

공역계 분자/고분자의 고체상 형광증대

이왕은 · 광기섭

1. 서론

1967년대 안트라센의 형광특성이 보고된 이후로 형광특성을 나타내는 물질들에 대한 연구개발이 활발히 이루어졌다.¹ 구조적으로 포화결합과 불포화결합이 교대로 존재하여 파이-공역이 이루어져있는 분자의 경우 특유의 형광성질을 띄게 되므로 유기발광다이오드, 배터리, 유기태양전지 등의 소재로서의 활용이 연구되어 왔다.²

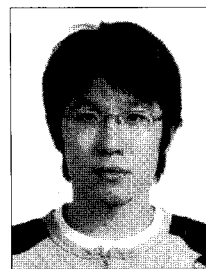
공역계 분자의 형광특성은 외부적 요인과 내부적 요인에 의해서 영향을 받게 되는데, 예를 들어, 내부적인 요인으로는 분자의 강직성을 들 수 있다. 이것은 분자의 움직임에 기인한 것인데, 분자의 회전, 진동운동은 비발광과정(nonradiative process) 영역을 크게 하는 중요 요인이므로 강직한 구조에 비해 유연한 구조는 형광효율이 떨어지는 경우가 대부분이다. 외부적인 요인으로는, 분자간의 회합(aggregate)에 따른 형광소광 현상을 들 수 있다. 보통 공역계 분자의 경우 용액 상에서는 높은 양자효율과 원하는 색의 구현이 가능한 반면 고체상으로 상전이가 일어날 경우 분자간의 거리가 좁아짐에 따른 분자간 상호작용에 기인하여 엑시머(excimer)나 엑시플렉스(exciplex)와 같은 여기복합상태(excited complex)가 형성된다. 이러한 현상은 형광소광 현상과 형광 적색이동 등을 일으키게 되므로 박막형태의 형광성 공역분자/고분자는 디바이스 재료로 응용할 때 있어서 큰 장애가 되기 때문에 이를 극복하기 위한 노력이 필수적이다.

공역계 분자의 광물성에 가장 크게 영향을 미치는 요소로는 크게 나눠서 3가지가 있다. 1. 공역 분자/고분자의 conformation의 변화, 2. 분자 회합체 형성(aggregation), 3. 분자섭동(molecular perturbation)이 그것이다. 공역 분자/고분자의 conformation 변화는 공역 길이의 변화를 유도하기 때문에, 기저상태의 에너지 준위가 바뀌게 되고 그로 인해 자외-가시광 영역의 흡수 특성이 변한다.³ 다시 말해, conformation이 평면 구조형으로 변화하게 되면 공역 길이가 확장되고 흡수영역은 장파장으로 이동한다. 반대로 뒤틀린 구조로 변화하게 되면 분자내 공역 단절이 일어나서 흡수영역이 단파장으로 이동하게 되는 것이다(그림 1). 이러한 평면화 현상은 형광파장에도 중요한 변수로 작용할 뿐만 아니라, 진동자세기(oscillator strength)에도 영향을 미쳐 형광강도를 변화시키기도 한다.

분자들의 회합체 형성 역시 광물리적 성질을 좌우하는 중요한 요인이다. 실제 디바이스 재료로 형광 공역계 분자/고분자를 응용하기 위

해서는 박막형태로의 제조가 필수적이다. 하지만, 대부분의 형광 공역계 분자들이 양용매 안에 녹아 있을 경우엔 높은 형광 효율을 가지는 반면, 고체 필름 또는 빈용매(poor solvent)를 첨가함에 의해 회합체를 형성하게 될 경우에는 낮은 형광효율을 가지게 된다.⁴ 이러한 현상은 분자 회합에 의한 분자간 거리가 가까워지는 것에 기인한 것으로, 형광 발색단들이 서로 3-4 Å 거리로 샌드위치 타입으로 배열되게 되면 각각의 발색단의 기저상태와 여기상태가 복합되어 엑시머 같은 새로운 에너지준위가 생기게 되고 이로 인해 형광 장파장 이동과 형광소광 현상이 나타나게 된다.⁵ 고분자의 분자간 상호작용(interchain interaction)에 대한 연구는 이론적 모델로써 이루어져왔으나 실제적인 측정은 2000년 Swager 그룹이 polyphenyleneethylene 유도체를 Langmuir-Brodget 방법으로 고분자 시슬을 배향하고, 분자간 간격을 조절하는 방법을 이용하여 최초로 분자간 거리와 형광거동에 대한 상관관계를 구체적으로 규명하였다(그림 2).⁶

분자섭동 역시 광물리적 성질에 영향을 미치는 요인 중 하나로 이것은 분자의 진동/회전 운동이 커질수록 여기된 전자들이 소멸되어 비발광 영역이 증가하기 때문이다. 그러므로, 형광을 가지는 분자는 온도가 상승할수록 형광효율이 감소하는 것이 일반적이다. 예를 들어,



이왕은

2008 경북대학교 고분자공학과(학사)
2010 경북대학교 고분자공학과(석사)
2010~ 경북대학교 고분자공학과(박사과정)
현재



광기섭

1996 경북대학교 고분자공학과(학사)
1999 Niigata University (석사)
2002 Kyoto University (박사)
2002.4~ Simon Fraser University in Canada
2002.9 (Post-doc.)
2002.10~ Nara Institute of Science and Technology
2006.2 (조수)
2006~ 경북대학교 고분자공학과 조교수
현재

Fluorescence Enhancement of Conjugated Molecules and Macromolecules in Solid State

경북대학교 고분자공학과 (Wang-Eun Lee and Giseop Kwak, Department of Polymer Science and Engineering, Kyungpook National University, 1370 Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea) e-mail: gkwak@knu.ac.kr

