202448893

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202448893 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：113104837 (22)申請日： 中華民國 113 (2024) 年 02 月 07 日

(51)Int. Cl.： *C07D495/04 (2006.01)* *H10K30/60 (2023.01)*
H10K85/60 (2023.01)

(30)優先權：2023/02/24 日本 2023-027632
2023/06/02 日本 2023-091778

(71)申請人：日商東洋紡股份有限公司 (日本) TOYOBO CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：下村良太 SHIMOMURA, RYOTA (JP) ；東山大地 TOYAMA, TAICHI (JP) ；今西良樹 IMANISHI, YOSHIKI (JP) ；田中光 TANAKA, HIKARU (JP)

(74)代理人：張耀暉；李元戎；莊志強

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

化合物、有機薄膜、以及有機光檢測器

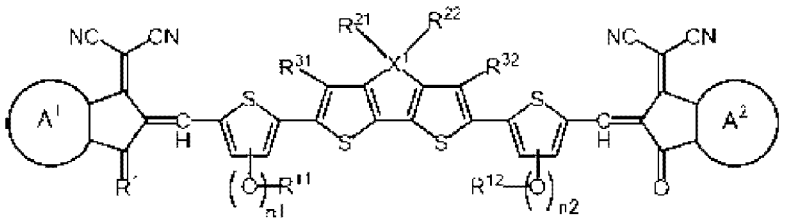
(57)摘要

本發明提供一種化合物，達成了紅外吸收波長之長波長化、外部量子效率之提升、暗電流 I_d 之減少、以及光檢測之開/關比之提升之至少一個。

一種化合物，係由式(1)所表示。

式中，X^1 為碳原子或矽原子。A^1 表示可具有取代基之苯環或可具有取代基之噻吩環。R^1 表示 $C(CN)_2$ 或 O。其中，當 A^1 為可具有取代基之苯環時，R^1 為 $C(CN)_2$。A^2 表示可具有取代基之苯環。R^{11}、R^{12}、R^{21}、R^{22} 分別獨立地表示碳數為 6 至 30 之烷基。R^{31}、R^{32} 分別獨立地表示氫或碳數 1 至 30 之烷基。n1、n2 分別獨立地為 0 或 1。

特徵化學式：



(1)

【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】

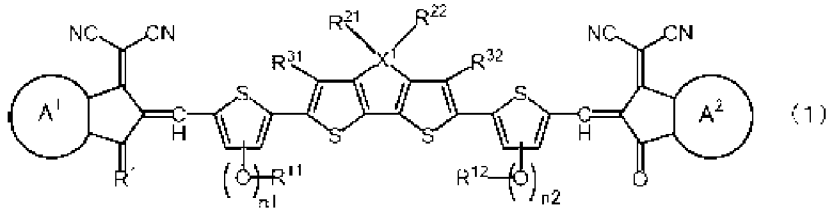
本發明提供一種化合物，達成了紅外吸收波長之長波長化、外部量子效率之提升、暗電流 I_d 之減少、以及光檢測之開/關比之提升之至少一個。

一種化合物，係由式(1)所表示。

式中，X^1 為碳原子或矽原子。A^1 表示可具有取代基之苯環或可具有取代基之噻吩環。R^1 表示 $C(CN)_2$ 或 O。其中，當 A^1 為可具有取代基之苯環時，R^1 為 $C(CN)_2$。A^2 表示可具有取代基之苯環。R^{11}、R^{12}、R^{21}、R^{22} 分別獨立地表示碳數為 6 至 30 之烷基。R^{31}、R^{32} 分別獨立地表示氫或碳數 1 至 30 之烷基。n1、n2 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】

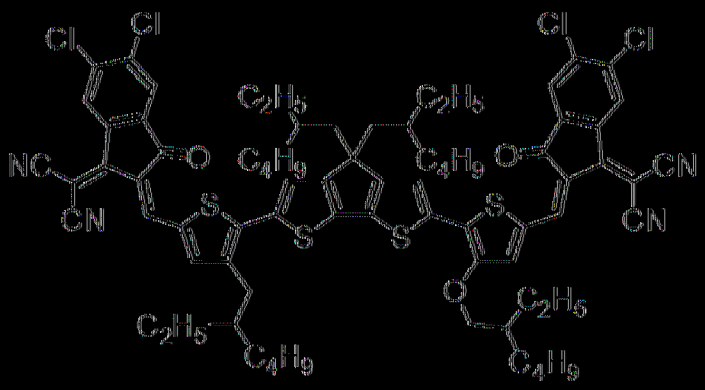
【0001】本發明係關於一種作為有機光半導體有用之化合物。

【先前技術】

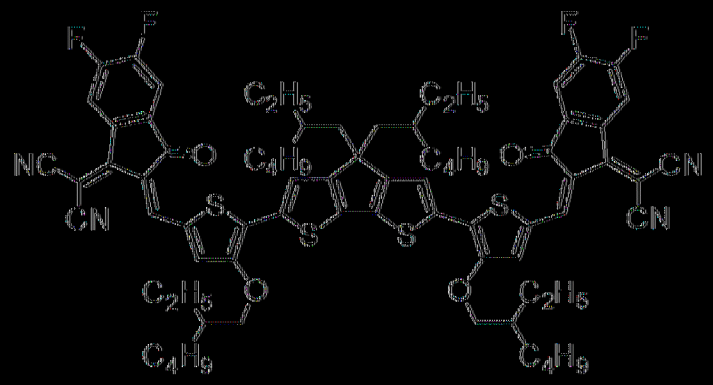
【0002】有機光半導體被利用於有機太陽能電池(OSC；Organic Solar Cells)、有機光檢測器(OPD；Organic Photodetector)等光電子光學設備等，使用有各種p型材料(供體材料)或n型材料(受體材料)。近年來，於紅外光電子光學設備之領域中，窄帶隙之n型低分子材料備受關注，作為非富勒烯型之受體材料，已知有下述所示之COI-4Cl、COTIC-4F等(專利文獻1、專利文獻2等)。

【0003】【化1】

COI-4Cl



COTIC-4F



[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等存在使紅外線之吸收波長進一步長波長化、或進一步提升外部量子效率(EQE；External Quantum Efficiency)、或進一步減少暗電流I_d、或進一步提升光檢測之開/關(ON/OFF)比之餘地。本發明係著眼於如上所述之情況而完成，本發明的目的在於達成紅外吸收波長之長波長化、外部量子效率之提升、暗電流I_d之減少、以及光檢測之開/關比之提升之至少一個。

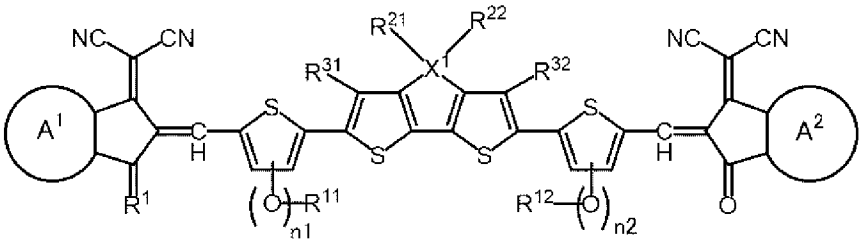
[用以解決課題之手段]

