

## 전자전이 고분자 착체를 이용한 광기록 매체

김종성<sup>†</sup> · 박경운

삼성종합기술원 신소재 응용연구소 광소자연구실  
(1994년 8월 25일 접수, 1995년 3월 14일 채택)

## Optical Recording Media via Charge Transfer Polymer Complex

Jongsung Kim<sup>†</sup> and Kyungyoon Park

*Opto-Device Lab., Materials & Devices Research Center,  
Samsung Advanced Institute of Technology, PO Box 111, Suwon, Korea*  
(Received 25 August 1994; accepted 14 March 1995)

### 요 약

금속 대신에 electron donor로서 polymer(polycation)를 사용한 polymer-TCNQ(tetracyanoquinodimethane) 전하이동 착체를 합성하고 광기록 매체로의 적용 여부를 타진하였다. Polymer의 main chain에 cation 구조를 가지는 2,6-Ionene-TCNQ와 side chain에 cation 구조를 가지는 poly(1-butyl-4-vinylpyridinium-TCNQ), poly(styrene co 1-butyl-2-vinylpyridinium-TCNQ)를 합성하였다. 이 중 side chain 형태의 polymer들이 용해성 및 코팅성이 우수하여 이들을 기록층으로 polycarbonate 기판 위에 코팅하여 막면 입사형으로 830 nm에서 광기록 평가 실험을 행하였다. 기록 속도 1.2 m/s, 기록 power 8.9 mW에서 최고 40 dB의 CNR이 관찰되었다.

**Abstract**—Polymers(polycations) instead of metals were used as the electron donor, and polymer-TCNQ (tetracyanoquinodimethane) charge transfer complexes were synthesized. These charge transfer complexes were tested whether they can be used as the optical recording media. 2,6-Ionene-TCNQ has the cations in the main chain of the polymers, while poly(1-butyl-4-vinylpyridinium-TCNQ) and poly(styrene co 1-butyl-2-vinylpyridinium-TCNQ) have cations in the side chain of the polymers. The side chain polymers were soluble in organic solvents and spin coatable. They were spin coated on the polycarbonate substrate with the aluminium reflective layer and tested by commercial optical recording media evaluation system. The maximum 40 dB of CNR(carrier to noise ratio) was observed with the writing power of 8.9 mW and writing velocity of 1.2 m/s.

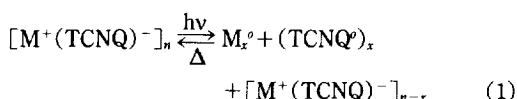
### 1. 서 론

현대는 정보의 시대라고 한다. 사회 전반의 고속 성장에 따른 정보량의 폭발적인 증가는 기억 매체의 고밀도화, 대용량화 및 고속화를 요구하고 있다. 광기록 매체는 레이저빔의 조사에 의해 막대한 양의 정보를 기록하고 재생할 수 있어 이러한 사회의 요구와 함께

다양한 형태와 기능으로 발전해 왔다.

전자전이 착체를 이용한 광기록 매체의 개념은 1982년 미국의 Johns Hopkins 대학의 R.S. Potember 등에 의해서 처음으로 제안되었다[1,2]. 이들은 TCNQ 및 그 유도체들의 금속착물의 전기 switching 특성을 연구하던 중, 금속-TCNQ 착체의 표면에 강한 레이저빔을 조사하면 선이나 패턴이 형성되어 이를 광기록에 응용할

수 있음을 발견하였다. 한편 E.I. Kamitos 등은 TCNQ와 Cu 또는 Ag를 진공 증착한 뒤 열처리를 해주면 금속-TCNQ의 1차 착체(simple salt)가 형성되며, 여기에 레이저빔을 조사하면 다음과 같은 광반응을 일으켜 중성의 TCNQ가 유리되어 나와 2차 착체(complex salt)를 형성하면서 기록 부위의 색깔이 변하는 것을 밝혔다[3].



식 (1)에서의 반응은 가역적이며, 변형된 부위를 가열하면 원래의 상태로 돌아가게 된다. 이러한 색깔 변화에 따른 흡광도 또는 반사율의 차이를 이용하여, 한번 기록 가능한 WORM(write once read many)형 또는 여러번 기록/소거 가능한 rewritable형의 광기록 매체로서 주로 AgTCNQ와 CuTCNQ에 대한 연구가 진행되었다[4-7].

