

**Oxo-titanium Phthalocyanine 제조에 관한 연구 - (1) Acid Pasting의 조건에 따른 효과**

이호영, 신희현\*, 함재용  
 대구대학교 공과대학 화학공학과  
 (주)에스엔테크 기술연구소

**A Study on the Manufacture of Oxo-titanium Phthalocyanine - (1) Effects of the Acid Pasting Conditions**

Ho Young Lee, Hong Hyun Shin\*, and Jae Yong Ham  
 Department of Chemical Engineering, Daegu University  
 Technical Institute of SN Tech Co., Ltd.\*

**서론**

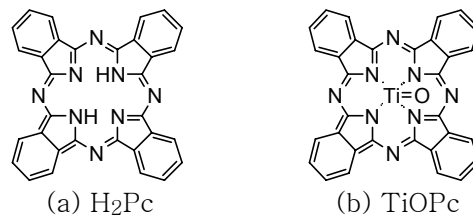
Phthalocyanine(Pc)는 1907년 Braun과 Tcherniac<sup>[1]</sup>에 의해 처음으로 합성되었으며, 1929년 물질특허 등록<sup>[2]</sup>후, 1935년 Imperial Chemical Industries(ICI)에 의해 copper phthalocyanine (CuPc)의 상업적 생산이 시작되었다. Pc는 열에 대한 안정성, 용매에 대한 내구성 등의 특성으로 인하여 수십 년간 염료, 코팅제, 촉매 및 전자재료로서 널리 이용되어 왔으며 최근에는 박막제조기술의 발달과 함께 Pc의 특이한 화학구조로 인해 나타나는 뛰어난 광학특성, 광전변환특성, 발광특성, 전기적 특성, 생화학 특성 등을 이용한 광학저장매체, 유기태양전지, 전자사진용 감광체, 유기 EL, 유기가스센서 등의 유기단분자결정을 구성요소로 하여 분자수준의 특성을 이용하는 소자에의 적용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>[3][4][5][6][7]</sup>

Oxo-titanium phthalocyanine(TiOPc)를 상업적으로 생산하는데 있어서 고려하여야 할 사항은 생산성과 출발물질의 선택, 특정 결정형을 얻기 위한 생산공정의 확립 등으로 구분할 수 있다. 출발물질의 선택에 있어서는 일반적으로 precursor로 phthalonitrile 과 diiminoisoidoline, metal salt로 titanium(IV) alkoxide와 titanium(IV) halide가 주로 이용되는데 diiminoisoidoline과 titanium(IV) alkoxide를 출발물질로 사용할 경우 부산물로 metal-free phthalocyanine(H<sub>2</sub>Pc)가 생성되고 이 물질은 고진공하에서 승화를 제외한 일반적인 방법으로는 분리가 불가능하여 생산성이 떨어지는 단점이 있다.<sup>[8][9]</sup> 생산공정에 있어서는 acid pasting과 기계적 milling등의 조작을 통하여 여러 결정형의 제조가 가능하며, 특히 acid pasting은 Pc와 같이 일반 유기용매에 불용성을 나타내어 재결정화와 같은 일반적 정제방법을 적용하기 힘든 metal organic 물질을 황산수용액 하에서 수 시간 혹은 수십 시간 교반한 후 물, 유기용매 혹은 그 혼합물에 침전시켜 submicron의 입자분포를 나타내게 함과 동시에 결정형을 변화시키는 방법으로 Pc의 색도향상과 특정 미세결정형의 제조를 목적으로 수십 년간 연구되어 왔다.<sup>[10][11]</sup> 그러나 acid pasting 실시 조건이 결정구조 및 형태에 미치는 영향에 대한 연구에 있어서는 이미 수십 년간의 여러 연구를 통해 괄목할만한 성과를 보인 CuPc와 달리 비교적 짧은 개발역사를 가진 TiOPc의 경우, 1980년대 후반부터 acid pasting을 이용하여 결정구조를 변화시키는 연구가 이루어져 왔으나 그 조건에 따른 효과를 명확히 밝히지는 못하고 있다.<sup>[12][13]</sup>

본 연구에서는 phthalonitrile과 titanium(IV) chloride를 출발물질로 하는 TiOPc의 상업적 제조공정 중에서 acid pasting의 실시 조건이 결정의 구조 및 형태에 미치는 영향을 고찰하였다.

