[UCI]I804:24011-200000232726

2006년 2월

석사학위 논문

*P-LED*용 *Polymetallole*의 *Photoluminescence* 효율증가에 관한연구.

조선대학교 대학원

화 학 과

권 형 준

*P-LED*용 *Polymetallole*의 *Photoluminescence* 효율증가에 관한연구.

2006년 2월 일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

권 형 준

*P-LED*용 *Polymetallole*의 *Photoluminescence* 효율증가에 관한연구.

지도교수 손 홍 래

조 성 동

이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출함.

2005년 11월 일

조선대학교 대학원

화 학 과

권 형 준

권형준의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 송 기 동(인)

위원 조선대학교 교수 손 홍 래(인)

위원 조선대학교 교수 조 성 동(인)

2005년 11월 일

조선대학교 대학원

LIST

Abstract.....1

Ⅰ. *Introduction*.....4

Ⅱ. *Experimental Section*.....7

1. Sample preparation
2. Synthesis of dichlorotetraphenylsilole
3. Synthesis of polytetraphenylsilole (PTPS)
4. Synthesis of phenylmethylpolysilane (PMPS)
5. Synthesis of polytetraphenylgermole (PTPG)
6. Synthesis of silole-germole copolymer
7. Synthesis of PTPS and PTPG/PMPS nanoaggregates

Ⅲ. *Results and Discussion*.....13

1. PTPS와 PMPS 사이의 분자상태에서의 energy migration.
2. Nanoaggregates 상태에서의 PTPS와 PMPS 사이의 energy migration.

2-1 PTPS와 PMPS의 중량비율이 10:5인 경우의 nanoaggregates.

2-2 PTPS와 PMPS의 중량비율이 10:0, 10:10, 10:20, 10:30, 10:40인 경우의 PTPS/PMPS nanoaggregates의 발광성 비교.

2-3 가장 좋은 energy migration이 일어난 PTPS와 PMPS의 중량

비율.
2-4 분자상태의 PTPS와 nanoaggregates상태의 PTPS 및 PTPS/PMPS nanoaggregates에서의 발광효율 비교.
3. Nanoaggregates 상태에서의 PTPS와 iptycene polymer 사이의 energy migration.
4. Nanoaggregates 상태에서의 PTPG와 PMPS 사이의 energy migration.
4-1 PTPG와 PMPS의 중량비율이 10:5인 경우 nanoaggregates 상태에서의 발광효율 비교.
4-2 PTPG와 PMPS의 중량 비율이 10:0, 10:10, 10:20, 10:30, 10:40, 10:50인 경우 nanoaggregares에서의 발광효율 비교.

Ⅳ. *Conclusions*.....28

Ⅶ. *References*.....29

LIST OF FIGURE

Figure 1 : Photoluminescence spectra for PTPS, PMPS and PTPS/PMPS mixture in toluene.

Figure 2 : Synthesis of PTPS nanoaggregates, changed water fraction (water fraction from top;90%, 80%, 70%, 60%, 50%, 40%, 0%).

Figure 3 : Polysilole and nanoaggregates photoluminescence spectra.

Figure 4 : Photoluminescence spectra for PTPS, PMPS, and PTPS/PMPS mixture in nanoaggregates. (water fractoin is 90%).

Figure 5 : Comparison of photoluminescence spectra PTPS/PMPS nanoaggregates. (from top, 10:10, 10:20, 10:30, 10:40, 10:0)

Figure 6 : Comparison of photoluminescence spectra PTPS/PMPS nanoaggregates. (from top, 10:9, 10:7, 10:5, 10:3, 10:1)

Figure 7 : Photoluminescence spectra for PTPS, PTPS nanoaggregates, and PTPS/PMPS mixture in nanoaggregates. (water fractoin is 90%).

Figure 8 : Photoluminescence spectra for PTPS, iptycene polymer, and PTPS/iptycene polymer mixture in nanoaggregates. (water fractoin is 90%).

Figure 9 : Luminescence spectra for PMPS, PTPG and PTPG/PMPS(10:5) in nanoaggregates.

Figure10 : Comparison of photoluminescence spectra PTPG/PMPS nanoaggregates. (from top, 10:40, 10:50, 10:20, 10:30, 10:10, 10:0)

Figure11 : Comparison of photoluminescence spectra silole-germole copolymer/PMPS nanoaggregates.
(from top, 10:30, 10:40, 10:20, 10:50, 10:10)

LIST OF SCHEMES

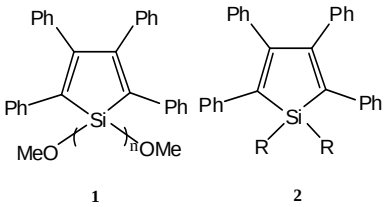
Scheme 1: Molecular structure of polysilole 1 and silole 2.
Scheme 2: Synthesis of dichorotetraphenylsilole.
Scheme 3: Synthesis of polytetraphenylsilole (PTPS).
Scheme 4: Synthesis of phenylmethylpolisilane (PMPS).
Scheme 5: Synthesis of polytetraphenylgermole (PTPG).
Scheme 6: Synthesis of silole-germole co-polymer.
Scheme 7: Synthesis of PTPS /PMPS nanoaggregates.
Scheme 8: SEM image of PTPS nanoaggregates paticle.
Scheme 9: Image of PTPS Molecular state and PTPS nanoaggregates state under UV light.
Scheme 10: SEM image of PTPS/PMPS nanoaggregates particle.
Scheme 11: Chemical structure of iptycene polymer.

Abstract

Study on the Enhancement of Photoluminescence Efficiency of Polymetalloles for P-LED Application

Kwon, Hyung-Jun
Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,
Prof. Cho, Sung-Dong, Ph.D.
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

Polysiloles have recently received much attention because of their unusual electronic properties. These unusual optical and electrical properties can be useful in electronic devices, such as electron transporting materials, light-emitting diodes (LEDs), and chemical sensors. Poly(2,3,4,5-tetraphenyl)siloles (*1*, so called polysilole,PTPS) shown in Scheme 1 possess both 2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopenta- 2,4-diene and Si-Si backbone but the unsaturated five-membered ring of the silole shifts their optical absorption and emission spectra into the visible spectral region. Polysilanes are well known as thermally stable polymers and they exhibit efficient emission in the UV region, high hole mobility, and high nonlinear optical susceptibility. These novel properties arise from σ-σ* delocalization of electrons along the Si-Si backbones. Siloles (*2*) has a low reduction potential and a low-lying LUMO due to σ*-π* conjugation arising from the interaction between the σ* orbital of the silicon atom and the π* orbital of the butadiene moiety of the five membered ring.



Scheme 1. Molecular structure of polysilole 1 and silole 2

The aggregation of highly emissive organics and polymers into a solid state causes an emission-quenching effect, since the aggregation of molecules forms less emissive species such as eximers. Reduction of emission efficiency in solid state has been a major problem in device applications of light-emitting organic molecules. Many attempts to prevent aggregate formation have been done through chemical, physical, and engineering approaches. In contrast, few results on aggregation-induced emission (AIE) properties have been recently reported.

Herein, we report an aggregation-induced emission of polysiloles. Fluorescence emission and excitation spectra were recorded on a Perkin-Elmer Luminescence Spectrometer LS 50B. The solvents were determined to be free of emitting impurities prior to use. *2* emits near 380 nm, however polysilole *1* show emission near 520 nm with 340 nm excitation wavelength. Polysilole aggregate exhibits nearly identical emission band. Polysilole nanoaggregates are stronger fluorescent than polysiloles at the identical concentration.

For silole solution in pure THF, the photoluminescence (PL) intensity is very weak and the emission peak near 520 nm was observed. As increasing water fraction, the emission intensity of polysilole aggregates increases dramatically. There is no shift in the emission wavelength. In the range of water fraction between 0% and 40%, the emission intensity

of polysilole aggregatesincreases slightly. However, the intensity of emission band increases about 11 times, when the water fraction is 90%. Luo et al. reported similar behavior for the silole aggregates. Stability of polysilole aggregates with 90% water fraction has been investigated. PL intensity polysilole aggregates has not been changed over a month. This indicates that polysilole nanoaggregates show neither further aggregation nor degradation.

