

I. 연구실 개요

서울대학교 공과대학 재료공학부 분자광전자연구실 (Molecular Photonics Laboratory/ 지도교수: 박수영)은 광, 전기 특성을 가지는 유기 분자의 구조설계와 합성 및 특성 분석, 소자로의 적용을 포함한 포괄적인 연구를 진행하고 있다. 지난 10년간 본 실험실에서는 광기능성 프린터용 감광체와 전기발광고분자소재등과 같은 분야에서의 연구업적을 누적해왔으며, 최근 들어 유기박막트랜지스터, 유기/고분자 메모리, 유기발광 소자용 형광 및 인광체, 바이오포토닉스, 전기광학센서, 디지털홀로그램용 광메모리, 삼차원 입체영상 표시 소자용 광굴절소재, 광전자용 액정, 고분자레이저 등의 원천 소재 및 기술 개발에 보다 큰 힘을 기울이고 있다. 본 연구실은 2004년, 과학기술부 지정 국가지정연구

II. 주요 연구 분야

본 연구실에서는 각 세부 연구 그룹 별로 독립적이며 또한 상호연계적인 연구를 수행하고 있다. 연구 방향과 개요 및 주요 연구 결과들을 세부 연구 분야별로 소개하면 다음과 같다.

1. 형광 유기 나노소재

일반적으로 유기 형광 물질들은 용액 상태에서는 우수한 형광 효율을 나타내지만 필름과 같은 고체 상태에서는 엑시머 형성(excimer formation)이나 에너지 전이 등과 같은 비발광 경로(non-radiative process)가 증가하게 되어 형광 효율이 급격히 감소하게 된다. 실질적인 광전자 소자의 응용에서는 유기 형광 재료들이

특집 ━ New Optical Materials(II)

형광 유기 나노 소재

박수영*

실(National Research Lab)인 “나노유기광전자연구실”로 선정되어 전기, 광학 특성을 보이는 나노 유기소재 개발의 선도적 역할을 수행하고 있으며, 형광 유기 나노소재, 다기능성 양성자 전이 및 초분자체, 광변색 소재, 유기발광소자용 이리듐계 인광 착체, 바이오포토닉스, 유기박막트랜지스터, 나노구조 유무기 하이브리드소재 등의 7개 세부 연구 그룹으로 나뉘어 그룹 내 독립적인 연구 진행뿐만 아니라 그룹 간 공동 연구를 활발히 진행하고 있다. 현재 분자광전자 연구실은 지도교수와 포스닥 2인, 박사과정 학생 9인, 석사과정 학생 6인, 인턴 연구원 1인으로 구성되어 있다.

대부분 고체 상태에서 사용되기 때문에 고체 상태에서도 형광 효율이 우수한 재료의 개발은 매우 중요한 의미를 지닌다. 본 연구실에서는 나노 입자나 필름과 같은 고체 상태에서 우수한 형광 효율을 가지는 유기 형광 물질 합성에 관심을 가지고 기초적인 연구와 함께 응용 분야에 대한 연구를 진행하고 있다. 특히, 합성 개발된 형광체 중 바이페닐 시아노스티렌 화합물(1-cyano-trans-1,2-bis-(4'-methylbiphenyl)ethylene(CN-MBE))은 용액 상태에서는 형광이 거의 없으나 고체 상태(30-40nm 크기의 나노입자)에서는 형광의 세기가 급격히 증가하는 독특한 현상을 보인

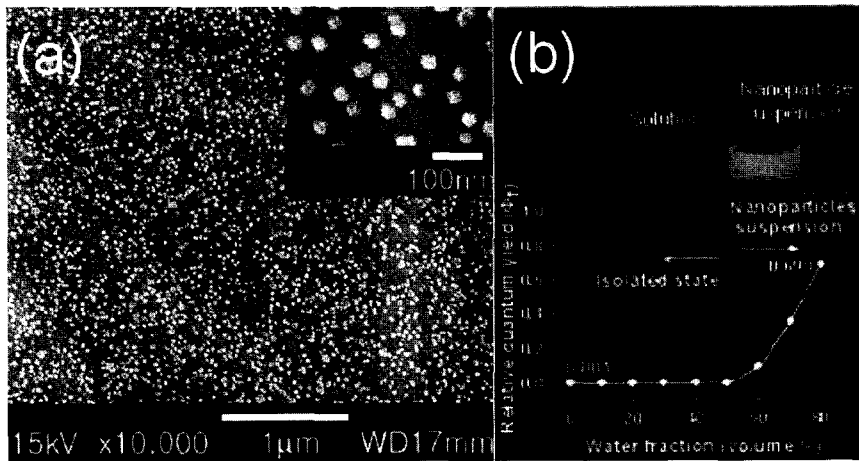
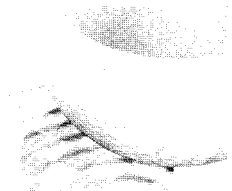


