

# 초고속 열활성지연형광 특성을 갖는 2배위 금(I) 착체의 분자 설계 및 응용

Molecular Design and Applications of Two-Coordinate Gold(I)  
Complexes Exhibiting Ultrafast Thermally Activated Delayed  
Fluorescence

전병학<sup>1</sup> · 유영민<sup>2</sup> | Byung Hak Jhun<sup>1</sup> · Youngmin You<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Emory University, 1515 Dickey Drive, Atlanta, GA 30322, USA

<sup>2</sup>Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University,  
50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Korea  
E-mail: odds2@yonsei.ac.kr

## 1. 서론

열 활성 지연 형광(thermally activated delayed fluorescence, TADF)은 단일항과 삼중항 여기자(exciton) 사이의 에너지 차이를 줄여, 열에 의해 삼중항 여기자가 단일항으로 전환되는 역 계간 전이(reverse intersystem crossing, rISC)를 유도함으로써 형광 발광을 가능하게 하는 메커니즘이다. 2012년 규슈대학교 Adachi 연구팀에 의해 개발된 순수 유기물로 구성된 TADF 발광체는, 내부 양자 효율 100% 달성이 가능한 구조적 특성을 토대로 고효율 유기 발광 다이오드(organic light-emitting diodes, OLEDs)에 성공적으로 적용되었으며, 새로운 차세대 OLEDs 재료 기술로 주목을 받았다. 이후, TADF 발광체는 삼중항 여기자 활용에 최적화된 대표 재료로 자리 잡아, 발광 재료 뿐만 아니라 전기 발광 소자의 여기자 포집용 감광 재료 및 광촉매로도 활발히 응용되고 있다. 그러나 이러한 성공에도 불구하고, 순수 유기 재료는 스플-궤도 결합(spin-orbital coupling, SOC)이 작다는 근본적인 한계로 인해, 소자 내에서 열화 현상을 유발하며 소자 수명을 저하시킨다는 문제가 지적되고 있다. 또한, 광산화환원 촉매로서의 응용에서도, 전자 공여-수용 구조에서 기인한 낮은 흡광 계수 및 낮은 여기 상태 산화 전위로 인한 높은 결합 해리 에너지를 갖는 반응 기질의 활성화가 어렵다는 과제가 존재한다. 이러한 기존 한계를 극복하기 위해, 새로운 유형의 TADF 특성 분자의 개발이 필요하다. 최근, 일련의 2배위 주화 금속(금, 은, 구리) 착체에서 열 활성 지연 형광 현상이 보고되었고, 순수 유기 재료와는 차별화된 짧은 발광 수명, 높은 발광 양자 효율, 그리고 용이한 발광색 조절 등 차별화된 특성이 입증되었다. 특히, 주화 금속 착체 중에서도 가장 큰 스플-궤도 결합과 우수한 안정성을 갖는 2배위 금(I) 착체는 TADF 발광체 개발에 새로운 방향을 제시하고 있다. 본 총설에서는 2배위 금(I) 착체 기반의 TADF 발광체를 중심으로, 그 분자 설계 전략 그리고 응용에 대해서 소개한다.

## 2. 본론

### 2.1 분자 설계 전략

#### 2.1.1 TADF 발광 특성

TADF 특성을 유도하기 위해서는 기본적으로 단일항과 삼중항 여기 상태 사이의 에너지 차이( $\Delta E_{ST}$ )를

Author



전병학

2016 경희대학교 정보전자신소재공학과  
(학사)  
2023 서울대학교 재료공학부 (박사)  
2023-2024 연세대학교 화공생명공학과  
(Post-Doc.)  
2024-현재 Emory University 화학과  
(Post-Doc.)



유영민

2001 서울대학교 응용화학부 (학사)  
2003 서울대학교 응용화학부 (석사)  
2007 서울대학교 재료공학부 (박사)  
2013-2015 경희대학교 정보전자신소재공학과  
조교수  
2015-2022 이화여자대학교 화학신소재공학부  
교수  
2023-현재 연세대학교 화공생명공학과 교수

최소화하는 것이 필요하다.  $\Delta E_{\text{ST}}$ 는 다음의 식 (1), (2) 및 (3)의 관계를 따른다:<sup>1</sup>

$$E_s = E + J + K \quad (1)$$

$$E_T = E + J - K \quad (2)$$

$$\Delta E_{\text{ST}} = 2K \quad (3)$$

여기서  $E$ 는 HOMO-LUMO 에너지 차이,  $J$ 는 쿠лон 척력(Coulomb repulsion),  $K$ 는 전자의 교환 적분(exchange integral) 값이다. 식 (3)에 따르면 교환 적분 값  $K$ 를 감소시키는 것이  $\Delta E_{\text{ST}}$  값을 줄일 수 있는 핵심이다. 전자 교환 적분 값  $K$ 는 단일향이나 삼중향 여기 상태 및 바닥 상태의 홀전자 사이 상호작용을 정량화하는 수치로, 일반적으로 HOMO와 LUMO의 분포로 근사되고 이들 사이의 공간적 중첩에 비례한다. 따라서, 순수 유기 TADF 분자에서는 HOMO와 LUMO의 분포를 공간적으로 분리시키기 위해 전자 공여 구조와 전자 수용 구조 사이에 입체 장애를 주는 분자 설계 전략이 활용된다. 반면, 2배위 금(I) 착체의 경우에는 중심 금속인 금(I) 이온을 기준으로  $\pi$ -전자 수용 및 공여 리간드를 도입하여 TADF 특성을 구현한다.<sup>2-4</sup> 일반적으로, 중심 금속과의 안정적인 배위 결합을 위해 *N*-헤테로고리형 카르벤(*N*-heterocyclic carbene, NHC) 리간드를 활용하며, 음이온 리간드로 아미도(amido) 유닛이  $\pi$ -전자 공여 리간드로서 널리 사용된다. 특이하게도 두 리간드는 동일 평면상에 배열되어 있으며, 이러한 구조는 HOMO와 LUMO가 각 리간드에 주로 국한되어 분포해 분리되면서도, 중심 금속의 *d*-오비탈에서는 일부 중첩되도록 한다. 이로부터 리간드-리간드 전자 전달(ligand-to-ligand charge transfer, LLCT) 전이가 유도되며, 중심 금속 *d*-오비탈의 전자 전이 참여는 단일향과 삼중향 사이 스핀-궤도 결합을 효과적으로 증강 시킨다(그림 1).<sup>5</sup> 작은  $\Delta E_{\text{ST}}$  값과 더불어 증강된 스핀-궤도 결합은 2 배위 금(I) 착체의 삼중향 여기 상태로의 ISC 속도( $k_{\text{ISC}}$ )가  $10^{10} \text{ s}^{-1}$  이상이 되도록 빠르게 만든다. 이는 순수 유기물 TADF 분자의  $k_{\text{ISC}}$ 가 일반적으로  $10^7 \text{ s}^{-1}$  보다 작은 값을 가지는 것과 비교하면 매우 큰 수치이다. 이와 더불어, 2배위 금(I) 착체의 ISC 속도는 단일향 여기상태에서의 발광

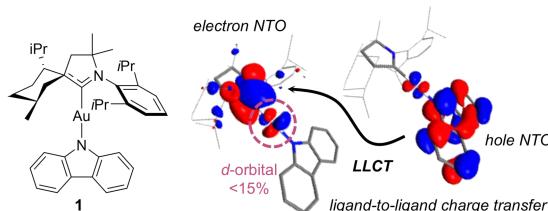


그림 1. 2배위 금(I) 착체 대표 구조 및 ligand-to-ligand charge-transfer(LLCT) 전이의 전자-정공 자연 전이 오비탈.<sup>5</sup>

