

고내구성 편광필름용 이색성 직접염료(Dichroic Dyestuff) 기술개발의 동향

김 성 훈, 최 재 훈(경북대학교 공과대학 염색공학과)

I. 서 론

편광필름의 적용은 여러 분야에서 보고되어 왔지만 그들의 목적상에 따라 다른 성질을 요구한다. 전자 산업이 급속히 성장함에 따라 고에너지 효율을 가진 LCD를 요구하고 있다.

LCD의 중요한 부분 중의 하나가 편광필름이고 이것은 기존에는 PVA상에 요오드 화합물을 염착한 후 연신시켜 제조하였다. 이와 같은 방법으로 제조된 편광필름은 요오드의 승화 성질 때문에 고온, 습기, 광에 대한 내구성에 문제가 있으므로 옥외등에서 사용되는 가혹한 조건에서는 사용할 수 없게 되었다.

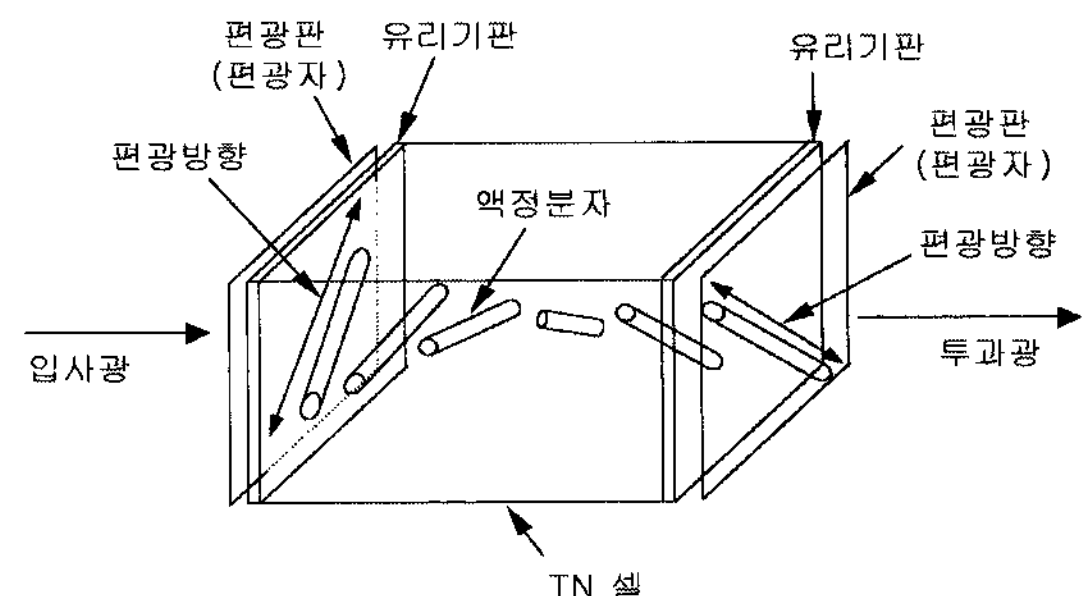
최근, 매우 높은 증기압을 가진 이색성 직접염료의 사용으로 이러한 문제점이 개선되었다. 따라서 본 연구에서는 이색성비가 높은 직접염료계 아조염료의 현재까지의 주된 연구 결과와 향후 전망에 대해 서술하고자 한다.

II. 고내구성 편광필름용 이색성 직접염료의 최근동향

1960년대에 미국의 RCA사에서 액정을 이용한 표시장치가 발표된 후 미국, 일본을 중심으로 한 전자, 전기 관련 산업체가 연구에 박차를 가하고 있다. 이러한 결과로부터 액정표시장치(LCD)는 종래의 표시장치의 개념을 바꿀 수 있을 정도로 각 분야에 보급되었다. 즉 최초 LCD가 개발된 후 40여년이 지난 현재는 종래의 CRT표시장치를 대신할 수 있는 소형표시장치로서 그 위치를

확보하고 있다. 액정표시장치의 컬러화의 실현에 의해서, 현재까지 발광다이오드 등의 발광소자가 그 주류를 점유하고 있던 자동차의 패널 등에도 액정표시장치가 사용된지도 상당한 시간이 지났다. 그러나 이와 같이 응용분야가 확대됨에 따라 액정표시장치에 요구되는 조건이 까다로워지고 있는 실정에 있다. 액정셀에 사용되어지는 편광판(polarized film)이 그 대표적인 예이다.

