

(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
2014年3月13日(13.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/038526 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/12 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *H01L 51/42* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/073606
- (22) 国際出願日: 2013年9月3日(03.09.2013)
- (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 2012-194278 2012年9月4日(04.09.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 森原 靖(MORIHARA, Yasushi); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 稲垣 拓也(INAGAKI, Takuya); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 澁谷 寛政(SHIBUYA, Hiromasa); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 三浦 雅典(MIURA, Masanori); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 藤田 明士(FUJITA, Akio); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 小宮 良雄, 外(KOMIYA, Yoshio et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町四丁目3番地3新麹町ビル4階 Tokyo (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, 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, SA, 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), ユーロパ (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, KM, 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: BLOCK COPOLYMER AND PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT USING SAME

(54) 発明の名称: ブロック共重合体およびそれを用いた光電変換素子

(57) Abstract: Provided is a π -electron conjugated block copolymer which enables increase of the light absorption and morphology control of a photoelectric conversion active layer, while enabling the achievement of excellent photoelectric conversion efficiency. This π -electron conjugated block copolymer contains a polymer block (A) and a polymer block (B), which are respectively formed of monomer units that are different from each other and represented by general formula (1). The fused heterocyclic skeletons of respective monomer units constituting the polymer block (A) and the polymer block (B) are the same as each other, while the substituents in the monomer units are different from each other. $-(a-b)- \cdots (1)$ (In the formula, $-a-$ represents a donor group that has a substituent and is formed of a fused heterocyclic skeleton wherein at least three rings including a thiophene ring are fused together, and $-b-$ represents an acceptor group that has a fused heterocyclic skeleton, namely an optionally substituted thienothiophene skeleton or an optionally substituted nitrogen-containing fused heterocyclic skeleton.)

(57) 要約: 光電変換活性層の光吸収量の増大とモルフォロジの制御が可能であり、かつ優れた光電変換効率を発現できる π 電子共役ブロック共重合体を提供する。 π 電子共役ブロック共重合体は、下記式(1)
 $-(a-b)- \cdots (1)$ (式中、 $-a-$ は置換基を有し、チオフェン環を含む少なくとも三環が縮環している縮合ヘテロ環骨格からなるドナー性の基、 $-b-$ は置換基を有してもよい窒素含有縮合ヘテロ環骨格のいずれかの縮合ヘテロ環骨格を有するアクセプター性の基)で表される互いに異なる単量体単位からなる重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを含有するもので、重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを構成する各単量体単位の縮合ヘテロ環骨格が同一で、各単量体単位が有する置換基が互いに異なるものである。



WO 2014/038526 A1

明 細 書

発明の名称：ブロック共重合体およびそれを用いた光電変換素子 技術分野

[0001] 本発明は、新規な π 電子共役ブロック共重合体、その π 電子共役ブロック共重合体を含み光電変換素子として有用な組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 溶媒に可溶な高分子材料を用いて塗付法により生産できる有機薄膜太陽電池は、現在主流の太陽電池である多結晶シリコン、アモルファスシリコン、化合物半導体などの無機系太陽電池よりも安価に製造できるとされ、非常に注目されている。

[0003] 有機薄膜太陽電池は、共役重合体と電子受容性材料を混合したバルクヘテロジャンクション構造を光電変換活性層として持つものが主流である。具体例としては、共役重合体としてポリ（3-ヘキシルチオフェン）（P3HT）を、電子受容性材料であるフラーレン誘導体として[6,6]-フェニルC₆₀、酞酸メチルエステル（PCBM）とを混合した光電変換活性層を有する有機薄膜太陽電池がある。

[0004] バルクヘテロジャンクション構造において透明電極から入射した光は共役重合体および／または電子受容性材料で吸収され、電子とホールとの結合した励起子を生成する。生成した励起子が共役重合体と電子受容性材料の隣接しているヘテロ接合界面に移動し、ホールと電子とに電荷分離する。ホールおよび電子はそれぞれ共役重合体相および電子受容性材料相を輸送されて電極より取り出される。従って、有機薄膜太陽電池の光電変換効率を高めるには、光電変換活性層の光吸収量を増大させ、共役重合体と電子受容性材料が相分離して形成するバルクヘテロジャンクション構造のモルフォロジ（形態）を制御することが重要である。

[0005] また、太陽電池の性能を決める他の要素としては、短絡電流密度（ J_{sc} ）、開放電圧（ V_{oc} ）、フィルファクター（FF）が挙げられる。中でも、短

絡電流密度は半導体材料の光吸収特性に大きく依存していることから、材料の光吸収領域が広い材料の方がより多くの光を電気へと変換することが可能となる。有機材料において、広い光吸収領域を有する化合物の条件としては最高被占軌道（HOMO）準位と最低空軌道（LUMO）準位とのエネルギー差（バンドギャップ）が小さいことが必要となる。

[0006] これらの特徴を有する化合物として狭バンドギャップポリマー（LBGP）が挙げられる。例えば、特許文献1にはLBGPの例としてドナー分子であるシクロペンタジチオフェンとアクセプター分子であるベンゾチアジアゾールとの交互共重合体が開示されている。また、特許文献2にはさらに広い光吸収領域を持たせるべくドナー分子としてジチエノシロールを用いたベンゾチアジアゾールとの交互共重合体の例が開示されている。しかし、特許文献1および特許文献2に開示されているLBGPは、1種類の繰り返し単位のみを有する単独重合体および繰り返し単位をランダムに含むランダム共重合体のみであり、それらを用いて製造した有機太陽電池の変換効率は5%程度に止まっており、さらなる高性能化が求められている。

[0007] また、高い光電変換効率を目指して、モルフォロジ制御を狙い、ブロック共重合体を用いた有機薄膜太陽電池素子の開発も行われている。例えば、特許文献3および特許文献4には、主鎖骨格としてフルオレン骨格と、ベンゾチアジアゾール骨格とを含むブロック共重合体が開示されている。しかし、フルオレン骨格を有するブロック共重合体を用いた有機薄膜太陽電池では、ポリマー主鎖のねじれが大きいために結晶性が低くなり、モルフォロジ制御が困難である。このため、光電変換効率は2～3%程度に留まっている。また、フルオレン骨格はポリマー主鎖のねじれが大きいことで近赤外領域および長波長領域の光吸収も困難となるため、光起電流の大幅な増大は見込めない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2009-506519号公報

特許文献2：特開2010-507233号公報

特許文献3：特開2008-266459号公報

特許文献4：国際公開2008/093822パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は前記の課題を解決するためになされたもので、光電変換活性層の光吸収量の増大とモルフォロジの制御が可能であり、かつ優れた光電変換性能を発現することができる π 電子共役ブロック共重合体、およびそれを含む組成物を用いて形成される光電変換効率に優れた光電変換素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 前記の目的を達成するためになされた、請求の範囲の請求項1に記載された π 電子共役ブロック共重合体は、下記式(1)

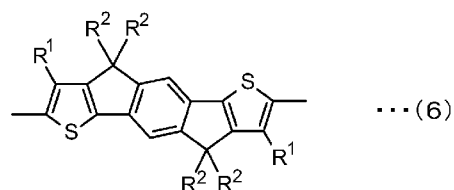
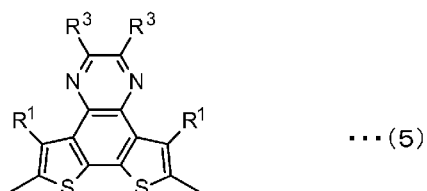
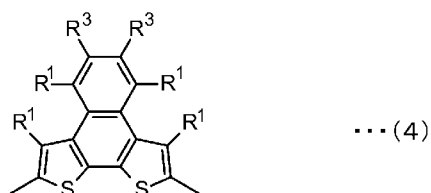
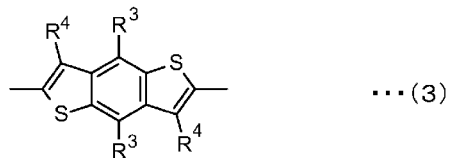
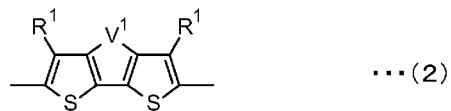


(式中、 $-a-$ は置換基を有し、チオフェン環を含む少なくとも三環が縮環している縮合ヘテロ環骨格からなるドナー性の基、 $-b-$ は置換基を有してもよいチエノチオフェン骨格および置換基を有してもよい窒素含有縮合ヘテロ環骨格のいずれかの縮合ヘテロ環骨格を有するアクセプター性の基)で表される互いに異なる単量体単位からなる重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを含有する π 電子共役ブロック共重合体であって、前記重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを構成する各単量体単位の縮合ヘテロ環骨格が同一で、各単量体単位が有する置換基が互いに異なることを特徴とする。

- [0011] 請求項2に記載の π 電子共役ブロック共重合体は、請求項1に記載されたものであって、前記重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを構成する各単量体単位の $-a-$ が有する置換基が互いに異なることを特徴とする。

- [0012] 請求項3に記載の π 電子共役ブロック共重合体は、請求項1または2に記載されたものであって、前記重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを構成する各単量体単位の $-a-$ が下記式(2)～(6)

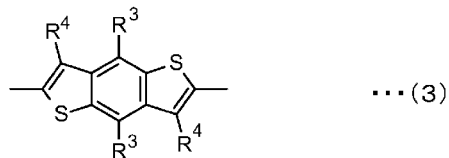
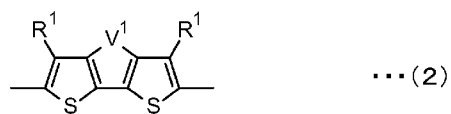
[化1]



(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1～18のアルキル基、 R^2 は炭素数1～18のアルキル基、 R^3 は炭素数1～18のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アルキルカルボニル基またはアルキルオキシカルボニル基、 R^4 は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、アリール基またはハロゲン原子である。 V^1 は $C(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_2-Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ または NR^2 である)から選ばれるいずれかであることを特徴とする。

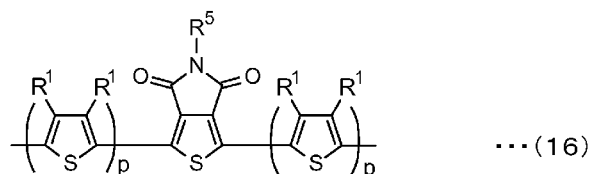
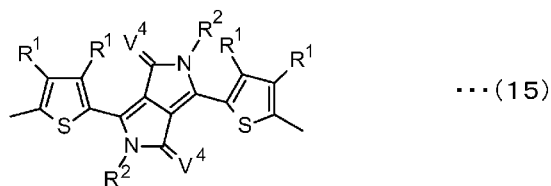
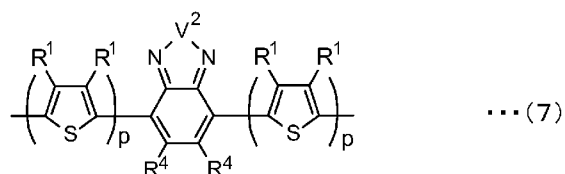
[0013] 請求項4に記載の π 電子共役ブロック共重合体は、請求項1～3のいずれかに記載されたものであって、前記重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを構成する各単量体単位の一a一が下記式(2)または(3)であり、

[化2]



前記重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを構成する各単量体単位の一bーが下記式(7)および(15)～(17)

[化3]



(式中、R¹～R⁴およびV¹は前記と同義、V²はNR²、O、SまたはSe、V⁴はOまたはS、R⁵は炭素数1～18のアルキル基、アリール基、アルキルカルボニル基またはアルキルオキシカルボニル基、R⁶は水素原子またはハロゲン原子、pは0～3の整数。ただし、重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを構成する各単量体単位ー(aーb)ーが有する置換基R¹～R⁶が、重合体ブロックAおよび重合体ブロックBで全て同時に同一である場合を

除く。)から選ばれるいずれかであることを特徴とする。

[0014] 請求項5に記載の π 電子共役ブロック共重合体は、請求項1～4のいずれかに記載されたものであって、前記重合体ブロックAを構成する単量体単位が、炭素数6～18で直鎖状のアルキル基または直鎖状のアルコキシ基を有し、前記重合体ブロックBを構成する単量体単位が、炭素数3～18で分岐状または環状のアルキル基、分岐状または環状のアルコキシ基、またはヘテロアリール基を有することを特徴とする。

[0015] 請求項6に記載の π 電子共役ブロック共重合体は、請求項1～5のいずれかに記載されたものであって、前記重合体ブロックAおよび／または重合体ブロックBが、前記式(1)で表される単量体単位を少なくとも2種類有し、各単量体単位の縮合ヘテロ環骨格が同一であるランダム共重合体であることを特徴とする。

[0016] 請求項7に記載の π 電子共役ブロック共重合体は、請求項1～6のいずれかに記載されたものであって、前記重合体ブロックAおよび／または重合体ブロックBを構成する各単量体単位がフッ素原子を置換基として有することを特徴とする。

[0017] 請求項8に記載の π 電子共役ブロック共重合体は、請求項1～7のいずれかに記載されたものであって、数平均分子量が1,000～500,000g／molであることを特徴とする。

[0018] 請求項9に記載の組成物は、電子受容性材料、および請求項1～8のいずれかに記載の π 電子共役ブロック共重合体を含むことを特徴とする。

[0019] 請求項10に記載の光電変換素子は、請求項9に記載の組成物からなる層を有することを特徴とする。

[0020] 請求項11に記載の光電変換素子は、前記電子受容性材料が、フラーレンまたはその誘導体である請求項9に記載の組成物からなる層を有することを特徴とする。

発明の効果

[0021] 本発明の π 電子共役ブロック共重合体は、ドナー性の基とアクセプター性

の基を交互に有する主骨格からなるため、狭バンドギャップ化による長波長領域の光吸収（即ち高い光起電流の発現）特性を発現し、平面性の高い縮環構造を有するため、高い結晶性を発現し、側鎖構造（即ち結晶性）の異なるブロックから構成されるため、自己組織化により、 π 電子共役ブロック共重合体（電子供与性材料）相および電子受容性材料相が連続した三次元ナノ相分離構造を形成する。さらに、各ブロックを構成する縮合ヘテロ環骨格が同一であるため、異種骨格の結合によって生じるエネルギー準位差が原因となる再結合（即ち光起電流や光起電圧の損失）が抑制される。これらの効果によって、電荷の発生量および発生効率や電荷分離効率、ホールや電子の電極への到達効率が向上し、光電変換素子の性能を大幅に向上させることができる。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの形態に限定されるものではない。

[0023] 本発明の π 電子共役ブロック共重合体は、下記式（１）



で表される互いに異なる単量体単位からなる重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを含有するものである。

[0024] この π 電子共役ブロック共重合体は、式（１）の $-a-$ で表されるドナー性の基（電子供与性を示す骨格を有する基）と、式（１）の $-b-$ で表されるアクセプター性の基（電子吸引力を示す骨格を有する基）とを有する単量体単位からなる。単量体単位バンドギャップは、 $-a-$ および $-b-$ の組み合わせにより制御することができる。バンドギャップを小さくすることにより、単量体単位の吸収波長がより長くなり、長波長領域まで光吸収帯を持つことができる。したがって、本発明の π 電子共役ブロック共重合体は、長波長領域まで光吸収帯を有する狭バンドギャップポリマーであるゆえ、太陽光の光吸収量が増大し、光電変換効率に優れる。

[0025] $-a-$ は、置換基を有し、一つ以上のチオフェン環を含む三環以上が縮環

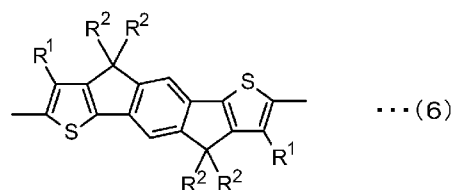
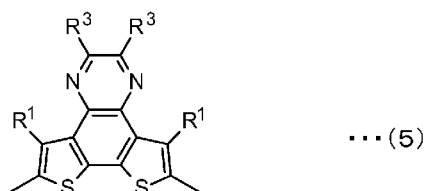
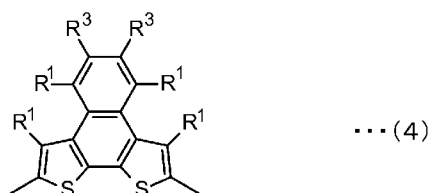
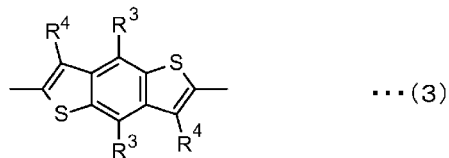
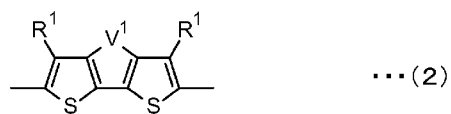
した縮合ヘテロ環骨格からなるドナー性の基である。一つ以上のチオフェン環を含む三環以上が縮環した縮合ヘテロ環骨格としては、例えば、シクロペンタジチオフェン、ジチエノピロール、ジチエノシロール、ジチエノゲルモール、ベンゾジチオフェン、ナフトジチオフェンなどが挙げられる。縮合ヘテロ環骨格が縮環できる環数の上限としては特に限定されないが、溶解度の観点から、七環以下が好ましく、五環以下がより好ましい。また、縮合ヘテロ環骨格を形成する環としては、五員環または六員環が好ましい。 π 電子共役ブロック共重合体の溶解性や極性を制御する目的で主鎖骨格に共有結合にて導入されているのが置換基である。

[0026] ーaーは、化学構造の一部に少なくとも一つのチオフェン環を含んでいれば、フラン環やセレノフェン環を化学構造の一部に含んでいてもよい。フラン環やセレノフェン環を用いることで、 π 電子共役ブロック共重合体のバンドギャップが変化するので、有機光電変換素子の構成に併せて任意のバンドギャップに制御することができ、変換効率に優れる光電変換素子を提供することができる。

[0027] ーaーとしては、下記式(2)～(6)で表される構造が好ましく使用できる。中でも、式(2)または式(3)で表される構造が好ましく、式(3)で表されるベンゾジチオフェン構造が特に好ましい。

[0028]

[化4]



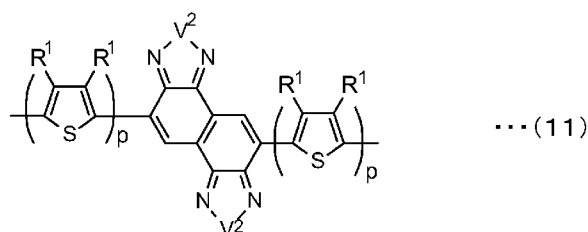
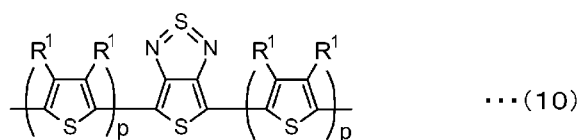
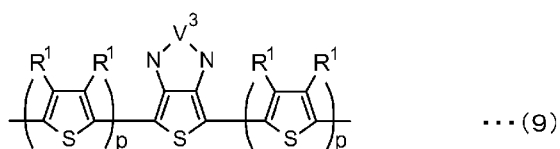
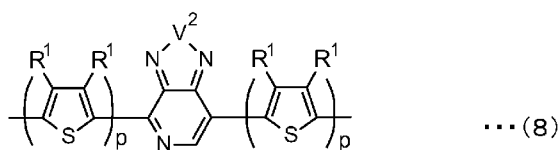
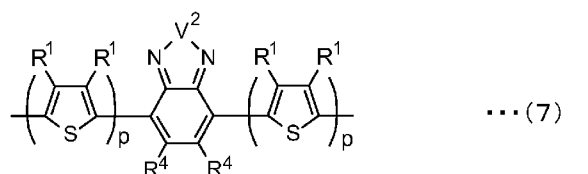
(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1～18のアルキル基、 R^2 は炭素数1～18のアルキル基、 R^3 は炭素数1～18のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アルキルカルボニル基またはアルキルオキシカルボニル基、 R^4 は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、アリール基またはハロゲン原子である。 V^1 は $C(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_2-Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ または NR^2 である)

[0029] ーbーは、置換基を有してもよいチエノチオフェン骨格および置換基を有してもよい窒素含有縮合ヘテロ環骨格のいずれかの縮合ヘテロ環骨格を有するアクセプター性の基である。窒素含有縮合ヘテロ環骨格としては、少なくとも一つの窒素原子を含む縮合ヘテロ環骨格であって、例えばベンゾチアジアゾール、ベンゾセレナジアゾール、ベンゾテルロジアゾール、ベンゾトリアゾール、ピリジノチアジアゾール、ピリジノセレナジアゾール、チエノチ