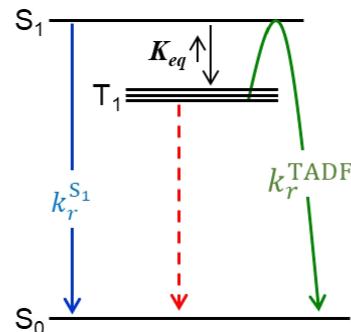


그림 2. 2배위 금(I) 착체의 광물리 거동.<sup>10</sup>

복사 속도( $k_r^{\text{S}1}$ ) 보다도 훨씬 큰 값을 가지기 때문에 짧은 TADF 수명(0.5 – 3.0  $\mu\text{s}$ )을 나타낸다. 이처럼 ISC 속도가 단일향의 발광 복사 속도를 초과하는 경우는 TADF 발광 복사 속도( $k_r^{\text{TADF}}$ )를 단일향과 삼중향 여기상태 사이 평형 상수로 근사한 식 (4)와 (5)로 표현할 수 있다(그림 2).<sup>4-6</sup>

$$k_r^{\text{TADF}} = k_r^{\text{S}1} \cdot K_{\text{eq}} \quad (4)$$

$$K_{\text{eq}} = \left(\frac{1}{3}\right) e^{-\Delta E_{\text{ST}}/k_b T} \quad (5)$$

근사된 관계식에 따르면,  $k_r^{\text{TADF}}$ 가  $k_r^{\text{S}1}$ 와 단일향-삼중향 사이의 평형 상수( $K_{\text{eq}}$ )에 의해 결정된다. 또한 단일향-삼중향 사이의 평형 상수는  $\Delta E_{\text{ST}}$ 의 영향을 받는다. 이러한 정보는 다양한 응용 목적에 부합하는 2배위 금(I) 착체를 설계하는데 있어서 매우 유용하게 지침이 될 수 있다. 따라서, 각 변인을 조절하고 리간드 구조의 정밀한 제어를 통해서 2배위 금(I) 착체의 발광거동을 어떻게 조절할 수 있는지를 규명하는 것이 핵심적이다. 이어지는 절에서는 2배위 금(I) 착체의 구조와 발광 특성 사이 상관관계를 규명한 연구들을 소개하고 그에 기반한 분자 설계 전략들을 소개한다.

### 2.1.2 발광 복사 속도 상수( $k_r^{\text{TADF}}$ )

2배위 금(I) 착체의  $k_r^{\text{TADF}}$ 은  $k_r^{\text{S}1}$ 과  $K_{\text{eq}}$ 에 의해 제어되며,  $K_{\text{eq}}$ 는 앞서 언급한 것과 같이  $\Delta E_{\text{ST}}$ 의 영향을 받는다. 따라서, 발광 전이에 직접 관여하는 자연 전이 오비탈(natural transition orbital, NTO) 간의 중첩 정도를 조절하는 것이, 2배위 금(I) 착체의 TADF 발광 복사 속도 상수를 제어하기 위한 가장 기본적인 전략으로 활용된다.<sup>6-12</sup> Thompson 연구팀은 보고된 다양한 2배위 TADF 금속 착체들의 NTO 중첩과  $k_r^{\text{S}1}$  및  $\Delta E_{\text{ST}}$  사이의 상관 관계를 규명하였다.<sup>6</sup> NTO 중첩이 증가할수록  $k_r^{\text{S}1}$ 이 증가하는 반면  $\Delta E_{\text{ST}}$ 이 감소하는 경향이 확인되었으며, 이를 통해 적절한 NTO 분리와 중첩 조절을 통해 극대화된  $k_r^{\text{TADF}}$  값을 얻을 수 있음을 입증했다. 이는 식 (4)와 (5)에서 제시된 근사 관계식이 실제 시스템에서도 유효함을 보여주는

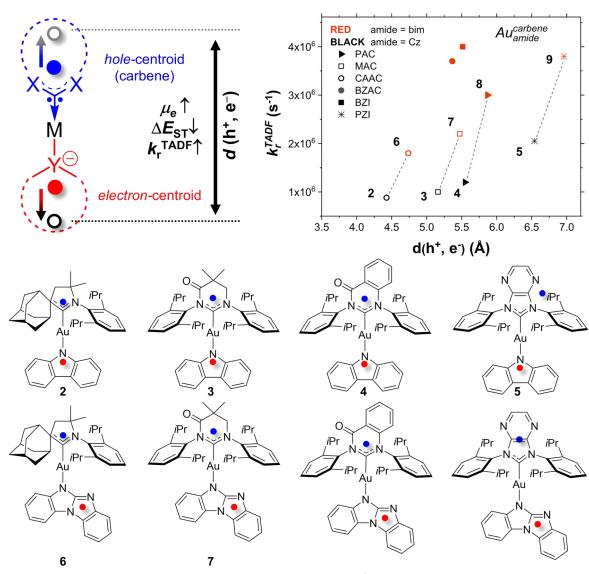


그림 3. 리간드  $\pi$ -공액 구조 조절을 통한  $k_r^{\text{TADF}}$  조절 전략.<sup>10</sup>

결과로, 이를 바탕으로 이후 몇 가지 분자 설계 방법이 제안되었다. 첫 번째 설계 전략은  $\pi$ -전자 공여 구조인 amido 리간드의  $\pi$ -공액 구조를 조절하는 전략으로, NTO 중심 간 거리를 늘려  $\Delta E_{\text{ST}}$ 를 감소시키고, 그 결과  $k_r^{\text{TADF}}$ 를 증진시킬 수 있음을 보였다(그림 3).<sup>10</sup> 또한, amido 리간드 구조를 제어하는 것으로도 전자 공여체의 전자 특성을 변화시켜

NTO 중심 간 거리를 분리시킬 수 있음이 보고되었다.<sup>7,11</sup> 이 경우에는 오히려 NTO 중심 간 거리가  $k_r^{\text{S}1}$  조절을 통해  $k_r^{\text{TADF}}$ 가 증진될 수 있음을 보고하여 적색-근적외선 영역에서의 발광 양자 효율을 증진시킬 수 있는 분자 설계 전략을 제시했다.