We have also developed new type of composite nanoaggregates which are synthesized from simple blending of two photoluminescence polymers. These composite nanoaggregates result the energy migration of polymethylphenylsilane (PMPS) to polytetraphenylsilole (PTPS) or polytetraphenylgermole (PTPG). PMPS, PTPS, and PTPG exhibit emission bands at 360, 520, and 510 nm, respectively. Energy migrations from PMPS to PTPS or PTPG result increased pholuminescence quantum efficiency of PTPS or PTPG. However, it is interesting to note that these energy migrations are not observed in organic solutions where the polymers are completely dissolved as polymer molecules. The photoluminescence efficiencies of PTPS or PTPG nanoaggregates increase with increasing of PMPS and exhibit the greatest when ratio of PMPS and PTPS is 10:9 in wt%. In case of PTPG, the ratio of PMPS and PTPG for the greatest PL efficiency is 10:40. PTPS nanoaggragates exhibits 1370% better PL efficiency 90% water fraction. In addition PTPS/PMPS composite nanoaggregates shows about 24.4 times greater PL efficiency compare to PTPS in THF solution

Ⅰ. *Introduction*

1990년에 Burroughes등에 의해 처음 고분자 전자발광 화합물이 발견된 후로 전자발광 화합물은 최근까지 지속적인 관심의 대상이 되어왔다.[1] 이러한 전도성고분자는 유기 반도체 화합물로 π-분자궤도 함수의 전자들이 유기 고분자 사슬을 따라 비편재화 되는 데서 기인한다. 형광성과 전자발광성은 둘다 전자와 홀의 재결합으로 기인한다. 전자는 광 들뜸 현상으로부터 형성된 경우이며, 후자는 전자와 홀을 주입 시켜 생성된 상반된 차지를 띤 polaron들의 재결합으로부터 형성된다.[2] 이들의 독특한 광학적 그리고 전자기적 특성은 광전자기기에 매우 유용하게 이용될 수 있다. 예를 들어 다이오드, 트렌지스터, 그리고 발광 다이오드 등에 이용된다.[3,4] 이 신소재의 우수한 구조적 성질과 높은 효율의 발광성 그리고 다양한 유도체의 합성 등의 적절한 배합은 대형 발광 디스플레이 산업의 발전에 중요한 요소들이다.[5] 전자발광에 대한 양자효율은 투입된 전자당 발광되는 광자수로 표시할 수 있는데, 이 성질은 전자투입전극이나 전자 운반 층들의 특성을 조절하여 향상시킬 수 있다.[6] 전자발광 효율은 LED 고분자의 두 고분자 층 사이의 맞닿는 부분에서 전자나 홀의 에너지 벽을 조절함으로서도 증가시킬 수 있지만 또 다른 방법으로는 고분자 구조를 변형시켜 고분자를 화학적으로 조절하여 증가시킬 수 있다.[7,8] 이것은 고분자 사슬을 바꾸어 주거나, 전도띠와 원자가 띠 의 띠 간격을 조절하기 위해 고분자의 구조를 변화시켜 이룰 수 있다. 다양한 전자발광색상은 화합물을 합성시 발광 파장을 화학적으로 조절을 하여 이룰 수 있다. 이를 이용하여 LED의 기기적 특성에 관한 연구는 상당한 연구와 진척이 이루어져 왔다. 그러나 이와 같은 제작기술 방법의 개발에 비해 새로운 유기-EL 고분자 화합물의 개발에 관한 연구는 보고 된 바가 상대적으로 적다. 일반적인 알려진 유기 고분자 화합물의 전자발광단은 화합물들의 형광 양자효율이 높지 않아 광학기기에 사용하기에는 매우 제한적일뿐만 아니라 많은 한계를 가지고 있다. 따라서 유기용매에 용해도가 높고, 가시영역의 빛을 발산하는데 안정하고, 양자효율이 높으며, 열에도 안정한 고분자 화합물의 개발이 중요하다. 위에서 열거한 문제점들을 극복하기위해서는 전자발광성 실리콘 고분자

화합물이 적합하다고 사료되며, 전자발광성 실리콘 고분자 화합물의 개발은 현재 미흡한 상황이다.

이에 실리콘을 함유하고 있는 전자발광성 실리콘 고분자 화합물을 합성하려 한다. Metallole (2,3,4,5-tetraphenyl-1-metallacyclopenta-2,4-diene, M=Si 또는 Ge)은 실리콘이나 게르마늄을 포함하는 5각 고리 화합물로 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)가 실리콘이나 게르마늄을 통하여 비편재화 되어 있기 때문에 매우 독특한 전자기적 특성을 가지고 있으며 광전자 기기에서 매우 유용하게 사용되고 디스플레이 기술에서 전자 운반성 물질로 또는 유기-EL에서 전자발광성 물질로 유용하다[9,10]. Metallole의 가장 중요한 특징은 Metallole이 낮은 환원 전위를 가지고 있으며 σ-결합을 하고 있는 실리콘의 σ^* 궤도함수와 5각 고리의 부타디엔부분의 π^* 궤도함수 사이의 상호작용으로 인한 σ^*-π^* 비편재화를 가지고 있다[11-16]. Metallole에 실리콘을 중심으로 하는 silole은 conjugation된 고리 화합물의 분자구조와 독특한 전자적 구조가 알려져있다[17-19]. 이들 화합물의 경우는 silole분자의 전자가 채워져 있지 않는 가장 낮은 분자 궤도함수 (LUMO)에너지와 실리콘이 결합하고 있는 σ결합에 있는 σ^*분자궤도함수와 butadiene의 π^*분자궤도 함수 사이에 상호작용으로 인해서 silole자체는 전자를 이동시킬 수 있는 능력을 지닌 분자가 된다. 이 silole를 전자 발광층에 전자를 쉽게 운반해주는 전자 전달층과 전공을 쉽게 운반해주는 전공 전달층을 도핑하여 electroluminescence의 효율을 높여 발광의 밝기를 높여줄 수 있다. 이 같은 광학적 전기적 특성 때문에 silole은 electron transporting materials이나 LED 그리고 chemical sensors등의 electronic devices에 많이 적용될 수 있다. polysilole은 Si-Si 사슬을 가지고 있을뿐더러 불포화 5각 고리는 흡광과 발광을 가시광선 영역으로 밀어낸다[20]. 이런 고분자 화합물은 특히 흥미가 있는데 그 이유는 비편재화된 고리 가지사슬은 전자-운반 층으로, Si-Si사슬은 홀-운반 층으로 역할을 할 수 있기 때문이다. 본 연구에서는 polysilole들을 합성하고, 이 polysilole을 90 부피비의 물에 첨가하여 나노 상태의 응집체가 되었을때 발광 효율이 월등이 증가한다는 것을 연구하였다. 여기에 만족하지 않고 nanoaggregates 상태에서의 energy migration기술을 이용하여 발광효율을 증대시키는데 초점을

맞추었다. 이들은 매우 높은 광 발광성 양자효율을 가질 것으로 기대되어 디스플레이 산업에서 유기 LED물질로 훌륭한 신소재가 될 수 있을 것으로 사료된다. 또한 chemical sensors로서도 훌륭한 재료가 될 수있는데 polysilole은 니트로 방향족 화합물(picric acid, TNT, DNT, NB)에 많은 선택성을 보여준다. nanoaggregates상태의 polysilole에 분석물질인 니트로 방향족 화합물을 넣어주었을때 형광성이 감소하는 것을 이용하여 sensors분야에서도 적용될수 있는것이다. 이 같이 접근하는 방식은 현재까진 보고 된바가 거의 없으며 앞으로 많은 연구와 투자를 해야할 분야이다.

Ⅱ. *Experimental Section*

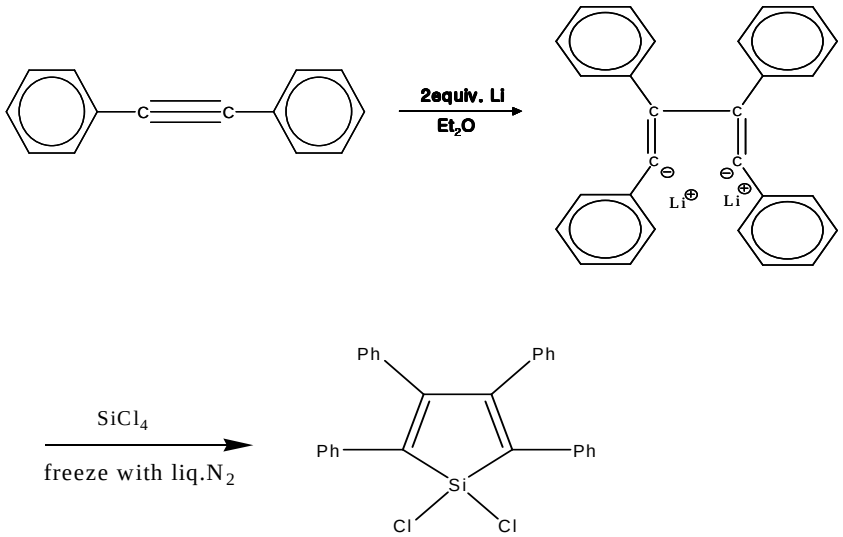
1.Sample preparation.

실험에서 합성기술은 Schlenk line techiques을 사용하였으며 아르곤 가스 하에서 합성하였다. 실험에 사용한 모든 시약과 실험기구는 Aldrich와 Fisher에서 구입하였으며 용매는 아르곤 가스 하 에서 sodium/benzophenone과 함께 24시간 이상 환류(reflux)시킨 THF와 diethyl ether, hexane, methanol등을 사용하였다. Fluorescenece 와 excitation spectra는 Perkin-Elmer Luminescenece Spestra LS 50B를 이용하여 얻었다. spestroscopy용 용매인 THF, toluene과 H_2O는 Fisher에서 HPLC grade를 구입하여 다른 후처리 없이 사용하였다. flouorescence측정에 사용된 nanoaggregates 상태에서의 PTPS의 농도는 10 μg/L이 되게 항상 일정한 농도를 유지시켰다.

