

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-518562

(P2014-518562A)

(43) 公表日 平成26年7月31日(2014.7.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08G 61/12 (2006.01)</b>	C08G 61/12	4C072
<b>C08L 65/00 (2006.01)</b>	C08L 65/00	4J002
<b>C08K 3/04 (2006.01)</b>	C08K 3/04	4J032
<b>C07D 519/00 (2006.01)</b>	C07D 519/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2014-505356 (P2014-505356)	(71) 出願人	504284711 ユニバーシティ オブ シカゴ アメリカ合衆国 イリノイ 60637 シ カゴ サウスエリスアヴェニュー5801
(86) (22) 出願日	平成24年4月13日 (2012.4.13)	(74) 代理人	100104411 弁理士 矢口 太郎
(85) 翻訳文提出日	平成25年12月10日 (2013.12.10)	(72) 発明者	ユ、ルビン アメリカ合衆国、60601 イリノイ州 、シカゴ、201 ノース ウェストショ ア ドライブ、ナンバー1301
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/033601	(72) 発明者	ソン、ヘ、ジョン アメリカ合衆国、60615 イリノイ州 、シカゴ、1369 イースト ハイ パーク ブールバード、ナンバー702
(87) 国際公開番号	W02012/142469	Fターム(参考)	4C072 MM20 UU10
(87) 国際公開日	平成24年10月18日 (2012.10.18)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	61/517, 205		
(32) 優先日	平成23年4月15日 (2011.4.15)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 半導体重合体

(57) 【要約】

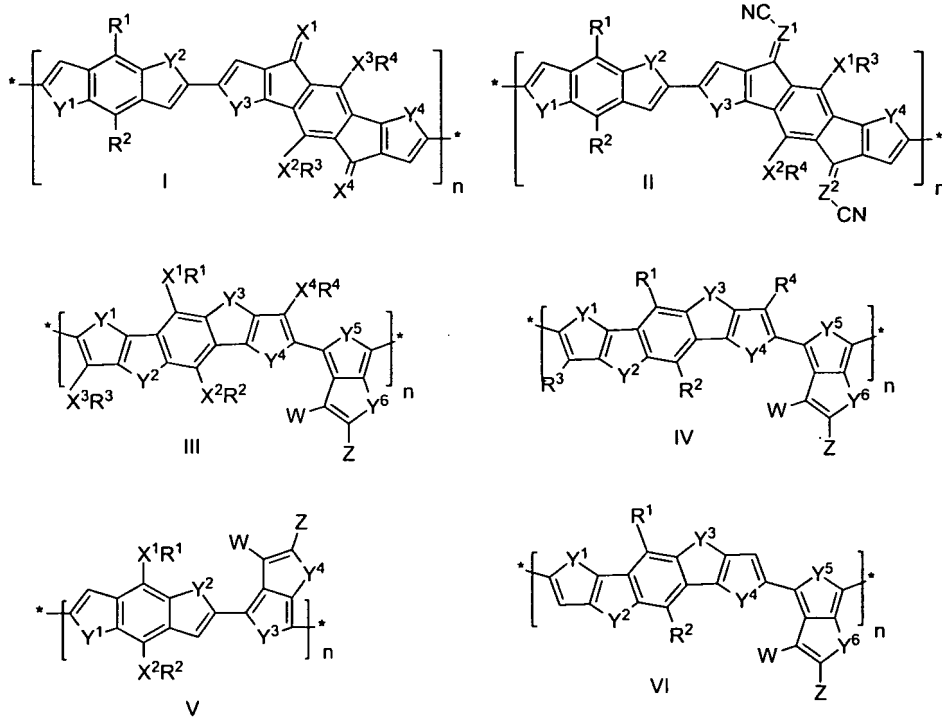
【解決手段】 電気光学および電子デバイスで使用することができ、太陽光変換効率が改善した、共役単位を有する新規半導体光起電性重合体。前記重合体は太陽装置における太陽光変換効率の向上を示す。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式 ( I ) ~ ( V I ) から成る群から選択される式の半導体重合体であって、  
【化 1】



10

20

式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、および  $X^4$  は独立して O、S、Se、NH、および  $CH_2$  から成る群から選択され、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、および  $R^4$  は、独立して H、アルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール、ヘテロアリールオキシ、架橋構造、およびオリゴ（エチレングリコール）から成る群から選択され、

$Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 、および  $Y^6$  は独立して O、S、Se、およびアミノから成る群から選択され、

30

Z は、エステル、ケトン、アミド、シアノ、アルキル、ポリフルオロアルキル、ポリクロロアルキル、アリール、およびヘテロアリールから成る群から選択され、

$Z^1$  および  $Z^2$  は、独立して CH および N から成る群から選択され、

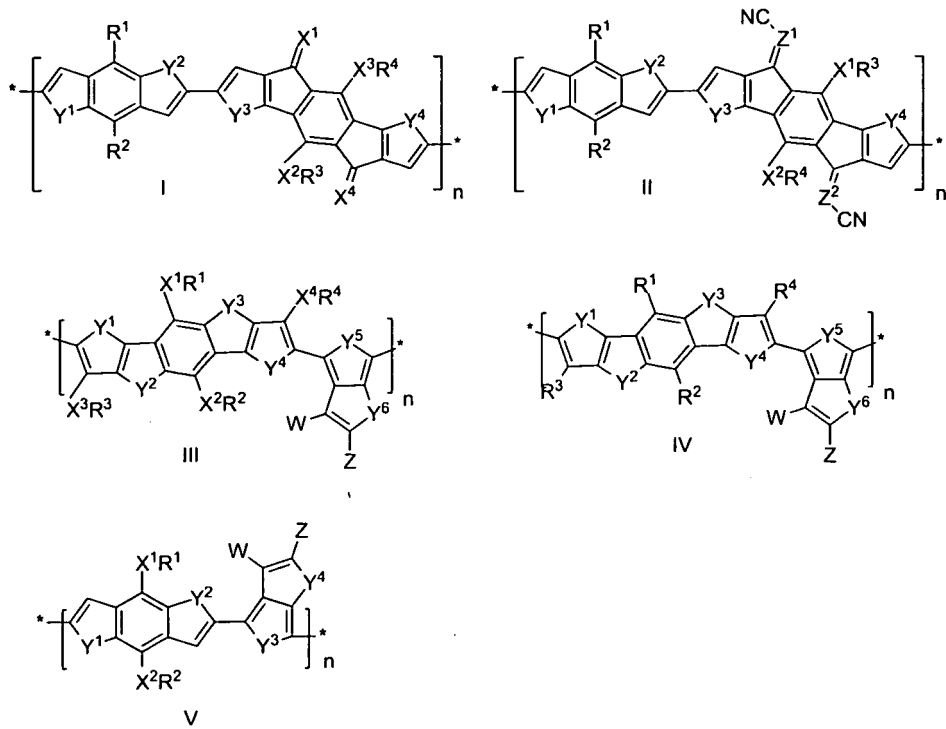
W は H、ハロゲン、シアノ、ジシアノビニル、およびトリシアノビニルから成る群から選択され、

n は 0 よりも大きな整数である、半導体重合体。

## 【請求項 2】

式 ( I ) ~ ( V ) から成る群から選択される式の半導体重合体であって、

## 【化 2】



10

20

30

式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、および $X^4$ は独立してO、S、Se、NH、および $CH_2$ から成る群から選択され、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、および $R^4$ は、独立してH、アルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール、ヘテロアリールオキシ、架橋構造、およびオリゴ（エチレングリコール）から成る群から選択され、

$Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 、および $Y^6$ は独立してO、S、Se、およびアミノから成る群から選択され、

Zは、エステル、ケトン、アミド、シアノ、アルキル、ポリフルオロアルキル、ポリクロロアルキル、アリール、およびヘテロアリールから成る群から選択され、

$Z^1$ および $Z^2$ は、独立してCHおよびNから成る群から選択され、

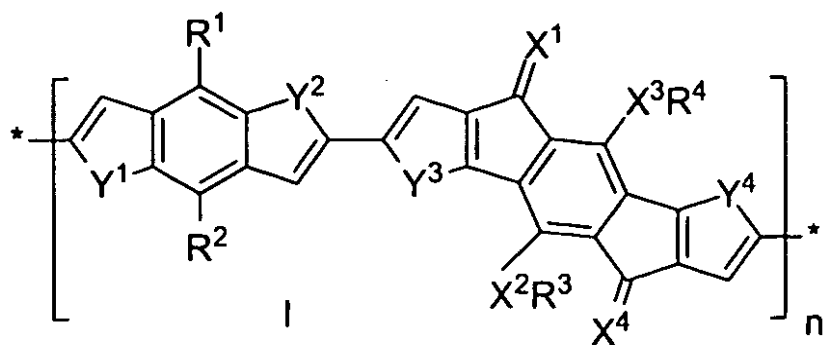
WはH、ハロゲン、シアノ、ジシアノビニル、およびトリシアノビニルから成る群から選択され、

nは0よりも大きな整数である、半導体重合体。

## 【請求項 3】

請求項 1～2 いずれか 1 つに記載の半導体重合体であって、式 (I) である半導体重合体。

## 【化 3】



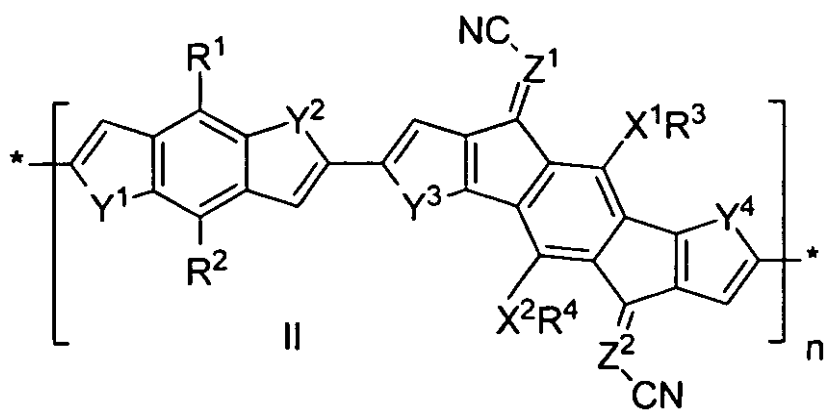
40

50

## 【請求項 4】

請求項 1 ～ 2 いずれか 1 つに記載の半導体重合体であって、式 ( I I ) である半導体重合体。

## 【化 4】



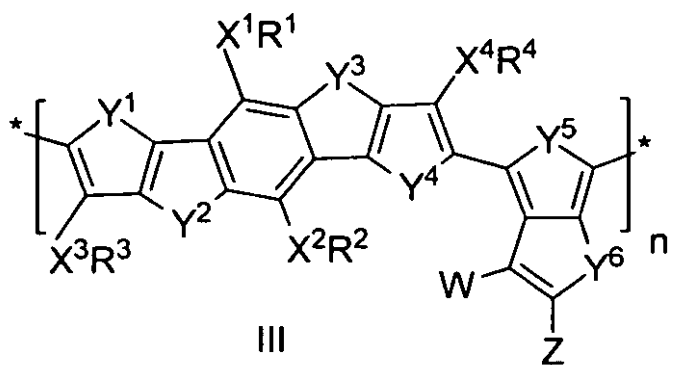
10

## 【請求項 5】

請求項 1 ～ 2 いずれか 1 つに記載の半導体重合体であって、式 ( I I I ) である半導体重合体。

20

## 【化 5】

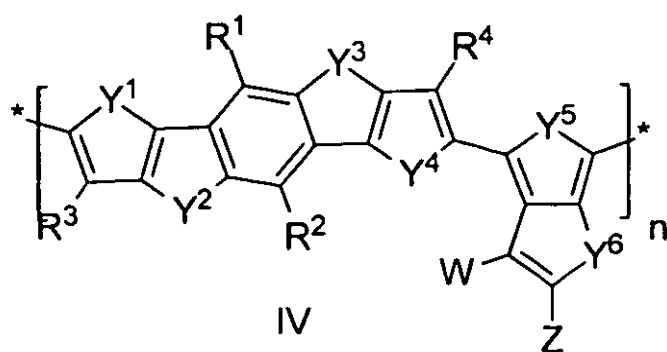


30

## 【請求項 6】

請求項 1 ～ 2 いずれか 1 つに記載の半導体重合体であって、式 ( I V ) である半導体重合体。

## 【化 6】

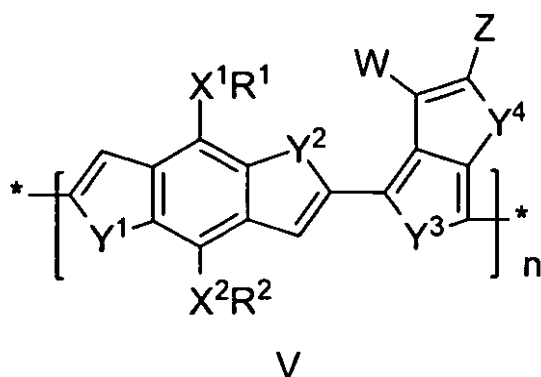


10

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 2 いずれか 1 つに記載の半導体重合体であって、式 (V) である半導体重合体。

## 【化 7】



20

## 【請求項 8】

30

請求項 7 記載の半導体重合体において、 $X^1$  および  $X^2$  は独立して O、S、NH、および  $CH_2$  から成る群から選択されるものである半導体重合体。

## 【請求項 9】

請求項 7 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、 $X^1$  および  $X^2$  は独立して O である半導体重合体。

## 【請求項 10】

請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、 $R^1$  および  $R^2$  は独立してアルキルである半導体重合体。

## 【請求項 11】

請求項 7 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、 $R^1$  および  $R^2$  は独立して  $C_{1-30}$  アルキルである半導体重合体。

40

## 【請求項 12】

請求項 7 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、 $R^1$  と  $R^2$  が同じである半導体重合体。

## 【請求項 13】

請求項 7 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、 $R^1$  および  $R^2$  の少なくとも 1 つが 2 - エチルヘキシルである半導体重合体。

## 【請求項 14】

請求項 7 ~ 13 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、 $Y^1$  および  $Y^2$  は S である半導体重合体。

50

## 【請求項 15】

請求項 7 ~ 13 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、 $Y^1$  および  $Y^2$  は Se である半導体重合体。

## 【請求項 16】

請求項 7 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、 $Y^3$  および  $Y^4$  は Se である半導体重合体。

## 【請求項 17】

請求項 7 ~ 16 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、Z はエステルである半導体重合体。

## 【請求項 18】

請求項 7 ~ 17 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、Z は  $-C(O)OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$  である半導体重合体。

## 【請求項 19】

請求項 7 ~ 18 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、W は H またはハロゲンである半導体重合体。

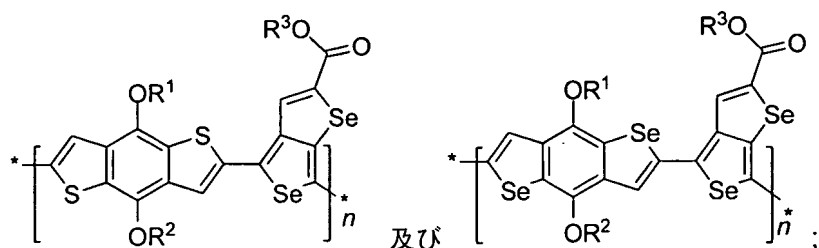
## 【請求項 20】

請求項 7 ~ 19 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、W は F である半導体重合体。

## 【請求項 21】

請求項 7 記載の半導体重合体において、その化学式は

## 【化 8】



から成る群から選択され、

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、および  $R^3$  は、独立して H、アルキル、アルコキシ、アリアル、アリアルオキシ、ヘテロアリアル、ヘテロアリアルオキシ、架橋構造、およびオリゴ（エチレングリコール）から成る群から選択されるものである半導体重合体。

## 【請求項 22】

請求項 21 記載の半導体重合体において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、および  $R^3$  は独立してアルキルである半導体重合体。

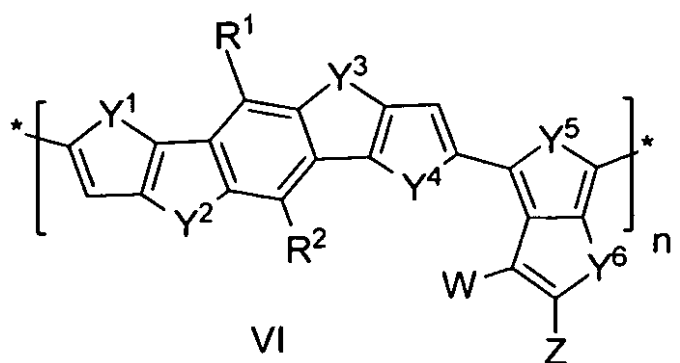
## 【請求項 23】

請求項 21 および 22 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、および  $R^3$  は独立して 2 - エチルヘキシルである半導体重合体。

## 【請求項 24】

請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体であって、式 (VI) である半導体重合体。

【化 9】



10

【請求項 25】

請求項 24 記載の半導体重合体において、 $R^1$  および  $R^2$  は独立して  $C_{1-30}$  アルキルである半導体重合体。

【請求項 26】

請求項 24 および 25 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、 $R^1$  および  $R^2$  は独立して 2 - エチルヘキシルまたは 2 - ブチルヘキシルである半導体重合体。

20

【請求項 27】

請求項 24 ~ 26 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 、および  $Y^6$  は独立して S である半導体重合体。

【請求項 28】

請求項 24 ~ 27 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、W はハロゲンである半導体重合体。

【請求項 29】

請求項 24 ~ 28 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、W は F である半導体重合体。

30

【請求項 30】

請求項 24 ~ 29 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、Z はエステルである半導体重合体。

【請求項 31】

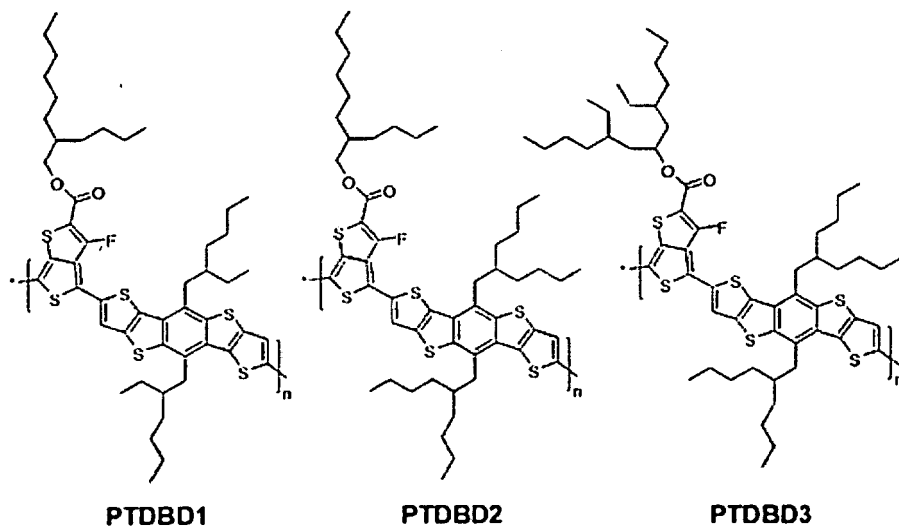
請求項 24 ~ 30 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、Z は  $-C(O)OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$  および  $-C(O)OCH_2CH(C_4H_9)C_6H_{13}$  から成る群から選択されるものである半導体重合体。

【請求項 32】

請求項 24 記載の半導体重合体において、式 PTDBD 1、PTDBD 2、および PTDBD 3 から成る群から選択されるものである半導体重合体。

40

## 【化 10】



10

## 【請求項 33】

請求項 1 ~ 32 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、前記重合体の数平均分子量が約 15 ~ 約 25 kDa である半導体重合体。

