



Circularly polarized electroluminescence from topologically chiral [2]catenane-based neutral radicals with tunable deep-red emission

Nature Communications · 10.1038/s41467-026-76074-6

1. 한 줄 요약

위상학적 키랄성(topological chirality)을 갖는 [2]catenane 골격에 카바졸 유도 TTM(tris(2,4,6-trichlorophenyl)methyl) 중성 라디칼을 후기능화로 도입하여, 발광성 라디칼 기반으로는 최초의 원편광 OLED(CP-OLED)를 구현한 연구이다. 필름 상태에서 I_{g_PLI} 7.1×10^{-3} , 소자에서 EQE_max 3.92%와 I_{g_ELI} 7.2×10^{-3} 의 심적색(deep-red) 원편광 전계발광을 달성했다. 나아가 나트륨 이온 첨가/[2.2.2]cryptand 회수를 통한 공형태(co-conformation) 스위칭으로 발광 파장 청색이동과 CPL on/off 가역 제어를 동시에 보였다. 즉 "스마트(자극응답형) CP-OLED" 재료 플랫폼의 첫 실증에 해당한다.

2. 연구 배경

TTM 라디칼은 오르토-염소 원자의 입체 보호로 -이량화를 억제해 화학적으로 안정하며, 이중항(doublet) 발광 특성상 스핀 통계 한계 없이 100% 엑시톤 활용이 가능해 OLED 발광체로 주목받아 왔다. 다만 TTM 코어 자체의 PLQY가 낮아(DCM에서 $\phi = 0.02$), 전자풍부 도너를 결합한 D-A· 구조로 분자내 전하이동을 유도해 효율을 끌어올리는 전략이 표준화되어 있다. TTM은 본질적으로 프로펠러 키랄성을 갖지만 라세미화 장벽이 낮아 상온에서 거울상이 빠르게 교환되며, 평면·축성·헬리컬 키랄 요소를 외부 도입한 사례들도 배열 안정성 부족과 비효율적 키랄리티 전달로 I_{g_lum} 이 대개 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 수준에 머물렀다. 기계적 결합 분자(MIM)인 로탁세인·카테네인은 위상학적 구조에 의한 뛰어난 배열 안정성과 동적 공형태 제어를 동시에 제공하지만, 라디칼을 품은 MIM은 극히 드물고 전계발광 소자로 통합된 사례는 전무했다. 이에 저자들은 [2]catenane의 위상 키랄성을 안정적 키랄원으로 삼아 라디칼 CP-OLED라는 미개척 영역에 도전했다.

3. 핵심 기여

첫째, 발광성 유기 라디칼을 발광체로 사용한 최초의 CP-OLED를 구현하여 라디칼 발광과 키랄 광전자소자를 연결했다. 둘째, 아민 반응점을 가진 광학순수 [2]catenane에 대한 후기능화 전략으로 (R_mt)/(S_mt)-3 라디칼을 97% 수율로 합성해, D-A· TTM의 높은 PLQY(최대 0.45)를 유지하면서 기계적 키랄 골격을 부여했다. 셋째, 필름 상태에서 기존 키랄 라디칼 발광재료 중 최고 수준인 $I_{g_PLI} = 7.1 \times 10^{-3}$ 을 기록했고, 다각도 검출·광원 회전 측정으로 인공신호(artifact) 가능성을 배제했다. 넷째, Na^+ 결합에 의한 State I $\leftrightarrow$ State II 공형태 전환으로 발광 청색이동과 CPL 완전 소멸/복원을 달성해 최초의 라디칼 기반 스위처블 CPL 시스템을 제시했다. 다섯째, DFT(UB3LYP/6-31G*) 기반 8종 공형태 분석으로 개껍질 단일항이 삼중항보다 6.32 kcal/mol 안정함을 규명하고, 계산 $g_PL(+4.70 \times 10^{-3})$ 과 실험값을 비교해 CPL이 특정 접근 가능 공형태의 키랄광학 발현에서 기인함을 논증했다.