アジアゾール、ナフトビスチアジアゾール、ナフトチアジアゾール、キノキサリン、ベンゾビスチアジアゾール、チエノピロール、ジケトピロロピロール、チアゾロチアゾール、トリアジン、テトラジンなどが挙げられる。－b－は、 π 電子共役ブロック共重合体の溶解性や極性を制御する目的で主鎖骨格に置換基を有していてもよい。

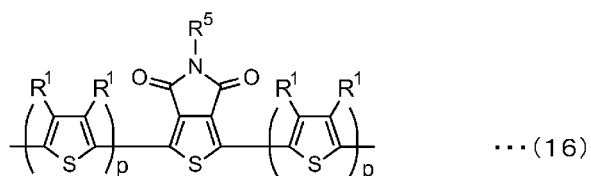
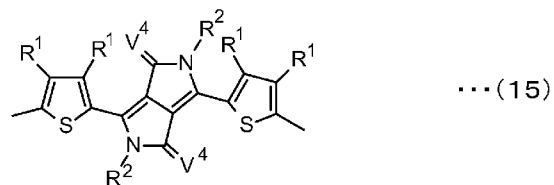
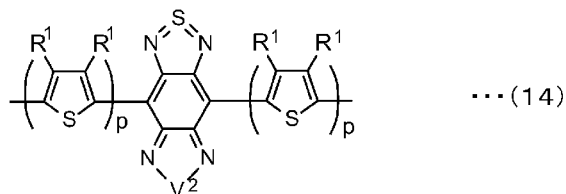
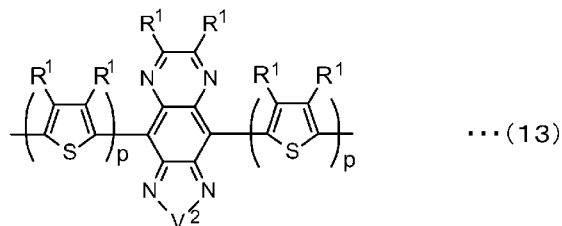
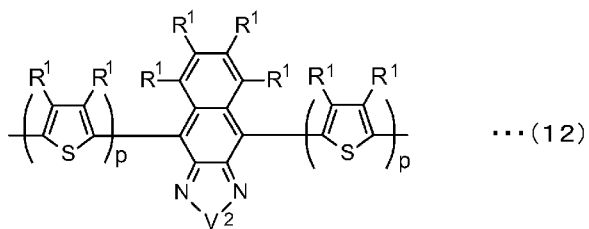
[0030] －b－としては、例えば、下記式(7)～(17)で表される構造が好ましく使用できる。中でも、(7)、(15)～(17)で表される構造が好ましく、式(17)で表されるチエノチオフェン構造が特に好ましい。

[0031] [化5]



[0032]

[化6]



[0033] 式(1)～(17)中、 V^1 は $C(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_2-Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ または NR^2 であり、 V^2 は NR^2 、 O 、 S または Se であり、 V^3 は NR^2 、 O または $-CR^2=CR^2-$ であり、 V^4 は O または S である。 V^2 としては、 S （硫黄）が特に好ましい。

[0034] 式(7)～(17)中、 p は0～3の数であり、好ましくは0または1で

ある。

[0035] 式(1)～(17)中、 R^1 は水素原子または炭素数1～18のアルキル基であり、 R^2 は炭素数1～18のアルキル基であり、 R^3 は炭素数1～18のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アルキルカルボニル基またはアルキルオキシカルボニル基であり、 R^4 は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、アリール基またはハロゲン原子であり、 R^5 は炭素数1～18のアルキル基、アリール基、アルキルカルボニル基またはアルキルオキシカルボニル基であり、 R^6 は水素原子またはハロゲン原子である。各 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

[0036] 炭素数1～18のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが挙げられる。

[0037] 炭素数1～18のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブトキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、などが挙げられる。

[0038] アリール基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基などが例示され、これらはさらにアルキル基、アルコキシ基などの置換基を有していてもよい。

[0039] ヘテロアリール基としては、例えば、ピリジル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基などが挙げられる。

[0040] 本発明の π 電子共役ブロック共重合体が有していてもよい前記 $R^1 \sim R^5$ で表される置換基は、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ア

ミノ基、チオール基、シリル基、エステル基、アリール基、ヘテロアリール基などによりさらに置換されていてもよい。当該アルキル基またはアルコキシ基は、直鎖、分岐または脂環式のいずれであってもよい。

[0041] 本発明の π 電子共役ブロック共重合体の置換基 $R^1 \sim R^5$ に置換していてもよいアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基としては、前記で例示したものが例として挙げられる。

[0042] ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。ハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、例えば、 ω -ブロモアルキル基、パーフルオロアルキル基などが挙げられる。

[0043] アミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基などの1級または2級のアミノ基が挙げられる。

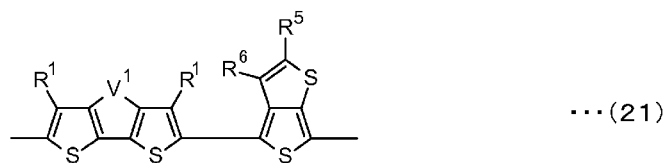
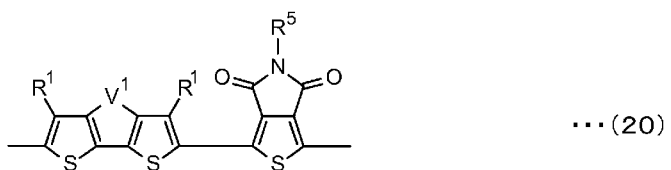
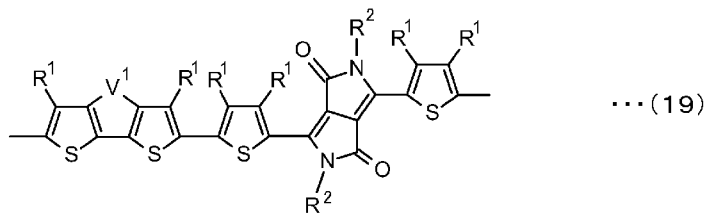
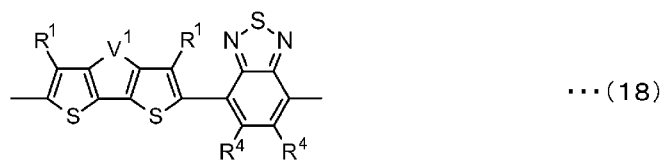
[0044] チオール基としては、例えば、メルカプト基、アルキルチオ基が挙げられる。シリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ジメチルイソプロピルシリル基、ジメチルtert-ブチルシリル基などが挙げられる。

[0045] エステル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる。

[0046] 式(1)で表される単量体単位 $-(a-b)-$ の好ましい具体例としては、下記式(18)~(26)で表される構造が挙げられる。

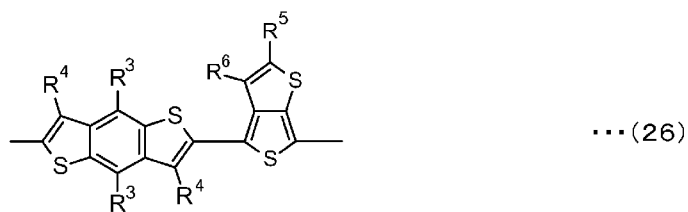
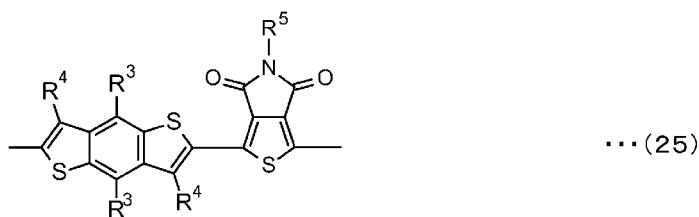
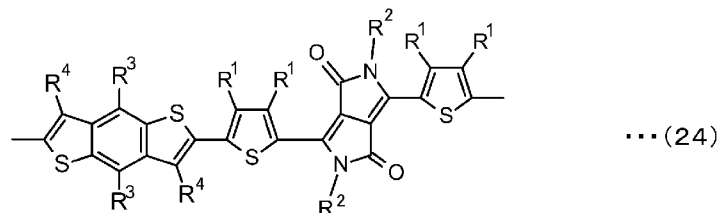
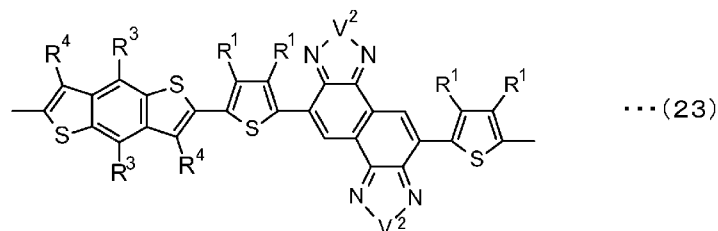
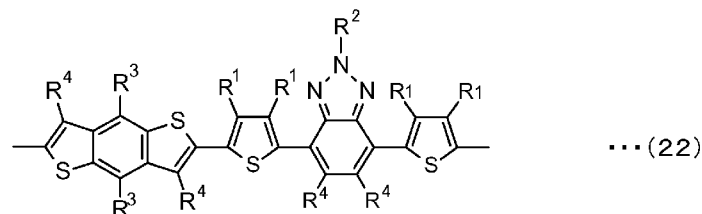
[0047]

[化7]



[0048]

[化8]



[0049] すなわち、式－(2)－(7)－(ここで、式(7)の $n=0$ である)で表される単量体単位が式(18)であり、式－(2)－(15)－で表される単量体単位が式(19)であり、式－(2)－(16)－(ここで、式(16)の $n=0$ である)で表される単量体単位が式(20)であり、式－(2)－(17)－で表される単量体単位が式(21)であり、式－(3)－(7)－(ここで、式(7)の $n=1$ である)で表される単量体単位が式(22)であり、式－(3)－(11)－(ここで、式(11)の $n=1$ であ

る)で表される単量体単位が式(23)であり、式-(3)-(15)-で表される単量体単位が式(24)であり、式-(3)-(16)-(ここで、式(16)の $n=0$ である)で表される単量体単位が式(25)であり、式-(3)-(17)-で表される単量体単位が式(26)である。中でも、式(26)で表される単量体単位が特に好ましく、優れた光電変換効率を発現する π 電子共役ブロック共重合体を与えることができる。

[0050] なお、本発明における単量体単位は、重合体中に一定の繰り返し構造を複数有する限り、ヘテロ環を複数連結した構造(例えば、 $-a-b-$)を一つの単位とする。すなわち、ドナー性の基 $-a-$ とアクセプター性の基 $-b-$ との完全交互共重合体は、置換基が同じである限り、単量体単位 $-a-b-$ の単独重合体とみなすものとする。

[0051] π 電子共役ブロック共重合体において、単量体単位 $-a-b-$ の態様まで含む1種類の単量体単位中の置換基を除く環構造を構成する炭素原子のみの合計数は、6~40であると好ましい。

[0052] 単量体(モノマー)の合成は、公知の反応を用いることができる。例えば、Organometallics, 18, 1453 (1999) (前記式(2))、Macromolecules, 43, 10390 (2010) (前記式(4), (5))、J. Am. Chem. Soc., 130, 12828 (2008) (前記式(6))、J. Am. Chem. Soc., 133, 9638 (2011) (前記式(11), (13), (14))、J. Am. Chem. Soc., 132, 15547 (2010) (前記式(15))などに記載されている。

[0053] 本発明の π 電子共役ブロック共重合体は、重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを構成する各単量体単位の縮合ヘテロ環骨格が同一、つまり主鎖骨格が同一なものである。また、重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを構成する各単量体単位が有する置換基が、互いに異なるものである。縮合ヘテロ環骨格が同一であることで、各ブロック間のHOMO準位が近接するので、有機光電変換素子を作製した際の光電変換特性において、電荷再結合

が著しく抑制される結果、高い光電変換効率を発現させることができる。

[0054] 各単量体単位が有する置換基が互いに異なるとは、各単量体単位において主鎖を構成する縮合ヘテロ環骨格を除いた置換基 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも一部が互いに異なることを指す。例えば、前記単量体単位 $-a-b-$ のうち $-a-$ または $-b-$ が有する置換基のいずれかが異なるか、または双方の置換基が異なっていればよい。

[0055] 各単量体単位が有する置換基が互いに異なる具体的な態様の一例として、置換基の炭素数の差が4以上であるものが挙げられる。つまり、 π 電子共役ブロック共重合体を構成する重合体ブロックAの単量体単位に含まれる置換基の炭素数の総和と、重合体ブロックBの単量体単位に含まれる置換基の炭素数の総和の差が4以上であることを意味する。炭素数の差が4以上であることで、側鎖の秩序性が乱れ、短鎖置換基を有する重合体ブロック側の空隙に電子受容性材料が収まりやすくなり、混合性を向上させることができる。単量体単位に含まれる置換基のうちいずれか1つを比較したとき、炭素数の最大の差が4以上であることも好ましい態様の一つである。

[0056] また、各単量体単位が有する置換基が互いに異なる具体的な態様の一例として、該単量体単位が有する置換基が分岐状のものか直鎖状のもので異なるものが挙げられる。つまり、 π 電子共役ブロック共重合体を構成する重合体ブロックAと重合体ブロックBとの互いに異なる置換基を比べたとき、一方の重合体ブロックが有する置換基が直鎖状のアルキル基またはアルコキシ基であり、他方の重合体ブロックが有する置換基が分岐状のアルキル基またはアルコキシ基であることを意味する。

[0057] また、各単量体単位が有する置換基が互いに異なる具体的な態様の一例として、該単量体単位の有する置換基がヘテロ原子を含むものか含まないものの相異が挙げられる。つまり、 π 電子共役ブロック共重合体を構成する重合体ブロックAと重合体ブロックBとの互いに異なる置換基を比べたとき、例えば、重合体ブロックAの有する置換基がアルキル基であり、重合体ブロックBにおいてそれと対応する位置に存在する置換基がヘテロ原子を含む置

換基、具体的には、ハロゲン置換アルキル基、アルコキシ基、エステル基、アルキルカルボニル基、チオール基、アミノ基、ヘテロアリール基などである場合である。ヘテロ原子を含む置換基を有することで、側鎖の秩序性が乱れ、ヘテロ原子の寄与によって極性が変化することで、電子受容性材料との混合性を向上させることができる。ヘテロ原子とは有機化合物中において、炭素原子、水素原子とは異なる原子を指し、ハロゲン原子、酸素原子、硫黄原子、ケイ素原子、窒素原子などが挙げられるが、この中でも酸素原子、ハロゲン原子が好ましい。使用できるハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子があるが、特にフッ素原子が好ましい。

[0058] 本発明の π 電子共役ブロック共重合体においては、重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを構成する各単量体単位のアが有する置換基が互いに異なるものがより好ましい。また、重合体ブロックAを構成する単量体単位が炭素数6～18で直鎖状のアルキル基またはアルコキシ基を有し、重合体ブロックBを構成する単量体単位が炭素数3～18で分岐状または環状のアルキル基、アルコキシ基、またはヘテロアリール基を有するものが特に好ましい。

[0059] 炭素数6以上の直鎖状のアルキル基またはアルコキシ基を有する重合体ブロックAは、主骨格の π 平面のスタックを促進する結果、有機光電変換素子の光電変換活性層において、電荷（特に正孔）の移動に有利な π 電子共役ポリマーの純粋なドメインを形成する。一方、炭素数3以上の分岐状または環状のアルキル基、アルコキシ基、またはヘテロアリール基を有する重合体ブロックBは、側鎖の立体障害によって主骨格の π 平面を乱す結果、有機光電変換素子の光電変換活性層において、電子受容性材料とよく混合し、光電変換素子過程において電荷分離を起こすために必要な電子供与性材料と電子受容性材料との界面積（P/N界面積）を増大し、光電変換特性を飛躍的に向上させることができる。

[0060] 本発明の π 電子共役ブロック共重合体は前記の機能を併せ持つ2種類の π 電子共役重合体ブロック共重合体として連結していることではじめて高い

光電変換効率の発現に寄与することができる。前記の機能を併せ持つ2種類の π 電子共役重合体を混合した場合には、お互いの成分が別々に相分離し、肥大化した相分離ドメインを形成するため、光電変換特性に優れる光電変換活性層を得ることはできない。即ち、ブロック共重合体であることで前記二つの機能を併せ持ちながら、二種類のブロックがお互いに束縛されているために相分離構造の肥大化が抑制され、高い電荷移動度とP/N界面積とを併せ持つ結果、高い光電変換特性を発現することができる。

[0061] 本発明の π 電子共役ブロック共重合体の数平均分子量は、加工性、結晶性、溶解性、光電変換特性などの観点から1,000~500,000g/molが好ましく、5,000~200,000g/molの範囲であるのがより好ましい。数平均分子量が高すぎると溶解性が低下し、薄膜などの加工性が低下し、数平均分子量が低すぎると結晶性、膜の安定性、光電変換特性などが低下する。ここで、数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと称することがある）によるポリスチレン換算の分子量を意味する。本発明の π 電子共役ブロック共重合体の数平均分子量はテトラヒドロフラン（THF）、クロロホルム、ジメチルホルムアミド（DMF）などの溶媒を用いた通常のGPCにより数平均分子量を求めることができる。しかしながら、本発明の π 電子共役ブロック共重合体は室温付近の溶解性が低いものもあり、このような場合はジクロロベンゼンやトリクロロベンゼンなどを溶媒とする高温GPCクロマトグラフィーにより数平均分子量を求めてもよい。

[0062] 本発明の π 電子共役ブロック共重合体を構成する重合体ブロックは、単一の単量体単位から構成されていてもよく、複数の単量体単位を有するランダム共重合ブロックであってもよい。前記重合体ブロックAおよび／または前記重合体ブロックBが、前記式（1）で表される単量体単位を少なくとも2種類有し、各単量体単位の縮合ヘテロ環骨格が同一であるランダム共重合体である場合、側鎖の秩序性が乱れる結果、電子受容性材料との混合性が向上するため光電変換効率がより向上する。中でも、重合体ブロックBがランダム

ム共重合体であるのが好ましい。

[0063] 本発明の π 電子共役ブロック共重合体は、必要に応じて他の π 電子共役重合体との連結体、すなわちブロック共重合体、グラフト共重合体、デンドリマーを形成していてもよい。他の π 電子共役重合体との連結体にする事で、電子受容性成分との混和性を有する部分と電子受容性成分との混和性を有さない部分とを相分離させ、光電変換素子の特性に優れたモルフォロジを形成することが可能である。

[0064] 本発明の π 電子共役ブロック共重合体に含まれる重合体ブロックAと重合体ブロックBとの連結構造は特に限定されるものではない。連続して連結される構造としては、例えば、A-B型ジブロック共重合体もしくはB-A型ジブロック共重合体、A-B-A型トリブロック共重合体もしくはB-A-B型トリブロック共重合体、A-B-A-B型テトラブロック共重合体もしくはB-A-B-A型テトラブロック共重合体、A-B-A-B-AもしくはB-A-B-A-B型ペンタブロック共重合体などが挙げられる。これらのブロック共重合体は、各単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0065] 重合体ブロックAと重合体ブロックBとの重量比は、99:1~1:99であるのが好ましく、95:5~5:95であるのがより好ましい。重合体ブロックAまたは重合体ブロックBの重量比が小さすぎると光電変換効率が十分に高められないことがあるため、より好ましくは90:10~10:90である。

[0066] 本発明の π 電子共役ブロック共重合体は、重合体ブロックAや重合体ブロックBとは異なる任意の重合体ブロックCを含んでいてもよい。そのような他の重合体ブロックCとしては、例えば、-a-単位の単独ブロック、-b-単位の単独ブロック、またはそれ以外の単環もしくは縮環（ヘテロ）アリーレン基を含む成分を単量体単位とするブロックなどが挙げられる。また、非 π 電子共役重合体を他の重合体ブロックCとして含んでいてもよい。当該ブロックを構成する単量体としては、例えば、芳香族ビニル系化合物（スチ

レン、クロロメチルスチレン、ビニルピリジン、ビニルナフタレンなど）、
（メタ）アクリル酸エステル（（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルなど）、ビニルエステル（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど）、 α -ヒドロキシ酸（乳酸、グリコール酸など）などが挙げられる。

