

벤족사졸 화합물을 함유한 고분자 박막에서 형광 패터닝

김태훈***# · 장근석** · 이택승*†

*충남대학교 유기재료공학과, **SKC Haas 디스플레이필름
(2016년 12월 23일 접수, 2017년 1월 23일 수정, 2017년 1월 25일 채택)

Fluorescence Patterning on the Polymer Films Containing a Benzoxazole Compound

Tae Hoon Kim***#, Geunseok Jang**#, and Taek Seung Lee*†

*Organic and Optoelectronic Materials Laboratory, Department of Organic Materials Engineering,
Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

**SKC Haas Display Films, 112 Seonggeo-gil, Seonggeo-eup, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31044, Korea

(Received December 23, 2016; Revised January 23, 2017; Accepted January 25, 2017)

초록: 광기록 저장재료로서 벤족사졸을 사용하기 위하여 벤족사졸 유도체(PPHBO)를 2,5-dihexyloxybenzene-1,4-diboronic acid와 *t*-butoxycarbonyl(*t*-Boc)기로 치환된 벤족사졸을 사용하여 합성하였으며, 이의 광학적 성질을 측정하고, UV 조사에 의해 형광색이 변화하는 특성을 이용하여 형광 패터닝을 수행하였다. *t*-Boc기가 보호/탈보호된 벤족사졸 화합물의 용액에서와 고상에서 광학적 성질을 분자 conformation 관점에서 분석하였으며, 이를 기반으로 이 화합물의 분자내 양성자 이동 특성을 이용하여 형광 패터닝에 사용하였다. 벤족사졸 화합물을 PVA와 혼합하고, 실리콘 웨이퍼를 기판으로 하여 UV 조사에 의하여 형광이 변화하는 특성을 이용하여 UV 광기록 및 삭제를 실시하여 광기록 저장재료로서 활용성을 연구하였다.

Abstract: *p*-Phenylene dihydroxyphenylbenzoxazole (PPHBO) compound was synthesized with *t*-butoxycarbonyl (*t*-Boc)-protected benzoxazole moiety and 2,5-dihexyloxybenzene-1,4-diboronic acid, followed by cleavage of the *t*-Boc group, in which PPHBO would be used for optical recording because of its unique photophysical properties. The optical properties of PPHBO were investigated in solution and in the solid state in terms of molecular conformation. The intramolecular proton transfer in PPHBO was used for fluorescence patterning. The solid film (mixed with PVA) on silicon wafer showed fluorescence quenching under UV irradiation, which was used for photo-triggered recording and erasing.

Keywords: hydroxyphenylbenzoxazole, fluorescence patterning, optical recording.

서 론

광감응성 분자들의 광물리적 성질은 광촉매, 광치료, 광기록장치 및 광학센서와 같은 다양한 연구 분야에서 많은 관심을 받아왔다.¹⁻⁴ 광감응성 분자 중 자외선이나 가시광선과 같은 빛에 의해 들뜬 상태가 되어 분자내 양성자 이동 현상(excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT), 분자내 전하 이동 현상(intramolecular charge transfer, ICT) 등을 일으키는 분자들이 많이 연구되고 있다.⁵⁻⁸ 광감성 분자들의 특성 중에서도 ESIPT 현상은 여기된 분자 내에서 양성자가 이동하여 빛의 흡수밴드와 방출밴드의 거리(Stokes' shift)를 크

게 증가시킬 수 있어, 높은 광이득에 의한 자극 발광 구현에 유리한 특성을 가지게 된다.⁹⁻¹³ ESIPT 현상의 큰 특징은 자기 흡수가 없이 큰 Stokes' shift를 갖는 방출(100-200 nm)을 보이며, enol(E-E*)-keto(K-K*)를 통하는 빠른 4단계 광도토머화에 의한 두 개의 방출 밴드를 갖는다. 따라서 이러한 독특한 광화학 반응을 이용하여 고체 유기색소 레이저에 응용할 수 있는 광이득이 큰 ESIPT재료 개발과 효율적인 유도자 연방출 현상을 구현했다. 대표적인 ESIPT 물질인 2-하이드록시시페닐벤족사졸(2-hydroxyphenylbenzoxazole, HBO)은 UV 광조사에 여기되면 분자 내에서 수소 양이온이 이동하여 형광이 변화하는 성질을 갖고 있어 많은 관심을 받고 있으며,¹⁴⁻¹⁶ 일반적으로 가역적으로 분자내 수소이동이 발생한다. 벤족사졸의 경우에는 ESIPT에 의하여 형광과장이 변하는 특성을 가지며 형광 강도도 변하기 때문에, 형광을 가역적으로 제어하여 형광 메모리용 소재로 다양한 응용이 가능하다. 이러한

#These authors contributed equally.

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: tslee@cnu.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

광감응성 분자들을 이용하여 마이크로미터 크기의 이미지를 반복적으로 기록 및 삭제하여, 형광 유기 분자를 광기록 저장 장치로 사용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있으며,¹⁷⁻¹⁹ 빛 에너지뿐만 아니라, 열에 의하여 재사용이 가능한 프린팅 재료가 가시광 염료와 액정을 사용하여 개발되었다.²⁰ 이러한 공액화 형광 분자는 화학센서, 기록 저장 장치 그리고 전기적 발광 장치로 널리 사용되고 있으며, 다양한 헤테로 분자들이 이들의 기계적, 열적 안정성과 같이 높은 전자 이동성을 가지고 있기 때문에 많은 연구가 이뤄지고 있다.²¹⁻²⁴ 최근에는 광산발생제(photoacid generator)를 사용하지 않고 공액화 형광 HBO 고분자의 이미지 패터닝이 발표되었으나,²⁵ 254 nm의 UV 조사에 따라 HBO 고분자의 소광 메커니즘은 명확하게 밝혀지지 않았다. 본 연구에서는 이러한 벤족사졸의 소광 메커니즘을 조사하기 위하여 *p*-phenylene dihydroxyphenylbenzoxazole(PPHBO)를 합성하였고, 이 화합물의 용액과 고상에서 형광 특성을 분석하여, ESIPT를 갖는 분자의 광에 의한 소광의 메커니즘을 조사하였으며, 궁극적으로 PPHBO를 함유하는 고분자 박막에 재사용이 가능한 광패터닝의 가능성에 대해 실험하였다.

