



공학석사 학위논문

카이랄 치환기를 도입한 TADF 재료의 광학적 특성에 관한 연구

Studies on Photophysical Properties of Chiral TADF

2023 년 2 월

서울대학교 대학원

재료공학부 재료공학전공

최혜성

카이랄 치환기를 도입한 TADF 재료의 광학적 특성에 관한 연구

지도 교수 권 민 상

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함 2023년 2월

> 서울대학교 대학원 재료공학부 재료공학전공 최 혜 성

최혜성의 공학석사 학위논문을 인준함 2023 년 1 월

위 钅	ᆁ장_	안 철 희	(인)
부위	원장 _	김 재 필	(인)
위	원_	권 민 상	(인)

초 록

주요어: 카이랄, 원편광, TADF, CP-OLED, g-factor

학 번:2021-26305

단일항 여기자가 발광하며 바닥 상태로 전이되는 현상을 형광이라 하는데, 단일항 여기자의 생성 비율이 25%이기 때문에 형광의 내부 양자 효율은 25%로 제한되어 낮은 발광 효율을 보인다. 중원자 효과로 스핀 궤도 결합에 의해 단일항 여기자가 삼중항 여기자로 계간전이 된 후 바닥 상태로 전이되며 발광하는 현상을 인광이라 한다. 인광은 단일항 여기자와 삼중항 여기자를 모두 활용하여 100%의 내부 양자 효율을 얻을 수 있다.

단일항 여기자의 에너지 준위와 삼중항 여기자의 에너지 준위의 차가 충분히 작은 경우 열 에너지에 의해 역 계간 전이가 발생하여 삼중항 여기자가 일중항 여기자로 변환되고, 변환된 여기자가 지연된 형광을 발광하는 현상을 열 활성 지연 형광(TADF)이라한다. TADF는 단일항 여기자 뿐만 아니라 열이나 진동으로 소멸되던 삼중항 여기자를 모두 발광에 활용하므로 이론적 내부 양자 효율을 100%로 높일 수 있고 중원자 효과 없이 순수 유기물에서 발생할 수 있는 현상이다.

대표적인 TADF는 전자 주개와 전자 받개로 이루어진 구조에서 분자 내 전하 이동 특성을 통해 발광하고, HOMO와 LUMO의 분포를 각각 전자 주개와 전자 받개에 공간적으로 분리시켜 단일항과 삼중항 여기상태의 에너지 준위 차이를 작게 함으로써 구현할 수 있다.

한편 외부광 반사로 인한 명암비, 야외 시인성 저하를 해결하기 위해 디스플레이에 사용하는 편광판은 유기발광다이오드의 발광 강도를 감소 시킨다. 만약 원편광 발광재료를 사용할 경우 편광판 투과도가 증가하여 편광판이 적용된 디스플레이 구조에서도 광손실을 막을 수 있다.

높은 내부 양자 효율을 가지는 TADF 재료에 원편광을 유도하기 위해 TADF 단위와 카이랄 단위를 연결하는 전략과, TADF 재료 자체를 카이랄하게 만드는 전략이 제시되고, 이와 관련된 다양한 연구가 진행되고 있어 본문에서 자세하게 알아본다.

본 연구에서는 TADF 발광체로 잘 알려진 4Cz-IPN의 전자 주개 중 1개의 자리에 카이랄 단위인 (R)-N-(1-phenylethyl)aniline과 (S)-N-(1-phenylethyl)aniline을 도입하여 원편광 발광하는 TADF를 설계하고 합성하였다. 설계된 분자들은 양자 역학적 계산을 통하여 타당성을 규명하고, 합성된 분자들은 모두 광물리적 특성을 측정하여 TADF 활성을 가지는 것을 확인하였다. 또한 카이랄 단위를 도입하는 위치에 따라 서로 다른 원편광 스펙트럼을 가지는 것을 확인하였다.

본 연구에서 제안한 TADF 재료의 전자 주개에 카이랄성을 부여하여 원편광 특성을 구현할 수 있는 방법은 원편광 TADF 소재의 설계와 원편광 유기 발광 소자의 연구 개발에 도움이 될 것으로 기대한다. 목 차

초 록

제	1장서 론	1
	1.1 유기 발광 다이오드	1
	1.1.1 유기 발광 다이오드의 구조	1
	1.1.2 발광 메커니즘	2
	1.1.3 편광판에 의한 유기 발광 다이오드의 발광 효율	감소7
	1.2 원편광	9
	1.2.1 원편광의 정의	9
	1.2.2 원편광의 활용 분야	9
	1.2.3 비대칭 발광 계수	10
	1.2.4 원편광 유기 발광 다이오드	12
	1.3 카이랄 TADF	14
	1.3.1 설계 전략 1 - chiral perturbation	14
	1.3.2 설계 전략 2 - intrinsic chirality	18
-3		
제	2 장 실 험	26
	2.1 도입	26
	2.2 합성	27
	2.3 광물리적 특성	
제	3 장 결과 및 논의	44
제	4 장 결 론	61
참	고문헌	62
Λ 1		<i>1</i>
AD	ostract	

표 목차

[표	1]	광물리적 특성	50
[표	2]	속도 상수	53

scheme 목차

[scheme 1] 3	SCz-6-(R)-PPEA-IPN의	합성28
[scheme 2] 3	SCz-6-(S)-PPEA-IPN의	합성28
[scheme 3] 3	BCz-5-(R)-PPEA-IPN의	합성28
[scheme 4] 3	BCz-5-(S)-PPEA-IPN의	합성28

그림 목차

[그림	1] 다층 유기 발광 다이오드의 구조	6
[그림	2] 형광, 인광 및 지연 형광의 발광 메커니즘	6
[그림	3] 편광판, 위상지연판을 통한 외광 반사 차단 과정	8
[그림	4] 선편광과 원편광	.11
[그림	5] 카이랄 섭동 전략을 이용한 카이랄 TADF	.24
[그림	6] 고유 카이랄성 전략을 이용한 카이랄 TADF	.25
[그림	7] 3F-6-(<i>R</i>)-PPEA-IPN의 ¹ H NMR	.34
[그림	8] 3F-6-(R)-PPEA-IPN의 ¹³ C NMR	.34
[그림	9] 3F-6-(<i>R</i>)-PPEA-IPN의 ¹⁹ F NMR	. 35
[그림	10] 3Cz-6-(R)-PPEA-IPN의 ¹ H NMR	. 35
[그림	11] 3Cz-6-(R)-PPEA-IPN의 ¹³ C NMR	.36
[그림	12] 3F-6-(S)-PPEA-IPN의 ¹ H NMR	.36
[그림	13] 3F-6-(S)-PPEA-IPN의 ¹³ C NMR	.37
[그림	14] 3F-6-(S)-PPEA-IPN의 ¹⁹ F NMR	.37
[그림	15] 3Cz-6-(S)-PPEA-IPN의 ¹ H NMR	. 38
[그림	16] 3Cz-6-(S)-PPEA-IPN의 ¹³ C NMR	. 38
[그림	17] 3Cz-5-1F-IPN의 ¹⁹ F NMR	. 39
[그림	18] 3Cz-5-(R)-PPEA-IPN의 ¹ H NMR	. 39
[그림	19] 3Cz-5-(R)-PPEA-IPN의 ¹³ C NMR	.40
[그림	20] 3Cz-5-(S)-PPEA-IPN의 ¹ H NMR	.40
[그림	21] 3Cz-5-(S)-PPEA-IPN의 ¹³ C NMR	.41
[그림	22] 계산된 HOMO, LUMO 에너지 준위	.46
[그림	23] US/Vis 흡광 스펙트럼	.47
[그림	24] 상온 발광 스펙트럼	.48
[그림	25] 저온 발광 스펙트럼	.51
[그림	26] 트랜지언트 PL	.52
[그림	27] 3Cz-6-(R)-PPEA-IPN의 Jablonski diagram	.54
[그림	28] 3Cz-6-(S)-PPEA-IPN의 Jablonski diagram	.54

[그림 29] 3Cz-5-(R)-PPEA-IPN의 Jablonski diagram	.55
[그림 30] 3Cz-5-(S)-PPEA-IPN의 Jablonski diagram	.55
[그림 31] 4Cz-IPN의 Jablonski diagram	.56
[그림 32] 3Cz-6-(R)-PPEA-IPN, 3Cz-6-(S)-PPEA-	-IPN
의 CPL, CD, glum, gabs	.58
[그림 33] 3Cz-5-(R)-PPEA-IPN, 3Cz-5-(S)-PPEA-	-IPN
의 CPL, CD, glum, gabs	.59
[그림 34] 4Cz-IPN의 CPL, CD, g _{lum} , g _{abs}	.60

제1장서 론

1.1 유기 발광 다이오드

1.1.1 유기 발광 다이오드의 구조

바닥상태의 분자 궤도에 있는 전자가 광학적, 전기적, 화학적 에너지를 받아 들뜬 상태의 분자 궤도로 여기 되었다가 다시 바닥상태로 안정화 되며 빛을 방출하는 현상을 발광이라 한다. 가해진 힘이 빛 에너지인 경우 광 발광 (photoluminescence, PL), 전기적 에너지인 경우 전계 발광 (electroluminescence, EL), 화학반응에 수반하여 생기는 발광을 화학 발광 (chemiluminescence)이라고 한다.

유기 발광 다이오드 (organic light emitting diodes, OLED)는 유기물에 전류를 흘려 빛을 방출시키는 전기 발광의 원리로 동작한다. 현재 상용화된 형태의 다층 유기 발광 다이오드는 1987년 코닥의 칭 탕 (C.W Tang)에 의해 개발되었다.^① 다층 유기발광다이오드는 기판 위 양극 (anode)과 음극 (cathode) 사이에 정공 주입층 (hole injection layer, HIL), 정공 수송층 (hole transport layer, HTL), 발광층 (emission layer, EML), 전자 수송층 (electron transport layer, ETL), 전자 주입층 (electron injection layer, EIL)을 구성하는 유기물들이 박막 형태로 적층된 형태이다. (그림 1)

두 전극에 전압을 인가하면 양극에서는 Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)로 정공이 주입되고, 음극에서는 Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)로 전자가 주입 되어 각각 반대 전극을 향해 이동한다. 이동도가 다른 정공과 전자의 원활한 흐름을 위해 여러 개의 보조층이 존재한다. 양극 계면에는 정공 주입층과 정공 수송층이 존재한다. 정공 수송층은 높은 정공 이동도를 가져야할 뿐만 아니라 음극을 통해 주입된 전자가 양극 쪽으로 흘러가지 못하도록 전자를 저지하는 전자 방어층 (electron blocking layer, EBL)의 역할을 수행해야한다. 음극 계면에는 전자 주입층 (electron injection layer,

^① Applied physics letters, 51(12), 913–915, (1987).

EIL)과 전자 수송층 (electron transport layer, ETL)이 존재하는데 전자 수송층은 양극으로부터 주입된 정공이 음극으로 흘러나가는 것을 방지 하는 정공 저지층 (hole blocking layer, HBL)의 역할을 수행하여 한다. 이와 같은 보조층을 통해 정공과 전자가 효과적으로 이동하여 소자의 효율을 높일 수 있다. 보조층을 통해 이동한 정공과 전자는 발광층에서 정전기적 인력인 쿨롱 힘에 의해 결합하여 여기자 (exciton)를 형성한다. 여기자는 빠르게 바닥상태로 전이되며 빛을 방출하고 바닥상태와 여기상태의 에너지 준위 차이에 따라 적색, 녹색, 청색 등의 발광 파장이 결정된다.

OLED는 디스플레이에서 화면을 표현하는 소자가 외부의 광원 없이 스스로 발광하기 때문에 높은 명암비를 가지며 색 재현력이 높다. 또한 백라이트나 컬러필터가 필요 없기 때문에 소비전력을 줄일 수 있고 제조비용이 낮다. 또한 가볍고 얇으며 변형이 자유로워 플렉서블 디스플레이로 구현이 가능해 발전 가능성이 무한하다고 보여진다.

1.1.2 발광 메커니즘

전계발광 과정의 여기자는 단일항 여기자 (singlet exciton)와 삼중항 여기자 (triplet exciton)로 구분할 수 있으며 전자 스핀 법칙에 의해 1:3의 일정한 비율로 생성된다.

단일항 여기자가 발광하며 바닥 상태로 전이되는 현상을 형광 (fluorescence)이라 한다. (S₁ → S₀) 형광은 전이과정에서 전자의 스핀 변화가 없기 때문에 nano-second 범위의 빠른 속도로 일어난다. 하지만 단일항 여기자의 생성 비율이 25%이기 때문에 형광의 내부 양자 효율 (internal quantum yield, IQE)은 25%로 제한되어 낮은 발광 효율을 보인다. 나머지 75%의 삼중항 여기자는 전자의 스핀 변화 없이 바닥 상태로 발광 전이가 불가능 하기 때문에 micro-second 범위 이상 여기 상태로 존재하고 진동에너지나 열로 소멸되는 비발광 소멸 (nonradiative decay)의 과정을 거친다.

단일항 여기자의 삼중항 여기자로의 전이 혹은 삼중항 여기자의

2

단일항 여기자 (바닥상태)로의 전이는 금지된 전이이다.^② 이를 가능하게 하는 것이 스핀 궤도 결합 (spin orbit coupling, SOC)이다. 분자에 이리듐이나 백금과 같이 무거운 금속 원자가 포함되면 (중원자 효과, heavy-atom effect) 핵의 양전하가 커지고 그에 따라 유도 자기장의 세기가 커져 스핀 변화가 용이해진다.^③ 따라서 스핀 궤도 결합에 의해 단일항 여기자는 삼중항 여기자로 계간 전이 (intersystem crossing, ISC) 되고, (S₁ → T₁) 삼중항 여기자가 바닥 상태로 전이되며 발광하는 인광 (phosphorescence)이 발생한다. (T₁ → S₀)

인광 현상으로 단일항 여기자와 삼중항 여기자를 모두 활용하게 되면 100%의 내부 양자 효율을 얻을 수 있다. 이를 이용하는 다양한 유기 금속 화합물이 개발되었고 녹색과 적색 인광 OLED가 상용화 되었다. 하지만 청색 OLED는 수명과 구동 안전성 이슈로 형광을 이용하고, 이로 인해 효율이 불균일 하기 때문에 소비전력 측면에서 불리하다.

SOC가 작은 순수 유기물 기반 발광체의 삼중항 여기자를 활용하여 효율을 높일 수 있는 방법은 비발광성인 삼중항 여기자가 발광성인 단일항 여기자로 변환되어 발광하는 방법이다. 빠른 형광 전이와 함께 지연된 형광 전이가 일어난다. 이러한 방법으로 형광과 인광의 장점을 모두 가진 발광 메커니즘인 열 활성화 지연 형광 (thermally activated delayed fluorescence, TADF)이 있다. **그림 2**에 형광, 인광 및 지연 형광의 발광 메커니즘을 나타내었다.

