

I. 서론

유기 광스위치는 유기 고분자나 유기분자막이 광에 의해 굴절률, 색, 형광, 전기적 특성이 가역적으로 변화되는 것을 이용한 스위치로서 광센서, 신호전달, 메모리, 디스플레이 및 각종 광전자 디바이스로 응용가능하다. 이중 광에 의해 그 특성이 가역적으로 변화 될 수 있는 소재로서 광변색 소재를 들 수 있다. 광변색성(photochromism)은 분자나 결정의 흡광 특성이 광의 작용에 의하여 단일의 화학종(A)이 화학결합이 변경되면서 색이 변화되며, 흡수스펙트럼이 다른 이성체(B)를 가역적으로 생성하는 현상이다(1). 이것은 광변색성을 가지는 분자가 특정 파장의 빛에 의해 가역적으로 광이성질체화(photoisomerization) 되는 것으로 분자구조내의 변화가 생겨서 흡광도 차이를 보이는 것이다.

다른 파장의 빛을 흡수하여 두 이성질체는 흡수 스펙트럼이 서로 다를 뿐만 아니라, 굴절률, 유전상수, 산화 환원전위 등도 달라지게 된다.²⁾ 따라서 광변색 소재를 이용한 스위칭 소자는 색의 변화 자체 뿐 만 아니라, 색변화로 동반되는 굴절률, 형광성, 전도성, 두께, 극성, dichroism, 배향성, 비선형성 등 다양한 특성의 변화를 이용하는 방향으로 연구되고 있으며,³⁾ 비파괴적인 photon mode로서 스위칭 할 수 있다는 점에서 all-optical 개념을 시현할 수 있다.

그러나 이러한 응용을 위해서는 상기 A나 B state가 외부 자극을 주지 않으면 그 자체로 안정해야 한다. 다양한 광변색 소재들이 연구되고있지만, 유기 광변색소재들의 불안정성, 즉 B로 변화된 후에 시간이 지나면 A상태로 돌아오거나, 아니면 다른 화합물로 변화되는 반응 때문에 정보소자에 적용하는 데 어려움이 있다. 광변색성을 가지는

특집 ─ New Optical Materials(II)

유기 광변색 스위치 (Organic Photochromic switch)

김은경*

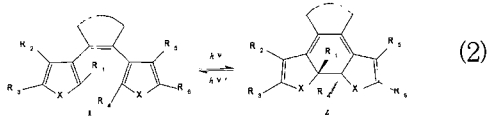
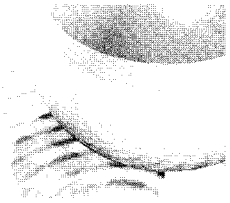


일반적으로 광변색 물질은 자외선에 노출되면 착색되고 가시광선을 조사하게 되면 본래의 옅은 색을 띠게 된다. 최근들어 강도, 내구성의 문제를 해결할 수 있는 유도체가 소개되면서 고밀도 정보 저장 매체, 광 스위치, opto-optic 소자, 분자 전자 소자로의 응용가능성이 연구되어오고 있다.¹⁾

한편 상기 반응(1)에서 두 가지 이성질체 A, B가 서로

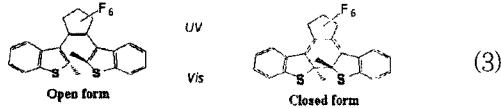
fulgide, diarylethene, azobenzene, spiroopyran계 분자들 중 열적으로 비교적 안정하면서 광에 의해서만 A나 B state를 제어할 수 있는 광변색소재로서 diarylethene계 화합물을 들 수 있다. diarylethene계 화합물(1)은 탄소-탄소간 이중결합이 참여하여 고리화 반응이 일어나면서 착색되는 분자로서 자외선에 조사되면 고리화 반응이 일어나면서 색을 띠게 된다. 착색된 상태는 열적으로 매우 안정하며, 가시광선을 조사할 경우에만 다시 소색된다.

* 연세대학교 화학공학과 유기정보소재 연구실 120-749 서울특별시 서대문구 신촌동 134 T: 02-2123-5752, F: 02-312-6401 eunkim@yonsei.ac.kr



diarylethene 계 화합물은 분자내 electron donor와 acceptor 구조로 형성되어있고 donor측의 치환기와 에텐(acceptor) 부분의 치환기, 및 분자 주변환경이 흡광도, 반복성, 안정성, 응답성 등 광변색 특성에 영향을 미친다.^{4,5)}

일례로 benzothiophene 유도체인 1,2-bis(2-methylbenzo(b)thiophen-3-yl)hexafluorocyclopentene(BTF6)는 UV light에 의해 closed 형태로 바뀌면 Switch-ON 모드로 바뀌면서 적색으로 coloration이 일어나고, 반대로 Visible light를 조사하게 되면 Switch-OFF 모드로 바뀌어 colorless하게 흡광도의 변화를 일으키게 된다. 이때 착색-소색의 가역성(cyclability)이 10,000회 이상 높다.⁶⁾



BTF6의 광변색성이나 광에 의해 유도 되는 2차적 특성 제어는 치환기에 따라서 다르며, multi-functionality를 보이기도한다. 본고에서는 열적으로 안정하면서도 광에 의해서만 Switch ON-OFF 상태를 제어할 수 있는 diarylethene계의 최근 스위칭 관련 연구동향을 굴절률, 형광, 전기적 특성 변조를 중심으로 정리하고자 한다.

2. 본론

1) 굴절률 변조

굴절률은 Lorenz-Lorenz equation(4)에 따르면 분자량, 밀도, refraction의 함수이다. 따라서 광에 의한 굴절률 변화는 광에 의해 박막의 분자량이 변화하거나, 색의 변화, 밀도 변화 또는 분자구조의 변화에 의해 유도될 수 있다.^{7,8)}

$$R = \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_E \quad (4)$$

상기식에서 R은 몰당 refraction, n은 refractive index(vac.), M은 분자량, ρ 는 밀도, N_A 는 Avogadro number, α_E 는 electron polarizability를 나타낸다. 일반적으로 resonance structure(e.g., π -conjugation)를 가지는 분자의 molar refraction은 atomic refractions 및 resonance effects의 합이다.

광변색에 의한 굴절률 변화의 경우, 광에 의한 분자 이탈이나, 삽입이 없고, 중합반응도 일어나지 않으므로 고분자 박막의 분자량 변화는 없다. 따라서 광에 의한 유도 굴절률 변화는 밀도와 molar refraction 변화에만 의존하게 된다. 일반적으로 광변색에 의한 밀도 변화는 광화학 반응이 일어나는 시스템보다는 매우 작으므로 광변색에 의한 굴절률 변화(Δn)는 주로 molar refraction 변화에 의존한다고 볼 수 있다. 이러한 molar refraction 변화는 광에 의한 흡수도 변화(ΔA)와 관계가 있으며, Δn 과 ΔA 의 관계는 Kramers-Kronig relationship으로 표현된다.^{9,10)}

일반적으로 광스위치는 박막의 형태로 가공하며, 광변색 분자가 투명고분자에 도핑한 형태나 광변색고분자를 박막화 하여 제작한다. 일례로 BTF6 투명고분자에 도핑시킨 광변색 박막으로부터 UV와 가시광 레이저를 이용하여 refractive index(RI) 변조가 가능하다. open form은 굴절률이 낮고 closed form(colored) state는 굴절률이 높으므로 굴절률 변조가 광변색에 따른 구조 이성화에 의해 가능해진다.¹¹⁾ 이러한 diarylethenes 분자나 고분자 박막의 광유도 RI changes는 830~1550 nm 영역의 광을 monitoring beam으로 할 경우 0.001~0.0001정도이다.¹¹⁻¹³⁾ 광변색 효율이 직접적으로 광유도 굴절률 변화에 영향을 미치므로 광원의 세기, 박막 두께, 유효 광변색 분자의 농도 등이 상기 굴절률 변화 크기에 영향을 미친다. 한편 diarylethenes계 고분자 박막은 용액가공으로 광도파로 제작이 가능하며 all-optical 1×2 Y-branch switch를 제작할 수 있다.¹⁴⁻¹⁵⁾ 일례로 BTF6가 도핑된 폴리카보네이트계 광스위치의 crosstalk은 UV와 가시광 레이저를 사용하여 1550 nm 영역의 광을 monitoring beam으로 할때 약 -14 dB로 나타났다.