2. Synthesis of 1,1-dichloro-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadiene.

Dichlorotetraphenylsilole의 모든 합성과정은 일반적으로 vacuum-line을 이용한 Schlenk techniques을 사용하였고 아르곤 가스 하에서 수행하였다.
Dichlorotetraphenylsilole의 합성을 하기 위해서 아르곤 가스 하에 먼저 diphenylacetylene (18 g, 100 mmole)넣고 lithium (2.76 g, 400 mmole)을 잘게 가위로 잘라서 넣은후 건조된 diethyl ether 130 mL를 아르곤 하에서 250 mL 슈랭크 플라스크에 넣는다. 교반 한 후 노란색 침전물이 생기면 30분정도 더 교반시켜준 후에 액체 질소로 급속냉각 시켜 고체상태일 때 $SiCl_4$ (23 mL, 200 mmol)를 첨가하여 서서히 침투하듯 반응 시키고 상온이 될 때까지 30분 정도 방치한 다음 ether를 충분히 넣고 교반시킨 후 12시간정도 방치하면 노란색 침전물과 녹색의 용액이 분리된다. 이 용액을 cannula를 이용하여 아르곤 하에서 다른 플라스크로 이동시켜서 결정이 생길 때 까지 용

매를 감압 하에서 농축 시켜준다. 결정이 생기면 온도를 올려 모두 다시 녹인 다음에 -20℃에서 재결정화 한다. 이렇게 재결정화 된 dichlorotetraphenylsilole은 연녹색의 정육면체 구조를 갖는 결정으로 얻을 수 있다. (*Scheme 3*)



Scheme 2. Synthesis of dichorotetraphenylsilole

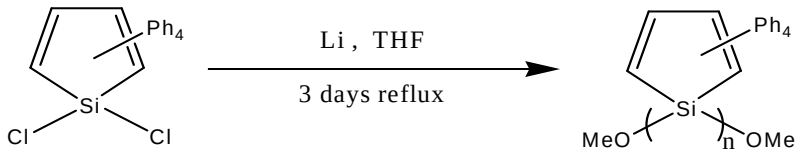
이 화합물은 전에 보고된 바에 의해 합성되어졌으며 모든 분광학적 data가 보고된바와 일치하였다.

(H, Sohn, R. R. Huddleston, D. R. powell, R. West, K. oka, X. yonghua, *J. Am. Chem. Soc,* ***1999***, 121, 2935-2936)

3. Synthesis of polytetraphenylsilole (PTPS)

이 실험의 목적인 migration의 유무를 확인하기위해 먼저 필요 물질인 PTPS (polytetraphenylsilole)를 합성하였다. dichlorotetraphenylsilole과 마찬가지로 모든 합성과정은 vacuum-line Schlenk techniques를 사용하고 아르곤 가스 하에서 수행하였다. PTPS의 합성을 위해 Schlenk line을 설치한 후

250 mL둥근 플라스크를 진공상태 하에 용매 THF (130 mL)와 출발물질인 dichlorosilole 3 g (6.6 mmol)과 lithium 91.2 mg (12.9 mmol)넣고 3일 동안 환류교반 시킨 후 감압상태에서 liquid nitrogen을 사용하여 2~3 mL정도 남을 때 까지 반응용액을 증발시켜 농축시킨다. 그리고 methanol (300~400 mL)을 1L비커에 넣은 후 methanol을 교반하면서 농축된 반응 용액을 스포이드로 천천히 떨어뜨리면 떨어지는 순간 노란색으로 뭉쳐지는 것 눈으로 확인할 수 있다. 이것을 여과하여 걸러낸 후 아르곤 가스 하에서 보관한다. (*Scheme 4*)



Scheme 3. Synthesis of polytetraphenylsilole (PTPS)

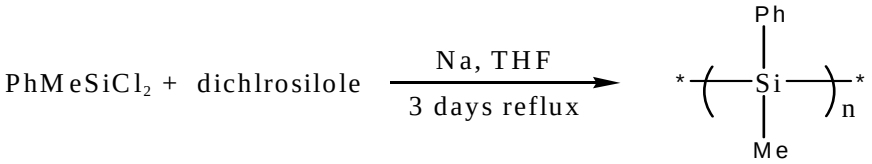
이 화합물은 전에 보고된 바에 의해 합성되어졌으며 모든 분광학적 data가 보고된바와 일치하였다.

(H, Sohn, R. R. Huddleston, D. R. powell, R. West, K. oka, X. yonghua, *J. Am. Chem. Soc,* ***1999***, 121, 2935-2936)

4. Synthesis of phenylmethylpolysilane (PMPS)

PMPS (phenylmethylpolysilane)는 기존에 보고 된 방법에 따라 합성하였다. 모든 합성과정은 vacuum-line Schlenk techniques를 사용하고 아르곤 가스 하에서 수행하였다. PMPS의 합성위해 Schlenk line을 설치한 후 250 mL 둥근 플라스크를 진공상태 하에 $PhMeSiCl_2$ 9.6 g (50 mmol)과 Na 3 g (100 mmol)을 넣고 용매인 toluene 120 mL를 첨가하여 3일 동안 환류 교반시킨다. 이때 $PhMeSiCl_2$를 첨가할 때에는 3일 동안의 환류교반이 끝난 후 감압상태에서 liquid nitrogen을 사용하여 2~3 mL정도 남을 때까지 반응용액을 증

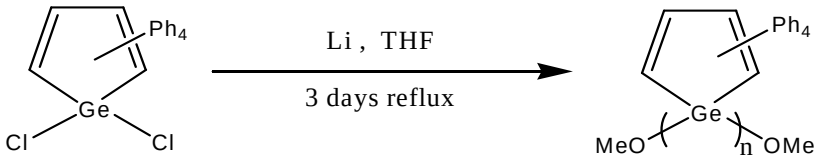
발시켜 농축시킨다. 그리고 methanol (300~400 mL)을 1L비커에 넣은 후 methanol을 교반하면서 농축된 반응 용액을 스포이드로 천천히 떨어뜨리면 떨어지는 순간 하얀색으로 뭉쳐지는 것을 눈으로 확인할 수 있다. 이것을 여과하여 걸러낸 후 아르곤 가스 하 에서 보관한다. (*Scheme 5*)



Scheme 4. Synthesis of phenylmethylpolysilane (PMPS)

5. Synthesis of polytetraphenylgermole (PTPG)

모든 합성과정은 vacuum-line schlenk techniques를 사용하고 아르곤 가스 하에서 수행하였다. PTPG (polytetraphenylgermole)의 합성위한 용매인 Schlenk line을 설치한 후 250 ml둥근 플라스크를 진공상태 하에 dichlorotetraphenylgermole 3 g (6.01 mmol)과 lithium 83.28 mg (12 mmol)을 넣고 용매인 THF (120 ml)를 첨가하여 3일 동안 환류 교반시킨다. 3일 동안의 환류교반이 끝난 후 감압상태에서 liquid nitrogen을 사용하여 2~3 ml정도 남을 때 까지 반응용액을 증발시켜 농축시킨다. 그리고 methanol (300~400 ml)을 1L비커에 넣은 후 methanol을 교반하면서 농축된 반응 용액을 스포이드로 천천히 떨어뜨리면 떨어지는 순간 노란색으로 뭉쳐지는 것을 눈으로 확인할 수 있다. 이것을 여과하여 걸러낸 후 아르곤 가스 하에서 보관한다. (*Scheme 5*)



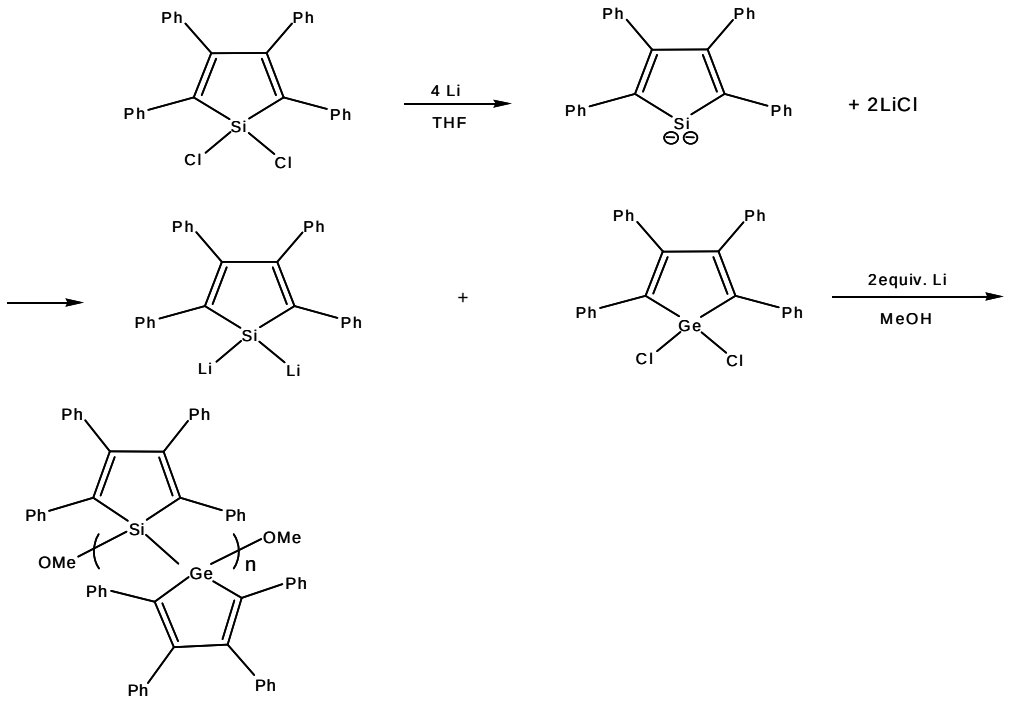
Scheme 5. Syntheses of polytetraphenylgermole (PTPG)

이 화합물은 전에 보고된 바에 의해 합성되어졌으며 모든 분광학적 data가 보고된바와 일치하였다.

