



High-Efficiency Deep Blue Single-Gaussian Europium(II) Emitters and Their Emitter-Host Interactions

Advanced Functional Materials · 10.1002/adfm.78099

1. 한 줄 요약

크라운 에터 리간드와 카보레이트(carborate, $[CBH]^-$) 음이온을 결합한 새로운 Eu(II) 분자 설계로, 진공 증착이 가능하면서도 PLQY 약 90%의 단일 가우시안 심청색(452 nm) 4f-5d 발광을 구현한 두 종의 착체(EuCrown, EuCovCrown)를 제시한 연구다. 나아가 DFT 기반 여기상태 이온화에너지(ES-IE) 개념과 시분해 분광을 결합해 호스트-발광체 상호작용(전자 이동·배위성 소광) 규칙을 정립하였다.

2. 연구 배경

적·녹색 OLED는 상용화 요건을 충족했으나, 청색은 여전히 고효율과 장수명을 동시에 만족시키지 못하는 "blue problem"에 갇혀 있다. 인광($Pt(II)$)·MR-TADF·도플렛(radical)·역 단일항-삼중항 갭 등 다양한 대안이 탐색 중이며, 란타나이드 중 Ce(III)와 Eu(II)의 패리티 허용 4f-5d 전이는 원리적으로 100% 엑시톤 활용과 좁은 발광 선폭을 제공한다. 특히 Eu(II)는 궤도 각운동량이 0인 4f(S) 바닥상태 덕분에 이중 피크가 나타나는 Ce(III)와 달리 단일·협대역 5d→4f 발광을 보여 중단 발광체로 적합하다. 그러나 1999년 Shipley의 초기 소자부터 Allen(2018, PLQY≈100%, 450 nm이하 염 성질로 비휘발성), Liu(2020 EuCrypt, EQE 17.7%지만 녹색), 2023년 용액공정 심청색(EQE 4.7%), 2024년 tert-부틸 트리스(피라졸릴)보레이트(EQE 15.7%, 478 nm 하늘색)에 이르기까지, '심청색+고색순도+열안정성/진공 승화성'을 한 물질에서 동시에 달성한 사례는 없었다. 또한 Eu(II)는 Eu(III)로의 산화 경향이 크고, 발광이 HOMO-LUMO 전이가 아니어서 기존 유기 발광체의 에너지 준위 정합 논리가 그대로 적용되지 않는다는 근본적 난제가 있었다.

3. 핵심 기여

(i) 아자-18-크라운-6 에터 리간드 + 약배위성·soft 루이스 염기인 카보레이트 음이온이라는 새로운 배위 환경 설계 개념을 제시하여, 쌍극자 모멘트를 낮추고(12.7 D → 2.7/4.9 D) 에너지 준위를 깊게 하며 Eu 코어의 입체 차폐를 강화했다. (ii) 이 설계로 심청색 단일밴드 발광(450-460 nm), PLQY 88-90%, 마이크로초급에 가까운 긴 여기수명(820-950 ns), 약 78%의 승화 수율을 동시에 만족하는 두 발광체를 합성했다. (iii) 12번 붕소 꼭짓점 선택적 하이드록실화 후 알킬화라는 합성 경로로 카보레이트를 크라운 에터에 공유결합시킨 EuCovCrown을 최초 구현했다. (iv) 여기상태 이온화에너지(ES-IE)를 호스트 LUMO와 비교하는 새로운 준위 정합 기준을 제안하고, 이것이 HSAB 기반 배위성 소광과 함께 박막 발광 효율을 지배함을 실험·이론으로 입증했다. (v) 표준 열증착 장비로 OLED를 제작해 산업 공정 호환성을 개념 검증했다.

4. 재료·소자 구조

EuCrown은 대칭형 4,10,16-트리아자-18-크라운-6 에터의 3개 OR와 3개 HNR 도너가 Eu(II)를 배위하고, 두 개의 $[CBH]^-$ 카보레이트가 크라운 평면 위·아래에서 전하를 중화하는 유사 C 대칭 구조다.

