

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-255117

(P2012-255117A)

(43) 公開日 平成24年12月27日(2012.12.27)

|                                       |                       |             |
|---------------------------------------|-----------------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                          | F I                   | テーマコード (参考) |
| <b>C O 8 G 61/12 (2006.01)</b>        | C O 8 G 61/12         | 4 J 0 0 2   |
| <b>H O 1 L 51/42 (2006.01)</b>        | H O 1 L 31/04 D       | 4 J 0 3 2   |
| <b>H O 1 L 51/05 (2006.01)</b>        | H O 1 L 29/28 1 0 0 A | 5 F 1 1 0   |
| <b>H O 1 L 51/30 (2006.01)</b>        | H O 1 L 29/28 2 5 0 G | 5 F 1 5 1   |
| <b>H O 1 L 29/786 (2006.01)</b>       | H O 1 L 29/78 6 1 8 B |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 60 頁) 最終頁に続く |                       |             |

|           |                              |          |                           |
|-----------|------------------------------|----------|---------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2011-129914 (P2011-129914) | (71) 出願人 | 000002093                 |
| (22) 出願日  | 平成23年6月10日 (2011.6.10)       |          | 住友化学株式会社                  |
|           |                              |          | 東京都中央区新川二丁目27番1号          |
|           |                              | (74) 代理人 | 100113000                 |
|           |                              |          | 弁理士 中山 亨                  |
|           |                              | (74) 代理人 | 100151909                 |
|           |                              |          | 弁理士 坂元 徹                  |
|           |                              | (72) 発明者 | 大冢 健一郎                    |
|           |                              |          | 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社       |
|           |                              |          | 内                         |
|           |                              | (72) 発明者 | 吉村 研                      |
|           |                              |          | 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社       |
|           |                              |          | 内                         |
|           |                              | Fターム(参考) | 4J002 CE001 DA016 GQ00    |
|           |                              |          | 4J032 BA02 BA20 BB03 BC03 |
|           |                              |          | 最終頁に続く                    |

(54) 【発明の名称】 高分子化合物及びそれを用いた電子素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 開放端電圧が十分に高い有機薄膜太陽電池を製造することが可能な高分子化合物を提供する。

【解決手段】 式 (I) で表される構成単位を含む高分子化合物。

—A—

(I) 〔式中、Aは、特定の3価の芳香族炭素環基又は3価の芳香族複素環基及び4価の芳香族炭素環基又は4価の芳香族複素環基よりなる〕

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

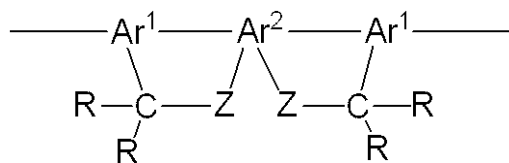
## 【請求項 1】

式（I）で表される構成単位を含む高分子化合物。

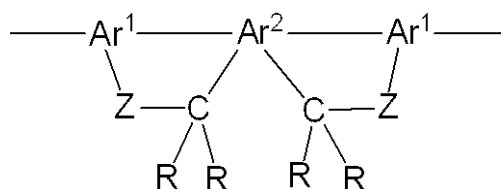


（I）

〔式中、Aは、式（1）で表される構成単位、式（2）で表される構成単位、式（3）で表される構成単位又は式（4）で表わされる構成単位を表す。〕

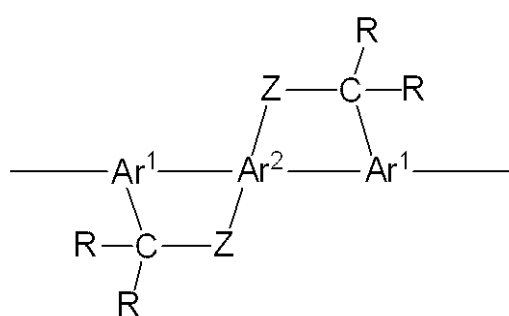


(1)

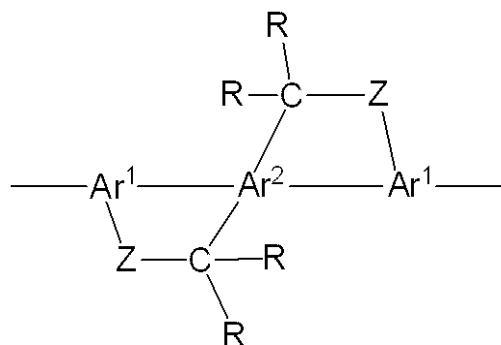


(2)

10



(3)



(4)

20

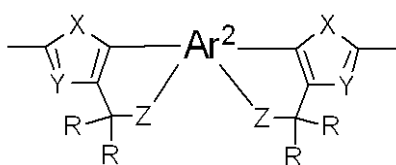
30

（式（1）～式（4）中、 $\text{Ar}^1$ は、3価の芳香族炭素環基又は3価の芳香族複素環基を表わす。 $\text{Ar}^2$ は、4価の芳香族炭素環基又は4価の芳香族複素環基を表わす。Zは、 $\text{---O---}$ 、 $\text{---S---}$ 、 $\text{---C(=O)---}$ 、 $\text{---S(=O)---}$ 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 $\text{---Si(R)}_2\text{---}$ 、 $\text{---N(R)---}$ 、 $\text{---B(R)---}$ 、 $\text{---P(R)---}$ 又は $\text{---P(=O)(R)---}$ を表す。Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1価の基を表す。2個ある $\text{Ar}^1$ は、同一であっても相異なってもよい。2個あるZは、同一であっても相異なってもよい。複数個あるRは、それぞれ同一であっても相異なってもよい。〕

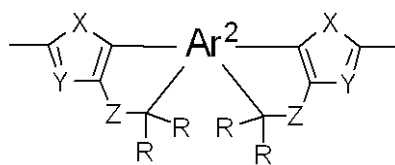
## 【請求項 2】

式（I）で表わされる構成単位が、式（5）で表される構成単位、式（6）で表される構成単位、式（7）で表される構成単位又は式（8）で表わされる構成単位である請求項 1 に記載の高分子化合物。

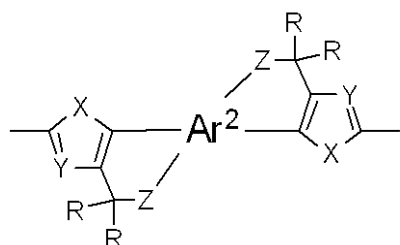
40



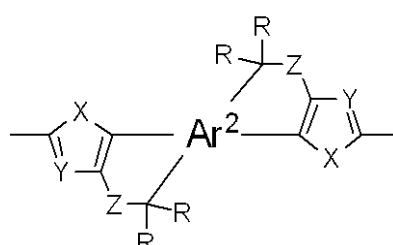
(5)



(6)



(7)



(8)

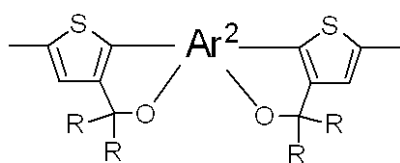
10

〔式(5)～式(8)中、Xは、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 $\text{—NH—}$ 又は $\text{—N(R)—}$ を表わす。Ar<sup>2</sup>、Z及びRは、前述と同じ意味を表す。Yは、窒素原子又は $\text{=CH—}$ を表わす。2個あるXは、同一でも相異なってもよい。2個あるYは、同一でも相異なってもよい。〕

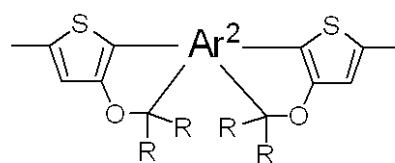
20

#### 【請求項3】

式(1)で表わされる構成単位が、式(9)で表される構成単位、式(10)で表される構成単位、式(11)で表される構成単位又は式(12)で表わされる構成単位である請求項2に記載の高分子化合物。

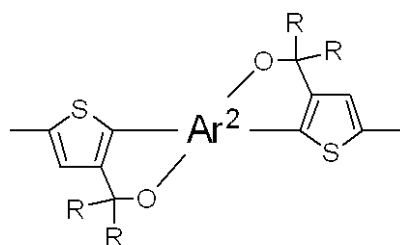


(9)

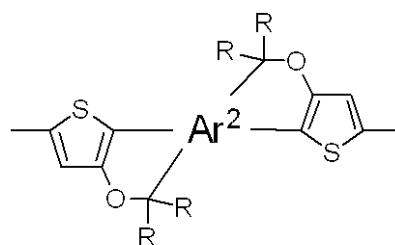


(10)

30



(11)



(12)

40

〔式(9)～式(12)中、Ar<sup>2</sup>及びRは、前述と同じ意味を表す。〕

#### 【請求項4】

ポリスチレン換算の数平均分子量が3000以上である請求項1～3のいずれか一項に記載の高分子化合物。

#### 【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の高分子化合物を含む薄膜。

#### 【請求項6】

請求項1～4のいずれか一項に記載の高分子化合物と電子受容性化合物とを含む組成物

。

50

## 【請求項 7】

電子受容性化合物が、フラーレン誘導体である請求項 6 に記載の組成物。

## 【請求項 8】

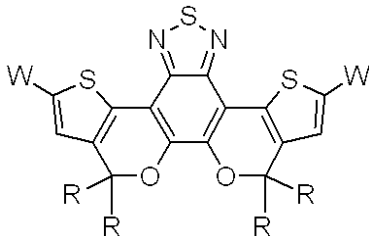
請求項 6 又は 7 に記載の組成物を含む薄膜。

## 【請求項 9】

請求項 5 又は 8 に記載の薄膜を用いた電子素子。

## 【請求項 10】

式 (13) で表される化合物。



10

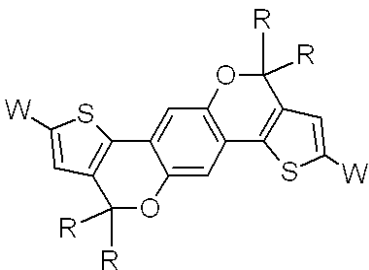
## (13)

〔式中、R は、水素原子、ハロゲン原子又は 1 価の基を表す。W は、水素原子、ハロゲン原子、ホウ酸エステル残基、ジヒドロキシボリル基、ホルミル基、ビニル基又は置換スタンニル基を表す。4 個ある R は、それぞれ同一でも相異なってもよい。2 個ある W は、同一でも相異なってもよい。〕

20

## 【請求項 11】

式 (14) で表される化合物。



30

## (14)

〔式中、R は、水素原子、ハロゲン原子又は 1 価の基を表す。W は、水素原子、ハロゲン原子、ホウ酸エステル残基、ジヒドロキシボリル基、ホルミル基、ビニル基又は置換スタンニル基を表す。4 個ある R は、それぞれ同一でも相異なってもよい。2 個ある W は、同一でも相異なってもよい。〕

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、特定の構造を有する高分子化合物及びそれを用いた電子素子に関する。

## 【背景技術】

40

## 【0002】

近年、地球温暖化防止のため、大気中に放出される  $\text{CO}_2$  の削減が求められている。そのため、電子素子の一態様である pn 接合型のシリコン系太陽電池を用いるソーラーシステムの採用が提唱されている。しかし、シリコン系太陽電池の材料である単結晶シリコン、多結晶シリコン及びアモルファスシリコンは、その製造において、高温、及び、高真空プロセスが必要である。

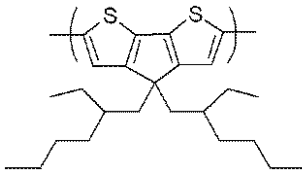
## 【0003】

一方、高分子化合物を含む有機層を含有する有機薄膜太陽電池は、シリコン系太陽電池の製造プロセスに用いられる高温、及び、高真空プロセスが省略でき、塗布プロセスのみで安価に製造できる可能性があり、近年注目されている。有機薄膜太陽電池に用いられる

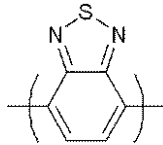
50

高分子化合物としては、繰返し単位（Ａ）及び繰返し単位（Ｂ）からなる高分子化合物が提案されている（特許文献１）。

【０００４】



繰返し単位（Ａ）



繰返し単位（Ｂ）

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特表２００９－５０６５１９号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

しかしながら、前記高分子化合物を含む有機層を含有する有機薄膜太陽電池は、開放端電圧が必ずしも十分高くない。

【０００７】

本発明は、開放端電圧が十分に高い有機薄膜太陽電池を製造することが可能な高分子化合物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】

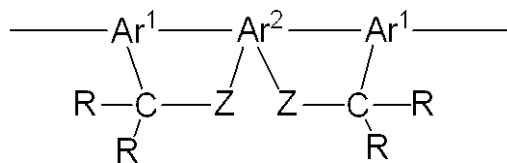
【０００８】

即ち、本発明は第一に、式（１）で表される構成単位を含む高分子化合物を提供する。

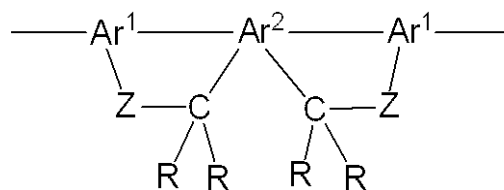
—Ａ—

（１）

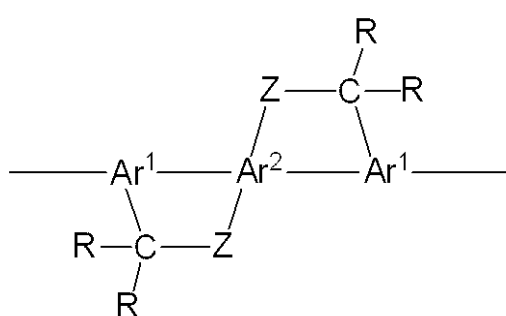
〔式中、Ａは、式（１）で表される構成単位、式（２）で表される構成単位、式（３）で表される構成単位又は式（４）で表わされる構成単位を表す。〕



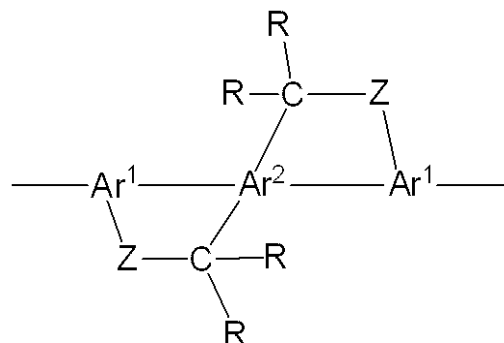
(1)



(2)



(3)



(4)

10

20

30

40

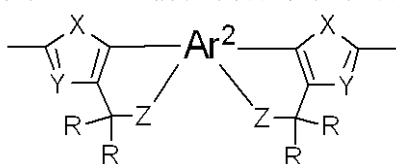
50

(式(1)～式(4)中、 $Ar^1$ は、3価の芳香族炭素環基又は3価の芳香族複素環基を表わす。 $Ar^2$ は、4価の芳香族炭素環基又は4価の芳香族複素環基を表わす。 $Z$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Si(R)_2-$ 、 $-N(R)-$ 、 $-B(R)-$ 、 $-P(R)-$ 又は $-P(=O)(R)-$ を表す。 $R$ は、水素原子、ハロゲン原子又は1価の基を表す。2個ある $Ar^1$ は、同一であっても相異なってもよい。2個ある $Z$ は、同一であっても相異なってもよい。複数個ある $R$ は、それぞれ同一であっても相異なってもよい。)]

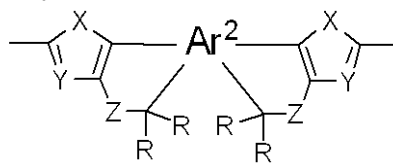
【0009】

本発明は第二に、式(I)で表わされる構成単位が、式(5)で表される構成単位、式(6)で表される構成単位、式(7)で表される構成単位又は式(8)で表わされる構成単位である前記高分子化合物を提供する。

10

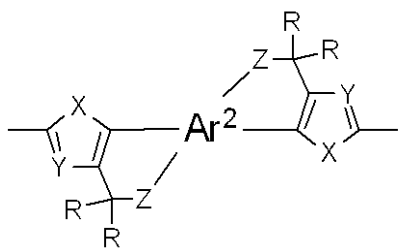


(5)

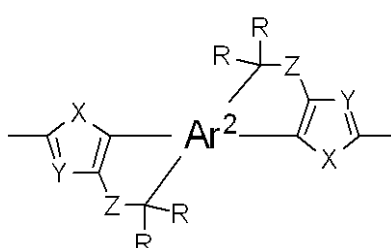


(6)

20



(7)



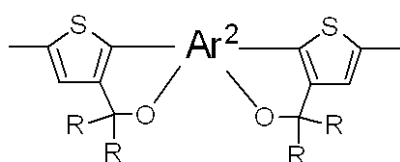
(8)

[式(5)～式(8)中、 $X$ は、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 $-NH-$ 又は $-N(R)-$ を表わす。 $Ar^2$ 、 $Z$ 及び $R$ は、前述と同じ意味を表す。 $Y$ は、窒素原子又は $=CH-$ を表わす。2個ある $X$ は、同一でも相異なってもよい。2個ある $Y$ は、同一でも相異なってもよい。]

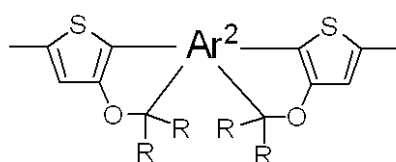
30

【0010】

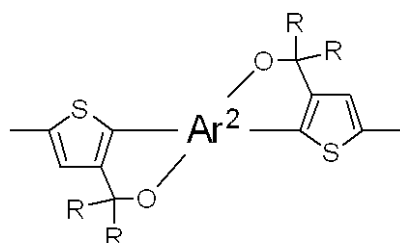
本発明は第三に、式(I)で表わされる構成単位が、式(9)で表される構成単位、式(10)で表される構成単位、式(11)で表される構成単位又は式(12)で表わされる構成単位である前記高分子化合物を提供する。



