

에너지 전달을 이용한 Polymetalloles의 응집에 의해 유도되는 광발광성의 증가

권형준 · 정대혁 · 송진우 · 장승현 · 김범석 · 권용희 · 조성동[†] · 손홍래[†]

Aggregation-induced photoluminescence enhancement of polymetalloles by energy migration

Hyungjun Kwon, Daehyuk Jung, Jinwoo Song, Seunghyun Jang, Bumseok Kim,
Yonghee Kwon, Sungdong Cho[†], and Honglae Sohn[†]

Abstract

Aggregation-induced emissions of polymetalloles have been investigated since they are very attractive in their possible optoelectronic applications such as P-LED's and Sensors. Size of nanoparticulates was measured by using scanning electron micrograph and was about 200-300 nm. Phenylmethylpolysilane (PMPS) and polymetalloles emit the light at 360 nm and 520 nm, respectively. However, the aggregates of polymetallole containing PMPS exhibit an enhanced emission band at 520 nm, indicating that the energy transfer occurs from PMPS to polymetalloles in aggregates. Emission intensity of PMPS/polymetallole nanoparticulates at 520 nm increases depending on the aliquot of PMPS.

Key Words : energy migration, polymetalloles, nanoparticulates, aggregation-induced emission

1. 서 론

Polymetallole은 불포화 5각 고리에 실리콘이나 게르마늄으로 치환된 화합물의 고분자로서 최근에 그 독특한 광학적, 전자적 특성 때문에 유기전자 재료로서 흥미의 대상이 되어왔다^[1-3]. 이러한 독특한 성질들은 특히 광전자 기기에서 전자전달재료(electron transporting materials)나 정공전달재료(hole transporting materials)^[4], 발광재료(light-emitting materials)^[5-9], 또는 화학적, 생물학적 센서에 매우 유용하다^[10-12]. 최근 유기 발광재료들의 발광효율을 증가시키기 위한 연구는 매우 흥미의 대상이 되고 있는데 그 이유는 O-LED(organic light emitting diode)나 센서로서 응용할 경우 매우 중요하기 때문이다. 그러나 높은 발광성을 갖는 유기물이나 고분자는 고체 상태에서 덜 발광성을 갖는 종인 excimer의 형성으로 인한 분자의 응집으로 발광성의 감소를 발생한다. 고체상태에서의 발광성의 감소는 발광 유

기재료를 기기에 응용할 때 주된 문제점을 일으킨다. 이러한 문제점을 풀기위해 많은 연구가 화학적, 물리적 그리고 공학적으로 접근하여 시도되고 있다. 최근에 발광성 유기분자가 응집된 고체 상태에서 발광효율이 더욱 증가하는 응집에 의해 유도되는 광발광(aggregation-induced emission, AIE라 부름)의 특성을 갖는 유기분자가 흥미의 대상이 되고 있으나 여기에 관계된 보고는 소수에 불과하다^[13].

발광효율을 증가시킬 수 있는 다른 한 방법은 한 화합물에서 다른 화합물로의 에너지 전달에 의해 발광효율을 증가시킬 수 있다. 이때 전자 화합물로는 띠틈 에너지(band gap energy) 값이 후자의 경우보다 큰 것을 이용하여 용이하게 에너지가 전달 될 수 있도록 한다. 상기에 예를 들은 두 가지 특성을 동시에 이용하면 새로운 발광재료로서 매우 흥미가 있을 것으로 기대된다. 이에 우리는 polymetallole을 이용하여 응집 상태의 polymetallole이 AIE 특성이 있음을 발견하였고 더 나아가 polysilane을 이용하여 polysilane으로부터 polymetallole로의 에너지 전달에 의한 발광효율의 증대에 대한 결과를 얻어 이를 보고 하려고 한다.

