

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일

2025년 2월 27일 (27.02.2025)



(10) 국제공개번호

WO 2025/042234 A1

(51) 국제특허분류:

C09K 11/06 (2006.01)

H10K 85/60 (2023.01)

순천향로 22, 순천향대학교내, Chungcheongnam-do (KR).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2024/012582

(72) 발명자: 박재홍 (PARK, Jachong); 06517 서울특별시 서초구 잠원로 166-17, 4동 1004호 (잠원동, 강변아파트), Seoul (KR). 방지은 (BANG, Jieun); 04739 서울특별시 성동구 독서당로40길 37, 102동 203호 (옥수동, 옥수 어울림), Seoul (KR). 제니퍼링 리 주크스 맥도널드 (JENNIFER, Ling Li Jewkes Macdonald); 센트럴 스코틀랜드 에든버러 이에이치13 오에이치엘, 우드홀뱅크 43, Central Scotland (GB). 이세연 (LEE, Sae Youn); 02598 서울특별시 동대문구 답십리로 130, 306동 1105호 (답십리동, 래미안위브), Seoul (KR). 오주원 (OH, Juwon); 31185 충청남도 천안시 동남구 용곡2길 43-11, 110동 2403호 (용곡동, 용곡한라비발디아파트), Chungcheongnam-do (KR).

(22) 국제출원일:

2024년 8월 23일 (23.08.2024)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0111446 2023년 8월 24일 (24.08.2023) KR

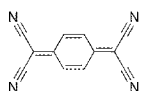
(71) 출원인: 이화여자대학교 산학협력단 (EWha UNIVERSITY-INDUSTRY COLLABORATION FOUNDATION) [KR/KR]; 03760 서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교), Seoul (KR). 동국대학교 산학협력단 (DONGGUK UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 04620 서울특별시 중구 필동로 1길 30, 동국대학교 내(필동3가), Seoul (KR). 순천향대학교 산학협력단 (SOONCHUNHYANG UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMY COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 31538 충청남도 아산시 신창면

(74) 대리인: 특허법인 엠에이피에스 (MAPS INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 06239 서울특별시 강남구 테헤란로8길 37, 8층 (역삼동, 한동빌딩), Seoul (KR).

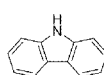
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: NEAR-INFRARED RAY ABSORPTION AND EMISSION COMPLEX COMPRISING CARBAZOLE-BASED DONOR AND ACCEPTOR

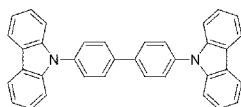
(54) 발명의 명칭: 카바졸 기반 도너 및 억셉터를 포함하는 근적외선 흡수 및 발광 복합체



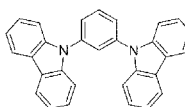
TCNQ



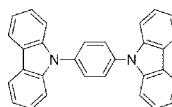
카바졸  
AA



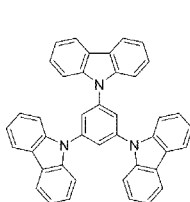
CBP



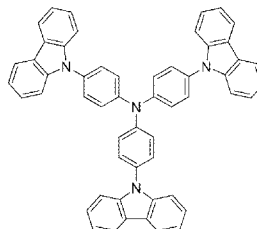
mCP



pCzPh



TriCzPh



TCTA

AA ... Carbazole

(57) Abstract: The present application relates to a near-infrared ray absorption and emission complex comprising a carbazole-based donor and an acceptor.

(57) 요약서: 본원은 카바졸 기반 도너 및 억셉터를 포함하는 근적외선 흡수 및 발광 복합체에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]



WO 2025/042234 A1

CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,  
KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,  
MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,  
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,  
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의  
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,  
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ,  
UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,  
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 카바졸 기반 도너 및 억셉터 를 포함하는 근적외선 흡수 및 발광 복합체

#### 기술분야

- [1] 본원은 카바졸 기반 도너 및 억셉터를 포함하는 근적외선 흡수 및 발광 복합체에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 근적외선(near-infrared; NIR) 방출 물질은 약 680 nm 내지 약 2,500 nm 범위에 서 발광하는 물질로서, 생물학적 이미징, 광통신, 데이터 저장 및 야간 투시 기술과 같은 분야에 적용될 수 있다. 그러나, 종래의 NIR 방출 기술은  $\pi$ -콘쥬게이션의 확장을 이용하는 것으로서, 일반적으로 에너지 갭 법칙에 따라 비방사 붕괴율 상수(nonradiative decay rate constants;  $k_{NR}$ )가 향상된다. 따라서 충분한 양자 수율(quantum yield;  $\Phi_{PL}$ )의 광발광(photoluminescence; PL)과 수명( $\tau_{PL}$ )을 갖는 유기 근적외선 형광체(organic NIR fluorophores)는 드물다.
- [3] 최근 전하이동착물(charge transfer complexes; CTC)은 광물리 및 전도성 특성, 높은 조정 가능성, 무기물에 비해 저렴한 제조 비용으로 큰 관심을 받고 있으며, 이러한 특성으로 인하여, 유기 반도체, 유기 광전지, 유기 전계 효과 트랜지스터, 플렉시블 디스플레이와 같은 광전자 소자에 적용될 수 있다. CTC의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 LUMO(lowest occupied molecular orbital) 사이의 전기 에너지 갭은 도너 또는 억셉터 개별의 갭보다 더 작으므로, 모 화합물(parent compound)과 비교하여, CTC는 종종 적색편이 파장에서 흡수 및 방출되고 착물 형성시 색이 변한다. 전자 도너와 전자 억셉터가 하이브리드화되어 새로운 전자 상태를 갖는 도너 및 억셉터를 활용하여 유기 전하 이동 착물(charge transfer complexes; CTC)을 형성함으로써 에너지 갭 튜닝을 달성할 수 있으며, 이는 도너와 억셉터 간의 전하 이동(charge transfer; CT) 상호 작용을 유도할 수 있다.
- [4] 도너의 HOMO와 억셉터의 LUMO의 에너지 레벨과 도너와 억셉터 간의 전하 이동 정도는 CTC의 광학적 및 전도적 특성을 조정할 때 주요 고려 사항이다. 전하 이동 정도는 분자 패킹(molecular packing)에 의하여 조절될 수 있는 CTC 내의 도너와 억셉터의 상대적 형상(relative geometry)에 크게 영향을 받는다. 따라서 CTC의 구조-특성 관계를 이해하는 것이 CTC의 합리적인 설계에 매우 중요하다.
- [5] [선행기술문헌]
- [6] [특허문헌]
- [7] 일본공개특허공보 제2003-160566호.

#### 발명의 상세한 설명 기술적 과제

- [8] 본원은 카바졸 기반 도너 및 억셉터를 포함하는 근적외선 흡수 및 발광 복합체를 제공하고자 한다.
- [9] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제 해결 수단

- [10] 본원의 제 1 측면은, 카바졸 기반 도너; 및 억셉터를 포함하는 근적외선 흡수 및 발광 복합체로서, 상기 카바졸 기반 도너는 카바졸 단독; 또는 약 2 개 또는 약 3 개의 카바졸이 링커로 연결되는 것인, 근적외선 흡수 및 발광 복합체를 제공한다.
- [11] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 근적외선 흡수 및 발광 복합체를 포함하는, 광전자 소자를 제공한다.
- [12] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른 근적외선 흡수 및 발광 복합체를 포함하는, 프로브를 제공한다.

### 발명의 효과

- [13] 본원의 구현예들에 따른 근적외선 흡수 및 발광 복합체는 종래의 전하이동착물과 비교하여 더 긴 파장 영역(장파장 영역)에서 방출이 나타낼 수 있다.
- [14] 본원의 구현예들에 따른 근적외선 흡수 및 발광 복합체는 종래의 전하이동착물과 비교하여 충분한 광발광(photoluminescence; PL)과 수명을 나타낼 수 있다.
- [15] 본원의 구현예들에 따른 근적외선 흡수 및 발광 복합체는 프로브, 광검출기, 광도파관, 광통신 시스템, 야간 투시, 바이오 이미징, 발광 디스플레이 소재, 포토트랜지스터, 레이저, 및 센서에서 선택되는 하나 이상에 적용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [16] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 카바졸(9H-carbazole), 4,4'-비스(N-카바졸릴)-1,1'-바이페닐[4,4'-bis(N-carbazolyl)1,1'-biphenyl; CBP], 1,3-디-9-카바졸릴벤젠[1,3-di-9-carbazolyl benzene; mCP], 9,9'-(1,4-페닐렌)비스(9H-카바졸)[9,9'-(1,4-phenylene)bis(9H-carbazole); pCzPh]; 트리스(4-카바조일-9-일페닐)아민[tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine; TCTA]; 1,3,5-트리스(카바졸-9-일)벤젠[1,3,5-tris(carbazol-9-yl)benzene; TriCzPh], 및 7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane; TCNQ)의 분자 구조식이다.
- [17] 도 2의 a 내지 f는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 카바졸(carbazole), CBP, mCP, pCzPh, TCTA, 및 TriCzPh 분말의 이미지이며, 도 2의 g는, 본원의 일 실시예에 있어서, TCNQ 분말의 이미지이며, 도 2의 h 내지 m는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 도너로서 카바졸 및 억셉터로서 TCNQ를 포함하는 착물(carbazole:TCNQ); 도너로서 CBP 및 억셉터로서 TCNQ를 포함하는 착물(CBP:TCNQ); 도너로서 mCP 및 억셉터로서 TCNQ를 포함하는 착물(mCP:TCNQ); 도너로서 pCzPh 및 억셉터로서 TCNQ를 포함하는 착

물(pCzPh:TCNQ); 도너로서 TCTA 및 엑셉터로서 TCNQ를 포함하는 착물 (TCTA:TCNQ); 및 도너로서 TriCzPh 및 엑셉터로서 TCNQ를 포함하는 착물 (TriCzPh:TCNQ)의 생성된 분말의 이미지이다.

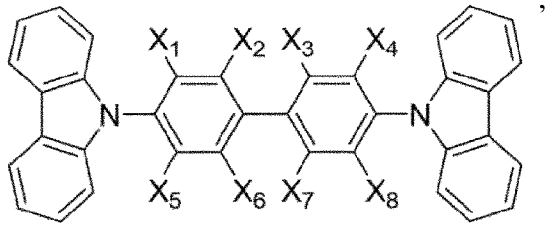
- [18] 도 3의 a 내지 e는, 본원의 일 실시예에 있어서, TCTA:TCNQ, mCP:TCNQ, CBP:TCNQ, pCzPh:TCNQ 및 카바졸:TCNQ의 단결정 분석 결과로 얻은 각각의 전하 이동 계면의 배향, 도너-엑셉터 사이의 거리 및 흡광도를 기반으로 계산한 HOMO(Highest occupied molecular orbital), LUMO(Lowest unoccupied molecular orbital) 사이의 에너지갭을 나타낸 표(도 3a)이며, TCTA:TCNQ의 단위 격자 구조(도 3b) 및 TCTA:TCNQ 내에 존재하는 서로 다른 두 전하 이동 계면의 배향 구조(도 3c), 전하이동착물들의 흡광 스펙트럼(도 3d)이다.
- [19] 도 4a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 카바졸, TCNQ, 및 carbazole:TCNQ의 자외선-가시광선(UV-vis) 흡수 스펙트럼이며, 도 4b는, 본원의 일 실시예에 있어서, CBP, TCNQ, 및 CBP:TCNQ의 UV-vis 흡수 스펙트럼이며, 도 4c는, 본원의 일 실시예에 있어서, mCP, TCNQ, 및 mCP:TCNQ의 UV-vis 흡수 스펙트럼이며, 도 4d는, 본원의 일 실시예에 있어서, pCzPh, TCNQ, 및 pCzPh:TCNQ의 UV-vis 흡수 스펙트럼이며, 도 4e는, 본원의 일 실시예에 있어서, TCTA, TCNQ, 및 TCTA:TCNQ의 UV-vis 흡수 스펙트럼이며, 도 4f는 본원의 일 실시예에 있어서, TriCzPh, TCNQ, 및 TriCzPh:TCNQ의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.
- [20] 도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 460 nm 에서 광여기(photoexcitation) 시, carbazole:TCNQ, CBP:TCNQ, mCP:TCNQ, 및 pCzPh:TCNQ의 정상 상태 형광 스펙트럼(steady-state fluorescence spectra)이다.
- [21] 도 6a 내지 6d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 460 nm에서 광여기시, 1020 nm에서의 carbazole:TCNQ; 및 950 nm에서의 CBP:TCNQ; 및 950 nm에서의 mCP:TCNQ; 및 1,000 nm에서의 pCzPh:TCNQ의 시간 분해능 PL 과도 붕괴 프로파일(time-resolved PL transient decay profiles)이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [22] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [23] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

