



(21) 申請案號：111129532

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 05 日

(51) Int. Cl. : C07D519/00 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

H01L51/42 (2006.01)

(30) 優先權：2021/08/06 英國 2111398.0

2022/03/24 英國 2204177.6

2022/03/24 英國 2204179.2

2022/06/07 英國 2208329.9

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

日本

(72) 發明人：亞柯比 格洛斯 尼爾 YAACOBI-GROSS, NIR (GB)；馬切伊季克 麥可 羅柏  
特 MACIEJCZYK, MICHAL ROBERT (PL)

(74) 代理人：陳長文

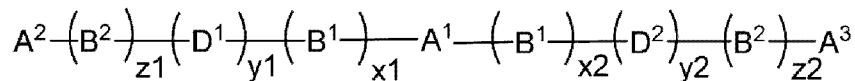
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：1 共 65 頁

(54) 名稱

化合物

(57) 摘要

本發明係關於一種式(I)化合物：



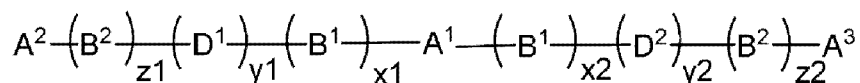
(I)

$A^1$  為電子接收基團； $D^1$  及  $D^2$  在每次出現時獨立地為電子供給基團； $A^1$ 、 $A^2$  及  $A^3$  各獨立地為電子接收基團； $B^1$  及  $B^2$  在每次出現時獨立地為橋接基團； $x^1$  及  $x^2$  各獨立地為 0、1、2 或 3； $y^1$  及  $y^2$  各獨立地為至少 1； $z^1$  及  $z^2$  各獨立地為 0、1、2 或 3；且(i)至(iv)中之至少一者適用：

(i)  $(D^1)_{y1}$  及  $(D^2)_{y2}$  不同；(ii)  $A^2$  及  $A^3$  不同；(iii)  $(B^1)_{x1}$  及  $(B^1)_{x2}$  不同；及(iv)  $(B^2)_{z1}$  及  $(B^2)_{z2}$  不同。

該式(I)化合物可用作有機光偵測器中之電子受體。

A compound of formula (I) :



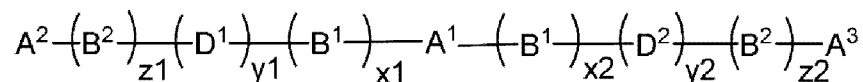
(I)

A<sup>1</sup> is an electron-accepting group ; D<sup>1</sup> and D<sup>2</sup> independently in each occurrence is an electron-donating group ; A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> are each independently an electron-accepting group ; B<sup>1</sup> and B<sup>2</sup> in each occurrence are independently a bridging group ; x<sup>1</sup> and x<sup>2</sup> are each independently 0, 1, 2 or 3 ; y<sup>1</sup> and y<sup>2</sup> are each independently at least 1 ; z<sup>1</sup> and z<sup>2</sup> are each independently 0, 1, 2 or 3 ; and at least one of (i)-(iv) applies:

- (i) (D<sup>1</sup>)<sub>y1</sub> and (D<sup>2</sup>)<sub>y2</sub> are different;
- (ii) A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> are different;
- (iii) (B<sup>1</sup>)<sub>x1</sub> and (B<sup>1</sup>)<sub>x2</sub> are different ; and
- (iv) (B<sup>2</sup>)<sub>z1</sub> and (B<sup>2</sup>)<sub>z2</sub> are different.

The compound of formula (I) may be used as an electron acceptor in an organic photodetector.

特徵化學式：



(I)

[(發明摘要)]

[(中文發明名稱)]

化合物

[(英文發明名稱)]

COMPOUND

[(中文)]

本發明係關於一種式(I)化合物：



(I)

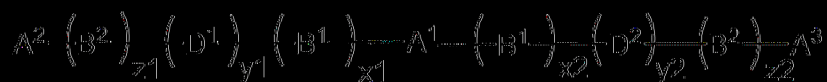
A<sup>1</sup>為電子接收基團；D<sup>1</sup>及D<sup>2</sup>在每次出現時獨立地為電子供給基團；A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>及A<sup>3</sup>各獨立地為電子接收基團；B<sup>1</sup>及B<sup>2</sup>在每次出現時獨立地為橋接基團；x<sup>1</sup>及x<sup>2</sup>各獨立地為0、1、2或3；y<sup>1</sup>及y<sup>2</sup>各獨立地為至少1；z<sup>1</sup>及z<sup>2</sup>各獨立地為0、1、2或3；且(i)至(iv)中之至少一者適用：

- (i) (D<sup>1</sup>)<sub>y1</sub>及(D<sup>2</sup>)<sub>y2</sub>不同；
- (ii) A<sup>2</sup>及A<sup>3</sup>不同；
- (iii) (B<sup>1</sup>)<sub>x1</sub>及(B<sup>1</sup>)<sub>x2</sub>不同；及
- (iv) (B<sup>2</sup>)<sub>z1</sub>及(B<sup>2</sup>)<sub>z2</sub>不同。

該式(I)化合物可用作有機光偵測器中之電子受體。

[(英文)]

A compound of formula (I) :



(I)



## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

化合物

### 【英文發明名稱】

COMPOUND

### 【技術領域】

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

### 【先前技術】

【0002】 電子接收非富勒烯化合物為已知。

【0003】 US20200328357揭示具有兩個不同 $\pi$ -橋(包括烷基噻吩基及烷氧基噻吩基單元)之不對稱A-D'-D-D''-A非富勒烯受體。

【0004】 WO2020182174揭示用於生物成像應用之具有供體-受體(D-A)結構之螢光化合物，其中該電子供給部分及拉電子部分沿著結合結構交替配置。

【0005】 Zhang等人，「Non-Fullerene Acceptors with an Optical Response over 1000 nm toward Efficient Organic Solar Cells」，ACS Appl. Mater. Interfaces 2021，13，43，51279–51288揭示具有 $\pi$ -橋單元及不同端基之NFAs。

【0006】 Kang等人，「Push–Pull Type Non-Fullerene Acceptors for Polymer Solar Cells: Effect of the Donor Core」，ACS Appl. Mater. Interfaces 2017，9，29，24771–24777揭示用於太陽能電池之非富勒烯



【0010】 本發明提供一種包括包含如本文所述的化合物或組合物之活性層之有機電子裝置。

【0011】 本發明提供包括光源及如本文所述的有機光偵測器之光感測器，其中該光感測器經組態成偵測從該光源發射的光。

【0012】 本發明提供一種包含溶解或分散於一或多種溶劑中之如本文所述的化合物或組合物之調配物。

【0013】 本發明提供一種形成如本文所述的有機電子裝置之方法，其中該活性層之形成包括沉積如本文所述的調配物至表面上及蒸發該一或多種溶劑。

#### 【圖式簡單說明】

【0014】 所揭示的技術及附圖描述所揭示技術之一些實施案。

【0015】 圖1說明根據一些實施例之有機光響應裝置。

【0016】 附圖未按比例繪製且具有不同視點及透射。附圖為一些實施案及實例。此外，出於討論所揭示的技術之一些實施例之目的，一些組件及/或操作可分離成不同區段或組合成單個區段。此外，雖然本技術易於進行各種修改及替代形式，但特定實施例已在附圖中舉例顯示且詳細描述於下文。然而，本發明並不是將本技術限制於所描述的特定實施案。相反地，本技術意欲涵蓋落在由隨附申請專利範圍限定的技術範疇內之所有修改、等效物及替代物。

