(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
G03C 1/73

(45) 공고일자 2003년09월19일
(11) 등록번호 10-0375892
(24) 등록일자 2003년02월28일

(21) 출원번호 10-1995-0004566
(22) 출원일자 1995년03월07일

(65) 공개번호 특1995-0033649
(43) 공개일자 1995년12월26일

(30) 우선권주장 94-37308 1994년03월08일 일본(JP)

(73) 특허권자
고베 덴넨부쯔 가가꾸 가부시끼가이샤
일본 효고껭 고베시 니시꾸 가미신찌 3쪼메 10방 6고

산요 덴키 가부시키가이샤
일본 오사카후 모리구치시 게이한 혼도오리 2쵸메 5반 5고

이리에 마사히로
일본 후꾸오까껭 가스가시 가스가꼬엥 1-29-4-404

(72) 발명자
이리에 마사히로
일본 후꾸오까껭 가스가시 가스가꼬엥 1-29-4-404

다떼조노후미오
일본국오오사까후히라까따시아사히가가오까쪼16-17-12

하라다도시오
일본국군마껭오오따시류우마이1255-1에스.아이.엠.맨션106고시쯔

오하라메구루
일본국효고껭아까시시후따미쪼후꾸자또564-8

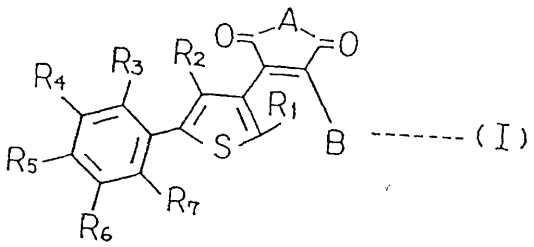
(74) 대리인
구영창
주성민

심사관 : 이수형

(54) 광학기록재료

요약

본 발명은 반사율 변화가 크고, 또한 착색 및 소색 반복 내구성이 우수한 광학 기록 재료에 관한 것으로, 이 광학 기록 재료는 하기 일반식(I)의 포토크로믹 화합물을 함유함을 특징으로 한다.



상기식에서,
A는 산소 원자 또는 치환되어도 좋은 질소 원자를 나타내고,
B는 치환되어도 좋은 티오펜환, 벤조티오펜환, 피롤환 또는 인돌환을 나타내며,
R_1 은 메틸기, 알콕시기 또는 퍼플루오로알킬기를 나타내고,
R_2 내지 R_7 은 각각 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 또는 치환되어도 좋은 알킬기를 나타내고, 또한 A의 위치에서 측쇄로서 폴리머와 결합할 수도 있다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

