



(21)申請案號：111129531

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 05 日

(51)Int. Cl.：

C07D513/04 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

H01L51/42 (2006.01)

(30)優先權：2021/08/06

英國

2111398.0

2022/03/24

英國

2204177.6

2022/03/24

英國

2204179.2

2022/06/07

英國

2208329.9

(71)申請人：日商住友化學股份有限公司(日本) SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：亞柯比 格羅斯 尼爾 YAACOB-GROSS, NIR (IL)；馬切伊季克 麥可 羅柏

特 MACIEJCZYK, MICHAL ROBERT (PL)

(74)代理人：陳長文

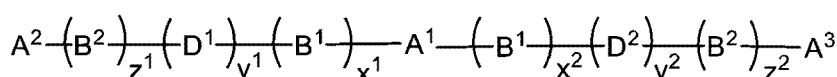
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：2 共 67 頁

(54)名稱

化合物

(57)摘要

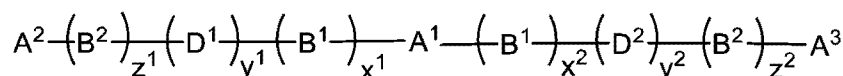
本發明係關於一種式(I)化合物：



(I)

A^1 為包含至少 3 個稠合芳族環之二價雜芳族電子接收基團，或具有距真空能階大於 2.70 eV 之模型化 LUMO。 A^2 及 A^3 各獨立地為單價電子接收基團。 D^1 及 D^2 在每次出現時獨立地為電子供給基團，其中至少一次出現的 D^1 及 D^2 中之至少一者為包含至少 4 個稠合環之稠合雜芳族基團。 B^1 及 B^2 在每次出現時獨立地為橋接基團。 x^1 、 x^2 、 z^1 及 z^2 各獨立地為 0、1、2 或 3。 y^1 及 y^2 各獨立地為至少 1。該式(I)化合物可用作有機光偵測器中之受體。

A compound of formula (I):

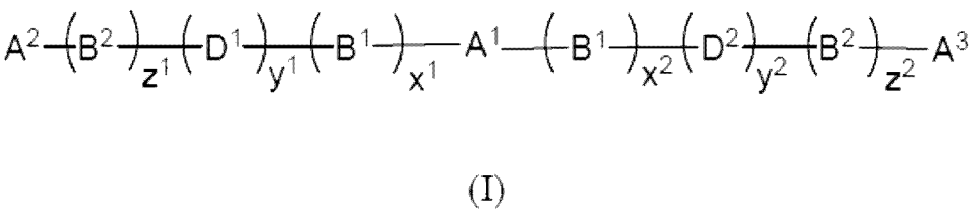


(I)

A^1 is a divalent heteroaromatic electron-accepting group comprising at least 3 fused aromatic rings, or has a modelled LUMO of more than 2.70 eV from vacuum level. A^2 and A^3 are each independently a monovalent electron-accepting group. D^1 and D^2 independently in each occurrence is an electron-donating group, wherein at least one occurrence of at least one of D^1 and D^2 is a fused heteroaromatic group comprising at

least 4 fused rings. B¹ and B² independently in each occurrence is a bridging group. x¹, x², z¹ and z² are each independently 0, 1, 2 or 3. y¹ and y² are each independently at least 1. The compound of formula (I) may be used as an acceptor in an organic photodetector.

特徵化學式：



【發明摘要】

【中文發明名稱】

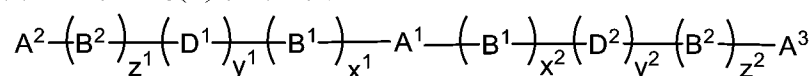
化合物

【英文發明名稱】

COMPOUND

【中文】

本發明係關於一種式(I)化合物：

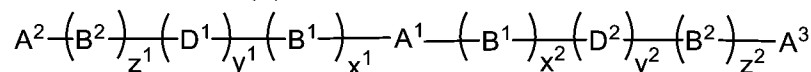


(I)

A¹為包含至少3個稠合芳族環之二價雜芳族電子接收基團，或具有距真空能階大於2.70 eV之模型化LUMO。A²及A³各獨立地為單價電子接收基團。D¹及D²在每次出現時獨立地為電子供給基團，其中至少一次出現的D¹及D²中之至少一者為包含至少4個稠合環之稠合雜芳族基團。B¹及B²在每次出現時獨立地為橋接基團。x¹、x²、z¹及z²各獨立地為0、1、2或3。y¹及y²各獨立地為至少1。該式(I)化合物可用作有機光偵測器中之受體。

【英文】

A compound of formula (I):



(I)

A¹ is a divalent heteroaromatic electron-accepting group comprising at least 3 fused aromatic rings, or has a modelled LUMO of more than 2.70 eV from vacuum level. A² and A³ are each independently a

【發明說明書】

【中文發明名稱】

化合物

【英文發明名稱】

COMPOUND

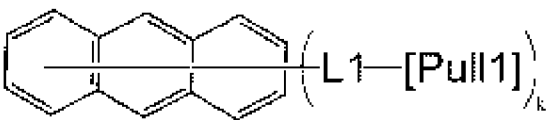
【技術領域】

【0001】 本發明之實施例係關於電子接收化合物且更具體言之(但不限於)關於含有電子接收單元及電子供給單元之化合物，該等化合物適合用作光響應裝置中之電子接收材料。

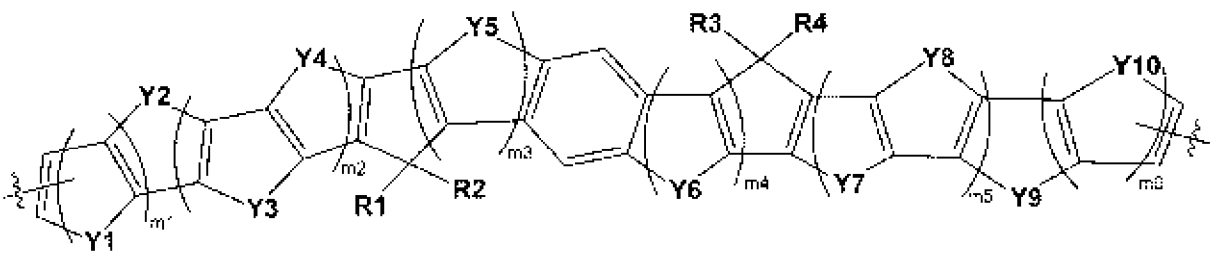
【先前技術】

【0002】 電子接收非富勒烯化合物為已知。

【0003】 KR20190117086揭示一種含有下式之化合物之有機太陽能電池：



其中Pull1為拉電子基團，k為1至10且L1具有下式：



【0004】 Kim等人，「Synthesis of ITIC Derivatives with Extended π -Conjugation as Non-Fullerene Acceptors for Organic Solar Cells」，ACS Appl. Mater. Interfaces 2019，11，50，47121揭示用於太陽能電池

之基於苯并二環戊二烯并二噻吩并噻吩(indacenodithienothiophene) (IDTT)及噻吩側接之2,1,3-苯并噻二唑之A-D-A'-D-A-型分子受體。

