



Decoupling Triplet Population from Intersystem Crossing in TADF Materials

Journal of the American Chemical Society · 10.1021/jacs.6c10012

1. 한 줄 요약

이 연구는 유기 감광제에서 TADF 발광체로 삼중항 에너지를 전달해, 발광체 자체의 계간전이(ISC)에 의존하지 않고 지연형광을 측정하는 방법을 제시한다. 이를 통해 기존 광여기에서는 관찰하기 어려웠던 고성능 발광체의 용액상 고유 TADF를 확인했다.

2. 연구 배경

통상적인 TADF 분석에서는 발광체의 단일항을 광여기한 뒤 ISC로 생성된 삼중항에서 나오는 지연형광을 관찰한다. 그러나 방사 감쇠가 빠른 발광체에서는 단일항 발광이 ISC와 경쟁하므로, 역계간전이(RISC) 경로가 존재해도 삼중항 생성량이 적어 지연형광을 놓칠 수 있다. 반면 박막의 지연발광에는 응집, 분자 간 상호작용, 호스트 환경도 개입하므로 분자 고유의 거동을 별도로 확인할 필요가 있다.

3. 핵심 기여

연구진은 용액에서 확산·충돌에 의한 삼중항 에너지 전달(TET)로 TADF 분자의 삼중항을 직접 채우는 광학적 진단법을 검증했다. 이 방법은 청색부터 근적외선까지 서로 다른 발광체에서 지연형광 검출성을 높였고, 직접 여기로는 분석하기 어려웠던 BF2와 dpTPAAP의 용액상 고유 TADF를 드러냈다. 따라서 박막에서만 보고된 지연형광을 분자 간 효과만으로 해석해서는 안 된다는 근거를 제공한다.

4. 재료·소자 구조

검증 대상은 D-A형 NAI-SAF-4tBu, 청색 다중공명형 v-DABNA, 근적외선 D-A-D형 BF2, π -확장 피라진계 dpTPAAP이다. 톨루엔 용액에서 유기 삼중항 감광제 CBDAC 또는 미힐러 케톤(Michler's ketone)을 선택적으로 여기해 발광체에 삼중항 에너지를 전달했다. CBDAC는 높은 ISC 수율과 실온에서 인광을 내지 않는 삼중항 상태를 갖춰, 감광제 발광에서 발광체 단일항으로의 원치 않는 에너지 전달을 줄이는 데 적합하다. 이는 **용액상 광물성 분석법**에 관한 연구이며, 새로운 OLED 적층 구조를 제작한 연구는 아니다.

5. 주요 성능 수치

- 최대 검출성 향상: BF2의 지연발광/순간발광 피크 강도비 약 $10^{-4} \rightarrow$ 약 10^{-1} , 약 10^3 배 향상.
- NAI-SAF-4tBu 지연발광 비중: 직접 여기 91% $\rightarrow$ 감광 여기 98.7%; 지연 수명은 각각 77 μ s와 56 μ s.
- v-DABNA 지연발광 비중: 직접 여기 24% $\rightarrow$ 감광 여기 81%.
- BF2 용액상 지연 수명: 직접 여기 약 780 μ s, 감광 여기에서 확인된 주성분 719 μ s.
- dpTPAAP 용액상 특성: 광발광 양자수율 99%, 단일항 방사 감쇠율 $1.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 단일항-삼중항 에너지 차 0.25 eV.
- dpTPAAP에서 새로 관찰한 지연 수명·RISC 추정치: 약 490 μ s; 특정 삼중항 손실 가정하에서 고유 $k^* \text{RISC}$ 의 상한 약 $2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$.

6. 기존 기술과의 비교

직접 광여기는 발광체의 ISC 효율이 낮으면 RISC가 가능하더라도 분석할 만큼의 삼중항을 만들지 못한다. 감광 여기는

삼중항 생성을 ISC에서 분리하면서, BF2에서 직접 여기와 유사한 장수명 지연성분을 유지해 측정 감도 향상이 고유 RISC 시간척도를 크게 바꾸지 않았음을 뒷받침한다. dpTPAAP의 용액상 지연 수명 490 μ s는 기존에 보고된 도핑 박막의 가장 긴 성분 380 μ s와 같은 시간 규모로, 복잡한 박막 신호에서 분자 고유 성분을 구분할 단서를 준다.

7. 산업 적용 가능성

이 방법은 방사 감쇠가 빠른 청색·근적외선 TADF 후보물질을 선별할 때, 직접 여기에서 지연형광이 보이지 않는다는 이유만으로 유효한 RISC 경로를 배제하지 않게 해준다. 또한 용액상 고유 수명과 박막 발광을 비교해 분자 설계 효과와 박막의 분자 간 효과를 구분하는 데 활용할 수 있다. 다만 논문은 측정법을 입증한 것으로, 감광제를 넣은 OLED의 효율이나 수명 향상을 입증한 것은 아니다.

8. 한계와 남은 과제

확산성 TET를 이용한 용액 측정 결과를 고농도 도핑 박막이나 실제 OLED 구동 조건에 그대로 적용할 수는 없다. dpTPAAP의 k^*_{RISC} 는 직접 측정값이 아니라 삼중항의 다른 손실보다 RISC가 충분히 빠르다는 가정에 따른 상한 추정치다. BF2의 감광 여기 감쇠곡선에 나타난 짧은 성분도 별도 고유 RISC 경로가 아니라 에너지 전달 상승 과정과 기기 응답 등이 겹친 측정 인공신호로 해석됐다. 후속 연구에서는 에너지 전달 효율의 정량화와 박막·소자 조건에서의 기작 검증이 필요하다.

9. 연관 논문

「The Golden Age of Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials: Design and Exploitation」은 이 연구의 배경이 되는 TADF 재료 설계와 활용을 폭넓게 정리한 문헌이다. 「Photophysics of Thermally Activated Delayed Fluorescence in Organic Molecules」와 「Exact Solution of Kinetic Analysis for Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials」는 지연발광의 광물성과 속도론 해석에 연결된다. 「Spontaneous Exciton Dissociation Enables Spin State Interconversion in Delayed Fluorescence Organic Semiconductors」는 이 논문이 BF2의 용액상 고유 거동과 대비해 논의한 고체상 스핀 전환 기작과 관련된다.

10. 선정 이유

고성능 발광체에서 지연형광이 검출되지 않는 현상을 단순한 'TADF 부재'가 아닌 '삼중항 생성·측정의 한계'로 재해석했다는 점이 중요하다. 특히 dpTPAAP에서 숨겨진 용액상 지연형광을 확인해, 고유 분자 기작과 소자 관련 박막 기작을 분리해 논의할 실험적 기준을 제시했다. OLED 재료 평가에서 측정법의 사각지대를 줄일 수 있다는 점에서 선정 가치가 높다.

11. 키워드 태그

TADF, OLED 재료 분석, 삼중항 감광, 삼중항 에너지 전달, ISC·RISC, 고유 지연형광, 근적외선 발광