

산학연 연구실 소개(1)

한남대학교 화공신소재공학과 나노광소재연구실 (Nanophotonic Materials Lab, Hannam University)

주소: 대전광역시 유성구 유성대로 1646 한남대학교 화공신소재공학과 (우: 34054)

전화: 042-629-8857, E-mail: kslee@hnu.kr



연구책임자 | 이광섭 교수

한남대학교
화공신소재공학과

1. 연구실 소개

광소재 기술과 나노소재기술의 접목은 전기전자, 정보, 에너지, 센서등의 분야에서 기존 소자의 성능을 대폭 향상시킬 수 있거나 새로운 첨단의 응용분야를 개척할 수 있어 연구자들의 관심의 대상이 되고 있다. 본 연구실은 지난 1992년에 설립된 이래로 25여 년 동안 비선형 광학 재료분야의 연구를 지속적으로 진행해오는 가운데 최근에는 3차 비선형 현상에 속하는 물질의 이광자 흡수 현상에 초점을 맞추어 고효율의 이광자 흡수 소재 개발 및 이들을 이용한 3차원 초미세 구조물 제작과 광자공학 및 바이오 공학분야로의 응용연구와 더불어, 광기능성 나노입자인 양자점 반도체 결정의 합성 및 구조 개선을 통한 태양전지, 광검출기, 바이오 이미징, 에너지 전달현상 등의 규명에 매진하고 있다. 또한 다양한 구조의 파이공액 유기물 및 고분자 소재를 합성하여 이들의 광전 특성을 조사하고 나노구조체에 도입하였을 때 발현되는 특이한 광특성 현상에 대한 연구도 아울러 진행하고 있다. 특히 이광자 유도 중합(two-photon-induced polymerization)을 통한 3D 구조물의 제작연구 분야에서는 국내외에 독보적인 연구성과를 도출하고 있는 바, 다양한 이광자 흡수 소재를 창출하고 이를 광반응성 레진과 혼합하여 유기고분자, 세라믹, 양자점, 금속의 나노/마이크로 구조물의 제작 기술을 지속적으로 확보하고 있으며 나노 및 광공학기술과 바이오공학 기술로의 응용 가능성을 연구하고 있다.

2. 주요 연구분야

2.1 이광자 중합에 의한 3D 나노/마이크로 구조체 제작

2.1.1 유기 고분자 기반의 3D 구조체 제작

이광자흡수(two-photon absorption, TPA) 현상은 광학분야에서 중요시되는 비선형광학현상의 하나로써 어떤 물질에 강한 레이저 빔을 조사할 때 단일광자 흡수에서와는 달리 가상의 준위를 통하여 에너지가 낮은 두 개의 광자를 동시에 흡수하여 이들 광자의 에너지의 합에 해당하는 양자 상태로 여기가 되는 3차 비선형공명과정이다. 이때 여기상태(exited state)에서 바닥상태로 돌아 올 때는 쪼여준 빛보다도 짧은 파장, 즉 더 높은 에너지의 빛을 발광하게 됨으로 적외선을 조사하여 자외선 파장의 빛을 얻을 수 있다. 특히 이광자 흡수 현상의 특징은 입사광 세기의 제곱에 비례하고 빛의 파장보다도 훨씬 작은 아주 제한된 입사광의 초점 범위에서만 이 현상이 일어나는 점이다. 이와 같이 긴 파장의 빛을 짧은 파장으로 변환시키는 up-converted 형광현상과 빛 발광의 3차원(3D)적인 제한성을 이용하면 초소형의 3D 구조물 제작이나 광정보 저장과 같은 IT 기술분야를 비롯한 세로칩 제작, 바이오 이미징, 광역학 치료등의 광학 및 바이오 분야의 유용한 기술로 응용될 수 있다.

