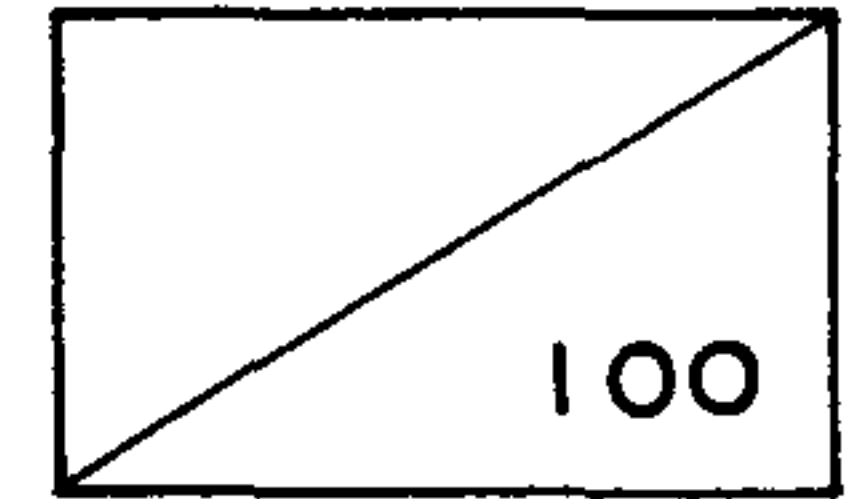


제 1 차 년 도
연 차 보 고 서



자동차 고기능화를 위한 신소재 개발

광정보기록용 고분자 재료의 개발

A Study on the Development of Functional Polymers
for Optical Recording

연구기관
한국과학기술연구원

과 학 기 술 처

제 출 문

과 학 기 술 처 장 관 귀 하

본 보고서를 "자동차 고기능화를 위한 신소재 개발"사업의 세부
과제인 "광정보기록용 고분자 재료의 개발" 사업의 1 차 년도 연차보고
서로 제출합니다.

1991. 7.

연구기관명 : 한국과학기술연구원

연구책임자 : 김 낙 중 (한국과학기술연구원 책임연구원)

연 구 원 : 박 수 영 (한국과학기술연구원 선임연구원)

김 경 아 (한국과학기술연구원 선임연구원)

김 유 중 (한국과학기술연구원 연구원)

요 약 문

I. 제 목

“광정보기록용 고분자 재료의 개발”

II. 연구개발의 목적 및 중요성

최근 콤팩트디스크 (digital audio disc) 및 광비디오 디스크를 필두로하는 고감도, 고밀도 광기록 매체의 혁신적 개발이 성공되어 종전의 자기 기록 매체를 급속한 속도로 대체해가고 있다. 이러한 재생전용형 (read-only) 광기록 매체의 상업화 성공은 write-once 및 erasable 광기록 매체의 개발에 커다란 motive를 주게되어 이에대한 실용개발이 구미 및 일본의 우수기업에서 최첨단의 연구과제로서 활발히 진행되고 있다. 현재까지 고분자 재료는 광디스크용 substrate와 protective coating으로서의 중요한 역할을 담당하고 있으나, 최근 강유전성 고분자 및 안료-고분자 시스템의 뛰어난 광기록 특성이 연구되어 이들 재료의 광기록 매체로서의 능동적 역할이 그 중요성을 더해가고 있다. 따라서 본 연구개발의 목적은 반도체 다이오드 레이저에 대한 우수한 광기록특성을 갖는 고분자 재료의 개발과 기록 특성의 최적화를 통해 새로운 광정보기록용 고분자 신소재를 개발함에 있다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

광기록용 고분자 재료의 신규개발을 위해 광변색성 액정고분자와 강유전성 액정고분자를 분자설계를 통하여 합성한다. 이를 위해 먼저, 광변색성

광기록의 여러 가지 방식에 대해 집중적인 검토를 하였고 이를 토대로 감응 속도가 빠르고 높은 기록 안정성을 나타내는 광기록용 유기 고분자 재료의 분자 구조를 설계하였다.

광변색성 단위는 벤조스피로피란(benzospiropyran; SP)단위를 채택하였으며, 축쇄 액정고분자의 낮은 전이온도를 보완하기 위하여 고분자의 주쇄에도 액정 메조젠(mesogen)을 함유하는 주쇄-축쇄 복합형 액정고분자를 설계하였다. 이 재료들은 모두 손쉽게 제조 또는 구입할 수 있는 출발물질로부터 잘 알려진 합성반응을 통해 제조될 수 있는 단량체로 설계하였으며 중합체의 제조 또한 통상의 축합중합법에 의해 제조되도록 하였다. 본 연구에서는 새로운 구조를 가진 염기성의 분지형 단량체와 염기성의 주쇄 메조젠 단량체를 알킬계 이염기산에 의해 공중합하도록 하였고 또한 분지형 단량체의 메조젠을 일정비율 SP단위로 대체하여 빠른 감응시간과 기록안정성을 지니는 광변색성 복합형 액정 고분자를 설계하였다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1) 연구개발 결과

본 연구실에서 설계한 고분자의 주쇄 및 축쇄 메조젠 단량체와 분지형 단량체의 제조를 완료하고 반응성의 아민기를 가지는 SP의 합성이 마무리 단계에 와 있다. 2 차년도에 연구수행 기간에는 제조된 다양한 주쇄 메조젠과 더불어 여러 가지 메조젠단위를 갖는 광변색성 복합형 액정고분자를 제조하여 그들 각각의 물성과 상전이 현상 및 광기록특성에 대한 심도있는 조사를 통하여 새로운 구조를 가진 중합체의 광기록 재료로서의 이용 가능성

에 대해 검토할 예정이다.

2) 활용에 대한 건의

상품화된 기존의 무기 또는 무기-금속계 광정보 기록 매체에 비해 유기-고분자계 소재는 원료비의 비중이 매우 낮고 부가가치가 크다. 더욱이 고분자 소재 본연의 뛰어난 가공특성으로 인해 생산비도 더욱 저렴하므로 개발성공시의 효용성은 매우 크다. 따라서 제품성능 면에서 이들 관련제품의 특성을 상회하는 개발이 성공될 경우 첨단 A/V(오디오/비디오) 기술, 컴퓨터, 통신 등 전자, 정보산업의 혁신적 발전을 선도하게 될 것이다.

여 백

SUMMARY

The main purpose of this study is to develop the new polymeric materials for optical recording which is potentially useful in the field of information storage.

To achieve a high-speed, high density, and stable optical recording, we designed a series of new polymer structures composed of the combined liquid crystalline polymers with photochromic benzospiropyran unit as the side-chain component.

Spiropyran is the well-known photochromic unit which can be converted to a merocyanine unit by irradiation with UV light resulting in a different absorption state. Thus, the spiropyrans are useful for the photon-mode optical recording. The basic strategy of designing the copolymers containing both spiropyran and mesogenic groups is that the photo- and thermal back reaction from merocyanine to spiropyran might be much slower in a mesophase than in an amorphous phase. It is also expected that the photochromic conversion process of spiropyran to merocyanine could be accelerated and amplified by the arrangement of mesogenic units.

Especially, we are interested in the combined liquid crystalline polymers composed of mesogenic units in both the main chain and side chain. The most pronounced characteristic of these polymers is their enhanced mesophase thermal stability compared to both the corresponding main chain and side chain homologues.

We synthesized three classes of monomers, main chain mesogen,

side chain mesogen, and branching units. The structure of the main chain is the polyester containing aromatic bezylidene structure as mesogenic unit and long alkyl chain as spacer unit. The branching unit is 3,5-diaminobenzoyl units connected to aromatic mesogen or spiropyran unit by the alkyl spacer group.

CONTENTS

1. Introduction	11
2. Optical Recording — State of the Arts	24
2-1. Optical Recording Principles	24
2-2. Optical Recording Processes	27
2-2-1. Read-Only Optical Recording	27
2-2-2. Write-Once Optical Recording	29
A. Ablation Recording	32
B. Bubble Formation	33
C. Phase- or Texture-Change Recording	35
D. Photoreaction	36
2-2-3. Reversible Optical Recording	37
A. Phase-Change Recording	38
B. Ablative Recording	39
C. Photoreaction	41
2-3. Recording Media	43
2-3-1. Dye-In-Polymer	45
2-3-2. Photoreactive Polymer	47
2-3-3. Polymer with Metal	50
2-3-4. Photobleachable or Photochromic Dyes in Polymer	54
2-3-5. Liquid Crystalline Polymer	57
2-3-6. Ferroelectric Liquid Crystalline Polymer (FLC)	59
3. Photochromic Combined Liquid Crystalline Polymer	64
3-1. Molecular Design of Photochromic Combined Liquid Crystalline Polymer	64
3-1-1. Photochromic Polymers	64

3-1-2. Combined Liquid Crystalline Polymers	66
3-1-2. Photochromic Combined Liquid Crystalline Polymers	68
3-2. Synthesis and Characterizations	73
3-2-1. Main-Chain Mesogen	73
N-(<i>p</i> -Hydroxybenzylidene)aminophenol	73
3-2-2. Side-Chain Mesogens	76
N-(<i>p</i> -Nitrobenzylidene)aminobenzoic acid	76
N-(<i>p</i> -Cyanobenzoyloxy)benzoic acid	76
3-2-3. Branching Monomers	79
N-(3,5-Diaminobenzoyl)- ϵ -aminocaproic acid	79
a. N-(3,5-Dinitrobenzoyl)- ϵ -aminocaproic acid	79
b. N-(3,5-Diaminobenzoyl)- ϵ -aminocaproic acid	79
6-(3,5-Diaminobenzoyloxy)-1-hexanol	81
a. 6-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)-1-hexanol	81
b. 6-(3,5-Diaminobenzoyloxy)-1-hexanol	81
3-2-4. Photochromic Unit	83
5-Amino-1,3,3-trimethyl-6'-nitrospiro(indole- 2,2'-[2H-1]-benzopyran)	83
a. 5-Nitro-1,3,3-trimethyl-2-methylindoline	83
b. 5-Amino-1,3,3-trimethyl-2-methylindoline	85
c. 5-Amino-N-(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-1,3,3-trimethyl- 2-methylindoline	85
d. 5-Amino-N-(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-1,3,3-trimethyl- 6'-nitrospiro(indole-2,2'-[2H-1]benzopyran)	86
3-3. Conclusion	87

목 차

제 1 장 서론	11
제 2 장 광정보기록용재료	24
제 1 절 광기록의 원리	24
제 2 절 광기록 방식의 종류	27
1. 재생전용형	27
2. 1 회 기록가능형	29
A. 용융증발형	32
B. 기포형성형	33
C. 상변화형	35
D. 광반응형	36
3. 소거가능형	37
A. 상변화형	38
B. 용융증발형	39
C. 광반응형	41
제 3 절 기록 매체의 종류	43
1. 염료-고분자 복합재료	45
2. 광반응형 고분자	47
3. 금속-고분자 복합재료	50
4. 광탈색, 광변색성 염료-고분자	54
5. 액정성고분자	57
6. 강유전성액정고분자	59
제 3 장 광변색성 복합형 액정고분자 재료	64
제 1 절 분자설계	64
1. 광변색성 고분자	64

2. 복합형 액정고분자	66
3. 광변색성 복합형 액정고분자	68
제 2 절 합성 및 구조확인	73
1. 주쇄형 메조젠	73
N-(<i>p</i> -Hydroxybenzylidene)aminophenol	73
2. 측쇄형 메조젠	76
N-(<i>p</i> -Nitrobenzylidene)aminobenzoic acid	76
N-(<i>p</i> -Cyanobenzoyloxy)benzoic acid	76
3. 분지형 단량체	79
N-(3,5-Diaminobenzoyl)- ϵ -aminocaproic acid	79
a. N-(3,5-Dinitrobenzoyl)- ϵ -aminocaproic acid	79
b. N-(3,5-Diaminobenzoyl)- ϵ -aminocaproic acid	79
6-(3,5-Diaminobenzoyloxy)-1-hexanol	81
a. 6-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)-1-hexanol	81
b. 6-(3,5-Diaminobenzoyloxy)-1-hexanol	81
4. 광변색 단위의 합성	83
5-Amino-1,3,3-trimethyl-6'-nitrospiro(indole-	
2,2'-[2H-1]-benzopyran)	83
a. 5-Nitro-1,3,3-trimethyl-2-methylindoline	83
b. 5-Amino-1,3,3-trimethyl-2-methylindoline	85
c. 5-Amino-N-(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-1,3,3-trimethyl-	
2-methylindoline	85
d. 5-Amino-N-(<i>tert</i> -butyloxycarbonyl)-1,3,3-trimethyl-	
6'-nitrospiro(indole-2,2'-[2H-1]benzopyran)	86
제 3 절 결론	87

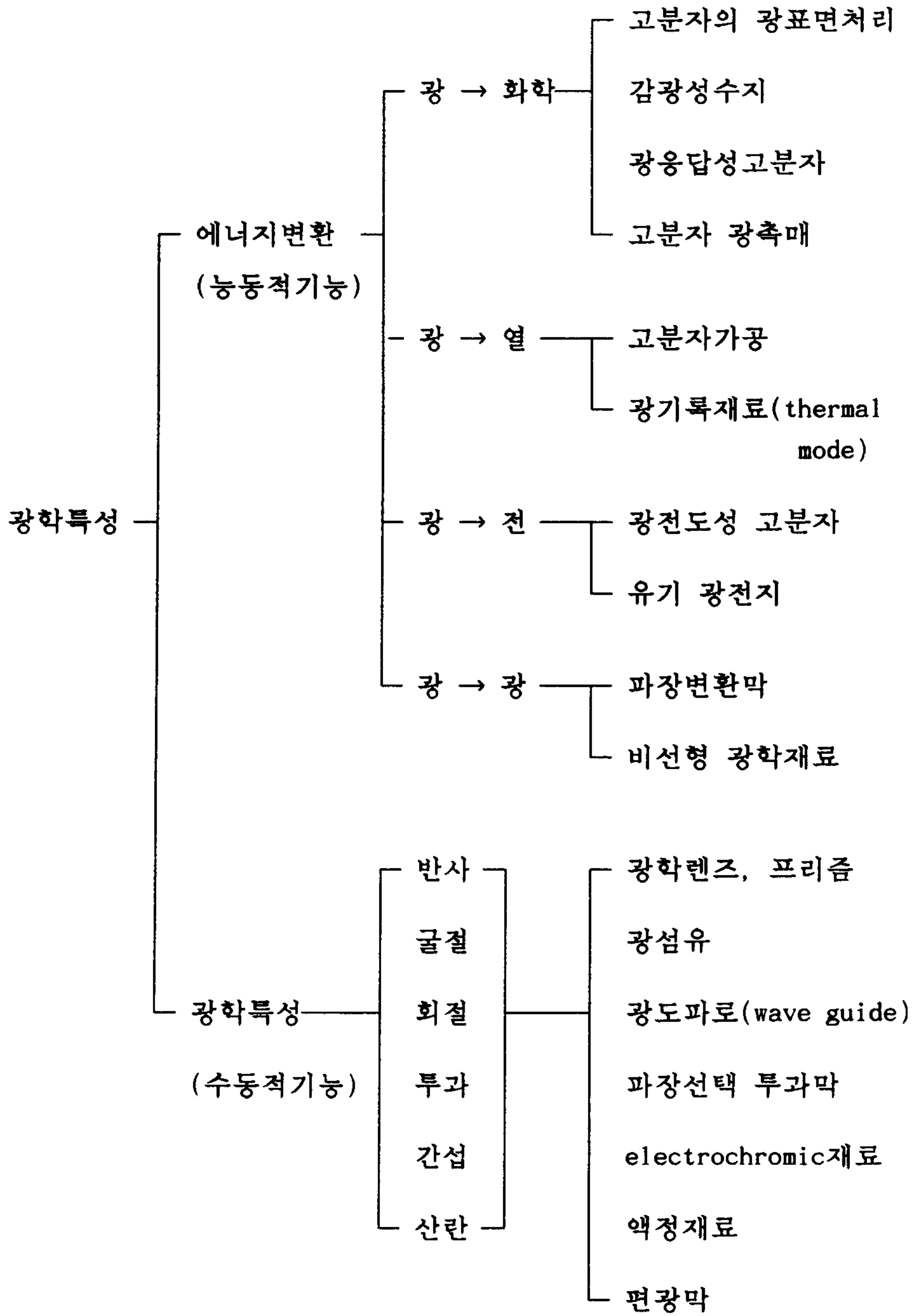
제 1 장 서 론

1. 광기능성 고분자 재료

광과 유기고분자 재료의 상호작용은 기본적으로 두 종류의 광기능성으로 대별할 수 있다. 즉 표 1에서 보는 바와 같이 광에너지를 다른 종류의 에너지형태 (화학, 열, 전기, 광)로 변환시키는 능동적 광기능성과 광의 파장(에너지)변화가 동반되지 않는 수동적 광기능성(고분자의 광학 특성)이 그것이다.

종래, 광기능성을 갖는 고분자라면, 대표적으로 감광성수지, photoresist 등의 반도체 process용 재료와 수동적 광학특성을 이용한 다종의 플라스틱 광학소자들에 한정되었으나 최근, 고분자의 광화학및 광물리과정에 대한 연구가 그 성과를 거두어감에 따라 점차 광기록, 광표시, 광전소자, 비선형 광학 소자등의 능동소자로서의 광기능성고분자 개발연구가 활발해지고 있다. 이러한 고분자 재료의 광기능성에 대한 적극적인 연구는 유기고분자소재의 다양성및 분자설계의 용이성, 성형가공의 용이성, 경량특성 등 타소재에 대한 상대적 우수성에 기인하며 최근 반도체 레이저와 같은 새로운 광원의 발전은 광통신, 광기록 등의 광전기기술분야(optoelectronics, photonics)를 활성화하여, 동시에 광기능성 고분자의 새로운 전개를 촉진하고 있다. 즉, 구체적으로 광기능성 고분자 신소재를 이용한 첨단기술 분야로서는 광기록(thermal mode, photon mode), 광기억, 전자기록, 광기전력, 광파장변환 (SHG : second harmonic generation, THG : third harmonic generation), 광증폭, 변조, 광변색, 광디스크, 디스플레이, 광스위치 등의 고효율화에 대한 개발연구가 매우 활발하다.

표 1. 유기고분자 재료의 광기능성



2. 광정보기록용 고분자 재료

개요

최근 비디오/오디오 기술 및 컴퓨터, 통신등으로 대표되는 전자, 정보 산업의 눈부신 발달과 더불어 정보기록 매체의 고감도화 및 고밀도화에 대한 요구가 급증하여 왔다. 따라서 종전의 자기 기록 매체 (magnetic recording media)를 대체하여 광기록 또는 광자기 기록 방식의 고밀도 정보 기록 매체가 개발되어 왔으며 이들 중의 일부는 이미 상업화 단계에 접어들어 있다.

현재 정보의 기록 매체로서 가장 널리 이용되고 있는 것은 자기방식의 기록 매체로서 그 기록밀도의 수준은 통상의 자기 기록 방식이 $10^6 - 10^7$ bits/cm², 근년들어 개발된 방식인 수직 자기 기록 방식이 10^8 bits/cm² 정도이다. 수직자기 기록 방식인 R-DAT 기록 방식은 기존의 자기 기록 방식의 개선을 통해 과거에 비해 10 배 이상 증대된 것이다. 그러나 기록 시스템의 변화 없이 이루어지는 이러한 성능개선은 한계에 도달한 것으로 여겨지고 있으며, 따라서 기록과정의 근본적인 전환에 대한 필요성이 대두되게 되었고 이로부터 광기록 방식 또는 광자기 기록 방식이 고밀도 정보기록 매체로서 개발되었으며 이들 중의 일부는 이미 상업화 단계에 접어들어 있다. 그림 1과 표 2에 각 기록 매체와 기록 방식들에 따른 기록밀도를 나타내었다.

광자기 기록이란 자기 기록 방식의 무제한 소거-재생 가능성과 광기록 방식의 특징인 비접촉성 기록-재생-소거 과정을 동시에 지니는 발전된 기록 방식이다. 광자기 기록 방식이 고밀도기록이 가능한 것은 기록면과 평행하게 신호가 기록되는 기존의 자기 기록 방식과는 달리 신호의 1/0 여부가 기

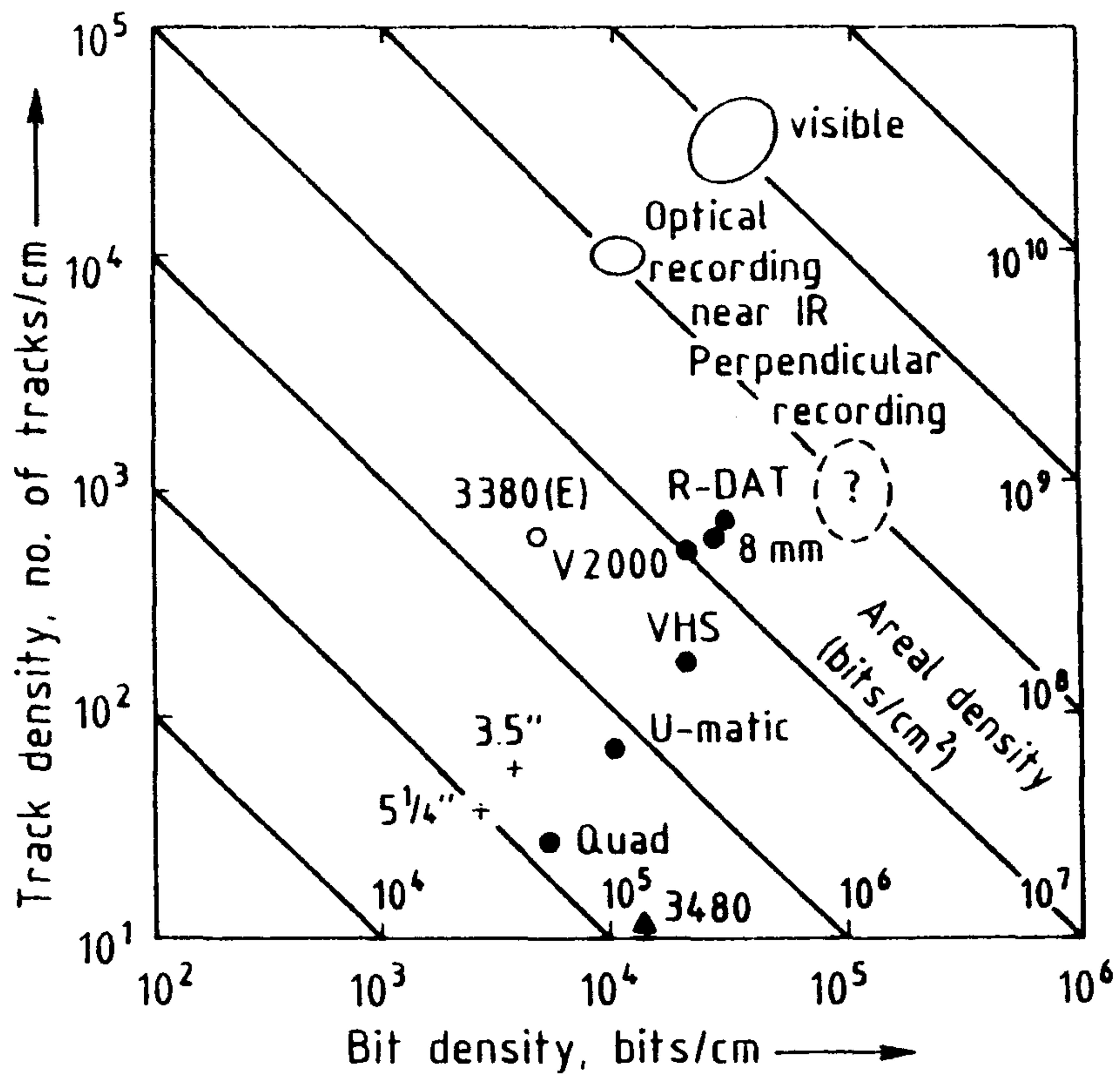


Figure 1. Storage densities for optical and magnetic recording systems.

표 2 대용량 자기디스크장치의 성능 추이

型 式	3350	3370	3375	3380-A/B	3380-D(E)
출하년도	1976	1979	1981	1982	1985
용량 (Mbits/spindle)	317.5	517	819.7	1260	1260(2520)
평균 처리시간 (ms)	25	20	19	16	15(17)
평균 회전지속시간 (ms)	8.3	10.1	10.1	8.3	8.3
데이터 전송속도 (Mbits/sec)	1.198	1.859	1.859	3	3
회전수 (rpm)	3600	2970	2970	3600	3600
기록밀도 (BPI)	6425	12,134	12,134	15,200	15,200(16)
트랙 밀도 (TPI)	478	635	635	800	800(1600)
면기록밀도 (Mbits/cm ²)	3.07	7.71	7.71	12.16	12.16(25)
헤드		박막헤드	박막헤드	박막헤드	박막헤드

록면에 수직인 방향으로 이루어져서 각각의 bit가 극히 작은 원통형의 도메인(domain)들로써 구성되어 있기 때문이다. 광자기 기록의 기록원리는 자장내에서 레이저에 의해 국소적으로 재료가 가열되어 외부 자장과 같은 방향으로 자화된 도메인들이 배열되게 함으로써 신호를 기록하게 되고 재생원리는 편광의 레이저광이 자화되어 있는 도메인의 위를 지나갈 때 Kerr효과에 의해 각 도메인이 자화된 방향에 따라 투과되는 레이저광의 편광 방향이 회전하게 되는 현상을 광다이오드로 감지해내는 것이다". (그림 2, 3)

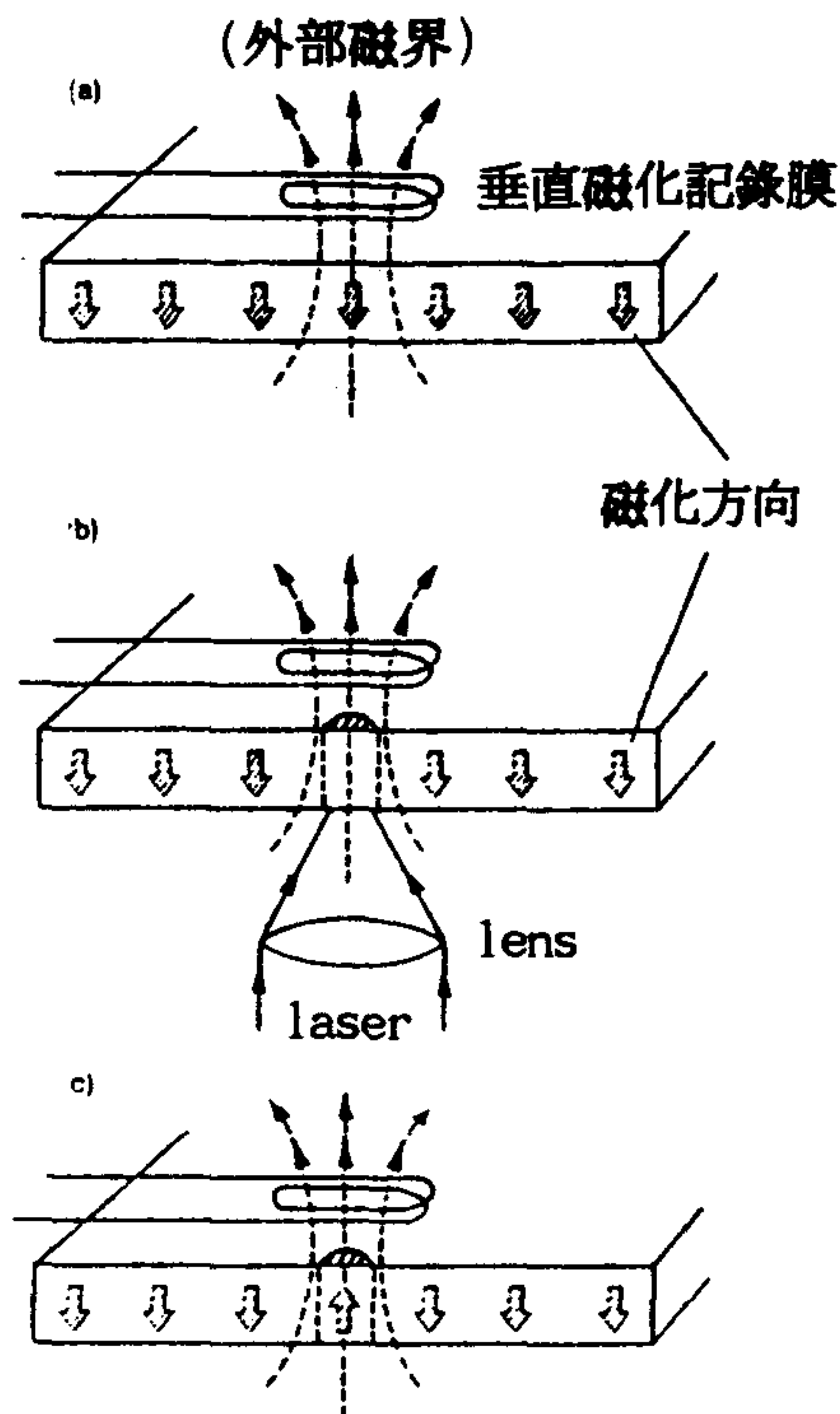


그림 2 광자기 기록의 원리

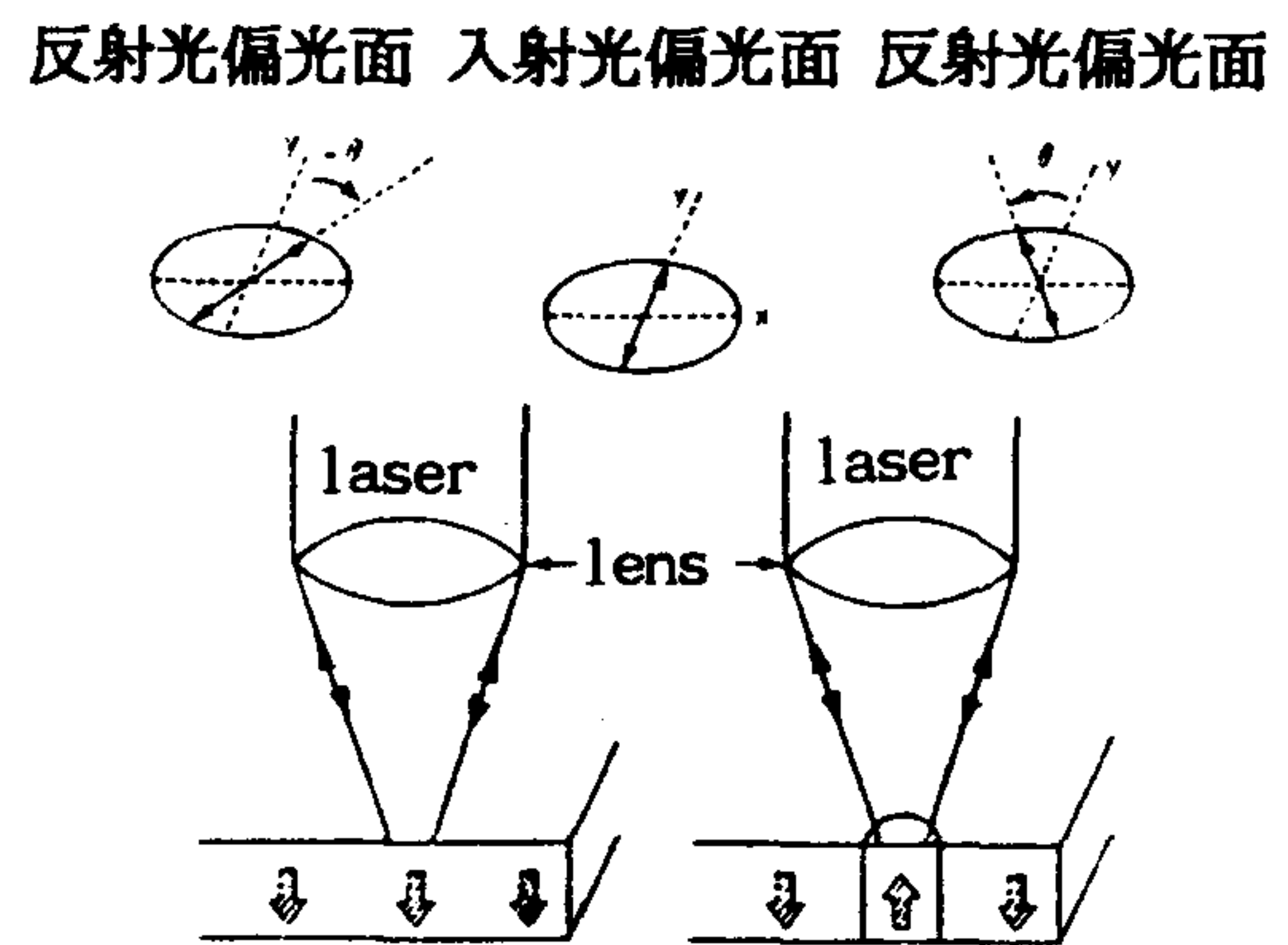


그림 3 Kerr효과의 원리

1. T. Hirukawa, M. Hirukawa, H. Tanaka, H. Yokoyama, S. Shimokihara, and K. Nakada, 住友化學 1990-1, 71.

광기록 (Optical Recording)이란 광, 즉 레이저빔에 의해 소정의 정보를 기록하거나 재생하는 것으로, 그 원리는 레이저광이 매체를 통할 때 열 또는 빛에너지로 전환하여 그에 의해 물질의 상태에 변화를 일으켜 정보를 기록하게 되고, 그 변화된 위치에 레이저광이 조사될 때의 반사율 또는 투과율의 차이를 감지하여 정보를 읽어들이는 것이다.

이러한 광을 이용한 새로운 방식의 고밀도 기록 매체는 이미 20여 년 전, 레이저가 발명된 이후부터 착안되어 그의 개발에 대한 연구가 지속적으로 시도되어 왔으며 소형 GaAlAs 반도체 다이오드 레이저와 이를 이용한 초소형 경량의 광학헤드가 개발됨에 따라 재생전용형 (read-only)의 optical video disc와 digital audio disc (컴팩트 디스크:CD) 등의 상품화가 가능하게 되었다. 더욱이, 이러한 레이저들은 광기록 매체의 기록, 재생, 소거 등의 기능을 활용하는데 적합한 파장범위를 가지고 있음으로 해서 보다 복잡한 write-once형 및 소거 가능형 (erasable) 광기록 매체의 개발을 가속화 하고 있는 상황이다.

광기록과 광자기 기록 중 먼저 실용화된 것은 광자기 기록인데, 이는 자기 기록 매체에 비해 10 배 이상 높은 수준의 기록밀도를 이룩할 수 있다. 그러나 광자기디스크는 정보의 처리시간이 자기 기록 방식에 비해 1/10 정도의 수준으로, 고속의 정보처리가 어렵다는 약점을 지니고 있다. 이에 비해 광기록 방식은 access time이 10^{-9} 초(ns) 수준으로서, 광자기 기록 방식 뿐 아니라 자기 기록 방식에 비해서도 월등히 앞선 성능을 보여준다. 다만, 소거-재생과정에서의 실용성에 대한 문제점으로 인해 자기 기록이나 광자기 기록과 같은 완벽한 기록-재생-소거의 기능을 가진 광디스크의 실용화

가 이루어지지 않고 있다.