EuCovCrown은 7,16-디아자-18-크라운-6 에터의 질소에 B-OCC-N 브리지를 통해 두 카보레이트를 공유결합시킨 구조로, 대칭성은 낮아지지만 사이클로헥실 브리지에 의한 강직화와 강한 차폐를 얻는다. 비교 기준 물질 EuCrypt는 아자-크립탄드의 6 HNR + 2 NR 도너와 두 개의 요오다이드 음이온으로 구성된다. 박막 연구에는 LUMO가 각각 2.0, 2.5, 2.8 eV이며 배위 특성이 다른 TAPC, SiDBFCz, B3PyPB 호스트를 5/20/40 wt% 도핑으로 열증착해 사용했다. 계산은 ORCA 기반 B97X-D3, TD-DFT, SMD/LR-PCM, r2SCAN-3c, CREST 구조 탐색으로 수행되었고, NTO 분석 결과 최저 여기상태의 약 99.5%가 4f-hole/5d-electron 쌍으로 확인되었다.

5. 주요 성능 수치

- EuCrown PLQY (회색 분산): 90%
- EuCrown 여기상태 수명: 820 ns
- EuCovCrown PLQY: 88%
- EuCovCrown 여기상태 수명: 950 ns
- 분산 상태 발광 피크: 450-460 nm (단일 밴드)
- 박막(TAPC 5 wt%) 발광 피크/FWHM: EuCovCrown 452 nm / 43 nm, EuCrown 452 nm / 48 nm
- EuCrown 박막 수명(TAPC): 394 ns (0.69), 68 ns (0.19); (SiDBFCz) 289 ns (0.26), 94 ns
- 승화 수율(TGA·승화 실험): EuCrown, EuCovCrown 모두 약 78%
- DFT 쌍극자 모멘트: EuCrypt 12.7 D / EuCrown 2.7 D / EuCovCrown 4.9 D
- DFT IE(HOMO): 5.11 / 5.84 / 5.47 eV (EuCrypt / EuCrown / EuCovCrown)
- DFT ES-IE(여기전자 구속 지표): 2.19 / 2.82 / 2.57 eV
- DFT 발광 에너지(E_{ems}): 2.68 / 2.86 / 2.76 eV
- 참조체 EuCrypt 박막(TAPC): max 512-562 nm, FWHM 90-97 nm, _green 101-362 ns, _yellow 423-507 ns

6. 기존 기술과의 비교

기존 Eu(II) 발광체는 Allen(2018)처럼 PLQY는 높으나 열 안정성으로 승화가 불가능하거나, EuCrypt(2020)처럼 증착은 되지만 12.7 D의 큰 쌍극자와 얇은 ES-IE(2.2 eV) 때문에 녹-황색 이중 밴드(512/562 nm, FWHM 90 nm 이상)만 얻는 한계가 있었다. 본 연구의 EuCrown/EuCovCrown은 동일 TAPC 호스트에서 452 nm 단일 가우시안, FWHM 43-48 nm로 색순도가 극적으로 개선되었고, EuCrypt와 달리 5-40 wt% 농도 변화에도 발광 파장이 거의 변하지 않아 분자 환경 의존성이 크게 줄었다. ES-IE를 2.2 eV에서 2.6-2.8 eV로 심화시킴으로써 m-MTDATA 같은 초저 LUMO 호스트에만 국한되던 호스트 선택 폭을 mCP계 양극성 호스트나 트리아진/피리딘계 전자수송성 호스트까지 원리적으로 확장했다. 소자 EQE 측면에서 문헌 최고치는 녹색 17.7%, 하늘색(478 nm) 15.7%, 용액공정 심청색 4.7%였으나, 본 논문은 심청색·고색순도·진공 증착성을 단일 시스템에서 처음 결합했다는 점에서 차별화된다.

7. 산업 적용 가능성

두 발광체 모두 진공 트레인 승화 후 초고진공에서 기존 OLED 기능층과 유사한 안정적 증착률을 보여, 현행 열증착 양산 라인에 그대로 투입 가능한 수준의 공정 적합성을 확보했다. 심청색·협대역(FWHM ~43 nm) 단일 가우시안 발광은 광색역(BT.2020) 디스플레이와 컬러필터 손실 저감에 유리하며, 4f-5d 패리티 허용 전이는 원리적으로 100% 엑시톤 활용이 가능해 형광 대비 효율 상한이 높다. 또한 발광이 금속 중심 원자 전이이므로 유기 결합 절단이 주 열화 경로인 기존 금속-유기/TADF 청색 발광체와는 다른 열화 거동을 기대할 수 있다. 다만 본 논문의 OLED는 대표 참조 구조를 이용한 개념 검증 수준이며, 상용화를 위해서는 ES-IE 정합을 만족하는 전용 호스트/수송층 스택 개발이 선행되어야 한다.

