

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 11 月 28 日(28.11.2013)

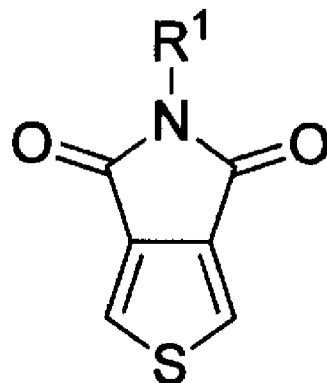


(10) 国際公開番号
WO 2013/176156 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/12 (2006.01) *H01L 51/42* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/064149
- (22) 国際出願日: 2013 年 5 月 22 日(22.05.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-119221 2012 年 5 月 25 日(25.05.2012) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 渡辺 伸博(WATANABE, Nobuhiro); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 北澤 大輔(KITAZAWA, Daisuke); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 山本 修平(YAMAMOTO, Shuhei); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, PA, 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, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ELECTRON-DONATING ORGANIC MATERIAL, MATERIAL FOR PHOTOVOLTAIC POWER ELEMENT USING SAME, AND PHOTOVOLTAIC POWER ELEMENT USING SAME

(54) 発明の名称: 電子供与性有機材料、それを用いた光起電力素子用材料および光起電力素子



(1)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a photovoltaic power element with high photoelectric conversion efficiency. Provided are an electron-donating organic material that comprises a structural unit represented by general formula (1) and a photovoltaic power element using the material. [Chemical formula 1] (In general formula (1), R¹ represents a substitutable aryl group or a substitutable heteroaryl group.)

(57) 要約: 光電変換効率の高い光起電力素子を提供することを課題とする。一般式(1)で表される構造単位を含む電子供与性有機材料およびこれを用いた光起電力素子。【化1】(上記一般式(1)中、R¹は置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。)

WO 2013/176156 A1

明 細 書

発明の名称：

電子供与性有機材料、それを用いた光起電力素子用材料および光起電力素子

技術分野

[0001] 本発明は、電子供与性有機材料、それを用いた光起電力素子用材料およびこれを用いた光起電力素子に関する。

背景技術

[0002] 太陽電池は環境に優しい電気エネルギー源として、現在深刻さを増すエネルギー問題に対して有力な解決策として注目されている。現在、太陽電池の光起電力素子の半導体素材としては、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、化合物半導体などの無機物が使用されている。しかし、無機半導体を用いて製造される太陽電池はコストが高いために、一般家庭に広く普及するには至っていない。コスト高の要因は主として、真空かつ高温下で半導体薄膜を製造するプロセスにある。そこで、製造プロセスの簡略化が期待される半導体素材として、共役系重合体や有機結晶などの有機半導体や有機色素を用いた有機太陽電池が検討されている。

[0003] しかし、共役系重合体などを用いた有機太陽電池は、従来の無機半導体を用いた太陽電池と比べて光電変換効率が低いことが最大の課題であり、まだ実用化には至っていない。従来の共役系重合体を用いた有機太陽電池の光電変換効率が低いのは、主として、太陽光の吸収効率が低いことや、太陽光によって生成された電子と正孔が分離しにくいエキシトンという束縛状態が形成されることと、キャリア（電子、正孔）を捕獲するトラップが形成されやすいため生成したキャリアがトラップに捕獲されやすく、キャリアの移動度が低いことなどによる。

[0004] これまでの有機半導体による光電変換素子は、電子供与性有機材料（p型有機半導体）と仕事関数の小さい金属を接合させるショットキー型、電子受

容性有機材料（*n*型有機半導体）と電子供与性有機材料（*p*型有機半導体）を接合させるヘテロ接合型などに分類できる。これらの素子は、接合部の有機層（数分子層程度）のみが光電流生成に寄与するため光電変換効率が低く、その向上が課題となっている。

[0005] 光電変換効率向上の一つの方法として、電子受容性有機材料（*n*型有機半導体）と電子供与性有機材料（*p*型有機半導体）を混合し、光電変換に寄与する接合面を増加させたバルクヘテロ接合型（例えば、非特許文献1参照）がある。なかでも、電子供与性有機材料（*p*型有機半導体）として共役系重合体を用い、電子受容性有機材料として*n*型の半導体特性をもつ導電性高分子のほかC₆₀などのフラーレンやフラーレン誘導体を用いた光電変換材料が報告されている（例えば、非特許文献2参照）。

[0006] 太陽光スペクトルの広い範囲にわたる放射エネルギーを効率よく吸収し、光電変換効率を向上させるために、主鎖骨格に電子供与性基と電子吸引性基を導入することでバンドギャップを狭めた電子供与性有機材料が報告されている（例えば、非特許文献3、4参照）。この電子吸引性基としてイミド基を有するチエノピロール-4,6-ジオン（Thienopyrrole-4,6-dione）骨格やチエノイソインドール-5,7-ジオン（Thienoisindole-5,7-dione）骨格を用い、電子供与性基としてオリゴチオフェン骨格やシクロペンタジチオフェン骨格、ベンゾジチオフェン骨格を組み合わせた狭バンドギャップ電子供与性有機材料が報告されている（特許文献1、非特許文献4～16参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：WO2011/063534

非特許文献

[0008] 非特許文献1：J. J. M. Halls、C. A. Walsh、N. C. Greenham、E. A. Marseglla、R. H. Friend、S. C. Moratti、A. B. Homes 著、「ネイチャー（Nature

）」、1995年、376号、498頁

非特許文献2：G. Yu、J. Gao、J. C. Hummelen、F. Wudl、A. J. Heeger 著、「サイエンス (Science)」、1995年、270巻、1789頁

非特許文献3：E. Bundgaard、F. C. Krebs 著、「ソーラーエネルギー マテリアルズアンド ソーラー セル (Solar Energy Materials & Solar Cells)」、2007年、91巻、954頁

非特許文献4：H. Zhou、L. Yang、W. You 著、「マクロモレキュルズ (Macromolecules)」、2011年、44巻、607頁

非特許文献5：Y. ZOU、A. Najari、P. Berrouard、S. Beaupre、B. R. Aich、Y. Tao、M. Leclerc 著、「ジャーナルオブザアメリカンケミカルソサエティ (Journal of the American Chemical Society)」、2010年、132巻、5331頁

非特許文献6：C. Piliiego、T. W. Holcombe、J. D. Douglas、C. H. Woo、P. M. Beaujuge、J. M. J. Frechet 著、「ジャーナルオブザアメリカンケミカルソサエティ (Journal of the American Chemical Society)」、2010年、132巻、7595頁

非特許文献7：C. M. Amb、S. Chen、K. R. Graham、J. Subbiah、C. E. Small、F. So、J. R. Reynolds 著、「ジャーナルオブザアメリカンケミカルソサエティ (Journal of the American Chemical Society)」、2011年、133巻、10062頁

非特許文献8：A. Najari、S. Beaupre、P. Berrouard、Y. Zou、J. -R. Pouliot、C. L. -Perusse

、M. L e c l e r c 著、「アドバンスドファンクショナルマテリアルズ (Advanced Functional Materials)」、2011年、21巻、718頁

非特許文献9: Z. L i、S. -W. T s a n g、X. D u、L. S c o l e s、G. R o b e r t s o n、Y. Z h a n g、F. T o l l、Y. T a o、J. L u、J. D i n g 著、「アドバンスドファンクショナルマテリアルズ (Advanced Functional Materials)」、2011年、21巻、3331頁

非特許文献10: X. G u o、H. X i n、F. S. K i m、A. D. T. L i y a n a g e、S. A. J e n e k h e、M. D. W a t s o n 著、「マクロモレキュルズ (Macromolecules)」、2011年、44巻、269頁

非特許文献11: D. G e n d r o n、P. -O. M o r i n、P. B e r r o u a r d、N. A l l a r d、B. R. A i c h、C. N. G a r o n、Y. T a o、M. L e c l e r c 著、「マクロモレキュルズ (Macromolecules)」、2011年、44巻、7188頁

非特許文献12: Y. Z h a n g、J. Z o u、H. -L. Y i p、Y. S u n、J. A. D a v i e s、K. -S. C h e n、O. A c t o n、A. K. -Y. J e n 著、「ジャーナルオブマテリアルズケミストリー (Journal of Materials Chemistry)」、2011年、21巻、3895頁

非特許文献13: G. Z h a n g、Y. F u、Z. Z i e、Q. Z h a n g 著、「ポリマー (Polymer)」、2011年、52巻、415頁

非特許文献14: E. Z h o u、J. C o n g、K. T a j i m a、C. Y a n g、K. H a s h i m o t o 著、「ジャーナルオブフィジカルケミストリー-C (Journal of Physical Chemistry C)」、2012年、116巻、2608頁

非特許文献15: Z. L i n、J. B j o r g a a r d、A. G. Y a v u z

、A. Iyer、M. E. Kose 著、「RSC アドバンス (RSC Advances)、2012 年、2 巻、642 頁

非特許文献16: W. A. Braunecker、Z. R. Owczarczyk、A. Garcia、N. Kopidakis、R. E. Larsen、S. R. Hammond、D. S. Ginley、D. C. Olson 著、「ケミストリー オブ マテリアルズ (Chemistry of Materials)、2012 年、24 巻、1346 頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上述の電子吸引性基としてチエノピロールジオン骨格、電子供与性基としてオリゴチオフェン骨格やシクロペンタジチオフェン骨格、ベンゾジチオフェン骨格を組み合わせた狭バンドギャップ電子供与性有機材料（特許文献1、非特許文献5～15）では、発電層の塗布に必要となる有機溶媒に対する溶解性が乏しく、この溶解性を向上させるために、チエノピロールジオン骨格の窒素上にアルキル側鎖を導入している。しかしながら、キャリア輸送能のない過剰なアルキル基の導入は電子供与性有機材料のキャリア移動度を低下させてしまうと考えた。

[0010] 窒素上のアルキル基としてはブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの直鎖構造（特許文献1、非特許文献5～13）や、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルヘキシル基、2-ブチルオクチル基などの分岐鎖構造（特許文献1、非特許文献6、8～10、14）が用いられている。なお、ブチル基などの比較的短いアルキル基では有機溶媒に対する十分な溶解性が確保できず、フラーレンに代表される電子受容性材料との相溶性も低下するため、十分な光電変換効率が得られていない（非特許文献9）。

[0011] さらに、従来のアルキル基をチエノピロールジオン骨格に導入した狭バンドギャップ電子供与性有機材料では最高被占分子軌道（HOMO）準位が浅くなり、太陽電池特性の開放電圧が低下してしまう。

[0012] すなわち、従来の窒素上にアルキル側鎖を導入したチエノピロールジオン

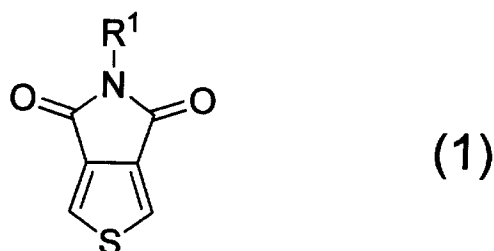
骨格を有する電子供与性有機材料を用いた光起電力素子では、有機溶媒に対する溶解性、高キャリア移動度および深HOMO化の何れかが不十分であり、光電変換効率が低いものしか得られなかった。本発明は光電変換効率の高い光起電力素子を提供することを目的とし、有機溶媒に対する溶解性、高キャリア移動度および深HOMO化を全て満たす電子供与性有機材料を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0013] チエノピロールジオン骨格上の置換基について様々な構造を検討した結果、有機溶媒に対する溶解性、高キャリア移動度および深HOMO化をいずれも満たすためには、窒素上にアリール基やヘテロアリール基を導入すればよいことを見出した。

[0014] すなわち本発明は、一般式（１）で表される窒素上にアリール基やヘテロアリール基が導入されたチエノピロールジオン構造単位を含む電子供与性有機材料、およびこれを用いた光起電力素子である。

[0015] [化1]



[0016] （一般式（１）中、R¹は置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。）

発明の効果

[0017] 本発明によれば、光電変換効率の高い光起電力素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

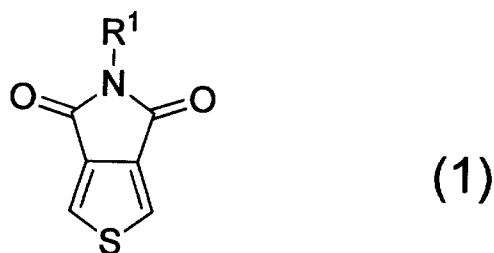
[0018] [図1]本発明の光起電力素子の一態様を示した模式図。

[図2]本発明の光起電力素子の別の態様を示した模式図。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の電子供与性有機材料は一般式（１）で表される構造単位を含む。

[0020] [化2]



[0021] （上記一般式（１）中、 R^1 は置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。）

このチエノピロールジオン骨格の窒素上に導入したアリール基またはヘテロアリール基によって、共役重合体の平面性を部分的に崩すことができるようになり、有機溶媒に対する溶解性と高いキャリア移動度を両立させることが可能となると考えられる。ここで共役重合体の平面性を部分的に崩すとは、共役重合体の主鎖骨格とチエノピロールジオン骨格の窒素上に導入されたアリール基またはヘテロアリール基との間のねじれによって、主鎖骨格のπ共役平面が保たれたまま、共役重合体全体における平面性が少し低下するという意味である。さらに、窒素上のアリール基またはヘテロアリール基上に電子吸引性基を配置させることにより、共役重合体のHOMO準位を深めること（これを深HOMO化という場合もある）が可能となると考えられる。

