

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5773568号  
(P5773568)

(45) 発行日 平成27年9月2日 (2015.9.2)

(24) 登録日 平成27年7月10日 (2015.7.10)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/46 (2006.01)

C O 8 G 61/12 (2006.01)

H O 1 L 31/04 1 5 2 B

H O 1 L 31/04 1 5 2 E

H O 1 L 31/04 1 5 2 G

H O 1 L 31/04 1 5 2 H

H O 1 L 31/04 1 5 2 J

請求項の数 15 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-532499 (P2009-532499)  
 (86) (22) 出願日 平成19年10月1日 (2007.10.1)  
 (65) 公表番号 特表2010-507233 (P2010-507233A)  
 (43) 公表日 平成22年3月4日 (2010.3.4)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/080053  
 (87) 国際公開番号 W02008/088595  
 (87) 国際公開日 平成20年7月24日 (2008.7.24)  
 審査請求日 平成22年7月23日 (2010.7.23)  
 (31) 優先権主張番号 60/850,963  
 (32) 優先日 平成18年10月11日 (2006.10.11)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 308014846  
 メルク パテント ゲーエムベーハー  
 ドイツ国 6 4 2 9 3 ダルムシュタット  
 , フランクフルター シュトラッセ 2 5  
 O  
 (74) 代理人 100105957  
 弁理士 恩田 誠  
 (74) 代理人 100068755  
 弁理士 恩田 博宣  
 (74) 代理人 100142907  
 弁理士 本田 淳  
 (72) 発明者 ゴーディアナ、ラッセル  
 アメリカ合衆国 0 3 0 5 4 ニューハン  
 プシャー州 メリマック ペンローズ レ  
 ーン 2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シロール含有ポリマーを用いた光電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の電極と、

第 2 の電極と、

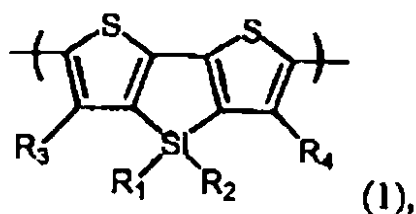
前記第 1 および第 2 の電極間に配置された光活性材料と、を有する物品であって、前記光活性材料が、

第 1 のモノマー繰返し単位と、前記第 1 のモノマー繰返し単位とは異なる第 2 のモノマー繰返し単位とを含んでなるポリマーと、

 $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$  または  $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$  で置換した 1 つ以上のフラーレンとを含有し、

前記第 1 のモノマー繰返し単位が、下記式 (1)

【化 1】



のシラシクロペンタジチオフエン部分を有し、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  が各々個別に H、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ、 $C_3 \sim C_{20}$  シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ハロ、CN、OR、 $C(O)R$ 、 $C(O)OR$  または  $SO_2R$  であり、 $R$  が H、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ、アリール、ヘテロアリール、 $C_3 \sim C_{20}$  シクロアルキルまたは  $C_1 \sim C_{20}$  ヘテロシクロアルキルであり、

前記第 2 のモノマー繰り返し単位が、式 (1) のシラシクロペンタジチオフエン部分、ベンゾチアジアゾール部分、チアジアゾロキノキサリン部分、シクロペンタジチオフエン部分、酸化シクロペンタジチオフエン部分、ベンゾイソチアゾール部分、ベンゾチアゾール部分、酸化チオフエン部分、チエノチオフエン部分、酸化チエノチオフエン部分、ジチエノチオフエン部分、酸化ジチエノチオフエン部分、テトラヒドロイソインドール部分、フルオレノン部分、チアゾール部分、セレノフェン部分、シロール部分、チアゾロチアゾール部分、シクロペンタジチアゾール部分、ナフトチアジアゾール部分、チエノピラジン部分、オキサゾール部分、イミダゾール部分、ピリミジン部分、ベンゾオキサゾール部分またはベンジイミダゾール部分を有し、

前記物品が光電池として構成されている、物品。

【請求項 2】

$R_1$  および  $R_2$  が各々個別に  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルである、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 3】

$R_1$  および  $R_2$  が各々ヘキシルである、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 4】

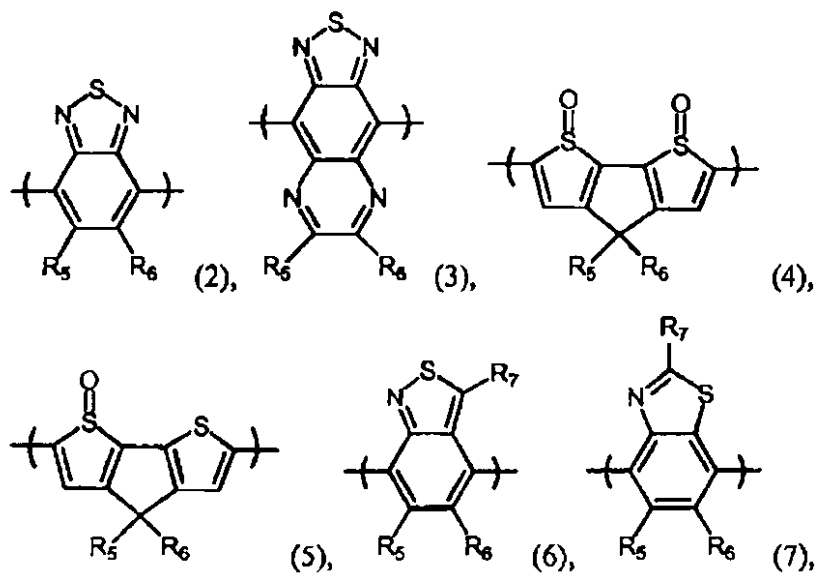
前記第 2 のモノマー繰り返し単位が、下記の式 (2) のベンゾチアジアゾール部分、式 (3) のチアジアゾロキノキサリン部分、式 (4) の二酸化シクロペンタジチオフエン部分、式 (5) の一酸化シクロペンタジチオフエン部分、式 (6) のベンゾイソチアゾール部分、式 (7) のベンゾチアゾール部分、式 (8) の二酸化チオフエン部分、式 (9) の二酸化シクロペンタジチオフエン部分、式 (10) の四酸化シクロペンタジチオフエン部分、式 (11) のチエノチオフエン部分、式 (12) の四酸化チエノチオフエン部分、式 (13) のジチエノチオフエン部分、式 (14) の二酸化ジチエノチオフエン部分、式 (15) の四酸化ジチエノチオフエン部分、式 (16) のテトラヒドロイソインドール部分、式 (17) の二酸化チエノチオフエン部分、式 (18) の二酸化ジチエノチオフエン部分、式 (20) のシロール部分、式 (21) のシクロペンタジチオフエン部分、式 (22) のフルオレノン部分、式 (23) のチアゾール部分、式 (24) のセレノフェン部分、式 (25) のチアゾロチアゾール部分、式 (26) のシクロペンタジチアゾール部分、式 (27) のナフトチアジアゾール部分、式 (28) のチエノピラジン部分、式 (29) のオキサゾール部分、式 (30) のイミダゾール部分、式 (31) のピリミジン部分、式 (32) のベンゾオキサゾール部分、または式 (33) のベンジイミダゾール部分を有し、

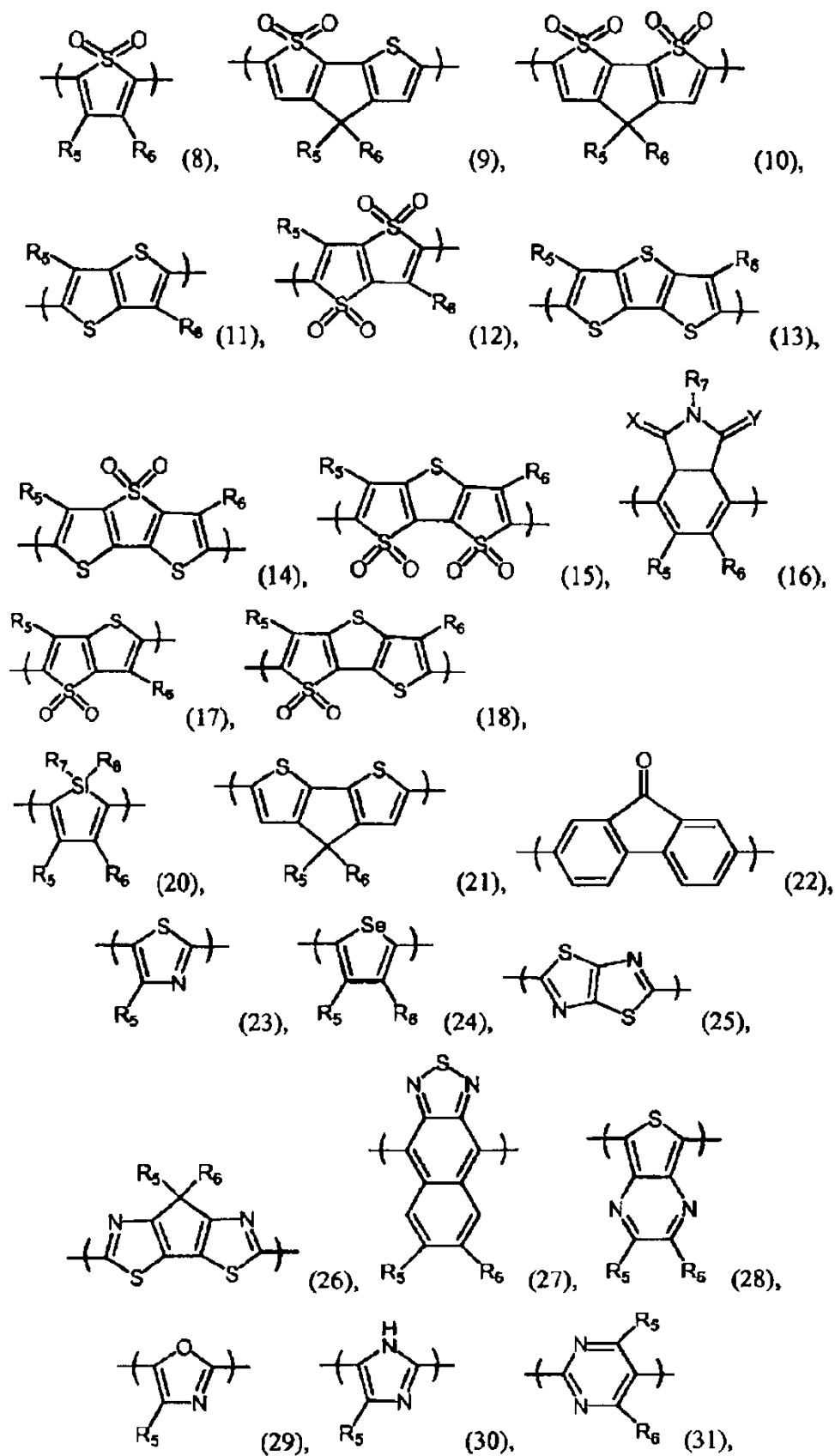
10

20

30

【化 2】



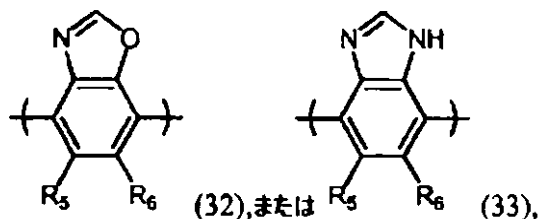


10

20

30

40



XおよびYが各々個別に $\text{CH}_2$ 、OまたはSであり、

$\text{R}_5$ および $\text{R}_6$ が各々個別にH、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルコキシ、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ハロ、CN、OR、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}$ または $\text{SO}_2\text{R}$ であり、