8. 한계와 남은 과제

호스트에서 발광체로의 에너지 전달이 불완전해 잔류 호스트 발광이 관측되며, 이는 Eu(II) 착체의 낮은 진동자 세기와 호스트 발광-발광체 흡수 간 스펙트럼 중첩 부족에 기인한다. B3PyPB(LUMO 2.8 eV)와 같은 깊은 LUMO·강배위성 호스트에서는 EuCrown 발광이 강하게 소광되고 EuCrypt는 발광이 전혀 검출되지 않아, 배위 및 전자 이동에 의한 발광체 특이적 소광 채널이 실제 소자 설계에서 심각한 제약으로 작용한다. EuCovCrown은 공유결합 카보레이트로 차폐·화학적 안정성을 얻는 대신 ES-IE가 2.57 eV로 알아지는 트레이드오프를 보여, 차폐와 준위 심화를 동시에 최적화하는 설계가 남은 과제다. 본문 발체에서는 실제 소자 EQE·수명·롤오프 데이터가 보조자료로 미뤄져 있으며, 800-950 ns의 긴 여기수명은 고휘도 구동 시 삼중항-삼중항/플라톤 소광과 효율 롤오프를 유발할 위험이 있다. 또한 Eu(II)→Eu(III) 영구 산화 억제제의 장기 운전 안정성 검증이 아직 제시되지 않았다.

9. 연관 논문

"The Blue Problem: OLED Stability and Degradation Mechanisms" — 본 연구의 출발점인 청색 OLED 효율·수명 트레이드오프의 근본 원인을 정리한 리뷰. Allen 등(2018)의 아자크립탄드 Eu(II) 착체 — PLQY 100%, 450 nm 심청색이지만 염 성질로 진공 증착이 불가했던 선행 연구. Liu 등(2020)의 EuCrypt 기반 OLED(EQE 17.7%) — 본 논문의 직접 비교 기준 물질이자 승화성 개선의 최초 사례. Liu 등(2024)의 tert-부틸화 트리스(피라졸릴)보레이트 Eu(II) 착체(EQE 15.7%, 478 nm) — 입체 차폐를 통한 승화성 개선 전략의 대표 예. "Efficient Light-Emitting Diodes From Organic Radicals With Doublet Emission" — 스핀통계 우회 대안 발광체 클래스로서 비교 관점 제공. 카보레이트 화학 관련 논문들([CBH]⁻ 화학, 12-하이드록시 유도체 합성) — EuCovCrown 리간드 합성의 핵심 기반 기술.

10. 선정 이유

심청색 OLED 발광체 후보군 중 4f-5d 원자 전이는 협대역·고색순도·100% 엑시톤 활용이라는 세 요건을 원리적으로 동시에 만족하는 드문 접근이며, 본 논문은 그 실용화를 가로막던 '비휘발성' 장벽을 분자 설계로 정면 돌파했다. 특히 크라운 에터-카보레이트 조합이 쌍극자 감소(승화성)와 준위 심화(전자 구속)를 동시에 달성한다는 점은 재료 설계 지침으로서 재현·확장 가능성이 높다. 또한 HOMO/LUMO 개념이 적용되지 않는 Eu(II)계에 대해 ES-IE라는 정량적 호스트 정합 지표를 제시한 것은, 향후 이 계열 전용 호스트 스크리닝을 이론적으로 가속할 수 있는 실무적 가치가 크다. 산업(beeOLED)과 학계(TU Dresden)가 공동으로 실제 증착 장비에서 검증했다는 점도 기술 성숙도 판단에 유리하다.

11. 키워드 태그

Eu(II) 발광체, 4f-5d 전이, 심청색 OLED, 카보레이트 음이온, 크라운 에터 리간드, 호스트-발광체 상호작용, 여기상태 이온화에너지(ES-IE), 진공 증착 승화성