

형광 공액화 고분자의 능동형 센서재료로 다시 태어나기

김태현 · 최문수 · 곽찬규 · 이정호 · 이택승

1. 서론

2000년 세 분의 노벨 화학상 수상자들의 수 십년 노력의 결과로 공액화 고분자는 수많은 재료 중에서 가장 각광받는 소재 중의 하나로 성장하였다. 구조적으로 p -오비탈이 중첩되며 포화 결합과 불포화 결합이 교대로 존재하고 있어 도핑을 통한 전기전도성을 갖게 되며, 구조 제어에 의하여 형광성질을 띄게 되므로 FET, OLED, 배터리, 유기 태양전지 등의 응용에 이용된다. 또한 스마트 재료의 결정체라 할 수 있는 센서와 액츄에이터로의 연구도 계속 진행되고 있다.

화학물질과 바이오물질의 감지는 사용하는 센서 재료의 특성에 점차 더 큰 영향을 받기 시작하고 있다. 최근 탁월한 성능을 보이는 센서 시스템은 고분자, 결정, 비정질, 입자, 나노구조 등의 모습으로 다가 오고 있으며, 고분자 전자재료는 중요한 신호변환물질 중 하나로

떠오르고 있다. 즉, 화학신호를 측정 가능한 전기 또는 광신호로 변환시키는 것이다. 본 원고에서는 다른 신호에 비하여 민감도가 높은 형광을 신호의 기반으로 하는 형광 공액화 고분자의 활용 연구에 대하여 설명하고자 한다.

1.1 신호증폭에 대하여

고분자재료가 센서소자의 지지체, 박막화의 구조재 등의 수동적인 의미에서의 센서재료에서 탈피하여 주체적인 의미에서 신호전달재료로 많은 관심을 받게 된 이유는 피측정물과 상호작용에 대한 응답으로 신호를 발현하는 능력 때문이다. 더구나 이러한 신호발생능력은 형광 고분자에서 더욱 증폭될 수 있다. 전자소자에서와 유사하게, 감도의 증가(증폭현상)는 공액화 고분자가 얼마나 효율적인 전달 매체가 될 수 있는지에 달려있다. 전자나 정공을 전달하는 실리콘 회로와는 달리 증폭형 형광 고분자는 전자의 들뜬 상태를 전달한다. 즉, 들뜬 상

김태현

2003 충남대학교 섬유공학과(공학사)
2005 충남대학교 섬유공학과(공학석사)
2005~ 충남대학교 섬유공학과(박사과정)
현재

최문수

2005 충남대학교 섬유공학과(공학사)
2005~ 충남대학교 섬유공학과(석사과정)
현재
2006~ Univ. of Michigan(방문연구원)
현재

곽찬규

2007 충남대학교 바이오응용화학부(공학사)
2007~ 충남대학교 섬유공학과(석사과정)
현재

이정호

2007 충남대학교 바이오응용화학부(공학사)
2007~ 충남대학교 섬유공학과(석사과정)
현재

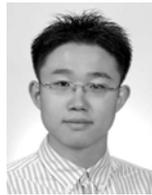
이택승

1988 서울대학교 섬유공학과(공학사)
1990 서울대학교 섬유공학과(공학석사)
1994 서울대학교 섬유고분자공학과(공학박사)
1995 한국과학기술연구원(Post-Doc.)
1997 Univ. of Massachusetts Lowell (Post-Doc.)
1997~ 충남대학교 바이오응용화학부 교수
현재

김태현



최문수



곽찬규



이정호



이택승



Fluorescent Conjugated Polymers as Integrated Sensor Materials

충남대학교 공과대학 바이오응용화학부 (Tae Hyeon Kim, Moon Soo Choi, Chan Kyu Kwak, Jung Hyo Lee, Taek Seung Lee, Chungnam National University, Organic and Optoelectronic Materials Laboratory, Department of Advanced Organic Materials and Textile System Engineering, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea) e-mail: tslee@cnu.kr

태에 존재하는 유사입자, 엑시톤(exciton)이 이런 고분자 내에서 움직임이 매우 좋아 개개의 고분자 쇠 또는 고상 고분자 내에서 확산이 가능하다. 이러한 개념은 1995년 MIT의 Swager 그룹에 의하여 제안되었으며,¹ 현재는 공액화 고분자 내 엑시톤 흐름을 기반으로 다른 메커니즘도 제시되고 있다. 분자 내에서 증폭에 대한 이론은 **그림 1**과 같이 설명할 수 있으며, 수용체(receptor)가 고분자 주쇄에 직접 연결되어 있어 피측정물이 강력한 전자 받게 작용을 하게 되면 전체 고분자 구조에서 전자의 이동이 실현되며, 전자의 들뜬 상태가 빠르고 정량적으로 형광 감쇄(fluorescence quenching)를 일으킨다(물론 형광이 증가하는 경우도 있으며, 이를 턴-온 센서(turn-on sensor)라 한다).

1.2 감지 메커니즘과 방식에 대하여

형광 공액화 고분자를 센서물질로 사용할 때 감지신호는 다음의 세 가지 방식으로 나타난다(**그림 2**) : ① 가장 흔한 방식으로 피측정물이 형광 고분자와 상호작용을 하게 되면 그 형광이 감소하는 턴-오프(turn-off) 방식; ② 이와는 반대로 피측정물이 감지되면 그 형광이 증가하는 턴-온(turn-on) 방식으로, 육안으로 판별이 가능하며, 턴-오프 방식보다 선호되는 방법; ③ 형광 강도의 변화와 더불어 감지와 함께 형광 파장, 즉 형광색이 변화하는 방식으로 역시 육안 판별이 가능한 장점이 있지만 구현하기 쉽지만은 않은 방법이다.