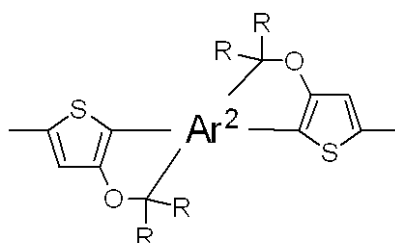
(9)



(10)



(11)



(12)

〔式(9)～式(12)中、 $Ar^2$ 及びRは、前述と同じ意味を表す。〕

【0011】

本発明は第四に、ポリスチレン換算の数平均分子量が3000以上である前記高分子化合物を提供する。

【0012】

本発明は第五に、前記高分子化合物を含む薄膜を提供する。

【0013】

本発明は第六に、前記高分子化合物と電子受容性化合物とを含む組成物を提供する。

【0014】

本発明は第七に、電子受容性化合物が、フラレン誘導体である前記組成物を提供する。

【0015】

本発明は第八に、前記組成物を含む薄膜を提供する。

【0016】

本発明は第九に、前記薄膜を用いた電子素子を提供する。

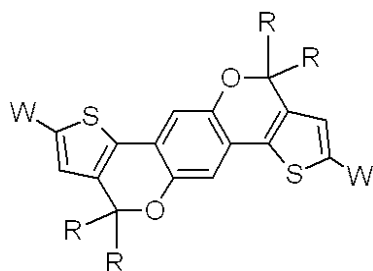
【0017】

本発明は第十に、式(13)で表される化合物を提供する。

〔式中、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1価の基を表す。Wは、水素原子、ハロゲン原子、ホウ酸エステル残基、ジヒドロキシボリル基、ホルミル基、ビニル基又は置換スタンニル基を表す。4個あるRは、それぞれ同一でも相異なってもよい。2個あるWは、同一でも相異なってもよい。〕

【0018】

本発明は第十一に、式(14)で表される化合物を提供する。



(14)

〔式中、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1価の基を表す。Wは、水素原子、ハロゲン

10

30

40

50

原子、ホウ酸エステル残基、ジヒドロキシボリル基、ホルミル基、ビニル基又は置換スタンニル基を表す。4個あるRは、それぞれ同一でも相異なってもよい。2個あるWは、同一でも相異なってもよい。]

【発明の効果】

【0019】

本発明の高分子化合物を含む有機層を有する有機薄膜太陽電池は、開放端電圧が大きい  
ため、本発明は極めて有用である。

【発明を実施するための形態】

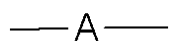
【0020】

以下、本発明を詳細に説明する。

10

【0021】

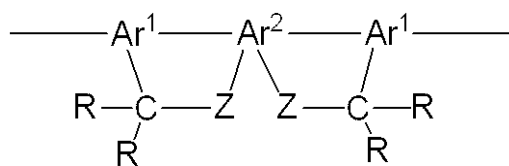
本発明の高分子化合物は、式(Ⅰ)で表される構成単位を含む。



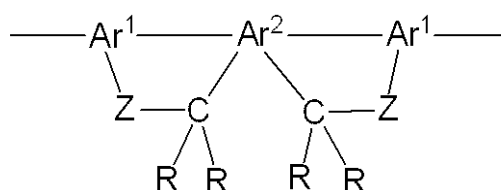
(Ⅰ)

【0022】

式(Ⅰ)中、Aは、式(1)で表される構成単位、式(2)で表される構成単位、式(3)で表される構成単位又は式(4)で表わされる構成単位を表す。

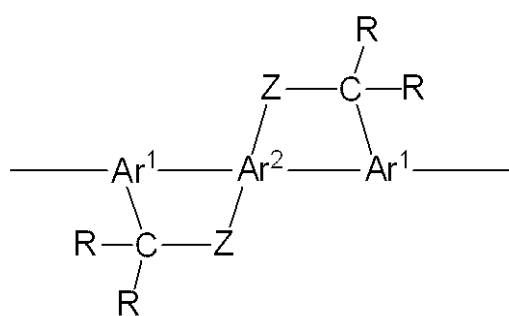


(1)

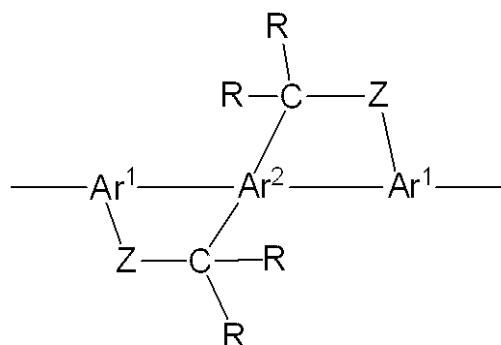


(2)

20



(3)



(4)

30

【0023】

式(1)～式(4)中、Zは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{R})_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R})-$ 、 $-\text{B}(\text{R})-$ 、 $-\text{P}(\text{R})-$ 又は $-\text{P}(=\text{O})(\text{R})-$ を表す。本発明の高分子化合物の原料となるモノマーの製造の容易さの観点からは、Zは $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ が好ましく、 $-\text{O}-$ がより好ましい。

40

【0024】

式(1)～式(4)中、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1価の基を表す。1価の基としては、例えば、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換されていてもよいアリールアルキル基、置換されていてもよいアリールアルコキシ基、置換されていてもよいアリールアルキルチオ基、置換されていてもよいアシル基

50

、置換されていてもよいアシルオキシ基、置換されていてもよいアミド基、置換されていてもよい酸イミド基、イミノ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、複素環基、複素環オキシ基、複素環チオ基、アリーラルケニル基、アリーラルキニル基、カルボキシル基、シアノ基が挙げられる。複数個あるRは、同一でも相異なってもよい。

#### 【0025】

Rで表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

#### 【0026】

置換されていてもよいアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキル基であってもよい。アルキル基の炭素数は、通常1～30である。アルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、Rで表されるハロゲン原子の具体例と同じである。置換基を有していてもよいアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルブチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-メチルペンチル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。

#### 【0027】

置換されていてもよいアルコキシ基は、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルコキシ基であってもよい。アルコキシ基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、Rで表されるハロゲン原子の具体例と同じである。アルコキシ基の炭素数は、通常1～20程度である。置換基を有していてもよいアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシルオキシ基、パーフルオロオクチルオキシ基、メトキシメチルオキシ基及び2-メトキシエチルオキシ基が挙げられる。

#### 【0028】

置換されていてもよいアルキルチオ基は、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキルチオ基であってもよい。アルキルチオ基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、Rで表されるハロゲン原子の具体例と同じである。アルキルチオ基の炭素数は、通常1～20程度である。置換基を有していてもよいアルキルチオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基及びトリフルオロメチルチオ基が挙げられる。

#### 【0029】

アリール基は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素から、芳香環上の水素原子1個を除いた原子団であり、炭素数は、通常6～60である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基が挙げられる。該ハロゲン原子、置換されていてもよいアルコキシ基及び置換されていてもよいアルキルチオ基の具体例は、Rで表されるハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基及び置換されていてもよいアルキルチオ基

の具体例と同じである。アリール基の具体例としては、フェニル基、C 1～C 12 アルキルオキシフェニル基（C 1～C 12 アルキルは、炭素数 1～12 のアルキルであることを示す。C 1～C 12 アルキルは、好ましくは C 1～C 8 アルキルであり、より好ましくは C 1～C 6 アルキルである。C 1～C 8 アルキルは、炭素数 1～8 のアルキルであることを示し、C 1～C 6 アルキルは、炭素数 1～6 のアルキルであることを示す。C 1～C 12 アルキル、C 1～C 8 アルキル及び C 1～C 6 アルキルの具体例としては、上記アルキル基で説明し例示したものが挙げられる。以下も同様である。）、C 1～C 12 アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基及びペンタフルオロフェニル基が挙げられる。

#### 【0030】

アリールオキシ基は、その炭素数が通常 6～60 程度である。アリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ基、C 1～C 12 アルキルオキシフェノキシ基、C 1～C 12 アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基及びペンタフルオロフェニルオキシ基が挙げられる。

#### 【0031】

アリールチオ基は、その炭素数が通常 6～60 程度である。アリールチオ基の具体例としては、フェニルチオ基、C 1～C 12 アルキルオキシフェニルチオ基、C 1～C 12 アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基及びペンタフルオロフェニルチオ基が挙げられる。

#### 【0032】

置換されていてもよいアリールアルキル基は、その炭素数が通常 7～60 程度であり、アルキル部分が置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、R で表されるハロゲン原子の具体例と同じである。置換基を有していてもよいアリールアルキル基の具体例としては、フェニル-C 1～C 12 アルキル基、C 1～C 12 アルキルオキシフェニル-C 1～C 12 アルキル基、C 1～C 12 アルキルフェニル-C 1～C 12 アルキル基、1-ナフチル-C 1～C 12 アルキル基及び 2-ナフチル-C 1～C 12 アルキル基が挙げられる。

#### 【0033】

置換されていてもよいアリールアルコキシ基は、その炭素数が通常 7～60 程度であり、アルコキシ部分が置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、R で表されるハロゲン原子の具体例と同じである。置換基を有していてもよいアリールアルキルオキシ基の具体例としては、フェニル-C 1～C 12 アルキルオキシ基、C 1～C 12 アルキルオキシフェニル-C 1～C 12 アルキルオキシ基、C 1～C 12 アルキルフェニル-C 1～C 12 アルキルオキシ基、1-ナフチル-C 1～C 12 アルキルオキシ基及び 2-ナフチル-C 1～C 12 アルキルオキシ基が挙げられる。

#### 【0034】

置換されていてもよいアリールアルキルチオ基は、その炭素数が通常 7～60 程度であり、アルキルチオ部分が置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、R で表されるハロゲン原子の具体例と同じである。置換基を有していてもよいアリールアルキルチオ基の具体例としては、フェニル-C 1～C 12 アルキルチオ基、C 1～C 12 アルキルオキシフェニル-C 1～C 12 アルキルチオ基、C 1～C 12 アルキルフェニル-C 1～C 12 アルキルチオ基、1-ナフチル-C 1～C 12 アルキルチオ基及び 2-ナフチル-C 1～C 12 アルキルチオ基が挙げられる。

#### 【0035】

置換されていてもよいアシル基は、その炭素数が通常 2～20 程度である。アシル基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、R で表されるハロゲン原子の具体例と同じである。置換基を有していてもよいアシル基の具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル

10

20

30

40

50

基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基及びペンタフルオロベンゾイル基が挙げられる。

#### 【0036】

置換されていてもよいアシルオキシ基は、その炭素数が通常2～20程度である。アシルオキシ基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、Rで表されるハロゲン原子の具体例と同じである。置換基を有していてもよいアシルオキシ基の具体例としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基及びペンタフルオロベンゾイルオキシ基が挙げられる。

#### 【0037】

置換されていてもよいアミド基は、その炭素数が通常1～20程度である。アミド基とは、アミドから窒素原子に結合した水素原子を除いて得られる基をいう。アミド基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、Rで表されるハロゲン原子の具体例と同じである。置換基を有していてもよいアミド基の具体例としては、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基及びジペンタフルオロベンズアミド基が挙げられる。

#### 【0038】

置換されていてもよい酸イミド基とは、酸イミドから窒素原子に結合した水素原子を除いて得られる基をいう。酸イミド基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられる。該ハロゲン原子の具体例は、Rで表されるハロゲン原子の具体例と同じである。置換基を有していてもよい酸イミド基の具体例としては、スクシンイミド基及びフタル酸イミド基が挙げられる。

#### 【0039】

置換アミノ基は、その炭素数が通常1～40程度である。置換アミノ基が有する置換基としては、例えば、置換されていてもよいアルキル基及びアリール基が挙げられる。該置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例は、Rで表される置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例と同じである。置換アミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3,7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ピロリジル基、ペリリジル基、ジトリフルオロメチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、C1～C12アルキルオキシフェニルアミノ基、ジ(C1～C12アルキルオキシフェニル)アミノ基、ジ(C1～C12アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジルアミノ基、トリアジルアミノ基、フェニル-C1～C12アルキルアミノ基、C1～C12アルキルオキシフェニル-C1～C12アルキルアミノ基、C1～C12アルキルフェニル-C1～C12アルキルアミノ基、ジ(C1～C12アルキルオキシフェニル-C1～C12アルキル)アミノ基、ジ(C1～C12アルキルフェニル-C1～C12アルキル)アミノ基、1-ナフチル-C1～C12アルキルアミノ基及び2-ナフチル-C1～C12アルキルアミノ基が挙げられる。

#### 【0040】

置換シリル基が有する置換基としては、例えば、置換されていてもよいアルキル基及びアリール基が挙げられる。該置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例は

10

20

30

40

50

、Rで表される置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例と同じである。置換シリル基の具体例としては、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、tert-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリ-p-キシリルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、tert-ブチルジフェニルシリル基及びジメチルフェニルシリル基が挙げられる。

#### 【0041】

置換シリルオキシ基が有する置換基としては、例えば、置換されていてもよいアルキル基及びアリール基が挙げられる。該置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例は、Rで表される置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例と同じである。置換シリルオキシ基の具体例としては、トリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、トリプロピルシリルオキシ基、トリイソプロピルシリルオキシ基、tert-ブチルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリ-p-キシリルシリルオキシ基、トリベンジルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基、tert-ブチルジフェニルシリルオキシ基及びジメチルフェニルシリルオキシ基が挙げられる。

10

#### 【0042】

置換シリルチオ基が有する置換基としては、例えば、置換されていてもよいアルキル基及びアリール基が挙げられる。該置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例は、Rで表される置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例と同じである。置換シリルチオ基の具体例としては、トリメチルシリルチオ基、トリエチルシリルチオ基、トリプロピルシリルチオ基、トリイソプロピルシリルチオ基、tert-ブチルジメチルシリルチオ基、トリフェニルシリルチオ基、トリ-p-キシリルシリルチオ基、トリベンジルシリルチオ基、ジフェニルメチルシリルチオ基、tert-ブチルジフェニルシリルチオ基及びジメチルフェニルシリルチオ基が挙げられる。

20

#### 【0043】

置換シリルアミノ基が有する置換基としては、例えば、置換されていてもよいアルキル基及びアリール基が挙げられる。該置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例は、Rで表される置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の具体例と同じである。置換シリルアミノ基の具体例としては、トリメチルシリルアミノ基、トリエチルシリルアミノ基、トリプロピルシリルアミノ基、トリイソプロピルシリルアミノ基、tert-ブチルジメチルシリルアミノ基、トリフェニルシリルアミノ基、トリ-p-キシリルシリルアミノ基、トリベンジルシリルアミノ基、ジフェニルメチルシリルアミノ基、tert-ブチルジフェニルシリルアミノ基、ジメチルフェニルシリルアミノ基、ジ(トリメチルシリル)アミノ基、ジ(トリエチルシリル)アミノ基、ジ(トリプロピルシリル)アミノ基、ジ(トリイソプロピルシリル)アミノ基、ジ(tert-ブチルジメチルシリル)アミノ基、ジ(トリフェニルシリル)アミノ基、ジ(トリ-p-キシリルシリル)アミノ基、ジ(トリベンジルシリル)アミノ基、ジ(ジフェニルメチルシリル)アミノ基、ジ(tert-ブチルジフェニルシリル)アミノ基、ジ(ジメチルフェニルシリル)アミノ基が挙げられる。

30

40

#### 【0044】

複素環基は、置換基を有していてもよい複素環式化合物から、複素環上の水素原子1個を除いた原子団である。複素環式化合物としては、例えば、フラン、チオフエン、ピロール、ピロリン、ピロリジン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、イミダゾリン、イミダゾリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ブラゾリジン、フラザン、トリアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、テトラゾール、ピラン、ピリジン、ピペリジン、チオピラン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペラジン、モルホリン、トリアジン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ベンゾチオフエン、インドール、イソインドール、インドリジン、インドリン、イソインドリン、クロメン、クロマン、イソクロマン、ベンゾピラン、キノリン、イソキノリン、キノリジン、ベン

50

ゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、インダゾール、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、キナゾリジン、シンノリン、フタラジン、プリン、プテリジン、カルバゾール、キサントエン、フェナントリジン、アクリジン、 $\beta$ -カルボリン、ペリミジン、フェナントロリン、チアントレン、フェノキサチイン、フェノキサジン、フェノチアジン及びフェナジンが挙げられる。複素環式化合物が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基及び置換されていてもよいアルキルチオ基が挙げられる。該ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基及び置換されていてもよいアルキルチオ基の具体例は、Rで表されるハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基及び置換されていてもよいアルキルチオ基の具体例と同じである。複素環基としては、芳香族複素環基が好ましい。

10

## 【0045】

複素環オキシ基としては、前記1価の複素環基に酸素原子が結合した式(A-1)で表される基が挙げられる。

複素環チオ基としては、前記1価の複素環基に硫黄原子が結合した式(A-2)で表される基が挙げられる。



(A-1)

(A-2)

20

(式(A-1)及び式(A-2)中、 $\text{Ar}^3$ は1価の複素環基を表す。)

## 【0046】

複素環オキシ基の具体例としては、チエニルオキシ基、C1～C12アルキルチエニルオキシ基、ピロリルオキシ基、フリルオキシ基、ピリジルオキシ基、C1～C12アルキルピリジルオキシ基、イミダゾリルオキシ基、ピラゾリルオキシ基、トリアゾリルオキシ基、オキサゾリルオキシ基、チアゾールオキシ基及びチアジアゾールオキシ基が挙げられる。