우리 연구실에서는 이광자 흡수소재를 이용하여 상기에서 언급한 다양한 분야에 연구를 수행하고 있어 이에 대한 최근의 연구성과를 아래에 소개하고자 한다. 우선 이광자 색소를 광감응제로 사용하여 아크릴계 및 에폭시 레진계의 3D 패턴을 구현하고자 하였다. 그림 1(상단)에서 보는 바와같이 적외선 파장의 레이저빔이 렌즈를 통하여 광경화성 레진, TPA 색소 및 광개시제의 혼합물에 집광하면 TPA 색소에 의해 방출되는 자외선이 광개시제로부터 라디칼을 만들게 되고, 이 라디칼이 아크릴계 레진의 사슬중합을 유도하여 아크릴 고분자가 생성되면서 패턴을 형성하게 된다. 에폭시계일 경우는 광산발생제(photoacid generator)가 자외선에 의해 에폭시 고리를 개환하여 중합이 진행됨으로 패턴이 가능하다. 이를 통하여 그림 1(하단)에서 보는 바와 같이 다양한 유기 고분자 기반의 나노/마이크로 3D 패턴의 구현이 가능하다(*New Horizons in Nanoscience and Engineering*, SPIE Press, Bellingham, 87, 2015).

2.1.2 3D 구조물의 제작시간 단축을 위한 연구

레이저 스캐닝에 의한 이광자 리소그래피법의 문제점은 3D 구조체 제작시 시간이 많이 소요된다는 점이다. 이를 개선하고자 본 연구팀은 연속 레이저 스캐닝(continuous laser scanning, CLC) 방법을 개발하여 패턴 제작에 적용하였다. 기존의 3D 패턴 제작을 위하여 층별 집적(layer-by-layer accumulation, LLA) 방법을 이용하였는데 이를 본 연구에서 개발한 CLC 방법과의 차이점을 기술하면 다음과 같다. 그림 2a에서 보는 바와 같이 LLA 기술의 개념은 임의의 3D 미세 구조물의 제작시 단일층을 분할하여 제작하는 방법으로 모든 단일층들이 피에조 스테이지의 z-축 방향으로 합쳐

져 3D 구조물을 형성하게 된다. 그러나 CLC 방법은 레이저 스캐닝을 x, y, z-축 방향으로 피에조 스테이지를 동시에 가동시켜 패턴을 제작하기 때문에 3D 구조를 연속적으로 스캔할 수 있어, 예를 들어 $10 \times 10 \times 10 \mu\text{m}$ 길이의 육면체 구조를 제작할 때 기존의 점대점 스캔법인 LLA 방법보다 제작 시간이 70 배 빠르게 되어 패턴닝 속도를 대폭적으로 개선할 수 있다. 본 연구에서는 CLC 제조법에 의해 3D 패턴 제작에 사용된 광경화성 고분자 수지는 광경화성 비스페놀-A 계 에폭시 수지인 SU-8 이었으며, 패턴닝후 미반응 광경화성 고분자 수지의 제거는 PGMEA를 이용하여 그림 2b-e에 있는 다양한 3D 패턴들을 짧은 시간내에 제작이 가능하였다(*Macromol. Res.*, **25**, 1129 (2017)).

2.1.3 유기 이광자 3D 패턴의 기계적 안정성 개선 연구

이광자 리소그래피의 광범위한 적용 가능성은 자유 라디칼 광중합을 거치는 포토레지스트에 의존한다. 여기서 이광자 라디칼 중합성 레지스트의 기계적 안정성과 해상도는 반비례함으로 이를 적정화하는 연구가 필요하다. 마이크로 크기의 3D 패턴의 기계적 안정성은 우레탄 아크릴 레이트 레지스트를 사용하여 패턴닝할때 이광자 흡수 발색단의 효율, 광개시제 및 라디칼 소광제의 사용의 조절에 따라 다양하게 제어할 수 있다. 고해상도 패턴의 기계적 안정성은 이광자 중합으로 얻어지는 중합체의 중합도(가교화도 포함)가 크게 좌우하는데 이를 중합조건에 따른 나노 압입법(nano-indentation) 및 광차 주사 열량계로 조사하였다. 이를 바탕으로 그림 3에서 보는 바와 같이 다양한 레지스트를 이용한 기계적 성질의 조절 가능성을 탐구하였는바, 유기-무기 하이브리드 수지로 패턴을 구현한 광소자의 기계적 안정성(그림 3c)이 아크릴