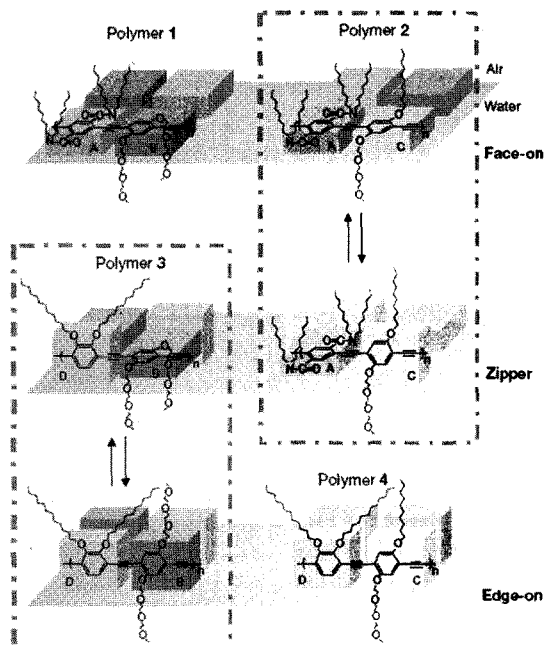


그림 1. 형광 공역 고분자의 conformation 변화에 따른 발광파장의 변화. 뒤틀림 구조에 의한 공역 길이 저하에 따른 발광파장의 단파장 이동과 평면화에 기인한 공역길이 증대에 따른 발광파장의 장파장 이동현상 발생.³

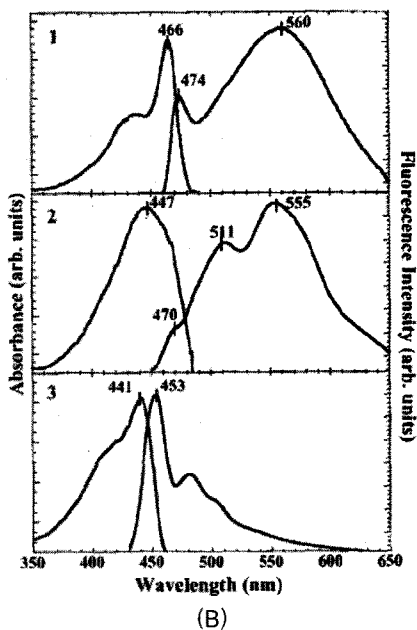
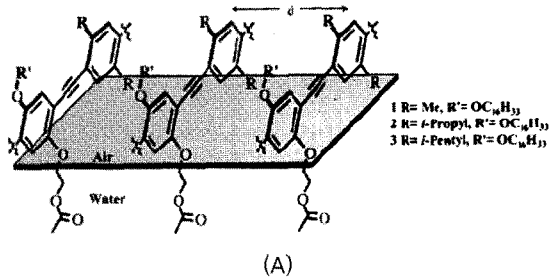


그림 2. 분자간 거리에 따른 광 물리적 특성의 변화. (A) Langmuir-Brodget 방법으로 분자간 거리를 조절. (B) 분자간 거리가 가까워질수록 형광의 장파장 이동과 형광효율이 낮아지는 현상을 보인다.

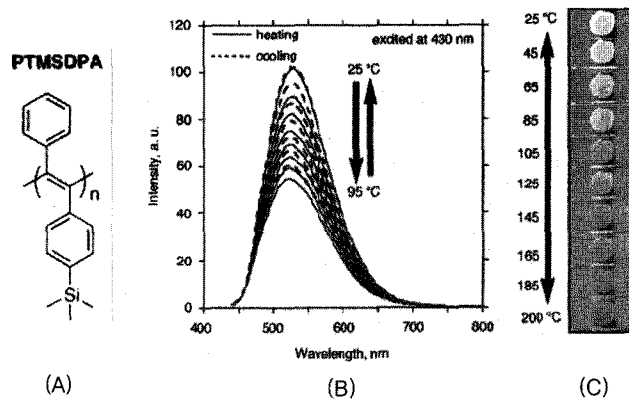


그림 3. (A) 이치환형 아세틸렌 폴리머의 화학적 구조와 (B) 온도에 따른 형광강도의 변화 모습. (C) 온도에 따른 공역 고분자의 형광 이미지.

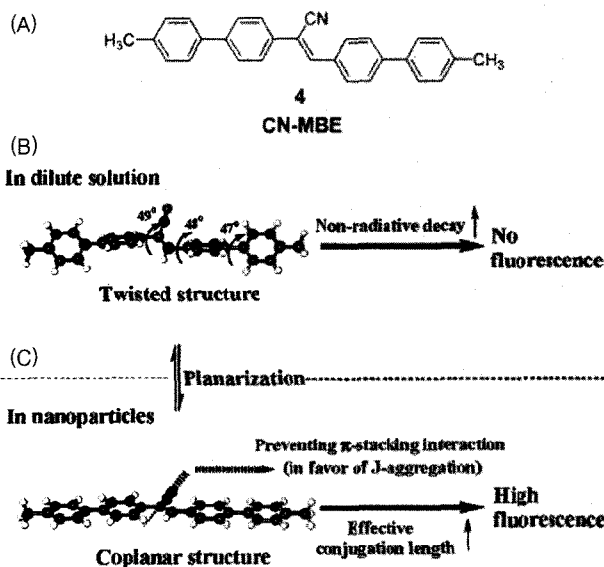


그림 4. (A) AIEE특성을 가지는 CN-MBE의 화학적 구조와 (B) 희박용액 안에서의 CN-MBE의 뒤틀려 있는 모습. (C) CN-MBE 분자들이 서로 회합됨에 따라 서로간의 충진력에 기인해 공평면 구조를 가지는 모습.

그림 3에서 이치환형 아세틸렌폴리머 유도체 PTMSDPA 필름은 열적으로 대략 400 °C까지 안정하여 외부적으로 아무런 변화가 나타나지 않지만 주위온도가 25 °C에서 200 °C로 증가함에 따라서 형광강도는 크게 감소하는 모습을 볼 수 있다.⁷

최근 이러한 형광소광의 인자들을 고체상에서 효율적으로 억제함과 동시에 오히려 형광증대 현상을 일으키는 연구가 보고되고 있다. 본 총설에서는 이들 형광유기소재들을 소개하고, 이들이 고체상에서 형광증대를 일으키게 하는 메커니즘에 대해서 알아보려고 한다.