실 험

기기. ¹H NMR 스펙트럼은 Bruker ARX-300 spectrometer를 사용하여 얻었으며, UV/vis 스펙트럼은 Varian 50 Bio spectrometer를 사용하여 측정하였다. 형광 스펙트럼은 적분기가 있는 PTI Quartmaster Q/M-4/2003 spectrometer를 사용하여 얻었으며, 형광 박막의 사진은 Canon A80 디지털 카메라를 사용하여 촬영하였다.

재료 및 시약. 단량체 합성에 사용된 5-bromo-2-hydroxybenzoic acid(Aldrich), 2-aminophenol(Aldrich), di-*tert*-butyldicarbonate(Aldrich), 1,4-hydroxybenzoquinone(Aldrich), bromine(Aldrich), 6-bromohexane(Acros)은 정제하지 않고 시약급 그대로를 사용하였다. 촉매로 사용한 Aliquat 336(Aldrich), tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0), sodium carbonate(Acros), magnesium sulfate(Acros), potassium hydroxide(Acros), 4-dimethylaminopyridine(DMAP) (Aldrich), 염산(Aldrich)도 시약을 정제하지 않고 사용하였다. Tetrahydrofuran(THF, Aldrich)과 diethyl ether(Acros)는 일반적인 정제방법으로 증류하여 사용하였다. 에탄올(Acros), polyphosphoric acid(PPA, Aldrich), *N,N*-dimethylformamide(DMF, Aldrich), 클로로포름(Aldrich), 메탄올(Aldrich), trifluoroacetic acid(TFA, Aldrich)는 정제 없이 사용하였다. 1,4-Phenylene diisothiocyanate(Aldrich), 폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA)와 폴리(비닐 알콜) (PVA, M_n 60100, PDI 2.04; Fluka)은 정제없이 사용하였다.

2-(Benzoxazol-2-yl)-4-bromophenol (1)의 합성. 250 mL 2구 플라스크에 2-aminophenol(2.51 g, 23.03 mmol), 5-bro-

mosalicylic acid(5.5 g, 23.03 mmol), PPA(30 mL)를 넣고 질소가스 하에서 혼합물을 130 °C에서 4시간 동안 교반하였다. 반응 후, 실온으로 냉각시킨 이 혼합물을 얼음물에 부어 침전을 얻었다. 이 침전물을 여과하고 탈이온수로 세척한 후, 아세트 산에서 재결정하여 정제하였고, 감압 하에 실온에서 건조시켜 고체를 얻었다(수율 5.94 g, 89%). ¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ=11.44 (s, 1H), 8.16-7.04 (m, 7H).

***tert*-Butyl-2-(benzoxazole-2-yl)-4-bromophenyl carbonate (2)의 합성.** 250 mL 3구 플라스크에 질소 하에서 1(0.7 g, 2.42 mmol)과 di-*tert*-butyldicarbonate(1.27 g, 5.82 mmol)를 정제된 THF(100 mL)에 완전히 녹인 후, 0.05 당량의 DMAP를 넣었다. 실온에서 교반하며 TLC로 반응의 종료를 확인한 후, 반응 혼합물은 물에 부어 침전을 얻고, 여과하여 얻은 고체 생성물을 에탄올로 세척하여 미반응 di-*tert*-butyldicarbonate와 DMAP를 제거하였고, 얻은 생성물을 감압 하에서 건조하였다. ¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ=8.44 (s, 1H), 7.77 (d, 1H), 7.65 (d, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.38 (m, 2H), 7.2 (d, 1H), 1.58 (s, 9H).

2,5-Dibromo-1,4-dihydroxybenzene의 합성. 500 mL 3구 플라스크에 hydroquinone(50 g, 0.454 mol), 아세트 산(240 mL)을 넣고 빠르게 교반하였다. Bromine(46.6 ml, 0.91 mol)을 아세트 산(200 mL)에 섞어 10-15 °C에서 위 반응 혼합물에 천천히 넣었다. 이 혼합 용액을 12시간 동안 실온에서 반응하고, 반응 종료 후 혼합물을 여과하고, 여과된 용액을 감압 하에서 용매를 제거하여 고체를 얻었다. 이 생성물을 메탄올에서 재결정하였고, 여과 후 실온에서 진공 건조하였다(수율 29.9 g, 25%). ¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ=6.98 (s, 2H).

2,5-Dibromo-1,4-dihexyloxybenzene의 합성. 500 mL 3구 플라스크에 KOH(10.47 g, 186.6 mmol)를 수분이 제거된 DMSO(360 mL)에 넣고 아르곤 하에서 1시간 동안 빠르게 교반시키며 가스를 제거하였다. 2,5-dibromo-1,4-dihydroxybenzene(5 g, 18.66 mol)과 1-bromohexane(5.8 mL, 41.06 mmol)을 가해 주고 12시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응 후, 감압 하에 용매를 최소로 하여 탈이온수에서 석출시키고, 여과한 후, 메탄올로 세척하였다. 생성물은 에탄올에서 재결정하여 정제하였고, 진공 50 °C에서 건조하여 고체를 얻었다(수율 4.51 g, 56%). ¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ=7.08 (s, 2H), 3.95 (t, 4H), 1.8 (m, 4H), 1.49 (m, 4H), 1.37 (m, 8H), 0.9 (t, 6H).

