

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.
C07C 245/08 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0114845
(43) 공개일자 2006년11월08일

(21) 출원번호 10-2005-0037017

(22) 출원일자 2005년05월03일

(71) 출원인 충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교

(72) 발명자 이택승
대전 유성구 신성동 대림두레아파트 106-503
최문수
충남 보령시 공촌동 30-6

(74) 대리인 김원준

심사청구 : 있음

(54) 센서 및 색채 이미지 가공용 오르토-하이드록시아조계방향족 고분자 화합물 및 이를 포함하는 수지 조성물

요약

본 발명은 색소 고분자 화합물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 (A) 방향족 아조 화합물과 하이드록시기가 있는 방향족 화합물의 커플링 반응에 의해 방향족 색소 화합물을 제조하는 단계; (B) 상기 방향족 색소분자의 하이드록시기를 보호하는 단계; (C) 상기 하이드록시기가 보호된 방향족 색소 화합물과 동일 몰수의 방향족 단량체를 테트라키스(트리페닐포스핀) 팔라듐 촉매 존재하에서 스즈키 커플링 반응에 의해 고분자 화합물을 제조하는 단계에 의해 제조되는 고분자 화합물 및 고분자 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

상기 고분자 화합물은 불소이온에 대한 선택성이 있어서 화학센서로 사용이 가능하고, 광미세가공이나 열미세가공에 의한 미세 패턴 가공에 응용될 수 있다.

색인어

감광성 고분자, 감열성 고분자, 색채 이미지, 컬러 센서, 광미세가공, 탈보호, 열반응

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 색소 고분자 화합물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 특정 이온을 선택적으로 인식하여 화학센서로 이용이 가능하고, 광미세가공 및 열미세가공이 가능한 색소 고분자 화합물과 이를 함유하는 수지 조성물 및 상기 화합물과 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

화학실험, 임상진단, 또는 환경 측정 등 많은 경우에 시험용액에 함유되어 있는 다양한 이온의 농도를 빠르게 분석할 필요가 있다. 이러한 분석에는 특정 이온에 선택성이 있는 물질을 이용한 다양한 종류의 화학센서물질들이 사용되며, 일반적인 감지 신호는 전기, 저항, 전위차 등의 전기적 성질이나 색채, 형광 등의 광학적 성질을 이용한다. 이 중에서도 특히 색채의 변화는 육안으로도 판별이 가능하므로 특별한 장비가 없어도 측정이 용이한 방법 중의 하나이다.

상기와 같은, 색채의 변화를 나타내는 화학센서로는 일반적으로 저분자 물질이 많이 이용되고 있으며, 측정대상물질도 이온 뿐만 아니라 분자와 같은 다양한 화학 종을 감지할 수 있다.

색채의 변화에 의한 화학센서로 사용되는 저분자 물질의 예로는 방향족 하이드록시기를 오르토 위치에 갖는 방향족 아조계 분자를 들 수 있다. 상기 분자는 오르토 위치에 있는 하이드록실기와 아조기의 질소 원자간 호변이성질화(tautomerization)에 의하여 하이드록시아조(hydroxyazo) 형태와 아조하이드라존(azohydrazone) 형태가 평형을 이루고 있다. 일반적으로는 두 형태 중 아조하이드라존 형태가 더 안정적인 것으로 알려져 있으며, 두 형태의 컨쥬게이션(conjugation)의 차이로 인하여 최대 흡광 파장이 달라지므로 화합물의 색에도 차이가 있다(P. F. Gordon, P. Gregory, Organic Chemistry in Colour, Springer-Verlag, 1983). 이와 같은 현상을 이용하여, 호변이성질화에 의한 평형상태를 변화시킬 수 있는 이온 물질을 첨가하면 아조하이드라존 형태로의 전환이 불가능해져 하이드록시아조 형태가 우세하게 되므로 원상태와 다른 색채 특성을 보이게 된다. 이러한 현상은 저분자 물질에서 보호-탈보호 반응으로 센서기능이 아닌 색채 패터닝 기능으로 실행되어 왔다(Adv. Funct. Mater. 13, 427, 2003).



상기와 같은 저분자 물질을 이용한 화학센서는 저분자 센서물질과 피측정물이 용액상에 용해되어야만 측정이 가능하므로 반드시 용액 상에서 측정하여야만 한다. 따라서 박막센서 소자나 광섬유 센서와 같이 감지 측정이 고상에서 이루어지기 위해서는 저분자 센서물질을 지지하여 박막화 또는 구상화시킬 수 있는 다른 고분자 지지체가 필요하다.

