(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
2012 年 9 月 20 日(20.09.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/124627 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 61/12 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *H01L 51/42* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056118

(22) 国際出願日: 2012 年 3 月 9 日(09.03.2012)

(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 2011-054455 2011 年 3 月 11 日(11.03.2011) JP
特願 2011-184628 2011 年 8 月 26 日(26.08.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲垣 拓也 (INAGAKI, Takuya) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 澁谷 寛政 (SHIBUYA, Hiromasa) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 杉岡 尚 (SUGIOKA, Takashi) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 伊澤 隆文 (IZAWA, Takafumi) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 森原 靖 (MORIHARA, Yasushi) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 中原 淳裕 (NAKAHARA, Atsuhiro) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 藤田 明士 (FUJITA, Akio) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 大木 弘之 (OGI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 小宮 良雄, 外 (KOMIYA, Yoshio et al.); 〒1020082 東京都千代田区一番町２２番地１一番町セントラルビルディング３Ｆ Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: Π-ELECTRON CONJUGATED BLOCK COPOLYMER AND PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称 : π電子共役系ブロック共重合体および光電変換素子

(57) **Abstract**: Provided is a conjugated block copolymer that is capable of morphology control and that can achieve superior conversion efficiency. In a portion of the chemical structure of the π-electron conjugated block copolymer, a polymer block (A) comprising a monomer unit having a heteroaryl skeleton of a dibenzogermole, a dibenzogermole, a carbazole, fluorine, and a thiophene, and a polymer block (B) comprising a monomer unit similarly having at least one heteroaryl skeleton are contiguously or non-contiguously bonded. Polymer block (A) is a homopolymer block of a monomer unit having a substituent group R^{nA} that is an alkoxy group or an alkyl group having 1-18 carbon atoms, and polymer block (B) is a copolymer block of a monomer unit having differing substituent groups R^{nB} selected from an alkoxy group, a halogen atom, a hydroxyl group, an amino group, a thiol group, a silyl group, an ester group, an aryl group, an alkyl group having 1-18 carbon atoms and optionally substituted by a heteroaryl group, or an alkoxy group.

(57) 要約: モルフォロジの制御が可能で、優れた変換効率を発現できる共役系ブロック共重合体を提供する。 π電子共役系ブロック共重合体は、化学構造の一部に、チオフェン、フルオレン、カルバゾール、ジベンゾシロール、及びジベンゾゲルモールのヘテロアリール骨格を有する単量体単位からなる重合体ブロックＡと、同じくヘテロアリール骨格を少なくとも一つ有する単量体単位からなる重合体ブロックＢとが、連続又は非連続で連結するもので、重合体ブロックＡが、炭素数１～１８のアルキル基又はアルコキシ基である置換基R^{nA}を有する単量体単位の単独重合体ブロック、重合体ブロックＢが、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、チオール基、シリル基、エステル基、アリール基、ヘテロアリール基により置換されてもよい炭素数１～１８のアルキル基又はアルコキシ基から選ばれ、互いに異なる置換基R^{nB}を有する単量体単位の共重合体ブロックで構成される。

WO 2012/124627 A1

明　細　書

発明の名称 ： π電子共役系ブロック共重合体および光電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、自己組織性を有する新規なπ電子共役系ブロック共重合体、およびその共重合体からなる光電変換素子に関するものである。

背景技術

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

[0003] 光電変換素子の一つである有機薄膜太陽電池は、共役重合体と電子受容性材料とを混合したバルクヘテロジャンクション構造を光電変換活性層として持つものが主流である。具体例としては、共役系重合体であるポリ（３－ヘキシルチオフェン）と、電子受容性材料であるフラーレン誘導体として[６，６]－フェニルC_{61}酪酸メチルエステル（ＰＣＢＭ）とを混合した光電変換活性層を有する有機薄膜太陽電池がある（非特許文献１）。

[0004] バルクヘテロジャンクション構造において、透明電極から入射した光は、共役系重合体や電子受容性材料で吸収され、電子とホールとの結合した励起子を生成する。生成した励起子が共役系重合体と電子受容性材料とが隣接しているヘテロ接合界面に移動し、ホールと電子とに電荷分離する。ホールおよび電子は、それぞれ共役系重合体相および電子受容性材料相を輸送されて電極より取り出される。従って、有機薄膜太陽電池の変換効率を高めるには、バルクヘテロジャンクション構造を構成する共役系重合体と電子受容性材料とが相分離して形成するモルフォロジを如何に制御するかが鍵となっている。

[0005] 共役系重合体と電子受容性材料とのモルフォロジを制御できる優れた方法として、共役系ブロック共重合体を用いる方法がある。例えば、３－ヘキシ

ルチオフェンと３－（２－エチルヘキシルチオフェン）のジブロック共重合体（非特許文献２）、３－ヘキシルチオフェンと３－フェノキシメチルチオフェンのジブロック共重合体（非特許文献３）、３－ブチルチオフェンと３－オクチルチオフェンのジブロック共重合体（非特許文献４）、３－ヘキシルチオフェンと３－シクロヘキシルチオフェンのジブロック共重合体（非特許文献５）を共役系ブロック共重合体、フラーレン誘導体を電子受容性材料として用いた有機薄膜太陽電池が報告されている。また、高い変換効率を目指してポリチオフェンとは異なる骨格の共役系ブロック共重合体を用いた有機薄膜太陽電池素子も開示されている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００８－２６６４５９号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ，４７，５８（２００８）

非特許文献2：Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１３０，７８１２（２００８）

非特許文献3：Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃｓ，１０，１５４１（２００９）

非特許文献4：Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ．，２２，２０２０（２０１０）

非特許文献5：Ｊ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．Ｐａｒｔ　Ａ：Ｐｏｌｙｍ．Ｃｈｅｍ．，４８，６１４（２０１０）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記の先行技術文献に挙げた共役系ブロック共重合体を用いた有機薄膜太陽電池では、ある程度のモルフォロジ制御はできているものの、変換効率は２～３％程度に留まっている。本発明は、かかる課題を解決するためになさ

れたもので、モルフォロジ（形態）の制御が可能であり、かつ優れた変換効率を発現できる共役系ブロック共重合体を与えること、またこのような共役系ブロック重合体による電子受容性材料を含む組成物からなる光電変換素子を提供することを目的とする。

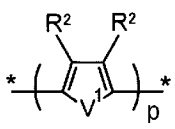
課題を解決するための手段

[0009] 前記の目的を達成するためになされた、請求の範囲の請求項１に係る発明は、化学構造の一部に、チオフェン、フルオレン、カルバゾール、ジベンゾシロール、およびジベンゾゲルモールから選ばれるヘテロアリール骨格を少なくとも一つ有する単量体単位からなる重合体ブロックＡと、同じくヘテロアリール骨格を少なくとも一つ有する単量体単位からなる重合体ブロックＢとが、連続または非連続で連結するπ電子共役系ブロック共重合体であって；前記重合体ブロックＡが、炭素数１～１８のアルキル基またはアルコキシ基である置換基R^{nA}を有する単量体単位の単独重合体ブロックで構成され；前記重合体ブロックＢが、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、チオール基、シリル基、アリール基、エステル基、ヘテロアリール基により置換されてもよい炭素数１～１８のアルキル基またはアルコキシ基から選ばれ、互いに異なる置換基R^{nB}を有する少なくとも２種類の単量体単位の共重合体ブロックで構成される；π電子共役系ブロック共重合体である。

[0010] 同じく請求項２に係る発明は、請求項１に記載のπ電子共役系ブロック共重合体であって、前記重合体ブロックＡおよび重合体ブロックＢを構成する単量体単位の有するヘテロアリール骨格が、化学構造の一部にチオフェン環を少なくとも一つ有する基である。

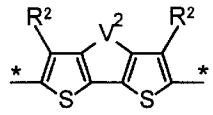
[0011] 請求項３に係る発明は、請求項１に記載のπ電子共役系ブロック共重合体であって、前記重合体ブロックＡまたは重合体ブロックＢは単量体単位－ａ－ｂ－を含み、－ａ－は下記化学式（１）～（８）

[化1]



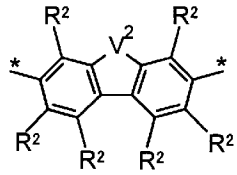
・・・（１）

[化2]



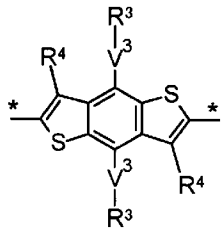
・・・（2）

[化3]



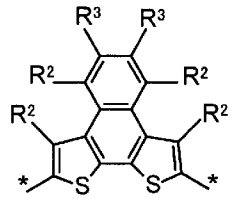
・・・（3）

[化4]



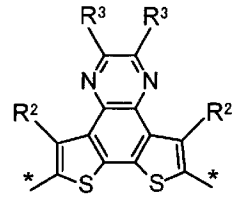
・・・（4）

[化5]



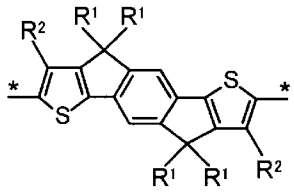
・・・（5）

[化6]



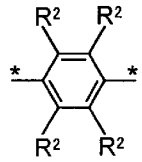
・・・（6）

[化7]



・・・（7）

[化8]

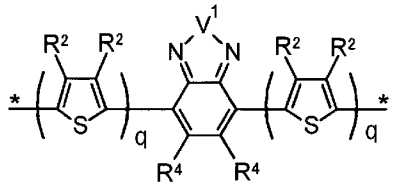


・・・（８）

で表されるいずれかの基を有し、

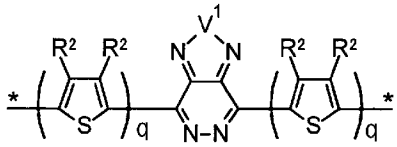
－ｂ－は下記化学式（９）～（１９）

[化9]



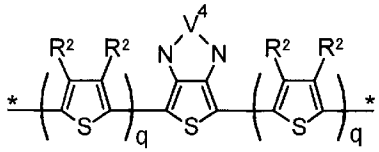
・・・（９）

[化10]



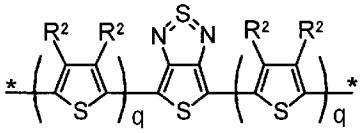
・・・（１０）

[化11]



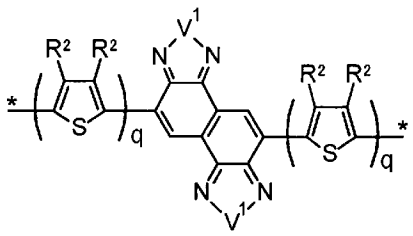
・・・（１１）

[化12]



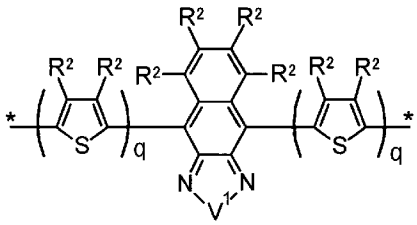
・・・（１２）

[化13]



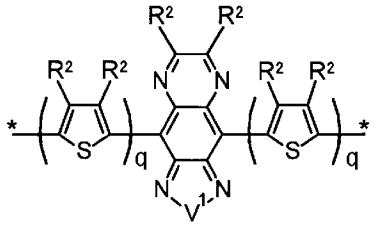
・・・（１３）

[化14]



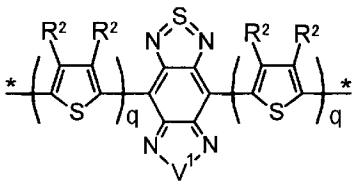
・・・（１４）

[化15]



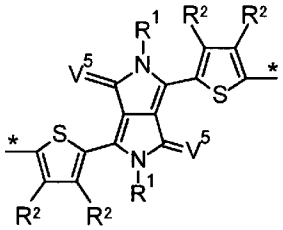
・・・（１５）

[化16]



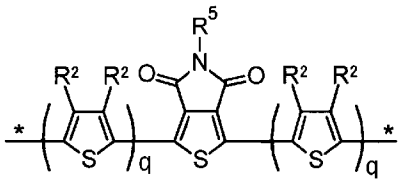
・・・（１６）

[化17]



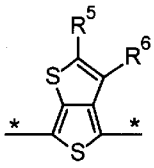
・・・（１７）

[化18]



・・・（１８）

[化19]



・・・（１９）

で表されるいずれかの基を有する単量体単位である。

前記式（１）～（１９）中、V^1は窒素（－NR^1－）、酸素（－Ｏ－）または硫黄（－Ｓ－）であり、V^2は炭素（－$CR^1{}_2$－）、窒素（－NR^1－）、ケイ素（－$SiR^1{}_2$－）またはゲルマニウム（－$GeR^1{}_2$－）であり、V^3は－（Ａｒ）ｑ－で表されるアリール基またはヘテロアリール基であり、V^4は窒素（－NR^1－）、酸素（－Ｏ－）または－CR^2＝CR^2－であり、V^5は酸素（Ｏ）または硫黄（Ｓ）である。

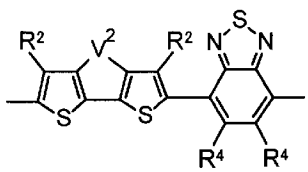
R^1はそれぞれ独立に置換されていてもよい炭素数１～１８のアルキル基であり、R^2はそれぞれ独立に水素原子または置換されていてもよい炭素数１～１８のアルキル基であり、R^3はそれぞれ独立に置換されていてもよい炭素数１～１８のアルキル基またはアルコキシ基であり、R^4はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または置換されていてもよい炭素数１～１８のアルキル基若しくはアリール基であり、R^5は置換されていてもよい炭素数１～１８のアルキル基、アリール基、アルキルカルボニル基またはアルキルオキシカルボニル基であり、R^6は水素原子またはハロゲン原子である。

ｐは１～３の整数、ｑは０～３の整数を表す。

ただし、重合体ブロックＡに含まれる単量体単位－ａ－ｂ－が有するR^1～R^5のうち少なくとも一つはR^{nA}であり、重合体ブロックＢに含まれる単量体単位－ａ－ｂ－が有するR^1～R^5のうち少なくとも一つは、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、チオール基、シリル基、エステル基、アリール基またはヘテロアリール基により置換されてもよいR^{nB}である。

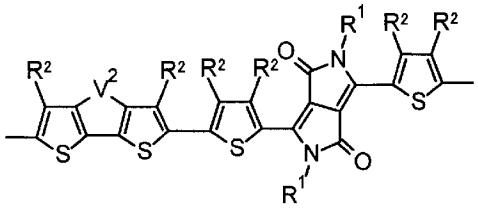
[0012] 請求項４に係る発明は、請求項３に記載のπ電子共役系ブロック共重合体であって、前記単量体単位－ａ－ｂ－が、下記化学式（２０）～（３１）

[化20]



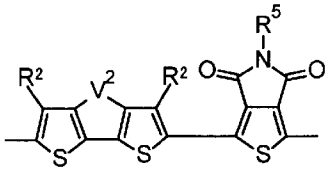
・・・（２０）

[化21]



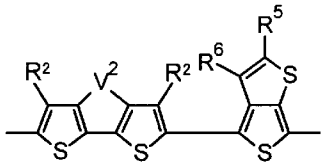
・・・（２１）

[化22]



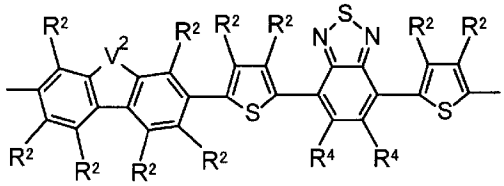
・・・（２２）

[化23]



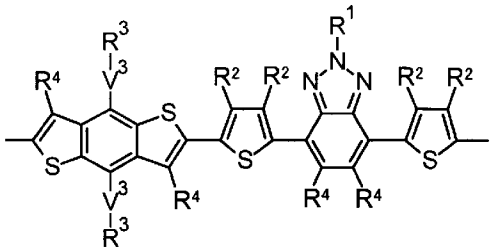
・・・（２３）

[化24]



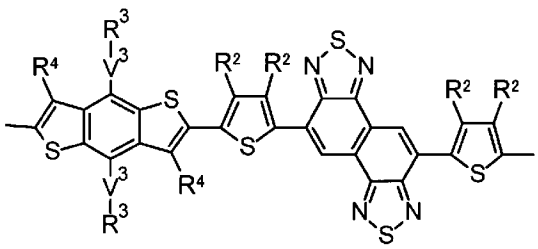
・・・（２４）

[化25]



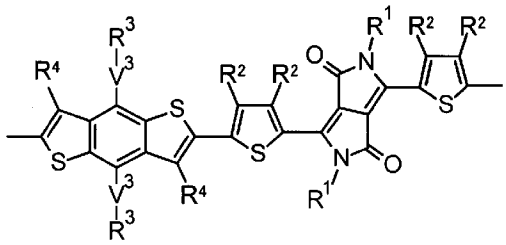
・・・（２５）

[化26]



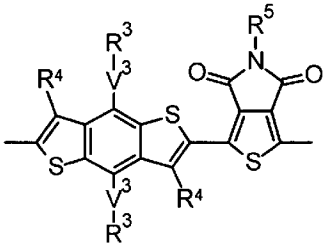
・・・（２６）

[化27]



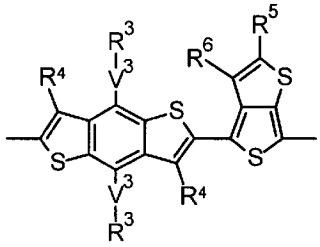
・・・（２７）

[化28]



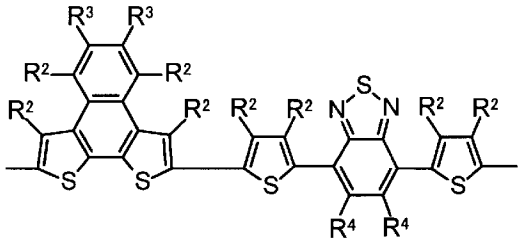
・・・（２８）

[化29]



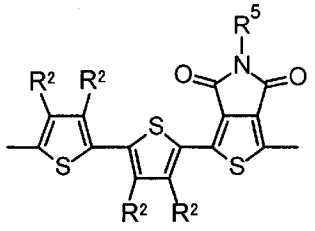
・・・（２９）

[化30]



・・・（３０）

[化31]



・・・（３１）

から選ばれるいずれかである。

前記式（２０）～（３１）中、V^2は炭素（－CR^1_2－）、窒素（－NR^1－）、ケイ素（－SiR^1_2－）またはゲルマニウム（－GeR^1_2－）であり、V^3は－（Ａｒ）ｑ－で表されるアリール基またはヘテロアリール基である。

R^1、R^2、R^3、R^4、R^5およびR^6は前記定義の通りである。

ｑは０～３の整数を表す。

ただし、重合体ブロックＡに含まれる単量体単位－ａ－ｂ－が有するR^1～R^5のうち少なくとも一つはR^{nA}であり、重合体ブロックＢに含まれる単量体単位－ａ－ｂ－が有するR^1～R^5のうち少なくとも一つは、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、チオール基、シリル基、エステル基、アリール基またはヘテロアリール基により置換されてもよいR^{nB}である。

[0013] 請求項５に係る発明は、請求項３に記載のπ電子共役系ブロック共重合体であって、前記単量体単位－ａ－ｂ－を含む重合体ブロックが、重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢの双方である。

[0014] 請求項６に係る発明は、請求項１に記載のπ電子共役系ブロック共重合体であって、前記重合体ブロックＢがランダム共重合体である。

[0015] 請求項７に係る発明は、請求項６に記載のπ電子共役系ブロック共重合体であって、前記ランダム共重合体が、互いに異なる複数種類の単量体単位－ａ－ｂ－からなるランダム共重合体である。

[0016] また、前記の目的を達成するためになされた、特許請求の範囲の請求項８に係る発明は、電子受容性材料、および請求項１～７のいずれかの請求項に記載されたπ電子共役系ブロック共重合体を含む組成物である。

[0017] 同じく、前記の目的を達成するためになされた、特許請求の範囲の請求項９に係る発明は、請求項８に記載の組成物からなる層を有する光電変換素子である。

[0018] 請求項１０に係る発明は、請求項９に記載の光電変換素子であって、前記電子受容性材料が、フラーレンまたはその誘導体である。

発明の効果

[0019] 本発明のπ電子共役系ブロック共重合体は、電子受容性材料とともに光電変換素子に用いると、電流値の増大や抵抗が低くなり、性能が大幅に向上する。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明を実施するための好ましい形態について詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの形態に限定されるものではない。

[0021] 本発明のπ電子共役系ブロック共重合体は、重合体ブロックＡおよび重合体ブロックＢが連結し、単量体単位の主鎖骨格がπ電子共役系の２価の基である。該単量体単位は、化学構造の一部にチオフェン、フルオレン、カルバゾール、ジベンゾシロール、およびジベンゾゲルモールから選ばれるヘテロアリール骨格を少なくとも一つ有する。例えば、化学構造の一部にチオフェン環を有するπ電子共役系化合物には、チオフェン、シクロペンタジチオフェン、ジチエノピロール、ジチエノシロール、ジチエノゲルモール、ベンゾジチオフェン、ナフトジチオフェンなどが挙げられる。π電子共役系ブロック共重合体の溶解性や極性を制御する目的で主鎖骨格に共有結合にて導入されているのが置換基である。

[0022] 重合体ブロックＡは、炭素数１～１８のアルキル基またはアルコキシ基であるR^{nA}を置換基として有し、化学構造の一部に、チオフェン、フルオレン、カルバゾール、ジゼンゾシロール、ジベンゾゲルモールからなる群から選ばれるヘテロアリール骨格を少なくとも一つ有する単量体単位からなる。当該単量体単位が複数個所に置換基を有する場合、それぞれが異なっていてもよいが、重合体ブロックＡに含まれる単量体単位は置換基の構造を含めて同一の単量体を用いることが好ましい。ただし、本発明の効果を損なわない限り、別の単量体が含まれていてもよい。

[0023] R^{nA}の炭素数１～１８で単一種類のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、イソヘ

キシル基、２－エチルヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが挙げられる。

[0024] R^{nA}の炭素数１～１８で単一種類のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｎ－ヘキシル基、エチルヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ｎ－オクチルオキシ基、ｎ－デシルオキシ基、ｎ－ドデシルオキシ基などが挙げられる。R^{nA}を構成するアルキル基またはアルコキシ基は、直鎖、分岐または脂環式のいずれであってもよく、隣接する２つのR^{nA}が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0025] 重合体ブロックＢは、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、チオール基、シリル基、エステル基、アリール基、ヘテロアリール基により置換されていてもよい炭素数１～１８のアルキル基またはアルコキシ基から選ばれ、互いに異なるR^{nB}を置換基として有し、化学構造の一部に、チオフェン、フルオレン、カルバゾール、ジゼンゾシロール、ジベンゾゲルモールからなる群から選ばれるヘテロアリール骨格を少なくとも一つ有する複数種類の単量体単位からなる。すなわち、重合体ブロックＢは、主鎖骨格は同一であり、かつ置換基が異なる複数種類の単量体単位からなる共重合体ブロックであるか、または主鎖骨格が異なる複数種類の単量体単位からなる共重合体ブロックである必要がある。重合体ブロックＢが置換基が異なる複数種類の単量体単位からなる場合、少なくとも一方の置換基が置換されていないアルキル基またはアルコキシ基であることが好ましい。

[0026] R^{nB}の炭素数１～１８のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、イソヘキシル基、２－エチルヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、

シクロオクチル基などが挙げられる。

[0027] R^{nB}のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｎ－ヘキシル基、エチルヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ｎ－オクチルオキシ基、ｎ－デシルオキシ基、ｎ－ドデシルオキシ基、などのアルコキシ基が挙げられる。R^{nB}を構成するアルキル基またはアルコキシ基は、直鎖、分岐または脂環式のいずれであってもよく、隣接する２つのR^{nB}が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0028] 重合体ブロックＢの置換基R^{nB}に置換していてもよいハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。ハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、例えば、ω－ブロモアルキル基、パーフルオロアルキル基などが挙げられる。

[0029] アミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基などの１級または２級のアミノ基が挙げられる。

[0030] チオール基としては、例えば、メルカプト基、アルキルチオ基が挙げられる。シリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ジメチルイソプロピルシリル基、ジメチルｔｅｒｔ－ブチルシリル基などが挙げられる。

[0031] アリール基としては、例えば、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、１－アントラセニル基、２－アントラセニル基、９－アントラセニル基などが例示され、これらはさらにアルキル基、アルコキシ基などの置換基を有していてもよい。

[0032] ヘテロアリール基としては、例えば、ピリジル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基などが挙げられる。

[0033] 重合体ブロックＡおよび重合体ブロックＢを構成する単量体単位が有するヘテロアリール骨格としては、化学構造の一部にチオフェン環を少なくとも一つ有する基であるのが好ましい。当該チオフェン環はヘテロアリール骨格

中において、１つまたは複数のチオフェン－２，５－ジイル基として存在していてもよいし、チエノチオフェンやジチエノピロール、ベンゾジチオフェンのように縮環して存在していてもよい。好ましくは、少なくとも３－位に置換基を有するチオフェン－２，５－ジイル基または縮環チオフェンを有する基であり、特に好ましくは縮環チオフェンを有する基である。

[0034] 重合体ブロックＡまたは重合体ブロックＢを構成する単量体単位としては、前記化学式（１）～（１９）で表される基を含むものが好ましい。重合体ブロックＡまたは重合体ブロックＢは、好ましくは単量体単位－ａ－ｂ－を含み、－ａ－は前記化学式（１）～（８）で表されるいずれかの基（ドナー型単位からなる基）を有し、－ｂ－は前記化学式（９）～（１９）で表されるいずれかの基（アクセプターとなる環を有する単位からなる基）を有する単量体単位であるのが好ましい。なお、前記化学式（４）中、V^3は－（Ａｒ）ｑ－で表される単環または多環のアリール基またはヘテロアリール基（ｑは０～３の整数）であり、単量体単位中の主鎖骨格の一部である。V^3としては、チオフェン環が特に好ましい。

[0035] さらに－ａ－ｂ－を構成する単量体単位として、前記化学式（２０）～（３１）で表される単量体単位が具体例として挙げられる。すなわち、化学式－（２）－（９）－で表される単量体単位が化学式（２０）であり、化学式－（２）－（１７）－で表される単量体単位が化学式（２１）であり、化学式－（２）－（１８）－で表される単量体単位が化学式（２２）であり、化学式－（２）－（１９）－で表される単量体単位が化学式（２３）であり、化学式－（３）－（９）－で表される単量体単位が化学式（２４）であり、化学式－（４）－（９）－で表される単量体単位が化学式（２５）であり、化学式－（４）－（１３）－で表される単量体単位が化学式（２６）であり、化学式－（４）－（１７）－で表される単量体単位が化学式（２７）であり、化学式－（４）－（１８）－で表される単量体単位が化学式（２８）であり、化学式－（４）－（１９）－で表される単量体単位が化学式（２９）であり、化学式－（５）－（９）－で表される単量体単位が化学式（３０）

であり、化学式－（１）－（１８）－で表される単量体単位が化学式（３１）である。なお、本発明における単量体単位には、重合体中に一定の繰返し構造を複数有する限り、チオフェン、フルオレン、カルバゾール、ジベンゾシロールまたはジベンゾゲルモールからなるヘテロアリールを複数連結した構造、例えば、単量体単位－ａ－ｂ－を一つの単位とすることをも含む。すなわち、単量体単位－ａ－と単量体単位－ｂ－との完全交互共重合体ブロックは、置換基が同じである限り、単量体単位－ａ－ｂ－の単独重合体ブロックとみなすものとする。