RがH、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルコキシ、アリール、ヘテロアリール、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロシクロアルキルであり、

$\text{R}_7$ および $\text{R}_8$ が各々個別にH、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルコキシ、アリール、ヘテロアリール、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ シクロアルキルまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロシクロアルキルである、請求項1の物品。

【請求項5】

前記第2のコモノマー繰り返し単位が、式(2)のベンゾチアジアゾール部分を有し、 $\text{R}_5$ および $\text{R}_6$ が各々Hである、請求項4に記載の物品。

【請求項6】

前記第2のコモノマー繰り返し単位が、式(23)のチアゾール部分を有し、 $\text{R}_5$ がヘキシルである、請求項4に記載の物品。

【請求項7】

前記ポリマーが、前記第1および第2のコモノマー繰り返し単位とは異なる第3のコモノマー繰り返し単位をさらに有する、請求項1に記載の物品。

【請求項8】

前記第3のコモノマー繰り返し単位がチオフエン部分を有する、請求項7に記載の物品。

【請求項9】

前記チオフエン部分が非置換であるか、またはヘキシル置換基を有する、請求項8に記載の物品。

【請求項10】

第1の電極と、

第2の電極と、

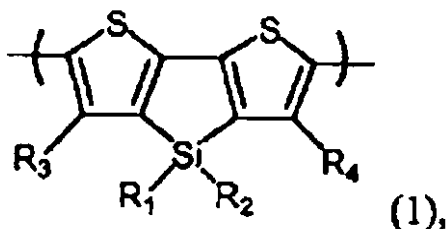
前記第1および第2の電極間に配置された光活性材料と、を有する物品であって、前記光活性材料が、

第1のコモノマー繰り返し単位と、前記第1のコモノマー繰り返し単位とは異なる第2のコモノマー繰り返し単位とを含んでなるポリマーと、

$(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ または $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ で置換した1つ以上のフラーレンとを含有し、

前記第1のコモノマー繰り返し単位が、下記式(1)

【化3】



10

20

30

40

50

のシラシクロペンタジチオフェン部分を有し、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  が各々個別に  $H$ 、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ、 $C_3 \sim C_{20}$  シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ハロ、 $CN$ 、 $OR$ 、 $C(O)R$ 、 $C(O)OR$  または  $SO_2R$  であり、 $R$  が  $H$ 、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ、アリール、ヘテロアリール、 $C_3 \sim C_{20}$  シクロアルキルまたは  $C_1 \sim C_{20}$  ヘテロシクロアルキルであり、

前記第 2 のモノマー繰り返し単位が、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ、 $C_3 \sim C_{20}$  シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ハロ、 $CN$ 、 $OR'$ 、 $C(O)R'$ 、 $C(O)OR'$  もしくは  $SO_2R'$  の置換基を有するチオフェン部分、または 1,4-ジオキササン部分と縮合したチオフェン部分を有し、 $R'$  が  $H$ 、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ、アリール、ヘテロアリール、 $C_3 \sim C_{20}$  シクロアルキルまたは  $C_1 \sim C_{20}$  ヘテロシクロアルキルである、

10

前記物品が光電池として構成されている、物品。

【請求項 11】

$R_1$  および  $R_2$  が各々個別に  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルである、請求項 10 に記載の物品。

【請求項 12】

$R_1$  および  $R_2$  が各々ヘキシルである、請求項 11 に記載の物品。

【請求項 13】

前記第 2 のモノマー繰り返し単位が、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル置換基を有するチオフェン部分を有する、請求項 10 に記載の物品。

20

【請求項 14】

前記第 2 のモノマー繰り返し単位が、ヘキシル置換基を有するチオフェン部分を有する、請求項 13 に記載の物品。

【請求項 15】

第 1 の電極と、

第 2 の電極と、

前記第 1 および第 2 の電極間に配置された光活性材料と、を有する物品であって、前記光活性材料が、

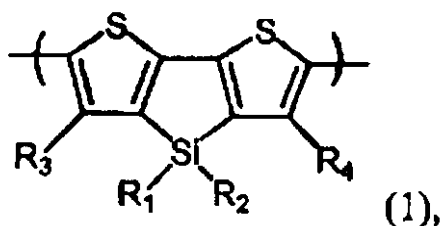
第 1 のモノマー繰り返し単位と、前記第 1 のモノマー繰り返し単位とは異なる第 2 のモノマー繰り返し単位とを含んでなるポリマーと、

30

$(OCH_2CH_2)_2OCH_3$  または  $OCH_2CF_2OCF_2CF_2OCF_3$  で置換した 1 つ以上のフラーレンとを含有し、

前記第 1 のモノマー繰り返し単位が、下記式 (1) のシラシクロペンタジチオフェン部分を有し、

【化 4】



40

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  が各々個別に  $H$ 、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ、 $C_3 \sim C_{20}$  シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ハロ、 $CN$ 、 $OR$ 、 $C(O)R$ 、 $C(O)OR$  または  $SO_2R$  であり、 $R$  が  $H$ 、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ、アリール、ヘテロアリール、 $C_3 \sim C_{20}$  シクロアルキルまたは  $C_1 \sim C_{20}$  ヘテロシクロアルキルであり、

50

前記第2のコモノマー繰り返し単位が、非置換チオフェン部分ではなく、かつ、前記第2のコモノマー繰り返し単位はフルオレンではなく、

前記物品が光電池として構成されている、物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シロール含有ポリマーを用いた光電池のみならず、関連構成要素、システムおよび方法にも関するものである。

(関連出願の相互参照)

米国特許法第119条に基づき、本出願は、2006年10月11日出願の米国特許仮出願第60/850,963号への優先権を主張し、かかる仮出願の全ての内容を参照により本明細書に組み込む。

【背景技術】

【0002】

光電池は、光の形態のエネルギーを電気の形態のエネルギーに変換するために広く使用される。代表的な光電池は、2つの電極間に配置された光活性材料を含む。一般に、光は、それらの電極の一方または両方を通過し、光活性材料と相互に作用する。その結果として、一方または両方の電極の、光(例えば、光活性材料により吸収される1つ以上の波長の光)を透過する能力により、光電池の効率全般が制限されることがある。多くの光電池では、光が通過する電極を形成するために、半導体材料(例えば、酸化インジウムスズ)の膜が使用される。その理由は、半導体材料は、導電性材料より導電性は劣るが、半導体材料は、多くの導電性材料より多くの光を透過できるためである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】米国特許出願第11/486,536号明細書

【特許文献2】米国特許出願第10/723,554号明細書

【特許文献3】米国特許出願第10/558,878号明細書

【特許文献4】米国特許第7,022,910号明細書

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】コッポラ(Coppo et al.)、Macromolecules 第36巻、2705~2711ページ(2003年)

【非特許文献2】カートラ(Kurt et al.)、J. Heterocycl. Chem. 第6巻、629ページ(1970年)

【非特許文献3】ユスタラ(Usta et al.)、J. Am. Chem. Soc. 第128(28)巻、9034~9035ページ(2006年)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、シロール含有ポリマー(例えば、シラシクロペンタジチオフェン部分を含有するポリマー)を用いた光電池のみならず、関連構成要素、システムおよび方法にも関するものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一態様は、ポリマーを生成する新たなモノマーの組み合わせに関するものであり、かかるポリマーは、光電池の活性層で荷電担体として使用されるのに好適な特性を有する。

【0007】

一態様において本発明は、少なくとも2つのコモノマーを含む種類のコポリマーを特徴

10

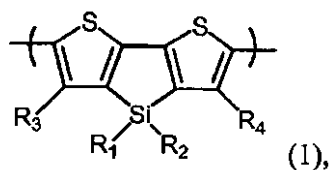
20

30

40

50

とし、かかるコモノマーの少なくとも1つは、シラシクロペンタジチオフエンである。  
別の態様において本発明は、第1のコモノマー繰り返し単位と、第1のコモノマー繰り返し単位とは異なる第2のコモノマー繰り返し単位とを含むポリマーを特徴とする。第1のコモノマー繰り返し単位は、下記式(1)のシラシクロペンタジチオフエン部分を含み、  
【0008】  
【化1】



10

## 【0009】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は各々個別に H、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ、 $C_3 \sim C_{20}$  シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ハロ、CN、OR、 $C(O)R$ 、 $C(O)OR$  または  $SO_2R$  であり、 $R$  は H、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ、アリール、ヘテロアリール、 $C_3 \sim C_{20}$  シクロアルキルまたは  $C_1 \sim C_{20}$  ヘテロシクロアルキルである。第2のコモノマー繰り返し単位は、式(1)のシラシクロペンタジチオフエン部分、ベンゾチアジ  
アゾール部分、チアジアゾロキノキサリン部分、シクロペンタジチオフエン部分、酸化シ  
クロペンタジチオフエン部分、ベンゾイソチアゾール部分、ベンゾチアゾール部分、酸化  
チオフエン部分、チエノチオフエン部分、酸化チエノチオフエン部分、ジチエノチオフ  
エン部分、酸化ジチエノチオフエン部分、テトラヒドロイソインドール部分、フルオレン部  
分、フルオレノン部分、チアゾール部分、セレノフェン部分、シロール部分、チアゾロチ  
アゾール部分、シクロペンタジチアゾール部分、ナフトチアジアゾール部分、チエノピラ  
ジン部分、オキサゾール部分、イミダゾール部分、ピリミジン部分、ベンゾオキサゾール  
部分、またはベンジイミダゾール部分を含む。