그러나 금속을 electron donor로 하는 금속-TCNQ 착체들은 유기 용매에 대한 용해도가 매우 낮아, 이들을 광기록 재료로 사용하려면 진공 증착 또는 sputtering 등의 고가의 공정이 필요하며, 다른 유기 재료처럼 spin coating이 불가능하여 제조 효율이 좋지 못한 단점이 있다.

본 연구에서는 이러한 금속-TCNQ 착체의 단점을 보완하기 위해서 금속 대신 polymer(polycation)를 사용하여, 용해성이 양호하고 spin coating에 의한 기록막 형성이 가능한 polymer-TCNQ 착체를 합성하고, 이들의 광기록 매체로의 적용 가능성을 타진하였다. Polymer의 main chain에 cation 구조를 가지는 Ionene-TCNQ와 side chain에 cation 구조를 갖는 pyridine계의 vinylpolymer-TCNQ 착체를 합성하고 이들에 대한 흡수 spectrum 분석 및 830 nm에서의 광기록 평가 실험을 행하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 2,6-Ionene-TCNQ의 합성

먼저 Ionene(ionic amine) polymer를 Menshutkin reaction[8]에 의해 합성하고 이것과 LiTCNQ와의 이온교환 반응에 의해 착체를 합성하였다. TCNQ는 대관유기화학(주)에서 구입하였으며, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine과 1,6-dibromohexane은 Aldrich Chemical에서 구입하였다. LiTCNQ는 Merby 등의 방법[9]으로 합성하여 사용하였으며 용매들(DMF, methyl alcohol 등)은 HPLC grade의 것을 degassing하여 사용하였다.

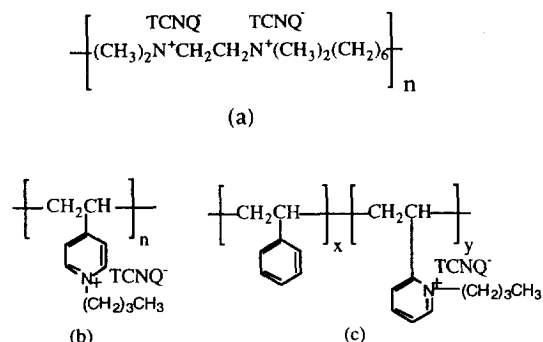


Fig. 1. Structure of the polymer-TCNQ complexes.

(a) 2,6-Ionene-TCNQ, (b) poly(1-butyl-4-vinylpyridinium-TCNQ), (c) poly(styrene co 1-butyl-2-vinylpyridinium-TCNQ).

#### 2-1-1. 2,6-Ionene-Br

N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine(MW=116.21) 17.4 g을 50 ml DMF에 녹이고, 1,6-dibromohexane(MW=243.97) 36.6 g을 50 ml DMF에 녹여 두 용액을 섞은 후 다시 DMF 200 ml를 첨가하여 45°C에서 약 70 시간 반응시켰다. 백색의 침전물을 DMF와 ether로 몇 차례 씻어준 뒤 진공 오븐에서 건조시켜 약 42 g의 2,6-Ionene-Br을 얻었다.

#### 2-1-2. 2,6-Ionene-TCNQ

LiTCNQ 4.2 g(0.02 mol)을 250 ml methyl alcohol에 녹이고, 위에서 생성된 2,6-Ionene-Br 3.6 g(0.01 mol)을 125 ml methyl alcohol과 125 ml 물의 혼합 용매에 녹여 섞은 후 질소 분위기에서 실온으로 반응시켰다. 생성된 암청색 침전물을 거른 후 methyl alcohol과 ether로 각각 2-3차례 씻어준 뒤 감압 건조시켰다. 이를 다시 DMF에 용해시킨 후 ethylacetate에 재침전시켜 정제하여 약 4 g의 2,6-Ionene-TCNQ[Fig. 1(a)]를 얻었다.

### 2-2. Poly(1-butyl-4-vinylpyridinium-TCNQ) 착체의 합성

4-Vinylpyridine은 Janssen Chimica에서 구입하여 증류 정제하여 사용하였고, n-butyliodide와 benzoylperoxide(BPO)는 Aldrich Chemical에서 구입하였다.