조선대학교 화학과 (Department of Chemistry, Chosun University)

[†]Corresponding author: hsohn@chosun.ac.kr, and sdcho@chosun.ac.kr
(Received : January 27, 2006, Accepted : March 7, 2006)

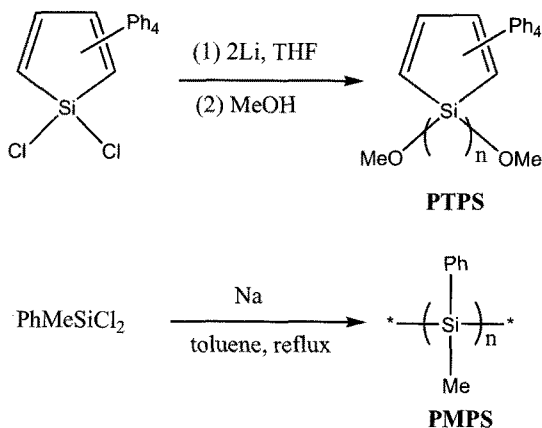
2. 실험

2.1. 고분자의 합성

실험에서 이용한 합성기술은 Schlenk line techniques 을 사용하였으며 모든 재료에 대한 합성은 아르곤 가스 하에서 실행하였다. 실험에 사용한 모든 시약, diphenylacetylene, lithium, silicon tetrachloride, phenylmethyldichlorosilane, sodium 등은 Aldrich와 Fisher에서 구입하여 곧바로 사용하였으며 용매는 아르곤 가스 하에서 sodium/benzophenone과 함께 24시간 이상 환류시킨 후 무수의 THF와 diethyl ether, hexane, toluene 등을 사용하였다. Polytetraphenylsilole(PTPS)과^[9] phenylmethylpolysilane(PMPS)의^[8] 합성 또한 전에 보고된 논문^[9]에 따라 합성되었다(Scheme 1). PTPS; yield=40%, $M_w=5500$, $M_w/M_n=1.11$; $^1\text{H NMR}$ (300.133 MHz, CDCl_3) $\delta=6.30\text{-}7.40$ (br, m, Ph), 3.56 (br, OMe); $^{13}\text{C NMR}$ (75.403 MHz, CDCl_3) $\delta=53.6$ (s, OMe); 125-131 (m, silole carbons); 137-147 (br, m, Ph). PMPS; yield=70%, $M_w=5.2 \times 10^5$, $M_w/M_n=1.11$.

2.2. 나노 응집체의 합성

PTPS/PMPS 나노응집체의 합성은 합성된 PTPS 고분자를 THF 용액에 녹인 후 이 용액에 PMPS를 무게당량으로 100%, 200%, 300%, 400%, 그리고 500% 증가시켜 첨가하여 다섯 가지의 시료를 준비하였다. 각 시료 용액들을 90% 부피비의 Fisher에서 구입한 HPLC grade 물에 첨가하여 polysilole의 농도가 10 mg/L가 되도록 한 후 상온에서 약 3시간동안 교반하여 PTPS/PMPS 나노응집체를 합성하였다.



Scheme 1. PTPS와 PMPS의 합성

Scheme 1. Syntheses of PTPS and PMPS.

2.3. 광학측정분석

형광(fluorescence) 스펙트럼은 Perkin-Elmer Luminescence Spectroscopy LS 50B를 이용하여 얻었다. 분광학용 용매인 THF, toluene과 H_2O 는 Fisher에서 HPLC grade를 구입하여 사용하기 전에 발광을 내는 불순물이 없음을 확인하였고 다른 후처리작업 없이 사용하였다. 형광 측정 시 응집상태의 PTPS의 농도는 10 $\mu\text{g/L}$ 가 되도록 일정한 농도를 유지시켰다. PTPS/PMPS 나노미립자의 사진은 FE-SEM(Cold Field Emission Scanning Electron Microscopy, Hitachi S-4700)으로 얻었다.

3. 결과 및 고찰

Polymetallole은 금속인 실리콘이나 게르마늄이 치환된 불포화 5각 고리 화합물 즉 silole이나 germole이 실리콘-실리콘, 게르마늄-게르마늄, 또는 실리콘-게르마늄의 일차원 사슬로 결합되어 연결된 고분자들이다.

Poly(2,3,4,5-tetraphenyl)silole은 2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadiene과 Si-Si 주 사슬 두 가지 그룹을 모두 가지고 있으며 실올의 불포화 5각 고리는 발광 스펙트럼을 가시선 영역으로 밀어낸다. 폴리실렌(polysilane)은 열에 안정한 화합물로 널리 알려져 있으며 자외선 영역에서 좋은 발광성(photoluminescence)을 가지고 있다. 또한 높은 정공 전도도(hole conductivity)와 높은 비선형 광학 자화율(nonlinear optical susceptibility)을 가지고 있다. 이러한 새로운 성질은 실리콘-실리콘 고분자 사슬에서의 $\sigma-\sigma^*$ 비편재화(delocalization)에 기인한다. 따라서 폴리실렌은 높은 HOMO(highest occupied molecular orbital)를 가지고 있어 전자 주개(electron donor) 역할을 하고, 실올(silole)은 낮은 환원 전위를 가지고 있으며 5각 고리의 butadiene의 π^* 궤도함수와 실리콘의 σ^* 궤도함수 사이의 상호작용에 의

표 1. 응집체 시료에서의 PTPS와 PMPS의 농도

Table 1. Concentrations of PTPS and PMPS in aggregates samples.