#### 【實施方式】

【0017】 除非內文另有清楚要求，否則在通篇描述及申請專利範圍中，詞語「包含(comprise)」、「包含(comprising)」及類似者應在包含意義上，而不是在排斥或詳盡意義上；亦即在「包括(但不限於)」之意義上

進行解釋。此外，詞語「本文中」、「上文」、「下文」及類似輸入的詞語當用於本申請案中時係指本申請案整體而非指本申請案之任何特定部分。在內文允許之情況下，實施方式中使用單數或複數之詞語亦可分別包括複數或單數。詞語「或」關於兩個或更多個項之清單時涵蓋該詞語之所有以下解釋：清單中之任何項、清單中之所有項、及清單中之項之任何組合。一層「於」另一層「上方」之引用當用於本申請案中時意指該等層可成直接接觸或可存在一或多個介入層。一層「於」另一層「上」之引用當用於本申請案中時意指該等層成直接接觸。除非另有明確指明，否則特定原子之引用包括該原子之任何同位素。

**【0018】** 本文所提供的技術之教示可應用於其他系統，未必應用於下文所述的系統。下文所述的各種實例之元件及動作可經組合以提供本技術之其他實施案。本技術之一些替代實施案可不僅包括下文所述的彼等實施案之另外元件，而且可包括更少元件。

**【0019】** 可根據以下詳細描述對本技術進行此等及其他改變。雖然本描述描述本技術之某些實例，且描述所設想的最佳模式，但無論本描述顯示多麼詳細，本技術均可以諸多方式實施。如上所述，當描述本技術之某些特徵或態樣時使用的特定術語不應意指在本文中將該術語重新定義為限制於該術語所相關的技術之任何特定特性、特徵或態樣。一般而言，用於以下申請專利範圍中之術語不應解釋為將本技術限制於揭示於本說明書中之特定實例，除非實施方式部分明確定義此類術語。因此，本技術之實際範疇不僅涵蓋所揭示的實例，而且涵蓋在申請專利範圍下實踐或實施本技術之所有等效方式。

**【0020】** 為了減少技術方案之數量，本技術之某些態樣以某些技術

方案形式呈現於下文，但申請人以任何數目之技術方案形式考慮本技術之各種態樣。

**【0021】** 在以下描述中，出於解釋之目的，闡明許多特定細節以便徹底理解所揭示的技術之實施案。然而，熟習此項技術者當明瞭，可在沒有一些此等特定細節下實踐所揭示的技術之實施例。

**【0022】** 如本文所述的式(I)化合物可提供於光響應裝置(較佳光偵測器)之塊體異質界面層中，其中該塊體異質界面層配置在陽極與陰極之間。

**【0023】** 該塊體異質界面層包含電子供給材料及如本文所述的式(I)之電子接收化合物或由其組成。

**【0024】** 在一些實施例中，該塊體異質界面層含有兩種或更多種接收材料及/或兩種或更多種電子接收材料。

**【0025】** 在一些實施例中，電子供給材料與電子接收材料之重量為約1:0.5至約1:2，較佳約1:1.1至約1:2。

**【0026】** 較佳地，該電子供給材料具有與電子接收材料的II型界面，亦即，與電子接收材料之對應HOMO及LUMO能階相比，該電子供給材料具有更淺的HOMO及LUMO。較佳地，該式(I)或(X)化合物具有與電子供給材料之HOMO相比深至少0.05 eV，視需要深至少0.10 eV之HOMO能階。

**【0027】** 視需要，電子供給材料之HOMO能階與式(I)或(X)之電子接收化合物之LUMO能階之間的能隙為小於1.4 eV。

**【0028】** 除非另有說明，否則如本文所述的材料之HOMO及LUMO能階以方波伏安法(SWV)測量。

【0029】 在SWV中，測量在工作電極處的電流，同時及時線性掃描工作電極與參考電極之間的電位。將正向脈衝與反向脈衝之間的差異電流繪製為電位的函數以產生伏安圖。測量可利用CHI 660D恆電位器。

【0030】 藉由SWV測定HOMO或LUMO能階之設備可包括含有含在乙腈中之0.1 M六氟磷酸第三丁基銨之電池；3 mm直徑玻璃碳工作電極；鉑對電極及無洩漏Ag/AgCl參考電極。

【0031】 在使用循環伏安法(CV)測定用於二茂鐵與Ag/AgCl之氧化及還原之電位之情況下，在實驗結束時，出於計算目的，將二茂鐵直接添加至現有電池。

【0032】 將樣品溶解於甲苯(3 mg / ml)中且在3000 rpm下直接旋塗至玻璃碳工作電極上。

【0033】  $LUMO = 4.8 - E_{\text{二茂鐵}}(\text{峰值與峰值平均}) - E_{\text{還原}}(\text{峰值最大})$ 。

【0034】  $HOMO = 4.8 - E_{\text{二茂鐵}}(\text{峰值與峰值平均}) + E_{\text{氧化}}(\text{峰值最大})$ 。

【0035】 典型SWV實驗在15 Hz頻率；25 mV振幅及0.004 V增量步進下運行。結果從3個新鮮旋塗之膜樣品以HOMO及LUMO資料二者計算得。

【0036】 在一些實施例中，該式(I)之化合物具有大於900 nm，視需要大於1000 nm之吸收峰。

【0037】 除非另有說明，否則使用Cary 5000 UV-VIS-NIR光譜儀測定如本文所述的材料之吸收光譜。使用PbSmart NIR偵測器針對於可變狹縫寬度(下至0.01 nm)之擴大光度範圍進行175 nm至3300 nm之測量以對資



【0041】 在一些較佳實施例中， $D^1$ 及 $D^2$ 係不同且 $y^1$ 及 $y^2$ 係相同或不同。

【0042】 在一些較佳實施例中， $y^1$ 及 $y^2$ 係不同且 $D^1$ 及 $D^2$ 係相同或不同。

【0043】 在其中 $(B^1)_{x1}$ 不同於 $(B^1)_{x2}$ 之情況下，則 $x^1$ 及 $x^2$ 中任一者係相同，在該情況下， $(B^1)_{x1}$ 之 $B^1$ 不同於 $(B^1)_{x2}$ 之 $B^1$ ，或 $x^1$ 及 $x^2$ 不同 – 較佳地， $x^1$ 為1且 $x^2$ 為0 – 在該情況下， $(B^1)_{x1}$ 之 $B^1$ 不同於 $(B^1)_{x2}$ 之 $B^1$ 。較佳地， $x^1$ 及 $x^2$ 各為0。

【0044】 在一些較佳實施例中， $(B^2)_{z1}$ 不同於 $(B^2)_{z2}$ 。根據此等實施例， $z^1$ 及 $z^2$ 中之任一者相同，在該情況下， $(B^2)_{z1}$ 之 $B^2$ 不同於 $(B^2)_{z2}$ 之 $B^2$ ，或 $z^1$ 及 $z^2$ 不同 – 較佳地， $z^1$ 為1且 $z^2$ 為0 – 在該情況下， $(B^2)_{z1}$ 之 $B^2$ 不同於 $(B^2)_{z2}$ 之 $B^2$ 。

【0045】 視需要， $(B^2)_{z1}$ 之 $B^2$ 為視需要經取代之單環芳族或雜芳族基團且 $(B^2)_{z2}$ 之 $B^2$ 為稠合芳族或雜芳族基團。

【0046】  $D^1$ 與 $D^2$ 之間的差異、 $A^2$ 與 $A^3$ 之間的差異、 $B^1$ 基團之間的差異及 $B^2$ 基團之間的差異在各情況下在環結構方面不同及/或在環之取代基方面不同。

