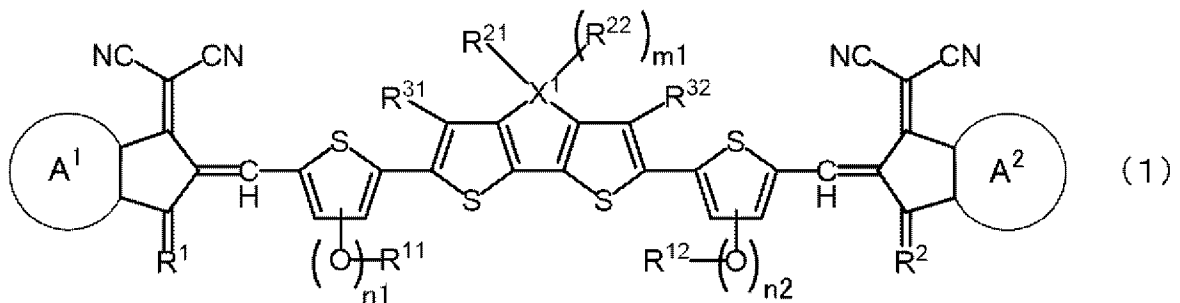


【發明摘要】

【中文發明名稱】 化合物、有機薄膜、以及有機光檢測器

【中文】

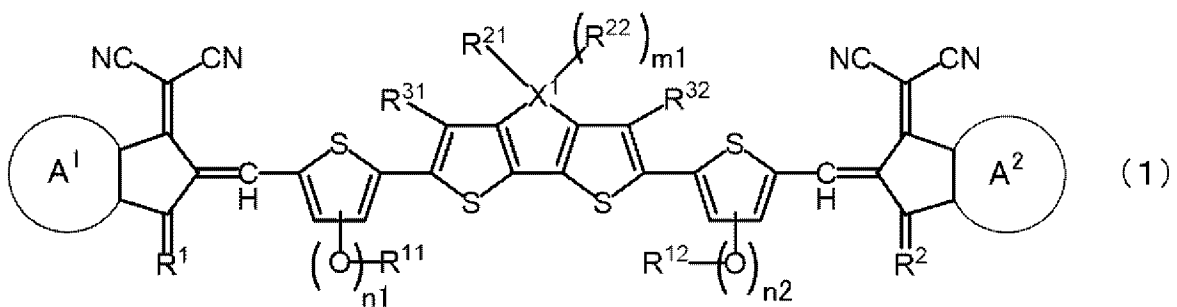
本發明提供一種式(1)表示的化合物，其能夠達成紅外吸收波長的長波長化、暗電流 I_d 的降低及光檢測的ON/OFF比的提升中的至少一個。



式中， X^1 為碳原子、氮原子或矽原子； X^1 為碳原子或矽原子時， m_1 為1； X^1 為氮原子時， m_1 為0。 A^1 、 A^2 分別獨立地表示可具有取代基的苯環或可具有取代基的噻吩環。 R^1 、 R^2 分別獨立地表示 $C(CN)_2$ 或O。其中， A^1 為苯環時，(1) R^1 為 $C(CN)_2$ 、或者(2) R^1 為O且 X^1 為氮原子； A^2 為苯環時，(3) R^2 為 $C(CN)_2$ 、或者(4) R^2 為O且 X^1 為氮原子。 R^{31} 、 R^{32} 分別獨立地表示氫或碳數1至30的烷基。 n_1 、 n_2 分別獨立地為0或1。

【指定代表圖】 無。

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 化合物、有機薄膜、以及有機光檢測器

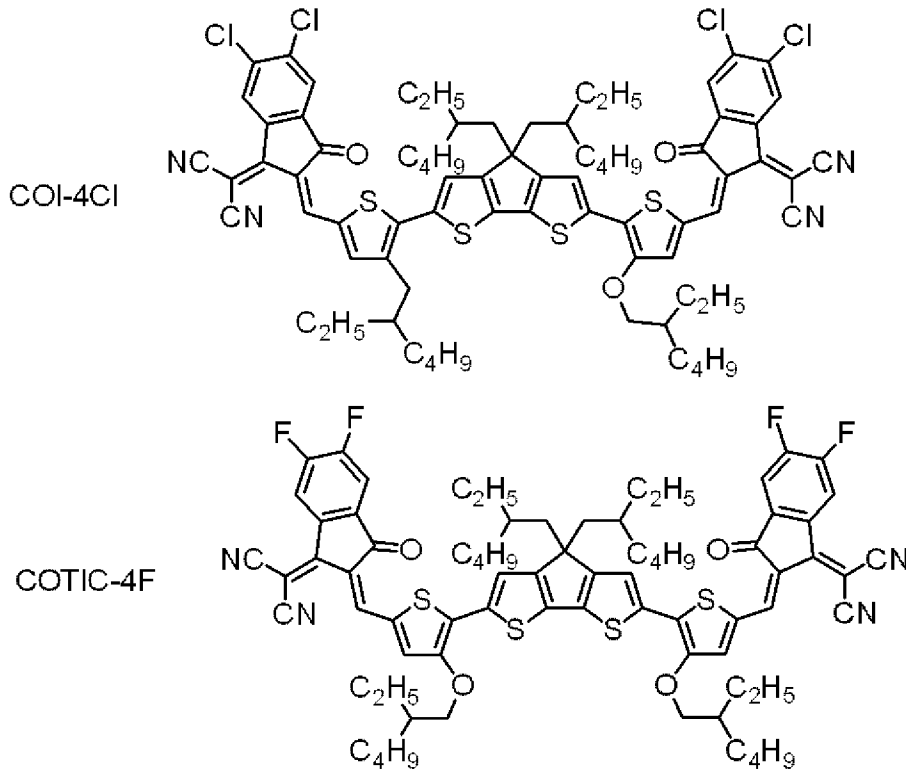
【技術領域】

【0001】 本發明係有關於一種作為有機光半導體有用的化合物。

【先前技術】

【0002】 有機光半導體係被利用在有機太陽電池(OSC)、有機光檢測器(OPD)等的光電子工學機器等，且使用了各種p型材料(施體材料)或n型材料(受體材料)。近年來，在紅外光電子光學機器的領域，狹窄帶隙(band gap)的n型低分子材料受到矚目，且作為非富勒烯(fullerene)型的受體材料，下列所示的COI-4Cl、COTIC-4F等廣為人知(專利文獻1、專利文獻2等)。

【0003】 [化學式1]



[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]美國專利申請公開第2020/0328357號說明書。

[專利文獻2]美國專利申請公開第2019/0157581號說明書。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 但是，前述COI-4Cl、COTIC-4F等係將紅外線的吸收波長進一步長波長化，在暗電流 I_d 或光檢測的ON/OFF比等的任一者中，存在進一步改善的餘地。本發明係著眼於上述情事而成，其目的在於達成紅外吸收波長的長波長化、暗電流 I_d 的降低以及光檢測的ON/OFF比的提升中的至少1個。

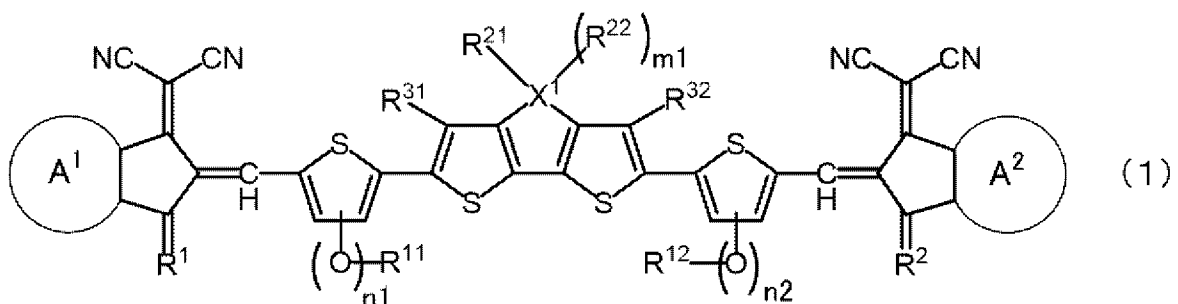
[用以解決課題之手段]

【0006】 本發明人為了解決前述課題，積極檢討的結果，藉由採用具有特定結構的新穎化合物作為非富勒烯型受體材料，達成紅外吸收波長的長波長化、暗電流 I_d 的降低以及光檢測的ON/OFF比的提升中的至少1個，從而完成本發明。

【0007】 亦即，本發明包含以下的發明。

[1] 一種化合物，係以式(1)表示：

[化學式2]



(式中， X^1 為碳原子、氮原子或矽原子； X^1 為碳原子或矽原子時， $m1$ 為1； X^1 為氮原子時， $m1$ 為0。

A^1 、 A^2 分別獨立地表示可具有取代基的苯環或可具有取代基的噻吩環； R^1 、 R^2 分別獨立地表示 $C(CN)_2$ 或O；其中， A^1 為苯環時，(1) R^1 為 $C(CN)_2$ 、或者(2) R^1 為O且 X^1 為氮原子； A^2 為苯環時，(3) R^2 為 $C(CN)_2$ 、或者(4) R^2 為O且 X^1 為氮原子； R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 、 R^{22} 分別獨立地表示碳數6至30的烷基； R^{31} 、 R^{32} 分別獨立地表示氫或碳數1至30的烷基； $n1$ 、 $n2$ 分別獨立地為0或1。)

[2]如前述[1]所記載之化合物，其中在 A^1 及 A^2 分別獨立地鍵結有0個至2個鹵素原子。

[3]一種有機薄膜，係包含有前述[1]或[2]所記載之化合物。

[4]一種有機光檢測器，係在受光部具備有前述[3]所記載之有機薄膜。

[發明功效]

【0008】藉由使用前述式(1)的化合物，能夠達成紅外吸收波長的長波長化、暗電流 I_d 的降低以及光檢測的ON/OFF比的提升中的至少1個。

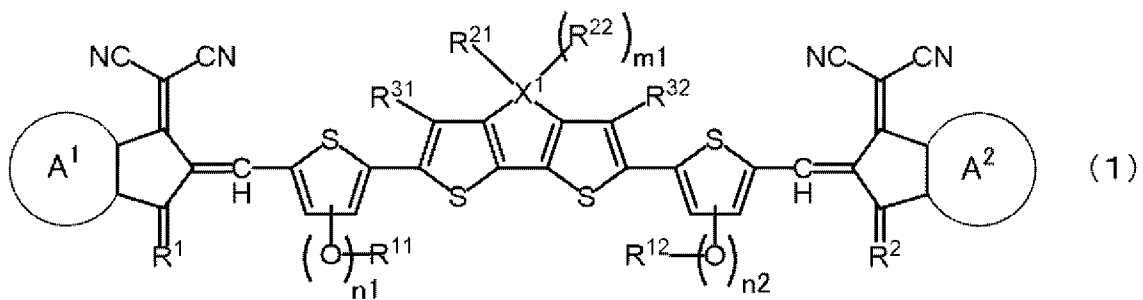
【實施方式】

【0009】以下，針對本發明進行說明。此外，以下有時候將「式(x)所表示的化合物」僅稱為「化合物(x)」。

【0010】1. 化合物

本發明的化合物係由以下的式(1)所表示的化合物。

【0011】[化學式3]



(1)

【0012】 式中， X^1 為碳原子、氮原子或矽原子； X^1 為碳原子或矽原子時， m_1 為1； X^1 為氮原子時， m_1 為0。

A^1 、 A^2 分別獨立地表示可具有取代基的苯環或可具有取代基的噻吩環； R^1 、 R^2 分別獨立地表示 $C(CN)_2$ 或O；其中， A^1 為苯環時，(1) R^1 為 $C(CN)_2$ 、或者(2) R^1 為O且 X^1 為氮原子； A^2 為苯環時，(3) R^2 為 $C(CN)_2$ 、或者(4) R^2 為O且 X^1 為氮原子； R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 、 R^{22} 分別獨立地表示碳數6至30的烷基； R^{31} 、 R^{32} 分別獨立地表示氫或碳數1至30的烷基； n_1 、 n_2 分別獨立地為0或1。

【0013】 X^1 只要為碳原子、氮原子或矽原子即可，然而就提升ON/OFF比的觀點或降低暗電流 I_d 的觀點而言， X^1 較佳為碳原子或矽原子，更佳為碳原子。

【0014】 R^{11} 、 R^{12} 分別獨立地較佳為碳數6至25的烷基，更佳為碳數7至20的烷基，進而佳為碳數8至15的烷基，尤其佳為碳數8至12的烷基。 R^{11} 與 R^{12} 更佳為彼此相同。

【0015】 X^1 為碳原子或矽原子時， R^{21} 、 R^{22} 較佳為分別獨立地為碳數6至25的烷基，更佳為碳數7至20的烷基，進而佳為碳數8至15的烷基，尤其佳為碳數8至12的烷基。 R^{21} 與 R^{22} 更佳為彼此相同。

【0016】 X^1 為氮原子時， R^{21} 較佳為碳數6至30的烷基，更佳為碳數7至25的烷基，進而佳為碳數8至20的烷基，尤其佳為碳數8至17的烷基。尤其在 A^1 為

苯環、 R^1 為O且 X^1 為氮原子時或者 A^2 為苯環、 R^2 為O且 X^1 為氮原子時， R^{21} 較佳為碳數6至30的烷基，更佳為碳數8至28的烷基，進而佳為碳數12至25的烷基。

【0017】 作為 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 、 R^{22} ，較佳為分別獨立地為脂肪族烴基，更佳為直鏈狀或分支鏈狀的烷基，進而佳為分支鏈狀的烷基，進而更佳為對直鏈狀烷基鍵結直鏈狀烷基而成的基(正烷基-正烷基)，尤其佳為在直鏈狀烷基的1位或2位形成分支的烷基(1-正烷基-正烷基、2-正烷基-正烷基等的1-烷基烷基或2-烷基烷基)。在1-烷基烷基中，成為主幹的烷基的碳數較佳為比鍵結於1位的烷基多1個(亦即，成為1- C_x 烷基- C_{x+1} 烷基； C_x 表示烷基的碳數為x)。作為 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 、 R^{22} ，具體而言，可列舉：正己基等碳數6的烷基；正庚基等碳數7的烷基；正辛基、1-正丁基-正丁基、1-正丙基-正戊基、1-乙基-正己基、2-乙基-正己基、3-乙基己基、4-乙基己基、1-甲基庚基、2-甲基庚基、6-甲基庚基、2,4,4-三甲基戊基、2,5-二甲基己基等碳數8的烷基；正壬基、1-正丙基己基、2-正丙基己基、1-乙基庚基、2-乙基庚基、1-甲基辛基、2-甲基辛基、6-甲基辛基、1-正-四-正庚基、2,3,3,4-四甲基戊基、3,5,5-三甲基己基等碳數9的烷基；正癸基、1-正戊基戊基、1-正丁基己基、2-正丁基己基、1-正丙基庚基、1-乙基辛基、2-乙基辛基、1-甲基壬基、2-甲基壬基、3,7-二甲基辛基等碳數10的烷基；正十一烷基、1-正丁基庚基、2-正丁基庚基、1-正丙基辛基、2-正丙基辛基、1-乙基壬基、2-乙基壬基、1-正戊基-正己基等碳數11的烷基；正十二烷基、1-正戊基庚基、2-正戊基庚基、1-正丁基辛基、2-正丁基辛基、1-正丙基壬基、2-正丙基壬基等碳數12的烷基；正十三烷基、1-正戊基辛基、2-正戊基-正辛基、1-正丁基壬基、2-正丁基壬基、1-甲基十二烷基、2-甲基十二烷基等碳數13的烷基；正十四烷基、1-正庚基庚基、1-正己基辛基、2-正己基辛基、1-正戊基壬基、2-正戊基壬基等碳數14的烷基；正十

五烷基、1-正庚基辛基、1-正庚基-正辛基、1-正己基壬基、2-正己基壬基等碳數15的烷基；正十六烷基、2-正己基癸基、1-正辛基辛基、1-正庚基壬基、2-正庚基壬基等碳數16的烷基；正十七烷基、1-正辛基-正壬基等碳數17的烷基；正十八烷基、1-正壬基壬基等碳數18的烷基；正十九烷基、1-正壬基-正癸基等碳數19的烷基；正二十烷基、2-正辛基十二烷基等碳數20的烷基；正二十一烷基、1-正癸基-正十一烷基等碳數21的烷基；正二十二烷基等碳數22的烷基；正二十三烷基、1-正十一烷基-正十二烷基等碳數23的烷基；正二十四烷基、2-正癸基十四烷基等碳數24的烷基；正二十五烷基等、1-正十二烷基-正十三烷基之碳數25的烷基；正二十六烷基等碳數26的烷基；正二十七烷基、1-正十三烷基-正十四烷基等碳數27的烷基；正二十八烷基等碳數28的烷基；正二十九烷基、1-正十四烷基-正十五烷基等碳數29的烷基；正三十烷基等碳數30的烷基等。

【0018】 R^{31} 、 R^{32} 分別獨立地表示氫或碳數1至30的烷基。關於 R^{31} 、 R^{32} 中的碳數6至30的烷基的例示，與上述 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 、 R^{22} 等相同，作為碳數1至5的烷基，具體而言，可列舉：作為甲基之碳數1的烷基；作為乙基之碳數2的烷基；正丙基等碳數3的烷基；正丁基等碳數4的烷基；正戊基等碳數5的烷基等。

【0019】 A^1 、 A^2 分別獨立地表示可具有取代基的苯環或可具有取代基的噻吩環。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉：鹵素原子、碳數1至6的烷基、碳數1至6的烷氧基等，其中較佳為鹵素原子，更佳為氟原子、氯原子或溴原子，進而佳為碘原子。再者，較佳為在 A^1 及 A^2 分別獨立地鍵結有0個至2個鹵素原子，更佳為0個或1個。就實現暗電流 I_d 的降低以及光檢測的ON/OFF比的提升之觀點而言，較佳為 A^1 、 A^2 的至少一個為可具有取代基的噻吩環，更佳為 A^1 、 A^2 均為可具有取代基的噻吩環。

【0020】 R^1 、 R^2 分別獨立地表示 $C(CN)_2$ 或 O 。在 A^1 為噻吩環時，可為 $C(CN)_2$ ，亦可為 O ，但是就實現暗電流 I_d 的降低以及光檢測的ON/OFF比的提升之觀點而言，較佳為 R^1 、 R^2 均為 O 。另一方面，在 A^1 為苯環時， R^1 為 $C(CN)_2$ 、或者 R^1 為 O 且 X^1 為氮原子， A^2 為苯環時， R^2 為 $C(CN)_2$ 、或者 R^2 為 O 且 X^2 為氮原子。

【0021】 就實現暗電流 I_d 的降低以及光檢測的ON/OFF比的提升之觀點而言，較佳為 A^1 及 A^2 為可具有取代基的噻吩環，且 X^1 為碳原子或矽原子，更佳為 A^1 及 A^2 為可具有取代基的噻吩環， X^1 為碳原子或矽原子，且 R^1 及 R^2 為 O 。

【0022】 就實現紅外吸收波長的長波長化之觀點而言，較佳為以下的(Z-1)至(Z-3)的任一者，更佳為(Z-2)或(Z-3)。

(Z-1) A^1 及 A^2 為可具有取代基的噻吩環，且 X^1 為氮原子。

(Z-2) A^1 及 A^2 為可具有取代基的苯環，且 R^1 及 R^2 為 $C(CN)_2$ 。

(Z-3) A^1 及 A^2 為可具有取代基的苯環， R^1 及 R^2 為 O ，且 X^1 為氮原子。

【0023】 $n1$ 、 $n2$ 分別獨立地為0或1，就實現紅外吸收波長的長波長化之觀點而言，較佳為 $n1$ 、 $n2$ 的至少一個為1，更佳為 $n1$ 、 $n2$ 均為1。

【0024】 作為上述式(1)中的 X^1 、 A^1 、 A^2 、 R^1 、 R^2 、 $n1$ 、 $n2$ 的組合，例如為以下的表1所記載的(A-1)至(A-20)的任一者。就實現紅外吸收波長的長波長化之觀點而言，更佳為(A-2)、(A-8)、(A-10)、(A-14)或(A-16)，進而佳為(A-2)、(A-8)、(A-10)或(A-16)。再者，就實現暗電流 I_d 的降低以及光檢測的ON/OFF比的提升之觀點而言，更佳為(A-5)、(A-6)、(A-19)或(A-20)，進而佳為(A-5)、(A-6)或(A-20)，尤其佳為(A-5)或(A-6)。此外，表1中的 A^1 、 A^2 的欄所記載的苯環、噻吩環亦包含有具有取代基的苯環、噻吩環。