[0022] ここでアリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントリル基、ターフェニル基、ピレニル基、フルオレニル基、ペリレニル基などの芳香族炭化水素基を示す。電子供与性有機材料の高いキャリア移動度を保つためには、分子サイズの小さなフェニル基が特に好ましく用いられる。

[0023] また、ヘテロアリール基とは、例えば、チエニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、ピリジル基、ピラジ

ル基、ピリミジル基、キノリニル基、イソキノリル基、キノキサリル基、アクリジニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾフラン基、ジベンゾフラン基、ベンゾチオフェン基、ジベンゾチオフェン基、ベンゾジチオフェン基、シロール基、ベンゾシロール基、ジベンゾシロール基などの炭素以外の原子を有する複素芳香族環基を示す。ヘテロアリール基の炭素数は、キャリア移動度を保つために2以上8以下が好ましい。ここでヘテロアリール基の炭素数とは芳香環に含まれる炭素数を表すものとし、置換基として非芳香族炭素を含んでいてもヘテロアリール基の炭素数には含めないものとする。

[0024] アリール基またはヘテロアリール基が置換基を有する場合のアリール基またはヘテロアリール基の置換基としては、アルキル基 (R^{1S1}) やアルコキシ基 (R^{1S2})、ハロゲン (R^{1S3}) が挙げられる。なお、ハロゲンは基ではないが、本発明ではでは基の1種として取り扱うこととする（以降、他の構造上の置換基においても同様とする）。また、アリール基としてフェニル基を用いた場合、置換基の位置はオルト位またはメタ位が好ましく、フェニル基と主鎖構造に適度なねじれを生じさせることができるので、過剰なアルキル側鎖を導入することなく共役重合体の溶解性を向上させることができる。

[0025] ここでアルキル基 (R^{1S1}) とは、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基のような飽和脂肪族炭化水素基であり、直鎖状であっても分岐状であっても環状であってもよく、無置換でも置換されていてもかまわない。置換される場合の置換基の例としては、アルコキシ基、ハロゲンが挙げられる。アルキル基 (R^{1S1}) の炭素数は、電子供与性有機材料の十分なキャリア移動度を保つためには6以下であることが好ましい。ここで、アルキル基 (R^{1S1}) の炭素数にはアルキル基における置換基に含まれる炭素は数に含めない。アルキル基 (R^{1S1}) の置換基としては、共役重合体のHOMO準位を深めるためにフッ素が特に好ましく用いられる。

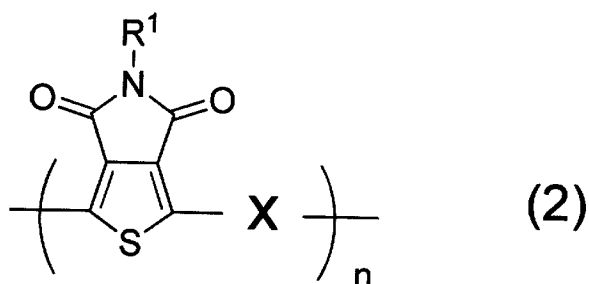
[0026] また、アルコキシ基 (R^{1S2}) とは、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブ

ロポキシ基、ブトキシ基などのエーテル結合を介して脂肪族炭化水素基が結合した基を示し、アルコキシ基 (R^{1S2}) における脂肪族炭化水素基は無置換でも置換基を有していてもかまわない。置換基を有する場合の置換基としては、上記アリール基や上記ヘテロアリール基、ハロゲンが挙げられる。アルコキシ基 (R^{1S2}) の好ましい炭素数の範囲は、上述のアルキル基 (R^{1S1}) の場合と同様、6以下であることが好ましい。なお、この場合もアルコキシ基 (R^{1S2}) の炭素数には脂肪族炭化水素基の置換基に含まれる炭素は数に含まれない。

[0027] また、本発明に適応し得るハロゲン (R^{1S3}) は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のいずれかである。これらの中でもフッ素はアリール基またはヘテロアリール基の置換基として導入することで電子供与性有機材料のHOMO準位を深めることができるため、特に好ましく用いられる。

[0028] 上記一般式(1)で表される構造を含む電子供与性有機材料は一般式(2)で表される構造からなるものが好ましい。

[0029] [化3]



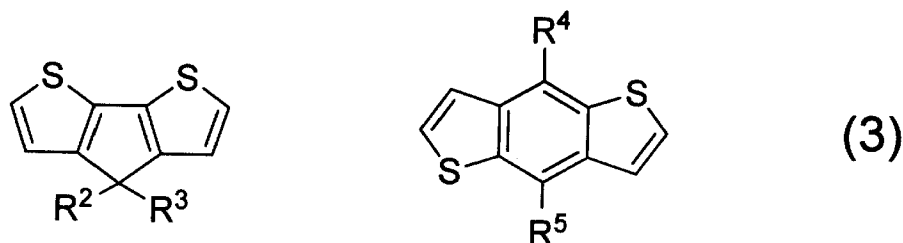
[0030] (上記一般式(2)中、Xは共役構造を保つことができる2価の連結基を表す。nは重合度を示し、2以上1,000以下の範囲を表す。)

nを2以上1,000以下とすることにより、電子供与性有機材料のキャリア移動度を高め、また前述のバルクヘテロ接合薄膜において有効なキャリアパスを形成させることができるために、光電変換効率を高めることができる。合成上の容易さからnは100未満であることが好ましい。重合度は重量平均分子量を繰り返しユニットの分子量(計算値)で除して求めることができる。重量平均分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフ

ィー)を用いて測定し、ポリスチレンの標準試料に換算して求めることができる。

[0031] また上記一般式(2)中、Xは共役構造を保つことができる2価の連結基である。ここで共役構造を保つことができる2価の連結基とは、それ自身が共役構造を有し2個所の結合個所の両側の共役構造が、当該連結基を介して連続し得る連結基であることを言う。かかる連結基Xとして好ましくは、オリゴチオフェン、ベンゾジチオフェン、シクロペンタジチオフェンなどのチオフェン誘導体があげられ、中でも、バンドギャップを狭め、かつ高いキャリア移動度を保つことができるために下記一般式(3)で表されるベンゾジチオフェンまたはシクロペンタジチオフェンがより好ましく用いられる。

[0032] [化4]



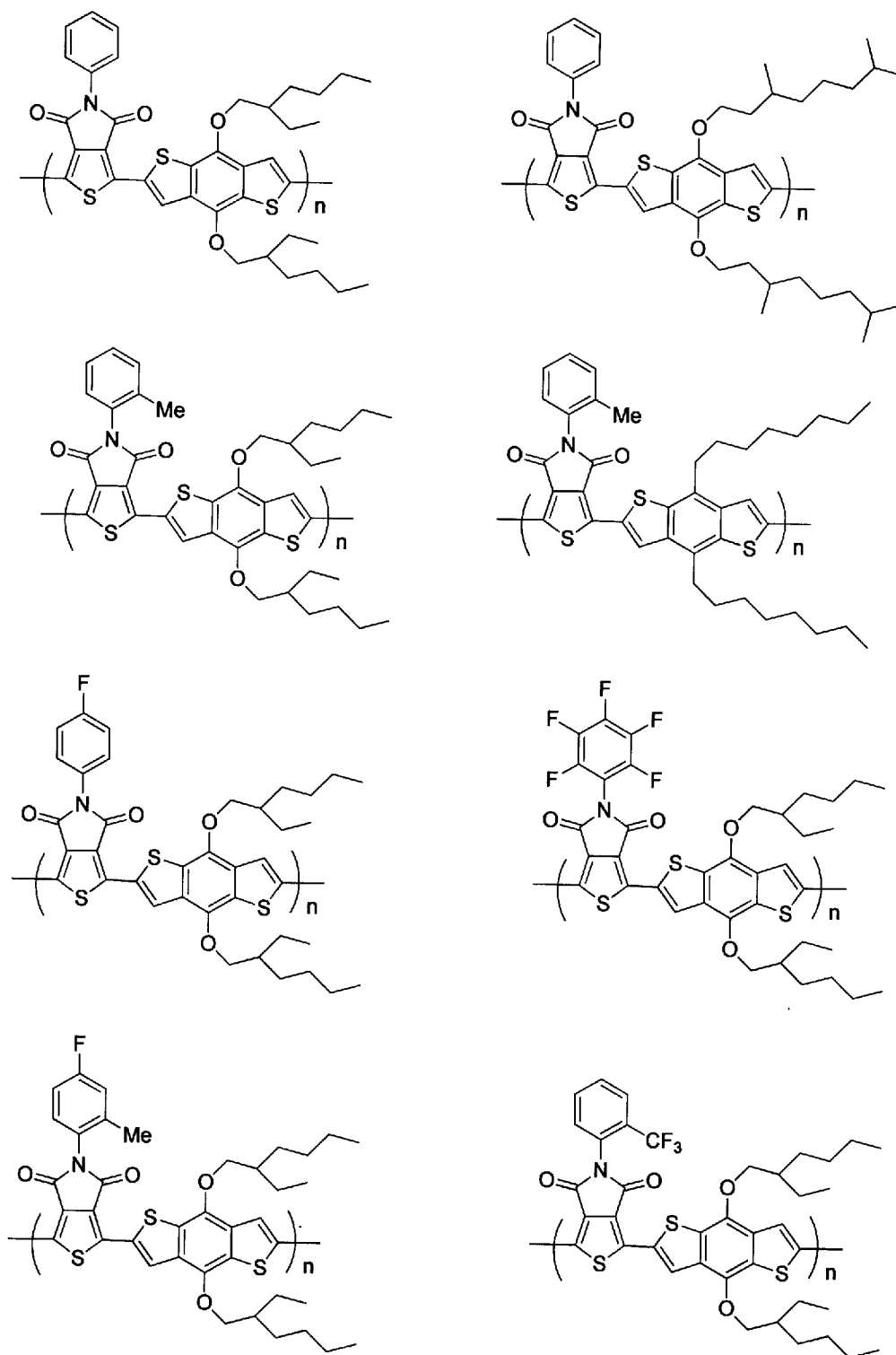
[0033] (一般式(3)中、 $R^2 \sim R^5$ は同じでも異なってもよく、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。)

アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基については好ましい炭素数の範囲以外は前述のとおりである。共役重合体のキャリア移動度を保つためには $R^2 \sim R^5$ は炭素数が12以下のアルキル基またはアルコキシ基が特に好ましく用いられる。

[0034] 上記一般式(1)で表される構造を含む電子供与性有機材料として、具体的には下記のような構造が挙げられる。以下の構造式中のnは、上記一般式(2)の場合と同様の理由から2以上1,000以下の範囲が好ましい。

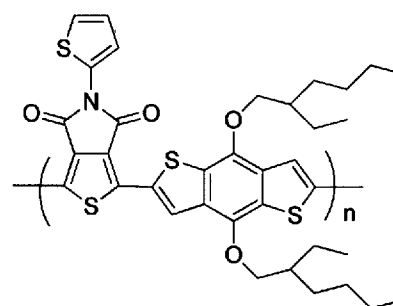
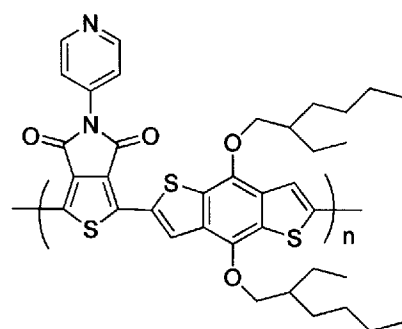
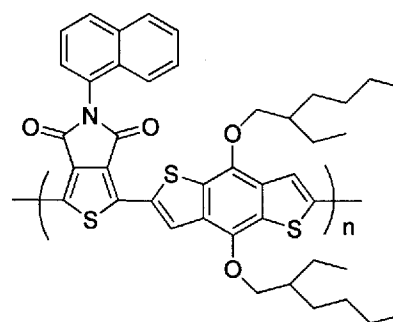
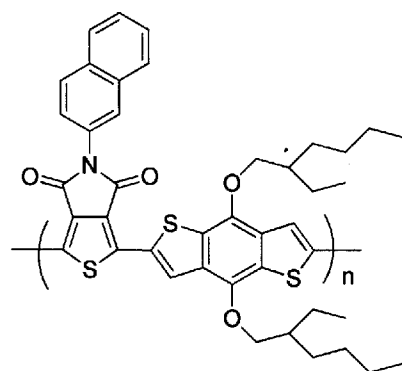
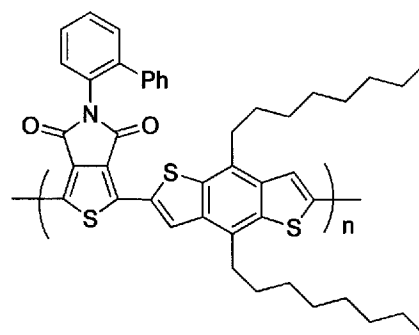
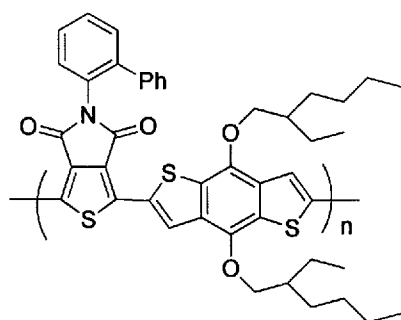
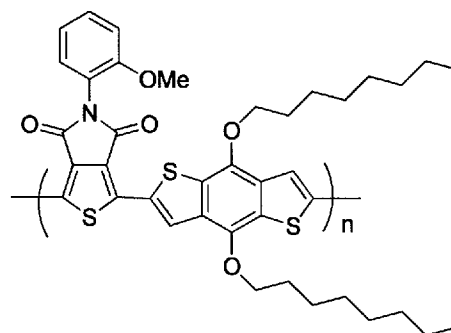
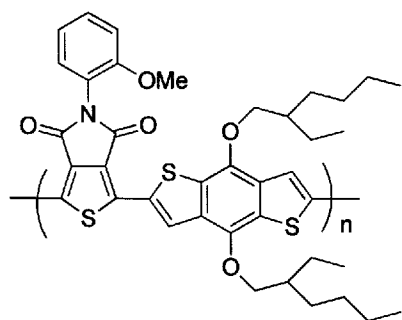
[0035]