- [24] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부제가 다른 부제 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부제가 다른 부제에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부제 사이에 또 다른 부제가 존재하는 경우도 포함한다.
- [25] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [26] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [27] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [28] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [29] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [30] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [31] 본원의 제 1 측면은, 카바졸 기반 도너; 및 억셉터를 포함하는 근적외선 흡수 및 발광 복합체로서, 상기 카바졸 기반 도너는 카바졸 단독; 또는 약 2 개 또는 약 3 개의 카바졸이 링커로 연결되는 것인, 근적외선 흡수 및 발광 복합체를 제공한다.
- [32] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 링커는 하나 이상의 페닐렌기를 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 링커는 페닐렌기, 바이페닐렌기, 또는 1,3,5-트리페닐아민기일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 링커가 페닐렌기인 경우, 2 개의 카바졸은 오쏘(ortho), 메타(meta), 또는 파라(para) 위치에 연결되는 것일 수 있다.
- [33] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 도너는 하기 화학식 1 내지 화학식 5에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있다:
- [34] [화학식 1]

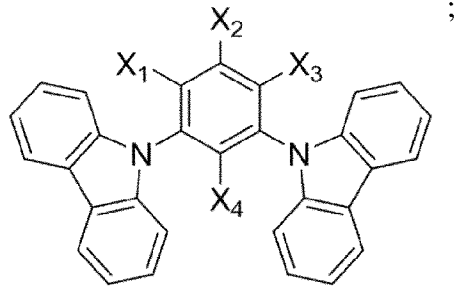
[35]



[36]

[화학식 2]

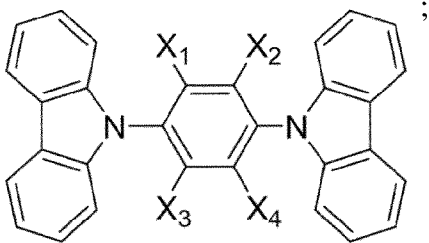
[37]



[38]

[화학식 3]

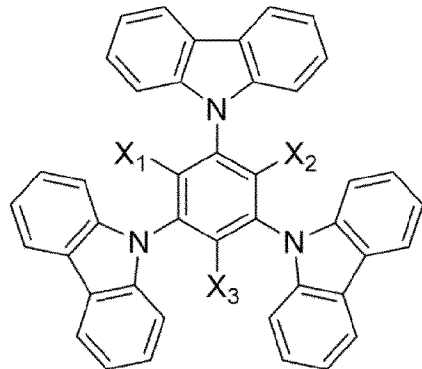
[39]



[40]

[화학식 4]

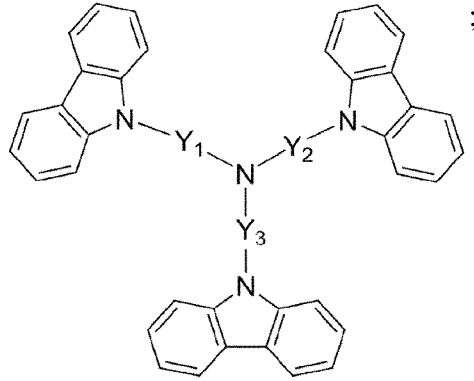
[41]



[42]

[화학식 5]

[43]



[44] 상기 화학식 1, 상기 화학식 2, 상기 화학식 3, 상기 화학식 4, 및 상기 화학식 5에  
서,

[45]  $X_n$ 은 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 아민, 또는 할로젠 원소이며,

[46]  $Y_m$ 은 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 3 내  
지 10의 알릴기, 페닐기, 또는 벤질기이며,

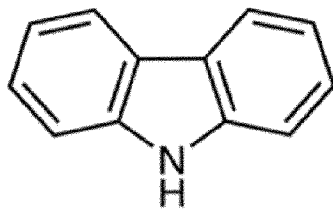
[47] 상기  $n$ 은 1 내지 8의 정수이며,

[48] 상기  $m$ 은 1 내지 3의 정수임.

[49] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 도너는 각각 하기 화합물 1 내지 화합물 6로  
서 표시되는, 카바졸(9H-carbazole), 4,4'-비스(N-카바졸릴)-1,1'-바이페닐[4,4'-  
bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl; CBP], 1,3-디-9-카바졸릴벤젠(1,3-di-9-carbazolyl  
benzene; mCP), 9,9'-(1,4-페닐렌)비스(9H-카바졸)[9,9'-(1,4-phenylene)bis(9H-  
carbazole); pCzPh], 카바졸(9H-carbazole), 트리스(4-카바조일-9-일페닐)아민  
[tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine; TCTA), 및 1,3,5-트리스(카바졸-9-일)벤젠  
[1,3,5-tris(carbazol-9-yl)benzene; triCzPh]에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있다:

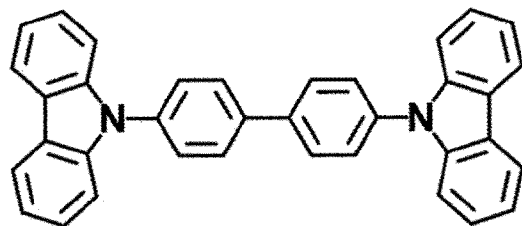
[50] [화합물 1]

[51] ;



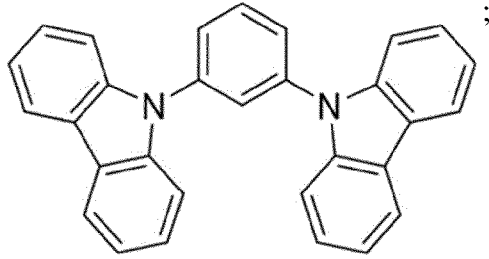
[52] [화합물 2]

[53] ;



[54] [화합물 3]

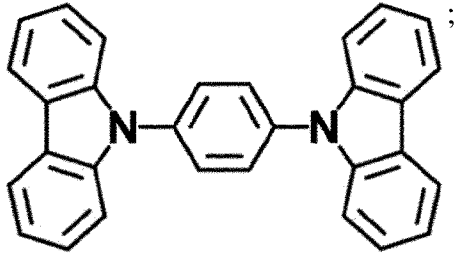
[55]



[56]

[화합물 4]

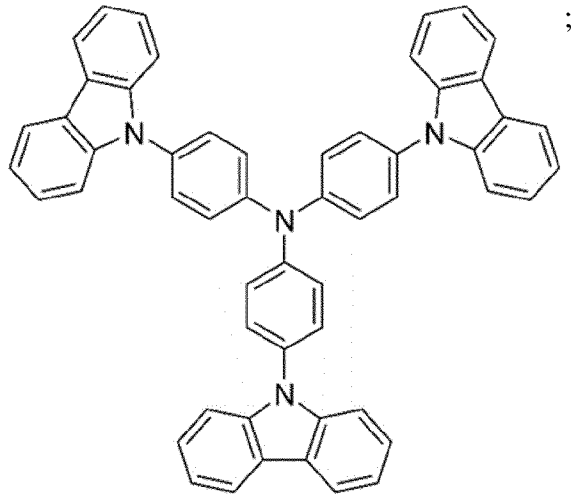
[57]



[58]

[화합물 5]

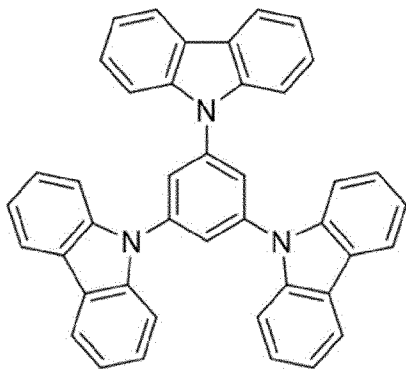
[59]



[60]

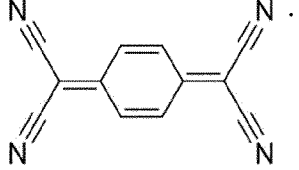
[화합물 6]

[61]



[62]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 링커의 길이가 감소할수록 전하 이동 정도가 증가할 수 있다.

- [63] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 역셉터는 하기 화합물 7로서 표시되는 7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane; TCNQ)인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:
- [64] [화합물 7]
- [65] 
- [66] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 근적외선 흡수 및 발광 복합체의 결정구조는 평행 배열을 포함하는 단일 배향을 갖는 것이거나, 또는 평행 배열 및 상기 평행 배열에 비틀린 배열을 포함하는 두 개 이상의 배향을 갖는 것일 수 있다.
- [67] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 근적외선 흡수 및 발광 복합체는 약 500 nm 내지 약 1,400 nm의 파장 영역에서 근적외선을 흡수하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 근적외선 흡수 및 발광 복합체는 약 500 nm 내지 약 1,400 nm, 약 500 nm 내지 약 1,200 nm, 약 500 nm 내지 약 1,000 nm, 또는 약 500 nm 내지 약 900 nm의 파장 영역에서 근적외선을 흡수하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 근적외선 흡수 및 발광 복합체는 약 510 nm 내지 약 800 nm, 약 510 nm 내지 약 880 nm, 약 510 nm 내지 약 950 nm, 약 510 nm 내지 약 1,300 nm, 또는 약 510 nm 내지 약 1,100 nm의 파장 영역에서 근적외선을 흡수하는 것일 수 있다.
- [68] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 근적외선 흡수 및 발광 복합체는 약 600 nm 내지 약 1,500 nm의 파장 영역에서 발광하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 근적외선 흡수 및 발광 복합체는 약 600 nm 내지 약 1,500 nm, 약 600 nm 내지 약 1,400 nm, 약 600 nm 내지 약 1,300 nm, 약 600 nm 내지 약 1,200 nm, 약 600 nm 내지 약 1,100 nm, 약 700 nm 내지 약 1,500 nm, 약 700 nm 내지 약 1,400 nm, 약 700 nm 내지 약 1,300 nm, 약 700 nm 내지 약 1,200 nm, 약 700 nm 내지 약 1,100 nm, 약 800 nm 내지 약 1,500 nm, 약 800 nm 내지 약 1,400 nm, 약 800 nm 내지 약 1,300 nm, 약 800 nm 내지 약 1,200 nm, 약 800 nm 내지 약 1,100 nm, 약 900 nm 내지 약 1,500 nm, 약 900 nm 내지 약 1,400 nm, 약 900 nm 내지 약 1,300 nm, 약 900 nm 내지 약 1,200 nm, 또는 약 900 nm 내지 약 1,100 nm의 파장 영역에서 발광하는 것일 수 있다.
- [69] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 근적외선 흡수 및 발광 복합체는 자외선-가시광선 분광 분석(UV-vis spectroscopy)시, 적색 편이(red shift) 방출 스펙트럼을 나타낼 수 있다.
- [70] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 근적외선 흡수 및 발광 복합체는 분자 패킹(molecular packing)이 단단할수록, 전하 이동 정도가 증가하는 것일 수 있다.