한편, 어떤 물질이 광정보기록의 재료로서 이용될 수 있기 위해서는 몇 가지의 중요한 요건을 충족시켜야 한다. 우선, 기록 매체가 가시광-근적외선 영역의 빛에 대한 감도를 가져야 할 뿐 아니라 빠른 감응속도를 나타내어야 하며 동시에 기록된 상태로서 장시간 동안 안정성을 유지함과 아울러 특히 소거 가능형 기록 매체가 되기 위해서는 반복된 기록-소거작업에 대한 안정성 또한 지녀야 한다. 근년들어 유기고분자 재료를 매체로 이용하는 기록 방식이 고안되어 유기고분자가 가지는 대표적 장점인 경량성, 박막 가공성 및 분자구조의 다양성등을 통해 여러 가지 새로운 기록 방식의 개발 또는 개선이 이루어지고 있으며 광기록용 유기고분자 재료에 대한 수많은 연구결과가 보고되고 있다.

광기록용 소재에 대한 현재의 연구추세는 반복사용이 가능한 reversible optical recording 소재의 개발에 집중되어 있으며, 현재까지 무기계열의 재료인 Tellurium 복합재료, 은복합재료 등이 이러한 목적의 소재로서 연구되어왔다. 그러나 이러한 무기재료들은 그 자체가 대부분 고가이며 박막화가 어려워 매체의 제작에 어려움이 따르기 때문에 이들을 유기고분자소재에 분산시키는 등의 방법을 동원하기도 한다. 따라서 광기록용 소재를 보다 가볍고 가공성이 좋은 유기재료, 특히 유기고분자 재료로써 대체하려는 노력이 필연적으로 이루어지게 되었고 가장 대표적인 것이 염료-고분자 복합재료 (Dye-In-Polymer; DIP)이며 현재까지 유기고분자 재료로서 가장 광범위하게 연구되어진 분야이다. 그러나 이 또한 대부분이 소거가 불가능한 write-once형의 소재로 점차 상변화 (phase-change)를 이용하거나

광에 의해 색의 변화를 일으키는 광변색성 물질(photochromic material), 또는 강유전성 유기재료 등 광에 의해 가역적 변화를 일으키는 물질에 대한 연구가 증대되어, 최근 들어서의 가장 관심의 대상이 되고 있는 분야는 광변색성 유기고분자 재료와 강유전성 유기고분자 재료로서, 이들은 모두 광디스크 개발연구의 궁극적 목표인 소거가능형의 광기록재료들이다.

광변색성 유기 고분자 재료는 광에 의해 전자이동현상이 야기되어 화학적 구조의 변화가 발생하게 되는 원리를 이용, 기록에 이용하는 방식으로, 대부분의 광반응은 가역적이므로 이를 소거 가능형의 광디스크의 재료로서 이용한다. 대개의 경우, 기록에는 짧은 파장의 빛으로부터 물질의 구조변화를 이끌어내며, 소거시에는 장파장의 빛을 이용하여 원래의 화학구조로 복원되는 과정을 거친다. 이러한 광기록에 이용되는 광변색성 화합물들은 십억분의 일 초 가량의 광조사에 의해 광반응을 완료하게 되는데 이것이 레이저광에 의한 열로써 정보를 기록하는 여타의 광기록 방식에 비해 초고속의 정보처리를 가능케 하는 광변색성 물질의 가장 큰 장점이다.

그러나 광변색성 화합물이 광기록 매체로서 실용화되기에는 극복되어야 할 몇 가지의 문제점을 가지고 있다. 그것은 첫째로, 이들의 광반응이 대부분 자외-가시광 영역의 빛에 의해 수행되므로 광디스크 시스템에서 광원으로 이용되고 있는 근적외 영역의 반도체 레이저의 직접 사용이 어렵다는 점이며, 둘째로는 이들의 광반응물이 대체로 지속적인 변화상태를 유지하기 힘들어 기록의 안정성 면에서 취약점을 지닌다는 점이다. 첫번째의 문제는 최근들어 각광을 받고 있는 파장변환 기술인 SHG(second harmonic generating) 또는 THG(third harmonic generating) 소자의 사용에 의해 레

이저의 파장을 변환시킴으로써 해결되어질 수 있으며, 두번째의 문제는 광 변색 화합물을 포함하는 매트릭스 재료의 재질을 적절히 조합하여 그 기록의 안정성을 수 십 배 내지는 수 만 배 까지 향상시키는 연구 결과들이 많은 연구자들에 의해 발표된 바 있으므로 멀지않은 장래에 실용화가 이루어질 수 있을 것으로 기대된다.

강유전성 유기고분자 재료는 물질 자체에 가해진 전기장의 방향에 따라 1/0 신호를 기록되게 하는 것으로 그 기록-재생-소거의 과정은 광자기디스크의 과정과 거의 유사하다. 강유전성 유기재료는 그 화학구조상 대개 광학활성의 축쇄 액정고분자들로 이루어져 있으므로 열모드에 의한 다른 기록 방식에 비해 감응속도가 대단히 빠르며 기록에 필요한 에너지가 작은 등의 특징을 지니고 있다. 광디스크의 이용에 관한 강유전성 유기고분자의 연구는 실제로 광학활성의 축쇄 액정고분자에 대한 연구와 거의 동일시되고 있으며 실지로 이들의 빠른 감응속도를 이용하여 광표시소자로서의 사용이 거의 실현단계에 와 있다.

광표시소자의 재료와 광기록용 재료의 사용원리는 서로 유사한 점이 많으며 이 두 가지의 성능을 함께 나타내는 광표시 또는 광기록재료들을 손쉽게 찾아볼 수 있다. 그러나 광표시소자의 재료를 광디스크에 이용하기에는 그 요구되는 물리적 성능이 서로 다르다. 두 가지 경우 모두 빠른 감응속도를 요구하지만 광표시소자는 장시간의 기록 안정성을 필요로하지는 않는다. 반면, 광디스크의 재료는 감응속도와 함께 기록의 안정성이 무엇보다도 중요한 요구사항이 되고 있다. 현재 광표시소자의 재료로서 고려되고 있는 재료들은 빠른 감응속도를 얻기 위해 유리전이온도가 상온 또는 그 이하

로, 그 대부분이 알킬기의 긴 유연쇄를 가진 아크릴계 혹은 실록산계의 측쇄액정 고분자 화합물인데 광기록용 재료로는 최소한 상온 이상의 전이온도를 지니는 고분자 재료를 필요로 하므로 이들 고분자 재료로는 그 요구되는 물성을 충족시키기에는 한계가 있다. 따라서 액정고분자 재료의 광디스크에의 이용에 대해서는 상온에서 장시간 안정한 액정상을 유지할 수 있는 구조를 가진 재료의 개발이 가장 중요한 현안이라고 생각할 수 있다.

최근들어 이들 두 가지 재료 즉, 광변색성 화합물과 강유전성 액정고분자 재료의 광기록재료로서의 장점을 유지하면서 각각의 약점을 서로 보완할 수 있는 연구 결과들이 다수 보고되어 주목을 끌고 있다. 광변색성 물질의 안정성을 보완하기 위해 광변색성 단위를 액정고분자 내에 도입하여 결정내에서의 광반응 단위의 안정성을 월등히 증가시킨 결과와, 광학 활성 액정구조 단위에 의해 광반응 속도의 증가 현상에 관한 보고, 또한 주쇄-측쇄 복합형 액정고분자의 액정상의 안정성에 관한 보고 등이 그것이다. 따라서 본 '광정보기록용 고분자 재료의 개발'의 1 차년도 연구기간 중에는 이러한 광기록의 여러 가지 방식에 대한 집중적인 검토를 통하여 감응속도가 빠르고 높은 기록 안정성을 나타내는 광기록용 유기 고분자 재료의 분자 구조를 설계하였다.

먼저, 광변색성 단위는 가장 우수한 광반응 성능을 지닌다고 평가되는 벤조스피로피란 (benzospiropyran; SP) 단위를 채택하였다. 무색의 SP는 250- 310 nm의 빛에 의해 순간적으로 청색의 메로시아닌 (merocyanine; Mc) 구조로 전환되고, 가시광선에 의해 신속히 SP구조로 되돌아 가는 성질을 가진다. 또한 Mc는 반도체 레이저의 파장영역의 빛을 흡수하므로 재생용 레이

로 해독이 가능하다는 이점이 있다. 다음, 고분자 매트릭스는 측쇄 액정 고분자의 낮은 전이온도를 보완하기 위하여 고분자의 주쇄에도 액정 메조젠을 함유하는 주쇄-측쇄 복합형 액정고분자를 설계하였다. 이것은 측쇄액정 고분자의 주쇄의 대부분을 차지하는 아크릴계 또는 실록산계 대신 축합 중합에 의해 제조되는 주쇄액정고분자에 유연기로서 메조젠과 연결되어 있는 가지를 갖는 축합단량체를 공중합 하여 제조되도록 하였다. 이들 단량체는 모두 손쉽게 제조 또는 구입할 수 있는 출발물질로부터 잘 알려진 합성반응을 통해 제조될 수 있는 화합물들을 채택하였고 중합체의 제조 또한 통상의 축합중합법에 의해 제조되도록 하였다. 이러한 복합형 액정고분자로서 연구되어진 바로는 거의 메조젠을 가진 유연쇄를 분지로 갖는 말론산 클로리드를 이용하여 제조되는 것들로서, 이들은 주쇄의 염기성 단량체의 제조 과정이 복잡하며 이염기산 클로리드 단량체의 분자량이 매우 커서 고중합도의 중합체를 제조하기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 새로운 구조를 가진 염기성의 분지형 단량체와 염기성의 주쇄 메조젠 단량체를 알킬계 이염기산에 의해 공중합 하도록 하였고 또한 분지형 단량체의 메조젠을 일정비율 SP 단위로 대체하여 빠른 감응시간과 기록안정성을 지니는 광변색성 복합형 액정 고분자를 그림 4와 같이 설계하였다.

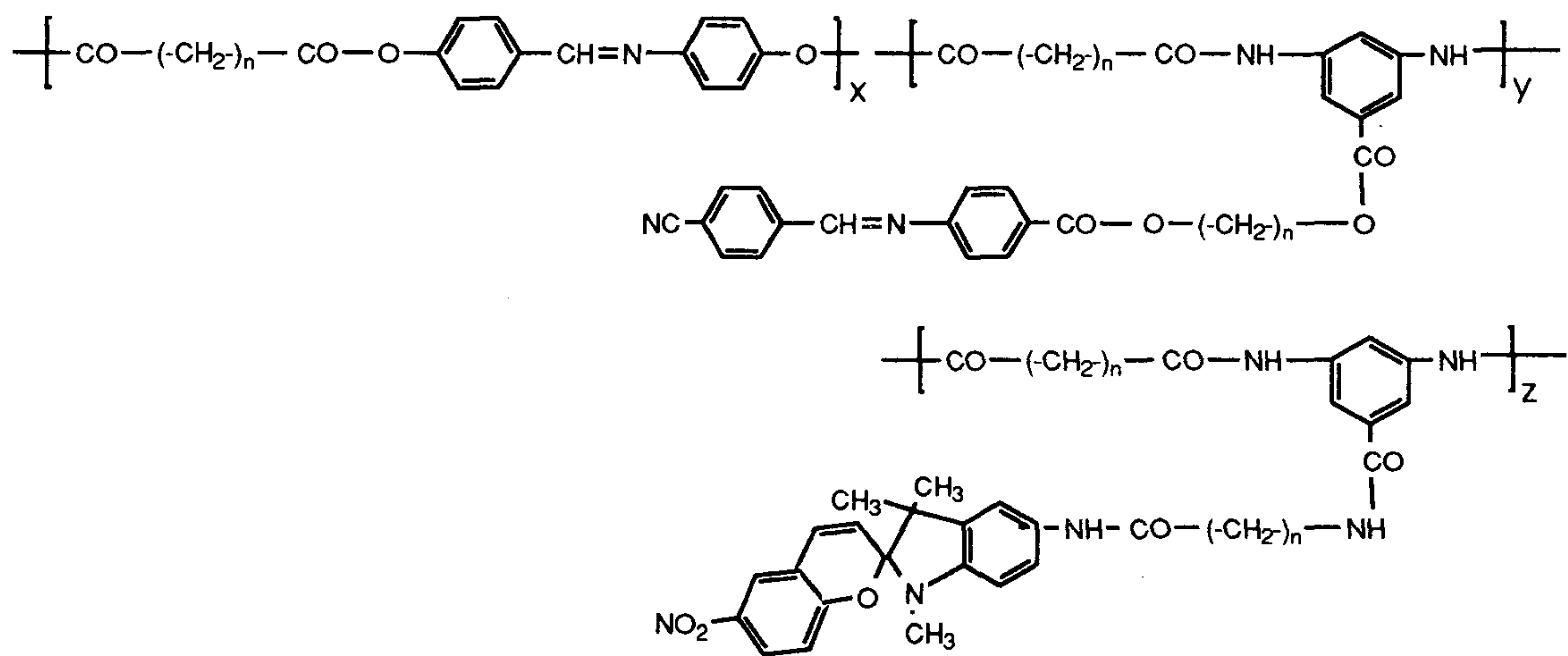
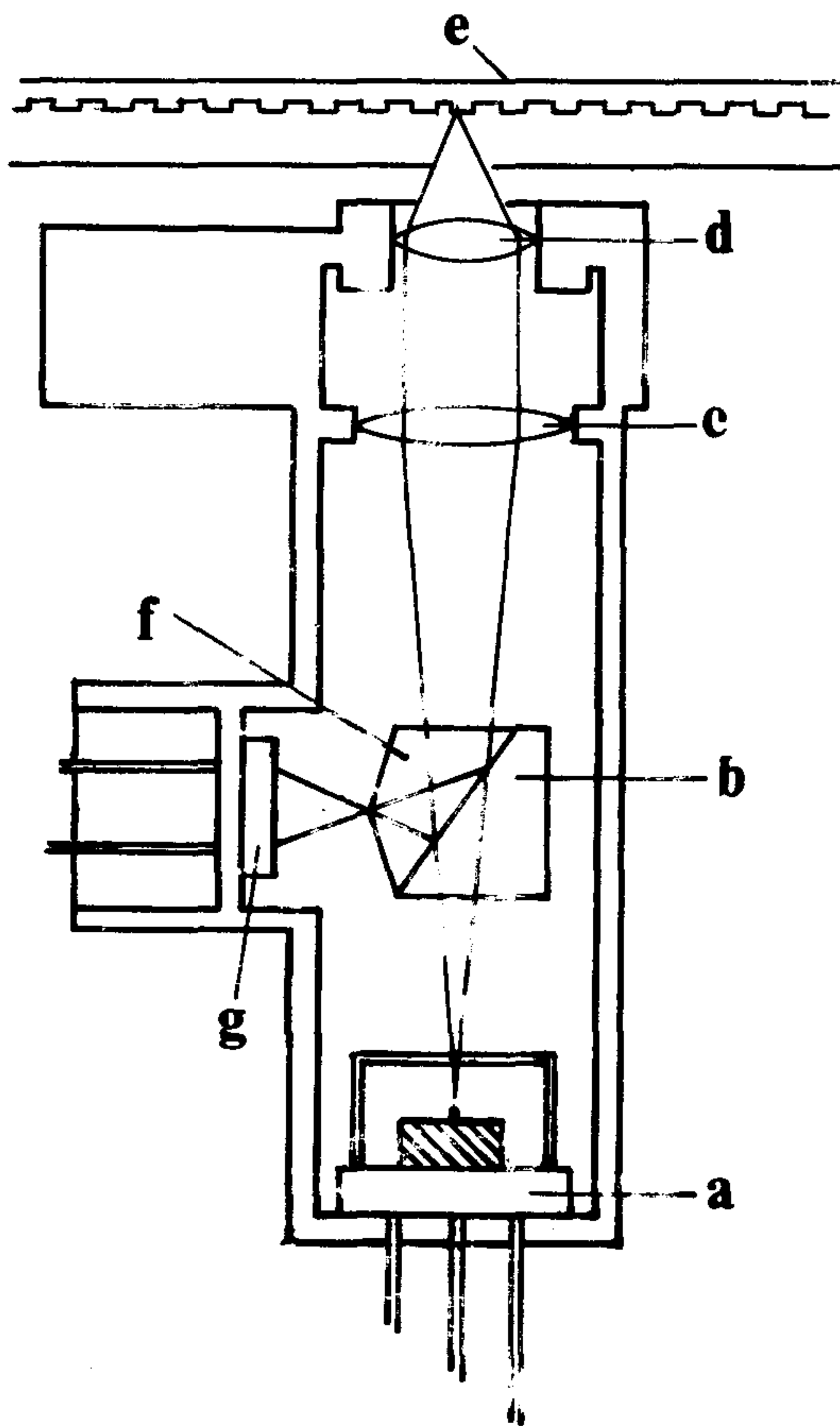


그림 4. 광변색성 복합형 액정고분자.

제 2 장 광정보기록용 재료

제 1 절 광디스크의 원리

모든 광기록 시스템들은 사용하는 광의 종류와 그 제어 방식에 있어서 개념상의 유사성을 가지고 있다. 정보를 읽는 작업은 광에 의한 물리적효과, 즉 반사광의 강도 내지는 반사계수의 변화, 물질의 구조의 변화로부터 기인한 상변화, 또는 분극화에 의해 반사광의 회전현상 등에 의하여 이루어진다. 광학적인 차이에 의해 발생하는 이러한 신호를 제어하는 기본적인 과정은 아래 그림으로부터 설명될 수 있다.



- a. Laser : GaAlAs diode laser,
He-Ne gas laser
- ↓
- b. Half-silvered mirror
- ↓
- c. Collimator lens
- ↓
- d. Objective lens
- ↓
- e. Optical disc
- ↓
- f. Beam splitter cube
- ↓
- g. Detector : photodiode detector
 - [intensity on reflection
 - [polarization of light

그림에서 반도체 레이저(a)로부터 발생하는 빛은 반투과성의 반사거울(b)을 투과하여 평행렌즈(c)와 대물렌즈(d)를 통해 집속되어 기록면(e)에서 반사하게 된다. 반사광은 다시 대물렌즈와 평행렌즈를 차례로 통과한 후 반사거울면에서 반사하게 되고 그 반사광(f)을 감지기(g)로 신호화 한다. 감지기는 반사광의 미세한 여러가지 변화, 즉 기록면의 요철, 자화 또는 분극 상태, 국지적인 결성성의 차이에 의한 광의 산란 등의 변화를 감지할 수 있는 광다이오드(photodiode) 감지기로 되어 있다. 대개의 경우 레이저광의 지름은 약 $1\mu\text{m}$ 이며 상업적인 광디스크에 사용하는 레이저는 파장범위 780-850nm의 빛을 발생하는 갈륨-비소 반도체 레이저나 약 633nm의 빛을 발생하는 헬륨-네온 기체 레이저가 사용된다. 그러나 기록의 고밀도화를 추구하는 추세에 따라 아르곤 레이저와 같은 가시광영역의 레이저의 상업적 광디스크에의 사용 필요성이 한층 높아지고 있다.

현재 실용화 되어 있는 광디스크, 즉 콤팩트디스크(CD)는 기록된 정보를 읽어들이는 작업만이 가능하고, 사용자가 정보를 소거 또는 수정할 수 없는, 즉 Read-Only-Memory(ROM)형의 광디스크이다. ROM디스크를 제조하기 위하여 제작되는 master 디스크에 정보를 기록하는 방법은 write-once형의 광디스크에 디지털 신호에 따라 제어되는 레이저를 조사함으로써 이루어지는데 이 master 디스크의 소재로써 요구되어지는 성능으로는 레이저에 의해 $1\mu\text{m}$ 수준의 표식이 가능한 고정밀도(resolution)와 발진파장 800nm내외의 반도체 레이저에 대해 순간적인 감응이 가능하며 기록에 필요한 레이저의 최소 출력이 1 - 5mW 가량의 수준일 것 등이 가장 기본적인 사항이다. 이외에 광기록과 관련된 매체로서의 제반 성질들을 Table 3에 수록하였다.

Table 3 Performance Criteria for Write-Once Media

Characteristic	Criterion
Resolution	$\leq 1 \mu\text{m}$
Recording rate	$\geq 10 \text{ Mbits/sec}$
Sensitivity	$\leq 10^{-2} \text{ J/cm}^2$
Threshold sensitivity	$\geq 1 \text{ mW}$
CNR (or S/N ratio)	$> 50 \text{ dB}$
Packing density	$\geq 10^8 \text{ bits/cm}^2$
Real-time recording	DRAW (direct read after write)
Areal defect density	$\leq 10^{-5}$
Stability	$\geq 10 \text{ years}$

광디스크의 기록면의 기본 구조는 아래 그림 5와 같다.

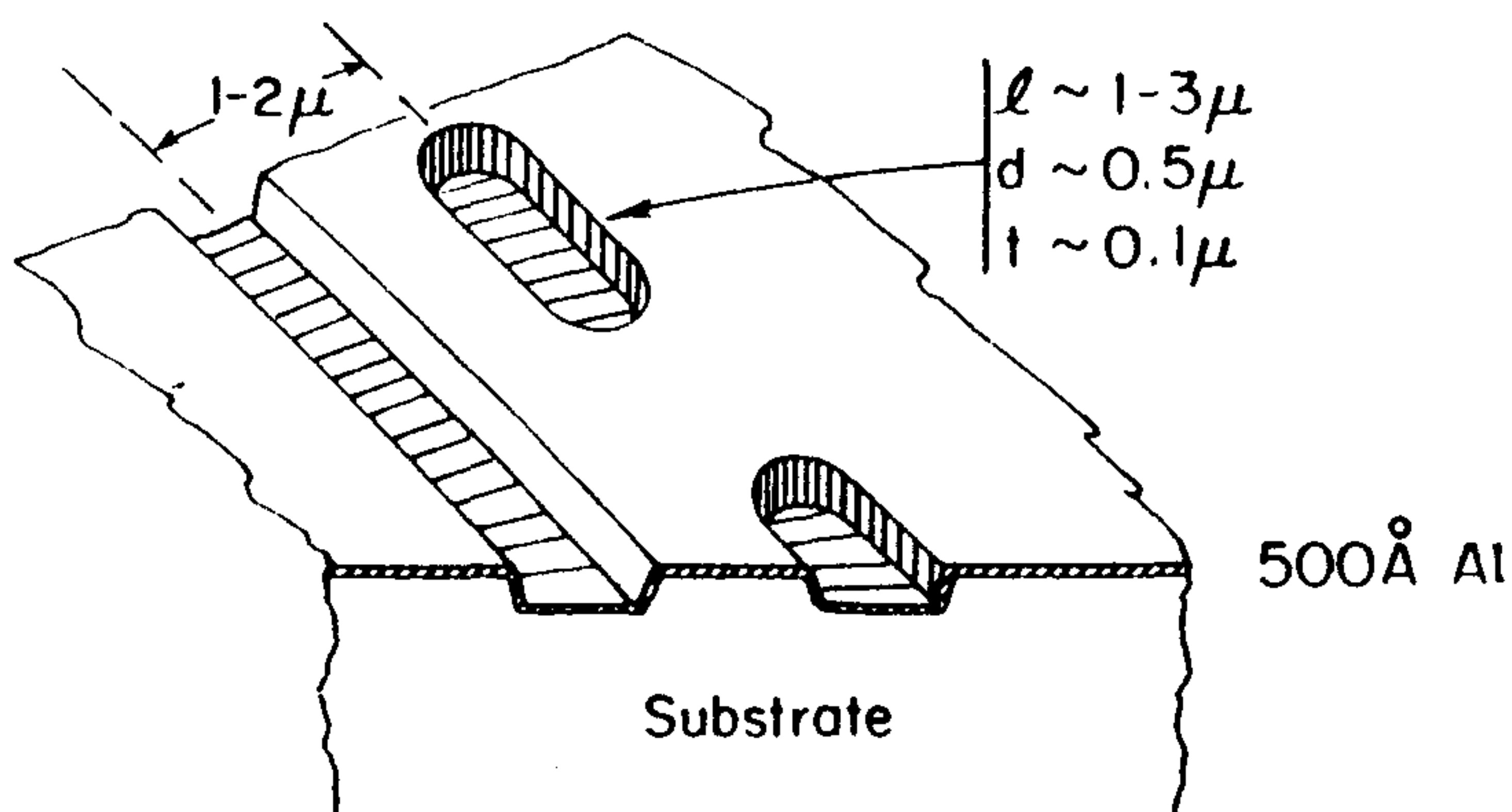


그림 5. 광디스크의 표면 구조

제 2 절 광기록 방식의 종류

1. 재생전용형(read-only)

재생전용형 광기록 시스템은 그 대표적인 사례가 현재 널리 시판되고 있는 콤팩트 디스크(CD)와 레이저 디스크로서, 기록되어 있는 정보를 읽는 것만이 가능한 종류이다. 이들은 포토레지스트가 코팅된 유리 평판위에 레이저 빔을 조사한 후 lithography 방식에 의해 제작된 master 디스크로부터 반사면위에 광중합, 사출성형, 압출성형 등의 방법으로 고분자물질을 형성시켜 제조된다.

CD의 제작과정은 그림 6과 같은 과정을 통해 이루어진다. 우선 digital화한 신호를 제어장치를 통해 DAT등의 digital tape에 수록한 다음, 이를 master tape로 하여 포토레지스트가 코팅된 유리판 위에 레이저의 펄스를 조사, 현상하여 master 디스크를 제작한다. 이 master 디스크를 표면 금속 코팅 등의 후처리를 거친 다음 Nickel등의 금속으로 금형을 제작하여 이로부터 polycarbonate(PC), polymethylmethacrylate(PMMA)등의 수지를 사출 또는 압출 성형에 의해 CD를 제조한다.

이들 광디스크의 제작에 사용되는 고분자는 주로 PMMA, PC, Epoxy수지 등으로, 광학적 안정성과 높은 광투과율, 낮은 복굴절을 등의 광학적 성능을 지니는 동시에 성형가공시의 칫수 안정성과 내후성 등도 함께 지니는 재료들이다. (표 4)

① 카보네이트수지

광디스크에 사용되는 폴리카보네이트수지는 고도로 정제되어 광투과성

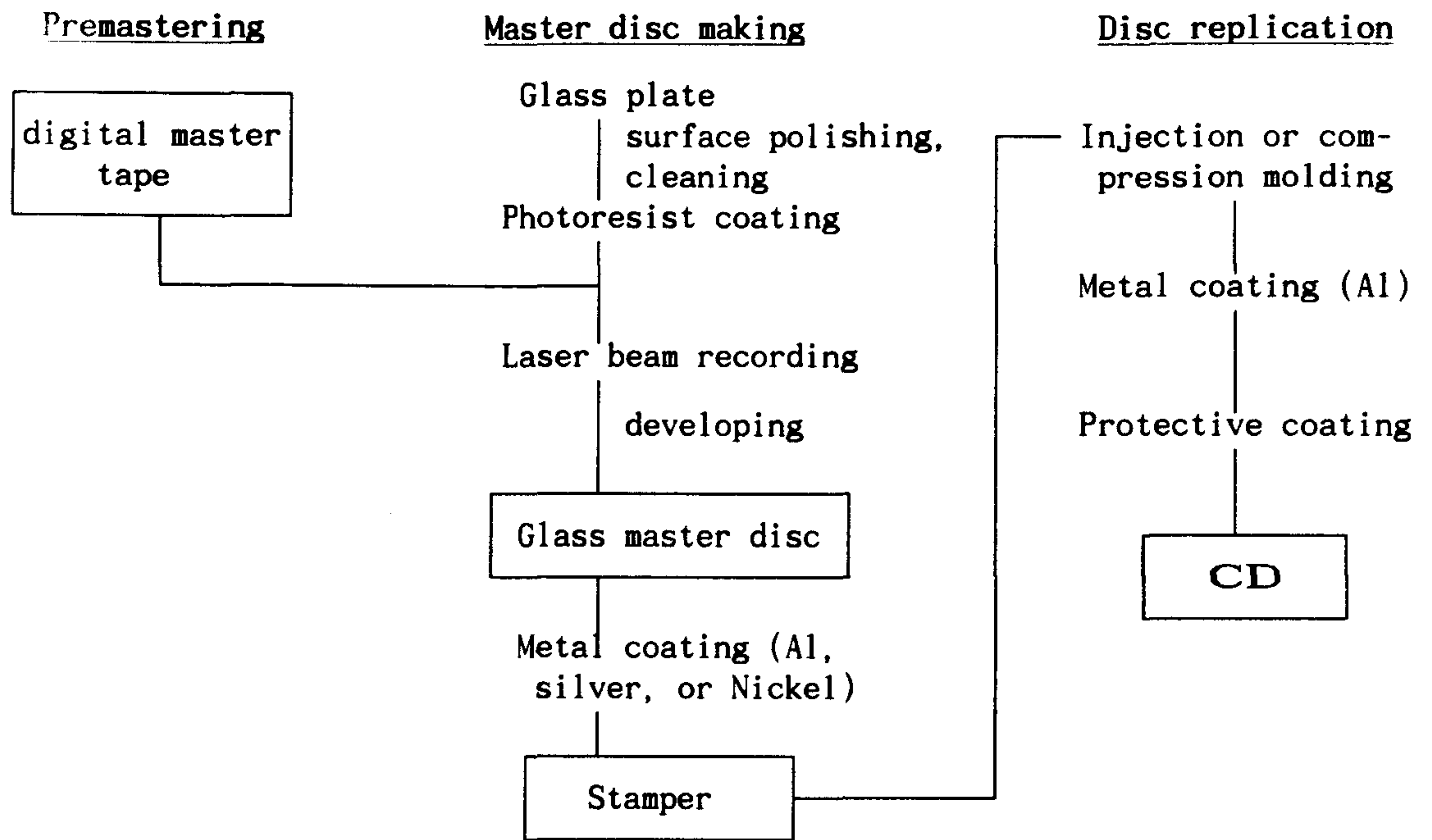


그림 6. CD의 제작과정

Table 4 Polycarbonate (PC), Poly(methylmethacrylate)(PMMA), Epoxy

광학특성	High optical clarity (transmittance >90%) Refractive index ($\cong 1.5$) Low birefringence (< 30nm)
물리적특성	Dimensional stability (thermal expansion coefficient < 1×10^{-4} /degree) Processibility (melt viscosity: 50-60g/10min) Impact strength (>1.5Kg·cm/cm) High glass transition temperature (>100°C) Low H ₂ O absorption (<0.5%) Resistant to oxygen

이 극히 높은 special-grade의 PC로서, CD의 성형에 필요한 가공성을 얻기 위해서는 표준의 PC수지에 비해 낮은 용융점도(melt index 50-60g/min)를 나타낼 수 있는 일정 수준의 분자량($M_n < 20,000$)의 PC를 성형한 후 말단봉쇄(end-capping)등의 방법을 통해 고내열성의 PC로 된 CD를 제조한다.

② 아크릴계 수지

아크릴계수지는 고유의 높은 광학적 투과성 및 균질성으로 인해 광을 이용하는 CD의 재질로서는 매우 뛰어난 재료라고 할 수 있다. 또한 가공성이 뛰어나서 디스크의 제작공정이 간편하게 이루어질 수 있다는 장점을 가지고 있다. 반면, 충격강도와 열안정성, 흡수성등에서 약점을 나타내므로 이들 아크릴계 수지를 이용하여 광디스크를 제작하기 위해서는 공중합을 통하여 제반 약점을 보완하게 되는데, 이러한 약점들이 극복된다면 이들이 가진 장점과 더불어 PC등에 비해 저렴한 CD의 재료로서 광디스크의 주된 재료가 될 수 있다.

③ Epoxy 수지

Epoxy 수지는 액상의 단량체를 성형 후 열처리 또는 광조사에 의해 경화시키므로 가공의 용이성과 더불어 경화 후의 뛰어난 기계적 성질과 광학적 성질을 지니는 CD제작의 좋은 재료이다. 그러나 epoxy의 경화시의 칫수 안정성 및 복굴절을 등의 문제로 인해 CD의 재료로서 아직은 실용화되지 못하고 있다.

2. 1 회 기록가능형 (write-once)

1회용 광기록 시스템은 표면매체의 탈리(ablation) 또는 이동이나 영

구적인 재료상태의 변화 등으로써 기록되어, 차후의 수정이 불가능한 형태이다. 따라서 이들은 주로 CD나 레이저 디스크의 제작에 필요한 master 디스크의 제작용으로 주로 실용되고 있다. 각종의 기록 방식의 개념은 그림 7로써 설명되어질 수 있다. 기록하는 방식에는 레이저의 열에너지에 의해 재료의 국소적인 용융-증발이 일어남을 이용하여 pit 또는 기포를 형성하게 하거나, 용융-결정화과정을 통해 상변화를 일으키는 방식, 광가교성이나 광분해성 고분자로써 표면 형상을 변화시키는 방법 등이 있다.

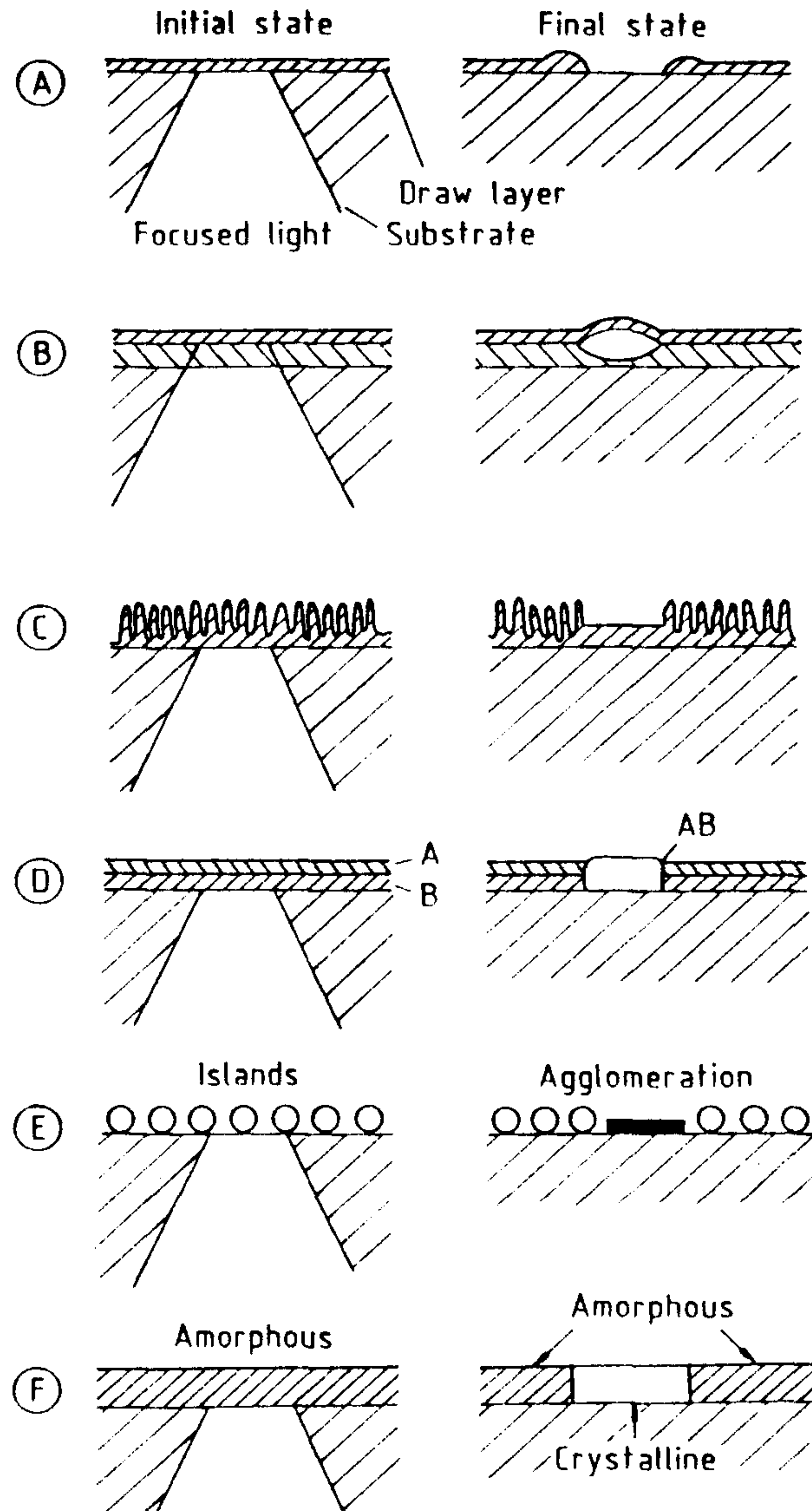


그림 7. 1 회용 광디스크의 광기록 과정.