[化5]



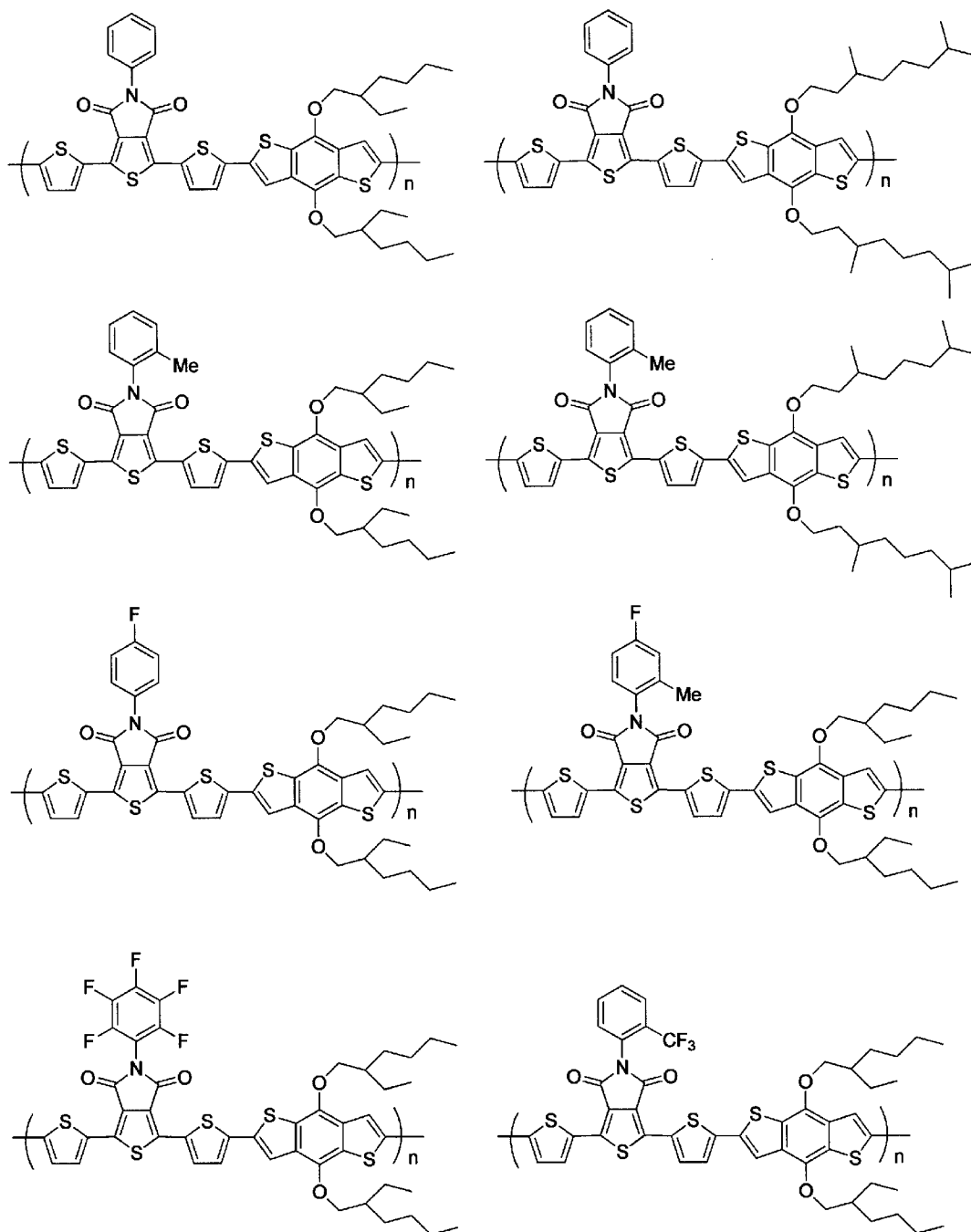
[0036]

[化6]



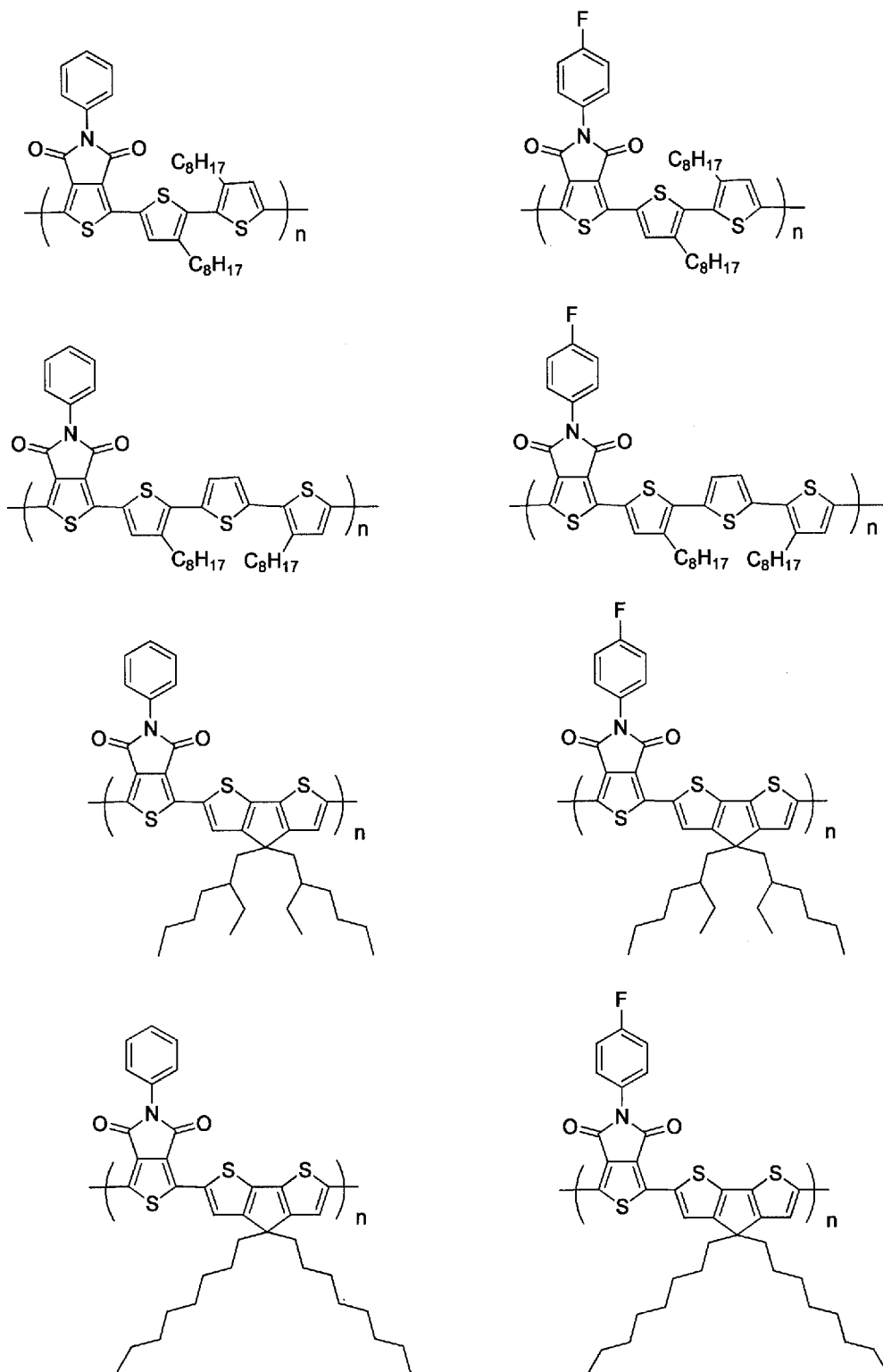
[0037]

[化7]



[0038]

[化8]



[0039] なお、一般式（１）で表される構造単位を含む電子供与性有機材料は、たとえば前記非特許文献５に記載されている重合方法や、前記非特許文献８に

記載されている重合方法で得ることができる。

[0040] 本発明の一般式(1)で表される構造単位を含む電子供与性有機材料は、p型半導体特性を示す材料であり、光起電力素子用材料として、光起電力素子における有機半導体層に好ましく用いられる。本発明の一般式(1)で表される構造単位を含む電子供与性有機材料は、(i-1)それのみからなる光起電力素子用材料として用いてもよいし、(i-2)他の電子供与性有機材料と併用して光起電力素子用材料として用いてもよいし、(i-i)n型半導体特性を示す電子受容性有機材料と組み合わせて光起電力素子用材料として用いてもよい。中でも、より高い光電変換効率を得られることから電子受容性有機材料と組み合わせること(前記(i-i)の態様)が好ましい。なお前記(i-i)の態様において、(i-2)の態様における他の電子供与性有機材料を併用しても差し支えない。なお、これらの光起電力素子用材料を用いた有機半導体層および光起電力素子の具体的な態様については後述する。

[0041] 一般式(1)で表される構造単位を含む電子供与性有機材料を他の電子供与性有機材料と併用して光起電力素子用材料として用いる場合(前記(i-2)の態様)において併用することのできる他の電子供与性有機材料としては、例えば、ポリチオフェン系重合体、ベンゾチアジアゾールチオフェン系誘導体、ベンゾチアジアゾールチオフェン系共重合体、ポリ-p-フェニレンビニレン系重合体、ポリ-p-フェニレン系重合体、ポリフルオレン系重合体、ポリピロール系重合体、ポリアニリン系重合体、ポリアセチレン系重合体、ポリチエニレンビニレン系重合体などの共役系重合体や、H₂フタロシアニン(H₂Pc)、銅フタロシアニン(CuPc)、亜鉛フタロシアニン(ZnPc)等のフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン(TPD)、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン(NPD)等のトリアールアミン誘導体、4,4'-ジ(カルバゾール-9-イル)ビフェニル(CBP)等のカルバゾール誘導体、オリゴチオフェン誘導体(ターチオ

フェン、クウォーターチオフエン、セキシチオフエン、オクチチオフエンなど)等の低分子有機化合物が挙げられる。

[0042] 一般式(1)で表される構造単位を含む電子供与性有機材料に、n型半導体特性を示す電子受容性有機材料と組み合わせて光起電力素子用材料として用いる場合(前記(i i)の態様)において、組み合わせることのできる電子受容性有機材料としては、例えば、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボキシリックジアンハイドライド(NTCDA)、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシリックジアンハイドライド(PTCDA)、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシリックビスベンズイミダゾール(PTCBI)、N, N'-ジオクチル-3, 4, 9, 10-ナフチルテトラカルボキシジイミド(PTCDI-C₈H)、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(PBD)、2, 5-ジ(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(BND)等のオキサゾール誘導体、3-(4-ビフェニル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール(TAZ)等のトリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、ホスフィンオキサイド誘導体、フラレン化合物(C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄、C₉₀、C₉₄を始めとする無置換のものと、[6, 6]-フェニル C₆₁ ブチリックアシッドメチルエステル([6, 6]-PCBM)、[5, 6]-フェニル C₆₁ ブチリックアシッドメチルエステル([5, 6]-PCBM)、[6, 6]-フェニル C₆₁ ブチリックアシッドヘキシルエステル([6, 6]-PCBH)、[6, 6]-フェニル C₆₁ ブチリックアシッドドデシルエステル([6, 6]-PCBD)、フェニル C₇₁ ブチリックアシッドメチルエステル(PC₇₀BM)、フェニル C₈₅ ブチリックアシッドメチルエステル(PC₈₄BM)など)、カーボンナノチューブ(CNT)、ポリ-p-フェニレンビニレン系重合体にシアノ基を導入した誘導体(CN-PPV)などが挙げられる。中でも、フラレン化合物は電荷分離速度と電子移動速度が速いため、好ましく用いられる。フラレン化合物の中でも、C₇₀