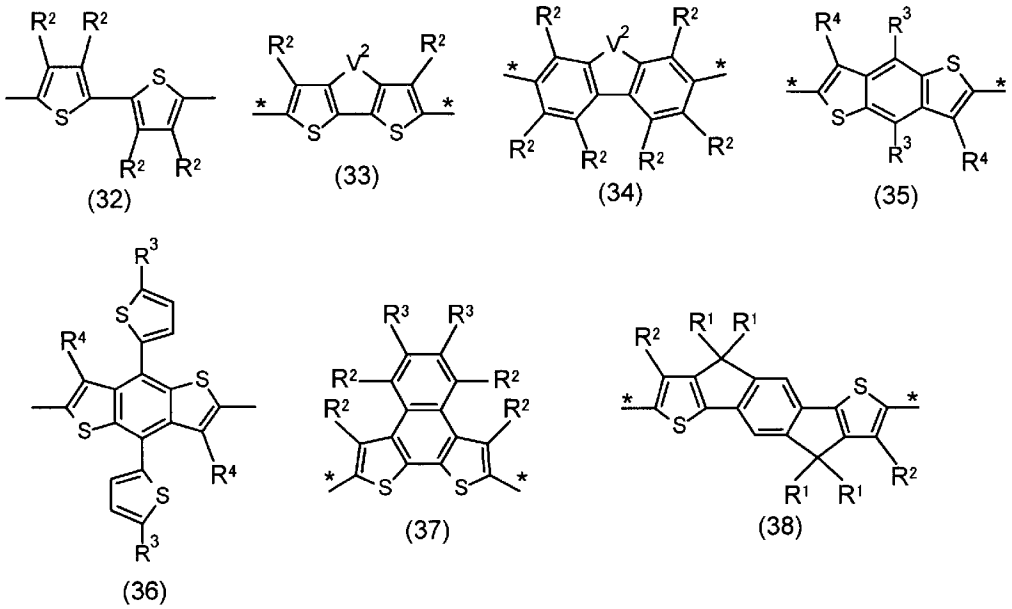
[0036] 単量体単位－ａ－ｂ－が有する置換基としては、前記化学式（１）～（３１）中のＲ[1]～Ｒ[6]で示されるものが挙げられる。Ｒ[1]は、それぞれ独立に置換されていてもよい炭素数１～１８のアルキル基である。Ｒ[2]は、それぞれ独立に水素原子または置換されていてもよい炭素数１～１８のアルキル基である。Ｒ[3]は、それぞれ独立に置換されていてもよい炭素数１～１８のアルキル基またはアルコキシ基である。Ｒ[4]は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または置換されていてもよい炭素数１～１８のアルキル基若しくはアリール基である。Ｒ[5]は、置換されていてもよい炭素数１～１８のアルキル基、アリール基、アルキルカルボニル基またはアルキルオキシカルボニル基であり、Ｒ[6]は水素原子またはハロゲン原子である。

ただし、重合体ブロックＡが単量体単位－ａ－ｂ－を含む場合、－ａ－ｂ－が有する置換基Ｒ[1]～Ｒ[5]のうち少なくとも一つは炭素数１～１８のアルキル基またはアルコキシ基であるR^{nA}である。重合体ブロックＢが単量体単位－ａ－ｂ－を含む場合、－ａ－ｂ－が有するＲ[1]～Ｒ[5]のうち少なくとも一つは、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、チオール基、シリル基、エステル基、アリール基またはヘテロアリール基により置換されてもよい炭素数１～１８のアルキル基またはアルコキシ基であるR^{nB}である。重合体ブロックＢが２種以上の単量体単位－ａ－ｂ－を含む場合、各単量体単位は互いに異なるR^{nB}を有することが好ましい。

[0037] 前記化学式（１）～（８）で表される－ａ－の好適な具体例としては、特

に限定されるものではないが、例えば下記化学式（３２）～（３８）で表される基が挙げられる。

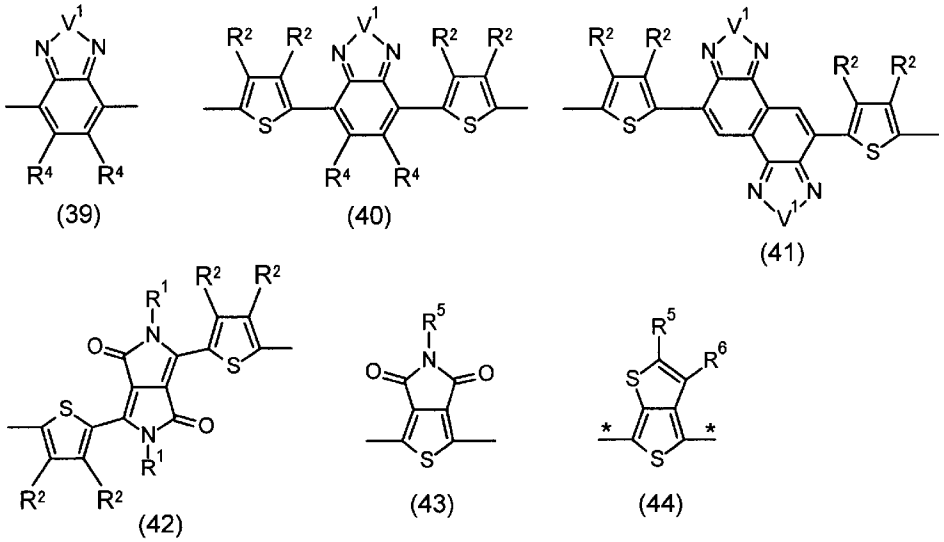
[0038] [化32]



[0039] 前記化学式（３２）～（３８）中、V^2、R^1、R^2、R^3およびR^4は前記定義の通りである。

[0040] 前記化学式（９）～（１９）で表されるーｂーの好適な具体例としては、特に限定されるものではないが、例えば下記化学式（３９）～（４４）で表される基が挙げられる。

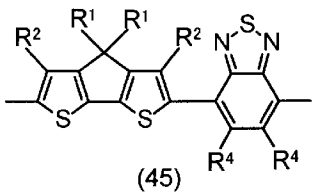
[0041] [化33]

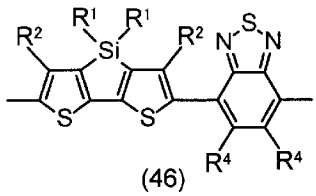


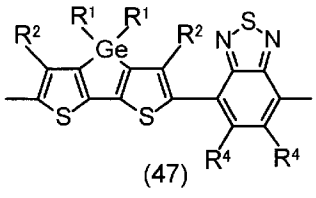
[0042] 前記化学式（３９）～（４４）中、V^1、R^1、R^2、R^4、R^5およびR^6は前記定義の通りである。

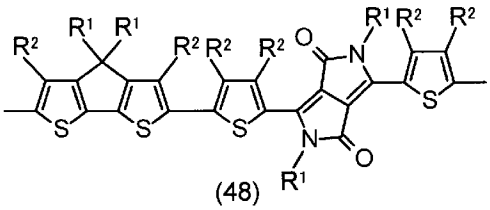
[0043] また、前記化学式（２０）～（３１）で表されるーａーｂーの好適な具体例としては、特に限定されるものではないが、例えば下記化学式（４５）～（６４）で表される基が挙げられる。

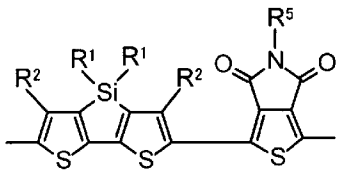
[0044] [化34]

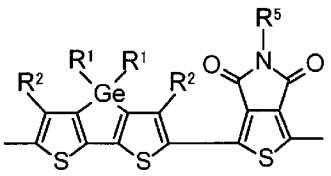

(45)

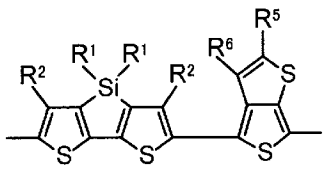

(46)

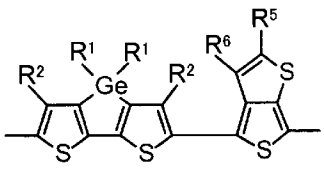

(47)

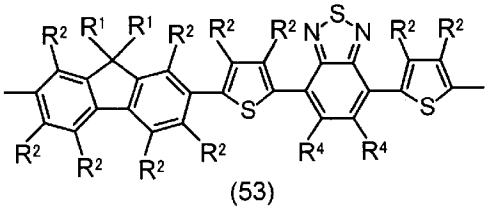

(48)

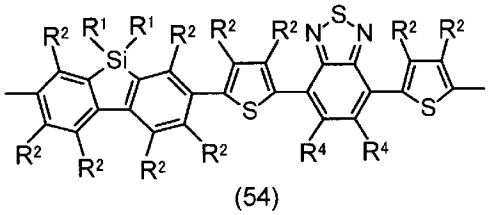

(49)

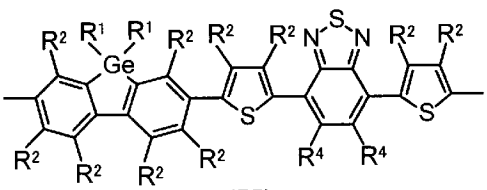

(50)

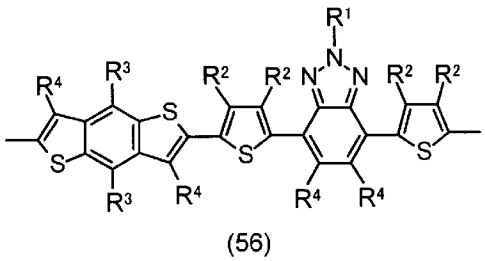

(51)


(52)

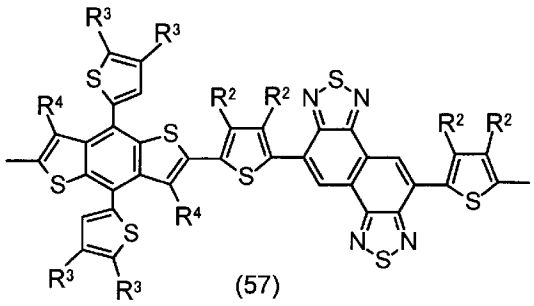

(53)

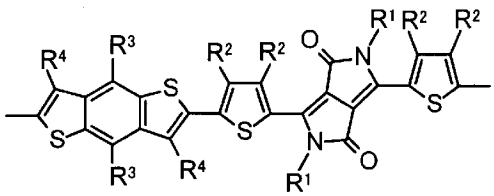

(54)

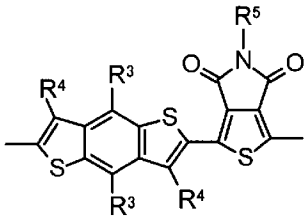

(55)

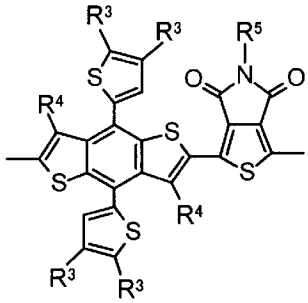

(56)

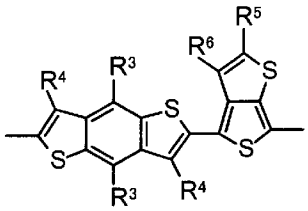
[化35]

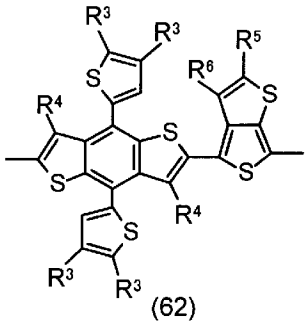

(57)

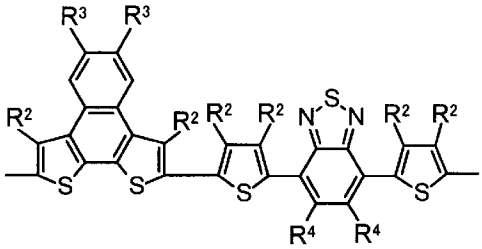

(58)

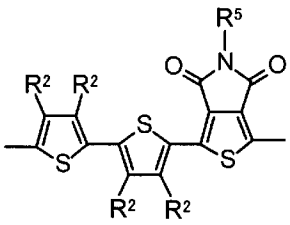

(59)


(60)


(61)


(62)


(63)


(64)

[0045] 前記化学式（４５）～（６４）中、Ｒ[1]～Ｒ[6]は前記定義の通りである。

[0046] 本発明のπ電子共役系ブロック共重合体に含まれる重合体ブロックＡと重合体ブロックＢとの連結構造は、特に限定されるものではない。連続して連結される構造としては、例えば、Ａ－Ｂ型ジブロック共重合体またはＢ－Ａ型ジブロック共重合体、Ａ－Ｂ－Ａ型トリブロック共重合体またはＢ－Ａ－Ｂ型トリブロック共重合体、Ａ－Ｂ－Ａ－Ｂ型テトラブロック共重合体またはＢ－Ａ－Ｂ－Ａ型テトラブロック共重合体、Ａ－Ｂ－Ａ－Ｂ－ＡまたはＢ

－Ａ－Ｂ－Ａ－Ｂ型ペンタブロック共重合体などが挙げられる。これらのブロック共重合体は、各単独で用いても２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0047] 重合体ブロックＡと重合体ブロックＢとの重量比は、９９：１～１：９９であると好ましく、９５：５～５：９５であるとより好ましい。重合体ブロックＡまたは重合体ブロックＢの重量比が小さすぎると、好ましくない。より好ましくは９０：１０～１０：９０である。

[0048] 重合体ブロックＢは少なくとも２種類の単量体単位により構成されるが、単量体単位どうしの重量比は特に限定されない。少なくとも２種類の単量体単位のうち、ある１種類の単量体単位とそれ以外の単量体の重量比が１０：９０～９９：１であるのが好ましい。ある１種類の単量体単位が多すぎると重量体ブロックＢとしての機能を発現できなくなるため、より好ましくは１０：９０～９５：５である。

[0049] 本発明のπ電子共役系ブロック共重合体の数平均分子量は、加工性、結晶性、溶解性、光電変換特性などの観点から１，０００～５００，０００ｇ／モルが好ましく、５，０００～３００，０００ｇ／モルの範囲であるのがより好ましく、１０，０００～３００，０００ｇ／モルの範囲がさらに好ましい。数平均分子量が高すぎると溶解性が低下し、薄膜などの加工性が低下し、数平均分子量が低すぎると結晶性、膜の安定性、光電変換特性などが低下する。ここで、数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の分子量を意味する。

[0050] 本発明のπ電子共役系ブロック共重合体は、重合体ブロックＡや重合体ブロックＢとは異なる任意の重合体ブロックＣを含んでいてもよい。重合体ブロックＣは非π電子共役系重合体であり、当該ブロックを構成する単量体としては、例えば、スチレン、クロロメチルスチレン、ビニルピリジン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル系化合物；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルなどの（メタ）アクリル酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、

ピバリン酸ビニルなどのビニルエステル；乳酸、グリコール酸などのアルファヒドロキシ酸などが挙げられる。

[0051] 本発明のπ電子共役系ブロック共重合体が重合体ブロックＣを含む場合の構造としては、以下に例示できる。重合体ブロックＡおよび重合体ブロックＢが連続して連結されている構造として、例えば、Ａ－Ｂ－Ｃ型トリブロック共重合体、Ｂ－Ａ－Ｃ型トリブロック共重合体、Ｃ－Ａ－Ｂ型トリブロック共重合体、Ｃ－Ｂ－Ａ型トリブロック共重合体、Ａ－Ｂ－Ａ－Ｃ型テトラブロック共重合体、Ｂ－Ａ－Ｂ－Ｃ型テトラブロック共重合体、Ｃ－Ａ－Ｂ－Ａ型テトラブロック共重合体、Ｃ－Ｂ－Ａ－Ｂ型テトラブロック共重合体、Ｃ－Ａ－Ｂ－Ｃ型テトラブロック共重合体、Ｃ－Ｂ－Ａ－Ｃ型テトラブロック共重合体、Ｃ－Ａ－Ｂ－Ａ－Ｃ型ペンタブロック共重合体、Ｃ－Ｂ－Ａ－Ｂ－Ｃ型ペンタブロック共重合体、Ａ－Ｂ－Ａ－Ｂ－Ｃ型ペンタブロック共重合体、Ｂ－Ａ－Ｂ－Ａ－Ｃ型ペンタブロック共重合体、Ｃ－Ｂ－Ａ－Ｂ－Ａ型ペンタブロック共重合体、Ｃ－Ａ－Ｂ－Ａ－Ｂ型ペンタブロック共重合体などが挙げられる。

[0052] また、重合体ブロックＡおよび重合体ブロックＢが非連続に連結されている構造とは、重合体ブロックＣが重合体ブロックＡおよび重合体ブロックＢの間に挿入された構造を指す。例示するならば、Ａ－Ｃ－Ｂ型トリブロック共重合体、Ｂ－Ｃ－Ａ型トリブロック共重合体、Ａ－Ｃ－Ｂ－Ａ型テトラブロック共重合体、Ａ－Ｂ－Ｃ－Ａ型テトラブロック共重合体、Ｂ－Ｃ－Ａ－Ｂ型テトラブロック共重合体、Ｂ－Ａ－Ｃ－Ｂ型テトラブロック共重合体、Ａ－Ｂ－Ｃ－Ａ－Ｂ型ペンタブロック共重合体、Ａ－Ｃ－Ｂ－Ｃ－Ａ型ペンタブロック共重合体、Ｂ－Ａ－Ｃ－Ｂ－Ａ型ペンタブロック共重合体、Ｂ－Ｃ－Ａ－Ｃ－Ｂ型ペンタブロック共重合体などが挙げられる。以上のトリブロック共重合体、テトラブロック共重合体およびペンタブロック共重合体にさらに重合体ブロックＡ、重合体ブロックＢおよび重合体ブロックＣが連結されていてもよい。

[0053] 本発明のπ電子共役系ブロック共重合体が重合体ブロックＣを含む場合、

ブロック共重合体に占める重合体ブロックＣの割合は４０質量％以下であると好ましい。重合体ブロックＣは非π電子共役系重合体であって光電変換に寄与しないことを考慮すると、３０質量％以下であるのがより好ましく、２０質量％以下であることがより一層好ましい。

[0054] 本発明のπ電子共役系ブロック共重合体の製造方法の例として、各反応工程および製造方法を詳細に説明する。

[0055] π電子共役系ブロック共重合体を製造する第一の方法としては、擬リビング重合により重合体ブロックＡおよび重合体ブロックＢを逐次重合する方法（以下、「逐次重合法」と称することがある）がある。第二の方法としては、重合体ブロックＡおよび重合体ブロックＢを別々に合成しておき、それらを連結する方法（以下、「連結法」と称することがある）がある。第三の方法としては、重合体ブロックＡまたはＢ存在下に、それぞれブロック重合体ＢまたはＡを重合する方法（以下、「マクロイニシエーター法」と称することがある）がある。逐次重合法、連結法およびマクロイニシエーター法は合成するπ電子共役系ブロック共重合体によって最適な方法が使用できる。

[0056] 逐次重合法は、特に重合体ブロックＡおよび重合体ブロックＢの両方の主鎖骨格として、ポリチオフェンを用いる場合に特に有効な方法である。基本的な重合反応は以下に示す方法を用いて製造することができる。なお、重合体ブロックを製造する順番は、重合体ブロックＡの次に重合体ブロックＢであってもよいし、その逆でもよく、目的とするπ電子共役系ブロック重合体により最適な順番を選択できる。

[0057] 不活性溶媒中で、下記化学式（Ｉ）

Ｘ－Ｗ－Ｘ ・・・ （Ｉ）

（（Ｉ）式中、Ｗは置換基を有してもよい２価のチエニレン基、Ｘはハロゲン原子、２つのＸは同一であっても異なっていてもよい）で示される単量体と、グリニャール試薬である下記化学式(II)

Ｒ’－ＭｇＸ ・・・ (II)

((II)式中、Ｒ’は、炭素数１～１０アルキル基、Ｘはハロゲン原子）で示

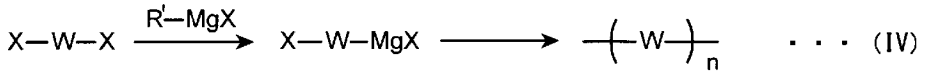
される有機マグネシウムハロゲン化合物との交換反応であるグリニャールメタセシス反応により、下記化学式(III)

Ｘ－Ｗ－ＭｇＸ　・・・　(III)

((III)式中、Ｗは置換基を有してもよい２価のチエニレン基、Ｘはハロゲン原子、２つのＸは同一または異なる）で示される有機マグネシウム化合物を得る。

[0058] 得られた有機マグネシウム化合物(III)を、溶媒中において、金属錯体触媒の存在下で、いわゆるカップリング反応により、π共役系重合体を得る。一連の反応を反応式（IV）に示す。

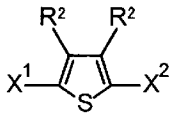
[化36]



・・・（IV）

[0059] 化学式(Ｉ)で示される化合物は、重合体ブロックを製造するために必要な重合体前駆体であり、より具体的に例示するならば下記化学式（１－１）で示される。

[化37]



・・・（１－１）

[0060] 式（１－１）中、Ｒ[2]はそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～１８のアルキル基である置換基Ｒ[nA]、または、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、チオール基、シリル基、エステル基、アリール基、ヘテロアリール基により置換されてもよい炭素数１～１８のアルキル基である置換基Ｒ[nB]である。複数あるＲ[2]は互いに同一でも異なっていてもよい。Ｘ[1]、Ｘ[2]は臭素またはヨウ素である。

[0061] 例えば、式（１－１）中、Ｘ[1]がヨウ素、Ｘ[2]が臭素であって、Ｒ[2]のうちチオフェン環３位がｎ－ヘキシル基、チオフェン環４位が水素原子である単量体単位は、３－ブロモチオフェンとブロモヘキシルとをカップリングし、その後Ｎ－ブロモスクシンイミドによる臭素化、ヨウ素によるヨウ素化の手順

で合成することができる。詳細は、例えばＡ．Ｙｏｋｏｙａｍａ，Ｒ．Ｍｉｙａｋｏｓｈｉ，Ｔ．Ｙｏｋｏｚａｗａ，Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，４０，４０９３（２００７）に記載されている。

[0062] 次に連結法について詳細に説明する。本発明のπ電子共役系ブロック共重合体は、下記反応式（Ｖ）に示すように、重合体ブロックＡを有する化合物Ａ－Ｘと重合体ブロックＢを有する化合物Ｂ－M^pとを触媒存在下でカップリング反応を行うことにより製造することができる。

[0063] [化38]

$$A\text{—}X + B\text{—}M^p \longrightarrow A\text{—}B \qquad \cdots (V)$$

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

[0064] 重合体ブロックＡおよび重合体ブロックＢは、末端置換基が入れ替わっていてもよく、下記反応式（VI）に示すように、重合体ブロックＢを有する化合物Ｂ－Ｘと重合体ブロックＡを有する化合物Ａ－M^pとを触媒存在下でカップリング反応を行うことにより製造することができる。

[0065] [化39]

$$B\text{—}X + A\text{—}M^p \longrightarrow A\text{—}B \qquad \cdots (VI)$$

式（VI）中、Ａ、Ｂ、ＸおよびM^pは上記と同義である。

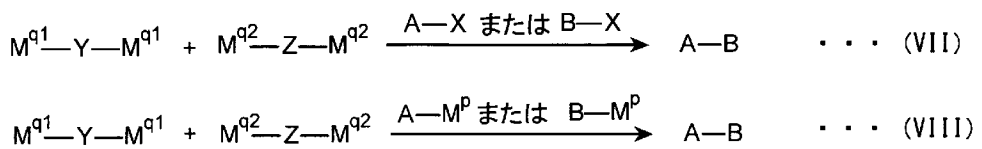
[0066] 次にマクロイニシエーター法について説明する。マクロイニシエーター法は、重合体ブロックＡを有する化合物Ａ－ＸまたはＡ－M^pを重合体ブロックＢの重合初期、または重合中期に共存させて重合体ブロックＢの重合を行う手法である。なお、重合体ブロックＢを有する化合物Ｂ－ＸまたはＢ－M^pを重合体ブロックＡの重合初期、または重合中期に共存させて重合体ブロックＡの重合を行ってもよく、目的とするπ電子共役系ブロック共重合体により最適な順番が選択できる。

[0067] より詳細に説明するならば、下記反応式(VII)に従い重合体ブロックＡを有する化合物Ａ－Ｘおよび触媒の存在下で、重合体ブロックＢの単量体である

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

[0068] 同様に、下記反応式(VII)に従い重合体ブロックＢを有する化合物Ｂ－Ｘおよび触媒の存在下で、重合体ブロックＡの単量体である$M^{q1}-Y-M^{q1}$と$M^{q2}-Z-M^{q2}$とを反応させ、カップリング反応によって重合体ブロックＢの末端と重合体ブロックＡの単量体または重合体ブロックＡとを重合中に結合させることで、本発明のπ電子共役系ブロック共重合体を得ることができる。また、下記反応式（VIII）に従い重合体ブロックＢを有する化合物Ｂ－M^{p}および触媒の存在下で、重合体ブロックＡの単量体である$M^{q1}-Y-M^{q1}$と$M^{q2}-Z-M^{q2}$とを反応させ、カップリング反応によって重合体ブロックＢの末端と重合体ブロックＡの単量体または重合体ブロックＡとを重合中に結合させることで、本発明のπ電子共役系ブロック共重合体を得ることができる。なお、ＹおよびＺは、本発明のπ電子共役系ブロック共重合体の単量体単位の少なくとも一部を構成するヘテロアリール骨格を示し、例えば、前記化学式（１）～（１９）で表されるいずれかの基を有するヘテロアリール骨格である。

[0069] [化40]



[0070] 式（VII）および式（VIII）中、Ａ、Ｂ、ＸおよびMpは上記と同義である

。M^{q1}およびM^{q2}は、同一でなくそれぞれ独立してハロゲン原子、またはボロン酸、ボロン酸エステル、－ＭｇＸ、－ＺｎＸ、－ＳｉＸ$_3$若しくは－ＳｎＲａ$_3$（ただしＲａは炭素数１～４の直鎖アルキル基、Ｘは上記と同様）である。つまりM^{q1}がハロゲン原子の場合、M^{q2}はボロン酸、ボロン酸エステル、－ＭｇＸ、－ＺｎＸ、－ＳｉＸ$_3$若しくは－ＳｎＲａ$_3$であり、逆にM^{q2}がハロゲン原子の場合、M^{q1}はボロン酸、ボロン酸エステル、－ＭｇＸ、－ＺｎＸ、－ＳｉＸ$_3$若しくは－ＳｎＲａ$_3$となる。ＹおよびＺは、本発明のπ電子共役系ブロック共重合体の単量体単位の少なくとも一部を構成するヘテロアリール骨格を示し、前記反応式の生成物であるＡ－Ｂは、ＹおよびＺの共重合体を含むブロック共重合体である。

[0071] 重合体ブロックＡを有する化合物Ａ－ＸまたはＡ－M^p、重合体ブロックＢを有する化合物Ｂ－ＸまたはＢ－M^pは、下記反応式（ＩＸ）および（Ｘ）に従い触媒の存在下で単量体であるM^{q1}－Ｙ－M^{q1}とM^{q2}－Ｚ－M^{q2}とを反応させ、いわゆるカップリング反応によって製造することができる。

[0072] [化41]

$$M^{q1}\text{—}Y\text{—}M^{q1} + M^{q2}\text{—}Z\text{—}M^{q2} \longrightarrow A\text{—}X \text{ または } B\text{—}X \quad \cdots (IX)$$

$$M^{q1}\text{—}Y\text{—}M^{q1} + M^{q2}\text{—}Z\text{—}M^{q2} \longrightarrow A\text{—}M^{p} \text{ または } B\text{—}M^{p} \quad \cdots (X)$$

[0073] このように製造した場合、化合物Ａ－Ｘ、Ａ－M^p、Ｂ－ＸおよびＢ－M^pが有するＸまたはM^pは、重合体ブロックＡまたは重合体ブロックＢの末端官能基となり、通常は単量体であるM^{q1}－Ｙ－M^{q1}やM^{q2}－Ｚ－M^{q2}に由来する官能基となる。

[0074] 重合体ブロックＡまたは重合体ブロックＢは、化合物M^{q1}－Ｙ－M^{q1}と化合物M^{q2}－Ｚ－M^{q2}と式Ａｒ－M^rで示される化合物（以下、末端封止剤と略称することがある）とを用いてカップリング反応を行うことにより製造することも可能である。ただしＡｒはアリール基、M^rはM^pまたはＸを表し、M^pおよびＸは上記と同義である。こうすることで化合物Ａ－Ｘ、化合物Ｂ－Ｘ、化合物Ａ－M^p、化合物Ｂ－M^pのように重合体ブロックＡおよび重合体ブロックＢの片方の末端基のみに官能基を導入しやすくなる。

[0075] 化合物Ａ－Ｘ、Ａ－Ｍ^{p}、Ｂ－ＸおよびＢ－Ｍ^{p}が有するＸまたはＭ^{p}は重合体ブロックＡまたは重合体ブロックＢの単量体であるＭ^{q1}－Ｙ－Ｍ^{q1}やＭ^{q2}－Ｚ－Ｍ^{q2}に由来する官能基であってもよく、重合体ブロックＡまたは重合体ブロックＢの単量体とは異なるリンカー化合物Ｍ^{r}－Ｑ－Ｍ^{r}に由来する官能基であってもよい。但し、Ｑはアリーレン基、Ｍ^{r}はＭ^{p}またはＸを表し、Ｍ^{p}およびＸは上記と同義である。

[0076] Ｑとしては反応性と入手容易性の観点より単環の２価アリーレンであることが好ましく、さらに置換基を有してもよい２価のチオフェンまたはベンゼンであることが好ましい。具体的な例としては、２，５－ジブロモチオフェン、２，５－ビス（トリメチルスズ）チオフェン、２，５－チオフェンジボロン酸、２，５－ビス（３，３，４，４－テトラメチル－２，５，１－ジオキサボロラン－１－イル）チオフェン、ｐ－ジブロモベンゼン、ｐ－ビス（トリメチルスズ）ベンゼン、ｐ－ベンゼンジボロン酸、ｐ－ビス（３，３，４，４－テトラメチル－２，５，１－ジオキサボロラン－１－イル）ベンゼンなどが挙げられる。