시료	PTPS의 농도(mg/L)	PMPS의 농도(mg/L)
1	10	0
2	10	10
3	10	20
4	10	30
5	10	40
6	10	50

한 $\sigma-\pi^*$ conjugation에 의해 낮게 놓인 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)를 가지고 있어 전자 받개 (electron acceptor)로 작용하기 때문에 두 가지 성질을 동시에 가지고 있다. 따라서 독특한 광학적 특성을 가지고 있을 것으로 기대된다.

Silole 단 분자의 경우 hexaphenylsilole은 약 380 nm에서 발광을 하지만 고분자인 PTPS는 340 nm의 여기 파장을 이용했을 때 약 520 nm에서 빛을 방출한다. PTPS는 순수한 THF 용액에서 그 형광성의 세기가 약하다. 그러나 용매에서 증류수의 비율을 점차 증가시키면 PTPS가 응집체로 되는데 이때 PTPS 응집체의 형광 효율은 증류수의 분율이 증가할수록 극적으로 증가하게 되며 발광파의 변위는 일어나지 않는다. 증류수의 분율이 0%에서 40% 사이에는 PTPS 응집체의 발광의 세기가 약간씩 증가하며 증류수의 분율이 90%일 때 발광의 세기는 극적으로 증가하여 약 11배 정도 증가한다. 이 결과는 응집하지 않는 PTPS와 비교해 보면 PTPS 응집체의 경우 거의 동일한 발광파를 갖지만 같은 농도에서 형광의 세기가 매우 높다는 것을 뜻한다. PTPS 응집체의 안정성을 실험하기 위해 증류수 90%에서 제조된 PTPS 응집체를 한 달 이상 방치하면서 형광 세기를 측정 하였으나 형광세기는 거의 변화하지 않았다. 이 결과는 PTPS 응집체가 더 이상 분해되거나 응집되지 않고 오랜 기간 안정하다는 것을 나타낸다.

Phenylmethylpolysilane(PMPS)은 phenyl 그룹과 methyl 그룹을 가지그룹으로 가지고 실리콘-실리콘 일차원 결합을 주사슬로 갖는 고분자이다. 먼저 응집체가 아닌 두 고분자들이 녹아있는 용액 상태에서의 에너지 전달에 대하여 조사하기 위해 발광성을 측정하였다. 9 mg/L 농도를 갖는 PTPS의 경우 335 nm의 여기파장을 이용하여 여기 시켰을 때 520 nm에서 넓은 영역을 갖는 발광 스펙트럼이 관측되었고, 그 결과를 그림 1에서 ○ 표시의 점선으로 나타내었다. 또한, 0.9 mg/L 농도를 갖는 PMPS의 경우도 335 nm의 여기파장을 이용하여 여기 시켰을 때 350 nm에서 좁은 영역을 갖는 발광 스펙트럼이 관측되었으며 그림 1에서 □ 표시의 점선으로 나타내었다. 두 고분자를 같은 농도로 혼합한 용액의 발광 스펙트럼은 그림 1의 ◇ 표시의 실선으로 나타내었다. 그 결과 혼합 용액에서는 고분자들이 상호 작용 없이 각각의 영역에서 독립적인 두개의 발광 스펙트럼을 보여 주었다. 이는 두 고분자들 사이에 에너지 전달이 일어나지 않음을 설명한다.