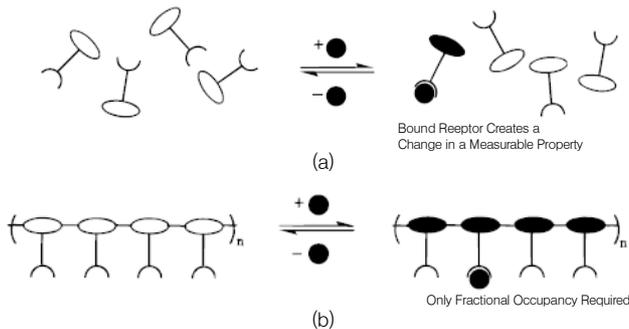


그림 1. 감지신호 증폭에 대한 Swager의 분자선 이론을 설명할 때 흔히 사용하는 모식도, (a) 전통적인 케모센서(감도는 평형상수 K_{eq} 에 의존), (b) 연속적인 분자선에 포함된 수용체(총합적인 응답성에 의한 증폭 효과).

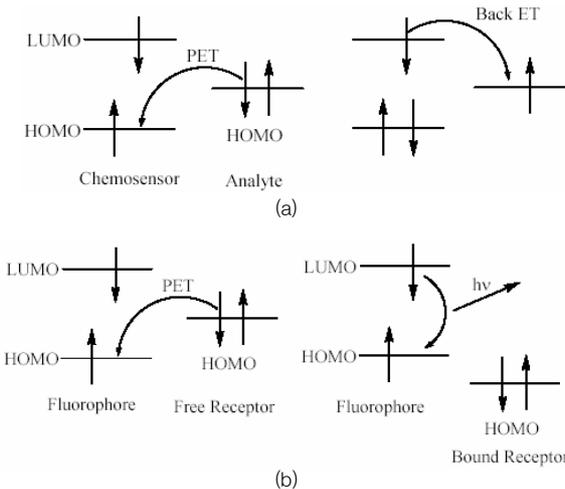


그림 2. 전자 이동에 따른 턴-온 센서와 턴-오프 센서의 형광 변화 거동, (a) 광에 의한 에너지 전이(photo-induced electron transfer, PET)에 의한 형광 감쇄 방식에 따른 형광의 턴-오프, (b) 에너지 전이 방식에 의한 형광 증가와 턴-온 센서 방식.

이러한 형광 변화가 야기되는 것은 고분자가 광물리적으로 변화를 일으키기 때문이며, 다음과 같이 크게 분류할 수 있다(**그림 3**) : ① 피측정물과의 상호작용으로 공액화 고분자의 conformation 변화; ② 공액화 고분자 회합(aggregation)의 유도; ③ 형광 공명 에너지 전이(fluorescence resonance energy transfer, FRET)의 메커니즘으로, 기본적으로 형광물질 두 가지를 사용하여, 한 형광단의 발광 스펙트럼이 또 다른 형광단의 흡수 스펙트럼과 겹치게 되면 에너지 전이에 의하여 장파장의 형광이 증폭되어 발현되는 방식이며, 바이오센서 분야에서 각광받고 있는 감지 방식 중의 하나이다.

형광 공액화 고분자에서 형광 감쇄 과정은 다음의 Stern-Volmer 식으로 정량화할 수 있다.⁶

$$F_0 / F = (1 + K_{SV} [Q]) \quad (1)$$

$$\tau_0 / \tau = (1 + k_q \tau_0 [Q]) \quad (2)$$

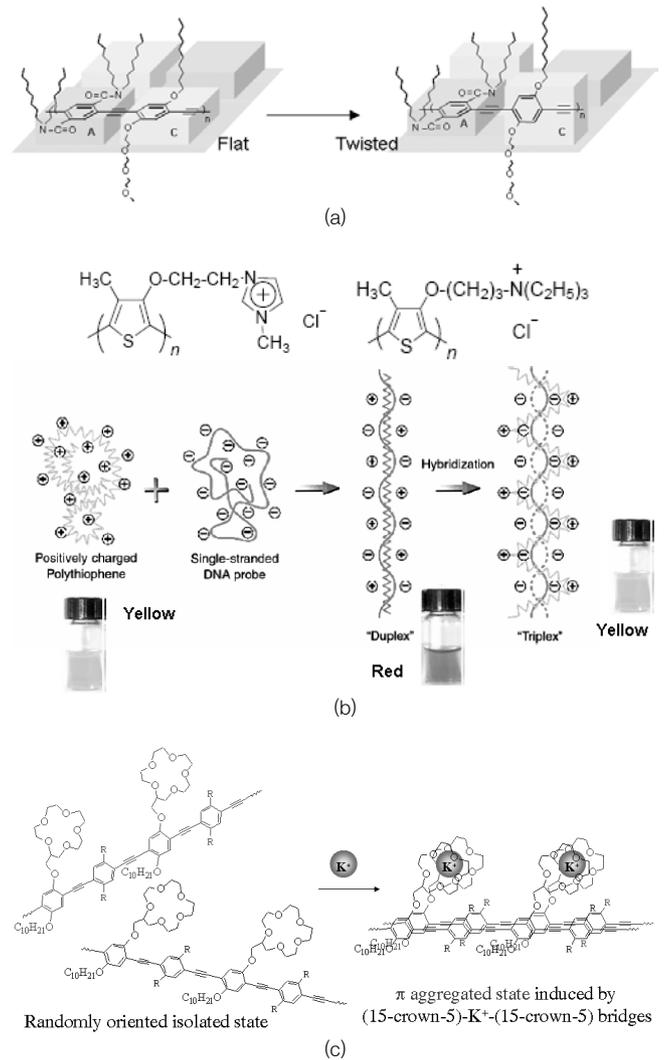


그림 3. 공액화 고분자의 광물리적인 변화에 유도되는 흡수 및 형광, (a) 공액화 고분자의 effective conjugation length 저하에 따른 발광 파장의 blue-shift 발생³, (b) polythiophene/single-strand nucleic acid duplex와 polythiophene/hybridized nucleic acid triplex의 형성에 따라 고분자의 conformation의 변화가 유도되며 이에 따른 색 변화⁴, (c) K^+ 이온에 의하여 분자의 회합이 유도되며 이에 따라 형광 감쇄 및 장파장으로의 shift 발생.⁵

