

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】平成 28 年 3 月 31 日 (2016.3.31)

【公開番号】特開 2015-50442 (P2015-50442A)

【公開日】平成 27 年 3 月 16 日 (2015.3.16)

【年通号数】公開・登録公報 2015-017

【出願番号】特願 2013-183519 (P2013-183519)

【国際特許分類】

H 0 1 L 51/42 (2006.01)

C 0 8 G 61/10 (2006.01)

【 F I 】

H 0 1 L 31/04 D

C 0 8 G 61/10

【手続補正書】

【提出日】平成 28 年 2 月 9 日 (2016.2.9)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 8

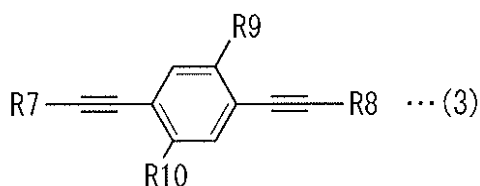
【補正方法】変更

【補正の内容】

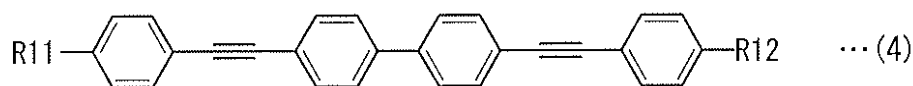
【 0 0 2 8 】

上記の一般式 (2) で示すモノマーとしては、一般式 (3) ~ (5) の少なくともいずれか 1 つであることが好ましい。

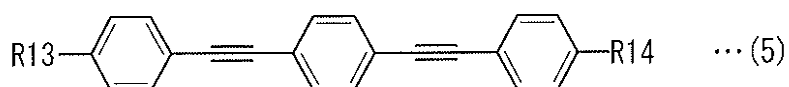
【化 3】



【化 4】



【化 5】



ただし、一般式 (3) ~ (5) 中の R 9 ~ R 14 は、それぞれ独立に、水素、若しくは該 R 9 ~ R 14 の全てが水素である場合以外は同一構造であるモノマーよりも有機溶媒に対する溶解性を高める可溶性基を表す。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 4

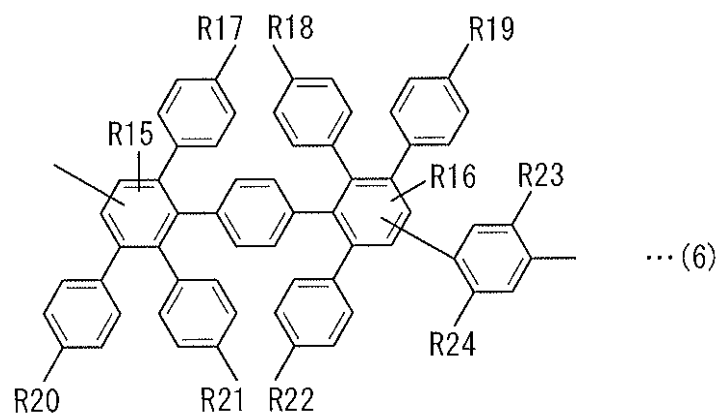
【補正方法】変更

【補正の内容】

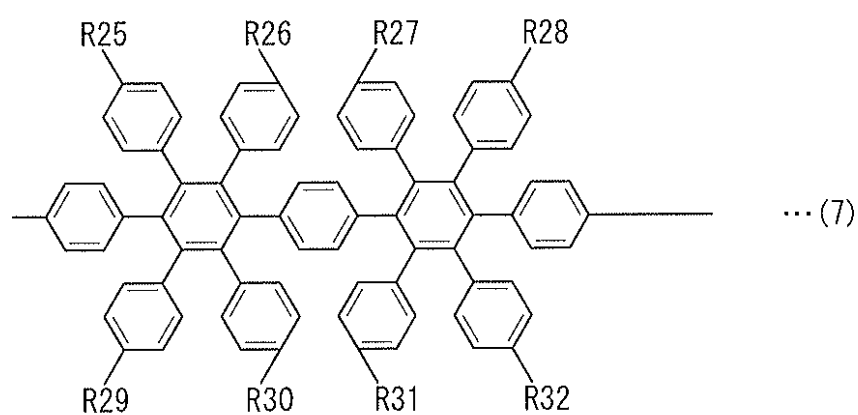
## 【 0 0 3 4 】

上記のポリフェニレンの好適な例としては、下記の一般式(6)～(11)で示す化合物の少なくともいずれか1つを構成単位とするものが挙げられる。

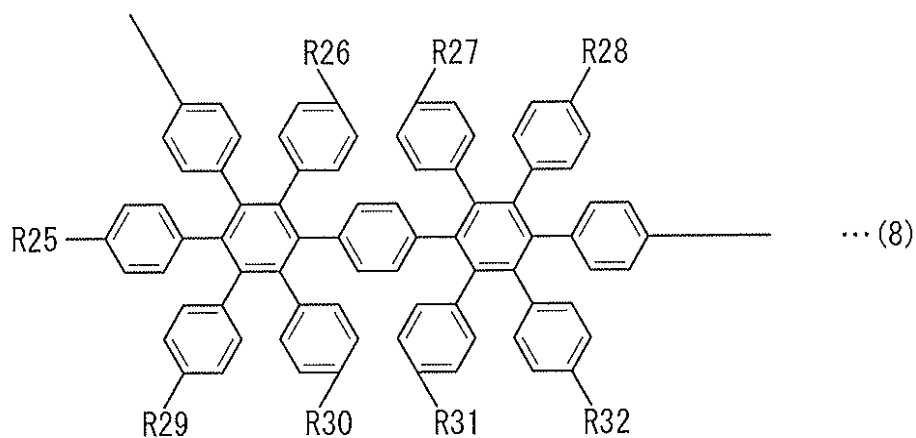
## 【化6】



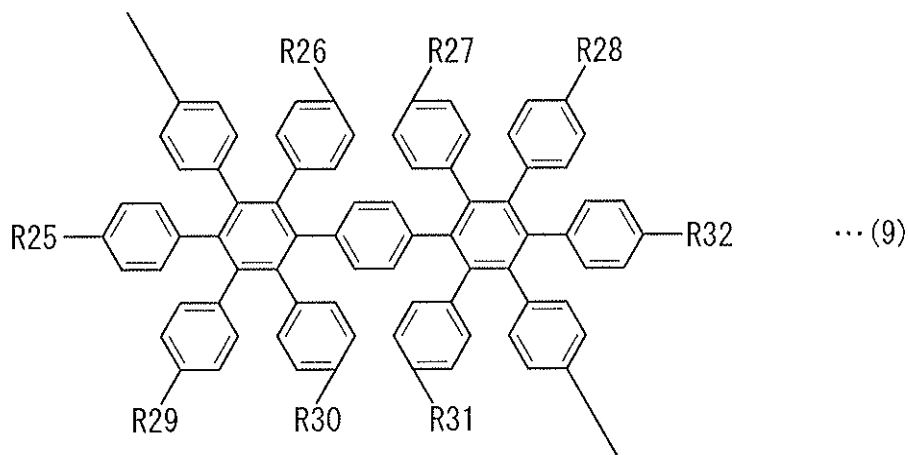
## 【化7】



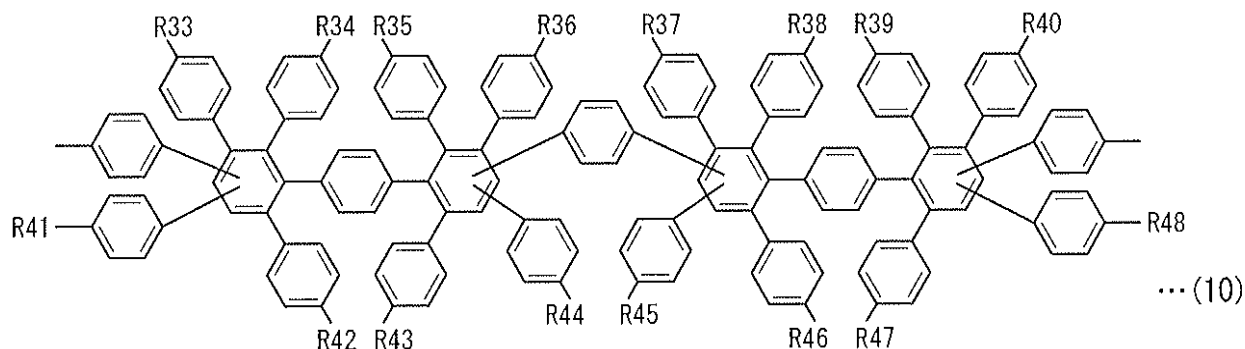
## 【化8】



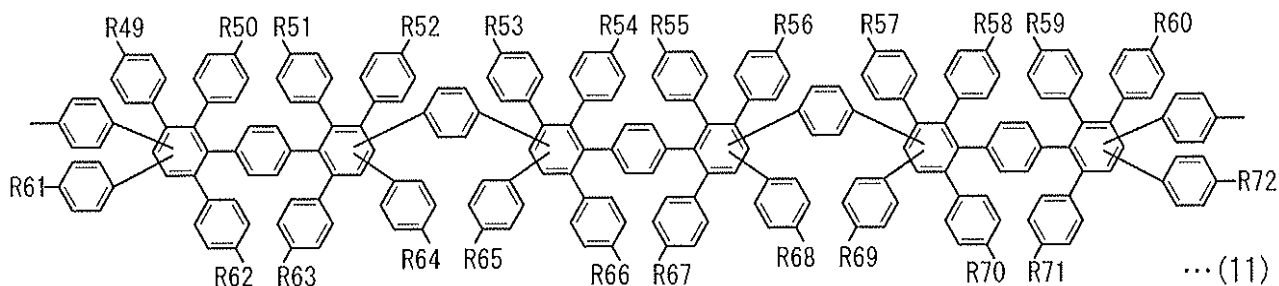
## 【化 9】



## 【化 10】



## 【化 11】



ただし、一般式(6)～(11)中のR15～R72は、それぞれ独立に、水素、若しくは該R15～R72の全てが水素である場合以外は同一構造である化合物よりも有機溶媒に対する溶解性を高める可溶性基を表す。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

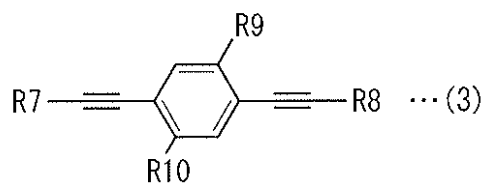
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

また、上記のようにして、ポリフェニレンを得る際、一般式(2)で示すモノマーは、一般式(3)～(5)の少なくとも1つで示すモノマーであることが好ましい。

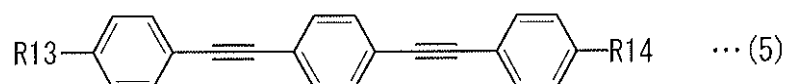
## 【化 3 4】



## 【化 3 5】



## 【化 3 6】



ただし、一般式(3)～(5)中のR9～R14は、それぞれ独立に、水素、若しくは該R9～R14の全てが水素である場合以外は同一構造であるモノマーよりも有機溶媒に対する溶解性を高める可溶性基を表す。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