【0005】 Kim等人，「Alkylated Indacenodithiophene-Based Non-fullerene Acceptors with Extended π -Conjugation for High-Performance Large-Area Organic Solar Cells」，ACS Appl. Mater. Interfaces 2020，12，45，50638–50647揭示用於有機太陽能電池之基於烷基化苯并二茛并二噻吩(indacenodithiophene) (C8IDT)、二腈化(dicyanated)噻吩側接之2,1,3-苯并噻二唑(CNDTBT)及2-(3-側氧基-2,3-二氫-1*H*-亞茛-1-基)丙二腈(INCN)或2-(5,6-二氟-3-側氧基-2,3-二氫-1*H*-亞茛-1-基)丙二腈(FINCN)之A-D-A'-D-A-型電子受體。

【0006】 Zhang等人，「Designing efficient A-D-A₁-D-A-type non-fullerene acceptors with enhanced fill factor via noncovalently conformational locking」，Synthetic Metals，第278卷，2021年8月，116838揭示A-D-A₁-D-A-型非富勒烯受體(NFAs) PZ-dIDTC6及PD-dIDTC6，其由橋接弱拉電子吡嗪(PZ)或吡啶(PD)單元之苯并二茛并二噻吩(IDT)二聚物所組成，用於改良非富勒烯有機太陽能電池之填充因子。

【0007】 Cai等人，「Effects of π -Bridge on Fused-Ring Electron Acceptor Dimers」，ACS Appl. Polym. Mater. 2021，3，1，23–29揭示含有非富勒烯受體(TTIDIC及BTIDIC)之光伏電池，非富勒烯受體由橋接富電子噻吩并噻吩(TT)或電子接收苯并噻二唑(BT)之苯并二茛并二噻吩(IDT)二聚物所組成。

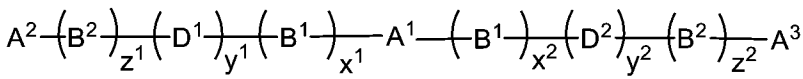
【0008】 Zhang等人，「A₂-D-A₁-D-A₂-type small molecule acceptors incorporated with electron-deficient core for non-fullerene

organic solar cells」，Solar Energy，第197卷，2020年2月，第511至518頁揭示用於有機太陽能電池中之應用之小分子受體DFB-dIDT及BT-dIDT，其具有2,5-二氟苯(DFB)或苯并噻二唑(BT)作為拉電子核心(A₁)且具有二氫茚酮(indanone)之衍生物作為A₂單元。

【0009】 Zhang等人，「Electron-Deficient and Quinoid Central Unit Engineering for Unfused Ring-Based A₁-D-A₂-D-A₁-Type Acceptor Enables High Performance Nonfullerene Polymer Solar Cells with High V_{oc} and PCE Simultaneously」，Small，DOI: 10.1002/sml.201907681揭示用於太陽能電池中之非富勒烯小分子受體BO2FIDT-4Cl及BT2FIDT-4Cl，其具有相同末端(A₁)、苯并二茚并二噻吩單元(D)、及二氟苯并噻二唑或二氟苯并噻二唑之氟化電子缺乏中心單元(A₂)。

【發明內容】

【0010】 在一些實施例中，本發明提供一種式(I)化合物：



(I)

其中：

A¹為包含至少3個稠合芳族環之二價雜芳族電子接收基團及/或A¹為具有距真空能階大於2.70 eV之模型化LUMO之二價雜芳族電子接收基團

A²及A³各獨立地為單價電子接收基團；

D¹及D²在每次出現時獨立地為電子供給基團，其中至少一次出現的D¹及D²中之至少一者為包含至少4個稠合環之稠合雜芳族基團；

B¹及B²在每次出現時獨立地為橋接基團；

x¹及x²各獨立地為0、1、2或3；

y^1 及 y^2 各獨立地為至少1；及

z^1 及 z^2 各獨立地為0、1、2或3。

【圖式簡單說明】

【0011】 所揭示的技術及附圖描述所揭示技術之一些實施案。

【0012】 圖1說明根據一些實施例之有機光響應裝置；及

【0013】 圖2顯示根據本發明之一實施例之化合物及比較化合物之吸收光譜。

【0014】 附圖未按比例繪製且具有不同視點及透射。附圖為一些實施案及實例。此外，出於討論所揭示的技術之一些實施例之目的，一些組件及/或操作可分離成不同區段或組合成單個區段。此外，雖然本技術易於進行各種修改及替代形式，但特定實施例已在附圖中舉例顯示且詳細描述於下文。然而，本發明並不是將本技術限制於所描述的特定實施案。相反地，本技術意欲涵蓋落在由隨附申請專利範圍限定的技術範疇內之所有修改、等效物及替代物。

【實施方式】

【0015】 除非內文另有清楚要求，否則在通篇描述及申請專利範圍中，詞語「包含(comprise)」、「包含(comprising)」及類似者應在包含意義上，而不是在排斥或詳盡意義上；亦即在「包括(但不限於)」之意義上進行解釋。此外，詞語「本文中」、「上文」、「下文」及類似輸入的詞語當用於本申請案中時係指本申請案整體而非指本申請案之任何特定部分。在內文允許之情況下，實施方式中使用單數或複數之詞語亦可分別包括複數或單數。詞語「或」關於兩個或更多個項之清單時涵蓋該詞語之所有以下解釋：清單中之任何項、清單中之所有項、及清單中之項之任何組合。一

層「於」另一層「上方」之引用當用於本申請案中時意指該等層可成直接接觸或可存在一或多個介入層。一層「於」另一層「上」之引用當用於本申請案中時意指該等層成直接接觸。除非另有明確指明，否則特定原子之引用包括該原子之任何同位素。

【0016】 本文所提供的技術之教示可應用於其他系統，未必應用於下文所述的系統。下文所述的各種實例之元件及動作可經組合以提供本技術之其他實施案。本技術之一些替代實施案可不僅包括下文所述的彼等實施案之另外元件，而且可包括更少元件。

【0017】 可根據以下詳細描述對本技術進行此等及其他改變。雖然本描述描述本技術之某些實例，且描述所設想的最佳模式，但無論本描述顯示多麼詳細，本技術均可以諸多方式實施。如上所述，當描述本技術之某些特徵或態樣時使用的特定術語不應意指在本文中將該術語重新定義為限制於該術語所相關的技術之任何特定特性、特徵或態樣。一般而言，用於以下申請專利範圍中之術語不應解釋為將本技術限制於揭示於本說明書中之特定實例，除非[實施方式]部分明確定義此類術語。因此，本技術之實際範疇不僅涵蓋所揭示的實例，而且涵蓋在申請專利範圍下實踐或實施本技術之所有等效方式。

【0018】 為了減少技術方案之數量，本技術之某些態樣以某些技術方案形式呈現於下文，但申請人以任何數目之技術方案形式考慮本技術之各種態樣。

【0019】 在以下描述中，出於解釋之目的，闡明許多特定細節以便徹底理解所揭示的技術之實施案。然而，熟習此項技術者當明瞭，可在沒有一些此等特定細節下實踐所揭示的技術之實施例。

