

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-509831

(P2022-509831A)

(43)公表日 令和4年1月24日(2022.1.24)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 31/0264(2006.01)	H 0 1 L 31/08	P 5 F 8 4 9
H 0 1 L 31/10 (2006.01)	H 0 1 L 31/10	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全37頁)

(21)出願番号	特願2021-530135(P2021-530135)	(71)出願人	000002093
(86)(22)出願日	令和1年11月29日(2019.11.29)		住友化学株式会社
(85)翻訳文提出日	令和3年5月27日(2021.5.27)		東京都中央区日本橋二丁目7番1号
(86)国際出願番号	PCT/GB2019/053394	(74)代理人	100114188
(87)国際公開番号	WO2020/109825		弁理士 小野 誠
(87)国際公開日	令和2年6月4日(2020.6.4)	(74)代理人	100119253
(31)優先権主張番号	1819625.3		弁理士 金山 賢教
(32)優先日	平成30年11月30日(2018.11.30)	(74)代理人	100124855
(33)優先権主張国・地域又は機関	英国(GB)		弁理士 坪倉 道明
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, .RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(74)代理人	100129713
			弁理士 重森 一輝
		(74)代理人	100137213
			弁理士 安藤 健司
		(74)代理人	100143823
			弁理士 市川 英彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機光検出器

(57)【要約】

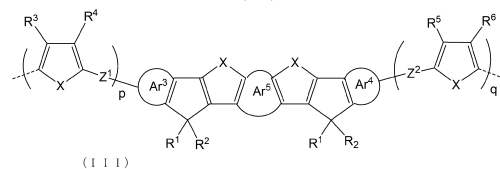
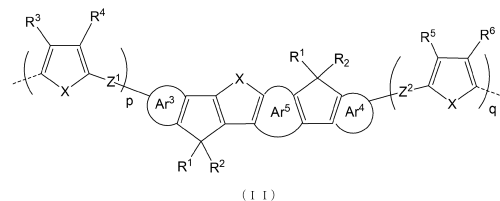
電子供与体と、電子受容体と、を含む感光性有機層を含む有機光検出器であって、電子受容体が、式(I)：

E A G - E D G - E A G (I)

(式中、各E A Gが、電子受容基であり、E D Gが、式(II)または(III)：

【化1】

の電子供与基である)の化合物である、有機光検出器。光センサは、有機光検出器と、光源、例えば、近赤外光源と、を含み得る。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

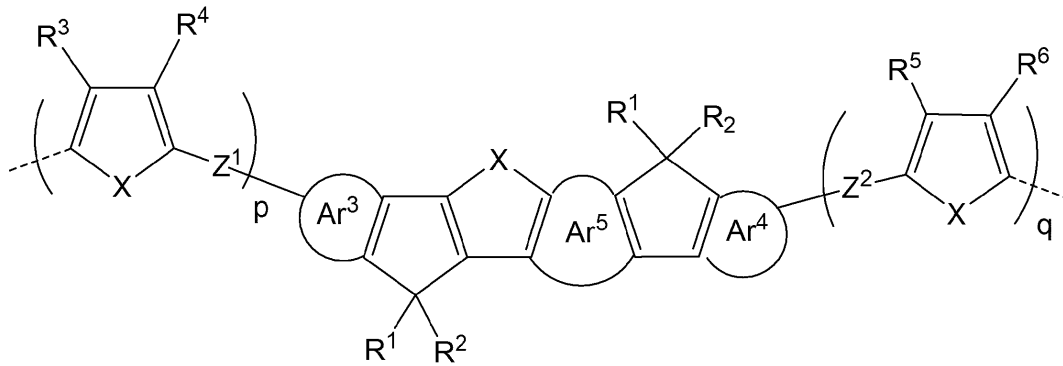
有機光検出器であって、アノードと、カソードと、前記アノードとカソードとの間に配置された感光性有機層と、を含み、前記感光性有機層が、電子供与体と、電子受容体と、を含み、前記電子受容体が、式 (I) :

EAG - EDG - EAG

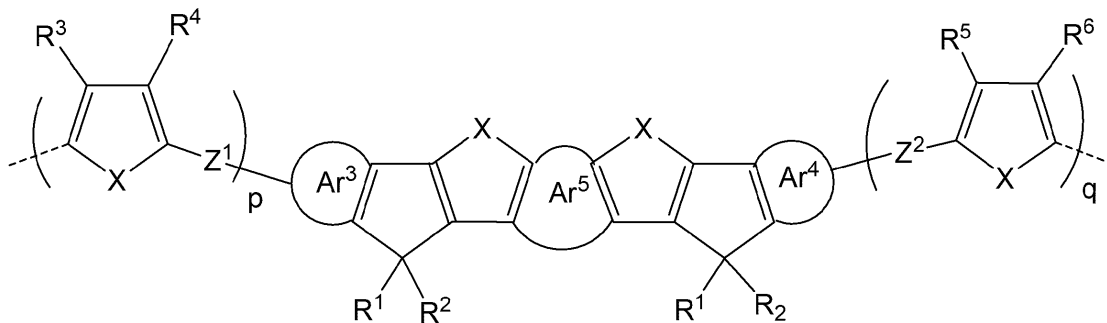
(I)

(式中、各EAGが、電子受容基であり、EDGが、式(II)または(III) :

【化 1】



(II)



(III)

(式中、

各Xが、独立して、OまたはSであり、

Ar3およびAr4が、独立して、各出現時において、単環式もしくは多環式芳香族基またはヘテロ芳香族基であり、

Ar5が、非置換であるか、または1つもしくは2つの置換基で置換されたチオフェン、フラン、およびベンゼンからなる群から選択され、

R1およびR2が、独立して、各出現時において、置換基であり、

R3およびR4が、各々独立して、Hまたは置換基であり、

R5およびR6が、各々独立して、H、置換基、またはEAGに結合した二価の基であり

Z1が、直接結合であるか、またはZ1が、置換基R4とともにAr1を形成し、Ar1が、単環式もしくは多環式芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Z2が、直接結合であるか、またはZ2が、置換基R5とともにAr2を形成し、Ar2が、単環式もしくは多環式芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

pが、1、2、または3であり、

qが、1、2、または3であり、

- - - が、EAGへの結合点である)の電子供与基である)の化合物である、有機光検出器。

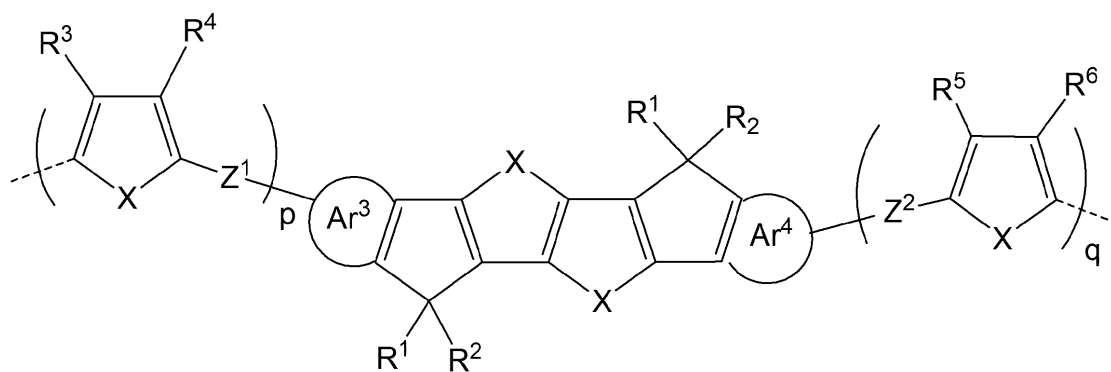
【請求項 2】

Ar³ および Ar⁴ が、各々独立して、チオフェン、フラン、ピフラン、およびピチオフェンから選択される、請求項 1 に記載の有機光検出器。

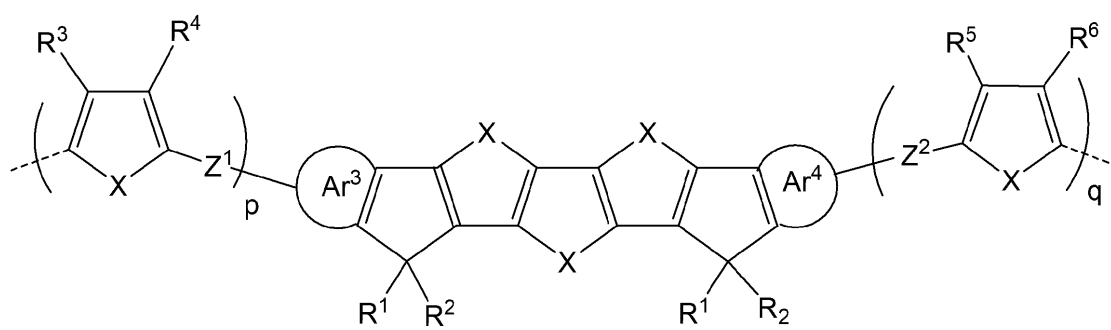
【請求項 3】

EAG が、式 (II a) および (III a) :

【化 2】



(II a)



(III a) から選択される、請求項 1 または 2 に記載の有機光検出器。

【請求項 4】

EAG が、式 (II b) および (III b) :

10

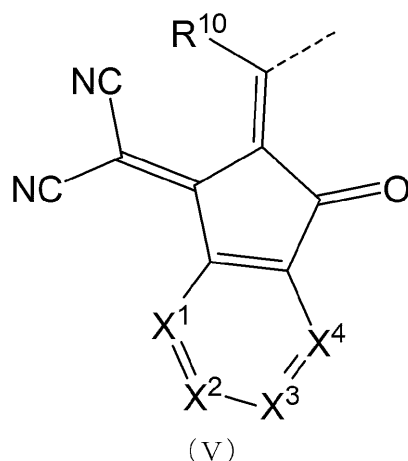
20

30

40

50

【化 4】



10

20

30

40

50

(式中、

R^{10} が、各出現時において、Hまたは置換基であり、

- - - が、EDGへの連結位置を表し、

各 $X^1 \sim X^4$ が、独立して、CR¹³またはNであり、 R^{13} が、各出現時において、Hまたは置換基である)の基である、請求項1~7のいずれか一項に記載の有機光検出器。

【請求項9】

各 R^{13} が、独立して、H、C₁₋₁₂アルキル、および電子吸引性基から選択される、請求項8に記載の有機光検出器。

【請求項10】

前記電子吸引性基が、FまたはCNである、請求項9に記載の有機光検出器。

【請求項11】

R^1 および R^2 が、各出現時において、

直鎖状、分岐状、または環状C₁₋₂₀アルキル(1つ以上の隣接していない、非末端のC原子が、O、S、NR¹²、CO、またはCOOで置き換えられていてもよく、 R^{12} が、C₁₋₁₂ヒドロカルビルであり、前記C₁₋₂₀アルキルの1つ以上のH原子が、Fで置き換えられていてもよい)、および

式(A_k)_u - (Ar⁶)_vの基(A_kは、1つ以上のC原子が、O、S、CO、またはCOOで置き換えられてもよいC₁₋₁₂アルキレン鎖であり、uが、0または1であり、Ar⁶が、各出現時において、独立して、非置換であるか、または1つ以上の置換基で置換されている芳香族またはヘテロ芳香族基であり、vが、少なくとも1である)からなる群から選択される、請求項1~10のいずれか一項に記載の有機光検出器。

【請求項12】

R^1 および R^2 のうちの少なくとも1つが、非置換であるか、またはC₁₋₂₀アルキルから選択される1つ以上の置換基で置換されているフェニルであり、1つ以上の隣接していない、非末端のC原子が、O、S、NR¹²、CO、またはCOOで置き換えられていてもよく、前記C₁₋₂₀アルキルの1つ以上のH原子が、Fで置き換えられていてもよい、請求項11に記載の有機光検出器。

【請求項13】

各 $R^3 \sim R^6$ が、独立して、

H、

C₁₋₁₂アルキル(1つ以上の隣接していない、非末端のC原子が、O、S、COO、またはCOで置き換えられていてもよい)、および

芳香族またはヘテロ芳香族基Ar⁵(非置換であるか、または1つ以上の置換基で置換されている)から選択される、請求項1~12のいずれか一項に記載の有機光検出器。

【請求項14】

各 R⁷ が、独立して、各出現時において、
H、

C₁₋₁₂ アルキル（1つ以上の隣接していない、非末端の C 原子が、O、S、COO、
または CO で置き換えられていてもよい）、および
芳香族またはヘテロ芳香族基 Ar⁵（非置換であるか、または1つ以上の置換基で置換さ
れている）から選択される、請求項 4 ~ 13 のいずれか一項に記載の有機光検出器。

【請求項 15】

前記アノードおよびカソードのうち的一方の上への前記感光性有機層の形成と、前記アノ
ードおよびカソードのうち他方の前記感光性有機層の上への形成と、を含む、請求項 1
~ 14 のいずれか一項に記載の有機光検出器を形成する方法。

10

【請求項 16】

前記感光性有機層の形成が、式 (I) の前記化合物および1つ以上の溶媒中に溶解または
分散されている前記電子供与体を含む調合物の堆積を含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