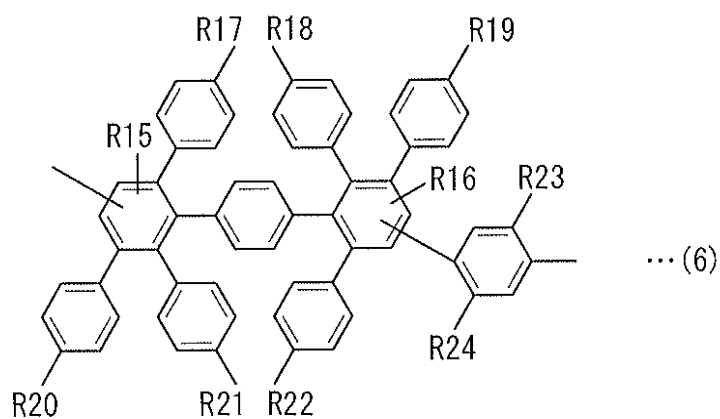
【補正方法】変更

【補正の内容】

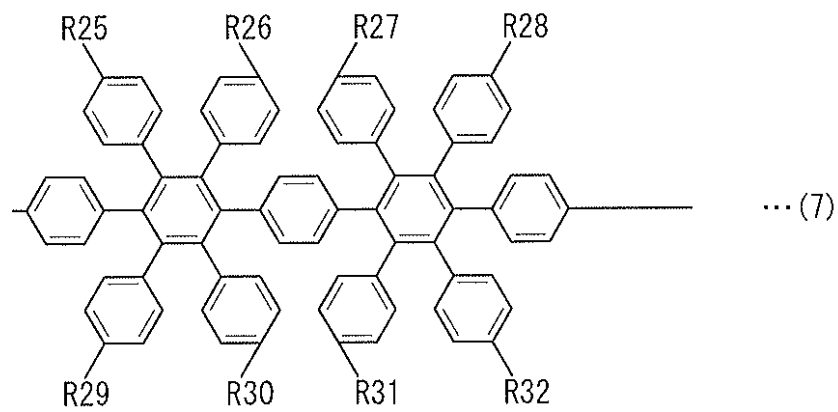
【0054】

上記のモノマーを重合させることで、下記の一般式(6)～(11)で示す化合物の少なくともいずれか1つを構成単位とするポリフェニレンを得ることが好ましい。

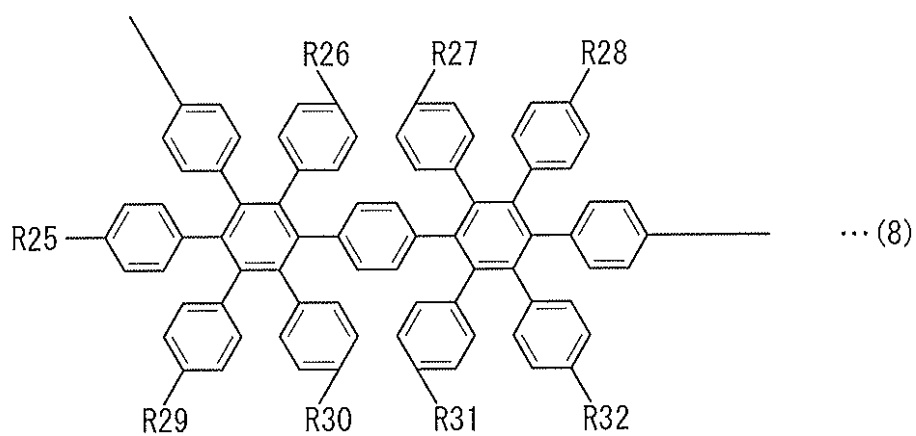
## 【化 3 7】



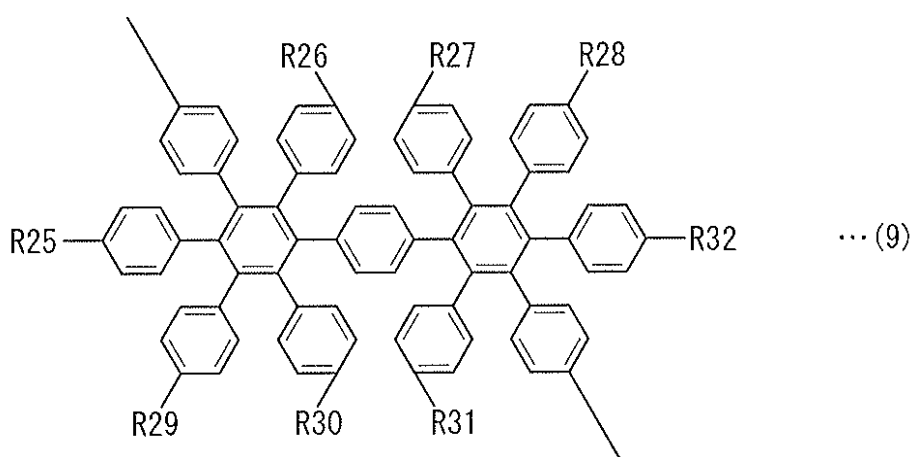
## 【化 3 8】



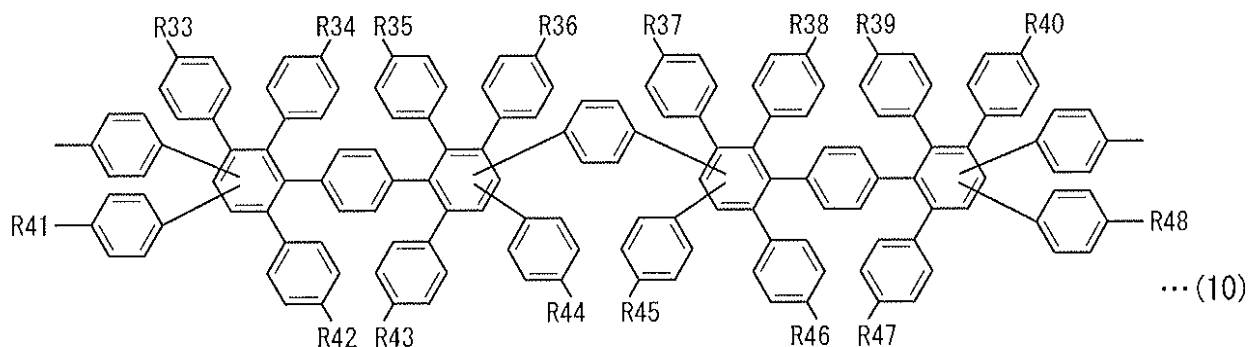
## 【化 3 9】



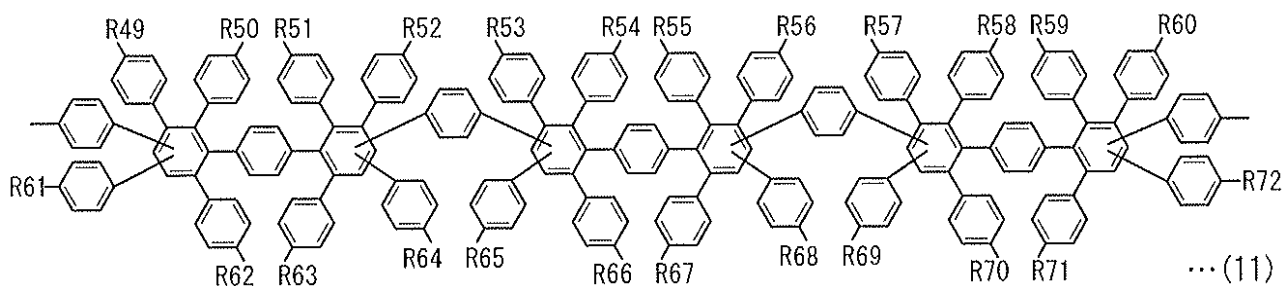
## 【化 4 0】



## 【化 4 1】



## 【化 4 2】



ただし、一般式(6)～(11)中のR15～R72は、それぞれ独立に、水素、若しくは該R15～R72の全てが水素である場合以外は同一構造である化合物よりも有機溶媒に対する溶解性を高める可溶性基を表す。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

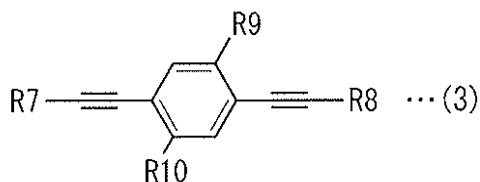
【補正対象項目名】0085

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0085】

【化 6 5】



## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

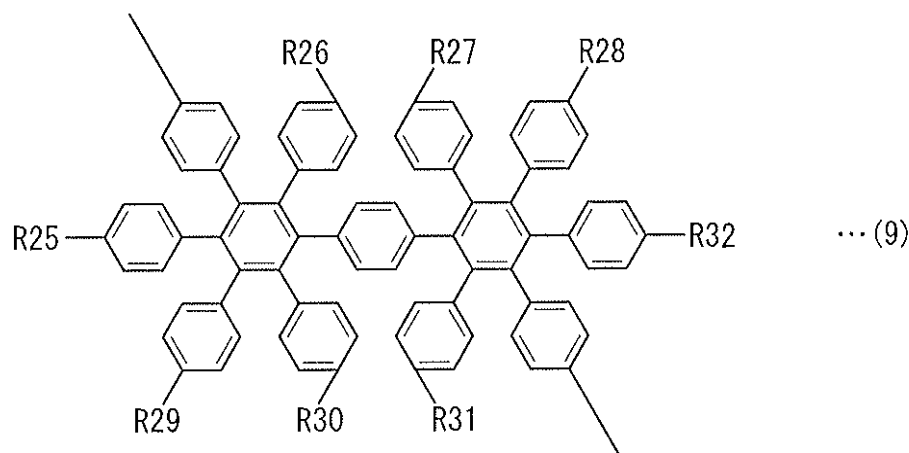
【補正対象項目名】0094

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0094】

## 【化 7 1】



## 【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 8】

なお、ナノグラフェンポリマーは、一般式(18)～(31)で示すナノグラフェンのいずれか1つのみが互いに結合したものに限定されることなく、例えば、一般式(18)～(31)で示す化合物がランダムに結合したものであってもよい。

## 【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 9】

また、ナノグラフェンポリマーの構成単位は、一般式(18)～(31)で示すナノグラフェンに限定されない。すなわち、ポリフェニレンが一般式(6)～(11)で示す化合物が取り得る全ての異性体を構成単位とすることに対応して、該ポリフェニレンを反応させて得られるナノグラフェンポリマーも複数の異性体を含む。

## 【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 4 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 1】

なお、図3に例示のポリフェニレンaでは、一般式(6)中のR17、R19、R20、R22にアルコキシ基( $\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ )が導入され、R23及びR24にアルキル基( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ )が導入され、R15及びR16にアルキル基( $\text{CH}_3$ )が導入されている。なお、導入される可溶性基の種類や配置は、上記に限定されるものではない。

## 【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 0 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 0 2】

例えば、一般式(18)で示すナノグラフェンのR15～R24が全て水素(無置換)

であるナノグラフェンポリマー（以下、ナノグラフェンポリマー c ともいう）を得る方法について説明する。この場合、上記のナノグラフェンポリマー a を得る工程において、反応式（35）で示す反応中のビスシクロペンタジエノン a に代えて、無置換のビスシクロペンタジエノンを用いればよい。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0204

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0204】

また、一般式（18）で示すナノグラフェンの R17～R19、R20～R22 にアルキル基として、オクチル基を有するナノグラフェンポリマー d を得る方法について説明する。この場合、上記と同様にポリフェニレン c を得た後、該ポリフェニレン c の側鎖にアシル基を導入する。具体的には、一般式（6）中の R17～R19 及び R20～R22 にアシル基を導入する。このためには、例えば、反応式（44）で示すように、カルボン酸塩化物をアシル化剤とし、塩化アルミニウム（ $AlCl_3$ ）を触媒として、ポリフェニレン c をアシル化する。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0206

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0206】

次に、アシル基が導入されたポリフェニレン c を、例えば、反応式（45）で示すように、水素化アルミニウムリチウム（ $LiAlH_4$ ）及び塩化アルミニウムを還元剤として還元する。これによって、一般式（6）中の R17～R19 及び R20～R22 にオクチル基が導入されたポリフェニレン d が得られる。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

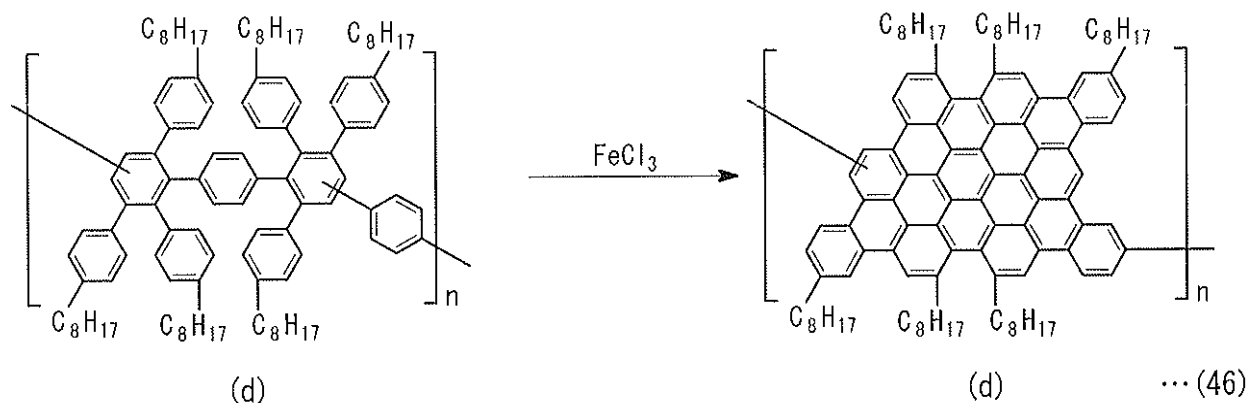
【補正対象項目名】0209

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0209】

【化 108】



【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0260

【補正方法】変更



## 【補正の内容】

## 【0260】

これとは別に、図3に示す構成単位からなるナノグラフェンポリマーa4mgと、PCBM16mgとを、1.0mlのオルトジクロロベンゼンに溶解させて混合溶液を調整する。

## 【手続補正15】

## 【補正対象書類名】特許請求の範囲

## 【補正対象項目名】全文

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

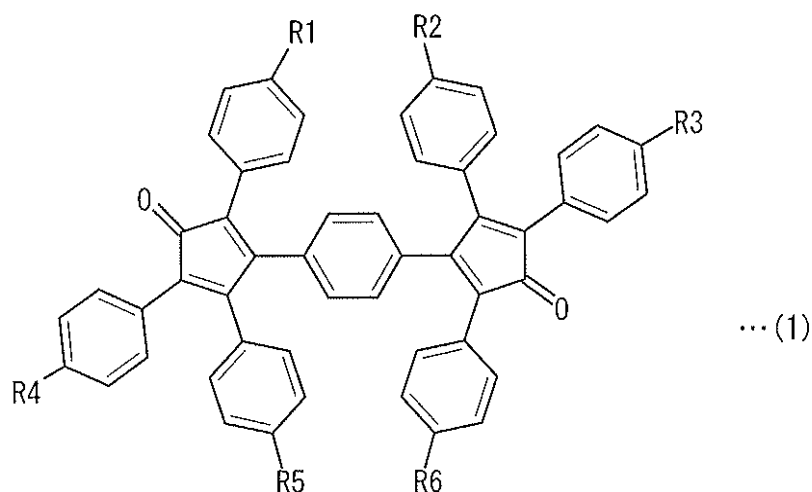
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

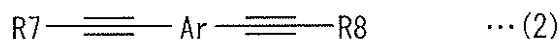
電子を供与する電子供与体あるいは電子を受容する電子受容体として機能する光電変換材料であって、

一般式(1)及び(2)で示すモノマーを重合させて得られるポリフェニレンをさらに反応させた炭素縮合環の重合体からなることを特徴とする光電変換材料。

## 【化1】



## 【化2】



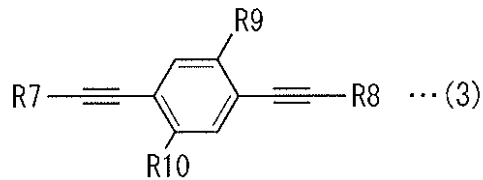
ただし、一般式(1)中のR1～R6は、それぞれ独立に、水素、若しくは該R1～R6の全てが水素である場合以外は同一構造であるモノマーよりも有機溶媒に対する溶解性を高める可溶性基を表す。また、一般式(2)中のArは、未置換の若しくは置換された芳香族を表し、R7及びR8は、それぞれ独立に、水素、未置換の若しくは置換された芳香族、メチル基、シリル基のいずれかを表す。

## 【請求項2】

請求項1記載の光電変換材料において、

一般式(2)は、一般式(3)～(5)の少なくとも1つで示すモノマーであることを特徴とする光電変換材料。

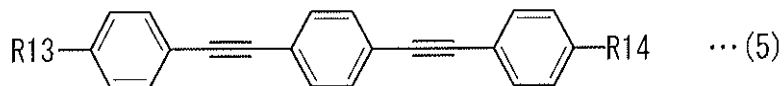
## 【化 3】



## 【化 4】



## 【化 5】



ただし、一般式(3)～(5)中のR9～R14は、それぞれ独立に、水素、若しくは該R9～R14の全てが水素である場合以外は同一構造であるモノマーよりも有機溶媒に対する溶解性を高める可溶性基を表す。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の光電変換材料において、

