(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0030284
(43) 공개일자 2025년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2022.01)
H10K 85/60 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2023-0111446
(22) 출원일자 2023년08월24일
심사청구일자 2023년08월24일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
동국대학교 산학협력단
서울특별시 중구 필동로1길 30, 동국대학교 내(필동3가)
순천향대학교 산학협력단
충청남도 아산시 신창면 순천향로 22, 순천향대학교내
(72) 발명자
박재홍
서울특별시 서초구 잠원로 166-17, 4동 1004호 (잠원동, 강변아파트)
방지은
서울특별시 성동구 독서당로40길 37, 102동 203호 (옥수동, 옥수 어울림)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

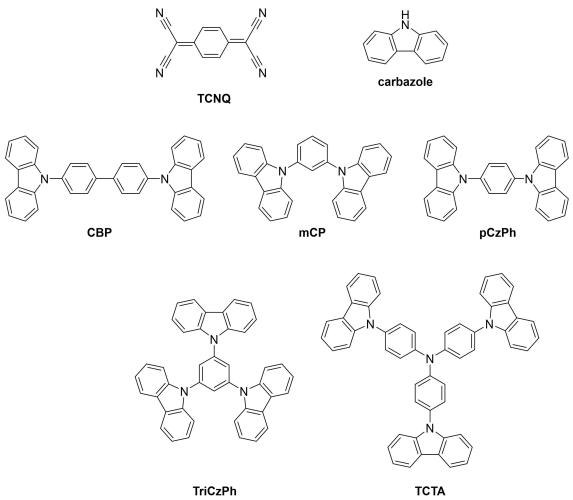
전체 청구항 수 : 총 12 항

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

(57) 요 약

본원은 카바졸 기반 도너 및 억셉터를 포함하는 근적외선 흡수 및 발광 복합체에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H10K 85/631 (2023.02)
H10K 85/6572 (2023.02)
C09K 2211/1044 (2013.01)
C09K 2211/1059 (2013.01)
C09K 2211/1074 (2013.01)
(72) 발명자
제니퍼 맥도널드
영국, 에든버러 EH13 0HL, 우드홀 뱅크 43
이세연
서울특별시 동대문구 답십리로 130, 306동 1105호 (답십리동, 래미안위브)
오주원
충청남도 천안시 동남구 용곡2길 43-11, 110동 2403호 (용곡동, 용곡한라비발디아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345330708
과제번호 2020R1A6C1020262
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국기초과학지원연구원
연구사업명 이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명 연구장비구축지원과제(고에너지퀨토초레이저기반초고속순간흡수분광시스템)
기 여 율 5/100
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2020.07.01 ~ 2021.06.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711198488
과제번호 00244402
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 유기 반도체 계면에서 전하분포 비편재화 부조화에 따른 전하이동상태 역학에 대한 시분해 분광법 연구
기 여 율 40/100
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2023.06.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345358442
과제번호 2020R1A6C101B194
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국기초과학지원연구원
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 핵심연구지원센터조성지원과제(나노바이오 · 에너지 소재 센터)
기 여 율 5/100
과제수행기관명 이화여자대학교 산학협력단
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711189619
과제번호 2017R1A5A1015365
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 혼성계면 화학구조 연구센터
기 여 율 40/100
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711191241
과제번호 2022R1C1C1011389
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 분자구조 최적화를 통한 전자전이 과정 제어 및 초장수명 지속발광 유기소재 개발
기 여 율 5/100
과제수행기관명 동국대학교
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345362911
과제번호	2021R1A6A1A03039503
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구소지원사업(이공분야)
연구과제명	한국자생동물자원활용 융복합연구소
기 여 율	5/100
과제수행기관명	순천향대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

카바졸 기반 도너; 및 억셉터

를 포함하는

근적외선 흡수 및 발광 복합체로서,

상기 카바졸 기반 도너는 카바졸 단독; 또는 2 개 또는 3 개의 카바졸이 링커로 연결되는 것인,

근적외선 흡수 및 발광 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

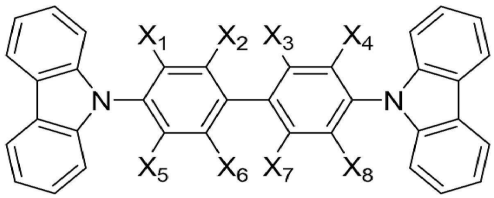
상기 링커는 하나 이상의 페닐렌기를 포함하는 것인, 근적외선 흡수 및 발광 복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

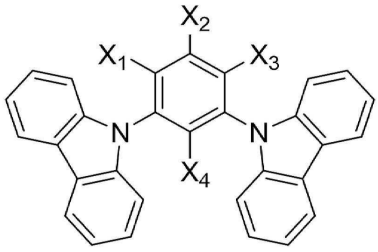
상기 도너는 하기 화학식 1 내지 화학식 5에서 선택되는 하나 이상인 것인, 근적외선 흡수 및 발광 복합체:

[화학식 1]



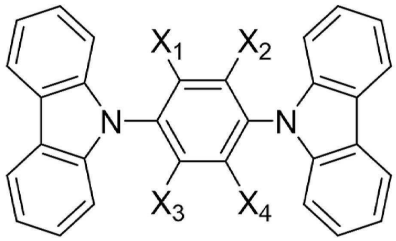
;

[화학식 2]



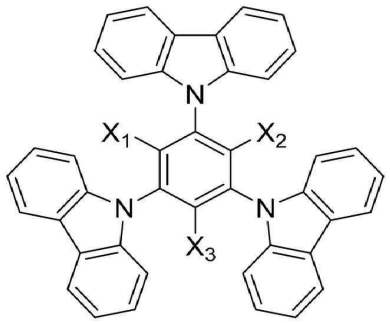
;

