

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 6 月 26 日(26.06.2014)



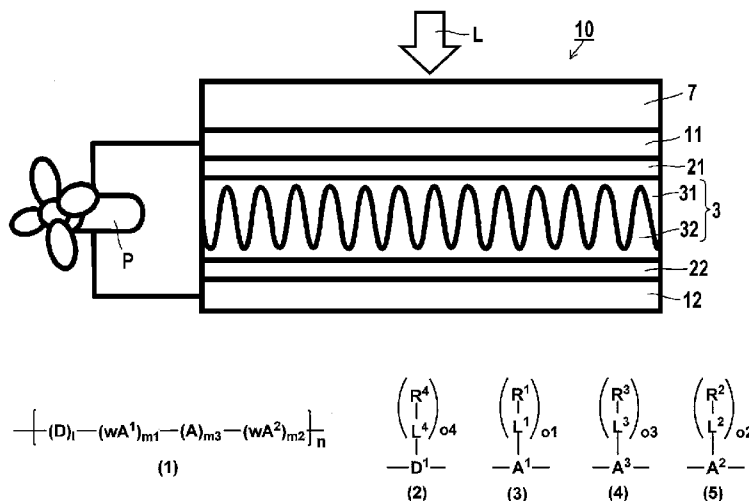
(10) 国際公開番号
WO 2014/098094 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083793
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 17 日(17.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-278739 2012 年 12 月 20 日(20.12.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 杉浦 寛記(SUGIURA, Hiroki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 若宮 淳志(WAKAMIYA, Atsushi); 〒6110011 京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学 化学研究所内 Kyoto (JP). 吉川 整(YOSHIKAWA, Osamu); 〒6110011 京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学 エネルギー理工学研究所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(HIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 1 0 号 石井ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, ORGANIC THIN-FILM SOLAR CELL, AND COMPOSITION, COATING FILM, POLYMER, AND COMPOUND USED THEREIN

(54) 発明の名称: 有機光電変換素子、有機薄膜太陽電池、これらに用いる組成物、塗布膜、ポリマーおよび化合物



(57) Abstract: Provided are: an organic photoelectric conversion element provided with a first electrode, a second electrode, and a photoelectric conversion layer comprising a polymer represented by formula (1) interposed therebetween; an organic thin-film solar cell; a composition containing the polymer; a coating film; the polymer; and a compound. In formula (1), D represents a group represented by formula (2), wA^1 represents a group represented by formula (3), A represents a group represented by formula (4), and wA^2 represents a group represented by formula (5). I, m1, m2, m3, and n each represent a specified integer. In formulae (2)-(5), D^1 represents a donor structural unit comprising a condensed aromatic ring. A^1 - A^3 represent an acceptor structural unit comprising rings including at least one heteroatom-containing aromatic ring. R^4 , R^1 , and R^2 represent a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, or an alkynyl group, and R^3 represents an alkyl group, an alkenyl group, or an alkynyl group. L^1 - L^4 represent single bonds or specified bivalent linking groups. o1, o2, o3, and o4 represent specified integers.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/098094 A1



(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, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

第一の電極と、第二の電極と、その間に配置され、下記式 (1) で表されるポリマーを有する光電変換層とを具備する有機光電変換素子、有機薄膜太陽電池、該ポリマーを含有する組成物、塗布膜、該ポリマー及び化合物。式 (1) 中、D は式 (2)、 wA^1 は式 (3)、A は式 (4)、 wA^2 は式 (5) で表される基をそれぞれ表す。l、m1、m2、m3 および n は特定の整数を表す。式 (2) ~ (5) 中、D' は縮環芳香環からなるドナー性構成単位を表す。A¹ ~ A³ は少なくとも一つのヘテロ原子含有芳香環を含む環からなるアクセプター性構成単位を表す。R⁴、R¹ 及び R² は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を表し、R³ はアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を表す。L¹ ~ L⁴ は単結合又は特定の 2 価の連結基を表す。o1、o2、o3 および o4 は特定の整数を表す。

明 細 書

発明の名称：

有機光電変換素子、有機薄膜太陽電池、これらに用いる組成物、塗布膜、ポリマーおよび化合物

技術分野

[0001] 本発明は、有機光電変換素子、有機薄膜太陽電池、これらに用いる組成物、塗布膜、ポリマーおよび化合物に関する。特に、有機光電変換素子の有機半導体ポリマーとして有用なポリマーおよび有機半導体ポリマーを合成するのに有用な化合物に関する。

背景技術

[0002] 有機半導体ポリマーは、エレクトロニクス分野において近年盛んに研究が行われている。有機半導体ポリマーは、例えば、電気を流すと発光する有機エレクトロルミネッセンス素子、光照射で発電する有機光電変換素子、電流量や電圧量を制御する有機薄膜トランジスタ素子等に使用されている。このような素子では、無機半導体材料と同様、電子供与材料である p 型導電性・半導体材料と電子受容材料である n 型導電性・半導体材料を組み合わせた有機半導体材料が使用される。

近年、石油等の化石エネルギーでは大気中への二酸化炭素の放出が問題となることから、温暖化抑制による地球環境保全のため、太陽電池の需要が高まっている。有機太陽電池には、湿式である色素増感太陽電池（グレッツェルセル）と全固形型である有機薄膜太陽電池が知られている。後者は電解液を使用しないため、この電解液の蒸発や液漏れを考慮する必要がない。また、柔軟性をもたせることが可能であり、太陽電池の構造や製造が前者より簡便となる。

[0003] しかしながら、有機薄膜太陽電池の光電変換効率はいまだ不十分である。光電変換効率は短絡電流密度（ J_{sc} ）×開放電圧（ V_{oc} ）×曲線因子（ FF ）で算出されるので、光電変換効率を高めるためには、これらをそれぞれ

れ向上させる必要がある。短絡電流密度の向上には、近赤外領域の光まで吸収する狭いバンドギャップを有する p 型導電性・半導体材料（例えば、ドナー・アクセプター型のチオフェン誘導体ポリマー化合物）を使用すること、また、開放電圧は p 型導電性・半導体材料の HOMO 準位と n 型導電性・半導体材料の LUMO 準位との差分に比例するため、HOMO 準位の深い p 型導電性・半導体材料を用いることが重要である。すなわち、高い開放電圧と高い短絡電流密度両立のために LUMO 準位が深く、かつバンドギャップの小さい p 型導電性・半導体材料の開発が求められている。また、曲線因子の向上にはキャリア移動性の高い、すなわち会合の強い、p 型導電性・半導体材料を用いることが重要である。

光電変換効率の向上のため以上のような観点から、p 型導電性・半導体材料として有機半導体ポリマー（p 型ポリマー）の研究が行なわれている。例えば、最近では、カルバゾールと電子求引性を促進する単位としての 4, 7-ジ（チアゾリル-2-イル）ベンゾ[c][1, 2, 5]チアジアゾールがポリマーの主鎖に組み込まれたドナー・アクセプター型共役ポリマーが合成され、その性質が調べられている（非特許文献 1 参照）。

先行技術文献

非特許文献

- [0004] 非特許文献 1: Synthetic Metals, 2011, 161, 2434~2440

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 有機薄膜太陽電池は、同じ有機素材を使用する色素増感太陽電池と比較し、上記のように優れたメリットがあり、その適用範囲も広いにもかかわらず、光電変換効率は、色素増感太陽電池に及ばないのが実情である。

本発明者らは、上記原理に加え、種々の p 型ポリマーを検討した結果、深い LUMO 準位、バンドギャップの低下に加え、有機半導体ポリマーの分子

量と溶解性の制御も重要であることを見出した。例えば、上記非特許文献 1 で検討されたポリマーは、アクセプターユニットであるベンゾチアジアゾール部に可溶性基を持たないため、溶解性が低く分子量が小さくなり、その結果、光電変換効率が低いことを明らかにした。

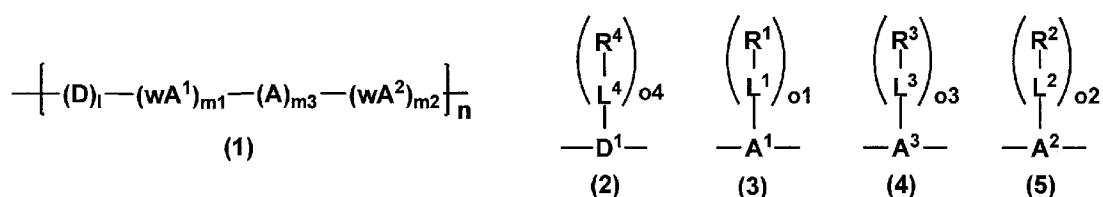
すなわち、本発明は、ドナー-アクセプター間に弱いアクセプターを導入することにより、LUMO準位を深くしてバンドギャップを小さくし、かつアクセプター部に可溶性基を導入することにより、分子量と溶解性を自由に調整することで、光電変換効率に優れた有機光電変換素子、有機薄膜太陽電池、これに用いる組成物、塗布膜、ポリマーおよび化合物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] すなわち、本発明の課題は、以下の手段によって達成された。

[0007] (1) 第一の電極と、第二の電極と、その間に配置された光電変換層とを具備する有機光電変換素子であって、該光電変換層に下記式(1)で表されるポリマーを有する有機光電変換素子。

[0008] [化1]



[0009] 式(1)中、Dは式(2)で表される基を表し、wA¹は式(3)で表される基を表し、Aは式(4)で表される基を表し、wA²は式(5)で表される基を表す。lは1以上の整数を表し、m₁およびm₂は、各々独立に0以上の整数を表す。ただし、m₁+m₂は1以上の整数である。m₃は1以上の整数を表す。nは2~1000の整数を表す。

式(2)~(5)中、D¹は縮環芳香環からなるドナー性構成単位を表す。A¹~A³は、各々独立に少なくとも一つのヘテロ原子含有芳香環を含む環からなるアクセプター性構成単位を表す。R¹、R²およびR⁴は、各々独立に水

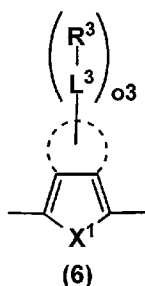
素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、 R^3 はアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。 $L^1 \sim L^4$ は、各々独立に単結合、または、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=S)O-$ 、 $-C(=O)S-$ 、 $-SC(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=S)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-C(=O)NR^5-$ 、 $-NR^5C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2O-$ 、 $-OS(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2NR^5-$ 、 $-NR^5S(=O)_2-$ 、アリーレン基およびヘテロアリーレン基から選択される2価の連結基を表す。ここで、 R^5 は水素原子または炭化水素基を表す。 $\circ 1$ 、 $\circ 2$ および $\circ 4$ は、各々独立に0以上の整数を表し、 $\circ 3$ は1以上の整数を表す。

(2) 式(1)における wA^1 および wA^2 の最低空軌道(LUMO)の準位の計算値が、 $-0.21\text{ eV} \sim -2.0\text{ eV}$ である(1)に記載の有機光電変換素子。

(3) 式(1)におけるAの最低空軌道(LUMO)の準位が、 wA^1 および wA^2 の最低空軌道(LUMO)の準位より低い(1)または(2)に記載の有機光電変換素子。

(4) 式(1)におけるAが下記式(6)で表される(1)～(3)いずれかに記載の有機光電変換素子。

[0010] [化2]

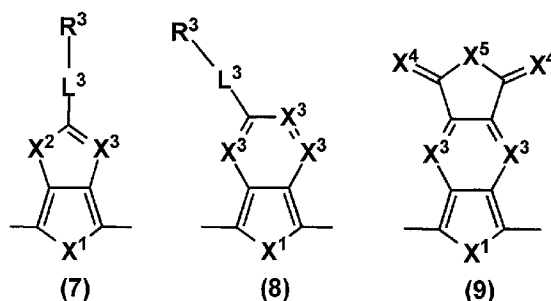


[0011] 式(6)中、 L^3 、 R^3 および $\circ 3$ は、式(4)における L^3 、 R^3 および $\circ 3$ とそれぞれ同義である。 X^1 は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、 $-NR^5-$ または $-Y^1=Y^2-$ を表す。ここで、 R^5 は水素原子または炭化水素基を表し、 Y^1 および Y^2 は各々独立に窒素原子または $-CR^6=$ を表

す。R⁶は水素原子または置換基を表す。なお、破線部はX¹を含んで形成される5または6員芳香環に縮環する環を表す。

(5) 式(1)におけるAが下記一般式(7)～(9)のいずれかで表される(4)に記載の有機光電変換素子。

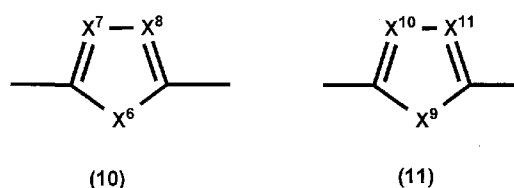
[0012] [化3]



[0013] 式(7)～(9)中、X¹、L³およびR³は式(6)におけるX¹、L³およびR³とそれぞれ同義である。X²は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子および-NR⁵-を表す。ここで、R⁵は水素原子または炭化水素基を表す。X³は窒素原子または-CR⁶=を表す。ここで、R⁶は水素原子または置換基を表す。X⁴は酸素原子または硫黄原子を表し、X⁵は-NR⁷-または-C(R⁸)(R⁹)-を表す。ここで、R⁷はアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、R⁸およびR⁹は、各々独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。ただし、R⁸およびR⁹のどちらか一方は、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基である。

(6) 式(1)におけるwA¹が、下記式(10)で表され、かつwA²が下記式(11)で表される(1)～(5)のいずれかに記載の有機光電変換素子。

[0014] [化4]



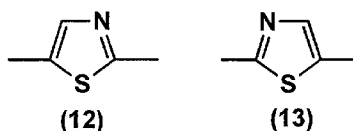
[0015] 式(10)、(11)中、X⁶およびX⁹は、各々独立に硫黄原子、酸素原

子、セレン原子、テルル原子または $-NR^5-$ を表す。ここで、 R^5 は水素原子または炭化水素基を表す。 X^7 および X^8 は、各々独立に窒素原子または $-C(-L^1-R^1)=$ を表す。ここで、 L^1 および R^1 は前記式(3)における L^1 および R^1 とそれぞれ同義である。 X^{10} および X^{11} は、各々独立に窒素原子または $-C(-L^2-R^2)=$ を表す。ここで、 L^2 および R^2 は式(5)における L^2 および R^2 とそれぞれ同義である。ただし、 X^7 および X^8 のいずれか一方と、 X^{10} および X^{11} のいずれか一方は窒素原子である。

(7) 式(10)および(11)における X^6 および X^9 が、硫黄原子である(6)に記載の有機光電変換素子。

(8) 式(10)で表される基および式(11)で表される基が、下記式(12)または(13)で表される基である(7)に記載の有機光電変換素子。

[0016] [化5]

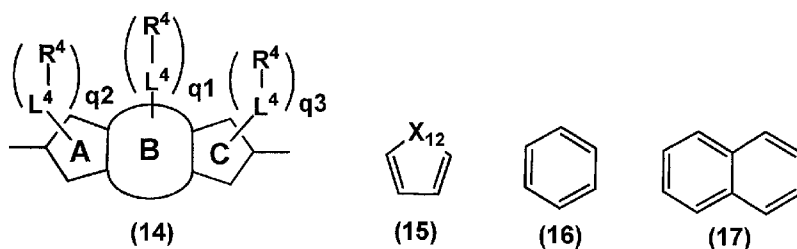


[0017] (9) 式(1)におけるDが、少なくとも一つのヘテロ環を有する縮環芳香環である(1)～(8)いずれかに記載の有機光電変換素子。

(10) 式(1)におけるDが、少なくとも一つのチオフェン環を有する縮環芳香環である(9)に記載の有機光電変換素子。

(11) 式(1)におけるDが、下記式(14)で表される基である(10)に記載の有機光電変換素子。

[0018] [化6]



[0019] 式(14)中、AおよびCはチオフェン環を示し、環Bは式(15)～(17)のいずれかで表される環を表す。式(15)中、 X^{12} は、 $-C(R^8)$

(R⁹)—、—C(=CR¹⁰R¹¹)—、—Si(R⁸)(R⁹)—、—Ge(R⁸)(R⁹)—または—N(R⁷)—を表す。R⁷、R⁸およびR⁹は、各々独立にアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。R¹⁰、R¹¹は、各々独立にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基またはアルコシキカルボニル基を表す。—L⁴—R⁴は式(2)における—L⁴—R⁴と同義である。q₁は、0～4の整数を表し、q₂およびq₃は、各々独立に0または1を表す。

(12) 式(1)で表されるポリマーの質量平均分子量が、1万～100万である(1)～(11)のいずれかに記載の有機光電変換素子。

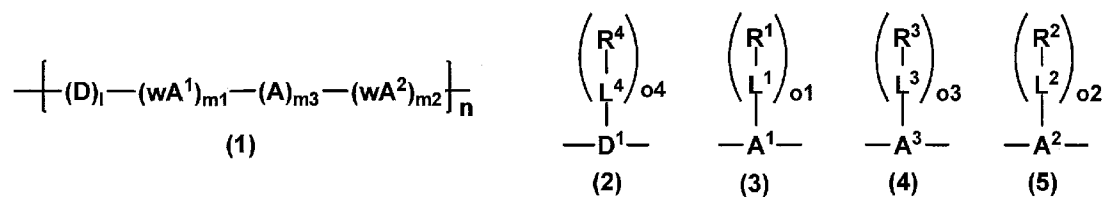
(13) 光電変換層にn型半導体を含む(1)～(12)のいずれかに記載の有機光電変換素子。

(14) 光電変換層が、式(1)で表されるポリマーとn型半導体との混合層からなる(13)に記載の有機光電変換素子。

(15) 前記(1)～(14)のいずれかに記載の光電変換素子を含有する有機薄膜太陽電池。

(16) 下記式(1)で表されるポリマー。

[0020] [化7]



[0021] 式(1)中、Dは式(2)で表される基を表し、wA¹は式(3)で表される基を表し、Aは式(4)で表される基を表し、wA²は式(5)で表される基を表す。lは1以上の整数を表し、m₁およびm₂は各々独立に0以上の整数を表す。ただし、m₁+m₂は1以上の整数である。m₃は1以上の整数を表す。nは2～1000の整数を表す。

式(2)～(5)中、D¹は縮環芳香環からなるドナー性構成単位を表す。A¹、A²およびA³は、各々独立に少なくとも一つのヘテロ原子含有芳香環を

含む環からなるアクセプター性構成単位を表す。R¹、R²およびR⁴は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、R³はアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。L¹～L⁴は、各々独立に単結合、または、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=S)O-$ 、 $-C(=O)S-$ 、 $-SC(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=S)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-C(=O)NR^5-$ 、 $-NR^5C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2O-$ 、 $-OS(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2NR^5-$ 、 $-NR^5S(=O)_2-$ 、アリーレン基およびヘテロアリーレン基から選択される2価の連結基を表す。ここで、R⁵は水素原子または炭化水素基を表す。○4、○1および○2は、各々独立に0以上の整数を表し、○3は1以上の整数を表す。

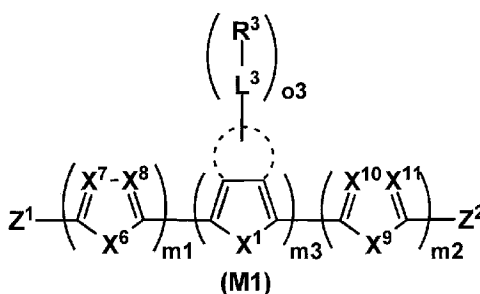
(17) 前記(16)に記載のポリマーおよび有機溶媒を含む組成物。

(18) 組成物が、有機半導体材料用である(17)に記載の組成物。

(19) 前記(17)または(18)に記載の組成物から得られてなる塗布膜。

(20) 下記式(M1)で表される化合物。

[0022] [化8]



[0023] 式(M1)中、X¹は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、 $-NR^5-$ および $-Y^1=Y^2-$ を表す。ここで、R⁵は水素原子または炭化水素基を表し、Y¹およびY²は各々独立に窒素原子または $-CR^6=$ を表す。R⁶は水素原子または置換基を表す。L³は単結合、または、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^3-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=S)O-$ 、 $-C(=O)S-$ 、 $-SC(=O)-$

