

서울대학교 재료공학부 분자광전자연구실

소재지 : 서울시 관악구 신림동 산 56-1. 서울대학교 재료공학부

연락처 : 서울대학교 공과대학 재료공학부 분자광전자연구실

Tel. (02)880-7479/8330, FAX : (02)886-8331, Homepage : <http://snumpl.hubweb.net/>

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, 2004년 과학기술부 지정 국가지정연구실(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 이리듬계 인광 착체, 바이오포토닉스, 유기박막트랜지스터 등의 6개 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 10인, 석사과정 학생 6인으로 구성되어 있으며, 현재 보유중인 장비(그림 1) 및 최근 논문 피인용 횟수(그림 2)는 다음과 같다.



그림 1. 분자광전자 연구실 보유 장비 (a) potentiostat, (b) differential scanning calorimeter, (c) polarized optical microscopy, (d) UV-vis absorption spectrometer, (e) photoluminescence spectrometer, (f) organic and metal evaporator, (g) 분자 계산용 컴퓨터.

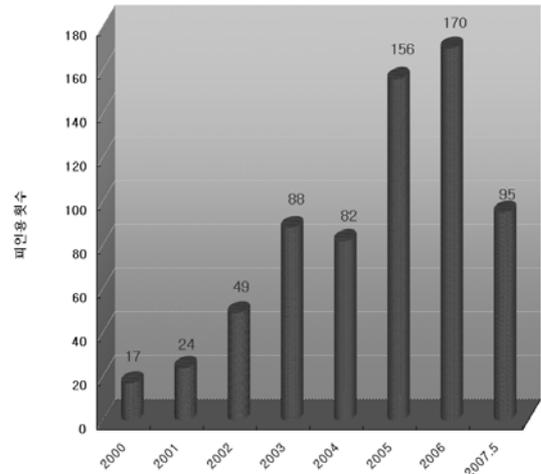


그림 2. 최근 논문 피인용 횟수.

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. 실

질적인 광전자 소자의 응용에서는 유기 형광 재료가 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 시아노스틸벤 화합물(1-cyano-trans-1,2-bis-(4'-methylbiphenyl)ethylene(CN-MBE))은 용액 상태에서는 형광이 거의 없으나 고체 상태(30~40 nm 크기의 나노입자)에서는 형광의 세기가 급격히 증가하는 독특한 현상을 보인다(그림 3). 이와 관련된 연구 결과(*J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14410 (2002))는 2002년 12월에 발표되어 지난 4년의 짧은 기간에 이미 97회의 인용을 기록하고 있을 정도로 그 원천성을 세계적으로 인정받고 있다.

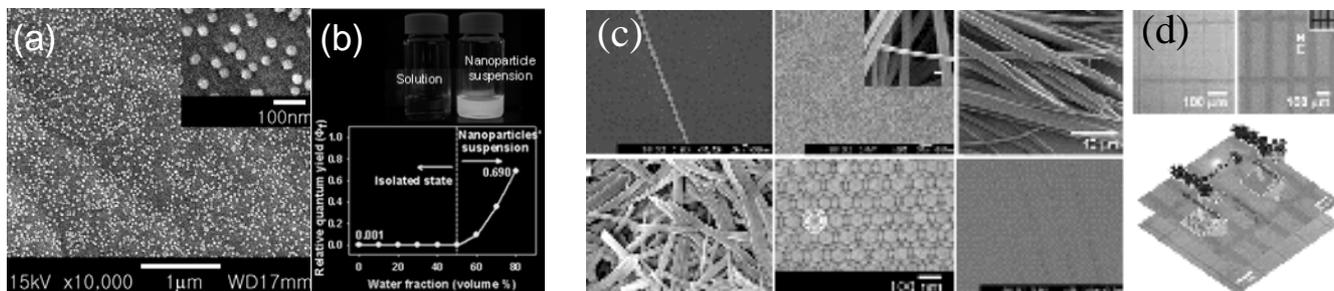


그림 3. (a) CN-MBE의 나노 입자들의 주사현미경(SEM) 사진, (b) CN-MBE의 용액 상태와 나노 입자 현탁액에서의 형광 세기 변화 사진 (inset)과 형광 효율 (relative quantum yield) 변화 그래프, (c) 다양한 나노 구조 SEM 사진 및 (d)패터닝 SEM 사진.

