

(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  
2009年8月27日(27.08.2009)

PCT

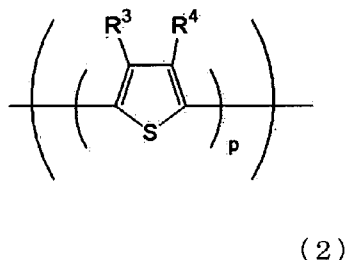
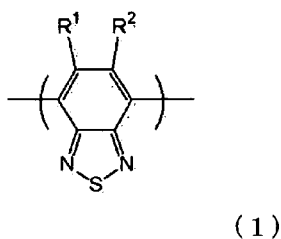
(10) 国際公開番号  
WO 2009/104781 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 65/00 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)  
C08G 81/00 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/053126
- (22) 国際出願日: 2009年2月17日(17.02.2009)
- (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 2008-035579 2008年2月18日(18.02.2008) JP  
特願 2008-051810 2008年3月3日(03.03.2008) JP  
特願 2008-213692 2008年8月22日(22.08.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 上谷保則( UETANI, Yasunori) [JP/JP]; 〒3050045 茨城県つくば市梅園2-13-1-2-301 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 中山亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION AND ORGANIC PHOTOELECTRIC CONVERTER USING THE SAME

(54) 発明の名称: 組成物およびそれを用いた有機光電変換素子



(57) Abstract: An organic photoelectric converter having excellent photoelectric conversion efficiency can be produced by using a composition containing a polymer compound A having a repeating unit represented by formula (1) and a polymer compound B having a repeating unit represented by formula (2). [In the formula (1), R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> respectively represent a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group, an alkoxy group, an alkylthio group, an aryl group, an aryloxy group, an arylthio group, an arylalkyl group, an arylalkoxy group or an arylalkylthio group.] [In the formula (2), R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> respectively represent a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group, an alkoxy group, an alkylthio group, an aryl group, an aryloxy group, an arylthio group, an arylalkyl group, an arylalkoxy group or an arylalkylthio group; and p represents an integer of 2-10.]

(57) 要約: 式(1)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物Aと式(2)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物Bとを含む組成物を用いることにより、優れた光電変換効率を示す有機光電変換素子を製造することができる。

(1) (式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基またはアリールアルキルチオ基を表す。) (2) (式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基またはアリールアルキルチオ基を表す。pは2~10の整数を表す。)

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

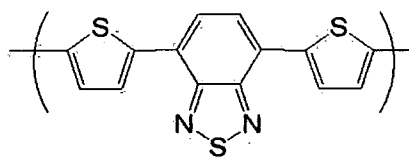
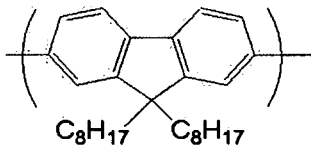
## 組成物およびそれを用いた有機光電変換素子

## 5 技術分野

本発明は、組成物およびそれを用いた有機光電変換素子に関する。

## 背景技術

近年、有機半導体材料を有機光電変換素子（有機太陽電池、光センサー等）の  
 10 活性層に用いる検討が活発に行われている。中でも、有機半導体材料として高分子化合物を用いれば、安価な塗布法で活性層を作製することができるため、様々な高分子化合物や高分子化合物を含む組成物が検討されており、その例として、下記繰り返し単位（M）および下記繰り返し単位（N）を有する共重合体とフラーレン誘導体とからなる組成物を有機太陽電池に用いることが知られている  
 15 （Applied Physics Letters Vol. 84, No. 10 1653-1655 (2004)）。



20 繰り返し単位（M）

繰り返し単位（N）

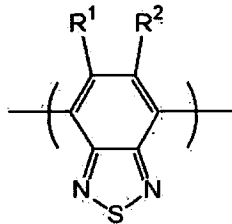
## 発明の開示

しかし、前記組成物を用いた有機太陽電池等の有機光電変換素子、光電変換効  
 25 率は、必ずしも十分ではなかった。

本発明の目的は、有機光電変換素子の製造に用いた場合に該素子に優れた光電変換効率を付与しうる組成物を提供することである。

本発明は第一に、式（１）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物Aと式（２）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物Bとを含有する組成物を提供する。

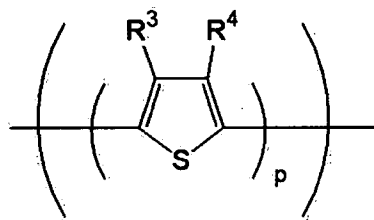
5



(1)

10 (式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基またはアリールアルキルチオ基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。)

15



(2)

15 (式中、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基またはアリールアルキルチオ基  
20 を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。  
pは2～10の整数を表す。複数個あるR<sup>3</sup>は、同一でも異なってもよく、複数個あるR<sup>4</sup>は同一でも異なってもよい。)

25 本発明は第二に、本発明の組成物を含む有機層を有する有機光電変換素子を提供する。

本発明は第三に、少なくとも一方が透明又は半透明である一对の電極と、該電

極間に本発明の組成物を含有する第一の有機層と、該第一の有機層に隣接して設けられた電子供与性化合物を含有する第二の有機層とを有する有機光電変換素子を提供する。

5 本発明は第四に、少なくとも一方が透明又は半透明である一对の電極と、該電極間に電子受容性化合物を含有する第一の有機層と、該第一の有機層に隣接して設けられた本発明の組成物を含有する第二の有機層とを有する有機光電変換素子を提供する。

10 本発明は第五に、少なくとも一方が透明又は半透明である一对の電極と、該電極間に本発明の組成物および電子供与性化合物を含有する有機層を有する有機光電変換素子を提供する。

15 本発明は第六に、少なくとも一方が透明又は半透明である一对の電極と、該電極間に電子受容性化合物および本発明の組成物を含有する有機層を有する有機光電変換素子を提供する。

発明を実施するための形態

以下、本発明を詳細に説明する。

20 本発明の組成物は、式(1)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物Aと式(2)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物Bとを含有する。

<高分子化合物A>

25 本発明に用いられる高分子化合物Aにおいて、式(1)中、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基またはアリールアルキルチオ基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。

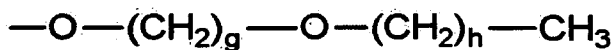
式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ で表されるアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキル基でもよい。アルキル基の炭素数は通常1~20程度であり、その例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、3-メチルブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、*n*-ラウリル基等が挙げられる。前記アルキル基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。フッ素原子で置換されたアルキル基の例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基等が挙げられる。

式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ で表されるアルコキシ基は、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキルオキシ基であってもよい。アルコキシ基の炭素数は通常1~20程度であり、その例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、*i*-プロピルオキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、*n*-ラウリルオキシ基等が挙げられる。前記アルコキシ基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。フッ素原子で置換されたアルコキシ基の例としては、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基等が挙げられる。

式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ で表されるアルキルチオ基は、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキルチオ基であってもよい。アルキルチオ基の炭素数は通常1~20程度であり、その例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、*i*-プロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*i*-ブチルチオ基、*s*-ブチ

ルチオ基、*t*-ブチルチオ基、*n*-ペンチルチオ基、*n*-ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、*n*-ヘプチルチオ基、*n*-オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、*n*-ノニルチオ基、*n*-デシルチオ基、3,7-ジメチルオクチルチオ基、*n*-ラウリルチオ基等が挙げられる。前記アルキルチオ基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。フッ素原子で置換されたアルキルチオ基の例としては、トリフルオロメチルチオ基等が挙げられる。

式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ で表されるアリール基は、芳香族炭化水素から、水素原子1個を除いた原子団であり、ベンゼン環を持つもの、縮合環を持つもの、独立したベンゼン環又は縮合環2個以上が直接又はビニレン等の2価の基を介して結合したものも含む。アリール基は、炭素数が通常6~60程度であり、好ましくは6~48であり、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、炭素数1~20の直鎖状、分岐状のアルキル基又は炭素数1~20のシクロアルキル基、炭素数1~20の直鎖状、分岐状のアルキル基又は炭素数1~20のシクロアルキル基をその構造中に含むアルコキシ基、式(15)で表される基があげられる。



(15)

(式(15)中、 $g$ は1~6の整数を表し、 $h$ は0~5の整数を表す。)

アリール基の例としては、フェニル基、 $C_1$ ~ $C_{12}$ アルコキシフェニル基( $C_1$ ~ $C_{12}$ は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1$ ~ $C_{12}$ アルキルフェニル基、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、ペンタフルオロフェニル基等が挙げられ、 $C_1$ ~ $C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1$ ~ $C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。 $C_1$ ~ $C_{12}$ アルコキシフェニル基の例としては、メトキシフェニル基、エトキシフ

エニル基、*n*-プロピルオキシフェニル基、イソプロピルオキシフェニル基、*n*-ブトキシフェニル基、イソブトキシフェニル基、*s*-ブトキシフェニル基、*t*-ブトキシフェニル基、*n*-ペンチルオキシフェニル基、*n*-ヘキシルオキシフェニル基、シクロヘキシルオキシフェニル基、*n*-ヘプチルオキシフェニル基、*n*-オクチルオキシフェニル基、2-エチルヘキシルオキシフェニル基、*n*-ノニルオキシフェニル基、*n*-デシルオキシフェニル基、3,7-ジメチルオクチルオキシフェニル基、*n*-ラウリルオキシフェニル基等があげられる。 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基の例としては、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、メシチル基、メチルエチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、イソブチルフェニル基、*s*-ブチルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、*n*-ペンチルフェニル基、イソアミルフェニル基、ヘキシルフェニル基、*n*-ヘプチルフェニル基、*n*-オクチルフェニル基、*n*-ノニルフェニル基、*n*-デシルフェニル基、*n*-ドデシルフェニル基等があげられる。前記アリール基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。

式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ で表されるアリールオキシ基は、炭素数が通常6~60程度であり、好ましくは6~48である。アリールオキシ基の例としては、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基等が挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基が好ましい。 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシの例としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*s*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、*n*-ペンチルオキシ、*n*-ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、*n*-ヘプチルオキシ、*n*-オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、*n*-ノニルオキシ、*n*-デシルオキシ、3,7-ジメチルオクチルオキシ、*n*-ラウリルオキシ等が挙げられる。 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基の例としてはメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、*n*-

プロピルフェノキシ基、1, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、メチルエチルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、n-ブチルフェノキシ基、イソブチルフェノキシ基、s-ブチルフェノキシ基、t-ブチルフェノキシ基、n-ペンチルフェノキシ基、イソアミルフェノキシ基、n-ヘキシルフェノキシ基、n-ヘ  
5 プチルフェノキシ基、n-オクチルフェノキシ基、n-ノニルフェノキシ基、n-デシルフェノキシ基、n-ドデシルフェノキシ基等が挙げられる。

式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ で表されるアリールチオ基は、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数は通常6~60程度である。アリールチオ基の例としては、  
10 フェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、ピリジルチオ基、ピリダジニルチオ基、ピリミジルチオ基、ピラジルチオ基、トリアジルチオ基等が挙げられる。

15 式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ で表されるアリールアルキル基は、置換基を有していてもよく、炭素数は通常7~60程度である。アリールアルキル基の例としては、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基等が挙げられる。

20

式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ で表されるアリールアルコキシ基は、置換基を有していてもよく、炭素数は通常7~60程度である。アリールアルコキシ基の具体例としては、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1-  
25 ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基等が挙げられる。

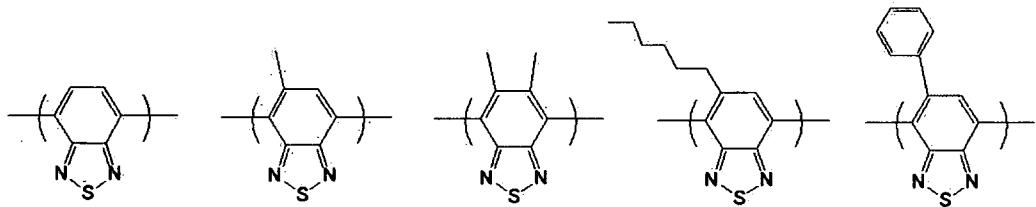
式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ で表されるアリールアルキルチオ基は、置換基を有していてもよく、炭素数は通常7~60程度である。アリールアルキルチオ基の例と

しては、フェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルチオ基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルチオ基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルチオ基、1-ナフチル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルチオ基、2-ナフチル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルチオ基等が挙げられる。

5

式(1)で表される繰り返し単位としては、例えば下記の繰り返し単位があげられる。

10

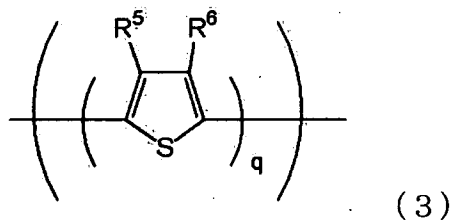


15

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>の少なくとも1つが水素原子であることがより好ましく、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がともに水素原子であることがさらに好ましい。

高分子化合物Aは、電荷輸送性の観点からは、さらに式(3)で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

20



25

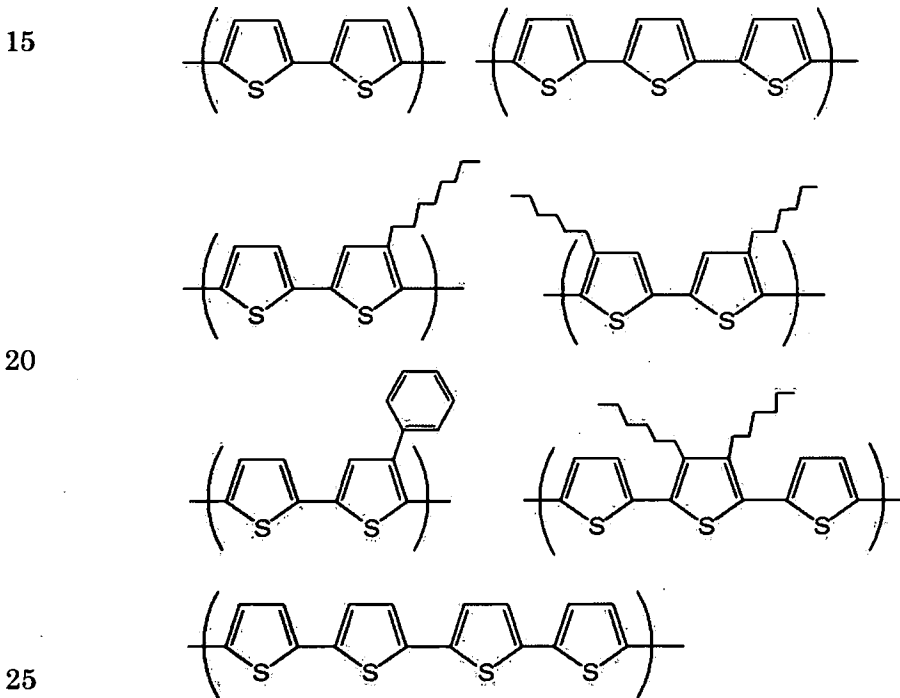
(式中、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基またはアリールアルキルチオ基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。

qは2～7の整数を表す。複数個あるR<sup>5</sup>は、同一でも異なってもよく、複数個あるR<sup>6</sup>は同一でも異なってもよい。

式(3)中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>で表されるアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリアル基、アリアルオキシ基、アリアルチオ基、アリアルアルキル基、アリアルアルコキシ基およびアリアルアルキルチオ基の定義および具体例は前述のR<sup>1</sup>の説明におけるそれらの定義および具体例と同様である。

R<sup>5</sup>は、水素原子またはアルキル基であることが好ましい。R<sup>6</sup>は、水素原子またはアルキル基であることが好ましい。

式(3)で表される繰り返し単位としては、例えば下記の繰り返し単位があげられる。

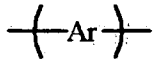


式(3)中、qは、電荷輸送性の観点からは、2～7が好ましく、3～5がよ

り好ましい。

高分子化合物Aは、重合度の上げやすさの観点からは、さらに式(4)で表される繰り返し単位を有することが好ましい。ただし、式(4)で表される繰り返し単位に式(1)で表される繰り返し単位は含まれない。

5



(4)

(式中、Arはアリーレン基、2価の複素環基または2価の芳香族アミン残基を表す。)

15

アリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子2個を除いた原子団であり、ベンゼン環を持つもの、縮合環を持つもの、独立したベンゼン環又は縮合環2個以上が直接又はビニレン等の2価の基を介して結合したものも含まれる。アリーレン基は置換基を有していてもよい。この置換基としては、炭素数1~20の直鎖状、分岐状のアルキル基又は炭素数1~20のシクロアルキル基、炭素数1~20の直鎖状、分岐状のアルキル基又は炭素数1~20のシクロアルキル基をその構造中に含むアルコキシ基等があげられる。アリーレン基における置換基を除いた部分の炭素数は通常6~60程度であり、好ましくは6~20である。アリーレン基の置換基を含めた全炭素数は、通常6~100程度である。

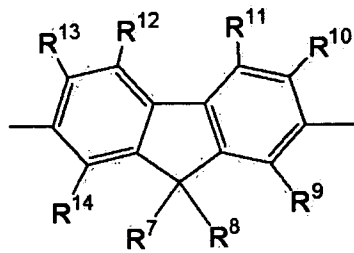
20

アリーレン基としては、フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセネンジイル基、ビフェニルージイル基、ターフェニルージイル基、フルオレンジイル基、ベンゾフルオレンジイル基等があげられる。

25

アリーレン基の中でも、有機光電変換素子に用いた場合の光電変換効率の観点からは、式(6)で表される基または式(7)で表される基が好ましい。

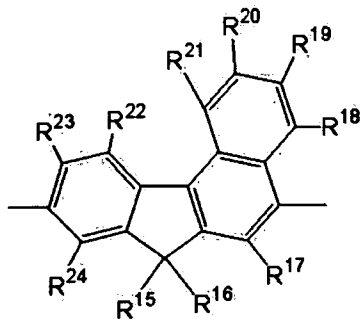
5



(6)

(式中、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基またはアリールアルキルチオ基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。)

15



(7)

(式中、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>およびR<sup>24</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基またはアリールアルキルチオ基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。)

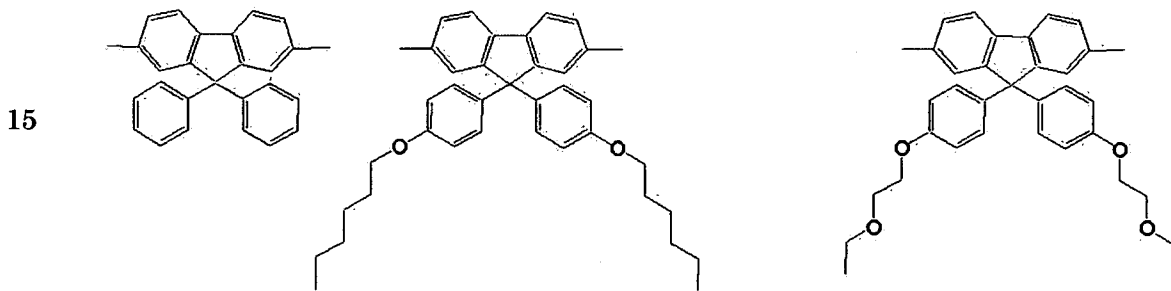
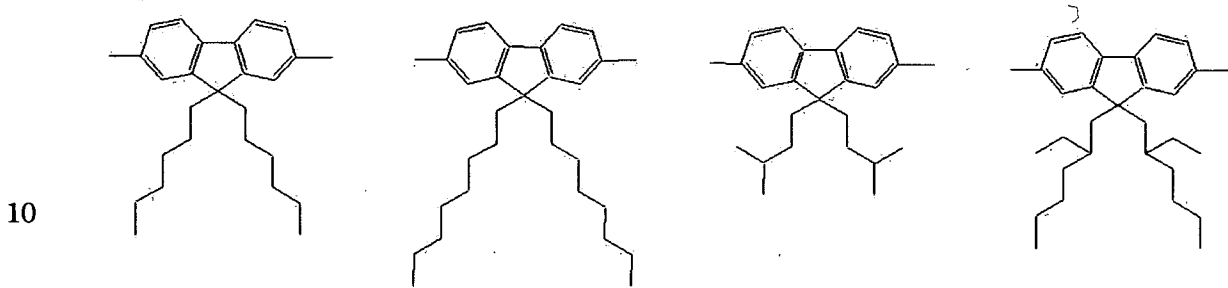
25