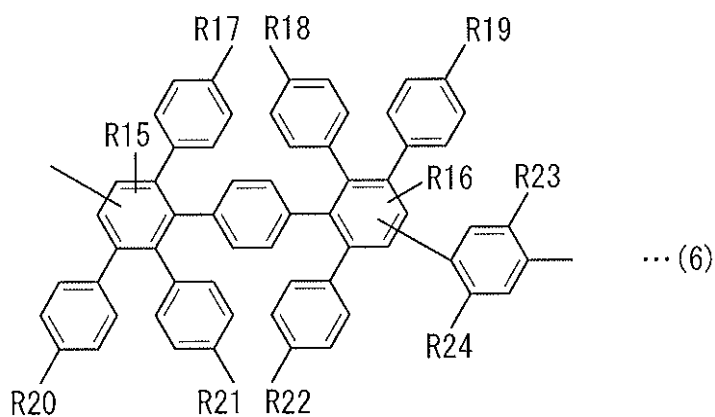
前記炭素縮合環の重合体は、構成単位の主鎖骨格に含まれる 電子の数が 60～250 であることを特徴とする光電変換材料。

## 【請求項 4】

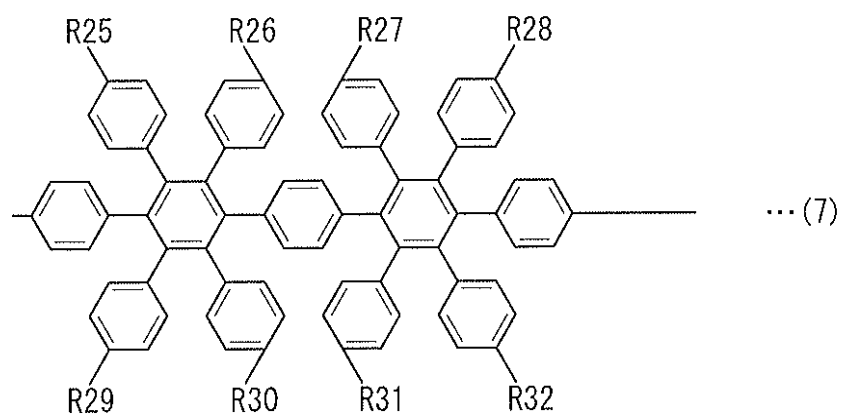
請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の光電変換材料において、

前記ポリフェニレンは、一般式(6)～(11)で示す化合物の少なくともいずれか 1 つを構成単位とすることを特徴とする光電変換材料。

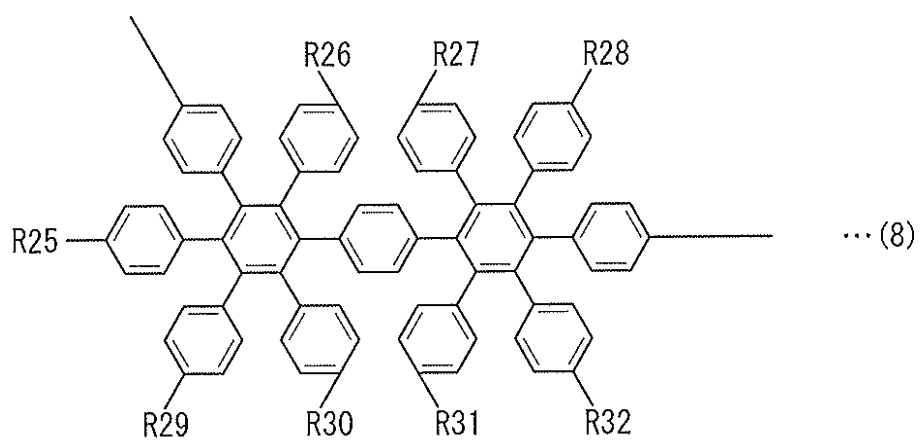
## 【化 6】



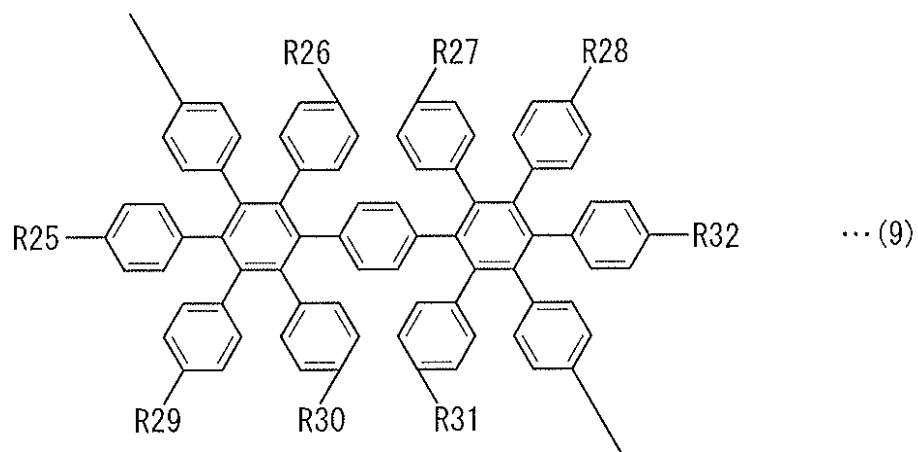
【化 7】



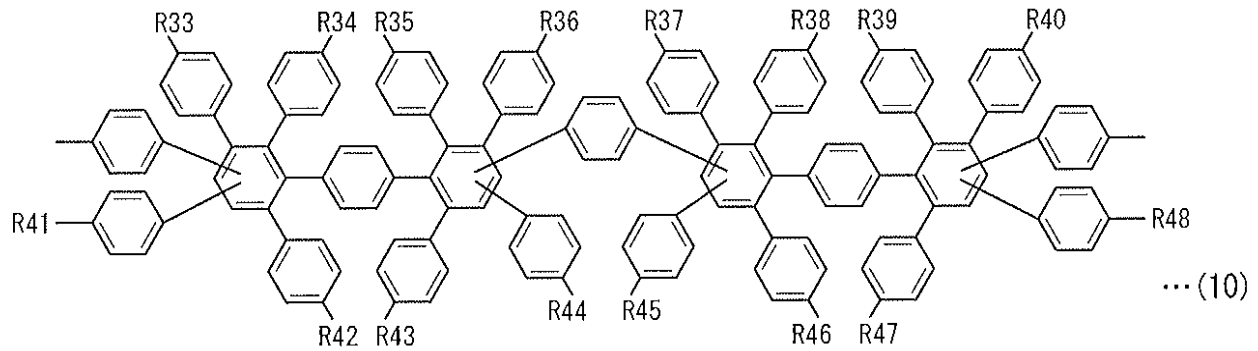
【化 8】



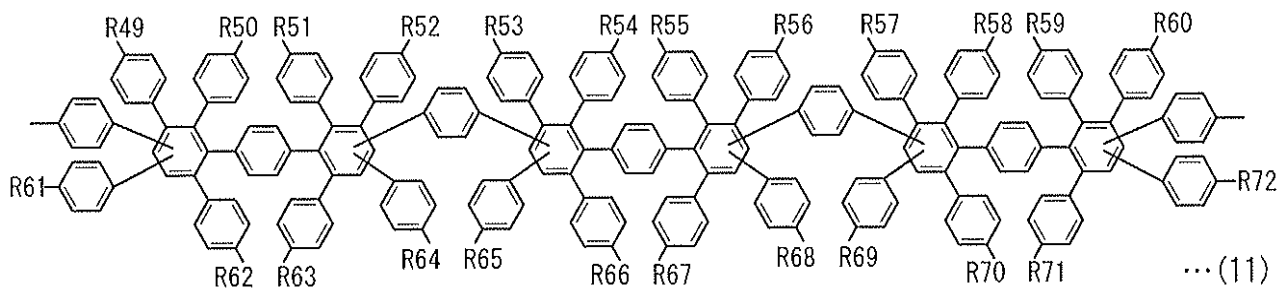
【化 9】



## 【化 1 0】



## 【化 1 1】



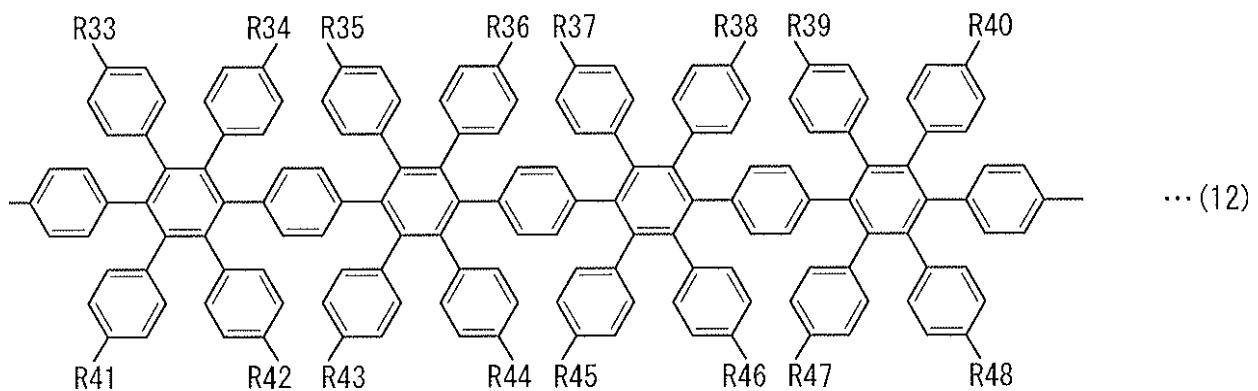
ただし、一般式(6)～(11)中のR15～R72は、それぞれ独立に、水素、若しくは該R15～R72の全てが水素である場合以外は同一構造である化合物よりも有機溶媒に対する溶解性を高める可溶性基を表す。

## 【請求項5】

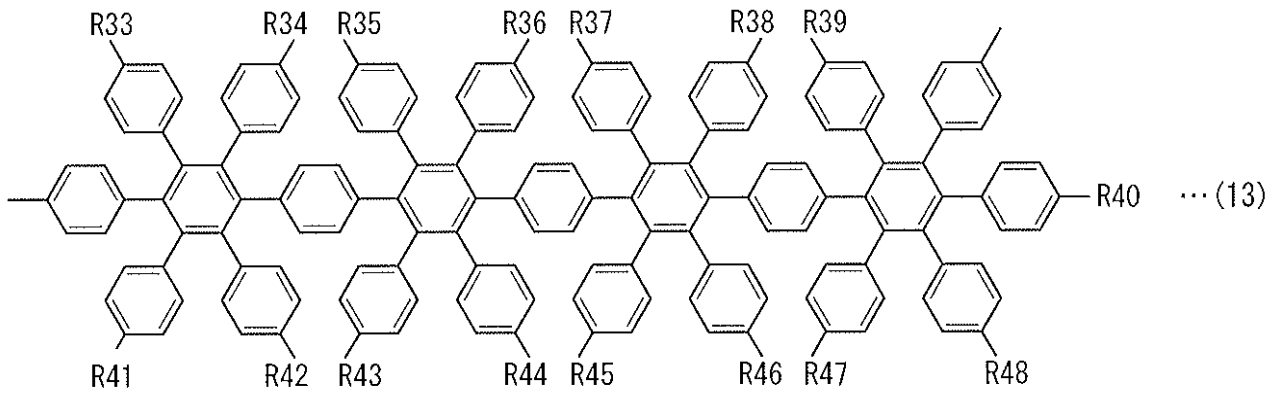
請求項4記載の光電変換材料において、

一般式(10)で示す化合物は、一般式(12)～(14)の少なくとも1つで示す化合物であることを特徴とする光電変換材料。

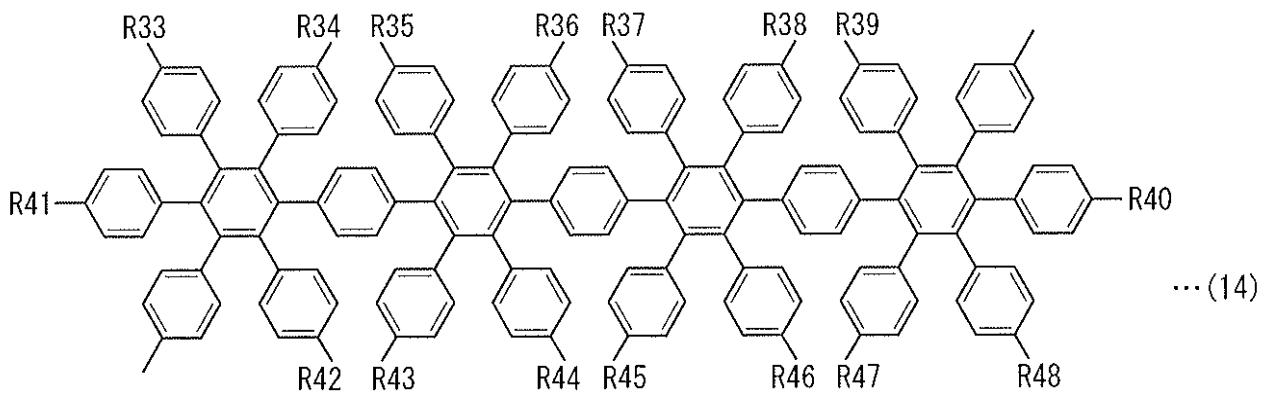
## 【化 1 2】



## 【化 1 3】



## 【化 1 4】



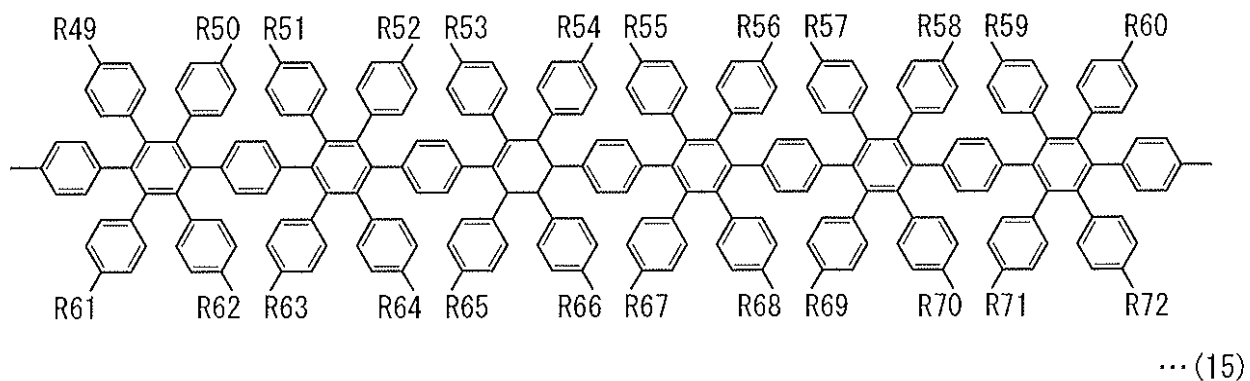
ただし、一般式(12)～(14)中のR33～R48は、それぞれ独立に、水素、若しくは該R33～R48の全てが水素である場合以外は同一構造である化合物よりも有機溶媒に対する溶解性を高める可溶性基を表す。