光源と、前記光源から放出される光を検出するように構成された、請求項 1 ~ 16 のい
ずれか一項に記載の有機光検出器と、を備える、光センサ。

【請求項 18】

前記光源が、750 nm を超えるピーク波長を有する光を放出する、請求項 17 に記載の
光センサ。

【請求項 19】

前記有機光検出器と前記光源との間の光路において、サンプルを受け取るように構成され
ている、請求項 17 または 18 に記載の光センサ。

20

【請求項 20】

サンプル中の標的材料の存在および/または濃度を判定する方法であって、前記方法が、
前記サンプルを照射することと、照射時に前記サンプルから放出される光を受け取るよ
うに構成された請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の光検出器の応答を測定することと、
を含む、方法。

【請求項 21】

前記有機光検出器が、請求項 17 ~ 19 のいずれか一項に記載の光センサの前記有機光検
出器である、請求項 20 に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

本開示の実施形態は、有機光検出器に関する。

【0002】

有機発光デバイス、有機電界効果トランジスタ、有機太陽電池デバイス、および有機光検
出器 (OPD) を含む、有機半導体材料を含む有機電子デバイスの範囲が知られている。

【0003】

WO2018/065352 は、フラレン部位を含有しない小分子受容体と、供与体単
位および受容体単位を有する共役コポリマー電子供与体と、を含有する光活性層を有する
OPD を開示している。

40

【0004】

WO2018/065356 は、フラレン部位を含有しない小分子受容体と、ランダム
に分散されている供与体および受容体単位を有する共役コポリマー電子供与体と、を含有
する光活性層を有する OPD を開示している。

【0005】

Yao et al, 「Design, Synthesis, and Photovoltaic Characterization of a Small Molecular Acceptor with an Ultra-Narrow Band Gap」, Angew Chem Int Ed Engl. 2017 Mar 6; 56 (

50

11) : 3045 - 3049は、1.24 eVのバンドギャップを有する非フラレン受容体を開示している。

【0006】

Li et al, 「Fused Tris(thienothiophene) - Based Electron Acceptor with Strong Near-Infrared Absorption for High-Performance As-Cast Solar Cells」, Advanced Materials, Vol. 30(10), 2018は、太陽電池用の縮合八環式電子受容体(FOIC)を開示している。

【0007】

Gao et al, 「A New Nonfullerene Acceptor with Near Infrared Absorption for High Performance Ternary-Blend Organic Solar Cells with Efficiency over 13%」, Advanced Science, Vol. 5(6), June 2018は、3つの縮合チエノ[3,2-b]チオフェンを中心コアとし、ジフルオロ置換インダノン末端基とする受容体-供与体-受容体(A-D-A)型非フラレン受容体3TT-FICを含有する太陽電池を開示している。

【0008】

Wang et al, 「Fused Hexacyclic Nonfullerene Acceptor with Strong Near-Infrared Absorption for Semitransparent Organic Solar Cells with 9.77% Efficiency」は、電子供与基ジチエノシクロペンタチエノ[3,2-b]チオフェンに隣接する電子吸引性基1,1-ジシアノメチレン-3-インダノンに基づいて、受容体IHICを含有する太陽電池を開示している。

【発明の概要】

【0009】

本明細書に開示される特定の実施形態の態様の要約を以下に記載する。これらの態様は、これらの特定の実施形態の簡潔な要約を読者に提供するために提示されているだけであり、これらの態様は、本開示の範囲を限定することを意図するものではないことが理解されるべきである。実際に、本開示は、記載されない場合がある様々な態様および/または態様の組み合わせを包含し得る。

【0010】

本開示の実施形態は、アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間に配置された感光性有機層と、を備える有機光検出器を提供する。感光性有機層は、電子供与体と、電子受容体と、を含む。いくつかの実施形態では、電子受容体は、式(I)：



(I)

(式中、各EAGが、電子受容基であり、EDGが、式(II)または(III)：

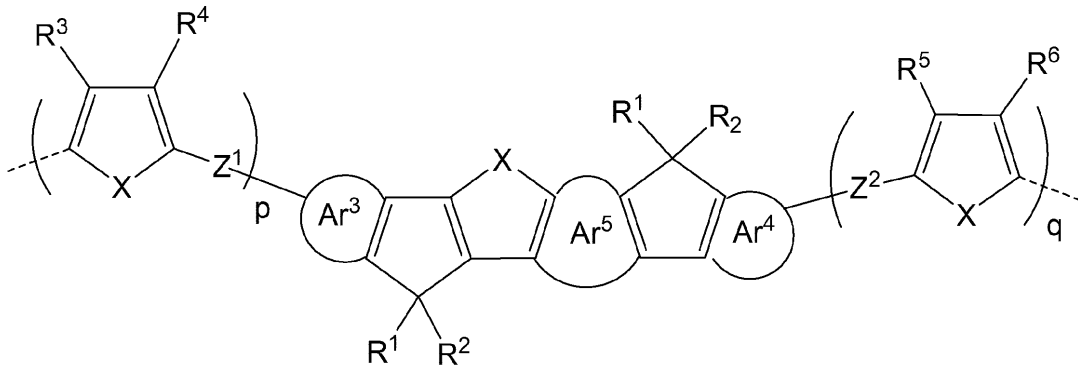
10

20

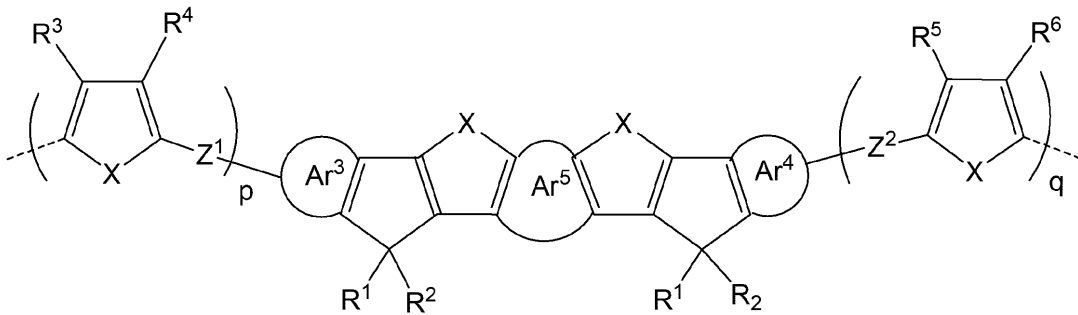
30

40

【化 1】



(I I)



(I I I)

(各 X が、独立して、O または S であり、

Ar³ および Ar⁴ が、独立して、各出現時において、単環式もしくは多環式芳香族基またはヘテロ芳香族基であり、

Ar⁵ が、非置換であるか、または 1 つもしくは 2 つの置換基で置換されたチオフェン、フラン、およびベンゼンからなる群から選択され、

R¹ および R² が、独立して、各出現時において、置換基であり、

R⁴ および R⁵ が、各々独立して、H または置換基であり、

R³ および R⁶ が、各々独立して、H、置換基、または E A G に結合した二価の基であり、

Z¹ が、直接結合であるか、または Z¹ が、置換基 R⁴ とともに Ar¹ を形成し、Ar¹ が、単環式もしくは多環式芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

Z² が、直接結合であるか、または Z² が、置換基 R⁵ とともに Ar² を形成し、Ar² が、単環式もしくは多環式芳香族またはヘテロ芳香族基であり、

p が、1、2、または 3 であり、

q が、1、2、または 3 であり、

- - - が、E A G への結合点である) の電子供与基である) の化合物である。

【 0 0 1 1 】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載される有機光検出器と、有機光検出器に逆バイアスを印加するための電圧源、および光検出器によって生成された光電流を測定するように構成されたデバイスのうちの少なくとも 1 つと、を含む回路が提供される。

【 0 0 1 2 】

いくつかの実施形態では、アノードおよびカソードのうち的一方の上への感光性発光層の形成と、アノードおよびカソードのうち他方の感光性有機層の上への形成と、を含む、本明細書に記載される有機光検出器を形成する方法が提供される。

【 0 0 1 3 】

本発明者らは、式 (I) の化合物が、長い波長の、例えば、750 nm 超、任意選択で 1

10

20

30

40

50

000 nm超、任意選択で1500 nm未満の光を吸収することができ、これらの化合物を有機光検出器、特にそのようなOPDおよび近赤外線光源を含有する光センサで使用することを可能にし得ることを見出した。

【0014】

したがって、いくつかの実施形態では、光源と、光源から放出された光を検出するように構成された本明細書に記載される有機光検出器と、を含む、光センサが提供される。

【0015】

いくつかの実施形態では、サンプル中の標的材料の存在および/または濃度を判定する方法であって、方法が、サンプルを照射することと、照射時にサンプルから放出される光を受け取るように構成された本明細書に記載される有機光検出器の応答を測定することと、を含む、方法が提供される。

10

【図面の簡単な説明】

【0016】

開示される技術および添付の図面は、開示される技術のいくつかの実装形態を説明する。

【図1】本発明の一実施形態による有機光検出器を示す。

【図2】本開示のいくつかの実施形態による、OPDの外部量子効率対電圧のグラフであり、受容体が式(I)と、受容体がIEICO-4Fである比較OPDの化合物である。

【0017】

図面は縮尺通りに描かれておらず、様々な視点および見方を有する。図面は、いくつかの実装形態および実施例である。追加的に、いくつかの構成要素および/または動作は、開示される技術のいくつかの実施形態の考察の目的で、異なるブロックに分離されてもよく、または単一のブロックに組み合わされてもよい。さらに、技術は様々な修正物および代替の形態に適応可能であるが、特定の実施形態が図面に例として示され、以下に詳細に説明される。しかしながら、技術を説明された特定の実装形態に限定することを意図しているのではない。逆に、本技術は、添付の特許請求の範囲によって定義される技術の範囲内のすべての修正物、同等物、および代替物を網羅することを意図している。

20

【発明を実施するための形態】

【0018】

文脈が別途明確に必要としない限り、説明および特許請求の範囲を通じて、「含む(comprise)」、「含む(comprising)」などの単語は、排他的または網羅的な意味とは対照的に、包括的な意味で解釈されるべきである。すなわち、「含むが、これらに限定されない」という意味で解釈されるべきである。本明細書で使用される場合、「接続される」、「結合される」という用語、またはそれらの任意の変形は、2つ以上の要素間の直接的または間接的ないずれかの任意の接続または結合を意味し、要素間の結合または接続は、物理的、論理的、電磁的、またはそれらの組み合わせであり得る。追加的に、単語「本明細書」、「上」、「下」、および同様の意味の単語は、本出願で使用される場合、本出願全体を指し、本出願の任意の特定の部分を指すものではない。文脈が許す限り、単数または複数の数字を使用する「発明を実施するための形態」の単語には、それぞれ複数または単数も含まれ得る。2つ以上の項目のリストに関しての単語「または」は、単語の以下の解釈のすべて、つまり、リスト内の項目のいずれか、リスト内のすべての項目、およびリスト内の項目の任意の組み合わせをカバーする。

30

40

【0019】

本明細書で提供される技術の教示は、必ずしも以下に説明されるシステムではなく、他のシステムに適用可能である。以下に記載される様々な実施例の要素および動作を組み合わせ、技術のさらなる実装形態を提供することができる。技術のいくつかの代替の実装形態は、以下に説明されるそれらの実装形態に対する追加の要素だけでなく、より少ない要素も含み得る。

【0020】

これらおよび他の変更は、以下の詳細な説明に照らし合わせて本技術に加えることができる。説明は、技術の特定の例を説明し、企図される最良のモードを説明しているが、説明

50

がどれほど詳細に見えるとしても、本技術は多くの方法で実践することができる。システムの詳細は、その具体的な実装形態においてかなり異なる場合があるが、本明細書に開示される技術にはなおも包含されている。上述したように、本技術の特定の特徴または態様を説明する際に使用される特定の用語は、その用語が関連する技術の任意の特定の特性、特徴、または態様に限定されるように本明細書で用語が再定義されていることを暗示するとみなされるべきではない。一般に、以下の特許請求の範囲で使用される用語は、「発明を実施するための形態」セクションがそのような用語を明示的に定義しない限り、本技術を本明細書に開示される特定の例に限定すると解釈されるべきではない。したがって、本技術の実際の範囲は、開示された実施例だけでなく、特許請求の範囲に基づく技術を実践または実装するすべての同等の方法も包含する。

10

【0021】

請求項の数を減少させるために、本技術の特定の態様は、特定の特許請求の範囲の形態で以下に提示されるが、出願人は、本技術の様々な態様を任意の特許請求の範囲の形態で企図している。例えば、本技術のいくつかの態様は、コンピュータ可読媒体の特許請求の範囲として列挙され得るが、他の態様は、同様に、コンピュータ可読媒体の特許請求の範囲として、またはミーンズプラスファンクションの特許請求の範囲で具体化されるなど、他の形態で具体化されてもよい。

【0022】

以下の説明では、説明の目的で、開示される技術の実装形態の完全な理解を提供するために、多数の具体的な詳細が記載される。しかしながら、開示される技術の実施形態がこれらの特定の詳細のうちのいくつかを伴わずに実践できることは、当業者には明らかである。

20

【0023】

図1は、本開示のいくつかの実施形態によるOPDを示す。OPDは、カソード103と、アノード107と、アノードとカソードとの間に配置されたバルクヘテロ接合層105と、を含む。OPDは、基板101、任意選択でガラスまたはプラスチック基板上に支持され得る。