지연 형광은 단일항 여기자의 에너지 준위와 삼중항 여기자의 에너지 준위의 차 (ΔE_{ST})가 0.4 eV 미만으로 충분히 작은 경우 열 에너지에 의해 역 계간 전이 (reverse inter system crossing, RISC)가 발생하여 삼중항 여기자가 일중항 여기자로 변환되고 (T₁ → S₁) 변환된 여기자가 micro-second에서 milli-second 범위의 지연된 형광을 발광한다. 지연 형광은 단일항 여기자뿐만 아니라 열이나 진동으로 소멸되던 삼중항 여기자를 모두 발광에 활용하므로 이론적 내부 양자 효율을 100%로 높일 수 있다.^④ 또한 금속을 사용하지 않은

² The Journal of Chemical Physics, *38*(12), 2834–2838, (1963).

³ Nature, 395(6698), 151–154, (1998).

⁽⁴⁾ Nature communications, 5(1), 1–7, (2014).

순수 유기 화합물 소재 만으로도 지연 형광을 유도할 수 있어 상대적으로 저렴하면서 친환경적이라 할 수 있다. 또한 단일항 여기자만 발광에 참여하므로 인광에서의 삼중항-삼중항 소멸에 의한 효율 감소를 줄일 수 있다.^⑤

지연 형광으로 명명된 최초의 보고는 1961년 eosin이라는 유기 화합물로부터이다. 그 이름을 따서 TADF를 E-type 지연 형광이라고도 한다.⁶ 지연 형광에 관한 연구가 본격적으로 활발해진 것은 2011년 Adachi 그룹에서 최초로 순수 유기물로 이루어진 TADF OLED를 발표하면서부터이다.⁷

TADF가 구현되기 위한 구조적 조건은 다음의 식을 통해 알 수 있다.

 $\mathbf{E}_{\mathrm{S}} = \mathbf{E}_{\mathrm{0}} + \mathbf{J} + \mathbf{K}$

 $\mathbf{E}_{\mathrm{T}} = \mathbf{E}_{\mathrm{0}} + \mathbf{J} - \mathbf{K}$

위 식에서 E_s는 단일항 여기상태 에너지, E_T는 삼중항 여기상태 에너지, 그리고 E₀은 바닥상태 에너지, J는 두 전자 사이의 정전기적 인력에 의한 전자쌍 반발 에너지이고, K는 바닥 상태와 여기 상태의 중첩된 오비탈에서의 전자쌍 반발 에너지다. E_s와 E_T의 차이는 2K로 반발력이 감소할수록 그 값을 최소화 할 수 있다. 즉, HOMO와 LUMO의 중첩이 적을수록 ΔE_{ST} 가 감소한다.^{®9}

가장 대표적인 TADF 소재는 전자 주개 (donor)와 전자 받개 (acceptor) 그리고 두 파트가 브릿지로 연결되어 있어 분자 내 전하 이동 특성 (intra molecular charge transfer, ICT)을 통해 발광한다. 이 때 HOMO는 도너에, LUMO는 억셉터에 집중되게 하여 두 궤도 함수를 공간적으로 분리할 수 있다. 반면 HOMO와 LUMO가 잘 분리될수록 Franck-Condon 원칙에 따라 발광 효율이 감소하는 문제점이 있다. 그러므로 도너-억셉터 구조의 분자에 입체장애를 도입하여 ΔE_{ST}를 줄이고, 도너와 억셉터 간 거리를 조절해 전하 이동을 유발하여 발광

⁽⁵⁾ *Physical Review B*, *79*(7), 073302, (2009).

⁽⁶⁾ Transactions of the Faraday Society, 57, 1894–1904, (1961).

[®] Applied Physics Letters, *98*(8), 42, (2011).

[®] Chemistry of Materials, 29(5), 1946–1963, (2017).

⁽⁹⁾ Advanced Materials, 28(14), 2777–2781, (2016).

효율을 높여야 한다. 트레이드 오프 관계 속에서 도너, 억셉터, 브릿지의 적절한 설계를 통해 최적의 TADF 구조를 찾는 것이 중요하다. 잘 알려진 소재인 4Cz-IPN의 경우 HOMO와 LUMO가 적절히 분리되어 0.01eV의 작은 ΔE_{ST} 값과 93.8%의 높은 PLQY로 우수한 발광 특성을 보인다.

최근에는 붕소 원자와 질소 원자가 포함되어 있는 다중 공명 효과 (multi resonance effect)의 TADF (MR-TADF)도 연구되고 있다.[®] HOMO와 LUMO가 공명에 의해 분리되지만, 공간적으로는 혼재되어 발광 특성을 높이면서도 분자내 geometry를 조절하여 반치폭 (full width at half maximum, FWHM)을 좁힐 수 있다.

OLED 소자의 실질적인 효율 특성은 최종적으로 외부에 방출되는 빛의 양을 측정한 외부 양자효율 (external quantum efficiency, EQE)이다. EQE는 주입되는 전하의 균형, 내부 양자 효율, PL 양자 효율, 외부 광 추출 효율에 의해 결정된다. 인광, 지연 형광 등의 다양한 메커니즘이 연구되면서 최근 OLED의 내부 양자 효율과 PL 양자 효율은 이론적 최대치인 100%에 도달한 상태이다. 따라서 소자 내에서 빛이 진행함에 따라 난반사, 산란 및 굴절 등으로 인해 사라지는 것을 줄여 외부 광 추출 효율을 올리는 것이 OLED 소자의 EQE 높이는 중요한 방법이라고 할 수 있다.

[®] Nature Photonics, 13(10), 678-682, (2019).



그림 1. 다층 유기 발광 다이오드의 구조



그림 2. 형광, 인광 및 지연 형광의 발광 메커니즘

1.1.3 편광판에 의한 유기 발광 다이오드의 발광 효율 감소

태양광이 있는 외부 환경에서 디스플레이를 선명하게 보기 힘든 이유는 외부의 빛이 디스플레이 속 트랜지스터나 전극 등의 메탈 소재에 반사되어 나오기 때문이다. 반사된 빛은 디스플레이의 명암비를 저하시키고 시청자로 하여금 화면 인식을 어렵게 만든다. 현재 OLED에서는 입사된 외광이 편광판과 (polarizer) 위상지연 (quarter wave plate, QWP) 필름을 연속적으로 지나게 하여 명암비와 야외시인성을 확보하고있다.

외부에서 들어온 편광되지 않은 빛이 일차적으로 편광판을 통과하며 90도 선편광이 만들어진다. 이어서 90도 선편광은 45도 위상지연 필름을 통과하며 135도 원편광이 된다. 원형 편광된 빛은 OLED 기판 표면에 반사되어 본래와 반대 방향으로 회전하는 원편광이 된다. 반사된 원편광은 다시 45도 위상 지연 필름을 통과하여 180도의 선편광이 되어 입사된 빛에 대해서 90도의 위상차가 발생한다. 따라서 180도 선편광이 최종적으로 편광판에 닿았을 때 이 빛은 편광판과 직교 상태를 이루게 되어 편광판을 통과 할 수 없다. 이러한 방식으로 입사된 빛이 편광판에 의하여 차단되는 효과를 얻을 수 있다. (그림 3) 하지만 편광판의 낮은 투과율에 의하여 실제 소자가 발광하는 빛의 50%만 이용할 수 있기 때문에 광손실이 크고 소비전력까지 증가하는 단점이 있다.



그림 3. 편광판과 위상지연판을 통한 외광 반사 차단 과정

1.2 원편광

1.2.1 원편광의 정의

빛은 전기장과 자기장이 서로 수직인 상태를 유지하며 나아가는 형태의 전자기과이다. 모든 방향으로 진동하는 자연광과는 다르게 특정 방향으로만 진행하는 빛을 편광이라고 한다. 그 중에서도 빛의 진동축이 일정한 진폭을 가지고 빛의 진행방향에 수직인 채로 회전하며 나아가는 현상을 원편광 (circularly polarized light, CPL)이라 한다. (그림 4) 진폭이 일정하지 않은 경우는 타원편광이 된다.

빛의 시작점에서 진행방향을 바라보고 섰을 때, 진동축이 시계방향으로 회전하는 것을 우원편광, 반시계 방향으로 회전하는 것을 좌원편광이라 한다. 우원편광과 좌원편광은 서로 겹치지 않는 거울상이다. 따라서 완벽한 우원편광이 거울에 반사되면 좌원편광으로 전환된다.

어떤 분자 A와 그의 거울상 이성질체인 분자 A'가 3차원에서 어느 방향으로 회전해도 서로 겹쳐지지 않는다면 A와 A'는 카이랄 분자이며 카이랄성 (chirality)을 가졌다고 말한다. 카이랄 관계에 있는 두 분자는 서로 반대되는 방향의 원편광을 흡수 (circular dichroism, CD)하고 발광 (circular photoluminescence, CPL)한다. 따라서 카이랄 분자에 원편광 빛을 조사하면 우원편광과 좌원편광의 몰 흡광 계수가 서로 다르고 이러한 차이를 원편광 이색성이라고 한다. 또한 카이랄 분자 A가 우원편광 발광한다면 분자 A'는 좌원편광 발광하게 된다. 하지만 발광의 정도는 차이가 있을 수 있다.

1.2.2 원편광의 활용 분야

편광은 빛에 방향성이라는 새로운 변수를 제공하여 그 응용성이 높다. 원편광의 특정한 방향을 구분해서 감지하는 광전자 암호화 소자와 광센서는 광통신, 양자 컴퓨팅 등 차세대 광전소자 분야에서 주목받고 있는 기술이다.

이와 반대로 발광소자에도 원편광이 활용될 수 있다. 원편광 발광

재료는 외부 반사광 차단 필름에 의한 디스플레이의 발광 감소를 해결할 수 있어 저전력 디스플레이의 제작을 가능하게 한다. 또한 Signage Window, HUD등 투명 디스플레이의 고기능화에 따라 원편광 발광 재료에 대한 니즈가 있다. 하지만 높은 발광 강도와 원하는 파장, 수명을 가진 원편광 발광 소재를 설계, 합성하기가 쉽지 않다. 따라서 원편광 발광 재료의 주요 변수를 예측하고 조절하여 우수한 원편광 발광 재료를 설계하고 간단한 소자 구조의 고효율 원편광 유기 발광 다이오드를 개발하는 것이 시급하다.

1.2.3 비대칭 발광 계수

원편광 발광 특성을 정량적으로 평가하는 지표는 발광 비대칭 상수 (luminescence dissymmetry factor, g factor, g_{lum})이다. g_{lum}은 좌원편광 발광 강도 (I_{LCPL})와 우원편광 발광 강도 (I_{RCPL})를 이용한 계산식으로 정의되며 여기서 좌원편광, 우원편광 발광 강도는 각각 좌원 편광판과 우원 편광판을 투과한 빛의 세기를 의미한다.

 $g_{lum} = (I_{LCPL} - I_{RCPL}) / \{ (I_{LCPL} + I_{RCPL}) / 2 \}$

만약 어떤 분자가 100% 좌원편광 발광할 경우 g_{lum}은 +2이고, 반대로 100% 우원편광 발광할 경우 g_{lum}은 -2이다. 원편광 발광하지 않는 경우 g_{lum}은 0이다. 따라서 g factor를 이용하여 원편광의 편광 정도를 평가할 수 있고 이 값은 각 파장마다 정의될 수 있다.







그림 4. 선편광(위)과 원편광(아래)

1.2.4 원편광 유기 발광 다이오드

카이랄 발광체를 이용한 원편광 OLED는 발광 재료의 종류에 따라 크게 3가지로 구분할 수 있다. 첫번째는 카이랄 공액 고분자 (chiral conjugated polymer)로 일반적으로 우수한 열 안정성과 필름 형성 능력을 가진다. 카이랄 곁사슬을 포함하는 공액 고분자는 1997년 E. W. Meijer 그룹에 의해 처음으로 보고되었다.^① 600 nm에서 -1.7*10⁻³ 의 g_{EL}값을 보이며, 분자 수준의 비대칭성이 소자 전체의 카이랄성을 유도함과, 광학 활성을 위한 고분자 사슬 제어가 필요함을 보여주었다. 아카이랄 (achiral) 공액 고분자에 카이랄 도판트를 도핑한 경우는 546 nm에서 ±1.13의 g_{EL}값으로 높은 편광 선택성을 실현할 수 있다.^② 하지만 고분자의 배향 유도를 위한 폴리이미드 (polyimide)는 절연성 소재로 소자 구동 전력을 높이고 효율을 감소시킨다.

두 번째는 유로퓸 (Eu), 어븀 (Er), 터븀 (Tb) 등의 란타넘족 금속과 이리듐 (Ir), 백금 (Pt) 등의 전이금속을 중심금속으로한 카이랄 착체이다. 일반적으로 중심금속에 카이랄 구조의 리간드가 다중 배위결합된 형태의 착체들은 높은 PLQY를 가지나 발광 파장 조절이 어렵고 공정성이 떨어진다.

최초로 카이랄 란타넘족 착체를 이용하여 원편광 OLED를 실현한 것은 2015년 L. D. Bari 그룹이다.⁽³⁾ 카이랄 유로퓸 착체를 도판트로 사용하여 OLED 소자를 제작하였으며 595 nm에서 1.38의 g_{PL}값과 ±0.75의 g_{EL}값을 확보하였다. 또한 카이랄 이리듐 착체를 이용한 원편광 OLED도 2015년에 처음으로 발표되었다.⁽³⁾ 카이랄 리간드를 가진 8면체 구조의 이리듐 착체는 ±3.1*10⁻³의 g_{EL}값을 보였다. 평면 구조의 백금 착체를 이용한 원편광 OLED가 보고되었다.⁽³⁾ 평면 구조의 백금 착체는 분자간 파이-파이 인력과 알킬기 간 반 데르 발스 인력으로 인해 강한 분자 쌓임 경향을 보인다. 분자가 쌓이면서 알킬기의 입체 장애로 인해 회전이 발생하고 그에 따라 g값이 증폭되어

⁽¹⁾ Journal of the American Chemical Society, *119*(41), 9909–9910, (1997).

¹² Advanced Materials, 29(29), 1700907, (2017).

¹³ Advanced Materials, 27(10), 1791–1795, (2015).

⁽⁴⁾ Scientific reports, 5, 14912, (2015).

⁽¹⁵⁾ Journal of the American Chemical Society, 126(24), 7639-7651, (2004).

0.064의 glum값을 확보하였다.

세번째로는 카이랄 유기 단분자이다. 카이랄 유기 단분자는 명확한 구조와 높은 형광 발광 양자 수율을 가진다.

