

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C07D 209/86

(11) 공개번호 10-2005-0051289
(43) 공개일자 2005년06월01일

(21) 출원번호 10-2003-0085054
(22) 출원일자 2003년11월27일

(71) 출원인 학교법인 서강대학교
서울 마포구 신수동 1번지의 1

(72) 발명자 이후성
서울특별시마포구신수동서강대학교자연과학부화학과
윤국로
서울특별시마포구신수동신촌삼익아파트104동1705호
고승오
인천광역시동구송현동47번지5동8반

(74) 대리인 백남훈
이학수

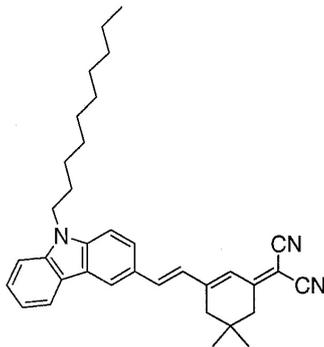
심사청구 : 있음

(54) 2-(3-[2-(9-데실-9H-카바졸-3-일)-비닐]-5,5-디메틸싸이클로헥스-2-에닐리덴)말론리트릴 및 그 제조방법

요약

본 발명은 다음 화학식 1로 표시되며 광전도성과 비선형 광학 특성을 동시에 갖추고 있어서 우수한 광굴절 재료로 사용할 수 있는 특징을 가지는 카바졸을 포함하는 2-(3-[2-(9-데실-9H-카바졸-3-일)-비닐]-5,5-디메틸싸이클로헥스-2-에닐리덴)말론리트릴 및 그 제조방법에 관한 것이다:

화학식 1



대표도

도 16

색인어

광전도성, 비선형 광학 특성, 카바졸

명세서

도면의 간단한 설명

도 1a 제2고조파 발생의 모형을 나타낸 그림이고, 도 1b는 제2 고조파의 에너지 준위 모델을 나타낸 그림이다.

도 2는 광굴절 현상의 원리를 간단하게 나타낸 그림이다.

도 3은 빛의 세기와 위상차의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 4a는 2-{3-[2-(9-데실-9H-카바졸-3-일)-비닐]-5,5-디메틸싸이클로헥스-2-에닐리텐}말론니트릴(Caz-Vm-MN)의 ¹H-NMR 스펙트럼이고, 도 4b는 Caz-Vm-MN의 UV-가시광선 스펙트럼이며, 도 4c는 Caz-Vm-MN의 열분석 결과를 나타낸 스펙트럼이다.

도 5는 실시예 4의 전기 광학 계수 및 광전류 측정용 시료 준비과정을 도식화한 것이다.

도 6은 실시예 5의 이광과 혼합 측정용 시료 준비과정을 도식화한 것이다.

도 7a는 극배향 후 분극의 재배열을 도식화한 것이고, 도 7b는 Caz-Vm-MN의 극배향 전·후의 UV-가시광선 스펙트럼이다.

도 8은 실험에 1에서 사용한 코로나 극배향 장치의 개략도이다.

도 9는 실험에 2에서 사용한 Maker-Fringe 방법 측정 장치의 개략도이다.

도 10a는 실험에 2에 의하여 측정된 기준물질의 제2 고조파 측정 결과를 나타낸 그래프이고, 도 10b는 Caz-Vm-MN의 제2 고조파 측정 결과인 비선형 전기 광학 특성을 정리한 그래프이다.

도 11은 실험에 3에서 사용한 전기 광학 계수 측정 장치의 개략도이다.

도 12는 상기 도 11의 전기 광학 계수 측정 장치의 λ/4 플레이트를 확대한 그림이다.

도 13은 실험에 4에서 사용한 광전류 측정 장치의 개략도이다.

도 14는 실험에 5에서 사용한 이광과 혼합 측정 장치의 개략도이다.

도 15는 실험에 5에서 사용한 검출기의 회로도를 나타낸 것이다.

도 16는 Caz-Vm-MN의 전기 광학 계수의 측정 결과이다.

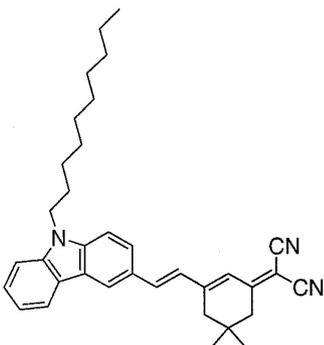
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 다음 화학식 1로 표시되며 광전도성과 비선형 광학 특성을 동시에 갖추고 있어서 우수한 광굴절 재료로 사용할 수 있는 특징을 가지는 카바졸을 포함하는 2-{3-[2-(9-데실-9H-카바졸-3-일)-비닐]-5,5-디메틸싸이클로헥스-2-에닐리텐}말론니트릴 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[화학식 1]



일반적으로 모든 분자는 외부 전기장의 영향으로 유도 쌍극자 모멘트를 갖는데, 이때 외부전기장에 의한 분자의 유도 쌍극자 모멘트는 다음 수학적 식 1과 같이 나타낼 수 있다.

$$\mu = \alpha E + \frac{1}{2!} \beta E^2 + \frac{1}{3!} \gamma E^3 + \dots$$

상기 수학적 식 1에서, E는 외부 전기장의 세기이고, α는 선형분극율(linear polarizability)이며, β와 γ는 각각 1차, 2차 초분극율(hyperpolarizability)이고, μ는 미시적으로 분자 한 개에서 전장 E를 가할 경우 분자의 유도 쌍극자 모멘트이다.

전장 E를 비선형 광학 재료에 가했을 때 나타나는 거시적 분극인 P는 다음 수학적 식 2와 같이 주어진다.

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots$$

상기 수학적 식 2에서, χ⁽¹⁾은 선형 감수율(linear susceptibility)이고, χ⁽²⁾는 2차 비선형 감수율(nonlinear susceptibility)이며, χ⁽³⁾은 3차 비선형 감수율이다.

분자가 극성인 경우 전체 쌍극자 모멘트는 영구 쌍극자 모멘트와 유도 쌍극자 모멘트의 합이며, 만일 분자가 대칭 중심점(center of inversion) 대칭요소를 갖는 경우 β와 χ⁽²⁾는 영(zero)의 값을 갖는다. 따라서, 큰 2차 비선형 광학 특성을 갖기 위해서는 대칭 중심점이 없고 β와 χ⁽²⁾가 큰 물질이어야 하며, 또한, χ⁽²⁾는 거시 분극에 의해 유도되는 비선형 감수율인데, 상기 β값이 커도 쌍극자 모멘트가 무질서하게 배열하면 그 값이 영이 되기 때문에 분자 구조를 한쪽 방향으로 정렬시키는 과정이 요구된다.

비선형 광학 현상은 2차, 3차 비선형 광학현상으로 구분된다. 그 이상의 고차 선형도 존재하지만 양이 작기 때문에 보통 무시한다. 다음에 2차 비선형 광학 현상을 설명하면서, 거시적 분극 현상과 제2고조파 발생(second harmonic generation : SHG), 선형 전기 광학(linear electro-optic) 효과, 공액 분자(conjugated molecular)에 대하여 상세하게 설명한다.

z 방향으로 진행하고 진폭이 E₀ 인 단일 주파수로 진행하는 전기장을 다음 수학적 식 3과 같이 표현할 수 있고, 전기장 E를 비선형 광학 물질에 입사하면 유도되는 분극은 상기 수학적 식 2로부터 유도할 수 있으며, 다음 수학적 식 4와 같이 나타낸다. 이때, 수학적 식 4에서 [E₀ cos(ωt - k₀z)]² 항과 [E₀ cos(ωt - k₀z)]³ 항을 전개하면 다음 수학적 식 5와 같이 나타낼 수 있다.

$$E(z,t) = E_0 \cos(\omega t - k_0 z)$$

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - k_0 z) + \chi^{(2)} [E_0 \cos(\omega t - k_0 z)]^2 + \chi^{(3)} [E_0 \cos(\omega t - k_0 z)]^3 + \dots$$

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - k_0 z) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2k_0 z)] +$$

$$\chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{2} \cos(\omega t - k_0 z) + \frac{1}{2} \cos(3\omega t - 3k_0 z) \right] + \dots$$

이때, 비선형 현상으로 기본 주파수 ω 이외에 $2\omega, 3\omega$ 등의 높은 주파수 성분이 나오는 것을 알 수 있는데, ω 의 진동수를 갖는 빛을 재료에 입사시킬 경우 2ω 가 나오는 것을 제2 고조파 발생이라고 한다. 첨부도면 도 1a는 제2 고조파 발생의 모형을 나타낸 것이고, 도 1b는 제2 고조파의 에너지 준위 모델을 간단하게 도식화하여 나타낸 것이다.