또한 diarylethenes 고분자 박막으로 하기 그림에 나타

유기 광변색 스위치

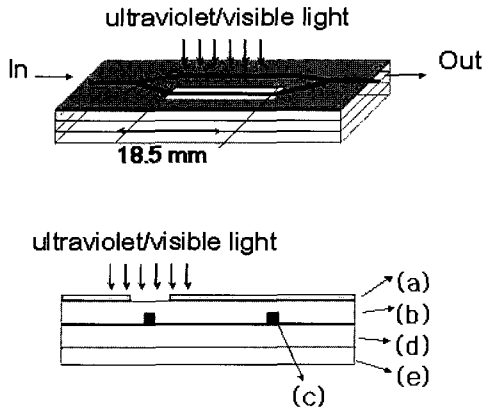


그림 1. Configuration of Mach-Zehnder modulator: (a) Au layer (200nm), (b) VTC-2 (25m), (c) Polycarbonate doped with BTF6 (2m, 37wt.%), (d) Cyclotene 3022TM (18m), (e) Silicon wafer¹⁶

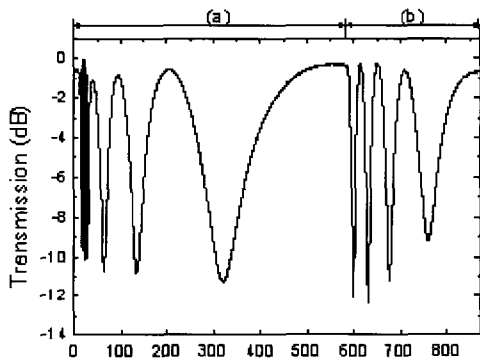


그림 3. Characteristic of Mach-Zehnder with alternating ultraviolet and visible light. (a) Visible (514nm) light exposure with intensity of 14.2mW/cm² (b) Ultraviolet (365nm) light exposure with intensity of 0.4 mW/cm²¹⁶

낸 바와 같이 all optical Mach-Zehnder modulator를 제작할 수도 있다.¹⁶⁻¹⁷⁾ 이러한 Mach-Zehnder modulator 소자에서 한쪽 가지는 UV에 노출되고 다른 쪽 가지는 UV에 가려져 있게 되면 굴절률 차이에 의해 differential phase shift가 나타나게 된다. BTF6 doped(37 wt.%) polycarbonate 박막에서의 굴절률(nTE(@ 1.55 m laser)은 dark 상태에서 1.5671 이고 365 nm 파장의 UV에 조사하고 되면 nTE = 1.5677로 상승한다. 즉 광에 의한 굴절률 변화가 0.0006에 이르며 이러한 굴절률 변조값은 BTF6 함량이 증가 할수록 상승한다(그림. 1).

상기의 광에 의한 굴절률 차이에 의해 그림 3에 나타난 바와 같이 phase shift와 궁극적으로 optical modulation

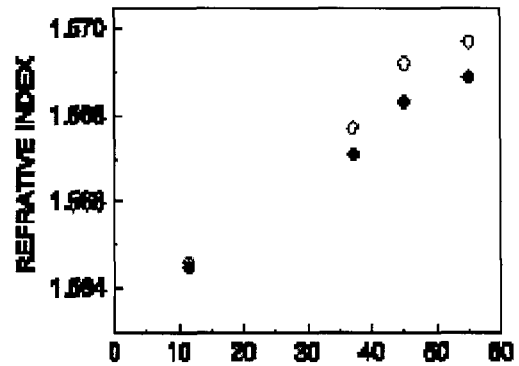
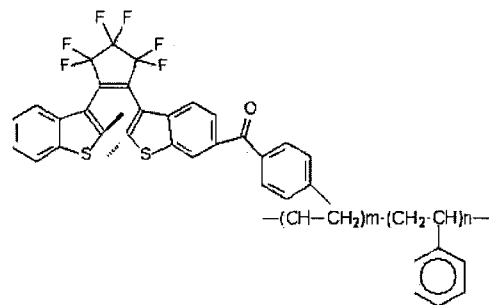


그림 2. BTF6/polycarbonate refractive index versus BTF6 concentration measured at the wavelength of 1.55 μm in open form (●) and closed form (○).¹⁷

이 가능하게 되어 상기 modulator가 all-optical method로 작동하게 된다. 그러나 아직까지 응답속도가 느려 새로운 광변색 분자의 개발이 요원하다.

상기의 광변색 분자 도핑시스템과 유사하게 디알릴 에텐이 고분자 주쇄에 공유결합으로 연결되어있는 고분자에서 광유도굴절을 변조 효과가 더 크다. 그림 4에는 325 nm광의 노광에 따른 prism coupler에서의 디알릴에텐 고분자 박막의 결합각 변화를 나타내었다(830 nm의 광을 조사됨으로 하여 측정). 20초의 노광으로 결합각의 피크들이 더 큰 값으로 이동하여 광에 의한 굴절률 변조가 일어나고 있음을 확인할 수 있다.

고분자 구조 : R1 랜덤 공중합체(저분자량), R2 랜덤 공중합체(고분자량), B1 블록 공중합체(수평균 분자량), D1: BTF6가 도핑된 폴리스티렌



Polymer R1, Polymer R2, Polymer B1

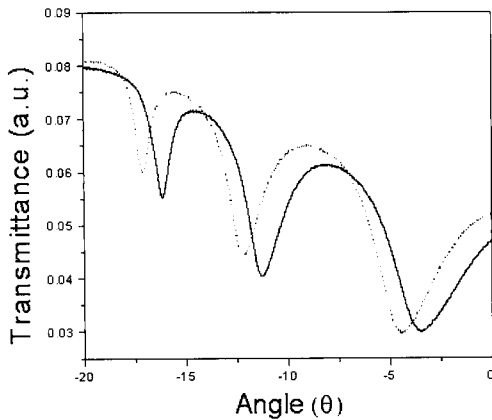
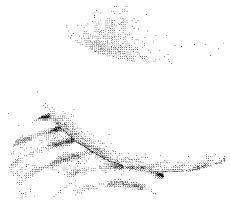


그림 4. Shift of coupling angles for polymer (R2) film in a prism coupler upon excitation with 325 nm laser: Before (solid line) and after (dotted) UV excitation.

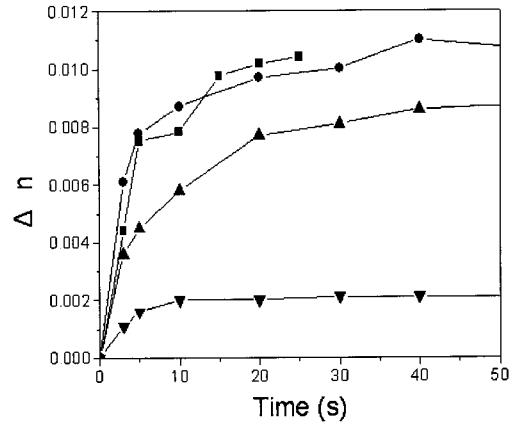


그림 5. Photo-induced refractive index changes (Δn) for photochromic polymer films prepared from R1 (■), R2 (●), B1(▲) and D1 PS (▼).

그림 5에서 나타난 바와 같이 diarylethene 공중합체 (R1, R2와 B1)의 경우, 같은 diarylethene 함량을 갖는 도핑 시스템(D1)에 비하여 매우 큰 굴절률 변화를 보였다. 325 nm의 레이저로 20초간 조사 시 광유도 굴절률 변화는 0.0092로 매우 큰 값을 나타낸다. 이러한 높은 굴절률 변화 수치는 TEMPO 개시제에 의한 중합으로 중합체내의 diarylethene 분자의 함량이 매우 높고, 주쇄에 결합된 형태에서 유래하는 것으로 사료된다. 이와 같은 결과는 Δn 과 ΔA 의 관계는 Kramers-Kronig relationship으로 표현되므로 흡수도의 변화향상과 유사하게 설명된다. 따라서 분자량, 랜덤 및 블록 분포 등 광변색 분자의 결합 형태가 Δn 에 매우 중요한 요인임을 확인할 수 있다. 이는 광변색 분자 주위의 free volume과 고분자 주쇄의 segmental motion이 굴절률 변화에 매우 중요한 요인임을 알 수 있다. 이러한 광에 의한 굴절률 제어 특성은 광스위치나 모듈레이터 외에 광굴절특성을 이용하여 3차원적 기록 방법인 재기록형 홀로 그래픽 기록 방법에도 응용되고 있다.¹⁸⁾

2) 광변색성과 형광 스위칭

diarylethene의 무색 상태인 open state에 거의 1:1로 존재하는 anti parallel 구조는 광에 의해 매우 효율적으로 closed form으로 전환되기 때문에 형광성은 낮다. 그러나 parallel 구조는 closed form으로 변화되기보다는 형광이나 non radiative process로 기저 상태로 돌아온다. 본

연구팀에서 다양한 DA 분자들에 대한 연구결과 parallel form이 최적화 되어도 형광수율은 5% 이하인 것으로 나타났다.¹⁹⁾ 즉 광변색에 의한 형광조절은 isomer 제어만으로는 큰 차이를 가져오기 어렵다는 것을 의미한다. 이에 따라 형광기를 치환시키거나 단순한 도핑 방법으로 광변색에 의한 형광제어를 하는 연구들이 발표되고 있다. 그러나 형광분자들의 도입으로 형광수율은 높아지지만 종종 광변색 효율이 저하된다.²⁰⁾ 이는 기저 상태 혹은 여기 상태의 diarylethene 구조에 형광분자들이 unreactive한 parallel 구조가 안정화되는 방향으로 작용하는 것으로 해석할 수 있다.⁴⁾ 따라서 형광기를 가지면서도 anti parallel 구조를 유지하는 분자구조가 광변색과 동시에 형광수율을 높힐 가능성이 있다.