式(6)中、R<sup>7</sup>~R<sup>14</sup>で表されるアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基およびアリールアルキルチオ基としては、前述のR<sup>1</sup>の場合と同様の基があげられる。

本発明の組成物の有機溶媒への溶解性の観点からは、式(6)中の $R^7$ と $R^8$ の両方が、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基であることが好ましく、両方がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。

5

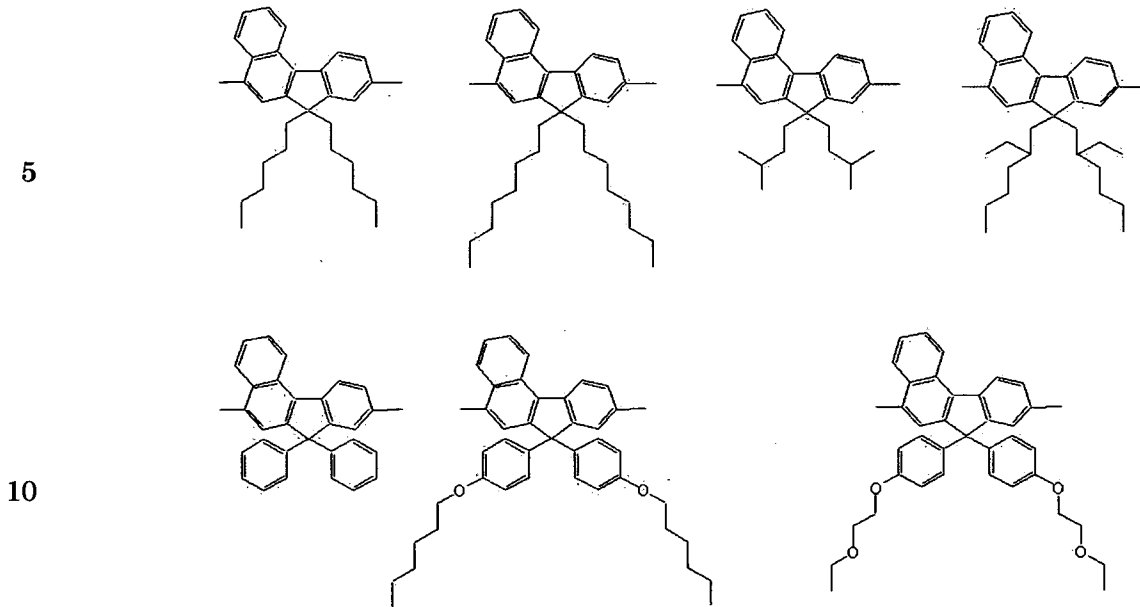
式(6)で表される基としては、例えば下記の基があげられる。



20 式(7)中、 $R^{15}$ ~ $R^{24}$ で表されるアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基およびアリールアルキルチオ基としては、前述の $R^1$ の場合と同様の基があげられる。

25 本発明の組成物の有機溶媒への溶解性の観点からは、式(7)中の $R^{15}$ と $R^{16}$ の両方が、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基であることが好ましく、アルキル基またはアリール基であることがより好ましい。

式(7)で表される基としては、例えば下記の基があげられる。



2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団を  
15 いい、該基は置換基を有していてもよい。

ここに複素環化合物とは、環式構造を持つ有機化合物のうち、環を構成する元  
素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ  
原子を環内に含むものをいう。2価の複素環基の中では、芳香族複素環基が好ま  
20 しい。2価の複素環基における置換基を除いた部分の炭素数は通常3~60程度  
である。2価の複素環基の置換基を含めた全炭素数は、通常3~100程度であ  
る。

2価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。

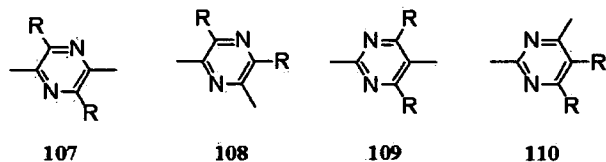
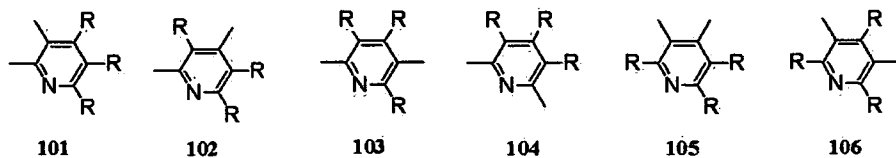
ヘテロ原子として、窒素を含む2価の複素環基：ピリジン-ジイル基(下式1  
25 01~106)、ジアザフェニレン基(下式107~110)、キノリンジイル基  
(下式111~125)、キノキサリンジイル基(下式126~130)、アクリ  
ジンジイル基(下式131~134)、ビピリジルジイル基(下式135~137)、  
フェナントロリンジイル基(下式138~140)。

ヘテロ原子として酸素、ケイ素、窒素、硫黄、セレン、ホウ素、リンなどを含む5員環複素環基（下式141～145）。

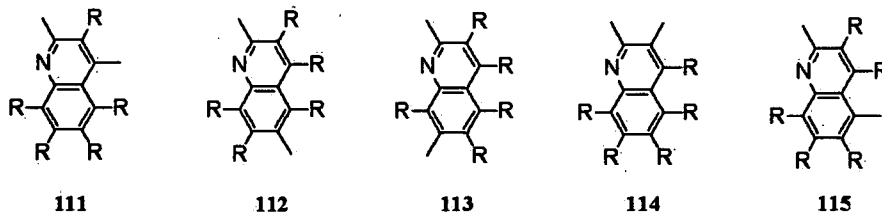
ヘテロ原子として酸素、ケイ素、窒素、セレンなどを含む5員環縮合複素基（下式146～172）。

5 式（8）で表される基。

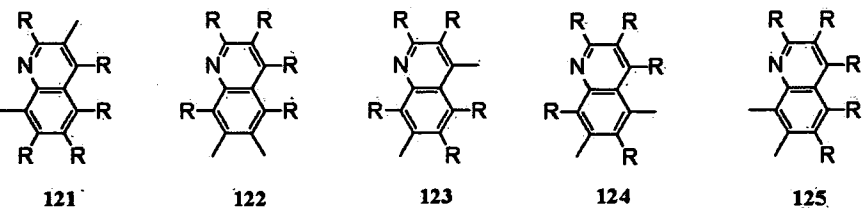
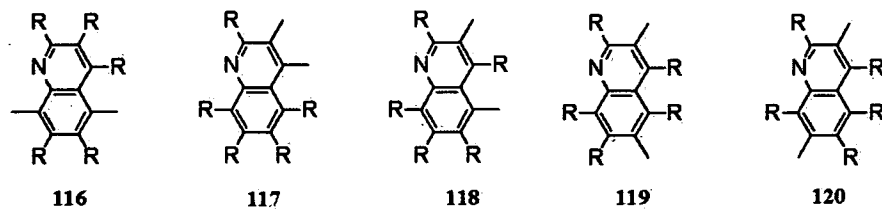
10



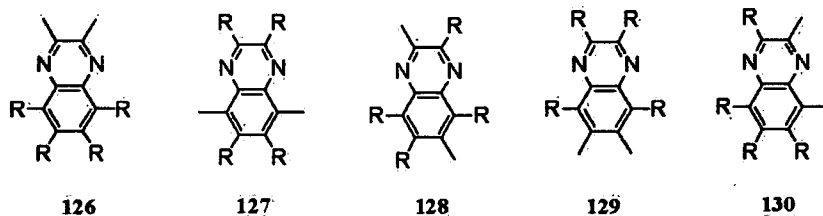
15

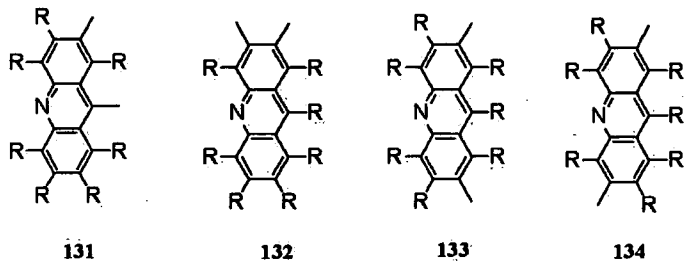


20

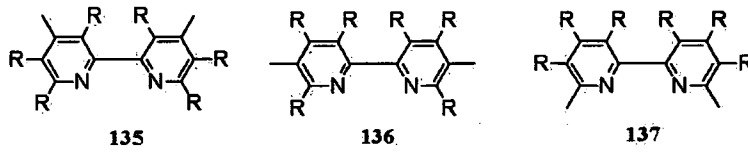


25

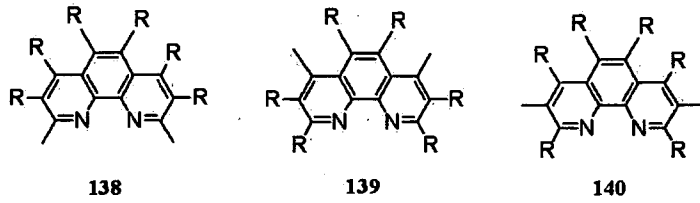




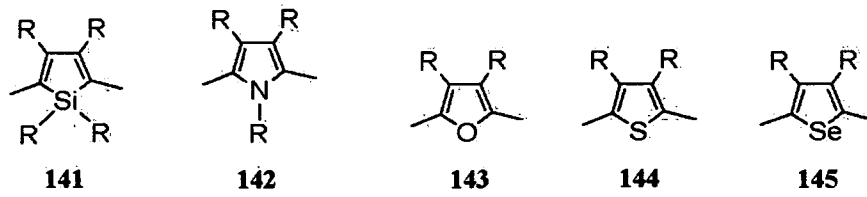
5



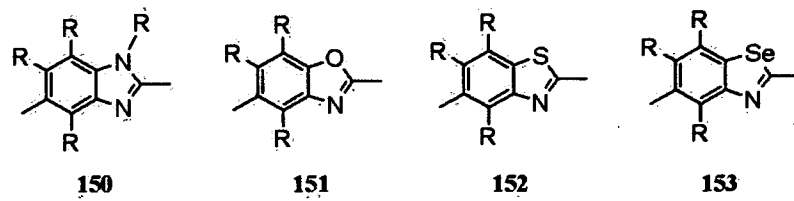
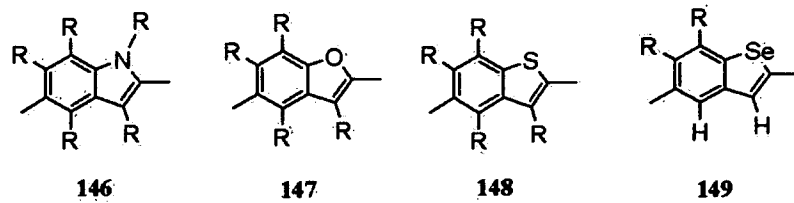
10



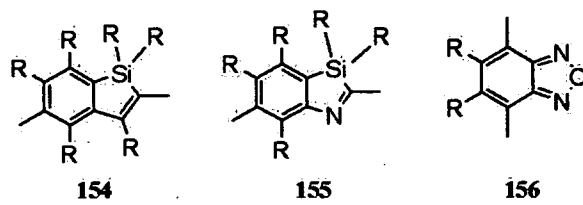
15

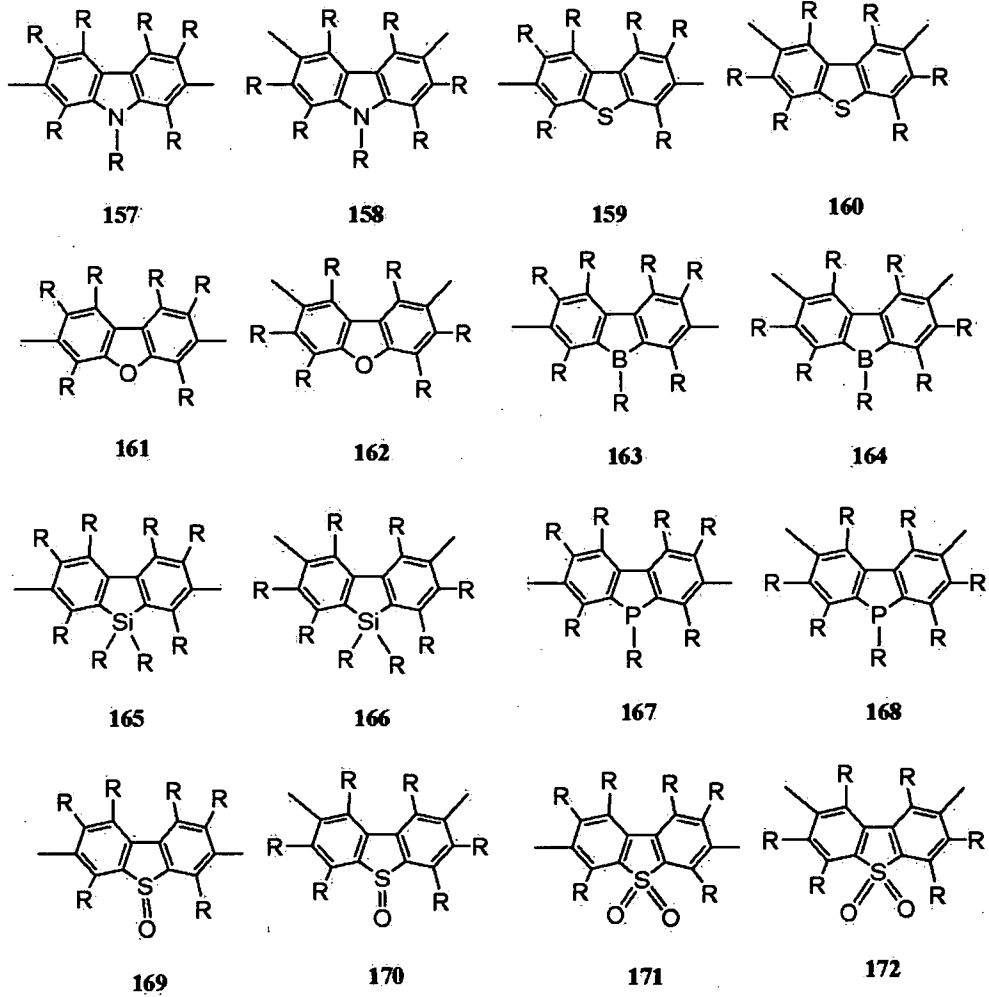


20



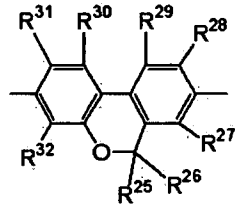
25





(式101~172中、Rは、水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基またはアリールアルキルチオ基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。複数個存在するRは、同一であっても異なってもよい。)

25 式101~172中、Rで表されるアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基およびアリールアルキルチオ基の定義および具体例は、前述のR<sup>1</sup>の説明におけるそれらの定義および具体例と同様である。



5

(8)

(式中、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$  および  $R^{32}$  は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基またはアリールアルキルチオ基を表す。これらの基に含まれる水素原子は

10 フッ素原子で置換されていてもよい。)

式(8)中、 $R^{25}$ ~ $R^{32}$ で表されるアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基およびアリールアルキルチオ基の定義および具体例は、前述の $R^1$ の説明におけるそれらの定義および具体例と同様である。

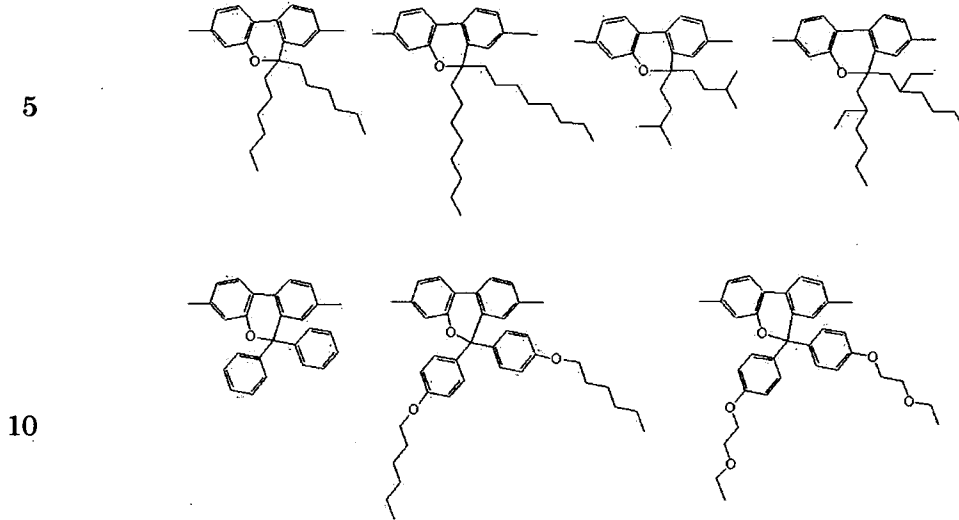
15

本発明の組成物の有機溶媒への溶解性の観点からは、式(8)中の $R^{25}$ および

20  $R^{26}$ は、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基であることが好ましく、アルキル基またはアリール基であることがより好ましい。

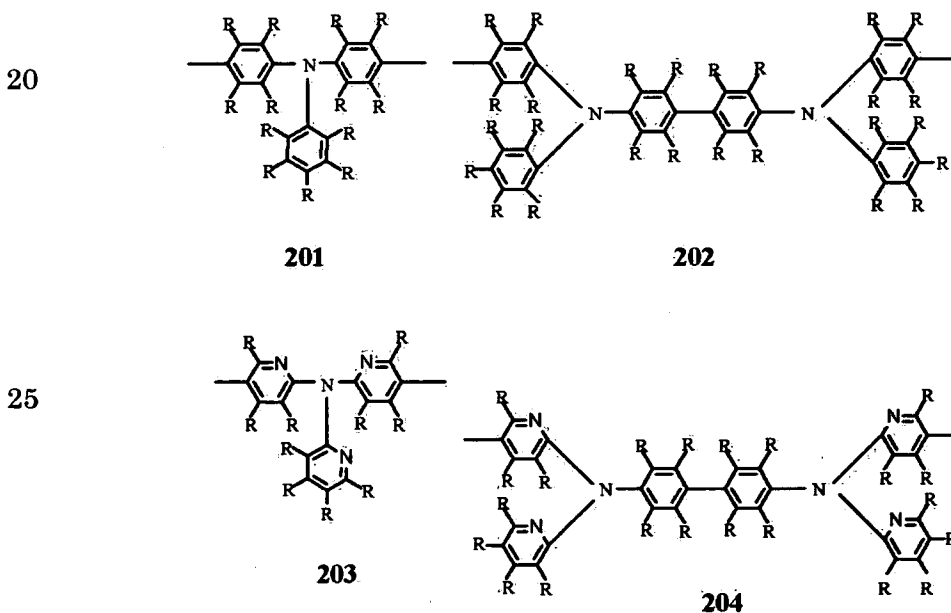
25

式(8)で表される基としては、例えば下記の基があげられる。

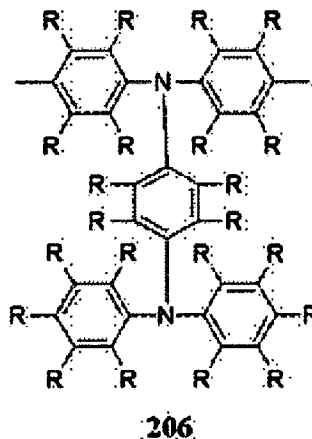
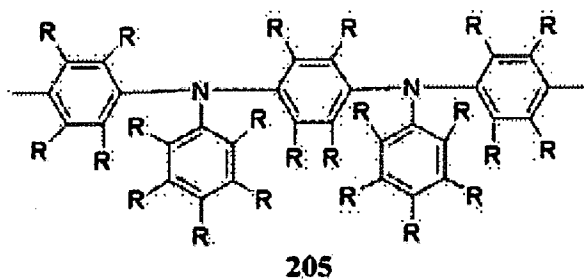