## 【請求項 6】

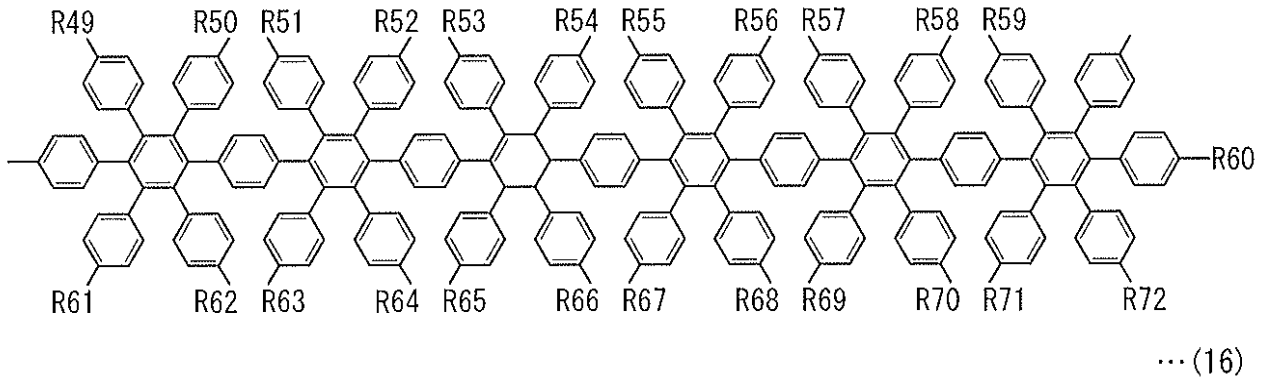
請求項 4 記載の光電変換材料において、

一般式(11)で示す化合物は、一般式(15)～(17)の少なくとも 1 つで示す化合物であることを特徴とする光電変換材料。

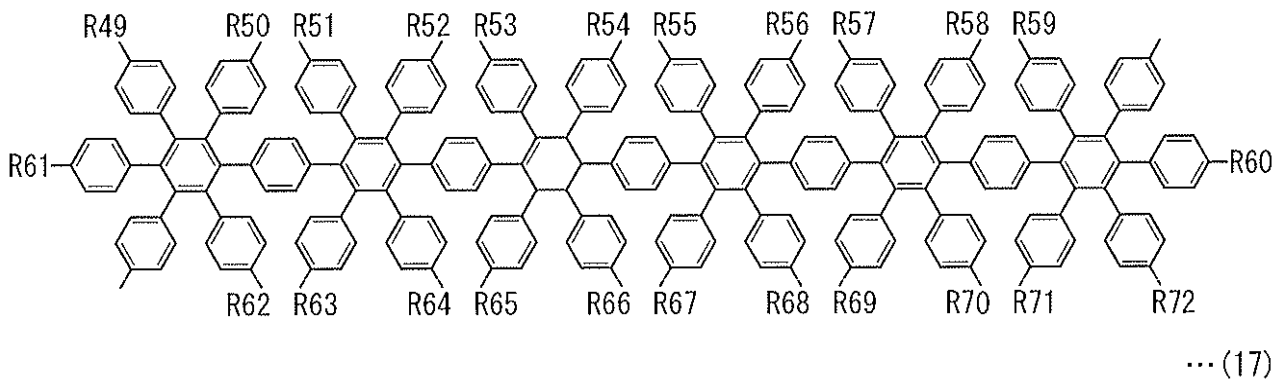
## 【化 1 5】



## 【化 1 6】



## 【化 1 7】



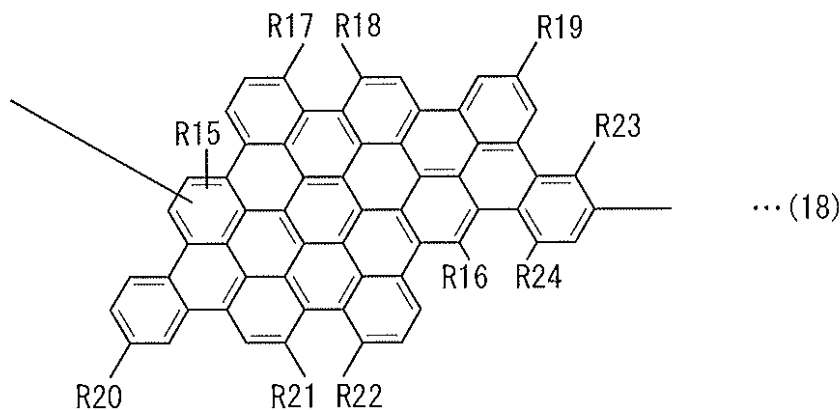
ただし、一般式 ( 1 5 ) ~ ( 1 7 ) 中の R 4 9 ~ R 7 2 は、それぞれ独立に、水素、若しくは該 R 4 9 ~ R 7 2 の全てが水素である場合以外は同一構造である化合物よりも有機溶媒に対する溶解性を高める可溶性基を表す。

## 【請求項 7】

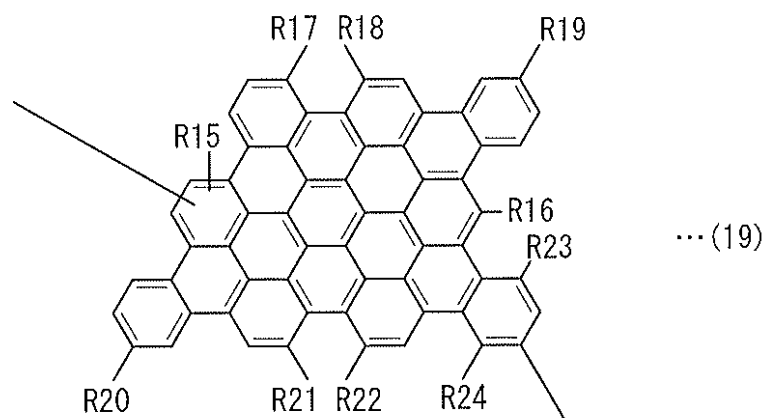
請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の光電変換材料において、