(H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.*2003, 3821-3830)

6. Synthesis of silole-germole copolymer

모든 합성과정은 vacuum-line Schlenk techniques를 사용하고 아르곤 가스 하에서 수행하였다. silole-germole copolymer의 합성을 위한 Schlenk line을 설치한 후 250ml둥근 플라스크를 진공상태 하에 dichlorotetraphenylsilole 3 g (6.6 mmol)과 4 당량 lithium 184.4 mg을 넣고 용매인 THF (120 mL)를 첨가하여 상온상태에서 8시간동안 교반시키면 silole dianion과 반응하고 남은 lithium이 존재하게 된다. 남아있는 lithium을 제거한 후 germole 3 g (6.6 mmol)를 첨가하여 3일 동안 환류 교반시킨다. 3일 동안의 환류교반이 끝난 후 감압상태에서 liquid nitrogen을 사용하여 2~3 mL정도 남을 때 까지 반응용액을 증발시켜 농축시킨다. 그리고 metanol (300~400 mL)을 1L비커에 넣은 후 methanol을 교반하면서 농축된 반응 용액을 스포이드로 천천히 떨어뜨리면 떨어지는 순간 노란색으로 뭉쳐지는 것을 눈으로 확인할 수 있다. 이것을 여과하여 걸러낸 후 아르곤 가스 하에서 보관한다. 과정은 (*Scheme 6*)에 나타내었다.



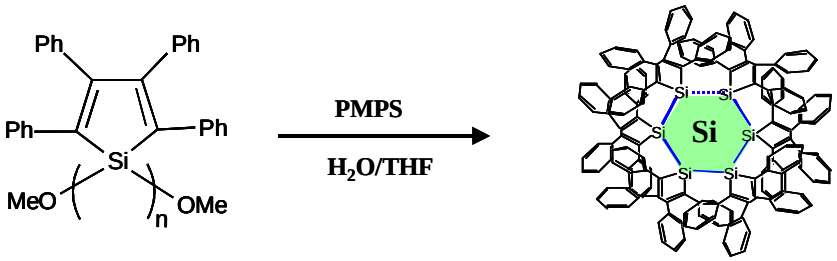
Scheme 6. Syntheses of silole-germole copolymer.

이 화합물은 전에 보고된 바에 의해 합성되어졌으며 모든 분광학적 data가 보고된바와 일치하였다.
(H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.*2003, 3821-3830)

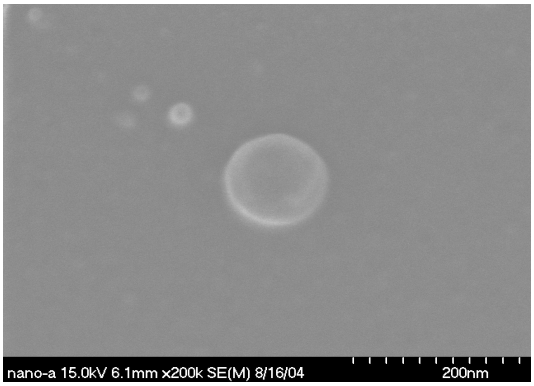
7. Synthesis of PTPS and PTPG/PMPS nanoaggregates

발광 효율을 높이기 위한 PMPS를 함유한 PTPS의 nanoaggregates의 제조는 PTPS or PTPS에 대하여 대응하는 질량비의 PMPS를 혼합 후, tetrahydrofuran 또는 diethylether등의 유기용매에 용해시켜, PTPS의 농도가 10 μg/L가 되도록 고분자 용액을 제조하고, 상기 고분자 용액을 90 부피비의 물에 첨가하면서 상온에서 3~4시간 동안 교반하는 것으로 PTPS nanoaggregates

나 PTPS/PMPS nanoaggregates를 합성한다. (*Scheme 8*)
PMPS를 함유한 PTPG nanoaggregates의 합성 방법은 위 7번의합성 방법과 동일하다. (*Scheme 9*)는 PTPS nanoaggregates paticle의 SEM image이다.



Scheme 7. Synthesis of PTPS/PMPS nanoaggregates



Scheme 8. SEM image of PTPS nanoaggregates paticle

Ⅲ. *Results and Discussion*

1. PTPS와 PMPS의 분자상태의 energy migration.

위의 합성으로 얻어진 PTPS와 PMPS를 toluene에 녹인 후 분자상태에서의 energy migration을 조사하였다. 먼저 PTPS와 PMPS 각각의 발광파장을

측정해 보았을때 PTPS의 경우 520 nm에서 단일 발광밴드를 보였고 PMPS의 경우 350 nm에서 단일 발광밴드를 보였다. 또한 toluene에서 같은 PTPS 농도 (10 ㎍/L)와 같은 조건이 되도록 PTPS와 PMPS의 비율을 10:1로 혼합하여 발광파장을 측정하였다. 그 결과를 아래 (***Figure 1***)에 나타내었다. 아래 스팩트럼에서 보는바와 같이 toluene에 두 고분자가 완전히 용해되어 응집이 되지 않은 분자상태에서는 두개의 독립적인 발광밴드가 얻어졌으면 이는 각각 PTPS와 PMPS의 발광밴드와 일치하므로 두 고분자 사이에는 energy migration이 일어나지 않음을 설명한다.

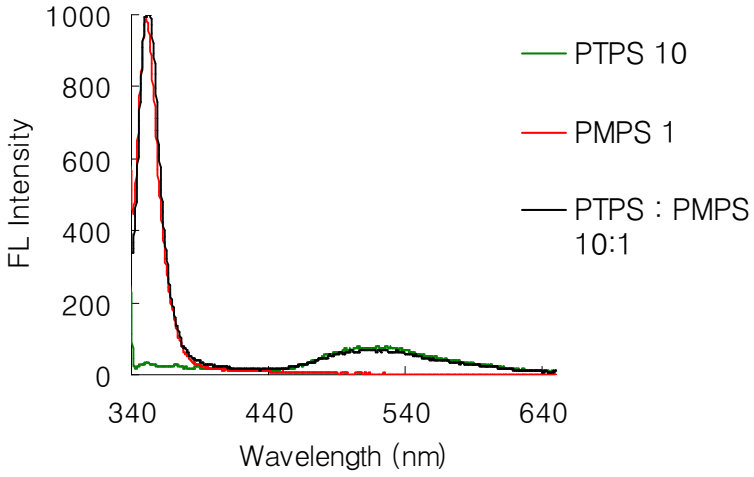


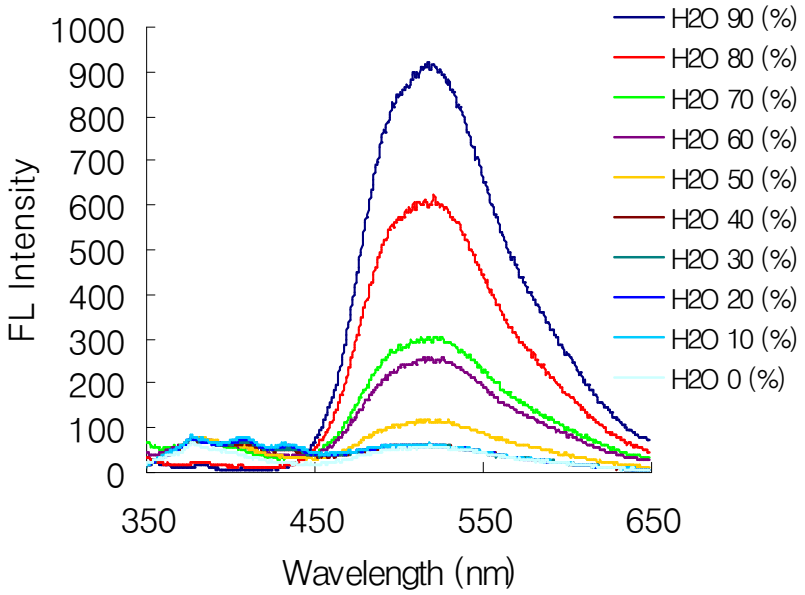
Figure. 1 Photoluminescence spectrafor PTPS, PMPS and PTPS/PMPS mixture in toluene.

2. Nanoaggregates 상태에서의 PTPS와 PMPS사이의 energy migration.

2-1. PTPS와 PMPS의 중량비율이 10:5인경우의 nanoaggregates.