2価の複素環基の中でも、有機光電変換素子に用いた場合の光電変換効率の観点からは、式144で表される基または式(8)で表される基が好ましい。

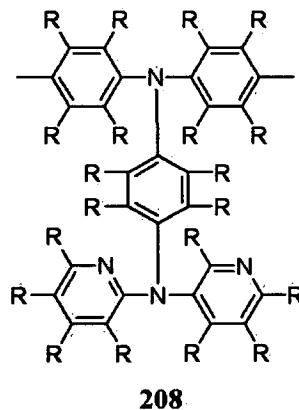
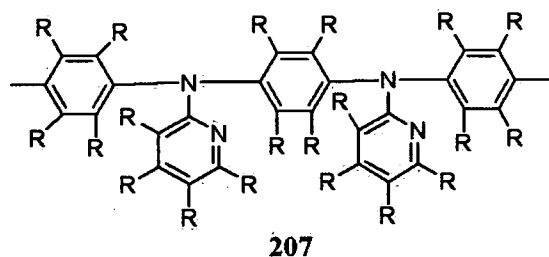
2価の芳香族アミン残基としては、式(201)～(208)で表される基があげられる。



5



10



15

(式201~208中、Rは前述と同じ意味を表す。)

20

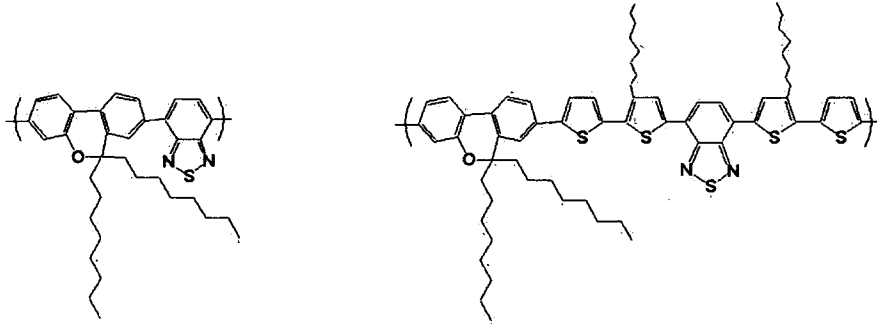
高分子化合物Aは、式(4)で表される繰り返し単位を2種類以上含んでいてもよい。

Arの中では、式(6)で表される基、式(7)で表される基、式(8)で表される基または式144で表される基が好ましい。

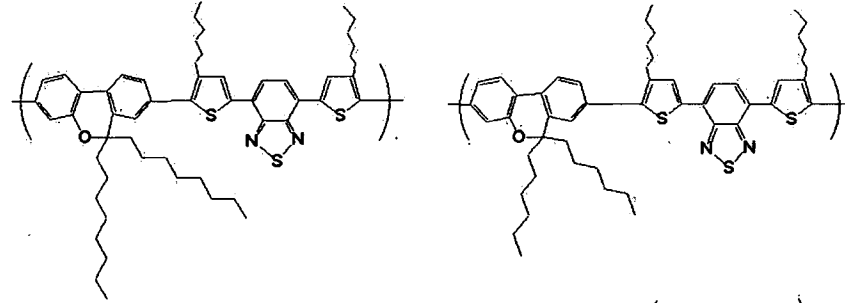
25

高分子化合物Aが有する好ましい繰り返し単位としては、例えば、下記の繰り返し単位があげられる。

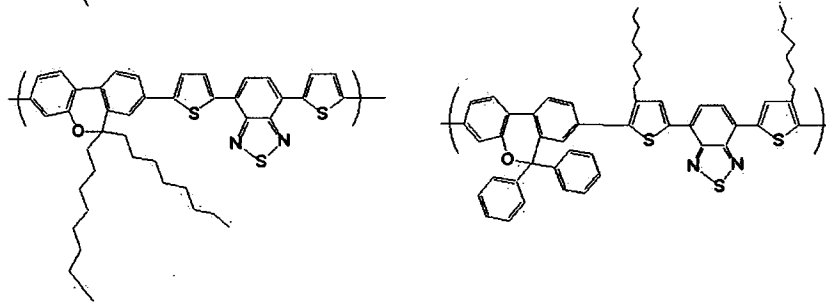
5



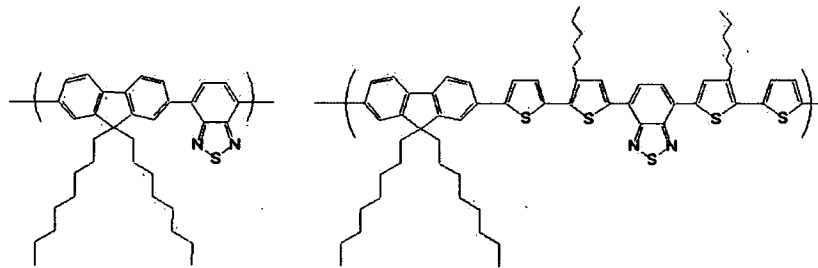
10



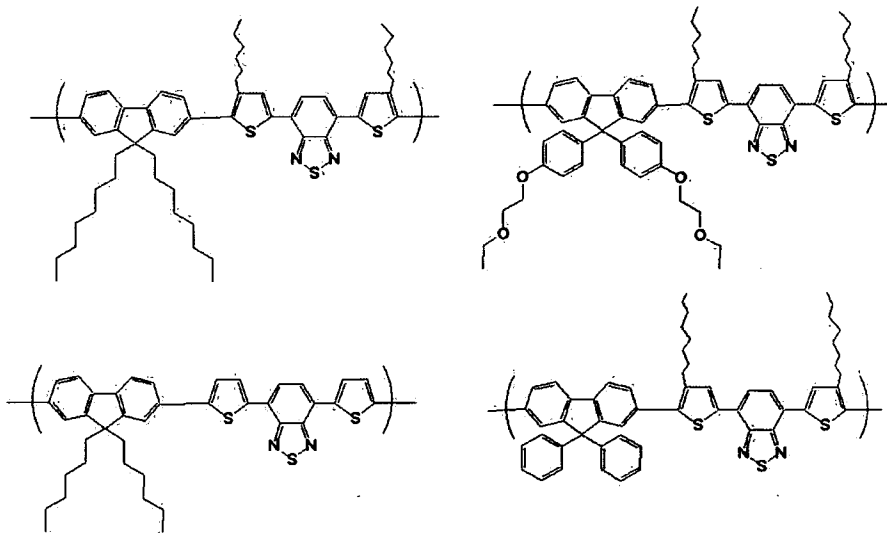
15

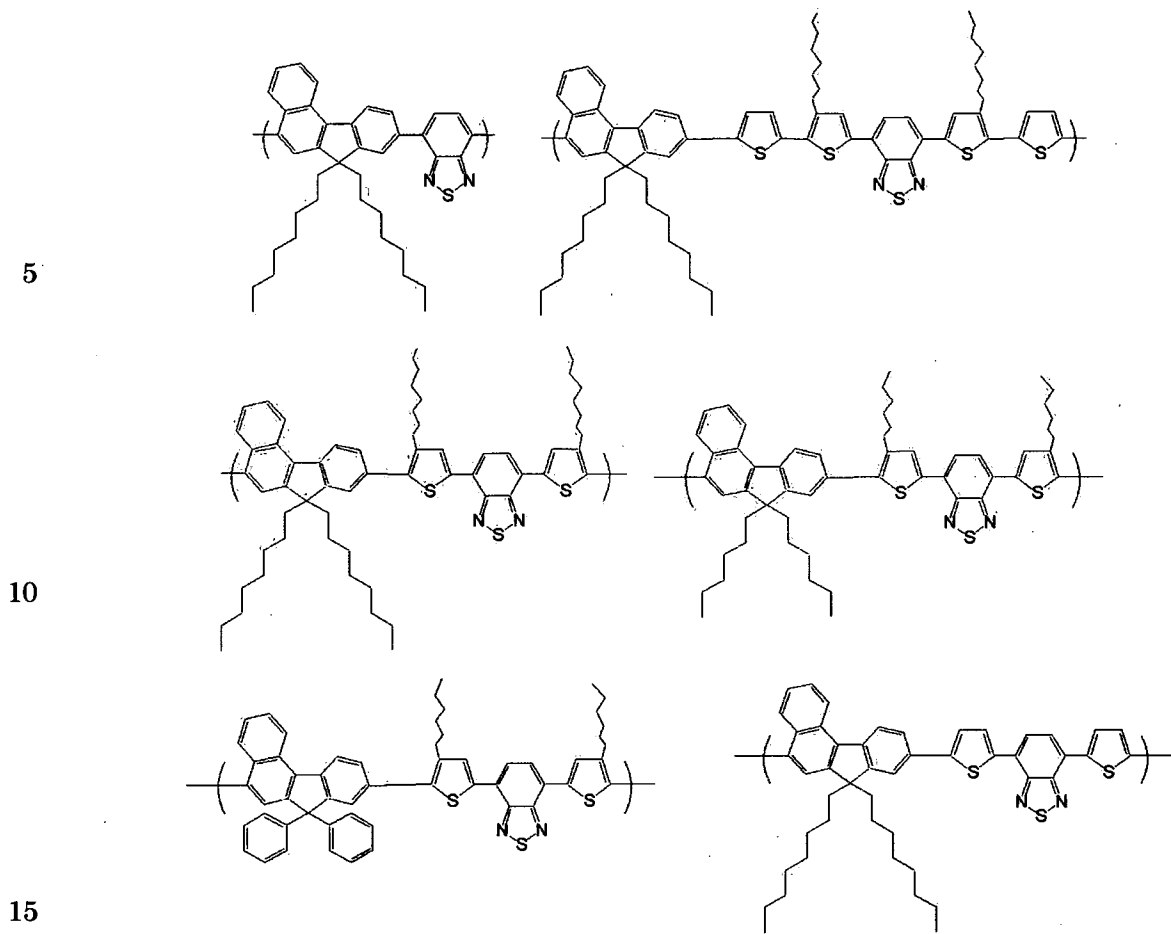


20



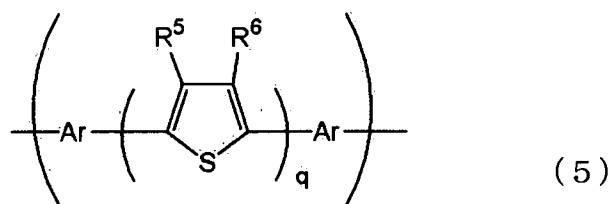
25





高分子化合物Aは、電荷輸送性の観点からは、式（5）で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

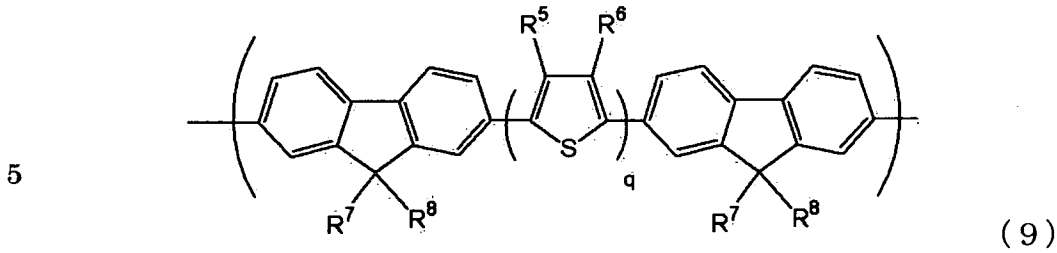
20



25 (式中、Ar、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびqは前述と同じ意味を表す。2個あるArは、同一でも異なってもよい。)

式（5）で表される繰り返し単位としては、有機光電変換素子の発光効率の観

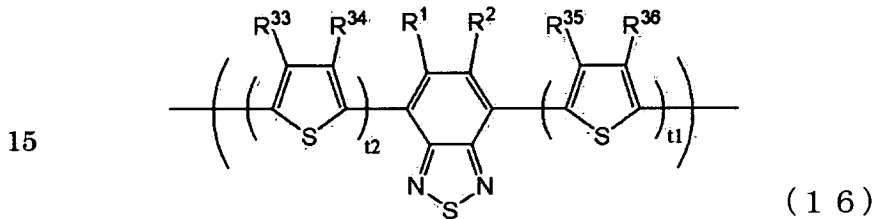
点からは、式 (9) で表される繰り返し単位が好ましい。



(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびqは、前述と同じ意味を表す。2個あるR<sup>7</sup>は同一でも異なってもよく、2個あるR<sup>8</sup>は、同一でも異なってもよい)

10

高分子化合物Aは、電荷輸送性の観点からは、式(16)で表される繰り返し単位を有することが好ましい。



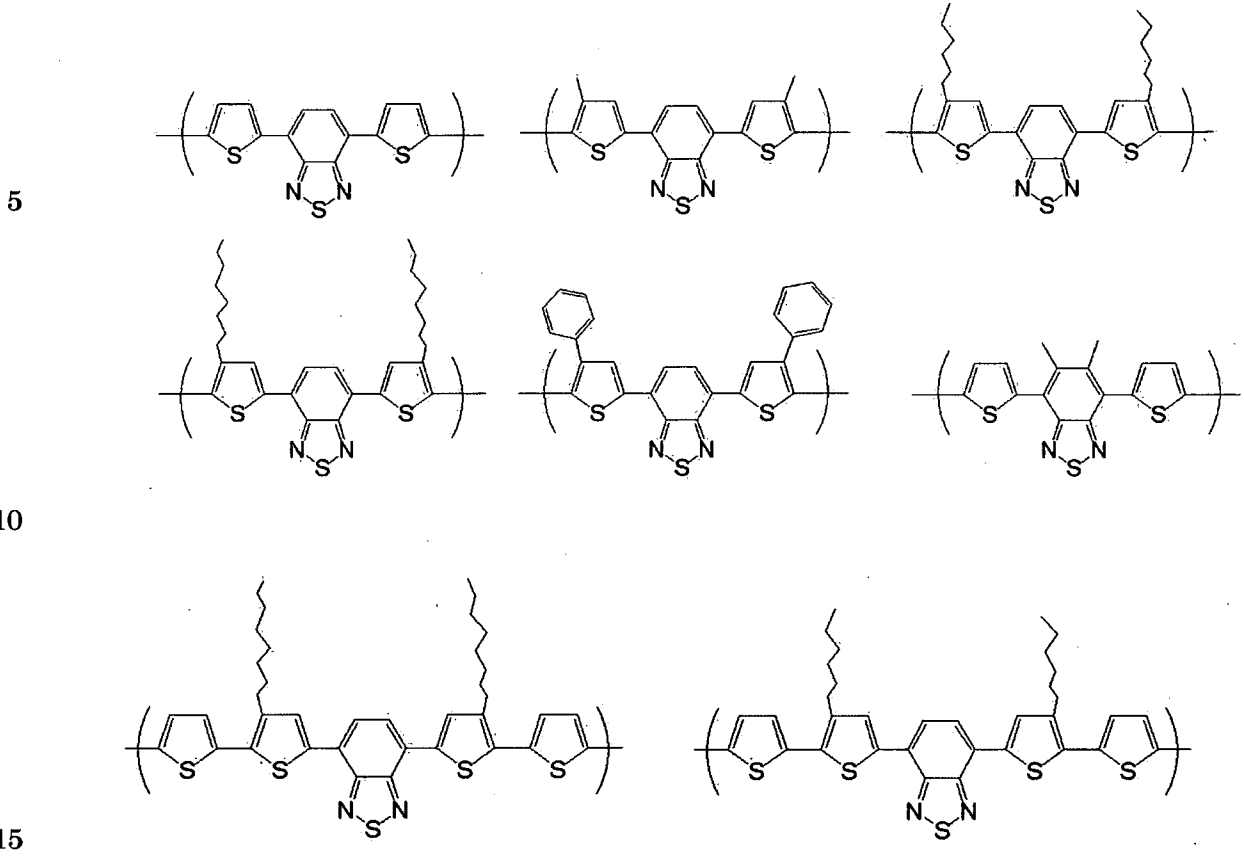
(式中、R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>、R<sup>35</sup>およびR<sup>36</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基またはアリールアルキルチオ基を表す。t<sub>1</sub>およびt<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、1または2を表す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は前述と同じ意味を表す。)

20

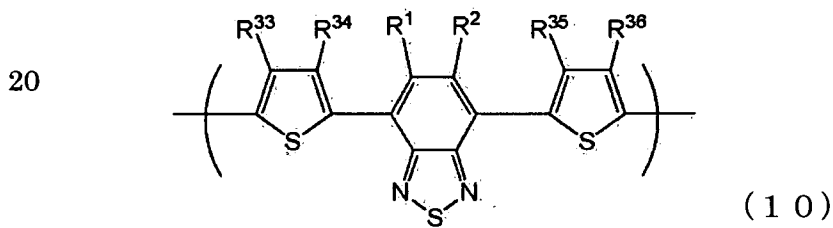
式(16)中、R<sup>33</sup>~R<sup>36</sup>で表されるアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基およびアリールアルキルチオ基の定義および具体例は、前述のR<sup>1</sup>の説明におけるそれらの定義および具体例と同様である。

25

式(16)で表される基としては、例えば下記の基があげられる。



式(16)で表される繰り返し単位としては、式(10)で表される繰り返し単位が好ましい。



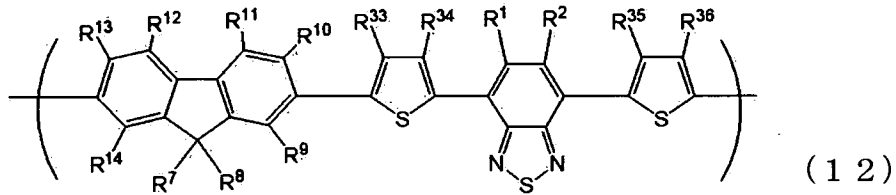
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>、R<sup>35</sup>およびR<sup>36</sup>は、前述と同じ意味を表す。)