헬리센은 대표적인 나선형 파이-공액 분자로 유기 형광 분자 중 높은 비대칭 발광 계수를 가진다. Mori와 Inoue의 연구 결과에 따르면 카보헬리센 구조의 전기 쌍극자 모멘트와 자기 쌍극자 모멘트는 각각 파이-오비탈 방향과 나선축에 평행하며, 나선 구조의 벤젠 고리 개수가 증가할수록 전기 쌍극자 모멘트와 자기 쌍극자 모멘트 간 각도가 감소하여 비대칭 발광 계수가 증가한다. ¹⁶ 2015년 T. Hasobe 그룹에서는 카보헬리센 구조를 기반으로 하는 카이랄 유기 분자의 원편광 발광을 구현하였다. ¹⁷ 이 연구에서 알킬화를 통해 공액 구조를 확장시켰고, 형광 발광 양자 수율은 0.25로 높게 확인되었다. 소자는 제작되지 않았으나 용액에서 4.0*10⁻³의 glum 절대값을 보였다.

도너-억셉터 구조의 카이랄 유기 형광 분자는 열 안정성이 높고 합성이 용이한 원편광 발광 분자이다. Pyrene을 도너로 하고 1,8naphthalimide를 억셉터로 하는 재료로 OLED를 제작하였고 녹색 영역에서 각각 +2.15*10⁻³과 -2.23*10⁻³의 g_{EL}값을 확보하였다.¹⁸

1,1'-bi-2-naphthol (binaphthol, BINOL)과 trans-1,2disubstituted cyclohexane 등의 카이랄 브릿지를 이용하여 분자의 원편광을 유도하는 유기 단분자들이 연구되었다. 2007년 T. Kawai 그룹에서는 카이랄 브릿지 BINOL에 Perylenebiscarboxydiimide가 연결된 구조를 합성하여 원편광을 유도하고 88%의 형광 양자 효율과 555nm에서 약 3*10⁻³의 g_{PL}값을 확인하였다.¹⁹

¹⁶ The Journal of Physical Chemistry A, 116(27), 7372–7385, (2012).

¹⁷ The Journal of Physical Chemistry C, 119(24), 13937–13947, (2015).

¹⁸ The Journal of Physical Chemistry C, 123(40), 24746–24753, (2019).

¹⁹ ChemPhysChem, 8(10), 1465–1468, (2007).

1.3 카이랄 TADF

1.3.1 설계 전략 1 – chiral perturbation

원편광 발광하는 카이랄 유기 분자에 TADF 메커니즘을 도입하여, 높은 효율과 높은 g factor를 동시에 가지는 카이랄 TADF 재료와 이를 이용한 OLED 연구가 다양하게 이루어지고 있다. 카이랄 TADF를 설계하는 전략은 크게 두가지로 나뉜다.^{20,21}

첫번째는 카이랄 섭동 (chiral perturbation) 전략으로 TADF 단위와 카이랄 단위를 공유 결합함으로써 쉽게 얻을 수 있다. 또 enantiopure한 상용 출발물질로부터 쉽게 합성할 수 있기 때문에 OLED 발광체로 사용하기에 용이하다. 이러한 종류의 구조에 기반한 원편광 OLED는 일반적으로 높은 EQE를 가지지만 카이랄 중심과 발광 중심이 상대적으로 분리되기 때문에 작은 g factor를 나타낸다. 이전에 보고된 카이랄 섭동 전략을 이용한 카이랄 TADF를 **그림 5**에 요약하였다.

두번째는 고유 카이랄성 (intrinsic chirality, chiral skeleton, chiral framework) 전략이다. 이 전략에 기반한 분자들은 대개 카이랄 섭동 전략의 분자들에 비해 높은 g factor를 가지는 한편, 분자의 합성과 카이랄 hplc 등을 이용한 이성질체 분리가 어려운 편이다. 이전에 보고된 고유 카이랄성 전략을 이용한 카이랄 TADF를 **그림 6**에 요약하였다.

카이랄 TADF 재료는 2015년 S. Hirata 그룹에 의해 처음으로 보고 되었다.²² 도너인 triphenylamine과 억셉터인 12-H-naphthacen-5-one를 연결하여 고유 카이랄성을 확보하고 micro-second 범위의 지연 발광과 0.19 eV의 ΔE_{ST} 를 확인하였다. $1.1*10^{-3}$ 의 g_{lum} 값을 얻었지만 EL은 연구되지 않았다.

2016년에 G. Pieters 그룹에 의해 새로운 종류의 카이랄 TADF가

²⁰ Advanced Functional Materials, *31*(20), 2010281, (2021).

²¹ Chemical Society Reviews, 49(5), 1331–1343, (2020).

²² Chemical Communications, 51(68), 13268–13271, (2015).

개발되었다.²³ 1,1' -bi-2-naphthol (binaphthol, BINOL)을 카이랄 단위로, cyano-carbazole을 TADF 단위로 하여 연결한 구조로 카이랄 섭동 전략을 이용한 분자이다. 카이랄 단위는 HOMO, LUMO 분포 (frontier molecular orbital electronic distribution, FMOs)에 영향을 주지 않아 TADF 특성을 유지할 수 있고, 아카이랄한 분자에 카이랄 단위를 도입함으로써 1.3*10⁻³의 g_{lum}값을 얻을 수 있었다. OLED를 제작해 9.1%의 EQE_{max}을 얻었지만 CPEL은 연구되지 않았다.

다음에서는 카이랄 섭동 전략을 이용한 TADF 재료로 원편광 유기발광다이오드 (CP-OLED)를 연구한 현황과 그 특성에 대하여 요약한다.

카이랄 TADF를 발광체로 사용한 CP-OLED는 2018년 중국의 C.-F. Chen 그룹에 의해 처음으로 보고 되었다. ²⁴ 1,2diaminocyclohexane를 카이랄 단위로 하고, aromatic imide를 TADF 단위로 하였다. 합성된 분자는 우수한 TADF 성능으로 0.06 eV의 ΔE_{ST} 와 온도에 따른 transient PL 스펙트럼 그리고 98%에 이르는 높은 PLQY를 보였다. CP-OLED를 제작하여 19.8%에 이르는 EQE_{max}와 각각 $-1.7*10^{-3}$ 의과 $+2.3*10^{-3}$ 의 g_{EL}값을 확인하였다.

어떤 유기 발광 물질들은 응집 상태에서 발광이 개선되는 특성인 응집 유도 발광 (aggregation induced emission, AIE)를 보인다.²⁵ B. Z. Tang 그룹에서는 카이랄 단위인 BINOL을 사용한 TADF 재료로 AIE와 CPEL을 확인하였다.²⁶ 용액상보다 단일 박막에서 더 큰 PLQY와 g factor를 보임으로써 응집이 강화되었음을 알 수 있었다. 493nm 부터 591nm 영역에서 발광을 보이는 CP-OLED로 9.3%의 EQE_{max}와 각각 +0.026, -0.021의 g_{EL}값을 얻었다.

증착 공정과 용액 공정을 이용하여 CP-OLED를 제작하고 그 성능을 비교한 연구가 2019년 W. Huang 그룹에 의해서 이루어졌다.²⁷

²³ Journal of the American Chemical Society, 138(12), 3990–3993, (2016).

²⁴ Angewandte Chemie International Edition, 57(11), 2889–2893, (2018).

²⁵ *Chemical communications*, (18), 1740–1741, (2001).

²⁶ Advanced Functional Materials, 28(17), 1800051, (2018).

²⁷ Journal of Materials Chemistry C, 7(46), 14511–14516, (2019).

카이랄 단위인 BINOL, 도너인 carbazole, 억셉터인 cyanopyridine을 연결하여 5.8*10⁻⁴의 g_{PL}값을 보이는 용해도 좋은 TADF 재료를 합성하였다. 진공 증착을 통해 CP-OLED 제작시 EQE_{max}는 12.4%였고 g_{EL}값은 각각 +6*10⁻⁴, -8.6*10⁻⁴이다. 용액 공정 소자의 경우 EQE_{max}는 10.6%지만 g_{EL}값이 각각 +3.5* 10⁻³, -3.9*10⁻³로 크게 증가한 것을 확인하였다.

카이랄 TADF를 이용한 최초의 전면 CP-OLED는 2020년 G. Pieters 그룹에 의해 연구되었다.²⁸ 이 연구에서는 카이랄 섭동 전략을 이용한 재료를 다양하게 합성하고 구조적 차이에 따른 특성을 실험적으로 확인하였다. 도너의 위치를 변경하여 전기 쌍극자 모멘트와 자기 쌍극자 모멘트 간 적절한 각도를 만들어 높은 g factor를 유도하였고, 도너와 함께 억셉터의 위치도 변경한 경우는 g factor가 감소함을 확인하였다. 도너에 tBu, phenyl, tBu-phenyl 그룹을 치환하여 electron density를 증가시킨 경우 CPL 강도에 영향을 미치지 않고 TADF 효율을 높일 수 있었다.

2019년 Y.-X. Zheng 그룹에서는 BINOL과 유사한 구조의 R/S-5,5', 6,6', 7,7', 8,8'-octahydro-1,1'-2-naphthol (octahydrobinaphthol, OBN)을 카이랄 단위로 하는 TADF 재료를 합성하여 0.037 eV의 ΔE_{ST}와 92%의 높은 PLQY를 얻었다.²⁹ 이중 발광층 구조로 CP-OLED를 제작하였고 550nm의 녹색 발광 영역에서 각각 g_{EL} 값은 각각 +2.3*10⁻³, -1.94*10⁻³임을 확인하였다. 무엇보다도 효율 roll-off가 낮아 EQE_{max}값이 32.6%로 당시 제작된 CP-OLED 가장 높은 효율을 보였다.

같은 그룹에서 도너의 구조를 변경하였을 때 카이랄 TADF와 소자에 미치는 영향을 조사하였다.³⁰ 도너로 diphenylamine을 사용한 CP-OLED의 경우 12.4%의 EQE_{max}와 아주 작은 효율 roll-off, 그리고 각각 +2.9*10⁻³, -2.2*10-3의 g_{EL}값을 보였다.

2021년에 Y.-X. Zheng 그룹에서는 새로운 억셉터인 5,5,10,10-

²⁸ Advanced functional materials, *30*(43), 2004838, (2020).

²⁹ Advanced Materials, 31(28), 1900524, (2019).

³⁰ Journal of Materials Chemistry C, 7(23), 7045–7052, (2019).

tetraoxide를 카이랄 단위인 OBN과 연결하여 TADF 재료를 합성하고 CP-OLED를 제작하였다.³¹ 도너가 carbazole일 경우 ΔE_{ST} 는 0.04 eV, PLQY는 73%, EQE는 15%, roll-off는 3.3%이며, 도너가 3,6-ditert-butylcarbazole일 경우 ΔE_{ST} 는 0.05 eV PLQY는 87%, EQE는 20.3%, 효율 roll-off는 1.0%임을 확인하였다. CPEL의 특성은 두 재료 모두 $1.0*10^{-3}$ 의 g_{EL} 절대값으로 동일하였다.

C.-F. Chen 그룹에서 OBN을 카이랄 단위로 하고 변형된 aromatic-imide를 TADF 단위로 한 재료를 개발하였다.³² 이 재료들은 0.08 eV의 ΔE_{ST}와 81%의 높은 PLQY를 가지며 AIE, TADF 특성을 보였다. Toluene 용액에서 각각 +2.6*10⁻³, -2.4*10⁻³의 g_{PL}값이 측정되었고 CP-OLED 제작시 19%의 EQE_{max}와 명확한 CPEL 신호를 보였다.

2021년 J.-X. Tang 그룹에서는 OBN 카이랄 단위에 phenoxazine 도너 그리고 diphenyl quinoxaline (DQ)과 dibenzo[a,c]phenazine (DP)을 억셉터로 하는 재료를 연구하였다.³³ 두 재료는 0.16 eV, 0.07eV의 ΔE_{ST} 와 92%, 88%의 PLQY를 가진다. 비교할 점은 Flexible한 구조의 DQ 도너를 사용한 경우 CP-OLED에서 28.3%의 EQE_{max}와 6*10⁻⁴의 g_{EL} 절대값을 보인 반면, 반대로 rigid한 구조의 DP 도너를 사용한 경우에는 20.3%의 EQE_{max}와 2.4*10⁻³의 g_{EL} 절대값을 보였다. DP 도너를 사용한 경우 도너-억셉터 간 꼬임각이 커 높은 CPL과 작은 ΔE_{ST} 를 가진다.

다중 공명 효과를 가지는 TADF 재료를 원편광 발광에 도입하여 반치폭을 줄이는 전략이 2021년 Y. Wang 그룹에 의해 첫 보고되었다. ³⁴ 카이랄 단위인 OBN과 MR-type TADF 단위인 DtBuCzB을 연결하여 CP-MR-TADF를 만들고 높은 PLQY를 가지는 고색순도 소자를 제작하였다. TADF 단위의 위치에 따라 녹색 발광 영역에서 30nm와 33nm의 반치폭, EQE_{max}는 29.4%와 24.5%를, g_{EL}값은 각각 +1.43*10⁻³, -1.27* 10⁻³ 과 +4.60*10⁻⁴, -4.76*10⁻⁴를

³¹ ACS Applied Materials & Interfaces, 13(47), 56413–56419, (2021)

³² Journal of Materials Chemistry C, 10(12), 4805–4812, (2022).

³³ Advanced Optical Materials, *9*(9), 2100017, (2021).

³⁴ Advanced Materials, *33*(21), 2100652, (2021).

보였다.

최근 C.-F. Chen 그룹에서 카이랄 단위인 OBN과 triazine 기반의 TADF 단위를 macrocycle 형태로 연결한 구조를 보고하였다.³⁵ 이 재료는 AIE 특성을 보이며 0.067 eV의 작은 ΔE_{ST}와 79.7%의 높은 PLQY를 보였다. 용액 공정으로 CP-OLED를 제작하였고 17.1%의 EQE_{max}와 +1.5*10⁻³, -1.7*10⁻³의 g_{EL}값을 확인하였다. 이 연구는 고성능 CPEL 개발을 위한 새로운 관점과 카이랄 macrocycle 활용방안의 새로운 길을 제시하였다.

1.3.2 설계 전략 2 – intrinsic chirality

다음에서는 고유 카이랄성 전략을 이용한 TADF 재료의 CP-OLED 연구 현황과 광전 특성에 대하여 요약한다. 고유 카이랄성 전략에 기반한 TADF는 카이랄성을 유도하는 구조의 종류에 따라 점형, 축형, 평면형 그리고 나선형 카이랄성의 네가지로 분류할 수 있다.

첫번째로 점 카이랄성을 가지는 TADF의 연구 현황이다. 2020년 Z.-Q. Jiang 그룹에서는 스피로 (spiro) 구조의 카이랄 중심과 trianzine의 억셉터를 가진 재료들을 보고하였다.³⁶ 카이랄 스피로 골격은 분자 내 through-space charge transfer (TSCT)를 유발하여 분자에 우수한 TADF, CPL 특성을 부여한다. 해당 재료들로 CP-OLED를 제작하여 12.5%와 23.1%의 EQE 그리고 각각 1.3*10⁻³과 1.0*10⁻³의 g_{EL} 절대값을 얻었다.