[0077] 前記反応式（ＩＸ）および（Ｘ）に従い化合物Ａ－ＸまたはＡ－Ｍ^{p}、化合物Ｂ－ＸまたはＢ－Ｍ^{p}を製造する場合、単量体であるＭ^{q1}－Ｙ－Ｍ^{q1}かＭ^{q2}－Ｚ－Ｍ^{q2}のどちらか一方を過剰に仕込むことによって末端官能基としてＸまたはＭ^{p}のどちらかを優先的に導入することが可能である。但し、Ｍ^{q1}－Ｙ－Ｍ^{q1}かＭ^{q2}－Ｚ－Ｍ^{q2}のどちらか一方を過剰に入れすぎると重合が進行しなくなるため、Ｍ^{q1}－Ｙ－Ｍ^{q1}とＭ^{q2}－Ｚ－Ｍ^{q2}とのモル比を０．５～１．５、より好ましくは０．７～１．３の範囲にすることが好ましい。

[0078] 以上の方法に加え、単量体であるＭ^{q1}－Ｙ－Ｍ^{q1}とＭ^{q2}－Ｚ－Ｍ^{q2}との重合初期、中期または後期にＭ^{q1}－Ｙ－Ｍ^{q1}、Ｍ^{q2}－Ｚ－Ｍ^{q2}またはリンカー化合物Ｍ^{r}－Ｑ－Ｍ^{r}を過剰に投入することで単量体由来またはリンカー化合物由来のＸまたはＭ^{p}を優先的に導入することもできる。Ｍ^{q1}－Ｙ－Ｍ^{q1}、Ｍ^{q2}－Ｚ－Ｍ^{q2}またはリンカー化合物Ｍ^{r}－Ｑ－Ｍ^{r}の投入量は重合中の重合体ブロックＡまたは重合体ブロックＢの数平均分子量（Ｍｎ）から計算される

末端官能基量の１．５倍当量以上、好ましくは２倍当量以上、より好ましくは５倍当量以上である。

[0079] 重合体ブロックＢは、主鎖を構成するヘテロアリール骨格が同一であり、かつ置換基R^{nB}が互いに異なる２種類以上の単量体単位からなる共重合体ブロック、および主鎖を構成するヘテロアリール骨格が互いに異なり、かつ置換基R^{nB}も互いに異なる２種類以上の単量体単位からなる共重合体ブロックを包含する。重合体ブロックＢを逐次重合法および連結法にて合成する場合、２種類以上の単量体を同時に添加することで重合体ブロックＢが製造できる。ブロックＢに含まれる複数種類の単量体単位の構成比は添加する単量体により制御することができる。この結果得られる重合体ブロックＢは、２種類以上の単量体単位からなるマルチブロック共重合体、ランダム共重合体、グラジエント共重合体であってもよい。

[0080] 本発明においてランダム共重合体とは、主鎖を構成するヘテロアリール骨格は同一または異なり、かつ置換基R^{nB}が互いに異なる複数種類の単量体単位がランダムに結合した共重合体ブロックを指す。なお、本発明における単量体単位には、重合体中に一定の繰返し構造を複数有する限り、チオフェン、フルオレン、カルバゾール、ジベンゾシロールまたはジベンゾゲルモールからなるヘテロアリールを複数連結した構造、例えば、単量体単位－ａ－ｂ－を一つの単位とすることをも含む。すなわち、本発明において単量体単位－ａ－と単量体単位－ｂ－との完全交互共重合体ブロックは、ランダム共重合体とは見なさない。

[0081] 重合体ブロックＢは、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、チオール基、シリル基、ヘテロアリール基により置換されていてもよい炭素数１～１８のアルキル基またはアルコキシ基から選ばれ、互いに異なる置換基R^{nB}を有する少なくとも２種類の単量体単位を用いて逐次重合法および連結法により合成することができる。ところがアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、チオール基、シリル基、ヘテロアリール基のうち特に水酸基、アミノ基、チオール基、ヘテロアリール基はカップリング反応を阻害

する場合がある。この場合には水酸基、アミノ基、チオール基、ヘテロアリール基を適切に保護するか、カップリング反応後に後変性することにより所望のπ電子共役系ブロック共重合体を得ることができる。例えば、水酸基はベンジル基やテトラヒドロピラニル基など、アミノ基はベンジルオキシカルボニル基やｔ－ブチルオキシカルボニル基などで保護し、カップリング反応後に脱保護することで重合体ブロックＢに導入可能である。チオール基については、例えばハロゲン原子、なかでも特に好ましくは臭素原子で置換されたアルキル基またはアルコキシ基を有する単量体を先にカップリング反応し、その後チオ酢酸にてハロゲン原子を置換、加水分解することで導入可能である。もちろんこれらの方法に限定されるわけではなく、目的により適切な方法が選択できる。

[0082] 逐次重合法、連結法およびマクロイニシエーター法ともに触媒として遷移金属の錯体を用いる必要がある。通常、周期表（１８族長周期型周期表）の３～１０族、なかでも８～１０族に属する遷移金属の錯体が挙がられる。具体的には、公知のＮｉ，Ｐｄ，Ｔｉ，Ｚｒ，Ｖ，Ｃｒ，Ｃｏ，Ｆｅなどの錯体が挙げられる。なかでも、Ｎｉ錯体やＰｄ錯体がより好ましい。また、使用する錯体の配位子としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリｔ－ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス（２－メチルフェニル）ホスフィンなどの単座ホスフィン配位子；ジフェニルホスフィノメタン（ｄｐｐｍ）、１，２－ジフェニルホスフィノエタン（ｄｐｐｅ）、１，３－ジフェニルホスフィノプロパン（ｄｐｐｐ）、１，４－ジフェニルホスフノブタン（ｐｄｄｂ）、１，３－ビス（ジシクロヘキシルホスフィノ）プロパン（ｄｃｐｐ）、１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン（ｄｐｐｆ）、２，２－ジメチル－１，３－ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパンなどの二座ホスフィン配位子；テトラメチルエチレンジアミン、ビピリジン、アセトニトリルなどの含窒素系配位子などが含有されていることが好ましい。

[0083] 錯体の使用量は、逐次重合法、連結法およびマクロイニシエーター法ともに製造するπ電子共役系ブロック共重合体の種類によって異なるが、単量体に対して、０．００１～０．１モルが好ましい。触媒が、多すぎると得られる重合体の分子量低下の原因となり、また経済的にも不利である。一方、少なすぎると、反応速度が遅くなり、安定した生産が困難になる。

[0084] 本発明のπ電子共役系ブロック共重合体は、溶媒の存在下で製造することが好ましい。製造に用いることができる溶媒は、製造するπ電子共役系ブロック共重合体の種類によって使い分ける必要があるが、逐次重合法、連結法およびマクロイニシエーター法ともに一般的に市販されている溶媒を選択することができる。例えば、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、ｔ－ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、ジフェニルエーテルなどのエーテル系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族または脂環式飽和炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化アルキル系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族ハロゲン化アリール系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、水ならびにこれらの混合物などが挙げられる。かかる有機溶媒の使用量としては、製造するπ電子共役系ブロック共重合体の単量体に対して１～１０００重量倍の範囲であることが好ましく、得られる連結体の溶解度や反応液の攪拌効率の観点からは、１０重量倍以上であることが好ましく、反応速度の観点からは１００重量倍以下であることが好ましい。

[0085] 製造するπ電子共役系ブロック共重合体の種類によって重合温度は異なる。逐次重合法、連結法およびマクロイニシエーター法ともに通常－８０℃～２００℃の範囲で実施される。反応系の圧力は特に限定されないが、０．１～１０気圧が好ましい。通常１気圧前後で反応を行なう。また、反応時間は

、製造する重合体ブロックＡと重合体ブロックＢとによって異なるが、通常、２０分～１００時間である。

[0086] 逐次重合法、連結法およびマクロイニシエーター法によって得られるπ電子共役系ブロック共重合体は、例えば、再沈殿、加熱下での溶媒除去、減圧下での溶媒除去、水蒸気による溶媒の除去（スチームストリッピング）などの、π電子共役系ブロック共重合体を溶液から単離する際の通常の操作によって、反応混合液および副生成物などから分離して、取得することができる。得られた粗生成物は、ソックスレー抽出器を用いて一般的に市販されている溶媒を用いて洗浄または抽出することで精製することができる。例えば、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、ｔ－ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、ジフェニルエーテルなどとエーテル系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族または脂環式飽和炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、エチルメチルケトン、ジエチルケトンなどのケトン系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化アルキル系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族ハロゲン化アリール系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、水ならびにこれらの混合物などが挙げられる。

[0087] 上記した本発明のπ電子共役系ブロック共重合体は、末端基として、ハロゲン原子、トリアルキルスズ基、ボロン酸基、ボロン酸エステル基などのカップリング残基、またはそれらの原子もしくは基が脱離した水素原子を有していてもよく、さらにこれらの末端基が臭化ベンゼンなどの芳香族ハロゲン化物や、芳香族ボロン酸化合物などからなる末端封止剤で置換された末端構造であってもよい。

[0088] なお本発明の効果を損なわない限り、上記方法により製造されたπ電子共役系ブロック共重合体に重合体ブロックＡや重合体ブロックＢなどのホモポ

リマーやランダムポリマー成分などが残留していてもよい。残留成分は７０％以下であるのが好ましい。

[0089] 本発明のπ電子共役系ブロック共重合体は、電子受容性材料との組成物とすることにより光電変換素子の光電変換活性層に用いることができる。該組成物を構成する電子受容性材料は、ｎ型半導体特性を示す有機材料であれば特に限定されない。例えば、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボキシリックジアンハイドライド（ＮＴＣＤＡ）、３，４，９，１０－ペリレンテトラカルボキシリックジアンハイドライド（ＰＴＣＤＡ）、Ｎ，Ｎ’－ジオクチル－３，４，９，１０－ナフチルテトラカルボキシジイミド（ＮＴＣＤＩ－Ｃ８Ｈ）、２－（４－ビフェニリル）－５－（４－ｔ－ブチルフェニル）－１，３，４－オキサジアゾールや２，５－ジ（１－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾールなどのオキサゾール誘導体、３－（４－ビフェニリル）－４－フェニル－５－（４－ｔ－ブチルフェニル）－１，２，４－トリアゾールなどのトリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、C_{60}またはC_{70}フラーレン誘導体、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、ポリ－ｐ－フェニレンビニレン系重合体にシアノ基を導入した誘導体（ＣＮ－ＰＰＶ）などが挙げられる。これらはそれぞれ単体で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。これらのなかでも、安定且つキャリア移動度に優れるｎ型半導体という観点からフラーレン誘導体が好ましく用いられる。

[0090] なかでも電子受容性有機半導体として好適に用いられるフラーレン誘導体は、C_{60}、C_{70}、C_{76}、C_{78}、C_{82}、C_{84}、C_{90}、C_{94}を始めとする無置換のものと、［６，６］－フェニルC_{61}ブチリックアシッドメチルエステル（［６，６］－C_{61}－ＰＣＢＭ）、［５，６］－フェニルC_{61}ブチリックアシッドメチルエステル、［６，６］－フェニルC_{61}ブチリックアシッドｎ－ブチルエステル、［６，６］－フェニルC_{61}ブチリックアシッドｉ－ブチルエステル、［６，６］－フェニルC_{61}ブチリックアシッドヘキシルエステル、［６，６］－フェニルC_{61}ブチリックアシッドドデシルエステル、［６，６］－ジフェニルC_{62}ビス（ブチリックアシッドメチルエステル）（［６，

６］－C_{62}－ｂｉｓ－ＰＣＢＭ）、［６，６］－フェニルC_{71}ブチリックアシッドメチルエステル（［６，６］－C_{71}－ＰＣＢＭ）をはじめとする置換誘導体などが挙げられる。

［0091］ 上記フラーレン誘導体を単独あるいはそれらの混合物として用いることができるが、有機溶媒に対する溶解性の観点から、［６，６］－C_{61}－ＰＣＢＭ、［６，６］－C_{62}－ｂｉｓ－ＰＣＢＭ）、［６，６］－C_{71}－ＰＣＢＭが好適に用いられる。

［0092］ 本発明の光電変換素子は、π電子共役系ブロック共重合体および電子受容性材料を含む組成物からなり、当該組成物が有機光電変換層として機能することで発電することができる。

［0093］ 組成物中の電子受容性材料の割合は、π電子共役系ブロック共重合体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。

［0094］ π電子共役系ブロック共重合体および電子受容性材料の混合方法としては特に限定されるものではないが、所望の比率で溶媒に添加した後、加熱、攪拌、超音波照射などの方法を１種または複数種組み合わせて溶媒中に溶解させ、溶液とする方法が挙げられる。

［0095］ その際の溶媒としては、π電子共役系ブロック共重合体、電子受容性材料のそれぞれについて２０℃における溶解度が１ｍｇ／ｍＬ以上の溶媒を用いることが有機薄膜製膜上の観点より好ましい。１ｍｇ／ｍＬ以下の溶解度である場合には、均質な有機薄膜を作製することが困難であり、本発明の組成物を得ることができない。さらに、有機薄膜の膜厚を任意に制御する観点からは、π電子共役系ブロック共重合体、電子受容性材料のそれぞれについて、２０℃における溶解度が３ｍｇ／ｍＬ以上の溶媒を用いることがより好ましい。また、これら溶媒の沸点は、室温から２００℃の範囲にあるものが製膜性および後述する製造プロセスの観点より好ましい。

［0096］ 上記の溶媒としては、テトラヒドロフラン、１，２－ジクロロエタン、シクロヘキサン、クロロホルム、ブロモホルム、ベンゼン、トルエン、ｏ－キ

シレン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン、アニソール、メトキシベンゼン、トリクロロベンゼン、ピリジンなどが挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、２種類以上混合して用いてもよいが、特にπ電子共役系ブロック共重合体および電子受容性材料の溶解度が高いｏ－ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン、クロロホルム、またはこれらの混合物が好ましい。より好ましくはｏ－ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、またはこれらの混合物が用いられる。

[0097] 上記の溶液にはπ電子共役系ブロック共重合体および電子受容性材料以外に沸点が溶媒より高い添加物を含んでもよい。添加物を含有させることによって有機薄膜を製膜する過程において、π電子共役系ブロック共重合体および電子受容性材料の微細且つ連続した相分離構造が形成されるため、光電変換効率に優れる活性層を得ることが可能となる。添加物としては、オクタンジチオール（沸点：２７０℃）、ジブロモオクタン（沸点：２７２℃）、ジヨードオクタン（沸点：３２７℃）などが例示される。

[0098] 本発明の光電変換素子を構成する組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲において、界面活性剤やバインダー樹脂、フィラーなどの他の添加物成分を含んでいてもよい。

[0099] 添加物の添加量は、π電子共役系ブロック共重合体および電子受容性材料が析出せず、均一な溶液を与えるものであれば特に限定されないが、溶媒に対して体積分率で０．１％～２０％であることが好ましい。添加物の添加量が０．１％よりも少ない場合は微細且つ連続した相分離構造が形成されるに十分な効果を得ることができず、２０％よりも多い場合は、溶媒および添加物の乾燥速度が遅くなり、均質な有機薄膜を得ることが困難となる。より好ましくは０．５％～１０％の範囲である。

[0100] 有機光電変換層の膜厚は、通常、１ｎｍ～１μｍであり、好ましくは２ｎｍ～１０００ｎｍであり、より好ましくは５ｎｍ～５００ｎｍであり、さらに好ましくは２０ｎｍ～３００ｎｍである。膜厚が薄すぎると光が十分に吸

収されず、逆に厚すぎるとキャリアが電極へ到達し難くなる。

[0101] π電子共役系ブロック共重合体および電子受容性材料を含有する溶液を基板または支持体へ塗工する場合の方法は特に制限されず、液状の塗工材料を用いる従来から知られている塗工方法のいずれもが採用できる。例えば、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、インクジェット法、エアロゾルジェット法、スピンコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法、スリットダイコーター法、グラビアコーター法、スリットリバースコーター法、マイクログラビア法、コンマコーター法などの塗工方法を採用することができ、塗膜厚さ制御や配向制御など、得ようとする塗膜特性に応じて塗布方法を選択すればよい。

[0102] 有機光電変換層は、さらに必要に応じて熱アニールを行ってもよい。熱アニールは、有機薄膜を製膜した基板を所望の温度で保持して行う。熱アニールは減圧下または不活性ガス雰囲気下で行っても良く、好ましい温度は４０℃～３００℃、より好ましくは７０℃～２００℃である。温度が低いと十分な効果が得られず、温度が高すぎると有機薄膜が酸化および／または分解し、十分な光電変換特性を得ることができない。熱アニール処理は、以下に述べる全ての電極を形成した後に行ってもよい。

[0103] 光電変換素子を形成する基板は、電極や有機光電変換層を形成する際に変化しないものであればよい。例えば、無アルカリガラス、石英ガラスなどの無機材料、アルミニウムなどの金属フィルム、またポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリパラキシレン、エポキシ樹脂やフッ素系樹脂などの有機材料から任意の方法によって作製されたフィルムや板が使用可能である。不透明な基板を用いる場合には、反対の電極（即ち、基板から遠い方の電極）が透明または半透明であることが好ましい。基板の膜厚は特に限定されないが、通常１μｍ～１０ｍｍの範囲である。

[0104] 光起電素子の正極または負極のいずれかに光透過性を有することが好まし

い。電極の光透過性は、有機光電変換層に入射光が到達して起電力が発生する程度であれば、特に限定されるものではない。電極の厚さは光透過性と導電性とを有する範囲であればよく、電極素材によって異なるが２０ｎｍ～３００ｎｍが好ましい。なお、もう一方の電極は導電性があれば必ずしも光透過性は必要ではなく、厚さも特に限定されない。

[0105] 正極または負極としては、リチウム、マグネシウム、カルシウム、スズ、金、白金、銀、銅、クロム、ニッケルなどの金属；透明性を有する電極としてインジウム、スズなどの金属酸化物；インジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）、インジウム亜鉛酸化物（ＩＺＯ）、フッ素ドープ酸化スズ（ＦＴＯ）などの複合金属酸化物が好ましく用いられる。金属をメッシュ状にして透明性を持たせたグリッド電極やポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体などの透明性のある有機導体膜を用いてもよい。正極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法が挙げられる。その他、金属インク、金属ペースト、低融点金属、有機導体インクなどを用いて、塗布法で正極を作製することもできる。

[0106] 負極と有機光電変換層との間にフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化セシウムなどの金属フッ化物、より好ましくはフッ化リチウム、フッ化セシウムを導入することで、取り出し電流を向上させることも可能である。

[0107] 光電変換素子には、必要に応じて正極と有機光電変換層の間に正孔輸送層を設けてもよい。正孔輸送層を形成する材料としては、ｐ型半導体特性を有するものであれば特に限定されないが、ポリチオフェン系重合体、ポリアニリン系重合体、ポリ－ｐ－フェニレンビニレン系重合体、ポリフルオレン系重合体などの導電性高分子；フタロシアニン、銅フタロシアニン、亜鉛フタロシアニンなどのフタロシアニン誘導体やポルフィリン誘導体などのｐ型半導体特性を示す低分子有機化合物；酸化モリブデン、酸化亜鉛、酸化バナジウムなどの金属酸化物が好ましく用いられる。正孔輸送層は１ｎｍから６００ｎｍの厚さが好ましく、より好ましくは２０ｎｍから３００ｎｍである。

[0108] 必要に応じて負極と活性層の間に電子輸送層を設けてもよい。電子輸送層を形成する材料としては、ｎ型半導体特性を有するものであれば特に限定されないが、上述の電子受容性有機材料、例えば、ＮＴＣＤＡ、ＰＴＣＤＡ、ＮＴＣＤＩ－Ｃ８Ｈ、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、フラーレン誘導体、ＣＮＴ、ＣＮ－ＰＰＶなどが好ましく用いられる。電子輸送層は１ｎｍから６００ｎｍの厚さが好ましく、より好ましくは５ｎｍから１００ｎｍである。

[0109] 正極と活性層の間に正孔輸送層を作製する場合、例えば溶媒に可溶な導電性高分子の場合には浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、インクジェット法、エアロゾルジェット法、スピンコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法、スリットダイコーター法、グラビアコーター法、スリットリバースコーター法、マイクログラビア法、コンマコーター法などで塗布することができる。フタロシアニン誘導体やポルフィリン誘導体などの低分子有機材料を使用する場合には、真空蒸着機を用いた蒸着法を適用することが好ましい。電子輸送層についても同様にして作製することができる。

[0110] 光電変換素子は、光電変換機能、光整流機能などを利用した種々の光電変換デバイスへの応用が可能である。例えば、太陽電池などの光電池；光センサ、光スイッチ、フォトトランジスタなどの電子素子；光メモリなどの光記録材などに有用である。

実施例

[0111] 以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0112] 上記した各工程で得られる材料について、また下記の工程で製造される材料について、その物性測定および精製は、以下の如くして行った。

[0113] ＜重量平均分子量・数平均分子量＞

重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）は、いずれもゲル・

パーミエーション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）による測定に基づき、ポリスチレン換算値で求められたものである。ここでは、ＧＰＣ装置として、東ソー株式会社製のＨＬＣ－８３２０（品番）を用い、カラムとして、東ソー株式会社製のＴＳＫｇｅｌ　Ｍｕｌｔｉｐｏｒｅ　ＨＺの２本を直列に繋いだものを用いた。

[0114] ＜重合体の精製＞

重合体の精製には分取用のＧＰＣカラムを用いて精製を行なった。用いた装置は、日本分析工業株式会社製のＲｅｃｙｃｌｉｎｇ　Ｐｒｅｐａｒａｔｉｖｅ　ＨＰＬＣ　ＬＣ－９０８を用いた。なお、カラムの種類は、日本分析工業株式会社製のスチレン系ポリマーカラム　２Ｈ－４０および２．５Ｈ－４０を２本直列に接続したものである。また、溶出溶媒はクロロホルムを用いた。

[0115] ＜溶媒（ＴＨＦ）の精製＞

溶媒は、和光純薬工業株式会社製の脱水テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）（安定剤不含）を、金属ナトリウム存在下蒸留精製を行なった後、和光純薬工業株式会社製のモレキュラーシーブス５Ａに一日以上接触させることで、精製を行った。

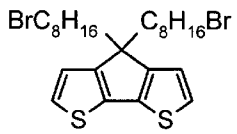
[0116] ＜^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定＞

^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定には日本電子株式会社製ＪＥＯＬＪＮＭ－ＥＸ２７０ＦＴ－ＮＭＲ装置を用いた。なお、本明細書中、特に記載がなければ^{1}Ｈ－ＮＭＲは２７０ＭＨｚ、溶媒はクロロホルム（ＣＤＣｌ$_{3}$）で室温下で測定したものである。

[0117] ［合成例１］

下記化学式（ｉ）に示す単量体を合成した。

[化42]



・・・（ｉ）

[0118] 窒素雰囲気下、１００ｍＬ三口フラスコにシクロペンタ［２，１－ｂ：３，４－ｂ’］ジチオフェン（０．３６ｇ，２．０ｍｍｏｌ）とテトラヒドロフラン（３０ｍＬ）とを加え０℃以下に冷却した。そこへ、１．６Ｍのｎ－ブチルリチウムヘキサン溶液（１．３８ｍＬ，２．２ｍｍｏｌ）をゆっくりと滴下し、室温まで昇温した後に１時間攪拌した。再び０℃以下まで冷却し、８－ブロモ－１－ヨードーオクタン（０．６４ｇ，２．０ｍｍｏｌ）を加えた後に１時間攪拌した。その後、再度１．６Ｍのｎ－ブチルリチウムヘキサン溶液（１．３８ｍＬ，２．２ｍｍｏｌ）をゆっくりと滴下し、室温まで昇温した後に１時間攪拌した。再び０℃以下まで冷却し、８－ブロモ－１－ヨードーオクタン（０．６４ｇ，２．０ｍｍｏｌ）を加えた後に１時間攪拌した。反応終了後、飽和食塩水（１００ｍＬ）に注ぎ、酢酸エチル（３０ｍＬ×３）で抽出し、水（３０ｍＬ×３）で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後に減圧下で溶媒を留去することで得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）で精製することにより黄白色固体として前記化学式（ｉ）で表される４，４－ビス（８－ブロモオクチル）シクロペンタ［２，１－ｂ：３，４－ｂ’］ジチオフェン（０．８８ｇ，７８％）を得た。

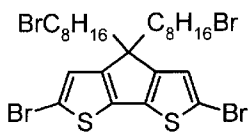
^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝７．１２（ｄ、Ｊ＝４．９Ｈｚ、２Ｈ）、７．０７（ｄ、Ｊ＝４．９Ｈｚ、２Ｈ）、３．１５（ｔ、Ｊ＝７．０Ｈｚ、４Ｈ）、２．３３－２．１０（ｍ、４Ｈ）、１．５２－１．４１（ｍ、１２Ｈ）、１．３８－１．０９（ｍ、１６Ｈ）

ＭＳ（ＧＣ－ＭＳ）ｍ／ｚ＝５６０（Ｍ＋）

[0119] ［合成例２］

下記化学式（ｉｉ）に示す単量体を合成した。

[化43]



・・・（ｉｉ）

[0120] 窒素雰囲気下、１００ｍＬ三口フラスコに式（ｉ）で表される化合物（０．６２ｇ，１．１ｍｍｏｌ）とテトラヒドロフラン（１３ｍＬ）とを加え０℃以下に冷却した。そこへ、Ｎ－ブロモスクシンイミド（０．３９ｇ，２．２ｍｍｏｌ）をゆっくりと添加し、０℃以下で１時間撹拌した後に室温まで昇温した。反応終了後、飽和食塩水（１００ｍＬ）に注ぎ、ヘキサン（３０ｍＬ×３）で抽出し、水（３０ｍＬ×３）で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後に減圧下で溶媒を留去することで得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）で精製することにより黄色固体として前記化学式（ii）で表される２，６－ジブロモ－４，４－ビス（８－ブロモオクチル）シクロペンタ［２，１－ｂ：３，４－ｂ’］ジチオフェン（０．７０ｇ，８８％）を得た。

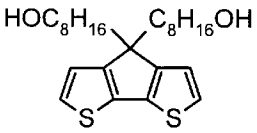
^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝６．９４（ｓ、２Ｈ）、３．１５（ｔ、Ｊ＝７．０Ｈｚ、４Ｈ）、２．３５－２．１２（ｍ、４Ｈ）、１．５４－１．４０（ｍ、１２Ｈ）、１．３７－１．０６（ｍ、１６Ｈ）

ＭＳ（ＧＣ－ＭＳ）ｍ／ｚ＝７１８（Ｍ＋）

[0121] ［合成例３］

下記化学式（iii）に示す単量体を合成した。

[化44]



・・・ (iii)

[0122] 窒素雰囲気下、１００ｍＬ三口フラスコにシクロペンタ［２，１－ｂ：３，４－ｂ’］ジチオフェン（０．３６ｇ，２．０ｍｍｏｌ）とテトラヒドロフラン（３０ｍＬ）を加え０℃以下に冷却した。そこへ、１．６Ｍのｎ－ブチルリチウムヘキサン溶液（１．３８ｍＬ，２．２ｍｍｏｌ）をゆっくりと滴下し、室温まで昇温した後に１時間撹拌した。再び０℃以下まで冷却し、８－ブロモ－オクタン－１－オール（０．４２ｇ，２．０ｍｍｏｌ）を加えた後に１時間撹拌した。その後、再度１．６Ｍのｎ－ブチルリチウムヘキサ

ン溶液（１．３８ｍＬ，２．２ｍｍｏｌ）をゆっくりと滴下し、室温まで昇温した後に１時間攪拌した。再び０℃以下まで冷却し、８－ブロモ－オクタン－１－オール（０．４２ｇ，２．０ｍｍｏｌ）を加えた後に１時間攪拌した。反応終了後、飽和食塩水（１００ｍＬ）に注ぎ、酢酸エチル（３０ｍＬ×３）で抽出し、水（３０ｍＬ×３）で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後に減圧下で溶媒を留去することで得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）で精製することにより黄白色固体として前記化学式（iii）で表される４，４－ビス（８－ヒドロキシオクチル）シクロペンタ［２，１－ｂ：３，４－ｂ’］ジチオフェン（０．６８ｇ，７８％）を得た。

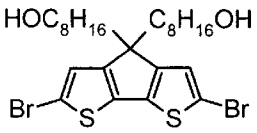
^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝７．１２（ｄ、Ｊ＝４．９Ｈｚ、２Ｈ）、７．０７（ｄ、Ｊ＝４．９Ｈｚ、２Ｈ）、２．９５（ｔ、Ｊ＝７．０Ｈｚ、４Ｈ）、２．３５－２．１２（ｍ、４Ｈ）、１．５４－１．４１（ｍ、１２Ｈ）、１．３７－１．０８（ｍ、１６Ｈ）