여기서 F_0 와 F 는 각각 피측정물(감쇄제)이 존재하지 않을 때와 존재할 때 형광 강도이며, 이는 피측정물 농도 $[Q]$ 의 함수이다. τ_0 와 τ 는 각각 피측정물이 존재하지 않을 때와 존재할 때 라이프타임이며, 이 플롯의 기울기는 Stern-Volmer 감쇄상수(K_{SV}) 또는 확산감쇄상수(k_q)이다. 형광 감쇄의 형태는 정적 감쇄(static quenching)와 동적 감쇄(dynamic quenching)로 나뉜다. 정적 감쇄는 고분자와 작용하여 형광이 저하되는 경우이며, 식 (1)에서 F_0/F 와 $[Q]$ 의 관계가 선형이거나 비선형일 수 있다. 동적 감쇄는 고분자와 피측정물이 충돌에 의한 확산에 제한을 받는 형식으로, 식 (1)에서 F_0/F 와 $[Q]$ 의 관계가 비선형이다. 이 두 가지 형태를 구분하기 위하여 감쇄제의 농도에 따른 형광 라이프타임을 측정하며(식 2), 농도에 따라 형광의 라이프타임이 변화하지 않으면 정적 감쇄라 한다.

2. 화학센서로서의 특성

2.1 금속 이온 감지

금속 이온의 감지는 다른 화학물질의 감지에 비하여 비교적 쉽게 성취될 수 있기 때문에 연구의 시작은 꽤 오래전부터 진행되었다. **그림 3(c)**의 경우처럼 피측정물과의 결합에 기인한 회합의 결과로 형광을 변화시킬 수 있듯이, 금속 이온의 결합에는 크라운 에테르(crown ether)를 사용하여 고분자 주쇄에 이를 부착하는 연구가 많이 진행되었다(1). 보고된 바와 같이 크라운 에테르의 종류를 조절함으로써 작용하는 이온을 선택적으로 결합할 수 있는 연구가 진행되었다.^{7,8} Li^+ 와 Na^+ 에 선택성을 갖는 고분자에 triethylene glycol monomethyl ether가 측쇄에 도입된 poly(*p*-phenylene ethynylene) (PPE) 유도체의 형태(2,3)로 합성되었으며, 이 기능단이 금속 이온의 선택성에 영향을 미친다.⁹ 티민(thymine)과 상호작용을 하는 수은 이온의 성질을 이용하여 공액화 고분자 polythiophene (4)에 티민을 도입하고 수은 이온을 투입하면 공액화 고분자 쇠간 가교가 일어나 π -적

층 고분자 회합체가 생성하여 형광이 감소된다.¹⁰ 또한 티민이 도입된 올리고뉴클레오타이드에 수은 이온을 넣어 루프 형태를 만든 다음, 수용성 polythiophene을 투입하여 그의 conformation에 따른 색과 형광의 변화로 수은 이온을 감지한다(**그림 4**).¹¹

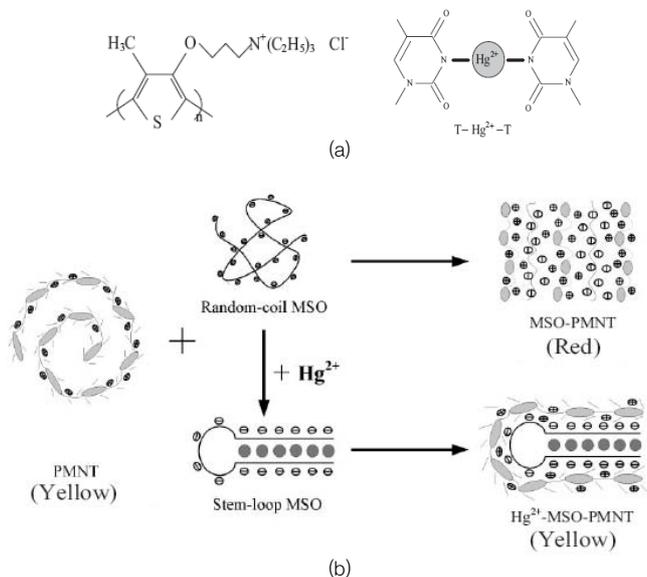
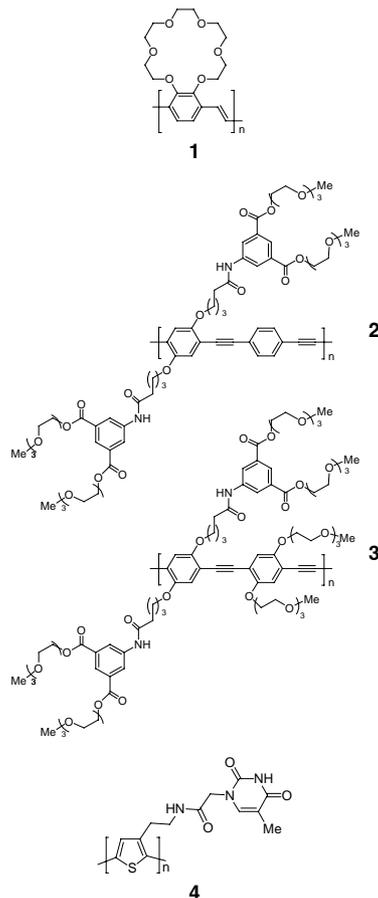
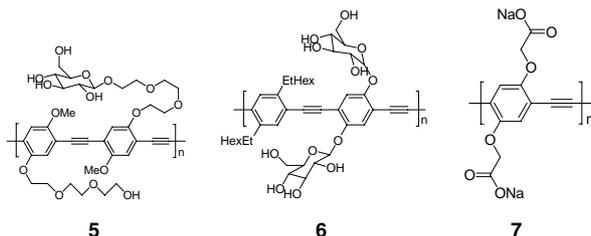