 Y.-X. Zheng 그룹에서는 spiro TADF의 치환기에 따른 특성

 변화를 체계적으로 정리하였다.³⁷ CN 치환기를 사용한 구조로 CP

 OLED를 제작하여 23%의 EQE_{max}와 각각 -1.4*10⁻³, +1.8*10⁻³의

 g_{EL}값을 얻은 반면, electron-withdrawing 효과를 증가시키기 위해

 para-benzonitrile 치환기를 사용한 구조에서는 15.4%의 감소된

 EQE_{max}와 3.6*10⁻³의 증가된 g_{EL} 절대값을 얻었다. 치환기를

 trifluoromethyl pyridine으로 변경한 경우 23.3%의 EQE_{max}와 각각

³⁵ *Chinese Chemical Society, 4*(11), 3540–3548, (2022).

³⁶ Journal of the American Chemical Society, 142(41), 17756–17765, (2020).

³⁷ Science China Chemistry, 1–9, (2022).

3.7*10⁻³, +3.6*10⁻³의 g_{EL}값을 얻었고, trifluoromethyl로 변경한 경우에는 white CP-OLED를 제작하여 21.6%의 EQE_{max}와 3.0*10⁻³의 g_{EL} 절대값을 얻었다.³⁸

2021년 C. Yang 그룹에서는 acridine과 indene을 결합하여 새로운 종류의 점형 카이랄 도너를 개발하고 이를 활용한 TADF를 보고하였다. ³⁹ CP-OLED 제작시 억셉터로 triazine을 도입한 구조에서는 sky-blue 발광하였고 20.3%의 EQE_{max}와 각각 +6.4*10⁻⁴, -7.4*10⁻⁴의 g_{EL}값을 얻었다. 억셉터로 naphthylimide를 도입한 구조에서는 주황색 발광하였고 23.7%의 EQE_{max}와 각각 +2.0*10⁻³, -2.4*10⁻³의 g_{EL}값을 얻었다.

2022년에 같은 그룹에서 위에서 언급한 도너에 MR-type TADF를 도입한 구조를 보고하였다.⁴⁰ 이 구조는 96%의 높은 PLQY와 30 nm의 좁은 반치폭을 가짐을 확인하였다. 또한 CP-OLED를 제작하여 37.2%의 우수한 EQE_{max}와 매우 낮은 효율 roll-off를 보였다.

2021년 C.-F. Chen 그룹에서는 triptycene을 활용한 새로운 카이랄 도너를 개발하였다.⁴¹ 3차원 구조의 triptycene은 분자 간 파이-파이 스태킹 (staking)을 막아 고체상태에서 85%의 높은 PLQY를 가질 수 있다. 이 구조는 0.03 eV의 ΔE_{ST}를 가지며 용액 공정으로 CP-OLED를 제작하여 25.5%의 EQE_{max}와 각각 +1.5*10⁻³, -2.0*10⁻³의 g_{EL}값을 보였다.

다음으로 축 카이랄성을 가지는 TADF 재료와 그의 CPEL 특성이다. 2019년 Y. Cheng 그룹에서는 축 카이랄 억셉터를 도입한 구조를 보고하였다.⁴² 합성된 재료들은 모두 TADF와 AIE 특성을 보였지만 phenoxazine을 도너로 한 구조에서만 toluene 용액에서 g_{PL}값이 1.6*10⁻³인 CPL특성이 확인되었다. 해당 재료를 이용하여 CP-OLED를 제작하였고 4.1%의 EQE_{max}와 각각 -0.9*10⁻³,

³⁸ Angew. Chem. Int. Ed. e202214424, (2022)

³⁹ Journal of Materials Chemistry C, 10(11), 4393–4401, (2022).

⁴⁰ Angewandte Chemie International Edition, 61(30), e202202227, (2022)

⁴¹ Advanced Functional Materials, *31*(49), 2106418, (2021).

⁴² ACS applied materials & interfaces, 11(29), 26165-26173, (2019).

+1.0*10⁻³의 g_{EL}값을 얻었다. 도너를 tertbutyl carbazole로 변경하여 청색 발광하는 TADF 재료를 합성하고 CP-OLED를 제작하여 각각 +2.13*10⁻³, -2.01*10⁻³의 g_{EL}값을 얻었다. 이 재료를 주황색 발광하는 재료와 함께 용액 공정하여 white CP-OLED 제작시 1.0%의 EQE_{max}와 약 1.0*10⁻³의 g_{EL}값을 보였으며 이 연구는 카이랄 TADF를 활용한 첫 white CP-OLED 보고이다.⁴³

2020년 C.-F. Chen 그룹에서 두 형광체가 카이랄 축을 중심으로 커플링되어 분자 내 파이-공액 charge transfer와 공간적 charge transfer가 동시에 유도된 구조를 개발하였다.⁴⁴ 청색 발광하는 TADF OLED로는 첫 보고된 재료들로 0.029 eV의 작은 ΔE_{ST} 와 68.2%의 PLQY, 12.6 μ s의 짧은 지연 형광 수명 그리고 각각 -4.8*10⁻³, +4.5*10⁻³의 큰 g_{PL} 값을 보였다. CP-OLED 제작시 468 nm에 중심 파장이 위치하고, 각각 12.7%, 12.5%의 EQE_{max}를 보였으며 g_{EL} 값이 각각 +1.4*10⁻², -1.2*10⁻²로 매우 강한 CPEL 특성이 확인되었다.

위에서 언급한 축 카이랄성 TADF 구조에 도너의 전자 주개 능력을 증가시키기 위하여 4개의 tertburyl carbazole을 도입한 구조에서는 같은 도너를 2개 도입한 구조와 비교하여 PLQY가 29%에서 74%로, EQE_{max}가 5.3%에서 20.8%로 향상되었고, toluene 용액에서 +5.4*10⁻³, -5.1*10⁻³의 g_{PL}값이 확인되었다. ⁴⁵ 하지만 소자 제작시 증착 과정에서 라세미화가 일어나면서 CPEL 특성은 확인할 수 없었다.

2021년 Y.-X. Zheng 그룹에서 *(R)/(S)*-N2,N2' -diphenyl-[1,1' -binaphthalene]-2,2' -diamine를 도너로 하고 cyano기를 억셉터로 하여 축 카이랄성을 가지는 두 쌍의 TADF 재료를 보고하였다. ⁴⁶ 이 재료들은 rigid한 구조와 분자내 배열 특성으로 cyclohexane 용액에서 각각 38 nm와 48 nm, toluene 용액에서 51 nm와 54 nm의 좁은 반치폭을 보인다. 두 카이랄축이 para 위치 관계인 막대 구조 (rod-shape)의 경우 0.3*10⁻³의 g_{PL} 절대값과 28%의 EQE_{max}을 가지는 것과 비교하여, 두 카이랄 축이 ortho 위치 관계인

⁴³ *Chemistry–A European Journal*, *27*(2), 589–593, (2021).

⁴⁴ Angewandte Chemie, 132(9), 3528-3532, (2020).

⁴⁵ Chemical Communications, *56*(65), 9380–9383, (2020).

⁴⁶ Advanced Functional Materials, *31*(38), 2103875, (2021).

나선 구조 (helix-shape)의 경우 5.3*10⁻³의 매우 증가된 g_{PL} 절대값을 가진다. 또한 반투명한 소자가 만들어지고 20.5%의 EQE_{max}와 4.6*10⁻³의 g_{EL}값을 가지는 것을 확인하였다. 카이랄 도너-억셉터-카이랄 도너의 rigid한 구조로 인해 발생되는 특별한 배열이 CP-TADF의 물질의 좁은 반치폭과 강한 CPL 특성을 유도함을 보이는 연구이다.

최근 같은 그룹에서 입체 장애 효과를 이용한 듀얼 코어 전략 (steric-hindrance-assisted dual-core strategy)을 연구하고, 453nm와 459nm에서 21nm의 매우 좁은 반치폭을 가지고 고색순도의 청색 원편광 발광하는 두 쌍의 TADF 재료를 보고하였다.⁴⁷ 해당 재료로 제작된 CP-OLED는 CIE(0.14, 0.10)와 CIE(0.13, 0.12)의 청색 발광을 하고, 23.9%와 25.6%의 높은 EQE_{max}를 가진다. CPEL 특성은 각각 -0.9*10⁻³, +0.9*10⁻³과 -1.0*10⁻³, +0.9*10⁻³의 g_{EL}값으로 확인되었다.

다음은 평면 카이랄성을 가지는 TADF 재료와 그의 CPEL 특성으로, rigid한 골격의 평면 카이랄성은 카이랄 TADF를 설계하기 좋다. 2021년 W.-H. Zheng 그룹에서 [2.2] paracyclophane을 기반으로 하는 새로운 TADF 재료를 보고하였다.⁴⁸ 평면 카이랄성을 가지는 phenoxazinephane 도너와 triazine 억셉터를 연결한 구조로 0.03 eV의 작은 ΔE_{ST} 로 좋은 TADF 특성을 보인다. 또한 용액 공정을 통하여 CP-OLED 제작시 황색 발광하며 7.8%의 EQE_{max}와 각각 +4.3*10⁻³, -4.6*10⁻³의 g_{EL}값으로 강한 CPEL 특성을 보였다.

C.-F. Chen 그룹에서는 위에서 언급한 구조의 배열을 변경하여 새로운 형태의 평면 카이랄성 TADF 재료를 보고하였다.⁴⁹ 도너-카이랄 파이-억셉터 형태는 분자의 라세미화를 억제하여 진공 증착 공정을 통한 CP-OLED 제작을 가능하게 한다. 또한 카이랄 단위가 발광 단위 속에 완벽하게 통합되어 강한 CPL 특성을 유도한다. CP-OLED를 제작하여 황색 발광하고, 20.1%의 EQE_{max}와 각각 +1.5*10⁻³, -1.3*10⁻³의 g_{EL}값을 가짐을 확인하였다. 이 연구는 고효율 CP-

⁴⁷ Advanced Materials, *34*(36), 2204253, (2022).

⁴⁸ ACS Applied Materials & Interfaces, 13(21), 25186–25192, (2021).

⁴⁹ *Materials Horizons*, *8*(12), 3417–3423, (2021).

OLED용 안정한 평면 카이랄성 재료를 개발하는 새로운 관점을 제시하였다.

다음으로는 나선형 카이랄성을 가지는 TADF 재료를 소개한다. 9phenyl-9H-carbazole 도너와 quinolino-[3,2,1-de]acridine-5,9dione 억셉터를 가지는 나선형 카이랄 TADF가 2021년 Z.-Q. Jiang 그룹에 의해 보고되었다.⁵⁰ 461 nm에서 청색 발광하고 29 nm의 좁은 반치폭을 가지는 이 재료는 toluene 용액에서 1.1*10⁻³의 g_{PL}값을 보였다. CP-OLED 제작시 467 nm에서 청색 발광하고, 36 nm의 좁은 반치폭을 가지며 14%의 EQE_{max}와 1.5*10⁻³의 g_{EL}절대값을 가짐을 확인하였다.

2022년 Y.-X. Zheng 그룹에서 나선형 카이랄성의 MR-type TADF 두 쌍을 보고하였다.⁵¹ 황 원자 (sulfur)에 의해 rigid한 고리 구조가 나선 형태와 강한 SOC를 유도한다. 또한 acridine에 methylene 혹은 phenyl 그룹을 도입하여 용해도를 높이고, 분자 대칭성을 없애 라세미화 에너지 장벽을 높였다. 용액 공정을 통한 CP-OLED제작시 각각 49 nm와 48 nm의 좁은 반치폭, 20.6%와 19.0%, 22.0%와 26.5%의 높은 EQE_{max} 그리고 각각 +3.7*10⁻³, -3.1*10⁻³와 +1.9*10⁻³, -1.6*10⁻³의 g_{EL} 값을 얻었다.

최근 C. Yang 그룹에서 붕소, 질소, 황 원자가 삽입된 polycyclic aromatic 구조에 나선형 카이랄성을 유도한 MR-type 헬리센 TADF를 보고하였다.⁵² 해당 재료는 거의 100%에 가까운 PLQY를 가지며 이를 이용한 CP-OLED는 520 nm의 녹색 발광을 하고, 49 nm의 좁은 반치폭과 31.5%에 이르는 높은 EQE_{max}를 가진다. 또한 2.2*10⁻³의 g_{EL} 절대값을 보였다.

2021년 C.-F. Chen 그룹에서는 첫 TADF-sensitized 형광 CP-OLED를 보고하였다.⁵³ 6*10⁻³의 높은 g_{lum}값을 가지는 나선형 파이-골격의 rigid한 구조를 발광체로하고, 잘 알려진 TADF 재료인 4Cz-

⁵⁰ Chemical Communications, *57*(84), 11041–11044, (2021).

⁵¹ Advanced Materials, 34(1), 2105080, (2022).

⁵² CCS Chemistry, 4(11), 4, 3463–3471, (2022).

⁵³ Science China Materials, 64(4), 899–908, (2021).

IPN을 sensitizer로 구성하는 CP-OLED를 제작하였다. 3.0*10⁻³의 g_{EL}값과 2.6 V의 낮은 구동전압, 5.3%의 EQE_{max}를 얻었으며, TADF sensitizer가 없는 소자와 비교하여 더 낮은 효율 roll-off를 가지는 것을 확인하였다. 이 연구는 형광 카이랄 물질의 낮은 EL 특성을 개선하는 새로운 방법을 제안하였다.

TADF-sensitized OLED의 효율을 더욱 증가시키기 위하여, 같은 그룹에서 N9, N9, N10, N10-tetraphenylanthracene-9, 10diamine을 활용한 재료를 합성하고, 98%의 높은 PLQY, 7.8*10⁷s⁻¹의 높은 발광 전이 속도 (radiative decay rate, k_r) 그리고 2.5*10-3의 g_{lum}값을 얻었다.⁵⁴ 해당 재료를 발광체로하고 이전에 연구된 host와 TADF 재료를 이용하여 TADF-sensitized CP-OLED를 제작하였다.⁵⁵ 21.5%의 EQE_{max}와 매우 낮은 효율 roll-off 그리고 각각 +1.8*10⁻³, -1.4*10⁻³의 g_{EL}값을 확인하였다.

⁵⁴ Angewandte Chemie International Edition, 60(38), 20728–20733, (2021).

⁵⁵ *Nature photonics*, *8*(4), 326–332, (2014).



그림 5. 카이랄 섭동 전략을 이용한 카이랄 TADF



그림 6. 고유 카이랄성 전략을 이용한 카이랄 TADF

제2장합 성

2.1 도입

발광 재료가 자체적으로 원편광을 방출하여 편광판과 위상지연판을 통과해 빛이 나온다면, 편광판이 적용된 디스플레이 구조에서도 광손실을 막을 수 있다. 본 연구에서는 지금까지 소개한 발광 메커니즘, 분자 구조, 설계 전략을 적절히 활용하여 새로운 원편광 TADF 4종을 설계하고 합성하였다.