20

## 【0010】

別の態様において本発明は、第1のコモノマー繰り返し単位と、第1のコモノマー繰り返し単位とは異なる第2のコモノマー繰り返し単位とを含むポリマーを特徴とする。第1のコモノマー繰り返し単位は、上記式(1)のシラシクロペンタジチオフエン部分を含む。第2のコモノマー繰り返し単位は、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ、 $C_3 \sim C_{20}$  シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ハロ、CN、OR'、 $C(O)R'$ 、 $C(O)OR'$  もしくは  $SO_2R'$  で置換されたチオフエン部分、または1,4-ジオキササン部分と縮合したチオフエン部分を含み、 $R'$  は H、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ、アリール、ヘテロアリール、 $C_3 \sim C_{20}$  シクロアルキルまたは  $C_1 \sim C_{20}$  ヘテロシクロアルキルである。

30

## 【0011】

別の態様において本発明は、第1のコモノマー繰り返し単位と、第1のコモノマー繰り返し単位とは異なる第2のコモノマー繰り返し単位とを含有するポリマーを特徴とする。第1のコモノマー繰り返し単位は、上記式(1)のシラシクロペンタジチオフエン部分を有する。第2のコモノマー繰り返し単位は、非置換チオフエン部分ではない。

40

## 【0012】

さらに別の態様において本発明は、第1の電極と、第2の電極と、第1および第2の電極間に配置された光活性材料とを含む物品を特徴とする。光活性材料は上記ポリマーを含む。かかる物品は光電池として構成されている。

## 【0013】

実施形態は、以下の特徴の1つ以上を含むことができる。

いくつかの実施形態では、 $R_1$  および  $R_2$  が個別に  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル (例えば、ヘ

50



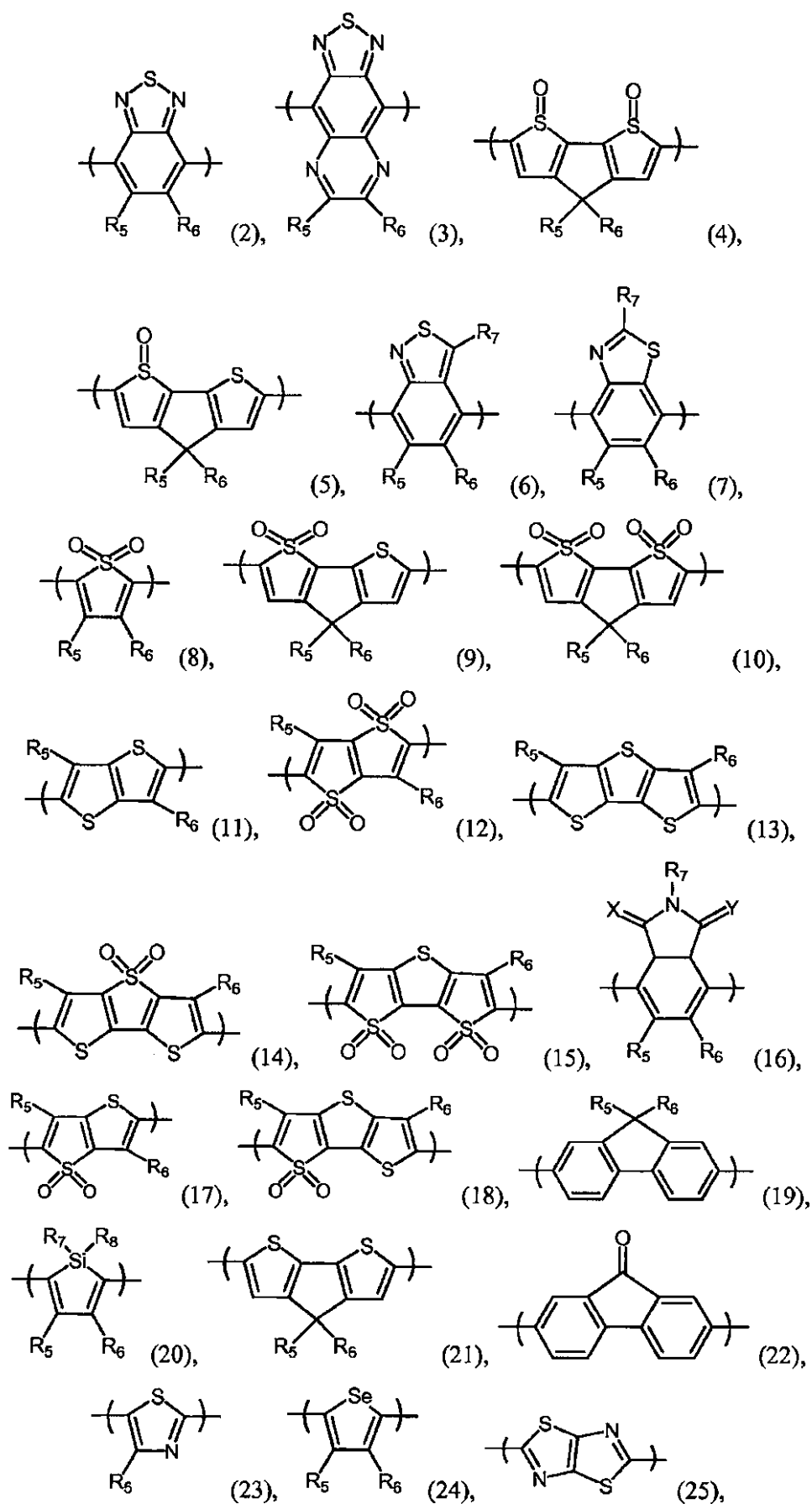
キシル)である。

【 0 0 1 4 】

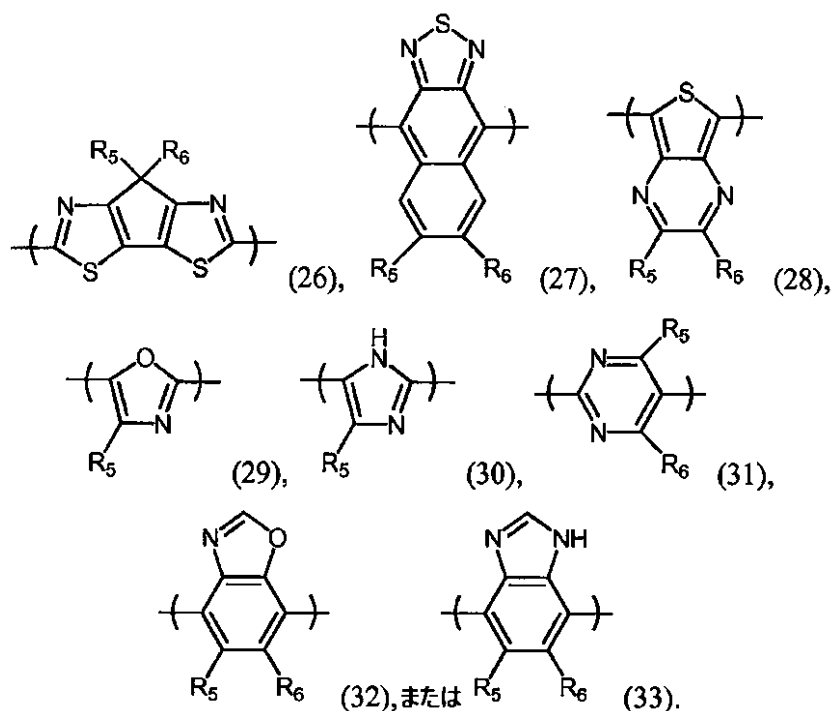
いくつかの実施形態では、第2のコモノマー繰り返し単位が、下記の式(2)のベンゾチアジアゾール部分、式(3)のチアジアゾロキノキサリン部分、式(4)の二酸化シクロペンタジチオフエン部分、式(5)の一酸化シクロペンタジチオフエン部分、式(6)のベンゾイソチアジアゾール部分、式(7)のベンゾチアジアゾール部分、式(8)の二酸化チオフエン部分、式(9)の二酸化シクロペンタジチオフエン部分、式(10)の四酸化シクロペンタジチオフエン部分、式(11)のチエノチオフエン部分、式(12)の四酸化チエノチオフエン部分、式(13)のジチエノチオフエン部分、式(14)の二酸化ジチエノチオフエン部分、式(15)の四酸化ジチエノチオフエン部分、式(16)のテトラヒドロイソインドール部分、式(17)の二酸化チエノチオフエン部分、式(18)の二酸化ジチエノチオフエン部分、式(19)のフルオレン部分、式(20)のシロール部分、式(21)のシクロペンタジチオフエン部分、式(22)のフルオレノン部分、式(23)のチアジアゾール部分、式(24)のセレノフェン部分、式(25)のチアゾロチアジアゾール部分、式(26)のシクロペンタジチアジアゾール部分、式(27)のナフトチアジアゾール部分、式(28)のチエノピラジン部分、式(29)のオキサゾール部分、式(30)のイミダゾール部分、式(31)のピリミジン部分、式(32)のベンゾオキサゾール部分、または式(33)のベンジイミダゾール部分を含む。

【 0 0 1 5 】

【化 2】



【 0 0 1 6 】



10

20

## 【 0 0 1 7 】

式 ( 2 ) ~ ( 3 3 ) 中、X および Y は各々個別に  $\text{CH}_2$ 、O または S であり、 $\text{R}_5$  および  $\text{R}_6$  は各々個別に H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルコキシ、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$  シクロアルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ハロ、CN、OR、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}$  または  $\text{SO}_2\text{R}$  であり、R は H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルコキシ、アリール、ヘテロアリール、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$  シクロアルキルまたは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  ヘテロシクロアルキルであり、 $\text{R}_7$  および  $\text{R}_8$  は各々個別に H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルコキシ、アリール、ヘテロアリール、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$  シクロアルキルまたは  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$  ヘテロシクロアルキルである。

30

## 【 0 0 1 8 】

いくつかの実施形態では、第 2 のモノマー繰り返し単位が、式 ( 2 ) のベンゾチアジアゾール部分を含み、 $\text{R}_5$  および  $\text{R}_6$  は各々 H である。

いくつかの実施形態では、第 2 のモノマー繰り返し単位が、式 ( 2 3 ) のチアゾール部分を含み、 $\text{R}_5$  はヘキシルである。

## 【 0 0 1 9 】

いくつかの実施形態では、ポリマーが、第 1 および第 2 のモノマー繰り返し単位とは異なる第 3 のモノマー繰り返し単位をさらに含む。第 3 のモノマー繰り返し単位は、チオフェン部分 (例えば、非置換チオフェン部分、またはヘキシルで置換されたチオフェン部分) を含むことができる。