상기와 같은 방향족 저분자 물질을 단분자 상태로 폴리에틸렌 등의 다른 지지체 고분자와 혼합하여 사용할 경우, 혼합 시 일정 비율 이상 혼합이 어렵다. 또한 박막센서로 이용하기 위하여 기질 위에 스핀 코팅하면 상용성이 좋지 않아 박막의 질이 나빠진다. 특히 광미세가공을 위하여 광산발생제와 같은 첨가제를 혼합하게 되면, 상분리 현상이 발생하여 색채 이미징 구현이 어렵고 패턴의 안정성이 저하되는 등의 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 전술한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 불소 음이온을 선택적으로 인지할 수 있고 색채의 변화로서 감지 신호를 나타내는 화학센서로의 응용이 가능한 방향족 고분자 화합물과 이를 함유하는 수지 조성물 및 상기 화합물과 조성물을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

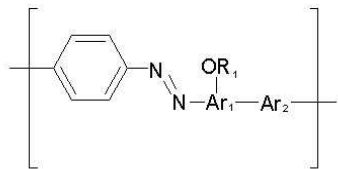
또한 본 발명은 상기 고분자 화합물의 작용기(functional group)를 인위적으로 다른 감광성 화학기로 보호한 광미세가공용 고분자 화합물과 이를 함유하는 수지 조성물 및 상기 화합물과 조성물을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 상기 광미세가공용 고분자 화합물과 수지 조성물은 적절한 광산발생물질을 첨가함으로써 노광부분과 비노광 부분의 색채 차이를 조절하여 미세 색채 패터닝이 가능한 집적회로를 구현할 수 있게 한다.

또한 본 발명은 상기 고분자 화합물의 작용기(functional group)를 인위적으로 다른 감열성 화학기로 보호한 열미세가공용 고분자 화합물과 이를 함유하는 수지 조성물 및 상기 화합물과 조성물을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 상기 열미세가공용 고분자 화합물은 가열 부분과 비가열 부분의 색채 차이를 조절하여 미세 색채 패터닝이 가능한 집적회로를 구현할 수 있게 한다.

발명의 구성 및 작용

전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 색소 고분자 화합물은 아조기와 하이드록시기를 오르토 위치에 갖는 방향족 색소 분자와 커플링 중합반응에 참여할 수 있는 작용기가 치환된 전구체를 포함하는 단량체로부터 합성된 하이드록시기를 오르토 위치에 갖는 [화학식 1]의 방향족 아조계 고분자인 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1 Ar₁은 벤젠, 나프탈렌 등의 방향족 화합물이며, OR₁은 아조기에 대하여 오르토 위치에 있으며, R₁은 수소 또는 t-부톡시카보닐(t-BOC) 등의 C1~C10의 알콕시카보닐 또는 아릴옥시카보닐이다.

Ar₂는 다음과 같은 구조를 갖는다.



R₂와 R₃, R₄와 R₅는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알킬기 또는 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알콕시기이며, 상기 알킬기와 알콕시기는 추가로 하나 이상의 할로젠으로 치환될 수 있다. 상기 화학식 1의 치환체 R₂와 R₃, R₄와 R₅는 구체적으로는 n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-도데실, 2-에틸헥실, n-헥실옥시, n-헵틸옥시, n-옥틸옥시, n-데실옥시, 2-에틸헥실옥시기로부터 선택되거나 조합하여 선택되는 것을 포함한다.

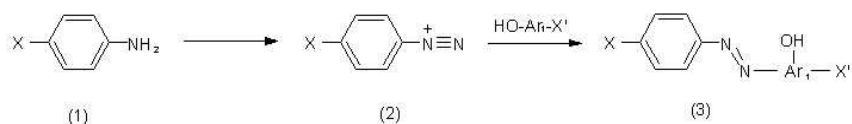
본 발명에 따른 고분자는 (A) 아조기와 하이드록시기를 오르토 위치에 갖는 방향족 색소분자를 제조하는 단계; (B) 상기 방향족 색소분자의 하이드록시기를 보호하는 단계; (C) 상기 하이드록시기가 보호된 방향족 색소분자와 벤젠 또는 플루오렌 유도체의 스즈키 커플링에 의한 고분자 제조 단계에 의해 제조된다.

이하 각 반응을 상세히 설명한다.