[화학식 3]



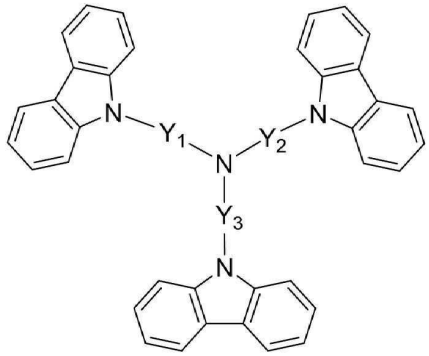
;

[화학식 4]



;

[화학식 5]



;

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

X_n은 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 아민, 또는 할로겐 원소이며,

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

상기 n은 1 내지 8의 정수이며,

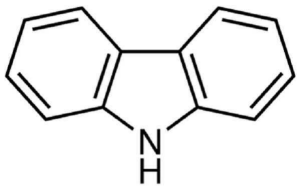
상기 m은 1 내지 3의 정수임.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

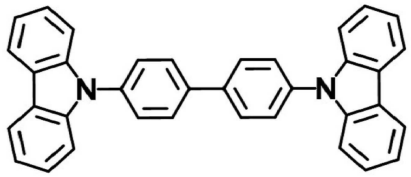
상기 도너는 하기 화합물 1 내지 화합물 6에서 선택되는 하나 이상인 것인, 근적외선 흡수 및 발광 복합체:

[화합물 1]



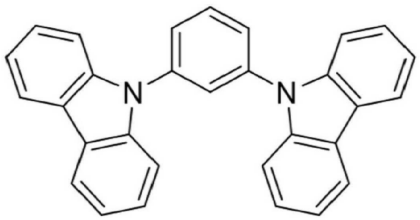
;

[화합물 2]



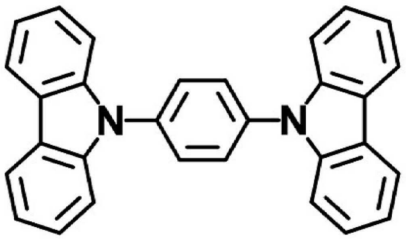
;

[화합물 3]



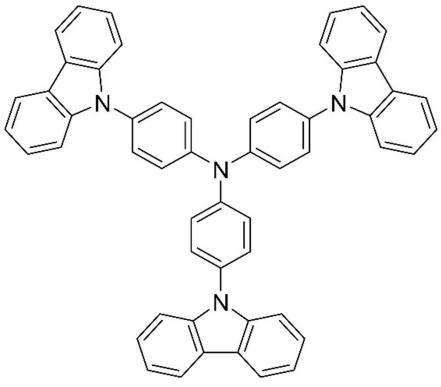
;

[화합물 4]



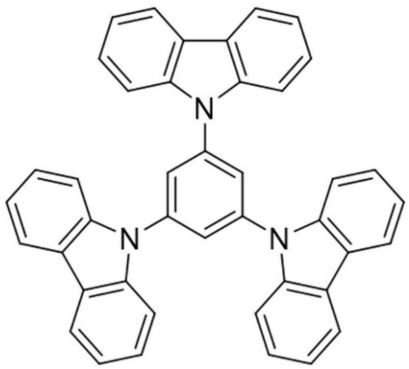
;

[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.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 카바졸 기반 도너 및 억셉터를 포함하는 근적외선 흡수 및 발광 복합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근적외선(near-infrared; NIR) 방출 물질은 약 680 nm 내지 약 2,500 nm 범위에서 발광하는 물질로서, 생물학적 이미징, 광통신, 데이터 저장 및 야간 투시 기술과 같은 분야에 적용될 수 있다. 그러나, 종래의 NIR 방출 기술은 π-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; Φ_{PL})의 광발광(photoluminescence; PL)과 수명(τ_{PL})을 갖는 유기 근적외선 형광체(organic NIR fluorophores)는 드물다.

[0003] 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.

[0004] 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.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 제2003-160566호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본원은 카바졸 기반 도너 및 억셉터를 포함하는 근적외선 흡수 및 발광 조성물을 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본원의 제 1 측면은, 카바졸 기반 도너; 및 억셉터를 포함하는 근적외선 흡수 및 발광 조성물로서, 상기 카바졸 기반 도너는 카바졸 단독; 또는 약 2 개 또는 약 3 개의 카바졸이 링커로 연결되는 것인, 근적외선 흡수 및 발광 복합체를 제공한다.

[0009] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 근적외선 흡수 및 발광 복합체를 포함하는, 광전자 소자를 제공한다.

[0010] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른 근적외선 흡수 및 발광 복합체를 포함하는, 프로브를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본원의 구현예들에 따른 근적외선 흡수 및 발광 복합체는 종래의 전하이동착물과 비교하여 더 긴 파장 영역(장파장 영역)에서 방출이 나타낼 수 있다.

[0012] 본원의 구현예들에 따른 근적외선 흡수 및 발광 복합체는 종래의 전하이동착물과 비교하여 충분한 광발광(photoluminescence; PL)과 수명을 나타낼 수 있다.

[0013] 본원의 구현예들에 따른 근적외선 흡수 및 발광 복합체는 프로브, 광검출기, 광도파관, 광통신 시스템, 야간 투시, 바이오 이미징, 발광 디스플레이 소재, 포토 트랜지스터, 레이저, 및 센서에서 선택되는 하나 이상에 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 카바졸(9H-carbazole), 4,4′-비스(N-카바졸릴)-1,1′-바이페닐[4,4′-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.

