



Triboron Multiresonant Emitter With Zigzag B/N Alignment Enables Near-Degenerate Singlet-Triplet States for High-Performance Non-Sensitized OLEDs With Mild Roll-Off

Advanced Materials · 10.1002/adma.74444

1. 한 줄 요약

지그재그 배열의 붕소/질소를 갖는 삼중붕소(triboron) DABNA 확장 골격 ****L-DABNA-TriB****를 단계별 위치 선택적 보릴화로 합성하여, 559 nm 황-주황 협대역 발광(FWHM 33 nm/0.13 eV)과 약 4 meV의 초저 E_{ST} 를 구현하고, 증감제(sensitizer) 없이도 최대 EQE 38.0%·1000 cd m⁻²에서 35.2%를 유지하는 OLED를 보고한 연구이다.

2. 연구 배경

붕소/질소가 삽입된 다환 방향족(MR-TADF) 골격은 좁은 반치폭과 열활성 지연형광을 동시에 제공해 고색순도 OLED의 핵심 발광체로 자리 잡았다. 이론적으로 다중공명 골격을 지그재그 B/N 배열로 선형 확장하면 발광 적색 이동, E_{ST} 감소, 진동자 세기 증가를 동시에 얻을 수 있을 것으로 예측되어 왔다. 그러나 고차(다중 붕소) 구조를 실제로 합성하는 화학적 접근이 어려워 실험적 검증이 제한적이었다. 특히 장파장 영역에서는 에너지 갭 법칙에 따른 비복사 손실과 삼중항 축적으로 인한 효율 저하(roll-off)가 심해, 증감제 없이 높은 효율을 얻기 어렵다는 점이 문제였다.

3. 핵심 기여

첫째, 위치를 프로그래밍할 수 있는 단계별(stepwise) 보릴화 전략을 확립하여 삼중붕소 DABNA 확장 골격을 실험적으로 확보했다. 둘째, 모노-다이-트라이 붕소로 선형 확장이 진행됨에 따라 밴드갭 축소, 복사 전이 강화, 단일항-삼중항 상태의 준축퇴(near-degeneracy)가 일어남을 이론·실험 병행으로 규명했다. 셋째, 약 4 meV 수준의 E_{ST} 와 1.5×10^5 s⁻¹의 복사 감쇠 속도라는 매우 우수한 광물리 지표를 장파장 협대역 발광체에서 달성했다. 넷째, 이를 비증감(non-sensitized) 소자에 적용해 EQE 38.0%와 완만한 roll-off를 입증함으로써, 지그재그 B/N 선형 확장을 장파장 협대역 발광체의 범용 설계 원리로 제시했다.

4. 재료·소자 구조

발광체는 DABNA 골격을 선형으로 확장하고 붕소 3개와 질소를 지그재그로 정렬시킨 다중공명 구조인 L-DABNA-TriB이다. 합성은 "site-programmable, stepwise borylation" 방식으로, 붕소 도입 위치를 순차적으로 제어해 고차 구조에 접근한다. 소자는 증감제(TADF/인광 보조 도펀트)를 사용하지 않는 non-sensitized 구조로 구동되었다. 구체적인 호스트 재료, 도핑 농도, 정공/전자수송층 및 적층 두께 등 소자 스택 상세는 초록에 기재되어 있지 않아 ****원문 확인 필요****이다.

5. 주요 성능 수치

- 발광 파장(톨루엔): 559 nm (황-주황)
- 반치폭(FWHM): 33 nm / 0.13 eV
- 단일항-삼중항 에너지 갭(E_{ST}): 약 4 meV
- 복사 감쇠 속도(k_r): 1.5×10^5 s⁻¹
- 최대 외부양자효율(EQE_{max}): 38.0% (비증감 소자)
- 1000 cd m⁻²에서 EQE: 35.2% (유지율 약 92.6%)
- PLQY, RISC 속도, 지연형광 수명, EL 피크·CIE 좌표, 구동전압, 수명(LT): 초록 미기재 — ****원문 확인 필요****