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 나노 입자를 형성하는 CN-MBE의 말단에 자기조립 형성 능력을 강화시키는 CF₃ 기를 도입하여 나노 입자뿐만 아니라 나노 선 또한 형성할 수 있었다. 이는 유기젤(organogelator)로서의 응용성 뿐만 아니라, 농도 및 형성 조건에 따른 나노 구조체의 형태 조절 가능성을 제시하였으며(*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10232 (2004)), 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.*, **46**, 1978 (2007)). 특히, π-공액 분자의 나노 선을 이용한 유기 트랜지스터 및 태양 전지의 핵심 소재로서의 활용 가능성이 충분히 높으며, 현재 이와 관련된 연구를 적극적으로 진행하고 있다.

2. 다기능성 양성자 전이 및 초분자체 소재

여기상태 분자내 양성자 전이(excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT) 현상은 여기된 분자 내에서 양성자가 이동하는 phototautomerization이다. 이와 같은 기구에 의해 흡수와 방출 사이의 에너지차(Stokes' shift)가 극대화되어 흡수와 방광의 부분적 겹침에 의한 형광 감소를 극대화할 수 있으며, 자체적인 4-레벨의 광물리적 특징에 의해 population inversion이 용이하여, 높은 광이득(optical gain)에 의한 자극 발광(stimulated emission) 구현에 유리한 특성을 가진다(그림 4(a)).

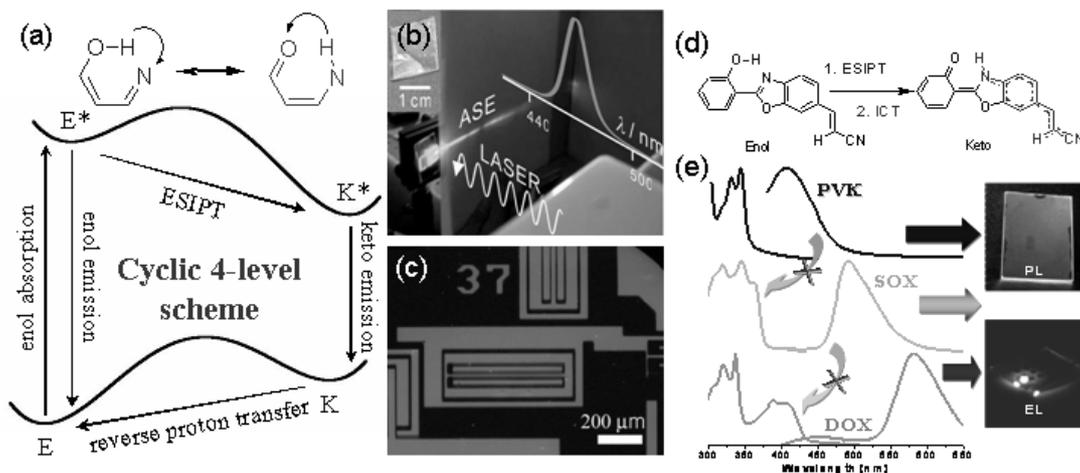


그림 4. (a) 4-레벨 ESIPT 경로의 모식도, (b) HPI-Ac 단결정으로부터의 ASE, (c) 형광 패터닝, (d) ESIPT에 의한 분자내 전하 이동 (ICT), (e) ESIPT 분자를 이용한 백색유기발광 다이오드.