제1도는 본 발명에 따른 일 실시예에 있어서의 포토크로믹(photochromic) 화합물(A)의 흡수 스펙트럼을 도시한 도면.
제2도는 본 발명에 따른 일 실시예의 화합물(A)의 폴리스티렌 박막중에서의 폐환체 생성 비율을 도시한 도면.
제3도는 본 발명에 따른 일 실시예의 화합물(A)의 폴리스티렌 박막중에서의 투과율 변화를 나타낸 도면.
제4도는 본 발명에 따른 일 실시예의 화합물(A)의 착색 및 소색(消色) 반복 가능 회수를 나타내는 도면.
제5도는 비교 화합물(B)의 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면.
제6도는 비교 화합물(B)의 폴리스티렌 박막중에서의 폐환체 생성 비율을 나타내는 도면.
제7도는 비교 화합물(B)의 폴리스티렌 박막중에서의 투과율 변화를 나타내는 도면.
제8도는 비교 화합물(B)의 착색 및 소색 반복 가능 회수를 나타내는 도면.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 포토크로믹 화합물을 함유하는 광학 기록 재료에 관한 것으로, 특히 반사율 변화가 크고, 착색 및 소색 반복 내구성이 우수한 신규 광학 기록 재료에 관한 것이다.
최근들어 포토크로믹 화합물을 사용한 광학 기록 매체의 연구가 활발하게 진행되고 있다.
이러한 포토크로믹 화합물은 소정 파장의 광을 조사하면 광화학 반응에 의해 분자의 구조가 변화하고, 그 분자 구조의 변화에 따라 흡광도, 선광성, 반사성 및 굴절율 등의 광학 특성이 변화하는 성질을 갖고 있다. 또한, 특정 파장의 광이 조사되면 변화된 분자의 구조가 원래의 구조로 돌아가는 성질을 갖고 있다. 따라서, 광학 특성의 차를 이용함으로써, 정보의 기록 및 재생을 수행할 수 있다. 또한, 분자 구조를 원래의 구조로 변환시킴으로써 정보의 소거를 수행할 수 있다.
이러한 종류의 포토크로믹 화합물로서는 예를 들면 일본 잡지[Bull. Chem. Soc. Jpn.] (1990년, Vol. 163, p1311-1315)에 2,3-비스(2-메틸벤조[b]티오펜-3-일)말레인 산 무수물(디아릴에텐계 포토크로믹 화합물)이 개시되어 있다. 이 포토크로믹 화합물은 예를 들면 파장 430 nm 근방의 광 조사에 의해 광 정상 상태, 즉 개환 상태와 폐환 상태의 분자가 혼재하는 상태로 변화하여 적색으로 착색되고 파장 550 nm근방의 광조사에 의해 전부 개환 상태로 변화한다. 따라서, 가역적으로 변화하는 상기 2개의 상태 중 한 쪽을 기록 상태로, 다른 한쪽을 소거 상태로 대응시킬 수 있다. 또한, 정보의 읽어내기는 그 포토크로믹 재료에 특정 파장의 광(예를 들면 파장 550 nm)을 조사하여 상기 2개의 상태간에 흡광도 등의 광학적 특성의 차를 검출하여 수행할 수 있다. 통상, 이 2상태간의 흡광도 차, 즉 투과율 변화 또는

반사율 변화의 차를 검출하는 것이 일반적인 재생 방법이고, 이 흡광도의 차가 클수록 양호한 신호를 얻을 수 있다. 이 흡광도 차를 크게 하는 방법으로서는 하기의 방법을 들 수 있다.

① 박막중의 포토크로믹 재료 농도를 높게 한다.

② 박막을 두껍게 한다.

③ 포토크로믹 재료의 특성(변환율, 흡광 계수)을 향상시킨다.

상기의 ① 내지 ③중, ①에 대해서는 종래의 디아릴에텐계 포토크로믹 재료는 고농도로 될수록 변환율이 저하되고, 폴리머에 대해서 30 내지 50 중량% 정도의 농도에서 극대치를 얻는 것으로 알려져 있으며, 이 값 이상의 고농도로 하여도 흡광도의 변화는 향상되지 않음이 알려져 있다.

②에 대해서는 기록층(포토크로믹 재료층)의 막두께를 두껍게 하면 대물렌즈를 통해서 가늘게 좁혀진 레이저 광이 깊이 방향으로 퍼져 버리기 때문에, 기록 밀도의 저하를 일으키게 된다. 이 때문에, 기록층의 막두께는 적어도 1 μm이하로 할 필요가 있으며, 후막화에 의한 흡광도 변화의 향상에는 한계가 있다.

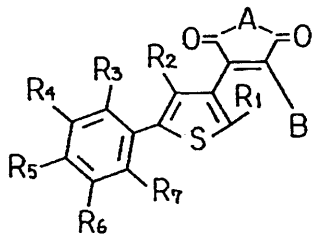
상기③은 포토크로믹 화합물 자신의 특성을 개량하는 것이다. 흡광 계수(ℓ/몰 · cm)는 포토크로믹 화합물의 광흡수 능력을 나타내는 것이고, 이 값이 클수록 흡광도의 변화도 커진다. 또한 변환율(%)은 광 정상 상태로 될 때까지 착색 파장을 조사했을 때 개환 상태에 있던 분자가 폐환 상태로 변화하는 비율을 나타내는 값이 다. 따라서, 이 값이 클수록 흡광도의 변화도 커진다.

그러나, 종래의 디아릴에텐계 포토크로믹 화합물에서는 이러한 흡광 계수 및 변환율이 함께 충분하지 않으므로, 흡광 계수 및 변환율이 큰 포토크로믹 화합물의 개발이 요망되고 있다.