40

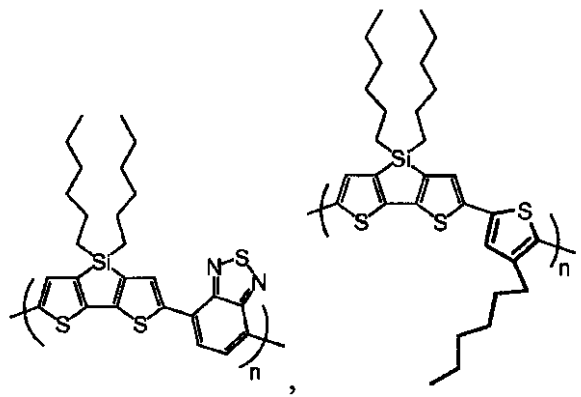
## 【 0 0 2 0 】

いくつかの実施形態では、ポリマーが電子供与体材料または電子受容体材料であることができる。

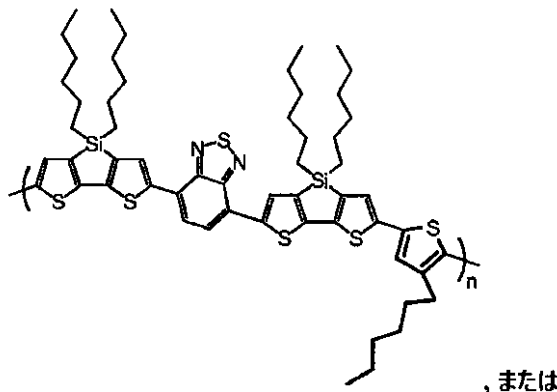
いくつかの実施形態では、ポリマーが、

## 【 0 0 2 1 】

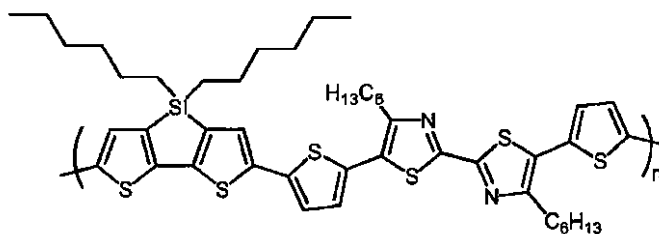
## 【化 3】



10



20



30

## 【 0 0 2 2 】

であることが可能であり、 $n$  は 1 より大きい整数である。

いくつかの実施形態では、光電池が直列光電池である。

いくつかの実施形態では、光活性材料が電子受容体材料を含む。いくつかの実施形態では、電子受容体材料が、フラーレン（例えば、 $C_{60}$  - フェニル - 酪酸メチルエステル、PCBM）である。

## 【 0 0 2 3 】

いくつかの実施形態では、ポリマーおよび電子受容体材料が各々、LUMOエネルギーレベルを有することができる。ポリマーのLUMOエネルギーレベルは、電子受容体材料のLUMOエネルギーレベルより少なくとも約 0.2 eV（例えば、少なくとも約 0.3 eV）低い負の数であることができる。

40

## 【 0 0 2 4 】

いくつかの実施形態では、素子が有機半導体素子であることができる。ある特定の実施形態では素子が、電界効果トランジスタ、光検出器、光起電力検出器、撮像素子、発光ダイオード、レーザー素子、変換層、増幅器兼放射器、記憶素子、並びにエレクトロクロミック素子から成る群から選択される部材であることができる。

## 【 0 0 2 5 】

実施形態は、次のような利点の 1 つ以上を提供することができる。

いくつかの実施形態では、シラシクロペンタジチオフエン部分を含有するポリマーの使用が有利であることができる。その理由は、シラシクロペンタジチオフエン部分が、電磁

50

スペクトルの赤色または近赤外域の方への最大吸収波長の移動に寄与できるためである。かかるポリマーを光電気に組み込むと、光電池の電流および効率を増すことができる。

【0026】

いくつかの実施形態では、置換フラーレン、または置換モノマー繰り返し単位を含有するポリマー（例えば、酸化エチレンオリゴマーのような長鎖アルコキシ基またはフッ素化アルコキシ基で置換されたもの）が、有機溶媒内で改善された溶解度を有することができ、形態学的に改善された光活性層を形成することができる。

【0027】

いくつかの実施形態では、シオール部分を含有するポリマーが、相対的に長い波長の光を吸収して、有機溶媒内で改善された溶解度を有することができる。いくつかの実施形態では、シオール部分を含有するポリマーを使用して、半導体特性の改善された電子受容体材料を調製することができる。

【0028】

いくつかの実施形態では、上記ポリマーを含有する光電池が、意図された目的のために比較的理想的なバンドギャップを有することができる。

いくつかの実施形態では、電池電圧の高い光電池を作り出すことができ、それによりポリマーのHOMOレベルが、電子受容体材料のLUMOまたは伝導バンドと比べて少なくとも約0.2電子ボルト高い負の数になる。

【0029】

いくつかの実施形態では、上記ポリマーを含有する光電池において、電子が電子受容体材料に相対的に速くかつ効率的に移動することができ、それにより供与体のLUMOが、電子受容体材料の伝導バンドより少なくとも約0.2電子ボルト（例えば、少なくとも約0.3電子ボルト）低い負の数になる。

【0030】

いくつかの実施形態では、上記ポリマーを含有する光電池において、電荷分離が相対的に速く行うことが可能であり、それにより、正電荷または正孔の電荷易動度が相対的に高くなり、 $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ の範囲になる。

【0031】

いくつかの実施形態では、ポリマーが有機溶媒可溶性および成膜性、もしくはそのいずれかである。

いくつかの実施形態では、ポリマーが光学的に非散乱性である。

【0032】

いくつかの実施形態では、ポリマーを、有機電界効果トランジスタおよびOLEDに使用することができる。

本発明のその他の特徴および利点は、説明、図面および特許請求の範囲から明らかになる。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】光電池の実施形態の断面図。

【図2】2つの光活性層の間に1つの電極を包含するシステムの概略を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0034】

種々の図面における類似の参照記号は、類似の要素を表す。

図1は光電池100の断面図を示し、基板110、正極120、正孔担体層130、活性層140（電子受容体材料および電子供与体材料を含有する）、正孔阻止層150、負極160および基板170が含まれている。

【0035】

一般に、使用中には光が、基板110の表面に当たり、基板110と、正極120と、正孔担体層130とを通過する。その後、光は活性層140と相互に作用し、電子供与体材料（例えば、上記ポリマー）から電子受容体材料（例えば、PCBM）に電子を移動さ

10

20

30

40

50

せる。その後、電子受容体材料が、正孔阻止層 150 を通じて電子を負極 160 に伝達し、電子供与体材料が、正孔担体層 130 を通じて正孔を正極 120 に移動させる。負極 160 と正極 120 とは外部負荷を介して電氣的に接続しており、かかる負荷を通じて電子が負極 160 から正極 120 に移るようになっている。

#### 【0036】

活性層 140 の電子受容体材料は、フラーレンを含むことができる。いくつかの実施形態では、活性層 140 が、1 つ以上の非置換フラーレンおよび 1 つ以上の置換フラーレン、もしくはそのいずれかを含むことができる。非置換フラーレンの実施例は  $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{76}$ 、 $C_{78}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$  および  $C_{92}$  を含む。置換フラーレンの実施例は、 $C_{1} \sim C_{20}$  アルコキシで置換されたフラーレンであって当該アルコキシが任意に  $C_{1} \sim C_{20}$  アルコキシもしくはハロ（例えば、 $(OCH_2CH_2)_2OCH_3$  または  $OCH_2CF_2OCF_2CF_2OCF_3$ ）でさらに置換されたフラーレン、または PCBM を含む。理論に縛られるつもりはないが、長鎖アルコキシ基（例えば、酸化エチレンオリゴマー）またはフッ素化アルコキシ基で置換されたフラーレンが、有機溶媒内で改善された溶解度を有し、形態学的に改善された光活性層を形成できると考えられている。

#### 【0037】

いくつかの実施形態では、電子受容体材料がポリマー（例えば、ホモポリマーまたはコポリマー）を含むことができる。本明細書に記載のポリマーは、少なくとも 2 つの同一または異種のモノマー繰返し単位（例えば、少なくとも 5 つのモノマー繰返し単位、少なくとも 10 個のモノマー繰返し単位、少なくとも 50 個のモノマー繰返し単位、少なくとも 100 個のモノマー繰返し単位、または少なくとも 500 個のモノマー繰返し単位）を含む。本明細書に記載のコポリマーは、構造の異なる少なくとも 2 つのコモノマーを含むポリマーを指す。いくつかの実施形態では、電子受容体材料として使用されるポリマーが、下記の表 1 および表 2 に示される 1 つ以上のモノマー繰返し単位を含むことができる。具体的には、表 1 は、共役結合として機能することができる電子供与性モノマー繰返し単位の実施例を示す。表 2 は、電子吸引性モノマー繰返し単位の実施例を示す。置換基次第では、表 1 に示されるモノマー繰返し単位が電子吸引性になることができ、また、表 2 に示されるモノマー繰返し単位も電子供与性になることができる点に注意すること。好ましくは、電子受容体材料として使用されるポリマーは、電子吸引性モノマー繰返し単位を、高いモル百分率（例えば、少なくとも約 50 %、少なくとも約 60 %、少なくとも約 70 %、少なくとも約 80 %、少なくとも約 90 %）で含む。