**본론**

Figure 1. (a)에서 보는 바와 같이 천연금속인 porphyrine과 유사 구조를 가진 Pc(H<sub>2</sub>Pc)는

Fig. 1. Structures of H<sub>2</sub>Pc and TiOPc

중심 cavity의 2개의 H 원자가 Al, Cu, Si, Ti 등 거의 모든 금속 원자로 치환될 수 있으며 생산 공정에 따라 여러 가지 결정형을 나타내는데, 이는 그들의 화학적, 물리적 특성에 큰 영향을 미친다. Oxo-titanium phthalocyanine(TiOPc)는 Fig. 1. (b)와 같이 Pc 중심 cavity에 oxo-titanium이 치환된 형태로서, 1982년 Hiller<sup>[14]</sup>에 의해 결정구조가 완전히 밝혀진 열적으로 안정한  $\beta$ 형과 준 안정한  $\alpha$ 형 외에 두 결정의 중간 상태를 보이는  $\gamma$ 형, m형 그리고 amorphous형의 5가지 결정형을 가지며, 각 결정형은 acid pasting과, 기계적 milling 등의 조작에 의해 제조가 가능하다. 특히 이렇게 제조된  $\gamma$ 형 TiOPc의 경우에는 수십 nm의 평균입경과 780~830nm의 근적외선영역에서 높은 광감도를 나타내므로 반도체 레이저를 광원으로 하는 LBP (Laser Beam Printer), 복사기 등의 OPC (Organic Photo Conductor) 드럼의 광전도성 재료로서 상업적 이용가치가 아주 높다.<sup>[15][16]</sup>

### (1) 시약 및 분석기기

본 TiOPc제조에는 quinoline (Junsei), phthalonitrile (Aldrich), titanium(IV) chloride (Aldrich), sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 95%), hydrochloric acid (HCl, 35%), ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH, 28%), tetrahydrofuran (THF, 99%) 그리고 ethanol (95%)이 사용되었다. 제조된 TiOPc는 X-Ray Diffractometer (XRD, Rigaku D/MAX-2500)와 Scanning Electron Microscope (SEM, Hitachi S-4300)를 통해 물질의 확인, 결정의 형태 및 구조적 특성을 분석하였고, 이때 XRD 분석 조건은 Target Cu / Voltage 40kV / Current 100mA / Start angle 5.0° / Stop angle 35.0° / Step angle 0.02° 로 설정하였다.

### (2) 반응공정

기계식 교반기와 Condenser가 부착된 1L 4구 플라스크에 quinoline 500mL, phthalonitrile 89.7g, titanium(IV) chloride 33.2g 순으로 투입 후 210~220°C에서 8hr 반응을 실시하였다. 반응 종료 후 여과 시 hot quinoline 150mL와 hot water 200mL 그리고 3% NH<sub>4</sub>OH 200mL, 3% HCl solution 200mL, ethanol 200mL 사용하여 연속적으로 세척 및 건조하였다.

### (3) Acid pasting 및 wet milling

위 반응으로 얻어진 TiOPc crude 1g을 85%와 90% 황산수용액 20g이 담겨진 25mL 삼각플라스크에 각각 투입, N<sub>2</sub> 분위기 하에서 교반 후 water 200g에 침전, 여과 및 건조를 실시함으로써 acid pasting을 하였다. 이때 교반시간을 3, 9, 16 시간으로 하여 반복실험을 실시하였다. 그리고 85% 황산수용액에서 9시간 acid pasting한 TiOPc를 사용, 상온 및 THF 하에서 wet milling을 실시하였다.

#### <비교 예>

Acid pasting시간이 결정 형성에 미치는 영향을 알아보기 위해 90% 황산수용액에서 72 시간 acid pasting한 TiOPc를 상온 및 THF하에서 wet milling을 실시하였다.

### 결과 및 고찰

Figure 2. (a)는 반응공정 후의 TiOPc crude의 XRD pattern으로  $2\theta=26.7^\circ$ 에서 Max. Intensity를 보였으며,  $2\theta=27.1^\circ$ 에서도 peak를 보이는 것을 통해  $\beta$ 결정형에 소량의  $\gamma$ 형 결정형이 혼재되어 있음을 알 수 있었다. Fig. 2.의 (b), (c), (d)와 (e), (f), (g)의 경우는 각각