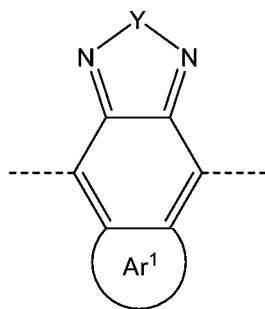
【0047】 在一些實施例中，式(I)之 $-(B^1)_{x1}-(D^1)_{y1}-(B^2)_{z1}-A^2$ 與 $-(B^1)_{x2}-(D^2)_{y2}-(B^2)_{z2}-A^3$ 之間僅存在一處差異。

【0048】 在一些實施例中，式(I)之 $-(B^1)_{x1}-(D^1)_{y1}-(B^2)_{z1}-A^2$ 與 $-(B^1)_{x2}-(D^2)_{y2}-(B^2)_{z2}-A^3$ 之間存在兩處或更多處差異。在一個較佳實施例中， $y^1$ 及 $y^2$ 均為1； $D^1$ 及 $D^2$ 不同；且 $(B^2)_{z1}$ 不同於 $(B^2)_{z2}$ 。

【0049】 該等電子接收基團 $A^1$ 、 $A^2$ 及 $A^3$ 中之各者具有與電子供給基

團D<sup>1</sup>或D<sup>2</sup>中之任一者之LUMO相比更深(亦即距真空更遠)，較佳深至少1 eV之最低未佔用分子軌域(LUMO)能階。電子接收基團及電子供給基團之LUMO能階可藉由模型化此等基團之LUMO能階確定，其中各對相鄰基團之鍵經對氫原子之鍵置換。模型化可使用可從Gaussian獲得的Gaussian09軟體使用具有B3LYP (功能性)及LACVP\* (Basis set)之Gaussian09進行。

【0050】 在一些實施例中，式(I)之A<sup>1</sup>為式(II)之基團：



(II)

其中：

Ar<sup>1</sup>為芳族或雜芳族基團；及

Y為O、S、NR<sup>4</sup>或R<sup>1</sup>-C=C-R<sup>1</sup>，其中R<sup>1</sup>在每次出現時獨立地為H或取代基，其中兩個取代基R<sup>1</sup>可經連接以形成單環或多環；及R<sup>4</sup>為H或取代基。

### 受體單元A<sup>1</sup>

【0051】 在A<sup>1</sup>為式(II)之基團之情況下，Ar<sup>1</sup>可為單環或多環雜芳族基團，其為未經取代或經一或多個R<sup>2</sup>基取代，其中R<sup>2</sup>在每次出現時獨立地為取代基。

【0052】 較佳之R<sup>2</sup>基團係選自

F；

CN；



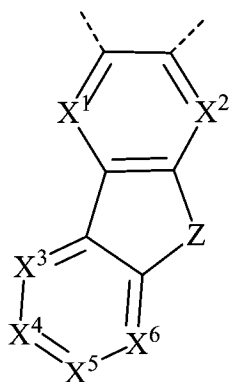
正烷基鏈的末端的甲基之C原子或在分支鏈烷基鏈的末端的甲基之C原子之外的C原子。

【0056】 若如本文中任何處所述的基團之末端C原子經置換，則所得基團可為包含抗衡陽離子，例如銨或金屬抗衡陽離子，較佳銨或鹼金屬陽離子之陰離子基團。

【0057】 如本文中任何處所述的經另一原子或基團置換的烷基取代基之C原子較佳為非末端C原子，且所得取代基較佳為非離子。

【0058】 示例性單環雜芳族基團 $Ar^1$ 為未經取代或經一或多個取代基取代之噁二唑、噻二唑、三唑及1,4-二噁。特佳為噻二唑。

【0059】 示例性多環雜芳族基團 $Ar^1$ 為式(V)之基團：



(V)

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

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

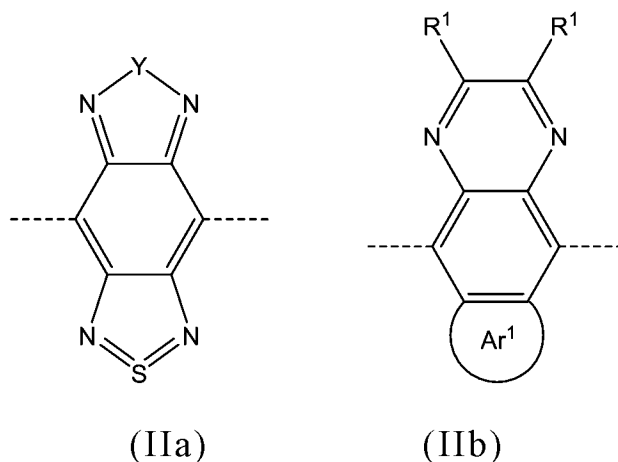
Z係選自O、S、 $SO_2$ 、 $NR^4$ 、 $PR^4$ 、 $C(R^3)_2$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 及 $C=C(R^5)_2$ ，其中 $R^3$ 係如上文所述； $R^4$ 為H或取代基；且 $R^5$ 在每次出現時為拉電子基團。

【0060】 視需要，本文中任何處所述的任何 $NR^4$ 或 $PR^4$ 之各 $R^4$ 獨立

地選自H；C<sub>1-20</sub>烷基，其中除了結合至N或P之C原子之外的一或多個非相鄰C原子可經O、S、NR<sup>7</sup>、COO或CO置換且該烷基之一或多個H原子可經F置換；及苯基，其為未經取代或經一或多個取代基，視需要一或多個C<sub>1-12</sub>烷基取代，其中該烷基之一或多個非相鄰C原子可經O、S、NR<sup>7</sup>、COO或CO置換且該烷基之一或多個H原子可經F置換。

【0061】較佳地，各R<sup>5</sup>為CN、COOR<sup>40</sup>；或CX<sup>60</sup>X<sup>61</sup>，其中X<sup>60</sup>及X<sup>61</sup>獨立地為CN、CF<sub>3</sub>或COOR<sup>40</sup>且R<sup>40</sup>在每次出現時為H或取代基，較佳為H或C<sub>1-20</sub>烷基。

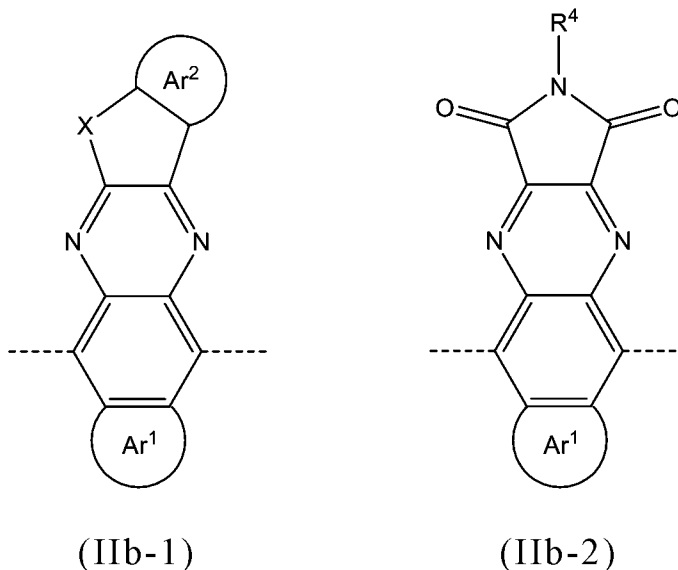
【0062】式(II)之A<sup>1</sup>基較佳係選自式(IIa)及(IIb)之基團：



