

기능성 색소의 응용

경북대학교 공과대학
교수 김 성 훈

1. 서 론

합성염료는 130년의 화학역사를 가지고 있으며 Perkin이 최초의 합성염료 “Mauveine”을 합성한 이래 현재까지 수많은 화학자들이 염료합성에 관심을 가져 왔다.

색을 가지는 물질 즉 “색소”란 인간의 눈에 시각으로서의 색을 인식 시키는 물질이다. 따라서 색소는 대상을 colorful하게 만들며 생활을 풍요롭게 하는데 필수불가결한 물질이다. 합성염료가 개발되기 이전부터 인간은 동물, 식물, 광물에서 색소를 추출해 사용해 왔다. 그러나 색소의 “색”이외의 물성을 적극적으로 이용 할려고는 하지 않았다. 색소가 가지는 특성과 기능은 광흡수(색, 근적외 흡수, 다색성), 광방사(형광, 인광), 광 전도성, 가역변화(열, 광, pH), 화학 반응성 등이며, 이들의 특성과 기능이 색소를 광과 전자 분야에 관련되는 재료로 응용되게 유도 하였다.

최근 10년 동안의 high-tech의 진보, 특히 electronics, optoelectronics분야의 눈부신 발전에 따라 색소를 효율좋은 광흡수제 또는 작은 외부 에너지에 의해 물성이 변하는 재료로 이용하는 것이 중요한 연구과제가 되었다. 기능성 색소를 용도별로 분류하면 정보 기록용, 정보 표시용, 에너지 변환용, 의료 진단용으로 대별 할 수 있다.

정보 기록 재료용 색소로는 감열, 감압색소, 전자사진용, 광전도성 색소, laser기록용 색소를 들 수 있으며, 정보 표시 재료용 색소로서는 외적인자(전위, 광, 열, pH, 용매의 극성 등)에 의해 가역적으로 색소가 변하는 chromic색소, 액정 소자용 색소 등을 들 수 있다. 에너지 변환용 색소의 응용에는 유기태양전지, 태양에너지의 화학적 변환 등을 들 수 있다. 그외의 용도로는 증감제, 고분자 색소, 의료 진단용 색소 등을 들 수 있다. 대표적인 기능성 색소의 기능을 Table 1에 나타냈다.

Table 1. 기능성 색소의 기능과 응용에

용도	특성	외적인자	응용
정보기록	광 전도성	가시광	전자사진
		레이저	레이저 프린터
	근적외 흡수	레이저	광기록
	화학 반응성	열 산	감열 감압지
정보표시	승화성	열	승화전사기록
		광 이성화	자외, 가시광
에너지 변환	이색성	레이저	액정표시
		전위	유기 태양전지
의료진단	색소의 에너지 변환 기능	태양광	태양에너지의 이용
		색소의 생체 염색 기능	생체성분 레이저광

2. 광 Disk Memory와 적외흡수 색소

광 disk memory의 기록재생 원리¹⁾(Fig.1)는 기관상(고분자층)의 기록매체(색소층)에 반도체 레이저 광을 집광 조사해 열 에너지로 변환시킨 후, 그 열로 기록매체의 형태를 변화시켜 기록을 한 후 재생시에는 기록층을 손상시키지 않을 정도의 약한 광으로 다시 한번 집광조사 함으로서, 기록된 곳과 기록되지 않은 곳의 반사광 변화를 감지해 기록된 정보를 읽어내는 것이다. 광기록 매체로서 적외흡수 색소가 갖추어져야 될 조건은 다음과 같다.

1) 800-830 nm의 광을 발진하는 Ga-As계 반도체 레이저가 실용적으로 사용되고 있기 때문에 여기에 요구되는 색소는 700-900 nm 부근의 적외광을 강하게 흡수해야 한다.

2) 대부분의 경우 진공증착법에 의해 기록층을 만들므로 균일한 두께의 색소층을 형성하기 위해서는 승화성이 큰 색소가 바람직하다.

3) 내구성 내환경성이 뛰어나고, 즉 기록 후 형태의 안정성과 보존성이 좋아야 되며 재생광에 대해서도 안정해야 된다.