A. 용융증발방식 (ablative recording)

Ablative recording은 그림 8과 같이 주로 염료-고분자 복합재료의 박막에 레이저를 조사하여 피트를 형성시키는 방식이다. 염료-고분자 재료는 그 재료가 가지는 저렴성과 기록의 명확성 등으로 인해 현재 write-once방식의 광디스크 재료들 중 가장 널리 연구되어 온 재료이다. 그 과정은 레이저의 근적외파장을 흡수하는 염료를 통과한 레이저가 열로 변환되어 국소적으로 1000°C 이상으로 상승되어 염료-고분자 복합재료의 박막이 분해, 증발하여 피트가 형성된다. 대개의 유기 고분자는 열전달계수가 극히 낮으므로 ($D \leq 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$) 피트의 크기는 레이저광의 조사면적에 국한된다.

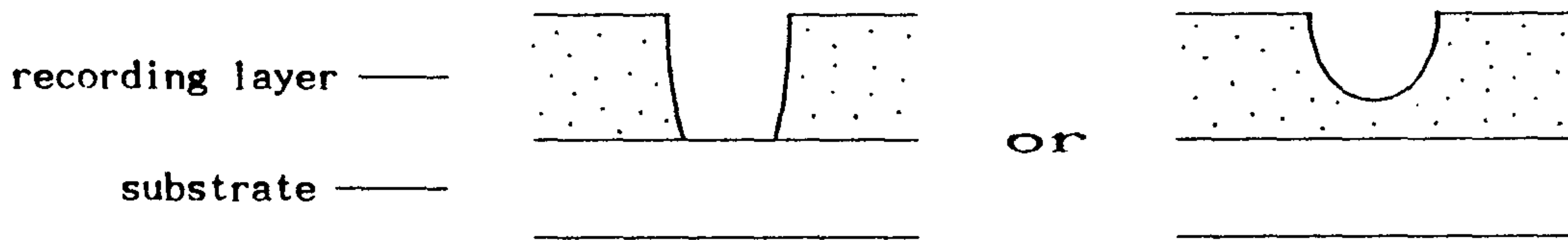


그림 8. 용융 증발 방식 광기록 과정

기록면 위에 피트를 형성시키는 방법은 박막화된 염료²⁾, 염료-고분자 복합재료³⁾, 염료-고분자의 固溶⁴⁾(solid solution) 등의 형태로 이루어진다. 피트의 형성에 소요되는 레이저광의 조사시간은 100ns가량이다. 이러한 방식의 광디스크에 이용되는 염료에는 여러 가지가 있으나 공통적으로 이들이

2. V. B. Jipson, C. R. Jones, J. Vac. Sci. Technol., 18, 105 (1981).

3. T. W. Smith, D. Wychick, J. Phys. Chem., 80, 1621 (1980).

4. D. G. Howe, J. J. Wrobel, J. Vac. Sci. Technol., 18, 92 (1981).

근적외 영역의 빛을 흡수하는 성질을 지니고 있다. 광디스크의 제조에 사용되는 염료로서는 phthalocyanine의 금속염⁵⁾등이 가장 대표적이며 그외에 polymethine계 염료, squarylium계 염료 등이 잘알려져 있다.

염료-고분자계 이외에 용융증발 방식의 재료로써 알려진 것에는 고분자 매트릭스에 분산된 활성탄⁶⁾ 또는 금속 분말⁷⁾ 등이 있다. 그러나 이들 재료들은 광학적으로 균질성이 불량하며 감도가 낮아서 S/N비가 극히 낮은 등 광기록재료로서 이용되기에는 극복되어야 할 상당한 문제점들을 안고 있다.

따라서 용융증발방식의 광기록 매체에 대한 연구는 효과적인 염료의 개발과 매트릭스 고분자 재료의 개발에 집중되고 있다. 염료의 광기록과정에 대한 매트릭스재료의 효과를 연구한 한 예를 살펴보면⁸⁾ (표 5), 염료와 매트릭스의 관계가 광흡수율, 즉 기록 에너지와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다. 이는 주로 고분자 재료의 표면장력, 전이온도, 그리고 분자량 등의 물리적 특성과 관련되어 궁극적으로는 pit의 형성에 직접적인 영향을 미치는 것으로 풀이된다.

B. 기포 형성 방식 (bubble recording)

기포 형성에 의한 기록은 박막의 보호막에 덮여져 있는 고분자 재료가 레이저의 열에 의해 용융·기화하여 팽창, 보호막이 기포 형태로 부풀어 오

5. P. Kivit, R. De Bont, J. Van der Veen, J. Appl. Phys., A26, 101 (1981).
6. J. M. O'Reilly, R. A. Mosher, W. L. Goffe, Photogr. Sci. Eng., 23, 314 (1979).
7. J. Drexler, J. Vac. Sci. Technol., 18, 87 (1981).
8. K.-Y. Law, G. C. Johnson, J. Appl. Phys., 54, 4799 (1983).

표 5 고분자 바인더에 따른 Polyester Yellow 염료의 기록에너지.

<i>Polymer</i>	<i>Dye Loading (wt %)</i>	T_g (°C)	<i>Surface Tension (n.N/M)</i>	M_w ($\times 10^3$)	E_{th}
Poly(vinyl acetate)	5	35	37		21.7
	10				10.9
	20				2.5
	40				1.6
Poly(n-butyl methacrylate)		18			7.7
Poly(vinylbutyral)		53	25		4.8
Poly(isobutyl methacrylate)		54			6.3
Poly(sec-butyl methacrylate)		67			4.8
Copoly(styrene(7)-acrylonitrile(3))		101	42		2.4
Poly(methyl methacrylate)		105	39		4.6
Polycarbonate		150	35		2.6
Polysulfone		190	41		6.5
Copoly(styrene(8)-isobutyl methacrylate(2))		78		45	2.9
				40	2.7
				32	3.9
				23	2.6
				15	2.6
	6	3.6			

르게 하여 기록하는 과정에 의한다. (그림 9)

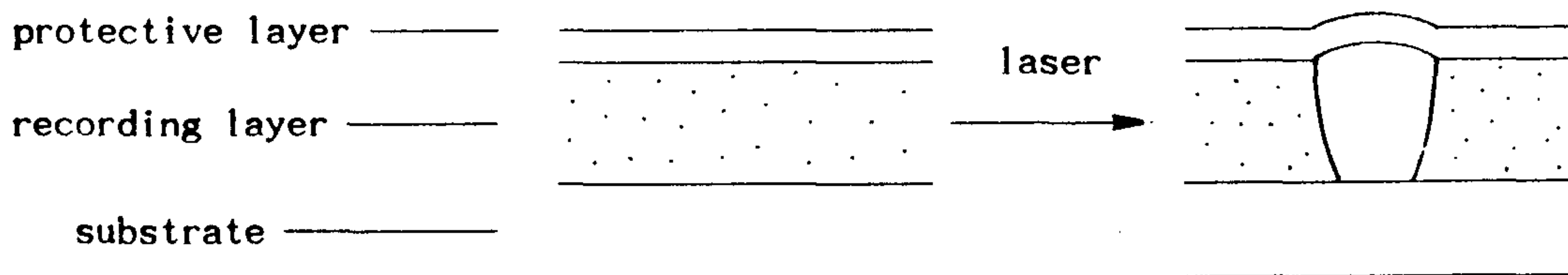


그림 9. 기포 형성 방식 광기록 과정

기록면의 기본적인 구조는 최상층의 보호막층(capping layer, over coat)으로부터 아래로 기록층(recording layer), 반사층(reflective layer), 표면 평활층(surface smoothing layer), 그리고 기판(substrate)으로 이루어져 있다. 레이저광이 표면에 조사되면 그 빛에너지가 보호막층에 흡수되어 열에너지로 전환, 기록층의 고분자 재료에 전달되어 국소적으로

재료의 기화 현상이 일어나며, 보호막에 갇힌 팽창된 증기가 보호막의 변형을 야기하여 미세한 기포의 형상으로 변화되게 한다.

보호막의 재료로는 주로 금속 또는 세라믹의 박막이며, 기록층의 고분자 재료로는 PMMA, poly(α -methylstyrene), 또는 PC등을 사용하며 혹은 고분자 재료의 기화를 용이하게 하기 위해 기화 촉진제 등을 첨가제로 혼합하기도 한다.

C. 상변화형

상변화방식 기록이라 함은 용융 증발 방식이나 기포 형성 방식이 표면 상태의 변화로써 기록이 이루어지는 현상과는 달리 표면 상태의 변화를 수반하지 않되 광조사 부위의 광학적 특성의 변화를 야기함으로써 신호의 기록이 이루어지는 방식이다. 이러한 기록과정에는 여러 가지 방식이 있어, 분산된 입자의 열에 의한 회합 현상에 따라 광투과율 또는 반사율에 변화를 주는 경우⁹⁾와 열에 의해 결정 상태의 변화를 일으키어 투과광 또는 반사광에 변화를 부여하는 경우¹⁰⁾ 등이 있다.

분산 입자의 회합에 의한 기록 재료로서는 고분자 매트릭스내에 미세한 분말의 형태로 분산되어 있는 Te 또는 Bi 등 금속 입자가 열에 의해 회합됨에 따라 반사율이 수 십 % 정도로 까지 변화하게 되는 현상을 기록에 이용한 것으로 금속 분산막의 형성은 주로 금속의 진공증착과 glow-

9. Y. Asano, H. Yamazaki, A. Morinaka, Jpn. J. Appl. Phys., 22, 480 (1982).

10. G. W. Gray, D. Hawthorne, J. S. Hill, D. Lacey, M. S. K. Lee, G. Nestor and H. S. White, Polymer, 30, 964 (1989).

discharge에 의한 유기 단량체의 고분자화를 동시에 진행시키는 방법을 이용하고 있다¹¹⁾.

결정상태의 변화를 이용한 기록으로서는 대부분 액정고분자로서 이루어 지는데, 결정 상태의 전환을 용이하게 하기 위해 주로 축쇄 액정고분자 재료를 이용한다¹²⁾. 이러한 방식의 광기록재료에 가장 중요한 특성으로는 재료의 전이온도와 액정 형성 온도범위이며, 이 온도범위에서의 점도 또한 중요한 요소로 작용한다.

D. 광반응

광반응 방식에 의한 기록재료는 광에 의해 분자구조에 변화를 일으켜 흡광계수, 반사율 또는 광산란등의 광학적인 변화가 수반되는 특성을 가진 물질을 이용한다. 이에 속하는 재료들은 감광성 고분자, 광변색성 고분자, 고분자-금속착염 등이 있다.

감광성 고분자는 1 회 기록형의 광반응 고분자 재료로서는 가장 대표적인 것이다. 감광성고분자의 종류는 광에 반응하여 생성되는 물질의 성질에 따라 크게 네가형과 포지형으로 나눌 수 있는데, 네가형 감광성고분자는 광을 받은 부분이 불용화하여 습식 또는 건식공정을 통해 가용성의 비노광 부위를 제거하여 상을 얻는 것이며, 포지형 감광성고분자는 노광부분이 가용화하여 제거됨으로써 비노광 부위만이 남게 되어 상을 얻는 것이다. 이러한 감광성 고분자에는 고분자 재료가 직접 광에 의해 반응하여 가교, 분해,

11. Research Disclosure, 268, 490 (1986).

12. V. P. Shibaev, S. G. Kostromin, N. A. Platé, S. A. Ivanov, V. Yu. Vetrov, and I. A. Yakovlev, Polym. Commun., 24, 364 (1983).

또는 이성화 하는 재료들이 있으며, 때로는 광에 반응하여 가교 또는 분해를 유발하는 물질, 즉 광개시제나 광가교제등을 혼합한 재료도 있다. CD 또는 레이저디스크의 master 디스크의 제작에는 주로 이러한 포토레지스트를 이용하는 경우가 많으며, 그것은 포토레지스트의 기술이 고도로 발전되어 초고밀도·초고해상력을 요구하는 광디스크의 요구사항을 만족시키는 재료가 개발됨에 따른 것이다.

광에 의한 퇴색(photobleaching)¹³, 또는 변색(photochromism)¹⁴ 현상을 광기록에 이용하는 광변색성 화합물은 주로 방향족 디아조화합물, 스틸벤화합물, 또는 스피로피란계 염료 등이 상당 수 연구되고 있으며 이들에 관한 다수의 특허도 발표되어 있다. 이들은 광에 의해 주로 화학적 결합의 변화를 일으켜 흡수광의 파장영역이 달라지는 현상으로써 기록하게 되는데, 이러한 재료들은 그 광반응이 대부분 가역적임을 감안하여 write-once 형 디스크 뿐 아니라 rewritable 디스크의 재료로써 그 가능성이 높이 인정받고 있다.

광반응 기록 방식의 또다른 종류로는, 고분자-금속 착염으로 이루어지는 재료로써, 착염이 레이저광에 의해 파괴되어 고분자 + 금속으로 변화하는 과정에서 흡수광 파장에 변화가 일어나는 현상을 이용한 경우도 있다.

3. 소거가능형

-
13. C. O. Carlson, H. L. Berstein, E. Stone, U.S.Patent, 3 465 352, 1981.
 14. D. A. Parthenopoulos and P. M. Rentzepis, Science, 245(4920), 843 (1989).

광디스크를 개발함에 있어서의 궁극적인 목표는 기존의 자기 기록 매체와 같이 무제한의 기록-재생-소거가 가능하며 또한 이 과정이 동시에 연속적으로 이루어질 수 있는 완전한 기록성능을 가진 초고속·초고밀도의 기록 매체를 제조하는 것이다. 현재까지의 연구·개발되어진 소거가능형의 광기록재료의 종류는 그다지 많지 않다. 자기 기록 매체의 자유로운 소거기능을 가지면서 고밀도의 기록성능을 가진 기록 매체는 현재까지는 광자기 디스크가 유일한 것으로서, 이는 광기록으로써 추구하는 초고속의 기록-재생능력을 지니지 못한다. 따라서 광기록 방식으로서 기록-재생-소거 과정의 완벽성을 이룩하려는 노력이 광기록재료의 개발에 있어서 대부분을 차지하고 있다.

소거가능한 광기록재료의 개념은 현재 두 가지로 나눌 수 있다. 그 차이는 소거방식에 따른 차이로서, 첫째로는 대부분 열에 의해 디스크의 전체 소거 후 재기록하는 방법을 사용한다. 따라서 이들을 재사용가능(reusable) 또는 소거가능(erasable)형 등으로 표현하고 있다. 더욱 발전된 방식으로는 현존의 자기 기록 매체처럼 완전히 자유로운 소거-기록이 가능한 종류를 말하는데, 실제로 이러한 기능을 가진 재료로서 현재까지 실용화 가능한 단계에 까지 도달된 재료는 극히 드물어, 광변색성재료나 강유전성 액정재료들이 그 가능성 면에 있어서 가장 높이 평가받고 또한 이들에 대한 많은 연구의 진전이 이루어지고 있다. 다만 어떤 종류의 재료든지 전체소거 또는 부분소거의 여부는 기록-소거하는 작업을 국소적으로 수행시킬 수 있는 특성을 그 재료가 지니는가의 여부에 따라 대부분 결정지어진다고 할 수 있다.

A. 상변화형

상변화방식의 소거가능형 기록재료들의 가장 대표적인 것이 결정-비결정에 의한 광산란의 차이를 이용한 방법이다. 이는 결정성의 고분자 박막에 레이저를 조사하여 용융 후 급냉에 의해 비결정상을 형성함으로써 기록하는 경우와 비결정성의 고분자 박막에 레이저를 조사, 용융시킨 후 서냉하여 결정상을 형성하게 하여 기록하는 경우로 나눌 수 있다. 여기에 주로 이용되는 재료는 네마틱(nematic) 또는 스멕틱(smectic)성의 축쇄액정 고분자들이

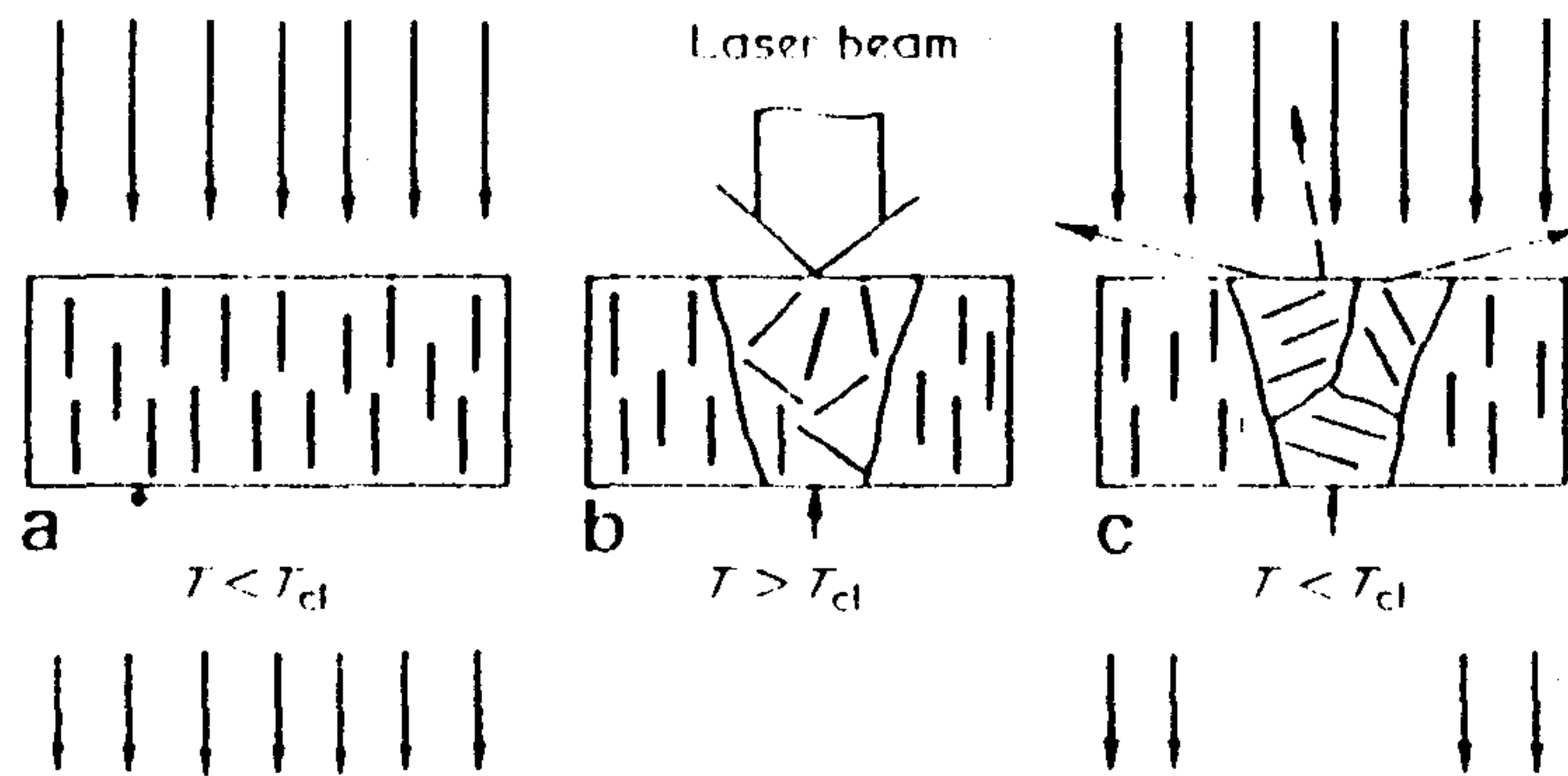


그림 10. 액정 박막의 광기록 과정.

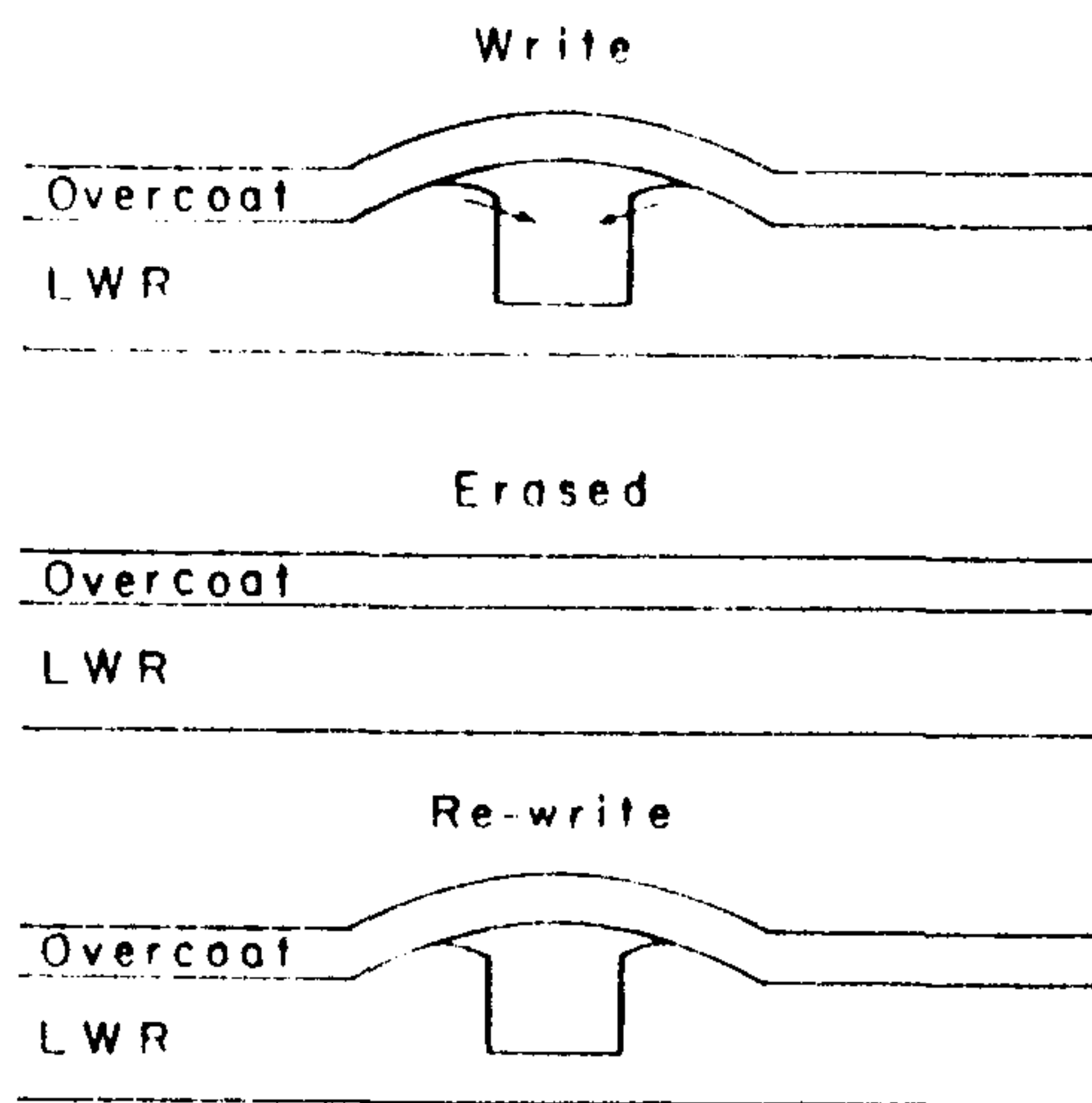
며 이들은 전체소거만이 가능한 경우가 많으나, 최근에는 재료의 열적 특성에 따라 레이저빔의 강도를 정밀한 초점조절을 통해 부분소거-부분기록이 가능한 연구결과를 찾아볼 수 있는데¹⁵⁾, 다만 이러한 방법으로는 실용적인 기록-소거속도를 얻을 수 없다는 것이 문제점으로 지적되고 있다.

B. 용융증발형

용융증발형의 광기록 방식은 거의 write-once 형의 기록용에 국한된 것으로 알려져 있다. 그 이유는 이 방식이 재료의 증발로부터 형성된 pit에

15. V. P. Shibaev, et. al, Polym. Commun., 24, 364 (1983).

의하여 신호의 기록이 이루어지게 되므로 소거에 필요한 pit의 원상 회복이 어렵다는 점에서 기인한다. 그러나 이러한 pit의 복원을 전제로하여 재사용 가능한 용융증발형의 광기록 방식에 대한 연구결과가 최근 보고되고 있다. 그 원리는 pit 주위의 고분자 재료에 용융점 이상의 열을 가해 생성된 pit를 다시 매워 평활한 면을 형성하게 하는 것이다. 이러한 방법에 적용될 수 있는 고분자 재료는 낮은 용융점도와 낮은 연화온도를 갖는 비교적 저분자량의 고분자 재료 또는 올리고머를 사용한다. Kuder와 East 등¹⁶⁾은 저분자량의 폴리아미드를, 그리고 Kuroiwa 등¹⁷⁾은 안료를 분산시킨 저분자량($M_n \approx 400 - 3000$)의 폴리스티렌을 기록재료로 각각 사용하여 열판상에서 가열, 기록된 pit들이 성공적으로 소거되는 결과를 발표하였다. 이러한 경우 이 소거 방법들은 순수한 용융증발 방식의 광기록재료로서 소거가 가능하도록



고안된 것들이다. 반면에 용융증발 방식과 기록원리면에서 유사한 기포형성 방식을 이용하여 소거가능형의 기록방법을 연구한 사례도 나타나 있다. 이는 용융증발 방식에 비해, 보호막에 의해 재료의 손실이 최소화되는 가능한 기포형성 방식의 이점을 이용하여 기록시 재료

그림 11. 기포의 기록-소거-재생 과정. 의 기화-팽창에 의해 변형된 보호

16. J. E. Kuder, et. al, European Patent 0 097 509, 1984.

17. A. Kuroiwa, et.al, Jpn. J. Appl. Phys., 22, 340 (1983).

막을 재용용—고화의 과정을 통해 원래의 평활한 면을 되찾도록 하였다¹⁸.

C. 광반응

광반응을 이용한 광기록 방식에서의 소거작업은 1 회 기록가능형에서의 감광성고분자를 사용한 경우에는 가능하지 않다. 감광성 고분자 재료는 고분자의 화학구조에 영구적인 변화를 수반하며, 가역적인 감광성고분자 재료란 거의 전무하므로 이들 재료를 이용하여 소거가 가능한 광디스크를 제작한다는 것은 불가능하다. 따라서 광반응 물질을 광기록재료로서 이용하려는 것은 주로 광에 의해 가역적인 변화를 일으킬 수 있는 물질, 즉 광변색성 화합물에 의한 것들이다.

광변색성 유기 고분자 재료는 광에 의해 전자이동현상이 야기되어 화학적 구조의 변화가 발생하게 되는 원리를 이용, 기록에 이용하는 방식으로, 대부분의 광반응은 가역적이므로 이를 소거 가능형의 광디스크의 재료로서 이용한다. 대개의 경우, 기록에는 짧은 파장의 빛으로부터 물질의 구조변화를 이끌어내며, 소거시에는 장파장의 빛을 이용하여 원래의 화학구조로 복원되는 과정을 거친다. 이러한 광기록에 이용되는 광변색성 화합물들은 십억분의 일 초 가량의 광조사에 의해 광반응을 완료하게 되는데 이것이 레이저광에 의한 열로써 정보를 기록하는 여타의 광기록 방식에 비해 초고속의 정보처리를 가능케 하는 광변색성 물질의 가장 큰 장점이다.

그러나 광변색성 화합물이 광기록 매체로서 실용화되기에는 극복되어야 할 몇 가지의 문제점을 가지고 있다. 그것은 첫째로, 이들의 광반응이

18. M. C. Gupta and F. C. Strome, Tech. Dig. Top. Meet. Opt. Data Storage 1985, Paper WBBI-1.

대부분 자외-가시광 영역의 빛에 의해 수행되므로 광디스크 시스템에서 광원으로 이용되고 있는 근적외 영역의 반도체 레이저의 직접 사용이 어렵다는 점이며, 둘째로는 이들의 광반응물이 대체로 지속적인 변화상태를 유지하기 힘들어 기록의 안정성 면에서 취약점을 지닌다는 점이다. 첫번째의 문제는 최근들어 각광을 받고 있는 파장변환기술인 SHG 또는 THG 소자의 사용에 의해 레이저의 파장을 변환시킴으로써 해결되어질 수 있으며, 두번째의 문제는 광변색 화합물을 포함하는 매트릭스 재료의 재질을 적절히 조합하여 그 기록의 안정성을 수 십 배 내지는 수 만 배 까지 향상시키는 연구 결과들이 많은 연구자들에 의해 발표된 바 있으므로 멀지않은 장래에 실용화가 이루어질 수 있을 것으로 기대된다.

광반응을 이용한 다른 종류의 소거가능형 기록 방식에는 photochemical hole burning (PHB)이 있는데, 이는 서로 다른 파장에 감응하는 광반응성 유기화합물들과 무기색소들을 비결정성 또는 결정성 매트릭스에 분산시켜 전체적으로 광역의 흡수 스펙트럼을 갖게 한 것을 기록재료

로 사용한다. 기록원리는 그 파장범위내의 어떤 특정한 파장의 레이저를 조사하여 흡수 스펙트럼의 hole이 생성되도록 하는 것이다. (그림 12)

따라서 기록면 위의 한 지점에서 여러 파장에 의한 다수의 기록이 가능하게 되며, 그

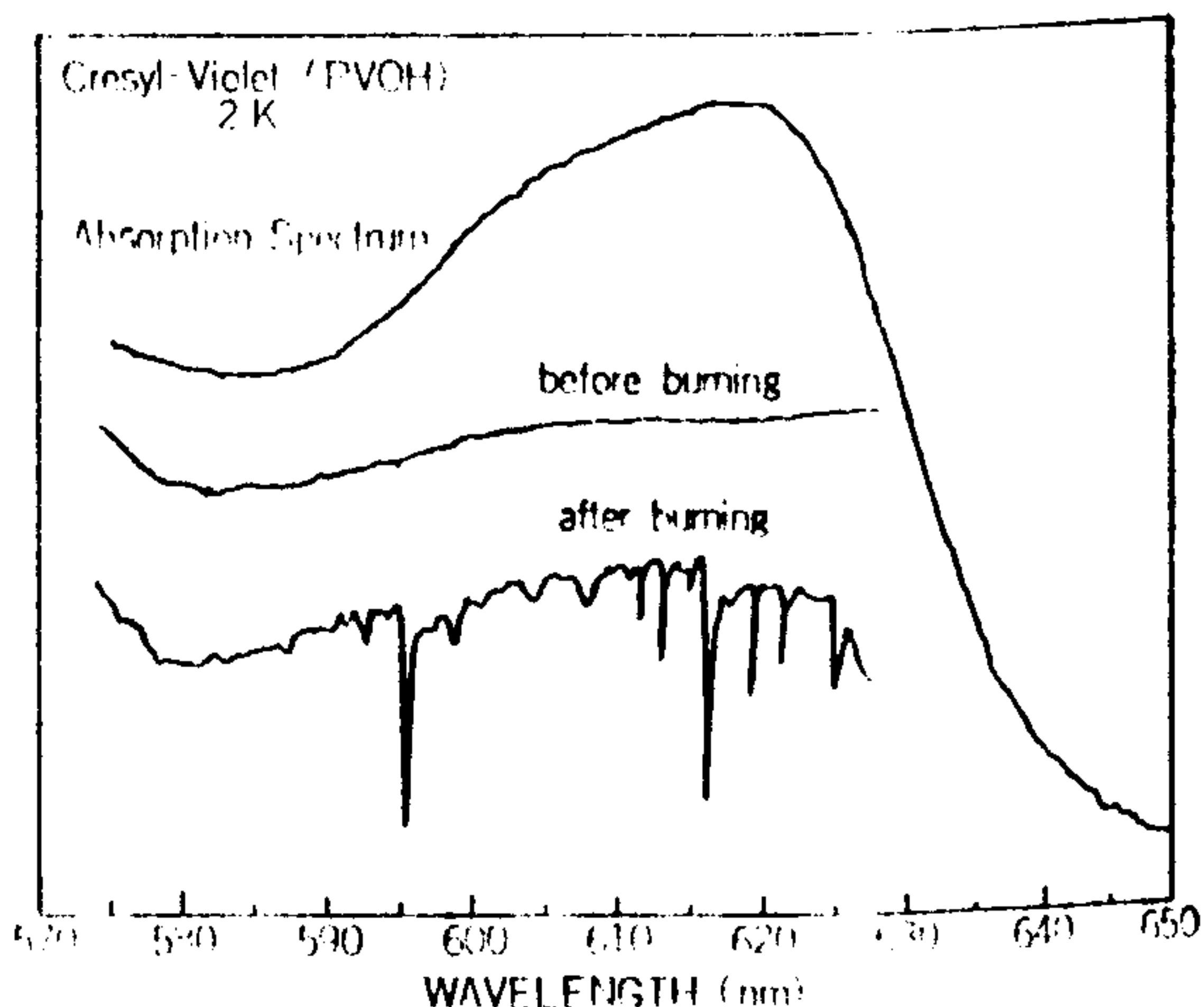


Figure 12. Hole spectrum by high-energy excitation.

로인해 초고밀도의 기록을 가능케 한다. Hole의 생성은 대개 200K 이하의 온도에서 이루어지며 이 hole은 온도의 상승에 따라 소멸되는 성질을 지니고 있다. 그러므로 기록의 소거는 온도를 한계점 이상으로 상승시킴으로써 이루어진다. 최근들어 hole의 생성 온도를 높이는 연구가 이루어지고 있으며 그 궁극적인 목표는 상온에서 hole의 생성이 가능한 물질을 찾는 것이다.

이러한 광반응 기록 방식들에 대해 종합해보면, 소거가능형의 광반응형 광기록 방식은 모두 레이저의 광에너지(광모드)에 의한 기록으로서, 열에너지(열모드)를 이용한 다른 방식들에 비해 소요되는 에너지의 양이 매우 적을 뿐만 아니라 순간적인 광반응을 이용하므로 초고속의 기록이 가능하다. 따라서 최근의 연구 동향은 이들 재료의 안정성 향상 또는 광디스크로의 실용화 방법 등에 대하여 그 방향이 집중되고 있다.

제 3 절 기록 매체의 종류

레이저의 빛을 이용하여 정보를 기록하는 광기록과정을 앞서 설명한 바와 같이 크게 두 가지 과정으로 집약될 수 있다. 첫째로는 현재 광기록 방식에 가장 널리 채택되고 있는, 레이저의 빛을 열에너지화하여 그 열에 의해 매체의 상태를 변화시킴으로써 기록이 이루어지는 경우(열모드)이며, 또다른 하나는 레이저의 빛이 빛에너지로써 에너지형태의 변환이 없이 그대로 매체의 상태를 변화시켜 기록이 이루어지는 경우(photon mode)이다. Thermal mode 기록재료에는 용융증발 방식, 또는 기포형성 방식에 이용되는 염료-고분자 복합재료, 금속-고분자 분산계, 상변화 기록 방식의 액정고분

자 재료 등이 있으며, 광모드 기록재료에는 광반응 기록 방식의 금속-고분자 착염, 감광성고분자, 광반응성 촉매, 광변색성 화합물, 그리고 PHB등이 이에 속한다.