ＭＳ（ＧＣ－ＭＳ）ｍ／ｚ＝４３４（Ｍ＋）

[0123] ［合成例４］

下記化学式（iv）に示す重合前駆体を合成した。

[化45]



・・・ (iv)

[0124] 窒素雰囲気下、１００ｍＬ三口フラスコに前記化学式（iii）で表される化合物（０．６０ｇ，１．３８ｍｍｏｌ）とテトラヒドロフラン（１３ｍＬ）とを加え０℃以下に冷却した。そこへ、Ｎ－ブロモスクシンイミド（０．４９ｇ，２．７６ｍｍｏｌ）をゆっくりと添加し、０℃以下で１時間攪拌した後に室温まで昇温した。反応終了後、飽和食塩水（１００ｍＬ）に注ぎ、ヘキサン（３０ｍＬ×３）で抽出し、水（３０ｍＬ×３）で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した後に減圧下で溶媒を留去することで得られた粗

生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）で精製することにより黄色固体として前記化学式（iv）で表される２，６－ジブロモ－４，４－ビス（８－ヒドロキシオクチル）シクロペンタ［２，１－ｂ：３，４－ｂ’］ジチオフェン（０．６６ｇ，８１％）を得た。

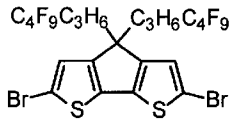
^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝６．９４（ｓ、２Ｈ）、２．９５（ｔ、Ｊ＝７．０Ｈｚ、４Ｈ）、２．３５－２．１２（ｍ、４Ｈ）、１．５４－１．４１（ｍ、１２Ｈ）、１．３７－１．０８（ｍ、１６Ｈ）

ＭＳ（ＧＣ－ＭＳ）ｍ／ｚ＝５９２（Ｍ＋）

[0125] ［合成例５］

下記化学式（ｖ）に示す単量体を合成した。

[化46]



・・・（ｖ）

[0126] シクロペンタ［２，１－ｂ：３，４－ｂ’］ジチオフェン（０．３６ｇ，２．０ｍｍｏｌ）を出発原料として、８－ブロモ－１－ヨードーオクタンの代わりに１－ヨードー４，４，５，５，６，６，７，７，７－ノナフルオロヘプタン（０．６４ｇ，２．０ｍｍｏｌ）を使用した以外は合成例１および２と同様にして、前記化学式（ｖ）で示される２，６－ジブロモ－４，４－ビス（４，４，５，５，６，６，７，７，７－ノナフルオロヘプチル）シクロペンタ［２，１－ｂ：３，４－ｂ’］ジチオフェン０．９９ｇ（７７％）を得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝６．９４（ｓ、２Ｈ）、１．９６－１．８０（ｍ、８Ｈ）、１．５４－１．５１（ｍ、４Ｈ）、１．２７－１．１５（ｍ、４Ｈ）

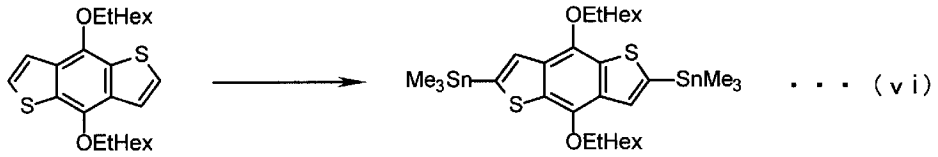
ＭＳ（ＧＣ－ＭＳ）ｍ／ｚ＝９２８．３４（Ｍ＋）

[0127] ［合成例６］

下記化学式（vi）で示される２，６－ビス（トリメチルチン）－４，８－ビス（エチルヘキシルオキシ）ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオ

フェンは、Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１３１，７７９２（２００９）に記載されている方法により、４，８－ビス（２－エチルヘキシルオキシ）ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェンから合成した。なお、以下の化学式および反応式中、Ｍｅ＝メチル、ＥｔＨｅｘ＝２－エチルヘキシルを示す。

[0128] [化47]

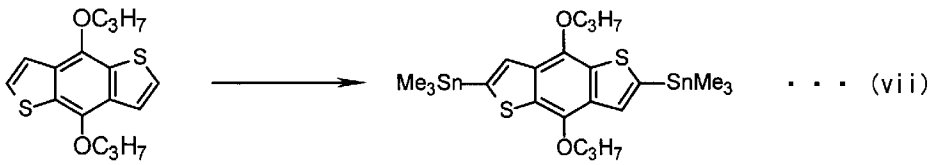


^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝７．５１（ｓ、２Ｈ）、４．１９（ｄ、Ｊ＝５．０Ｈｚ、４Ｈ）、１．５８－１．５３（ｍ、４Ｈ）、１．８２－１．３０（ｍ、１８Ｈ）、１．１０－０．８８（ｍ、１８Ｈ）、０．４３（ｓ、１８Ｈ）

[0129] ［合成例７］

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

[0130] [化48]



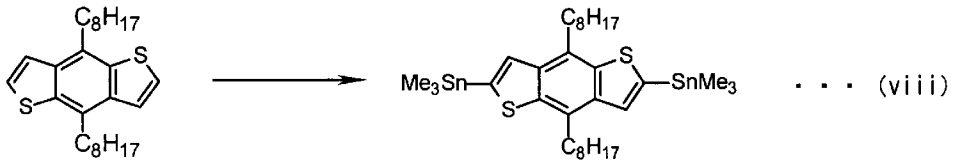
^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝７．５１（ｓ、２Ｈ）、４．２７（ｔ、Ｊ＝３．５Ｈｚ、４Ｈ）、１．９５－１．８８（ｍ、４Ｈ）、１．３６（ｔ、Ｊ＝４．２Ｈｚ、６Ｈ）、０．５０－０．３４（ｓ、１８Ｈ）

[0131] ［合成例８］

下記化学式（ｖｉｉｉ）で示される２，６－ビス（トリメチルチン）－４，８

ージオクチルベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェンは、Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１３１，７７９２（２００９）に記載されている方法により、４，８－ジオクチルベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェンから合成した。

[0132] [化49]



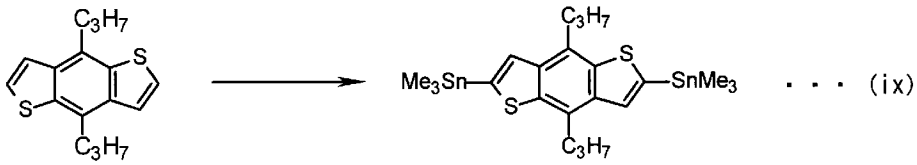
・・・(viii)

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝７．５０（ｓ、２Ｈ）、３．２１（ｔ、Ｊ＝８．０Ｈｚ、４Ｈ）、１．５４－１．２１（ｍ、２０Ｈ）、０．８９（ｔ、Ｊ＝７．０Ｈｚ、６Ｈ）、０．４６（ｓ、１８Ｈ）

[0133] ［合成例９］

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

[0134] [化50]



・・・(ix)

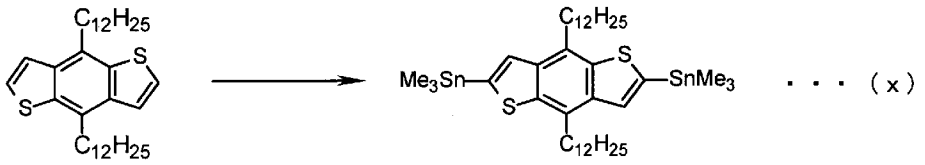
^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝７．５０（ｓ、２Ｈ）、３．２０（ｔ、Ｊ＝４．３Ｈｚ、４Ｈ）、１．８９－１．８５（ｍ、４Ｈ）、１．０６（ｔ、Ｊ＝４．０Ｈｚ、６Ｈ）、０．４５（ｓ、１８Ｈ）

[0135] ［合成例１０］

下記化学式（ｘ）で示される２，６－ビス（トリメチルチン）－４，８－ジドデシルベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェンは、Ｊ．Ａｍ

．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１３１，７７９２（２００９）に記載されている方法と同様にして、４，８－ジドデシルベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェンから合成した。

[0136] [化51]



・・・（ｘ）

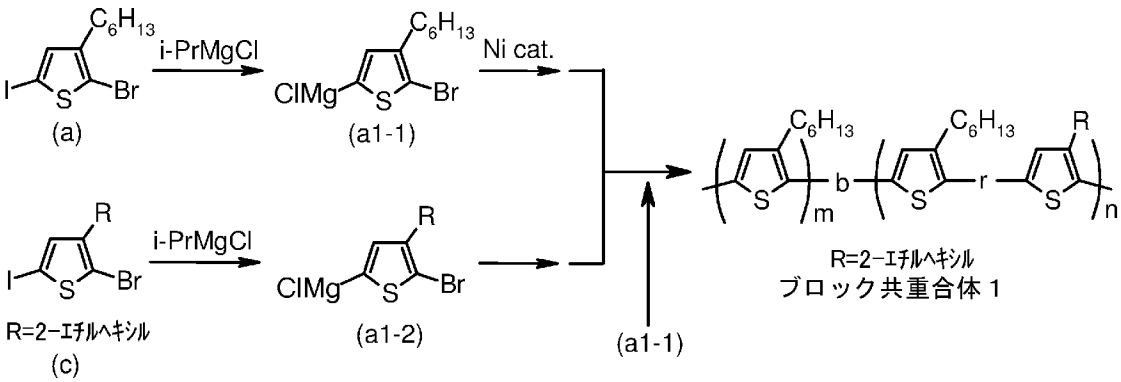
^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝７．４９（ｓ、２Ｈ）、３．２０（ｔ、Ｊ＝８．０Ｈｚ、４Ｈ）、１．８３（ｍ、４Ｈ）、１．５４－１．２２（ｍ、３６Ｈ）、０．８８（ｔ、Ｊ＝７．０Ｈｚ、６Ｈ）、０．４５（ｓ、１８Ｈ）

[0137] その他のモノマーの合成方法については、例えば、ＪＡＣＳ，１３０，７８１２（２００８）、Ｃｈｅｍ．Ｃｏｍ．，２０，２３１４（２００４）、ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，３２，４２３２（１９９９）、ＵＳ６９６０６４３　Ｂ２、ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，３６，６１（２００３）、ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，４４，７１９（２０１１）、Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｉｃｓ，３０，３２３３（２０１１）などに記載されている。

[0138] ［実施例１］

下記反応式に従いブロック共重合体１の合成を行った。なお、以下の実施例におけるブロック共重合体の構造式または反応式中で、「－ｂ－」はブロック共重合、「－ｒ－」はランダム共重合を表す。

[化52]



[0139] 充分に乾燥させアルゴン置換したナスフラスコＡに、脱水および過酸化物除去処理を行なったＴＨＦ（１８ｍＬ）と、重合体ブロックＡを構成する単量体である２－ブロモ－５－ヨード－３－ヘキシルチオフェン（１．３４ｇ，３．６ｍｍｏｌ）と、ｉ－プロピルマグネシウムクロリド（ｉ－ＰｒＭｇＣｌ）の２．０M溶液（１．８ｍＬ）とを加えて、０℃で３０分攪拌し、化学式（ａ１－１）で示す有機マグネシウム化合物の溶液を合成した。乾燥させアルゴン置換した別のナスフラスコＢで、脱水および過酸化物除去処理を行なったＴＨＦ（７ｍＬ）と、重合体ブロックＢを構成する単量体の一つである２－ブロモ－５－ヨード－３－（２－エチルヘキシル）チオフェン（０．５６ｇ，１．４ｍｍｏｌ）と、ｉ－プロピルマグネシウムクロリドの２．０M溶液（０．７ｍＬ）とを加えて、０℃で３０分攪拌し、化学式（ａ１－２）で示す有機マグネシウム化合物の溶液を合成した。

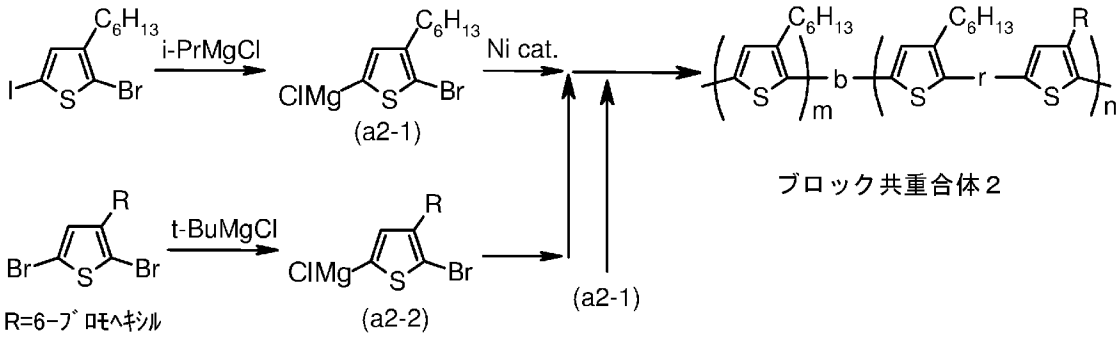
[0140] 乾燥させアルゴン置換したナスフラスコＣに、脱水および過酸化物除去処理を行なったＴＨＦ（２５ｍＬ）と、$NiCl_2$（ｄｐｐｐ）（２７ｍｇ，０．０５ｍｍｏｌ）とを加えて３５℃に加熱した後、先に調製した有機マグネシウム化合物溶液（ａ１－１）の７０％を添加し、３５℃で１．５時間加熱攪拌した。次いで、有機マグネシウム化合物溶液（ａ１－２）を添加した後、残りの有機マグネシウム化合物溶液（ａ１－１）を４時間かけて滴下した。滴下終了後、ｔ－ブチルマグネシウムクロリドの１．０Ｍ　ＴＨＦ溶液（２ｍＬ）を加え３５℃にて１時間攪拌し、次いで５M塩酸（３０ｍＬ）を加えて室温で１時間攪拌した。この反応液をクロロホルム（４５０ｍＬ）で抽出し、有機層を重曹水（１００ｍＬ）、蒸留水（１００ｍＬ）の順で洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮乾固した。得られた黒紫色の固体を、クロロホルム（３０ｍＬ）に溶かし、メタノール（３００ｍＬ）にて再沈した。析出した固体を分取用ＧＰＣカラムを用いて精製することによりブロック共重合体１（０．６８５ｇ，７９％）を得た。得られたブロック共重合体１の重量平均分子量（Ｍｗ）は２３，２００、数平均分子量（Ｍｎ）は２０，５００、多分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．１３であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝６．９７（ｓ、１Ｈ）、６．９４（ｓ、０．１Ｈ）、２．８０（ｍ、２．２Ｈ）、１．７０－１．２５（ｍ、１０．１Ｈ）、０．９４－０．８９（ｍ、３．３Ｈ）

[0141] ［実施例２］

下記反応式に従いブロック共重合体２の合成を行った。

［化53］



[0142] 充分に乾燥させアルゴン置換したナスフラスコＡに、脱水および過酸化物除去処理を行なったＴＨＦ（２１ｍＬ）と、重合体ブロックＡを構成する単量体である２－ブロモ－５－ヨード－３－ヘキシルチオフェン（１．５３ｇ，４．１ｍｍｏｌ）と、ｉ－プロピルマグネシウムクロリドの２．０Ｍ溶液（２．１ｍＬ）とを加えて、０℃で３０分攪拌し化学式（ａ２－１）で示す有機マグネシウム化合物の溶液を合成した。別の充分に乾燥させアルゴン置換したナスフラスコＢで、脱水および過酸化物除去処理を行なったＴＨＦ（４ｍＬ）と、重合体ブロックＢを構成する単量体の一つとして２，５－ジブロモ－３－（６－ブロモヘキシル）チオフェン（０．３６ｇ，０．９ｍｍｏｌ）と、ｔ－ブチルマグネシウムクロリドの１．０Ｍ溶液（０．９ｍＬ）とを加えて、６０℃で２時間攪拌し、化学式（ａ２－２）で示す有機マグネシウム化合物の溶液を合成した。

[0143] 乾燥させアルゴン置換したナスフラスコＣに、脱水および過酸化物除去処理を行なったＴＨＦ２５ｍＬと、ＮｉＣｌ$_2$（ｄｐｐｐ）（２７ｍｇ，０．０５ｍｍｏｌ）とを加えて３５℃に加熱した後、先に調製した有機マグネシウム化合物溶液（ａ２－１）の７０％を添加し、３５℃で１．５時間加熱攪拌

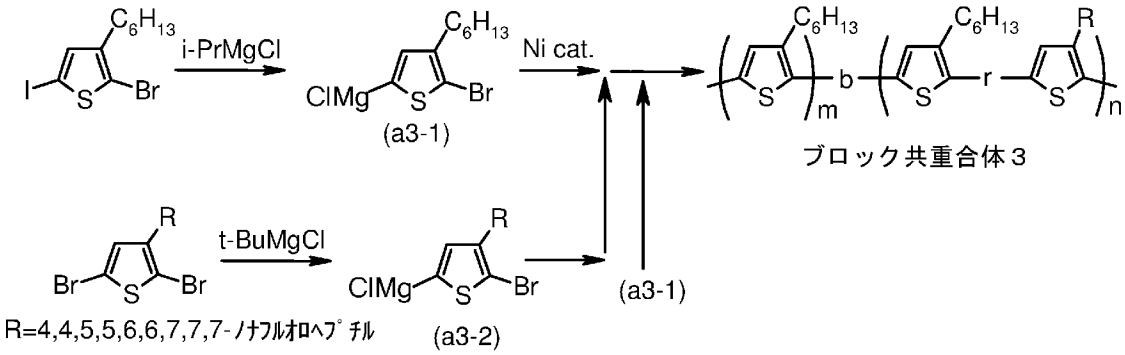
した。次いで、残りの有機マグネシウム化合物溶液（ａ２－１）および有機マグネシウム化合物溶液（ａ２－２）を添加し、３５℃で２時間反応させた。反応終了後、ｔ－ブチルマグネシウムクロリドの１．０Ｍ　ＴＨＦ溶液（２ｍＬ）を加え３５℃にて１時間攪拌し、次いで５Ｍ塩酸（３０ｍＬ）を加えて室温で１時間攪拌した。この反応液をクロロホルム（４５０ｍＬ）で抽出し、有機層を重曹水（１００ｍＬ）、蒸留水（１００ｍＬ）の順で洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮乾固した。得られた黒紫色の固体を、クロロホルム（３０ｍＬ）に溶かし、メタノール（３００ｍＬ）にて再沈した。析出した固体を分取用ＧＰＣカラムを用いて精製することによりブロック共重合体２（０．７５ｇ，８３％）を得た。得られたブロック共重合体２の重量平均分子量は２７，４００、数平均分子量は２５，３７０、多分散度は１．０８であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝６．９７（ｓ、１Ｈ）、３．４１（ｔ、Ｊ＝６．８Ｈｚ、０．２Ｈ）、２．８０（ｔ、Ｊ＝８．０Ｈｚ、２Ｈ）、１．８９－１．２７（ｍ、９．８Ｈ）、０．９１（ｔ、Ｊ＝６．８Ｈｚ、２．７Ｈ）

[0144] ［実施例３］

下記反応式に従いブロック共重合体３の合成を行った。

［化54］



[0145] 重合体ブロックＡを構成する単量体の一つとして２－ブロモ－５－ヨード－３－ヘキシルチオフェン（１．３４ｇ，３．６ｍｍｏｌ）を、重合体ブロックＢを構成する単量体の一つとして２，５－ジブロモ－３－（４，４，５，５，６，６，７，７，７－ノナフルオロヘプチル）チオフェン（０．３９

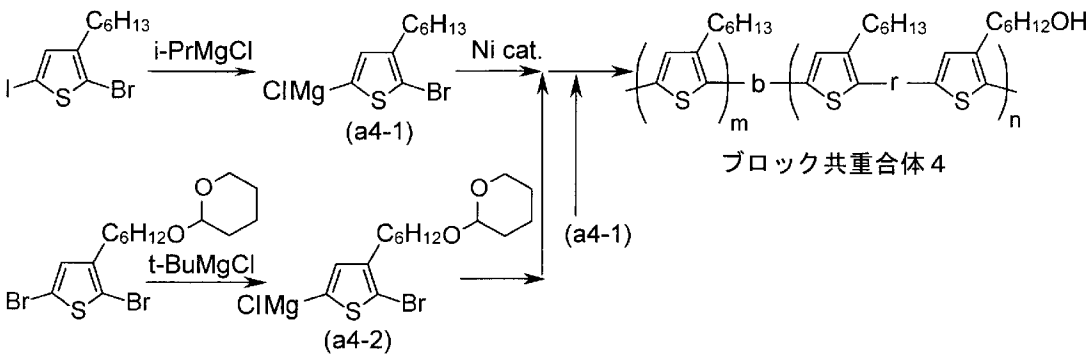
ｇ，０．８ｍｍｏｌ）を用いた以外は実施例２と同様の方法で合成を行い、ブロック共重合体３（０．７２ｇ，８２％）を得た。得られたブロック共重合体３の重量平均分子量は２３，４００、数平均分子量は２０，８００、多分散度は１．１３であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝６．９７（ｓ、１Ｈ）、２．８０（ｔ、Ｊ＝８．０Ｈｚ、２Ｈ）、１．７３－１．３４（ｍ、９．４Ｈ）、０．９１（ｔ、Ｊ＝６．８Ｈｚ、２．７Ｈ）

[0146] ［実施例４］

下記反応式に従いブロック共重合体４の合成を行った。

[化55]



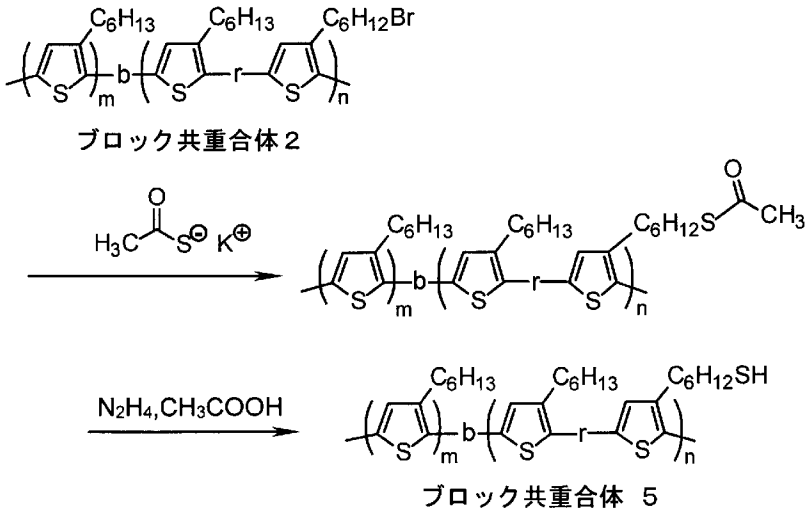
[0147] 重合体ブロックＡを構成する単量体の一つとして２－ブロモ－５－ヨード－３－ヘキシルチオフェン（１．３４ｇ，３．６ｍｍｏｌ）を、重合体ブロックＢを構成する単量体の一つとして２，５－ジブロモ－３－［６－（２－テトラヒドロピラニル）オキシヘキシル）チオフェン（０．４３ｇ，１．０ｍｍｏｌ）を用いた以外は実施例２と同様の方法で合成を行い、ブロック共重合体４（０．６５ｇ，８３％）を得た（なお、ＯＨ保護基（テトラヒドロピラニルオキシ基）は、５Ｍの塩酸による処理の段階で除去された）。得られたブロック共重合体４の重量平均分子量は２３，４００、数平均分子量は２０，８００、多分散度は１．１３であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝６．９７（ｓ、１Ｈ）、３．６５（ｔ、Ｊ＝５．０Ｈｚ、０．２Ｈ）、２．８０（ｔ、Ｊ＝８．０Ｈｚ、２Ｈ）、１．７１－１．３４（ｍ、９．８Ｈ）、０．９１（ｔ、Ｊ＝６．８Ｈｚ、２．７Ｈ）

[0148] [実施例５]

下記反応式に従いブロック共重合体５の合成を行った。

[化56]



[0149] 充分に乾燥させ、窒素置換したガラス製ナスフラスコにブロック共重合体２（０．７２ｇ，３．９８ｍｍｏｌ（Ｂｒ基換算モル：０．８０ｍｍｏｌ））と、ＴＨＦ（安定剤不含、３０ｍＬ）と、チオ酢酸カリウム（０．１４ｇ，１．２２ｍｍｏｌ）とを加えて、６５℃で１０時間加熱した。１０時間後、反応液を冷却し、この反応液に蒸留水（１５０ｍＬ）を加え、さらにクロロホルム（１００ｍＬ）を加えて抽出した。有機層を濃縮乾固し、得られた固体をクロロホルム（５０ｍＬ）に溶解させ、メタノール（７００ｍＬ）にて再沈した。析出した固体を乾燥し、ブロック共重合体５の前駆体（０．６９ｇ、９６％）を得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝６．９７（ｓ、１Ｈ）、３．７７－３．７２（ｍ、２．２Ｈ）、２．３１（ｓ、０．２Ｈ）、１．７１－１．３０（ｍ、９．８Ｈ）、０．９１（ｔ、Ｊ＝６．８Ｈｚ、２．７Ｈ）

[0150] 続いて、充分に乾燥させ、アルゴン置換したガラス製ナスフラスコにブロック共重合体５の前駆体（０．６９ｇ，３．８２ｍｍｏｌ（硫黄原子換算モル：０．７６ｍｍｏｌ））と、ジメチルホルムアミド（２８ｍＬ）と、ＴＨＦ（安定剤不含、１４０ｍＬ）とを加えて溶解させ、さらにヒドラジン・酢

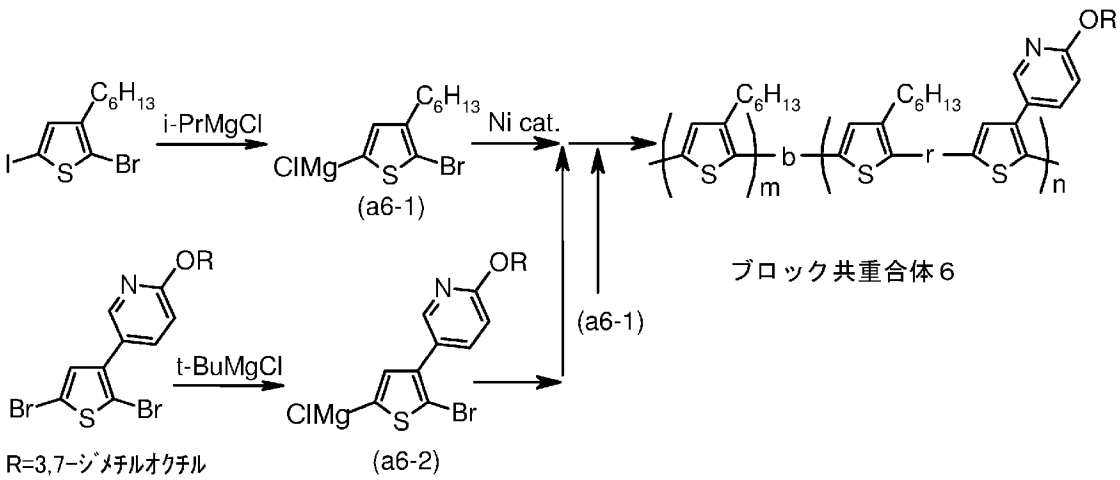
酸錯体（０．５６ｇ，６．５ｍｍｏｌ）を加えて４０℃で６時間攪拌し、トリフルオロ酢酸２ｇを加えて反応を停止した。この反応液に蒸留水（１５０ｍＬ）を加え、クロロホルム（２００ｍＬ）で抽出した。得られた有機層を濃縮、乾燥することで、ブロック共重合体５（０．６６ｇ、ｑｕａｎｔ．）を得た。得られたブロック共重合体５の重量平均分子量は２７，１００、数平均分子量は２２，３００、多分散度は１．２２であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝６．９７（ｓ、１Ｈ）、２．８０（ｔ、Ｊ＝８．０Ｈｚ、２Ｈ）、１．７１－１．３０（ｍ、１０Ｈ）、０．９１（ｔ、Ｊ＝６．８Ｈｚ、２．７Ｈ）

[0151] ［実施例６］

下記反応式に従いブロック共重合体６の合成を行った。

[化57]