Ga-As계 반도체 레이저의 발진파장이 800-830 nm이기 때문에 감광성색소는 700-900 nm의 적외영역의 광을 강하게 흡수해야한다. 일반적으로 색소를 사용해 고체막을 만들면 흡수파장은 용액 중에서 측정했을 때 보다 약 30-80 nm 정도 장파장 쪽으로 이동하며 흡수대의 폭이 넓어진다. 따라서 반도체 레이저 감광성색소를 합성디자인 함에 있어서 무엇보다

보다 중요한 것은 먼저 용액 중에서 흡수파장을 750-800 nm 부근에 설정해 놓고 흡수를 강하게 하기 위하여 분흡광계수 ϵ 이 큰 발색계를 선택하는 것이 중요하다. Cyanine계 IR색소²⁾는 ϵ 이 10만 이상이 되며 반사율이 높기 때문에 광 disk용 근적외 흡수 색소로서 좋은 물성을 구비하고 있으나, 내광성이 낮고 비극성 유기 용제에 대한 용해도가 낮기 때문에 용액도포법에 의한 박막 형성이 곤란했다. 그러나 최근 좋은 물성을 구비한 Cyanine색소 (1) (2)가 개발되었다. 또 Indonaphthol의 quinoline 유도체³⁾는 (3)과 같이 2:1형 금속착체 형성이 가능하므로 λ_{max} 는 140-170 nm 심색 이동을 750-800 nm 부근에 흡수대를 가진다. 이것은 배위자 색소 2분자가 중심 금속원자에 배위 하므로 평면성이 증가하기 때문이다. 1,2-dithiol류를 배위자로 하는 2:1형 nickel착체⁴⁾ (4), (5)는 근적외흡수 색소 뿐만 아니라 1중항 산소 quencher로서의 효과⁵⁾도 알려져 있다. 그러나 이들 색소는 용액 도포법에서 요구되는 용해도가 낮은 것과, 흡수위치가 반도체 laser의 감광영역 보다 훨씬 장파장 쪽에 치우쳐 있다는 결점을 가지고 있다. 그러나 phenylene diamine계 nickel 착체(6)은 λ_{max} 가 약 100 nm blue shift해서 780-800 부근에 흡수를 나타낸다.⁶⁾ 또한 alkyl기 등의 도입에 의해서 유기 용제에 대한 용해도도 대폭 향상시킬 수 있다. 또 이들은 1중항 산소 quencher로서도 작용해서 감광제인 cyanine 색소의 퇴색 방지제로서도 작용한다.⁷⁾ (5a), (6a) 등의 색소는 지환 중인(4a)와 등등 또는 그 이상의 퇴색 방지효과를 나타낸다. Phthalocyanine계 색소도 광 disk용 분산형 IR색소로 나타낸다. Phthalocyanine은 각종 금속과 안정한 착체를 형성해 옛부터 유기안료로서 사용되어 왔다. 열 안정성, 내구성, 승화성이 뛰어나기 때문에 진공증착에 의해 박막을 형성시킬 수 있으며 중심 금속의 종류에 따라 근적외 영역의 광을 강하게 흡수한다. Phthalocyanine계 색소는 열에 너무 안정하여 기록 감도가 나빠질 우려가 있으므로 alkyl기를 도입해 분자의 회합성을 저하시켜 용해도를 향상시킬 수 있다. 현재는 지환 naphthalocyanine계 색소(7)이 광기록 재료로서 알려져 있다.