이들 두 종류의 기록 방식의 이러한 근본적인 차이로 인해 기록에너지, 기록속도, 재사용 가능 여부 등에 절대적인 영향을 받게 되는데, 우선 열모드의 경우에는 광모드의 경우에 비해 기록에 소요되는 에너지의 양이 대체로 크며 기록속도 또한 대체로 느리다. 반면에 광모드에 의한 기록재료의 경우는 이러한 낮은 에너지, 빠른 감응 속도와 더불어 경우에 따라 가역적 광반응으로 인한 재사용의 가능성 등 여러 가지 이점을 지님에도 불구하고 그 광반응성의 가역성으로 인한 안정성에 관한 문제점을 지니고 있다. 따라서 이들 두 방식의 장점을 고루 지니는 완벽한 광기록재료를 얻기 위해서는 각각의 에너지 방식을 적절히 취합하는 점도 고려의 대상이 될 수 있다. 이러한 생각에서 광기록재료의 개발에 접근한 연구들이 최근 다수 발표되고 있는데, 그 내용을 간략히 말해서 액정고분자의 온도에 따른 상변화를 이용하여 광변색성 화합물의 기록안정성을 추구하는 것으로, 액정단위와 광변색 단위의 공액정화에 대한 연구와 액정의 상전이온도의 상승으로 인한 상온에서의 상안정화에 대한 연구 등으로 요약될 수 있다.

현재, 많은 연구자들에 의해 수많은 종류의 광기록재료들에 대한 연구 결과가 보고되고 있으나 그 대부분은 그 원리와 형태로 볼 때 염료-고분자, 금속-고분자 복합재료, 광반응성 고분자, 광변색성 고분자 재료, 액정성 고분자, 그리고 강유전성 고분자 재료 등으로 크게 분류할 수가 있다. 그 각각의 형태와 기록원리, 광기록의 특징들에 대해 간략히 설명하고자 한다.

1. 염료-고분자 복합재료(DIP)

레이저광의 열에 의한 기록 매체로서의 유기화합물은 무기 또는 금속 계열의 소재에 대해 많은 장점을 가지고 있다. 그것들은,

- (1) 낮은 열전도율과 낮은 기록 에너지 (용점, 승화점, 분해온도 등) — 기록의 명확성
- (2) 화학적 안정성 (산화, 수분 등) — 기록의 보존성
- (3) 무독성
- (4) 기타 저렴성, 가공성, 경량성

등이다. 따라서 초기에 이루어졌던 광기록 소재로서의 무기화합물이나 금속 복합물에 대한 연구들은 점차 한계에 도달하게 되고 유기 화합물 또는 유기 고분자소재에 대한 연구로 전환하게 되었다. 한편, 유기 화합물 소재들이 가진 앞서 열거한 특성들 외에,

- (1) 높은 반사율 (또는 투과율) — 신호의 명확성 (S/N비 ; signal-to-noise ratio)
- (2) 독해용 레이저에 대한 매체의 안정성
- (3) 기록단위주변의 형태안정성 — 기록의 고밀도화

등이 광기록용 소재로서 요구되어지는 중요한 특성들이다. 이러한 조건들을 충족시키는 소재로서 염료-고분자 또는 안료-고분자 복합재료가 있다. 이들은 염료(안료)를 분산 또는 solid solution의 형태로 포함시킨 열가소성 고분자를 기판위에 박막 ($<1000\text{\AA}$)으로 형성시킨 것이다. 현재까지 광기록용으로 연구 보고된 염료-고분자 복합재료 시스템으로는 Polyester Yellow-Poly(vinylacetate) 시스템¹⁹⁾이 그 대표적인 사례이며, 그 외에 인디

고계, 페릴렌계, 폴리메틴계 염료등에 대한 연구가 보고되고 있다. 주요 광 기록재료용 염료의 구조를 아래 그림에 수록하였다. 안료-고분자 복합재료는 phthalocyanine의 금속염 (구리, 코발트 등)-저분자량 폴리스티렌²⁰이 잘 알려진 소재이다. (그림 13)

이러한 DIP형 재료들은 모두 레이저광에 의해 피트를 형성하여 정보를 기록하는 방식을 취하고 있는데, 이들의 장점은 레이저광의 파장에 감응할 수 있는 염료의 종류와 수지의 종류를 다양하게 선택할 수 있으며 기록에

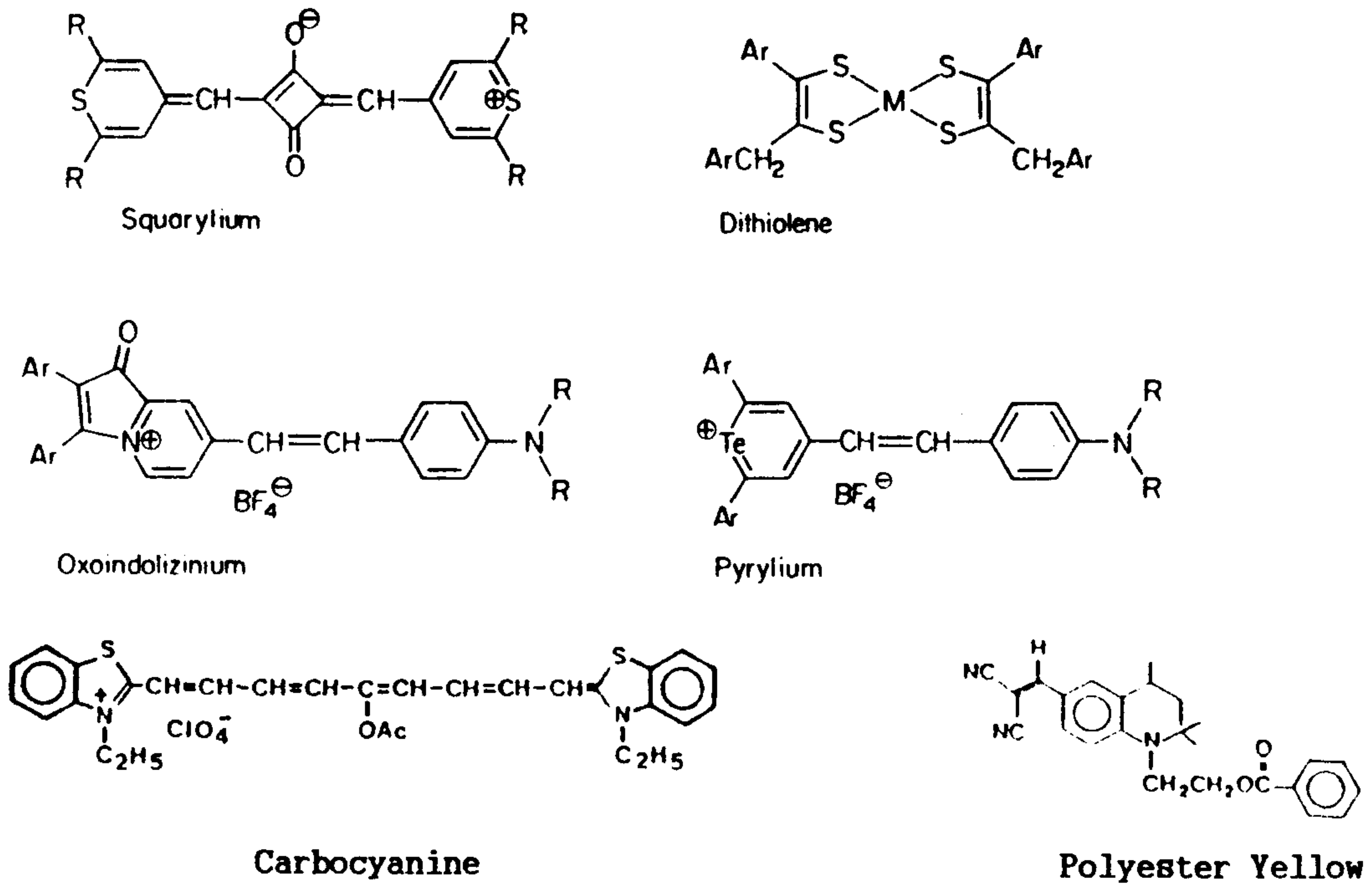


그림 13. 광기록용 유기 염료

19. Jpn. J. Appl. Phys., 22(2), 340 (1983).

20. a. Appl. Phys. Lett., 39(9), 718 (1981). b. Appl. Phys. Lett., 36(11), 884 (1980).

필요한 에너지(threshold energy: E_{th})가 작고 명확한 기록결과를 얻을 수 있다는 것이다. 그러나 한편으로는 재료의 분해, 승화작용에 의해 피트 또는 기포를 형성시켜 기록함에 따라 기록의 정정 또는 소거가 대부분 불가능하다는 단점을 가지고 있다. 물론, 기록시의 재료의 증발을 극소화하여 열에 의한 전체소거를 가능케한 연구사례도 일부 보고되기는 하나, 소거가능형 또는 추가기록형의 광기록소재로 적용하기에 적합하다고는 볼 수 없다. 따라서 이들은 write-once형 광디스크나 read-only형 광디스크의 제조에 필요한 master disc 제작용으로써 실용화 되어질 수 있다.

2. 광반응형 고분자

일반적인 의미로서의 광반응형 고분자는 감광성 고분자, 즉 네가형과 포지형의 포토레지스트를 말한다. 네가형 감광성 고분자는 다시 광가교형, 광중합형 고분자로 나누어지며, 공통된 특성은 광이 조사된 부분을 불용화함으로써 상(相)을 얻는 것이다. 반대로, 포지형의 감광성 고분자로는 광분해형, 광이성화형등이 있는데, 모두 광조사부위의 소멸 또는 가용화에 의해 상을 얻는다.

현재, 이들 감광성 고분자들은 인쇄용 또는 보호용 피막 등의 용도를 지나, 고밀도 집적회로 (LSI), 초고밀도 집적회로 (VLSI) 등 반도체를 제조하는데 사용될 만큼 고정밀도, 고해상력을 이룩하고 있다. 이러한 고성능의 감광성 고분자의 원리를 광기록용 소재에 적용하려는 연구가 많이 진행되고 있다. 그러나 여기에는 일반적인 lithography용 감광성 고분자의 감응 광파장이 대부분 자외선이며, 고해상력, 고정밀도가 요구되어지는 용도로는 원자외선 또는 전자파동 극초단파이므로 근적외선 또는 원적외선 영역의 반도체

체 레이저를 대부분 사용하는 광디스크의 용도로서 이용하기에는 적합지 못하다는 제약이 따른다. 따라서 광기록용 소재로서 감광성 고분자를 이용하는데는 고정밀도, 고해상력을 충족함과 동시에, 근적외선 영역의 빛에 의해 반응 가능한 재료의 개발이 필수적이다. 예를들어, 자외선에 의해 중합되는 광중합형 고분자인 PMMA를 가시광선 영역인 아르곤 레이저의 514.5nm의 빛에 감응하는 광개시제인 bis(cyclopentadienyl) titaniumdichloride (CpTiCl₂)을 소량 혼합, 레이저광의 조사부분이 가교되도록 하여 가교된 부분의 굴절률의 차이를 나타내는 점을 이용하여 기록하거나²¹⁾, 역시 광개시제인 2,2-dimethoxy-1,2-diphenyl-ethanone을 사용하여 광가교 되도록 하는 경우²²⁾가 있다.

감광성 고분자물질이 직접 광기록용재료로서 이용되는 사례는 포지형의 photoresist들이 그 고해상력을 이유로 해서 주로 이용되고 있는데, 대표적인 물질로는 o-naphthoquinonediazide로써 광에 의해 분해되어 알칼리 가용성의 3-indenecarbonicacid를 생성한다²³⁾. (그림 14)

광기록용 소재로서의 광반응물질에는 감광성 고분자외에 광에 의해 화학적 구조가 바뀌어 색변화를 일으키는 광변색성 화합물, 광에 의해 분자의 배열상태가 달라지는 광학 활성 물질등 이 포함되나, 이들에 대한 설명은 별도로 후에 기술하겠다.

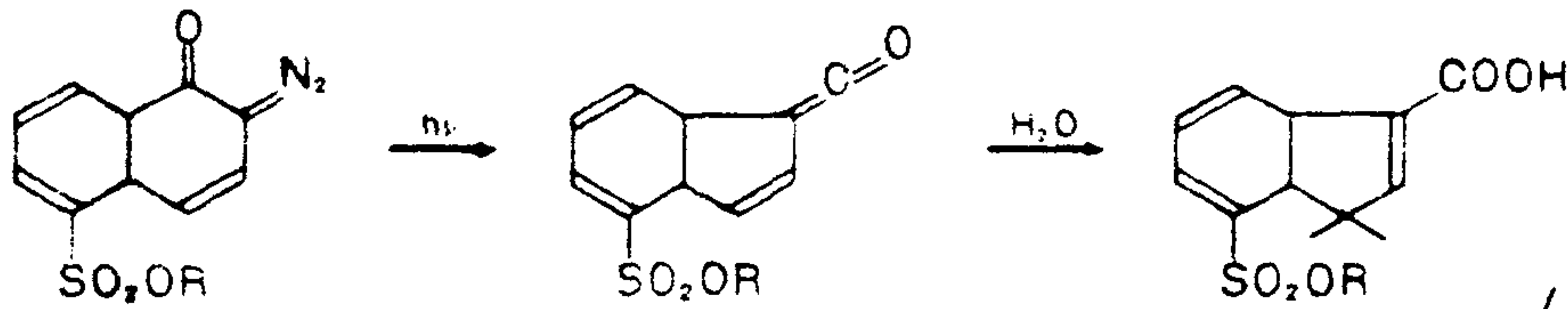
광반응형의 재료 역시 DIP형과 마찬가지로 재료의 영구적인 형태변화를 통해 정보의 기록이 이루어지게 되므로 재사용 가능한 광디스크의 제작

21. Polym. Prepr., 29(2), 206 (1988).

22. Applied Optics, 25(17), 2960 (1986).

23. 化學工業, 1988 2 月號, p.114.

露光部



Alkali 가용

非露光部

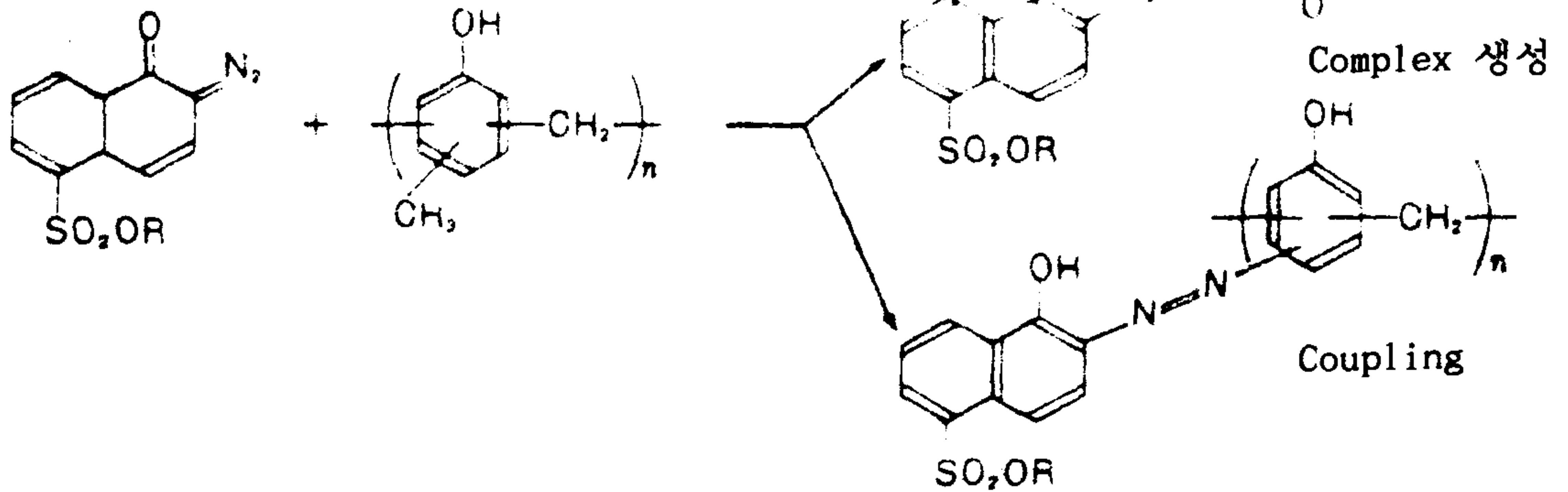


그림 14. o-Naphthoquinonediazide의 광반응.

작에는 적합지 못하다. 따라서 이러한 분야에 대한 연구들은 대개 기록밀도를 높이거나 기록에너지의 저하, 해상력의 증가 등에 초점이 맞추어지고 있다. 몇가지의 연구사례들을 살펴보면, 감광성 고분자가 같은 광량에서 온도가 높을수록 반응효율이 높아지는 특성을 이용하여 광전도체인 비정형 실리콘을 포토레지스트에 접합, 전류가 흐를 때 광전도체의 저항에 의해 발생하는 열로써 광가교의 효율을 극대화, 기록의 효과를 높이는 경우²⁴⁾(그림 15), 주쇄에 공역계를 가지는 결정성 고분자가 광조사에 의해 공역계가 파괴되어 비결정성인 고분자로되어 결정영역과 비결정영역의 광산란의 차이에 의해 신호를 창출하는 연구²⁵⁾들을 살펴볼 수있다.

24. Appl. Phy. Lett., 42(6), 484 (1983).

3. 금속-고분자 복합재료

레이저광을 사용하여 광 디스크에 정보를 기록하는 과정은 크게 두 가지로 집약될 수 있다. 하나는 레이저가 별도의 에너지 변환 없이 빛에너지 자체로 물질에 조사되어 화학적, 물리적 성질을 변화시키는 형태로 이에 의해 기록되는 소재로는 광반응성 재

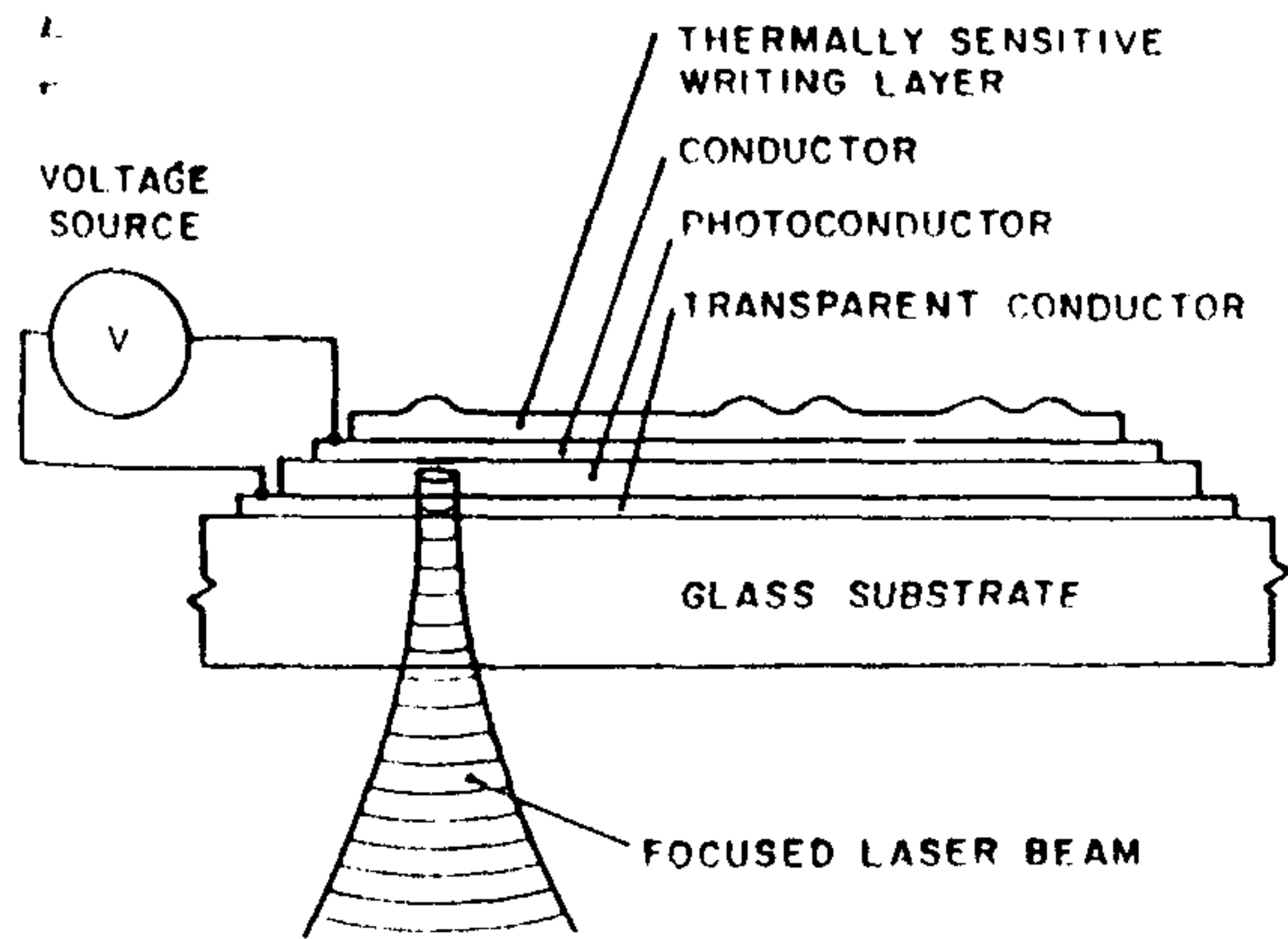


Figure 15. Cross-sectional diagram of the electrically amplified optical recording geometry.

료, 광변색성재료, 광학활성물질 등이 있다. 다른 하나는 레이저의 빛에너지가 열에너지로 변환되어 그 열에 의해 물질에 변화를 일으키는 것으로 여기에는 분해, 용융-증발로써 표면에 피트나 기포를 형성시키는 방식, 용융-결정화 과정을 통해 광투과율, 광산란의 차별화를 일으키는 방식 (상변화 방식) 등이 이에 속한다. 광디스크에 널리 사용되는 반도체 레이저는 적외선 영역의 파장을 가지게 되므로 특히 빛의 열에너지화가 용이하며 따라서 광디스크의 연구개념으로 레이저의 열에너지에 주안점을 둔 사례가 많다.

여기에서 소개하는 금속-고분자 복합재료, 다시말해서 고분자 재료와 복합된 금속의 미세한 분말이나 고분자 위에 박막으로 입혀진 금속, 금속염, 또는 금속 산화물의 경우도 그 기록 원리의 대부분이 열에 의한 광학적 성질의 차별화로부터 규정지어진다. 무기계인 금속화합물을 광기록소재로써

25. 化學 と 工業(日), 第 42 卷 第 4 號, 741 (1989).

이용한 경우의 잘 알려진 금속으로는 Bi^{20} , Re^{27} , As-Se-S-Ge^{28} 등과 Te^{29} 및 그 산화물 (TeO_x)들이 있다. 이들의 대부분은 열에 의해 피트나 기포를 형성시키는 방식이므로 소요되는 에너지의 양이 비교적 크다. 이러한 결점을 극복하기 위하여 금속 산화물의 가열 후의 결정화 특성을 이용하여 광학특성에 변화를 주는 연구 사례들이 다수 보고된 바 있는데 이들에 의하면 여러 가지 금속의 하위산화물 (metal suboxide) — GeO_x , TeO_x , MoO_x , SbO_x — 들이 고감도와 안정한 기록 매체로서의 성능을 지니고 있다. 이들 금속 하위산화물들은 그 산화 정도에 따라 기록특성을 미세하게 조절가능하기 때문에 사례에 따라서는 최적의 기록 특성을 창출해 내는 것도 가능하다. 현재로는 PMMA에 분산된 Tellurium suboxide가 상당히 양호한 기록특성을 가진다고 보고되어 있다³⁰. 즉, 금속 Tellurium 분말과 Tellurium oxide (TeO_2)를 조성비를 조절하여 PMMA에 분산시킨 박막에 레이저의 열에너지가 가해지면 두 물질의 조성비에 따라 Tellurium suboxide로 되어 광투과율의 차별화 부분이 생겨나게 되는 원리이다. 실제로 이 경우에는 상당히 낮은 E_{th} 를 보이고 있고 짧은 기록시간과 기록의 명확성 및 안정성 또한 확인되고 있다.

금속염을 이용한 광기록의 예를 보면, 고분자와 금속화합물의 착염으로부터 생성된 금속이온이 열에 의하여 금속화 하는 과정을 이용한 사례도

26. Bell Syst. Tech. J., 50, 1761 (1971).

27. IEEE J. Quantum Electron. QE-5, 12 (1969).

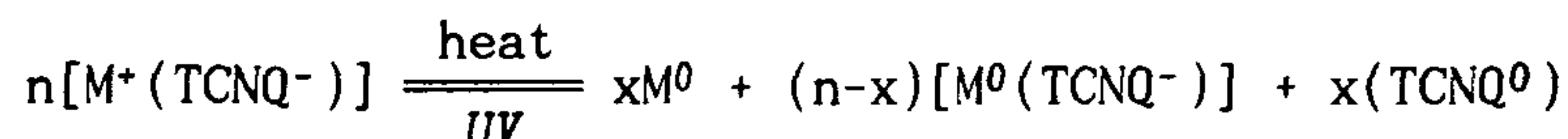
28. Applied Optics, 14, 3073 (1983).

29. IEEE Spectrum, 16, 26 (1979).

30. J. Appl. Phys., 54(9), 5376 (1983).

있다. Auerbach³⁰에 의하면, poly(2-vinylpyridine)과 질산은(AgNO₃)과의 착염으로부터 생성된 은이온(Ag⁻)은 가시광 영역의 빛을 흡수하는 반면, 열에 의해 착염이 파괴되어 금속은(Ag⁰)과 poly(2-vinylpyridine)으로 분리되면 가시광-적외선 영역의 빛에 대한 감도가 사라지는 점에 착안, 기록소재로서의 이용 가능성을 예시하고 있다.

금속과 유기화합물의 착염을 이용한 광기록연구의 또다른 연구 사례들이 Potemper등³²에 의해 보고되어 있다. 그들에 의하면, 전자수용체인 tetracyanoethylene(TCNE), tetracyanonaphthoquinodimethane(TNAP), tetracyanoquinodimethane(TCNQ), 또는 그 유도체들과 구리 또는 은에 의한 착염형성에 따른 electric-field-induced optical switching 효과를 이용하여 소거 가능하여 기록시간이 10ns이하의 기록성능을 실현하였다고 한다. 광에 의해 이들 착염의 특성이 변화하게 되는 것은 아래 식과 같은 기구에 의해 가역적으로 이루어지게 되며³³,



전기에너지와 열에너지에 의한 가역적 반응효과를 연속적으로 관찰하기 위해 이들이 제작한 소자의 구조는 그림 16과 같다.

또한 Daidoh등의 보고와 Law의 연구를 살펴보면, phthalocyanine의 마그네슘, 납 또는 기타 금속의 착체의 결정성 박막을 열처리, 용제 처리등

31. Appl. Phys. Lett., 45(9), 939 (1984).

32. (a) R. S. Potemper, et. al, Appl. Phys. Lett., 34, 405 (1979). (b) R. S. Potemper, et. al, Polymer, 28, 574 (1987).

33. R. S. Potemper, et.al, Polymer, 28, 574 (1987).

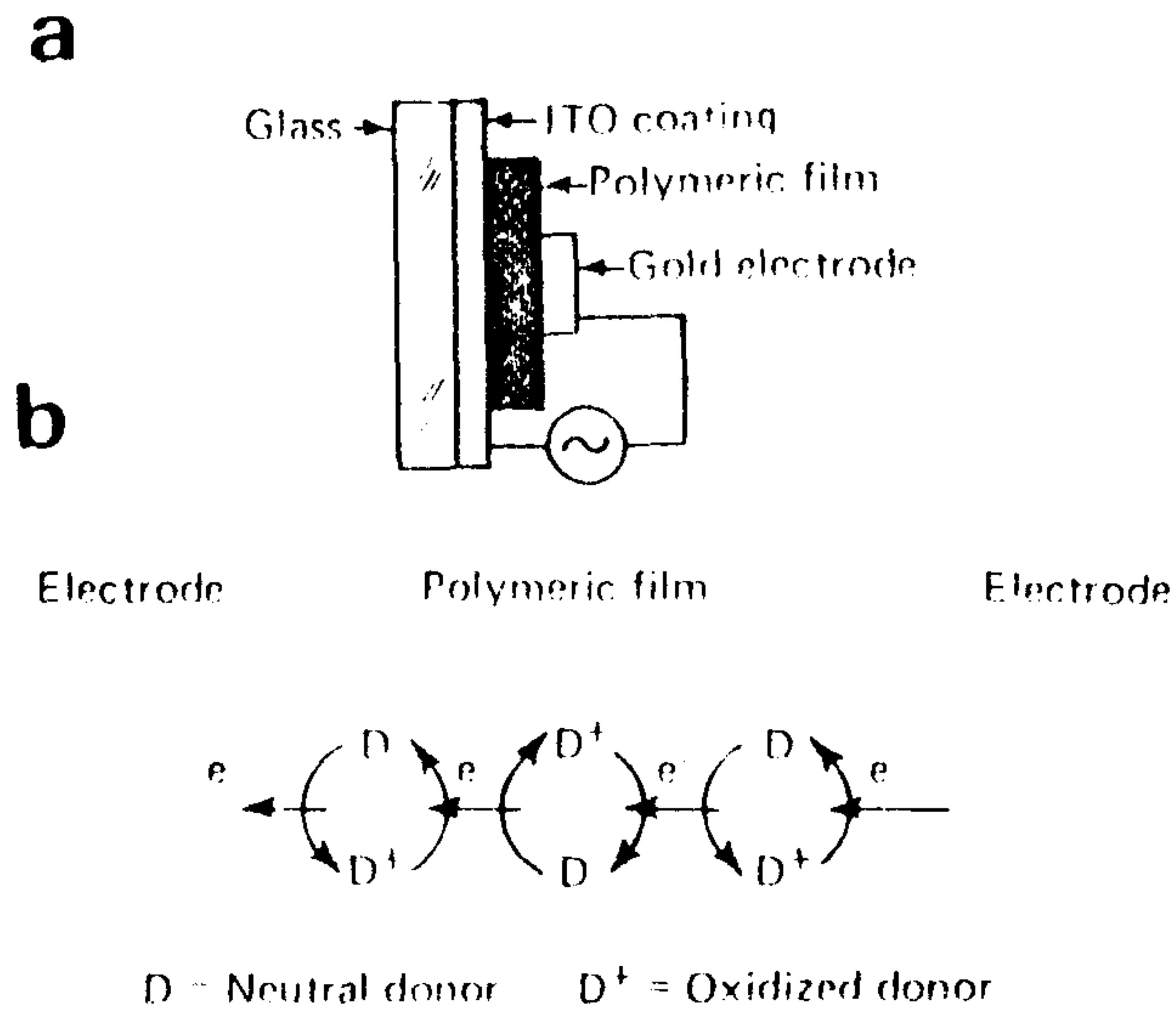


Figure 16. Cell Structure of electrochromic display (a) and colouring electrochromic mechanism in polymeric film (b).

의 방법에 의해 결정 형태를 변화시킴으로써 흡수 광파장에 변화가 일어남을 살펴볼 수 있다. Phthalocyanine은 안료로서, 최근 전자사진 감광체, 광전변환소자, 반도체소자, 또는 electrochromic 소자 등 그 전기광학적 기능들이 발견되어 이에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며 더불어 광조사에 의해 pit형성 방식에 따른 광기록재료의 가능성도 평가되고 있는 물질이다. 보고에 따르면 Mg, Zn, Al, Pb, Va 등 합금속 phthalocyanine의 결정을 적절히 용매처리하여 반도체 레이저의 발진 파장 영역인 780 - 830nm의 빛을 흡수하는 회합체를 생성하며 이는 다시 가열에 의해 원래의 상태로 복귀될 수 있어, 이를 광기록재료로의 이용 가능성을 엿볼 수 있다.

한편, 글로우 방전에 의하여 Au, Te, Bi등의 금속과 Fluorocarbon을 동시에 증착, 미세한 금속의 입자가 분산된 fluorocarbon의 plasma중합물을 형성시켜 열에 의해 금속입자가 회합하여 부분적으로 금속성 부분이 형성,

반사율의 변화를 시도한 연구사례^{34, 35}를 볼 수 있다. 특히 이러한 유기 화합물의 plasma 증합막들은 방전 조건에 따라 고분자 매트릭스의 물성과 화학적 구조의 조절이 가능하며 건식 공정에 의하므로 제막이 간편하며, 특히 균일하고 결함이 없는 박막의 제조가 용이하므로, plasma 증합기술의 발전에 따라 광기록용 소재로서의 연구 개발에 많은 가능성을 지니는 분야라 할 수 있다.

4. 광탈색, 광변색성 염료-고분자

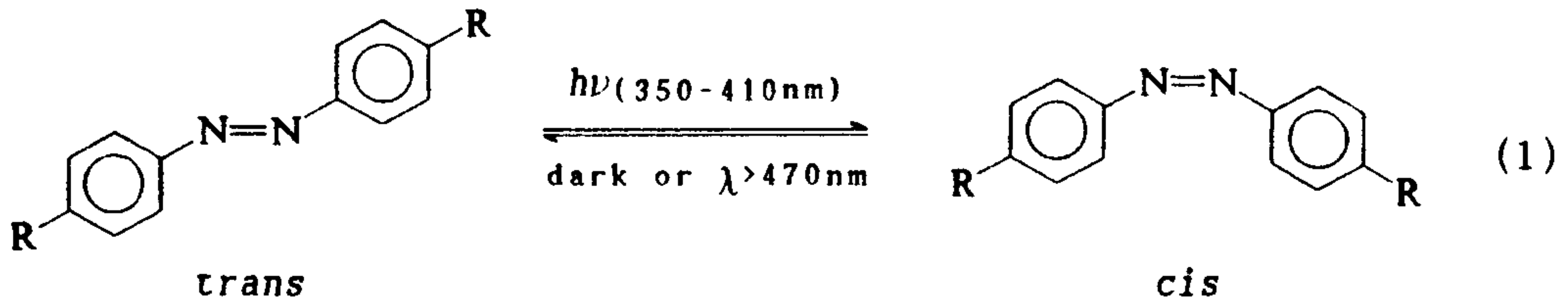
광에 의해 고유의 색이 소멸(photobleaching)하거나 변화 또는 새로이 발색(photochromic)하는 성질을 가지는 물질을 광기록에 이용하는 경우로, 빛을 열이나 그 외 다른 에너지 형태로의 변환이 없이 빛에너지 자체로써 이용하는 경우이다.

광변색현상(photochromism)이란 광에 의해서 어떤 물질이 서로 다른 흡수 스펙트럼을 가지는 두 종류의 상태 사이를 변화하는 현상으로 정의된다. 이러한 변화로 나타나는 과정에는 원자가의 이성화(valence isomerization), 호변이성화(互變異性化: tautomerism), cis-trans 이성화, 개환/폐환 등을 들 수 있다. 대표적인 광변색성 물질로는 cis-trans 이성화에 의한 azobenzene 화합물과 stilbene 유도체의 광변색 현상과 개환/폐환과 cis-trans 이성화 현상을 동시에 일으키는 spiropyran 유도체 등이 있다.