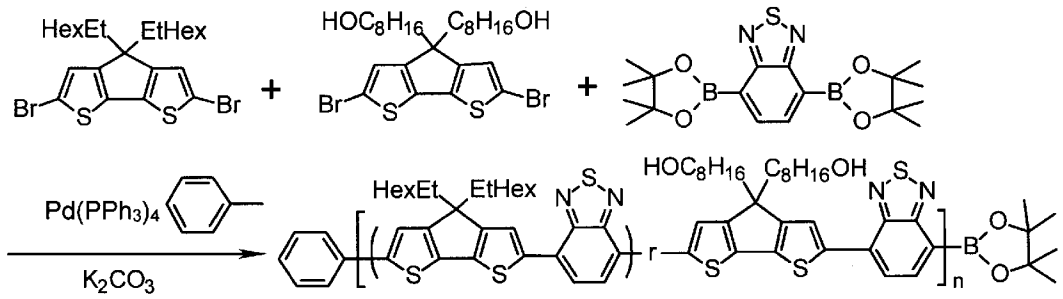
[0152] 重合体ブロックＡを構成する単量体の一つとして２－ブロモ－５－ヨード－３－ヘキシルチオフェン（１．３４ｇ，３．６ｍｍｏｌ）を、重合体ブロックＢを構成する単量体の一つとして２，５－ジブロモ－３－［２－（３，７－ジメチルオクチルオキシ）ピリジン－５－イル］チオフェン（０．４８ｇ，１．０　ｍｍｏｌ）を用いた以外は実施例２と同様の方法で合成を行い、ブロック共重合体６（０．７５ｇ、８２％）を得た。得られたブロック共重合体６の重量平均分子量は２２，２００、数平均分子量は１８，５００、多分散度は１．２０であった。

^{1}H－NMR：δ＝8．4（m、0．1H）、7．78（m、0．1H）、7．27（s、0．1H）、6．97（s、1H）、6．77（m、0．1H）、3．96（t、J＝5．0MHz、0．2H）、2．80（t、J＝8．0Hz、2H）、1．71－1．30（m、10H）、0．94－0．89（m、3．6H）

[0153] ［重合例1］

下記反応式に従い重合体ブロックB1の合成を行った。

[化58]



重合体ブロックB1

[0154] 窒素雰囲気下、100mL三口フラスコに重合体ブロックB1を構成する複数の単量体として2，6－ジブロモ－4，4’－ビス（2－エチルヘキシル）－シクロペンタ［2，1－b：3，4－b’］ジチオフェン（0．75g，1．34mmol）と、2，6－ジブロモ－4，4’－ビス（8－ヒドロキシオクチル）－シクロペンタ［2，1－b：3，4－b’］ジチオフェン（0．79g，1．34mmol）と、4，7－ビス（3，3，4，4－テトラメチル－2，5，1－ジオキサボロラン－1－イル）ベンゾ［c］［1，2，5］チアジアゾール（1．04g，2．68mmol）とを加え、さらにトルエン（50mL）、2M炭酸カリウム水溶液（25mL，50mmol）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）（61．9mg，53．5μmol）、aliquat336（2mg，4．95μmol）加えて、80℃で2時間攪拌した。その後、末端封止剤としてフェニルボロン酸ピナコールエステル（273mg，1．34mmol）を加え、80℃で18時間攪拌した。反応終了後、反応溶液をメタノール（50

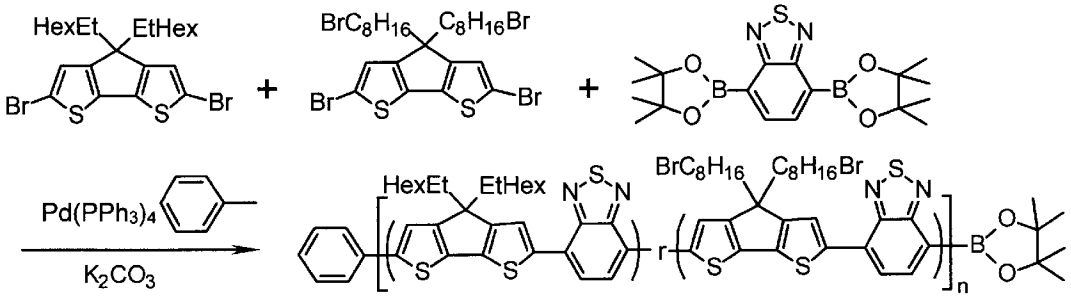
０ｍＬ）に注ぎ、析出した固体を濾取した。得られた固体を水（１００ｍＬ）、メタノール（１００ｍＬ）で洗浄し、減圧乾燥することで粗生成物を得た。粗生成物を、ソックスレー抽出機を用いてアセトン（２００ｍＬ）、ヘキサン（２００ｍＬ）で洗浄した後に、クロロホルム（２００ｍＬ）で抽出した。有機層を濃縮乾固し、得られた固体をクロロホルム（３０ｍＬ）に溶解させ、メタノール（３００ｍＬ）にて再沈した。析出した固体を減圧乾燥することで黒紫色の固体として重合体ブロックＢ１を得た（０．９３ｇ，６３％）。得られた重合体ブロックＢ１の重量平均分子量は２８，９００、数平均分子量は１３，１００、多分散度は２．２１であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$），δ（ｐｐｍ）：δ＝７．８９－６．９３（ｍ、８Ｈ）、３．０２－２．８８（ｍ、４Ｈ）、２．３６－２．１１（ｍ、８Ｈ）、１．６０－１．３２（ｍ、３６Ｈ）、１．１８－０．８２（ｍ、１８Ｈ）

[0155] ［重合例２］

下記反応式に従い重合体ブロックＢ２の合成を行った。

[化59]



重合体ブロックＢ２

[0156] 重合体ブロックＢ２を構成する複数の単量体として２，６－ジブロモ－４，４’－ビス（２－エチルヘキシル）－シクロペンタ［２，１－ｂ：３，４－ｂ’］ジチオフェン（０．７５ｇ，１．３４ｍｍｏｌ）と、２，６－ジブロモ－４，４’－ビス（８－ブロモオクチル）－シクロペンタ［２，１－ｂ：３，４－ｂ’］ジチオフェン（０．９６ｇ，１．３４ｍｍｏｌ）と、４，７－ビス（３，３，４，４－テトラメチル－２，５，１－ジオキサボロラン

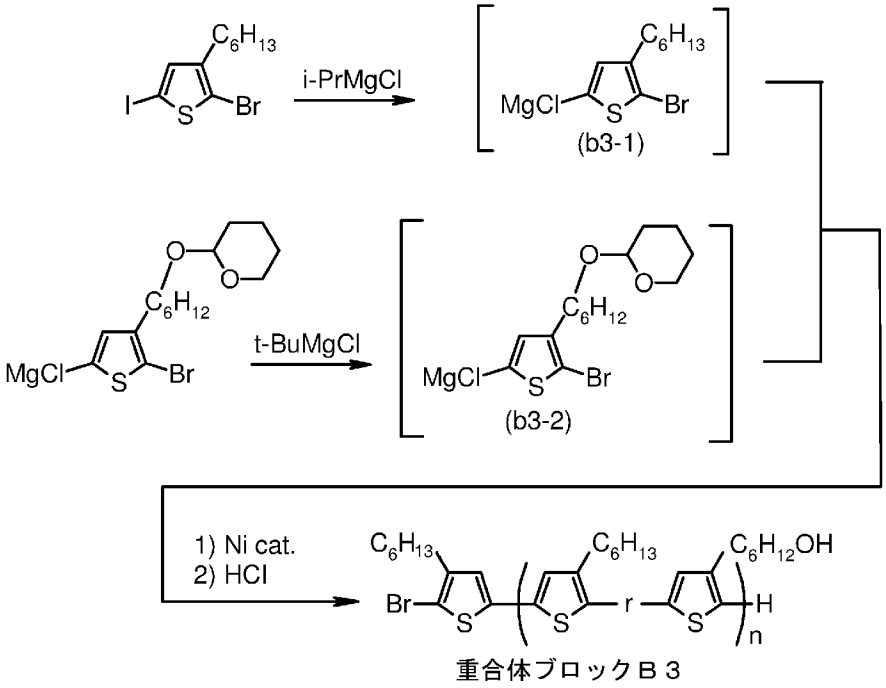
－１－イル）ベンゾ［ｃ］［１，２，５］チアジアゾール（１．０４ｇ、２．６８ｍｍｏｌ）とを用いた以外は重合例１と同様の方法で合成を行い、重合体ブロックＢ２を得た（１．３８ｇ，８４％）。得られた重合体ブロックＢ２の重量平均分子量は３０，０００、数平均分子量は１３，９００、多分散度は２．１６であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝７．９０－６．８８（ｍ、８Ｈ）、３．１９－２．９９（ｍ、４Ｈ）、２．３２－２．０７（ｍ、８Ｈ）、１．６２－１．３４（ｍ、３６Ｈ）、１．２１－０．８９（ｍ、１８Ｈ）

[0157] ［重合例３］

下記反応式に従い重合体ブロックＢ３の合成を行った。

[化60]



[0158] 充分に乾燥させアルゴン置換したナスフラスコＡに、脱水および過酸化物除去処理を行なったＴＨＦ２０ｍＬと、２－ブロモ－５－ヨード－３－ヘキシルチオフェン（１．３１ｇ，３．５ｍｍｏｌ）と、ｉ－プロピルマグネシウムクロリドの２．０Ｍ溶液（１．７５ｍＬ）とを加えて、０℃で３０分攪

拌し、有機マグネシウム化合物溶液（ｂ３－１）を合成した。乾燥させアルゴン置換した別のナスフラスコＢで、脱水および過酸化物除去処理を行なったＴＨＦ（７．５ｍＬ）と２、５－ジブロモ－３－（６－テトラヒドロピラニルオキシ）ヘキシルチオフェン（０．６４ｇ，１．５ｍｍｏｌ）とｔ－ブチルマグネシウムクロリド１．０Ｍ溶液（１．５ｍＬ）とを６０℃で２時間反応させ、有機マグネシウム化合物溶液（ｂ３－２）を合成した。

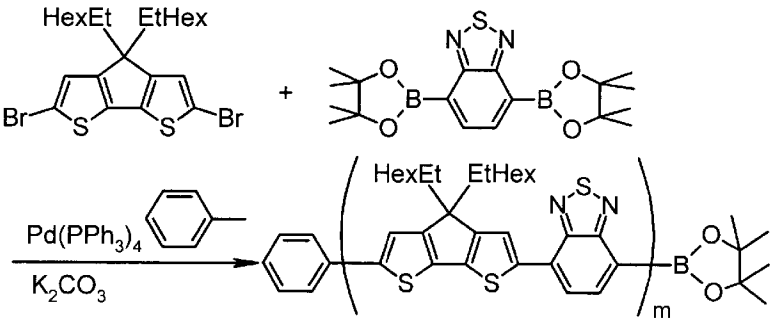
[0159] 乾燥させアルゴン置換したナスフラスコＣに、脱水および過酸化物除去処理を行なったＴＨＦ（２５ｍＬ）と$NiCl_2$（ｄｐｐｐ）（２７ｍｇ，０．０５ｍｍｏｌ）とを加えて３５℃に加熱した後、有機マグネシウム化合物溶液（ｂ３－１）、有機マグネシウム化合物溶液（ｂ３－２）の順に添加した。３５℃で１．５時間加熱攪拌した後、ｔ－ブチルマグネシウムクロリド１．０ＭＴＨＦ溶液（２ｍＬ）を加え３５℃にて１時間攪拌し、次いで５Ｍ塩酸（３０ｍＬ）を加えて室温で１時間攪拌した。この反応液をクロロホルム（４５０ｍＬ）で抽出し、有機層を重曹水（１００ｍＬ）、蒸留水（１００ｍＬ）の順で洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮乾固した。得られた黒紫色の固体を、クロロホルム（３０ｍＬ）に溶かし、メタノール（３００ｍＬ）にて再沈した。析出した固体を分取用ＧＰＣカラムを用いて精製することにより重合体ブロックＢ３（０．７２ｇ，８４％）を得た。得られた重合体ブロックＢ３の重量平均分子量は２２，４００、数平均分子量は１８，８００、多分散度は１．１９であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝６．９７（ｓ、１Ｈ）、３．６５（ｔ、Ｊ＝５．０Ｈｚ、０．６Ｈ）、２．８０（ｔ、Ｊ＝８．０Ｈｚ、２Ｈ）、１．７１－１．３４（ｍ、８Ｈ）、０．９１（ｔ、Ｊ＝６．８Ｈｚ、２．１Ｈ）

[0160] ［重合例４］

下記反応式に従い重合体ブロックＡ１の合成を行った。

[化61]



重合体ブロックＡ１

[0161] 窒素雰囲気下、１００ｍＬ三口フラスコに２，６－ジブロモ－４，４’－ビス（２－エチルヘキシル）－シクロペンタ［２，１－ｂ：３，４－ｂ’］ジチオフェン（１．５０ｇ，２．６８ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（３，３，４，４－テトラメチル－２，５，１－ジオキサボロラン－１－イル）ベンゾ［ｃ］［１，２，５］チアジアゾール（１．０４ｇ，２．６８ｍｍｏｌ）、トルエン（５０ｍＬ）、２Ｍ炭酸カリウム水溶液（２５ｍＬ，５０ｍｍｏｌ）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０）（６１．９ｍｇ，５３．５μｍｏｌ）、ａｌｉｑｕａｔ３３６（２ｍｇ，４．９５μｍｏｌ）を加えた後に８０℃で２時間攪拌した。その後、末端封止剤としてフェニルボロン酸ピナコールエステル（０．２７ｇ，１．３４ｍｍｏｌ）を加え、８０℃で１８時間攪拌した。反応終了後、反応溶液をメタノール（５００ｍＬ）に注ぎ、析出した固体を濾取し、水（１００ｍＬ）、メタノール（１００ｍＬ）で洗浄し、得られた固体を減圧乾燥することで粗生成物を得た。粗生成物を、ソックスレー抽出機を用いてアセトン(２００ｍＬ)、ヘキサン（２００ｍＬ）で洗浄した後に、クロロホルム（２００ｍＬ）で抽出した。有機層を濃縮乾固し、得られた固体をクロロホルム（３０ｍＬ）に溶解させ、メタノール（３００ｍＬ）にて再沈した。析出した固体を減圧乾燥することで黒紫色の固体として重合体ブロックＡ１を得た（１．０４ｇ，７３％）。得られた重合体ブロックＡ１の重量平均分子量は４５，５００、数平均分子量は１９，６００、多分散度は２．３２であった。

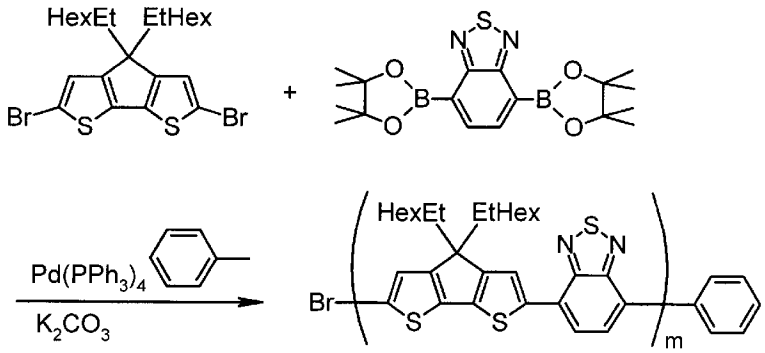
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ＝８．１０－７．９５（ｍ

、２Ｈ）７．８０－７．６１（ｍ、２Ｈ）、２．３５－２．１２（ｍ、４Ｈ）、１．６０－１．３２（ｍ、１８Ｈ）、１．１８－０．８２（ｍ、１２Ｈ）

[0162] ［重合例５］

下記反応式に従い重合体ブロックＡ２の合成を行った。

[化62]



重合体ブロックＡ２

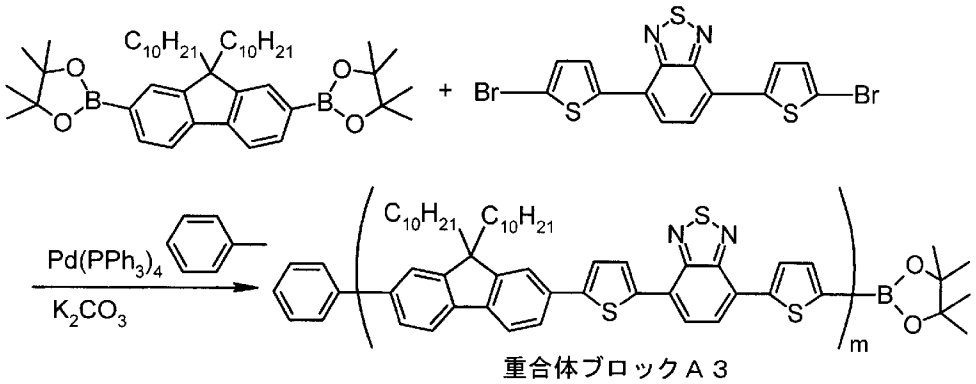
[0163] 末端封止剤としてブロモベンゼン（０．２１ｇ，１．３４ｍｍｏｌ）を用いた以外は重合例４と同様の方法で合成を行い、重合体ブロックＡ２を得た（１．０９ｇ，７３％）。得られた重合体ブロックＡ２の重量平均分子量は４６，３００、数平均分子量は２０，１００、多分散度は２．３０であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ＝８．１１－７．９４（ｍ、２Ｈ）７．８２－７．６３（ｍ、２Ｈ）、２．３５－２．１３（ｍ、４Ｈ）、１．６０－１．３２（ｍ、１８Ｈ）、１．１８－０．８２（ｍ、１２Ｈ）

[0164] ［重合例６］

下記反応式に従い重合体ブロックＡ３の合成を行った。

[化63]



重合体ブロックＡ３

[0165] 窒素雰囲気下、２，７－ジブロモ－９，９－ジデシルフルオレン（１．６２ｇ，２．６８ｍｍｏｌ）と４，７－ジ（２‘－ブロモチエ－５’－イル）－２，１，３－ベンゾチアジアゾール（１．２３ｇ，２．６８ｍｍｏｌ)とテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０）（６１．９ｍｇ，５３．５μｍｏｌ）とトルエン（５０ｍＬ）を加え、１０分間還流攪拌した。その後、２０％テトラエチルアンモニウムヒドロキシド８ｍＬを加えた後に８０℃で３時間攪拌した。その後、末端封止剤としてフェニルボロン酸ピナコールエステル（０．２７ｇ，１．３４ｍｍｏｌ）を加え、８０℃で１８時間攪拌した。反応終了後、反応溶液をメタノール（５００ｍＬ）にて再沈した。析出した固体を濾取し、水（１００ｍＬ）、メタノール（１００ｍＬ）で洗浄し、得られた固体を減圧乾燥することで粗生成物を得た。粗生成物を、ソックスレー抽出機を用いてアセトン（２００ｍＬ）、ヘキサン（２００ｍＬ）で洗浄した後に、クロロホルム（２００ｍＬ）で抽出した。有機層を濃縮乾固し、得られた固体をクロロホルム（３０ｍＬ）に溶解させ、メタノール（３００ｍＬ）にて再沈した。析出した固体を減圧乾燥することで黒紫色の固体として重合体ブロックＡ３を得た（１．２８ｇ，６４％）。得られた重合体ブロックＡ３の重量平均分子量は４７，４００、数平均分子量は１８，９００、多分散度は２．５１であった。

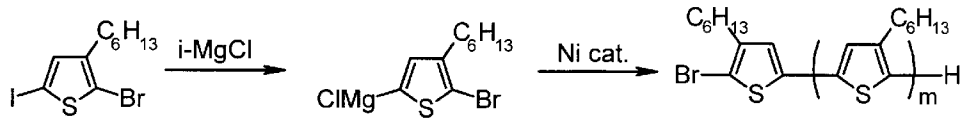
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝８．１１（ｄ、Ｊ＝３．５Ｈｚ、２Ｈ）、８．０９－７．９２（ｍ、８Ｈ）、７．４５（ｄ、Ｊ＝３

．６Ｈｚ、２Ｈ）、２．３２－２．１１（ｍ、４Ｈ）、１．６１－１．３４（ｍ、２８Ｈ）、１．３２－１．２０（ｍ、４Ｈ）１．１５－０．８２（ｍ、６Ｈ）

[0166] ［重合例７］

下記反応式に従い重合体ブロックＡ４の合成を行った。

[化64]



重合体ブロックＡ４

[0167] 充分に乾燥させアルゴン置換したナスフラスコＡに、脱水および過酸化物除去処理を行なったＴＨＦ（２５ｍＬ）と、２－ブロモ－５－ヨード－３－ヘキシルチオフェン（１．８７ｇ，５ｍｍｏｌ）と、ｉ－プロピルマグネシウムクロリドの２．０Ｍ溶液（２．５ｍＬ）とを加えて、０℃で３０分攪拌し、上記反応式中の化学式（ａ４）で示す有機マグネシウム化合物の溶液を合成した。

[0168] 乾燥させたアルゴン置換したナスフラスコＢに、脱水および過酸化物除去処理を行なったＴＨＦ（２５ｍＬ）と$NiCl_2$（ｄｐｐｐ）（２７ｍｇ，０．０５ｍｍｏｌ）とを加えて３５℃に加熱した後、有機マグネシウム化合物溶液（ａ４）を添加した。３５℃で１．５時間加熱攪拌した後、５Ｍ塩酸（５０ｍＬ）を加えて室温で１時間攪拌した。この反応液をクロロホルム（４５０ｍＬ）で抽出し、有機層を重曹水（１００ｍＬ）、蒸留水（１００ｍＬ）の順で洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮乾固した。得られた黒紫色の固体を、クロロホルム（３０ｍＬ）に溶かし、メタノール（３００ｍＬ）にて再沈した。析出した固体を分取用ＧＰＣカラムを用いて精製することにより重合体ブロックＡ４（０．６９ｇ，８３％）を得た。得られた重合体ブロックＡ４の重量平均分子量は２４，１５０、数平均分子量は２１，０００、多分散度は１．１５であった。

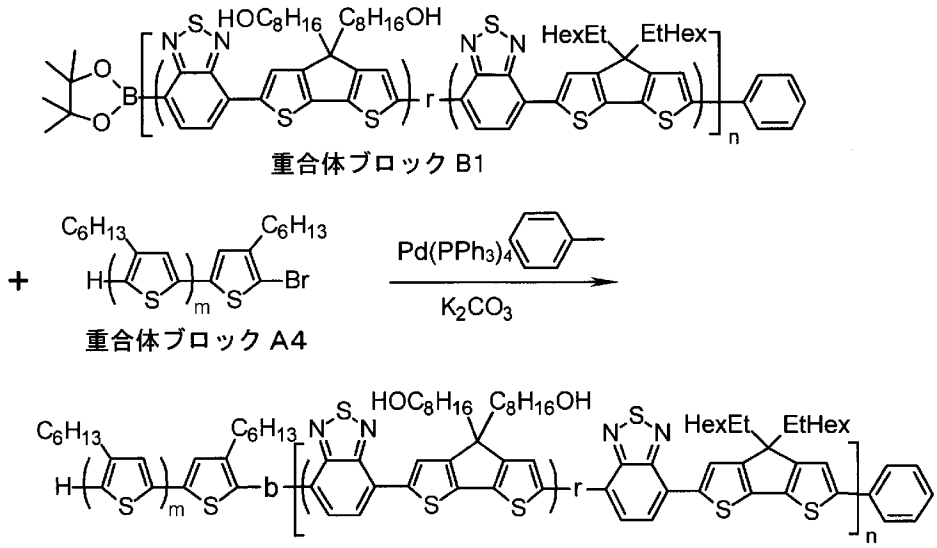
^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝６．９７（ｓ、１Ｈ）、２．８０（ｔ、Ｊ＝８．０Ｈｚ

、２Ｈ）、１．８９－１．２７（ｍ、１０Ｈ）、０．９１（ｔ、Ｊ＝６．８Ｈｚ、３Ｈ）

[0169] ［実施例７］

下記反応式に従いブロック共重合体７の合成を行った。

[化65]



[0170] 窒素雰囲気下、１００ｍＬ三口フラスコに重合体ブロックＢ１（１．０３ｇ，１．８７ｍｍｏｌ）と、重合体ブロックＡ４（０．６０ｇ，３．６１ｍｍｏｌ）と、トルエン（２０ｍＬ）と、２Ｍ炭酸カリウム水溶液（１０ｍＬ，２０ｍｍｏｌ）と、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０）（２０．５ｍｇ，１７．７μｍｏｌ）と、ａｌｉｑｕａｔ３３６（０．８ｍｇ，１．９８μｍｏｌ）とを加えた後に８０℃で２４時間攪拌した。反応終了後、反応溶液をメタノール（２００ｍＬ）に注ぎ、析出した固体を濾取し、水（２０ｍＬ）、メタノール（２０ｍＬ）で洗浄し、得られた固体を減圧乾燥することで粗生成物を得た。粗生成物を、ソックスレー抽出機を用いてアセトン（１００ｍＬ）、ヘキサン（１００ｍＬ）で洗浄した後に、クロロホルム（１００ｍＬ）で抽出した。有機層を濃縮乾固し、得られた黒紫色の固体を、クロロホルム（３０ｍＬ）に溶解させ、メタノール（３００ｍＬ）にて再沈した。析出した固体を濾取した後に減圧乾燥することで黒紫色

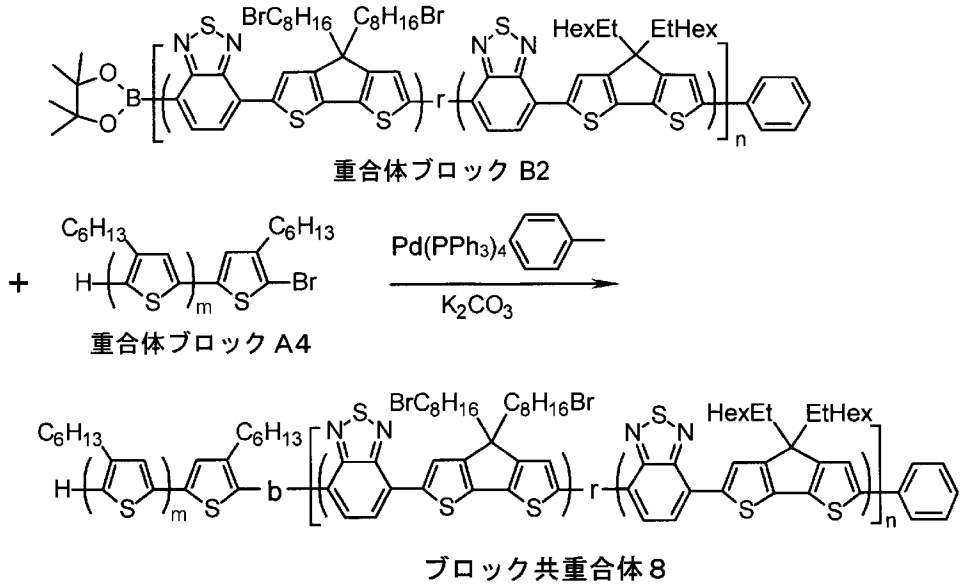
の固体としてブロック共重合体７を得た（０．５１ｇ，３１％）。得られたブロック共重合体７の重量平均分子量は１０９，５００、数平均分子量は４１，０００、多分散度は２．６７であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝７．８９－６．９３（ｍ、８Ｈ）、３．０２－２．８８（ｍ、４Ｈ）、２．８０（ｔ、Ｊ＝８．０Ｈｚ）、２．３６－２．１１（ｍ、８Ｈ）、１．６０－１．３２（ｍ、３６Ｈ）、１．１８－０．８２（ｍ、１８Ｈ）

[0171] ［実施例８］

下記反応式に従いブロック共重合体８の合成を行った。

[化66]



[0172] 重合体ブロックＢ１の代わりに重合体ブロックＢ２（１．２５ｇ，２．２４ｍｍｏｌ）および重合体ブロックＡ４（０．６０ｇ，３．６１ｍｍｏｌ）を用いた以外は実施例７と同様の方法で合成を行い、ブロック共重合体８を得た（０．６３ｇ，３４％）。得られたブロック共重合体８の重量平均分子量は８６，０００、数平均分子量は４０，６００、多分散度は２．１２であった。

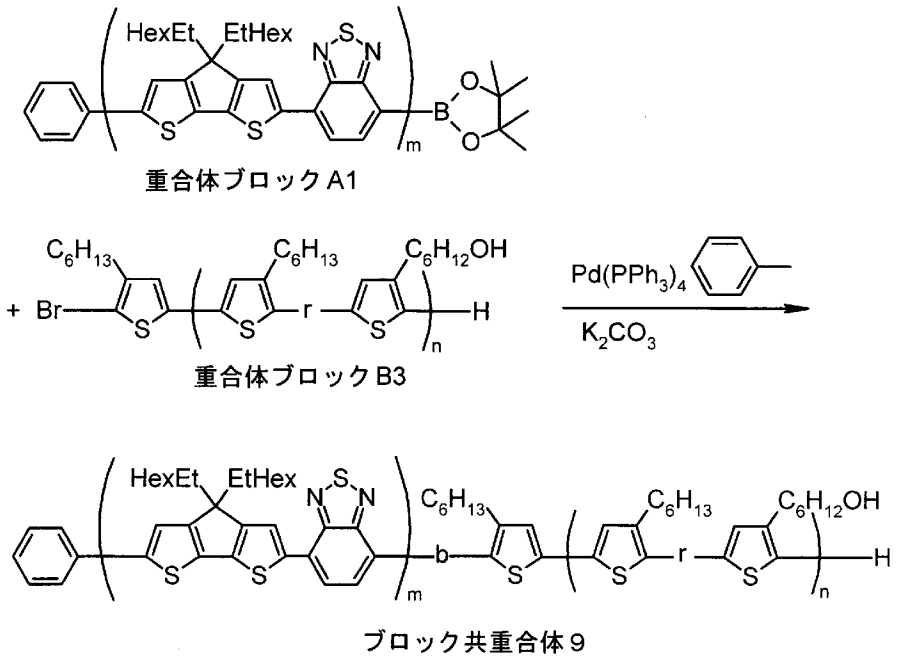
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝７．９０－６．８８（ｍ、８Ｈ）、３．１９－２．９９（ｍ、４Ｈ）、２．８０（ｔ、Ｊ＝８．０Ｈ

z）、２．３２－２．０７（ｍ、８Ｈ）、１．６２－１．３４（ｍ、３６Ｈ）、１．２１－０．８９（ｍ、１８Ｈ）

[0173] ［実施例９］

下記反応式に従いブロック共重合体９の合成を行った。

[化67]