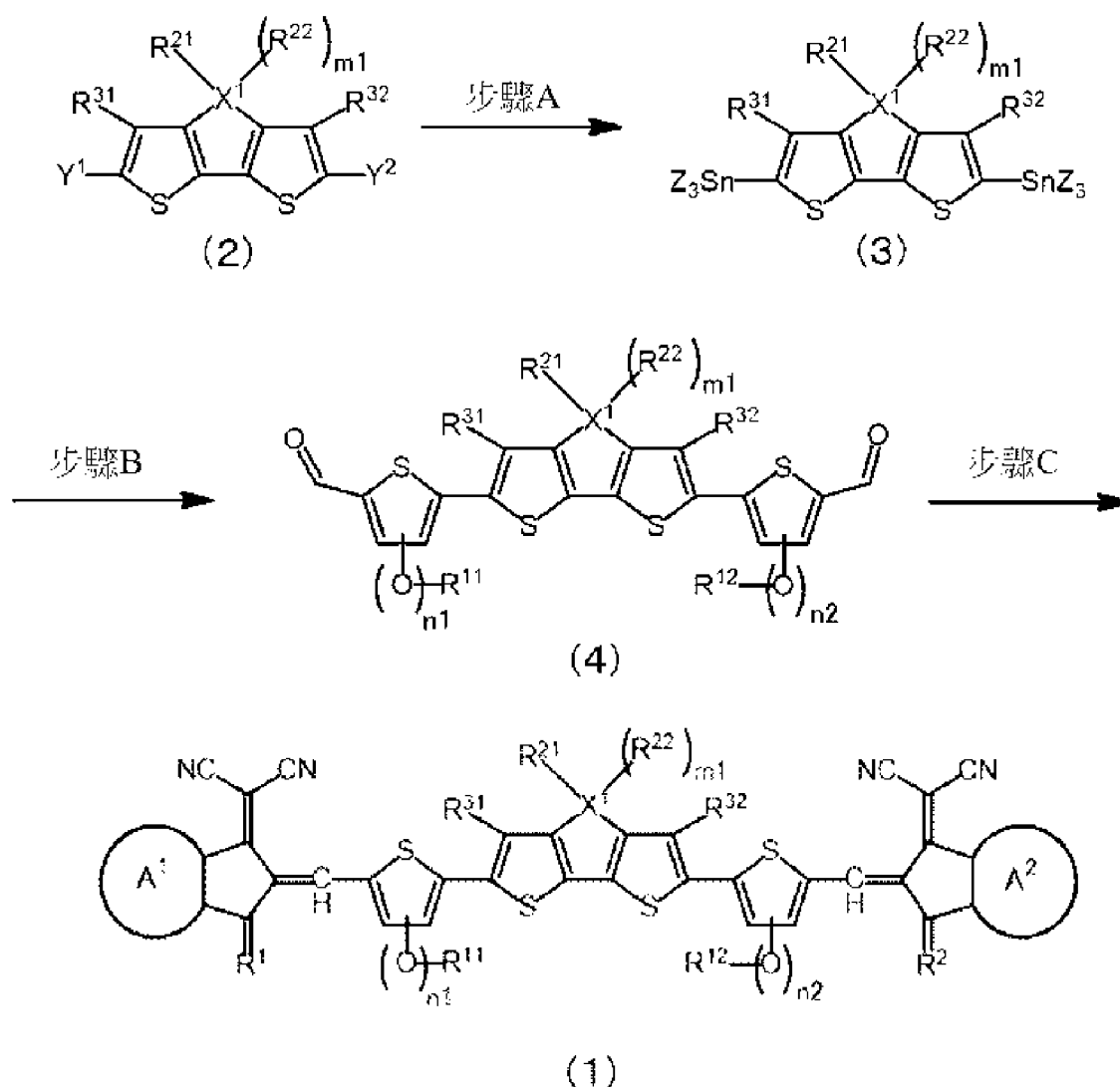
【0025】 [表1]

	X ¹	A ¹	A ²	R ¹	R ²	n1	n2
(A-1)	C	苯環	苯環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	0	0
(A-2)	C	苯環	苯環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	1	1
(A-3)	C	噻吩環	噻吩環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	0	0
(A-4)	C	噻吩環	噻吩環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	1	1
(A-5)	C	噻吩環	噻吩環	O	O	0	0
(A-6)	C	噻吩環	噻吩環	O	O	1	1
(A-7)	N	苯環	苯環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	0	0
(A-8)	N	苯環	苯環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	1	1
(A-9)	N	苯環	苯環	O	O	0	0
(A-10)	N	苯環	苯環	O	O	1	1
(A-11)	N	噻吩環	噻吩環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	0	0
(A-12)	N	噻吩環	噻吩環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	1	1
(A-13)	N	噻吩環	噻吩環	O	O	0	0
(A-14)	N	噻吩環	噻吩環	O	O	1	1
(A-15)	Si	苯環	苯環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	0	0
(A-16)	Si	苯環	苯環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	1	1
(A-17)	Si	噻吩環	噻吩環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	0	0
(A-18)	Si	噻吩環	噻吩環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	1	1
(A-19)	Si	噻吩環	噻吩環	O	O	0	0
(A-20)	Si	噻吩環	噻吩環	O	O	1	1

【0026】 本發明的化合物(上述式(1)所表示的化合物)的分子量較佳為500至5000，更佳為700至3500，進而佳為1000至2000。

【0027】 以下，關於本發明的化合物(上述式(1)所表示的化合物)之製造方法，使用下列方案(scheme)進行說明。此外，下列方案並非限定本發明的化合物之製造方法，亦可基於其他方案製造。

【0028】 [化學式4]



[式中， X^1 、 $m1$ 、 A^1 、 A^2 、 R^1 、 R^2 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 $n1$ 、 $n2$ 分別與上述同義， Y^1 、 Y^2 分別獨立地為氫原子或鹵素原子， Z 表示碳數1至4的烷基。]

【0029】 <步驟A>

最初，在溶劑中藉由使有機鋰化合物與上述化合物(2)作用，而使噻吩環活性化，之後，藉由使 Z_3SnX^2 反應，可獲得上述式(3)所表示的錫化合物。此外，3個 Z 分別獨立地表示碳數1至4的烷基， X^2 表示鹵素基。

【0030】 作為有機鋰化合物，例如可列舉：正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、鋰二異丙基醯胺，較佳為正丁基鋰(n-BuLi)。

【0031】 3個Z可相同，亦可彼此不同，就合成的容易性之觀點而言，較佳為相同，更佳為3個Z全部為丁基。再者， X^2 較佳為氯原子或溴原子，更佳為氟原子。

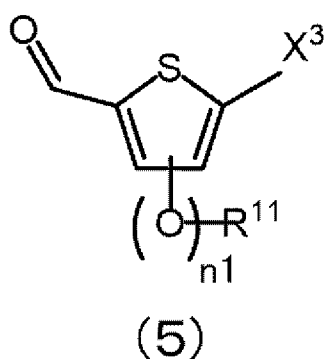
【0032】 Z_3SnX^2 較佳為三甲基錫氯化物、三甲基錫溴化物、三乙基錫氯化物、三丁基錫氯化物等三 C_{1-4} 烷基錫鹵化物，更佳為 C_{1-4} 烷基錫氯化物，尤其佳為三丁基錫氯化物($SnBu_3Cl$)。較佳為對上述化合物(2)以成為2當量至3當量的方式添加 Z_3SnX^2 ，更佳為以成為2.3當量至2.5當量的方式添加。

【0033】 作為溶劑，可列舉：四氫呋喃、己烷、二乙基醚等，較佳為四氫呋喃(THF)。反應溫度例如可設為 $-70^\circ C$ 至 $-90^\circ C$ 。

【0034】 <步驟B>

藉由使以下的式(5)所表示的化合物與式(3)所表示的錫化合物反應，而製造式(4)所表示的化合物。上述化合物(5)的量相對於上述化合物(3)1莫耳，較佳為1.2莫耳至10莫耳，更佳為1.5莫耳至7莫耳，進而佳為2莫耳至5莫耳。

【0035】 [化學式5]



[式中， R^{11} 、 $n1$ 分別與上述同義， X^3 表示鹵素原子。]

【0036】在使上述化合物(3)與上述化合物(5)反應時，亦可使觸媒共存。作為步驟B的觸媒，例如可列舉金屬觸媒，較佳為鈮系觸媒、鎳系觸媒、鐵系觸媒、銅系觸媒、銻系觸媒、鈮系觸媒等。這些之中更佳為鈮系觸媒。鈮系觸媒的鈮可為0價，亦可為2價。

【0037】作為上述鈮系觸媒，例如可列舉：氯化鈮(II)、溴化鈮(II)、碘化鈮(II)、氧化鈮(II)、硫化鈮(II)、碲化鈮(II)、氫氧化鈮(II)、硒化鈮(II)、氰化鈮(II)、乙酸鈮(II)、三氟乙酸鈮(II)、乙醯乙酸鈮(II)、二乙酸雙(三苯基膦)鈮(II)、四(三苯基膦)鈮(0)、二氯雙(三苯基膦)鈮(II)、二氯雙(乙腈)鈮(II)、二氯雙(苯甲腈)鈮(II)、二氯[1,2-雙(二苯基膦基)乙烷]鈮(II)、二氯[1,3-雙(二苯基膦基)丙烷]鈮(II)、二氯[1,4-雙(二苯基膦基)丁烷]鈮(II)、二氯[1,1-雙(二苯基膦基)二茂鐵]鈮(II)、二氯[1,1-雙(二苯基膦基)二茂鐵]鈮(II)二氯甲烷加成物、雙(二亞苄基丙酮)鈮(0)、三(二亞苄基丙酮)二鈮(0)、三(二亞苄基丙酮)二鈮(0)氯仿加成物、二氯[1,3-雙(2,6-二異丙基苯基)咪唑-2-亞基](3-氯吡啶基)鈮(II)、雙(三-第三丁基膦)鈮(0)、二氯[2,5-降冰片二烯]鈮(II)、二氯雙(乙二胺)鈮(II)、二氯(1,5-環辛二烯)鈮(II)、二氯雙(甲基二苯基膦)鈮(II)、二氯雙(三苯基膦)鈮(II)。這些觸媒可單獨使用1種，亦可混合2種以上使用。這些之中，尤其佳為四(三苯基膦)鈮(0)、三(二亞苄基丙酮)二鈮(0)、二氯雙(三苯基膦)鈮(II)、三(二亞苄基丙酮)二鈮(0)氯仿加成物。

【0038】步驟B中，亦可使特定的配位子(ligand)配位於觸媒。作為上述配位子，例如可列舉：三甲基膦、三乙基膦、三(正丁基)膦、三(異丙基)膦、三(第三丁基)膦、三-第三丁基膦四氟硼酸鹽、雙(第三丁基)甲基膦、三環己基膦、二苯基(甲基)膦、三苯基膦、三(鄰甲苯基)膦、三(間甲苯基)膦、三(對甲苯基)膦、三(2-呋喃基)膦、三(2-甲氧基苯基)膦、三(3-甲氧基苯基)膦、三(4-甲氧基苯基)

膦、2-二環己基膦基聯苯、2-二環己基膦基-2'-甲基聯苯、2-二環己基膦基-2',4',6'-三異丙基-1,1'-聯苯、2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基-1,1'-聯苯、2-二環己基膦基-2'-(N,N'-二甲基胺基)聯苯、2-二苯基膦基-2'-(N,N'-二甲基胺基)聯苯、2-(二-第三丁基)膦基-2'-(N,N'-二甲基胺基)聯苯、2-(二-第三丁基)膦基聯苯、2-(二-第三丁基)膦基-2'-甲基聯苯、1,2-雙(二苯基膦基)乙烷、1,3-雙(二苯基膦基)丙烷、1,4-雙(二苯基膦基)丁烷、1,2-雙(二環己基膦基)乙烷、1,3-雙(二環己基膦基)丙烷、1,4-雙(二環己基膦基)丁烷、1,2-雙二苯基膦基乙烯、1,1'-雙(二苯基膦基)二茂鐵、1,2-乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、2,2'-聯吡啶、1,3-二苯基二氫咪唑亞基(1,3-diphenyldihydroimidazolylidene)、1,3-二甲基二氫咪唑亞基、二乙基二氫咪唑亞基、1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)二氫咪唑亞基、1,3-雙(2,6-二異丙基苯基)二氫咪唑亞基、1,10-菲繞啉(1,10-phenanthroline)、5,6-二甲基-1,10-菲繞啉、紅菲繞啉(Bathophenanthroline)，可使用1種或2種以上。這些之中，較佳為三苯基膦、三(鄰甲苯基)膦、三(2-甲氧基苯基)膦。

【0039】 作為步驟B中的溶劑，可使用不對反應造成影響的溶劑，例如可使用醚系溶劑、芳香族系溶劑、酯系溶劑、烴系溶劑、鹵系溶劑、酮系溶劑、醯胺系溶劑等。作為上述醚系溶劑，例如可列舉二乙醚、二丙醚、二異丙醚、二丁醚、四氫呋喃、甲基四氫呋喃、二甲氧基乙烷、環戊基甲醚、第三丁基甲醚、二噁烷等。作為上述芳香族系溶劑，例如可列舉苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯(mesitylene)、氯苯、二氯苯等。作為上述酯系溶劑，例如可列舉乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯等。作為上述烴系溶劑，例如可列舉戊烷、己烷、庚烷等。作為上述鹵系溶劑，例如可列舉二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、二氯丙烷等。作為上述酮系溶劑，例如可列舉丙酮、甲基乙基酮、

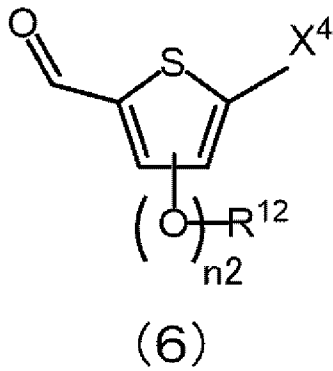
甲基異丁基酮等。作為上述醯胺系溶劑，例如可列舉N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(1,3-dimethyl-2-imidazolidinone)、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氫-(1H)-嘓啶等。其他可使用乙腈等腈系溶劑、二甲基亞砷等亞砷系溶劑、環丁砷等環丁砷系溶劑。其中較佳為芳香族系溶劑，更佳為甲苯或二甲苯，進而佳為甲苯。

【0040】步驟B中，上述溶劑的量相對於化合物(3)1g，一般為1mL以上至100mL以下左右，就產率、反應效率的觀點而言，較佳為3mL以上至70mL以下，更佳為5mL以上至40mL以下。

【0041】步驟B中，就提高反應效率的觀點而言，反應溫度較佳為0°C以上至220°C以下，更佳為40°C以上至200°C以下，進而佳為60°C以上至180°C以下。上述反應溫度可使用微波進行調節。

【0042】步驟B中，在使式(5)所表示的化合物與式(3)所表示的化合物反應的情況， R^{11} 與 R^{12} 變得相同， $n1$ 與 $n2$ 變得相同。上述化合物(5)的量相對於上述化合物(3)1莫耳，較佳為1.2莫耳至10莫耳，更佳為1.5莫耳至7莫耳，進而佳為2莫耳至4莫耳。在將 R^{11} 與 R^{12} 及/或 $n1$ 與 $n2$ 設為不同的情況，亦可使式(5)所表示的化合物及以下的式(6)所表示的化合物與式(3)所表示的化合物反應，將 R^{32} 附近的 SnZ_3 基轉變為惰性的官能基(保護基)後，使式(5)所表示的化合物進行反應，之後，目標反應結束後，進行去除保護基的步驟，最後亦可使式(6)所表示的化合物進行反應。在使用上述化合物(5)及上述化合物(6)兩者的情況，上述化合物(5)及上述化合物(6)的合計量相對於上述化合物(3)1莫耳，較佳為1.2莫耳至10莫耳，更佳為1.5莫耳至7莫耳，進而佳為2莫耳至4莫耳。

【0043】 [化學式6]

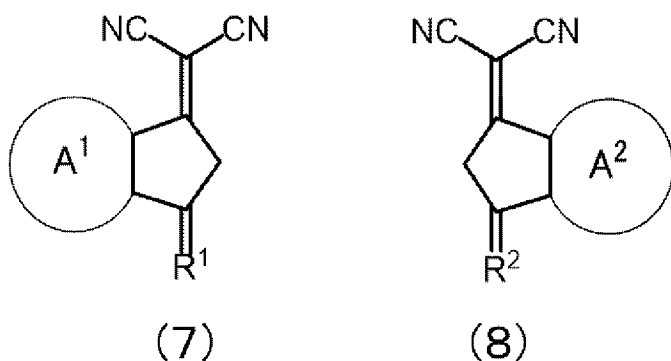


[式中， R^{12} 、 n_2 分別與上述同義， X^4 表示鹵素原子。]

【0044】 <步驟C>

藉由使以下的式(7)所表示的化合物與式(4)所表示的化合物進行反應，從而製造式(1)所表示的化合物。上述化合物(7)的量相對於上述化合物(4)1莫耳，較佳為1.2莫耳至10莫耳，更佳為1.5莫耳至7莫耳，進而佳為1.8莫耳至5莫耳。在使式(7)所表示的化合物與式(4)所表示的化合物進行反應的情況， A^1 、 A^2 變得相同，且 R^1 與 R^2 變得相同。在將 A^1 與 A^2 及／或 R^{11} 與 R^{12} 設為不同的情況，亦可使式(7)所表示的化合物及以下的式(8)所表示的化合物與式(4)所表示的化合物進行反應，在式(4)所表示的化合物之具有 R^{12} 的噻吩環中，將氧原子轉變為惰性的官能基(保護基)，接著使式(7)所表示的化合物進行反應，之後，目標反應結束後，進行去除保護基的步驟，最後亦可使式(8)所表示的化合物進行反應。在使用上述化合物(7)及上述化合物(8)兩者的情況，上述化合物(7)及上述化合物(8)的合計量相對於上述化合物(4)1莫耳，較佳為1.2莫耳至10莫耳，更佳為1.5莫耳至7莫耳，進而佳為1.8莫耳至5莫耳。

【0045】 [化學式7]



[式中， A^1 、 A^2 、 R^1 、 R^2 分別與上述同義。]

【0046】 作為步驟C中的溶劑，可使用不對反應造成影響的溶劑，可使用作為上述步驟B中的溶劑所列舉的溶劑，其中更佳為氯仿或乙酸酐。

【0047】 步驟C中，上述溶劑的量相對於化合物(4)1g，一般為1mL以上至100mL以下左右，就產率、反應效率的觀點而言，較佳為3mL以上至80mL以下，更佳為5mL以上至60mL以下。

【0048】 步驟C中，就提高反應效率的觀點而言，反應溫度較佳為40°C以上至150°C以下，更佳為50°C以上至100°C以下。上述反應溫度亦可使用微波進行調節。

【0049】 上述式(1)所表示的化合物可用作受體材料。作為含有上述式(1)所表示的化合物之電子裝置，可列舉：有機光檢測器(例如圖像感測器等感測器)、有機場效電晶體(OFET)、有機薄膜電晶體(OTFT)、有機發光二極體(OLED)、有機發光電晶體(OLET)、有機光伏裝置(OPV)、有機太陽電池、色素增感太陽電池(DSSC)、鈣鈦礦(perovskite)型太陽電池、太陽電池、雷射二極體、蕭特基二極體(Schottky diode)、光導體、熱電裝置等。在電子裝置中，只要設為施體材料與本發明的化合物(受體材料)彼此接觸的態樣即可，亦可將含有施體之層與含有受體之層進行積層，亦可為含有施體材料與受體材料之經混合的層。

【0050】 本發明亦包括含上述式(1)所表示的化合物之有機薄膜。再者，本發明亦包括有機光檢測元件或具有有機光檢測元件的有機光檢測器，有機光檢測元件係在受光部具備有機薄膜。

【0051】 本申請係基於2022年5月23日申請的日本特願第2022-084162號主張優先權的利益，在本申請引用2022年5月23日申請的日本特願第2022-084162號說明書的全部內容作為參考。

[實施例]

【0052】 以下藉由實施例對本發明進行說明，然而本發明自始不受這些實施例所限定。

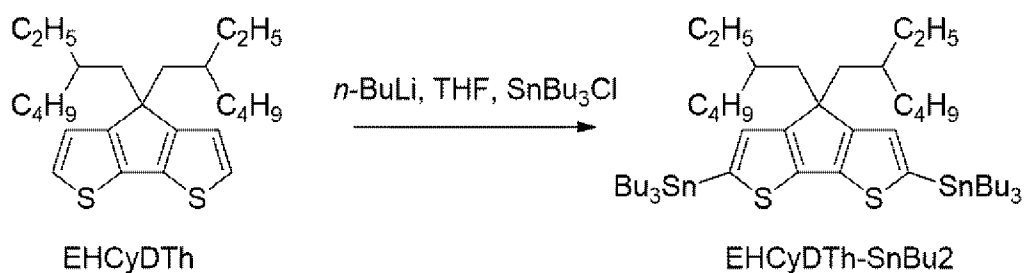
【0053】 首先，對於實施例所用的中間體之合成條件進行說明。

【0054】 [合成例1]