複素環チオ基の具体例としては、チエニルメルカプト基、C1～C12アルキルチエニルメルカプト基、ピロリルメルカプト基、フリルメルカプト基、ピリジルメルカプト基、C1～C12アルキルピリジルメルカプト基、イミダゾリルメルカプト基、ピラゾリルメルカプト基、トリアゾリルメルカプト基、オキサゾリルメルカプト基、チアゾールメルカプト基及びチアジアゾールメルカプト基が挙げられる。

30

## 【0047】

アリールアルケニル基は、通常、その炭素数8～20である。アリールアルケニル基の具体例としては、スチリル基が挙げられる。

## 【0048】

アリールアルキニル基は、通常、その炭素数8～20である。アリールアルキニル基の具体例としては、フェニルアセチレニル基が挙げられる。

## 【0049】

本発明の高分子化合物の溶媒に対する溶解性を高める観点からは、Rは、炭素数6以上のアルキル基、炭素数6以上のアルコキシ基、炭素数6以上のアルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルキルオキシ基、アリールアルキルチオ基、炭素数6以上のアシル基及び炭素数6以上のアシルオキシ基が好ましく、炭素数6以上のアルキル基、炭素数6以上のアルコキシ基、アリール基及びアリールオキシ基がより好ましく、炭素数6以上のアルキル基が特に好ましい。

40

## 【0050】

Rの好ましい一態様である炭素数6以上のアルキル基としては、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、トリアコンチル基、テトラコンチル基、ペンタコンチル基などの

50

直鎖状のアルキル基や 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、1-プロピルペンチル基、2-ヘキシルデシル基、2-ヘプチルウンデシル基、2-オクチルドデシル基、3, 7, 11-トリメチルドデシル基、3, 7, 11, 15-テトラメチルヘキサデシル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基などの分岐状のアルキル基が挙げられる。

#### 【0051】

炭素数 6 以上のアルキル基は、本発明の高分子化合物の溶媒に対する溶解性等を考慮して適宜選択されるが、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、1-プロピルペンチル基及び 2-ヘキシルデシル基が好ましく、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基及び 2-ヘキシルデシル基がより好ましく、ヘキシル基、オクチル基、ヘキサデシル基、2-エチルヘキシル基及び 3, 7-ジメチルオクチル基が特に好ましい。

10

#### 【0052】

R の好ましい一態様であるアリール基としては、本発明の高分子化合物の溶媒に対する溶解性等を考慮して適宜選択されるが、アルキル基が置換したフェニル基が好ましい。アルキル基の置換位置は、パラ位が好ましい。パラ位にアルキル基が置換したフェニル基としては、p-ヘキシルフェニル基、p-ヘプチルフェニル基、p-オクチルフェニル基、p-ノニルフェニル基、p-デシルフェニル基、p-ウンデシルフェニル基、p-ドデシルフェニル基、p-トリデシルフェニル基、p-テトラデシルフェニル基、p-ペンタデシルフェニル基、p-ヘキサデシルフェニル基、p-2-エチルヘキシルフェニル基、p-3, 7-ジメチルオクチルフェニル基、p-1-プロピルペンチルフェニル基及び p-2-ヘキシルデシルフェニル基が好ましく、p-ヘキシルフェニル基、p-ヘプチルフェニル基、p-オクチルフェニル基、p-ドデシルフェニル基、p-ペンタデシルフェニル基、p-ヘキサデシルフェニル基、p-2-エチルヘキシルフェニル基、p-3, 7-ジメチルオクチルフェニル基及び p-2-ヘキシルデシルフェニル基がより好ましく、p-ドデシルフェニル基、p-ペンタデシルフェニル基、p-2-エチルヘキシルフェニル基及び p-3, 7-ジメチルオクチルフェニル基が特に好ましい。

20

#### 【0053】

$Ar^1$  で表される 3 価の芳香族複素環基とは、置換基を有していてもよい芳香族性を有する複素環式化合物から、芳香環上の水素原子 3 個を除いた残りの原子団をいう。3 価の芳香族複素環基が有する炭素数は、通常 2 ~ 60 であり、好ましくは 4 ~ 60 であり、より好ましくは 4 ~ 20 である。

30

#### 【0054】

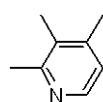
芳香族性を有する複素環式化合物が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子及び 1 価の基が挙げられる。該ハロゲン原子及び 1 価の基の定義及び具体例は、R で表されるハロゲン原子及び 1 価の基の定義及び具体例と同じである。

#### 【0055】

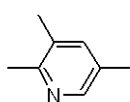
3 価の芳香族複素環基としては、例えば、式 (201) ~ 式 (301) で表される基が挙げられる。

40

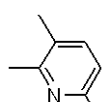
#### 【0056】



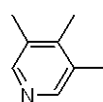
(201)



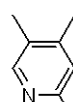
(202)



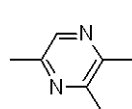
(203)



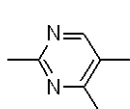
(204)



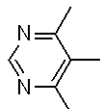
(205)



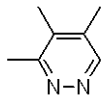
(206)



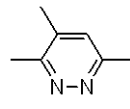
(207)



(208)



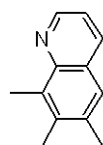
(209)



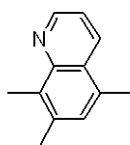
(210)

10

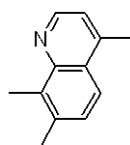
【 0 0 5 7 】



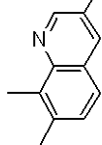
(211)



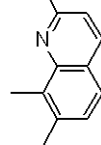
(212)



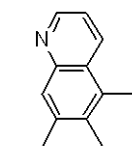
(213)



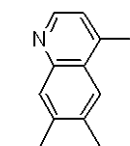
(214)



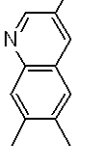
(215)



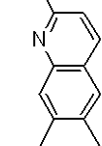
(216)



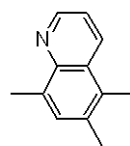
(217)



(218)



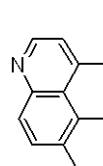
(219)



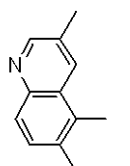
(220)

20

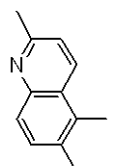
【 0 0 5 8 】



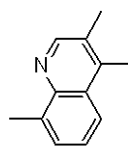
(221)



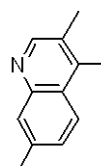
(222)



(223)

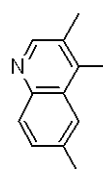


(224)

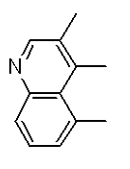


(225)

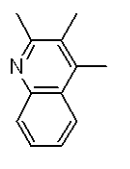
30



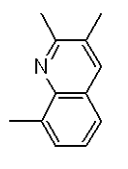
(226)



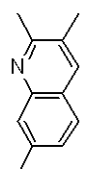
(227)



(228)

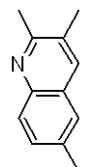


(229)

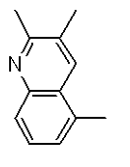


(230)

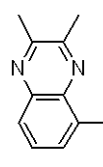
【 0 0 5 9 】



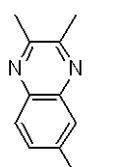
(231)



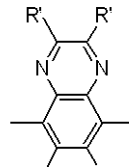
(232)



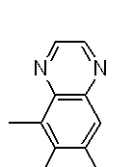
(233)



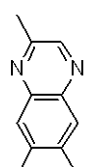
(234)



(235)



(236)

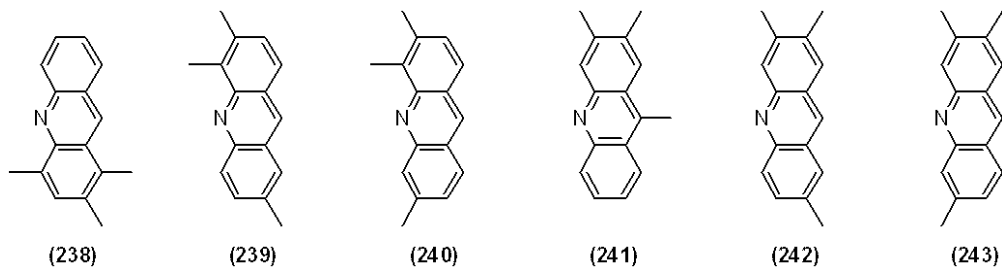


(237)

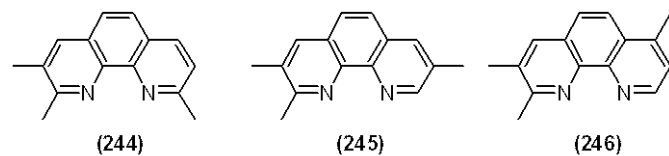
40

50

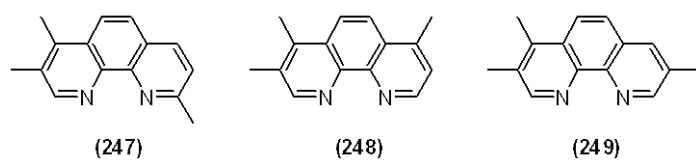
## 【 0 0 6 0 】



## 【 0 0 6 1 】

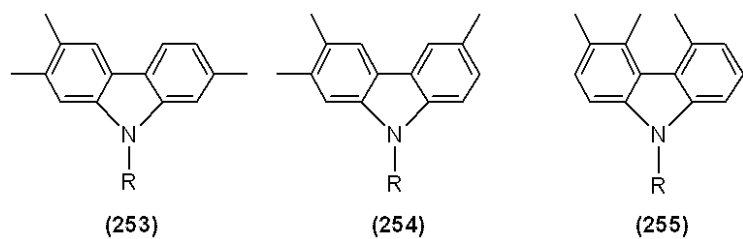
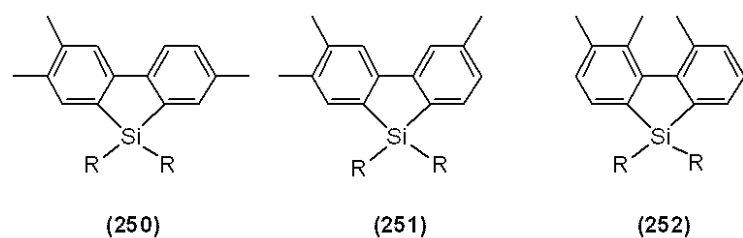


10



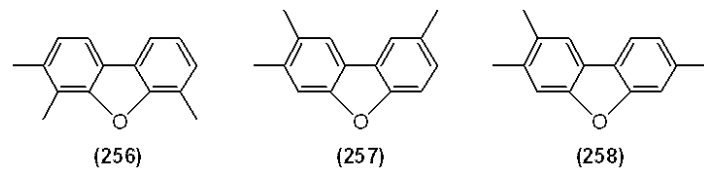
20

## 【 0 0 6 2 】

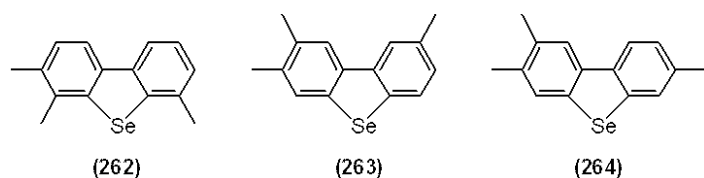
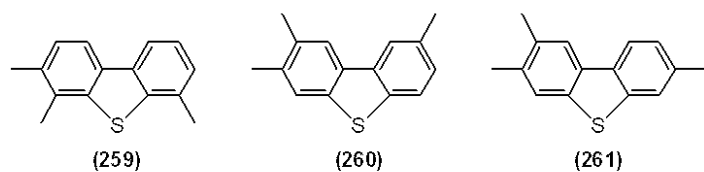


30

## 【 0 0 6 3 】

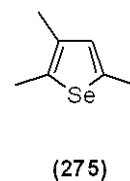
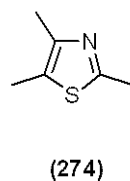
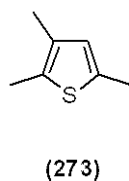
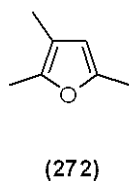
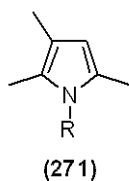
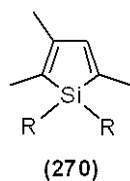
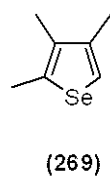
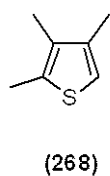
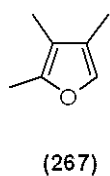
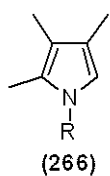
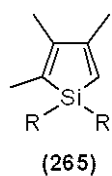


40



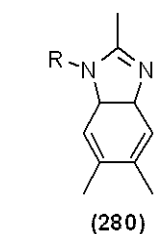
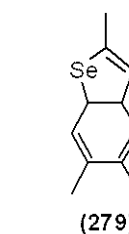
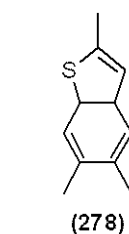
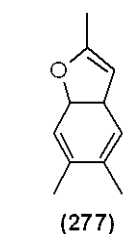
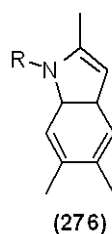
## 【 0 0 6 4 】

50

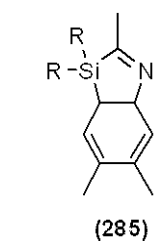
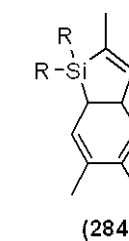
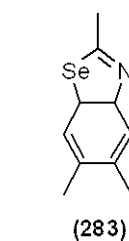
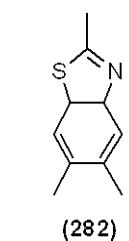
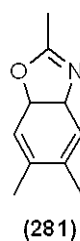


10

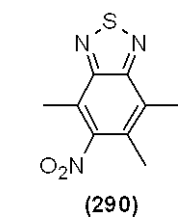
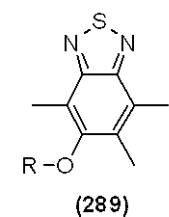
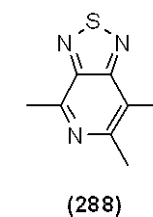
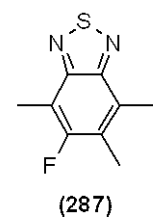
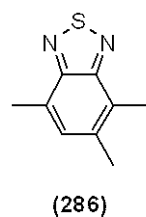
【 0 0 6 5 】



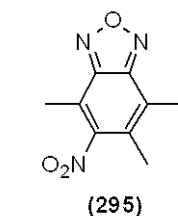
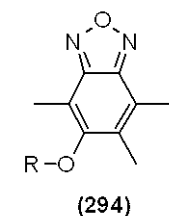
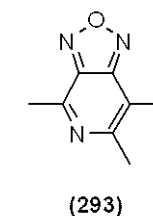
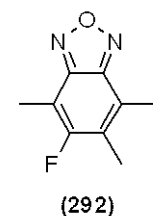
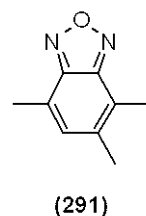
20



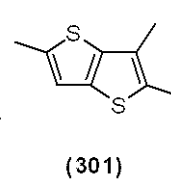
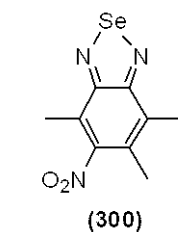
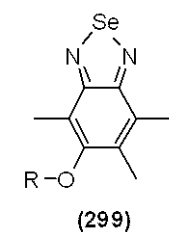
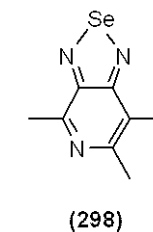
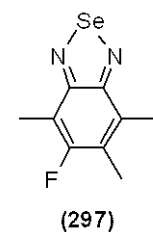
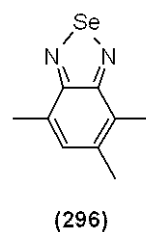
【 0 0 6 6 】



30



40



(式中、Rは前述と同じ意味を表す。)

【 0 0 6 7 】

50

$Ar^1$  で表される 3 価の芳香族炭素環基とは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素から、芳香環上の水素原子 3 個を除いた残りの原子団をいう。3 価の芳香族炭素環基が有する炭素数は、通常 6 ～ 60 であり、好ましくは 6 ～ 20 である。

芳香族炭化水素には、ベンゼン環を含む化合物、縮合環を含む化合物、独立したベンゼン環又は縮合環 2 個以上が直接結合した構造を含む化合物、独立したベンゼン環又は縮合環 2 個以上がビニレン等の基を介して結合した化合物も含まれる。

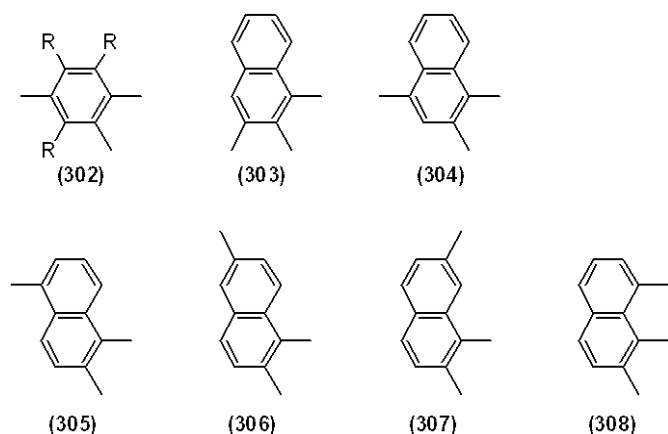
#### 【0068】

芳香族炭化水素が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子又は 1 価の基を表す。該ハロゲン原子及び 1 価の基の定義及び具体例は、R で表されるハロゲン原子及び 1 価の基の定義及び具体例と同じである。

