

(21)申請案號：113107162

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 29 日

(51)Int. Cl. : C07D495/04 (2006.01)

H01L27/146 (2006.01)

H04N25/76 (2023.01)

H04N25/77 (2023.01)

(30)優先權：2023/03/02 日本

2023-031591

2023/06/09 日本

2023-095405

2023/12/27 日本

2023-221244

(71)申請人：日商三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：宮田康生 MIYATA, YASUO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：1 共 62 頁

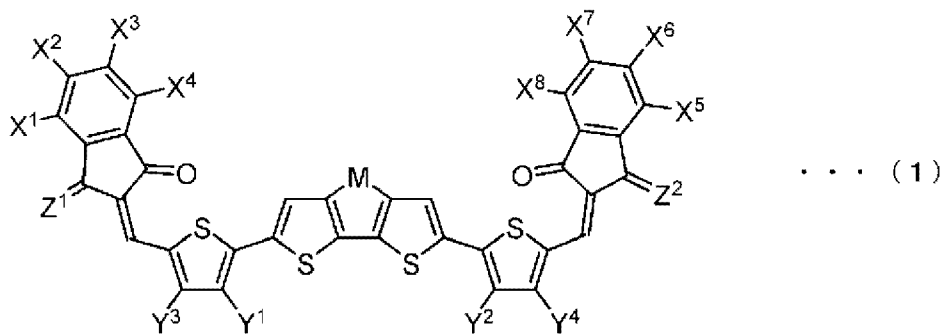
(54)名稱

化合物、組合物、膜、光電轉換元件及 CMOS 圖像感測器

(57)摘要

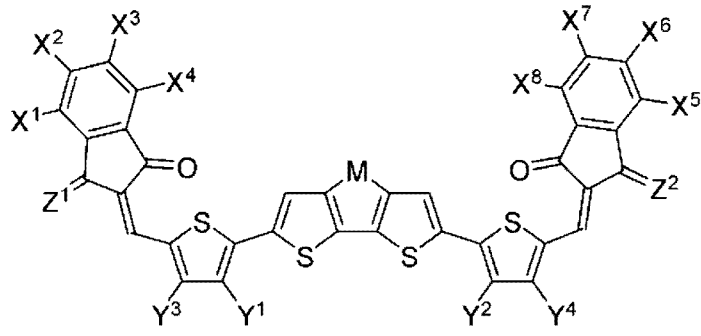
本發明提供一種不僅抑制光電轉換元件之暗電流，並且同時可使吸收波長進行長波長化之化合物，及使用該化合物之組合物、膜、光電轉換元件及 CMOS 圖像感測器。本發明之化合物係由下述通式(1)所表示。通式(1)中， $X^1 \sim X^8$ 各自獨立地為氫原子、或氟基等， $X^1 \sim X^8$ 中之至少 1 個為氟基， $Y^1 \sim Y^4$ 各自獨立地為氫原子、或烷基等， $Y^1 \sim Y^4$ 中之至少 1 個為烷基、烷氧基或酯基， Z^1 及 Z^2 各自獨立地為氧原子或二氟基亞甲基，M 為分別經烷基或芳基取代之碳原子、矽原子、或鍺原子。

[化1]



特徵化學式：

[化2]



... (1)

【發明摘要】

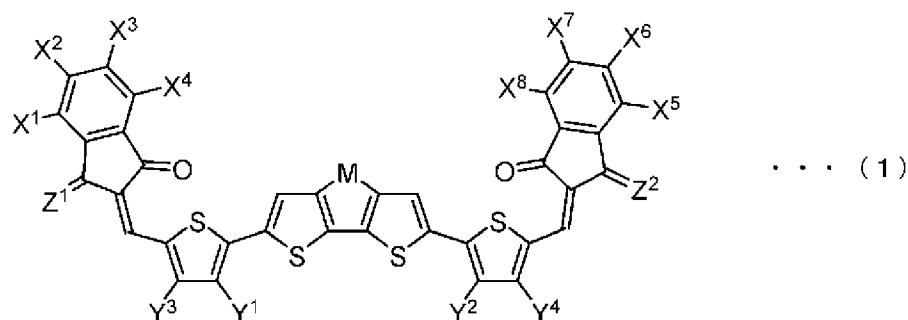
【中文發明名稱】

化合物、組合物、膜、光電轉換元件及CMOS圖像感測器

【中文】

本發明提供一種不僅抑制光電轉換元件之暗電流，並且同時可使吸收波長進行長波長化之化合物，及使用該化合物之組合物、膜、光電轉換元件及CMOS圖像感測器。本發明之化合物係由下述通式(1)所表示。通式(1)中， $X^1 \sim X^8$ 各自獨立地為氫原子、或氫基等， $X^1 \sim X^8$ 中之至少1個為氫基， $Y^1 \sim Y^4$ 各自獨立地為氫原子、或烷基等， $Y^1 \sim Y^4$ 中之至少1個為烷基、烷氧基或酯基， Z^1 及 Z^2 各自獨立地為氧原子或二氫基亞甲基， M 為分別經烷基或芳基取代之碳原子、矽原子、或鍺原子。

[化1]



【指定代表圖】

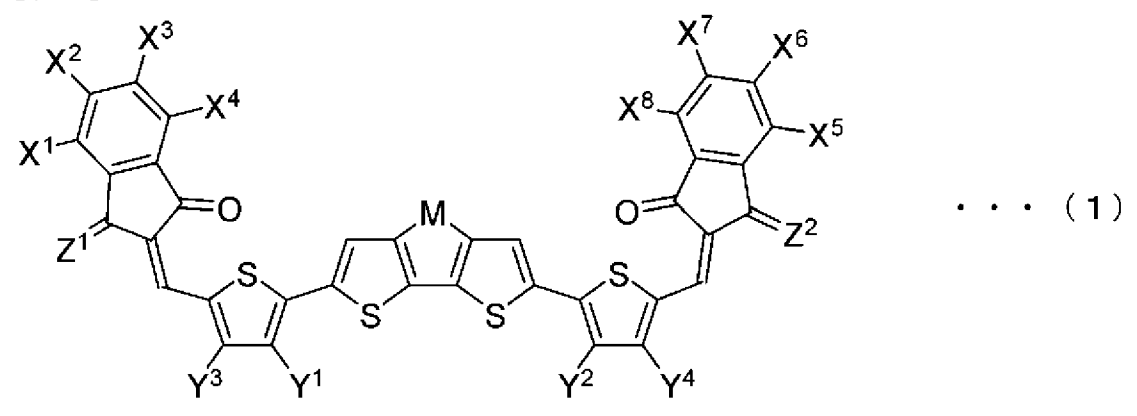
無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

[化2]



【發明說明書】

【中文發明名稱】

化合物、組合物、膜、光電轉換元件及CMOS圖像感測器

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種適宜作為用於光電轉換元件之半導體材料之化合物、組合物、膜、光電轉換元件及CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor，互補金氧半導體)圖像感測器。

本申請案係主張基於2023年3月2日在日本提出申請之日本專利特願2023-31591號、2023年6月9日在日本提出申請之日本專利特願2023-95405號、及2023年12月27日在日本提出申請之日本專利特願2023-221244號之優先權，並將其等內容援引至此。

【先前技術】

【0002】

具備光電轉換元件之CMOS圖像感測器例如被用作數位相機或智慧型手機之拍攝元件。

CMOS圖像感測器有無機系CMOS圖像感測器與有機系CMOS圖像感測器，通常使用利用矽光電二極體之無機系CMOS圖像感測器。

另一方面，有機系CMOS圖像感測器中，藉由發揮有機薄膜之較高之光吸收能力，能夠同時達成實現高解析度及較廣泛之動態範圍、及搭載影像不易變形之全域快門。如此一來，認為只要為有機系CMOS圖像感測器，則可解決對無機系CMOS圖像感測器而言較困難之同時具備高度動態範圍與搭載全域快門之課題，因此要求一種適合於有機系CMOS圖像感測

器之材料。

【0003】

又，通常而言，無機系CMOS圖像感測器中所具備之光電轉換元件(以下，亦稱為「無機光電轉換元件」)中，對於吸收波長至多1000 nm之光響應，使用較低價之矽半導體，但若吸收波長達到1000 nm以上，則使用非常高價之銦-鎵-砷(InGaAs)半導體。因此，要求一種低價且能夠於長波長區域下使用之半導體材料，作為此種半導體材料之候補，有機系半導體材料(以下，亦稱為「有機半導體材料」)亦受到關注。

【0004】

有機系CMOS圖像感測器中所具備之光電轉換元件(以下，亦稱為「有機光電轉換元件」)中，藉由對構成光電轉換元件之有機薄膜(光電轉換層)所使用之p型半導體材料與n型半導體材料進行分子設計，而能夠控制光電轉換能力或吸收波長區域。近年來，在使用非富勒烯受體作為n型半導體材料之元件中報告了高光轉換能力。在使用有非富勒烯受體之光電轉換元件中，主要由n型半導體材料來擔當控制吸收波長區域之作用。

作為n型半導體材料(光吸收材料及電子傳輸材料)，已知有所謂A-D-A型化合物，即具有電子受體(A)部與電子供體(D)部之化合物。A-D-A型化合物中之吸收波長之設計能夠藉由利用選擇A部之拉電子性及D部之電子釋出性來減小HOMO-LUMO間隙而實現。

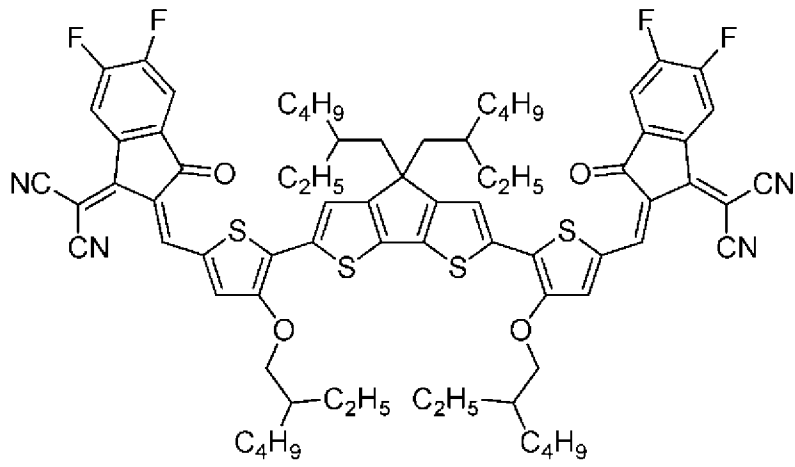
【0005】

作為A-D-A型化合物，已知有A-D¹-D-D²-A型化合物，即中心供體(D)部為環戊二噻吩，且D部被經特定之取代基取代之噻吩環(D¹)、(D²)夾住。例如，非專利文獻1中揭示了作為A-D¹-D-D¹-A型化合物之下述式(a)

所表示之化合物、作為A-D'-D-D''-A型化合物之下述式(b)所表示之化合物、作為A-D''-D-D''-A型化合物之下述式(c)所表示之化合物。此處，D'表示經烷氧基取代之噻吩環，D''表示經烷基取代之噻吩環。根據非專利文獻1，下述式(a)所表示之化合物可達成吸收波長之最大長波長化。下述式(a)所表示之化合物係於下述式(b)或下述式(c)所表示之化合物之D''部中將與噻吩環鍵結之烷基取代之為作為強力電子釋出性基之烷氧基而成為D'部之化合物。

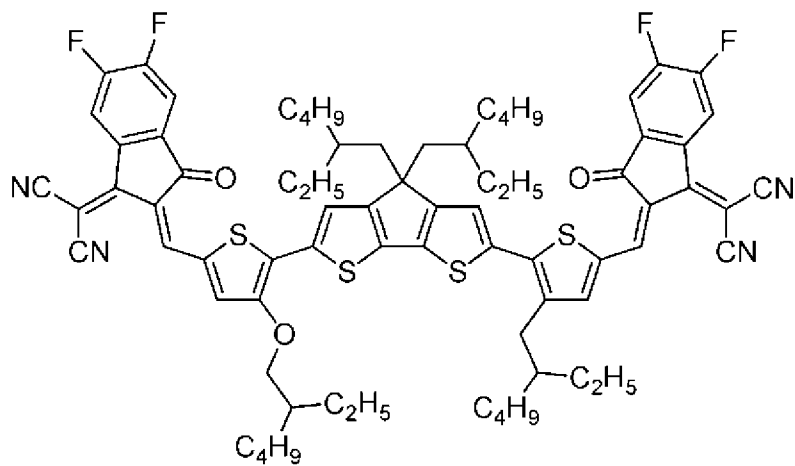
【0006】

[化1]



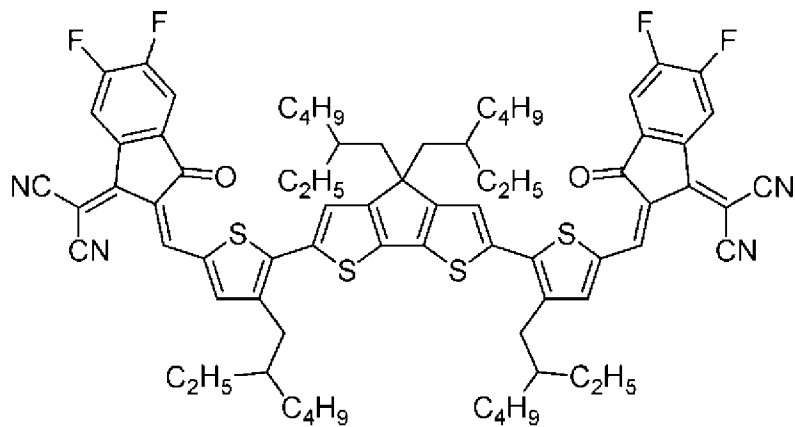
... (a)

A-D'-D-D'-A



... (b)

A-D'-D-D''-A



... (c)

A-D''-D-D''-A

[先前技術文獻]

[非專利文獻]

【0007】

[非專利文獻1]除 Jaewon Lee 外共 12 人、「ACS 能源快報 (Energy Lett.)」、2019 年、第 4 卷、p.1401~1409

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0008】

且說，有機半導體材料中，若使吸收波長進行長波長化，則會出現暗電流增大，感測感度下降之取捨(Trade-off)現象。其原因在於，由於有機半導體材料之 HOMO-LUMO 間隙變小，故因熱激發產生載子之概率變大。因此，用於光電轉換元件之 A-D-A 型化合物中，要求一種不僅抑制光電轉換元件之暗電流，並且可實現有機半導體材料之吸收波長之長波長化之化合物。

【0009】

本發明之目的在於提供一種不僅抑制光電轉換元件之暗電流，並且可使吸收波長進行長波長化之化合物，及使用該化合物之組合物、膜、光電轉換元件及 CMOS 圖像感測器。

[解決問題之技術手段]

【0010】

本發明人鑒於上述課題，對不僅抑制光電轉換元件之暗電流，並且可使吸收波長進行長波長化之化合物進行了研究。具體而言，對如非專利文獻 1 中所示之 A-D¹-D-D²-A 型化合物之 A 部中之取代基進行了研究。結

果發現，藉由用氰基取代A部之末端，而不僅抑制光電轉換元件之暗電流，並且可使吸收波長進行長波長化，從而完成本發明。

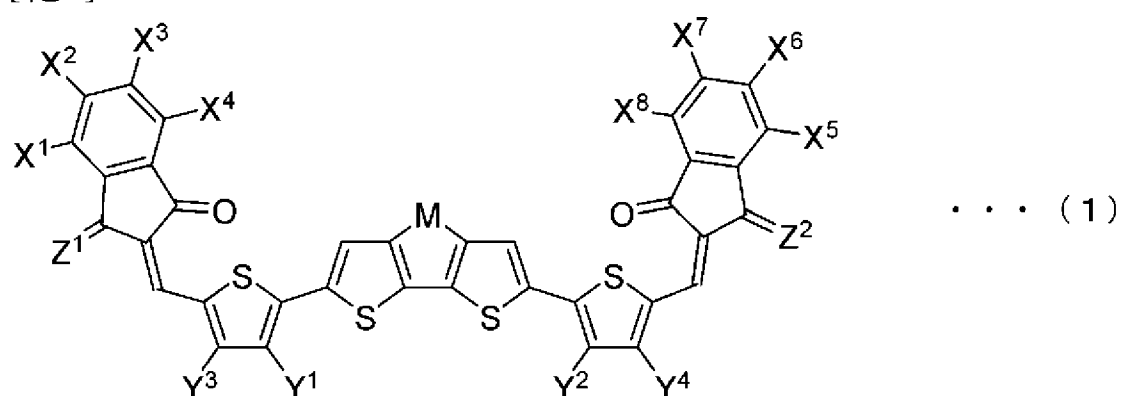
【0011】

即，本發明具有下述態樣。

[1]一種化合物，其由下述通式(1)所表示。

【0012】

[化2]



【0013】

通式(1)中， $X^1 \sim X^8$ 各自獨立地為氫原子、氯原子、氟原子、溴原子或氰基， $X^1 \sim X^8$ 中之至少1個為氰基， $Y^1 \sim Y^4$ 各自獨立地為氫原子、烷基、烷氧基或酯基， $Y^1 \sim Y^4$ 中之至少1個為烷基、烷氧基或酯基， Z^1 及 Z^2 各自獨立地為氧原子或二氰基亞甲基， M 為經烷基或芳基取代之碳原子、經烷基或芳基取代之矽原子或經烷基或芳基取代之鍺原子。

【0014】

[2]如上述[1]之化合物，其中上述通式(1)中之 Z^1 及 Z^2 為二氰基亞甲基。

[3]如上述[1]或[2]之化合物，其中上述通式(1)中之 X^1 、 X^4 、 X^5 及 X^8 為氫原子， X^2 、 X^3 、 X^6 及 X^7 為氰基。

[4]如上述[1]至[3]中任一項之化合物，其中上述通式(1)中之M為經烷基或芳基取代之碳原子。

[5]如上述[1]至[4]中任一項之化合物，其中上述通式(1)中之Y¹及Y³中之一者為氫原子，另一者為烷基、烷氧基或酯基，Y²及Y⁴中之一者為氫原子，另一者為烷基、烷氧基或酯基。

