

유기 NIR 발광 재료의 설계 및 연구 동향

Design and Research Trends of Organic NIR Emitting Materials

하태훈 · 이탁재 · 이철원 | Tae Hoon Ha · Tak Jae Lee · Chil Won Lee

Department of Chemistry, Dankook University,
119, Dandea-ro, Dongnam-gu, Cheonan 31116, Korea
E-mail: chili@dankook.ac.kr

1. 서론

전자기파(빛)에서 적외선(infrared, IR)은 그 명칭에서 의미하는 대로 적색 가시광선의 바깥 부분에 있는 빛을 의미한다. 즉, 적외선 영역의 파장은 가시광선보다 길고 마이크로파보다 짧은 영역인 750 nm에서 1 mm(진동수: 430 THz~300 GHz, 광자 에너지: 1.7 eV~1.24 meV) 사이로 정의되며, 일반적으로 750 nm~2,500 nm 영역이 근적외선(near infrared, NIR)으로 정의되고 있다. 또한 NIR의 응용 측면을 고려하여 NIR-I과 NIR-II 분류될 수 있으며, 통상적으로 NIR-I의 범위는 700 nm~900 nm이며, NIR-II는 1,000 nm~1,700 nm이다.^{1,2} 이러한 NIR 영역의 전자기파에 대한 활용은 재료의 특성에 따라 흡수, 발광 그리고 반사 특성을 이용하는 분야로 나눌 수 있다. NIR 영역에서 강한 흡수 특성을 가지는 물질은 태양전지, 광 스위칭³, 광 검출기 그리고 전계 효과 트랜지스터 등에 활용되고 있으며, NIR 발광 물질은 대표적으로 바이오 이미징(bio-imaging)과 유기 발광 다이오드(organic light emitting diode, OLED)에 적용되고 있다. 특히, NIR 영역 OLED 소자의 경우 night vision, chemosensing, 광치료 그리고 정보 보안 디스플레이 장치 등에 활용되고 있다. 이 중 night vision 소자의 경우 일반적으로 700~1,250 nm의 발광 파장을 사용하고 있으며, 광치료에 사용되는 OLED 소자는 700~1,400 nm에서 발광하는 NIR을 사용한다. OLED를 이용한 광치료는 단순한 상처 치료 뿐만 아니라, 세포의 신진대사, 혈관 재생, 체온 조절의 용도로도 사용될 수 있다.^{4,5} 반사 특성을 활용하는 예는 건물 유리 등에 IR 반사 특성을 가지는 재료를 코팅하여 열을 반사하는 형태로 주로 사용되거나⁶ 배의 갑판을 시원하게 만드는 용도로 활용되고 있다.⁷ 본 특집에서는 NIR 재료 중 발광 특성을 가지는 유기 재료의 기초적인 설계 방법과 대표적인 재료의 특성을 고찰함으로써 발광 효율을 높일 수 있는 방법 등을 논의하고자 한다. 또한 NIR 발광 재료의 응용 분야 중 OLED 소자에 응용한 결과를 소개하고자 한다.

Author



하태훈

2017 단국대학교 화학과 (학사)
2018-현재 단국대학교 화학과 (석사과정)



이탁재

2017 단국대학교 화학과 (학사)
2018-현재 단국대학교 화학과 (석사과정)



이철원

1998 단국대학교 화학과 (학사)
2000 단국대학교 화학과 (석사)
2005 단국대학교 화학과 (박사)
2005-2011 대주전자재료(주) 책임연구원
2011-현재 단국대학교 화학과 조교수

2. 본론

2.1 NIR 발광 재료의 설계

NIR 발광은 1.7 eV 이하의 에너지를 방출하며, 방출되는 에너지는 발광 재료의 바닥 상태(S_0)와 여기 상태(S_1 또는 T_1) 사이의 energy gap에 의존한다. 일반적인 유기 분자 및 유기 금속 화합물의 경우, HOMO(highest occupied molecular orbital) 준위와 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 준위에 의해 energy gap이 결정되므로 HOMO와 LUMO 준위를 조절하여 NIR 발광 재료를 설계할 수 있다. 유기 재료의 energy gap을 줄이는 방법은 일반적으로 π -conjugation 길이(π 전자수)를 늘이는 방법과 전자 주개(donor; D) 특성을 가지는 단위와 전자 받개(acceptor; A) 특성을 가지는 단위를 연결한 D-A 또는 D-A-D 형태를 가지는 분자 구조가 주로 활용되고 있다.

2.1.1 π -Conjugation 확장

일반적으로 π -conjugation 시스템에서, conjugation의 길이 즉, π 전자의 수를 증가시키면 HOMO와 LUMO의 차이를 줄일 수 있다. 1차원 polyene의 π -conjugation 시스템에 “particle in a box” 가정을 적용한 식 1과 식 2를 보면 분자의 길이(conjugation)가 증가하면 각 준위 간의 에너지 차이가 감소하며 이를 통해 흡수 및 발광 영역을 장파장 또는 적외선 영역으로 이동시킬 수 있다.⁸

$$\Delta E = \frac{(n_f^2 - n_i^2)h^2}{8mL^2} = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} \left[\left(\frac{N}{2} + 1 \right)^2 - \left(\frac{N}{2} \right)^2 \right] \quad (2)$$

(1): n_f = 마지막 양자 준위, n_i = 처음 양자 준위
 h = Plank상수, m = 전자의 질량
 L = π -conjugation된 분자의 길이
 λ = 파장, c = 빛의 속도

(2): N = π 전자의 개수, $N/2$ = HOMO 준위,
 $(N/2 + 1)$ = LUMO 준위

일례로, 그림 1에 나타낸 rylenediimide 염료는 conjugation이 증가할수록 에너지 준위가 낮아지는 것을 명확하게 알 수 있다(그림 2). 즉, perylene 기본 구조에 naphthalene 단위를 증가시켜 conjugation을 확장한 결과, energy gap은 2.15 eV에서 1.25 eV까지 조절이 되었다. 이런 식으로 conjugation 길이를 늘여서 energy gap을 특정 범위 내로 조절하는 것은 물 흡광계수를 높이면서 장파장 이동 특성을 부여할 수 있는 유용한 방법이지만, conjugation 길이 확장으로 NIR-II 영역의 발광 특성을 확보하는 것은 어렵다.⁹

Conjugation 길이와 더불어 전형적인 π -conjugation 시스템의 energy gap은 단일 결합과 이중 결합의 결합 길이 차이에 의존하며 이를 Peierls gap이라고 한다.¹⁰ Peierls는 단일 결합과 이중 결합의 결합 길이 차이를 줄일수록 conjugate된 물질의 energy gap이 작아질 것이라고 예측했다. 즉, polyacetylene의 모든 탄소 원자 사이의 길이가 동일하다면 energy gap이 없는 금속성 도체가 될 수 있다는 이론이다.¹¹ 그러므로 Peierls gap을 최소화하는 것은 유기 물질의 π -conjugation 확장과 더불어 energy gap을 줄이는 중요한 요소가 될 수 있다.