비선형 광학 고분자 박막의 2차 비선형 광학 계수 $\chi^{(2)}$ 는 연구자에 따라 d로 표현하는 경우도 있는데, 상기 d 와 $\chi^{(2)}$ 는 다음 수학적 6과 같은 관계를 가진다.

수학적 6

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}$$

상기 수학적 6에서, i, j 및 k 는 축의 지표(index)를 나타낸다.

비선형 광학 매질에 빛이 통과할 때 외부에서 강한 전기장을 걸어주면 이 전기장에 의해 매질의 굴절률이 변화되며, 이때 매질을 통해 나오는 빛은 위상변조나 진폭변조를 일으키는데, 이러한 원리를 이용하여 광변조기, 광스위치의 핵심적인 초고속 광 신호 처리를 구현할 수 있다. 상기한 효과가 전기장에 비례하여 나타나는 경우, 선형 전기 광학 또는 Pockels 효과라고 하고, 전기장의 제곱에 비례하는 경우 Kerr 효과라고 한다. 전기장 E 에 의한 굴절률의 변화는 다음 수학적 7과 같다.

수학적 7

$$\Delta n_{ij} = r_{ijk} E_k$$

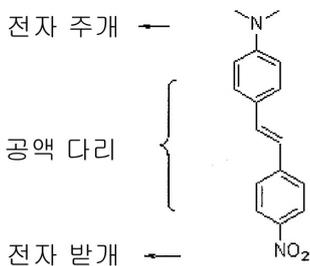
상기 수학적 7에서, r_{ijk} 는 선형 전기광학 계수이며, 상기 선형 전기광학 계수와 비선형 광학 감수율 $\chi_{ijk}^{(2)}$ 과의 관계는 다음 수학적 8과 같이 나타낸다.

수학적 8

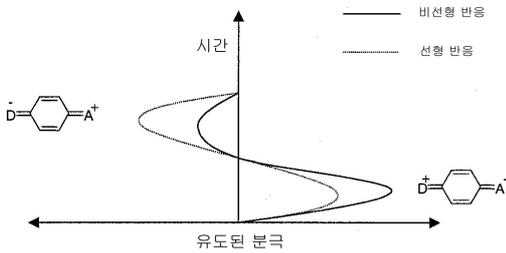
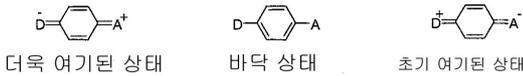
$$r_{ijk} = -\frac{2}{n_i^2 n_j^2} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega, \omega, 0)$$

일반적으로, 2차 비선형 광학 특성이 큰 물질은 선형 전기 광학 계수(r_{ijk})가 크며, 상기 2차 비선형 광학 특성이 크기 위해서는 분자의 비대칭성이 커야 하는데, 종래에는 페닐(phenyl), 스틸벤(stilbene) 및 폴리엔(polyene)과 같은 공액(conjugation) 통로와 $-NH_2$, $-N(Me)_2$ 및 $-N(Et)_2$ 등과 같은 전자 주개(electron donor: D), 그리고, $-NO_2$, 디시아노비닐(dicyanovinyl) 등의 전자 받개(electron acceptor: A)를 포함하는 물질을 사용하였다.

전형적인 비선형 광학 색소인 디메틸-4-[2-(4-니트로-페닐)-비닐]-페닐-아민(DANS)의 분자구조는 다음과 같다.



또한, π -전자의 비대칭 분극과 상기 D- π -A 형 분자의 3가지의 형태는 다음과 같다.



이와 같이 전자 주개(D)- π -전자 받개(A)의 구조를 가진 물질은 외부에서 전기장을 가해주면 전하의 흐름이 한 쪽 방향으로만 방해되고 다른 쪽 방향으로만 향상되는 특징을 나타낸다. σ -전자보다 π -전자가 쉽게 전기장에 의해 편극될 수 있기 때문에, 전자 주개(D)와 전자 받개(A) 사이에 긴 공액(conjugation) 결합 구조를 포함하도록 하는데, 만약, 분자가 대칭 중심점(center of inversion) 등과 같은 대칭요소를 가지게 되면 2차 비선형 광학특성은 없어지게 된다.

따라서, 외부 전기장에 의해 유도되는 π -전자의 편극도가 클수록, 즉 분극 현상이 클수록 높은 2차 비선형 광학특성을 기대할 수 있다.

일반적으로, 광굴절 현상을 나타내는 물질은 비선형 광학 특성과 광전도 특성을 동시에 갖고 있어야 한다. 상기 광굴절 현상의 원리를 첨부도면 도 2에 간단하게 설명하였다. 광굴절 재료에 결맞는(coherent) 두 빛을 서로 교차하여 입사하면 빛의 간섭현상에 의해 빛의 세기가 강한 부분과 약한 부분이 생긴다. 빛이 강한 부분에는 전하가 발생하게 되고, 이 전하는 전도성 물질에 의해 표류 또는 확산하게 된다. 표류하던 전하는 불순물 등에 의해 포획(trap)되고, 공간 안에 전기장(E_{sc})을 형성한다. 빛에 의해 형성된 내부 전기장은 Pockels 효과에 의해 물질의 굴절률 분포를 다르게 한다. 내부 전기장(E_{sc})에 의한 굴절률의 변화는 다음 수학적 9에 나타내었다.

수학적 9

$$\chi n = -\frac{1}{2} n^3 r_{eff} E_{sc}$$

상기 수학적 9에서, r_{eff} 는 전기광학 계수이다.

상기한 바와 같이, 하나의 물질 안에 굴절률의 분포를 자유롭게 변화시킬 수 있다면, 정보 저장 및 영상 표시 장치(홀로그래프)로 이용할 수 있다.

선형 광학재료는 광통신에서 정보를 전달하는 광섬유와 광도파로에 응용되고 있는 반면, 비선형 광학 재료는 주로 빛을 제어하는데 응용된다. 2차 비선형 광학효과 중 제2 고조파 발생을 이용한 레이저의 이배 주파수로의 응용은 고출력의 레이저 파장을 선택적으로 사용할 수 있으며, 높은 주파수는 고밀도의 정보저장 응용에도 가능하다.

즉, 미래의 정보 통신 사회에 대응하여 대용량의 통신 및 정보 기록과 처리의 초고속화를 실현하기 위해서는 광 기술이 필연적이며, 구리선을 이용한 전자 기술에 비해 빛이 갖는 특성을 활용한다면 대용량의 통신 및 정보 기록과 처리의 초고속화를 해결할 수 있을 것이다. 예를 들어, Pockels 효과를 이용한 광 변조기, 광 스위치 등의 광 신호 처리 소자를 이용하면 핵심적인 초고속 광 신호 처리를 구현할 수 있다.

전자광학 기술이 반도체 재료 연구에 수많은 노력을 필요로 하듯이 광자 광학의 발전도 비선형 광학 재료 개발에 집중적인 연구가 요구된다. 비선형 광학 현상과 광전도도 현상을 이용한 광굴절 재료는 정보 저장 및 디스플레이 소자로 응용이 가능하기 때문에 많은 연구가 진행 중에 있다.

광굴절 재료의 접근 방법으로는 하나의 고분자 안에 여러 가지 기능성 물질을 화학 결합하여 단일상을 구성하는 방법이다. 아직까지 효율면에서는 떨어지지만, 각 성분이 물질 안에서 독립적으로 움직이지 않게 하여 상분리의 문제점을 해결하려는 연구가 많이 시도되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명은 비선형 광학 특성과 광전도성이 동시에 높은 물질을 개발하기 위한 연구 노력의 일환으로 이루어진 것이며, 광전도성을 갖는 카바졸에 전자 받개 그룹을 도입함으로써 상기한 두가지 성질을 동시에 가지는 신규한 화합물을 합성하였다.

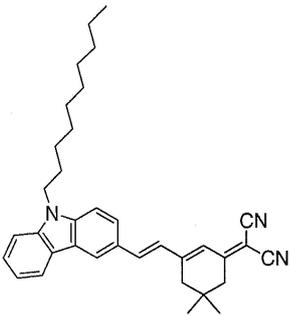
즉, 발색단을 함유하는 화합물과 카바졸알데하이드 유도체를 축합반응시킴으로써 비선형 광학 특성이 우수한 신규한 화합물을 제조할 수 있으며, 상기와 같이 제조된 신규한 화합물은 분자내에 높은 함량의 발색단이 포함되어도 쉽게 광전도성이 저하되지 않아서 광굴절 재료에 적용가능함을 알게되었다.