【0006】 本發明人等人為了解決前述課題而致力探討，結果藉由採用具有特定結構之新穎化合物作為非富勒烯型受體材料，而達成紅外吸收波長之長波長化、外部量子效率之提升、暗電流I_d之減少、以及光檢測之開/關比之提升之至少一個，從而完成了本發明。

【0007】 亦即，本發明包含以下之發明。

[1] 一種化合物，係由式(1)所表示。

[化2]



(1)

(式中，X^1為碳原子或矽原子。A^1表示可具有取代基之苯環或可具有取代基之噻吩環。R^1表示$C(CN)_2$或O。其中，當A^1為可具有取代基之苯環時，R^1為$C(CN)_2$。A^2表示可具有取代基之苯環。R^{11}、R^{12}、R^{21}、R^{22}分別獨立地表示碳數為6至30之烷基。R^{31}、R^{32}分別獨立地表示氫或碳數1至30之烷基。n1、n2分別獨立地為0或1。)

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

[3] 一種有機薄膜，包含如前述[1]或[2]所記載之化合物。

[4] 一種有機光檢測器，其中於受光部具備如前述[3]所記載之有機薄膜。

[發明功效]

【0008】 藉由使用前述式(1)之化合物，能夠達成紅外吸收波長之長波長化、外部量子效率之提升、暗電流I_d之減少、以及光檢測之開/關比之提升之至少一個。

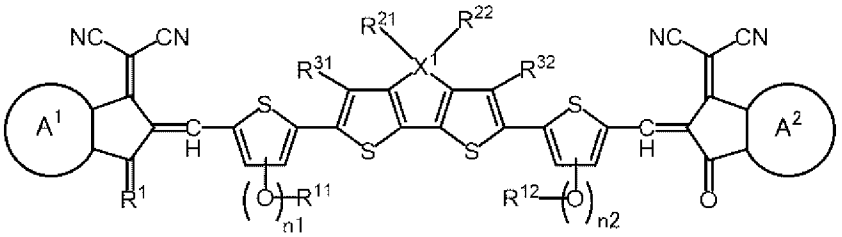
【實施方式】

【0009】 以下，對本發明進行說明。此外，以下有時將「由式(x)所表示之化合物」簡稱為「化合物(x)」。

【0010】 1. 化合物

本發明之化合物係由以下之式(1)所表示之化合物。

【0011】[化3]



(1)

【0012】(式中，X^1為碳原子或矽原子。A^1表示可具有取代基之苯環或可具有取代基之噻吩環。R^1表示$C(CN)_2$或O。其中，當A^1為可具有取代基之苯環時，R^1為$C(CN)_2$。A^2表示可具有取代基之苯環。R^{11}、R^{12}、R^{21}、R^{22}分別獨立地表示碳數為6至30之烷基。R^{31}、R^{32}分別獨立地表示氫或碳數1至30之烷基。n1、n2分別獨立地為0或1。)

【0013】X^1只要為碳原子或矽原子即可，更佳為碳原子。

【0014】R^{11}、R^{12}、R^{21}、R^{22}分別獨立地較佳為碳數為6至25之烷基，更佳為碳數為7至20之烷基，進而較佳為碳數為8至15之烷基，尤佳為碳數為8至12之烷基。R^{11}與R^{12}更佳為彼此相同。另外，R^{21}與R^{22}更佳為彼此相同。

【0015】作為R^{11}、R^{12}、R^{21}、R^{22}，分別獨立地較佳為脂肪族烴基，更佳為直鏈狀或支鏈狀之烷基，進而較佳為支鏈狀之烷基，進而更佳為於直鏈狀烷基上鍵結有直鏈狀烷基之基(正烷基正烷基)，尤佳為於直鏈狀烷基之1位或2位上分支之烷基(1-正烷基正烷基、2-正烷基正烷基等1-或2-烷基烷基)。1-烷基烷基中，較佳為成為主幹之烷基的碳數較鍵結於1位之烷基多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，可例舉：正己基等碳數6之烷基；正庚基等碳數7之烷基；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

之烷基；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-乙基正庚基、2,3,3,4-四甲基戊基、3,5,5-三甲基己基等碳數9之烷基；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之烷基；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之烷基；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之烷基；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之烷基；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之烷基；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之烷基；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之烷基；正十七烷基、1-正辛基正壬基等碳數17之烷基；正十八烷基、1-正壬基壬基等碳數18之烷基；正十九烷基、1-正壬基正癸基等碳數19之烷基；正二十烷基、2-正辛基十二烷基等碳數20之烷基；正二十一烷基、1-正癸基正十一烷基等碳數21之烷基；正二十二烷基等碳數22之烷基；正二十三烷基、1-正十一烷基正十二烷基等碳數23之烷基；正二十四烷基、2-正癸基十四烷基等碳數24之烷基；正二十五烷基、1-正十二烷基正十三烷基等之碳數25之烷基；正二十六烷基等碳數26之烷基；正二十七烷基、1-正十三烷基正十四烷基等碳數27之烷基；正二十八烷基等碳數28之烷基；正二十九烷基、1-正十四烷基正十五烷基等碳數29之烷基；正三十烷基等碳數30之烷基等。

【0016】 R^{31}、R^{32}分別獨立地表示氫或碳數1至30之烷基。關於R^{31}、R^{32}中之碳數6至30之烷基之例示，與上述之R^{11}、R^{12}、R^{21}、R^{22}等相同，作為碳數1至5之烷基，具體而言，可例舉：屬於甲基之碳數1之烷基；屬於乙基之碳數2之烷基；正丙基等碳數3之烷基；正丁基等碳數4之烷基；正戊基等碳數5之烷基等。

【0017】 A^1表示可具有取代基之苯環或可具有取代基之噻吩環。A^2表示可具有取代基之苯環。作為取代基，並無特別限定，例如可例舉：鹵素原子、碳數1至6之烷基、碳數1至6之烷氧基等，其中，較佳為鹵素原子，更佳為氟原子或氯原子。另外，較佳為於A^1及A^2上分別獨立地鍵結有0個至2個鹵素原子。就謀求外部量子效率之提升、暗電流I_d之減少、或光檢測之開/關比之提升之觀點而言，A^1較佳為可具有取代基之噻吩環，就謀求紅外吸收波長之長波長化之觀點而言，A^1較佳為可具有取代基之苯環。此外，於本說明書中，所謂「紅外吸收波長之長波長化」意指增大在紫外可見吸收光譜中顯示最大吸收之波長λ_{max}之值。關於波長λ_{max}之測定方法將於後文進行敘述。

【0018】 R^1表示$C(CN)_2$或O。當A^1為噻吩環時，R^1可為$C(CN)_2$，亦可為O，就謀求外部量子效率之提升、暗電流I_d之減少、或光檢測之開/關比之提升之觀點而言，R^1較佳為O。另一方面，當A^1為苯環時，R^1為$C(CN)_2$。