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

도 3a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 카바졸, TCNQ, 및 carbazole:TCNQ의 자외선-가시광선(UV-vis) 흡수 스펙트럼이며, 도 3b는, 본원의 일 실시예에 있어서, CBP, TCNQ, 및 CBP:TCNQ의 UV-vis 흡수 스펙트럼이며, 도 3c는, 본원의 일 실시예에 있어서, mCP, TCNQ, 및 mCP:TCNQ의 UV-vis 흡수 스펙트럼이며, 도 3d는, 본원의 일 실시예에 있어서, pCzPh, TCNQ, 및 pCzPh:TCNQ의 UV-vis 흡수 스펙트럼이며, 도 3e는, 본원의 일 실시예에 있어서, TCTA, TCNQ, 및 TCTA:TCNQ의 UV-vis 흡수 스펙트럼이며, 도 3f는 본원의 일 실시예에 있어서, TriCzPh, TCNQ, 및 TriCzPh:TCNQ의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.

도 4는, 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.

도 5a 내지 5d는, 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.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0018] 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.

[0019] 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.

[0020] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0021] 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.

[0022] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

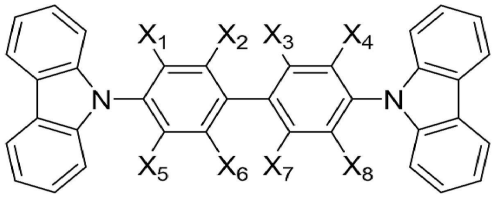
[0024] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0026] 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.

[0027] 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.

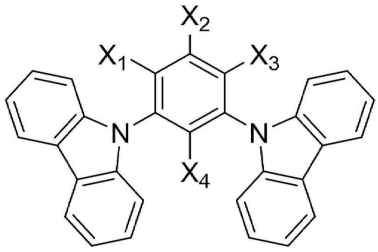
[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 도너는 하기 화학식 1 내지 화학식 5에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있다:

[0029] [화학식 1]

[0030] 

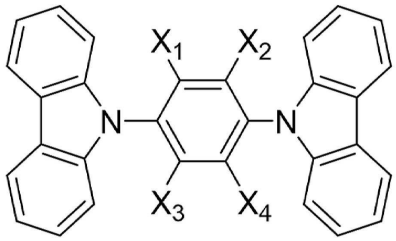
;

[0031] [화학식 2]

[0032] 

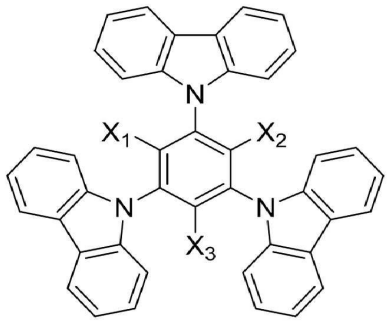
;

[0033] [화학식 3]



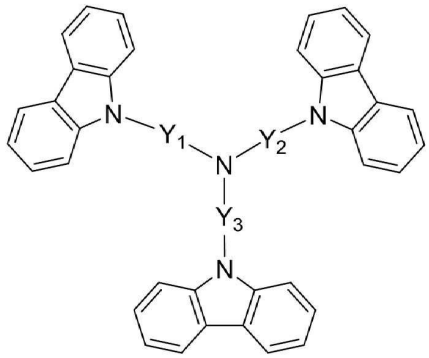
[0034] ;

[0035] [화학식 4]



[0036] ;

[0037] [화학식 5]



[0038] ;

[0039] 상기 화학식 1, 상기 화학식 2, 상기 화학식 3, 상기 화학식 4, 및 상기 화학식 5에서,

[0040] X_n은 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 아민, 또는 할로겐 원소이며,

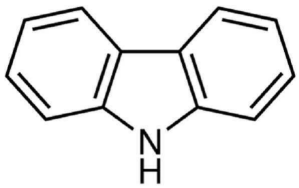
[0041] Y_m은 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 3 내지 10의 알릴기, 페닐기, 또는 벤질기이며,

[0042] 상기 n은 1 내지 8의 정수이며,

[0043] 상기 m은 1 내지 3의 정수임.

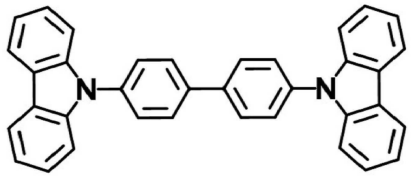
[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 도너는 각각 하기 화합물 1 내지 화합물 6로서 표시되는, 카바졸(9H-carbazole), 4,4′-비스(N-카바졸릴)-1,1′-바이페닐[4,4′-bis(N-carbazolyl)-1,1′-biphenyl; CBP], 1,3-디-9-카바졸릴벤젠(1,3-di-9-carbazolyl benzene; mCP), 9,9′-(1,4-페닐렌)비스(9H-카바졸)[9,9'-(1,4-phenylene)bis(9H-carbazole); pCzPh], 카바졸(9H-carbazole), 트리스(4-카바조일-9-일페닐)아민[tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine; 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:

[0045] [화합물 1]



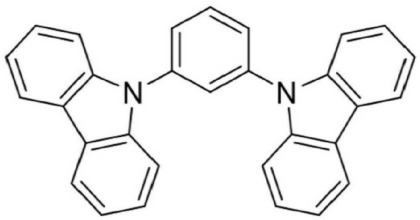
[0046] ;