#### 2-2-1. Poly-4-vinylpyridine

정제된 4-vinylpyridine(MW=105.14) 20 g에 0.5 g의 BPO를 첨가하여 진공상태에서 40-50°C로 2-3시간 bulk 중합시킨 후 진공 상태로 하룻밤 보존하였다.

#### 2-2-2. Poly-4-vinylpyridine의 4급화

위에서 생성된 poly-4-vinylpyridine 8 g을 150 ml의 nitromethane에 녹인 후 여기에 54 ml의 n-butyliodide

를 첨가하여 5일간 40-45°C로 교반하여 준다. 생성된 노란색 침전물을 거른 뒤에 소량의 methyl alcohol에 녹여 약 7-8배의 물에 넣어 교반하여 주면 colloidal suspension 상태가 되고 여기에 potassium iodide를 소량 가하면 침전물이 생긴다. 이를 acetonitrile로 몇차례 씻어주어 건조시켜 8.4 g의 poly(1-butyl-4-vinylpyridinium-iodide)를 얻었다.

### 2-2-3. Poly(1-butyl-4-vinylpyridinium-TCNQ)

LiTCNQ 3 g을 400 ml 물에 녹인 후, 위에서 생성된 polymer 4 g을 물 200 ml와 methyl alcohol 200 ml 혼합용매에 녹여 섞은 후 질소 분위기에서 실온으로 1시간 반응시켰다. 생성된 암청색 침전물을 거른 후 methyl alcohol과 ether로 각각 2-3차례 씻어준 뒤, 감압 건조시켜 2 g의 poly(1-butyl-4-vinylpyridinium-TCNQ) [Fig. 1(b)]를 얻었다.

### 2-3. Poly(styrene co 1-butyl-2-vinylpyridinium-TCNQ) 착체의 합성

Styrene과 2-vinylpyridine은 Janssen Chimica에서 azobisisobutyronitrile(AIBN)은 Aldrich Chemical에서 구입하였다.

#### 2-3-1. Poly(styrene co 2-vinylpyridine)

감압 증류하여 정제된 styrene(MW=104.15)과 2-vinylpyridine(MW=105.14)을 각각 10 g씩 섞은 후 소량의 AIBN을 가하여 60°C에서 2-3시간 bulk 중합시킨 뒤 진공 상태로 하루밤 보존하였다.

#### 2-3-2. Poly(styrene co 1-butyl-2-vinylpyridinium-iodide)

합성된 중합물 4 g을 뜨거운 80 ml ethylacetate와 80 ml nitromethane 혼합 용매에 녹인 후 15 ml의 n-butyl-iodide를 가하여 어두운 상태로 reflux시키면서 60시간 이상 반응시켰다. 여기에 40 ml nitromethane을 가하여 40시간 이상 방치한 후, 상온으로 식혀 ether에 침전시킨 후 다시 ether로 2-3차례 씻어주고 감압 건조시켜 다공성의 고분자를 얻었다.

#### 2-3-3. Poly(styrene co 1-butyl-2-vinylpyridinium-TCNQ)

상기의 고분자 2 g을 250 ml ethylalcohol과 150 ml 물의 혼합 용매에 녹였다. LiTCNQ 1 g을 80 ml ethyl alcohol과 40 ml 물의 혼합 용매에 녹인 후, 두 용액을 섞어서 질소 분위기에서 2시간 반응시켰다. 생성된 침전물을 거른 후에 ethyl alcohol과 ether로 씻어준 뒤 감압 건조시켜 copolymer[Fig. 1(c)]를 얻었다.