25

高分子化合物Aは、電荷輸送性の観点からは、式(1)で表される繰り返し単位を含むブロックを有することが好ましい。

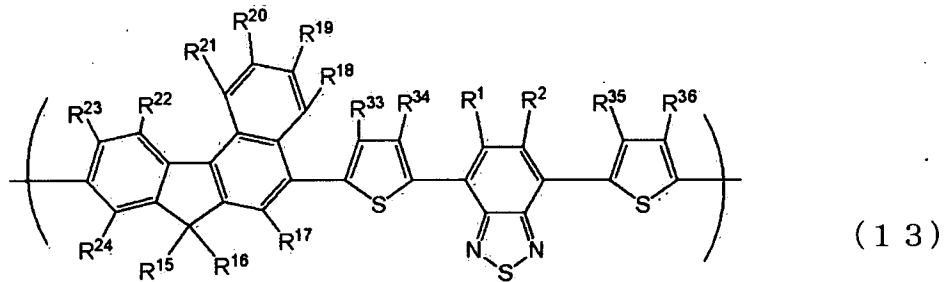
式(1)で表される繰り返し単位を含むブロックとしては、電荷輸送性の観点からは、式(12)で表される繰り返し単位、式(13)で表される繰り返し単位および式(14)で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる1種以上の繰り返し単位を含むブロックが好ましい。

5



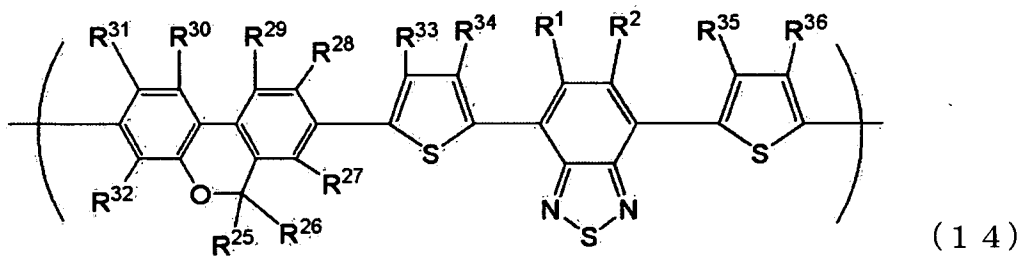
10 (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$  および $R^{36}$ は、前述と同じ意味を表す。)

15



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$  および $R^{36}$ は前述と同じ意味を表す。)

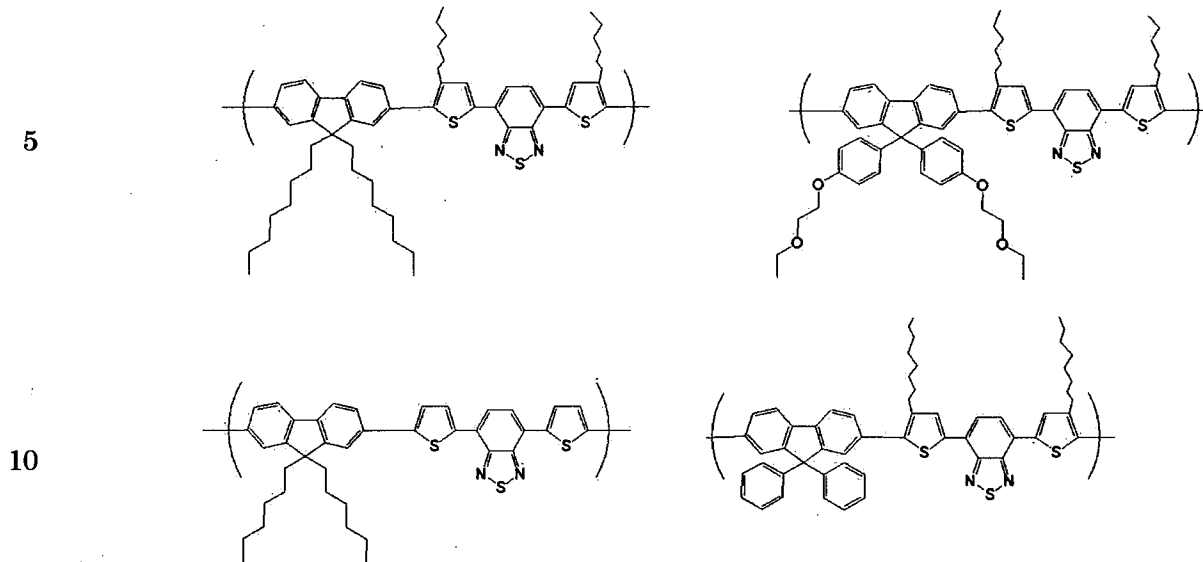
20



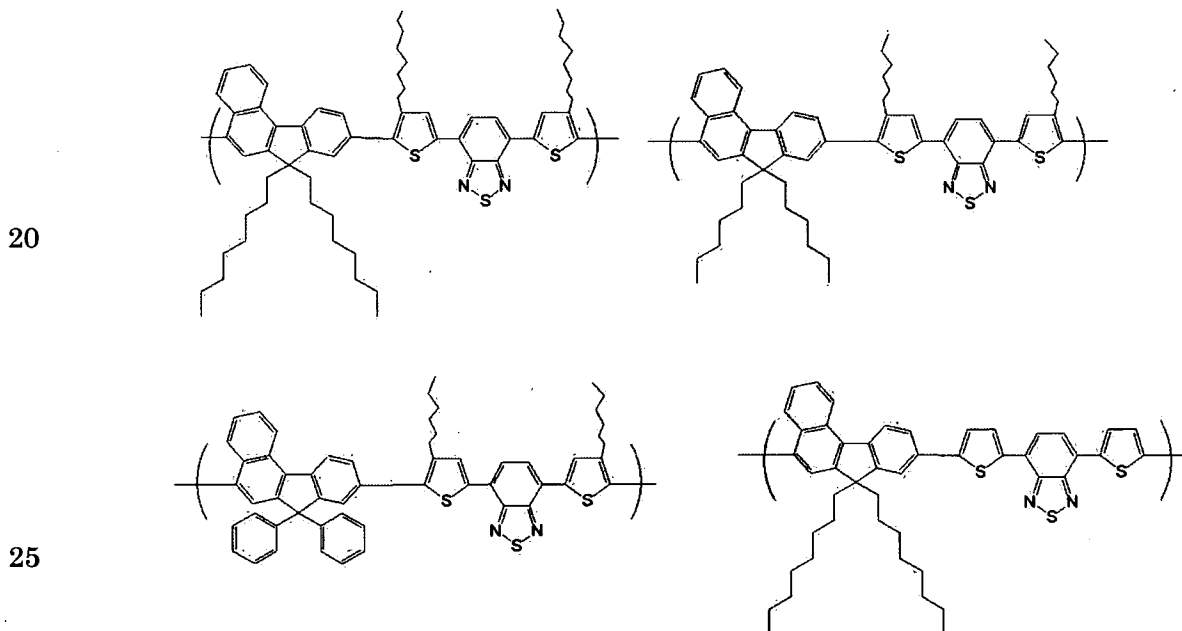
25

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$  および $R^{36}$ は前述と同じ意味を表す。)

式(12)で表される繰り返し単位としては、例えば下記の繰り返し単位があげられる。

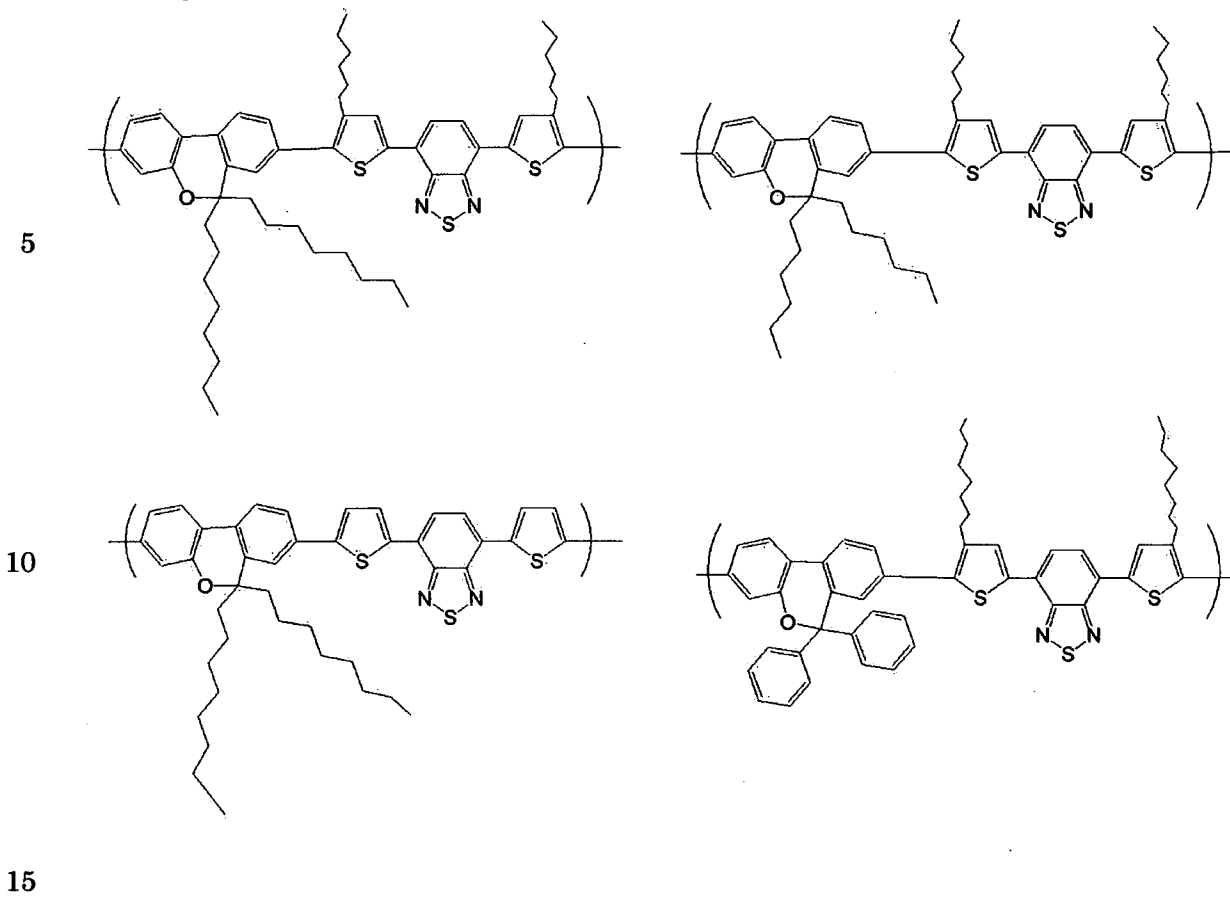


式(13)で表される繰り返し単位としては、例えば下記の繰り返し単位があげられる。

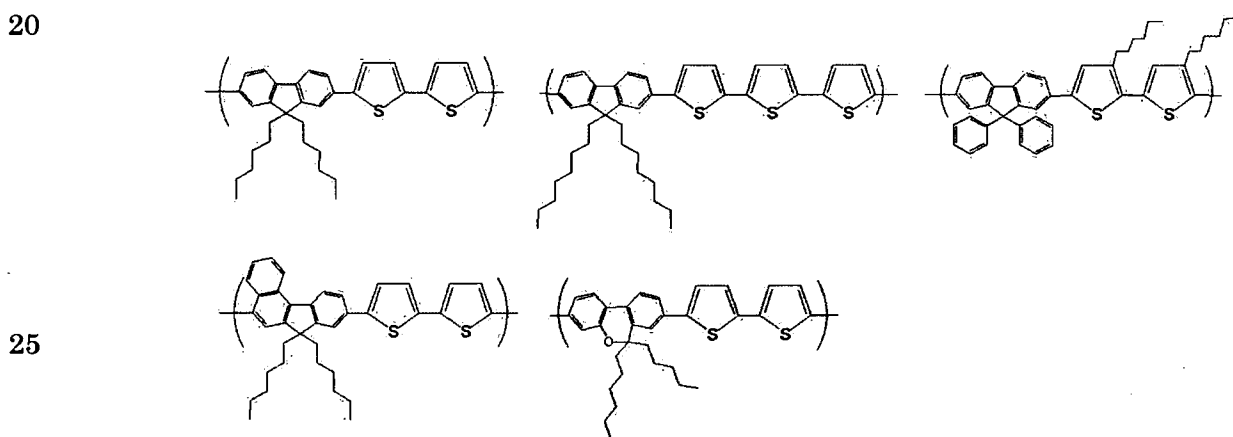


式(14)で表される繰り返し単位としては、例えば下記の繰り返し単位があげ

られる。

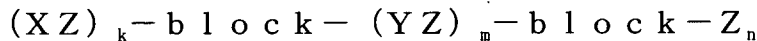
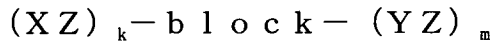
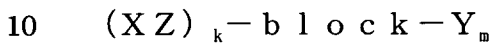
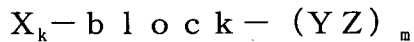


高分子化合物Aは、電荷輸送性の観点からは、式(3)で表される繰り返し単位を含むブロックを有することが好ましく、その例としては、下記繰り返し単位を含むブロックがあげられる。



- 高分子化合物Aがブロックを含む場合、当該ブロックとしては、式(1)で表される繰り返し単位からなるブロック、式(3)で表される繰り返し単位からなるブロック、式(4)で表される繰り返し単位からなるブロック、式(1)で表される繰り返し単位および式(4)で表される繰り返し単位からなるブロック、
- 5 式(3)で表される繰り返し単位および式(4)で表される繰り返し単位からなるブロック等があげられる。

本発明に用いられる高分子化合物に含まれるブロックの連鎖配列の例としては、



等があげられる。

- (ここに、Xは、式(1)で表される繰り返し単位を表し、Yは、式(3)で
- 15 表される繰り返し単位を表し、Zは、前記式(4)で表される繰り返し単位を表す。

k、mおよびnは繰り返し単位の数を表す。

X、Y、Zが複数個ある場合、それらは同一であっても相異なってもよい。

- 20 高分子化合物Aが有する全繰り返し単位のモル数の合計を100とすると、式(1)で表される繰り返し単位のモル数が1~99であることが好ましく、10~80であることがより好ましい。式(3)で表される繰り返し単位のモル数は、99以下であることが好ましく、80~10であることがより好ましい。式(4)で表される繰り返し単位のモル数は1~99であることが好ましく、10~80
- 25 であることがより好ましい。

高分子化合物Aが、前記式(1)で表される繰り返し単位を有するブロックを含む場合、当該ブロックは、素子の光電変換効率特性、及び溶解性の観点から、

そのポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ であることが好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ であることがより好ましい。当該ブロックのポリスチレン換算の重量平均分子量は、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ であることが好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ であることがより好ましい。

5

高分子化合物Aが、前記式(3)で表される繰り返し単位を有するブロックを含む場合、当該ブロックは、素子の光電変換効率特性、及び溶解性の観点から、そのポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ であることが好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ であることがより好ましい。当該ブロックのポリスチレン換算の重量平均分子量は $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ であることが好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ であることがより好ましい。

10

#### <高分子化合物B>

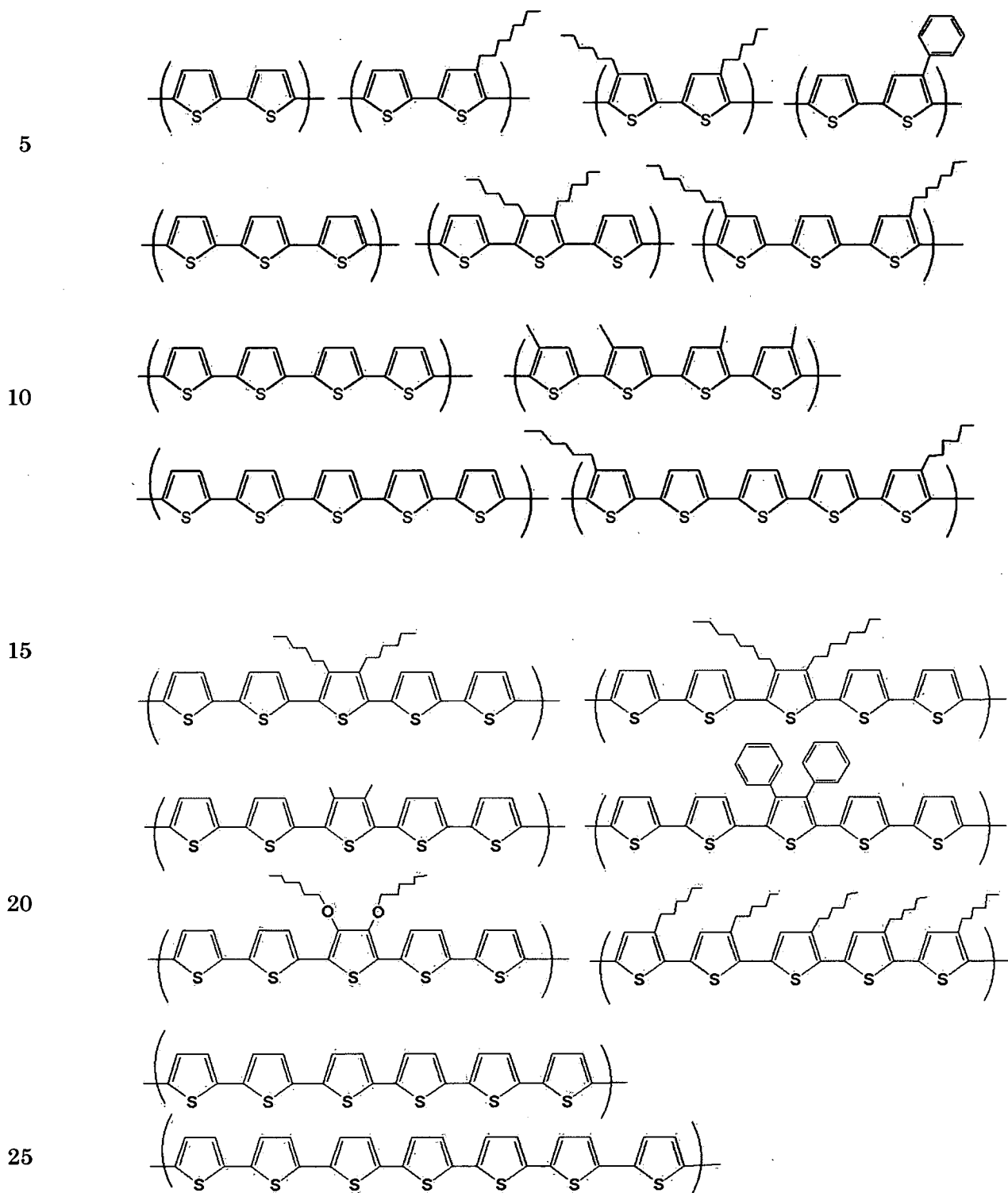
高分子化合物Bにおいて、式(2)中、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基またはアリールアルキルチオ基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。 $p$ は2~10の整数を表す。複数個ある $R^3$ は、同一でも異なってもよく、複数個ある $R^4$ は同一でも異なってもよい。

20

式(2)中、 $R^3$ 、 $R^4$ で表されるアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基およびアリールアルキルチオ基としては、前述の $R^1$ の場合と同様の基があげられる。

25

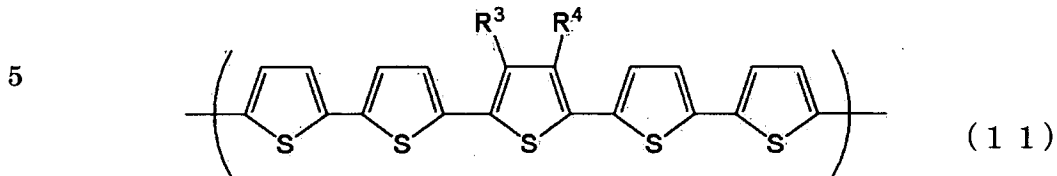
式(2)で表される繰り返し単位としては、例えば下記の繰り返し単位があげられる。



式(2)中、pは、電荷輸送性の観点からは、2~7が好ましく、2~5がより

好ましく、5がさらに好ましい。

式(2)としては、式(11)で表される繰り返し単位が好ましい。



(式中、 $R^3$ および $R^4$ は前述と同じ意味を表す。)