[0067] 本発明の π 電子共役ブロック共重合体が重合体ブロックCを含む場合の構造としては、重合体ブロックAおよび重合体ブロックBが連続して連結されている構造として、例えば、A-B-C型トリブロック共重合体、B-A-C型トリブロック共重合体などが挙げられる。重合体ブロックAおよび重合体ブロックBが非連続に連結されている構造とは、重合体ブロックCが重合体ブロックAおよび重合体ブロックBの間に挿入された構造を指し、例えば、A-C-B型トリブロック共重合体、B-C-A型トリブロック共重合体などが挙げられる。

[0068] 本発明の π 電子共役ブロック共重合体が重合体ブロックCを含む場合、ブロック共重合体に占める重合体ブロックCの割合は40質量%以下であることが好ましい。重合体ブロックCは非 π 電子共役重合体であって光電変換に寄与しないことを考慮すると、30質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることがより一層好ましい。

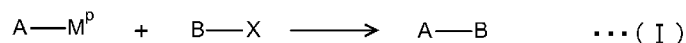
[0069] 本発明の π 電子共役ブロック共重合体の製造方法の例として、各反応工程および製造方法を詳細に説明する。

[0070] π 電子共役ブロック共重合体を製造する第一の方法としては、重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを別々に合成しておき、それらを連結する方法（以下、「連結法」と称することがある）がある。第二の方法としては、重合体ブロックAまたは重合体ブロックBの存在下に、それぞれ他方を重合する方法（以下、「マクロイニシエーター法」と称することがある）がある。連結法およびマクロイニシエーター法は合成する π 電子共役ブロック共重合体によって最適な方法が使用できる。

[0071] 連結法により π 電子共役ブロック共重合体を製造する場合、下記反応式（

Ⅰ) で表されるように、あらかじめ製造した重合体ブロック A を有する化合物 $A-M^p$ と、あらかじめ製造した重合体ブロック B を有する化合物 $B-X$ とを、触媒存在下でカップリング反応を行うことにより製造することができる。ここで、 X および M^p は重合体ブロックの末端官能基である。

[0072] [化9]



(Ⅰ) 式中、 A および B は重合体ブロックを表し、 X はハロゲン原子、 M^p はボロン酸、ボロン酸エステル、 $-MgX$ 、 $-ZnX$ 、 $-SiX_3$ または $-SnRa_3$ (但し、 Ra は炭素数 1~4 の直鎖アルキル基) を表す。

[0073] 重合体ブロック A、重合体ブロック B は、末端置換基が入れ替わっていてもよく、下記反応式 (Ⅱ) で表されるように、重合体ブロック B を有する化合物 $B-M^p$ と重合体ブロック A を有する化合物 $A-X$ とを触媒存在下でカップリング反応を行うことにより製造することもできる。

[化10]



式 (Ⅱ) 中、 A 、 B 、 X および M^p は前記と同義である。

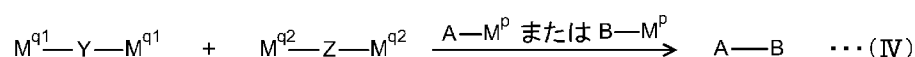
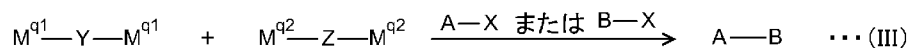
[0074] 次にマクロイニシエーター法について説明する。マクロイニシエーター法は、重合体ブロック A を有する化合物 $A-X$ または $A-M^p$ を重合体ブロック B の重合初期、または重合中期に共存させて重合体ブロック B の重合を行う手法である。なお、重合体ブロック B を有する化合物 $B-X$ または $B-M^p$ を重合体ブロック A の重合初期、または重合中期に共存させて重合体ブロック A の重合を行ってもよく、目的とする π 電子共役ブロック共重合体により最適な順番が選択できる。

[0075] より詳細に説明するならば、下記反応式 (Ⅲ) に従い重合体ブロック A を有する化合物 $A-X$ および触媒の存在下で、重合体ブロック B の単量体である $M^{q1}-Y-M^{q1}$ と $M^{q2}-Z-M^{q2}$ とを反応させ、カップリング反応によって重合体ブロック A の末端と重合体ブロック B の単量体または重合体ブロッ

ク B とを重合中に結合させることで、本発明の π 電子共役ブロック共重合体を得ることができる。また、下記反応式 (IV) に従い重合体ブロック A を有する化合物 $A-M^p$ および触媒の存在下で、重合体ブロック B の単量体である $M^{q1}-Y-M^{q1}$ と $M^{q2}-Z-M^{q2}$ とを反応させ、カップリング反応によって重合体ブロック A の末端と重合体ブロック B の単量体または重合体ブロック B とを重合中に結合させることで、本発明の π 電子共役ブロック共重合体を得ることができる。

[0076] 同様に、式 (III) に従い重合体ブロック B を有する化合物 $B-X$ および触媒の存在下で、重合体ブロック A の単量体である $M^{q1}-Y-M^{q1}$ と $M^{q2}-Z-M^{q2}$ とを反応させ、カップリング反応によって重合体ブロック B の末端と重合体ブロック A の単量体または重合体ブロック A とを重合中に結合させることで、本発明の π 電子共役ブロック共重合体を得ることができる。また、式 (IV) に従い重合体ブロック B を有する化合物 $B-M^p$ および触媒の存在下で、重合体ブロック A の単量体である $M^{q1}-Y-M^{q1}$ と $M^{q2}-Z-M^{q2}$ とを反応させ、カップリング反応によって重合体ブロック B の末端と重合体ブロック A の単量体または重合体ブロック A とを重合中に結合させることで、本発明の π 電子共役ブロック共重合体を得ることができる。なお、Y および Z は本発明の π 電子共役ブロック共重合体の単量体単位の少なくとも一部を構成するヘテロアリール骨格を示し、例えば、前記式 (1) ~ (17) で表されるいずれかの基を有するヘテロアリール骨格である。

[0077] [化11]

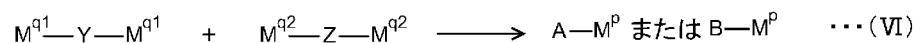
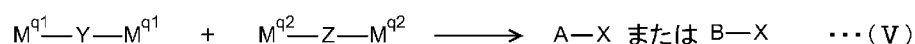


[0078] 式 (III) および式 (IV) 中、A、B、X および M^p は前記と同義である。 M^{q1} 、 M^{q2} は同一でなくそれぞれ独立してハロゲン原子、またはボロン酸、ボロン酸エステル、 $-MgX$ 、 $-ZnX$ 、 $-SiX_3$ もしくは $-SnRa_3$ (但し、 Ra は炭素数 1 ~ 4 の直鎖アルキル基、X は前記同様) である。つまり M

q^1 がハロゲン原子の場合、 M^{q^2} はボロン酸、ボロン酸エステル、 $-MgX$ 、 $-ZnX$ 、 $-SiX_3$ または $-SnRa_3$ であり、逆に M^{q^2} がハロゲン原子の場合、 M^{q^1} はボロン酸、ボロン酸エステル、 $-MgX$ 、 $-ZnX$ 、 $-SiX_3$ または $-SnRa_3$ となる。YおよびZは本発明の π 電子共役ブロック共重合体の単量体単位の少なくとも一部を構成するヘテロアリアル骨格を示し、前記反応式の生成物であるA-Bは、YおよびZの共重合体を含むブロック共重合体である。

[0079] 重合体ブロックAを有する化合物A-XまたはA- M^p 、重合体ブロックBを有する化合物B-XまたはB- M^p の製造方法について説明する。下記式(V)および(VI)に従い触媒の存在下で単量体である $M^{q^1}-Y-M^{q^1}$ と $M^{q^2}-Z-M^{q^2}$ とを反応させ、カップリング反応によってこれらの化合物を製造することができる。

[0080] [化12]



[0081] このように製造した場合、化合物A-X、A- M^p 、B-XおよびB- M^p が有する、Xまたは M^p は重合体ブロックAまたは重合体ブロックBの末端官能基となり、通常は単量体である $M^{q^1}-Y-M^{q^1}$ と $M^{q^2}-Z-M^{q^2}$ に由来する官能基となる。

[0082] 重合体ブロックAまたは重合体ブロックBは化合物 $M^{q^1}-Y-M^{q^1}$ と化合物 $M^{q^2}-Z-M^{q^2}$ と式 A_r-M_r で表される化合物（以下、末端封止剤と称することがある）とを用いてカップリング反応を行うことにより製造することも可能である。但し、 A_r はアリアル基、 M_r は M^p またはXを表し、 M^p およびXは前記と同義である。こうすることで化合物A-X、化合物A- M^p のように重合体ブロックAの片方の末端基のみに連結のための官能基を導入しやすくなる。

[0083] 化合物A-X、A- M^p 、B-XおよびB- M^p が有する、Xまたは M^p は重

合体ブロックAまたは重合体ブロックBの単量体である $M^{q1}-Y-M^{q1}$ と $M^{q2}-Z-M^{q2}$ とに由来する官能基であってもよく、重合体ブロックAまたは重合体ブロックBの単量体とは異なるリンカー化合物 M^r-Q-M^r に由来する官能基であってもよい。但し、Qはアリーレン基、 M^r は M^p またはXを表し、 M^p およびXは前記と同義である。

[0084] Qとしては反応性と入手容易性の観点より単環の2価アリーレンであることが好ましく、さらに置換基を有してもよい2価のチオフェンまたはベンゼンであることが好ましい。具体的な例としては、2,5-ジブロモチオフェン、2,5-ビス(トリメチルスズ)チオフェン、2,5-チオフェンジボロン酸、2,5-ビス(3,3,4,4-テトラメチル-2,5,1-ジオキサボロラン-1-イル)チオフェン、p-ジブロモベンゼン、p-ビス(トリメチルスズ)ベンゼン、p-ベンゼンジボロン酸、p-ビス(3,3,4,4-テトラメチル-2,5,1-ジオキサボロラン-1-イル)ベンゼンなどが挙げられる。

[0085] 前記式(V)および式(VI)に従い化合物 $A-X$ または $A-M^p$ 、化合物 $B-X$ または $B-M^p$ を製造する場合、単量体である $M^{q1}-Y-M^{q1}$ と $M^{q2}-Z-M^{q2}$ のどちらか一方を過剰に仕込むことによって末端官能基としてXまたは M^p どちらかを優先的に導入することが可能である。但し、 $M^{q1}-Y-M^{q1}$ と $M^{q2}-Z-M^{q2}$ のどちらか一方を過剰に入れすぎると重合が進行しなくなるため、 $M^{q1}-Y-M^{q1}$ と $M^{q2}-Z-M^{q2}$ のモル比を0.5~1.5、より好ましくは0.7~1.3の範囲にすることが好ましい。

[0086] 以上の方法に加え、単量体である $M^{q1}-Y-M^{q1}$ と $M^{q2}-Z-M^{q2}$ の重合初期、中期または後期にリンカー化合物 M^r-Q-M^r を過剰に投入することで、重合体ブロックAまたは重合体ブロックBの末端にリンカー化合物を優先的に導入することもできる。リンカー化合物の投入量は重合中の重合体ブロックAまたは重合体ブロックBの数平均分子量(M_n)から計算される末端官能基量の1.5倍当量以上、好ましくは2倍当量以上、より好ましくは5倍当量以上である。

[0087] 前記の各製造方法において用いられる触媒について説明する。触媒としては、遷移金属の錯体を好適に用いることができ、例えば、周期表（18族長周期型周期表）の3～10族、中でも8～10族に属する遷移金属の錯体が挙げられる。具体的には、公知のNi, Pd, Ti, Zr, V, Cr, Co, Feなどの錯体が挙げられる。中でも、Ni錯体やPd錯体がより好ましい。また、使用する錯体の配位子としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ t -ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス（2-メチルフェニル）ホスフィンなどの単座ホスフィン配位子；ジフェニルホスフィノメタン（dppm）、1, 2-ジフェニルホスフィノエタン（dpppe）、1, 3-ジフェニルホスフィノプロパン（dppp）、1, 4-ジフェニルホスフノブタン（pddb）、1, 3-ビス（ジシクロヘキシルホスフィノ）プロパン（dcpdp）、1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン（dppf）、2, 2-ジメチル-1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパンなどの二座ホスフィン配位子；テトラメチルエチレンジアミン、ビピリジン、アセトニトリルなどの含窒素系配位子などが含有されていることが好ましい。

[0088] なお、触媒の使用量は製造する π 電子共役ブロック共重合体の種類によって異なるが、単量体に対して0.001～0.1モルが好ましい。触媒が多すぎると得られる重合体の分子量低下の原因となり、また経済的にも不利である。一方、少なすぎると反応速度が遅くなり、安定した生産が困難になる。

[0089] 本発明の π 電子共役ブロック共重合体は溶媒の存在下で製造することが好ましい。製造に用いることができる溶媒は製造する π 電子共役ブロック共重合体の種類によって使い分ける必要があるが、一般的に市販されている溶媒を選択することができる。例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、 t

ーブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、ジフェニルエーテルなどのエーテル系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族または脂環式飽和炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化アルキル系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族ハロゲン化アリール系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、水ならびにこれらの混合物などが挙げられる。かかる有機溶媒の使用量としては製造する π 電子共役ブロック共重合体の単量体に対して1～1000重量倍の範囲であることが好ましく、得られる連結体の溶解度や反応液の攪拌効率の観点からは10重量倍以上であることが好ましく、反応速度の観点からは100重量倍以下であることが好ましい。

[0090] 本発明において、重合温度は製造する π 電子共役ブロック共重合体の種類によって異なるが、通常-80～200℃の範囲で実施される。本発明において、反応系の圧力は特に限定されないが、0.1～10気圧が好ましい。通常1気圧前後で反応を行なう。また、反応時間は製造する π 電子共役ブロック共重合体によって異なるが、通常20分～100時間である。

[0091] 得られる π 電子共役ブロック共重合体は、例えば、再沈殿、加熱下での溶媒除去、減圧下での溶媒除去、水蒸気による溶媒の除去（スチームストリッピング）などのような、 π 電子共役ブロック共重合体を溶液から単離する際の通常の操作によって、反応混合液から分離、取得することができる。また得られた粗生成物はソックスレー抽出器を用いて一般的に市販されている上記の溶媒を用いて洗浄または抽出することで精製することができる。

[0092] 得られる π 電子共役ブロック共重合体は、例えば、再沈殿、加熱下での溶媒除去、減圧下での溶媒除去、水蒸気による溶媒の除去（スチームストリッピング）などの、 π 電子共役ブロック共重合体を溶液から単離する際の通常の操作によって、副生成物と分離、取得することができる。

[0093] π 電子共役ブロック共重合体は、末端基として、ハロゲン原子、トリアル

キルスズ基、ボロン酸基、ボロン酸エステル基などのカップリング残基、またはそれらの原子もしくは基が脱離した水素原子を有していてもよく、さらにこれらの末端基が臭化ベンゼンなどの芳香族ハロゲン化物や、芳香族ボロン酸化合物などからなる末端封止剤で置換された末端構造であってもよい。

[0094] なお本発明の効果を損なわない限り、前記の方法により製造された π 電子共役ブロック共重合体にホモポリマーが残留していてもよい。残留成分は70%以下であるのが好ましい。

[0095] 本発明の π 電子共役ブロック共重合体は、電子受容性材料との組成物とすることにより光電変換素子の光電変換活性層に用いることができる。該組成物を構成する電子受容性材料は、 n 型半導体特性を示す有機材料であれば特に限定されないが、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)、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 (NTCDI, $C_{28}H_{18}$)、2-(4-ビフェニル)-5-(4-*t*-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールや2, 5-ジ(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾールなどのオキサゾール誘導体、3-(4-ビフェニル)-4-フェニル-5-(4-*t*-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾールなどのトリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、 C_{60} または C_{70} などのフラーレン誘導体、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。これらはそれぞれ単体で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。これらの中でも、安定且つキャリア移動度に優れる n 型半導体という観点からフラーレン誘導体が好ましく用いられる。

[0096] 前記 n 型有機半導体として好適に用いられるフラーレン誘導体は、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{90} 、 C_{94} を始めとする無置換のものと、[6, 6]-フェニル C_{61} ブチリックアシッドメチルエステル (PC₆₁BM)、[5, 6]-フェニル C_{61} ブチリックアシッドメチルエステル、[6

、 6]-フェニル C_{61} ブチリックアシッド n -ブチルエステル、 $[6, 6]$ -フェニル C_{61} ブチリックアシッド i -ブチルエステル、 $[6, 6]$ -フェニル C_{61} ブチリックアシッドヘキシルエステル、 $[6, 6]$ -フェニル C_{61} ブチリックアシッドドデシルエステル、 $[6, 6]$ -ジフェニル C_{62} ビス（ブチリックアシッドメチルエステル）（ $bis-PC_{62}BM$ ）、 $[6, 6]$ -フェニル C_{71} ブチリックアシッドメチルエステル（ $PC_{71}BM$ ）、 $[6, 6]$ -ジフェニル C_{72} ビス（ブチリックアシッドメチルエステル）（ $bis-PC_{72}BM$ ）、インデン C_{60} -モノ付加体、インデン C_{60} -ビス付加体、インデン C_{70} -モノ付加体、インデン C_{70} -ビス付加体をはじめとする置換誘導体などが挙げられる。

[0097] 前記フラーレン誘導体は単独またはそれらの混合物として用いることができる。有機溶媒に対する溶解性の観点から、 $PC_{61}BM$ 、 $bis-PC_{62}BM$ 、 $PC_{71}BM$ 、 $bis-PC_{72}BM$ 、インデン C_{60} -モノ付加体、インデン C_{60} -ビス付加体、インデン C_{70} -モノ付加体、インデン C_{70} -ビス付加体が好適に用いられる。さらにこれらの中で、光吸収の観点からは、 $PC_{71}BM$ 、 $bis-PC_{72}BM$ 、インデン C_{70} -モノ付加体、インデン C_{70} -ビス付加体が、製造コストの観点からは、 $PC_{61}BM$ 、 $bis-PC_{62}BM$ 、インデン C_{60} -ビス付加体がより好適に用いられる。

[0098] 本発明の光電変換素子は、前記 π 電子共役ブロック共重合体および電子受容性材料を含む組成物からなり、当該組成物で製膜された有機薄膜が光電変換活性層として機能することで発電することができる。

[0099] 本発明の組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲において、界面活性剤やバインダー樹脂、フィラーなどの他の成分を含んでもよい。

[0100] 本発明の組成物中の電子受容性材料の割合は、 π 電子共役ブロック共重合体 100 重量部に対して、 $10 \sim 1000$ 重量部であることが好ましく、 $50 \sim 500$ 重量部であることがより好ましい。

[0101] π 電子共役ブロック共重合体および電子受容性材料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、溶液とする方法が挙げられる。

[0102] 溶媒としては特に限定されないが、 π 電子共役ブロック共重合体、電子受容性材料のそれぞれについて２０℃における溶解度が１ｍｇ／ｍＬ以上の溶媒を用いることが有機薄膜製膜上の観点より好ましい。１ｍｇ／ｍＬ未満の溶解度である場合には、均質な有機薄膜を作製することが困難であり、本発明の組成物を得ることができない。さらに、有機薄膜の膜厚を任意に制御する観点からは、 π 電子共役ブロック共重合体、電子受容性材料のそれぞれについて、２０℃における溶解度が３ｍｇ／ｍＬ以上の溶媒を用いることがより好ましい。また、これら溶媒の沸点は、室温から２００℃の範囲にあるものが製膜性および後述する製造プロセスの観点より好ましい。

[0103] 前記の溶媒としては、テトラヒドロフラン、１，２－ジクロロエタン、シクロヘキサン、クロロホルム、ブromoホルム、ベンゼン、トルエン、*o*－キシレン、*m*－キシレン、クロロベンゼン、ブromoベンゼン、ヨードベンゼン、*o*－ジクロロベンゼン、アニソール、メトキシベンゼン、トリクロロベンゼン、ピリジンなどが挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、２種類以上混合して用いてもよいが、特に π 電子共役ブロック共重合体および電子受容性材料の溶解度が高い*o*－キシレン、クロロベンゼン、*o*－ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ブromoベンゼン、ヨードベンゼン、クロロホルムおよびこれらの混合物が好ましい。より好ましくは*o*－キシレン、クロロベンゼン、*o*－ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンおよびこれらの混合物が用いられる。