### 2-4. Spectra 분석

합성한 착물의 적외 흡수 spectra는 KBR pellet법으로

Table 1. Solubility and spin coatability of the polymer-TCNQ

	2,6-Ionene-TCNQ PBVT CSVT		
1,1,2,2-tetrachloroethane	×	×	△
2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol	×	△(○)	○(○)
cyclohexanone	×	△(△)	○(○)
N,N-dimethylacetamide	○(×)	○(×)	○(×)
toluene	×	×	×
dimethylformamide	○(×)	○(×)	○(×)

PBVT: Poly(1-butyl-4-vinylpyridinium-TCNQ)

PCVT: Copoly(Styrene/1-butyl-2-vinylpyridinium-TCNQ)

○: good

△: not bad \* spin coatability in parenthesis

×: bad

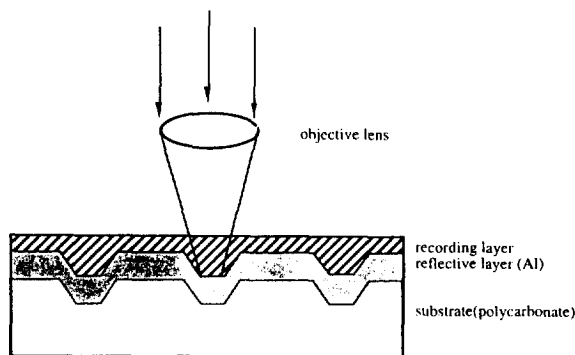


Fig. 2. Structure of the optical memory media.

Bio-Rad사의 FTS 20/80 FTIR Spectro Photometer를 사용하여 측정하였고, 자외/가시 흡수 spectra는 acetonitrile 용액에서 Shimadzu사의 UV-2101PC UV-VIS Scanning Photometer를 사용하여 측정하였다.

### 2-5. 기록 매체의 제작

합성한 착체들의 용해성 및 스핀 코팅성을 여러 가지 유기 용매를 사용하여 조사하였다. Ionene-TCNQ의 경우는 비록 DMF 등에 용해되지만 spin coating시 용매와 polycarbonate 기판과의 표면 장력 차이 등으로 인해 uniform한 도막이 형성되지 못하였다. 하지만 side chain 형태의 poly(1-butyl-4-vinylpyridinium-TCNQ) (PBVT)와 poly(styrene co 1-butyl-2-vinylpyridinium-TCNQ) (PCVT)의 경우, spin coating이 가능한 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol(TFP)에 잘 용해되어 uniform한 도막을 형성할 수 있었다(Table 1).

Fig. 2는 이들을 이용하여 제조된 막면 입사형 광기록 매체의 구성을 보여준다. 3.5 inch polycarbonate 기판

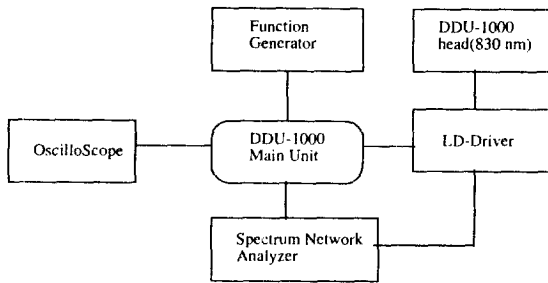


Fig. 3. System for testing optical memory media.

(삼성전자)에 800 Å의 aluminium을 진공 증착하여 반사층을 만들고, polymer 0.02 g에 용매 1 ml의 비율로 섞어 0.45 μm filter(millipore)로 걸러 코팅 용액을 만들어 Integrated Technology사의 spin coater(P6204)를 사용 코팅하여 막면입사형의 매체를 만들었다. 이 때 회전 속도를 500, 1000, 1500 rpm으로 변화시켜 film의 두께를 변화시켰다.

## 2-6. 광기록 평가 실험

광기록 매체의 평가는 Pulstec사의 Optical Disk Driver DDU-1000을 사용하여 실시하였다. Fig. 3은 광기록 평가 시스템의 구성을 보여준다. 830 nm의 laser diode가 기록 또는 재생의 광원으로 사용되며 대물렌즈의 numerical aperture는 0.5이고 기록 속도는 12 m/sec까지 변환할 수 있다. DDU-1000의 main unit에서 laser광의 focussing, tracking, 기록 power, 기록 속도 등을 제어 하면서 function generator(Hewlett Packard, 8116A)로부터의 signal이 LD-driver를 통해 매체에 기록되며, 기록된 signal은 spectrum network analyzer(Hewlett Packard, 3589A)에 의해 분석되어 CNR(Carrier to Noise Ratio)이 측정된다.