따라서, 본 발명은 카바졸을 포함하며 광전도성과 비선형 광학 특성을 동시에 포함하는 유기색소로서 신규한 화합물인 2-(3-[2-(9-데실-9H-카바졸-3-일)-비닐]-5,5-디메틸싸이클로헥스-2-에닐리덴} 말로논리튬과 그 제조방법을 제공하는 데에 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

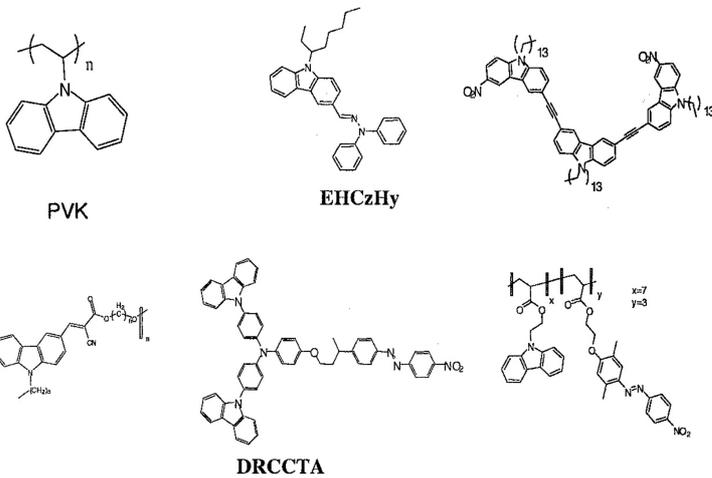
본 발명은 다음 화학식 1로 표시되는 2-(3-[2-(9-데실-9H-카바졸-3-일)-비닐]-5,5-디메틸싸이클로헥스-2-에닐리덴} 말로논리튬과 그의 제조방법을 특징으로 한다.

[화학식 1]



이와 같은 본 발명을 상세하게 설명하면 다음과 같다.

일반적으로 카바졸(carbazole)을 포함하는 고분자는 광전도성, 비선형 광학 특성, 광굴절 현상, 전기발광의 성질을 가지며, 상기와 같은 특성을 이용하여 다양한 기능성 물질로서 이용되어 왔다. 상기와 같은 특성을 가지는 카바졸을 포함하는 광굴절 물질의 구체적인 예는 다음과 같다.



본 발명에서는 광전도성과 비선형 광학 특성을 동시에 가지는 물질을 제조하기 위하여 광전도성을 갖는 카바졸에 전자 받개 그룹을 도입하였는데, 카바졸유도체와 발색단을 함유하는 화합물을 축합반응시켜 제조한 본 발명의 신규한 화합물은 광굴절 재료에 적용될 경우 발색단의 함량이 높아져도 쉽게 광전도도가 저하되지 않는 우수한 특성을 나타낸다. 본 발명에서 제조한 신규한 화합물의 광굴절 재료로서의 가능성은 전기광학 계수 및 제2 고조파 세기를 측정하여 알 수 있는 비선형 광학 성질 및 광전도도와 이광과 혼합 실험을 통해 측정하였다.

선형 전기 광학 계수(r_{33})는 단순 반사 방법(simple reflection method), 전기 광학 진폭 변조(electrooptic amplitude modulation) 및 간섭법(interferometric method), 프리즘 결합법(prism coupling method) 등이 있으며, 본 발명에서는 단순 반사 방법을 이용하였다.

비선형 광학 매질에 빛이 통과할 때 외부에서 전기장을 걸어주면 이 전기장에 의해 매질의 굴절률이 변화되며 이때 매질을 통해 나오는 빛은 위상변조나 진폭변조를 일으킨다. 시료에 변조전압($V=V_m \sin \omega_m t$)이 공급될 때 출력된 빛의 세기 (I_o)는 다음 수학적 식 10과 같이 나타낸다.

수학적 식 10

$$I_o = 2 I_c \sin^2 (\Phi_{sp}/2)$$

상기 수학적 식 10에서, Φ_{sp} 는 시료로부터 반사되어 나온 빛의 s파와 p파의 위상차이는 이며, I_c 는 최대 세기의 반을 나타내고, 위상변화 $\lambda \Phi_{sp}$ 는 전기광학 효과로부터 유도된 굴절률 변화로 결정된다. 빛 세기와 위상차이의 관계는 첨부도면 도 3에 나타내었다. 출력된 빛의 세기 (I_o)의 값이 I_c 가 되는 위치에서 시료가 바이어스(bias)되었을 때, I_o 값이 위상 차에 대하여 가장 선형적으로 변하는 영역임을 알 수 있다. 따라서, 전기장에 의한 변조된 빛의 세기 I_m 과 I_c 의 비는 다음 수학적 식 11으로 나타낼 수 있다.

수학적 식 11

$$\frac{I_m}{I_c} \approx \delta \Phi_{sp}$$

전기광학 계수는 다음 수학적 식 12와 같이 정리되는데, 상 굴절률과 이상 굴절률이 거의 같고($n_o \approx n_e \approx n$), 대칭성을 고려하여 $r_{33} = 3r_{31}$ 라는 가정에 의해 이루어진다.

수학적 식 12

$$r_{33} = \left(\frac{3\lambda}{4\pi n^2} \right) \left(\frac{I_m}{I_c V_m} \right) \frac{(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}}{\sin^2 \theta}$$

상기 수학적 식 12에서, λ 는 사용한 레이저의 파장이며, θ 는 빛의 입사각, V_m 은 시료에 가한 교류전압의 진폭이며, n 은 물질의 굴절률이다.

2차 비선형 광학계수인 $\chi^{(2)}$ 를 측정하는 방법에는 분말 방법, 위상일치 방법, Maker-Fringe 방법 등이 있는데, 본 발명에서는 Maker-Fringe 방법을 적용하였다. 제2 고조파는 Maker-Fringe 방법으로 측정하였는데, 상기한 방법은 기준 물질과 측정하고자 하는 시료의 비교를 통해서 비선형 계수를 구하기 때문에 다른 방법에 비하여 비교적 간단한 방법으로 제2 고조파 발생계수를 측정할 수 있다. 측정하고자 하는 시료의 결정에 임의의 각도로 빛이 입사되면 시료의 두께 차이 때문에 상속도가 달라지기 때문에 자유파와 조화파 사이의 간섭에 의해 무늬가 형성되는데, 이때 2차 조화파의 세기는 입사각도의 함수이다.

광굴절 재료의 광굴절 성질을 확인하기 위하여 이광과 혼합 실험을 하였다. 굴절 격자를 형성하는 같은 파장의 빛이 같은 각도로 입사되면, 저절로 브래그 산란의 위상 조건이 성립하여 굴절 격자에 의해서 입사광이 회절된다. 입사광 1은 굴절 격자에 의해 회절되고, 그 회절광은 입사광 2의 진행경로를 따라 진행한다. 입사광 2도 회절되어 입사광 1의 경로를 따라 진행한다. 이것을 자기 회절(self diffraction)에 의한 에너지 결합(energy coupling)이라 한다.

첨부도면 도 2와 같이 두 광이 조사되면 간섭에 의해 광격자를 형성하며, Pockles 효과에 의해 형성된 물질의 공간 격자와 광격자는 Φ 의 위상 차이를 갖는다. 이 같은 위상이동(phase shift)은 두 광 사이에 비대칭 에너지 교환(asymmetric energy transfer)을 이루게 하며, 두 위상차가 90° 일 때 가장 큰 에너지 교환을 한다. 회절격자에 의한 회절은 광굴절 현상이 아닌 다른 경우에도 관찰될 수 있지만, 에너지 전이에 의한 이득 계수(gain efficient)은 광굴절 재료임을 증명하는 중요한 수단이다.

이광과 혼합 (TBC) 실험으로부터 얻은 두 빔의 에너지 전이 정도를 나타내주는 값(gain, Γ)은 다음 수학적 식 13과 같다.

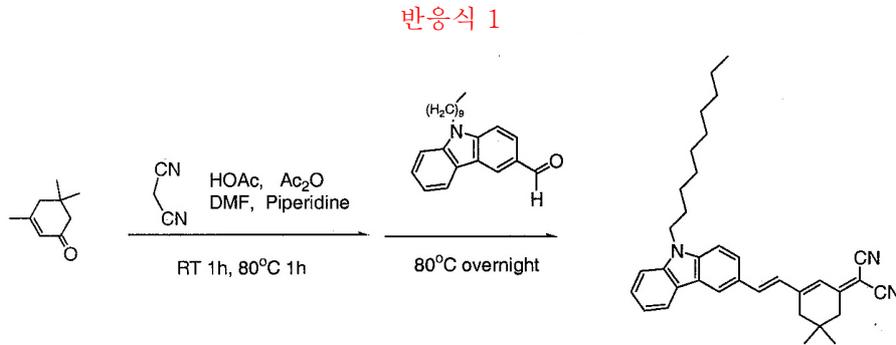
수학적 식 13

$$\Gamma = \frac{1}{d \cdot \cos \theta} \left[\frac{\ln(\beta \gamma)}{\ln(1 + \beta - \gamma)} \right]$$

$$\beta = \frac{I_1}{I_2}, \quad \gamma = \frac{I_2(I_1 \neq 0)}{I_2(I_1 = 0)}$$

상기 수학적 식 13에서, d 는 박막의 두께, θ 는 입사광 2의 입사각이고, β 는 두 입사광의 세기의 비이고, γ 는 에너지 결합비를 나타내는 것으로서 입사광 1이 있는 경우와 없는 경우 입사광 2의 세기의 비이다.