10

式(11)中、 $R^3$ は水素原子またはアルキル基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。 $R^4$ は水素原子またはアルキル基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。

15

高分子化合物Bは、重合度の上がりやすさの観点からは、さらに式(4)で表される繰り返し単位を有することが好ましい。高分子化合物Bが式(4)で表される繰り返し単位を有する場合、 $A_r$ が、式(6)で表される基、式(7)で表される基または式(8)で表される基が好ましく、式(6)がより好ましい。高分子化合物Aは、式(4)で表される繰り返し単位を2種類以上含んでいてもよ

20 い。

20

高分子化合物Bが有する全繰り返し単位のモル数の合計を100とすると、式(2)で表される繰り返し単位のモル数が1~99であることが好ましく、10~90であることがより好ましい。式(4)で表される繰り返し単位のモル数が、

25 99~1であることが好ましく、90~10であることがより好ましい。

本発明の組成物に含まれる高分子化合物A、Bは、素子の光電変換効率特性、有機溶媒に対する溶解性の観点から、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 1$

$0^3 \sim 1 \times 10^8$ であることが好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ であることがより好ましい。高分子化合物A、Bは、ポリスチレン換算の重量平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ であることが好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ であることがより好ましい。

5

本発明において、ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、ゲルパーミアエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めることができる。

本発明の組成物に含まれる高分子化合物は、単独重合体でもよく、ランダム、  
10 ブロック、交互またはグラフト共重合体であってもよく、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。本発明の高分子化合物には、主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

15 高分子化合物の末端に重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの光電変換効率が低下する可能性があるので、該高分子化合物の末端は安定な保護基で保護されていてもよい。保護基としては、主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、炭素-炭素結合を介してアリール基又は複素環基と結合している構造を有するものが挙げられる。保護基の例としては、  
20 特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

本発明の組成物に対する良溶媒の例としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、n-ブチルベンゼンなどがあげられる。高分子化合物の構造  
25 や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に高分子化合物を0.1重量%以上溶解させることができる。

<高分子化合物の製造方法>

次に本発明の組成物に含まれる高分子化合物の製造方法について説明する。

本発明に用いられる高分子化合物は、原料化合物（モノマー）となる、縮合重合に関与する置換基を2個有する化合物を、必要に応じ、有機溶媒に溶解し、例えばアルカリや適当な触媒を用い、有機溶媒の融点以上沸点以下の温度で反応させることにより製造することができる。高分子化合物の製造には、例えば、“オルガニック リアクションズ (Organic Reactions)”，第14巻，270-490頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1965年、“オルガニック シンセシス (Organic Syntheses)”，コレクティブ第6巻 (Collective Volume VI)，407-411頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1988年、ケミカル レビュー (Chem. Rev.)，第95巻，2457頁 (1995年)、ジャーナル オブ オルガノメタリック ケミストリー (J. Organomet. Chem.)，第576巻，147頁 (1999年)、マクロモレキュラー ケミストリー マクロモレキュラー シンポジウム (Macromol. Chem., Macromol. Symp.)，第12巻，229頁 (1987年) などに記載の公知の方法を用いることができる。

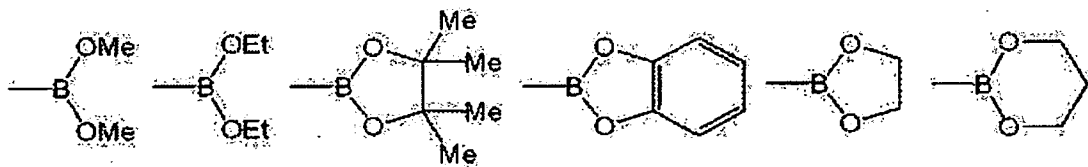
本発明の組成物に含まれる高分子化合物の製造方法において、縮合重合に関与する置換基の種類に応じて、既知の縮合反応を用いることができる。例えば該当するモノマーを、Suzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、ゼロ価ニッケル錯体により重合する方法、FeCl<sub>3</sub>等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、または適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。これらのうち、Suzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、及びゼロ価ニッケル錯体により重合する方法は、構造制御がしやすいので好ましい。

本発明の組成物に含まれる高分子化合物がブロック重合体である場合、該ブロック重合体の合成方法としては、例えば、高分子量の第1のブロックを合成し、ここへ第2のブロックを構成するモノマーを添加し重合する方法、あらかじめ高分子量の第1のブロックと高分子量の第2のブロックを合成し、これらを連結させる方法などがあげられる。

本発明の組成物に含まれる高分子化合物の製造方法において、縮合重合に関与する置換基としては、ハロゲン原子、アルキルスルホ基、アリールスルホ基、アリールアルキルスルホ基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、 $-B(OH)_2$ 、ホルミル基、シアノ基またはビニル基等が挙げられる。

アルキルスルホ基の例としては、メタンスルホ基、エタンスルホ基、トリフルオロメタンスルホ基などあげられる。アリールスルホ基としては、ベンゼンスルホ基、p-トルエンスルホ基などがあげられる。アリールアルキルスルホ基としては、ベンジルスルホ基などがあげられる。

ホウ酸エステル基の例としては、例えば、下記式で示される基があげられる。



20

(式中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示す。)

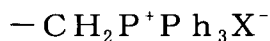
スルホニウムメチル基の例としては、例えば、下記式で示される基があげられる。

25  $-CH_2S^+Me_2X^-$ 、  $-CH_2S^+Ph_2X^-$

(式中、Xはハロゲン原子を示し、Meはメチル基を示し、Phはフェニル基を示す。)

ホスホニウムメチル基の例としては、例えば下記式で示される基があげられる。

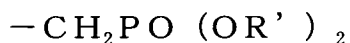
5



(式中、Xはハロゲン原子を示し、Phはフェニル基を示す。)

ホスホネートメチル基の例としては、例えば下記式で示される基があげられる

10



(式中、R'はアルキル基、アリアル基、アリアルアルキル基を示す。)

15

モノハロゲン化メチル基の例としては、例えばフッ化メチル基、塩化メチル基、臭化メチル基、ヨウ化メチル基があげられる。

縮合重合に関与する置換基として好ましい置換基は縮合重合反応の種類によつて異なるが、例えばYamamotoカップリング反応など0価ニッケル錯体(Ni(0)錯体)を用いる反応の場合には、ハロゲン原子、アルキルスルホ基、アリアルスルホ基またはアリアルアルキルスルホ基が挙げられ、Suzukiカップリング反応などニッケル触媒またはパラジウム触媒を用いる反応の場合には、アルキルスルホ基、ハロゲン原子、ホウ酸エステル基、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ などが挙げられる。

25

高分子化合物の製造方法の中で、縮合重合に関与する置換基が独立に、ハロゲン原子、アルキルスルホ基、アリアルスルホ基又はアリアルアルキルスルホ基か

ら選ばれ、ゼロ価ニッケル錯体存在下で縮合重合する製造方法が好ましい。原料化合物としては、例えば、ジハロゲン化合物、ビス（アルキルスルホネート）化合物、ビス（アリールスルホネート）化合物、ビス（アリールアルキルスルホネート）化合物、ハロゲン-アルキルスルホネート化合物、ハロゲン-アリールスルホネート化合物、ハロゲン-アリールアルキルスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリールスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリールアルキルスルホネート化合物、およびアリールスルホネート-アリールアルキルスルホネート化合物が挙げられる。これらのうち、原料化合物として、例えば、ハロゲン-アルキルスルホネート化合物、ハロゲン-アリールスルホネート化合物、ハロゲン-アリールアルキルスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリールスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリールアルキルスルホネート化合物、又はアリールスルホネート-アリールアルキルスルホネート化合物を用いることにより、シーケンスを制御した高分子化合物を製造する方法が挙げられる。

15 高分子化合物の製造方法の中で、縮合重合に関与する置換基が独立に、ハロゲン原子、アルキルスルホ基、アリールスルホ基、アリールアルキルスルホ基、ホウ酸基（ $-B(OH)_2$ ）、又はホウ酸エステル基から選ばれ、全原料化合物が有する、ハロゲン原子、アルキルスルホ基、アリールスルホ基及びアリールアルキルスルホ基のモル数の合計（J）と、ホウ酸基及びホウ酸エステル基のモル数の合計（K）との比 $K/J$ が実質的に1（通常、0.7~1.2の範囲）であり、  
20 ニッケル触媒またはパラジウム触媒を用いて縮合重合する製造方法が好ましい。

原料化合物の組み合わせとしては、ジハロゲン化合物、ビス（アルキルスルホネート）化合物、ビス（アリールスルホネート）化合物又はビス（アリールアルキルスルホネート）化合物とジホウ酸化合物又はジホウ酸エステル化合物との組み合わせが挙げられる。原料化合物として、ハロゲン-ホウ酸化合物、ハロゲン-ホウ酸エステル化合物、アルキルスルホネート-ホウ酸化合物、アルキルスルホネート-ホウ酸エステル化合物、アリールスルホネート-ホウ酸化合物、アリールアルキルスルホネート

ーホウ酸化合物、アリアルアルキルスルホネートーホウ酸エステル化合物が挙げられる。これらのうち、原料化合物として、例えば、ハロゲンーホウ酸化合物、ハロゲンーホウ酸エステル化合物、アルキルスルホネートーホウ酸化合物、アルキルスルホネートーホウ酸エステル化合物、アリアルスルホネートーホウ酸化合物、アリアルアルキルスルホネートーホウ酸化合物、アリアルスルホネートーホウ酸エステル化合物、アリアルアルキルスルホネートーホウ酸化合物、アリアルアルキルスルホネートーホウ酸エステル化合物を用いることにより、シーケンスを制御した高分子化合物を製造する方法が挙げられる。

10 反応に用いる溶媒は、用いる原料化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために、十分に脱酸素処理を施すことが好ましい。反応は不活性雰囲気下で進行させることが好ましい。同様に、反応に用いる溶媒は、脱水処理を施すことが好ましい。

但し、Suzukiカップリング反応のような水との2相系での反応の場合にはその限りではない。

溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、デカリンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、*n*-ブチルベンゼン、キシレン、テトラリンなどの芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサンなどのハロゲン化飽和炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコールなどのアルコール類、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸類、ジメチル  
20 エーテル、ジエチルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどのエーテル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルエチレンジアミン、ピリジンなどのアミン類、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトア  
25

ミド、N，N-ジエチルアセトアミド、N-メチルモルホリンオキシドなどのアミド類などが例示される。これらの溶媒は単一で、又は混合して用いてもよい。

5 反応させるために適宜アルカリや適当な触媒を添加する。これらは用いる反応  
5 に応じて選択すればよい。該アルカリ又は触媒は、反応に用いる溶媒に十分に溶  
解するものが好ましい。アルカリとしては、例えば、炭酸カリウム、炭酸ナトリ  
ウム等の無機塩基；トリエチルアミン等の有機塩基；フッ化セシウム等の無機塩  
10 が挙げられる。触媒としては、例えば、パラジウム〔テトラキス（トリフェニル  
ホスフィン）〕、パラジウムアセテート類が挙げられる。アルカリ又は触媒を混合  
10 する方法としては、反応液をアルゴンや窒素などの不活性雰囲気下で攪拌しなが  
らゆっくりとアルカリ又は触媒の溶液を添加するか、逆にアルカリ又は触媒の溶  
液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。

15 本発明の組成物に含まれる高分子化合物を有機太陽電池等に用いる場合、その  
15 純度が光電変換効率等の素子の性能に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸  
留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したのちに重合することが好ましい。重合  
後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化处理をすることが好まし  
い。

#### 20 <組成物>

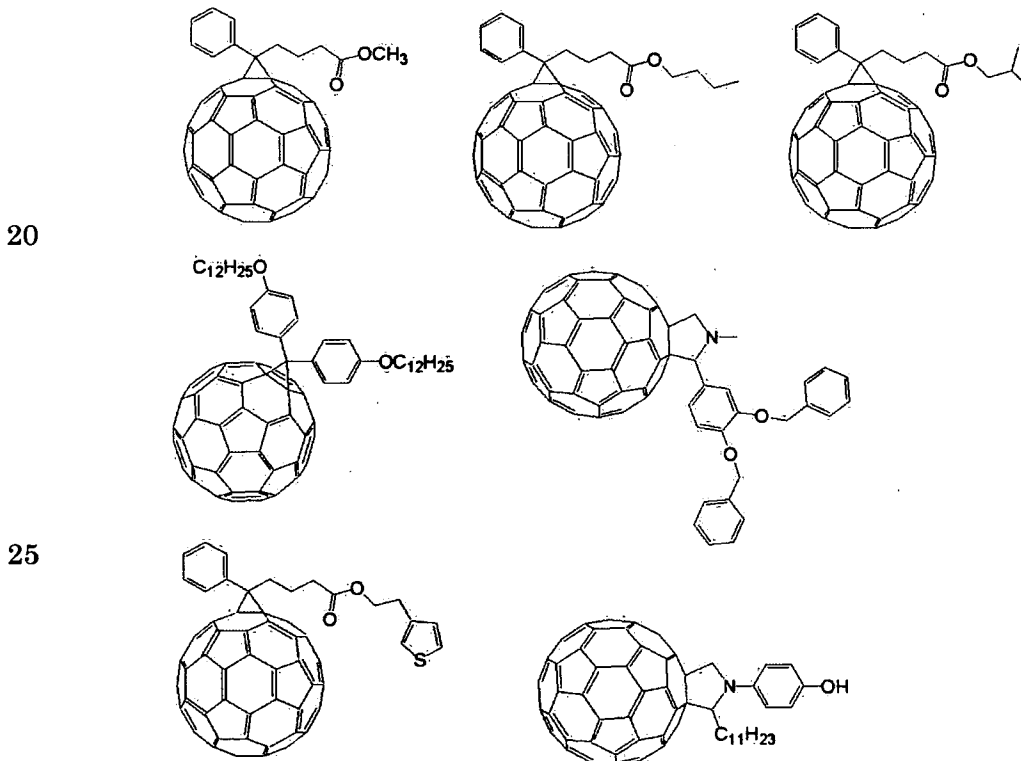
本発明の組成物は高分子化合物Aと高分子化合物Bとを含むが、それらの含有  
量は高分子化合物Aと高分子化合物Bの合計の重量を100とすると、高分子化  
合物Bが1～99であることが好ましく、10～90であることがより好ましい。  
高分子化合物Aが99～1であることが好ましく、90～10であることがより  
25 好ましい。

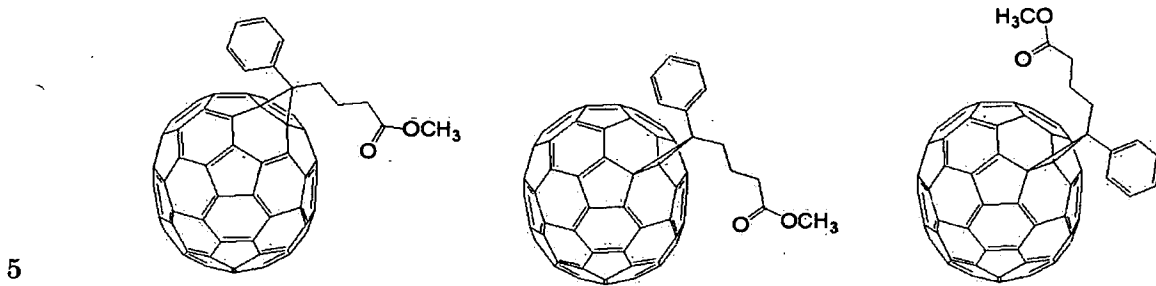
本発明の組成物は、さらに電子受容性化合物を含んでもよい。電子受容性  
化合物の例としては、例えば、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン

及びその誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、  
 アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン及びその誘  
 導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフ  
 ェノキノン誘導体、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、ポリキ  
 5 ノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、ポリフルオレン及び  
 その誘導体、 $C_{60}$ 等のフラレーン類及びその誘導体、カーボンナノチューブ、2、  
 9-ジメチル-4、7-ジフェニル-1、10-フェナントロリン等のフェナン  
 トロリン誘導体等が挙げられ、フラレーン類及びその誘導体が好ましい。

10 本発明の組成物に含まれる高分子化合物Aおよび高分子化合物Bの合計を100  
 重量部とすると、電子受容性化合物の重量が10~1000重量部であることが  
 が好ましく、50~500重量部であることがより好ましい。

15 フラレーン類の例としては、例えば、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{84}$ 及びその誘導体が挙げら  
 れる。フラレーンの誘導体の具体例としては、以下のようなものが挙げられる。





10 本発明の組成物は、さらに電子供与性化合物を有していてもよい。電子供与性化合物の例としては、例えば、ピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、オリゴチオフェン及びその誘導体、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、側鎖又は主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、

15 体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体が挙げられる。

本発明の組成物に含まれる高分子化合物Aおよび高分子化合物Bの合計を100重量部とすると、電子供与性化合物の重量が10～1000重量部であることが好ましく、50～500重量部であることがより好ましい。

20

本発明の組成物は、さらに溶媒を含んでいてもよく、該溶媒は、本発明の組成物を溶解させるものであれば特に制限はない。この溶媒の例としては、例えば、

25 トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、ビシクロヘキシル、*n*-ブチルベンゼン、*sec*-ブチルベゼン、*t*-ブチルベンゼン等の不飽和炭化水素溶媒、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、ブromoブタン、クロロペンタン、ブromoペンタン、クロロヘキサン、

5 5  
5 量%以上溶解させることができる。

#### <有機光電変換素子>

10 本発明の有機光電変換素子は、少なくとも一方が透明又は半透明である一対の電極と、該電極間に本発明の組成物を含む層を有する。本発明の組成物は、電子受容性化合物として用いることも電子供与性化合物として用いることもできるが、電子供与性化合物として用いることが好ましい。

15 次に、有機光電変換素子の動作機構を説明する。透明又は半透明の電極から入射した光エネルギーが電子受容性化合物及び／又は電子供与性化合物で吸収され、電子とホールの結合した励起子を生成する。生成した励起子が移動して、電子受容性化合物と電子供与性化合物が隣接しているヘテロ接合界面に達すると界面でのそれぞれのHOMOエネルギー及びLUMOエネルギーの違いにより電子とホールが分離し、独立に動くことができる電荷（電子とホール）が発生する。発生した電荷は、それぞれ電極へ移動することにより外部へ電気エネルギー（電流）  
20 として取り出すことができる。

本発明の有機光電変換素子の具体的としては、

1. 一対の電極と、該電極間に本発明の組成物を含有する第一の有機層と、該第一の有機層に隣接して設けられた電子供与性化合物を含有する第二の有機層とを有する有機光電変換素子；  
25
2. 一対の電極と、該電極間に電子受容性化合物を含有する第一の有機層と、該第一の有機層に隣接して設けられた本発明の組成物を含有する第二の有機層とを有する有機光電変換素子；

3. 一对の電極と、該電極間に本発明の組成物（高分子化合物 A および B に加え、電子供与性化合物を含む組成物）を含有する有機層を少なくとも一層有する有機光電変換素子；