6. 기존 기술과의 비교

기존 MR-TADF 발광체는 청색·녹색 영역에서 우수한 색순도를 보이지만, 장파장으로 갈수록 E_{ST}가 커지거나 비복사 감쇠가 증가해 효율과 roll-off가 함께 악화되는 경향이 있었다. 본 연구는 붕소를 1개→3개로 늘리는 선형 확장을 통해 밴드갭을 낮추면서도 진동자 세기를 키워, 통상적인 트레이드오프를 완화했다. 특히 약 4 meV의 E_{ST}는 일반적인 도너-억셉터형 TADF나 단일붕소 MR 발광체 대비 극히 작은 값으로, 삼중항 상향 항간교차를 극대화해 증감제 없이 고효율을 가능하게 한다. 참고문헌에 인용된 "Stepwise One-Shot Borylation... EQE beyond 40%" 연구가 교차형(intersecting) DABNA 확장을 다룬 데 비해, 본 연구는 지그재그 선형 확장이라는 상보적 위상 설계를 제시한 점이 차별적이다.

7. 산업 적용 가능성

33 nm의 좁은 반치폭과 황-주황 발광은 컬러필터 손실을 줄인 고색역 디스플레이 및 적색 서브픽셀용 발광체·에너지 도너로 활용 가치가 높다. 증감제가 필요 없는 단순 도핑 구조는 소자 스택과 공정 변수를 줄여 양산성 측면에서 유리하다. 1000 cd m⁻²에서 92% 이상의 효율 유지율은 고휘도 모바일·TV 패널 구동 조건에 부합하는 수준이다. 다만 다단계 보릴화 합성의 총수율·정제 난이도와 원가, 승화 정제 가능성은 초록에 언급이 없어 **원문 확인 필요**이며, 상용화 판단에는 소자 수명 데이터가 필수적이다.

8. 한계와 남은 과제

가장 큰 미확인 요소는 소자 동작 수명(LT/LT)으로, 다중 붕소 골격의 화학적·전기화학적 안정성 검증이 필요하다. 또한 고휘도(예: 5000~10,000 cd m⁻²) 영역에서의 roll-off 거동과 TTA/STA 소광 메커니즘에 대한 정량 분석이 요구된다. 지그재그 확장으로 분자가 커지면 응집 및 농도 소광, 분자 배향 이방성 변화가 발생할 수 있어 최적 도핑 농도 창이 좁을 가능성이 있다. 아울러 동일 전략을 적색·근적외 영역이나 4중 붕소 이상 고차 구조로 확장할 수 있는지, 그리고 청색 영역 역설계로의 일반화 가능성도 후속 과제이다.

9. 연관 논문

- Hatakeyama 등, "Ultrapure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules: Efficient HOMO-LUMO Separation by the Multiple Resonance Effect" — DABNA 계열 MR-TADF의 원류 논문.
- "Stepwise One-Shot Borylation Reactions for Intersecting DABNA Substructures Exhibiting Bright Yellow-Green Electroluminescence With EQE beyond 40% and Mild Roll-Off" — 본 연구의 직접적 선행 격인 다중 붕소화 전략 논문.
- "Spectral Narrowing Strategies in Multiple Resonance Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials" — 협대역화 설계 원리 리뷰.
- "The Golden Age of Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials: Design and Exploitation" 및 PXZ-TRZ, 이면각-E_{ST} 상관 연구 — 도너-억셉터형 TADF와의 설계 대비 참고.

10. 선정 이유

MR-TADF 분야의 최대 난제인 "장파장 + 협대역 + 고효율 + 저 roll-off"를 증감제 없이 동시에 달성한 드문 사례로서 학술적·산업적 파급력이 크다. E_{ST} 약 4 meV라는 준축퇴 상태 구현은 RISC 병목을 근본적으로 제거하는 접근으로, 하이퍼플루오레센스 의존도를 낮출 수 있는 방향성을 제시한다. 또한 위치 선택적 단계별 보릴화라는 합성 방법론 자체가 고차 B/N 다환 골격 라이브러리 확장의 열쇠가 될 수 있다. Advanced Materials 게재 및 EQE 38.0%라는 수치는 현재 황-주황 MR 발광체 중 최상위권에 해당한다.

11. 키워드 태그

MR-TADF, 다중붕소(triboron), DABNA 확장, 지그재그 B/N 배열, 협대역 발광, 단계별 보릴화, 비증감 OLED, 효율 roll-off