(1-1)EHCyDTh-SnBu₂的合成

在氮氣氛圍下，在經乾燥的200mL之茄型燒瓶放入東京化成工業公司製的EHCyDTh(2.00g)，使其溶解於THF(60mL)。在-80°C一邊進行攪拌，一邊緩慢地滴加1.6M的正丁基鋰(n-BuLi)己烷溶液(10mL)。在-80°C攪拌1小時後，進而在室溫攪拌1小時。在-80°C緩慢地滴加SnBu₃Cl(5mL)，在室溫攪拌16小時。在反應溶液分別添加水(30mL)、乙酸乙酯(30mL)，進行分液操作。利用乙酸乙酯萃取水層，並利用飽和食鹽水洗淨有機層。利用硫酸鈉使有機層乾燥後，進行減壓濃縮(vacuum concentration)，藉此獲得EHCyDTh-SnBu₂(8.24g；粗產率167%)。

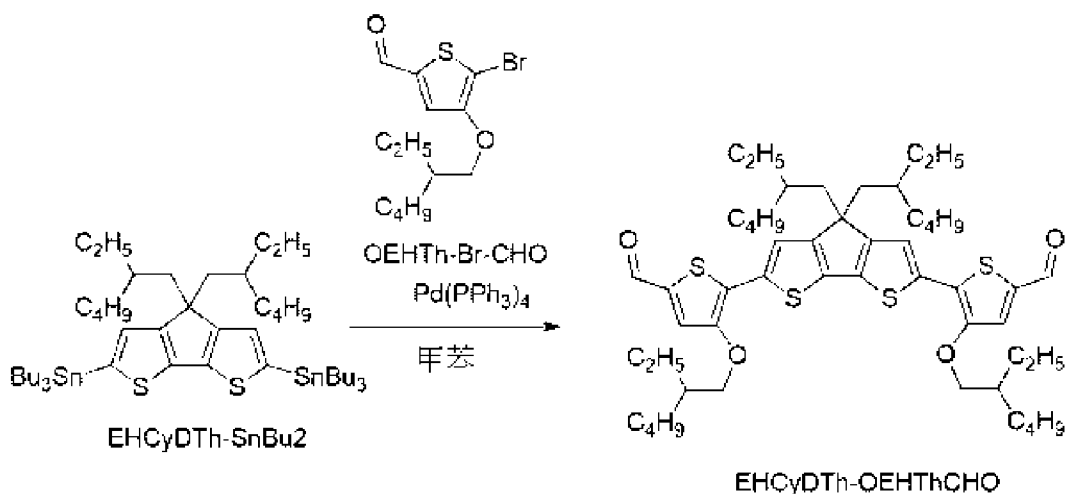
【0055】 [化學式8]



【0056】 (1-2)EHCyDTh-OEHThCHO的合成

在氮氣氛圍下，在20mL舒倫克瓶(Schlenk flask)放入上述(1-1)所獲得之EHCyDTh-SnBu₂(0.47g)、OEHTh-Br-CHO(0.38g)、四(三苯基膦)鈀(53mg)，使它們溶解於甲苯(8mL)。對反應溶劑進行除氣後，在110°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，添加10%碳酸氫鈉水溶液進行分液。利用甲苯萃取水層，並與有機層一起進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(silica gel column)(己烷：乙酸乙酯=8：2)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得EHCyDTh-OEHThCHO(0.12g；產率28%)。

【0057】 [化學式9]



【0058】 [合成例2]

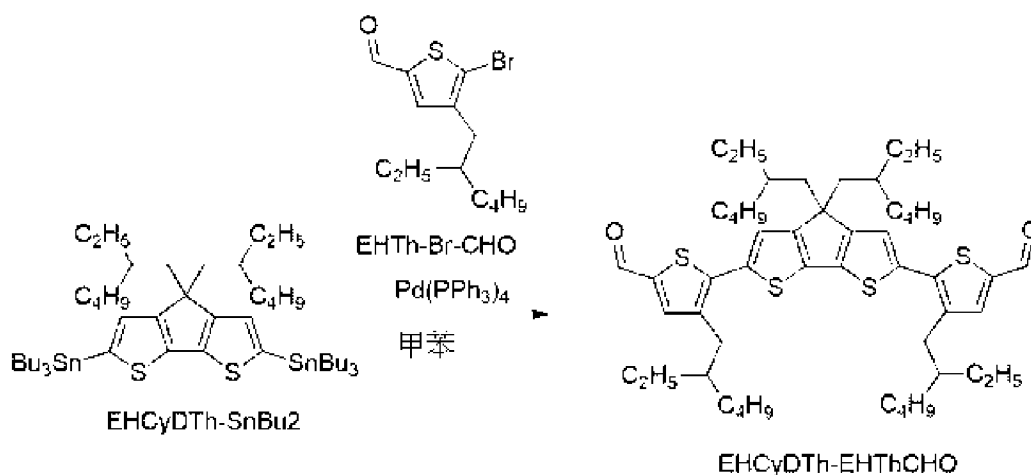
(2-1)EHCyDTh-SnBu₂的合成

利用上述(1-1)所記載的製造方法獲得EHCyDTh-SnBu2。

(2-2)EHCyDTh-EHThCHO的合成

在氮氣氛圍下，在 20mL 舒倫克瓶放入上述 (2-1) 所獲得之 EHCyDTh-SnBu2(0.50g)、EHTh-Br-CHO(0.39g)、四(三苯基膦)鈀(54mg)，使它們溶解於甲苯(8mL)。對反應溶劑進行除氣後，在110°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，添加10%碳酸氫鈉水溶液進行分液。利用甲苯萃取水層，並與有機層一起進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(己烷：乙酸乙酯=8：2)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得EHCyDTh-EHThCHO(0.29g；產率58%)。

【0059】 [化學式10]



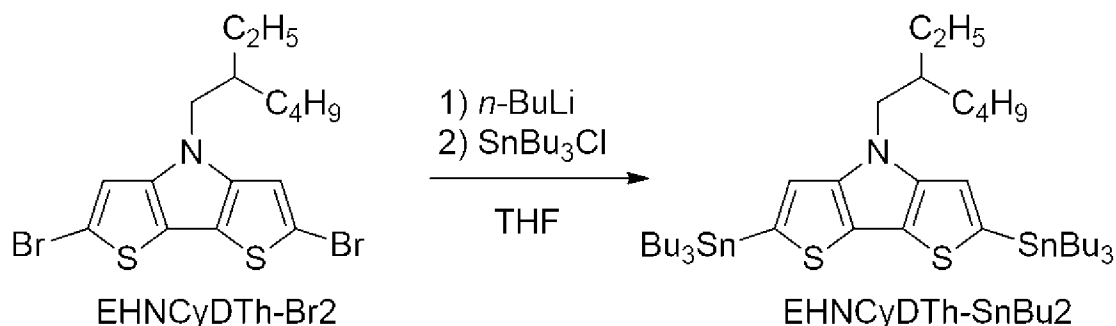
【0060】 [合成例3]

(3-1)EHNCyDTh-SnBu2的合成

在氮氣氛圍下，在經乾燥的20mL之茄型燒瓶放入機光科技(Luminescence Technology)公司製的EHNCyDTh-Br2(0.31g)，使其溶解於THF(6mL)。在-80°C一邊進行攪拌，一邊緩慢地滴加1.6M的正丁基鋰己烷溶液(1mL)。在-80°C攪拌1小時後，進而在室溫攪拌1小時。在-80°C緩慢地滴加SnBu₃Cl(0.5mL)，在室溫攪拌16小時。在反應溶液添加10%碳酸氫鈉水溶液(6mL)，進行分液操作。利用甲苯

萃取水層，並利用硫酸鈉使有機層乾燥後，進行減壓濃縮，藉此獲得 EHNCyDTh-SnBu₂(0.82g；粗產率138%)。

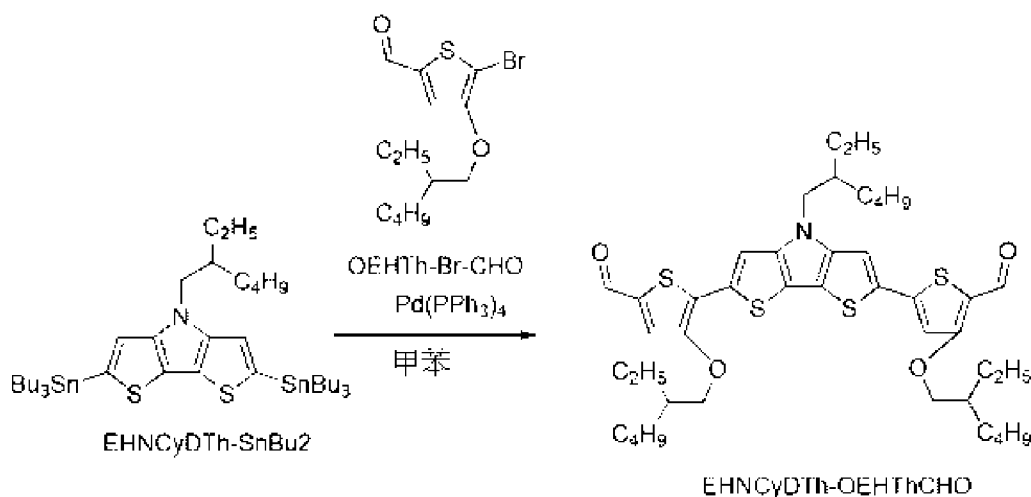
【0061】 [化學式11]



【0062】 (3-2)EHNCyDTh-OEHThCHO的合成

在氮氣氛圍下，在 20mL 舒倫克瓶放入上述 (3-1) 所獲得之 EHNCyDTh-SnBu₂(0.50g)、OEHTh-Br-CHO(0.51g)、四(三苯基膦)鈦(126mg)，使它們溶解於甲苯(10mL)。對反應溶劑進行除氣後，在110°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，添加10%碳酸氫鈉水溶液進行分液。利用甲苯萃取水層，並與有機層一起進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(己烷：乙酸乙酯=8：2)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得EHNCyDTh-OEHThCHO(0.24g；產率54%)。

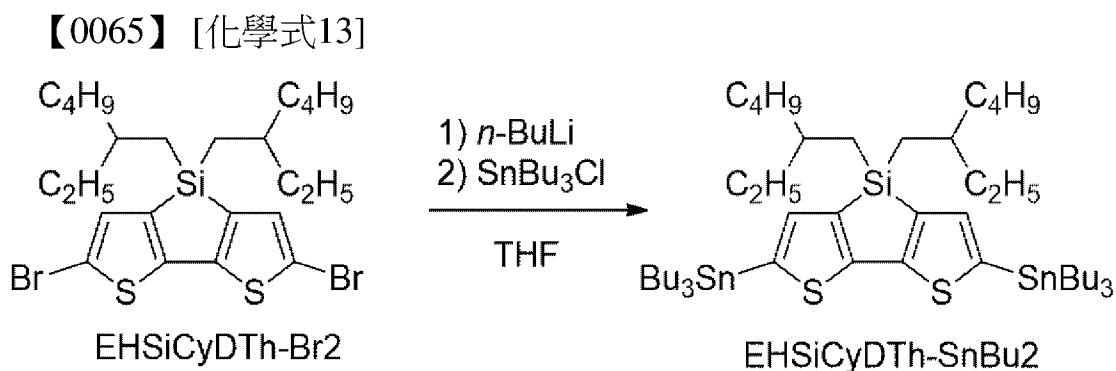
【0063】 [化學式12]



【0064】 [合成例4]

(4-1)EHSiCyDTh-SnBu₂的合成

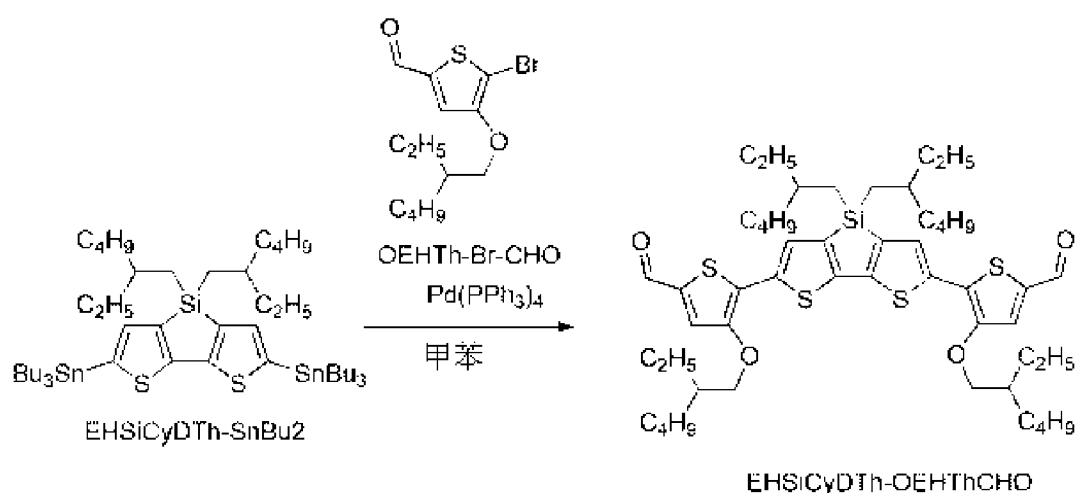
在氮氣氛圍下，在經乾燥的20mL之茄型燒瓶放入富士軟片和光純藥公司製的EHSiCyDTh-Br₂(0.61g)，使其溶解於THF(6mL)。在-80°C一邊進行攪拌，一邊緩慢地滴加1.6M的正丁基鋰己烷溶液(2mL)。在-80°C攪拌1小時後，進而在室溫攪拌1小時。在-80°C緩慢地滴加SnBu₃Cl(0.8mL)，在室溫攪拌16小時。在反應溶液添加10%碳酸氫鈉水溶液(8mL)，進行分液操作。利用甲苯萃取水層，並利用硫酸鈉使有機層乾燥後，進行減壓濃縮，藉此獲得EHSiCyDTh-SnBu₂(1.50g；粗產率142%)。



【0066】 (4-2)EHSiCyDTh-OEHTThCHO的合成

在氮氣氛圍下，在50mL舒倫克瓶放入上述(4-1)所獲得之EHSiCyDTh-SnBu₂(1.16g)、OEHTTh-Br-CHO(0.94g)、四(三苯基膦)鈾(113mg)，使它們溶解於甲苯(20mL)。對反應溶劑進行除氣後，在110°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，添加10%碳酸氫鈉水溶液進行分液。利用甲苯萃取水層，並與有機層一起進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(己烷：乙酸乙酯=8：2)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得EHSiCyDTh-OEHTThCHO(0.68g；產率65%)。

【0067】 [化學式14]

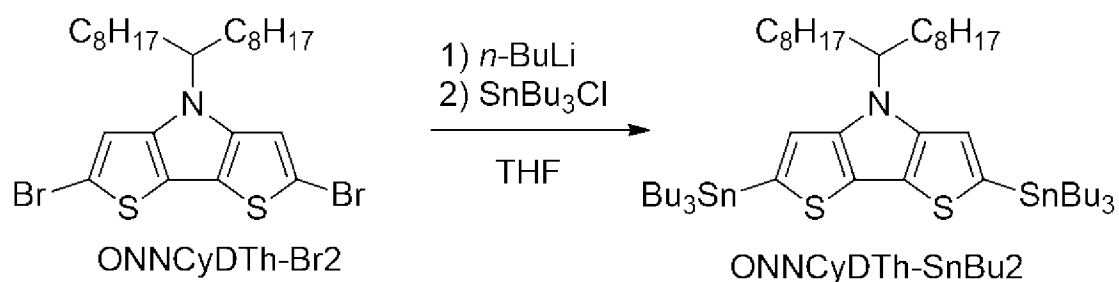


【0068】 [合成例5]

(5-1)ONNCyDTh-SnBu2的合成

在氮氣氛圍下，在經乾燥的200mL之茄型燒瓶放入東京化成工業公司製的ONNCyDTh-Br2(0.33g)，使其溶解於THF(6mL)。在-80°C一邊進行攪拌，一邊緩慢地滴加1.6M的正丁基鋰己烷溶液(0.9mL)。在-80°C攪拌1小時後，進而在室溫攪拌1小時。在-80°C緩慢地滴加SnBu₃Cl(0.3mL)，在室溫攪拌16小時。在反應溶液添加10%碳酸氫鈉水溶液(6mL)，進行分液操作。利用甲苯萃取水層，並利用硫酸鈉使有機層乾燥後，進行減壓濃縮，藉此獲得ONNCyDTh-SnBu2(0.94g；粗產率163%)。

【0069】 [化學式15]



【0076】 接著使用上述合成例所製造的中間體製造化合物。

【0077】 實施例1(EHCyDTh-2OEHTh-TCN2的合成)

在氮氣氛圍下，在 20mL 舒倫克瓶放入上述合成例 1 所獲得之 EHCyDTh-OEHThCHO(75mg)、TCN(46mg)、吡啶(0.8mL)，使它們溶解於氯仿(2mL)。對反應溶劑進行除氣後，在60°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得 EHCyDTh-2OEHTh-TCN2(64mg；產率61%)。

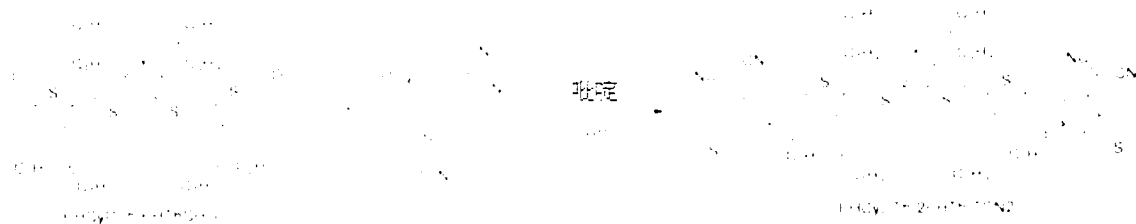
【0078】 [化學式19]



【0079】 實施例2(EHCyDTh-2EHTh-TCN2的合成)

在氮氣氛圍下，在 20mL 舒倫克瓶放入上述合成例 2 所獲得之 EHCyDTh-EHThCHO(240mg)、TCN(250mg)、吡啶(0.9mL)，使它們溶解於氯仿(4mL)。對反應溶劑進行除氣後，在60°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得 EHCyDTh-2EHTh-TCN2(245mg；產率72%)。

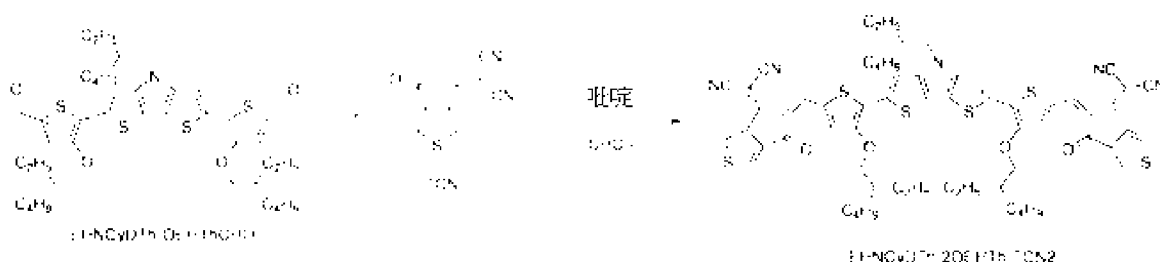
【0080】 [化學式20]



【0081】 實施例3(EHNCyDTh-2OEHTH-TCN2的合成)

在氮氣氛圍下，在 20mL 舒倫克瓶放入上述合成例 3 所獲得之 EHNCyDTh-OEHTHCHO(36mg)、TCN(24mg)、吡啶(0.1mL)，使它們溶解於氯仿(1mL)。對反應溶劑進行除氣後，在 60°C 攪拌 17 小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得 EHNCyDTh-2OEHTH-TCN2(17mg；產率 31%)。

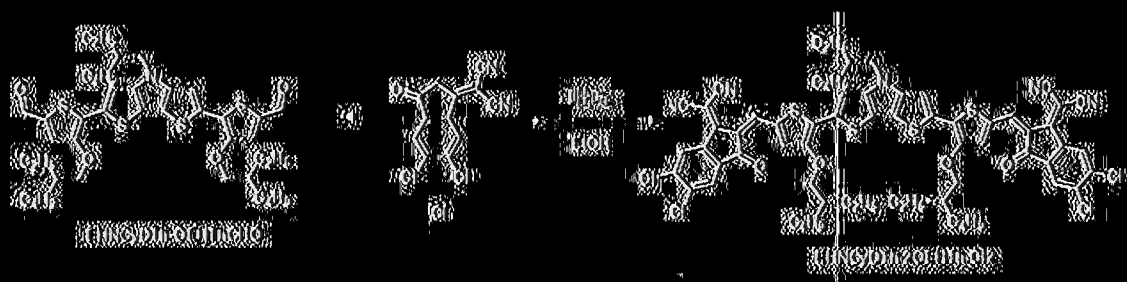
【0082】 [化學式 21]



【0083】 實施例4(EHNCyDTh-2OEHTH-CI2的合成)

在氮氣氛圍下，在 20mL 舒倫克瓶放入上述合成例 3 所獲得之 EHNCyDTh-OEHTHCHO(47mg)、CI(33mg)、吡啶(0.1mL)，使它們溶解於乙醇(2mL)。對反應溶劑進行除氣後，在 70°C 攪拌 17 小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得 EHNCyDTh-2OEHTH-CI2(26mg；產率 38%)。