본 발명의 신규한 화합물인 상기 화학식 1로 표시되는 2-(3-[2-(9-데실-9H-카바졸-3-일)-비닐]-5,5-디메틸싸이클로헥스-2-에닐리덴)말론니트릴(Caz-Vm-MN)은 다음 반응식 1로 나타내어지는 방법으로 제조된다.



즉, 카바졸알데히드 유도체를 피페리딘 촉매 하에서 말론니트릴 유도체와의 축합 반응에 의하여 제조하는데, 그 제조 방법을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

먼저, 폴리(9-비닐카바졸)로부터 9-데실-9H-카바졸-3-카바알데하이드를 제조한다.

즉, 폴리(9-비닐카바졸)과 1-브로모데칸을 반응시켜서 9-데실-9H-카바졸을 제조한다. 그리고, 상기 9-데실-9H-카바졸과 포스포러스 옥시클로라이드(POCl_3)를 반응시켜서, 9-데실-9H-카바졸-3-카바알데하이드를 제조한다.

다시 말하면, 유기용매의 온도를 약 0°C 까지 냉각시킨 상태에서 POCl_3 를 첨가하고, 온도를 약 상온으로 올려서 30분 ~ 2시간 정도 교반시킨 후, 다시 0°C 부근으로 냉각시킨 상태에서 9-데실-9H-카바졸을 첨가하여 반응시킨다. 이때, 9-데실-9H-카바졸 첨가후 반응 온도는 사용된 유기용매의 환류가능 온도 범위로 하는데, 바람직하기로는 $60 \sim 90^\circ\text{C}$ 범위이며, 반응시간은 18 ~ 24시간으로 하는데, 바람직하기로는 약 19 ~ 20시간이다. 반응 온도와 반응시간을 상기 범위로 유지하지 않을 경우에는 반응 효율이 저하되는 등의 문제가 있으므로, 상기 범위를 유지하는 것이 좋다.

다음으로는 상기에서 카바알데하이드 유도체와 말론니트릴 유도체를 축합반응시켜 본 발명이 목적하는 상기 화학식 1로 표시되는 2-(3-[2-(9-데실-9H-카바졸-3-일)-비닐]-5,5-디메틸싸이클로헥스-2-에닐리덴)말론니트릴을 제조한다.

즉, 말론니트릴을 유기용매에 녹인 후, 이소포론, 빙초산, 아세트산 무수물 및 피페리딘 촉매하에서 반응시킨다. 상기 반응온도는 상온에서 반응시키다가 사용된 유기용매의 환류가능 온도로 증가시켜 반응시키고, 다시 상온으로 냉각하는 방법으로 조절한다. 다시 말하면, 상기 사용된 유기용매를 상온에서 30분 ~ 2시간, 바람직하기로는 50분 ~ 80분 동안 반응시킨 후 유기용매의 환류가능 온도범위, 바람직하기로는 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 범위에서 10 ~ 24시간동안, 바람직하기로는 15 ~ 20시간 반응시키고, 다시 상온으로 냉각시켜서 발색단을 포함하는 말론니트릴 유도체를 제조한다.

그리고, 상기 발색단을 포함하는 말론니트릴 유도체가 포함된 반응물을 상온으로 냉각한 다음, 여기에 상기 9-데실-9H-카바졸-3-카바알데하이드를 첨가하여 축합반응시킨다. 이때 반응온도는 사용된 유기용매의 환류가능 온도범위에서, 바람직하기로는 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 범위에서 10 ~ 24시간동안, 바람직하기로는 14 ~ 16시간동안 수행한다. 반응 온도와 반응시간이 상기 범위를 벗어날 경우에는 반응 효율이 저하될 수 있으므로 상기 온도범위와 시간을 유지하는 것이 좋다.

상기 축합반응이 종료된 후 생성물을 유기용매로 추출하여 농축 및 정제한 후 재결정시켜 본 발명이 목적으로 하는 상기 화학식 1로 표시되는 2-(3-[2-(9-데실-9H-카바졸-3-일)-비닐]-5,5-디메틸싸이클로헥스-2-에닐리덴)말론니트릴(Caz-Vm-MN)을 수득한다.

본 발명의 신규한 화합물인 Caz-Vm-MN을 제조시에 사용할 수 있는 유기용매는 통상적으로 사용하는 유기용매로서 디메틸포름아미드(DMF), 테트라하이드로퓨란(THF), CH_2Cl_2 , CHCl_3 등을 사용할 수 있다.

상기와 같은 광굴절 재료의 특성은 주로 격자 형성에 의한 빛의 회절 효율을 구하는 4광파 혼합(4-wave mixing)과 물질의 위상이동에 두 빛이 비대칭 에너지 전이 정도를 구하는 이광파 혼합(2-beam coupling) 실험에 의하여 평가되며, 이 외에 전기광학 계수를 측정하거나 광전도 특성을 살펴보는 방법을 적용할 수 있다.

상기와 같이 제조된 Caz-Vm-MN는 광전도성과 비선형 광학 특성이 우수하여, 정보 저장 및 디스플레이 소자로 응용이 가능하다.

이와 같은 본 발명은 다음 실시예에 의거하여 구체적으로 설명하겠는바, 다음 실시예에 의하여 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

실시예 1. 9-데실-9H-카바졸-3-카바알데하이드의 제조

반응용기를 잘 말려 수분이 없도록 준비하며, 반응은 질소 대기 하에서 수행하였다. 500 ml 삼구 플라스크에 NaH(6.0 g, 0.25 mol)를 넣고 정제된 THF 100 ml를 천천히 첨가하였다. 이때, NaH는 물과 격렬하게 반응하기 때문에 취급에 주의해야 하며, 습한 날은 반응을 피하도록 한다. 여기에, 별도의 플라스크에서 THF 200 ml에 녹인 폴리(9-비닐카바졸)(33.4 g, 0.2 mol)을 천천히 첨가하고, THF 50 ml에 녹인 1-브로모데칸(55.30 g, 0.25 mol)을 천천히 첨가한 다음 혼합물을 18 시간 동안 환류시켰다.

상기 혼합물 용액을 상온으로 식힌 후 진공 증류하여 THF를 제거한 다음 생성물을 에틸아세테이트(ethyl acetate; EA)로 추출한 후 농축하고, n-헥산을 첨가한 다음 발생한 침전을 걸러서 제거하였다. 상기 침전물을 제거한 용액을 농축한 다음 진공 증류로 정제하여 상온에서 투명한 액체인 9-데실-9H-카바졸을 수득하였다.

Mol. Wt=307.47 ; TLC (thin-layer chromatogram) $R_f = 0.76$ (EA/Hexane (2/8)); $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$ 68.11(d, 2H, ArH), 7.43(m, 4H, ArH), 7.28(d, 2H, ArH), 4.32(t, 2H, $-\text{NCH}_2-$), 1.90(m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.27(m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 0.95(t, 3H, $-\text{CH}_3$).

반응 용기에 DMF(86 ml, $d=0.994$, 1.18 mol)와 CH_2Cl_2 50 ml를 첨가하고, 온도를 0 °C까지 낮춘 다음 POCl_3 (53.5 ml, $d=1.645$, 0.57 mol)를 천천히 첨가한 후 온도를 30 °C까지 올려서 1 시간 동안 반응시켰다. 반응 용기의 온도를 0 °C로 내린 후, 10 ml의 CH_2Cl_2 에 상기 9-데실-9H-카바졸(10 g, 32.5 mmol)을 용해시킨 후 천천히 첨가한 혼합물을 80 °C에서 20 시간 동안 반응시켰다.

상기 반응물을 상온으로 식힌 다음 얼음물에 천천히 부어넣고, 생성된 화합물을 CHCl_3 로 추출한 후 n-헥산을 첨가하여 침전물을 얻었다. 상기 침전물은 전개 용매로 CHCl_3 을 사용하여 실리카 겔 칼럼으로 정제하였으며, 희색 고체인 9-데실-9H-카바졸-3-카바알데하이드를 수득하였다.

TLC $R_f = 0.52$ (EA/헥산 (2/8)); mp = 66 °C; Mol. Wt=335.48 ; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$ 10.10(s, 1H, $-\text{CHO}$), 8.62(s, 1H, ArH), 8.15(d, 1H, ArH), 8.00(d, 1H, ArH), 7.46(m, 4H, ArH), 4.34(t, 2H, $-\text{NCH}_2-$), 1.89(m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.24(m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 0.87(t, 3H, $-\text{CH}_3$); FT-IR (KBr 펠렛, cm^{-1}) 2921(H-C(SP^2)), 2851(H-C(SP^3)), 2716(H-C=O), 1691(C=O).