진공증착법에 의해 기록막을 형성하기 위해서는 색소 분자가 작고, 승화성이 있으며 비이온성 즉 분산형이어야 한다. 비교적 분자가 작으며 심색성의

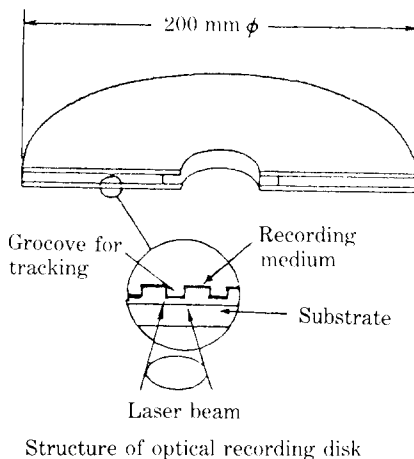


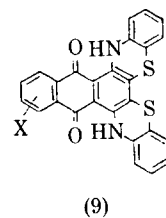
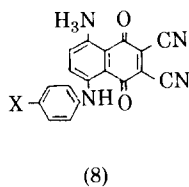
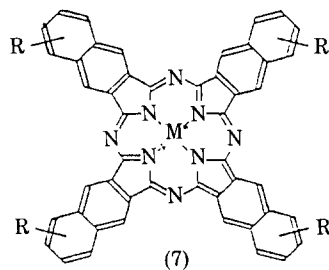
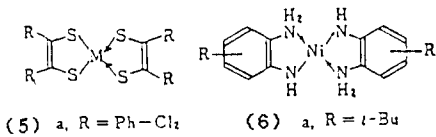
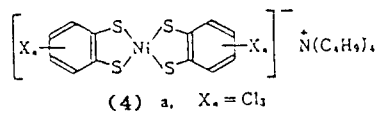
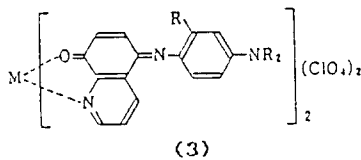
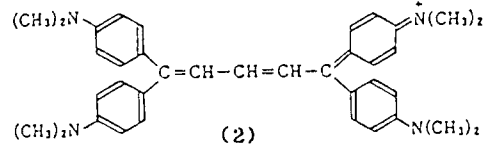
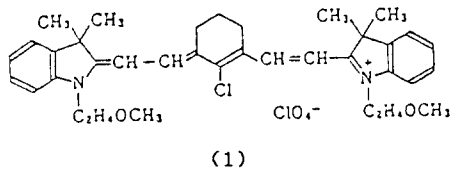
Fig. 1. Structure of optical recording disk.

발색모체로서는 quinone계 색소를 들 수 있다. Quinone계 색소의 색과 구조의 관계에 대해서는 PPP MO 법에 의해 상세히 검토되어 있다.⁸⁾ Naphtoquinone계 색소⁹⁾ (8)은 이 종류의 기록 매체로서는 최초 제안 된 것으로서 분자량이 비교적 작으며 분산형 이기 때문에 용이하게 증착막(기록막)을 형성 할 수가 있으며 기록 특성, 내구성도 우수하다. Anthraquinone형 색소 (9)는 (λ_{max} 712 nm, log 4.18) 다소 단과장 측에 흡수를 하지만 anthraquinone 골격의 경우에는 나머지 한쪽 벤젠환에 치환기의 도입이 비교적 용이해서 fluoro 원자를 4개 도입하면 λ_{max} 는 대폭 심색 이동해서 840 nm가 된다.¹⁰⁻¹⁵⁾ 증착은 보통 진공도 10^{-5} torr 이하, 온도는 200-300 °C에서 행해 진다. Quinone색소의 증착막은 반사율과 writing 강

도가 조금 떨어지지만 화학적으로 안정하며 내구성이 뛰어난 것이 특징이다.

3. 감열 기록지용 색소¹⁶⁻¹⁸⁾

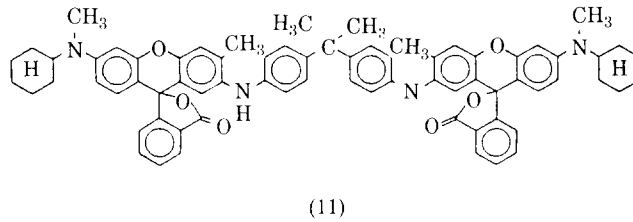
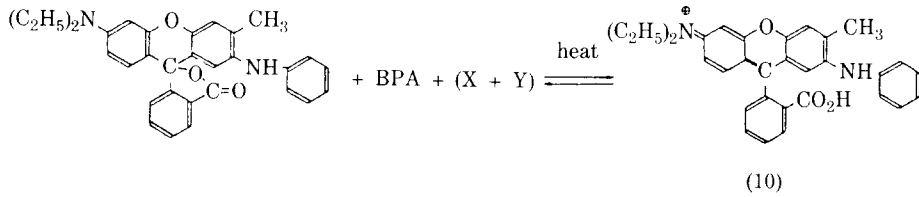
pH 지시약인 phenolphthalein의 구조 변화에 의해 산촉매로서 발색하는 lactone형 기능성 색소가 개발 되어 감압·감열 기록지용 재료에 사용되고 있다. 감압 복사지는 microcapsule내의 감압색소가 외부 압력에 의해 튀어 나와 고체산과 접촉해서 개열 반응함으로써 발색하기 때문에 no-carbon paper 로도 불려진다. 감열 기록지는 소형 발열 소자의 열에너지 정보에 의해 가열된 부위의 감열색소와 현색제가 용융해 현색제로부터 탈리한 proton이 lacton 환을



개열시켜 발색한다. 성능향상을 위해서 색소, 현색제, binder의 구조변화 뿐 아니라 증감제, 화상 안정제 등의 첨가도 연구되고 있다. 용도는 facsimilie, printer, pos(판매 시점 정보관리)용 label, TV화상의 print out등이 있으며 고감도화와 화상 안정성이 가장 문제가 되고 있다.