[0047] [화합물 2]



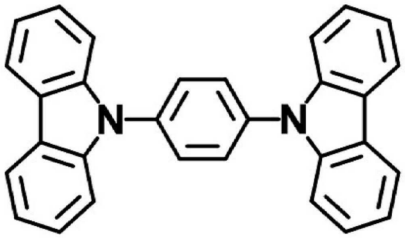
[0048] ;

[0049] [화합물 3]



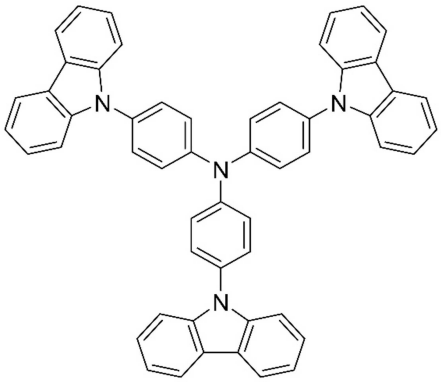
[0050] ;

[0051] [화합물 4]



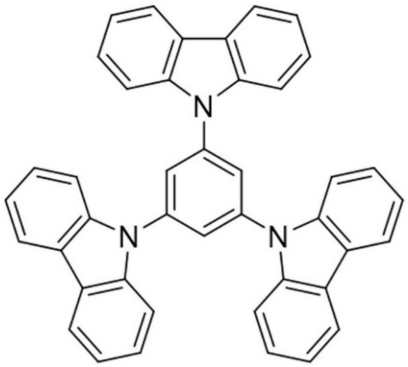
[0052] ;

[0053] [화합물 5]



[0054] ;

[0055] [화합물 6]

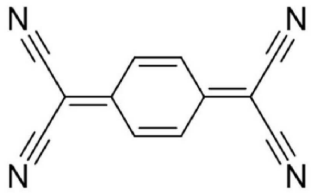
[0056] 

.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 링커의 길이가 감소할수록 전하 이동 정도가 증가할 수 있다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 억셉터는 하기 화합물 7로서 표시되는 7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane; TCNQ)인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0059] [화합물 7]

[0060] 

.

[0061] 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.

[0062] 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.

[0063] 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.

[0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 근적외선 흡수 및 발광 복합체는 분자 패킹(molecular packing)이 단단할수록, 전하 이동 정도가 증가하는 것일 수 있다.

[0065] 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.

[0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 근적외선 흡수 및 발광 복합체는 나노 초 단위의 광발광(photoluminescence; PL) 수명을 가지는 것일 수 있다.

[0068] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 근적외선 흡수 및 발광 복합체를 포함하는, 광전자 소자를 제공한다.

[0069] 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.

[0070] 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 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0072] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른 근적외선 흡수 및 발광 복합체를 포함하는, 프로브를 제공한다.

[0073] 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.

[0074] 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

[0075] 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.

[0076] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 프로브는 체내에 주입하여 사용하거나 체외에서 사용 가능할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0078] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0080] **[실시예]**

[0081] **<전하 이동 착물 합성>**

[0082] 카바졸(9H-carbazole), 4,4′-비스(N-카바졸릴)-1,1′-바이페닐[4,4′-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.

[0083] 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:

[0084] 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%).

[0085] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 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).

[0086] 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:

[0087] 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%).

[0088] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.17 (d, J = 7.7 Hz, 6H), δ = 7.58 (m, J =8.8 Hz, 6H), δ = 7.53 (m, J = 10.9 Hz, 12H), δ = 7.46 (t, J = 16.4 Hz, 6H), δ = 7.31 (t, J = 15.6 Hz, 6H).

[0089] 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:

[0090] 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%).

[0091] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.17 (d, J = 7.7 Hz, 6H), δ = 7.96 (s, 3H), δ = 7.67 (d, J = 8.3 Hz, 6H), δ = 7.63 (t, J = 15.4 Hz, 6H), δ = 7.34 (t, J = 15.0 Hz, 6H).

[0092] 그 외 모든 시약과 화학물질은 시중에서 판매되는 것을 직접 사용하였다.

[0093] 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.

[0094] 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.

[0095] 톨루엔에 용해된 폴리스티렌(10 mg/mL)을 50℃로 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.

[0096] **[실험예]**

[0097] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예4, 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 단일 광자 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 β-바륨 붕산염(β-BaB_2O_4; 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.

[0098] CTC의 HOMO(highest occupied molecular orbital)와 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 3a 내지 3f를 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.

[0099] 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 불가한 것으로서, 해당 영역에서 형광이 없는 것을 의미하는 것은 아님에 유의해야 한다:

표 1

[0100]

실시예	전하 이동 착물 (도너:억셉터)	PL 스펙트럼 (nm)	피크 (peak) (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

[0101] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 4가 가장 많은 적색 편이 방출을 보였으며, 이는 정렬되어 있는 단단한 패킹으로부터 발생할 수 있는 가장 강력한 전하 이동 정도를 의미한다. 반면, 실시예 2은 가장 적은 적색 편이를 보였으며, 이는 가장 느슨한 패킹에서 발생할 수 있는 가장 적은 정도의 전하 이동을 의미한다.