분자상태에서는 PTPS와 PMPS사이에서 energy migration이 일어나지 않았

기 때문에 nanoaggregates상태에서 energy migration이 되는지의 유무를 먼저 알아보았다. 앞에서 설명하였지만 여기에서 nanoaggregates란 THF에 녹인 분자상태를 물과 일정한 비율로 섞어서 발광효율울 높이는 물질을 말하며 (***Figure 2***)는 THF와 물의 비율이 1:9 일때 가장 높은 발광효율을 나타낸다는 것을 나타낸 것이다. 이는 UV light을 아래 분자상태와 nanoaggregates상태를 놓고 보았을 때 시각적으로도 확연하게 발광성면에서 차이가 있음을 보여준다.(***Scheme10***) 분자상태에서 PTPS보다 nanoaggregates상태의 PTPS의 발광효율이 훨씬 좋다는것을 결과를 통하여 확인할수있었다. (***Figure 3***)



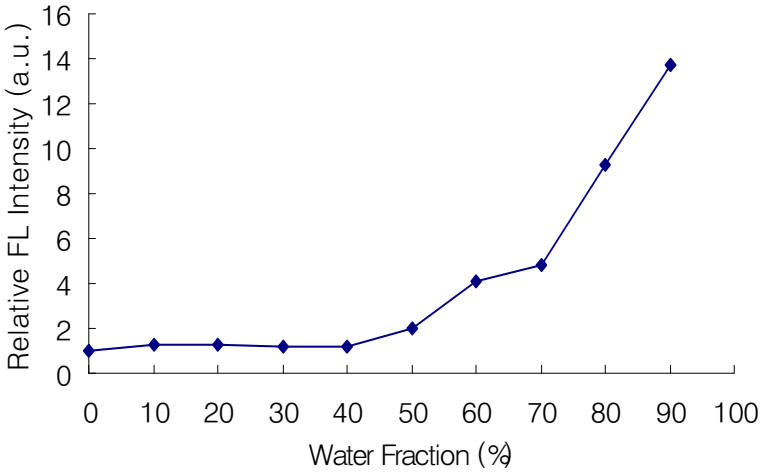


Figure. 2 Synthesis of PTPS nanoaggregates, changed water fraction (Water fraction from top;90%, 80%, 70%, 60%, 50%, 40%, 0%).

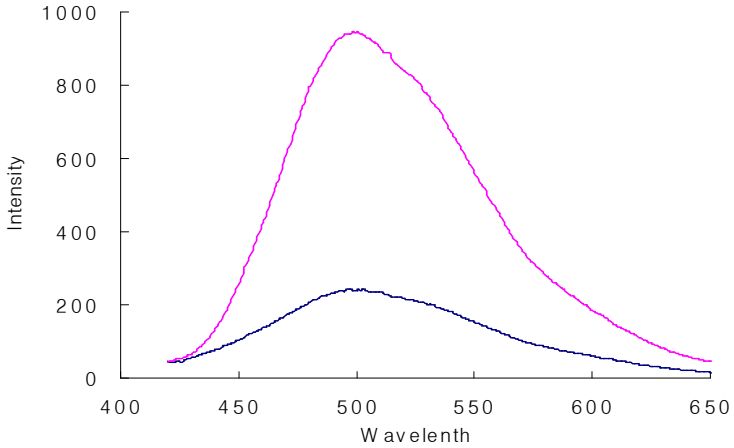
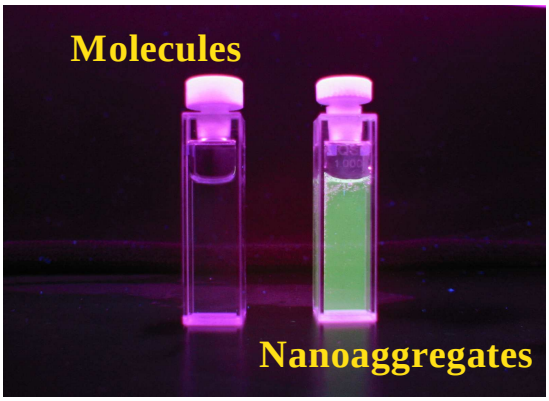


Figure. 3 Polysilole and nanoaggregates photoluminescence spectra.



Scheme 9. Image of PTPS molecular state and PTPS nanoaggregates state under UV light.

Energy migration유무를 알아보기 위해서 PTPS와 PMPS의 중량비율이 10:5의 비율로 섞은 후 물과 THF가 9:1 부피비인 용액에서 nanoaggregates를 만들었다. (***Figure 4***)는 같은 농도의 PTPS를 함유한 PTPS nanoaggregates의 photoluminescence spectrum과 50% PMPS중량비를 함유한 PTPS/PMPS nanoaggregates의 photoluminescence spectrum을 비교한 것이다. 순수한 PMPS nanoaggragates의 발광 spectrum은 360 nm에서 발광 밴드를 기록하였으나 PTPS/PMPS nanoaggregates에서는 360 nm에서 나오던 PMPS nanoaggragates의 최고발광파장이 거의 감소되었고 520 nm에서 나오는 PTPS/PMPS nanoaggragates의 발광밴드는 PTPS nanoaggragates의 발광밴드와 같은 파장에서 약 3배정도로 증가되었다. 이는 PMPS와 PTPS가 혼합된 nanoaggragates에서 PMPS의 발광 energy가 PTPS로 전이되어 흡수됨으로써 발광효율이 증가되었다는 것을 보여준다.

(***Scheme 10***)은 PTPS/PMPS nanoaggragates의 SEM image이다.

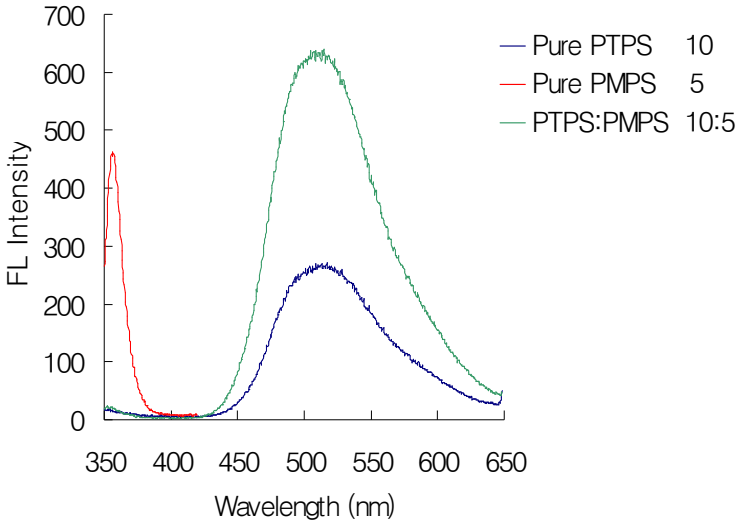
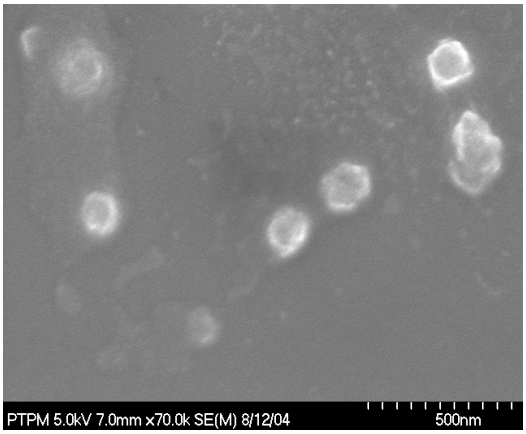


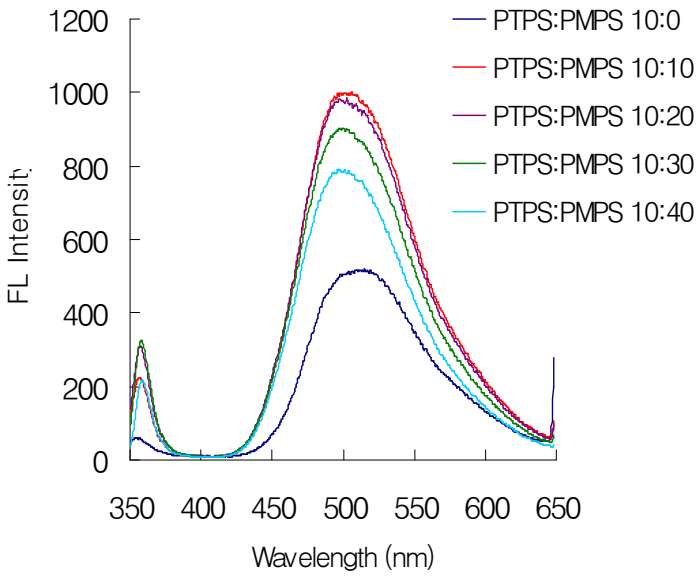
Figure. 4 Photoluminescence spectra for PTPS, PMPS, and PTPS/PMPS mixture in nanoaggregates. (water fractoin is 90%)



Scheme 10. SEM image PTPS/PMPS nanoaggregates particle

2-2. PTPS와 PMPS의 중량비율이 10:0, 10:10, 10:20, 10:30, 10:40인 경우의 PTPS/PMPS nanoaggregates의 발광성 비교.