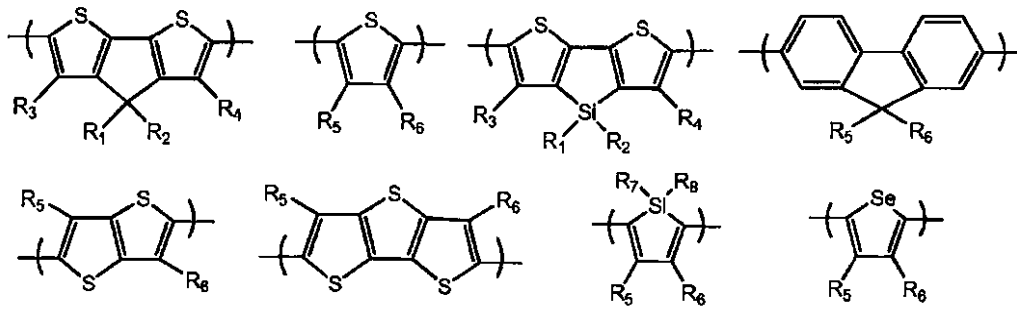
#### 【0038】

活性層 140 の電子供与体材料は、モノマー（例えば、ホモポリマーまたはコポリマー）を含むことができる。いくつかの実施形態では、電子供与体材料として使用されるポリマーが、表 1 および表 2 に示される 1 つ以上のモノマー繰返し単位を含むことができる。好ましくは、電子供与体材料として使用されるポリマーは、電子供与性モノマー繰返し単位を、高いモル百分率（例えば、少なくとも約 50 %、少なくとも約 60 %、少なくとも約 70 %、少なくとも約 80 %、少なくとも約 90 %）で含む。いくつかの実施形態では、ポリマーが、環上に  $C_{1} \sim C_{20}$  アルコキシを含有するモノマー繰返し単位を含み、かかるアルコキシが任意に、 $C_{1} \sim C_{20}$  アルコキシまたはハロ（例えば、 $(OCH_2CH_2)_2OCH_3$  または  $OCH_2CF_2OCF_2CF_2OCF_3$ ）でさらに置換される。理論に縛られるつもりはないが、長鎖アルコキシ基（例えば、酸化エチレンオリゴマー）またはフッ素化アルコキシ基で置換されたモノマー繰返し単位を含有するポリマーが、有機溶媒内で改善された溶解度を有し、形態学的に改善された光活性層を形成できると考えられている。

#### 【0039】

## 【化4】

表 1

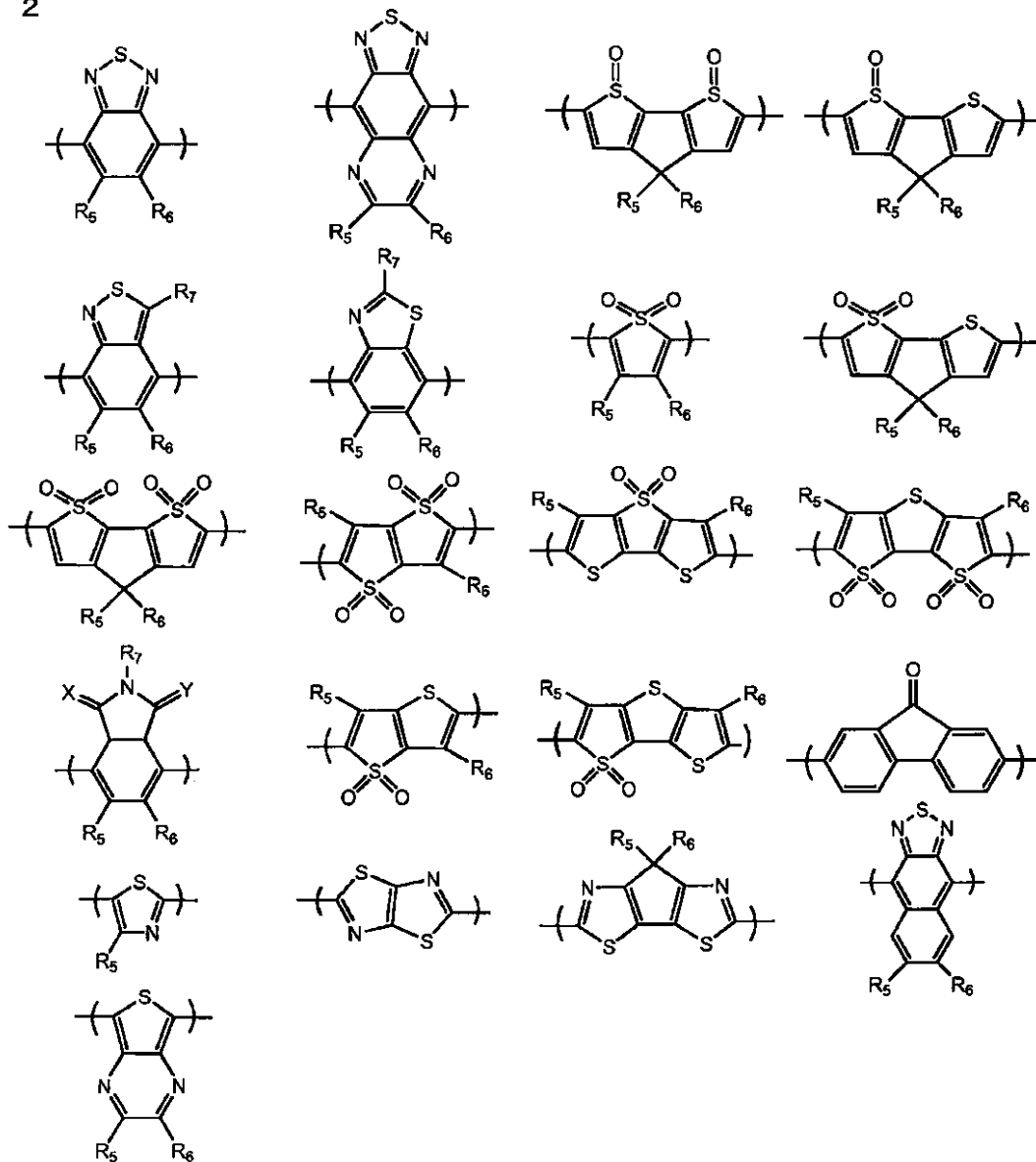


10

## 【0040】

## 【化5】

表 2



20

30

40

## 【0041】

上記の表1および表2に示された式に関して、 $X$ および $Y$ は各々個別に $CH_2$ 、 $O$ または $S$ であることができ、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ および $R_6$ は各々個別に $H$ 、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル（例えば、分枝アルキルまたは過フッ素化アルキル）、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヘテロシクロアルキル、アリール

50

(例えば、フェニルまたは置換フェニル)、ヘテロアリール、ハロ、CN、OR、C(O)R、C(O)ORまたはSO<sub>2</sub>Rであり、RはH、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルコキシ、アリール、ヘテロアリール、C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>シクロアルキルまたはC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>ヘテロシクロアルキルであることができ、R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>は各々個別にH、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルコキシ、アリール、ヘテロアリール、C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>シクロアルキルまたはC<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>ヘテロシクロアルキルである。

#### 【0042】

アルキルは、飽和または不飽和の分枝鎖または直鎖であることができる。C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキルは、1~20個の炭素原子(例えば、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19および20個の炭素原子)を含有する。アルキル部分の実施例は、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>および分枝-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>を含む。アルコキシは、分枝鎖または直鎖で飽和または不飽和であることができる。C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルコキシは、酸素ラジカルと、1~20個の炭素原子(例えば、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19および20個の炭素原子)とを含有する。アルコキシ部分の実施例は、-OCH<sub>3</sub>および-OCH=CH-CH<sub>3</sub>を含む。シクロアルキルは、飽和または不飽和であることができる。C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>シクロアルキルは、3~20個の炭素原子(例えば、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19および20個の炭素原子)を含有する。シクロアルキル部分の実施例は、シクロヘキシルおよびシクロヘキセン-3-イルを含む。ヘテロシクロアルキルもまた、飽和または不飽和であることができる。C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>ヘテロシクロアルキルは、少なくとも1つの環状ヘテロ原子(例えば、O、NおよびS)と、3~20個の炭素原子(例えば、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19および20個の炭素原子)とを含有する。ヘテロシクロアルキル部分の実施例は、4-テトラヒドロピラニルおよび4-ピラニルを含む。アリールは、1つ以上の芳香環を含有することができる。アリール部分の実施例は、フェニル、フェニレン、ナフチル、ナフチレン、ピレニル、アントリルおよびフェナントリルを含む。ヘテロアリールは、1つ以上の芳香環を含有することができ、そのうち少なくとも1つが、少なくとも1つの環状ヘテロ原子(例えば、O、NおよびS)を含有する。ヘテロアリール部分の実施例は、フリル、フリレン、フルオレニル、ピロリル、チエニル、オキサゾリル、イミダゾリル、チアゾリル、ピリジル、ピリミジニル、キナゾリニル、キノリル、イソキノリルおよびインドリルを含む。

#### 【0043】

本明細書に記載のアルキル、アルコキシ、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリールおよびヘテロアリールは、別途指定されない限り、置換部分と非置換部分との両方を含む。シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリールおよびヘテロアリール上の置換基の実施例は、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>シクロアルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルコキシ、アリール、アリーロキシ、ヘテロアリール、ヘテロアリーロキシ、アミノ、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキルアミノ、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>ジアルキルアミノ、アリールアミノ、ジアアリールアミノ、ヒドロキシル、ハロゲン、チオ、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキルチオ、アリールチオ、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキルスルホニル、アリールスルホニル、シアノ、ニトロ、アシル、アシロキシ、カルボキシおよびカルボン酸エステルを含む。アリール上の置換基の実施例は、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキルを除き、上記置換基の全てを含む。また、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリールおよびヘテロアリールは縮合基も含む。

#### 【0044】

本明細書に記載のポリマーを調製するためのモノマーは、非芳香族二重結合と、1つ以上の不斉中心とを包含してもよい。よって、かかるモノマーは、ラセミ化合物およびラセミ混合物、単一の鏡像異性体、個別のジアステレオマー、ジアステレオマー混合物、並びにシス-またはトランス-異性体形態として存在することができる。かかる全ての異性体形態が考えられている。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 4 5 】

上記コポリマーは、当該技術分野において既知の方法により調製することができる。例えば、2つのアルキルスタンニル基を含有する1つ以上のコモノマーと、2つのハロ基を含有する1つ以上のコモノマーとの、遷移金属触媒の存在下でのクロスカップリング反応により、コポリマーを調製することができる。別の実施例として、2つのホウ酸基を含有する1つ以上のコモノマーと、2つのハロ基を含有する1つ以上のコモノマーとの、遷移金属触媒の存在下でのクロスカップリング反応により、コポリマーを調製することができる。これらのコモノマーは、本明細書で説明される方法により調製することができるか、または、特許文献1、非特許文献1および非特許文献2（これらの内容は参照により本明細書に組み込まれる）に説明されている方法のような、当該技術分野において既知の方法により調製することができる。

10

## 【 0 0 4 6 】

下記表3は、上記課題を解決するための手段の項で説明された4つの例示的ポリマー（すなわちポリマー1～4）を示す。これらのポリマーは、独自の特性を有することができる、かかる特性により光電池の活性層の荷電担体として特に好適となる。ポリマー1～4は、下記実施例2～5で説明される方法により得ることができる。