3.1 Fluoran계 감열색소

감압·감열색소 중 fluoran계 색소는 특히 중요하며 치환기 효과에 의해 흑, 녹, 적, 오렌지계 등 폭넓은 색상을 나타낸다. 특히 한 물질로서 흑발색이 가능한 (one dye black) 색소가 개발되어 있다. 이것은 서로 보색 관계에 있는 2개의 흡수(예를 들면 (10)에서는



$\lambda_1=592 \text{ nm}$ $\lambda_2=447 \text{ nm}$)를 분자내에 가지며 양 흡수대의 몰 흡광계수가 거의 같은 크기($\epsilon_1=1.6 \times 10^4$, $\epsilon_2=1.5 \times 10^4$)이기 때문에 하나의 색소로서 흑색을 나타낼 수가 있다. 고감도화, 고기능화, 화상 안정화라는 요구를 만족시키기 위해 2량화 색소 (11)이 개발되어 있다. 내가소성, 내유성, 화상 안정성이 뛰어나다.

3.2 현색제

현색제는 fluoran색소에 protom을 공급해 발색체를 형성 시키는 역할을 하며 발색감도, 화상 보존성 등에 큰 영향을 미친다. 요구되는 특성은 (1) 산강도가 적당해야 한다. (2) 용점이 적당해야 한다. (3) 수용성이

Table 2. 감열지용 현색제

Compound	mp(℃)	Lit.
	156	
	146	4874 50-208236
	107	58-153692
	128	59-79793
	110	52-140483
	130	60-13852
	93	59-106455

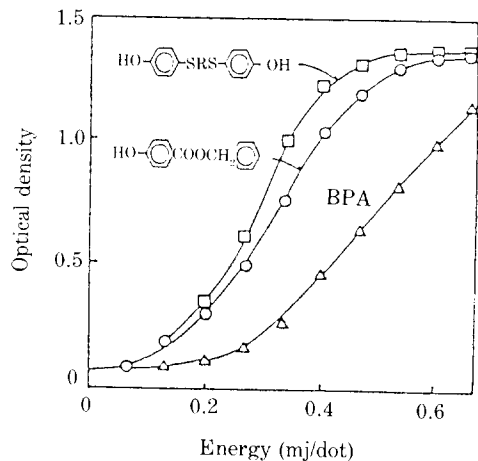


Fig.2. 현색제와 감도의 관계 (증감제 무첨가)

거의 없을 것 등을 들 수 있다. 이들 중에서 가장 많이 사용되는 것은 2,2'-bis(4-hydroxyphenyl) propan ; (bisphenol A;BPA)이다. 4-hydroxy benzoic benzyl 및 sulfide계 phenol은 증감제가 없어도 고감도 특성을 얻을 수 있다(Table 2 및 Fig2).

3.3 증감제

일반적인 현색제는 용점이 높기 때문에 충분한 감도가 얻어지지 않으므로, 감도 향상을 증진시키는 것이 증감제이다. 증감제에 요구되는 특성은 ① 저용점(80-100°C)이며 감열 성분의 용융개시 온도를 저하 시킨다. ② fluoran계 색소와 현색제와의 상용성이 좋을 것 ③ 용융점도가 낮을 것 ④ 중성 물질일 것, 등을 들 수 있다. 구체적으로는 Table 3에 나타낸 화합물이 사용된다. 종래는 stearin산 amide 유도체가 사용 되었으나 GIII FAX가 개발 되면서 저분자량, 저용점의 증감제로서 2-benzyl oxy naphthalene, 4-benzyl biphenyl 등이 개발 되었다. 증감제를 사용했을 때의 감도 증가를 (Fig.3)에 나타냈다.

4. 액정 표시용 색소

액정 color 표시법에는 Guest-Host(GH)방식이 있다. Host인 액정에 Guest의 2색성 색소를 용해시켜 액정 cell 중에 넣어, 전압을 가하면 액정의 배향과 같은 방향으로 색소도 배향해서 color-switching이 일어난다. 이 방식의 특징을 열거하면 다음과 같다.