본 실험에서는 기록 power와 CLV(constant linear velocity)로 기록 속도를 바꾸어 가면서 CNR을 측정하였다. 기록 signal은 duty=50%의 구형파를 사용하였고 주파수는 기록 속도에 따라 변화시켜 기록 spot size가 약 0.8 μm되게 하였고, 재생 power는 0.8 mW로 고정하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 착체 형성의 확인

Fig. 4는 합성한 polymer-TCNQ 착체들의 UV/VIS 흡수 spectra를 보여준다. 세가지 착물 모두 TCNQ<sup>-1</sup>(simple salt)의 특징인 420과 840 nm 부근에서 흡수 극대를 보여주며 이들의 intensity ratio도 대략 0.5에

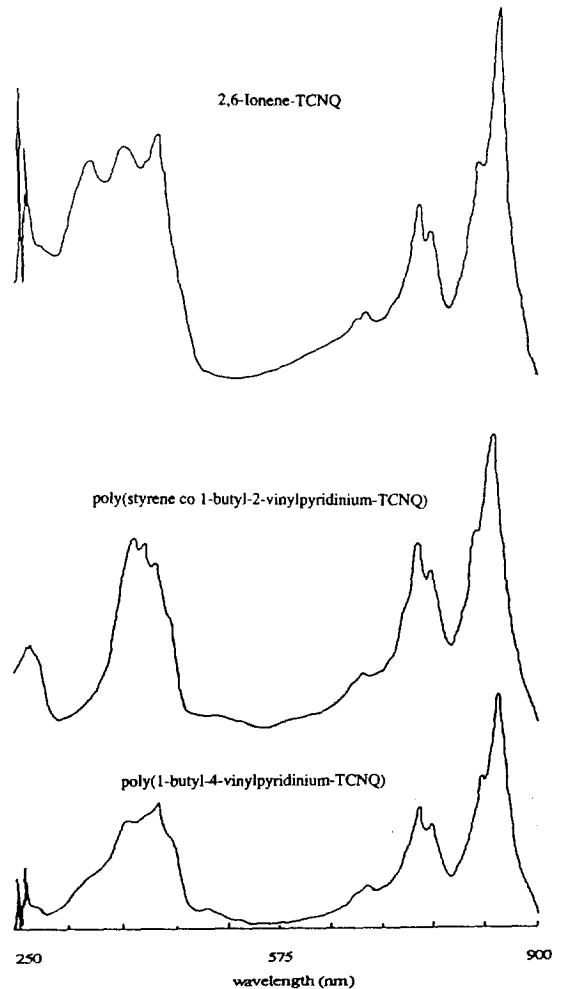


Fig. 4. UV/VIS absorption spectra of the polymer-TCNQ.

가깝다[9].

Fig. 5는 착체들의 IR 흡수 spectra를 보여준다. TCNQ<sup>-1</sup>(simple salt)의 IR 흡수 spectra는 중성의 TCNQ에 비해 -C≡N 흡수 band가 약간 bathochromic shift된다. 따라서 중성 TCNQ의 경우에는 약 2222 cm<sup>-1</sup>에서 -C≡N 흡수 band가 나타나지만 TCNQ<sup>-1</sup>(simple salt)의 경우에는 약 2164 cm<sup>-1</sup>에서 -C≡N 흡수 band가 나타난다[10]. Fig. 5에서 polymer들은 모두 2164 cm<sup>-1</sup>에서 -C≡N 흡수 band를 보인다. 이상의 UV/VIS, IR 흡수 spectra로 보아 모두 1차 착물(simple salt)이 되었음을 알 수 있다.