[0104] 前記の溶液には π 電子共役ブロック共重合体および電子受容性材料以外に沸点が溶媒より高い添加物を含んでもよい。添加物を含有させることによって有機薄膜を製膜する過程において、 π 電子共役ブロック共重合体および電子受容性材料の微細且つ連続した相分離構造が形成されるため、光電変換効率に優れる活性層を得ることが可能となる。オクタンジチオール（沸点：２７０℃）、ジブromoオクタン（沸点：２７２℃）、ジヨードオクタン（沸点

：327℃）、ジヨードヘキサン（沸点：142℃[10mmHg]）、ジヨードブタン（沸点：125℃[12mmHg]）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（沸点：162℃）、N-メチル-2-ピロリドン（沸点：229℃）、1-または2-クロロナフタレン（沸点：256℃）などが例示される。これらの中で、光電変換効率に優れる光電変換素子を得るという観点から、オクタンジチオール、ジブロモオクタン、ジヨードオクタン、1-または2-クロロナフタレンが好ましく用いられる。

[0105] 本発明で用いる添加物の添加量は、 π 電子共役ブロック共重合体および電子受容性材料が析出せず、均一な溶液を与えるものであれば特に限定されないが、溶媒に対して体積分率で0.1～20%であることが好ましい。添加物の添加量が0.1%よりも少ない場合は微細且つ連続した相分離構造が形成されるに十分な効果を得ることができず、20%よりも多い場合は、溶媒および添加物の乾燥速度が遅くなり、均質な有機薄膜を得ることが困難となる。より好ましくは0.5～10%の範囲である。

[0106] 光電変換活性層の膜厚は、通常、1nm～1 μ mであり、好ましくは2～1000nmであり、より好ましくは5～500nmであり、さらに好ましくは20～300nmである。膜厚が薄すぎると光が十分に吸収されず、逆に厚すぎるとキャリアが電極へ到達し難くなる。

[0107] π 電子共役ブロック共重合体および電子受容性材料を含有する溶液を基板または支持体へ塗工する場合の方法は特に制限されず、液状の塗工材料を用いる従来から知られている塗工方法のいずれもが採用できる。例えば、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、インクジェット法、エアロゾルジェット法、スピンのコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法、スリットダイコーター法、グラビアコーター法、スリットリバーコート法、マイクログラビア法、コンマコーター法などの塗工方法を採用することができ、塗膜厚さ制御や配向制御など、得ようとする塗膜特性に応じて塗布方法を選択すればよい。

- [0108] 前記光電変換活性層は、さらに必要に応じて熱または溶媒アニールを行ってもよい。アニール処理を施すことで、光電変換活性層材料の結晶性と、p型有機半導体とn型有機半導体との相分離構造を変化させ、光電変換特性に優れる素子を得ることができる。尚、このアニール処理は、負極の形成後に行ってもよい。
- [0109] 前記の熱アニールは、前記光電変換活性層を製膜した基板を所望の温度で保持して行う。熱アニールは減圧下または不活性ガス雰囲気下で行ってもよく、好ましい温度は40℃～150℃、より好ましくは70℃～150℃である。温度が低いと十分な効果が得られず、温度が高すぎると有機薄膜が酸化および／または分解し、十分な光電変換特性を得ることができない。
- [0110] 前記の溶媒アニールは、前記光電変換活性層を製膜した基板を溶媒雰囲気下で所望の時間保持することで行う。このときのアニール溶媒は特に限定されないが、前記光電変換活性層に対する良溶媒であることが好ましい。溶媒アニールは、光電変換活性層を構成する有機半導体組成物を基板上に塗工して、当該組成物中に溶媒が残存した状態で行ってもよい。
- [0111] 本発明の光電変換素子は、少なくとも一方が光透過性を有する一対の電極、つまり正極と負極との間に、前記 π 電子共役ブロック共重合体を含む組成物から得られた有機薄膜である光電変換活性層を有するものである。
- [0112] 光電変換素子は、通常、基板上に形成される。この基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよい。基板の材料としては、例えば、無アルカリガラス、石英ガラス、シリコンなどの無機材料、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など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。不透明な基板の場合には、反対の電極即ち、基板から遠い方の電極が透明または半透明であることが好ましい。透明な基板の場合には、基板に接する方の電極を光透過性を有する電極にしてもよい。基板の膜厚は特に限定されないが、通常1 μ m～10mmの範囲である。

[0113] 前記の光透過性を有する透明または半透明の電極材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜などが挙げられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキシド（ITO）、フッ素・スズ・オキシド（FTO）、アンチモン・スズ・オキシド、インジウム・亜鉛・オキシド（IZO）、ガリウム・亜鉛・オキシド、アルミニウム・亜鉛・オキシド、アンチモン・亜鉛・オキシドからなる導電性材料を用いて作製された膜や、金、白金、銀、銅の極薄膜が用いられ、ITO、FTO、IZO、酸化スズが好ましい。電極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法などが挙げられる。また、透明な電極材料として、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

[0114] 対向電極材料としては、公知の金属、導電性高分子などを用いることができ、光透過性を有さなくてもよく、透明または半透明であってもよい。好ましくは一对の電極のうち、一方の電極は仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち2つ以上の合金、またはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物などが用いられる。合金の例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウム合金などが挙げられる。

[0115] 本発明の光電変換素子に用いる電極は、一方に仕事関数の大きな導電性素材、もう一方に仕事関数の小さな導電性素材を使用することが好ましく、こ

のとき、仕事関数の大きな導電性素材を用いた電極は正極となり、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。

[0116] 本発明の光電変換素子は、必要に応じて正極と光電変換活性層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、p型半導体特性を有するものであれば特に限定されないが、ポリチオフェン系重合体、ポリアニリン系重合体、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、酸化モリブデン、酸化亜鉛、酸化バナジウムなどの金属酸化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1～600nmの厚さが好ましく、より好ましくは20～300nmである。

[0117] 本発明の光電変換素子は、必要に応じて負極と活性層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は、n型半導体特性を有するものであれば特に限定されないが、上述の電子受容性有機材料 (NTCDA、PTCDA、NTCDI- C_8H 、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、フラーレン誘導体、CNT、CN-PPV など) およびポリフルオレンなどが好ましく用いられる。電子輸送層は0.1～600nmの厚さが好ましく、より好ましくは0.5～100nmである。

[0118] 正極と活性層の間に正孔輸送層を作製する場合、例えば溶媒に可溶性導電性高分子の場合には浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、インクジェット法、エアロゾルジェット法、スピコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法、スリットダイコーター法、グラビアコーター法、スリットリバーコート法、マイクログラビア法、コンマコーター法などで塗布することができる。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蒸着法を適用することが好ましい。電子輸送層についても同様にして作製することができる。

[0119] 本発明の光電変換素子は必要に応じ、電極と光電変換活性層と電極との間に電荷移動を円滑にするバッファ層として金属フッ化物を設けてもよい。金属フッ化物としては、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化セシウムなどが挙げられるが、特にフッ化リチウムが好ましく用いられる。バッファ層は0.05 nmから50 nmの厚さが好ましく、0.5 nmから20 nmがより好ましい。これらの金属フッ化物を製膜する方法は特に限定されないが、任意の膜厚を制御する観点から真空蒸着機を用いた蒸着法を適用することが好ましい。

[0120] 本発明の光電変換素子は、タンデム型光電変換素子として用いてもよい。タンデム型光電変換素子は、文献公知の方法、例えば、サイエンス、2007年、第317巻、p. 222に記載の方法を用いて作製することができる。具体的には、電荷再結合層を、長波長側（～1100 nm）まで光吸収し光電変換可能な光電変換活性層（I）と紫外～可視光領域（190～700 nm）の光電変換が可能な光電変換活性層（II）とで挟み込んだ構造が挙げられる。この光電変換活性層（I）と光電変換活性層（II）との接続順は逆であってもよい。

[0121] 電荷再結合層とは、正極側の光電変換活性層で生じた電子と、負極側の光電変換活性層で生じた正孔とを再結合させる働きをする。各光電変換活性層で電荷分離して生じた正孔および電子は、光電変換活性層中の内部電場によってそれぞれ正極と負極方向へと移動する。このとき、正極側の光電変換活性層で生じた正孔および負極側の光電変換活性層で生じた電子はそれぞれ正極および負極へ取り出され、正極側の光電変換活性層で生じた電子および負極側の光電変換活性層で生じた正孔が再結合することによって、各光電変換活性層が電氣的に直列に接続された電池として機能し開放電圧が増大する。

[0122] 電荷再結合層は、複数の光電変換活性層が光吸収できるようにするため、光透過性を有することが好ましい。また、電荷再結合層は、十分に正孔と電子とが再結合するように設計されていればよいので、必ずしも膜である必要はなく、例えば、光電変換活性層上に一様に形成された金属クラスターであってもかまわない。従って、該電荷再結合層には、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、アルミニウムなどからなる数 nm 以下程度の光透過性を有する非常に薄い金属膜や金属クラスター（合金を含む）、ITO、IZO、AZO、GZO、FTO、酸化チタンや酸化モリブデンなどの光透過性の高い金属酸化物膜およびクラスター、PSS が添加された PEDOT などの導電性有機材料膜、またはこれらの複合体などが用いられる。例えば、銀を、真空蒸着法を用いて水晶振動子膜厚モニター上で数 nm 以下となるように蒸着すれば、一様な銀クラスターが形成できる。その他にも、酸化チタン膜を形成するならば、例えば、アドバンスド マテリアルズ、2006 年、第 18 巻、p. 572 に記載のゾルゲル法を用いればよい。ITO、IZO などの複合金属酸化物であるならば、スパッタリング法を用いて製膜すればよい。これらの電荷再結合層の形成法や種類は、電荷再結合層形成時の光電変換活性層への非破壊性や、次に積層される光電変換活性層の形成法などを考慮して適宜選択すればよい。

[0123] 本発明の光電変換素子は、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

[0124] 以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0125] なお、前記各工程で得られる材料および下記各工程で製造される材料について、その物性測定は、以下の如くして行った。

[0126] <重量平均分子量 (Mw) ・数平均分子量 (Mn) >

数平均分子量および重量平均分子量は、何れも、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）による測定に基づき、ポリスチレン換算値で求められたものである。特に記載がなければ、GPC装置として、東ソー株式会社製のHLC-8020を用い、カラムとして、東ソー株式会社製のTSK gel

Multipore HZの2本を直列に繋いだものを用いて測定した。カラムおよびインジェクター内の測定温度は40℃とし、溶媒はクロロホルムを用いた。

[0127] <¹H-NMRの測定>

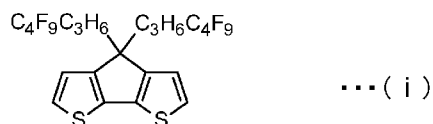
¹H-NMR測定には日本電子株式会社製JNM-EX270FT-NMR装置を用いた。なお、本明細書中、特に記載がなければ¹H-NMRは270 MHz、溶媒はクロロホルム（CDCl₃）であり、室温下で、測定したものである。

[0128] また、本文中において使用される略字の意味は、EtHexおよびHexEtは2-エチルヘキシル基、3-Heptは3-ヘプチル基である。

[0129] （合成例1）

下記化学式（i）で表される4,4-ビス（4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオロヘプチル）シクロペンタ[2,1-b:3,4-b']ジチオフェンを合成した。

[化13]



[0130] 窒素雰囲気下、100 mL三口フラスコにシクロペンタ[2,1-b:3,4-b']ジチオフェン（0.36 g, 2.0 mmol）とテトラヒドロフラン30 mLとを加え0℃以下に冷却した。1.6 Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液（1.38 mL, 2.2 mmol）をゆっくりと滴下し、室温まで昇温した後に1時間攪拌した。再び0℃以下まで冷却し、1-ヨード

ー4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロヘプタン (0.64 g, 2.0 mmol) を加えた後に1時間攪拌した。その後、再度1.6 M のn-ブチルリチウムヘキサン溶液 (1.38 mL, 2.2 mmol) をゆっくりと滴下し、室温まで昇温した後に1時間攪拌した。0℃以下まで冷却し、1-ヨードー4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロヘプタン (0.64 g, 2.0 mmol) を加えた後に1時間攪拌した。反応終了後、飽和食塩水 (100 mL) に注ぎ、酢酸エチル (30 mL × 3) で抽出し、水 (30 mL × 3) で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後に減圧下で溶媒を留去することで得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で精製することにより黄白色固体として前記化学式 (i) で表される4, 4-ビス (4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロヘプチル) シクロペンタ [2, 1-b : 3, 4-b'] ジチオフェン1.06 g (69%) を得た。

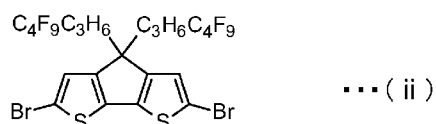
[0131] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記化学式 (i) で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.21$ (d、1H)、6.92 (d、1H)、2.00 – 1.97 (m、4H)、1.87 – 1.84 (m、4H)、1.26 – 1.19 (m、4H)

[0132] (合成例2)

下記化学式 (ii) で表される2, 6-ジブロモー4, 4-ビス (4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロヘプチル) シクロペンタ [2, 1-b : 3, 4-b'] ジチオフェンを合成した。

[化14]



[0133] 窒素雰囲気下、100 mL三口フラスコに前記化学式 (i) で表される化合物 (1.06 g, 1.38 mmol) とテトラヒドロフラン13 mLとを

加え 0℃以下に冷却した。N-ブロモスクシンイミド (0.49 g, 2.76 mmol) をゆっくりと添加し、0℃以下で 1 時間攪拌した後に室温まで昇温した。反応終了後、飽和食塩水 (100 mL) に注ぎ、ヘキサン (30 mL × 3) で抽出し、水 (30 mL × 3) で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後に減圧下で溶媒を留去することで得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で精製することにより黄色固体として前記化学式 (ii) で表される 2, 6-ジブromo-4, 4-ビス (4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロヘプチル) シクロペンタ [2, 1-b : 3, 4-b'] ジチオフエン 0.99 g (77%) を得た。

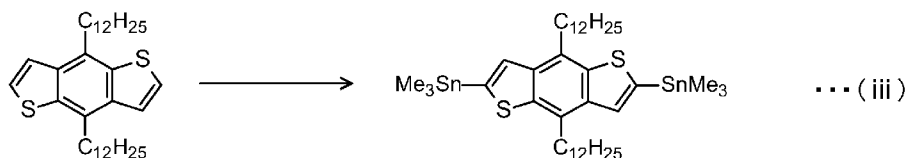
[0134] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記化学式 (ii) で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.94$ (s, 2H)、 $1.96-1.80$ (m, 8H)、 $1.54-1.51$ (m, 4H)、 $1.27-1.15$ (m, 4H)

[0135] (合成例 3)

下記化学式 (iii) で表される 2, 6-ビス (トリメチルチン) -4, 8-ジドデシルベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ジチオフエンは、J. Am. Chem. Soc., 131, 7792 (2009) に記載されている方法と同様にして、4, 8-ジドデシルベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ジチオフエンから合成した。

[化15]



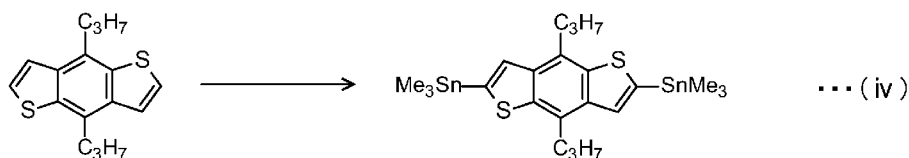
[0136] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記化学式 (iii) で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.49$ (s, 2H)、 3.20 (t, 4H)、 1.83 (m, 4H)、 $1.54-1.22$ (m, 36H)、 0.88 (t, 6H)、 0.45 (s, 18H)

[0137] (合成例4)

下記化学式 (iv) で表される 2, 6-ビス (トリメチルチン) -4, 8-ジプロピルベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ジチオフェンは、J. Am. Chem. Soc., 131, 7792 (2009) に記載されている方法により、4, 8-ジプロピルベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ジチオフェンから合成した。

[化16]



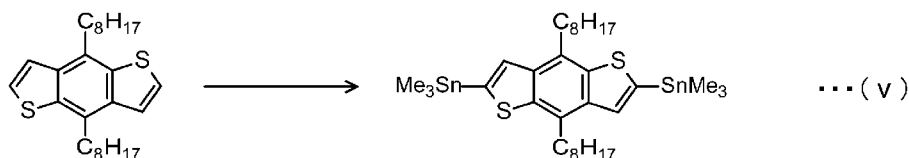
[0138] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記化学式 (iv) で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.50$ (s、2H)、 3.20 (t、4H)、 $1.89 - 1.85$ (m、4H)、 1.06 (t、6H)、 0.45 (s、18H)

[0139] (合成例5)

下記化学式 (v) で表される 2, 6-ビス (トリメチルチン) -4, 8-ジオクチルベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ジチオフェンは、J. Am. Chem. Soc., 131, 7792 (2009) に記載されている方法により、4, 8-ジオクチルベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ジチオフェンから合成した。

[化17]



[0140] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記化学式 (v) で表される構造を支持する。

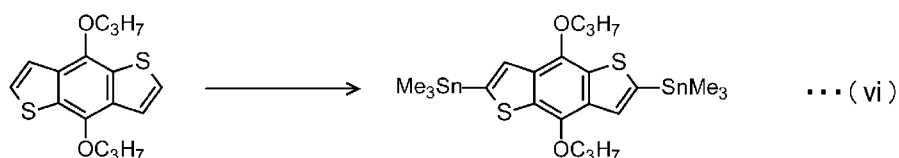
$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.50$ (s、2H)、 3.21 (t、4H)、 $1.54 - 1.21$ (m、20H)、 0.89 (t、6H)、 0.46 (s、18H)

)

[0141] (合成例6)

下記化学式 (vi) で表される 2, 6-ビス (トリメチルチン) -4, 8-ビス (プロピルオキシ) ベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ジチオフェンは、J. Am. Chem. Soc., 131, 7792 (2009) に記載されている方法により、4, 8-ビス (プロピルオキシ) ベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ジチオフェンから合成した。

[化18]



[0142] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記化学式 (vi) で表される構造を支持する。

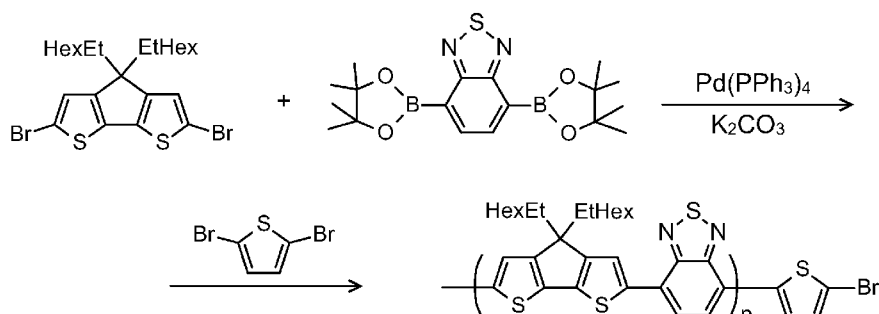
$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.51$ (s、2H)、4.27 (t、4H)、1.95 – 1.88 (m、4H)、1.36 (t、6H)、0.50 – 0.34 (s、18H)

[0143] その他のモノマーの合成方法については、例えば、Adv. Mater., 21, 209 (2009)、Adv. Funct. Mater., 17, 632 (2007)、J. Am. Chem. Soc., 131, 15586 (2009)、J. Am. Chem. Soc., 131, 7792 (2009)、Angew. Chem. Int. Ed., 50, 9697 (2011)、Org. Lett., 6, 3381 (2004)、Nat. Chem., 1, 657 (2009) などに記載されている。

[0144] (重合例1)

下記反応式に従い重合体ブロック B1 の合成を行った。

[化19]