【0063】對於式(IIb)之化合物，兩個R<sup>1</sup>基團可經連接或可未經連接。

【0064】較佳地，當兩個R<sup>1</sup>基團未經連接時，各R<sup>1</sup>係獨立地選自H；F；CN；NO<sub>2</sub>；C<sub>1-20</sub>烷基，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、NR<sup>7</sup>、CO、COO、NR<sup>4</sup>、PR<sup>4</sup>或Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>置換，其中R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>係如上文所述且一或多個H原子可經F置換；及芳基或雜芳基，較佳苯基，其可為未經取代或經一或多個取代基取代。該芳基或雜芳基之取代基可選自F；CN；NO<sub>2</sub>；及C<sub>1-20</sub>烷基中之一者或多者，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、NR<sup>7</sup>、CO、COO置換且一或多個H原子可經F置換。

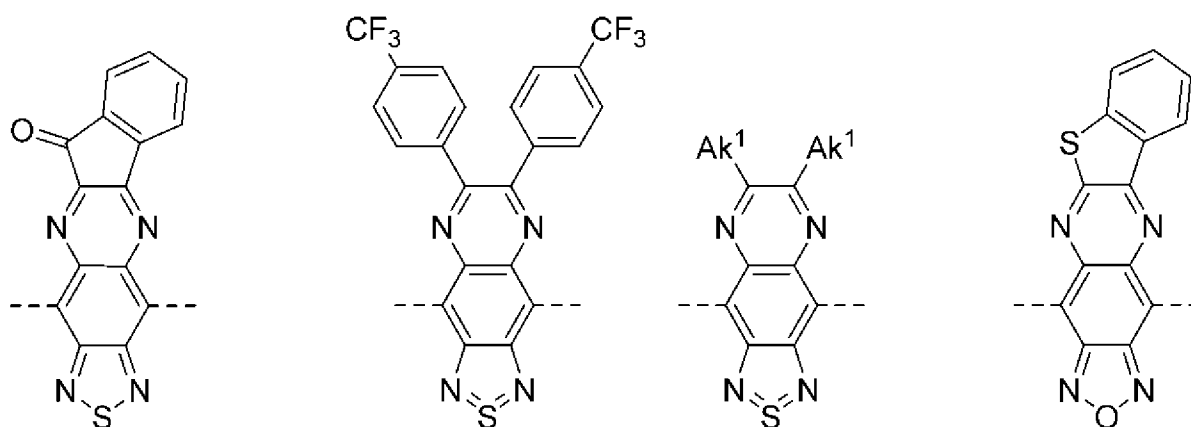
【0065】較佳地，當兩個 $R^1$ 基團經連接時，式(IIb)之基團具有式(IIb-1)或(IIb-2)：



$Ar^2$ 為芳族或雜芳族基團，較佳為苯，其為未經取代或經一或多個取代基取代。 $Ar^2$ 可為未經取代或經如上文所述的一或多個取代基 $R^2$ 取代。

X係選自O、S、 $SO_2$ 、 $NR^4$ 、 $PR^4$ 、 $C(R^3)_2$ 、 $Si(R^3)_2$ 、C=O、C=S及 $C=C(R^5)_2$ ，其中 $R^3$ 、 $R^4$ 及 $R^5$ 係如上文所述。

【0066】式(II)之示例性電子接收基團包括(但不限於)：









【0072】  $R^{12}$ 在每次出現時為取代基，較佳為 $C_{1-20}$ 烴基。

【0073】  $Ar^5$ 為伸芳基或伸雜芳基，視需要為噻吩、萘或伸苯基，其可為未經取代或經一或多個取代基，視需要一或多個選自 $R^{25}$ 之非H基團取代。

### 電子接收基團 $A^2$ 、 $A^3$

【0074】 單價受體基團 $A^2$ 及 $A^3$ 可各獨立地選自熟練技術者已知的任何此類單元。 $A^2$ 及 $A^3$ 可相同或不同，較佳不同。

【0075】 示例性單價受體單元包括(但不限於)式(IIIa)至(IIIq)之單





【0077】 式(IIIe)之N原子可為未經取代或經取代。

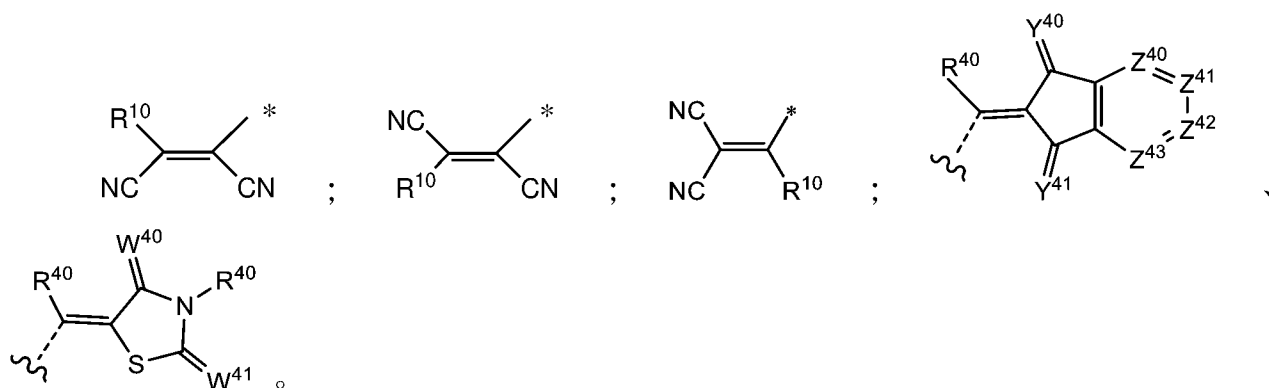
【0078】  $R^{10}$ 為H或取代基，較佳為選自由 $C_{1-12}$ 烷基組成之群之取代基，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、 $NR^7$ 、COO或CO置換且該烷基之一或多個H原子可經F置換；及芳族基團，視需要為苯基，其為未經取代或經一或多個選自F及 $C_{1-12}$ 烷基之取代基取代，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、 $NR^7$ 、COO或CO置換。

【0079】 較佳地， $R^{10}$ 為H。

【0080】 J為O或S，較佳為O。

【0081】  $R^{13}$ 在每次出現時為取代基，視需要為 $C_{1-12}$ 烷基，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、 $NR^7$ 、COO或CO置換且該烷基之一或多個H原子可經F置換。

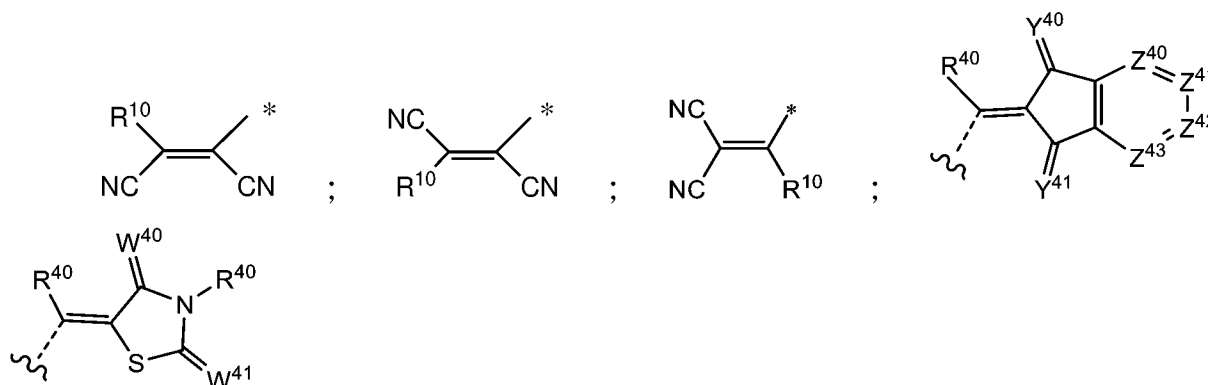
【0082】  $R^{15}$ 在每次出現時獨立地為H；F； $C_{1-12}$ 烷基，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、 $NR^7$ 、COO或CO置換且該烷基之一或多個H原子可經F置換；芳族基團 $Ar^2$ ，視需要為苯基，其為未經取代或經一或多個選自F及 $C_{1-12}$ 烷基之取代基取代，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、 $NR^7$ 、COO或CO置換；或選自以下之基團：