실시예 2: 2-{3-[2-(9-데실-9H-카바졸-3-일)-비닐]-5,5-디메틸싸이클로헥스-2-에닐리덴}말론니트릴(Caz-Vm-MN)의 제조

반응용기에 말론니트릴(malononitrile)(0.66 g, 10 mmol)을 DMF 25 mL에 녹인 후 여기에 이소포론(isophorone)(1.52 g, 11 mmol), 피페리딘(0.15 g, 1.82 mmol), 빙초산(42 mg, 0.7 mmol) 및 아세트산 무수물(41 mg, 0.2 mmol)의 순서대로 넣고 상온에서 1시간 동안 반응시킨 다음 온도를 80 °C로 올려서 1시간 동안 반응시켰다.

반응이 끝난 후 상온으로 냉각하여 반응물에 상기 9-데실-9H-카바졸-3-카바알데하이드(1.68 g, 5 mmol)를 첨가한 다음 80 °C에서 16시간 동안 반응시켰다. 이를 다시 상온으로 냉각한 후 생성물을 CHCl_3 로 추출하여 농축시킨 후 n-헥산(hexane)으로 침전을 얻었으며, 상기 침전물을 CHCl_3 를 이용하여 실리카 겔 칼럼으로 정제하였다. 상기 정제물을 헥산으로 다시 재결정하여 바늘 모양의 빨간색 결정물을 수득하였다. 수득된 Caz-Vm-MN의 특성은 다음과 같이 나타나며, 첨부도면 도 4a에 $^1\text{H NMR}$ 스펙트럼을 나타내었고, 도 4b에는 UV-가시광선 스펙트럼을 나타내었고, 도 4c에는 열분석 결과 스펙트럼을 나타내었다.

TLC $R_f = 0.69$ (CHCl_3); mp = 119 °C; Mol. Wt=503.72; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$ 8.25(s, 1H, ArH), 8.11(d, 1H, ArH), 7.5(m), 7.05(d, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 6.86(s, 1H, $>\text{C}=\text{CH}-$), 4.31(t, 2H, $-\text{NCH}_2-$), 2.61(s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.53(s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.88(m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.24(m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 1.10(s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 0.87(t, 3H, $-\text{CH}_3$); FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}) 2921(H-C(SP^2)), 2851(H-C(SP^3)), 2213(CN); Anal. Calcd. for $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{N}_3$; C : 83.45, H : 8.20, N : 8.34 ; Found : 83.45, H : 8.32, N : 8.42

실시예 3 : 제 2 고조파 측정용 시료의 제조

상기 실시예 2에서 제조된 Caz-Vm-MN를 CHCl_3 에 약 2 중량% 농도로 녹이고 0.45 μm 필터로 여과하여 시료용액을 준비하였다. 슬라이드 유리 기판을 piranha 용액[황산:과산화수소수(70:30)]에 1시간 담그었다가 꺼내어 물에 충분히 행구고 건조한 다음 상기 시료용액을 1000 rpm의 속도로 스핀-코팅한 후 진공에서 12시간 이상 건조시켰다. 이때, 스핀-코팅 과정에서 주변 온도가 높으면 용매가 빨리 날라 가기 때문에 표면이 뽕뽕하게 되는 경우를 주의하도록 해야 한다.

실시예 4 : 전기 광학 계수 및 광전류 측정용 시료의 제조

상기 실시예 3에서 준비한 시료용액을 그대로 사용하고 기판으로는 투명한 전도 물질인 ITO(indium tin oxide)가 코팅된 유리기판을 사용하였다. 상기 ITO 유리의 가장자리 부분을 왕수(염산:질산 = 3:1)로 에칭하고, 시료용액을 ITO 유리기판에 스핀-코팅한 다음 진공에서 12시간 이상 건조하여 용매를 제거하였다. ITO가 있는 부분의 가장자리를 용매(CHCl₃)로 닦아낸 다음, 은 반죽(silver paste)으로 전선을 연결하고, ITO 전극을 접지한 후 극배향하였다. 필요한 부분만 Al 전극을 입힐 수 있도록 가린(masking) 후 D.C 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering)을 사용하여 상기 고분자 막 위에 전극을 입혔다. 광전류 측정용 시료는 극배향 과정을 생략하여 제조하였으며, 첨부도면 도 5에 전기 광학 계수 및 광전류 측정용 시료를 준비하는 과정을 간단하게 도식화하였다.

실시예 5 : 이광파 혼합(two-beam coupling) 측정용 시료의 제조

ITO 유리기판에서 필요한 부분만 마스크(masking) 테이프로 가리고 나머지 부분을 에칭하였다. 고분자를 CHCl₃에 약 2 중량% 농도로 녹이고 0.45 μm 필터로 여과하고, 여과한 용액의 용매를 모두 진공증류로 제거하였다.

상기 실시예 2에 따라 제조된 Caz-Vm-MN를 소량의 톨루엔/CHCl₃ 용매에 진한 용액을 만들고 상기 준비한 2개의 ITO 유리기판 위에 부은 다음 상온에서 천천히(약 2일) 용매를 증발시켰다. 온도를 120 °C까지 천천히 올리면서 고분자 내의 용매를 완전히 제거한 다음 Caz-Vm-MN가 코팅된 두개의 ITO 기판을 T_g 이상의 열을 가하면서 서로 포개어 붙이는데, 이때 두 ITO 기판(전극)사이에서 공기 방울이 없도록 주의하여야 한다. 첨부도면 도 6에 이광파 혼합 측정용 시료의 제조과정을 간단하게 도식화 하였다.

실험예 1 : 코로나 극배향(Corona poling)

상기 실시예 3에서 스핀-코팅한 Caz-Vm-MN(이하, 실험예에서 언급하는 "고분자"는 Caz-Vm-MN를 의미한다.)의 분극(dipole)은 무질서하거나 배향 정도가 매우 낮기 때문에 상기 불규칙한 분극을 한쪽 방향으로 정렬하기 위해 코로나 극배향이 필요하다(첨부도면 도 7a 참조).

즉, 고분자에 T_g 이상의 온도와 높은 전기장을 가하여 고분자 내의 발색단을 배향시키기 위하여 코로나 극배향(corona poling)하는데, 첨부도면 도 8에 간단하게 나타낸 자체 제작한 코로나 극배향 장치를 사용하였으며, 질소 대기에서 열판을 접지(ground)하고 바늘과 시료 사이의 거리는 1 cm로 하고, T_g + 15 °C의 온도에서 7 kV의 고전압을 걸어 주었다. 극배향은 약 30분 ~ 1 시간 동안 실시하였고, 전기장을 유지하면서 상온까지 냉각시켜서 상온에서도 고분자의 분극이 유지되도록 하였다. 고분자가 T_g 이상의 온도에 도달하기 전에 갑자기 높은 전기장을 가하면 표면이 뿌옇게 변하는 현상이 발생되는데, 이를 방지하기 위해서 T_g 이상의 온도를 올린 후 5분 정도 대기한 다음 전기장을 천천히 올려 주었다.

첨부도면 도 7b에는 본 발명에서 제조한 Caz-Vm-MN의 극배향 전후의 UV-가시광선 스펙트럼을 나타내었다.

실험예 2 : 제2 고조파 측정

상기 실험예 1에서 극배향된 Caz-Vm-MN의 제2 고조파 발생계수(d₃₃)는 Maker-Fringe 방법으로 측정하였으며, 첨부도면 도 9에 Maker-Fringe 방법 측정장치를 간단하게 도시하였다.

기준물질로는 3 mm의 두께를 가지는 Y-절단 수정(Y-cut quartz, d₁₁=0.33 pm/V)를 사용하였고, 입사광원으로는 1064 nm 파장의 Nd-YAG 레이저를 사용하였으며, 제2 고조파인 532 nm의 빛을 입사각의 함수로 측정하였다. 첨부도면 도 10a는 기준물질의 제2 고조파를 측정한 결과를 나타낸 그래프이고, 도 10b는 실시예 3에서 제조된 본 발명의 Caz-Vm-MN의 제2 고조파를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다. 이때 적용된 극배향 조건은 45kV, 30 분, 165 °C 이고, 사용된 시료의 두께는 0.38 μm 이었다.

실험예 3 : 단순 반사법에 의한 선형 전기 광학 계수 측정

본 발명의 Caz-Vm-MN의 전기 광학 계수는 단순 반사법에 의하여 측정하였으며, 첨부도면 도 11은 사용된 전기 광학 계수 측정 장치의 개략도이다.