편광필름의 역사는 1928년 E. H. Land에 의해 처음으로 연구되었으나 공업용도로는 극히 제한되어 있었다. 최근 액정표시장치의 급격한 발전에 따라 그 구성성분으로서 본격적으로 그 수요가 증가되고 있는 상태이다. 현재 LCD의 주류는 TN(Twisted Nematic) LCD이며, 이것을 간단히 <Fig. 1>에 나타냈다.¹⁾ 즉 액정셀 내의 액정분자는 통상 비틀어진 배향을 하고 있으며 입사광에 대해서 투과광의 편광면은 90° 회전된 상태이다. 액정셀의 양면간에 일정한 전압을 걸어주게 되면 액정분자는 전계방향으로 정렬된 배향을 갖게 되어 입사광은 그대로 투과되게 된다.



<Fig. 1> TN-LCD의 기본구조

해 염색되므로 PVA-직접염료의 경우에도 이와 같은 염착기구가 그대로 응용된다고 할 수 있다. 직접염료가 갖추어야될 특성은 다음과 같다.

- 1) 염료의 구조가 길며, 직선적 구조를 가진다
- 2) 염료를 구성하는 방향족환이 동일 평면상에 있어야 된다
- 3) 공액 이중 결합이 다수 존재해야 된다
- 4) 수소결합에 관여할 관능기가 많아야 된다

실제 편광필름용 PVA계 직접염료로서는 섬유에 응용되고 있는 직접염료를 그대로 사용하기도 하며 편광필름용으로 개발된 염료를 사용하기도 한다. 아래에 현재 사용되고 있는 편광필름용 PVA계 직접염료를 열거했다.^[4] <Fig. 3>

LCD액정표시장치에는 편광필름이 필수적인 요소이며 이때 사용되는 염료의 개발은 편광필름 제조사의 핵심기술이라 할 수 있다.

1. 이색성 직접염료의 제조(Dye 1~18)