$=O)$ —、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=S)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-C(=O)NR^5-$ 、 $-NR^5C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2O-$ 、 $-OS(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2NR^5-$ 、 $-NR^5S(=O)_2-$ 、アリーレン基およびヘテロアリーレン基から選択される2価の連結基を表す。ここで、 R^5 は水素原子または炭化水素基を表す。 R^3 はアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を示す。 α は1以上の整数を表す。 X^6 および X^9 は、各々独立に硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子または $-NR^5-$ を表す。ここで、 R^5 は水素原子または炭化水素基を表す。 X^7 および X^8 は、各々独立に窒素原子または $-C(L^1-R^1)=$ を表す。 X^{10} および X^{11} は、各々独立に窒素原子または $-C(L^2-R^2)=$ を表す。ただし、 X^7 および X^8 のいずれか一方、と、 X^{10} および X^{11} のいずれか一方は窒素原子である。ここで、 R^1 および R^2 は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。 L^1 および L^2 は L^3 と同義である。 m_1 および m_2 は各々独立に0以上の整数を表す。ただし、 m_1+m_2 は1以上の整数である。 m_3 は1以上の整数を表す。 Z^1 および Z^2 は、各々独立に、ハロゲン原子、パーフルオロアルカンスルホニルオキシ基、トリアルキルスズ基、トリアルキルシリル基または $-B(OR_\alpha)_2$ を表す。ここで、 R_α は水素原子、アルキルスルホニル基、アルキル基またはアリール基を表す。 R_α は連結して環を形成してもよい。なお、破線部は X^1 を含んで形成される5または6員芳香環に縮環する環を表す。

[0024] 本明細書において、芳香環とは、芳香族炭化水素環および芳香族ヘテロ環を含む意味に用い、脂環とは、脂肪族炭化水素環であり、非芳香族の脂肪族炭化水素環であり、ヘテロ環は、芳香族をも含むヘテロ環を意味し、芳香族ヘテロ環でないヘテロ環は、非芳香族ヘテロ環と称す。これらの各環は、単環であっても多環であっても、縮環であってもよい。

なお、多環や縮環の場合、同一の環で構成されていても、上記の異なった環で構成されていてもよい。

またこれらの各環は特段の断りがない限り、 R^1 、 R^2 または R^4 で表されるハロゲン原子および置換基と同じハロゲン原子および置換基を有してもよい。

本発明において、同一の式に、置換基を含めた基、部分構造に同じ符号が存在する、すなわち、複数存在する場合、これらは、互いに同一で異なってもよいことを意味するものである。また、隣接する基同士が互いに結合して、環を形成してもよい。

さらに、二重結合が存在する場合、E体、Z体のいずれでもよく、またこれらの混合物をも含むものであり、同様に、光学異性体が存在する場合、これらのいずれでも、これらの混合物をも含むものである。

発明の効果

[0025] 本発明により、光電変換効率に優れた有機光電変換素子、有機薄膜太陽電池、これらに用いる組成物、塗布膜、ポリマーおよび化合物を提供することができる。

本発明により、特に、吸収が長波長でエネルギー準位が低く、アクセプター部の可溶性基によって質量平均分子量と溶解性が自由に調整（好ましくは分子量を高く調整）された有機半導体ポリマーを提供することができる。

[0026] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]図1は、本発明の有機薄膜太陽電池の好ましい実施形態の構成を模式的に示す側面図である。

発明を実施するための形態

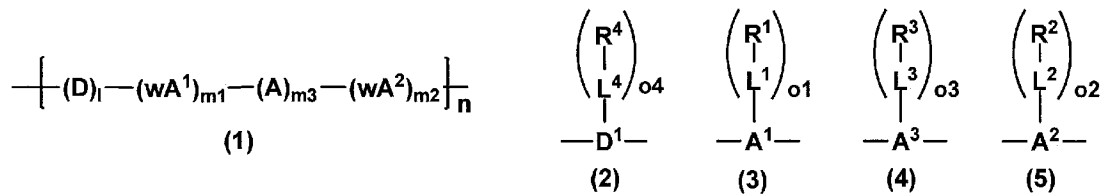
[0028] 本発明の有機光電変換素子は、第一の電極と、第二の電極と、その間に配置された光電変換層とを具備し、該光電変換層に、有機半導体ポリマーとして優れた本発明のポリマーを有する。

最初に本発明のポリマーから説明する。

[0029] <<本発明のポリマー>>

本発明のポリマーは下記式（１）で表されるポリマーである。

[0030] [化9]



[0031] 式（１）中、Dは式（２）で表される基を表し、 wA^1 は式（３）で表される基を表し、Aは式（４）で表される基を表し、 wA^2 は式（５）で表される基を表す。lは１以上の整数を表し、 m_1 および m_2 は、各々独立に０以上の整数を表す。ただし、 $m_1 + m_2$ は１以上の整数である。 m_3 は１以上の整数を表す。 n は２～１０００の整数を表す。

式（２）～（５）中、 D^1 は縮環芳香環からなるドナー性構成単位を表す。 $A^1 \sim A^3$ は、各々独立に少なくとも一つのヘテロ原子含有芳香環を含む環からなるアクセプター性構成単位を表す。 R^1 、 R^2 および R^4 は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、 R^3 はアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。 $L^1 \sim L^4$ は、各々独立に単結合、または、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=S)O-$ 、 $-C(=O)S-$ 、 $-SC(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=S)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-C(=O)NR^5-$ 、 $-NR^5C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2O-$ 、 $-OS(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2NR^5-$ 、 $-NR^5S(=O)_2-$ 、アリーレン基およびヘテロアリーレン基から選択される２価の連結基を表す。ここで、 R^5 は水素原子または炭化水素基を表す。 o_1 、 o_2 および o_4 は、各々独立に０以上の整数を表し、 o_3 は１以上の整数を表す。

[0032] Dは式（２）で表される縮環芳香環からなるドナー性構成単位であり、 wA^1 、A、 wA^2 は、それぞれ式（３）、（４）、（５）で表される、少なくとも一つのヘテロ原子含有芳香環からなるアクセプター性構成単位を表す。ここで、ドナー性構成単位、アクセプター性構成単位とは、D単位と wA^1 、

A、 wA^2 単位との比較において、相対的に電子を供与しやすいものをドナー、相対的に電子を受容しやすいものをアクセプターと称するものである。ドナー性とアクセプター性は、構成される環構造および置換基（電子供与性基もしくは電子求引性基など）で決まり、酸化還元電位の大きさに相対的に判断される。具体的には、例えば、後述のような分子軌道計算からも推定できる。

[0033] wA^1 、A、 wA^2 、具体的には、 $A^1 \sim A^3$ におけるヘテロ原子含有芳香環において、ヘテロ原子としては、硫黄原子、酸素原子、窒素原子、セレン原子、テルル原子が挙げられ、芳香環を構成するヘテロ原子は1～4が好ましく、2または3がより好ましい。

ヘテロ原子含有芳香環の芳香環は5員環または6員環が好ましく、単環でも縮環していてもよい。

ヘテロ原子含有芳香環としては、チアゾール環、チオフェン環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、フラン環、ピロール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環が挙げられる。

ここで、ヘテロ原子含有芳香環は、例えば、チオフェン環の3，4位で芳香環と縮環した場合、縮環する他の芳香環は、縮環系全体が芳香環となるように縮環する場合が好ましく、このような場合、縮環する芳香環は、見かけ、縮環する方の芳香環はジヒドロ体構造で縮合することになる。縮環する芳香環としては、前記ヘテロ原子含有芳香環と、ベンゼン環が挙げられる。

ヘテロ原子含有芳香環は、上記のように芳香環で縮環する以外に、非芳香環で縮環してもよく、このような縮環する環としては、5員または6員の炭化水素環またはヘテロ環が挙げられ、イミド環、ジオキソシクロペンタン環（好ましくは、1，3-ジオキソシクロペンタン環）が挙げられる。

[0034] $A^1 \sim A^3$ におけるヘテロ原子含有芳香環のうち、 A^1 および A^2 は、単環のヘテロ原子含有芳香環が好ましく、 A^3 は縮環のヘテロ原子含有芳香環が好ましい。

また、 A^1 と A^2 におけるヘテロ原子含有芳香環は同じ環構造のヘテロ原子含有芳香環が好ましく、置換基も含めて同じ構造のヘテロ原子含有芳香環がより好ましい。 A^1 と A^2 の環構造・置換基が同じ場合、 wA^1 と wA^2 は、鏡像対称となるように連結することが好ましい。

[0035] wA^1 および wA^2 は、2価の基であるが、この2価の基の結合手に水素原子が置換した環とした場合の最低空軌道（LUMO）の準位が -0.21 eV ～ -2.00 eV である構造が好ましく、 -0.40 eV ～ -1.80 eV である構造がより好ましく、 -0.60 eV ～ -1.60 eV である構造がさらに好ましい。

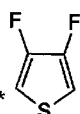
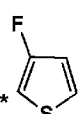
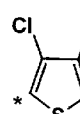
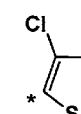
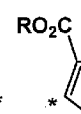
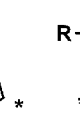
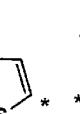
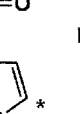
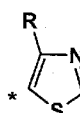
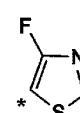
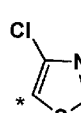
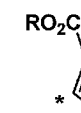
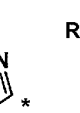
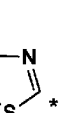
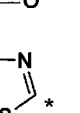
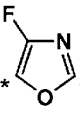
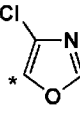
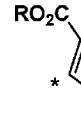
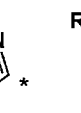
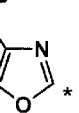
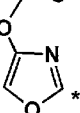
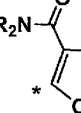
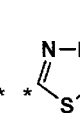
最低空軌道（LUMO）の準位は、計算で求めることができ、分子軌道計算ソフトGaussian09（商品名、ガウシアン社製）により、B3LYP法に基底関数系6-31G(d)を用いて求めた計算値で判断することができる。

[0036] wA^1 および wA^2 の好ましい構造は、以下の構造であり、上記方法で計算した最低空軌道（LUMO）の準位とともに示す。しかし、本発明はこれらに限定されない。

ここで、下記のRはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表すものであるが、計算値は $R = \text{CH}_3$ で求めた値である。なお、*はポリマー主鎖形成部を示す。

[0037]

[化10]

							
LUMO -0.608 eV HOMO -6.76 eV	LUMO -0.444 eV HOMO -6.43 eV	LUMO -0.924 eV HOMO -6.82 eV	LUMO -0.615 eV HOMO -6.54 eV	LUMO -1.22 eV HOMO -6.80 eV	LUMO -1.40 eV HOMO -6.77 eV	LUMO -0.469 eV HOMO -6.26 eV	LUMO -0.807 eV HOMO -6.44 eV
							
LUMO -0.745 eV HOMO -6.86 eV	LUMO -0.587 eV HOMO -6.54 eV	LUMO -1.05 eV HOMO -6.82 eV	LUMO -1.17 eV HOMO -6.87 eV	LUMO -1.55 eV HOMO -7.29 eV	LUMO -1.61 eV HOMO -6.85 eV	LUMO -0.912 eV HOMO -6.78 eV	LUMO -1.14 eV HOMO -6.37 eV
							
LUMO -0.359 eV HOMO -6.88 eV	LUMO -0.472 eV HOMO -6.92 eV	LUMO -1.21 eV HOMO -7.43 eV	LUMO -1.39 eV HOMO -6.91 eV	LUMO -0.232 eV HOMO -6.81 eV	LUMO -0.652 eV HOMO -6.38 eV	LUMO -1.27 eV HOMO -7.48 eV	LUMO -0.544 eV HOMO -7.09 eV

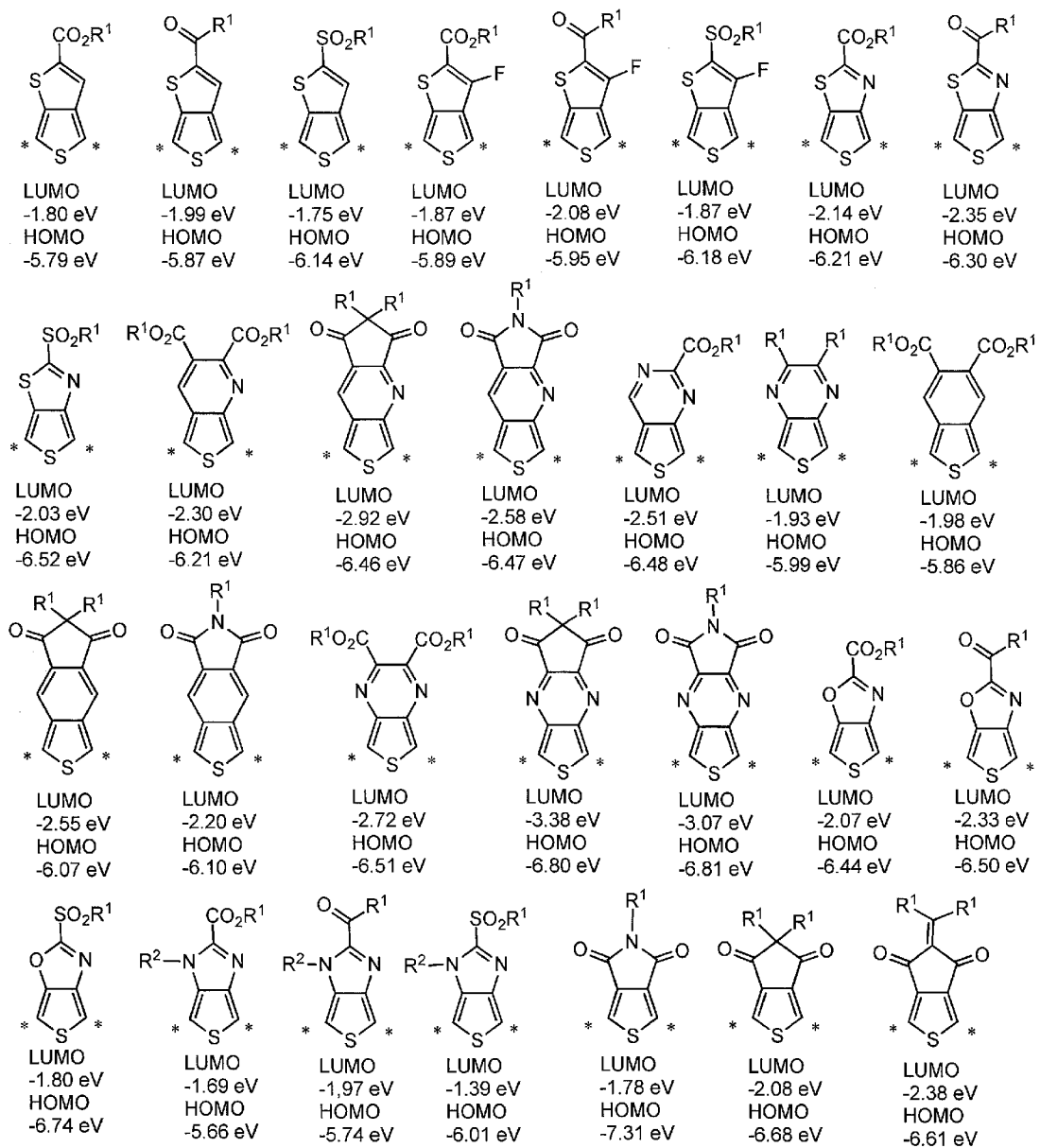
[0038] 次に、Aの具体例を以下に示す。しかし、本発明はこれらに限定されない。

。

なお、上記と同様に、*はポリマー主鎖形成部を示す。

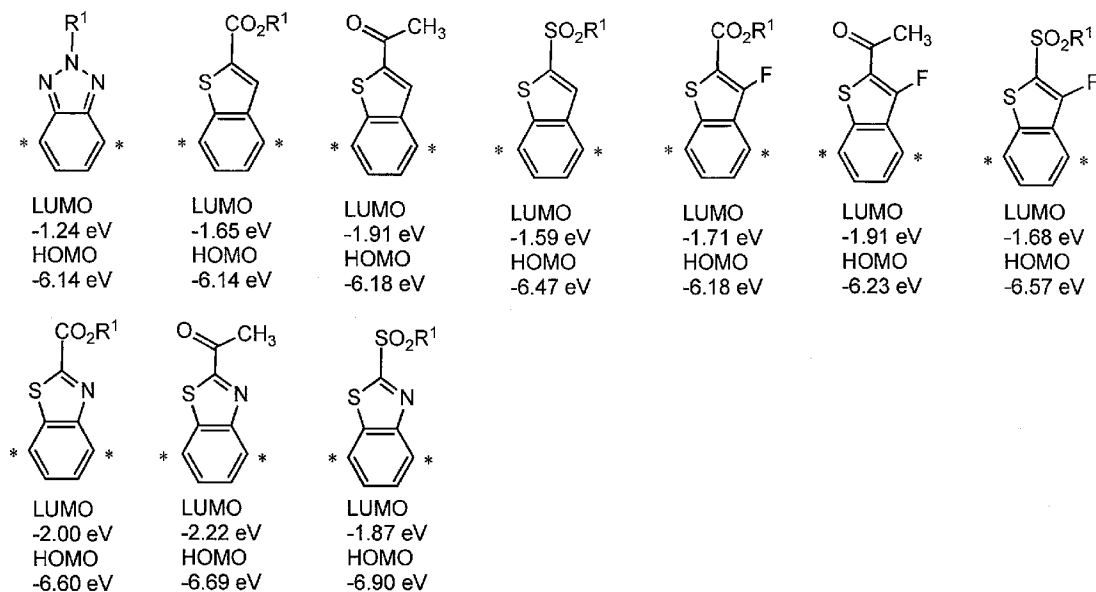
[0039]

[化11]



[0040]

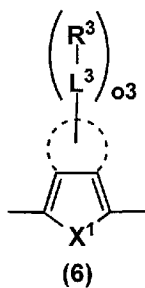
[化12]



[0041] また、Aの最低空軌道（LUMO）の準位は、 wA^1 および wA^2 の最低空軌道（LUMO）の準位より低いことが好ましく、 wA^1 および wA^2 の最低空軌道（LUMO）の準位より0.5 eV以上低いことがより好ましく、1.0 eV以上低いことがさらに好ましい。

[0042] 前記式（4）で表される基は、下記式（6）で表される基が好ましく、下記式（7）～（9）のいずれかで表される基がより好ましい。

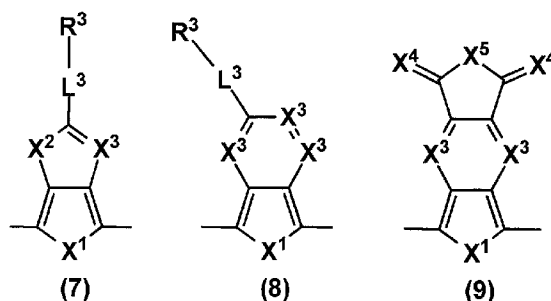
[0043] [化13]



[0044] 式（6）中、 L^3 、 R^3 および $\circ 3$ は、前記式（4）における L^3 、 R^3 および $\circ 3$ とそれぞれ同義である。 X^1 は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、 $-NR^5-$ または $-Y^1=Y^2-$ を表す。ここで、 R^5 は水素原子または炭化水素基を表し、 Y^1 および Y^2 は各々独立に窒素原子または $-CR^6=$ を表す。 R^6 は水素原子または置換基を表す。 X^1 は、硫黄原子、酸素原子、

セレン原子、テルル原子、 $-NR^5-$ であることが好ましく、硫黄原子、酸素原子、 $-NR^5-$ であることがより好ましい。なお、破線部は X^1 を含んで形成される5または6員芳香環に縮環する環を表す。縮環する環は芳香環、脂環、ヘテロ環であってもよく、単環、多環、縮環であってもよい。

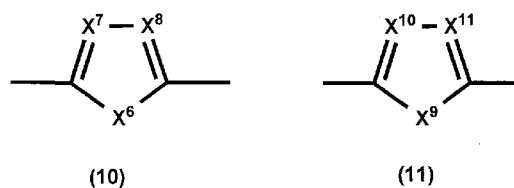
[0045] [化14]