측정에 사용한 광원은 632.8 nm He-Ne 레이저(또는 1550 nm 다이오드 레이저)이다. 광원의 p파와 s파 세기가 같도록 광원 앞의 편광자를 45°로 맞추고, 레이저를 유리기판에 45° 각도로 입사시켰다. 상기 유리기판을 통과한 빛은 ITO와 고분자 박막을 통과한 후 Al 전극에서 반사되어 나오는데, 이때 반사된 빛은 λ/4 플레이트(plate)와 -45°의 검광자를 거쳐 검지기에 도달하게 된다.

전기장이 없는 경우 λ/4 플레이트를 회전시켜 통과하는 빛의 최대값과 최소값을 구한 후, 둘 사이의 중간 값을 갖도록 λ/4 플레이트를 고정시키고, 신호 발생기(function generator)로부터 1 kHz의 교류전압(V_m)을 시료에 가하였다. 같은 주파수의 교류전압을 고정 증폭기(lock-in amplifier)의 기준신호(reference)로 공급하고, 전기장의 변화에 따른 빛의 세기 변화를 고정 증폭기로 증폭하여 오실로스코프(oscilloscope)로 결과를 얻었다.

I_m 은 변조된 빛의 세기이며 I_m/V_m 의 기울기로부터 비선형 광학 재료의 전기 광학 계수를 구할 수 있다(수학식 12 참조). 사용한 고정 증폭기의 에너지 전이 정도의 이득계수 (gain coefficient)은 전압 분할기(voltage divider)를 이용하여 산출하였다. $\lambda/4$ 플레이트의 역할은 첨부도면 도 12에 나타내었는데, 단일 선형 편광된 빛을 $\lambda/4$ 플레이트 광축의 45°로 입사할 경우 빛을 원형 편광으로 변환시킨다.

실험예 4 : 광전류 측정

비선형 광학재료의 광굴절 재료로서의 가능성을 살펴보기 위하여 광전류(photocurrent)를 측정하였다. 우선 레이저의 출력 밀도를 구하기 위해서 레이저 빛의 단면적(beam size)과 출력을 얻어야 한다. 시료에 입사하는 레이저 빛의 단면적은 다음과 같이 구하였다. 잘 절단된 면(면도칼)을 마이크로 선형 스테이지(micro linear stage)로 이동시키며 레이저 빛을 가리고, 빛의 최대 세기의 1/4인 지점과 3/4인 지점 사이의 거리를 구해 레이저 빛 단면적의 반지름으로 한다. 레이저의 출력은 뉴포트(Newport)사의 피코와트 디지털 광학 측정기(Picowatt Digital Optical Power Meter, Model 1830-C)로 측정하여, 사용한 He-Ne 레이저의 출력 밀도(97 mW/cm²)를 구하였다.

첨부도면 도 13에 광전류 측정 장치의 개략도를 나타내었다. 레이저를 400 Hz로 빛살을 가르고(chopping) 시료에 45°로 입사하여 반사되어 나온 빛을 고정 증폭기(lock-in amplifier)의 기준 신호(reference)로 하였다. 고분자 양쪽 전극에 전압을 변화시키며 저항 R(20 kΩ)에 걸리는 전압을 고정 증폭기로부터 구하여 광전류(photocurrent)를 계산하였다. 고분자에 걸리는 실제 전압 V를 구하기 위하여 가해진 전압 V* 에서 R에 걸리는 전압을 빼주었다.

실험예 5 : 이광파 혼합 (Two-beam coupling : TBC) 측정

이광파 혼합 측정에 사용된 장치의 개략도를 첨부도면 도 14에 나타내었으며, P-편광된 광을 빔살 분할기(beam splitter)로 나눈 후 각각 시료에 a, b의 각도로 입사하였다. 두 ITO 전극에 고전압을 가하면서 두 빛의 세기 변화를 관찰하였다. 검출기로부터 얻는 전류차이를 전압차이로 전환하기 위해 구성된 광 검출기 회로는 첨부도면 도 15에 나타내었다.

상기 실험예 1 ~ 5에 의하여 측정된 본 발명의 화합물의 광학적 특성을 다음 표 1에 정리하여 나타내었으며, 첨부도면 도 16에 전기 광학 계수의 측정 그래프를 나타내었다.

표 1.

	r_{33} (pm/V)	d_{33}^a (esu) (pm/V)	d_{31} (esu)	λ_{max} (nm)	b_ϕ	n^x		
						532(nm)	632.8(nm)	1064(nm)
Caz-Vm-MN/PVK (0.1 : 0.9)	4.03	7.3×10^{-9} 3.06	1.9×10^{-9}	473	0.26	1.70 ^t	1.693 ^p	1.49 ^t

$d_{33}^a = \chi^{(2)}/2$, 1 pm/V = 2.386×10^{-9} esu .
 $b_\phi = 1 - (A_p / A_o)$
 A_p : 극배향 후 λ_{max} 에서 흡광도.
 A_o : 극배향 전 λ_{max} 에서 흡광도.
 n^x 의 x는 광굴절을 측정 방법.
x=t(transmittance 방법)
x=p(prism coupling 방법)
x=e(ellipsometry 방법)

상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 화합물인 2-{3-[2-(9-데실-9H-카바졸-3-일)-비닐]-5,5-디메틸싸이클로헥스-2-에닐리덴}말로논니트릴은 효율적인 폴링과정을 통하여 우수한 전기 광학계수(Electrooptic coefficient, r_{33} (pm/V))와 이차비선형계수(Nonlinear optic coefficient, d_{33})을 보인 결과를 나타내었으며, 이에 따라 우수한 광전도성과 비선형 전기 광학 특성을 동시에 나타냄을 알 수 있다.

발명의 효과

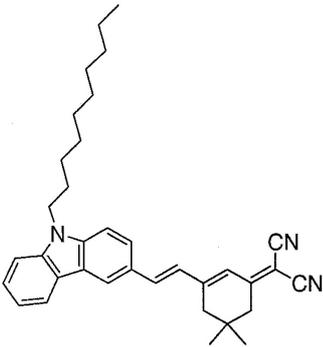
상술한 바와 같이, 카바졸알데하이드 유도체와 특정한 발색단 함유하는 화합물을 축합반응시켜 제조한 2-{3-[2-(9-데실-9H-카바졸-3-일)-비닐]-5,5-디메틸싸이클로헥스-2-에닐리덴}말로논니트릴은 우수한 광전도성과 비선형 전기 광학 특성을 동시에 나타내었으며, 이로서 정보 저장 및 디스플레이 소자로 응용이 가능한 광굴절 재료로 폭넓은 사용이 기대된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다음 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 2-{3-[2-(9-데실-9H-카바졸-3-일)-비닐]-5,5-디메틸싸이클로헥스-2-에닐리덴}말로논니트릴(Caz-Vm-MN):

[화학식 1]



청구항 2.

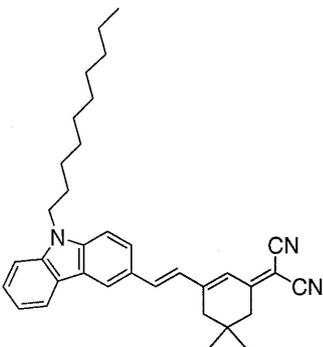
폴리(9-비닐카바졸)과 1-브로모데칸을 반응시켜서 9-데실-9H-카바졸을 제조하는 단계;

상기 9-데실-9H-카바졸과 포스포러스 옥시클로라이드(POCl_3)를 반응시켜서 9-데실-9H-카바졸-3-카바알데하이드를 제조하는 단계;

말론니트릴과 이소포론을 빙초산, 아세트산 무수물 및 피페리딘 촉매하에서 반응시켜 발색단을 포함하는 말론니트릴 유도체를 제조하는 단계; 및

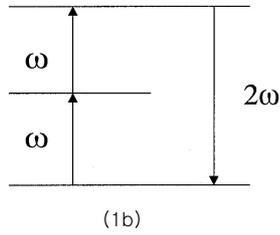
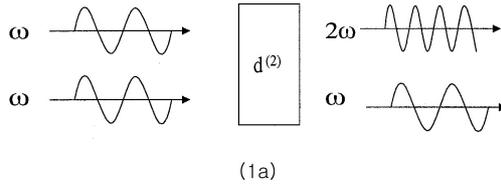
상기 발색단을 포함하는 말론니트릴 유도체와 상기 9-데실-9H-카바졸-3-카바알데하이드를 축합반응시켜서 다음 화학식 1로 표시되는 2-{3-[2-(9-데실-9H-카바졸-3-일)-비닐]-5,5-디메틸싸이클로헥스-2-에닐리덴}말론니트릴 (Caz-Vm-MN)를 제조하는 단계가 포함되는 것을 특징으로 하는 제조방법:

[화학식 1]