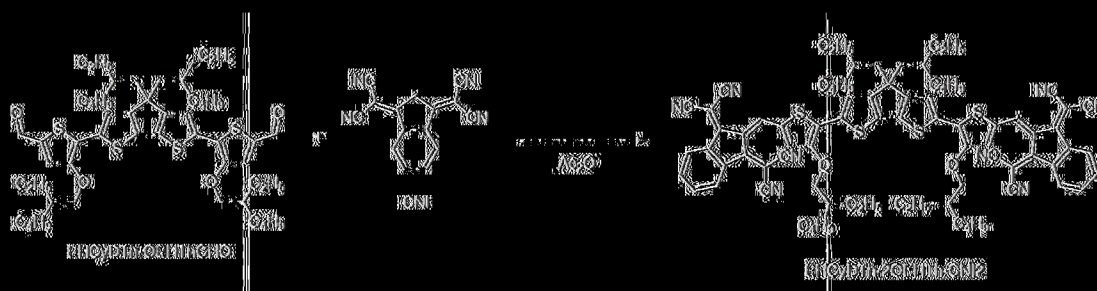
【0084】 [化學式 22]



[(0085)] 實施例5(13E-CyD,Th-2-OH-EU,Th-CNI2)的合成

在氮氣氛圍下，在20mL舒倫克瓶放入上述合成例1所獲得之13E-CyD,Th-OH-EU,Th-CHO(36mg)、CNI(30mg)，使它們溶解於乙酸酐(2.mL)。對反應溶劑進行除氣後，在80°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得13E-CyD,Th-2-OH-EU,Th-CNI2(33mg；產率62%)。

[(0086)] [化學式23]



[(0087)] 實施例6(13E-SiCyD,Th-2-OH-EU,Th-TCN2)的合成

在氮氣氛圍下，在20mL舒倫克瓶放入上述合成例4所獲得之13E-SiCyD,Th-OH-EU,Th-CHO(235mg)、TCN(137mg)、吡啶(1.3mL)，使它們溶解於氯仿(13mL)。對反應溶劑進行除氣後，在60°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得13E-SiCyD,Th-2-OH-EU,Th-TCN2(120mg；產率36%)。

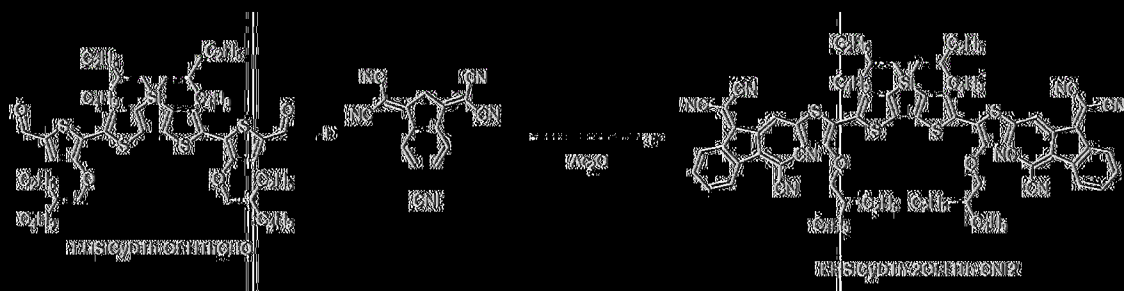
[(0088)] [化學式24]



[0089] 實施例7(13EUSiCyDTh-2O13EUTh-CNI2的合成)

在氮氣氛圍下，在20mL舒倫克瓶放入上述合成例4所獲得之13EUSiCyDTh-O13EUThCHO(292mg)、CNI(206mg)，使它們溶解於乙酸酐(10mL)。對反應溶劑進行除氣後，在80°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得13EUSiCyDTh-2O13EUTh-CNI2(315mg；產率12%)。

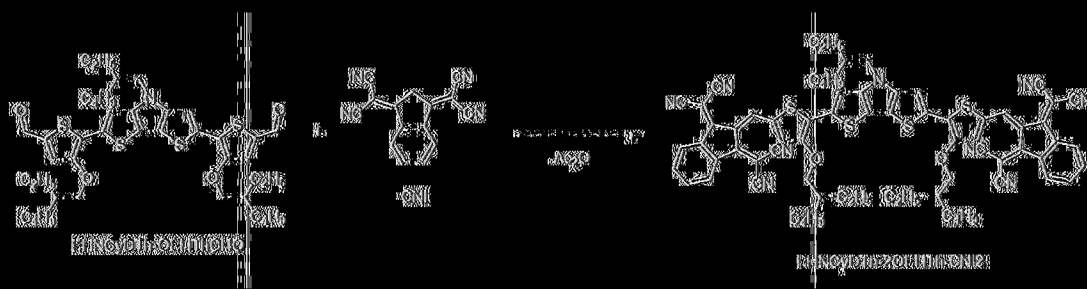
[0090] [化學式25]



[0091] 實施例8(13EUNCyDTh-2O13EUTh-CNI2的合成)

在氮氣氛圍下，在20mL舒倫克瓶放入上述合成例3所獲得之13EUNCyDTh-O13EUThCHO(74mg)、CNI(49mg)，使它們溶解於乙酸酐(1.5mL)。對反應溶劑進行除氣後，在90°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得13EUNCyDTh-2O13EUTh-CNI2(45mg；產率38%)。

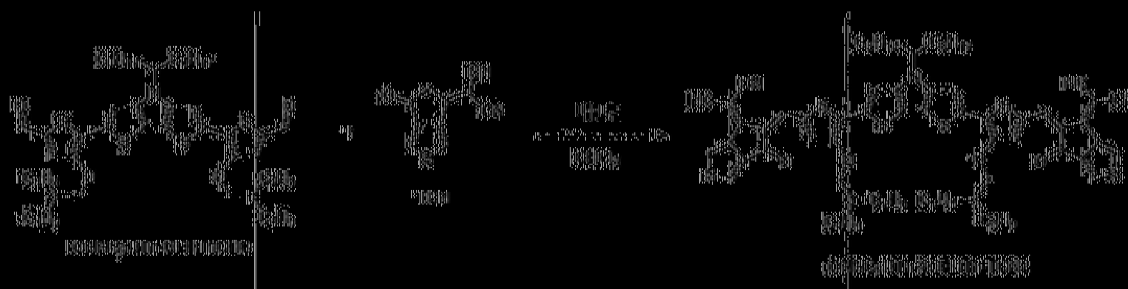
[0092] [化學式26]



(0093) 實施例9(ONNCyD,Th-2,013ELTh-TCN2的合成)

在氮氣氛圍下，在20mL舒倫克瓶放入上述合成例5所獲得之ONNCyD,Th-013ELTh-CHO(62mg)、TCN(36mg)、吡啶(0.1mL)，使它們溶解於氯仿(1mL)。對反應溶劑進行除氣後，在60°C攪拌12小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得ONNCyD,Th-2,013ELTh-TCN2(48mg；產率55%)。

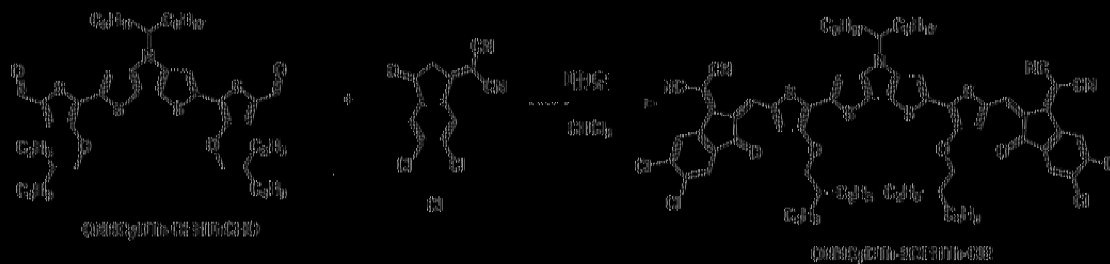
(0094) [化學式27]



(0095) 實施例10(ONNCyD,Th-2,013ELTh-Cl2的合成)

在氮氣氛圍下，在20mL舒倫克瓶放入上述合成例5所獲得之ONNCyD,Th-013ELTh-CHO(38mg)、Cl₂(2.6mg)、吡啶(0.1mL)，使它們溶解於氯仿(1mL)。對反應溶劑進行除氣後，在60°C攪拌12小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得ONNCyD,Th-2,013ELTh-Cl₂(3mg；產率5%)。

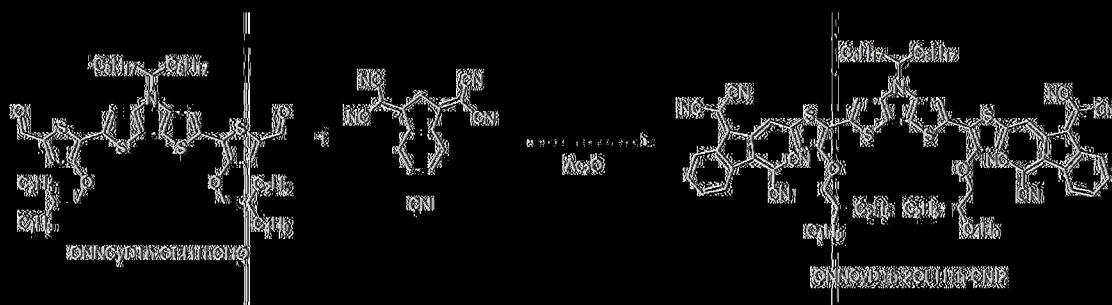
(0096) [化學式28]



[(0097)| 實施例11(ONNCyD,Th-2,0iEtEt,Th-CNI₂的合成)

在氮氣氛圍下，在 20mL 舒倫克瓶放入上述合成例 5 所獲得之 ONNCyD,Th-0iEtEt,Th-ClO(97mg)、CNI(64mg)，使它們溶解於乙酸酐(1mL)。對反應溶劑進行除氣後，在 90°C 攪拌 17 小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得 ONNCyD,Th-2,0iEtEt,Th-CNI₂(123mg；產率 92%)。

[(0098)| [化學式29]



[(0099)| 實施例12(OSiCyD,Th-2,0iEtEt,Th-CNI₂的合成)

在氮氣氛圍下，在 20mL 舒倫克瓶放入上述合成例 6 所獲得之 OSiCyD,Th-0iEtEt,Th-ClO(31mg)、CNI(2.1mg)，使它們溶解於乙酸酐(1mL)。對反應溶劑進行除氣後，在 90°C 攪拌 17 小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得 OSiCyD,Th-2,0iEtEt,Th-CNI₂(43mg；產率 91%)。

[(0100)| [化學式30]

係。由於蒲朗克常數 h 為 6.626×10^{-34} ，真空中的光速 c 為 2.998×10^8 ，因此將這些值與波長 λ_{edge} 的值代入下式，從而計算能隙 E_g 。

$$E_g = hc / \lambda_{\text{edge}}$$

【0105】 <HOMO及LUMO的計算方法>

將低分子化合物以濃度成為8mg/mL的方式溶解於氯苯，將所獲得之溶液澆鑄(drop cast)至ITO(indium tin oxide；氧化銻錫)基板上而進行成膜。對於此膜，在常溫常壓下，藉由離子化能量測定裝置(分光計器股份有限公司製；「BIP-KV202GD」)測定離子化能量(eV)，並設為HOMO的值。並且，藉由對HOMO的值加上能隙 E_g 的值，從而計算LUMO的值。

【0106】 <暗電流 I_d >

在利用後述的製造方法製作的有機光檢測元件附上0.05027mm見方的金屬遮罩，使用太陽光模擬器(solar simulator)(分光計器公司製的OTENTO-SUN III；AM1.5G濾波器；放射強度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$)作為照射光源，藉由電源電錶(source meter)(吉時利(Keithley)公司製的2400型)，獲得光照射狀態的施加電壓為-2V至2V的I-V曲線(A)以及暗處(遮光狀態)的施加電壓為-2V至2V的I-V曲線(B)。

從I-V曲線(B)計算暗處(遮光狀態)中的施加電壓為-2V的電流，亦即暗電流 I_d (單位為A)。

【0107】 <ON/OFF比>

從I-V曲線(A)計算光照射狀態中的施加電壓為-2V的電流，亦即光電流 I_L (單位為A)，並將光電流 I_L 除以暗電流 I_d 所得的值設為ON/OFF比。

【0108】 <有機光檢測元件的製造方法>

(p型半導體化合物與n型半導體化合物之混合液的製作)

準備具有PTB7(Aldrich)的結構之高分子化合物作為p型半導體化合物，且準備上述低分子化合物作為n型半導體化合物。將p型半導體化合物與n型半導體化合物以質量比成為p型半導體化合物：n型半導體化合物=1：1.5的方式，將半導體化合物溶解於氯苯／1-氯萘=98/2的溶劑，從而製作p型半導體化合物與n型半導體化合物的合計濃度成為3.2質量%的溶液。將該溶液在加熱攪拌器(hot stirrer)上以100°C的溫度攪拌混合2小時以上之後，利用0.45μm的過濾器進行過濾，從而獲得p型半導體化合物與n型半導體化合物的混合液。

【0109】(有機光檢測元件的製造)

依序進行以下的(1)至(4)所記載的製造方法，從而獲得具有倒型結構的有機光檢測元件，該倒型結構依序積層有透明電極層、電子傳輸層、活性層、電洞傳輸層、電極層。此外，該有機光檢測元件在受光部具備有作為有機薄膜的活性層。

(1)對氧化銦錫(ITO)透明導電膜(陽極)經圖案化的玻璃基板(吉奧馬科技(GEOMATEC)公司製)進行由丙酮所達成之超音波洗淨，接著進行由乙醇所達成之超音波洗淨後，利用氮氣鼓風使其乾燥，之後對玻璃基板實施UV-臭氧處理。

(2)對ITO的表面藉由旋轉塗佈機塗佈(3000rpm；40秒)0.5M乙酸鋅-0.5M胺基乙醇／2-甲氧基乙醇溶液，之後以175°C進行30分鐘退火，從而獲得在透明電極層上積層有電子傳輸層的積層體。

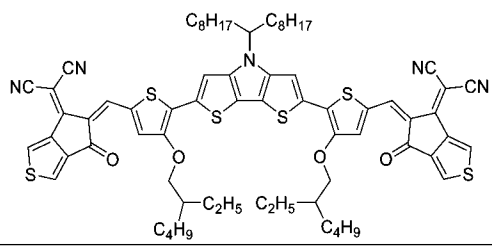
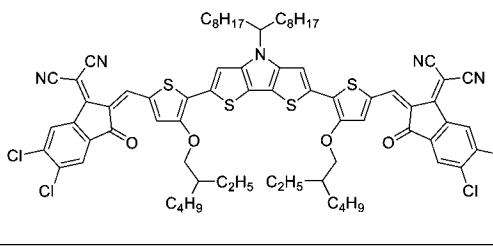
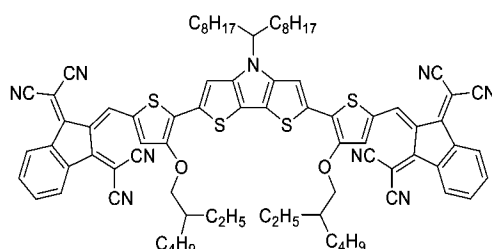
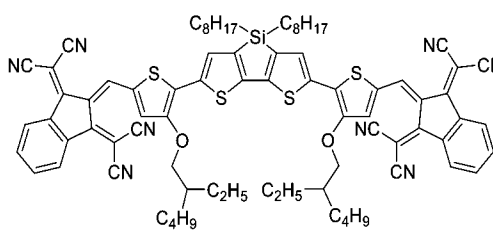
(3)將該積層體搬入手套箱(glove box)內，在惰性氣體氛圍下，將利用上述製造方法所製作的p型半導體化合物與n型半導體化合物的混合液旋轉塗佈於電子傳輸層的表面後，在加熱板上以110°C進行15分鐘退火處理，從而在電子傳輸層上製作活性層。

(4)使用蒸鍍機，在活性層的表面蒸鍍氧化鋁，從而在活性層上製作電洞傳輸層。最後，在電洞傳輸層的表面蒸鍍作為電極的銀，從而獲得有機光檢測元件。

【0110】 [表2]

	比較例1	比較例2
結構式		
λ_{\max} (nm)	830	970
λ_{edge} (nm)	1042	1109
E_g (eV)	1.19	1.14
HOMO(eV)	-5.48	-5.44
LUMO(eV)	-4.29	-4.30
I_0 (A)	5.02E-08	2.02E-08
ON/OFF比	9.23E+04	6.75E+04
	實施例1	實施例2
結構式		
λ_{\max} (nm)	942	782
λ_{edge} (nm)	1099	921
E_g (eV)	1.13	1.35
HOMO(eV)	-5.38	-5.50
LUMO(eV)	-4.25	-4.15
I_0 (A)	1.05E-08	7.37E-09
ON/OFF比	2.97E+05	3.20E+05

	實施例3	實施例4
結構式		
λ_{\max} (nm)	830	824
λ_{edge} (nm)	1140	1192
E_g (eV)	1.09	1.04
HOMO(eV)	-5.01	-5.12
LUMO(eV)	-3.92	-4.08
I_d (A)	—	—
ON/OFF比	—	—
	實施例5	實施例6
結構式		
λ_{\max} (nm)	960	930
λ_{edge} (nm)	1249	1050
E_g (eV)	0.99	1.18
HOMO(eV)	-5.23	-5.14
LUMO(eV)	-4.24	-3.96
I_d (A)	3.46E-04	1.71E-08
ON/OFF比	1.39E+01	1.67E+05
	實施例7	實施例8
結構式		
λ_{\max} (nm)	919	973
λ_{edge} (nm)	1187	1341
E_g (eV)	1.04	0.92
HOMO(eV)	-5.33	-5.17
LUMO(eV)	-4.29	-4.25
I_d (A)	6.76E-06	1.54E-03
ON/OFF比	2.73E+02	3.29E+00

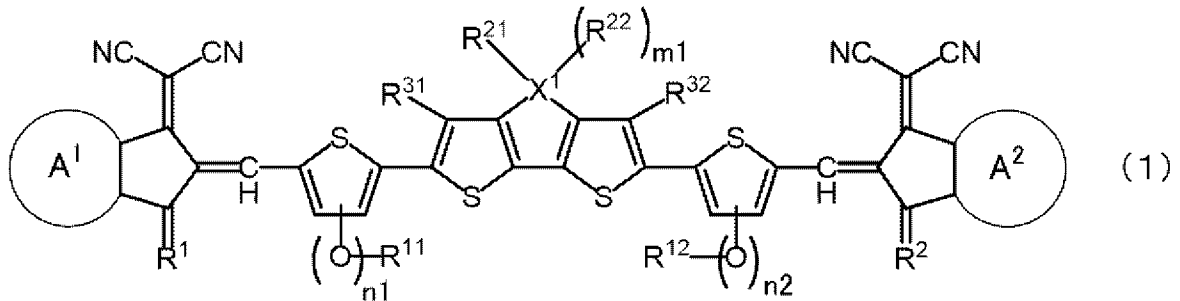
	實施例9	實施例10
結構式		
$\lambda_{\max}(\text{nm})$	988	1105
$\lambda_{\text{edge}}(\text{nm})$	1170	1320
$E_g(\text{eV})$	1.06	0.94
	實施例11	實施例12
結構式		
$\lambda_{\max}(\text{nm})$	948	918
$\lambda_{\text{edge}}(\text{nm})$	1273	1206
$E_g(\text{eV})$	0.97	1.03

【0111】 在使用 A^1 及 A^2 為噻吩環且 X^1 為碳原子或矽原子的實施例1、實施例2、實施例6的情況，與使用比較例1至比較例2的情況相比，暗電流 I_d 降低，且光檢測的ON/OFF比變高。再者，在 A^1 及 A^2 為噻吩環且 X^1 為氮原子的實施例3、實施例9的化合物以及 A^1 與 A^2 為苯環或具有鹵素原子的苯環且 R^1 、 R^2 、 X^1 滿足上述式(1)的說明所記載的預定要件之實施例4、實施例5、實施例7、實施例8、實施例10至實施例12的化合物，與 R^1 、 R^2 、 X^1 不滿足上述式(1)的說明所記載的預定要件之比較例1至比較例2相比， λ_{\max} 變為長波長，亦即紅外吸收波長變為長波長。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種化合物，係以式(1)表示：

[化學式1]



式中， X^1 為碳原子、氮原子或矽原子； X^1 為碳原子或矽原子時， m_1 為1； X^1 為氮原子時， m_1 為0；

A^1 、 A^2 分別獨立地表示可具有取代基的苯環或可具有取代基的噻吩環； R^1 、 R^2 分別獨立地表示 $C(CN)_2$ 或O；其中， A^1 為苯環時，(1) R^1 為 $C(CN)_2$ 、或者(2) R^1 為O且 X^1 為氮原子； A^2 為苯環時，(3) R^2 為 $C(CN)_2$ 、或者(4) R^2 為O且 X^1 為氮原子； R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 、 R^{22} 分別獨立地表示碳數6至30的烷基； R^{31} 、 R^{32} 分別獨立地表示氫或碳數1至30的烷基； n_1 、 n_2 分別獨立地為0或1。