그림 1. (a) CN-MBE의 나노 입자들의 주사현미경(SEM) 사진.(b) CN-MBE의 용액 상태와 나노 입자 현탁액에서의 형광 세기 변화 사진(inset)과 형광 효율(relative quantum yield) 변화 그래프

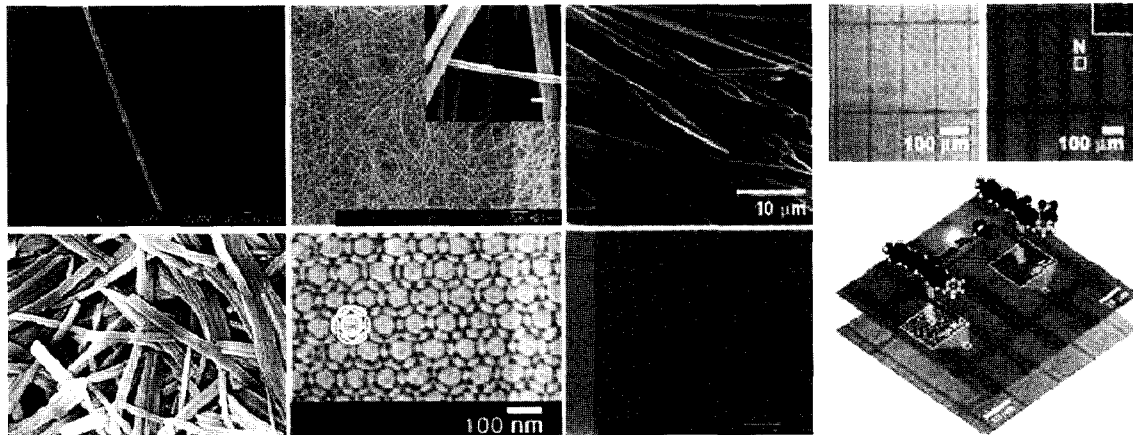


그림 2. 다양한 나노 구조 SEM 사진 및 패터닝 SEM 사진.

다.[그림1] 이와 관련된 연구 결과(*J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 14410)는 2002년 12월에 발표되어 지난 4년의 짧은 기간에 이미 83회의 인용을 기록하고 있을 정도로 그 원천성을 세계적으로 인정받고 있다.

이러한 급격한 형광 변화는 집합체를 형성할 때 나타나는 분자 구조의 평면화와 발광 효율을 감소시키는 근접한 거리에서의 face-to-face 형태의 집합체 형성을 막는 시아노 그룹의 시너지 효과에 의한 것으로 여겨지며 현재, 단결정 구조 해석 등을 통해 그 원리를 규명하고 있다. 본 연구실에서는 이와 같이 집합체가 형성되면서 형광효율이 증가하고 형광 스펙트럼이 장파장으로 이동하는 효과를 나타내는 현상을 aggregation-induced enhanced emission(AIEE)이라고 명명하였다. 본 그룹은 이런 J-집합체의 배열을 갖는 다양한 유

도체들을 설계 및 합성하였으며, 나노 입자를 형성하는 CN-MBE의 말단에 자기조립 형성 능력을 강화시키는 CF_3 기를 도입하여 나노 입자뿐만 아니라 나노 선 또한 형성할 수 있었다.[그림 2] 이는 유기젤(organogelator)로서의 응용성 뿐만 아니라, 농도 및 형성 조건에 따른 나노 구조체의 형태 조절 가능성을 제시하였으며(*J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 10232), 최근에는 특정위치에 형광 유기 나노 입자를 간단하고 신속하게 직접적으로 집적화시킬 수 있는 새로운 개념의 유기 형광 나노 패터닝에 대한 최초의 결과를 보고하였다(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 1). 특히, π -공액 분자의 나노 선을 이용한 유기 트랜지스터 및 태양 전지의 핵심 소재로서의 활용 가능성이 충분히 높으며, 현재 이와 관련된 연구를 적극적으로