【0020】如本文所述的式(I)化合物可提供於光響應裝置(較佳光偵測器)之塊體異質接面層中，其中該塊體異質接面層配置在陽極與陰極之間。

【0021】該塊體異質接面層包含電子供給材料及如本文所述的式(I)之電子接收化合物或由其組成。

【0022】在一些實施例中，該塊體異質接面層含有兩種或更多種接收材料及/或兩種或更多種電子接收材料。

【0023】在一些實施例中，電子供給材料與電子接收材料之重量為約1:0.5至約1:2，較佳約1:1.1至約1:2。

【0024】較佳地，該電子供給材料具有與電子接收材料的II型介面，亦即，與電子接收材料之對應HOMO及LUMO能階相比，該電子供給材料具有更淺的HOMO及LUMO。較佳地，該式(I)化合物具有與電子供給材料之HOMO相比深至少0.05 eV，視需要深至少0.10 eV之HOMO能階。

【0025】視需要，電子供給材料之HOMO能階與式(I)之電子接收化合物之LUMO能階之間的能隙為小於1.4 eV。

【0026】除非另有說明，否則如本文所述的材料之HOMO及LUMO能階以方波伏安法(SWV)測量。

【0027】在SWV中，測量在工作電極處的電流，同時及時線性掃描工作電極與參考電極之間的電位。將正向脈衝與反向脈衝之間的差異電流繪製為電位的函數以產生伏安圖。測量可利用CHI 660D恆電位器。

【0028】藉由SWV測定HOMO或LUMO能階之設備可包括含有含在乙腈中之0.1 M六氟磷酸第三丁基銨之電池；3 mm直徑玻璃碳工作電極；

鉑對電極及無洩漏Ag/AgCl參考電極。

【0029】 在使用循環伏安法(CV)測定用於二茂鐵與Ag/AgCl之氧化及還原之電位之情況下，在實驗結束時，出於計算目的，將二茂鐵直接添加至現有電池。

【0030】 將樣品溶解於甲苯(3 mg / ml)中且在3000 rpm下直接旋塗至玻璃碳工作電極上。

【0031】 $LUMO = 4.8 - E_{\text{二茂鐵(峰值與峰值平均)}} - \text{樣品之} E_{\text{還原(峰值最大)}}$ 。

【0032】 $HOMO = 4.8 - E_{\text{二茂鐵(峰值與峰值平均)}} + \text{樣品之} E_{\text{氧化(峰值最大)}}$ 。

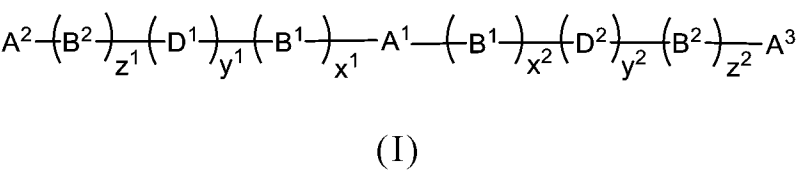
【0033】 典型SWV實驗在15 Hz頻率；25 mV振幅及0.004 V增量步進下運行。結果從3個新鮮旋塗之膜樣品以HOMO及LUMO資料二者計算得。

【0034】 較佳地，該式(I)化合物具有大於1000 nm，更佳大於1100 nm或1200 nm之吸收峰。

【0035】 除非另有說明，否則使用Cary 5000 UV-VIS-NIR光譜儀測定如本文所述的材料之吸收光譜。使用PbSmart NIR偵測器針對於可變狹縫寬度(下至0.01 nm)之擴大光度範圍進行300 nm至2500 nm之測量以對資料解析進行最佳控制。

【0036】 藉由測量傳輸通過溶液樣品之輻射之強度來獲得吸收資料。將吸收強度與入射波長繪製以產生吸收光譜。可從石英比色管中之0.015 mg / ml溶液測定溶液吸收且與僅裝納溶劑之比色管進行比較。

【0037】 在一些實施例中，該電子接收化合物具有式(I)：



D¹及D²在每次出現時獨立地為電子供給基團。該式(I)化合物含有至少一個選自D¹及D²之基團，其為包含至少4個稠合環之雜芳族基團。

【0038】 在一些實施例中，A¹為包含至少3個稠合芳族環之二價雜芳族電子接收基團。

【0039】 在一些實施例中，A¹為具有距真空能階大於2.70 eV，視需要距真空能階至少2.75 eV之模型化LUMO能階之二價雜芳族電子接收基團。

【0040】 A²及A³各獨立地為單價電子接收基團。

【0041】 B¹及B²在每次出現時獨立地為橋接基團。

【0042】 x¹及x²各獨立地為0、1、2或3，較佳0或1。

【0043】 y¹及y²各獨立地為至少1，較佳1、2或3，更佳1。

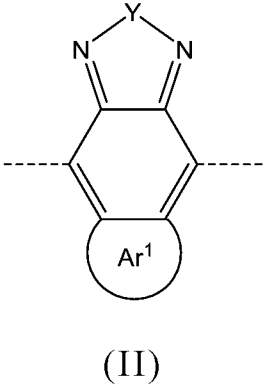
【0044】 z¹及z²各獨立地為0、1、2或3，較佳為0或1。

【0045】 該等電子接收基團A¹、A²及A³中之各者具有與電子供給基團D¹或D²中之任一者之LUMO相比更深(亦即距真空更遠)，較佳深至少1 eV之最低未佔用分子軌域(LUMO)能階。電子接收基團及電子供給基團之LUMO能階可藉由模型化此等基團之LUMO能階確定，其中各對相鄰基團之鍵經對氫原子之鍵置換。模型化可使用可從Gaussian獲得的Gaussian09軟體使用具有B3LYP (功能性)及LACVP* (Basis set)之Gaussian09進行。

受體單元A¹

【0046】 A¹可為未經取代或經一或多個取代基取代之多環雜芳族基團。

【0047】 式(I)之一較佳基團A¹為式(II)之基團：



其中：

Ar¹為單環或多環芳族或雜芳族基團；及

Y為O、S、NR⁴或R¹-C=C-R¹，其中R¹在每次出現時獨立地為H或取代基，其中兩個取代基R¹可經連接以形成單環或多環；及R⁴為H或取代基。

【0048】 R²基，其中R²在每次出現時獨立地為取代基。

【0049】 較佳之R²基團係選自

F；

CN；

NO₂；

C₁₋₂₀烷基，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、NR⁷(其中R⁷為C₁₋₁₂烴基、COO或CO)置換且該烷基之一或多個H原子可經F置換；

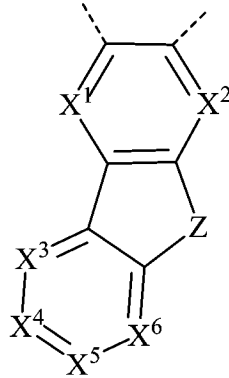
芳族或雜芳族基團，較佳苯基，其為未經取代或經一或多個取代基取代；及

選自以下之基團

基之C原子較佳為非末端C原子，且所得取代基較佳為非離子。

【0055】 示例性單環雜芳族基團 Ar^1 為未經取代或經一或多個取代基取代之噁二唑、噻二唑、三唑及1,4-二噻。特佳為噻二唑。

【0056】 示例性多環雜芳族基團 Ar^1 為式(V)之基團：



(V)