더욱이, 이러한 포토크로믹 화합물은 착색 및 소색을 반복함으로써, 광반응 과정에서 부반응을 일으켜 화합물이 열화되고, 최종적으로는 변화하지 않게 되는 것으로 알려져 있다. 이러한 착색 및 소색의 반복 가능 회수는 포토크로믹 화합물을 광 기록 매체의 재료로서 사용한 경우의 재기록 가능 회수에 대응하는 것이다. 따라서, 착색 및 소색 반복 내구성이 양호할수록, 신뢰성이 높은 광기록 매체가 될 수 있다. 이 때문에, 흡광 계수 및 변환율의 향상과 더불어, 착색 및 소색의 반복 내구성이 양호한 재료의 개발이 요망되고 있다.

본 발명의 목적은 이러한 종래의 요망을 만족시킬 수 있는, 반사율 변화, 즉 흡광도 변화가 크고, 착색 및 소색 반복 내구성이 우수한 포토크로믹 화합물을 제공하는데 있다.

본 발명의 광학 기록 재료는 하기 일반식(I)의 포토크로믹 화합물을 함유하 는 것을 특징으로 한다.



(I)

상기 식에서

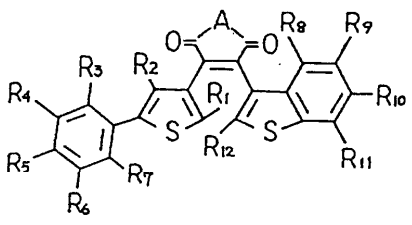
A는 산소 원자 또는 치환되어도 좋은 질소 원자를 나타내고,

B는 치환되어도 좋은 티오펜환, 벤조티오펜환, 피롤환 또는 인돌환을 나타내며,

R_1 은 메틸기, 알콕시기 또는 퍼플루오로알킬기를 나타내고,

R_2 내지 R_7 은 각각 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 치환되어도 좋은 알킬기, 치환되어도 좋은 알콕시기, 시아노기, 니트로기, 치환되어도 좋은 알킬카르보닐기, 치환되어도 좋은 알콕시카르보닐기, 퍼플루오로알킬기, 치환되어도 좋은 아릴기, 치환되어도 좋은 시클로알킬기, 치환되어도 좋은 아릴카르보닐기, 치환되어도 좋은 아릴옥시카르보닐기, 치환되어도 좋은 모노 또는 디알킬아미노카르보닐기, 치환되어도 좋은 알킬카르보닐옥시기, 치환되어도 좋은 아릴카르보닐옥시기, 치환되어도 좋은 아릴옥시기, 치환되어도 좋은 알콕시카르보닐옥시기, 및 치환되어도 좋은 아릴옥시카르보닐옥시기로 이루어진 군 중에서 선택되는 원자 또는 기를 나타내고, 또한 A의 위치에서 측쇄로서 폴리머와 결합할 수도 있다.

또한, 본 발명에 있어서 광학 기록 재료는 하기 일반식(II)로 표시되는 포토크로믹 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.



(II)

상기 식에서,

A는 산소 원자 또는 치환되어도 좋은 질소 원자를 나타내고,

R_1 및 R_{12} 는 메틸기, 알콕시기 또는 퍼플루오로알킬기를 나타내며,

R_2 내지 R_{11} 은 각각 수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 치환되어도 좋은 알킬기, 치환되어도 좋은 알콕시기, 시아노기, 니트로기, 치환되어도 좋은 알킬카르보닐기, 치환되어도 좋은 알콕시카르보닐기, 퍼플루오로알킬기, 치환되어도 좋은 아릴기, 치환되어도 좋은 시클로알킬기, 치환되어도 좋은 아릴카르보닐기, 치환되어도 좋은 있는 아릴옥시카르보닐기, 치환되어도 좋은 모노 또는 디알킬아미노카르보닐기, 치환되어도 좋은 알킬카르보닐옥시기, 치환되어도 좋은 아릴카르보닐옥시기, 치환되어도 좋은 아릴옥시기, 치환되어도 좋은 알콕시카르보닐옥시기 및 치환되어도 좋은 아릴옥시카르보닐옥시기로 이루어진 군 중에서 선택되는 원자 또는 기를 나타내고, 또한 A의 위치에서 측쇄로서 폴리머와 결합할 수 있다.