[0145] 窒素雰囲気下、100 mL三口フラスコに、重合体ブロックB1を構成する単量体である2,6-ジブロモ-4,4'-ビス(2-エチルヘキシル)-シクロペンタ[2,1-b:3,4-b']ジチオフェン(1.50 g, 2.68 mmol)および4,7-ビス(3,3,4,4-テトラメチル-2,5,1-ジオキサボロラン-1-イル)ベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾール(1.04 g, 2.68 mmol)を加え、さらにトルエン(50 mL)と、2M炭酸カリウム水溶液(25 mL, 50 mmol)と、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(61.9 mg, 53.5 μmol)と、aliquat 336(2 mg, 4.95 μmol)とを加えた後に80℃で2時間攪拌した。次に、リンカー化合物として2,5-ジブロモチオフェン(1.84 g, 7.6 mmol)を加え、115℃で16時間加熱した。反応終了後、反応溶液をメタノール(500 mL)に注ぎ、析出した固体を濾取し、水(100 mL)と、メタノール(100 mL)で洗浄し、得られた固体を減圧乾燥することで粗生成物を得た。粗生成物を、ソックスレー抽出を用いてアセトン(200 mL)と、ヘキサン(200 mL)で洗浄した後に、クロロホルム(200 mL)で抽出した。得られた溶液を濃縮し、メタノール(500 mL)に注ぎ、析出した固体を濾取した後に減圧乾燥することで黒紫色の固体として重合体ブロックB1(1.06 g)を得た。得られた重合体ブロックB1の重量平均分子量(Mw)は44,300、数平均分子量(Mn)は20,100、多分散度は2.2であった。

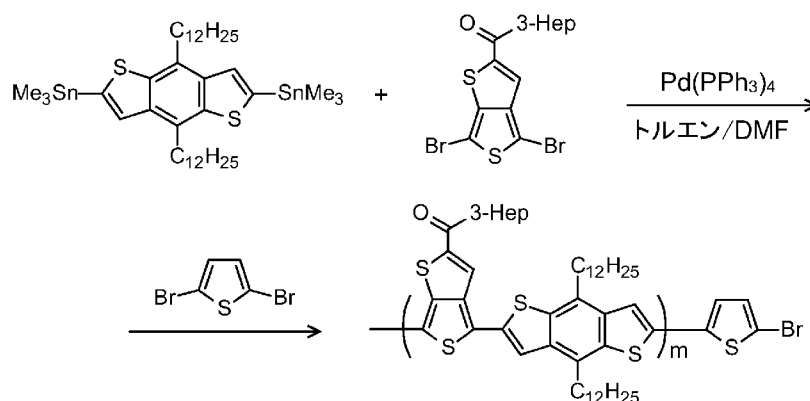
[0146] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.10 - 7.96$ (br, 2H)、 $7.81 - 7.61$ (br, 2H)、 $2.35 - 2.13$ (br, 4H)、 $1.59 - 1.32$ (br, 18H)、 $1.18 - 0.81$ (br, 12H)

[0147] (重合例2)

下記反応式に従い重合体ブロックA1の合成を行った。

[化20]



[0148] 窒素雰囲気下、50 mL のナスフラスコに、重合体ブロックA1を構成する単量体である2,6-ビス(トリメチルスズ)-4,8-ジドデシルベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン(0.64 g, 0.75 mmol)および1-(4,6-ジブロモチエノ[3,4-b]チオフェン-2-イル)-2-エチルヘキサン-1-オン(0.32 g, 0.75 mmol)を加え、さらにDMF(6.2 mL)と、トルエン(25 mL)と、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(9.2 mg, 7.8 μmol)とを加え、115℃で1時間30分加熱した。次に、リンカー化合物として2,5-ジブロモチオフェン(1.84 g, 7.6 mmol)を加え、115℃で16時間加熱した。反応終了後、反応溶液を濃縮し、メタノール(500 mL)に注ぎ、析出した固体を濾取し、得られた固体を減圧乾燥することで粗生成物を得た。粗生成物を、ソックスレー抽出機を用いてアセトン(200 mL)と、ヘキサン(200 mL)で洗浄した後に、クロ

ロホルム（200 mL）で抽出した。有機層を濃縮乾固し、得られた黒紫色の固体を、クロロホルム（30 mL）に溶解させ、メタノール（300 mL）で再沈殿した。得られた個体を濾取した後に減圧乾燥することで黒紫色の固体として重合体ブロックA1（0.51 g）を得た。得られた重合体ブロックA1の重量平均分子量（M_w）は33,100、数平均分子量（M_n）は14,600、多分散度は2.3であった。

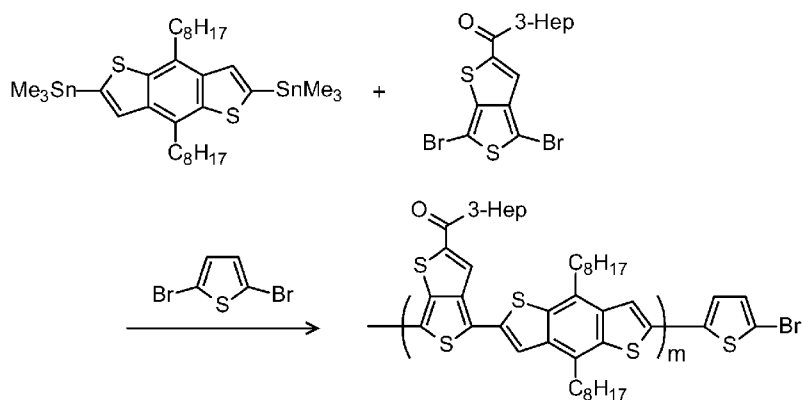
[0149] ¹H-NMRのスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

¹H-NMR : δ = 7.60–7.30 (br, 3H), 3.30–3.00 (Br, 5H), 2.00–1.10 (br, 52H), 1.00–0.70 (br, 12H)

[0150] (重合例3)

下記反応式に従い重合体ブロックA2の合成を行った。

[化21]



[0151] 重合体ブロックA2を構成する単量体として、2,6-ビス（トリメチルスズ）-4,8-ジオクチルベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン（0.59 g, 0.79 mmol）、1-（4,6-ジブロモチエノ[3,4-b]チオフェン-2-イル）-2-エチルヘキサン-1-オン（0.32 g, 0.75 mmol）を用いた以外は重合例2と同様の方法を用いて重合体ブロックA2（0.47 g）を得た。得られた重合体ブロックA2の重量平均分子量は36,000、数平均分子量は15,000、多分散度

は 2. 3 であった。

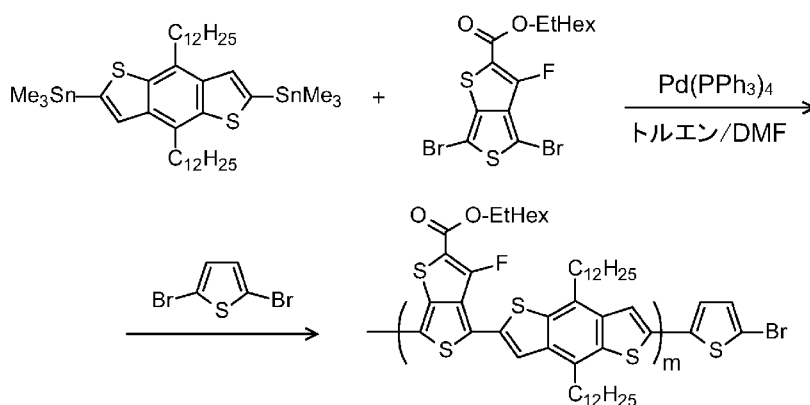
[0152] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.60 - 7.30$ (br, 3H)、 $3.30 - 0.30$ (br, 5H)、 $2.00 - 1.20$ (br, 32H)、 $1.00 - 0.70$ (br, 12H)

[0153] (重合例 4)

下記反応式に従い重合体ブロック A 3 の合成を行った。

[化 22]



[0154] 重合体ブロック A 3 を構成する単量体として、2, 6-ビス(トリメチルスズ) - 4, 8-ジドデシルベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ジチオフェン (0.64 g, 0.75 mmol) および 2-エチルヘキシル (4, 6-ジブromo-3-フルオロチエノ [3, 4-b] チオフェン-2-カルボキシレート) (0.35 g, 0.75 mmol) を用いた以外は重合例 2 と同様の方法を用いて重合体ブロック A 3 (0.50 g) を得た。得られた重合体ブロック A 3 の重量平均分子量は 27, 000、数平均分子量は 10, 000、多分散度は 2.7 であった。

[0155] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

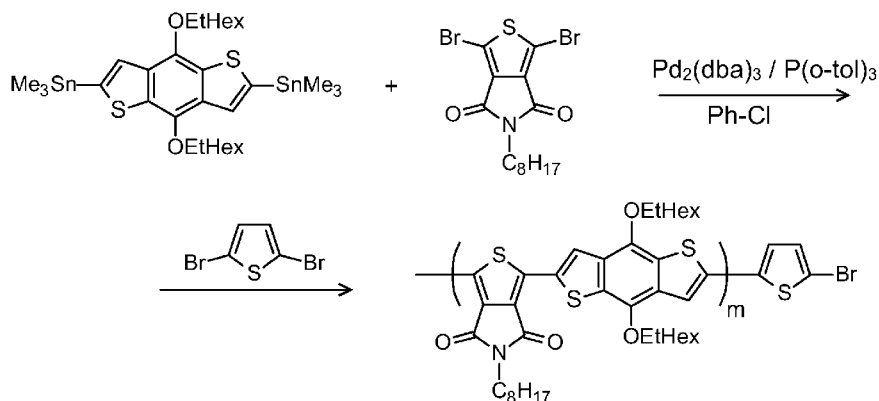
$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.90 - 7.30$ (br, 2H)、 $4.70 - 4.20$ (br, 2H)、 $3.40 - 2.90$ (br, 4H)、 $2.30 - 0.70$

(b r, 6 1 H)

[0156] (重合例 5)

下記反応式に従い重合体ブロック A 4 の合成を行った。

[化23]



[0157] 窒素雰囲気下、50 mL のナスフラスコに、トリス（オートリル）ホスフィン（37 mg, 0.12 mmol）と、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（14 mg, 15 μ mol）と、クロロベンゼン（32 mL）とを加え、50℃で10分加熱した。加熱後、一度室温に戻し、重合体ブロック A 4 を構成する単量体である 2,6-ビス（トリメチルスズ）-4,8-ジエチルヘキシルオキシベンゾ [1,2-b:4,5-b'] ジチオフェン（0.64 g, 0.75 mmol）および 1,3-ジブromo-5-オクチルチエノ [3,4-c] ピロール-4,6-ジオン（0.32 g, 0.75 mmol）を加え、130℃で3時間加熱した。その後、重合例 2 と同様の方法を用いて、重合体ブロック A 4（0.51 g）を得た。得られた重合体ブロック A 4 の重量平均分子量は 35,000、数平均分子量は 19,000、分散度は 1.8 であった。

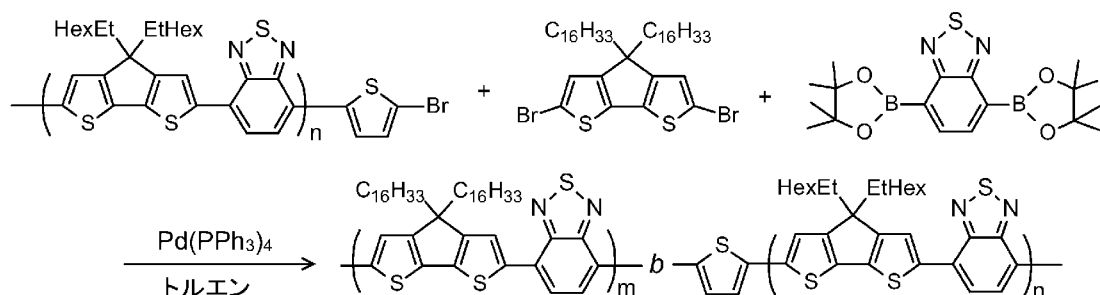
[0158] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz) : δ = 8.52 (b r, 2 H)、4.65–3.66 (b r, 4 H)、3.58 (b r, 2 H)、1.38–1.25 (b r, 30 H)、0.97–0.90 (b r, 15 H)

[0159] (実施例 1)

下記反応式に従いブロック共重合体 1 の合成を行った。なお、以下の実施例における重合体の構造式または反応式中で、「-b-」はブロック共重合、「-r-」はランダム共重合、m および n は繰り返し単位数を表す。

[化24]



[0160] 窒素雰囲気下、25 mL 三口フラスコに重合体ブロック B 1 (0.40 g, 0.75 mmol) と、重合体ブロック A を構成する単量体である 2,6-ジブロモ-4,4'-ビスヘキサデシルシクロペンタ [2,1-b:3,4-b'] ジチオフェン (0.59 g, 0.75 mmol) および 4,7-ビス (3,3,4,4-テトラメチル-2,5,1-ジオキサボロラン-1-イル) ベンゾ [c] [1,2,5] チアジアゾール (0.29 g, 0.75 mmol) を加え、さらにトルエン (20 mL) と、2 M 炭酸カリウム水溶液 (10 mL, 20 mmol) と、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (20.5 mg, 17.7 μmol) と、aliquat 336 (0.8 mg, 1.98 μmol) とを加えて、80℃で16時間攪拌した。反応終了後、反応溶液をメタノール (200 mL) に注ぎ、析出した固体を濾取し、水 (20 mL) とメタノール (20 mL) で洗浄し、得られた固体を減圧乾燥することで粗生成物を得た。粗生成物を、ソックスレー抽出機を用いてアセトン (200 mL)、ヘキサン (200 mL) で洗浄した後に、クロロホルム (200 mL) で抽出した。有機層を濃縮乾固し、得られた黒紫色の固体を、クロロホルム (30 mL) に溶解させ、メタノール (300 mL) で再沈殿した。得られた個体を濾取した後に、減圧乾燥することで黒紫色の固体としてブロック共重合体 1 (0.38 g) を得た。

得られたブロック共重合体 1 の重量平均分子量 (Mw) は 83,900、数平均分子量 (Mn) は 41,500、多分散度は 2.1 であった。

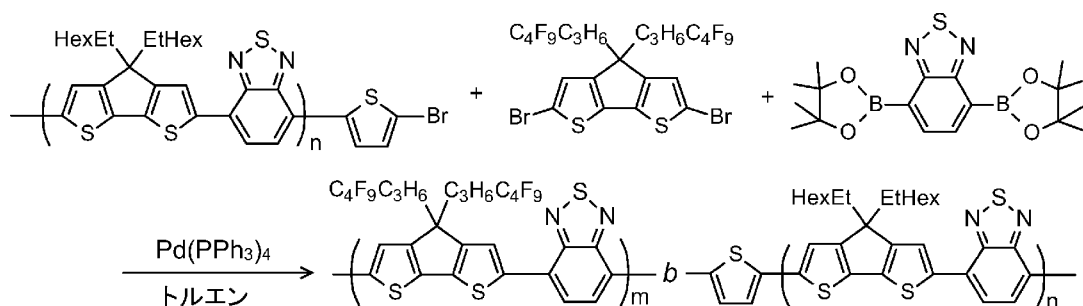
[0161] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.20-7.90$ (br)、 $7.80-7.40$ (br)、 $3.00-2.90$ (br)、 $2.40-2.10$ (br)、 $1.60-1.30$ (br)、 $1.20-1.10$ (br)、 $1.00-0.80$ (br)

[0162] (実施例 2)

下記反応式に従いブロック共重合体 2 の合成を行った。

[化25]



[0163] 重合体ブロック B 1 (0.50 g, 0.94 mmol) と、重合体ブロック A を構成する単量体である 2,6-ジブromo-4,4',5,5',6,6',7,7',7'-ノナフルオロヘプチル)-シクロペンタ [2,1-b:3,4-b'] ジチオフェン (0.82 g, 0.47 mmol) および 4,7-ビス (3,3,4,4-テトラメチル-2,5,1-ジオキサボロラン-1-イル) ベンゾ [c] [1,2,5] チアジアゾール (0.36 g, 0.94 mmol) を用いた以外は実施例 1 と同様の方法を用いてブロック共重合体 2 (0.48 g) を得た。得られたブロック共重合体 2 の重量平均分子量 (Mw) は 78,000、数平均分子量 (Mn) は 35,000、多分散度は 2.2 であった。

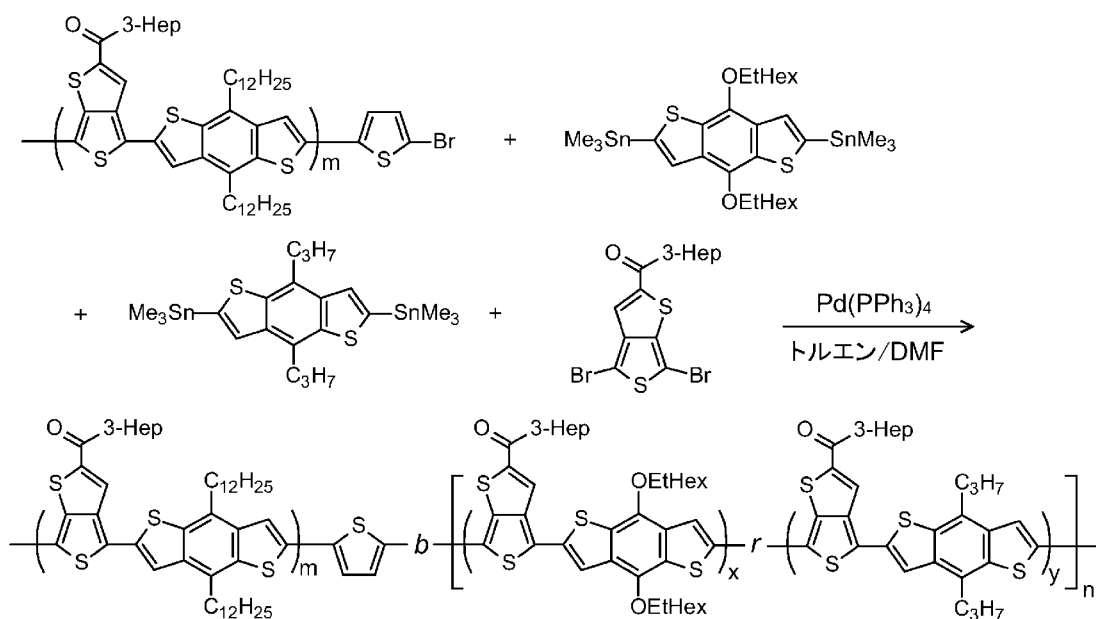
[0164] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.20 - 7.90$ (br)、 $7.80 - 7.60$ (br)、 $2.80 - 2.70$ (br)、 $2.40 - 1.90$ (br)、 $1.60 - 1.30$ (br)、 $1.20 - 0.80$ (br)

[0165] (実施例3)

下記反応式に従いブロック共重合体3の合成を行った。

[化26]



[0166] アルゴン雰囲気下、5 mL フラスコに重合体ブロックA1 (102.3 mg, 0.12 mmol) と、重合体ブロックBを構成する単量体として2,6-ビス(トリメチルスズ)-4,8-ビス(2-エチルヘキシロキシ)ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン (113.3 mg, 0.16 mmol)、2,6-ビス(トリメチルスズ)-4,8-ジプロピルベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン (42.0 mg, 0.07 mmol) および1-(4,6-ジブromoチエノ[3,4-b]チオフェン-2-イル)-2-エチルヘキサン-1-オン (84.8 mg, 0.20 mmol) を加え、DMF (0.3 mL) と、トルエン (1.4 mL) と、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (3.4 mg, 2.98 μmol) とを加え、容器内をアルゴンガスで20分間バブリングした後に、110°Cで10時間加熱した。反応終了後、反応溶液をメタノール(50

0 mL) に注ぎ、析出した固体を濾取し、得られた固体を減圧乾燥することで粗生成物を得た。粗生成物を、ソックスレー抽出機を用いてアセトン (200 mL)、ヘキサン (200 mL) で洗浄した後に、クロロホルム (200 mL) で抽出した。得られた溶液をメタノール (300 mL) に注ぎ、析出した固体を濾取した後に減圧乾燥することで黒紫色の固体としてブロック共重合体 3 (221.0 mg) を得た。得られたブロック共重合体 3 の重量平均分子量は 86,400、数平均分子量は 28,800、多分散度は 3.0 であった。