X^1 及 X^2 各獨立地選自N及 CR^3 ，其中 R^3 為H或取代基，視需要為H或如上文所述的取代基 R^2 。

X^3 、 X^4 、 X^5 及 X^6 各獨立地選自N及 CR^3 ，限制條件為 X^3 、 X^4 、 X^5 及 X^6 中之至少一者為 CR^3 。

Z係選自O、S、 SO_2 、 NR^4 、 PR^4 、 $C(R^3)_2$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 及 $C=C(R^5)_2$ ，其中 R^3 係如上文所述； R^4 為H或取代基；且 R^5 在每次出現時為拉電子基團。

【0057】 視需要，本文中任何處所述的任何 NR^4 或 PR^4 之各 R^4 獨立地選自H； C_{1-20} 烷基，其中除了結合至N或P之C原子之外的一或多個非相鄰C原子可經O、S、 NR^7 、COO或CO置換且該烷基之一或多個H原子可經F置換；及苯基，其為未經取代或經一或多個取代基，視需要一或多個 C_{1-12} 烷基取代，其中該烷基之一或多個非相鄰C原子可經O、S、 NR^7 、COO或CO置換且該烷基之一或多個H原子可經F置換。

【0058】 較佳地，各 R^5 為CN、 $COOR^{40}$ ；或 $CX^{60}X^{61}$ ，其中 X^{60} 及

R^{40} 在每次出現時為H或取代基，較佳為H或 C_{1-20} 烴基。

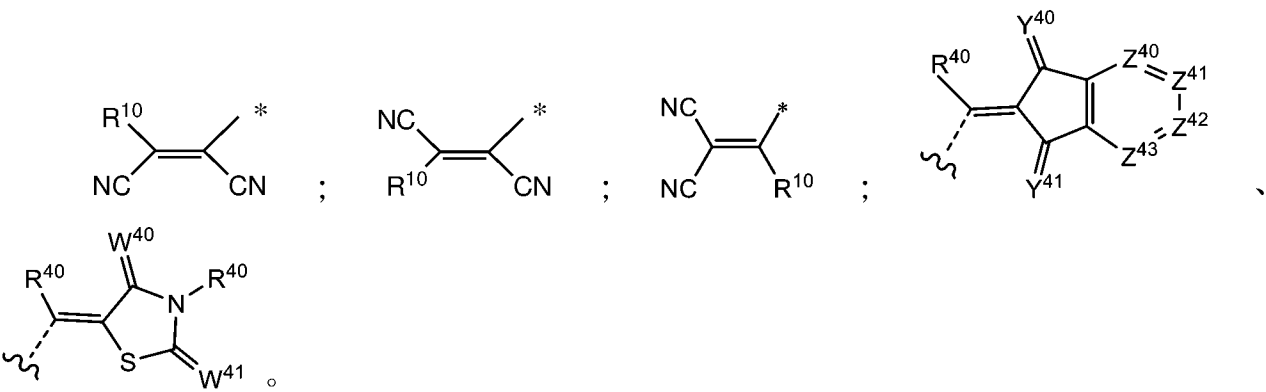
【0068】 Z^1 為N或P。

【0069】 T^1 、 T^2 及 T^3 各獨立地表示芳基或雜芳基環，視需要為苯，其可稠合至一或多個其他環。 T^1 、 T^2 及 T^3 之取代基(在存在之情況下)係視需要選自 R^{25} 之非H基團。

電子接收基團 A^2 、 A^3

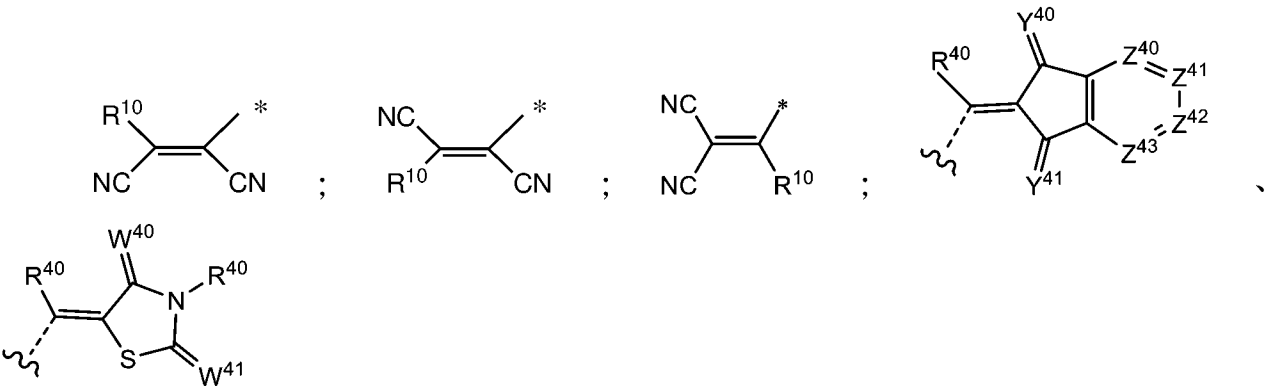
【0070】 單價受體基團 A^2 及 A^3 可各獨立地選自熟練技術者已知的任何此類單元。 A^2 及 A^3 可相同或不同，較佳相同。

【0071】 示例性單價受體單元包括(但不限於)式(IIIa)至(IIIq)之單元



【0079】 R^{16} 為H或取代基，較佳為選自以下之取代基：

$-(Ar^3)_w$ ，其中 Ar^3 在每次出現時獨立地為未經取代或經取代之芳基或雜芳基，較佳為噻吩，及 w 為1、2或3；



及

C_{1-12} 烷基，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、 NR^7 、COO或CO置換且該烷基之一或多個H原子可經F置換。

【0080】 Ar^6 為5員雜芳族基團，較佳為噻吩或呋喃，其為未經取代或經一或多個取代基取代。

【0081】 Ar^3 及 Ar^6 之取代基(在存在之情況下)係視需要選自 C_{1-12} 烷基，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、 NR^7 、COO或CO置換且該烷基之一或多個H原子可經F置換。

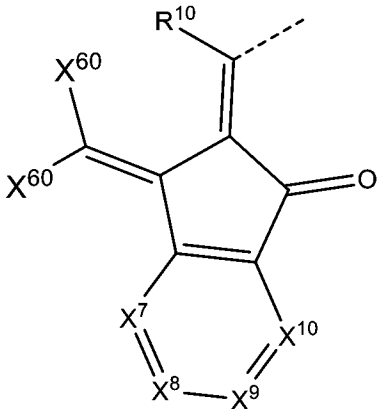
【0082】 T^1 、 T^2 及 T^3 各獨立地如上文所定義。

【0083】 Ar^8 為稠合雜芳族基團，其為未經取代或經一或多個取代

基，視需要一或多個非H取代基 R^{10} 取代，且其係結合至 B^2 之芳族C原子且結合至 B^2 之硼取代基。

【0084】較佳之基團 A^2 及 A^3 為具有直接結合至 D^1 或 D^2 或若存在則結合至 B^2 之非芳族碳-碳鍵之基團。

【0085】較佳地， A^2 及 A^3 中之至少一者，較佳 A^2 及 A^3 二者，為式(IIIa-1)之基團：



(IIIa-1)

