

카이랄 유기 재료 기반 광전자소자 연구 동향

Recent Advances in Optoelectronics Based on Chiral Organic Materials

한문중 | Moon Jong Han

Department of Semiconductor & Electronic Engineering, Gachon University,
1342 Seongnamdaero, Sujeong-gu, Seongnam-si, Gyeonggi 13120, Korea
E-mail: doorbell1@gachon.ac.kr

1. 서론

아미노산과 단백질을 포함하는 다양한 카이랄 재료는 생물학적 과정에서 중요한 역할을 하는데, 그들의 거울상은 다른 생물학적 특성을 나타낸다. 카이랄성은 분자나 물체가 내재하는 불균형성을 가지고 있어 회전과 평행운동을 통해 거울상과 완벽하게 일치하지 못하는 특성을 말한다. 거울상 이성질체란 화학 구조는 동일하지만 원자들의 공간 배열이 다른 분자 쌍을 의미한다. 이들은 서로 중첩할 수 없는 거울상 관계를 형성하며, 매우 유사한 에너지 수준을 가지고 있지만 다른 특성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, (S)-리모넨 분자는 레몬 향을 내고, (R)-리모넨은 오렌지 향을 내는 것처럼 서로 다른 특성을 보여준다. 자연 속에서 카이랄성은 달팽이 껍질과 같은 구조에서 쉽게 찾을 수 있다. 지금까지 단순한 유기 카이랄 분자부터 복잡한 폴리 나노입자 (NPs), 중합체, 그리고 마이크로 크기의 카이랄 구조까지 다양한 물질이 보고되었다.

카이랄 구조체가 형성되면 비카이랄 구조체와 달리 원형의 편광된 빛 반사, 방출 또는 투과, 카이랄 유도된 스핀 선택성 등과 같은 독특한 특성을 갖게 된다. 이로 인해, 다양한 카이랄 물질 및 구조체는 약학 합성의 고전적 응용 분야를 넘어 광학과 전자 분야에서 큰 관심을 받고 있다. 특정 목적과/또는 더 높은 성능을 위해 광전자 분야에 점점 더 활용되고 있지만, 카이랄 재료의 종류는 아직 한정되어 있어서 더 발전시킬 가능성이 있다는 것을 나타낸다.

특히, 원형편광은 전자기파가 전파할 때 회전하는 전기장(왼쪽 또는 오른쪽)을 특징으로 하며 광자의 스핀 각운동량 및 광학 카이랄성과 같은 고유한 편광 나선도 정보를 전달한다. 빛-물질 상호작용의 추가적인 자유도와 각도 의존성의 적은 의존도로 인해 원형편광은 양자 계산, 정보 저장, 광 통신, 편광 이미징 및 머신 비전을 포함한 다양한 응용 분야를 개척했다.

이러한 기술은 빛의 편광 상태를 광학적으로 제어하고 관측하는 것이 중요하다. 그러나 기존 광검출기는 원형편광의 나선성을 판별하기 위해 부피가 큰 외부 광학 소자가 필요하여 장치 통합 및 소형화 가능성이 제한되었다. 따라서 스핀 각운동량을 전기 신호로 직접 변환하기 위해, 적절하게 설계된 이방성 및 비균질 구조에 의한 원형 선택적 반사 또는 투과를 통해 원편광 광검출기의 선택적 광전류 출력을 유도했다. 이러한 접근 방식은 효과적이지만 정교한 광학 설계와 비싸고 복잡한 처리가 필요하다. 또한, 단일 칩에 장치를 직접 통합하는 것을 의미하는 온칩 제조와 호환되지 않으며 광전류 출력은 강한 각도 의존성을 나타낸다.

Author



한문중

2014 가천대학교 바이오나노대학 나노시스템 전공 (학사)
2016 연세대학교 신소재공학과 (석사)
2020 한국과학기술원 나노과학기술대학원 (박사)
2021-2023 조지아공과대학교 재료공학과 (Post-Doc.)
2023-2023 시카고대학교 & 아르곤 국립 연구소 (Post-Doc.)
2023-현재 가천대학교 반도체 & 전자공학과 조교수

본 특집에서는 다양한 카이랄 유기 재료들과 이들이 광전자 재료 및 소자 분야에 효과적으로 어떻게 적용되어 왔는지 살펴보고, 스핀트로닉스, 양자정보, 양자 컴퓨팅과 같은 한 단계 발전된 차세대 광전자 분야에 사용되기 위해 다양한 측면에서의 전망을 다루고자 한다.