【請求項2】 如請求項1所記載之化合物，其中在 A^1 及 A^2 分別獨立地鍵結有0個至2個鹵素原子。

【請求項3】 一種有機薄膜，係包含有如請求項1或2所記載之化合物。

【請求項4】 一種有機光檢測器，係在受光部具備有如請求項3所記載之有機薄膜。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 化合物、有機薄膜、以及有機光檢測器

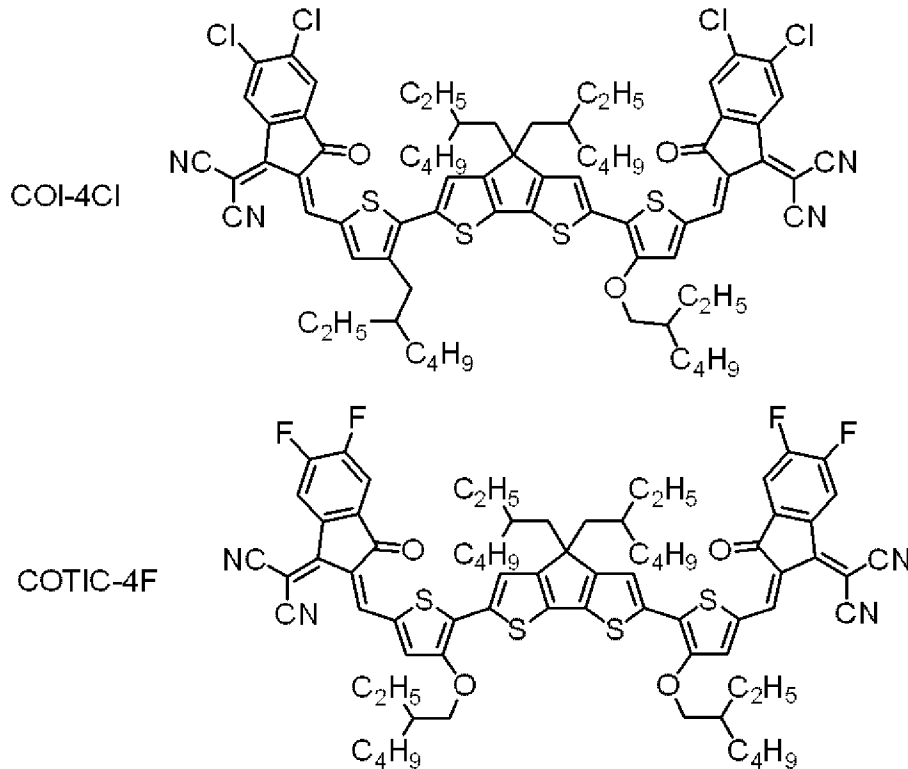
【技術領域】

【0001】 本發明係有關於一種作為有機光半導體有用的化合物。

【先前技術】

【0002】 有機光半導體係被利用在有機太陽電池(OSC)、有機光檢測器(OPD)等的光電子工學機器等，且使用了各種p型材料(施體材料)或n型材料(受體材料)。近年來，在紅外光電子光學機器的領域，狹窄帶隙(band gap)的n型低分子材料受到矚目，且作為非富勒烯(fullerene)型的受體材料，下列所示的COI-4Cl、COTIC-4F等廣為人知(專利文獻1、專利文獻2等)。

【0003】 [化學式1]



[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]美國專利申請公開第2020/0328357號說明書。

[專利文獻2]美國專利申請公開第2019/0157581號說明書。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 但是，前述COI-4Cl、COTIC-4F等係將紅外線的吸收波長進一步長波長化，在暗電流 I_d 或光檢測的ON/OFF比等的任一者中，存在進一步改善的餘地。本發明係著眼於上述情事而成，其目的在於達成紅外吸收波長的長波長化、暗電流 I_d 的降低以及光檢測的ON/OFF比的提升中的至少1個。

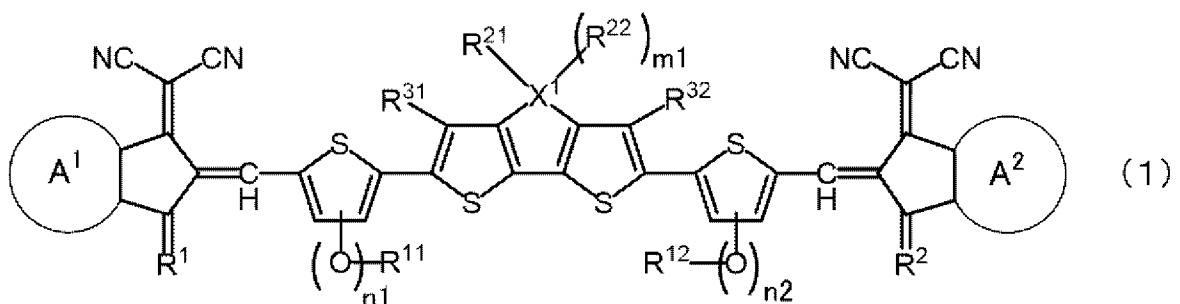
[用以解決課題之手段]

【0006】 本發明人為了解決前述課題，積極檢討的結果，藉由採用具有特定結構的新穎化合物作為非富勒烯型受體材料，達成紅外吸收波長的長波長化、暗電流 I_d 的降低以及光檢測的ON/OFF比的提升中的至少1個，從而完成本發明。

【0007】 亦即，本發明包含以下的發明。

[1] 一種化合物，係以式(1)表示：

[化學式2]



(式中， X^1 為碳原子、氮原子或矽原子； X^1 為碳原子或矽原子時， $m1$ 為1； X^1 為氮原子時， $m1$ 為0。

A^1 、 A^2 分別獨立地表示可具有取代基的苯環或可具有取代基的噻吩環； R^1 、 R^2 分別獨立地表示 $C(CN)_2$ 或O；其中， A^1 為苯環時，(1) R^1 為 $C(CN)_2$ 、或者(2) R^1 為O且 X^1 為氮原子； A^2 為苯環時，(3) R^2 為 $C(CN)_2$ 、或者(4) R^2 為O且 X^1 為氮原子； R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 、 R^{22} 分別獨立地表示碳數6至30的烷基； R^{31} 、 R^{32} 分別獨立地表示氫或碳數1至30的烷基； $n1$ 、 $n2$ 分別獨立地為0或1。)

[2]如前述[1]所記載之化合物，其中在 A^1 及 A^2 分別獨立地鍵結有0個至2個鹵素原子。

[3]一種有機薄膜，係包含有前述[1]或[2]所記載之化合物。

[4]一種有機光檢測器，係在受光部具備有前述[3]所記載之有機薄膜。

[發明功效]

【0008】藉由使用前述式(1)的化合物，能夠達成紅外吸收波長的長波長化、暗電流 I_d 的降低以及光檢測的ON/OFF比的提升中的至少1個。

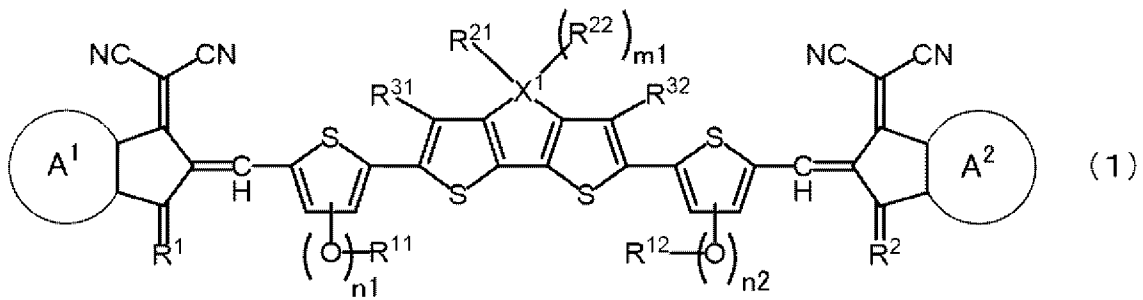
【實施方式】

【0009】以下，針對本發明進行說明。此外，以下有時候將「式(x)所表示的化合物」僅稱為「化合物(x)」。

【0010】 1. 化合物

本發明的化合物係由以下的式(1)所表示的化合物。

【0011】 [化學式3]



【0012】 式中， X^1 為碳原子、氮原子或矽原子； X^1 為碳原子或矽原子時， m_1 為 1； X^1 為氮原子時， m_1 為 0。

A^1 、 A^2 分別獨立地表示可具有取代基的苯環或可具有取代基的噻吩環； R^1 、 R^2 分別獨立地表示 $C(CN)_2$ 或 O ；其中， A^1 為苯環時，(1) R^1 為 $C(CN)_2$ 、或者 (2) R^1 為 O 且 X^1 為氮原子； A^2 為苯環時，(3) R^2 為 $C(CN)_2$ 、或者 (4) R^2 為 O 且 X^1 為氮原子； R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 、 R^{22} 分別獨立地表示碳數 6 至 30 的烷基； R^{31} 、 R^{32} 分別獨立地表示氫或碳數 1 至 30 的烷基； n_1 、 n_2 分別獨立地為 0 或 1。

【0013】 X^1 只要為碳原子、氮原子或矽原子即可，然而就提升 ON/OFF 比的觀點或降低暗電流 I_d 的觀點而言， X^1 較佳為碳原子或矽原子，更佳為碳原子。

【0014】 R^{11} 、 R^{12} 分別獨立地較佳為碳數 6 至 25 的烷基，更佳為碳數 7 至 20 的烷基，進而佳為碳數 8 至 15 的烷基，尤其佳為碳數 8 至 12 的烷基。 R^{11} 與 R^{12} 更佳為彼此相同。

【0015】 X^1 為碳原子或矽原子時， R^{21} 、 R^{22} 較佳為分別獨立地為碳數 6 至 25 的烷基，更佳為碳數 7 至 20 的烷基，進而佳為碳數 8 至 15 的烷基，尤其佳為碳數 8 至 12 的烷基。 R^{21} 與 R^{22} 更佳為彼此相同。

【0016】 X^1 為氮原子時， R^{21} 較佳為碳數 6 至 30 的烷基，更佳為碳數 7 至 25 的烷基，進而佳為碳數 8 至 20 的烷基，尤其佳為碳數 8 至 17 的烷基。尤其在 A^1 為

苯環、 R^1 為O且 X^1 為氮原子時或者 A^2 為苯環、 R^2 為O且 X^1 為氮原子時， R^{21} 較佳為碳數6至30的烷基，更佳為碳數8至28的烷基，進而佳為碳數12至25的烷基。

【0017】作為 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 、 R^{22} ，較佳為分別獨立地為脂肪族烴基，更佳為直鏈狀或分支鏈狀的烷基，進而佳為分支鏈狀的烷基，進而更佳為對直鏈狀烷基鍵結直鏈狀烷基而成的基(正烷基-正烷基)，尤其佳為在直鏈狀烷基的1位或2位形成分支的烷基(1-正烷基-正烷基、2-正烷基-正烷基等的1-烷基烷基或2-烷基烷基)。在1-烷基烷基中，成為主幹的烷基的碳數較佳為比鍵結於1位的烷基多1個(亦即，成為1- C_x 烷基- C_{x+1} 烷基； C_x 表示烷基的碳數為x)。作為 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 、 R^{22} ，具體而言，可列舉：正己基等碳數6的烷基；正庚基等碳數7的烷基；正辛基、1-正丁基-正丁基、1-正丙基-正戊基、1-乙基-正己基、2-乙基-正己基、3-乙基己基、4-乙基己基、1-甲基庚基、2-甲基庚基、6-甲基庚基、2,4,4-三甲基戊基、2,5-二甲基己基等碳數8的烷基；正壬基、1-正丙基己基、2-正丙基己基、1-乙基庚基、2-乙基庚基、1-甲基辛基、2-甲基辛基、6-甲基辛基、1-正-四-正庚基、2,3,3,4-四甲基戊基、3,5,5-三甲基己基等碳數9的烷基；正癸基、1-正戊基戊基、1-正丁基己基、2-正丁基己基、1-正丙基庚基、1-乙基辛基、2-乙基辛基、1-甲基壬基、2-甲基壬基、3,7-二甲基辛基等碳數10的烷基；正十一烷基、1-正丁基庚基、2-正丁基庚基、1-正丙基辛基、2-正丙基辛基、1-乙基壬基、2-乙基壬基、1-正戊基-正己基等碳數11的烷基；正十二烷基、1-正戊基庚基、2-正戊基庚基、1-正丁基辛基、2-正丁基辛基、1-正丙基壬基、2-正丙基壬基等碳數12的烷基；正十三烷基、1-正戊基辛基、2-正戊基-正辛基、1-正丁基壬基、2-正丁基壬基、1-甲基十二烷基、2-甲基十二烷基等碳數13的烷基；正十四烷基、1-正庚基庚基、1-正己基辛基、2-正己基辛基、1-正戊基壬基、2-正戊基壬基等碳數14的烷基；正十

五烷基、1-正庚基辛基、1-正庚基-正辛基、1-正己基壬基、2-正己基壬基等碳數15的烷基；正十六烷基、2-正己基癸基、1-正辛基辛基、1-正庚基壬基、2-正庚基壬基等碳數16的烷基；正十七烷基、1-正辛基-正壬基等碳數17的烷基；正十八烷基、1-正壬基壬基等碳數18的烷基；正十九烷基、1-正壬基-正癸基等碳數19的烷基；正二十烷基、2-正辛基十二烷基等碳數20的烷基；正二十一烷基、1-正癸基-正十一烷基等碳數21的烷基；正二十二烷基等碳數22的烷基；正二十三烷基、1-正十一烷基-正十二烷基等碳數23的烷基；正二十四烷基、2-正癸基十四烷基等碳數24的烷基；正二十五烷基等、1-正十二烷基-正十三烷基之碳數25的烷基；正二十六烷基等碳數26的烷基；正二十七烷基、1-正十三烷基-正十四烷基等碳數27的烷基；正二十八烷基等碳數28的烷基；正二十九烷基、1-正十四烷基-正十五烷基等碳數29的烷基；正三十烷基等碳數30的烷基等。

【0018】 R^{31} 、 R^{32} 分別獨立地表示氫或碳數1至30的烷基。關於 R^{31} 、 R^{32} 中的碳數6至30的烷基的例示，與上述 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 、 R^{22} 等相同，作為碳數1至5的烷基，具體而言，可列舉：作為甲基之碳數1的烷基；作為乙基之碳數2的烷基；正丙基等碳數3的烷基；正丁基等碳數4的烷基；正戊基等碳數5的烷基等。

【0019】 A^1 、 A^2 分別獨立地表示可具有取代基的苯環或可具有取代基的噻吩環。作為取代基，並無特別限定，例如可列舉：鹵素原子、碳數1至6的烷基、碳數1至6的烷氧基等，其中較佳為鹵素原子，更佳為氟原子、氯原子或溴原子，進而佳為碘原子。再者，較佳為在 A^1 及 A^2 分別獨立地鍵結有0個至2個鹵素原子，更佳為0個或1個。就實現暗電流 I_d 的降低以及光檢測的ON/OFF比的提升之觀點而言，較佳為 A^1 、 A^2 的至少一個為可具有取代基的噻吩環，更佳為 A^1 、 A^2 均為可具有取代基的噻吩環。

【0020】 R^1 、 R^2 分別獨立地表示 $C(CN)_2$ 或 O 。在 A^1 為噻吩環時，可為 $C(CN)_2$ ，亦可為 O ，但是就實現暗電流 I_d 的降低以及光檢測的ON/OFF比的提升之觀點而言，較佳為 R^1 、 R^2 均為 O 。另一方面，在 A^1 為苯環時， R^1 為 $C(CN)_2$ 、或者 R^1 為 O 且 X^1 為氮原子， A^2 為苯環時， R^2 為 $C(CN)_2$ 、或者 R^2 為 O 且 X^2 為氮原子。

【0021】 就實現暗電流 I_d 的降低以及光檢測的ON/OFF比的提升之觀點而言，較佳為 A^1 及 A^2 為可具有取代基的噻吩環，且 X^1 為碳原子或矽原子，更佳為 A^1 及 A^2 為可具有取代基的噻吩環， X^1 為碳原子或矽原子，且 R^1 及 R^2 為 O 。

【0022】 就實現紅外吸收波長的長波長化之觀點而言，較佳為以下的(Z-1)至(Z-3)的任一者，更佳為(Z-2)或(Z-3)。

(Z-1) A^1 及 A^2 為可具有取代基的噻吩環，且 X^1 為氮原子。

(Z-2) A^1 及 A^2 為可具有取代基的苯環，且 R^1 及 R^2 為 $C(CN)_2$ 。

(Z-3) A^1 及 A^2 為可具有取代基的苯環， R^1 及 R^2 為 O ，且 X^1 為氮原子。

【0023】 $n1$ 、 $n2$ 分別獨立地為0或1，就實現紅外吸收波長的長波長化之觀點而言，較佳為 $n1$ 、 $n2$ 的至少一個為1，更佳為 $n1$ 、 $n2$ 均為1。

【0024】 作為上述式(1)中的 X^1 、 A^1 、 A^2 、 R^1 、 R^2 、 $n1$ 、 $n2$ 的組合，例如為以下的表1所記載的(A-1)至(A-20)的任一者。就實現紅外吸收波長的長波長化之觀點而言，更佳為(A-2)、(A-8)、(A-10)、(A-14)或(A-16)，進而佳為(A-2)、(A-8)、(A-10)或(A-16)。再者，就實現暗電流 I_d 的降低以及光檢測的ON/OFF比的提升之觀點而言，更佳為(A-5)、(A-6)、(A-19)或(A-20)，進而佳為(A-5)、(A-6)或(A-20)，尤其佳為(A-5)或(A-6)。此外，表1中的 A^1 、 A^2 的欄所記載的苯環、噻吩環亦包含有具有取代基的苯環、噻吩環。

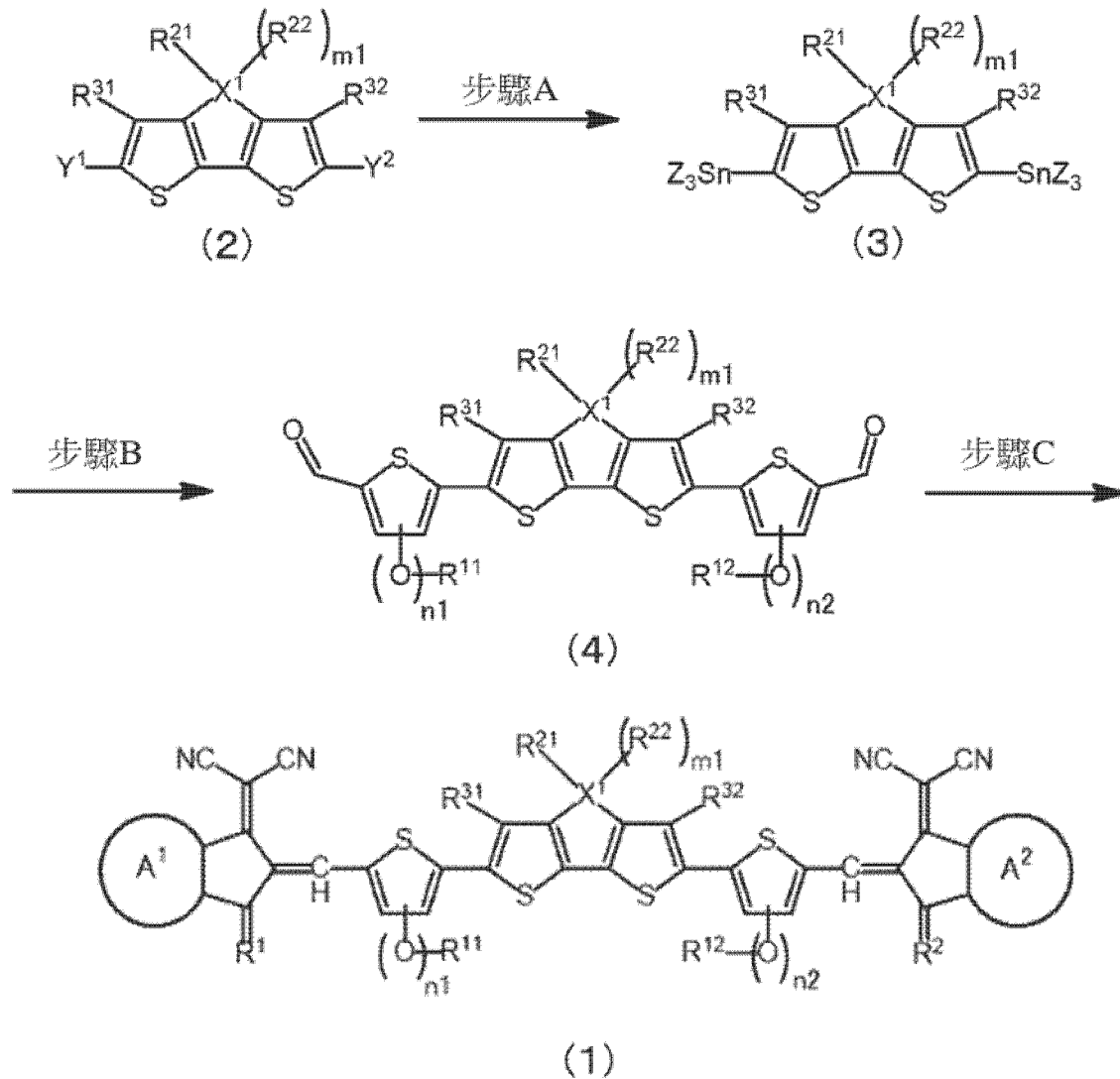
【0025】 [表1]