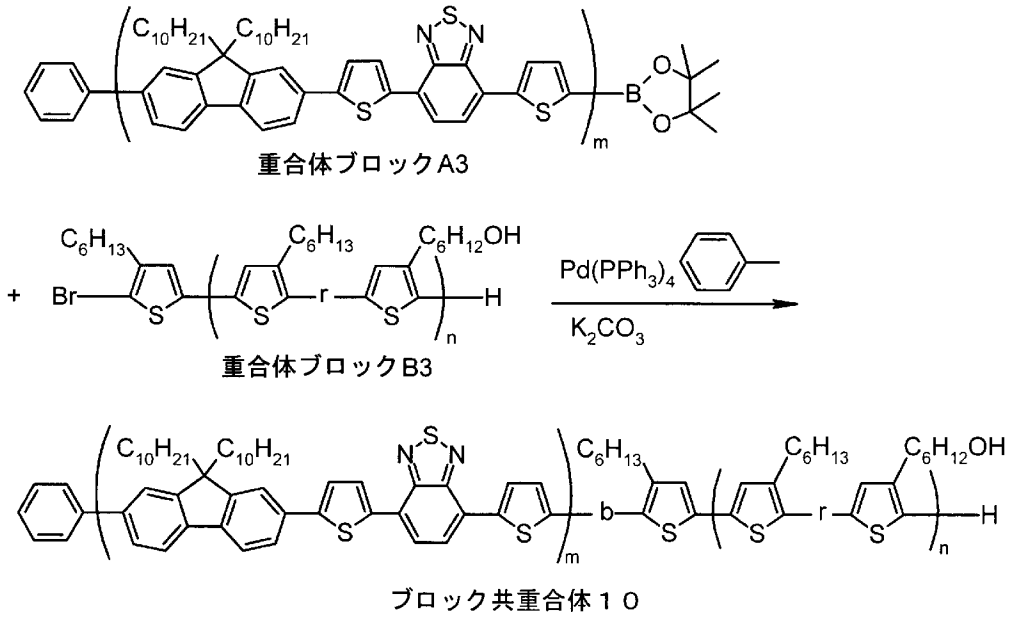
[0174] 重合体ブロックＢ１と重合体ブロックＡ４との代わりに重合体ブロックＡ１（１．０ｇ，１．８７ｍｍｏｌ）と重合体ブロックＢ３（０．６５ｇ，３．８０ｍｍｏｌ）とを用いた以外は実施例７と同様の方法で合成を行い、ブロック共重合体９を得た（０．５１ｇ，３１％）。得られたブロック共重合体９の重量平均分子量は９３，０００、数平均分子量は４３，７００、多分散度は２．１３であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ＝８．１０－７．９５（ｍ、２Ｈ）、７．８０－７．６１（ｍ、２Ｈ）、６．９７（ｓ、１Ｈ）、３．７０－３．６０（ｍ、０．６Ｈ）、３．４２（ｍ、１Ｈ）、２．８６－２．７２（ｍ、２Ｈ）、２．３５－２．１２（ｍ、８Ｈ）、１．７０－１．３２（ｍ、２６Ｈ）、１．１８－０．８２（ｍ、２０Ｈ）

[0175] ［実施例１０］

下記反応式に従いブロック共重合体１０の合成を行った。

[化68]



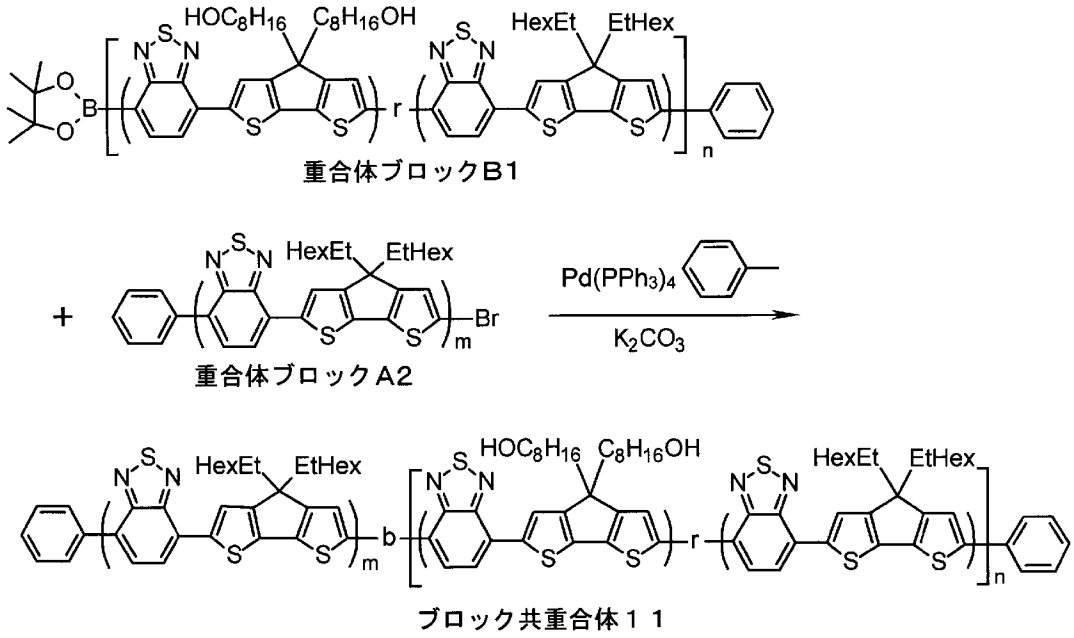
[0176] 重合体ブロックＢ１と重合体ブロックＡ４との代わりに重合体ブロックＡ３（１．０ｇ，１．４６ｍｍｏｌ）と重合体ブロックＢ３（０．７３ｇ，４．２７ｍｍｏｌ）とを用いた以外は実施例７と同様の方法で合成を行い、ブロック共重合体１０を得た（０．６２ｇ，３６％）。得られたブロック共重合体１０の重量平均分子量は９０，５００、数平均分子量は４２，５００、多分散度は２．１３であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝８．１１（ｄ、Ｊ＝３．５Ｈｚ、２Ｈ）、８．０８－７．９３（ｍ、８Ｈ）、７．４５（ｄ、Ｊ＝３．６Ｈｚ、２Ｈ）、６．９７（ｓ、１Ｈ）、３．７０－３．６０（ｍ、０．６Ｈ）、３．４２（ｍ、１Ｈ）、２．８６－２．７２（ｍ、２Ｈ）、２．３３－２．１２（ｍ、６Ｈ）、１．７０－１．３２（ｍ、３８Ｈ）、１．１９－０．８２（ｍ、８Ｈ）

[0177] ［実施例１１］

下記反応式に従いブロック共重合体１１の合成を行った。

[化69]



重合体ブロックB1

重合体ブロックA2

ブロック共重合体１１

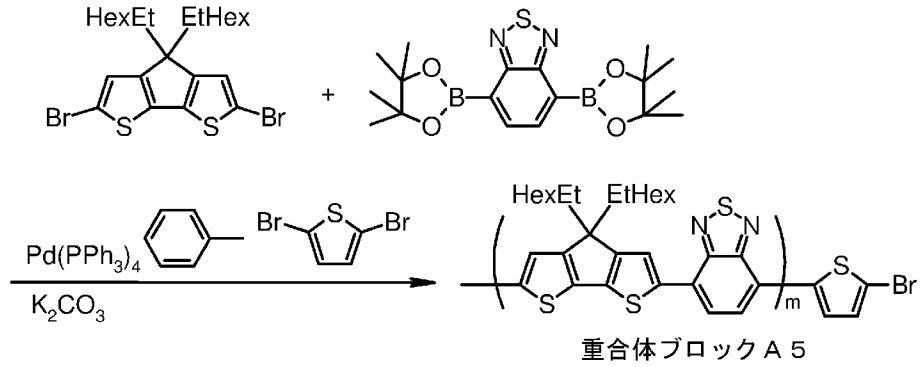
[0178] 重合体ブロックＢ１と重合体ブロックＡ４との代わりに重合体ブロックＢ１（１．０３ｇ，１．８７ｍｍｏｌ）と重合体ブロックＡ２（０．９６ｇ，１．８０ｍｍｏｌ）をと用いた以外は実施例７と同様の方法で合成を行い、ブロック共重合体１１を得た（０．７８ｇ，３９％）。得られたブロック共重合体１１の重量平均分子量は１０７，３００、数平均分子量は４１，６００、多分散度は２．５８であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝８．０５－６．９３（ｍ、１２Ｈ）、３．０２－２．８８（ｍ、１．５Ｈ）、２．３６－２．１１（ｍ、１２Ｈ）、１．８２－１．６２（ｍ、２．４Ｈ）、１．６０－１．３２（ｍ、３３Ｈ）、１．１６－０．８４（ｍ、２７Ｈ）

[0179] ［重合例８］

下記反応式に従い重合体ブロックＡ５の合成を行った。

[化70]



重合体ブロックＡ５

[0180] 窒素雰囲気下、１００ｍＬ三口フラスコに２，６－ジブロモ－４，４’－ビス（２－エチルヘキシル）－シクロペンタ［２，１－ｂ：３，４－ｂ’］ジチオフェン（１．５０ｇ，２．６８ｍｍｏｌ）、４，７－ビス（３，３，４，４－テトラメチル－２，５，１－ジオキサボロラン－１－イル）ベンゾ［ｃ］［１，２，５］チアジアゾール（１．０８ｇ，２．６８ｍｍｏｌ）、トルエン（５１ｍＬ）、０．２１Ｍ炭酸カリウム水溶液（５１ｍＬ，１０．７ｍｍｏｌ）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０）（６２．０ｍｇ，５４．０μｍｏｌ）、ａｌｉｑｕａｔ３３６（２ｍｇ，４．９５μｍｏｌ）を加えた後に８０℃で１時間攪拌した。その後、リンカー化合物として２，５－ジブロモチオフェン（６．４７ｇ，２６．８ｍｍｏｌ）を加え、８０℃で１６時間攪拌した。反応終了後、反応溶液をメタノール（５００ｍＬ）に注ぎ、析出した固体を濾取し、水（１００ｍＬ）、メタノール（１００ｍＬ）で洗浄し、得られた固体を減圧乾燥することで粗生成物を得た。粗生成物を、ソックスレー抽出機を用いてアセトン(２００ｍＬ)、ヘキサン（２００ｍＬ）で洗浄した後に、クロロホルム（２００ｍＬ）で抽出した。有機層を濃縮乾固し、得られた黒紫色の固体を、クロロホルム（３０ｍＬ）に溶解させ、メタノール（３００ｍＬ）で再沈殿した。得られた個体を濾取し、減圧乾燥することで黒紫色の固体を得た（１．２４ｇ，８７％）。その後、ＧＰＣ分取カラムを用いて精製を行うことにより黒紫色の固体として重合体ブロックＡ５を得た（０．５４ｇ，３８％）。得られた重合体ブロックＡ５の重量平均分子量は２９，８００、数平均分子量は１８，６００

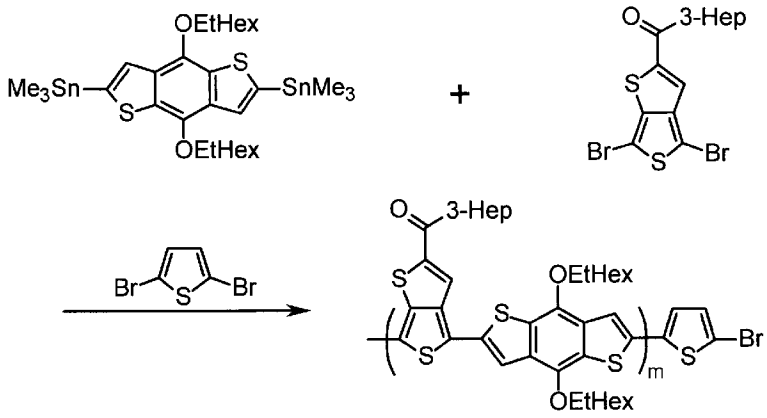
、多分散度は１．６０であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝８．１０－７．９５（ｍ、２Ｈ）、７．８０－７．６１（ｍ、２Ｈ）、２．３５－２．１２（ｍ、４Ｈ）、１．６０－１．３２（ｍ、１８Ｈ）、１．１８－０．８２（ｍ、１２Ｈ）

[0181] ［重合例９］

下記反応式に従い重合体ブロックＡ６の合成を行った。

[化71]



重合体ブロックＡ６

[0182] 窒素雰囲気下、５０ｍｌのナスフラスコに重合体ブロックＡを構成する単量体として、２，６－ビス（トリメチルチン）－４，８－ビス（２－エチルヘキシルオキシ）ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（０．６６ｇ，０．８６ｍｍｏｌ）、１－（４，６－ジブロモチエノ［３，４－ｂ］チオフェン－２－イル）－２－エチルヘキサン－１－オン（０．３２ｇ，０．７５ｍｍｏｌ）、ＤＭＦ（１．１ｍＬ）、トルエン（４．３ｍＬ）、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(０)（９．２ｍｇ，７．８μｍｏｌ）を加え、１１５℃で１時間３０分加熱した。次に、リンカー化合物として２，５－ジブロモチオフェン（１．８４ｇ，７．６ｍｍｏｌ）を加え、１１５℃で８時間加熱した。反応終了後、反応溶液をメタノール（５００ｍＬ）に注ぎ、析出した固体を濾取し、得られた固体を減圧乾燥することで粗生成物を得た。粗生成物を、ソックスレー抽出機を用いてアセトン（２０

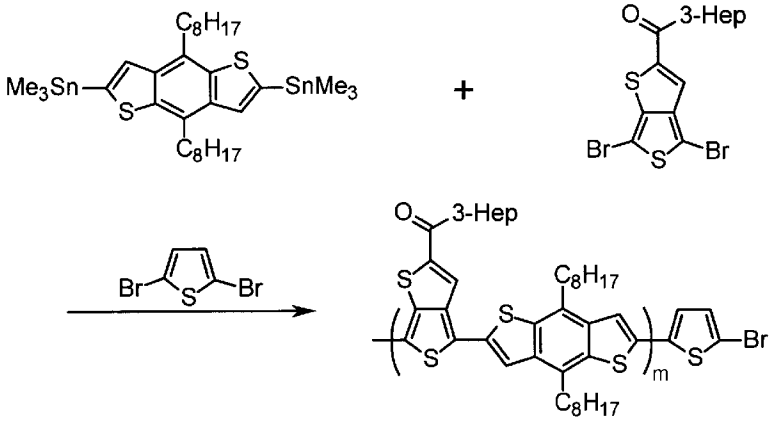
０ｍｌ）、ヘキサン（２００ｍＬ）で洗浄した後に、クロロホルム（２００ｍＬ）で抽出した。有機層を濃縮乾固し、得られた黒紫色の固体を、クロロホルム（３０ｍＬ）に溶解させ、メタノール（３００ｍＬ）で再沈殿した。得られた個体を濾取した後に減圧乾燥することで黒紫色の固体として重合体ブロックＡ６を得た（０．５３ｇ，ｑｕａｎｔ．）。得られた重合体ブロックＡ６の重量平均分子量は５１９，０００、数平均分子量は８９，０００、多分散度は５．８９であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ＝７．６０－７．３０（ｂｒ，３Ｈ）、４．３０－４．００（ｂｒ，４Ｈ）、３．２０－３．００（Ｂｒ，１Ｈ）、２．００－０．６０（ｂｒ，４４Ｈ）

[0183] ［重合例１０］

下記反応式に従い重合体ブロックＡ７の合成を行った。

[化72]



重合体ブロックＡ７

[0184] 重合体ブロックＡを構成する単量体として、２，６－ビス（トリメチルチン）－４，８－ジオクチルベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（０．５９ｇ，０．７９ｍｍｏｌ）、１－（４，６－ジブロモチエノ［３，４－ｂ］チオフェン－２－イル）－２－エチルヘキサン－１－オン（０．３２ｇ，０．７５ｍｍｏｌ）を用いた以外は重合例９と同様の方法を用いた。得られた重合体ブロックＡ７（０．４７ｇ，９３％）の重量平均分子量は６８０，０００、数平均分子量は６０，０００、多分散度は１１．３であっ

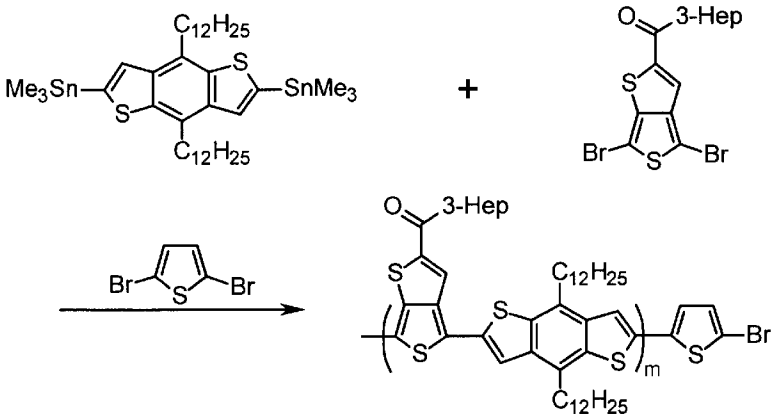
た。

^{1}H－NMR（２７０MHｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝７．６０－７．３０（ｂｒ，３Ｈ）、３．３０－０．３０（ｂｒ，５Ｈ）、２．００－１．２０（ｂｒ，３２Ｈ）、１．００－０．７０（ｂｒ，１２Ｈ）

[0185] ［重合例１１］

下記反応式に従い重合体ブロックＡ８の合成を行った。

［化73］



重合体ブロックＡ８

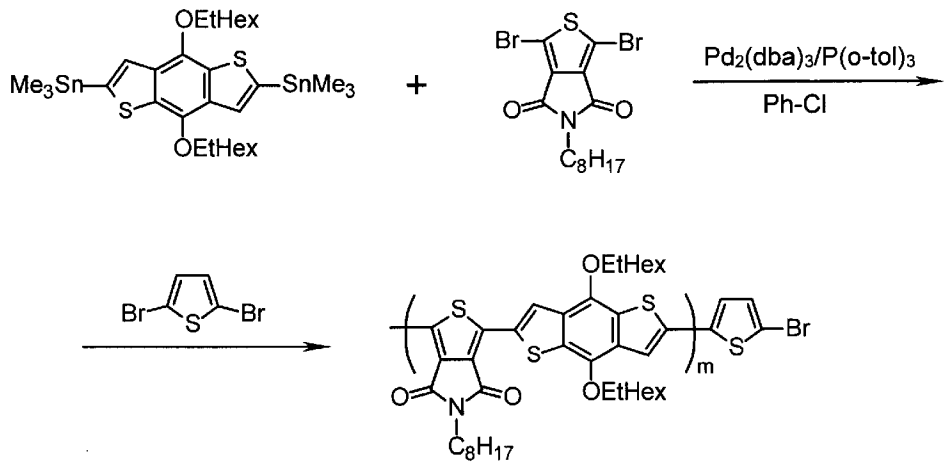
[0186] 重合体ブロックＡを構成する単量体として、２，６－ビス（トリメチルチン）－４，８－ジドデシルベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（０．７４ｇ，０．８７ｍｍｏｌ）、１－（４，６－ジブロモチエノ［３，４－ｂ］チオフェン－２－イル）－２－エチルヘキサン－１－オン（０．３２ｇ，０．７５ｍｍｏｌ）を用いた以外は重合例９と同様の方法を用いて、重合体ブロックＡ８（０．５１ｇ，８６％）を得た。

^{1}H－NMR（２７０MHｚ，ＣＤＣｌ$_3$），δ＝７．６０－７．３０（ｂｒ，３Ｈ）、３．３０－３．００（Ｂｒ，５Ｈ）、２．００－１．１０（ｂｒ，５２Ｈ）、１．００－０．７０（ｂｒ，１２Ｈ）

[0187] ［重合例１２］

下記反応式に従い重合体ブロックＡ９の合成を行った。

[化74]



重合体ブロックA9

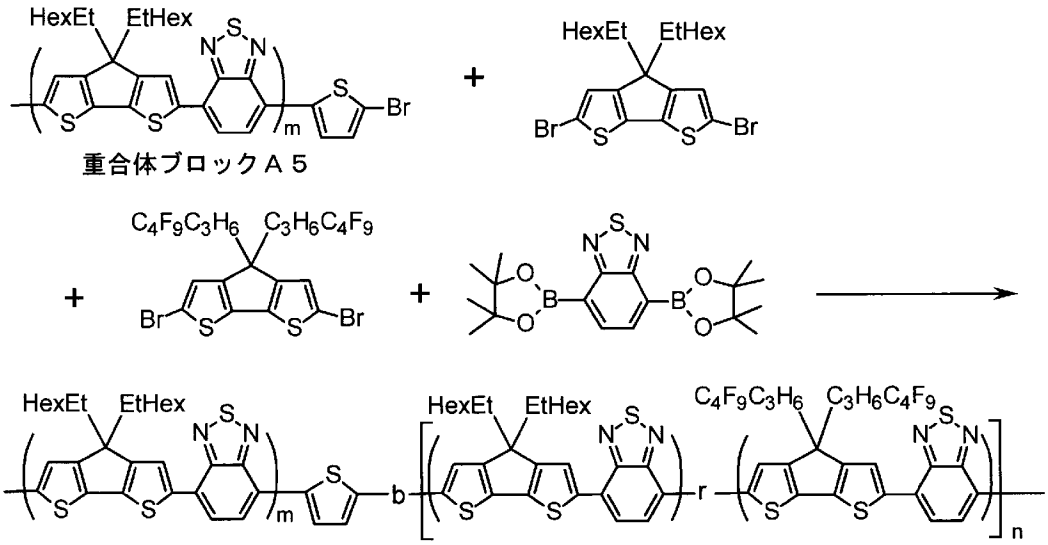
[0188] 窒素雰囲気下、５０ｍＬのナスフラスコに、トリス（ｏ－トリル）ホスフィン（３７ｍｇ，０．１２ｍｍｍｏｌ）とトリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（１４ｍｇ，１５μｍｍｏｌ）およびクロロベンゼン（３２ｍＬ）を５０℃で１０分加熱した。加熱後、一度室温に戻し、重合体ブロックＡ９を構成する単量体として、２，６－ビス（トリメチルチン）－４，８－ジエチルヘキシルオキシベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（０．６４ｇ，０．７５ｍｍｏｌ）、および１，３－ジブロモ－５－オクチルチエノ［３，４－ｃ］ピロール－４，６－ジオン（０．３２ｇ，０．７５ｍｍｏｌ）を加え、１３０℃で３時間加熱した。次に、リンカー化合物として２，５－ジブロモチオフェン（１．８４ｇ，７．６ｍｍｏｌ）を加え、１１５℃で８時間加熱した。反応終了後以降は重合例９と同様の方法を用いて、重合体ブロックＡ９（０．５１ｇ，９６％）を得た。得られた重合体ブロックＡ９の重量平均分子量は２５０，０００、数平均分子量は５２，０００、多分散度は４．８０であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝８．５２（ｂｒ，２Ｈ）、４．６５－３．６６（ｂｒ，４Ｈ），３．５８（ｓ，２Ｈ）、１．３８－１．２５（ｍ，３０Ｈ）、０．９７－０．９０（ｂｒ，１５Ｈ）

[0189] ［実施例１２］

下記反応式に従いブロック共重合体１２の合成を行った。

[化75]



[0190] 窒素雰囲気下、２５ｍＬ三口フラスコに重合体ブロックＡ５（０．５０ｇ，０．９４ｍｍｏｌ）と、重合体ブロックＢを構成する複数の単量体として２，６－ジブロモ－４，４’－ビス（２－エチルヘキシル）－シクロペンタ［２，１－ｂ：３，４－ｂ’］ジチオフェン（０．２６ｇ，０．４７ｍｍｏｌ）と、２，６－ジブロモ－４，４’－ビス（４，４，５，５，６，６，７，７，７－ノナフルオロヘプチル）－シクロペンタ［２，１－ｂ：３，４－ｂ’］ジチオフェン（０．４１ｇ，０．４７ｍｍｏｌ）と、４，７－ビス（３，３，４，４－テトラメチル－２，５，１－ジオキサボロラン－１－イル）ベンゾ［ｃ］［１，２，５］チアジアゾール（０．４７ｇ，１．２２ｍｍｏｌ）とを加え、さらにトルエン（６．８ｍＬ）、２Ｍ炭酸カリウム水溶液（３．４ｍＬ，６．８ｍｍｏｌ）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０）（８．１７ｍｇ，７．０７μｍｏｌ）、ａｌｉｑｕａｔ３３６（８．０ｍｇ，１９．８μｍｏｌ）を加えて、８０℃で２４時間攪拌した。反応終了後、反応溶液をメタノール（２００ｍＬ）に注ぎ、析出した固体を濾取し、水（２０ｍＬ）、メタノール（２０ｍＬ）で洗浄し、得られた固体を減圧乾燥することで粗生成物を得た。粗生成物を、ソックスレー抽出

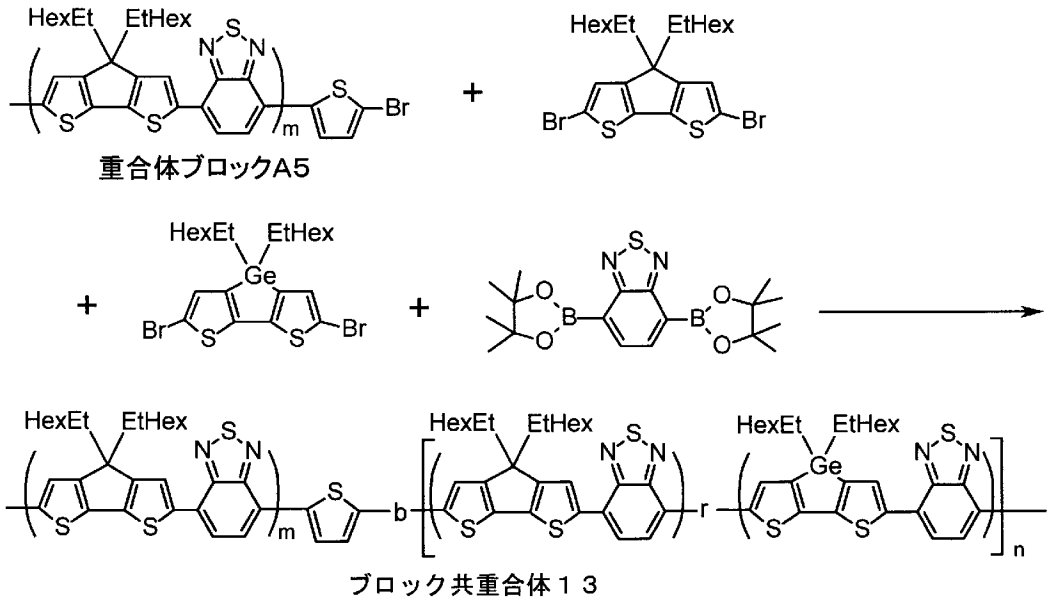
機を用いてアセトン（５００ｍＬ）、ヘキサン（５００ｍＬ）で洗浄した後に、クロロホルム（５００ｍＬ）で抽出した。有機層を濃縮乾固し、得られた黒紫色の固体を、クロロホルム（３０ｍＬ）に溶解させ、メタノール（３００ｍＬ）で再沈殿した。得られた個体を濾取した後に、減圧乾燥することで黒紫色の固体としてブロック共重合体１２を得た（０．５７ｇ，７６％）。得られたブロック共重合体１２の重量平均分子量は７６，７００、数平均分子量は２７，２００、多分散度は２．８２であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ＝８．１２－７．９６（ｍ、８Ｈ）、７．９０－７．６１（ｍ、８Ｈ）、２．７５（ｔ、Ｊ＝７．５６Ｈｚ、４Ｈ）、２．３５－１．９２（ｍ、２０Ｈ）、１．５９－１．３２（ｍ、５４Ｈ）、１．１８－０．８１（ｍ、３６Ｈ））

[0191] ［実施例１３］

下記反応式に従いブロック共重合体１３の合成を行った。

[化76]