2,5-(1,4-Dihexyloxyphenyl)diboronic Acid (3)의 합성. 250 mL 3구 플라스크에 2,5-dibromo-1,4-dihexyloxybenzene(2 g, 4.58 mmol)을 정제된 diethyl ether(20 mL)에 녹인 후, 질소 하에서 *n*-BuLi(2.5 M in hexane, 5.05 mL)을 천천히 가한 후 실온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 플라스크를 -40 °C로 냉각시킨 후 triisopropylborate(2.3 mL, 10.05 mmol)를 넣고 실온으로 서서히 승온시키며 하룻밤 동안 교반하였다. 염산(2 M, 50 mL)을 넣어 반응을 종료시킨 후, 생성물을 모아

탈이온수와 diethyl ether로 세척하고 감압 하에 실온에서 건조하여 고체를 얻었다(수율 0.53 g, 32%). ¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ=7.16 (s, 2H), 3.95 (t, 4H), 1.25 (m, 8H), 0.85 (t, 6H).

PPHBO의 합성. **2**(0.3 g, 0.8 mmol)와 **3**(0.15 g, 0.4 mmol), Pd(0)을 Na₂CO₃ 수용액(1 M, 4 mL)과 THF(10 mL) 혼합액에 넣고 80 °C에서 48시간 교반하였다. 반응 후, 실온으로 냉각하고 반응 혼합물은 메탄올에 부어 침전하였다. 회수한 *t*-Boc-PPHBO를 건조한 후, 클로로포름(3 mL)에 녹이고 TFA(2 mL)를 넣고 아르곤에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 후, 용매를 감압 제거하고, 50 °C에서 감압 건조하였다(수율 0.17 g, 60%). ¹H NMR (CDCl₃, ppm): δ=11.55 (s, 2H), 8.35 (s, 2H), 7.79-7.68 (m 4H), 7.62 (m, 2H), 7.41 (t, 4H), 7.2 (d, 2H), 7.06 (s, 2H), 3.99 (t, 4H), 1.78-1.23 (m, 16H), 0.78 (t, 6H).

PPHBO를 함유한 고분자 박막의 제조. PPHBO를 함유한 고분자 박막을 제조하기 위한 유리 기판은 탈이온수, 메탄올, 아세톤으로 순차적으로 세척하여 진공 상태의 실온에서 건조하였다. 박막 제조를 위한 용매는 클로로포름을 사용하였으며, PMMA 또는 PVA의 클로로포름 용액(0.5 wt%)을 제조하고, 여기에 PPHBO를 혼합하였다(고분자에 대하여 각각 0.01, 0.05, 0.1 wt%). 균일한 박막을 제조하기 위하여 용액을 0.2 μm 주사기 필터로 여과하였다. 고분자 용액을 기판 위에 완전히 도포한 후, 스핀 코터를 사용하여 1000 rpm에서 10초, 2000 rpm으로 10초간 연속하여 스핀 코팅하였다. 제조된 고분자 박막은 진공오븐에서 50 °C, 12시간 건조하였다.

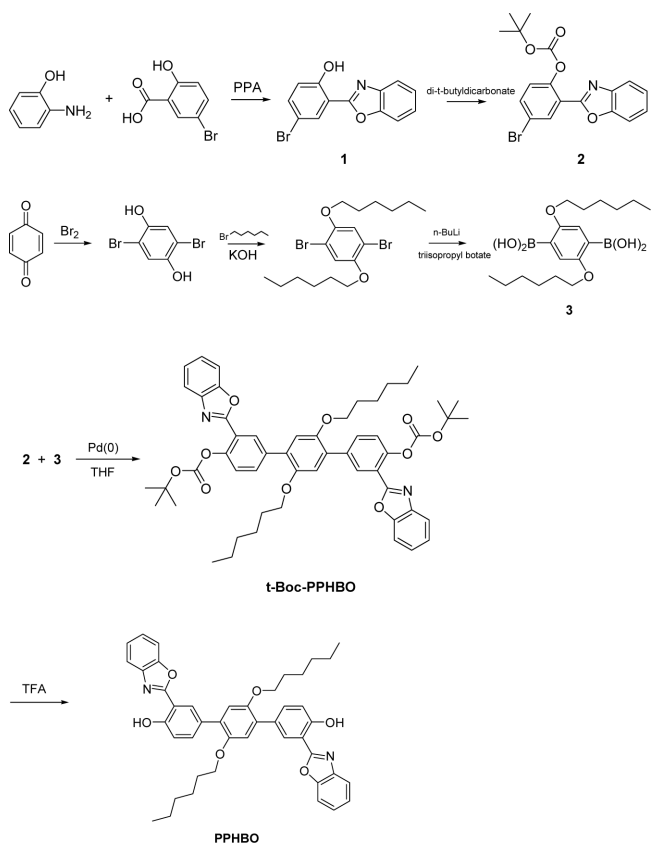
싸이오시아네이트로 처리된 실리콘 웨이퍼 제조. 벤족사졸의 회합에 의한 광학적 특성을 분석하기 위하여 싸이오시아네이트가 처리된 한 실리콘 웨이퍼를 준비하였다. 먼저 웨이퍼 표면에 친수성기를 도입하기 위하여 웨이퍼를 10% NaOH 수용액에 12시간 동안 처리하고 탈이온수로 수 회 세척하였다. 탈이온수에 담긴 상태에서 5분 동안 sonication하고, 1%의 염산 수용액과 탈이온수, 마지막으로 메탄올로 세척하였다. 이 실리콘 웨이퍼를 97%의 3-aminopropyltrimethylsilane(APTES, 5 mL)과 탈이온수(2 mL), 메탄올(48 mL)의 혼합용액에 침지하고 30분 동안 sonication을 하였다. 웨이퍼를 메탄올과 탈이온수로 세척한 후, 질소 가스를 불어 건조시키고, 135 °C에서 30분간 처리하여 활성화시켰다. 이 웨이퍼를 1,4-phenylene diisothiocyanate(100 mg)와 피리딘(5 mL)을 함유한 DMF(45 mL) 혼합용액에 담가 3시간 동안 반응시켰다. 반응 후, DMF와 클로로포름으로 수 회 세척하고 질소 가스를 불어 건조하였다.