- [71] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 도너의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 상기 억셉터의 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)의 에너지 준위를 조절하여 방출 에너지를 조정할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 도너와 상기 억셉터 사이의 분자 간 상호 작용은 전하 이동 특성 정도에 영향을 미칠 수 있고, 결과적으로 방출 에너지를 조정할 수 있다.
- [72] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 근적외선 흡수 및 발광 복합체는 나노 초 단위의 광발광(photoluminescence; PL) 수명을 가지는 것일 수 있다.
- [73] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 근적외선 흡수 및 발광 복합체를 포함하는, 광전자 소자를 제공한다.
- [74] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [75] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 광전자 소자는 광검출기, 광도파관, 광통신 시스템, 야간 투시, 바이오 이미징, 발광 디스플레이 소재, 포토 트랜지스터, 레이저, 및 센서에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [76] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른 근적외선 흡수 및 발광 복합체를 포함하는, 프로브를 제공한다.
- [77] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [78] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 프로브는 약 600 nm 내지 약 1,500 nm의 파장 영역에서 발광하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 프로브는 약 600 nm 내지 약 1,500 nm, 약 600 nm 내지 약 1,400 nm, 약 600 nm 내지 약 1,300 nm, 약 600 nm 내지 약 1,200 nm, 약 600 nm 내지 약 1,100 nm, 약 700 nm 내지 약 1,500 nm, 약 700 nm 내지 약 1,400 nm, 약 700 nm 내지 약 1,300 nm, 약 700 nm 내지 약 1,200 nm, 약 700 nm 내지 약 1,100 nm, 약 800 nm 내지 약 1,500 nm, 약 800 nm 내지 약 1,400 nm, 약 800 nm 내지 약 1,300 nm, 약 800 nm 내지 약 1,200 nm, 약 800 nm 내지 약 1,100 nm, 약 900 nm 내지 약 1,500 nm, 약 900 nm 내지 약 1,400 nm, 약 900 nm 내지 약 1,300 nm, 약 900 nm 내지 약 1,200 nm, 또는 약 900 nm 내지 약 1,100 nm의 파장 영역에서 발광하는 것일 수 있다.
- [79] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 프로브는 살아있는 세포에 대하여 사용 가능한 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 프로브는 세포가 살아있는지 여부에 관계없이 적용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [80] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 프로브는 체내에 주입하여 사용하거나 체외에서 사용 가능할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [81] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [82] [실시예]

- [83] <전하 이동 착물 합성>

- [84] 유기 전하이동착물 계면 연구를 위하여, 전하이동착물 형성이 용이하다고 알려진 카바졸 및 TCNQ 기반의 시스템을 디자인하였다. 평면 구조이며 크기가 비슷한 카바졸 및 TCNQ를 각각 전자 도너 및 억셉터로서 활용하되, 구조가 다르나 HOMO 에너지 준위가 비슷한 여섯 종의 카바졸 기반 전자 도너를 고안하여 다양한 계면 구조를 형성하였다.

- [85] 사용된 각 화합물의 합성 방법은 하기와 같다:

- [86] 카바졸(9H-carbazole), 4,4'-비스(N-카바졸릴)-1,1'-바이페닐[4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl; CBP], 1,3-디-9-카바졸릴벤젠(1,3-di-9-carbazolyl benzene; mCP) 및 7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane; TCNQ)은 TCI에서 구입하여 추가 정제 없이 사용하였다.

- [87] 9,9'-(1,4-페닐렌)비스(9H-카바졸)[9,9'-(1,4-phenylene)bis(9H-carbazole); pCzPh]는 선행문헌 'Mao Mao et al., "Thermodynamics and Conformations in the Formation of Excited States and Their Interconversions for Twisted Donor-Substituted Tridurylboranes", Chem. Eur.J.2012,18, 15512-15515'을 참고하여 하기의 방법으로 합성되었다:

- [88] 카바졸 (0.74 g, 4.4 mmol), 파라-디아이오딘화벤젠 (0.66 g, 2 mmol), 요오드화구리 (0.04 g, 0.2 mmol) 및 탄산칼륨 (1.66 g, 12 mmol)을 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 적하하고 질소 분위기 하에서 *N,N*-디메틸아세트아미드 무수물 12 mL을 넣고 24 시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 완결된 후 반응물을 냉각한 후 톨루엔을 첨가하여 핫필터를 진행하였다. 그 후, 이염화메테인과 물을 첨가하여 유기층을 분리하고, 황산마그네슘을 이용하여 분리된 유기층의 수분 제거하였다. 회전 농축 증발기 반응물을 농축한 후, 컬럼 크로마토그래피를 진행하였으며, 이염화메테인과 메탄올로 재결정하여 하얀색 고체를 수득하였다 (1.02 g, 수율 89%).

- [89] <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.20 (d, *J* = 4.0 Hz, 4H), δ = 7.83 (s, 4H), δ = 7.58 (d, *J* = 4.0 Hz, 4H), δ = 7.49 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), δ = 7.35 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H).

- [90] 트리스(4-카바조일-9-일페닐)아민[tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine; TCTA]는 선행문헌 'Q.-D. Liu et al., "Monodisperse Starburst Oligofluorene-Functionalized 4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamines: Their Synthesis and Deep-Blue Fluorescent Properties for Organic Light-Emitting Diode Applications", Adv. Funct. Mater.2007,17, 1028-1030'을 참고하여 하기의 방법으로 합성되었다:

- [91] 카바졸 (2.21 g, 13.2 mmol), 트리스(4-브로모페닐)아민 (1.93 g, 4 mmol), 요오드화구리 (1.08 g, 6 mmol), 페난트롤린 (1.08 g, 6 mmol) 및 탄산칼륨 (3.32 g, 24 mmol)을 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 적하하고, 질소 분위기 하에서 *N,N*-디메틸포름아미드 무수물 40 mL을 넣고 72 시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 완결된 후 반응물을 냉각한 후 톨루엔을 첨가하여 핫필터를 진행하였다. 그 후, 이염화메테인과 물을 첨가하여 유기층을 분리하였고, 황산마그네슘을 이용하여 분리된 유기층의 수분을 제거하였다. 회전 농축 증발기 반응물을 농축한 후, 컬럼 크로마토그래피를 진행하였고, 이염화메테인과 메탄올로 재결정하여 하얀색 고체를 수득하였다 (2.12 g, 수율 72%).
- [92]  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.17 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 6H),  $\delta$  = 7.58 (m,  $J$  = 8.8 Hz, 6H),  $\delta$  = 7.53 (m,  $J$  = 10.9 Hz, 12H),  $\delta$  = 7.46 (t,  $J$  = 16.4 Hz, 6H),  $\delta$  = 7.31 (t,  $J$  = 15.6 Hz, 6H).
- [93] 1,3,5-트리스(카바졸-9-일)벤젠[1,3,5-tris(carbazol-9-yl)benzene; triCzPh]은 선행문헌 'Mao Mao et al., "Thermodynamics and Conformations in the Formation of Excited States and Their Interconversions for Twisted Donor-Substituted Tridurylboranes", Chem. Eur. J.2012,18, 15512-15522'을 참고하여 하기의 방법으로 합성되었다:
- [94] 카바졸 (0.74 g, 4.4 mmol), 오쏘-트리브로모화벤젠 (0.66 g, 2 mmol), 요오드화구리 (0.04 g, 0.2 mmol) 및 탄산칼륨 (1.66 g, 12 mmol)을 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 적하하고 질소 분위기 하에 *N,N*-디메틸아세트아미드 무수물 18 mL을 넣고 24 시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 완결된 후 반응물을 냉각한 후 톨루엔을 첨가하여 핫필터를 진행하였다. 그 후, 이염화메테인과 물을 첨가하여 유기층을 분리하고, 황산마그네슘을 이용하여 분리된 유기층의 수분을 제거하였다. 회전 농축 증발기 반응물을 농축한 후, 컬럼 크로마토그래피를 진행하였고, 이염화메테인과 메탄올로 재결정하여 하얀색 고체를 수득하였다 (1.12 g, 수율 65%).
- [95]  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.17 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 6H),  $\delta$  = 7.96 (s, 3H),  $\delta$  = 7.67 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 6H),  $\delta$  = 7.63 (t,  $J$  = 15.4 Hz, 6H),  $\delta$  = 7.34 (t,  $J$  = 15.0 Hz, 6H).
- [96] 그 외 모든 시약과 화학물질은 시중에서 판매되는 것을 직접 사용하였다.
- [97] 도 1을 참조하면, 전자를 공여하는 카바졸 모이어티(moieties)로 구성된 카바졸, CBP, mCP, pCzPh, TCTA, 및 TriCzPh는 카바졸기 사이에 다양한 링커를 포함하며 도너 그룹 간의 상호 배향(mutual orientation) 및 거리의 효과를 조사하는 모델 시리즈 역할을 한다.
- [98] 카바졸, CBP, mCP, pCzPh, TCTA, 및 TriCzPh 각각을 TCNQ와의 용매 동반 염마법을 통해 전하이동착물을 합성하였다. 먼저, 카바졸 단독, 카바졸 기반 도너 CBP, mCP, pCzPh, TCTA, 및 TriCzPh (각각, 도 2의 a 내지 f 참조) 각각과 전자 억셉터 TCNQ(도 2의 g 참조) 분말을 유봉에 적하시켰다. 2 분마다 용매 (톨루엔, 디클로로메탄, 또는 클로로포름) 몇 방울을 추가하며 분말이 검은색이 될 때까지

분쇄하여 전하 이동 착물(charge transfer complexes; CTC) 분말(도 2의 h 내지 m 참조)을 수득하였다.

- [99] 톨루엔에 용해된 폴리스티렌(10 mg/mL)을 50°C로 가열된 석영 슬라이드(quartz slide)에 떨어뜨린 후 증발시켜 폴리스티렌 매트릭스 상의 얇은 막을 수득하였다. 상기 수득된 CTC 분말(carbazole:TCNQ, CBP:TCNQ, mCP:TCNQ, pCzPh:TCNQ, 및 TCTA:TCNQ)을 각각 n-헥산에 현탁하고 각 현탁 용액이 모두 소진될 때까지 폴리스티렌 매트릭스 위 석영 슬라이드에 떨어뜨려, 각각 carbazole:TCNQ (실시예 1), CBP:TCNQ (실시예 2), mCP:TCNQ (실시예 3), pCzPh:TCNQ (실시예 4), 및 TCTA:TCNQ (실시예 5) CTC 필름을 수득하였다. 상기 수득된 CTC 분말(TriCzPh:TCNQ)을 폴리스티렌 매트릭스 상의 얇은 막 위에 고정하여 CTC 필름(실시예 6)을 수득하였다.