【0024】

図1は、カソードが基板とアノードとの間に配置される構成を示す。他の実施形態では、アノードは、カソードと基板との間に配置され得る。

30

【0025】

バルクヘテロ接合層は、電子受容体と電子供与体との混合物を含む。いくつかの実施形態では、バルクヘテロ接合層は、電子受容体および電子供与体からなる。いくつかの実施形態では、バルクヘテロ接合層は、式(I)の電子受容体以外のさらなる電子受容体を含む。任意選択で、さらなる電子受容体は、フラーレンである。

【0026】

アノードおよびカソードの各々は、独立して、単一の導電性層であってもよいが、または複数の層を含んでもよい。

【0027】

OPDは、図1に示されるアノード、カソード、およびバルク以外の層を含んでもよい。いくつかの実施形態では、正孔輸送層は、アノードとバルクヘテロ接合層との間に配置される。いくつかの実施形態では、電子輸送層は、カソードとバルクヘテロ接合層との間に配置される。いくつかの実施形態では、仕事関数修正層は、バルクヘテロ接合層とアノードとの間、および/またはバルクヘテロ接合層とカソードとの間に配置される。

40

【0028】

使用時、本開示に記載される光検出器は、このデバイスおよび/または光電流を測定するように構成されたデバイスに逆バイアスを印加するための電圧源に接続されてもよい。光検出器に印加される電圧は可変であり得る。いくつかの実施形態では、光検出器は、使用時に連続的にバイアスがかけられてもよい。

【0029】

50

いくつかの実施形態では、光検出器システムは、本明細書に記載される複数の光検出器、例えば、カメラの画像センサを含む。

【0030】

いくつかの実施形態では、センサは、本明細書に記載されるOPDと、OPDが光源から放出された光を受け取るように構成された光源と、を含んでもよい。

【0031】

いくつかの実施形態では、光源からの光は、OPDに到達する前に変更されてもよいか、または変更されなくてもよい。例えば、光がOPDに到達する前に、フィルタリング、ダウン変換、またはアップ変換されてもよい。

【0032】

いくつかの実施形態では、光源は、750nm超、任意選択で1500nm未満のピーク波長を有する。

【0033】

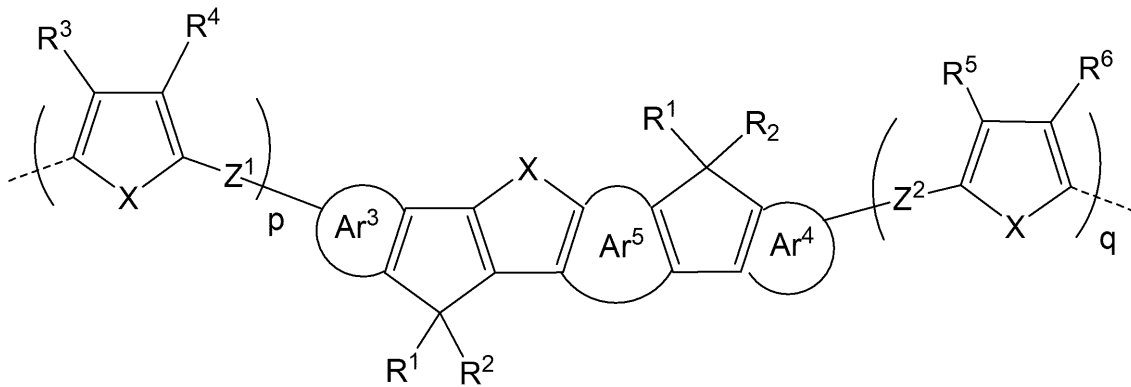
バルクヘテロ接合層は、式(I)：

EAG - EDG - EAG

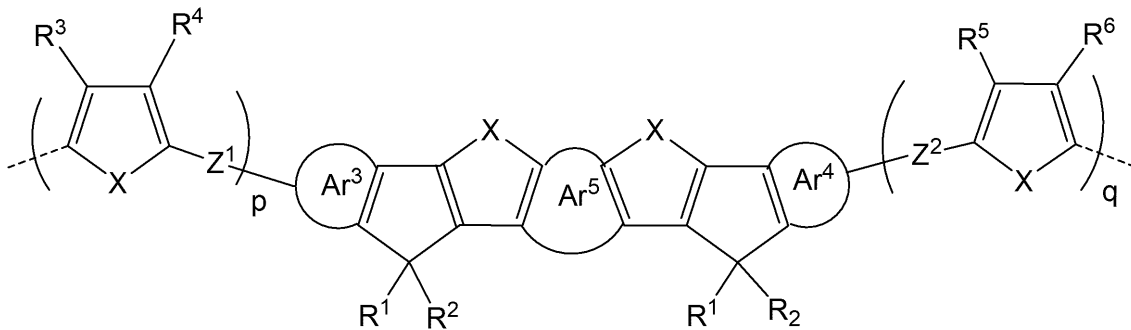
(I)

(式中、各EAGが、電子受容基であり、EDGが、式(II)または(III)：

【化2】



(II)



(III)

(式中、

(各Xが、独立して、OまたはSであり、

Ar³およびAr⁴が、独立して、各出現時において、単環式もしくは多環式芳香族基またはヘテロ芳香族基であり、

Ar⁵が、非置換であるか、または1つもしくは2つの置換基で置換されたチオフェン、フラン、およびベンゼンからなる群から選択され、

R¹およびR²が、独立して、各出現時において、置換基であり、

R⁴およびR⁵が、各々独立して、Hまたは置換基であり、

10

20

30

40

50

R³およびR⁶が、各々独立して、H、置換基、またはEAGに結合した二価の基であり、
 Z¹が、直接結合であるか、またはZ¹が、置換基R⁴とともにAr¹を形成し、Ar¹が、単環式もしくは多環式芳香族またはヘテロ芳香族基であり、
 Z²が、直接結合であるか、またはZ²が、置換基R⁵とともにAr²を形成し、Ar²が、単環式もしくは多環式芳香族またはヘテロ芳香族基であり、
 pが、1、2、または3であり、
 qが、1、2、または3であり、
 - - - が、EAGへの結合点である)の電子供与基である)の電子受容体(n型)化合物を含有していてもよい。

10

【0034】

任意選択で、式(Ia)または(Ib)のR¹およびR²は、独立して、各出現時において、直鎖状、分岐状、または環状C₁-20アルキル(1つ以上の隣接していない、非末端のC原子が、O、S、NR¹²、CO、またはCOOで置き換えられていてもよく、R¹²が、C₁-12ヒドロカルビルであり、C₁-20アルキルの1つ以上のH原子が、Fで置き換えられていてもよい)、および式(Ak)u-(Ar⁶)vの基(Akは、1つ以上のC原子が、O、S、CO、またはCOOで置き換えられていてもよいC₁-12アルキレン鎖であり、uが、0または1であり、Ar⁶が、各出現時において、独立して、非置換であるか、または1つ以上の置換基で置換されている芳香族またはヘテロ芳香族基であり、vが、少なくとも1であり、任意選択で1、2、もしくは3である)からなる群から選択される。

20

【0035】

C₁-12ヒドロカルビルは、C₁-12アルキル、非置換フェニル、および1つ以上のC₁-6アルキル基で置換されたフェニルであってもよい。

【0036】

Ar⁶は、好ましくはフェニルである。

【0037】

存在する場合、Ar⁶の置換基は、置換基R¹⁶であってもよく、R¹⁶は、各出現時において、独立して、C₁-20アルキル(1つ以上の隣接していない、非末端のC原子は、O、S、NR¹²、CO、またはCOOで置き換えられていてもよく、C₁-20アルキルの1つ以上のH原子は、Fで置き換えられていてもよい)から選択される。

30

【0038】

vが3以上である場合、-(Ar⁶)vは、Ar⁶基の直鎖または分岐鎖であってもよい。本明細書に記載されるAr基の直鎖は、一価の末端Ar⁶基の上にも有し、一方、Ar⁶基の分岐鎖は、少なくとも2つの一価の末端Ar⁶基を有する。

【0039】

任意選択で、R¹およびR²のうちの少なくとも1つは、各出現時において、非置換であるか、または上述されたR¹⁶から選択される1つ以上の置換基で置換されているフェニルである。

40

任意選択で、各R³~R⁶は、独立して、

H、

C₁-12アルキル(1つ以上の隣接していない、非末端のC原子が、O、S、COO、またはCOで置き換えられていてもよい)、および

芳香族またはヘテロ芳香族基Ar⁶(非置換であるか、または1つ以上の置換基で置換されている)から選択される。

Ar⁶は、好ましくは芳香族基、より好ましくはフェニルである。

【0040】

Ar⁶の1つ以上の置換基は、存在する場合、C₁-12アルキル(1つ以上の隣接していない、非末端のC原子は、O、S、COO、またはCOで置き換えられていてもよい)

50

から選択されてもよい。

【0041】

本明細書で使用される場合、アルキル基の「非末端の」C原子とは、直鎖（n-アルキル）鎖のメチルC原子または分岐アルキル鎖のメチルC原子以外のアルキルのC原子を意味する。

【0042】

任意選択で、Ar³およびAr⁴は、各々独立して、チオフェン、フラン、ピフラン、およびピチオフェンから選択される。

【0043】

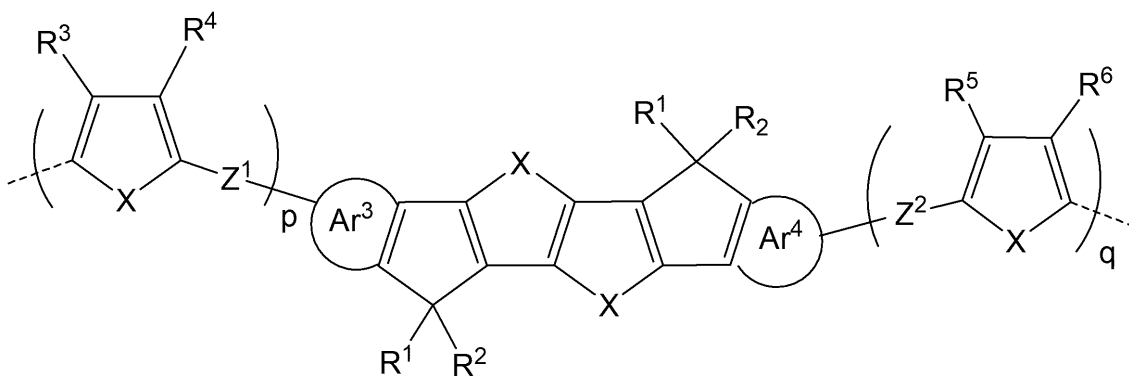
Ar³、Ar⁴、およびAr⁵は、各々独立して、非置換であるか、または1つ以上の置換基で置換されている。Ar³、Ar⁴、およびAr⁵の好ましい置換基は、存在する場合、H以外の上述された基R³~R⁶、好ましくはC₁-20アルキル（1つ以上の隣接していない、非末端のC原子が、O、S、CO、またはCOOで置き換えられている）から選択される。

10

【0044】

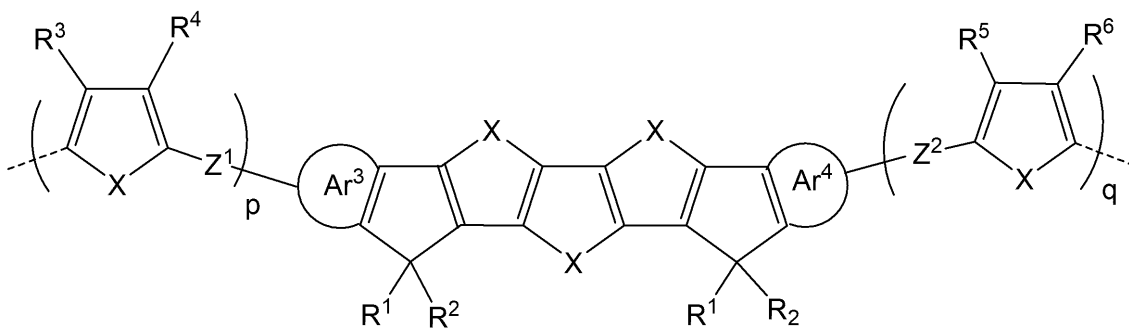
任意選択で、EDGは、式（IIa）および（IIIa）：

【化3】



20

(IIa)



30

(IIIa)