20

## 【請求項 34】

請求項 1 ~ 32 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、n が約 1 ~ 約 200 である半導体重合体。

## 【請求項 35】

請求項 1 ~ 32 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体において、多分散指数が約 1.5 ~ 約 3 である半導体重合体。

## 【請求項 36】

請求項 1 ~ 35 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体および電子吸引性フラレン誘導体を有する組成物。

## 【請求項 37】

請求項 36 記載の組成物において、前記電子吸引性フラレン誘導体が [6, 6] - フェニル - C<sub>61</sub> - 酪酸メチルエステルおよび [6, 6] - フェニル - C<sub>71</sub> - 酪酸メチルエステルから成る群から選択されるものである組成物。

30

## 【請求項 38】

太陽電池、光学素子、エレクトロルミネセント素子、光電池、半導体電池、またはフォトダイオードにおける請求項 1 ~ 35 のいずれか 1 つに記載の半導体重合体の使用。

## 【請求項 39】

太陽電池、光学素子、エレクトロルミネセント素子、光電池、半導体電池、またはフォトダイオードにおける請求項 36 ~ 37 のいずれか 1 つに記載の組成物の使用。

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【技術分野】

## 【0001】

関連出願書類の相互参照および参照による組み込み

本出願は、2011年4月15日に提出された米国仮特許出願第 61 / 517, 205 号の優先権を請求し、この参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

## 【0002】

政府の特許実施権

本発明は、米国国立科学財団および空軍科学研究所から与えられた助成金番号 DMR - 1004195 および FA9550 - 09 - 1 - 0220 のもと、政府の支援により行われた。政府は本発明に対して一定の権利を有する。

50



## 【 0 0 0 3 】

## 技術分野

本発明は、半導体共役重合体をもとにした半導体重合体に関する。また本発明は、電気光学および電子デバイスでの使用に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 4 】

無機重合体と比較し、バルクヘテロ接合型 ( B H J ) 重合体太陽電池は、製造コストが低い、加工が簡単である、柔軟である、大面積デバイスを作成できる可能性があるなど、多くの利点を持つ ( B r a g a e t a l . , S o l . E n e r g y M a t e r . S o l . C e l l s , 2 0 0 8 , 9 2 , 4 1 8 ) 。しかし、主な欠点は電力変換効率 ( P C E ) が低いことであり、本当のところ、この点が重合体太陽電池をさらに実用的に応用することを妨げている。近年、PCEを改善するため、様々な態様から多大な努力が行われてきた。例えば、酸化ニッケルおよび酸化グラフェンは正孔輸送層の候補として、また従来のポリ ( 3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン ) ( P E D O T ) 層の代わりに、B H J アクセプタから陽極への電子の漏れを防ぐために導入されている。光反射材料は電極と光活性層の間に堆積させ、内部量子効率をほぼ定量的にした。共連続相互貫入ネットワーク ( b i c o n t i n u o u s i n t e r p e n e t r a t i n g n e t w o r k ) を最適化するため、成長鈍化、熱アニーリング、溶媒の混合が採用されている。一般に、重合体の物理的特徴は開回路電圧 (  $V_{oc}$  ) と短絡回路電流密度 (  $J_{sc}$  ) を決定し、前記PCEは  $P_{out} / P_{in} = V_{oc} J_{sc} FF / P_{in}$  と定義される。そのため、新規半導体重合体の開発に関する研究では、1) バンドギャップを低くし、 $J_{sc}$  を高くする、2) 最高被占分子軌道 ( H O M O ) のエネルギー準位を低くし、 $V_{oc}$  を改善することを目的とした。

## 【 0 0 0 5 】

バルクヘテロ接合型 ( B H J ) 有機光電池 ( O P V s ) に関する最近の熱烈な興味の急な高まりは、容易で低コストの溶解処理技術により、柔軟な軽量太陽電池を製造できる可能性に後押しされている。 ( T h o m p s o n , B . C . e t a l . A n g e w . C h e m . , I n t . E d . 2 0 0 8 , 4 7 , 5 8 - 7 7 . G u n e s , S . e t a l . C h e m . R e v . 2 0 0 7 , 1 0 7 , 1 3 2 4 - 1 3 3 8 . S p a n g a a r d , H . e t a l . S o l . E n e r g y M a t e r . S o l . C e l l s . 2 0 0 4 , 8 3 , 1 2 5 - 1 4 6 . H o p p e , H . e t a l . J . M a t e r . R e s . 2 0 0 4 , 1 9 , 1 9 2 4 - 1 9 4 5 . B r a b e c , C . J . e t a l . A d v . F u n c t . M a t e r . 2 0 0 1 , 1 1 , 1 5 - 2 6 . ) O P V s が研究開発から十分成熟し、費用効率が低い製品になるためには、新しい材料が極めて重要である。大面積OPV太陽電池の電力変換効率 ( P C E ) は絶え間なく改善される必要がある。 ( G . D e n n l e r , G . e t a l . J . A d v . M a t e r . 2 0 0 9 , 2 1 , 1 3 2 3 - 1 3 3 8 . S c h a r b e r , M . e t a l . A d v . M a t e r . 2 0 0 6 , 1 8 , 7 8 9 - 7 9 4 . C o a k l e y , K . M . e t a l . C h e m . M a t e r . 2 0 0 4 , 1 6 , 4 5 3 3 - 4 5 4 2 . ) 新規重合体のデザインにおける主な課題の1つは、形態およびドナーアクセプタエネルギー準位のマッチングなどの物理的特性を同時に最適化することである。 ( C h e n g , J . - Y . e t a l . C h e m . R e v . 2 0 0 9 , 1 0 9 , 5 8 6 8 - 5 9 2 3 . B r a b e c , C . J . e t a l . J . C h e m . S o c . R e v . 2 0 1 1 , 4 0 , 1 1 8 5 - 1 1 9 9 . B u n d g a a r d , E . e t a l . S o l . E n e r g y M a t e r . S o l . C e l l s . 2 0 0 7 , 9 1 , 9 5 4 - 9 8 5 . )

これらのパラメーターに加え、バンドギャップ、エネルギー準位、および形態をすべて最適化した場合、大きな局所双極子モーメントを組み込むことも、電荷分離に重要な役割を果たしている可能性があり、OPV電池の性能を向上する可能性がある ( C a r s t e

10

20

30

40

50

n, B. et al. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 20468-20475.)。

【0006】

太陽光変換効率の上昇を示す重合体太陽電池の分野で需要がある。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

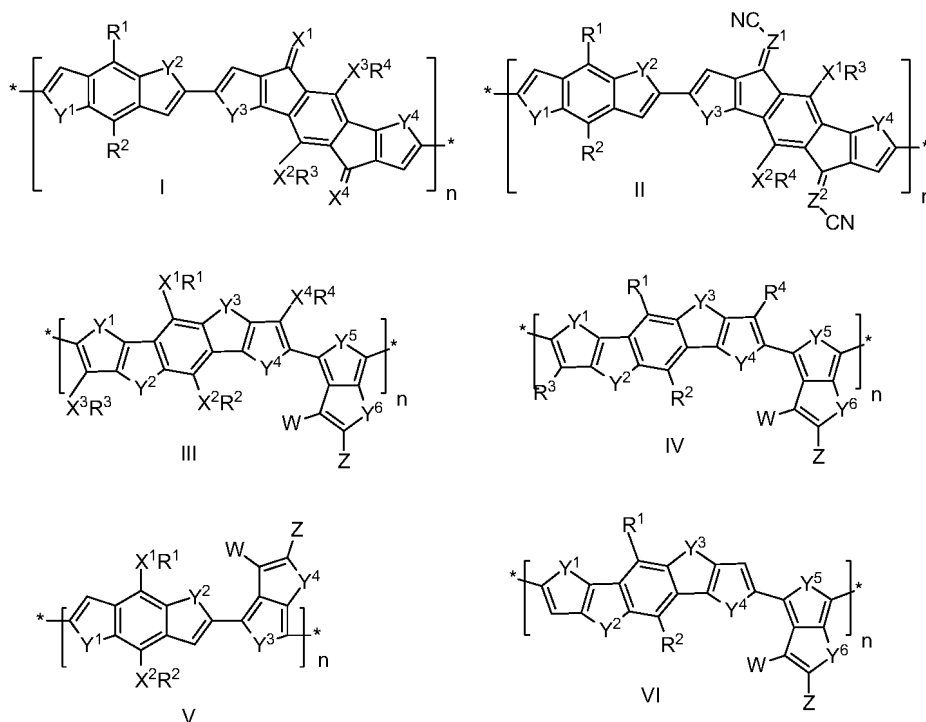
本明細書に説明するのは、ポリセレノフェン誘導体を含む半導体光起電性誘導体であり、これらの物質は電気光学および電子デバイスで使用すると高い太陽光変換効率を示す。電気光学および電子デバイスにおいてアクセプタとしてフラーレン誘導体を用い、正孔輸送材として使用される半導体重合体もある。前記重合体は、太陽スペクトルで広域吸収と

10

【0008】

1つの態様では、半導体重合体が下記式から成る群から選択される式を有し、

【化1】



20

30

【0009】

式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、およびX<sup>4</sup>は独立してO、S、Se、NH、およびCH<sub>2</sub>から成る群から選択される。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、およびR<sup>4</sup>は、独立してH、アルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール、ヘテロアリールオキシ、架橋構造、およびオリゴ(エチレングリコール)から成る群から選択される。Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>、Y<sup>5</sup>、およびY<sup>6</sup>は、独立してO、S、Se、およびアミノから成る群から選択される。Zは、エステル、ケトン、アミド、シアノ、アルキル、ポリフルオロアルキル、ポリクロロアルキル、アリール、およびヘテロアリールから成る群から選択される。Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>は、独立してCHおよびNから成る群から選択される。WはH、ハロゲン、シアノ、ジシアノビニル、およびトリシアノビニルから成る群から選択される。nは0よりも大きな整数である。

40

【0010】

別の態様では、半導体重合体が、上記に定義した置換基を有する式I~VIいずれか1つの式を有する。

【図面の簡単な説明】

50

## 【0011】

【図1】図1aは、 $\text{CHCl}_3$  溶液中でのPSeB1（実線）およびPSeB2（破線）の紫外・可視光スペクトルを示している。図1bは、PSeB1：PC<sub>61</sub>BMブレンドフィルム（破線）、PSeB1：PC<sub>71</sub>BMブレンドフィルム（点線）、PSeB2（実線）の紫外・可視光スペクトルを示している。

【図2】図2は、(a) AM 1.5 Gの条件（100 mW  $\text{cm}^{-2}$ ）での重合体太陽電池の電流・電圧の特徴、(b) 重合体太陽電池の外部量子効率（EQE）（PTB9：黒四角、PSeB1：四角、PSeB2：三角、PSeB3：星）を示している。

【図3】図3は、PSeB1のサイクリック・ボルタンメトリーのグラフを示している。

【図4】図4は、電荷分離ダイナミクスにおける双極子効果を説明するモデルを示している。

10

【図5】図5は、PTDBD1 - PTDBD3の構造を示している。

【図6】図6は、a) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>（またはNaOH）、トルエン/エタノール/H<sub>2</sub>O、110℃、24時間、b) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、3日間、c) ピリジン、還流、12時間、d) Br<sub>2</sub>、CHCl<sub>3</sub>、6時間、e) n-BuLi、THF、-78℃、25分、f) Me<sub>3</sub>SnCl、-78℃、12時間、g) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、トルエン/DMF、120℃、12時間でのDBD単量体およびPTDBD重合体の合成経路を示している。

【図7】図7は、初期の重合体フィルムの吸収スペクトルを示している。

【図8】図8は、重合体/PC<sub>71</sub>BM(a)および重合体/PC<sub>61</sub>BM(b)から成る太陽電池の電流・電圧プロットを示している。

20

【図9】図9は、PTDBD2(A)、およびPTDBD3(B)のサイクリックボルタモグラムを示している。

【図10】図10は、PTDBD2/PC<sub>71</sub>BM太陽電池デバイスのEQE曲線を示している。

【図11】図11は、本文の図4にあるPEDOT：PSS層とSi基質上の純PTDBD2(a-b)およびPTDBD3(c-d)重合体の2D GIWAXSパターンにおいて、バックグラウンドを差し引いた $q_y$ と $q_z$ のラインカットを示している。この図では、実線が偽Voigt 1型ピーク関数を用いたピークの最適なフィッティングを示している。

30

【発明を実施するための形態】

## 【0012】

他に定義のない限り、本明細書で用いたすべての技術および科学用語は、本発明が属する分野の当業者の1人に一般的に理解されるものと同じ意味を有する。本発明の化合物、組成物、方法、およびプロセスを説明する場合、他に指示がない限り、以下の用語は以下の意味を有する。

## 【0013】

「アルキル」はそれ自体または別の置換基の一部として、指定された炭素原子数を有する直鎖、環状、または分岐、又はその組み合わせの炭化水素基を指す（すなわち、C<sub>1-8</sub>は1～8個の炭素原子を意味する）。アルキル基の例には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、シクロヘキシル、シクロペンチル、（シクロヘキシル）メチル、シクロプロピルメチル、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、ビシクロ[2.2.2]オクタンなどを含む。アルキル基は他に指示がない限り、置換または非置換とすることができる。置換アルキルの例には、ハロアルキル、ポリフルオロアルキルおよびポリクロロアルキルなどのポリハロアルキル、アミノアルキルなどを含む。アルキル基には直鎖および分岐アルキルも含む。

40

## 【0014】

「アルコキシ」は-O-アルキルを指す。アルコキシ基の例には、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシなどを含む。

## 【0015】

50

「アリール」は、1つの環（単環式）または複数の環（二環式）を有する多価不飽和、芳香族炭化水素基を指し、一緒に融合するか、共有結合させることができる。6～10炭素原子のアリール基が好ましく、この炭素数は、例えばC<sub>6-10</sub>と指定することができる。アリール基の例には、フェニルおよびナフタレン-1-イル、ナフタレン-2-イル、ピフェニルなどを含む。アリール基は、他に指示がない限り、置換または非置換とすることができる。「アリールオキシ」は-O-アリールを指し、「ヘテロアリールオキシ」は-O-ヘテロアリール基を指す。

【0016】

「アミノ」の用語は-NRR'を指し、ここで、RおよびR'は独立して水素、アルキル、アリール、アラルキル、および脂環から選択され、水素を除くすべてが選択的に置換される。RおよびR'はいずれも環状の環系を形成することができる。前記環系は5～7員環となる可能性があり、選択的に、シクロアルキル、アリール、およびヘテロアリールを含む別の環基と融合することができる。

10

【0017】

「シアノ」は-CNを指す。

【0018】

「エステル」はR'C(=O)O-を指し、本明細書に定義するとおり、R'は水素原子、アルキル基、アリール基、およびアリール複素環である。「アリール複素環」は、本明細書に定義されるとおり、前記アリール環の2つの隣接する炭素原子を介して複素環に付加されたアリール環から成る、二環または三環を指す。典型的なアリールヘテロ環には、ジヒドロインドール、1,2,3,4-テトラヒドロキノリンなどを含む。

20

【0019】

「ケトン」はR'C(=O)O-を指し、R'は水素原子、アルキル基、アリール基、およびアリール複素環である。定義の目的のみで、本明細書に説明されるケトンにはアルデヒドを含む。

【0020】

「ハロ」または「ハロゲン」はそれ自体または置換基の一部として、塩素、臭素、ヨウ素、またはフッ素原子を指す。

【0021】

「ヘテロアリール」の用語は、本明細書に用いるとおり、少なくとも1つの環原子がS、Se、O、およびNから選択される5～10個の環原子を有する、一、二、または三環式芳香族ラジカルまたは環を指し、0、1、または2個の環原子が独立してS、Se、O、およびNから選択される追加ヘテロ原子であり、残りの環原子は炭素であり、前記環に含まれるすべてのNまたはSは選択的に酸化されていてもよい。ヘテロアリールには、これに限定されるものではないが、ピリジニル、ピラジニル、ピリミジニル、ピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアジアゾリル、オキサジアゾリル、チオフェニル、フラニル、キノリニル、イソキノリニル、ベンズイミダゾリル、ベンゾオキサゾリル、キノキサリニルなどを含む。前記芳香族複素環は炭素またはヘテロ原子により前記化学構造に結合することができる。

30

【0022】

「ヘテロ原子」は酸素(O)、窒素(N)、硫黄(S)、セレン(Se)、およびシリコン(Si)を含むことを意味する。

40

【0023】

置換されたアルキル基としての「ハロアルキル」は、モノハロアルキルまたはポリハロアルキル基を指し、1～3個のハロゲン原子で置換されていることが最も多い。例には1-クロロエチル、3-プロモプロピル、トリフルオロメチルなどが含まれる。

【0024】

本明細書に説明した重合体の光起電性は、重合体太陽電池で検討された。本明細書で説明した式の半導体重合体には、単純な太陽電池を用いた。一部の実施形態では、前記電力変換効率(PCE)が6%以上であった。好ましいと考えられる実施形態では、前記半導

50

体重合体により 5 % 以上の P C E が得られた。一部の好ましい実施形態では、前記 P C E が 6 . 8 % に達した。

【 0 0 2 5 】

本明細書に説明した重合体によって示される高い変換効率は、集光効率が高かった結果と考えられる。前記重合体を使用した電池は、可視スペクトルのほぼ全域で光を吸収する。前記重合体の形態も、電荷分離および電荷輸送に有効に働く。このため、曲線因子が高くなる可能性がある。

【 0 0 2 6 】

理論に縛られることは望まないが、本明細書で説明したセレノフェン重合体は 2 つの主要概念に基づいている。第一に、前記ドナー / アクセプタ型重合体のドナー構造であるベンゾジセレノフェンには拡張した 共役が含まれ、この構造では S e 電子軌道が大きいいため、前記重合体 / フラレンブレンドフィルムの電荷移動が亢進し、ヘテロ接合太陽電池デバイスの電荷輸送が促される。

【 0 0 2 7 】

第二に、特定の実施形態のアクセプタ構造であるセレノセレノフェンは、キノン構造を支持し、重合体のバンドギャップが狭くなるため、太陽エネルギーを集める作用があると考えられる。前記セレノセレノフェン構造は電子が多いため、得られる重合体を安定化させるため、エステル基またはケトンなどの電子求引基を導入することができる。

【 0 0 2 8 】

別の態様では、本開示に前記重合体の構成要素としてはしご形ヘテロアセンも含む。はしご形ヘテロアセンは有効共役長が長く、理論的には芳香環の数が同一のポリヘテロ芳香族化合物と比較して、エネルギーバンドギャップが狭くなると予想される ( Anthony , J . E . Angew . Chem . Int . Ed . 2 0 0 8 , 4 7 , 4 5 2 - 4 8 3 . Morales , Y . R . J . Phys . Chem . A 2 0 0 2 , 1 0 6 , 1 1 2 8 3 - 1 1 3 0 8 . Anthony , J . E . Chem . Rev . 2 0 0 6 , 1 0 6 , 5 0 2 8 - 5 0 4 8 ) 。

【 0 0 2 9 】

理論に縛られることは望まないが、前記モデルに示されるとおり ( 図 4 ) 、光励起により、前記重合体の基底状態局所双極子モーメントが大きいため、前記重合体の双極子の局所変化 (  $\mu_{ge}(D)$  ) が大きくなり、そのため、励起状態が大きく分極する。電子が不足したチエノチオフェン構造に負電荷が集中し、P C B M に電荷が移動するが ( カーブした矢印 ) 、正電荷はベンゾ [ 1 , 2 - b : 4 , 5 - b ' ] ジチオフェン単位 ( + ) に残った。負電荷要素と正電荷要素の分離度が大きいと、励起子のクーロン結合エネルギーが低くなり、さらに電荷分離 / 電荷担体輸送が容易になる。これにより、太陽電池の効率が高くなる。