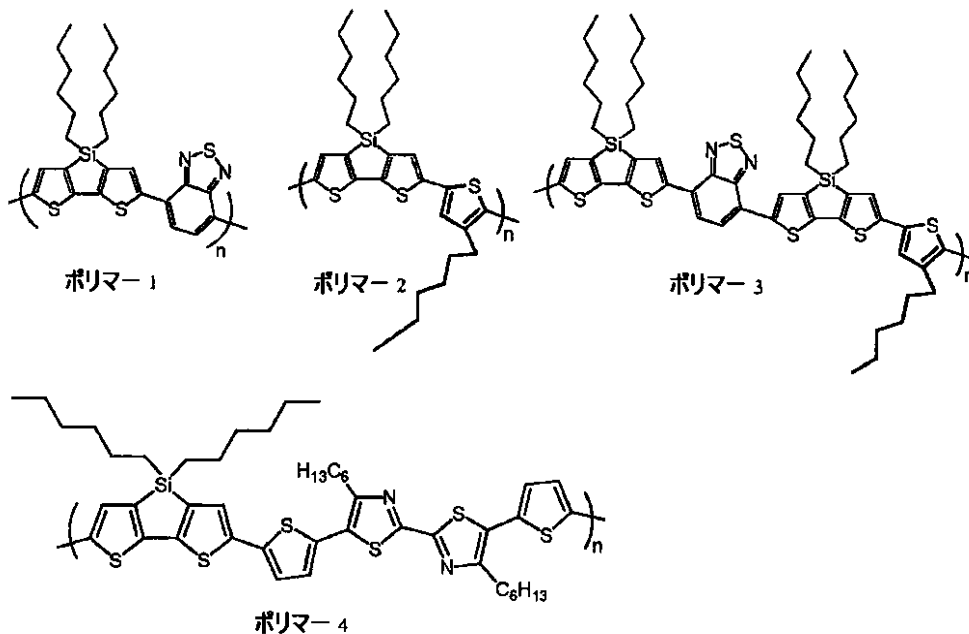
## 【 0 0 4 7 】

表3

## 【 0 0 4 8 】

## 【 化 6 】

20



30

## 【 0 0 4 9 】

一般に、上記課題を解決するための手段の項で説明されたポリマー内の1つのコモノマーは、シラシクロペンタジチオフエンである。シラシクロペンタジチオフエン部分を含有するコポリマーの利点は、その吸収波長が、電磁スペクトルの赤色および近赤外部分（例えば、650～800nm）の方に移動可能である点にあり、かかる部分は、その他のほとんどのポリマーには利用不可能である。かかるコポリマーを光電気に組み込むと、このスペクトル域の光を光電池が吸収できるようになり、それにより光電池の電流および効率が増す。

40

## 【 0 0 5 0 】

上記ポリマーは、太陽エネルギー技術分野において有用であることができる。その理由は、バンドギャップが、光電池（例えば、ポリマー-フルーレン電池）のためにほぼ理想的であるためである。ポリマーのHOMOレベルは、光電池（例えば、ポリマー-フルー

50

レン電池)内の電子受容体(例えば、PCBM)のLUMOと比べて正確に位置づけることができ、高い電池電圧が可能となる。ポリマーのLUMOは、光電池内の電子受容体の伝導バンドと比べて正確に位置づけることができ、それにより電子が電子受容体に効率的に移動するようになる。例えば、バンドギャップが約1.4~1.6 eVのポリマーを使用すると、電池電圧が著しく高まる。電池性能、特に効率は、光電流の増大と電池電圧の増大との両方から利益を得ることができ、15%効率に近づき、それを越えることさえできる。ポリマーの正電荷易動度は、相対的に高く、およそ $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の範囲であることができる。一般に、相対的に高い正電荷易動度は、相対的に速い電荷分離を可能にする。また、ポリマーは、有機溶媒可溶性および成膜性、もしくはそのいずれかでもあることができる。さらに、ポリマーは光学的に非散乱性であることができる。

10

#### 【0051】

電子受容体材料および電子供与体材料以外の、光電池の構成要素は、特許文献2に説明されている構成要素のように、当該技術分野では既知であり、かかる出願の内容が参照により本明細書に組み込まれる。

#### 【0052】

いくつかの実施形態では、1つの共通電極を2つの光電池が共有するシステム内の電子供与体材料または電子受容体材料として、上記ポリマーを使用することができる。かかるシステムは、直列光電池という別名でも知られる。直列光電池の実施例は、2005年11月29日出願の特許文献3で考察されており、かかる出願の内容は参照により本明細書に組み込まれる。

20

#### 【0053】

一例として図2は、直列光電池200の概略図であり、基板210と、3つの電極220、240および260と、2つの光活性層230および250とを有している。電極240は、光活性層230と250との間で共有されており、電極220および260と電気的に接続している。一般に、電極220、240および260は、特許文献2に説明されている材料のような導電性材料で形成することができる。いくつかの実施形態では、1つ以上(すなわち1つ、2つまたは3つ)の電極220、240および260がメッシュ電極である。いくつかの実施形態では、1つ以上の電極220、240および260が半導体材料で形成される。半導体材料の実施例は、酸化チタン、酸化インジウムスズ、フッ素化酸化スズ、酸化スズおよび酸化亜鉛を含む。ある特定の実施形態では、1つ以上(すなわち1つ、2つまたは3つ)の電極220、240および260が二酸化チタンで形成される。電極を調製するために使用される二酸化チタンは、好適ないずれの形態でもあることができる。例えば、二酸化チタンは、相互に接続したナノ粒子の形態であることができる。相互に接続した二酸化チタンナノ粒子の実施例は、例えば、特許文献4に説明されており、かかる特許の内容が参照により本明細書に組み込まれる。いくつかの実施形態では、電極220、240および260の少なくとも1つ(例えば、1つ、2つまたは3つ)が透明電極である。本明細書で言及する場合、透明電極とは、光電池の作動中に使用される波長または波長範囲の入射光を、光電池に使用される厚さで、少なくとも約60%(例えば、少なくとも約70%、少なくとも約75%、少なくとも約80%、少なくとも約85%、少なくとも約90%、少なくとも約95%)透過する材料で形成された電極である。ある特定の実施形態では、電極220および260の両方が透明電極である。

30

40

#### 【0054】

光活性層230および250は各々、少なくとも1つの半導体材料を含有することができる。いくつかの実施形態では、光活性層230内の半導体材料が、光活性層250内の半導体材料と同じバンドギャップを有する。ある特定の実施形態では、光活性層230内の半導体材料が、光活性層250内の半導体材料とは異なるバンドギャップを有する。理論に縛られるつもりはないが、一方の光活性層が吸収しなかった入射光を、他方の光活性層が吸収することができ、それにより、入射光の吸収が最大になると考えられている。いくつかの実施形態では、光活性層230および250の少なくとも一方が、電子受容体材料(例えば、PCBMまたは上記ポリマー)と、電子供与体材料(例えば、上記ポリマ

50

ー)とを含有することができる。一般に、好適な電子受容体材料および電子供与体材料は、上記の通りであることができる。ある特定の実施形態では、光活性層 2 3 0 および 2 5 0 が各々、電子受容体材料と電子供与体材料とを含有する。

#### 【0055】

基板 2 1 0 は、特許文献 2 に説明されているポリマーのような、1 つ以上の好適なポリマーで形成することができる。いくつかの実施形態では、追加の基板（図 2 には示されていない）を、電極 2 6 0 上に配置することができる。

#### 【0056】

光電池 2 0 0 は、特許文献 2 説明されている層のような、正孔担体層（図 2 には示されていない）および正孔阻止層（図 2 には示されていない）をさらに含有することができる。

#### 【0057】

上記では光電池について説明してきたが、いくつかの実施形態では、本明細書で説明されるポリマーを、その他の素子およびシステムに使用することができる。例えば、電界効果トランジスタ、光検出器（例えば、赤外光検出器）、光起電力検出器、撮像素子（例えば、カメラまたは医用画像撮影システムの RGB 撮像素子）、発光ダイオード（LED）（例えば、有機 LED、または赤外もしくは近赤外 LED）、レーザー素子、変換層（例えば、可視発光を赤外発光に変換する層）、電気通信用の増幅器兼放射器（例えば、ファイバ用ドープ剤）、記憶素子（例えば、ホログラフィック記憶素子）、並びにエレクトロクロミック素子（例えば、エレクトロクロミックディスプレイ）のような好適な有機半導体素子に、これらのポリマーを使用することができる。

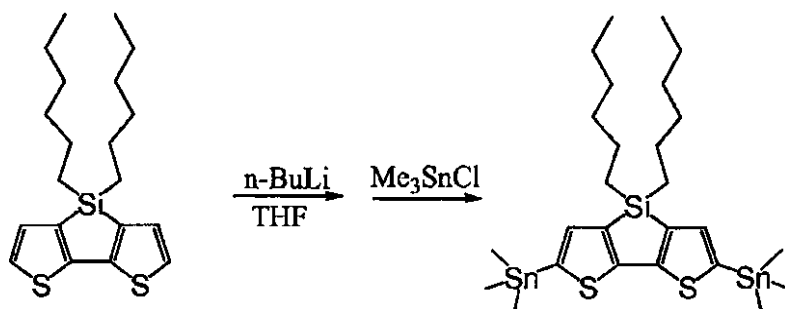
#### 【0058】

以下の実施例は、例示的なものであり、限定を意図するものではない。

（実施例 1）ビス - ( 5 , 5 ' - トリメチルスタンニル ) - 3 , 3 ' - ジ - n - ヘキシル - シリレン - 2 , 2 ' - ジチオフエンの合成

#### 【0059】

#### 【化 7】



#### 【0060】

0 . 6 3 8 g ( 1 . 7 6 ミリモル ) の 3 , 3 ' - ジ - n - ヘキシルシリレン - 2 , 2 ' - ジチオフエン（非特許文献 3 に説明されている手順に従って調製され、かかる文献の内容は参照により本明細書に組み込まれる）を、新たに蒸留した 2 0 m L の無水 T H F に溶解させた。この溶液を 1 5 分間、窒素でパージし、 $-78^{\circ}\text{C}$  に降温した。4 . 0 0 m L の n - ブチルリチウムをヘキサン（1 0 ミリモル）に加えたものを、この溶液に滴下で加えた。この溶液を、この温度で 2 時間放置し反応させた。その後、室温まで溶液を升温し、さらに 2 時間半放置し反応させた。その後、 $-78^{\circ}\text{C}$  まで溶液を降温した後、1 2 . 0 0 m L ( 1 2 . 0 0 ミリモル ) の塩化トリメチルスズをヘキサンに加えたものを、この溶液に滴下で加えた。この反応溶液を、 $-78^{\circ}\text{C}$  でさらに 2 時間攪拌した。その後、室温まで溶液を升温し、さらに 1 6 時間放置し反応させた。反応が完了し次第、1 0 0 m L の蒸留水を加え、トルエン（3 × 6 0 m L）を用いて溶液を抽出した。一体化した有機相を、蒸留水（3 × 1 5 0 m L）で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させた。真空下で回転