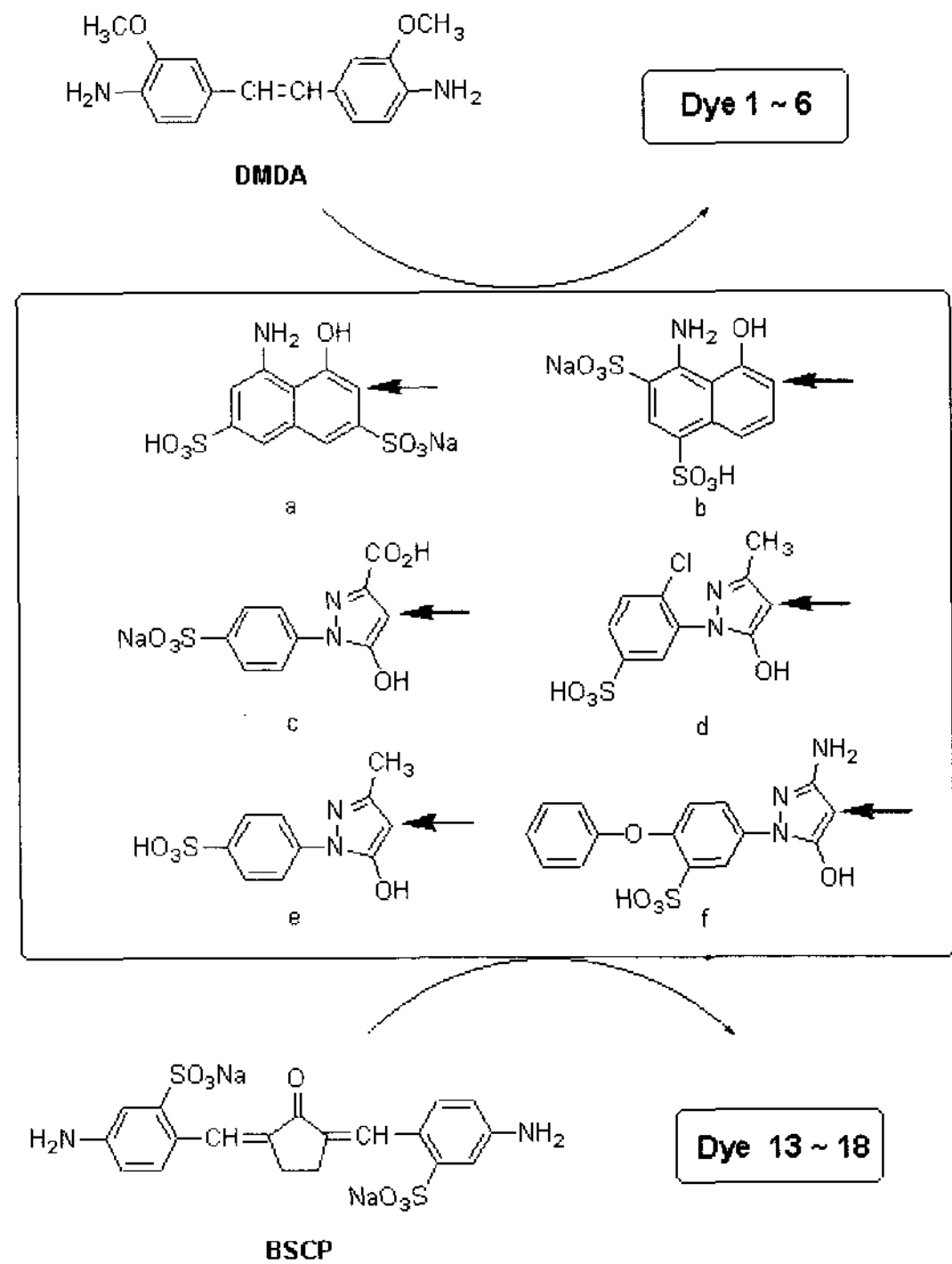
1) 이색성 직접염료의 합성

Stilbene계 유도체와 benzylidene계 유도체를 먼저 tetrazo화 반응시킨다. 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diaminostilbene(DMDA)과 2,5-bis(4'-amino-2'-sulfo-benzylidene) cyclopentanone disodium salt(BSCP)의 전형적인 진행과정은 아래에 묘사되어 있고, 다른 모든 직접염료들도 이와 유사한 방법으로 제조한다.

(1) Dye 1 제조^[4,9~20] { DMDA+H-acid(a) }

DMDA는 물 18ml로 현탁시킨 후 진한 염산 2.1ml를 첨가시킨다. 온도는 5~10℃로 냉각하고 난 후 물 1ml에 sodium nitrite 0.55g을 녹인 용액을 첨가해서 tetrazo화 반응을 1시간 동안 반응시킨다.

Mechanical stirrer와 온도계가 장착된 250ml 3-neck round bottom flask에 9% sodium carbonate 수용액 61.6g을 넣고 H-acid 3.0g을 녹인다. 용액은 ice bath를 사용하여 5~10℃로 냉각시킨 뒤 제조된 tetrazonium salt



<Scheme 1>

수용액을 적하시킨다. 5~10℃에서 2시간 동안 교반한 후 건조시킨다.

Dye 2~6과 13~18의 경우도 위와 유사한 방법으로 제조한다.

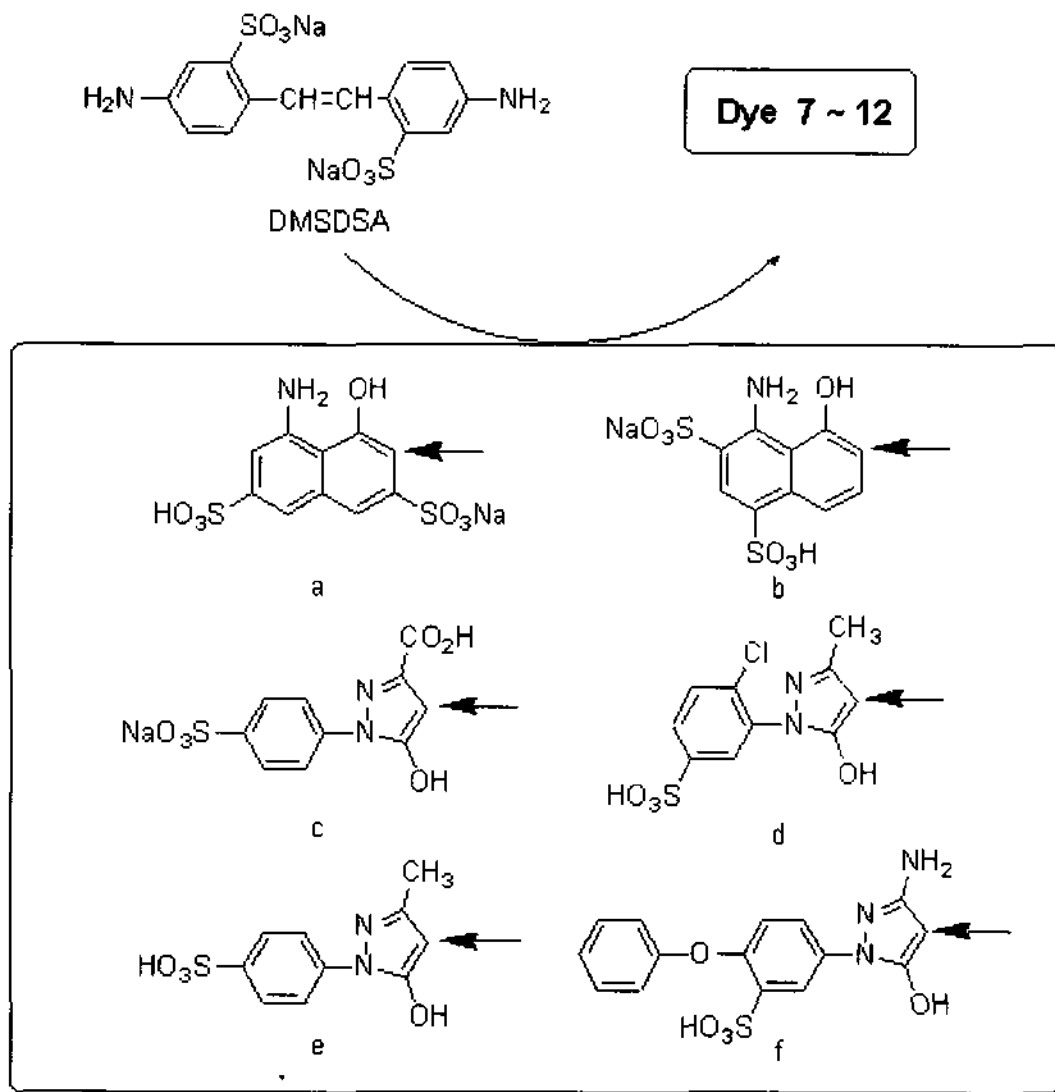
(2) Dye 7 제조^[4,9~20] { DMSDSA+H-acid(a) }