[6]如上述[1]至[5]中任一項之化合物，其中上述通式(1)中之Y³及Y⁴為氫原子，Y¹及Y²各自獨立地為烷基、烷氧基或酯基。

[7]如上述[1]至[6]中任一項之化合物，其中上述通式(1)中之X¹、X⁴、X⁵及X⁸為氫原子，X²、X³、X⁶及X⁷為氰基，Y³及Y⁴為氫原子，Y¹及Y²為烷氧基，Z¹及Z²為二氰基亞甲基，M為經烷基取代之碳原子。

[8]如上述[1]至[5]中任一項之化合物，其中上述通式(1)中之Y²及Y³為氫原子，Y¹及Y⁴各自獨立地為烷基、烷氧基或酯基。

[9]如上述[1]至[5]、[8]中任一項之化合物，其中上述通式(1)中之X¹、X⁴、X⁵及X⁸為氫原子，X²、X³、X⁶及X⁷為氰基，Y²及Y³為氫原子，Y¹及Y⁴各自獨立地為烷基或烷氧基，Z¹及Z²為二氰基亞甲基，M為經烷基取代之碳原子。

[10]一種組合物，其含有如上述[1]至[9]中任一項之化合物。

[11]一種膜，其含有如上述[1]至[9]中任一項之化合物。

[12]一種光電轉換元件，其具備如上述[11]之膜。

[13]一種CMOS圖像感測器，其具備如上述[12]之光電轉換元件。

[發明之效果]

【0015】

根據本發明，可提供一種不僅抑制光電轉換元件之暗電流，並且可

使吸收波長進行長波長化之化合物，及使用該化合物之組合物、膜、光電轉換元件及CMOS圖像感測器。

【圖式簡單說明】

【0016】

圖1係模式性地表示本發明之光電轉換元件之實施方式之一例的剖視圖。

【實施方式】

【0017】

以下，例示出發明之較佳之實施方式，對本發明進一步詳細地進行說明，但以下說明係本發明之實施方式之一例，本發明只要不超過其主旨，則並不限定於以下之記載內容。

再者，於本說明書中，表示數值範圍之「～」意指包含其前後所記載之數值作為下限值及上限值。

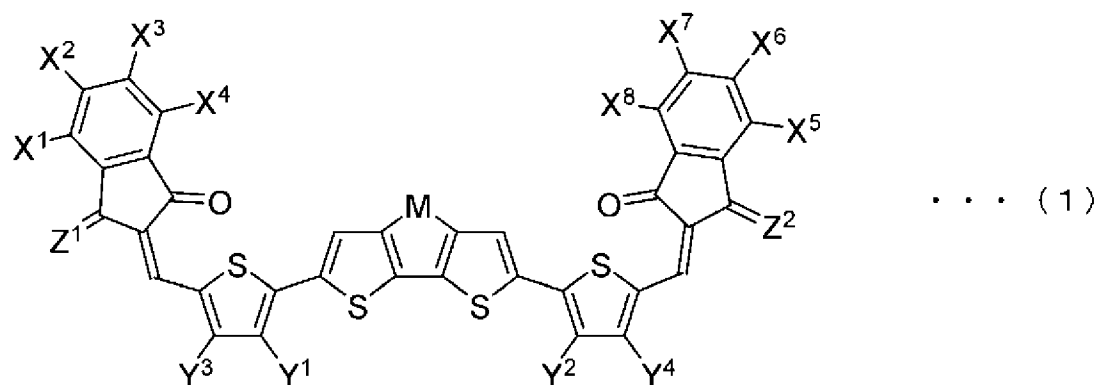
【0018】

[化合物]

本發明之化合物係下述通式(1)所表示之化合物(以下，亦稱為「化合物(1)」，下同)。

【0019】

[化3]



【0020】

通式(1)中， $X^1 \sim X^8$ 各自獨立地為氫原子、氯原子、氟原子、溴原子或氰基， $X^1 \sim X^8$ 中之至少1個為氰基， $Y^1 \sim Y^4$ 各自獨立地為氫原子、烷基、烷氧基或酯基， $Y^1 \sim Y^4$ 中之至少1個為烷基、烷氧基或酯基， Z^1 及 Z^2 各自獨立地為氧原子或二氰基亞甲基， M 為經烷基或芳基取代之碳原子、經烷基或芳基取代之矽原子或經烷基或芳基取代之鍍原子。

【0021】

本發明之化合物中，由於A-D¹-D-D²-A型化合物之A部之末端經氰基取代，故而不僅抑制光電轉換元件之暗電流，並且可使吸收波長進行長波長化。

【0022】

本發明之化合物不僅抑制光電轉換元件之暗電流，並且可使吸收波長進行長波長化之理由雖並不明確，但推斷如下。

本發明之化合物中，於D部之中心部之一原子上，在向 π 共軛平面之上下方突出之方向上具有取代基，另一方面，D¹部及D²部中，在 π 共軛平面上取代基在相同方向上延伸。因此，本發明之化合物容易採取 π 堆疊結

構，即在分子間，向 π 共軛平面之上下方突出之取代基彼此滑移(slip)而不重合。另一方面，由於分子間之 π 共軛平面上之取代基採取層狀(lamellar)結構，因此認為本發明之化合物係能夠具有緊密之填充結構之化合物。

並且，本發明之化合物中，具有緊密之填充結構之A-D¹-D-D²-A型化合物之A部之末端經與先前之A-D¹-D-D²-A型化合物相比更加容易表現分子間相互作用之氰基取代。因此，在與層狀結構正交之方向(即，分子之 π 共軛骨架之長軸方向)上，亦促進A-D¹-D-D²-A型化合物彼此之緊密之填充結構，認為可抑制於暗條件下之n型半導體材料與p型半導體材料之電荷分離。

如此一來，關於本發明之化合物，認為除A-D¹-D-D²-A型化合物中之D¹-D-D²部之取代基之具特徵性方向上的填充結構以外，藉由用氰基取代A部之末端，不僅可利用強力之電子吸引力使吸收波長進行長波長化，同時可抑制因緊密之填充結構所產生之暗電流上升。

美國專利公報US11233207號中，作為A部末端之取代基，例舉出了氟原子、氯原子等，同時亦將氰基例舉為能夠取代之取代基，但由於氰基取代體與鹵素取代體相比合成更加複雜，因此美國專利公報US11233207號中未將氰基取代體作為具體之實施例進行揭示。

【0023】

通式(1)中，X¹~X⁸各自獨立地為氫原子、氯原子、氟原子、溴原子或氰基，X¹~X⁸中之至少1個為氰基。關於化合物(1)，認為藉由使X¹~X⁸為氫原子、氯原子、氟原子、溴原子或氰基，可維持、提高A部之拉電子性。進而，藉由使X¹~X⁸中之至少1個為氰基，不僅可利用強力之電子吸引力使吸收波長進行長波長化，還可抑制因緊密之填充結構所產生之暗

電流之上升。尤其是基於更加促進化合物彼此之緊密之填充結構之觀點而言， X^2 、 X^3 、 X^6 及 X^7 較佳為氫基。基於合成之容易性之觀點而言， X^1 、 X^4 、 X^5 及 X^8 較佳為氫原子。即，化合物(1)中較佳為 X^1 、 X^4 、 X^5 及 X^8 為氫原子， X^2 、 X^3 、 X^6 及 X^7 為氫基。

又，作為另一態樣，化合物(1)中亦可為 X^1 、 X^4 、 X^5 及 X^8 為氫原子， X^2 、 X^3 、 X^6 及 X^7 各自獨立地為氫原子、氫原子、氟原子、溴原子或氫基， X^2 、 X^3 、 X^6 及 X^7 中之1~3個、較佳為2個或3個為氫基。於該情形時，較佳為 X^2 、 X^3 、 X^6 及 X^7 中之其餘者為氫原子，更佳為 X^2 、 X^3 、 X^6 及 X^7 中之1個或2個為氫原子。

【0024】

通式(1)中， Y^1 ~ Y^4 各自獨立地為氫原子、烷基、烷氧基或酯基， Y^1 ~ Y^4 中之至少1個為烷基、烷氧基或酯基。

基於材料之導電性之觀點而言， Y^1 ~ Y^4 之烷基之碳數較佳為較少。因此， Y^1 ~ Y^4 之烷基之碳數較佳為30以下，更佳為20以下，進而較佳為15以下，特佳為10以下。又， Y^1 ~ Y^4 之烷基之碳數較佳為2以上，更佳為4以上，進而較佳為6以上，特佳為8以上。上述上限及下限可任意地組合。例如可為：2~30、4~20、6~15、8~10。

Y^1 ~ Y^4 之烷基可為鏈狀，亦可為環狀。於烷基為鏈狀之情形時，可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。基於合成之容易性之觀點而言，較佳為與噻吩環鍵結之碳原子為一級碳原子之直鏈狀或支鏈狀烷基。基於材料之溶解性之觀點而言，較佳為與噻吩環鍵結之碳原子為一級碳原子之支鏈狀烷基、或者與噻吩環鍵結之碳原子為二級碳原子之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基。基於合成之容易性及溶解性之觀點而言，進而較佳為與噻吩環鍵結之碳原

子為一級碳原子之支鏈狀烷基。

【0025】

基於材料之導電性之觀點而言， $Y^1 \sim Y^4$ 之烷氧基之碳數較佳為較少。因此， $Y^1 \sim Y^4$ 之烷氧基之碳數較佳為30以下，更佳為20以下，進而較佳為15以下，特佳為10以下。又， $Y^1 \sim Y^4$ 之烷氧基之碳數較佳為2以上，更佳為4以上，進而較佳為6以上，特佳為8以上。上述上限及下限可任意地組合。例如可為：2~30、4~20、6~15、8~10。

烷氧基係烷基與氧原子鍵結而成之結構，與氧原子鍵結之烷基可為鏈狀，亦可為環狀。在與氧原子鍵結之烷基為鏈狀之情形時，可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。基於合成之容易性之觀點而言，較佳為與氧原子鍵結之碳原子為一級碳原子之直鏈狀或支鏈狀烷基。基於材料之溶解性之觀點而言，較佳為與氧原子鍵結之碳原子為一級碳原子之支鏈狀烷基、或者與氧原子鍵結之碳原子為二級碳原子之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，更佳為與氧原子鍵結之碳原子為二級碳原子之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，進而較佳為與氧原子鍵結之碳原子為二級碳原子之直鏈狀或支鏈狀烷基。

【0026】

作為 $Y^1 \sim Y^4$ 之酯基，可例舉具有酯鍵之1價基。具體而言，可例舉下述通式(i)所表示之基。



通式(i)中， R^1 為烷基或芳基。

基於材料之導電性之觀點而言， R^1 之烷基之碳數較佳為較少。因此， R^1 之烷基之碳數較佳為30以下，更佳為20以下，進而較佳為15以下，特佳為10以下。又， R^1 之烷基之碳數較佳為1以上，更佳為4以上，

進而較佳為6以上，特佳為8以上。上述上限及下限可任意地組合。例如可為：2~30、4~20、6~15、8~10。

R^1 之烷基可為鏈狀，亦可為環狀。於烷基為鏈狀之情形時，可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。基於合成之容易性之觀點而言，較佳為與氧原子鍵結之碳原子為一級碳原子之直鏈狀或支鏈狀烷基。基於材料之溶解性之觀點而言，較佳為與氧原子鍵結之碳原子為一級碳原子之支鏈狀烷基、或者與氧原子鍵結之碳原子為二級碳原子之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，更佳為與氧原子鍵結之碳原子為二級碳原子之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基，進而較佳為與氧原子鍵結之碳原子為二級碳原子之直鏈狀或支鏈狀烷基。

【0027】

基於材料之導電性之觀點而言， R^1 之芳基之碳數較佳為較少。因此， R^1 之芳基之碳數較佳為18以下，更佳為12以下，進而較佳為10以下，特佳為6。再者， R^1 之芳基之碳數之下限為6。例如可為：6~18、6~12、6~10、6。

R^1 之芳基可具有取代基，亦可不具有取代基。即， R^1 之芳基為未經取代或具有取代基之芳基。作為取代基，例如可例舉：烷基、烷氧基、羥基、胺基。

【0028】

$Y^1 \sim Y^4$ 可相同，亦可不同。尤其是，基於使用本發明之化合物所獲得之膜中容易採取層狀結構之觀點而言，較佳為 Y^1 及 Y^3 中之一者為氫原子，另一者為烷基、烷氧基或酯基，且 Y^2 及 Y^4 中之一者為氫原子，另一者為烷基、烷氧基或酯基。

基於合成之容易性之觀點而言，較佳為使 $Y^1 \sim Y^4$ 相對於M呈對稱，

即 Y^1 與 Y^2 較佳為相同， Y^3 與 Y^4 較佳為相同，其中尤其是基於吸收波長之長波長化之觀點而言，更佳為 Y^3 及 Y^4 為氫原子， Y^1 及 Y^2 為烷基、烷氧基或酯基，進而較佳為 Y^3 及 Y^4 為氫原子， Y^1 及 Y^2 為烷氧基。

又，作為另一態樣，基於取代基之朝向變得平行，更加容易採取層狀結構之觀點而言，較佳為使 $Y^1 \sim Y^4$ 相對於 M 呈非對稱，即較佳為 Y^2 及 Y^3 為氫原子， Y^1 及 Y^4 各自獨立地為烷基、烷氧基或酯基，更佳為 Y^2 及 Y^3 為氫原子， Y^1 及 Y^4 各自獨立地為烷基或烷氧基，進而較佳為 Y^2 及 Y^3 為氫原子， Y^1 及 Y^4 中之一者為烷基，另一者為烷氧基。

【0029】

通式(1)中， Z^1 及 Z^2 各自獨立地為氧原子或二氰基亞甲基。

關於化合物(1)，認為藉由使 Z^1 及 Z^2 為氧原子或二氰基亞甲基，而能夠成為受體部之拉電子性基。基於更加提高拉電子性之觀點而言， Z^1 及 Z^2 較佳為均為二氰基亞甲基。

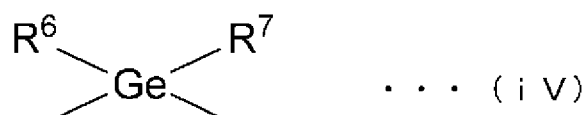
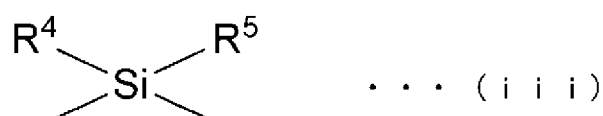
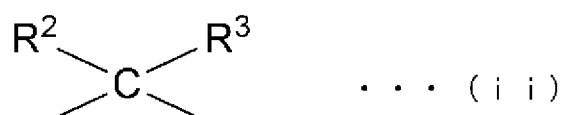
【0030】

通式(1)中， M 為經烷基或芳基取代之碳原子、經烷基或芳基取代之矽原子或經烷基或芳基取代之鍺原子。關於化合物(1)，認為藉由使 M 為經烷基或芳基取代之碳原子、經烷基或芳基取代之矽原子或經烷基或芳基取代之鍺原子，可提高溶解性。

經烷基或芳基取代之碳原子係由下述通式(ii)所表示。經烷基或芳基取代之矽原子係由下述通式(iii)所表示。經烷基或芳基取代之鍺原子係由下述通式(iv)所表示。

【0031】

[化4]



【0032】

通式(ii)~(iv)中， $R^2 \sim R^7$ 各自獨立地為烷基或芳基。

作為 $R^2 \sim R^7$ 之烷基，可例舉上述 $Y^1 \sim Y^4$ 之說明中所例示之 R^1 之烷基。

作為 $R^2 \sim R^7$ 之芳基，可例舉上述 $Y^1 \sim Y^4$ 之說明中所例示之 R^1 之芳基。

基於化合物(1)之合成之容易性之觀點而言，碳原子、矽原子及鍺原子所具有之2個烷基或芳基較佳為相同。

基於吸收波長之長波長化之觀點而言， M 較佳為經烷基或芳基取代之碳原子，更佳為經烷基取代之碳原子。

【0033】

化合物(1)較佳為通式(1)中之 X^1 、 X^4 、 X^5 及 X^8 為氫原子， X^2 、 X^3 、 X^6 及 X^7 為氰基， Y^3 及 Y^4 為氫原子， Y^1 及 Y^2 為烷氧基， Z^1 及 Z^2 為二氰基亞甲基， M 為經烷基取代之碳原子之化合物。

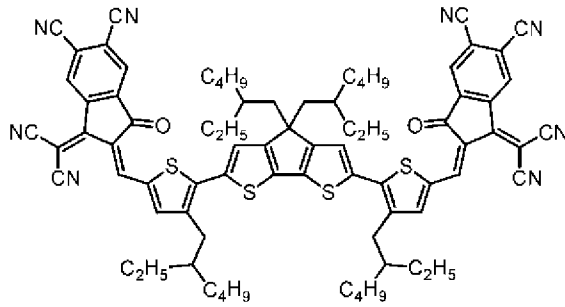
又，作為另一態樣，化合物(1)較佳為通式(1)中之 X^1 、 X^4 、 X^5 及 X^8 為氫原子， X^2 、 X^3 、 X^6 及 X^7 為氰基， Y^2 及 Y^3 為氫原子， Y^1 及 Y^4 各自獨立地為烷基或烷氧基， Z^1 及 Z^2 為二氰基亞甲基， M 為經烷基取代之碳原子之

化合物，其中尤其是 Y^1 及 Y^4 中之一者為烷基，另一者為烷氧基之化合物更佳，最佳為 Y^1 為烷氧基， Y^4 為烷基之化合物。

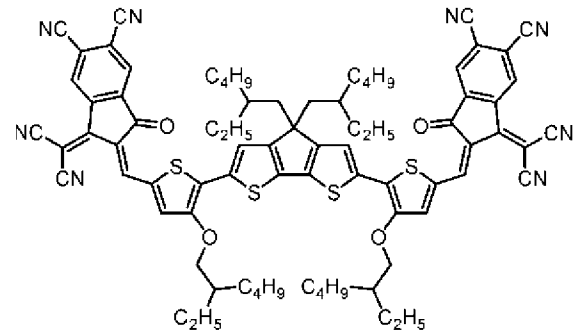
作為化合物(1)之具體例，可例舉下述式(1-1)~(1~60)所表示之化合物，但化合物(1)並不限定於其等。再者，於本說明書中，例如將下述式(1-1)所表示之化合物亦稱作「化合物(1-1)」。下述式(1-2)~(1~60)所表示之化合物亦如此。