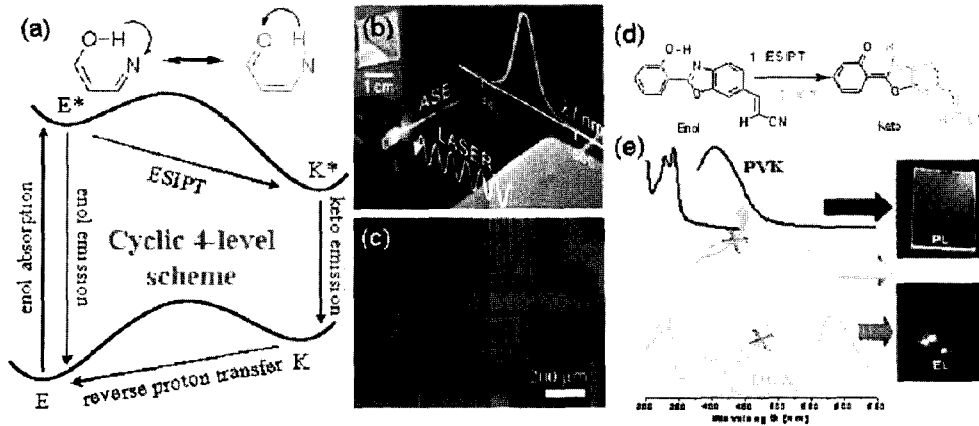


그림 3. (a) 4-레벨 ES IPT 경로의 모식도, (b) HPI-Ac 단결정으로부터의 ASE, (c) 형광 패턴링, (d) ES IPT에 의한 분자내 전자 이동(ICT), (e) ES IPT 분자를 이용한 백색유기 발광 다이오드.

진행하고 있다.

2. 다기능성 양성자 전이 및 초분자체 소재

여기상태 분자내 양성자 전이(excited-state intramolecular proton transfer, ES IPT) 현상은 여기된 분자 내에서 양성자가 이동하는 phototautomerization이다. 결과적으로, 바닥상태의 enol(E) 형태 형광체는 여기에 의해 keto(K) 형태로 전환되며, 형광을 방출한 후 다시 기저상태의 E 형태로 돌아가는 4-level photocycle을 보인다.(그림 3(a)) 이와 같은 기구에 의해 흡수와 방출 사이의 에너지차(Stokes' shift)가 극대화되어 흡수와 방출의 부분적 겹침에 의한 형광 감소를 극소화할 수 있으며, 특히 자체적인 4-레벨의 광물리적 특징에 의해 population inversion이 용이하여, 높은 광이득(optical gain)에 의한 자극 발광(stimulated emission) 구현에 유리한 특성을 가진다.

본 연구실에서는 고체상에서 매우 형광이 강한 ES IPT 형광체 HPI-Ac를 합성하였으며, 이 분자로 이루어진 거대 단결정은 피코 초 펄핑에 의하여 강력한 amplified spontaneous emission(ASE) 현상을 보였다 [그림 3(b)](*J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 10070). 이러한 연구 결과는 고체 유기 색소 레이저에 응용할 수 있는 광이득이 큰 새로운 ES IPT 재료의 개발과 낮은 펄핑 파워에서도 효율적인 ASE 현상을 구현했음에 그 의미가 크다. 또한 ES IPT 현상을 보이며