다른 접근 방식으로는, 리간드에 입체 장애를 도입하여 리간드 간의 이면각(dihedral angle) 혹은 리간드 사이 굽힘각(bending angle)을 조절하는 전략이 제안되었다. 리간드 간의 이면각을 조절하면 NTO 간 중첩 정도가 조절이 가능해진다.<sup>8,13</sup> 특히, 중심 금속에서의  $d$ -오비탈 중첩도 차이가 발생하게 되어 이면각이 0도에 가까워질수록 오비탈 중첩이 증가하고, 이에 따라  $k_r^{\text{S}1}$ 과  $k_r^{\text{TADF}}$ 도 커지는 반면, 이면각이 90도에 가까워질 경우에는 오비탈 중첩이 크게 감소하여 발광 복사 속도가 오히려 감소하는 경향이 보고되었다. 한편, 리간드의 입체 장애를 조절하면 이면각만이 아니라 리간드 사이 굽힘각 또한 제어할 수 있다. 리간드 평면 사이 굽힘각이 작아질수록 중심 금속부근에서 전자 밀도 증가가 일어나며 오비탈의 중첩을 시사한다. 실제로, 굽힘각이 작아질수록  $k_r^{\text{S}1}$ 과  $k_r^{\text{TADF}}$ 가 같이 증강되는 경향이 관측된다(그림 4).<sup>9,14</sup>

한편, 리간드의 구조에 따라 조절되는 삼중향 국소 여기 상태(locally-excited state,  ${}^3\text{LE}$ )와 단일향/삼중향 LLCT 여기 상태 사이의 에너지 차이는  $\Delta E_{\text{ST}}$ 에 의한  $k_r^{\text{TADF}}$  조절에 대한 또 다른 설계 관점을 제시한다. 순수 유기 TADF

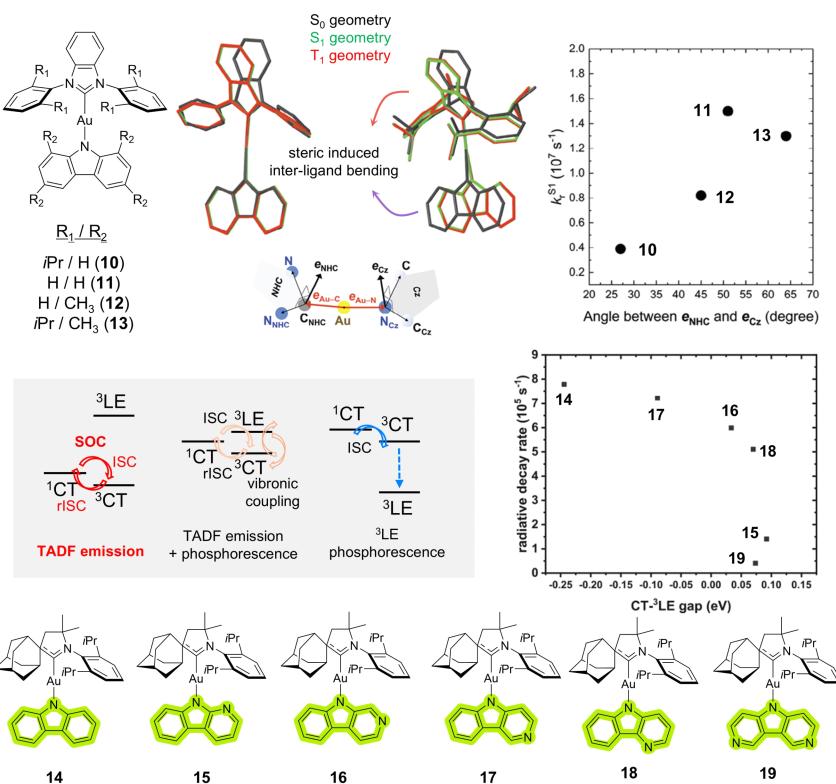


그림 4. (위) 리간드 입체 장애 조절을 통한 오비탈 중첩 조절 전략.<sup>9</sup> (아래) Amido 리간드 구조에 의한 CT- ${}^3\text{LE}$  에너지 조절과  $k_r^{\text{TADF}}$ 와의 상관관계.

분자에서는 스핀-결합 궤도의 크기가 작아  $^{1/3}\text{CT}$ 와  $^3\text{LE}$  사이 에너지 차이가 작아질수록 진동 결합 효과(vibronic coupling effect)에 의해 ISC 속도가 증가한다는 것이 잘 알려져 있다.<sup>15</sup> 반면, 2배위 금(I) 치체에서는  $^3\text{LE}$ 가  $^{1/3}\text{CT}$ 보다 높은 에너지를 가지며, 이 두 여기 상태 사이 에너지 차이가 클수록 오히려 높은  $k_r^{\text{TADF}}$  값을 가지는 경향이 관찰됐다(그림 4).<sup>16-18</sup> 이는 금(I) 중심 금속에서 비롯되는 큰 스핀-궤도 결합 값 때문이며,  $^3\text{LE}$  상태의 도입은 TADF 발광에 기여하기보다는 비효율적인 경쟁 인광 경로를 유도하거나 오히려  $k_r^{\text{TADF}}$ 를 감소시키는 효과를 일으킨다.

### 2.1.3 비발광 복사 속도 상수( $k_{nr}$ )

비발광 복사 속도 상수( $k_{nr}$ )는 2배위 금(I) 치체의 발광 양자 효율(photoluminescence quantum yield, PLQY)을 결정짓는 핵심 요소 중 하나이며, 이를 효과적으로 억제함으로써 발광 효율을 향상시키는 것은 중요한 연구 과제이다. 발광 양자 효율은 다음과 같은 식을 따른다.

$$\text{PLQY} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (6)$$

선형 구조를 가지는 2배위 금(I) 치체에서는 두 가지 주요한 분자 운동이 비발광 복사를 유도하는 것으로 알려져 있다. 첫 번째는, 금(I) 치체의 구조 중심축을 기준으로 리간드가 회전하는 운동(rotational motion)이다.<sup>2,19-21</sup> 리간드 구조에서 비롯되는 입체 장애가 크지 않으면, 각 리간드는 중심 금속 주변의 자유 공간을 따라 회전할 수 있으며, 이는 비발광 경로로 에너지가 손실되는 주요 원인이다. 이러한 분자 회전 운동을 억제하기 위해, NHC 리간드에 부과가 큰 알킬 기능단을 도입하거나,<sup>22</sup> amido 리간드에 부과가 크고 평평한  $\pi$ -공액 구조를 기능단으로 도입하는 전략이 활용된다.<sup>23,24</sup> 이들은 중심 금속 주변 자유 공간을 효과적으로 점유하여 리간드의 회전 운동을 제한하며, 이를 통해 비발광 복사 속도를 낮추고 발광 양자 효율을 향상시킬 수 있다(그림 5).

한편, 2배위 금(I) 치체는 여기 상태에서 단순한 분자의 회전 운동 외에도 기하학적 구조 변화에 의한 비발광 복사 경로가 활성화 될 수 있다. 일반적으로 LLCT 특성이 우세한 구성에 의해  $d-d^*$  리간드 장 여기 상태가 배제되며, 회전이나 진동을 제외한 구조적 왜곡이 비발광 복사를 유도하는 주요 경로로 작용하지 않는다. 하지만, 금속-리간드 전하 이동(metal-to-ligand charge transfer, MLCT) 특성의 여기 상태가 유도되는 경우에는, 중심 금속의  $d$ -오비탈의 전자 배치가  $d^{10}$ 에서  $d^0$ 으로 일시적인 금속의 산화 상태가 형성된다. 이 때, 선형 구조를 가졌던 2배위 금(I) 치체가 굽힘 구조로 변형되는 Renner-Teller 효과가 발생할 수 있다(그림 6).