본 연구실에서는 고체상에서 매우 형광이 강한 ESIPT 형광체를 합성하였으며, 이 분자로 이루어진 거대 단결정은 피코 초 펄핑에 의하여 강력한 amplified spontaneous emission(ASE) 현상을 보였다(그림 4(b)) (*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10070 (2005)). 이러한 연구 결과는 고체 유기 색소 레이저에 응용할 수 있는 광이득이 큰 새로운 ESIPT 재료의 개발과 낮은 펄핑 파워에서도 효율적인 ASE 현상을 구현했음에 그 의미가 크다. 또한 ESIPT 현상을 보이며 열적 그리고 광학적 특성이 매우 우수한 고분자를 합성하였고 필름 상에서 히드록시기의 선택적인 블로킹/디블로킹을 통한 형광색을 조절함으로써(그림 4(c)) 형광 패턴링에 성공하였다(*Macromolecules*, **38**, 4557 (2005)). 한편, 대표적인 ESIPT 물질인 2-(2-hydroxyphenyl)benzoxazole(HBO)에 전자 받개를 도입하여 양성자 이동 후 생성된 전자 주개와 상호작용으로써 유도되는 독특한 강한 양성(+) 용매화 변색 현상을 보고하였다(그림 4(d)) (*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 11154 (2004)). 또한, 적절한 분자 구조의 제어를 통하여 강한 발광 특성을 보이고 체계적인 발광 파장의 조절이 가능한 옥사디아졸계 ESIPT 분자들을 구현하는데 성공하였으며(*J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, accepted (2007)), 이를 이용한 새로운 개념의 백색발광 유기발광소자의 개발을 보고하였다(*Adv. Mater.*, **17**, 2077 (2005)). 이외에도 현재, 청색 및 백색 유기발광소자용 형광체소재개발, 형광 센서의 개발(*J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, accepted (2007)), 액정(revision), 나노 선 등의 자기 조립 초분자체에서의 광학적 특성 연구 등 다양한 분야에서 심도 있고 활발한 연구를 진행하고 있다.

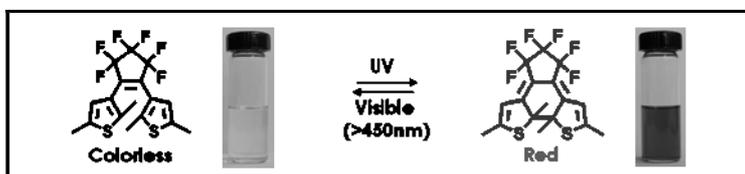


그림 5. 디아릴에텐 1,2-bis(2,5'-dimethylthien-3'-yl)perfluorocyclopentene의 광변색 반응.

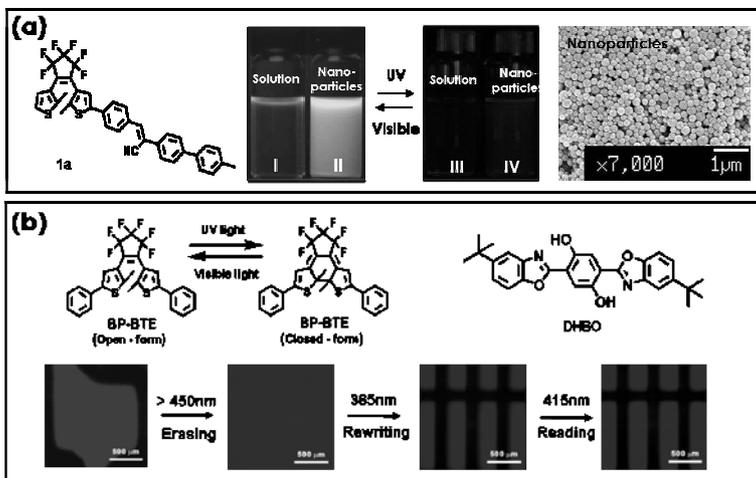


그림 6. (a) 나노집합체 상태에서 증진된 형광(I 과 II)의 가역적 광스위칭(III 와 IV), (b) 고분자 필름 상태에서의 형광 이미지 반복 기록, 삭제 및 비손실 판독.