열적 그리고 광학적 특성이 매우 우수한 ES IPT 고분자를 합성하였고 고분자 필름 상에서 히드록시기의 선택적인 블로킹/디블로킹을 통한 ES IPT 형광색을 조절함으로써 [그림 3(c)] 형광 패턴링에 성공하였다 (*Macromolecules* 2005, 38, 4557). 한편, 대표적인 ES IPT 물질인 2-(2-hydroxyphenyl) benzoxazole(HBO)에 전자 받개를 도입하여 양성자 이동 후 생성된 전자 주계와 상호 작용함으로써 유도되는 독특한 강한 양성(+) 용매화 변색 현상을 보고하였다. [그림 3(d)](*J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 11154). 또한, 적절한 분자 구조의 제어를 통하여 강한 발광 특성을 보이고 체계적인 발광 파장의 조절이 가능한 옥사디아졸계 ES IPT 분자들을 구현하는데 성공하였으며, Stokes' shift가 매우 큰 ES IPT의 독특한 특성을 이용하여 새로운 개념의 백색발광 유기발광소자의 개발을 보고하였다(*Adv. Mater.* 2005, 17, 2077). 이러한 ES IPT 분자의 경우 [그림 3(e)]에 보는 것과 같이 광 흡수 영역이 UV 영역에 제한되어 있지만 큰 Stokes' shift를 통해 발광 파장을 제어할 수 있어 이중 ES IPT 분자간의 연속적인 에너지 전달이 제한되므로, 단순히 물질을 섞는 쉬운 방법만으로 백색광을 얻을 수 있었으며, 이를 이용한 효율적인 백색 유기발광소자를 구현하였다. 이외에도 현재, 청색 및 백색 유기발광소자용 ES IPT 형광체소재개발, 그리고 금속 양이온 및 음이온에 높은 선택성과 감도를 지닌 형광 센서의 개발, 액정, 나노 선 등의 자기 조립 초분자

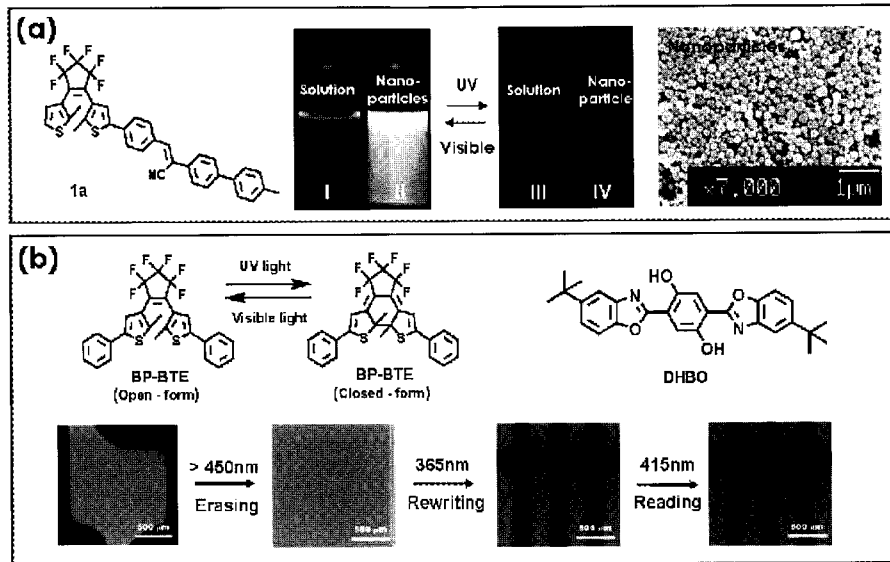
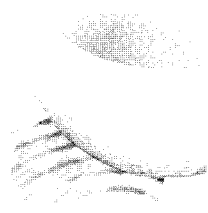


그림 4. (a) 나노집합체 상태에서 증진된 형광(I 과 II 비교)의 가역적 광스위칭(II 와 IV 비교)(b) 고분자 필름 내 형광 이미지의 반복 기록, 삭제 및 비손실 판독

체에서의 광학적 특성 연구 등 다양한 분야에서 심도 있고 활발한 연구를 진행하고 있다.

3. 초고밀도 형광메모리용 형광성 광변색 유기/고분자 신소재

광변색 반응이란 서로 다른 흡수 파장 영역을 갖는 두 화합물의 광 조사에 의한 가역적인 형태 변화를 의미하며, 형광성 광변색 화합물은 이러한 광변색 반응에 따라 형광의 세기 역시 가역적으로 변화될 수 있는 물질을 말한다(그림4 참조). 즉, 광변색성 물질은 광 조사에 의해 색상의 가역적인 변화만을 보이는 반면 형광성 광변색 물질은 색상의 변화뿐만 아니라 형광 신호 또한 가역적으로 제어될 수 있기 때문에 초고밀도 형광메모리용 소재 연구에 폭넓게 응용될 수 있다.