상기 일반식(II)에 있어서, R_{12} 는 알콕시기인 것이 바람직하다. 알콕시기의 예로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등을 들 수 있다. R_{12} 의 위치에 알콕시기를 도입함으로써, 흡광도 변화가 커지고, 또한 착색 및 소색 반복 내구성이 향상된다.

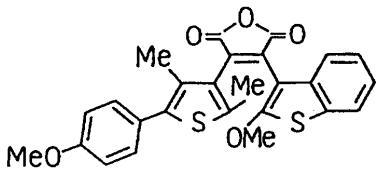
상기 일반식(II)에 있어서, R5는 전자공여성 치환기인 것이 바람직하다. 전자공여성 치환기가 R_5 의 위치에 도입됨으로써, 흡광도 변화가 커지며, 더욱이 착색 및 소색 반복 내구성이 향상된다. 전자공여성 치환기의 예로서는 알콕시기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 등을 들 수 있다.

본 발명의 광학 기록 재료에 함유되는 포토크로믹 화합물은 상기 일반식(I)로 표시되는 바와 같이, 디아릴에텐 중 한쪽의 아릴기인 티오펜환의 5위치에 페닐기가 도입되어 있다. 이러한 페닐기의 도입에 의해 티오펜환 내의 π전자 밀도가 향상되고, 광자의 흡수에 대한 전이 확률이 향상되며, 이것에 의해 흡광 계수가 향상되는 것이라 생각된다. 이러한 흡광 계수의 향상에 의해, 광학 기록 재료로서 사용한 경우의 반사율의 변화 등이 커지는 것이라 생각된다.

또한, 본 발명에 따르면, 착색 및 소색의 반복 내구성이 향상된다. 이러한 반복 내구성의 향상은 하기와 같이 설명할 수 있다. 즉, 디아릴에텐계 포토크로믹 화합물의 착색 및 소색에 있어서의 광열화는 여기 산소에 의한 산화 열화가 주된 원인 중의 하나로 생각되고 있다. 특히, 티오펜환을 갖는 디아릴에텐계 포토크로믹 화합물에 관해서는 티오펜환의 2위치, 4위치 및 5위치가 여기 산소에 의해 공격되고, 엔도퍼옥사이드가 형성된다고 생각된다. 본 발명에 따르는 포토크로믹 화합물 에 있어서는 티오펜환의 5위치에 페닐기가 도입되어 있고, 이러한 거대 치환기가 도입됨으로써, 여기 산소의 공격을 억제할 수 있으며, 그 결과로서 반복 내구성이 향상되는 것으로 추측된다.

실시예 1

하기 구조식을 갖는 화합물(A)를 헥산에 혼합용해시킨 후, 이 헥산 용액을 광학 셀에 봉입시켰다.



다음에, 광학 필터를 통해 크세논 램프로부터 취출한 458 nm 파장의 광을 이 광학 셀 내의 화합물(A)에 광 정상 상태로 될 때까지 조사했다. 이 때의 흡수 스펙트럼을 측정한 후, 광학 필터를 통해 크세논 램프로부터 파장 480 nm의 광을 취하여, 그 광을 광학 셀내의 화합물(A)가 광 정상 상태로 될 때까지 조사했다. 이 때의 흡수 스펙트럼을 측정한 후, 다시 546 mm 이상의 파장의 광을 광학 셀 내의 화합물(A)에 조사하여 흡수 스펙트럼을 측정했다. 제1도는 상기와 같이 하여 수득된 화합물(A)의 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면이다. 제1도에 있어서, 실선은 458 nm의 광조사 후의 스펙트럼, 점선은 480 nm의 광조사 후의 스펙트럼, 1점 쇄선은 546 nm의 광 조사 후의 스펙트럼을 나타내고 있다.