Azobenzene 화합물은 다음 식과 같이 신장된 형태의 안정한 trans 구조에서 350 - 410nm의 광에 의해 굴곡된 형태의 불안정한 cis 구조로 변

34. Research Disclosure, 268, 490 (1986).

35. Jpn. J. Appl. Phys., 22(3), 480 (1983).



환되며 470nm 이상의 빛 또는 열에 의해, 혹은 빛을 차단한 상태에서 안정한 구조로 되돌아 가는 성질을 보인다. cis-azobenzene이 trans 구조로 되돌아가는 반응은 높은 에너지 상태에서 낮은 에너지 상태로 옮겨가는 현상이므로 빛에너지의 공급이 중단되면 공간적인 구속력이 존재하지 않는 상황에서는 자연적으로 일어나게 된다. 따라서 이들의 cis구조를 충분히 장시간 유지시키기 위해서는 결정성고체내에 존재시키는 등의 방법을 필요로 한다. 고분자의 유리전이온도 이하의 상태에서는 고결정성의 고분자 내에 분산된 형태로, 또는 고분자쇄내에 축쇄^{36, 37}나 주쇄의^{38, 39} 형태로 도입함으로써 비교적

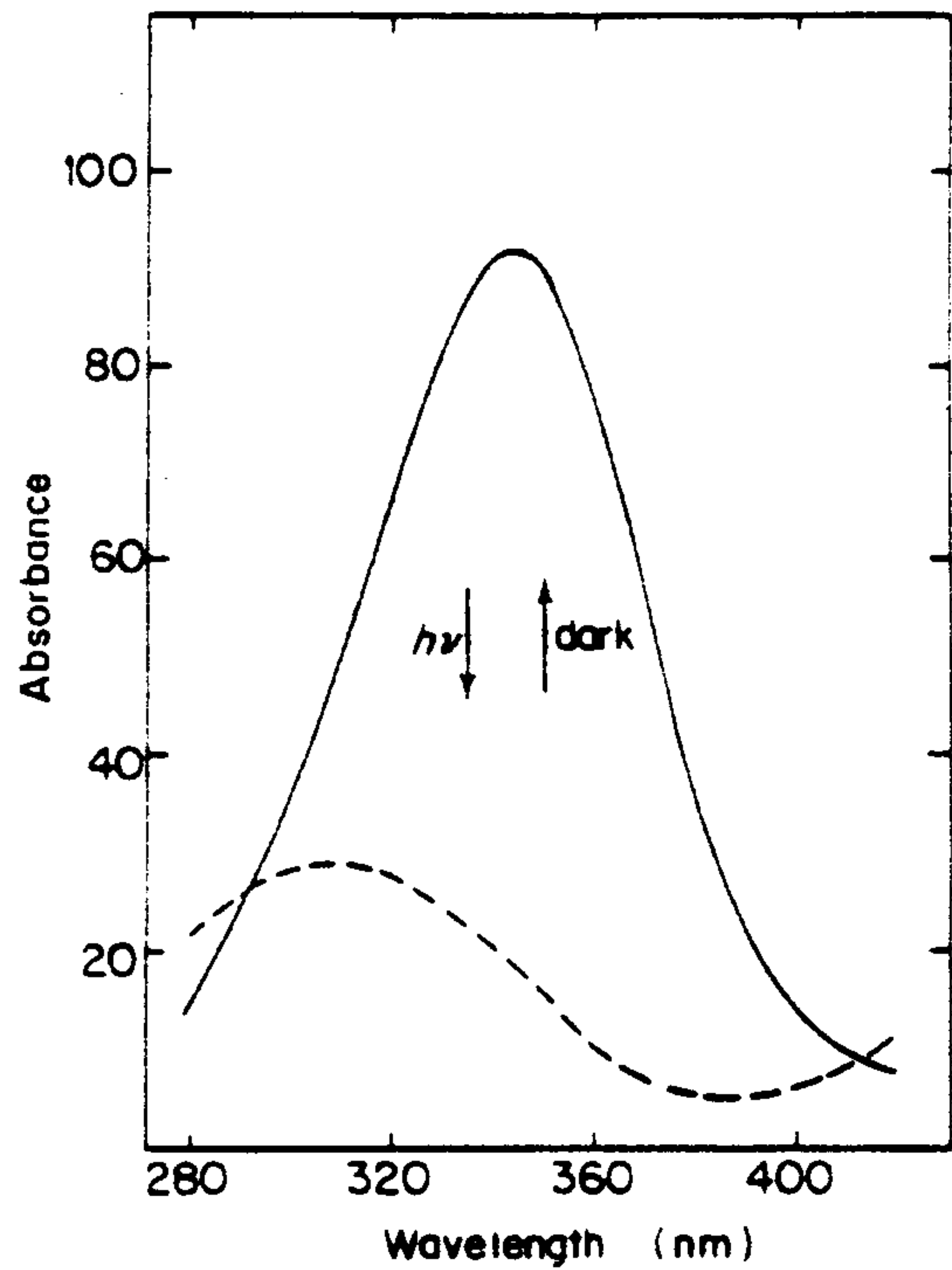


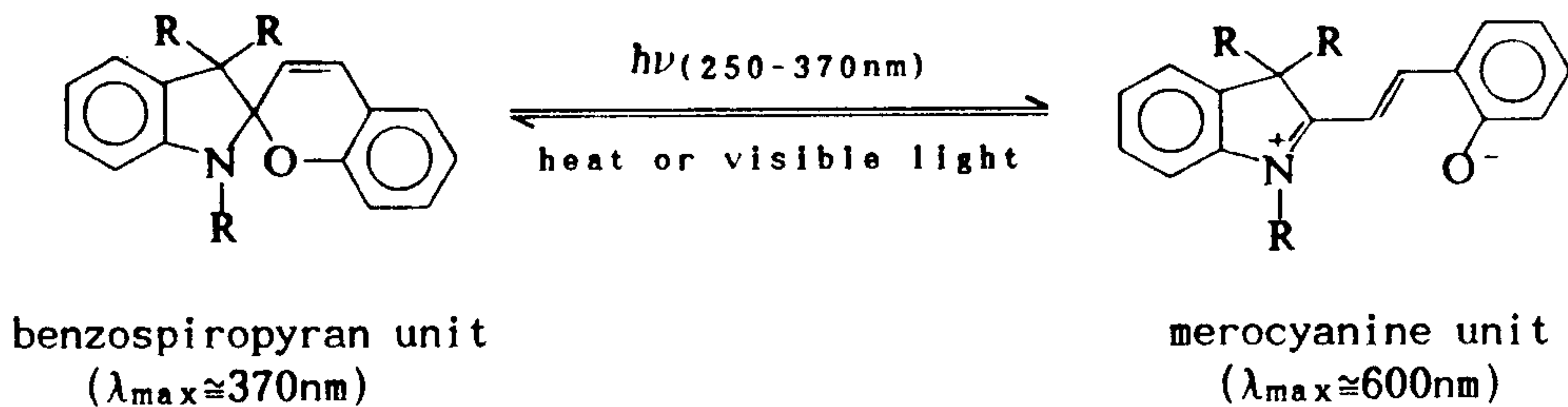
그림 17. Azobenzene화합물의 광변색.

- 36. C. D. Eisenbach, Makromol. Chem., 179, 2489 (1978).
- 37. C. D. Eisenbach, Polym. Bull., 1, 517 (1979).
- 38. M. Irie, K. Hayashi, and A. Menju, Polym. Photochem., 1, 233 (1981)

장시간 안정된 변색상태의 유지가 가능하다.

Stilbene 유도체 역시 azobenzene과 유사하게 광에 의해 신장된 안정한 trans구조에서 굴곡된 불안정한 cis구조로의 전환거동을 보인다. 그런데, stilbene의 광변환에는 acetophenone, benzophenone 등의 감광체의 도움을 필요로한다.

통칭 spiropyran이라고 불리는 indolino benzospiropyran 화합물은 cis-trans 구조변환에 따른 개환/폐환의 이성화에 의해 광변색 현상을 나타내는 물질이다. cis 구조의 폐환된 무색의 SP은 250 - 300nm의 빛에 의해 trans 구조의 개환된 청색의 Mc로 변화하며, 그에 소요되는 시간은 ns - ps 정도이다. 역반응 현상은 가시광 영역의 빛 또는 열에 의해 이루어지며 그 기본적인 구조와 반응은 아래 그림과 같다.



Mc→SP으로의 광이성화 반응은(탈색) 주위의 공간적 구조특성에 크게 영향을 받는다. 예를 들어 용액내에서의 단분자상의 SP는 고체결정 상태에 비해 수 백 배 빠르며 혼합되어 있는 고분자 매트릭스의 종류에 의해서도 수 십 배 까지도 속도 차이를 보인다.⁴⁰ 또한 같은 매트릭스 내에서도 온도에 따라 그 속도가 크게 달라져서, 고분자의 T_g 이상에서는 T_g 이하

39. M. Irie, Y Hirano, S. Nashimoto, K. Hayashi, *Macromolecules*, 14, 262 (1981).

40. J. Verborgt and G. Smets, *J. Polym. Sci., A1*, 12, 2511 (1979).

의 온도에 비해 매우 빠른 속도로 반응이 진행된다. 따라서 SP 단위 주위의 고분자쇄의 공간적 부피나 이동도 (mobility)가 SP의 탈색현상에 미치는 영향을 고려하여 고분자 매트릭스의 종류와 착색단위의 크기를 적절히 선택한다면 탈색 현상을 어느 정도 줄이거나 피할 수 있다.

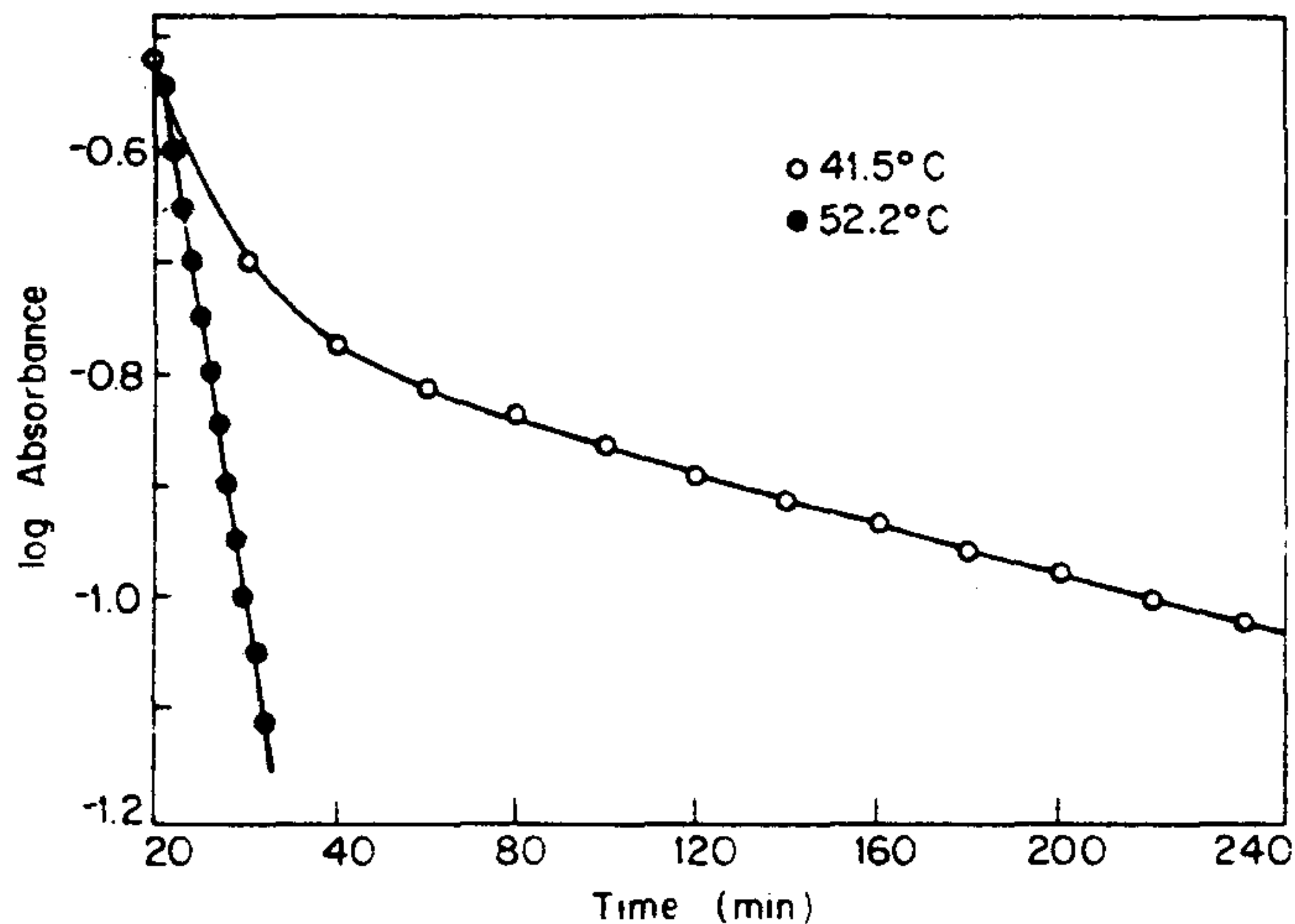


그림 18. SP의 온도에 따른 탈색 속도

한편, 탈색 현상을 줄이기 위해 이동도를 최소화 한 결정성 고체내에 함유시킨 SP의 경우에 탈색현상이 감소됨과 더불어 SP로부터 Mc으로의 광변색 속도 또한 급속히 저하되는 상황이 일어나게 된다. 즉 착색속도의 변화와 탈색 속도의 변화는 필연적으로 더불어 일어나게 되는 것이다. 따라서 광변색 화합물을 기록에 이용하려면 T_g 이상에서의 빠른 기록 감응 속도와 T_g 이하에서의 기록안정성을 이룩할 수 있는 고분자 매트릭스와 광변색 단위의 시스템을 개발하는 것이 중요하다.

5. 액정성 고분자 (Nematic, Smectic, Side-Chain LCP)

액정성고분자는 준결정상태 (mesomorphism)를 나타내는 고분자량의 물질이다. 보통 액정고분자를 분류하는 방법은 이러한 준결정상태 — 액정상태 — 를 나타내는 조건에 따라서 유방성(lyotropic) 액정과 열방성(thermotropic) 액정으로, 액정의 분자구조에 따라서 주쇄형 액정과 측쇄형 액정으로, 또한 액정의 모양에 따라 네마틱, 스멕틱, 그리고 콜레스테릭(cholesteric) 액정으로 나눈다. 이러한 분류는 방법에 따라 서로 독립적이고, 각각의 분야는 다시 여러 가지 형태로 세분될 수 있다.

액정의 형태로 분류하는 네마틱, 스멕틱 등은 모두 액정을 형성하는 메조젠의 배열에 따라 구분하는 것으로, 네마틱 액정은 메조젠이 1 차원적으로 배열한 것이며, 스멕틱 액정은 2 차원적 배열, 그리고 콜레스테릭 액정은 나선형의 배열을 하고 있다. 스멕틱 액정을 다시 메조젠의 배열 형태에 따라 S_A , S_B , S_E (tilt angle = 90°), S_C , S_I , S_F , S_G , S_H , S_J , S_K (tilt angle $\neq 90^\circ$) 등으로 분류된다.

광기록 재료에 이용되는 액정의 형태는 주로 네마틱, 스멕틱 A, 스멕틱 C인데, 이들의 액정배열 형태는 그림 19와 같으며, 이들 중 기록속도, 기록에너지 등의 면에서 광기록특성이 가장 뛰어나다고 평가되는 것이 S_C^* 상이다.

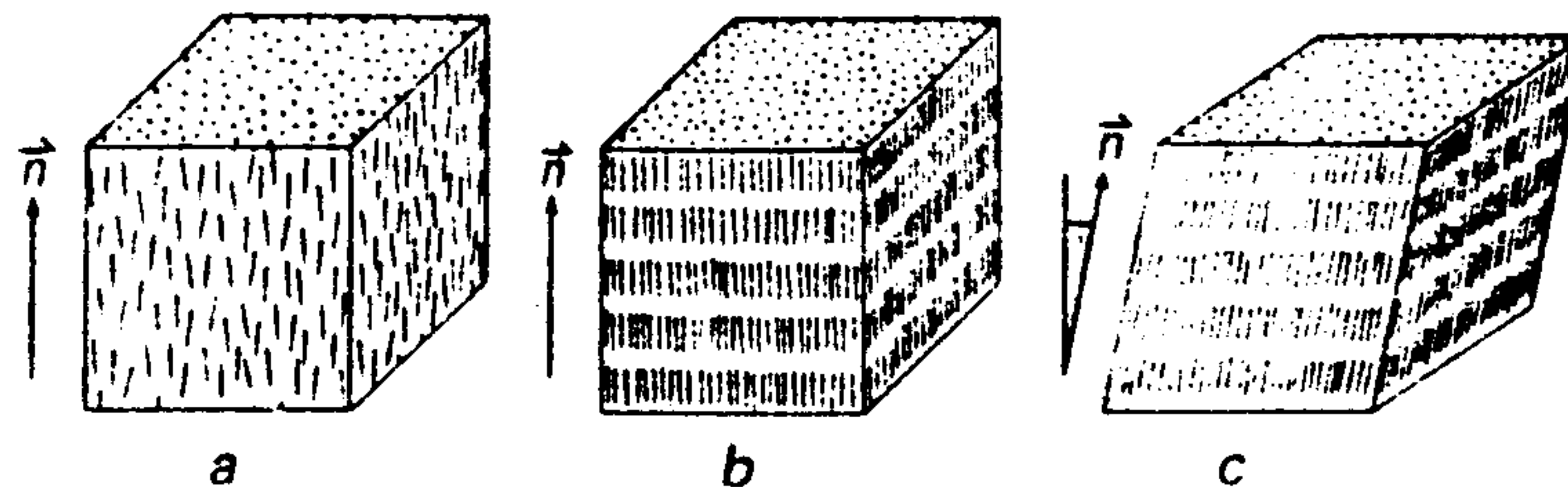


그림 19. Nematic(a), smectic A(b), smectic C(c)상의 액정구조

액정고분자는 용액 상태 또는 용융상태에서 용도에 따라 등방성상과 이방성상을 이루게 되는데, 이들의 광학적 성질의 차이를 광기록에 응용할 수 있다. 광기록재료의 용도로 이용되는 액정고분자는 주로 축쇄 메조젠을 갖는 열방성 액정고분자이며, 이들 중 강유전성을 나타내는 스멕틱 C chiral 액정고분자를 제외하고는 모두 결정-비결정 상태의 광투과율의 차이를 기록에 이용한다. 대부분의 축쇄액정고분자들은 열모드에 의해 기록되는 다른 재료에 비해 열에 의한 상변화가 쉽게 일어나므로 기록에 소요되는 에너지 또한 비교적 적다($< 10\text{mW}$). 또한 축쇄액정 고분자들은 분자설계에 의해 그 화학구조의 변경이 용이하므로 광변색, 염료 등 다른 방식의 광기록 기능을 가진 단위들의 도입에 의해 서로 다른 광기록 방식의 조합이 가능하다.

광기록 용도의 축쇄 액정 고분자 재료로서 주로 연구되어지는 것들은 주쇄가 acryl 계 또는 siloxane으로 이루어지면서 말단에 $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{NO}_2$ 등 강한 쌍극자 단위를 갖는 강직성 방향족 단위를 축쇄 메조젠으로 가지는 경우가 많다.

액정 고분자의 기록성능에 가장 큰 영향을 미치는 특성은 재료의 전이 온도(T_g)와 이방성상을 이루는 온도범위($\Delta T = T_I - T_g$)인데, 이러한 온도 특성에 영향을 주는 요인들에는 주쇄의 종류, 주쇄의 분자량과 입체규칙성, 유연쇄의 종류와 길이, 메조젠의 길이와 결합쇄의 종류, 유연쇄와 메조젠 사이의 연결쇄의 종류, 축쇄액정의 형태 등이 있다.

6. 강유전성 액정고분자

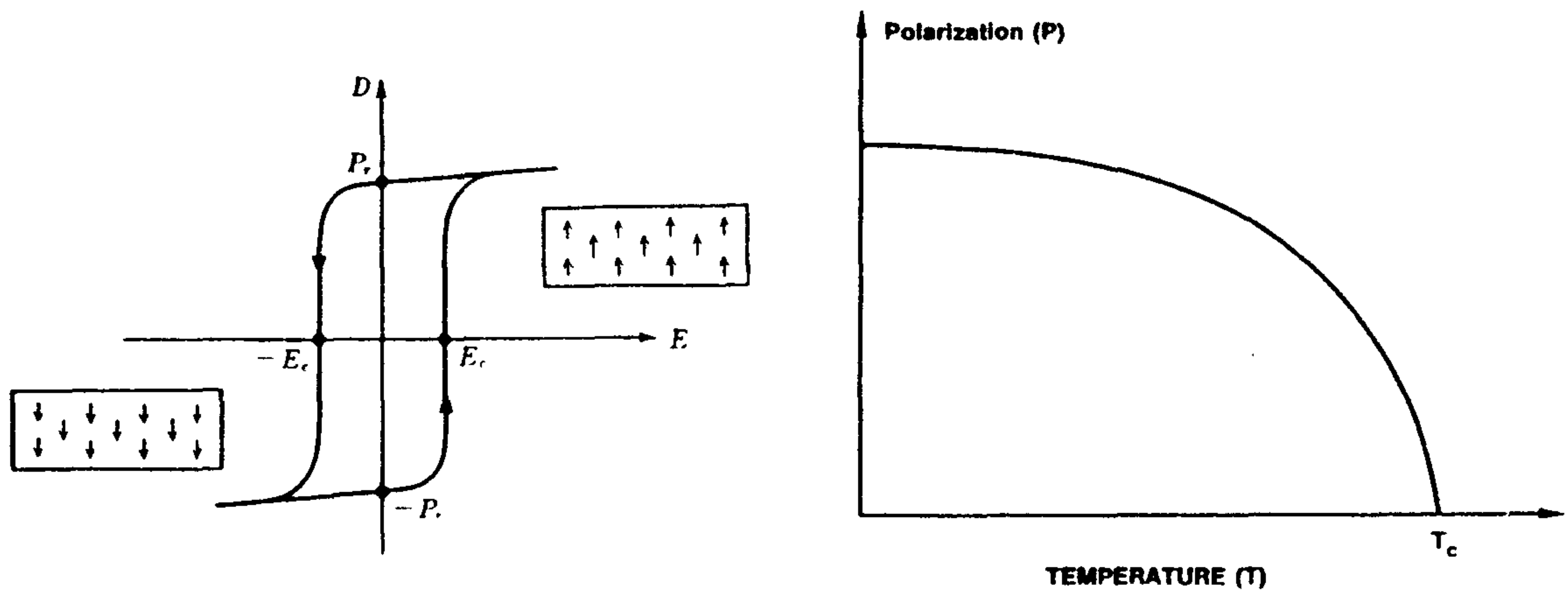
물질이 가지고 있는 전기적 성질에는 유전성(誘電性)과 전도성(電導

을 들 수 있다. 유전성은 전기를 저장하는 성질로서, 전기(electric field)가 가해지면 쌍극자의 회전에 의해 ion, 전자의 국소적인 변위가 일어나서 분극이 발생하는 현상이다. 도전성은 전기를 흐르게 하는 성질로서, 전기에 의해 ion이나 전자의 형태로 carrier가 이동하게 되는 현상을 말한다. 이들 두 가지 전기적 성질 중 어느 것이 지배적인가에 따라서 그 물질이 유전체인가 아니면 전도체인가의 구분을 지을 수 있다. 유기고분자는 대부분 전도성이 낮은 유전체에 속한다. 따라서 전기재료로 사용되는 고분자는 주로 콘덴서, 회로기판, 절연 테이프, 전선피복등 유전체의 성질에 의한 절연체로서 이용된다.

최근 합성 유기 고분자들 중 일부가 이와는 달리 전도체의 성질을 강하게 지녀, 전기전도도가 일반의 유기고분자에 비해 월등히 높은 전도성고분자로서의 기능을 나타내는 물질과, 쌍극자의 비선형유전현상을 보이는 물질들에 관심이 집중되고 있다. 이와 같은 비선형 유전현상의 극단적인 예가 강유전성이다.

일반적으로 전기분극은 물질에 가해지는 전기장에 비례해서 생기게 되지만, 특수한 물질들 중에는 이러한 전기 분극이 물질에 자발적으로 존재하는 것들이 있다. 이를 자발분극(spontaneous polarization)이라 하며 이것이 전기의 방향과 세기에 따라 반전이 가능한 물질을 강유전체(ferroelectric)라고 한다. 이러한 강유전성을 나타내는 가장 대표적인 유기고분자가 PVDF(polyvinylidene fluoride)로 대표되는 불소계 유기고분자이며 전기장에 따른 분극 반전거동은 그림 20-a와 같다. 전기장과 전기변위에 관한 이러한 hysteresis 곡선은 물질의 강유전현상을 가장 잘 나타내주

는 곡선이다. 한편 이러한 강유전체를 가열하게 되면 자발분극의 크기가 점차 감소되어 어느 온도에 도달하게 되면 급격히 감소하여 소멸하게 되는 현상을 볼 수 있는데 이 때의 온도를 Curie온도(T_c : Curie temperature)라 하여 이 온도에서 강유전체(強誘電體)가 상유전체(常誘電體)로 전이된다. (그림 20-b) 따라서 어떤 물질이 a와 같은 이력곡선을 나타내며 온도의 변화에



a. 강유전체의 분극반전과 이력곡선 b. 자발분극의 온도의존성

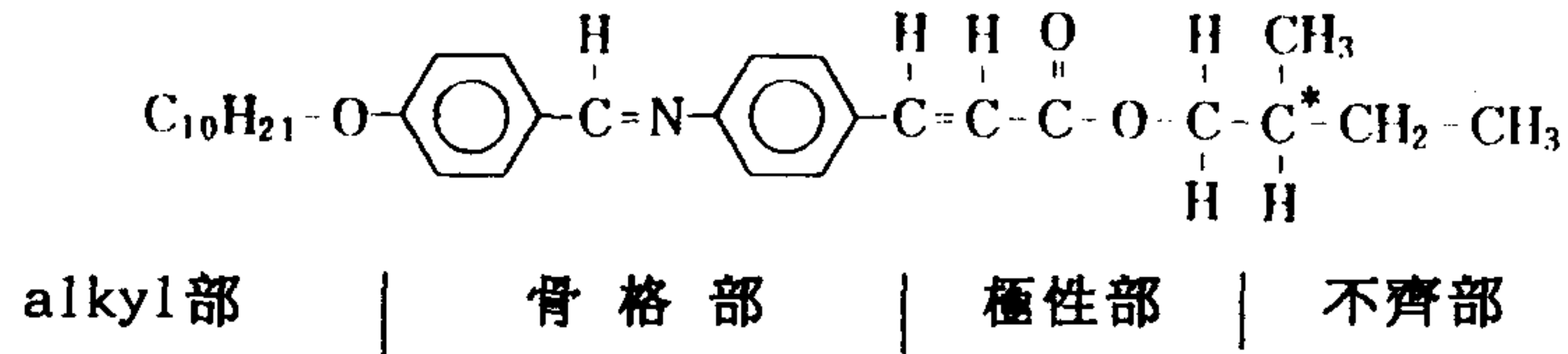
D : 전기변위 E: 전기(electric field) P_s : 자발분극
 P_r : 잔류분극 E_c : 항전계

그림 20 강유전체의 성질

따른 Curie점이 존재함을 확인함으로써 강유전체의 판정에 이용한다.

부제탄소를 함유하는 광학활성 액정고분자인 키랄 스멕틱 C 액정고분자는 이러한 강유전 현상을 보이는 액정고분자로서, 측쇄형 열방성 액정고분자의 측쇄에 강유전성 액정 메조젠이 도입된 것이다. 강유전성 메조젠의 구성을 그림과 같이 중앙의 견고한 결합으로 연결된 방향족 환으로 이루어진 강직부분과 쌍극자를 이루는 카르보닐기로 이루어진 극성부분, 그리고 부제탄소를 가지는 부제부분 들이 차례로 긴 유연쇄에 의해 고분자의 주쇄

에 부착되게 된다.



이들 중 액정고분자의 전이온도에 가장 영향을 주는 것은 alkyl기의 종류와 길이이며 자발분극의 크기는 부제탄소의 위치와 모양에 의해서 좌우된다. 이들 스멕틱 C상의 강유전성 고분자들의 배열형태와 전기장에 따른 변화는 그림 21 에 잘 나타나 있다.

강유전체를 기록에 응용하려는 시도는 BaTiO₃의 강유전성의 발견 이후 1950 년대 후반부터 시작되었다. 강유전체 memory는 분극의 방향을 이용하여 정보를 기록하는 것으로 정보의 기록은 전계를 가하여 분극의 반전이 일어나게 함으로써 이루어지며 재생원리는 분극의 방향에 따라 투과되는 레이저의 편광이 회전되는 현상을 검출함으로써 이루어진다. 기록의 소거는 전이점 이상의 온도로 가열한 재료에 전기장을 가한 상태로 냉각하여 전기장과 같은 방향의 분극을 형성시켜 이루어진다. (그림 22)

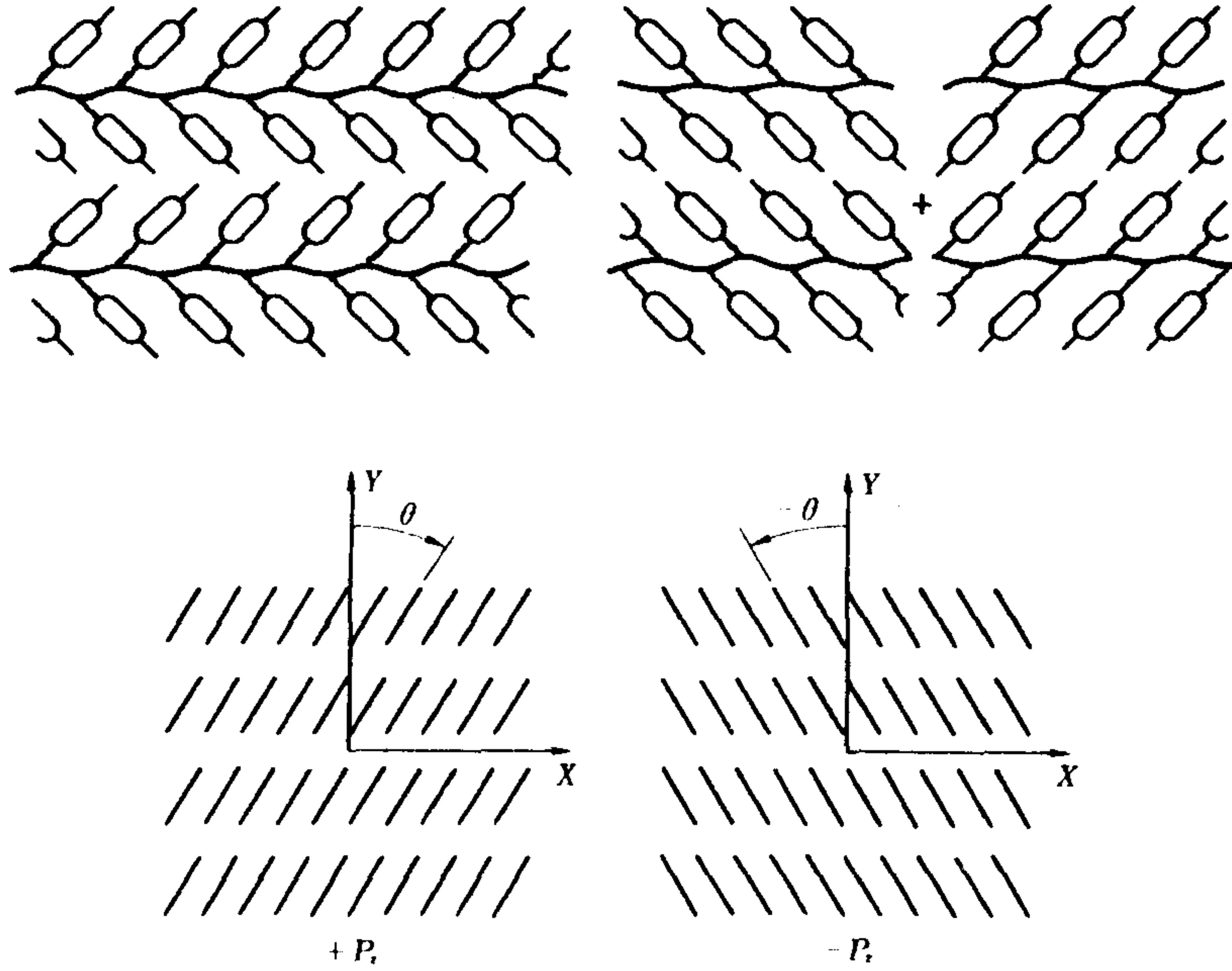


그림 21. Sc*상의 액정배열형태(a)와 강유전액정의 분극에 의한 배향변화(b)

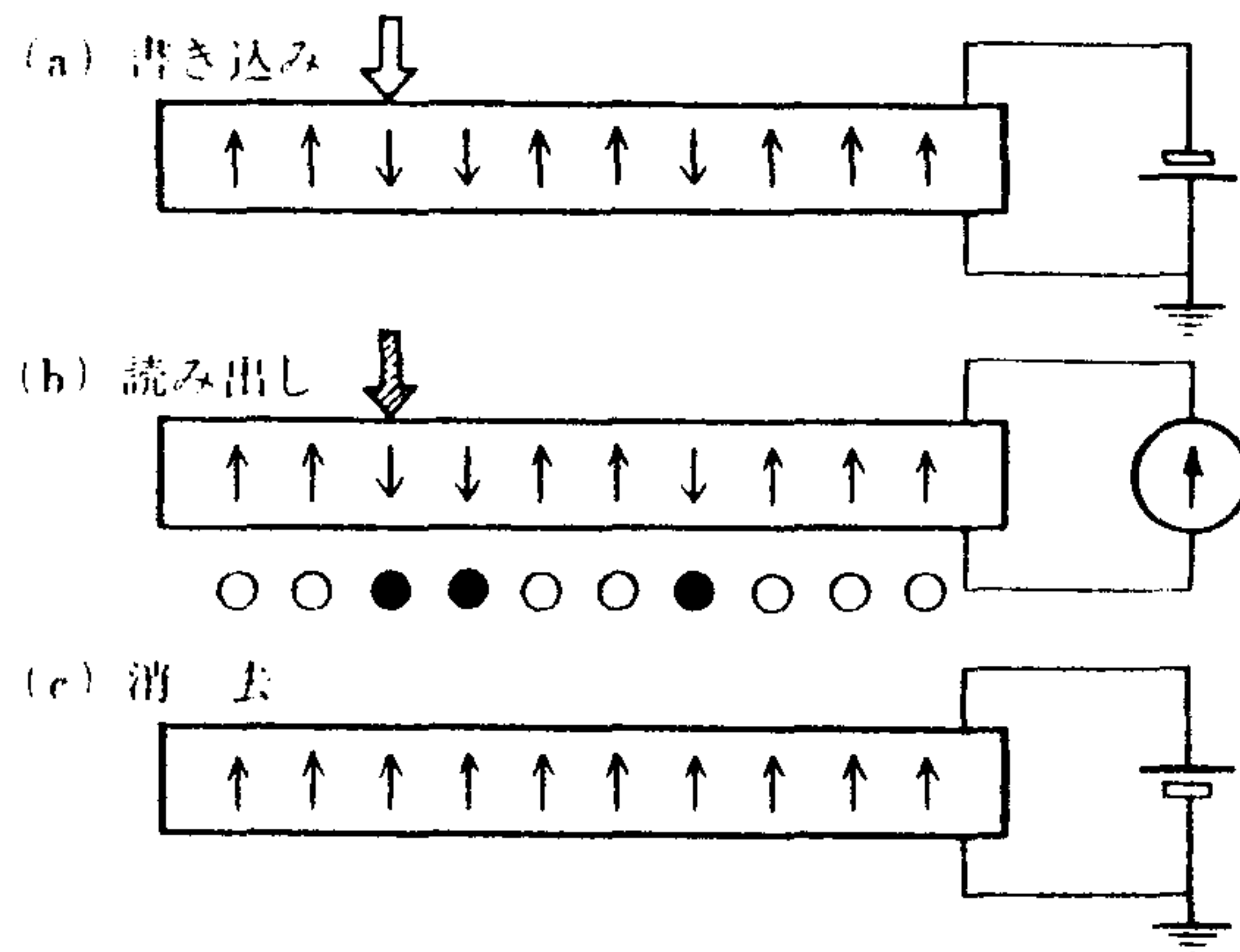


그림 22. 강유전성 고분자의 광기록원리.