우리는 이에 PTPS에 PMPS의 중량비를 증가시키면서 PTPS와 PMPS가 혼합된 PTPS/PMPS 응집체를 합성하여 그 응집체의 발광성을 측정하였다. PTPS/PMPS

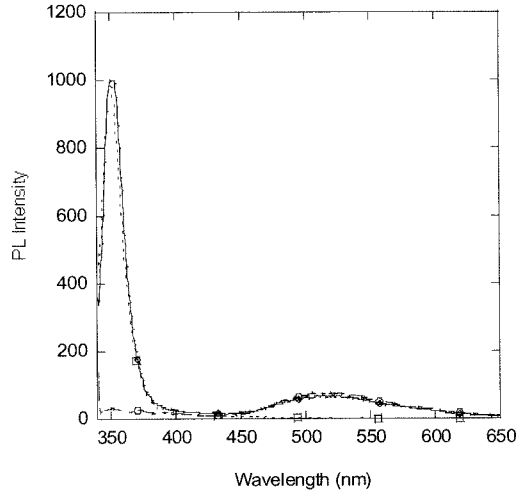


그림 1. THF 용액 상에서의 발광 스펙트럼 (○; PTPS, □; PMPS, ◇; PTPS/PMPS)
 Fig. 1. Photoluminescence spectra in THF (○; PTPS, □; PMPS, ◇; PTPS/PMPS).

응집체를 합성할 때 증류수의 분율은 90%이며 PTPS의 농도는 PMPS에 관계없이 여러 시료에서 일정하도록 제조하였다. PTPS/PMPS 응집체의 경우 여기파장을 335 nm로 하였을 경우 응집체가 아닌 상태에서 발견되었던 두개의 발광 파장이 관측된 것이 아닌 520 nm에서 단일 발광밴드를 관측하였다. PTPS/PMPS 응집체의 경우 PMPS에 기인한 발광 밴드는 PMPS의 중량비가 50%가 될 때 까지 관측하지 못하였고 그 이상의 중량비에서는 아주 적은 크기의 발광밴드가 관측되었다. 또한 PMPS의 중량비가 50%가 될 때까지는 PTPS/PMPS 응집체로부터 발생하는 단일 발광밴드의 세기가 증가하기 시작한다. PTPS/PMPS 응집체의 발광세기는 최대 약 200%까지 증가하는 것을 관측하였다. 이 결과를 그림 2에 도식하였다. 응집체 상태의 PTPS는 335 nm의 여기파장을 이용하여 여기 시켰을 때 515 nm에서 발광밴드를 관측하였고 발광 스펙트럼은 그림 2의 ○ 표시가 있는 점선으로 나타내었다. 이는 PTPS 응집체가 분자 상태로 용액에 녹아있을 때보다 발광밴드가 5 nm 청색이동을 한 결과를 얻었다. 응집체 상태의 PMPS는 335 nm의 여기파장을 이용하여 여기 시켰을 때 357 nm에서 발광 밴드를 얻었으며 발광 스펙트럼은 그림 2의 □ 표시가 있는 점선으로 나타내었다. PMPS의 경우는 PTPS 응집체의 경우와는 반대로 PMPS 응집체가 분자 상태로 용액에 녹아있을 때보다 발광밴드가 7 nm 적색이동을 한 결과를 얻었다. PTPS/PMPS 응집체는 335 nm의 여기파장을 이용하여

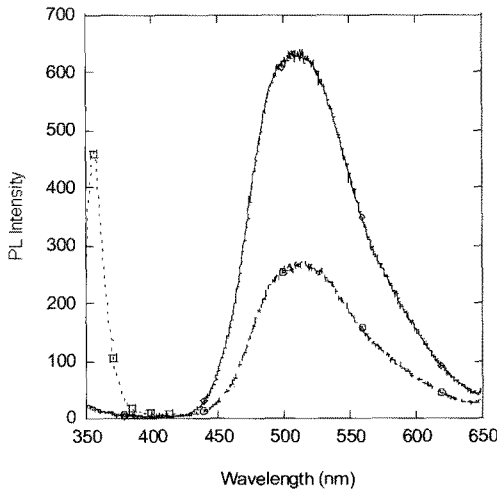


그림 2. 응집체 상에서의 발광 스펙트럼 (○; PTPS 응집체, □; PMPS 응집체, ◇; PTPS/PMPS 응집체)
 Fig. 2. Photoluminescence spectra in aggregates (○; PTPS aggregates, □; PMPS aggregates, ◇; PTPS/PMPS aggregates).

여기 시켰을 때 PTPS와 동일한 발광파장인 515 nm에서 발광 밴드를 얻었으며 발광 스펙트럼은 그림 2의 ◇ 표시가 있는 실선으로 표시된 스펙트럼이다. 스펙트럼을 보면 PMPS에서 기인하는 발광밴드는 완전히 사라졌고 PTPS에서 기인하는 발광밴드는 그 발광의 세기가 증가하였다. 그 결과 혼합 응집체 상태에서 두 고분자들 사이에 에너지 전달이 일어나는 것을 증명한다.