일반적으로 고분자형 π -conjugation 시스템은 주로 지방족 형태의 선형 polyene과 방향족 polyarylene 그리고 polyarylene과 polyene이 교대로 반복되는 형태로 구분할 수 있다. 이 중 polyene과 polyarylene은 단량체(반복 단위)가 방향족 안정화를 가지는지 여부가 주된 차이점이라 할 수 있다. Polyene 시스템의 경우 사슬의 변형이나 결합이 없다면 분자 전체에 걸쳐 π 전자의 완전한 비편재화가 가능하다. 그러나 polyarylene 시스템의 경우 방향족 안정화로 인한 고리내에 π 전자가 속박되려는 경향과 분자 전체에 걸쳐 비편재화 되려는 경향이 서로 경쟁하게 된다.¹² 그 결과, 방향족 polyarylene은 π 전

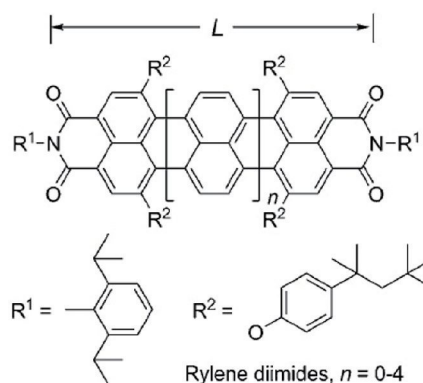


그림 1. Rylenediimide 염료의 구조.¹

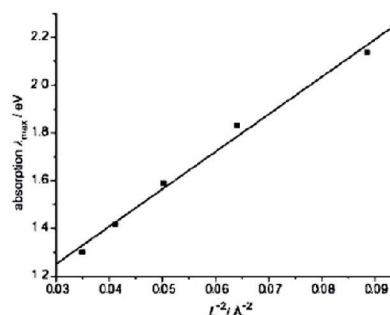


그림 2. 최대 흡수 에너지와 L의 역제곱의 비례 관계(왼쪽에서 오른쪽으로): hexarylenebis(dicarboximide)($n=4$), pentarylenebis(dicarboximide) ($n=3$), quaternarylenebis(dicarboximide) ($n=2$), terrylenebis(dicarboximide) ($n=1$), 및 perylenebis(dicarboximide) ($n=0$).¹

자의 비편재화가 불완전하게 되고, energy gap은 polyene의 energy gap보다 커지게 된다. Polyene과 polyarylene π -conjugation 시스템의 또 다른 차이점은 공명 구조 간의 에너지 상태이다. Polyene의 경우 두 개의 공명 구조 에너지는 축퇴되어 있다. 그러나 polyarylene의 공명 구조는 방향족 특성을 가지는 benzenoid 형태와 비방향족성인 quinoid 형태를 가질 수 있으며, 이 두 형태들은 에너지적으로 동등하지 않다.¹³ 또한 대부분의 경우 quinoid 형태는 benzenoid 형태와 비교하여 에너지적으로 불안정한 상태이지만 상대적으로 더 작은 energy gap을 갖는 특징이 있다.¹⁴ 이는 quinoid 구조가 반복 단위 사이의 결합에서 이중 결합 특성이 증가되며, 결과적으로 Peierls gap이 감소하기 때문으로 설명할 수 있다. 따라서, polyarylene 형태의 NIR 재료 연구에서 quinoid 공명구조의 기여도를 증가시킬 수 있는 형태로 유기 분자를 설계함으로써 energy gap을 효과적으로 감소시킬 수 있을 것이다.

2.1.2 Donor – Acceptor 구조의 활용

분자내에 상대적으로 강한 donor와 acceptor를 도입하는 것은 energy gap을 줄일 수 있는 또다른 방법이 될 수 있다.¹⁵ D-A 방식은 두 개의 공명 상태($D-A \leftrightarrow +D=A^-$, 그림 3)를 가질 수 있으며, 이러한 공명 구조가 donor와 acceptor의 사이의 이중 결합 특성을 증가시키게 되고, 이는 곧 Peierls gap의 감소를 의미한다. 또한 그림 4에 나타낸 바와 같이 donor와 acceptor가 가지는 frontier 궤도함수의 혼성화에 의해 D-A 화합물의 HOMO 준위는 donor 자체보다 상승하고 LUMO의 준위는 acceptor 보다 낮아짐으로써 energy gap이 감소하게 된다.

이와 같은 D-A 형태의 NIR 재료의 특성은 bisazomethine 유도체들에서 명확하게 확인할 수 있다(그림 5). Bisazomethine의 기본 구조(HH)로 양쪽 말단에 수소가 치환된 재료의 최

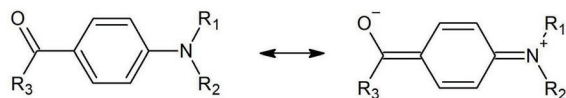


그림 3. D-A 형태 분자의 공명 구조.