위 과정과 유사하게 제조된 tetrazonium salt는 여과시키고 차가운 물로 수세한 후 진공하에서 건조하였다. 건조된 salt는 물로 현탁시키고 난 후 30℃ 하에서 위에 묘사된 것처럼 H-acid가 용해되어 있는 용액에 첨가된다.

Dye 8~12의 경우도 위와 유사한 방법으로 제조할 수 있다.

이와 같이 합성한 이색성 직접염료(Dye 1~18)들은 Scheme 1, Scheme 2에 나타난 것처럼 tetrazo화시킨 diamine모체가 2개의 naphthol 유도체와 4개의 pyrazole 유도체와 커플링반응에 의해 제조된다.

일반적으로 산성, 반응성, 직접염료는 커플링성



<Scheme 2>

분으로 naphthol 유도체가 사용되어진다. Naphthol 유도체는 보통 높은 공명 시스템을 가진 tetrazonium salt와 커플링됨으로써 blue 계통의 색상을 얻게 되고 pyrazole 유도체는 yellow 또는 orange 계통의 색상을 얻게 된다. 이것은

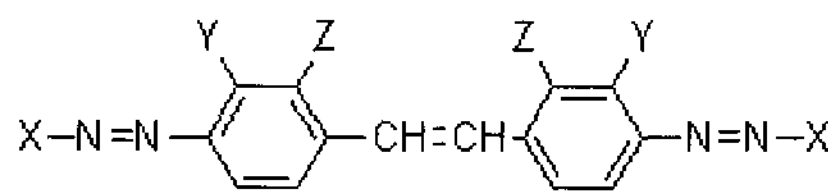
말단에 도입한 커플링의 종류에 따라 π 전자의 비편재화 뿐만 아니라 분자의 평면성에 영향을 미치는 것으로 보고있다. LCD용 편광필름에 사용되어지기 위한 색상으로써 요구되는 것이 gray 이기 때문에 gray 색상을 얻기 위해서는 일반적으로 cyan, magenta, yellow 색상을 혼합한다. 때때로 gray 색상을 얻기 위해서 orange와 blue 색상으로 색상을 조절하는 경우도 있다. 따라서 위에서 제조한 생성물들로부터 orange와 blue 색상을 적당히 조절하여 gray의 색상을 얻게 된다.

그리고 직접염료들은 일반적으로 PVA의 polyol과 수소결합을 형성한다. PVA와 좋은 상호작용을 하기 위해서는 dye는 수소결합을 하기 적합한 작용기를 가져야만 한다.

위 생성물들의 구조에 따른 흡수 파장을 아래 <Table 1>에 나타내었다.

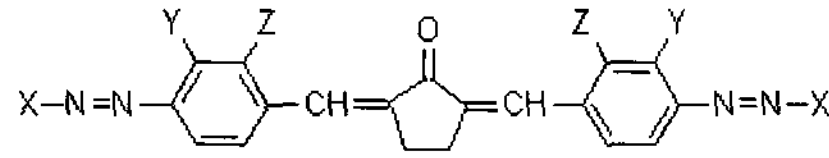
위에서 언급한 것처럼 naphthol 유도체로부터의 직접염료들은 573~591 nm의 범위에서 흡수 파장을 가지고 pyrazole 유도체는 452~501 nm의 범위에서 흡수 파장을 가진다.