2. 회합유도 형광방출증대(Aggregation Induced Emission Enhancement, AIEE)

위에서 언급한 것처럼 일반적으로 회합체를 형성한 형광분자/고분자는 형광소광거동을 보이지만, CN-MBE와 같은 경우 회합체를 형성할 때 형광이 증폭되는 AIEE 현상을 나타내며 그 메커니즘은 다음

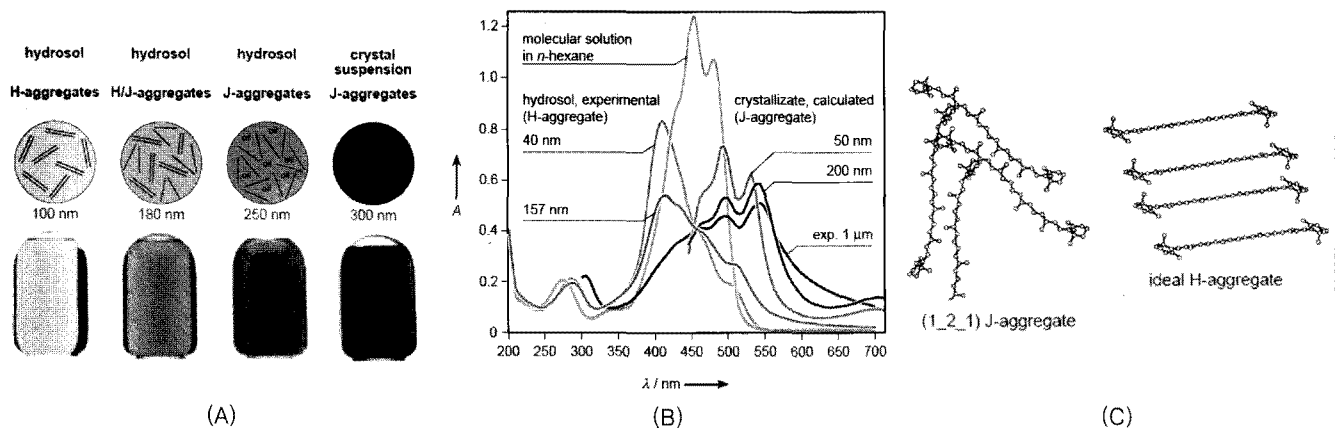


그림 5. (A) β -carotene hydrocol의 회합체 구조와 입자크기에 따른 색변화와 (B) 자외-가시광 흡수 스펙트럼의 변화. (C) J-type과 H-type의 회합구조체의 모식도.

과 같다.⁸ 그림 4에서 볼 수 있듯이 분자들이 회합되면서 서로간의 충전력(packing force)로 인하여 평면화 구조를 취하게 되고 이러한 현상은 공역길이를 넓히고 진동자세기를 증가시켜 형광중대의 하나의 요인이 된다. 하지만, 이렇게 평면화된 구조는 분자가 회합될 때 서로간의 π - π 상호작용이 생기기 용이하기 때문에 회합체에서 형광소광 현상이 나타나는 것이 일반적인데, CN-MBE의 경우 중심에 달려 있는 벌키한 시아노기의 영향으로 인하여 회합체형성 구조가 바뀌므로써 그러한 형광소광 현상을 극복한다. 다시 말해 CN-MBE 분자는 Head-to-Head 형태로 분자들이 회합되어 형광소광 현상을 일으키는 H-type의 회합구조체를 형성하지 않고 Head-to-Tail 형태로 비교적 높은 형광효율을 이끄는 J-type의 회합구조체를 형성하게 된다. 그러므로 구조적 평면화와 더불어 J-type의 회합체 형성이 서로 시너지효과를 내어 CN-MBE의 형광효율은 회합에 의해 아주 크게 증폭하게 되는 것이다. H-type과 J-type 회합체의 결정적인 차이는 흡광 최대치의 변화인데, H-type의 경우는 흡수 최대치가 단파장이동하고, 이와 반대로 J-type의 경우 흡수 최대치가 장파장 이동하는 모습을 보인다(그림 5).⁹ 반면, CN-MBE와는 대조적으로 시아노기가 없는 분자의 경우 H-type의 회합구조체를 형성하게 되므로 흡수 최대치가 단파장 이동하게 되고 형광효율도 크게 떨어진다.

이와 같은 현상은 고분자 화합물에서도 보고되고 있는데, 실제로 평면화 구조를 가지고 있는 PPV나 PPE의 경우는 분자들이 회합될 때 공평면화구조가 유도된다는 것이 보고되었다.¹⁰ 그로 인해 형광장파장이동이 야기되지만 어렵게도 거대한 고분자 사슬들은 특유의 무질서도를 가지고 있으므로 저분자처럼 컨트롤 하기는 쉽지 않기 때문에 J-type이나 H-type의 회합체를 형성하도록 제어하기는 어렵다. 오히려 공역고분자의 경우 분자간 상호작용에 기인하여 고체상에서 더욱 높은 형광효율을 가지는 연구가 보고되었다.¹¹ 그림 6의 Alkoxy-PPEs 형의 고분자는 cyclohexane에 녹아 있을 때 형광양자효율이 6%인 반면 회합체를 형성했을 때 21%로 크게 증대되는 모습을 보인다. 스핀코팅 기법으로 만들어진 고분자필름의 경우 용액상의 그것보다 장파장영역에서 형광이 나타나는데 이것은 분자간 상호작용에 의한 엑시머 형광이 형성되었다고 볼 수 있다. 반면 가열서냉(annealing)이나 이산화탄소처리를 한 필름의 경우, 다시 용액상의 형광과 유사하게 단파장 영역에서 형광이 나타난다. 뿐만 아니라, LB막을 형성시켜 만든 필름에서도 용액상과 유사한 영역에서 형광스펙트럼이 나타나