실리콘 웨이퍼 표면에 PPHBO의 공유결합. 표면처리된 웨이퍼를 PPHBO와 클로로포름(95 mL), DMF(5 mL)의 혼합용액에서 3시간 동안 반응을 진행하였다. 반응종료 후 클로로포름과 DMF로 수 회 세척 후, 질소 가스로 건조하였다.

UV 광조사에 따른 PPHBO 박막의 광학적 성질과 형광 패터닝. PPHBO를 함유하는 고분자 박막의 광특성은 UV/vis 분광기와 형광 분광기를 이용하여 조사하였다. TLC용 UV 램프(254 nm)를 사용하여 형광 패터닝을 수행하였다.

결과 및 토론

PPHBO는 *t*-Boc기로 하이드록실기가 보호된 벤족사졸 **2**와 2,5-(1,4-dihexyloxyphenyl)-diboronic acid **3**를 Pd(0) 촉매의 존재에서 스즈키 커플링 반응으로 *t*-Boc-PPHBO를 우선 합성하고, 이어서 *t*-Boc기를 탈보호하는 반응을 통하여 합성하였다(Scheme 1). Figure 1은 PPHBO와 *t*-Boc-PPHBO 클로로포름 용액(5×10⁻⁶ M)에서와 PPHBO의 고상에서 UV/vis와 형광 스펙트럼을 나타낸다. UV/vis 스펙트럼에서 보면 PPHBO와 *t*-Boc-PPHBO는 300-350 nm에서 흡수를 모두 갖고 있으며, 이는 각각 enol 형태의 흡수이며, 300 nm 이하의 흡수는 페닐기의 영향이다. 고상 PPHBO에서 흡수 밴드는 두 개가 나타나며, 이는 320 nm에서 anti-enol의 흡수와 335 nm의 syn-enol의 흡수이며 용액에서 보다 흡수 shoulder가 더 넓어졌는데, 이는 벤족사졸이 회합체를 형성하였기 때문이다(Scheme 2).²⁶ 회합하지 않은 단량체 HBO 단위는 기존 연구



Scheme 1. Synthesis of **1**, **2**, **3**, *t*-Boc-PPHBO, and PPHBO.

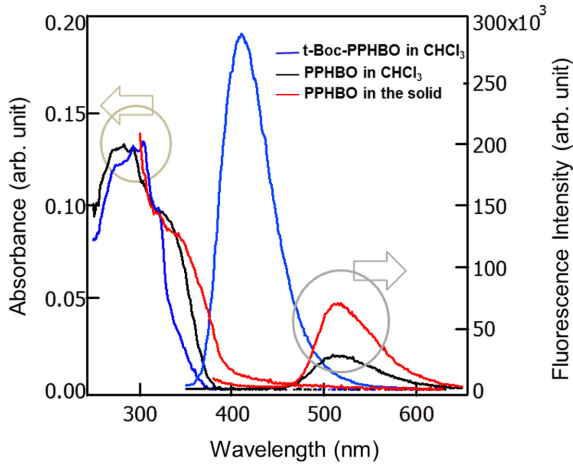


Figure 1. UV/vis and fluorescence spectra of *t*-Boc-PPHBO and PPHBO in chloroform solutions (5×10^{-6} M) and PPHBO in the solid state. For the fluorescence spectra, excitation was done at their corresponding absorption wavelengths.

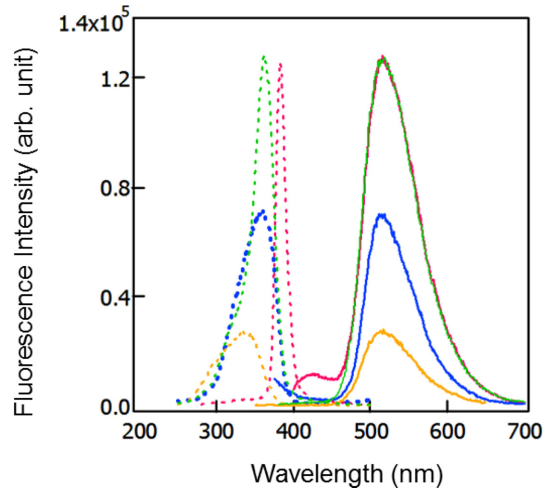
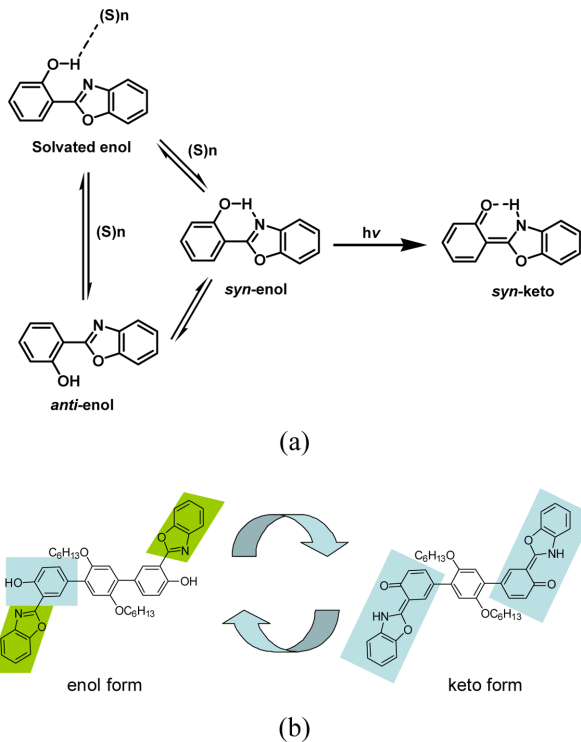