【 0 0 3 0 】

このモデルは、新しいドナー重合体の電力変換効率を高くする 2 つのアプローチを示しており、そのアプローチとは、1 . さらに局所双極子モーメントを高くする、2 . 前記 B D T 単位の共役系を拡張すると、正電荷の非局在化が亢進するため、電荷密度が低下するものである。新しい重合体は 2 つ目のアプローチに基づきデザインされており、電荷の非局在化の程度が大きくなっている。前記重合体の構成要素としてはしご形ヘテロアセンが選択された。はしご形ヘテロアセンは有効共役長が長く、芳香環の数が同一のポリヘテロ芳香族化合物と比較して、エネルギーバンドギャップが狭くなると予想される。 ( Anthony , J . E . Angew . Chem . Int . Ed . 2 0 0 8 , 4 7 , 4 5 2 - 4 8 3 . Morales , Y . R . J . Phys . Chem . A 2 0 0 2 , 1 0 6 , 1 1 2 8 3 - 1 1 3 0 8 . Anthony , J . E . Chem . Rev . 2 0 0 6 , 1 0 6 , 5 0 2 8 - 5 0 4 8 . ) はしご形ヘテロアセンと 3 - フルオロチエノ [ 3 , 4 - b ] チオフェン - 2 - カルボン酸の共役共重合体では前記共重合体のバンドギャップが同時に低くなり、上述のデザイン規準を満たし、太陽電池の効率が高くなる可能性がある。

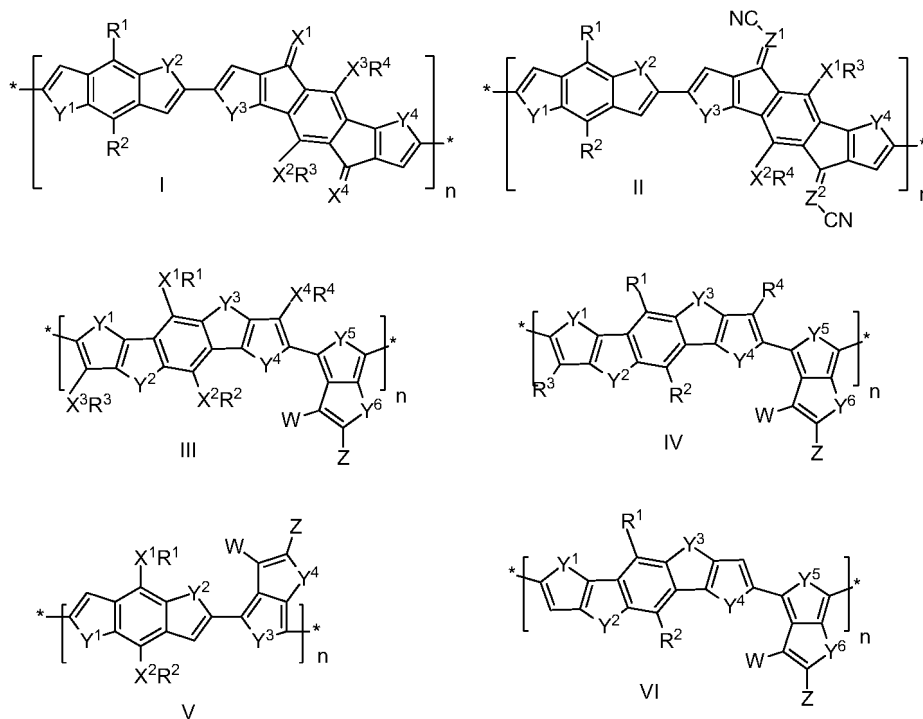
## 【 0 0 3 1 】

理論に縛られることは望まないが、いくつかのメカニズムが想定されている。はしご形ヘテロアセンと3-フルオロチエノ[3,4-b]チオフェン-2-カルボン酸の共役共重合体では前記共役共重合体のバンドギャップが同時に低くなり、太陽電池の効率が高くなる可能性がある。

## 【 0 0 3 2 】

本明細書で説明される半導体重合体は、式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)、および(VI)で表すことができ、

## 【化2】



10

20

30

## 【 0 0 3 3 】

式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、および $X^4$ は独立してO、S、Se、NH、および $CH_2$ から成る群から選択される。好ましくは、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、および $X^4$ は独立してO、S、およびNHから成る群から選択される。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、および $R^4$ は、独立してH、アルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール、ヘテロアリールオキシ、架橋構造、およびオリゴ(エチレングリコール)から選択される。 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 、および $Y^6$ は独立してO、S、Se、およびアミノから選択される。Zは、エステル、ケトン、アミド、シアノ、アルキル、ポリフルオロアルキル、ポリクロロアルキル、アリール、およびヘテロアリールから成る群から選択される。 $Z^1$ および $Z^2$ は独立してCHおよびNから選択される。WはH、ハロゲン、シアノ、ジシアノビニル、およびトリシアノビニルから成る群から選択される。nは0よりも大きな整数である。

40

## 【 0 0 3 4 】

一部の実施形態では、前記重合体の数平均分子量が約15～約25kDaである。一部の実施形態では、nが約1～約200である。一部の実施形態では、前記多分散指数が約1.5～約3である。

## 【 0 0 3 5 】

一部の実施形態では、前記半導体重合体が式(V)を有する。 $X^1$ および $X^2$ は独立してO、S、およびNHから成る群から選択される。 $R^1$ および $R^2$ は、独立してH、アルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール、ヘテロアリールオキシ、架橋構造、およびオリゴ(エチレングリコール)から成る群から選択される。 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、および $Y^4$ は独立してO、S、Se、およびアミノから成る群から選択される

50

。Zは、エステル、ケトン、アミド、シアノ、アルキル、ポリフルオロアルキル、ポリクロロアルキル、アリール、およびヘテロアリールから成る群から選択される。WはH、ハロゲン、シアノ、ジシアノビニル、およびトリシアノビニルから成る群から選択される。nは0よりも大きな整数である。

【0036】

一部の実施形態では、前記重合体の数平均分子量が約15～約25kDaである。一部の実施形態では、nが約1～約200である。一部の実施形態では、前記多分散指数が約1.5～約3である。

【0037】

一部の実施形態では、 $X^1$  および  $X^2$  またはその両方がOである。

10

【0038】

一部の実施形態では、 $R^1$  および  $R^2$  が独立してアルキルである。一部の実施形態では、 $R^1$  および  $R^2$  が独立して $C_{1-30}$ アルキル基である。一部の実施形態では、 $R^1$  と  $R^2$  が同じである。一部の実施形態では、 $R^1$  と  $R^2$  が2-エチルヘキシルである。

【0039】

一部の実施形態では、 $Y^1$  と  $Y^2$  がSである。一部の実施形態では、 $Y^1$  と  $Y^2$  がSeである。一部の実施形態では、 $Y^3$  と  $Y^4$  がSeである。

【0040】

一部の実施形態では、Zがエステルである。一部の実施形態では、Zが $C_{1-30}$ アルキルエステルである。一部の実施形態では、Zが $-C(O)OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$ である。

20

【0041】

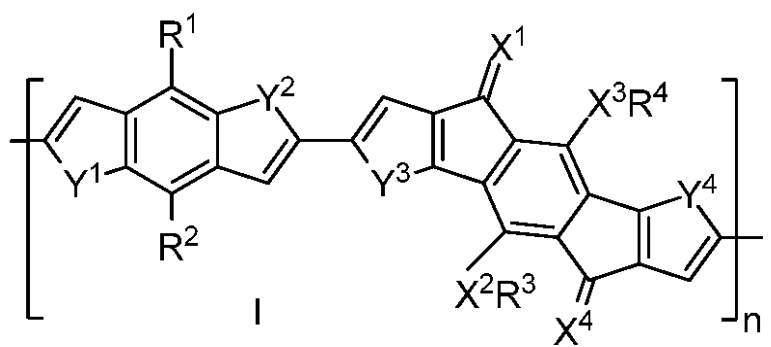
一部の実施形態では、WがHまたはハロゲンである。一部の実施形態では、Wがハロゲンである。一部の実施形態では、WがFである。

【0042】

一部の実施形態では、前記重合体が式(I)である。

【0043】

【化3】



30

【0044】

好ましくは、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、および  $X^4$  は独立してO、S、およびNHから成る群から選択される。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、および  $R^4$  は、独立してH、アルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール、ヘテロアリールオキシ、架橋構造、およびオリゴ(エチレングリコール)から成る群から選択される。前記架橋基は、共有化学結合により互いに結合したすべての基とすることができる。 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、および  $Y^4$  は独立してO、S、Se、およびアミノから成る群から選択される。nは0よりも大きな整数である。

40

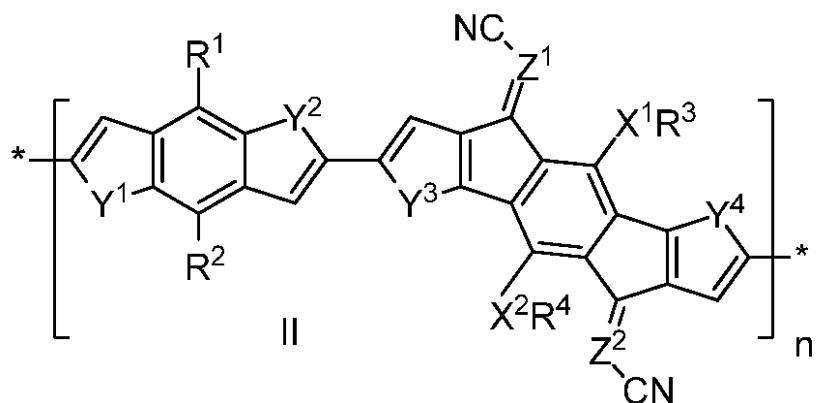
【0045】

一部の実施形態では、前記重合体が式(II)である。

【0046】

50

## 【化 4】



10

## 【 0 0 4 7 】

好ましくは、 $X^1$  および  $X^2$  は独立して O、S、および NH から成る群から選択される。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、および  $R^4$  は、独立して H、アルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール、ヘテロアリールオキシ、架橋構造、およびオリゴ（エチレングリコール）から成る群から選択される。 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、および  $Y^4$  は独立して O、S、Se、およびアミノから成る群から選択される。 $Z^1$  および  $Z^2$  は独立して CH および N から選択される。 $n$  は 0 よりも大きな整数である。

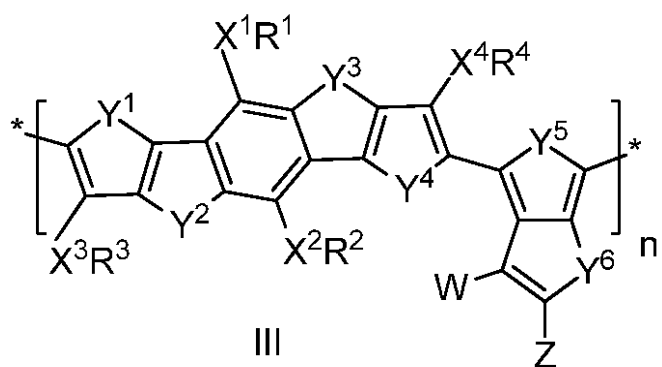
20

## 【 0 0 4 8 】

一部の実施形態では、前記重合体が式（III）である。

## 【 0 0 4 9 】

## 【化 5】



30

## 【 0 0 5 0 】

好ましくは、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、および  $X^4$  は独立して O、S、および NH から成る群から選択される。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、および  $R^4$  は、独立して H、アルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール、ヘテロアリールオキシ、架橋構造、およびオリゴ（エチレングリコール）から成る群から選択される。 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 、および  $Y^6$  は独立して O、S、Se、およびアミノから成る群から選択される。 $Z$  は、エステル、ケトン、アミド、シアノ、アルキル、ポリフルオロアルキル、ポリクロロアルキル、アリール、およびヘテロアリールから選択される。 $W$  は H、ハロゲン、シアノ、ジシアノビニル、およびトリシアノビニルから成る群から選択される。 $n$  は 0 よりも大きな整数である。

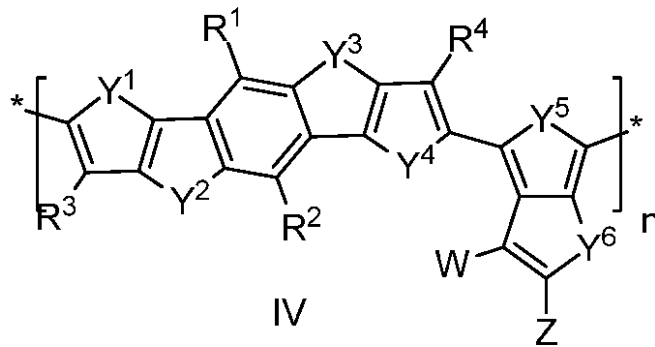
40

## 【 0 0 5 1 】

一部の実施形態では、前記重合体が式（IV）である。



## 【化 6】



10

## 【 0 0 5 2 】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、および $R^4$ は、独立してH、アルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール、ヘテロアリールオキシ、架橋構造、およびオリゴ（エチレングリコール）から成る群から選択される。 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 、および $Y^6$ は独立してO、S、Se、およびアミノから成る群から選択される。 $Z$ は、エステル、ケトン、アミド、シアノ、アルキル、ポリフルオロアルキル、ポリクロロアルキル、アリール、およびヘテロアリールから選択される。 $W$ はH、ハロゲン、シアノ、ジシアノビニル、およびトリシアノビニルから成る群から選択される。 $n$ は0よりも大きな整数である。

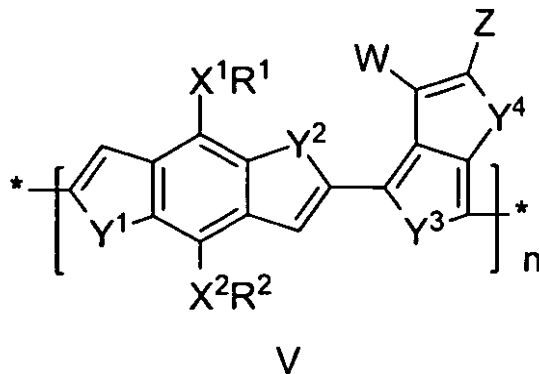
20

## 【 0 0 5 3 】

一部の実施形態では、前記重合体が式（V）である。

## 【 0 0 5 4 】

## 【化 7】



30

## 【 0 0 5 5 】

好ましくは、 $X^1$ および $X^2$ は独立してO、S、およびNHから成る群から選択される。 $R^1$ および $R^2$ は、独立してH、アルキル、アリール、ヘテロアリール、ヘテロアリール、架橋構造、およびオリゴ（エチレングリコール）から成る群から選択される。 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 、および $Y^6$ は独立してO、S、Se、およびアミノから成る群から選択される。 $W$ はH、ハロゲン、シアノ、ジシアノビニル、およびトリシアノビニルから成る群から選択される。 $n$ は0よりも大きな整数である。

40

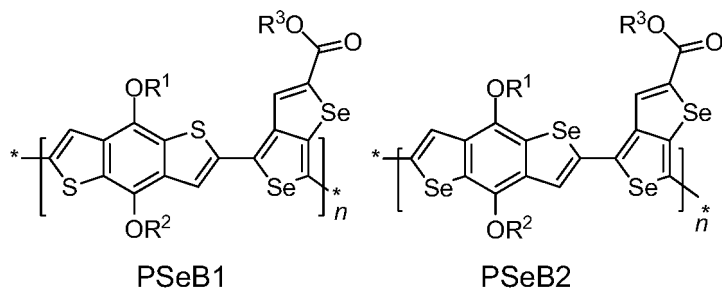
## 【 0 0 5 6 】

本開示の重合体の具体的な実施形態を以下に示す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、および $R^3$ は、独立してH、アルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール、ヘテロアリールオキシ、架橋構造、およびオリゴ（エチレングリコール）から成る群から選択される。

## 【 0 0 5 7 】

50

## 【化 8】



## 【 0 0 5 8 】

10

一部の実施形態では、 $R^1$ 、 $R^2$ 、および $R^3$ が独立してアルキルである。一部の実施形態では、 $R^1$ 、 $R^2$ 、および $R^3$ が独立して $C_{1-30}$ アルキル基である。一部の実施形態では $R^1$ 、 $R^2$ 、および $R^3$ が同じである。一部の実施形態では、 $R^1$ 、 $R^2$ 、および $R^3$ が2-エチルヘキシルである。

## 【 0 0 5 9 】

特定の実施形態では、電子が多いSeヘテロ原子が前記重合体のバンドギャップを減少させる作用を持つことができ、より効率的な集光が可能となる。Seヘテロ原子は電荷移動度も上昇させることができる。そのため、加工可能な重合体を得るため、異なる側鎖を有するいくつかの単量体を合成した。同時に、PTAT-3と同様の嵩高い側鎖、またベンゾジチオフエン構造の2-ブチルオクチルオキシを用い、別のチオフエンPTBファミリー重合体であるPTB-8も合成した。(He, Feng; et al., J. Am. Chem. Soc., 2011, 133(10), 3284-3287.)

20

はしご形の大きなアセンである3,7-ジアルキル-ジチエノ[2,3-d:2',3'-d']ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフエン(DBD)を合成し、共役重合体に組み込んだ。

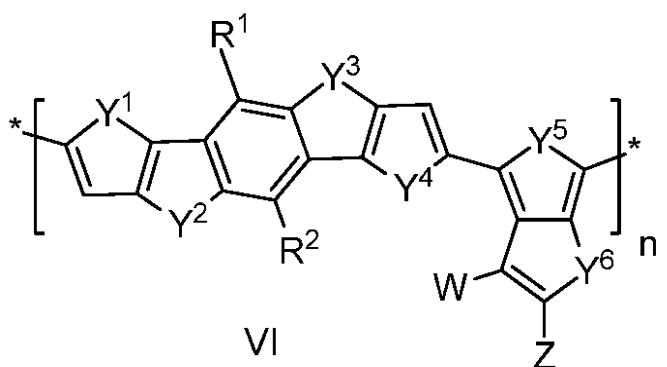
## 【 0 0 6 0 】

重合体は式(VI)を有する。

## 【 0 0 6 1 】

## 【化 9】

30



40

## 【 0 0 6 2 】

$R^1$ および $R^2$ は、独立してH、アルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール、ヘテロアリールオキシ、架橋構造、およびオリゴ(エチレングリコール)から成る群から選択される。 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 、および $Y^6$ は独立してO、S、Se、およびアミノから成る群から選択される。WはH、ハロゲン、シアノ、ジシアノビニル、およびトリシアノビニルから成る群から選択される。Zは、エステル、ケトン、アミド、シアノ、アルキル、ポリフルオロアルキル、ポリクロロアルキル、アリール、およびヘテロアリールから成る群から選択される。 $n$ は0よりも大きな整数である。

## 【 0 0 6 3 】

50

一部の実施形態では、前記重合体の数平均分子量が約 15 ~ 約 25 kDa である。一部の実施形態では、 $n$  が約 1 ~ 約 200 である。一部の実施形態では、前記多分散指数が約 1.5 ~ 約 3 である。

#### 【0064】

一部の実施形態では、 $R^1$  および  $R^2$  が独立して  $C_{1-30}$  アルキルである。一部の実施形態では、 $R^1$  と  $R^2$  が独立して 2-エチルヘキシルまたは 2-ブチルヘキシルである。

#### 【0065】

一部の実施形態では、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Y^4$ 、 $Y^5$ 、および  $Y^6$  が独立して  $S$  である。

#### 【0066】

一部の実施形態では、 $W$  がハロゲンである。好ましくは、 $W$  が  $F$  である。

#### 【0067】

一部の実施形態では、 $Z$  がエステルである。一部の実施形態では、 $Z$  が  $C_{1-30}$  アルキルエステルである。一部の実施形態では、 $Z$  が  $-C(O)OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$  である。一部の実施形態では、 $Z$  が  $-C(O)OCH_2CH(C_4H_9)C_6H_3$  である。

#### 【0068】

本開示には、太陽電池、光学素子、エレクトロルミネセント素子、光電池、半導体電池、またはフォトダイオードにおける、本明細書で説明された重合体の使用も含まれる。一部の実施形態では、前記重合体が式 (I) ~ (VI) から選択された式を有する。

#### 【0069】

一部の実施形態では、組成物が本明細書で説明された半導体重合体および電子吸引力フラレン誘導体を有する。一部の実施形態では、前記重合体が式 (I) ~ (VI) から選択された式を有する。一部の実施形態では、前記電子吸引力フラレン誘導体を [6, 6] - フェニル -  $C_{61}$  - 酪酸メチルエステル ( $PC_{61}BM$ ) または [6, 6] - フェニル -  $C_{71}$  - 酪酸メチルエステル ( $PC_{71}BM$ ) とすることができる。この組成物は、太陽電池、光学素子、エレクトロルミネセント素子、光電池、半導体電池、またはフォトダイオードに使用することができる。

#### 【0070】

はしご形の大きな新規アセンである 3, 7 - ジアルキル - ジチエノ [2, 3 - d : 2', 3' - d'] ベンゾ [1, 2 - b : 4, 5 - b'] ジチオフエン (DBD) を合成し、1.7 eV 未満のエネルギーバンドギャップを示す共役重合体に組み込むことに成功した (図 5)。  $PC_{71}BM$  により重合体の溶解性と形態互換性を最適化した後、前記重合体 BHJ 太陽電池デバイスの PCE は 7.71% となり、これは太陽電池重合体で報告された PCE の中でも最も高いものである。

#### 【0071】

前記 DBD 単量体の合成経路を図 6 に示す。化合物 22a - b および 26 の合成については、本明細書で説明する。前記 DBD 単量体は 4, 6 - ジブromo - 3 - フルオロチエノ [3, 4 - b] チオフエン - 2 - カルボン酸アルキル (FTT) と共重合する。 (Carsten, B. et al. P. Chem. Rev. 2011, 111, 1493 - 1528.)