其中：

R^{10} 係如上文所述；

各 X^7 至 X^{10} 獨立地為 CR^{12} 或N，其中 R^{12} 在每次出現時為H或選自 C_{1-20} 烴基及拉電子基團之取代基。較佳地，該拉電子基團為F、Cl、Br或CN，更佳為F、Cl或CN；及

X^{60} 及 X^{61} 獨立地為CN、 CF_3 或 $COOR^{40}$ ，其中 R^{40} 在每次出現時為H或取代基，較佳為H或 C_{1-20} 烴基。較佳地， X^{60} 及 X^{61} 各為CN。

【0086】該 C_{1-20} 烴基 R^{12} 可選自 C_{1-20} 烷基；未取代之苯基；及經一或多個 C_{1-12} 烷基取代之苯基。

【0087】式(IIIId)之示例性基團包括：

(VIc)之R⁸基團可經連接以形成雙環，例如噻吩并吡嗪。

【0103】 R⁸較佳為H、C₁₋₂₀烷基、-COO-C₁₋₁₉烷基、C₁₋₁₉烷氧基或C₁₋₁₉硫烷基。

電子供給基團D¹及D²

【0104】 電子供給基團D¹及D²較佳為稠合芳族或雜芳族基團，更佳為含有3個或更多個環之稠合雜芳族基團。

【0105】 至少一個D¹及/或至少一個D²含有至少4個稠合環。較佳地，各D¹及/或各D²含有至少4個稠合環。最佳地，D¹及D²在每次出現時含有至少4個稠合環。

【0106】 D¹及D²可相同或不同。較佳地，其相同。

【0107】 特佳之電子供給基團包括稠合噻吩或呋喃環，視需要為含有噻吩或呋喃環及一或多個選自苯、環戊二烯、四氫吡喃、四氫噻喃及吡啶環之環之稠合環，該等環中之各者為未經取代或經一或多個取代基取代。

【0108】 具有至少4個稠合環之示例性電子供給基團D¹及D²包括式(VIIa)至(VIIs)之基團：

【0111】 在一些實施例中， Ar^3 可為芳族基團，例如苯基。

【0112】 Ar^3 (若存在的話)之一或多個取代基可選自 C_{1-12} 烷基，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、 NR^7 、COO或CO置換且該烷基之一或多個H原子可經F置換。

【0113】 較佳地，各 R^{54} 係選自由以下組成之群：

H；

F；

直鏈、分支鏈或環狀 C_{1-20} 烷基，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、 NR^7 、CO或COO置換，其中 R^7 為 C_{1-12} 烴基且該 C_{1-20} 烷基之一或多個H原子可經F置換；及

式 $(\text{Ak})_u-(\text{Ar}^7)_v$ 之基團，其中Ak為 C_{1-20} 伸烷基鏈，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、 NR^7 、CO或COO置換；u為0或1； Ar^7 在每次出現時獨立地為芳族或雜芳族基團，其為未經取代或經一或多個取代基取代；且v為至少1，視需要為1、2或3。

【0114】 Ar^7 (若存在的話)之取代基較佳係選自F；Cl； NO_2 ；CN；及 C_{1-20} 烷基，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、 NR^7 、CO或COO置換且一或多個H原子可經F置換。較佳地， Ar^7 為苯基。

【0115】 較佳地， R^{54} 為 C_{1-20} 烴基，例如 C_{1-20} 烷基、未經取代之芳基、或經一或多個 C_{1-12} 烷基取代之芳基。該芳基較佳為苯基。

【0116】 較佳地，各 R^{51} 為H。

【0117】 視需要， R^{53} 在每次出現時獨立地選自 C_{1-20} 烷基，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、 NR^7 、COO或CO置換且該烷基之一或多個H原子可經F置換；及苯基，其為未經取代或經一或多個取代基，視需

要一或多個C₁₋₁₂烷基取代，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、NR⁷、COO或CO置換且該烷基之一或多個H可經F置換。

【0118】 較佳地，R⁵⁵如本文中任何處所述為H或C₁₋₃₀烴基。

【0119】 在一些實施例中，y¹及y²各為1。

【0120】 在一些實施例中，y¹及y²中之至少一者為大於1。在此等實施例中，D¹及/或D²基團之鏈可分別以任何定向連接。

電子供給材料

【0121】 塊體異質接面層如本文所述包含電子供給材料及如本文所述之式(I)之化合物。

【0122】 示例性供體材料揭示於例如WO2013051676中，其內容以引用之方式併入本文中。

【0123】 該電子供給材料可為非聚合物或聚合物材料。

【0124】 在一個較佳實施例中，該電子供給材料為有機結合聚合物，其可為均聚物或共聚物，包括交替、無規或嵌段共聚物。該結合聚合物較佳為包含交替電子供給重複單元及電子接收重複單元之供體-受體聚合物。

【0125】 較佳為非結晶或半結晶結合有機聚合物。

【0126】 更佳地，該電子供給聚合物為具有通常介於2.5 eV與1.5 eV之間，較佳介於2.3 eV與1.8 eV之間之低能帶隙之結合有機聚合物。視需要，該電子供給聚合物具有距真空能階不大於5.5 eV之HOMO能階。視需要，該電子供給聚合物具有距真空能階至少4.1 eV之HOMO能階。至於示例性電子供給聚合物，可提及選自以下之聚合物：結合烴或雜環聚合物，包括聚并苯、聚苯胺、聚萸(polyazulene)、聚苯并呋喃、聚萸、聚呋

喃、聚茛并茛、聚吡啶、聚伸苯基、聚吡啶、聚茛、聚噻吩、聚吡啶、聚三芳基胺、聚(伸苯基乙烯)、聚(3-取代之噻吩)、聚(3,4-二取代之噻吩)、聚噻吩、聚(3-取代之噻吩)、聚(3,4-二取代之噻吩)、聚(雙噻吩)、聚(三噻吩)、聚(雙噻吩)、聚(三噻吩)、聚噻吩并[2,3-b]噻吩、聚噻吩并[3,2-b]噻吩、聚苯并噻吩、聚苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩、聚異噻吩、聚(單取代之吡咯)、聚(3,4-二取代之吡咯)、聚-1,3,4-噁二唑、聚異噻吩、其衍生物及共聚物。

【0127】 供體聚合物之較佳實例為聚茛及聚噻吩(其各者可經取代)之共聚物，及包含基於苯并噻二唑之重複單元及基於噻吩之重複單元(其各者可經取代)之聚合物。

【0128】 一特佳之供體聚合物包含以聚合物之重複單元提供之供體單元(VIIIa)，最佳具有電子接收重複單元，例如如本文所述的以聚合物重複單元提供之二價電子接收單元。