Figure 2. Excitation (dotted) and emission spectra (solid) of PPHBO chloroform solutions at concentrations of 5.3×10^{-6} M (orange), 0.1×10^{-3} M (green), 2.1×10^{-3} M (red), and solid film (blue) for comparison.



Scheme 2. Schematic illustration of ESIP in (a) HBO; (b) PPHBO.

에서 밝혀졌듯, 350 nm 이상에서 흡수를 갖지 않지만, 합성한 PPHBO는 일반적인 경우와 달리 350 nm 이상에서 흡수 밴드를 보여 용액에서도 회합체를 형성함을 보였다. 하지만, 두 개의 하이드록실기가 *t*-Boc기로 치환된 *t*-Boc-PPHBO 경우 350 nm의 흡수 shoulder가 존재하지 않는다. 이는 부피가 큰 *t*-Boc기가 분자차원의 회합을 방해하는, 즉 하이드록실기

의 분자간 수소결합이나 동일 평면의 페닐 구조에 의한 π - π 상호작용에 의한 분자 단위의 회합을 방해하기 때문이다. 또한, PPHBO의 keto 형태가 500 nm 부근에서 녹색 형광을 나타내는 반면, *t*-Boc-PPHBO는 ESIP를 일으킬 수 있는 하이드록실기가 없어 420 nm 부근의 청색 형광만 보인다. 더구나, *t*-Boc-PPHBO와 PPHBO의 클로로포름 용액(5×10^{-6} M)에서 절대양자효율은 각각 0.19와 0.08이며, 이렇게 PPHBO의 양자효율이 낮은 것은 이 농도의 용액에서 회합을 일으키는 것으로 생각된다.

HBO에서 하이드록실기는 사용 용매에 영향을 받기 때문에 DMSO 용매에서 HBO의 흡수와 형광 방출은 단파장 방향으로 이동하게 된다. 그러나 PPHBO의 형광은 THF, DMSO 등 비양성자성 용매에서와 마찬가지로, 수소를 내놓는 양성자성 용매에서도 520 nm 부근의 형광을 보이며, 이는 회합 구조가 어떤 용매에서도 깨지지 않는다는 것을 나타낸다. 즉, PPHBO 박막의 스펙트럼에서 회합에 의하여 증가된 형광을 보이며, 박막의 양자효율은 희박 용액(0.08)에서보다 두 배 이상 더 큰 값(0.18)을 가졌고, 최대 여기 스펙트럼은 장파장 방향으로 이동하였다. 이는 Figure 2에서 보이는 세 개의 다른 농도의 용액에서 여기와 방출 스펙트럼에서 확인할 수 있다. 고농도에서 여기 스펙트럼은 폭이 좁아지며 50 nm 정도 장파장 이동을 보이는 반면, 방출 스펙트럼은 강도의 변화만 보이며 파장의 이동은 없었다. 농도가 다른 용액 간 차이를 비교하기 위해 여기 스펙트럼을 조사하였으며, PPHBO의 농도가 증가함에 따라 여기 스펙트럼은 좀 더 날카로워지며 장파장으로 이동하였다. 그에 따른 방출 스펙트럼은 고농도에서 장파장영역으로 이동하는 거동을 기대하였으나 최대 방출 파장의 변화는 없었다. 이에 대한 이유 중 하나는 UV/vis 흡수

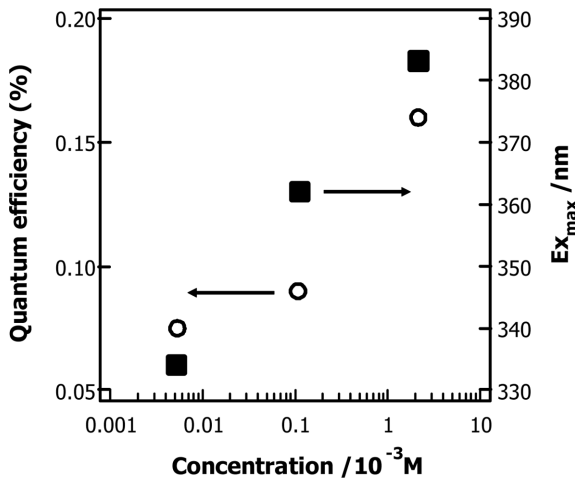


Figure 3. Changes in quantum efficiencies (circle) and excitation maxima (square) as a function of the concentrations of PPHBO.