【0019】 就謀求紅外吸收波長之長波長化之觀點而言，較佳為A^1為可具有取代基之苯環，R^1為$C(CN)_2$。就謀求外部量子效率之提升、暗電流I_d之減少、或光檢測之開/關比之提升之觀點而言，尤佳為A^1為可具有取代基之噻吩環，R^1為O。

【0020】 n1、n2分別獨立地為0或1，較佳係n1及n2之至少一個為1，更佳係n1、n2均為1。

【0021】 作為上述式(1)中之X^1、A^1、R^1、n1、n2之組合，例如可例舉：以下之表1中所記載之(A-1)至(A-12)。就謀求紅外吸收波長之長波長化之觀點而言，更佳為(A-1)、(A-2)、(A-7)、或(A-8)，進而較佳為(A-2)或(A-8)。另外，就謀求外部量子效率之提升、暗電流I_d之減少、或光檢測之開/關比之提升之觀點而言，更佳為(A-3)至(A-6)、(A-9)至(A-12)之任一個，進而較佳為(A-5)、(A-6)、(A-11)、或(A-12)，尤佳為(A-5)或(A-6)。此外，表1中之A^1之欄中所記載之苯環、噻吩環亦包含具有取代基之苯環、噻吩環。

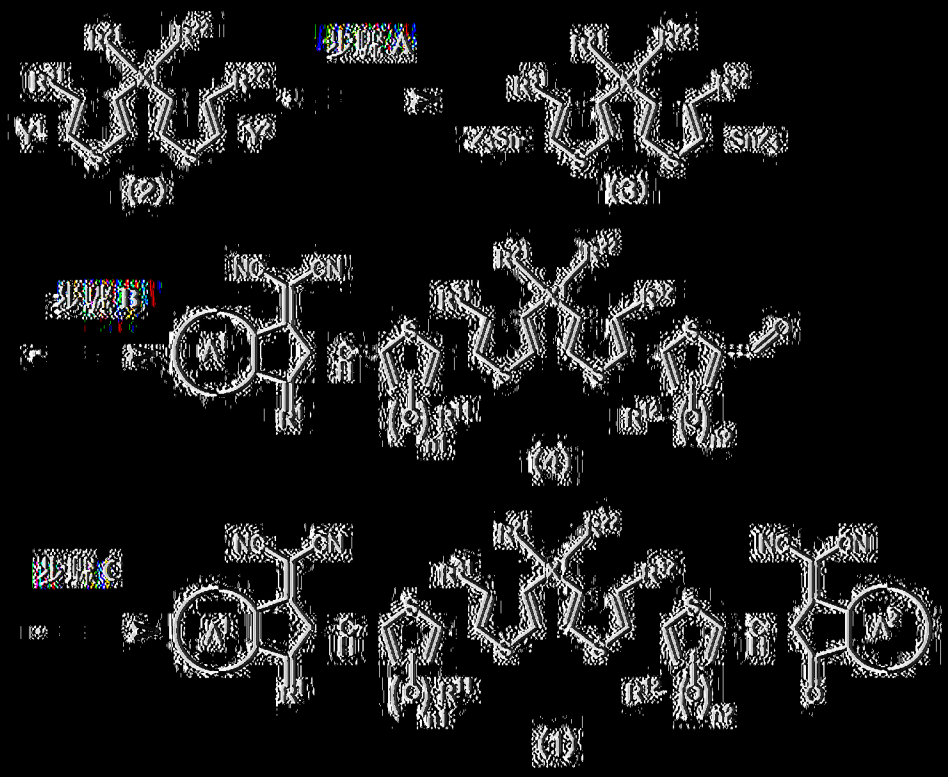
【0022】 [表1]

	X^1	A^1	R^1	n1	n2
(A-1)	C	苯環	$C(CN)_2$	0	0
(A-2)	C	苯環	$C(CN)_2$	1	1
(A-3)	C	噻吩環	$C(CN)_2$	0	0
(A-4)	C	噻吩環	$C(CN)_2$	1	1
(A-5)	C	噻吩環	O	0	0
(A-6)	C	噻吩環	O	1	1
(A-7)	Si	苯環	$C(CN)_2$	0	0
(A-8)	Si	苯環	$C(CN)_2$	1	1
(A-9)	Si	噻吩環	$C(CN)_2$	0	0
(A-10)	Si	噻吩環	$C(CN)_2$	1	1
(A-11)	Si	噻吩環	O	0	0
(A-12)	Si	噻吩環	O	1	1

【0023】 本發明之化合物(上述式(1)所表示之化合物)的分子量較佳為500至5000，更佳為700至3500，進而較佳為1000至2000。

【0024】 以下，使用下述流程對本發明之化合物(上述式(1)所表示之化合物)之製造方法進行說明。

[0025] [化4]



[式中，X^1、A^1、A^2、R^1、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之烷基。]

[0026] [步驟A]

首先，於溶媒中使有機鋰化合物作用於上述化合物(2)，藉此使噻吩環活化，然後，使Z_3SnX^2反應，藉此能夠獲得上述式(3)所表示之錫化合物。此外，3個Z分別獨立地表示碳數1至4之烷基，X^2表示鹵素原子。

[0027] 作為有機鋰化合物，例如可例舉：正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、二異丙基胺基鋰，較佳為正丁基鋰(n-BuLi)。

[0028] 3個Z可相同，亦可相互不同，但就合成之容易性之觀點而言，較佳為相同，更佳為3個Z全部為丁基。另外，X^2較佳為氯原子或溴原子，更佳為氯原子。

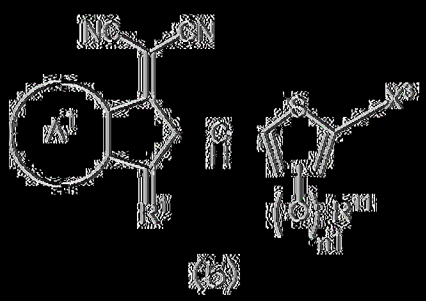
[0029] R_3SnX^2較佳為三甲基氯化錫、三甲基溴化錫、三乙基氯化錫、三丁基氯化錫等三C1-6烷基鹵化錫，更佳為三C1-4烷基氯化錫，尤佳為三丁基氯化錫($SnBu_3Cl$)。較佳為以相對於上述化合物(2)成為2當量至3當量之方式添加R_3SnX^2，更佳為以成為2.3當量至2.5當量之方式添加。

[0030] 作為溶媒，可例舉：四氫呋喃、己烷、二乙醚等，較佳為四氫呋喃(THF；Tetrahydrofuran)。反應溫度例如可設為-70℃至-90℃。

[0031] [步驟B]