(A) 방향족 색소분자의 제조단계

파라 위치에 할로젠이 치환되어 있는 방향족 아조 화합물과 하이드록시기가 있는 방향족 화합물의 커플링 반응에 의해 아조기와 하이드록시기가 오르토 위치에 있는 방향족 색소분자를 얻는 단계이다. 방향족 아조 화합물은 파라 위치에 할로젠이 치환된 아닐린으로부터 용이하게 제조할 수 있다. 상기 단계를 반응식으로 나타내면 반응식 1과 같다.

[반응식 1]



상기 반응식 1에서 X와 X'은 각각 Cl, Br 또는 I를 나타낸다.

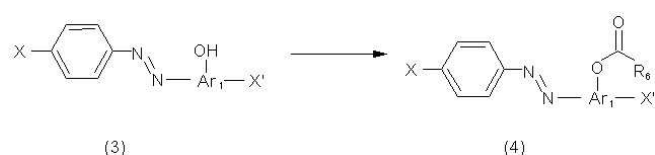
(B) 하이드록시기의 보호단계

상기 단계에서 제조된 방향족 색소분자의 하이드록시기는 다음 단계인 스즈키 중합 반응 시 상대 모노머의 작용기와 반응하여 중합을 방해하므로, 중합 전 보호기의 도입에 의해 하이드록시기를 보호하여야 한다. 보호기로는 아실기나 알콕시카보닐 또는 아릴옥시카보닐기, 벤질기 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며 통상적인 유기합성 시의 하이드록시기의 보호기를 모두 사용할 수 있으며, 역시 생성된 고분자로부터 통상의 탈보호화 반응에 의해 R₁이 수소인 고분자를 얻을 수 있다.

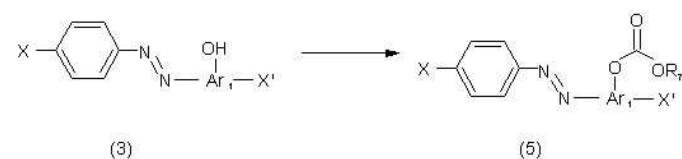
이 중 아실기로 하이드록시기를 보호하는 경우에는, 중합과정에서 탈보호 반응이 동시에 일어나서 R₁이 수소인 고분자를 얻게된다. 한편, 벤질이나 알콕시카보닐기 또는 아릴옥시카보닐기로 하이드록시기를 보호하는 경우에는 해당 보호기로 하이드록시기가 보호되어 있는 고분자를 얻는다.

하이드록시기를 가장 보편적인 아실기나 알콕시카보닐기 또는 아릴옥시카보닐기로 치환하는 반응을 반응식으로 나타내면 각각 반응식 2, 반응식 3과 같다.

[반응식 2]



[반응식 3]



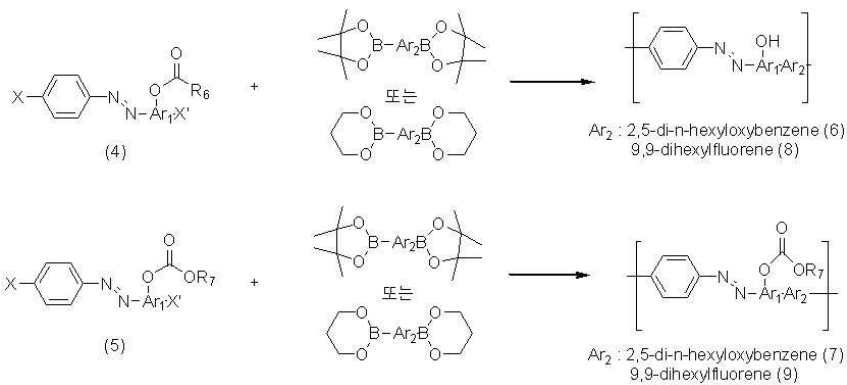
상기 반응식 2와 반응식 3의 R₆와 C1~C10인 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기이며, R₇은 C1~C10인 직쇄 또는 분지쇄인 알킬기이거나 아릴기이다.

(C) 고분자 화합물 제조 단계

(B) 단계에서 제조된 오르토 위치에 아실기나 알콕시카보닐 또는 아릴옥시카보닐기에 의해 보호된 하이드록시기를 갖는 방향족 아조 화합물과 동일 물수의 방향족 단량체를 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 존재하에서 스즈키 커플링 반응에 의해 고분자 화합물을 제조하는 단계이다. 방향족 단량체로는 본 실시예에서는 2-위치와 5-위치가 알킬기나 알콕시기로 치환된 벤젠-1,4-디보란과 9-위치가 알킬기나 알콕시기로 하나 또는 두 개가 치환된 플루오렌-2,7-비스(트리메틸렌보레이트)를 이용하여 고분자 화합물을 제조하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며 스즈키 커플링에 의해 상기의 방향족 색소화합물과 반응하여 고분자 화합물을 생성할 수 있는 것이라면 어떠한 단량체라도 무방하다. 또 다른 단량체의 예로는 나프탈렌과 안트라센의 유도체를 들 수 있으며, 단량체의 작용기의 예로는 보란, 보론산, 보론 에스터 등을 들 수 있다.