2. 본론

2.1 카이랄 유기 재료

카이랄 유기 재료의 경우, 네 가지 유형으로 분류할 수 있다(그림 1). 첫 번째 유형은 중심 키랄성을 가진 유기 분자로, 이 유형의 카이랄 유기 분자는 하나 또는 그 이상의 입체 중심을 가지고 있다. 두 번째 유형과 세 번째 유형은 각각 입체 축(축 카이랄성)과 입체 평면(평면 카이랄성)을 가진 카이랄 유기 분자다.^{1,2} 마지막으로 분자가 고유하게 휘어지면 카이랄성을 발생할 수 있다.

유기 카이랄 물질은 전자와 격자 진동 사이의 상호 작용인 강력한 전자-포논 결합을 가지고 있다. 카이랄 나노 물질의 전자는 비대칭 카이랄 퍼텐셜장에 놓이고, 그 궤적은 궤도 각운동량으로 이어진다. 궤도 효과는 더 풍부한 광자-전기 결합 효과를 제공한다. 따라서 스핀 분극의 크기에 영향을 미칠 수 있다. 또한, 카이랄성으로 생성된 궤도 각운동량은 스핀 분극에 영향을 미칠 수 있다.

전반적으로 유기 카이랄 물질의 경우 전자 스핀, 포논 및 궤도 간의 커플링이 서로 영향을 받을 수 있으며, 이에 따라

증폭될 수 있다. 이를 통해, 카이랄 유도 스핀 선택 효과와 원형 편광 재검출, 방출 또는 투과가 존재할 수 있다.

대표적인 카이랄 유기물질로는 당류, 비타민, 아미노산, 펩타이드, 단백질, DNA, 셀룰로오스 나노결정(CNC) 등이 있다.³⁻⁶ 특히, 분자의 방향자가 나선 축을 따라 꼬이면서 배열된 나선형 구조의 경우, 층의 주기성으로 인해 피치 거리를 형성하고 따라서 브래그 반사로 인한 구조적인 색을 나타낼 수 있다. 나선 피치에 매칭되는 파장의 빛에 대해 카이랄성, 편광 및 빛의 선택적 반사와 색상 조절 특성을 나타낸다. 카이랄 유기 물질은 광학 데이터 저장, 액정(LC) 디스플레이, 에너지 저장 등 무수히 많은 분야에 효과적으로 활용되었다.

2.2 다기능성 카이랄 광학 분야

조지아공과대학교 Tsukruk 교수 연구팀은 카이랄 네마틱 구조를 가진 자가 조립 CNC 복합체를 사용하여 접착 강도뿐만 아니라 가시광 영역의 색상 변화를 통한 습도 변화까지 모니터링할 수 있는 광 바이오 접착제를 제시했다(그림 2a).⁷ 습도가 증가함에 따라 복합체 내부뿐만 아니라 표면에서 물 분자의 흡광도가 증가하여 접착 강도가 감소하고 피치 거리가 동시에 증가해서 구조색이 장파장 영역으로 제어됐다. 이러한 고유한 상관관계는 접착 강도와 습도 변화의 실시간 비색 모니터링을 가능하게 한다. 또한, 광 접착제 기능을 활용하여 상처 치유 과정을 시각적으로 모니터링할 수 있는 스마트 상처 드레싱뿐만 아니라 호흡 마스크 표면의 오염을 감지할 수 있는 비색 센서에도 효과적으로 사용될 수 있음을 입증했다.

동남대학교 Zhao 교수 연구팀에서는 하이드로프로필 셀룰로오스, 하이드로겔 및 탄소 나노튜브로 구성된 겔에서 복합체가 카이랄 네마틱 구조로 자가 조립될 수 있음을 보고했다(그림 2a).⁸ 외부 자극인 온도가 높아짐에 따라 폴리