ブロック共重合体１３

[0192] 重合体ブロックＡ５（０．５ｇ，０．９３ｍｍｏｌ）と、重合体ブロックＢを構成する２種類の単量体として２，６－ジブロモ－４，４’－ビス（２－エチルヘキシル）－シクロペンタ［２，１－ｂ：３，４－ｂ’］ジチオフェン（０．２６ｇ，０．４７ｍｍｏｌ）と、２，６－ジブロモ－４，４’－

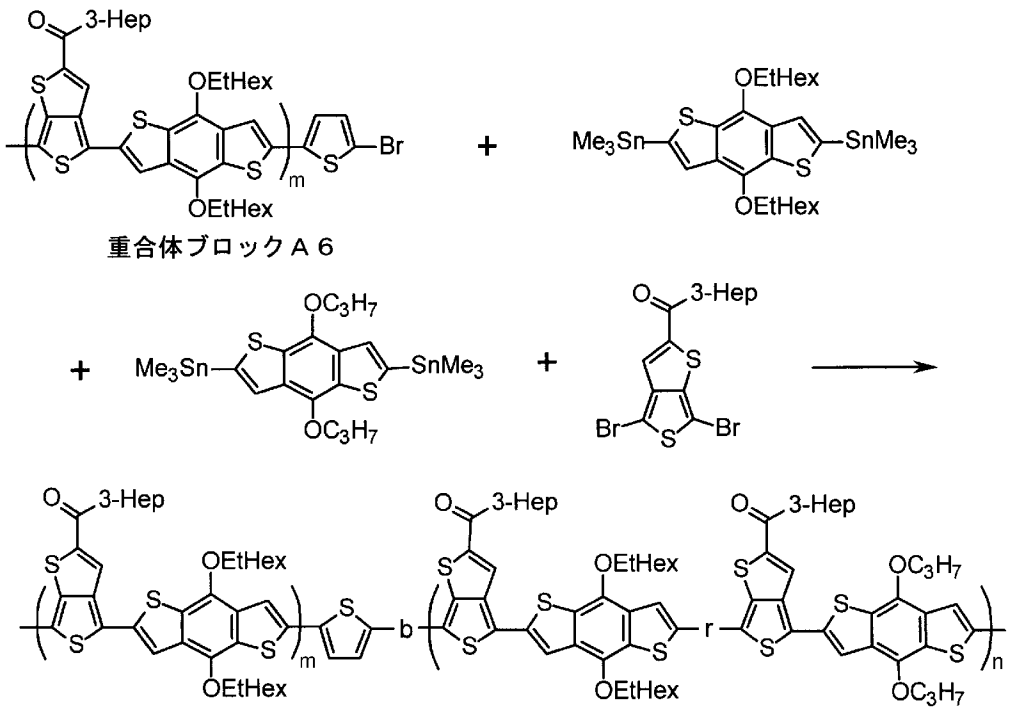
ビス（２－エチルヘキシル）－ジチエノ［２，１－ｂ：３，４－ｂ’］ゲルモール（０．２９ｇ，０．４７ｍｍｏｌ）と、４，７－ビス（３，３，４，４－テトラメチル－２，５，１－ジオキサボロラン－１－イル）ベンゾ［ｃ］［１，２，５］チアジアゾール（０．４７ｇ，１．２２ｍｍｏｌ）とを用いた以外は実施例１２と同様の方法を用いた。得られたブロック共重合体１３（０．７４ｇ、７０％）の重量平均分子量は７８，０００、数平均分子量は２８，５００、多分散度は２．７４であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝８．１２－７．９４（ｍ、２Ｈ）、７．８１－７．６１（ｍ、２Ｈ）、２．３５－２．１０（ｍ、４Ｈ）、１．６２－１．２９（ｍ、１８Ｈ）、１．２１－０．８４（ｍ、１２Ｈ）

[0193] ［実施例１４］

下記反応式に従いブロック共重合体１４の合成を行った。

［化77］



ブロック共重合体１４

[0194] アルゴン雰囲気下、５ｍＬフラスコに重合体ブロックＡ６（６０．０ｍｇ，０．０８ｍｏｌ）、重合体ブロックＢを構成する２種類の単量体として２

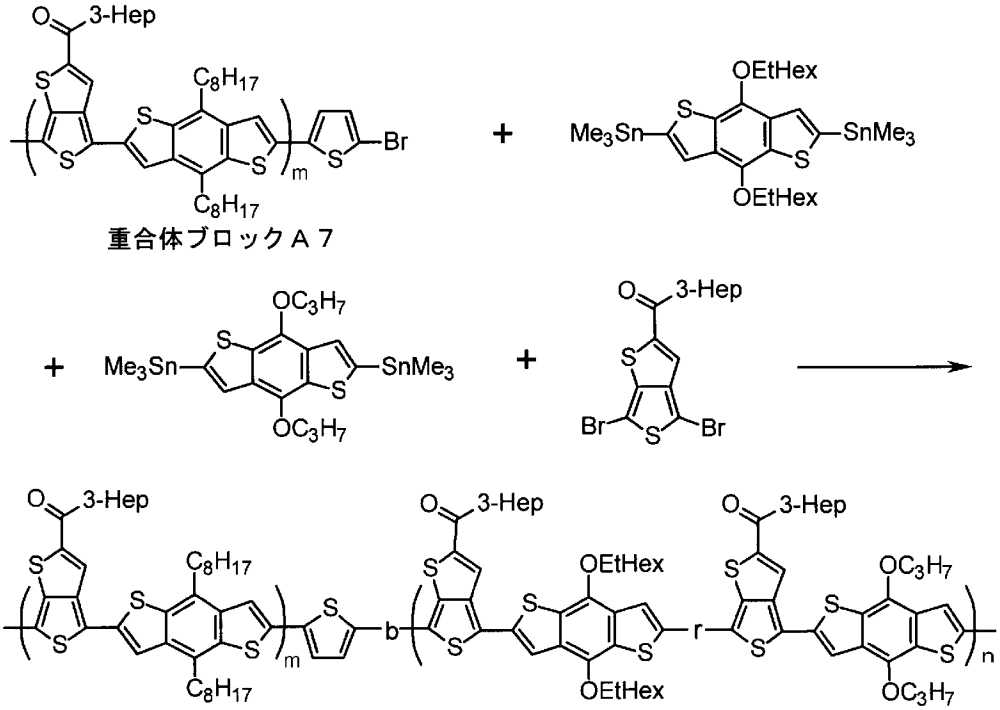
，６－ビス（トリメチルチン）－４，８－ビス（２－エチルヘキシルオキシ）ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（５８．５ｍｇ，０．０７６ｍｍｏｌ）、２，６－ビス（トリメチルチン）－４，８－ビス（プロピルオキシ）ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（２５．２ｍｇ，０．０５ｍｍｏｌ）および１－（４，６－ジブロモチエノ［３，４－ｂ］チオフェン－２－イル）－２－エチルヘキサン－１－オン（３６．０ｍｇ，０．０８５ｍｍｏｌ）、ＤＭＦ（０．３ｍＬ）、トルエン（１．４ｍＬ）、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(０)（３．４ｍｇ，２．９８μｍｏｌ）を加え、容器内をアルゴンガスで２０分間バブリングした後に、１１０℃で１０時間加熱した。反応終了後、反応溶液をメタノール（５００ｍＬ）に注ぎ、析出した固体を濾取し、得られた固体を減圧乾燥することで粗生成物を得た。粗生成物を、ソックスレー抽出機を用いてアセトン（２００ｍＬ）、ヘキサン（２００ｍＬ）で洗浄した後に、クロロホルム（２００ｍＬ）で抽出した。得られた溶液をメタノール（３００ｍＬ）に注ぎ、析出した固体を濾取した後に減圧乾燥することで黒紫色の固体としてブロック共重合体１４を得た。得られたブロック共重合体１４（７６．３ｍｇ，６５％）の重量平均分子量は２４５，０００、数平均分子量は１８，０００、多分散度は１３．６０であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝７．６０－７．３０（ｂｒ，３Ｈ）、４．４０－４．００（ｂｒ，４Ｈ）、３．２０－３．００（Ｂｒ，１Ｈ）、２．００－０．６０（ｂｒ，３９Ｈ）

[0195] ［実施例１５］

下記反応式に従いブロック共重合体１５の合成を行った。

[化78]



重合体ブロックＡ７

ブロック共重合体１５

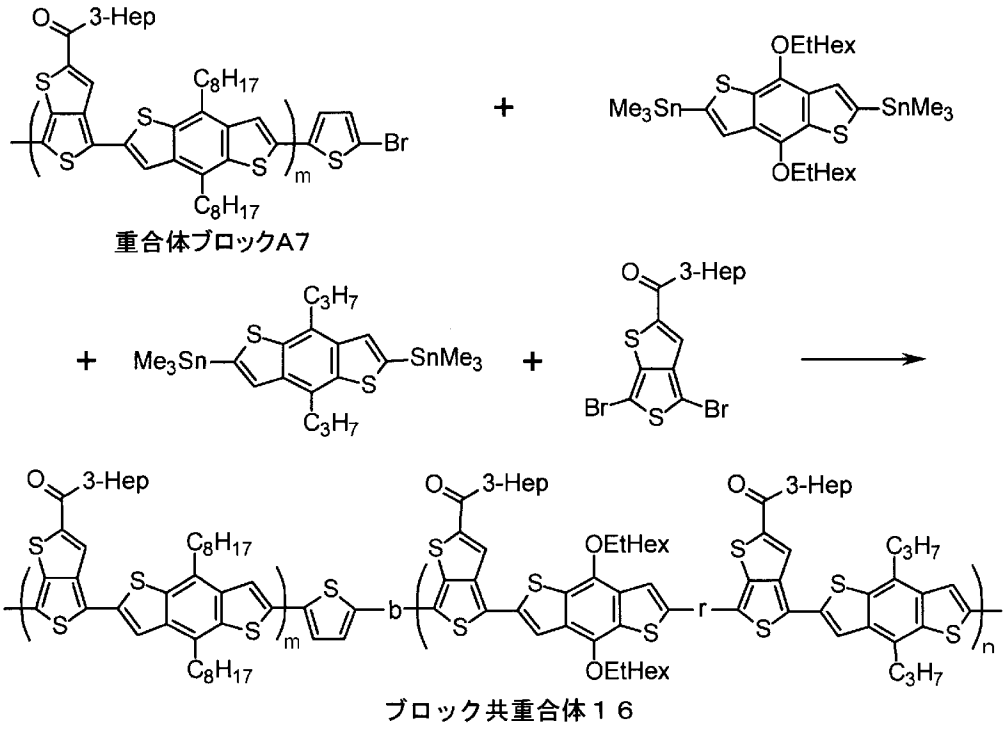
[0196] 重合体ブロックＡ７（８０．０ｍｇ，０．１２ｍｏｌ）および重合体ブロックＢを構成する２種類の単量体として２，６－ビス（トリメチルチン）－４，８－ビス（２－エチルヘキシルオキシ）ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（７１．４ｍｇ，０．０９ｍｍｏｌ）、２，６－ビス（トリメチルチン）－４，８－ビス（プロピルオキシ）ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（２５．１ｍｇ，０．０４ｍｍｏｌ）および１－（４，６－ジブロモチエノ［３，４－ｂ］チオフェン－２－イル）－２－エチルヘキサン－１－オン（５０．１ｍｇ，０．１２ｍｍｏｌ）を用いた以外は実施例１４と同様の方法を用いて、ブロック共重合体１５（１０５．５ｍｇ，６６．４％）を得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝７．６０－７．３０（ｂｒ，３Ｈ）、４．４０－４．００（ｂｒ，４Ｈ）、３．２０－３．００（ｂｒ，３Ｈ）、２．００－０．６０（ｂｒ，４１Ｈ）

[0197] ［実施例１６］

下記反応式に従いブロック共重合体１６の合成を行った。

[化79]



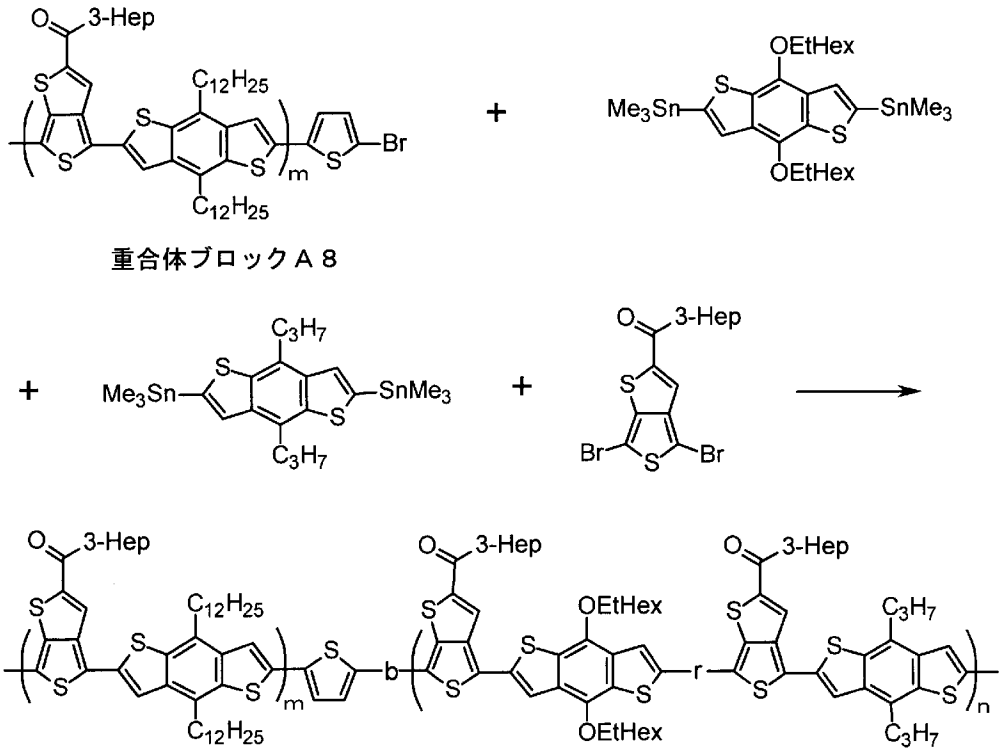
[0198] 重合体ブロックＡ７（８０．０ｍｇ，０．１２ｍｏｌ）および重合体ブロックＢを構成する２種類の単量体として２，６－ビス（トリメチルチン）－４，８－ビス（２－エチルヘキシルオキシ）ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（７１．４ｍｇ，０．０９ｍｍｏｌ）、２，６－ビス（トリメチルチン）－４，８－ジプロピルベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（２３．８ｍｇ，０．０４ｍｍｏｌ）および１－（４，６－ジブロモチエノ［３，４－ｂ］チオフェン－２－イル）－２－エチルヘキサン－１－オン（５０．１ｍｇ，０．１２ｍｍｏｌ）を用いた以外は実施例１４と同様の方法を用いて、ブロック共重合体１６（１１６．１ｍｇ，７３．１％）を得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝７．６０－７．３０（ｂｒ，３Ｈ）、４．４０－４．００（ｂｒ，４Ｈ）、３．３０－３．００（Ｂｒ，４Ｈ）、２．００－０．６０（ｂｒ，４１Ｈ）

[0199] ［実施例１７］

下記反応式に従いブロック共重合体１７の合成を行った。

[化80]



重合体ブロックＡ８

ブロック共重合体１７

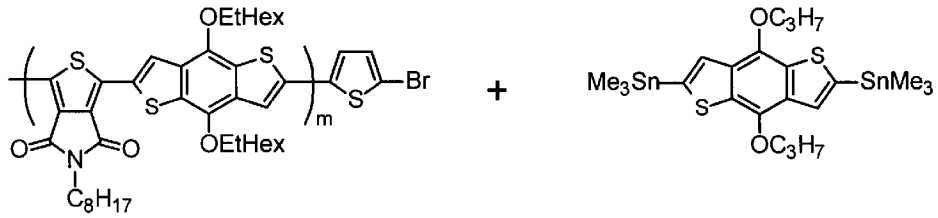
[0200] 重合体ブロックＡ８（１６０．０ｍｇ，０．１２ｍｏｌ）および重合体ブロックＢを構成する２種類の単量体として２，６－ビス（トリメチルチン）－４，８－ビス（２－エチルヘキシルオキシ）ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（１１３．０ｍｇ，０．１６ｍｍｏｌ）、２，６－ビス（トリメチルチン）－４，８－ジプロピルベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（４０．９ｍｇ，０．０７ｍｍｏｌ）および１－（４，６－ジブロモチエノ［３，４－ｂ］チオフェン－２－イル）－２－エチルヘキサン－１－オン（８６．０ｍｇ，０．２０ｍｍｏｌ）を用いた以外は実施例１４と同様の方法を用いて、ブロック共重合体１７（２２１．０ｍｇ，７５．４％）を得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２７０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ＝７．６０－７．３０（ｂｒ，３Ｈ）、４．４０－４．００（ｂｒ，４Ｈ）、３．３０－３．００（Ｂｒ，４Ｈ）、２．００－０．６０（ｂｒ，５１Ｈ）

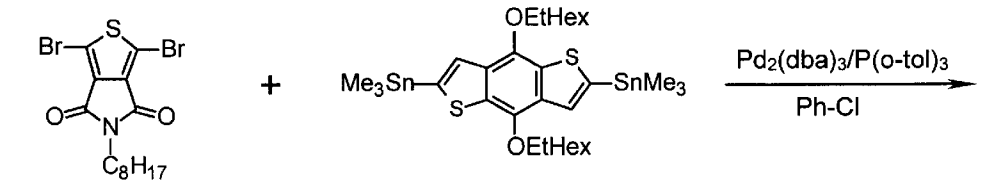
[0201] ［実施例１８］

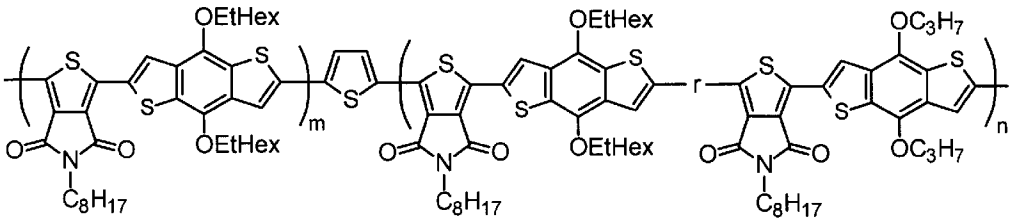
下記反応式に従いブロック共重合体１８の合成を行った。

［化81］



重合体ブロックA9





ブロック共重合体18

［0202］ 窒素雰囲気下、５０ｍＬのナスフラスコに、トリス（ｏ－トリル）ホスフィン（３７ｍｇ，０．１２ｍｍｏｌ）とトリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（１４ｍｇ，１５μｍｍｏｌ）およびクロロベンゼン（３２ｍＬ）を５０℃で１０分加熱した。加熱後、一度室温に戻し、重合体ブロックＡ９（０．１６ｇ、０．１２ｍｍｏｌ）、および重合体ブロックＢを構成する２種類の単量体として、２，６－ビス（トリメチルチン）－４，８－ビス（プロピルオキシ）ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（２４ｍｇ，０．０４ｍｍｏｌ）、２，６－ビス（トリメチルチン）－４，８－ビス（２－エチルヘキシルオキシ）ベンゾ［１，２－ｂ：４，５－ｂ’］ジチオフェン（６５ｍｇ，０．０８ｍｍｏｌ）、１，３－ジブロモ－５－オクチルチエノ［３，４－ｃ］ピロール－４，６－ジオン（５１ｍｇ，０．１２ｍｍｏｌ）を加え、１３０℃で１５時間加熱した。反応終了後以降は実施例１４と同様の方法を用いて、ブロック共重合体１８（０．１６ｇ，６９％）

を得た。得られたブロック共重合体１８の重量平均分子量は９０８，０００、数平均分子量は２５０，０００、多分散度は８．９０であった。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝８．５２（ｂｒ，２Ｈ）、４．６５－３．６６（ｂｒ，４Ｈ），３．５８（ｓ，２Ｈ）、１．３８－１．２５（ｍ，２６Ｈ）、０．９７－０．９０（ｂｒ，１３Ｈ）

[0203] ［ブロック共重合体と電子受容性材料の混合溶液の製造］

実施例１により得られたブロック共重合体１を１６．０ｍｇと、電子受容性材料としてＰＣＢＭ（フロンティアカーボン株式会社製Ｅ１００Ｈ）を１２．８ｍｇと、溶媒としてクロロベンゼン１ｍＬとを４０℃にて６時間かけて混合した。その後、室温２０℃に冷却し、孔径０．４５μｍのＰＴＦＥフィルターで濾過してブロック共重合体とＰＣＢＭを含む溶液を製造した。

実施例２～１８により得られた各ブロック共重合体２～１８についても同じ方法により、ＰＣＢＭを含む溶液を製造した。

[0204] ［ブロック共重合体組成物からなる層を有する有機太陽電池の製造］

スパッタ法により１５０ｎｍの厚みでＩＴＯ膜（抵抗値１０Ω／□）を付けたガラス基板を１５分間オゾンＵＶ処理して表面処理を行った。基板上に正孔輸送層となるＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ水溶液（Ｈ．Ｃ．Ｓｔａｒｃｋ社製：ＣＬＥＶＩＯＳ　ＰＨ５００）をスピンコート法により４０ｎｍの厚さに成膜した。ホットプレートにより１４０℃で２０分間加熱乾燥した後、次にスピンコートにより上記により製造した各ブロック共重合体とＰＣＢＭとを含む溶液を塗布し、有機太陽電池の有機光電変換層（膜厚約１００ｎｍ）を得た。３時間真空乾燥し、１２０℃、３０分熱アニールした後、真空蒸着法により。真空蒸着機によりフッ化リチウムを膜厚１ｎｍで蒸着し、次いでＡｌを膜厚１００ｎｍで蒸着した。これにより実施例１～１８により得られたブロック共重合体を含む組成物からなる層を有する光電変換素子である有機薄膜太陽電池が得られた。有機薄膜太陽電池の受光面形状は５×５ｍｍの正四角形であった。

[0205] ［比較例１］

重合例３で得られた重合体ブロックＢ３（８ｍｇ）と、重合例７で得られた重合体ブロックＡ４（８ｍｇ）との混合物を用いて、上記と同様に電子受容性材料との混合溶液を製造し、その混合溶液を用いて比較例１の有機薄膜太陽電池を試作した。

[0206] ［比較例２］

３－ヘキシルチオフェンと３－（２－エチルヘキシルチオフェン）のモル比が８：２のジブロック共重合体を合成し（尚、合成の詳細な手順はＪ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１３０，７８１２（２００８）（非特許文献２）に記載されている）、上記と同様に電子受容性材料との混合溶液を製造し、その混合溶液を用いて比較例２の有機薄膜太陽電池を試作した。

[0207] ［比較例３］

３－ブチルチオフェンと３－オクチルチオフェンのモル比が１：１のジブロック共重合体を合成し（尚、合成の詳細な手順はＣｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ．，２２，２０２０（２０１０）（非特許文献４）に記載されている）、上記と同様に電子受容性材料との混合溶液を製造し、その混合溶液を用いて比較例３の有機薄膜太陽電池を試作した。

[0208] ［比較例４］

重合例１で得られた重合体ブロックＢ１（８ｍｇ）と、重合例７で得られた重合体ブロックＡ４（８ｍｇ）との混合物を用いて、上記と同様に電子受容性材料との混合溶液を製造し、その混合溶液を用いて比較例４の有機薄膜太陽電池を試作した。

[0209] ［比較例５］

ジアルキルフルオレンと置換チオフェン５量体の交互共重合体ブロックとジアルキルフルオレンとジチエノベンゾチアジアゾール交互共重合体ブロックからなるジブロック共重合体を合成し（尚、当該ジブロック共重合体の合成の詳細な手順は、特開２００８－２６６４５９号公報（特許文献１）に記載されている）、上記実施例、比較例と同様にして比較例５の有機薄膜太陽電池を試作した。

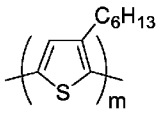
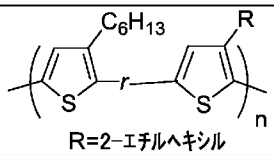
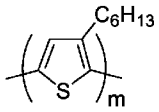
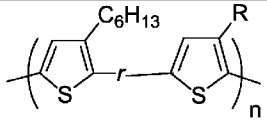
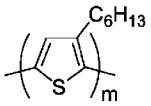
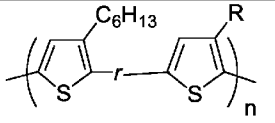
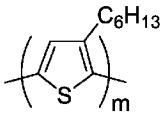
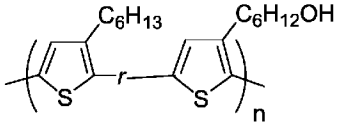
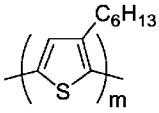
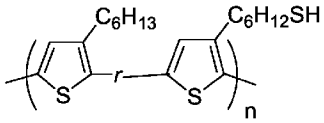
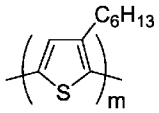
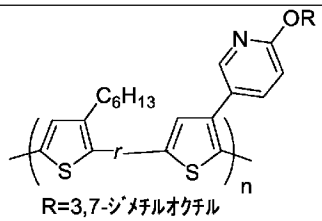
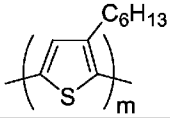
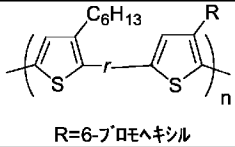
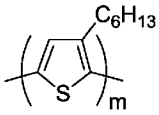
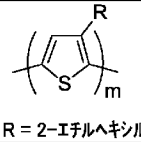
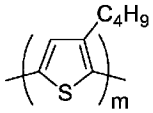
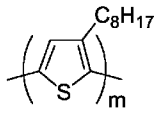
[0210] ［有機太陽電池の評価］

得られた各実施例、比較例の有機薄膜太陽電池の光電変換効率を３００Ｗのソーラシミュレーター（ペクセルテクノロジー株式会社製、商品名ＰＥＣＬ１１：ＡＭ１．５Ｇフィルター、放射照度１００ｍＷ／ｃｍ^2）で測定した。測定結果を表１から３に示す。

[0211]

[表1]

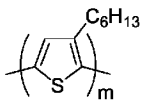
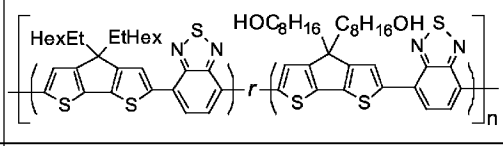
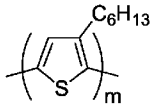
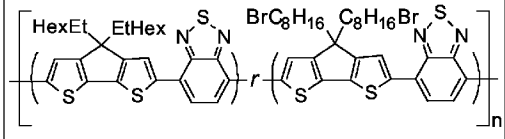
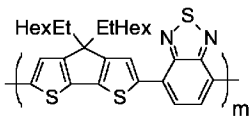
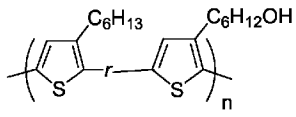
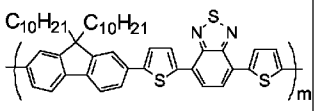
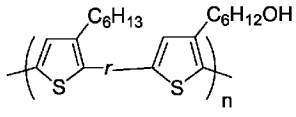
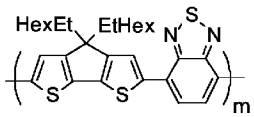
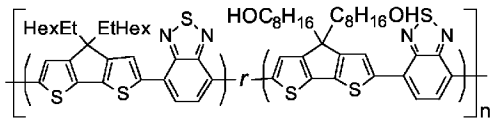
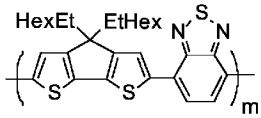
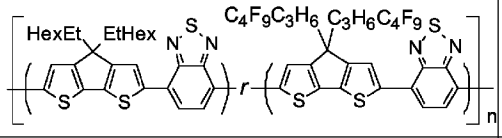
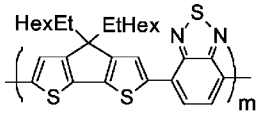
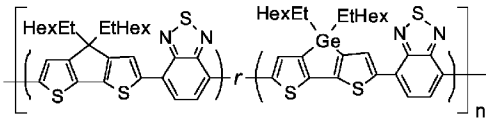
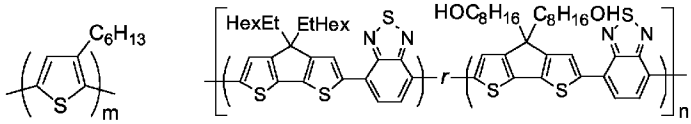
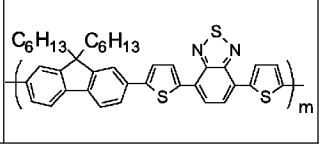
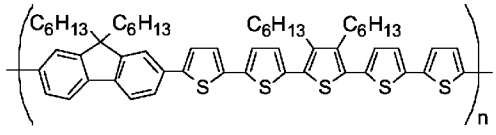
表　1