[0046] 式(7)～(9)中、 X^1 、 L^3 および R^3 は前記式(6)における X^1 、 L^3 および R^3 とそれぞれ同義である。 X^2 は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子および $-NR^5-$ を表す。ここで、 R^5 は水素原子または炭化水素基を表す。 X^3 は窒素原子または $-CR^6=$ を表す。ここで、 R^6 は水素原子または置換基を表す。 X^4 は酸素原子または硫黄原子を表し、 X^5 は $-NR^7-$ または $-C(R^8)(R^9)-$ を表す。ここで、 R^7 はアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、 R^8 および R^9 は、各々独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。ただし、 R^8 および R^9 のどちらか一方は、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基である。

前記式(3)で表される基および式(5)で表される基は、それぞれ下記式(10)で表される基および式(11)で表される基が好ましい。

[0047] [化15]

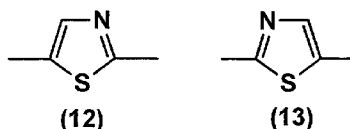


[0048] 式(10)、(11)中、 X^6 および X^9 は、各々独立に硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子または $-NR^5-$ を表す。ここで、 R^5 は水素原

子または炭化水素基を表す。 X^7 および X^8 は、各々独立に窒素原子または $-C(-L^1-R^1)=$ を表す。ここで、 L^1 および R^1 は前記式(3)における L^1 および R^1 と同義である。 X^{10} および X^{11} は、各々独立に窒素原子または $-C(-L^2-R^2)=$ を表す。ここで、 L^2 および R^2 は前記式(5)における L^2 および R^2 と同義である。ただし、 X^7 および X^8 のいずれか一方と、 X^{10} および X^{11} のいずれか一方は窒素原子である。

[0049] ここで、本発明においては、式(10)で表される基および式(11)で表される基において、 X^6 および X^9 が、硫黄原子がさらに好ましく、式(10)で表される基および式(11)で表される基は、下記式(12)または(13)で表される基がより好ましい。

[0050] [化16]



[0051] 前記式(2)の D^1 における縮環芳香環は、芳香環を少なくとも1つ有し、該芳香環に芳香環または非芳香環の脂環またはヘテロ環が縮環した環構造を有するもので、芳香環は、5員環の芳香族ヘテロ環、5または6員環の芳香族炭化水素環もしくは芳香族ヘテロ環が挙げられる。

縮環される基本となる芳香環も含めて縮環を構成する環の数は2～6が好ましく、2～4がより好ましく、2～3がさらに好ましく、3が特に好ましい。

また、縮環芳香環を構成する芳香環の数は1～6が好ましく、1～4がより好ましく、2または3がさらに好ましい。

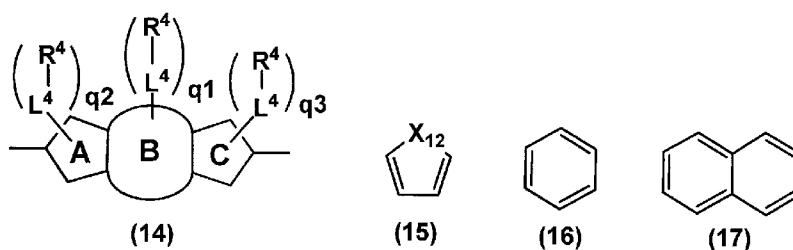
縮環芳香環を構成する芳香環は、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゼン環、ナフタレン環が好ましい。

芳香環に縮環する環は、ベンゼン環、ナフタレン環、チオフェン環、ピロール環、フラン環、シクロペンタジエン環、シラシクロペンタジエン環、ゲルマシクロペンタジエン環が挙げられる。

本発明においては、D¹における縮環芳香環は、縮環芳香環を構成する環に少なくとも1つのヘテロ環を有するものが好ましく、少なくとも1つのチオフェン環を有するものがより好ましく、少なくとも2つ以上（好ましくは2つ）のチオフェン環を有するものがさらに好ましい。

[0052] 式(2)で表される基は、下記式(14)で表される基が好ましい。

[0053] [化17]



[0054] 式(14)中、AおよびCはチオフェン環を示し、環Bは式(15)～(17)のいずれかで表される環を表す。

式(15)中、X¹²は、 $-C(R^8)(R^9)-$ 、 $-C(=CR^{10}R^{11})-$ 、 $-Si(R^8)(R^9)-$ 、 $-Ge(R^8)(R^9)-$ または $-N(R^7)-$ を表す。R⁷、R⁸およびR⁹は、各々独立にアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。R¹⁰、R¹¹は、各々独立にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基またはアルコシキカルボニル基を表す。 $-L^4-R^4$ は前記式(2)における $-L^4-R^4$ と同義である。q¹は、0～4の整数を表し、q²およびq³は、各々独立に0または1を表す。

[0055] ここで、各環に置換する置換基を説明する。

R¹、R²およびR⁴は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、R³はアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。

L¹～L⁴は、各々独立に単結合、または、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=S)O-$ 、 $-C(=O)S-$ 、 $-SC(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=S)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-C(=O)NR^5-$ 、 $-NR^5C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2O-$ 、 $-OS(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2NR^5-$ 、 $-N$

$R^5S(=O)_2-$ 、アリーレン基およびヘテロアリーレン基から選択される2価の連結基を表す。ここで、 R^5 は水素原子または炭化水素基を表す。

[0056] なお、上記において、 R^1 、 R^2 および R^4 がハロゲン原子の場合、 L^1 、 L^2 および L^4 は単結合が好ましい。

$R^1 \sim R^4$ において、アルキル基は、炭素数が1～30が好ましく、6～24がより好ましい。またアルケニル基、アルキニル基は炭素数が2～30が好ましく、6～24がより好ましい。

ここで、ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子が挙げられるが、塩素原子、フッ素原子が好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

アルキル基としては、直鎖もしくは分岐のいずれでもよく、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、*sec*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、*n*-ノニル、*n*-デシル、3,7-ジメチルオクチル、イソデシル、*n*-ドデシル、*n*-ヘキサデシル、3-ブチルノニル、*n*-オクタデシル、2-デシルテトラデシルが挙げられる。

アルケニル基としては、ビニル、アリル、イソプロペニル、2-ブテニル、3-ブテニル、5-ヘキセニル、7-オクテニル、2-エチル-5-ヘキセニル、2-ビニルヘキシル、3,7-ジメチル-7-オクテニル、11-ドデセニル、13-テトラデセニル、9-オクタデセニルが挙げられ、アルキニル基としては、エチニル、2-プロピニル、2-ペンテン-4-イニル、5-ヘキシニル、7-オクチニル、2-ノニル-3-ブチニルが挙げられる。

$R^1 \sim R^4$ は、アルキル基またはアルケニル基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

[0057] $L^1 \sim L^4$ は、単結合、または、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=S)O-$ 、 $-C(=O)S-$ 、 $-SC(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=S)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-C(=O)$

) NR^5- 、 $-\text{NR}^5\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-$ 、 $-\text{OS}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2\text{NR}^5-$ 、 $-\text{NR}^5\text{S}(=\text{O})_2-$ が好ましい。

[0058] $\text{L}^1 \sim \text{L}^4$ のうち、 $\text{L}^1 \sim \text{L}^3$ は、2価の連結基としては、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{S})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{S}-$ 、 $-\text{SC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(=\text{S})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{S})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^5-$ 、 $-\text{NR}^5\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-$ 、 $-\text{OS}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2\text{NR}^5-$ 、 $-\text{NR}^5\text{S}(=\text{O})_2-$ 、単結合が好ましく、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^5-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-$ 、 $-\text{OS}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2\text{NR}^5-$ 、 $-\text{NR}^5\text{S}(=\text{O})_2-$ 、単結合がより好ましい。

L^1 、 L^2 はこれに加えて、 R^1 、 R^2 がハロゲン原子である場合の単結合も好ましい。

[0059] 特に、本発明においては、 $-\text{L}^1-\text{R}^1$ 、 $-\text{L}^2-\text{R}^2$ 、 $-\text{L}^3-\text{R}^3$ としてみた場合、これらの基のHammett則の置換基定数 σ_p が0.1以上のものが好ましい。

また、本発明においては、 $\text{L}^1 \sim \text{L}^3$ の少なくとも1つが、上記の好ましい2価の連結基であって、かつこの好ましい2価の連結基に置換する $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ が、炭素数が1~30（より好ましくは上記のように6~24）のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基である場合が好ましい。

[0060] $\text{L}^1 \sim \text{L}^4$ のうち、 L^4 は、単結合、または、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^5-$ 、アリーレン、ヘテロアリーレンが好ましい。

なお、 $-\text{L}^4-\text{R}^4$ としてみた場合、この基の、Hammett則の置換基定数 σ_p が0.1以下のものが好ましい。置換する置換基によっても異なるが、 L^4 のみでは、例えば、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^5-$ 、 $-\text{NR}^5\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NR}^5\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、フェニレン基、チエニレン基、フリレン基などが挙げられる。

[0061] なお、 R^5 は水素原子または炭化水素基を表し、炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基が挙げられ、アルキル基が好ましい。炭化水素基の炭素数は1～30が好ましく、6～24がより好ましい。 R^5 は水素原子も好ましい。

R^6 は、水素原子または置換基を表し、該置換基としてはフッ素原子、塩素原子、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ホルミル基、アシルオキシ基が好ましい例として挙げられる。

R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 におけるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基は、 $R^1 \sim R^4$ で挙げた対応する基が挙げられる。 R^7 はアルキル基が好ましく、 R^8 および R^9 は一方が水素原子で他方がアルキル基であるか、両方ともアルキル基であることが好ましい。

[0062] 前記式(1)において、 l は1以上の整数を表すが、好ましくは1～5であり、より好ましくは1または2である。

m_1 および m_2 は、各々独立に0以上の整数を表す。ただし、 $m_1 + m_2$ は1以上の整数である。 m_1 および m_2 は0～4の整数が好ましく、1または2がより好ましく、いずれも1が特に好ましい。 m_3 は1以上の整数を表すが、1～4の整数がより好ましく、1が特に好ましい。

n は2～1000の整数を表すが、5～1000の整数がより好ましく、10～1000の整数がさらに好ましい。

o_1 、 o_2 および o_4 は、各々独立に0以上の整数を表すが、0～4の整数が好ましい。ここで、 o_1 および o_2 は、0または1が好ましく、0がより好ましい。一方、 o_4 は0～4が好ましく、1～3がより好ましく、1または2が特に好ましい。

o_3 は1以上の整数を表すが、1～4の整数が好ましく、1～3の整数がより好ましく、1または2が特に好ましい。

[0063] 本発明の式(1)で表されるポリマーは、質量平均分子量が、1万以上が好ましく、1万～100万がより好ましい。

特に、質量平均分子量をこのように大きくすることで、光電変換効率が向上した。

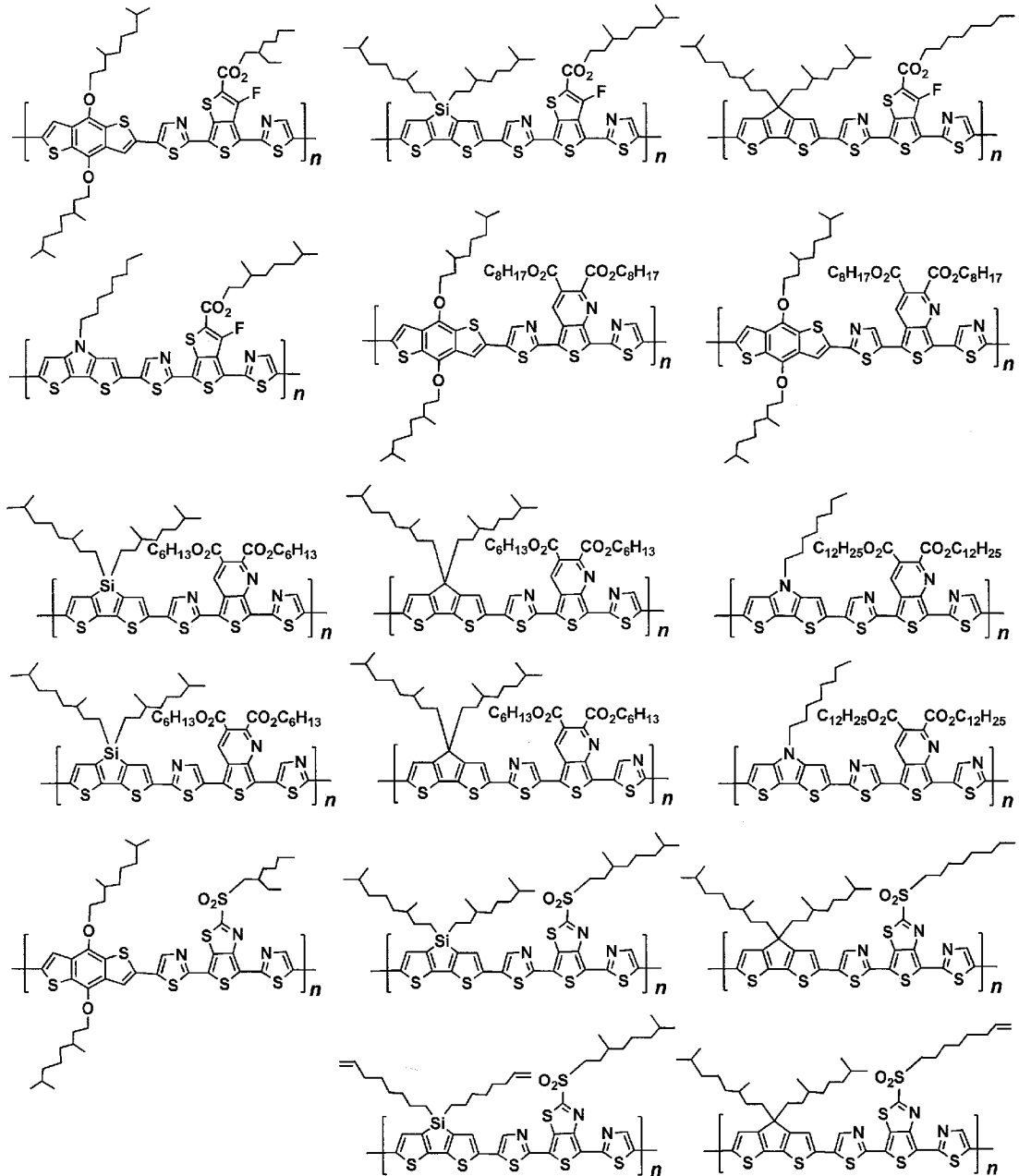
なお、質量平均分子量は、特に断らない限りGPC（ゲルろ過クロマトグラフィー）法を用いて測定した値とし、分子量はポリスチレン換算の質量平均分子量とする。GPC法に用いるカラムに充填されているゲルは芳香族化合物を繰り返し単位に持つゲルが好ましく、例えばスチレンージビニルベンゼン共重合体からなるゲルが挙げられる。カラムは2～6本連結させて用いることが好ましい。用いる溶媒は、クロロホルム等のハロゲン系溶媒、トルエン、クロロベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等の芳香族溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、N-メチルピロリドンのアミド系溶媒が挙げられるが、ポリマーの溶解性の観点から芳香族溶媒が好ましい。測定は、溶媒の流速が0.1～2 mL/minの範囲で行うことが好ましく、0.5～1.5 mL/minの範囲で行うことがより好ましい。測定温度は溶媒の沸点によって適宜変更されるが、10～200℃で行うことが好ましく、20～150℃で行うことがより好ましい。使用するカラム、およびキャリアは測定対象となる高分子化合物の物性に応じて選定することができる。本発明では、カラム：TSK-GEL SUPER HR-C 6.0*150+TSK-GEL BMHHR-H (20) 7.8*300 (2本)、溶媒：1, 2-ジクロロベンゼン、温度：145℃、流速：S 1 mL/min、R 0.5 mL/minで求めたものである。

[0064] 本発明の式(1)で現されるポリマーは、ポリマー末端が、水素原子、トリアルキルスズ基（例えば、トリメチルスズ基、トリブチルスズ基など）、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、 $-B(OH)_2$ 、 $-B(OR^x)_2$ 、トリアルキルシリル基（例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基など）、アリール基（例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基など）、ヘテロアリール基（例えば、チエニル基、チアゾリル基、フリル基、ピリジル基）などであるものが好ましい。なお、上記の R^x はアルキル基を表し、複数の R^x が互いに結合して環を形成してもよい。

これらのポリマー末端は、主に合成原料と重合条件に基づくものである。

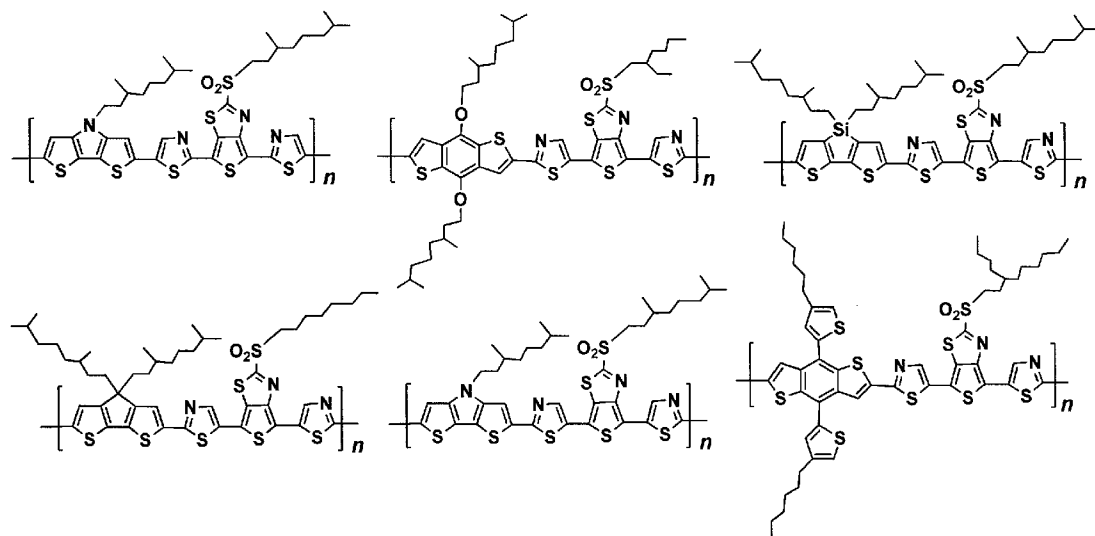
[0065] 以下に、本発明の式（１）で表されるポリマーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0066] [化18]