另外電子接收材料

【0129】 在一些實施例中，如本文所述的式(I)之化合物為塊體異質界面層之唯一電子接收材料。

【0130】 在一些實施例中，該塊體異質界面層含有式(I)之化合物及一或多種其他電子接收材料。該一或多種其他電子接收材料可選自非富勒烯受體及富勒烯。

【0131】 非富勒烯受體描述於例如Cheng等人，「Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors」，Nature Photonics，第12卷，第131至142頁(2018)中，該案之內容以引用之方式併入本文中，且其包括(但不限於) PDI、ITIC、ITIC、IEICO及其衍生

(doctor blade coating)、鋼絲棒塗佈(wire bar coating)、狹縫塗佈、噴墨印刷、網版印刷、凹版印刷及柔版印刷)沉積。

【0139】該調配物之一或多種溶劑可視需要包含以下或由以下組成：經一或多個選自氯、C₁₋₁₀烷基及C₁₋₁₀烷氧基之取代基取代之苯，其中兩個或更多個取代基可經連接以形成可為未經取代或經一或多個C₁₋₆烷基取代之環，視需要係甲苯、二甲基、三甲基苯、四甲基苯、苯甲醚、二氫茚及其烷基取代之衍生物、及四氫萘(tetralin)及其烷基取代之衍生物。

【0140】該調配物可包含兩種或更多種溶劑之混合物，較佳係包含至少一種經一或多個如上文所述的取代基取代之苯及一或多種其他溶劑之混合物。該一或多種其他溶劑可選自酯，視需要係烷基或芳基羧酸之烷基酯或芳基酯，視需要係苯甲酸C₁₋₁₀烷基酯、苯甲酸苄酯或二甲氧基苯。在較佳實施例中，使用三甲基苯及苯甲酸苄酯之混合物作為溶劑。在其他較佳實施例中，使用三甲基苯及二甲氧基苯之混合物作為溶劑。

【0141】除了電子接收材料、電子供給材料及一或多種溶劑外，該調配物可包含其他組分。作為此類組分之實例，可提及黏著劑、消泡劑、除氣劑、黏度增強劑、稀釋劑、助劑、流動改良劑、著色劑、染料或顏料、敏化劑、穩定劑、奈米粒子、表面活性化合物、潤滑劑、潤濕劑、分散劑及抑制劑。

有機電子裝置

【0142】如本文所述的聚合物或組合物可以有機電子裝置之活性層提供。在一個較佳實施例中，有機光響應裝置，更佳有機光偵測器之塊體異質界面層包含如本文所述的組合物。

【0143】圖1說明根據本發明之一些實施例之有機光響應裝置。該

有機光響應裝置包括陰極103、陽極107及配置在該陽極與該陰極之間的塊體異質接面層105。該有機光響應裝置可支撐於基板101（視需要玻璃或塑膠基板）上。

【0144】 該陽極及陰極中之各者可獨立地為單一導電層或可包括複數個層。

【0145】 該陽極及陰極中之至少一者為透明使得入射於裝置上的光可到達塊體異質接面層。在一些實施例中，該陽極及陰極二者均為透明。透明電極之透光率可根據用於與有機光偵測器一起使用的光源之發射波長選擇。

【0146】 圖1說明其中陰極配置在基板與陽極之間之配置。在其他實施例中，陽極可配置在陰極與基板之間。

【0147】 該有機光響應裝置可包括除顯示於圖1中之陽極、陰極及塊體異質接面層之外的層。在一些實施例中，電洞傳輸層配置在陽極與塊體異質接面層之間。在一些實施例中，電子傳輸層配置在陰極與塊體異質接面層之間。在一些實施例中，功函數修改層配置在塊體異質接面層與陽極之間，及/或配置在塊體異質接面層與陰極之間。

【0148】 OPD之面積可為小於約3 cm²、小於約2 cm²、小於約1 cm²、小於約0.75 cm²、小於約0.5 cm²或小於約0.25 cm²。視需要，各OPD可為OPD陣列之一部分，其中各OPD為具有如本文所述的面積，視需要小於1 mm²，視需要在0.5微米²至900微米²之範圍內之面積之陣列之像素。

【0149】 該基板可為(但不限於)玻璃或塑膠基板。該基板可為無機半導體。在一些實施例中，該基板可為矽。例如，該基板可為矽晶圓。基

板若處於使用下為透明，則入射光傳輸穿過基板及由該基板所支撐的電極。

【0150】塊體異質接面層含有如本文所述的聚合物及電子接收化合物。該塊體異質接面層可由此等材料組成或可包含一或多種其他材料，例如一或多種其他電子供給材料及/或一或多種其他電子接收化合物。

應用

【0151】一種電路可包括連接至電壓源以用於施加逆向偏壓至裝置及/或經組態成測定光電流之裝置之OPD。施加至光偵測器之電壓可為可變。在一些實施例中，該光偵測器可在處於使用下時繼續偏壓。

【0152】在一些實施例中，光偵測器系統包括複數個如本文所述的光偵測器，諸如攝影機之影像感測器。

【0153】在一些實施例中，感測器可包括如本文所述的OPD及光源，其中該OPD經組態成接收從光源發射的光。在一些實施例中，該光源具有至少900 nm，較佳至少1000 nm，視需要在1000至1500 nm之範圍內之峰值波長。

【0154】發明人已發現，包含式(I)之電子接收單元之材料可用於在較長波長，特別是1300至1400 nm下之光之偵測。

【0155】在一些實施例中，來自光源之光在到達OPD之前可改變或可不改變。例如，該光可在其到達OPD之前被反射、過濾、下轉換(down-converted)或上轉換(up-converted)。

【0156】如本文所述的有機光響應裝置可為有機光伏打裝置或有機光偵測器。如本文所述的有機光偵測器可用於寬廣範圍之應用(包括(但不限於)偵測環境光之存在及/或亮度)中及用於包括有機光偵測器及光源之感

測器中。該光偵測器可經組態成使得從光源發射的光入射於光偵測器上且可例如由於物體(例如配置在光源與有機光偵測器之間的光路徑中之樣品中之靶材料)之光之吸收、反射及/或發射而偵測到光之波長及/或亮度之變化。該樣品可為非生物樣品(例如水樣品)，或取自於人類或動物個體之生物樣本。該感測器可為(但不限於)氣體感測器、生物感測器、X射線成像裝置、影像感測器(諸如攝影機影像感測器)、運動感測器(例如用於安全應用中)、近接感測器或指紋感測器。1D或2D光感測器陣列可在影像感測器中包括複數個如本文所述的光偵測器。該光偵測器可經組態成偵測從靶分析物發射的光，該靶分析物在由光源照射後發射光或結合至發光標籤，該發光標籤在由光源照射後發射光。該光偵測器可經組態成偵測由靶分析物或結合至其之發光標籤發射的光之波長。

實例

化合物實例1

【0157】 化合物實例1係根據以下反應方案來製備：

A₁-Type Acceptor Enables High Performance Nonfullerene Polymer Solar Cells with High V_{oc} and PCE Simultaneously」, Small 2020, 16, 1907681中所述來製備。