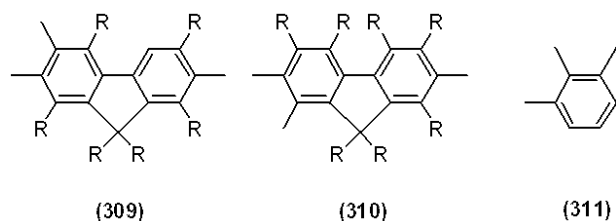
#### 【0069】

3 価の芳香族炭素環基としては、例えば、式 (302) ～ 式 (311) で表される基が挙げられる。

#### 【0070】



#### 【0071】



(式中、R は前述と同じ意味を表す。)

#### 【0072】

式 (201) ～ 式 (311) で表される基の中でも、本発明の高分子化合物の原料となるモノマーの合成の容易さの観点からは、式 (202)、式 (205)、式 (206)、式 (207)、式 (210)、式 (212)、式 (220)、式 (235)、式 (238)、式 (270)、式 (271)、式 (272)、式 (273)、式 (274)、式 (275)、式 (286)、式 (287)、式 (288)、式 (291)、式 (292)、式 (293)、式 (296)、式 (301) 及び式 (302) で表される基が好ましく、式 (235)、式 (271)、式 (272)、式 (273)、式 (274)、式 (286)、式 (291)、式 (296)、式 (301) 及び式 (302) で表される基がより好ましく、式 (271)、式 (272)、式 (273)、式 (274) 及び式 (311) で表される基がさらに好ましく、式 (273) で表される基が特に好ましい。

#### 【0073】

$Ar^2$  で表される 4 価の芳香族複素環基とは、置換基を有していてもよい芳香族性を有する複素環式化合物から、芳香環上の水素原子 4 個を除いた残りの原子団をいう。4 価の芳香族複素環基が有する炭素数は、通常 2 ～ 60 であり、好ましくは 4 ～ 60 であり、より好ましくは 4 ～ 20 である。

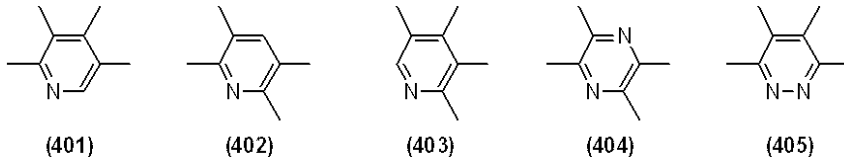
## 【 0 0 7 4 】

芳香族性を有する複素環式化合物が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子及び 1 価の基が挙げられる。該ハロゲン原子及び 1 価の基の定義及び具体例は、R で表されるハロゲン原子及び 1 価の基の定義及び具体例と同じである。

## 【 0 0 7 5 】

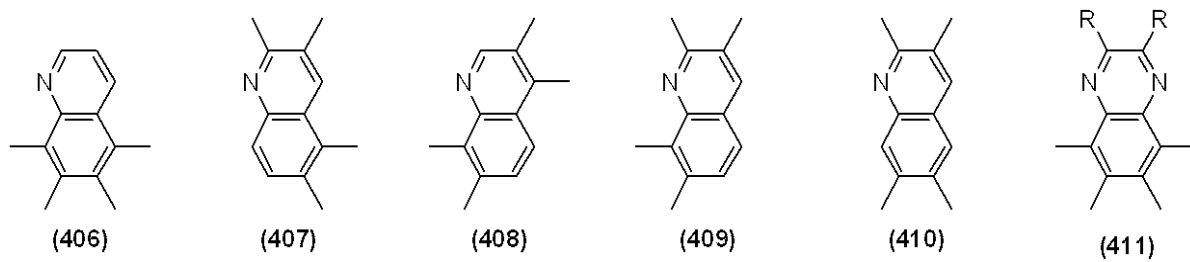
4 価の芳香族複素環基としては、例えば、式 ( 4 0 1 ) ～ 式 ( 4 4 7 ) で表される基が挙げられる。

## 【 0 0 7 6 】



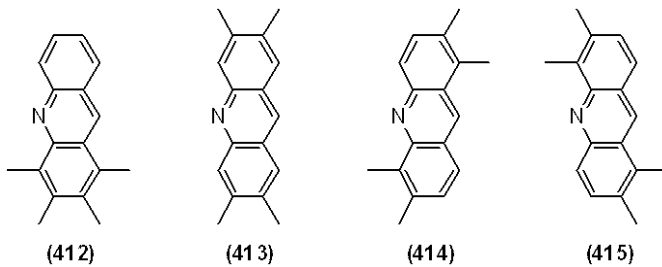
10

## 【 0 0 7 7 】

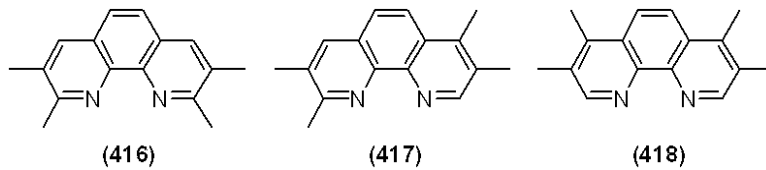


20

## 【 0 0 7 8 】

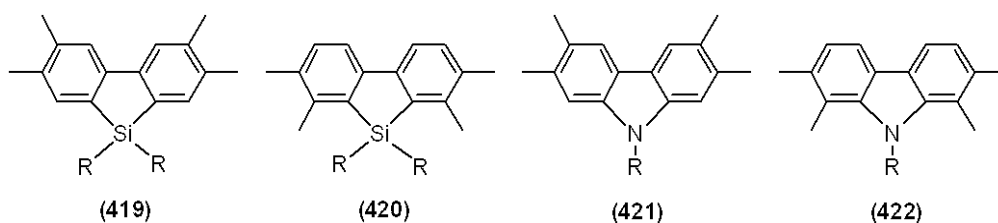


## 【 0 0 7 9 】



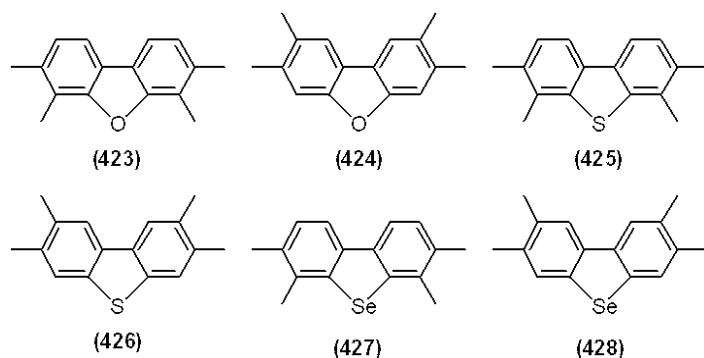
30

## 【 0 0 8 0 】



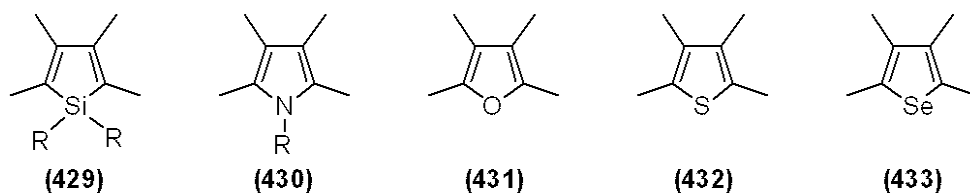
40

## 【 0 0 8 1 】

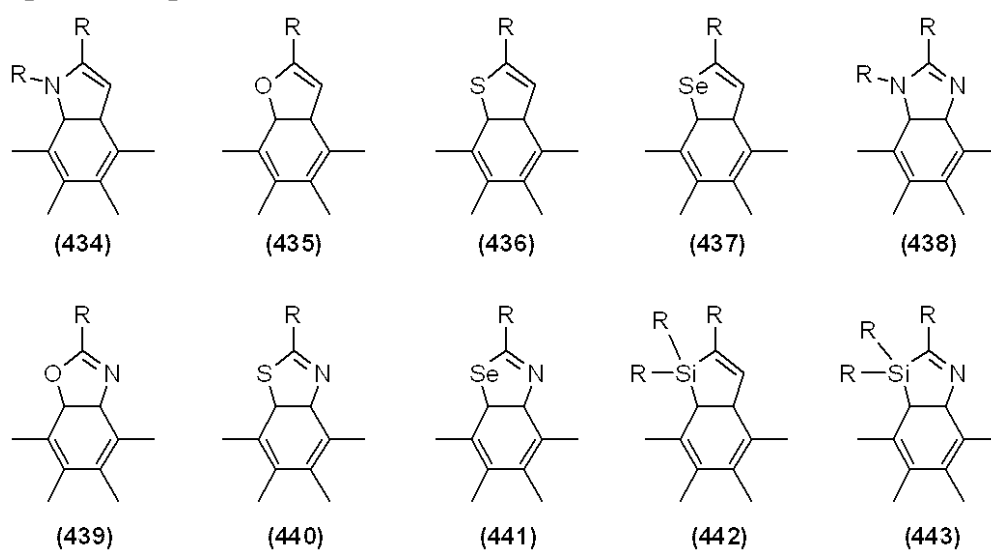


10

## 【 0 0 8 2 】



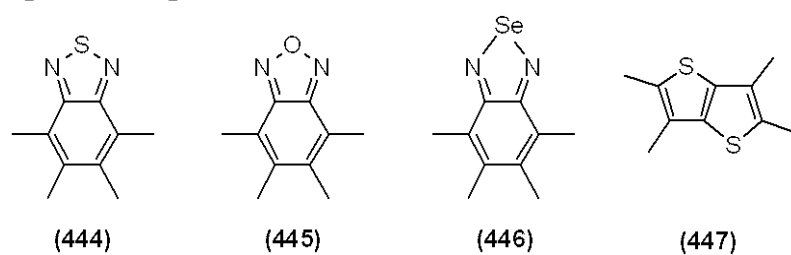
## 【 0 0 8 3 】



20

30

## 【 0 0 8 4 】



40

(式中、Rは前述と同じ意味を表す。)

## 【 0 0 8 5 】

A r<sup>2</sup>で表される4価の芳香族炭素環基とは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素から、芳香環上の水素原子4個を除いた残りの原子団をいう。4価の芳香族炭素環基が有する炭素数は、通常6～60であり、好ましくは6～20である。

## 【 0 0 8 6 】

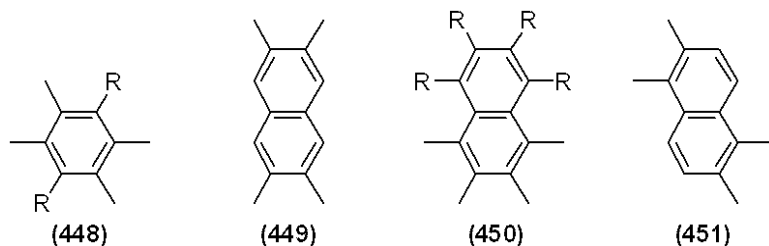
芳香族炭化水素が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子又は1価の基を表す。該ハロゲン原子及び1価の基の定義及び具体例は、Rで表されるハロゲン原子及び1価の基の定義及び具体例と同じである。

## 【 0 0 8 7 】

50

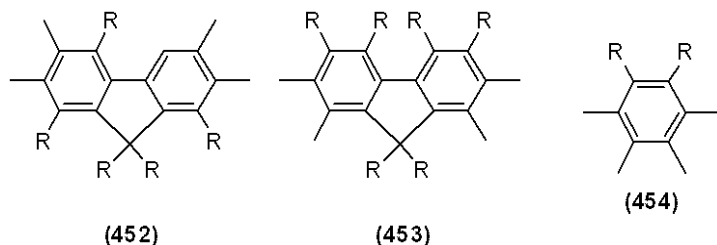
4 価の芳香族炭素環基としては、例えば、式 (448) ~ 式 (454) で表される基が挙げられる。

【0088】



10

【0089】



(式中、Rは前述と同じ意味を表す。)

【0090】

20

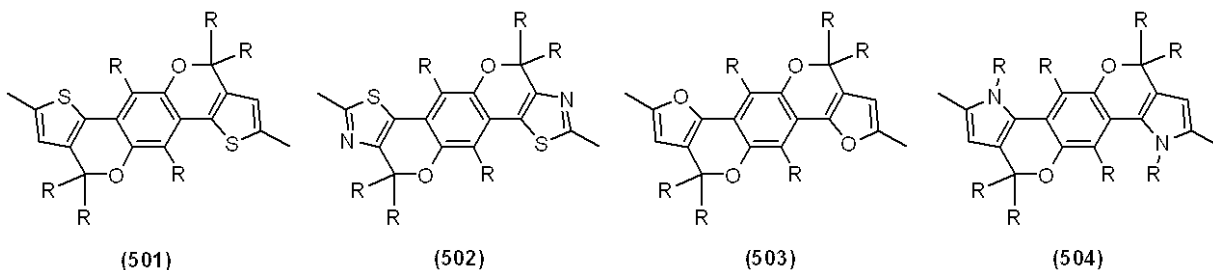
式 (401) ~ 式 (454) で表される基の中でも、本発明の高分子化合物を含む有機薄膜太陽電池の光電変換効率を高める観点からは、式 (401)、式 (402)、式 (404)、式 (405)、式 (406)、式 (411)、式 (412)、式 (430)、式 (431)、式 (432)、式 (433)、式 (444)、式 (445)、式 (446)、式 (447)、式 (448) 及び式 (454) で表される基が好ましく、式 (411)、式 (430)、式 (431)、式 (432)、式 (444)、式 (445)、式 (447) 及び式 (448) で表される基がより好ましく、式 (411)、式 (432)、式 (444)、式 (447) 及び式 (448) で表される基がさらに好ましく、式 (444) 及び式 (448) で表される基が特に好ましい。

【0091】

30

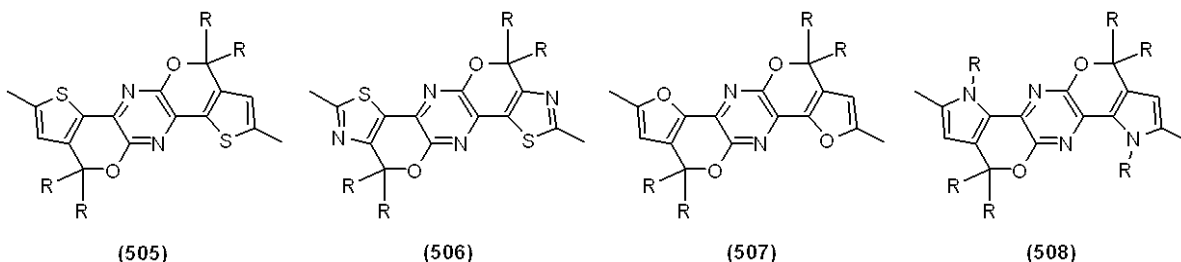
式 (1) ~ (4) で表される構成単位としては、例えば、式 (501) ~ 式 (646) で表される構成単位が挙げられる。

【0092】



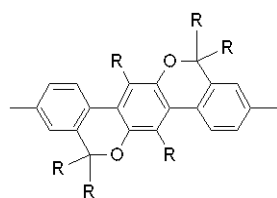
40

【0093】

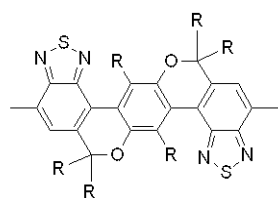


【0094】

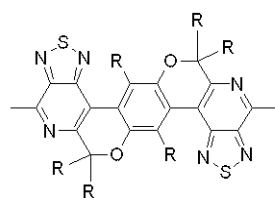
50



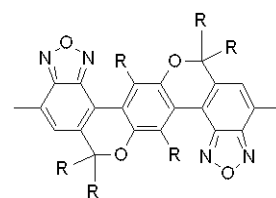
(509)



(510)

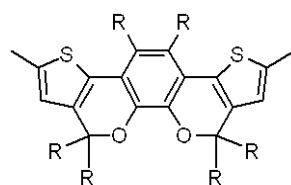


(511)

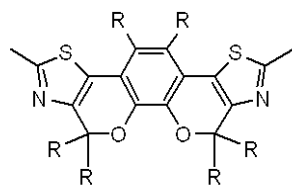


(512)

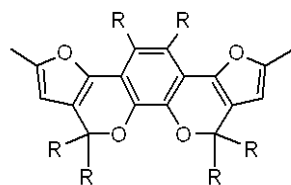
## 【0095】



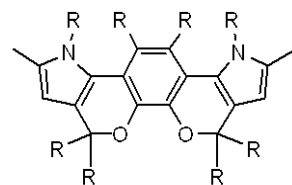
(513)



(514)



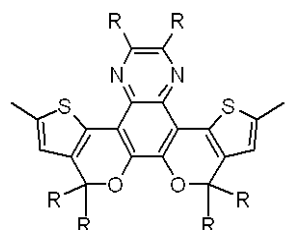
(515)



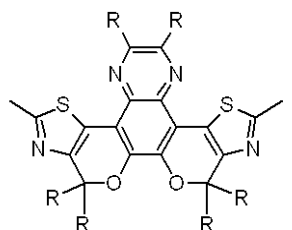
(516)

10

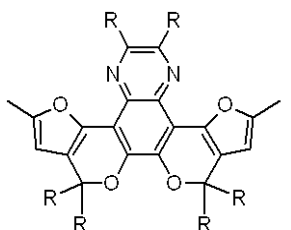
## 【0096】



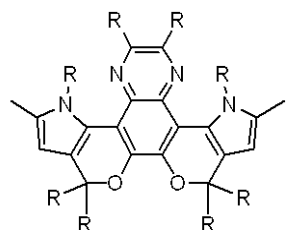
(517)



(518)