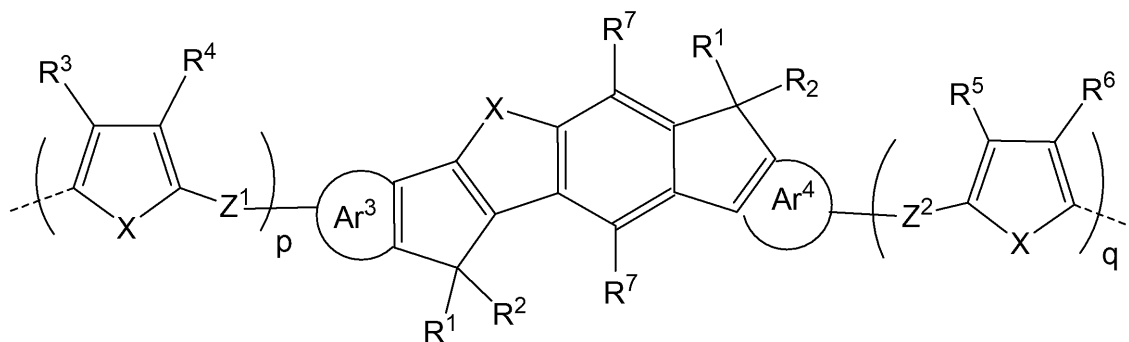
40

から選択される。

任意選択で、EDGは、式（IIb）および（IIIb）：

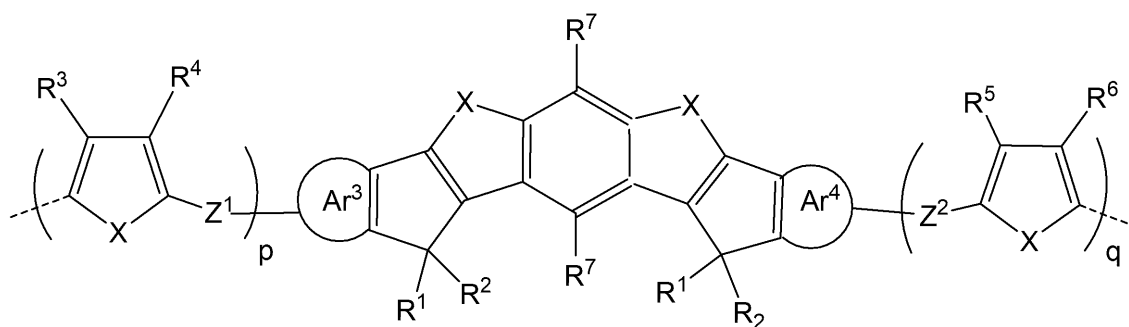
50

【化 4】



(IIb)

10



(IIIb)

20

(式中、 R^7 が、各出現時において、独立して、Hまたは置換基である)から選択される。

【0045】

任意選択で、 R^7 は、各出現時において、独立して、H、 C_{1-12} アルキル(1つ以上の隣接していない、非末端のC原子が、O、S、COO、またはCOで置き換えられていてもよい)、および芳香族またはヘテロ芳香族基 Ar^6 (非置換であるか、または1つ以上の置換基で置換されている)から選択される。

30

【0046】

いくつかの実施形態では、各 $R^3 \sim R^6$ 、および存在する場合、 R^7 は、H、 C_{1-20} アルキル、または C_{1-20} アルコキシである。

【0047】

いくつかの実施形態では、 R^4 および R^5 のうちの少なくとも1つ、任意選択で両方は、Hではなく、各 R^3 、 R^6 、および存在する場合、 R^7 は、Hである。

【0048】

任意選択で、 p および q のうちの少なくとも1つは、2である。

40

【0049】

任意選択で、 Z^1 は、 R^4 に連結して、単環式芳香族基またはヘテロ芳香族基を形成し、かつ/または Z^2 は、 R^5 に連結して、単環式芳香族基またはヘテロ芳香族基を形成する。

【0050】

任意選択で、 Z^1 は、 R^4 に連結して、チオフェン環またはフラン環を形成し、かつ/または Z^2 は、 R^5 に連結して、チオフェン環またはフラン環を形成する。

【0051】

各EAGは、EDGのものよりも深い(すなわち、真空からさらに深い)LUMOレベルを有し、好ましくは少なくとも1eV深い。EAGおよびEDGのLUMOレベルは、E

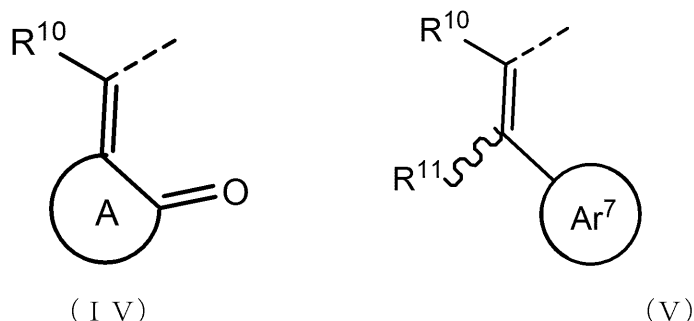
50

A G - H の L U M O レベルを H - E D G - H の L U M O レベルとモデル化することによって、すなわち、E A G と E D G との間の結合を水素原子への結合で置き換えることによって判定されてもよい。モデル化は、B 3 L Y P (汎関数) および L A C V P * (基底関数系) を有する G a u s s i a n 0 9 を使用して、G a u s s i a n から入手可能な G a u s s i a n 0 9 ソフトウェアを使用して実施されてもよい。

【 0 0 5 2 】

任意選択で、各 E A G は、式 (I V) または (V) :

【 化 5 】



10

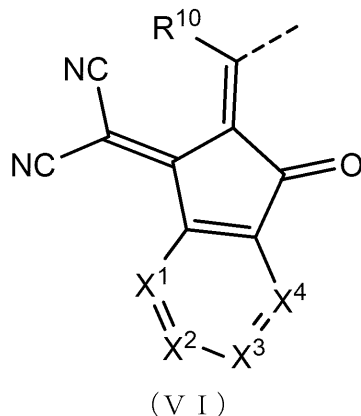
(式中、A が、非置換であるか、または 1 つ以上の置換基で置換された 5 員または 6 員環であり、R¹⁰ および R¹¹ が、独立して、各出現時において、置換基であり、Ar⁷ が、非置換であるか、または 1 つ以上の置換基で置換された芳香族基またはヘテロ芳香族基である) の基である。

20

【 0 0 5 3 】

任意選択で、各 E A G は、式 (V I) :

【 化 6 】



30

(式中、R¹⁰ が、各出現時において、H または置換基であり、- - - が、E D G への連結位置を表し、各 X¹ ~ X⁴ が、独立して、C R¹³ または N であり、R¹³ が、各出現時において、H または置換基である) の基である。

40

【 0 0 5 4 】

任意選択で、各 R¹³ は、独立して、H、C₁-₁₂アルキル、および電子吸引性基から選択される。任意選択で、電子吸引性基は、F または C N である。

【 0 0 5 5 】

R¹⁰ は、好ましくは H である。

【 0 0 5 6 】

置換基 R¹⁰ は、好ましくは、C₁-₁₂アルキル (1 つ以上の隣接していない、非末端の C 原子が、O、S、C O O、または C O で置き換えられていてもよく、アルキルの 1 つ

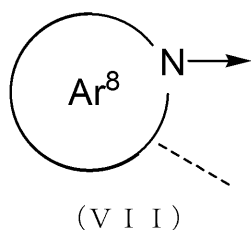
50

以上のH原子が、Fで置き換えられていてもよい)、および芳香族基Ar⁹、任意選択で、フェニル(非置換であるか、またはFおよびC₁-12アルキル(1つ以上の隣接していない、非末端のC原子が、O、S、COO、またはCOで置き換えられていてもよい)から選択される1つ以上の置換基で置換されてもよい)からなる群から選択される。

【0057】

任意選択で、R³および/またはR⁶は、B(R¹⁴)₂(式中、R¹⁴は、各出現時において、置換基である)、任意選択で、C₁-20ヒドロカルビル基であり、一方または両方のEAG基は、式(VII)：

【化7】



10

(式中、Ar⁸が、非置換であるか、または1つ以上の置換基で置換されている単環式または縮合ヘテロ芳香族基であり、 \rightarrow が、R³またはR⁶のホウ素原子への結合であり、- - -が、EDGへの結合である)の非置換または置換ヘテロ芳香族基である。

20

【0058】

Ar⁸の置換基、またはAr⁸の各置換基(存在する場合は)、R⁷に関して説明されている置換基から選択されてもよい。

【0059】

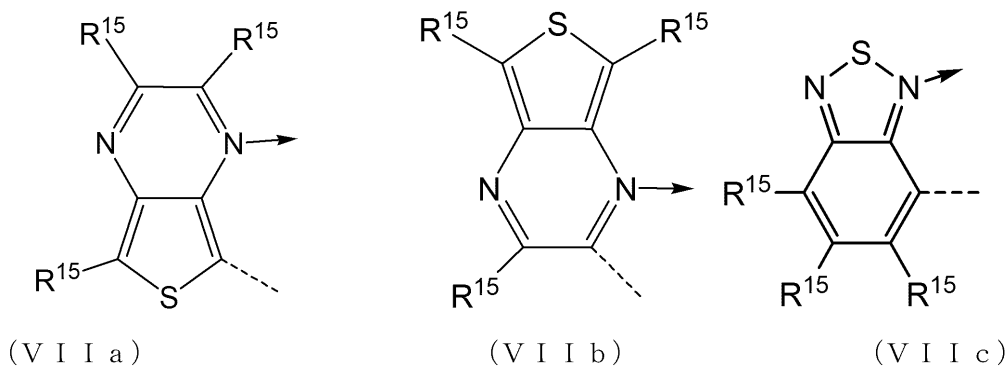
任意選択で、R¹⁴は、C₁-20ヒドロカルビル基でありR¹⁴は、C₁-12アルキル、非置換フェニル、および1つ以上のC₁-12アルキル基で置換されたフェニルから選択される。

【0060】

任意選択で、式(VII)の基は、式(VIIa)、(VIIb)、および(VIIc)：

30

【化8】



40

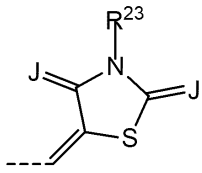
(式中、R¹⁵は、各出現時において、独立して、Hまたは置換基、任意選択で、H、またはR⁷に関して説明されている置換基である)から選択される。EDG、EAG、およびEDGのB(R¹⁴)₂置換基をともに連結して、5員または6員環を形成してもよい。

【0061】

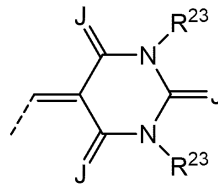
任意選択で、EAGは、式(XIV)~(XXV)：

50

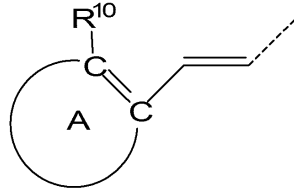
【化 9】



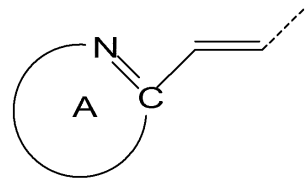
(IXV a)



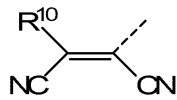
(IXV b)



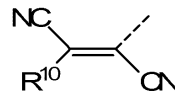
(XV a)



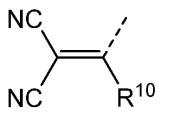
(XV b)



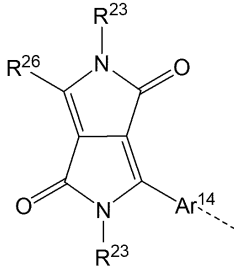
(XVI a)



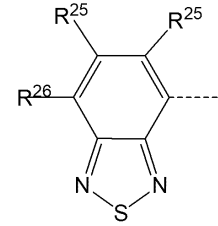
(XVI b)



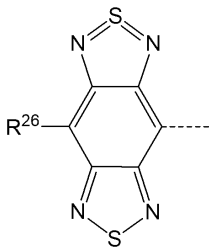
(XVI c)



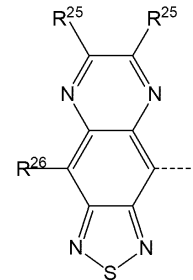
(XVII)



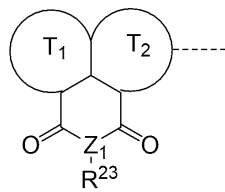
(XVII I)



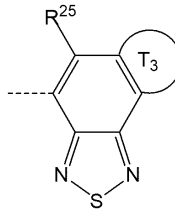
(XIX)



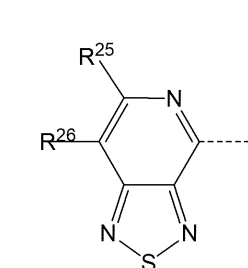
(XX)



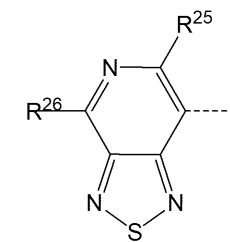
(XXI)



(XXII)



(XXIV)



(XXV) から選択され、

10

20

30

40

50

Jは、OまたはSである。

【0062】

Aは、非置換であるか、または1つ以上の置換基で置換されており、1つ以上のさらなる環に縮合されていてもよい5員または6員環である。

【0063】

R²³は、各出現時において、置換基、任意選択でC₁₋₁₂アルキル(1つ以上の隣接していない、非末端のC原子が、O、S、COO、またはCOで置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子が、Fで置き換えられていてもよい)である。

【0064】

R²⁵は、各出現時において、独立して、H; F; C₁₋₁₂アルキル(1つ以上の隣接していない、非末端のC原子が、O、S、COO、またはCOで置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子が、Fで置き換えられていてもよい)、または芳香族基Ar²、任意選択で、フェニル(非置換であるか、もしくはFおよびC₁₋₁₂アルキル(1つ以上の隣接していない、非末端のC原子が、O、S、COO、もしくはCOで置き換えられていてもよい)から選択される1つ以上の置換基で置換されてもよい)からなる群から選択される。