표 2

[0102]

실시예	전하 이동 착물 (도너:억셉터)	방출 파장 (nm)	평균 PL 수명 (τ_{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

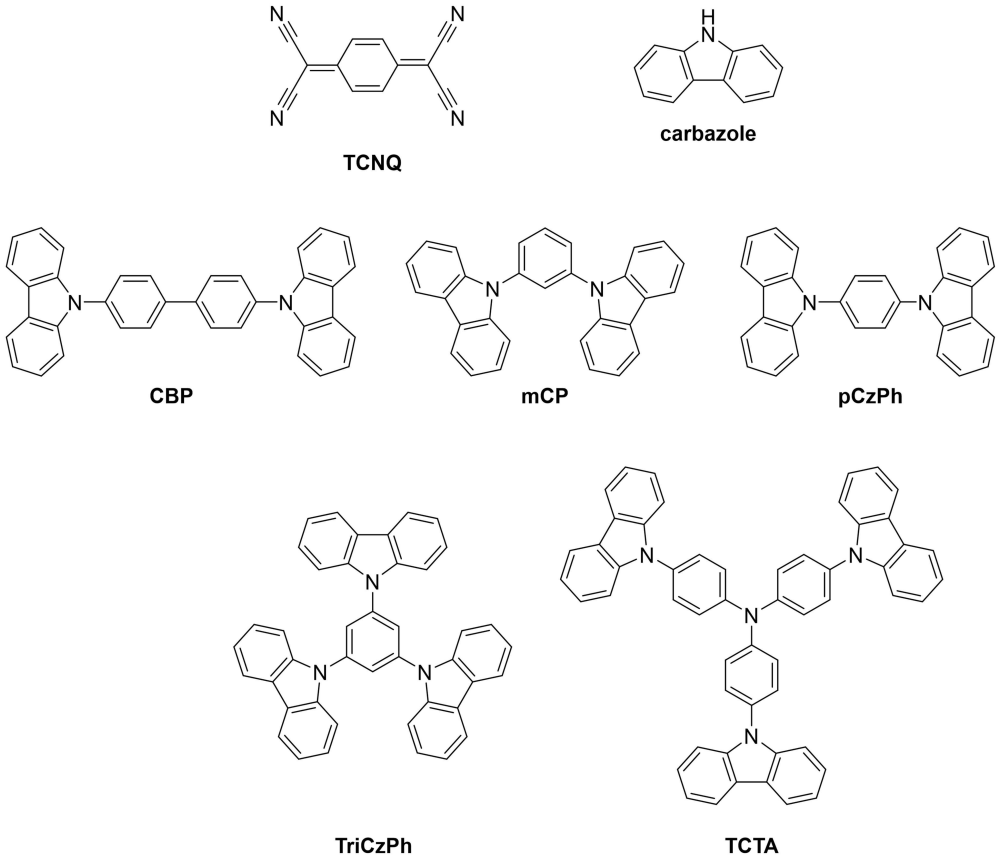
[0103] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 및 실시예 4의 형광 특성은 시간 상관 단일 광자 계수(time-correlated single photon counting; TCSPC) 기법에 기반한 시간 분해 형광 분광법(time-resolved fluorescence spectroscopy)으

로 분석되었다. 상기 표 2와 도 5a 내지 5d를 참조하면, 정상 상태 PL 실험과 동일하게 460 nm에서 광여기시 각각 λ_{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 5a 내지 5d의 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(τ_{PL})이 결정되었으며, 이는 각각 150 ps, 650 ps, 320 ps 및 390 ps로서, 단일 지수 붕괴(monoexponential decay)를 나타내었다.

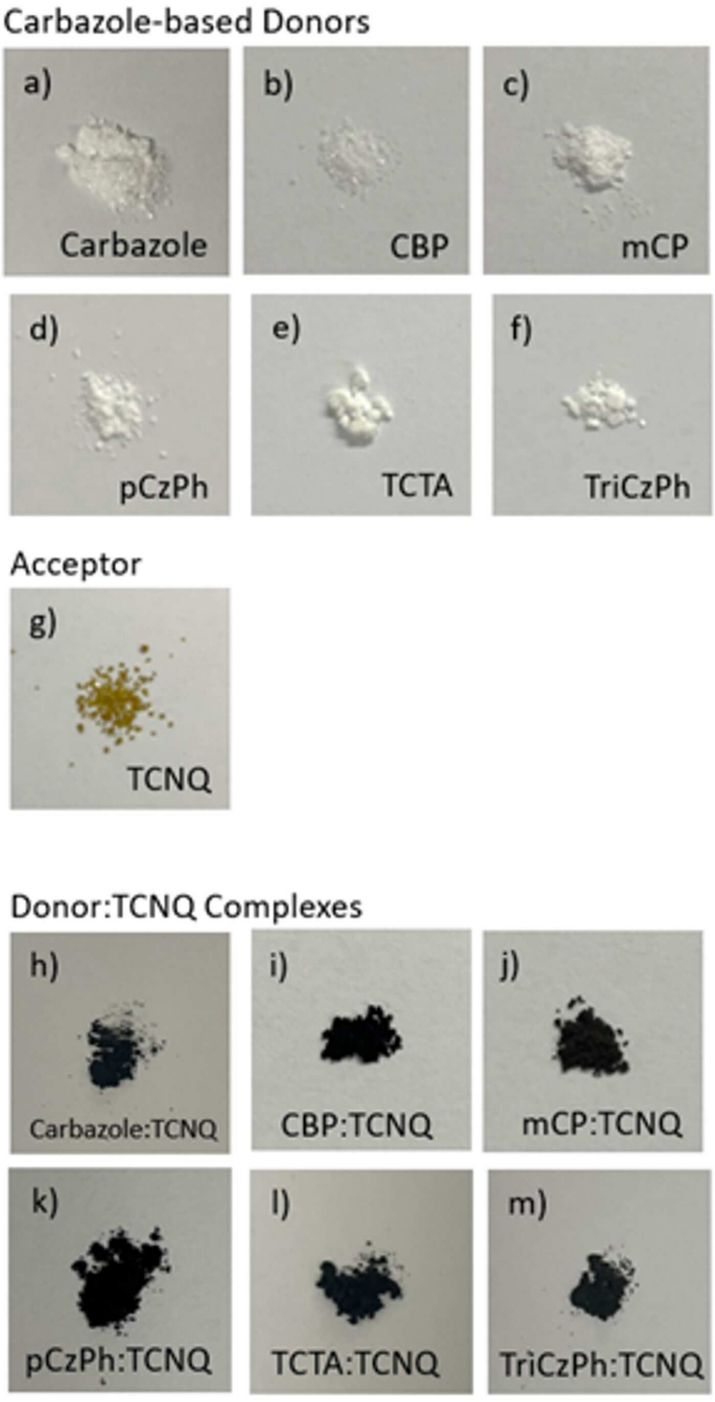
[0105] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