化合物2

【0159】 將化合物1 (3.94 g, 1.97 mmol)含在甲苯(100 mL)中之溶液除氣45分鐘。添加中間物1 (0.29 g, 0.82 mmol)、Pd₂(dba)₃ (0.06 g, 0.07 mmol)及P(o-Tol)₃ (0.08 g, 0.25 mmol), 且在氮氣下將該混合物加熱至65°C 3.5小時, 然後在室溫下攪拌過夜。此後, 添加另外觸媒(60 mg)及配體(75 mg), 然後將該溶液加熱至100°C 1小時。添加另外90 mg BisBT-diBr (50 mg), 然後在100°C下再加熱該溶液4.5小時。此後, 將該混合物冷卻至室溫且在真空中移除溶劑以得到紅色/棕色固體。藉由管柱層析(庚烷/二氯甲烷及甲苯/庚烷)純化粗殘餘物以得到呈暗紅色/棕色固體之化合物2 (100 g)。

化合物3

【0160】 在氮氣下將化合物2 (0.90 g, 0.45 mmol)添加至DMF (30 mL)且緩慢加熱該混合物直至其溶解。然後利用冰浴將該混合物冷卻至約2°C。滴加(維持溫度< 5°C) POCl₃ (0.45 mL, 4.47 mmol)。一旦添加完成, 立刻在室溫下攪拌該混合物15分鐘, 然後加熱至80°C 3.5小時。然後將反應冷卻至室溫且用飽和乙酸鈉淬滅, 然後添加另外水。以甲苯萃取該混合物三次且將有機相組併, 然後以水性NaCl萃取以移除任何殘餘DMF。藉由管柱層析(甲苯)純化粗殘餘物以得到呈紅色/棕色固體之化合物3 (0.99 g)。

化合物實例1

【0161】 在氮氣下將化合物3 (0.63 g, 0.30 mmol)、中間物2 (0.39 g, 1.52 mmol)及對甲苯磺酸(0.43 g, 2.28 mmol)放置於燒瓶中。添加甲苯(8 mL)及乙醇(16 mL)，然後用氮氣淨化該混合物15分鐘。然後將其加熱升至65°C過夜。在冷卻至室溫之後，過濾其，用熱EtOH (25 mL)洗滌兩次，用熱MeOH (25 mL)洗滌三次，然後用戊烷(25 mL)洗滌三次以得到0.66 g黑色固體。經由管柱層析(二氯甲烷/庚烷)純化粗產物，溶解於二氯甲烷(10 mL)中，然後再沉澱至戊烷(100 mL)中以得到呈黑色固體之化合物實例1 (0.23 g)。

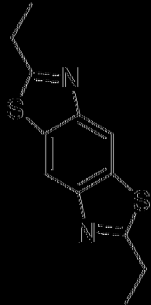
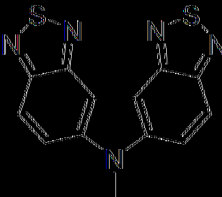
【0162】 ^1H NMR (300 MHz, THF- d_8): δ 9.15 (bs, 2H), 9.01 (d, 3.93 Hz, 2H), 8.42 (s, 2H), 8.12 (s, 2H), 8.05 (bs, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.38 (d, 8.11 Hz, 8H), 7.27 (d, 7.73 Hz, 8H), 7.13 (t, 7.93 Hz, 16H), 2.58 (t, 7.01 Hz, 16H), 1.62-1.57 (m, 16H), 1.36-1.28 (m, 48H), 0.89-0.85 (m, 24H)。

【0163】 LCMS (APCI+ve): 2513.45 ([M]⁺)。

吸收光譜

【0164】 化合物實例1在鄰二氯苯溶液中之吸收光譜顯示於圖2中。此與下文所說明的比較化合物1之吸收光譜重疊，此點從Zhang等人，「Electron-Deficient and Quinoid Central Unit Engineering for Unfused Ring-Based A_1 -D- A_2 -D- A_1 -Type Acceptor Enables High Performance Nonfullerene Polymer Solar Cells with High V_{oc} and PCE Simultaneously」, Small, DOI: 10.1002/sml.201907681再現。

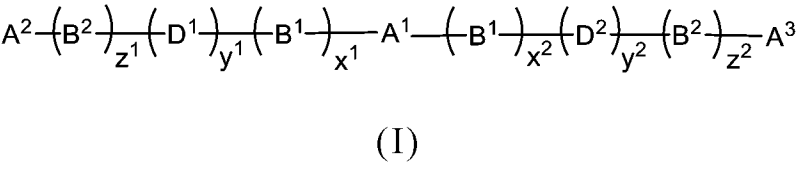
【0165】 如圖2中所顯示，化合物實例1之吸收峰在約1000 nm處，而比較化合物1之吸收峰為約700 nm。

受體單元 A ¹	HOMO/ eV	LUMO /eV
	-6.02	-1.25
	-6.95	-2.60
	-5.72	-2.15
	-5.99	-2.75
	-5.80	-2.82
	-6.17	-2.93