【0083】  $R^{16}$ 為H或取代基，較佳為選自以下之取代基：

【0084】  $-(Ar^3)_w$ ，其中 $Ar^3$ 在每次出現時獨立地為未經取代或經取

代之芳基或雜芳基，較佳為噻吩，及w為1、2或3；



且

C<sub>1-12</sub>烷基，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、NR<sup>7</sup>、COO或CO置換且該烷基之一或多個H原子可經F置換。

【0085】 Ar<sup>6</sup>為5員雜芳族基團，較佳為噻吩或呋喃，其為未經取代或經一或多個取代基取代。

【0086】 Ar<sup>3</sup>及Ar<sup>6</sup>之取代基(在存在之情況下)係視需要選自C<sub>1-12</sub>烷基，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、NR<sup>7</sup>、COO或CO置換且該烷基之一或多個H原子可經F置換。

【0087】 T<sup>1</sup>、T<sup>2</sup>及T<sup>3</sup>各獨立地如上文所定義。

【0088】 Ar<sup>8</sup>為稠合雜芳族基團，其為未經取代或經一或多個取代基，視需要一或多個非H取代基R<sup>10</sup>取代，且其係結合至B<sup>2</sup>之芳族C原子且結合至B<sup>2</sup>之硼取代基。

【0089】 較佳之基團A<sup>2</sup>及A<sup>3</sup>為具有直接結合至D1或D2或若存在則結合至B<sup>2</sup>之非芳族碳-碳鍵之基團。

【0090】 較佳地，A<sup>2</sup>及A<sup>3</sup>中之至少一者，較佳A<sup>2</sup>及A<sup>3</sup>二者，為式(IIIa-1)之基團：















【0108】 視需要， $R^{51}$ 及 $R^{52}$ 在每次出現時獨立地選自H；F； $C_{1-20}$ 烷基，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、 $NR^7$ 、COO或CO置換且該烷基之一或多個H原子可經F置換；及芳族或雜芳族基團 $Ar^3$ ，其為未經取代或經一或多個取代基取代。

【0109】 在一些實施例中， $Ar^3$ 可為芳族基團，例如苯基。

【0110】  $Ar^3$  (若存在的話)之一或多個取代基可選自 $C_{1-12}$ 烷基，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、 $NR^7$ 、COO或CO置換且該烷基之一或多個H原子可經F置換。

【0111】 較佳地，各 $R^{54}$ 係選自由以下組成之群：

H；

F；

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

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

【0112】  $Ar^7$  (若存在的話)之取代基較佳係選自F；Cl； $NO_2$ ；CN；及 $C_{1-20}$ 烷基，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、 $NR^7$ 、CO或COO置換且一或多個H原子可經F置換。較佳地， $Ar^7$ 為苯基。

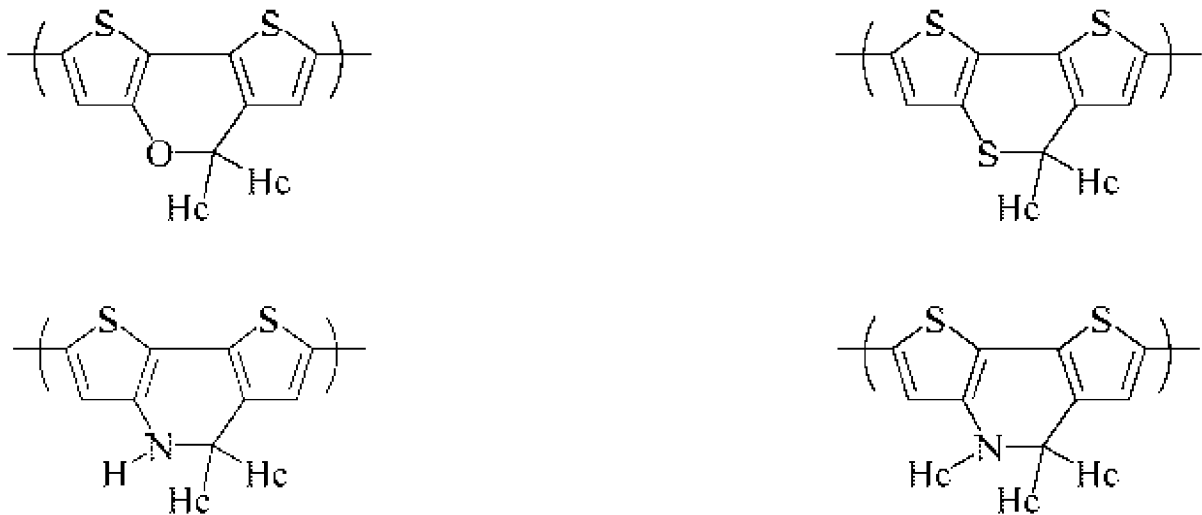
【0113】 較佳地，各 $R^{51}$ 為H。

【0114】 視需要， $R^{53}$ 在每次出現時獨立地選自 $C_{1-20}$ 烷基，其中一

或多個非相鄰C原子可經O、S、NR<sup>7</sup>、COO或CO置換且該烷基之一或多個H原子可經F置換；及苯基，其為未經取代或經一或多個取代基，視需要一或多個C<sub>1-12</sub>烷基取代，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、NR<sup>7</sup>、COO或CO置換且該烷基之一或多個H可經F置換。

【0115】較佳地，R<sup>55</sup>如本文中任何處所述為H或C<sub>1-30</sub>烴基。

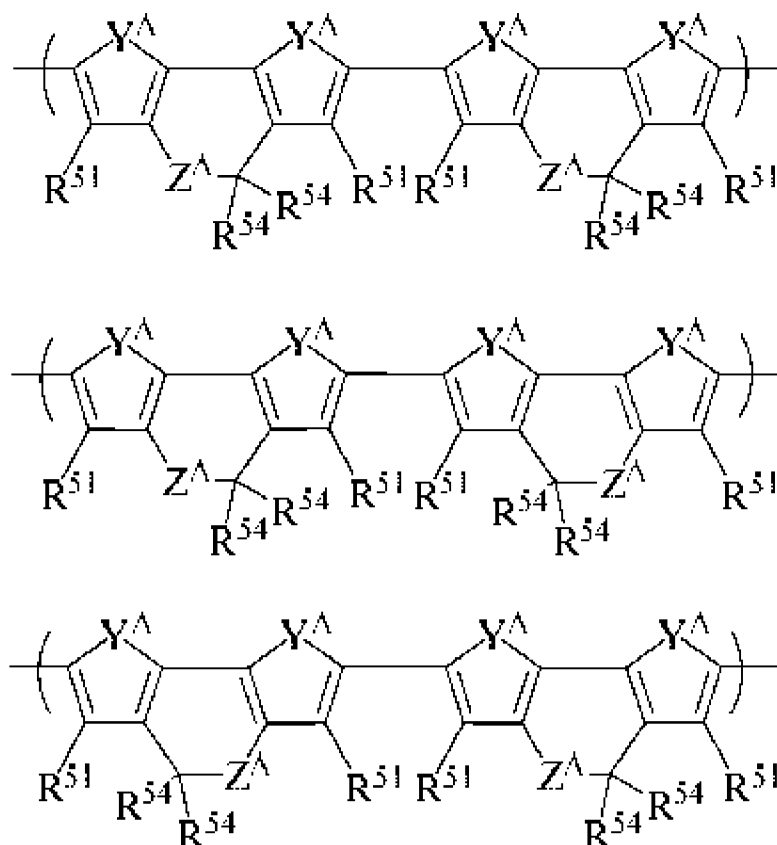
【0116】較佳地，D<sup>1</sup>及D<sup>2</sup>各獨立地為式(VIIa)之基團。式(VIIa)之示例性基團包括(但不限於)：