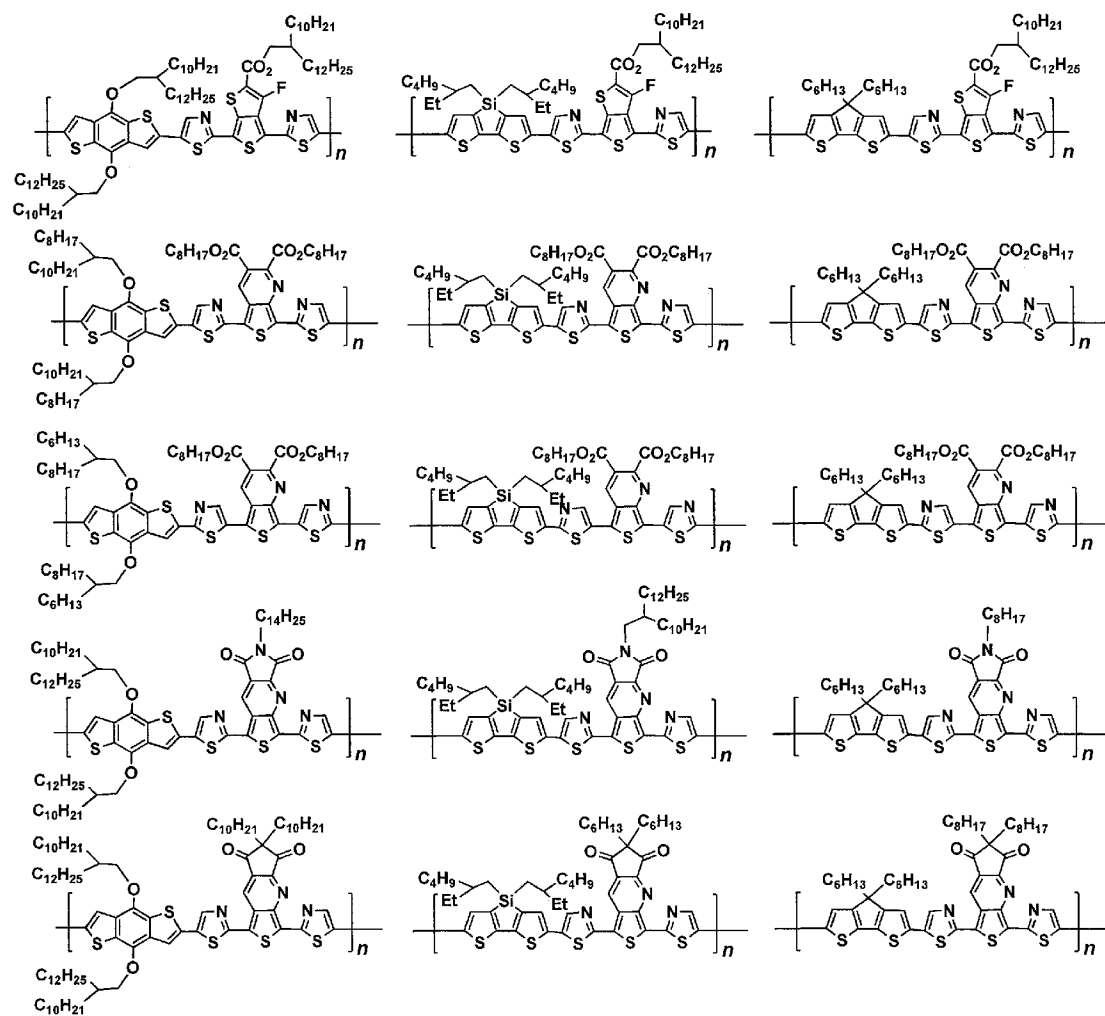


[0067]

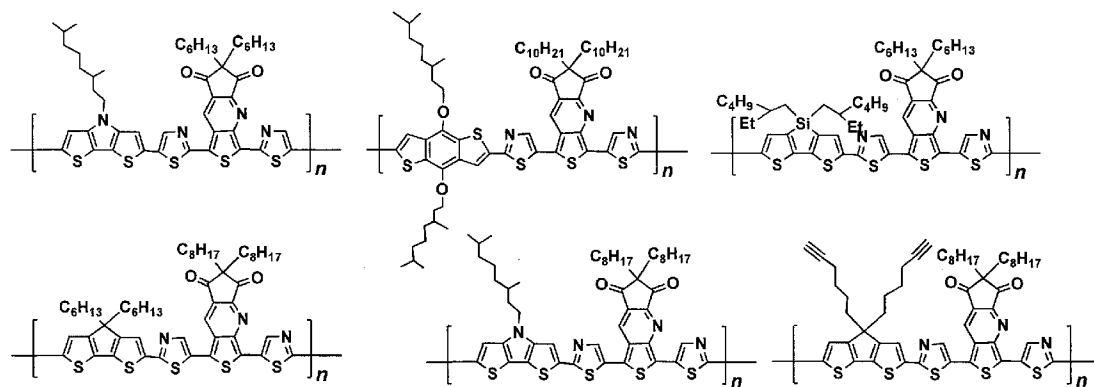
[化19]



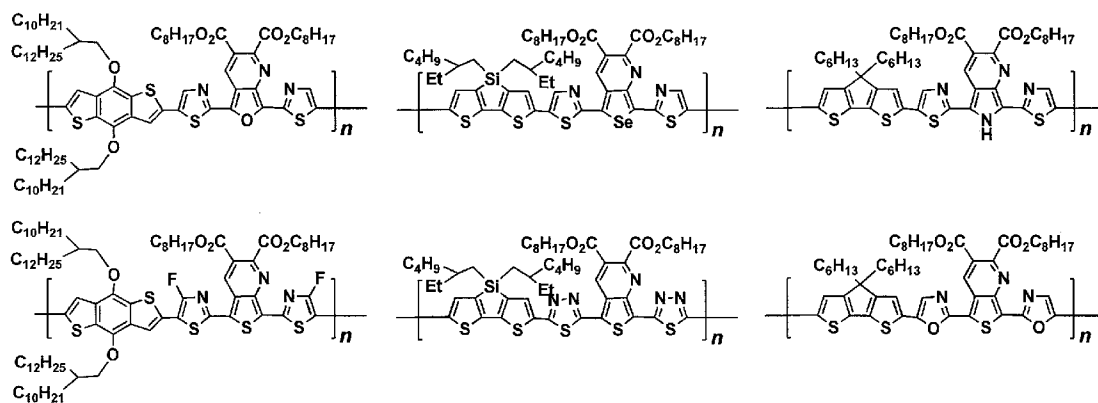
[0068] [化20]



[0069] [化21]

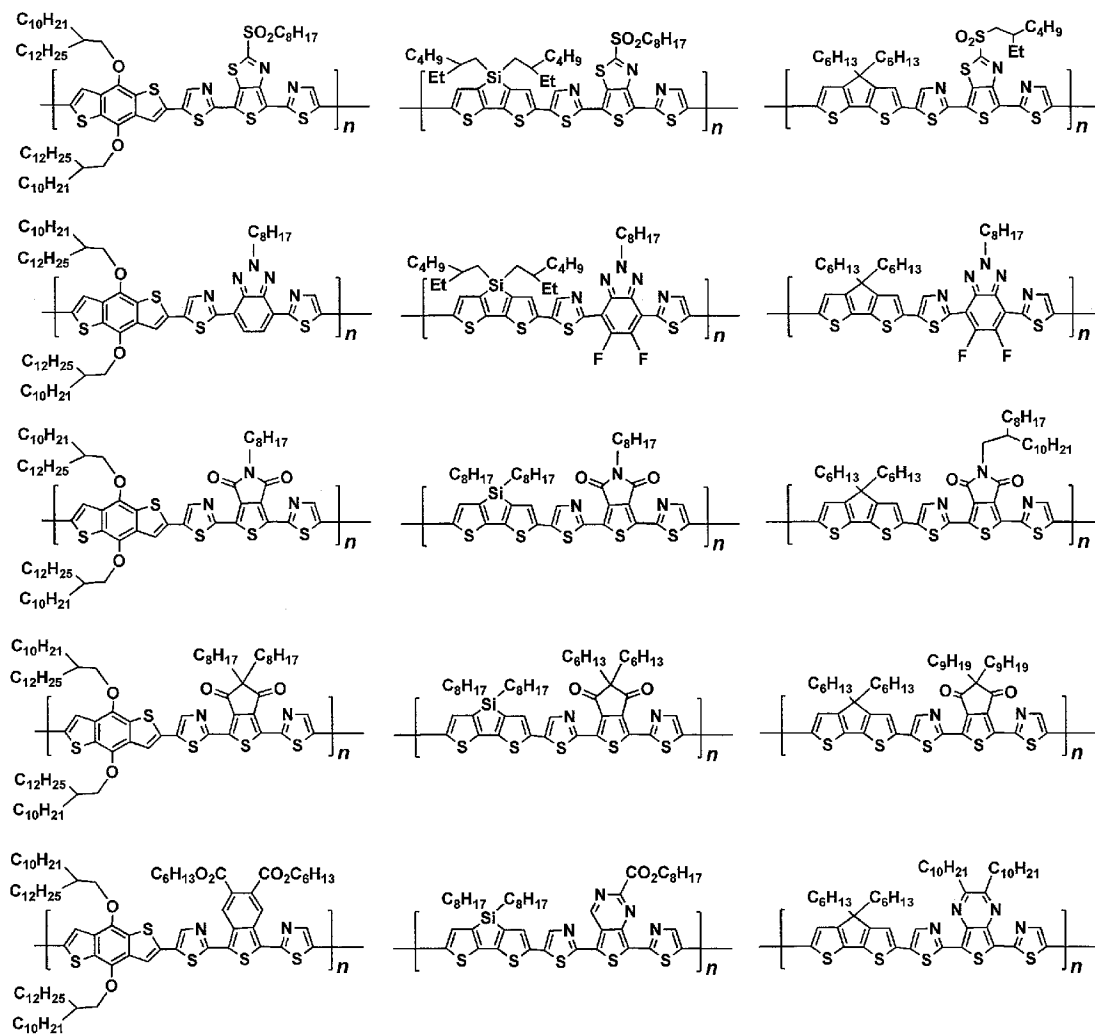


[0070] [化22]



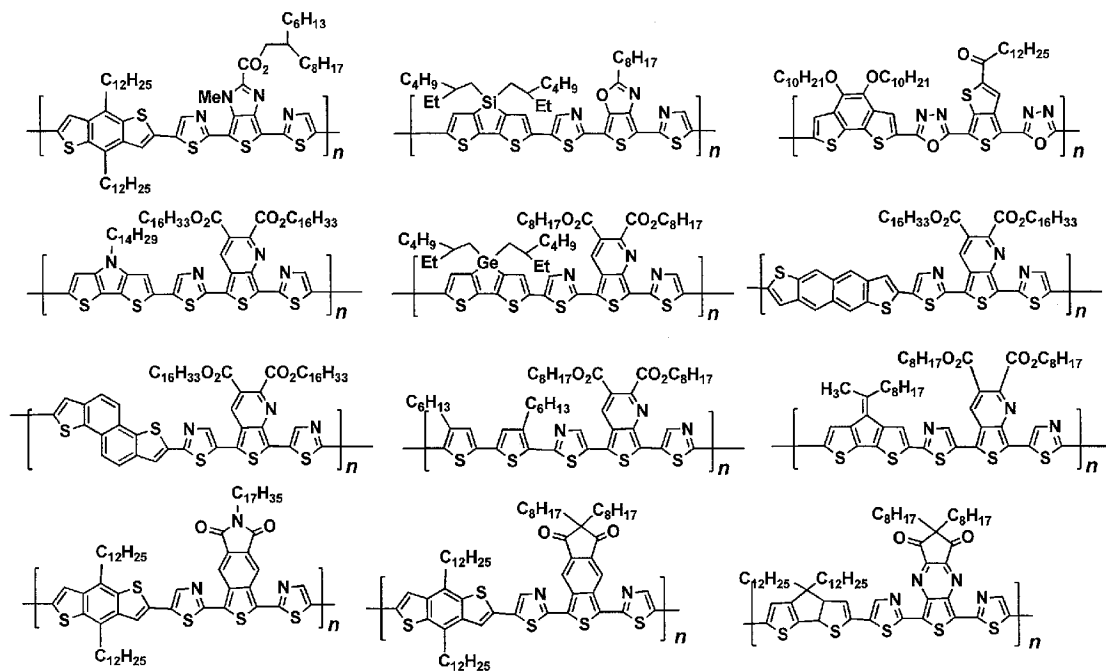
[0071]

[化23]

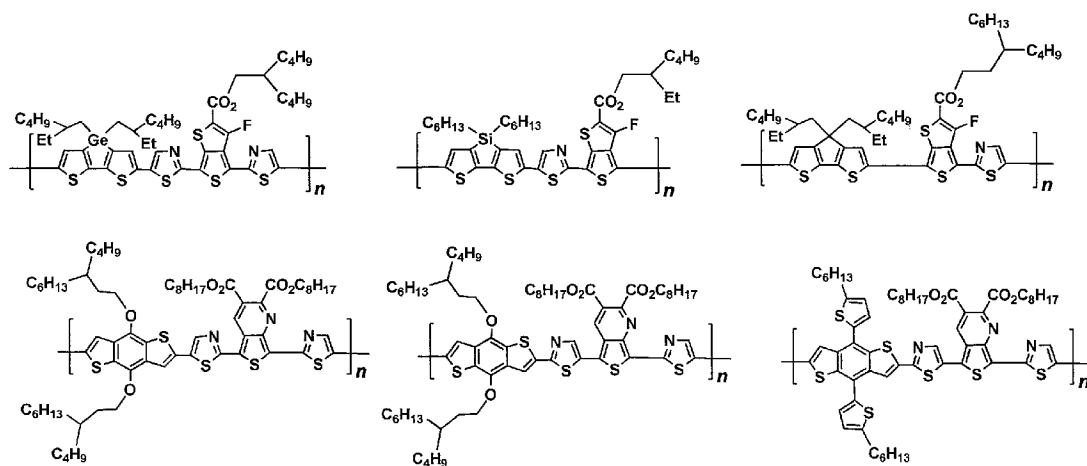


[0072]

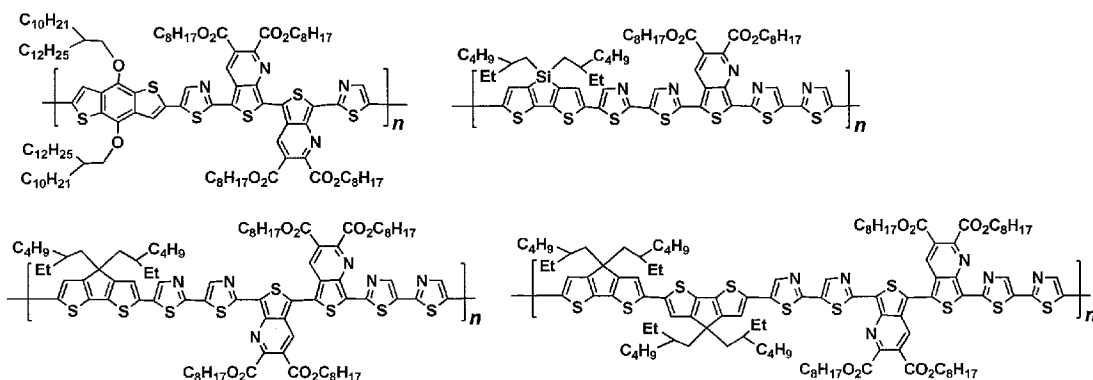
[化24]



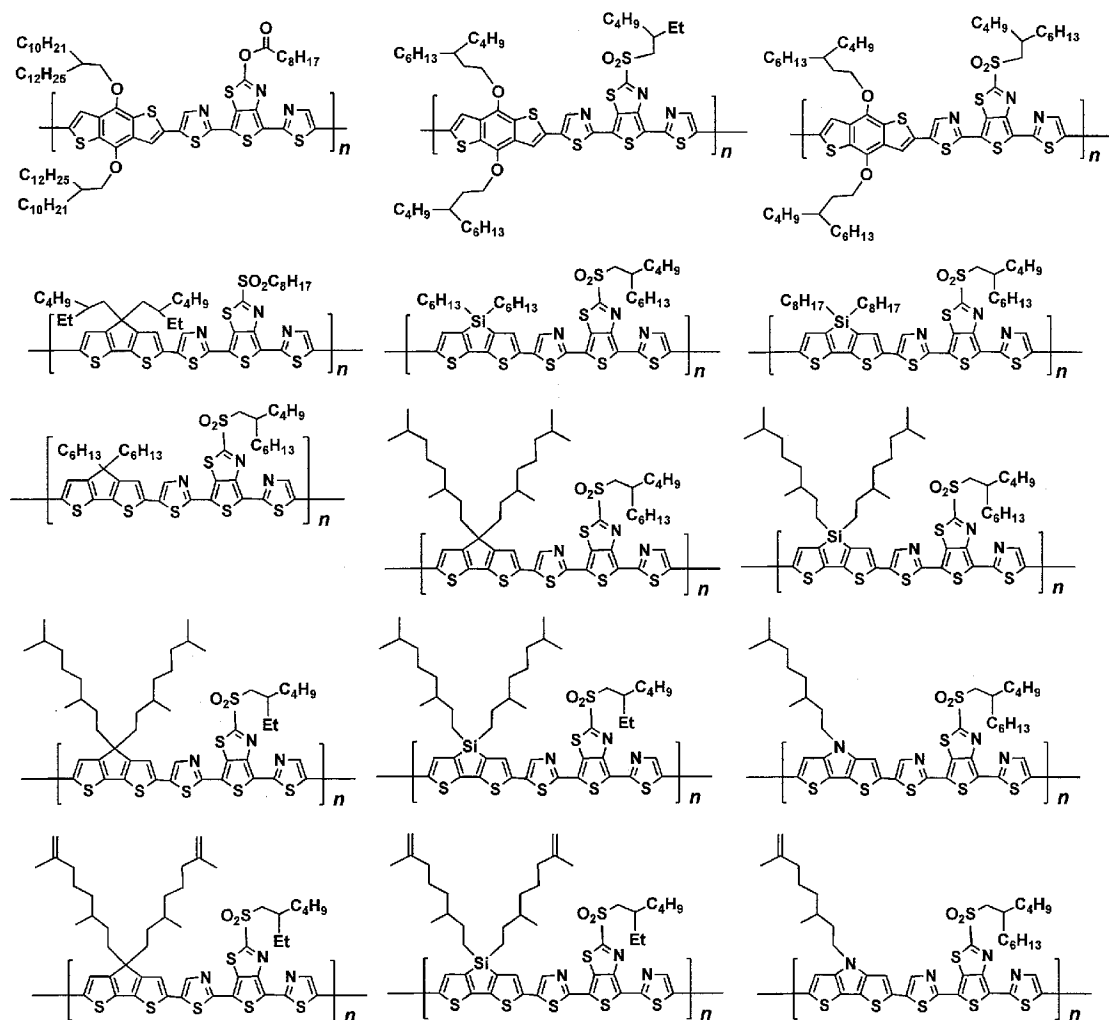
[0073] [化25]



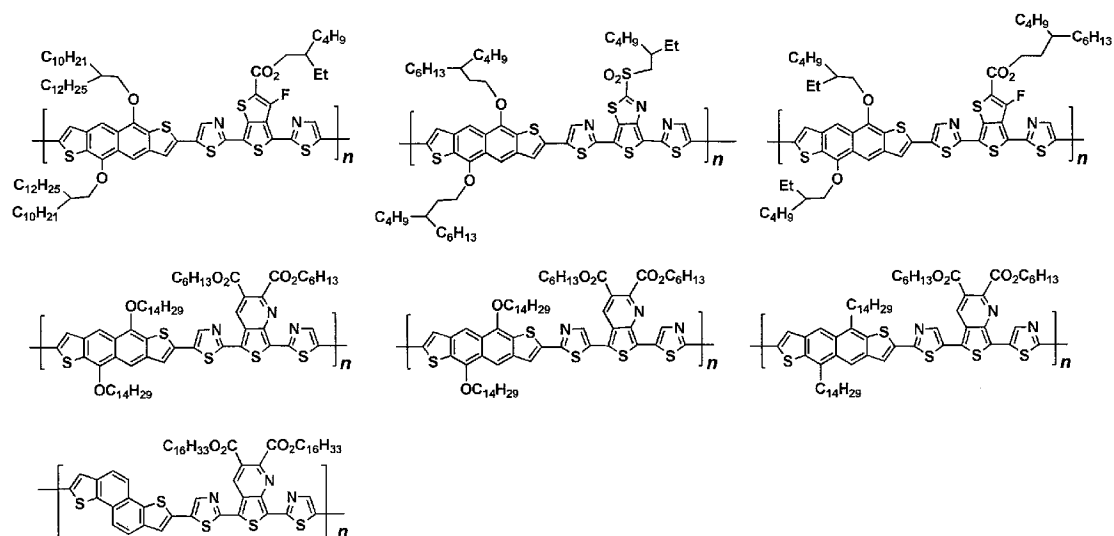
[0074] [化26]