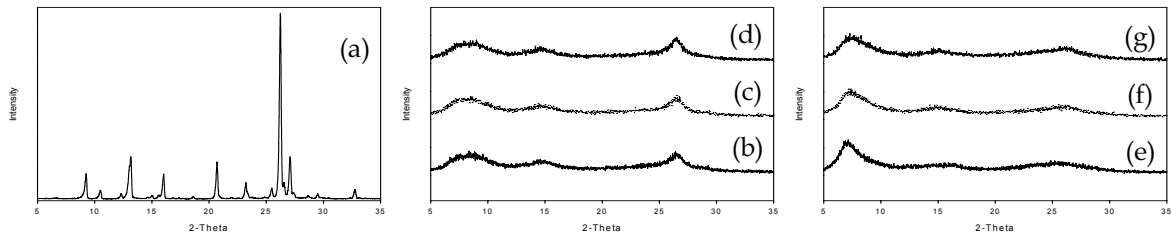


Fig. 2. XRD patterns of TiOPc : (a) is TiOPc crude ; (b), (c), and (d), are the respective XRD patterns with the acid pasting for 3, 9, and 16 hours, in the 85%  $H_2SO_4$  solution ; (e), (f), and (g), are the respective XRD patterns with the acid pasting for 3, 9, and 16 hours, in the 90%  $H_2SO_4$  solution.

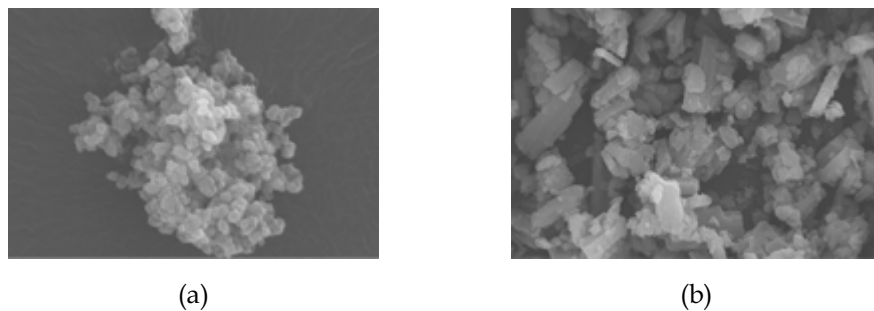


Fig. 3. SEM photographs of the TiOPc : (a) and (b) are the respective SEM photographs with the acid pasting for 9hrs in the 85% and the 90%  $H_2SO_4$  solution.

85%와 90% 황산수용액에서 3, 9, 16시간 acid pasting 후의 XRD pattern을 비교한 것으로 황산수용액의 농도가 85%일 때 각 시간에서 XRD pattern은 모두 quasi-amorphous형을 나타냈으며, 각각의 SEM사진을 통해 모든 시간에 걸쳐 형태적인 차이 없이 submicron의 아주 미세한 결정이 고르게 분포함을 확인하였다. 그러나 황산수용액의 농도가 90%일 때는 각 시간에서 XRD pattern은 모두 quasi-amorphous형을 나타냈으나, 처리시간이 증가함에 따라 크고 긴 quasi-amorphous형태로 성장함을 SEM사진을 통해 확인하였다. Fig. 3의 (a)와 (b)는 각각 85%와 90% 황산수용액에서 9시간 acid pasting 후의 SEM사진이다. Fig. 4. (a), (b)는 85% 황산수용액에서 9시간 acid pasting한 TiOPc를 상온 및 THF하에서 wet milling한 후의 XRD pattern 및 SEM사진이다. 분석결과  $2\theta=7.3^\circ, 9.4^\circ, 11.6^\circ, 13.4^\circ, 14.1^\circ, 17.9^\circ, 24^\circ, 27.2^\circ$ (Max. Intensity)에서 peak를 보이며, 100nm이하의 미세한 입경 및 균일한 형태분포를 갖는  $\gamma$ 형 TiOPc결정임을 확인할 수 있었다. Fig. 4. (c), (d)는 <비교 예>로 실시한 acid pasting 및 wet milling 후의 XRD pattern 및 SEM사진이다. (c)의 XRD pattern을 살펴보면 (a)와 동일한 Bragg Angle을 가지나 Peak Intensity가 (a)에 비해 현저히 낮은 것으로 보아 결정성이 매우 떨어짐을 알 수 있었고, (d)의 SEM사진을 통해 상당량의 amorphous형이 잔존하고 있음을 확인하였다. 90% 황산수용액에서 acid pasting시 처리시간이 증가함에 따라 크고 긴 형태로 결정이 성장하여 생성된 입자형태의 차이가 wet milling시 결정의 소입경화 및 결정화 정도에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

## 결론

본 연구에서는 산업적으로 이용 가능한 TiOPc의 제조공정의 확립과 우수한 특성을 나타내는 결정형의 개발을 위해 반응공정과 acid pasting 조건이 TiOPc결정 구조 및 형태에 미치는 영향을 연구하였다. 그 결과 황산수용액 농도가 85%일 때는 처리 시간에 관계 없