	X ¹	A ¹	A ²	R ¹	R ²	n1	n2
(A-1)	C	苯環	苯環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	0	0
(A-2)	C	苯環	苯環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	1	1
(A-3)	C	噻吩環	噻吩環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	0	0
(A-4)	C	噻吩環	噻吩環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	1	1
(A-5)	C	噻吩環	噻吩環	O	O	0	0
(A-6)	C	噻吩環	噻吩環	O	O	1	1
(A-7)	N	苯環	苯環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	0	0
(A-8)	N	苯環	苯環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	1	1
(A-9)	N	苯環	苯環	O	O	0	0
(A-10)	N	苯環	苯環	O	O	1	1
(A-11)	N	噻吩環	噻吩環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	0	0
(A-12)	N	噻吩環	噻吩環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	1	1
(A-13)	N	噻吩環	噻吩環	O	O	0	0
(A-14)	N	噻吩環	噻吩環	O	O	1	1
(A-15)	Si	苯環	苯環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	0	0
(A-16)	Si	苯環	苯環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	1	1
(A-17)	Si	噻吩環	噻吩環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	0	0
(A-18)	Si	噻吩環	噻吩環	C(CN) ₂	C(CN) ₂	1	1
(A-19)	Si	噻吩環	噻吩環	O	O	0	0
(A-20)	Si	噻吩環	噻吩環	O	O	1	1

【0026】 本發明的化合物(上述式(1)所表示的化合物)的分子量較佳為500至5000，更佳為700至3500，進而佳為1000至2000。

【0027】 以下，關於本發明的化合物(上述式(1)所表示的化合物)之製造方法，使用下列方案(scheme)進行說明。此外，下列方案並非限定本發明的化合物之製造方法，亦可基於其他方案製造。

【0028】 [化學式4]



[式中， X^1 、 $m1$ 、 A^1 、 A^2 、 R^1 、 R^2 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 $n1$ 、 $n2$ 分別與上述同義， Y^1 、 Y^2 分別獨立地為氫原子或鹵素原子， Z 表示碳數1至4的烷基。]

【0029】 <步驟A>

最初，在溶劑中藉由使有機鋰化合物與上述化合物(2)作用，而使噻吩環活性化，之後，藉由使 Z_3SnX^2 反應，可獲得上述式(3)所表示的錫化合物。此外，3個 Z 分別獨立地表示碳數1至4的烷基， X^2 表示鹵素基。

【0030】作為有機鋰化合物，例如可列舉：正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、鋰二異丙基醯胺，較佳為正丁基鋰(n-BuLi)。

【0031】3個Z可相同，亦可彼此不同，就合成的容易性之觀點而言，較佳為相同，更佳為3個Z全部為丁基。再者， X^2 較佳為氯原子或溴原子，更佳為氟原子。

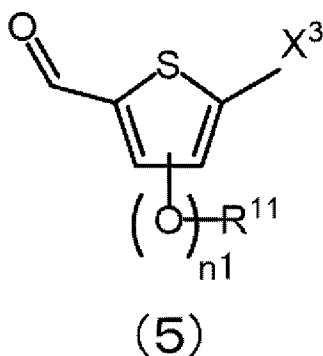
【0032】 Z_3SnX^2 較佳為三甲基錫氯化物、三甲基錫溴化物、三乙基錫氯化物、三丁基錫氯化物等三 C_{1-4} 烷基錫鹵化物，更佳為 C_{1-4} 烷基錫氯化物，尤其佳為三丁基錫氯化物($SnBu_3Cl$)。較佳為對上述化合物(2)以成為2當量至3當量的方式添加 Z_3SnX^2 ，更佳為以成為2.3當量至2.5當量的方式添加。

【0033】作為溶劑，可列舉：四氫呋喃、己烷、二乙基醚等，較佳為四氫呋喃(THF)。反應溫度例如可設為 $-70^\circ C$ 至 $-90^\circ C$ 。

【0034】<步驟B>

藉由使以下的式(5)所表示的化合物與式(3)所表示的錫化合物反應，而製造式(4)所表示的化合物。上述化合物(5)的量相對於上述化合物(3)1莫耳，較佳為1.2莫耳至10莫耳，更佳為1.5莫耳至7莫耳，進而佳為2莫耳至5莫耳。

【0035】[化學式5]



[式中， R^{11} 、 $n1$ 分別與上述同義， X^3 表示鹵素原子。]

【0036】在使上述化合物(3)與上述化合物(5)反應時，亦可使觸媒共存。作為步驟B的觸媒，例如可列舉金屬觸媒，較佳為鈀系觸媒、鎳系觸媒、鐵系觸媒、銅系觸媒、銻系觸媒、鈮系觸媒等。這些之中更佳為鈀系觸媒。鈀系觸媒的鈀可為0價，亦可為2價。

【0037】作為上述鈀系觸媒，例如可列舉：氯化鈀(II)、溴化鈀(II)、碘化鈀(II)、氧化鈀(II)、硫化鈀(II)、碲化鈀(II)、氫氧化鈀(II)、硒化鈀(II)、氰化鈀(II)、乙酸鈀(II)、三氟乙酸鈀(II)、乙醯乙酸鈀(II)、二乙酸雙(三苯基膦)鈀(II)、四(三苯基膦)鈀(0)、二氯雙(三苯基膦)鈀(II)、二氯雙(乙腈)鈀(II)、二氯雙(苯甲腈)鈀(II)、二氯[1,2-雙(二苯基膦基)乙烷]鈀(II)、二氯[1,3-雙(二苯基膦基)丙烷]鈀(II)、二氯[1,4-雙(二苯基膦基)丁烷]鈀(II)、二氯[1,1-雙(二苯基膦基)二茂鐵]鈀(II)、二氯[1,1-雙(二苯基膦基)二茂鐵]鈀(II)二氯甲烷加成物、雙(二亞苄基丙酮)鈀(0)、三(二亞苄基丙酮)二鈀(0)、三(二亞苄基丙酮)二鈀(0)氯仿加成物、二氯[1,3-雙(2,6-二異丙基苯基)咪唑-2-亞基](3-氯吡啶基)鈀(II)、雙(三-第三丁基膦)鈀(0)、二氯[2,5-降冰片二烯]鈀(II)、二氯雙(乙二胺)鈀(II)、二氯(1,5-環辛二烯)鈀(II)、二氯雙(甲基二苯基膦)鈀(II)、二氯雙(三苯基膦)鈀(II)。這些觸媒可單獨使用1種，亦可混合2種以上使用。這些之中，尤其佳為四(三苯基膦)鈀(0)、三(二亞苄基丙酮)二鈀(0)、二氯雙(三苯基膦)鈀(II)、三(二亞苄基丙酮)二鈀(0)氯仿加成物。

【0038】步驟B中，亦可使特定的配位子(ligand)配位於觸媒。作為上述配位子，例如可列舉：三甲基膦、三乙基膦、三(正丁基)膦、三(異丙基)膦、三(第三丁基)膦、三-第三丁基膦四氟硼酸鹽、雙(第三丁基)甲基膦、三環己基膦、二苯基(甲基)膦、三苯基膦、三(鄰甲苯基)膦、三(間甲苯基)膦、三(對甲苯基)膦、三(2-呋喃基)膦、三(2-甲氧基苯基)膦、三(3-甲氧基苯基)膦、三(4-甲氧基苯基)

膦、2-二環己基膦基聯苯、2-二環己基膦基-2'-甲基聯苯、2-二環己基膦基-2',4',6'-三異丙基-1,1'-聯苯、2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基-1,1'-聯苯、2-二環己基膦基-2'-(N,N'-二甲基胺基)聯苯、2-二苯基膦基-2'-(N,N'-二甲基胺基)聯苯、2-(二-第三丁基)膦基-2'-(N,N'-二甲基胺基)聯苯、2-(二-第三丁基)膦基聯苯、2-(二-第三丁基)膦基-2'-甲基聯苯、1,2-雙(二苯基膦基)乙烷、1,3-雙(二苯基膦基)丙烷、1,4-雙(二苯基膦基)丁烷、1,2-雙(二環己基膦基)乙烷、1,3-雙(二環己基膦基)丙烷、1,4-雙(二環己基膦基)丁烷、1,2-雙二苯基膦基乙烯、1,1'-雙(二苯基膦基)二茂鐵、1,2-乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、2,2'-聯吡啶、1,3-二苯基二氫咪唑亞基(1,3-diphenyldihydroimidazolylidene)、1,3-二甲基二氫咪唑亞基、二乙基二氫咪唑亞基、1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)二氫咪唑亞基、1,3-雙(2,6-二異丙基苯基)二氫咪唑亞基、1,10-菲繞啉(1,10-phenanthroline)、5,6-二甲基-1,10-菲繞啉、紅菲繞啉(Bathophenanthroline)，可使用1種或2種以上。這些之中，較佳為三苯基膦、三(鄰甲苯基)膦、三(2-甲氧基苯基)膦。

【0039】 作為步驟B中的溶劑，可使用不對反應造成影響的溶劑，例如可使用醚系溶劑、芳香族系溶劑、酯系溶劑、烴系溶劑、鹵系溶劑、酮系溶劑、醯胺系溶劑等。作為上述醚系溶劑，例如可列舉二乙醚、二丙醚、二異丙醚、二丁醚、四氫呋喃、甲基四氫呋喃、二甲氧基乙烷、環戊基甲醚、第三丁基甲醚、二噁烷等。作為上述芳香族系溶劑，例如可列舉苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯(mesitylene)、氯苯、二氯苯等。作為上述酯系溶劑，例如可列舉乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯等。作為上述烴系溶劑，例如可列舉戊烷、己烷、庚烷等。作為上述鹵系溶劑，例如可列舉二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、二氯丙烷等。作為上述酮系溶劑，例如可列舉丙酮、甲基乙基酮、

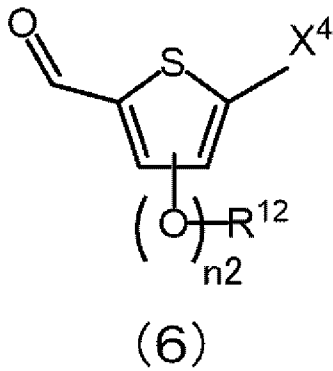
甲基異丁基酮等。作為上述醯胺系溶劑，例如可列舉N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(1,3-dimethyl-2-imidazolidinone)、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氫-(1H)-嘓啶等。其他可使用乙腈等腈系溶劑、二甲基亞砷等亞砷系溶劑、環丁砷等環丁砷系溶劑。其中較佳為芳香族系溶劑，更佳為甲苯或二甲苯，進而佳為甲苯。

【0040】步驟B中，上述溶劑的量相對於化合物(3)1g，一般為1mL以上至100mL以下左右，就產率、反應效率的觀點而言，較佳為3mL以上至70mL以下，更佳為5mL以上至40mL以下。

【0041】步驟B中，就提高反應效率的觀點而言，反應溫度較佳為0°C以上至220°C以下，更佳為40°C以上至200°C以下，進而佳為60°C以上至180°C以下。上述反應溫度可使用微波進行調節。

【0042】步驟B中，在使式(5)所表示的化合物與式(3)所表示的化合物反應的情況， R^{11} 與 R^{12} 變得相同， $n1$ 與 $n2$ 變得相同。上述化合物(5)的量相對於上述化合物(3)1莫耳，較佳為1.2莫耳至10莫耳，更佳為1.5莫耳至7莫耳，進而佳為2莫耳至4莫耳。在將 R^{11} 與 R^{12} 及/或 $n1$ 與 $n2$ 設為不同的情況，亦可使式(5)所表示的化合物及以下的式(6)所表示的化合物與式(3)所表示的化合物反應，將 R^{32} 附近的 SnZ_3 基轉變為惰性的官能基(保護基)後，使式(5)所表示的化合物進行反應，之後，目標反應結束後，進行去除保護基的步驟，最後亦可使式(6)所表示的化合物進行反應。在使用上述化合物(5)及上述化合物(6)兩者的情況，上述化合物(5)及上述化合物(6)的合計量相對於上述化合物(3)1莫耳，較佳為1.2莫耳至10莫耳，更佳為1.5莫耳至7莫耳，進而佳為2莫耳至4莫耳。

【0043】 [化學式6]

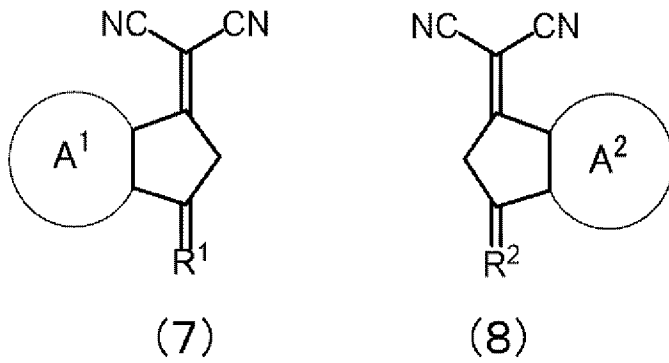


[式中， R^{12} 、 n_2 分別與上述同義， X^4 表示鹵素原子。]

【0044】 <步驟C>

藉由使以下的式(7)所表示的化合物與式(4)所表示的化合物進行反應，從而製造式(1)所表示的化合物。上述化合物(7)的量相對於上述化合物(4)1莫耳，較佳為1.2莫耳至10莫耳，更佳為1.5莫耳至7莫耳，進而佳為1.8莫耳至5莫耳。在使式(7)所表示的化合物與式(4)所表示的化合物進行反應的情況， A^1 、 A^2 變得相同，且 R^1 與 R^2 變得相同。在將 A^1 與 A^2 及／或 R^{11} 與 R^{12} 設為不同的情況，亦可使式(7)所表示的化合物及以下的式(8)所表示的化合物與式(4)所表示的化合物進行反應，在式(4)所表示的化合物之具有 R^{12} 的噻吩環中，將氧原子轉變為惰性的官能基(保護基)，接著使式(7)所表示的化合物進行反應，之後，目標反應結束後，進行去除保護基的步驟，最後亦可使式(8)所表示的化合物進行反應。在使用上述化合物(7)及上述化合物(8)兩者的情況，上述化合物(7)及上述化合物(8)的合計量相對於上述化合物(4)1莫耳，較佳為1.2莫耳至10莫耳，更佳為1.5莫耳至7莫耳，進而佳為1.8莫耳至5莫耳。

【0045】 [化學式7]



[式中， A^1 、 A^2 、 R^1 、 R^2 分別與上述同義。]

【0046】 作為步驟C中的溶劑，可使用不對反應造成影響的溶劑，可使用作為上述步驟B中的溶劑所列舉的溶劑，其中更佳為氯仿或乙酸酐。

【0047】 步驟C中，上述溶劑的量相對於化合物(4)1g，一般為1mL以上至100mL以下左右，就產率、反應效率的觀點而言，較佳為3mL以上至80mL以下，更佳為5mL以上至60mL以下。

【0048】 步驟C中，就提高反應效率的觀點而言，反應溫度較佳為40°C以上至150°C以下，更佳為50°C以上至100°C以下。上述反應溫度亦可使用微波進行調節。

【0049】 上述式(1)所表示的化合物可用作受體材料。作為含有上述式(1)所表示的化合物之電子裝置，可列舉：有機光檢測器(例如圖像感測器等感測器)、有機場效電晶體(OFET)、有機薄膜電晶體(OTFT)、有機發光二極體(OLED)、有機發光電晶體(OLET)、有機光伏裝置(OPV)、有機太陽電池、色素增感太陽電池(DSSC)、鈣鈦礦(perovskite)型太陽電池、太陽電池、雷射二極體、蕭特基二極體(Schottky diode)、光導體、熱電裝置等。在電子裝置中，只要設為施體材料與本發明的化合物(受體材料)彼此接觸的態樣即可，亦可將含有施體之層與含有受體之層進行積層，亦可為含有施體材料與受體材料之經混合的層。

【0050】本發明亦包括含上述式(1)所表示的化合物之有機薄膜。再者，本發明亦包括有機光檢測元件或具有有機光檢測元件的有機光檢測器，有機光檢測元件係在受光部具備有機薄膜。

【0051】本申請係基於2022年5月23日申請的日本特願第2022-084162號主張優先權的利益，在本申請引用2022年5月23日申請的日本特願第2022-084162號說明書的全部內容作為參考。

[實施例]

【0052】以下藉由實施例對本發明進行說明，然而本發明自始不受這些實施例所限定。

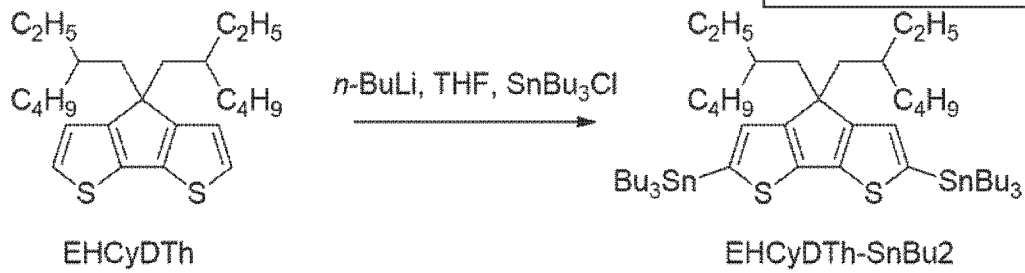
【0053】首先，對於實施例所用的中間體之合成條件進行說明。

【0054】[合成例1]

(1-1)EHCyDTh-SnBu₂的合成

在氮氣氛圍下，在經乾燥的200mL之茄型燒瓶放入東京化成工業公司製的EHCyDTh(2.00g)，使其溶解於THF(60mL)。在-80°C一邊進行攪拌，一邊緩慢地滴加1.6M的正丁基鋰(n-BuLi)己烷溶液(10mL)。在-80°C攪拌1小時後，進而在室溫攪拌1小時。在-80°C緩慢地滴加SnBu₃Cl(5mL)，在室溫攪拌16小時。在反應溶液分別添加水(30mL)、乙酸乙酯(30mL)，進行分液操作。利用乙酸乙酯萃取水層，並利用飽和食鹽水洗淨有機層。利用硫酸鈉使有機層乾燥後，進行減壓濃縮(vacuum concentration)，藉此獲得EHCyDTh-SnBu₂(8.24g；粗產率167%)。

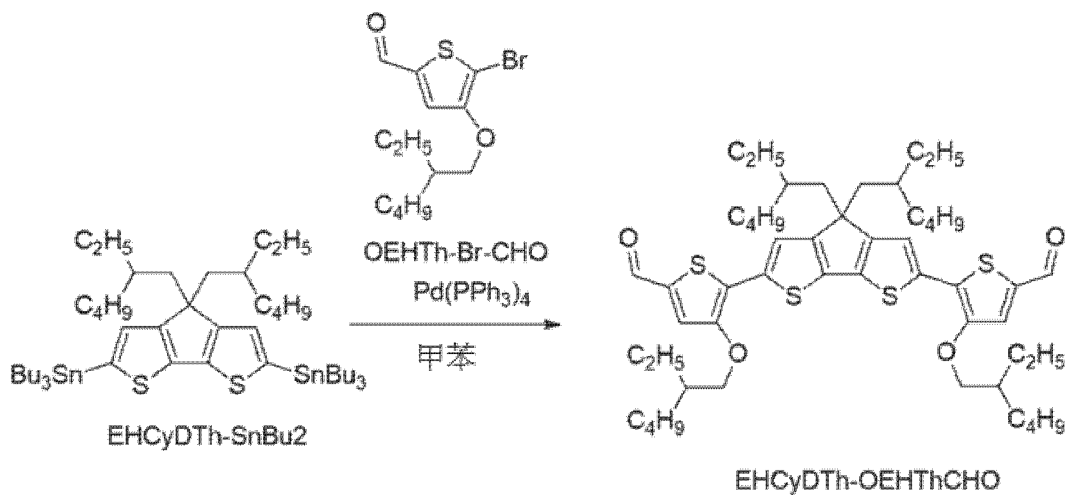
【0055】[化學式8]