4. 一对の電極と、該電極間に本発明の組成物（高分子化合物 A および B に加え、

5 電子受容性化合物を含む組成物）を含有する有機層を有する有機光電変換素子；

5. 一对の電極と、該電極間に設けられ本発明の組成物（高分子化合物 A および B に加え、電子受容性化合物を含む組成物）を含有する有機層を少なくとも一層有する有機光電変換素子であって、該電子受容性化合物がフラーレン誘導体である有機光電変換素子；

10

前記 5. の有機光電変換素子では、本発明の組成物を含有する有機層におけるフラーレン誘導体の割合が、高分子化合物 A および高分子化合物 B の合計 100 重量部に対して、10～1000 重量部であることが好ましく、50～500 重量部であることがより好ましい。

15

ヘテロ接合界面を多く含むという観点からは、本発明の有機光電変換素子としては、前記 3、前記 4、又は前記 5. が好ましく、前記 5. がより好ましい。本発明の有機光電変換素子には、少なくとも一方の電極と該素子中の有機層との間に付加的な層を設けてもよい。付加的な層としては、例えば、ホール又は電子を輸送する電荷輸送層が挙げられる。

20

本発明の組成物を電子供与体として用いる場合、有機光電変換素子に好適に用いられる電子受容体は、電子受容体の HOMO エネルギーが高分子化合物 A、高分子化合物 B の HOMO エネルギーよりも高く、かつ、電子受容体の LUMO エネルギーが高分子化合物 A、高分子化合物 B の LUMO エネルギーよりも高くなる。本発明の組成物を電子受容体として用いる場合、有機光電変換素子に好適に

25 用いられる電子供与体は、電子供与体の HOMO エネルギーが高分子化合物 A、高分子化合物 B の HOMO エネルギーよりも低く、かつ、電子供与体の LUMO エネルギーが高分子化合物 A、高分子化合物 B の LUMO エネルギーよりも低く

なる。

本発明の有機光電変換素子は、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。基板の材料の例としては、例えば、ガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコンが挙げられる。基板が、不透明な場合には、反対の電極（即ち、基板から遠い方の電極）が透明又は半透明であることが好ましい。

前記の透明又は半透明の電極の材料の例としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が挙げられる。電極材料の具体例としては、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複体であるインジウム・スズ・オキサイド（ITO）、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性材料を用いて作製された膜（NESEA等）や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。電極の作製方法の例としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。電極材料として、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体等の有機の透明導電膜を用いてもよい。さらに電極材料としては、金属、導電性高分子等を用いることができ、一対の電極のうち一方の電極の材料は仕事関数の小さい材料であることが好ましく、その例として、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、イッテルビウム等の金属、及びそれらのうち2つ以上の合金、又はそれらのうち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、グラファイト又はグラファイト層間化合物等があげられる。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-

アルミニウム合金等が挙げられる。

前記付加的な層としての電荷輸送層、即ち、ホール輸送層、電子輸送層に用いられる材料として、それぞれ前述の電子供与性化合物、電子受容性化合物を用いることができる。

付加的な層としてのバッファ層として用いられる材料の例としては、フッ化リチウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属のハロゲン化物、酸化物、酸化チタン等無機半導体の微粒子等があげられる。

本発明の有機光電変換素子における前記有機層（本発明の組成物を含有する有機層）としては、例えば、本発明の組成物を含有する有機薄膜を用いることができる。

前記有機薄膜は、膜厚が、通常、1 nm～100 μmであり、好ましくは2 nm～1000 nmであり、より好ましくは5 nm～500 nmであり、さらに好ましくは20 nm～200 nmである。

前記有機薄膜のホール輸送性を高めるため、前記有機薄膜中に電子供与性化合物及び／又は電子受容性化合物として、低分子化合物及び／又は高分子化合物A、高分子化合物B以外の重合体を混合して用いることもできる。

#### <有機薄膜の製造方法>

前記有機薄膜の製造方法は、特に制限されず、例えば、本発明の組成物を含む溶液からの成膜による方法、真空蒸着法による方法が挙げられるが、溶液からの成膜による方法が好ましい。

溶液からの成膜に用いる溶媒は、本発明の組成物を溶解させるものであれば特に制限はない。この溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、ビスクロヘキシル、n-ブチルベンゼン、sec-ブチ

ルベゼン、tert-ブチルベンゼン等の不飽和炭化水素系溶媒、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサン等のハロゲン化飽和炭化水素系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化不飽和炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル系溶媒等が挙げられる。本発明の組成物は、通常、前記溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

10 溶液からの成膜には、スピコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法、ノズルコート法、キャピラリーコート法等の塗布法を用いることができ、スピコート法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法が好ましい。

#### <素子の用途>

有機光電変換素子は、透明又は半透明の電極から太陽光等の光を照射することにより、電極間に光起電力が発生し、有機薄膜太陽電池として動作させることができる。有機薄膜太陽電池を複数集積することにより有機薄膜太陽電池モジュールとして用いることもできる。

25 電極間に電圧を印加した状態で、透明又は半透明の電極から光を照射することにより、光電流が流れ、有機光センサーとして動作させることができる。有機光センサーを複数集積することにより有機イメージセンサーとして用いることもできる。

実施例

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

5 以下の実施例において、高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、島津製作所製GPC（商品名：LC-10Avp）またはGPCラボラトリー製GPC（PL-GPC2000）により測定した。

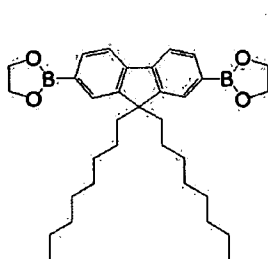
分子量を島津製作所製GPC（LC-10Avp）にて測定する場合、高分子化合物を約0.5重量%の濃度となるようにテトラヒドロフランに溶解させたサンプルを、GPCに50μL注入した。GPCの移動相としては、テトラヒドロフランを用い、0.6mL/分の流速で流した。カラムとしては、TSKgel SuperHM-H（東ソー製）2本と、TSKgel SuperH2000（東ソー製）1本とを直列に繋げたものを用いた。検出器としては、示差屈折率検出器（島津製作所製、商品名：RID-10A）を用いた。

15 分子量をGPCラボラトリー製GPC（PL-GPC2000）にて測定する場合、高分子化合物を約1重量%の濃度となるようにo-ジクロロベンゼンに溶解させた溶液をサンプルとして用いた。GPCの移動相として、o-ジクロロベンゼンを用い、測定温度140℃で、1mL/分の流速で流した。カラムとしては、PLGEL 10μm MIXED-B（PLラボラトリー製）を3本直列で繋げたものを用いた。

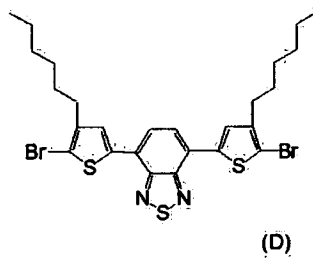
<合成例1>

(高分子化合物1の合成)

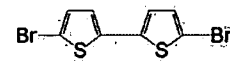
25



(C)



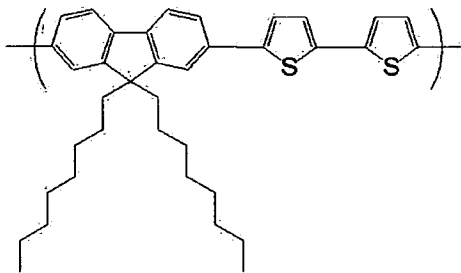
(D)



(E)

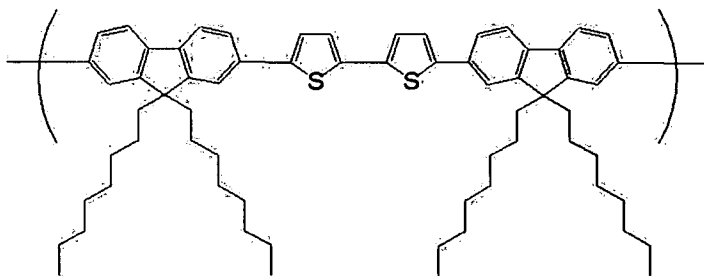
200 ml セパラブルフラスコにメチルトリオクチルアンモニウムクロライド  
(商品名: aliquat336、Aldrich 製、 $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ 、density 0.884 g  
/ml、25°C、trademark of Henkel Corporation) 0.65 g、化合物 (C)  
1.5779 g および 化合物 (E) 1.1454 g を仕込み、窒素置換した。

- 5 予めアルゴンガスをバブリングして脱気したトルエン 35 ml を加え、攪拌溶解  
後、更に40分アルゴンガスをバブリングして脱気した。バス温度 (オイルバス  
の温度) を85°Cまで昇温後、酢酸パラジウム 1.6 mg、トリス $\alpha$ -メトキシ  
フェニルフォスフィン 6.7 mg を加え、つづいてバス温度を105°Cまで昇温  
しながら、17.5%炭酸ナトリウム水溶液 9.5 ml を6分かけて滴下した。
- 10 滴下後、バス温度105°Cで1.7時間攪拌し、反応溶液を室温まで冷却した。  
当該反応溶液は、式 (F) で表される繰り返し単位からなる重合体を含む。



(F)

- 20 当該重合体は、繰り返し単位として式 (G) を含む。

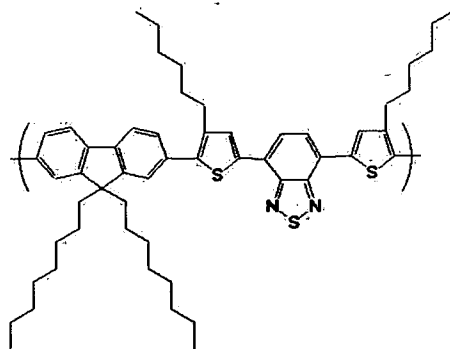


(G)

次に、当該反応溶液に、化合物 (C) 1.0877 g、化合物 (D) 0.9399 g を加え、予めアルゴンガスをバブリングして脱気したトルエン 15 ml を加え、攪拌溶解後、更に 30 分アルゴンガスをバブリングして脱気した。酢酸パラジウム 1.3 mg、トリス $\alpha$ -メトキシフェニルフォスフィン 4.7 mg を加え、  
 つづいてバス温度を 105°C まで昇温しながら、17.5% 炭酸ナトリウム水溶液 6.8 ml を 5 分かけて滴下した。滴下後、バス温 105°C で 3 時間攪拌した。攪拌後、予めアルゴンガスをバブリングして脱気したトルエン 50 ml、酢酸パラジウム 2.3 mg、トリス $\alpha$ -メトキシフェニルフォスフィン 8.8 mg、フェニルホウ酸 0.305 g を加え、バス温度 105°C で約 8 時間攪拌した。次に  
 水層を除去した後、ナトリウム N,N-ジエチルジチオカルバメート 3.1 g を 30 ml の水に溶解した水溶液を加え、バス温度 85°C で 2 時間攪拌した。つづいてトルエン 250 ml を加えて反応液を分液し、有機相を 65 ml の水で 2 回、65 ml の 3% 酢酸水で 2 回、65 ml の水で 2 回洗浄した後、トルエン 150 ml を加えて希釈し、メタノール 2500 ml に滴下し、ポリマーを再沈殿させた。ポリマーをろ過、減圧乾燥後、500 ml のトルエンに溶解させ、シリカゲル-アルミナカラムを通し、得られたトルエン溶液をメタノール 3000 ml に滴下し、ポリマーを再沈殿させた。ポリマーをろ過、減圧乾燥後、3.00 g の高分子化合物 1 を得た。得られた高分子化合物 1 のポリスチレン換算の重量平均分子量は、257,000 であり、数平均分子量は 87,000 であった。

20

高分子化合物 1 は、式 (F) で表される繰り返し単位からなるブロックと、式 (H) :



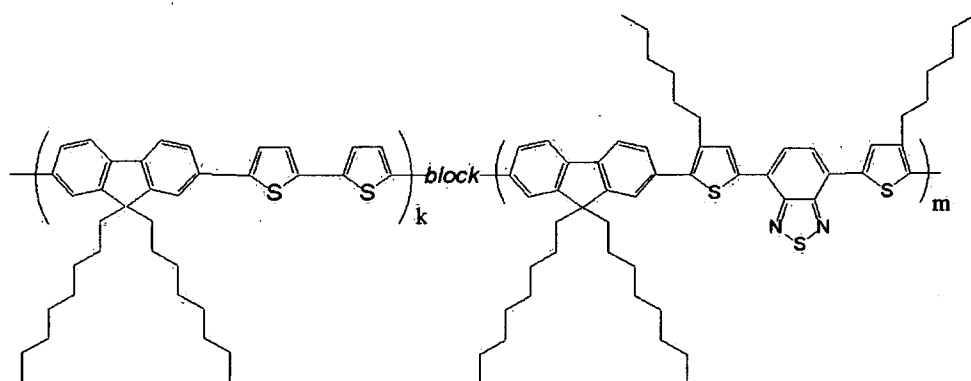
25

(H)

で表される繰り返し単位からなるブロックを有し、

下記式で表される。

5

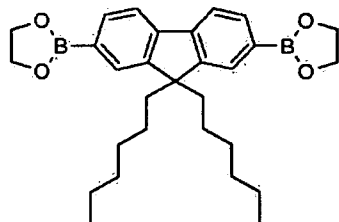


10

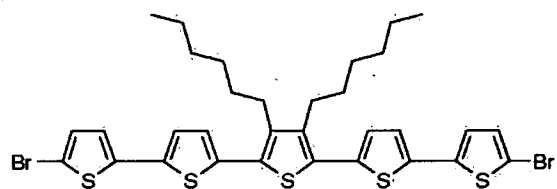
## 合成例 2

(高分子化合物 2 の合成)

15



(I)

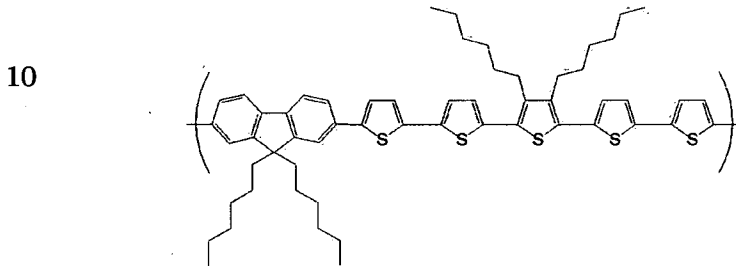


(J)

20

アルゴン置換した 2L 四つ口フラスコに化合物 (I) (7.928g、16.72mmol)、化合物 (J) (13.00g、17.60mmol)、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド (商品名: aliquat336、Aldrich 製、 $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ 、density 0.884 g/ml、25°C、trademark of Henkel Corporation) (4.979g)、およびトルエン 405ml を入れ、攪拌しながら系内を 30 分間アルゴンガスをバブリングして脱気する。ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) (0.02g) を加え、105°C に昇温、攪拌しながら 2mol/L の炭酸ナトリウム水溶液 42.2ml を滴下した。滴下終了後 5 時間反応させ、フェニルボロン酸 (2.6g) とトルエン

1.8ml を加えて 105°C で 16 時間攪拌した。トルエン 700ml および 7.5% ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物水溶液 200ml を加えて 85°C で 3 時間攪拌した。水層を除去後、60°C のイオン交換水 300ml で 2 回、60°C の 3% 酢酸 300ml で 1 回、さらに 60°C のイオン交換水 300ml で 3 回洗浄した。有機層をセライト、アルミナ、シリカを充填したカラムに通し、熱トルエン 800ml でカラムを洗浄した。溶液を 700ml まで濃縮した後、2L のメタノールに注ぎ、再沈殿させた。重合体をろ過して回収し、500ml のメタノール、アセトン、メタノールで洗浄した。重合体を 50°C で一晩真空乾燥することにより、下記式：

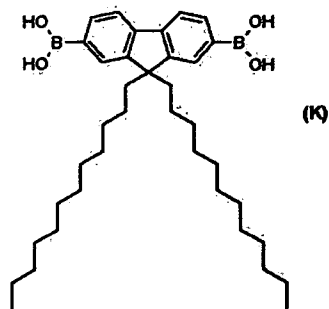


15 12.21g を得た。高分子化合物 2 のポリスチレン換算の数平均分子量は  $5.4 \times 10^4$ 、重量平均分子量は  $1.1 \times 10^5$  であった。

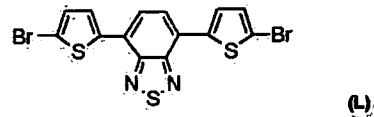
合成例 3

(高分子化合物 3 の合成)

20



25



化合物 (K) 0.529 g と、化合物 (L) 0.458 g と、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド (商品名: aliquat336、Aldrich 製、 $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ 、density 0.884g/ml, 25°C、trademark of Henkel Corporation) 0.50 g と、酢酸パラジウム (II) 3.9 mg と、トリス(2-メトキシフェニル)ホスフィン 22.5 mg とを反応容器に仕込み、反応容器内をアルゴンガスで十分置換した。この反応容器に、予めアルゴンガスをバブリングして脱気したトルエン 30 ml を加えた。次に、この溶液に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気した 16.7 重量%炭酸ナトリウム水溶液 5 ml を滴下した後、溶媒が還流する温度に昇温し、3 時間還流した。なお、反応はアルゴンガス雰囲気下で行った。

次に、得られた反応溶液を室温付近まで冷却した後、この反応溶液に、予め別の容器 (アルゴンガス置換) に用意しておいた下記溶液 (S 1) を加えた。

15 [溶液 (S 1) の調製]:

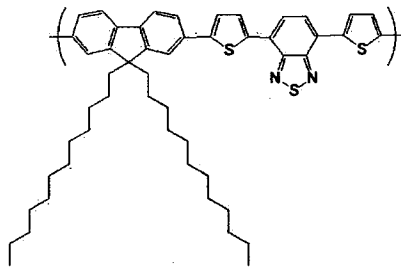
化合物 (C) 0.535 g と化合物 (E) 0.293 g と、酢酸パラジウム (II) 2.9 mg と、トリス(2-メトキシフェニル)ホスフィン 13.8 mg とを容器に仕込み、容器内をアルゴンガスで十分置換した。この容器に、予めアルゴンガスをバブリングして脱気したトルエン 30 ml を加え、溶液 (S 1) を得た。

次に、溶液 (S 1) を加えて得られた反応溶液に、予めアルゴンガスをバブリングして脱気した 16.7 重量%炭酸ナトリウム水溶液 5 ml を滴下した後、溶媒が還流する温度に昇温し、3 時間還流した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気下で行った。

次に、得られた反応溶液を冷却した後、この反応溶液に、フェニルホウ酸 0.30 g / テトラヒドロフラン 1.0 ml 混合溶液を加え、1 時間還流した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気下で行った。

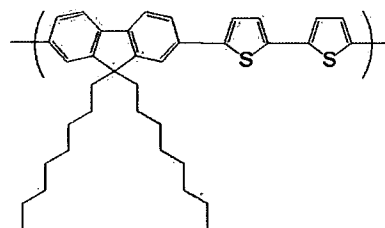
反応終了後、得られた反応溶液を冷却した後、得られた反応溶液を静置し、分液したトルエン層を回収した。次いで、得られたトルエン層をメタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥した後、クロロホルムに溶解した。次に、得られたクロロホルム溶液を濾過し、不溶物を除去した後、該クロロホルム溶液を、アルミナカラムに通して精製した。次に、得られたクロロホルム溶液を減圧濃縮した後、メタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。この沈殿をメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、高分子化合物3、0.87gを得た。高分子化合物3のポリスチレン換算の重量平均分子量は $8.3 \times 10^4$ であり、ポリスチレン換算の数平均分子量は $2.4 \times 10^4$ であった。