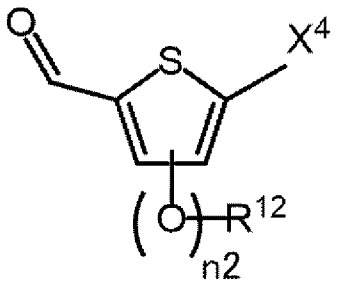
藉由使式(3)所表示之錫化合物與以下之式(5)所表示之化合物及以下之式(6)所表示之化合物反應，來製造式(4)所表示之化合物。相對於上述化合物(3)1莫耳，上述化合物(5)之量較佳為0.6莫耳至10莫耳，更佳為0.8莫耳至7莫耳，進而較佳為1莫耳至3莫耳。相對於上述化合物(3)1莫耳，上述化合物(6)之量較佳為0.4莫耳至5莫耳，更佳為0.5莫耳至3莫耳，進而較佳為0.6莫耳至2莫耳。

[0032] [化5]



[式中，A^1、R^1、R^{11}、n1分別與上述同義，X^3表示鹵素原子。]

【0033】 [化6]



(6)

[式中，R^{12}、n2分別與上述同義，X^4表示鹵素原子。]

【0034】 於使上述化合物(3)與上述化合物(5)及上述化合物(6)反應時，亦可使觸媒共存。作為步驟B中之觸媒，例如可例舉金屬觸媒，可較佳地例舉：鈀系觸媒、鎳系觸媒、鐵系觸媒、銅系觸媒、銠系觸媒、釕系觸媒等金屬觸媒。這些觸媒中，更佳為鈀系觸媒。鈀系觸媒之鈀可為0價，亦可為2價。

【0035】 作為上述鈀系觸媒，例如可例舉：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)、乙醯丙酮鈀(II)(Palladium(II) acetylacetonate)、雙(三苯基膦)二乙酸鈀(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(三苯基胂)鈀(II)。這些觸

媒可單獨使用1種，亦可混合使用2種以上。這些觸媒中，尤佳為四(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。

【0036】 於步驟B中，亦可使特定之配位基配位於觸媒。作為上述配位基，例如可例舉：三甲基膦、三乙基膦、三(正丁基)膦、三(異丙基)膦、三(第三丁基)膦、四氟硼酸三第三丁基鏻、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、1,3-二甲基二氫咪唑亞基、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-啡啉、5,6-二甲基-1,10-啡啉、4,7-二苯基-1,10-啡啉(Bathophenanthroline)，可使用1種或2種以上。這些配位基中，較佳為三苯基膦、三(鄰甲苯基)膦、三(2-甲氧基苯基)膦。

【0037】 作為步驟B中之溶媒，可使用不會對反應造成影響之溶媒，例如可使用醚系溶媒、芳香族系溶媒、酯系溶媒、烴系溶媒、鹵素系溶媒、酮系溶

媒、醯胺系溶媒等。作為上述醚系溶媒，例如可例舉：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媒，例如可例舉：苯、甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲苯、氯苯、二氯苯等。作為上述酯系溶媒，例如可例舉：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯等。作為上述烴系溶媒，例如可例舉：戊烷、己烷、庚烷等。作為上述鹵素系溶媒，例如可例舉：二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、二氯丙烷等。作為上述酮系溶媒，例如可例舉：丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等。作為上述醯胺系溶媒，例如可例舉：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、1,3-二甲基-2-咪唑啶酮、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氫-(1H)-嘧啶等。此外，可使用乙腈等腈系溶媒、二甲基亞碸等亞碸系溶媒、環丁碸等碸系溶媒。其中，較佳為芳香族系溶媒，更佳為甲苯或二甲苯，進而較佳為甲苯。

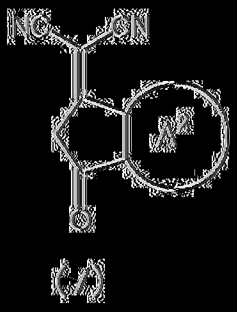
【0038】 於步驟B中，相對於化合物(3)1g，上述溶媒之量一般為1mL以上至100mL以下左右，就產率、反應效率之觀點而言，較佳為3mL以上至70mL以下，更佳為5mL以上至40mL以下。

【0039】 於步驟B中，就提高反應效率之觀點而言，反應溫度較佳為40℃以上至200℃以下，更佳為60℃以上至170℃以下，進而較佳為80℃以上至140℃以下。上述反應溫度亦可使用微波來調節。

【0040】 [步驟C]

藉由使式(4)所表示之化合物與以下之式(7)所表示之化合物反應，來製造式(1)所表示之化合物。相對於上述化合物(4)1莫耳，上述化合物(7)之量較佳為0.4莫耳至5莫耳，更佳為0.5莫耳至3莫耳，進而較佳為0.6莫耳至2莫耳。

〔0041〕 作7]



(4)

[式中，A^2與上述同義。]

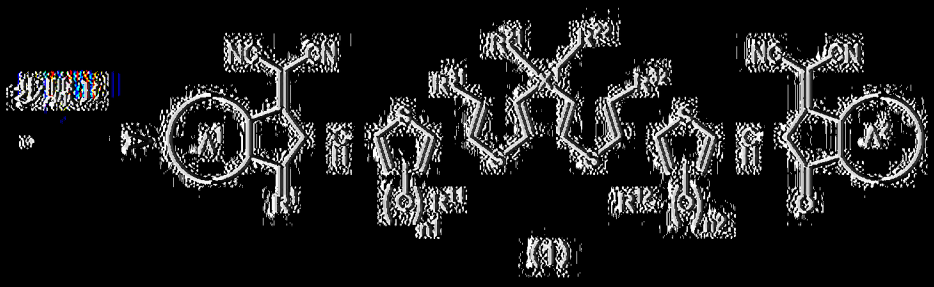
〔0042〕 作為步驟C中之溶媒，可使用不會對反應造成影響之溶媒，可使用作為上述之步驟B中之溶媒所例舉之溶媒，其中更佳為氯仿。

〔0043〕 於步驟C中，相對於化合物(4)1g，上述溶媒之量一般為1mL以上至200mL以下左右，就產率、反應效率之觀點而言，較佳為10mL以上至150mL以下，更佳為25mL以上至120mL以下。

〔0044〕 於步驟C中，反應溫度較佳為10℃以上至100℃以下，更佳為20℃以上至60℃以下，進而較佳為室溫(約20℃至25℃)。上述反應溫度亦可使用微波來調節。

〔0045〕 另外，亦可代替上述流程中之步驟B及步驟C，藉由以下之步驟D及步驟E來製造本發明之化合物(上述式(1)所表示之化合物)。反應所使用之化合物根據流程(scheme)而不同，因此只要鑒於所使用之化合物的反應性，適宜選擇採用步驟B及步驟C，或者採用步驟D及步驟E即可。

〔0046〕 作8]

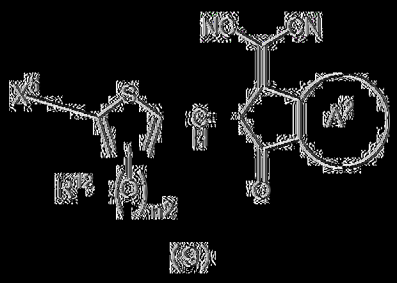


[式中，X^1、A^1、A^2、R^1、R^{11}、R^{12}、R^{21}、R^{22}、R^{31}、R^{32}、n1、n2分別與上述同義，Y^1、Y^2分別獨立地為氫原子或鹵素原子，Z表示碳數1至4之烷基。]