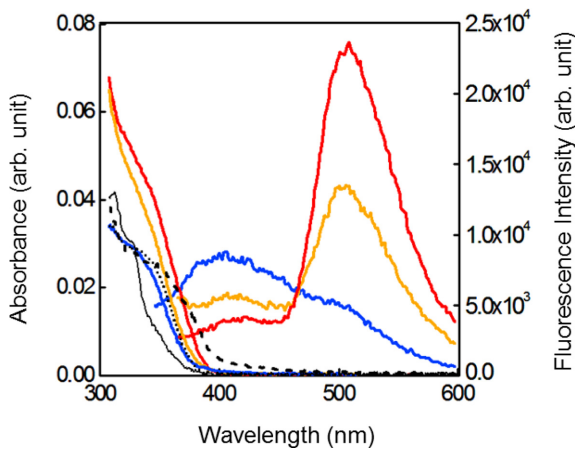


Figure 4. UV/vis and emission spectra of PPHBO/PMMA solid solutions of 1 wt% (blue, λ_{ex} : 325 nm), 5 wt% (orange, λ_{ex} : 344 nm), and 10 wt% (red, λ_{ex} : 344 nm) of PPHBO. Spectra for 0.1 wt% were omitted for the clarity. UV/vis absorption spectra for *t*-Boc-PPHBO solid film (black solid), PPHBO solution (black dotted) and PPHBO solid film (black dashed) were plotted for comparison.

스펙트럼이 350 nm 이상의 shoulder 형태로 회합체의 특징을 보여주었기 때문에, 아주 낮은 농도에서조차 PPHBO가 회합체를 형성한다는 것이다(Figure 1). 양자효율과 최대 여기 값이 Figure 3에 나타나 있다. UV/vis 흡수 스펙트럼의 장파장 이동은 J-형태 회합때문에 발생되었다.

용액의 농도 변화에 따른 장파장 이동의 원인을 PPHBO를 고분자에 녹인 고용체를 제조하여 조사하였다. PMMA와 혼합한 PPHBO 고분자 박막의 방출 스펙트럼이 Figure 4에 보이며, 1에서 10 wt%까지 3개의 다른 PPHBO 농도를 갖는 박막이 회합 현상을 조사하기 위해 제조되었다. 방출 스펙트럼은 각각 농도의 형광 스펙트럼에서 얻었고, 여기 파장으로 혼

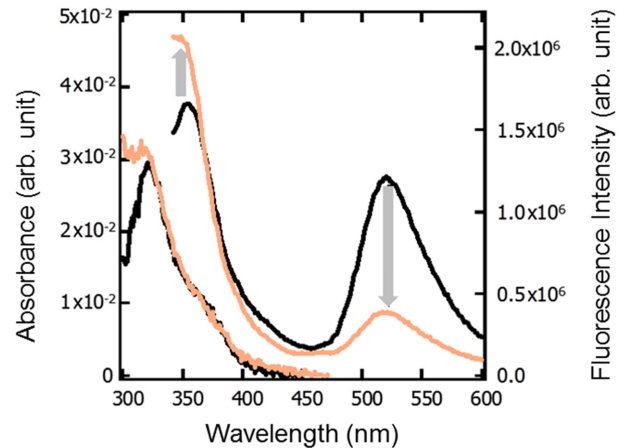


Figure 5. UV/vis absorption and fluorescence spectra of PVA film containing PPHBO before (black) and after 254 nm UV irradiation for 60 min (orange). Excitation wavelength 320 nm.

합비율이 1 wt% 경우는 325 nm, 5 wt%와 10 wt% 경우는 344 nm를 사용하였다. 낮은 혼합비율에서는 방출 스펙트럼이 HBO의 enol 상태의 전형적인 방출인 400 nm에서 나타났고, 이것은 분자가 고용체 안에서 분산되었을 때 anti-enol의 형태를 주로 형성함을 의미하며, anti-enol 형태의 흡수 밴드가 나타나는 325 nm에서 최대 여기 값을 갖는 것으로 확인하였다. 이는 *t*-Boc-PPHBO의 형광 스펙트럼에서 이미 보인 바와 같으며, *t*-Boc-PPHBO는 400 nm이상의 방출을 내는 ESIPT를 보이지 않았고, 이것의 흡수 스펙트럼은 enol 형태에 의한 325 nm에서 나타났다.

PPHBO가 주변을 둘러싼 고용체 용매(PMMA 또는 PVA)와 수소 결합이 이루어지면, 방출 파장은 용매에 따라 변화하여 400 nm로 낮은 청색 파장 영역으로 이동한다. 이는 PPHBO가 해리 단량체로 존재하는지, 또는 rotamer 상태로 존재하는지를 알려주며, 이 실험으로 낮은 농도(1 wt%)의 PPHBO 화합물에서는 ESIPT가 일어나지 않았다. PPHBO 화합물의 농도가 증가함에 따라 400 nm에서 enol 방출이 줄어들면서 500 nm 부분의 keto 방출이 점점 커지고 330 nm에서의 syn-enol의 흡수 피크보다 조금 더 높은 340 nm로 최대 여기 파장이 이동한다. 각 방출 곡선은 465 nm에서 아이소스베스틱 파장을 갖고, 이 파장 이하에서 형광 강도는 PPHBO 화합물의 비율이 증가함에 따라 감소한다.

농도와 관계없이 용액에서 PPHBO 회합이 분자간 수소결합 능력 때문이라는 사실을 확인하기 위해 친수성 PVA를 사용하여 박막을 제조하였다. 이러한 박막의 흡수와 방출 스펙트럼을 Figure 5에 나타내었다. 흡수 밴드가 320 nm에 있으며, 회합에 의한 흡수 밴드가 370 nm에서 약하게 shoulder로 나타났다. 형광은 370 nm에서 PPHBO 단량체의 밴드와 큰 Stokes shift의 ESIPT에 의한 keto 형태의 밴드가 520 nm에서 나타났다.