다음에, 화합물(A)의 용액 상태에서의 흡광 계수(ℓ/몰 · cm)를 측정했다. 이 흡광 계수는 1몰의 분자가 흡수하는 광의 양을 정량화한 계수로서, 이 값이 클수록 큰 변화를 나타내게 된다. 이렇게 하여 측정한 화합물(A)의 폐환체 및 개환체의 흡광 계수를 표1에 나타낸다.

표 1

화합물(A)의 분자 흡광 계수(헥산중)

개환체 (ℓ/mol · cm)		폐환체 (ℓ/mol · cm)	
흡수극대파장	분자흡광계수	흡수극대파장	분자흡광계수
409 nm	5500	594 nm	11700

다음에, 화합물(A)의 폴리스티렌 박막중에서의 변환율 및 투과율 변화를 측정했다. 화합물(A) 및 폴리스티렌을 시클로헥사논 중에 용해시킨 후, 유리 기판 상에 스핀코팅함으로써, 화합물(A)를 함유한 폴리스티렌 박막을 형성했다. 포토크로믹 화합물의 농도가 폴리머에 대해서 각각 1, 5, 10, 30 및 50 중량%가 되도록 시클로헥사논 용액을 조제하고, 각각의 박막을 형성하였다. 박막의 막두께는 모두 2 μm로 했다.

수득된 박막에 파장 458 nm의 광을 광 정상 상태로 될 때까지 조사하고, 변환율, 즉 폐환체의 생성 비율, 및 투과율 변화를 측정했다.

제2도는 폐환체의 생성 비율을 나타내고 있으며, 폴리스티렌중의 포토크로믹 화합물의 농도가 낮아짐에 따라 폐환체의 생성 비율이 높아짐을 알 수 있다.

제3도는 투과율 변화를 나타내며, 폴리스티렌중의 포토크로믹 화합물의 농도가 높아짐에 따라 그 투과율 변화가 높아짐을 알 수 있다.

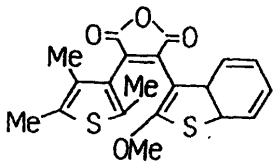
제4도는 화합물(A)의 헥산 용액이 봉입된 광학 셀에 착색광으로서 파장 436 nm의 광을 광 정상 상태의 90 % 이상의

착색 상태로 될 때까지 조사하고, 그 후 파장 546 nm이상의 광을 사용하여 그의 착색 상태로부터 100 % 개환 상태로 될 때까지 광 조사하여 소색 상태로 했다. 이러한 착색 및 소색을 1 사이클로 하여 반복하고, 소정 회수 반복한 후에 착색 상태의 흡수 극대 파장의 흡광도(A)를 측정하여, 초기 흡광도(Ao)와의 비(A/Ao)를 구하고, 그 결과를 제4도에 도시하였다.

제4도에 도시한 바와 같이, 4000회의 반복 회수에서도 흡광도비는 80 %정도로 밖에 저하되지 않으므로, 본 발명에 의한 포토크로믹 화합물이 반복 내구성이 우수함을 알 수 있다.

비교 실시예 1

비교 화합물로서, 하기의 구조식을 갖는 화합물(B)를 상기 실시예1과 동일하게 평가했다. 제5도는 화합물(B)의 흡수 스펙트럼을 나타내고 있다. 제5도에 있어서, 실선은 458 nm의 광조사 후의 스펙트럼을 나타내고 있으며, 1점 쇄선은 546 nm의 광 조사 후의 스펙트럼을 나타내고 있다.



제6도는 폴리스티렌 박막중에서의 폐환체의 생성 비율을 나타내며, 제7도는 투과율 변화를 나타내는 것이다. 제6도에 도시되는 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물(A)에 비하면, 개환체의 생성 비율이 각 농도에서 낮아지고 있음을 알 수 있 다. 또한, 제7도에 도시되는 바와 같이, 본 발명에 의한 화합물(A)에 비하면, 투과율 변화도 낮아지고 있음을 알 수 있다.

상기 실시예1과 동일하게 용액 상태에서의 흡광 계수를 측정했다. 표2에 화합물(B)의 개환체 및 폐환체의 흡광 계수를 나타내었다.