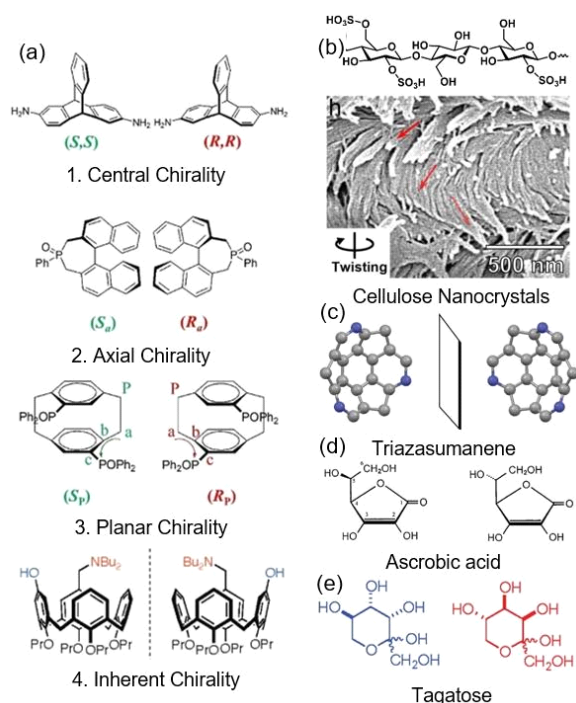


그림 1. 카이랄 유기 재료의 (a) 유형^{1,2}과 (b-e) 예시.³⁻⁶

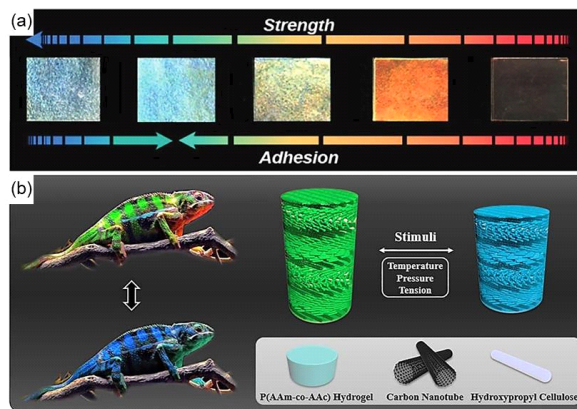


그림 2. 카이랄 유기 재료의 광학 센싱 예시: (a) Bouligand 구조를 갖는 CNC계 복합체의 구조색상, 부착강도 및 상대습도의 동시 변화.⁷ (b) 압력 및 온도에 반응하는 구조색 이동 피치 거리 변화를 나타내는 전기전도성 CNC 하이드로겔 모식도.⁸

(아크릴아미드-코-아크릴산) 사슬 간의 분자 내 상호 작용이 약화되어, 공중합체와 물 분자의 수소 결합량이 증가하고 피치 거리가 증가하여 가역적으로 구조색이 장파장 영역으로 제어된다. 추가적으로 복합체에 물리적인 압력이 가해지면 피치 거리가 감소하여 구조색이 단파장 영역으로 이동한다. 또한, 탄소 나노튜브의 존재 덕분에, 복합체는 전기 신호 변화를 통해 복합체에 가해지는 압력을 감지할 수 있는 다기능성 카이랄 구조 복합체의 적용을 입증했다.

2.3 카이랄 전자 소자 분야

원편광 검출기는 입사되는 빛의 원형 편광 상태에 따라 고유한 판독 가능한 전기 신호로 변환하는 장치로, 소자 구성에 따라 광전도체, 포토다이오드 또는 포토트랜지스터로 구분할 수 있다. 검출기는 기본적인 광검출 메커니즘의 차이를 토대로 소자 구조에 따라 민감도와 원편광 판별 성능이 달라지기 때문에, 반응 물질의 표면 형태, 분자 간 상호 작용 및 전하 수송 특성을 고려해야 한다.

또한, 소자 구성의 관점을 넘어 높은 CPL 검출을 개선하기 위해서는 재료, 복합체 및 도핑과 같은 다양한 전략을 고려하는 것이 중요하다. 특히 카이랄 반도체는 빛과 활성 물질 사이의 상호 작용을 통해 원편광 빛을 직접 감지하여 추가적인 광학 구성 요소 없이 카이랄 광전자 소자 내에서 작동 가능한 활성 요소 역할을 한다. 최근에는 원편광 광검출기의 성능을 향상시키기 위해 콜레스테릭 액정, 이중 접합 구조 및 도핑 기술을 포함하는 다양한 전략이 사용되고 있다.

2.3.1 콜레스테릭 액정

콜레스테릭 액정은 고유한 주기성과 나선형 초분자 구조를 갖고 있어서 조정 가능한 색상 필터, 회절 격자 및 반사형 광학 분야에 활용되고 있다. 광전자 분야의 경우에는, 한 방향으로 꼬인 콜레스테릭 네마틱 구조가 원편광 검출 기능성에 대해 연구되고 있다.

구조-공정-물성 관계에 의해 입사되는 빛의 편광과 같은 카이랄성 혹은 반대 카이랄성에 대해 재검출 및 전송을 조절하는 광학적 특성을 활용할 수 있다. 또한, 콜레스테릭 액정 기반 필름은 가고 공정을 통해 광전자 소자에 적용하는 것이 호환 가능하다는 장점을 갖고 있다.