[100] [실험예]

- [101] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4, 실시예 5, 및 실시예 6의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼은 300 nm 내지 900 nm 범위의 적분구(integrating sphere)가 장착된 히타치(Hitachi) U-3900; 또는 300 nm 내지 1,500 nm 범위의 적분구가 장착된 JASCO V-770 분광 형광계로 측정되었으며, 정상 상태 광발광 방출 분광법(Steady-state photoluminescence emission spectroscopy)은 호리바 플루오로맥스-4(HORIBA Fluoromax-4) 분광광도계에서 수행되었다. 시간 분해능(time-resolved) 광발광(photoluminescence; PL) 실험은 자체 구축된 시간 상관 단일광자 계수(time-correlated single photon counting; TCSPC) 설정(Becker & Hickl, SPC-130N 보드)을 사용하여 수행되었으며, 반복 속도 80 MHz, 및 파장 920 nm의 티사파이어(Ti:Sapphire) 레이저(Spectra-Physics, MaiTai BB)를 사용하였고, 출력 920 nm 파장을 펄스 피커(pulse picker)를 사용하여 반복률(repetition rate)을 줄인 후  $\beta$ -바륨 붕산염( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; BBO) 결정에 의해 주파수를 2 배로 증폭하여 여기 파장 460 nm를 수득하였다. 여기 빔(excitation beam)은 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 및 실시예 4에 초점을 맞추고 상기 실시예 1, 상기 실시예 2, 상기 실시예 3, 및 상기 실시예 4의 방출을 시준(collimated)한 후, 2 개의 평면 볼록 렌즈를 사용하여 모노크로메이터(monochromator)(Spectra pro 150, Princeton Instruments/Acton Research)에 초점을 맞췄다. 광검출기로는 NIR-PMT(Hamamtsu, H10330a-75)를 사용하였다. 상기 모노크로메이터(monochromator) 앞에서 산란된 460 nm 여기 빔을 제거하기 위하여 적절한 롱패스 필터를 사용하였다.
- [102] 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry) 분석 결과, 상기 여섯 종의 전자 도너의 HOMO(Highest occupied molecular orbital) 에너지 준위는 -5.3 eV 내지 -5.6 eV로서 서로 비슷한 것을 확인하였다.
- [103] 흡광 분석을 통해, 상기 실시예 1 내지 6의 높은 CT(Charge transfer, 전하 이동) 흡광 세기 및 1.6 eV 이하의 근적외선 CT 광학 에너지 갭을 확인하였다. 흡광도를 기반으로 계산한 광학 에너지 갭은 도 3의 a에 정리하였다. 이때, 나머지 전자 도

너를 포함하는 CTC와 달리, 카바졸 삼합체인 실시예 5(TCTA:TCNQ)는 이중 광학 에너지갭을 나타냈다.

[104] 상기 CTC의 HOMO와 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 사이의 에너지 갭은 도너 또는 억셉터 개별 에너지 갭보다 작다. 이로 인하여, CTC는 종종 모 화합물(parent compounds)과 비교하여 적색 편이 파장에서 흡수 및 방출되며, 착물 형성시 색이 변한다. 이러한 색상 변화는 CTC의 형성을 쉽게 관찰할 수 있는 지표를 제공한다. 도 4a 내지 4f를 참조하면, 순수(pristine) 도너 및 억셉터에 대한 적색 편이 흡수 대역은 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4, 실시예 5, 및 실시예 6에서 각각 약 510 nm 내지 약 800 nm, 약 510 nm 내지 약 800 nm, 약 510 nm 내지 약 880 nm, 약 510 nm 내지 약 950 nm, 약 510 nm 내지 약 1,300 nm, 및 약 510 nm 내지 약 1,100 nm 범위로 나타났다. 이러한 스펙트럼 특징은 각각의 순수 도너 및 순수 TCNQ의 스펙트럼 특징과 명확하게 구분된다.

[105] 또한, 용액상 혼합법 및 반응매확산법을 통해 단결정을 제조하고, 단결정 구조 분석을 수행하였다. 그 결과, 평행 배열의 단일 카바졸:TCNQ 배향을 가지는 다른 전하이동 착물들과 달리, 실시예 5(TCTA:TCNQ)는 평행 배열 및 비틀린 배열의 서로 다른 두 배향의 CTC계면을 형성하는 것을 확인하였다(도 3b 및 3c 참조). 계산을 통해 카바졸:TCNQ 배향에 따른 진동자전이를 분석한 결과, 평행한 배향이 비틀릴수록 적색 편이된 광학 에너지갭을 형성하는 것을 확인하였고, 이는 평행한 배향에서 금지된 전이가 비틀린 배향에서는 허용되는 것과 관련됨을 알 수 있다. 따라서, 실시예 5의 이중 광학 에너지갭은 실시예 5의 서로 다른 두 가지 CT 계면에 인한 결과임을 확인하였다.

[106] 정상 상태 PL 분광학을 사용하여 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 및 실시예 4의 460 nm에서 여기 상태(photoexcitation)에서의 분광학적 특징을 분석하였다. 광전자 소자에 사용되는 전하 이동 착물의 가장 중요한 특성은 형광으로서, 도너의 HOMO 및 억셉터의 LUMO의 에너지 준위를 조절하여 방출 에너지를 조정할 수 있다. 또한, 도너와 억셉터 사이의 분자 간 상호 작용도 전하 이동 특성의 정도에 영향을 미치고 결과적으로 방출 에너지를 조정할 수 있다. 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 및 실시예 4의 PL 분광 스펙트럼은 도 4 및 하기 표 1과 같이 나타났다. 참고로, 약 850 nm 내지 약 900 nm의 범위는 형광측정 장비의 한계로 인하여 측정이 불가능한 것으로서, 해당 영역에서 형광이 없는 것을 의미하는 것은 아님에 유의해야 한다:

[107] [표1]

| 실시예   | 전하 이동 착물<br>(도너:억셉터) | PL 스펙트럼<br>(nm) | 피크(peak)<br>(nm) |
|-------|----------------------|-----------------|------------------|
| 실시예 1 | carbazole:TCNQ       | 700 내지 1,500    | 975              |
| 실시예 2 | CBP:TCNQ             | 700 내지 1,600    | 940              |
| 실시예 3 | mCP:TCNQ             | 700 내지 1,600    | 965              |

|       |            |              |     |
|-------|------------|--------------|-----|
| 실시예 4 | pCzPh:TCNQ | 700 내지 1,550 | 990 |
|-------|------------|--------------|-----|

- [108] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 4가 가장 많은 적색 편이 방출을 보였으며, 이는 정렬되어 있는 단단한 패키징으로부터 발생할 수 있는 가장 강력한 전하 이동 정도를 의미한다. 반면, 실시예 2은 가장 적은 적색 편이를 보였으며, 이는 가장 느슨한 패키징에서 발생할 수 있는 가장 적은 정도의 전하 이동을 의미한다.

- [109] [표2]

| 실시예   | 전하 이동 착물<br>(도너:억셉터) | 방출 파장<br>(nm) | 평균 PL 수명<br>( $\tau_{avg}$ , ps) |
|-------|----------------------|---------------|----------------------------------|
| 실시예 1 | carbazole:TCNQ       | 1,020         | 150                              |
| 실시예 2 | CBP:TCNQ             | 950           | 650                              |
| 실시예 3 | mCP:TCNQ             | 950           | 320                              |
| 실시예 4 | pCzPh:TCNQ           | 1,000         | 390                              |

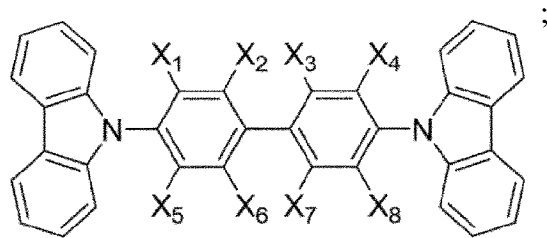
- [110] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 및 실시예 4의 형광 특성은 시간 상관 단일 광자 계수(time-correlated single photon counting; TCSPC) 기법에 기반한 시간 분해 형광 분광법(time-resolved fluorescence spectroscopy)으로 분석되었다. 상기 표 2와 도 6a 내지 6d를 참조하면, 정상 상태 PL 실험과 동일하게 460 nm에서 광여기시 각각  $\lambda_{em} = 950$  nm, 1,000 nm, 및 1,020 nm에서 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 및 실시예 4의 시간 분해능 PL 과도 붕괴 프로파일(time-resolved PL transient decay profiles)이 모니터링되었다. 도 6a 내지 6d의 단일 지수 붕괴 함수(single exponential decay function)를 사용한 붕괴 적합 결과(fit results)로부터 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4의 PL 수명( $\tau_{PL}$ )이 결정되었으며, 이는 각각 150 ps, 650 ps, 320 ps 및 390 ps로서, 단일 지수 붕괴(monoexponential decay)를 나타내었다.

- [111] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

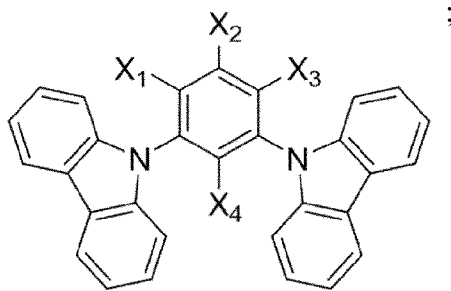
## 청구범위

- [청구항 1] 카바졸 기반 도너; 및 엑셉터  
를 포함하는  
근적외선 흡수 및 발광 복합체로서,  
상기 카바졸 기반 도너는 카바졸 단독; 또는 2 개 또는 3 개의 카바졸이 링  
커로 연결되는 것인,  
근적외선 흡수 및 발광 복합체.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,  
상기 링커는 하나 이상의 페닐렌기를 포함하는 것인, 근적외선 흡수 및 발  
광 복합체.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,  
상기 도너는 하기 화학식 1 내지 화학식 5에서 선택되는 하나 이상인 것  
인, 근적외선 흡수 및 발광 복합체:

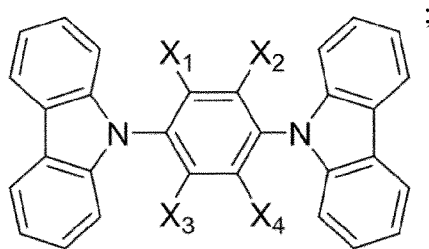
[화학식 1]



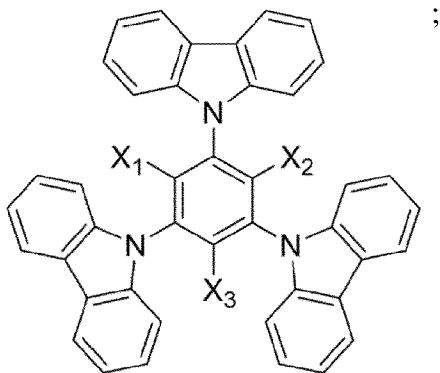
[화학식 2]



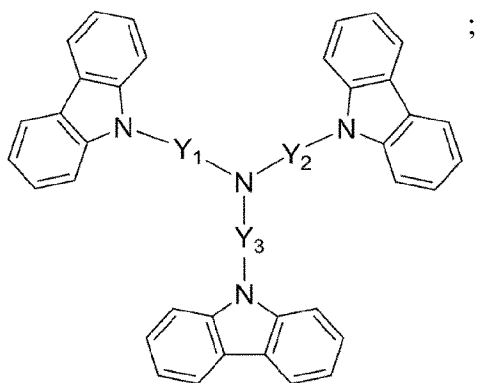
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 1, 상기 화학식 2, 상기 화학식 3, 상기 화학식 4, 및 상기 화학식 5에서,

$X_n$ 은 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 아민, 또는 할로젠 원소이며,

$Y_m$ 은 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 3 내지 10의 알릴기, 페닐기, 또는 벤질기이며,

상기  $n$ 은 1 내지 8의 정수이며,

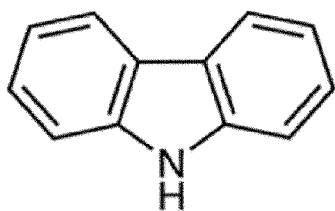
상기  $m$ 은 1 내지 3의 정수임.