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種式(I)化合物：



其中：

A¹為包含至少3個稠合芳族環之二價雜芳族電子接收基團；

A²及A³各獨立地為單價電子接收基團；

D¹及D²在每次出現時獨立地為電子供給基團，其中至少一次出現的D¹及D²中之至少一者為包含至少4個稠合環之稠合雜芳族基團；

B¹及B²在每次出現時獨立地為橋接基團；

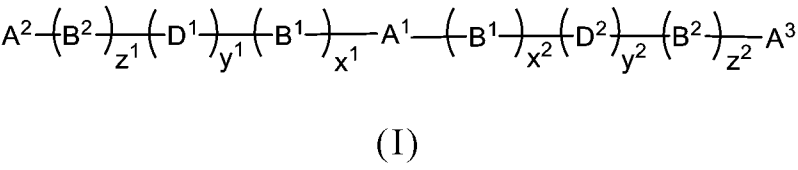
x¹及x²各獨立地為0、1、2或3；

y¹及y²各獨立地為至少1；及

z¹及z²各獨立地為0、1、2或3。

【請求項2】

一種式(I)化合物：



其中：

A¹為具有距真空能階大於2.70 eV之模型化LUMO之二價雜芳族電子接收基團；

A²及A³各獨立地為單價電子接收基團；

D¹及D²在每次出現時獨立地為電子供給基團，其中至少一次出現的

D¹及D²中之至少一者為包含至少4個稠合環之稠合雜芳族基團；

B¹及B²在每次出現時獨立地為橋接基團；

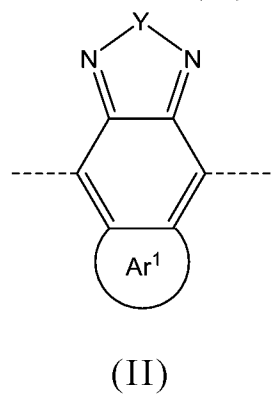
x¹及x²各獨立地為0、1、2或3；

y¹及y²各獨立地為至少1；及

z¹及z²各獨立地為0、1、2或3。

【請求項3】

如請求項1或2之化合物，其中A¹為式(II)之基團：



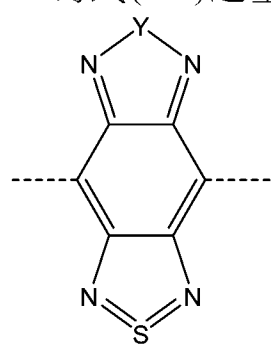
其中：

Ar¹為單環或多環芳族或雜芳族基團；及

Y為O、S、NR⁴或R¹-C=C-R¹，其中R¹在每次出現時獨立地為H或取代基，其中兩個取代基R¹可經連接以形成單環或多環；及R⁴為H或取代基。

【請求項4】

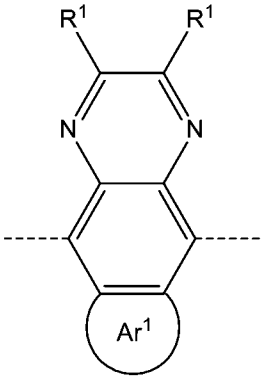
如請求項3之化合物，其中A¹為式(IIa)之基團：



(IIa)。

【請求項5】

如請求項3之化合物，其中該式(II)之基團具有式(IIb)：



(IIb)。

【請求項6】

如請求項5之化合物，其中該等兩個R¹基團未經連接。

【請求項7】

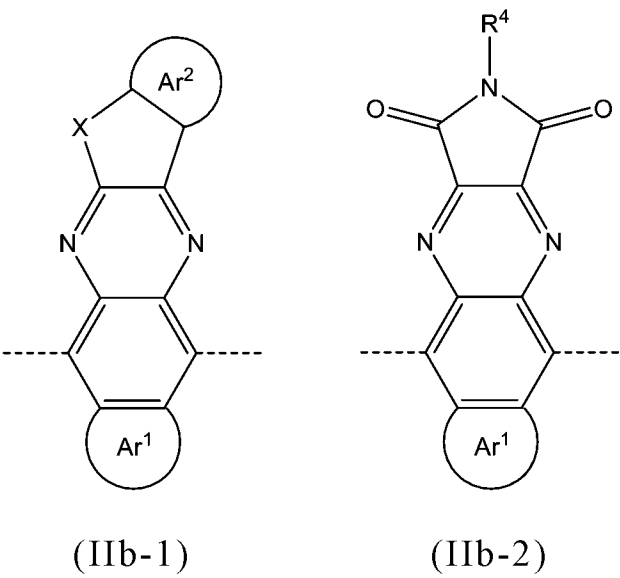
如請求項6之化合物，其中各R¹獨立地選自H；F；CN；NO₂；C₁₋₂₀烷基，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、CO、COO、NR⁴、PR⁴或Si(R³)₂置換且一或多個H原子可經F置換；及芳基或雜芳基，其可為未經取代或經一或多個取代基取代，其中R³及R⁴各獨立地為H或取代基。

【請求項8】

如請求項5之化合物，其中該等兩個R¹基團經連接。

【請求項9】

如請求項8之化合物，其中該式(IIb)化合物具有式(IIb-1)或(IIb-2)：



其中

Ar²為芳族或雜芳族基團，其為未經取代或經一或多個取代基取代；

及

X係 選 自 O、S、SO₂、NR⁴、PR⁴、C(R³)₂、Si(R³)₂、C=O、C=S 及 C=C(R⁵)₂，其中 R³及 R⁴在每次出現時獨立地選自 H 及取代基且 R⁵在每次出現時獨立地為拉電子基團。

【請求項10】

如請求項9之化合物，其中 Ar²為苯，其為未經取代或經一或多個取代基取代。

【請求項11】

如請求項2之化合物，其中 A¹為稠合至包含至少一個氮環原子之5員或6員雜芳族基團之噻吩。

【請求項12】

如前述請求項中任一項之化合物，其中 x¹及 x²中之至少一者為至少1 且 B¹在每次出現時獨立地選自伸乙烯基、伸芳基、伸雜芳基、伸芳基伸乙烯基及伸雜芳基伸乙烯基，其各者為未經取代或經一或多個取代基取代。

【請求項13】

如前述請求項中任一項之化合物，其中 z^1 及 z^2 中之至少一者為至少1且 B^2 在每次出現時獨立地選自伸乙烯基、伸芳基、伸雜芳基、伸芳基伸乙烯基及伸雜芳基伸乙烯基，其各者為未經取代或經一或多個取代基取代。

【請求項14】

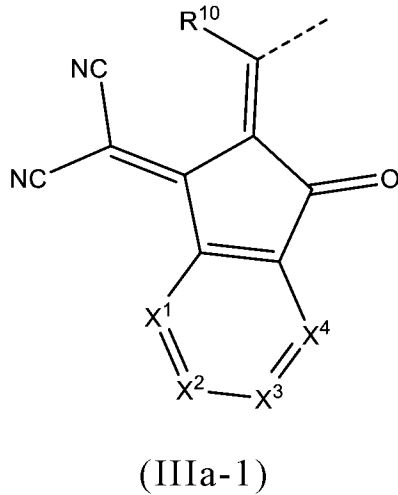
如前述請求項中任一項之化合物，其中 D^1 及 D^2 各獨立地選自式(VIIa)至(VIIp)之單元：

T¹、T²及T³各獨立地表示芳基或雜芳基環，其可稠合至一或多個其他環且T¹、T²及T³中之各者獨立地為未經取代或經一或多個取代基取代；及

Ar⁸為稠合雜芳族基團，其為未經取代或經一或多個取代基取代且其係結合至B²之芳族C原子且結合至B²之硼取代基。

【請求項17】

如請求項16之化合物，其中A²及A³中之至少一者為式(IIIa-1)之基團：



其中：

各X¹至X⁴獨立地為CR¹²或N，其中R¹²在每次出現時為H或選自C₁₋₂₀烴基及拉電子基團之取代基。

【請求項18】

如前述請求項中任一項之化合物，其中該聚合物具有大於900 nm之吸收峰。

【請求項19】

一種組合物，其包含電子供給材料及電子接收材料，其中該電子接收材料為如前述請求項中任一項之化合物。

【請求項20】

一種有機電子裝置，其包括包含如前述請求項中任一項之化合物或組合物之活性層。

【請求項21】

如請求項20之有機電子裝置，其中該有機電子裝置為有機光響應裝置，其包括配置在陽極與陰極之間的塊體異質接面層且其中該塊體異質接面層包含如請求項19之組合物。

【請求項22】

如請求項21之有機電子裝置，其中該有機光響應裝置為有機光偵測器。

【請求項23】

一種光感測器，其包含光源及如請求項22之有機光偵測器，其中該光感測器經組態成偵測從光源發射的光。

【請求項24】

如請求項23之光感測器，其中該光源發射具有大於900 nm之峰波長之光。

【請求項25】

一種調配物，其包含溶解或分散於一或多種溶劑中之如請求項1至19中任一項之化合物或組合物。

【請求項26】

一種形成如請求項20至22中任一項之有機電子裝置之方法，其中該活性層之形成包括沉積如請求項25之調配物至表面上及蒸發該一或多種溶劑。