其中Hc在每次出現時獨立地為C<sub>1-20</sub>烴基，例如C<sub>1-20</sub>烷基、未經取代之芳基、或經一或多個C<sub>1-12</sub>烷基取代之芳基。該芳基較佳為苯基。

【0117】在一些實施例中，y<sup>1</sup>及y<sup>2</sup>各為1。

【0118】在一些實施例中，y<sup>1</sup>及y<sup>2</sup>中之至少一者為大於1。在此等實施例中，D<sup>1</sup>及/或D<sup>2</sup>基團之鏈可分別以任何定向連接。例如，在D<sup>1</sup>為式(VIIa)之基團且y<sup>1</sup>為2之情況下，-[D<sup>1</sup>]<sub>y1</sub>-可選自以下中之任何者：



### 電子供給材料

【0119】 塊體異質界面層如本文所述包含電子供給材料及如本文所述之式(I)或(X)之化合物。

【0120】 示例性供體材料揭示於例如WO2013051676中，其內容以引用之方式併入本文中。

【0121】 該電子供給材料可為非聚合物或聚合物材料。

【0122】 在一個較佳實施例中，該電子供給材料為有機結合聚合物，其可為均聚物或共聚物，包括交替、無規或嵌段共聚物。該結合聚合物較佳為包含交替電子供給重複單元及電子接收重複單元之供體-受體聚合物。

【0123】 較佳為非結晶或半結晶結合有機聚合物。

【0124】 更佳地，該電子供給聚合物為具有通常介於2.5 eV與1.5

eV之間，較佳介於2.3 eV與1.8 eV之間之低能帶隙之結合有機聚合物。視需要，該電子供給聚合物具有距真空能階不大於5.5 eV之HOMO能階。視需要，該電子供給聚合物具有距真空能階至少4.1 eV之HOMO能階。至於示例性電子供給聚合物，可提及選自以下之聚合物：結合烴或雜環聚合物，包括聚并苯、聚苯胺、聚萸(polyazulene)、聚苯并呋喃、聚萸、聚呋喃、聚茛并萸、聚吡啶、聚伸苯基、聚吡啶、聚茛、聚噻吩、聚吡啶、聚三芳基胺、聚(伸苯基乙烯)、聚(3-取代之噻吩)、聚(3,4-二取代之噻吩)、聚噻吩、聚(3-取代之噻吩)、聚(3,4-二取代之噻吩)、聚(雙噻吩)、聚(三噻吩)、聚(雙噻吩)、聚(三噻吩)、聚噻吩并[2,3-b]噻吩、聚噻吩并[3,2-b]噻吩、聚苯并噻吩、聚苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩、聚異噻茛、聚(單取代之吡咯)、聚(3,4-二取代之吡咯)、聚-1,3,4-噁二唑、聚異噻茛、其衍生物及共聚物。

**【0125】** 供體聚合物之較佳實例為聚萸及聚噻吩(其各者可經取代)之共聚物，及包含基於苯并噻二唑之重複單元及基於噻吩之重複單元(其各者可經取代)之聚合物。

**【0126】** 一特佳之供體聚合物包含以聚合物之重複單元提供之供體單元(VIIa)，最佳具有電子接收重複單元，例如如本文所述的以聚合物重複單元提供之二價電子接收單元。

### 另外電子接收材料

**【0127】** 在一些實施例中，如本文所述的式(I)或(X)之化合物為塊體異質界面層之唯一電子接收材料。

**【0128】** 在一些實施例中，該塊體異質界面層含有式(I)或(X)之化合物及一或多種其他電子接收材料。該一或多種其他電子接收材料可選自





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

**【0137】** 該調配物之一或多種溶劑可視需要包含以下或由以下組成：經一或多個選自氯、C<sub>1-10</sub>烷基及C<sub>1-10</sub>烷氧基之取代基取代之苯，其中兩個或更多個取代基可經連接以形成可為未經取代或經一或多個C<sub>1-6</sub>烷基取代之環，視需要係甲苯、二甲基、三甲基苯、四甲基苯、苯甲醚、二氫茚及其烷基取代之衍生物、及四氫萘(tetralin)及其烷基取代之衍生物。

**【0138】** 該調配物可包含兩種或更多種溶劑之混合物，較佳係包含至少一種經一或多個如上文所述的取代基取代之苯及一或多種其他溶劑之混合物。該一或多種其他溶劑可選自酯，視需要係烷基或芳基羧酸之烷基酯或芳基酯，視需要係苯甲酸C<sub>1-10</sub>烷基酯、苯甲酸苄酯或二甲氧基苯。在較佳實施例中，使用三甲基苯及苯甲酸苄酯之混合物作為溶劑。在其他較佳實施例中，使用三甲基苯及二甲氧基苯之混合物作為溶劑。

**【0139】** 除了電子接收材料、電子供給材料及一或多種溶劑外，該調配物亦可包含其他組分。作為此類組分之實例，可提及黏著劑、消泡劑、除氣劑、黏度增強劑、稀釋劑、助劑、流動改良劑、著色劑、染料或顏料、敏化劑、穩定劑、奈米粒子、表面活性化合物、潤滑劑、潤濕劑、分散劑及抑制劑。

### 有機電子裝置

**【0140】** 如本文所述的聚合物或組合物可以有機電子裝置之活性層提供。在一個較佳實施例中，有機光響應裝置，更佳有機光偵測器之塊體異質界面層包含如本文所述的組合物。

**【0141】** 圖1說明根據本發明之一些實施例之有機光響應裝置。該

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

【0142】 該陽極及陰極中之各者可獨立地為單一導電層或可包括複數個層。

【0143】 該陽極及陰極中之至少一者為透明使得入射於裝置上的光可到達塊體異質界面層。在一些實施例中，該陽極及陰極二者均為透明。透明電極之透光率可根據用於與有機光偵測器一起使用的光源之發射波長選擇。

【0144】 圖1說明其中陰極配置在基板與陽極之間之配置。在其他實施例中，陽極可配置在陰極與基板之間。

【0145】 該有機光響應裝置可包括除顯示於圖1中之陽極、陰極及塊體異質界面層之外的層。在一些實施例中，電洞傳輸層配置在陽極與塊體異質界面層之間。在一些實施例中，電子傳輸層配置在陰極與塊體異質界面層之間。在一些實施例中，功函數修改層配置在塊體異質界面層與陽極之間，及/或配置在塊體異質界面層與陰極之間。

【0146】 OPD之面積可為小於約3 cm<sup>2</sup>、小於約2 cm<sup>2</sup>、小於約1 cm<sup>2</sup>、小於約0.75 cm<sup>2</sup>、小於約0.5 cm<sup>2</sup>或小於約0.25 cm<sup>2</sup>。視需要，各OPD可為OPD陣列之一部分，其中各OPD為具有如本文所述的面積，視需要小於1 mm<sup>2</sup>，視需要在0.5微米<sup>2</sup>至900微米<sup>2</sup>之範圍內之面積之陣列之像素。