이와같은 가설을 검증해 보기 위하여 본 연구실에서는 2002년 광변색 분자에 PPV가 교대로 연결되어 있는 교대 공중합체를 합성하였다. 교대 공중합체를 합성방법으로는 PPV의 연결을 용이하게 하기 위해 Wittig polycondensation reaction을 도입하였다(그림 6).²¹⁾

합성된 교대 공중합체 중 PPV의 치환기가 H인 경우 (3, BTF-PPV)는 Mw가 3800 정도의 oligomer type이며, 치환기가 alkyl ester인 경우 2배 이상으로 분자량이 증가된다. BTF-PPV는 그림 7에 비교된 바와 같이 광변색 특성이 단분자형태의 diarylethene 화합물(4,5)보다 우수하며, UV노광시 더 장파장 영역인 가시광 영역에서의 흡수도 변화가 크게 나타난다. 또한 광변색 효율이 항상

유기 광변색 스위치

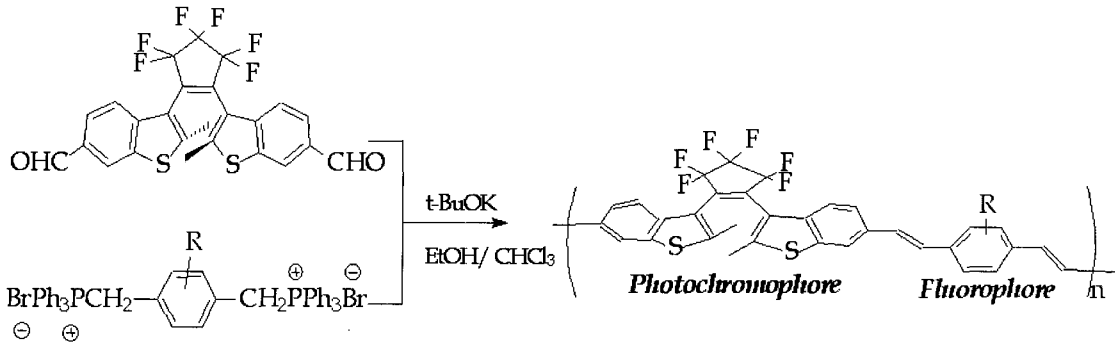


그림 6. Diarylethene과 PPV 의 교대 올리고머합성 route. (R은 1,4 위치에 H, TMS, alkoxy 등.)

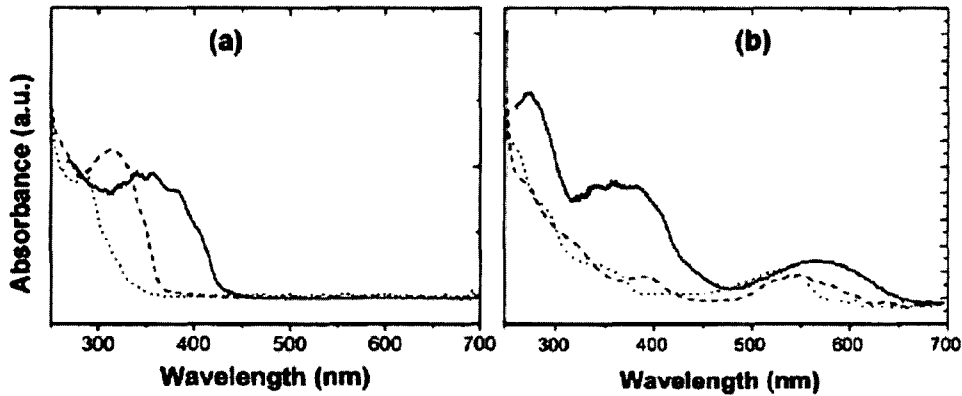
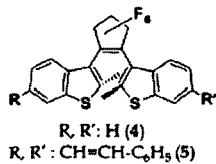


그림 7. BTF-PPV의 UV-Vis 흡수 스펙트럼. 3 (실선), 4 (점선), 5 (파선) (a) UV 노광 전, (b) UV 노광 후 (클로로포름 용액 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$).²¹

되어 0.3 이상으로 나타난다. 이는 BTF-PPV에서 Rigid 한 PPV 가 직접 연결되어 diarylethene 이 planar type 으로 유도 되어 anti parallel 구조가 되기 때문인 것으로 사료된다.

비교 sample :



합성된 교대 공중합체들은 PPV unit 으로 인해 강한 형광 특성을 나타낸다. 그림 8 에서와 같이 비교 sample에 비하여 open 상태에서 형광 강도가 수십 배 이상으로 매우 큰 것으로 나타났다. 흥미로운 것은 UV를 조사하여 광

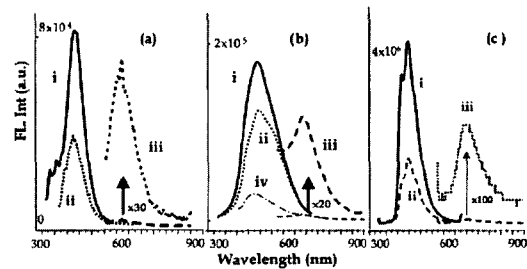


그림 8. 비교 시료 4 (a), 5 (b) 및 교대공중합체 3 (c)의 형광 스펙트럼 (i : open form의 λ_{max} 에서의 여기, ii ~ iv : closed form의 λ_{max} 에서 excitation).²¹

변색 반응이 일어난 closed state 에서는 형광강도가 매우 작아 광변색 반응으로 형광특성을 제어할수 있게 되었다. 즉, 광변색 반응 후, 반응 부위와 미반응 부위의 형광 세

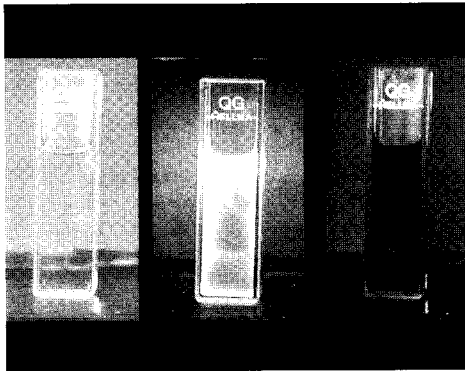
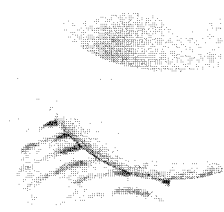


그림 9. BTf-PPV 용액에 UV를 조사하였을 때 open form에서 나타내는 형광과 광변색 반응을 유도하여 착색된 상태.²¹

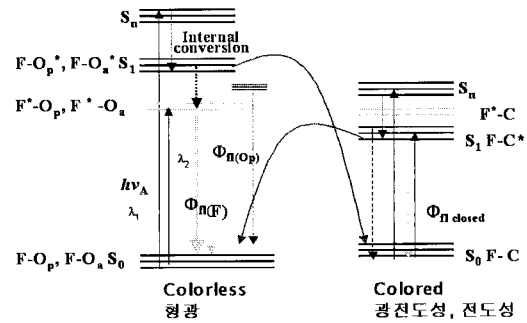


그림 10. Photophysical process of diarylethene containing polymers

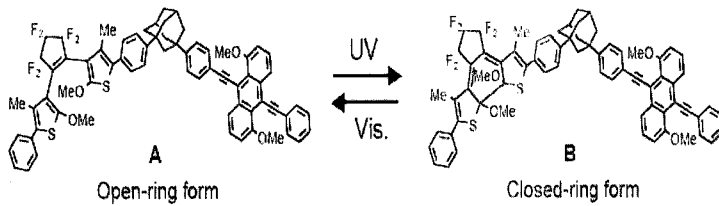


그림 11. Diarylethene에 anthracene 작용기를 도입한 분자와 형광 스위칭 이미지사진²²

기의 차이를 응용하여 비파괴 판독 시스템에 응용 가능성을 나타낸다. 그림 9은 용액에 UV를 조사하였을 때 open form에서 나타내는 형광과 광변색 반응을 유도하여 착색된 상태의 사진을 보여주는 것으로 변색성과 형광성이 매우 우수한 것을 알 수 있으며 광변색 후 형광은 거의 나타나지 않는 것을 알 수 있다.