이러한 기하학적 왜곡은 여기상태에서 비복사적 에너지 손실 경로를 유도하여, 발광 양자 효율을 저하시킨다. 따라서, MLCT 특성을 억제하고 LLCT 특성을 강화할 수 있는 리간드 구조를 설계함으로써, Renner-Teller 효과를 방지하고 비발광 복사 속도를 줄여, 전반적인 발광 효율을 향상시킬 수 있다.<sup>25</sup>

#### 2.1.4 발광 파장

TADF 특성을 갖는 2배위 금(I) 치체는  $\pi$ -전자 공여성 음이온 리간드와  $\pi$ -전자 수용성 카르벤 리간드로 구성되며, 이들 각 리간드의 산화/환원 준위 조절을 통해 LLCT 전이의

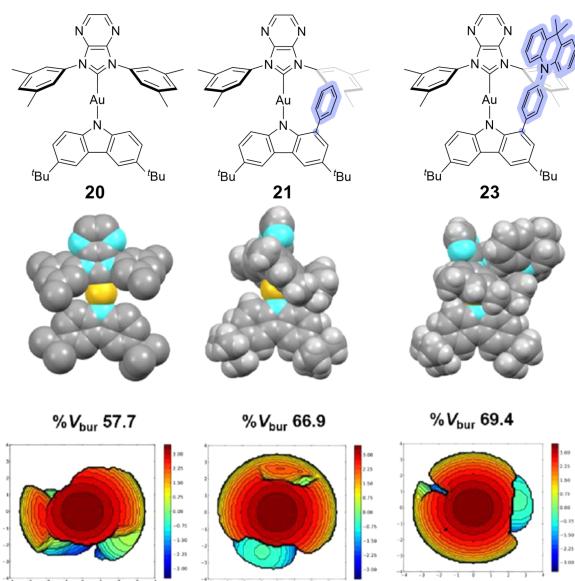


그림 5. 리간드 입체 장애 도입을 통한 비발광 복사 감소 전략.<sup>24</sup>

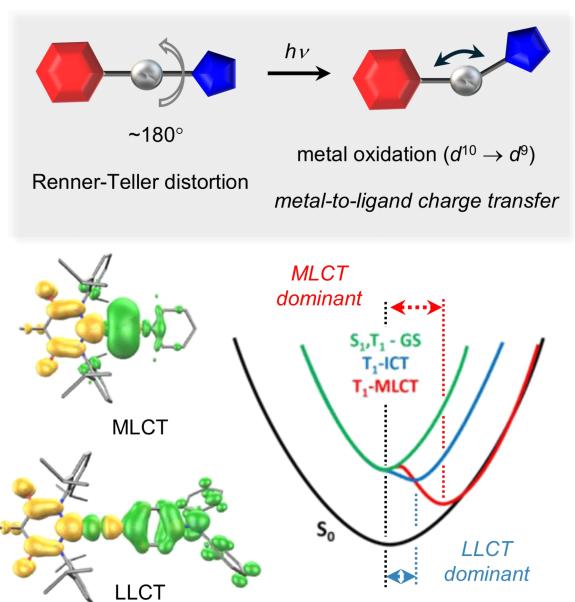
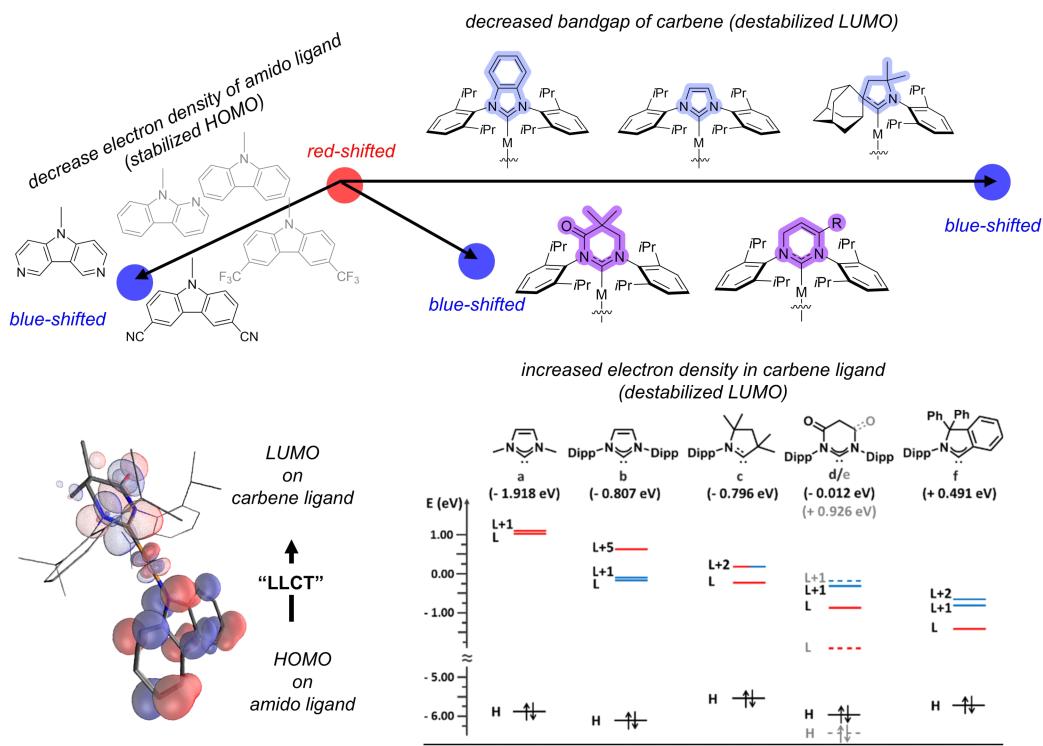


그림 6. Renner-Teller 효과에 의한 비발광 복사 경로.<sup>25</sup>

그림 7. 리간드 전자 구조 조절을 통한 LLCT 발광 파장 조절 설계.<sup>27</sup>

밴드갭 에너지를 손쉽게 정밀하게 조절할 수 있다는 장점을 가진다. 기본적으로 HOMO와 LUMO가 각각  $\pi$ -전자 공여 및 수용 리간드에 공간적으로 분리되어 분포하기 때문에, 리간드의  $\pi$ -공액 길이 조절, 전자 수용 및 공여 기능단의 도입 등의 분자 설계 전략을 통해서 LLCT 전이의 에너지 준위 즉, 발광 파장을 효과적으로 조율할 수 있다(그림 7).<sup>3</sup>

이러한 전략의 유효성은 Romanov 연구팀의 보고를 통해 잘 드러난다. 이들은 고리형 아릴 아미노 카르벤(cyclic aryl amino carbene, CAAC) 리간드를 포함하는 2배위 금(I) 착체에서 amido 리간드에 헤테로 원자 또는 강한 전자 수용기 (-CN 및 -CF<sub>3</sub>)를 도입하여 LLCT 밴드갭을 확장하여 청색 발광 금(I) 착체를 보고했다.<sup>16,26</sup> 반대로 환원 전위가 낮은 카르벤 리간드 구조를 사용하거나 산화 전위가 높은 고리형 amido 리간드를 도입할 경우에는 LLCT 밴드갭이 감소하며, 750 nm 이상의 파장에서 발생되는 적색 및 근적외선(near-infrared, NIR) 발광이 구현될 수 있다.<sup>7,27,28</sup> 그러나 이러한 장파장 발광 구현에는 중요한 한계점도 존재한다. 일반적으로 밴드갭이 작아질수록 발광 전이의 확률이 감소하고 여기 상태와 바닥 상태 진동 에너지 준위의 겹침이 증가하여 비발광 경로가 활성화되는 에너지 밴드 갭 법칙이 존재하기 때문에, 적색-근적외선 발광 파장을 구현하면서 높은 발광 양자 효율을 달성하여 효율적인 금(I) 착체를 개발하는 것은 여전히 도전적인 과제이다. 따라서, 발광 파장 조절을 하는 분자 설계 전략에서 발광 효율까지도 고려하여 균형이 맞춰진 정교한

리간드 설계 전략이 지속적으로 요구되고 있다.