이 결과는 PMPS의 중량비가 50%가 될 때까지는 PMPS에서 기인하는 357 nm의 발광밴드가 떠나서 에너지 값이 작은 PTPS의 발광 영역대로 에너지가 이동하여 515 nm의 발광효율을 증가시킨 것으로 사료된다. 다시 말하면 PMPS가 높은 에너지의 광자를 흡수하여 PMPS의 전도도 띠에 있는 여기전자가 PTPS의 여기상태로 전이 되었다는 결과를 얻을 수 있다.

위의 실험의 결과를 종합하여 보면 용액에 녹아있는 PTPS보다 응집체 상태의 PTPS에서 그 발광효율이 증가하였고, 더 나아가 PTPS/PMPS 응집체의 경우 PMPS의 존재로 인하여 에너지 전달로 인하여 응집체 상태에서 PTPS의 발광효율을 더욱 증가시킬 수 있었다. 이는 PTPS가 응집체로 되면서 최대 14배의 발광효율이 증가되었고 이는 다시 응집체에서의 에너지 전달로 인하여 최대 약 30배 까지 발광효율을 증가시킬 수 있었다. PMPS의 중량비율이 50% 이상인 경우 PTPS/PMPS 응집체의 발광효율은 더 이상 증가하지 않았으

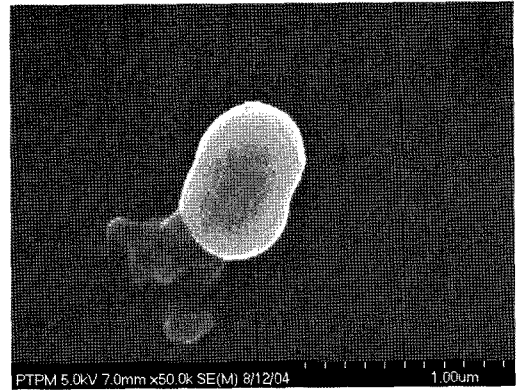


그림 3. PTPS/PMPS 나노응집체 FE-SEM 이미지
 Fig. 3. FE-SEM image of PTPS/PMPS nanoaggregates.

며 대신 360 nm에서 PMPS로부터 기인하는 발광밴드가 나타나기 시작하였다. 이 결과는 PMPS의 중량비가 50%에서 경우 응집체 상태에서 에너지 전달에 의한 발광효율이 최대에 도달하며 50% 이상의 경우에는 그 이상의 효과적인 에너지 전달이 일어나지 않음을 알 수 있다. 그림 3은 PTPS/PMPS 응집체의 FE-SEM 이미지이다. 보는 바와 같이 PTPS/PMPS 응집체의 크기는 대략 400 nm에서 700 nm 정도의 크기를 가지고 있다. 이 크기들은 합성 시 중류수의 분율에 따라 또는 시약의 농도에 따라 조절할 수 있을 것으로 보이며 현재 이와 같은 연구는 진행 중에 있다.

4. 결 론

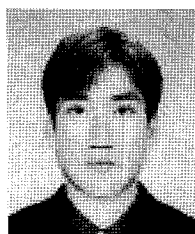
본 연구에서 우리는 polymetallole들의 응집체를 합성하였고 여기에 떠나서 값이 큰 PMPS를 함유하는 polymetallole 응집체를 합성하여 PMPS로부터 polymetallole로 응집체 상에서 에너지 전달을 통하여 발광효율의 증가를 최대화 하였다. Polymetallole은 대략 응집체를 형성 하였을 경우 대략 10배 이상의 발광효율의 증가를 가져왔으며 이 응집체에 PMPS를 첨가하여 polymetallole/PMPS 응집체를 합성하였을 경우 PMPS가 없는 polymetallole의 응집체 경우 보다 그 발광효율이 다시 200%에서 400%까지 증가하는 결과를 얻었다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 조선대학교 연구비의 지원을 받아 연구되었음.