제 3 장 광변색성 복합형 액정고분자 재료

제 1 절 분자설계

1 광변색성 고분자

광변색성 고분자를 광정보기록용으로 연구함에 있어서 고려되어야 할 몇 가지 중요한 요소들로는 재사용 가능여부, S/N 비(신호 대 잡음비), 수명(기록안정성) 등이 있다. 이러한 특성들에 영향을 미치는 요소들에 대해 간단히 살펴보기로 한다

① 매트릭스 효과

광변색 반응이 매트릭스내에서 이루어질 때는 매트릭스 재료의 열적 특성에 크게 영향을 받는다. 동일한 온도조건하에서 SP의 광반응속도는 낮은 T_g 를 가진 고분자 매트릭스내에서 빠르게 나타나며 같은 매트릭스내에서는 높은 온도조건 하에서 빠르게 나타난다. 마찬가지로, M_c 으로부터 SP로의 탈색화 반응 속도도 높은 온도에서 (T_g 이상과 T_g 이하)와 낮은 T_g 를 가진 고분자 매트릭스 내에서 빠르게 나타난다. 또한 결정화도가 높은 매트릭스내에서의 경우에 비해 결정화도가 낮은 매트릭스내에서의 착색·탈색 속도가 빠르게 나타난다. (그림 23)

② 분자의 배합, 배열, 회합상태

M_c 단위는 액정 고분자내에서 주위의 메조젠에 둘러 싸인 상태에서 공액정을 형성하여 안정화한다. 또한 M_c 단위 자체가 전기적 성질을 띠면서 같

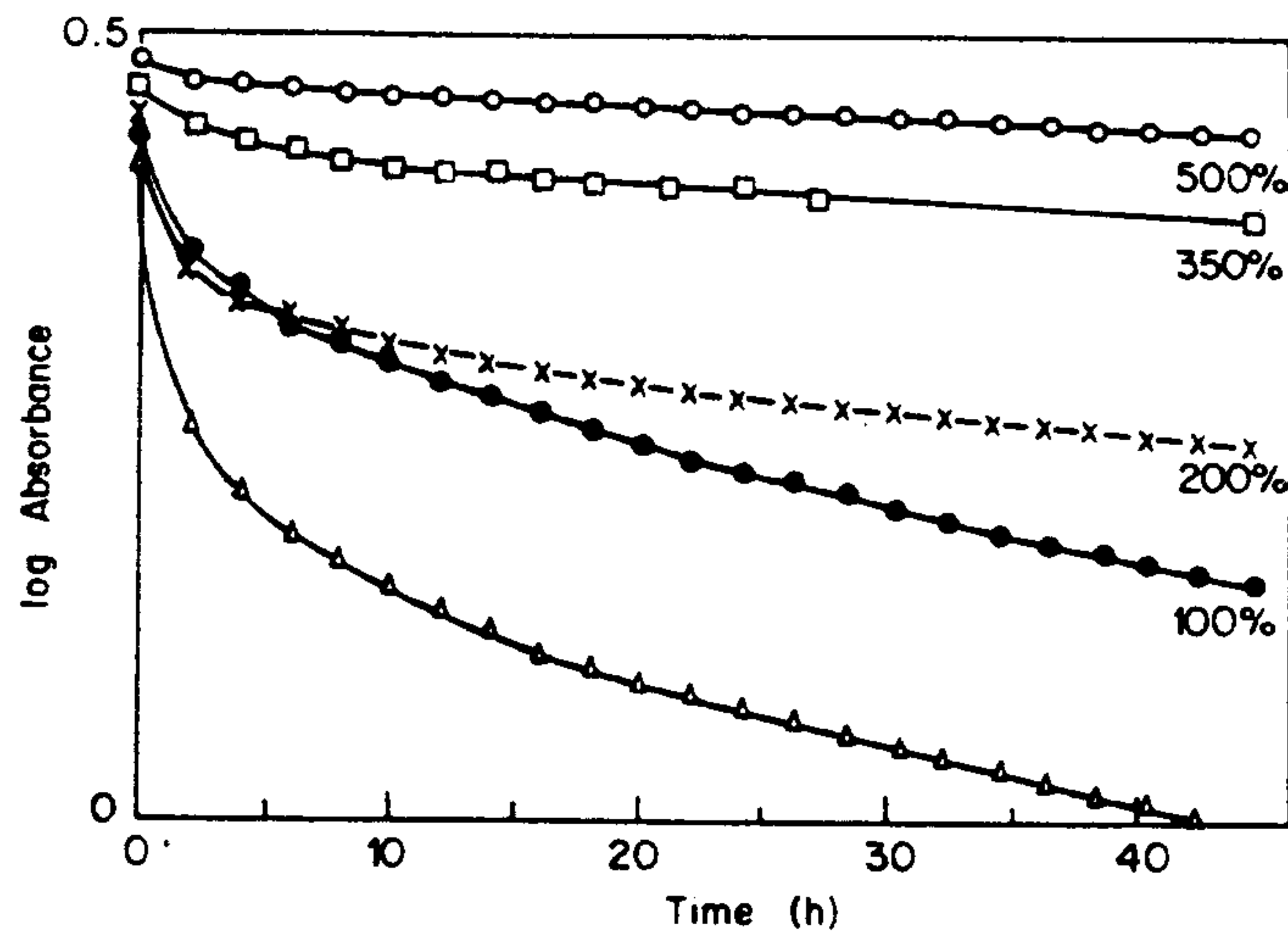


그림 23 고분자 매트릭스의 연신율에 따른 merocyanine의 탈색속도

은 방향으로 스스로 배열하려는 성질을 지니고 있으므로 인접한 Mc단위끼리 서로 회합하여 안정화되는 특성을 지닌다^{41, 42}. LB막을 형성한 azobenzene 고분자 화합물은 azobenzene 단위의 회합에 의해 안정화되는 효과를 나타낸다.

③ 액정고분자에 의한 증폭효과

Cholesteric 액정내에 용해된 광변색 단위의 광이성화반응은 가역적 상변화에 의해 10^4 배 이상 증폭될 수 있으며⁴³, 액정고분자와 공중합된 경우 광변색성 고분자의 T_g 이하에서의 기록보존성이 향상되며 동시에 T_g 이상에서의 광이성화반응이 증폭되는 효과⁴³를 나타낼 수 있다.

41. I. Cabrea and V. Krongauz, *Macromolecules*, **20**, 2713 (1987).

42. E. Goldburt, F. Shvartsman, S. Fishman, and V. Krongauz, *Macromolecules*, **17**, 1225 (1984).

43. 市寸 國廣 등, *高分子學會豫稿集*, **37(9)**, 2908 (1988).

2. 복합형 액정고분자

복합형 액정고분자는 주쇄와 측쇄에 모두 메조젠을 가지는 액정고분자이다. 그 기본적인 분자 구조는 아래 그림 24와 같으며 이들 중 광기록용재료로서의 특성을 용이하게 나타낼 수 있는 구조는 (a)의 구조이다.

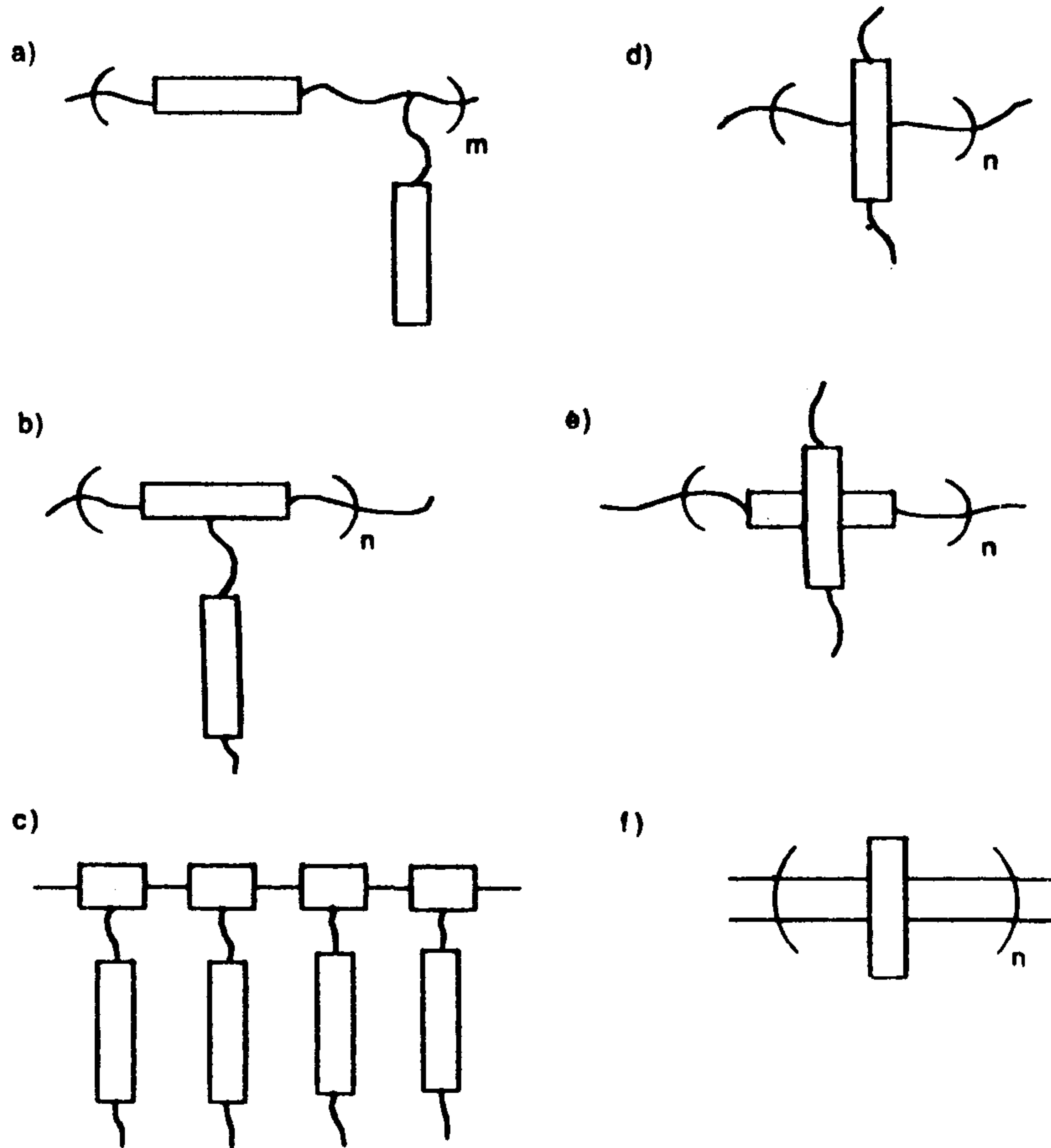


그림 24. 주쇄와 측쇄에 메조젠을 갖는 복합형 액정고분자.

이러한 액정구조는 유연기를 갖는 주쇄 액정 고분자나 측쇄액정 고분자에 비해 스멕틱상을 용이하게 형성할 수 있다고 평가되는데, 그 배열 형

44. 山寺 隆 등, 高分子學會豫稿集, 37(9), 2923 (1988).

태는 다음 그림 25와 같다. 복합형 액정고분자로서 가장 잘 알려진 것은 축합고분자인 polymalonate이다. 이는 축쇄가 malonic acid 단위로부터 이어

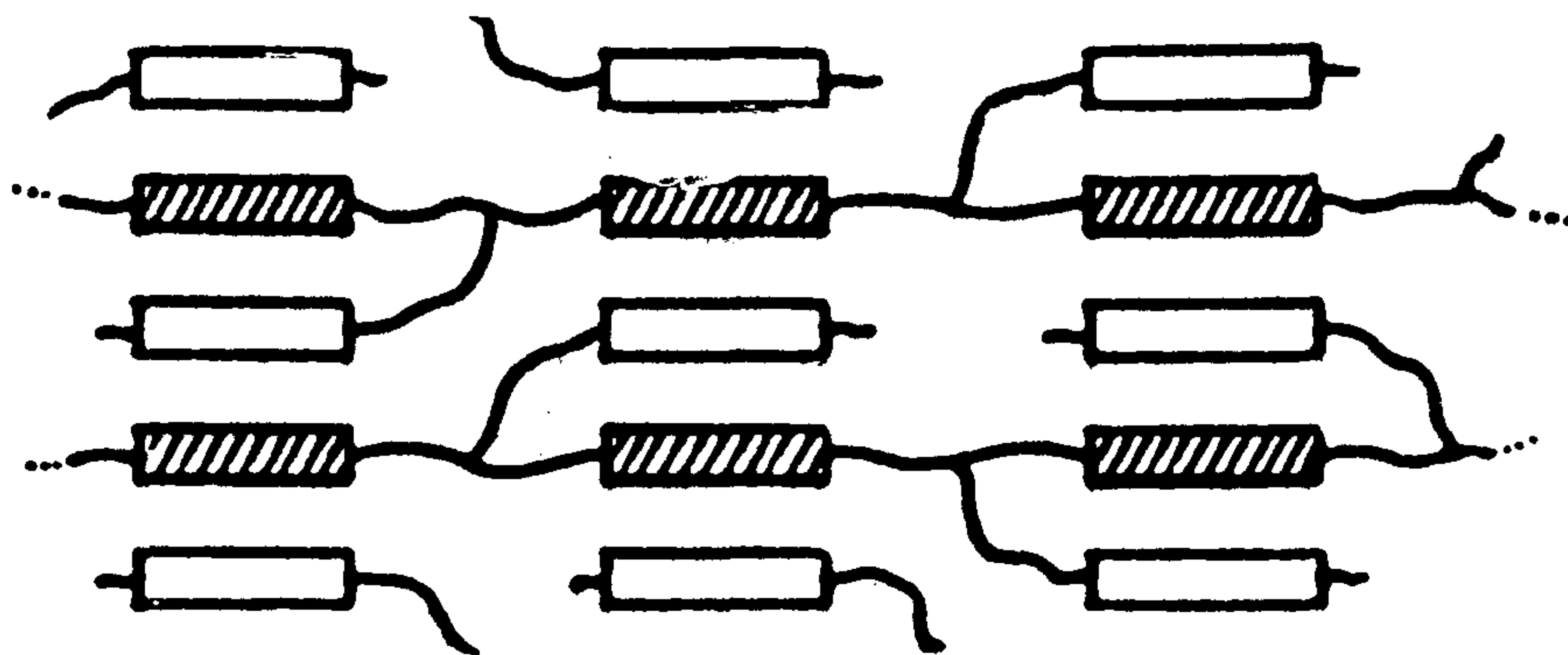


그림 25. 복합형 액정고분자의 스멕틱 액정상

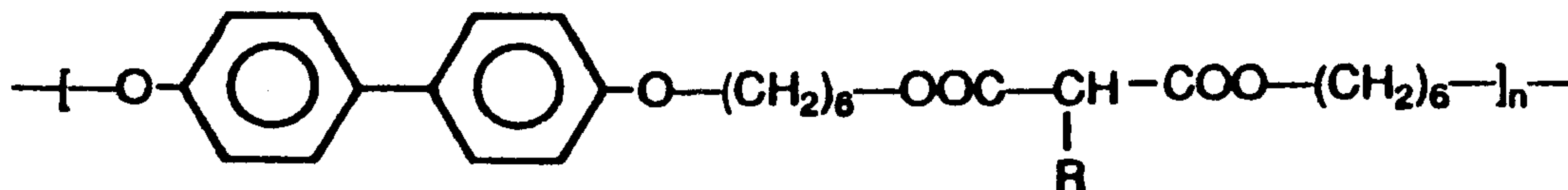


그림 26. 복합형 주쇄-축쇄 액정성 polyester.

지며 유연쇄에 의해 강직쇄의 메조젠에 연결되는 형태이다.

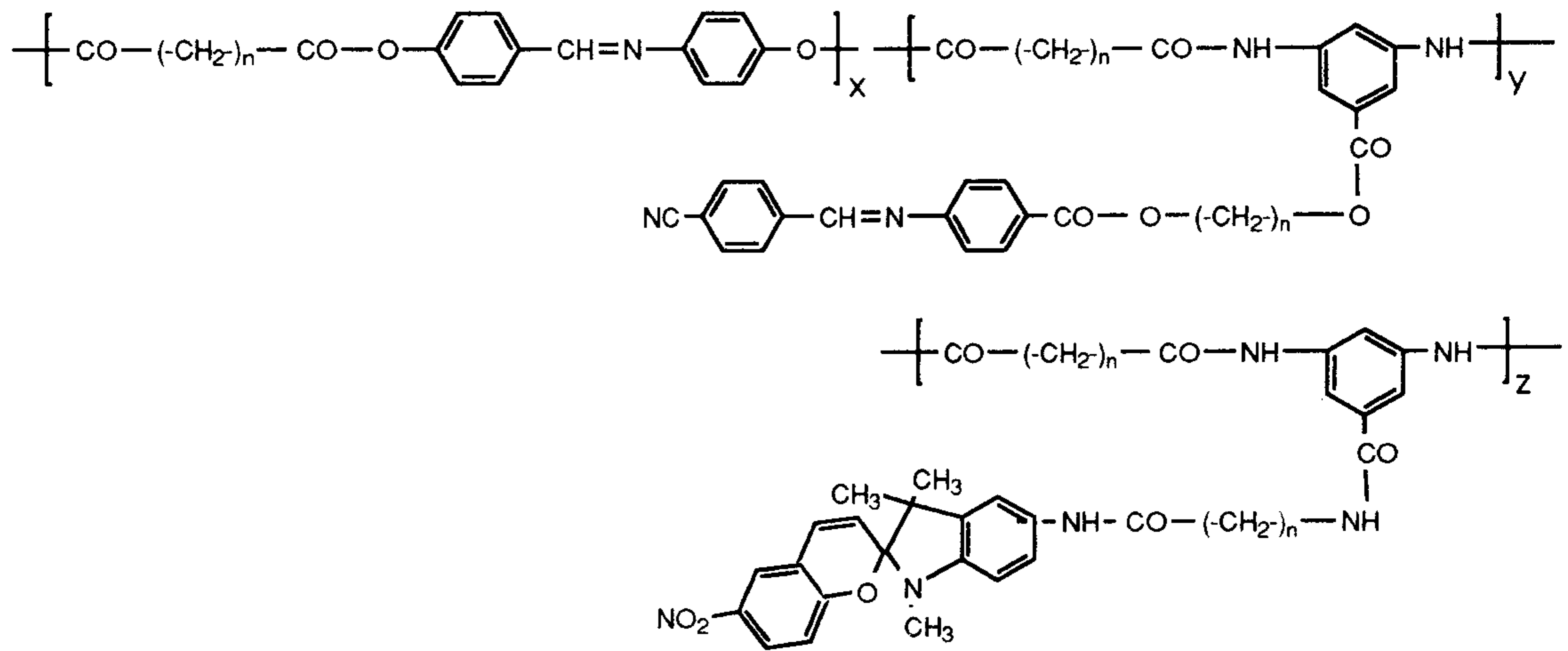
이들 복합형 액정고분자의 특징은 주쇄 메조젠으로 이루어진 액정고분자에 비해 양호한 용해성을 가지며 축쇄 액정고분자에 비해서는 이방성 상태에서 높은 열적 안정성을 보이면서, 이방성 상태에서의 액정 거동은 축쇄 액정 고분자와 유사한 변화를 보인다. 제조 방법은 통상의 저온 용액중합법에 의해 제조되며 메조젠의 제조 또한 통상의 메조젠 합성 방법으로 용이하게 제조될 수 있다.

3. 광변색성 복합형 액정고분자

광변색성 고분자의 기록 감도 및 기록유지 성능의 향상을 위해 광기록의 여러 가지 방식에 대한 집중적인 검토를 통하여 감응속도가 빠르고 높은 기록 안정성을 나타내는 광기록용 유기고분자 재료의 분자 구조를 설계하였다.

먼저, 광변색성 단위는 가장 우수한 광반응 성능을 지닌다고 평가되는 SP 단위를 채택하였다. 무색의 SP는 250- 310 nm의 빛에 의해 순간적으로 청색의 Mc구조로 전환되고, 가시광선에 의해 신속히 SP구조로 되돌아 가는 성질을 가진다. 또한 Mc는 반도체 레이저의 파장영역의 빛을 흡수하므로 재생용 레이저로 해독이 가능하다는 이점이 있다. 다음, 고분자 매트릭스는 측쇄 액정 고분자의 낮은 전이온도를 보완하기 위하여 고분자의 주쇄에도 액정 메조젠을 함유하는 주쇄-측쇄 복합형 액정고분자를 설계하였다. 이것은 측쇄 액정 고분자의 주쇄의 대부분을 차지하는 아크릴계 또는 실록산계 대신 축합 중합에 의해 제조되는 주쇄 액정 고분자에 유연기로써 메조젠과 연결되어 있는 가지를 갖는 축합단량체를 공중합 하여 제조되도록 하였다. 이들 단량체는 모두 손쉽게 제조 또는 구입할 수 있는 출발물질로부터 잘 알려진 합성반응을 통해 제조될 수 있는 화합물들을 채택하였고 중합체의 제조 또한 통상의 축합중합법에 의해 제조되도록 하였다. 이러한 복합형 액정 고분자로서 연구되어진 바로는 거의 메조젠을 가진 유연쇄를 분지로 갖는 말론산 클로리드(malonic acid dichloride)를 이용하여 제조되는 것들로서, 이들은 주쇄의 염기성 단량체의 제조과정이 복잡하며 이염기산 클로리드 단량체의 분자량이 매우 커서 고중합도의 중합체를 제조하기 어렵다. 따

라서 본 연구에서는 새로운 구조를 가진 염기성의 분지형 단량체와 염기성의 주쇄 메조젠 단량체를 알킬계 이염기산에 의해 공중합 하도록 하였고 또한 분지형 단량체의 메조젠을 일정비율 SP단위로 대체하여 빠른 감응시간과 기록안정성을 지니는 광변색성 복합형 액정 고분자를 설계하였다.



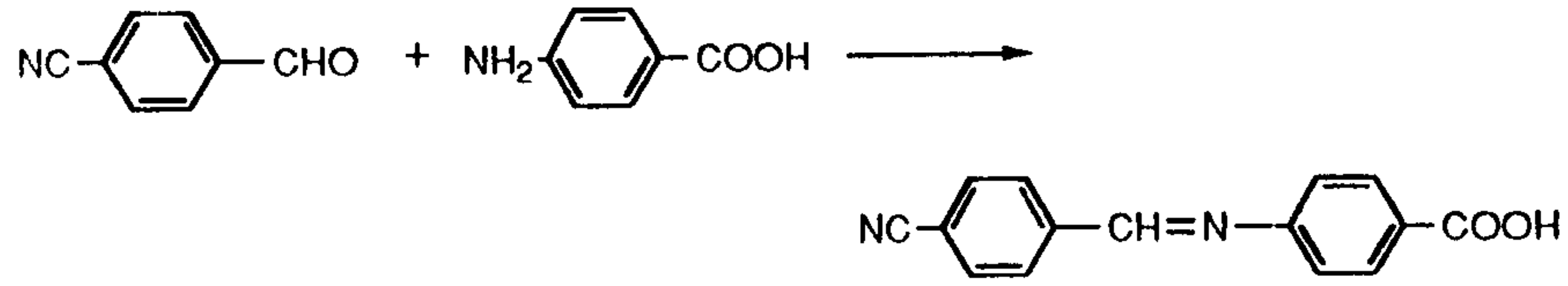
광변색성 복합형 액정고분자

주쇄 메조젠 : 방향족 dihydroxyl 화합물

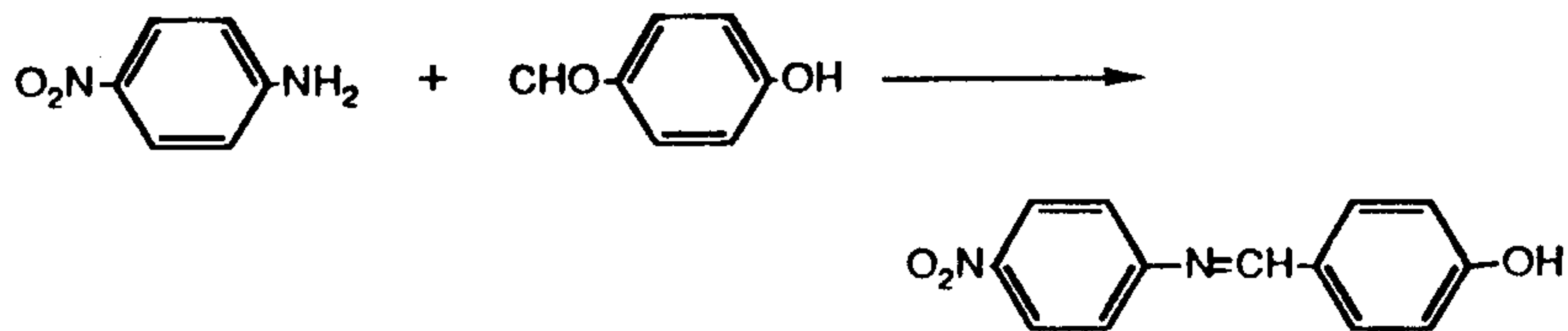


[N-(p-hydroxy)-benzylidene]aminophenol

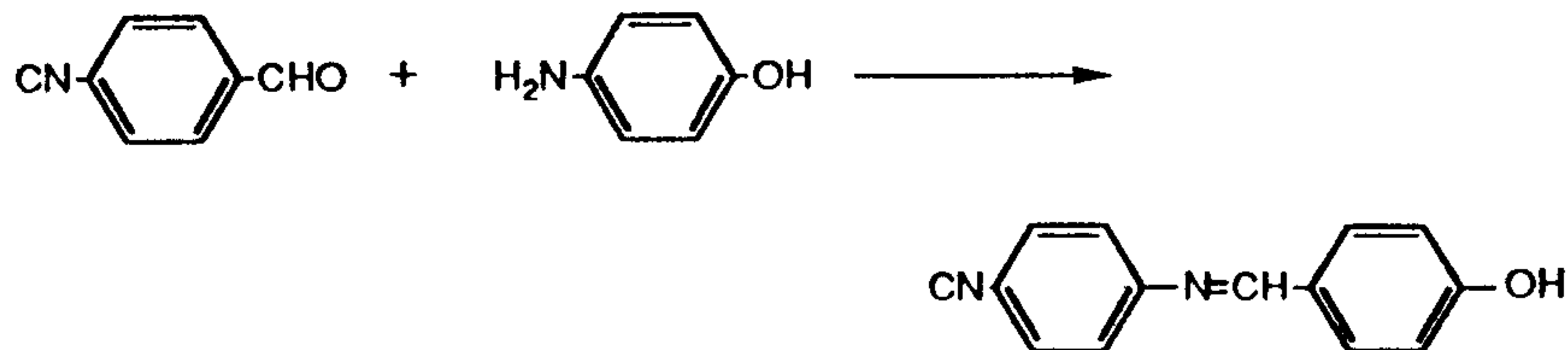
Azomethine 계 축쇄 방향족 메조젠



[N-(p-Cyano)-benzylidene]aminobenzoic acid

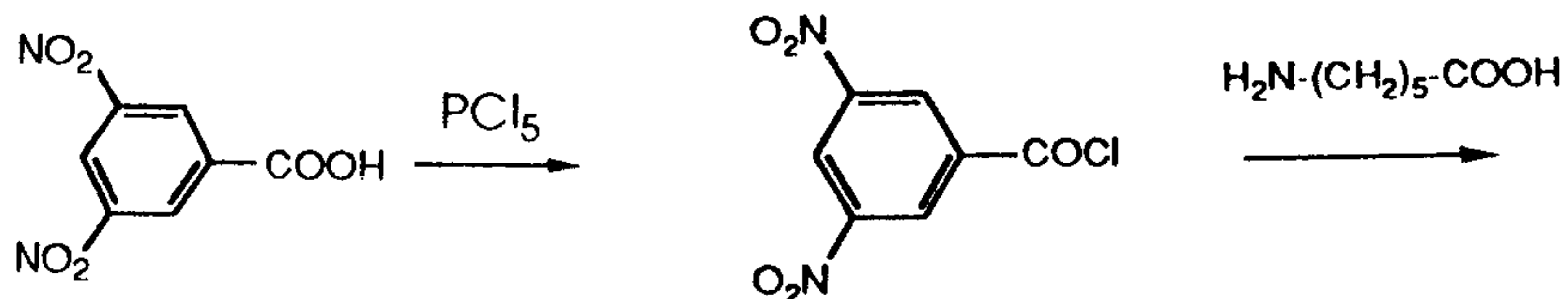


[N-(p-Nitro)-benzylidene]aminophenol



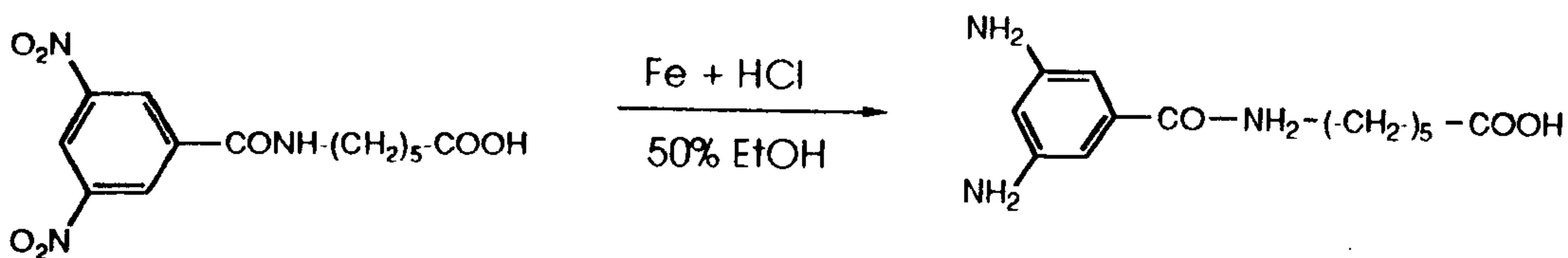
[N-(p-Cyano)-benzylidene]aminophenol

분지형 단량체 : 3,5-diaminobenzoyl 화합물



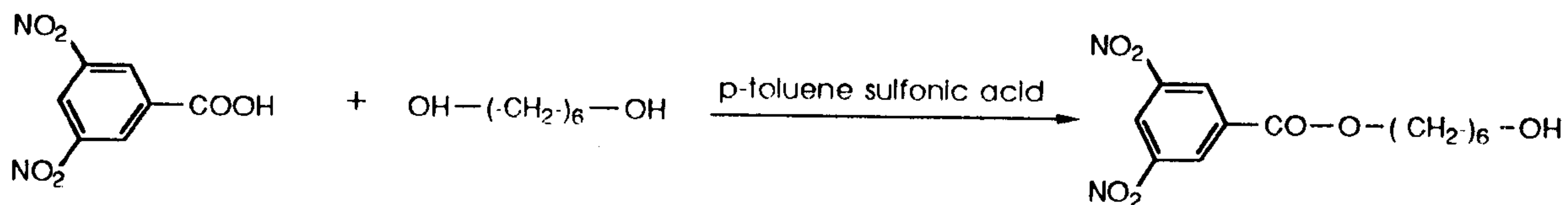
3,5-dinitrobenzoic acid

3,5-dinitrobenzoyl chloride



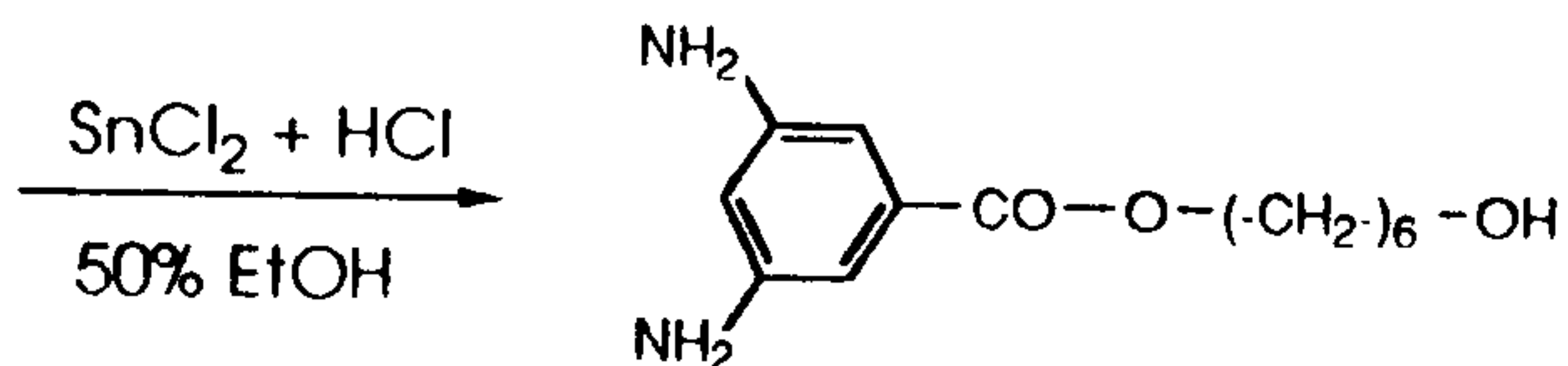
N-(3,5-dinitrobenzoyl)-ε-aminocaproic acid

N-(3,5-diaminobenzoyl)-ε-aminocaproic acid



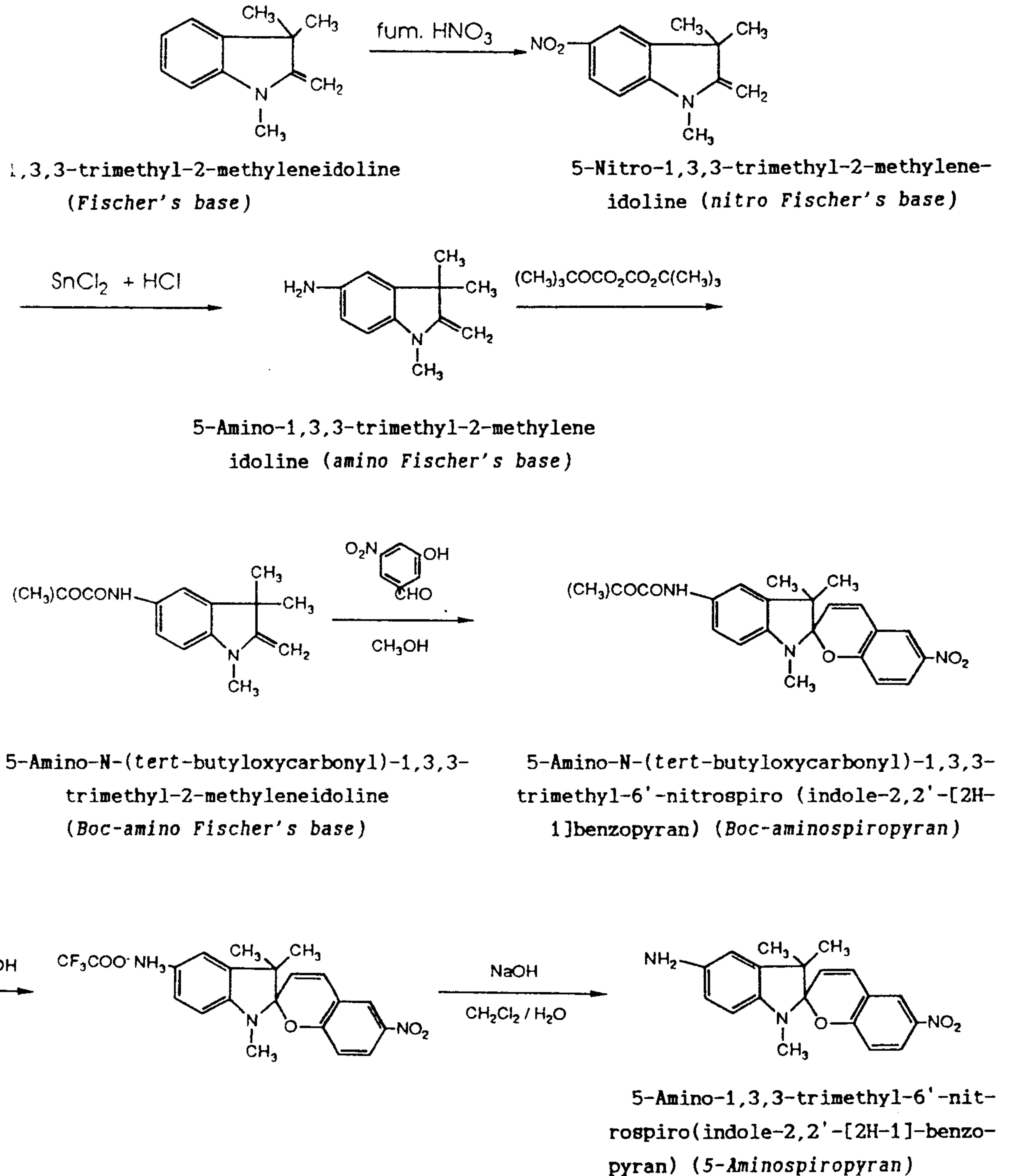
3,5-dinitrobenzoic acid

6-(3,5-dinitrobenzoyloxy)-1-hexanol



6-(3,5-diaminobenzoyloxy)-1-hexanol

년색 단위 : aminobenzospiropyran



제 2 절 합성 및 구조 확인

1. Azomethine계 주쇄 메조젠의 합성

N-(p-Hydroxybenzylidene)aminophenol

감압 증류하여 정제된 36.6g의 *p*-hydroxybenzaldehyde와 1g의 *p*-toluenesulfonic acid를 100ml의 에탄올에 용해한 다음 여기에 32.7g의 4-aminophenol을 100ml의 에탄올에 녹인 용액을 떨어뜨렸다. 반응액의 색은 연황색에서 진황색으로 즉시 변화하였으며 이를 2 시간 동안 비등온도에서 교반하면서 반응시켰다. 반응이 끝난 후 냉각하여 생성된 결정을 여과하고, 여과액을 1/2로 농축하여 생성된 결정을 합하여 무수 에탄올에서 재결정하여 정제하였다.