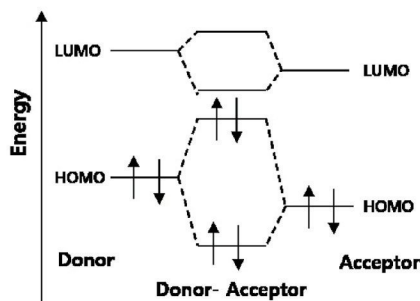
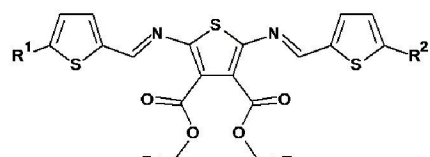


그림 4. Donor와 acceptor의 혼성화에 의한 에너지 준위.

대 흡수 파장과 최대 발광 파장은 각각 440 nm와 534 nm이다. 이러한 기본 구조에 강한 acceptor인 nitro기를 치환한 구조인 AA 화합물의 경우 기본 구조보다 최대 흡수 파장과 발광 파장이 각각 41 nm, 55 nm 장파장 이동을 하였다. 또한 donor인 diethylamino기를 양쪽 말단에 도입한 화합물(DD)의 최대 흡수 파장은 HH 화합물에 비해 115 nm 정도 장파장 이동을 하였다. 그리고 한쪽에 diethylamino기를 붙이고 다른 한쪽에는 nitro기를 붙인 push-pull 형태의 D-A 화합물은 흡수에서 148 nm, 발광에서 126 nm의 가장 두드러진 장파장 이동 특성을 보여주었다.¹⁷ Bisazomethine 유도체들의 광물리학적 결과는 D-A 구조가 흡수 및 발광 파장의 조절에서 매우 효과적이라는 것을 증명하는 단적인 예라 할 수 있다.

D-A 분자 설계에 있어서 donor와 acceptor 사이에 적절한 spacer 단위의 도입을 고려할 수 있다. Spacer의 종류에 따라 donor와 acceptor 간의 상호 작용을 변화시킬 수 있기 때문에 유기 화합물의 energy gap을 제어하는데 중요한 역할을 한다. 또한 spacer에 적절한 치환기를 도입함으로써 분



$R^1 = R^2 = H$	→ HH	$\lambda_{abs}^{max} = 440nm, \lambda_{pl}^{max} = 534nm$
$R^1 = R^2 = NO_2$	→ AA	$\lambda_{abs}^{max} = 481nm, \lambda_{pl}^{max} = 589nm$
$R^1 = R^2 = NEt_2$	→ DD	$\lambda_{abs}^{max} = 555nm, \lambda_{pl}^{max} = 659nm$
$R^1 = NEt_2, R^2 = NO_2$	→ DA	$\lambda_{abs}^{max} = 588nm, \lambda_{pl}^{max} = 660nm$

그림 5. Bisazomethine 유도체의 구조 및 각 유도체들의 최대 흡수 파장과 최대 발광 파장.

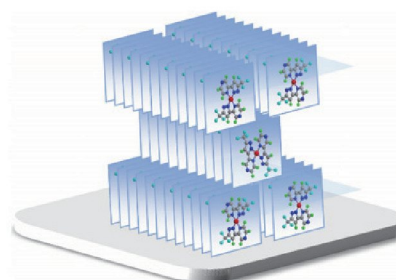
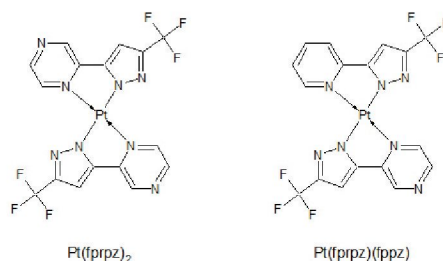


그림 6. 사각 평면 구조의 2-pyrazinyl pyrazolate Pt(II) 유도체들의 화학 구조와 molecular stacking 모형.²¹

자간 상호 작용을 줄이고 양자 효율을 증가시킬 수도 있다.¹⁸⁻¹⁹ 한편, donor와 acceptor 간의 상호 작용은 acceptor의 적절한 위치에 다수의 donor 단위를 도입(D-A-D 구조 등)함으로써 더욱 향상될 수 있다.²⁰

위에서 논의된 energy gap의 조절 방법들은 분자간의 상호 작용을 고려하지 않고 개별적인 분자에만 적용이 된다. 그러나, 수소결합이나 분자 배열에 의한 궤도 함수의 중첩(molecular stacking) 그리고 excimer 및 exciplex 등과 같은 분자간 상호 작용은 고체 상태에서 분자의 energy gap을 변화시킬 수 있다. 분자간 상호 작용에 의해 energy gap을 줄인 많은 보고가 있었으며, NIR 발광 특성을 확보한 대표적인 예를 그림 6에 나타내었다.²¹

마지막으로 NIR 재료를 설계할 때 무거운 원자에 의한 극성 효과도 고려할 수 있다. 예를 들어, 단순한 diphenyl benzobisthiadiazole 화합물에서 황이 selenium으로 대체될 경우 최대 흡수 파장이 558 nm에서 625 nm로 장파장이 이동된 것을 볼 수 있다(그림 7).²²

2.2 NIR 유기 재료의 발광 특성

현재까지 보고된 진적색 및 NIR 영역의 발광 재료들의 광발광(photoluminescence, PL) 효율은 가시선 영역의 발광 재료에 비해 상대적으로 매우 낮은 특성을 보이고 있다.

일반적으로 발광 물질의 양자 효율(η_{PL})은 식 3에 나타낸 바와 같이 정의된다.

$$\eta_{PL} = \frac{k_r}{k_{nr} + k_r} \quad (3)$$

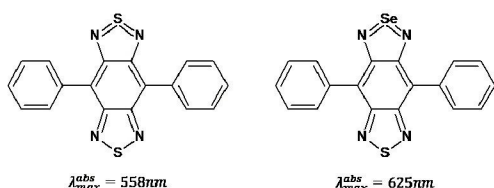


그림 7. Diphenyl benzobisthiadiazole 유도체의 구조와 최대 흡수 파장.

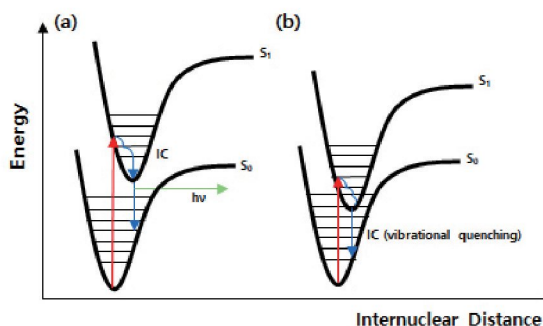


그림 8. Energy gap 법칙의 도식화.