이러한 특성을 보이는 화합물들 중 형광성 광변색 디아릴에텐(Diarylethene) 유도체들은 높은 열적 안정성과 우수한 내피로 특성 및 수 피코초의 빠른 광변색 반응 등의 다양한 장점 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만 이러한 형광성 광변색 메모리 시스템에서도 형광의 '농도 소광(Concentration Quenching)' 문제나 형광 여기 광원에 의한 광변색 반응의 진행 등은 On/Off 형광 신호 대비를 현저하게 줄이거나 판독 과정에서 기록된 형광

정보를 계속해서 손실시키는 문제점을 안고 있다. 본 연구실에서는 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 고체 집합체 상태에서 형광이 증진되는(AIEE 특성) 동시에 자외선과 가시광선에 의해 증진된 형광이 가역적으로 제어될 수 있는 물질(그림 4(a)의 1a)을 개발하였으며 이 연구 결과는 독일화학회지(*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 6346)에 발표되었고 미국화학회 전자저널(*ACS Heart Cut*, December 20, 2004)에 highlight로 소개되었다. 이 물질은 크기를 제어할 수 있는 나노집합체로 형성되거나 분자집합체의 형태로 고분자 필름 내에 분산될 경우 형광이 현저하게 증진되며(그림 4(a)의 I 과 II 비교), 증진된 형광은 자외선과 가시광선에 의해 가역적으로 제어될 수 있다(그림 4(a)의 II 와 IV 비교). 이러한 물질은 초고밀도의 광메모리 매체 내에서도 매우 우수한 형광을 보일 뿐만 아니라 다양한 나노소자 구조에도 응용될 수 있을 것으로 예상된다. 또한 본 연구실에서는 특별한 구조의 광변색성 디아릴에텐 소재(그림4(b)의 BP-BTE)와 여기상태 분자내 양성자 전이(ESIPT) 형광 소재(그림 4(b)의 DHBO)를 고밀도로 포함하는 유기고분자 필름을 제조하여 마이크로미터 크기의 서로 다른 이미지를 반복 기록/재생/삭제 할 수 있었으며 독립적인 판독 광원을 이용하여 저장된 이미지들에 대한 손실이 전혀 없이 이미지화된 형광을 재생할 수 있었다. 이러한 새로운 형광 메모

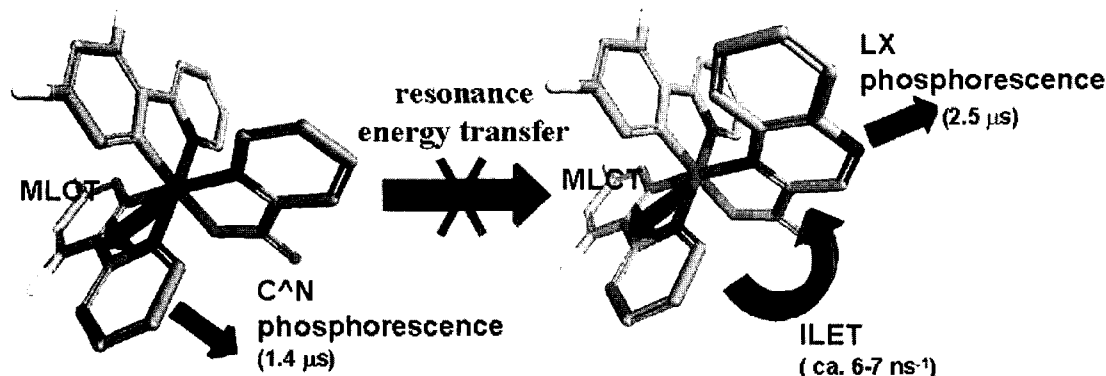


그림 5. 이리듬계 인광체 내의 들뜬 상태 리간드간 에너지 전이현상을 이용한 인광 색조절

리 매체는 광원으로 쓰이는 각각 다른 파장의 기록/재생/삭제용 레이저가 개발된다면 실용화가 가능할 것으로 예상되며, 본 연구 결과는 2006년 미국 화학회지(*J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 14542)를 통해 발표 되었다.