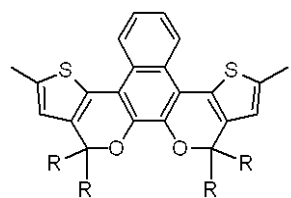
(519)



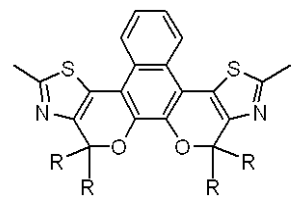
(520)

20

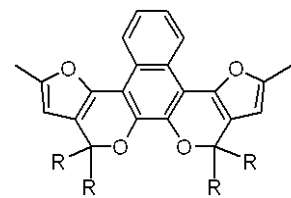
## 【0097】



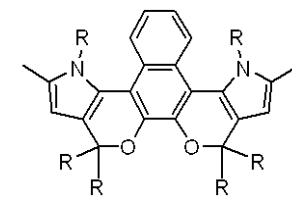
(521)



(522)



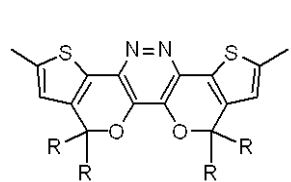
(523)



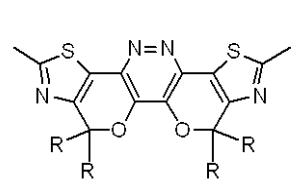
(524)

30

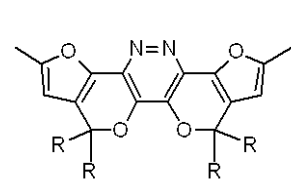
## 【0098】



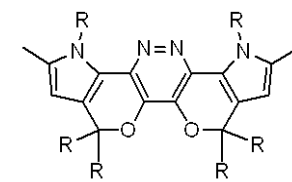
(525)



(526)

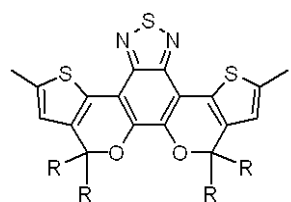


(527)

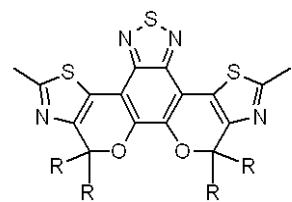


(528)

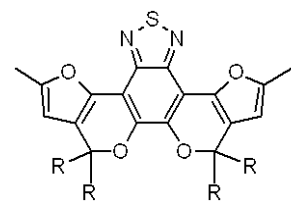
## 【0099】



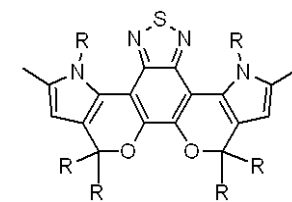
(529)



(530)



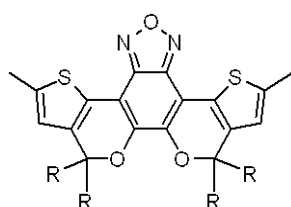
(531)



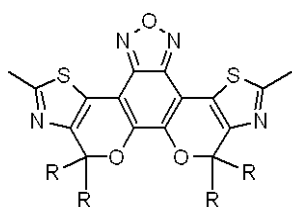
(532)

40

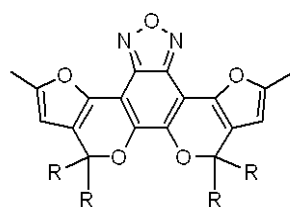
## 【0100】



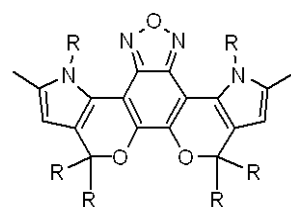
(533)



(534)

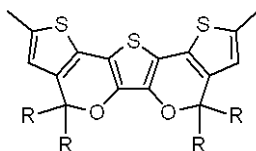


(535)

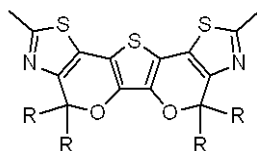


(536)

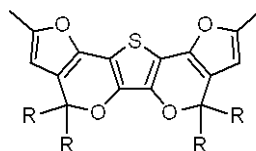
【0101】



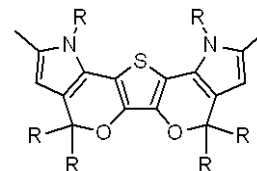
(537)



(538)



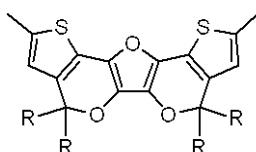
(539)



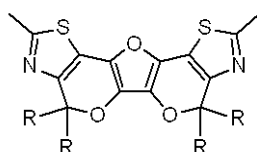
(540)

10

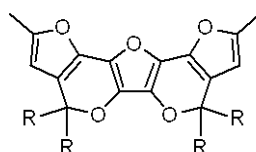
【0102】



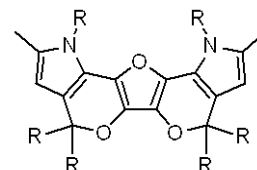
(541)



(542)



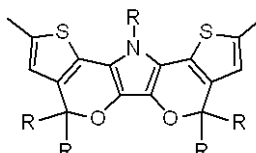
(543)



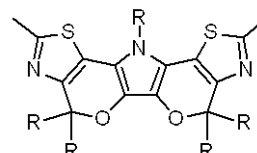
(544)

20

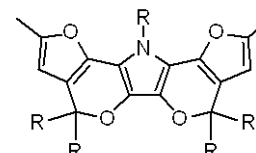
【0103】



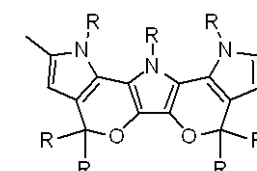
(545)



(546)



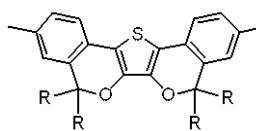
(547)



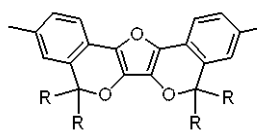
(548)

30

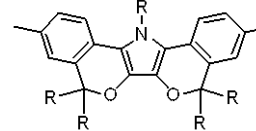
【0104】



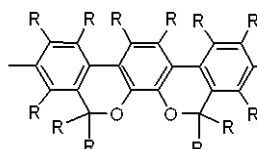
(549)



(550)

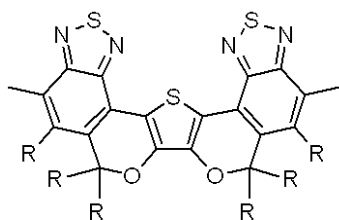


(551)

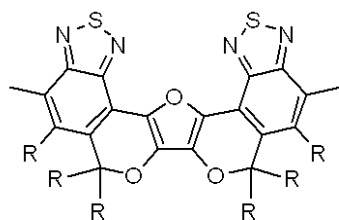


(552)

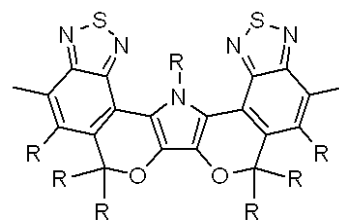
【0105】



(553)



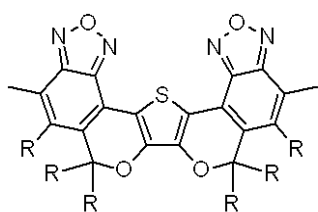
(554)



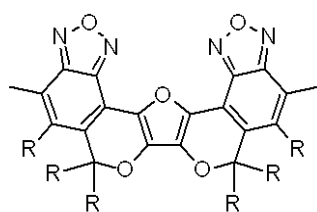
(555)

40

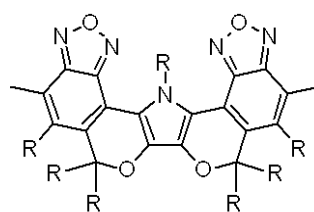
【0106】



(556)

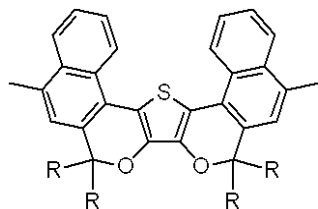


(557)

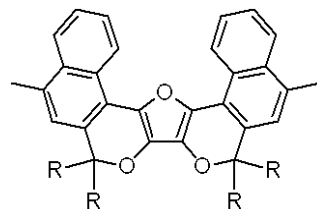


(558)

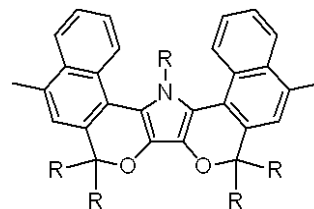
【 0 1 0 7 】



(559)



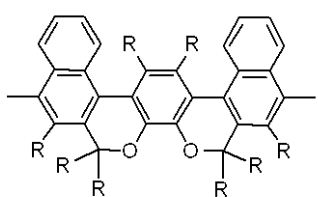
(560)



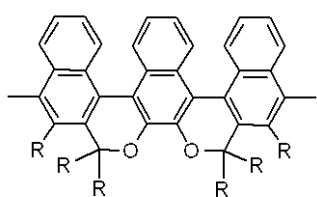
(561)

10

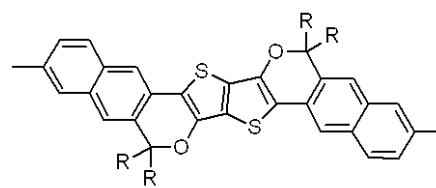
【 0 1 0 8 】



(562)



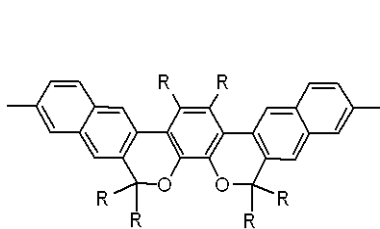
(563)



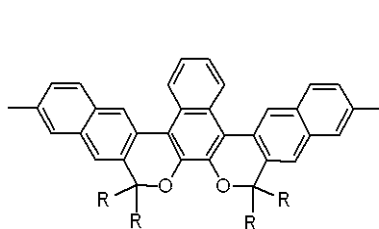
(564)

20

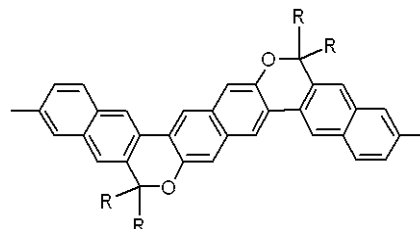
【 0 1 0 9 】



(565)



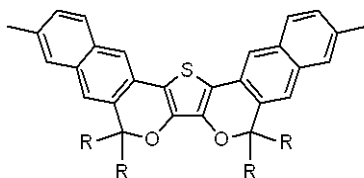
(566)



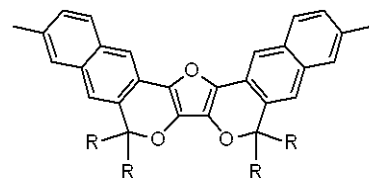
(567)

30

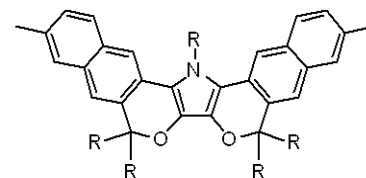
【 0 1 1 0 】



(568)



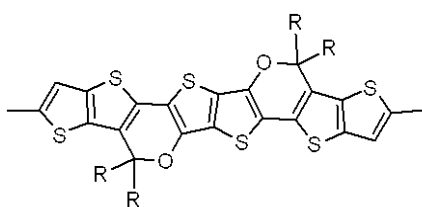
(569)



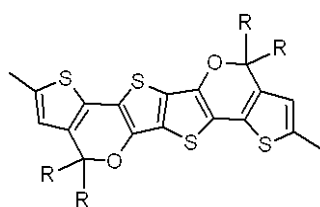
(570)

40

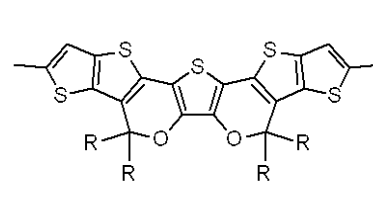
【 0 1 1 1 】



(571)



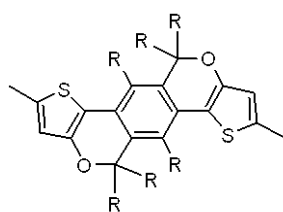
(572)



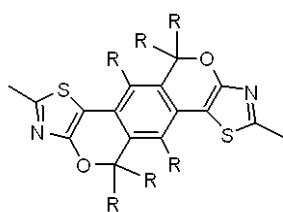
(573)

50

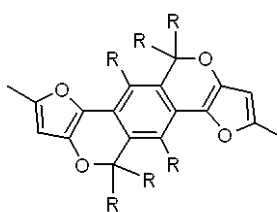
【0112】



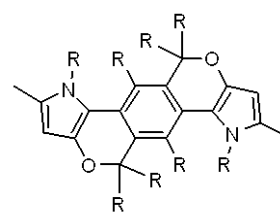
(574)



(575)

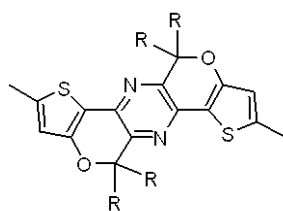


(576)

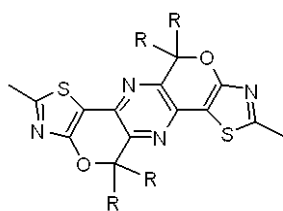


(577)

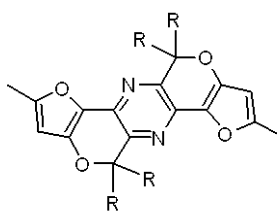
【0113】



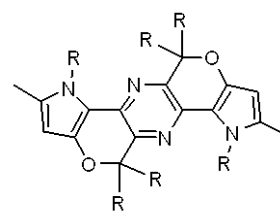
(578)



(579)



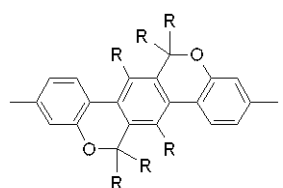
(580)



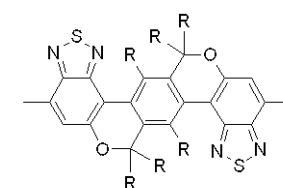
(581)

10

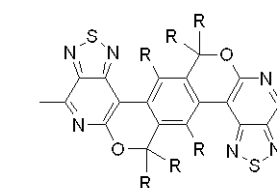
【0114】



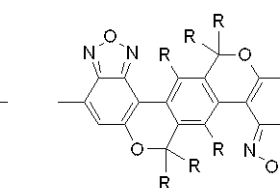
(582)



(583)



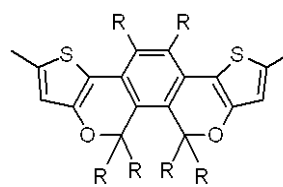
(584)



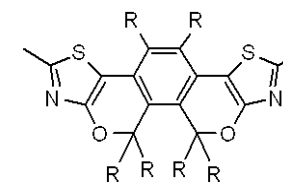
(585)

20

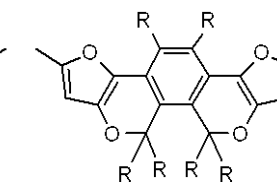
【0115】



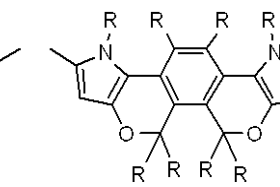
(586)



(587)



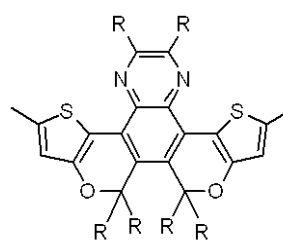
(588)



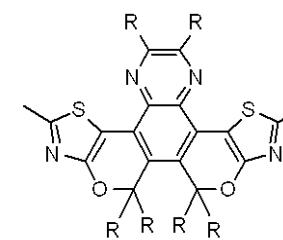
(589)

30

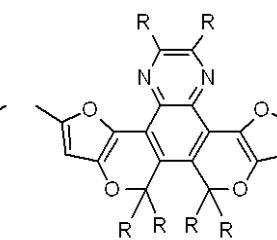
【0116】



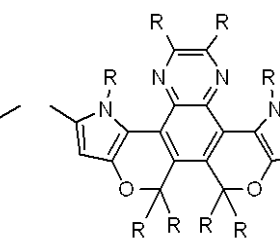
(590)



(591)



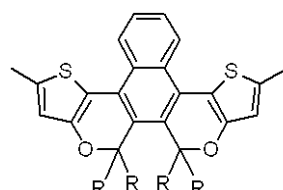
(592)



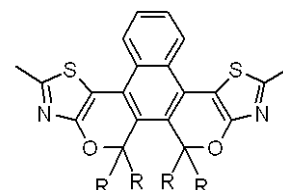
(593)

40

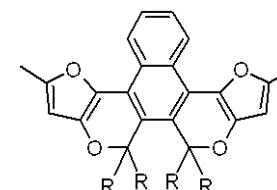
【0117】



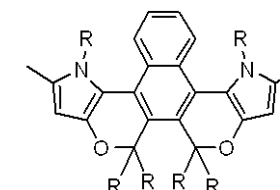
(594)



(595)

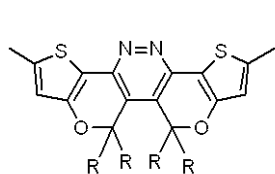


(596)