식 3에서 k_r 은 복사성 전이의 속도이고, k_{nr} 은 비복사성 전이의 속도를 나타내며, k_{nr} 항이 작을수록 높은 양자 효율을 기대할 수 있다. 그러나 energy gap 법칙¹¹에 의해 진적색 및 NIR 재료의 양자 효율은 k_{nr} 항이 크게 증가하게 되고, 이로 인해 양자 효율이 본질적으로 제한된다. 그림 8a에 나타낸 바와 같이 가시선 영역의 발광의 경우, S_1 의 바닥상태 진동 준위(v_0)와 S_0 의 가장 높은 진동 준위(v_{max})가 겹치지 않을 경우 복사 전이 확률이 상대적으로 높을 수 있으나, 그림 8b에 나타낸 바와 같이 S_0 상태의 v_{max} 준위와 S_1 상태의 v_0 준위가 겹칠 경우 내부 전환에 의한 비복사성 전이 즉, k_{nr} 이 증가한다. 이러한 이유로 인해 발광 재료의 energy gap이 감소할수록 양자 효율이 떨어지는 현상이 나타난다.

이러한 본질적인 문제와 더불어, 발광 파장 조절이 용이하여 많은 연구가 진행된 D-A 형태의 NIR 발광 재료의 경우 HOMO 분포와 LUMO 분포가 분리될 가능성이 높다. 이 경우 금지된 전이의 일종인 전하 이동(charge transfer, CT) 전이에 의한 복사성 감쇠가 이루어져야 하므로 따라서 HOMO와 LUMO 분포의 공간적 분리가 커질수록 양자 효율이 급격히 떨어질 수 있다. 따라서 energy gap 법칙과 HOMO/LUMO 분포 등을 고려하여 분자 설계를 진행해야 할 것이다.

2.3 NIR 발광 재료 및 응용

NIR 물질에 대한 기본적인 설계는 대부분 상기에서 언급한 방법에 기초하고 있다. 이는 흡수 및 방출의 특성을 지닌 순수 유기 화합물 뿐만 아니라 유기 금속 화합물에도 통용되는 설계 방식이다. 지금까지 연구된 NIR 발광 재료는 conjugation을 확장한 형태와 D-A 또는 D-A-D 구조를 가진 저분자 및 고분자 재료, 전이 금속(Pt, Ir, Os 등)을 활용한 유기 금속 화합물 그리고 희토류 금속이 포함된 나노 재료 등이 보고되었다.²³ 다음 절에서는 이와 같은 NIR 발광 재료 중 대표적인 순수 유기물 형태의 저분자 및 고분자 NIR 발광 재료들을 소개하고 그 응용에 대해 기술하였다.

2.3.1 순수 유기 화합물 형태의 NIR 발광 재료

순수 유기 화합물에서 NIR의 방출 특성을 나타내는 분자 설계 방법 중 가장 일반적이고 많은 연구가 진행된 것은 D-A 구조를 활용한 형태이다. Donor와 acceptor를 선택할 때, 강한 donor를 도입하여 HOMO 준위를 높여 주는 것과 동시에 강한 acceptor를 도입하여 LUMO 준위를 낮게 하는 것이 중요하며, 적절한 spacer 도입을 통해 conjugation 길이 조절, donor와 acceptor 간의 상호 작용을 조절해야 하며, 분자간 상호 작용을 고려하여 적절한 치환기를 도입해야 한다. 또한 분자 구조를 견고하게 하거나, 진동 모드를 최소화할 수 있는 형태로 설계하여 바닥 상태의 진동 에너지 준위를 최소화함으로써 energy gap 법칙에 의한 비복사성 전이가 이루

표 1. NIR-I 영역의 발광특성을 보이는 재료의 구조와 광 특성 및 OLED 소자 특성

Material	chemical structure	$\lambda_{\text{abs}}[\text{nm}]$	$\lambda_{\text{PL}}[\text{nm}]$	$\Phi_{\text{PL}}[\%]$	HOMO/LUMO [eV]	$\eta_{\text{EQE}}[\%]$	$\lambda_{\text{EL}}[\text{nm}]$	Ref.
BAz-H (aggregation)		479	617 (603)	<0,10 (1,09)	-6,37 / -3,30	—	—	24
BAz-M1		558	643	0,005	—	—	—	24
BAz-M2		601	690	0,038	—	—	—	24
P-BAz (Film)		632 (661)	751 (821)	0,25 (0,038)	— / -3,98	—	—	24
NZ2P		474	561	—	—	—	—	25
TPA-BZP (Film)		440 (457)	578 (567)	— (45)	-5,22 / -3,11	3,8	588	26
TPA-NZP (Film)		500 (520)	687 (668)	— (15)	-5,23 / —	2,8	664	25
NZ2TPA		582	683	60	-5,05 / -2,95	3,9	696	27
NZ2mDPA		650	785	11± 1	-5,02 / -3,11	0,77±0,04	786	29
TPA-NZC		266, 311, 530	710	17	-5,25 / -3,44	1,2	702	28
TPANSeD (doped film/neat film)		303, 382, 575	743 (723, 764)	27 (29,12)	-5,1 / -3,4	2,65	730	33
TPA-DCPP (film)		308, 368, 405, 458	588 (708)	84 (14)	-5,30 / -3,52	9,8	668	32
DPA-Ph-DBPzDCN (neat film)		—	618 (765)	91	-5,26 / -3,63	7,68	698	31
crucuminoid complex (neat film)		—	—	70 (3,2)	—	9,69	721	34