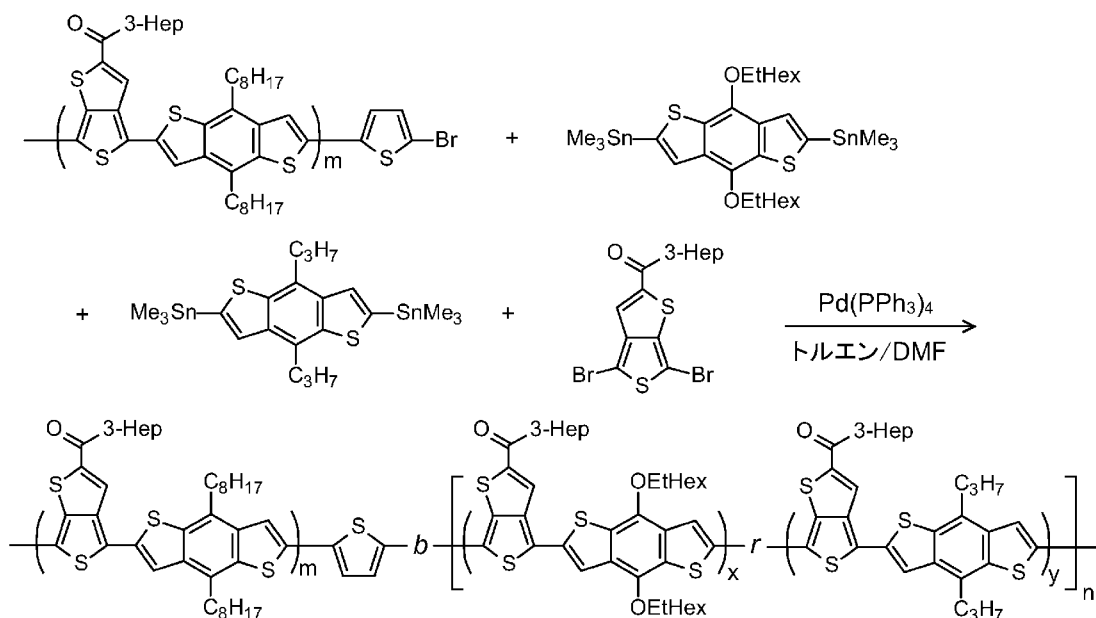
[0167] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.60 - 7.30$ (br)、 $4.40 - 4.00$ (br)、 $3.30 - 3.00$ (br)、 $2.00 - 0.60$ (br)

[0168] (実施例 4)

下記反応式に従いブロック共重合体 4 の合成を行った。

[化27]



[0169] 重合体ブロック A2 (88.8 mg, 0.12 mol) と、重合体ブロック B を構成する単量体として 2,6-ビス(トリメチルスズ)-4,8-ビス(2-エチルヘキシロキシ)ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオ

フェン (63.7 mg, 0.09 mmol)、2,6-ビス(トリメチルスズ)−4,8-ジプロピルベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン (24.0 mg, 0.04 mmol) および 1-(4,6-ジブロモチエノ[3,4-b]チオフェン−2-イル)−2-エチルヘキサノール (50.9 mg, 0.12 mmol) を用いた以外は実施例 3 と同様の方法を用いてブロック共重合体 4 (116.1 mg) を得た。得られたブロック共重合体 4 の重量平均分子量は 204,000、数平均分子量は 53,000、多分散度は 3.8 であった。

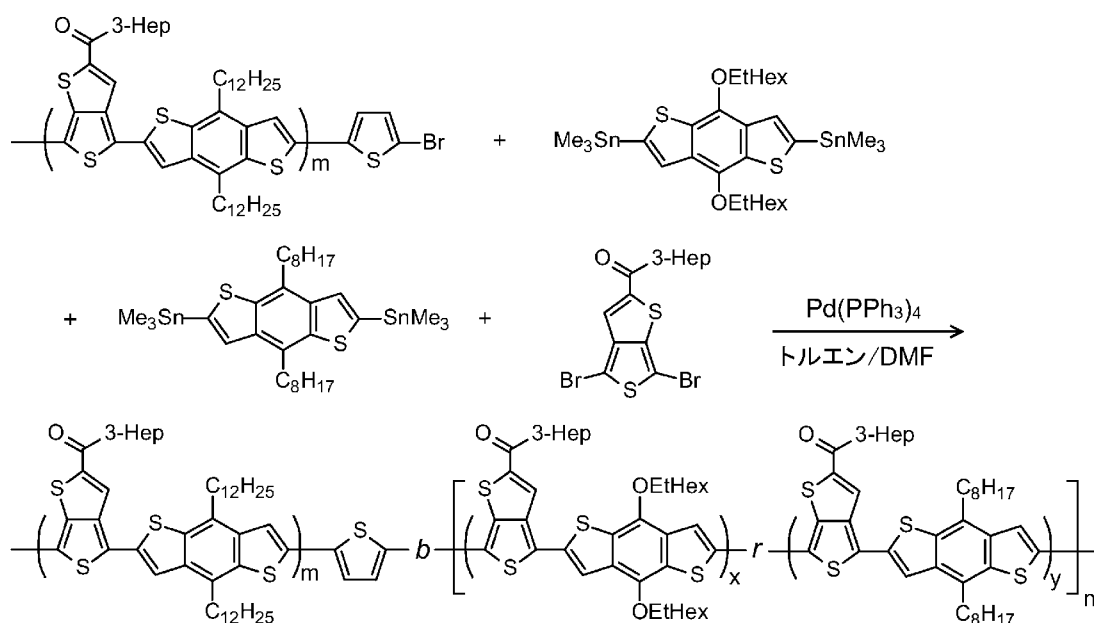
[0170] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.60 - 7.30$ (br)、 $4.40 - 4.00$ (br)、 $3.30 - 3.00$ (br)、 $2.00 - 0.60$ (br)

[0171] (実施例 5)

下記反応式に従いブロック共重合体 5 の合成を行った。

[化28]



[0172] 重合体ブロック A1 (102.3 mg, 0.12 mol) と、重合体ブロック B を構成する単量体として 2,6-ビス(トリメチルスズ)−4,8-ビス(2-エチルヘキシロキシ)ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチ

オフエン (63.7 mg, 0.09 mmol)、2,6-ビス(トリメチルスズ)-4,8-ジオクチルベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフエン (30.9 mg, 0.04 mmol) および 1-(4,6-ジブロモチエノ[3,4-b]チオフエン-2-イル)-2-エチルヘキサン-1-オン (50.1 mg, 0.12 mmol) を用いた以外は実施例3と同様の方法を用いてブロック共重合体5 (125.1 mg) を得た。得られたブロック共重合体5の重量平均分子量は174,000、数平均分子量は40,000、多分散度は4.2であった。

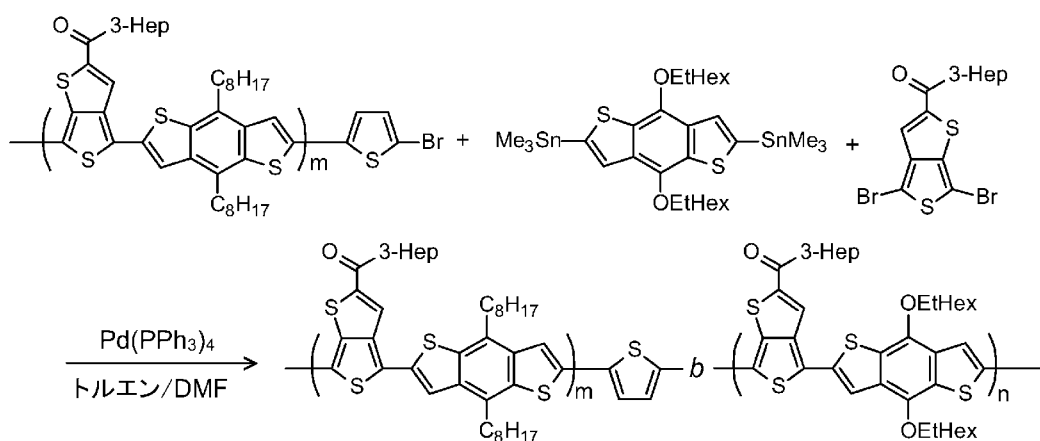
[0173] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.60-7.30$ (br)、 $4.40-4.00$ (br)、 $3.30-3.00$ (br)、 $2.00-0.60$ (br)

[0174] (実施例6)

下記反応式に従いブロック共重合体6の合成を行った。

[化29]



[0175] 重合体ブロックA2 (81.3 mg, 0.12 mol) と、重合体ブロックBを構成する単量体として2,6-ビス(トリメチルスズ)-4,8-ビス(2-エチルヘキシロキシ)ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフエン (77.9 mg, 0.11 mmol)、および1-(4,6-ジブロモチエノ[3,4-b]チオフエン-2-イル)-2-エチルヘキサン-1-オン (50.9 mg, 0.12 mmol) を用いた以外は実施例3と同様

の方法を用いてブロック共重合体 6 (111.4 mg) を得た。得られたブロック共重合体 6 の重量平均分子量は 99,000、数平均分子量は 44,000、多分散度は 2.2 であった。

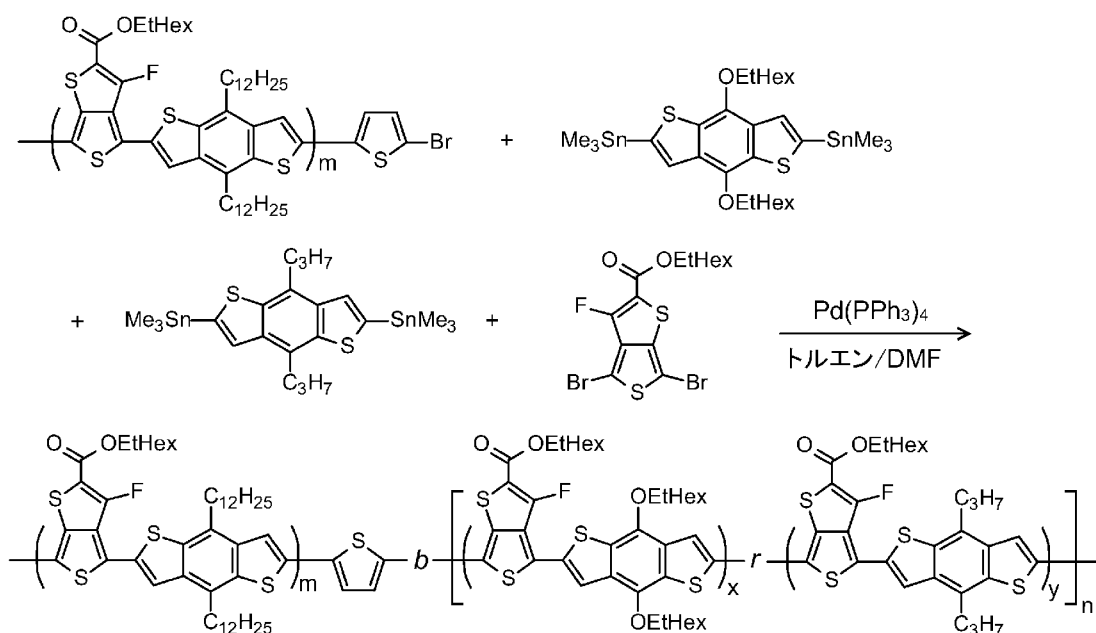
[0176] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.60 - 7.30$ (br)、 $4.40 - 4.00$ (br)、 $3.30 - 3.00$ (br)、 $2.00 - 1.20$ (br)、 $0.90 - 0.40$ (br)

[0177] (実施例 7)

下記反応式に従いブロック共重合体 7 の合成を行った。

[化30]



[0178] 重合体ブロック A 3 (98.8 mg, 0.12 mol) と、重合体ブロック B を構成する単量体として 2,6-ビス(トリメチルスズ)-4,8-ビス(2-エチルヘキシロキシ)ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン (63.7 mg, 0.09 mmol)、2,6-ビス(トリメチルスズ)-4,8-ジプロピルベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン (24.0 mg, 0.04 mmol) およびエチルヘキシル-6-ジプロモ-3-フルオロチエノ[3,4-b]チオフェン-2-カルボキシレート

(56.6 mg, 0.12 mmol) を用いた以外は実施例 3 と同様の方法を用いてブロック共重合体 7 (109.8 mg) を得た。得られたブロック共重合体 7 の重量平均分子量は 73,000、数平均分子量は 33,000、多分散度は 2.2 であった。

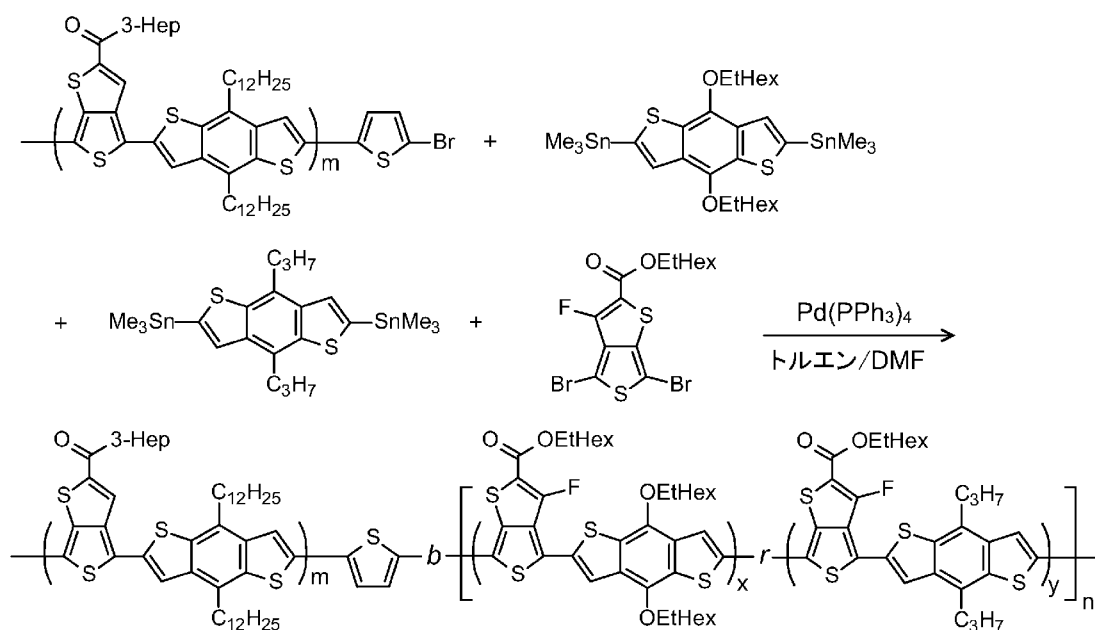
[0179] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.90 - 7.70$ (br)、 $4.70 - 4.00$ (br)、 $2.40 - 1.20$ (br)、 $0.90 - 0.60$ (br)

[0180] (実施例 8)

下記反応式に従いブロック共重合体 8 の合成を行った。

[化31]



[0181] 重合体ブロック A1 (102.3 mg, 0.12 mmol) と、重合体ブロック B を構成する単量体として 2,6-ビス(トリメチルスズ)-4,8-ビス(2-エチルヘキシロキシ)ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン (63.7 mg, 0.09 mmol)、2,6-ビス(トリメチルスズ)-4,8-ジプロピルベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン (24.0 mg, 0.04 mmol) およびエチルヘキシル-6-ジプロモ-3-フルオロチエノ[3,4-b]チオフェン-2-カルボキシレー

ト (56.6 mg, 0.12 mmol) を用いた以外は実施例 3 と同様の方法を用いてブロック共重合体 8 (105.1 mg) を得た。得られたブロック共重合体 8 の重量平均分子量は 169,000、数平均分子量は 45,000、多分散度は 3.7 であった。

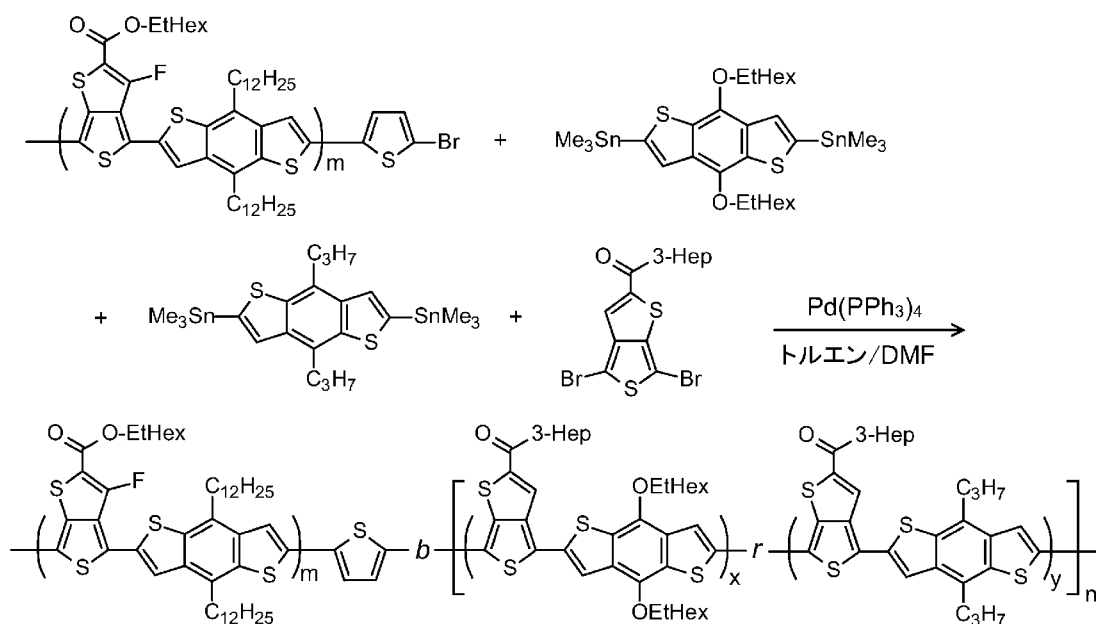
[0182] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.90 - 7.70$ (br)、 $4.70 - 4.00$ (br)、 $2.40 - 1.20$ (br)、 $0.90 - 0.60$ (br)

[0183] (実施例 9)

下記反応式に従いブロック共重合体 9 の合成を行った。

[化32]



[0184] 重合体ブロック A 3 (98.8 mg, 0.12 mmol) と、重合体ブロック B を構成する単量体として 2,6-ビス(トリメチルスズ)-4,8-ビス(2-エチルヘキシロキシ)ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン (63.7 mg, 0.09 mmol)、2,6-ビス(トリメチルスズ)-4,8-ジプロピルベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン (24.0 mg, 0.04 mmol) および 1-(4,6-ジブromoチエノ[3,4-b]チオフェン-2-イル)-2-エチルヘキサン-1-オン

(50.9 mg, 0.12 mmol) を用いた以外は実施例 3 と同様の方法を用いてブロック共重合体 9 (100.7 mg) を得た。得られたブロック共重合体 9 の重量平均分子量は 115,000、数平均分子量は 51,000、多分散度は 2.2 であった。

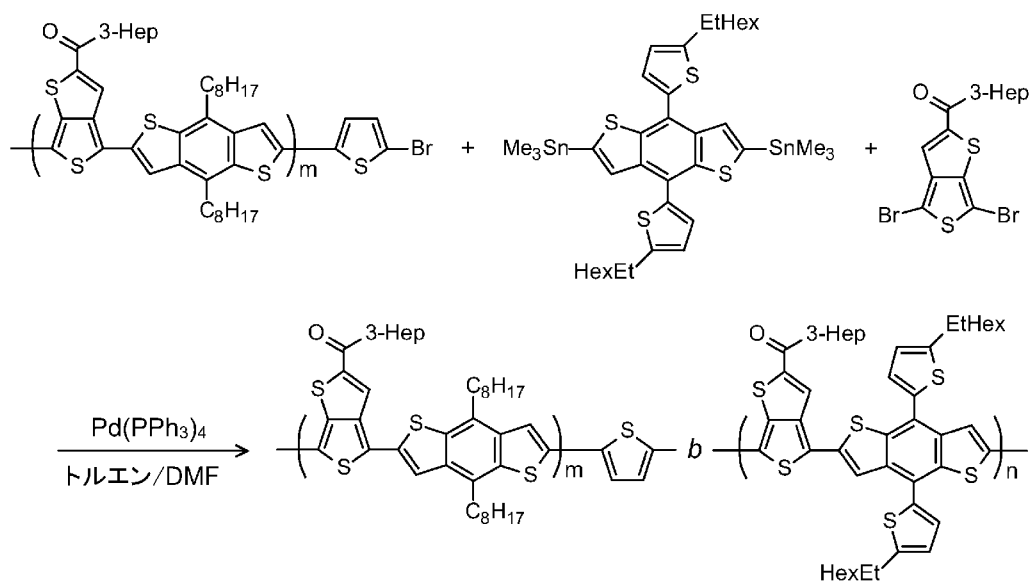
[0185] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.90-7.70$ (br)、 $4.70-4.00$ (br)、 $2.40-1.20$ (br)、 $0.90-0.60$ (br)

[0186] (実施例 10)

下記反応式に従いブロック共重合体 10 の合成を行った。

[化33]