最初の重合体 PTDBD1 (図 5) は、溶解度が低いことが示され、有機溶媒での処理が困難であった。前記重合体の溶解度を改善するため、嵩高いアルキル側鎖を前記 FTT、DBD 単位、またはこれらの単位両方に組み込むことで、前記重合体の構造を調節する。得られた重合体 PTDBD2 および PTDBD3 (図 5) は、重量平均分子量が 108.6 および 105.5 kDa と同等であることが示され、多分散性指数はそれぞれ 2.84 および 2.32 であった。熱重量分析 (TGA) は、いずれの重合体も、約 250 °C まで安定であることを示している。

#### 【0072】

P T D B D 2 および P T D B D 3 は前記重合体フィルムの吸収が  $450\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$  であることを示しているが、P T D B D 3 の吸収の方が幅広く、特徴が少ない (図 7)。前記吸収スペクトルの開始点 (  $\text{onset}$  ) から推定される前記重合体の光エネルギーバンドギャップは、 $1.67 \sim 1.68\text{ eV}$  である。薄膜でのサイクリック・ボルタンメトリー ( C V ) 測定から、P T D B D 3 の H O M O エネルギーレベル (  $-5.30\text{ eV}$  ) は、P T D B D 2 (  $-5.24\text{ eV}$  ) よりもわずかに低い (図 9)。( P o m m e r e h n e , J . e t a l . J . A d v . M a t e . 1995 , 7 , 551 - 554 . ) 元の状態の重合体フィルムの空間電荷制限電流 ( S C L C ) 測定から判断されるとおり、P T D B D 3 の  $1.09 \times 10^{-4}\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  と比較し、P T D B D 2 の電荷移動度は  $2.70 \times 10^{-4}\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  と高いことが示された。理論に縛られるわけではないが、これは P T D B D 3 の F T T にある大きな非導電性ビス ( 2 - エチルヘキシル ) メチル基に起因し、この官能基は前記重合体フィルムの効率的な電荷輸送を阻害する可能性があるが、フラーレンと混合すると重合体の積み重なった形態が変化することが多い。

10

#### 【 0 0 7 3 】

P T D B D 2 および P T D B D 3 の光起電性を特徴付けるため、太陽電池デバイスを ( I T O / P E D O T : P S S / 重合体 : P C B M s / C a / A l ) の構造で作成している。P T D B D 2 と、前記重合体太陽電池の活性層を形成するために用いた P T D B D 3 の最適化された重合体 / P C <sub>71</sub> B M 比は、それぞれ 1 : 1.2 と 1 : 1.3 である。重合体 / P C <sub>61</sub> B M 太陽電池でも同様の比率が使用される。前記重合体活性層は、クロロベンゼン ( C B ) / 3 % ( v / v ) 1 , 8 - ジョードオクタン ( D I O ) 共溶媒の溶液からスピンコートされる。J - V 曲線は図 8 に報告されており、前記デバイスの性能は表 1 にまとめてある。P T D B D 2 に基づく太陽電池は、アクセプタ材料として P C <sub>71</sub> B M を用いた場合、最高 P C E が 7.71 % であることが示される。図 10 の外部量子効率 ( E Q E ) スペクトルは、 $450\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$  の範囲で P T D B D 2 / P C <sub>71</sub> B M デバイスの E Q E が 60 % に近いことを示している。前記デバイスの J - V 曲線では、短絡電流密度 ( J <sub>s c</sub> ) が  $13.7\text{ mA} / \text{cm}^2$  にまで達しており、開回路電圧 ( V <sub>o c</sub> ) は 869 mV、曲線因子 ( F F ) は 64.8 % である。P T D B D 3 / P C <sub>71</sub> B M に基づき、P T D B D 3 / P C B M 比を除き同じ製造条件で作成した太陽電池デバイスは、V <sub>o c</sub> が改善し、882 mV であることが示され、理論に縛られるわけではないが、この原因はおそらく H O M O 値が低いためである。しかし、P T D B D 3 では J <sub>s c</sub> が  $10\text{ mA} / \text{cm}^2$  と低くなり、その F F 値が 52.1 % であることと合わせると、P C E 値は 4.92 % となる。前記デバイスを P C <sub>61</sub> B M を用いて製造すると、P T D B D 2 では太陽電池の性能が改善していることも示され、J <sub>s c</sub> 値と F F 値は高くなっている。P T D B D 3 から P T D B D 2 にすると光電流が改善するのは、理論に縛られるわけではないが、電荷移動度が高くなるためである。

20

30

#### 【 0 0 7 4 】

【表 1】

表 1. PTDBD2 および PTDBD3 の重合体太陽電池の性能

重合体/PCBM (w/w)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	FF (%)	PCE (%)
PTDBD2/ PC <sub>71</sub> BM (1:1.2)	13.7	869	64.8	7.71
PTDBD3/ PC <sub>71</sub> BM (1:1.3)	10.7	882	52.1	4.92
PTDBD2/ PC <sub>61</sub> BM (1:1.2)	9.72	869	63.0	5.32
PTDBD3/ PC <sub>61</sub> BM (1:1.3)	7.54	873	59.4	3.91

10

## 【0075】

20

透過型電子顕微鏡 (TEM) 研究では、PTDBD3 よりも PTDBD2 のデバイス性能が高くなっていることが、前記重合体の FTT 単位にあるアルキル側鎖が異なることにより、重合体 / PCBM ブレンドフィルムの形態が変化したことと関連していることが示された。PC<sub>71</sub>BM または PC<sub>61</sub>BM と混合した PTDBD3 フィルムは、PCBM クラスタが凝集していることを示す、約 100 nm の寸法でより大きく、濃いという特徴を示すが、PTDBD2 のブレンドフィルムはほぼ 10 ~ 15 nm のサイズで均一で細かいという特徴を示した。デバイスの領域が小さいと重合体と PCBM の界面面積が大きくなるという効果があると想定されるため、電荷担体の生成効率が高くなり、PTDBD2 太陽電池の光電流の方が大きくなる。共役重合体に導入された嵩高い側鎖は、前記重合体と PCBM 分子との混和性を低下させる傾向があり、前記重合体と前記 PCBM 分子の間の相分離が大きくなる。(He, F. et al. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 3284 - 3287.)

30

ブレンドフィルムのナノスケールの形態および分子の規則化についてさらに洞察を得るため、微小角入射広角 X 線散乱 (grazing incidence small-angle X-ray scattering: GIWAXS) を適用し、これらの系を調査する。純 PTDBD2 および PTDBD3 重合体の 2D GIWAXS パターンは、重合体骨格の周期的薄膜に対応する、約  $0.35 \sim 0.45 \text{ }^{-1}$  における環状散乱と、 $q$  約  $1.6 \text{ }^{-1}$  における重合体骨格のスタッキングに対応する面外散を示している。PTDBD2 については、ラメラ間隔が  $15.4 \text{ }^{-1}$  ( $q_y = 0.408 \text{ }^{-1}$ )、スタッキング距離が  $4.0 \text{ }^{-1}$  ( $q_z = 1.55 \text{ }^{-1}$ ) である。PTDBD3 については、ラメラ間隔が  $17.3 \text{ }^{-1}$  ( $q_y = 0.364 \text{ }^{-1}$ )、スタッキング距離が  $3.9 \text{ }^{-1}$  ( $q_z = 1.62 \text{ }^{-1}$ ) である (図 11)。スタッキングの散乱が面外にしか観察されないことは、前記 PTDBD2 および PTDBD3 重合体鎖が、より無作為な方向であるが、優先的にフィルム面から積み重なっていることを示している。

40

## 【0076】

PC<sub>71</sub>BM と混合すると、PTDBD2 および PTDBD3 はいずれもその構造上の特徴は保持するが、骨格にあるラメラと関連したピークの半値全幅 (FWHM) は、それぞれ PTDBD2 で  $0.132 \text{ }^{-1}$  から  $0.110 \text{ }^{-1}$ 、PTDBD3 で  $0.061 \text{ }^{-1}$  から  $0.042 \text{ }^{-1}$  に狭まっている。これは、PC<sub>71</sub>BM と混合した結果、両重合体の結晶化度が高くなったことを示しており、前記 OPV デバイスの電荷輸送に有益で

50

ある。重合体または  $PC_{71}BM$  による拡散散乱に加え、特定の純  $PC_{71}BM$  結晶に起因する、鋭い散乱スポットが重合体/ $PC_{71}BM$  混合フィルム of 2D GIWAXS パターンに 2 ~ 3 個検出され、前記重合体/ $PC_{71}BM$  混合相には  $PC_{71}BM$  結晶が浮遊していることを示している。これらの散乱スポットが前記重合体/ $PC_{71}BM$  混合物で観察されることはまれであるため、理論に縛られるわけではないが、これらの浮遊した  $PC_{71}BM$  結晶が光励起電子を前記重合体/ $PC_{71}BM$  混合相から排出し、電極に輸送することで、電荷の分離と輸送を促すことができる可能性がある (Clarke, T. M. et al. Chem. Rev. 2010, 110, 6736. Deibel, C. et al. J. IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2010, 16, 1517.) さらに、前記 PTDBD2/ $PC_{71}BM$  フィルムの重合体骨格ピークの FWHM は PTDBD3/ $PC_{71}BM$  フィルムの 2 倍以上であるため、PTDBD2 の結晶化度ははるかに低いことが示唆される。PTDBD2 の結晶化度はこのように低いため、前記重合体/ $PC_{71}BM$  混合相において、分子レベルで混和性が改善する可能性があり、これは TEM の観察により確認される。まとめると、理論に縛られるわけではないが、これらの構造および形態上の特徴、つまり、PCBM により PTDBD2 の混和性が改善する、PCBM で結晶化度が誘導される、特定の純 PCBM 結晶が浮遊するといった特徴が、 $PC_{71}BM$  と混合した場合に PTDBD2 重合体の OPV 性能が高いことの原因となっている。

#### 【0077】

正電荷密度と結合エネルギーを低下させるため、共役系を拡大するという考えに基づき、はしご形 DBD 誘導体を含む、一連の新しい半導体重合体が合成されている。前記重合体のアルキル側鎖の構造が最適であると、前記重合体鎖と PCBM 分子との整合性が改善し、前記重合体/ $PCBM$  混合フィルムの形態が改善し、同時に、前記混合フィルムの重合体鎖の結晶化度が高くなる。結果として、前記太陽電池の効率は 7.71% まで上昇する。この結果は、共重合体含有はしご形 DBD は高性能の有機太陽電池を有することができることを示している。

#### 【0078】

他に明記されていない限り、すべての化学物質はアルドリッチから購入し、それ以上精製せずに使用した。他に記載がない限り、すべての反応を窒素雰囲気下で行った。テトラヒドロフラン (THF) およびジエチルエーテル ( $Et_2O$ ) は、ナトリウムおよびベンゾフェノンで蒸留した。4,6-ジブromo-3-フルオロチエノ[3,4-b]チオフェン-2-カルボン酸アルキルは文献に報告された手順に沿って調製した。(Liang, Y. Y. et al. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 7792-7799.)  $^1H$  NMR および  $^{13}C$  NMR スペクトルは、それぞれ Bruker DRX-400 または DRX-500 分光計で 400 または 500 MHz にて記録した。化学シフトは低周波数から高周波数まで 100 万分の 1 (ppm) で報告し、残留溶媒の共鳴を参照している。多重度を示す標準的な略語は、s = シングレット、d = ダブルレット、t = トリプレット、m = マルチプレット、q = カルテット、および b = ブロードとして使用した。MALDI-TOF 質量スペクトルは、337 nm 窒素レーザーと基質としてテトラシアノキノジメタン (TCNQ) を用い、Bruker Reflex II-TOF 質量分析計で記録した。EI 質量分析は Varian Saturn 2000 GC/MS 質量分析計により行った。重合体の分子量および分布は、Waters 510 HPLC ポンプ、Waters 410 示差屈折計、および Waters 486 調節可能吸光度検出器を備えた Waters Associates 液体クロマトグラフィーにより、GPC を用いて決定した。THF を溶出剤として、ポリスチレンを標準として用いた。光吸収スペクトルは Shimadzu UV-2401PC 分光光度計により取得した。前記重合体の薄膜はクロロベンゼン中、その溶液からスピンコーティングし、前記フィルムの吸収スペクトルを測定した。

#### 【0079】

4,6-ジブromoセレノロ[3,4-b]チオフェンカルボン酸エチルヘキシル単量体

7の合成に用いたアプローチは、報告された手順を変更したものに基いている(スキーム1)。セレン化ナトリウムは、塩基性水溶液にセレン粉末を入れた混合物に水素化ホウ素ナトリウムをゆっくりと加えて調製した。得られた無色の $\text{Na}_2\text{Se}$ 溶液を2,3-ビスクロロメチル-5-カルボメトキシセレンフェン1のエタノール溶液に30分かけて1滴ずつ加え、唯一の生成物として二量体2が73%の収率で得られた。前記構造を $^1\text{H}$  NMRにより確認し、質量スペクトルでは592に当該分子イオン、296に塩基のピークとして示された。前記 $\text{Na}_2\text{Se}$ 溶液は、このような環化に典型的な速い速度で加えたため、3の生成は観察されなかった。報告された手順に従い、主生成物として2が生成し(約70%)、副生成物として3が生成することになる(約10%)。化合物3は重要な出発原料であるため、収率を改善する必要がある。したがって、極性溶媒(エタノール、水、およびTHF)中での $\text{NaHSe}$ または $\text{Na}_2\text{Se}$ の使用を含め、試薬を加える追加方法および温度を変えて、いくつかの異なる実験条件が利用され、結果として唯一の生成物または主要生成物として2が、副生成物として3が生成した。二量体2のベンゼン類似体は、熱的または光化学的に定量的収率で対応するジヒドロベンゾセレンフェンに変換できることが報告された。これは、ピラジカル中間体による2つの5員環への好ましい分子内環化によって形成する可能性がある。したがって、減圧下での二量体2の急速熱分解により、良好な収率(56%)でジヒドロセレンセレンフェン3に変換した。最初の2工程の全収率は41%であり、これはこれまで報告されたアプローチ(10~12%)の約4倍である。すべての分光データは、報告された4,6-ジヒドロセレン[3,4-b]セレンフェン-2-カルボン酸メチル(3)のデータと一致していた。 $\text{H}_2\text{O}_2$ を用いた酸化により3を芳香族化するとN-セレンキシドが得られ、冷無水酢酸を慎重に加えると、対応するセレンロ[3,4-b]チオフエンカルボン酸メチル4が得られた。冷却せずに無水酢酸を加えると、即座に自然発熱反応が起こるため、出発原料の一部が分解する。NBSにより臭素化すると4,6-ジブromoセレンロ[3,4-b]チオフエンカルボン酸メチル5が得られ、塩基性条件下で加水分解すると、4,6-ジブromoセレンロ[3,4-b]チオフエンカルボン酸6が得られた。前記重合体の溶解度を高くするため、DCCおよびDMAPを用いて分岐した2-エチル-1-ヘキサノールによりカルボン酸6をエステル化し、高い収率(88%)で対応する4,6-ジブromoセレンロ[3,4-b]チオフエンカルボン酸エチルヘキシル7が得られた。

10

20

30

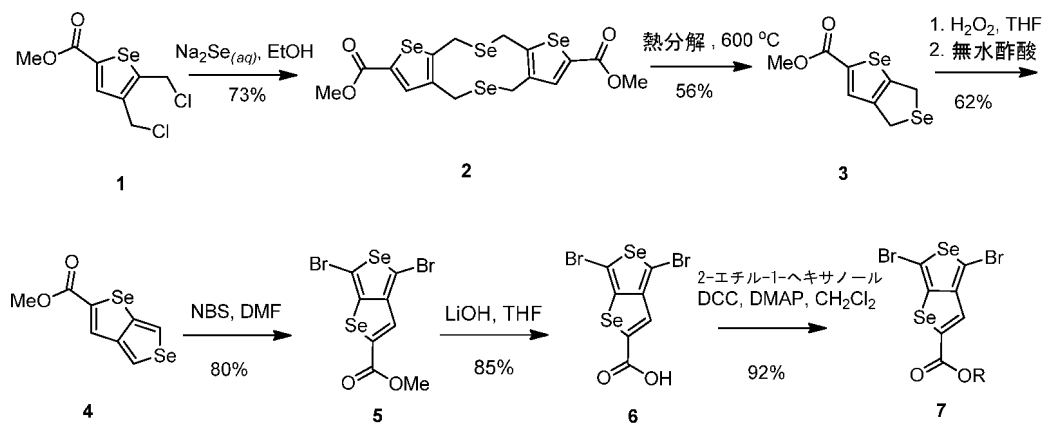
40

50

【0080】

【化10】

スキーム1



R=2-エチルヘキシル

【0081】

4,8-ビス(アルコキシ)ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフエン(BDT)を合成する簡便なアプローチでは、重要な出発原料としてチオフエン誘導体が必要である(Yu et al. Science 1995, 270, 1789.; B

rabec et al. Adv. Funct. Mater. 2001, 11, 15.; Shaheen et al. Appl. Phys. Lett. 2001, 78, 84.; Li et al. Nat. Mater. 2005, 4, 864.; Thompson et al. Angew. Chem. Int. Edit. 2008, 47, 58. Yu, G.; Heeger, A. J. J. Appl. Phys. 1995, 78, 4510)。セレノフェン誘導体は限定的にしか利用できないため、中心のベンゼンが出発原料であり、セレノフェン環が分子内環化により構築される合成アプローチに従う (Wang et al. Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 33307.; Peet et al. Nat. Mater. 2007, 6, 497.; Muhlbacher et al. Adv. Mater. 2006, 18, 2884.; Zou et al. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 5330.; Piliago et al. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 7595)。