광변색 전환과 open state에서의 형광성은 PPV의 결합자의 치환기에 따라 상당히 영향을 받으며, 역시 diarylethene unit의 구조에도 영향을 받는다. 또한 closed state에서의 광전도성도 교대 공중합체의 단량체 구조에 매우 큰 영향을 받는 것으로 나타나 광변색-형광-광전도성이 서로 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 그림 10에 디아릴 에텐 고분자의 광 process를 도식화하였다. 즉 open state에서 DA의 여기에 해당하는 광(λ)을 조사하면 광 흡수가 일어나면서 여기된다. 여기된 상태에서 광변색 효율에 따라 closed form으로의 전환이 일어나게

되며, 광변색 효율이 낮은 구조에서는 형광 혹은 non radiative process로 광이 손실된다.

한편 open state에서 PPV에 해당하는 광(λ_2) 조사하면 PPV의 여기상태가 되며 이 경우 DA로의 에너지 transfer는 어렵기 때문에 광변색을 일어나지 않고, 형광으로 decay하게 된다. 흥미로운 것은 DA의 구조에 따라 상기 에너지 level 간 mixing이 일어나고 결과적으로 광변색을 일으킬 만한 에너지로 여기시켜도 closed form으로의 전환이 일어나는 확률보다 PPV*로의 에너지 transfer가 용이하게 되어 형광성이 나타나게 된다.

PPV고분자가 형광 고분자 인 것은 잘 알려져 있으나, 잘 녹지 않고, 가공성이 낮다. 상기 BTf6-PPV 올리고머는 용액에 잘 녹아 박막으로 가능하면서도 광변색성과 형광성을 동시에 가지고 있는 다기능성 올리고머이며, 또한 형광 스위칭에 광에 의해 가능하다는 점에서 흥미로운 다기능성 올리고머이다. UV와 Visible 광원에 의한 형광

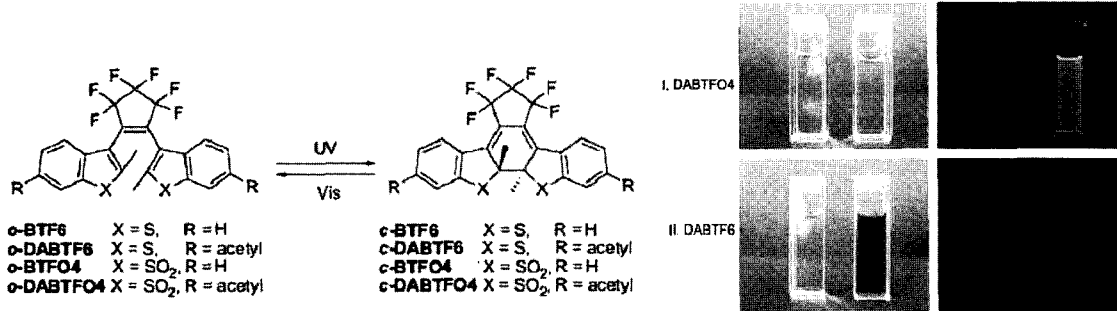


그림 12. Diarylethene유도체와 c-DABTFO4의 형광특성

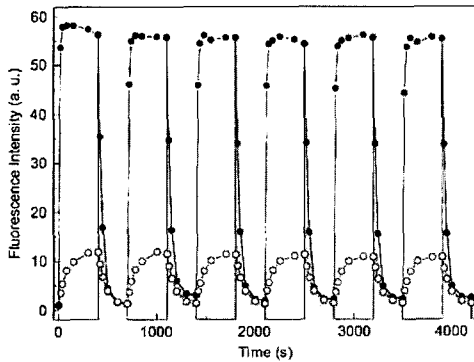


그림 13. BTFO4와 DABTFO4의 형광 스위칭 특성 (filled circle : DABTFO4, open circle: BTFO4)

스위치로 응용 가능하며, 광변색 기록/형광 해독의 방식으로 소거형광기록에 응용가능하다.

뒤이어 Masahiro Irie group에서는 광변색제 diarylethene분자에 adamantyl 스페이서와 형광물질로 잘 알려진 anthracene분자를 활용하여 본 연구그룹의 BTF6-PPV oligomer와 같이 광변색제와 형광체의 두 개의 기능을 같이 살리는 동시에 UV와 Visible light에 의해 digital 형광 스위칭을 보이는 연구논문을 발표하였다.²³⁾

한편 상기의 diarylethene유도체는 open form에서 강한 형광을 나타내며 형광에너지는 open form과 closed form 사이에서 나타난다. 따라서 UV에 의해 형광이 OFF되며 가시광에 의해 형광이 ON되는 스위칭 소재이다. 이와 반대로 open form의 형광이 closed form의 형광보다 낮아 UV에 의해 형광이 ON되며 가시광에 의해 형광이 OFF되는 스위칭 소재가 제조될 수 있다. diarylethene분자를 산화시키면 sulfone이 되는데, 이 경우 UV 흡수로 closed form이 되면 흡수에너지가 높은 영역에서 나타난다. 즉 흡수 파장이 blue shift 되는데, 흥

미로운 것은 산화된 diarylethene분자의 closed form은 open form보다 더 강한 형광을 나타낸다.²³⁾ 또한 산화된 상태이므로 Fatigue resistance가 우수하며 아세틸기와 같은 치환기가 있는 경우 형광효과는 더욱 커진다

일례로 BTF6 분자를 산화반응과 diacetylation을 통해 BTF6 분자에 있는 두 개의 sulfur atom이 술폰 또는 술폭시드로 변화된 산화물을 합성할 수 있는데, 산화제 함량에 따라 BTF6 분자에 있는 두 개의 sulfur 위 산화정도가 의존하며, 산화 정도에 따라 형광과 광변색 특성이 조절될 수 있는 분자제조방법이 개발되었다.²⁴⁾ 그 중 DABTFO4는 BTF6 분자가 아세틸기로 치환되어있으면서, 두 개의 sulfur atom이 모두 산화되어 술폰의 형태를 가지는 것으로서 UV를 쬐어주면 하기 사진에 나타나 있듯이 노란색을 띤다. 흥미로운 것은 DABTFO4는 closed form에서 형광이 크고 open form에서는 형광이 매우 낮다.

이를 바탕으로한 BTFO4의 고분자인 poly-BTFO4는 Friedel-Crafts 알킬레이션을 통한 poly-BTF6 합성²⁵⁾ 후 3-chloroperbenzoic acid를 사용하여 sulfone에 산화반응으로 통해 합성된다.²⁶⁾ 이로부터 높은 안정성과 6배나 뛰어난 형광 스위칭을 보였으며, poly-BTFO4는 필름상태에서도 광학 스위칭에 적용할 수 있는 정도의 효과적인 광변색성과 높은 수율의 형광성을 나타내었다.