- ① 시야각이 넓다.

Table 3. 감열지용 증감제

Compound	mp(°C)	Lit.
<chem>C11H13CCNHR</chem>	101	
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccccc2</chem>	94	特開第 57-191089
<chem>c1ccc(cc1)COc2ccccc2</chem>	101	58-87094
<chem>c1ccc(cc1)Cc2ccccc2</chem>	86	60-82382
<chem>c1ccc(cc1)COc2ccc(cc2)COc3ccccc3</chem>	116	57-148688
<chem>Cc1ccc(OCCOc2ccc(C)cc2)cc1</chem>	98	60-56588
<chem>Cc1ccc(OCCOc2ccc(OCCOc3ccc(C)cc3)cc2)cc1</chem>	100	61-58789

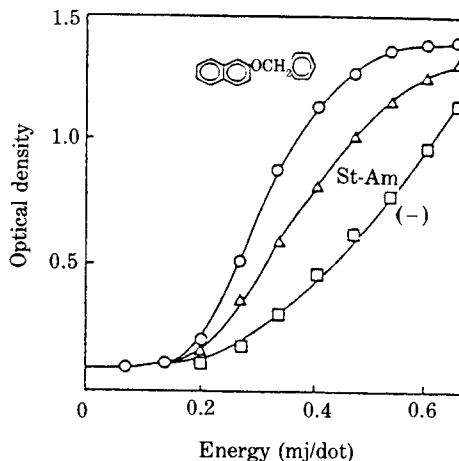
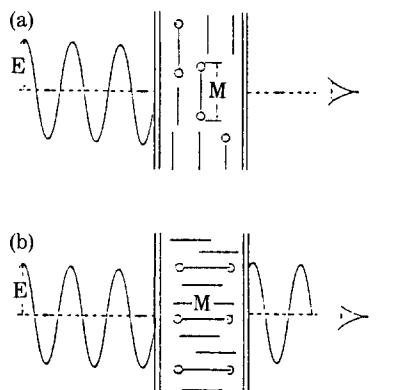


Fig.3. 증감제와 감도의 관계 BPA계

- ② 밝은 표시가 가능하다.
 - ③ 색소의 선택에 의해 색상 control이 용이하다.
- GH방식의 원리를 Fig.4에 나타냈다. 2색성 색소라는 것은 분자축 방향에 따라 흡수 spectra가 다른 색소를 의미한다. 액정 중에 용해한 색소는 전압 off때는 배향처리(rubbing)에 의해 전극면에 평행하게 배열해 있으며 rubbing 방향과 평행한 편광을 흡수한다. 전압 on때에는 전극면에 수직하게 배열해 rubbing 방향에 평행한 편광은 거의 흡수하지 않는다. 따라서 전압의 on과 off에 따라 무색과 유색의 표시가 가능하게 된다.



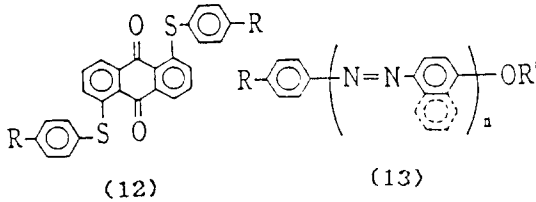
— liquid crystal molecules
 ○—○ dye molecules (transition moment M)
 (a) No voltage applied, cell colored
 (b) Voltage applied across cell, cell colorless

Fig. 4. Dyed phase-change liquid crystal display

GH방식의 contrast는 Host액정의 물성, 배향처리, 액정과 색소의 상호작용, 인가전압의 영향을 받지만 주로 2색성 색소의 특성에 의존한다. 2색성 색소의 특성을 나타내는 것으로 2색성비 D 또는 order parameter, S가 사용된다. 여기서 A_{\parallel} , A_{\perp} 는 2색성 색소를 용해시킨 액정의 배향방향에 대해 평행 및 수직인 직선 편광에 대한 흡광도이다.