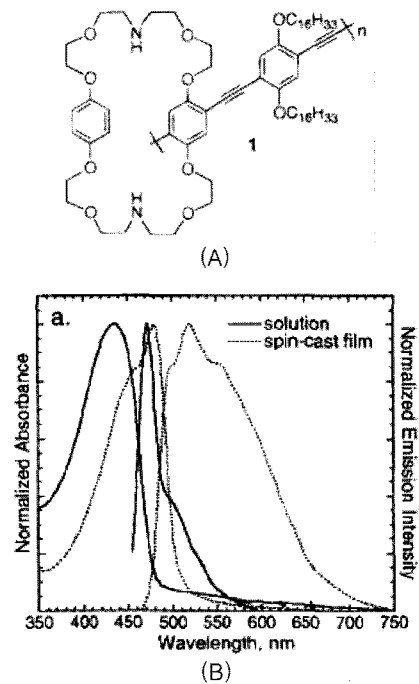


그림 6. (A) Alkoxy-PPE의 화학구조, (B) 용액상과 스핀코팅한 필름 각각의 UV-vis 흡수 스펙트럼과 형광 방출 스펙트럼.

는 것으로 보아 Alkoxy-PPEs형의 고분자는 사슬이 배열되었을 때 오히려 분자간 파이-상호작용에 의한 엑시머형광이 억제되는 것으로 추측되며, 이것은 거대한 cyclophane의 영향에 기인한다고 생각해 볼 수 있다. 이 같은 결과들은 스핀코팅시에는 용매의 빠른 증발로 인하여 분자간의 상호작용이 쉬운 형태로 준안정한 격인사슬구조를 취하고 있는 것으로 설명할 수 있으므로, 필름상에서 나타나는 높은 형광효율의 근원은 분자간 상호작용에 의한 것이라고 생각해 볼 수 있다.

이와 유사하게 엑시머형광으로 인하여 높은 발광을 보이는 연구가 보고되고 있는데, 일반적으로 엑시머형광은 형광을 소광시키는 주요 인자이지만, [2.2.2] 링 시스템에 ester기가 이치환되어 있는 poly(phenylene ethynylene)의 경우는 이러한 법칙에 따르지 않는다(그림 7). 이 고분자의 경우 필름상에서 녹색영역의 높은 발광을 보이는데 필름두께 측정과 X-선 분석, 동적형광분석을 통해 이 녹색형광

의 기원은 분자 사이의 상호작용으로부터 형성되는 엑시머형광이라는 것을 알 수 있다. 이 고분자의 경우 필름상에서 높은 형광효율을 나타내는 것은 엑시머형광이 형광효율에 영향을 미치지 않기 때문이다.¹²

Polystyrene의 경우도 발광이 나타나는데 그 기원은 분자내 엑시머에 기인한 것이다. 뾰뾰하게 치환되어 있는 polystyrene 결사슬기의 페닐고리들은 서로 간의 파이중첩을 이루기 용이하므로 엑시머형광을 형성하게 된다. 이때 페닐고리들 사이의 규칙성을 $n=3$ 의 법칙이라 한다.¹³ **그림 8**에서 이치환형 polyacetylene의 경우 특유의 밀집된 결사슬의 페닐고리들에 의해 엑시머형광이 나타날 것이라 예상해 볼 수 있다. **그림 9**에서 볼 수 있듯이 이치환형 아세틸렌의 형광은 비교적 큰 스톡스이동(Stocks shift)을 보임과 동시에 농도가 증가함에도 형광파장이동이 일어나지 않는 특성을 통해 그 형광 기원이 분자내 엑시머(intramolecular excimer)라고 추정된다. 이러한 형광 기원을 가지는 이치환형 아세틸렌의 형광효율은 결사슬기의 페닐고리의 움직임에 민감하게 영향을 받기 때문에 결사슬기에 거대한 알킬기를 붙여줌에 따라 분자진동이 억제되고 여기자 가둠 효과(exciton confinement effect)가 강해져 형광이 증대되는 모습을 보인다. 또한, 고체상에서 오히려 형광이 증대되는 모습을 나타내는데, 이것은 분자들이 회합체를 형성함으로써 분자의 병진/회전 운동이 억제되는 것

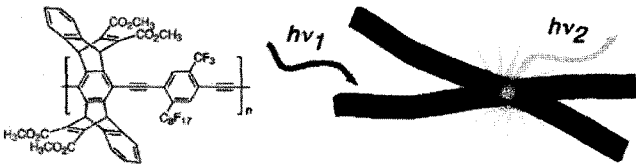


그림 7. 분자사슬간의 상호작용에 기인한 강한 엑시머발광을 나타내는 고분자 구조와 발광 모식도.

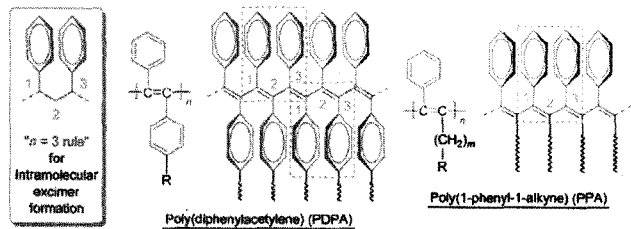


그림 8. 이치환형 아세틸렌폴리머의 구조와 $n=3$ 의 법칙에 따른 분자내 엑시머의 형태.