【0034】

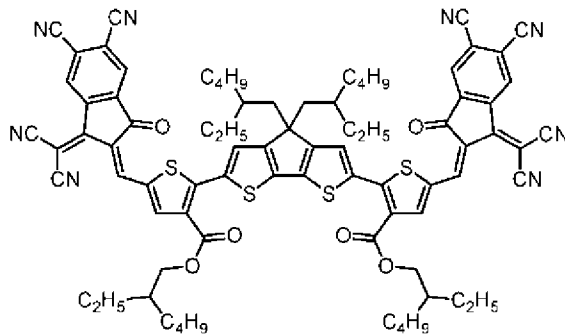
[化5]



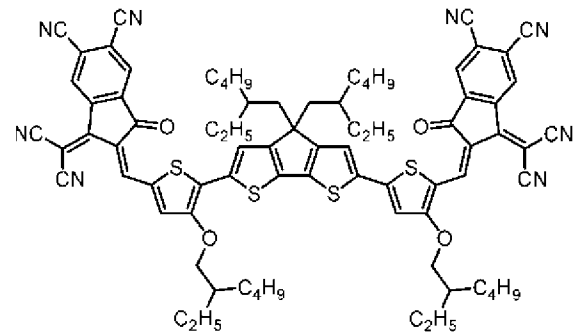
(1-1)



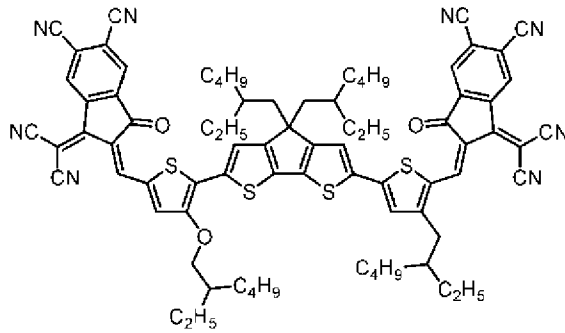
(1-2)



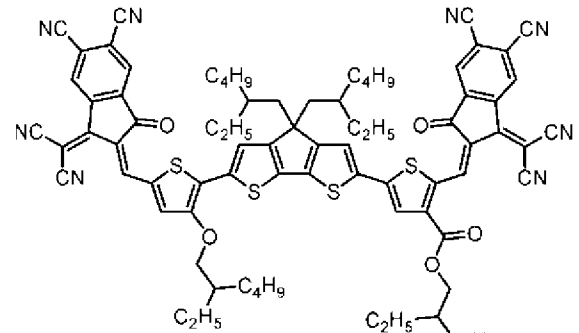
(1-3)



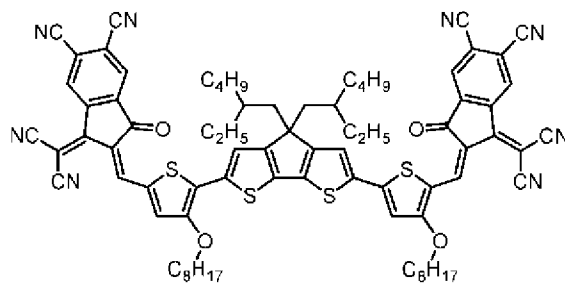
(1-4)



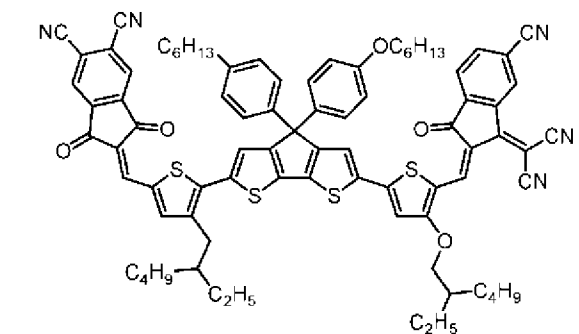
(1-5)



(1-6)



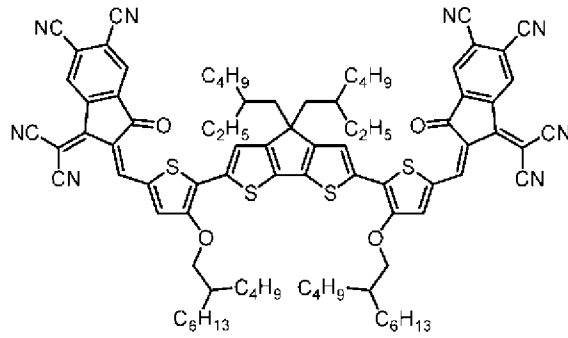
(1-7)



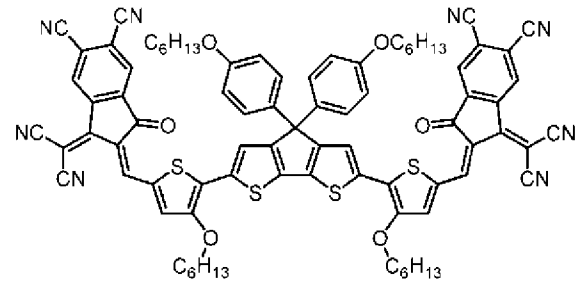
(1-8)

【0035】

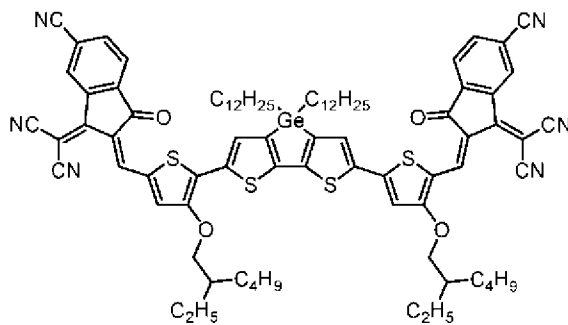
[化6]



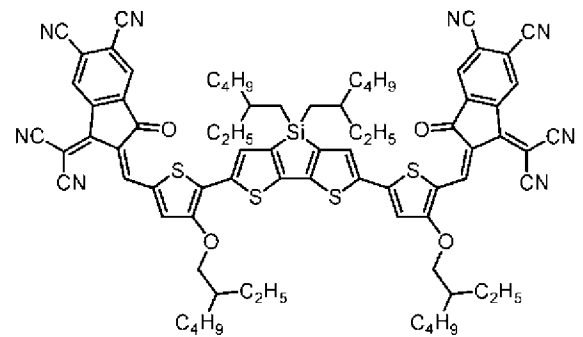
(1-9)



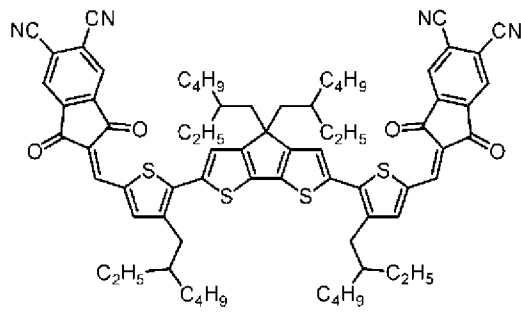
(1-10)



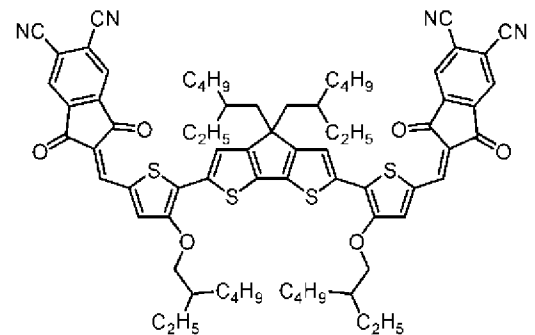
(1-11)



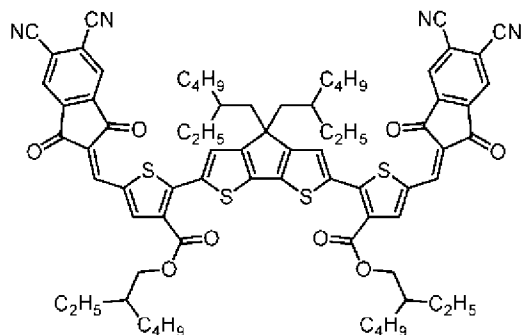
(1-12)



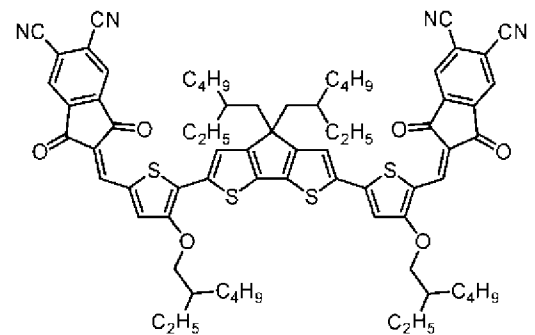
(1-13)



(1-14)



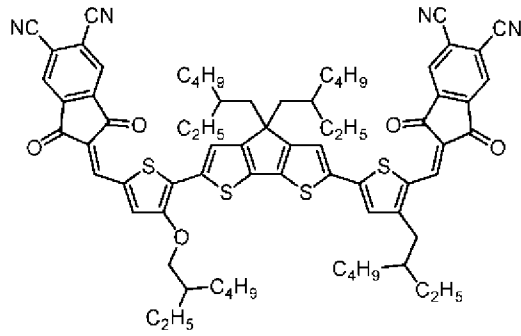
(1-15)



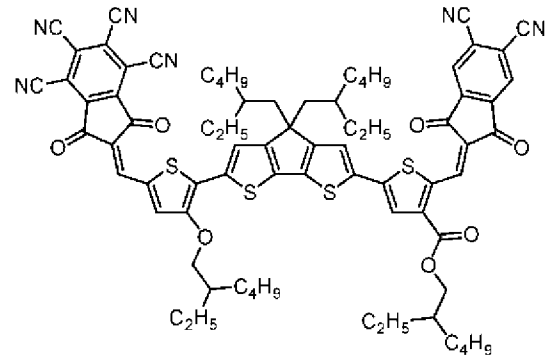
(1-16)

【0036】

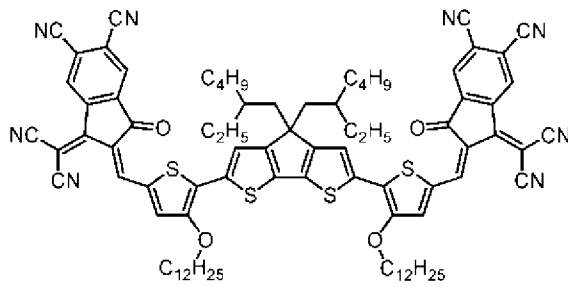
[化7]



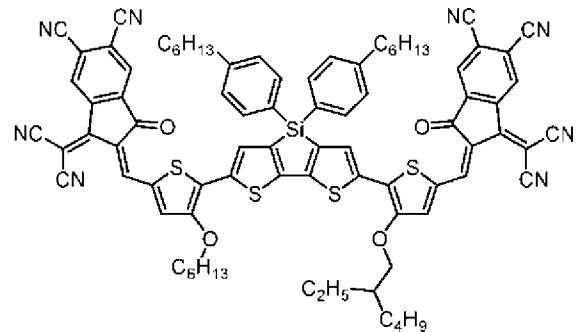
(1-17)



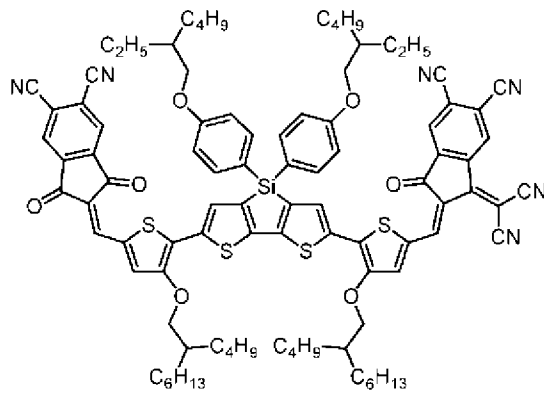
(1-18)



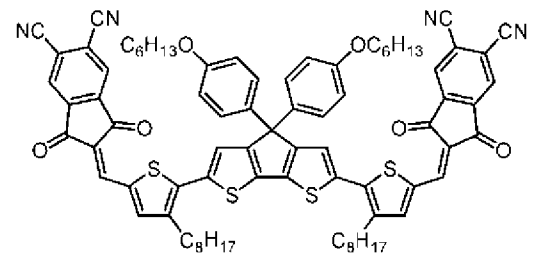
(1-19)



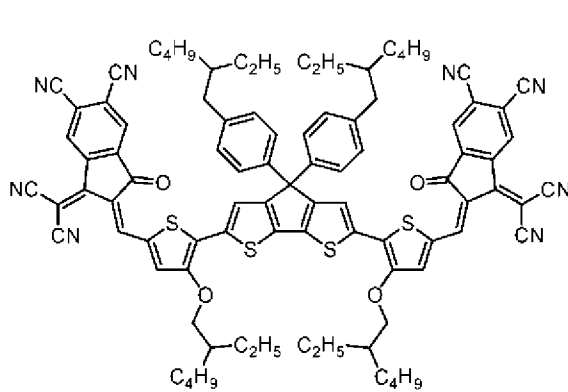
(1-20)



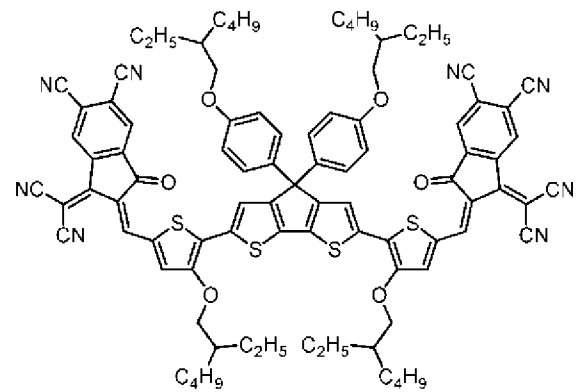
(1-21)



(1-22)



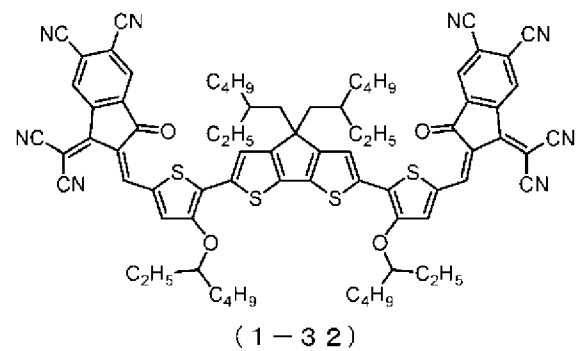
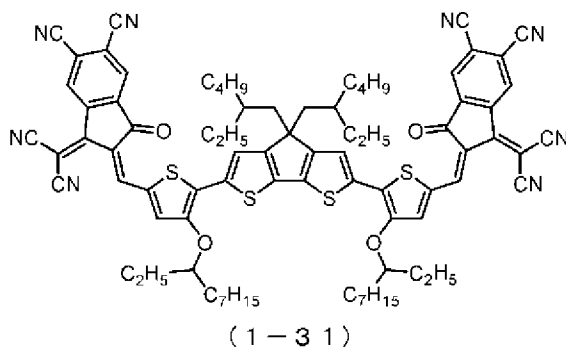
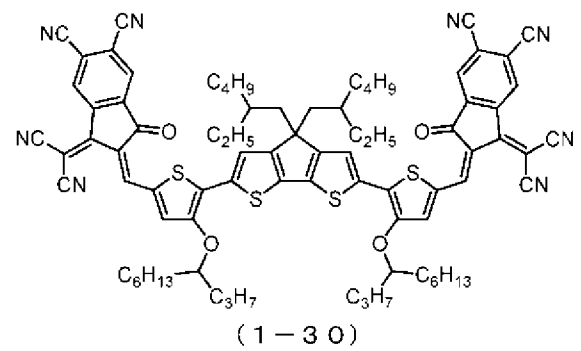
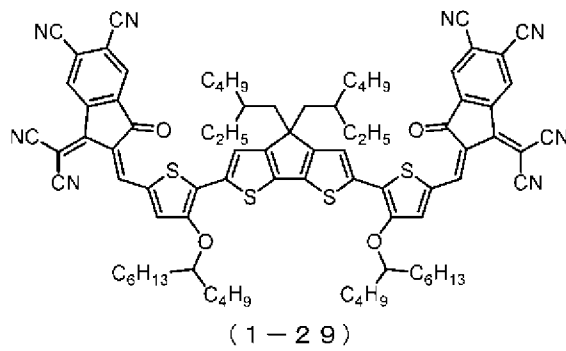
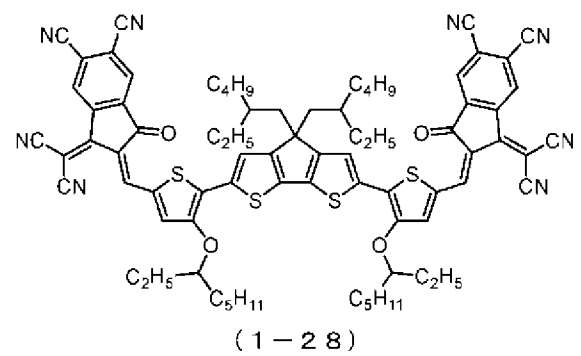
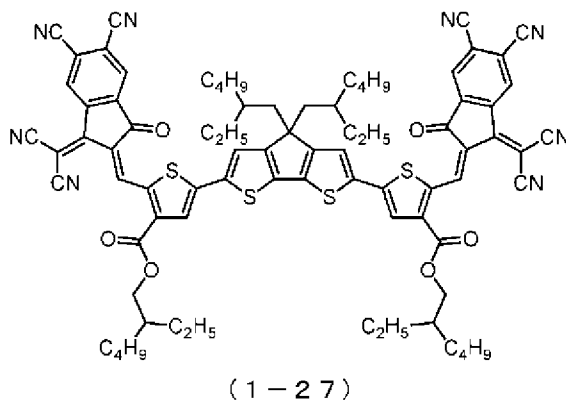
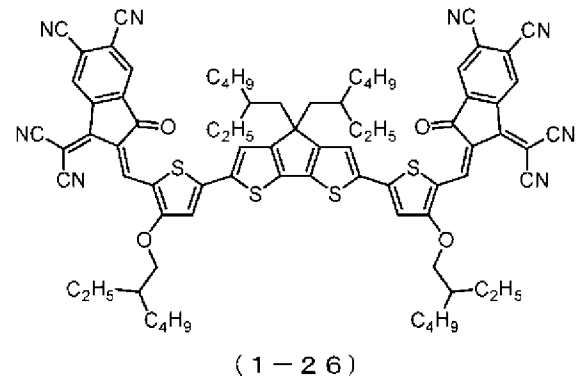
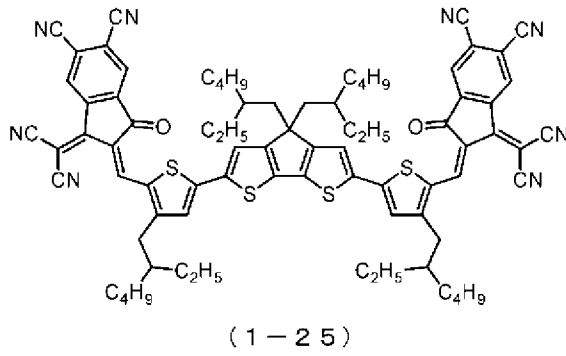
(1-23)