### 2.1.5 발광 색순도

앞선 절에서 논의한 바와 같이, TADF를 나타내는 2배위 금(I) 착체의 발광 특성은 주로 LLCT 전이 여기 상태에 기반한다. 그러나 LLCT 기반 발광은 파장의 반치폭(full width at half-maximum, FWHM)이 넓어 색 순도가 낮다는 단점을 가지고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위한 전략 중 하나로, 순수 유기 TADF 분자에서는 보론(B)과 질소(N) 원자가  $\pi$ -공액 방향족 골격 구조에 교차로 도입된 다중 공명 기반 열 활성 지연 형광(multi-resonance thermally activated delayed fluorescence, MR-TADF) 구조와의 접목이 제안되었다.<sup>29-31</sup>

MR-TADF 구조는 약 20-30 nm 수준의 매우 좁은 파장 반치 폭과 특유의 resonance 구조에서 기인하는 강건한 구조로 인해 높은 빛광 양자 효율을 특징으로 가진다. 하지만, 스핀-궤도 결합의 크기가 작고  $\Delta E_{ST}$ 가 상대적으로 크다는 문제를 가지고 있어 ISC/rISC 속도 상수가 제한적이라는 문제가 있다.

Che와 Yang 연구팀에서는 MR-TADF 구조 자체를 2배위 금(I) 착체의 리간드로 도입을 하여, 금속 중심에서 유래한 강한 스핀-궤도 결합 크기로 기존 MR-TADF와 금(I) 착체 각각이 가지고 있던 여기자 포집 및 색순도의 문제를 동시에 해결할 수 있는 방법을 제시했다.<sup>32,33</sup> 그림 8의 금(I) 착체

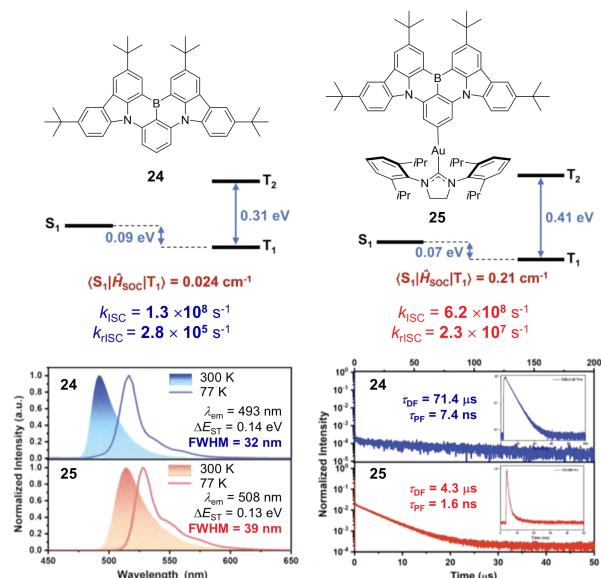


그림 8. MR-TADF 리간드 도입을 통한 색순도 증진 전략.<sup>32</sup>

(25)는 모 분자 구조(24) 대비 스핀-궤도 결합이 강화되어 모 분자인 MR-TADF의 rISC 속도가  $2.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  인 반면, 25에서는 약 100배 증진된  $2.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 의 값을 보인다. 더불어, 발광 스펙트럼의 FWHM이 32 nm인 모 분자와 유사한 수준의 39 nm의 발광 스펙트럼 FWHM이 얻어지며 매우 높은 색순도를 유지하는 결과가 보고되었다. 이러한 결과는 MR-TADF의 좁은 발광 스펙트럼과 금(I) 착체의 높은 스핀-궤도 결합을 결합한 종합 분자 설계 전략이, 색 순도와 발광 효율, 그리고 역계간 전이 속도를 동시에 개선할 수 있는 매우 유망한 전략임을 시사한다.

## 2.2 TADF 특성 2배위 금(I) 착체의 응용

### 2.2.1 전기 발광 소자

TADF 특성을 갖는 2배위 금(I) 착체는 OLED의 발광층에 적용될 경우에 다음과 같은 장점들과 효과를 제공한다(그림 9): i) 100%의 여기자를 포집해 내부 양자 효율 100% 달성, ii)  $10^8 \text{ s}^{-1}$ 에 근접하는 빠른 rISC 속도로 발광 소자 외부 양자

효율의 룰-오프 억제, iii) 여기자 포집용 감광재로 응용하여 고효율 초형광 OLED 소자 구현 등이다. TADF 특성을 가지는 2배위 금(I) 착체는 2017년에 Di, Romanov, Yang 연구팀에 의해서 용액 공정 OLED의 발광체로 최초 사용되어 외부 양자효율 27.5%를 나타내어 새로운 고효율 OLED 발광 재료로써 주목받기 시작했다.<sup>2</sup> 이후, 이를 바탕으로 많은 고효율 전기 발광 소자들이 보고되고 있다. 특히, 이들 금속 착체는 발광재료로 사용되었을 때 기존 전자 공여/수용 구조를 가지는 순수 유기 TADF 발광체에 비해서 작은 룰 오프 값을 보임으로서 순수 유기 TADF 발광 재료의 한계를 보완할 수 있는 새로운 대안으로의 가능성을 입증했다.

더 나아가, 2배위 금(I) 착체는 고색순도 고효율 디스플레이 구현을 위한 초형광 OLED의 핵심 구성 요소 중 하나인 삼중향 여기자 포집 감광재로도 활용될 수 있다. 특히, 포집된 삼중향 여기자를 Dexter 에너지 전달이 아닌 Förster 에너지 전달 (FRET) 메커니즘을 통해 최종 발광체인 MR-TADF 분자에 전달하는 역할을 수행할 수 있음이 보고됐다. 예를 들어, 기존 MR-TADF 분자인 *t*-DABNA를 직접 감광재로 사용할 경우,  $1,000 \text{ cd m}^{-2}$  조건에서 전기 발광 소자의 수명인  $L_{T_{80}}$ 이 16 시간으로 제한되는 반면, 2배위 금(I) 착체를 감광재로 활용하면 *t*-DABNA에 Dexter 기반의 여기자 전달을 억제하며  $L_{T_{80}}$ 이 79시간으로 크게 증진되는 것이 보고되었다(그림 10).<sup>34</sup> 이러한 연구들은 2배위 금(I) 착체가 단순 발광체를 넘어, 차세대 OLEDs 설계의 전략적 재료로 활용될 수 있음을 입증한다.