FTIR (그림 27-A) : Ar-OH 3300-3000 cm^{-1} /CH=N 1620-130 cm^{-1} /-C-O 1280 cm^{-1}

NMR (그림 27-B) : Ar-O-H 3.1-3.8ppm/Ar-H 6.6-7.9ppm/-N=CH- 8.4ppm

2. 측쇄 메조젠의 합성

N-(p-Cyanobenzylidene)aminobenzoic acid

13.1g의 *p*-cyanobenzaldehyde와 13.7g의 *p*-aminophenol을 1g의 LiCl을 함유한 DMAc 150ml에 녹인 후 50°C에서 2 시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 반응이 끝난 후 반응액을 과량의 차가운 증류수로 침전시켜 여과한 다음 차가운 증류수로 3 회 세척하였다. 세척된 연황색의 무정형 분말을 무수 에탄올로 재결정하여 밝은 황색의 *N-(p-cyanobenzylidene)aminobenzoic acid*를 얻었다.

FTIR (그림 28-A) : Ar-H 3100 cm^{-1} /Carbonyl 1680 cm^{-1} /CH=N 1600 cm^{-1}

NMR (그림 28-B) : COO-H 7.0-8.5ppm/Ar-H 6.5-8.2ppm/-N=CH- 8.8ppm

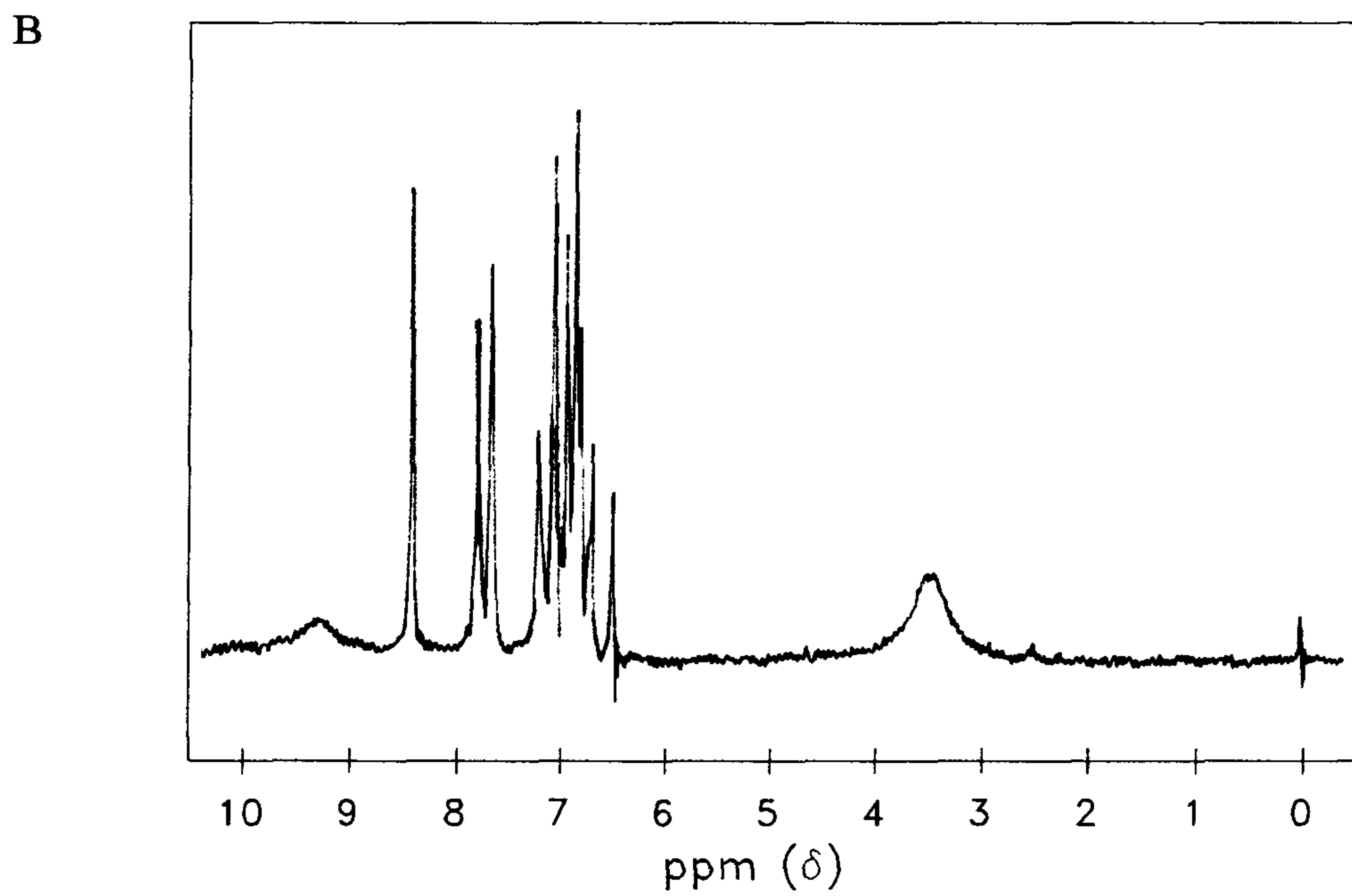
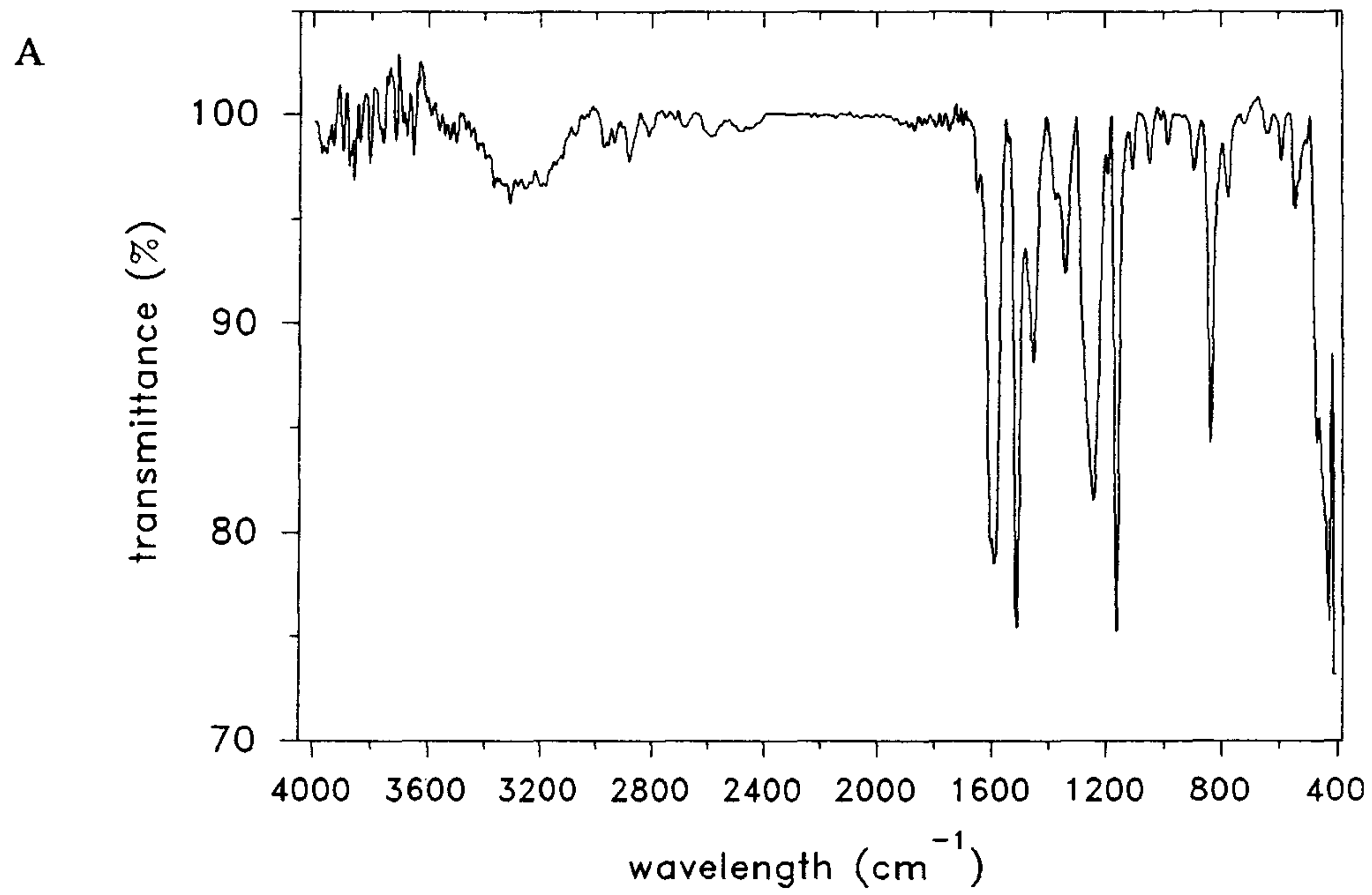


그림 27. N-(*p*-Hydroxybenzylidene)aminophenol의 FT-IR과 NMR스펙트럼.

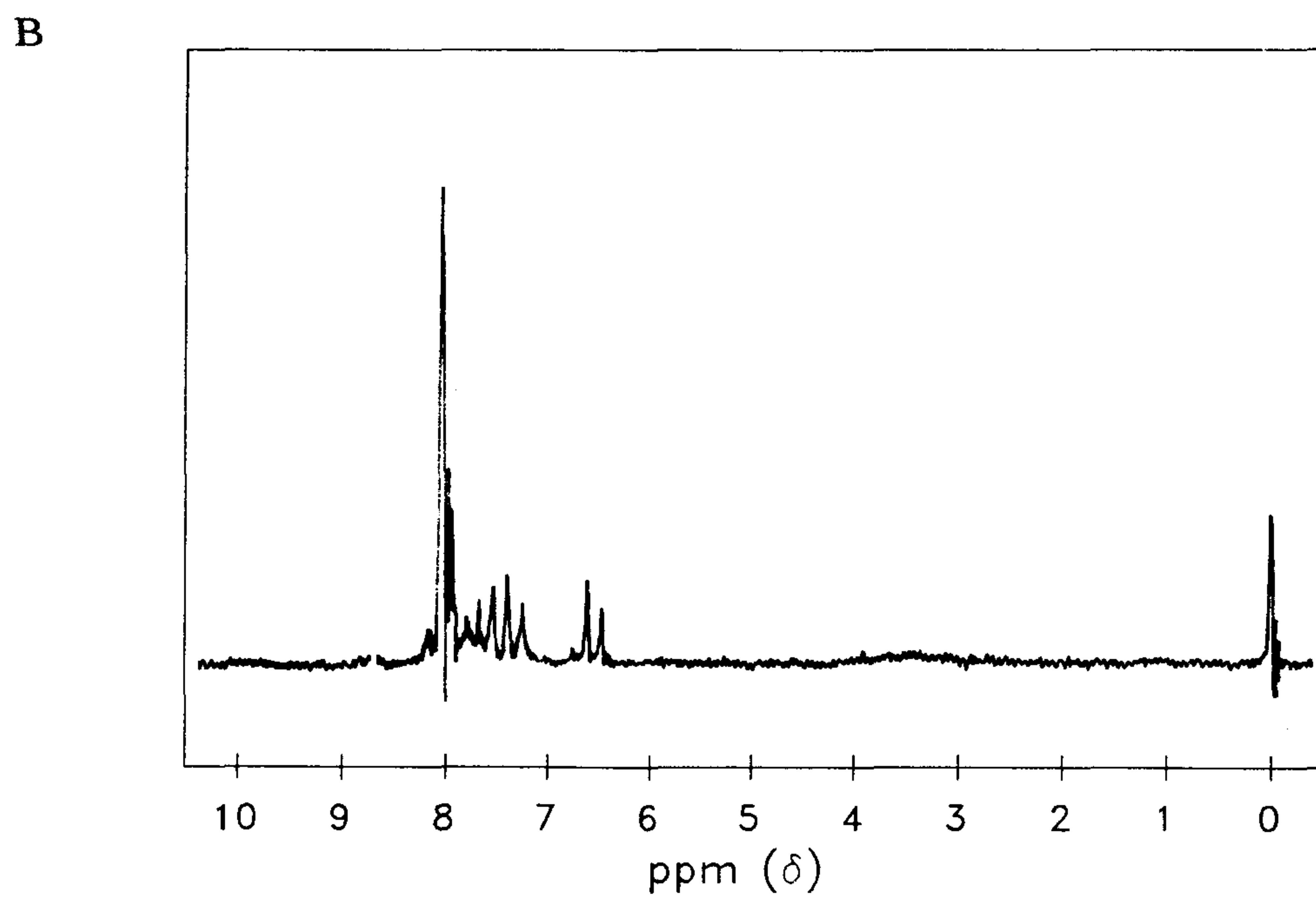
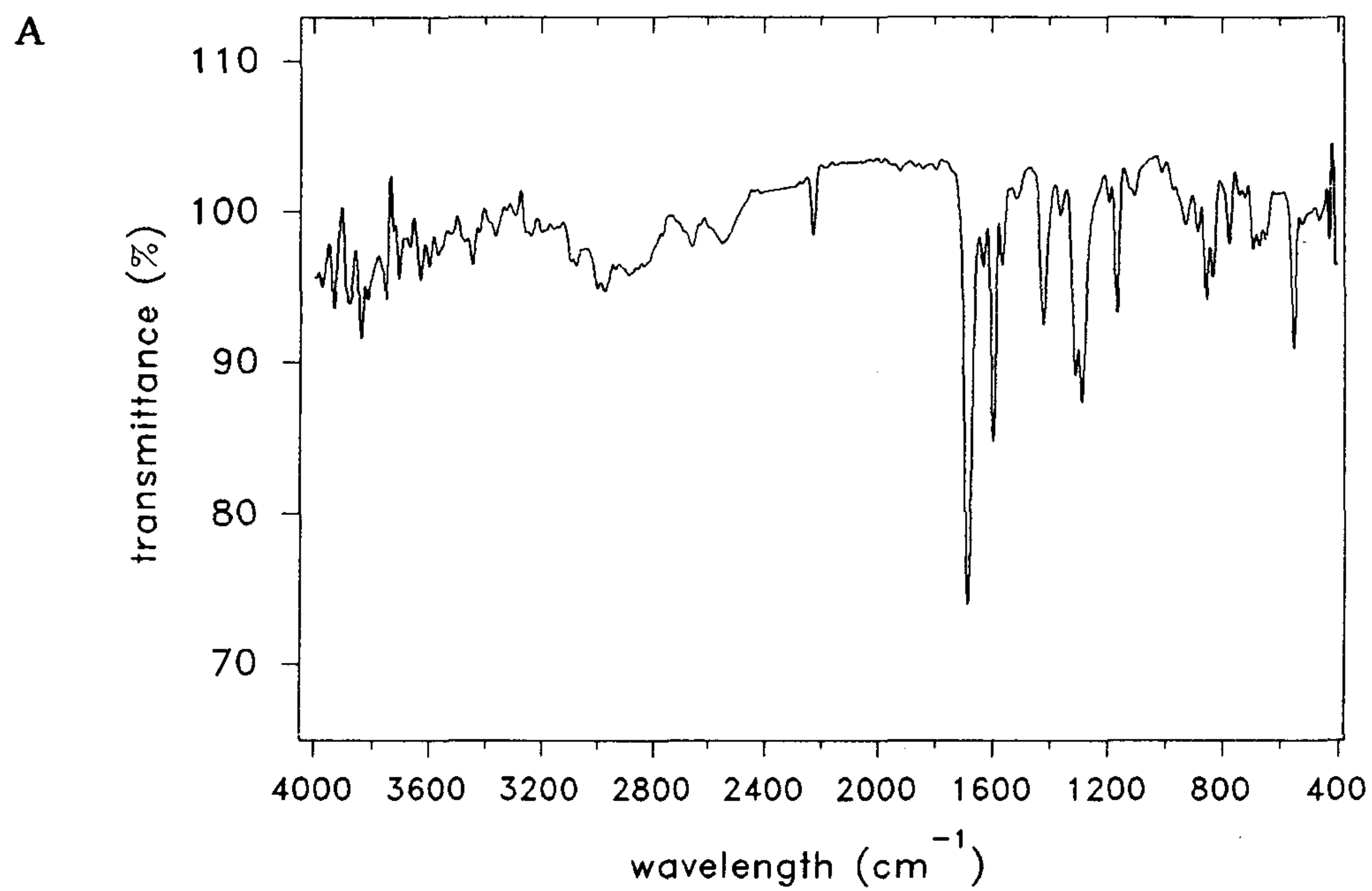


그림 28. N-(*p*-Cyanobenzylidene)aminobenzoic acid의 FT-IR과 NMR스펙트럼

N-(*p*-Nitrobenzylidene)aminophenol

sulfonic acid를 150ml의 에탄올에 용해한 다음 여기에 38g의 4-hydroxy benzaldehyde를 100ml의 에탄올에 녹인 용액을 떨어뜨렸다. 반응액의 색은 연황색에서 주황색으로 변하였으며 이를 2 시간 동안 비등온도에 서 교반하면서 반응시켰다. 반응이 끝난 후 냉각하여 생성된 결정을 여과하고, 여과액을 ½로 농축하여 생성된 결정을 합하여 무수 에탄올로 재결정하여 정제하였다.

FTIR (그림 29-A) : Ar-OH 3500cm^{-1} /Ar-H 3080cm^{-1} /C≡N 2240cm^{-1} /C=O 1800cm^{-1}

NMR (그림 29-B) : COO-H 11.3ppm/Ar-H 6.5-8.1ppm/-CH=N 5.8-7.1ppm

p-(*p*-Cyanobenzoyloxy)-benzoic acid

p-Cyanobenzoic acid 10g을 150ml의 thionylchloride와 혼합한 다음 여기에 0.2ml의 DMF를 가하여 5 시간 동안 비등온도에서 반응시켰다. 반응이 끝난 후 여분의 thionylchloride를 증류하여 제거한 다음 0.5mmHg에서 Vigreux column을 통해 감압증류하여 9.75g의 *p*-cyanobenzoylchloride를 얻었다. 이를 Na으로 탈수하여 증류된 THF 100ml에 녹인 다음 8.3g의 *p*-hydroxybenzoicacid와 8ml의 triethylamine을 녹인 200ml의 THF용액에서 서서히 적가하였다. 상온에서 5 시간 동안 교반하면서 반응시킨 후 과량의 차가운 증류수에 침전시켜 여과한 다음 acetone으로 재결정하였다.

FTIR (그림 30-A) : COO-H $3500-3300\text{cm}^{-1}$ /Ar-H 3100cm^{-1} /C≡N 2240cm^{-1} /C=O 1800cm^{-1}

NMR (그림 30-B) : Ar-H 6.7-8.3ppm COO-H- 7.2-9.2ppm

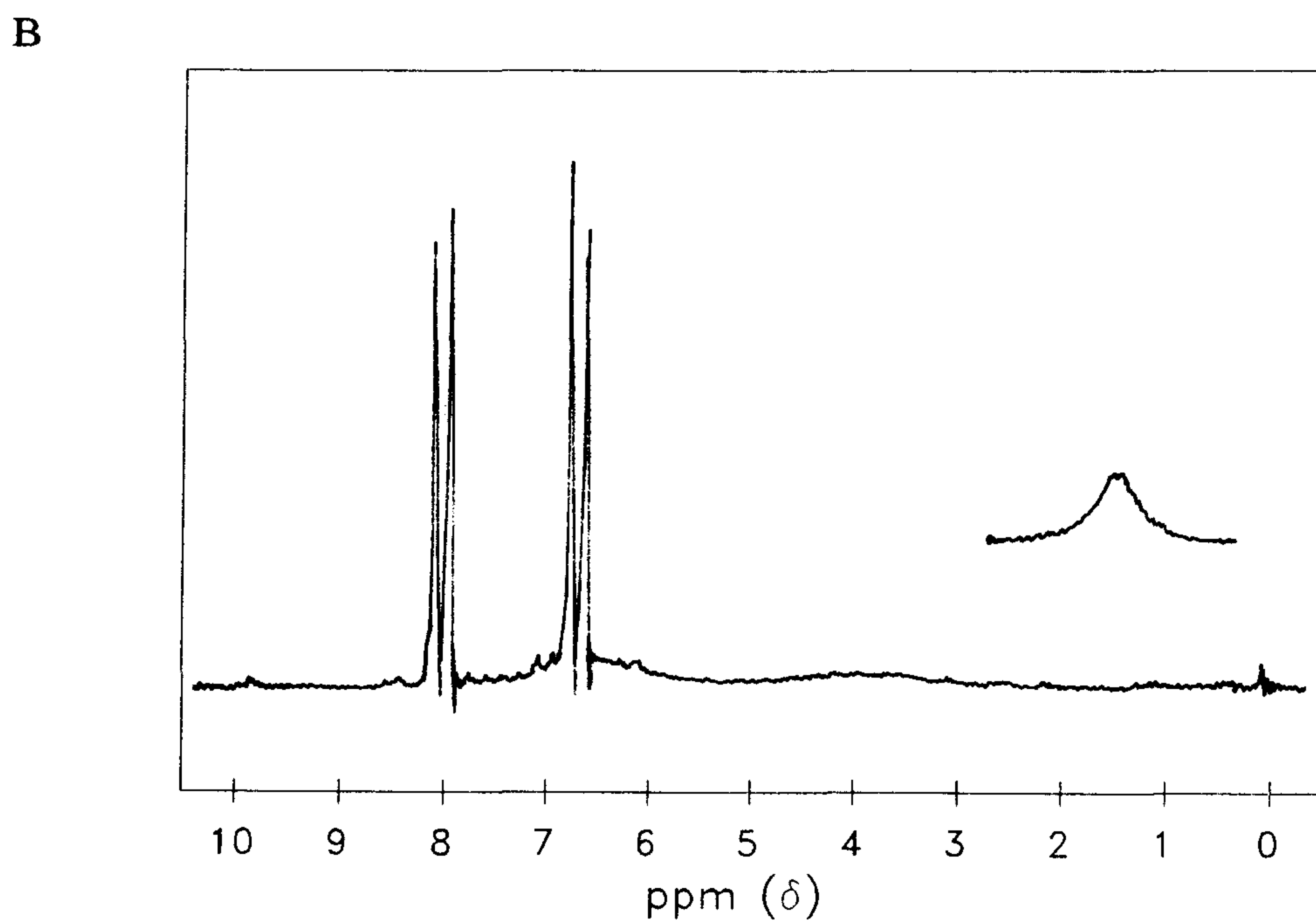
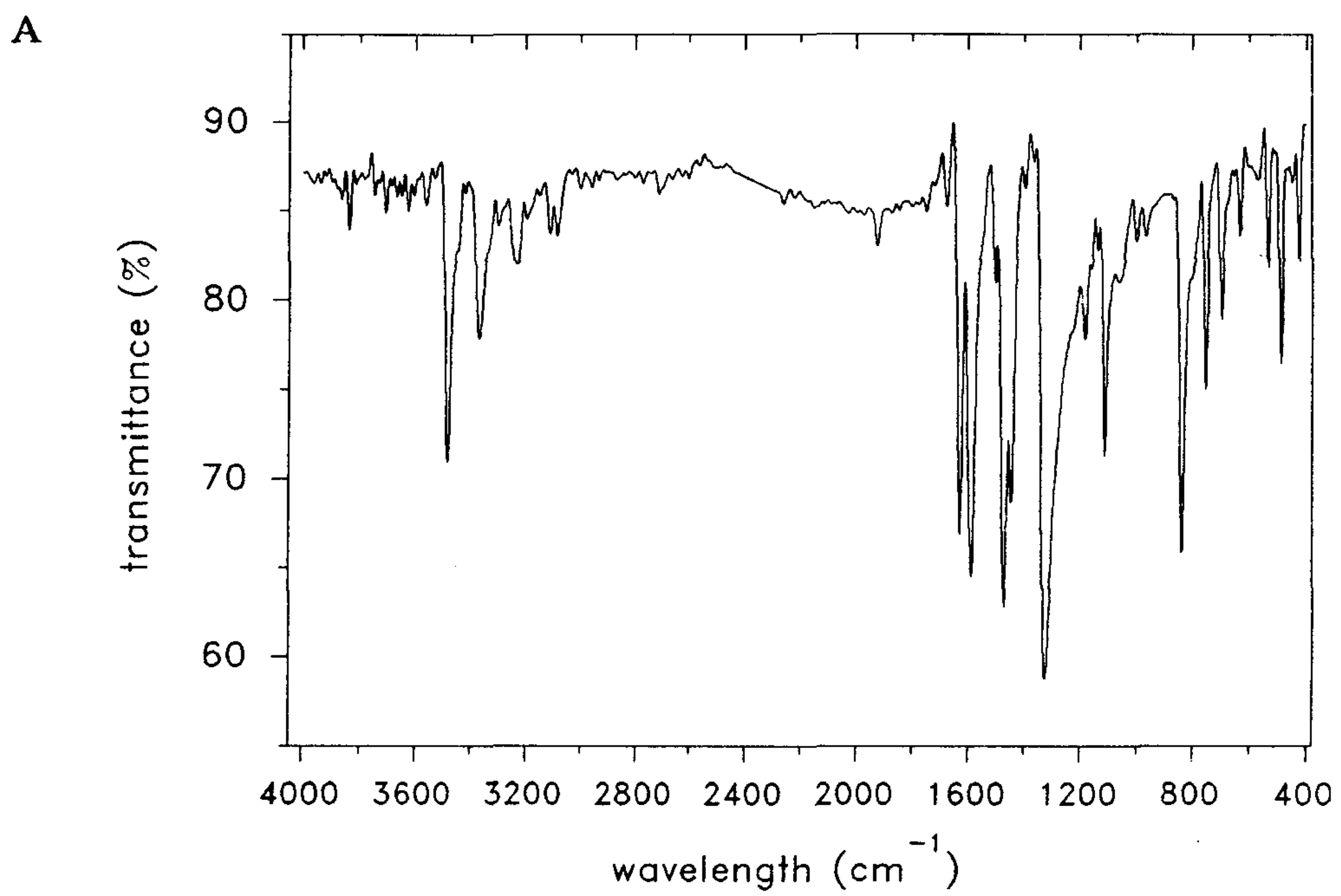
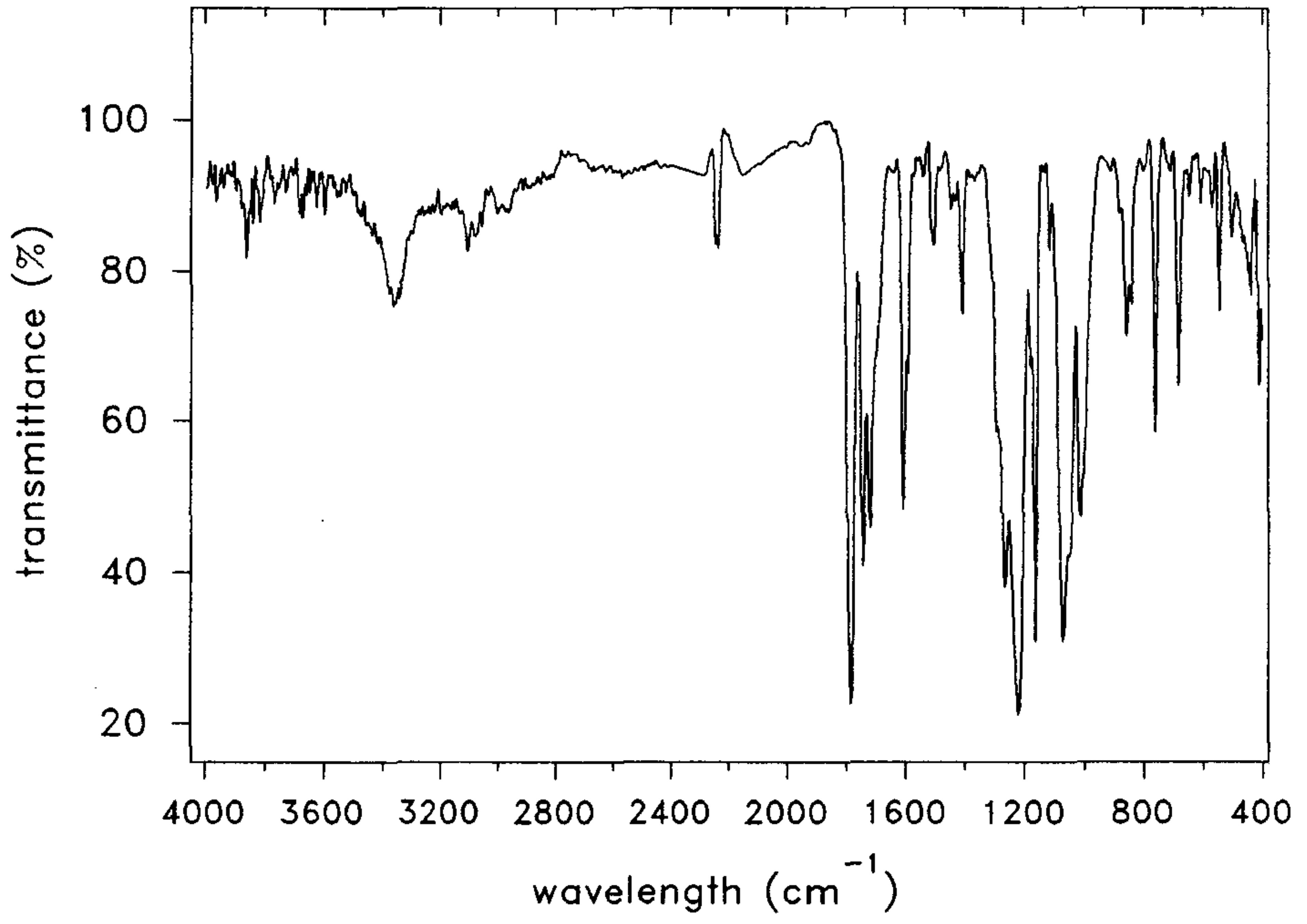


그림 29. N-(*p*-Nitrobenzylidene)aminophenol의 FT-IR과 NMR스펙트럼.

A



B

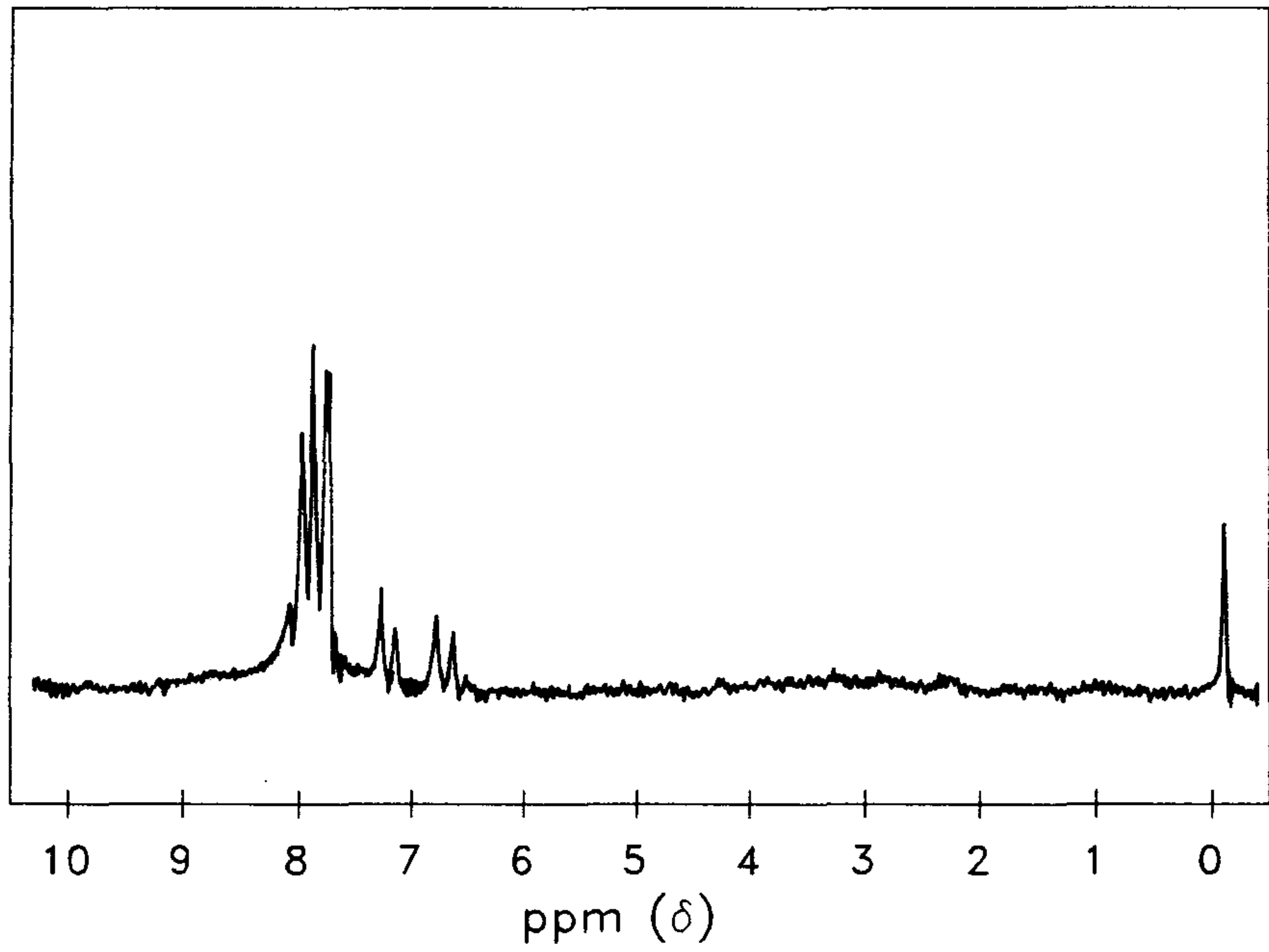


그림 30. *p*-(*p*-Cyanobenzoyloxy)-benzoic acid의 FT-IR과 NMR스펙트럼.