3. 초고밀도 형광메모리용 형광성 광변색 유기/고분자 신소재(Photochromism Group)

광변색 반응이란 서로 다른 흡수 파장 영역(일반적으로 자외선과 가시광선 영역)을 갖는 두 화합물의 광 조사(照射)에 의한 가역적인 형태 변화를 의미하며(그림 5), 형광성 광변색 화합물은 이러한 광변색 반응에 따라 형광의 강도(intensity) 역시 가역적으로 변화될 수 있는 물질을 말한다(그림 6). 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 소재로 폭넓게 응용될 수 있다.

이러한 특성을 보이는 화합물들 중 형광성 광변색 디아릴에텐(diarylethene) 유도체들은 높은 열적 안정성과 높은 피로 저항도 및 수 피코초의 빠른 광변색 반응 등의 다양한 장점 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만 이러한 형광성 광변색 메모리 시스템에서 형광의 ‘농도 소광(concentration quenching)’ 문제나 형광 여기 광원에 의한 광변색 반응의 동시 진행 등은 On/Off 형광 신호 대비를 현저하게 줄이거나 판독 과정에서 기록된 형광 정보를 계속해서 손실시키는 문제점을 안고 있다. 본 연구 그룹에서는 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 고체 집합체 상태에서 형광이 증진되는(aggregation-induced enhanced emission, AIEE) 동시에 자외선과 가시광선에 의해 증진된 형광이 가역적으로 제어될 수 있는 물질(그림 6(a))의 1(a)을 개발하였으며, 이 연구 결과는 독일화학회지(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6346 (2004)) 및 미국화학회 전자저널(*ACS Heart Cut*, December, 20, (2004))을 통해 발표 되었다. 이 물질은 크기를 제어할 수 있는 나노집합체로 형성되거나 분자집합체의 형태로 고분자 필름 내에 분산될 경우 형광이 현저하게 증진되며(그림 6(a))의 I 과 II, 증진된 형광은 자외선과 가시광선에 의해 가역적으로 제어될 수 있다(그림 6(a))의 III 와 IV). 이러한 물질은 초고밀도의 광메모리 매체 내에서도 매우 유효한 형광을 보일 뿐만 아니라 다양한 나노소자 구조에도 응용될 수 있을 것으로 예상된다. 또한 본 연구 그룹에서는 특별한 구조의 광변색성 디

아릴에텐 소재 BP-BTE(그림 6(b))와 여기상태 분자 내 양성자 전이(ESIPT) 형광 소재 DHBO(그림 6(b))를 고밀도로 포함하는 유기고 분자 필름을 제조하여 마이크로미터 크기의 서로 다른 이미지를 반복 기록/재생/삭제 할 수 있었으며 독립적인 판독 광원을 이용하여 저장된 이미지에 대한 손실이 전혀 없이 이미지화된 형광을 재생할 수 있었다. 이러한 새로운 형광 메모리 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.*, **128**, 14542 (2006))를 통해 발표 되었다.

4. 고효율 인광성 전이금속착체(Phosphorescent Transition Metal Complexes)