高分子化合物3は、式(M)



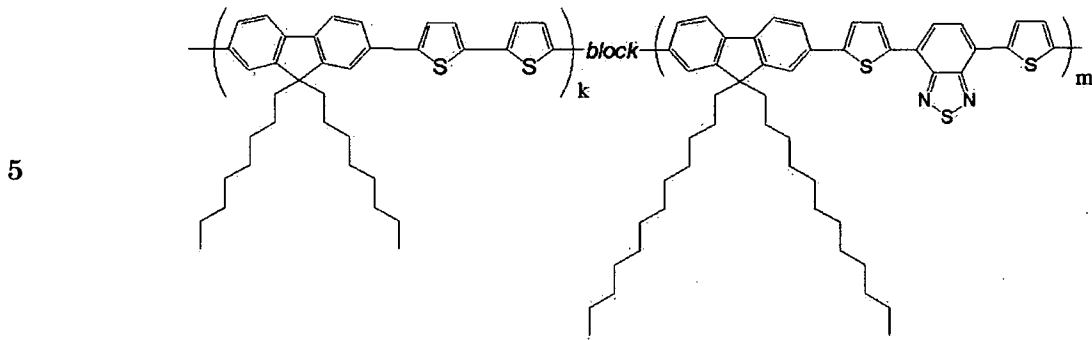
(M)

で表される繰り返し単位からなるブロックと、式(F)



(F)

で表される繰り返し単位からなるブロックを有し、下記式で表される。



10

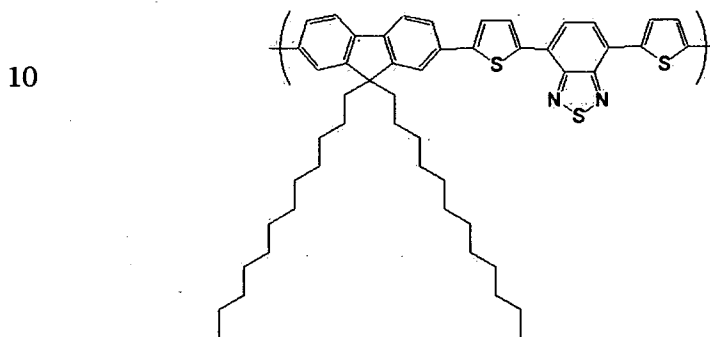
## 合成例 4

(高分子化合物 4 の合成)

化合物 (K) 0.945 g と 化合物 (L) 0.916 g と、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド (商品名: aliquat 336、Aldrich 製、 $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ 、density 0.884 g/ml, 25°C、trademark of Henkel Corporation) 0.45 g と、酢酸パラジウム (II) 4.9 mg と、トリス (2-メトキシフェニル) ホスフィン 25.1 mg とを反応容器に仕込み、反応容器内をアルゴンガスで十分置換した。この反応容器に、予めアルゴンガスをバブリングして脱気したトルエン 40 ml を加えた。次に、この溶液に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気した 16.7 重量%炭酸ナトリウム水溶液 10 ml を滴下した後、溶媒が還流する温度まで昇温し、3.5 時間還流した。なお、反応はアルゴンガス雰囲気下で行った。

25 次に、前記反応溶液を 50°C 付近まで冷却した後、この反応溶液に、フェニルホウ酸 0.27 g / テトラヒドロフラン 1 ml 混合溶液を加え、昇温し、9 時間還流した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気下で行った。

反応終了後、前記反応溶液を室温付近まで冷却した後、この反応溶液にトルエン 25 ml を加えた。得られた反応溶液を静置し、分液したトルエン層を回収した。次いで、得られたトルエン層をメタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥した後、クロロホルムに溶解した。得られたクロロホルム溶液をろ過して、不溶物を除去した後、アルミナカラムに通して精製した。次に、得られたクロロホルム溶液をメタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。この沈殿をメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、下記式：



15

で表される繰り返し単位からなる高分子化合物 4、0.80 g を得た。高分子化合物 4 のポリスチレン換算の重量平均分子量は  $1.9 \times 10^4$  であり、ポリスチレン換算の数平均分子量は  $7.3 \times 10^3$  であった。

20 実施例 1

(組成物 1 の製造)

高分子化合物 1 10 mg と高分子化合物 2 10 mg とを混合し、組成物 1 を製造した。組成物 1 に含まれる高分子化合物 1 と高分子化合物 2 の重量比は 50 : 50 であった。

25

実施例 2

(組成物 2 の製造)

組成物 1 10 mg を *o*-ジクロロベンゼン 1.99 g に溶解させ、組成物 2

を製造した。組成物 2 中の、組成物 1 の含有量は 0.5 重量%である。

### 実施例 3

(組成物 3 の製造)

- 5 組成物 2 1.5 g 中に、電子受容体として C60PCBM (Phenyl C61-butyric acid methyl ester、フロンティアカーボン社製、商品名 E100、ロット名 7B0217-A) 22.5 mg を溶解させ、組成物 3 を製造した。組成物 3 中、高分子化合物 1 および高分子化合物 2 の合計と C60PCBM の重量比は 25 : 75 であった。

10

### 実施例 4

(組成物 4 の製造)

- 組成物 2 1.5 g 中に、電子受容体として C70PCBM (Phenyl C71-butyric acid methyl ester、アメリカンダイソース社製、商品名 ADS7  
15 1BFA、ロット名 07L022E) 22.5 mg を溶解させた。その後、シリカゲル (Wakogel C-300 (粒径 45~75 μm)、和光純薬社製) 15 mg (溶液の重量に対して 1 重量%) を添加し、23℃で 12 時間攪拌した。攪拌終了後、孔径 1.0 μm のテフロン (登録商標) フィルターを用いて溶液中の  
20 シリカゲルを濾過し、組成物 4 を製造した。組成物 4 中、高分子化合物 1 および高分子化合物 2 の合計と C70PCBM の重量比は 25 : 75 であった。

### 実施例 5

(組成物 5 の製造)

- 高分子化合物 1 15 mg と高分子化合物 2 5 mg とを混合し、組成物 5 を  
25 製造した。組成物 5 に含まれる高分子化合物 1 と高分子化合物 2 の重量比は 75 : 25 であった。

### 実施例 6

## (組成物6の製造)

組成物5 10mgをo-ジクロロベンゼン1.99gに溶解させ、組成物6を製造した。組成物6中の、組成物5の含有量は0.5重量%である。

## 5 実施例7

## (組成物7の製造)

組成物6 1.5g中に、電子受容体としてC70PCBM (Phenyl C71-butyric acid methyl ester、アメリカンダイソース社製、商品名ADS71BFA、ロット名07L022E) 22.5mgを溶解させた。その後、シリカゲル (Wakogel C-300 (粒径45~75 $\mu$ m)、和光純薬社製) 15mg (溶液の重量に対して1重量%)を添加し、23 $^{\circ}$ Cで12時間攪拌した。攪拌終了後、孔径1.0 $\mu$ mのテフロン (登録商標) フィルターを用いて溶液中のシリカゲルを濾過し、組成物7を製造した。組成物7中、高分子化合物1および高分子化合物2の合計とC70PCBMの重量比は25:75であった。

15

## 比較例1

## (組成物8の製造)

高分子化合物1 10mgをo-ジクロロベンゼン1.99gに溶解させ、組成物8を製造した。組成物8中の、高分子化合物1の含有量は0.5重量%であった。

20

## 比較例2

## (組成物9の製造)

組成物8 1.5g中に、電子受容体としてC60PCBM (Phenyl C61-butyric acidmethyl ester、フロンティアカーボン社製、商品名E100ロット名 7B0217-A) 22.5mgを溶解させ、組成物9を製造した。組成物9中、高分子化合物1とC60PCBMの重量比は25:75であった。

25

## 比較例 3

## (組成物 10 の製造)

組成物 8 1. 5 g 中に、電子受容体として C 7 0 P C B M (Phenyl C71-butyric acid methyl ester、アメリカンダイソース社製、商品名 ADS 7 5 1 B F A、ロット名 0 7 L 0 2 2 E) 2 2. 5 m g を溶解させた。その後、シリカゲル (W a k o g e l C - 3 0 0 (粒径 4 5 ~ 7 5 μ m)、和光純薬社製) 1 5 m g (溶液の重量に対して 1 重量%) を添加し、2 3 ° C で 1 2 時間攪拌した。攪拌終了後、1. 0 μ m のテフロン (登録商標) フィルターを用いて溶液中のシリカゲルを濾過し、組成物 1 0 を製造した。組成物 1 0 中、高分子化合物 1 と C 7 1 0 P C B M の重量比は 2 5 : 7 5 であった。

## 比較例 4

## (組成物 11 の製造)

高分子化合物 2 1 0 m g を o - ジクロロベンゼン 1. 9 9 g に溶解させ、組成物 1 1 を製造した。組成物 1 1 中の、高分子化合物 2 の含有量は 0. 5 重量% 含まれていた。

## 比較例 5

## (組成物 12 の製造)

組成物 1 1 1. 5 g 中に、電子受容体として C 6 0 P C B M (Phenyl C61-butyric acid methyl ester、フロンティアカーボン社製、商品名 E 1 0 0 ロット名 7 B 0 2 1 7 - A) 2 2. 5 m g を溶解させ、組成物 1 2 を製造した。組成物 1 2 中、高分子化合物 2 と C 6 0 P C B M の重量比は 2 5 : 7 5 であった。

## 25 比較例 6

## (組成物 13 の製造)

組成物 1 1 1. 5 g 中に、電子受容体として C 7 0 P C B M (Phenyl C71-butyric acid methyl ester、アメリカンダイソース社製、商品名 ADS 7 1

- BFA、ロット名07L022E) 22.5 mgを溶解させた。その後、シリカゲル(Wakogel C-300 (粒径45~75 μm)、和光純薬社製) 15 mg (溶液の重量に対して1重量%)を添加し、23℃で12時間攪拌した。攪拌終了後、1.0 μmのテフロン(登録商標)フィルターを用いて溶液中のシリカゲルを濾過し、組成物13を製造した。組成物13中、高分子化合物2とC7OPCBMの重量比は25:75であった。

#### 実施例8

(有機薄膜太陽電池の作製、評価)

- 10 スパッタ法により150nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板をオゾンUV処理して表面処理を行った。次に、スピコートにより組成物3を塗布し、有機薄膜太陽電池の活性層(膜厚約100nm)を得た。その後、真空蒸着機によりフッ化リチウムを膜厚4nmで蒸着し、次いでA1を膜厚100nm蒸着した。蒸着のときの真空度は、すべて $1\sim 9\times 10^{-3}$ Paであった。得られた有機薄膜太陽電池の
- 15 形状は、2mm×2mmの正四角形であった。得られた有機薄膜太陽電池にソーラシミュレーター(分光計器製、商品名OTENTO-SUNII:AM1.5Gフィルター、放射照度100mW/cm<sup>2</sup>)を用いて一定の光を照射し、発生する電流と電圧を測定して光電変換効率を求めた。測定結果を表1に示す。

#### 20 実施例9

(有機薄膜太陽電池の作製、評価)

組成物3にかえて組成物4を用いた以外は実施例8と同様の方法で有機薄膜太陽電池の光電変換効率を測定した。測定結果を表1に示す。

#### 25 実施例10

(有機薄膜太陽電池の作製、評価)

組成物3にかえて組成物7を用いた以外は実施例8と同様の方法で有機薄膜太陽電池の光電変換効率を測定した。測定結果を表1に示す。

## 比較例 7

(有機薄膜太陽電池の作製、評価)

組成物 3 にかえて組成物 9 を用いた以外は実施例 8 と同様の方法で有機薄膜太陽電池の光電変換効率を測定した。測定結果を表 1 に示す。

## 比較例 8

(有機薄膜太陽電池の作製、評価)

組成物 3 にかえて組成物 10 を用いた以外は実施例 8 と同様の方法で有機薄膜太陽電池の光電変換効率を測定した。測定結果を表 1 に示す。

## 比較例 9

(有機薄膜太陽電池の作製、評価)

組成物 3 にかえて組成物 12 を用いた以外は実施例 8 と同様の方法で有機薄膜太陽電池の光電変換効率を測定した。測定結果を表 1 に示す。

## 比較例 10

(有機薄膜太陽電池の作製、評価)

組成物 3 にかえて組成物 13 を用いた以外は実施例 8 と同様の方法で有機薄膜太陽電池の光電変換効率を測定した。測定結果を表 1 に示す。

## 実施例 11

(組成物 20 の製造)

高分子化合物 3 10 mg と高分子化合物 2 10 mg とを混合し、組成物 20 を製造した。組成物 20 に含まれる高分子化合物 3 と高分子化合物 2 の重量比は 50 : 50 であった。

## 実施例 12

## (組成物 2 1 の製造)

組成物 2 0 1 0 m g を *o*-ジクロロベンゼン 1. 9 9 g に溶解させ、組成物 2 1 を製造した。組成物 2 1 中の、組成物 2 0 の含有量は 0. 5 重量%であった。

## 5 実施例 1 3

## (組成物 2 2 の製造)

高分子化合物 4 1 0 m g と高分子化合物 2 1 0 m g とを混合し、組成物 2 2 を製造した。組成物 2 2 に含まれる高分子化合物 4 と高分子化合物 2 の重量比は 5 0 : 5 0 であった。

10

## 実施例 1 4

## (組成物 2 3 の製造)

組成物 2 2 1 0 m g を *o*-ジクロロベンゼン 1. 9 9 g に溶解させ、組成物 2 3 を製造した。組成物 2 3 中の、組成物 2 2 の含有量は 0. 5 重量%であった。

15

## 実施例 1 5

## (組成物 2 4 の製造)

組成物 2 1 1. 5 g 中に、電子受容体として C 7 0 P C B M (Phenyl C71-butyric acid methyl ester、アメリカンダイソース社製、商品名 A D S 7 1  
20 B F A、ロット名 0 8 C 0 5 9 E) 2 2. 5 m g を溶解させた。その後、シリカゲル (W a k o g e l C - 3 0 0 (粒径 4 5 ~ 7 5  $\mu$  m)、和光純薬社製) 1 5 m g (溶液の重量に対して 1 重量%) を添加し、2 3  $^{\circ}$ C で 1 2 時間攪拌した。攪拌終了後、孔径 1. 0  $\mu$  m のテフロン (登録商標) フィルターを用いて溶液中のシリカゲルを濾過し、組成物 2 4 を製造した。組成物 2 4 中、高分子化合物 3 およ  
25 び高分子化合物 2 の合計と C 7 0 P C B M の重量比は 2 5 : 7 5 であった。

## 実施例 1 6

## (組成物 2 5 の製造)

組成物 2 3 1. 5 g 中に、電子受容体として C 7 0 P C B M (Phenyl C71-butyric acid methyl ester、アメリカンダイソース社製、商品名 A D S 7 1 B F A、ロット名 0 8 C 0 5 9 E) 2 2. 5 m g を溶解させた。その後、シリカゲル (W a k o g e l C - 3 0 0 (粒径 4 5 ~ 7 5  $\mu$  m)、和光純薬社製) 1 5 m g (溶液の重量に対して 1 重量%) を添加し、2 3 ° C で 1 2 時間攪拌した。攪拌終了後、孔径 1. 0  $\mu$  m のテフロン (登録商標) フィルターを用いて溶液中のシリカゲルを濾過し、組成物 2 5 を製造した。組成物 2 5 中、高分子化合物 4 および高分子化合物 2 の合計と C 7 0 P C B M の重量比は 2 5 : 7 5 であった。

#### 10 実施例 1 7

(有機薄膜太陽電池の作製、評価)

組成物 3 にかえて組成物 2 4 を用いた以外は実施例 8 と同様の方法で有機薄膜太陽電池の光電変換効率を測定した。測定結果を表 1 に示す。

#### 15 実施例 1 8

(有機薄膜太陽電池の作製、評価)

組成物 3 にかえて組成物 2 5 を用いた以外は実施例 8 と同様の方法で有機薄膜太陽電池の光電変換効率を測定した。測定結果を表 1 に示す。

#### 20 比較例 1 1

(組成物 1 5 の製造)

高分子化合物 3 1 0 m g を  $o$ -ジクロロベンゼン 1. 9 9 g に溶解させ、組成物 1 5 を製造した。組成物 1 5 中の、高分子化合物 3 の含有量は 0. 5 重量% であった。

25

#### 比較例 1 2

(組成物 1 6 の製造)

高分子化合物 4 1 0 m g を  $o$ -ジクロロベンゼン 1. 9 9 g に溶解させ、組

成物 16 を製造した。組成物 16 中、高分子化合物 4 は 0.5 重量%含まれていた。

### 比較例 13

#### 5 (組成物 17 の製造)

組成物 11 1.5 g 中に、電子受容体として C70PCBM (Phenyl C71-butyric acid methyl ester、アメリカンダイソース社製、商品名 ADS71 BFA、ロット名 08C059E) 22.5 mg を溶解させた。その後、シリカゲル (Wakogel C-300 (粒径 45~75 μm)、和光純薬社製) 15 mg (溶液の重量に対して 1 重量%) を添加し、23℃で 12 時間攪拌した。攪拌終了後、孔径 1.0 μm のテフロン (登録商標) フィルターを用いて溶液中のシリカゲルを濾過し、組成物 17 を製造した。組成物 17 中、高分子化合物 2 と C70PCBM の重量比は 25 : 75 であった。

#### 15 比較例 14

#### (組成物 18 の製造)

組成物 15 1.5 g 中に、電子受容体として C70PCBM (Phenyl C71-butyric acid methyl ester、アメリカンダイソース社製、商品名 ADS71 BFA、ロット名 08C059E) 22.5 mg を溶解させた。その後、シリカゲル (Wakogel C-300 (粒径 45~75 μm)、和光純薬社製) 15 mg (溶液の重量に対して 1 重量%) を添加し、23℃で 12 時間攪拌した。攪拌終了後、孔径 1.0 μm のテフロン (登録商標) フィルターを用いて溶液中のシリカゲルを濾過し、組成物 18 を製造した。組成物 18 中、高分子化合物 3 と C70PCBM の重量比は 25 : 75 であった。

25

### 比較例 15

#### (組成物 19 の製造)

組成物 16 1.5 g 中に、電子受容体として C70PCBM (Phenyl

- C71-butyric acid methyl ester、アメリカンダイソース社製、商品名ADS71 BFA、ロット名08C059E) 22.5 mgを溶解させた。その後、シリカゲル(Wakogel C-300 (粒径45~75 μm)、和光純薬社製) 15 mg (溶液の重量に対して1重量%)を添加し、23℃で12時間攪拌した。攪拌終了後、孔径1.0 μmのテフロン(登録商標)フィルターを用いて溶液中のシリカゲルを濾過し、組成物19を製造した。組成物19中、高分子化合物4とC70PCBMの重量比は25:75であった。
- 5

#### 比較例16

- 10 (有機薄膜太陽電池の作製、評価)

組成物3にかえて組成物17を用いた以外は実施例8と同様の方法で有機薄膜太陽電池の光電変換効率を測定した。測定結果を表1に示す。

#### 比較例17

- 15 (有機薄膜太陽電池の作製、評価)

組成物3にかえて組成物18を用いた以外は実施例8と同様の方法で有機薄膜太陽電池の光電変換効率を測定した。測定結果を表1に示す。

#### 比較例18

- 20 (有機薄膜太陽電池の作製、評価)