어지지 않게 설계해야 한다. 이러한 설계 원칙을 바탕으로 최근 보고된 NIR 발광 재료를 표 1에 나타내었다. M. Gon 그룹에서는 azobenzene-boron 착물 형태의 단량체 및 고분자 재료에 대해 보고하였다.²⁴ Azobenzene-boron 착물들 중에서 가장 기본적인 구조인 BAZ-H는 발광 파장이 적색 가시선 영역인 617 nm로 측정되었고, 양자 효율의 경우 0.1% 미만이었다. 장파장 이동을 위해 BAZ-H 양쪽 말단에 dodecylthiophene기를 도입한 BAZ-M1를 합성하였으며, 643 nm에서 최대 발광 파장을 나타내었다. dodecylthiophene기는 conjugation을 확장하고 core에 비해 상대적으로 donor 특성을 가져 장파장 이동을 한 것으로 볼 수 있으나, 양자 효율의 경우 0.5% 수준에 머물렀다. BAZ-M1에 추가적인 dodecylthiophene기를 도입한 BAZ-M2는 최대 발광 파장이 690 nm로 거의 NIR 영역에 도달하였으며, 양자 효율은 3.8%로 증가한 결과를 보여주고 있다. 그리고 BAZ-M2를 고분자화한 P-Baz는 751 nm의 최대 발광 파장과 25%의 양자 효율 특성을 보였다. 특히, P-Baz 박막의 경우 분자간 상호 작용으로 인해 NIR 영역인 821 nm의 최대 발광 파장을 가지며, 3.8%의 양자 효율을 가지는 것으로 확인되었다.

상기와 같이 acceptor 특성을 가지는 원소의 도입은 boron

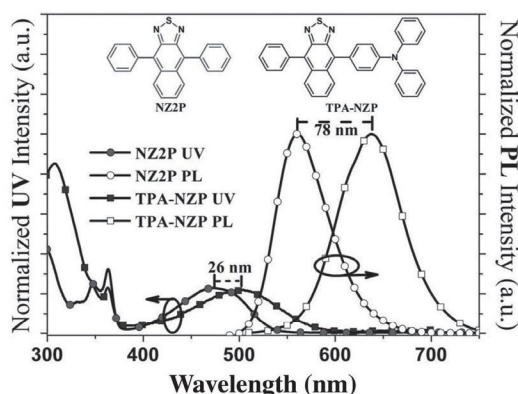


그림 9. TPA-NZP의 UV 및 PL 스펙트럼.²⁵

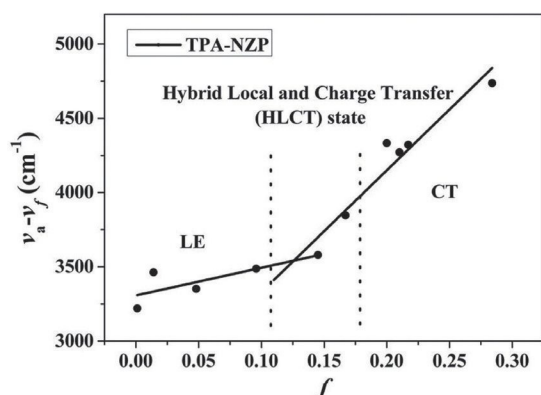


그림 10. 용매 극성에 따른 TPA-NZP의 HLCT 특성(f : 용매의 편극도, $\nu_a - \nu_f$: Stokes 이동).²⁵

원소에 국한되어 개발되고 있으나, 분자 단위의 acceptor는 매우 다양한 형태의 구조가 보고되고 있다. 일반적으로 적색 또는 NIR 발광 특성을 가지는 D-A 재료에 사용되는 acceptor로 thiadiazole 유도체들이 자주 활용되고 있으며, benzothiadiazole이나 conjugation이 확장된 naphthothiadiazole 등을 acceptor로 사용한 재료들에서 우수한 NIR 발광 특성이 보고되고 있다.²⁵⁻²⁹ Naphthothiadiazole 기반으로 한 물질들 중에서 두 개의 phenyl기가 도입된 acceptor core 분자인 NZ2P에 donor 단위로 diphenylamine기를 도입한 TPA-NZP의 경우, NZ2P에 비해 최대 흡수 및 발광 파장이 장파장 이동된 것을 확인할 수 있다(그림 9). W. Li 등은 TPA-NZP로 용매 극성에 따른 발광 특성을 조사하여 적당한 극성 용매에서 hybridized local and charge transfer (HLCT) 특성이 발현되는 것을 확인하였으며(그림 10), HLCT 특성을 확보하는 것이 고효율의 NIR 발광 재료를 얻을 수 있는 하나의 방법이라고 제시하였다. 또한 TPA-NZP의 경우 박막에서의 양자효율이 ~15% 수준으로 확인되었으며, 이는 극성을 가지는 TPA-NZP의 특성으로 인해 HLCT 상태가 형성되었기 때문으로 이해된다.

이러한 LE(local excited)와 CT 발광의 혼성화가 이루어 지려면, 기본적으로 발광재료가 D-A 구조이어야 하며, donor와 acceptor 간의 이면각의 크기 및 donor와 acceptor의 세기 등이 적절하게 조절되어야 한다. 만약 donor와 acceptor 간의 이면각의 크기가 클 경우 발광은 주로 CT에 의해 이루어져 발광 효율 저하를 가져오게 되고, 반면에 이면각의 크기가 너무 작으면 LE의 특성만을 나타내어 장파장 영역의 발광 특성이 저하될 수 있다.³⁰

W. Li 등은 TPA-NZP를 단독 발광층으로 사용하여 OLED 소자를 제작하였으며, 외부 양자 효율이 ~2.8%로 나타났다. 이는 내부 양자 효율이 대략 ~14% 수준으로 볼 수 있으며, 박막상의 PL 양자 효율(15%)을 고려할 경우 생성된 여기자의 93%가 빛으로 전환되었다는 것을 의미한다. 통상적인 형광 OLED 소자의 내부 양자 효율이 25%임을 감안하면, TPA-NZP에 형성된 삼중항 여기자가 발광에 기여했다

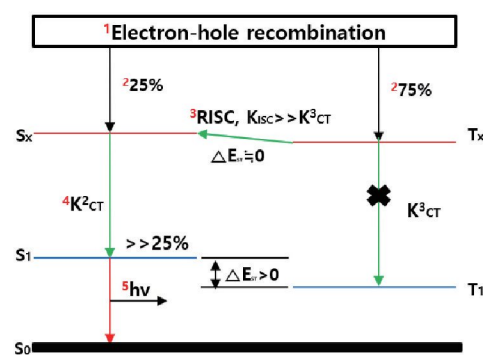


그림 11. Hot exciton에 의한 역계간전이.