### 3-2. 광기록 실험

일반적으로 광기록 매체는 서로 다른 재질의 다층

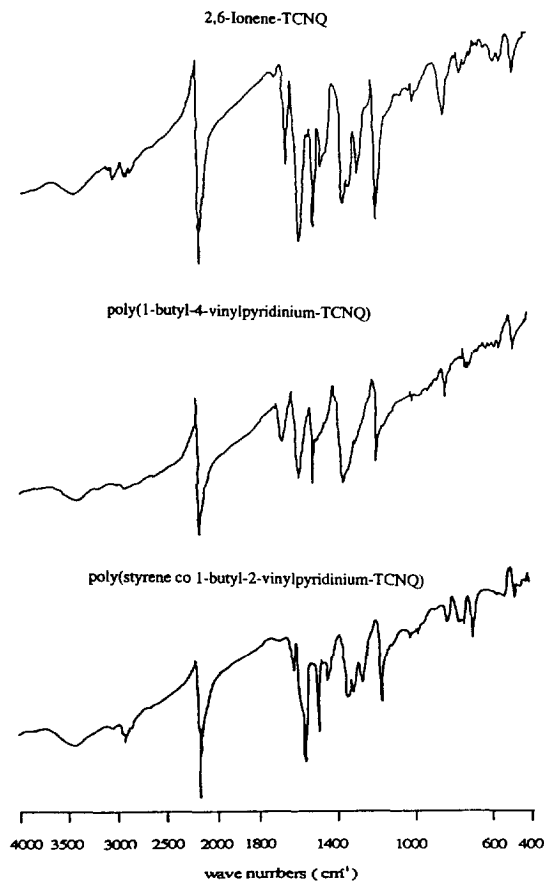


Fig. 5. IR absorption spectra of the polymer-TCNQ.

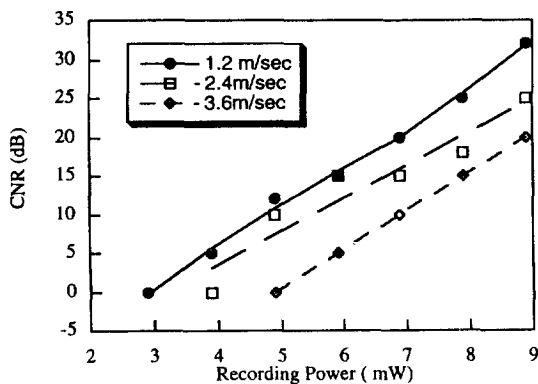


Fig. 6. The effect of recording speed and power on CNR of the PBVT/TFP derived media.

구조로 되어 있기 때문에 제면에서의 상쇄 또는 보강 간섭이 일어날 수 있어 기록막의 두께가 적절히 조정되어야 한다. 따라서 본 실험에서 제조된 매체들 중

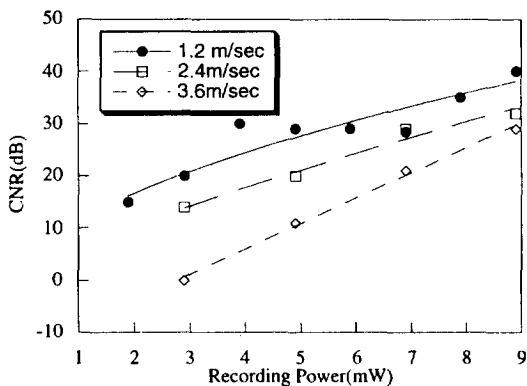


Fig. 7. The effect of recording speed and power on CNR of the PCVT/TFP derived media.

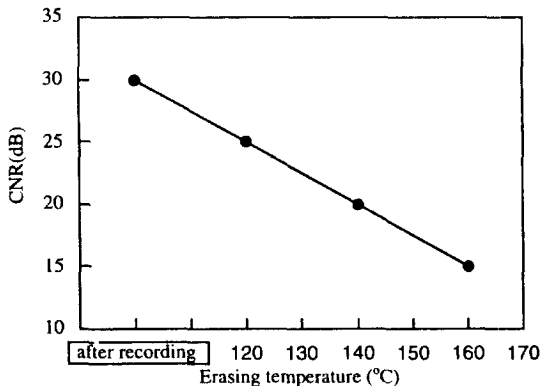


Fig. 8. CNR after thermal erasing, PCVT/TFP.

일부는 반사율이 낮아 tracking이 불가능하였다.

Fig. 6은 PBVT/TFP 용액을 1500 rpm으로 코팅한 매체에 대한 광기록 실험결과를 보여준다. 기록 속도를 낮출수록 그리고 기록 power를 높일수록 높은 CNR을 얻을 수 있었다. 이는 단위 시간당 조사된 에너지가 높을수록 기록이 더 잘 되는 것을 보여준다. 기록 속도 1.2 m/s, 기록 power 8.9 mW에서 최대 32 dB의 CNR을 얻을 수 있었다.