4. 인광성 전이금속착체

가장 가능성이 높은 차세대 디스플레이로 OLED가 주목받고 있다. 이러한 OLED의 발광체로 이리듬과 같은 d6계 인광성 전이금속 착체의 사용이 크게 요구되고 있는데, 이는 이론적으로 내부 양자 효율이 25%로 제한되는 형광 발광체와 달리, 이리듬 착체의 경우 중심 금속에 의한 효율적인 spin-orbit coupling을 통해 인광 발광이 효율적으로 증진되므로 내부 양자 효율이 100%에 근접할 수 있기 때문이다. 본 연구실에서는 최근 이리듬 착체와 이에 수반하는 호스트 물질의 신규 합성과, 광특성 분석, 소자 제작 및 평가를 진행하기 시작했다. 특히, 이리듬계 인광체 내의 들뜬 상태 리간드간 에너지 전이현상(그림 5)은 본 연구실에서 원천성(*J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 12438)을 보유하고 있는 것으로, 광물리적, 전기화학적, 계산 화학 특성의 심도 있는 연구를 통해 현상 규명에 성공하였을 뿐만 아니라, 독특한 들뜬 상태 에너지 전이를 이용하여, 청색부터 적색에 이르는 효율적인 인광색 조절, 그리고 새로운 개념의 백색 인광 구현에 성공하였다. 뿐만 아니라 덴드리머 구조를 인광체에 도입하여 고효율(32 cd/A)의 고분자 전기인광소자제작에 성공하였으며(*J. Mater. Chem.* 2006, 16, 4706), 청색 발광 인

광체와 큰 밴드갭을 가지는 고분자 호스트의 하이브리드 구조체의 합성을 통해 효율적인 청색 전기인광을 얻어내기도 하였다(*Macromolecules*, 2006, 39, 349). 또한 청색, 녹색, 황색 인광을 발현하는 이리듬 착체에 광변색성 dithienylethene 기를 도입하여, 용액 내에서 광모드의 단분자 인광 스위칭을 구현하였는데, 이러한 분자는 분자 레벨의 빛에 의한 정보 저장 및 삭제와 전기적 입력에 의한 정보 판독의 과정을 이용한 신개념의 메모리용 소재로 이용될 것으로 기대된다.

5. 바이오 포토닉스

질병의 조기 진단, 세균의 정량적 검출, 유전자 검사, 프로테오믹스 등 BT 분야에 있어서 형광 물질은 널리 사용되고 있다. 본 연구실에서는 학제간 공동연구를 통해 식중독 미생물 검출을 위한 광섬유와 마이크로 어레이 센서 개발을 수행한 바 있으며, 현재 분자 상호 작용 및 주위 환경의 변화에 감응하는 형광 재료를 생물학적 자극 인자에 적용하는 방법으로 바이오 이미징 및 바이오 센서에 대한 연구를 진행하고 있다. 특히, 엑시머 형광이 우수한 pyrene 유도체(*J. Photochem. Photobio. A.* 2006, accepted)와 집합체에 의한 형광 증진이 뛰어난 AIEE형 형광체를 주된 소재로 사용하고 있다.

6. 유기 반도체 박막 트랜지스터

유기 반도체 박막 트랜지스터(OTFT)는 우수한 가공

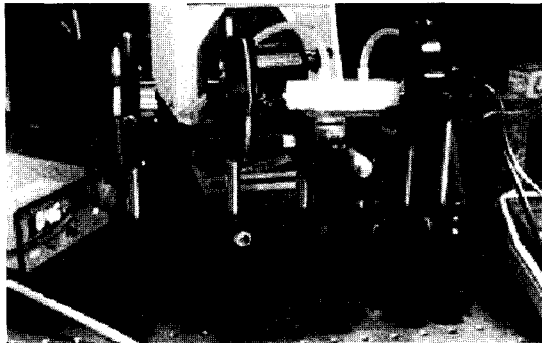
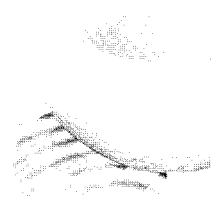
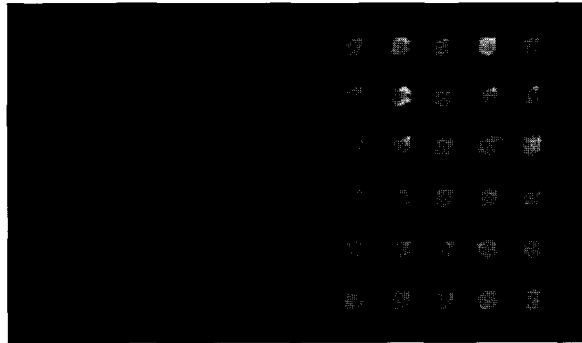