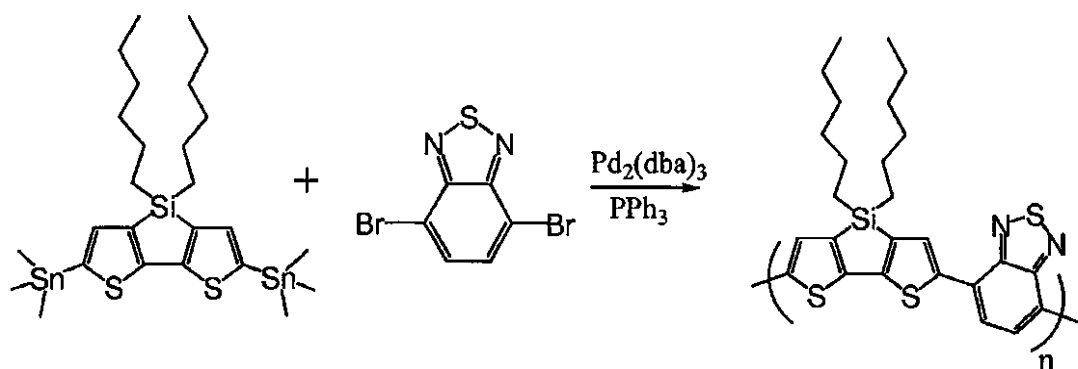
蒸発させて有機溶媒を除去した。残渣を、トリエンに溶解させ、トリエチルアミンで前処理されたシリカゲルパッドをすばやく通過させた。真空中で有機溶媒を除去して、標題化合物 (1.048 g) を得た。収率は約 86.50% であった。CDCl<sub>3</sub> 内の <sup>1</sup>H NMR: 7.00 (m, 2H)、1.25 ~ 1.42 (m, 16H)、0.86 ~ 0.94 (m, 10H) および 0.38 (m, 18H)。

【0061】

(実施例2) ビス-(5, 5'-トリメチルスタンニル)-3, 3'-ジ-n-ヘキシル-シリレン-2, 2'-ジチオフェンと、4, 7-ジブromo-2, 13-ベンゾチアゾールとの重合

【0062】

【化8】



【0063】

0.353 g (0.513ミリモル) のビス-(5, 5'-トリメチルスタンニル)-3, 3'-ジ-n-ヘキシル-シリレン-2, 2'-ジチオフェンと、0.135 g (0.500ミリモル) (モノマー比=1.025) の4, 7-ジブromo-2, 13-ベンゾチアゾールとを、12 mL の無水トルエンに溶解させた。この溶液を窒素でパージした後、12.55 mg (0.014ミリモル) のトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)と、28.80 mg (0.110ミリモル) のトリフェニルホスフィンとを加えた。この溶液をさらに15分間、窒素でパージした。その後、110 ~ 120 °Cまで溶液を加熱し、40時間放置し反応させた。反応が完了し次第、回転蒸発させて溶媒を除去した。結果として生じた残渣を、約30 mL のクロロベンゼンに溶解させた。このクロロベンゼン溶液を、600 mL のメタノールに注入した後、それに伴って得られた濃青色の沈殿物(粗ポリマー生成物)を、濾過により回収した。回収した固体を、加熱中の約40 mL のクロロベンゼンに再溶解させた。このクロロベンゼン溶液を、0.45 μm膜で濾過し、600 mL のメタノールに注入した。それに伴って得られた暗青色のポリマー生成物を、濾過により回収した後、メタノール(3 × 100 mL)で洗浄し、真空中で乾燥させた。

【0064】

乾燥させたポリマー生成物を、60 mL の高温のクロロベンゼンに再溶解させ、60 mL の7.5%ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物(DDC)水溶液に注入した。この溶液を15分間、窒素でパージした。それに伴って得られた二相混合溶液を、約80 °Cで加熱し、窒素下で15時間、激しく攪拌した。有機相を、高温の蒸留水(3 × 60 mL)で洗浄した後、800 mL のメタノールにゆっくりと注入した。沈殿物を濾過により回収した。回収したポリマー生成物をまず、ソックスレー抽出器にかけ、アセトンおよびメタノールで各々12時間抽出した。その後、ポリマー生成物を回収し乾燥させた。ポリマー生成物の分子量分布を、HPLCを用いてGPCカラムにより、ポリスチレンを基準として分析した(HPLC計器: アジレント・テクノロジー社(Agilent Technologies.)製、型番1090M。HPLCカラム: PLゲル10M混

合 B。使用溶媒：クロロベンゼン）。分子量分布の測定値は次の通りである。 $M_n = 4,000$  および  $M_w = 5,000$ 。 $\lambda_{max} (nm) (クロロベンゼン内) = 641 nm$ 。  
 $\lambda_{max} (nm) (薄膜) = 673 nm$ 。

【0065】

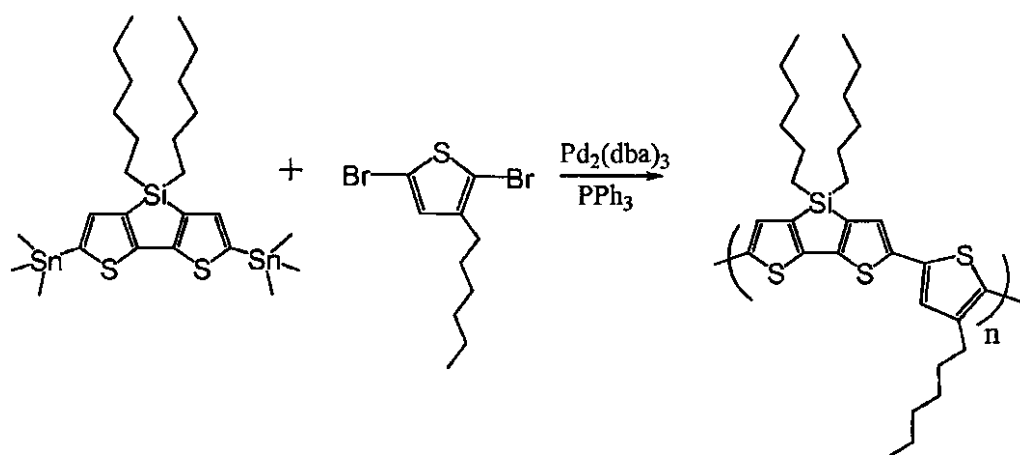
HOMO (eV) = -5.47 (電気化学測定による)、LUMO (eV) = -3.69 (電気化学測定による)、およびバンドギャップ値 1.78 eV (電子化学測定結果からの計算値)。

【0066】

(実施例 3) ビス-(5,5'-トリメチルスタンニル)-3,3'-ジ-n-ヘキシル-シリレン-2,2'-ジチオフェンと、3-ヘキシル-2,5-ジブromo-チオフェンとの重合

【0067】

【化 9】



【0068】

0.353 g (0.513 ミリモル) のビス-(5,5'-トリメチルスタンニル)-3,3'-ジ-n-ヘキシル-シリレン-2,2'-ジチオフェンと、0.163 g (0.500 ミリモル) (モノマー比 = 1.025) の 3-ヘキシル-2,5-ジブromoチオフェンとを、12 mL の無水トルエンに溶解させた。この溶液を窒素でパージした後、12.55 mg (0.014 ミリモル) のトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)と、28.80 mg (0.110 ミリモル) のトリフェニルホスフィンとを加えた。この溶液をさらに 15 分間、窒素でパージした。その後、110 ~ 120 °C まで溶液を加熱し、40 時間放置し反応させた。反応が完了し次第、回転蒸発させて溶媒を除去した。結果として生じた残渣を、メタノール (50 mL × 3) で洗浄し、その後、アセトン (3 × 50 mL) で洗浄した。ポリマー生成物の残渣を、暗赤色 ~ 紫色の固体として回収した。回収したポリマー生成物を、加熱下で約 60 mL のクロロホルムに再溶解させた。このクロロホルム溶液を 0.45 μm で濾過した後、真空下で回転蒸発させて溶媒を除去した。その後、真空下でポリマー生成物を乾燥させた。

【0069】

乾燥させたポリマー生成物を、60 mL の高温のトルエンに再溶解させた。この溶液を、60 mL の 7.5% DDC 水溶液に注入した。この溶液を 15 分間、窒素でパージした。それに伴って得られた二相混合溶液を、約 80 °C で加熱し、窒素保護下で 12 時間、激しく攪拌した。その後、有機相を、高温の蒸留水 (3 × 60 mL) で洗浄した後、有機相を回収し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させた。溶媒を除去して、固形のポリマー生成物を得た。固形のポリマー生成物を、ソックスレー抽出器にかけ、メタノールおよびアセトンで各々 12 時間、順次抽出した。最後に、ポリマー生成物を回収し乾燥させた。ポ

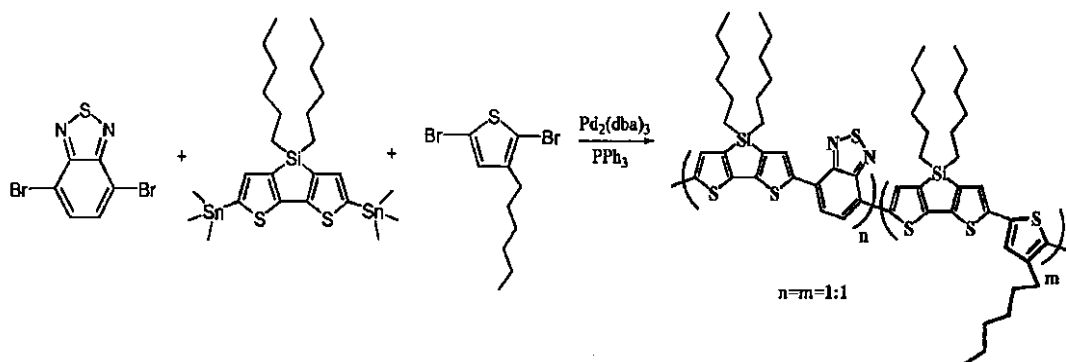
リマーの分子量分布を、HPLCを用いてGPCカラムにより、ポリスチレンを基準として分析した(HPLC計器: アジレント・テクノロジー社(Agilent Technologies.)製、型番1090M。HPLCカラム: PLゲル10M混合B。使用溶媒: クロロベンゼン)。分子量分布の測定値は次の通りである。 $M_n = 10,000$ および $M_w = 13,500$ 。 $M_{max} (nm) (クロロベンゼン内) = 501 nm$ 。 $M_{max} (nm) (薄膜) = 503 nm$ 。