[(0047)] [步驟D]

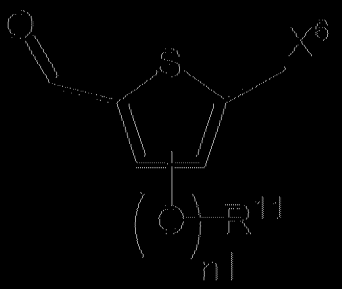
藉由使式(3)所表示之錫化合物與以下之式(9)所表示之化合物及以下之式(10)所表示之化合物反應，來製造式(8)所表示之化合物。使式(3)所表示之錫化合物與下述化合物(9)及下述化合物(10)反應，來代替與化合物(5)及化合物(6)反應，除此以外，與步驟B相同。

[0048] [化9]



[式中，A^2、R^{12}、n2分別與上述同義，X^5表示鹵素原子。]

[0049] [化10]



(10)

[式中，R^{11}、n1分別與上述同義，X^6表示鹵素原子。]

[0050] 作為步驟D中之觸媒，可使用作為上述之步驟B中之觸媒所例舉之觸媒，可較佳地例舉：鈀系觸媒、鎳系觸媒、鐵系觸媒、銅系觸媒、銠系觸媒、釕系觸媒等金屬觸媒。這些觸媒中，更佳為鈀系觸媒。上述鈀系觸媒中，尤佳為四(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。於步驟D中，亦可與步驟B同樣地使特定之配位基配位於觸媒，其中較佳為三苯基膦、三(鄰甲苯基)膦、三(2,4,6-三甲氧基苯基)膦。

[0051] 作為步驟D中之溶媒，可使用不會對反應造成影響之溶媒，可使用作為上述之步驟B中之溶媒所例舉之溶媒，其中較佳為芳香族系溶媒，更佳為甲苯或二甲苯，進而較佳為甲苯。

[0052] 於步驟D中，相對於化合物(3)1g，上述溶媒之量一般為1mL以上至200mL以下左右，就產率、反應效率之觀點而言，較佳為5mL以上至100mL以下，更佳為10mL以上至50mL以下。

[0053] 於步驟D中，就提高反應效率之觀點而言，反應溫度較佳為40℃以上至200℃以下，更佳為60℃以上至180℃以下，進而較佳為80℃以上至160℃以下。上述反應溫度亦可使用微波來調節。

[0054] [步驟E]

藉由使式(8)所表示之化合物與以下之式(11)所表示之化合物反應，來製造式(1)所表示之化合物。相對於上述化合物(8)1莫耳，上述化合物(11)之量較佳為0.4莫耳至5莫耳，更佳為0.5莫耳至3莫耳，進而較佳為0.6莫耳至2莫耳。

[0055] [化11]

(11)

[式中，A^1、R^1與上述同義。]

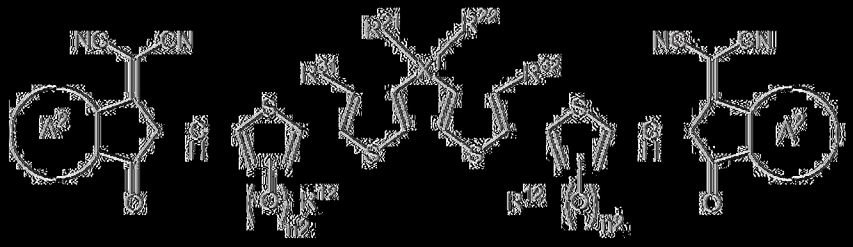
[0056] 作為步驟E中之溶媒，可使用不會對反應造成影響之溶媒，可使用作為上述之步驟B中之溶媒所例舉之溶媒，其中較佳為乙酸酐。

[0057] 於步驟E中，相對於化合物(8)1g，上述溶媒之量一般為1mL以上至200mL以下左右，就產率、反應效率之觀點而言，較佳為10mL以上至150mL以下，更佳為25mL以上至120mL以下。

[0058] 於步驟II中，反應溫度較佳為20℃以上至160℃以下，更佳為40℃以上至140℃以下，進而較佳為60℃以上至120℃以下。上述反應溫度亦可使用微波來調節。

[0059] 此外，上述式(1)所表示之化合物之製造方法並不限定於上述2個流程，亦可藉由上述2個流程以外之流程來製造。另外，較理想為最終能獲得上述式(1)所表示之化合物(純度為100%)，但亦可獲得亦包含上述式(1)所表示之化合物以外之化合物之組成物，例如亦可獲得除上述式(1)所表示之化合物以外包含下述式之化合物之組成物。組成物中之上述式(1)所表示之化合物的純度例如可為10質量%以上，較佳為20質量%以上，更佳為30質量%以上，進而較佳為50質量%以上，尤佳為80質量%以上。

[0060] [化12]



[式中，X^1、A^2、R^{12}、R^{21}、R^{22}、R^{31}、R^{32}、n2分別與上述同義。]

[0061] 上述式(1)所表示之化合物可用作受體材料。作為包含上述式(1)所表示之化合物之電子器件，可例舉：有機光檢測器(例如，固像感測器等感測器)、有機場效電晶體(OFET；Organic Field Effect Transistor)、有機薄膜電晶體(OTFT；Organic Thin Film Transistor)、有機發光二極體(OLED；Organic Light Emitting Diode)、有機發光電晶體(OLET；Organic Light Emitting Transistor)、有機光伏元件(OPV；Organic Photovoltaic Device)、有機太陽能電池、染料敏化太陽能電池(DSSC；Dye Sensitized Solar Cells)、鈣鈦礦型太陽能電池、

太陽能電池、雷射二極體、肖特基二極體、光電導體(photoconductor)、熱電器件等。於電子器件中，只要設為供體材料與本發明之化合物(受體材料)相互接觸之態樣即可，可將包含供體材料之層與包含受體材料之層積層，亦可為包含供體材料及受體材料之混合層。

【0062】 本發明亦包括包含上述式(1)所表示之化合物之有機薄膜。另外，本發明亦包括有機光檢測元件、具有有機光檢測元件之有機光檢測器，有機光檢測元件於受光部具備有機薄膜。

【0063】 本申請案係主張基於2023年2月24日提出申請之日本專利申請第2023-027632號及2023年6月2日提出申請之日本專利申請第2023-091778號之優先權之利益。2023年2月24日提出申請之日本專利申請第2023-027632號之說明書及2023年6月2日提出申請之日本專利申請第2023-091778號之說明書的全部內容引用至本申請案中，以作參考。

[實施例]