본 연구실에서는 최근 이리듬 착체와 이에 수반하는 호스트 물질의 신규 합성과, 광특성 분석, 소자 제작 및 평가를 진행하기 시작했으며, 연구 범위는 (1) 이리듬계 인광체 내의 들뜬 상태 리간드간 에너지 전이 현상 규명, (2), (1)을 이용한 인광색 조절과 합성된 신규 물질을 이용한 소자 제작 및 평가, (3) 청색 인광체를 위한 높은 삼중항 에너지 레벨을 가지는 고분자 호스트, (4) 고분자와 이리듬 착체의 공유 결합 구조체, (5) 광변색 소재와 이리듬 착체의 공유 결합을 통한 인광 스위칭, (6) 덴드리머 구조를 가지는 이리듬 착체, (7) 고체상태 고효율 인광성 이리듬 착체, (8) 이리듬 착체를 이용한 센싱 등이다. 특히, 이리듬계 인광체 내의 들뜬 상태 리간드간 에너지 전이현상은 본 연구실에서 원천성(*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12438 (2005))을 보유하고 있는 것으로, 초고속 스펙트로스코피 등을 이용한 광물리적, 전기화학적, 계산 화학 특성의 심도 있는 연구를 통해 현상 규명에 성공하였을 뿐만 아니라(*J. Chem. Phys. C.*, **111**, 4052 (2007)), 독특한 들뜬 상태 에너지 전이를 이용하여, 청색부터 적색에 이르는 효율적인 인광색 조절, 접근성이 뛰어난 백색 인광 구현(unpublished)에 성공하였다. 뿐만 아니라 덴드리머 구조를 인광체에 도입하여 고효율의 고분자 전기인광소자제작에 성공하였으며(*J. Mater. Chem.*, **16**, 4706 (2006), *J. Org. Chem.*, *accepted* (2007)), 청색 발광 인광체와 큰 밴드갭을 가지는 고분자 호스트의 하이브리드 구조체의 합성을 통해 효율적인 청색 전기인광을 얻어내기도 하였다(*Macromolecules*, **39**, 349 (2006)). 또한 청색, 녹색, 황색 인광을 발현하는 이리듬 착체에 광변색성 dithienylethene 기를 도입하여, 용액 내에서 광모드의 단분자 인광 스위칭을 구현하였는데(*Chem. Lett.*, *accepted* (2007)), 이러한 분자는 분자 레벨의 빛에 의한 정보 저장 및 삭제와 전기적 입력에 의한 정보 판독의 과정을 이용한 신개념의 메모리용 소재로 이용될 것으로 기대된다. 그리고, 고체상태에서 비약적으로 인광 강도가 증진되는 이리듬 착체의 개발에 성공하였으며, 이를 이용해 휘발성 유기물질의 검출에 응용하였고, fluoride에 선택적으로 작용하여 인광색 변화를 보이는 이리듬 착체의 신규 합성 및 기초 특성 결과의 확보에 성공하였다. 현재 확장된 덴드리머 구조를 도입하여 색조질과 인광 효율 향상을 동시에 구현할 수 있는 이리듬 착체들의 합성이 진행 중에 있고, 청색 전기 인광을 위한 단순한 구조의 저분자 호스트 물질을 개발하여 상용 호스트 물질보다 우수한 전기인광특성을 보였다. 추가적으로 이리듬 착체의 에너지 레벨과 소자 특성의 상관성 도출을 위한 모델 시리즈 합성과 소자 제작에 대한 실험들을 진행하고 있다.

5. 나노바이오 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, 액시머 형광이 우수한 pyrene 유도체(*J. Photochem. Photobiol. A.*, **188**, 149 (2007))와 집합체에 의한 형광 증진이 뛰어난 AIEE형 형광체를 주된 소재로 사용하여 외부 자극에 의해 분자들 간의 집합체 형성을 유도하는 방법으로 형광의 변화를 유발하는 연구를 진행하고 있다.

6. 유기 반도체 박막 트랜지스터

유기 반도체 박막 트랜지스터(OTFT)는 우수한 가공성, 소재의 유연성, 낮은 비용 등으로 인해 구부리거나 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.

<서울대학교 재료공학부 교수 박수영, e-mail : parksy@snu.ac.kr>



박수영

1976~1980 서울대학교 섬유공학과(학사)
 1980~1982 서울대학교 섬유고분자공학과(석사)
 1983~1988 서울대학교 섬유고분자공학과(박사)
 1985~1995 한국과학기술연구원 선임연구원
 1992~1993 일본이화학연구소, Frontier Research Program 초빙연구원
 1995~1999 서울대학교 섬유고분자공학과 조교수
 1999~2005 서울대학교 섬유고분자공학과 부교수
 2005~현재 서울대학교 재료공학부 정교수