<Table. 1> 이색성 직접염료의 구조와 흡수 특성



| Dye | X | Y | Z | $\epsilon \times 10^{-4}$ | λ_{max} (nm) | Hue |
|-----|---|------------------|--------------------|---------------------------|----------------------|--------|
| 1 | a | OCH ₃ | H | 1.7 | 573 | Blue |
| 2 | b | OCH ₃ | H | 1.7 | 591 | Blue |
| 3 | c | OCH ₃ | H | 1.4 | 501 | Red |
| 4 | d | OCH ₃ | H | 0.9 | 473 | Orange |
| 5 | e | OCH ₃ | H | 1 | 457 | Orange |
| 6 | f | OCH ₃ | H | 1.1 | 452 | Orange |
| 7 | a | H | SO ₃ Na | 3.2 | 586 | Blue |
| 8 | b | H | SO ₃ Na | 2.9 | 587 | Blue |
| 9 | c | H | SO ₃ Na | 2.9 | 494 | Red |
| 10 | d | H | SO ₃ Na | 2.8 | 468 | Orange |
| 11 | e | H | SO ₃ Na | 2.1 | 469 | Orange |
| 12 | f | H | SO ₃ Na | 2.5 | 452 | Orange |

Measured in water



| Dye | X | Y | Z | $\epsilon \times 10^{-4}$ | λ_{max} (nm) | Hue |
|-----|---|---|--------------------|---------------------------|----------------------|--------|
| 13 | a | H | SO ₃ Na | 2.6 | 576 | Blue |
| 14 | b | H | SO ₃ Na | 2.7 | 576 | Blue |
| 15 | c | H | SO ₃ Na | 2.4 | 484 | Red |
| 16 | d | H | SO ₃ Na | 1.7 | 464 | Orange |
| 17 | e | H | SO ₃ Na | 2.0 | 464 | Orange |
| 18 | f | H | SO ₃ Na | 2.6 | 453 | Orange |

Measured in water

2. 편광도와 투과도가 우수한 PVA-직접염료 편광필름 제조

고분자 PVA 필름을 위에서 합성한 염료로 염착시켜 편광필름을 제조한다. 자세한 염착공정은 다음과 같다. 염욕의 온도는 40 °C로 유지하면서 염료의 농도를 0.3 wt%와 1 wt%로 용해시킨 다음 PVA 필름을 넣고 염색시간을 달리하면서 염착시킨다. 염착시킨 필름은 물로 수차례 수세한 다음 연신시킨다. PVA 필름의 연신 조건은 40 °C의 3 wt% boric acid 수용액에서 5배 연신시킨다. 연신 후 필름은 물로 수차례 수세한 다음 건조시킴으로써 편광필름을 제조한다.

이렇게 제조한 PVA-dye 편광필름의 편광효율 및 투과도는 UV-Visible 스펙트럼을 이용하여 구할 수 있다. 편광효율은 아래의 식에 의해 구할 수 있다.

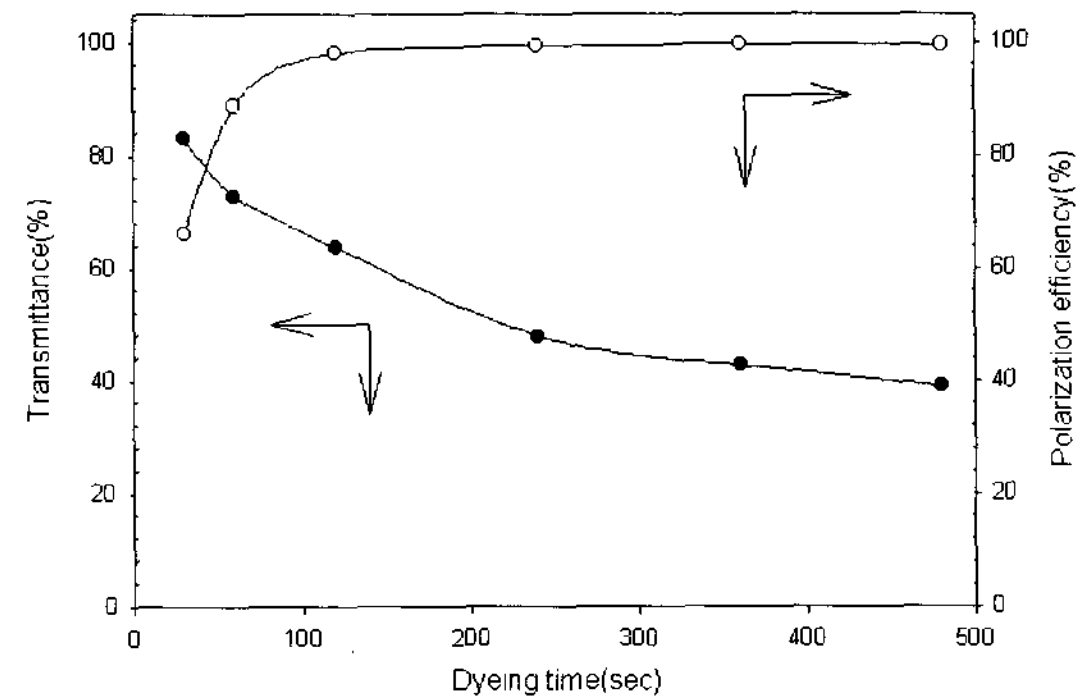
$$PE(\%) = \sqrt{\frac{T_{\parallel} - T_{\perp}}{T_{\parallel} + T_{\perp}}} \times 100$$