【0147】 該基板可為(但不限於)玻璃或塑膠基板。該基板可為無機半導體。在一些實施例中，該基板可為矽。例如，該基板可為矽晶圓。基

板若處於使用下為透明，則入射光傳輸穿過基板及由該基板所支撐的電極。

**【0148】** 塊體異質界面層含有如本文所述的聚合物及電子接收化合物。該塊體異質界面層可由此等材料組成或可包含一或多種其他材料，例如一或多種其他電子供給材料及/或一或多種其他電子接收化合物。

## 應用

**【0149】** 一種電路可包括連接至電壓源以用於施加逆向偏壓至裝置及/或經組態成測定光電流之裝置之OPD。施加至光偵測器之電壓可為可變。在一些實施例中，該光偵測器可在處於使用下時繼續偏壓。

**【0150】** 在一些實施例中，光偵測器系統包括複數個如本文所述的光偵測器，諸如攝影機之影像感測器。

**【0151】** 在一些實施例中，感測器可包括如本文所述的OPD及光源，其中該OPD經組態成接收從光源發射的光。在一些實施例中，該光源具有至少900 nm或至少1000 nm，視需要在1000至1500 nm之範圍內之峰值波長。

**【0152】** 發明人已發現，包含式(I)之電子接收單元之材料可用於在較長波長，特別是1300至1400 nm下之光之偵測。

**【0153】** 在一些實施例中，來自光源之光在到達OPD之前可改變或可不改變。例如，該光可在其到達OPD之前被反射、過濾、下轉換(down-converted)或上轉換(up-converted)。

**【0154】** 如本文所述的有機光響應裝置可為有機光伏打裝置或有機光偵測器。如本文所述的有機光偵測器可用於寬廣範圍之應用(包括(但不限於)偵測環境光之存在及/或亮度)中及用於包括有機光偵測器及光源之感

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

## 實例

### 化合物實例1

化合物實例1根據以下反應方案來製備：

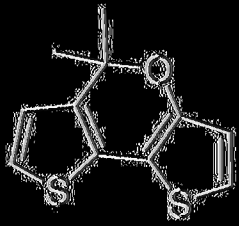
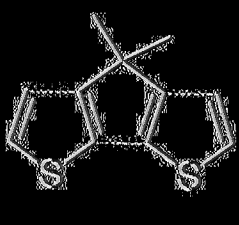
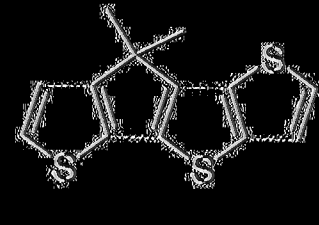
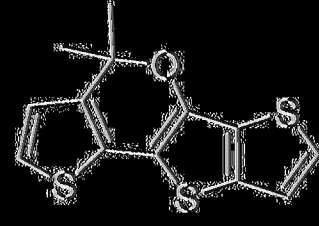
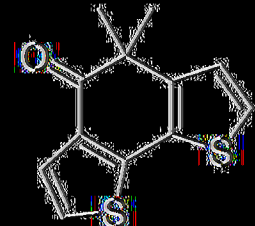


### 模型化資料

【0155】 如此等實例中所述的所有模型化均使用可從Gaussian獲得的Gaussian09軟體使用具有B3LYP (功能性)之Gaussian09來進行。

【0156】 為個別供體及受體單元模型化HOMO及LUMO能階。結果顯示於表2至4中。

表1

化學結構式	HOMO /eV	LUMO /eV
	-5.08	-1.09
	-5.18	-1.01
	-5.06	-1.25
	-4.97	-1.32
	-5.74	-1.87

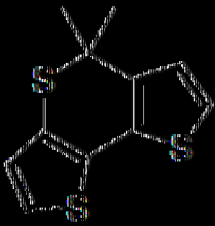
	-5.97	-1.33
---	-------	-------

表2

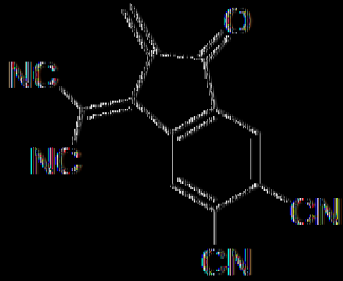
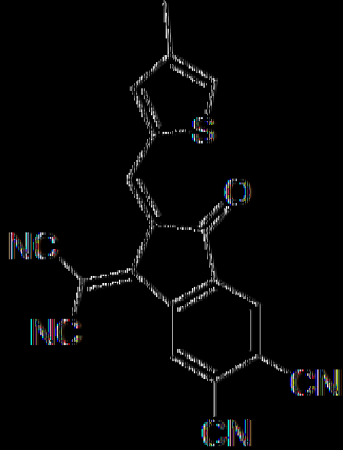
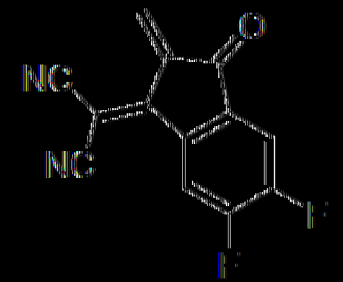
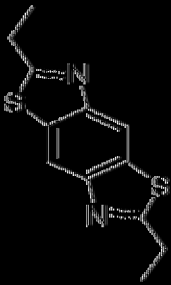

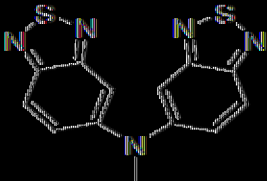


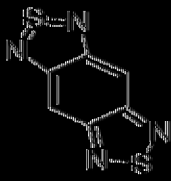
受體單元 A <sup>2</sup> 、A <sup>3</sup>	HOMO / eV	LUMO / eV
	-7.95	-4.23
	-6.32	-3.34
	-7.39	-3.57

表3

受體單元 A <sup>1</sup>	HOMO /eV	LUMO /eV
	-6.02	-1.25
	-6.95	-2.60
	-5.72	-2.15
	-5.80	-2.82
	-6.17	-2.93
	-6.20	-3.56

















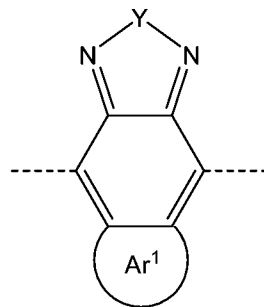
如請求項3之化合物，其中 $z^1$ 及 $z^2$ 不同。

**【請求項5】**

如請求項3之化合物，其中 $z^1$ 及 $z^2$ 各為1且 $(B^2)_{z1}$ 之 $B^2$ 不同於 $(B^2)_{z2}$ 之 $B^2$ 。

**【請求項6】**

如前述請求項中任一項之化合物，其中 $A^1$ 為式(II)之基團：



(II)

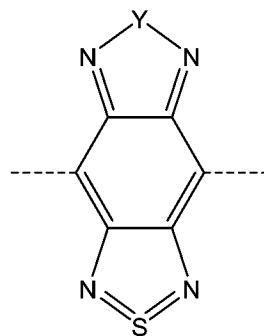
其中：

$Ar^1$ 為芳族或雜芳族基團；及

$Y$ 為O、S、 $NR^4$ 或 $R^1-C=C-R^1$ ，其中 $R^1$ 在每次出現時獨立地為H或取代基，其中兩個取代基 $R^1$ 可經連接以形成單環或多環；及 $R^4$ 為H或取代基。