### 2.2.2 광(산화 환원) 촉매

광(산화 환원) 반응 촉매는 광합성, 물 분해, 의약 합성 등 다양한 분야에서 중요한 역할을 수행하며, 최근에는 새로운 광촉매 분자의 활발한 개발로 해당 분야의 연구가 더욱 탄력적으로 확장되고 있다.<sup>35,36</sup> 광반응에 사용되는 촉매는 일반적으로 에너지 전달 촉매와 광 산화환원 촉매로 구분되며, 이들은 광반응의 전자 또는 에너지 전달 메커니즘에 따라서 다른 방식으로 기질을 활성화한다. 기존에는 Ru 혹은 Ir을 포함하는 인광 금속 착체들이 삼중향 MLCT 초기 상태로부터

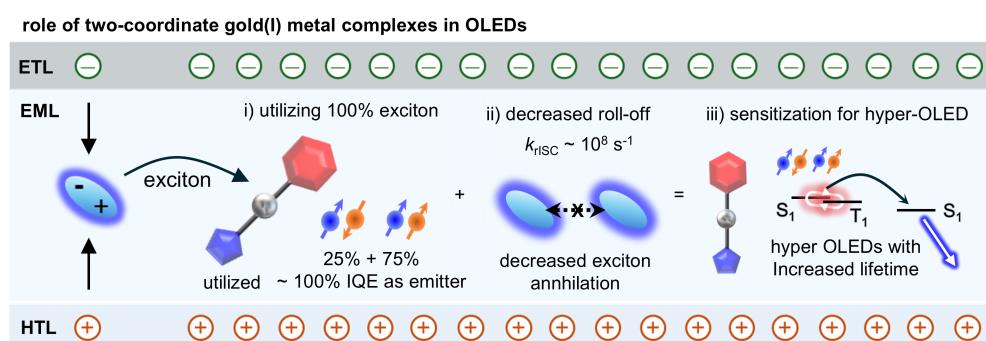


그림 9. 전기 발광 소자 발광층에서의 2배위 금(I) 착체의 역할.

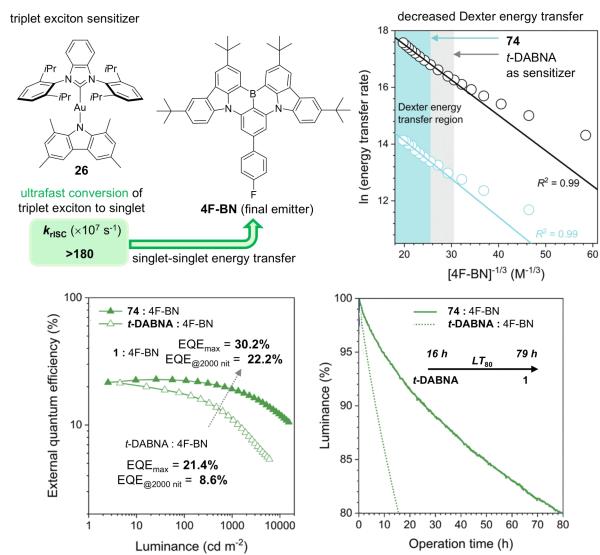
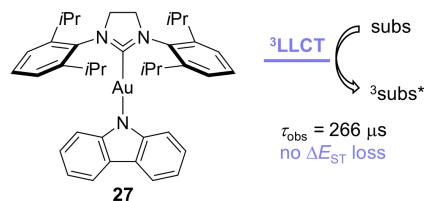


그림 10. 고효율 초형광 OLED 구현을 위한 삼중향 여기자 감광재로의 금(I) 치체 응용.<sup>34</sup>

반응 기질에 에너지 전달을 하거나 혹은 전자를 전달하는 방식을 통해 광반응에 널리 활용되어 왔다. 그러나, 이러한 인광체 기반 광촉매는 빛 흡수 후 계간 교차를 통해 삼중향을 형성하는 과정에서  $\Delta E_{\text{ST}}$  만큼의 에너지 손실이 필연적으로 발생하며, 활성화 에너지가 큰 반응 기질에는 활용이 어렵다는 한계를 가지고 있다. 그에 비해 TADF 특성의 2배위 금(I) 치체는 매우 작은  $\Delta E_{\text{ST}}$ 를 가지므로 계간 교차 시에 에너지 손실이 거의 발생하지 않으며 리간드 설계를 통해 고에너지의 삼중향 LLCT 여기 상태 에너지를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 이러한 특성은 활성화가 어려운 기질에 효율적으로 에너지를 전달할 수 있는 열역학적 조건을 제공하며, 더불어 충분히 긴 여기 상태 수명은 분자간 에너지 전달에 유리하다.

Nolan 연구팀에서는 이미다졸리데닐 카르벤을  $\pi$ -전자 수용체로, 카바졸을  $\pi$ -전자 공여체로 도입한 금(I) 치체(27) 및 그 유도체들을 에너지 전달 기반 광촉매로 활용하였다.<sup>37-44</sup> 그림 11의 금(I) 치체 27은 66.6 kcal mol<sup>-1</sup>의 높은 삼중향 에너지와 266 μs의 긴 삼중향 여기 상태 수명을 가지고 있어 성공적으로 다양한 고리화 광 반응에 적용될 수 있었다.

또한, 2배위 금(I) 치체는 광산화환원 촉매로써도 활용될 수 있다. 기존 Ir 및 Ru 등의 3가 이온 중심 금속을 가지는 광 산화환원 촉매와 비교하여 중심 금속인 1가 금 이온을 포함하는 광 촉매는 광환원 반응에 요구되는 높은 광 산화 준위(-2.1 V vs standard calomel electrode(SCE))를 가질 수 있고 210 ns 수준의 충분히 긴 여기 상태 수명은, 기존 광 산화환원 촉매로는 라디칼 생성이 어려웠던 아릴 클로라이드 및 헤테로아릴 클로라이드 기질의 활성화를 가능하게 하였으며, C-C cross-coupling 반응에 그 활용 가능성이 보고되었다 (그림 12).<sup>45</sup> 2배위 금(I) 치체 기반 광 산화환원 촉매는



$E^* ({}^3\text{LLCT}) \approx 66.6 \text{ kcal mol}^{-1}$   
visible absorption with high  $\epsilon$   
small  $\Delta E_{\text{ST}}$  - negligible energy loss

Alkyl or Aryl      Alkyl

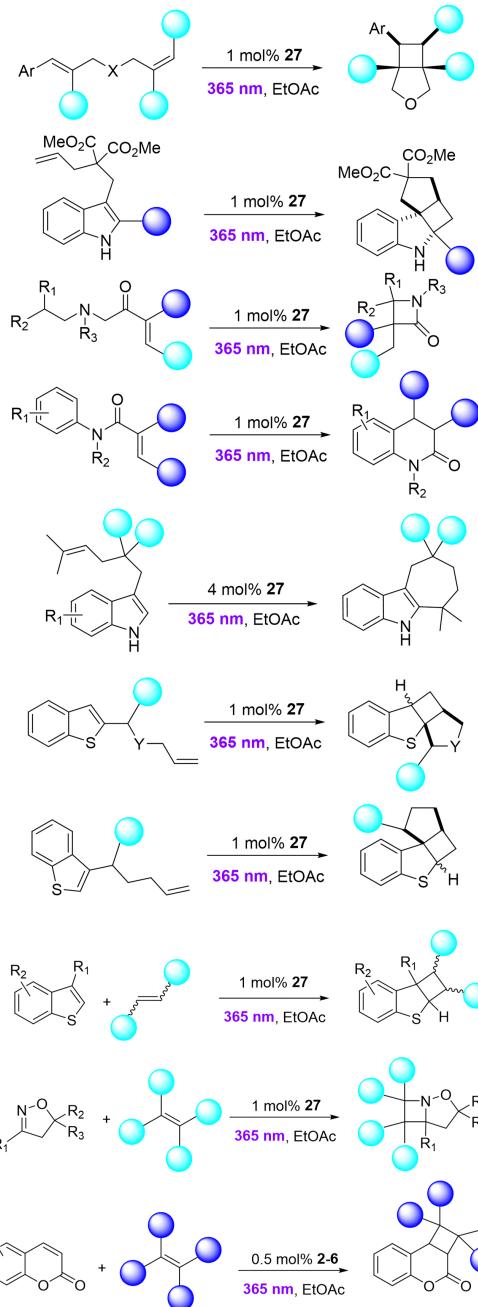


그림 11. 2배위 금(I) 치체 기반 에너지 전달 광촉매를 활용한 유기 반응.