이 식에서 PE는 편광효율을 나타내고, T_{\parallel} , T_{\perp} 은 각각 두 장의 필름을 평행 또는 수직하게 놓았을 때의 투과도의 값을 나타낸다. 이 때 사용된 투과도 값의 파장 범위는 가시영역(380~720 nm)에서 최대 흡수 파장의 투과도를 사용한다. 이렇게 제조한 PVA-dye 편광필름은 투과도 측정결과 가시 영역에서 일정한 방향의 전자기파 흡수에 의해 편광특성이 나타낸다.

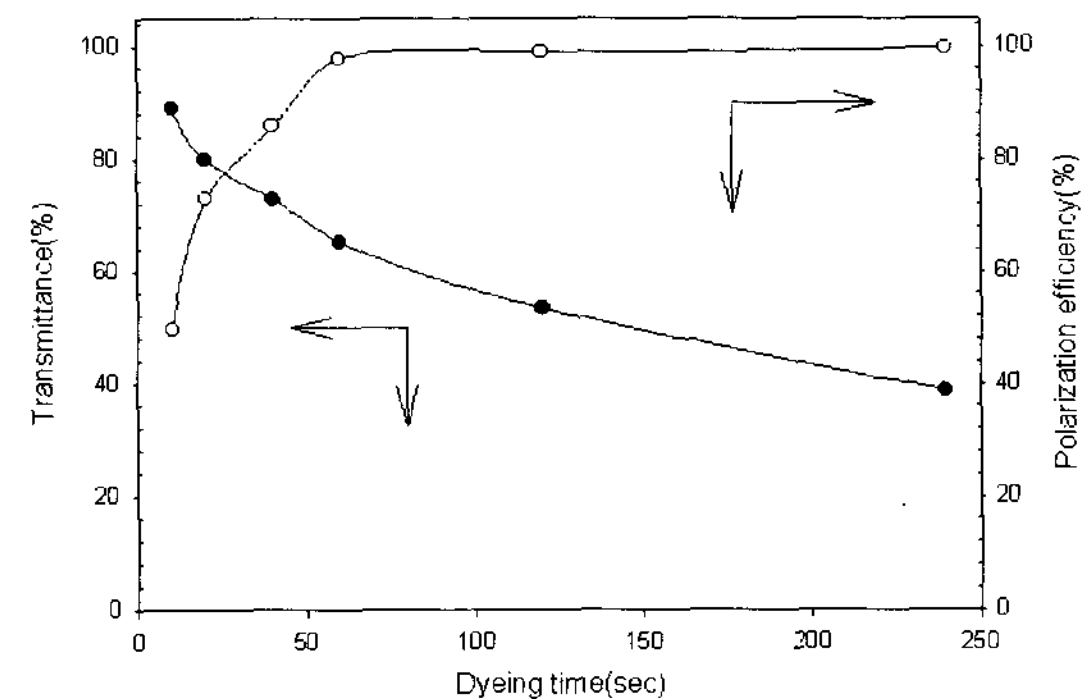
Dye 1, Dye 2의 염료를 사용한 PVA계 편광필름에 대한 투과도 및 편광효율을 <Fig 4-7>에

나타내었다.