Fig. 7은 PCVT/TFP 용액을 500 rpm으로 코팅하여 기록한 결과이다. PBVT/TFP의 경우처럼 낮은 기록 속도와 높은 기록 power에서 높은 CNR을 얻을 수 있었다. 기록속도 1.2 m/s의 경우 비교적 낮은 기록 power로도(1.9 mW) 기록이 가능하였으며 8.9 mW에서 최고 40 dB의 CNR이 얻어졌다. 이상의 결과로부터 금속을 사용하지 않고 유기 polymer와 TCNQ와의 착물로도 spin coating하여 광기록 매체를 만들 수 있음을 알았다.

상기의 기록 매체의 소거 및 재기록 가능성을 가열

방식으로 타진하였다. 전자전이 착체의 기록/소거 메카니즘에 따르면 기록시 착체의 전하가 이동하여 중성의 TCNQ 착체가 생성되면서 국부적인 변색 현상이 일어나며 여기에 열을 가하면 다시 TCNQ가 착체로 돌아가게 되어 기록이 소거된다. 따라서 먼저 기록된 기판을 일정 온도로 가열하여준 뒤 기록부위를 재생하여 CNR의 변화를 관찰하였다.

Fig. 8은 PCVT/TFP로 제작된 매체를 1.2 m/sec, 5.9 mW로 기록하고 각 온도에서 약 5분간 열처리를 하고 난 뒤의 잔류 CNR을 보여준다. 열처리 결과 CNR이 줄어들긴 하지만 상당부분 잔류하고 있으며, 재기록을 시도하였지만 기록이 되지 않았다. 따라서 본 실험에서 제조된 기록 매체는 그 기록 방식이 laser의 조사에 의해 기록층의 국부적인 가열로 인한 변형에 의한 것이라 생각되며, 소거 및 재기록은 불가능하리라 판단된다.

#### 4. 결 론

금속 대신에 electron donor로서 polymer(polycation)를 사용하여 polymer-TCNQ 착체를 합성하였고, 착체의 형성을 IR 또는 UV/VIS spectra로 확인하였다. Polymer의 main chain에 cation 구조를 가지는 Ionene-TCNQ 착체와 side chain에 cation 구조를 가지는 pyridine계의 vinyl polycation-TCNQ 착체들을 합성하였는데, 이 중 side chain 형의 착체들이 spin coating 가능하였다.

Polycarbonate 기판 위에 이들을 이용하여 기록막을 구성한뒤 830 nm에서 막면 입사형으로 광기록 실험을 행한 결과 최고 40 dB의 CNR이 관측되었다. 가열방식

으로 소거 가능성을 타진하였으나, CNR이 상당히 잔류하였으며 재기록은 불가능하였다. 따라서 이들 polymer-TCNQ 착체들은 WORM형 광기록 매체로서의 가능성을 보여준다고 하겠다.

#### 참고문헌

1. Potember, R. S., Poheler, T. O. and Benson, R. C.: *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 548(1982).
2. Benson, R. C., Hoftman, R. C., Potember, R. S., Bourkoff, E. and Poehler, T. O.: *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 855(1983).
3. Kamitos, E. I., Tzinis, C. H. and Risen Jr., W. M.: *Solid State Commun.*, **42**, 561(1982).
4. Hoshino, H., Matsushita, S. and Samura, H.: *Jap. J. Appl. Phys.*, **25**, 341(1986).
5. Roberts, W. P., Feehley, W. A. and Ebner, C. L.: *J. Mat. Sci. Lett.*, **7**, 198(1988).
6. Kotsiliou, A. M. and Risen Jr., W. M.: *Solid State Commun.*, **68**, 503(1988).
7. Hoftman, R. C. and Potember, R. S.: *Applied Optics*, **28**, 1417(1989).
8. Hornke, G., Krauch, H. and Jaack, R.: *J. Macromol. Chem.*, **1**, 657(1966).
9. Merby, L. R., Jarde, R. J., Hertler, W. R., Mahler, W., Benson, R. E. and Mochel, W. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3374(1962).
10. Mizoguchi, K., Suzuki, T., Tsuchida, E. and Shino-hara, I.: *Nihon Kagaku Kaishi*, 1756(1973).