10

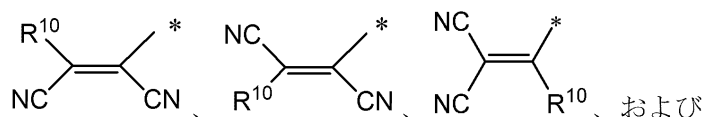
【0065】

R²⁶は、置換基であり、好ましくは、

- (Ar¹³)_w (式中、Ar¹³は、各出現時において、独立して、非置換または置換アリールまたはヘテロアリール基、好ましくはチオフェンであり、wは、1、2または3である)、

20

【化10】



C₁₋₁₂アルキル(1つ以上の隣接していない、非末端のC原子が、O、S、COO、またはCOで置き換えられていてもよく、アルキルの1つ以上のH原子が、Fで置き換えられていてもよい)から選択された置換基である。

30

【0066】

Ar¹⁴は、5員ヘテロ芳香族基、好ましくは非置換であるか、または1つ以上の置換基で置換されている、チオフェンまたはフランである。

【0067】

Ar¹³およびAr¹⁴の置換基は、存在する場合、任意選択で、C₁₋₁₂アルキル(1つ以上の隣接していない、非末端のC原子が、O、S、CO、またはCOOで置き換えられていてもよく、1つ以上のH原子が、Fで置き換えられていてもよい)から選択される。

【0068】

Z¹は、NまたはPである

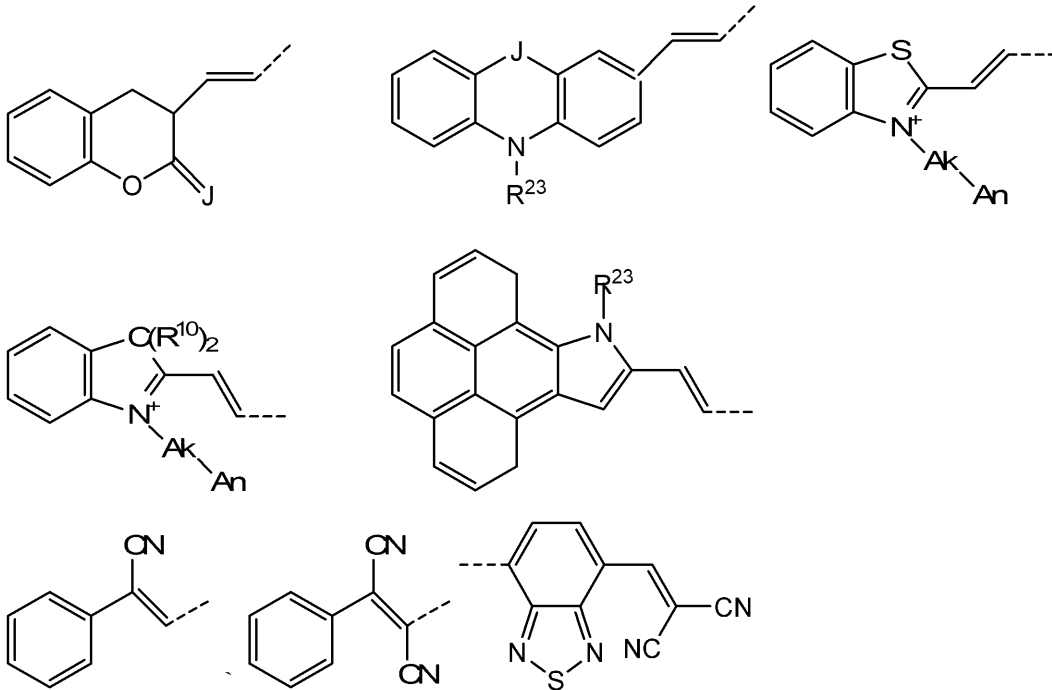
40

T¹、T²、およびT³は、各々独立して、1つ以上のさらなる環に縮合され得るアリールまたはヘテロアリール環を表す。T¹、T²、およびT³の置換基は、存在する場合、任意選択で、R¹⁵の非H基から選択される。

【0069】

式(XIV a)または(XIV b)の例示的な化合物としては、

【化 1 1】



10

20

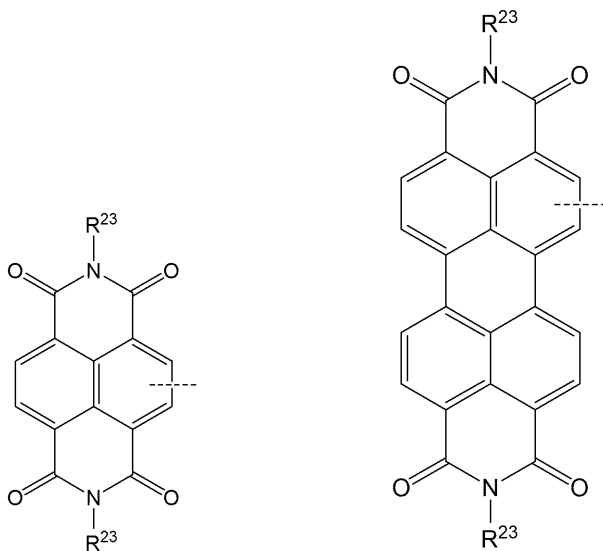
(式中、Akが、C₁-12アルキレン鎖(1つ以上のC原子が、O、S、CO、またはCOOで置き換えられていてもよい)であり、Anは、アニオンであり、任意選択で、-SO₃⁻であり、各ベンゼン環が、独立して、非置換であるか、またはR₁₀に関して説明されている置換基から選択される1つ以上の置換基で置換されている)が挙げられる。

【0070】

式(XXI)の例示的なEAGは、

[化12]である。

【化12】



30

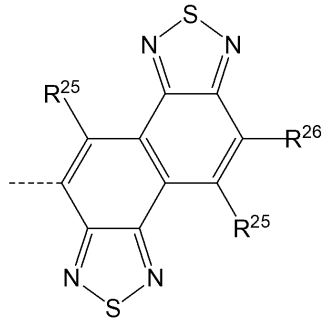
40

式(XXII)の例示的なEAG基は、

[化13]である。

50

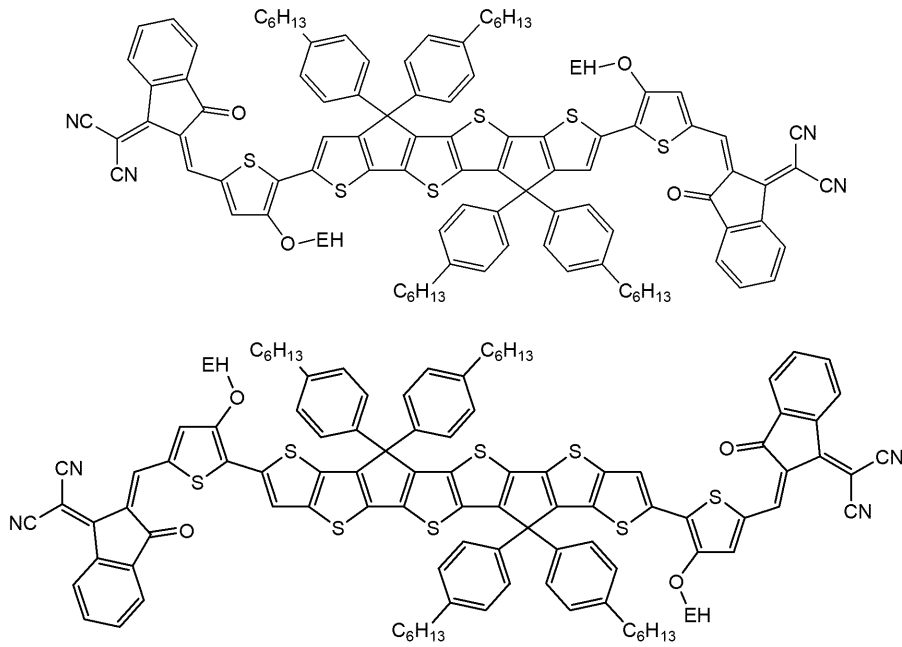
【化 1 3】



10

式 (I) の例示的な化合物は、

【化 1 4】

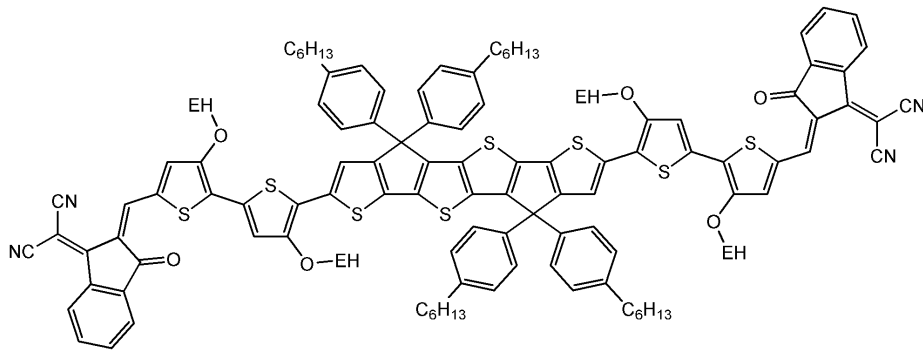


20

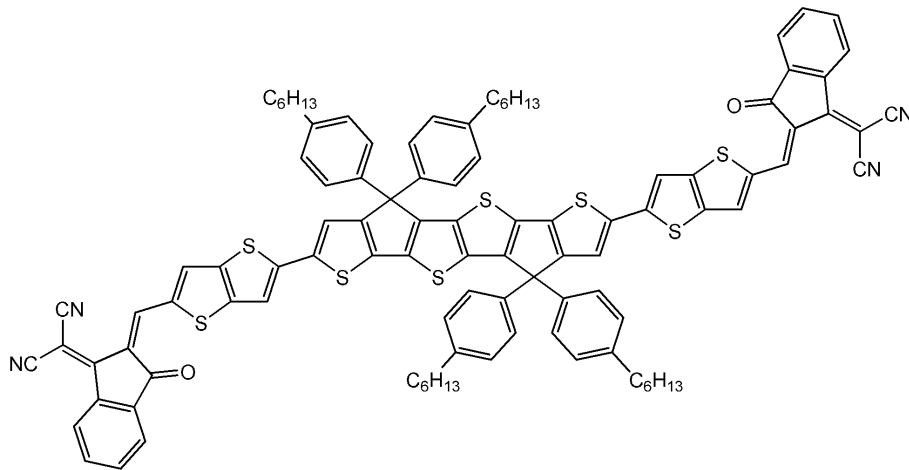
30

40

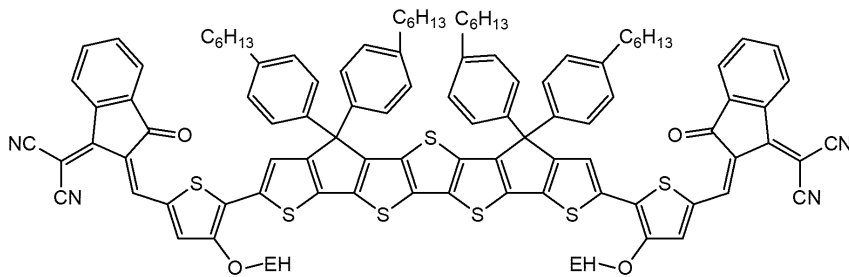
50



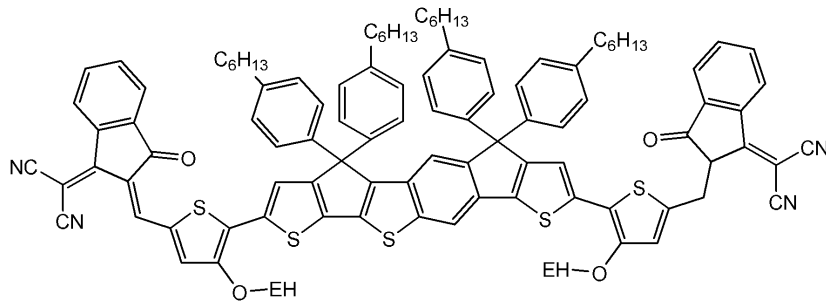
10



20



30



40

(式中、EHが、エチルヘキシルである)である。

【0071】

式(I)の化合物は、フラーレン受容体と組み合わせて使用されてもよい。

【0072】

式(I)の化合物：フラーレン受容体の重量比は、約1：0.1～1：1の範囲であってもよく、好ましくは約1：0.1～1：0.5の範囲であってもよい。

【0073】

フラーレンは、C60、C70、C76、C78、もしくはC84フラーレン、またはその誘導体であってもよく、その誘導体は、限定されないが、PCBM型フラーレン誘導体

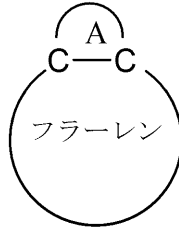
50

(フェニル - C₆H₅ - プチル酸メチルエステル (C₆H₅PCBM) およびフェニル - C₇H₇ - プチル酸メチルエステル (C₇H₇PCBM) を含む)、TCBM型フラレン誘導体 (例えば、トリル - C₆H₄ - プチル酸メチルエステル (C₆H₄TCBM))、およびThCBM型フラレン誘導体 (例えば、チエニル - C₆H₄ - プチル酸メチルエステル (C₆H₄ThCBM) を含む。