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}}, \quad S = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}$$

일반적으로 황-적자색에는 용해성이 우수한 azo 색소, 청색은 내구성, 2색성이 뛰어난 β -치환 anthraquinone계 색소가 사용되고 있다.^{12, 13)}



5. 전자사진용 광 전도성 색소

전자사진은 광 전도성이라는 물리적 현상을 응용한 기술이며 그 과정은 대전, 정전잠상, 가시상화, 전사, 정착, 크리닝의 조작이 반복되는 것이다. 이 기록 방식은 복사 (PPC ; plain paper copier), print 등에 응용된다. PPC감광체에는 종래에는 Se CdS ZnO 등의 무기 감광체가 주로 사용되었으나 최근에 들어 유기 감광체 (OPC ; organic photoconductor)의 사

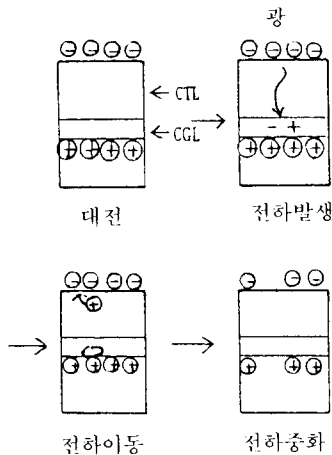
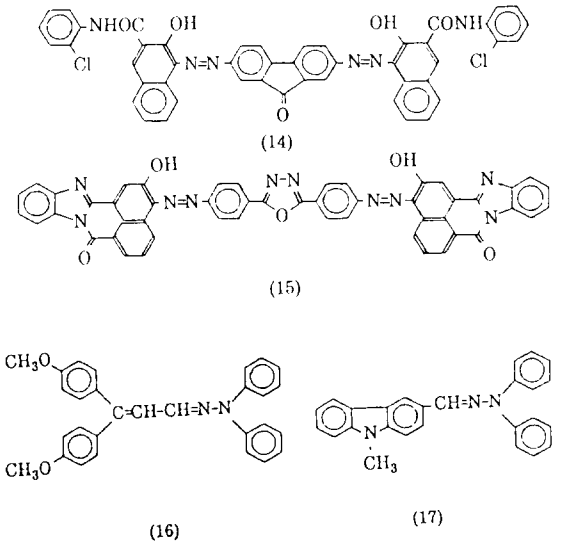


Fig.5. 기능분리형 감광체의 구조

용이 급증하고 있다. OPC감광체에 대해서는 대전성, 감도, 내구성, 안전성 등의 특성이 요구되며 적층형 감광체 (Fig.5)가 주류를 이룬다.

적층형 감광체에는 광흡수에 의한 전하 carrier의 생성과 이동 기능을 carrier 발생층 (CGL ; carrier generation layer)와 carrier 수송층 (CTL ; carrier transporting layer)에 분리 및 분담시킨 것으로 고 감도와 내구성의 재료가 요구된다. CGL은 carrier발생재료 (CGM, carrier generation material, 광 전도성 색소)와 binder 수지로 되어 있다.

CGM으로는 halogen lamp의 광(500-600 nm)에 대한 carrier 발생 효율이 높아야 되므로 phthalocyanine, bisazo, perilene, indigo, cyanine계의 색소가 이용된다. 특히 bisazo계는 다른 계 색소에 비해 고 감도, 고성능이며 합성도 용이 하기 때문에 CGM의 개발이 가장 활발히 진행되고 있다. 예를들면 (14)와 (15) 등은 무기 감광체를 능가하는 감도를 나타낸다. CTL은 carrier 수송재료(CTM ; carrier transport material)를 binder 중에 분산시킨 것이 주류를 이룬다. 대표적인 CTM에는 (16)과 (17) 등이 있다.



6. 레이저용 색소

1960년 미국의 Maiman에 의해 ruby를 laser 활성 물질로 pulse 발진 시킨 이래 약 30년이 지난 지금은 laser활성 물질로 반도체, 고체, 액체, 기체상태의 la-

ser가 있으며 사용자는 발진과장, 발진법 및 출력 등을 임의로 선택 할 수가 있으며 분석기기 정도의 값으로도 발진장치를 구입 할 수가 있다.

Laser의 용도와 분야도 광통신, 인쇄, 의료, 계측, 용접 및 가공 등 공간영상 쏘까지 확대 되어 있다. 그 중에서도 의료, bio 및 화학공업과 같은 분야 및 분광분석에는 이들 광 화학 현상에 적합한 안정하고 과장가변인 laser의 개발이 바람직하다. 이러한 과장가변 laser로서 색소 laser를 들 수 있다. Laser 발진은 활성물질인 색소가 광여기에 의해 기저상태에서 여기 1중항 상태로 되어, 이들이 기저상태로 돌아오면서 방출되는 형광 즉 자연 방출이 겹쳐서 유도 방출이 되며 다른 laser의 경우와 같다(Fig.6).