그림 4. 수은 이온의 존재 유무에 따라 수용성 polythiophene의 conformation이 변화하게 되며 이에 따른 광학적 성질이 변화, (a) 사용하는 수용성 polythiophene의 구조와 수은 이온과 티민의 결합, (b) 랜덤 코일상을 감쌀 때와 루프형태를 감쌀 때의 서로 다른 polythiophene의 conformation,

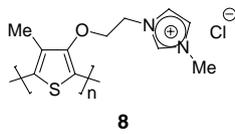


당(sugar)으로 치환된 PPE(5,6)를 사용하여 DMF 용액에서 수은 이온과 납 이온을 형광 감지한다.¹² 수용성 공액화 고분자를 사용하여 물에 녹아있는 상태로 금속 이온을 감지하는 고분자 시스템도 연구가 진행되고 있다. 카복시기가 도입된 수용성 PPE(7)는 수용액에서 금속 이온에 대하여 형광 감쇄가 일어나며 납 이온에서 가장 민감하게 응답한다고 보고되었다.¹³ 또한 이 고분자를 파파인(papain), 즉 양이온성 시스테인 분해효소와 정전기적 결합을 시킨 후 수은 이온에 대한 형광 센서로 사용하기도 하였다.¹⁴

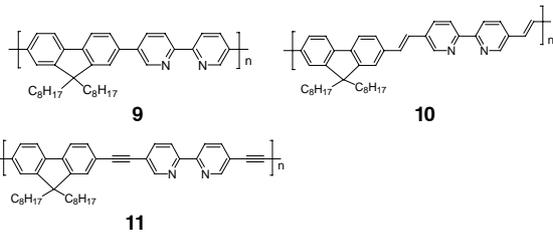


Polythiophene이 DNA-based aptamer와 착체를 형성하여 K^+ 에 대한 광학적 성질의 변화를 측정한 Leclerc는 수용성 polythiophene (8)과 ssDNA가 정전기적 인력으로 착체가 형성되면 공액화 길이의 확장에 따라 용액이 노란색에서 붉은색으로 변화한다고 보고하였고,

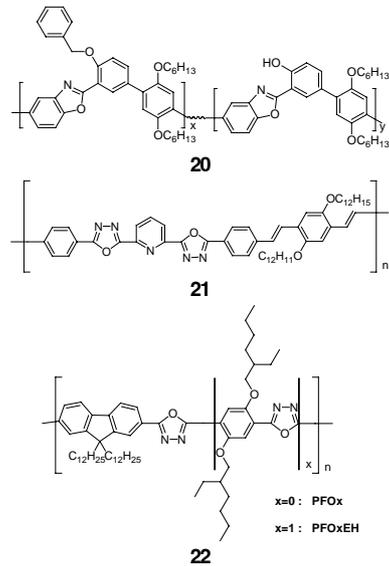
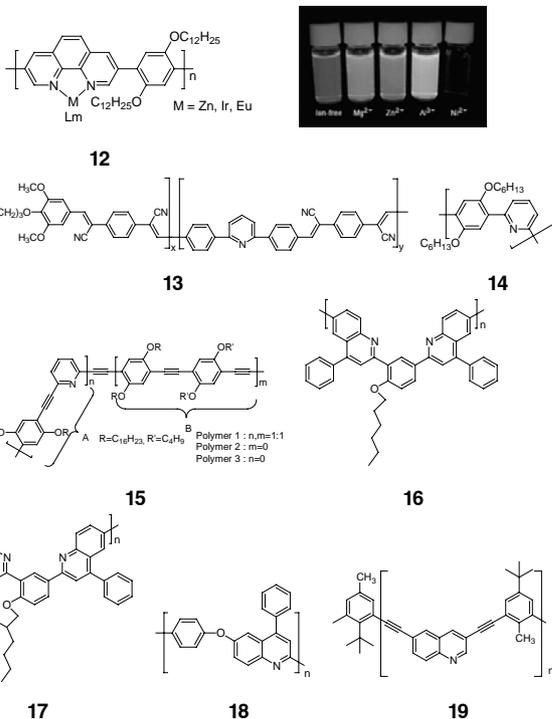
여기에 K^+ 가 존재하면 ssDNA quadruplex-공액화 고분자가 형성되어 색이 또 변화한다고 하였다.¹⁵



아민을 함유하는 배위자, 즉 2,2'-바이피리딘 등은 효율적으로 금속 이온과 결합할 수 있다. 알칼리 금속이나 알칼리 토금속 이온보다는 특히 전이 금속에 대하여 강한 배위를 할 수 있다는 것은 널리 알려져 있어, poly(phenylene vinylene) (PPV)에 2,2'-바이피리딘을 도입하여 고분자의 conformation 변화에 따른 형광 및 색 변화를 정량적으로 측정하였다.¹⁶ 2,2'-바이피리딘 단위를 공액화 구조에 도입하기 위하여 다음과 같은 구조(9-11)의 고분자를 각각 Suzuki, Wittig-Horner, Sonogashira 중합법으로 합성하여 전이 금속과의 상호작용에 의한 형광변화에 관찰하였다.¹⁷