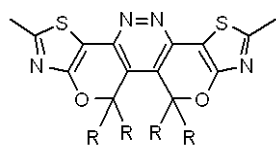


(597)

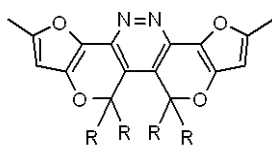
【0118】



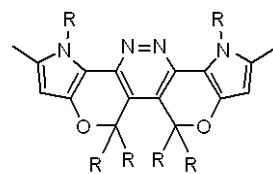
(598)



(599)

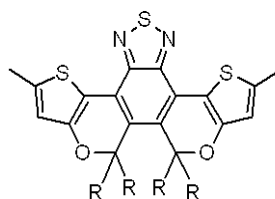


(600)

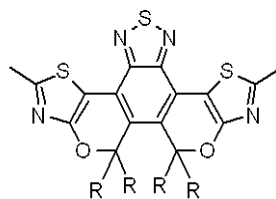


(601)

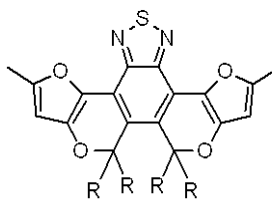
【 0 1 1 9 】



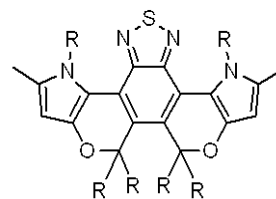
(602)



(603)



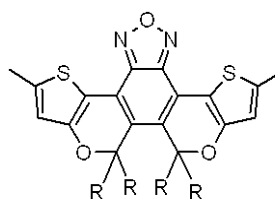
(604)



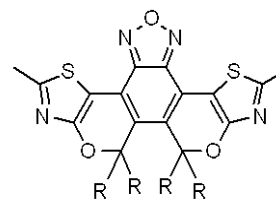
(605)

10

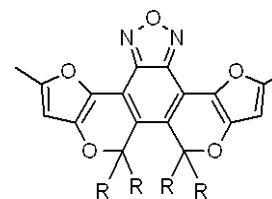
【 0 1 2 0 】



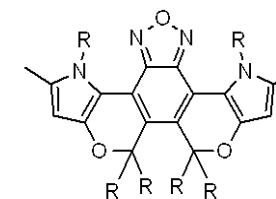
(606)



(607)



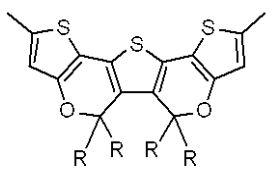
(608)



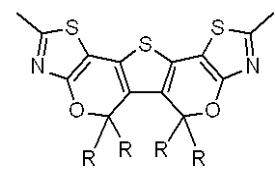
(609)

20

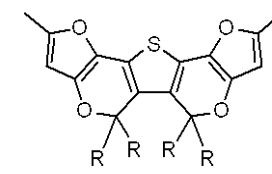
【 0 1 2 1 】



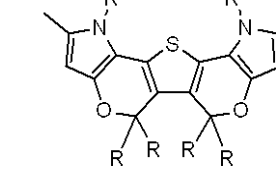
(610)



(611)



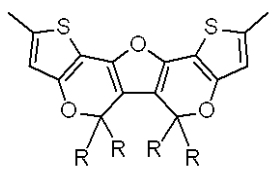
(612)



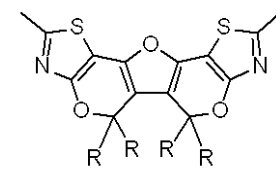
(613)

30

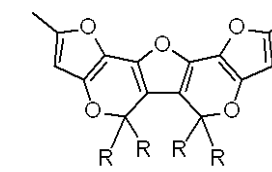
【 0 1 2 2 】



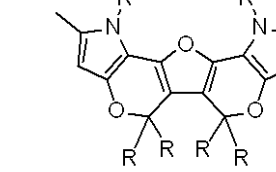
(614)



(615)

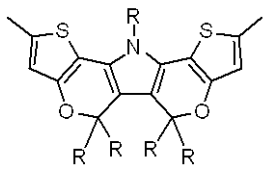


(616)

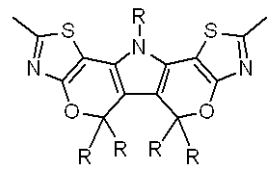


(617)

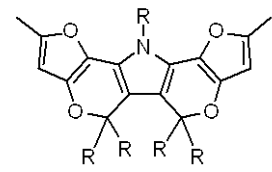
【 0 1 2 3 】



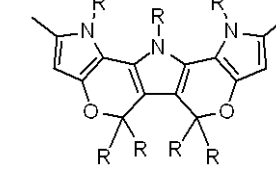
(618)



(619)



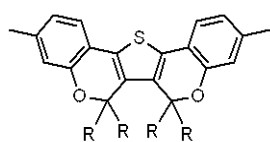
(620)



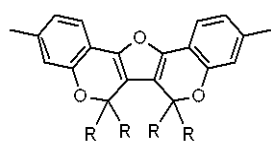
(621)

40

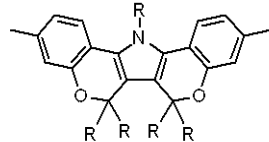
【 0 1 2 4 】



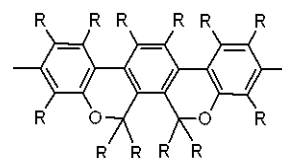
(622)



(623)

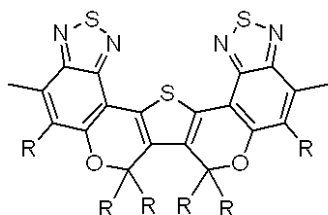


(624)

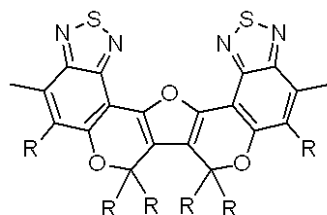


(625)

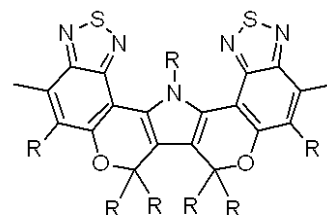
【 0 1 2 5 】



(626)



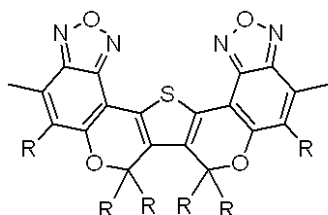
(627)



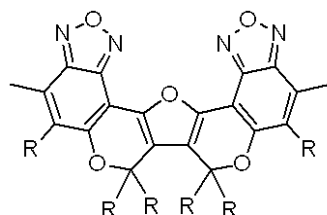
(628)

10

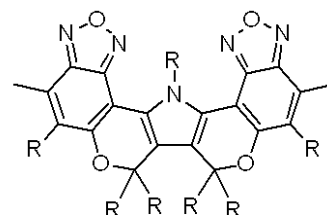
【 0 1 2 6 】



(629)



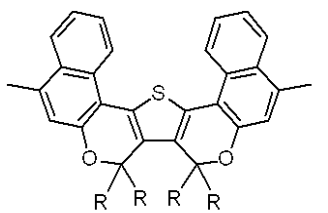
(630)



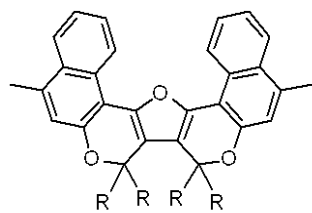
(631)

20

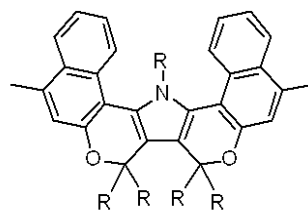
【 0 1 2 7 】



(632)



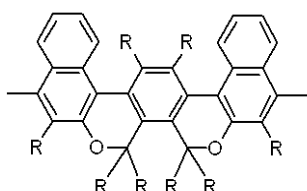
(633)



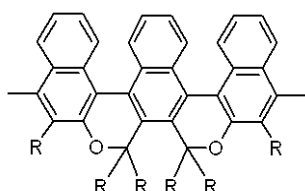
(634)

30

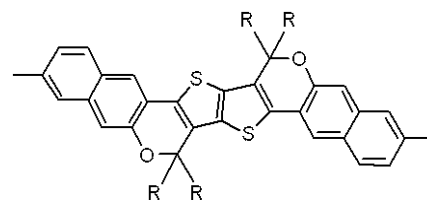
【 0 1 2 8 】



(635)



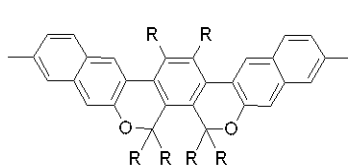
(636)



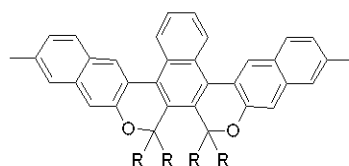
(637)

40

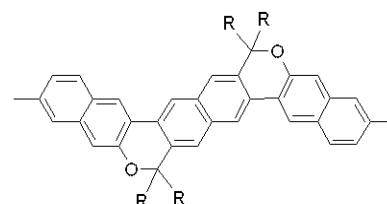
【 0 1 2 9 】



(638)

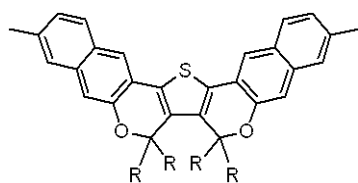


(639)

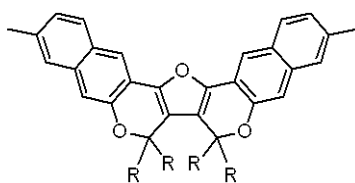


(640)

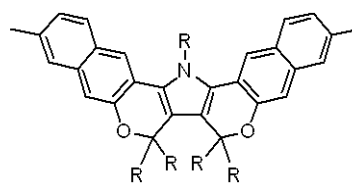
【 0 1 3 0 】



(641)

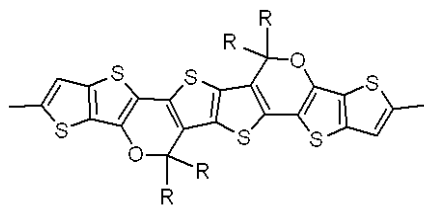


(642)

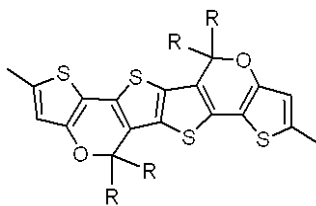


(643)

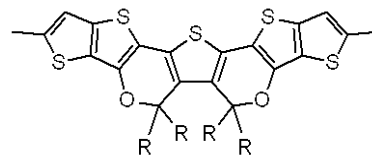
【0131】



(644)



(645)



(646)

10

(式中、Rは、前述と同じ意味を表す。)

【0132】

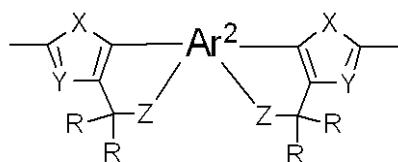
上記の式(501)～式(646)で表される構成単位の中でも、本発明の高分子化合物の原料となるモノマーの合成の容易さの観点からは、式(501)、式(502)、式(517)、式(518)、式(529)、式(530)、式(533)、式(534)、式(537)、式(538)、式(553)、式(572)、式(574)、式(575)、式(590)、式(591)、式(602)、式(603)、式(606)、式(607)、式(610)、式(611)、式(626)及び式(645)で表される構成単位が好ましく、式(501)、式(517)、式(529)、式(537)、式(553)、式(572)、式(574)、式(590)、式(602)、式(610)、式(626)及び式(645)で表される構成単位がより好ましく、式(501)、式(517)、式(529)、式(537)、式(553)、式(590)、式(602)及び式(610)で表される構成単位がさらに好ましく、式(501)及び式(529)で表される構成単位が特に好ましい。

20

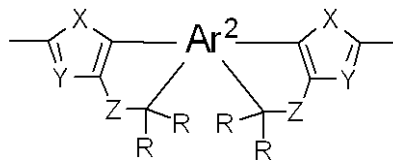
【0133】

式(I)で表される構成単位は、本発明の高分子化合物を含む有機光電変換素子の光電変換効率を高める観点からは、式(5)で表される構成単位、式(6)で表される構成単位、式(7)で表される構成単位及び式(8)で表される構成単位が好ましく、式(9)で表される構成単位、式(10)で表される構成単位、式(11)で表される構成単位及び式(12)で表される構成単位がより好ましい。

30

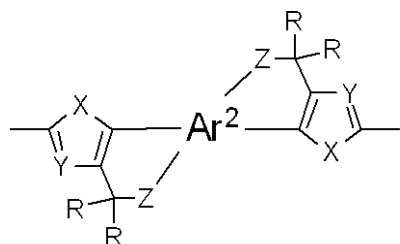


(5)

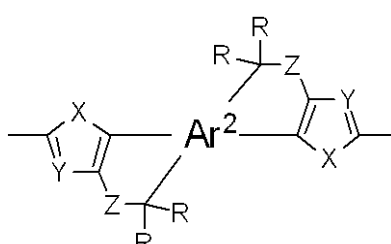


(6)

40



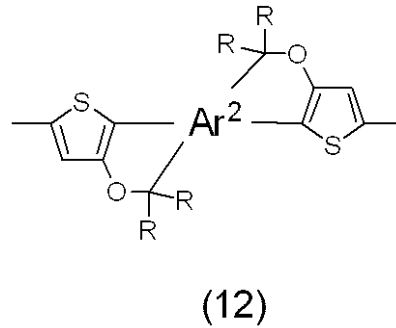
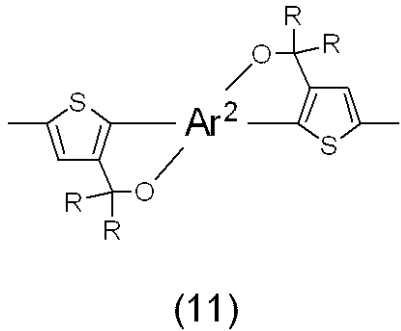
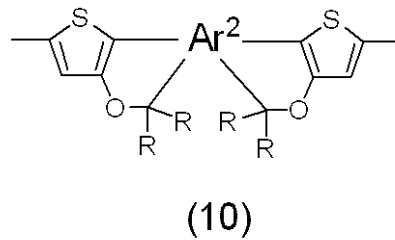
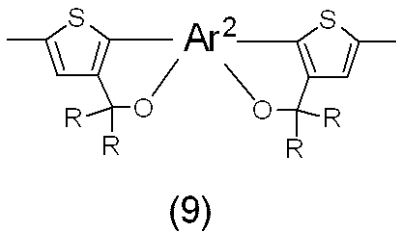
(7)



(8)

50

【0134】



10

【0135】

式(5)～(8)中、Xは、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、 $\text{—NH—}$ 又は $\text{—N(R)—}$ を表わす。本発明の高分子化合物を含む有機光電変換素子の光電変換効率を高める観点からは、硫黄原子が好ましい。

20

Yは、窒素原子又は $\text{=CH—}$ を表わす。本発明の高分子化合物を含む有機光電変換素子の光電変換効率を高める観点からは、 $\text{=CH—}$ が好ましい。

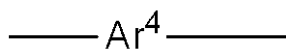
【0136】

本発明の高分子化合物は、式(I)で表される構成単位のほかに、式(I)で表される構成単位とは異なる構成単位を含むことが好ましい。本発明の高分子化合物が式(I)で表される構成単位とは異なる構成単位を含む場合、式(I)で表される構成単位と式(I)で表される構成単位とは異なる構成単位とが、共役を形成することが好ましい。本発明における共役とは、不飽和結合が単結合を間に1個はさんで存在し、相互作用を示すことを指す。ここで不飽和結合とは二重結合や三重結合を指す。

30

【0137】

式(I)で表される構成単位とは異なる構成単位としては、式(II)で表される構成単位が挙げられる。



(II)

(式中、 $\text{Ar}^4$ は、アリーレン基又は2価の複素環基を表す。ただし、 $\text{Ar}^4$ は、式(I)で表される構成単位とは異なる。)

【0138】

$\text{Ar}^4$ で表されるアリーレン基とは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素から、芳香環上の水素原子2個を除いた原子団である。アリーレン基の炭素数は通常6～60程度であり、好ましくは6～20である。

40

【0139】

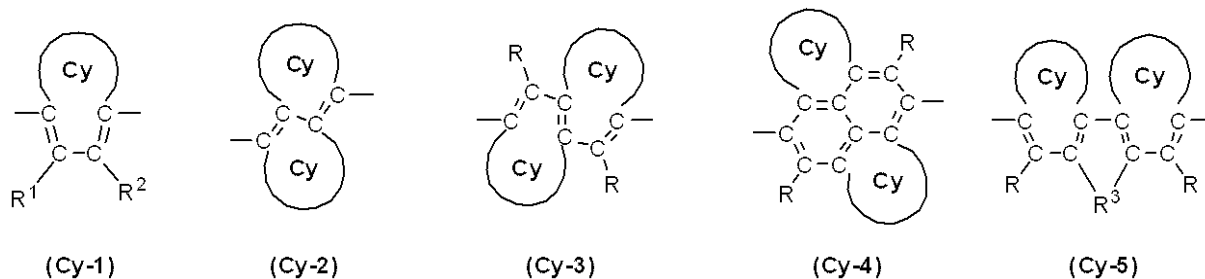
芳香族炭化水素が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子又は1価の基を表す。該ハロゲン原子及び1価の基の定義及び具体例は、Rで表されるハロゲン原子及び1価の基の定義及び具体例と同じである。