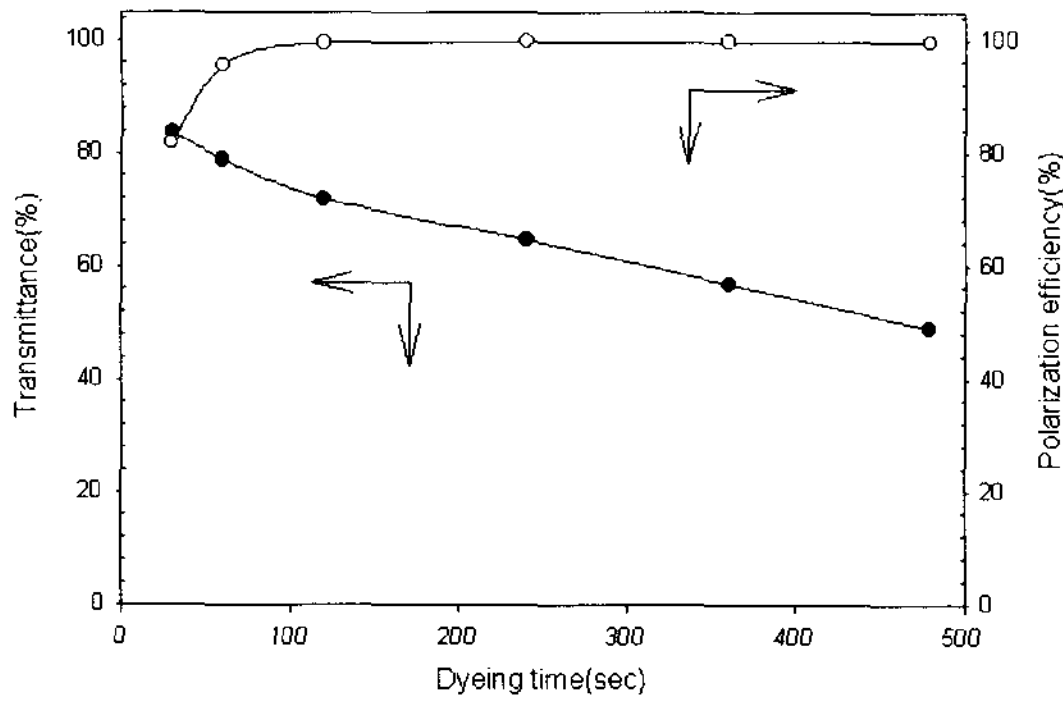
그림에서 본 것과 같이 편광필름을 각각 0.3 wt%와 1wt%의 염욕의 농도에서 염착시키고



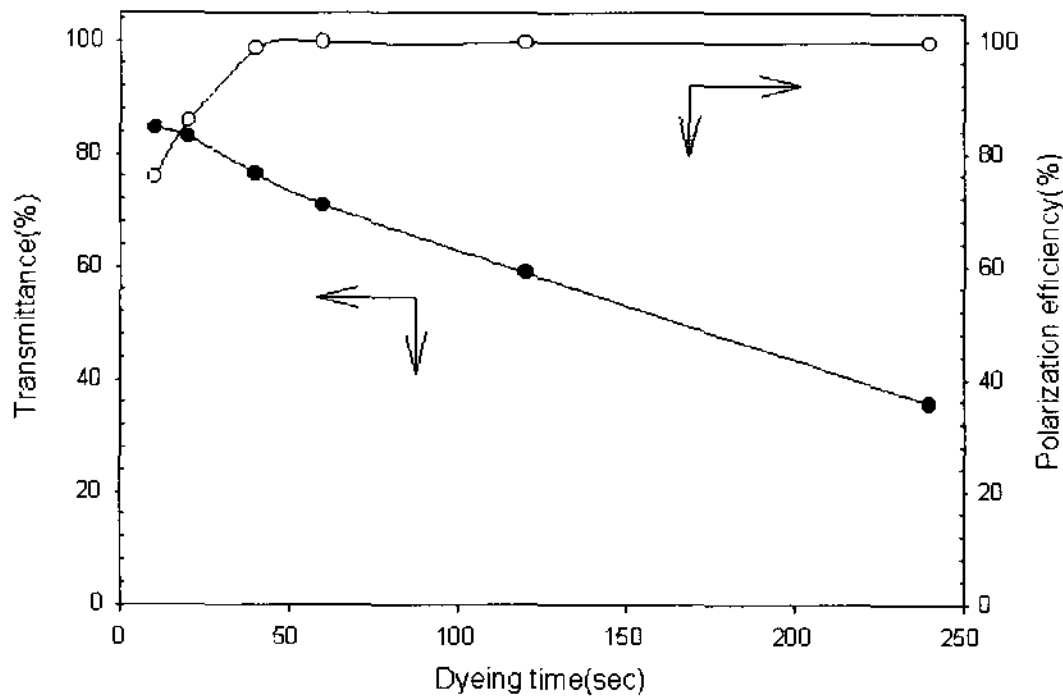
<Fig. 4> Dye 1(0.3wt%)로 제조된 PVA-dye 편광필름(5배 연신)의 염착시간에 따른 투과도와 편광효율의 변화



<Fig. 5> Dye 1(1wt%)로 제조된 PVA-dye 편광필름(5배 연신)의 염착시간에 따른 투과도와 편광효율의 변화



〈Fig. 6〉 Dye 2(0.3wt%)로 제조된 PVA-dye 편광 필름(5배 연신)의 염착시간에 따른 투과도와 편광효율의 변화



〈Fig. 7〉 Dye 2(1wt%)로 제조된 PVA-dye 편광 필름(5배 연신)의 염착시간에 따른 투과도와 편광효율의 변화

난 후 연신시킨 결과, 0.3wt%의 염욕에서는 염착시간이 약 8분에 이르렀을 때 99% 이상의 편광 효율과 43% 전후의 투과도가 나타났고, 1wt%의 염욕에서는 약 3분에서 나타난다.