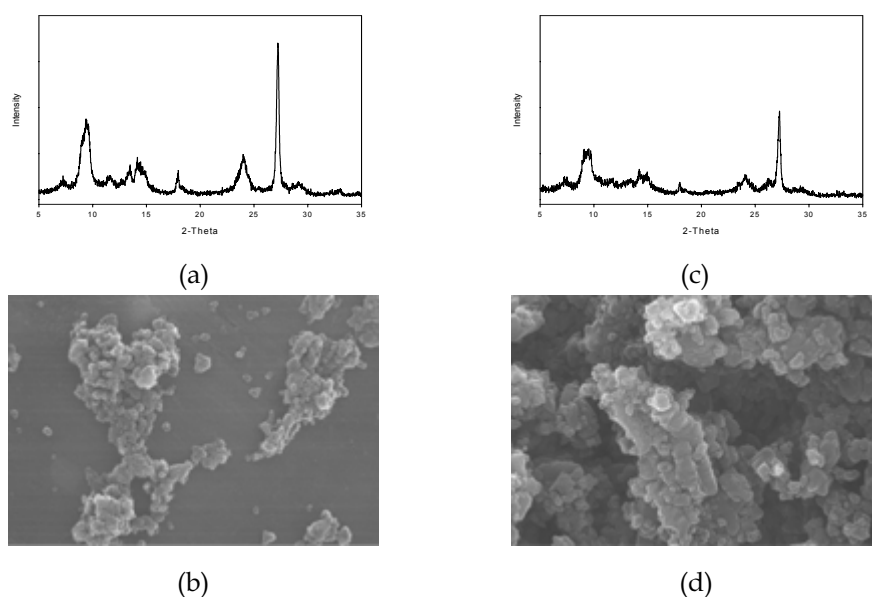


Fig. 4. XRD patterns and SEM photographs of TiOPc after the wet milling in THF : (a) and (b) are the results of TiOPc after the acid pasting for 9hrs in the 85%  $H_2SO_4$  solution ; (c) and (d) are the results of TiOPc after the acid pasting for 72hrs in the 90%  $H_2SO_4$  solution.

이 submicron의 미세한 quasi-amorphous 형태를 얻을 수 있었고, 90%일 때는 처리 시간이 길어짐에 따라 크고 긴 quasi-amorphous 형태로 성장함을 알 수 있었다. 그리고 quasi-amorphous형을 wet milling 하였을 때 현재 상업적 이용도가 높은 수십 nm대의 V형 결정으로 전환될 수 있으나, 이 경우에 acid pasting 조건에 따른 TiOPc의 형태적 차이가 최종 제품의 결정화 정도에 큰 영향을 주는 인자임을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

- [1] A. Braun and J. Tcherniac, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **40**, 2709(1907).
- [2] A. G. Dandridge, H. A. Drescher and J. Thomas, *UK Pat.* 322,169(1929).
- [3] J. E. Kuder, *J. Imaging Sci.*, **32**, 51(1988).
- [4] R. O. Loutfy, J. H. Sharp, C. K. Hsiao and R. Ho, *J. Appl. Phys.*, **52**, 5218(1981).
- [5] A. Kakuta, Y. Mori, S. Takano, M. Sawada and I. Shibuya, *J. Imaging Technol.*, **11**, 7(1985).
- [6] C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura and T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3853(1995).
- [7] G. Guilaud, J. Simon and J. P. Germain, *Coor. Chem. Rev.*, **178**, 1433(1998).
- [8] J. Yao, H. Yonehara and C. Pac Bull. *Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 1001(1995).
- [9] H. J. Wagner, R. O. Loutfy and C. K. Hsiao, *J. Mater. Sci.*, **17**, 2781(1982).
- [10] J. W. Eastes *et al.*, *US Pat.* 2,770,629(1956).
- [11] B. I. Kundsen *et al.*, *US Pat.* 3,160,635(1964).
- [12] T. Enokida, R. Hirohashi and T. Nakamura, *J. Imaging Sci.*, **34**, 234(1990).
- [13] H. Z. Chen, C. Pan and M. Wang, *NanoStructured Mater.*, **11**, 523(1999).
- [14] W. Hiller, J. Ströhle, W. Kobel and M. Hannack, *Z. Kristallogr.*, **159**, 173(1982).
- [15] H. Takai *et al.*, *US Pat.* 5,194,354(1993).
- [16] T. Oshiba *et al.*, *US Pat.* 5,350,655(1994).