【0070】

(実施例4)ビス-(5,5'-トリメチルスタンニル)-3,3'-ジ-n-ヘキシル-シリレン-2,2'-ジチオフエンと、4,7-ジブプロモ-2,13-ベンゾチアジアゾールと、3-ヘキシル-2,5-ジブプロモ-チオフエンとの重合

【0071】

【化10】



【0072】

0.310 g (0.450ミリモル)のビス-(5,5'-トリメチルスタンニル)-3,3'-ジ-n-ヘキシル-シリレン-2,2'-ジチオフエンと、0.068 g (0.225ミリモル) (モノマー比=1.025)の4,7-ジブプロモ-2,1,3-ベンゾチアジアゾールと、0.073 g (0.225ミリモル)の3-ヘキシル-2,5-ジブプロモチオフエン (モノマー比=2:1:1)とを、12 mLの無水トルエンに溶解させた。この溶液を窒素でパージした後、12.55 mg (0.014ミリモル)のトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)と、28.80 mg (0.110ミリモル)のトリフェニルホスフィンとを加えた。この溶液をさらに15分間、窒素でパージした。その後、110~120°Cまで溶液を加熱し、40時間放置し反応させた。反応が完了し次第、回転蒸発させて溶媒を除去した。結果として生じた残渣を、約30 mLのクロロベンゼンに溶解させた。この溶液を、600 mLのメタノールに注入した後、濃青色~黒色の沈殿物を濾過により回収した。その後、回収した固体のポリマー生成物を、加熱下で約40 mLのクロロベンゼンに再溶解させた。このクロロベンゼン溶液を、0.45 μmで濾過した後、600 mLのメタノールに注入した。暗青色~黒色のポリマー生成物を濾過により再回収した。固体のポリマー生成物を、メタノール(3×100 mL)で洗浄し、真空下で乾燥させた。

【0073】

乾燥させたポリマー生成物を、60 mLの高温のクロロベンゼンに再溶解させ、60 mLの7.5% DDC水溶液に注入した。この溶液を15分間、窒素でパージした。それに伴って得られた二相混合溶液を、約80°Cで加熱し、窒素保護下で15時間、激しく攪拌した。その後、有機相を、高温の蒸留水(3×60 mL)で洗浄した。クロロベンゼン溶液を、800 mLのメタノールにゆっくりと注入した後、それに伴って得られた沈殿物を濾過により回収した。回収した固体のポリマー生成物を、ソックスレー抽出器に掛け、アセトンおよびメタノールで各々12時間、順次抽出した。その後、ポリマー生成物を回収し乾燥させた。ポリマーの分子量分布を、HPLCを用いてGPCカラムにより、ポリ

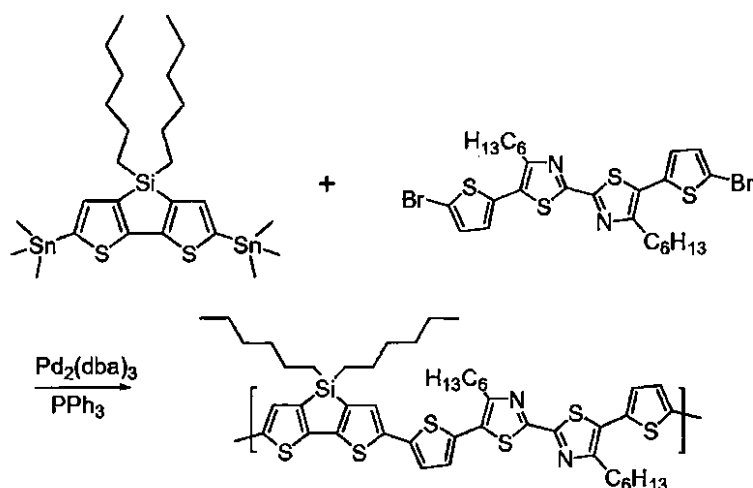
スチレンを基準として分析した (HPLC 計器: アジレント・テクノロジー社 (Agilent Technologies.) 製、型番 1090M。HPLC カラム: PL ゲル 10M 混合 B。使用溶媒: クロロベンゼン)。分子量分布の測定値は次の通りである。M<sub>n</sub> = 7,500 および M<sub>w</sub> = 10,400。m<sub>ax</sub> (nm) (クロロベンゼン内) = 595 nm。m<sub>ax</sub> (nm) (薄膜) = 649 nm。

【0074】

(実施例 5) ビス-(5,5'-トリメチルスタンニル)-3,3'-ジ-n-ヘキシル-シリレン-2,2'-ジチオフェンと、5,5'-ビス(5-プロモ-2-チエニル)-4,4'-ジヘキシル-2,2'-ピチアゾールとの重合

【0075】

【化 11】



【0076】

100 mL のシュレンク・フラスコに、0.045 g (0.0654 ミリモル) のビス-(5,5'-トリメチルスタンニル)-3,3'-ジ-n-ヘキシル-シリレン-2,2'-ジチオフェンと、0.043 g (0.0654 ミリモル) の 5,5'-ビス(5-プロモ-2-チエニル)-4,4'-ジヘキシル-2,2'-ピチアゾールと、1.0 mg (0.00109 ミリモル) の Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> と、2.0 mg (0.0076 ミリモル) の PPh<sub>3</sub> とを充填した。フラスコを、アルゴンで 3 回排気し再充填した。3 mL の o-キシレンに固体を溶解させ、この溶液を 24 時間、95 °C に加熱した。その後、溶液を、降温し、攪拌されている 500 mL の MeOH に注入し濾過した。それに伴って得られた黒色の沈殿物を、MeOH で洗浄し、真空下で乾燥させて、褐色の固体 (0.069 g) を得た。M<sub>n</sub> = 3.7 kDa。M<sub>w</sub> = 4.6 kDa。

【0077】

(実施例 6) 太陽電池の製作

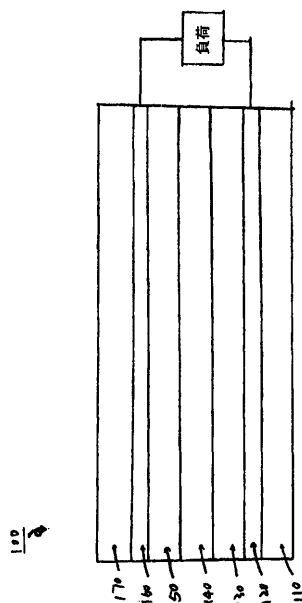
ポリマー 1 および 2 を使用して、次のように、ガラス/ITO 基板上で太陽電池を製作した。すなわち、ITO 上でのイソプロパノール溶液のドクターブレイディングにより、電子阻止層として使用する PEDOT (バイترون PH) 層を得た。引き続き、PEDOT 層を焼き固めて、その耐溶媒性を向上させた。その後、試験ポリマー (すなわちポリマー 1 または 2) と PCBM との重量比 1:1 での混合物を CHCl<sub>3</sub> または o-ジクロロベンゼンに加えたものである活性層を、PEDOT 層の上部に塗布した。LiF/アルミニウム二重層の高真空蒸着により上部電極を塗布することにより、素子を完成させた。ケースレー社 (Keithley) 製 SMU2400 型ソースメジャーユニットを用いて、素子の電流密度-電圧 (J-V) 特性を窒素雰囲気下で評価した。オリエル (Oriental) 社製太陽光シミュレータからの濾波キセノン灯光を使用して、0.1 W/cm<sup>2</sup> の AM 1.5 G スペクトルに近づけた。結果から、ポリマー 1 または 2 により形成された膜がピ

ンホールを含むこと、および、ポリマー 1 または 2 を含有する太陽電池が 0 . 7 % 以下の効率を有することが示される。

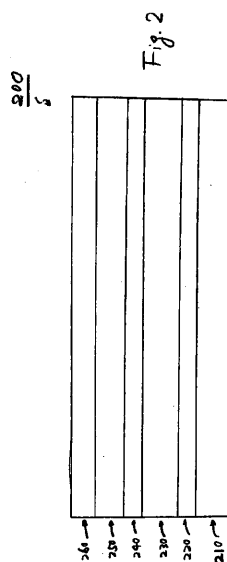
【 0 0 7 8 】

その他の実施形態は、特許請求の範囲に示されている。

【 図 1 】



【 図 2 】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 8 G 61/12

(72)発明者 キングスボロー、リチャード

アメリカ合衆国 0 1 8 6 3 マサチューセッツ州 ノース チェムスフォード ドレクセル ド  
ライブ 3 1

(72)発明者 シ、シャオボ

アメリカ合衆国 8 0 1 1 2 コロラド州 センテニアル エス . ポプラ ウェイ 8 1 5 1  
アパートメント 2 0 4

(72)発明者 ウォラー、デイビッド

アメリカ合衆国 0 2 4 2 0 マサチューセッツ州 レキシントン クーリッジ アベニュー 3  
1

(72)発明者 ジュ、ジェングオ

アメリカ合衆国 0 1 8 2 4 マサチューセッツ州 チェムスフォード ミーハン ドライブ 8

審査官 池谷 香次郎

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 2 2 2 4 2 9 ( J P , A )

特開 2 0 0 5 - 1 2 0 3 7 9 ( J P , A )

特開 2 0 0 3 - 0 7 3 3 8 2 ( J P , A )

国際公開第 2 0 0 6 / 1 0 1 8 1 4 ( W O , A 1 )

特開 2 0 0 5 - 2 6 3 7 9 5 ( J P , A )

Michelle S. Liu et al , Efficient Green-Light-Emitting Diodes from Silole-Containing Co  
polymers , Chemistry of Materials , 2 0 0 3 年 , vol.15 , pp.3496-3500Hakan Usta et al , Dithienosilole - and Dibenzosilole - Thiophene Copolymers as Semicond  
uctors for Organic Thin-Film Transistors , JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY , 2  
0 0 6 年 6 月 2 3 日 , vol.128 , pp.9034-9035Feng Wang et al , Conjugated Fluorene and Silole Copolymers: Synthesis, Characterizati  
on, Electronic Transition, Light Emission, Photovoltaic Cell, and Field Effect Hole Mo  
bility , Macromolecules , 2 0 0 5 年 , vol.38 , pp.2253-2260

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 5 1 / 4 4 - 5 1 / 4 6

C 0 8 G 6 1 / 1 2