#### 【0082】

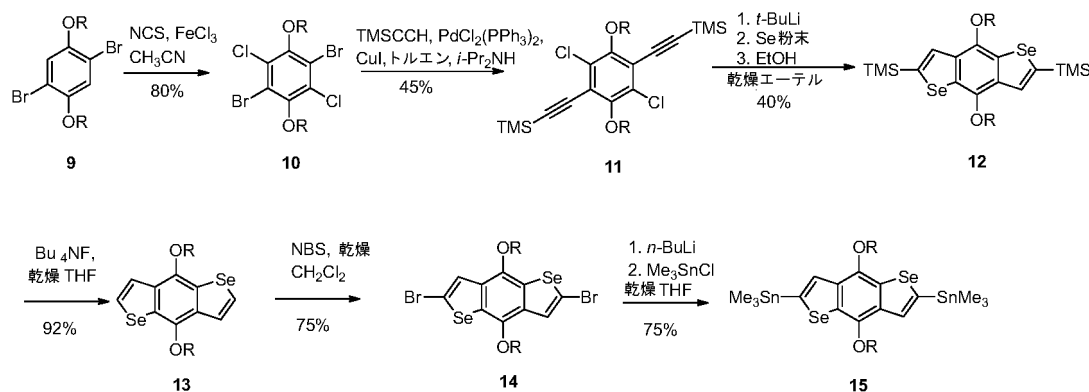
4, 8 - ビス (アルコキシ) ベンゾ [1, 2 - b : 4, 5 - b'] ジセレノフェン (BDSe) を作成するため、中心のベンゼンは、スキーム 2 に示したとおり、合成アプローチの初期段階でアルコキシ基を有している必要がある。そのため、4, 8 - ビス (2 - エチルヘキシル) ベンゾ [1, 2 - b : 4, 5 - b'] ジセレノフェン合成の出発原料として、1, 4 - ジブromo - 3, 6 - ビス (2 - エチルヘキシル) ベンゼン 9 から開始した。化合物 9 は触媒として  $\text{FeCl}_3$  存在下、N - クロロスクシンアミド (NCS) により塩素化し、良好な収率で 1, 4 - ジブromo - 2, 5 - ジクロロ - 3, 6 - ビス (2 - エチルヘキシル) ベンゼン 10 が得られた (Liang et al. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 56.; Liang et al. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 7792.; Chen et al. Nat. Photonics. 2009, 3, 649.; Liang et al. Adv. Mater. 2010, 22, E135.; Liang et al. Acc. Chem. Res. 2010, 43, 1227)。パラジウム触媒 園頭カップリングによりトリメチシルアセチレンと 10 を反応させると、中等度の収率 (45%) で 1, 4 - ジブromo - 2, 5 - ビス (2 - トリメチシルアセチレン) - 3, 6 - ビス (2 - エチルヘキシル) ベンゼン 11 が得られた。化合物 11 と t - ブチルリチウムを処理した後、元素セレンを加え、エタノールでクエンチすると、中等度の収率 (40%) で望みの BDSe 環 12 が得られた。この環化は、アセチレンとセレン化物陰イオン中間体との分子内環化反応により起こった (Wang et al. Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 33307.; Peet et al. Nat. Mater. 2007, 6, 497.; Muhlbacher et al. Adv. Mater. 2006, 18, 2884.; Zou et al. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 5330.; Piliago et al. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 7595)。12 の  $^1\text{H}$  NMR では、芳香族領域の唯一のシングレットとして 7.88 pm で共鳴するセレノフェンプロトンの形が示された。化合物 12 をフッ化テトラブチルアンモニウムを処理して脱シリル化すると、優れた収率で (92%) 13 が得られた。13 に n - または t - ブチルリチウムを処理しても、長時間かけたとしても、明らかな反応は得られなかった。望みの単量体に到達するため、好ましくは、13 を NBS で臭素化すると 14 が得られ、これは n - ブチルリチウムで容易にリチウム - ハロゲン交換することができる。 $\text{SnMe}_3\text{Cl}$  でクエンチすると、標的 15 が得られた。Pd 触媒 スティル重縮合により前記単量体を重合すると、良好な収率で重合体 PSeB 1 および PSeB 2 が得られた。

#### 【0083】



## 【化 1 1】

## スキーム2



R=2-エチルヘキシル

## 【 0 0 8 4 】

数平均分子量および重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィーにより特徴付けられ、 $9.2 \text{ kg/mol}$  および  $15.4 \text{ kg/mol}$ 、多分散性はそれぞれ  $1.68$  および  $2.68$  であった。熱重量分析 (TGA) は、前記重合体が  $200$  まで安定であることを示している。前記重合体のバンドギャップについての仮説は、電子吸収スペクトルにより確認した。クロロホルム溶液中 PSeB 1 および PSeB 2 の紫外 - 可視光スペクトルは、それぞれ  $703$  および  $707 \text{ nm}$  で吸収が最大となることを示していた (PTB 1、約  $692 \text{ nm}$ )。固体重合体フィルムの吸収は、いずれの重合体でも  $713 \text{ nm}$  にわずかに赤色シフトした。スペクトルの開始点から推定し、光学バンドギャップ  $1.60 \text{ eV}$  が得られた。PSeB 1 薄膜のガラス状炭素電極に対する電気化学的挙動は、サイクリック・ボルタンメトリーにより検討する。図 1 b に示されるとおり、両方の物質の酸化還元に準可逆的特徴が観察された。フロンティア分子軌道のエネルギーレベルは、 $E_{\text{LUMO}} = -(4.71 + E_{\text{red}})$ 、 $E_{\text{HOMO}} = -(4.71 + E_{\text{ox}})$  の式を用い、開始点から差し引くことができる。PSeB 1 について計算した LUMO および HOMO エネルギーレベルはそれぞれ  $-3.27 \text{ eV}$  および  $-5.05 \text{ eV}$  であるが、PSeB 2 ではそれぞれ  $-3.26 \text{ eV}$  および  $-5.04 \text{ eV}$  である。ここから両重合体のバンドギャップ  $1.78 \text{ eV}$  が得られた。

## 【 0 0 8 5 】

BHJ 重合体太陽電池は、ITO/PEDOT:PSS/重合体:フラーレン/Ca/Al のデバイス構造で作られる。重合体:PC<sub>61</sub>BM および PC<sub>71</sub>BM の重量比、それぞれ  $1:1$  および  $1:1.2$  を用い、活性層をスピンキャストした (spin-casted)。フィルムの厚さは  $100 \sim 110 \text{ nm}$  の範囲である。

## 【 0 0 8 6 】

図 2 は、PSeB 1 について、異なる溶媒処理条件で  $1.5 \text{ G}$  を照射して記録した、光電流密度と電圧のプロットを示している。対応する物理的パラメーターを表 2 に集めている。クロロベンゼン (CB) および o-ジクロロベンゼン (DCB) の溶媒から調製した PSeB 1/PC<sub>61</sub>BM のブレンドフィルムを検討している。CB を用いて得られた  $V_{oc}$  および  $J_{sc}$  は DCB から得られた値よりもはるかに高く、CB の方がこの系では優れた溶媒であることを示している。 $1,8$ -ジヨードクタン (DIO、 $2\% \text{ v/v}$ ) を CB および DCB に加えると、曲線因子 (FF) が約  $41\%$  から約  $54\%$  に効果的に上昇し、PCE が  $5.33\%$  と高くなった (エントリー 4)。DIO には、 $V_{oc}$  (エントリー 3、 $4:626 \sim 624 \text{ mV}$ ) および  $J_{sc}$  ( $15.21 \sim 15.89 \text{ mA/cm}^2$ ) を変化させる明白な効果はなかった。 $J_{sc}$  が  $15.89 \text{ mA/cm}^2$  ということは、明らかに前記重合体太陽電池の中でも一番よいものである点については、記載する価値がある。PC<sub>71</sub>BM は PC<sub>61</sub>BM と同じ電子的特性を維持しながら、可視領域での吸収が改

10

20

30

40

50

善しているため、前記活性層は  $\text{PSeB1} : \text{PC}_{71}\text{BM} = 1 : 1.2$  の重量比を用いて調製した。また、前記フィルムの厚さは  $100 \sim 110 \text{ nm}$  前後である。 $J_{sc}$  は  $16.77 \text{ mA/cm}^2$  と驚くほど高い値が得られた。前記デバイスの  $V_{oc}$  は  $618 \text{ mV}$ 、 $FF$  は  $55\%$ 、および  $PCE$  は  $5.70\%$  である。

【0087】

【表2】

表2. PSeB1 および PSeB2 を用いた場合のデバイスの太陽電池パラメーター。

エントリー	溶媒	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE (%)
1 <sup>a</sup>	DCB	483	11.34	0.41	2.25
2 <sup>a</sup>	DCB/DIO	521	11.9	0.53	3.26
3 <sup>a</sup>	CB	626	15.21	0.43	4.11
4 <sup>a</sup>	CB/DIO	624	15.89	0.54	5.33
5 <sup>b</sup>	CB/DIO	618	16.77	0.55	5.70
6 <sup>c</sup>	CB/DIO	621	15.7	0.67	6.56
7 <sup>c</sup>	DCB/DIO	628	13.3	0.58	4.82

<sup>a</sup> 1:1 PSeB1/PC<sub>61</sub>BM. <sup>b</sup> 1:1.2 PSeB1/PC<sub>71</sub>BM. <sup>c</sup> 1:1.2 PSeB2/PC<sub>71</sub>BM.

10

20

【0088】

PSeB1と同様に、CBに流延したPSeB2を用いたBHJ太陽電池は、DCBを使用した場合と比較し、性能が優れていた。DCBと添加物としてDIOを用いると、 $V_{oc}$  は  $628 \text{ mV}$ 、 $J_{sc}$  は  $13.3 \text{ mA/cm}^2$ 、 $FF$  は  $58\%$ 、 $PCE$  は  $4.82\%$  となった。DCBをCBと入れ替えると、 $J_{sc}$  は  $15.7 \text{ mA/cm}^2$  に上昇し、この上昇はPSeB1でみられたものと同程度であった。ただし、 $FF$  は  $67\%$  に上昇したが、 $V_{oc}$  は比較的变化がなかった。これはPSeB1とまったく対照的であり、DCBからCBに切り替えた場合に、静的 $FF$ で $V_{oc}$  および $J_{sc}$  は上昇を示した。これらの最適条件では、PSeB2の $PCE$ は $6.56\%$ となり、これはPSeB1で示された $5.70\%$ よりもかなり高い。

30

【0089】

最適な条件下でのPSeB1およびPSeB2のEQEをいずれも測定し、ほぼ同一であることが分かった(図2b)。いずれも、広範な波長にわたり( $350 \sim 800 \text{ nm}$ )、 $645 \text{ nm}$ で最大である。両重合体の最大EQEは、PSeB1とPSeB2でそれぞれ $63\%$ と $61\%$ である。PSeB2の出力はPSeB1と比較し、わずかに赤色シフトしており、これはPSeB2の吸光度が赤色シフトしているためである(図1)。このため、PSeB2はPSeB1と比較し、より広いエネルギー範囲を獲得することができる。

【0090】

前記ブレンドフィルムを調査するため、透過型電子顕微鏡(TEM)を使用した。DIO添加物なしのCBから流延したPSeB1/PC<sub>71</sub>BMフィルムは粗悪な形態を示し、凝集した重合体およびフラレンから成る別の大きなドメインを形成したことを示している。CB/DIOから流延したPSeB1/PC<sub>71</sub>BMフィルムは均一で細かいという特徴を示し、効果的なドナー-アクセプタの相互作用により、ナノスケールの相分離および結果を示していた。この特性は電荷分離を促す。PSeB1の正孔移動度は空間電荷制限電流(SCLC)法により決定し、約 $2.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であることが分かった。この値はこれまでに報告されているPTB重合体と同レベルにあり、前記混合物中でバランスのとれたキャリア移動度を形成し、曲線因子を高くするのに十分である。PSeB1と構造的には同等であるにもかかわらず、CB/DIOから流延したPSeB2/PC<sub>71</sub>BMフィルムは驚くほど粗悪な形態を示す。実際、その形態はDIO添加物

40

50

なしでC Bから流延したP S e B 1 / P C <sub>7 1</sub> B Mフィルムに近い。しかし、C B / D I Oから流延したP S e B 2 / P C <sub>7 1</sub> B Mフィルムは非常に高いP C Eを示し、これは、チオフェンP T Bシリーズの重合体で見られた所見とまったく対照的である。

#### 【 0 0 9 1 】

本発明では、半導体重合体であるポリセレノフェノ[ 3 , 4 - b ]セレノフェン - c o - ベンゾジチオフェン( P S e B 1 )とポリセレノフェノ[ 3 , 4 - b ]セレノフェン - c o - ベンゾジセレノフェン( P S e B 2 )を合成した。光起電性研究は、前記P S e B 2がB H J太陽電池としての用途に非常に有望な素材であることを示している。P C <sub>7 1</sub> B Mと混合すると、6 . 5 6 %と優れたP C Eが達成された。しかし、A F M研究からはフィルムの形態が粗悪であることが明らかとなり、この重合体ではさらに高いP C Eが可能であることが示された。

10

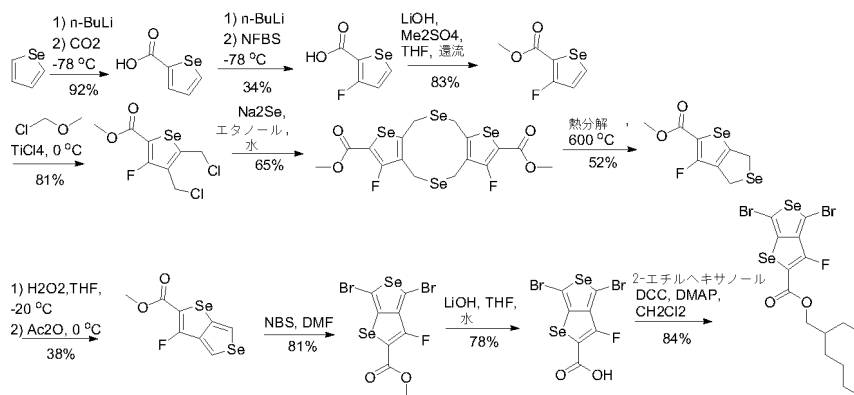
#### 【 0 0 9 2 】

本開示では、セレノセレノフェン単量体が選択的にフッ素化され、P C Eを上昇させた。この系では、フッ素置換を利用し、P C Eを上昇させている。前記チエノチオフェンのフッ素化はP C Eに影響することが示された。フッ素化セレノフェン重合体の合成についてスキーム3に示す。

#### 【 0 0 9 3 】

#### 【 化 1 2 】

スキーム3



20

30

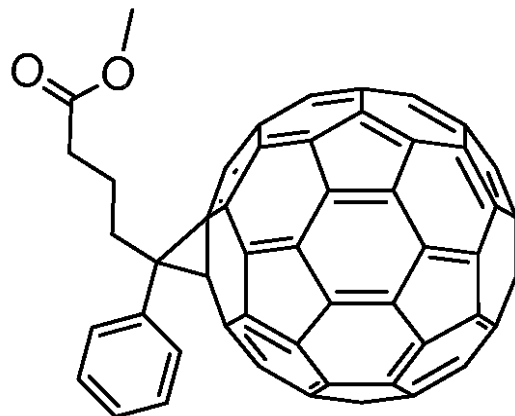
#### 【 0 0 9 4 】

本発明には、これに限定されるものではないが、バックミンスターフラーレン(「フラーレン」)誘導体を含む、半導体重合体および電子供与物質の組成物も含む。すべての電子供与フラーレンを本明細書で説明した半導体重合体と使用することができる。そのようなフラーレンはC 6 0 ~ C 9 0とすることができる。好ましい実施形態では、前記フラーレンをC 6 1、C 7 1、C 8 1、またはC 9 1とすることができる。前記フラーレンは[ 6 , 6 ] - フェニル - C 6 1 - 酪酸メチルエステル( P C <sub>6 1</sub> B M )とすることができ、これは下記式を有する。

#### 【 0 0 9 5 】

40

## 【化 1 3】



10

## 【0096】

前記重合体およびフラーレンは混合物として混合することができる。1つの実施形態では、前記接合体が以下に示したとおり、前記フラーレンと結合することができる。

## 【0097】

本開示の1つの実施形態には、太陽電池、光学素子、エレクトロルミネセント素子、光電池、半導体電池、またはフォトダイオードなどのデバイスにおける、前記半導体重合体および本明細書に説明した接合体の使用法が含まれる。本開示の別の実施形態には、太陽電池、光学素子、エレクトロルミネセント素子、光電池、半導体電池、フォトダイオード、または重合体電界効果トランジスタにおける、本明細書に説明した前記半導体重合体の接合体の使用法が含まれる。

20

## 【0098】

本明細書に説明した半導体重合体を基板に組み込む方法は、本明細書で説明した1若しくはそれ以上の重合体をフラーレン誘導体とともに溶媒に溶解する工程、および得られた複合体を基板に塗布する工程を有する。

## 【0099】

1若しくはそれ以上の前記重合体は、例えば、1,2-ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、クロロホルム、またはトルエン中に、フラーレン誘導体と同時に溶解することができる。重合体の濃度は、約5～約20mg/mLの範囲またはこの中のいずれかの組み合わせまたは下位の組み合わせとすることができる。

30

## 【0100】

次に、前記重合体/フラーレン複合体を基板に塗布することができる。当該分野で知られているインジウムスズ酸化物(ITO)コーティングガラスなどの適切な基板を使用することができる。層塗布(layer application)または流延などに適した様々なプロセスを利用し、前記複合体を前記基板に塗布することができる。スピンキャストリングを利用し、前記複合混合物の薄層またはフィルムを基板に塗布することができる。複合混合物の層は、厚さ約80nm～約150nmとすることができる。層の厚さは前記複合混合物および前記基板の用途によって変わる。したがって、本明細書に提供されるものは、本明細書に説明される半導体重合体とフラーレン誘導体を有する光起電フィルムである。

40

## 【0101】

本明細書に説明される半導体重合体は、テトラチエノアントラセンおよびチエノ[3,4-b]チオフェン単位を交互に有することができる。これらの重合体の物理的特性は、光起電性が関与する用途に細かく合わせることができる。前記重合体のHOMOエネルギーレベルは、アルコキシ側鎖を電子供与性の低いアルキル基に置換するか、または、電子供与性のフッ素を前記重合体骨格に導入し、重合体太陽電池の $V_{oc}$ を上昇させることで、低下させることができる。前記側鎖と置換基も前記重合体の吸収および正孔移動度、お

50

よびフラーレンとの混和性に影響し、すべて重合体太陽電池の性能に影響する。混合溶媒から調製したフィルムは、細かく分布した重合体/フラーレンが網状構造を互いに貫通しており、太陽電池の変換効率を大きく上昇させた。混合溶媒から調製したフッ素化PTAT-3/PC<sub>61</sub>BM複合フィルムをベースとした太陽電池では、電力変換効率が5.6%を超えることができた。

#### 【0102】

本明細書中、本発明の好ましい代替りの実施形態として、様々な指示が与えられている。しかし、本発明はこれらのいずれか1つに限定されるものではないことは理解されるものとする。したがって、前述の詳細な説明は、限定するものではなく、説明するものと考え、すべての同等物を含む添付の請求項は本発明の精神および範囲を明確にすることを意図していることは理解されることを意図している。