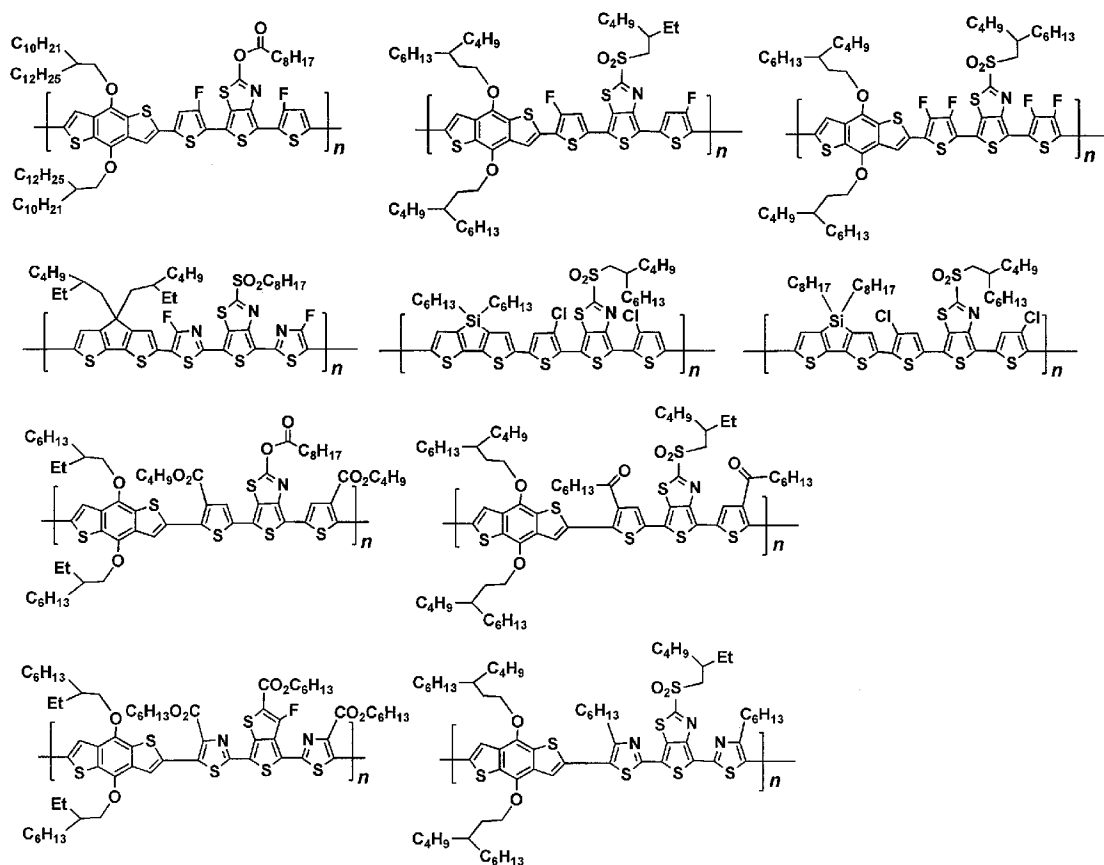
[0075] [化27]



[0076] [化28]



[0077] [化29]

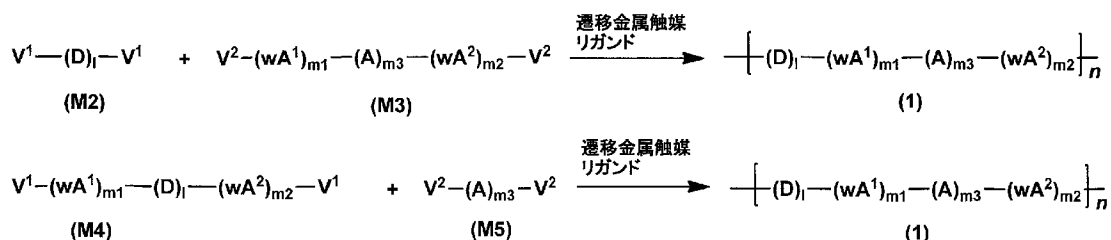


[0078] 本発明の式(1)で表されるポリマーは、カップリング反応、例えば、Chemical Reviews, 2002年, 102巻, 1359頁、Chemical Reviews, 2011年, 111巻, 1493頁、Journal of Materials of Chemistry, 2004年, 14巻, 11頁などに記載の方法を用いて下記式のように合成することができる。

具体的には、遷移金属触媒を使用した、亜鉛反応剤を用いる根岸カップリング、スズ反応剤を用いる右田－小杉－Stilleカップリング、ホウ素反応剤を用いる鈴木－宮浦カップリング、マグネシウム反応剤を用いる熊田－玉尾－Corriuカップリング、ケイ素反応剤を用いる檜山カップリングなどのクロスカップリングや、銅を使用したUllmann反応、ニッケルを使用した山本重合などを利用して合成することができる。本発明においては、右田－小杉－Stilleカップリング、鈴木－宮浦カップリングを

用いることがより好ましい。遷移金属触媒としては、パラジウム、ニッケル、銅、コバルト、鉄 (Journal of the American Chemical Society, 2007年, 129巻, 9844頁) などの金属を使用することができる。また金属は配位子を有していても良く、 PPh_3 、 $P(t-Bu)_3$ 、 $P(o-tol)_3$ 、 $P(2-furyl)_3$ 、S-Phos、X-Phosなどのリン配位子や、N-ヘテロサイクリックカルベン配位子 (Angewandte Chemie International Edition, 2002年, 41巻, 1290頁) などが好ましく用いられる。反応はMacromolecular Rapid Communications, 2007年, 28巻, 387頁に記載されているようにマイクロウェーブ照射下で行ってもよい。

[0079] [化30]



[0080] ここで、 V^1 はトリアルキルスズ基、トリアルキルシリル基または $-B(O R \alpha)_2$ を表す。ここで、 $R \alpha$ は水素原子、アルキルスルホニル基、アルキル基またはアリール基を表し、 V^2 はハロゲン原子、パーフルオロアルカンスルホニルオキシ基を示す。

ここで、 V^1 がハロゲン原子、パーフルオロアルカンスルホニルオキシ基、 V^2 がトリアルキルスズ基、トリアルキルシリル基または $-B(O R \alpha)_2$ の組み合わせであってもよい。

[0081] なお、重合後に $Ar-V^3$ で表される化合物を添加して、ポリマー末端と反応させることによりキャッピングを行ってもよい。ここで、 Ar はアリール基 (例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基など) またはヘテロアリール基 (例えば、チエニル基、チアゾリル基、フリル基、ピリジル基など) を表す。

V³は、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など）、パーフルオロアルカンスルホニルオキシ基（例えば、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、ノナフルオロブタンスルホニルオキシ基など）、トリアルキルスズ基（例えば、トリメチルスタニル基、トリブチルスタニル基など）、トリアルキルシリル基（例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基など）、 $-B(OR^x)_2$ を表す。ここで、R^xは水素原子、アルキル基を示す。R^xは連結して環を形成してもよい。

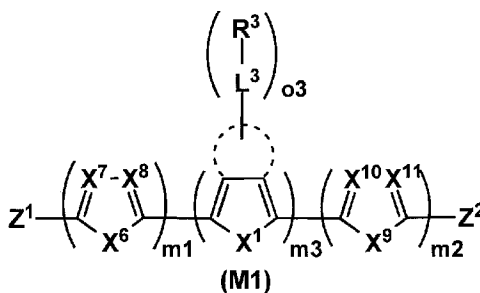
[0082] 原料となるスズ反応剤やホウ素反応剤などの金属反応剤の合成方法は特に限定されず、種々の公知の方法にしたがって、合成することができる。例えばスズ反応剤は *Journal of the American Chemistry*, 2009, 131, 7792頁、*Journal of the American Chemistry*, 2008, 130, 16144頁、欧州特許出願公開第2407465号明細書などを、ホウ素反応剤は *Journal of the American Chemistry*, 2012, 134, 539頁などを参考にして合成することができる。

[0083] <<本発明の化合物>>

本発明の化合物は、下記式（M1）で表される化合物である。

本発明の化合物は、本発明の式（1）で表されるポリマーを合成するのに、合成原料として有用であり、好ましい。

[0084] [化31]



[0085] 式（M1）中、X¹は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、 $-NR^5-$ および $-Y^1=Y^2-$ を表す。ここで、R⁵は水素原子または炭化水素基を表し、Y¹およびY²は各々独立に窒素原子または $-CR^6=$ を表す。R⁶

は水素原子または置換基を表す。 L^3 は単結合、または、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=S)O-$ 、 $-C(=O)S-$ 、 $-SC(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=S)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-C(=O)NR^5-$ 、 $-NR^5C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2O-$ 、 $-OS(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2NR^5-$ 、 $-NR^5S(=O)_2-$ 、アリーレン基およびヘテロアリーレン基から選択される2価の連結基を表す。ここで、 R^5 は水素原子または炭化水素基を表す。 R^3 はアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を示す。 $\circ 3$ は1以上の整数を表す。 X^6 および X^9 は、各々独立に硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子または $-NR^5-$ を表す。ここで、 R^5 は水素原子または置換基を表す。 X^7 および X^8 は、各々独立に窒素原子または $-C(-L^1-R^1)=$ を表す。 X^{10} および X^{11} は、各々独立に窒素原子または $-C(-L^2-R^2)=$ を表す。ただし、 X^7 および X^8 のいずれか一方、と、 X^{10} および X^{11} のいずれか一方は窒素原子である。ここで、 R^1 および R^2 は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。 L^1 および L^2 は L^3 と同義である。 m_1 および m_2 は各々独立に0以上の整数を表す。ただし、 $m_1 + m_2$ は1以上の整数である。 m_3 は1以上の整数を表す。 Z^1 および Z^2 は、各々独立に、ハロゲン原子、パーフルオロアルカンスルホニルオキシ基、トリアルキルスズ基、トリアルキルシリル基または $-B(OR_\alpha)_2$ を表す。ここで、 R_α は水素原子、アルキルスルホニル基、アルキル基またはアリール基を表す。 R_α は連結して環を形成してもよい。また、 $-B(OR_\alpha)_2$ はホウ素がアニオンとなった基、すなわち、 $-B(OR_\alpha)_3 \cdot M^+$ をも含むものであり、 M^+ は金属カチオンを表す。なお、破線部は X^1 を含んで形成される5または6員芳香環に縮環する環を表す。

[0086] ここで、式(M1)で表される化合物は、モノマー（単量体）であり、 Z^1 および Z^2 以外の基や符号は、前記式(1)におけるものと同義であり、好ましい範囲も同じである。

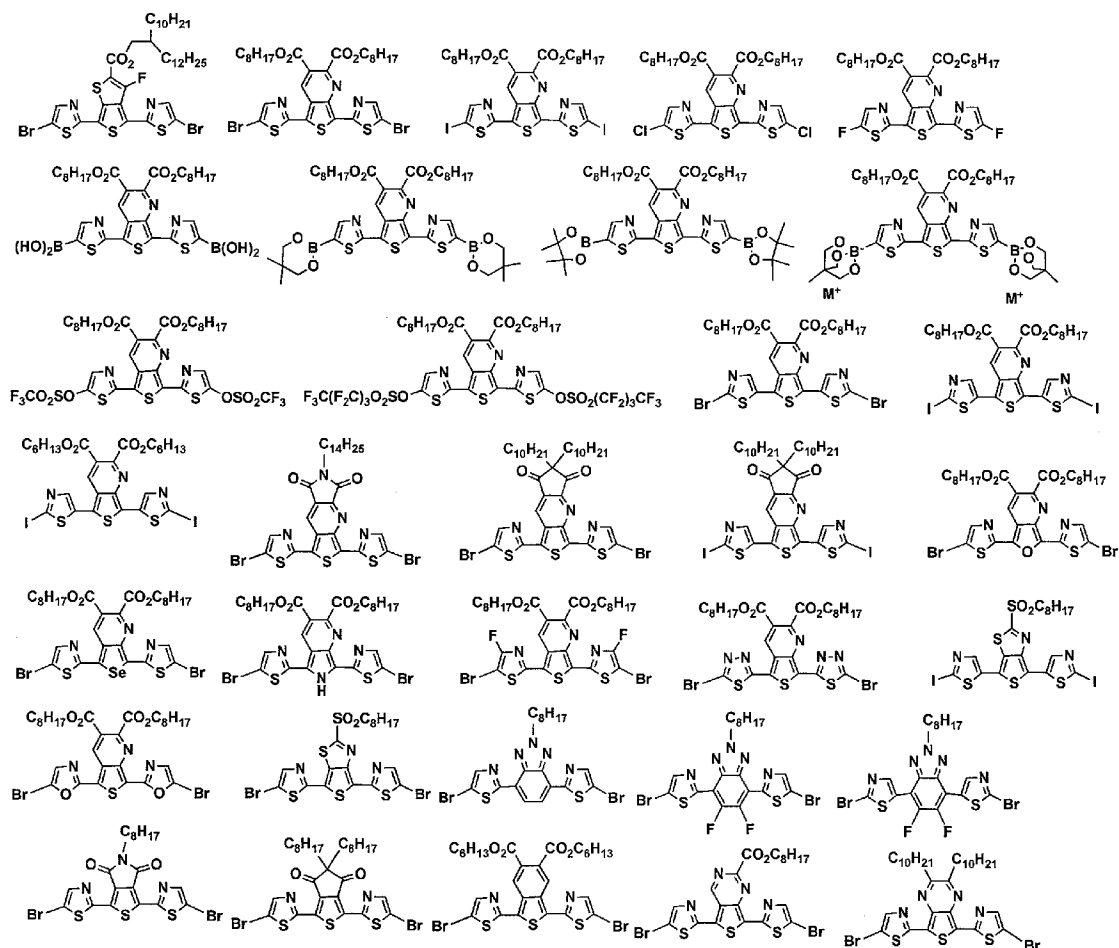
[0087] Z^1 および Z^2 における、 R_α におけるアルキルスルホニル基はパーフルオ

ロアルキルスルホニル基が好ましく、トリフルオロメタンスルホニル基が特に好ましい。

また、アルキル基は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基が好ましく、アリール基は炭素数 6 ～ 10 が好ましい。

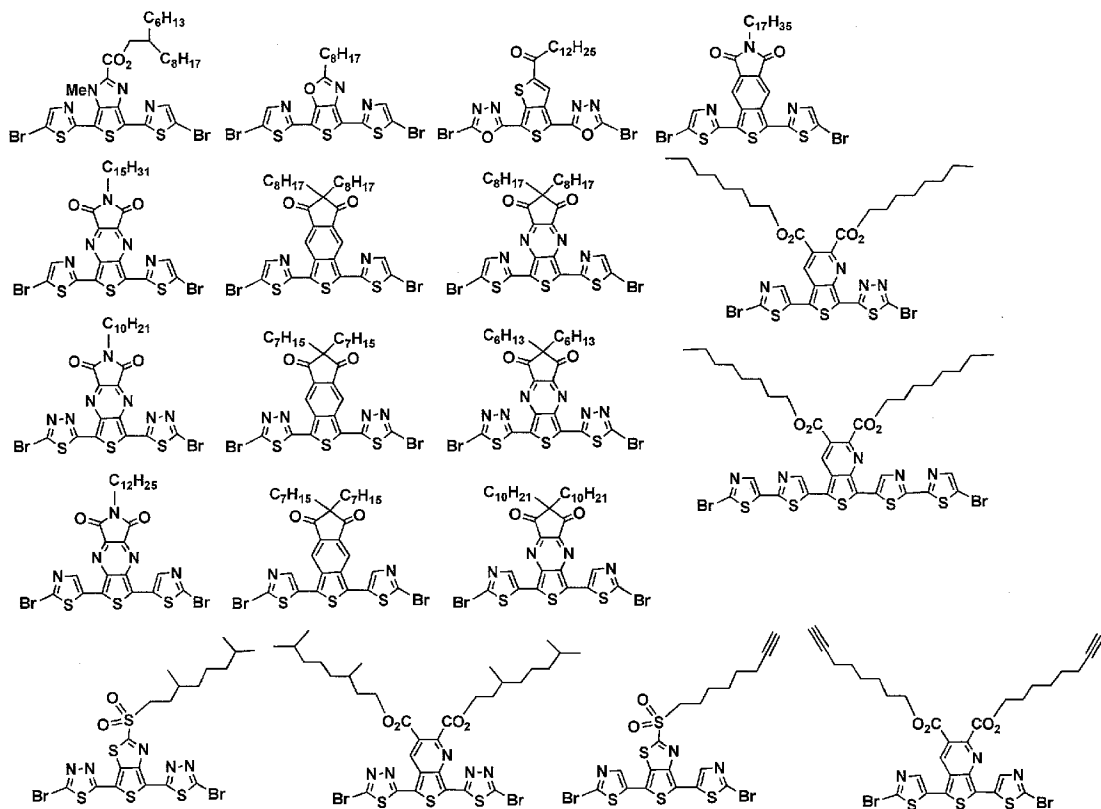
[0088] 以下に、式（M1）で表される化合物の具体例を示すが、これによって、本発明が限定されるものではない。下記のM⁺は金属カチオンを示す。

[0089] [化32]



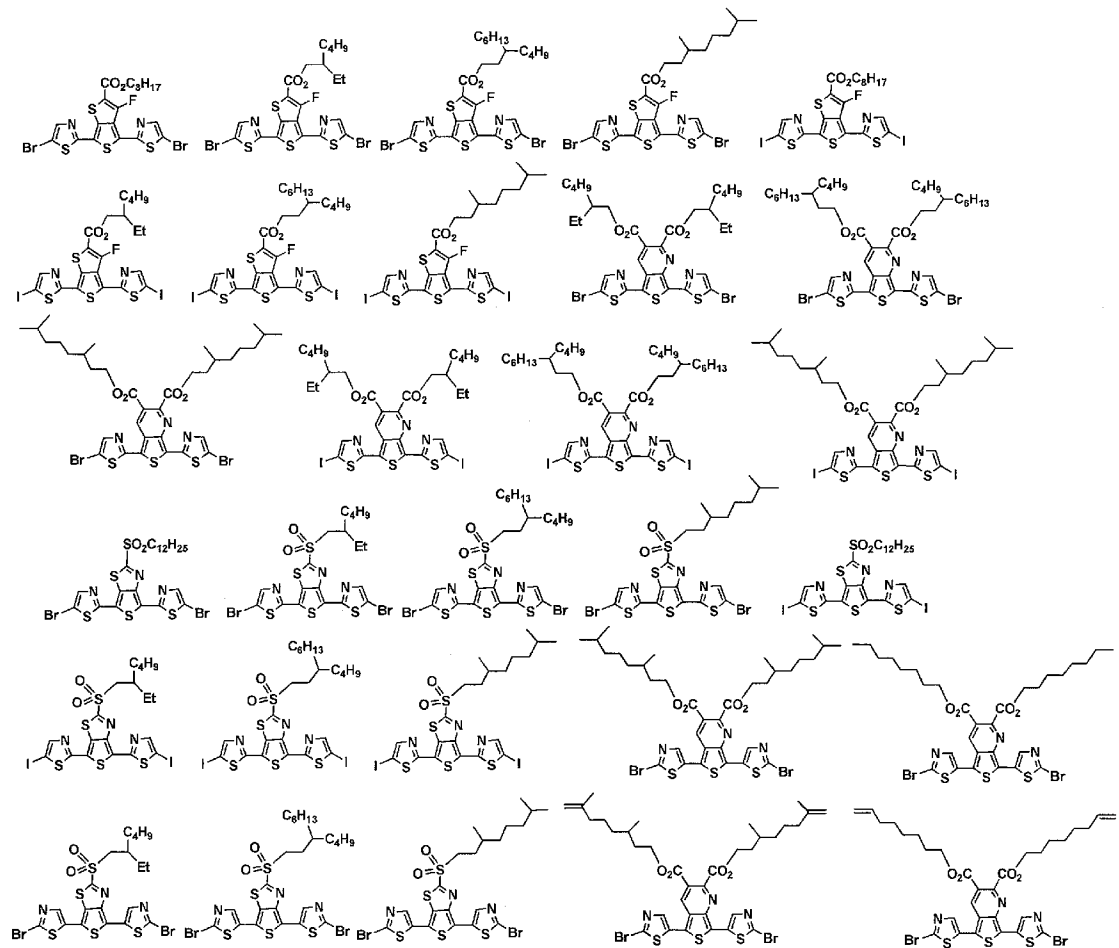
[0090]

[化33]



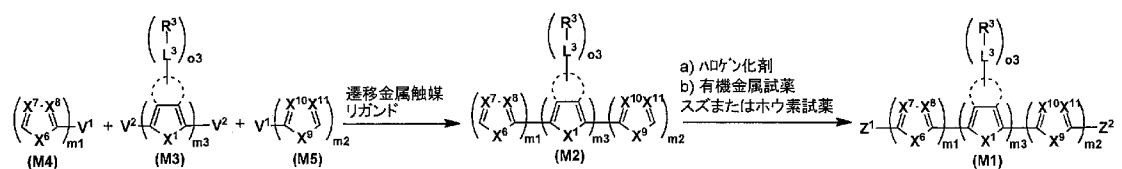
[0091]