앞서 언급한 카이랄 TADF 재료의 설계 전략 중 TADF 단위와 카이랄 단위를 연결하는 방식인 카이랄 섭동 전략을 이용하여 간단한 합성으로 원편광 TADF를 구현한다. TADF 단위로는 잘 알려진 재료인 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4Cz-IPN) 을 부분 개질하여 이용하였다. 4Cz-IPN은 잘 알려진 고효율 TADF 분자로 HOMO-LUMO 분포 간 겹침이 적어 ΔE_{ST}가 작으며,⁵⁶ 기존의 금속이 포함된 광산화환원촉매를 대체할 수 있는 유기단분자이다.^{57,58} 또한 도너-억셉터 타입의 구조로 합성이 용이하며, 도너 혹은 억셉터를 구조적으로 개질하여 광화학적 특성과 전기화학적 성질을 조절할 수 있다.⁵⁹

카이랄 단위로는 점형 카이랄 도너인 (*R*)-/(*S*)-N-(1phenylethyl)aniline을 설계하고 사용하였다. 촉매나 리간드 합성시 많이 사용되는 카이랄 amine은 종류가 다양하며 쉽게 구매 가능할 정도로 그 pool이 잘 마련되어있다. ⁶⁰ 따라서 다양한 구조 중에서 특성에 맞춰 원하는 amine을 쉽게 선택하여 활용하고 합성할 수 있다. 또 enantioselective한 합성법이 많이 알려져 있어 그 특성 조절이 용이하다.⁶¹

⁵⁶ Nature, 492(7428), 234–238, (2012).

⁵⁷ ACS Catalysis, 6(2), 873-877, (2016).

⁵⁸ Chemical Communications, *55*(38), 5408–5419, (2019).

⁵⁹ Journal of the American Chemical Society, 140(45), 15353-15365, (2018).

⁶⁰ Advanced Synthesis & Catalysis, 352(5), 753-819, (2010).

⁶¹ Chemical Reviews, 122(1), 269-339, (2021).

2.2 합성

설계된 분자들의 구조와 합성 과정을 scheme 1-4에 표시하였다. 상업적으로 구매 가능한 시약은 Merck, Sigmaaldrich, TCI chemicals, 대정화금, 삼전화학, J.T. Baker, YURUI chemicals에서 구매하였고, (*R*)-N-(1-phenylethyl)aniline와 (*S*)-N-(1-phenylethyl)aniline은 LabNetwork에서 구매 후 추가 정제 없이 사용하였다. 반응에 사용한 모든 유리 초자와 교반용 자석은 오븐에서 충분히 건조시킨 후 사용하였다. 반응 진행상황은 박층 크로마토그래피 (thin-layer chromatography, TLC)를 통해 확인하였다. TLC plate는 sigmaaldrich사의 silica gel 60 F254를 사용하였고 254 nm 또는 365 nm의 UV 램프를 이용하여 TLC 스팟을 모니터링하였다. 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피는 Biotage의 SNAP Ultra 100 g (HP-Sphere 25 μm)을 사용하여 수행되었다. 반응의 중간체와 최종 물질의 1H, 9F, 13C NMR 스펙트럼은 Bruker사의 ASCEND 500 spectrometer (500MHz)와 JEOL사의 JNM-ECX 400 NMR spectrometer (400MHz)를 통하여 확인하였다. 용매는 deuterated CDCl₃를 사용하였다. HRMS (high-resolution mass spectrometry)는 JEOL사의 JMS-700을 이용하여 FAB (fast atomic bombardment) 모드에서 측정하였다.



3F-G-(R)-PPEA-IPN Scheme 1. 3Cz-6-(R)-PPEA-IPN의 합성



3F-6-(S)-PPEA-IPN

3Cz-6-(S)-PPEA-IPN

3Cz-6-(R)-PPEA-IPN

Scheme 2. 3Cz-6-(S)-PPEA-IPN의 합성

CH₃



3Cz-5-1F-IPN Scheme 3. 3Cz-5-(R)-PPEA-IPN의 합성



3Cz-5-(R)-PPEA-IPN



Scheme 4. 3Cz-5-(S)-PPEA-IPN의 합성
(R)-2,4,5-trifluoro-6-(phenyl(1-phenylethyl)amino) isophthalonitrile, (3F-6-(R)-PPEA-IPN)의 합성

250 mL 1구 둥근 바닥 플라스크에 (R)-N-(1-phenylethyl) aniline (5.0 g, 25.34 mmol)와 2,4,5,6-tetrafluoroisophthalonitrile (5.07 g, 25.34 mmol)을 넣는다. Acetonitrile 127 mL에 혼합물을 녹인 후 triethylamine (2.56 g, 25.34 mmol)을 첨가하고⁶² 75 ℃로 24 시간 동안 가열 환류를 진행하였다. 반응 후 혼합물을 상온으로 냉각시키고 물과 ethyl acetate을 사용하여 유기물을 추출한 뒤, 무수 magnesium sulfate를 사용해 건조시켜 여과하였다. 여과액은 감압 증발시켜 용매를 제거하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 (n-hexane / diethyl ether = 95 : 5, v/v)로 정제하여 노란색 고체 1.25 g을 얻었다. (수율 13%) ¹H NMR (500 MHz, CDCl3) & 7.37 (d, J = 6.9 Hz, 4H), 7.29 (s, 2H), 7.25 (s, 1H), 7.18 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 6.97 - 6.90 (m, 2H), 5.50 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 1.66 (d, J = 6.8 Hz, 3H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl3) δ 19.05, 19.07, 61.43, 61.47, 88.23, 88.38, 88.53, 97.67, 97.79, 107.09, 107.11, 109.65, 125.15, 125.96, 126.91, 128.04, 128.93, 129.46, 141.02, 142.61, 143.37, 144.70, 146.45, 153.37, 155.39, 160.16, 162.29. ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl3) $\delta = 141.64, -141.62, -141.60, -141.57, -118.09, -118.04,$ -100.59, -100.56. (그림 7-9)

(R)-2,4,5-tri(9H-carbazol-9-yl)-6-(phenyl(1-phenylethyl) amino)isophthalonitrile, (3Cz-6-(R)-PPEA-IPN)의 합성

250 mL 1구 둥근 바닥 플라스크에 9H-carbazole (2.25 g, 13.47 mmol)을 넣고 tetrahydrofuran 30 mL를 넣어 녹인다. 0 ℃에서 혼합물에 sodium hydride (0.68 g, 16.92 mmol, 60% in mineral oil)를 넣은 후 30 분 동안 상온에서 교반한다. (R)-2,4,5-trifluoro-6-(phenyl(1-phenylethyl)amino)isophthalonitrile (1.13 g, 2.99 mmol)을 tetrahydrofuran 30 ml에 녹여 혼합물에 첨가한 후 상온에서 12 시간 동안 교반한다. 반응 후 혼합물을 물과 ethyl acetate을 사용하여 유기물을 추출한 뒤, 무수 magnesium sulfate를 사용해 건조시켜 여과하였다. 여과액은 감압 증발시켜 용매를 제거하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 (n-hexane / ethyl acetate = 90 : 10,

⁶² Journal of the American Chemical Society, 143(33), 13266–13273, (2021).

v/v)로 정제하여 노란색 고체 0.93 g을 얻었다. (수율 38%) ¹H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-D) δ 8.17 (dd, J = 7.7, 4.1 Hz, 2H), 7.68 – 7.62 (m, 2H), 7.62 – 7.56 (m, 3H), 7.55 – 7.50 (m, 1H), 7.47 - 7.38 (m, 4H), 7.38 - 7.30 (m, 2H), 7.27 - 7.23 (m, 1H), 7.20 -7.15 (m, 3H), 7.15 - 7.08 (m, 3H), 7.07 (dd, J = 7.0, 1.6 Hz, 2H),6.93 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 6.90 - 6.78 (m, 4H), 6.74 (ddd, J = 8.4, 7.3, 1.2 Hz, 1H), 6.69 – 6.60 (m, 4H), 6.59 – 6.54 (m, 1H), 5.25 (q, J = 6.9 Hz, 1 H, 1.21 (d, J = 7.0 Hz, 3 H). ¹³C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-D) δ 18.80, 60.92, 109.70, 109.85, 109.88, 109.91, 110.20, 110.61, 111.31, 111.93, 113.31, 114.28, 119.64, 119.88, 120.22, 120.48, 120.62, 120.82, 121.08, 121.28, 121.33, 121.39, 122.22, 122.24, 123.29, 123.44, 124.07, 124.10, 124.30, 124.35, 124.67, 124.92, 124.97, 124.99, 125.30, 125.92, 126.81, 126.88, 127.34, 127.66, 128.65, 128.68, 133.81, 137.79, 138.61, 139.03, 139.39, 139.86, 139.92, 141.45, 143.44, 145.94, 147.13, 158.01. HRMS (FAB) for C58H39N6 (M+H)⁺ calcd. 819.3236 found 819.3229 (그림 10-11)

(S)-2,4,5-trifluoro-6-(phenyl(1-phenylethyl)amino) isophthalonitrile, (3F-6-(S)-PPEA-IPN) 의 합성

50 1구 둥근 바닥 플라스크에 (S) - N - (1 mL (0.99)5.0 phenylethyl) aniline g, mmol) 와 2,4,5,6tetrafluoroisophthalonitrile (1.0 g, 5.0 mmol)을 넣는다. Acetonitrile 25 mL에 혼합물을 녹인 후 triethylamine (0.51 g, 5.0 mmol)을 첨가하고 75 ℃로 24 시간 동안 가열 환류를 진행하였다. 반응 후 혼합물을 상온으로 냉각시키고 물과 ethyl acetate을 사용하여 유기물을 추출한 뒤, 무수 magnesium sulfate를 사용해 건조시켜 여과하였다. 여과액은 감압 증발시켜 용매를 제거하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 (n-hexane / diethyl ether = 95 : 5, v/v)로 정제하여 노란색 고체 0.24g을 얻었다. (수율 13%) ¹H NMR (500 MHz, CDCl3) δ 7.38 (s, 4H), 7.33 - 7.28 (m, 2H), 7.26 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.17 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 6.94 (dd, J = 7.5, 1.7 Hz, 2H), 5.50 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 1.66 (d, J = 6.8 Hz, 3H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl3) δ 19.04, 19.05, 61.43, 61.47, 88.36, 88.39, 97.68, 97.80, 107.13, 107.15, 109.68, 125.13, 125.93, 126.93, 128.04, 128.93, 129.46, 141.06, 142.73, 143.40, 144.67, 146.53, 153.27, 155.49, 160.17, 162.34. ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl3) δ -141.63, -141.61, -141.59, -141.57, -118.12, -118.07, -100.66, -100.64. (그림 12-14)

(S)-2,4,5-tri(9H-carbazol-9-yl)-6-(phenyl(1-phenylethyl) amino)isophthalonitrile, (3Cz-6-(S)-PPEA-IPN)의 합성

50 mL 1구 둥근 바닥 플라스크에 9H-carbazole (0.4 g, 2.38 mmol)을 넣고 tetrahydrofuran 5 mL를 넣어 녹인다. 0℃에서 혼합물에 sodium hydride (0.12 g, 2.99 mmol, 60% in mineral oil)를 넣은 후 30 분 동안 상온에서 교반한다. (S)-2,4,5-trifluoro-6-(phenyl(1phenylethyl)amino)isophthalonitrile (0.2 0.53 mmol)을 g, tetrahydrofuran 5 ml에 녹여 혼합물에 첨가한 후 상온에서 12 시간 동안 교반한다. 반응 후 혼합물을 물과 ethyl acetate을 사용하여 유기물을 추출한 뒤, 무수 magnesium sulfate를 사용해 건조시켜 여과하였다. 여과액은 감압 증발시켜 용매를 제거하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 (n-hexane / ethyl acetate = 90 : 10, v/v)로 정제하여 노란색 고체 0.93 g을 얻었다. (수율 38%) ¹H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-D) δ 8.17 (dd, J = 7.7, 4.1 Hz, 2H), 7.68 – 7.62 (m, 2H), 7.62 – 7.56 (m, 3H), 7.55 – 7.50 (m, 1H), 7.47 – 7.39 (m, 4H), 7.39 – 7.30 (m, 2H), 7.27 – 7.23 (m, 1H), 7.21 – 7.15 (m, 3H), 7.15 -7.08 (m, 3H), 7.07 (dd, J = 7.0, 1.6 Hz, 2H), 6.93 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 6.90 - 6.77 (m, 4H), 6.74 (ddd, J = 8.4, 7.3, 1.2 Hz, 1H), 6.69-6.60 (m, 4H), 6.59 - 6.54 (m, 1H), 5.25 (q, J = 6.9 Hz, 1H), 1.21(d, J = 7.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-D) δ 18.79, 60.91, 109.69, 109.84, 109.87, 109.90, 110.19, 110.60, 111.30, 111.92, 113.30, 114.26, 119.63, 119.87, 120.21, 120.47, 120.61, 120.81, 121.07, 121.27, 121.32, 121.38, 122.21, 122.23, 123.28, 123.43, 124.06, 124.10, 124.29, 124.34, 124.67, 124.91, 124.96, 124.99, 125.29, 125.91, 126.80, 126.87, 127.33, 127.66, 128.65, 128.67, 133.80, 137.78, 138.60, 139.02, 139.38, 139.85, 139.91, 141.44, 143.44, 145.93, 147.12, 158.00, HRMS (FAB) for C58H39N6 (M+H)⁺ calcd. 819.3236 found 819.3246 (그립 15-16)

2,4,6-tri(9H-carbazol-9-yl)-5-fluoroisophthalonitrile, (3Cz-5-1F-IPN)의 합성 문헌의 합성법을 통하여 합성하였고,⁶³ 노란색 고체 11.6 g (수율 72%)을 얻었다. 추가로 ¹⁹F NMR을 분석하여 그림*에 나타내었다. ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl3) δ -112.06. (그림 17)

(R)-2,4,6-tri(9H-carbazol-9-yl)-5-(phenyl(1-phenylethyl) amino)isophthalonitrile, (3Cz-5-(R)-PPEA-IPN)의 합성

100 mL 1구 둥근 바닥 플라스크를 질소 분위기로 만들어 준 후 (R)-N-(1-phenylethyl)aniline (0.61 g, 3.09 mmol)을 넣고 tetrahydrofuran 23 mL를 넣어 녹인다. 혼합물을 0 ℃까지 냉각한 후 n-butyllithium (0.22 g, 3.37 mmol, 1.6M in hexane) = dropwisez 넣고 10 분 동안 상온에서 교반한다. 2,4,6-tri(9H-carbazol-9-yl)-5-fluoroisophthalonitrile (1.8 g, 2.81 mmol)을 tetrahydrofuran 23 mL에 녹여 혼합물에 첨가한 후 상온에서 12 시간 동안 교반한다. 반응 후 혼합물을 물과 ethyl acetate을 사용하여 유기물을 추출한 뒤, 무수 magnesium sulfate를 사용해 건조시켜 여과하였다. 여과액은 감압 증발시켜 용매를 제거하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 (n-hexane / acetone = 80 : 20, v/v)로 정제하여 노란색 고체 1.14 g을 얻었다. (수율 50%) ¹H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-D) δ 8.08 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.99 – 7.90 (m, 4H), 7.55 – 7.44 (m, 4H), 7.38 – 7.29 (m, 7H), 7.25 (q, J = 6.9 Hz, 7H), 7.14 - 7.03 (m, 3H), 6.78 - 6.72(m, 2H), 6.32 (d, J = 7.2 Hz, 3H), 6.13 - 6.03 (m, 2H), 4.86 (q, J = 7.0 Hz, 1H), 0.41 (d, J = 7.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CHLOROFORM-D) δ 17.94, 59.96, 109.32, 109.56, 111.10, 120.90, 121.04, 121.14, 121.27, 121.39, 121.51, 121.74, 124.31, 124.43, 124.51, 125.22, 126.30, 126.38, 126.47, 126.75, 127.76, 127.80, 127.98, 128.46, 136.09, 138.81, 139.79, 140.04, 140.24, 141.11, 141.66, 151.51. HRMS (FAB) for C58H39N6 (M+H)⁺ calcd. 819.3236 found 819.3244 (그림 18-19)

(S)-2,4,6-tri(9H-carbazol-9-yl)-5-(phenyl(1-phenylethyl) amino)isophthalonitrile, (3Cz-5-(S)-PPEA-IPN)의 합성

100 mL 1구 둥근 바닥 플라스크를 질소 분위기로 만들어 준 후

⁶³ The Journal of Physical Chemistry C, 123(17), 11109–11117, (2019).