(1-24)

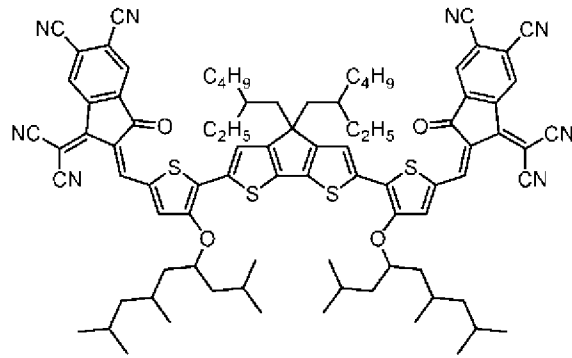
【0037】

[化8]

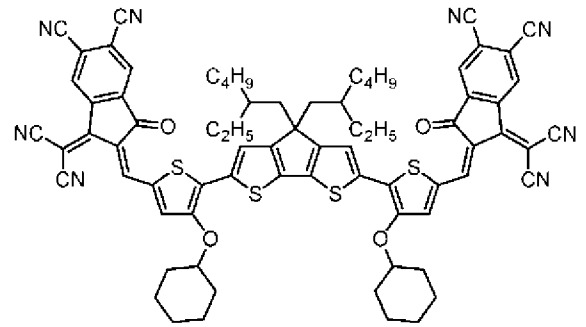


【0038】

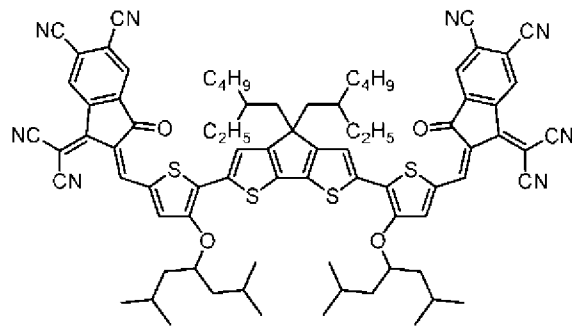
[化9]



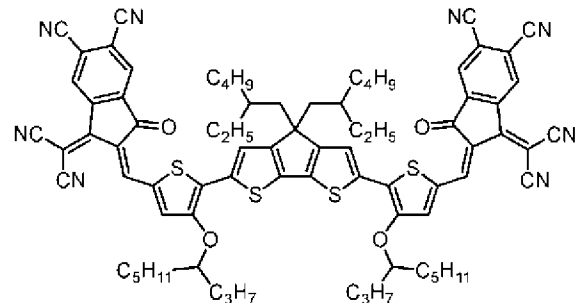
(1-33)



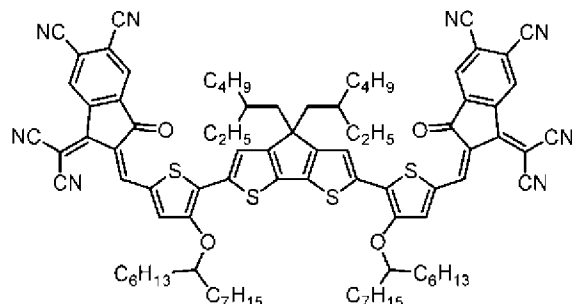
(1-34)



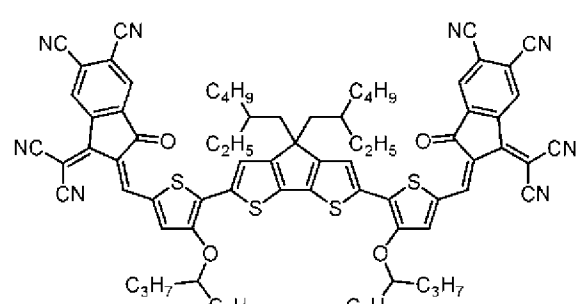
(1-35)



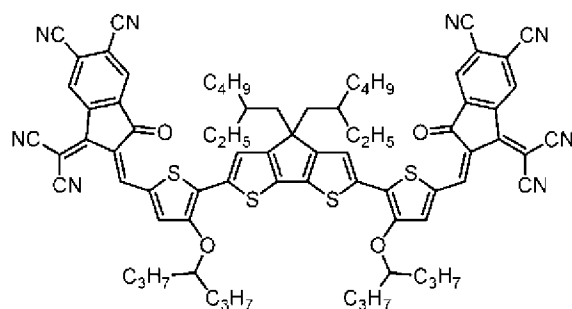
(1-36)



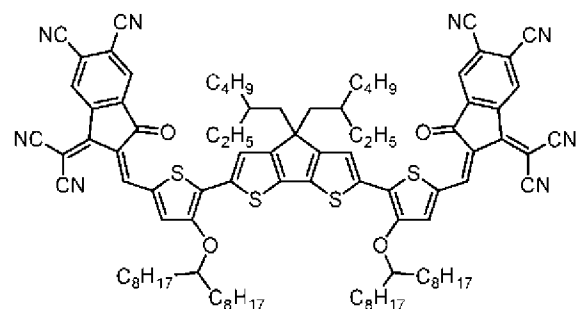
(1-37)



(1-38)



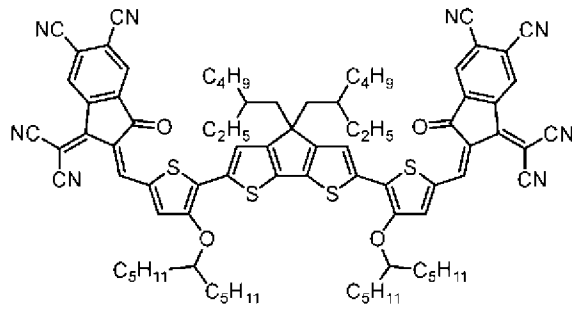
(1-39)



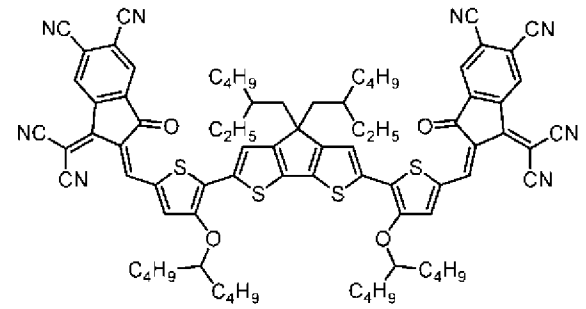
(1-40)

【0039】

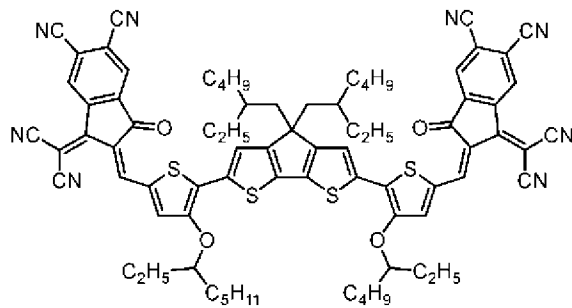
[化10]



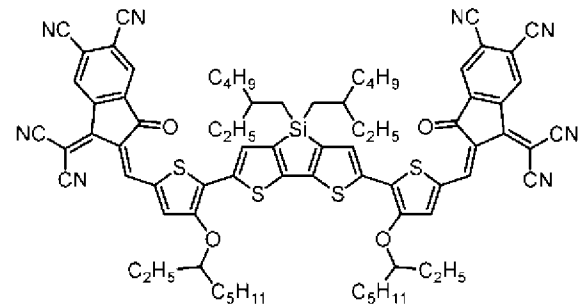
(1-41)



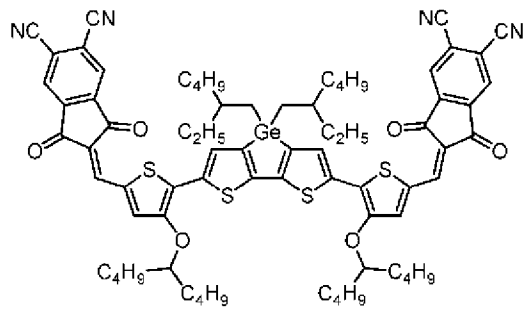
(1-42)



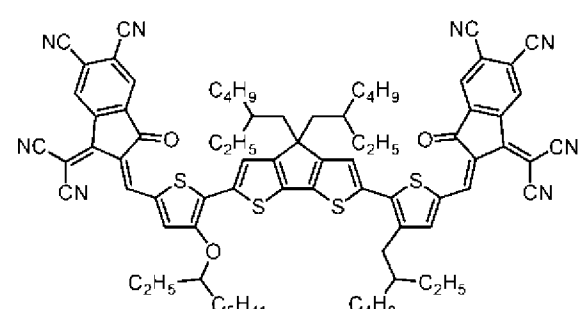
(1-43)



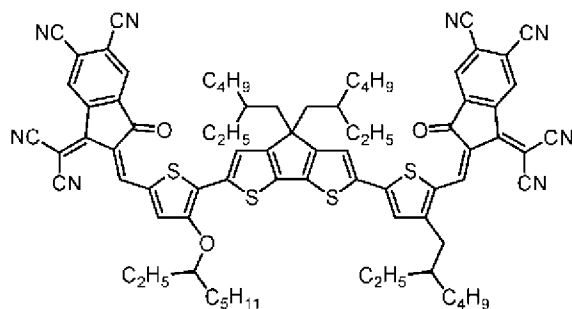
(1-44)



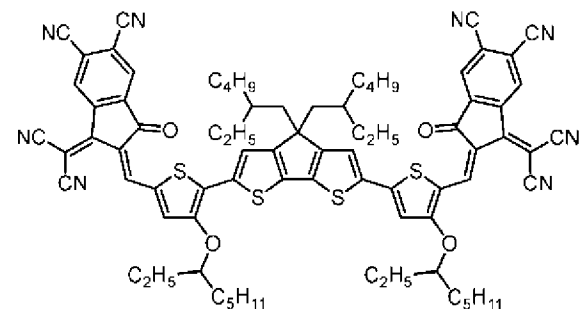
(1-45)



(1-46)



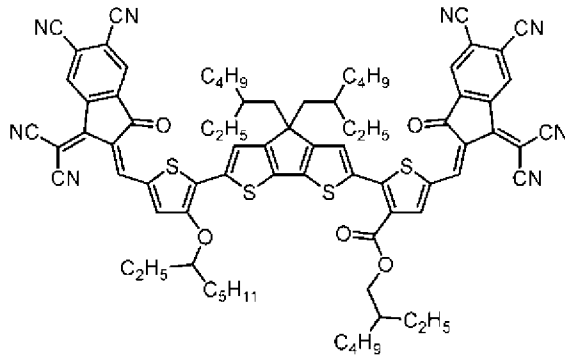
(1-47)



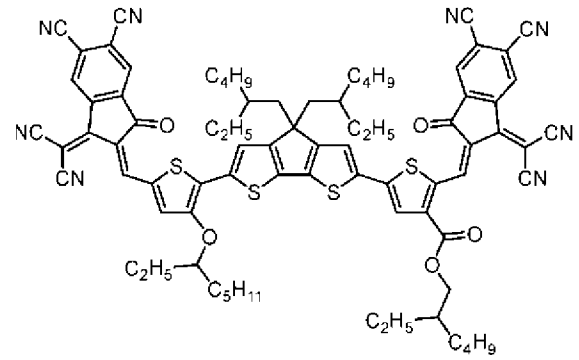
(1-48)

【0040】

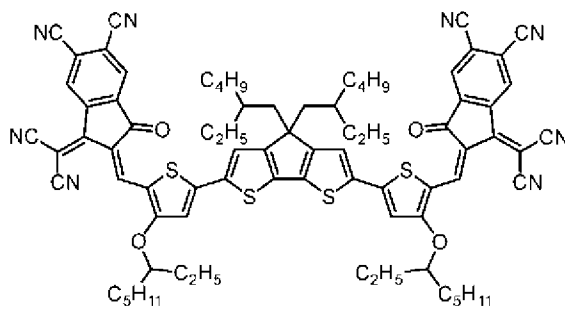
[化11]



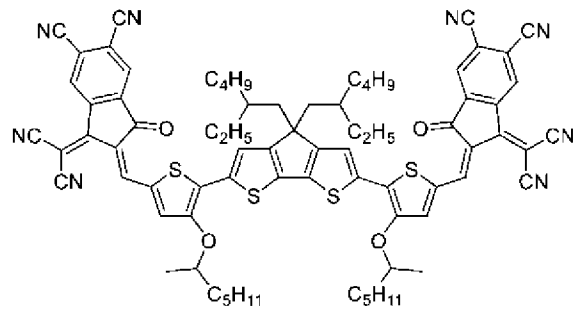
(1-49)



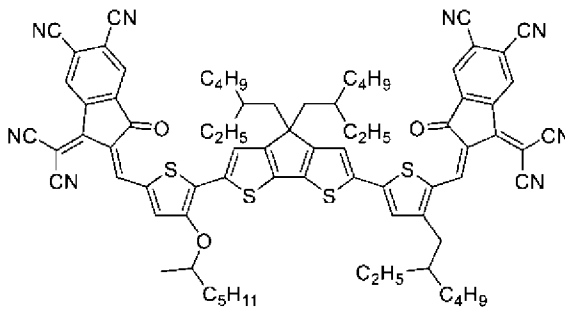
(1-50)



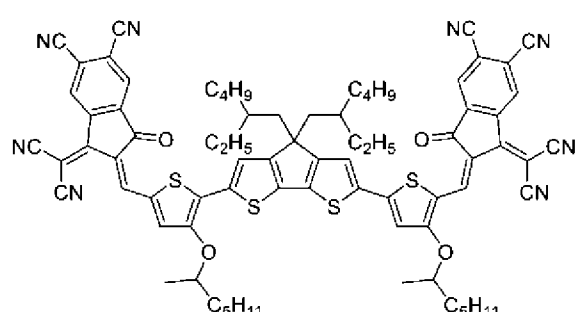
(1-51)



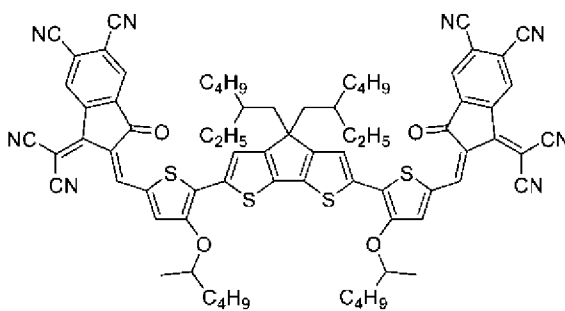
(1-52)



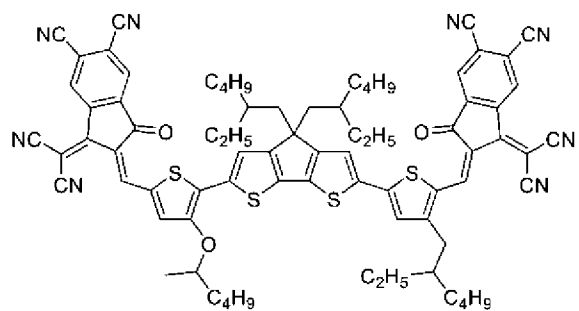
(1-53)



(1-54)



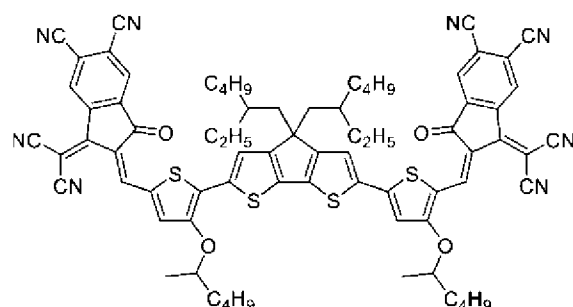
(1-55)



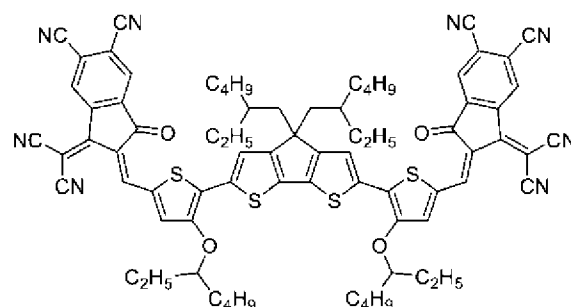
(1-56)

【0041】

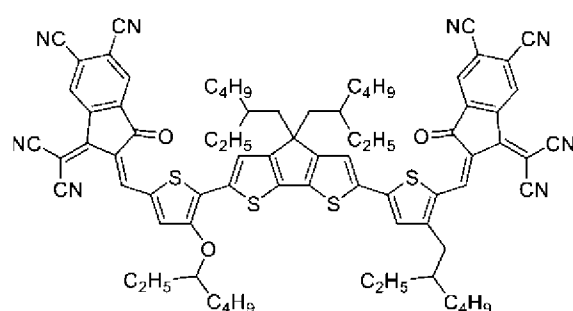
[化12]