벤젠과 플루오렌 단량체를 이용한 고분자 화합물의 제조를 위한 반응식은 각각 반응식 4와 같다.

[반응식 4]



하이드록시기가 벤질기로 보호되어 있는 경우에는, (6) 또는 (8)의 하이드록시기가 벤질로 보호된 고분자를 얻을 수 있으며, 필요에 따라 수소화 반응 등에 의해 탈보호하여 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 고분자의 분자량은 원칙적으로 제한이 없으나, 수평균분자량으로 3,000 내지 100,000이 바람직하고, 그 용도에 요구되는 특성에 따라 그 범위를 적절히 조절하여 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 탈보호된 하이드록시기를 갖는 상기 고분자 화합물(6) 또는 고분자 화합물(8)을 구성 성분로 하는 화학센서는 음이온을 검출하는데 유용하며, 특히 실시예에서 볼 수 있듯이 불소이온을 선택적으로 검출하기 위한 용도로서 이용될 수 있다.

또한 본 발명에 따른 알콕시카보닐 또는 아릴옥시카보닐기로 보호된 하이드록시기를 갖는 상기 고분자 화합물(7) 또는 고분자 화합물(9)을 구성 성분로 하는 화학센서는 음이온을 검출하는데 유용하며, 특히 실시예에서 볼 수 있듯이 불소이온을 선택적으로 검출하기 위한 용도로서 이용될 수 있다.

또한 본 발명에 따른 알콕시카보닐 또는 아릴옥시카보닐기로 보호된 하이드록시기를 갖는 상기 고분자 화합물(7)나 고분자 화합물(9), 또는 상기 고분자 화합물과 광산발생제와의 혼합 수지 조성물은 광미세가공을 위한 용도로 이용될 수 있다. 본 실시예에서는 알콕시카보닐기의 예로서 하이드록시기가 t-BOC기로 보호된 고분자 화합물을 예로 설명하였지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 수지 조성물은 고분자 100 중량부에 대하여 광산발생제 1 내지 20 중량부를 더 포함하는 것이 바람직하며, 5 내지 10 중량부를 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 이러한 광미세가공기술에 일반적으로 사용되는 광산발생제로서 모든 형태의 무기 및 유기 광산발생제가 이용될 수 있으며, 특히 트리페닐술포늄 트리플레이트(triphenylsulfonium triflate), 트리플로로오술포닐 옥시노르보넨이미드(trifluorosulfonyl oxynorborneneimide) 등에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

상기 수지 조성물은 고분자 화합물(7) 또는 고분자 화합물(9)와 광산발생제 전체 기준으로 디클로로메탄 또는 클로로포름을 용매로 20 내지 100 중량비, 바람직하기로는 50 내지 80 중량비를 첨가하여 용질을 완전히 용해시킨 후, 이를 0.45μm 필터로 처리하여 제조한다. 실시예에서는 이를 박막형태로 만들기 위하여, 상기 용액을 스핀 도포하여 박막을 제작하였으나, 제조 형태는 사용되는 용도에 따라 적절한 형태로 제작할 수 있다.

상기의 광미세가공용 수지에 선택적으로 자외선 조사하면, 자외선이 조사된 영역에서는 광산발생제에 의하여 산이 발생되므로 탈보호화 반응이 진행된다. 따라서, 보호된 상태일 때는 하이드록시아조 형태로 존재하던 색소분자 영역이 탈보호가 되면 보다 안정한 호변이성질체(tautomer)인 아조하이드라존 형태로 호변이성질화가 일어나서 색상이 변화하게 된다. 즉 자외선 노광 부분은 아조하이드라존 형태로, 비노광부분은 하이드록시기가 보호된 아조 형태로 존재하여 두 부분 사이에 색상의 차이가 생기므로 이를 이용하여 미세 색채 패턴을 구현할 수 있다.