【0064】 以下，藉由實施例來說明本發明，但本發明當然不限定於這些實施例。

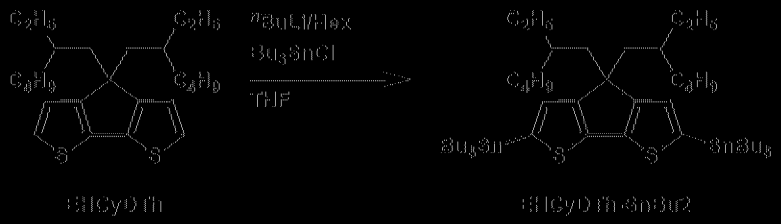
【0065】 首先，對實施例中所使用之中間物之合成條件進行說明。

【0066】 [合成例1-1]EHCyDTh-SnBu2之合成

於氮氣氛圍下，向經乾燥之200mL茄形燒瓶中加入EHCyDTh(1g)，並溶解於THF(30mL)。於-80°C下一邊攪拌，一邊緩慢地滴加1.6M之n-BuLi己烷溶液(5mL)。於-80°C下攪拌1小時後，進而於室溫下攪拌2小時。於-80°C緩慢地滴加Bu_3SnCl(2mL)，於室溫下攪拌17小時。向反應溶液中分別添加水(20mL)、乙酸乙酯(20mL)，進行分液操作。將水層利用乙酸乙酯進行萃取，將有機層利用飽

和食鹽水進行洗淨。將有機相利用硫酸鈉乾燥後，進行減壓濃縮，藉此獲得EHCyDTh-SnBu2(3.6g、粗產率154%)。

[0067] [化13]

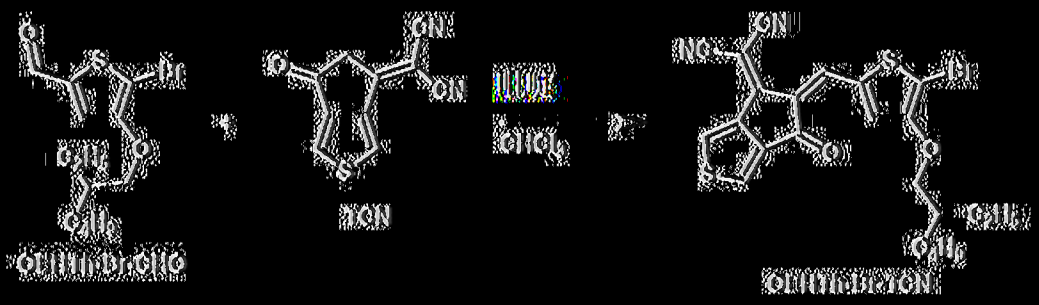


EHCyDTh EHCyDTh-SnBu2

[0068] [合成例1-2]OEHTh-Br-TCN之合成

於氮氣氛圍下，向20mL舒倫克管(Schlenk flask)中加入OEHTh-Br-CHO(0.96g)、TCN(0.63g)、氯仿(30mL)，冷卻至0°C後，進而滴加吡啶(2.5mL)。將反應溶媒脫氣後，於0°C下攪拌14小時。反應結束後，進行減壓濃縮。將所獲得之粗產物利用矽膠管柱(二氯甲烷)進行純化，獲得OEHTh-Br-TCN(0.95g、產率63%)。

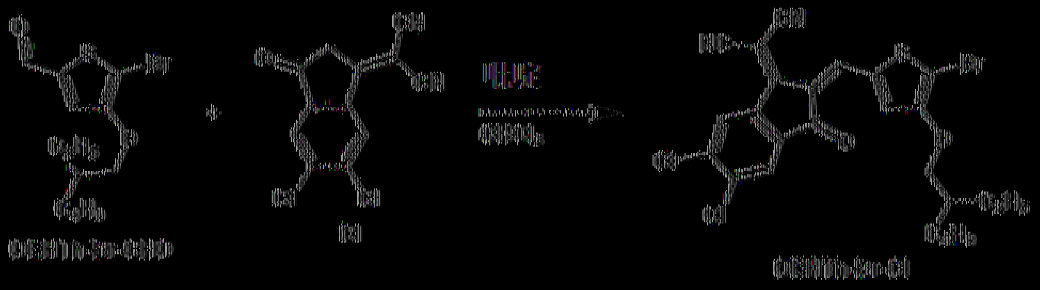
[0069] [化14]



[0070] [合成例1-3]OEHTh-Br-Cl之合成

於氮氣氛圍下，向20mL舒倫克管中加入OEHTh-Br-CHO(0.24g)、Cl(0.21g)、氯仿(7.5mL)，冷卻至0°C後，進而滴加吡啶(0.6mL)。將反應溶媒脫氣後，於0°C下攪拌14小時。反應結束後，進行減壓濃縮。將所獲得之粗產物利用矽膠管柱(二氯甲烷)進行純化，獲得OEHTh-Br-Cl(0.35g、產率82%)。

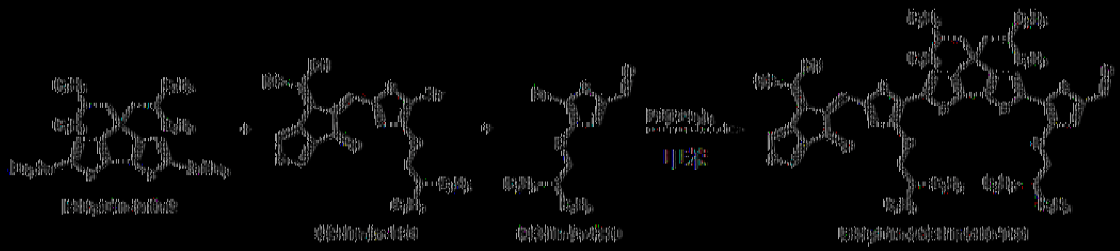
[00071] [化15]



[00072] [合成例2-1]EHCyDTh-2OEHThCHO-TCN之合成

於氮氣氛圍下，向30mL舒倫克管中加入上述合成例1-1中所獲得之EHCyDTh-SnBu2(1.8g)、上述合成例1-2中所獲得之OEHTh-Br-TCN(1.1g)、OEHTh-Br-CHO(0.46g)、四(三苯基膦)鈀(210mg)，並溶解於甲苯(30mL)。將反應溶媒脫氣後，於110℃下攪拌14小時。將反應液放冷冷卻，利用矽藻土過濾去除鈀後，利用乙酸乙酯進行洗淨，進行減壓濃縮。將所獲得之粗產物利用矽膠管柱(己烷：二氯甲烷＝1：1)進行純化，獲得EHCyDTh-2OEHThCHO-TCN(0.26g、產率14%)。

[00073] [化16]