위의 그래프의 결과를 보았을 때 nanoaggregates상태에서 energy migration이 일어남을 확인할 수 있었는데 여기에서는 물과 THF가 9:1 부피비인 용액에서 어떤 중량비율로 PTPS와 PMPS를 혼합하여 PTPS/PMPS nanoaggregates를 만들었을때 가장 좋은 발광효율을 얻을지 실험을 통하여 확인해보았다. 우선 PTPS의 중량을 10으로 고정하고 PMPS의 중량을 0, 10, 20, 30, 40 순으로 증가시켜본 결과 PTPS와 PMPS의 중량비율이 10:10비율일때 가장 높은 광발광성을 보여 주었다. 이는 energy migration이 1:1일때 가장 효율적으로 일어났고 그 뒤로는 PMPS의 양을 더 증가할수록 효율이 감소되었다. (***Figure 5***)



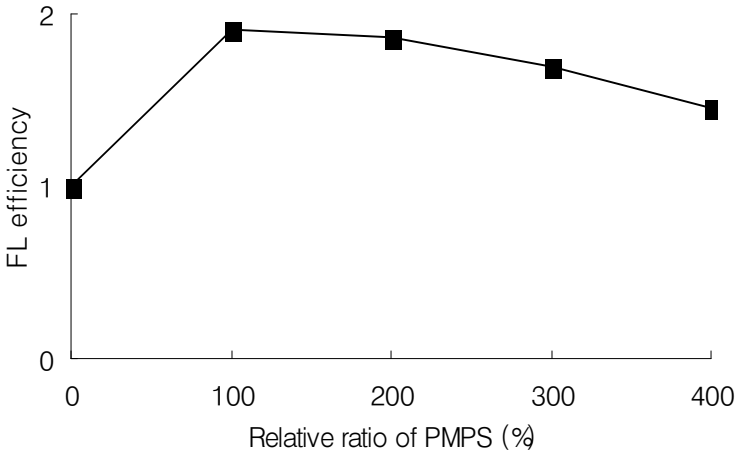


Figure. 5 Comparison of photoluminescence spectra PTPS/PMPS nanoaggregates. (from top, 10:10, 10:20, 10:30, 10:40, 10:0)

2-3. 가장 좋은 energy migration이 일어난 PTPS와 PMPS의 중량비율.

실험결과로 나온 PTPS와 PMPS의 중량비율이 10:10의 중량비율에서 energy migration의 효율이 가장 좋음을 실험을 통하여 확인하였는데 더 나아가 좀 더 세밀한 중량비율 조건을 찾기 위한 실험을 하였다. 전 실험에서 가장 energy migration이 잘 일어났던 PTPS와 PMPS의 중량비율이 10:10을 10:9, 10:7, 10:5, 10:3의 순으로 PMPS의 양을 줄여보았다. (***Figure 6***)에서는PTPS와 PMPS의 중량비율이 10:9일 경우 energy migration의 효율이 다른 어느 중량비율보다 발광효율이 우수함이 나타난 그래프이다.

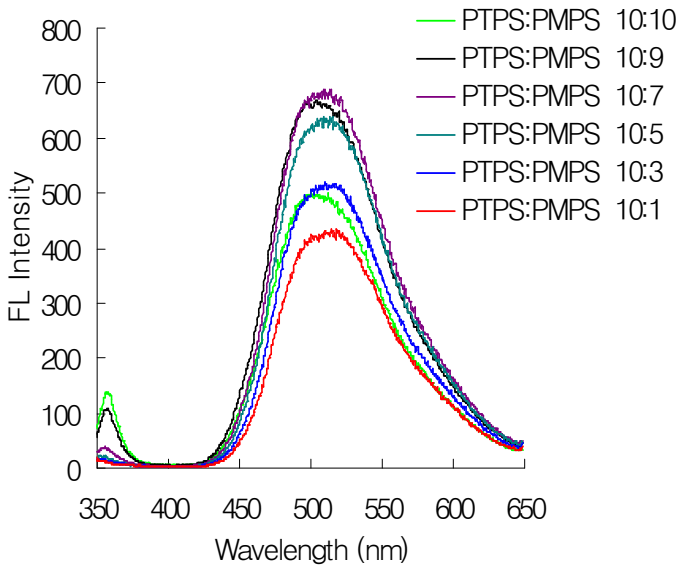
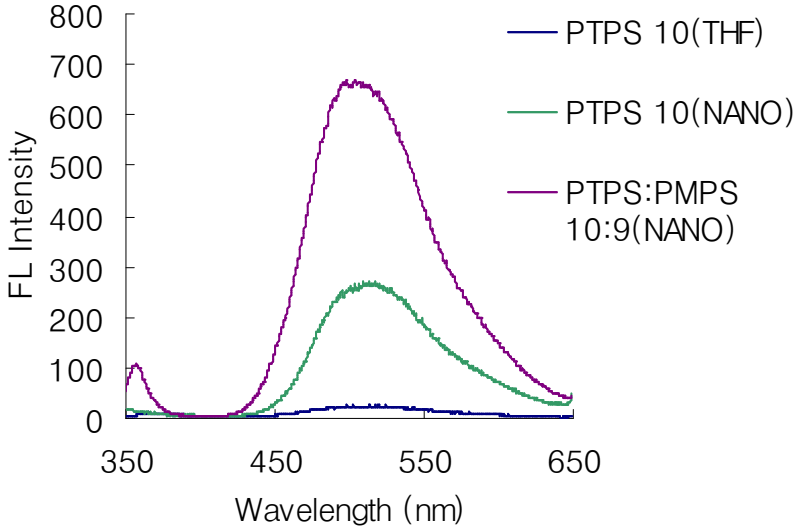


Figure. 6 Comparison of photoluminescence spectra PTPS/PMPS nanoaggregates. (from top, 10:9, 10:7, 10:5, 10:3, 10:1)

2-4. 분자상태의 PTPS와 nanoaggregates상태의 PTPS 및 PTPS/PMPS nanoaggregates에서의 발광효율 비교.

위의 실험들을 통하여서 분자상태인 PTPS보다 nanoaggregates상태일 때의 PTPS가 발광효율이 더 증가하였고, 그보다도 energy migration을 할 수 있는 PTPS/PMPS nanoaggregates상태에서 발광효율은 더욱 증가함을 확인하였다. 같은 농도의 PTPS가 존재할 경우, 분자상태의 PTPS, PTPS nanoaggregates, 그리고 energy migration이 가능한 PTPS/PMPS nanoaggregates의 발광효율을 비교해보면 분자상태의 PTPS보다 PTPS nanoaggregates는 13.7배의 발광효율이 증가되었고, energy migration이 가능한 PTPS/PMPS nanoaggregates는 분자상태의 PTPS보다 24.4배나 더 좋은 발광효율을 보임을 (***Figure 7***)을 통하여 확인하였다.



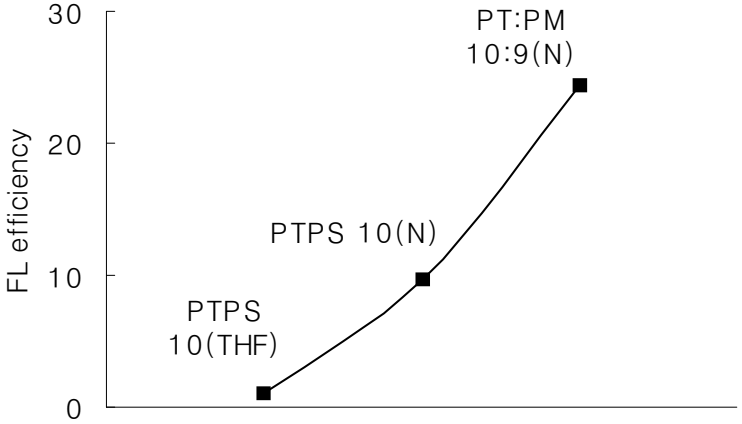
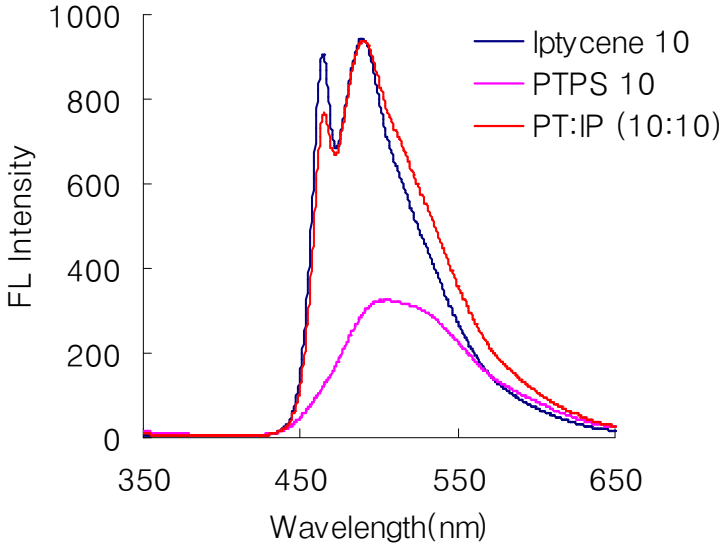


Figure. 7 Photoluminescence spectra for PTPS, PTPS nanoaggregates and PTPS/PMPS mixture in nanoaggregates.
(water fractoin is 90%)

3. Nanoaggregates 상태에서의 PTPS와 iptycene polymer사이의 energy migration.

다음 실험은 좋은 발광효율과 발광물질로 유명한 iptycene polymer와 PTPS 간에 migration이 일어나는지에 대한 실험을 하였는데 만약 energy migration이 일어난다면 지금까지 실험한 PTPS/PMPS nanoaggregates상태 보다도 훨씬 좋은 발광효율을 가질 것이라는 생각이 들었다. (*Scheme 12*)은 iptycene polymer의 화학적인 구조를 나타낸 것 이다. 위에서 실험한 모든 조건을 같게 하고 PTPS와 iptycene polymer의 중량비율을 10:10으로 혼합해서 Photoluminescence spectrum으로 조사해보았으나 기대와는 달리 PTPS와 iptycene polymer사이에는 energy migration이 일어나지 않음을 확인할 수 있었다. (*Figure 8*)은 같은 중량을 갖는 세 가지 샘플 즉 iptycene nano aggregates, PTPS nanoaggregates, 그리고 iptycene을 함유한 PTPS/iptycene nanoaggregates의 발광 스팩트럼을 나타낸 것으로 그 어떤 발광성의 변화도 PTPS/iptycene nanoaggregates에서는 일어나지 않는 것으로 보아 nanoaggregates상태의 PTPS와 iptycene polymer 사이에서는 energy migration이 일어나지 않음을 확인하였다.