**【請求項7】**

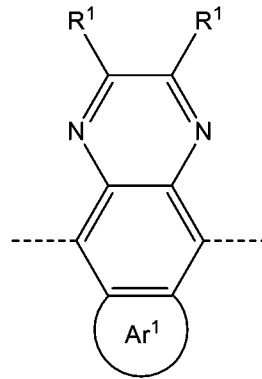
如請求項6之化合物，其中該式(II)之基團具有式(IIa)：



(IIa)。

**【請求項8】**

如請求項6之化合物，其中該式(II)之基團具有式(IIb)：



(IIb)。

**【請求項9】**

如請求項8之化合物，其中該等兩個R<sup>1</sup>基團未經連接。

**【請求項10】**

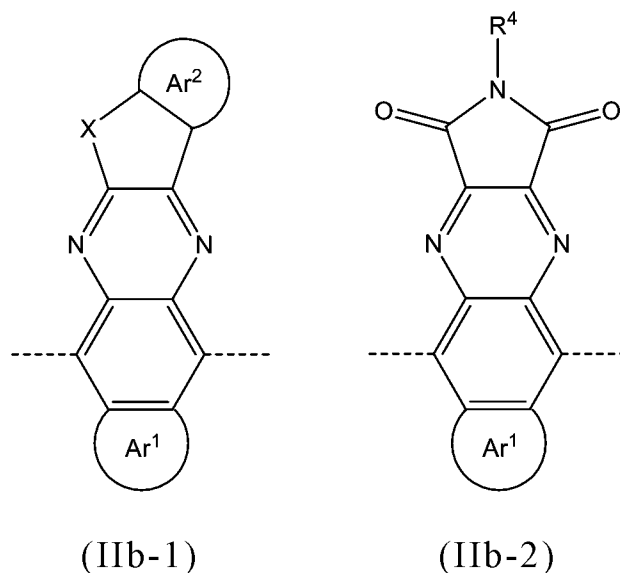
如請求項9之化合物，其中各R<sup>1</sup>獨立地選自H；F；CN；NO<sub>2</sub>；C<sub>1-20</sub>烷基，其中一或多個非相鄰C原子可經O、S、CO、COO、NR<sup>4</sup>、PR<sup>4</sup>或Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>置換且一或多個H原子可經F置換；及芳基或雜芳基，其可為未經取代或經一或多個取代基取代，其中R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>各獨立地為H或取代基。

**【請求項11】**

如請求項8之化合物，其中該等兩個R<sup>1</sup>基團經連接。

**【請求項12】**

如請求項11之化合物，其中該式(IIb)化合物具有式(IIb-1)或(IIb-2)：



其中

Ar<sup>2</sup>為芳族或雜芳族基團，其為未經取代或經一或多個取代基取代；

及

X係選自O、S、SO<sub>2</sub>、NR<sup>4</sup>、PR<sup>4</sup>、C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>、Si(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>、C=O、C=S及C=C(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>，其中R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>在每次出現時獨立地選自H及取代基且R<sup>5</sup>在每次出現時獨立地為拉電子基團。

**【請求項13】**

如請求項12之化合物，其中Ar<sup>2</sup>為苯，其為未經取代或經一或多個取代基取代。

**【請求項14】**

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

**【請求項15】**

如前述請求項中任一項之化合物，其中z<sup>1</sup>及z<sup>2</sup>中之至少一者為至少1且B<sup>2</sup>在每次出現時獨立地選自伸乙烯基、伸芳基、伸雜芳基、伸芳基伸乙











$R^{10}$  為H或取代基；

J 為O或S；

$R^{13}$  在每次出現時為取代基；

$R^{15}$  在每次出現時獨立地為H或取代基

$R^{16}$  為取代基；

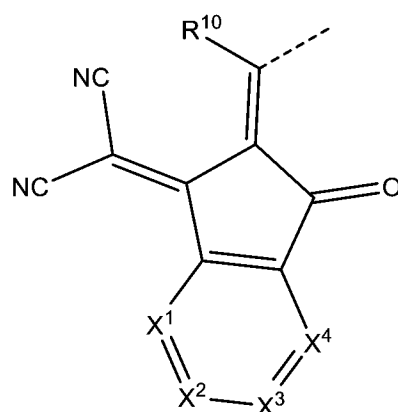
$Ar^6$  為5員雜芳族基團，其為未經取代或經一或多個取代基取代；

$T^1$ 、 $T^2$ 及 $T^3$ 各獨立地表示芳基或雜芳基環，其可稠合至一或多個其他環且 $T^1$ 、 $T^2$ 及 $T^3$ 中之各者獨立地為未經取代或經一或多個取代基取代；  
及

$Ar^8$  為稠合雜芳族基團，其為未經取代或經一或多個取代基取代且其係結合至 $B^2$ 之芳族C原子且結合至 $B^2$ 之硼取代基。

**【請求項19】**

如請求項18之化合物，其中 $A^2$ 及 $A^3$ 中之至少一者為式(IIIa-1)之基團：



(IIIa-1)

其中：

各 $X^1$ 至 $X^4$ 獨立地為 $CR^{12}$ 或N，其中 $R^{12}$ 在每次出現時為H或選自 $C_{1-20}$  烴基及拉電子基團之取代基。

**【請求項20】**

如前述請求項中任一項之化合物，其中該化合物具有大於900 nm之吸收峰。

**【請求項21】**

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

**【請求項22】**

一種有機電子裝置，其包括包含如前述請求項中任一項之化合物或組合物之活性層。

**【請求項23】**

如請求項22之有機電子裝置，其中該有機電子裝置為有機光響應裝置，其包括配置在陽極與陰極之間的塊體異質界面層且其中該塊體異質界面層包含如請求項21之組合物。

**【請求項24】**

如請求項23之有機電子裝置，其中該有機光響應裝置為有機光偵測器。

**【請求項25】**

一種光感測器，其包含光源及如請求項24之有機光偵測器，其中該光感測器經組態成偵測從光源發射的光。

**【請求項26】**

如請求項25之光感測器，其中該光源發射具有大於900 nm之峰波長之光。

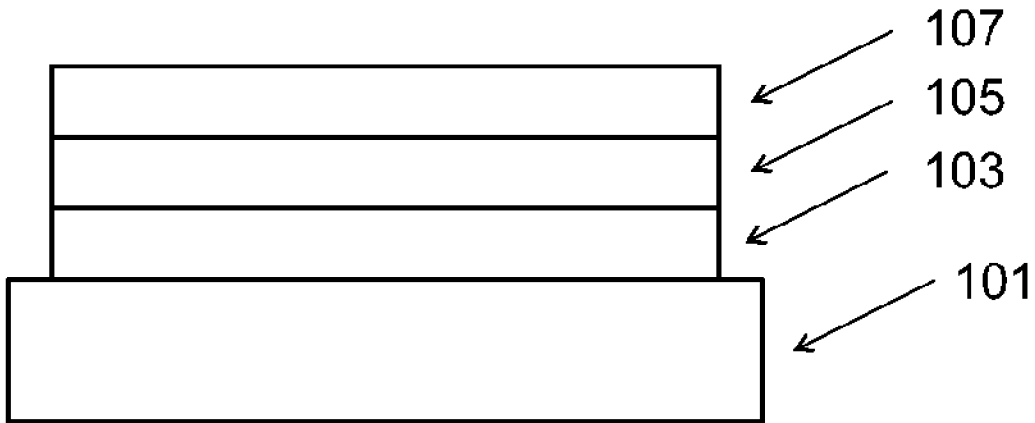
**【請求項27】**

一種調配物，其包含溶解或分散於一或多種溶劑中之如請求項1至21中任一項之化合物或組合物。

**【請求項28】**

一種形成如請求項22至24中任一項之有機電子裝置之方法，其中該活性層之形成包括沉積如請求項27之調配物至表面上及蒸發該一或多種溶劑。

【發明圖式】



【圖1】