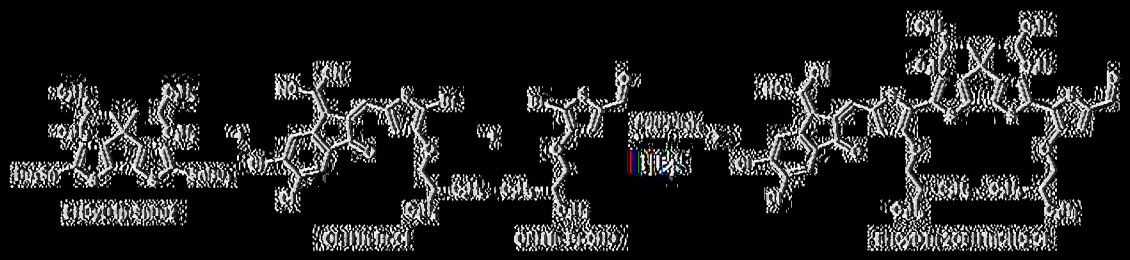


[00074] [合成例2-2]EHCyDTh-2OEHThCHO-Cl之合成

於氮氣氛圍下，向20mL舒倫克管中加入上述合成例1-1中所獲得之EHCyDTh-SnBu2(0.59g)、上述合成例1-3中所獲得之OEHTh-Br-Cl(0.34g)、OEHTh-Br-CHO(0.13g)、四(三苯基膦)鈀(60mg)，並溶解於甲苯(7.5mL)。將反應溶媒脫氣後，於110℃下攪拌14小時。將反應液放冷冷卻，利用矽藻土過濾去除

鈍後，利用乙酸乙酯進行洗淨，進行減壓濃縮。將所獲得之粗產物利用矽膠管柱(正烷：二氯甲烷＝2：1)進行純化，獲得EHCyDTh-2OEHThCHO-Cl(0.15g、產率23%)。

[0075] [化17]

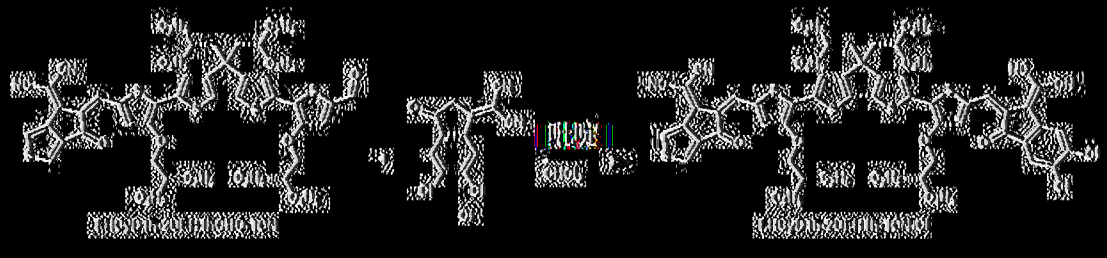


[0076] 其次，使用上述合成例中所製造之中間物來製造化合物。

[0077] 實施例1(EHCyDTh-2OEHTh-TCN-Cl之合成)

於氮氣氛圍下，向20mL舒倫克管中加入上述合成例2-1中所獲得之EHCyDTh-2OEHThCHO-TCN(106mg)、Cl(34mg)、氯仿(10mL)、吡啶(1mL)。將反應溶媒脫氣後，於室溫下攪拌17小時，進行減壓濃縮。將所獲得之粗產物利用矽膠管柱(正烷：二氯甲烷＝1：1)進行純化，獲得EHCyDTh-2OEHTh-TCN-Cl(27mg、產率21%)。

[0078] [化18]

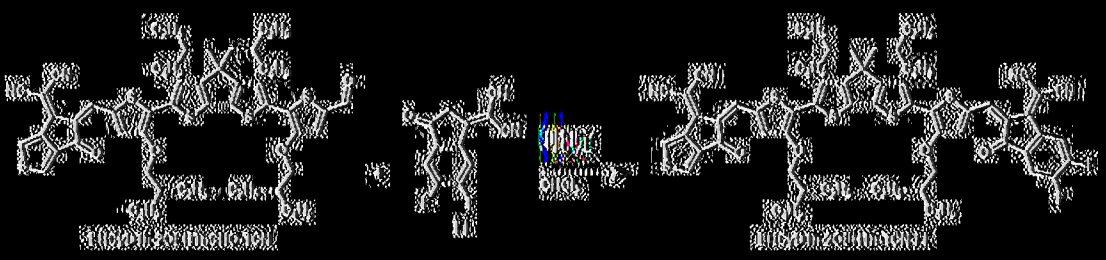


[0079] 實施例2(EHCyDTh-2OEHTh-TCN-F之合成)

於氮氣氛圍下，向20mL舒倫克管中加入上述合成例2-1中所獲得之EHCyDTh-2OEHThCHO-TCN(106mg)、F(34mg)、氯仿(10mL)、吡啶(1mL)。將

反應溶媒脫氣後，於室溫攪拌17小時，進行減壓濃縮。將所獲得之粗產物利用矽膠管柱(己烷：二氯甲烷＝1：1)進行純化，獲得EHCyDTh-2OEHThTCN-EH(48mg、產率37%)。

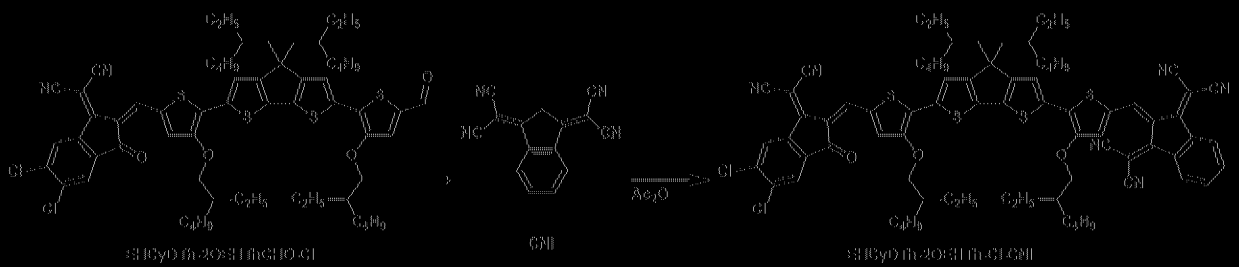
[0080] [化19]



[0081] 實施例3(EHCyDTh-2OEHTh-Cl-CNI之合成)

於氮氣氛圍下，向20mL舒倫克管中加入上述合成例2-2中所獲得之EHCyDTh-2OEHThCHO-Cl(90mg)、CNI(23mg)、乙酸酐(4mL)。將反應溶媒脫氣後，於90℃下攪拌16小時，進行減壓濃縮。將所獲得之粗產物利用矽膠管柱(己烷：二氯甲烷＝1：1)進行純化，獲得EHCyDTh-2OEHTh-Cl-CNI(20mg、產率19%)。

[0082] [化20]



[0083] 另外，作為比較例，將專利文獻1至專利文獻2中所記載之COI-4Cl、COTIC-4F設為比較例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3之化合物(以下，稱為低分子化合物)，利用以下之測定方法評價各種物性。將測定結果示於表2。此外，表2中，例如5.02E-08意指5.02×10^{-8}。

【0084】 [波長λ_{max}之算出方法]

將低分子化合物以濃度成為8mg/mL之方式溶解於氯苯，將所獲得之溶液旋轉塗佈於玻璃基板上而成膜有機薄膜。針對該薄膜，於常溫常壓下，藉由紫外-可見分光裝置(島津製作所公司製造之UV-3600i Plus)進行UV(ultraviolet；紫外線)測定。針對藉由上述UV測定於200nm至1500nm之區域測定之紫外可見吸收光譜，將顯示最大吸收之峰值設為λ_{max}[nm]。