前記炭素縮合環の重合体は、一般式 ( 1 8 ) ~ ( 3 1 ) で示すグラフェンの少なくともいずれか 1 つを構成単位とすることを特徴とする光電変換材料。

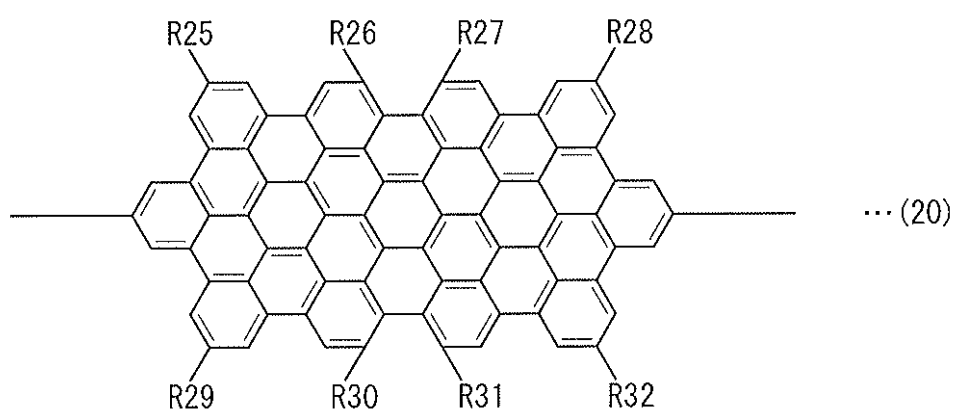
## 【化 1 8】



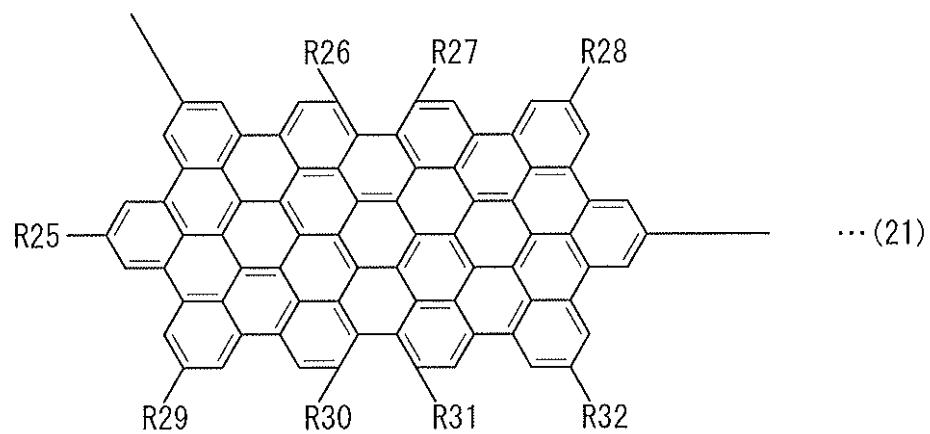
【化 1 9】



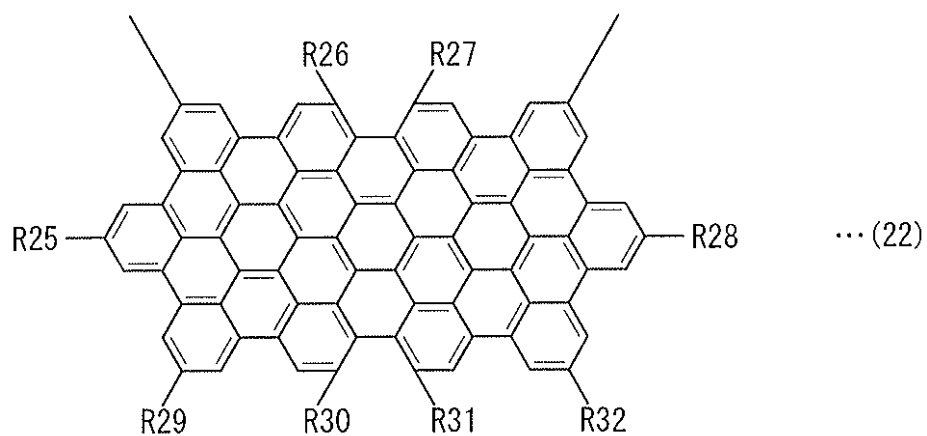
【化 2 0】



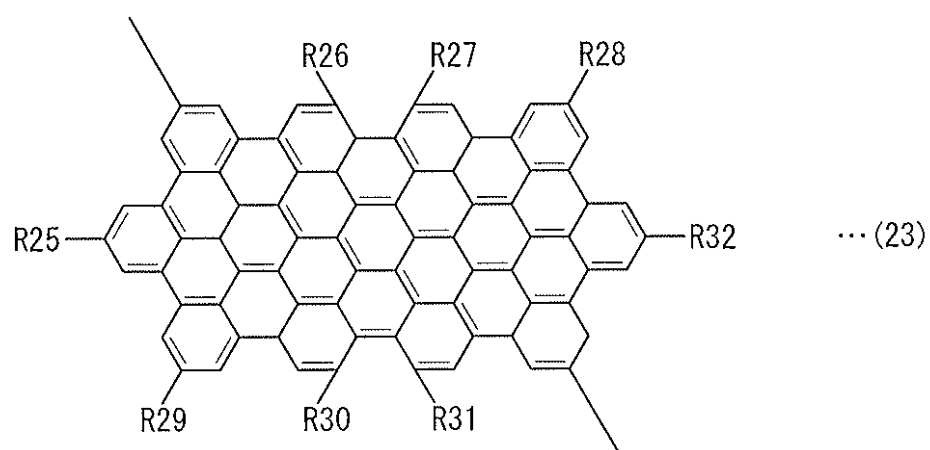
【化 2 1】



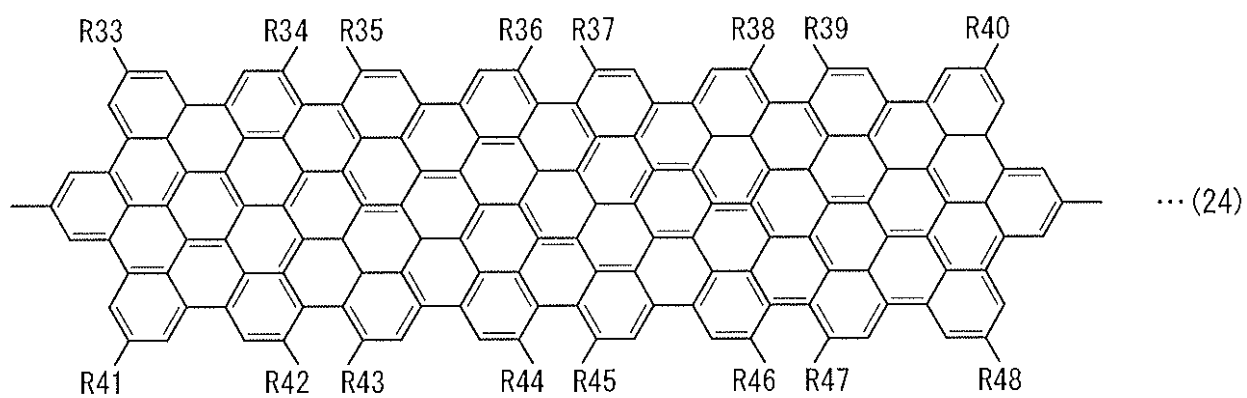
## 【化 2 2】



## 【化 2 3】

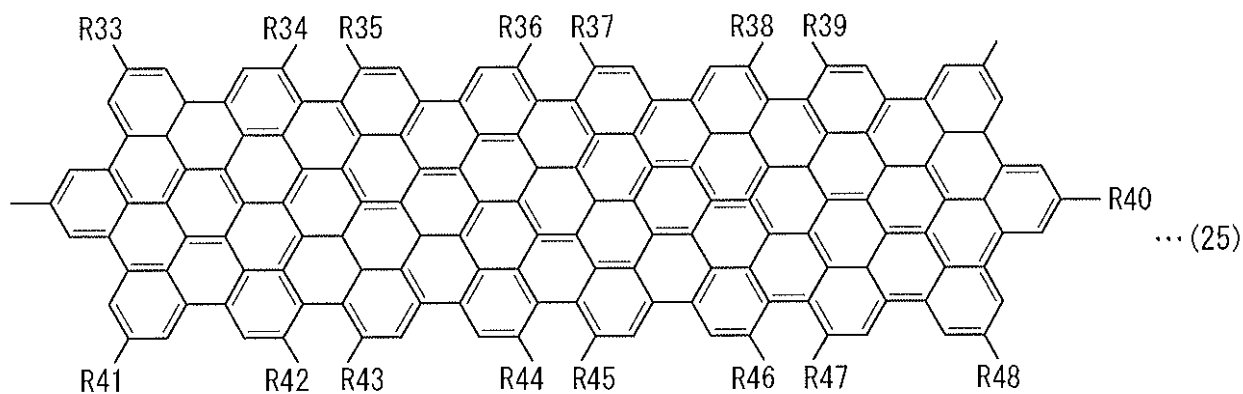


## 【化 2 4】

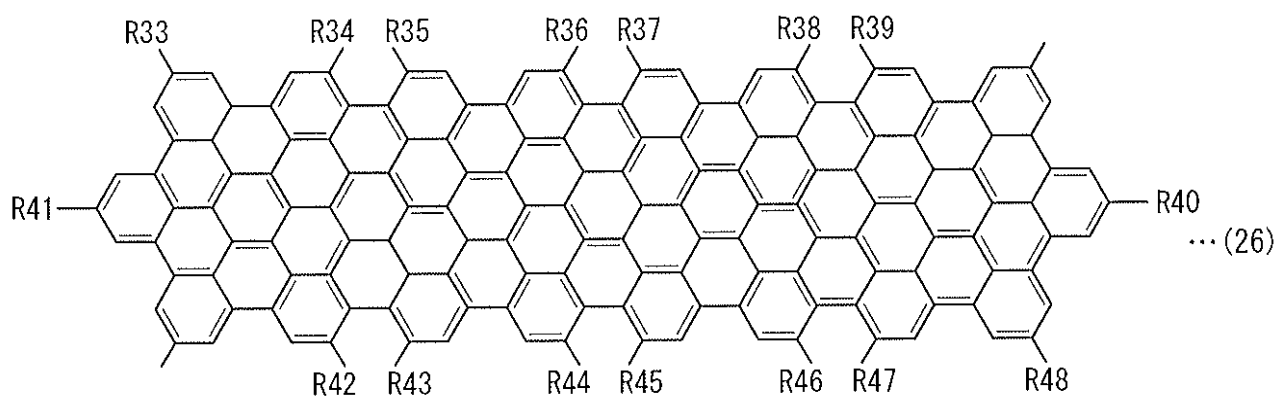




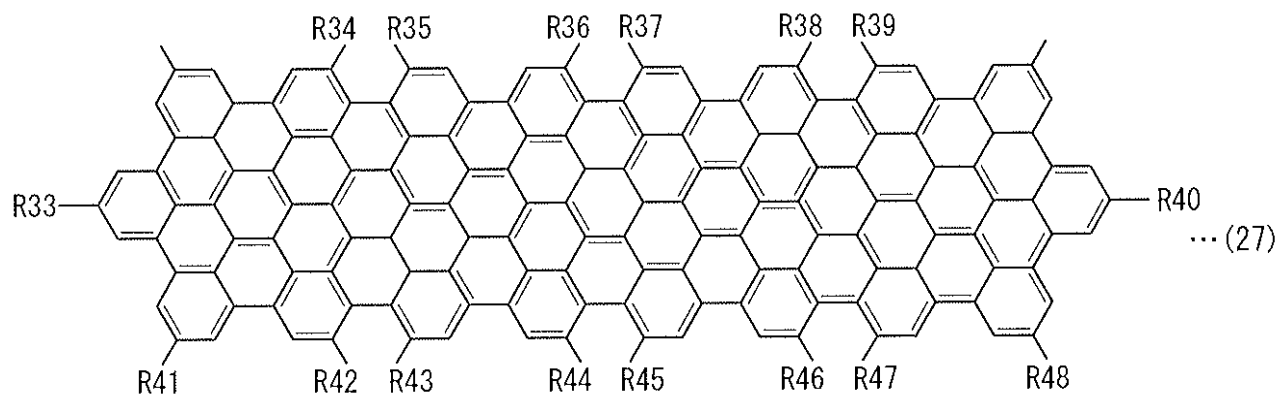
## 【化 2 5】



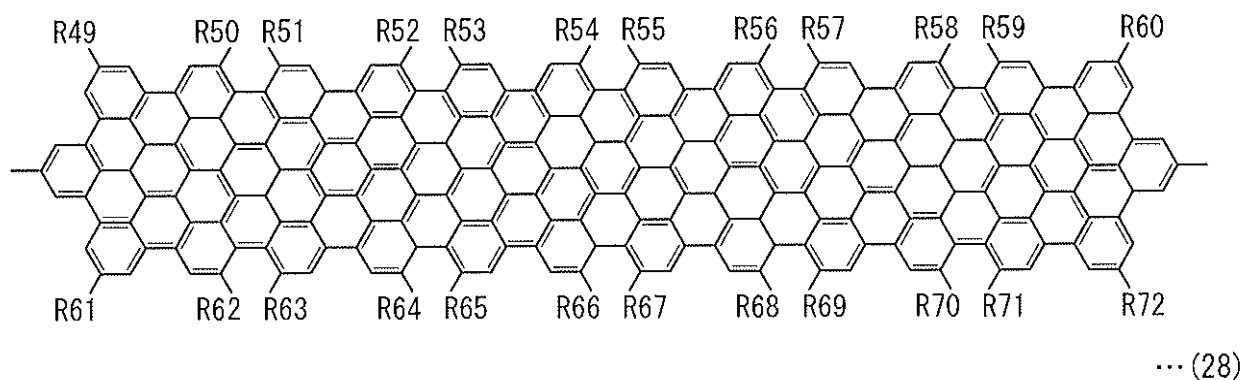
## 【化 2 6】



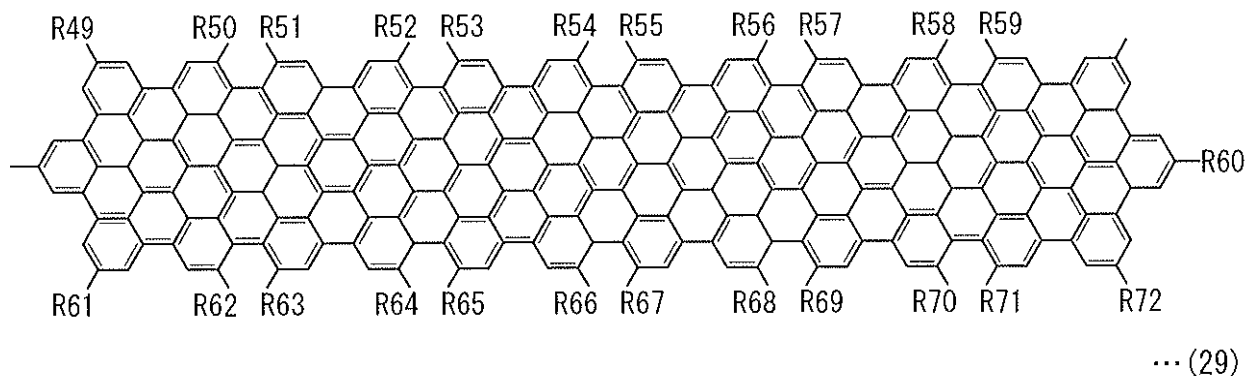
## 【化 2 7】



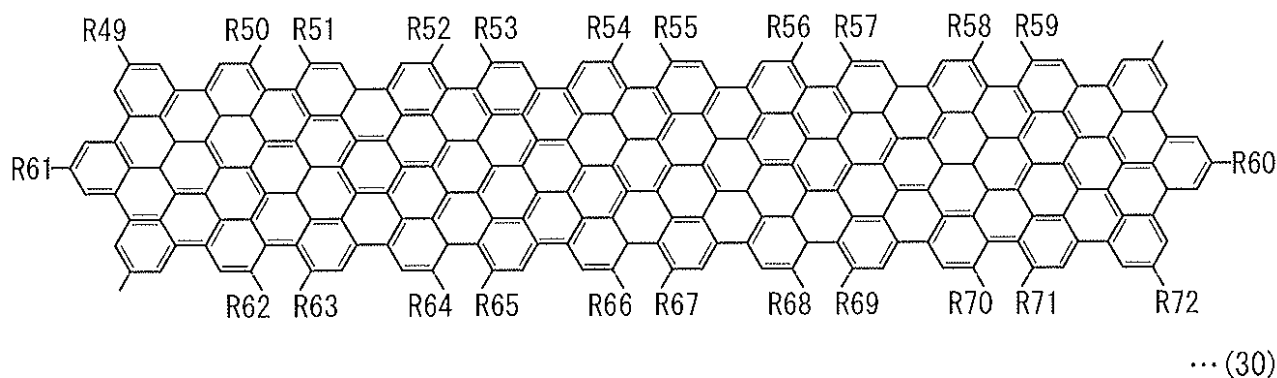
## 【化 2 8】



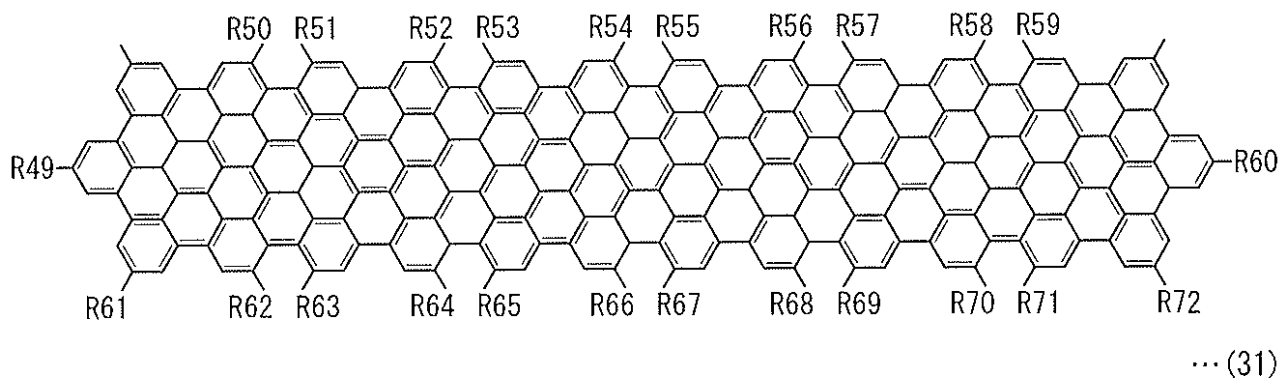
## 【化 2 9】



## 【化 3 0】



## 【化 3 1】



ただし、一般式(18)～(31)中のR15～R72は、それぞれ独立に、水素、若しくは該R15～R72の全てが水素である場合以外は同一構造であるグラフェンよりも有機溶媒に対する溶解性を高める可溶性基を表す。

## 【請求項 8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の光電変換材料において、

前記可溶性基が、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、直鎖アルコキシ基、分岐アルコキシ基の少なくともいずれか1つであることを特徴とする光電変換材料。

## 【請求項 9】

請求項8に記載の光電変換材料において、

前記可溶性基の炭素数が、3～20個であることを特徴とする光電変換材料。

## 【請求項 10】

請求項1～9のいずれか1項に記載の光電変換材料において、

前記炭素縮合環の重合体の重合度が、2～150であることを特徴とする光電変換材料。

## 【請求項 1 1】

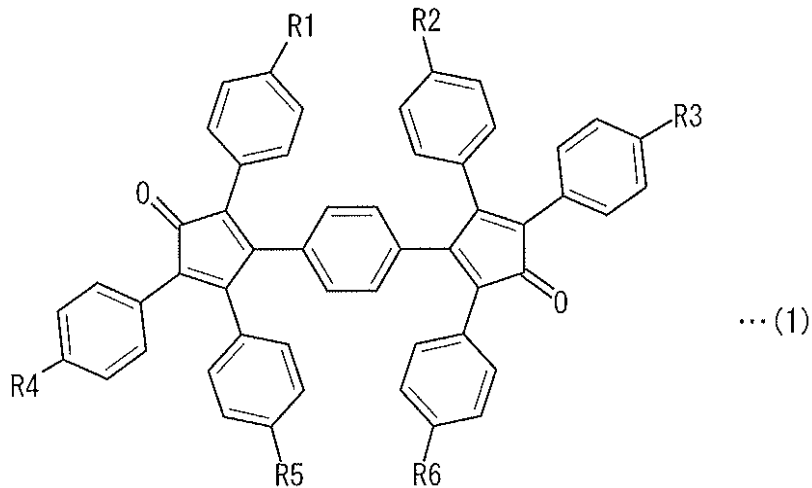
電子を供与する電子供与体あるいは電子を受容する電子受容体として機能する光電変換材料を製造する方法であって、

一般式(1)及び(2)で示すモノマーを重合させて、ポリフェニレンを生成する工程と、

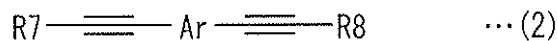
前記ポリフェニレンを反応させて、光電変換材料である炭素縮合環の重合体を生成する工程と、