[청구항 4]

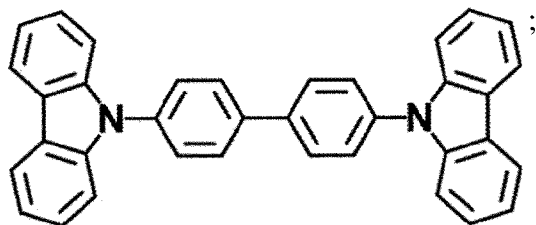
제 1 항에 있어서,

상기 도너는 하기 화합물 1 내지 화합물 6에서 선택되는 하나 이상인 것인, 근적외선 흡수 및 발광 복합체:

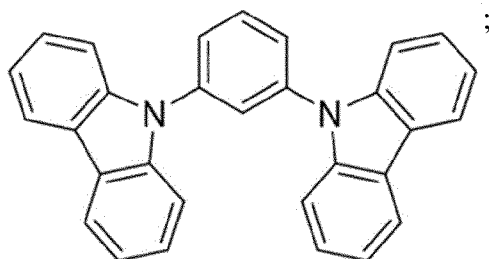
[화합물 1]



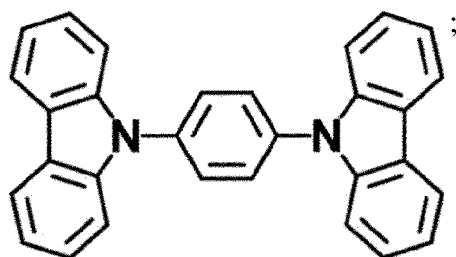
[화합물 2]



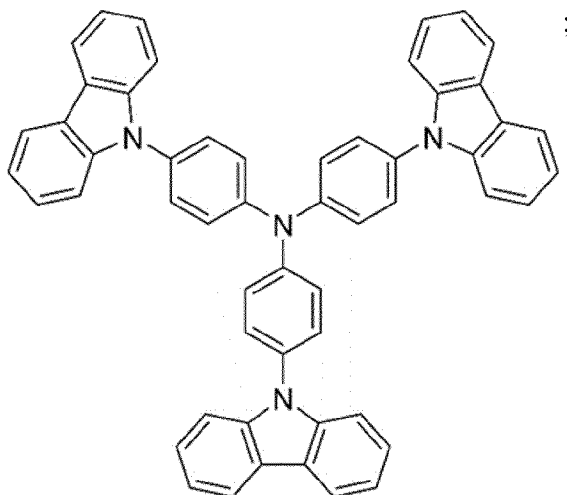
[화합물 3]



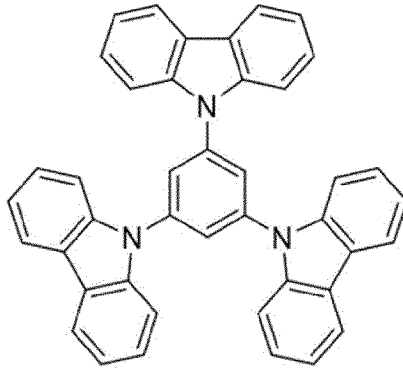
[화합물 4]



[화합물 5]

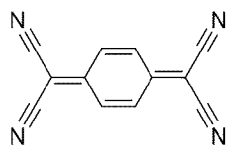


[화합물 6]

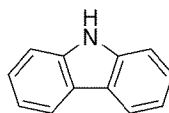


- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,  
상기 억셉터는 7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane; TCNQ)인 것인, 근적외선 흡수 및 발광 복합체.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,  
상기 근적외선 흡수 및 발광 복합체는 600 nm 내지 1,500 nm의 파장 영역에서 발광하는 것인, 근적외선 흡수 및 발광 복합체.
- [청구항 7] 제 1 항에 따른 근적외선 흡수 및 발광 복합체를 포함하는, 광전자 소자.
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서,  
상기 광전자 소자는 광검출기, 광도파관, 광통신 시스템, 야간 투시, 바이오 이미징, 발광 디스플레이 소재, 포토 트랜지스터, 레이저, 및 센서에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 광전자 소자.
- [청구항 9] 제 1 항에 따른 근적외선 흡수 및 발광 복합체를 포함하는, 프로브.
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서,  
상기 프로브는 600 nm 내지 1,500 nm의 파장 영역에서 발광하는 것인, 프로브.
- [청구항 11] 제 9 항에 있어서,  
상기 프로브는 살아있는 세포에 대하여 사용 가능한, 프로브.
- [청구항 12] 제 9 항에 있어서,  
체내에 주입하여 사용하거나 체외에서 사용 가능한, 프로브.

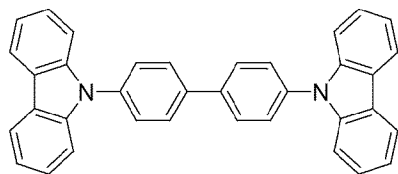
[도1]



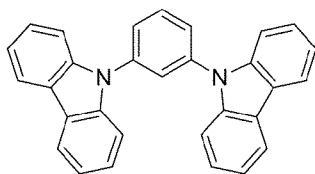
TCNQ



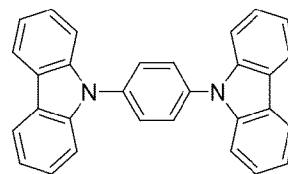
카바졸



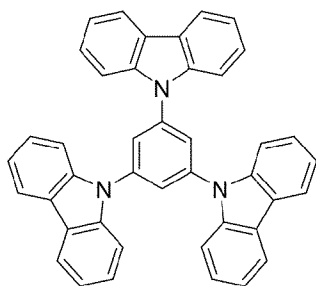
CBP



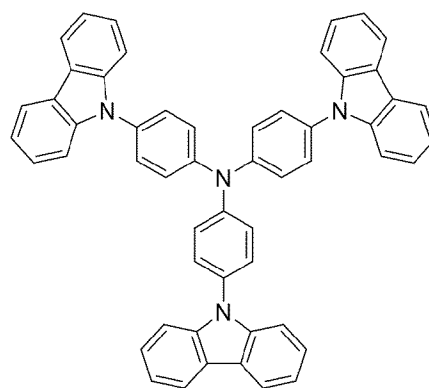
mCP



pCzPh



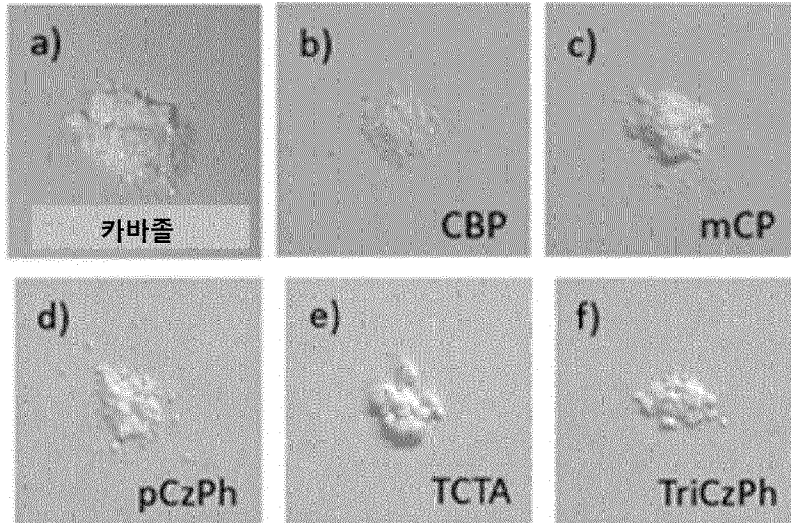
TriCzPh



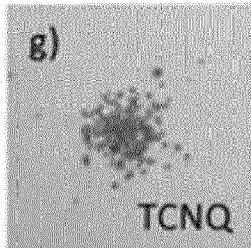
TCTA

[도2]

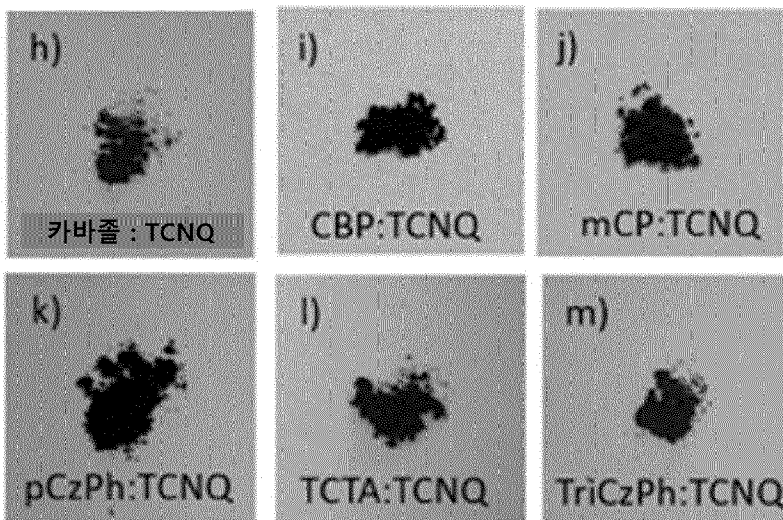
카바졸 기반 도너



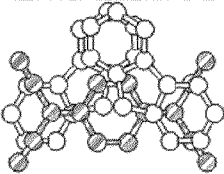
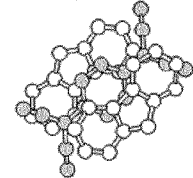
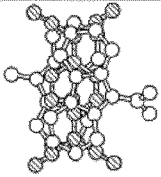
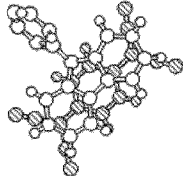
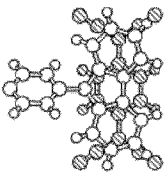
억셉터