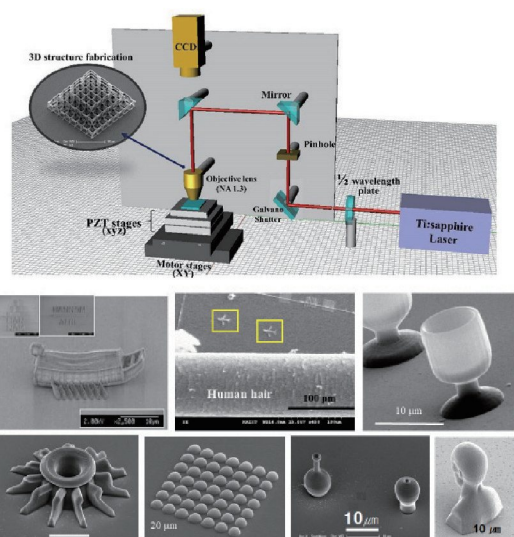


그림 1. (상단) 이광자 중합에 의한 나노/마이크로 3D 리소그래피 장치. (하단) 이광자 리소그래피기술에 의해 제작된 초소형 3D 구조체의 예시.

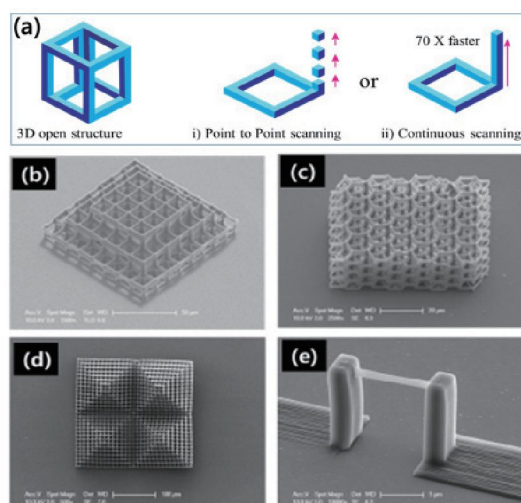


그림 2. (a) 이광자 3D 리소그래피법에 의한 점대점 스캐닝에 의한 층별 집적 (layer-by-layer accumulation: LLA) 패턴법과 연속 레이저 스캐닝 (continuous laser scanning: CLC) 패턴법의 개념도. (b-e) CLC 방법에 의하여 제작된 3D 마이크로 구조체.

레진으로 제작한 패턴(그림 3b)에 비하여 같은 제작조건에서 획기적으로 향상됨을 확인하였다(Adv. Eng. Mater., 2018. 06에 게재 수락).

2.1.4 피라미드형 3D 미세 구조체를 이용한 세포배양 및 항암제 효능 평가

3차원 피라미드형 미세구조체 기반 항암제 효능평가용 세포칩은 2차원 세포배양과 달리 3차원으로 암세포가 배양되어 특별한 처리 없이 균일한 크기의 스페로이드(spheroid)를 형성할 수 있고, 2차원 배양의 한계라고 할 수 있는 부자연스러운 세포 형태와 세포간 상호작용이 거의 없다는 장점이 예상된다. 특히 3D 구조체에서 암세포를 배양하면 생체 내 환경과 비슷한 활동성을 보일 수 있어 암세포 증식 및 활성의 시뮬레이션이 가능하고, 항암제 독성 및 효능 평가에 활용될 수 있다. 더 나아가 암세포의 배양 방법이 편리하여 동물실험을 대체할 수 있으며, 동물실험과는 상이하게 주변 조건을 통제하여 정확한 데이터를 얻을 수 있는 효과도 있다. 따라서 본 연구팀은 이광자 리소그래피 기술로 제작된 3D 구조체를 이용하여 항암제를 처리후 암세포를 배양하는 연구와 배양된 암세포의 손상, 사멸, 증식, 활성 또는 세포간 상호작용을 관찰하여 항암제 효과를 분석하는 항암제 효능 평가 방법으로 연구하고자 하였다. 이를 위하여 사람의 자궁경부암 HeLa 세포와 전립선 암세포인 Du145를 각각 2D 기판 및 3D 피라미드형 미세 구조체에서 배양하였다. 이 결과 3D 피라미드형 미세 구조체에서 배양된 HeLa 세포는 높은 세포 생존력을 유지하고, 우수한 세포 형태를 띠었으며, 모든 세포들이 스페로이드를 형성한 반면, 2차원 플레이트에서 배양된 세포는 작은 미세 용모의 평평하게 펼쳐진 모양들이 관찰되었다(그림 4a,b). 따라서 3차원 피라미드형 미세구조체에서 배양된 세포는 2차원 플레이트에서 배양된 세포와