III. 결론 및 향후 전망

현재 국내 편광필름용 이색성 색소를 개발, 생산하고 있는 업체는 거의 없으며 이색성 염료의 전량을 특히 일본에서 수입하여 사용하고 있으나 최근 일본에서도 수출을 기피하고 있는 실정에 있다. 그러므로 국내의 자체기술을 확보하지 않는 한 부품재료기술중의 하나인 이색성 직접염료를 확보하기가 힘들게 된다. 본 연구 결과로 국내

편광필름 생산업체와 공동 연계하여 산업화시킬 필요가 있다고 본다. 실제로 편광필름을 생산하는데 소비되는 이색성 염료의 양은 그다지 많지는 않으나 필수적으로 사용하는 물질이기 때문에 최근의 LCD부품재료 산업적 배경에서 생각한다면 국내시장은 물론 해외로의 기술진출도 가능할 것으로 판단된다. 무엇보다도 우선 국내의 LCD 관련업체에 안정적인 공급 및 신뢰성을 실현하여 국내의 독자적인 염료개발기술을 개발한다면 LCD산업에서의 우위를 확보할 수 있다고 생각된다.

참고 문헌

- [1] 서대식, “정보디스플레이 소자의 기초 및 응용”, p.146~156, 숭실대학교 출판부, 1998
- [2] 김성훈, “기능성 색소”, p.166~171, 경북대학교 출판부, 1994
- [3] 오세용, 신동윤, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 10, 4, 603-607(1999)
- [4] Tsutami Misawa, Akira Ogiso, Rihoko Imai, and Hisato Itoh, Azo Compound and Polarizing Film, U. S Patent 5,952,477(1999)
- [5] G. S. Hiers, F. D. Hager, *Org. Synth.*, Vol. I, 58(1941)
- [6] G. N. Vyas, N. M, Shah, *Org. Synth.*, Vol. IV, 836(1963)
- [7] Carme Brosa, Joan C. Ferrer, Carles Malet, and Jaime M. Amezaga, *J. Org. Chem.*, 54, 3984(1989)
- [8] D. W. Hein, Elliot S. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4107(1955)
- [9] Tsutami Misawa, Akira Ogiso, Rihoko Imai, and Hisato Itoh, Polarizing Film Of a Hydrophilic Polymer Film Containing a Novel Azo Compound, U. S Patent 5, 618, 868 (1997)
- [10] Sanford Byrom Smith, Solutions Of

- Azo Dyes Derived From 4,4'-Diamino-2,2'-stilbenedisulfonic Acid, U. S. Patent 4,118,182(1978)
- [11] Uwe Claussen, Friedrich W. Krock, Light-Polarizing Films or Sheets Containing Stilbene Dyestuffs, U. S. Patent 5,007,942(1991)
- [12] Wolfgang Ruff, Egon Liedek, Gerhard Berger, and Hans W. Sonneborn, Disazo Compound and Formulations Containing Same, U. S. Patent 4,981,489(1991)
- [13] Giichi Sato, Tadashi Matuo, and Tootu Tabei, Water Soluble Disazo Compound, Copper Salt Thereof, and Sheet or Film Colored Therewith, U. S. Patent 4,514,559(1985)
- [14] Uwe Claussen, Friedrich W. Krock, Stilbene Dyestuffs and Light-Polarizing Films or Sheets Containing Stilbene, U. S. Patent 5,272,259(1993)
- [15] Toyokazu Okada, Koji Higashi, Shinjiro Kawasaki, and Yutaka Nishii, Dye-Containing Light-Polarizing Film, U. S. Patent 5,310,509(1994)
- [16] Tsutami Misawa, Akira Ogiso, Rihoko Imai, and Hisato Itoh, Water-Soluble Azo Dyes and Polarizing Films Using The Dyes, U. S. Patent 5,318,856(1994)
- [17] Kazuya Ogino, Setsuko Aoki, and Koji Higashi, Dye-Containing Polarizing Film, U. S. Patent 5,354,512(1994)
- [18] Kazuya Ogino, Narutoshi Hayashi, and Takashi Omura, Disazo Dyes Having Aminobenzoylamino Group, U. S. Patent 5,480,977(1996)
- [19] Setsuko Yamamoto, Kazuya Ogino, Narutoshi Hayashi, and Takashi Omura, Dye Containing Polarizing Film, U. S., Patent 5,609,796(1997)
- [20] Yoriaki Matsuzaki, Ryu Oi, Rihoko Imai, Keisuke Takuma, and Hisata Itoh, Azo Compounds and Polarizing Films Using The Compounds, U. S. Patent 5,698,682(1997)