(S)-N-(1-phenylethyl)aniline (0.34 g, 1.71 mmol)을 넣고 tetrahydrofuran 13 mL를 넣어 녹인다. 혼합물을 0 ℃까지 냉각한 후 n-butyllithium (0.12 g, 1.87 mmol, 2.5M in hexane) = dropwisez 넣고 10 분 동안 상온에서 교반한다. 2,4,6-tri(9H-carbazol-9-yl)-5-fluoroisophthalonitrile (1.0 g, 1.56 mmol)을 tetrahydrofuran 13 mL에 녹여 혼합물에 첨가한 후 상온에서 12 시간 동안 교반한다. 반응 후 혼합물을 물과 ethyl acetate을 사용하여 유기물을 추출한 뒤, 무수 magnesium sulfate를 사용해 건조시켜 여과하였다. 여과액은 감압 증발시켜 용매를 제거하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 (n-hexane / acetone = 80 : 20, v/v)로 정제하여 노란색 고체 0.87 g을 얻었다. (수율 68%) ¹H NMR (400 MHz, CHLOROFORM-D) & 8.11 - 8.05 (m, 2H), 7.94 (t, J = 7.4 Hz, 4H), 7.49 (dt, J = 14.8, 7.5 Hz, 4H), 7.36 - 7.29 (m, 7H), 7.29 - 7.20 (m, 7H), 7.07 (dt, J = 14.5, 7.0 Hz, 3H), 6.75 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 6.32 (d, J = 7.2 Hz, 3H), 6.13 - 6.02(m, 2H), 4.86 (q, J = 6.9 Hz, 1H), 0.41 (d, J = 7.1 Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CHLOROFORM–D) δ 17.95, 59.97, 109.33, 109.57, 111.11, 120.91, 121.04, 121.15, 121.28, 121.40, 121.52, 121.75, 124.32, 124.44, 124.52, 125.23, 126.31, 126.38, 126.48, 126.76, 127.77, 127.81, 127.99, 128.47, 136.10, 138.82, 139.80, 140.05, 140.25, 141.11, 141.66, 151.52. HRMS (FAB) for C58H39N6 (M+H)⁺ calcd. 819.3236 found 819.3244 (그림 20-21)



그림 7.3F-6-(R)-PPEA-IPN의 ¹H NMR









그림 12.3F-6-(S)-PPEA-IPN의 ¹H NMR







39

그림 17.3F-5-(S)-PPEA-IPN의 ¹⁹F NMR

-70 -80 -90

<u>-10 -20 -30 -40 -50 -50</u>

* -100 * -110 * -120 * -130 * -140 * -150 * -160 * -170 * -180 * -190 * -2 f1 (ppm)







2.3 광물리적 특성

안정화된 분자의 geometry는 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT)에 의해 진공상태에서 최적화되었다. 이 구조를 기반으로 time-dependent density functional theory (TD-DFT)를 통해 polarizable continuum model(PCM)을 이용하여 toluene 용매 상태에서 단일항과 삼중항 여기상태의 수직 전이 에너지, 진동자 강도를 계산하였다. 모든 계산은 PBE1PBE functional과 Gasussian09 프로그램 패키지에 정의된 6-311++G* basis set을 이용하였다. 분자 오비탈 (MOs)은 GaussView 6.0 소프트웨어를 사용하여 나타내었다.

UV-Vis 흡수 스펙트럼은 Varian사의 Cary 5000 UV-Vis-NIR spectrometer를 이용하여 상온에서 300 nm부터 800 nm까지 측정하였다. 모든 샘플은 toluene에 녹여 1*10⁻⁵ M 농도로 준비하였다.

상온 발광 스펙트럼은 Jobin Yvon Fluorolog-3 spectrofluorimeter를 이용하여 측정 하였고, spectrofluorimeter에는 HORIBA 사의 450 W Xenon lamp와 Hamamatsu R928P PMT detector가 장착되어있다. 모든 샘플은 toluene에 녹여 1*10⁻⁵ M의 농도로 준비하고, 측정 전에 아르곤 가스로 버블링하여 공기를 제거하였다.

저온 발광 스펙트럼은 Acton사의 SP2500 spectrometer을 이용하여 측정하였고, spectrometer에는 Princeton Instruments사의 Spec10 (400BR CCD camera)와 PicoQuant사의 PMA 06 (low dark current hybrid photomultiplier)이 장착되어있다. Magnex Scientific사의 flow cryostat를 이용하여 샘플이 액체질소에 침지된 상태로 65 K의 저온에서 측정을 진행하였다.

트랜지언트 PL(transient PL, PL decay measurement)은 timecorrelated single photon counting (TCSPC) 방법을 이용하여 측정하였다. HydraHarp-400 event timer와 TimeHarp 260 nano TCSPC electronics을 사용하여 Nano-second에서 mili-second의 짧은 시간 영역과 mili-second에서 second의 긴 시간 영역에서의 발광 수명을 각각 측정하였다. 광원은 PicoQuant사의 LDH-D-C-405 (405 nm pulsed diode laser)를 사용하였다. 데이터 분석은 마찬가지로 PicoQuant사의 Fluofit 소프트웨어를 이용하였다.

Circular Dichroism 스펙트럼은 Jasco사의 J-1700 CD spectrometer을 이용하여 측정하였다. 모든 샘플은 1*10⁻⁵ M의 농도로 toluene에 녹인 용액 상태이며 질소 분위기에서 측정하였다.

Circularly Polarized Luminescence 스펙트럼은 Jasco사의 CPL-300 CPL spectrometer을 이용하여 측정하였고, 광원에 의한 샘플의 온도 상승을 막기 위해 20 ℃ 냉각기를 샘플 주변으로 가동하였다. Excitation 파장을 360 nm로 하여 10번의 축적 데이터를 얻은 후 평균값을 이용하였다.

카이랄 HPLC는 Shimadzu사의 CBM-20A 액체크로마토그래프를 이용하였다. 컬럼관으로는 CHIRALPAK AD-H, CHIRALPAK IA, CHIRALCEL OD-H, CHIRALCEL OJ-H, CHIALCEL OJ 5종류를 사용하고, 용매인 isopropyl alcohol의 n-hexane대비 비율을 0%부터 10%까지, 유속을 0.05 m/min부터 1 m/min까지, 검출 파장을 250 nm에서 360 nm까지 조절하였지만 라세미체인 3Cz-6-PPEA-IPN와 3Cz-5-PPEA-IPN의 peak 갈라짐을 볼 수 없었다. 하지만 출발물질로 (R)-N-(1-phenylethyl)aniline와 (S)-N-(1phenylethyl)aniline를 각각 100%ee, 99.73%ee인 상용 시약을 사용했기 때문에 최종 물질의 %ee에 큰 변화가 없을 것이라고 예상한다.

43

제 3 장 결과 및 논의

설계된 재료들의 타당성을 검토하기 위해 DFT 계산을 진행한 결과 3Cz-6-(R)-PPEA-IPN과 3Cz-6-(S)-PPEA-IPN의 HOMO가 -6.17 eV, LUMO가 -2.51eV이고, 3Cz-5-(R)-PPEA-IPN과 3Cz-5-(S)-PPEA-IPN의 HOMO가 -6.24 eV, LUMO가 -2.76 eV인 것을 확인하였다. 카이랄 단위인 도너가 변경되어도 HOMO, LUMO 분포(frontier molecular orbital electronic distribution, FMOs)에 큰 영향을 주지 않아 새롭게 합성된 분자들이 기존의 4Cz-IPN이 가진 TADF 특성을 유지하는 것으로 보인다. 또한 HOMO, LUMO 분포가 겹침이 적고 적절하게 분리되어 있어 작은 ΔE_{ST}를 가지는 분자의 조건을 충족한다. 5가지 분자의 계산된 HOMO, LUMO값을 **그림 22**에 나타내었다.

합성된 분자의 기본적인 물성 확인과 비교를 위하여 UV/Vis 흡광 스펙트럼과 상온 발광 스펙트럼을 측정하고 **그림 23**과 **그림 24**에 나타내었다. 3Cz-6-(R)-PPEA-IPN과 3Cz-6-(S)-PPEA-IPN의 최대 흡수 파장은 328 nm이며, 3Cz-5-(R)-PPEA-IPN과 3Cz-5-(S)-PPEA-IPN의 최대 흡수 파장은 329 nm이다. 300 nm에서 400 nm 사이는 n-π* 전이를, 400 nm에서 500 nm는 상대적으로 약한 ICT 흡수의 형상을 보여준다.⁶⁴ 3Cz-6-(R)-PPEA-IPN, 3Cz-6-(S)-PPEA-IPN, 3Cz-5-(R)-PPEA-IPN, 3Cz-6-(S)-PPEA-IPN, 3Cz-5-(R)-PPEA-IPN, 3Cz-6-S)-PPEA-IPN, 3Cz-5-(R)-PPEA-IPN, 3Cz-5-(S)-PPEA-IPN의 최대 발광 파장은 각각 518 nm, 523 nm, 561 nm, 560 nm로 504 nm에서 최대 발광 파장을 가지는 4Cz-IPN에 비하여 모두 장파장화 된 것을 볼 수 있는데, 이것은 carbazole보다 강한 donating group인 aryl amine에 의해 charge transfer가 강화되었기 때문이다.

저온 발광 스펙트럼을 측정하고 Coumarin 153 (Φ= 0.514 ± 0.031 in ethanol)을 이용하여 상대 양자 수득률 (relative quantum yield, QY)을 계산하였다.^{65,66} 3Cz-6-(R)-PPEA-IPN와 3Cz-6-(S)-PPEA-IPN의 Φ_{total}은 각각 0.1, 0.09이고, 3Cz-5-(R)-PPEA-

⁶⁴ Journal of Materials Chemistry C, 10(12), 4646-4667, (2022).

⁶⁵ Analytical chemistry, 83(9), 3431-3439, (2011).

⁶⁶ The Journal of Physical Chemistry A, 106(9), 1708–1713, (2002).

IPN와 $3Cz-5-(S)-PPEA-IPN의 \Phi_{total}$ 은 0.03으로 상대적으로 낮은 효율을 보인다. Transient PL 측정을 통해 합성된 분자들이 지연 형광 특성을 가짐을 확인하였고, 형광과 지연 형광 발광의 수명(τ_{prompt} , $\tau_{delayed}$)을 측정하였다. 3Cz-6-(R)-PPEA-IPN, 3Cz-6-(S)-PPEA-IPN, 3Cz-5-(R)-PPEA-IPN, 3Cz-5-(S)-PPEA-IPN의 τ_{prompt} 는 각각 7.68 ns, 7.91 ns, 6.50 ns, 6.39 ns이고 $\tau_{delayed}$ 는 각각 11.88 μ s, 13.78 μ s, 0.22 μ s, 0.26 μ s이다. 6번 위치의 도너가 변경된 3Cz-6-(R)-PPEA-IPN과 3Cz-6-(S)-PPEA-IPN의 경우, 5번 위치의 도너가 변경된 3Cz-5-(R)-PPEA-IPN과 3Cz-5-(S)-PPEA-IPN의 경우, 5번 위치의 도너가 변경된 3Cz-5-(R)-PPEA-IPN과 3Cz-5-(S)-PPEA-IPN에 비하여 긴 지연 형광 수명을 가지는데 이것은 triplet exciton이 RISC 현상에 더욱 관여하기 때문이라고 볼 수 있다.



그림 22. 계산된 HOMO, LUMO 에너지 준위



그림 23. UV/Vis 흡광 스펙트럼



그림 24. 상온 발광 스펙트럼

transient PL 데이터 적분을 통해 prompt 부분과 delayed 부분의 면적비를 구하고 이를 상대 양자 수득률과 곱하여 Φ_{prompt}, Φ_{delayed} 값을 구하였다. 3Cz-6-(*R*)-PPEA-IPN, 3Cz-6-(*S*)-PPEA-IPN, 3Cz-5-(*R*)-PPEA-IPN, 3Cz-5-(*S*)-PPEA-IPN의 Φ_{prompt}는 각각 0.039, 0.0342, 0.0213, 0.0213이며 Φ_{delayed}는 각각 0.061, 0.0558, 0.0087, 0.0087이다. 관련 데이터들은 모두 표 1과 그림 25-26에 나타내었다.

분자의 kinetic 특성을 분석하기 위하여 측정값 Φ_{total}로부터 얻은 Φ_{prompt}, Φ_{delayed} 와 측정값 *τ*_{prompt}, *τ*_{delayed}를 이용하여 k_r, 계간 전이 속도 상수 k_{ISC}, 역계간 전이 속도 상수 k_{RISC}, 삼중항 여기자 비발광 전이 속도 상수 k_{nrT} 를 구하였다.^{67,68} 속도 상수를 구하는 과정을 3Cz-6-(*R*)-PPEA-IPN을 예시로 하여 다음의 식에 나타내었다.

$\Phi_{\text{total}} = 0.1$	
$\Phi_{\text{prompt}} = 0.04$	
$\Phi_{\text{delayed}} = 0.06$	
$ au_{\mathrm{prompt}} = 7.68 \mathrm{~ns}$	
$ au_{ m delayed}$ = 11.88 μ s	
$k_p = 0.13 * 10^9 s^{-1}$	$k_p = 1/\tau_{prompt}$
$k_d = 0.84 * 10^5 s^{-1}$	k_{d} = 1/ τ delayed
$k_r = 5.1 * 10^6 s^{-1}$	$k_r = \Phi_{prompt} * k_p$
$k_{ISC} = 1.3 * 10^8 s^{-1}$	$k_{ISC} = (1 - \Phi_{prompt}) * k_p$
$k_{RISC} = 1.4*10^5 \text{ s}^{-1}$	$k_{RISC} = (k_p k_d / k_{ISC}) * (\Phi_{delayed} / \Phi_{prompt})$
$k_{nrT} = 7.9 * 10^4 s^{-1}$	$k_{nrT} = k_d - \Phi_{prompt} * k_{RISC}$

계산된 속도 상수들을 정리하여 표 2에 나타내고, Jablonski Diagram을 작성하여 그림 27-31에 나타내었다.