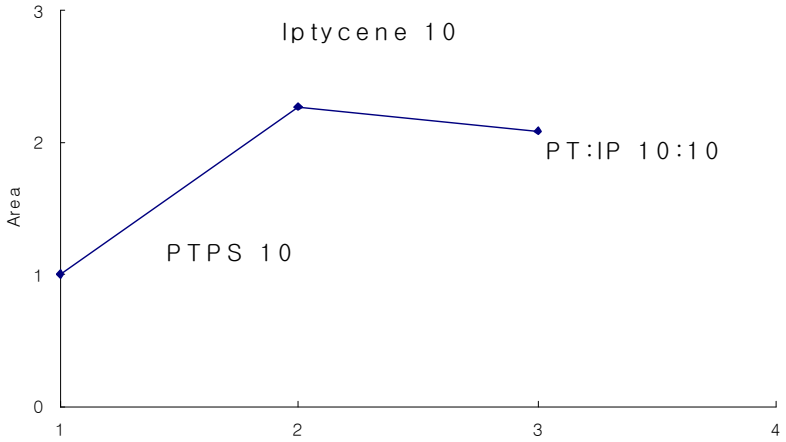
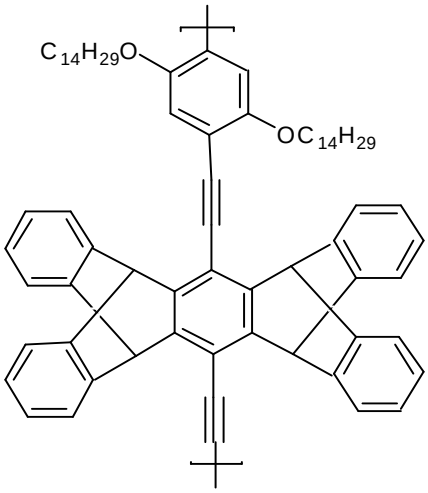


Figure 8. Photoluminescence spectra for PTPS, iptycene polymer, and PTPS/iptycene polymer mixture in nanoaggregates. (water fractoin is 90%)



Yang, J.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11864.

Scheme 12. Chemical structure of iptycene polymer

*4. Nanoaggregates*상태에서의 *PTPG*와 *PMPS*사이의 *energy migration.*

4-1. PTPG와 PMP의 중량비율이 10:5인 경우 nanoaggragates상태에서의 발광효율 비교.

PTPS와 PMPS의 경우와 마찬가지로 energy migration의 유무를 먼저 알아보기 위해서 PTPS와 PTPG의 중량비율이 10:5의 비율로 섞은 후 물과 THF가 9:1 부피비인 용액에서 nanoaggregates를 만들었다. (***Figure 9)***는 같은 농도의 PTPG를 함유한 PTPG nanoaggregates의 photoluminescence spectrum과 50%의 PMPS중량비를 함유한 PTPG/PMPS nanoaggregates의 photoluminescence spectrum을 비교한 것이다.

순수한 PMPS nanoaggregates의 발광 spectrum은 360 nm에서 발광밴드를 관측되었으나 PTPG/PMPS nanoaggregates에서는 360 nm에서 나오던 PMPS nanoaggregates의 최고발광파장이 거의 감소되었고 510 nm에서 나오

는 PTPG/PMPS nanoaggregates의 발광밴드는 PTPS nanoaggregates의 발광밴드와 같은 파장에서 약 2배정도로 증가되었다. 이는 PMPS와 PTPG가 혼합된 nanoaggregates에서 PMPS의 발광 energy가 PTPS로 전이되어 흡수됨으로써 발광효율이 증가되었다는 것을 관찰하였다.

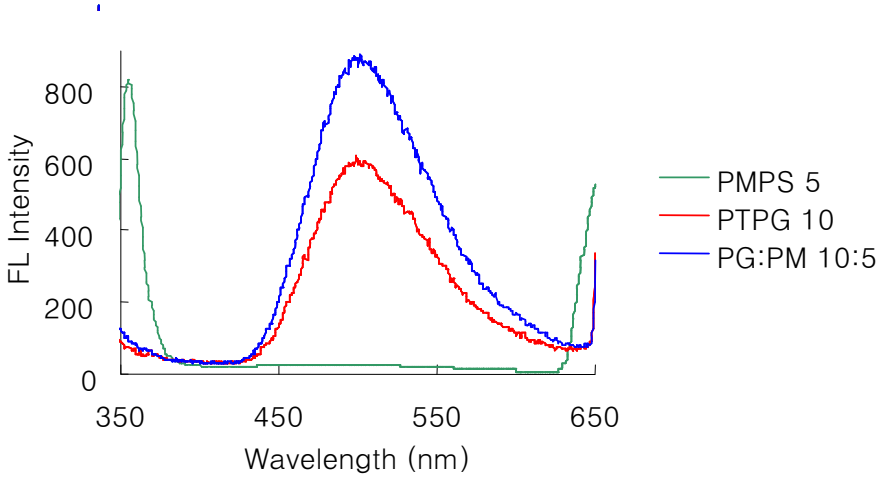


Figure 9. Luminescence spectra for PMPS, PTPG, and PTPG/PMPS(10:5) in nanoaggregates

4-2. PTPG와 PMPS의 중량비율이 10:0, 10:10, 10:20, 10:30, 10:40, 10:50인경우 nanoaggregates에서의 발광효율을 비교.

전 실험에서 PMPS에서 PTPG로 energy migration된다는 것은 위의 실험을 통하여 확인하였다. PTPG 중량비율을 10으로 고정하고 PMPS를 혼합하지 않았을 때, 그리고 차례대로 PMPS의 중량비율을 10씩 증가시켜서 50까지 발광성을 조사하였으며 이를 (***Figure 10***)에 나타내었다. 결과는 PMPS의 중량비율이 10일 때, 발광효율이 급격히 증가하며 40이 될 때까지 발광효율이 일정하게 증가된다. 그라나 PMPS의 중량비율이 50 이상에서는 더 이상 PTPG/PMPS nanoaggregates의 발광효율이 증가되지 않음을 확인할 수 있었

다.