	ブロック共重合体	重合体ブロックＡ	重合体ブロックＢ	光電変換効率(%)
実施例1	ブロック共重合体１		 R=2-エチルヘキシル	3.3
実施例2	ブロック共重合体２		 R=6-ブロモヘキシル	4.3
実施例3	ブロック共重合体３		 R=4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオロヘプチル	4.0
実施例4	ブロック共重合体４			3.2
実施例5	ブロック共重合体５			3.2
実施例6	ブロック共重合体６		 R=3,7-ジメチルオクチル	3.1
比較例1	重合体ブロックＡ４，Ｂ３の混合物		 R=6-ブロモヘキシル	2.4
比較例2	非特許文献２に記載の重合体		 R = 2-エチルヘキシル	2.8
比較例3	非特許文献４に記載の重合体			2.8

[0212]

[表2]

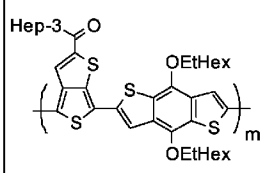
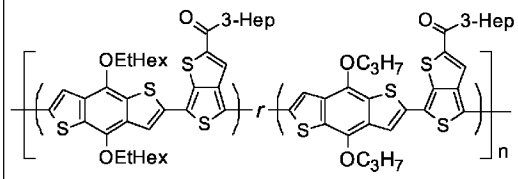
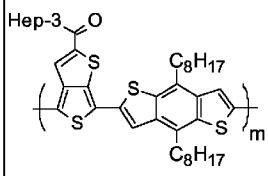
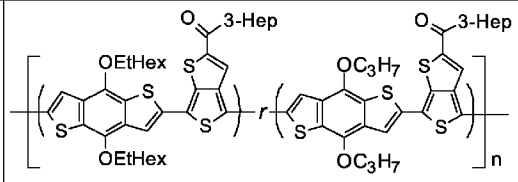
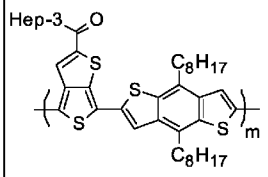
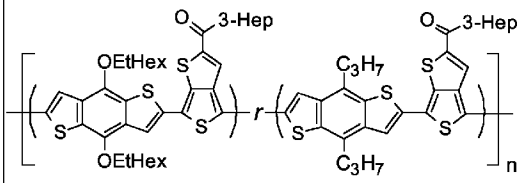
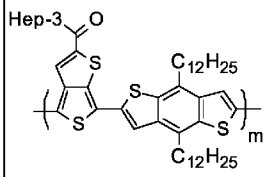
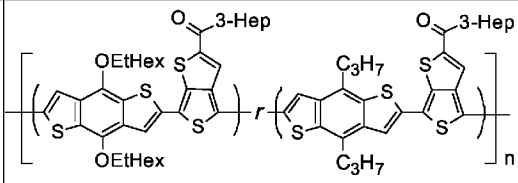
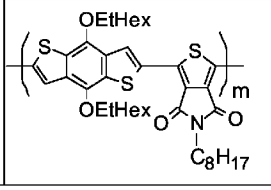
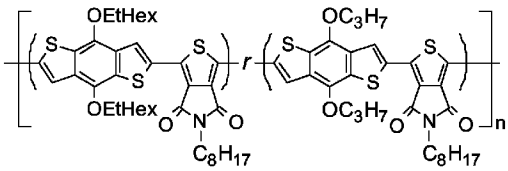
表　2

	ブロック共重合体	重合体ブロックA	重合体ブロックB	光電変換効率(%)
実施例7	ブロック共重合体7			3.8
実施例8	ブロック共重合体8			3.5
実施例9	ブロック共重合体9			3.6
実施例10	ブロック共重合体10			3.3
実施例11	ブロック共重合体11			3.1
実施例12	ブロック共重合体12			3.2
実施例13	ブロック共重合体13			3.5
比較例4	重合体ブロックA4，B1の混合物			1.5
比較例5	特許文献1に記載の重合体			2.2

[0213]

[表3]

表 3

	ブロック共重合体	重合体ブロックA	重合体ブロックB	光電変換効率(%)
実施例14	ブロック共重合体１４			6.0
実施例15	ブロック共重合体１５			5.4
実施例16	ブロック共重合体１６			6.0
実施例17	ブロック共重合体１７			7.0
実施例18	ブロック共重合体１８			7.0

[0214] 表から明確なように、重合体ブロックＢとして互いに異なる置換基Ｒ^{nB}を有する少なくとも２種類の単量体単位の共重合体ブロックを有する本発明のπ電子共役系ブロック共重合体を用いて形成した有機薄膜太陽電池は、共重合体ブロックを有さない従来のπ電子共役系ブロック共重合体を用いて作製した有機薄膜太陽電池に比べて高い光電変換効率を示した。

産業上の利用可能性

[0215] 本発明に係る新規なπ電子共役系ブロック共重合体は、光電変換素子の光電変換層として利用できるものであり、その共重合体からなる光電変換素子は太陽電池をはじめとして各種の光センサとしての用途がある。

請求の範囲

[請求項1] 化学構造の一部に、チオフェン、フルオレン、カルバゾール、ジベンゾシロール、およびジベンゾゲルモールから選ばれるヘテロアリール骨格を少なくとも一つ有する単量体単位からなる重合体ブロックＡと、同じくヘテロアリール骨格を少なくとも一つ有する単量体単位からなる重合体ブロックＢとが、連続または非連続で連結するπ電子共役系ブロック共重合体であって；

前記重合体ブロックＡが、炭素数１～１８のアルキル基またはアルコキシ基である置換基R^{nA}を有する単量体単位の単独重合体ブロックで構成され；

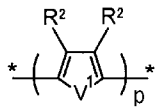
前記重合体ブロックＢが、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、チオール基、シリル基、アリール基、エステル基、ヘテロアリール基により置換されてもよい炭素数１～１８のアルキル基またはアルコキシ基から選ばれ、互いに異なる置換基R^{nB}を有する少なくとも２種類の単量体単位の共重合体ブロックで構成される；

π電子共役系ブロック共重合体。

[請求項2] 前記重合体ブロックＡおよび重合体ブロックＢを構成する単量体単位の有するヘテロアリール骨格が、化学構造の一部にチオフェン環を少なくとも一つ有する基である、請求項１に記載のπ電子共役系ブロック共重合体。

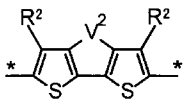
[請求項3] 前記重合体ブロックＡまたは重合体ブロックＢは単量体単位－ａ－ｂ－を含み、－ａ－は下記化学式（１）～（８）

[化1]



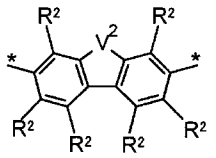
・・・（１）

[化2]



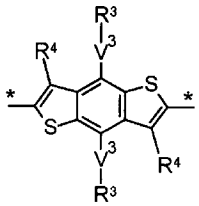
・・・（２）

[化3]



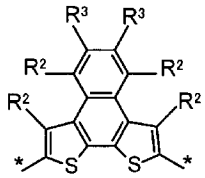
・・・（３）

[化4]



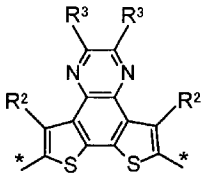
・・・（４）

[化5]



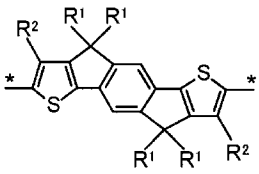
・・・（５）

[化6]



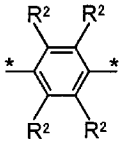
・・・（６）

[化7]



・・・（７）

[化8]

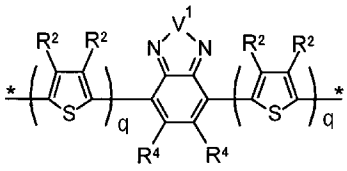


・・・（８）

で表されるいずれかの基を有し、

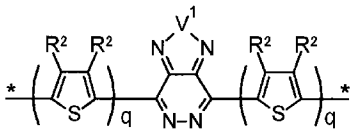
－ｂ－は下記化学式（９）～（１９）

[化9]



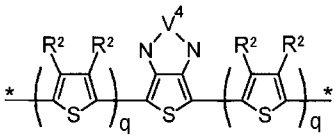
・・・（9）

[化10]



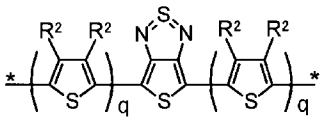
・・・（10）

[化11]



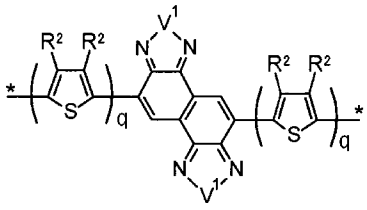
・・・（11）

[化12]



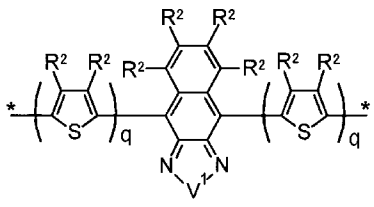
・・・（12）

[化13]



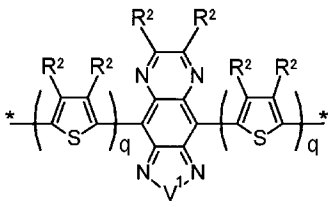
・・・（13）

[化14]



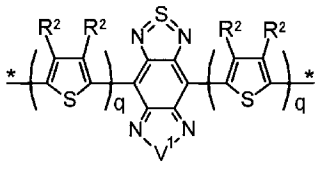
・・・（14）

[化15]



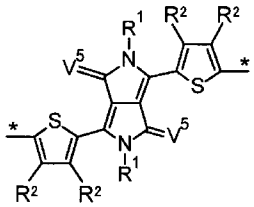
・・・（15）

[化16]



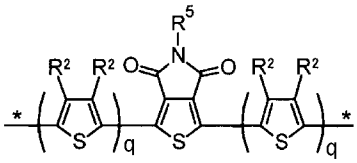
・・・（１６）

[化17]



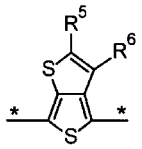
・・・（１７）

[化18]



・・・（１８）

[化19]



・・・（１９）

で表されるいずれかの基を有する単量体単位

（式（１）～（１９）中、V^1は窒素（－NR^1－）、酸素（－Ｏ－）または硫黄（－Ｓ－）であり、V^2は炭素（－$CR^1{}_2$－）、窒素（－NR^1－）、ケイ素（－$SiR^1{}_2$－）またはゲルマニウム（－$GeR^1{}_2$－）であり、V^3は－（Ａｒ）ｑ－で表されるアリール基またはヘテロアリール基であり、V^4は窒素（－NR^1－）、酸素（－Ｏ－）または－CR^2＝CR^2－であり、V^5は酸素（Ｏ）または硫黄（Ｓ）である。

R^1はそれぞれ独立に置換されていてもよい炭素数１～１８のアルキル基であり、R^2はそれぞれ独立に水素原子または置換されていてもよい炭素数１～１８のアルキル基であり、R^3はそれぞれ独立に置

換されていてもよい炭素数１～１８のアルキル基またはアルコキシ基であり、R^4はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または置換されていてもよい炭素数１～１８のアルキル基若しくはアリール基であり、R^5は置換されていてもよい炭素数１～１８のアルキル基、アリール基、アルキルカルボニル基またはアルキルオキシカルボニル基であり、R^6は水素原子またはハロゲン原子である。

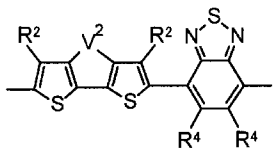
ｐは１～３の整数、ｑは０～３の整数を表す。

ただし、重合体ブロックＡに含まれる単量体単位－ａ－ｂ－が有するR^1～R^5のうち少なくとも一つはR^{nA}であり、重合体ブロックＢに含まれる単量体単位－ａ－ｂ－が有するR^1～R^5のうち少なくとも一つは、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、チオール基、シリル基、エステル基、アリール基またはヘテロアリール基により置換されてもよいR^{nB}である。）

である請求項１に記載のπ電子共役系ブロック共重合体。

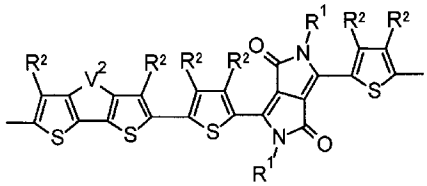
[請求項4] 前記単量体単位－ａ－ｂ－が、下記化学式（２０）～（３１）

[化20]



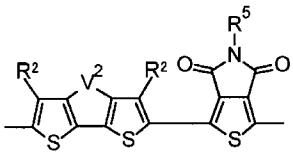
・・・（２０）

[化21]



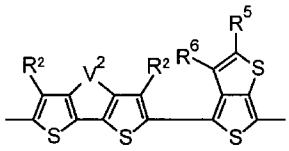
・・・（２１）

[化22]



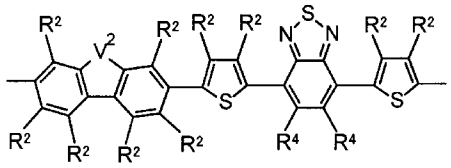
・・・（２２）

[化23]



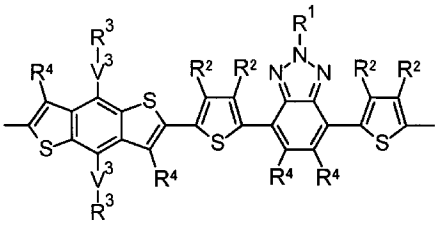
・・・（２３）

[化24]



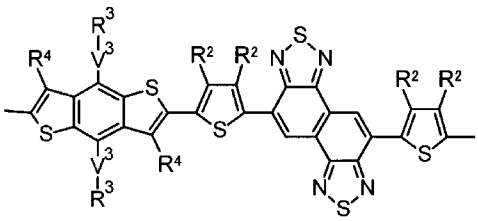
・・・（２４）

[化25]



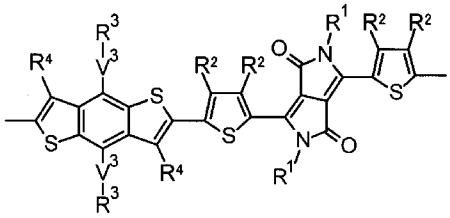
・・・（２５）

[化26]



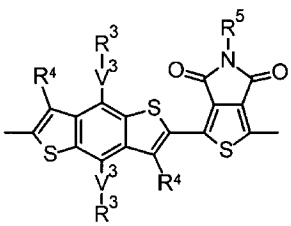
・・・（２６）

[化27]



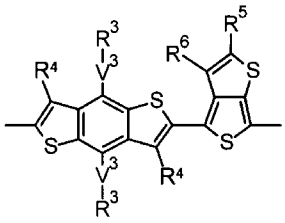
・・・（２７）

[化28]



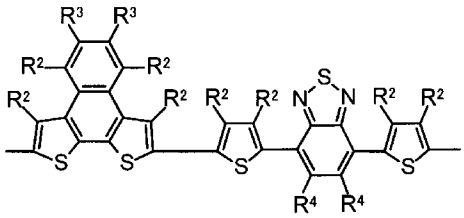
・・・（２８）

[化29]



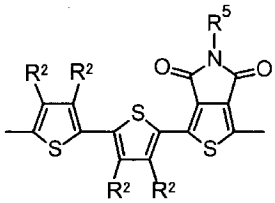
・・・（２９）

[化30]



・・・（３０）

[化31]



・・・（３１）

から選ばれるいずれか

（式（２０）～（３１）中、V^2は炭素（－$CR^1{}_2$－）、窒素（－NR^1－）、ケイ素（－$SiR^1{}_2$－）またはゲルマニウム（－$GeR^1{}_2$－）であり、V^3は－（Ａｒ）ｑ－で表されるアリール基またはヘテロアリール基である。

R^1、R^2、R^3、R^4、R^5およびR^6は前記定義の通りである。

ｑは０～３の整数を表す。

ただし、重合体ブロックＡに含まれる単量体単位－ａ－ｂ－が有するR^1～R^5のうち少なくとも一つはR^{nA}であり、重合体ブロックＢに含まれる単量体単位－ａ－ｂ－が有するR^1～R^5のうち少なくとも一つは、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、チオール基、シリル基、エステル基、アリール基またはヘテロアリール基により置換されてもよいR^{nB}である。）

である請求項３に記載のπ電子共役系ブロック共重合体。

[請求項5] 前記単量体単位－ａ－ｂ－を含む重合体ブロックが、重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢの双方である請求項３に記載のπ電子共役系ブロック共重合体。

[請求項6] 前記重合体ブロックＢがランダム共重合体である請求項１に記載のπ電子共役系ブロック共重合体。

[請求項7] 前記ランダム共重合体が、互いに異なる複数種類の単量体単位－ａ－ｂ－からなるランダム共重合体である請求項６に記載のπ電子共役系ブロック共重合体。

[請求項8] 電子受容性材料、および請求項１～７のいずれかの請求項に記載されたπ電子共役系ブロック共重合体を含む組成物。

[請求項9] 請求項８に記載の組成物からなる層を有する光電変換素子。

[請求項10] 前記電子受容性材料が、フラーレンまたはその誘導体である請求項９に記載の光電変換素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/056118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G61/12(2006.01)i, *C08K3/04*(2006.01)i, *C08L65/00*(2006.01)i, *H01L51/42*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G61/12, C08K3/04, C08L65/00, H01L51/42

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/104781 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), claims; examples & JP 2010-74127 A & US 2010/0327271 A1 & EP 2246382 A1 & CN 101945922 A & KR 10-2010-0116667 A	1,2,8-10

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01 June, 2012 (01.06.12)	12 June, 2012 (12.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/056118

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-515264 A (Dow Global Technologies Inc.), 26 May 2005 (26.05.2005), claims; entire text & US 2003/0045642 A1 & EP 1921688 A2 & EP 2262021 A1 & EP 2262022 A1 & WO 2003/007395 A1 & DE 60229850 D & DE 60239646 D & CA 2448514 A & TW 593627 B & CN 1599964 A & AT 414330 T & AT 504090 T	1,2,8-10
A	WO 2009/151144 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 December 2009 (17.12.2009), claims; entire text & JP 2010-18790 A & US 2011/0127512 A1 & EP 2289966 A1 & CN 102056960 A & KR 10-2011-0041463 A	1,2,8-10
A	WO 2008/093823 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 August 2008 (07.08.2008), claims; entire text & JP 2008-208359 A & US 2010/0096980 A1 & EP 2112184 A1 & CN 101595155 A & KR 10-2009-0114382 A	1,2,8-10
A	WO 2008/093822 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 August 2008 (07.08.2008), claims; entire text & JP 2008-208358 A & US 2010/0108993 A1 & EP 2110400 A1 & CN 101611070 A & KR 10-2009-0114381 A	1,2,8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/056118

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 2 and 8-10

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

A "π-electron conjugated block copolymer" of claim 1 of this international application is set forth in document 1 below. Consequently, claim 1 cannot be considered novel and thus does not have a special technical feature.

Document 1: WO 2009/104781 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 August, 2009 (27.08.2009), claims, examples; JP 2010-74127 A; US 2010/0327271 A1; EP 2246382 A1; CN 101945922 A; KR 10-2010-0116667 A

Consequently, the inventions of claims 1-10 cannot be considered to have a common special technical feature, and thus these inventions are not considered so linked as to form a single general inventive concept.

The inventions of claims 1-10 are therefore considered to contain the following four groups of inventions respectively linked by the special technical features mentioned below.

In this connection, the invention of claim 1, which does not have a special technical feature, is considered to fall under invention group 1.

(Invention group 1) the inventions of claims 1 and 2, and parts of the inventions of claims 8-10 dependent on claims 1 and 2 (excluding (Invention group 2) to (Invention group 4) explained below)

Inventions related to a "π-electron conjugated block copolymer" of claim 1, wherein "the monomer unit constituting the polymer block A or the polymer block B has a heteroaryl skeleton that is a group which has at least one thiophene ring in a part of the chemical structure thereof".

(Invention group 2) the inventions of claims 3 and 4, and parts of the inventions of claims 8-10 dependent on claims 3 and 4 (excluding (Invention group 3) explained below)

Inventions related to a "π-electron conjugated block copolymer" of claim 1, wherein "the polymer block A or the polymer block B contains a monomer unit -ab-, and -a- has a group that is represented by one of formulae (1)-(8) ··· , while -b- is a monomer unit that has a group represented by one of formulae (9)-(19) ··· ".

(Invention group 3) the invention of claim 5, and parts of the inventions of claims 8-10 dependent on claim 5

Inventions related to a "π-electron conjugated block copolymer" of claim 1, wherein "the polymer block A or the polymer block B contains a monomer unit -ab-, and -a- has a group that is represented by one of formulae (1)-(8) ··· , while -b- is a monomer unit that has a group represented by one of formulae (9)-(19) ··· " and "both of the polymer block A and the polymer block B are polymer blocks that contain the monomer unit -a-b-".

(Invention group 4) the inventions of claims 6 and 7, and parts of the inventions of claims 8-10 dependent on claims 6 and 7

Inventions related to a "π-electron conjugated block copolymer" of claim 1, wherein "the polymer block B is a random copolymer".

This international search has been carried out on the above-described invention group 1.

(Regarding PCT Article 5 and Article 6)

Claims 1, 2 and 8-10

It is not clear what kind of structure the "heteroaryl skeleton" in claim 1 means.

"Fluorene" listed as one example of the "heteroaryl skeleton" is not generally considered as a "heteroaryl".

Consequently, claim 1 fails to satisfy the requirement of clearness prescribed under PCT Article 6. The same applies to claims 2 and 8-10 that are dependent on claim 1.

Claims 1, 2 and 8-10

A "monomer unit which has, in a part of the chemical structure thereof, at least one heteroaryl skeleton that is selected from among thiophene, fluorene, carbazole, dibenzosilole and dibenzogermole" of the "π-electron conjugated block copolymer" in the above-mentioned claims includes monomer units that have extremely various structures.

Only a few polymer blocks among the claimed polymer blocks, namely monomer units set forth in examples or the like are, however, disclosed within the meaning of PCT Article 5. Consequently, claims 1, 2 and 8-10 are not fully supported within the meaning of PCT Article 6.

Claims 1, 2 and 8-10

The "polymer block B" of the "π-electron conjugated block copolymer" in the above-mentioned claims is "configured of a copolymer block of at least two kinds of monomer units that have substituents R^{nB} different from each other" and includes polymer blocks that have extremely various structures.

Only a few polymer blocks among the claimed polymer blocks, namely those wherein "the polymer block B is a random copolymer" and the structure other than "the substituents R^{nB}" is configured of a copolymer block that is composed of at least two kinds of monomer units that have the same structure are, however, disclosed within the meaning of PCT Article 5. Consequently, claims 1, 2 and 8-10 are not fully supported within the meaning of PCT Article 6.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５６１１８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G61/12(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G61/12, C08K3/04, C08L65/00, H01L51/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2009/104781 A1 (住友化学株式会社) 2009.08.27, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2010-74127 A & US 2010/0327271 A1 & EP 2246382 A1 & CN 101945922 A & KR 10-2010-0116667 A	1,2,8-10
A	JP 2005-515264 A (ダウ　グローバル　テクノロジーズ　インコーポレーテッド) 2005.05.26, 特許請求の範囲、全文 & US 2003/0045642 A1 & EP 1921688 A2 & EP 2262021 A1 & EP 2262022 A1 & WO 2003/007395 A1 & DE 60229850 D & DE 60239646 D & CA 2448514 A & TW 593627 B & CN 1599964 A & AT 414330 T & AT 504090 T	1,2,8-10

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０１．０６．２０１２	国際調査報告の発送日 １２．０６．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｊ　９２８６ 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	関連する請求項の番号
A	WO 2009/151144 A1 (住友化学株式会社) 2009.12.17, 特許請求の範囲、全文 & JP 2010-18790 A & US 2011/0127512 A1 & EP 2289966 A1 & CN 102056960 A & KR 10-2011-0041463 A	1,2,8-10
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 & US 2010/0096980 A1 & EP 2112184 A1 & CN 101595155 A & KR 10-2009-0114382 A	1,2,8-10
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 & US 2010/0108993 A1 & EP 2110400 A1 & CN 101611070 A & KR 10-2009-0114381 A	1,2,8-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５６１１８

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
特別ページを参照。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☑ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項 1,2,8-10

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

（第Ⅲ欄）

本願請求項１に係る「π電子共役系ブロック共重合体」については、以下の文献１に記載されており、新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

文献１；WO 2009/104781 A1（住友化学株式会社）2009.08.27，特許請求の範囲、実施例 & JP 2010-74127 A & US 2010/0327271 A1 & EP 2246382 A1 & CN 101945922 A & KR 10-2010-0116667 A

したがって、請求項１－１０に係る発明は、特別な技術的特徴を共有するものとはいえないから、これらの発明は単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。
そして、請求項１－１０に係る発明は、以下に示す各特別な技術的特徴で連関する４の発明が含まれるものと認められる。
なお、特別な技術的特徴を有しない請求項１に係る発明は、（発明１）に区分する。

（発明１）請求項１、２に係る発明、並びに、請求項８－１０に係る発明のうち請求項１、２を引用する発明（ただし、下記（発明２）～（発明４）は除く。）
請求項１に係る「π電子共役系ブロック共重合体」であり、「重合体ブロックＡおよび重合体ブロックＢを構成する単量体単位の有するヘテロアリール骨格が、化学構造の一部にチオフェン環を少なくとも一つ有する基である」π電子共役系ブロック共重合体に係る発明。

（発明２）請求項３、４に係る発明、並びに、請求項８－１０に係る発明のうち請求項３、４を引用する発明（ただし、下記（発明３）は除く。）
請求項１に係る「π電子共役系ブロック共重合体」であり、「重合体ブロックＡまたは重合体ブロックＢは単量体単位－ａｂ－を含み、－ａ－は下記化学式（１）～（８）・・・で表されるいずれかの基を有し、－ｂ－は下記化学式（９）～（１９）・・・で表されるいずれかの基を有する単量体単位・・・である」π電子共役系ブロック共重合体に係る発明。

（発明３）請求項５に係る発明、並びに、請求項８－１０に係る発明のうち請求項５を引用する発明
請求項１に係る「π電子共役系ブロック共重合体」であり、「重合体ブロックＡまたは重合体ブロックＢは単量体単位－ａｂ－を含み、－ａ－は下記化学式（１）～（８）・・・で表されるいずれかの基を有し、－ｂ－は下記化学式（９）～（１９）・・・で表されるいずれかの基を有する単量体単位・・・」であり、且つ、「前記単量体単位－ａ－ｂ－を含む重合体ブロックが、重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢの双方である」π電子共役系ブロック共重合体に係る発明。

（発明４）請求項６、７に係る発明、並びに、請求項８－１０に係る発明のうち請求項６、７を引用する発明
請求項１に係る「π電子共役系ブロック共重合体」であり、「重合体ブロックＢがランダム共重合体である」π電子共役系ブロック共重合体に係る発明。

なお、上記（発明１）について、国際調査報告書を作成した。

（ＰＣＴ第５条、第６条について）

請求項　１、２、８－１０

請求項１における「ヘテロアリール骨格」とは、どのような構造を意味しているのか明確でない。

「ヘテロアリール骨格」として列挙されている「フルオレン」は、一般的に「ヘテロアリール」ではない。

よって、請求項１は、ＰＣＴ第６条における明確性の要件を欠いている。請求項１を引用する請求項２、８－１０についても同様である。

請求項　１、２、８－１０

上記請求項における「π電子共役系ブロック共重合体」の「化学構造の一部に、チオフェン、フルオレン、カルバゾール、ジベンゾシロール、およびジベンゾゲルモールから選ばれるヘテロアリール骨格を少なくとも一つ有する単量体単位」は、非常に多様な構造を有する単量体単位を包含する。

しかしながら、ＰＣＴ第５条の意味において開示されているのは、クレームされた重合体ブロックのごくわずかな部分、すなわち、実施例等で示された単量体単位のみであり、ＰＣＴ第６条の意味で十分に裏付けられていない。

請求項　１、２、８－１０

上記請求項における「π電子共役系ブロック共重合体」の「重合体ブロックＢ」は、「互いに異なる置換基R^{nB}を有する少なくとも２種類の単量体単位の共重合体ブロックで構成される」ものであり、非常に多様な構造を有する重合体ブロックを包含する。

しかしながら、ＰＣＴ第５条の意味において開示されているのは、クレームされた重合体ブロックのごくわずかな部分、すなわち、「重合体ブロックＢがランダム共重合体」であり、且つ、「置換基R^{nB}」を除く構造が同じ構造を有する少なくとも２種類の単量体単位からなる共重合体ブロックで構成されるもののみであり、ＰＣＴ第６条の意味で十分に裏付けられていない。