【0056】 (1-2)EHCyDTh-OEHThCHO的合成

在氮氣氛圍下，在20mL舒倫克瓶(Schlenk flask)放入上述(1-1)所獲得之EHCyDTh-SnBu2(0.47g)、OEHTh-Br-CHO(0.38g)、四(三苯基膦)鈀(53mg)，使它們溶解於甲苯(8mL)。對反應溶劑進行除氣後，在110°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，添加10%碳酸氫鈉水溶液進行分液。利用甲苯萃取水層，並與有機層一起進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(silica gel column)(己烷：乙酸乙酯=8：2)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得EHCyDTh-OEHThCHO(0.12g；產率28%)。

【0057】 [化學式9]



【0058】 [合成例2]

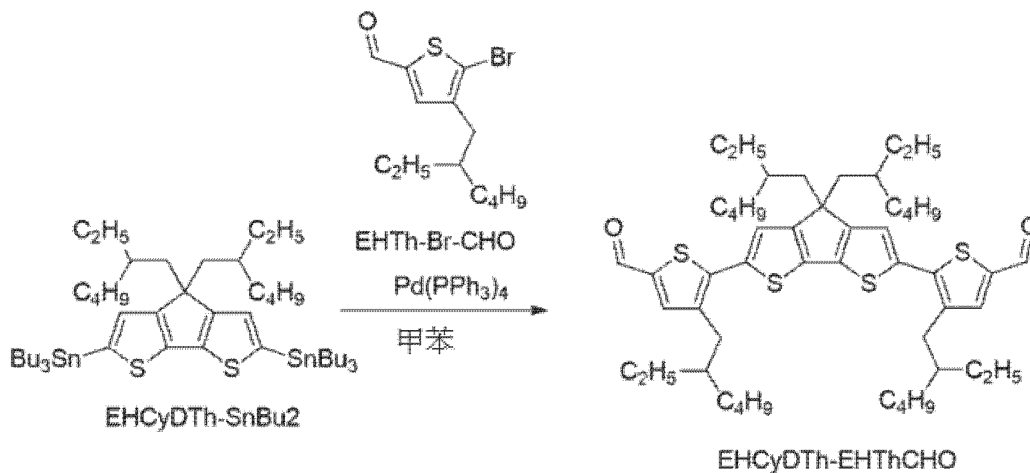
(2-1)EHCyDTh-SnBu2的合成

利用上述(1-1)所記載的製造方法獲得EHCyDTh-SnBu2。

(2-2)EHCyDTh-EHThCHO的合成

在氮氣氛圍下，在 20mL 舒倫克瓶放入上述 (2-1) 所獲得之 EHCyDTh-SnBu2(0.50g)、EHTh-Br-CHO(0.39g)、四(三苯基膦)鈀(54mg)，使它們溶解於甲苯(8mL)。對反應溶劑進行除氣後，在110°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，添加10%碳酸氫鈉水溶液進行分液。利用甲苯萃取水層，並與有機層一起進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(己烷：乙酸乙酯=8：2)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得EHCyDTh-EHThCHO(0.29g；產率58%)。

【0059】 [化學式10]



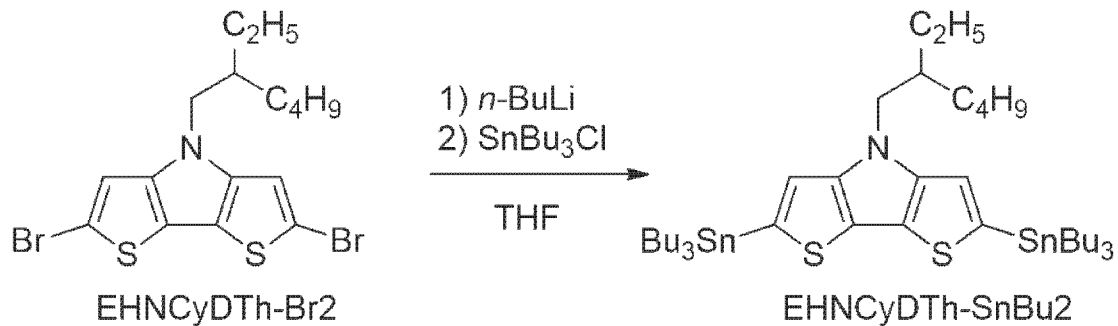
【0060】 [合成例3]

(3-1)EHNCyDTh-SnBu2的合成

在氮氣氛圍下，在經乾燥的20mL之茄型燒瓶放入機光科技(Luminescence Technology)公司製的EHNCyDTh-Br2(0.31g)，使其溶解於THF(6mL)。在-80°C一邊進行攪拌，一邊緩慢地滴加1.6M的正丁基鋰己烷溶液(1mL)。在-80°C攪拌1小時後，進而在室溫攪拌1小時。在-80°C緩慢地滴加SnBu3Cl(0.5mL)，在室溫攪拌16小時。在反應溶液添加10%碳酸氫鈉水溶液(6mL)，進行分液操作。利用甲苯

萃取水層，並利用硫酸鈉使有機層乾燥後，進行減壓濃縮，藉此獲得 EHNCyDTh-SnBu₂(0.82g；粗產率138%)。

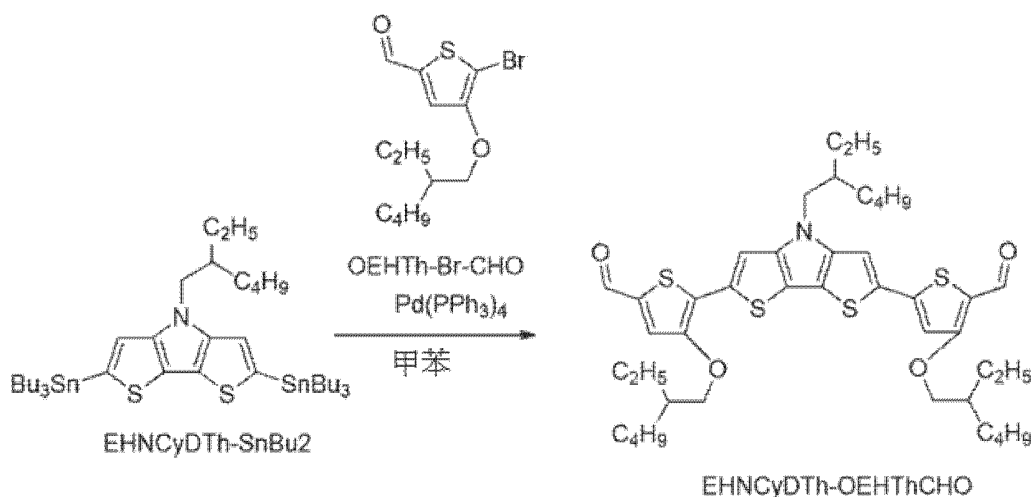
【0061】 [化學式11]



【0062】 (3-2)EHNCyDTh-OEHThCHO的合成

在氮氣氛圍下，在 20mL 舒倫克瓶放入上述 (3-1) 所獲得之 EHNCyDTh-SnBu₂(0.50g)、OEHTh-Br-CHO(0.51g)、四(三苯基膦)鈦(126mg)，使它們溶解於甲苯(10mL)。對反應溶劑進行除氣後，在110°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，添加10%碳酸氫鈉水溶液進行分液。利用甲苯萃取水層，並與有機層一起進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(己烷：乙酸乙酯=8：2)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得EHNCyDTh-OEHThCHO(0.24g；產率54%)。

【0063】 [化學式12]

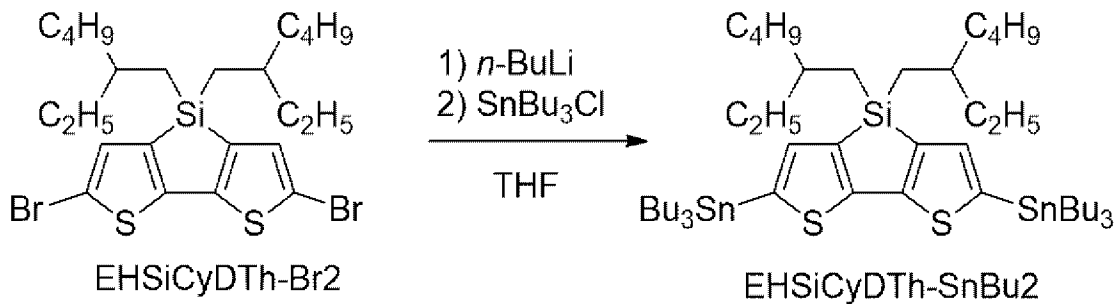


【0064】 [合成例4]

(4-1)EHSiCyDTh-SnBu₂的合成

在氮氣氛圍下，在經乾燥的20mL之茄型燒瓶放入富士軟片和光純藥公司製的EHSiCyDTh-Br₂(0.61g)，使其溶解於THF(6mL)。在-80°C一邊進行攪拌，一邊緩慢地滴加1.6M的正丁基鋰己烷溶液(2mL)。在-80°C攪拌1小時後，進而在室溫攪拌1小時。在-80°C緩慢地滴加SnBu₃Cl(0.8mL)，在室溫攪拌16小時。在反應溶液添加10%碳酸氫鈉水溶液(8mL)，進行分液操作。利用甲苯萃取水層，並利用硫酸鈉使有機層乾燥後，進行減壓濃縮，藉此獲得EHSiCyDTh-SnBu₂(1.50g；粗產率142%)。

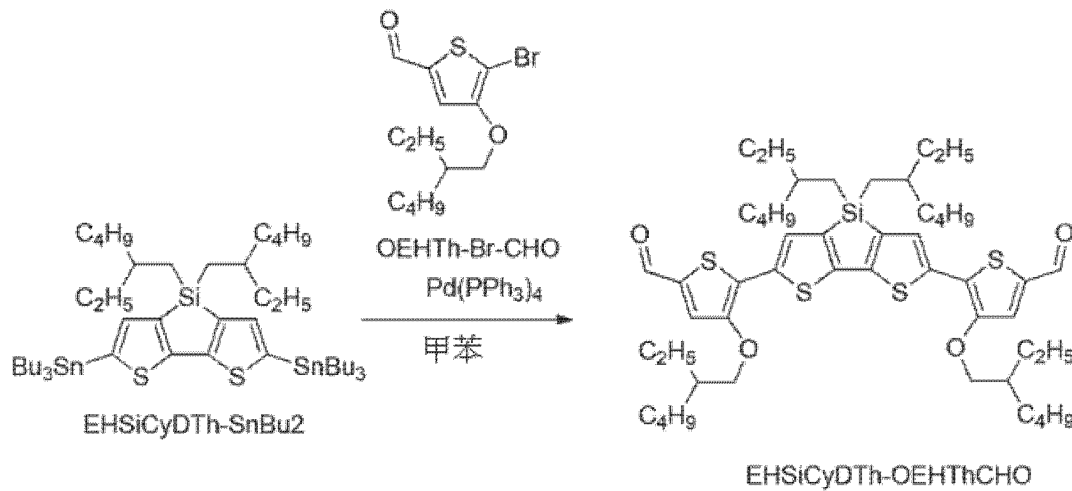
【0065】 [化學式13]



【0066】 (4-2)EHSiCyDTh-OEHThCHO的合成

在氮氣氛圍下，在50mL舒倫克瓶放入上述(4-1)所獲得之EHSiCyDTh-SnBu₂(1.16g)、OEHTh-Br-CHO(0.94g)、四(三苯基膦)鈾(113mg)，使它們溶解於甲苯(20mL)。對反應溶劑進行除氣後，在110°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，添加10%碳酸氫鈉水溶液進行分液。利用甲苯萃取水層，並與有機層一起進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(己烷：乙酸乙酯=8：2)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得EHSiCyDTh-OEHThCHO(0.68g；產率65%)。

【0067】 [化學式14]

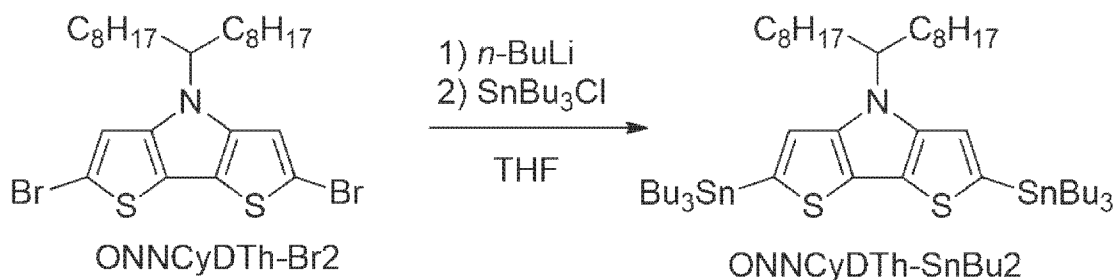


【0068】 [合成例5]

(5-1)ONNCyDTh-SnBu₂的合成

在氮氣氛圍下，在經乾燥的200mL之茄型燒瓶放入東京化成工業公司製的ONNCyDTh-Br₂(0.33g)，使其溶解於THF(6mL)。在-80°C一邊進行攪拌，一邊緩慢地滴加1.6M的正丁基鋰己烷溶液(0.9mL)。在-80°C攪拌1小時後，進而在室溫攪拌1小時。在-80°C緩慢地滴加SnBu₃Cl(0.3mL)，在室溫攪拌16小時。在反應溶液添加10%碳酸氫鈉水溶液(6mL)，進行分液操作。利用甲苯萃取水層，並利用硫酸鈉使有機層乾燥後，進行減壓濃縮，藉此獲得ONNCyDTh-SnBu₂(0.94g；粗產率163%)。

【0069】 [化學式15]

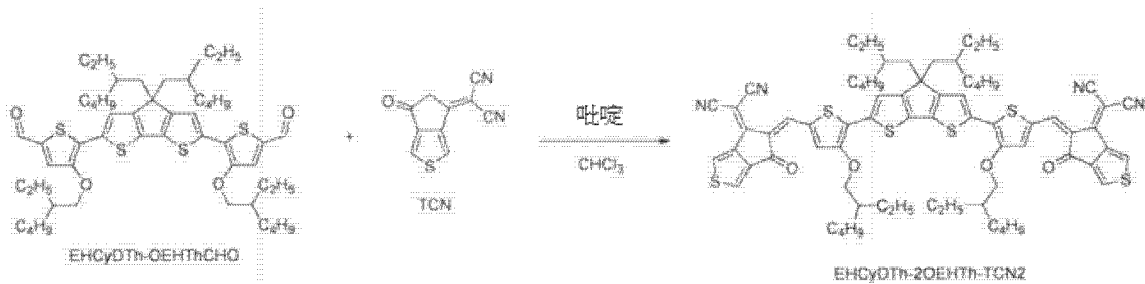


【0076】 接著使用上述合成例所製造的中間體製造化合物。

【0077】 實施例1(EHCyDTh-2OEHTh-TCN2的合成)

在氮氣氛圍下，在 20mL 舒倫克瓶放入上述合成例 1 所獲得之 EHCyDTh-OEHThCHO(75mg)、TCN(46mg)、吡啶(0.8mL)，使它們溶解於氯仿(2mL)。對反應溶劑進行除氣後，在 60°C 攪拌 17 小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得 EHCyDTh-2OEHTh-TCN2(64mg；產率 61%)。

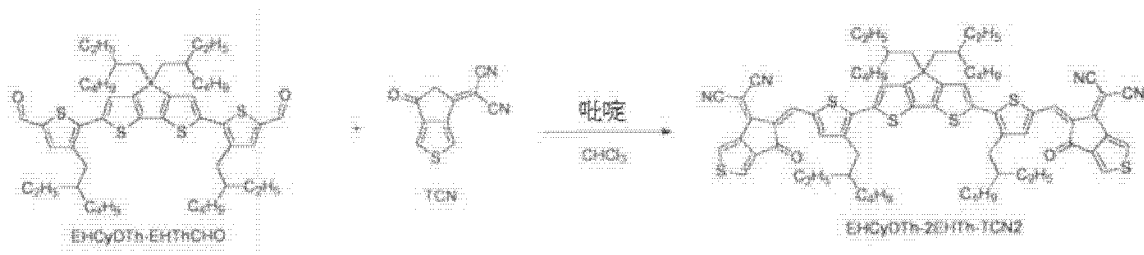
【0078】 [化學式19]



【0079】 實施例2(EHCyDTh-2EHTh-TCN2的合成)

在氮氣氛圍下，在 20mL 舒倫克瓶放入上述合成例 2 所獲得之 EHCyDTh-EHThCHO(240mg)、TCN(250mg)、吡啶(0.9mL)，使它們溶解於氯仿(4mL)。對反應溶劑進行除氣後，在 60°C 攪拌 17 小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得 EHCyDTh-2EHTh-TCN2(245mg；產率 72%)。

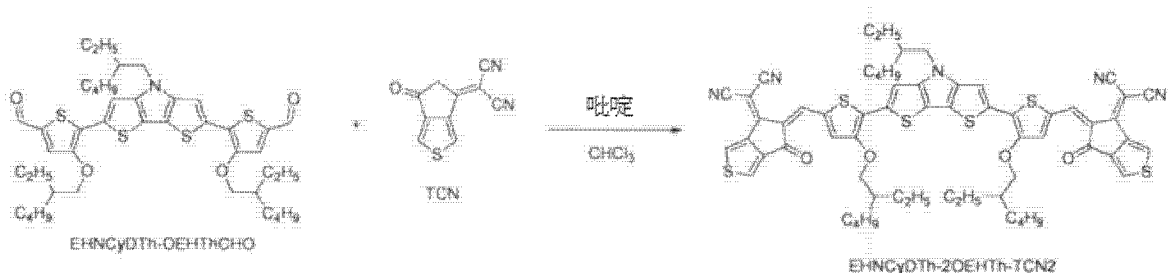
【0080】 [化學式20]



【0081】 實施例3(EHNCyDTh-2EOHTh-TCN2的合成)

在氮氣氛圍下，在 20mL 舒倫克瓶放入上述合成例 3 所獲得之 EHNCyDTh-OEHTHCHO(36mg)、TCN(24mg)、吡啶(0.1mL)，使它們溶解於氯仿(1mL)。對反應溶劑進行除氣後，在 60°C 攪拌 17 小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得 EHNCyDTh-2EOHTh-TCN2(17mg；產率 31%)。

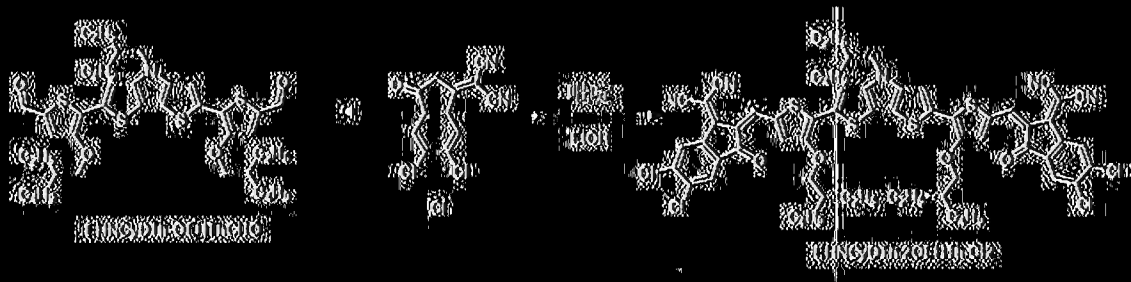
【0082】 [化學式21]



【0083】 實施例4(EHNCyDTh-2EOHTh-CI2的合成)

在氮氣氛圍下，在 20mL 舒倫克瓶放入上述合成例 3 所獲得之 EHNCyDTh-OEHTHCHO(47mg)、CI(33mg)、吡啶(0.1mL)，使它們溶解於乙醇(2mL)。對反應溶劑進行除氣後，在 70°C 攪拌 17 小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得 EHNCyDTh-2EOHTh-CI2(26mg；產率 38%)。

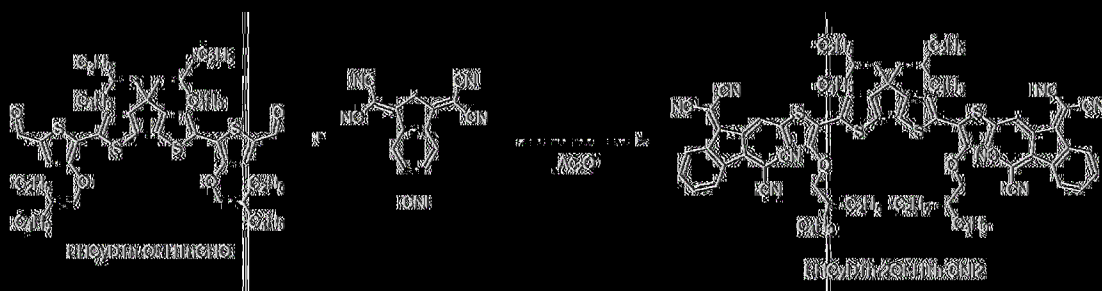
【0084】 [化學式22]



[(0085)] 實施例5(1,1'-bis(cyclohexylidene)-2,2'-bis(ethylidene)-4,4'-dicyanobenzene的合成)