비교하여 세포의 크기가 균일하며 대부분 스페로이드 형태로 배양됨을 확인할 수 있었다(그림 4c) (J. Biomed. Nanotech., 12, 2125 (2016)). 또한 그림 4d는 Du 145셀을 이용하여 항암제인 mixtroxanthrone을 투여하여 24시간 배양한 후 MTT assay로 cell viability를 측정한 결과이다. 여기서 보면 흥미롭게도 같은 세포밀도로 주입한 2D와 3D 배양에서 mixtroxanthrone의 효능을 비교한 반최고억제농도(half maximal inhibitory concentration: IC_{50})값이 상이한 결과를 얻었다. Mixtroxanthrone의 세포 독성은 항암제의 투여량에 의존적으로 증가하는데 cell viability는 항암제의 농도가 증가할수록 감소하였다. 이는 단층세포보다 3차원 세포에서 약물이 더 천천히 스페로이드로 들어가는 연구결과와 일치하며, 이로써 3D에서 배양된 암세포가 생체내 고형 종양에서 흔히 발견되는 화학요법 내성과 유사한 다세포 내성을 가짐을 유추할 수 있다(Opt. Mater. Express, 7, 2752 (2017)).

2.2 광기능성 양자점의 합성, 패턴 제작 및 에너지 전달 현상 연구

2.2.1 광경화성 양자점의 합성 및 3D 구조체 제작

양자점(quantum dot) 나노결정은 태양전지, 디스플레이, 바이오이미징, 광검출기, 센서등에 응용이 가능하여 최근 집중적인 연구가 진행되고 있다. 본 연구팀은 다양한 양자점에 리간드 교환반응을 통하여 광패턴이 가능한 양자점을 합성하고 이를 광소자 제작에 응용한 바 있다(Nano Lett., 8, 3262 (2008)/ Nano Lett., 10, 2310 (2010)). 또한 최근 연구에서는 그림 5a에서 보는 바와 같이 높은 발광효율을 나타내는 광반응성 녹색 발광 CdSe/ZnS QD와 더불어 청색(CdS/ZnS) 및 적색 발광(CdSe/ZnSe) QD를 합성하고, 이들을 이광자 중합에 의하여 3D 구조체를 제작하는데 사용하였다. 광반응성 양자점을 이광자 리소그래피 기술로 3D 미세 구조물을 제조하기 위해, 청색, 녹색 및 적색 형광성

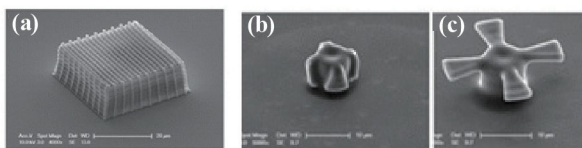


그림 3. (a) 아크릴계 레진 SCR 500을 이용하여 제작한 패턴의 SEM 이미지 사진, (b) ORMOCER[®] 레진으로 패턴링한 변형된 구조, (c) 유-무기 하이브리드 레진으로 제작된 안정성이 향상된 패턴(scale bar 10 μ m).