を有することを特徴とする光電変換材料の製造方法。

## 【化 3 2】



## 【化 3 3】



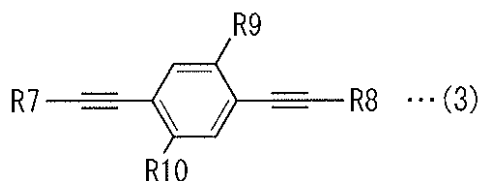
ただし、一般式(1)中のR1～R6は、それぞれ独立に、水素、若しくは該R1～R6の全てが水素である場合以外は同一構造であるモノマーよりも有機溶媒に対する溶解性を高める可溶性基を表す。また、一般式(2)中のArは、未置換の若しくは置換された芳香族を表し、R7及びR8は、それぞれ独立に、水素、未置換の若しくは置換された芳香族、メチル基、シリル基のいずれかを表す。

## 【請求項 1 2】

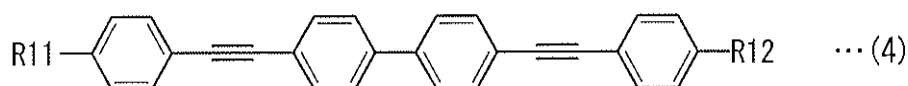
請求項 1 1 記載の光電変換材料の製造方法において、

一般式(2)で示すモノマーを、一般式(3)～(5)の少なくともいずれか1つとすることを特徴とする光電変換材料の製造方法。

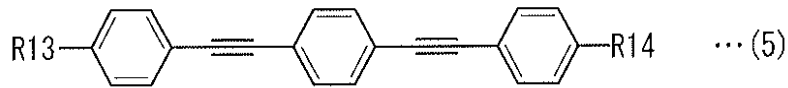
## 【化 3 4】



## 【化 3 5】



## 【化 3 6】



ただし、一般式(3)～(5)中のR9～R14は、それぞれ独立に、水素、若しくは該R9～R14の全てが水素である場合以外は同一構造であるモノマーよりも有機溶媒に対する溶解性を高める可溶性基を表す。

## 【請求項 1 3】

請求項 1 1 又は 1 2 記載の光電変換材料の製造方法において、

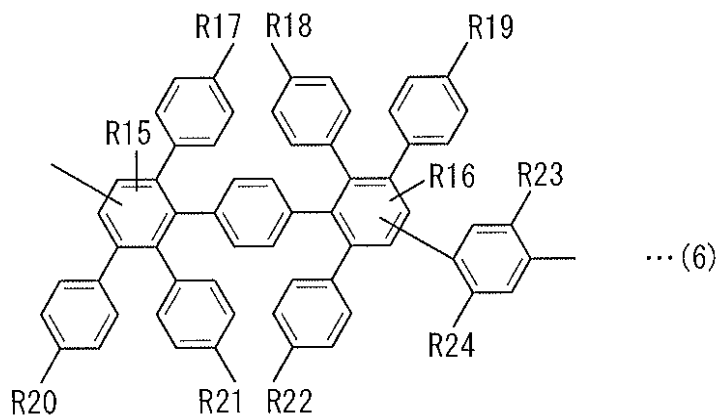
前記炭素縮合環の重合体の構成単位の主鎖骨格に含まれる 電子の数を、60～250 とすることを特徴とする光電変換材料の製造方法。

## 【請求項 1 4】

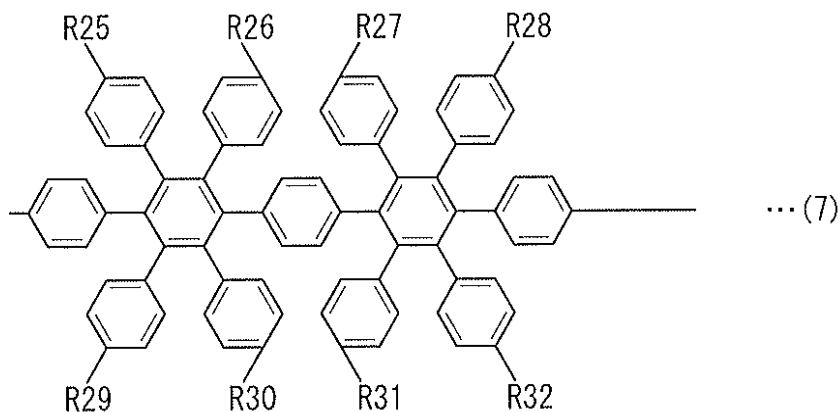
請求項 1 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の光電変換材料の製造方法において、

前記ポリフェニレンの構成単位を、一般式(6)～(11)で示す化合物の少なくともいずれか 1 つとすることを特徴とする光電変換材料の製造方法。

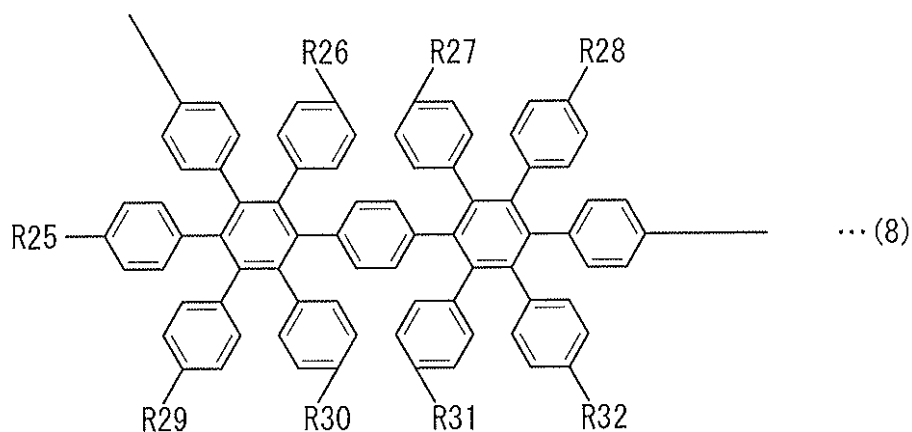
## 【化 3 7】



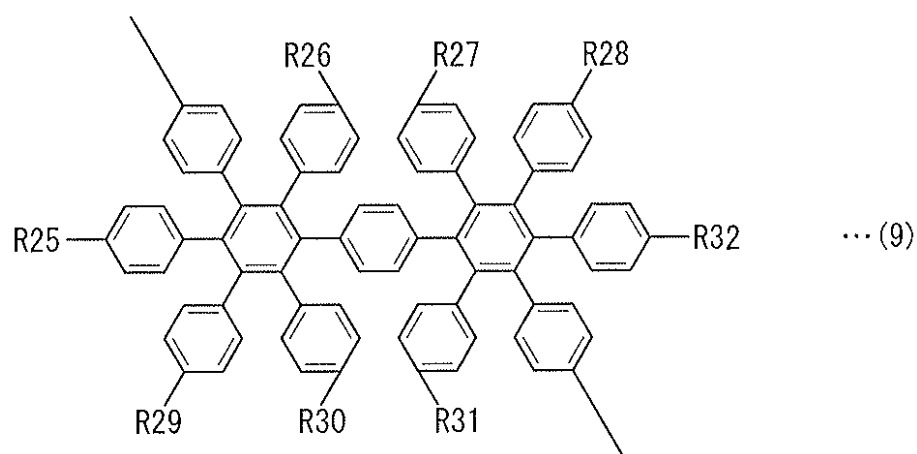
## 【化 3 8】



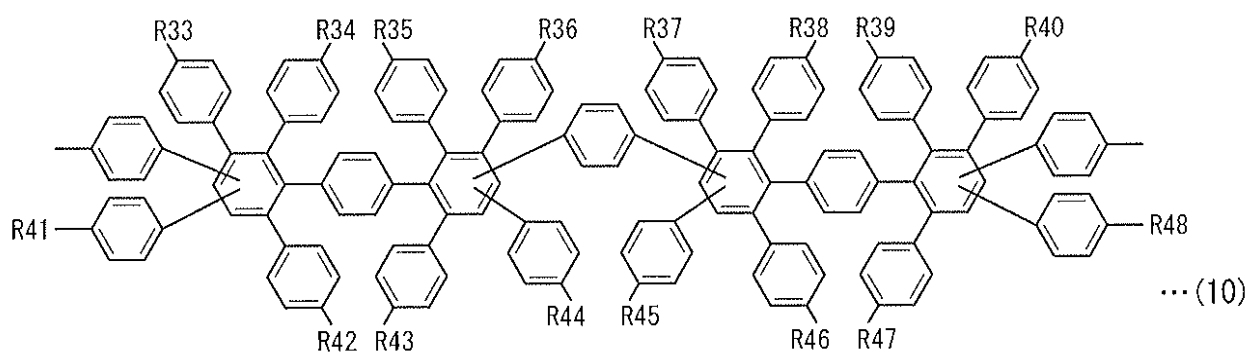
## 【化 3 9】



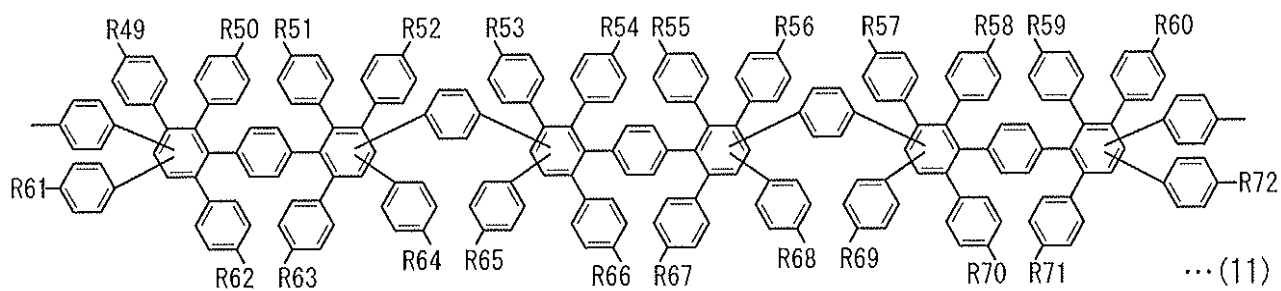
## 【化 4 0】



## 【化 4 1】



## 【化 4 2】



ただし、一般式(6)～(11)中のR15～R72は、それぞれ独立に、水素、若し

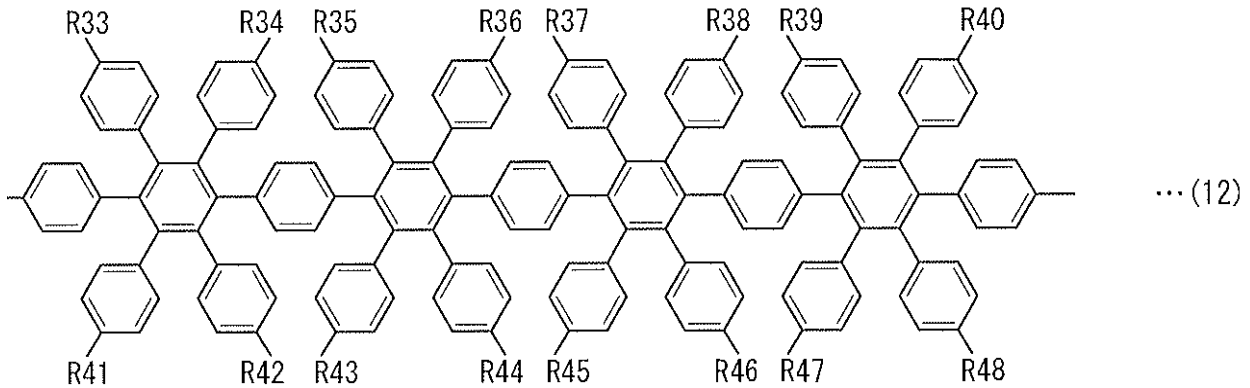
くは該 R 1 5 ~ R 7 2 の全てが水素である場合以外は同一構造である化合物よりも有機溶媒に対する溶解性を高める可溶性基を表す。

【請求項 1 5】

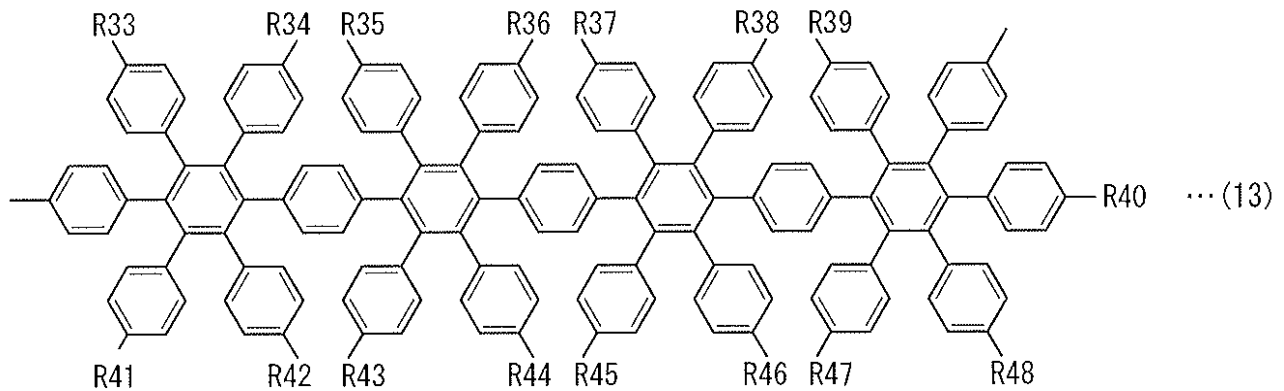
請求項 1 4 記載の光電変換材料の製造方法において、

一般式 ( 1 0 ) で示す化合物は、一般式 ( 1 2 ) ~ ( 1 4 ) の少なくとも 1 つで示す化合物であることを特徴とする光電変換材料の製造方法。