또한 본 발명에 따른 알콕시카보닐 또는 아릴옥시카보닐기로 보호된 하이드록시기를 갖는 상기 고분자 화합물(7) 또는 고분자 화합물(9)은 열미세가공을 위한 용도로 이용될 수 있다. 상기 열미세가공 수지는 상기 고분자 화합물 기준으로 디클로로메탄 또는 클로로포름 용매를 20 내지 100 중량비, 바람직하기로는 50 내지 80 중량비를 첨가하여 용질을 완전히 용해시킨 후, 이를 0.45μm 필터로 처리하여 제조한다. 실시예에서는 이를 박막형태로 만들기 위하여, 상기 용액을 스핀 도포하여 박막을 제작하였으나, 제조 형태는 사용되는 용도에 따라 적절한 형태로 제작할 수 있다.

상기의 열미세가공용 수지에, 선택적으로 열을 가하면 열에 민감한 화학기로 보호된 하이드록시기의 보호기가 탈보호되면서 광미세가공 시와 마찬가지로 호변이성질화에 의해 아조하이드라존 형태로 변화하며 색상이 변화하게 된다. 즉 가열부분과 비가열부분 사이에 색상의 차이가 생기므로 이를 이용하여 미세 패턴을 구현할 수 있다.

본 발명에 따른 고분자 화합물과 고분자 화합물의 조성물은 본 발명이 속하는 기술분야에 알려진 화학센서용 조성물 및 화학센서라면 특별한 제한없이 이용할 수 있을 것이며, 본 발명의 취지에 벗어나지 않는 한도 내에서 공중합체, 상업용 광산 발생제, 물성 향상을 위한 첨가제 및 그 조성비를 변화시켜 다양하게 변경 실시할 수 있음은 자명한 것이다.

이하 실시예를 통하여 본 발명에 따른 고분자의 합성과 조성물의 제조 방법, 미세패턴의 형성 방법 및 센서용 재료의 물성 평가에 대하여 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 예시적인 목적일 뿐 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1 : 고분자 제조를 위한 방향족 색소 분자의 제조

A) 6-브로모-1-(4-브로모페닐아조)나프탈렌-2-올의 제조

4-브로모아닐린 3g(17.4mmol)을 염산 3.7mL(40mmol)가 첨가되어 있는 물 30mL에 녹이고 4℃로 냉각시켰다. 상기 용액에 물 10mL에 아질산나트륨 1.24g(17.4mmol)을 녹인 것을 넣어주었다. 이와 별도로, 수산화나트륨 1.4g(34.8mmol)을 물 310mL에 녹인 것에 6-브로모-2-나프톨 3.88g(17.4mmol)을 넣어주고, 온도를 4℃로 냉각시켰다. 이 용액에 앞서 만들었던 4-브로모아닐린 수용액을 빠르게 넣어주고, 약 10분 뒤에 염산 10mL를 넣어준 후 30℃에서 30분동안 교반하여 주었다. 교반이 완료된 후 현탁액을 여과한 후 물로 3회 세척하고 최소량의 에탄올을 사용하여 다시 한번 세척한 후 건조하여 4.39g의 6-브로모-1-(4-브로모페닐아조)나프탈렌-2-올(62%)을 얻었다.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ =6.95 (1H, aromatic H), 7.60~7.67 (6H, aromatic H), 7.78 (1H, aromatic H), 8.42 ppm (1H, aromatic H)

B) 6-브로모-1-(4-브로모페닐아조)나프탈렌-2-일 아세테이트의 제조

6-브로모-1-(4-브로모페닐아조)나프탈렌-2-올 2g(4.91mmol)과 트리에틸아민 30mL를 100mL 테트라하이드로퓨란 (THF)에 넣고 약 20분간 교반 후, 무수아세트산 9.26mL(98.2mmol)를 천천히 적가하였다. 24시간동안 교반하여 반응시킨 후, 물 700mL에 부어 침전물을 여과하였다. 여과하여 얻은 고체를 클로로포름 200mL에 녹인 후, 염화나트륨 포화 수용액 400mL, 1N 염산 수용액 400mL, 탄산나트륨 포화 수용액 500mL로 차례로 세척하였다. 세척 후 클로로포름 용액을 500mL의 염화나트륨 수용액으로 2회 세척한 후 황산나트륨으로 처리하여 건조한 후, n-헥산에 부어 형성된 침전물을 여과하였다. 여과한 고체를 n-헥산 : 에틸 아세테이트 (3:1)로 재결정한 후 여과하고 건조하여 1.01g의 6-브로모-1-(4-브로모페닐아조)나프탈렌-2-일 아세테이트(46%)를 얻었다.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ =2.32 (3H, aromatic acetyl group $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$), 7.33-7.36 (1H, aromatic H), 7.67-7.73 (3H, aromatic H), 7.82-7.87(3H, aromatic H), 8.08 (1H, aromatic H), 8.54 ppm (1H, aromatic H)