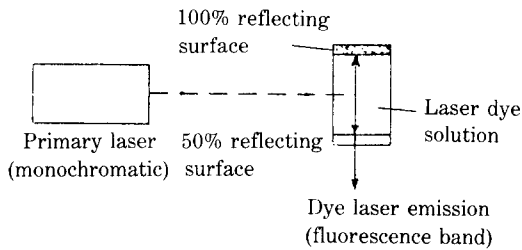
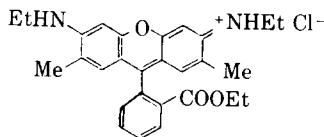


Fig. 6. Structure of dye laser

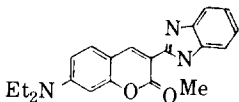
Laser용 색소는 현재 400종 이상이 있다. 색소가 갖추어야 할 조건으로는

- ① 형광의 폭넓은 흡수를 가질 것
- ② 형광의 양자수율이 좋을 것
- ③ 형광의 소멸시간이 짧을 것
- ④ 광 화학적 안정성이 있는 것등이 필수 조건이다.

대표적인 색소가 Rhodamine 6G(18)와 Coumarin 30(19)이다.



(18)



(19)

7. 기능성 색소의 장래 전망

기능성 색소의 시장규모는 합성염료 시장규모의 약 30%에 상당한다. 기능성 색소의 개발은 염안료의 경우와 다소 차이가 있다.

예를 들면 전자 산업과 색소 화학의 공동 연구로 만들어 낸 색소가 이 두 분야의 요구를 만족 시켜야 되기 때문에 타업종간의 긴밀한 교류가 있어야 된다.

현재 실용화 된 것과 시장개발을 시도하는 품목은 연간 약 10%씩의 신장률을 보이고 있다.

특히 감열색소, OPC 및 액정용색소는 해가 거듭할 수록 수요가 늘고 있는 추세이다.

승화전사 및 용융전사용 색소와 근적외 흡수색소도 주변 재료의 개발과 함께 수요가 급증하고 있다.

photochromic 색소, electrochromic 색소 및 에너지 변환용 색소의 실용화는 금후의 큰 연구 과제가 되어 있다.

참고문헌

1. M. Umehara, M. Abe and H. Oda, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **43**, 334 (1985).
2. 安井茂男, *色材協會誌*, **60**, 212(1987).
3. 吉田勝平, 久保由治, *染料と藥品*, **34**, 16(1989).
4. Mitsuitoatsu Chemicals Co Ltd, Japan Kokai, 57-1190.
5. RCA Co Ltd, Japan Kokai, 56-92065.
6. S.H. Kim, M. Matsuoka, M. Yomoto, Y. Tsuchiya and T. Kitao, *Dyes and Pigments*, **8**, 381 (1987).
7. H. Shiozaki, H. Nakazumi and T. Kitao, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **104**, 173 (1988).
8. Y. Kogo, H. Kikuchi, M. Matsuoka and T. Kitao, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **96**, 475 (1980).
9. M. Matsuoka, et al, *Dyers and Pigments*, **6**, 177 (1985).
10. M. Matsuoka, S.H. Kim and T. Kitao, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1985, 1195.
11. S.H. Kim, M. Matsuoka and T. Kitao, *Chem. Lett.*, 1985, 1351.
12. S.H. Kim, M. Matsuoka, T. Yodoshi and T. Kitao, *Chem. Express*, **1**, 129 (1986).
13. S.H. Kim, M. Matsuoka, Y. Kubo, T. Yodoshi and T. Kitao, *Dyes and Pigments*, **7**, 93 (1986).
14. M. Matsuoka, S.H. Kim, Y. Kubo, K. Takagi and T. Kitao, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **102**, 134 (1986).

15. K. Takagi, S. Kanamoto, K. Itoh, M. Matsuoka, S.H. Kim and T. Kitao, *Dyes and Pigments* 8, No.1, (1987).
16. 大河原信, 黒木宣彦, 北尾梯次郎, 「機能性色素の化学」, CMC(1981).
17. 大河原信, 北尾梯次郎, 平島恒亮, 松岡賢, 「色素ハンドブック」講談社(1986).
18. 池森忠三郎, 「特殊機能色素」, CMC(1986).