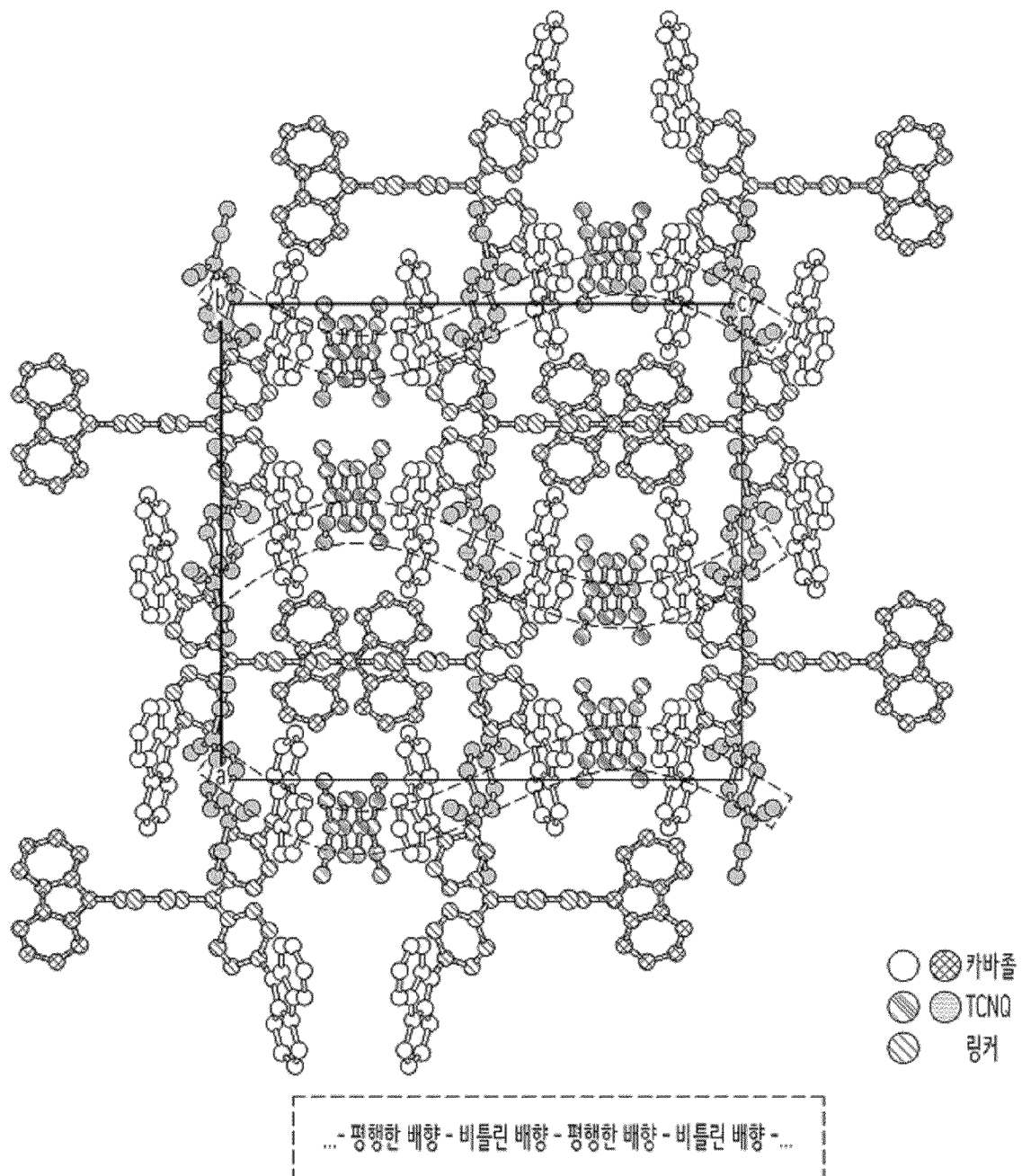
도너 : TCNQ 착물들



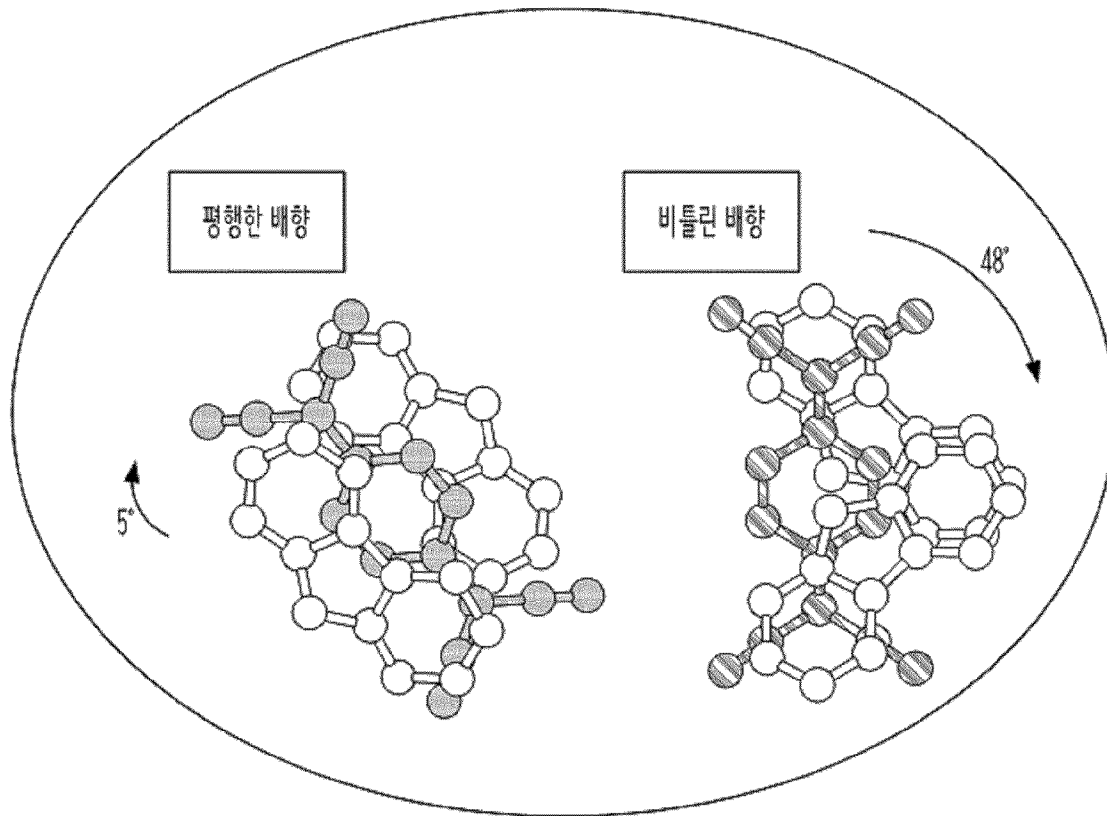
[도3a]

| 전하이동착물          | TCTA:TCNQ                                                                           |                                                                                    | mCP:TCNQ                                                                          | CBP:TCNQ                                                                          | pCzph:TCNQ                                                                        | 카바울: TCNQ                                                                         |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 전하이동 계면 배향      |  |  |  |  |  |  |
|                 | 3.558                                                                               | 3.413                                                                              | 3.417                                                                             | 3.424                                                                             | 3.386                                                                             | 3.331                                                                             |
|                 | 1.1                                                                                 | 1.6                                                                                | 1.5                                                                               | 1.6                                                                               | 1.5                                                                               | 1.6                                                                               |
| 도너 - 엑셀터 거리 (Å) |                                                                                     |                                                                                    |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |
| 에너지 갭 (eV)      |                                                                                     |                                                                                    |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |

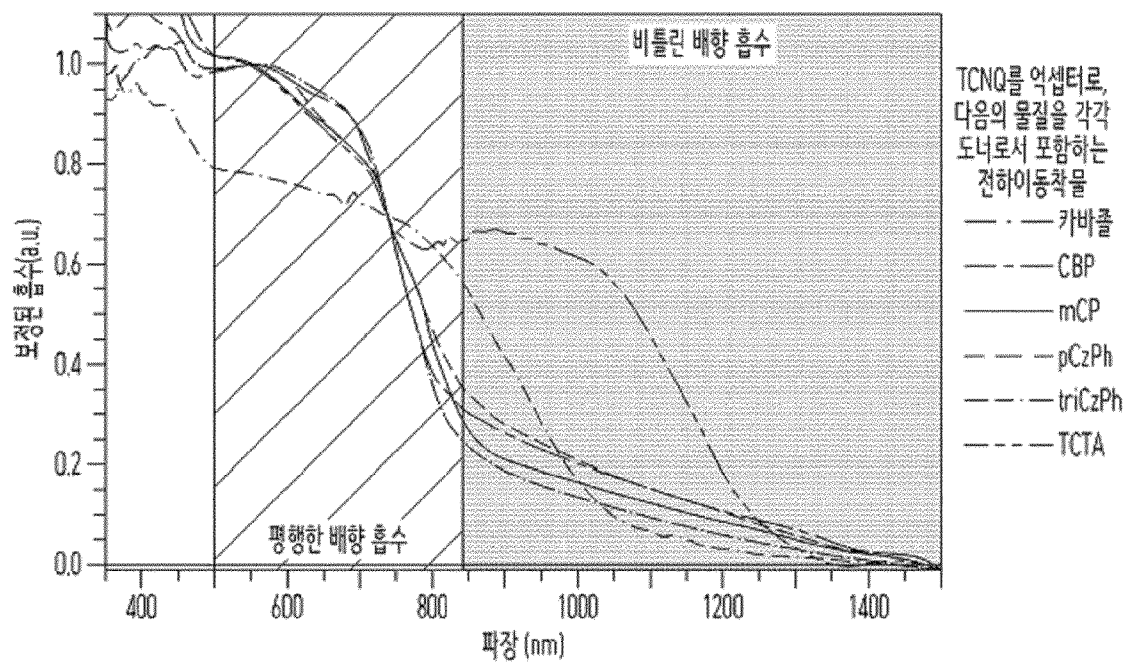
[도3b]



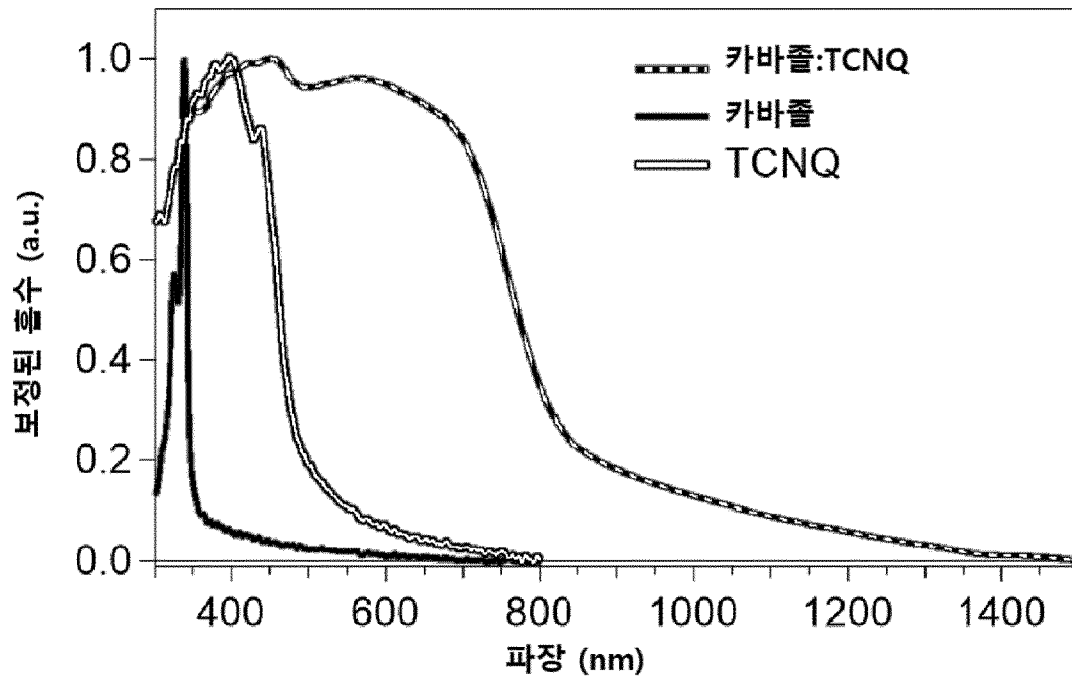
[도3c]



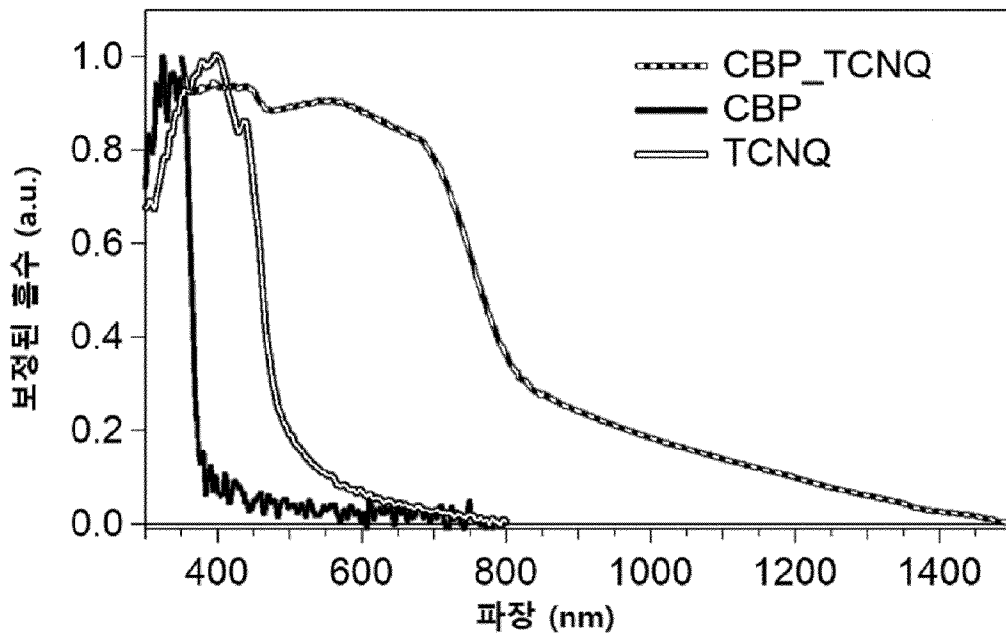
[도3d]