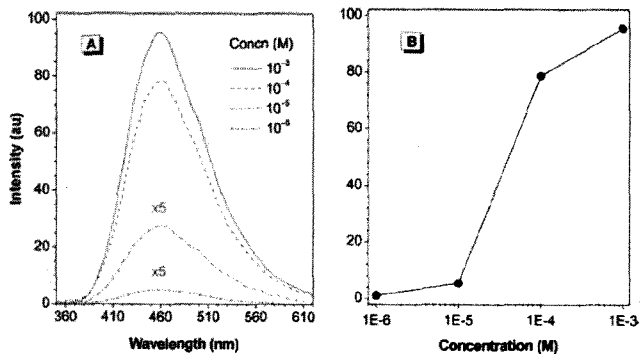


그림 9. 이치환형 아세틸렌폴리머의 형광방출 스펙트럼 (A) 농도에 따라 강도만 증가하고 파장은 변하지 않는 형광방출 스펙트럼 (B) 농도에 따른 형광강도 플롯.

에 기인한 것이라 할 수 있다.¹⁴

3. 회합체유도 형광방출(Aggregation Induced Emission, AIE)과 결정화유도 형광방출(Crystallization Induced Emission, CIE) 현상

분자들이 회합체를 형성함에 따라 그 구조가 평면화 혹은 J-type의 회합체를 형성하는 것 이외에도 고체상에서 형광이 강하게 나타나는 현상이 보고되고 있는데 그 중 하나가 AIE 현상이다.¹⁵ 이와 같은 현상은 **그림 10**에서 볼 수 있듯이 프로펠러형을 가지는 구조체에서 주로 나타난다.¹⁶ 용액상태에서 완전한 비발광성 분자들이 회합되면서 형광이 유도되는 현상을 AIE라고 명명하고 있으며, 앞에서 언급했던 형광 발광 분자들이 서로 회합되면서 형광이 증대되는 AIEE와 구별하여 용어가 사용되고 있다. 이들 사이의 결정적인 차이는 회합체형성시 분자 구조의 변화인데 AIEE와는 다르게 AIE 현상은 페닐고리들이 서로 비틀리게 되어 공역이 파괴되는 모습을 보이는 것이 특징이다. **그림 11**에서 볼 수 있듯이 보통 AIEE 현상을 나타내는 분자들은 공평면화가 이루어지기 쉬운 선형구조를 가지는 고분자에서 일어나기가 쉬운 반면, AIE 현상은 결사슬기가 프로펠러구조를 가지기 때문에 회합체 형성시 공평면화 구조를 취하기 어렵다.¹⁷ 또한, 이 구조적 특징은 J-type과 H-type 회합과 TICT(twist intrachain charge transfer) 효과를 완벽히 배제한다.

하나의 예로, 1,2-diphenyl-3,4-bis(diphenylmethylene)-1-cyclobutene (HPDMCd)의 경우 양용매에 녹아있을 경우 형광이 전혀 나타나지 않다가 조금씩 비용매를 첨가하여 분자 서로간의 회합을 유도하면 형광이 발현되는 AIE 현상을 나타내는데 이것은 분자의 진동/회전운동과 결정형성에 의한 현상이다.¹⁸ **그림 12**에서 볼 수 있듯이 HPDMCd의 경우 프로펠러형으로 붙어 있는 페닐고리들의 강한 회전/진동 운동에 의하여 여기된 전자들이 소멸해 버리게 됨으로 양용매 속에서 형광이 나타나지 않는다. 하지만, 양용매 속에 비용매를 조금씩 집어넣게 되면 분자들이 서로 회합체를 형성하게 되고 그로 인

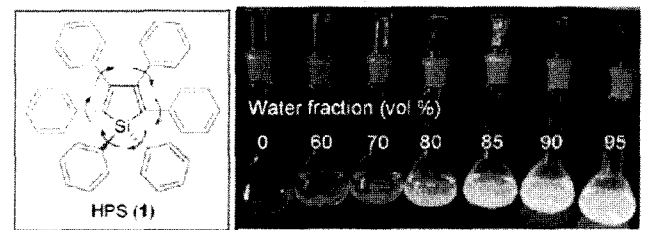


그림 10. (좌측) 화학 구조 (우측) 비용매인 물의 첨가량에 따른 hexaphenylsilole 용액의 형광변화 사진.

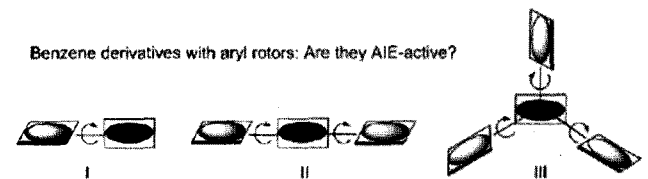


그림 11. Benzene 중심(검은색 타원)에 aryl 치환기를 하나 (I), 둘 (II) 셋(III) 가지는 형광 분자.

해 비발광 채널을 형성시키는 분자 움직임이 억제되므로 강한 발광 현상이 유도된다.

최근 단순히 반응매의 양을 조절함에 따라 발광을 유도할 뿐만 아니라 발광색의 변화를 유도하는 AIE 현상들이 보고되고 있는데, **그림 13**에서 볼 수 있듯이 나비모양의 pyran 유도체는 양용매인 THF 안에 녹아있을 때는 형광이 없다가, 반응매인 물이 40, 90, 99% 첨가됨에 따라 녹색, 오렌지색, 적색으로 형광색이 변화하는 현상을 보인다.¹⁹ Pyran기 결사슬기에 달려있는 부체성의 콜레스테릴기 날개(chiral cholesteryl wing)는 적합한 상태에서 결정상의 나선형 회합체를 자기조립(self assembly)하게 되고, 이 나선형의 구조적 특성을 지닌 결정상은 높은 발광효율과 동시에 편광현상을 유도하므로 멀티컬러가 구현되는 것이다.