誘導体（上記PC₇₀BMなど）は光吸収特性に優れ、より高い光電変換効率を得られるために、より好ましい。

[0043] 一般式（１）で表される構造単位を含む電子供与性有機材料に、*n*型半導体特性を示す電子受容性有機材料と組み合わせて光起電力素子用材料として用いる場合（前記（*i i*）の態様）において、電子供与性有機材料と電子受容性有機材料の含有比率（重量分率）は特に限定されないが、電子供与性有機材料：電子受容性有機材料の重量分率が、１：９９～９９：１の範囲であることが好ましく、より好ましくは１０：９０～９０：１０の範囲であり、さらに好ましくは２０：８０～６０：４０の範囲である。

[0044] 一般式（１）で表される構造単位を含む電子供与性有機材料に、*n*型半導体特性を示す電子受容性有機材料と組み合わせて光起電力素子用材料として用いる場合（前記（*i i*）の態様）の有機半導体層における好ましい形態については後述するが、電子供与性有機材料と電子受容性有機材料が混合して用いられる形態と積層して用いられる形態がある。混合して用いられる形態を採る場合の混合方法としては特に限定されるものではないが、所望の比率で溶媒に添加した後、加熱、攪拌、超音波照射などの方法を１種または複数種組み合わせて溶媒中に溶解させる方法が挙げられる。混合して用いられる形態の場合における電子供与性有機材料：電子受容性有機材料の重量分率は上述の通りであり、電子供与性有機材料と電子受容性有機材料を積層して用いる形態の場合（二層以上の積層構造である場合を含む）は、積層された層全体における電子供与性有機材料と電子受容性有機材料の含有比率を意味する。

[0045] 光電変換効率をより向上させるためには、電子供与性有機材料および／または電子受容性有機材料はキャリアのトラップとなるような不純物の含有量が微量であればあるほど好ましく、電子供与性有機材料および／または電子受容性有機材料の製造工程において極力除去することが好ましい。本発明では、前述の一般式（１）で表される構造単位を含む電子供与性有機材料や、電子受容性有機材料の不純物を除去する精製方法は特に限定されないが、力

ラムクロマトグラフィー法、再結晶法、昇華法、再沈殿法、ソックスレー抽出法、GPCによる分子量分画法、濾過法、イオン交換法、キレート法等を用いることができる。一般的に低分子有機材料の精製にはカラムクロマトグラフィー法、再結晶法、昇華法が好ましく用いられる。他方、高分子量体の精製には、低分子量成分を除去する場合には再沈殿法やソックスレー抽出法、GPCによる分子量分画法が好ましく用いられ、金属成分を除去する場合には再沈殿法やキレート法、イオン交換法が好ましく用いられる。これらの方法のうち、複数を組み合わせてもよい。

[0046] 次に、本発明の光起電力素子について説明する。本発明の光起電力素子は、少なくとも正極と負極を有し、これらの間に本発明の光起電力素子用材料を含む有機半導体層を有する。図1は本発明の光起電力素子の一例を示す模式図である。図1において符号1は基板、符号2は正極、符号3は本発明の光起電力素子用材料を含む有機半導体層、符号4は負極である。

[0047] 有機半導体層3は本発明の光起電力素子用材料を含む。すなわち、一般式(1)で表される構造単位を含む電子供与性有機材料を含む。ここで、一般式(1)で表される構造単位を含む電子供与性有機材料に、n型半導体特性を示す電子受容性有機材料と組み合わせて用いる場合(前記(i i)の態様)、これらの有機材料は混合して用いる態様と積層して用いる態様があるが、混合して用いる態様を採ることが好ましい。すなわち、電子供与性有機材料と電子受容性有機材料とを混合することにより、光電変換効率に寄与する電子供与性有機材料と電子受容性有機材料の接合面が増加できるバルクヘテロ接合型光起電力素子となることから好ましい。このバルクヘテロ接合型の有機発電層においては、一般式(1)で表される構造単位を含む電子供与性有機材料と電子受容性有機材料がナノメートルのサイズで相分離していることが好ましい。この相分離構造のドメインサイズは特に限定されるものではないが、通常1 nm以上50 nm以下である。

[0048] また、一般式(1)で表される構造単位を含む電子供与性有機材料に、n型半導体特性を示す電子受容性有機材料と組み合わせて用いる場合(前記(

i i) の態様) のもう一つの対応である電子供与性有機材料と電子受容性有機材料とが積層されている場合は、p型半導体特性を示す電子供与性有機材料を含む層が正極側、n型半導体特性を示す電子受容性有機材料を含む層が負極側であることが好ましい。かかる場合の光起電力素子の一例を図2に示す。符号5は一般式(1)で表される構造単位を含む電子供与性有機材料を含む層、符号6は電子受容性有機材料を含む層である。有機半導体層は5 nm~500 nmの厚さが好ましく、より好ましくは30 nm~300 nmである。積層されている場合は、本発明の電子供与性有機材料を含む層は上記厚さのうち1 nm~400 nmの厚さを有していることが好ましく、より好ましくは15 nm~150 nmである。

[0049] 本発明の光起電力素子においては、正極2もしくは負極4のいずれかに光透過性を有することが好ましい。電極の光透過性は、有機半導体層3に入射光が到達して起電力が発生する程度であれば、特に限定されるものではない。ここで、電極とは正極または負極を表す。また、本発明における光透過性は、 $[\text{透過光強度 (W/m}^2) / \text{入射光強度 (W/m}^2)] \times 100 (\%)$ で求められる値である。電極の厚さは光透過性と導電性とを有する範囲であればよく、電極素材によって異なるが20 nm~300 nmが好ましい。なお、もう一方の電極は導電性があれば必ずしも光透過性は必要ではなく、厚さも特に限定されない。

[0050] 電極材料としては、一方の電極には仕事関数の大きな導電性素材、もう一方の電極には仕事関数の小さな導電性素材を使用することが好ましい。仕事関数の大きな導電性素材を用いた電極は正極となる。この仕事関数の大きな導電性素材としては金、白金、クロム、ニッケルなどの金属のほか、透明性を有するインジウム、スズ、モリブデンなどの金属酸化物、複合金属酸化物(インジウム錫酸化物(ITO)、インジウム亜鉛酸化物(IZO)など)が好ましく用いられる。ここで、正極2に用いられる導電性素材は、有機半導体層3とオーミック接合するものであることが好ましい。さらに、後述する正孔輸送層を用いた場合においては、正極2に用いられる導電性素材は正

孔輸送層とオーミック接合するものであることが好ましい。

[0051] 仕事関数の小さな導電性素材を用いた電極は負極となるが、この仕事関数の小さな導電性素材としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属、具体的にはリチウム、マグネシウム、カルシウムなどが使用される。また、錫や銀、アルミニウムも好ましく用いられる。さらに、上記の金属からなる合金や上記の金属の積層体からなる電極も好ましく用いられる。また、負極4と電子輸送層の界面にフッ化リチウムやフッ化セシウムなどの金属フッ化物を導入することで、取り出し電流を向上させることも可能である。ここで、負極4に用いられる導電性素材は、有機半導体層3とオーミック接合するものであることが好ましい。

[0052] 基板1は、光電変換材料の種類や用途に応じて、電極材料や有機半導体層が積層できる基板、例えば、無アルカリガラス、石英ガラス等の無機材料、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリパラキシレン、エポキシ樹脂やフッ素系樹脂等の有機材料から任意の方法によって作製されたフィルムや板が使用可能である。また基板側から光を入射させて用いる場合は、上記に示した各基板に80%程度の光透過性を持たせておくことが好ましい。

[0053] 本発明では、正極2と有機半導体層3の間に正孔輸送層を設けてもよい。正孔輸送層を形成する材料としては、ポリチオフェン系重合体、ポリ-p-フェニレンビニレン系重合体、ポリフルオレン系重合体などの導電性高分子や、フタロシアニン誘導体 (H_2Pc 、 $CuPc$ 、 $ZnPc$ など)、ポルフィリン誘導体などのp型半導体特性を示す低分子有機化合物が好ましく用いられる。特に、ポリチオフェン系重合体であるポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) やPEDOTにポリスチレンスルホネート (PSS) が添加されたものが好ましく用いられる。正孔輸送層は5nmから600nmの厚さが好ましく、より好ましくは30nmから200nmである。

[0054] また、本発明の光起電力素子は、有機半導体層3と負極4の間に電子輸送層を設けてもよい。電子輸送層を形成する材料として、特に限定されるもの

ではないが、上述の電子受容性有機材料（NTCDA、PTCDA、PTCDDI-C₈H、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、ホスフィンオキサイド誘導体、フラーレン化合物、CNT、CN-PPVなど）のようにn型半導体特性を示す有機材料が好ましく用いられる。電子輸送層は5 nm～600 nmの厚さが好ましく、より好ましくは30 nm～200 nmである。

[0055] また、本発明の光起電力素子は、1つ以上の中間電極を介して2層以上の有機半導体層を積層して直列接合を形成してもよい。例えば、基板／正極／第1の有機半導体層／中間電極／第2の有機半導体層／負極という積層構成を挙げることができる。このような構成をタンデム構成と呼ぶこともある。このようにタンデム構成とすることにより、開放電圧を向上させることができる。なお、正極と第1の有機半導体層の間、および、中間電極と第2の有機半導体層の間に上述の正孔輸送層を設けてもよく、第1の有機半導体層と中間電極の間、および、第2の有機半導体層と負極の間に上述の電子輸送層を設けてもよい。

[0056] このようなタンデム構成の場合、有機半導体層の少なくとも1層が本発明の光起電力素子用材料を含み、他の層には、短絡電流を低下させないために、一般式（1）で表される構造単位を含む電子供与性有機材料とはバンドギャップの異なる電子供与性有機材料を含むことが好ましい。かかる場合に用いられる電子供与性有機材料としては、例えば上述のポリチオフェン系重合体、ベンゾチアジアゾールチオフェン系誘導体、ベンゾチアジアゾールチオフェン系共重合体、ポリ-p-フェニレンビニレン系重合体、ポリ-p-フェニレン系重合体、ポリフルオレン系重合体、ポリピロール系重合体、ポリアニリン系重合体、ポリアセチレン系重合体、ポリチエニレンビニレン系重合体などの共役系重合体や、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、オリゴチオフェン誘導体等の低分子有機化合物が挙げられる。

[0057] また、ここで用いられる中間電極用の素材としては高い導電性を有するも

のが好ましく、例えば上述の金、白金、クロム、ニッケル、リチウム、マグネシウム、カルシウム、錫、銀、アルミニウムなどの金属や、透明性を有するインジウム、スズ、モリブデンなどの金属酸化物、複合金属酸化物（インジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）など）、上記の金属からなる合金や上記の金属の積層体、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）やPEDOTにポリスチレンスルホネート（PSS）が添加されたもの、などが挙げられる。中間電極は光透過性を有することが好ましいが、光透過性が低い金属のような素材でも膜厚を薄くすることで十分な光透過性を確保できる場合が多い。

[0058] 次に、本発明の光起電力素子の製造方法について例を挙げて説明する。基板上にITOなどの透明電極（この場合正極に相当）をスパッタリング法などにより形成する。次に、一般式（1）で表される構造単位を含む電子供与性有機材料、および必要により電子受容性有機材料を含む光電変換素子用材料を溶媒に溶解させて溶液を作り、透明電極上に塗布し有機半導体層を形成する。

[0059] このとき用いられる溶媒は有機溶媒が好ましく、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、トルエン、キシレン、*o*-クロロフェノール、アセトン、酢酸エチル、エチレングリコール、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、クロロナフタレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、*N*-メチルピロリドン、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

[0060] 一般式（1）で表される構造単位を含む電子供与性有機材料および電子受容性有機材料を混合して有機半導体層を形成する場合は、一般式（1）で表される構造単位を含む電子供与性有機材料と電子受容性有機材料を所望の比率で溶媒に添加し、加熱、攪拌、超音波照射などの方法を用いて溶解させ溶液を作り、透明電極上に塗布する。この場合、2種以上の溶媒を混合して用いることで光起電力素子の光電変換効率を向上させることもできる。これは

、前述したように電子供与性有機材料と電子受容性材料がナノメートルのサイズで相分離した構造が変換効率の向上に好ましく、溶媒によってこのような相分離構造を形成することができるためである。かかる場合に組み合わせる溶媒は、用いる電子供与性有機材料と電子受容性有機材料の種類によって最適な組み合わせの種類を選択することができる。一般式（１）で表される構造単位を含む電子供与性有機材料を用いる場合、組み合わせる好ましい溶媒として上述の中でもクロロホルムとクロロベンゼンが挙げられる。この場合、各溶媒の混合体積比率は、クロロホルム：クロロベンゼン＝５：９５～９５：５の範囲であることが好ましく、さらに好ましくはクロロホルム：クロロベンゼン＝１０：９０～９０：１０の範囲である。

[0061] また、一般式（１）で表される構造単位を含む電子供与性有機材料および電子受容性有機材料を積層して有機半導体層を形成する場合は、例えば電子供与性有機材料の溶液を塗布して電子供与性有機材料を有する層を形成した後に、電子受容性有機材料の溶液を塗布して層を形成する。ここで、電子供与性有機材料および電子受容性有機材料は、分子量が１０００以下程度の低分子量体である場合には、蒸着法を用いて層を形成することも可能である。