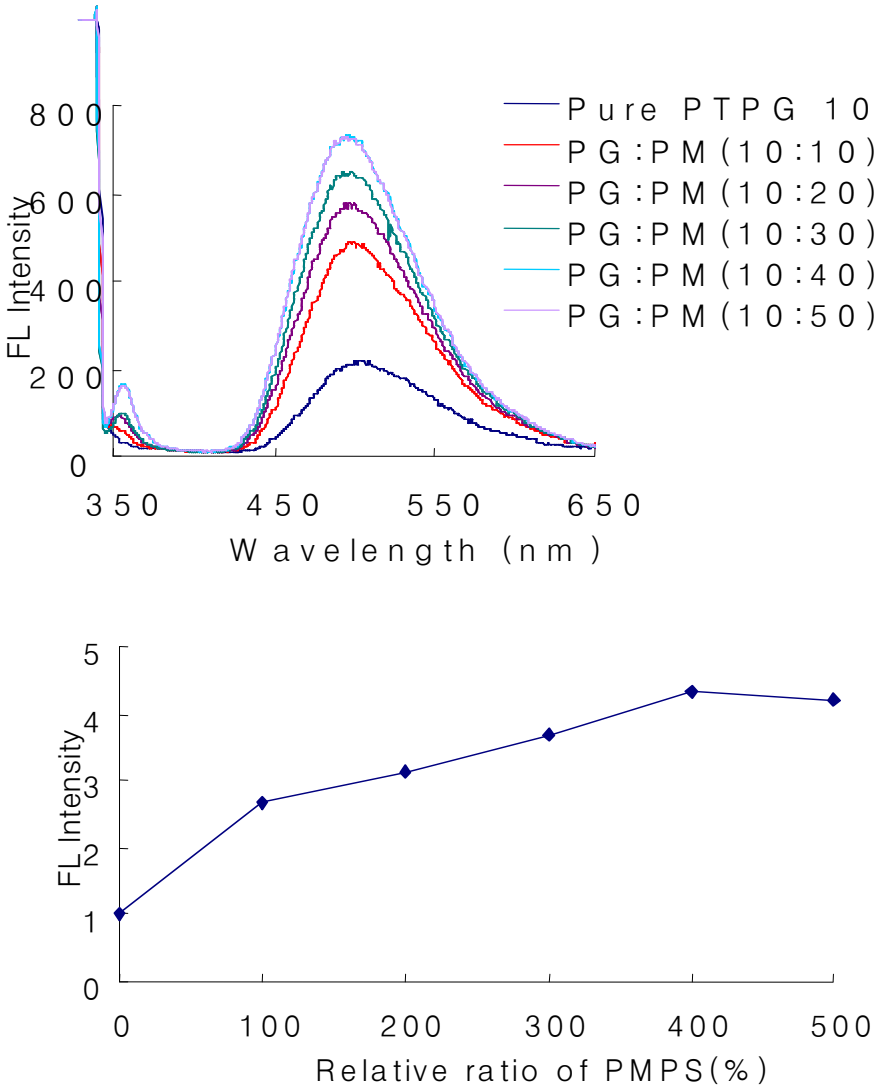
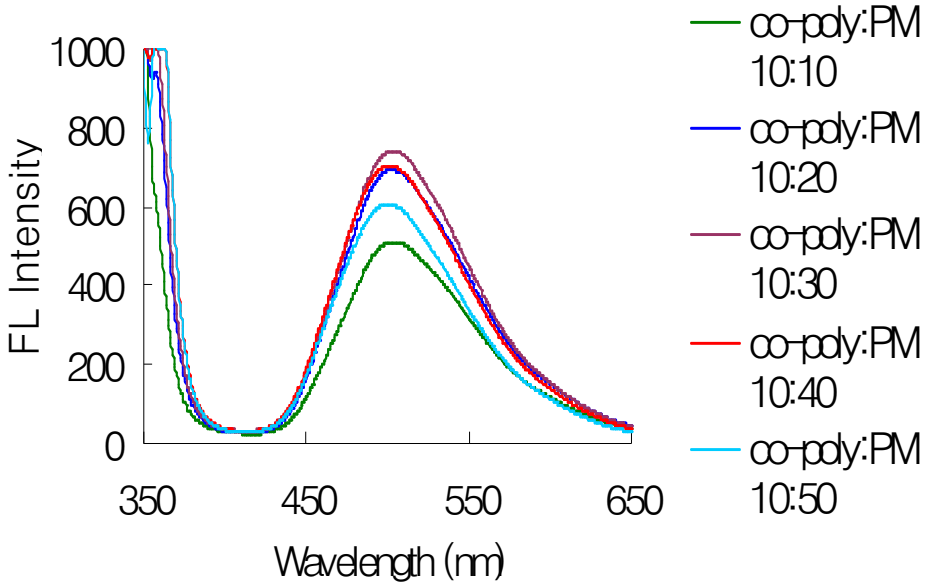


Figure 10. Comparison of photoluminescence spectra PTPG/PMPS nanoaggregates.
(from top, 10:40, 10:50, 10:20, 10:30, 10:10,10:0)

5. *Nanoaggregates*상태에서의 *silole-germole copolymer*와 *PMPS*사이의 *energy migration.*

Copolymer의 중량비율을 10으로 고정하고 PMPS를 혼합하지 않았을 때, 그리고 차례대로 PMPS의 중량비율을 10씩 증가시켜서 50까지 발광성을 조사하였으며 이를 (***Figure 11***) 에 나타내었다. 결과는 PMPS의 중량비율이 30일 때, 발광효율이 가장 크게 증가하였으며 다른 것들은 중량비율이 10:40, 10:20, 10:30, 10:50, 10:10순위로 나타났다. 10:30이후로는 오히려 copolymer /PMPS nanoaggregates의 발광효율이 감소를 확인할 수 있었다.



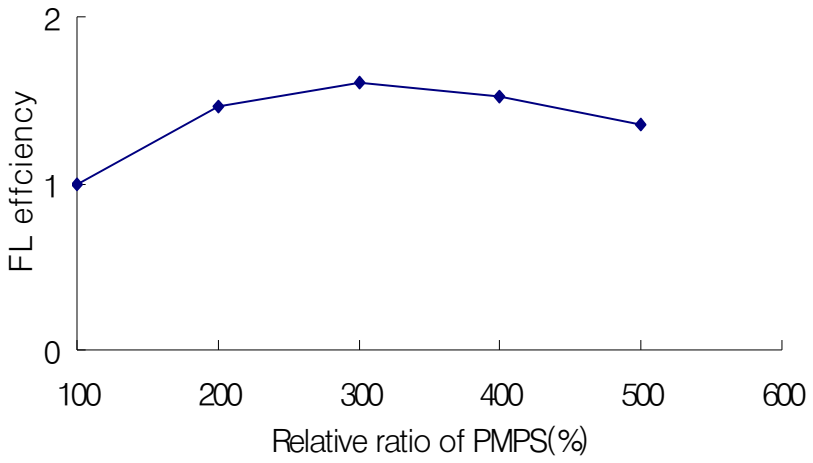


Figure 11. Comparison of photoluminescence spectra silole-germole Copolymer/PMPS nanoaggregates.
(from top, 10:30, 10:40, 10:20, 10:50, 10:10)

Ⅳ. *Conclusions*

이연구의 목적은 LED에 적용될 수 polymetallole들을 합성하고 energy migration기술을 이용하여 발광 효율을 증가시키는데 초점을 맞추었다. silole에서 polymer형태인 polysilole (PTPS)로, 여기에서 더욱더 발광성을 증대시킨 nanoaggregates 상태 polysilole (PTPS)로, 최종적으로 이것보다도 훨씬 발광성을 높인 energy migration된 PTPS(polysilole)/PMPS과 PTPG(polygermole)/PMPS, silole-germole copolymer/PMPS nanoaggregates 까지의 연구 결과들을 확인해 본 결과, energy migration기술을 이용하면 발광효율을 기존의 물질들보다 훨씬 극대화 시킬 수 있었다. 간단하게 결과를 언급해보면 분자상태의 PTPS보다도 nanoaggregates 상태 PTPS는 13.7배이상 발광성이 높았고, PMPS에서 migration된 nanoaggregates상태 PTPS는 24.4배 이상으로 발광성이 좋아져 많은 발광성의 차이가 있음을 확인할수

있었다. polygermole (PTPG)나 silole-germole copolymer도 polysilole (PTPS)과 비슷한 결과를 얻었다. 단 PTPS와 PMPS에서 가장 좋은 Energy migration 중량비율이 PTPS:PMPS에서 10:9 라면 PTPG:PMPS는 10:40, silole-germole copolymer:PMPS는 10:30이라는 점이다.

위의 결과들은 LED물질로서 실질적으로 적용되기에는 미흡하지만 앞으로 더욱더 연구되어지면 LED물질로서 훌륭한 신소재가 될 수있을것이다.

Ⅷ. *References.*

(1) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539-541.

(2) Bradley, D. D. C. *Chem. Brit.* **1991**, *27*, 719-723.

(3) Burroughes, J. H.; Jones, C. A.; Friend, R. H. *Nature* **1988**, *335*, 137-141.

(4) Yang, Y.; Heeger, A. J. *Nature* **1994**, *372*, 344-346.

(5) Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C. Santos, D. A. D.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121-128.

(6) Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Kraft, A.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Friend, R. H.; Gymer, R. W. *Nature* **1992**, *356*, 47-49.

(7) Greenham, N. C.; Moratti, S. C.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. *nature* **1993**, *365*, 628-630.

(8) Halls, J. J.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Nature* **1995**, *376*, 498-500.

(9) Sohn, H.; Huddleston, R. R.; Powell, D. R.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2935-2936.

(10) Xu, Y.; Fujino, T.; Naito, H.; Dohmaru, T.; Oka, K.; Sohn, H.; West, R. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, 6915-6918.

(11) Tamao, K.; Uchida, M.; Izumizawa, T.; Furukawa, K.; Yamaguchi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11974-11975.

(12) Yamaguchi, Y. *Synthetic Met.* **1996**, *82*, 149-153.

(13) Yamaguchi, S.; Tamao, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2327-2334.

(14) Yamaguchi, S.; Endo, T.; Uchida, M.; Izumizawa, T.; Furukawa, K.; Tamao, K. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1683-1692.

(15) Sanji, T.; Sakai, T.; Kabuto, C.; Sakurai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**,

120, 4552-4553.

(16) West, R.; Shon, H.; Powell, D. R.; Mueller, T.; Apeloig, Y. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* ***1996***, 35, 1002-1004.

(17) K. Tamao. *J. Am. Chem. Soc.* ***1996***, 118, 11974.

(18) J. Dubac. ; C. Guerin. ; P. Meunier. ; *The Chemistry of Organic Silicon Compounds.* ***1998***, 2, 34.

(19) K. Tamao. *Organiosilicon Chemistry IV. From Molecules to Materials.* ***2000***, 245-251.

(20)West, R.; Sohn, H.; Bankwitz, U.; Calabrese, J.; Apelog, Y.; Mueller, T. *J. Am. Chem. Soc.* ***1995***, *117*, 11608-11609.