10

#### 【0103】

##### 実施例

二量体(2)。金属セレン(1.65g、21.0mmol)を水酸化ナトリウム(1.93g、48.3mmol)を60mLの水に入れた水溶液に懸濁した。水素化ホウ素ナトリウム(1.79g、48.3mmol)を20mLの水に溶解し、窒素雰囲気下、セレン懸濁液にゆっくりと加えた。前記反応は発熱反応であり、水素ガスが激しく発生した。得られた混合物をさらに室温で4時間撹拌した。無色のセレン化ナトリウム溶液を、脱気したエタノール200mLに溶解した2,3-ビスクロロメチルセレノフェン-5-カルボン酸メチル1(5.00g、17.4mmol)溶液に1滴ずつ加えた。加え終わった後、得られた混合物をさらに2時間撹拌した。前記溶媒を留去し、固体残渣を100mLの水で30分間撹拌した。次に、前記混合物をろ過し、次の工程に十分使用できる純度の2が得られた(3.76g、73%)。純粋なサンプルは、ピリジン/水から再結晶することで得られた。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): 3.27(4H, s), 3.78(4H, s), 3.85(6H, s), 8.05(2H, s)。MS(EI): 計算値591.8、実測値[M+1]<sup>+</sup>592.8。

20

#### 【0104】

4,6-ジヒドロセレノ[3,4-b]セレノフェン-2-カルボン酸メチル(3): 片方の端を閉じたパイレックス試験管(40cm長、直径2cm)を熱分解に用いた。前記試験管の閉じた端にサンプル2(0.25g、0.425mmol)を入れた。開いた端は減圧システムに接続した。サンプルを入れ、閉じた端を電気炉(約600℃に余熱)に入れた。熱分解はただちに(約2分)発生し、化合物3がガラス試験管の冷えた部分に凝縮した(電気炉の外)。有機生成物をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に溶解、濃縮、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ヘキサン=1:1によりシリカゲルでクロマトグラフィーを行うと、黄色固体として純粋な3が0.14g(56%)得られた。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): 3.85(3H, s), 4.08(2H, m), 4.29(2H, m), 7.73(1H, s)。MS(EI): 計算値295.9、実測値[M+1]<sup>+</sup>296.7。

30

#### 【0105】

セレノ[3,4-b]セレノフェン-2-カルボン酸メチル(4): 0.90g(3.06mmol)の3を7mLの乾燥THFに溶解し、-20℃に冷却した溶液に、0.62g(5.3mmol)の30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を3mLの乾燥THFに溶解した溶液を1滴ずつ加え、撹拌した。-20℃で一晩撹拌した後、無色の固体をろ過して取り除くと、前記セレノキシド0.66gが得られた。前記ろ液を減圧濃縮、ろ過すると、前記セレノキシドがさらに0.12g得られた(81%)。前記セレノキシドを冷Ac<sub>2</sub>O(15mL)で処理するとすぐに、自然発熱反応が起こり、前記溶液は非常に濃い色になった。室温で1時間撹拌後、前記Ac<sub>2</sub>Oを水で加水分解し、前記混合物をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>で抽出し、有機抽出物を冷飽和NaHCO<sub>3</sub>および水で慎重に洗い、MgSO<sub>4</sub>で乾燥、濃縮した。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うと、0.55gの4が得られた(62%)。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): 3.90(3H, s), 7.83(1H, s), 7.95(1H, dd, J=2.3, 0.85Hz), 8.44(1H,

40

50

d, J = 2.4 Hz)。MS (EI) : 計算値 293.9、実測値 [M + 1] 294.9。

【0106】

4, 6 - ジブロモセレノ [3, 4 - b] セレノフェン - 2 - カルボン酸メチル (5) : 0.34 g (6.0 mmol) の 4 を 3 mL の DMF に溶解した溶液に、窒素保護下、暗所で、NBS (0.52 g、15.0 mmol) を 3 mL の DMF に溶解した溶液を 1 滴ずつ加え、24 時間攪拌した。前記反応混合物を氷浴で飽和亜硫酸ナトリウム溶液に注ぎ、ジクロロメタンで抽出した。有機層を回収し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、ジクロロメタン/ヘキサン (1 : 1) を用いてシリカゲルでカラム精製すると、淡黄色の固体として表題化合物 5 が 0.42 g 得られた (80%)。<sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 3.90 (3H, s), 7.75 (1H, s)。MS (EI) : 計算値 449.7、実測値 [M + 1]<sup>+</sup> 450.7。

10

【0107】

4, 6 - ジブロモセレノ [3, 4 - b] セレノフェン - 2 - カルボン酸 (6) : 0.41 g (0.91 mmol) の 5 を 15 mL の THF に溶解した溶液に、LiOH · H<sub>2</sub>O (0.12 g、2.86 mmol) を 3 mL の H<sub>2</sub>O に溶解した溶液を加えた。得られた混合物を N<sub>2</sub> 雰囲気下、室温で 4 時間攪拌し、氷に注いだ後 1 N HCl 溶液で酸化した。黄色固体をろ取し、冷水で洗った後乾燥すると、0.34 g の 6 が得られた (85%)。<sup>1</sup>H - NMR (DMSO) : 7.65 (1H, s)、13.80 (1H, s)。MS (EI) : 計算値 435.7、実測値 [M + 1]<sup>+</sup> 434.7。

20

【0108】

4, 6 - ジブロモセレノ [3, 4 - b] セレノフェン - 2 - カルボン酸 2 - エチルヘキシル (7) : 0.34 g (0.78 mmol) の 6、0.21 g (1.02 mmol) の DCC、20 mg (0.16 mmol) の DMAP を、5 mL の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を入れた 10 mL の丸底フラスコに加えた。0.75 g (10.0 mmol) の 2 - エチルヘキサン - 1 - オールを前記フラスコに加え、N<sub>2</sub> 保護下、20 時間攪拌を続けた。反応混合物を 30 mL の水に注ぎ、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で抽出した。前記反応混合物をヘキサン/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 5 : 1 を用い、直接シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、淡黄色の固体として純粋な表題化合物が 0.37 g (88%) 得られた。<sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 0.90 ~ 0.96 (6H, m)、1.32 ~ 1.46 (8H, m), 1.66 ~ 1.75 (1H, m), 4.22 (2H, m), 7.75 (1H, s)。MS (EI) : 計算値 547.8、実測値 [M + 2]<sup>+</sup> 549.8。

30

【0109】

PSeB1 の合成

4, 6 - ジブロモセレノ [3, 4 - b] セレノフェン - 2 - カルボン酸 2 - エチルヘキシル (7) (0.238 mg、0.432 mmol) を 25 mL の丸底フラスコに計量した。2, 6 - ビス(トリメチルスズ) - 4, 8 - ビス(2 - エチルヘキシルオキシ)ベンゾ [1, 2 - b : 4, 5 - b'] ジチオフエン (8) (334 mg、0.432 mmol) および Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (30 mg) を加えた。前記フラスコを 3 回の連続サイクルで減圧後、アルゴンで再充填した。この後、無水 DMF (2 mL) および無水トルエン (8 mL) をシリンジで加えた。窒素保護下、120 °C で 12 時間重合を行った。粗生成物をメタノールに沈殿させ、ろ取した。沈殿物をクロロホルムに溶解し、セライトでろ過し、金属触媒を除去した。最終重合体はヘキサンに沈殿させ、12 時間減圧乾燥することで得られ、収量は 325 mg (92%) であった。<sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 0.80 ~ 2.40 (45H, br), 3.90 ~ 4.70 (6H, br), 7.00 ~ 7.90 (2H, br)。GPC : Mw (15 × 10<sup>3</sup> g/mol), PDI (1.68)。

40

【0110】

2, 5 - ジブロモ - 3, 6 - ジクロロ - 1, 4 - ジエチルヘキシルオキシベンゼン (10)

2, 5 - ジブロモ - 1, 4 - ジエチルヘキシルオキシベンゼン) (8.60 gm、17

50

．4 mmol) を  $\text{CH}_3\text{CN}$  (10 mL) に入れた混合物に、 $\text{NCS}$  (7.00 g、52.2 mmol) および無水  $\text{FeCl}_3$  (0.85 g、5.22 mmol) を加えた。  
(Z. N. Bao, et al. 1995, J. Am. Chem. Soc., 117, 12426.) 得られた混合物を55 で加熱し、一晚攪拌した。前記反応混合物を  $\text{H}_2\text{O}$  (100 mL) で処理し、ヘキサンで抽出した (2 x 100 mL)。合わせた有機抽出物を無水  $\text{MgSO}_4$  で乾燥させ、減圧濃縮すると油状残渣が得られ、これをカラムクロマトグラフィー (ヘキサン： $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、95：5) で精製すると無色の油状物質が得られた (7.8 g、80%)。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )：3.87 (m, 4H), 1.81 (m, 2H), 1.31 ~ 1.64 (m, 12H), 0.97 (t,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 6H), 0.92 (t,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 6H)。MS (EI)：計算値：561.2、実測値  $[\text{M} + 1]^+ 562.2$ 。

#### 【0111】

2, 5 - ジクロロ - 3, 6 - ビス (2 - トリメチルシリルエチニル) - 1, 4 - ジエチルヘキシルオキシベンゼン (11)。トリメチルシリルアセチレン (3.1 mL、21.43 mmol)、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (400 mg、0.6 mmol)、および  $\text{CuI}$  (235 mg、0.79 mmol) を、2, 5 - ジブromo - 3, 6 - ジクロロ - 1, 4 - ジエチルヘキシルオキシベンゼン (10) (4.00 g、7.14 mmol) をジイソプロピルアミン (25 mL) およびトルエン (55 mL) に溶解した脱気溶液に連続して加えた。得られた混合物を48時間還流した後、水 (150 mL) で希釈し、ヘキサン (2 x 80 mL) で抽出した。抽出物を水で洗い (2 x 80 mL)、乾燥させた ( $\text{MgSO}_4$ )。溶媒を留去すると油状残渣が得られ、これをカラムクロマトグラフィー (ヘキサン： $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、98：2) で精製すると、橙赤色の固体が得られた (1.90 g、45%)。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )：3.87 (m, 4H), 1.81 (m, 2H), 1.31 ~ 1.64 (m, 12H), 0.97 (t,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 6H), 0.92 (t,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 6H)。MS (EI)：計算値：595.8、実測値  $[\text{M} + 1]^+ 596.8$ 。

#### 【0112】

2, 6 - ビス (トリメチシリル) - 4, 8 - ビス (2 - エチルヘキシルオキシ) ベンゾ [1, 2 - b：4, 5 - b'] ジセレンフェン (12)。

#### 【0113】

11 (1.0 g、1.67 mmol) をエーテル (20 mL) に溶解した溶液に、-78 で  $\text{tBuLi}$  のペンタン溶液 (1.7 M、4.0 mL、7.5 mmol) を加えた。得られた混合物を同温度で30分間攪拌した後、徐々に室温まで加熱した。セレン粉末 (0.27 g、3.34 mmol) を一度に加え、得られた混合物を30分間攪拌した。エタノール (30 mL) を加えた後、前記混合物をさらに2時間攪拌し、水を加え (50 mL)、クロロホルム (3 x 30 mL) で抽出した。抽出物を  $\text{MgSO}_4$  (無水) で乾燥し、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると (ヘキサン： $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、98：2)、無色の微結晶が得られた (0.45 g、40%)。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )：7.88 (s, 2H), 4.12 (d,  $J = 5.3\text{ Hz}$ , 4H), 1.78 (m, 2H), 1.35 ~ 1.70 (m, 12H), 1.03 (t,  $J = 7.4\text{ Hz}$ , 6H), 0.94 (t,  $J = 6.9\text{ Hz}$ , 6H), 0.38 (s, 18H)。MS (EI)：計算値684.9、実測値  $[\text{M} + 1]^+ 685.9$ 。

#### 【0114】

4, 8 - ビス (2 - エチルヘキシルオキシ) ベンゾ [1, 2 - b：4, 5 - b'] ジセレンフェン (13)

2, 6 - ビス (トリメチシリル) - 4, 8 - ビス (2 - エチルヘキシルオキシ) ベンゾ [1, 2 - b：4, 5 - b'] ジセレンフェン (11) (0.29 g、0.423 mmol) を  $\text{THF}$  (10 mL) に溶解した溶液に、1.3 mL のフッ化テトラブチルアンモニウム (1 M の  $\text{THF}$  溶液) を加えた。得られた溶液を室温で3時間攪拌し、水を加えた後 (40 mL)、クロロホルム (2 x 40 mL) で抽出した。抽出物を  $\text{MgSO}_4$  (無水)

で乾燥し、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると（ヘキサン： $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、98：2）、黄色の油状物質が得られた（0.21 g、92%）： $^1\text{H-NMR}$ （ $\text{CDCl}_3$ ）：7.90（d,  $J = 5.9\text{ Hz}$ , 2H）, 7.73（d,  $J = 5.9\text{ Hz}$ , 2H）, 4.12（d,  $J = 5.5\text{ Hz}$ , 4H）, 1.80（m, 2H）, 1.35～1.70（m, 12H）, 1.03（t,  $J = 4.9\text{ Hz}$ , 6H）, 0.94（t,  $J = 4.8\text{ Hz}$ , 6H）。MS（EI）：計算値540.5、実測値 $[\text{M} + 1]^+ 541.5$ 。

#### 【0115】

2, 6 - ジブプロモ - 4, 8 - ビス（2 - エチルヘキシルオキシ）ベンゾ [1, 2 - b : 4, 5 - b'] ジセレノフェン（14）。

10

#### 【0116】

化合物13（1.08 g、2.0 mmol）を $\text{N}_2$ 雰囲気下、乾燥 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ （35 mL）に溶解し、遮光した。NBS（0.906 g、5.09 mmol）を一度に加え、混合物を1時間またはTLCで反応が完了したことが示されるまで攪拌した。混合物をヘキサンで希釈し、 $\text{H}_2\text{O}$ と食塩水で洗浄した。有機層を乾燥し、溶媒を留去した。残渣をヘキサンによりカラムから溶出させると、橙色油状物質として純粋な5が得られた（1.05 g、75%）。 $^1\text{H-NMR}$ （ $\text{CDCl}_3$ ）：7.68（s, 2H）, 4.07,（d,  $J = 5.5\text{ Hz}$ , 4H）, 1.80（m, 2H）, 1.35～1.70（m, 12H）, 1.03（t,  $J = 4.9\text{ Hz}$ , 6H）, 0.94（t,  $J = 4.8\text{ Hz}$ , 6H）。MS（EI）：計算値698.3、実測値 $[\text{M} + 1]^+ 699.3$ 。

20

#### 【0117】

2, 6 - ビス（トリメチルスズ） - 4, 8 - ビス（2 - エチルヘキシルオキシ）ベンゾ [1, 2 - b : 4, 5 - b'] ジセレノフェン（15）。

#### 【0118】

化合物14（0.8 g、1.14 mmol）を $\text{N}_2$ 雰囲気下、蒸留直後のTHF（30 mL）に溶解し、遮光した。溶液を $-78^\circ\text{C}$ に冷却し、2.5 Mのn-BuLi（1.14 mL）ヘキサン溶液を1滴ずつ加えた。15分攪拌後、前記混合物を室温までゆっくりと加温し、この間に前記溶液は混濁した。これに、1 M  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$ （1.075 mL）のヘキサン溶液を1滴ずつ加え、12時間室温で攪拌させた。混合物を $\text{H}_2\text{O}$ に注ぎ、ヘキサンで抽出した。有機層を $\text{H}_2\text{O}$ で3回抽出し、乾燥すると、橙色油状物質が得られ、これは徐々に結晶化した。残渣をイソプロパノールで再結晶すると、微橙色の針状結晶として標的単量体を得られた（0.74 g、75%）。 $^1\text{H-NMR}$ （ $\text{CDCl}_3$ ）：7.86（s, 2H）, 4.12（d,  $J = 5.5\text{ Hz}$ , 4H）, 1.80（m, 2H）, 1.35～1.70（m, 12H）, 1.03（t,  $J = 4.9\text{ Hz}$ , 6H）, 0.94（t,  $J = 4.8\text{ Hz}$ , 6H）, 0.44（s, 12H）。MS（EI）：計算値866.1、実測値 $[\text{M} + 1]^+ 866.2$ 。

30

#### 【0119】

##### PSeB2の合成

化合物7（0.095 g、0.173 mmol）を乾燥した10 mLの丸底フラスコに計量した。化合物15（0.15 g、0.173 mmol）および $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ （0.012 g、0.0103 mmol）を加えた。前記フラスコを3回の連続サイクルで減圧後、アルゴンで再充填した。この後、無水DMF（1 mL）および無水トルエン（3 mL）をシリンジで加えた。アルゴン保護下、 $120^\circ\text{C}$ で12時間重合を行った。粗生成物をメタノールに沈殿させ、ろ取した。沈殿物をクロロホルムに溶解し、セライトでろ過し、金属触媒を除去した。最終重合体はヘキサンに沈殿させ、12時間減圧乾燥することで得られ、収量は0.11 g（45%）であった。 $^1\text{H-NMR}$ （ $\text{CDCl}_3$ ）：7.90～7.00（2H, br）, 4.70～3.90（6H, br）, 2.40～0.80（45H, br）。GPC：Mw（ $41 \times 10^3\text{ g/mol}$ ）、PDI（2.68）。