[0062] 有機半導体層の形成には、スピコート塗布、ブレードコート塗布、スリットダイコート塗布、スクリーン印刷塗布、バーコーター塗布、鋳型塗布、印刷転写法、浸漬引き上げ法、インクジェット法、スプレー法、真空蒸着法など何れの方法を用いてもよく、膜厚制御や配向制御など、得ようとする有機半導体層特性に応じて形成方法を選択すればよい。例えばスピコート塗布を行う場合には、一般式（１）で表される構造単位を含む電子供与性有機材料、および電子受容性有機材料が１～２０ｇ／ｌの濃度（一般式（１）で表される構造を有する電子供与性有機材料と電子受容性有機材料と溶媒を含む溶液の体積に対する、一般式（１）で表される構造を有する電子供与性有機材料と電子受容性有機材料の重量）であることが好ましく、この濃度にすることで厚さ５～２００ｎｍの均質な有機半導体層を容易に得ることができる。

[0063] 形成した有機半導体層に対して、溶媒を除去するために、減圧下または不活性雰囲気下（窒素やアルゴン雰囲気下）などでアニーリング処理を行ってもよい。アニーリング処理の好ましい温度は40℃～300℃、より好ましくは50℃～200℃である。また、熱をかけるアニーリング処理を行うことで、積層した層が界面で互いに浸透して接触する実行面積が増加し、短絡電流を増大させることができる。このアニーリング処理は、負極の形成後に行ってもよい。

[0064] 次に、有機半導体層上にAlなどの金属電極（この場合負極に相当）を真空蒸着法やスパッタ法により形成する。金属電極は、電子輸送層に低分子有機材料を用いて真空蒸着した場合は、引き続き、真空を保持したまま続けて形成することが好ましい。

[0065] 正極と有機半導体層の間に正孔輸送層を設ける場合には、所望のp型有機半導体材料（PEDOTなど）を正極上にスピコート法、バーコーティング法、ブレードによるキャスト法等で塗布した後、真空恒温槽やホットプレートなどを用いて溶媒を除去し、正孔輸送層を形成する。フタロシアニン誘導体やポルフィリン誘導体などの低分子有機材料を使用する場合には、真空蒸着機を用いた真空蒸着法を適用することも可能である。

[0066] 有機半導体層と負極の間に電子輸送層を設ける場合には、所望のn型有機半導体材料（フラーレン誘導体など）n型無機半導体材料（酸化チタンゲルなど）を有機半導体層上にスピコート法、バーコーティング法、ブレードによるキャスト法、スプレー法等で塗布した後、真空恒温槽やホットプレートなどを用いて溶媒を除去し、電子輸送層を形成する。フェナントロリン誘導体やC₆₀などの低分子有機材料を使用する場合には、真空蒸着機を用いた真空蒸着法を適用することも可能である。

[0067] 本発明の光起電力素子は、光電変換機能、光整流機能などを利用した種々の光電変換デバイスへの応用が可能である。例えば光電池（太陽電池など）、電子素子（光センサ、光スイッチ、フォトランジスタなど）、光記録材（光メモリなど）などに有用である。

実施例

[0068] 以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。また実施例等で用いた化合物のうち、略語を使用しているものについて、以下に示す。

I T O : インジウム錫酸化物

P E D O T : ポリエチレンジオキシチオフェン

P S S : ポリスチレンスルホネート

P C₇₀BM : フェニル C 7 1 ブチリックアシッドメチルエステル

E g : バンドギャップ

H O M O : 最高被占分子軌道

I s c : 短絡電流密度

V o c : 開放電圧

F F : フィルファクター

η : 光電変換効率

なお、¹H-NMR測定にはF T-NMR装置（（株）日本電子製J E O L J N M-E X 2 7 0）を用いた。

[0069] また、平均分子量（数平均分子量、重量平均分子量）はG P C装置（クロロホルムを送液したT O S O H社製、高速G P C装置H L C-8 3 2 0 G P C）を用い、ポリスチレンの標準試料を用いた絶対検量線法によって算出した。重合度nは以下の式で算出した。

重合度 $n = [(\text{重量平均分子量}) / (\text{繰り返しユニットの分子量 (計算値) })]$

また、バンドギャップ（E g）は下式により、光吸収端波長から算出した。なお、光吸収端波長は、ガラス上に約6 0 n mの厚さにクロロホルムを溶媒に用いてスピンコート法により形成した薄膜について、日立製作所（株）製のU-3 0 1 0型分光光度計を用いて測定した薄膜の紫外可視吸収スペクトル（測定波長範囲：3 0 0 ~ 9 0 0 n m）から得た。

$E g (e V) = 1 2 4 0 / \text{薄膜の光吸収端波長 (n m)}$

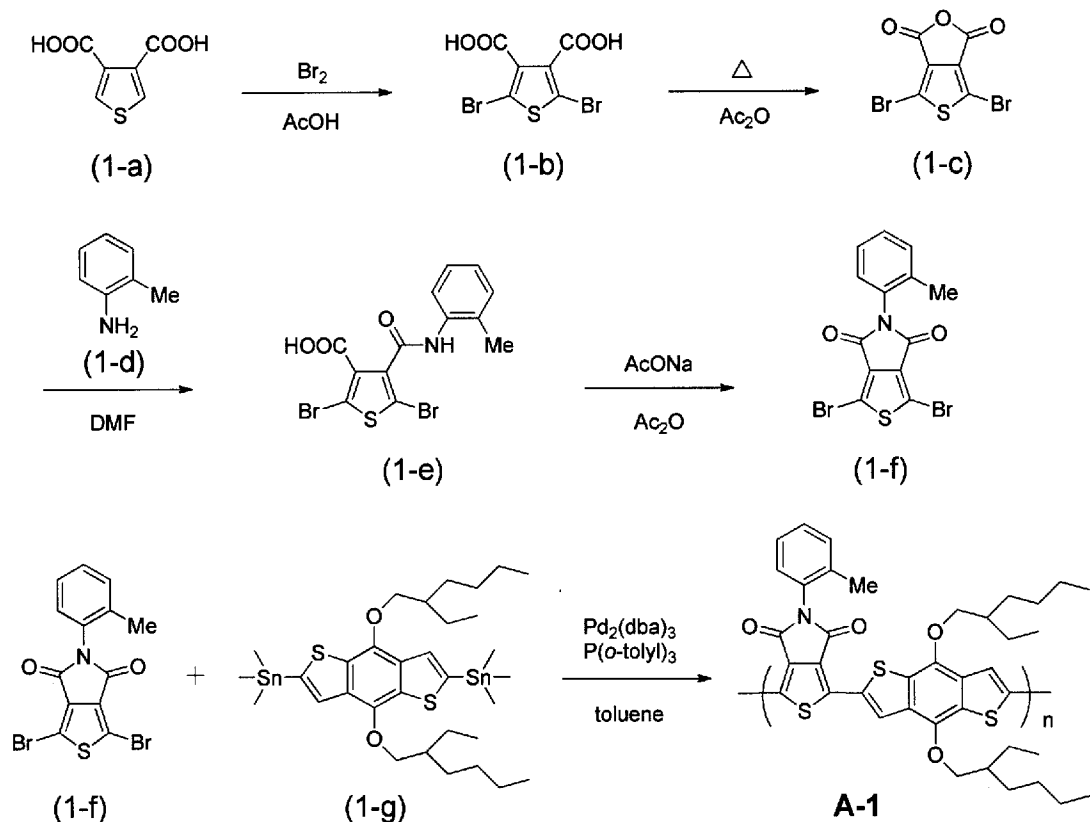
m

なお、電子供与性有機材料か電子受容性有機材料か（p型半導体特性かn型半導体特性か）は、前述の薄膜をFET測定やエネルギー準位測定することで特定することが出来る。

[0070] 合成例 1

化合物A-1を式1に示す方法で合成した。なお、式1記載の化合物（1-g）はアドバンスドファンクショナルマテリアルズ（Advanced Functional Materials）、2011年、21巻、718-728頁に記載されている方法を参考にして合成した。

[0071] [化9]



式1

[0072] チオフェンジカルボン酸（フロンティアサイエンティフィック社製）4.5 g（26.1 mmol）の酢酸溶液50 mlに臭素25 g（156 mmol）をゆっくり加え室温で1時間、60度で6時間攪拌した。攪拌終了後、反応溶液に飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液をゆっくり反応溶液の色が消失す

るまで加え、0度で12時間放置した。析出した固体をろ別した後、アセトン／水により再結晶することにより化合物(1-b) 5.7 g (収率66%)を白色固体として得た。化合物(1-b)の ^{13}C -NMRの測定結果を以下に示す。

^{13}C -NMR (67.5 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : 162.46, 135.11, 114.39 ppm。

[0073] 上記化合物(1-b) 4.9 g (14.9 mmol)に無水酢酸(和光純薬工業(株)製) 80 mlを加え、6時間加熱還流した。反応溶液を減圧留去した後、析出した固体をヘキサンで洗浄し、乾燥させることにより化合物(1-c) 3.4 g (収率74%)を白色固体として得た。化合物(1-c)の ^{13}C -NMRの測定結果を以下に示す。

^{13}C -NMR (67.5 MHz, CDCl_3) : 153.78, 133.66, 116.99 ppm

オルトトルイジン(東京化成工業(株)製) 343 mg (3.2 mmol)のジメチルホルムアミド溶液(15 ml)に上記化合物(1-c) 936 mg (3.0 mmol)を室温に加え、70度で3時間攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去し、化合物(1-e) 1.3 g (粗精製物)を白色固体として得た。化合物(1-e)はそのまま次の反応に用いた。化合物(1-e)の ^1H -NMRの測定結果を以下に示す。

^1H -NMR (270 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : 9.96 (s, 1H), 7.40 (d, $J=8.4\text{ Hz}$, 1H), 7.25-7.11 (m, 3H), 2.28 (s, 3H) ppm。

[0074] 上記化合物(1-e) 1.3 gの無水酢酸溶液(20 ml)に酢酸ナトリウム(和光純薬工業(株)製) 800 mgを加え80度で5時間攪拌した。反応溶液をメタノール(200 ml)にゆっくり注ぎ、しばらく室温で攪拌した後、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液、クロロホルム)で精製することにより化合物(1-f) 960 mg (収率80%)を白色固体として得た。化合物(1-f)の ^1H -NMRおよび ^{13}C

C-NMRの測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) : 7.4–7.3 (m, 3H), 7.14 (d, $J=7.6\text{ Hz}$, 1H), 2.21 (s, 3H) ppm。

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.5 MHz, CDCl_3) : 159.09, 136.65, 134.32, 131.1, 130.33, 129.5, 128.2, 126.8, 113.95, 18.01 ppm。

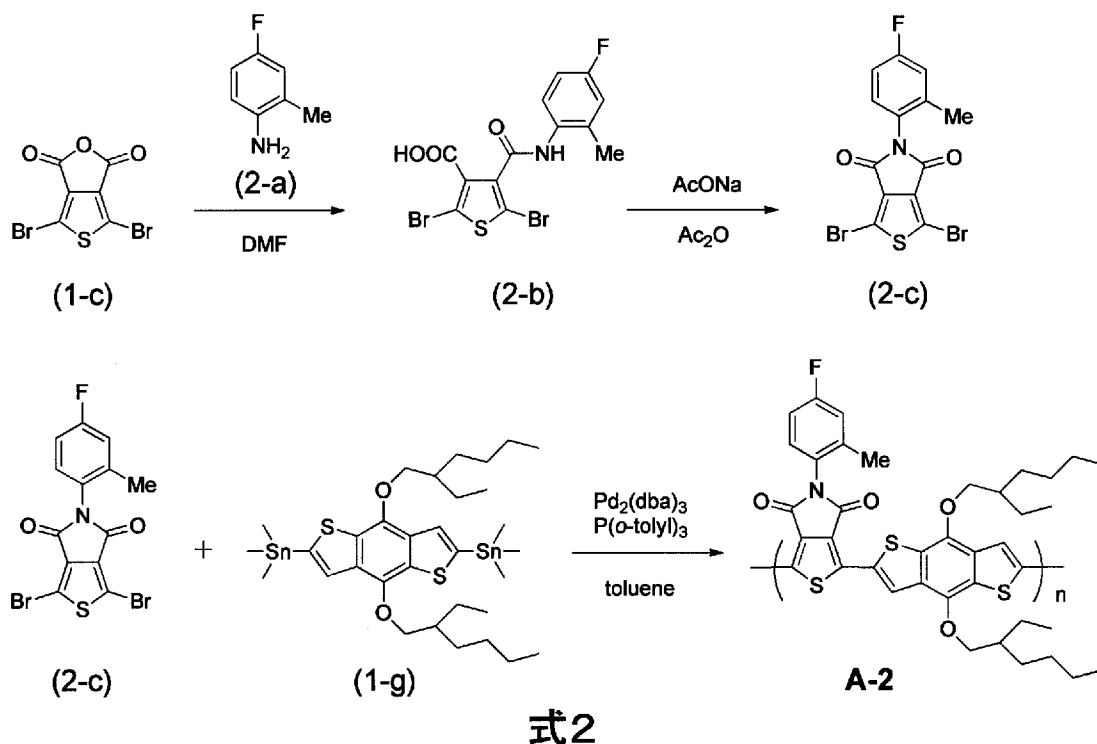
[0075] 上記化合物 (1-f) 60 mg (0.15 mmol) および化合物 (1-g) 115 mg (0.15 mmol) をトルエン (和光純薬工業 (株) 製) 10 ml に溶解させたところに、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (東京化成工業 (株) 製) 4 mg、トリス (2-メチルフェニル) ホスフィン (東京化成工業 (株) 製) を 7 mg 加え、窒素雰囲気下、100°C で12時間攪拌した。次いで、ブロモベンゼン (東京化成工業 (株) 製) 10 mg を加え、100°C にて1時間攪拌した。次いで、トリブチル (2-チエニル) すず (東京化成工業 (株) 製) 40 mg を加え、100°C にてさらに1時間攪拌した。攪拌終了後、反応混合物を室温まで冷却し、メタノール 100 ml に注いだ。析出した固体をろ取し、メタノール、水、アセトンの順に洗浄した。次いでソックスレー抽出器を用いてアセトン、ヘキサンの順で洗浄した。次に、得られた固体をクロロホルムに溶解させ、セライト (ナカライテスク (株) 製)、次いでシリカゲルカラム (遊離液、クロロホルム) に通した後、溶媒を減圧留去した。得られた固体を再度クロロホルムに溶解させた後、メタノールに再沈殿し、化合物 A-1 (84 mg) を得た。重量平均分子量は 29,800、数平均分子量は 14,200、重合度 n は 43 であった。また、光吸収端波長は 680 nm、バンドギャップ (E_g) は 1.82 eV、最高被占分子軌道 (HOMO) 準位は -5.34 eV であった。