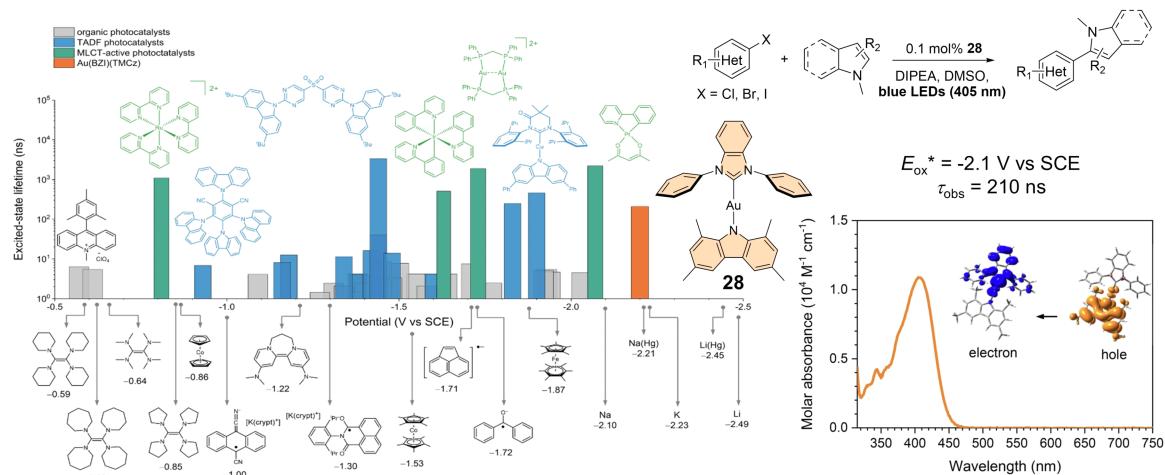


그림 12. 2배위 금(I) 착체와 기존 광 산화환원 촉매의 광 산화 준위 비교 및 광촉매 C-C 커플링 반응.

유기합성 촉매뿐만 아니라, 물 분해 반응을 통한 수소 생성 시스템에서의 응용도 제시되었다.<sup>46</sup> 이는 별광 파장 조절에서와 같이 리간드의 전자 구조 조절을 통해 산화/환원 에너지 준위를 세밀하게 설계할 수 있는 유연성에 기반한다. 이러한 연구 결과들은 2배위 금(I) 착체가 단순 별광체를 넘어, 차세대 광-전자 변환 응용의 전략적 핵심 재료로 활용될 수 있음을 시사한다.

### 3. 요약

열 활성 지연 형광 특성을 갖는 2배위 금(I) 착체는 기존 순수 유기물 TADF와는 차별화된 빠른 계간 교차 속도를 기반으로 고효율 전기 별광 소자를 위한 새로운 중심 재료로의 가능성을 제시한다. 또한, 광(산화환원) 촉매에도 기존 촉매의 한계를 보완할 수 있는 우수한 전자적/광물리적 특성을 겸비한 대체재로 주목받고 있다. 본 특집에서는 리간드 구조 및 분자 구조의 조절을 통해 2배위 금(I) 착체의 TADF 특성 유도하고, 다양한 광물리 특성을 제어하는 분자 설계 전략들을 다루었다. 핵심적으로 다음과 같은 요소들을 통해 TADF 별광 특성을 조절할 수 있다: i) 오비탈 중첩 조절을 통한 별광 전이 조절, ii) 입체 장애를 부여하여 비별광 전이 억제, iii) 리간드 전자 구조 조절을 통한 별광 색 조절, iv) MR-TADF 구조 도입을 통한 색순도 향상 등이다. 2배위 금(I) 착체 별광체는 센서, 바이오 이미징, 원편광 별광 시스템 등 다양한 분야에서도 그 활용 가능성이 보고되고 있으며, 금(I) 외의 다른 주화 금속인 구리(I)와 은(I)을 중심 금속으로 사용하는 유사 구조 별광 착체들도 우수한 별광 성능을 보이고 있다. 이는 향후 새로운 기능성과 응용성을 가지는 차세대 별광 재료군으로의 확장 가능성을 보여준다.

### 참고문헌

- J. M. Dos Santos, D. Hall, B. Basumatary, M. Bryden, D. Chen, P. Choudhary, T. Comerford, E. Crovini, A. Danos, J. De, S. Diesing, M. Fatahi, M. Griffin, A. K. Gupta, H. Hafeez, L. Hämmmerling, E. Hanover, J. Haug, T. Heil, D. Karthik, S. Kumar, O. Lee, H. Li, F. Lucas, C. F. R. Mackenzie, A. Mariko, T. Matulaitis, F. Millward, Y. Olivier, Q. Qi, I. D. W. Samuel, N. Sharma, C. Si, L. Spierling, P. Sudhakar, D. Sun, E. Tankelevičiūtė, M. D. Tonet, J. Wang, T. Wang, S. Wu, Y. Xu, L. Zhang, and E. Zysman-Colman, *Chem. Rev.*, **124**, 13736 (2024).
- D. Di, A. S. Romanov, L. Yang, J. M. Richter, J. P. H. Rivett, S. Jones, T. H. Thomas, M. A. Jalebi, R. H. Friend, M. Linnolahti, M. Bochmann, and D. Credgington, *Science*, **356**, 159 (2017).
- A. Ying and S. Gong, *Chem. Eur. J.*, **29**, e202301885 (2023).
- T.-Y. Li, S.-J. Zheng, P. I. Djurovich, and M. E. Thompson, *Chem. Rev.*, **124**, 4332 (2024).
- R. Hamze, S. Shi, S. C. Kapper, D. S. M. Ravinson, L. Estergreen, M.-C. Jung, A. C. Tadle, R. Haiges, P. I. Djurovich, J. L. Peltier, R. Jazar, G. Bertrand, S. E. Bradforth, and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 8616 (2019).
- T.-Y. Li, J. Schaab, P. I. Djurovich, and M. E. Thompson, *J. Mater. Chem. C*, **10**, 4674 (2022).
- S. Avula, B. H. Jhun, U. Jo, S. Heo, J. Y. Lee, and Y. You, *Adv. Sci.*, **11**, 2305745 (2024).
- X. Feng, J.-G. Yang, J. Miao, C. Zhong, X. Yin, N. Li, C. Wu, Q. Zhang, Y. Chen, K. Li, and C. Yang, *Angew. Chem.*, **134**, e202209451 (2022).
- S. Heo, B. H. Jhun, S. Woo, H. S. Kim, I. Kim, J. Kim, W.-J. Son, Y. Jung, K. Kim, J. Cho, and Y. You, *Adv. Opt. Mater.*, **12**, 2302148 (2024).
- C. N. Muniz, J. Schaab, A. Razgoniaev, P. I. Djurovich, and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 17916 (2022).
- R. Tang, S. Xu, L. Du, F.-F. Hung, T.-L. Lam, G. Cheng, K.-H.