만약 분자내 회전운동의 억제가 AIE 현상을 일으키는 결정적 요인이라면 페닐고리의 단일결합으로 이루어진 polyphenylene의 경우도 AIE현상을 나타내야 한다. 실제로 polyphenylene을 이루고 있는 단위구조체들은 AIE 현상을 나타내는 것이 확인되었다. **그림 14**에 있는 고리형 올레핀 분자와는 다르게 polyphenylene은 쉽게 합성이 가능하고 많은 polyarylene들은 실제 상업적으로 이용되고 있기 때문에 **그림 15**와 같은 구조에서의 AIE 현상의 증명은 AIE 시

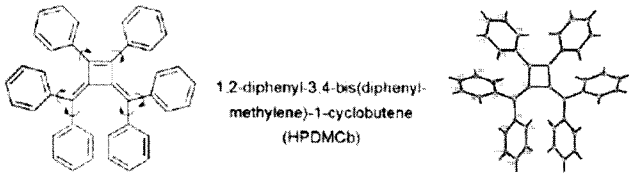


그림 12. 결정구조적으로 투폴드 대칭(twofold symmetry)구조를 가지는 분자.

스템의 실제 적용가능성을 시사한다.¹⁷

고분자에서도 이와 유사한 현상이 보고되었는데, poly{1,3-bis[2-(3-*n*-decylthienyl)]azulene} ($C_{10}H_{21}$ -PTA)의 경우 역시 용액 상에서는 이웃한 발색단 사이의 높은 회전에너지 장벽(rotational energy barrier)과 큰 뒤틀림 각도(torsional angle)에 의해 공역이 파괴되고, 또한 중앙 azulene과 연결되어 있는 thiophene의 자유로운 회전운동에 의해 엑시톤들이 소멸되고 비방사성 감쇄(nonradiative decay) 비율이 증가되기 때문에 형광을 띄지 않는다(**그림 16**). 하지만, 분자들이 회합되어 회합체를 형성함에 따라 비발광 영역의 주요 요인인 azulene과 연결된 thiophene 부분의 회전운동이 억제되기 때문에 회합체에서는 형광을 가지게 된다.²⁰

하지만, AIE 현상의 경우에도 분자간 상호작용에 의한 광물리적 변화를 배제할 순 없다. AIE 현상을 가지는 HPDMCd 분자의 경우 또 다른 특이한 현상을 가지는데, 바로 결정화유도 형광방출(CIE) 현상이다. 보통 고체 필름에서 결정영역은 중요한 형광소광의 요인이지만 CIE 현상을 가지는 분자의 경우는 반대로 결정영역이 형성됨에 따라 형광방출 현상이 나타난다. 이러한 현상은 가열서냉실험을 통해서 알 수 있는데, 이를 통하여 결정화가 진행되면서 공역분자는 단단히 고정되고 뒤틀린 구조를 가지면서 엇갈린 중첩형태를 가지게 되는데 이는 분자간 상호작용을 억제하기 때문에 가열서냉처리하기 전

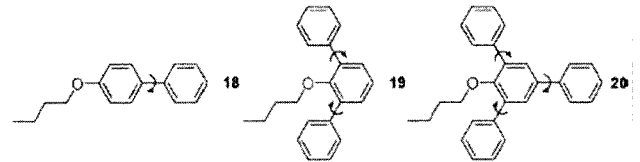


그림 15. Polyphenylene AIE 형광체의 예.

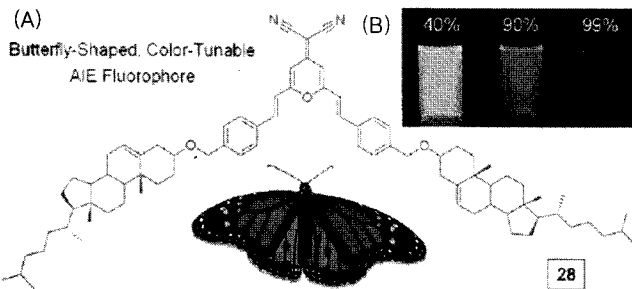


그림 13. (A) 나비모양의 AIE 형광체의 나노회합체. (B) THF-물 혼합용액에서 물의 함량이 40, 90, 99%로 변함에 따라 발광색이 녹색 황색 적색으로 변하는 모습.

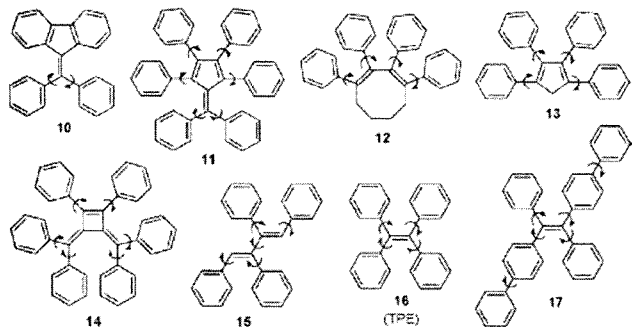


그림 14. 오직 순수한 탄화수소만으로 이루어져있는 AIE 형광체들의 예.

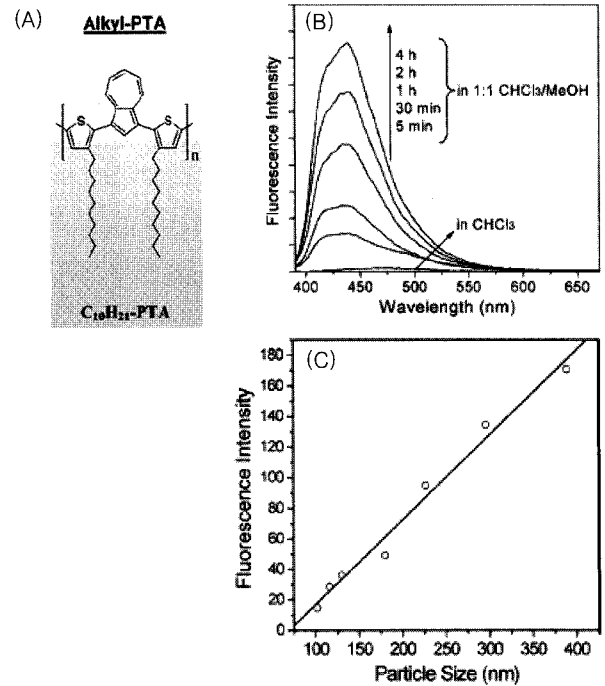


그림 16. (A) Poly{1,3-bis[2-(3-*n*-decylthienyl)]azulene} ($C_{10}H_{21}$ -PTA)의 화학적 구조식과 chloroform과 methanol의 1:1 혼합용액안에서 시간에 따른 (B)형광 스펙트럼의 변화. (C) 나노입자크기의 증대와 형광강도의 관계.