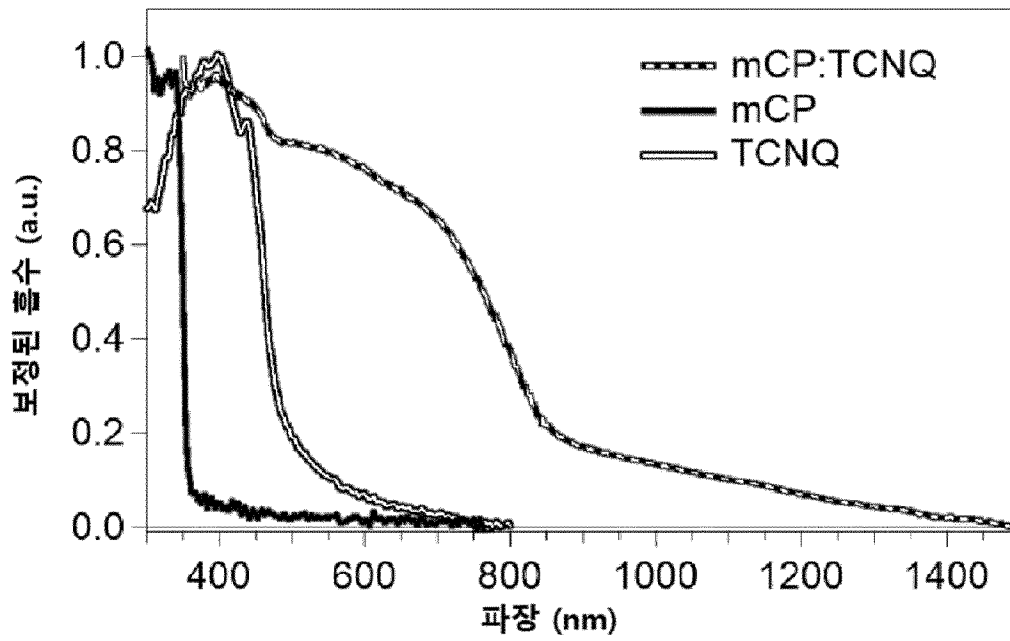
[도4a]



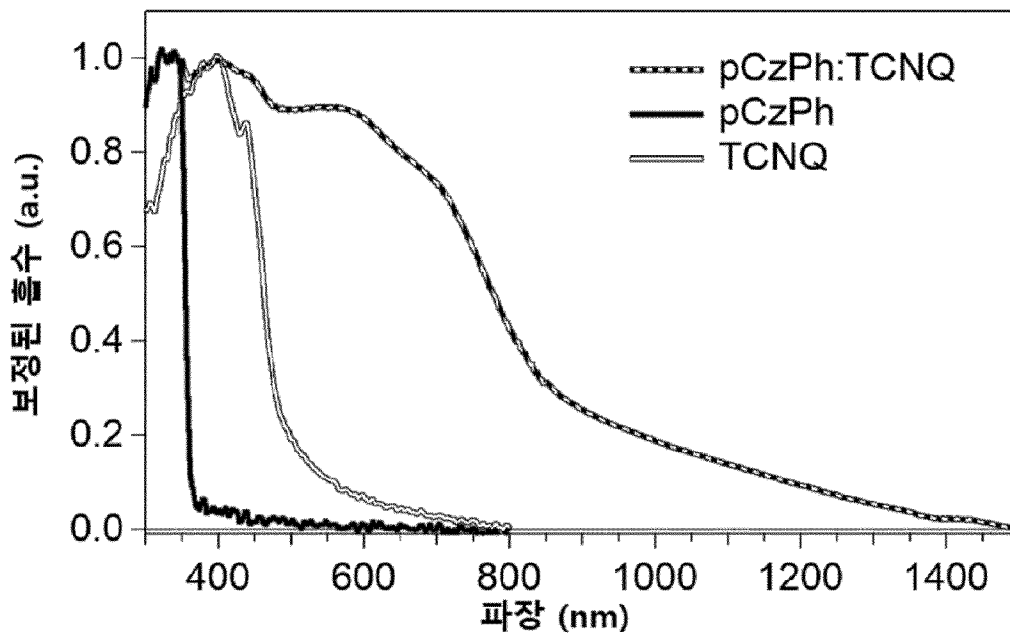
[도4b]



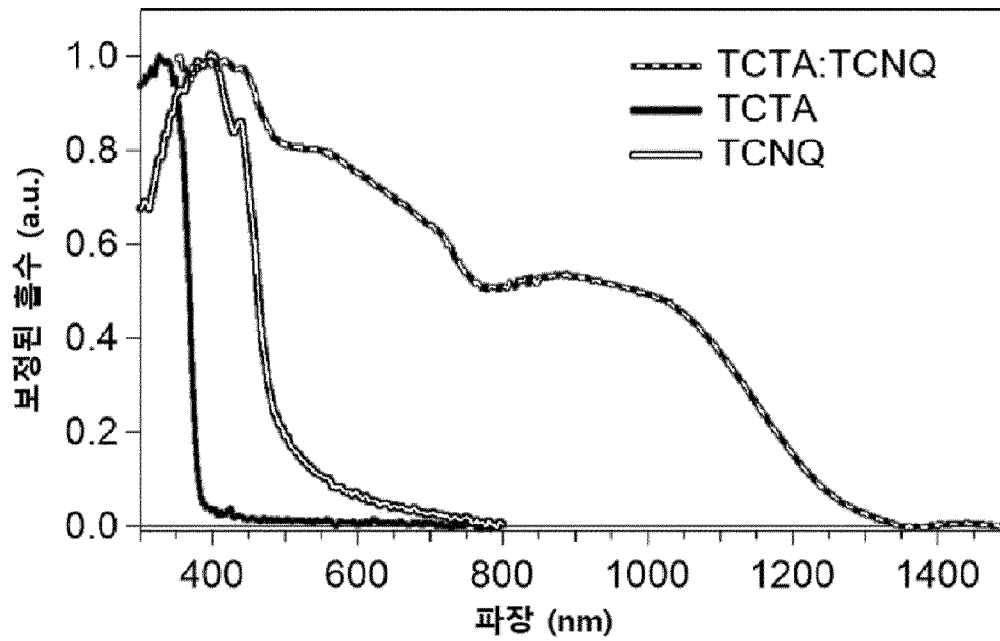
[도4c]



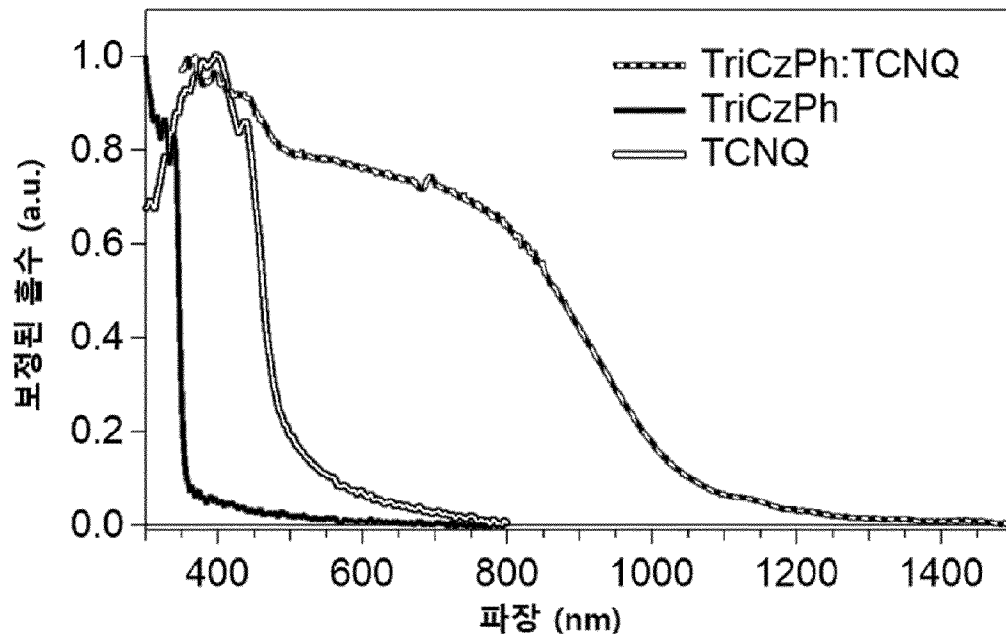
[도4d]



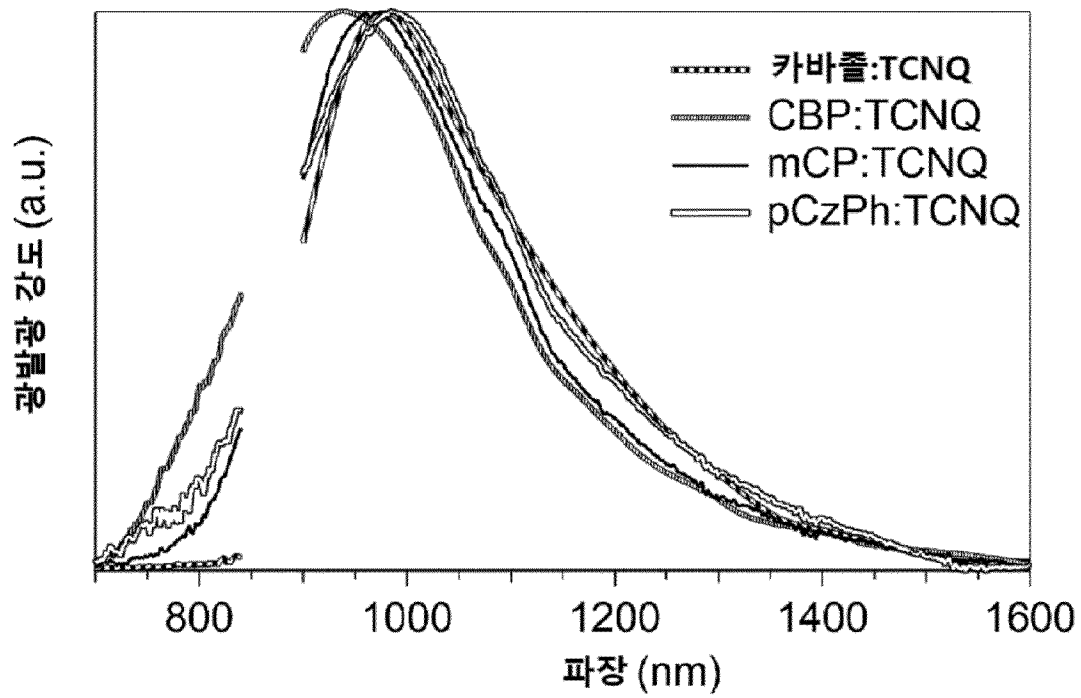
[도4e]



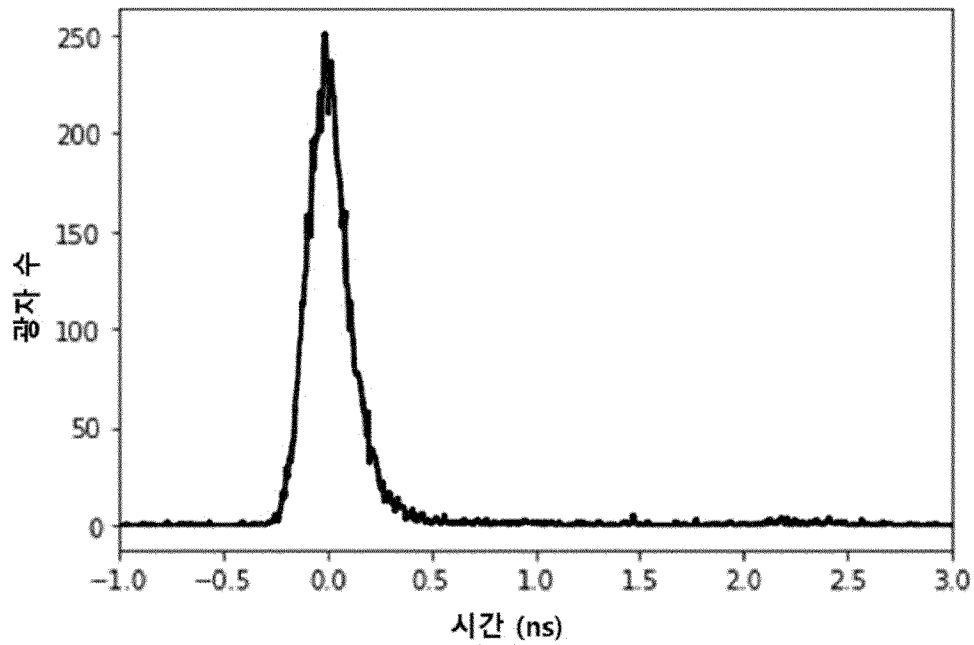
[도4f]