Pereira 교수 연구팀에서 CNC 게이트 유전층과 통합된 비정질 인듐-갈륨-아연-옥사이드 반도체 기반 전계 효과 트랜지스터를 제조했다(그림 3a).⁹ CNC 복합층에 의해 약 40%의 좌원편광이 반사되고 95%의 우원편광이 투과되어 선택적으로 입사되는 원편광 빛을 불연속적 전기 신호로 변환할 수 있었다.

또한 Tsukruk 교수 연구팀에서는 CNC 복합 필름의 습도에 따른 카이랄 피치 제어 가능성 및 왼쪽 꼬인 구조적

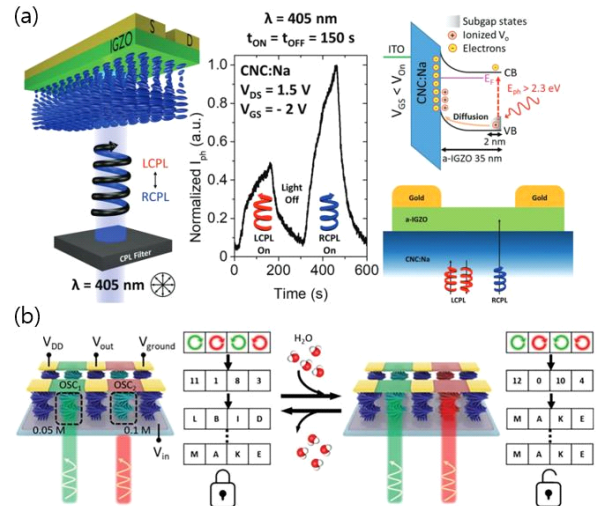


그림 3. 콜레스테릭 액정 기반 원편광 빛 감지 광전자 소자 예시: (a) 원편광 빛에 대해 선택적 투과되는 CNC 필름을 활용한 트랜지스터,⁹ (b) 다양한 외부 자극 감지하는 암호화 소자.¹⁰

특성을 트랜지스터 시스템에 적용했다(그림 3b).¹⁰ 습도가 증가함에 따라 물 분자가 CNC 복합체 사이에 들어감에 따라 카이랄 피치가 증가하고 입사되는 빛의 파장대를 장파장 영역으로 증가시킨다. 즉, 조정 가능한 광학 특성을 활용함으로써 트랜지스터에서 변환되어 표시되는 전기적 특성은 일반적인 이진법 시스템을 넘어서 다중 값 논리 신호를 보여주었다. 추가적으로 염화나트륨 용액의 잉크젯 프린팅을 통해 선택적으로 필름의 광학적 특성을 제어하여, 다양한 입력값(습도, 편광, 염화나트륨 농도, 전압)이 인버터 회로에서 13비트의 광전자 신호로 변환되어 암호화 장치에 적용할 수 있었다.

2.3.2 이중 접합

이중 접합은 전자-정공 쌍 분리의 공간 분리와 관련된 원편광 광검출기 성능을 향상시키는 잠재적으로 효과적인 접근법이다.

한국과학기술원 윤동기 교수 연구팀에서는 DNA 카이랄 주형 및 비카이랄 페릴렌 다이아마이드(PDI) 복합 용액을 용액 전단 기술을 통해 활성 반도체 박막을 제작했다(그림 4a).¹¹ PDI 분자는 수소 결합 및 파이-파이 상호 작용을 통해 DNA와 결합하는데, DNA의 탄성 에너지의 영향을 받아 계층적인 카이랄 구조체를 제작할 수 있다. 최적화된 용액 비율과 전단 속도를 통해 465 nm에서 높은 광전류 비대칭 계수 +0.14를 형성했다.

서울대학교 오준학 교수 연구팀에서는 카이랄 도펀트 1,10-bi-2-나프톨 유도체(R5011 및 S5011)와 비 카이랄 유기 반도체(PCPDTTBT)와 혼합하여 이중접합 구조체를 형성했다(그림 4b).¹² 추가적인 열 어닐링을 통해 게스트 반도체 폴리머가 카이랄 도펀트의 영향을 받아 한쪽 방향으로