4. 재료·소자 구조

발광체는 N-p-tolyl 카바졸-HTTM Suzuki-Miyaura 커플링 $\rightarrow$ NBS 브롬화(CzHTTMBR, 67%) $\rightarrow$ 광학순수 (R_mt)/(S_mt)-1 [2]catenane과의 친핵성 치환(전구체 2, 57%) $\rightarrow$ p-chloranil 산화 탈수소화(라디칼 3, 97%)의 4단계로 합성했으며, 하나의 카테네인에 두 개의 TTM 라디칼이 도입된 이(bis)라디칼 구조다. 대조군으로 거대고리 4에서 유도한 단일 거대고리형 TTM 유도체 6을 함께 제작했다. 개껍질 특성은 1H NMR 신호 광폭화와 EPR($g = 2.0028$), HR-ESI-MS(m/z 1220.1404, $[(rac_mt)-3+2H]^{2+}$)로 확인했으며, 결정성이 낮아 단결정 구조는 얻지 못했다. 소자는 용액공정 구조 ITO / PEDOT:PSS:PFI(40 nm) / PVK(10 nm) / TPBi:emitter(1-10 wt%, 30 nm) / B3PYMPM(30 nm) / LiF(1 nm) / Al(100 nm)이며, TPBi의 넓은 밴드갭에 따른 순차적 전하 트래핑 메커니즘으로

라디칼 도판트에서 엑시톤이 형성된다. 도핑 농도는 1/3/5/10 wt%(소자 A-D)로 최적화했다.

5. 주요 성능 수치

- 필름 상태 발광 비대칭 인자 lg_PLI : 7.1×10^{-3} ($g_PL = 0.71 \times 10^{-2}$, $+0.67 \times 10^{-2}$, 695-705 nm)
- 전계발광 비대칭 인자 lg_ELI : 7.2×10^{-3}
- 최대 외부양자효율 EQE_max : 3.92% (심적색 발광)
- PLQY: 시클로헥산 용액 36%, D-A • 계 최대 0.45, 3.0 wt% TPBi 도핑 필름 31%(712 nm)
- 형광수명 / 복사감쇠속도(클로로포름): (rac_mt)-3 19.6 ns / $2.2 \times 10^5 s^{-1}$, 화합물 6 23.6 ns / $1.9 \times 10^5 s^{-1}$
- EPR g-factor: 2.0028
- 산화 전위: (rac_mt)-3 +0.87 V, 6 +0.86 V (참조 TTM +1.08 V)
- 흡수/발광: * 375-420 nm, 라디칼 밴드 ~620 nm, 시클로헥산 발광 681-746 nm, 극성용매에서 ~755 nm까지 적색이동
- Na^+ 유도 청색이동: CHCl 719 → 705 nm, 디에틸에테르 716 → 703 nm, 필름 707 → 695 nm(CPL off)
- 계산값: 단일항-삼중항 에너지차 6.32 kcal/mol, 이론 $g_PL +4.70 \times 10^{-3}$

6. 기존 기술과의 비교

기존 키랄 TTM 라디칼은 저온에서만 프로펠러 키랄성 기반 CPL을 보이거나, 평면·축성·헬리컬 키랄 요소를 도입해도 lg_lumI 이 대체로 10^{-4} ~ 10^{-3} 에 그쳤으나, 본 연구는 위상 키랄 골격으로 7.1×10^{-3} 을 달성해 키랄 라디칼 발광재료 중 최고치를 기록했다. 또한 CPL 활성 로타세인·카테넌인 보고는 소수 존재했지만 라디칼 함유 MIM, 특히 전계발광 소자로의 통합 사례는 없었으므로 lg_ELI 7.2×10^{-3} 을 갖는 라디칼 CP-OLED는 최초 사례다. 순수 TTM 대비 낮은 산화전위(+0.87 V vs +1.08 V)는 카바졸-TTM 궤도 혼성과 CT 기여를 뒷받침하며, 복사감쇠속도($\sim 2 \times 10^5 s^{-1}$)는 전형적 TADF 발광체와 동등한 수준이다. 다만 EQE 3.92%는 최고 성능 비키랄 TTM OLED(두 자릿수 EQE 보고 존재)에는 미치지 못하는, 원편광 기능 추가에 따른 초기 단계 성능으로 평가된다. 기존 CPL 스위치가 대개 닫힌껍질 형광체 기반이었던 것과 달리, 본 시스템은 라디칼 발광체에서 화학적 자극에 의한 완전 가역 on/off를 실현했다.