組成物3にかえて組成物19を用いた以外は実施例8と同様の方法で有機薄膜太陽電池の光電変換効率を測定した。測定結果を表1に示す。

表 1

5

10

15

20

	組成物	高分子化合物	フラーレン	光電変換効率 (%)
実施例 8.	組成物 3	高分子化合物 1 / 高分子化合物 2 = 50 / 50	C60PCBM	3.4
比較例 7	組成物 9	高分子化合物 1	C60PCBM	3.0
比較例 9	組成物 12	高分子化合物 2	C60PCBM	3.1
実施例 9	組成物 4	高分子化合物 1 / 高分子化合物 2 = 50 / 50	C70PCBM (ロット名 07L022E)	5.3
実施例 10	組成物 7	高分子化合物 1 / 高分子化合物 2 = 75 / 25	C70PCBM (ロット名 07L022E)	5.0
比較例 8	組成物 10	高分子化合物 1	C70PCBM (ロット名 07L022E)	4.4
比較例 10	組成物 13	高分子化合物 2	C70PCBM (ロット名 07L022E)	4.6
実施例 17	組成物 24	高分子化合物 3 / 高分子化合物 2 = 50 / 50	C70PCBM (ロット名 08C059E)	4.7
実施例 18	組成物 25	高分子化合物 4 / 高分子化合物 2 = 50 / 50	C70PCBM (ロット名 08C059E)	4.4
比較例 16	組成物 17	高分子化合物 2	C70PCBM (ロット名 08C059E)	4.3
比較例 17	組成物 18	高分子化合物 3	C70PCBM (ロット名 08C059E)	1.9
比較例 18	組成物 19	高分子化合物 4	C70PCBM (ロット名 08C059E)	3.9

25 —評価—

表 1 から分かるように、式 (1) で表される繰り返し単位を含有する高分子化合物 1、高分子化合物 3 及び高分子化合物 4 からなる群から選ばれる 1 種類の高分子化合物と式 (2) で表される繰り返し単位とを含有する高分子化合物 2 とを

含む組成物を用いて製造した有機薄膜太陽電池（実施例 8～10、17、18）は、各々単独の高分子化合物を用いて製造した有機薄膜太陽電池（比較例 7～13）に比べて高い光電変換効率を示した。

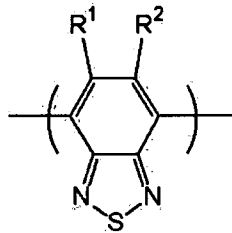
#### 5 産業上の利用可能性

本発明の組成物を用いれば、優れた光電変換効率を示す有機光電変換素子を製造することができるので、本発明は工業的に極めて有用である。

## 請求の範囲

1. 式(1)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物Aと式(2)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物Bとを含有する組成物。

10

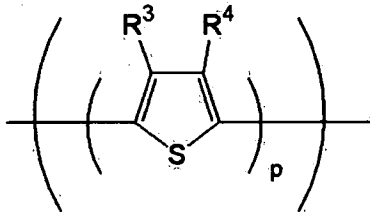


(1)

15

(式中、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基またはアリールアルキルチオ基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。)

20



(2)

25

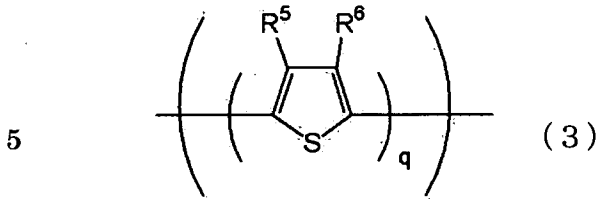
(式中、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基またはアリールアルキルチオ基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。)

30

$p$ は2~10の整数を表す。複数個ある $R^3$ は、同一でも異なってもよく、複数個ある $R^4$ は同一でも異なってもよい。)

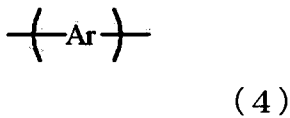
2. 高分子化合物Aが、さらに式(3)で表される繰り返し単位を含む請求項1

記載の組成物。



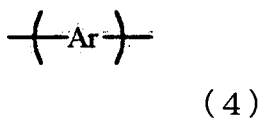
(式中、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、  
 アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ  
 10 基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基またはアリールアルキルチオ基  
 を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。  
 qは2～7の整数を表す。複数個あるR<sup>5</sup>は、同一でも異なってもよく、複数  
 個あるR<sup>6</sup>は同一でも異なってもよい。)

15 3. 高分子化合物Aが、さらに式(4)で表される繰り返し単位を含む請求項1  
 または2に記載の組成物。



20 (式中、Arはアリーレン基、2価の複素環基または2価の芳香族アミン残基を  
 表す。)

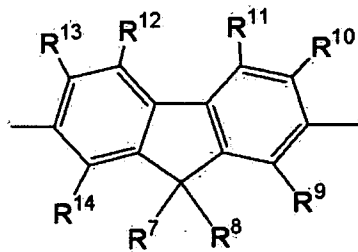
25 4. 高分子化合物Bが、さらに式(4)で表される繰り返し単位を含む請求項1  
 ~3のいずれかに記載の組成物。



(式中、Arはアリーレン基、2価の複素環基または2価の芳香族アミン残基を表す。)

5. アリーレン基が、式(6)で表される基または式(7)で表される基である請求項3または4に記載の組成物。

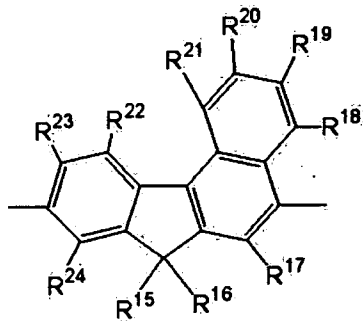
10



(6)

- (式中、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基またはアリールアルキルチオ基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。)

20



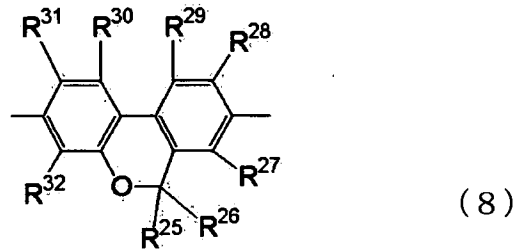
(7)

- (式中、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>およびR<sup>24</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基またはアリールアルキルチオ基を表す。これらの基に含ま

れる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。)

6. 2個の複素環基が、式(8)で表される基である請求項3または4に記載の組成物。

5

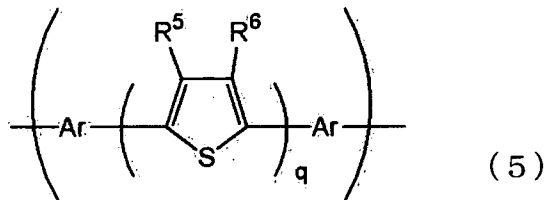


10 (式中、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$  および  $R^{32}$  は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基またはアリールアルキルチオ基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。)

15

7. 高分子化合物Aが、式(5)で表される繰り返し単位を含む請求項3~6のいずれかに記載の組成物。

20

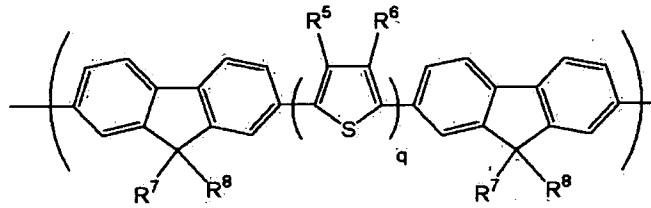


25 (式中、Ar、 $R^5$ 、 $R^6$  および q は前述と同じ意味を表す。2個ある Ar は、同一でも異なってもよい。)

8. 式(5)が、式(9)で表される繰り返し単位である請求項7に記載の組成

物。

5

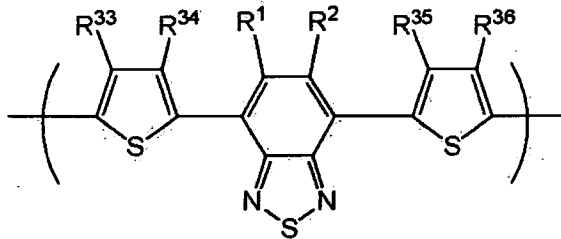


(9)

10 (式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $q$ は、前述と同じ意味を表す。2個ある $R^7$ は同一でも異なってもよく、2個ある $R^8$ は、同一でも異なってもよい)

9. 高分子化合物Aが、式(10)で表される繰り返し単位を含む請求項3~8のいずれかに記載の組成物。

15



20

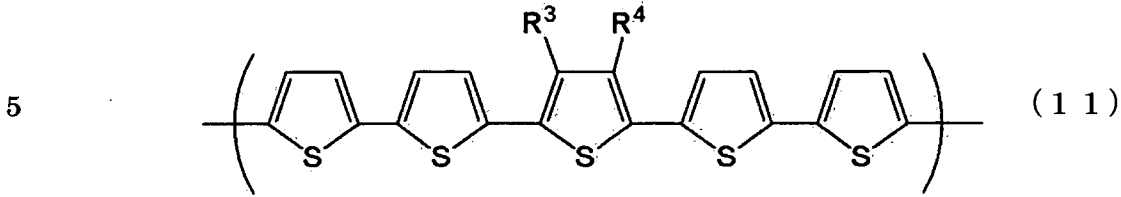
(10)

(式中、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ および $R^{36}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基またはアリールアルキルチオ基を表す。 $R^1$ および $R^2$ は前述と同じ意味を表す。)

25

10.  $p$ が2~7の整数である請求項1~9のいずれかに記載の組成物。

11. 式(2)が、式(11)で表される繰り返し単位である請求項1~10のいずれかに記載の組成物。

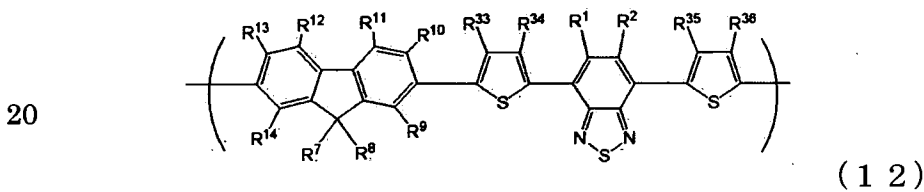


(式中、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は前述と同じ意味を表す。)

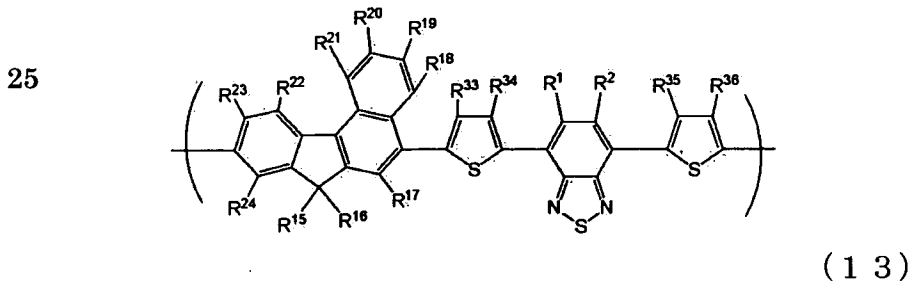
10 12. qが3~5の整数である請求項2~11のいずれかに記載の組成物。

13. 高分子化合物Aが、式(1)で表される繰り返し単位を含むブロックを有する請求項1~12のいずれかに記載の組成物。

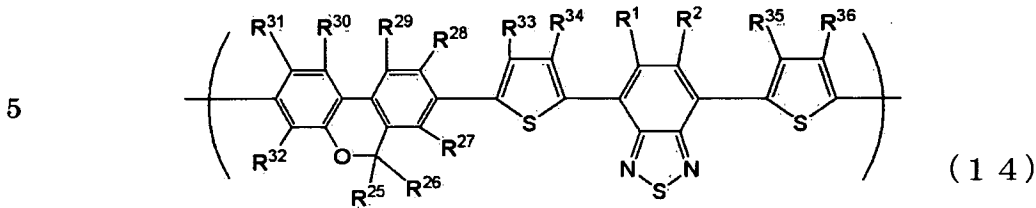
15 14. 高分子化合物Aが、式(12)で表される繰り返し単位、式(13)で表される繰り返し単位および式(14)で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる1種以上の繰り返し単位を含むブロックを有する請求項13に記載の組成物。



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>、R<sup>35</sup>およびR<sup>36</sup>は、前述と同じ意味を表す。)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$  および  $R^{36}$  は前述と同じ意味を表す。)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$  および  $R^{36}$  は前述と同じ意味を表す。)

10

15. 組成物の重量を100とした場合、高分子化合物Aの重量が1～99である、請求項1～14のいずれかに記載の組成物。

16. 請求項1～15のいずれかに記載の組成物。

15

17. さらに、電子受容性化合物を含む請求項1～16のいずれかに記載の組成物。

18. 電子受容性化合物が、フラレーン誘導体である請求項17に記載の組成物。

20

19. さらに、電子供与性化合物を含む請求項1～16のいずれかに記載の組成物。

20. さらに、溶媒を含む請求項1～19のいずれかに記載の組成物。

25

21. 請求項1～19のいずれかに記載の組成物を含む有機層を有する有機光電変換素子。

22. 少なくとも一方が透明又は半透明である一対の電極と、該電極間に請求項1～16のいずれかに記載の組成物を含有する第一の有機層と、該第一の有機層に

隣接して設けられた電子供与性化合物を含有する第二の有機層とを有する有機光電変換素子。

23. 少なくとも一方が透明又は半透明である一対の電極と、該電極間に電子受容性化合物を含有する第一の有機層と、該第一の有機層に隣接して設けられた請求項 1 ～ 16 のいずれかに記載の組成物を含有する第二の有機層とを有する有機光電変換素子。

24. 少なくとも一方が透明又は半透明である一対の電極と、該電極間に請求項 17 または 18 に記載の組成物を含有する有機層を有する有機光電変換素子。

25. 少なくとも一方が透明又は半透明である一対の電極と、該電極間に請求項 19 に記載の組成物を含有する有機層を有する有機光電変換素子。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2009/053126

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08G65/00(2006.01) i, C08G81/00(2006.01) i, C08K3/04(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)  
C08G65/00, C08G81/00, C08K3/04, 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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2008/016091 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 February, 2008 (07.02.08), Claims; page 33, lines 4 to 14; page 36, lines 4 to 17; page 37, lines 10 to 22; page 39, lines 4 to 22; page 42, 1st line from the bottom to page 43, line 4 & JP 2008-56910 A	1-5, 7-25 6-25
Y	JP 2004-362910 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 24 December, 2004 (24.12.04), Claims; examples (Family: none)	6-25

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 18 March, 2009 (18.03.09)	Date of mailing of the international search report 31 March, 2009 (31.03.09)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/053126

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-063334 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 March, 2006 (09.03.06), Claims; examples & US 2008/0003422 A1 & GB 2432837 A & WO 2006/011643 A1 & DE 112005001823 T & CN 1989169 A & KR 10-2007-0047314 A	6-25
X	JP 2002-536492 A (The Dow Chemical Co.), 29 October, 2002 (29.10.02), Claims; table 4	1, 3-5, 15, 16, 20-25
Y	& US 6353083 B1 & EP 1155096 A & WO 2000/046321 A1 & DE 69924155 D & DE 69924155 T & CA 2360644 A & TW 577910 B & CN 1337987 A	17-19
A	JP 2006-222429 A (Hewlett-Packard Development Co., L.P.), 24 August, 2006 (24.08.06), Claims; full text & US 2006/0174937 A1 & EP 1691428 A2	1-25
A	JP 2003-176420 A (Sony International (Europe) GmbH), 24 June, 2003 (24.06.03), Claims; full text & US 2003/0064174 A1 & EP 1289342 A1 & DE 60124702 D & DE 60124702 T & KR 10-2003-0021139 A & CN 1403495 A	1-25
A	JP 2004-534863 A (Cambridge Display Technology Ltd.), 18 November, 2004 (18.11.04), Claims; full text & US 2004/0115473 A1 & GB 101824 D & GB 114538 D & EP 1366046 A & WO 2002/059121 A1 & DE 60215464 D & DE 60215464 T & AT 342900 T & HK 1061019 A & CN 1487937 A	1-25
P,A	WO 2008/044585 A1 (Toray Industries, Inc.), 17 April, 2008 (17.04.08), Claims; full text (Family: none)	1-25
P,A	WO 2008/093822 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 August, 2008 (07.08.08), Claims; full text & JP 2008-208358 A	1-25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/053126

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 2008/093823 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 August, 2008 (07.08.08), Claims; full text & JP 2008-208359 A	1-25
P,A	WO 2008/093831 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 August, 2008 (07.08.08), Claims; full text & JP 2008-208356 A	1-25

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08G65/00(2006.01)i, C08G81/00(2006.01)i, C08K3/04(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 (IPC))  
 Int.Cl. C08G65/00, C08G81/00, C08K3/04, 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 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2009年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2009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)  
 CA(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 請求の範囲の番号
X Y	WO 2008/016091 A1 (住友化学株式会社) 2008.02.07, 特許請求の範囲、第33頁第4-14行、第36頁第4-17行、第37頁第10-22行、第39頁第4-22行、第42頁下から第1行-第43頁第4行 & JP 2008-56910 A	1-5, 7-25 6-25
Y	JP 2004-362910 A (住友化学工業株式会社) 2004.12.24, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	6-25

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。

<p>* 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</p>	<p>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                  「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 18.03.2009	国際調査報告の発送日 31.03.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 阪野 誠司 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2006-063334 A (住友化学株式会社) 2006. 03. 09, 特許請求の範囲、実施例 & US 2008/0003422 A1 & GB 2432837 A & WO 2006/011643 A1 & DE 112005001823 T & CN 1989169 A & KR 10-2007-0047314 A	6-25
X	JP 2002-536492 A (ザ ダウ ケミカル カンパニー) 2002. 10. 29, 特許請求の範囲、表 4 & US 6353083 B1 & EP 1155096 A & WO 2000/046321 A1 & DE 69924155 D & DE 69924155 T & CA 2360644 A & TW 577910 B & CN 1337987 A	1, 3-5, 15, 16, 20-25
Y		17-19
A	JP 2006-222429 A (ヒューレット-パッカード デベロップメントカンパニー エル. ピー.) 2006. 08. 24, 特許請求の範囲、全文 & US 2006/0174937 A1 & EP 1691428 A2	1-25
A	JP 2003-176420 A (ソニー インターナショナル (ヨーロッパ) ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2003. 06. 24, 特許請求の範囲、全文 & US 2003/0064174 A1 & EP 1289342 A1 & DE 60124702 D & DE 60124702 T & KR 10-2003-0021139 A & CN 1403495 A	1-25
A	JP 2004-534863 A (ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド) 2004. 11. 18, 特許請求の範囲、全文 & US 2004/0115473 A1 & GB 101824 D & GB 114538 D & EP 1366046 A & WO 2002/059121 A1 & DE 60215464 D & DE 60215464 T & AT 342900 T & HK 1061019 A & CN 1487937 A	1-25
P, A	WO 2008/044585 A1 (東レ株式会社) 2008. 04. 17, 特許請求の範囲、全文 (ファミリーなし)	1-25
P, A	WO 2008/093822 A1 (住友化学株式会社) 2008. 08. 07, 特許請求の範囲、全文 & JP 2008-208358 A	1-25
P, A	WO 2008/093823 A1 (住友化学株式会社) 2008. 08. 07, 特許請求の範囲、全文 & JP 2008-208359 A	1-25
P, A	WO 2008/093831 A1 (住友化学株式会社) 2008. 08. 07, 特許請求の範囲、全文 & JP 2008-208356 A	1-25