이에 따라 visible 영역의 광에 의해 형광 변조가 가능한 스위치가 제작될 수 있고 형광에너지가 closed form보다 더 낮은 에너지에서 나타나므로 에너지 전달에 의한 형광 손실 가능성이 낮다. 뿐만 아니라 산화된 diarylethene 고분자(poly-BTFO4)는 단분자(BTFO4)보다 상기 그림에 나타난 바와 같이 형광 스위칭이 더 크게 나타나며, 빛에 의한 안정성이 매우 높아 스위칭 소재로서의 응용이 기대된다. 또한 이러한 광변색 형광물질은 포토스위치나 display 산업에 응용이 기대되며, 이와 같

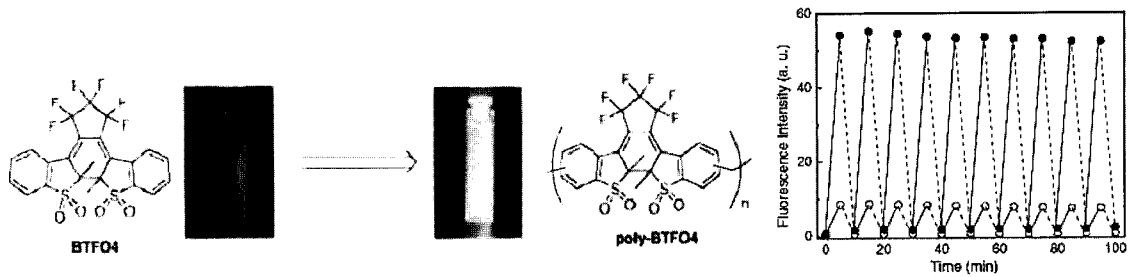
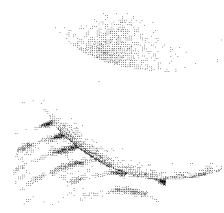


그림 14. BTFO4와 poly-BTFO4의 형광성과 스위칭 비교

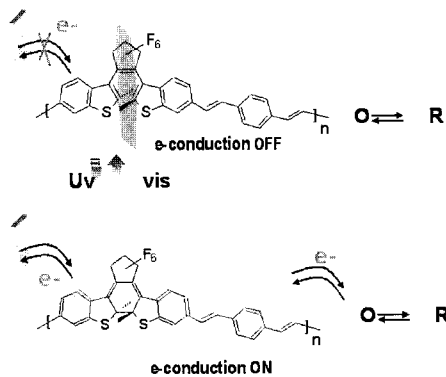


그림 15. 광 이성화에 따른 전기전도 스위칭²⁹

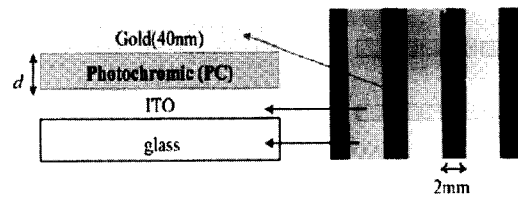


그림 16. BTF-TPV와 전기화학 cell구조²⁸

이 스페이서를 통한 분자 디자인 연구가 넓은 영역에서 연구될 것으로 사료 된다.

3) 광변색성과 전기적 스위칭

Diarylethene 분자의 closed form은 open form 보다 π -전자 비편재화(delocalization) 길이가 길어지게 된다. 이러한 delocalization 의 영향으로 색은 진해지고, 전자 전이가 용이하게 되어 광전도성, 혹은 전기 전도성이 높아진다.²⁷⁻²⁹ 특히 diarylethene 분자와 PPV 가 교대로 연결되어있는 경우에는 π -전자 비편재화가 고분자 주쇄를 따라 일어나면서 길어지게 된다. 하기 그림에 광 이성화에 따른 전기전도성 스위칭의 개념을 도식화 하였다.²⁹

이 경우 전자전달은 고분자 주쇄를 따라 일어나게 되고 delocalization 정도에 따라 전도성이 의존하며 이는 diarylethene 분자의 중심 부의 ring closure 효율인 광변색 효율에 따라 결정될 수 있다. 즉 모든 diarylethene 분자가 closed form 으로 변해 있다면 고분자 사슬 자체가 전도체가 될 수 있다. 흥미로운 것은 diarylethene 광이성

화를 UV/Vis 광에 의해 스위칭 할 수 있으므로 두 아릴 사이의 π -콘จู게이션을 광에 의해 제어할 수있게 되어 광에 의한 전기적 스위칭이 가능하게 된다.

일례로 trimethylsilane으로 치환된 p-phenylene-vinylene(TPV) 와 광변색성 BTF6 단위의 공중합체인 BTF-TPV²⁸) 는 광전기 스위칭 현상을 보이는데, TMS기가 유기용매내에서 solubility를 높여 TMS가 치환되지 않은 PPV와 비교 하였을때 투명하고 균일한 고분자 필름을 만들 수 있다. 하기 그림 16와 같은 전기스위칭 소자에서 PC 층을 BTF-TPV로 코팅하면 BTF-TPV가 전도성을 가지는 closed form 일 때 전류흐름이 크게 된다. 실제로 하기구조의 cell 은 I-V plot에서 UV 를 조사하게 되면 전압 증가에 따른 current 변화가 크고 Vis 을 조사하면 낮아지는 것을 하기 그림17에서 볼 수 있다.

즉 두전극사이의 PC 층의 π -콘จู게이션이 이어짐과 끊어짐을 UV/Vis 광원에 의해 조절하므로 광에 의한 전기적 스위치를 구성할 수 있게 되고 이는 광센서나 광전극에 응용가능하다. 각 상태에서의 안정성은 하기 그림18

유기 광변색 스위치

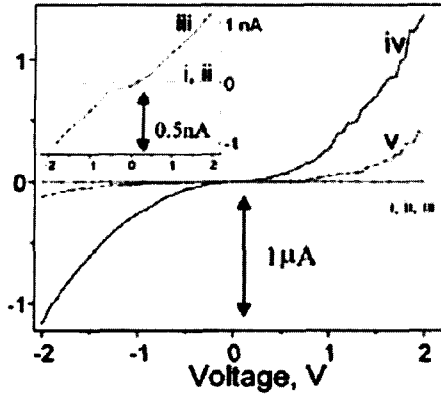


그림 17. BTF-TPC가 코팅되어 있는 광전기 스위치의 I-V 특성: (i) PS only, (iv) 10 wt% doped PS film, UV light for 30 min, (v) 10 wt% doped PS film, visible light for 30 min.^{28b}

느려 상기 광 전기 스위칭은 응답속도가 매우 느리다. 따라서 향후 고형에서도 응답속도가 빠른 광변색 분자 단위를 개발할 필요가 있다. 이에 따라 diarylethene, BTF6의 6, 6' 위치에 전자 주게와 받게 각각 치환된 push-pull 구조가 연구되었다.³⁰⁾ 치환기로 N(NO₂), T((3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 을 치환하여 광변색성과 함께 광원에 따른 전기화학적 특성을 평가해 보았다.^{30b)} 먼저 BTF6의 6, 6' 위치가 N과 T group으로 치환되어있는 BTF₆TN은 클로로포름 용액상에서 open형에서는 무색이었으나, 365nm의 자외선 광선을 조사한 후에는 closed form 이 장파장에서 나타나며(587nm) 이는 전자주게(donor)인 T그룹과 전자받게(accept) N그룹과

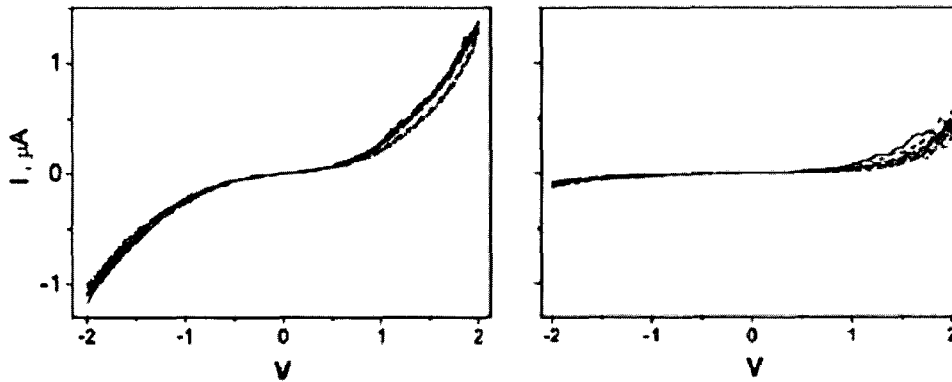


그림 18. BTF-TPV고분자의 closed형(좌), open형(우)에서의 전도도^{28b}

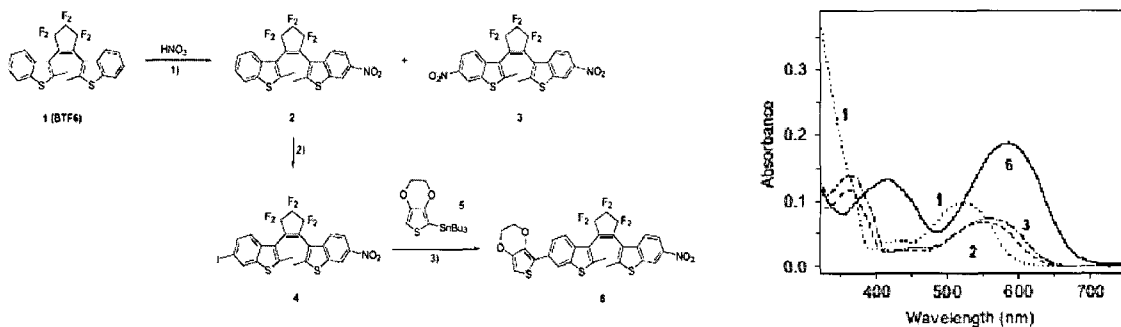


그림 19. BTF6와 여러 가지 유도체의 합성과정 / UV-vis 스펙트럼^{28b}

에 나타낸 바와 같이 전압 cycle을 반복하여도 안정한 것을 알 수 있으며 전도도 변환은 광에 의해서만 가능하다는 것을 보여준다.