표 2. NIR-II 영역의 발광특성을 보이는 재료의 구조와 광 특성

Material	chemical structure	λ_{abs} [nm]	λ_{PL} [nm]	Φ_F [%]	$\epsilon(\lambda_{\text{max}})$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Stokes shift (nm/cm $^{-1}$)	Ref.
CH1055		750	1050	0.3	—	—	35
H1		—	1100	—	—	—	36
IR-FEP (H ₂ O)		733 (780)	1047	4.7 (2.0)	6610 (5690)	324/—	38
Q4		—	1100	—	—	—	37
Q1		—	1000	—	—	—	37
IR-BBEP (H ₂ O)		725 (741)	1047	2.8 (0.40)	4100 (4100)	322/—	19
IR-E1 (H ₂ O)		830	1071	— (0.7)	—	—	38
IR-FGP (H ₂ O)		745	1050	— (1.9)	—	—	39
IR-FTAP (H ₂ O)		733	1048	— (5.3)	5000	315/4100	40
Flav7		1026	1045	0.53	236000	—	41

고 볼 수 있다. 일반적으로 형광 재료를 이용한 OLED에서 삼중항 여기자의 활용 방법은 열활성 지연 형광(thermally activated delayed fluorescence, TADF)과 삼중항-삼중항 충돌(triple-triplet annihilation, TTA)이 알려져 있다. 그러나 W. Li 등은 인광 소자와의 감쇠 수명(decay time) 등을 비교

하여 TADF와 TTA에 의한 단일항 생성 메커니즘이 아닌, 이른바 hot-exciton의 역계간전이(reverse inter-system crossing, RISC)에 의한 단일항 생성으로 고효율의 전계 발광 특성을 설명하였다. 즉, 그림 11에 나타난 바와 같이 고에너지 상태의 CT 준위인 T_x에서 CT S₀로 역계간전이가 일어나고 내부

전환을 통해 S_1 상태로 전이된 후, 최종적으로 HLCT 상태에서 빛이 방출된다고 설명하였다.

한편, TPA-NZP는 benzothiadiazole을 acceptor로 사용한 TPA-BZP에 비해 109 nm 수준의 장파장 이동 특성을 보여주고 있으며, 이는 acceptor core의 π -conjugation 확장도 장파장 이동 특성에서 중요한 역할을 한다고 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 다른 연구 결과에서도 입증되었다. Yue Wang 그룹에서는 acceptor 특성을 가지는 pyrazine 단위를 이용한 TPA-DCPP와 pyrazine acceptor의 π -conjugation을 확장시킨 DPA-Ph-DBPzDCN를 보고하였으며, TPA-DCPP와 DPA-Ph-DBPzDCN는 박막상에서의 최대 발광 파장이 각각 708 nm와 765 nm로 확인되어 acceptor의 π -conjugation 확장에 의한 장파장 이동 특성을 증명하였다.³¹⁻³² 그리고 naphthothiadiazole에 phenyl spacer를 배제하고 2,2'-methyldiphenylamine을 직접 결합시킨 NZ2mDPA는 donor와 acceptor의 직접적인 상호 작용으로 785 nm의 발광 특성을 보여주었으며, 이러한 결과는 donor와 acceptor 사이의 spacer를 조절하는 것이 파장 변화에 중요한 역할을 할 수 있다는 것을 보여주는 예이다. 또한 TPA-NZP의 한쪽 말단에 강한 acceptor 특성을 가지는 nitrile기를 도입한 TPA-NZC는 D-A-D 구조가 아닌 D-A 형태의 push-pull 구조이며, TPA-NZP 및 NZ2TPA와 비교하여 TPA-NZC의 최대 발광 파장이 각각 23 nm와 27 nm의 장파장 이동 특성을 보여주고 있다.²⁸

Juan Qiao 그룹은 NZ2TPA의 황 원소를 selenium으로 치환한 TPANSeD를 합성하여 683 nm에서 764 nm로의 장파장 이동 특성을 보여줌으로써 무거운 원소 도입에 따른 효과를 입증하였다.³³

Adachi 그룹에서 보고한 crucuminoid 착물의 경우 boron 원소를 acceptor로 사용하고 donor로 diphenylamine을 도입한 NIR 발광 재료를 합성하였으며, 70% 도핑된 박막 필름에서 721 nm의 최대 발광 파장과 3.2%의 양자 효율을 보고하였다. 이 재료를 이용한 OLED 소자의 외부 양자 효율은 9.69%로 측정되었으며, 저자는 이러한 고효율이 TADF 특성에 기인한다고 설명하였다.³⁴ 일반적으로 TADF는 가장 낮은 에너지 상태(S_1 및 T_1)의 여기자인 "cold exciton"을 활용하는 메커니즘으로, 상대적으로 높은 에너지 상태인 S_x 상태와 T_x 상태의 에너지 차이가 S_1 과 T_1 의 에너지 차이보다 크고, S_1 과 T_1 의 에너지 차이가 0.3 eV 이하인 경우 T_1 에서 S_1 으로 역계간전이가 효과적으로 일어날 수 있다. 이러한 TADF 과정을 통해 형광 재료에서 빛으로 전환될 수 없는 삼중항 여기자를 높은 비율로 활용하여 고효율의 OLED 소자를 제작할 수 있다.