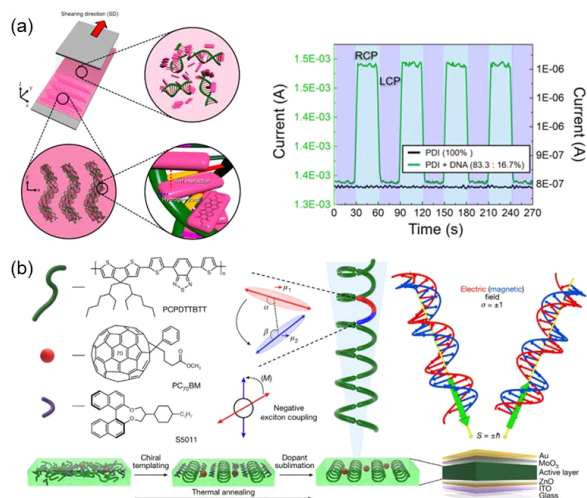


그림 4. 이중접합 구조를 활용한 원편광 빛 감지 광전자 소자: (a) 용액 전단 기술을 활용한 카이랄 DNA-PDI 복합체 제작 및 원편광 빛 감지 성능,¹¹ (b) 카이랄 도판트 및 열적 어닐링 기반 카이랄 반도체 구조체 및 광전자 소자 제작.¹²

꼬인 카이랄 반도체 구조체 배향을 유도했다. 궁극적으로 제작된 유기 포토다이오드에서 1.2의 높은 광전류 비대칭 계수를 나타냈다.

3. 결론

카이랄 소재를 토대로 새로운 광학 및 전자 소자를 발전시키는 길을 열었다는 것은 분명하다. 일반 광검출기에 비해 카이랄 물질 기반의 원편광 광검출기는 고해상도 이미징 및 바이오 센싱을 포함한 다양한 응용 분야를 위한 광전자 분야의 유망한 플랫폼으로 상당한 관심을 받고 있다. 이러한 관심의 증가는 빛과 물질 사이의 상호 작용을 통한 정보 전달을 향상시켜 기억 검색을 향상시키는 능력에서 비롯된다. 또한, 원편광 빛 에미터는 좌원편광 및 우원편광 빛을 방출하여 각각 눈에 뚜렷한 이미지를 제공함으로써 3D 디스플레이에 대해 새로운 관점을 제공한다.

이러한 고유 특성은 높은 밝기의 증강/가상 현실 시스템 및 디스플레이에서 유리하여 기존의 광학 필터에서 볼 수 있는 손실을 줄인다. 고유 원편광 빛 생성은 디스플레이

밝기를 유지하면서 3D 시각화의 안티글레어 필터와 양안 시차에 필수적인 편광 렌즈를 통한 빛의 차등 투과를 가능하게 한다.

또한 원편광 광검출기와 에미터를 결합하여 사용하면 광통신 채널에서 편광 다중화가 가능하여 안전한 데이터 전송을 위해 편광 기반 인코딩을 활용할 수 있다.

이를 통해 다중 채널 데이터 처리, 원편광의 인코딩된 광통신 및 고도로 암호화된 정보의 안전한 전송 분야에 새로운 길을 제시하고 있어서 지속적인 연구와 다양한 접근 방식의 시도와 통합이 필요하다.

참고문헌

1. S. Rizzo, T. Benincori, F. Fontana, D. Pasini, and R. Cirilli, *Molecules*, **27**, 8527 (2022).
2. S. Shirakawa, A. Moriyama, and S. Shimizu, *Org. Lett.*, **9**, 3117 (2007).
3. M. Kim, K. Pierce, M. Kreckler, D. Bukharina, K. Adstedt, D. Nepal, T. J. Bunning, and V. V. Tsukruk, *ACS Nano*, **15**, 19418 (2021).
4. Q. Tan, S. Higashibayashi, S. Karanjit, and H. Sakurai, *Nat. Commun.*, **3**, 891 (2012).
5. S. F. Jenkinson, G. W. J. Fleet, R. J. Nash, Y. Koike, I. Adachi, A. Yoshihara, K. Morimoto, K. Izumori, and A. Kato, *Org. Lett.*, **13**, 4064 (2011).
6. P. L. Nostro, M. Ambrosi, B. W. Ninham, and P. Baglioni, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 8324 (2009).
7. M. Kim, H. Lee, M. C. Kreckler, D. Bukharina, D. Nepal, T. J. Bunning, and V. V. Tsukruk, *Adv. Mater.*, **33**, 2103674 (2021).
8. Z. Zhang, Z. Chen, Y. Wang, and Y. Zhao, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **117**, 18310 (2020).
9. R. Hu, X. Lu, X. Hao, and W. Qin, *Adv. Mater.*, **35**, 2211935 (2023).
10. M. J. Han, M. Kim, and V. V. Tsukruk, *Small*, **19**, 2207921 (2023).
11. M. J. Han, H. S. Yun, Y. Cho, M. Kim, C. Yang, and V. V. Tsukruk, *ACS Nano*, **15**, 20353 (2021).
12. I. Song, J. Ahn, H. Ahn, S. H. Lee, J. Mei, N. A. Kotov, and J. H. Oh, *Nature*, **617**, 92 (2023).