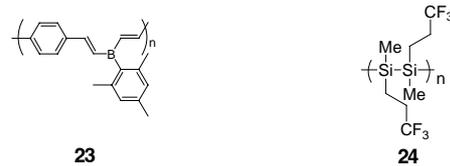


또한 phenanthroline 단위(12)가 도입된 경우,¹⁸ 모노피리딘이 도입된 공액화 고분자(13-15),¹⁹⁻²¹ 공액화 폴리퀴놀린(16-19)을 사용한 화학센서의 예도 발표되었으며,²²⁻²⁴ 분자 내 수소결합을 갖고 있는 폴리벤젠사졸(20),²⁵ 다양한 종류의 폴리옥사디아졸(21,22) 등도 합성되었다.²⁶⁻²⁸

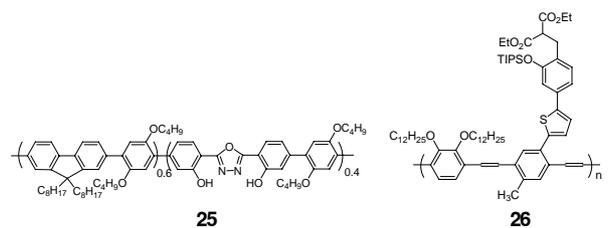


2.2 불소 이온 등의 음이온 감지

공액화 고분자를 이용하여 양이온을 감지하려는 노력은 상당한 진전을 보이고 있으나, 음이온 센서에 대한 연구는 상대적으로 적은 편이다. 음이온 중에서도 핵무기의 제조 또는 신경가스과 관련이 있는 불소 이온의 감지가 많은 관심을 모으고 있다. 불소 이온의 감지의 첫 단계는 불소 이온과 친화력이 있는 원소를 공액화 고분자 주쇄에 도입하는 방식이다. 불소가 붕소와 배위하는 성질을 이용하여 σ -공액화 유기 붕소 고분자(23)를 합성하여, 불소 이온의 접근에 따라 붕소 원자의 혼성화가 sp^2 에서 sp^3 로 변화하여 상당한 blue-shift와 함께 고분자 형광을 감소시키게 된다.²⁹ 실리콘과 불소의 친화도를 이용하여 나노물 농도의 불소 이온을 감지하려는 시도도 폴리실란(24)을 사용하여 수행되었다.³⁰



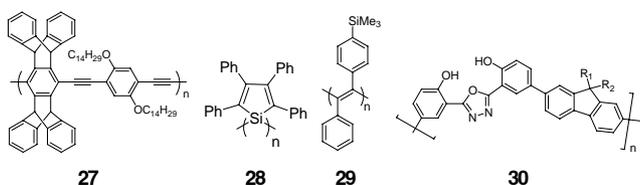
분자 내 전하이동(intramolecular charge transfer)를 이용하는 방법으로 하이드록시기를 갖는 폴리옥사디아졸 유도체(25)를 사용하여 불소 이온에 의하여 형광 감쇄가 발생한다.³¹ 불소 이온이 벌기한 실릴 보호기를 선택적으로 제거하는 것에 착안하여, PPE 주쇄(26)에 다이에틸 말로네이트를 도입하고 불소 이온의 공격으로 보호기가 제거되며 쿠마린이 형성되어 턴-온 센서를 제조하기도 하였다.³² 분자내 수소결합을 할 수 있는 폴리벤젠사졸계 유도체(20)를 합성하여 들뜬 상태 분자내 양성자 이동(excited state intramolecular proton transfer, ESPT)을 유도하여 불소 이온을 감지하려는 노력도 보고되었다.³³



불소 이온 이외에도 수산 이온 감지에 이용하는 바이피리딘계 고분자,³⁴ 수용액에서 요오드 이온의 감지에 사용되는 수용성 polythiophene에³⁵ 대한 보고도 있다.

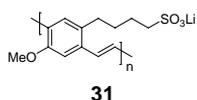
2.3 폭발물(방향족 니트로 화합물) 감지

전쟁지역 뿐 아니라 민간지역, 특히 공항, 공공기관 등에서 테러 위협 때문에 지뢰와 폭발물에 대한 감지는 사실상 그 중요성이 날로 증가하고 있다. 폭발물 감지 센서로서 공액화 고분자의 사용은 MIT의 Swager 그룹에 의하여 구체화되었으며, 이는 폭발물이 주로 전자가 부족한 니트로화 유기 화합물이므로 광유도 전자 전달(PET)에 의하여 형광 감쇄가 유도된다는 것에 착안하였다. TNT 증기에 매우 감도가 높은 pentiptycene 단위를 Sonogashira 중합방법으로 PPE (27)에 도입하여 고상 박막에서 미량의 TNT 감지에 성공하였다.³⁶ 이러한 연구 노력의 결과로 Nomadics사에서 “Fido”라는 상품명으로 공액화 고분자 박막에서 지뢰를 펨토그램 단위에서 탐지할 수 있는 소자를 개발하게 되었다. 또한 PET 방식으로 방향족 니트로 화합물을 감지하려는 목적으로 Si-Si 주쇄를 갖는 polysilole (28)이 합성되었다.³⁷ 폴리아세틸렌(29)의 형광 감쇄를 측정하는 연구도 진행되었으며,³⁸ 폴리옥사다이아졸(30)의 형광 특성을 이용한 연구도³⁹ 수행되었다.