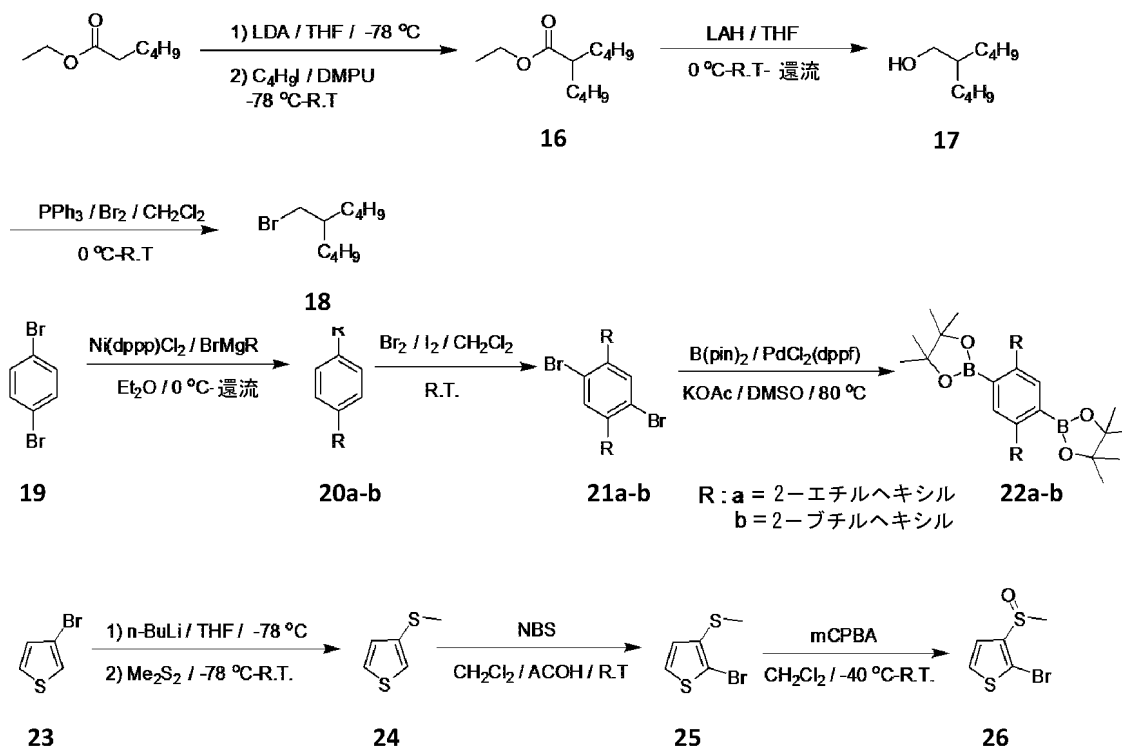
40

#### 【0120】



## 【化 1 4】

スキーム4. 化合物20a-bおよび26の合成経路



10

20

## 【0 1 2 1】

## 2 - ブチルヘキサン酸エチル ( 1 6 )

ジイソプロピルアミン ( 4 5 . 5 g 、 4 5 0 m m o l ) を無水 T H F 1 5 0 m L に溶解し、窒素保護下、アセトニトリル / ドライアイス浴で - 4 0 に冷却した。2 . 5 M n - ブチルリチウム ( n - B u L i ) / ヘキサン溶液 ( 1 2 6 m L 、 3 1 5 m m o l ) を攪拌しながら加えた。加えた後、混合物を 3 0 分間氷水浴に入れ、アセトン / ドライアイス浴で - 7 8 に冷却し、エチルヘキサノエート ( 4 3 . 3 g , 3 0 0 m m o l ) を 1 滴ずつ加えた。前記反応混合物を 1 時間同温度で攪拌し、次に、ヨードブタン ( 6 0 . 7 g 、 3 3 0 m m o l ) の 1 , 3 - ジメチル - 3 , 4 , 5 , 6 - テトラヒドロ - 2 ( 1 H ) - ピリミジノン ( D M P U ) ( 1 1 . 5 g 、 9 0 m m o l ) 溶液を 1 滴ずつ加えた。得られた溶液を - 4 0 に加温し、2 時間攪拌、一晚室温で維持した。反応混合物を飽和 N H <sub>4</sub> C l 水溶液でクエンチし、ロータリーエバポレーターで濃縮した。このフラスコに、2 0 0 m L の E t <sub>2</sub> O と 2 0 0 m L の水を加えた。2 N H C l 水溶液により前記混合物を酸性化した後、有機層を分離し、1 0 % ( v / v ) H C l 水溶液 ( 1 5 0 m L × 2 ) で洗い、ロータリーエバポレーターで濃縮した。得られた黄色の油状粗生成物を減圧蒸留により精製した。前記化合物 1 6 を無色油状物質として回収した ( 4 5 . 0 g 、 7 5 % ) 。 <sup>1</sup> H - N M R ( C D C l <sub>3</sub> ) : 0 . 8 6 ~ 0 . 9 0 ( 6 H , m ) , 1 . 0 7 ~ 1 . 6 2 ( 1 2 H , m ) , 1 . 2 5 ( 3 H , t ) , 2 . 2 7 ~ 2 . 3 2 ( 1 H , m ) , 4 . 1 2 ( 2 H , q ) 。 M S ( E I ) : 計算値 2 0 0 . 3 , 実測値 M + H <sup>+</sup> 2 0 1 . 2 。

30

40

## 【0 1 2 2】

## 2 - ブチルヘキサノール ( 1 7 )

化合物 1 6 ( 5 4 . 1 g 、 2 7 0 m m o l ) を無水 T H F ( 4 5 0 m L ) に溶解し、窒素保護下、氷 / 水浴で冷却した。水素化アルミニウムリチウム ( L A H ) ( 1 5 . 3 g 、 4 0 4 m m o l ) を少量ずつ反応フラスコに加えた。反応溶液の温度を室温まで上げ、一晚還流した。前記反応混合物を室温に冷却し、氷 / 水溶液に非常にゆっくりと注いだ。前記溶液を 2 N H C l 水溶液で酸性化し、E t <sub>2</sub> O で抽出した後 ( 1 5 0 m L × 3 ) 、ロータリーエバポレーターで濃縮した。得られた油状粗生成物を減圧蒸留により精製した。

50

前記化合物 17 を無色油状物質として回収した (32.6 g、76.2%)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.87~0.92 (6H, m), 1.17~1.42 (12H, m), 1.40~1.50 (1H, m), 3.53 (2H, d)。MS (EI): 計算値 158.3, 実測値 M + H<sup>+</sup> 159.2。

#### 【0123】

##### 2-ブチルヘキシルプロマイド (18)

臭素 (61.4 g、384 mmol) を、窒素保護下、室温でトリフェニルホスフィン (100.7 g、384 mmol) と 450 mL のジクロロメタンの溶液に加えた。次に、2-ブチルヘキサノール (60.8 g、384 mmol) を 50 分かけて滴下漏斗で 1 滴ずつ加え、反応溶液を室温で一晩攪拌し続けた。ジクロロメタンを留去し、濃縮液をろ過し、ペンタンで洗った。ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮し、得られた黄色の油状粗生成物を減圧蒸留により精製した。前記表題化合物を無色油状物質として回収した (70.8 g、83.3%)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.89~0.92 (6H, m), 1.21~1.45 (12H, m), 1.54~1.67 (1H, m), 3.45 (2H, d)。

10

#### 【0124】

##### 1,4-ジ-2-エチルヘキシルベンゼン (20a)

窒素ガス注入口を取り付け、還流冷却器を備えた 500 mL の二口フラスコに 10.1 g (0.422 mol) のマグネシウム片を入れた。反応混合物を減圧下 3 分間加熱し、室温に冷却した後、200 mL の乾燥 Et<sub>2</sub>O を充填し、54.3 g (0.281 mol) の 2-エチルヘキシルプロマイドの 50 mL 乾燥エーテル溶液を 1 滴ずつ加えた。前記溶液を 3 時間還流し、室温に冷却した。ここで調製した 2-エチルヘキシルマグネシウムプロマイド溶液を、氷冷し、攪拌した 1,4-ジプロモベンゼン (24.5 g、0.104 mol) と Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> (0.564 g、1.04 mmol) の乾燥エーテル (300 mL) 混合物に 1 時間かけて 1 滴ずつ加えた。冷却槽を外し、温度を室温まで上昇させた。次に、反応溶液を一晩還流、0℃ に冷却し、水 (50 mL)、続いて 2 N HCl (300 mL) で慎重にクエンチした。有機層を分離後、前記有機層を水 (300 mL) で 2 回洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン) を行うと、純粋な化合物 20a (18.2 g、58%) が得られた。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.84~0.92 (12H, m), 1.25~1.35 (16H, m), 1.50~1.58 (2H, m), 2.50 (4H, d), 7.04 (4H, s)。MS (EI): 計算値 302.5, 実測値 M<sup>+</sup> 302.3。

20

30

#### 【0125】

1,4-ジ-2-ブチルヘキシルベンゼン (20b) は、1,4-ジプロモベンゼン (24 g、0.102 mol) と 2-ブチルヘキシルプロマイド (54.1 g、0.245 mol) を用い、20a と同様の手順で合成した (18.3 g、50%)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.84~0.92 (12H, m), 1.23~1.34 (24H, m), 1.54~1.65 (2H, m), 2.49 (4H, d), 7.03 (4H, s)。MS (EI): 計算値 358.6, 実測値 M<sup>+</sup> 358.2。

40

#### 【0126】

##### 1,4-ジプロモ-2,5-ビス(2-エチルヘキシル)ベンゼン (21a)

触媒ヨウ素を 20a の濃 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液 (17.9 g、59.3 mmol) に加えた。遮光のためフラスコ全体をアルミホイルで包んだ後、臭素 (47.4 g、0.297 mol) を 1 滴ずつ加えた。前記反応液を 1 日攪拌し、200 mL の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を加えた。過剰な臭素を亜硫酸水素ナトリウム水溶液でクエンチし、有機層を分離した。前記有機層を重炭酸ナトリウム水溶液で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、ヘキサンを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製すると、標的生成物が得られた (26.2 g、96%)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.81~0.91 (12H, m), 1.23~1.35 (16H, m), 1.64~1.75 (2H, m), 2.57 (4H, d), 7.31 (4H, s)。MS (EI): 計算値 460.3, 実測

50

値  $M^+ 460.0$ 。

【0127】

1, 4 - ジブロモ - 2, 5 - ビス (2 - ブチルヘキシル) ベンゼン (21b) は、20b (16.6 g、46.3 mmol) を用い、21a と同じ手順により合成した (22.7 g、95%)。 $^1H$  NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 0.85 ~ 0.91 (12H, m), 1.21 ~ 1.31 (24H, m), 1.65 ~ 1.75 (2H, m), 2.57 (4H, d), 7.31 (4H, s)。MS (EI) : 計算値 516.4, 実測値  $M^+ 516.2$ 。

【0128】

2, 2' - (2, 5 - ビス (2 - エチルヘキシル) - 1, 4 - フェニレン) ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン) (22a)

250 mL の DMSO 中に 21a (26.1 g、56.8 mmol)、ビス (ピナコラト) ジボロン (34.5 g、0.136 mol)、PdCl<sub>2</sub> (dppf) (2.5 g、6 mol%)、および酢酸カリウム (33.4 g、0.341 mol) を入れたフラスコを、窒素雰囲気下、80 で一晩攪拌した。冷却後、前記溶液を減圧濃縮し、150 mL の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で希釈し、水および食塩水で洗い、乾燥 (無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、前記溶媒を留去した。粗生成物はカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン/EtOAc = 20/1) により精製した (9.4 g、30%)。 $^1H$  - NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 0.86 ~ 0.90 (12H, m), 1.15 ~ 1.31 (16H, m), 1.33 (24H, s), 1.49 ~ 1.57 (2H, m), 2.77 (4H, d), 7.48 (4H, s)。MS (EI) : 計算値 554.5, 実測値  $M^+ 554.9$ 。

10

20

【0129】

2, 2' - (2, 5 - ビス (2 - ブチルヘキシル) - 1, 4 - フェニレン) ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン) (22b) は、21b (10.4 g、20.2 mmol) を用い、22a と同じ手順により合成した (3.1 g、25%)。 $^1H$  - NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 0.83 ~ 0.90 (12H, m), 1.17 ~ 1.33 (24H, m), 1.34 (24H, s), 1.67 ~ 1.78 (2H, m), 2.78 (4H, d), 7.48 (4H, s)。MS (EI) : 計算値 610.6, 実測値  $M^+ 610.9$ 。

30

【0130】

3 - メチルチオチオフエン (24)

3 - ブロモチオフエン (8.7 g、53.4 mmol) をアルゴン雰囲気下、乾燥エーテル (200 mL) に溶解し、前記溶液を -78 に冷却した。2.5 M の n-BuLi のヘキサン溶液 (21.5 mL、53.8 mmol) を 1 滴ずつ加え、反応混合物をさらに 20 分間、-78 で攪拌した。ジメチルジスルフィド (12.5 g、0.133 mol) を 1 滴ずつ加え、反応混合物を 30 分間攪拌してから、室温まで加温した。次に、前記混合物を一晩攪拌した。反応溶液を飽和塩化アンモニウム溶液でクエンチした。分離した有機層を水 (2 × 150 mL) で洗い、乾燥した。溶媒をロータリーエバポレーターで留去し、得られた黄色の油状粗生成物を減圧蒸留により精製した (3.5 g、50%)。 $^1H$  NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 2.52 (3H, s), 6.97 (1H, q), 7.0 (1H, q), 7.32 (1H, q)。MS (EI) : 計算値 130.2, 実測値  $M^+ 129.8$ 。

40

【0131】

2 - ブロモ - 3 - メチルチオチオフエン (25)

窒素雰囲気下、0 で酢酸 (50 mL) および CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) に化合物 24 (6.69 g、51.34 mmol) を溶解した溶液を攪拌し、これに N - ブロモコハク酸イミド (NBS) (9.14 g、51.34 mmol) を 1 滴ずつ加えた。得られた反応混合物を室温まで加温させ、一晩攪拌した。溶媒を減圧留去した後、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 mL) および水 (150 mL) を加えた。有機層を分離し、水 (2 × 150 mL) で洗った。有機抽出物を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧留去した。カラムクロマトグラ

50

フィー（シリカゲル、ヘキサン）により、純粋な化合物 25 が得られた（5.37 g、50%）。<sup>1</sup>H NMR（CDCl<sub>3</sub>）： 2.43（3H, s）, 6.89（1H, d）, 7.25（1H, d）。MS（EI）：計算値 209.1, 実測値 M<sup>+</sup> 209.9。

【0132】

2 - ブロモ - 3 - メチルスルフィニルチオフェン（26）

- 40 で CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>（100 mL）に化合物 25（3.64 g、17.4 mmol）を溶解した溶液に、3 - クロロ過安息香酸（3 g、17.4 mmol）の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>（50 mL）溶液を 1 滴ずつ加え、得られた溶液を室温で一晩攪拌させた。反応混合物を Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧流去した。カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサン/EtOAc（1/2））を行うと、純粋な化合物 26（2.74 g、70%）が得られた。<sup>1</sup>H - NMR（CDCl<sub>3</sub>）： 2.82（3H, s）, 7.35（1H, d）, 7.43（1H, d）。MS（EI）：計算値 225.1, 実測値 M<sup>+</sup>、210.0 = 生成物 - 16。

10

【0133】

27a

化合物 22a（3.09 g、5.57 mmol）、化合物 26（3.01 g、13.4 mmol）、2 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液（11 g、40 mL）、および Pd（PPh<sub>3</sub>）<sub>4</sub>（644 mg、10 mmol%）をアルゴン雰囲気下、トルエン/エタノール（60/15 mL）中に混合した。混合物を 24 時間 110 で加熱した後、冷却した。溶液を減圧濃縮し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>（150 mL）および水（150 mL）を加えた。有機層を水および食塩水で洗い、乾燥し（無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）、溶媒を留去した。粗生成物はカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサン/THF = 10/1）により精製した（2.4 g、73%）。<sup>1</sup>H - NMR（CDCl<sub>3</sub>）： 0.69 ~ 0.83（12H, m）, 1.11 ~ 1.26（16H, m）, 1.30 ~ 1.45（2H, m）, 2.4 ~ 2.64（4H, m）, 2.71（2H, s）, 2.81（4H, s）, 7.29（2H, d）, 7.50 ~ 7.60（4H, m）。MS（MALDI - TOF）：計算値 591.0, 実測値 M<sup>+</sup> 587.3。

20

【0134】

27b

化合物 22b（1.75 g、2.87 mmol）、化合物 26（1.55 g、6.88 mmol）、2 M NaOH 水溶液（1.68 g、21 mL）、および Pd（PPh<sub>3</sub>）<sub>4</sub>（332 mg、10 mmol%）をアルゴン雰囲気下、トルエン/エタノール（34/10 mL）中に混合した。混合物を 24 時間 110 で加熱した後、冷却した。溶液を減圧濃縮し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>（100 mL）および水（100 mL）を加えた。有機層を水および食塩水で洗い、乾燥し（無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）、溶媒を留去した。粗生成物はカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサン/THF = 20/1）により精製した（1.2 g、65%）。<sup>1</sup>H - NMR（CDCl<sub>3</sub>）： 0.71 ~ 0.85（12H, m）, 1.13 ~ 1.28（24H, m）, 1.40 ~ 1.53（2H, m）, 2.38 ~ 2.61（4H, m）, 2.69（2H, s）, 2.78（4H, s）, 7.31（2H, d）, 7.50 ~ 7.60（4H, m）。MS（MALDI - TOF）：計算値 647.1, 実測値 M<sup>+</sup> 646.3。

30

40

【0135】

29a

フラスコに化合物 27a（6.9 g、11.7 mmol）、五酸化リン（627 mg、4.42 mmol）、トリフルオロメタンスルホン酸（150 mL）を充填した。混合物を室温で 3 日間攪拌した後、氷水（1 L）に注いだ。茶色の沈殿物を吸引ろ過により回収し、減圧乾燥した。粗化合物をピリジン（200 mL）に溶解し、140 で一晩加熱した。反応溶液を室温に冷却し、減圧濃縮した後、150 mL の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> および 150 mL の 2 N 塩酸を加えた。抽出した有機層を 2 N 塩酸（3 × 150 mL）で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧留去した。カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサ

50

ン)を行うと、純粋な化合物 29a (2.47 g、40%) が得られた。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.81~0.92 (12H, m), 1.20~1.59 (16H, m), 2.17~2.21 (2H, m), 3.21~3.31 (4H, m), 7.36 (2H, d), 7.56 (2H, d)。MS (MALDI-TOF): 計算値 526.9, 実測値 M<sup>+</sup> 527.0。

#### 【0136】

29b は、27b (1.9 g、2.93 mmol) を用い、29a と同じ手順により合成した (0.34 g、20%)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.82~0.94 (12H, m), 1.20~1.61 (24H, m), 2.15~2.22 (2H, m), 3.19~3.30 (4H, m), 7.34 (2H, d), 7.53 (2H, d)。MS (MALDI-TOF): 計算値 583.0, 実測値 M<sup>+</sup> 583.2。

10

#### 【0137】

##### 30a

化合物 29a (0.266 g、0.505 mmol) を 4 mL の CHCl<sub>3</sub> に溶解した。臭素 (0.052 mL、1.01 mmol) を 0.5 mL の CHCl<sub>3</sub> に溶解した溶液を反応溶液に 1 滴ずつ加えた。得られた混合物を室温で 6 時間攪拌した。前記溶液を氷浴で飽和亜硫酸ナトリウム溶液に注ぎ、ジクロロメタンで抽出した。有機抽出物を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧留去した。ヘキサンとジクロロメタンの混合溶出剤を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、前記化合物 30a が得られた (0.286 g、83%)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.82 (6H, t), 0.82~0.89 (6H, t), 1.21~1.55 (16H, m), 2.10~2.13 (2H, m), 3.13 (4H, q), 7.35 (2H, s)。MS (MALDI-TOF): 計算値 684.7, 実測値 M<sup>+</sup> 685.6。

20

#### 【0138】

30b は、29b (0.33 g、0.566 mmol) を用い、30a と同じ手順により合成した (0.31 g、74%)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.79 (12H, t), 1.18~1.51 (24H, m), 2.12~2.22 (2H, m), 3.13 (4H, d), 7.36 (2H, s)。MS (MALDI-TOF): 計算値 740.8, 実測値 M<sup>+</sup> 741.6。

30

#### 【0139】

##### 31a

化合物 30a (0.3 g、0.43 mmol) を無水 THF 10 mL に溶解し、窒素保護下、アセトン/ドライアイス浴で -78℃ に冷却した。2.5 M n-BuLi / ヘキサン溶液 (0.35 mL、0.88 mmol) を攪拌しながら加えた。加えた後、混合物を 25 分間ドライアイス浴に入れたままとし、塩化トリメチルスズ溶液 (1.12 mL、1.12 mmol、1 M 溶液) を 1 滴ずつ加え、前記混合物を室温で一晩攪拌した。前記混合物を 20 mL の水でクエンチし、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧留去した。残渣を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> およびイソプロパノールから再結晶すると、化合物 31a (0.22 g、60%) が得られた。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.49 (18H, s), 0.86~0.94 (12H, m), 1.25~1.61 (16H, m), 2.15~2.29 (2H, m), 3.23~3.32 (4H, m), 7.41 (2H, s)。

40

#### 【0140】

31b は、30b (0.31 g、0.42 mmol) を用い、31a と同じ手順により合成した (336 g、88%)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.46 (18H, s), 0.80 (12H, t), 1.18~1.50 (24H, m), 2.20~2.28 (2H, m), 3.26 (4H, d), 7.38 (2H, s)。