C) 6-브로모-1-(4-브로모페닐아조)나프탈렌-2-일 t-부틸 카보네이트의 제조

6-브로모-1-(4-브로모페닐아조)나프탈렌-2-일 아세테이트 2g(4.91 mmol)과 디-t-부틸다이카보네이트 5.4g (24.55mmol)을 220mL 피리딘에 넣고 24시간 동안 상온에서 교반하였다. 교반 후, 반응액을 물 1200mL에 부어 형성된 침전물을 여과하였다. 여과한 고체를 클로로포름 300mL에 녹인 후, 400mL의 염화나트륨 포화 수용액으로 세척하고 황산나트륨을 처리하여 건조한 후 n-헥산 : 에틸 아세테이트 (3:1)로 재결정하여 1.40g의 6-브로모-1-(4-브로모페닐아조)나프탈렌-2-일 t-부틸 카보네이트(56%)를 얻었다.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ =1.51 (9H, aromatic carbonyl group $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.41 (1H, aromatic H), 7.67-7.72 (3H, aromatic H), 7.84-7.89 (3H, aromatic H), 8.07 (1H, aromatic H), 8.54 ppm (1H, aromatic H)

실시예 2 : 고분자 화합물의 제조

A) $R_1=OH$, Ar_1 =나프탈렌, Ar_2 =2,5-di-n-hexyloxybenzene인 고분자(6)의 제조

6-브로모-1-(4-브로모페닐아조)나프탈렌-2-일 아세테이트 0.7g(1.56mmol)과 이와 동 몰의 2,5-디헥실옥시벤젠-1,4-디보로란 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 159.5mg(0.138mmol)을 습기가 제거된 25mL THF에 용해시키고 80℃에서 90℃사이에서 환류하였다. 여기에 2M Na_2CO_3 8mL, Aliquat 336을 3방울 넣고 48시간 동안 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각하고 메탄올에 부어 석출물을 여과한후 물, 메탄올, 물, 아세톤, 메탄올 순서대로 차례로 세척하고, 여과한 후 건조하여 생성물 (6)을 얻었다.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ =0.88-1.78 (22H, alkyl chain $-O-CH_2(CH_2)_4CH_3$), 3.93-4.02 (4H, hexyloxy group $-O-CH_2(CH_2)_4CH_3$), 6.93-8.69 ppm (11H, aromatic H)

B) $R_1=t-BOC$, Ar_1 =나프탈렌, Ar_2 =2,5-di-n-hexyloxybenzene인 고분자(7)의 제조

6-브로모-1-(4-브로모페닐아조)나프탈렌-2-일 t-부틸 카보네이트 0.59g (1.17mmol)과 이와 동 몰의 2,5-디헥실옥시벤젠-1,4-디보로란 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐을 사용하여 상기 실시예 2 A)의 반응 조건을 이용하여 고분자 화합물 (7)을 얻었다.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ =0.85-1.81 (22H, alkyl chain $-O-CH_2(CH_2)_4CH_3$), 1.57-1.62 (9H, aromatic carbonyl group $-O-CH_2(CH_2)_4CH_3$), 4.02-4.06 ppm (4H, hexyloxy group $-O-CH_2(CH_2)_4CH_3$), 7.14-8.81 ppm (11H, aromatic H)

C) $R_1=OH$, Ar_1 =나프탈렌, Ar_2 =9,9-dihexylfluorene인 고분자(8)의 제조

6-브로모-1-(4-브로모페닐아조)나프탈렌-2-일 아세테이트 1g(2.232mmol)과 이와 동 몰의 9,9-디헥실플루오렌-2,7-비스(트리메틸렌보레이트), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐을 사용하여 상기 실시예 2 A)의 반응 조건을 이용하여 고분자 화합물 (8)을 얻었다.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ =0.79-2.19 (26H, alkyl chain $-CH_2(CH_2)_4CH_3$), 6.98-8.76 ppm (15H, aromatic H)