- Low, Q. Wan, S. Wu, Y. Chen, and C.-M. Che, *Adv. Opt. Mater.*, **11**, 2300950 (2023).
12. S.-J. Zheng, J. Ma, J. Su, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, and T.-Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **146**, 19042 (2024).
13. L.-P. Bai, S.-J. Zheng, R. Xue, D.-F. Li, K.-D. Li, S.-Q. Yu, Y. Liu, and T.-Y. Li, *Chem. Mater.*, **36**, 10795 (2024).
14. Q. Gu, F. Chotard, J. Eng, A.-P. M. Reponen, I. J. Vitorica-Yrezabal, A. W. Woodward, T. J. Penfold, D. Credgington, M. Bochmann, and A. S. Romanov, *Chem. Mater.*, **34**, 7526 (2022).
15. M. K. Etherington, J. Gibson, H. F. Higginbotham, T. J. Penfold, and A. P. Monkman, *Nat. Commun.*, **7**, 13680 (2016).
16. A.-P. M. Reponen, F. Chotard, A. Lempelto, V. Shekhovtsev, D. Credgington, M. Bochmann, M. Linnolahti, N. C. Greenham, and A. S. Romanov, *Adv. Opt. Mater.*, **10**, 2200312 (2022).
17. A. P. M. Reponen, G. Londi, C. S. Matthews, Y. Olivier, A. S. Romanov, N. C. Greenham, and A. J. Gillett, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **63**, e202402052 (2024).
18. A. S. Romanov, L. Yang, S. T. E. Jones, D. Di, O. J. Morley, B. H. Drummond, A. P. M. Reponen, M. Linnolahti, D. Credgington, and M. Bochmann, *Chem. Mater.*, **31**, 3613 (2019).
19. A. Ruduss, B. Turovska, S. Belyakov, K. A. Stucere, A. Vembris, and K. Traskovskis, *Inorg. Chem.*, **61**, 2174 (2022).
20. S. Thompson, J. Eng, and T. J. Penfold, *J. Chem. Phys.*, **149**, 014304 (2018).
21. E. J. Taffet, Y. Olivier, F. Lam, D. Beljonne, and G. D. Scholes, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 1620 (2018).
22. J.-G. Yang, X.-F. Song, J. Wang, K. Li, X. Chang, L.-Y. Tan, C.-X. Liu, F.-H. Yu, G. Cui, G. Cheng, W.-P. To, C. Yang, C.-M. Che, and Y. Chen, *Chem. Eur. J.*, **27**, 17834 (2021).
23. X.-F. Song, J.-G. Yang, Q. Zhang, J. Zhang, C. Yang, and K. Li, *J. Phys. Chem. C*, **128**, 14529 (2024).
24. J.-G. Yang, X.-F. Song, G. Cheng, S. Wu, X. Feng, G. Cui, W.-P. To, X. Chang, Y. Chen, C.-M. Che, C. Yang, and K. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 13539 (2022).
25. T.-y. Li, D. S. Muthiah Ravinson, R. Haiges, P. I. Djurovich, and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 6158 (2020).
26. P. J. Conaghan, C. S. Matthews, F. Chotard, S. T. Jones, N. C. Greenham, M. Bochmann, D. Credgington, and A. S. Romanov, *Nat. Commun.*, **11**, 1758 (2020).
27. M. Gernert, L. Balles-Wolf, F. Kerner, U. Müller, A. Schmiedel, M. Holzapfel, C. M. Marian; et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 8897 (2020).
28. A. S. Romanov, S. T. E. Jones, Q. Gu, P. J. Conaghan, B. H. Drummond, J. Feng, F. Chotard, L. Buizza, M. Foley, M. Linnolahti, D. Credgington, and M. Bochmann, *Chem. Sci.*, **11**, 435 (2020).
29. T. Hatakeyama, K. Shiren, K. Nakajima, S. Nomura, S. Nakatsuka, K. Kinoshita, J. Ni, Y. Ono, and T. Ikuta, *Adv. Mater.*, **28**, 2777 (2016).
30. Y. Kondo, K. Yoshiura, S. Kitera, H. Nishi, S. Oda, H. Gotoh, Y. Sasada, M. Yanai, and T. Hatakeyama, *Nat. Photon.*, **13**, 678 (2019).
31. C.-Y. Chan, M. Tanaka, Y.-T. Lee, Y.-W. Wong, H. Nakanotani, T. Hatakeyama, and C. Adachi, *Nat. Photon.*, **15**, 203 (2021).
32. S. Cai, G. S. M. Tong, L. Du, G. K.-M. So, F.-F. Hung, T.-L. Lam, G. Cheng, H. Xiao, X. Chang, Z.-X. Xu, and C.-M. Che, *Angew. Chem.*, **134**, e202213392 (2022).
33. X. F. Song, S. Luo, N. Li, X. Wan, J. Miao, Y. Zou, K. Li, and C. Yang, *Angew. Chem.*, **137**, e202413536 (2025).
34. S. Heo, Y. Jung, J. Kim, I. Kim, H. J. Bae, W. J. Son, H. Choi, and Y. You, *Adv. Opt. Mater.*, **10**, 2201610 (2022).
35. S. B. Beil, S. Bonnet, C. Casadevall, R. J. Detz, F. Eisenreich, S. D. Glover, C. Kerzig, L. Næsborg, S. Pullen, G. Storch, N. Wei, and C. Zeymer, *JACS Au*, **4**, 2746 (2024).
36. L. Candish, K. D. Collins, G. C. Cook, J. J. Douglas, A. Gómez-Suárez, A. Jolit, S. Keess, *Chem. Rev.*, **122**, 2907 (2021).
37. E. A. Martynova, V. V. Voloshkin, M. Villa, A. Fiorentino, M. Beliš, K. Van Hecke, P. Ceroni, S. P. Nolan, *J. Cat.*, **442**, 115850 (2025).
38. Y. Zhao, S. G. Guillet, V. A. Voloshkin, and S. P. Nolan, *Org. Lett.*, **26**, 10322 (2024).
39. V. A. Voloshkin, M. Villa, E. A. Martynova, M. Beliš, K. Van Hecke, P. Ceroni, S. P. Nolan, *Chem. Sci.*, **15**, 4571 (2024).
40. Y. Zhao, V. A. Voloshkin, E. A. Martynova, B. Maity, L. Cavallo, and S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, **60**, 3174 (2024).
41. S. G. Guillet, A. A. Logvinov, V. A. Voloshkin, E. A. Martynova, and S. P. Nolan, *Org. Lett.*, **25**, 1403 (2023).
42. X. Ma, V. A. Voloshkin, E. A. Martynova, M. Beliš, M. Peng, M. Villa, N. V. Tzouras; et al., *Cat. Sci. Tech.*, **13**, 4168 (2023).
43. E. A. Martynova, V. A. Voloshkin, S. G. Guillet, F. Bru, M. Beliš, K. Van Hecke, C. S. Cazin, S. P. Nolan, *Chem. Sci.*, **13**, 6852 (2022).
44. N. V. Tzouras, E. A. Martynova, X. Ma, T. Scattolin, B. Hupp, H. Busen, M. Saab, Z. Zhang, L. Falivene, G. Pisano, K. Van Hecke, L. Cavallo, C. S. J. Cazin, A. Steffen, and S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.*, **27**, 11904 (2021).
45. B. H. Jhun, J. Jang, S. Lee, E. J. Cho, and Y. You, *Nat. Commun.*, **15**, 6586 (2024).
46. C. N. Muniz, C. A. Archer, J. S. Applebaum, A. Alagaratnam, J. Schaab, P. I. Djurovich, and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 13846 (2023).