在氮氣氛圍下，在20mL舒倫克瓶放入上述合成例1所獲得之1,1'-bis(cyclohexylidene)-2,2'-bis(ethylidene)-4,4'-dicyanobenzene-1,1'-diol(36mg)、CNI(30mg)，使它們溶解於乙酸酐(2mL)。對反應溶劑進行除氣後，在80°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得1,1'-bis(cyclohexylidene)-2,2'-bis(ethylidene)-4,4'-dicyanobenzene(33mg；產率62%)。

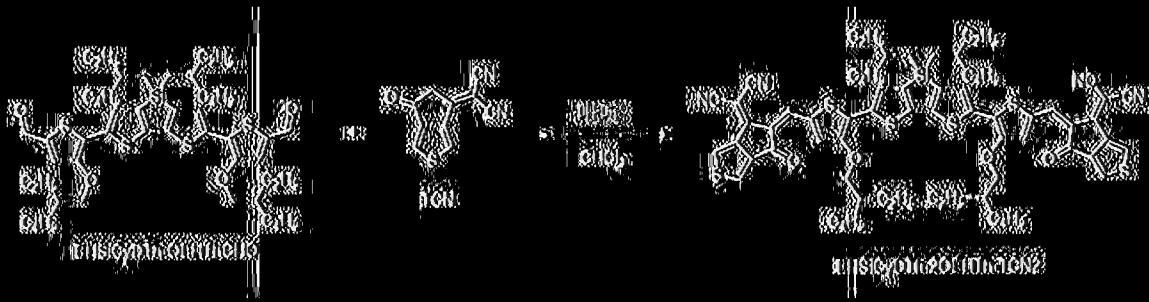
[(0086)] [化學式23]



[(0087)] 實施例6(1,1'-bis(cyclohexylidene)-2,2'-bis(ethylidene)-4,4'-dicyanobenzene的合成)

在氮氣氛圍下，在20mL舒倫克瓶放入上述合成例4所獲得之1,1'-bis(cyclohexylidene)-2,2'-bis(ethylidene)-4,4'-dicyanobenzene-1,1'-diol(235mg)、TCN(137mg)、吡啶(1.3mL)，使它們溶解於氯仿(13mL)。對反應溶劑進行除氣後，在60°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得1,1'-bis(cyclohexylidene)-2,2'-bis(ethylidene)-4,4'-dicyanobenzene(120mg；產率36%)。

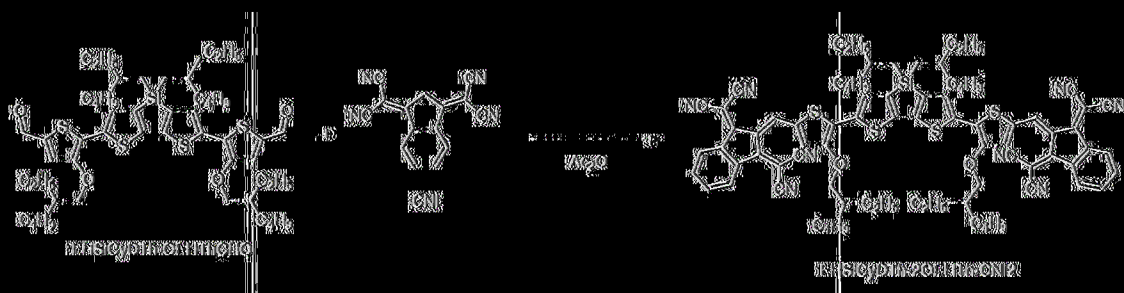
[(0088)] [化學式24]



[(0089)] 實施例7(1,1'-bis[2-cyano-2-(2,4,6-trimethylphenyl)ethyl]ethane-2,2'-diol的合成)

在氮氣氛圍下，在20mL舒倫克瓶放入上述合成例4所獲得之1,1'-bis[2-cyano-2-(2,4,6-trimethylphenyl)ethyl]ethane-2,2'-dialdehyde(292mg)、CN⁻(206mg)，使它們溶解於乙酸酐(10mL)。對反應溶劑進行除氣後，在80°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得1,1'-bis[2-cyano-2-(2,4,6-trimethylphenyl)ethyl]ethane-2,2'-diol(315mg；產率12%)。

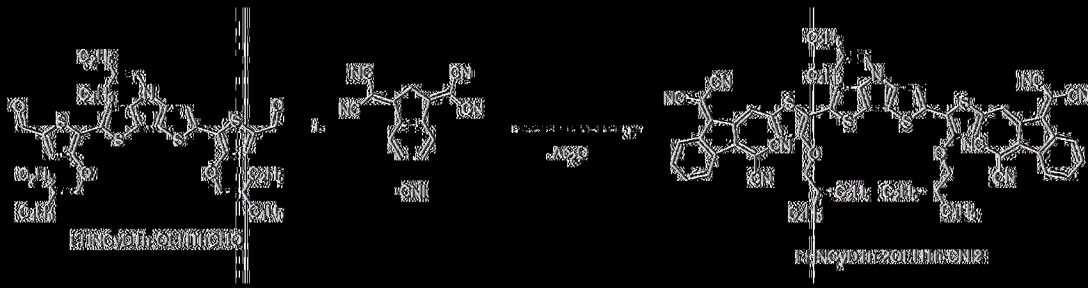
[(0090)] [化學式25]



[(0091)] 實施例8(1,1'-bis[2-cyano-2-(2,4,6-trimethylphenyl)ethyl]ethane-2,2'-diol的合成)

在氮氣氛圍下，在20mL舒倫克瓶放入上述合成例3所獲得之1,1'-bis[2-cyano-2-(2,4,6-trimethylphenyl)ethyl]ethane-2,2'-dialdehyde(74mg)、CN⁻(49mg)，使它們溶解於乙酸酐(1.5mL)。對反應溶劑進行除氣後，在90°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得1,1'-bis[2-cyano-2-(2,4,6-trimethylphenyl)ethyl]ethane-2,2'-diol(45mg；產率38%)。

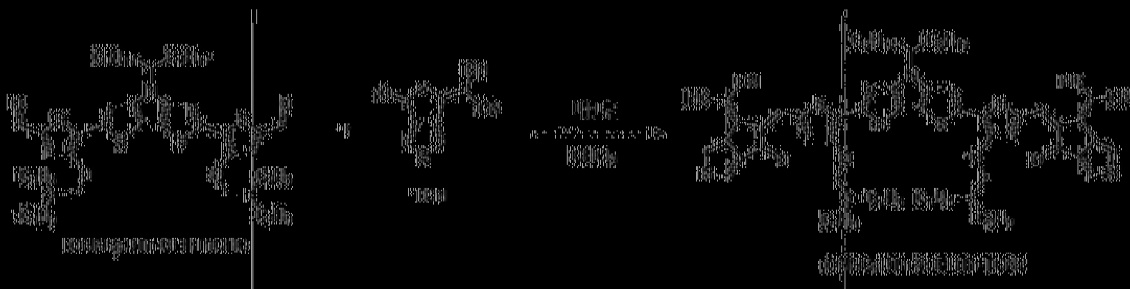
[(0092)] [化學式26]



[(0093)] 實施例9(ONNCyD,Th-2,013ELTh-TCN2的合成)

在氮氣氛圍下，在 20mL 舒倫克瓶放入上述合成例 5 所獲得之 ONNCyD,Th-013ELTh-CHO(62mg)、TCN(36mg)、吡啶(0.1mL)，使它們溶解於乙腈(1mL)。對反應溶劑進行除氣後，在 60°C 攪拌 1 小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得 ONNCyD,Th-2,013ELTh-TCN2(48mg；產率 55%)。

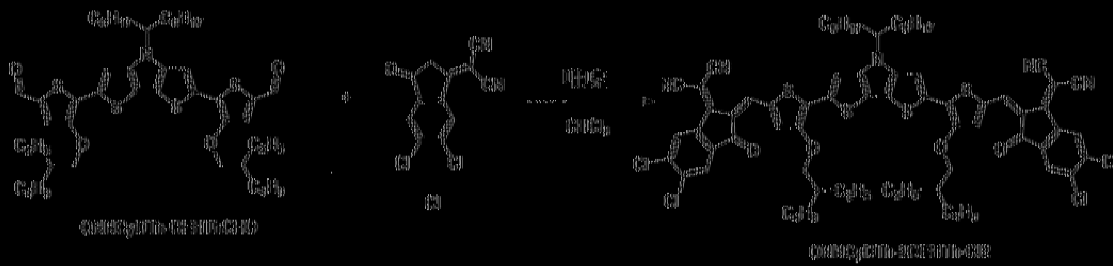
[(0094)] [化學式 27]



[(0095)] 實施例10(ONNCyD,Th-2,013ELTh-Cl2的合成)

在氮氣氛圍下，在 20mL 舒倫克瓶放入上述合成例 5 所獲得之 ONNCyD,Th-013ELTh-CHO(38mg)、Cl₂(2.6mg)、吡啶(0.1mL)，使它們溶解於乙腈(1mL)。對反應溶劑進行除氣後，在 60°C 攪拌 1 小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得 ONNCyD,Th-2,013ELTh-Cl₂(3mg；產率 5%)。

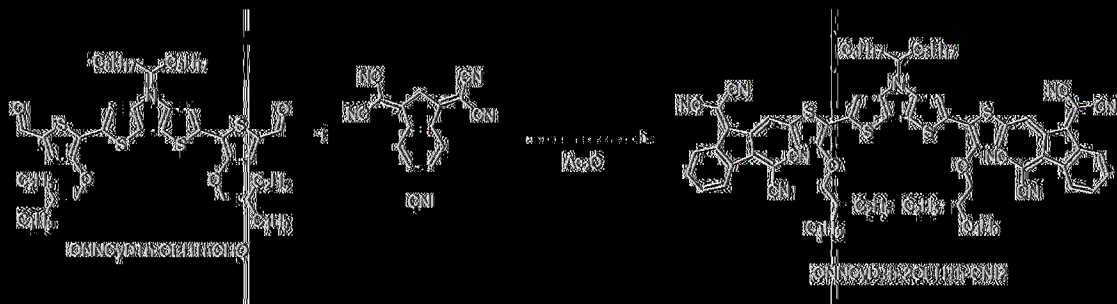
[(0096)] [化學式 28]



[(0097)] 實施例11(ONNCyD,Th-2,0iEtEt,Th-CNI2的合成)

在氮氣氛圍下，在20mL 舒倫克瓶放入上述合成例5所獲得之 ONNCyD,Th-0iEtEt,Th-ClO(97mg)、CNI(64mg)，使它們溶解於乙酸酐(1mL)。對反應溶劑進行除氣後，在90°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得 ONNCyD,Th-2,0iEtEt,Th-CNI2(123mg；產率92%)。

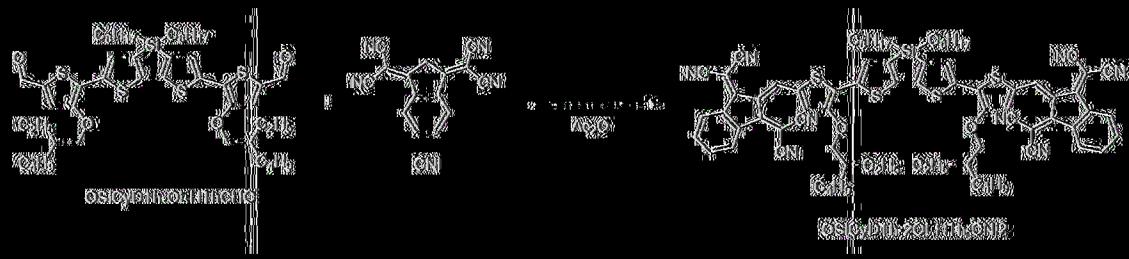
[(0098)] [化學式29]



[(0099)] 實施例12(OSiCyD,Th-2,0iEtEt,Th-CNI2的合成)

在氮氣氛圍下，在20mL 舒倫克瓶放入上述合成例6所獲得之 OSiCyD,Th-0iEtEt,Th-ClO(31mg)、CNI(21mg)，使它們溶解於乙酸酐(1mL)。對反應溶劑進行除氣後，在90°C攪拌17小時。將反應液放置冷卻，進行減壓濃縮。利用矽凝膠管柱(二氯甲烷)對獲得之粗產物進行精製，從而獲得 OSiCyD,Th-2,0iEtEt,Th-CNI2(43mg；產率91%)。

[(0100)] [化學式30]



(0101) 再者，作為比較例，將專利文獻1至專利文獻2所揭露的COI-4Cl、COIIC-4I作為比較例1、比較例2。並且，使用比較例1至比較例2、實施例1至實施例12的化合物(以下稱低分子化合物)，並利用以下的測定方法評價各種物性。將測定結果表示於表2。此外，表2中，例如 $2.73E+02$ 意指 2.73×10^2 。

(0102) <能隙(energy gap) E_g 、波長 λ_{max} 及 λ_{cdgc} 的計算方法>

能隙 E_g 係進行有機薄膜的UV測定，根據UV的躍遷進行計算。亦即，將低分子化合物以濃度成為 8mg/ml 的方式溶解於氯苯，將所獲得之溶液旋轉塗佈於玻璃基板上，製成有機薄膜。對於此薄膜，在常溫常壓下，藉由紫外/可見分光裝置(島津製作所公司製；「UV-3600i Plus」)進行UV測定，並藉由以下的方法計算能隙 $E_g(\text{eV})$ 。

(0103) 藉由上述UV測定，在 200nm 至 1500nm 的區域所測定的紫外可見吸收光譜中，將表示最大吸收的波峰設為波長 λ_{max} 。再者，對於上述紫外可見吸收光譜，從顯示了表示最大吸收之波峰的曲線中的高波長側朝向低波長側，對吸收變大的區域之曲線拉出切線作為輔助線，讀取該切線與吸光度顯示為0的橫軸之交點中的波長，將該波長設為UV的躍遷波長 $\lambda_{cdgc}[\text{nm}]$ 。

(0104) 若將HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital；最高佔據分子軌域)、LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital；最低未佔分子軌域)之間的能隙(帶隙)設為 E_g ，將普朗克常數設為 h ，且將真空中的光速設為 c ，則成立下式之關

係。由於蒲朗克常數 h 為 6.626×10^{-34} ，真空中的光速 c 為 2.998×10^8 ，因此將這些值與波長 λ_{edge} 的值代入下式，從而計算能隙 E_g 。

$$E_g = hc / \lambda_{\text{edge}}$$

【0105】 <HOMO及LUMO的計算方法>

將低分子化合物以濃度成為8mg/mL的方式溶解於氯苯，將所獲得之溶液澆鑄(drop cast)至ITO(indium tin oxide；氧化銦錫)基板上而進行成膜。對於此膜，在常溫常壓下，藉由離子化能量測定裝置(分光計器股份有限公司製；「BIP-KV202GD」)測定離子化能量(eV)，並設為HOMO的值。並且，藉由對HOMO的值加上能隙 E_g 的值，從而計算LUMO的值。

【0106】 <暗電流 I_d >

在利用後述的製造方法製作的有機光檢測元件附上0.05027mm見方的金屬遮罩，使用太陽光模擬器(solar simulator)(分光計器公司製的OTENTO-SUN III；AM1.5G濾波器；放射強度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$)作為照射光源，藉由電源電錶(source meter)(吉時利(Keithley)公司製的2400型)，獲得光照射狀態的施加電壓為-2V至2V的I-V曲線(A)以及暗處(遮光狀態)的施加電壓為-2V至2V的I-V曲線(B)。

從I-V曲線(B)計算暗處(遮光狀態)中的施加電壓為-2V的電流，亦即暗電流 I_d (單位為A)。

【0107】 <ON/OFF比>

從I-V曲線(A)計算光照射狀態中的施加電壓為-2V的電流，亦即光電流 I_L (單位為A)，並將光電流 I_L 除以暗電流 I_d 所得的值設為ON/OFF比。

【0108】 <有機光檢測元件的製造方法>

(p型半導體化合物與n型半導體化合物之混合液的製作)

準備具有PTB7(Aldrich)的結構之高分子化合物作為p型半導體化合物，且準備上述低分子化合物作為n型半導體化合物。將p型半導體化合物與n型半導體化合物以質量比成為p型半導體化合物：n型半導體化合物=1：1.5的方式，將半導體化合物溶解於氯苯／1-氯萘=98/2的溶劑，從而製作p型半導體化合物與n型半導體化合物的合計濃度成為3.2質量%的溶液。將該溶液在加熱攪拌器(hot stirrer)上以100°C的溫度攪拌混合2小時以上之後，利用0.45μm的過濾器進行過濾，從而獲得p型半導體化合物與n型半導體化合物的混合液。

【0109】(有機光檢測元件的製造)

依序進行以下的(1)至(4)所記載的製造方法，從而獲得具有倒型結構的有機光檢測元件，該倒型結構依序積層有透明電極層、電子傳輸層、活性層、電洞傳輸層、電極層。此外，該有機光檢測元件在受光部具備有作為有機薄膜的活性層。

(1)對氧化銦錫(ITO)透明導電膜(陽極)經圖案化的玻璃基板(吉奧馬科技(GEOMATEC)公司製)進行由丙酮所達成之超音波洗淨，接著進行由乙醇所達成之超音波洗淨後，利用氮氣鼓風使其乾燥，之後對玻璃基板實施UV-臭氧處理。

(2)對ITO的表面藉由旋轉塗佈機塗佈(3000rpm；40秒)0.5M乙酸鋅-0.5M胺基乙醇／2-甲氧基乙醇溶液，之後以175°C進行30分鐘退火，從而獲得在透明電極層上積層有電子傳輸層的積層體。

(3)將該積層體搬入手套箱(glove box)內，在惰性氣體氛圍下，將利用上述製造方法所製作的p型半導體化合物與n型半導體化合物的混合液旋轉塗佈於電子傳輸層的表面後，在加熱板上以110°C進行15分鐘退火處理，從而在電子傳輸層上製作活性層。

(4)使用蒸鍍機，在活性層的表面蒸鍍氧化鋁，從而在活性層上製作電洞傳輸層。最後，在電洞傳輸層的表面蒸鍍作為電極的銀，從而獲得有機光檢測元件。

【0110】 [表2]

	比較例1	比較例2
結構式		
λ_{\max} (nm)	830	970
λ_{edge} (nm)	1042	1109
E_g (eV)	1.19	1.14
HOMO(eV)	-5.48	-5.44
LUMO(eV)	-4.29	-4.30
I_0 (A)	5.02E-08	2.02E-08
ON/OFF比	9.23E+04	6.75E+04
	實施例1	實施例2
結構式		
λ_{\max} (nm)	942	782
λ_{edge} (nm)	1099	921
E_g (eV)	1.13	1.35
HOMO(eV)	-5.38	-5.50
LUMO(eV)	-4.25	-4.15
I_0 (A)	1.05E-08	7.37E-09
ON/OFF比	2.97E+05	3.20E+05

	實施例3	實施例4
結構式		
$\lambda_{max}(nm)$	830	824
$\lambda_{edge}(nm)$	1140	1192
$E_g(eV)$	1.09	1.04
HOMO(eV)	-5.01	-5.12
LUMO(eV)	-3.92	-4.08
$I_d(A)$	—	—
ON/OFF比	—	—
	實施例5	實施例6
結構式		
$\lambda_{max}(nm)$	960	930
$\lambda_{edge}(nm)$	1249	1050
$E_g(eV)$	0.99	1.18
HOMO(eV)	-5.23	-5.14
LUMO(eV)	-4.24	-3.96
$I_d(A)$	3.46E-04	1.71E-08
ON/OFF比	1.39E+01	1.67E+05
	實施例7	實施例8
結構式		
$\lambda_{max}(nm)$	919	973
$\lambda_{edge}(nm)$	1187	1341
$E_g(eV)$	1.04	0.92
HOMO(eV)	-5.33	-5.17
LUMO(eV)	-4.29	-4.25
$I_d(A)$	6.76E-06	1.54E-03
ON/OFF比	2.73E+02	3.29E+00

	實施例9	實施例10
結構式		
$\lambda_{\max}(\text{nm})$	988	1105
$\lambda_{\text{edge}}(\text{nm})$	1170	1320
$E_g(\text{eV})$	1.06	0.94
	實施例11	實施例12
結構式		
$\lambda_{\max}(\text{nm})$	948	918
$\lambda_{\text{edge}}(\text{nm})$	1273	1206
$E_g(\text{eV})$	0.97	1.03

【0111】 在使用 A^1 及 A^2 為噻吩環且 X^1 為碳原子或矽原子的實施例1、實施例2、實施例6的情況，與使用比較例1至比較例2的情況相比，暗電流 I_d 降低，且光檢測的ON/OFF比變高。再者，在 A^1 及 A^2 為噻吩環且 X^1 為氮原子的實施例3、實施例9的化合物以及 A^1 與 A^2 為苯環或具有鹵素原子的苯環且 R^1 、 R^2 、 X^1 滿足上述式(1)的說明所記載的預定要件之實施例4、實施例5、實施例7、實施例8、實施例10至實施例12的化合物，與 R^1 、 R^2 、 X^1 不滿足上述式(1)的說明所記載的預定要件之比較例1至比較例2相比， λ_{\max} 變為長波長，亦即紅外吸收波長變為長波長。