D) $R_1=t-BOC$, Ar_1 =나프탈렌, Ar_2 =9,9-dihexylfluorene인 고분자(9)의 제조

6-브로모-1-(4-브로모페닐아조)나프탈렌-2-일 t-부틸 카보네이트 1g(2.232 mmol)과 이와 동 몰의 9,9-디헥실플루오렌-2,7-비스(트리메틸렌보레이트) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐을 사용하여 상기 실시예 2 A)의 반응 조건을 이용하여 고분자 화합물 (9)를 얻었다.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ =0.78-2.19 (26H, alkyl chain $-CH_2(CH_2)_4CH_3$), 1.57-1.59 (9H, aromatic carbonyl group $O=C-O-C(CH_3)_3$), 7.47-8.88 ppm (15H, aromatic H)

실시예 3 : 제조된 고분자의 화학센서의 성능 평가

A) 고분자 화합물 (6)과 (8)의 화학센서 성능 평가

실시예 2의 A) 및 C)에 의하여 제조된 고분자 화합물 (6)과 (8)의 불소 이온에 대한 선택적 결합성을 확인하기 위하여 상기 화합물을 각각 고분자 반복단위 기준으로 4.12×10^{-5} 농도로 DMF에 녹이고 여기에 테트라부틸암모늄 이온을 대이온으로 갖는 Cl^- , F^- , $H_2PO_4^-$ 의 DMF 용액을 각각 소량 첨가하며 각각에 대한 색채의 변화를 자외선 분광기를 이용하여 측정하였다.

그 결과 본 발명에 의한 고분자 화합물 (6)과 (8)은 모두 불소 음이온이 있는 경우에만 용액의 색상이 옅은 분홍색에서 보라색으로 변화하였으며, 흡수 파장은 515nm에서 565nm로 이동하였고, 흡광도도 1.6배 증가하였다.

B) 고분자 화합물 (7)과 (9)의 화학센서 성능 평가

실시에 2의 B) 및 D)에 의하여 제조된 고분자 화합물 (7)과 (9)의 불소 이온에 대한 선택적 결합성을 확인하기 위하여 상기 화합물을 각각 고분자 반복단위 기준으로 3.1×10^{-5} 농도로 DMF에 녹이고 여기에 테트라부틸암모늄 이온을 대이온으로 갖는 Cl^- , F^- , H_2PO_4^- 의 DMF 용액을 각각 소량 첨가하며 각각에 대한 색채의 변화를 자외선 분광기를 이용하여 측정하였다.

그 결과 본 발명에 의한 고분자 화합물 (7)과 (9)는 모두 불소 음이온이 있는 경우에만 용액의 색상이 노란색에서 보라색으로 변화하였으며, 흡수 파장은 356nm에서 543nm로 이동하였다.

따라서 본 발명에 따른 상기 고분자 화합물들은 모두 불소 음이온에 선택적인 화학센서로 이용할 수 있음을 확인하였다.

실시에 4 : 제조된 고분자를 포함하는 수지 조성물을 이용한 광 미세패턴 구현

상기 실시예 2의 B)와 D)에 의하여 제조된 고분자 화합물 (7) 또는 고분자 화합물 (9)를 포함하는 수지 조성물을 다음과 같이 제조하였다. 제조된 고분자 100 중량부에 트리페닐술포늄 염 5 중량부를 혼합한 후, 상기 고분자 화합물과 광산발생제 혼합물을 클로로포름 용매에 1 중량% 농도로 첨가하여 용질을 완전히 용해시킨 후, 이를 0.45 μm 필터로 처리하여 수지 조성물을 제조하였다.

미세패턴을 구현하기 위하여 제조된 수지 조성물을 유리표면에 도포하고 스핀 코터를 이용하여 500에서 2000rpm으로 회전시키며 0.5에서 2 μm 두께의 박막을 제조한 다음, 자외선 노광 장치와 포토마스크를 이용하여 0.5 내지 10분간 노광 또는 비노광 부분의 색채 차이가 발생하여 미세패턴이 형성된 것을 확인하였다. 이 미세패턴의 선폭은 사용하는 포토마스크의 선폭에 따라 결정되며, 50 μm 이하의 선폭의 패턴 형성도 가능하였다.

실시에 5 : 제조된 고분자를 포함하는 수지 조성물을 이용한 열 미세패턴 구현

상기 실시예 2의 B)와 D)에 의하여 제조된 고분자 화합물 (7) 또는 고분자 화합물 (9)를 포함하는 수지 조성물을 다음과 같이 제조하였다. 제조된 상기 고분자 화합물을 클로로포름 용매에 1 중량% 농도로 첨가하여 용질을 완전히 용해시킨 후, 이를 0.45 μm 필터로 처리하여 수지 조성물을 제조하였다.