3. 바이오센서로서의 특성

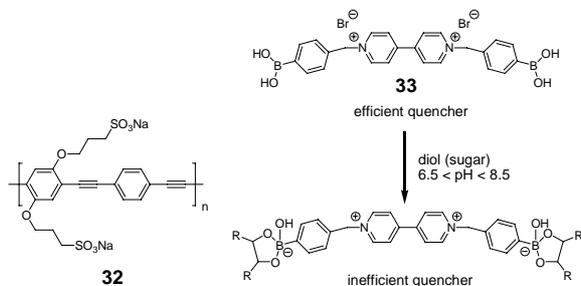
바이오센싱 분야에서 공액화 고분자의 이용은 최근에 급격히 증가하고 있으며, 그 특성상 수용액에서 원활한 성능발휘를 위하여 대부분의 경우 이온성 측쇄를 갖는 공액화 고분자 전해질을 사용하고 있다. 예를 들어 PPV 주쇄에 술포네이트 측쇄를 도입(31)하여 viologen을 감지하는 것이 첫 시도라 할 수 있다.⁴⁰



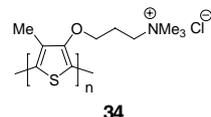
공액화 고분자에 수용성을 부여하는 것은 딱딱한 주쇄를 갖는 고분자 구조인 만큼 수월하게 진행되지는 않는다. 수용성을 부여하기 위하여 SO₃⁻, COO⁻ 등의 음이온성기, NMe₃⁺ 등의 양이온성기를 도입하는 방법과 올리고(에틸렌 글리콜) 등의 비이온성기를 도입하는 방법이 있다.⁴¹

3.1 저분자량 바이오 물질 감지

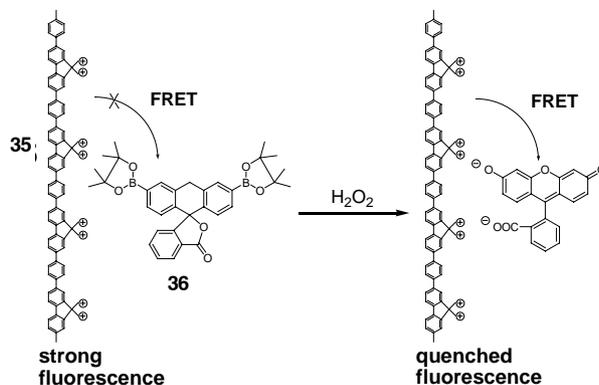
음이온성기가 도입된 PPE (32)에 글루코스에 대한 결합력을 갖는 보론산으로 치환된 양이온성 viologen(33)은 좋은 형광 감쇄제이다. 이 시스템에 글루코스를 첨가하게 되면 33에서 32로 에너지 전달에 변화가 생겨 형광 감쇄에 변화가 나타나며, 이는 글루코스의 정량적인 감지를 가능하게 한다.⁴²



아데노신 트라이인산염(adenosine triphosphate, ATP)를 감지하기 위한 수용성 polythiophene을 합성하여, ATP의 농도 증가에 따라 수용액의 색이 노란색에서 붉은 색으로 변화함을 측정하였고, ATP와 1 : 1 당량에서 고분자의 회합에 의한 박막까지 형성될 수 있었다.⁴³



폴리플루오렌계 양이온성 고분자 전해질(35)의 발광 과정이 보로네이트로 치환된 fluorescein(36)의 흡수로는 에너지 전달이 되지 않지만, 글루코스 산화분해 효소가 글루코스를 분해하며 발생하는 H₂O₂는 fluorescein에 음이온을 생성시켜 비로소 에너지 전달이 일어나게 한다. 이렇게 fluorescein의 형광을 발현하는 FRET으로 센서 assay의 제조가 가능하다.⁴⁴



3.2 단백질 감지

다른 저분자 물질의 감지에 비하여 단백질은 이온성기를 갖는 수용성 고분자의 무작위적 상호작용(nonspecific interaction) 때문에 단백질 바이오센서의 응용에 많은 제한이 있다. 양이온성 치환기를 갖는 폴리플루오렌을 플랫폼(platform)으로 사용하고, fluorescein이 달린 biotin을 에너지 받게로 사용한다. biotin과 결합하는 streptavidin이 존재하면 fluorescein이 streptavidin에 묻혀 FRET이 일어나지 않지만, biotin과 상호작용하지 않는 bovine serum albumin(BSA) 등이 오게 되면 FRET이 발생하여 fluorescein의 형광이 발현한다(그림 5).⁴⁵

당과 결합하는 단백질 렉틴의 대표적인 부류인 Concanavalin A (ConA)를 감지하기 위하여 수용성 PPE (37)에 당을 측쇄에 도입하고, 수용액에서 형광의 감소를 측정하는 연구도 진행되었다.⁴⁶

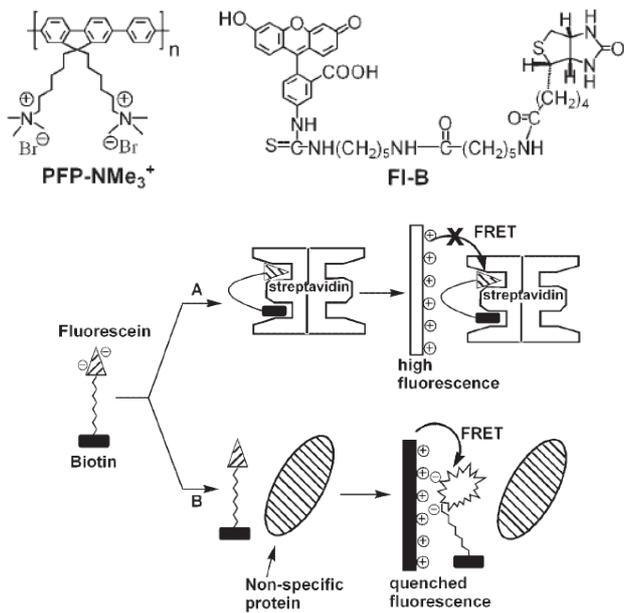
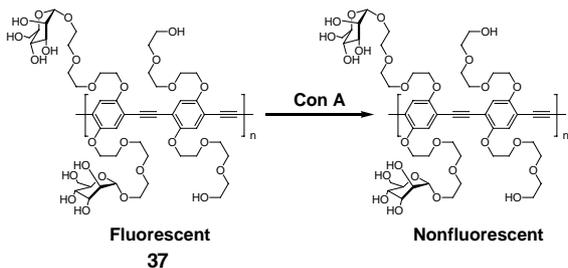


그림 5. 양이온성 폴리플루오렌을 에너지 주개로, biotin이 붙은 fluorescein을 받개로 사용하여 biotin과 결합하는 streptavidin이 존재할 때 FRET이 효율적으로 발생하지 않다가, biotin과 상호작용이 없는 BSA가 오면 효율적인 FRET이 일어난다.