상기 표 1에 나타난 발광 재료들은 적색 가시선과 적외선을 동시에 방출하는 재료들로 주로 NIR-I 영역의 발광 특성을 가진다. 표 2에 나타난 재료들은 표 1에서 나타난 재료에 비

해 보다 장파장 이동을 한 재료들로 NIR-II 영역에 속하는 발광 재료들이다. 표 2에 나타난 CH1055는 강한 acceptor인 benzo[1,2-c:4,5-c']bis([1,2,5]thiadiazole) core가 최초로 도입된 재료로 diphenylamine을 donor로 치환한 D-A-D 형태의 화합물이며, 최대 발광 파장이 NIR-II의 영역인 1,050 nm로 측정되었다.³⁵ CH1055에 의해 benzobisthiadiazole 단위가 포함되는 D-A-D 구조가 NIR-II 영역의 발광 특성이 발현될 수 있다는 것이 보고된 이후, benzobisthiadiazole을 기초로 한 다양한 D-A-D 형태의 benzobisthiadiazole 유도체들이 보고되었다. H1과 Q1, Q4는 이러한 benzobisthiadiazole을 기반으로 한 D-A-D 형태의 NIR-II 재료로 1,2,5-thiadiazole을 spacer로 활용하였으며, 발광 파장은 각각 1,100 nm, 1,000 nm, 1,100 nm로 나타났다.³⁶⁻³⁷ 이러한 물질들은 주로 바이오 이미징 분야에 적용할 목적으로 개발되었기 때문에 acid 기 등을 도입하여 수용성을 부여하였다. 또한, benzobisthiadiazole 유도체들이 바이오 이미징 분야에 활용되기 위해서는 수용액 상에서 높은 양자 효율을 가지는 것이 바람직하다.^{19,39} 그러나 초기에 개발된 재료들의 유기 용매에서의 양자 효율은 1% 이하(CH1055의 경우 0.3%)였으며, 수용액 상에서는 측정이 불가능한 수준으로 매우 낮았다. 일반적으로 D-A 형태의 NIR-II 발광재료의 경우 극성이 매우 크기 때문에 수용액에서 H_2O 와의 강한 상호 작용으로 인해 양자 효율이 떨어지는 것으로 볼 수 있다. Dai 와 Liang 그룹에서는 이러한 NIR-II 발광 재료들의 수용액 상에서의 양자 효율을 증가시키기 위해 D-A-D 구조에 소수성 보호기(shielding unit)를 도입하였다.^{19,38-40} 2,3-Dihydrothieno [3,4-b][1,4]dioxine를 보호기로 도입한 IR-FEP와 IR-BBEP의 경우 dimethyl sulfoxide 용매상에서의 양자 효율은 각각 4.7%와 2.8%이었으며, 수용액에서는 각각 2.0%와 0.40%의 양자 효율을 보임으로써 소수성 보호기의 도입이 효과적임을 입증하였다. 이러한 연구를 바탕으로 다양한 재료들이 보고되었으며, IR-FTAP의 경우 수용액에서 5.3%의 양자 효율을 달성하였다.

Benzobisthiadiazole에 기반을 둔 NIR 발광 재료의 또다른 단점은 상대적으로 낮은 몰 흡광 계수(ϵ)를 가진다는 것이다. 이 문제점을 해결하기 위해 Cosco 그룹에서는 indocyanine green(ICG)를 도입하여 Flav7을 합성하였다.⁴¹ ICG는 의학 적 NIR-II 바이오 이미징에 주로 사용되어 온 물질로 독성이 없을 뿐만 아니라 높은 몰 흡광 계수와 높은 형광 양자 효율을 가진다.⁴²⁻⁴³ 이러한 ICG를 도입한 Flav7은 236,000/Mcm의 몰 흡광 계수를 가지며, 실험용 쥐의 생체 내 혈관을 시각화 하는데 효과적으로 활용되었다.²

3. 결론

이상과 같이 현재까지 순수 유기 재료 형태의 NIR 발광

재료들은 다양한 구조가 제시되었고, 각 응용분야에 적합한 형태로 연구되어 왔다. 그러나, 가시선 영역의 형광 재료들과 비교하여 매우 낮은 양자 효율로 인해 실제 응용에 있어 많은 한계를 보여주고 있다. 따라서 지금까지 알려진 분자 설계 방법 이외에 새로운 형태의 재료를 개발할 수 있는 기초 연구가 필요하다. 이는 매우 도전적인 과제가 될 수 있으나, 최근에 유기 물질의 광물리적 이론이 크게 발전하여 다양한 이론들이 제시되고 있고, 이를 적극적으로 활용할 경우 NIR 발광 재료의 난제도 해결할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 고효율을 NIR 발광 재료가 개발될 경우 가능성만 확인되었던 다양한 응용분야의 실용화에 기여할 것이다.