⁶⁷ Organic Electronics, 14(11), 2721-2726, (2013).

⁶⁸ Advanced Science, 2205070, (2022).

Name	λ. _{max,abs} (nm)	λ _{max,em} (nm)	$\Phi_{\text{total}}(\%)$	Ф _{ргомрt} (%)	Ф _{delayed} (%)	τ _{prompt} (ns)	τ _{delayed} (μS)	g _{abs} (x10 ⁻³)	g _{lum} (x10-3)
3Cz-6-(R)-PPEA-IPN	328	518	10	3.9	6.1	7.68	11.88	+0.048	-0.39
3Cz-6-(S)-PPEA-IPN	328	523	o	3.42	5.58	7.91	13.78	-0.01	+0.56
3Cz-5-(R)-PPEA-IPN	329	561	e	2.13	0.87	6.50	0.22	+0.12	-0.23
3Cz-5-(S)-PPEA-IPN	329	560	S	2.13	0.87	6.39	0.26	-0.077	+0.41
4Cz-IPN	375	501	71	17.7	0.5325	11.79	3.02	ı	ı

표 1. 광물리적 특성



그림 25. 저온 발광 스펙트럼



그림 26. transient PL a) 3Cz-6-(R)-PPEA-IPN, b) 3Cz-6-(S)-PPEA-IPN c) 3Cz-5-(R)-PPEA-IPN, e) 3Cz-5-(S)-PPEA-IPN e) 4Cz-IPN

(s-1).	5+06	E+04	E+04	5+06	90+3	E+05	
k _{nr,1}	2.78	7.96	6.8	4.5	5.8	1.28	
k _{RISC} (s ⁻¹)	5.1E+07	1.4E+05	1.2E+05	2.0E+06	2.6E+06	1.2E+06	
k _{isc} (s ⁻¹)	1.5E+06	1.3E+08	1.2E+08	1.5E+08	1.5E+08	7.0E+07	
k _r (s ⁻¹)	1.7E+07	5.1E+06	4.3E+06	3.2E+06	3.3E+06	1.5E+07	
Name	4Cz-IPN	3Cz-6-(R)-PPEA-IPN	3Cz-6-(S)-PEA-IPN	3Cz-5-(R)-PPEA-IPN	3Cz-5-(S)-PPEA-IPN	4Cz-IPN	
	ref	1	2	3	4	5	

표 2. 속도 상수



그림 27. 3Cz-6-(R)-PPEA-IPN의 Jablonski diagram



그림 28. 3Cz-6-(S)-PPEA-IPN의 Jablonski diagram



그림 29. 3Cz-5-(R)-PPEA-IPN의 Jablonski diagram



그림 30. 3Cz-5-(S)-PPEA-IPN의 Jablonski diagram



그림 31.4Cz-IPN의 Jablonski diagram

합성된 분자가 원편광 특성을 갖는지 확인하기 위하여, CD 스펙트럼과 CPL 스펙트럼을 측정하였다. 그리고 TADF 단위와 카이랄 단위를 연결하는 위치(도너의 위치)를 6번과 5번으로 다르게 하여 그에 따른 흡광/발광 비대칭 계수를 비교하였다.

원편광 흡수 정도를 양적으로 평가하기 위해 다음의 식을 이용하여 비대칭 흡광 계수 g_{abs}를 계산하였다. 여기서 CD는 장비에서 측정된 CD 강도이며 A는 UV-Vis 흡광 강도이다.

 $g_{abs} = \Delta A/A = CD/(32980*A)$

원편광 발광 정도를 양적으로 평가하기 위해 다음의 식을 이용하여 비대칭 발광 계수 g_{lum}을 계산하였다.⁶⁹ 여기서 CPL은 장비에서 측정된 CPL 강도이며 DC는 PL 강도이다.

 $g_{lum} = [CPL/(32980/ln10)]/DC$

3Cz-6-(R)-PPEA-IPN은 +0.035*10⁻³, 3Cz-6-(S)-PPEA-IPN은 -0.0022*10⁻³, 3Cz-5-(R)-PPEA-IPN은 +0.12*10⁻³, 3Cz-5-(S)-PPEA-IPN은 -0.07*10⁻³의 g_{abs}값을 가진다. 6번 위치의 도너가 변경된 분자들의 경우, 5번 위치의 도너가 변경된 분자들보다 상대적으로 명확한 CPL 스펙트럼을 보여준다. 발광 비대칭 계수를 비교해보면 3Cz-6-(R)-PPEA-IPN은 +0.47*10⁻³, 3Cz-6-(S)-PPEA-IPN은 -0.51*10⁻³, 3Cz-5-(R)-PPEA-IPN은 +0.48*10⁻³, 3Cz-5-(S)-PPEA-IPN은 -0.10*10⁻³의 g_{lum}값을 갖는다. 비교예인 4Cz-IPN의 경우 CD, CPL 스펙트럼에서 원편광 흡광이나 발광의 경향이 보이지 않았고 따라서 g_{abs}값과 g_{lum}값을 얻을 수 없었다. (그림 32-34)

⁶⁹ Angewandte Chemie International Edition, 56(48), 15397-15401, (2017).



그림 32. 3Cz-6-(R)-PPEA-IPN, 3Cz-6-(S)-PPEA-IPN의 CPL, CD, g_{lum}, g_{abs}



그림 33. 3Cz-5-(R)-PPEA-IPN, 3Cz-5-(S)-PPEA-IPN의 CPL, CD, g_{lum}, g_{abs}



그림 34.4Cz-IPN의 CPL, CD, g_{lum}, g_{abs}

제4장결 론

편광판과 위상지연필름이 적용된 구조에서 광손실을 막을 수 있도록 자체적으로 원편광을 방출하는 새로운 분자들을 제안하였다. '효율적으로 삼중항 여기자를 발광에 활용할 수 있는 TADF 단위'와 '원편광을 유도하는 카이랄 단위'를 연결한 구조의 카이랄 섭동전략을 이용하여, 4Cz-IPN의 도너 부분에 카이랄 amine을 도입함으로써 새로운 카이랄 TADF 재료를 설계할 수 있었다. 4Cz-IPN의 6번과 5번위치에 (R)폼과 (S)폼의 카이랄 amine을 1개씩만 도입하는 chemistry를 이용하여 4종의 카이랄 TADF를 합성하였고, 합성된 분자들의 광물리적 특성을 측정하였다. transient PL 측정을 통하여 4종의 분자 모두 TADF 특성을 가지는 것을 확인하였고, CD, CPL 스펙트럼 측정을 통해 카이랄 amine의 위치와 종류에 따라 원편광 흡광, 발광 특성이 다르게 나타나는 것을 확인하였다. 이를 통하여 접근성이 높은 다양한 구조의 moiety를 사용하여 TADF 재료에 카이랄성을 부여할 수 있고, 이미 존재하는 수많은 TADF 재료를 간단하게 원편광 재료로 만들 수 있음을 확인하였다. 본 연구에서 원편광 소자는 제작하지 못했지만 CP-OLED용 TADF 재료를 쉽게 합성할 수 있는 가능성을 보았다. 또한 4Cz-IPN이 광촉매로 널리 사용되고 있는 만큼 위 방식은 새로운 카이랄 촉매 연구의 시발점이 될 수 있을 것이라 본다.

참고 문헌

1. Tang, C. W., & VanSlyke, S. A. (1987). Organic electroluminescent diodes. *Applied physics letters*, *51*(12), 913-915.

2. El-Sayed, M. A. (1963). Spin-orbit coupling and the radiationless processes in nitrogen heterocyclics. *The Journal of Chemical Physics*, *38*(12), 2834-2838.

3. Baldo, M. A., O'Brien, D. F., You, Y., Shoustikov, A., Sibley, S., Thompson, M. E., & Forrest, S. R. (1998). Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, *395*(6698), 151-154.

4. Nakanotani, H., Higuchi, T., Furukawa, T., Masui, K., Morimoto, K., Numata, M., ... & Adachi, C. (2014). High-efficiency organic lightemitting diodes with fluorescent emitters. *Nature communications*, 5(1), 1-7.

5. Giebink, N. C., & Forrest, S. R. (2009). Temporal response of optically pumped organic semiconductor lasers and its implication for reaching threshold under electrical excitation. *Physical Review B*, *79*(7), 073302.

6. Parker, C. A., & Hatchard, C. G. (1961). Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin. *Transactions of the Faraday Society*, *57*, 1894–1904.

7. Endo, A., Sato, K., Yoshimura, K., Kai, T., Kawada, A., Miyazaki, H., & Adachi, C. (2011). Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, *98*(8), 42.

8. Im, Y., Kim, M., Cho, Y. J., Seo, J. A., Yook, K. S., & Lee, J. Y. (2017). Molecular design strategy of organic thermally activated delayed fluorescence emitters. *Chemistry of Materials*, *29*(5), 1946–1963.

9. Hatakeyama, T., Shiren, K., Nakajima, K., Nomura, S., Nakatsuka, S.,

Kinoshita, K., ... & Ikuta, T. (2016). Ultrapure blue thermally activated delayed fluorescence molecules: efficient HOMO-LUMO separation by the multiple resonance effect. *Advanced Materials*, *28*(14), 2777-2781.

10. Kondo, Y., Yoshiura, K., Kitera, S., Nishi, H., Oda, S., Gotoh, H., ... & Hatakeyama, T. (2019). Narrowband deep-blue organic light-emitting diode featuring an organoboron-based emitter. *Nature Photonics*, *13*(10), 678-682.

11. Peeters, E., Christiaans, M. P., Janssen, R. A., Schoo, H. F., Dekkers, H. P., & Meijer, E. W. (1997). Circularly polarized electroluminescence from a polymer light-emitting diode. *Journal of the American Chemical Society*, *119*(41), 9909-9910.

12. Lee, D. M., Song, J. W., Lee, Y. J., Yu, C. J., & Kim, J. H. (2017). Control of circularly polarized electroluminescence in induced twist structure of conjugate polymer. *Advanced Materials*, *29*(29), 1700907.

13. Zinna, F., Giovanella, U., & Bari, L. D. (2015). Highly circularly polarized electroluminescence from a chiral europium complex. *Advanced Materials*, *27*(10), 1791–1795.

14. Li, T. Y., Jing, Y. M., Liu, X., Zhao, Y., Shi, L., Tang, Z., ... & Zuo, J. L. (2015). Circularly polarised phosphorescent photoluminescence and electroluminescence of iridium complexes. *Scientific reports*, *5*(1), 1–9.

15. Lu, W., Chan, M. C., Zhu, N., Che, C. M., Li, C., & Hui, Z. (2004). Structural and Spectroscopic Studies on $Pt \odot \odot \odot$ Pt and $\pi - \pi$ Interactions in Luminescent Multinuclear Cyclometalated Platinum (II) Homologues Tethered by Oligophosphine Auxiliaries. *Journal of the American Chemical Society*, 126(24), 7639-7651.

16. Nakai, Y., Mori, T., & Inoue, Y. (2012). Theoretical and experimental studies on circular dichroism of carbo [n] helicenes. *The Journal of Physical Chemistry A*, *116*(27), 7372–7385.

17. Sakai, H., Shinto, S., Kumar, J., Araki, Y., Sakanoue, T., Takenobu, T., ... & Hasobe, T. (2015). Highly fluorescent [7] carbohelicene fused by

asymmetric 1, 2-dialkyl-substituted quinoxaline for circularly polarized luminescence and electroluminescence. *The Journal of Physical Chemistry C*, *119*(24), 13937-13947.

18. Zhang, Y., Zhang, X., Zhang, H., Xiao, Y., Quan, Y., Ye, S., & Cheng, Y. (2019). High green brightness circularly polarized electroluminescence regulated by rigid chiral DA type emitters. *The Journal of Physical Chemistry C*, *123*(40), 24746-24753.

19. Kawai, T., Kawamura, K., Tsumatori, H., Ishikawa, M., Naito, M., Fujiki,
M., & Nakashima, T. (2007). Circularly polarized luminescence of a fluorescent chiral binaphtylene-perylenebiscarboxydiimide dimer. *ChemPhysChem*, 8(10), 1465-1468.

20. Frederic, L., Desmarchelier, A., Favereau, L., & Pieters, G. (2021). Designs and applications of circularly polarized thermally activated delayed fluorescence molecules. *Advanced Functional Materials*, *31*(20), 2010281.

21. Zhang, D. W., Li, M., & Chen, C. F. (2020). Recent advances in circularly polarized electroluminescence based on organic light-emitting diodes. *Chemical Society Reviews*, 49(5), 1331-1343.

22. Imagawa, T., Hirata, S., Totani, K., Watanabe, T., & Vacha, M. (2015). Thermally activated delayed fluorescence with circularly polarized luminescence characteristics. *Chemical Communications*, *51*(68), 13268-13271.

23. Feuillastre, S., Pauton, M., Gao, L., Desmarchelier, A., Riives, A. J., Prim, D., ... & Pieters, G. (2016). Design and synthesis of new circularly polarized thermally activated delayed fluorescence emitters. *Journal of the American Chemical Society*, *138*(12), 3990–3993.

24. Li, M., Li, S. H., Zhang, D., Cai, M., Duan, L., Fung, M. K., & Chen, C. F. (2018). Stable enantiomers displaying thermally activated delayed fluorescence: efficient OLEDs with circularly polarized electroluminescence. *Angewandte Chemie International Edition*, *57*(11), 2889–2893.
25. Luo, J., Xie, Z., Lam, J. W., Cheng, L., Chen, H., Qiu, C., ... & Tang, B. Z. (2001). Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole. *Chemical communications*, (18), 1740-1741.

26. Song, F., Xu, Z., Zhang, Q., Zhao, Z., Zhang, H., Zhao, W., ... & Tang, B. Z. (2018). Highly efficient circularly polarized electroluminescence from aggregation-induced emission luminogens with amplified chirality and delayed fluorescence. *Advanced Functional Materials*, *28*(17), 1800051.

27. Sun, S., Wang, J., Chen, L., Chen, R., Jin, J., Chen, C., ... & Huang, W. (2019). Thermally activated delayed fluorescence enantiomers for solution-processed circularly polarized electroluminescence. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(46), 14511-14516.

28. Frédéric, L., Desmarchelier, A., Plais, R., Lavnevich, L., Muller, G., Villafuerte, C., ... & Pieters, G. (2020). Maximizing chiral perturbation on thermally activated delayed fluorescence emitters and elaboration of the first top-emission circularly polarized OLED. *Advanced functional materials*, *30*(43), 2004838.