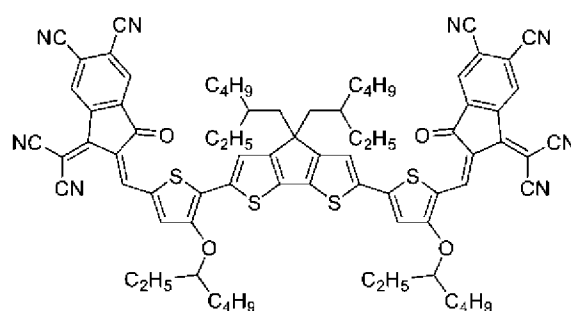
(1-57)



(1-58)



(1-59)



(1-60)

【0042】

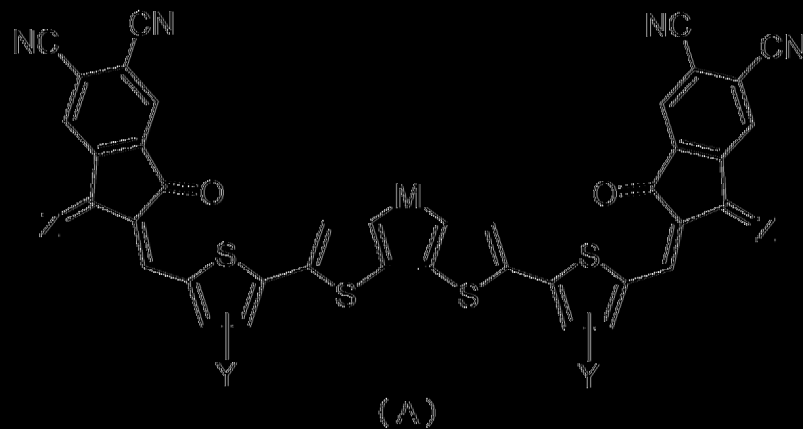
上述化合物之中， $Y^1 \sim Y^4$ 之至少1個為烷氧基，且該烷氧基中，與氧原子鍵結之烷基為直鏈狀、支鏈狀或環狀，且與氧原子鍵結之碳原子為二級碳原子之化合物(即，與噻吩環鍵結之烷氧基於1位處分支之化合物)之溶解性尤為優異。作為此類化合物，例如，可例舉化合物(1-28)~(1-60)。

【0043】

化合物(1)之製造方法並無特別限定，作為化合物(1)之製造方法之一例，對下式之化合物(A)之製造方法具體地進行說明。化合物(A)中之Y相當於化合物(1)之 $Y^1 \sim Y^4$ 之任一者，化合物(A)中之Z相當於化合物(1)之 Z^1 或 Z^2 。

[0044]

[化13]



[0045]

首先，使下式之化合物(B)與二異丙基醯胺鋰(LDA)於反應溶劑中進行反應後，進一步與N,N-二甲基甲醯胺進行反應，從而獲得下式之化合物(C)。

[0046]

[化14]



[0047]

此處，化合物(B)可利用公知之方法合成，亦可使用市售品。

關於原料之添加比，相對於化合物(B)，較佳為使LDA為0.9~1.5當量，較佳為使N,N-二甲基甲醯胺為0.9當量以上。再者，亦可使用N-甲醯基哌啶來代替N,N-二甲基甲醯胺。

作為反應溶劑，並無特別限定，只要是不與原料化合物反應之溶劑即可，例如可例舉：己烷等飽和脂肪族系烴溶劑；四氫呋喃(THF)、二乙

醚、環戊基甲醚、甲基第三丁基醚等醚系溶劑；甲苯、二甲苯等芳香族系烴溶劑等。

反應溫度較佳為 $-78 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

反應時間較佳為加入LDA後算起10分鐘至12小時，加入N,N-二甲基甲醯胺後算起10分鐘至12小時。

【0048】

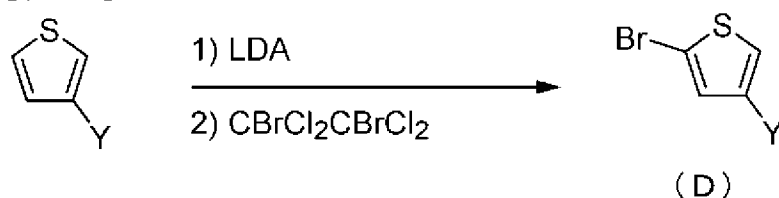
當製造化合物(A)時，亦可使用下式之化合物(E)來代替化合物(C)。化合物(E)係例如以如下方式獲得。

【0049】

即，首先，使下式之3位取代之噻吩與二異丙基醯胺鋰(LDA)於反應溶劑中進行反應後，進一步與1,2-二溴-1,1,2,2-四氯乙烷進行反應，而獲得下式之化合物(D)。

【0050】

[化15]



【0051】

此處，3位取代之噻吩可利用公知之方法合成，亦可使用市售品。

關於原料之添加比，相對於3位取代之噻吩，較佳為使LDA為0.9～1.5當量，較佳為使1,2-二溴-1,1,2,2-四氯乙烷為0.9當量以上。

作為反應溶劑，並無特別限定，只要為不與原料化合物反應之溶劑即可，例如可例舉：己烷等飽和脂肪族系烴溶劑；四氫呋喃(THF)、二乙醚、環戊基甲醚、甲基第三丁基醚等醚系溶劑；甲苯、二甲苯等芳香族系

烴溶劑等。

反應溫度較佳為 $-78\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

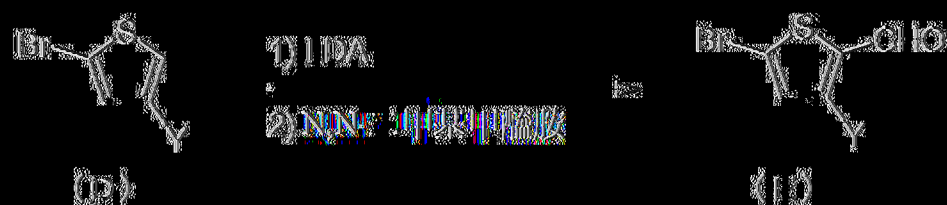
反應時間較佳為加入LDA後算起10分鐘至12小時、加入1,2-二溴-1,1,2,2-四氫乙烷後算起10分鐘至12小時。

[(0052)]

繼而，使化合物(D)與二異丙基醯胺鋰(LDA)於反應溶劑中進行反應後，進一步與N,N-二甲基甲醯胺進行反應，而獲得下式之化合物(E)。

[(0053)]

[化16]



[(0054)]

關於原料之添加比，相對於化合物(D)，較佳為使LDA為0.9~1.5當量，更佳為使N,N-二甲基甲醯胺為0.9當量以上。再者，亦可使用N-甲醯基哌啶來代替N,N-二甲基甲醯胺。

作為反應溶劑，並無特別限定，只要是不與原料化合物反應之溶劑即可，例如可例舉：己烷等飽和脂肪族系烴溶劑；四氫呋喃(THF)、二乙醚、環戊基甲醚、甲基第三丁基醚等醚系溶劑；甲苯、二甲苯等芳香族系烴溶劑。

反應溫度較佳為 $-78\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

反應時間較佳為加入LDA後算起10分鐘至12小時，加入N,N-二甲基甲醯胺後算起10分鐘至12小時。

[(0055)]

Negishi偶合、Kumada偶合、Hiyama偶合等進行反應。交叉偶合反應亦可於鈀觸媒、鎳觸媒、銅觸媒等觸媒之存在下進行。

於藉由Stille偶合反應使化合物(C)或化合物(E)與化合物(F)進行反應之情形時，關於原料之添加比，相對於化合物(F)，較佳為使化合物(C)或化合物(E)為1.9~3.0當量。於藉由Stille偶合反應使化合物(C)及化合物(E)與化合物(F)進行反應之情形時，關於原料之添加比，相對於化合物(F)，較佳為使化合物(C)及化合物(E)分別為0.9~1.1當量。又，當進行Stille偶合反應時，較佳為使用鈀觸媒，較佳為使觸媒中之鈀之含量為0.1~50 mol%。

作為反應溶劑，並無特別限定，只要為不與原料化合物反應之溶劑即可，例如可例舉：己烷等飽和脂肪族系烴溶劑；二乙醚、環戊基甲醚、四氫呋喃(THF)、1,4-二噁烷等醚系溶劑；甲苯、二甲苯等芳香族系烴溶劑；N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基亞砷、N-甲基-2-吡咯啉酮等。

反應溫度較佳為20°C至反應溶劑之回流溫度。

反應時間較佳為1~24小時。

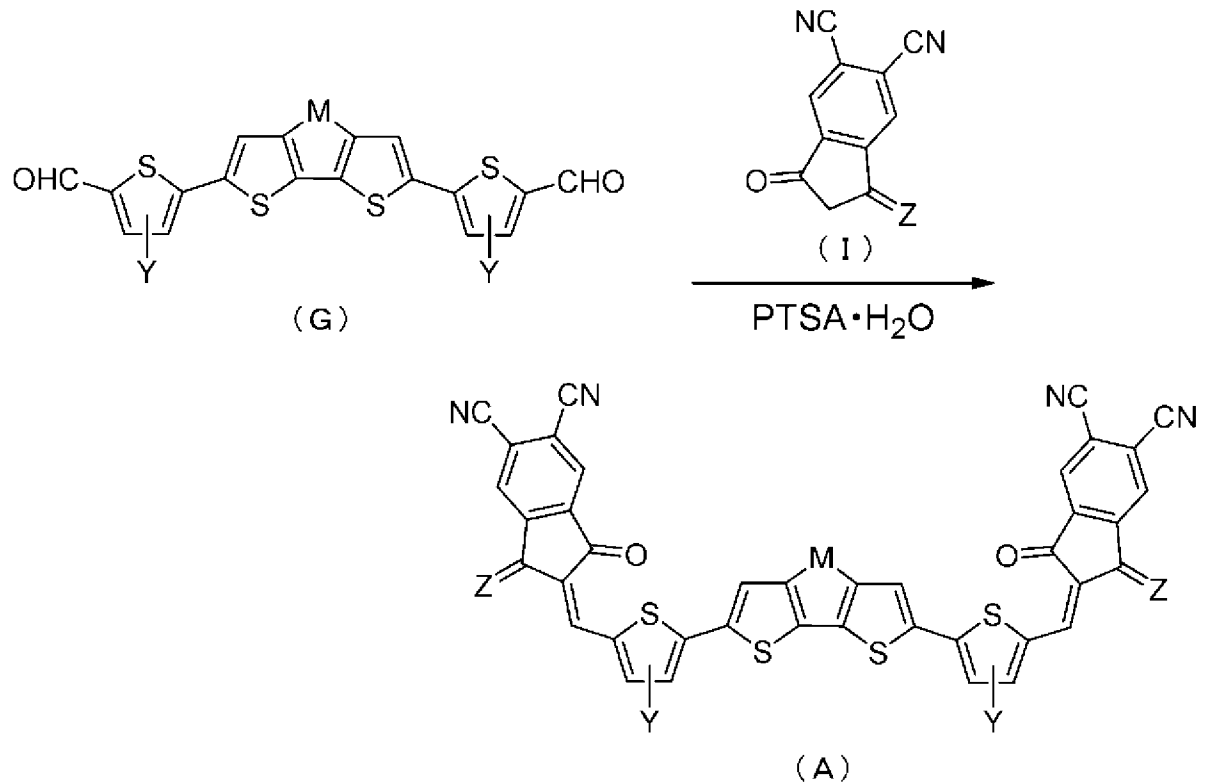
【0058】

繼而，於反應溶劑中，在酸觸媒之存在下使化合物(G)與化合物(I)進行反應，從而獲得化合物(A)。

化合物(A)之製造方法並無特別限定，例如可利用與下述公報中所記載之方法相同之方法製造化合物(A)，即日本專利特開2022-511781號公報、日本專利特開2023-500815號公報。具體製造條件之一例係如下所述。

【0059】

[化18]



【0060】

此處，化合物(I)可利用公知之方法(例如，日本專利特開2022-511781號公報、日本專利特開2023-500815號公報)合成。

作為酸觸媒，例如可例舉對甲苯磺酸水合物(PTSA·H₂O)。

關於原料之添加比，相對於化合物(G)，較佳為使化合物(I)為1.9～10當量。較佳為使對甲苯磺酸水合物為2.1～11當量。

作為反應溶劑，並無特別限定，只要為不與原料化合物反應之溶劑即可，例如可將甲苯、二甲苯等芳香族系烴溶劑混合於甲醇、乙醇等醇系溶劑等中來使用。

反應溫度較佳為室溫至回流溫度。

反應時間較佳為1～6小時。

【0061】

如此可製造化合物(A)。再者，此處，化合物(A)中之Y為化合物(1)之Y¹~Y⁴中之任一者，化合物(A)中之Z為化合物(1)之Z¹或Z²。

【0062】

由於本發明之化合物抑制光電轉換元件之暗電流，並且可使吸收波長進行長波長化，因此適宜作為用於光電轉換元件之n型半導體材料(光吸收材料及電子傳輸材料)。

本發明之化合物之用途並不限定於上述。例如，本發明之化合物由於發光性亦優異，因此亦可用於生物影像、有機EL(Electroluminescence，電致發光)、波長轉換膜、組合物用近紅外發光色素等。

【0063】

[組合物]

本發明之組合物含有上述化合物(1)。

化合物(1)可單獨地使用1種，亦可以任意比率及組合使用2種以上。

本發明之組合物中之化合物(1)之含量並無特別限定。但，於將本發明之組合物用於形成光電轉換元件之光電轉換層(活化層)之情形時，基於光吸收量之觀點而言，化合物(1)之含量較佳為較多，另一方面，基於載子平衡之觀點而言，化合物(1)之含量較佳為較少。因此，相對於本發明之組合物中之除了溶劑以外之所有成分之合計量(總質量)，化合物(1)之含量較佳為10質量%以上，更佳為25質量%以上，進而較佳為40質量%以上。又，相對於本發明之組合物中之除了溶劑以外之所有成分之合計量(總質量)，化合物(1)之含量較佳為100質量%以下，更佳為90質量%以下，進而較佳為75質量%以下，特佳為60質量%以下。上述上限及下限可

任意地組合。例如可為：10~100質量%、10~90質量%、25~75質量%、40~60質量%。

【0064】

本發明之組合物亦可進一步含有溶劑。含有化合物(1)與溶劑之組合物適宜作為用於形成光電轉換元件之光電轉換層(活化層)之油墨(活化層形成用組合物)。

作為溶劑，較佳為在不與化合物(1)反應之情況下使化合物(1)溶解之液體，例如可例舉：甲苯、二甲苯等芳香族系烴溶劑；二氯甲烷、氯仿等鹵素系溶劑。

於本發明之組合物含有溶劑之情形時，溶劑可單獨地使用1種，亦可以任意比率及組合使用2種以上。

於本發明之組合物含有溶劑之情形時，本發明之組合物中之化合物(1)之含量相對於本發明之組合物之總質量，較佳為0.1質量%以上，更佳為0.5質量%以上，進而較佳為1質量%以上。又，化合物(1)之含量相對於本發明之組合物之總質量，較佳為5質量%以下，更佳為3.5質量%以下，進而較佳為2質量%以下。上述上限及下限可任意地組合。例如可為：0.1~5質量%、0.5~3.5質量%、1~2質量%。

【0065】

於將本發明之組合物用作活化層形成用組合物之情形時，該組合物較佳為除了含有化合物(1)以外，進一步含有p型半導體材料。

作為p型半導體材料，並無特別限制，只要為用於有機光電轉換元件之光電轉換層者即可，例如可例舉文獻(ACS Energy Lett., 2019年, 第4卷, p.1401.、或Adv. Optical Mater., 2022年, 第10卷, p.2200747.)中所記載之

聚合物。

於本發明之組合物含有p型半導體材料之情形時，p型半導體材料可單獨地使用1種，亦可以任意比率及組合使用2種以上。

化合物(1)與p型半導體材料之質量比(化合物(1)/p型半導體材料)較佳為0.1以上，更佳為0.5以上，進而較佳為0.75以上。又，化合物(1)與p型半導體材料之質量比較佳為3以下，更佳為2以下，進而較佳為1.5以下。上述上限及下限可任意地組合。例如可為：0.1~3、0.5~2、0.75~1.5。

【0066】

只要在不損害本發明之效果之範圍內，則本發明之組合物亦可視需要進一步含有除了化合物(1)、p型半導體材料及溶劑以外之成分(任意成分)。

作為任意成分，例如可例舉：1,8-二碘辛烷、1-氯萘。

於本發明之組合物含有任意成分之情形時，任意成分可單獨地使用1種，亦可以任意比率及組合使用2種以上。

於含有任意成分之情形時，基於使含有任意成分所產生之效果更加容易表現之觀點而言，任意成分較佳為較多。另一方面，使本發明之組合物容易維持適宜作為光電轉換元件之物性之觀點而言，化合物(1)之含量較佳為較多。因此，於本發明之組合物含有任意成分之情形時，相對於本發明之組合物中之除了溶劑以外之所有成分之合計量(總質量)，任意成分之含量較佳為0.1質量%以上，更佳為0.3質量%以上。又，相對於本發明之組合物中之除了溶劑以外之所有成分之合計量(總質量)，任意成分之含量較佳為2質量%以下，更佳為1質量%以下。上述上限及下限可任意地組合。例如可為：0.1~2質量%、0.3~1質量%。

【0067】

本發明之組合物例如可藉由於溶劑中使化合物(1)、與視需要之p型半導體材料及任意成分之1種以上溶解而獲得。又，藉由將溶劑自所獲得之該組合物中去除，可獲得不含溶劑之本發明之組合物。

【0068】

本發明之組合物適宜作為用於形成光電轉換元件之光電轉換層(活化層)之油墨(活化層形成用組合物)。

【0069】

[膜]