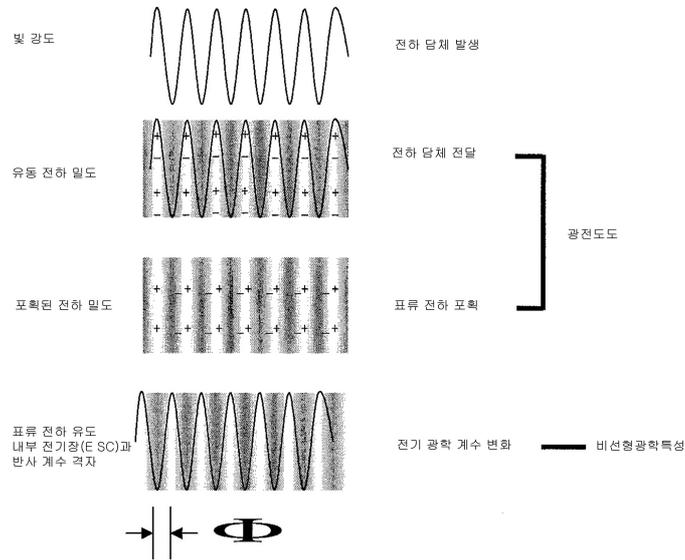


도면

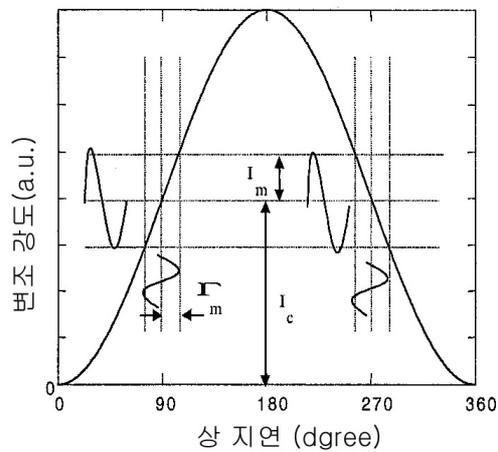
도면1



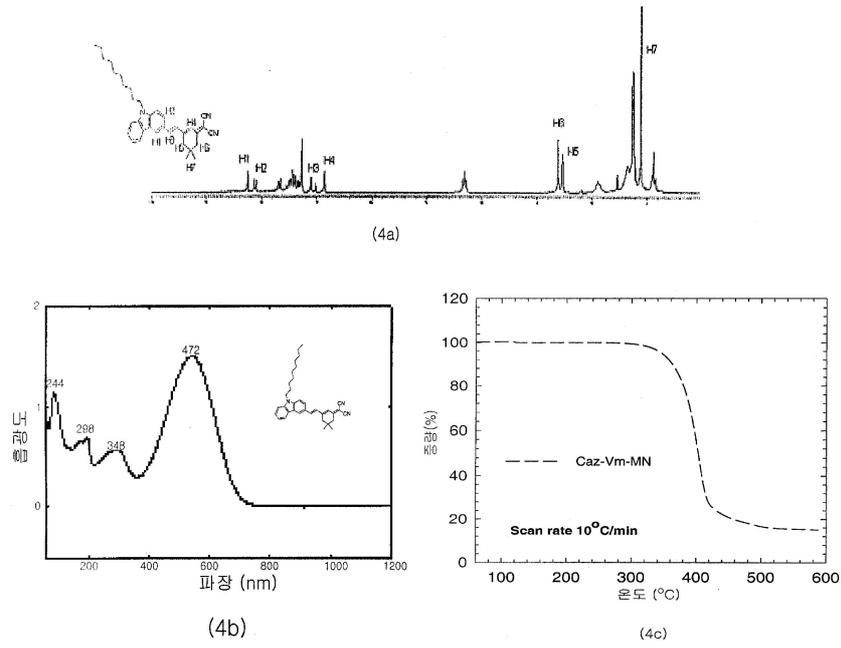
도면2



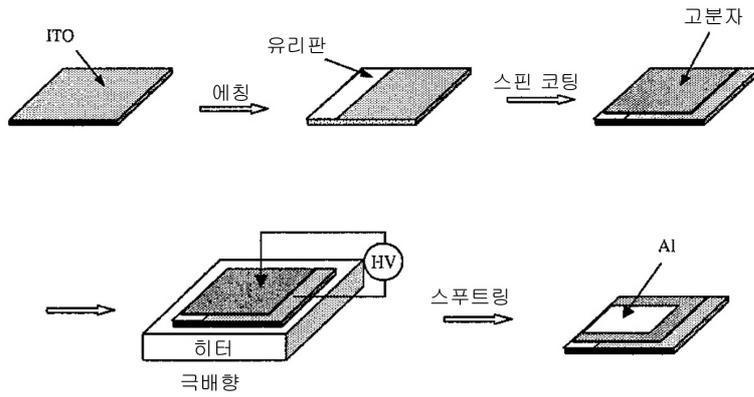
도면3



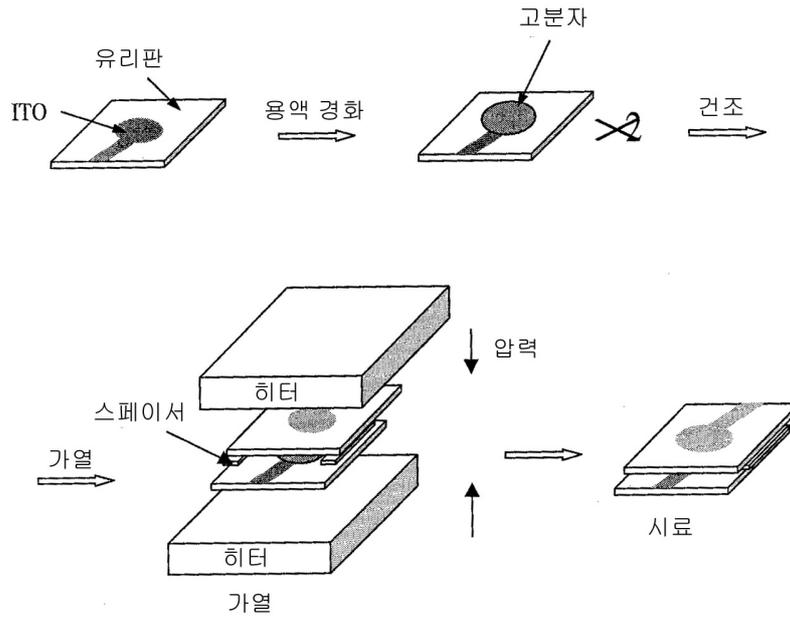
도면4



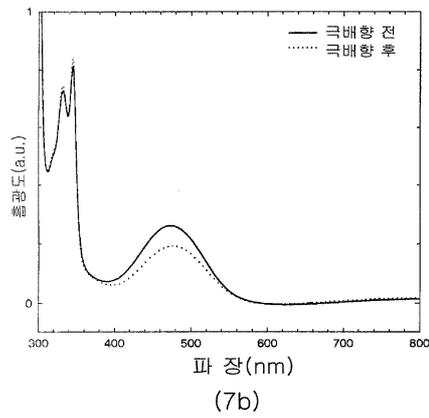
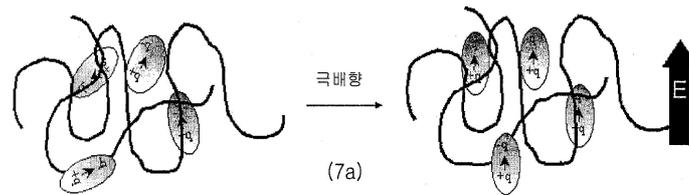
도면5