3.3 DNA 감지

수용액에서 DNA 감지는 에너지 주계와 받계의 두 가지 형광재료를 사용하는 FRET 현상을 이용하는 경우가 가장 많이 보고되고 있다. UCSB의 Bazan과 Heeger 그룹은 양이온성기를 갖는 고분자와 염료로 라벨된 음이온성 DNA간 정전기적 인력으로 FRET을 실현하였다.^{47,48}

Förster 에너지 전달과 같이 FRET에서 에너지 전달은 식 (3)과 같이 주계-받계 간 거리 (r), 배향계수 (k), 중첩면적(J)에 영향을 받는다.

$$k_{t(r)} \propto \frac{1}{r^6} \chi^2 J(\lambda) \quad (3)$$

하지만 염료로 라벨된 ssDNA probe strand와 공액화 고분자간 무작위적 정전기 상호작용은 **그림 6**과 같은 사용에서 선택성과 감도를 저하시키는 경향이 있다. DNA에 삽입되는 염료 ethidium bromide (EB)를 에너지 받개로 사용하여 **그림 7**처럼 공액화 고분자를 주계로 작동시켜 피측정물인 complementary ssDNA strand가 존재하면, EB가 삽입된 dsDNA간 정전기적 인력 때문에 공액화 고분자와 EB 사이의 거리가 축소되어 FRET이 발생, EB의 형광 강도가

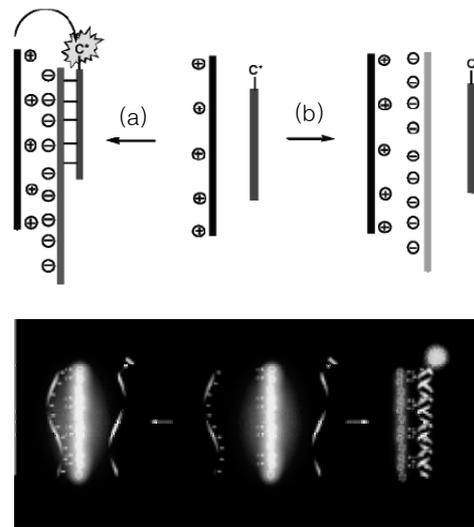


그림 6. PNA-ssDNA assay의 모델 (a) complementary PNA-ssDNA 착체간 수용성 공액화 고분자와 라벨된 PNA probe strand를 사용한 정전기적 인력이 에너지 주계(고분자)와 받계(염료)간 FRET이 일어날 수 있도록 가깝다. 이에 따라 고분자의 청색 형광대신 염료의 녹색 형광이 발현된다. (b) noncomplementary ssDNA는 주계와 받계간 인력이 없어 에너지 전달이 없다.

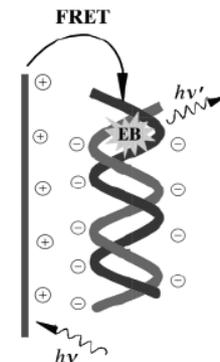
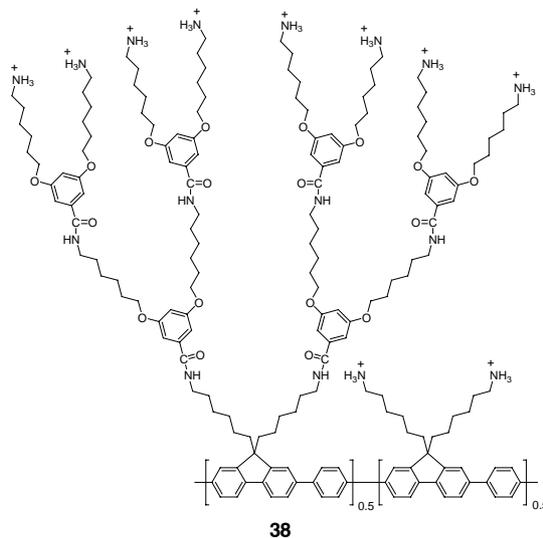


그림 7. 에너지 주계로 사용한 고분자와 dsDNA가 상호작용을 하며 거리가 가까워지면 dsDNA에 삽입되어 있는 EB로 에너지 전이가 일어나 효율적인 FRET이 발생한다.



증가한다. 하지만 noncomplementary DNA를 사용하게 되면 FRET은 발생하지 않는다.⁴⁹ DNA는 주로 음이온으로 하전되어 있기 때문에 양이온성 공액화 고분자가 주로 합성되어 FRET 효율에 대한 연구가 진행되었다. 수용성을 더욱 증진시키기 위하여 양이온성 폴리플루오렌을 덴드리머 형태로 합성(38)하고 fluorescein이 라벨된 DNA와 정전기적 인력에 의하여 FRET이 발생하는 연구도 발표되었다.⁵⁰

4. 결론

스마트 재료의 첨단을 달리는 형광 공액화 고분자의 센서 활용은 화학센서를 넘어서 수용성화를 통한 바이오센서 영역으로 세력을 넓혀나가고 있다. 공액화 고분자에서 발견되는 신호 증폭은 엑시톤 전달의 결과이므로, 수용액에서 그리고 박막에서의 엑시톤 전달에 대한 원할한 진행은 센서 연구에 매우 필요한 요소라 할 수 있다. 또한 바이오센서로 사용을 위한 고분자 물질과 바이오펜질 간의 바이오컨쥬게이션도 풀어나가야 할 연구테마이기도 하다.