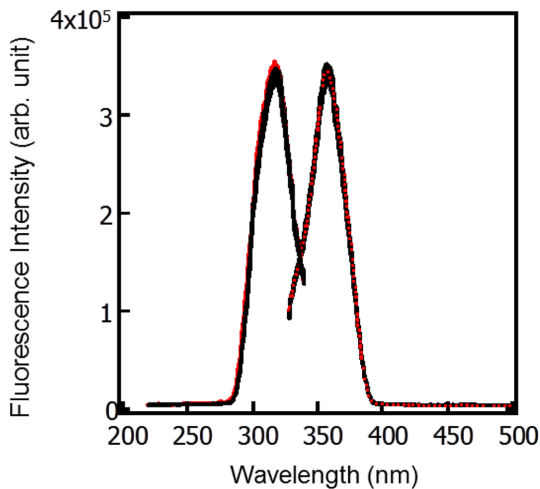


Figure 6. Normalized excitation and emission spectra of PPHBO monolayer on the surface of silicon wafer before (black) and after 254 nm irradiation for 2 h (red).

PVA에 도입된 PPHBO 박막은 Figure 5에서와 같이 청색과 녹색의 방출 밴드를 가지며, 이들은 PPHBO 분자내 ESIPT의 형성에 따라 조절된다.²⁷ PPHBO 박막의 UV 광 조사로부터 형광의 감소는 회합에 기인하였음을 확인하여, 높은 농도의 PPHBO 용액의 UV/vis 흡수 스펙트럼은 UV 조사 후에 400 nm보다 장파장에서 증가된 shoulder를 가진다. UV 광이 페닐 고리가 동일평면이 되기 위한 충분한 에너지가 되며, 이는 인접한 페닐 고리 사이의 π - π 결합에 의한 적층은 엑시머의 형성 혹은 바닥상태의 PPHBO의 회합에 따라 자체 소광에 의한 형광의 감소를 가져온다. 이 PPHBO 분자가 UV 조사에 의하여 어떠한 광분해 없이 분자간 회합을 형성한다면, 이러한 회합체는 열과 같은 외부 자극에 의하여 구조변형이 일어나 회합체가 분해됨으로써 분산이 잘 된 분자구조를 얻는다.

하이드록실기의 존재에 따라 ESIPT가 일어나는 것을 확인하기 위하여 PPHBO를 실리콘 웨이퍼 표면에 공유결합하여 도입하였다. PPHBO의 하이드록실기와 싸이오시아네이트와 반응하여 도입된 PPHBO의 방출 스펙트럼을 Figure 6에 실었다. PPHBO의 하이드록실기가 웨이퍼 표면의 싸이오시아네이트기와 공유결합함에 따라 분자간 수소결합이나 ESIPT는 일어날 수 없게 되어 PPHBO는 오직 enol 형태로만 존재하게 되었다. 예상한 바와 같이 여기 파장은 anti-enol 형태로부터 318 nm에서 나타났으며, 일반적인 Stokes' shift를 보이는 360 nm에서 형광 밴드가 있다.

PPHBO의 UV 조사에 따른 모폴로지, 광학적 성질의 변화를 관찰하기 위하여, PPHBO 박막에 UV를 조사한 후, 형광 현미경을 사용하여 박막 표면의 변화를 살폈다. 유리기관 위에 클로로포름에 녹인 PPHBO를 한 방울 떨어뜨리고 용매를 감압 하에 제거하여 제조된 PPHBO 고체의 표면은 UV 조사

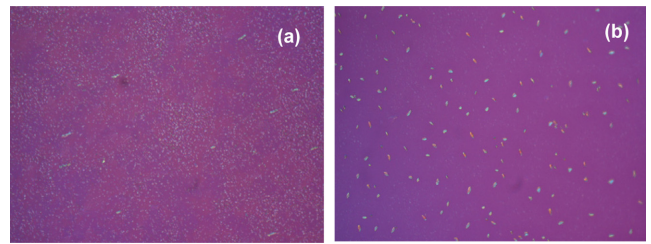


Figure 7. Fluorescence microscopic images of (a) PPHBO film on glass; (b) after UV irradiation for 4 h.

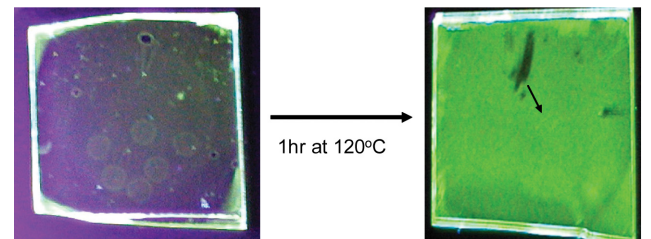


Figure 8. Recovery of fluorescence of PVA films containing PPHBO film after heating at 120 °C for 1 h.

후에 작은 도메인이 사라지고 회합에 의한 큰 결정이 나타나며, 이러한 회합이 형광이 저하되는 직접적인 원인으로 생각된다(Figure 7). 또한 PVA에 도입된 PPHBO를 20분 동안 UV 조사하면 회합에 의하여 PPHBO의 형광이 저하되는 것을 보였는데, 이렇게 형광이 사라진 PPHBO 박막을 1시간 동안 120 °C에서 열처리를 하면 소광되었던 형광이 다시 회복되는 것을 확인하였다(Figure 8). 즉, 열에 의한 PVA의 유동성 증가가 PPHBO 회합체를 붕괴시켜 원래의 형광을 회복하게 한 것이다. 따라서 이와 같은 UV 조사에 의한 쓰기와 열에 의한 지우기를 통한 기록저장 장치로의 응용이 기대된다.