그러나 solid form에서는 diarylethene의 광변색성이

의 pull-push영향으로 closed form에서 pi-전자들이 더 길게 비편재화되어 에너지 level이 낮아진 것으로 설명할 수 있다.

이러한 NO₂ group이 존재하는 pull-push 구조의

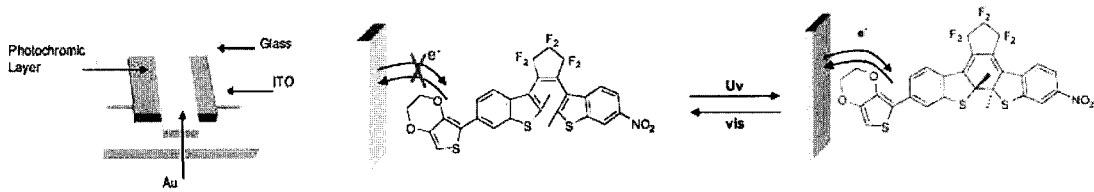
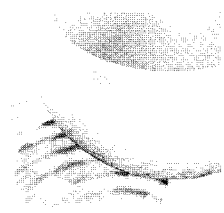


그림 20. Photocell과 광원에 따른 BTFTN의 pi-공주계이선 길이 변화²⁸⁾

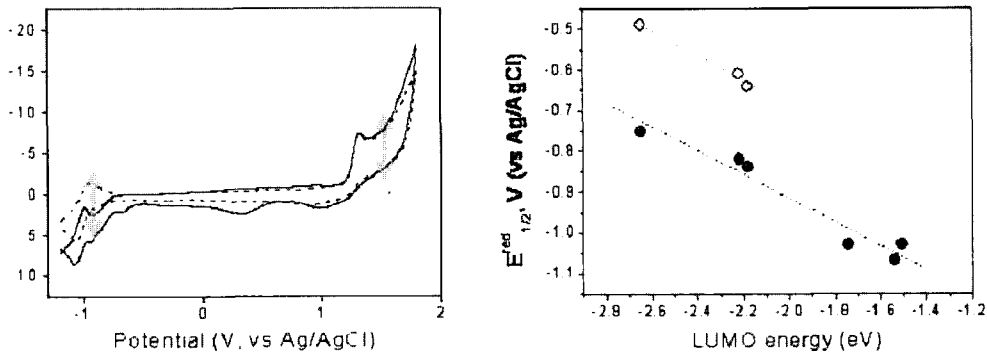


그림 21. (좌) BTFTN의 CV. (우) pull-push 구조의 diarylethene의 치환기 종류에 따른 환원 준위와 LUMO energy와의 관계²⁸⁾

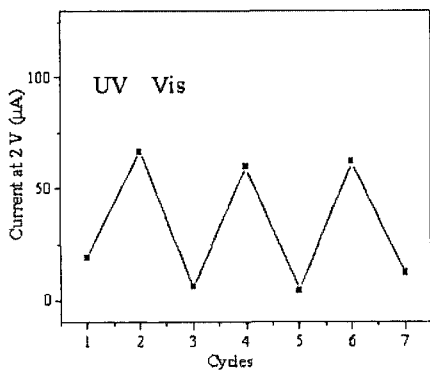


그림 22. pull-push 구조의 diarylethene 고분자로 구성된 Photocell(그림 20 구조)의 가역적인 광전류 스위칭 현상

diarylethene은 특히 reduction에 해당하는 피크가 CV에서 가역적으로 나타나며, 전자주계와 받게 사이의 pi-공주계이선의 길이가 길어 질수록 reduction potential이 낮은 에너지에서 나타난다(하기 그림 21). 이러한 전기화학적 에너지는 pull-push 구조의 diarylethene의 LUMO energy와 선형 관계가 있음을 정립할 수 있었다.

BTFTN이 도핑된 polystyrene 광변색 고분자막을 Au층과ITO층 사이에 삽입된 형태의 photocell을 제작하여

(그림 20) 광에 의한 전도도변화를 I-V 실험을 통해 확인한 결과 diarylethene분자가 closed형의 상태에서 open형보다 더 높은 전도도를 띠는 것으로 나타났다. 궁극적으로 push-pull형 광변색 고분자막은 하기 그림 22와 같이 UV/Vis 광에 의한 전도도 변화가 반복적으로 나타나는 양상을 보여 준다. 2V의 낮은 인가 전압에 의해서 스위치가 작동되므로 유기 광변색분자의 전기화학적 분해가 일어날 가능성이 낮으며, 이러한 낮은 전압에 의해 수십 마이크로 정도의 전류가 가역적으로 나타나는 것은 광변색 박막의 광 센서로의 응용성을 제시한다.

이러한 diarylethene 분자의 open form(OFF모드)과 closed form(ON모드)의 이성질체화를 이용하여 gold와 같은 금속 기질 위에서도 less-conductive(OFF모드)와 conductive(ON모드)로 제어할 수도 있다. 이 경우 diarylethene에 thiol anchor 그룹을 도입하면 gold 표면에 부착이 용이하며 분자 수준에서 광에 의한 conductivity 변화로 광전기 스위칭이 가능해진다(그림 23).³¹⁾

또 다른 예로는 Dithienylethene그룹에 3-aminopropyltriethoxysilane과 n-propylamine의 커플링을 통해 직접적으로 분자 메모리 디바이스에 적용시킬 수 있는

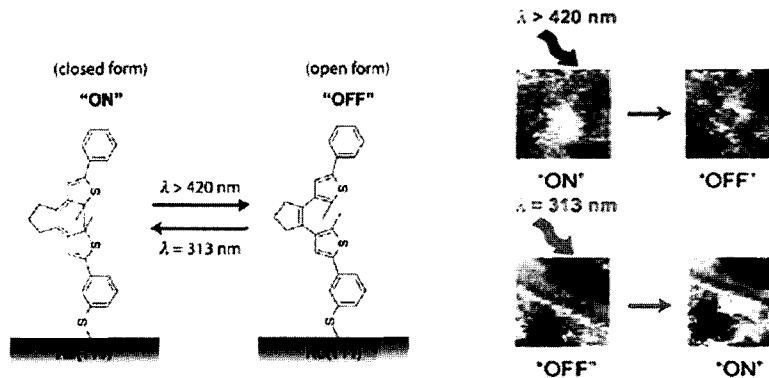


그림 23. Diarylethene분자에 thiol기를 통한 gold와의 bonding과 Conductance modulation 스위치를 보여주는 STM 사진³¹

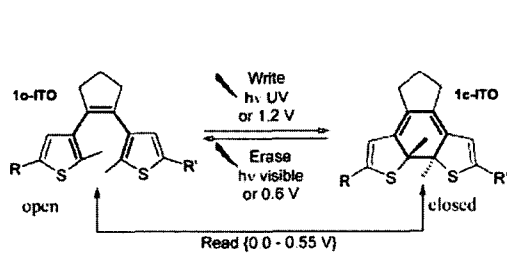


그림 24. Dithienylethene분자를 이용한 Write-Read-Erase System³²

예가 알려져 있다(그림 24).³²⁾ 메모리분야의 read/write/erase 시스템 구현이 가능한 예이다. ITO위에 monolayer의 스위치 가능한 dithienylethene 분자를 전기화학적으로 코팅하여 UV light와 Visible light에 의해 스위칭 가능할 뿐만 아니라, 일정 전압에 의해서도 open형태에서 closed형태의 전환이 가능으로 스위칭 가능하다.