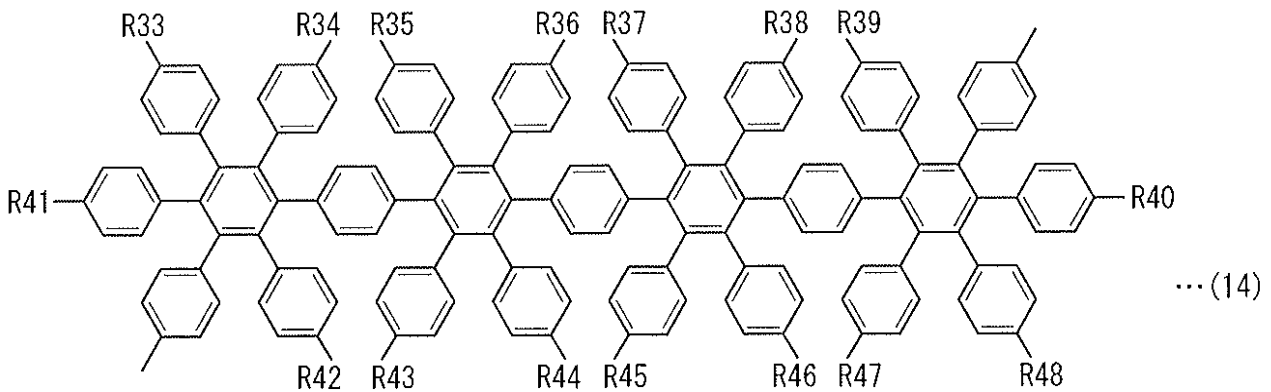
【化 4 3】



【化 4 4】



【化 4 5】



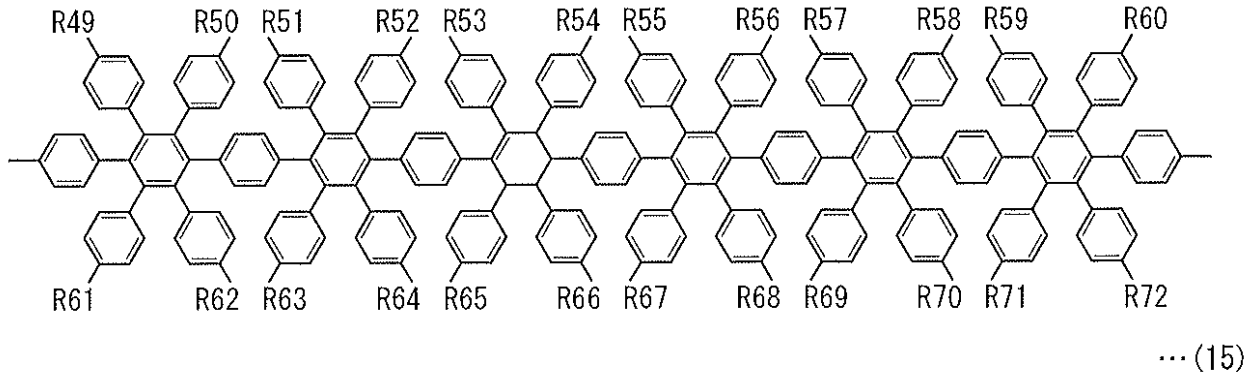
ただし、一般式 ( 1 2 ) ~ ( 1 4 ) 中の R 3 3 ~ R 4 8 は、それぞれ独立に、水素、若しくは該 R 3 3 ~ R 4 8 の全てが水素である場合以外は同一構造である化合物よりも有機

溶媒に対する溶解性を高める可溶性基を表す。

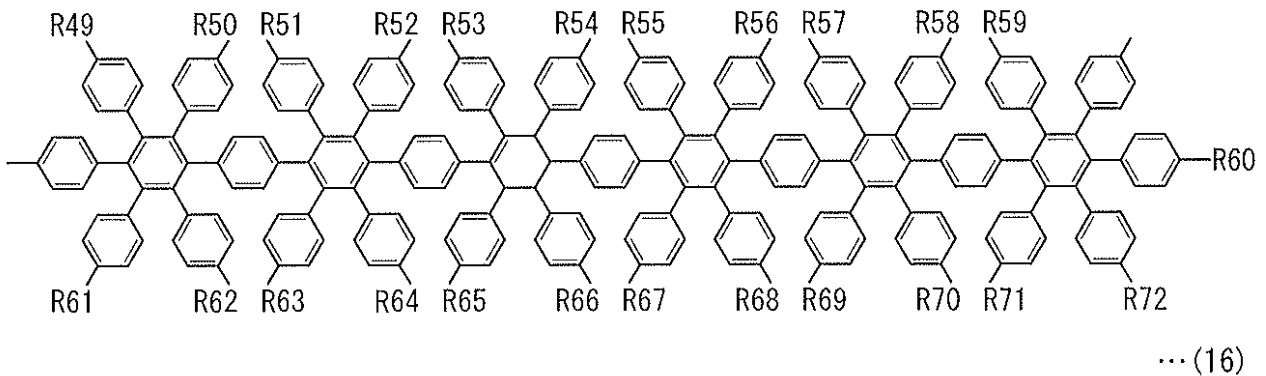
【請求項 16】

請求項 14 記載の光電変換材料の製造方法において、  
一般式 (11) で示す化合物は、一般式 (15) ~ (17) の少なくとも 1 つで示す化合物であることを特徴とする光電変換材料の製造方法。

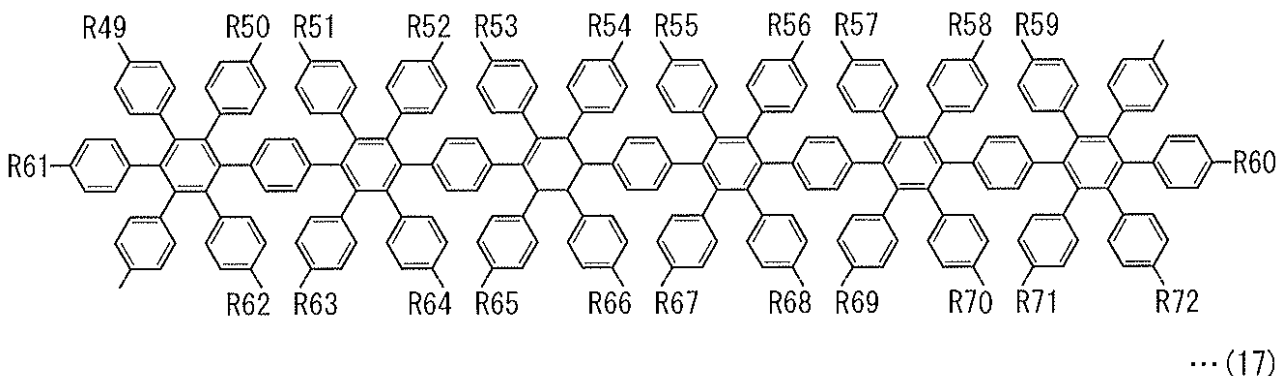
【化 46】



【化 47】



【化 48】

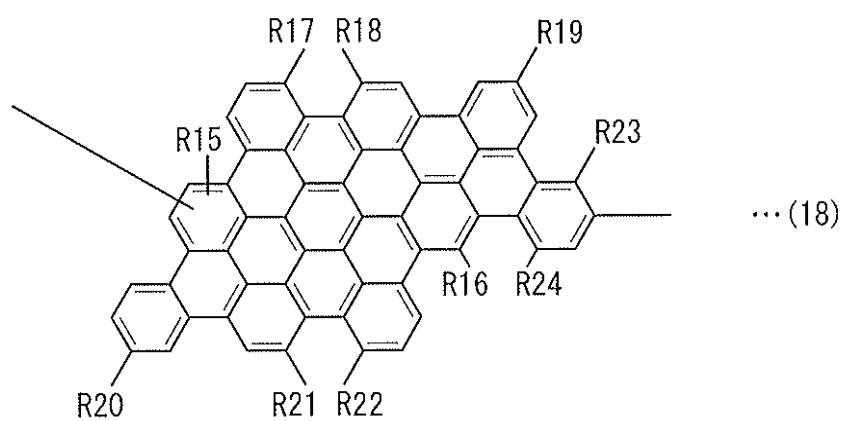


ただし、一般式 (15) ~ (17) 中の R49 ~ R72 は、それぞれ独立に、水素、若しくは該 R49 ~ R72 の全てが水素である場合以外は同一構造である化合物よりも有機溶媒に対する溶解性を高める可溶性基を表す。

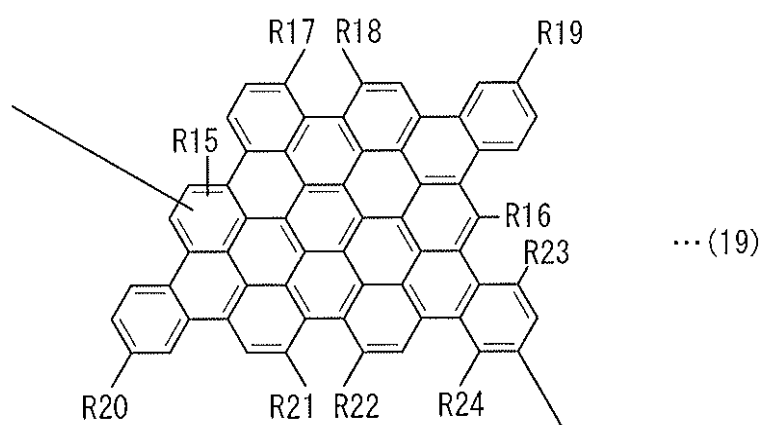
【請求項 17】

請求項 11 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の光電変換材料の製造方法において、  
前記炭素縮合環の重合体の構成単位を、一般式 (18) ~ (31) で示すグラフェンの少なくともいずれか 1 つとすることを特徴とする光電変換材料の製造方法。