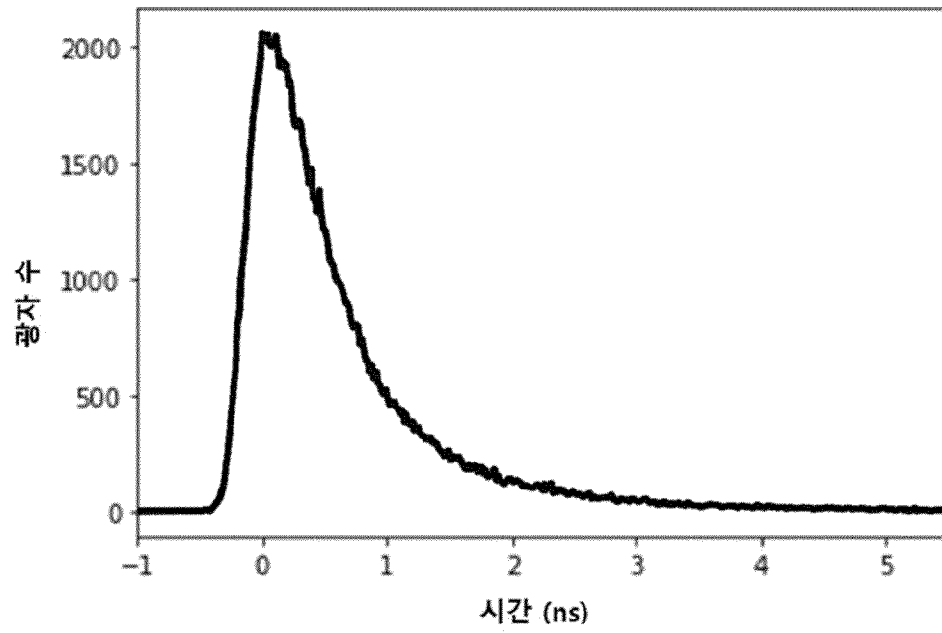
[도5]



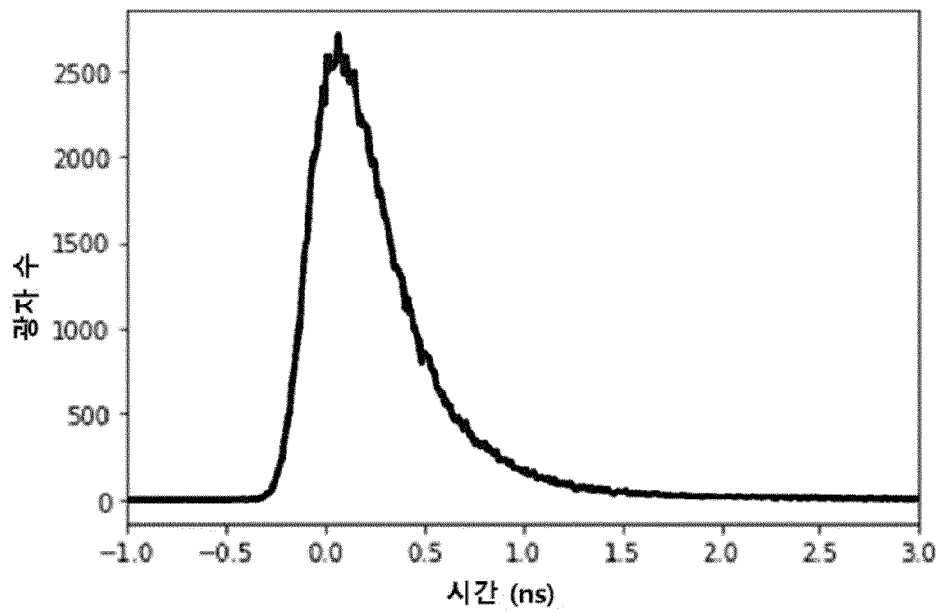
[도6a]



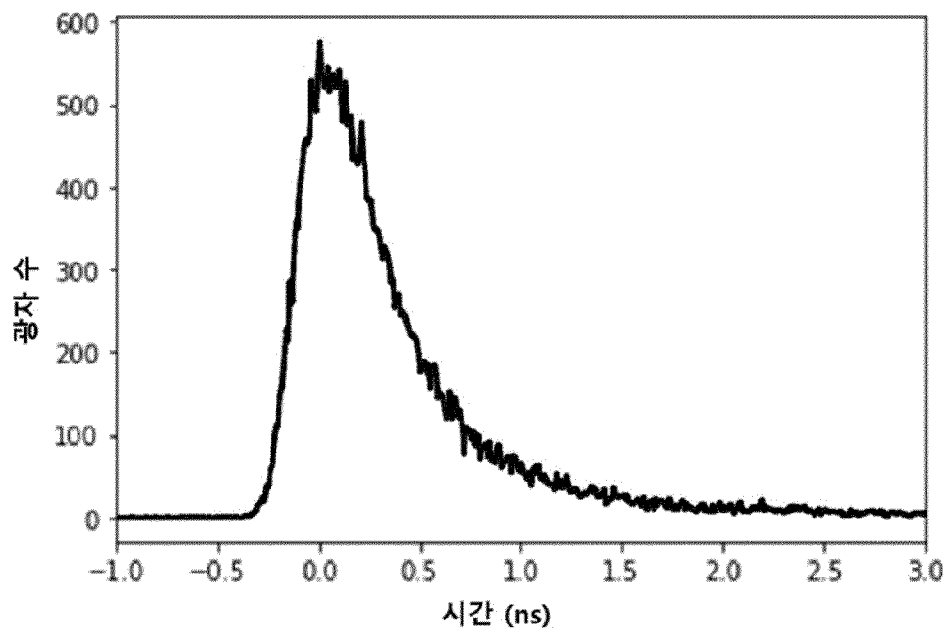
[도6b]



[도6c]



[도6d]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/012582

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><b>C09K 11/06(2006.01); H10K 85/60(2023.01)</b><br><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                               |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C09K 11/06(2006.01); H01L 51/50(2006.01); H05B 33/10(2006.01)<br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Korean utility models and applications for utility models: IPC as above<br>Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above<br><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & keywords: 카바졸(carbazole), 도너(donor), 엑셉터(acceptor), 전하이동착물(charge transfer complex, CTC), 근적외선(near-infrared, NIR)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                               |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                               |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                     | Relevant to claim No.                                                         |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | MANDAL, A. Tuning p-type to n-type semiconductor nature by charge transfer cocrystallization: effect of transfer integral vs. reorganization energy. CrystEngComm. 2022, vol. 24, pp. 2072-2080.<br>See pages 2072, 2073 and 2079; and formula 1.      | 1-12                                                                          |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | WINGET, P. et al. Ground-state electronic structure in charge-transfer complexes based on carbazole and diarylamine donors. The journal of physical chemistry C. 2011, vol. 115, pp. 10823-10835.<br>See abstract; page 10823; and figures 1 and 2.    | 1,4-12                                                                        |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | ASKER, E. et al. Synthesis and charge-transfer complex formations of 1,n-bis(3,6-diethylcarbazol-9-yl)alkanes with three $\pi$ -acceptors. Journal of molecular structure. 2013, vol. 1040, pp. 65-74.<br>See abstract; page 65; and formulas 1 and 3. | 1,5-12                                                                        |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | MURATA, T. et al. Trioxotriangulene with carbazole: a donor-acceptor molecule showing strong near-infrared absorption exceeding 1000 nm. Organic chemistry frontiers. 2019, vol. 6, pp. 3107-3115.<br>See page 3107, figure 1.                         | 1-12                                                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | JP 2007-059243 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC.) 08 March 2007 (2007-03-08)<br>See claims 1-21.                                                                                                                                                         | 1-12                                                                          |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                               |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                               |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>27 November 2024</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                        | Date of mailing of the international search report<br><b>27 November 2024</b> |
| Name and mailing address of the ISA/KR<br><b>Korean Intellectual Property Office<br/>Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b><br>Facsimile No. +82-42-481-8578                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                        | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                       |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

### Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2024/012582**

| Patent document<br>cited in search report |             |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|---|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| JP                                        | 2007-059243 | A | 08 March 2007                        | None                    |                                      |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                               |                                        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))<br>C09K 11/06(2006.01)i; H10K 85/60(2023.01)i                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                               |                                        |
| B. 조사된 분야<br>조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)<br>C09K 11/06(2006.01); H01L 51/50(2006.01); H05B 33/10(2006.01)<br>조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌<br>한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))<br>eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 카바졸(carbazole), 도너(donor), 억셉터(acceptor), 전하이동착물(charge transfer complexe, CTC), 근적외선(near-infrared, NIR)                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                               |                                        |
| C. 관련 문헌                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                               |                                        |
| 카테고리*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                                                                                                                                    | 관련 청구항                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | MANDAL, A., "Tuning p-type to n-type semiconductor nature by charge transfer cocrystallization: effect of transfer integral vs. reorganization energy", CrystEngComm, 2022, 제24권, 페이지 2072-2080<br>페이지 2072, 2073, 2079; 도식 1 | 1-12                                   |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | WINGET, P. 등, "Ground-state electronic structure in charge-transfer complexes based on carbazole and diarylamine donors", The journal of physical chemistry C, 2011, 제115권, 페이지 10823-10835<br>초록; 페이지 10823; 도면 1, 2         | 1,4-12                                 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | ASKER, E. 등, "Synthesis and charge-transfer complex formations of 1,n-bis(3,6-diethylcarbazol-9-yl) alkanes with three $\pi$ -acceptors", Journal of molecular structure, 2013, 제1040권, 페이지 65-74<br>초록; 페이지 65; 도식 1, 3      | 1,5-12                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | MURATA, T. 등, "Trioxotriangulene with carbazole: a donor-acceptor molecule showing strong near-infrared absorption exceeding 1000 nm", Organic chemistry frontiers, 2019, 제6권, 페이지 3107-3115<br>페이지 3107; 도면 1                | 1-12                                   |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2007-059243 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC.) 2007.03.08<br>청구항 1-21                                                                                                                                                        | 1-12                                   |
| <input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                               |                                        |
| <p>* 인용된 문헌의 특별 카테고리:</p> <p>"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌</p> <p>"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌</p> <p>"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌</p> <p>"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌</p> <p>"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌</p> <p>"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌</p> <p>"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌</p> <p>"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.</p> <p>"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.</p> <p>"&amp;" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌</p> |                                                                                                                                                                                                                               |                                        |
| 국제조사의 실제 완료일<br>2024년11월27일(27.11.2024)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                               | 국제조사보고서 발송일<br>2024년11월27일(27.11.2024) |
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소<br>대한민국 특허청<br>(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)<br>팩스 번호 +82-42-481-8578                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                               | 심사관<br>허주형<br>전화번호 +82-42-481-5373     |

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌 | 공개일 |
|-----------------------|------------|--------|-----|
| JP 2007-059243 A      | 2007/03/08 | 없음     |     |