한편 이러한 광 전기 스위칭 특성은 전도성 고분자 패턴닝에 응용가능하다는 것을 본 연구실에서 발표하였다.³³⁾ 전도성 고분자 패턴은 최근 들어 각종 유기전자 소자의 개발에 따라 매우 중요한 기술이다. 즉 UV 혹은 Visible 광에 의해 먼저 광 패턴을 형성하면 광변색이 일어나면서 전도도가 다른 패턴이 형성된다. 이 상태는 암실에서 안정하므로 이를 전극으로 사용하여 티오픈 단분자가 녹아있는 전기화학 셀에 담그어 전압을 걸어주면 전기화학적으로 상기 광패턴 모양에 따라 티오픈 고분자가 자라게 된다. cyclic voltammetry(CV)의 Cycle수에 따라 두께가 제어될 수 있고, 전기중합법으로 쉽게 전도성 분자를 광변색 패턴위에 형성시킬 수 있는 기술이다.(그림 25)

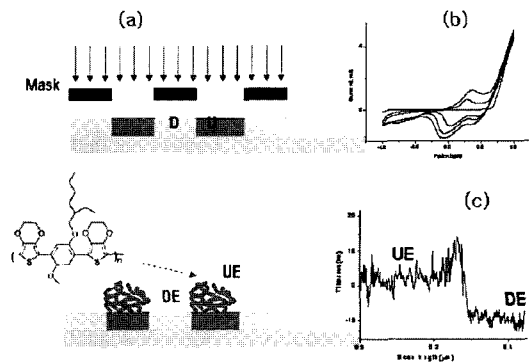


그림 25.(a) 광전기 스위칭 현상에 의한 전도성 고분자 패턴 형성. (b) 전도성 고분자 성장CV(c) UV exposed 된 영역(UE)과 dark 지역(DE)에서의 전도성 고분자 두께 차이.³³

이외에도 상기의 광변색과 형광, conductivity 조절, 전기변색성 등이 diarylethene, dithienylethene을 이용한 결정에서도 발표되고 있으며,³⁴⁾ 고분자 박막과 더불어 유기 전자소자, 분자전자, 메모리분야에 diarylethene을 도입하려는 연구가 발표되고 있다.

4) Diarylethene을 통한 광전류 스위칭 특성

상기의 광에 의한 광변색 분자 이성화체는 분자내 전자 분포가 다르므로 각 이성체분자의 ionization potential이나 electron affinity에도 영향을 미친다. 특히 closed form에서는 CV에서 산화 준위가 낮아지는 것에서 예측할 수 있듯이 ionization potential이 낮아져 광에 의해 전하 발생이 가능해진다. 따라서 광변색 고분자 층에 광을 조사하면 전하가 발생하게 되고 이러한 전하 발생은 용액내에 hydroquinone/quinone과 같은 redox couple이 있는 경우 전하가 전달되어 redox reaction을 유도하게

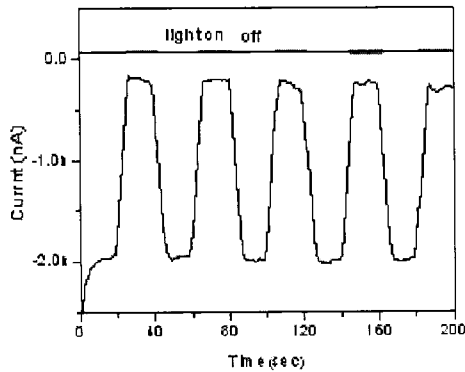
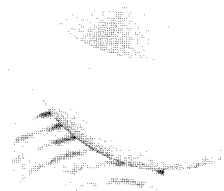


그림 26. Photocurrent generation from the polymer film of BTF-PPV at 0.17 V(vs Ag/AgCl) with the electrolyte containing hydroquinone/quinone as the redox couple.³⁵

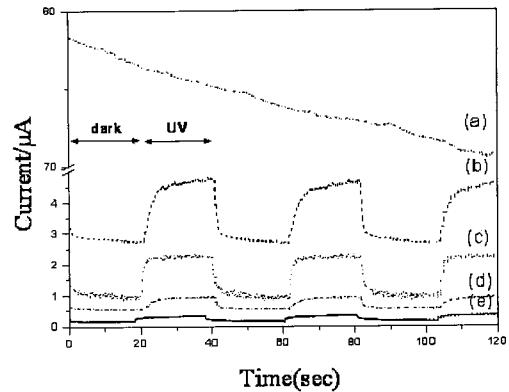


그림 26. Photocurrent generation from the polymer film of BTF-PPV at 0.17 V(vs Ag/AgCl) with the electrolyte containing hydroquinone/quinone as the redox couple.³⁵

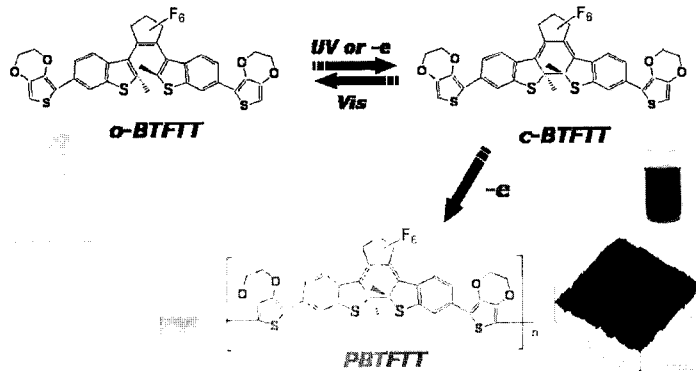


그림 28. Photocurrent generation from the co-polymer film of P(BTFTT-EDOT) in a liquid electrolyte containing hydroquinone/quinone as the redox couple: the content of BTFTT:EDOT(a) 0:1,(b) 1:2,(c) 1:1,(d) 2:1,(e)1:0.³⁸

된다.

일례로 그림 26는 BTF-PPV 교대공중합체로부터 제조된 박막을 Redox Couple 있는 전해액에 담으면 광조사에 따라 광전류특성이 나타나는 것을 보여준다.³⁵⁾ reversible 한 스위치 효과를 광에 의해서 제어가 가능하다는 점에서 흥미로운 결과이다. 특히 종래의 광전도성 소재가 전하 발생제와 전하 이동체로 구성되는 복합소재인 반면 본 연구의 고분자는 전하발생과 전도가 동시에 이루어지는 단일 소재로서 흥미로운 특성이다. 물론 교대 공중합에서의 광전류 특성은 diarylethene 에서의 광변색에 의존하므로 구조에 따라 특성정도가 차이가 난다. 그러나 상기의 광에 의한 전자 전도도 차이가 고분자 박막에서는 느리게 일어나는 반면 closed form 의 광전하발생은 매우 빠르게 일어나 스위칭 응답속도도 매우 빠른 것이 정점이다.

상기의 광전류 특성은 diarylethene 분자가 3,4-

ethylenedioxythiophene(EDOT)으로 치환된 단량체로부터 제조된 고분자에서 그 특성이 1000 배 가량 큰 것으로 나타났다. EDOT은 전기적인 산화반응에 의해 고분자를 형성하는 것으로 잘 알려져 있는데³⁶⁾, 흥미로운 것은 BTF6의 6, 6' 위치에 EDOT이 치환되어있는 BTFTT는 광변색성이 있으면서도 EDOT으로 인해 산화 준위가 낮아져 전기화학적 activity 가 크다는 점이다.³⁷⁾ 따라서 전기화학적으로 산화를 통해 ITO위에서 BTFTT의 고분자필름(PBTFTT)을 제작 할 수 있는 간편한 필름 제작법에 개발되었다.

BTFTT와 EDOT를 공중합 시키면 광전류 발생 스위칭 현상이 5배가량 증가 되는데, BTFTT와 EDOT 함량이 1: 1로부터 제작된 필름에서 광전류 발생 효율이 가장 크고 응답성도 높은 것으로 나타났다.(하기그림 28).

이러한 광전기적 특성을 광변색 반응에 의해 변조시키

는 것은 새로운 다기능 소재 및 소자 제작 연구로 응용될 것으로 기대된다. 이외에도 광변색 비선형 광학스위치³⁹⁾, 광굴절효과,⁴⁰⁾ 부피변화⁴¹⁾ 등을 이용한 광학스위치들이 제안되고 있다.