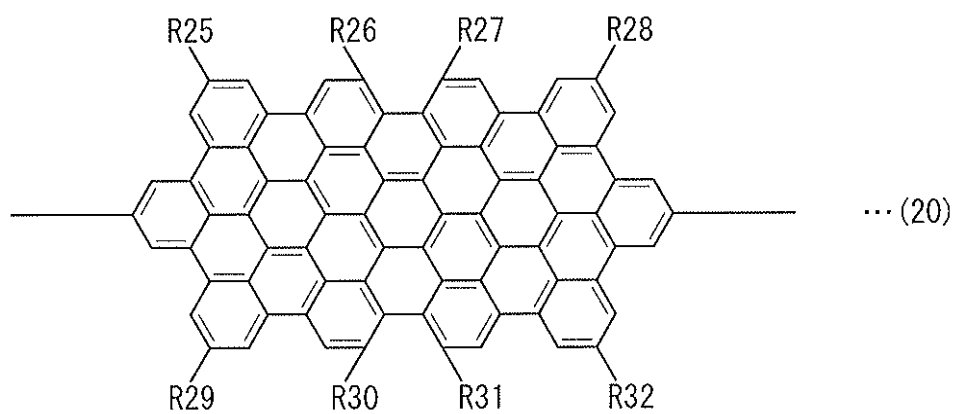
【化 4 9】



【化 5 0】

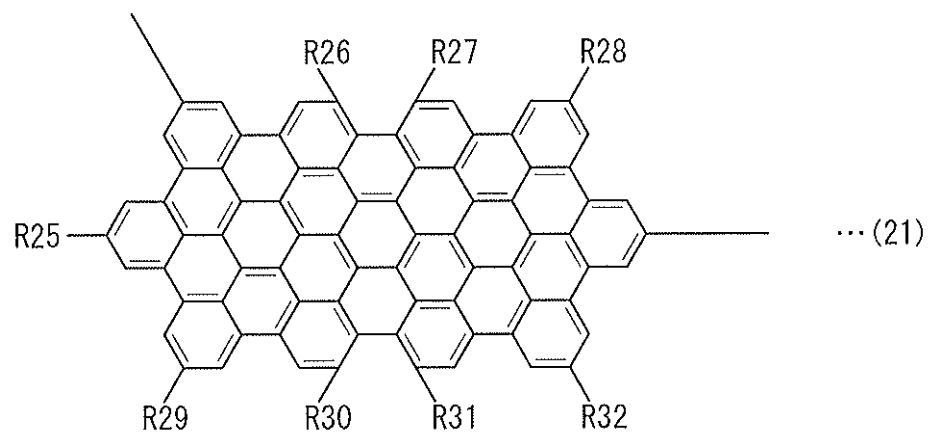


【化 5 1】

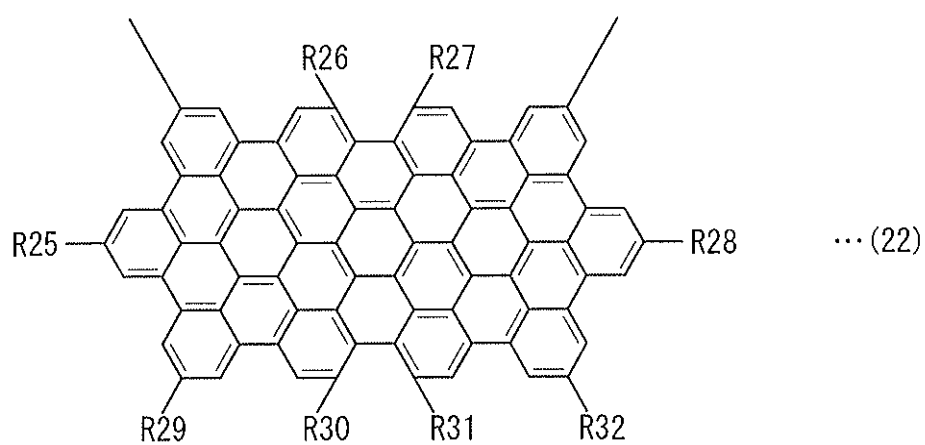




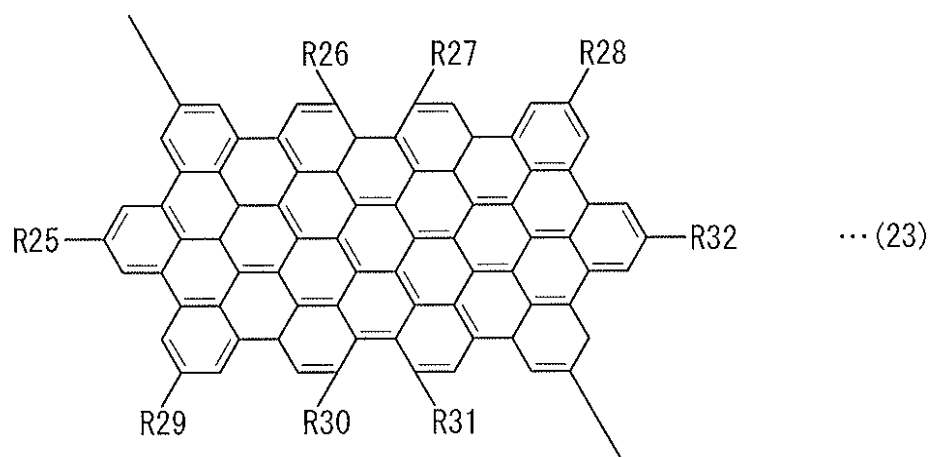
【化 5 2】



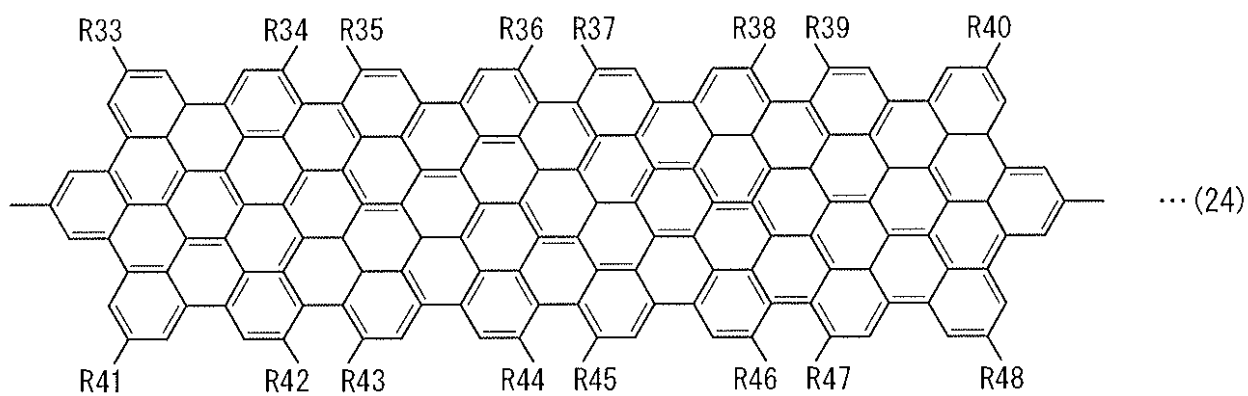
【化 5 3】



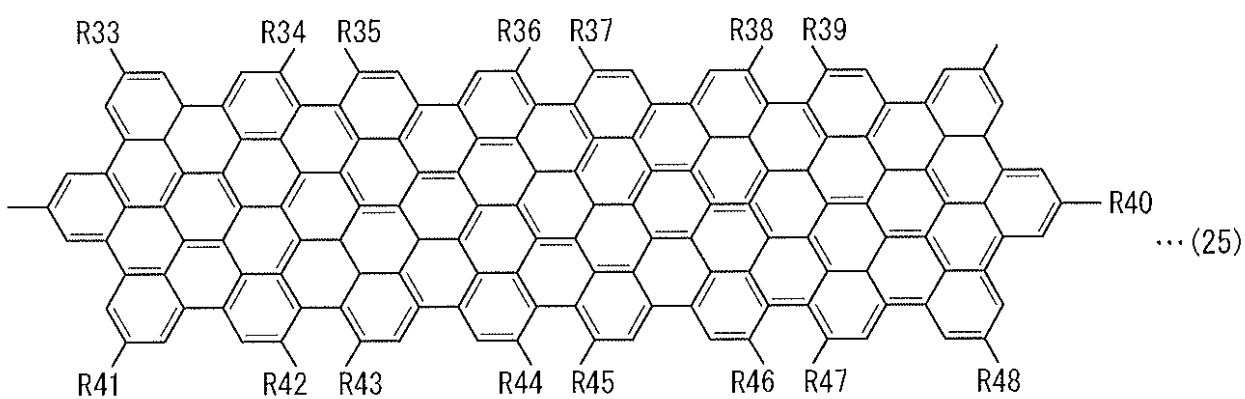
【化 5 4】



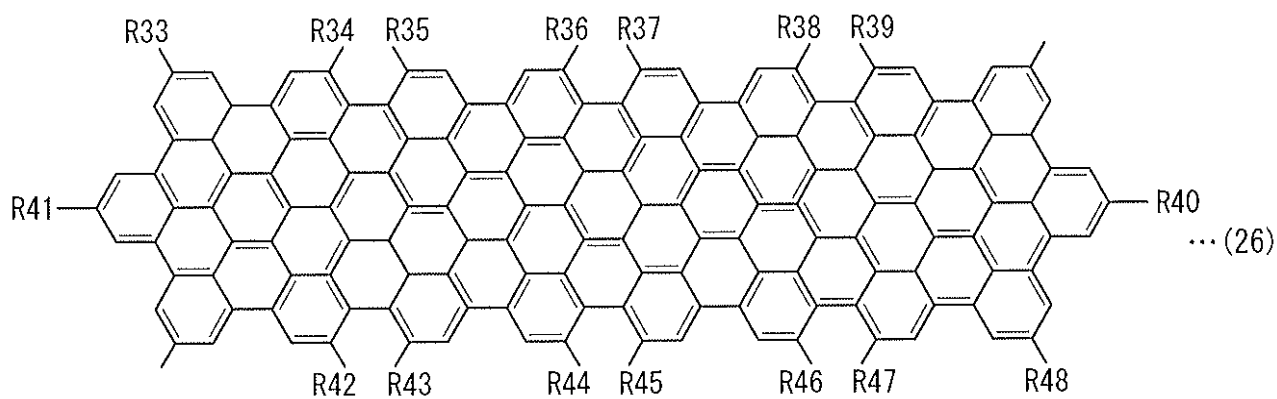
【化 5 5】



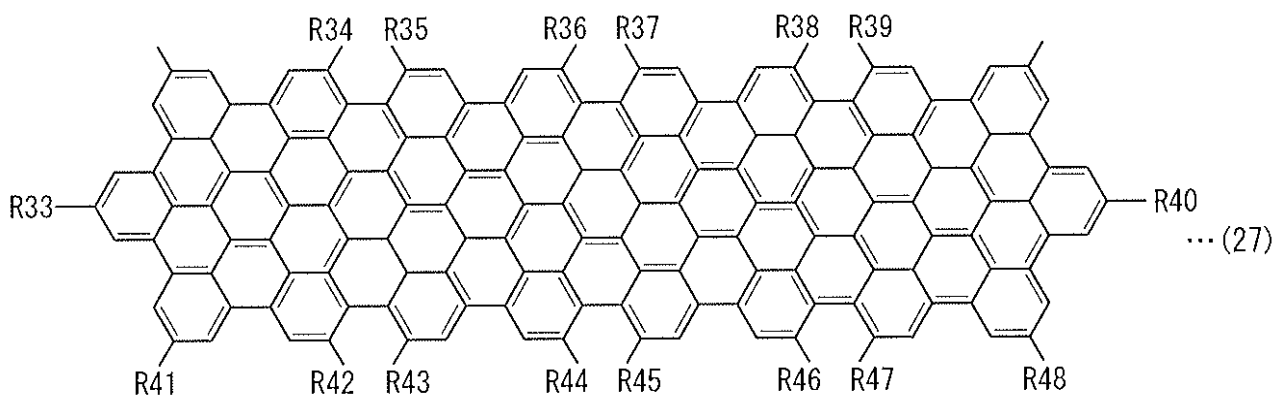
【化 5 6】



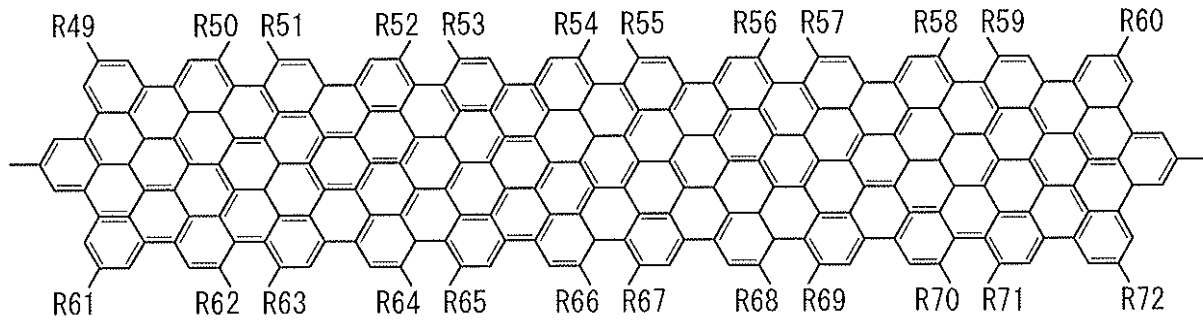
【化 5 7】



【化 5 8】

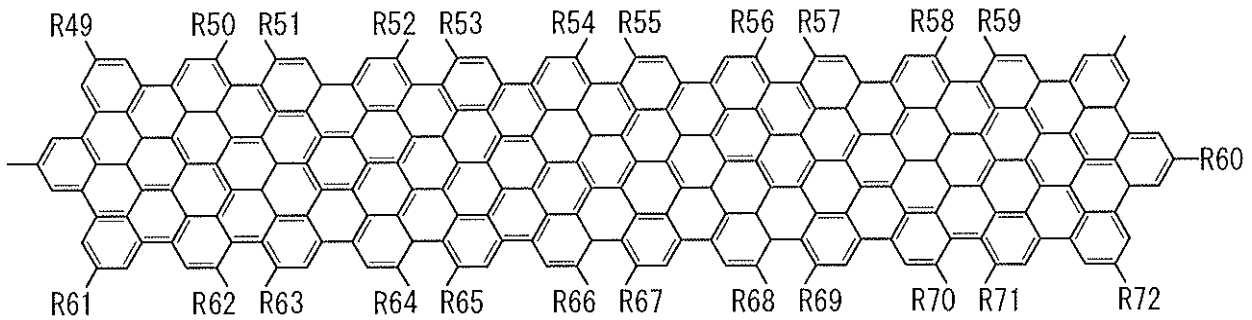


## 【化 5 9】



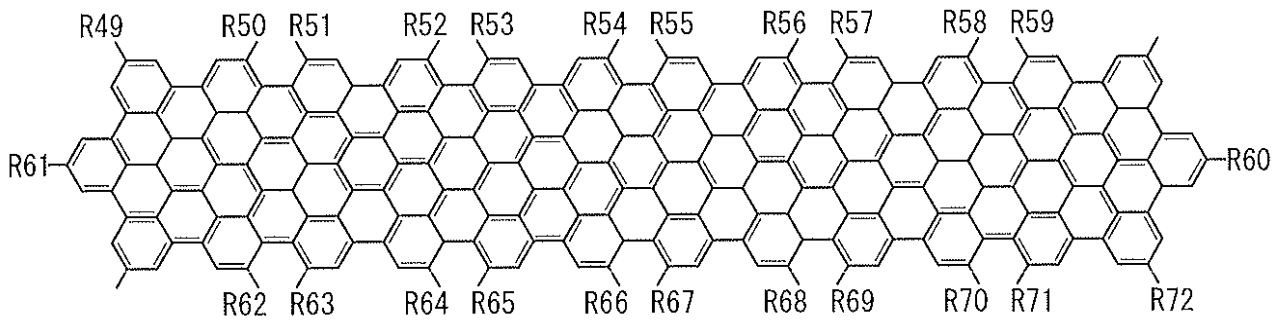
... (28)

## 【化 6 0】



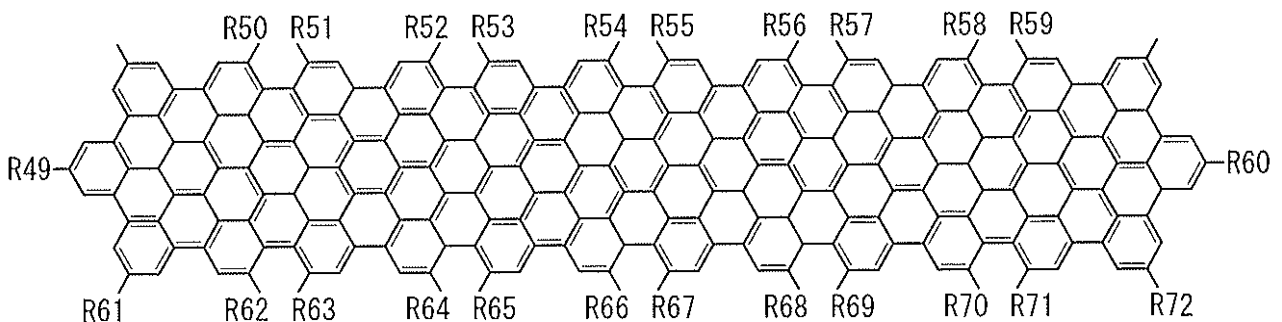
... (29)

## 【化 6 1】



... (30)

## 【化 6 2】



... (31)

ただし、一般式(18)～(31)中のR15～R72は、それぞれ独立に、水素、若しくは該R15～R72の全てが水素である場合以外は同一構造であるグラフェンよりも

有機溶媒に対する溶解性を高める可溶性基を表す。

【請求項 18】

請求項 11～17 のいずれか 1 項に記載の光電変換材料の製造方法において、  
前記可溶性基を、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、直鎖アルコキシ基、分岐アルコキシ基の少なくともいずれか 1 つとすることを特徴とする光電変換材料の製造方法。

【請求項 19】

請求項 18 記載の光電変換材料の製造方法において、  
前記可溶性基の炭素数を、3～20 個とすることを特徴とする光電変換材料の製造方法。

【請求項 20】

請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の光電変換材料を用いた有機薄膜太陽電池であって、

前記光電変換材料を電子供与体として含む光電変換層を具備することを特徴とする有機薄膜太陽電池。

【請求項 21】

請求項 20 記載の有機薄膜太陽電池において、  
前記電子供与体と、該電子供与体から供与された電子を受容する電子受容体とが混在する光電変換層を具備するバルクヘテロ接合構造をなすことを特徴とする有機薄膜太陽電池。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 図 4 】

FIG. 4