本發明之膜係含有上述化合物(1)之膜，亦稱為有機薄膜。

本發明之膜例如可藉由上述之使溶劑自包含溶劑之本發明之組合物去除而獲得。具體而言，可藉由將包含溶劑之本發明之組合物塗佈於基材上後使其乾燥而獲得。

膜中之化合物(1)之含量與上述相對於本發明之組合物中之除了溶劑以外之所有成分之合計量(總質量)之化合物(1)之含量相同。即，相對於膜之總質量，化合物(1)之含量較佳為10質量%以上，更佳為25質量%以上，進而較佳為40質量%以上。又，相對於膜之總質量，化合物(1)之含量較佳為100質量%以下，更佳為90質量%以下，進而較佳為75質量%以下，特佳為60質量%以下。上述上限及下限可任意地組合。例如可為：10～100質量%、10～90質量%、25～75質量%、40～60質量%。

【0070】

基於光吸收量之觀點而言，膜厚較佳為較厚。另一方面，基於將本發明之膜用作光電轉換元件之光電轉換層(活化層)時之外部量子效率

(EQE)之觀點而言，膜厚較佳為較薄。因此，膜厚較佳為10 nm以上，更佳為100 nm以上。又，膜厚較佳為2000 nm以下，更佳為1000 nm以下。上述上限及下限可任意地組合。例如可為：10～2000 nm、100～1000 nm。膜厚可根據塗佈於基材之組合物之塗佈量來調整。

【0071】

組合物之塗佈方法並無特別限定，例如可例舉：刷塗、棒式塗佈、噴塗、浸漬塗佈、旋轉塗佈、淋幕式塗佈。

塗佈後之乾燥溫度較佳為20～250℃。

乾燥時間較佳為10分鐘～5小時。

【0072】

本發明之膜適宜作為光電轉換元件之光電轉換層(活化層)。

【0073】

[光電轉換元件]

本發明之光電轉換元件係具備上述本發明之膜之元件，亦稱為有機光電轉換元件。具體而言，本發明之光電轉換元件具備光本發明之膜作為電轉換層(活化層)。

光電轉換元件之結構可採用公知之有機光電轉換元件之結構。例如可參考日本專利特開2007-324587號公報。具體結構並無特別限定，例如可例舉具有光電轉換層(活化層)被一對電極夾持之積層結構之元件。

【0074】

以下，參考圖1，對本發明之光電轉換元件之一例進行說明。

再者，以下之說明中所使用之各圖式中，為了容易理解其特徵，方便起見，有時將作為特徵之部分放大來表示，各構成要素之尺寸比率等有

時與實際不同。又，以下之說明中所例示之材料、尺寸等僅為一例，本發明並不限定於其等，在不改變其主旨之範圍內能夠適當地變更來實施。

【0075】

圖1所示之光電轉換元件10具有於透明基板11上依序積層透明電極12、電洞傳輸層13、光電轉換層14、電子傳輸層15、及金屬電極16之結構。

再者，電洞傳輸層13與電子傳輸層15之位置可交換。即，光電轉換元件亦可為於透明基板上依序積層透明電極、電子傳輸層、光電轉換層(活化層)、電洞傳輸層、及金屬電極之結構。

【0076】

作為透明基板11，可例舉於450 nm以上之可見光下平均透過率為80%以上之基材。

作為形成透明基板11之材料，例如可例舉：玻璃；聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚苯硫醚等塑膠。

【0077】

作為透明電極12，可例舉於450 nm以上之可見光下平均透過率為80%以上之電極。

作為形成透明電極12之材料，並無特別限定，只要可形成透明電極12即可，例如可例舉：摻錫之銦氧化物(ITO)、摻鋅之銦氧化物(IZO)、摻鎢之銦氧化物(IWO)、氧化鋅鋁(AZO)、氧化銦(In_2O_3)、氧化鋅(ZnO)、氧化鈦(TiO_2)。

【0078】

金屬電極16係與透明電極12成對之電極。

構成金屬電極16之材料並無特別限定，例如可例舉：金、鉑、銀、鋁、鎳、鈦、鎂、鈣、鋇、鈉、鉻、銅及鈷等金屬或其合金。

金屬電極16較佳為透明電極或反射電極。即，光電轉換元件較佳為光電轉換層(活化層)被一對電極(透明電極或金屬電極)夾持之積層結構，更佳為電子傳輸層、光電轉換層(活化層)及電洞傳輸層被一對電極(透明電極或金屬電極)夾持之積層結構。於一對電極為一對透明電極之情形時，形成電極之材料可為相同種類，亦可為不同種類。

金屬電極16之膜厚並無特別限定，基於提高透明性之觀點而言，較佳為10 nm左右。又，於要求透明性之情形時，例如若出於耐久性之考慮，則較佳為40 nm以上，更佳為100 nm以上。

【0079】

透明電極12及金屬電極16之形成方法並無特別限定，例如可藉由真空蒸鍍、濺鍍等乾式製程；使用導電性油墨等之濕式製程來形成。

【0080】

於設置電洞傳輸層13及電子傳輸層15之情形時，其構成構件與製造方法並無特別限制，可使用公知之技術。例如可使用國際公開第2013/171517號、國際公開第2013/180230號、日本專利特開2012-191194號公報中所記載之構件及其製造方法。

【0081】

光電轉換層14係吸收光而使電荷分離之層。

本發明之光電轉換元件之光電轉換層14係含有上述本發明之化合物(1)之層。更加具體而言係上述本發明之膜。

光電轉換層14例如可藉由將上述本發明之組合物塗佈於電洞傳輸層

13等位於光電轉換層14之下方之層上後，使其乾燥而形成。

【0082】

光電轉換元件10例如可藉由於透明基板11上依序形成透明電極12、電洞傳輸層13、光電轉換層14、電子傳輸層15、及金屬電極16而獲得。

【0083】

本發明之光電轉換元件中，由於光電轉換層14含有化合物(1)，故而抑制暗電流，並且同時可使吸收波長進行長波長化，且於長波長一側具有較高之感測感度。

【0084】

[CMOS圖像感測器]

本發明之CMOS圖像感測器具備上述本發明之光電轉換元件。

CMOS圖像感測器之結構可採用公知之CMOS圖像感測器之結構。具體而言，並無特別限定，例如可參考日本專利特開2021-57422號公報。更加具體而言，可例舉於矽基板等基板上依序積層金屬配線、本發明之光電轉換元件、彩色濾光片、微透鏡之結構之CMOS圖像感測器。

[實施例]

【0085】

以下，根據實施例，對本發明進一步詳細地進行說明，但以下之實施例並不限定本發明之範圍。

【0086】

[化合物(1-1)之合成]

利用公知文獻(ACS Energy Lett., 2019年, 第4卷, p.1401.)中所記載之方法合成下式之化合物(G-1)。

另外，利用日本專利特開2023-500815號公報中所記載之方法合成下式之化合物(I-1)。

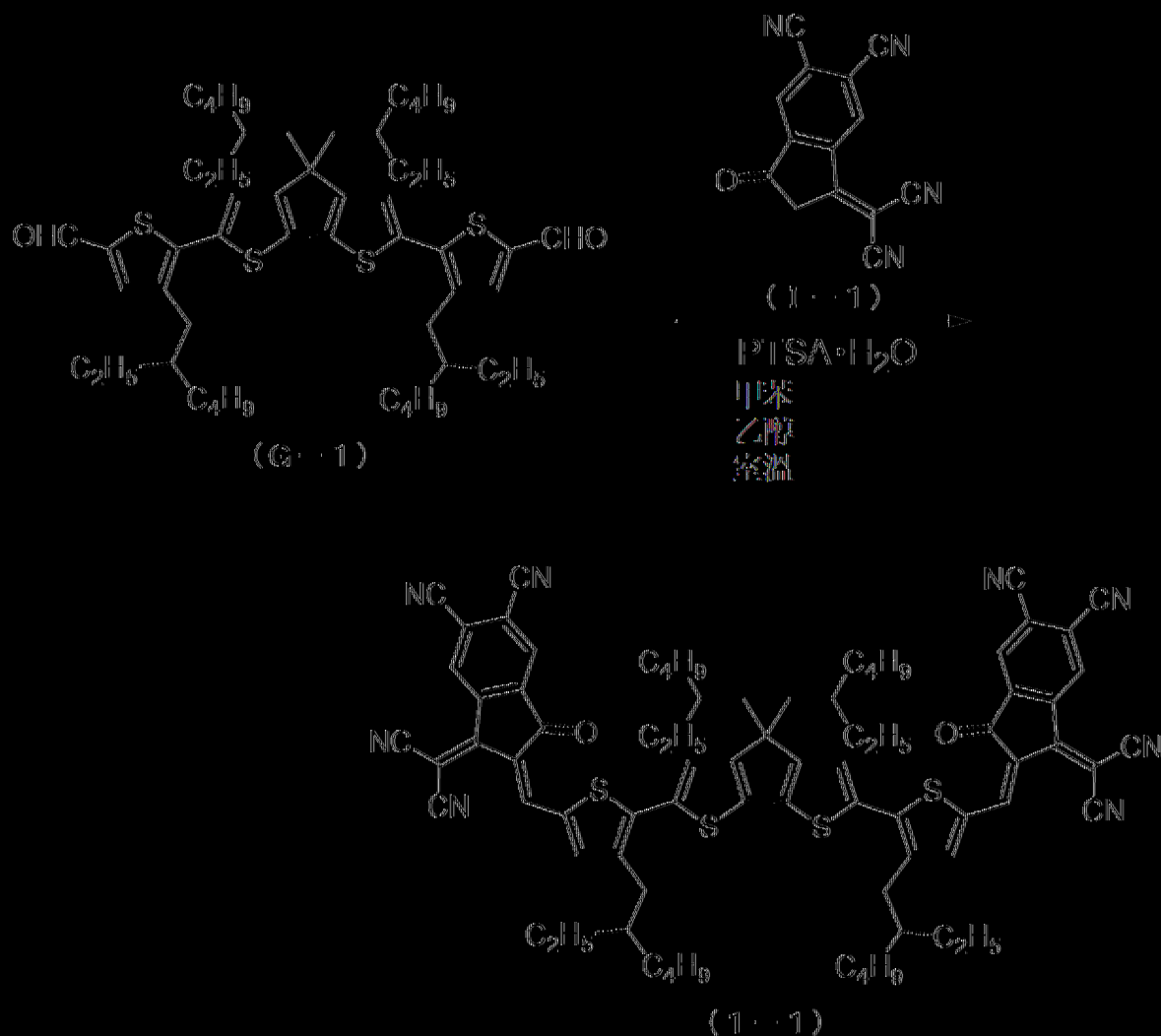
將化合物(G-1)0.100 g(0.12 mmol)、與化合物(I-1)0.144 g(0.59 mmol)裝入反應容器中，於其中加入甲苯2.9 mL及乙醇5.8 mL使其等溶解後，添加對甲苯磺酸一水合物0.168 g(0.89 mmol)，於室溫下攪拌3.5小時。放冷後，利用乙酸乙酯與水萃取有機層，利用硫酸鈉使萃取物乾燥後，藉由過濾將固形物成分去除，對去除了固形物成分之溶液之溶劑進行蒸餾去除，而獲得固體。利用矽膠層析法對該固體進行精製，將所獲得之固體分散於甲醇中，並進行過濾，而獲得作為黑色固體之化合物0.068 g(產率44%)。

根據¹H-NMR分析，確定到所獲得之化合物為化合物(1-1)。¹H-NMR之測定資料係如下所示。

¹H-NMR (400 MHz, 溶劑: CDCl₃, ppm): δ 8.80 (s, 2H), 8.78 (s, 2H), 7.96-7.97 (s, 2H), 7.66 (br. s., 2H), 7.46-7.51 (m, 2H), 2.84 (d, 4H), 1.96-2.06 (m, 4H), 1.79 (br. s., 2H), 1.25-1.44 (m, 16H), 0.90-1.04 (m, 28H), 0.72-0.75 (m, 8H), 0.67 (t, 6H).

[0087]

[化19]



[0088]

[化合物(1-2)之合成]

利用公知文獻(Adv. Energy Mater., 2018年, 第8卷, p.1801212.)中所記載之方法合成下式之化合物(G-2)。

另外, 利用日本專利特開2023-500815號公報中所記載之方法合成下式之化合物(I-1)。

將化合物(G-2)0.244 g(0.29 mmol)、與化合物(I-1)0.350 g(1.43 mmol)裝入反應容器中, 於其中加入甲苯1.0 ml及乙醇14 ml使其等溶解

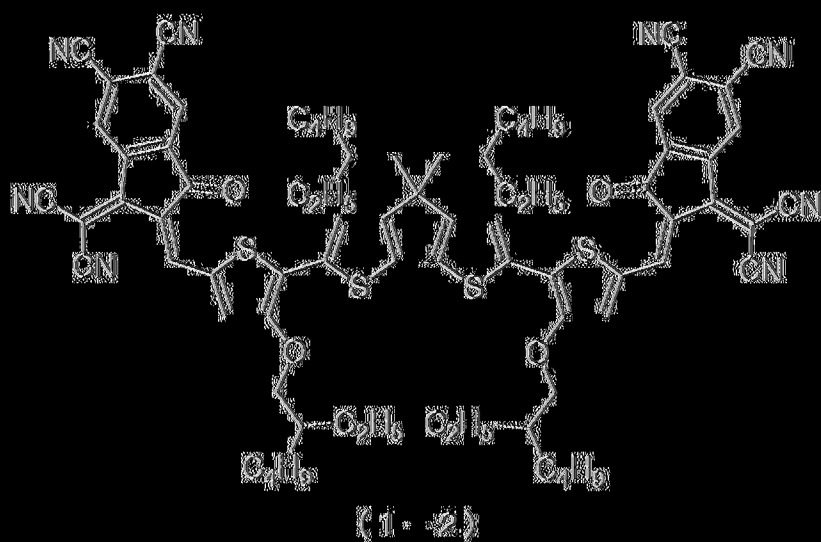
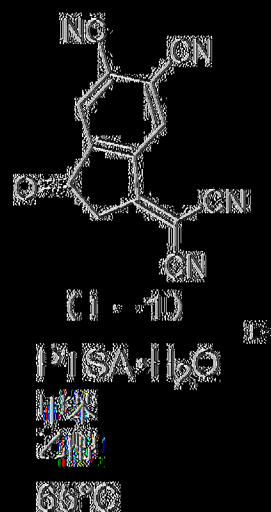
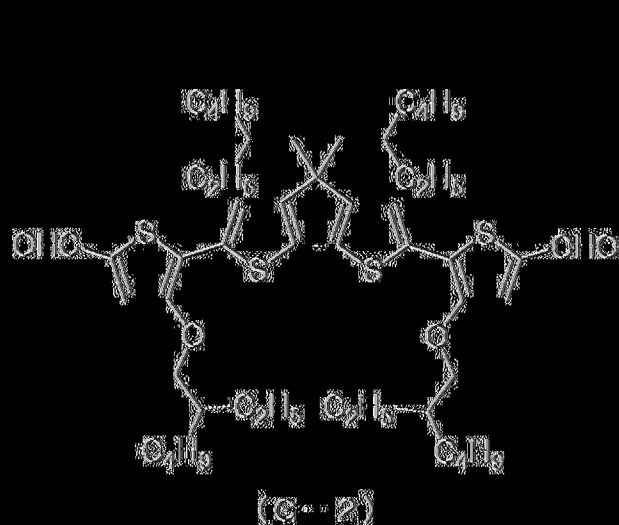
後，添加對甲苯磺酸一水合物0.409 g(2.15 mmol)，於65°C下攪拌1小時。放冷後，利用乙酸乙酯與水萃取有機層，利用硫酸鈉使萃取物乾燥後，藉由過濾將固形物成分去除，對去除了固形物成分之溶液之溶劑進行蒸餾去除，而獲得固體。將所獲得之固體分散於乙醇中，並進行過濾，而獲得作為黑色固體之化合物0.288 g(產率77%)。

根據¹H-NMR分析，確定了所獲得之化合物為化合物(1-2)。¹H-NMR之測定資料係如下所示。

¹H-NMR (400 MHz, 溶劑: CDCl₃, ppm): δ 8.75 (s, 2H), 8.73 (s, 2H), 7.92 (s, 2H), 7.63-7.64 (m, 2H), 7.51 (br. s., 2H), 4.17 (d, 4H), 1.87-2.03 (m, 6H), 1.57-1.69 (m, 8H), 1.40-1.42 (m, 8H), 0.89-1.05 (m, 28H), 0.70-0.74 (m, 8H), 0.65 (t, 6H).

[0089]

[化20]



[0090]

[化合物(1-5)之合成]

利用公知文獻(Adv. Mater., 2016年, 第28卷, p.8283.)中所記載之方法合成下式之化合物(C-1)。

另外, 利用中國專利申請公開第115057995號說明書中所記載之方法合成下式之化合物(1-1)。

另外, 利用公知文獻(Macromolecules, 2007年, 第40卷, p.1981.)中所記載之方法合成下式之化合物(1-1)。

第42頁(發明說明書)

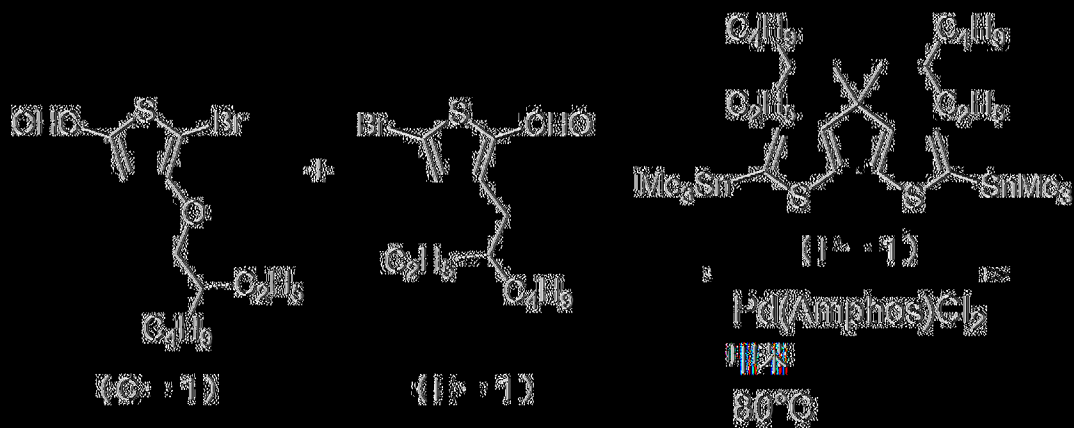
將化合物(C-1)0.219 g(0.69 mmol)、化合物(E-1)0.229 g(0.76 mmol)、化合物(F-1)0.500 g(0.69 mmol)、及Pd(Amphos)Cl₂ 0.024 g(0.034 mmol)裝入反應容器中，抽真空後進行氬氣置換。於其中加入甲苯6.3 mL後，於80°C下加熱攪拌2小時。放冷後，於減壓下將溶劑去除後，利用矽膠管柱層析法進行精製，而獲得化合物0.290 g(產率44%)。

根據¹H-NMR分析，確定了所獲得之化合物為化合物(G-3)。¹H-NMR之測定資料係如下所示。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 9.96 (s, 1H), 9.76 (s, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.31-7.32 (m, 1H), 7.20-7.21 (m, 1H), 7.00 (s, 1H), 4.11 (d, 2H), 2.85 (d, 2H), 1.82-1.95 (m, 5H), 1.50-1.67 (m, 5H), 1.31-1.40 (m, 12H), 0.83-1.02 (m, 28H), 0.61-0.76 (m, 14H).