[化34]



[0092] これらの化合物の合成方法は特に限定されず種々の公知の方法に従って合成できる。例えば、下記反応式のように前述の方法を用いて合成することができる。

[0093] [化35]



[0094] <<本発明の組成物>>

本発明の組成物は、少なくとも前記式（１）で表されるポリマーと有機溶媒を含む。

本発明の組成物は、どのような用途、目的で使用されるものでも構わない

が、有機半導体用組成物として用いるのが好ましい。

組成物に含有する有機溶媒は特に限定されないが、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、シクロペンチルメチルエーテルなどのエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、アニソール、チオアニソール、ピリジン、ピコリン、ルチジンなどの芳香族溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンなどのハロゲン溶媒、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼンなどの芳香族ハロゲン溶媒などが挙げられ、テトラヒドロフラン、トルエン、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼンなどが好ましい。これらの溶媒は単独で用いても、2種以上の混合溶媒として用いてもよい。

また、後述のp型半導体相とn型半導体相の相分離構造制御のために、上記溶媒に0質量%～10質量%の添加剤を加えてもよい。添加剤としては、ジヨードアルカン（例えば、1, 8-ジヨードオクタン、1, 6-ジヨードヘキサン、1, 10-ジヨードデカンなどが挙げられる）、アルカンジチオール（例えば、1, 8-オクタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 10-デカンジチオールなどが挙げられる）、1-クロロナフタレンなどが挙げられる。

[0095] 本発明の組成物は、上記有機溶媒に本発明の式(1)で表されるポリマーが溶解もしくは分散されてなり、特に、有機半導体ポリマーのなかでもp型有機半導体ポリマーとして有用である。

本発明の組成物は、前記式(1)で表されるポリマーを単独で含有してもよいが、前記式(1)で表されるポリマー以外のp型有機半導体化合物、例えば、ポリ-3-ヘキシルチオフェン(P3HT)や、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシロキシ)-1, 4-フェニレンビニレン(MEH-PPV)、ポリ[2-メトキシ-5-(3', 7'-ジメチルオクチルオ

キシ) - 1, 4-フェニレンビニレン] (MDMO-PPV)、ポリ[(9, 9-ジ-*n*-オクチルフルオレニル-2, 7-ジイル)-alt-(ベンゾ[2, 1, 3]チアジアゾール-4, 8-ジイル)] (F8BT) 等と併用してもよく、また、半導体以外の化合物を併用しても構わない。半導体以外の化合物としては、ポリエステル系樹脂やメタクリル樹脂等の他のポリマーが挙げられる。

[0096] 併用する化合物もしくはポリマーとして特に好ましいのは、*n*型半導体 (*n*型半導体化合物) である。*n*型半導体 (*n*型半導体化合物) は後述するものが好ましい。

*n*型半導体 (*n*型半導体化合物) を併用することで、有機光電変換素子の光電変換層を形成するのに好ましい。

[0097] 本発明の式(1)で表されるポリマーの含有量は特に限定されないが、組成物全量の質量を100としたとき、0.01~90質量%含有させることが好ましく、0.1~70質量%含有させることがより好ましい。

[0098] *n*型有機半導体 (*n*型有機半導体化合物) を併用する場合、*n*型有機半導体 (*n*型有機半導体化合物) は、組成物全量の質量を100としたとき、0.01~90質量%含有させることが好ましく、0.1~70質量%含有させることがより好ましい。本発明の式(1)で表されるポリマー以外の任意の*p*型有機半導体化合物については、0~50質量%含有させることが好ましく、0~30質量%含有させることがより好ましい。半導体以外の化合物については、その成分にもよるが、0~50質量%程度含有させてもよい。

ここで、組成物中に含有する含有量は、各成分は上記の範囲ではあるが、当然合計して100質量%となるものである。

[0099] なお、本発明の組成物の形態は特に限定されるものでなく、流動性の液体やペースト状であっても構わない。

[0100] <<塗布膜>>

本発明の上記組成物は、塗布膜を形成するのに好ましく使用され、中でも有機半導体材料、特に有機光電変換素子の光電変換層の塗布膜として使用さ

れる。

塗布膜を形成するために、本発明の組成物を使用して、スピンコート法、キャスト法、スプレー法、バーコート法、インクジェット法などにて塗布することが好ましい。

また、塗布膜の厚みは、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0101] <<有機光電変換素子および有機薄膜太陽電池>>

図1は、本発明の有機光電変換素子、これを用いた有機薄膜太陽電池（以下、代表して有機薄膜太陽電池もしくは太陽電池と称す）としての一例を模式的に示した側面図である。本実施形態の太陽電池10は、前記式（1）で表されるポリマーを含む光電変換層（バルクヘテロ結合層）3を具備する。有機薄膜太陽電池は、一般に、 $p-n$ 二層接合あるいは $p-i-n$ 三層接合型有機薄膜太陽電池とバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池に分類され、本発明においてはそのいずれでも構わない。高い発電効率が容易に得られることから、図1に示したようなバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池に特に好ましく適用される。

[0102] 本実施形態の有機薄膜太陽電池においては、光電変換層3を前記式（1）で表されるポリマーからなり電子供与化合物である p 型半導体相と、電子受容化合物である n 型半導体相で構成している。この光電変換層3は、第一の電極11と第二の電極12の間に設けられる。

本発明においては、第一の電極と光電変換層の間にホール輸送層21を設けるのが好ましく、また第二の電極と光電変換層の間に電子輸送層22を設けることが好ましい。これらのホール輸送層や電子輸送層を設けることにより、光電変換層で発生した電荷をより効率的に取り出すことが可能となる。なお、本実施形態の太陽電池においてその上下の区別は特に重要ではないが、便宜的に必要により、第1電極11側を「上」もしくは「天」側と位置づけ、第2電極12側を「下」もしくは「底」側と位置づける。

[0103] ここで、上層から順に、基板、正極、ホール輸送層、光電変換層、電子輸

送層、負極の構成を順構成と称し、上層から順に、基板、負極、電子輸送層、光電変換層、ホール輸送層、正極の構成を逆構成と称し、本発明では、順構成、逆構成ともに好ましく適用される。

[0104] 光電変換層においては前記のように p 型半導体相と n 型半導体相とが特有の形態で混在し、その界面で光電変換（電荷分離）が行われる。その形態は特に限定されないが、理想的な例として挙げると、図示したもののように櫛歯状に互いの相がナノメートルオーダーで入り込んだ状態が好ましい。このような形態を効果的に作出できるよう、p 型半導体ポリマーには n 型半導体ポリマーとの特有の相溶性あるいは非相溶性があることが好ましい。また p 型半導体となる材料は固有の物性のみで定まるものではなく、n 型半導体となる材料との相対的な関係で特定されるものである。例えば、n 型半導体材料として代表的なフラレンを例にとれば、これよりも電子供与性が高いものが p 型半導体材料となりうる。

[0105] <有機薄膜太陽電池の部材>

（n 型有機半導体）

n 型有機半導体（n 型有機半導体化合物）としては、特に限定されないが、一般的に、その最低空軌道（LUMO）準位が $-3.5 \sim -4.5 \text{ eV}$ であるような π 電子共役系化合物であり、例えば、フラレンもしくはその誘導体、オクタアザポルフィリン等、p 型有機半導体化合物の水素原子をフッ素原子に置換したパーフルオロ体（例えば、パーフルオロペンタセンやパーフルオロフタロシアニン）、ナフタレンテトラカルボン酸無水物、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、ペリレンテトラカルボン酸無水物、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド等の芳香族カルボン酸無水物やそのイミド化物を骨格として含む高分子化合物等を挙げることができる。

[0106] これらの n 型有機半導体化合物のうち、本発明の式（1）で表されるポリマーである有機半導体ポリマー（p 型有機半導体化合物）と高速かつ効率的に電荷分離ができるためフラレンもしくはその誘導体が好ましい。

フラレンやその誘導体としては、 C_{60} フラレン、 C_{70} フラレン、 C_7

C_6 フラレン、 C_{78} フラレン、 C_{84} フラレン、 C_{240} フラレン、 C_{540} フラレン、ミックスドフラレン、フラレンナノチューブ、およびこれらの一部が水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、シクロアルキル基、シリル基、エーテル基、チオエーテル基、アミノ基、シリル基等によって置換されたフラレン誘導体を挙げることができる。

[0107] フラレン誘導体としては、フェニル- C_{61} -酪酸エステル、ジフェニル- C_{62} -ビス(酪酸エステル)、フェニル- C_{71} -酪酸エステル、フェニル- C_{85} -酪酸エステルまたはチエニル- C_{61} -酪酸エステルが好ましく、上記の酪酸エステルのアルコール部分の好ましい炭素数は1~30、より好ましくは1~8、さらに好ましくは1~4、最も好ましくは1である。

[0108] 好ましいフラレン誘導体を例示すると、フェニル- C_{61} -酪酸メチルエステル([60]PCBM)、フェニル- C_{61} -酪酸n-ブチルエステル([60]PCBnB)、フェニル- C_{61} -酪酸イソブチルエステル([60]PCBiB)、フェニル- C_{61} -酪酸n-ヘキシルエステル([60]PCBH)、フェニル- C_{61} -酪酸n-オクチルエステル([60]PCBO)、ジフェニル- C_{62} -ビス(酪酸メチルエステル)(ビス[60]PCBM)、フェニル- C_{71} -酪酸メチルエステル([70]PCBM)、フェニル- C_{85} -酪酸メチルエステル([84]PCBM)、チエニル- C_{61} -酪酸メチルエステル([60]ThCBM)、 C_{60} ピロリジントリス酸、 C_{60} ピロリジントリス酸エチルエステル、N-メチルフラロピロリジン(MP- C_{60})、(1,2-メタノフラレン C_{60})-61-カルボン酸、(1,2-メタノフラレン C_{60})-61-カルボン酸t-ブチルエステル、特開2008-130889号公報等のメタロセン化フラレン、米国特許第7,329,709号明細書等の環状エーテル基を有するフラレンが挙げられる。

[0109] (p型有機半導体化合物)

本発明では、前記式(1)で表されるポリマーを使用するが、他のp型半

導体化合物（例えば、縮合多環芳香族低分子化合物、オリゴマーまたはポリマー）を含有してもよい。

[0110] p型半導体化合物である縮合多環芳香族低分子化合物としては、例えば、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、クリセン、ピセン、フルミネン、ピレン、ペロピレン、ペリレン、テリレン、クオテリレン、コロネン、オバレン、サーカムアントラセン、ビスアンテン、ゼスレン、ヘプタゼスレン、ピランスレン、ビオランテン、イソビオランテン、サーコビフェニル、アントラジチオフエン等の化合物、ポルフィリンや銅フタロシアニン、テトラチアフルバレン（TTF）-テトラシアノキノジメタン（TCNQ）錯体、ビスエチレンテトラチアフルバレン（BEDTTTF）-過塩素酸錯体、及びこれらの誘導体や前駆体が挙げられる。

[0111]（光電変換層）

本発明において有機半導体材料用組成物は、光電変換層（特にバルクヘテロ層）の塗工用組成物として好ましく使用される。電子供与材料であるp型有機半導体化合物と電子受容材料であるn型半導体化合物の混合比は光電変換効率が高くなるように調整されることが好ましいが、通常は、質量比で、10:90～90:10、好ましくは20:80～80:20の範囲から選ばれる。このような混合層の形成方法は、例えば、共蒸着法が用いられる。あるいは、両方の有機材料に共通する溶媒を用いて溶剤塗布することによって作製することも可能である。正孔と電子が電荷分離する界面の面積を増大させ、高い光電変換効率を有するためには、塗布法が好ましい。

[0112] ここで、光電変換層における電子供与領域（ドナー）と電子受容領域（アクセプター）の相分離促進、光電変換層に含まれる有機材料の結晶化、電子輸送層の透明化などを目的として、種々の方法で加熱処理（アニール）してもよい。蒸着等の乾式製膜法の場合は、例えば、製膜中の基板温度を50℃～150℃に加熱する方法がある。印刷や塗布等の湿式製膜法の場合は、塗布後の乾燥温度を50℃～250℃とする方法などがある。また、後の工程、例えば、金属負極の形成が終了した後に50℃～250℃に加熱してもよ

い。相分離が促進されることでキャリア輸送パスが形成され、光電変換効率を得ることができることがある。

[0113] (電極)

本発明に関わる光電変換素子においては、少なくとも第一の電極と第二の電極を有する。第一の電極と第二の電極は、いずれか一方が正極で、残りが負極となる。また、タンデム構成をとる場合には中間電極を用いることでタンデム構成を達成することができる。なお、本発明においては主に正孔（ホール）が流れる電極を正極と称し、主に電子が流れる電極を負極と称す。また透光性があるかどうかといった機能面から、透光性のある電極を透明電極と称し、透光性のない電極を対電極または金属電極と称す。本発明の順構成においては、正極が透光性のある透明電極であり、負極は透光性のない対電極または金属電極である。逆構成では、負極が透光性のある透明電極であり、正極が透光性のない対電極または金属電極である。第一の電極と第二の電極の両方を透明電極とすることもできる。

[0114] (第一の電極)

第一の電極は、正極である。順構成の太陽電池の場合、好ましくは可視光から近赤外光（380～800 nm）の光を透過する透明電極である。材料としては、例えば、酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化インジウムタングステン（IWO）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム等の透明導電性金属酸化物、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、銅、亜鉛、ストロンチウム、銀、インジウム、錫、バリウム、ビスマス等の金属および金属合金の超薄膜、金属ナノワイヤー、カーボンナノチューブ等を用いることができる。銀等の金属をメッシュ状にして、光の透過性を確保したメッシュ電極を用いることもできる。またポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリチエニレンビニレン、ポリアズレン、ポリイソチアナフテン、ポリカルバゾール、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアセン、ポリフェニルアセチレン、ポリジアセチレン及びポリナフタレンの各誘導体か

らなる群より選ばれる導電性ポリマー等も用いることができる。また、これらの導電性化合物を複数組み合わせることもできる。順構成で透明電極とする場合は、正極の透過率は、太陽電池に使用する厚さ（例えば、 $0.2\ \mu\text{m}$ の厚さ）で、波長 $380\text{ nm}\sim 800\text{ nm}$ 領域における平均光透過率が 75% 以上であることが好ましく 85% 以上であることがより好ましい。なお、逆構成で光透過性が要求されない場合は、クロム、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、パラジウム、銀、タンタル、タングステン、白金、金などの金属やこれらの合金、透明導電性酸化物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性ポリマーなどによって正極を形成することができる。好適な導電性ポリマー層は、特開 $2012-43835$ 号公報に詳細が開示されており、ポリチオフェン誘導体が好ましく、ポリエチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸（PEDOT-PSS）がより好ましい。これらの金属、透明導電性酸化物、導電性ポリマーは、1種のみで使用しても、2種以上を混合または積層してもよい。

[0115] （第二の電極）

本発明において第二の電極は負極である。負極は導電材単独層であってもよいが、導電性を有する材料に加えて、これらを保持する樹脂を併用してもよい。負極の導電材としては、仕事関数の小さい（ 4 eV 以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子の取り出し性能及び酸化等に対する耐久性の点から、これら金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）

）混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。負極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、膜厚は通常10 nm～5 μm、好ましくは50～200 nmの範囲で選ばれる。

[0116] 逆構成の場合、第二の電極は透明電極である。好ましくは可視光から近赤外光（380～800 nm）の光を透過する透明電極であり、例えば、金属、金属酸化物、導電性ポリマー、これらの混合物や積層構造などが挙げられる。具体例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化インジウムタングステン（IWO）等の透明導電性酸化物、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、銅、亜鉛、ストロンチウム、銀、インジウム、錫、バリウム、ビスマス等の金属および金属合金の超薄膜、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性ポリマー等が挙げられる。透明導電性酸化物の材料として特に好ましいのは、ITO、IZO、酸化錫、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、弗素ドープ酸化錫（FTO）、酸化亜鉛、アンチモンドープ酸化亜鉛（AZO）、ガリウムドープ酸化亜鉛（GZO）を用いることができる。逆構成で透明電極とする場合は、負極の透過率は、太陽電池に使用する厚さ（例えば、0.2 μmの厚さ）で、波長380 nm～800 nm領域における平均光透過率が75%以上であることが好ましく85%以上であることがより好ましい。

[0117] 順構成の負極導電材および逆構成の正極導電材として金属材料を用いれば金属電極に到達した光は反射されて光電変換層側に反射され、反射光が再度吸収されるため、より光電変換効率が向上し好ましい。また、金属電極は、金属（例えば金、銀、銅、白金、ロジウム、ルテニウム、アルミニウム、マグネシウム、インジウム等）、炭素からなるナノ粒子、ナノワイヤー、ナノ構造体であってもよく、ナノワイヤーの分散物であれば、透明で導電性の高い負極を塗布法により形成でき好ましい。

また、金属電極側を光透過性とする場合は、例えば、アルミニウム及びア

ルミニウム合金、銀及び銀化合物等の負極に適した導電性材料を薄く 1 ～ 20 nm 程度の膜厚で作製した後、上記正極の説明で挙げた導電性光透過性材料の膜を設けることで、光透過性負極とすることができる。

[0118] (ホール輸送層)

本発明においては、第一の電極と光電変換層の間にホール輸送層を設けるのが好ましい。ホール輸送層を形成する導電性ポリマーとしては、例えば、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニレン、ポリアセチレン、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、ポリベンゾチアジアゾール等や、これら導電骨格を複数有するポリマー等が挙げられる。

これらのなかではポリチオフェンおよびその誘導体が好ましく、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリチエノチオフェンが特に好ましい。これらのポリチオフェンは導電性を得るために、通常、部分酸化されている。導電性ポリマーの電気伝導率は部分酸化の程度（ドーピング量）で調節することができ、ドーピング量が多いほど電気伝導率が高くなる。部分酸化によりポリチオフェンはカチオン性となるので、電荷を中和するための対アニオンを要する。そのようなポリチオフェンの例としては、ポリスチレンスルホン酸を対イオンとするポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT- PSS）やp-トルエンスルホン酸を対アニオンとするポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT-TsO）が挙げられる。

[0119] (電子輸送層)

本発明においては、第二の電極と光電変換層の間に電子輸送層を設けることが好ましく、第一の電極と光電変換層の間にホール輸送層を設け、かつ光電変換層と第二の電極の間に電子輸送層を設けるのが特に好ましい。

電子輸送層に用いることのできる電子輸送材料としては、前記の光電変換層で挙げた電子受容材料であるn型半導体化合物および、ケミカルレビュー、第107巻、953～1010頁（2007年）にElectron-Transporting and Hole-Blocking Mate

rialsとして記載されているものが挙げられる。本発明においては、無機塩や無機酸化物を使用することが好ましい。無機塩としては、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシウム等のアルカリ金属化合物等が好ましい。各種金属酸化物は安定性が高い電子輸送層の材料として好ましく利用され、例えば、酸化リチウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ストロンチウム、酸化ニオブ、酸化ルテニウム、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化バリウムが挙げられる。これらのうち比較的安定な酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛がより好ましい。電子輸送層の膜厚は0.1～500nmであり、好ましくは0.5～300nmである。電子輸送層は、塗布などによる湿式製膜法、蒸着やスパッタ等のPVD法による乾式製膜法、転写法、印刷法など、いずれによっても好適に形成することができる。

[0120] なお、光電変換層に用いられるp型半導体化合物のHOMO準位よりも深いHOMO準位を有する電子輸送層には、光電変換層で生成した正孔（ホール）を負極側には流さないような整流効果を有する、正孔（ホール）ブロック機能が付与される。より好ましくは、n型半導体化合物のHOMO準位よりも深い材料を電子輸送層として用いることである。また、電子を輸送する特性から、電子移動度の高い化合物を用いることが好ましい。このような電子輸送層は、正孔（ホール）ブロック層とも称し、このような機能を有する電子輸送層を使用するほうが好ましい。このような材料としては、バソキュプロイン等のフェナントレン系化合物、ナフタレンテトラカルボン酸無水物、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、ペリレンテトラカルボン酸無水物、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド等のn型半導体化合物、及び酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ガリウム等のn型無機酸化物及びフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシウム等のアルカリ金属化合物等を用いることができる。また、光電変換層に用いたn型半導体化合物単体からなる層を用いることもできる。