참고 문헌

- [1] K. Tamao, "Silole derivatives as efficient electron transporting materials", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, p. 11974, 1996.
- [2] J. Dubac, C. Guerin, and P. Meunier, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, John Wiley & sons Ltd, England, p. 34, 1998.
- [3] K. Tamao, *Organosilicon Chemistry IV. From Molecules to Materials*, John Wiley & Sons Ltd., England, pp. 245-251, 2000.
- [4] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and S. Yamaguchi, "Silole derivatives as efficient electron transporting materials", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 11974-11975, 1996.
- [5] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and K. Tamao, "Toward new materials for organic electroluminescent devices: Synthesis, structures, and properties of a series of 2,5-diaryl-3,4-diphenylsiloles", *Chem. Eur. J.*, vol. 6, pp. 1683-1692, 2000.
- [6] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, and H. Sakurai, "Silole-incorporated polysilanes1a", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 4552-4553, 1998.
- [7] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Muller, and Y. Apeloig, "The Dianion of Tetraphenylgermole is Aromatic", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 35, pp. 1002-1003, 1996.
- [8] Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmary, K. Oka, H. Sohn, and R. West, "Electroluminescent properties of a novel $\sigma^*-\pi^*$ conjugated polymer. poly[1,1-(2,3,4,5-tetraphenylsilole)]", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, pp. 6915-6918, 1999.
- [9] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, and R. West, "An electroluminescent polysilole and some dichlorooligo-siloles", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, pp. 2935-2936, 1999.
- [10] H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, and W. C. Troglor, "Detection of nitroaromatic explosives based on photoiuminescent polymers containing metalloes", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 3821-3823, 2003.
- [11] Y. Shin, S. Seo, M. Do, J. Shin, J. Park, and H. Kim, "Fabrication of silicon nano-wire MOSFET photo-detector for high-sensitivity image sensor", *J. of the Korean Sensors Society*, vol. 15, pp. 1-6, 2006.
- [12] M. Kim, T. Nam, and Y. Lee, "Development of the high temperature silicon pressure sensor", *J. of the Korean Sensors Society*, vol. 13, pp. 175-181, 2004.
- [13] J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, D. Zhu, and B. Z. Tang, "Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole", *Chem. Commun.*, pp. 1740-1741, 2001.



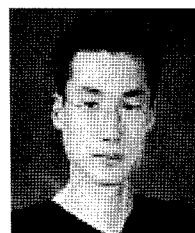
권형준

- 2004년 조선대학교 화학과 졸업(이학사)
- 2006년 조선대학교 대학원 화학과 졸업(이학석사)
- 주관심분야 : Luminescence Material, Energy Migration



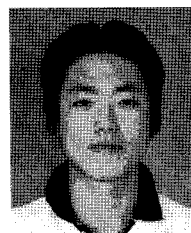
정대혁

- 2004년 조선대학교 화학과 졸업(이학사)
- 현재 조선대학교 대학원 화학과 석사과정
- 주관심분야 : Nanoaggregates, Nanoparticulates



송진우

- 2004년 조선대학교 화학과 졸업(이학사)
- 2006년 조선대학교 대학원 화학과 졸업(이학석사)
- 주관심분야 : Nanoparticles Explosives Detection



장승현

- 2004년 조선대학교 화학과 졸업(이학사)
- 2006년 조선대학교 대학원 화학과 졸업(이학석사)
- 현재 조선대학교 대학원 화학과 박사과정
- 주관심분야 : Nano-structured Porous Silicon, Nerve Agent Detection, Chemical sensors



김 법 석

- 2004년 조선대학교 화학과 졸업(이학사)
- 2006년 조선대학교 대학원 화학과 졸업(이학석사)
- 주관심분야 : Nano-structured Porous Silicon, Explosives Detection, Chemical Sensors



권 용 희

- 2005년 조선대학교 화학과 졸업(이학사)
- 현재 조선대학교 대학원 화학과 석사과정
- 주관심분야 : Luminescence Material, Silicon Compounds



조 성 동

- 1969년 조선대학교 화학과 졸업(이학사)
- 1980년 조선대학교 대학원 화학공학과 졸업(공학석사)
- 1986년 전남대학교 화학과 졸업(이학박사)
- 1985년 서울대학교 화학과 교류교수
- 1989년 Colorado State University (Visiting Professor)
- 1980년~현재 조선대학교 화학과 교수
- 주관심분야 : Luminescence Material, Organosilicon Compounds



손 홍 래

- 1986년 성균관대학교 화학과 졸업(이학사)
- 1988년 성균관대학교 대학원 화학과 졸업(이학석사)
- 1997년 Univ. of Wisconsin-Madison 화학과 졸업(이학박사)
- 2003년 Univ. of California-San Diego (Post Doc)
- 현재 조선대학교 화학과 교수
- 주관심분야 : Nano-structured Porous Silicon, Chemical Sensors