표 2

화합물(B)의 분자 흡광 계수(헥산중)

개환체 (ℓ/mol · cm)		폐환체 (ℓ/mol · cm)	
흡수극대파장	분자흡광계수	흡수극대파장	분자흡광계수
403 nm	5800	572 nm	8900

제8도는 상기 실시예1과 동일하게 착색 및 소색을 반복하고, 반복 가능 회수를 측정한 결과를 나타내는 것이다. 제8도에 도시한 바와 같이, 이 비교 실시예의 화합물(B)에서는 1500회 정도의 반복 회수로 흡광도가 80 %로 저하되어 버렸다.

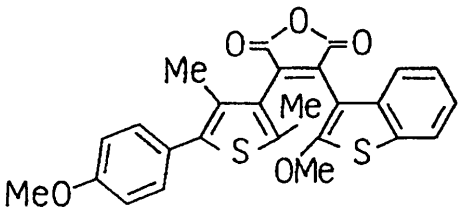
상기의 결과로부터 명백한 바와 같이 본 발명에 의한 포토크로믹 화합물은 변환율 및 투과율 변화가 높고, 또한 착색 및 소색 반복 가능 회수도 크며, 반복 내구성이 우수하다.

본 발명에 따르는 포토크로믹 화합물에서는 티오펜환의 5위치에 거대 페닐기가 도입되며, 이것에 의해 투과율 변화가 향상되고, 착색 및 소색 반복 내구성이 크게 향상되고 있다. 이러한 투과율 변화의 향상은 본 발명에 따르는 포토크로믹 화합물의 흡광 계수 및 고농도 상태에서의 변화율이 높은 것에 기인한다.

(57) 청구의 범위

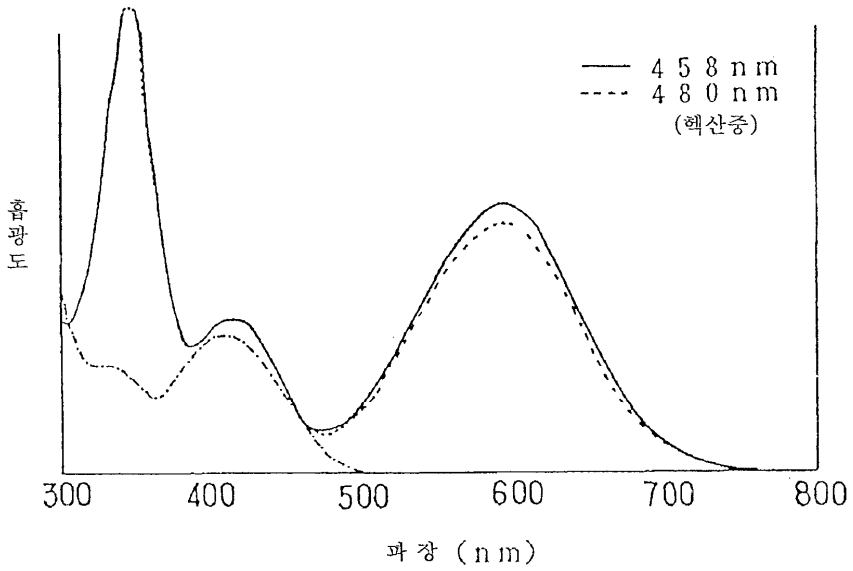
청구항 1.

하기 화학식의 포토크로믹 화합물을 함유하는 광학 기록 재료.