참고문헌

1. G. Qian and Z. Y. Wang, *Chem Asian J.*, **5**, 1006 (2010).
2. F. Ding, Y. Zhan, X. Lu, and Y. Sun, *Chem. Sci.*, **9**, 4370 (2018).
3. C. Carling, J. Boyer, and N. Branda, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10838 (2009).
4. J. Brooks, L. Michalski, R. Ma, M. Hack, J. J. Brown, C. Borek, L. Griffe, and M. E. Thompson, *SID Symposium Dig. Tech. Pap.*, **39**, 1975 (2008).
5. A. König, S. Missalla, E. M. Valesky, A. Bernd, R. Kaufmann, S. Kippenberger, and N. N. Zöller, *Photodermatol., Photoimmunol. Photomed.*, **34**, 279 (2018).
6. a) G. Frank, E. Kauer, H. Kestlin, *Thin Solid Films*, **77**, 107 (1981); b) Q. B. Ma, Z. Z. Ye, H. P. He, L. P. Zhu, J. Y. Huang, Y. Z. Zhang, and B. H. Zhao, *Scr. Mater.*, **58**, 21 (2008).
7. J. Qin, J. Qu, J. Song, Zhongnan, Song, W. Zhang, Y. Shi, T. Zhang, X. Xue, R. Zhang, H. Zhang, Z. Zhang, and X. Wu, *J. Power and Energy Eng.*, **2**, 68 (2014).
8. T. Wimpfheimer, *J. Lab. Chem. Educ.*, **3**, 19 (2015).
9. J. Guay, P. Kasai, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, and L. H. Dao, *Chem. Mater.*, **4**, 1097 (1992).
10. R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, London, 1956.
11. a) L. M. Tolbert, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 561 (1992). b) T. A. Albright, J. K. Burdett, and M.-H. Whangbo in *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, p229 (1985).
12. V. Hernandez, C. Castiglioni, M. D. Zoppo, and G. Zerbi, *Phys. Rev.*, **50**, 9815 (1994).
13. Y. Lee and M. Kertesz, *J. Chem. Phys.*, **88**, 2609 (1988).
14. J. L. Bredas, *J. Chem. Phys.*, **82**, 3808 (1985).
15. E. E. Havinga, W. Hoeve, and H. Wynberg, *Polym. Bull.*, **29**, 119 (1992).
16. a) G. Brocks and A. Tol, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1838 (1996). b) G. Brocks and A. Tol, *Synth. Met.*, **76**, 213 (1996).
17. S. Dufresne, M. Bourdeaux, and W. G. Skene, *J. Mater. Chem.*, **17**, 1166 (2007).
18. S. Kato, T. Matsumoto, T. Ishi-i, T. Thiemann, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, Y. Yamashita, and S. Mataka, *Chem. Commun.*, 2342 (2007).
19. Q. Yang, Z. Ma, H. Wang, B. Zhou, S. Zhu, Y. Zhong, J. Wang, H. Wan, A. Antaris, R. Ma, X. Zhang, J. Yang, X. Zhang, H. Sun, W. Liu, Y. Liang, and H. Dai, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1605497 (2017).
20. M. Luo, H. Shadnia, G. Qian, X. Du, D. Yu, D. Ma, James S. Wright, and Z. Y. Wang, *Chem. Eur. J.*, **15**, 8902 (2009).
21. K. Ly, R. Chen-Cheng, H. Lin, Y. Shiau, S. Liu, P. Chou, C. Tsao, Y. Huang, and Y. Chi, *Nat. Photonics*, **11**, 63 (2017).
22. K. Ajay Kumar, G. Kumar, and N. Renuka, *Int. J. PharmTech Res.*, **5** (2013).
23. J. Xue, C. Li, L. Xin, L. Duan, and J. Qiao, *Chem. Sci.*, **7**, 2888 (2016).
24. M. Gon, K. Tanaka, and Y. Chujo, *Angew. Chem.*, **57**, 6546 (2018).
25. W. Li, Y. Pan, R. Xiao, Q. Peng, S. Zhang, D. Ma, F. Li, F. Shen, Y. Wang, B. Yang, and Y. Ma, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 1609 (2014).
26. W. Li, Y. Pan, L. Yao, H. Liu, S. Zhang, C. Wang, F. Shen, P. Lu, B. Yang, and Y. Ma, *Adv. Optical Mater.*, **2**, 892 (2014).
27. T. Liu, L. Zhu, C. Zhong, G. Xie, S. Gong, J. Fang, D. Ma, and C. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1606384 (2017).
28. X. Tang, X. Li, H. Liu, Y. Gao, Y. Shen, S. Zhang, P. Lu, B. Yang, S. Su, and Y. Ma, *Dyes Pigm.*, **149**, 430 (2018).
29. T. Liu, G. Xie, C. Zhong, S. Gong, and C. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1706088 (2018).
30. Y. Im, S. Byun, J. Kim, D. Lee, C. Oh, K. Yook, and J. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **27** (2017).
31. S. Wang, Y. Miao, X. Yan, K. Ye, and Y. Wang, *J. Mater. Chem. C*, **6**, 6698 (2018).
32. S. Wang, X. Yan, Z. Cheng, H. Zhang, Y. Liu, and Y. Wang, *Angew. Chem.*, **54**, 13068 (2015).
33. J. Xue, Q. Liang, Y. Zhang, R. Zhang, L. Duan, and J. Qiao, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1703283 (2017).
34. D. Kim, A. D'Aléo, X. Chen, A. Sandanayaka, D. Yao, L. Zhao, T. Komino, E. Zaborova, G. Canard, Y. Tsuchiya, E. Choi, J. Wu, F. Fages, J. Brédas, J. Ribierre, and C. Adachi, *Nat. Photonics.*, **12**, 98 (2018).
35. A. Antaris, H. Chen, K. Cheng, Y. Sun, G. Hong, C. Qu, S. Diao, Z. Deng, X. Hu, B. Zhang, X. Zhang, O. Yaghi, Z. Alamparambil, X. Hong, Z. Cheng, and H. Dai, *Nat. Mater.*, **15**, 235 (2016).
36. Y. Sun, M. Ding, X. Zeng, Y. Xiao, H. Wu, H. Zhou, B. Ding, C. Qua, W. Houa, E. GA, Y. Zhang, Z. Cheng, and X. Hong, *Chem. Sci.*, **8**, 3489 (2017).
37. Y. Sun, C. Qu, H. Chen, M. He, C. Tang, K. Shou, S. Hong, M. Yang, Y. Jiang, B. Ding, Y. Xiao, L. Xing, X. Hong, and Z. Cheng, *Chem. Sci.*, **7**, 6203 (2016).
38. X. Zhang, H. Wang, A. Antaris, L. Li, S. Diao, R. Ma, A. Nguyen, G. Hong, Z. Ma, J. Wang, S. Zhu, J. Castellano, T. Wyss-Coray, Y. Liang, J. Luo, and H. Dai, *Adv. Mater.*, **28**, 6872 (2016).
39. S. Zhu, Q. Yang, A. Antaris, J. Yue, Z. Ma, H. Wang, W. Huang, H. Wan, J. Wang, S. Diao, B. Zhang, X. Li, Y. Zhong, K. Yu, G. Hong, J. Luo, Y. Liang, and H. Dai, *PNAS*, **114**, 962 (2017).
40. Q. Yang, Z. Hu, S. Zhu, R. Ma, H. Ma, Z. Ma, H. Wan, T. Zhu, Z. Jiang, W. Liu, L. Jiao, H. Sun, Y. Liang, and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 1715 (2018).
41. E. Cosco, J. Caram, O. Bruns, D. Franke, R. Day, E. Farr, M. Bawendi, and E. Sletten, *Angew. Chem.*, **56**, 13126 (2017).
42. M. Marshall, J. Rasmussen, I. Tan, M. Aldrich, K. Adams, X. Wang, C. Fife, E. Maus, L. Smith, and E. Seivick-Muraca, *Open Surg. Oncol. J.*, **2**, 12 (2010).
43. P. Goswami, A. Syed, C. Beck, T. Albright, K. Mahoney, R. Unash, E. Smith, and A. Winter, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 3783 (2015).