도면

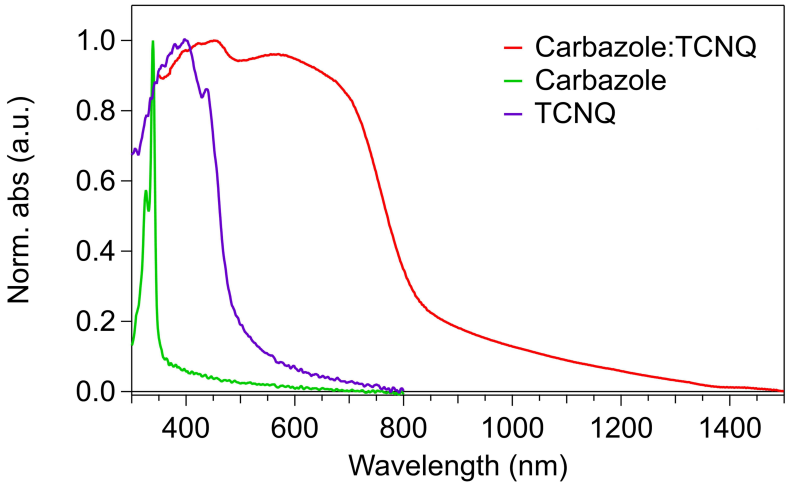
도면1



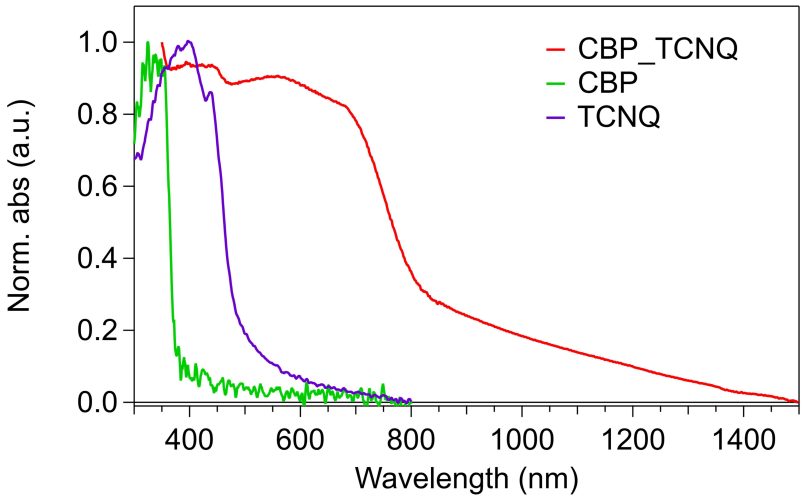
도면2


Carbazole-based Donors
a)
Carbazole
b)
CBP
c)
mCP
d)
pCzPh
e)
TCTA
f)
TriCzPh
Acceptor
g)
TCNQ
Donor:TCNQ Complexes
h)
Carbazole:TCNQ
i)
CBP:TCNQ
j)
mCP:TCNQ
k)
pCzPh:TCNQ
l)
TCTA:TCNQ
m)
TriCzPh:TCNQ