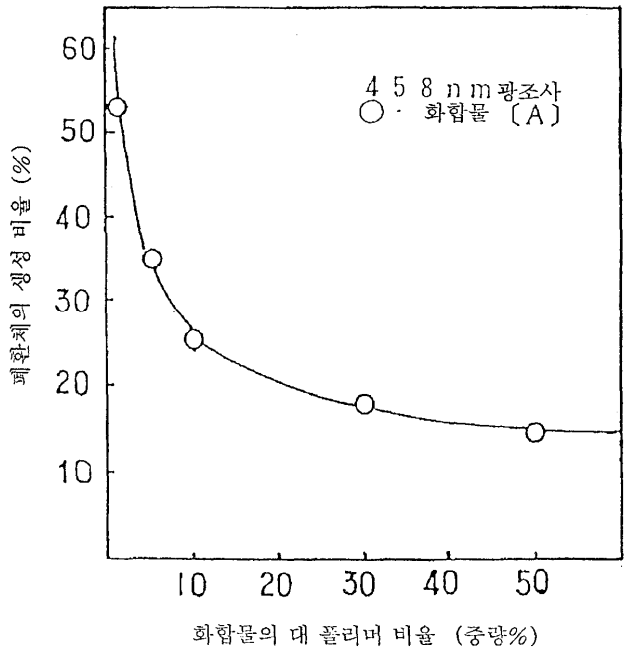


도면

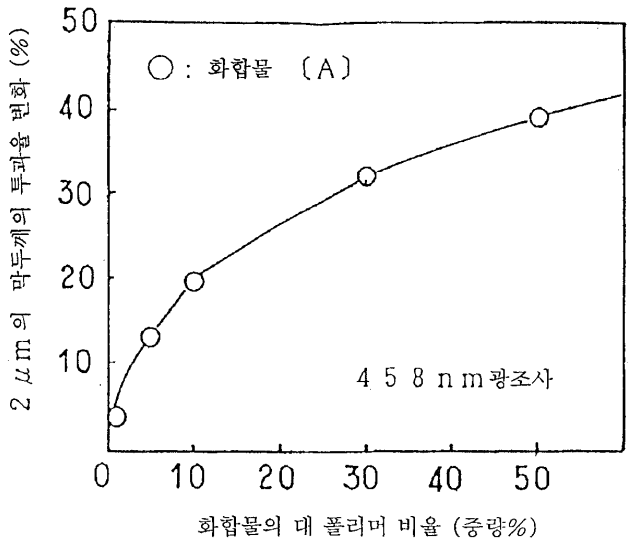
도면1


458nm
480nm
(헥산중)
흡광도
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)

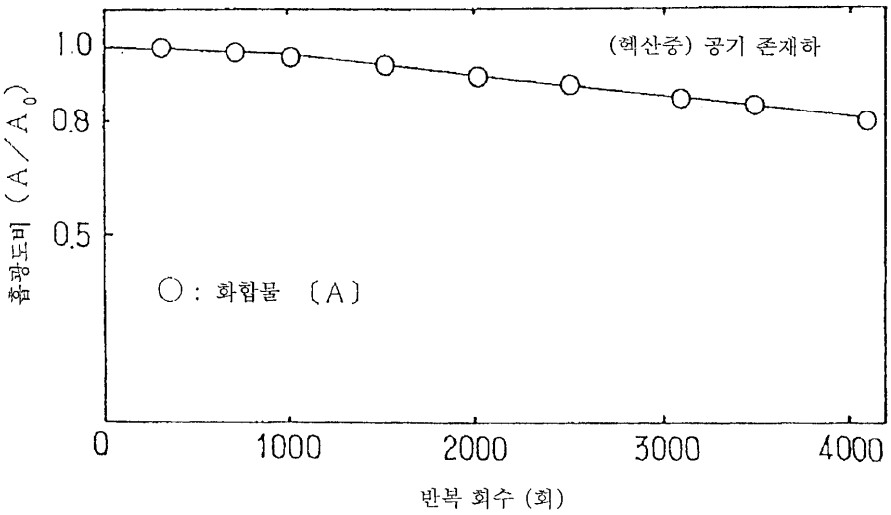
도면2


458nm광조사
○ · 화합물 〔A〕
폐환체의 생성 비율 (%)
60
50
40
30
20
10
10
20
30
40
50
화합물의 대 폴리머 비율 (중량%)