그림 6. 광섬유형 바이오 센서 및 자극 감응형 어레이



성, 소재의 유연성, 낮은 비용 등으로 인해 구부러지거나 접을 수 있는 대면적 복합형상 디스플레이 소자의 구동회로나 스마트카드, 전자종이, 기능센서 등과 같은 미래형 정보소자 그리고 첨단 광전자 특수장비로의 활용이 가능하며, 이를 위한 필수 요소로 인식되고 있다. 현재 OTFT가 가지고 있는 carrier trapping, 분자의 재배열, grain size and boundaries 등의 문제를 해결 하고자 높은 결정성과 입체 규칙성을 지닌 소재에 대한 관심이 증대되고 있다. 본 연구실에서는 전자 이동도가 우수한 n-형 유기 반도체 소재인 perylene계 유도체를 개발하였고 높은 1차원적 배열이 가능한 나노선을 통하여 OTFT 소자 특성을 향상시키고자 연구를 진행하고 있다. 한편, 본 연구실의 자기 조립 성능이 강한 AIEE형 유기 분자의 단결정화를 통한 OTFT 연구도 병행되고 있다.

7. 유무기 나노하이브리드 소재

본 연구실에서는 유기 형광체를 이용한 유무기 나노 하이브리드 물질의 개발과, 그 활용에 대해 연구하고 있다. 구조적으로 제어된 유무기 나노 하이브리드 물질의 제조를 위해 강한 자기 조립 성능을 지닌 본 연구실의 AIEE 형광 물질을 SiO₂ 네트워크에 공유 결합함으로써 2차원 혹은 3차원적인 나노 구조체로 형성됨을 발표하였다. (*Langmuir*, 2006, 22, 7132, *Chem. Mater.* 2006, 18, 5716) 2차원적 나노 구조체의 대표적인 예인, 자기조립 단분자막(Self-assembled monolayers, SAMs)은 형광체에 의한 유기 광 혹은 전자 소자의 제작에 있어서 기판 표면개질재로서의 역할을 기대 할 수 있으며, bottom-up 나노 소자 제작의 새로운 전기를 만들고 있다. 본 연구

실의 3차원적 나노 구조체는 유기 형광체를 기반으로, 양말단에 졸-겔 반응이 가능한 그룹을 지니는 silsequioxane 유도체를 통해 적절한 분자 디자인을 기반으로 이방성을 지닌 새로운 나노 구조체를 형성함으로써 비활성 부분의 함량을 최소화 시키는 동시에, 충분한 열적, 화학적 안정성을 지니는 새로운 유기 광전자재료로서의 가능성이 타진되고 있다.

약 력



박수영

서울대학교 공과대학 재료공학부 교수
E-mail : parksy@snu.ac.kr
홈페이지: <http://snmpl.hubweb.net/>

학 력

1976 ~ 1980 서울대학교 섬유공학과 학사
1980 ~ 1982 서울대학교 섬유고분자공학과 석사
1983 ~ 1988 서울대학교 섬유고분자공학과 박사

경 력

1985 ~ 1995 한국 과학 기술연구원 선임 연구원
1992 ~ 1993 일본 이화학 연구소, Frontier Research Program 초빙 연구원
1995 ~ 1999 서울대학교 섬유고분자공학과 조교수
1999 ~ 2005 서울대학교 섬유고분자공학과 부교수
2005 ~ 현재 서울대학교 재료공학부 정교수

수 상 경 력

2005 서울대학교 공과대학 신양공학학술상
2005 서울대학교 재료공학부 연구교수상
2002 대한화학회 고분자분과 학술진보상
2000 서울대학교 공과대학 우수강의교수상