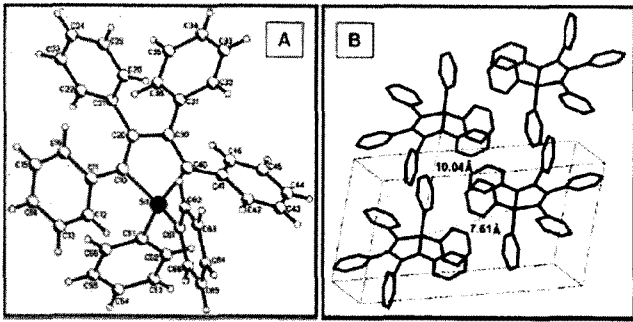


그림 17. (A) CIE 현상을 보이는 hexaphenylisilole의 구조를 ORTEP로 그린 모습. (B) Hexaphenylisilole의 패킹 다이어그램.

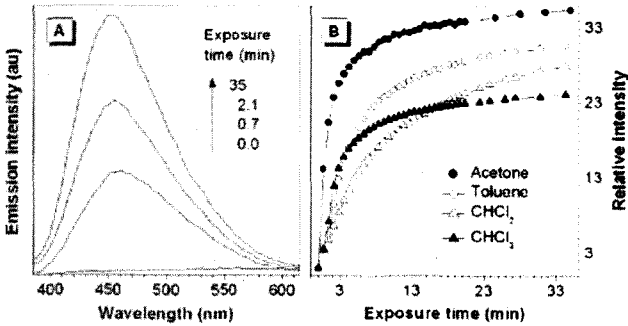


그림 18. (A) 석영위에 코팅된 CIEE 현상을 나타내는 공역분자의 acetone 증기에 노출된 시간에 따른 형광 방출 스펙트럼의 변화. (B) 다양한 용매 증기에 따른 노출시간당 형광강도의 변화.

의 비결정상의 필름에 비해 형광단파장이동 형광증대 현상이 나타나게 된다(그림 17).²¹ 이러한 현상을 CIE 현상이라고 한다. 그림 18에서 볼 수 있듯이 CIE 현상은 휘발성 유기화합물(volatile organic compound, VOC)에 대해 turn-on형의 센서로 응용이 가능한데, 유기용매의 증기에 의해 필름에서 결정화가 일어나고 그로 인해 형광단파장이동과 형광증대 현상이 유도된다.

CIE 메커니즘을 응용하여 고분자필름 역시 분자배열구조를 조절하여 불필요한 여기복합상태를 배제할 수 있는 가능성이 있다. 가열서냉을 통하여 분자사슬들이 재결정화가 되는 현상은 고분자의 광물리적 특성에도 중요한 영향을 미치므로, 가열서냉과 관련된 연구는 필름상에서의 광물성과 분자구조의 관계를 설명할 수 있는 중요한 방법이다. 스펙코팅한 poly[*p*-(2,5-didodecylphenylene)ethynylene] (DPPE) 필름의 형광방출 스펙트럼은 용액의 그것과 비교하여 확연하게 장파장 이동하는 모습을 보인다. 이것은 평면구조를 가지는 고분자들이 혼합되면서 샌드위치형태로 마주보게 되고 엑시머(excimer) 형태의 여기복합 에너지준위가 형성됨에 의한 것으로 생각해 볼 수 있다. 왜냐하면, 형광방출 스펙트럼의 모양이 넓은 무구조형을 띠고 UV-vis 흡광 스펙트럼에서의 변화가 나타나지 않고 단지 형광스펙트럼의 변화만이 나타났기 때문이다. 엑시머는 여기상태의 복합체기 때문에 흡광스펙트럼에 영향을 주지 않는다. 이 고분자의 경우 특이하게 가열서냉 전후의 필름에서 다른 광물성을 보이는데, 가열서냉처리 후의 필름의 형광방출 스펙트럼 모양은 용액상의 그것과 유사한 것으로 보아 가열서냉처리를 통해 엑시머형광이 해소되었다고 해석된다(그림 19).²² 이러한 현상은 가열서냉처리에 의하여 무질서한 고분자의 사슬들이 재배열되기 때문이며, 분자 사슬의 재배열에 기인하여 고분자의 광물리적 특성이 변

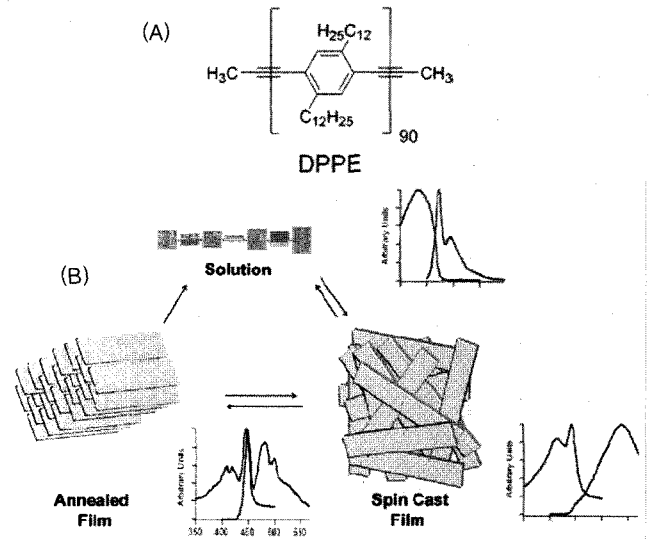


그림 19. (A) didodecyl-PPE의 화학적구조와 (B) 고체상과 용액상에서의 광학거동.