【0085】 [外部量子效率(EQE)]

使用分光感度測定裝置(分光計器公司製造之SM-250GDR)，測定對利用後述之製造方法製作之有機光檢測元件照射波長1000nm之光時的外部量子效率。

【0086】 [暗電流I_d]

於利用後述之製造方法製作之有機光檢測元件安裝0.05027mm見方之金屬遮罩，使用太陽模擬器(分光計器公司製造之OTENTO-SUN III，AM1.5G濾波器，發射強度100mW/cm^2)作為照射光源，藉由電源電錶(Keithley公司製造之2400型)，獲得光照射狀態之施加電壓-2V至2V之I-V曲線(A)及暗處(遮光狀態)之施加電壓-2V至2V之I-V曲線(B)。

根據I-V曲線(B)，算出暗處(遮光狀態)之施加電壓-2V時之電流亦即暗電流I_d(單位為A)。

【0087】 [開/關比]

根據I-V曲線(A)，算出屬於光照射狀態下之施加電壓-2V時之電流的光電流I_L(單位為A)，將光電流I_L除以暗電流I_d所得之值設為開/關比。

【0088】 [有機光檢測元件之製造方法]

[p型半導體化合物與n型半導體化合物之混合液之製作]

準備具有PTB7-Th(Aldrich公司製造，794333)之結構之高分子化合物作為p型半導體化合物，準備上述低分子化合物作為n型半導體化合物。以p型半導體化合物與n型半導體化合物按照質量比計成為p型半導體化合物：n型半導體化合物＝1：1.5之方式，使半導體化合物溶解於設為氯苯/1-氯萘＝98/2之溶媒，製作p型半導體化合物與n型半導體化合物之合計濃度成為2.5質量%之溶液。將該溶液於加熱攪拌器上以100℃之溫度攪拌混合2小時以上後，利用0.45μm之過濾器進行過濾，獲得p型半導體化合物與n型半導體化合物之混合液。

【0089】[有機光檢測元件之製造]

依序進行以下之(1)至(4)中所記載之製造方法，獲得具有按照透明電極層、電子傳輸層、活性層、電洞傳輸層、電極層之順序積層之倒置結構之有機光檢測元件。此外，該有機光檢測元件於受光部具備作為有機薄膜之活性層。

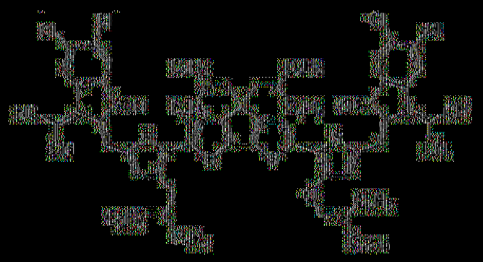
(1) 將氧化銦錫(ITO；Indium Tin Oxide)透明導電膜(陽極)經圖案化之玻璃基板(GEOMATEC公司製造)進行利用丙酮之超音波洗淨，繼而進行利用乙醇之超音波洗淨後，進行氮氣吹乾，然後對玻璃基板實施UV-臭氧處理。

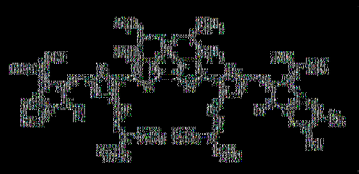
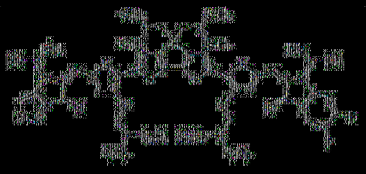
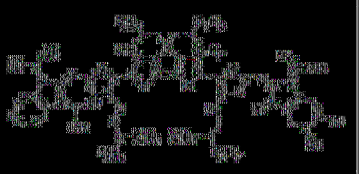
(2) 利用旋轉塗佈機於ITO的表面塗佈(3000rpm 40秒鐘)0.5M乙酸鋅・0.5M胺基乙醇/2-甲氧基乙醇溶液，然後於175℃下退火30分鐘，獲得於透明電極層上積層有電子傳輸層之積層體。

(3) 將該積層體搬入手套箱內並於惰性氣體氛圍下將利用上述之製造方法製作之p型半導體化合物與n型半導體化合物之混合液旋轉塗佈於電子傳輸層的表面後，於加熱板上以110℃進行15分鐘的退火處理，於電子傳輸層上製作活性層。

(4) 使用蒸鍍機，將氧化鉬蒸鍍至活性層的表面，於活性層上製作電洞傳輸層。最後，將作為電極之銀蒸鍍至電洞傳輸層的表面，獲得有機光檢測元件。

[0090] [表2]

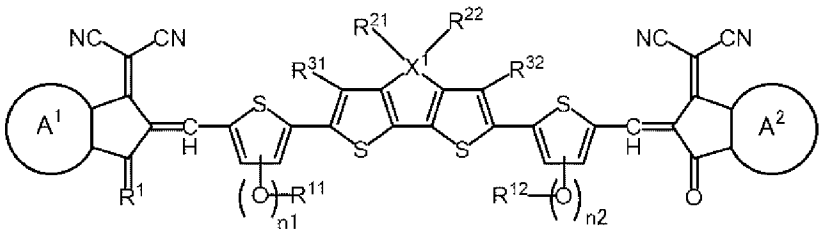
	比較例 1	比較例 2
結構式		
λ_{max}(nm)	830	970
EQE	3%	14%
I_d(A)	5.02E-08	2.02E-08
開/關比	9.23E+04	6.75E+04

	實施例 1	實施例 2	實施例 3
結構式			
λ_{max}(nm)	982	965	992
EQE	20%	29%	4%
I_d(A)	1.11E-08	1.07E-08	5.27E-08
開/關比	1.61E+05	2.07E+05	1.73E+04

[0091] 於使用A^1為噻吩環且R^1為O之實施例1、實施例2之情形時，與使用比較例1至比較例2之情形相比，外部量子效率及光檢測之開/關比提高，並且暗電流I_d減少。另外，於A^1為苯環且R^1為$C(CN)_2$之實施例3之化合物中，與比較例1至比較例2相比，波長λ_{max}成為長波長，亦即，紅外吸收波長成為長波長。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種化合物，係由式(1)所表示：



(1)

式中，X^1為碳原子或矽原子；A^1表示可具有取代基之苯環或可具有取代基之噻吩環；R^1表示$C(CN)_2$或O；其中，當A^1為可具有取代基之苯環時，R^1為$C(CN)_2$；A^2表示可具有取代基之苯環；R^{11}、R^{12}、R^{21}、R^{22}分別獨立地表示碳數為6至30之烷基；R^{31}、R^{32}分別獨立地表示氫或碳數1至30之烷基；n1、n2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，其中於A^1及A^2上分別獨立地鍵結有0個至2個鹵素原子。

【請求項3】 一種有機薄膜，包含如請求項1或2所記載之化合物。

【請求項4】 一種有機光檢測器，於受光部具備如請求項3所記載之有機薄膜。