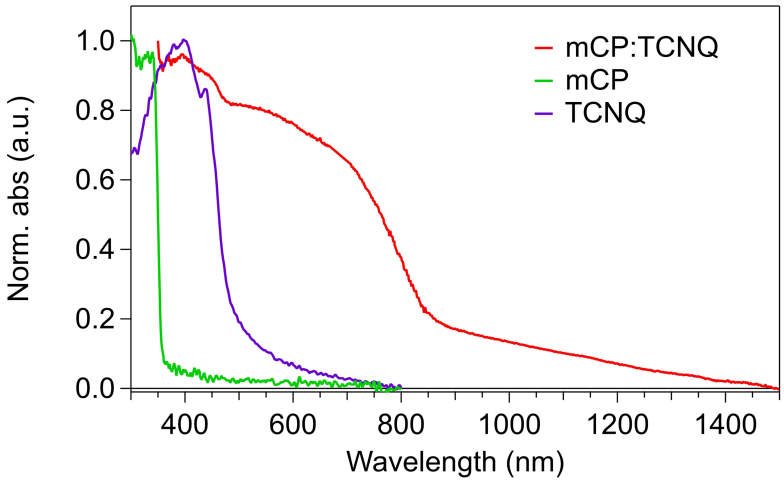
도면3a



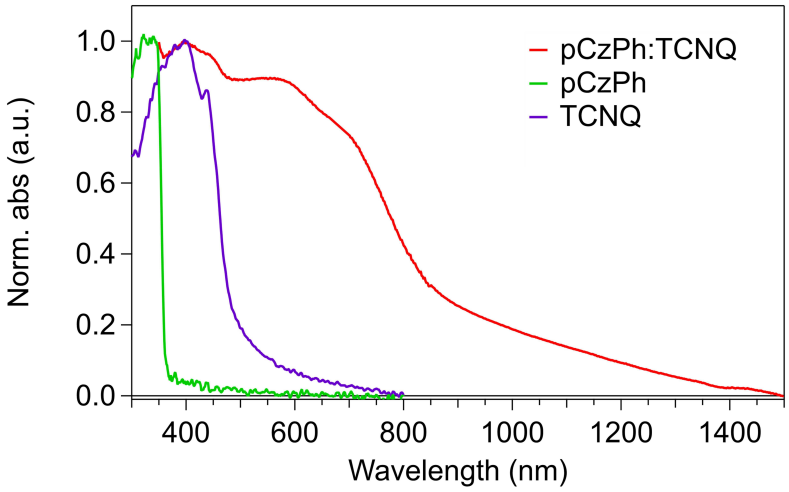
도면3b



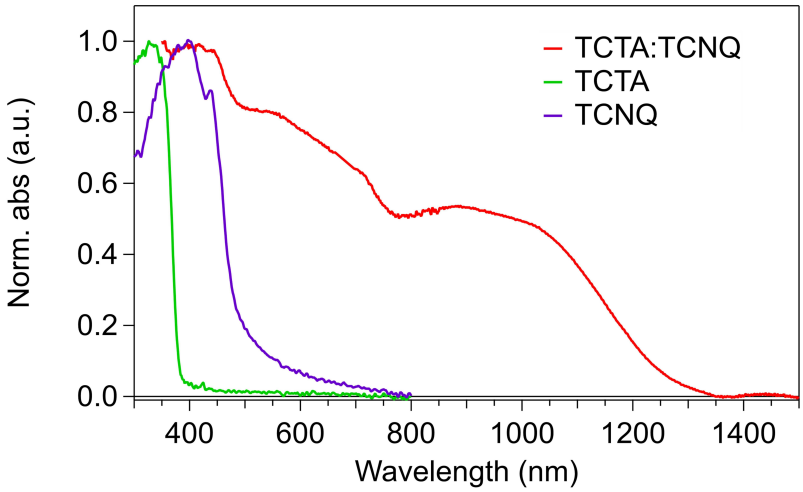
도면3c



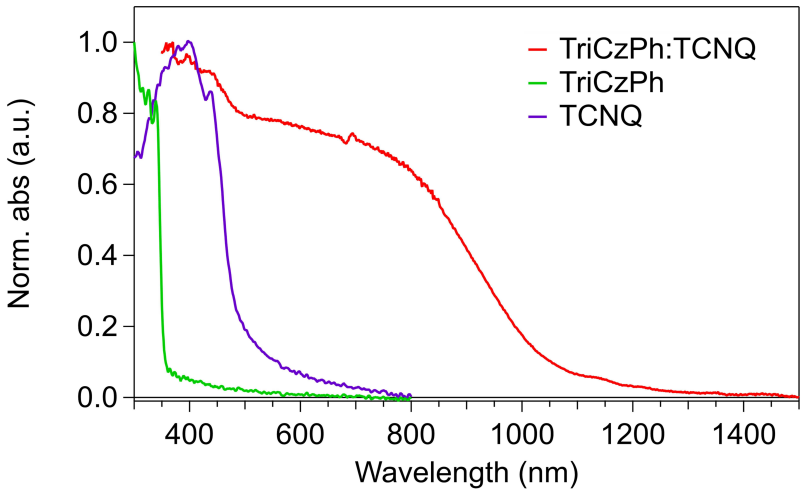
도면3d



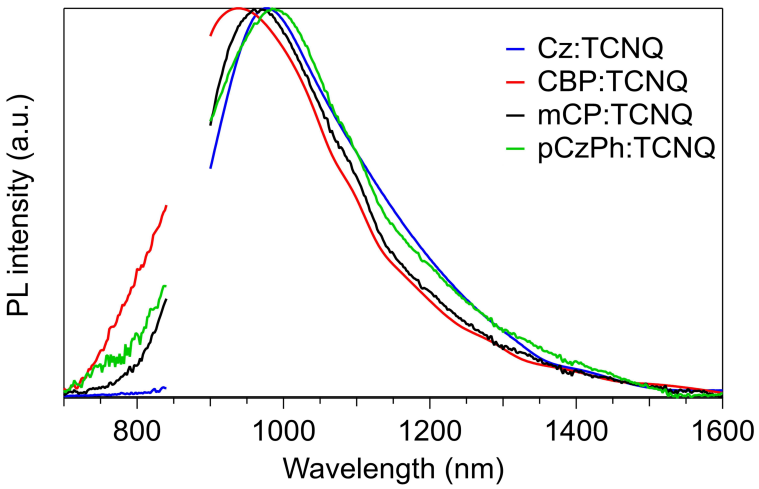
도면3e



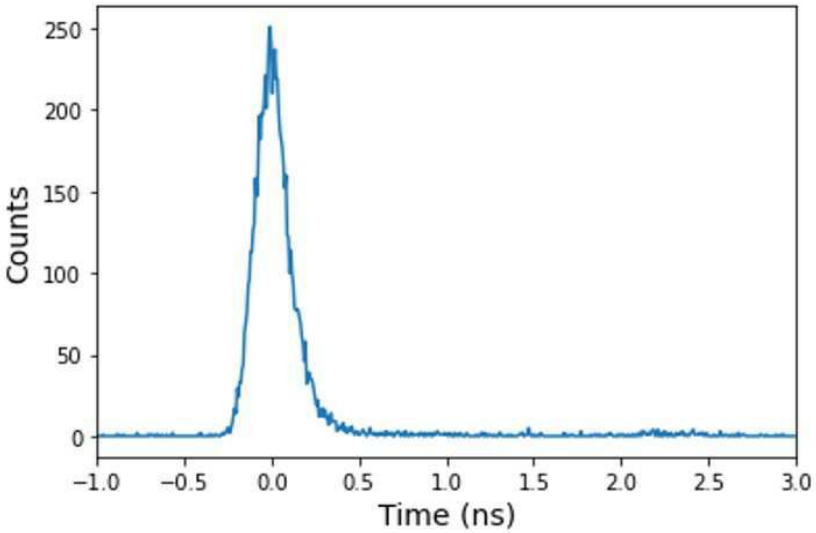
도면3f



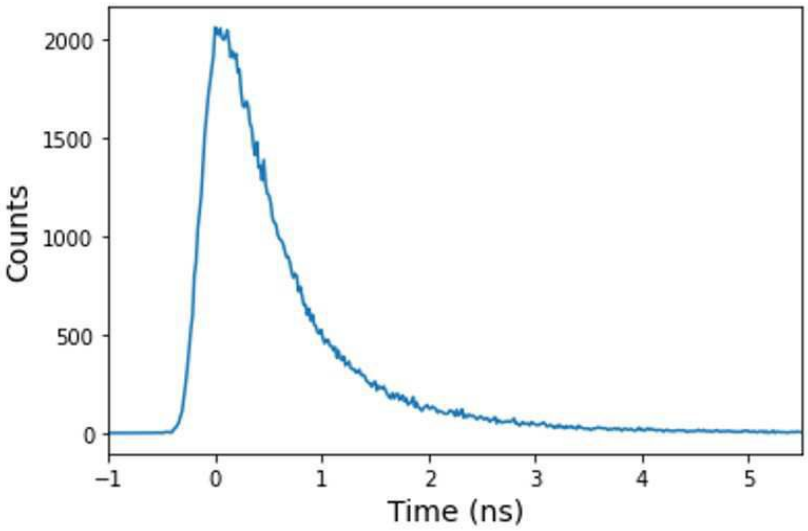