[0187] 重合体ブロック A2 (81.3 mg, 0.12 mmol) と、重合体ブロック B を構成する単量体として 2,6-ビス(トリメチルスズ)-4,8-ビス(5-(2-エチルヘキシル)チオフェン-2-イル)ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン (100.8 mg, 0.12 mmol)、および 1-(4,6-ジブロモチエノ[3,4-b]チオフェン-2-イル)-2-エチルヘキサン-1-オン (50.9 mg, 0.12 mmol) を用いた以外は実施例 3 と同様の方法を用いてブロック共重合体 10 (121

、4 mg)を得た。得られたブロック共重合体10の重量平均分子量は84,000、数平均分子量は31,000、多分散度は2.7であった。

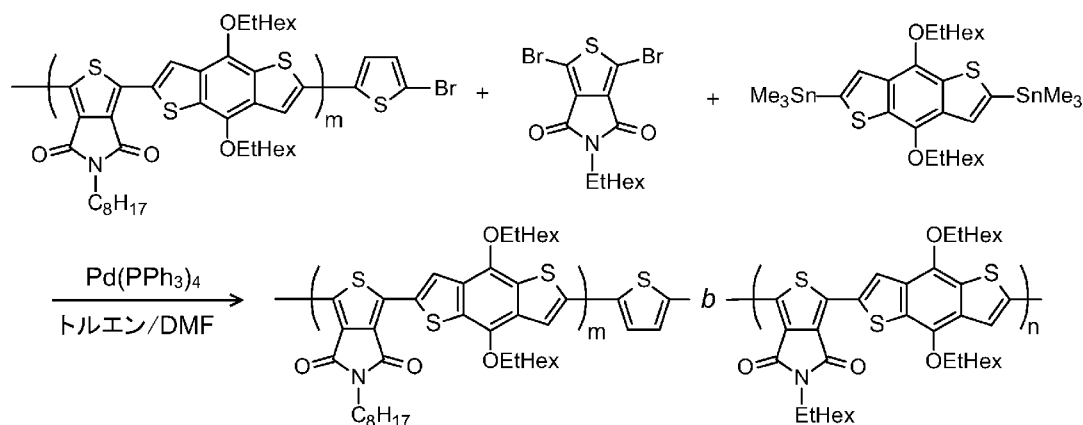
[0188] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.60 - 7.30$ (br)、 $6.95 - 6.85$ (br)、 $3.30 - 3.00$ (br)、 $2.85 - 2.75$ (br)、 $2.00 - 0.60$ (br)

[0189] (実施例11)

下記反応式に従いブロック共重合体11の合成を行った。

[化34]



[0190] 重合体ブロックA4 (0.53 g, 0.75 mmol)、重合体ブロックBを構成する単量体として、2,6-ビス(トリメチルスズ)-4,8-ビス(2-エチルヘキシロキシ)ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン (53.1 mg, 0.75 mmol) および1,3-ジブロモ-5-(2-エチルヘキシル)チエノ[3,4-c]ピロール-4,6-ジオン (0.32 g, 0.75 mmol) と、DMF (3.0 mL)、トルエン (12 mL)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (60 mg, 0.05 mmol)を加え、容器内をアルゴンガスで20分間バブリングした後に、110℃で5時間加熱した。反応終了後、反応溶液をメタノール (300 mL) に注ぎ、析出した固体を濾取し、得られた固体を減圧乾燥することで粗生成物を得た。粗生成物を、ソックスレー抽出機を用いてア

セトン(200 mL)、ヘキサン(200 mL)、ジクロロメタン(200 mL)で洗浄した後に、クロロホルム(200 mL)で抽出した。得られた溶液を濃縮し、メタノール(300 mL)に注ぎ、析出した固体を濾取した後に減圧乾燥することで黒紫色の固体としてブロック共重合体11(0.32 g)を得た。得られたブロック共重合体11の重量平均分子量(Mw)は174,000、数平均分子量(Mn)は46,000、多分散度は3.70であった。

[0191] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.10 - 7.90$ (br)、 $7.80 - 7.60$ (br)、 $2.40 - 2.10$ (br)、 $1.60 - 1.30$ (br)、 $1.20 - 0.70$ (br)

[0192] [ブロック共重合体と電子受容性材料の混合溶液の製造]

ブロック共重合体1(10.0 mg)と、電子受容性材料としての PC_{71}BM (フロンティアカーボン社製E110)(20.0 mg)と、溶媒としてのクロロベンゼン(1 mL)とを 100°C にて6時間かけて混合した。その後、室温 20°C に冷却し、孔径 $1.0\ \mu\text{m}$ のPTFEフィルターで濾過してブロック共重合体と PC_{71}BM を含む溶液を製造した。実施例2~11により得られた各ブロック共重合体も同様の方法により、 PC_{71}BM を含む溶液を製造した。

[0193] [ブロック共重合体組成物からなる層を有する有機薄膜太陽電池の製造]

スパッタ法により $150\ \text{nm}$ の厚みでITO膜(抵抗値 $10\ \Omega/\square$)を付けたガラス基板を15分間オゾンUV処理して表面処理を行った。基板上に正孔輸送層となるPEDOT:PSS水溶液(H. C. Starck社製:CLEVIO S

PH500)をスピンコート法により $40\ \text{nm}$ の厚さに製膜した。ホットプレートにより 140°C で20分間加熱乾燥した後、次にスピンコートを用いて前記により製造した各ブロック共重合体と PC_{71}BM とを含む溶液を塗布

し、有機薄膜太陽電池の光電変換活性層（膜厚約100 nm）を得た。3時間真空乾燥した後、真空蒸着法により、真空蒸着機を用いてフッ化リチウムを膜厚0.5 nmで蒸着し、次いでAlを膜厚100 nmで蒸着した。これにより実施例1～11で得られたブロック共重合体を含む組成物からなる層を有する光電変換素子である有機薄膜太陽電池が得られた。有機薄膜太陽電池の面積は0.25 cm²であった。

[0194] [光電変換特性評価]

作製した光電変換素子の光電変換効率について、ソーラーシミュレーターおよびソースメーターを用いて、下記測定条件により測定した。測定時の照射強度は、フォトダイオード（BS-520、分光計器社製）を用い、太陽電池評価基準となるように調節した。測定時には、光電変換素子の受光面積と同じ面積の照射光マスクを着用し、余剰な光の入射を排除した。測定結果を表1および2に示す。

<測定条件>

ソーラーシミュレーター：PEC-L11（ペクセルテクノロジー社製）

ソースメーター：KEITHLEY 2400（KEITHLEY社製）

照射スペクトル：AM1.5

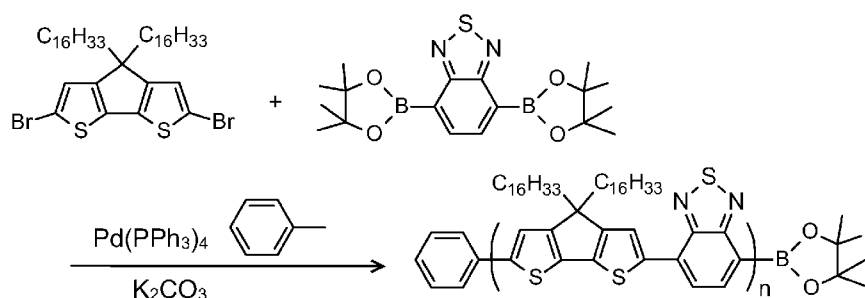
照射強度：100 mW/cm²

受光面積：0.25 cm²

[0195] (比較例1)

下記反応式に従い重合体C1の合成を行った。

[化35]



[0196] 窒素雰囲気下、25 mL三口フラスコに重合体C1を構成する単量体であ

る2, 6-ジブロモ-4, 4'-ビスヘキサデシル-シクロペンタ [2, 1-b : 3, 4-b'] ジチオフェン (0.59 g, 0.75 mmol) および4, 7-ビス (3, 3, 4, 4-テトラメチル-2, 5, 1-ジオキサボロラン-1-イル) ベンゾ [c] [1, 2, 5] チアジアゾール (0.29 g, 0.75 mmol) を加え、さらにトルエン (20 mL) と、2 M炭酸カリウム水溶液 (10 mL, 20 mmol) と、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (20.5 mg, 17.7 μ mol) と、*aliquat 336* (0.8 mg, 1.98 μ mol) とを加えて、80°Cで16時間攪拌した。反応終了後、反応溶液をメタノール (200 mL) に注ぎ、析出した固体を濾取し、水 (20 mL) とメタノール (20 mL) で洗浄し、得られた固体を減圧乾燥することで粗生成物を得た。粗生成物を、ソックスレー抽出機を用いてアセトン (200 mL)、ヘキサン (200 mL) で洗浄した後に、クロロホルム (200 mL) で抽出した。有機層を濃縮乾固し、得られた黒紫色の固体を、クロロホルム (30 mL) に溶解させ、メタノール (300 mL) で再沈殿した。得られた個体を濾取した後に、減圧乾燥することで黒紫色の固体として重合体C1 (0.10 g) を得た。得られた重合体C1の重量平均分子量 (M_w) は41,000、数平均分子量 (M_n) は18,000、多分散度は2.3であった。

[0197] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: δ = 8.20–7.90 (br)、7.80–7.40 (br)、3.00–2.90 (br) 2.40–2.10 (br)、1.60–1.30 (br)、1.20–1.10 (br)、1.00–0.80 (br)

[0198] (比較例2)

前記重合例1と同様の方法により、重合体ブロックB1の単独重合体である重合体C2を得た。

[0199] (比較例3)

前記重合例 2 と同様の方法により、重合体ブロック A 1 の単独重合体である重合体 C 3 を得た。

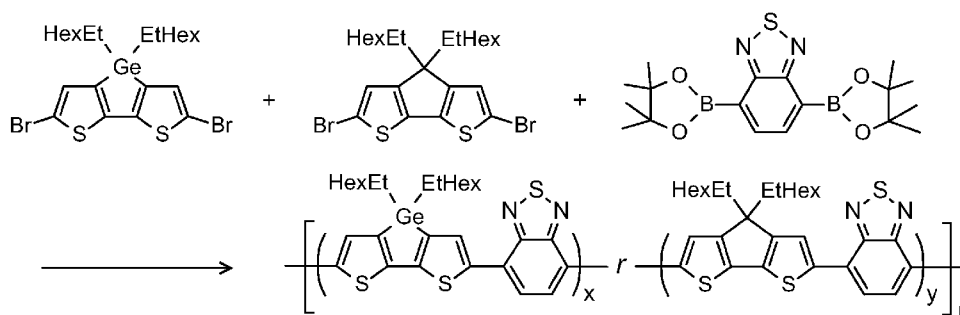
[0200] (比較例 4)

比較例 1 で得られた重合体 C 1 と比較例 2 で得られた重合体 C 2 とを重量比 50 / 50 の割合で混合し、2 種の重合体の混合物を得た。

[0201] (比較例 5)

下記反応式に従いランダム共重合体 C 4 の合成を行った。

[化36]



[0202] 窒素雰囲気下、100 mL三口フラスコに、2,6-ジブロモ-4,4'-ビス(2-エチルヘキシル)-ジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ゲルモール(0.83 g, 1.34 mmol)、2,6-ジブロモ-4,4'-ビス(2-エチルヘキシル)-シクロペンタ[2,1-b:3,4-b']ジチオフエン(0.75 g, 1.34 mmol)および4,7-ビス(3,3,4,4-テトラメチル-2,5,1-ジオキサボロラン-1-イル)ベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾール(1.08 g, 2.68 mmol)を加え、さらにトルエン(50 mL)と、2M炭酸カリウム水溶液(25 mL, 50 mmol)と、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(62.0 mg, 54.0 μmol)と、aliquat 336(2 mg, 4.95 μmol)とを加えた後に80℃で1時間攪拌した。反応終了後、反応溶液をメタノール(500 mL)に注ぎ、析出した固体を濾取し、水とメタノールとで洗浄し、粗生成物を得た。粗生成物をソックスレー抽出機を用いてアセトンとヘキサンとで洗浄した後に、クロロホルム(200 mL)で抽出し、メタノールで再沈殿することにより精製し、黒紫色

の固体としてランダム共重合体C4を得た。その収量は、1.20gであった。得られたランダム共重合体C4の数平均分子量(Mn)は66,000であり、多分散度(PDI)は、15.9であった。

[0203] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

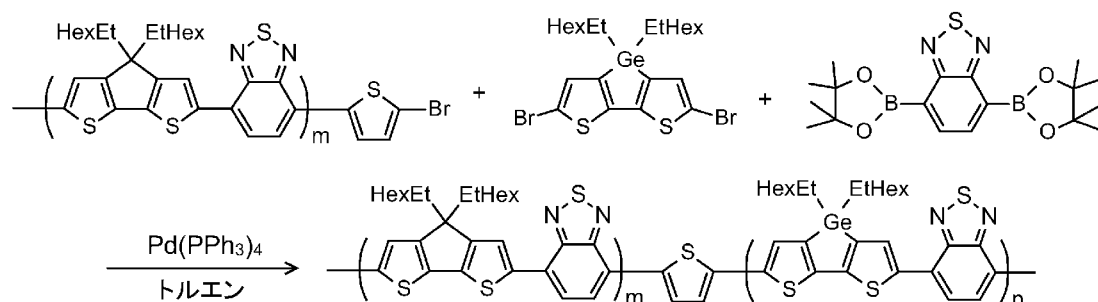
$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.19$ (br, 2H)、7.80 (br, 2H)、2.10 (br, 2H)、1.25–1.08 (br, 20H)、0.89–0.75 (br, 12H)

[0204] 得られたランダム共重合体C4に含まれるゲルマニウム原子の含有量を、ジャーレルアッシュ社製のICP発光分析装置「IRIS-AP」を用いて測定し、ポリマー重量に占めるゲルマニウム重量からxとyで表される組成比を算出したところ、 $x/y = 55/45$ であった。

[0205] (比較例6)

下記反応式に従いブロック共重合体C5の合成を行った。

[化37]



[0206] 窒素雰囲気下、25 mL三口フラスコに、前記重合例1で得られた重合体ブロックB1 (0.50 g, 0.94 mmol) と、重合体ブロックBを構成する単量体である2,6-ジブromo-4,4'-ビス(2-エチルヘキシル)-ジチエノ[3,2-b:2',3'-d]ゲルモール (0.58 g, 0.91 mmol) および4,7-ビス(3,3,4,4-テトラメチルー2,5,1-ジオキサボロラン-1-イル)ベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾール (0.36 g, 0.94 mmol) を加え、さらにトルエン (20 mL) と、2 M炭酸カリウム水溶液 (10 mL, 20 mmol) と、テ

トラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）（20.5 mg, 17.7 μmol ）と、aliquat 336（0.8 mg, 1.98 μmol ）とを加えて、80℃で16時間攪拌した。反応終了後、反応溶液をメタノール（200 mL）に注ぎ、析出した固体を濾取し、水（20 mL）とメタノール（20 mL）で洗浄し、得られた固体を減圧乾燥することで粗生成物を得た。粗生成物を、ソックスレー抽出機を用いてアセトン（200 mL）、ヘキサン（200 mL）で洗浄した後に、クロロホルム（200 mL）で抽出した。有機層を濃縮乾固し、得られた黒紫色の固体を、クロロホルム（30 mL）に溶解させ、メタノール（300 mL）で再沈殿した。得られた個体を濾取した後に、減圧乾燥することで黒紫色の固体としてブロック共重合体C5を得た（0.41 g, 76%）。得られたブロック共重合体C5の重量平均分子量（Mw）は76,700、数平均分子量（Mn）は27,200、多分散度（PDI）は2.82であった。

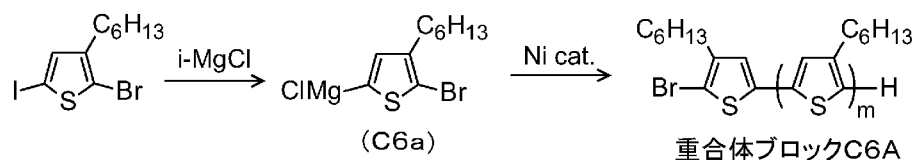
[0207] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$ （270 MHz）： δ = 8.12–7.96（m、8 H）、7.90–7.61（m、8 H）、2.75（t、 J = 7.56 Hz、4 H）、2.35–1.92（m、20 H）、1.59–1.32（m、54 H）、1.18–0.81（m、36 H）

[0208]（重合例6）

下記反応式に従い重合体ブロックC6Aの合成を行った。

[化38]



[0209] 十分に乾燥させ、アルゴン置換したナスフラスコAに、脱水および過酸化物除去処理を行ったTHF 25 mLと、2-ブロモ-5-ヨード-3-ヘキシルチオフェン（1.865 g, 5 mmol）と、i-プロピルマグネシウム

ムクロリドの2.0M溶液(2.5mL)とを加えて、0℃で30分間攪拌し、前記反応式中の(C6a)で示す有機マグネシウム化合物の溶液を合成した。

乾燥させたアルゴン置換したナスフラスコBに、脱水および過酸化除去処理を行ったTHF(25mL)とNiCl₂(dppp)(27mg, 0.05mmol)を加えて35℃に加熱した後、有機マグネシウム化合物溶液(a4)を添加した。35℃で1.5時間加熱攪拌した後、5M塩酸(50mL)を加えて室温で1時間攪拌した。この反応液をクロロホルム(450mL)で抽出した後、有機層を重曹水(100mL)、蒸留水(100mL)の順で洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮乾固した。得られた黒紫色の固体を、クロロホルム(30mL)に溶かして、メタノール(300mL)に再沈殿し、十分に乾燥したものを、分取用GPCカラムを用いて精製することにより重合体ブロックC6A(0.69g, 83%)を得た。得られた重合体ブロックC6Aの重量平均分子量は24,200、数平均分子量は21,000、多分散度は1.15であった。

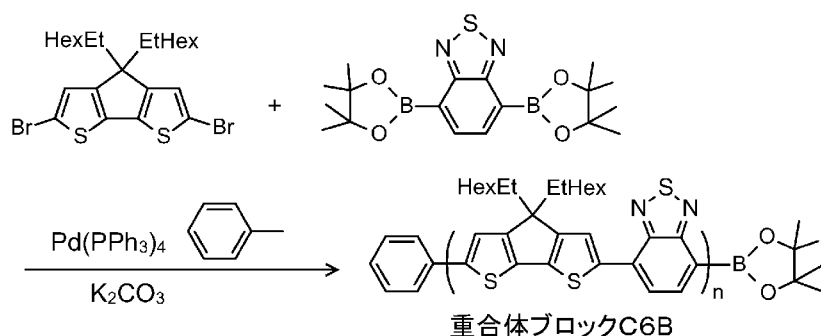
[0210] ¹H-NMRのスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

¹H-NMR: δ = 6.97 (s, 1H)、2.80 (t, 2H)、1.89 – 1.27 (m, 10H)、0.91 (t, 3H)

[0211] (重合例7)

下記反応式に従い重合体ブロックC6Bの合成を行った。

[化39]



[0212] 窒素雰囲気下、100 mL三口フラスコに、重合体ブロックC6Bを構成する単量体である2,6-ジブロモ-4,4'-ビス(2-エチルヘキシル)-シクロペンタ[2,1-b:3,4-b']ジチオフェン(1.50 g, 2.68 mmol)および4,7-ビス(3,3,4,4-テトラメチル-2,5,1-ジオキサボロラン-1-イル)ベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾール(1.04 g, 2.68 mmol)を加え、さらにトルエン(50 mL)と、2 M炭酸カリウム水溶液(25 mL, 50 mmol)と、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(61.9 mg, 53.5 μ mol)と、aliquat 336(2 mg, 4.95 μ mol)とを加えた後に80℃で2時間攪拌した。その後、末端封止剤としてフェニルボロン酸ピナコールエステル(0.27 g, 1.34 mmol)を加え、80℃で18時間攪拌した。反応終了後、反応溶液をメタノール(500 mL)に注ぎ、析出した固体を濾取し、水(100 mL)、メタノール(100 mL)で洗浄し、得られた固体を減圧乾燥することで粗生成物を得た。粗生成物を、ソックスレー抽出機を用いてアセトン(200 mL)、ヘキサン(200 mL)で洗浄した後に、クロロホルム(200 mL)で抽出した。得られた溶液を濃縮し、メタノール(2 L)に注ぎ、析出した固体を濾取した後に減圧乾燥することで黒紫色の固体として重合体ブロックC6B(1.04 g, 73%)を得た。得られた重合体ブロックC6Bの重量平均分子量は45,500、数平均分子量は19,600、多分散度は2.32であった。