결론

벤젠사줄 화합물이 UV 조사에 따라 분자 conformation 변화에 의하여 형광 강도가 감소하였다가 특정 조건에서 형광 강도가 회복되는 특성을 보이는 것을 응용하여 형광의 생성과 소거를 통한 광기록 실험을 진행하였다. 이를 위하여 옥사졸환의 인접 위치에 하이드록실기를 갖는 PPHBO를 합성하였다. *t*-Boc기가 분자내 하이드록실기에 존재함에 따라 분자간 회합, ESIPT가 변화하였다. 클로로포름에 용해된 PPHBO 용액은 300 nm 이하에서 페닐기 흡수를 보이며, 320 nm에서 anti-enol과 335 nm에서 syn-enol에 해당하는 흡수를 보였고, 350 nm 이상에서 분자간 회합에 따른 넓은 흡수 shoulder를 보였다. 또한 PPHBO의 형광은 enol 형태 발광인 420 nm와 keto 형태 발광인 520 nm에서 나타났으며, keto 형태의 큰 Stokes' shift는 ESIPT에 의한 것이다. 용액의 농도 변화에 따

라 높은 양자 효율과 최대 여기 파장의 장파장 이동이 관측되었는데, 이는 하이드록실기와 질소간 분자내 수소결합이 형성되어 J-형태 회합(머리-꼬리 자가 회합구조)으로 정렬이 이루어 지기 때문이다. UV 조사로 PPHBO의 회합 구조가 conformation 변화를 일으켜 형광의 감소를 가져왔다. 이러한 형광 감소는 특정 온도와 감압, 혹은 THF 증기 하와 같은 조건에서 회복시킬 수 있다. 벤족시졸이 포함된 PVA 박막의 UV 조사와 열처리에 의한 형광 기록은 재사용 가능한 광 기록 저장장치로 응용할 수 있는 잠재력을 보여주었다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단의 기초연구지원사업(2015R1A2A2A05001134)에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- C. Jia, A. Migliore, N. Xin, S. Huang, J. Wang, Q. Yang, S. Wang, H. Chen, D. Wang, B. Feng, Z. Liu, G. Zhang, D.-H. Qu, H. Tian, M. A. Ratner, H. Q. Xu, A. Nitzan, and X. Guo, *Science*, **352**, 1443 (2016).
- R. Rostya, B. Kebbekusa, and V. Zaitsev, *Sens. Actuat. B*, **107**, 347 (2005).
- A. Y. Zhizhchenko, O. B. Vitrik, and Y. N. Kulchin, *Opt. Mater.*, **46**, 265 (2015).
- J. Wu, X. Lu, Z. Yi, F. Shan, and Q. Lu, *Macromolecules*, **46**, 3376 (2013).
- K.-I. Fukukawa and M. Ueda, *Polym. J.*, **38**, 405 (2006).
- K.-C. Tang, M.-J. Chang, T.-Y. Lin, H.-A. Pan, T.-C. Fang, K.-Y. Chen, W.-Y. Hung, Y.-H. Hsu, and P.-T. Chou, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 17738 (2011).
- S. Park, J. Seo, S. H. Kim, and S. Y. Park, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 726 (2008).
- T. Mutai, H. Tomoda, T. Ohkawa, Y. Yabe, and K. Araki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9522 (2008).
- J. Zhao, S. Ji, Y. Chem, H. Guo, and P. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 8803 (2012).
- M.-W. Chung, T.-Y. Lin, C.-C. Hsieh, K.-C. Tang, H. Fu, P.-T. Chou, S.-H. Yang, and Y. Chi, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 7886 (2010).
- V. S. Padalkar, P. Ramasami, and N. Sekar, *J. Fluoresc.*, **23**, 839 (2013).
- Z. Tu, M. Liu, Y. Qian, G. Yang, M. Cai, L. Wang, and W. Huang, *RSC Adv.*, **5**, 7789 (2015).
- J. Wang, X. Qian, and J. Cui, *J. Org. Chem.*, **71**, 4308 (2006).
- J. Wang, Q. Chu, X. Liu, C. Wesdemiotis, and Y. Pang, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 4127 (2013).
- C. Li, Y. Yang, C. Ma, and Y. Liu, *RSC Adv.*, **6**, 5134 (2016).
- Y. Syetov, *J. Fluoresc.*, **23**, 689 (2013).
- S.-J. Lim, J. Seo, and S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14542 (2006).
- R. Wei, P. Song, and A. Tong, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 3467 (2013).
- Y. Qian, S. Li, Q. Wang, X. Sheng, S. Wu, S. Wang, J. Li, and G. Yang, *Soft Matter*, **8**, 757 (2012).
- S. Park, O. H. Kwon, Y.-S. Lee, D.-J. Jang, and S. Y. Park, *J. Phys. Chem.*, **111**, 9649 (2007).
- W.-H. Chen, Y. Xing, and Y. Pang, *Org. Lett.*, **13**, 1362 (2011).
- J. Wang and Y. Pang, *RSC Adv.*, **4**, 5845 (2014).
- J. Wang, Y. Li, N. G. Patel, G. Zhang, D. Zhou, and Y. Pang, *Chem. Commun.*, **50**, 12258 (2014).
- M. H. Lee, J. S. Kim, and J. L. Sessler, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 4185 (2015).
- J. K. Lee, H.-J. Kim, T. H. Kim, C.-H. Lee, W. H. Park, J. Kim, and T. S. Lee, *Macromolecules*, **38**, 9427 (2005).
- T. Mizuno, W. H. Wei, L. R. Eller, and J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1134 (2002).
- A. P. Kulkarni, Y. Zhu, and S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **38**, 1553 (2005).