(0091)

[化21]



(0092)

另外，利用日本專利特開2023-500815號公報中所記載之方法合成下式之化合物(I-1)。

將化合物(G-3)0.070 g(0.08 mmol)、與化合物(I-1)0.10 g(0.40 mmol)裝入反應容器中，於其中加入甲苯6.0 mL及乙醇8 mL使其等溶解後，添加對甲苯磺酸一水合物0.120 g(0.60 mmol)，於65°C下攪拌3小時。放冷後，於其中注入碳酸氫鈉水溶液。藉由分液操作來萃取有機層，利用硫酸鈉將萃取物乾燥後，藉由過濾將固形物成分去除，對去除了固形物成分之溶液之溶劑進行蒸餾去除，而獲得固體。將所獲得之固體分散於甲醇中，並進行過濾，而獲得作為黑色固體之化合物0.10 g(產率92%)。

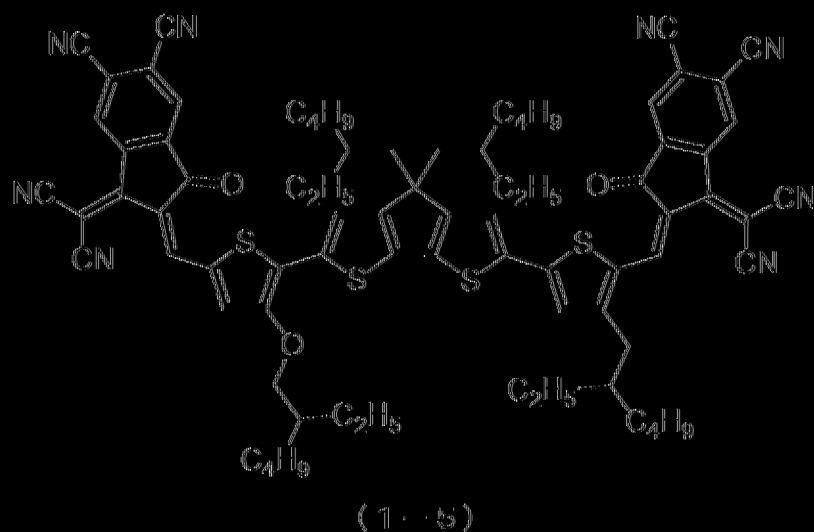
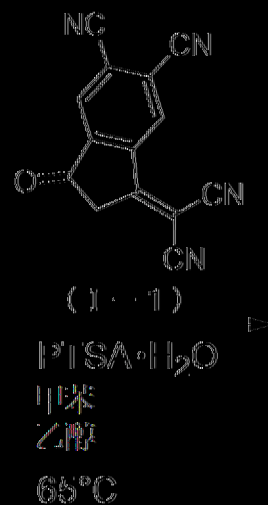
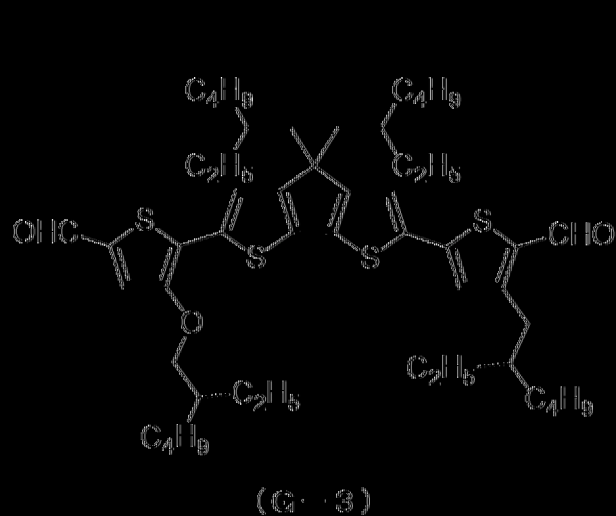
第44頁(發明說明書)

根據¹H-NMR分析，確定了所獲得之化合物為化合物(1-5)。¹H-NMR之測定資料係如下所示。

¹H-NMR (400 MHz, 溶劑: CDCl₃, ppm): δ 8.98 (s, 1H), 8.77 (s, 1H), 8.75 (s, 1H), 8.73 (s, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.63-7.64 (m, 1H), 7.52-7.53 (m, 2H), 7.24 (s, 1H), 4.17 (d, 2H), 2.92 (d, 2H), 1.87-2.04 (m, 5H), 1.53-1.74 (m, 5H), 1.28-1.41 (m, 12H), 0.87-1.05 (m, 28H), 0.64-0.73 (m, 14H).

[(0093)]

[化:22]



[(0094)]

[化合物(1-28)之合成]

利用與公知文獻(New J. Chem., 2020年, 第44卷, p.8032.)中所記載之方法相同之方法合成3-[(1-乙基己基)氧基]噻吩(¹H-NMR (400 MHz, 溶劑: CDCl₃, ppm): δ 7.14 (dd, 1H), 6.74 (dd, 1H), 6.21 (dd, 1H), 4.00 (quin, 1H), 1.71-1.58 (m, 4H), 1.50-1.28 (m, 6H), 0.95 (t, 3H), 0.88 (t, 3H))。

使用所獲得之3-[(1-乙基己基)氧基]噻吩, 利用與公知文獻(J. Mater.

Chem. A, 2020年, 第8卷, p.5163.)中所記載之方法相同之方法合成4-[(1-乙基己基)氧基]-2-噻吩甲醛($^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 溶劑: CDCl_3 , ppm): δ 9.81 (s, 1H), 7.40 (dd, 1H), 6.73 (m, 1H), 4.03 (quin, 1H), 1.72-1.57 (m, 4H), 1.45-1.29 (m, 6H), 0.96 (t, 3H), 0.87 (t, 3H))。

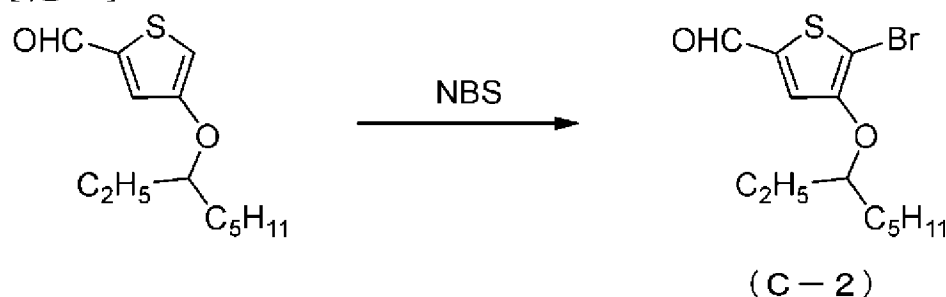
繼而, 將4-[(1-乙基己基)氧基]-2-噻吩甲醛4.99 g(20.7 mmol)溶解於乙腈(40 mL)中。於其中緩慢地加入N-溴丁二醯亞胺3.73 g(20.9 mmol)。於室溫下攪拌1小時後, 於其中加入水與己烷, 利用水對有機層進行3次洗淨。利用無水硫酸鈉使其乾燥後, 利用矽膠層析法進行精製, 獲得化合物(產率98%)。

根據 $^1\text{H-NMR}$ 分析, 確定了所獲得之化合物為化合物(C-2)。 $^1\text{H-NMR}$ 之測定資料係如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 溶劑: CDCl_3 , ppm): δ 9.70 (s, 1H), 7.33 (s, 1H), 4.10 (quin, 1H), 1.73-1.59 (m, 4H), 1.45-1.29 (m, 6H), 0.96 (t, 3H), 0.88 (t, 3H).

【0095】

[化23]



【0096】

另外, 利用公知文獻(Macromolecules, 2007年, 第40卷, p.1981.)中所記載之方法合成下式之化合物(F-1)。

參考日本專利特開2022-030124號公報中所記載之方法, 使化合物

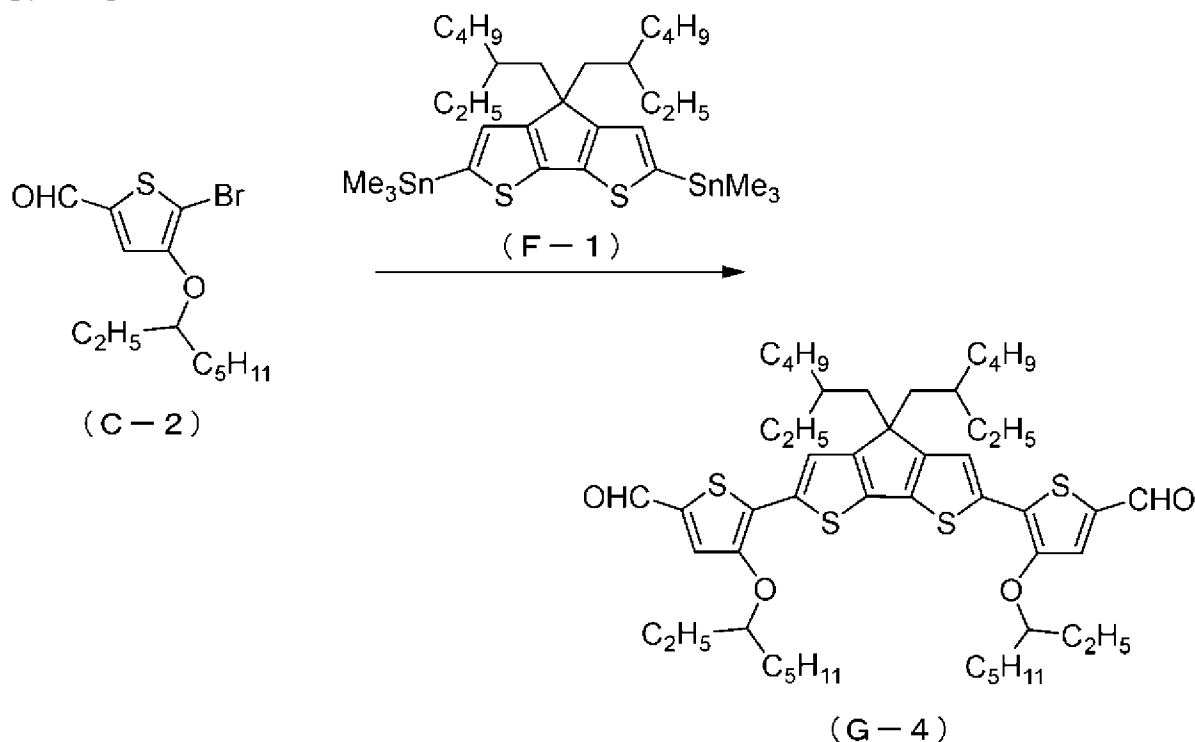
(F-1) 1.46 g (2.0 mmol)、與化合物(C-2) 1.35 g (4.2 mmol) 進行反應。其後，於減壓下將溶劑去除後，利用矽膠管柱層析法進行精製，而獲得化合物(產率85%)。

根據¹H-NMR分析，確定了所獲得之化合物為化合物(G-4)。¹H-NMR之測定資料係如下所示。

¹H-NMR (400 MHz, 溶劑: CDCl₃, ppm): δ 9.74 (s, 2H), 7.44 (s, 2H), 7.34 (s, 2H), 4.31 (quin, 2H), 1.97-0.61 (m, 66H)。

【0097】

[化24]



【0098】

另外，利用日本專利特開2023-500815號公報中所記載之方法合成下式之化合物(I-1)。

將化合物(G-4) 0.294 g (0.33 mmol)、與化合物(I-1) 0.408 g (1.67 mmol) 裝入反應容器中，於其中加入甲苯 8.2 mL 及乙醇 16.3 mL 使其等溶

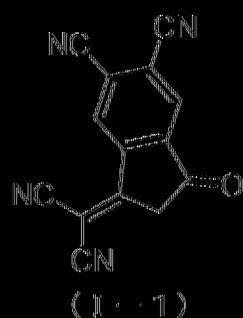
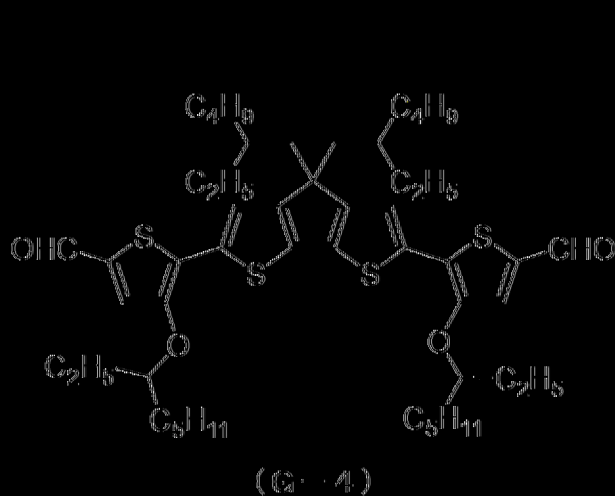
解後，添加對甲苯磺酸一水合物0.477 g(2.51 mmol)，於65°C下攪拌2小時。放冷後，利用乙酸乙酯與水萃取有機層，利用硫酸鈉使萃取物乾燥後，藉由過濾將固形物成分去除，對去除了固形物成分之溶液之溶劑進行蒸餾去除，而獲得固體。將該固體分散於甲醇中，並進行過濾，而獲得化合物0.30 g(產率67%)。

根據¹H-NMR分析，確定了所獲得之化合物為化合物(1-28)。¹H-NMR之測定資料係如下所示。

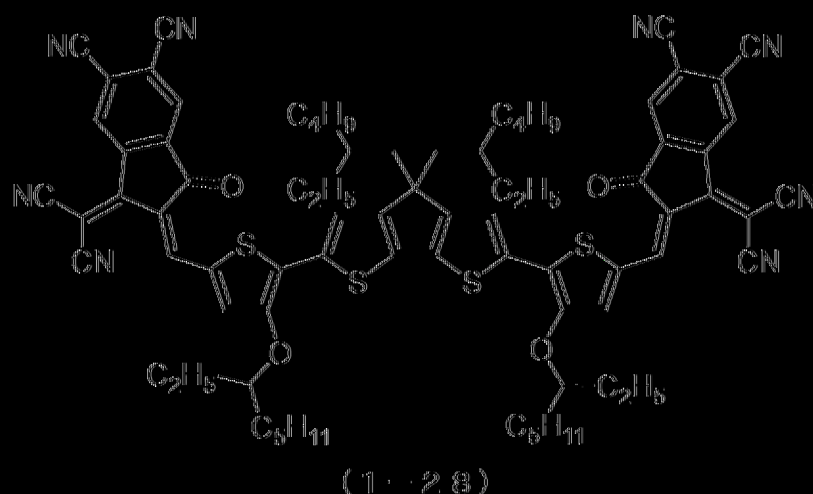
¹H-NMR (400 MHz, 溶劑: CDCl₃, ppm): δ 8.74 (s, 2H), 8.69 (s, 2H), 7.92 (s, 2H), 7.61-7.62 (m, 2H), 7.50 (br. s., 2H), 4.41-4.44 (quin, 2H), 1.76-2.03 (m, 12H), 1.45-1.51 (br. s., 4H), 1.33-1.37 (m, 8H), 0.89-1.10 (m, 28H), 0.63-0.74 (m, 14H).