[0076] 合成例 2

化合物 A-2 を式 2 に示す方法で合成した。

[0077]

[化10]



[0078] 4-フルオロ-2-メチルアニリン（アルドリッチ社製）400mg（3.2mmol）のジメチルホルムアミド溶液（15ml）に上記化合物（1-c）936mg（3.0mmol）を室温に加え、70度で3時間攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去し、化合物（2-b）1.3g（粗精製物）を白色固体として得た。化合物（2-b）はそのまま次の反応に用いた。化合物（2-b）の¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR（270MHz，DMSO-d₆）：7.28（m，2H），6.95（dd，J=8.6Hz and 2.7Hz，1H），2.25（s，3H）ppm。

[0079] 上記化合物（2-b）1.3gの無水酢酸溶液（20ml）に酢酸ナトリウム（和光純薬工業（株）製）800mgを加え80度で5時間攪拌した。反応溶液をメタノール（200ml）にゆっくり注ぎ、しばらく室温で攪拌した後、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液、クロロホルム）で精製することにより化合物（2-c）875mg（収率70%）を白色固体として得た。化合物（2-c）の¹H-NMRの測定結

果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz , CDCl_3) : 7.31 (m, 1H), 7.10 (m, 1H), 6.90 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 1H), 2.17 (s, 3H) ppm。

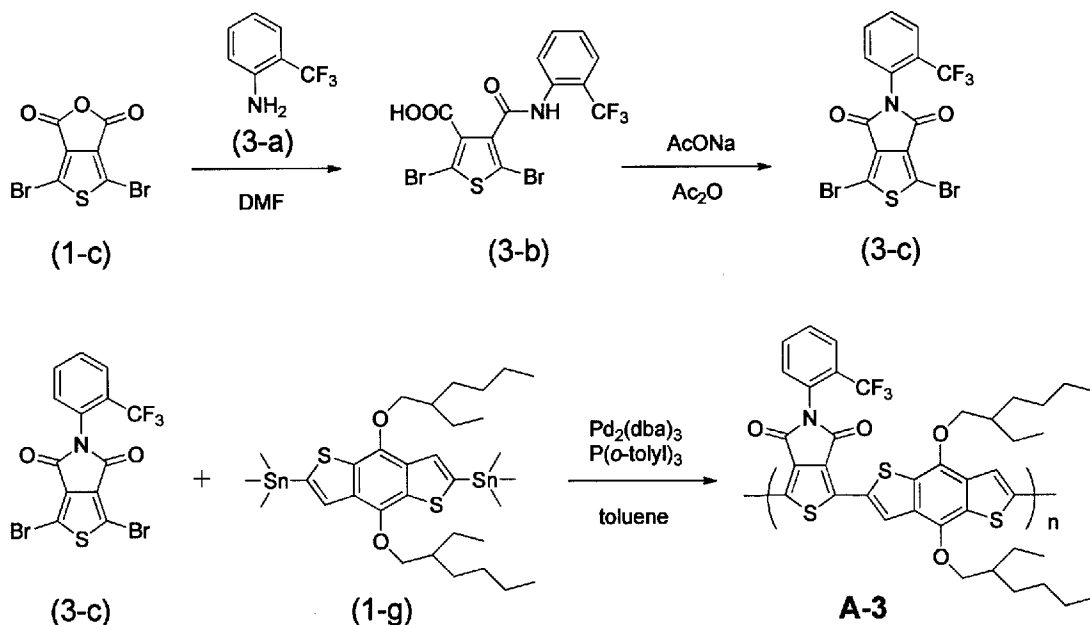
[0080] 上記化合物 (2-c) 63mg (0.15mmol) および化合物 (1-g) 115mg (0.15mmol) をトルエン (和光純薬工業 (株) 製) 10mL に溶解させたところに、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (東京化成工業 (株) 製) 4mg 、トリス (2-メチルフェニル) ホスフィン (東京化成工業 (株) 製) を 7mg 加え、窒素雰囲気下、 100°C で 12 時間撹拌した。次いで、ブロモベンゼン (東京化成工業 (株) 製) 10mg を加え、 100°C にて 1 時間撹拌した。次いで、トリブチル (2-チエニル) すず (東京化成工業 (株) 製) 40mg を加え、 100°C にてさらに 1 時間撹拌した。撹拌終了後、反応混合物を室温まで冷却し、メタノール 100mL に注いだ。析出した固体をろ取し、メタノール、水、アセトンの順に洗浄した。次いでソックスレー抽出器を用いてアセトン、ヘキサンの順で洗浄した。次に、得られた固体をクロロホルムに溶解させ、セライト (ナカライテスク (株) 製)、次いでシリカゲルカラム (遊離液、クロロホルム) に通した後、溶媒を減圧留去した。得られた固体を再度クロロホルムに溶解させた後、メタノールに再沈殿し、化合物 A-2 (79mg) を得た。重量平均分子量は $42,800$ 、数平均分子量は $21,200$ 、重合度 n は 61 であった。また、光吸収端波長は 680nm 、バンドギャップ (Eg) は 1.82eV 、最高被占分子軌道 (HOMO) 準位は -5.41eV であった。

[0081] 合成例 3

化合物 A-3 を式 3 に示す方法で合成した。

[0082]

[化11]



式3

[0083] 2-アミノベンゾトリフルオリド（東京化成工業（株）製）338mg（2.1mmol）のジメチルホルムアミド溶液（10ml）に上記化合物（1-c）624mg（2.0mmol）を室温に加え、70度で3時間撹拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去し、化合物（3-b）950mg（粗精製物）を白色固体として得た。化合物（3-b）はそのまま次の反応に用いた。

[0084] 上記化合物（3-b）950mgの無水酢酸溶液（10ml）に酢酸ナトリウム（和光純薬工業（株）製）500mgを加え80度で5時間撹拌した。反応溶液をメタノール（100ml）にゆっくり注ぎ、しばらく室温で撹拌した後、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液、クロロホルム）で精製することにより化合物（3-c）592mg（収率65%）を白色固体として得た。化合物（3-c）の¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR（270MHz，CDCl₃）：7.83（d，J=7.6Hz，1H），7.68（m，2H），7.31（d，J=7.6Hz，1H）

p p m。

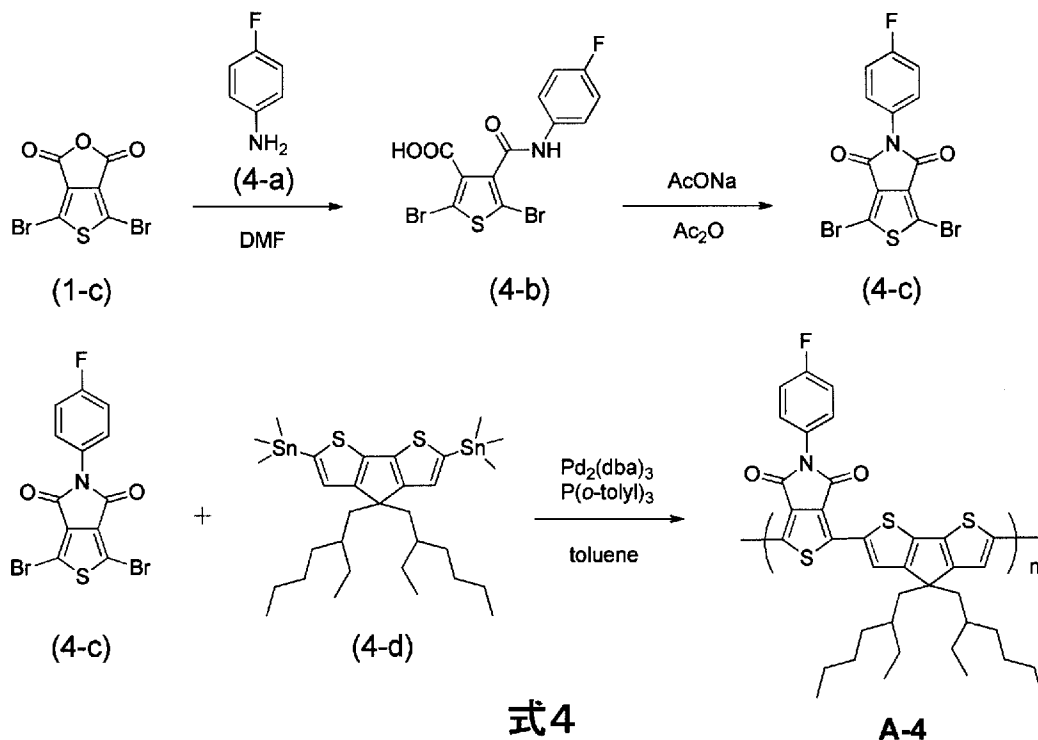
[0085] 上記化合物 (3-c) 68 mg (0.15 mmol) および化合物 (1-g) 115 mg (0.15 mmol) をトルエン (和光純薬工業 (株) 製) 10 ml に溶解させたところに、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (東京化成工業 (株) 製) 4 mg、トリス (2-メチルフェニル) ホスフィン (東京化成工業 (株) 製) を 7 mg 加え、窒素雰囲気下、100℃で12時間攪拌した。次いで、ブロモベンゼン (東京化成工業 (株) 製) 10 mg を加え、100℃にて1時間攪拌した。次いで、トリブチル (2-チエニル) すず (東京化成工業 (株) 製) 40 mg を加え、100℃にてさらに1時間攪拌した。攪拌終了後、反応混合物を室温まで冷却し、メタノール 100 ml に注いだ。析出した固体をろ取し、メタノール、水、アセトンの順に洗浄した。次いでソックスレー抽出器を用いてアセトン、ヘキサンの順で洗浄した。次に、得られた固体をクロロホルムに溶解させ、セライト (ナカライテスク (株) 製)、次いでシリカゲルカラム (遊離液、クロロホルム) に通した後、溶媒を減圧留去した。得られた固体を再度クロロホルムに溶解させた後、メタノールに再沈殿し、化合物 A-3 (80 mg) を得た。重量平均分子量は 34, 100、数平均分子量は 12, 200、重合度 n は 46 であった。また、光吸収端波長は 672 nm、バンドギャップ (E_g) は 1.85 eV、最高被占分子軌道 (HOMO) 準位は -5.46 eV であった。

[0086] 合成例 4

化合物 A-4 を式 4 に示す方法で合成した。なお、式 4 記載の化合物 (4-d) はマクロモレキュルズ (Macromolecules) 2007 年、40 巻、1981-1986 頁に記載されている方法を参考にして合成した。

[0087]

[化12]



式4

A-4

[0088] 4-フルオロアニリン（東京化成工業（株）製）233mg（2.1mmol）のジメチルホルムアミド溶液（10ml）に上記化合物（1-c）624mg（2.0mmol）を室温に加え、70度で3時間攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去し、化合物（4-b）850mg（粗精製物）を白色固体として得た。化合物（4-b）はそのまま次の反応に用いた。

[0089] 上記化合物（4-b）850mgの無水酢酸溶液（10ml）に酢酸ナトリウム（和光純薬工業（株）製）400mgを加え80度で5時間攪拌した。反応溶液をメタノール（100ml）にゆっくり注ぎ、しばらく室温で攪拌した後、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液、クロロホルム）で精製することにより化合物（4-c）570mg（収率70%）を白色固体として得た。化合物（4-c）の¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR（270MHz, CDCl₃）：7.35（m, 1H）, 7.18（m, 1H）, 1.55（s, 3H）ppm。