#### 【0141】

##### 重合体の合成

##### P T D B D 2

50

4, 6 - ジブロモチエノ [ 3, 4 - b ] チオフェン - 2 - カルボン酸 2 - ブチルオクチル ( 32.7 mg、0.062 mmol ) を 10 mL の丸底フラスコに計量した。31b ( 56.3 g、0.062 mmol ) および Pd ( PPh<sub>3</sub> )<sub>4</sub> ( 3 mg ) を加えた。前記フラスコを 5 回の連続サイクルで減圧後、アルゴンで再充填した。この後、無水 DMF ( 0.4 mL ) および無水トルエン ( 1.6 mL ) をシリンジで加えた。窒素保護下、120 で 12 時間重合を行った。組成物をメタノールに沈殿させ、ろ取した。前記重合体をヘキサン、メタノール、クロロホルム、およびクロロベンゼンでソックレー抽出により精製した。クロロベンゼン分画から得られた固体は、一晚減圧乾固した後に得られた ( 30 mg、50% )。<sup>1</sup>H - NMR ( CDCl<sub>2</sub> ) : 0.50 ~ 2.10 ( 6 H, br ), 2.50 ~ 2.90 ( 4 H, br ), 4.0 ~ 4.50 ( 2 H, br ), 7.20 ~ 7.70 ( 2 H, br )。GPC : Mw ( 108.6 × 10<sup>3</sup> g/mol )、PDI ( 2.82 )。

10

#### 【 0142 】

PTDBD3 は、それぞれの単量体を用い、PTDBD2 と同様の手順で合成した。前記重合体の <sup>1</sup>H NMR およびゲル浸透クロマトグラフィー ( GPC ) データを以下に記載する。

#### 【 0143 】

<sup>1</sup>H - NMR ( CDCl<sub>2</sub> ) : 0.40 ~ 2.20 ( 72 H, br ), 2.50 ~ 2.90 ( 4 H, br ), 4.0 ~ 4.40 ( 1 H, br ), 7.20 ~ 7.70 ( 2 H, br )。GPC : Mw ( 105.5 × 10<sup>3</sup> g/mol )、PDI ( 2.34 )。

20

#### 【 0144 】

##### デバイスの製造

前記重合体 PSeB1 と PSeB2 およびフラーレンアクセプタを前記溶媒に同時に溶解し、80 で 5 時間の PTB1 濃度は 10 mg/ml であった。ITO でコーティングしたガラス基板を水、アセトン、イソプロピルアルコール中で段階的に、それぞれ 10 ~ 30 分ずつ超音波洗浄した後、5 時間乾燥機で乾燥した。続いて、前記 ITO をオゾン洗浄した。PEDOT ( ポリ ( エチレンジオキシチオフェン ) ) : PSS ( ポリ ( スチレンスルホナート ) ) ( Baytron PVP A1 4083 ) の薄層 ( 約 30 nm ) を ITO 表面でスピンコーティングした。120 度で約 20 分間乾燥させた後、前記基板を窒素充填したグローブ・ボックスに移した ( < 0.1 ppm O<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O )。約 100 nm の厚さの重合体 / PCBM 複合層は、それ以上特別な処理を行わずに、800 ~ 1000 rpm で前記混合溶液から ITO / PEDOT : PSS 基板にスピンキャストした。次に、前記フィルムを同じグローブ・ボックスにある熱蒸発装置 ( thermal evaporator ) に移した。25 nm の Ca 層および 80 nm の Al 層を 2 × 10<sup>-6</sup> Torr の真空で、順に沈着させた。有効範囲の面積は 0.095 cm<sup>2</sup> と測定された。

30

#### 【 0145 】

##### 器具の使用

##### 紫外 - 可視吸収およびサイクリック・ボルタンメトリー

光吸収スペクトルは Shimadzu UV - 2401 PC 分光光度計により取得した。サイクリック・ボルタンメトリー ( CV ) を用い、前記重合体の電気化学的特性を研究した。ガラス炭素電極にコーティングした重合体薄膜は、走査速度を 100 mV s<sup>-1</sup> とし、0.10 M のヘキサフルオロリン酸テトラブチルアンモニウム ( Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> ) アセトニトリル溶液で検討した。較正のため、フェロセン / フェロセニウム ( Fc / Fc<sup>+</sup> ) の酸化還元電位を同条件で測定し、0.1 V で Ag / Ag<sup>+</sup> 電極に位置している。Fc / Fc<sup>+</sup> の酸化還元電位は、真空までの絶対的なエネルギー準位で - 4.80 eV であると推定される。 ( G. Dennler, G. ; et al., Adv. Mater. 2009, 21, 1323 - 1338. Scharber, M. ; et al., Adv. Mater. 2006, 18, 789 - 794. C

40

50

oakley, K. M.; et al., Chem. Mater. 2004, 16, 4533-4542.)

最高被占軌道 (HOMO) および最低被占軌道 (LUMO) のエネルギー準位は以下の式に従い計算し、

【化15】

$$E_{HOMO} = -(\phi_{ox} + 4.74) \text{ eV}; E_{LUMO} = -(\phi_{red} + 4.74) \text{ eV}$$

【0146】

式中、 $\phi_{ox}$  は CV データの二次スキャンの開始酸化電位である。

10

【0147】

正孔移動度

正孔移動度は、電流 - 電圧電流の範囲を 0 ~ 6 V にとり、その結果を空間電荷制限された形に合わせることで、ITO / PEDOT : PSS / 重合体 / Al のダイオード構成を用い、文献に報告されているものと同様の方法で測定し、ここで、前記空間電荷制限電流は (SCLC) は  $J = 9 \phi_0 \mu V^2 / 8 L^3$  で説明され、式中、 $\phi_0$  は自由空間の誘電率、 $\mu$  は前記重合体の誘電率、 $\mu$  は正孔移動度、 $V$  はデバイスが変わるときの電圧降下 ( $V = V_{app} - V_r - V_{bi}$ 、 $V_{app}$  : 前記デバイスにかかる電圧、 $V_r$  : 電極間の接触抵抗および直列抵抗による電圧降下、 $V_{bi}$  : 2つの電極の仕事関数の差による固定電圧)、 $L$  は前記重合体フィルムの厚さである。前記デバイスの抵抗は、ITO / PEDOT : PSS / Al のブランク構成により測定し、約 10 ~ 20  $\Omega$  であることが分かった。 $V_{bi}$  は  $J^{0.5}$  と  $V_{app}$  プロットを電圧 2.5 V 超で当てはめた最適なプロットから推定し、約 1.5 V であることが分かった。誘電率  $\mu$  はこの分析では 3 であると推定され、これは共役重合体に典型的な値である。前記重合体フィルムの厚さは AFM を用いて測定する。

20

【0148】

太陽電池の製造および電流 - 電圧測定

前記重合体は、最適な重量比率で 3 % (v/v) 1, 8 - ジョードオクタンスを用いた場合と用いない場合で、クロロベンゼン (CB) 中、PCBM と同時に溶解した。前記重合体濃度は 10 mg / mL であった。ITO コーティングしたガラス基板 (15  $\Omega/\text{sq}$ ) を洗剤、水、アセトン、イソプロピルアルコールで順に 15 分ずつ超音波洗浄した後、減圧下、80  $^\circ\text{C}$  で 1 分間、乾燥機中で乾燥させた。次に、紫外オゾンで 20 分間処理後、PEDOT : PSS の薄層を 4000 rpm で ITO 表面上にスピンコーティングした。減圧下、80  $^\circ\text{C}$  で 45 分間乾燥した後、前記基板を窒素充填したグローブ・ボックスに移し (< 0.1 ppm  $\text{O}_2$  および  $\text{H}_2\text{O}$ )、活性層をコーティングし、電極を形成した。前記重合体 / PCBM 複合層をこの基板上で混合溶液からスピнкаストした。スピンコーティングの速度は 1200 rpm であった。次に、前記フィルムを同じグローブ・ボックスにある熱蒸発装置 (thermal evaporator) に移した。20 nm の Ca 層および 60 nm の Al 層を  $2 \times 10^{-6}$  Torr の真空中で、順に沈着させた。前記フィルムの有効範囲は 0.0314  $\text{cm}^2$  と測定された。

30

40

【0149】

窒素充填したグローブ・ボックスで Keithley 2420 電源測定ユニットを用い、電流密度 - 電圧 (J - V) 曲線を測定した。光電流は AM 1.5 G の照明下、100 mW /  $\text{cm}^2$  で Newport Thermal Oriol Sol3A Class AAA Solar Simulators 450 W 太陽シミュレータ (モデル : 94023A、2 インチ x 2 インチのビームサイズ) により測定した。デバイスの製造に用いた条件を繰り返し、再現性を確保した。外部量子効率 (EQE) の測定は、Newport Oriol IQE 200 システムを用いて行った。

【0150】

微小角入射小角 X 線散乱 (GIWAXS)

50

G I W A X S 測定は、米国先端放射光施設 ( A P S ) のアルゴン国立研究所において、波長  $\lambda = 1.6868$  およびビームサイズ約  $100 \mu\text{m}$  ( h ) および  $50 \mu\text{m}$  ( v ) の x 線を用い、ビームライン 8 I D - E で行った。結果を O P V デバイスの結果と同等にするため、測定用サンプルは、太陽電池デバイスの製造に用いた条件と同じ条件で、P E D O T : P S S 修飾 S i 基板に用意した。2 - D P I L A T U S 1 M - F 検出器を用い、散乱パターンを取得し、サンプルから  $208.7 \text{ mm}$  の位置とした。典型的な G I S A X S パターンは入射角  $0.20^\circ$  で取得したが、これは、P T D B D 重合体または P T D B D : P C B M 混合物の臨界角よりも大きく、シリコン基板の臨界角よりも小さい。したがって、薄膜の構造全体を検出することができた。さらに、 $q_y$  のラインカットは反射ビームの中心を通るラインカットから得られたが、 $q_z$  のラインカットは反射したビームの中心をゼロとして  $q_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$  のラインカットにより取得した。これらのラインカットのバックグラウンドは、指数関数を当てはめて推定し、散乱ピークのパラメーターは、偽 V o i g t 1 型ピーク関数を用いた最適な適合から得られた。

10

#### 【 0 1 5 1 】

透過型電子顕微鏡 ( T E M ) 測定

T E M の測定は、E I T e c n a i F 3 0 により、 $300 \text{ KV}$  の G a t a n C C D デジタル顕微鏡写真上で行った。T E M の重合体 / P C B M フィルムは、P E D O T : P S S コーティングした I T O 基板上で、デバイス製造用に作成したものと同一の条件で作成した。サンプルは水に浸し、水表面に浮かんだ活性層は T E M グリッドに移した。

20

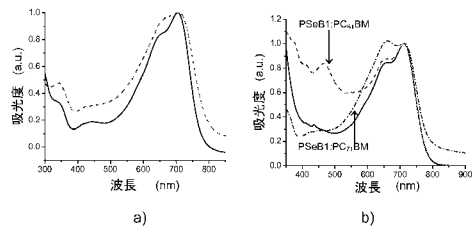
#### 【 0 1 5 2 】

本開示の多くの修正および他の実施形態は当業者が思い付くもので、本開示は前述の説明に示された教示の利益を得ることが関係する。本開示の変形形態および修正形態は、本開示の範囲または精神から離れずに作成することができることは、当業者に明らかである。したがって、本発明は開示された具体的な実施形態に限定されるものではなく、修正および他の実施形態も添付の請求項の範囲に含まれることが意図されることは理解されるものとする。本明細書では具体的な用語を使用しているが、これらは総称的および説明的な意味でのみ使用されており、制限する目的で使用されているのではない。



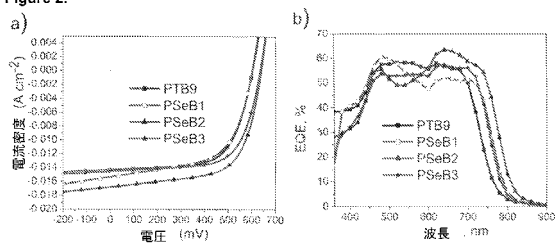
【 図 1 】

Figure 1.



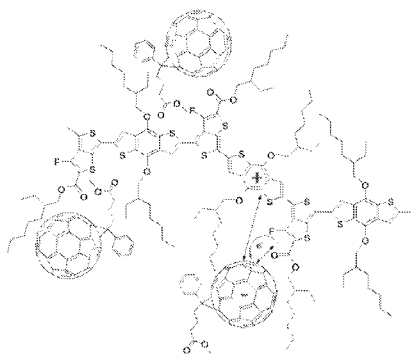
【 図 2 】

Figure 2.



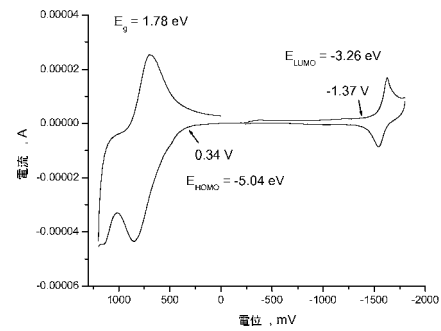
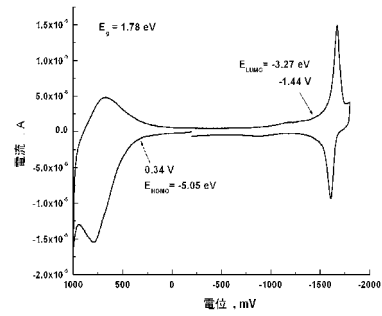
【 図 4 】

Figure 4.



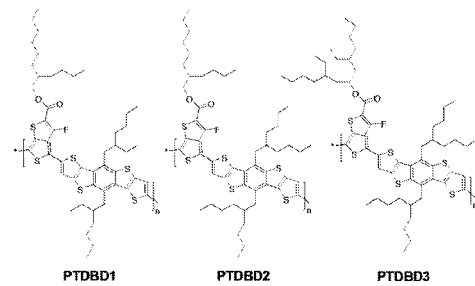
【 図 3 】

Figure 3.



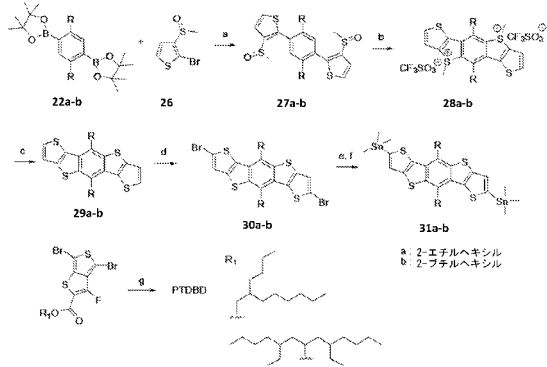
【 図 5 】

Figure 5.



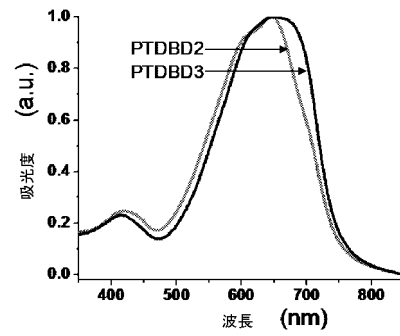
【 図 6 】

Figure 6.



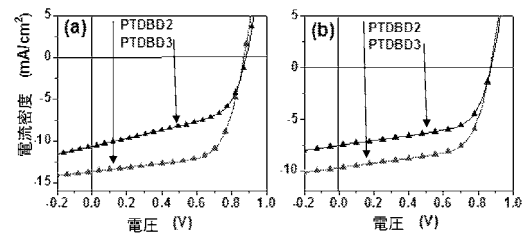
【 図 7 】

Figure 7.



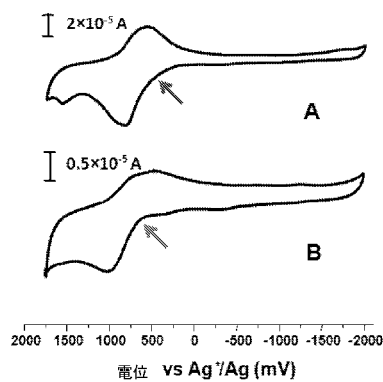
【 図 8 】

Figure 8.



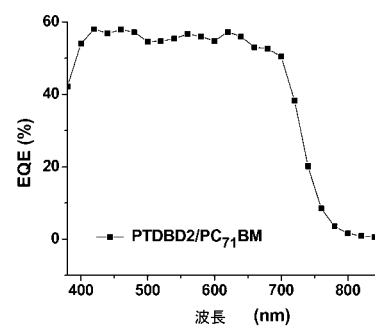
【 図 9 】

Figure 9.



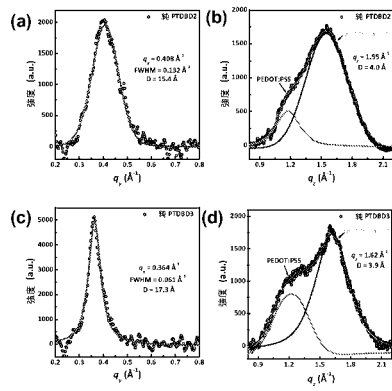
【 図 10 】

Figure 10.



【 図 11 】

Figure 11.



## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No.  PCT/US 2012/033601		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C08G 61/12 (2006.01)</i> <i>C08L 65/00 (2006.01)</i> <i>H01L 51/30 (2006.01)</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)				
C08G 61/12, C08L 65/00, H01L 51/30				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)				
PatSearch, EAPATIS, Esp@cenet, PAJ, RUPAT				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	WO 2010/008672 A1 (UNIVERSITY OF CHICAGO) 21.01.2010, claims	1, 2, 7-15, 17-20, 33-39		
A	WO 2010/020329 A1 (MERCK PATENT GMBH) 25.02.2010	1-39		
A	US 2008/0102559 A1 (BENG S. ONG) 01.05.2008	1-39		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents: <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="vertical-align: top; width: 50%;">           "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance            "E" earlier document but published on or after the international filing date            "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)            "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means            "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed         </td> <td style="vertical-align: top; width: 50%;">           "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention            "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone            "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art            "&amp;" document member of the same patent family         </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search  25 July 2012 (25.07.2012)		Date of mailing of the international search report  06 September 2012 (06.09.2012)		
Name and mailing address of the ISA/ FIPS Russia, 123995, Moscow, G-59, GSP-5, Berezhkovskaya nab., 30-1		Authorized officer  E. Pobortseva		
Facsimile No. +7 (499) 243-33-37		Telephone No. (495)531-64-81		

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>	International application No. <div style="text-align: center; border: 1px solid black; padding: 2px;">PCT/US 2012/033601</div>
<b>Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)</b>	
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:	
1.	<input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.	<input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3.	<input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
<b>Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)</b>	
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows: The present international application lacks unity within the meaning of Rule 13 PCT. Claims of the invention comprise 3 groups of inventions, which are not so linked as to form a single general inventive concept. With respect to alternatives of chemical compounds the unity exists only if all alternatives have a common property and a common structure is present, that is a significant structural element is shared by all of the alternatives. However, compounds defined in claim 1 of the present application have no common structure which is essential to common property or activity. Hence, 3 groups of inventions are as follows, being independent from each other: I invention refers to compounds of the formulae (I), (II) encompassed by claims 1, 2, 33-39 (all partially), 3, 4; II invention refers to compounds of the formulae (III), (IV), (VI) encompassed by claims 1, 2, 33-39 (all partially), 5, 6, 24-32; III invention refers to compounds of the formula (V) encompassed by claims 1, 2, 33-39 (all partially), 7-23.	
1.	<input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.	<input checked="" type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.	<input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.	<input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
<b>Remark on Protest</b>	<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee. <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation. <input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.

---

フロントページの続き

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

(特許庁注：以下のものは登録商標)

１．パイレックス

Fターム(参考) 4J002 CE001 EH006 GP00 GQ00 GQ05  
4J032 BA05 BA09 BA15 BA18 BB01 BB09 BC03 CG01