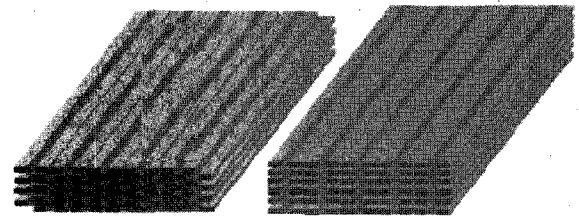


그림 20. DPPE의 가능한 패킹구조. (좌측) 분자간 상호작용이 최소화될 수 있는 brick-wall-type 패킹 모델. (우측) 분자간 상호작용이 최대가 되는 lamellar-type 패킹모델.

화한 것으로 사료된다. X-선 회절분석 결과에 따르면 재배열된 필름의 분자간 거리는 대각선으로 1.3~1.4 nm, 수직으로 0.7~0.8 nm이다. 이것으로부터 추측해 볼 수 있는 분자모델은 lamella type과 brick-wall type인데 만약 lamella type으로 분자들이 배열되어 있다면 벤젠 고리의 면이 서로 마주보게 되고 직접적으로 파이전자들이 중첩이 된다(그림 20). 이러한 중첩은 벤젠고리의 수직적인 중첩에 비해 에너지적으로 불안정하므로 가열서냉처리 후 재배열된 고분자는 각각의 공역주사슬이 직접적인 상호작용을 하지 않는 brick-wall type의 모델로 생각하는 게 더 합당하다. 또한, brick-wall type의 모델은 형광양자효율의 증대에 영향을 미치지라 기대되므로, 이러한 고분자 라멜라구조의 조절은 필름상에서 고분자의 광물리적 특성을 조절하는 강력한 요인으로 생각된다.

4. 결론

앞서 살펴보았던 AIEE 현상과 AIE/CIE 현상의 사례와 더불어 최근 들어 고체상에서 형광 공역분자/고분자의 광물리적 성질을 개선시키는 방안이 지속적으로 보고되고 있다. 고체상에서 높은 발광효율을 가지는 형광 공역분자/고분자의 메커니즘은 형광소광을 유발하는 인자들을 제거하는 방법에 기인하는게 대부분이다. 하지만, 최근 저분자의 연구결과에 비해 고분자에서 이러한 메커니즘은 고분자 특유의

거대하고 무질서한 특성에 의해 아직 연구개발이 미흡한 상태이다. 그러므로 앞으로 최첨단 유기 PLED와 유기태양전지 등의 소자응용을 위해 고체상에서의 고분자물질의 정확한 형광증대 현상의 메커니즘 이해와 광물리적 특성을 제어할 수 있는 기술개발이 필수 과제로 남아있다.

참고문헌

1. W. H. Wright, *Chem. Rev.*, **67**, 581 (1967).
2. G. Hadziioannou and P. F. Van Hutten, *Semiconducting Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
3. J. Kim and T. M. Swager, *Nature*, **411**, 1030 (2001).
4. S. W. Thomas III, G. D. Joly, and T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **107**, 1339 (2007).
5. S. A. Jenekhe and J. A. Osaheni, *Science*, **265**, 765 (1994).
6. D. T. McQuade, J. Kim, and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5885 (2000).
7. G. Kwak, S. Fukao, M. Fujiki, T. Sakaguchi, and T. Masuda, *Chem. Mater.*, **18**, 2081 (2006).
8. B.-K. An, S.-K. Kwon, S.-D. Jung, and S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14410 (2002).
9. D. Horn and E. Lüddecke, in *Fine Particles Science and Technology from Micro to Nanoparticles*, E. Pelizzetti, Editor, Kluwer, Dordrecht, pp. 761-775 (1996).
10. M. Levitus, K. Schmieder, H. Ricks, K. D. Shimizu, U. H. F. Bunz, and M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4259 (2001).
11. R. Dean, J. Kim, M. R. Machacek, and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8565 (2000).
12. T. Kim, J. Bouffard, S. E. Kooi, and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13726 (2005).
13. S. S. Yanari, F. A. Bovey, and R. Lumry, *Nature*, **200**, 242 (1963).
14. A. Qin, C. K. W. Jim, Y. Tang, J. W. Y. Lam, J. Liu, F. Mahtab, P. Gao, and B. Z. Tang, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 9281 (2008).
15. Y. Hong, J. W. Y. Lam, and B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 4332 (2009).
16. J. Chen, C. C. W. Law, J. W. Y. Lam, Y. Dong, S. M. F. Lo, I. D. Williams, D. Zhu, and B. Z. Tang, *Chem. Mater.*, **15**, 1535 (2003).
17. Q. Zeng, Z. Li, Y. Dong, C. Di, A. Qin, Y. Hong, L. Ji, Z. Zhu, C. K. W. Jim, G. Yu, Q. Li, Z. Li, Y. Liu, J. Qin, and B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 70 (2007).
18. Y. Dong, J. W. Y. Lam, A. Qin, J. Sun, J. Liu, Z. Li, J. Sun, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, H. S. Kwok, and B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 3255 (2007).
19. H. Tong, Y. Hong, Y. Dong, Y. Ren, M. Haeussler, J. W. Y. Lam, K. S. Wong, and B. Z. Tang, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 2000 (2007).
20. F. Wang, M. -Y. Han, K. Y. Mya, Y. Wang, and Y. -H. Lai, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10350 (2005).
21. Y. Dong, J. W. Y. Lam, Z. Li, A. Qin, H. Tong, Y. Dong, X. Feng, and B. Z. Tang, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **15**, 287 (2005).
22. W. H. F. Bunz, J. M. Imhof, R. K. Bly, C. G. Bangcuyo, L. Rozanski, and D. A. V. Bout, *Macromolecules*, **38**, 5892 (2005).