[0090] 上記化合物（4-c）61mg（0.15mmol）および化合物（4-

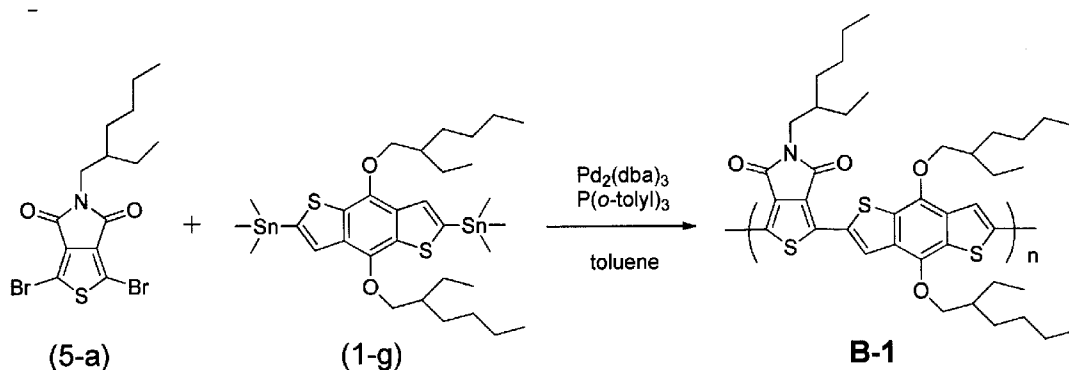
d) 109 mg (0.15 mmol) をトルエン (和光純薬工業 (株) 製) 5 ml に溶解させたところに、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (東京化成工業 (株) 製) 4 mg、トリス (2-メチルフェニル) ホスフィン (東京化成工業 (株) 製) を 7 mg 加え、窒素雰囲気下、100℃で12時間攪拌した。次いで、ブロモベンゼン (東京化成工業 (株) 製) 10 mg を加え、100℃にて1時間攪拌した。次いで、トリブチル (2-チエニル) すず (東京化成工業 (株) 製) 40 mg を加え、100℃にてさらに1時間攪拌した。攪拌終了後、反応混合物を室温まで冷却し、メタノール 100 ml に注いだ。析出した固体をろ取り、メタノール、水、アセトンの順に洗浄した。次いでソックスレー抽出器を用いてアセトン、ヘキサンの順で洗浄した。次に、得られた固体をクロロホルムに溶解させ、セライト (ナカライテスク (株) 製)、次いでシリカゲルカラム (遊離液: クロロホルム) に通した後、溶媒を減圧留去した。得られた固体を再度クロロホルムに溶解させた後、メタノールに再沈殿し、化合物 A-4 (68 mg) を得た。重量平均分子量は 32,000、数平均分子量は 12,200、重合度 n は 50 であった。また、光吸収端波長は 739 nm、バンドギャップ (E_g) は 1.68 eV、最高被占分子軌道 (HOMO) 準位は -5.49 eV であった。

[0091] 合成例 5

化合物 B-1 を式 5 に示す方法で合成した。なお、式 5 記載の化合物 (5-a) はアドバンスドファンクショナルマテリアルズ (Advanced Functional Materials)」、2011年、21巻、71-728頁に記載されている方法を参考にして合成した。

[0092]

[化13]



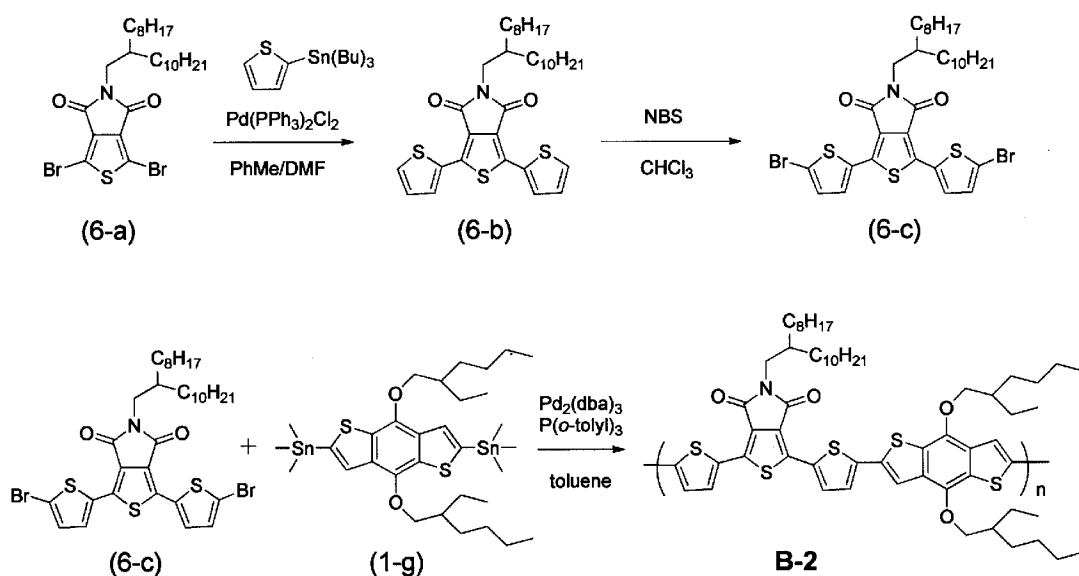
式5

[0093] 上記化合物（5-a）63mg（0.15mmol）および化合物（1-g）116mg（0.15mmol）をトルエン（和光純薬工業（株）製）10mlに溶解させたところに、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（東京化成工業（株）製）4mg、トリス（2-メチルフェニル）ホスフィン（東京化成工業（株）製）を7mg加え、窒素雰囲気下、100℃で12時間撹拌した。次いで、ブロモベンゼン（東京化成工業（株）製）10mgを加え、100℃にて1時間撹拌した。次いで、トリブチル（2-チエニル）すず（東京化成工業（株）製）40mgを加え、100℃にてさらに1時間撹拌した。撹拌終了後、反応混合物を室温まで冷却し、メタノール100mlに注いだ。析出した固体をろ取し、メタノール、水、アセトンの順に洗浄した。次いでソックスレー抽出器を用いてアセトン、ヘキサンの順で洗浄した。次に、得られた固体をクロロホルムに溶解させ、セライト（ナカライテスク（株）製）、次いでシリカゲルカラム（遊離液、クロロホルム）に通した後、溶媒を減圧留去した。得られた固体を再度クロロホルムに溶解させた後、メタノールに再沈殿し、化合物B-1（79mg）を得た。重量平均分子量は65,000、数平均分子量は26,100、重合度nは91であった。また、光吸収端波長は670nm、バンドギャップ（Eg）は1.85eV、最高被占分子軌道（HOMO）準位は-5.23eVであった。

[0094] 合成例 6

化合物 B-2 を式 6 に示す方法で合成した。なお、式 6 記載の化合物 (6-a) はアドバンスドファンクショナルマテリアルズ (Advanced Functional Materials)」、2011 年、21 巻、71-728 頁に記載されている方法を参考にして合成した。

[0095] [化14]



式6

[0096] 上記化合物 (6-a) 1.18 g (2.0 mmol) およびトリブチル (2-チエニル) すず (東京化成工業 (株) 製) 2.2 g (6.0 mmol) のトルエン/ジメチルホルムアミド溶液 (50 ml / 10 ml) にジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム触媒 (東京化成工業 (株) 製) 100 mg を加え、窒素下で 8 時間還流した。反応溶液を室温まで冷却した後、水 50 ml を加え、有機層を水で 2 回、次いで飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで溶媒を乾燥させた後、ろ過し、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液、ヘキサン : 酢酸エチル = 20 : 1) で精製することにより化合物 (6-b) を黄色固体 (900 mg、収率 75%) として得た。化合物 (6-b) の $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) : 8.02 (d, $J=3.4$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J=3.4$ Hz, 2H), 7.12 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 3.55 (d, $J=7.3$ Hz, 2H), 1.89 (br s, 1H), 1.4–1.2 (m, 34H), 0.86 (m, 6H) ppm。

[0097] 上記化合物 (6-b) 837 mg (1.4 mmol) のクロロホルム溶液 (50 ml) にN-ブロモスクシンイミド (東京化成工業 (株) 製) 498 mg (2.8 mmol) を加え、6時間室温で攪拌した。水50 mlを加えた後、有機層を水で2回、次いで飽和食塩水で1回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液、ヘキサン:クロロホルム=1:1) で精製することにより化合物 (6-c) を黄色固体 (820 mg、収率78%) として得た。化合物 (6-c) の $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) : 7.66 (d, $J=4.1$ Hz, 2H), 7.07 ($J=4.1$ Hz, 2H), 3.53 (d, $J=7.3$ Hz, 2H), 1.87 (br s, 1H), 1.4–1.1 (m, 34H), 0.86 (m, 6H) ppm。

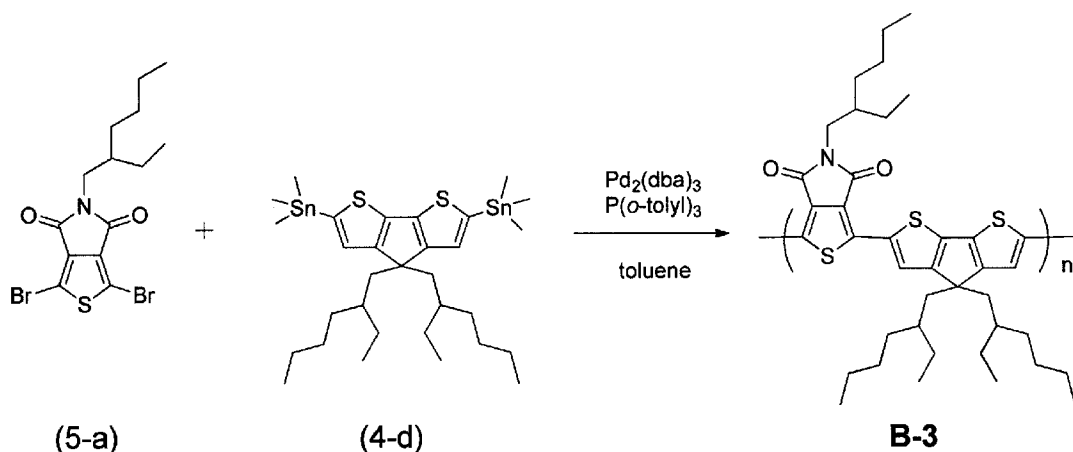
[0098] 上記化合物 (6-c) 113 mg (0.15 mmol) および化合物 (1-g) 116 mg (0.15 mmol) をトルエン (和光純薬工業 (株) 製) 10 ml に溶解させたところに、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (東京化成工業 (株) 製) 4 mg、トリス (2-メチルフェニル) ホスフィン (東京化成工業 (株) 製) を7 mg加え、窒素雰囲気下、100℃で12時間攪拌した。次いで、ブロモベンゼン (東京化成工業 (株) 製) 10 mgを加え、100℃にて1時間攪拌した。次いで、トリブチル (2-チエニル) すず (東京化成工業 (株) 製) 40 mgを加え、100℃にてさらに1時間攪拌した。攪拌終了後、反応混合物を室温まで冷却し、メタノール100 mlに注いだ。析出した固体をろ取し、メタノール、水、アセトンの順に洗浄した。次いでソックスレー抽出器を用いてアセトン、ヘキサンの

順で洗浄した。次に、得られた固体をクロロホルムに溶解させ、セライト（ナカライテスク（株）製）、次いでシリカゲルカラム（遊離液、クロロホルム）に通した後、溶媒を減圧留去した。得られた固体を再度クロロホルムに溶解させた後、メタノールに再沈殿し、化合物B-2（72mg）を得た。重量平均分子量は45,300、数平均分子量は22,000、重合度nは44であった。また、光吸収端波長は658nm、バンドギャップ（Eg）は1.88eV、最高被占分子軌道（HOMO）準位は-5.35eVであった。

[0099] 合成例7

化合物B-3を式7に示す方法で合成した。

[0100] [化15]



式7

[0101] 上記化合物（5-a）63mg（0.15mmol）および化合物（4-d）109mg（0.15mmol）をトルエン（和光純薬工業（株）製）5mlに溶解させたところに、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（東京化成工業（株）製）4mg、トリス（2-メチルフェニル）ホスフィン（東京化成工業（株）製）を7mg加え、窒素雰囲気下、100℃で12時間攪拌した。次いで、ブロモベンゼン（東京化成工業（株）製）10mgを加え、100℃にて1時間攪拌した。次いで、トリブチル（2-チエニル）すず（東京化成工業（株）製）40mgを加え、100℃にてさらに

1時間攪拌した。攪拌終了後、反応混合物を室温まで冷却し、メタノール100mlに注いだ。析出した固体をろ取し、メタノール、水、アセトンの順に洗浄した。次いでソックスレー抽出器を用いてアセトン、ヘキサンの順で洗浄した。次に、得られた固体をクロロホルムに溶解させ、セライト（ナカライテスク（株）製）、次いでシリカゲルカラム（遊離液、クロロホルム）に通した後、溶媒を減圧留去した。得られた固体を再度クロロホルムに溶解させた後、メタノールに再沈殿し、化合物B-3（50mg）を得た。重量平均分子量は19,400、数平均分子量は11,000、重合度nは29であった。また、光吸収端波長は752nm、バンドギャップ（Eg）は1.65eV、最高被占分子軌道（HOMO）準位は-5.28eVであった。

[0102] 実施例1

上記A-1（1mg）とPC₇₀BM（4mg、Solenne社製）をクロロベンゼン0.25mlの入ったサンプル瓶の中に加え、超音波洗浄機（（株）井内盛栄堂製US-2（商品名）、出力120W）中で30分間超音波照射することにより溶液Aを得た。

[0103] スパッタリング法により正極となるITO透明導電層を120nm堆積させたガラス基板を38mm×46mmに切断した後、ITOをフォトリソグラフィ法により38mm×13mmの長方形状にパターニングした。得られた基板をアルカリ洗浄液（フルウチ化学（株）製、“セミコクリーン”EL56（商品名））で10分間超音波洗浄した後、超純水で洗浄した。