참고문헌

- Q. Zhou and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7017 (1995).
- T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 201 (1998).
- J. Kim and T. M. Swager, *Nature*, **411**, 1030 (2001).
- H. -A. Ho, M. Boissinot, M. G. Bergeron, G. Corbeil, K. Doré, D. Boudreau, and M. Leclerc, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1548 (2002).
- J. Kim, D. T. McQuade, S. K. McHugh, and T. M. Swager, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3868 (2000).
- J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd ed., Kluwer Academic, New York, 1999.
- M. Béra-Abérem, H. -A. Ho, and M. Leclerc, *Tetrahedron*, **60**, 11169 (2004).
- H. Liu, S. Wang, Y. Luo, W. Tang, G. Yu, L. Li, C. Chen, Y. Liu, and F. Xi, *J. Mater. Chem.*, **11**, 3063 (2001).
- Z. Chen, C. Xue, W. Shi, F. -T. Luo, S. Green, J. Chen, and H. Liu, *Anal. Chem.*, **76**, 6513 (2004).
- Y. Tang, F. He, M. Yu, F. Feng, L. An, H. Sun, S. Wang, Y. Li, and D. Zhu, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 389 (2006).
- X. Liu, Y. Tang, L. Wang, J. Zhang, S. Song, C. Fan, and S. Wang, *Adv. Mater.*, **19**, 1471 (2007).
- I. -B. Kim, B. Erdogan, J. N. Wilson, and U. H. F. Bunz, *Chem. - Eur. J.*, **10**, 6247 (2004).
- I. -B. Kim, A. Dunkhorst, J. Gilbert, and U. H. F. Bunz, *Macromolecules*, **38**, 4560 (2005).
- I. -B. Kim, and U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 2818 (2006).
- H. -A. Ho and M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1384 (2004).
- B. Wang and M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12 (1997).
- B. Liu, W. -L. Yu, J. Pei, S. -Y. Liu, Y. -H. Lai, and W. Huang, *Macromolecules*, **34**, 7932 (2001).
- T. Yasuda and T. Yamamoto, *Macromolecules*, **36**, 7513 (2003).
- J. Na, W. H. Park, and T. S. Lee, *React. Funct. Polym.*, **59**, 225 (2004).
- J. Na, Y. Kim, W. H. Park, and T. S. Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 2444 (2004).
- H. Huang, K. Wang, W. Tan, D. An, X. Yang, S. Huang, Q. Zhai, L. Zhou, and Y. Jin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 5635 (2004).
- H. Tong, L. Wang, X. Jing, and F. Wang, *Macromolecules*, **35**, 7169 (2002).
- T. S. Lee, C. Yang, J. L. Kim, J. -K. Lee, W. H. Park, and Y. Won, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 1831 (2002).
- C. G. Bangcuyo, M. E. Rampey-Vaughn, L. T. Quan, S. M. Angel, M. D. Smith, and U. H. F. Bunz, *Macromolecules*, **35**, 1563 (2002).
- J. K. Lee and T. S. Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 1397 (2005).
- J. A. Mikroyannidis, I. K. Spiliopoulos, T. S. Kasimis, A. P. Kulkarni, and S. A. Jenekhe, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 2112 (2004).
- T. -Y. Wu, R. B. Sheu, and Y. Chen, *Macromolecules*, **37**, 725 (2004).
- N. C. Yang, S. Chang, and D. H. Suh, *Polymer*, **44**, 2143 (2003).
- M. Miyata and Y. Chujo, *Polym. J.*, **34**, 967 (2002).
- A. Saxena, M. Fujiki, R. Rai, S. -Y. Kim, and G. Kwak, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 1771 (2004).
- G. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, X. Jing, and F. Wang, *Macromolecules*, **38**, 2148 (2005).
- T. -H. Kim and T. M. Swager, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 4803 (2003).
- J. K. Lee, J. Na, T. H. Kim, Y. Kim, W. H. Park, and T. S. Lee, *Mater. Sci. Eng. C*, **24**, 261 (2004).
- Y. Kim, J. K. Lee, W. H. Park, and T. S. Lee, *Thin Solid Films*, **477**, 100 (2005).
- H. A. Ho and M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4412 (2003).
- J. S. Yang and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11864 (1998).
- S. Content, W. C. Trogler, and M. J. Sailor, *Chem. - Eur. J.*, **6**, 2205 (2000).
- Y. Liu, R. C. Mills, J. M. Boncella, and K. S. Schanze, *Langmuir*, **17**, 7452 (2001).
- T. H. Kim, H. J. Kim, C. G. Kwak, W. H. Park, and T. S. Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 2059 (2006).
- S. Shi and F. Wudl, *Macromolecules*, **23**, 2119 (1990).
- 우한영, *화학세계*, 7월호, 65 (2006).
- N. DiCesare, M. R. Pinto, K. S. Schanze, and J. R. Lakowicz, *Langmuir*, **18**, 7785 (2002).
- C. Li, M. Numata, M. Takeuchi, and S. Shinkai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 6371 (2005).
- F. He, Y. Tang, M. Yu, S. Wang, and Y. Li, D. Zhu, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 91 (2006).
- L. An, Y. Tang, S. Wang, Y. Li, and D. Zhu, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 993 (2006).
- I. -B. Kim, J. N. Wilson, and U. H. F. Bunz, *Chem. Commun.*, 1273 (2005).
- B. S. Gaylord, A. J. Heeger, and G. C. Bazan, *Proc. Natl Acad. Sci. U.S.A.*, **99**, 10954 (2002).
- B. Liu and G. C. Bazan, *Chem. Mater.*, **16**, 4467 (2004).
- S. Wang, B. S. Gaylord, and G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5446 (2004).
- M. Yu, Y. Tang, F. He, S. Wang, D. Zheng, Y. Li, and D. Zhu, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 1739 (2006).