[0121] （支持体）

本発明において光電池を構成する支持体は、その上に少なくとも第一の電極（正極）、光電変換層、第二の電極（金属負極）、より好ましい態様では、第一の電極（正極）、ホール輸送層、光電変換層、電子輸送層、第二の電極（金属負極）を形成して保持することができるものであれば特に限定されず、例えば、ガラス、プラスチックフィルムなど、目的に応じて適宜選択しうる。

[0122] その他、常用のものを適用して、易接着層／下塗り層、機能性層、再結合層、その他の半導体層、保護層、ガスバリア層、UV吸収層、反射防止層などを配設してもよい。

[0123] 本発明の式（１）で表されるポリマーに対し、有機薄膜太陽電池について説明してきたが、いくつかの実施形態では、前記式（１）で表されるポリマーを、その他の素子およびシステムに使用することができる。例えば、電界効果トランジスタ、光検出器（例えば、赤外光検出器）、光起電力検出器、撮像素子（例えば、カメラまたは医用画像撮影システムのRGB撮像素子）、発光ダイオード（LED）（例えば、有機LED、または赤外もしくは近赤外LED）、レーザー素子、変換層（例えば、可視発光を赤外発光に変換する層）、電気通信用の増幅器兼放射器（例えば、ファイバ用ドープ剤）、記憶素子（例えば、ホログラフィック記憶素子）、並びにエレクトロクロミック素子（例えば、エレクトロクロミックディスプレイ）のような好適な有機半導体素子に、これらのポリマーを使用することができる。

実施例

[0124] 以下に実施例に基づき、本発明について更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定して解釈されるものではない。

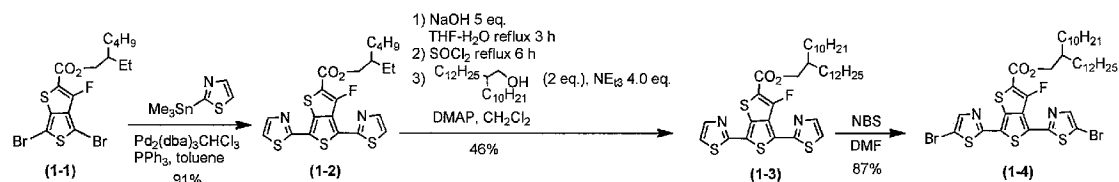
[0125] 実施例 1

（ポリマー P 1 を用いた有機光電変換素子の作成）

モノマー（1-4）の合成

[0126]

[化36]



[0127] 化合物（１－２）の合成

Journal of the American Chemical Society, 2009, 131, p7792-7799)の方法に従って合成した化合物（１－１）１．００ｇ（２．１２ｍｍｏｌ）、化合物（１－２）１．７４ｇ（４．６６ｍｍｏｌ）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（０）クロロホルムアダクト８７．８ｍｇ（０．０８４８ｍｍｏｌ）、トリフェニルホスフィン８９．０ｍｇ（０．３３９ｍｍｏｌ）をガラス製反応容器にとり、容器内をアルゴン置換した。トルエン（脱水）を加え、アルゴン雰囲気下、１１０℃で３時間反応させた。放冷後、反応溶液をメタノール１００ｍＬにあけて晶析し、得られた固体を濾取後、減圧下乾燥することにより、化合物（１－２）を９２４ｍｇ（１．９２ｍｍｏｌ、収率９１％）得た。

[0128] 化合物（１－２）のデータ

MS (EI) m/z 480 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 0.90-0.99 (6H, m)、1.25-1.57 (8H, m)、1.74 (1H, m)、4.29 (2H, d, $J=5.1\text{ Hz}$)、7.42 (1H, d, $J=3.3\text{ Hz}$)、7.50 (1H, d, $J=3.3\text{ Hz}$)、7.88 (1H, m)、7.95 (1H, d, $J=3.3\text{ Hz}$)

[0129] 化合物（１－３）の合成

化合物（１－２）６００ｍｇ（１．２５ｍｍｏｌ）、テトラヒドロフラン２５ｍＬ、１質量％水酸化ナトリウム水溶液２５ｍＬを、ガラス製反応容器に加え、１２０℃で３時間反応させた。放冷後、テトラヒドロフランを減圧下留去し、１Ｎ塩酸水１２ｍＬを加え、固体を濾取した。減圧下乾燥後、得

られた固体を別のガラス製反応容器に加え、塩化チオニル 20 mL を加え、アルゴン雰囲気下 6 時間加熱還流した。塩化チオニルを減圧下留去後、ジクロロメタン 10 mL で 3 回共沸して塩化チオニルを除去した。ジクロロメタン 10 mL、2-デシルテトラデカノール 830 mg (2.34 mmol)、トリエチルアミン 474 mg (4.68 mmol)、N,N-ジメチルアミノピリジン 5 mg を加え、室温で 12 時間反応させた。氷冷下、1 N 塩酸 15 mL を加え、ジクロロメタンで抽出した。有機層を水、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、化合物 (1-3) を 380 mg (0.539 mmol、収率 46%) 得た。

[0130] 化合物 (1-3) のデータ

MS (EI) m/z 704 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 0.84–0.88 (6H, m)、1.20–1.50 (39H, m)、1.79 (1H, m)、4.27 (2H, d, $J=5.4$ Hz)、7.41 (1H, d, $J=3.3$ Hz)、7.49 (1H, d, $J=3.3$ Hz)、7.88 (1H, d, $J=3.0$ Hz)、7.94 (1H, d, $J=3.3$ Hz)

[0131] 化合物 (1-4) の合成

化合物 (1-3) 118 mg (0.167 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 5 mL をガラス製反応容器に加え、さらに N-ブROMOSKシンイミド 112 mg (0.627 mmol) を加え、70°C で 12 時間反応させた。放冷後、反応溶液を水 50 mL にあけ析出した固体を濾取し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、化合物 (1-4) を 126 mg (0.146 mmol、収率 87.4%) 得た。

[0132] 化合物 (1-4) のデータ

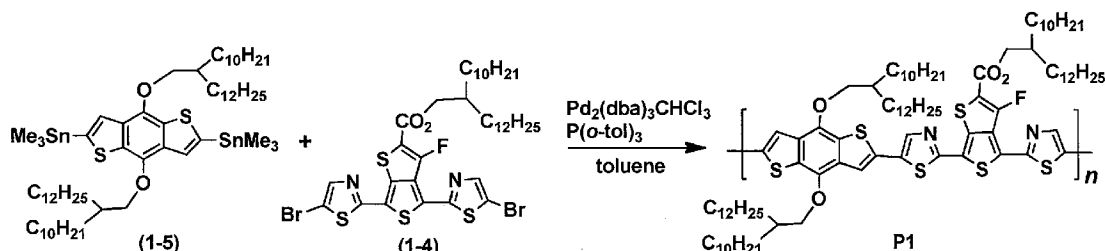
MS (EI) m/z 860 (M^+)、862 (M^++2)、864 (M^++4)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 0.84–0.92 (6H, m)

)、1.20–1.50 (39H、m)、1.80 (1H、m)、4.27 (2H、d、 $J=5.7$ Hz)、7.23 (1H、d、 $J=1.2$ Hz)、7.78 (1H、s)

[0133] ポリマー P 1 の合成

[0134] [化37]



[0135] Journal of the American Chemical Society, 2009, 131, p7792–7799) の方法に従って合成した化合物 (1–5) 147 mg (0.120 mmol)、化合物 (1–4) 104 mg (0.120 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) クロロホルムアダクト 2.48 mg (2.40 μ mol)、トリフェニルホスフィン 2.92 mg (9.60 μ mol) をガラス製反応容器に加え、容器内をアルゴン置換した。トルエン 5 mL (脱水) を加え、アルゴン雰囲気下、110℃で12時間反応させた。放冷後、反応溶液をメタノールにあけて晶析し、得られた固体を濾取後、減圧下乾燥した。固体をクロロホルムに溶解させ、セライト濾過し、溶媒を減圧下留去した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、アセトンでソックスレー抽出して不純物を除去した。残渣を減圧下乾燥することにより、ポリマー P 1 を 182 mg (収率 96%) 得た。

[0136] ポリマー P 1 のデータ

GPC (オージクロロベンゼン) $M_w = 152.3 \times 10^3$ 、 $M_n = 59 \times 10^3$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 0.40–2.10 (141H)、3.80–4.80 (6H)、6.80–8.20 (4H)

[0137] 有機薄膜太陽電池の作成

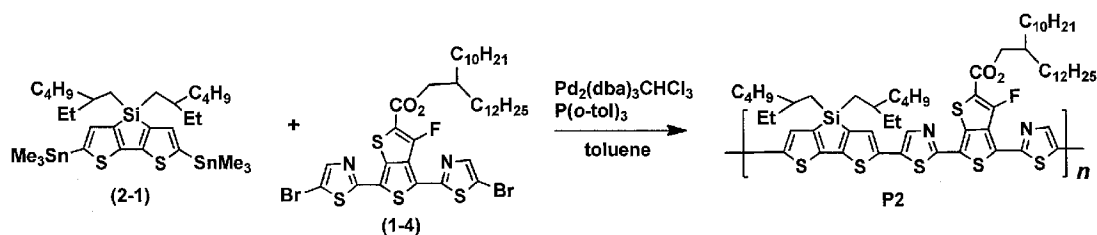
洗浄およびUV-オゾン処理したガラス-ITO基板上に、ホール輸送層として使用するPEDOT-PSS (Heraeus Precious Material製CLEVIO SP VP. A14083) をスピンコート (3000 rpm) し、140℃で30分間加熱した。ポリマーP1を10mgとPC₇₁BM (フロンティアカーボン製nanom spectra E110) 15mgの混合物を、3質量%の1,8-ジヨードオクタン含有のo-ジクロロベンゼン1mLに溶解させ、0.45 μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルターで濾過した (一部の例示化合物については、ポリマーとフラーレン誘導体の量・質量比、および溶媒の種類や量を変更した)。濾液を、PEDOT-PSS層上にスピンコート (1200 rpm) で塗布して、乾燥させ光電変換層を作成した。光電変換層上にフッ化リチウム (1nm)、アルミニウム (100nm) を順に蒸着させて上部電極を形成させ、順構成の2mm²素子を得た。

[0138] 実施例2

(ポリマーP2を用いた有機光電変換素子の作成)

ポリマーP2の合成

[0139] [化38]



[0140] 実施例1のポリマーP1と同様にして、ポリマーP2を117mg (収率88%) 得た。

[0141] ポリマーP2のデータ

GPC (o-ジクロロベンゼン) Mw = 48.2 × 10³, Mn = 18 × 10³

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0.05–2.40 (81H), 4.05–4.60 (2H), 6.80–8.00 (4H)

[0142] 有機薄膜太陽電池の作成

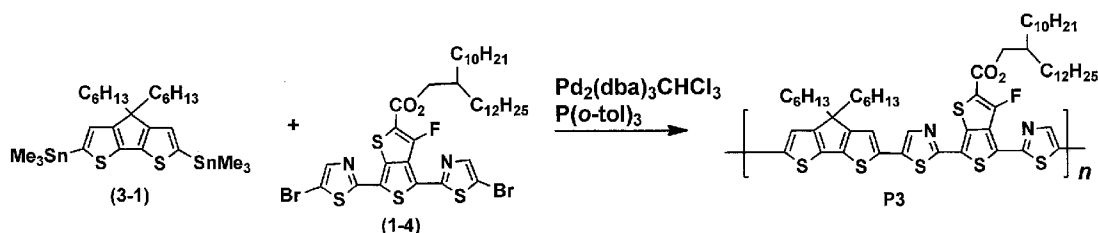
ポリマー P 1 を P 2 に変えたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で素子を作成した。

[0143] 実施例 3

(ポリマー P 3 を用いた有機光電変換素子の作成)

ポリマー P 3 の合成

[0144] [化39]



[0145] 実施例 1 のポリマー P 1 と同様に、ポリマー P 3 を 120 mg (収率 97%) 得た。

[0146] ポリマー P 3 のデータ

GPC (オージクロロベンゼン) $M_w = 21 \times 10^3$ 、 $M_n = 6.8 \times 10^3$
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 0.04–2.40 (73H)、
 4.05–4.65 (2H)、6.40–8.05 (4H)

[0147] 有機薄膜太陽電池の作成

ポリマー P 1 を P 3 に変えたことと、光電変換層を 1800 rpm でスピ
ンコートしたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で素子を作成した。

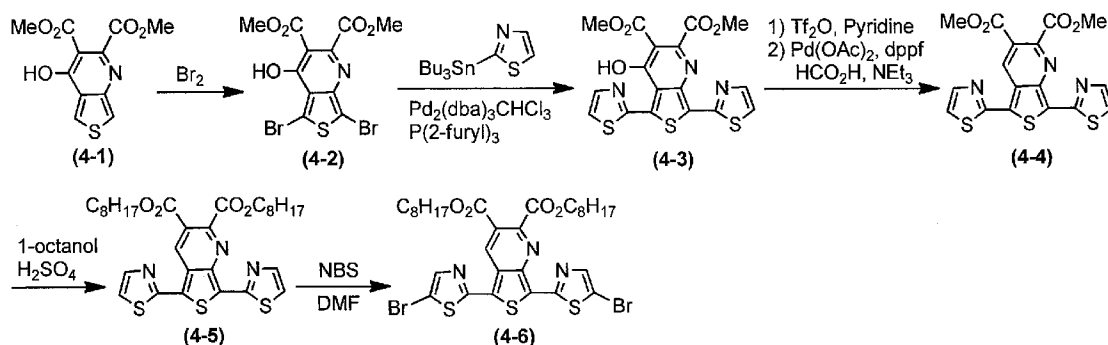
[0148] 実施例 4

(モノマーの化合物 (4–6) の合成)

以下の反応スキームで本発明の式 (M1) で表される化合物であるモノ
マーの化合物 (4–6) を合成した。

[0149]

[化40]



[0150] 化合物（４－２）の合成

J. Chem. Research, 1989, 1501~1509に記載の方法に従って合成した化合物（４－１）2.5g（9.35mmol）、酢酸250mL、臭素74.7g（935mmol）をガラス製反応容器にとり、アルゴン雰囲気下90℃で12時間反応させた。放冷後、水750mLにあげ、析出した固体を濾取した。固体を減圧乾燥することにより、化合物（４－２）を3.40g（8.00mmol、収率85.6%）得た。

[0151] 化合物（４－２）のデータ

MS (EI) m/z 422 (M^+)、424 (M^++2)、426 (M^++4)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 4.02 (3H, s)、4.06 (3H, s)、11.0 (1H, s)

[0152] 化合物（４－３）の合成

化合物（４－２）1.0g（2.35mmol）、2-トリブチルスタニルチアゾール3.52g（9.40mmol）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0）クロロホルムアダクト97.3mg（0.094mmol）、トリ（2-フリル）ホスフィン87.3mg（0.376mmol）をガラス製反応容器にとり、容器内をアルゴン置換した。トルエン40mL（脱水）を加え、アルゴン雰囲気下、110℃で1.45時間反応させた。放冷後、反応溶液を減圧下留去した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、クロロホルム-ヘキサンで晶析することにより

、化合物（４－３）を０．７４ｇ（１．７１ｍｍｏｌ、収率７２．８％）得た。

[0153] 化合物（４－３）のデータ

MS (EI) m/z 433 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 4.02 (3H, s)、4.13 (3H, s)、7.53 (1H, d、 $J=3.3\text{ Hz}$)、7.67 (1H, d、 $J=3.0\text{ Hz}$)、7.96 (2H, m)、10.9 (1H, s)

[0154] 化合物（４－４）の合成

化合物（４－３）１．５３ｇ（３．５３ｍｍｏｌ）、ピリジン１．１１ｇ（１４．１ｍｍｏｌ）、ジクロロメタン８０ｍＬをガラス製反応容器にとり、内温５℃以下に冷却した。トリフルオロメタンスルホン酸無水物２．９９ｇ（１０．６ｍｍｏｌ）を内温１０℃以下で加え、内温５～１０℃で３時間攪拌した。水１００ｍＬを加え、ジクロロメタンで抽出した。有機層を水、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。濾過後、溶媒を減圧下留去した。濃縮物に酢酸パラジウム２００ｇ（０．８９３ｍｍｏｌ）、１，１’ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン７９２ｇ（１．４３ｍｍｏｌ）、ギ酸６５７ｍｇ（１４．３ｍｍｏｌ）、トリエチルアミン２．１７ｇ（２１．４ｍｍｏｌ）、１，４－ジオキサン１００ｍＬを加え、９０℃で１時間反応させた。放冷後、溶媒を減圧下留去し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー精製後、再結晶（酢酸エチル）することにより、化合物（４－４）を１．１２ｇ（２．６８ｍｍｏｌ、収率７５．９％）得た。

[0155] 化合物（４－４）のデータ

MS (EI) m/z 417 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 3.93 (3H, s)、4.13 (3H, s)、7.53 (1H, d、 $J=3.0\text{ Hz}$)、7.62 (1H, d、 $J=3.3\text{ Hz}$)、7.97–8.00 (2H, m)、9.08 (1H, s)

[0156] 化合物（４－５）の合成

化合物(4-4) 200 mg (0.479 mmol)、1-オクタノール 3.13 g (24.0 mmol)、硫酸 20 mg をガラス製反応容器にとり、120℃で6時間反応させた。放冷後、反応溶液を飽和重曹水にあげ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過後、溶媒を減圧下留去し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、化合物(4-4)を289 mg (0.471 mmol、収率98.3%)得た。

[0157] 化合物(4-5)のデータ

MS (EI) m/z 613 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 0.87 (6H, m)、1.18–1.70 (20H, m)、1.82 (4H, *Quin*、 $J=6.9\text{ Hz}$)、4.31 (2H, t、 $J=6.9\text{ Hz}$)、4.53 (2H, t、 $J=6.9\text{ Hz}$)、7.53 (1H, d、 $J=3.3\text{ Hz}$)、7.29 (1H, d、 $J=3.3\text{ Hz}$)、7.96 (1H, d、 $J=3.3\text{ Hz}$)、7.98 (1H, d、 $J=3.0\text{ Hz}$)、9.04 (1H, s)

[0158] 化合物(4-6)の合成

化合物(4-5) 289 mg (0.471 mmol)を用いて、実施例1の化合物(1-4)の合成と同様に行い、化合物(4-6)を275 mg (0.356 mmol、収率75.7%)得た。

[0159] 化合物(4-6)のデータ

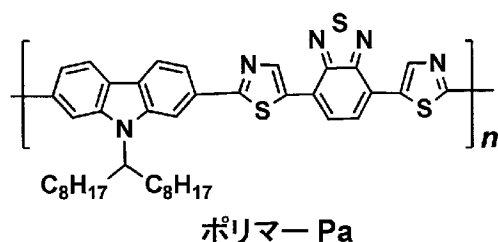
MS (EI) m/z 769 (M^+)、771 (M^{++2})、773 (M^{++4})

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 0.87 (6H, m)、1.18–1.68 (20H, m)、1.84 (4H, *Quin*、 $J=7.2\text{ Hz}$)、4.33 (2H, t、 $J=6.6\text{ Hz}$)、4.54 (2H, t、 $J=6.8\text{ Hz}$)、7.84 (1H, s)、7.88 (1H, s)、8.98 (1H, s)

[0160] [比較例1]

Synthetic Metals, 2011, 161, 2434~2440 頁に記載の下記化合物 (Pa) を、比較化合物として用いた。

[0161] [化41]



[0162] (ポリマーの物性評価)

ポリマー溶液 (溶媒クロロベンゼン、濃度 15 mg/mL) を 1000 rpm でスピコートして単膜を作成し、大気中で光電子分光装置 (理研計器社製 AC-3) により HOMO 準位を測定した。また、単膜の吸収端からバンドギャップを求め、HOMO + バンドギャップ (BG) から LUMO 準位を算出した。

[0163] [表1]