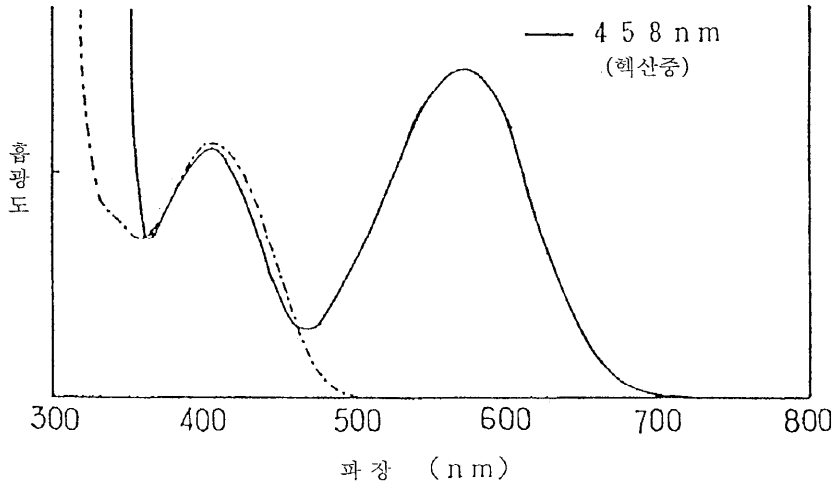
도면3


50
40
30
20
10
0
10
20
30
40
50
○ : 화합물 〔A〕
458nm광조사
2μm의 막두께의 투과율 변화 (%)
화합물의 대 폴리머 비율 (중량%)

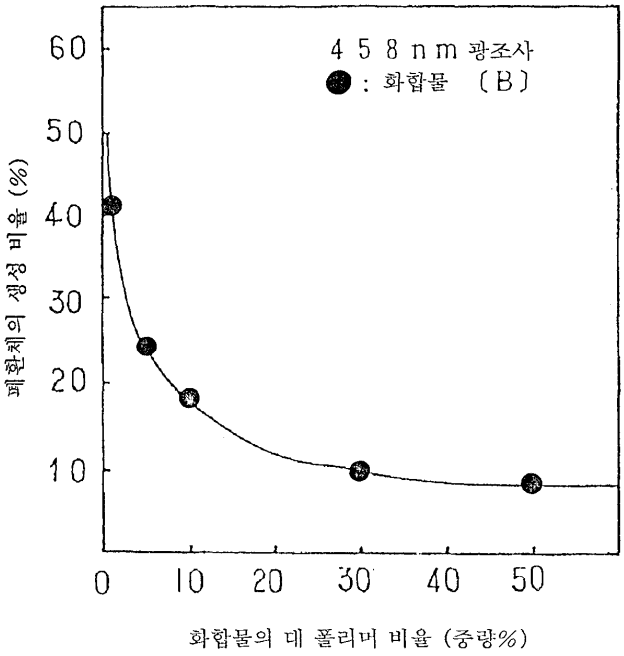
도면4


1.0
0.8
0.5
0
1000
2000
3000
4000
(혁산중) 공기 존재하
○ : 화합물 〔A〕
흡광도비 (A/A0)
반복 회수 (회)

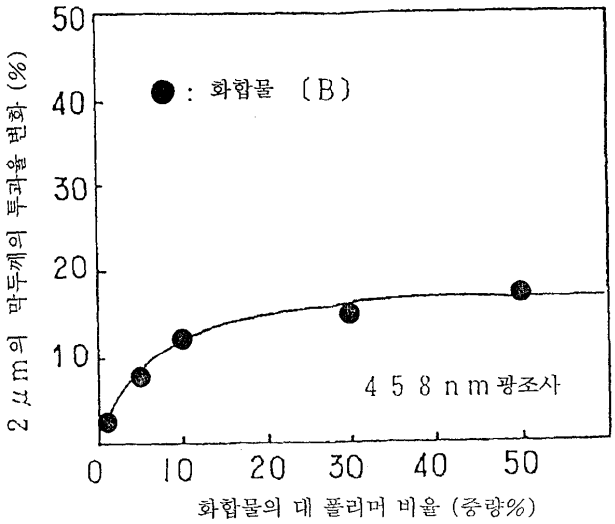
도면5


458nm
(혁산중)
흡광도
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)

도면6


458nm 광조사
● : 화합물 〔B〕
60
50
40
30
20
10
0
10
20
30
40
50
폐환체의 생성 비율 (%)
화합물의 대 폴리머 비율 (중량%)

도면7


● : 화합물 〔B〕
458nm광조사
50
40
30
20
10
0
10
20
30
40
50
2μm의 막두께의 투과율 변화 (%)
화합물의 대 폴리머 비율 (중량%)

도면8