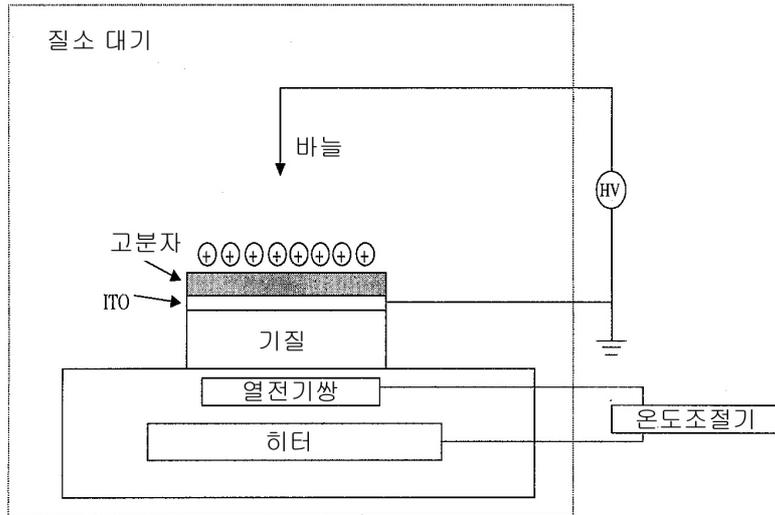
도면6



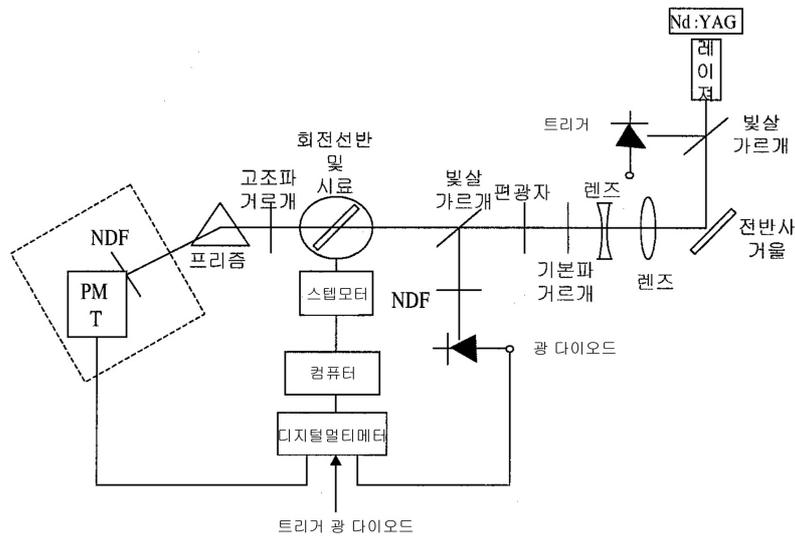
도면7



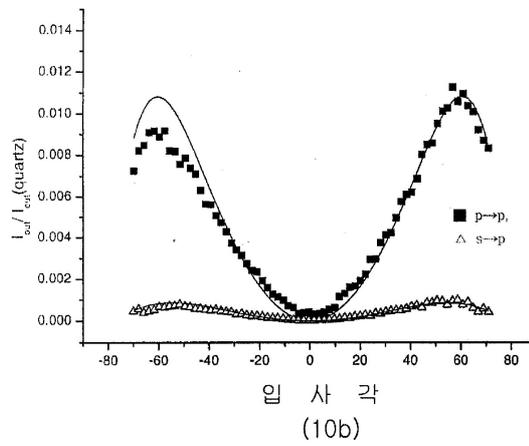
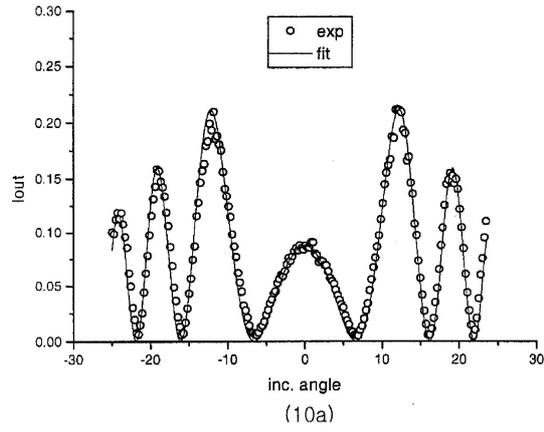
도면8



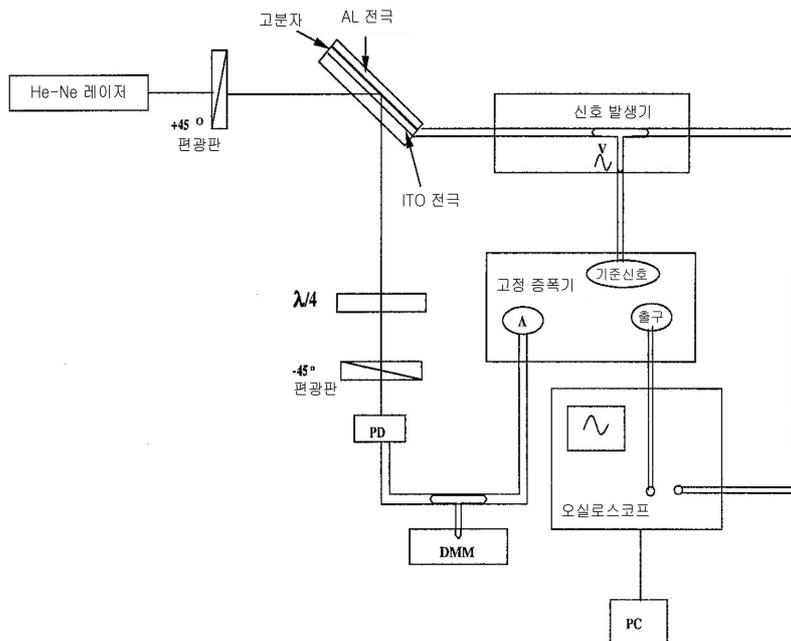
도면9



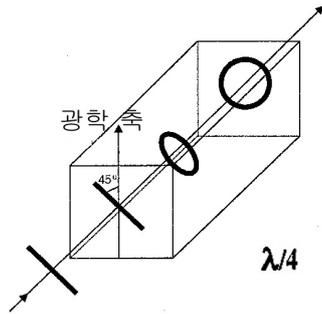
도면10



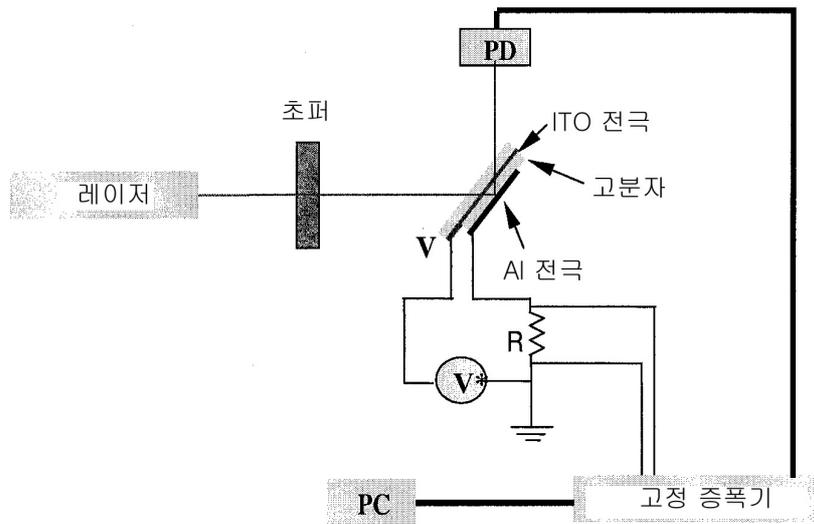
도면11



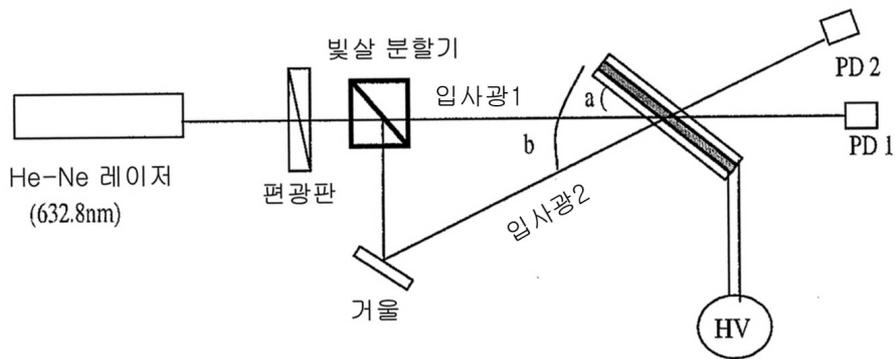
도면12



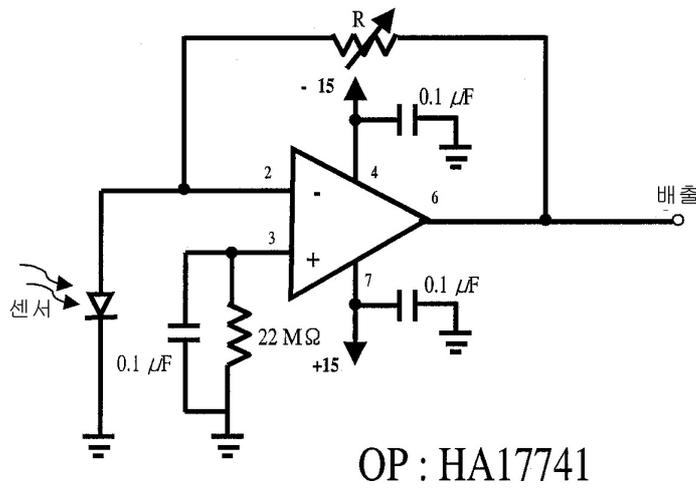
도면13



도면14



도면15



도면16