【0074】

存在する場合、フラレン受容体は、式(VIII)：

【化15】



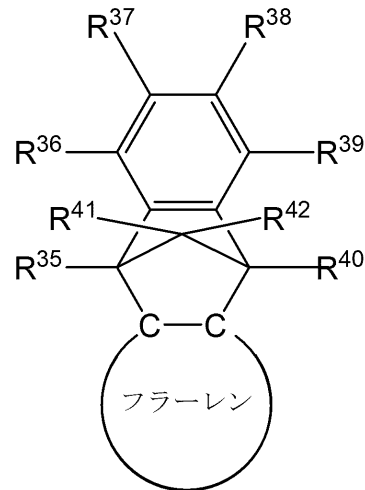
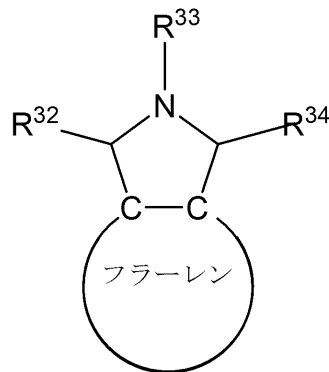
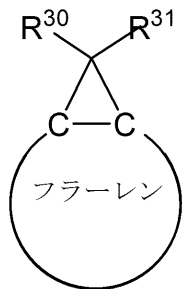
10

(式中、Aが、フラレンのC-C基とともに、非置換であってもよいが、または1つ以上の置換基で置換されていてもよい単環式または縮合環基を形成する)を有してもよい。

【0075】

例示的なフラレン誘導体としては、式(IIIa)、(IIIb)、および(IIIc)：

【化16】



30

(式中、R₃₀ ~ R₄₂が、各々独立して、Hまたは置換基である)が挙げられる。

【0076】

置換基R₃₀ ~ R₄₂は、任意選択で、独立して、各出現時において、アリールまたはヘテロアリール、任意選択で、フェニル(非置換であってもよいが、または1つ以上の置換基で置換されていてもよい)、ならびにC₁ - C₂₀アルキル(1つ以上の隣接していない、非末端のC原子が、O、S、CO、またはCOOで置き換えられていてもよく、1つ以上のH原子が、Fで置き換えられていてもよい)からなる群から選択される。

【0077】

アリールまたはヘテロアリール基R₃₀ ~ R₄₂の置換基は、任意選択で、C₁ - C₁₂アルキル(1つ以上の隣接していない、非末端のC原子が、O、S、CO、またはCOOで

40

50

置き換えられていてもよく、1つ以上のH原子が、Fで置き換えられていてもよい)から選択される。

【0078】

供与体(p型)化合物は特に限定されず、有機ポリマーおよび非ポリマー性有機分子を含む当業者に既知の電子供与材料から適切に選択することができる。p型化合物は、式(I)の化合物のLUMOよりも深い(真空からさらに深い)HOMOを有する。任意選択で、p型供与体のHOMOレベルと、式(I)のn型受容体化合物のLUMOレベルとの間のギャップは、1.4eV未満である。

【0079】

好ましい実施形態では、p型供与体化合物は、有機共役ポリマーであり、有機共役ポリマーは、ホモポリマーまたは、交互、ランダム、またはブロックコポリマーを含むコポリマーであり得る。好ましいのは、非結晶性または半結晶性共役有機ポリマーである。さらに好ましくは、p型有機半導体は、低バンドギャップ、典型的には2.5eV~1.5eV、好ましくは2.3eV~1.8eVの共役有機ポリマーである。例示的なp型供与体ポリマーとして、共役炭化水素またはヘテロ環式ポリマーから選択されるポリマーが言及されてもよく、これらは、ポリアセン、ポリアニリン、ポリアズレン、ポリベンゾフラン、ポリフルオレン、ポリフラン、ポリインデノフルオレン、ポリインドール、ポリフェニレン、ポリピラゾリン、ポリピレン、ポリピリダジン、ポリピリジン、ポリトリアリルアミン、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリ(3-置換チオフエン)、ポリ(3,4-二置換チオフエン)、ポリセレノフェン、ポリ(3-置換セレノフェン)、ポリ(3,4-二置換セレノフェン)、ポリ(ビスチオフエン)、ポリ(テルチオフエン)、ポリ(ビスセレノフェン)、ポリ(テルセレノフェン)、ポリチエノ[2,3-b]チオフエン、ポリチエノ[3,2-b]チオフエン、ポリベンゾチオフエン、ポリベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフエン、ポリイソチアナフテン、ポリ(一置換ピロール)、ポリ(3,4-置換ピロール)、ポリ-1,3,4-オキサジアゾール、ポリイソチアナフテン、およびこれらの共誘導体を含む。p型供与体の好ましい例は、各々が置換されてもよいポリフルオレンとポリチオフエンとのコポリマー、ならびに各々が置換されていてもよいベンゾチアジアゾール系およびチオフエン系の繰り返し単位を含むポリマーである。p型供与体は、複数の電子供与材料の混合物からも構成され得ることが理解される。

10

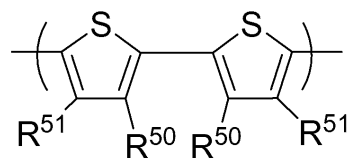
20

30

【0080】

任意選択で、供与体ポリマーは、式(XXX)：

【化17】



(XXX)

(式中、R⁵⁰およびR⁵¹が、独立して、各出現時において、Hまたは置換基である)の繰り返し単位を含む。

40

【0081】

置換基R⁵⁰およびR⁵¹は、R⁷に関して説明されているH以外の基から選択されてもよい。

【0082】

好ましくは、各R⁵⁰は、置換基である。好ましい実施形態では、R⁵⁰基は、式-Y¹-C(R⁵²)₂-の基を形成するように連結されており、式中、Y¹は、O、NR⁵³、またはC(R⁵²)₂であり、R⁵²は、各出現時において、Hまたは置換基、好ましくはR¹に関して記載される置換基、最も好ましくはC₁-30ヒドロカルビル基であり、R⁵³は、置換基、好ましくはC₁-30ヒドロカルビル基である。

50

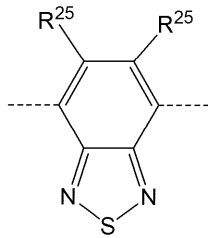
【 0 0 8 3 】

好ましくは、各 R^{5 1} は、Hである。

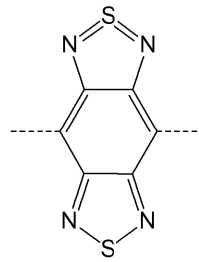
【 0 0 8 4 】

任意選択で、供与体ポリマーは、式：

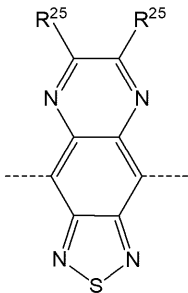
【 化 1 8 】



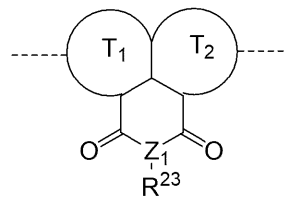
(XVII a)



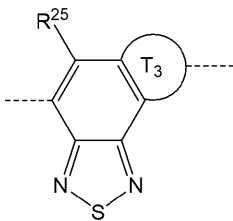
(XIX a)



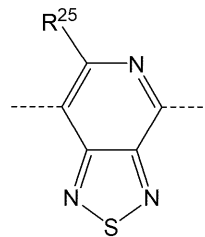
(XX a)



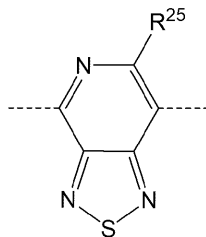
(XXI a)



(XXII a)



(XXIV a)



(XXV a)

(式中、R^{2 5}、Z¹、R^{2 3}、およびR^{2 5}は、上述したとおりである)の繰り返し単位から選択された繰り返し単位を含む。

【 0 0 8 5 】

例示的な供与体材料は、例えば、WO 2 0 1 3 / 0 5 1 6 7 6に開示されており、その内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 0 8 6 】

任意選択で、p型供与体は、真空レベルから5.5 eV以下のHOMOレベルを有する。
任意選択で、p型供与体は、真空レベルから少なくとも4.1 eVのHOMOレベルを有する。

【 0 0 8 7 】

特に断りのない限り、本明細書に記載される化合物のHOMOおよびLUMOレベルは、正方形波ボルタメトリを使用して化合物のフィルムから測定されたものである。

【 0 0 8 8 】

いくつかの実施形態では、供与体化合物の受容体化合物に対する重量は、約1:0.5~約1:2である。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 9 】

好ましくは、供与体化合物と受容体化合物との重量比は、約 1 : 1 または約 1 : 1 . 5 である。

【 0 0 9 0 】

第 1 および第 2 の電極のうちの少なくとも 1 つは、デバイスに入射する光がバルクヘテロ接合層に到達できるように透明である。いくつかの実施形態では、第 1 および第 2 の電極の両方が透明である。

【 0 0 9 1 】

各透明電極は、好ましくは、300 ~ 900 nm の範囲の波長に対して少なくとも 70 %、任意選択で少なくとも 80 % の透過率を有する。

10

【 0 0 9 2 】

いくつかの実施形態では、一方の電極は透明であり、他方の電極は反射性である。

【 0 0 9 3 】

任意選択で、透明電極は、透明導電性酸化物、好ましくは、インジウムスズ酸化物またはインジウム酸化亜鉛の層を含むか、またはそれからなる。好ましい実施形態では、電極は、ポリ 3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン (PEDOT) を含んでもよい。他の好ましい実施形態では、電極は、PEDOT とポリスチレンスルホネート (PSS) との混合物を含んでもよい。電極は、PEDOT : PSS の層からなってもよい。

【 0 0 9 4 】

任意選択で、反射電極は、反射金属の層を含んでもよい。反射材料の層は、アルミニウム、または銀、または金であり得る。いくつかの実施形態では、二層電極が使用されてもよい。例えば、電極は、インジウムスズ酸化物 (ITO) / 銀二層、ITO / アルミニウム二層、または ITO / 金二層であってもよい。

20

【 0 0 9 5 】

デバイスは、基板によって支持されるアノードおよびカソードのうちの一方の上にバルクヘテロ接合層を形成し、アノードまたはカソードのうちの他方をバルクヘテロ接合層の上に堆積させることによって形成されてもよい。

【 0 0 9 6 】

OPD の面積は、約 3 cm² 未満、約 2 cm² 未満、約 1 cm² 未満、約 0 . 75 cm² 未満、約 0 . 5 cm² 未満、または約 0 . 25 cm² 未満であってもよい。基板は、限定されないが、ガラスまたはプラスチック基材であってもよい。基板は、無機半導体として説明することができる。いくつかの実施形態では、基板は、シリコンであってもよい。例えば、基板は、シリコンのウエハであってもよい。使用時に、入射光が基板および基板によって支持される電極を通して透過される場合、基板は透明である。

30

【 0 0 9 7 】

アノードおよびカソードのうちの一方を支持する基板は、使用時に、入射光がアノードおよびカソードのうちの他方を透過する場合、透明であってもなくてもよい。

【 0 0 9 8 】

バルクヘテロ接合層は、熱蒸発および溶媒堆積法を含むが、これらに限定されない、任意のプロセスによって形成されてもよい。

40

【 0 0 9 9 】

好ましくは、バルクヘテロ接合層は、受容体材料と、溶媒または 2 つ以上の溶媒の混合物中に溶解または分散されている、電子供与体材料とを含む調合物を堆積させることによって形成される。調合物は、スピンコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、スプレーコーティング、ドクターブレードコーティング、ワイヤーバーコーティング、スリットコーティング、インクジェット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、およびフレキソ印刷を含むが、これらに限定されない任意のコーティングまたは印刷方法によって堆積されてもよい。

【 0 1 0 0 】

調合物の 1 つ以上の溶媒は、任意選択で、塩素、C₁ - 10 アルキル、および C₁ - 10

50

アルコキシ（2つ以上の置換基が連結されて、非置換であっても、または1つ以上のC₁-6アルキル基で置換されていてもよい環を形成する）、任意選択で、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、アニソール、インダン、およびそのアルキル置換誘導体、ならびにテトラリンおよびそのアルキル置換誘導体から選択される1つ以上の置換基で置換されたベンゼンを含むか、またはそれらからなり得る。

【0101】

調合物は、2つ以上の溶媒、好ましくは、上述したように1つ以上の置換基で置換された少なくとも1つのベンゼンと、1つ以上のさらなる溶媒とを含む混合物を含んでもよい。1つ以上のさらなる溶媒は、アルキルまたはアリールカルボン酸のエステル、任意選択でアルキルまたはアリールエステル、任意選択でC₁-10アルキル安息香酸塩、ベンジル安息香酸塩、またはジメトキシベンゼンから選択されてもよい。好ましい実施形態では、トリメチルベンゼンと安息香酸ベンジルの混合物を溶媒として使用する。他の好ましい実施形態では、トリメチルベンゼンおよびジメトキシベンゼンとの混合物を溶媒として使用する。