미세패턴을 구현하기 위하여 제조된 수지 조성물을 유리표면에 도포하고 스핀 코터를 이용하여 500에서 2000rpm으로 회전시키며 0.5에서 2 μm 두께의 박막을 제조한 다음, 50 $^{\circ}\text{C}$ 내지 200 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 80 $^{\circ}\text{C}$ 내지 180 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열된 패턴 템플레이트를 유리에 도포된 박막에 30초 내지 60분, 바람직하게는 1분 내지 30분간 접촉시켰다. 이를 현미경으로 관찰한 결과 가열 또는 비가열 부분의 색채 차이가 발생하여 미세패턴이 형성된 것을 확인하였다. 이 미세패턴의 선폭은 사용하는 패턴 템플레이트의 선폭에 따라 결정되며, 50 μm 이하의 선폭의 패턴 형성도 가능하였다.

발명의 효과

본 발명에 따른 고분자 화합물은 음이온에 대한 인지물질로 사용할 수 있으며, 특히 불소 이온에 대한 선택성이 높아서, 화학센서로서 음이온, 특히 불소이온을 정량적 정성적으로 분석하는 것이 가능하므로, 임상실험, 화학분석 등에 널리 사용될 수 있다.

또한 상기 고분자 화합물로부터 제조되는 수지 조성물은 빛에 의한 선택적 노광으로 화학증폭개념 또는 열에 의한 선택적 가열에 의한 탈보호 반응을 유도함으로써 광 또는 열 미세패턴 가공의 구현이 가능한 점이 기존 센서용 재료에 비하여 우수하고 다른 전자재료분야에도 적용할 수 있다.

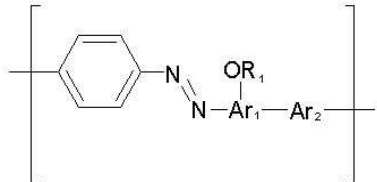
지금까지 기술한 본 발명의 고분자 물질은 센서용 재료, 미세 패턴 형성용 재료 등 다양한 기술분야에 응용 가능하며, 특히 손님 분자(guest molecule), 자외선 등의 조절에 의하여 가역성, 응답성, 대용량의 정보기록 매체, 안정성, 선택성 등의 센서 기능에 부합되는 물성을 갖고 있어 분자인식형 센서 및 패턴닝 재료에 적용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식에서 OR1은 아조기에 대하여 오르토 위치에 있으며;

R1=수소, C1~C10인 알콕시카보닐 또는 아릴옥시카보닐;



R2=하나 이상의 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알킬기 또는 C1 내지 C20의 알콕시기;

R3=하나 이상의 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알킬기 또는 C1 내지 C20의 알콕시기.

R4=하나 이상의 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알킬기 또는 C1 내지 C20의 알콕시기;

R5=하나 이상의 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알킬기 또는 C1 내지 C20의 알콕시기.

청구항 2.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

R2, R3, R4와 R5는 각각 n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-도데실, 2-에틸헥실, n-헥실옥시, n-헵틸옥시, n-옥틸옥시, n-데실옥시, 2-에틸헥실옥시기의 군으로부터 선택되는 고분자 화합물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

- (A) 방향족 아조 화합물과 하이드록시기가 있는 방향족 화합물의 커플링 반응에 의해 방향족 색소 화합물을 제조하는 단계;
- (B) 상기 방향족 색소분자의 하이드록시기를 보호하는 단계;
- (C) 상기 하이드록시기가 보호된 방향족 색소 화합물과 동일 몰수의 방향족 단량체를 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 존재하에서 스즈키 커플링 반응에 의해 고분자 화합물을 제조하는 단계;
- 로 이루어지는 제 1 항의 고분자 화합물의 제조 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,
수평균 분자량이 3,000 내지 100,000인 고분자 화합물.

청구항 5.

제 1 항에 의한 고분자 화합물을 포함하는 화학 센서용 수지 조성물.

청구항 6.

제 1 항에 의한 고분자 화합물을 포함하는 광미세가공용 수지 조성물.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,
상기 고분자 화합물 100 중량부에 대하여 광산발생제 1 내지 20 중량부를 함유하는 수지 조성물.

청구항 8.

제 6 항에 있어서,
상기 광산발생제는 트리페닐술포늄 트리플레이트, 트리플로로술포닐 옥시노르보넨이미드 등에서 선택되는 어느 이상의 광산발생제인 수지 조성물.

청구항 9.

제 1 항에 의한 고분자 화합물을 포함하는 열미세가공용 수지 조성물.