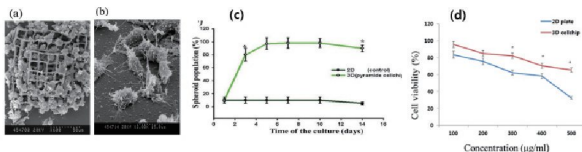


그림 4. (a,b) 3D 피라미드형 세포칩과 2D 평판에서 배양된 세포의 SEM 사진, (c) 2차원 플레이트 및 3차원 메쉬형 미세구조체에서의 스페로이드 분포 그림, (d) Du 145셀을 이용한 항암제 mixtroxanthrone의 세포독성.

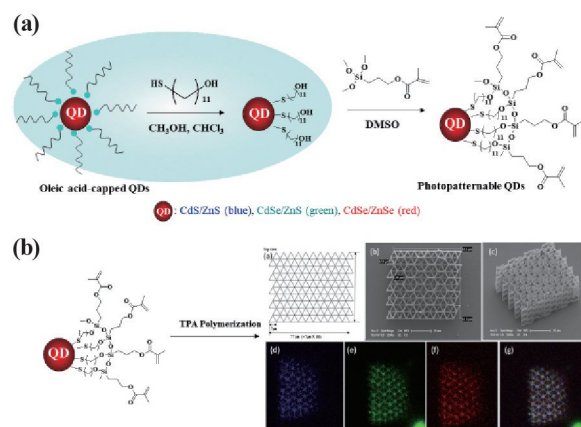


그림 5. 양자점의 리간드 교환반응에 의한 광패턴용 양자점의 합성과정 (a) 및 이광자 리소그래피법에 의한 3D 패턴의 SEM 및 공초점 형광 현미경 사진 (b).

QD 각각을 양이온성 포토 레지스트인 에폭시계 SU-8에 혼합한 다음, CAD 작업을 통해 설계된 삼각형 나선형 스프링 구조를 펄스 레이저(780 nm, 80 MHz, 100 fs)를 사용하여 3D 패턴을 제작하였다(Macromol. Rapid Commun., **36**, 1108 (2015)). 그림 5b에서 각 패턴의 공초점 형광이미지(여기 파장: 375 nm)를 보면 사용한 양자점에 따라 청색, 녹색 및 적색의 발광체를 확인할 수 있으며, 이들 세가지 양자점을 적절히 혼합시 백색 형광의 3D 구조체를 볼 수 있다. 또한 최근에 친환경 양자점인 In(Zn)P/ZnS를 합성하여 3D 패턴이 제작한 연구결과도 보고한바 있다(Opt. Mater. Express, **7**, 2440 (2017)). 앞으로 광패턴이 가능한 QD는 양자점 디스플레이를 비롯한 광전자 및 광자공학분야에서 유망한 재료로 응용이 가능할 것으로 예측된다.

2.2.2 양자점의 전하 및 에너지 전달 현상

본 연구에서는 n형 반도체인 양자점과 p형 유기반도체가 공유결합으로 이루어진 양자점을 합성하여 이들 사이의 전하 및 에너지 전달 현상을 이해하고, 이를 기반으로 차세대 n-p 접합 나노구조체의 응용 가능성을 조사하고자 하였다. 이를 위하여 녹색 혹은 빨간색의 빛을 방출하는 CdSe/ZnS 양자점(QD)의 표면에 파이공액결합 구조의 dioctylbenzodithiophene-based polythiophene (P3000)과 2 nm 길이의 절연분자를 포함한 carbazole (CB) 유도체 유기분자를 결합시킨 QD-P3000과 QD-CB 나노구조체를 합성하였다(NPG Asia Mater., **6**, e103 (2014)). 그림 6에 수록된 QD-CB 나노구조체의 경우