7. 산업 적용 가능성

용해도와 배열 안정성이 우수해 용액공정(스핀코팅) 기반 OLED 제작이 가능하다는 점은 인쇄형 디스플레이·대면적 공정과의 정합성 측면에서 유리하다. 심적색~근적외 영역(695-755 nm) 발광은 BT.2020 광색역 적색 화소, 바이오이미징 광원, 야간·보안 광원 등에 활용 여지가 있고, 원편광 발광 자체는 3D 디스플레이 및 백라이트 편광판 손실 저감(이론상 광추출 개선)에 기여할 수 있다. 이중항 발광 특성상 스핀 통계 제약이 없어 원리적으로 고효율화 여지가 크며, Na^+ /cryptand로 제어되는 CPL 스위칭은 화학센서·정보 암호화·광학 로직 등 "스마트" 응용의 프로토타입이 된다. 다만 현 단계 EQE, 휘도·수명 데이터 부재, 이온 자극 방식의 소자 내 구현 난이도를 고려하면 즉각적 양산 적용보다는 재료·구조 설계 원리 제공에 가치가 크다.

8. 한계와 남은 과제

용액 상태에서는 공형태 평균화로 CD가 매우 약하고(cryptochirality) CPL이 검출되지 않아, 키랄광학 응답이 필름의 분자운동 억제에 크게 의존한다는 점이 본질적 제약이다. 필름 CD가 약한 반면 CPL은 두께 의존성을 보였고 AFM상 응집·막질 불량이 확인되어, 전파 과정의 외인성(extrinsic) 기여를 완전히 배제하지 못했다고 저자들도 인정한다. 결정성이 낮아 (rac_mt)-3의 단결정 구조를 확보하지 못했고, 계산 g_PL (4.70×10^{-3})과 실험값 사이 편차는 공형태 유연성과 고체상 효과 미반영에서 비롯된다. EQE 3.92%는 최신 라디칼 OLED 대비 개선 여지가 크며, 롤오프·구동전압·소자 수명 등 실용 지표와 라디칼 특유의 전기화학적 열화 문제도 후속 검증이 필요하다. 또한 Na^+ 기반 CPL 스위칭은 현재 필름/용액 수준 실증으로, 실제 구동 소자 내 전기적·광학적 스위칭으로의 확장이 남은 과제다.

9. 연관 논문

(1) Peng, Q. 외, "Evidence for spin-flip..." 및 Ai, X. 외 Nature 563, 536 (2018) — TTM-카바졸 D-A • 라디칼 도핑 OLED로 두 자릿수 EQE를 달성한 라디칼 OLED의 원형 연구로, 본 논문의 발광체 선택 근거(참고문헌 33, 35)다.

(2) Hattori, Y. 외의 저온 TTM 프로펠러 키랄성 CPL 연구 — 라세미화 장벽 한계를 제시한 선행 사례(참고문헌 40-42). (3) 헬리센-축성 키랄 유닛을 TTM에 도입한 적색/근적외 CPL 재료 보고들(참고문헌 43-47) — $\lg_{lum}$ 10^{-1} ~ 10^{-3} 수준의 기존 벤치마크. (4) 저자 그룹의 위상 키랄 [2]catenane 후기능화 및 CPL 스위칭 논문(참고문헌 61, 63) — 본 연구의 합성·스위칭 전략의 직접적 토대. (5) MIM 기반 키랄 광전자·스핀 필터링 리뷰(참고문헌 48, 64) — 위상 키랄성의 응용 지평을 제시한 배경 문헌.

10. 선정 이유

이 논문은 "라디칼 발광(스핀 통계 극복)"과 "위상 키랄성(배열 안정성 + 동적 제어)"이라는 두 최신 흐름을 처음으로 하나의 소자에서 결합했다는 점에서 개념적 신규성이 매우 높다. 특히 $\lg_{ELI}$ 7.2×10^{-3} 은 저분자 유기 발광체 기준으로 준수한 값이며, 키랄원이 발색단 외부의 기계적 결합에서 유래한다는 설계는 발색단-키랄원 분리형 CP 발광체 설계 원리로 일반화 가능하다. 심적색/근적외 CP-OLED는 광색역 디스플레이와 바이오·보안 응용 양쪽에서 수요가 있는데도 고성능 사례가 부족한 영역이어서 전략적 가치가 있다. 아울러 가역 CPL on/off는 단순 발광체를 넘어 자극응답형 스마트 광전자소자로 확장되는 로드맵을 제시한다.

11. 키워드 태그

원편광 OLED(CP-OLED), 발광성 중성 라디칼(TTM), 위상학적 키랄성, [2]카테네인·기계적 결합 분자, 도너-억셉터 이중항 발광, 심적색/근적외 전계발광, 스위처블 CPL, 용액공정 OLED