29. Wu, Z. G., Han, H. B., Yan, Z. P., Luo, X. F., Wang, Y., Zheng, Y. X., ... & Pan, Y. (2019). Chiral Octahydro-Binaphthol Compound-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Circularly Polarized Electroluminescence with Superior EQE of 32.6% and Extremely Low Efficiency Roll-Off. *Advanced Materials*, *31*(28), 1900524.

30. Wu, Z. G., Yan, Z. P., Luo, X. F., Yuan, L., Liang, W. Q., Wang, Y., ... & Pan, Y. (2019). Non-doped and doped circularly polarized organic lightemitting diodes with high performances based on chiral octahydrobinaphthyl delayed fluorescent luminophores. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(23), 7045-7052.

31. Liu, T. T., Yan, Z. P., Hu, J. J., Yuan, L., Luo, X. F., Tu, Z. L., & Zheng,
Y. X. (2021). Chiral Thermally Activated Delayed Fluorescence EmittersBased Efficient Circularly Polarized Organic Light-Emitting Diodes
Featuring Low Efficiency Roll-Off. ACS Applied Materials & Interfaces, 13(47), 56413-56419.

32. Wang, Y. F., Liu, X., Zhu, Y., Li, M., & Chen, C. F. (2022). Aromaticimide-based TADF enantiomers for efficient circularly polarized electroluminescence. *Journal of Materials Chemistry C*, *10*(12), 4805– 4812.

33. Xie, F. M., Zhou, J. X., Zeng, X. Y., An, Z. D., Li, Y. Q., Han, D. X., ... & Tang, J. X. (2021). Efficient circularly polarized electroluminescence from chiral thermally activated delayed fluorescence emitters featuring symmetrical and rigid coplanar acceptors. *Advanced Optical Materials*, *9*(9), 2100017.

34. Xu, Y., Wang, Q., Cai, X., Li, C., & Wang, Y. (2021). Highly efficient electroluminescence from narrowband green circularly polarized multiple resonance thermally activated delayed fluorescence enantiomers. *Advanced Materials*, *33*(21), 2100652.

35. Zhao, W. L., Wang, Y. F., Wan, S. P., Lu, H. Y., Li, M., & Chen, C. F. (2022). Chiral Thermally Activated Delayed Fluorescence-Active Macrocycles Displaying Efficient Circularly Polarized Electroluminescence. *CCS Chemistry*, 1–9.

36. Yang, S. Y., Wang, Y. K., Peng, C. C., Wu, Z. G., Yuan, S., Yu, Y. J., ... & Liao, L. S. (2020). Circularly polarized thermally activated delayed fluorescence emitters in through-space charge transfer on asymmetric spiro skeletons. *Journal of the American Chemical Society*, *142*(41), 17756-17765.

37. Zhang, Y. P., Song, S. Q., Mao, M. X., Li, C. H., Zheng, Y. X., & Zuo, J. L. (2022). Efficient circularly polarized photoluminescence and electroluminescence of chiral spiro-skeleton based thermally activated delayed fluorescence molecules. *Science China Chemistry*, 1–9.

38. Zhang, Y., Li, Y., Quan, Y., Ye, S., & Cheng, Y. (2022). Remarkable White Circularly Polarized Electroluminescence Based on Chiral Co-assembled Helix Nanofiber Emitters. *Angewandte Chemie*.

39. Yang, S. Y., Tian, Q. S., Liao, X. J., Wu, Z. G., Shen, W. S., Yu, Y. J., ... & Liao, L. S. (2022). Efficient circularly polarized thermally activated

delayed fluorescence hetero-[4] helicene with carbonyl-/sulfonebridged triarylamine structures. *Journal of Materials Chemistry C*, 10(11), 4393-4401.

40. Yang, Y., Li, N., Miao, J., Cao, X., Ying, A., Pan, K., ... & Yang, C. (2022). Chiral Multi-Resonance TADF Emitters Exhibiting Narrowband Circularly Polarized Electroluminescence with EQE of 37.2%. *Angewandte Chemie*.

41. Wang, Y. F., Li, M., Teng, J. M., Zhou, H. Y., & Chen, C. F. (2021). High-performance solution-processed nondoped circularly polarized OLEDs with chiral triptycene scaffold-based TADF emitters realizing over 20% external quantum efficiency. *Advanced Functional Materials*, *31*(49), 2106418.

42. Wang, Y., Zhang, Y., Hu, W., Quan, Y., Li, Y., & Cheng, Y. (2019). Circularly polarized electroluminescence of thermally activated delayed fluorescence-active chiral binaphthyl-based luminogens. *ACS applied materials & interfaces*, *11*(29), 26165-26173.

43. Zhang, Y., Li, J., Quan, Y., Ye, S., & Cheng, Y. (2021). Solution-Processed White Circularly Polarized Organic Light-Emitting Diodes Based on Chiral Binaphthyl Emitters. *Chemistry-A European Journal*, 27(2), 589-593.

44. Li, M., Wang, Y. F., Zhang, D., Duan, L., & Chen, C. F. (2020). Axially Chiral TADF-Active Enantiomers Designed for Efficient Blue Circularly Polarized Electroluminescence. *Angewandte Chemie*, *132*(9), 3528-3532.

45. Wang, Y. F., Li, M., Zhao, W. L., Shen, Y. F., Lu, H. Y., & Chen, C. F. (2020). An axially chiral thermally activated delayed fluorescent emitter with a dual emitting core for a highly efficient organic light-emitting diode. *Chemical Communications*, *56*(65), 9380-9383.

46. Yan, Z. P., Liu, T. T., Wu, R., Liang, X., Li, Z. Q., Zhou, L., ... & Zuo, J. L. (2021). Chiral Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Based on R/S-N2, N2' -Diphenyl-[1, 1' -binaphthalene]-2, 2' -diamine Donor with Narrow Emission Spectra for Highly Efficient Circularly

Polarized Electroluminescence. *Advanced Functional Materials*, *31*(38), 2103875.

47. Yan, Z. P., Yuan, L., Zhang, Y., Mao, M. X., Liao, X. J., Ni, H. X., ... & Zuo, J. L. (2022). A Chiral Dual-Core Organoboron Structure Realizes Dual-Channel Enhanced Ultrapure Blue Emission and Highly Efficient Circularly Polarized Electroluminescence. *Advanced Materials*, *34*(36), 2204253.

48. Liao, C., Zhang, Y., Ye, S. H., & Zheng, W. H. (2021). Planar chiral [2.2] paracyclophane-based thermally activated delayed fluorescent materials for circularly polarized electroluminescence. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *13*(21), 25186-25192.

49. Zhang, D. W., Teng, J. M., Wang, Y. F., Han, X. N., Li, M., & Chen, C. F. (2021). D-π*-A type planar chiral TADF materials for efficient circularly polarized electroluminescence. *Materials Horizons*, 8(12), 3417-3423.

50. Yang, S. Y., Zou, S. N., Kong, F. C., Liao, X. J., Qu, Y. K., Feng, Z. Q., ... & Liao, L. S. (2021). A narrowband blue circularly polarized thermally activated delayed fluorescence emitter with a hetero-helicene structure. *Chemical Communications*, *57*(84), 11041-11044.

51. Wu, X., Huang, J. W., Su, B. K., Wang, S., Yuan, L., Zheng, W. Q., ... & Chou, P. T. (2022). Fabrication of Circularly Polarized MR-TADF Emitters with Asymmetrical Peripheral-Lock Enhancing Helical B/N-Doped Nanographenes. *Advanced Materials*, *34*(1), 2105080.

52. Yang, W., Li, N., Miao, J., Zhan, L., Gong, S., Huang, Z., & Yang, C. (2022). Simple Double Hetero [5] helicenes Realize Highly Efficient and Narrowband Circularly Polarized Organic Light-Emitting Diodes. *CCS Chemistry*, 1-9.

53. Li, M., Wang, Y. F., Zhang, D. W., Zhang, D., Hu, Z. Q., Duan, L., & Chen, C. F. (2021). Thermally activated delayed fluorescence materialsensitized helicene enantiomer-based OLEDs: A new strategy for improving the efficiency of circularly polarized electroluminescence. *Science China Materials*, *64*(4), 899–908. 54. Li, M., Wang, M. Y., Wang, Y. F., Feng, L., & Chen, C. F. (2021). High-Efficiency Circularly Polarized Electroluminescence from TADF-Sensitized Fluorescent Enantiomers. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(38), 20728–20733.

55. Zhang, Q., Li, B., Huang, S., Nomura, H., Tanaka, H., & Adachi, C. (2014). Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. *Nature photonics*, *8*(4), 326-332.

56. Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H., & Adachi, C. (2012). Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, *492*(7428), 234-238.

57. Luo, J., & Zhang, J. (2016). Donor-acceptor fluorophores for visiblelight-promoted organic synthesis: Photoredox/Ni dual catalytic C (sp3)-C (sp2) cross-coupling. *ACS Catalysis*, *6*(2), 873-877.

58. Shang, T. Y., Lu, L. H., Cao, Z., Liu, Y., He, W. M., & Yu, B. (2019). Recent advances of 1, 2, 3, 5-tetrakis (carbazol-9-yl)-4, 6dicyanobenzene (4CzIPN) in photocatalytic transformations. *Chemical Communications*, 55(38), 5408-5419.

59. Speckmeier, E., Fischer, T. G., & Zeitler, K. (2018). A toolbox approach to construct broadly applicable metal-free catalysts for photoredox chemistry: deliberate tuning of redox potentials and importance of halogens in donor-acceptor cyanoarenes. *Journal of the American Chemical Society*, 140(45), 15353-15365.

60. Nugent, T. C., & El-Shazly, M. (2010). Chiral amine synthesis-recent developments and trends for enamide reduction, reductive amination, and imine reduction. *Advanced Synthesis & Catalysis*, *352*(5), 753-819.

61. Cabré, A., Verdaguer, X., & Riera, A. (2021). Recent advances in the enantioselective synthesis of chiral amines via transition metal-catalyzed asymmetric hydrogenation. *Chemical Reviews*, *122*(1), 269-339.

62. Xu, J., Cao, J., Wu, X., Wang, H., Yang, X., Tang, X., ... & Wu, J. (2021).

Unveiling extreme photoreduction potentials of donor-acceptor Cyanoarenes to access aryl radicals from aryl chlorides. *Journal of the American Chemical Society*, 143(33), 13266-13273.

63. Etherington, M. K., Kukhta, N. A., Higginbotham, H. F., Danos, A., Bismillah, A. N., Graves, D. R., ... & Monkman, A. P. (2019). Persistent dimer emission in thermally activated delayed fluorescence materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, *123*(17), 11109–11117.

64. Kumar, S., Tourneur, P., Adsetts, J. R., Wong, M. Y., Rajamalli, P., Chen, D., ... & Zysman-Colman, E. (2022). Photoluminescence and electrochemiluminescence of thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters containing diphenylphosphine chalcogenide-substituted carbazole donors. *Journal of Materials Chemistry C*, *10*(12), 4646-4667.

65. Wu"rth, C., Grabolle, M., Pauli, J., Spieles, M., & Resch-Genger, U. (2011). Comparison of methods and achievable uncertainties for the relative and absolute measurement of photoluminescence quantum yields. *Analytical chemistry*, *83*(9), 3431–3439.

66. Kr**ó**licki, R., Jarzeba, W., Mostafavi, M., & Lampre, I. (2002). Preferential Solvation of Coumarin 153 The Role of Hydrogen Bonding. *The Journal of Physical Chemistry A*, *106*(9), 1708-1713.

67. Masui, K., Nakanotani, H., & Adachi, C. (2013). Analysis of exciton annihilation in high-efficiency sky-blue organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence. *Organic Electronics*, 14(11), 2721-2726.

68. Oda, S., Kawakami, B., Horiuchi, M., Yamasaki, Y., Kawasumi, R., & Hatakeyama, T. (2022). Ultra-Narrowband Blue Multi-Resonance Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials. *Advanced Science*, 2205070.

69. Shi, L., Zhu, L., Guo, J., Zhang, L., Shi, Y., Zhang, Y., ... & Tang, Z. (2017). Self-assembly of chiral gold clusters into crystalline nanocubes of exceptional optical activity. *Angewandte Chemie International Edition*, *56*(48), 15397-15401.

Abstract

Studies on Photophysical Properties of Chiral TADF

Hye Sung Choi Department of Materials Science and Engineering The Graduate School Seoul National University

Keywords : 카이랄, 원편광, TADF, CP-OLED, g-factor Student Number : 2021-26305

A light emitting phenomenon of singlet state by transitioning to a ground state is called fluorescence. Since fluorescence can fundamentally only harvest energy from the singlet states, which make up 25% of electronic states due to spin statistics of light atoms, the internal quantum efficiency of fluorescence is limited to 25%, showing low luminous efficiency.

Phosphorescence is a phenomenon in which a singlet state is nonradiatively passed to a triplet state and then transitioned to a ground state, and emits light by spin orbital coupling with a heavyatom effect. Phosphorescence can achieve 100% internal quantum efficiency by utilizing both singlet and triplet excitons.

When the difference between the energy level of the singlet state and that of the triplet state is sufficiently small, triplet state can undergo reverse intersystem crossing converting to a singlet state by absorbing nearby thermal energy, then pass to the ground state and emits delayed fluorescence. It is called thermally activated delayed fluorescence (TADF). TADF materials have the ability to harvest energy from both the singlet and triplet states, theoretically allowing these materials to convert close to 100% of applied energy. And TADF can occur in pure organic materials without heavy-atom effects.

The chemical structure of many commonly used TADF materials reflects the requirement to maximize efficiency and minimize a ΔE_{ST} (the difference in the singlet and triplet state energy levels) at the same time by displaying a twisted structure where interactions between electron donating and electron accepting groups reduce the overlap of the HOMO and LUMO energy levels.

On the other hand, polarizers used for displays to solve the decrease in contrast ratio and outdoor visibility due to external light reflection reduce the light emission intensity of the organic light emitting diode. If a circularly polarized light emitting material is used, the transmittance of the polarizing plate is increased, thereby preventing light loss even in a display structure to which the polarizing plate is applied.

In order to induce circular polarization in TADF materials with high internal quantum efficiency, a strategy to connect TADF units with chiral units and a strategy to make intrinsic chiral TADF have been proposed. Various studies related to this are in progress, so we will look into this in detail.

In this study, a circular polarizing TADF were designed and synthesized by introducing chiral units, (R) -/(S) - N - (1 phenylethyl)aniline, into one of the electron donors of 4Cz-IPN, which is well known as a TADF emitter. The designed molecules were validated through quantum mechanical calculations, and all synthesized molecules were confirmed to have TADF activity by measuring photophysical properties. In addition, it was confirmed that it has different circularly polarized spectra depending on the location where the chiral unit is introduced.

The method to implement circular polarization characteristics by imparting chirality to the electron donors of TADF materials proposed in this study is expected to be helpful in the design of circular polarization TADF materials and research and development of circular polarization organic light emitting devices.