10

【0102】

調合物は、電子受容体、電子供与体、および1つ以上の溶媒に加えて、さらなる成分を含んでもよい。そのような成分の例として、接着剤、消泡剤、脱気剤、粘度増強剤、希釈剤、補助剤、流れ改良剤、着色剤、染料または顔料、増感剤、安定剤、ナノ粒子、表面活性化化合物、潤滑剤、湿潤剤、分散剤、および阻害剤が言及され得る。

【0103】

本明細書に記載される有機光検出器は、周囲光の存在および/または明るさの検出を含むがこれらに限定されない広範囲の用途で、ならびに有機光検出器および光源を含むセンサで使用されてもよい。光検出器は、光源から放出された光が光検出器に入射し、光の波長および/または明るさの変化が、例えば、光源と有機光検出器との間の光経路に配置されたサンプル中の標的材料による光の吸収および/またはそれからの光の放出に起因して検出され得るように構成されてもよい。センサは、ガスセンサ、バイオセンサ、X線撮像デバイス、カメラ撮像センサなどの撮像センサ、モーションセンサ（例えば、セキュリティアプリケーションで使用するための）、近接センサ、または指紋センサであってもよいが、これらに限定されない。1Dまたは2D光センサアレイは、画像センサ内に本明細書に記載される複数の光検出器を含んでもよい。光検出器は、光源による照射時に光を放出する、または光源による照射時に光を放出する発光タグに結合された標的分析物から放出された光を検出するように構成されてもよい。光検出器は、標的分析物またはそれに結合した発光タグによって放出される光の波長を検出するように構成されてもよい。

20

30

【実施例】

【0104】

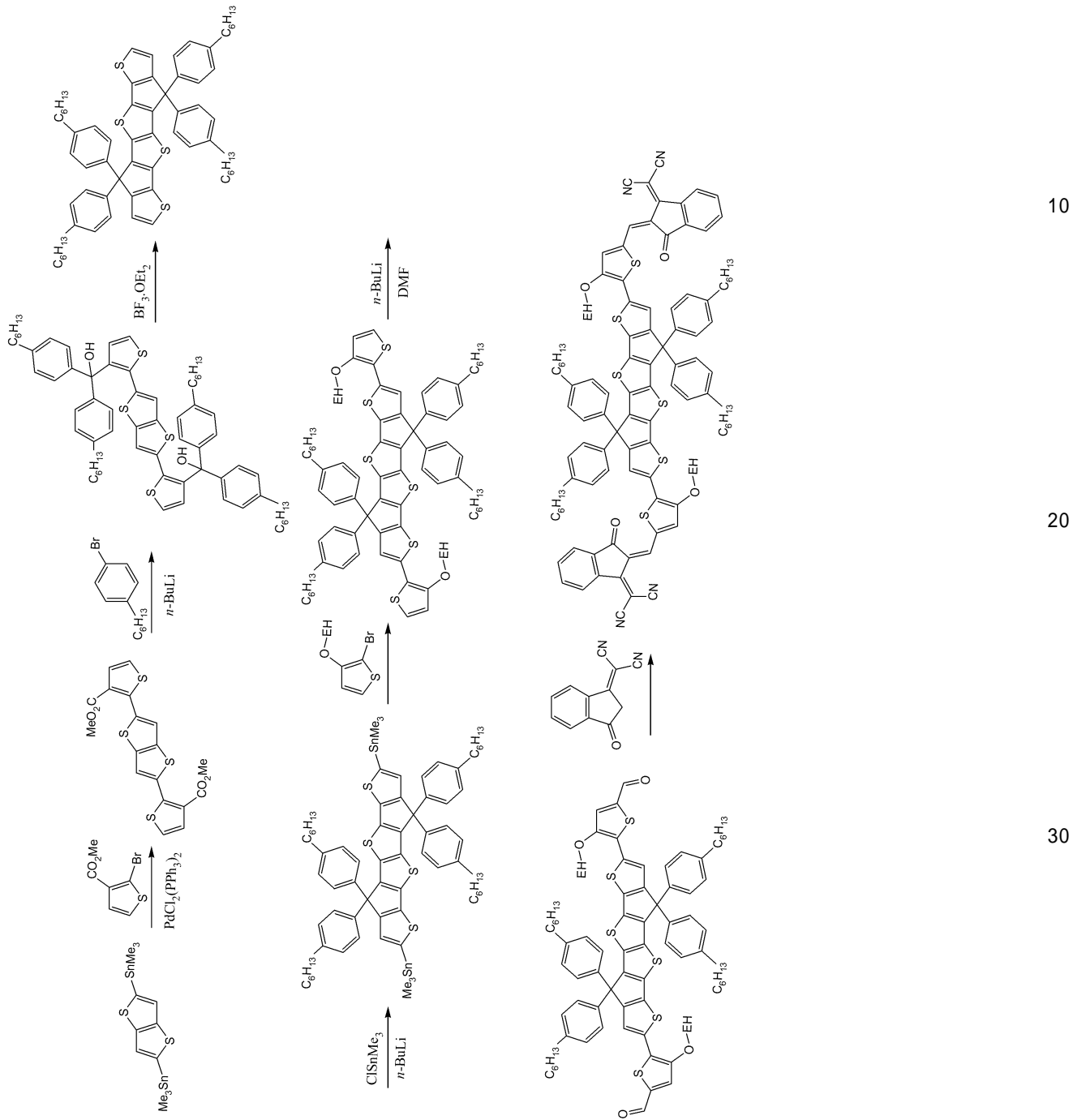
合成

化合物は、以下の反応スキームに従って調整されてもよい。

40

50

【化 1 9】



10

20

30

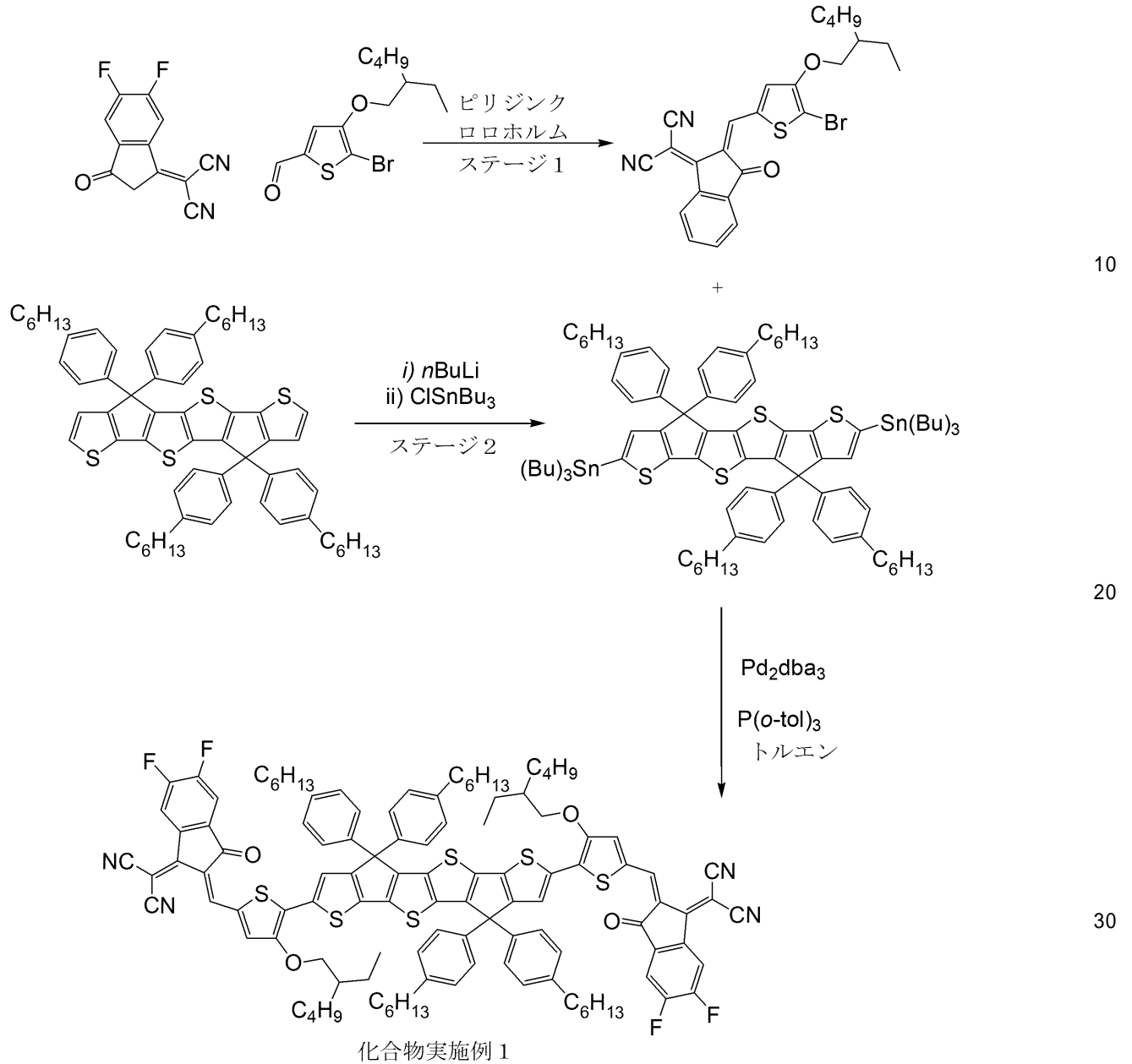
40

【0105】

以下の反応スキームに従って、化合物実施例 1 を調製した。

50

【化 2 0】



ステージ 1

アルデヒド (3 g、9.4 mmol) をクロロホルム (30 mL) およびピリジン (5 mL) に溶解させた。溶媒を 0.5 時間脱気し、次いで 0 °C に冷却した。ジフルオロ単位 (3.2 g、15.5 mmol) を添加し、反応混合物をさらに 0.25 時間脱気し、次いで室温まで 3 時間温めた。メタノールを添加し、溶媒を除去して赤色固体を得た。この粗物質を、ガソリンエーテル : DCM 9 : 1 で溶出するシリカ上でカラムクロマトグラフィーによって精製した。生成物含有画分を濃縮して、98% の純度を有するステージ 1 材料 (3.5 g) を得た。

【 0 1 0 6】

ステージ 2

縮合チオフェン材料 (Macromolecular Rapid Communications, 2011, 32, 1664 または Chem. Mater., 2017, 29, 8369 に記載されるように製造することができる) (1 g、1.0 mmol) を THF 中に溶解させ、窒素下で -78 °C に冷却した。N-ブチルリチウム (1.65 mL、4

40

30

50

． 1 mmol) を滴加し、溶液を - 78 °C で 1 時間攪拌した後、THF (5 mL) 中のトリブチルスズ塩化物 (0 . 99 mg、3 . 0 mmol) を滴加した。反応混合物を 16 時間にわたって室温に到達させた。メタノールを添加して反応物を急冷し、溶媒を除去した。粗物質をメタノールで数回粉碎してステージ 2 の物質を得、これをさらに精製することなく次のステップで使用した。

【 0 1 0 7 】

化合物実施例 1

ステージ 1 材料 (1 . 3 g、2 . 4 mmol) およびステージ 2 材料 (1 . 5 g、0 . 97 mmol) をトルエンに溶解させ、脱気した。トリ (o - トリル) ホスフィン (88 mg、0 . 3 mmol) およびトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (71 mg、0 . 08 mmol) を添加し、反応混合物を 80 °C で 5 時間攪拌した。反応混合物を冷却し、さらにトルエンで溶出したセライトプラグを通した。濾液を濃縮して黒色の半固体を得、これをメタノールで粉碎して、固体として粗生成物を得た。これを、ヘキサン中の DCM を使用してシリカ上でカラムクロマトグラフィーによって精製した。生成物含有画分を濃縮して、純度 97 . 8 % の黒色固体 (530 mg) として生成物を得た。