3. 결론

광에 의한 가역적 특성을 나타내는 광변색 유기소재를 이용하여 발현되는 유기 광스위치 특성에 대하여 정리하였다. 광변색 폴리머의 특징은 광변색 분자의 구조변화에 기인하므로 분광특성의 조절이 용이하고, 가공성이 우수하고, 광을 제어 에너지로서 이용하는 photon mode로서 다양한 소자가 설계될 수 있다. 일반적으로 광변색 고분자 시스템은 대체로 광변색 분자를 도핑한 시스템을 이용하지만 광변색 분자들을 고분자로 결합시키는 것이 열안정성과 광특성 발현에 중요한 것으로 나타났다. 이러한 광변색 반응을 통하여 0.009이상의 큰 광유도 굴절률 제어 특성을 보였다. 따라서 700 nm이상의 광을 이용하거나 광유도굴절률 변화를 이용하여 비파괴적인 방법으로 소거가 가능한 광기록에 응용되어질 수 있다. PPV유도체와 diarylethene 단위체를 연결함으로써 광변색 특성과 높은 형광 양자 수율의 형광 특성을 동시에 얻을 수 있다. 이러한 BTF-PPV의 두 가지 특성(광변색성과 형광 특성)은 노광시키는 광의 파장과 세기에 따라 선택적 조절이 가능하였다. 특히 전자 비편재화 길이가 길어짐에 따라 광에 의한 전기적 특성 제어가 가능하였다. 이러한 부가적인 특성과 그 부가적인 특성을 광변색 반응에 의해 변조시키는 것은 새로운 다기능 소재 및 소자 제작 연구로 응용될 것으로 기대된다.

참고문헌

- (1) (a) Hirshberg, Y. J. *Am. Chem. Soc.* 1956, 78, 2304. (b) Heller, H. G., Darcy, P. J., Strydom, J., Whittall, J. *Chem. Soc. Perkin Trans.* 1981, 1, 202. (c) *Applied Photochromic Polymer System*, Ed, by Mcardle, C. B. Chapman & Hill, New York, 1992.
- (2) (a) Brown, G. H. *Photochromism*, Wiley-Interscience, New York, 1971. (b) Irie, M., Takada, M. T., Uchida, K. *Tetrahedron*, 1997, 53, 12263.
- (3) Kang, J.-W., Kim, J.-P., Lee, W.-Y., Kim, J.-S., Lee, J.-S. and Kim, J.-J. *Lightwave Technol.* 2001, 19, 872.
- (4) (a) Irie, M. *Pure & Appl. Chem.*, 1996, 68, 1367. (b) Irie, M., Uchida, K., Eriguchi, T., Tsuzuki, H. *Chem. Lett.*, 1995, 899.
- (5) (a) Kim, E., Choi, K., Rhee, S. B. *Macromolecules*, 1998, 31, 5726. (b) Kwon, D.-H., Shin, H.-W., Kim, E., Boo, D. W., Kim, Y.-R. *Chemical Physics Letters*, 2000, 328, 234. (c) Joo, T. Kim, E., Kim, K. J. *Phys. Chem. A*, 2003, 107, 8106.
- (6) Irie, M. *Chem. Rev.* 2000, 100, 1685
- (7) (a) Hoshino, M., Ebisawa, F., Yoshida, T., Sukegawa, K. J. *of Photochem. and Photobio. A: Chemistry*, 1997, 105, 75. (b). Yoshida, T., Arishima, K., Ebisawa, F., Hoshino, M., Sukegawa, K., Ishikawa, A., Kobayashi, T., Hanazawa, M., Horikawa, Y. *J. of Photochem. and Photobio. A: Chemistry*, 1996, 95, 265.
- (8) Levy, Y. *Chem. Mater.*, 1998, 10, 945.
- (9) Atkins, R. M., Mizrahi, V. *Electron. Lett.*, 1992, 28, 1743.
- (10) Hosono, H., Abe, Y., Kinser, D. L., Weeks, R. A., Muta, K., Kawazoe, H. *Phys. Rev. B.*, 1992, 46, 11445.
- (11) Yoshida, T., Arishima, K., Ebisawa, F., Hoshino, M., Sugakegawa, K., Ishikawa, A., Kobayashi, T., Hanazawa, M., Horikawa, Y. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1996, 95, 265.
- (12) Kim, E., Choi, Y.-K., Lee, M. H. *Macromolecules*, 1999, 32, 4855.
- (13) Kim, M.-S., Maruyama, H., Kawai, T., Irie, M. *Chem. Mater.* 2003, 15, 4539.
- (14) Okamoto, T., Kamiyama, T., Yamaguchi, I. *Opt. Lett.*, 1993, 18, 570.
- (15) Kang, J.-W., Kim, J.-S., Lee, C.-M., Kim, E., and Kim, J.-J. *Electron. Lett.* 2000, 36, 1641.
- (16) Kang, J.-W., Kim, J.-S., Lee, C.-M., Kim, E., and Kim, J.-J. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80, 1710.
- (17) Kang, J.-W., Kim, E., Kim, J.-J. *Optical Materials*, 2002, 21, 543.
- (18) (a) Seki, T., Tamaki, T., Suzuki, Y., Kawanishi, Y., Aoki, K., Ichimura, K., *Macromolecule*, 1989, 22, 3505. (b) Park, J., Cho, S. Y., Kim, E., Kim, J. H., Kim, N. *ETRI Journal*, 2003, 25, 253.
- (19) Cho, H., Cho, S. Y., Kim, Y. M., Jeon, D. J., Kim, E. J. *Korean Society for Imaging Science*, 2002, 8, 29.
- (20) Yagi, K., Soong, C. F., Irie, M. *J. Org. Chem.* 2001, 66, 5419.
- (21) Cho, H., Kim, E. *Macromolecules*, 2002, 35, 8684.
- (22) Irie, M., Fukaminato, T., Sasaki, T., Tamai, N., Kawai, T. *Nature*. 2002, 420, 759.
- (23) Jeong, Y.-C. Yang, S. I. Ahn, K-H., Kim, E. *Chem. Commun.* 2005, 2503.
- (24) Jeong, Y.-C., Hwang, S. K., Yang, S. I., Kim, E., Ahn, K-H. *Tetrahedron*. 2006, 62, 5855. (b) Jeong, Y.-C., Park D. G., Kim, E., Ahn, K-H., Yang, S. I. *Chem. Commun.* 2006, 1881.
- (25) Jeong, Y.-C., Park, D. G., Kim, E., Yang, S. I., Ahn, K-H. *Macromolecules*. 2006, 39, 3106



- [26] Jeong, Y-C., Yang, S. I., Kim, E., Ahn, K-H. *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 1769.
- [27] Irie, M. *Chem. Rev.* 2000, 100, 1685.
- [28] (a)(b) Myles, A. J., Branda, N. R. *Macromolecules.* 2003, 36, 298
- [29] (a)(b) Kim, E., Lee, H. W. *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 1384. 10.
- [30] (a) Kim, M., Kim, E., Kim, K. *J. Korean Soc. Imaging Sci.* 2005, 11, 119. (b) Kim, E., Kim, M., Kim, K. *Tetrahedron.* 2006, 62, 6814. (c) Choi, H., Lee, H., Kang, Y., Kim, E., Kang, S. O., Ko, J. J. *Org. Chem.* 2005, 70, 8291.
- [31] Katsonis, N., Kudernac, T., Walko, M., Molen, S. J., Wees, B. J., Feringa, B. L. *Adv. Mater.* 2006, 18, 1397
- [32] Areephong, J., Browne, W. R., Katsonis, N., Feringa, B. L. *Chem. Commun.* 2006, 37, 3930
- [33] Kim, Y., Kim, E. *Macromolecular Research*, 2006, in press.
- [34] (a) Masakazu, M., Kobatake, S., Irie, M. *Adv. Mater.* 2002, 14, 1027. (b) Yamamoto, S., Matsuda, K., Irie, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 1636.
- [35] Lee, H. W., Kim, E. *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, 2005, 431, 581.
- [36] Tourillon, G. In *Handbook of Conducting Polymers*, Skotheim, T. A. Ed.: Marcel Dekker: New York, 1986
- [37] Lee, J., Kwon, T., Kim, E. *Tetrahedron Lett.* 2007, 48, 249.
- [38] Kwon, T., Kim, E. *Curr. Appl. Phys.*, Submitted.
- [39] Gilat, S. L., Kawai, S. H., Lehn, J.-M. *Chem. Eur. J.*, 1995, 1, 275.
- [40] Kim, E. "Photorefractive effects in organic photochromic materials", in "Photorefractive Materials and Their Applications 2, Materials, Series: Springer Series in Optical Sciences, Vol. 114, Chap 17. 2007.
- [41] (a) H. Durr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems* Elsevier: Amsterdam, (1992). (b) J. C. Crano, R. J. Guglielmetti, Eds. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds* Plenum Publishing: New York, 1998: Vol. 1: 1999, Vol. 2.