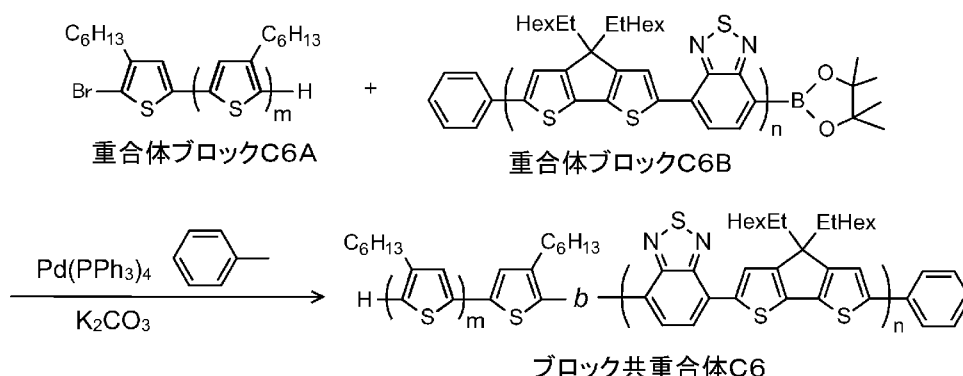
[0213] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: δ = 8.10–7.95 (br, 2H)、7.80–7.61 (br, 2H)、2.35–2.12 (br, 4H)、1.60–1.32 (br, 18H)、1.18–0.82 (br, 12H)

[0214] (比較例7)

下記反応式に従いブロック共重合体C6の合成を行った。

[化40]



[0215] 窒素雰囲気下、100 mL三口フラスコに、重合体ブロックC6A (0.25 g, 1.50 mmol) と、重合体ブロックC6B (0.80 g, 1.50 mmol) と、トルエン (20 mL) と、2 M炭酸カリウム水溶液 (10 mL, 20 mmol) と、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (20.5 mg, 17.7 μ mol) と、aliquat 336 (0.8 mg, 1.98 μ mol) とを加えた後に80℃で24時間攪拌した。

反応終了後、反応溶液をメタノール (200 mL) に注ぎ、析出した固体を濾取し、水 (20 mL) とメタノール (20 mL) で洗浄し、得られた固体を減圧乾燥することで粗生成物を得た。粗生成物を、ソックスレー抽出機を用いてアセトン (100 mL) とヘキサン (100 mL) で洗浄し、その後クロロホルム (100 mL) で抽出した。得られた溶液を濃縮し、メタノール (200 mL) に注ぎ、析出した固体を濾取した後に減圧乾燥することで黒紫色の固体としてブロック共重合体C6 (0.32 g, 31%) を得た。得られたブロック共重合体C6の重量平均分子量は86,100、数平均分子量は41,000、多分散度は2.10であった。

[0216] ¹H-NMRのスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

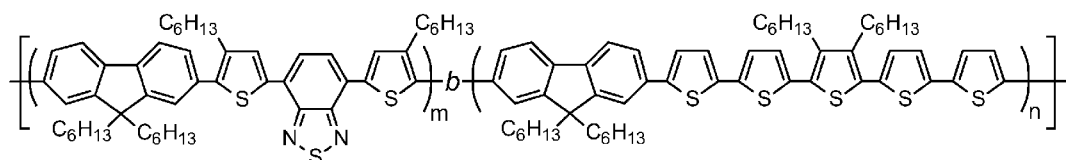
¹H-NMR : δ = 8.12–7.94 (br, 2H)、7.80–7.61 (br, 2H)、6.97 (br, 1H)、2.80 (br, 2H)、2.

3.5-2.12 (br, 4H)、1.62-1.31 (br, 26H)、1.19-0.83 (br, 15H)

[0217] (比較例8)

特許文献1に記載されている情報に従い、アルキルフルオレンとビスアルキルチエニルベンゾチアジアゾールとの共重合体ブロックと、アルキルフルオレンとチオフェン五量体との共重合体ブロックとからなる、下記式で表されるブロック共重合体C7を合成した（なお、合成の詳細な手順は特開2008-266459（特許文献3）に記載されている）。得られたブロック共重合体C7のMnは9,000、PDIは2.8であった。

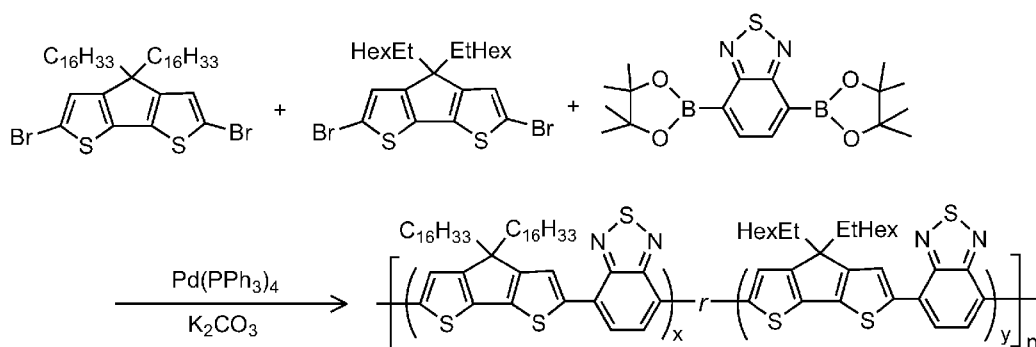
[0218] [化41]



[0219] (比較例9)

下記反応式に従いランダム共重合体C8の合成を行った。

[化42]



[0220] 窒素雰囲気下、100 mL三口フラスコに、2,6-ジブromo-4,4'-ビスヘキサデシル-シクロペンタ[2,1-b:3,4-b']ジチオフェン(1.05 g, 1.34 mmol)、2,6-ジブromo-4,4'-ビス(2-エチルヘキシル)-シクロペンタ[2,1-b:3,4-b']ジチオフェン(0.75 g, 1.34 mmol)および4,7-ビス(3,3,4,4-テトラメチル-2,5,1-ジオキサボロラン-1-イル)ベン

ゾ [c] [1, 2, 5] チアジアゾール (1.08 g, 2.68 mmol) を加え、さらにトルエン (50 mL) と、2 M 炭酸カリウム水溶液 (25 mL, 50 mmol) と、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (62.0 mg, 54.0 μ mol) と、aliquat 336 (2 mg, 4.95 μ mol) とを加えた後に 80°C で 1 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液をメタノール (500 mL) に注ぎ、析出した固体を濾取し、水とメタノールとで洗浄し、粗生成物を得た。粗生成物を、ソックスレー抽出機を用いてアセトンとヘキサンとで洗浄した後に、クロロホルム (200 mL) で抽出し、メタノールで再沈殿することにより精製し、黒紫色の固体としてランダム共重合体 C8 を得た。その収量は、1.12 g であった。得られた共重合体 C8 の数平均分子量 (M_n) は 42,000 であり、多分散度 (PDI) は、7.6 であった。

[0221] $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータは下記の通りであり、前記反応式で表される構造を支持する。

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.20 - 7.90$ (br)、 $7.80 - 7.40$ (br)、 $3.00 - 2.90$ (br)、 $2.40 - 2.10$ (br)、 $1.60 - 1.30$ (br)、 $1.20 - 1.10$ (br)、 $1.00 - 0.80$ (br)

[0222] [光電変換特性評価]

実施例 1 ~ 11 と同様に、比較例 1 ~ 9 で得られた重合体と電子受容性材料との混合溶液を製造し、その混合溶液を用いて比較例 1 ~ 9 の有機薄膜太陽電池を試作した。作製した光電変換素子の光電変換効率を、実施例と同様の測定条件により測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0223]

[表1]

表 1

	ブロック 共重合体	重合体ブロック A	重合体ブロック B	光電変換 効率 (%)
実施 例 1	ブロック 共重合体 1			4.2
実施 例 2	ブロック 共重合体 2			4.5
実施 例 3	ブロック 共重合体 3			7.0
実施 例 4	ブロック 共重合体 4			6.0
実施 例 5	ブロック 共重合体 5			6.5
実施 例 6	ブロック 共重合体 6			5.3

[0224]

[表2]

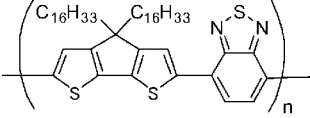
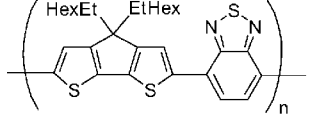
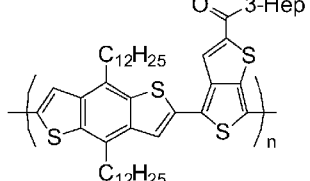
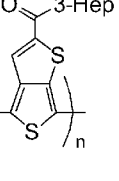
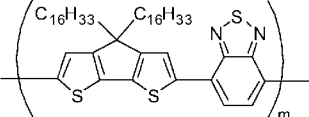
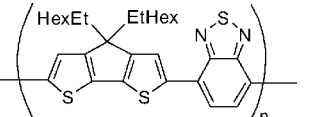
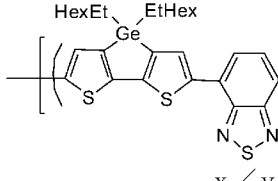
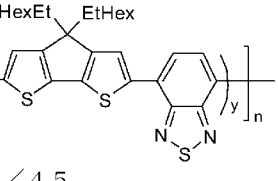
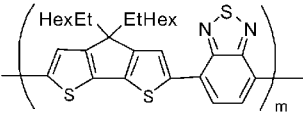
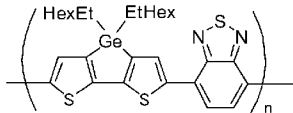
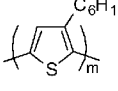
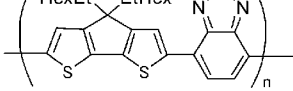
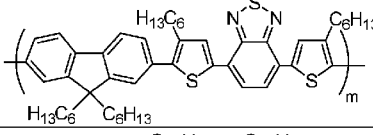
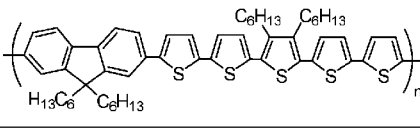
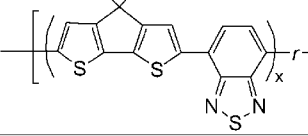
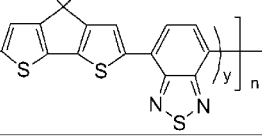
表 2

	ブロック 共重合体	重合体ブロック A	重合体ブロック B	光電変換 効率 (%)
実施 例 7	ブロック 共重合体 7			7.4
実施 例 8	ブロック 共重合体 8			7.2
実施 例 9	ブロック 共重合体 9			7.2
実施 例 10	ブロック 共重合体 10			6.4
実施 例 11	ブロック 共重合体 11			6.8

[0225]

[表3]

表 3

	重合体	重合体ブロック A	重合体ブロック B	光電変換効率 (%)
比較例 1	重合体 C 1			1.5
比較例 2	重合体 C 2			2.0
比較例 3	重合体 C 3			3.1
比較例 4	重合体 C 1 および 重合体 C 2 の混合物	 重量比 = 50 / 50		1.8
比較例 5	ランダム共重合体 C 4	 $x / y = 55 / 45$		3.6
比較例 6	ブロック共重合体 C 5			3.5
比較例 7	ブロック共重合体 C 6			3.6
比較例 8	ブロック共重合体 C 7			2.4
比較例 9	ランダム共重合体 C 8	 $x / y = 55 / 45$		2.5

[0226] 表から明確なように、本発明の π 電子共役ブロック共重合体を用いて作製した光電変換素子は、比較例で得られた重合体を用いて作製した光電変換素

子に比べて高い光電変換効率を示した。

産業上の利用可能性

[0227] 本発明の π 電子共役ブロック共重合体は、光電変換素子の光電変換活性層として利用できるものであり、その共重合体からなる光電変換素子は太陽電池をはじめとして各種の光センサとしての用途がある。

請求の範囲

[請求項1]

下記式 (1)



(式中、 $-a-$ は置換基を有し、チオフェン環を含む少なくとも三環が縮環している縮合ヘテロ環骨格からなるドナー性の基、 $-b-$ は置換基を有してもよいチエノチオフェン骨格および置換基を有してもよい窒素含有縮合ヘテロ環骨格のいずれかの縮合ヘテロ環骨格を有するアクセプター性の基)で表される互いに異なる単量体単位からなる重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを含有する π 電子共役ブロック共重合体であって、

前記重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを構成する各単量体単位の縮合ヘテロ環骨格が同一で、各単量体単位が有する置換基が互いに異なることを特徴とする π 電子共役ブロック共重合体。

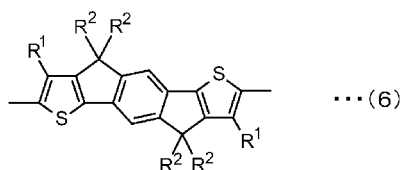
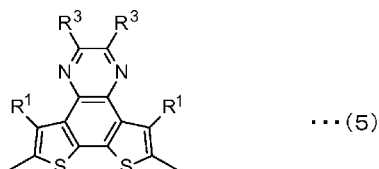
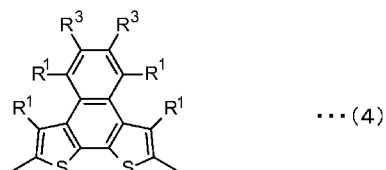
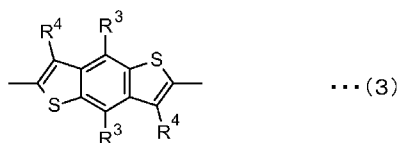
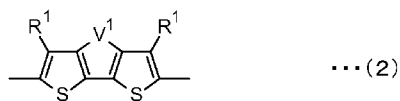
[請求項2]

前記重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを構成する各単量体単位の $-a-$ が有する置換基が互いに異なることを特徴とする請求項1に記載の π 電子共役ブロック共重合体。

[請求項3]

前記重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを構成する各単量体単位の $-a-$ が下記式(2)～(6)

[化1]



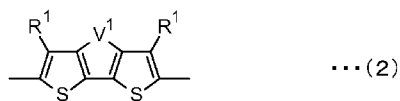
(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1～18のアルキル基、 R^2 は炭素数1～18のアルキル基、 R^3 は炭素数1～18のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アルキルカルボニル基またはアルキルオキシカルボニル基、 R^4 は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、アリール基またはハロゲン原子である。 V^1 は $C(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_2-Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ または NR^2 である)

から選ばれるいずれかであることを特徴とする請求項1または2に記載の π 電子共役ブロック共重合体。

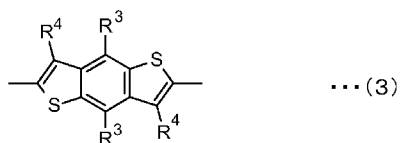
[請求項4]

前記重合体ブロックAおよび重合体ブロックBを構成する各単量体単位の－a－が下記式(2)または(3)であり、

[化2]



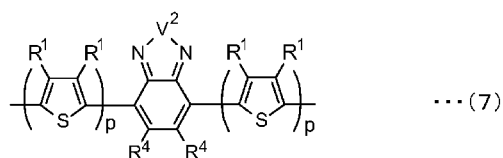
... (2)



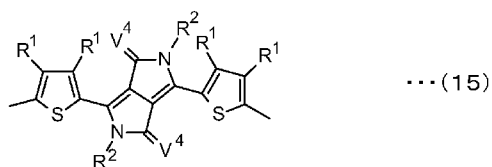
... (3)

前記重合体ブロック A および重合体ブロック B を構成する各単量体単位の一 b が下記式 (7) および (15) ~ (17)

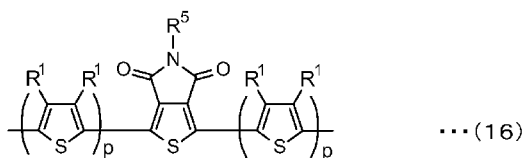
[化3]



... (7)



... (15)



... (16)



... (17)

(式中、 $R^1 \sim R^4$ および V^1 は前記と同義、 V^2 は NR^2 、 O 、 S または Se 、 V^4 は O または S 、 R^5 は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、アリール基、アルキルカルボニル基またはアルキルオキシカルボニル基、 R^6 は水素原子またはハロゲン原子、 p は 0 ~ 3 の整数。ただし、重合体ブロック A および重合体ブロック B を構成する各単量体単位 $(a-b)$ が有する置換基 $R^1 \sim R^6$ が、重合体ブロック A および重合体ブロック B で全て同時に同一である場合を除く。)

から選ばれるいずれかであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれ

かに記載の π 電子共役ブロック共重合体。

[請求項5] 前記重合体ブロックAを構成する単量体単位が、炭素数6～18で直鎖状のアルキル基または直鎖状のアルコキシ基を有し、

前記重合体ブロックBを構成する単量体単位が、炭素数3～18で分岐状または環状のアルキル基、分岐状または環状のアルコキシ基、またはヘテロアリール基を有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の π 電子共役ブロック共重合体。

[請求項6] 前記重合体ブロックAおよび／または重合体ブロックBが、前記式(1)で表される単量体単位を少なくとも2種類有し、各単量体単位の縮合ヘテロ環骨格が同一であるランダム共重合体であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の π 電子共役ブロック共重合体。

[請求項7] 前記重合体ブロックAおよび／または重合体ブロックBを構成する各単量体単位がフッ素原子を置換基として有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の π 電子共役ブロック共重合体。

[請求項8] 数平均分子量が1,000～500,000g/molであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の π 電子共役ブロック共重合体。

[請求項9] 電子受容性材料、および請求項1～8のいずれかに記載の π 電子共役ブロック共重合体を含むことを特徴とする組成物。

[請求項10] 請求項9に記載の組成物からなる層を有することを特徴とする光電変換素子。

[請求項11] 前記電子受容性材料が、フラーレンまたはその誘導体である請求項9に記載の組成物からなる層を有することを特徴とする光電変換素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G61/12(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L65/00(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, C08K3/04, C08L65/00, 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.
A	Griffini, Gianmarco, Long-term thermal stability of high-efficiency polymer solar cells based, Advanced Materials, 2011, 23(14), 1660-1664	1-11
A	CN 102532492 A (Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences), 04 July 2012 (04.07.2012), claims 1 to 10 (Family: none)	1-11
P, X	WO 2012/124627 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 20 September 2012 (20.09.2012), examples & TW 201302841 A	1-11

☒ 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
11 November, 2013 (11.11.13)

Date of mailing of the international search report
03 December, 2013 (03.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073606

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	WO 2013/005614 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 10 January 2013 (10.01.2013), examples & TW 201305237 A	1-11
P,X	WO 2013/065621 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 10 May 2013 (10.05.2013), examples (Family: none)	1-11
P,A	JP 2012-241197 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 10 December 2012 (10.12.2012), claims 1 to 20 & US 2012/0298193 A1 & EP 2527387 A1 & KR 10-2012-0130706 A & CN 102796246 A	1-11
P,A	JP 2012-241016 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 December 2012 (10.12.2012), claims 1 to 8 (Family: none)	1-11
P,A	JP 2012-255098 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 27 December 2012 (27.12.2012), claims 1 to 12 (Family: none)	1-11

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, C08K3/04(2006.01)i, C08L65/00(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, C08K3/04, C08L65/00, 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
A	Griffini, Gianmarco, Long-term thermal stability of high-efficiency polymer solar cells based, Advanced Materials, 2011, 23(14), 1660-1664	1-11
A	CN 102532492 A（中国科学院化学研究所）2012.07.04, 請求項 1 - 1 0（ファミリーなし）	1-11
P, X	WO 2012/124627 A1（株式会社クラレ）2012.09.20, 実施例 & TW 201302841 A	1-11

☒ 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

1 1 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 3 . 1 2 . 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）

4 J

4 1 6 4

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

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	WO 2013/005614 A1 (株式会社クラレ) 2013.01.10, 実施例 & TW 201305237 A	1-11
P, X	WO 2013/065621 A1 (株式会社クラレ) 2013.05.10, 実施例 (ファミリーなし)	1-11
P, A	JP 2012-241197 A (三星電子株式会社) 2012.12.10, 請求項 1 - 2 O & US 2012/0298193 A1 & EP 2527387 A1 & KR 10-2012-0130706 A & CN 102796246 A	1-11
P, A	JP 2012-241016 A (三菱化学株式会社) 2012.12.10, 請求項 1 - 8 (ファミリーなし)	1-11
P, A	JP 2012-255098 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2012.12.27, 請求項 1 - 1 2 (ファミリーなし)	1-11