[(0099)]

[化:25]



PI SA·H₂O
 甲苯
 乙醇
 65°C



[(0100)]

[化合物(N-2)之合成]

與化合物(1-5)之合成同樣地合成化合物(G-3)。

將化合物(G-3)0.200 g(0.23 mmol)、作為市售品之下式之化合物(J-1)0.150 g(0.56 mmol)、及氯仿5.7 mL裝入反應容器中，進行攪拌使其等溶解後，於其中加入吡啶0.2 mL後，於60°C下攪拌4小時。放冷後，將氯仿蒸餾去除，作為替代加入甲醇而使固體分散，並進行過濾。利用矽膠層析法對所獲得之固體進行精製，獲得化合物0.140 g(產率45%)。

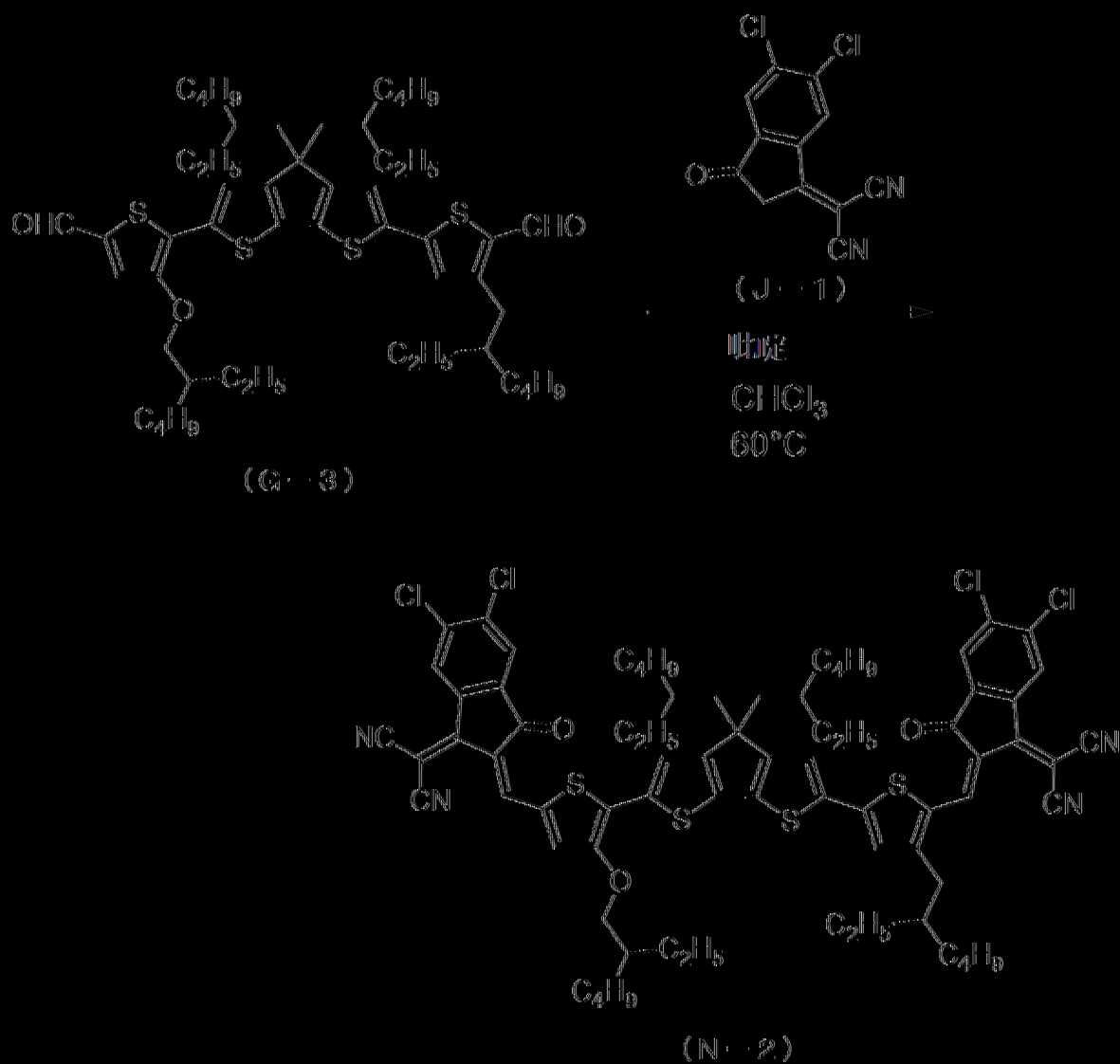
第 50 頁(發明說明書)

根據 $^1\text{H-NMR}$ 分析，確定了所獲得之化合物為化合物(N-2)。 $^1\text{H-NMR}$ 之測定資料係如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.98 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.75 (s, 1H), 8.73 (s, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.62-7.64 (m, 1H), 7.51-7.53 (s, 2H), 7.24 (s, 1H), 4.17 (d, 2H), 2.92 (d, 2H), 1.87-2.03 (m, 5H), 1.50-1.73 (m, 5H), 1.30-1.41 (m, 12H), 0.87-1.05 (m, 28H), 0.64-0.73 (m, 14H).

[(0101)]

[化:26]



【0102】

[實施例1]

<光電轉換元件之製造>

(電洞傳輸層之形成)

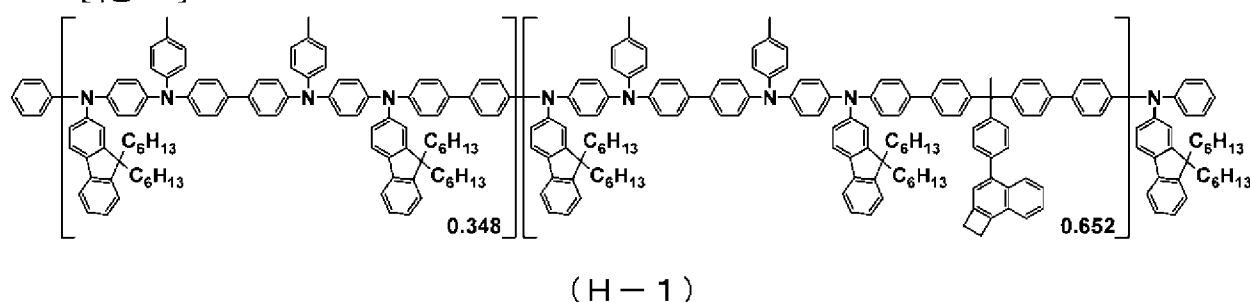
使用紫外線臭氧洗淨機(Nippon Laser & Electronics股份有限公司製造、製品名「NL-UV253」)，對在作為透明基板之玻璃基板上圖案成膜有作為透明電極之氧化銻錫(ITO)之透明導電膜之ITO基板之表面，進行10分鐘臭氧處理。

另外，使下述式(H-1)所表示之聚三芳基胺化合物(電洞傳輸性高分子)60 mg溶解於1 mL苯甲醚中，製備電洞傳輸層形成用組合物。

將電洞傳輸層形成用組合物，以轉速1000 rpm、60秒鐘旋轉塗佈於臭氧處理後之ITO基板之透明電極上，並於240°C下加熱乾燥30分鐘，而形成膜厚300 nm之電洞傳輸層。

【0103】

[化27]



【0104】

(光電轉換層之形成)

使用下述式(P-1)所表示之化合物(重量平均分子量80000)作為p型半導體材料。

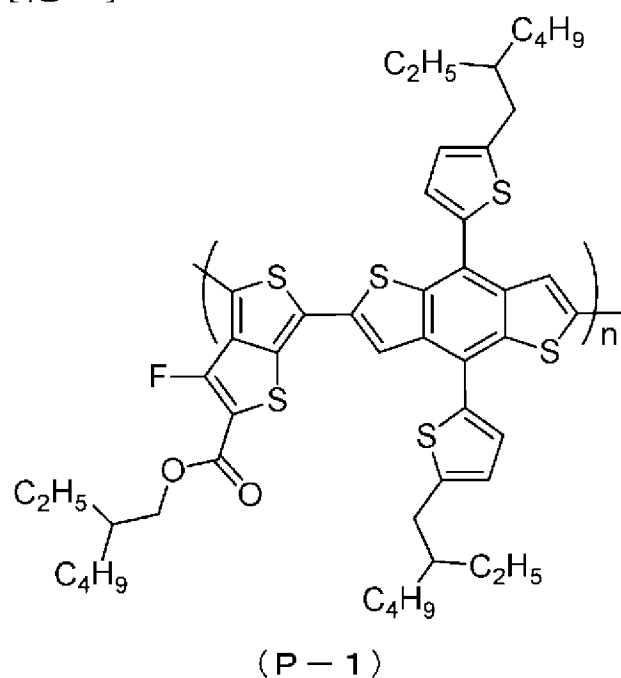
使用化合物(1-2)作為n型半導體材料。

使p型半導體材料0.11 g及n型半導體材料0.13 g溶解於鄰二甲苯9.68 mL中，製備作為有機半導體油墨之活化層形成用組合物。活化層形成用組合物中，n型半導體材料相對於p型半導體材料之質量比(n型半導體材料/p型半導體材料)為1.2。又，活化層形成用組合物之固形物成分濃度為25 mg/mL。

使用所獲得之活化層形成用組合物，以每分鐘1000 rpm旋轉塗佈於電洞傳輸層上後，於120°C下進行10分鐘加熱處理(熱退火處理)，而形成包含膜厚150 nm之有機薄膜之光電轉換層(活化層)。

【0105】

[化28]



【0106】

(電子傳輸層及金屬電極之形成)

於光電轉換層上，將C60富勒烯(Frontier Carbon股份有限公司製造)作為電子傳輸材料於真空中進行成膜，形成厚度40 nm之電子傳輸層。

繼而，於電子傳輸層上，將鋁作為金屬電極材料於真空中進行成

膜，形成厚度100 nm之金屬電極，從而獲得光電轉換元件。

針對所獲得之光電轉換元件，如下述進行評價。

【0107】

<評價>

(外部量子效率(EQE)之評價)

於施加-5 V之條件下向光電轉換元件照射氬氣燈，使用光譜響應測定裝置(Peccell Technologies股份有限公司製造、製品名「PEC-S20」)測定外部量子效率。將於波長1100 nm下之外部量子效率之結果示於表1中。

再者，表1中所示之值係將後述比較例1中所獲得之光電轉換元件之於波長1100 nm下之外部量子效率設為1.0時之相對值(相對EQE值)。

【0108】

(暗電流之測定)

使用光電轉換元件，測定施加-5 V時之暗電流。暗電流之測定係使用高精度電流測定裝置(Keithley Instruments公司製造、製品名「Keithley 6482」)。將結果示於表1中。

再者，表1中所示之值係將後述比較例1中所獲得之光電轉換元件之暗電流設為1.00時之相對值(相對暗電流值)。

【0109】

[實施例2]

除了使用化合物(1-28)作為n型半導體材料以外，與實施例1同樣地製造光電轉換元件，測定施加-5 V時之外部量子效率。將於波長1100 nm下之外部量子效率之結果示於表1中。再者，表1中所示之值係將後述比較例

1中所獲得之光電轉換元件之於波長1100 nm下之外部量子效率設為1.0時之相對值(相對EQE值)。

又，針對所獲得之光電轉換元件，與實施例1同樣地測定施加-5 V時之暗電流。將結果示於表1中。再者，表1中所示之值係將後述比較例1中所獲得之光電轉換元件之暗電流設為1.00時之相對值(相對暗電流值)。

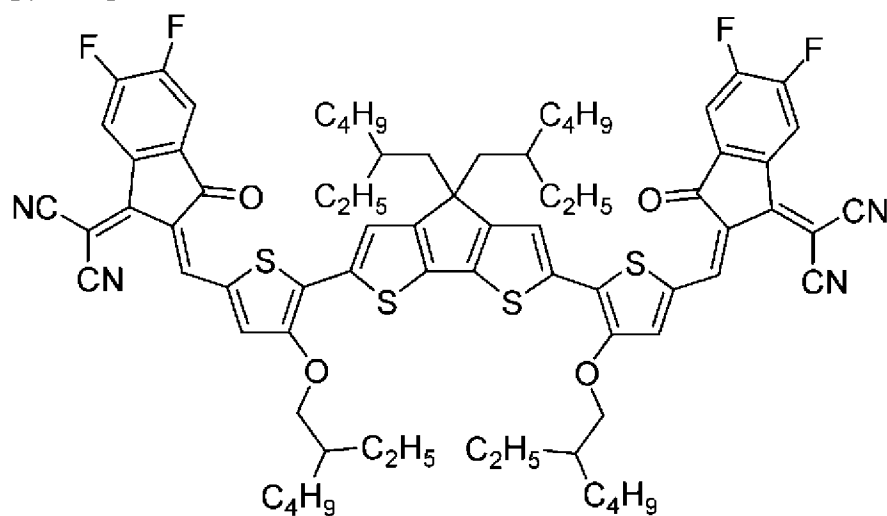
【0110】

[比較例1]

除了使用下述式(N-1)所表示之化合物作為n型半導體材料以外，與實施例1同樣地製造光電轉換元件，測定施加-5 V時之外部量子效率及施加-5 V時之暗電流。

【0111】

[化29]



(N-1)

【0112】

[表1]

	n型半導體材料	相對EQE值(1100 nm光)	相對暗電流值(施加-5 V時)
實施例1	1-2	2.7	0.28
實施例2	1-28	2.4	0.18
比較例1	N-1	1.0	1.00

【0113】

根據表1之結果可知，實施例1、2中所獲得之光電轉換元件與比較例1中所獲得之光電轉換元件相比，於1100 nm下之EQE明顯更高，為2.7倍或2.4倍，於波長更長一側具有較高之感測感度。又，實施例1、2中所獲得之光電轉換元件與比較例1中所獲得之光電轉換元件相比，暗電流更低，為0.28倍或0.18倍，雜訊明顯更小。

根據該等結果表明，本發明之化合物(1)能夠同時具備於吸收波長之長波長區域下之較高之感測感度與較低之暗電流。

【0114】**[實施例3]**

除了使用化合物(1-5)作為n型半導體材料以外，與實施例1同樣地製造光電轉換元件，測定施加-5 V時之外部量子效率。將於波長940 nm下之外部量子效率之結果示於表2中。再者，表2中所示之值係將後述比較例2中所獲得之光電轉換元件之於波長940 nm下之外部量子效率設為1.0時之相對值(相對EQE值)。

又，針對所獲得之光電轉換元件，與實施例1同樣地測定施加-5 V時之暗電流。將結果示於表2中。再者，表2中所示之值係將後述比較例2中所獲得之光電轉換元件之暗電流設為1.00時之相對值(相對暗電流值)。

【0115】**[比較例2]**

除了使用化合物(N-2)作為n型半導體材料以外，與實施例1同樣地製造光電轉換元件，測定施加-5 V時之外部量子效率及施加-5 V時之暗電流。

【0116】

[表2]

	n型半導體材料	相對EQE值(940 nm光)	相對暗電流值(施加-5 V時)
實施例3	1-5	1.1	0.80
比較例2	N-2	1.0	1.00

【0117】

根據表2之結果可知，實施例3中所獲得之光電轉換元件與比較例2中所獲得之光電轉換元件相比，於940 nm下之EQE明顯更高，為1.1倍，於波長更長一側具有較高之感測感度。又，實施例3中所獲得之光電轉換元件與比較例2中所獲得之光電轉換元件相比，暗電流更低，為0.80倍，雜訊明顯更較小。

根據該等結果表明，本發明之化合物(1)能夠同時具備於吸收波長之長波長區域下之較高之感測感度與較低之暗電流。

[產業上之可利用性]

【0118】

本發明之化合物不僅抑制光電轉換元件之暗電流，並且可使吸收波長進行長波長化，作為用於光電轉換元件之半導體材料有用。

【符號說明】**【0119】**

10:光電轉換元件

11:透明基板

12:透明電極

13:電洞傳輸層

14:光電轉換層

15:電子傳輸層

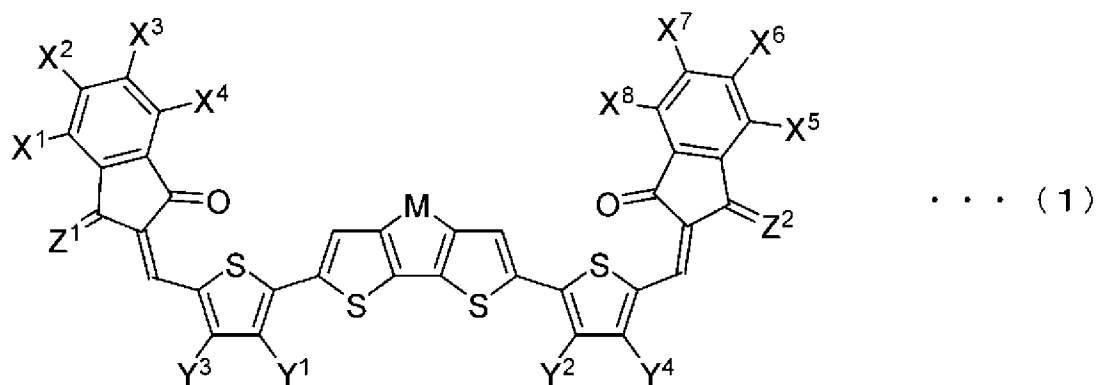
16:金屬電極

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種化合物，其由下述通式(1)所表示；

[化1]



通式(1)中， $X^1 \sim X^8$ 各自獨立地為氫原子、氯原子、氟原子、溴原子或氰基， $X^1 \sim X^8$ 中之至少1個為氰基， $Y^1 \sim Y^4$ 各自獨立地為氫原子、烷基、烷氧基或酯基， $Y^1 \sim Y^4$ 中之至少1個為烷基、烷氧基或酯基， Z^1 及 Z^2 各自獨立地為氧原子或二氰基亞甲基， M 為經烷基或芳基取代之碳原子、經烷基或芳基取代之矽原子或經烷基或芳基取代之鍍原子。

【請求項2】

如請求項1之化合物，其中上述通式(1)中之 Z^1 及 Z^2 為二氰基亞甲基。

【請求項3】

如請求項1之化合物，其中上述通式(1)中之 X^1 、 X^4 、 X^5 及 X^8 為氫原子， X^2 、 X^3 、 X^6 及 X^7 為氰基。

【請求項4】

如請求項1之化合物，其中上述通式(1)中之 M 為經烷基或芳基取代之碳原子。

【請求項5】

如請求項1之化合物，其中上述通式(1)中之 Y^1 及 Y^3 中之一者為氫原

第1頁(發明申請專利範圍)

子，另一者為烷基、烷氧基或酯基， Y^2 及 Y^4 中之一者為氫原子，另一者為烷基、烷氧基或酯基。

【請求項6】

如請求項1之化合物，其中上述通式(1)中之 Y^3 及 Y^4 為氫原子， Y^1 及 Y^2 各自獨立地為烷基、烷氧基或酯基。

【請求項7】

如請求項1之化合物，其中上述通式(1)中之 X^1 、 X^4 、 X^5 及 X^8 為氫原子， X^2 、 X^3 、 X^6 及 X^7 為氰基， Y^3 及 Y^4 為氫原子， Y^1 及 Y^2 為烷氧基， Z^1 及 Z^2 為二氰基亞甲基， M 為經烷基取代之碳原子。

【請求項8】

如請求項1之化合物，其中上述通式(1)中之 Y^2 及 Y^3 為氫原子， Y^1 及 Y^4 各自獨立地為烷基、烷氧基或酯基。

【請求項9】

如請求項1之化合物，其中上述通式(1)中之 X^1 、 X^4 、 X^5 及 X^8 為氫原子， X^2 、 X^3 、 X^6 及 X^7 為氰基， Y^2 及 Y^3 為氫原子， Y^1 及 Y^4 各自獨立地為烷基或烷氧基， Z^1 及 Z^2 為二氰基亞甲基， M 為經烷基取代之碳原子。

【請求項10】

一種組合物，其含有如請求項1至9中任一項之化合物。

【請求項11】

一種膜，其含有如請求項1至9中任一項之化合物。

【請求項12】

一種光電轉換元件，其具備如請求項11之膜。

【請求項13】

一種CMOS圖像感測器，其具備如請求項12之光電轉換元件。