두 분자 사이에 절연분자사슬이 있어 QD와 유기반도체인 CB의 발광 특성을 서로 극대화시킬 수 있었다. 따라서 QD-CB와 같은 나노구조체는 차세대 디스플레이 나노소재로 사용 가능하다. 또한 QD-P3000의 경우 n형과 p형 반도체의 직접 접합구조이기 때문에 빛을 받아 생성된 전자와 정공이 이종접합을 통해 전하가 잘 전달되어 광전류의 증가를 관찰할 수 있었다. 앞으로 이러한 개념의 구조체는 양자점-유기반도체 사이의 거리와 구조를 조절함에 따라 태양전지를 위한 광기전효과를 관찰할 수 있을 것으로 기대된다(Macromol. Rapid Commun., **36**, 1026 (2015)). 이외에도 본 연구팀은 다양한 양자점을 이용하여 P3HT를 도입하거나 전도성 나노와이어나 유기물 결정에 양자점을 흡착시켜 전하와 에너지 전달 현상을 집중적으로 연구하였다(Org. Electron., **15**, 2893 (2014) / Adv. Funct. Mater., **24**, 3684 (2014)).

3. 연구실 현황

한남대학교 화공신소재공학과 나노광소재연구실(이광섭 교수)은 1992년에 출범한 이래로 비선형광학 소재, 공액고분자, 유기무기 하이브리드 나노소재개발과 더불어 이들의 광전 특성 분석과 광소자제작에 응용하는 연구를 수행하고 있다. 특히 이광자 색소의 개발과 이를 이용한 이광자 유도 3D 리소그래피 기술의 개발 연구를 통하여 초미세 구조의 3D 구조체 제작 및 응용연구에 기여하고 있으며, 또한 양자점의 합성과 이들의 표면개질을 통한 다양한 구조변형을 꾀하여 광소자 개발에도 진전된 결과를 도출하고 있다. 그간 연구성과는 Advance in Polymer Science, Advanced Materials, Advance Functional Materials, Chemical Communications, Chemistry of Materials, Journal of American Chemical Society, Lab on a Chip, Macromolecules, Macromolecular Rapid Communications, Nano Letters, Nanoscale, Nature Materials, NPG Asia Materials, Progress in Polymer Science등을 비롯한 국내외 저명 학술지에 250여 편의 논문과 50여 건의 특허출원 및 등록과 더불어 국내외 학회에서 250여 회의 기조, 주제, 초청강연을 통하여 발표되었다. 또한 미국, 독일, 프랑스, 일본, 중국, 폴란드의 연구팀과 공동연구를 통하여 국내 외적으로 연구실의 인력 및 학문교류가 활발하며 약 70여명의 석·박사 대학원생을 배출하여 오늘에 이르고 있다.

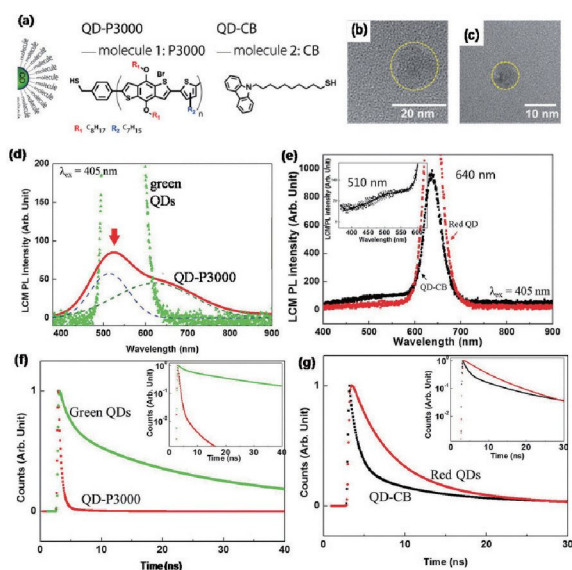


그림 6. (a) 양자점-유기반도체 결합 나노구조체 QD-P3000과 QD-CB의 화학구조. (b,c) QD-P3000과 QD-CB의 TEM 사진. (d) 녹색 양자점 CdSe/ZnS와 나노하이브리드 QD-P3000의 레이저공초점 현미경 스펙트럼 비교. (e) 적색 양자점 CdSe/ZnS와 나노하이브리드 QD-CB의 레이저공초점 현미경 스펙트럼 비교. (f,g) 녹색 및 적색 양자점과 QD-P3000 및 QD-CB의 형광이완곡선 비교.



그림 7. 한남대학교 나노광소재연구실 모임(대청호수, 2018.05.19).