3. 분지형 단량체의 합성

N-(3,5-Diaminobenzoyl)- ϵ -aminocaproic acid

a. *N*-(3,5-Dinitrobenzoyl)- ϵ -aminocaproic acid

3,5-Dinitrobenzoic acid 60g을 65g의 PCL₅와 반응시킨 후 감압증류를 통해 3,5-dinitrobenzoylchloride 66g을 얻었다. 이를 200ml의 무수 THF에 녹인 다음, 37.5g의 ϵ -aminocaproic acid와 10ml의 triethylamine을 녹인 250ml의 초산 용액에 서서히 적가하여 3 시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 과량의 차가운 물에 침전시켜 얻은 연황색의 결정을 에탄올로 재결정하여 55g의 연황색 침상결정을 얻었다.

FTIR (그림 31-A) : Ar-H 2940cm⁻¹/Carbonyl 1600cm⁻¹/CH=N 1600cm⁻¹

NMR (그림 31-B) : Ar-H 7.0-9.0ppm/NH 6.0-7.0ppm -CH₂- 1.1-3.6ppm

b. *N*-(3,5-Diaminobenzoyl)- ϵ -aminocaproic acid

16.3g의 *N*-(3,5-dinitrobenzoyl)- ϵ -aminocaproic acid와 17g의 금속 철 분말을 50cc의 에탄올 수용액과 혼합하여 교반하면서 비등점까지 가열하였다. 여기에 1.1cc의 진한 염산을 포함한 50ml의 50% 에탄올 수용액을 가하고 2 시간 동안 환류 반응시켰다. 이후 염산의 양에 해당하는 KOH의 15% 알코올 용액을 가한 결과 반응액은 진홍색으로 변하였고 이 반응액을 비등 온도에서 여과하여 여분의 철을 제거하였다. 다음 6N H₂SO₄ 수용액 16.8ml를 가하여 산성화 하고 그 결과로 생성된 연고동색의 현탁액을 500ml의 ether에 쏟아부어 베이지색의 침전물을 얻었다. 이를 여과하여 공기중에서 말린 후 80ml의 증류수에 녹인 다음 pH 7-7.5가량 되도록 진한 KOH 수용액

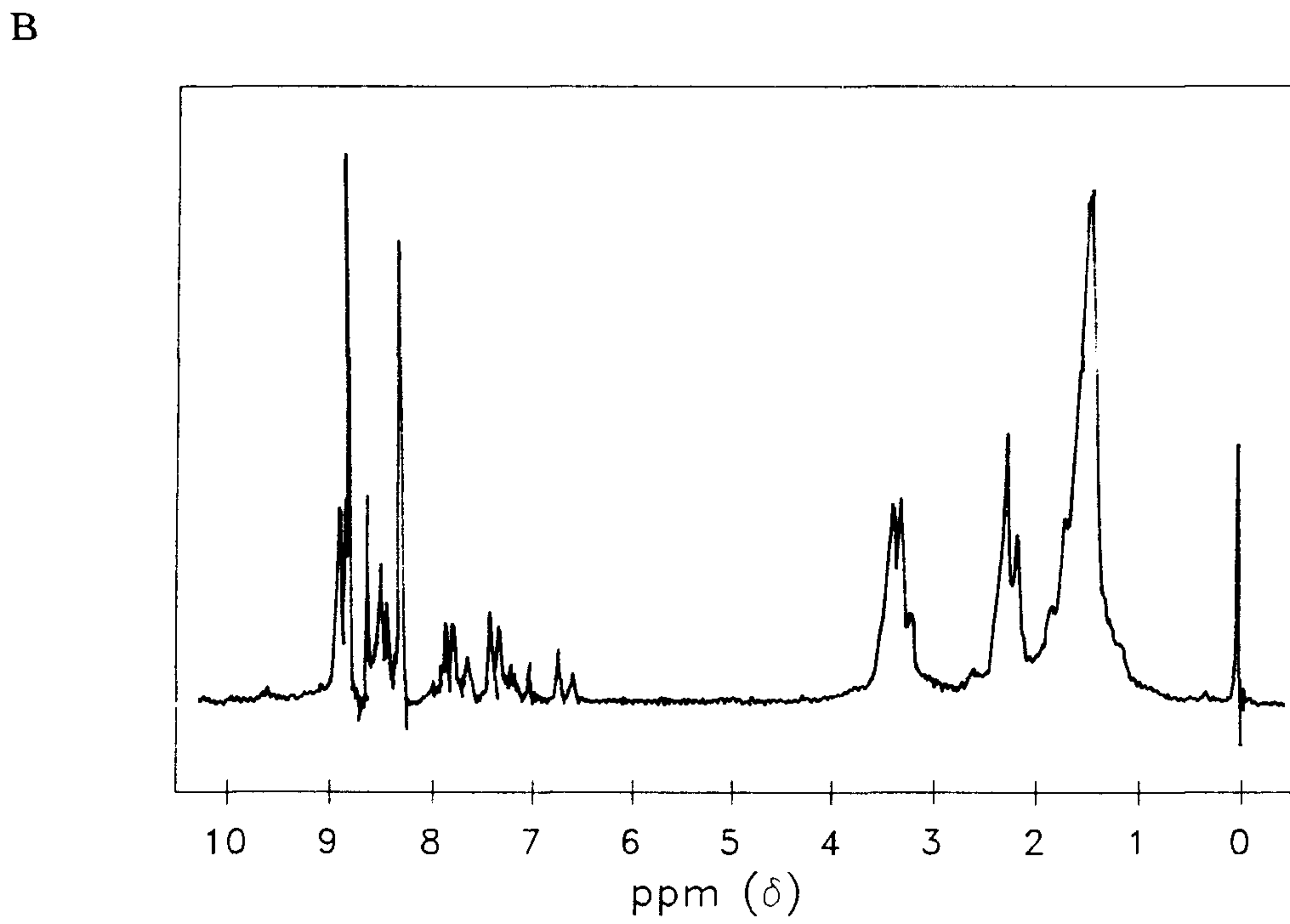
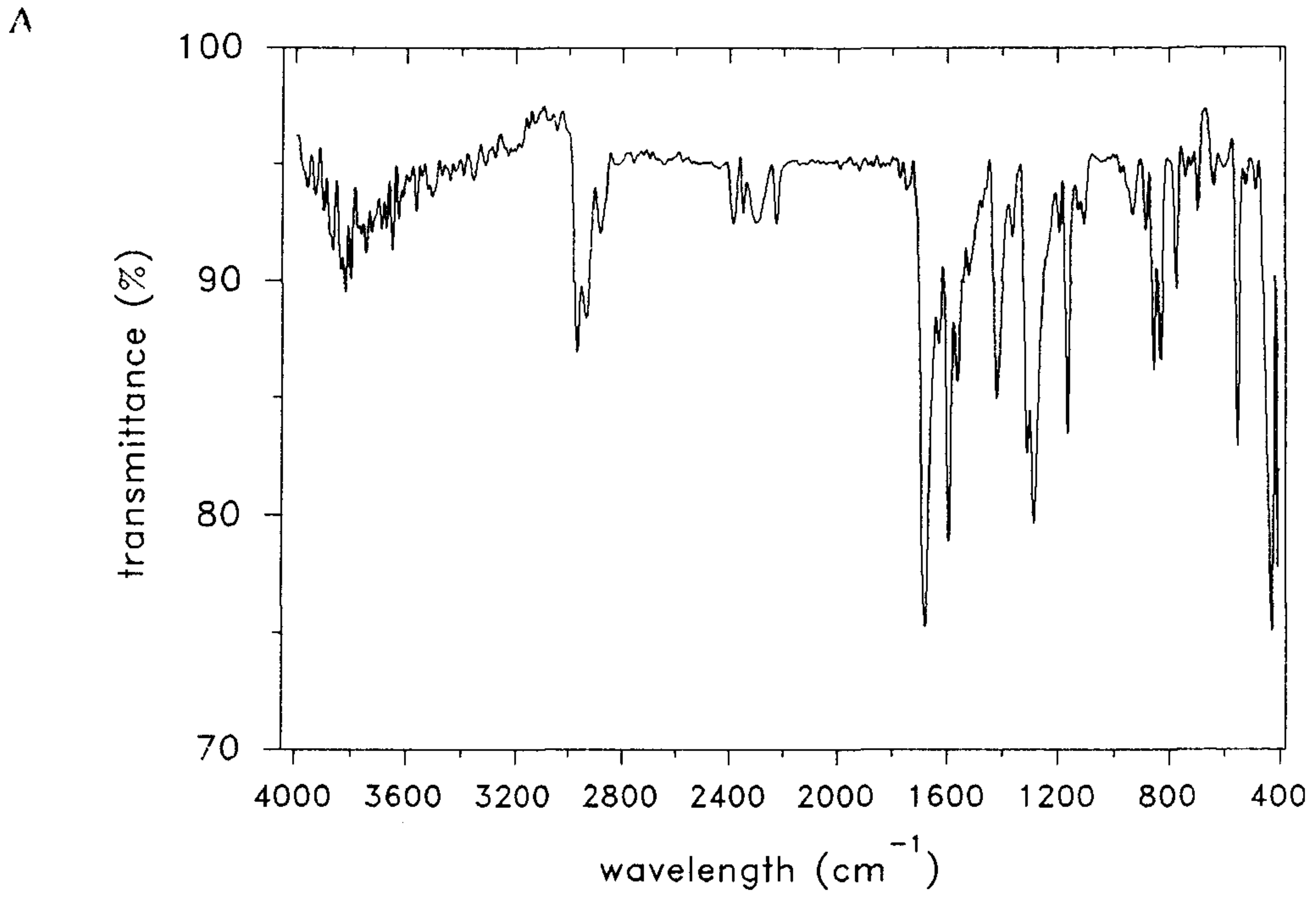


그림 31. N-(3,5-Dinitrobenzoyl)- ϵ -aminocaproic acid의 FT-IR과 NMR스펙트럼.

을 가하여 생성된 침전물을 여과, 황갈색의 N-(3,5-diaminobenzoyl)- ϵ -aminocaproic acid을 얻었다.

6-(3,5-Diaminobenzoyloxy)-1-hexanol

a. 6-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)-1-hexanol

21.2g의 3,5-dinitrobenzoic acid와 p-toluenesulfonic acid 1g을 300 ml의 toluene에 녹인 후 80g의 1,6-hexanediol을 가하여 완전히 용해되도록 비등점 까지 가열하였다. 비등온도에서 반응시 탈수 축합반응을 통해 생성되어 나오는 물을 Dean-Stark trap을 통하여 제거해내면서 16 시간동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 용매인 toluene을 증류하여 원래의 액량의 1/3이 되도록 다음 증류수로 3-4 회 세척하여 잔여의 1,6-hexanediol을 제거하였다. 그 결과 석출된 정제되지 않은 연황색의 6-(3,5-dinitrobenzoyloxy)-1-hexanol 결정을 다시 toluene으로 재결정하였다.

FTIR (그림 32-A) : Ar-OH $3500-3200\text{cm}^{-1}$ /Ar-H 3100cm^{-1} /aliphatic C-H $2800-2950\text{cm}^{-1}$ /C=O 1750cm^{-1} /Nitro 1350cm^{-1}

NMR (그림 32-B) : Ar-O-H 1.9ppm/Ar-H 9.2ppm/-CH₂- 1.4-4.7ppm

b. 6-(3,5-Diaminobenzoyloxy)-1-hexanol

15.6g의 6-(3,5-dinitrobenzoyloxy)-1-hexanol과 17g의 금속 철 분말을 50cc의 에탄올 수용액과 혼합하여 교반하면서 비등점까지 가열하였다. 여기에 1.1cc의 진한 염산을 포함한 50ml의 50% 에탄올 수용액을 가하고 2 시간 동안 환류 반응시켰다. 이후 염산의 양에 해당하는 KOH의 15% 알코올 용액을 가한 결과 반응액은 진홍색으로 변하였고 이 반응액을 비등온도에서 여과하여 여분의 철을 제거하였다. 다음 6N H₂SO₄ 수용액 16.8ml를 가하여

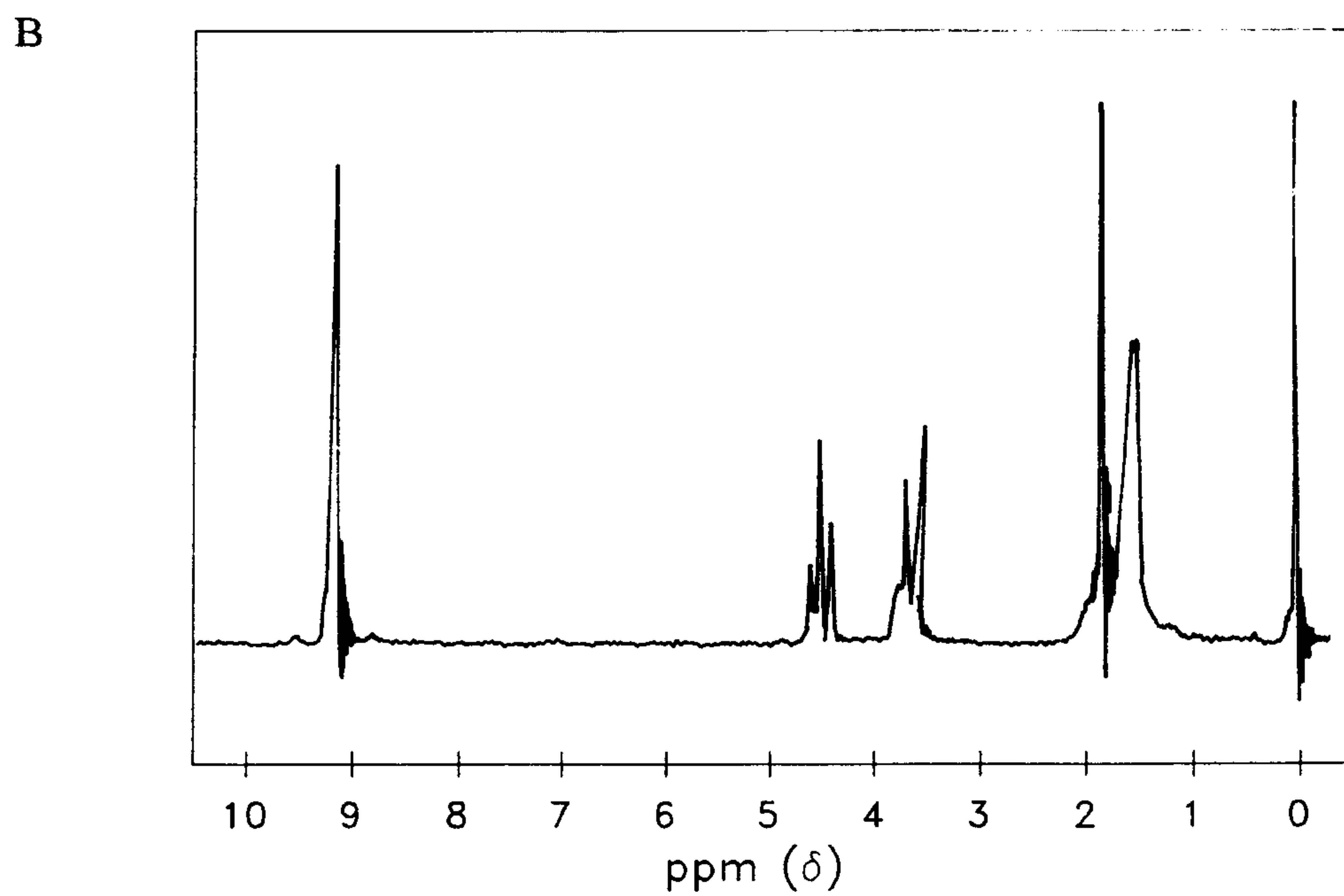
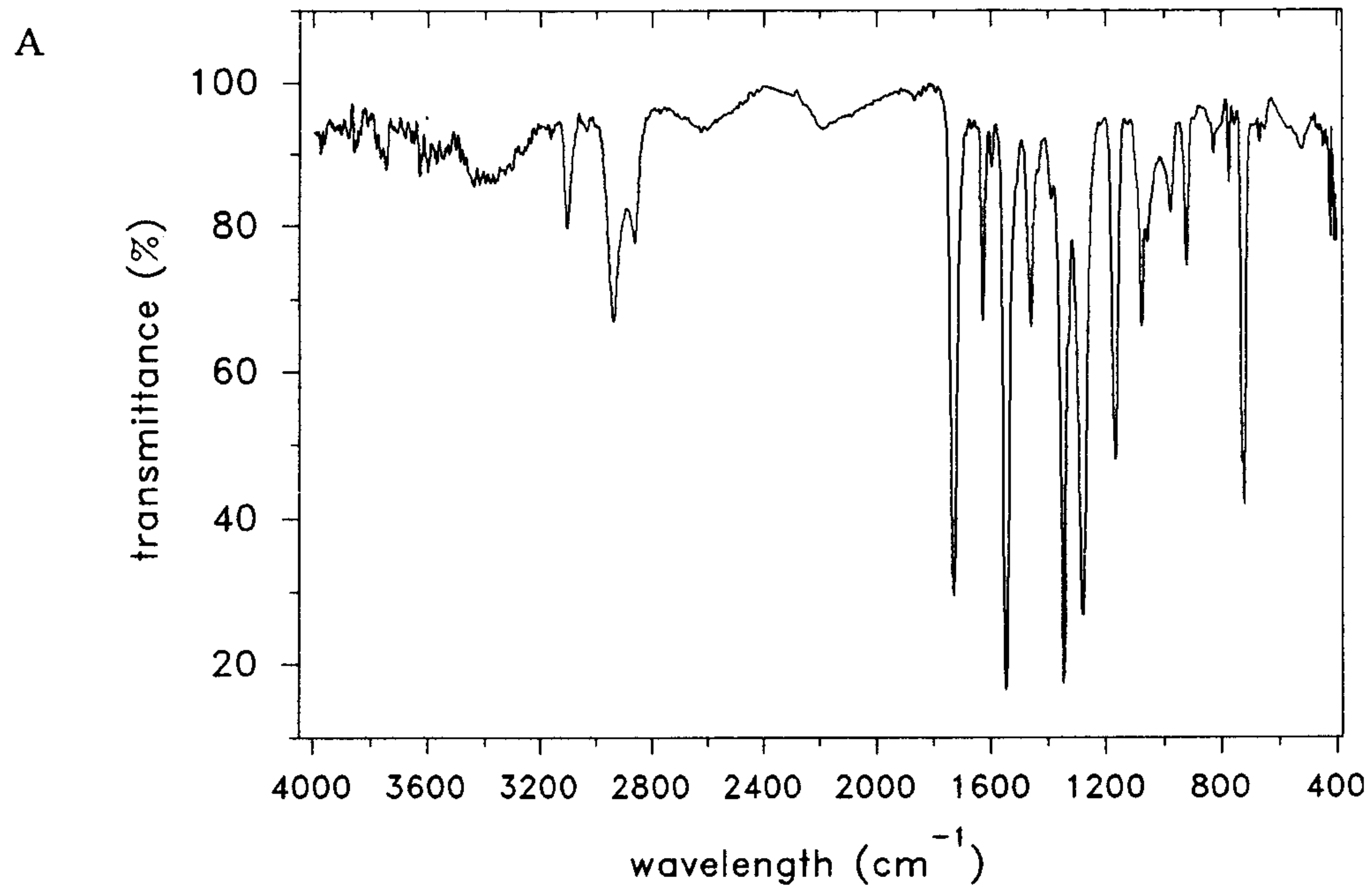


그림 32. N-(3,5-Dinitrobenzoyloxy)-1-hexanol의 FT-IR과 NMR스펙트럼.

산성화 하고 그 결과로 생성된 연고동색의 현탁액을 500ml의 ether에 쏟아 부어 베이지색의 침전물을 얻었다. 이를 여과하여 공기중에서 말린 후 80ml의 증류수에 녹인 다음 pH 7-7.5가량 되도록 진한 KOH 수용액을 가하여 생성된 침전물을 여과, 황갈색의 6-(3,5-diaminobenzoyloxy)-1-hexanol을 얻었다.

FTIR (그림 33-A) : Ar-NH₂ 3600-3200cm⁻¹/Ar-H 3100cm⁻¹/aliphatic C-H 2800-2950cm⁻¹/C=O 1750cm⁻¹

NMR (그림 33-B) : Ar-O-H 3.2ppm/Ar-H 7.6-7.8ppm -CH₂- 1.9-3.6ppm

4. 광변색단위의 합성

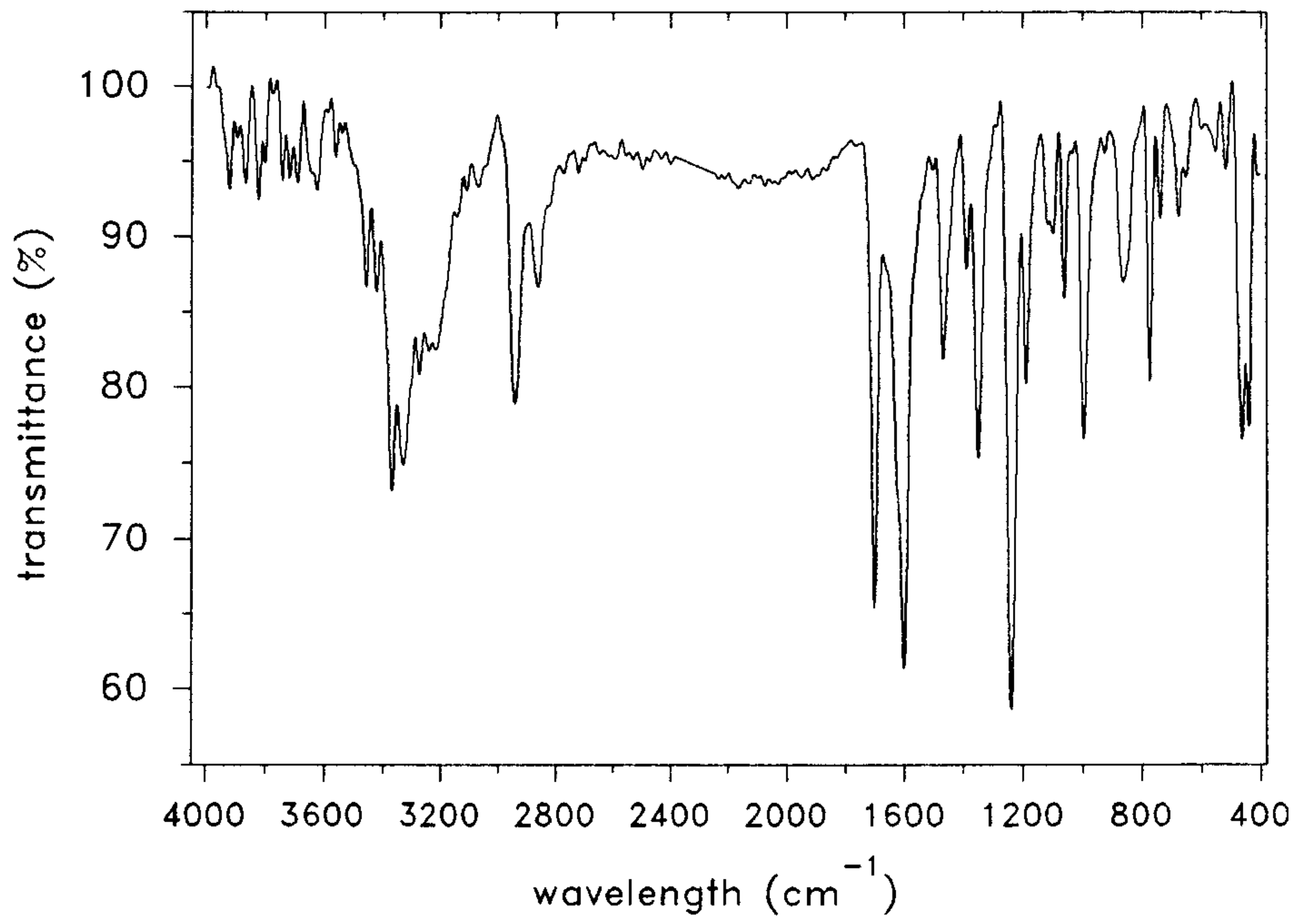
5-Amino-1,3,3-trimethyl-6'-nitrospiro(indole-2,2'-[2H-1]-benzopyran)

a. *5-Nitro-1,3,3-trimethyl-2-methylindoline*⁴⁵

감압증류(66-68°C)하여 정제된 1,3,3-trimethyl-2-methylindoline 25g을 65ml의 진한 황산에 50°C의 온도를 유지하도록 서서히 가하여 녹인 다음 비중 1.51의 발연질산 6.5ml와 진한 황산 25ml의 혼합액을 온도를 유지하면서 서서히 가하여 상온에서 3 시간 동안 반응시킨 후 50°C이하의 온도에서 1 주야 정치하였다. 다음 진홍색의 반응액을 0.5L의 얼음물로 희석하여 유리 섬유로 된 여과지를 통해 여과한 후 여과액을 30%가량의 진한 NaOH 수용액으로 알칼리화 하였다. 이 때 얼음물로 계속 냉각하여 반응액의 온도가 상온을 유지하도록 하였다. 그 결과 생성된 진한 자주색의 고형물을 여과하고

45. D. J. Gale and J. F. K. Wilshire, *J. Soc. Dyers Colour.*, **90**, 97 (1974).

A



B

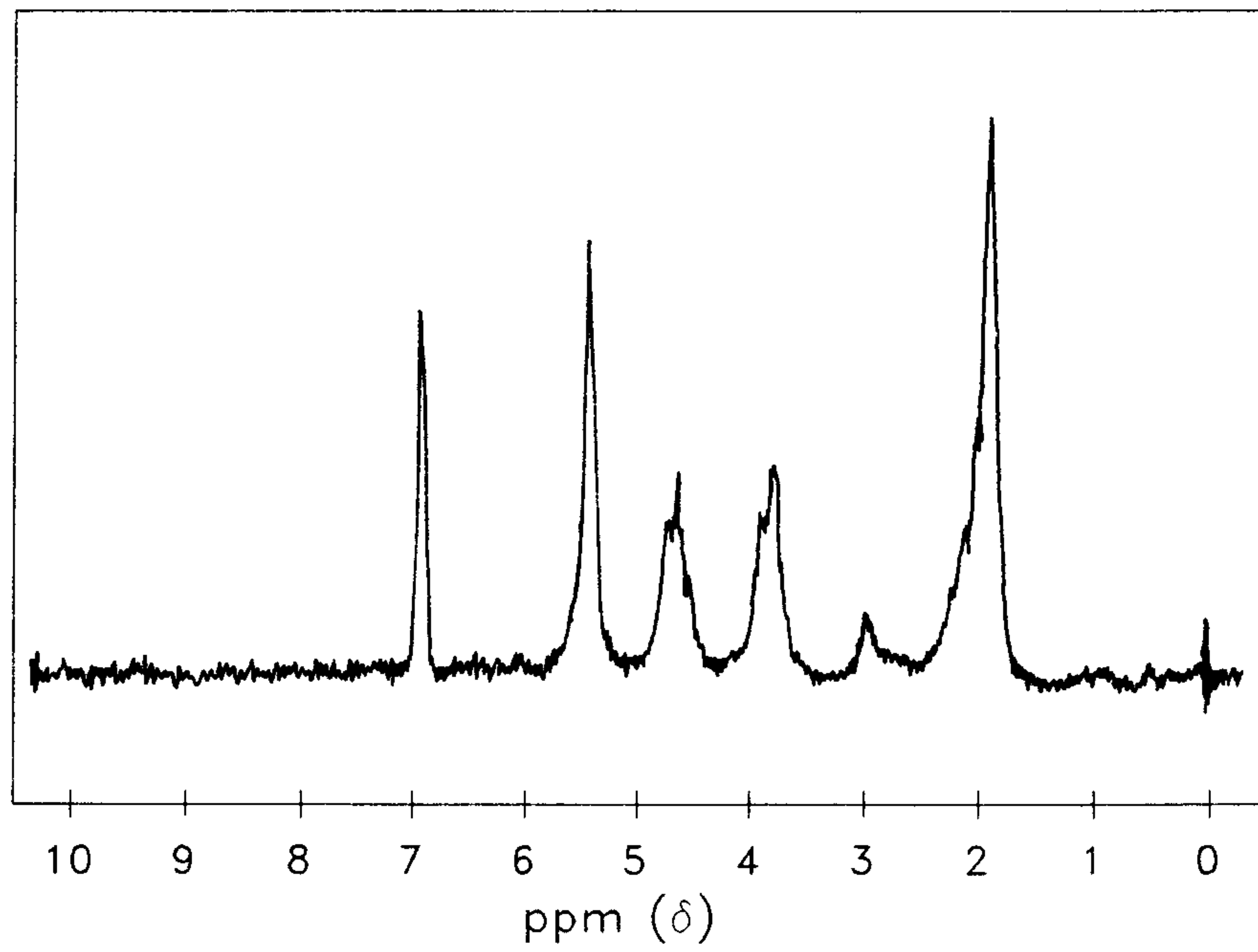


그림 34. 6-(3,5-Diaminobenzoyloxy)-1-hexanol의 FT-IR과 NMR스펙트럼.

이를 3-4 회 증류수로 세척한 다음 에테르에 녹여 무수 황산나트륨으로 수분을 제거하였다. 용제인 에테르를 증류, 제거한 후 1,2-dichloromethane과 hexane의 1:10 혼합용매로 재결정하여 진홍색의 5-nitro-1,3,3-trimethyl-2-methylindoline 26.2g을 얻었다. (m. p. 98-100°C)

b. *5-Amino-1,3,3-trimethyl-2-methylindoline*

26.2g의 5-nitro-1,3,3-trimethyl-2-methylindoline과 163g의 stannous chloride를 800ml의 진한 염산에 녹인 다음 비등온도에서 2 시간 동안 반응시켰다. 선홍색의 반응액을 냉각한 후 1.5Kg의 분쇄된 얼음에 쏟아 얼음과 혼합된 반응액을 진한 NaOH 수용액으로 알칼리화하여 생성된 백색의 현탁액을 에테르로 완전히 추출하였다. 이 에테르 용액을 무수 황산나트륨으로 건조한 후 에테르를 제거하여 얻은 갈색의 고체를 hexane으로 재결정하여 연갈색의 5-amino-1,3,3-trimethyl-2-methylindoline 18.8g을 얻었다. (m. p. 98-100°C)

c. *5-Amino-N-(tert-butyloxycarbonyl)-1,3,3-trimethyl-2-methylindoline*

18.8g의 5-amino-1,3,3-trimethyl-2-methylindoline과 di-tert-butyl dicarbonate 21.8g, triethylamine 10ml를 500ml의 무수 THF에 녹인 다음 질소분위기에서 1 주야 교반하였다. 반응 후 THF와 triethylamine을 감압하에서 제거한 후 얻은 진갈색의 점액을 250ml의 1,2-dichloromethane에 녹인 다음 250ml 의 5% 초산 수용액으로 반응물을 3 회 추출하였다. 이 초산 용액에 NaOH를 가하여 pH 9-9.5가 되게한 다음 유백색의 용액을 다시 1,2-dichloromethane으로 추출, 무수 황산나트륨으로 건조 후 용매를 제거

하여 담홍색의 5-amino-N-(tert-butyloxycarbonyl)-1,3,3-trimethyl-2-methylindoline 9.5g을 얻었다.

d. 5-Amino-N-(tert-butyloxycarbonyl)-1,3,3-trimethyl-6'-nitrospiro(indole-2,2'-[2H-1]benzopyran)

9.5g의 5-amino-N-(tert-butyloxycarbonyl)-1,3,3-trimethyl-2-methylindoline와 20g의 4-nitrosalicylaldehyde를 150ml에 녹인 다음 45분 간 비등온도에서 반응시켰다. 반응 후 암적색의 반응액을 냉각시킨 후 여과하고 차가운 메탄올로 여러 번 세척하여 흑색의 분말상 고체를 제거한 후 여과액을 1/3 가량되게 농축하여 과량의 증류수와 혼합하였다. 다음, 담홍색의 유탁액을 벤젠으로 추출한 후 농축하여 진홍색의 점액을 얻었다. 이것을 벤젠과 헥산의 2:1 혼합액에 녹인 다음 여기에 25ml의 triethylamine을 가하고 증류수로 추출하였다. 이 수용액에 triethylamine의 양에 해당하는 염산을 가해 생성된 담황색의 침전물을 벤젠으로 추출하고 이를 농축한 후 벤젠과 헥산의 2:1 혼합용매로 재결정하여 황색 결정의 5-amino-N-(tert-butyloxycarbonyl)-1,3,3-trimethyl-6'-nitrospiro(indole-2,2'-[2H-1]benzopyran)을 얻었다.

제 3 절 결 론

광기록용 고분자 재료의 신규개발을 위해 광기록의 여러 가지 방식에 대해 집중적인 검토를 하였고 이를 토대로 감응속도가 빠르고 높은 기록 안정성을 나타내는 광기록용 유기 고분자 재료의 분자 구조를 설계하였다.

광변색성 단위는 벤조스피로피란(benzospiropyran; SP)단위를 채택하였으며, 측쇄 액정고분자의 낮은 전이온도를 보완하기 위하여 고분자의 주쇄에도 액정 메조젠을 함유하는 주쇄-측쇄 복합형 액정고분자를 설계하였다.

설계된 이들 새로운 광기록용 고분자의 제조를 위해 수 종의 주쇄 및 측쇄 메조젠 단량체와 분지형 단량체의 제조를 성공적으로 완료하고 반응성의 아민기를 가지는 SP의 합성이 마무리 단계에 와 있다. 따라서 계속되는 2 차년도 연구수행 기간에는 제조된 다양한 주쇄 메조젠과 더불어 여러 가지 메조젠단위를 갖는 광변색성 복합형 액정고분자를 제조하여 그들 각각의 물성과 상전이 현상 및 광기록특성에 대한 심도있는 조사를 통하여 새로운 구조를 가진 중합체의 광기록 재료로서의 이용 가능성에 대해 검토할 예정이다.