10

【 0 1 0 8 】

モデル化データ

以下の化合物の LUMO レベルおよび HOMO - LUMO バンドギャップをモデル化した

。

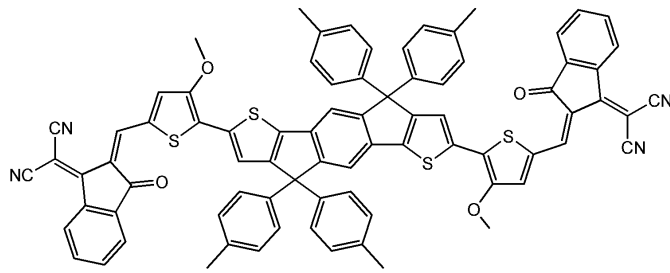
20

30

40

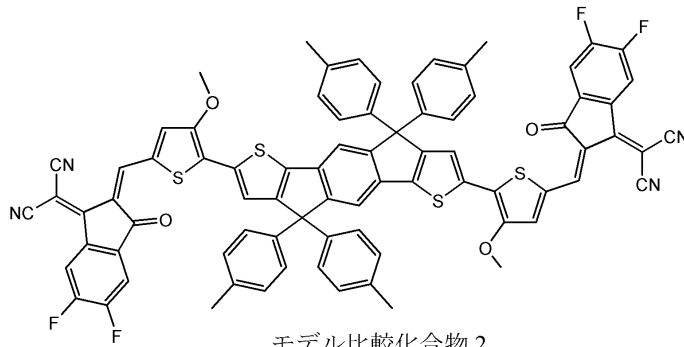
50

【化 2 1】



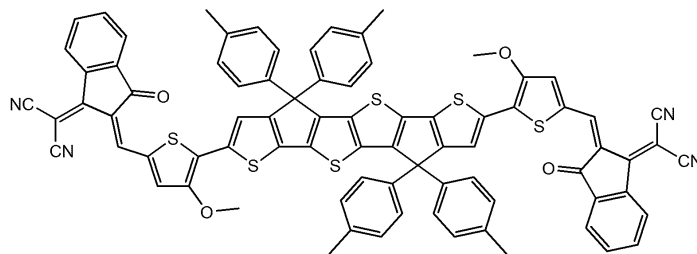
モデル比較化合物 1

10



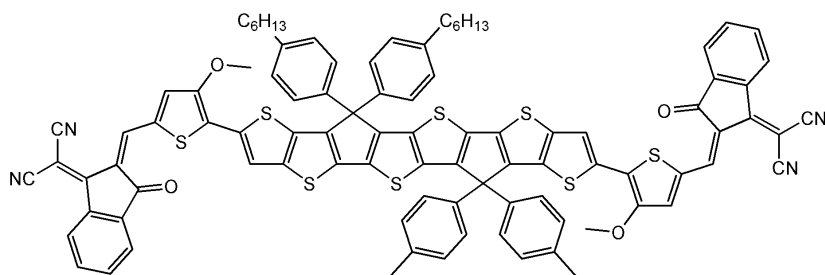
モデル比較化合物 2

20



モデル化合物実施例 1

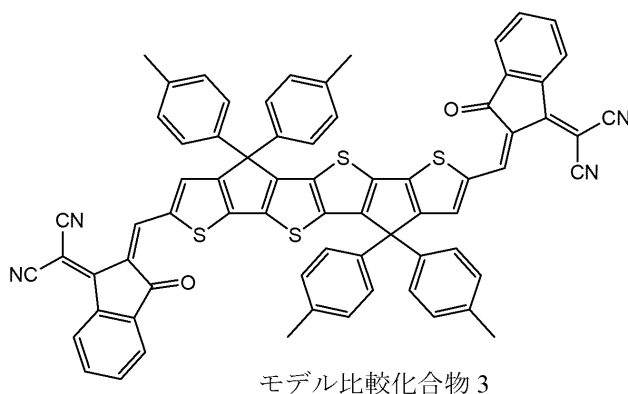
30



モデル化合物実施例 2

40

50



10

【0109】

B3LYP (汎関数) および LACVP* (基底関数系) を有する Gaussian 09 を使用して、Gaussian から入手可能な Gaussian 09 ソフトウェアを使用して量子化学モデル化を実行した。

【表 1】

表 1

化合物	HOMO(eV)	LUMO(eV)	バンドギャップ(eV)
モデル比較化合物 1	-5.028	-3.262	1.767
モデル比較化合物 2	-5.129	-3.389	-1.740
モデル化合物実施例 1	-4.839	-3.267	1.572
モデル化合物実施例 2	-4.816	-3.235	1.580
モデル比較化合物 3	-5.375	-3.419	1.956

20

【0110】

表 1 を参照すると、モデル化合物実施例 1 および 2 は、モデル比較化合物 1 または 2 よりも浅い (すなわち、真空レベルに近い) HOMO およびより小さいバンドギャップを有する。

30

【0111】

デバイス実施例 1

以下の構造を有するデバイスを調製した：

カソード / 供与体：受容体層 / アノード

インジウム - スズ酸化物 (ITO) 層でコーティングされたガラス状基板をポリエチレンイミン (PEIE) で処理して、ITO の作業機能を修飾した。

【0112】

供与体ポリマー 1 および化合物実施例 1 の混合物の厚さ約 500 nm のバルクヘテロ接合層を、1, 2, 4 トリメチルベンゼン、ジメトキシベンゼン 95 : 5 v / v の溶媒混合物から、供与体 : 受容体の質量比が 1 : 1.5 になるようにパーコーティングすることによって、修飾 ITO 層上に堆積させた。

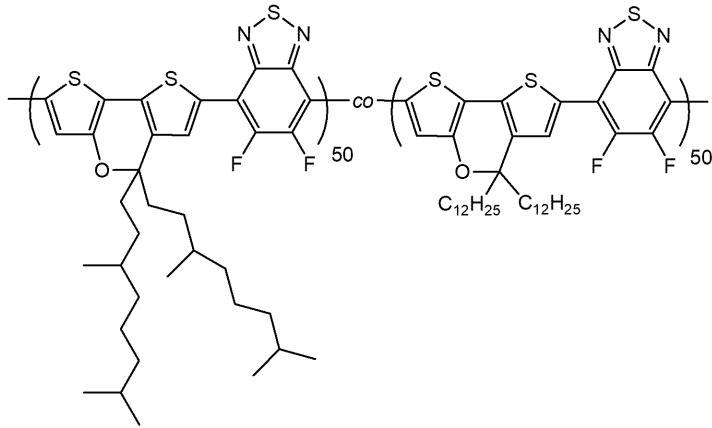
40

【0113】

Heraeus から入手可能なアノード (Clevis HIL-E100) を、スピンコーティングによって供与体 / 受容体混合物層上に形成した。

50

【化 2 2】



10

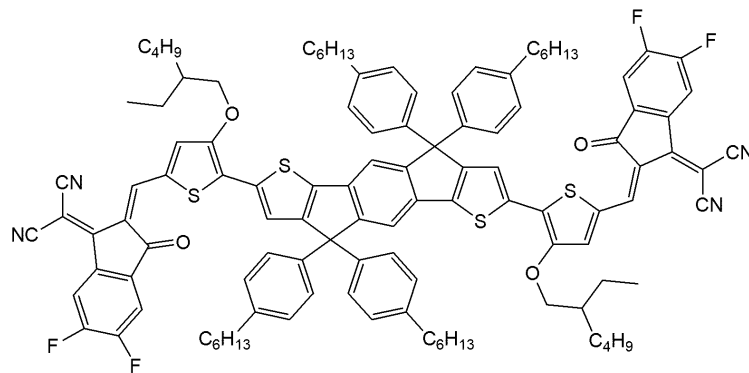
【 0 1 1 4】

供与体ポリマー 1

デバイス実施例 1

化合物実施例 1 を I E I C O - 4 F に置き換えたことを除いて、デバイス実施例 1 について記載したようにデバイスを調製した。

【化 2 3】



20

30

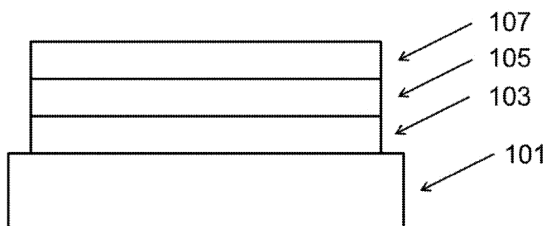
図 2 を参照すると、デバイス実施例 1 の外部量子効率は、約 1 0 0 0 n m を超える波長の比較デバイス 1 よりも高い。

【 0 1 1 5】

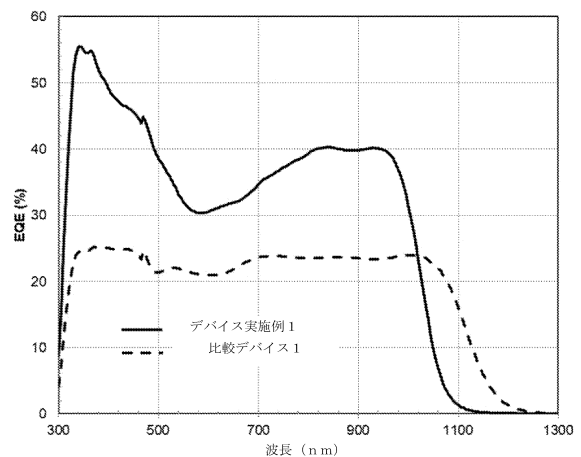
本発明を特定の例示的な実施形態について記載してきたが、本明細書に開示される特徴の様々な修正、変更、および / または組み合わせは、以下の特許請求の範囲に記載の本発明の範囲から逸脱することなく当業者に明らかであると理解されたい。

【 図 面】

【 図 1】



【 図 2】



40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2019/053394

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L51/46 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC												
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X	WO 2018/065350 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 12 April 2018 (2018-04-12)	1-3,5-9, 11-13, 15-21 4,10,14										
A	Compounds 11b,11g,9,23,25,27-29,32,32,54,55,57,58,60 ,61,71,72,74,78,79,82,83,86,87,100,111; page 290 - page 292; examples 57,58 -----											
X	WO 2018/065352 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 12 April 2018 (2018-04-12) cited in the application	1-3, 8-13, 15-21										
A	Compounds 7,12,15,16,19,33,44; pages 313-318 -----	4-7,14										
X	WO 2018/065356 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 12 April 2018 (2018-04-12) cited in the application	1-3, 8-13, 15-21										
A	Compounds 12,15,16,19,20,33,44; pages 320-323 -----	4-7,14										
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents : <table border="0"> <tr> <td>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>*E* earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td>*Z* document member of the same patent family</td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	*E* earlier application or patent but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*Z* document member of the same patent family
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
E earlier application or patent but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means												
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*Z* document member of the same patent family											
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report										
4 February 2020		08/07/2020										
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Welter, Steve										

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/GB2019/053394

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- 2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

- 3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

10

20

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

- 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

- 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

- 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

- 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

30

40

1-21(partially)

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ GB2019/ 053394

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

10

1. claims: 1-21(partially)

An organic photodetector comprising a photosensitive organic layer comprising an electron donor and an electron acceptor wherein the electron acceptor is a compound of formula (I) EAG-EDG-EAG, wherein each EAG is an electron accepting group; and EDG is an electron-donating group of formula (II).

2. claims: 1-21(partially)

An organic photodetector comprising a photosensitive organic layer comprising an electron donor and an electron acceptor wherein the electron acceptor is a compound of formula (I) EAG-EDG-EAG, wherein each EAG is an electron accepting group; and EDG is an electron-donating group of formula (III).

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2019/053394

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2018065350 A1	12-04-2018	BR 112019004555 A2	28-05-2019
		CN 109790176 A	21-05-2019
		EP 3523308 A1	14-08-2019
		JP 2019536744 A	19-12-2019
		KR 20190056417 A	24-05-2019
		TW 201829416 A	16-08-2018
		US 2020052227 A1	13-02-2020
		WO 2018065350 A1	12-04-2018
WO 2018065352 A1	12-04-2018	CN 109804481 A	24-05-2019
		EP 3523835 A1	14-08-2019
		JP 2019533044 A	14-11-2019
		KR 20190056442 A	24-05-2019
		TW 201833169 A	16-09-2018
		US 2020052216 A1	13-02-2020
		WO 2018065352 A1	12-04-2018
		WO 2018065356 A1	12-04-2018
CN 109791987 A	21-05-2019		
EP 3523836 A1	14-08-2019		
JP 2019531380 A	31-10-2019		
KR 20190059922 A	31-05-2019		
TW 201829399 A	16-08-2018		
US 2019237672 A1	01-08-2019		
WO 2018065356 A1	12-04-2018		

10

20

30

40

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,K
G,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,N
I,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,
TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100183519

弁理士 櫻田 芳恵

(74)代理人 100196483

弁理士 川崎 洋祐

(74)代理人 100160749

弁理士 飯野 陽一

(74)代理人 100160255

弁理士 市川 祐輔

(74)代理人 100202267

弁理士 森山 正浩

(74)代理人 100182132

弁理士 河野 隆

(74)代理人 100146318

弁理士 岩瀬 吉和

(74)代理人 100127812

弁理士 城山 康文

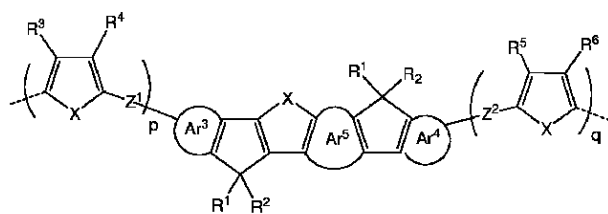
(72)発明者 カムテカー, キーラン

イギリス国、ピーイー 2 9 ・ 2 エックスジー・ゴッドマンチェスター、カーディナル・ウェイ、カ
ーディナル・パーク・ユニット・1 2、ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド気付

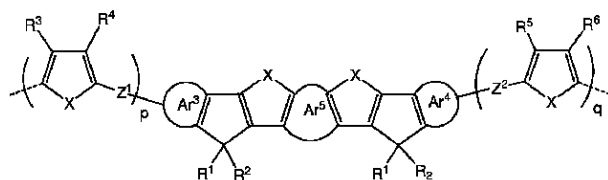
F ターム (参考) 5F849 AA03 AB11 BB03 BB07 FA02 FA04 FA05 FA06 FA13 FA16

GA02 GA03 LA01 LA02 XA02 XA13 XA35

【要約の続き】



(II)



(III)