[0104] この基板を30分間UV／オゾン処理した後に、基板上に正孔輸送層となるPEDOT:PSS水溶液（PEDOT 0.8重量%、PSS 0.5重量%）をスピンコート法により60nmの厚さに成膜した。ホットプレートにより200℃で5分間加熱乾燥した後、上記の溶液AをPEDOT:PSS層上に滴下し、スピンコート法により膜厚100nmの有機半導体層を形成した。その後、有機半導体層が形成された基板と陰極用マスクを真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 1×10^{-3} Pa以下になるまで再び排気

し、抵抗加熱法によって、負極となるアルミニウム層が80 nmの厚さ、ストライプ状のITO層と交差する部分の面積が5 mm × 5 mmになるように蒸着した。以上のようにして、発電層の面積が5 mm × 5 mmである光起電力素子を作成した。以上のように、ストライプ状のITO層とアルミニウム層が交差する部分の面積が5 mm × 5 mmである光起電力素子を作製した。

[0105] このようにして作製された光起電力素子の正極と負極をヒューレット・パッカード社製ピコアンメーター／ボルテージソース4140Bに接続して、大気中でITO層側から擬似太陽光（山下電装株式会社製 簡易型ソーラシミュレータ YSS-E40、スペクトル形状：AM1.5、強度：100 mW/cm²）を照射し、印加電圧を−1 Vから+2 Vまで変化させたときの電流値を測定した。この時の短絡電流密度（印加電圧が0 Vのときの電流密度の値）は6.45 A/cm²、開放電圧（電流密度が0になるときの印加電圧の値）は0.97 V、フィルファクター（FF）は0.60であり、これらの値から算出した光電変換効率は3.75%であった。なお、フィルファクターと光電変換効率は次式により算出した。

$$\text{フィルファクター} = I_{V \max} \times (mA \cdot V / cm^2) / (\text{短絡電流密度} (mA / cm^2) \times \text{開放電圧} (V))$$

（ここで、 $I_{V \max}$ は、印加電圧が0 Vから開放電圧値の間で電流密度と印加電圧の積が最大となる点における電流密度と印加電圧の積の値である。）

$$\text{光電変換効率} = [(\text{短絡電流密度} (mA / cm^2) \times \text{開放電圧} (V) \times \text{フィルファクター}) / \text{擬似太陽光強度} (100 mW / cm^2)] \times 100 (\%)$$

以下の実施例と比較例におけるフィルファクターと光電変換効率も全て上式により算出した。

[0106] 実施例2

A-1の代わりに上記A-2を用いた他は実施例1と全く同様にして光起電力素子を作製し、電流－電圧特性を測定した。この時の短絡電流密度は7.83 mA/cm²、開放電圧は0.98 V、フィルファクター（FF）は0

． 5 4 であり、これらの値から算出した光電変換効率は 4． 1 4 %であった。
。

[0107] 実施例 3

A - 1 の代わりに上記 A - 3 を用いた他は実施例 1 と全く同様にして光起電力素子を作製し、電流－電圧特性を測定した。この時の短絡電流密度は 7． 2 3 m A / c m²、開放電圧は 0． 9 8 V、フィルファクター (F F) は 0． 5 0 であり、これらの値から算出した光電変換効率は 3． 5 4 %であった。
。

[0108] 実施例 4

A - 1 の代わりに上記 A - 4 を用いた他は実施例 1 と全く同様にして光起電力素子を作製し、電流－電圧特性を測定した。この時の短絡電流密度は 7． 6 8 m A / c m²、開放電圧は 0． 9 4 V、フィルファクター (F F) は 0． 4 6 であり、これらの値から算出した光電変換効率は 3． 3 2 %であった。
。

[0109] 比較例 1

A - 1 の代わりに上記 B - 1 を用いた他は実施例 1 と全く同様にして光起電力素子を作製し、電流－電圧特性を測定した。この時の短絡電流密度は 6． 1 0 m A / c m²、開放電圧は 0． 9 6 V、フィルファクター (F F) は 0． 4 5 であり、これらの値から算出した光電変換効率は 2． 6 4 %であった。
。

[0110] 比較例 2

A - 1 の代わりに上記 B - 2 を用いた他は実施例 1 と全く同様にして光起電力素子を作製し、電流－電圧特性を測定した。この時の短絡電流密度は 2． 4 5 m A / c m²、開放電圧は 0． 7 6 V、フィルファクター (F F) は 0． 5 6 であり、これらの値から算出した光電変換効率は 1． 0 4 %であった。
。

[0111] 比較例 3

A - 1 の代わりに上記 B - 3 を用いた他は実施例 1 と全く同様にして光起

電力素子を作製し、電流－電圧特性を測定した。この時の短絡電流密度は 5.43 mA/cm^2 、開放電圧は 0.80 V 、フィルファクター（FF）は 0.41 であり、これらの値から算出した光電変換効率は 1.78% であった。

[0112] [表1]

【表1】

	化合物	短絡電流密度 (mA/cm^2)	開放電圧 (V)	フィルファクター	光電変換効率 (%)
実施例1	A-1	6.45	0.97	0.60	3.75
実施例2	A-2	7.83	0.98	0.54	4.14
実施例3	A-3	7.23	0.98	0.50	3.54
実施例4	A-4	7.68	0.94	0.46	3.32
比較例1	B-1	6.10	0.96	0.45	2.64
比較例2	B-2	2.45	0.76	0.56	1.04
比較例3	B-3	5.43	0.80	0.41	1.78

[0113] 表1から明らかなように、一般式（1）で表される構造を有する電子供与性有機材料を用いて作製した光起電力素子（実施例1～4）は、同様の条件で作製した他の光起電力素子（比較例1～3）に比べ高い光電変換効率を示した。

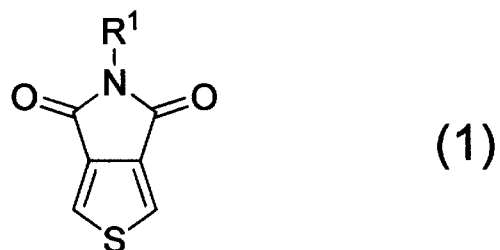
符号の説明

[0114] 1：基板
 2：正極
 3：有機半導体層
 4：負極
 5：電子供与性有機材料を有する層
 6：電子受容性有機材料を有する層

請求の範囲

[請求項1] 一般式（１）で表される構造単位を含む電子供与性有機材料。

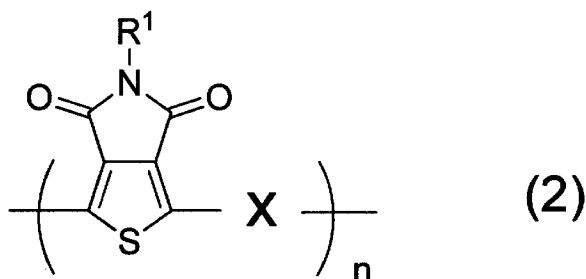
[化1]



（上記一般式（１）中、R¹は置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいヘテロアリール基を表す。）

[請求項2] 一般式（２）で表される構造からなる請求項１記載の電子供与性有機材料。

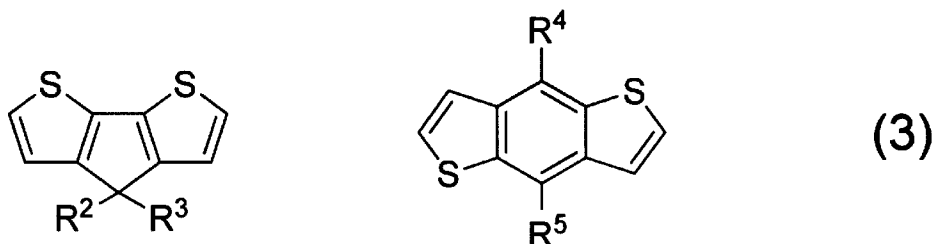
[化2]



（上記一般式（２）中、Xは共役構造を保てる２価の連結基を表す。
nは重合度を示し、２以上１，０００以下の範囲を表す。）

[請求項3] 前記一般式（２）中のXが一般式（３）で表されるシクロペンタジチオフェン構造またはベンゾジチオフェン構造を含む請求項２記載の電子供与性有機材料。

[化3]



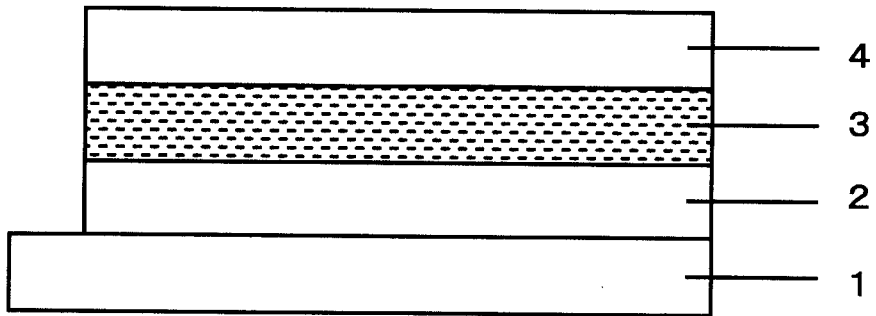
(一般式(3)中、 $R^2 \sim R^5$ は同じでも異なってもよく、置換されていてもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。)

[請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の電子供与性有機材料を含む光起電力素子用材料。

[請求項5] 負極と正極の間に請求項4に記載の光起電力素子用材料を含む有機半導体層を有する光起電力素子。

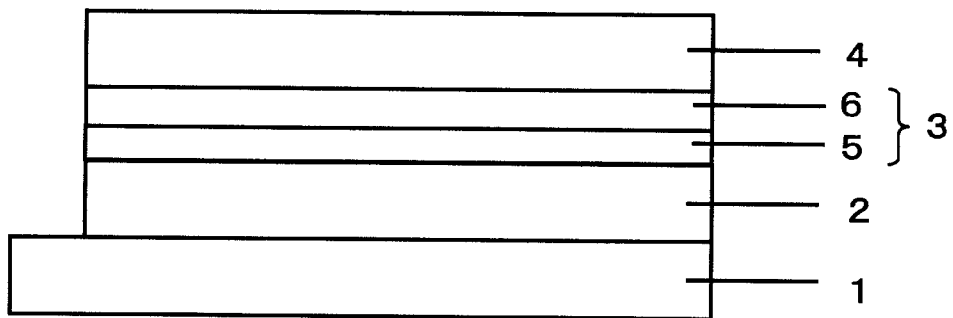
[図1]

【図1】



[図2]

【図2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G61/12(2006.01) i, H01L51/42(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G61/00-61/12, H01L51/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2011/028827 A2 (PLEXTRONICS, INC.), 10 March 2011 (10.03.2011), claims 1 to 169 & JP 2013-504209 A & US 2011/0028644 A1 & EP 2467371 A1 & WO 2011/002927 A2 & KR 10-2012-0089655 A & CN 102812016 A & TW 201127868 A	1-5 3
X Y	JP 2011-168747 A (Kyoto University), 01 September 2011 (01.09.2011), claims 1 to 3; paragraph [0016] (Family: none)	1-2, 4-5 3
P, X P, A	JP 2012-241017 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 December 2012 (10.12.2012), claims 1 to 8; paragraph [0016] (Family: none)	1-2, 4-5 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent 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
20 August, 2013 (20.08.13)

Date of mailing of the international search report
03 September, 2013 (03.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064149

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	WO 2012/102390 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 August 2012 (02.08.2012), claims 1 to 6 & JP 2012-167241 A & JP 2012-167242 A	1-2, 4-5 3
P,X P,A	JP 2013-065722 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 11 April 2013 (11.04.2013), claims 1 to 5; paragraph [0506] (Family: none)	1-2, 4-5 3
P,X P,A	WO 2013/047858 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 April 2013 (04.04.2013), claims 1 to 7 (Family: none)	1-2, 4-5 3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C08G61/12(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G61/00-61/12, H01L51/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2011/028827 A2 (PLEXTRONICS, INC.) 2011.03.10, 請求項 1 - 1 6 9 & JP 2013-504209 A & US 2011/0028644 A1 & EP 2467371 A1 & WO 2011/002927 A2 & KR 10-2012-0089655 A & CN 102812016 A & TW 201127868 A	1-5 3
X Y	JP 2011-168747 A (国立大学法人京都大学) 2011.09.01, 請求項 1 - 3、【0 0 1 6】（ファミリーなし）	1-2, 4-5 3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

井津 健太郎

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 1 6 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X P, A	JP 2012-241017 A (三菱化学株式会社) 2012. 12. 10, 請求項 1 - 8、 【0016】 (ファミリーなし)	1-2, 4-5 3
P, X P, A	WO 2012/102390 A1 (三菱化学株式会社) 2012. 08. 02, 請求項 1 - 6 & JP 2012-167241 A & JP 2012-167242 A	1-2, 4-5 3
P, X P, A	JP 2013-065722 A (三菱化学株式会社) 2013. 04. 11, 請求項 1 - 5、 【0506】 (ファミリーなし)	1-2, 4-5 3
P, X P, A	WO 2013/047858 A1 (住友化学株式会社) 2013. 04. 04, 請求項 1 - 7 (ファミリーなし)	1-2, 4-5 3