ポリマー P1 ~ P3 および Pa の物性データ

	ポリマー	HOMO /eV	LUMO /eV	BG /eV	Mw (kg/mol)
実施例1	P1	-5.42	-3.67	1.75	152.3
実施例2	P2	-5.26	-3.62	1.64	48.2
実施例3	P3	-5.13	-3.58	1.55	21.0
比較例1	P1'	-5.54	-3.65	1.89	7.0

[0164] 以上のように、本発明のポリマーはアクセプター部に可溶性基を有し溶解性が向上しているため、比較例ポリマー Pa よりも分子量が大きい。また、バンドギャップが小さく (吸収端が長波)、有機薄膜太陽電池用の P 型ポリマーとして好ましい物性を有していることが明らかである。

[0165] (光電池の評価)

電流密度-電圧 (J-V) 特性

実施例および比較例で作製したそれぞれの光電変換素子を以下のようにして性能評価した。得られた素子を窒素雰囲気下 (酸素濃度 1 ppm 以下、水分濃度 1 ppm 以下) で、ケースレー社 (Keithley) 製 SMU 24

〇〇型 I-V 測定装置を用いて、素子の電流密度-電圧 (J-V) 特性を評価した。オリエル (Oriental) 社製太陽光シミュレータからの濾波キセノン灯光を使用して、 100 mW/cm^2 の AM1.5G スペクトルに近づけた。上記装置にて、出力された短絡電流密度 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、フィルファクター (FF) および光電変換効率 (PCE) を下記表 2 に記載した。

[0166] [表2]

ポリマー P1~P3 および Pa を用いた有機薄膜太陽電池の特性評価

		V_{oc} /V	J_{sc} / mA cm^{-1}	FF	PCE /%
実施例 1	P1	0.76	1.50	0.56	0.64
実施例 2	P2	0.67	6.08	0.42	1.71
実施例 3	P3	0.57	7.53	0.43	1.85
比較例 1	P1'	0.54	2.80	0.30	0.45

[0167] 以上のように本発明のポリマーを用いた光電変換素子からなる有機薄膜太陽電池は、特に高い変換効率を得ることができる。

[0168] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考ええる。

[0169] 本願は、2012年12月20日に日本国で特許出願された特願2012-278739に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

[0170] 7 支持体

10 光電変換素子 (バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池)

11 透明電極 (第1電極)

12 対極 (第2電極)

21 ホール輸送層

22 電子輸送層

3 光電変換層

3 1 p型半導体相

3 2 n型半導体相

L 光

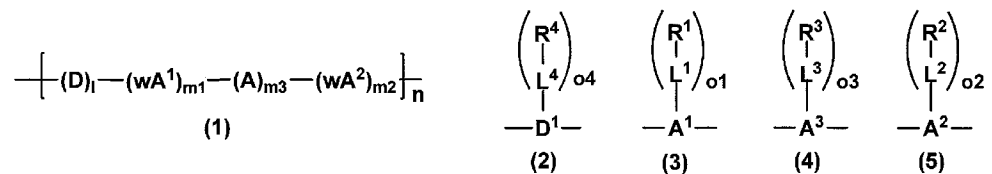
P 電動モータ（旋風機）

請求の範囲

[請求項1]

第一の電極と、第二の電極と、その間に配置された光電変換層とを具備する有機光電変換素子であって、該光電変換層に下記式（１）で表されるポリマーを有する有機光電変換素子。

[化1]



式（１）中、Dは式（２）で表される基を表し、wA¹は式（３）で表される基を表し、Aは式（４）で表される基を表し、wA²は式（５）で表される基を表す。lは１以上の整数を表し、m₁およびm₂は、各々独立に０以上の整数を表す。ただし、m₁ + m₂は１以上の整数である。m₃は１以上の整数を表す。nは２～１０００の整数を表す。

式（２）～（５）中、D¹は縮環芳香環からなるドナー性構成単位を表す。A¹～A³は、各々独立に少なくとも一つのヘテロ原子含有芳香環を含む環からなるアクセプター性構成単位を表す。R¹、R²およびR⁴は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、R³はアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。L¹～L⁴は、各々独立に単結合、または、-O-、-S-、-NR⁵-、-C(=O)O-、-C(=S)O-、-C(=O)S-、-SC(=O)-、-OC(=O)-、-OC(=S)-、-C(=O)-、-C(=S)-、-C(=O)NR⁵-、-NR⁵C(=O)-、-S(=O)-、-S(=O)₂-、-S(=O)₂O-、-OS(=O)₂-、-S(=O)₂NR⁵-、-NR⁵S(=O)₂-、アリーレン基およびヘテロアリーレン基から選択される２価の連結基を表す。ここで、R⁵は水素原子または炭化水素基を表す。o₁、o₂およびo₄は、各々独立に０以上の整

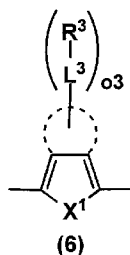
数を表し、 $\circ 3$ は 1 以上の整数を表す。

[請求項2] 前記式 (1) における wA^1 および wA^2 の最低空軌道 (LUMO) の準位の計算値が、 $-0.21\text{ eV} \sim -2.0\text{ eV}$ である請求項 1 に記載の有機光電変換素子。

[請求項3] 前記式 (1) における A の最低空軌道 (LUMO) の準位が、 wA^1 および wA^2 の最低空軌道 (LUMO) の準位より低い請求項 1 または 2 に記載の有機光電変換素子。

[請求項4] 前記式 (1) における A が下記式 (6) で表される請求項 1 ～ 3 いずれか 1 項に記載の有機光電変換素子。

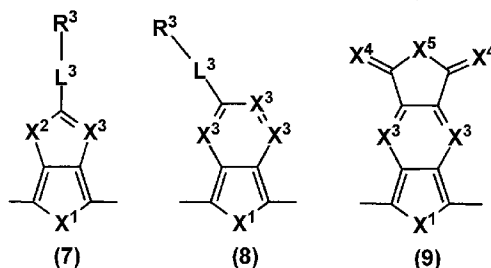
[化2]



式 (6) 中、 L^3 、 R^3 および $\circ 3$ は、前記式 (4) における L^3 、 R^3 および $\circ 3$ とそれぞれ同義である。 X^1 は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、 $-NR^5-$ または $-Y^1=Y^2-$ を表す。ここで、 R^5 は水素原子または炭化水素基を表し、 Y^1 および Y^2 は各々独立に窒素原子または $-CR^6=$ を表す。 R^6 は水素原子または置換基を表す。なお、破線部は X^1 を含んで形成される 5 または 6 員芳香環に縮環する環を表す。

[請求項5] 前記式 (1) における A が下記一般式 (7) ～ (9) のいずれかで表される請求項 4 に記載の有機光電変換素子。

[化3]

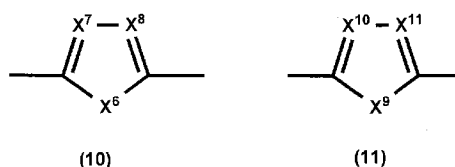


式(7)～(9)中、 X^1 、 L^3 および R^3 は前記式(6)における X^1 、 L^3 および R^3 とそれぞれ同義である。 X^2 は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子および $-NR^5-$ を表す。ここで、 R^5 は水素原子または炭化水素基を表す。 X^3 は窒素原子または $-CR^6=$ を表す。ここで、 R^6 は水素原子または置換基を表す。 X^4 は酸素原子または硫黄原子を表し、 X^5 は $-NR^7-$ または $-C(R^8)(R^9)-$ を表す。ここで、 R^7 はアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、 R^8 および R^9 は、各々独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。ただし、 R^8 および R^9 のどちらか一方は、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基である。

[請求項6]

前記式(1)における wA^1 が、下記式(10)で表され、かつ wA^2 が下記式(11)で表される請求項1～5のいずれか1項に記載の有機光電変換素子。

[化4]



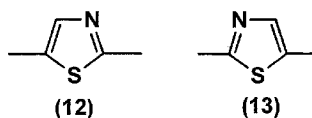
式(10)、(11)中、 X^6 および X^9 は、各々独立に硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子または $-NR^5-$ を表す。ここで、 R^5 は水素原子または炭化水素基を表す。 X^7 および X^8 は、各々独立に窒素原子または $-C(-L^1-R^1)=$ を表す。ここで、 L^1 お

よび R^1 は前記式(3)における L^1 および R^1 とそれぞれ同義である。
 X^{10} および X^{11} は、各々独立に窒素原子または $-C(-L^2-R^2)=$ を表す。ここで、 L^2 および R^2 は前記式(5)における L^2 および R^2 とそれぞれ同義である。ただし、 X^7 および X^8 のいずれか一方と、 X^{10} および X^{11} のいずれか一方は窒素原子である。

[請求項7] 前記式(10)および(11)における X^6 および X^9 が、硫黄原子である請求項6に記載の有機光電変換素子。

[請求項8] 前記式(10)で表される基および式(11)で表される基が、下記式(12)または(13)で表される基である請求項7に記載の有機光電変換素子。

[化5]

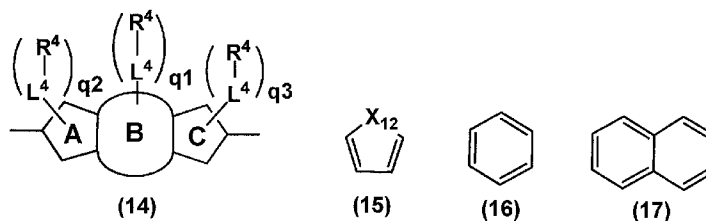


[請求項9] 前記式(1)におけるDが、少なくとも一つのヘテロ環を有する縮環芳香環である請求項1～8いずれか1項に記載の有機光電変換素子。

[請求項10] 前記式(1)におけるDが、少なくとも一つのチオフェン環を有する縮環芳香環である請求項9に記載の有機光電変換素子。

[請求項11] 前記式(1)におけるDが、下記式(14)で表される基である請求項10に記載の有機光電変換素子。

[化6]



式(14)中、AおよびCはチオフェン環を示し、環Bは式(15)～(17)のいずれかで表される環を表す。式(15)中、 X^{12} は、 $-C(R^8)(R^9)-$ 、 $-C(=CR^{10}R^{11})-$ 、 $-Si(R^8$

) (R⁹)-、-Ge(R⁸)(R⁹)-または-N(R⁷)-を表す。
R⁷、R⁸およびR⁹は、各々独立にアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。R¹⁰、R¹¹は、各々独立にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基またはアルコシキカルボニル基を表す。
-L⁴-R⁴は前記式(2)における-L⁴-R⁴と同義である。
q₁は、0~4の整数を表し、q₂およびq₃は、各々独立に0または1を表す。

[請求項12] 前記式(1)で表されるポリマーの質量平均分子量が、1万~100万である請求項1~11のいずれか1項に記載の有機光電変換素子。

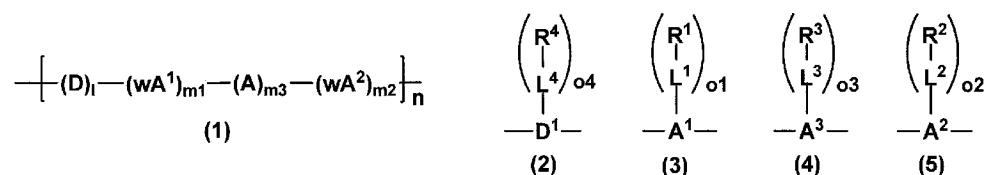
[請求項13] 前記光電変換層にn型半導体を含む請求項1~12のいずれか1項に記載の有機光電変換素子。

[請求項14] 前記光電変換層が、前記式(1)で表されるポリマーとn型半導体との混合層からなる請求項13に記載の有機光電変換素子。

[請求項15] 請求項1~14のいずれか1項に記載の光電変換素子を含有する有機薄膜太陽電池。

[請求項16] 下記式(1)で表されるポリマー。

[化7]



式(1)中、Dは式(2)で表される基を表し、wA¹は式(3)で表される基を表し、Aは式(4)で表される基を表し、wA²は式(5)で表される基を表す。
lは1以上の整数を表し、m₁およびm₂は各々独立に0以上の整数を表す。ただし、m₁+m₂は1以上の整数である。m₃は1以上の整数を表す。nは2~1000の整数を表す。

式(2)~(5)中、D¹は縮環芳香環からなるドナー性構成単位

を表す。A¹、A²およびA³は、各々独立に少なくとも一つのヘテロ原子含有芳香環を含む環からなるアクセプター性構成単位を表す。R¹、R²およびR⁴は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、R³はアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。L¹～L⁴は、各々独立に単結合、または、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=S)O-$ 、 $-C(=O)S-$ 、 $-SC(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=S)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-C(=O)NR^5-$ 、 $-NR^5C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2O-$ 、 $-OS(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2NR^5-$ 、 $-NR^5S(=O)_2-$ 、アリーレン基およびヘテロアリーレン基から選択される2価の連結基を表す。ここで、R⁵は水素原子または炭化水素基を表す。o₄、o₁およびo₂は、各々独立に0以上の整数を表し、o₃は1以上の整数を表す。

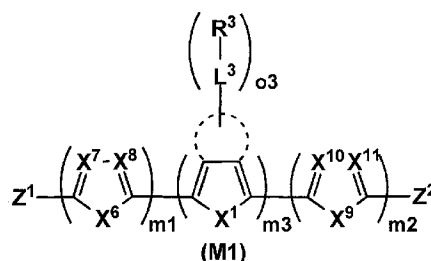
[請求項17] 請求項16に記載のポリマーおよび有機溶媒を含む組成物。

[請求項18] 前記組成物が、有機半導体材料用である請求項17に記載の組成物。

[請求項19] 請求項17または18に記載の組成物から得られてなる塗布膜。

[請求項20] 下記式(M1)で表される化合物。

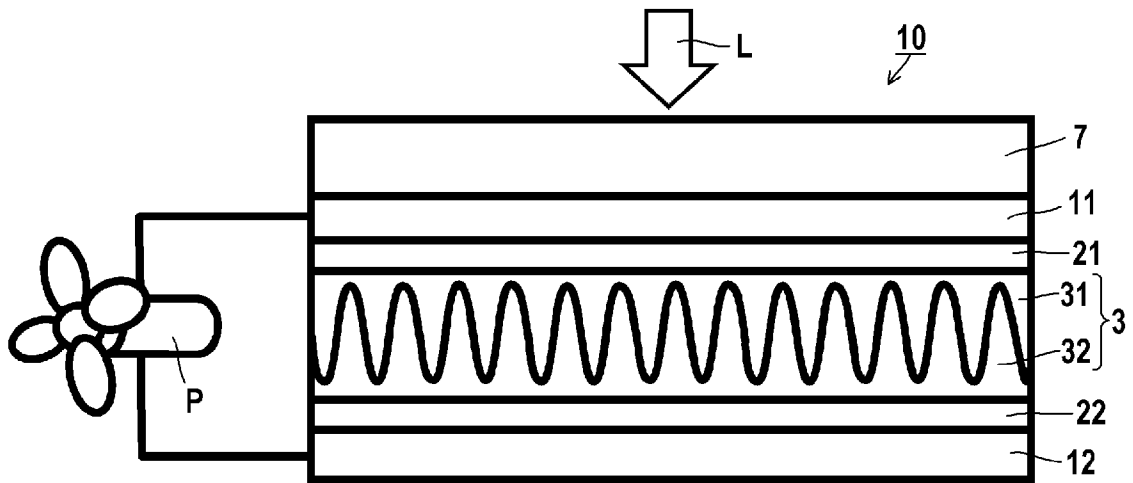
[化8]



式(M1)中、X¹は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子、 $-NR^5-$ および $-Y^1=Y^2-$ を表す。ここで、R⁵は水素原子または炭化水素基を表し、Y¹およびY²は各々独立に窒素原子ま

たは $-C R^6=$ を表す。 R^6 は水素原子または置換基を表す。 L^3 は単結合、または、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N R^5-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=S)O-$ 、 $-C(=O)S-$ 、 $-SC(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=S)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-C(=O)N R^5-$ 、 $-N R^5C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2O-$ 、 $-OS(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2N R^5-$ 、 $-N R^5S(=O)_2-$ 、 アリーレン基およびヘテロアリーレン基から選択される 2 価の連結基を表す。ここで、 R^5 は水素原子または炭化水素基を表す。 R^3 はアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を示す。 $\circ 3$ は 1 以上の整数を表す。 X^6 および X^9 は、各々独立に硫黄原子、酸素原子、セレン原子、テルル原子または $-N R^5-$ を表す。ここで、 R^5 は水素原子または置換基を表す。 X^7 および X^8 は、各々独立に窒素原子または $-C(-L^1-R^1)=$ を表す。 X^{10} および X^{11} は、各々独立に窒素原子または $-C(-L^2-R^2)=$ を表す。ただし、 X^7 および X^8 のいずれか一方、と、 X^{10} および X^{11} のいずれか一方は窒素原子である。ここで、 R^1 および R^2 は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表す。 L^1 および L^2 は L^3 と同義である。 $m 1$ および $m 2$ は各々独立に 0 以上の整数を表す。ただし、 $m 1 + m 2$ は 1 以上の整数である。 $m 3$ は 1 以上の整数を表す。 Z^1 および Z^2 は、各々独立に、ハロゲン原子、パーフルオロアルカンシルホニルオキシ基、トリアルキルスズ基、トリアルキルシリル基または $-B(OR\alpha)_2$ を表す。ここで、 $R\alpha$ は水素原子、アルキルスルホニル基、アルキル基またはアリール基を表す。 $R\alpha$ は連結して環を形成してもよい。なお、破線部は X^1 を含んで形成される 5 または 6 員芳香環に縮環する環を表す。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/42(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i, C08L65/00(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)

H01L51/42-51/48, C08G61/12, C08L65/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-241017 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 December 2012 (10.12.2012), paragraphs [0035], [0053] to [0065], [0102] to [0104], [0139] to [0171], [0440] to [0493] (Family: none)	1-4, 6-20 5
X	WO 2012/003919 A2 (MERCK PATENT GMBH), 12 January 2012 (12.01.2012), page 3, line 3 to page 7, line 7; page 23, line 28 to page 27, line 1; page 32, line 4 to page 34, line 9; page 39, line 35 to page 49, line 19 & US 2013/0207045 A1 & EP 2590986 A2 & CN 102985428 A & SG 186873 A1 & TW 201213385 A1 & KR -10-2013-0135830 A & JP 2013-533911 A	1-20

☒ 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
17 March, 2014 (17.03.14)

Date of mailing of the international search report
25 March, 2014 (25.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083793

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2013-201252 A (Konica Minolta, Inc.), 03 October 2013 (03.10.2013), paragraphs [0005] to [0012], [0067] to [0094], [0122] to [0127], [0171] to [0246] (Family: none)	1-20
P, X A	JP 2013-023572 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 04 February 2013 (04.02.2013), paragraphs [0056], [0070], [0083], [0091], [0106] to [0140], [0144] to [0146], [0169] to [0196] (Family: none)	1-4, 6-19 5, 20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L51/42-51/48, C08G61/12, C08L65/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-241017 A（三菱化学株式会社）	1-4, 6-20
A	2012.12.10, 【0035】 , 【0053】 - 【0065】 , 【0102】 - 【0104】 , 【0139】 - 【0171】 , 【0440】 - 【0493】（ファミリーなし）	5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

清水 靖記

2 K

3 6 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

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
X	WO 2012/003919 A2 (MERCK PATENT GMBH) 2012.01.12, 第3頁第3行-第7頁第7行, 第23頁第28行-第27頁第1行, 第32頁第4行-第34頁第9行, 第39頁第35行-第49頁第19行 & US 2013/0207045 A1 & EP 2590986 A2 & CN 102985428 A & SG 186873 A1 & TW 201213385 A1 & KR -10-2013-0135830 A & JP 2013-533911 A	1-20
P, X	JP 2013-201252 A (コニカミノルタ株式会社) 2013.10.03, 【0005】 - 【0012】, 【0067】 - 【0094】, 【0122】 - 【0127】, 【0171】 - 【0246】 (ファミリーなし)	1-20
P, X	JP 2013-023572 A (三菱化学株式会社) 2013.02.04, 【0056】, 【0070】, 【0083】, 【0091】, 【0106】 - 【0140】, 【0144】 - 【0146】, 【0169】 - 【0196】 (ファミリーなし)	1-4, 6-19
A		5, 20