도면4



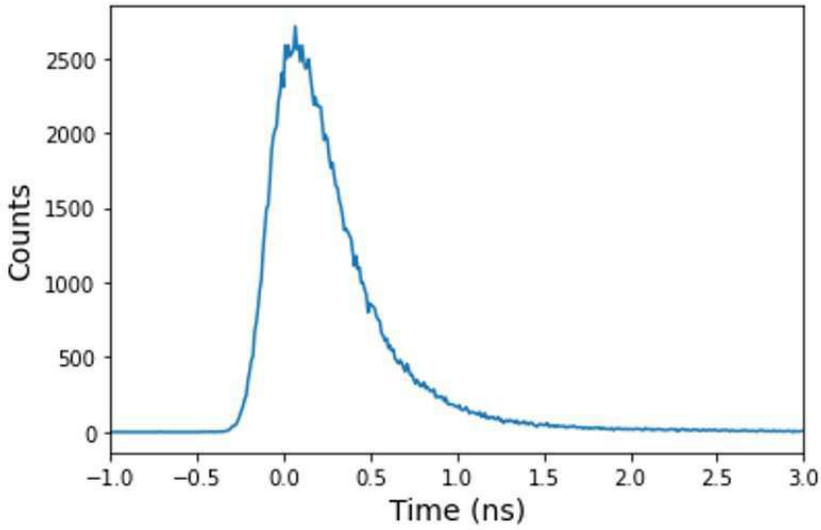
도면5a



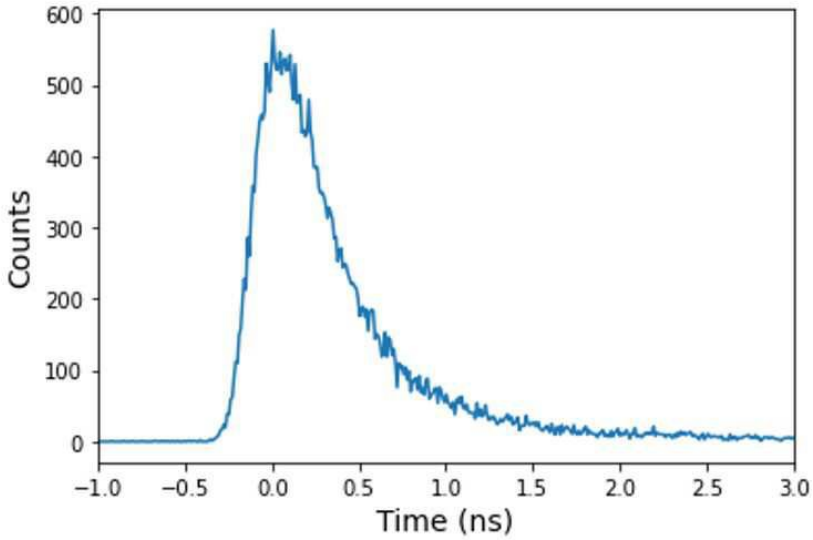
도면5b



도면5c


Counts
2500
2000
1500
1000
500
0
−1.0
−0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
Time (ns)

도면5d


Counts
600
500
400
300
200
100
0
−1.0
−0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
Time (ns)