【0140】

式(II)で表される構成単位とは異なる構成単位としては、本発明の高分子化合物を含む有機薄膜太陽電池の光電変換効率を高める観点からは、式(Cy-1)～式(Cy-

50

5) で表される構成単位が好ましい。



(式 (Cy-1) ~ (Cy-5) 中、R は、前述と同じ意味を表す。R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は 1 価の基を表す。R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> は、連結して環状構造を形成してもよい。環 Cy は、同一又は相異なり、置換基を有していてもよい芳香環を表す。R<sup>3</sup> は、2 価の基を表す。)

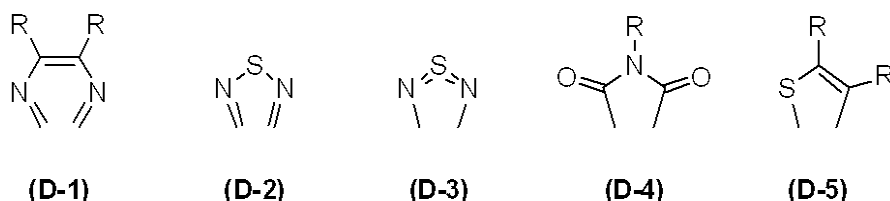
10

#### 【0141】

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> で表されるハロゲン原子及び 1 価の基の定義及び具体例は、R で表されるハロゲン原子及び 1 価の基の定義及び具体例と同じである。

#### 【0142】

R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> は、連結して環状構造を形成してもよい。該環状構造の具体例としては、式 (D-1) ~ 式 (D-5) で表される構造が挙げられる。



20

(式 (D-1) ~ 式 (D-5) 中、R は、前述と同じ意味を表す。)

#### 【0143】

環 Cy で表される芳香環は、単環であっても、縮合環であってもよい。単環である芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、オキサゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピラジン環、イミダゾール環、トリアゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、ピリミジン環、ピリダジン環及びトリアジン環が挙げられる。

30

#### 【0144】

縮合環である芳香環としては、前記の単環に任意の環が縮合した芳香環が挙げられる。単環に縮合する環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、プラゾリジン環、フラザン環、トリアゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、テトラゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピペリジン環、チオピラン環、リダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペラジン環、モルホリン環、トリアジン環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、イソインドール環、インドリジン環、インドリン環、イソインドリン環、クロメン環、クロマン環、イソクロマン環、ベンゾピラン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、インダゾール環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、キナゾリジン環、シンノリン環、フタラジン環、プリン環、プテリジン環、カルバゾール環、キサンテン環、フェナントリジン環、アクリジン環、β-カルボリン環、ペリミジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、フェノキサチン環、フェノキサジン環、フェノチアジン環及びフェナジン環が挙げられる。

40

#### 【0145】

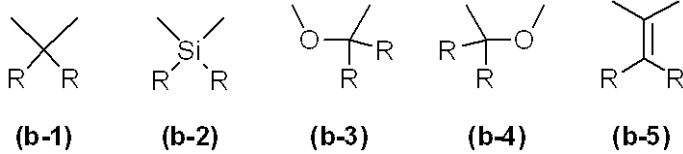
環 Cy において、芳香環が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子及

50

び 1 価の基を表す。該ハロゲン原子及び 1 価の基の定義及び具体例は、R で表されるハロゲン原子及び 1 価の基の定義及び具体例と同じである。

【0146】

R<sup>3</sup> で表される 2 価の基の具体例としては、式 (b-1) ~ 式 (b-5) で表される基が挙げられる。

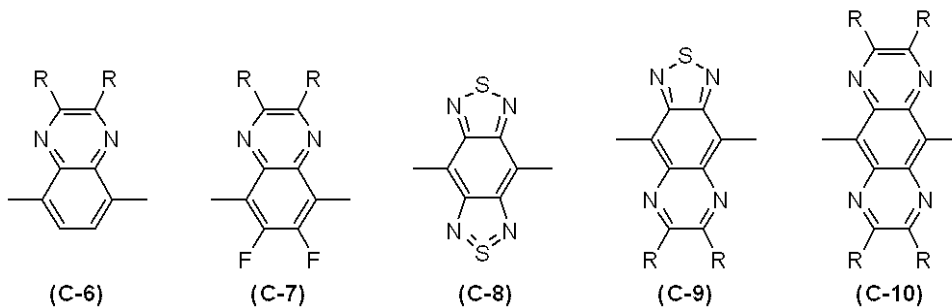
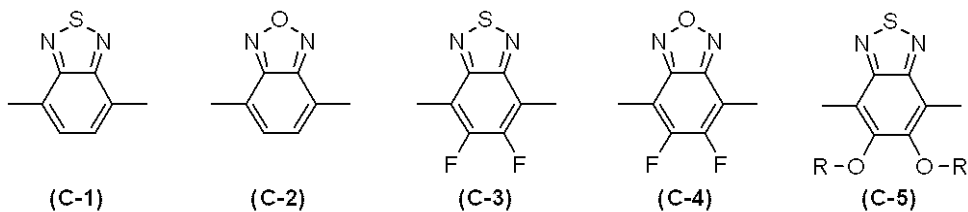


(式 (b-1) ~ 式 (b-5) 中、R は、前述と同じ意味を表す。)

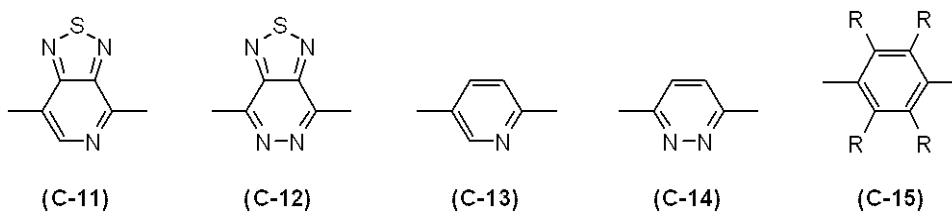
【0147】

式 (Cy-1) ~ 式 (Cy-5) で表される構成単位としては、例えば、式 (C-1) ~ 式 (C-29) で表される構成単位が挙げられる。

【0148】



【0149】

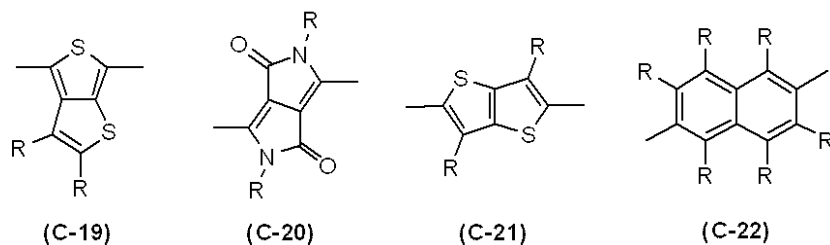
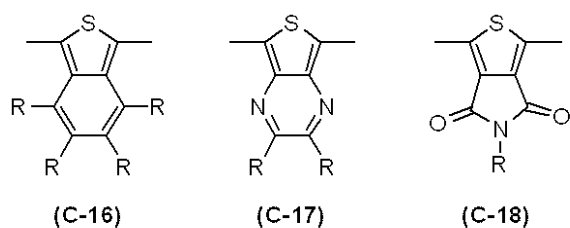


【0150】

10

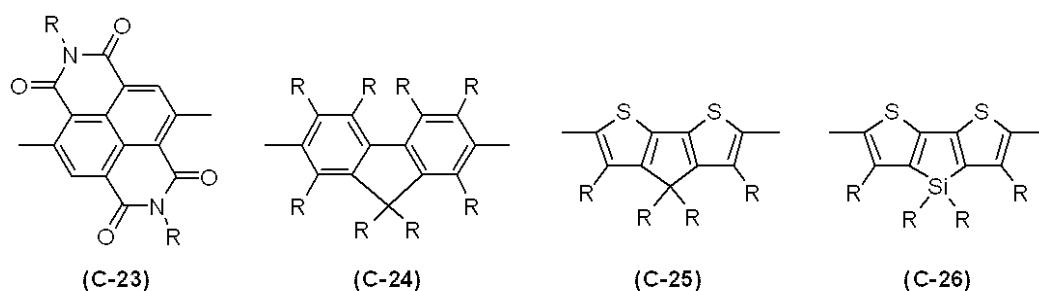
20

30

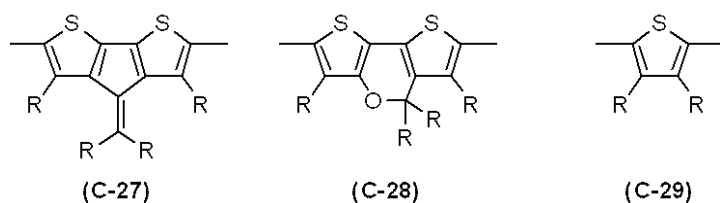


10

【 0 1 5 1 】



20

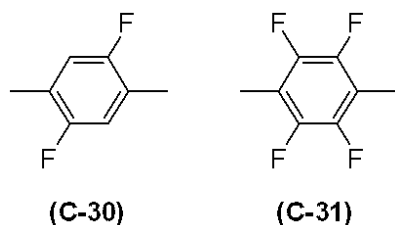


30

(式 (C-1) ~ 式 (C-29) 中、R は前述と同じ意味を表す。)

【 0 1 5 2 】

式 (C-15) で表される構成単位としては、式 (C-30) で表される構成単位及び式 (C-31) で表される構成単位が好ましい。



40

【 0 1 5 3 】

本発明における高分子化合物とは、重量平均分子量が 1,000 以上の化合物を指す。本発明の高分子化合物の重量平均分子量は、3,000 ~ 10,000,000 であることが好ましい。重量平均分子量が 3,000 より低いと、素子作製時に形成した膜に欠陥が生じることがあり、10,000,000 より大きいと溶媒への溶解性や素子作製時の塗布性が低下することがある。高分子化合物の重量平均分子量は、4,000 ~ 5,000,000 であることがさらに好ましく、5,000 ~ 1,000,000 であることが特に好ましい。

本発明における重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) を用い、ポリスチレンの標準試料を用いて算出したポリスチレン換算の重量平均分子量

50

を指す。

#### 【0154】

式（I）で表される構成単位は、本発明の高分子化合物中に少なくとも1つ含まれていればよい。高分子鎖一本あたり平均2個以上含まれることが好ましく、高分子鎖一本あたり平均3個以上含まれることがさらに好ましい。

#### 【0155】

本発明の高分子化合物を素子に用いる場合、素子作製の容易性の観点からは、高分子化合物の溶媒への溶解度が高いことが望ましい。具体的には、本発明の高分子化合物が、該高分子化合物を0.01重量（wt）%以上含む溶液を作製し得る溶解性を有することが好ましく、0.1wt%以上含む溶液を作製し得る溶解性を有することがより好ましく、0.2wt%以上含む溶液を作製し得る溶解性を有することがさらに好ましい。

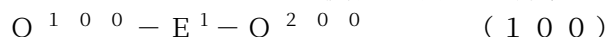
10

#### 【0156】

本発明の高分子化合物の製造方法としては、特に制限されるものではないが、高分子化合物の合成の容易さからは、Suzukiカップリング反応やStilleカップリング反応を用いる方法が好ましい。

#### 【0157】

Suzukiカップリング反応を用いる方法としては、例えば、式（100）：



〔式中、 $E^1$ は、式（I）で表される構成単位を表す。 $Q^{100}$ 及び $Q^{200}$ は、同一又は相異なり、ジヒドロキシボリル基（ $-B(OH)_2$ ）又はホウ酸エステル残基を表す。〕

20

で表される1種類以上の化合物と、式（200）：



〔式中、 $E^2$ は、式（I）で表される構成単位を表す。 $T^1$ 及び $T^2$ は、同一又は相異なり、ハロゲン原子を表す。〕

で表される1種類以上の化合物とを、パラジウム触媒及び塩基の存在下で反応させる工程を有する製造方法が挙げられる。 $E^1$ として好ましくは、式（C-1）～式（C-29）で表される構成単位である。

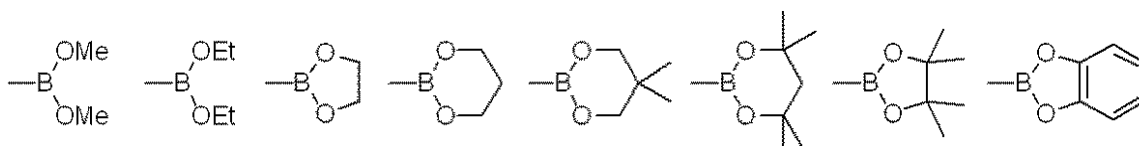
#### 【0158】

式（100）で表される化合物と式（200）で表される化合物とを反応させる場合、反応に用いる式（200）で表わされる1種類以上の化合物のモル数の合計が、式（100）で表わされる1種類以上の化合物のモル数の合計に対して、過剰であることが好ましい。反応に用いる式（200）で表わされる1種類以上の化合物のモル数の合計を1モルとすると、式（100）で表わされる1種類以上の化合物のモル数の合計が0.6～0.99モルであることが好ましく、0.7～0.95モルであることがさらに好ましい。

30

#### 【0159】

ホウ酸エステル残基は、ホウ酸ジエステルから水酸基を除いた基を表し、その具体例としては、下記式で表される基が挙げられる。



40

（式中、Meはメチル基を表し、Etはエチル基を表す。）

#### 【0160】

式（200）における、 $T^1$ 及び $T^2$ で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。高分子化合物の合成の容易さからは、臭素原子及びヨウ素原子であることが好ましく、臭素原子であることがさらに好ましい。

#### 【0161】

具体的には、Suzukiカップリング反応を行う方法としては、任意の溶媒中において、触媒としてパラジウム触媒を用い、塩基の存在下で反応させる方法が挙げられる。

50

## 【0162】

Suzukiカップリング反応に使用するパラジウム触媒としては、例えば、Pd(0)触媒、Pd(II)触媒が挙げられ、具体的には、パラジウム〔テトラキス(トリフェニルホスフィン)〕、パラジウムアセテート類、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、パラジウムアセテート、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウムが挙げられるが、反応(重合)操作の容易さ、反応(重合)速度の観点からは、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、パラジウムアセテート、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムが好ましい。

パラジウム触媒の添加量は、特に限定されず、触媒としての有効量であればよいが、式(100)で表される化合物1モルに対して、通常、0.0001モル～0.5モルであり、好ましくは0.0003モル～0.1モルである。

10

## 【0163】

Suzukiカップリング反応に使用するパラジウム触媒としてパラジウムアセテート類を用いる場合は、トリフェニルホスフィン、トリ(オートリル)ホスフィン、トリ(オメトキシフェニル)ホスフィン等のリン化合物を配位子として添加することができる。この場合、配位子の添加量は、パラジウム触媒1モルに対して、通常、0.5モル～100モルであり、好ましくは0.9モル～20モルであり、さらに好ましくは1モル～10モルである。

20

## 【0164】

Suzukiカップリング反応に使用する塩基としては、無機塩基、有機塩基、無機塩等が挙げられる。無機塩基としては、例えば、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化バリウム、リン酸カリウムが挙げられる。有機塩基としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミンが挙げられる。無機塩としては、例えば、フッ化セシウムが挙げられる。

塩基の添加量は、式(100)で表される化合物1モルに対して、通常、0.5モル～100モルであり、好ましくは0.9モル～20モルであり、さらに好ましくは1モル～10モルである。

## 【0165】

Suzukiカップリング反応は、通常、溶媒中で行われる。溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、塩化メチレンが例示される。本発明に用いられる高分子化合物の溶解性の観点からは、トルエン、テトラヒドロフランが好ましい。また、塩基の添加として、塩基を含む水溶液を反応液に加え、水相と有機相の2相系で反応させてもよい。塩基として無機塩を用いる場合は、無機塩の溶解性の観点から、通常、塩基を含む水溶液を反応液に加えて反応させる。

30

なお、2相系で反応させる場合は、必要に応じて、第4級アンモニウム塩などの相間移動触媒を加えてもよい。

## 【0166】

Suzukiカップリング反応を行う温度は、前記溶媒にもよるが、通常、40～160℃程度である。高分子化合物の高分子量化の観点からは、60～120℃が好ましい。また、溶媒の沸点近くまで昇温し、還流させてもよい。反応時間は、目的の重合度に達したときを終点としてもよいが、通常、0.1時間～200時間程度である。0.5時間～30時間程度が効率的で好ましい。

40

## 【0167】

Suzukiカップリング反応は、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性雰囲気下、パラジウム触媒が失活しない反応系で行う。例えば、アルゴンガスや窒素ガス等で、十分脱気された系で行う。具体的には、重合容器(反応系)内を窒素ガスで十分置換し、脱気した後、この重合容器に、式(100)で表される化合物、式(200)で表される化合物、パラジウム触媒、例えば、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)を仕込み、さらに、重合容器を窒素ガスで十分置換し、脱気した後、あらかじめ窒素ガス

50

でバブリングすることにより、脱気した溶媒、例えば、トルエンを加えた後、この溶液に、あらかじめ窒素ガスでバブリングすることにより脱気した塩基、例えば、炭酸ナトリウム水溶液を滴下した後、加熱、昇温し、例えば、還流温度で8時間、不活性雰囲気を保持しながら重合する。

#### 【0168】

Stilleカップリング反応を用いる方法としては、例えば、式(300)：



〔式中、 $E^3$ は、式(11)で表される構成単位を表す。 $Q^{300}$ 及び $Q^{400}$ は、同一又は相異なり、置換スタンニル基を表す。〕

で表される1種類以上の化合物と、前記式(200)で表される1種類以上の化合物とを、パラジウム触媒の存在下で反応させる工程を有する製造方法が挙げられる。 $E^3$ として好ましくは、式(C-1)～式(C-29)で表される構成単位である。

10

#### 【0169】

置換スタンニル基としては、 $-SnR^{100}_3$ で表される基等が挙げられる。ここで $R^{100}$ は1価の有機基を表す。1価の有機基としては、例えば、アルキル基及びアリール基が挙げられる。

アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルブチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-メチルペンチル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。置換スタンニル基として好ましくは、 $-SnMe_3$ 、 $-SnEt_3$ 、 $-SnBu_3$ 及び $-SnPh_3$ であり、より好ましくは、 $-SnMe_3$ 、 $-SnEt_3$ 及び $-SnBu_3$ である。上記好ましい例において、Meはメチル基を、Etはエチル基を、Buはブチル基を、Phはフェニル基を表す。

20

#### 【0170】

式(200)における、 $T^1$ 及び $T^2$ で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。高分子化合物の合成の容易さからは、臭素原子、ヨウ素原子であることが好ましい。

30

#### 【0171】

具体的には、触媒として、例えば、パラジウム触媒下で任意の溶媒中で反応する方法が挙げられる。

Stilleカップリング反応に使用するパラジウム触媒としては、例えば、Pd(0)触媒、Pd(II)触媒が挙げられる。具体的には、パラジウム〔テトラキス(トリフェニルホスフィン)〕、パラジウムアセテート類、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、パラジウムアセテート、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウムが挙げられ、反応(重合)操作の容易さ、反応(重合)速度の観点からは、パラジウム〔テトラキス(トリフェニルホスフィン)〕、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムが好ましい。

40

Stilleカップリング反応に使用するパラジウム触媒の添加量は、特に限定されず、触媒としての有効量であればよいが、式(100)で表される化合物1モルに対して、通常、0.0001モル～0.5モル、好ましくは0.0003モル～0.2モルである。

#### 【0172】

Stilleカップリング反応において、必要に応じて配位子や助触媒を用いることもできる。配位子としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ(o-トリル)ホスフィン、トリ(o-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(2-フリル)ホスフィン等の

50

リン化合物やトリフェニルアルシン、トリフェノキシアルシン等の砒素化合物が挙げられる。助触媒としてはヨウ化銅、臭化銅、塩化銅、2-テノイル酸銅(1)などが挙げられる。

配位子又は助触媒を用いる場合、配位子又は助触媒の添加量は、パラジウム触媒1モルに対して、通常、0.5モル～100モルであり、好ましくは0.9モル～20モル、さらに好ましくは1モル～10モルである。

#### 【0173】

Stilleカップリング反応は、通常、溶媒中で行われる。溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。本発明に用いられる高分子化合物の溶解性の観点からは、トルエン、テトラヒドロフランが好ましい。

10

#### 【0174】

Stilleカップリング反応を行う温度は、前記溶媒にもよるが、通常、50～160℃程度であり、高分子化合物の高分子量化の観点からは、60～120℃が好ましい。また、溶媒の沸点近くまで昇温し、還流させてもよい。

前記反応を行う時間（反応時間）は、目的の重合度に達したときを終点としてもよいが、通常、0.1時間～200時間程度である。1時間～30時間程度が効率的で好ましい。

#### 【0175】

Stilleカップリング反応は、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性雰囲気下、Pd触媒が失活しない反応系で行う。例えば、アルゴンガスや窒素ガス等で、十分脱気された系で行う。具体的には、重合容器（反応系）内を窒素ガスで十分置換し、脱気した後、この重合容器に、式(300)で表される化合物、式(200)で表される化合物、パラジウム触媒を仕込み、さらに、重合容器を窒素ガスで十分置換し、脱気した後、あらかじめ窒素ガスでバブリングすることにより脱気した溶媒、例えば、トルエンを加えた後、必要に応じて配位子や助触媒を加え、その後、加熱、昇温し、例えば、還流温度で8時間、不活性雰囲気を保持しながら重合する。

20

#### 【0176】

高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量は、好ましくは $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ である。ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^3$ 以上である場合には、強靱な薄膜が得られやすくなる。一方、 $10^8$ 以下である場合には、溶解性が高く、薄膜の作製が容易である。

30

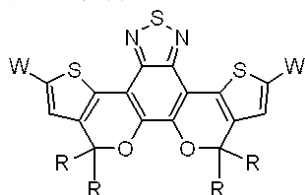
#### 【0177】

本発明の高分子化合物の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子の作製に用いたときに得られる素子の特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていてもよい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、また、例えば、ビニレン基を介してアリール基又は複素環基と結合している構造であってもよい。

#### 【0178】

本発明の高分子化合物は、式(1)で表される構成単位を有することを特徴とするが、該高分子化合物は、例えば、式(13)で表される化合物又は式(14)で表される化合物を原料の一つとして用いることにより合成することが出来る。

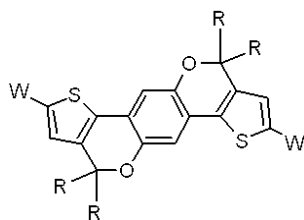
40



(13)

#### 【0179】

50



(14)

## 【0180】

式(13)及び式(14)中、Rは、前述と同じ意味を表す。4個あるRは、それぞれ同一でも相異なってもよい。

Wは、水素原子、ハロゲン原子、ホウ酸エステル残基、ジヒドロキシボリル基、ホルミル基、ビニル基又は置換スタンニル基を表す2個あるWは、同一でも相異なってもよい。

## 【0181】

Wが水素原子である式(13)で表される化合物を用い場合、酸化重合により式(I)で表される構成単位を有する高分子化合物を製造することが出来る。酸化重合においては、通常触媒が用いられる。かかる触媒としては、公知の触媒を用いることが可能である。例えば、金属ハロゲン化物、金属ハロゲン化物とアミン錯体との混合物(金属ハロゲン化物/アミン錯体)が用いられる。金属ハロゲン化物としては、銅、鉄、バナジウム、クロムなどの金属の1価、2価又は3価のハロゲン化物を用いることができる。

アミン錯体の製造に用いるアミンとしては、例えば、ピリジン、ルチジン、2-メチルイミダゾール、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンが挙げられる。金属ハロゲン化物/アミン錯体は、溶媒中、酸素存在下で、金属ハロゲン化物とアミンを混合させることによって製造することが可能であり、金属ハロゲン化物とアミンとを混合させるモル比は、例えば、金属ハロゲン化物/アミン=1/0.1~1/200であり、好ましくは1/0.3~1/100である。

## 【0182】

触媒としては、塩化鉄を用いることもできる(Polymer. Prep. Japan, Vol. 48, 309 (1999))。さらに、銅/アミン触媒系を用いる(J. Org. Chem., 64, 2264 (1999)、J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem., 37, 3702 (1999))により、高分子化合物の分子量を高めることができる。

## 【0183】

酸化重合における溶媒としては、触媒が被毒を受けない溶媒であれば特に制限なく使用することができる。かかる溶媒としては、例えば、炭化水素溶媒、エーテル類溶媒、アルコール類溶媒が挙げられる。ここで、炭化水素系溶媒としては、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ナフタリン、テトラリンが挙げられる。エーテル類溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジフェニルエーテル、tert-ブチルメチルエーテルが挙げられる。アルコール類溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、2-メトキシエタノールが挙げられる。

## 【0184】

酸化重合における反応温度は、通常-100℃~100℃、好ましくは-50~50℃程度である。

## 【0185】

本発明の高分子化合物が共重合体である場合、共重合体を製造する方法としては、モノマーを2種類以上混合して重合する方法、1種類のモノマーを重合した後に2種類のモノマーを添加する方法などが挙げられる。これらの方法を用いること、又は組み合わせることにより、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体、マルチブロック共重合体、グラフト共重合体などを製造することが可能である。

## 【0186】

10

20

30

40

50

官能基変換のしやすさの観点からは、式(13)及び式(14)中のWは、同一又は相異なり、ハロゲン原子、ホウ酸エステル残基、ジヒドロキシボリル基及び置換スタンニル基であることが好ましい。

式(13)で表される化合物中のWが水素原子である場合、式(13)で表される化合物中のWを臭素原子に変換する方法としては、公知の方法を使用することが出来るが、例えば、Wが水素原子である式(13)で表される化合物と臭素又はN-ブロモスクシンイミド(NBS)とを接触させて臭素化する方法が挙げられる。臭素化の条件は任意に設定することができるが、例えば、溶媒中でNBSと反応させる方法は、臭素化率が高く、かつ臭素原子の導入位置の選択性が高くなるために望ましい。この時に使用する溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素などが挙げられる。反応時間は通常1分から10時間程度、反応温度は通常-50℃～50℃程度である。使用する臭素の量はWが水素原子である式(13)で表される化合物1モルに対して1モル～5モル程度が好ましい。反応後は、例えば、水を加えて反応を停止した後に生成物を有機溶媒で抽出し、溶媒を留去するなどの通常の後処理を行い、Wが臭素原子である式(13)で表される化合物を得ることができる。生成物の単離後及び精製はクロマトグラフィーによる分取や再結晶などの方法により行うことができる。

10

#### 【0187】

本発明の高分子化合物は、光吸収末端波長が長波長であることが好ましい。光吸収末端波長は以下の方法で求めることができる。

測定には、紫外、可視、近赤外の波長領域で動作する分光光度計(例えば、日本分光製、紫外可視近赤外分光光度計JASCO-V670)を用いる。JASCO-V670を用いる場合、測定可能な波長範囲が200～1500nmであるため、該波長範囲で測定を行う。まず、測定に用いる基板の吸収スペクトルを測定する。基板としては、石英基板、ガラス基板等を用いる。次いで、その基板の上に高分子化合物を含む溶液若しくは高分子化合物を含む溶融体から高分子化合物を含む薄膜を形成する。溶液からの製膜では、製膜後乾燥を行う。その後、薄膜と基板との積層体の吸収スペクトルを得る。薄膜と基板との積層体の吸収スペクトルと基板の吸収スペクトルとの差を、薄膜の吸収スペクトルとして得る。

20

該薄膜の吸収スペクトルは、縦軸が高分子化合物の吸光度を、横軸が波長を示す。最も大きい吸収ピークの吸光度が0.5～2程度になるよう、薄膜の膜厚を調整することが望ましい。吸収ピークの中で一番長波長の吸収ピークの吸光度を100%とし、その50%の吸光度を含む横軸(波長軸)に平行な直線と該吸収ピークとの交点であって、該吸収ピークのピーク波長よりも長波長である交点を第1の点とする。その25%の吸光度を含む波長軸に平行な直線と該吸収ピークとの交点であって、該吸収ピークのピーク波長よりも長波長である交点を第2の点とする。第1の点と第2の点とを結ぶ直線と基準線の交点を光吸収末端波長と定義する。ここで、基準線とは、最も長波長の吸収ピークにおいて、該吸収ピークの吸光度を100%とし、その10%の吸光度を含む波長軸に平行な直線と該吸収ピークの交点であって、該吸収ピークのピーク波長よりも長波長である交点の波長を基準として、基準となる波長より100nm長波長である吸収スペクトル上の第3の点と、基準となる波長より150nm長波長である吸収スペクトル上と第4の点を結んだ直線をいう。

30

40

#### 【0188】

本発明の高分子化合物は、高い電子及び／又はホール輸送性を発揮し得ることから、該高分子化合物を含む有機薄膜を素子に用いた場合、電極から注入された電子やホール、或いは、光吸収によって発生した電荷を輸送することができる。これらの特性を活かして光電変換素子、有機薄膜トランジスタ、有機エレクトロルミネッセンス素子等の種々の電子素子に好適に用いることができる。以下、これらの素子について個々に説明する。

#### 【0189】

##### <光電変換素子>

本発明の高分子化合物を含有する光電変換素子は、少なくとも一方が透明又は半透明で

50

ある一対の電極間に、本発明の高分子化合物を含む1層以上の活性層を有する。

本発明の高分子化合物を含有する光電変換素子の好ましい形態としては、少なくとも一方が透明又は半透明である一対の電極と、p型の有機半導体とn型の有機半導体との有機組成物から形成される活性層を有する。本発明の高分子化合物は、p型の有機半導体として用いることが好ましい。

本発明の高分子化合物を用いて製造される光電変換素子は、通常、基板上に形成される。この基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に化学的に変化しないものであればよい。基板の材料としては、例えば、ガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコンが挙げられる。不透明な基板の場合には、反対の電極（即ち、基板から遠い方の電極）が透明又は半透明であることが好ましい。

10

#### 【0190】

本発明の高分子化合物を有する光電変換素子の他の態様は、少なくとも一方が透明又は半透明である一対の電極間に、本発明の高分子化合物を含む第1の活性層と、該第1の活性層に隣接して、フラーレン誘導体等の電子受容性化合物を含む第2の活性層を含む光電変換素子である。

#### 【0191】

透明又は半透明の電極材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が挙げられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキシド（ITO）、インジウム・亜鉛・オキシド等からなる導電性材料、NESEA、金、白金、銀、銅が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキシド、酸化スズが好ましい。電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、メッキ法等が挙げられる。

20

電極材料として、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体等の有機の透明導電膜を用いてもよい。

#### 【0192】

一方の電極は透明でなくてもよく、該電極の電極材料としては、金属、導電性高分子等を用いることができる。電極材料の具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウム等の金属、及びそれらのうち2つ以上の合金、又は、1種以上の前記金属と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン及び錫からなる群から選ばれる1種以上の金属との合金、グラファイト、グラファイト層間化合物、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体が挙げられる。合金としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウム合金等が挙げられる。

30

#### 【0193】

光電変換効率を向上させるための手段として活性層以外の付加的な中間層を使用してもよい。中間層として用いられる材料としては、フッ化リチウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属のハロゲン化物、酸化チタン等の酸化物、PEDOT（ポリ－3，4－エチレンジオキシチオフェン）などが挙げられる。

40

#### 【0194】

##### <活性層>

活性層は、本発明の高分子化合物を一種単独で含んでも二種以上を組み合わせ含んでもよい。活性層のホール輸送性を高めるため、電子供与性化合物及び／又は電子受容性化合物として、本発明の高分子化合物以外の化合物を活性層中に混合して用いることもできる。なお、電子供与性化合物、電子受容性化合物は、これらの化合物のエネルギー準位のエネルギーレベルから相対的に決定される。

#### 【0195】

50

電子供与性化合物としては、本発明の高分子化合物のほか、例えば、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、オリゴチオフェン及びその誘導体、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、側鎖又は主鎖に芳香族アミン残基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体が挙げられる。

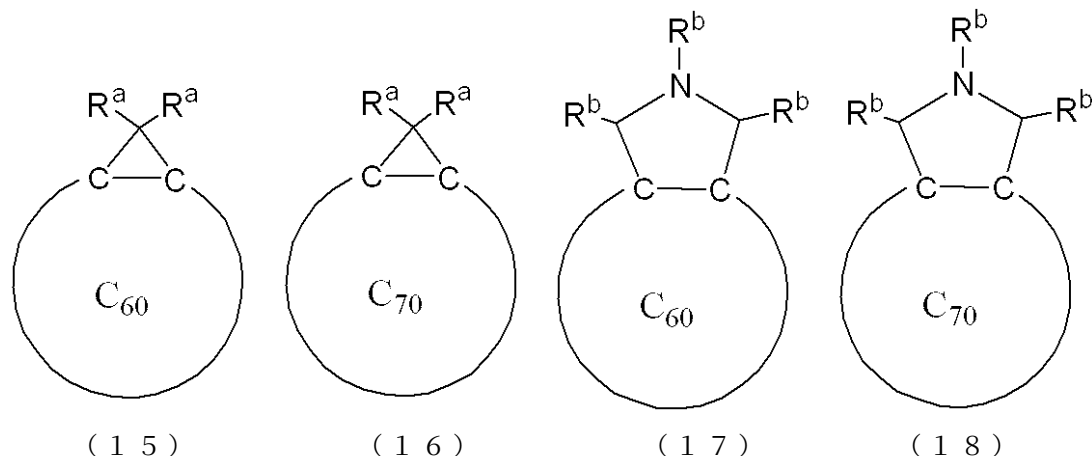
#### 【0196】

電子受容性化合物としては、本発明の高分子化合物のほか、例えば、炭素材料、酸化チタン等の金属酸化物、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン及びその誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアントラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン（バソクプロイン）等のフェナントロリン誘導体、フラーレン、フラーレン誘導体が挙げられ、好ましくは、酸化チタン、カーボンナノチューブ、フラーレン、フラーレン誘導体であり、特に好ましくはフラーレン、フラーレン誘導体である。

フラーレン、フラーレン誘導体としては $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{76}$ 、 $C_{78}$ 、 $C_{84}$ 及びその誘導体が挙げられる。フラーレン誘導体は、フラーレンの少なくとも一部が修飾された化合物を表す。

#### 【0197】

フラーレン誘導体としては、例えば、式(15)で表される化合物、式(16)で表される化合物、式(17)で表される化合物、式(18)で表される化合物が挙げられる。



(式(15)～(18)中、 $R^a$ は、置換されていてもよいアルキル基、アリール基、芳香族複素環基又はエステル構造を有する基である。複数個ある $R^a$ は、同一であっても相異なってもよい。 $R^b$ は置換されていてもよいアルキル基又はアリール基を表す。複数個ある $R^b$ は、同一であっても相異なってもよい。)

#### 【0198】

$R^a$ 及び $R^b$ で表される置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の定義及び具体例は、Rで表される置換されていてもよいアルキル基及びアリール基の定義及び具体例と同じである。

#### 【0199】

$R^a$ で表される芳香族複素環基としては、例えば、チエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、キノリル基及びイソキノリル基が挙げられる。

#### 【0200】

$R^a$ で表されるエステル構造を有する基は、例えば、式(19)で表される基が挙げられる。

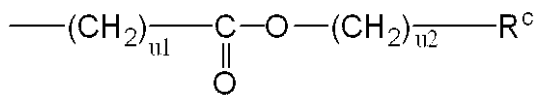
10

20

30

40

50



(19)

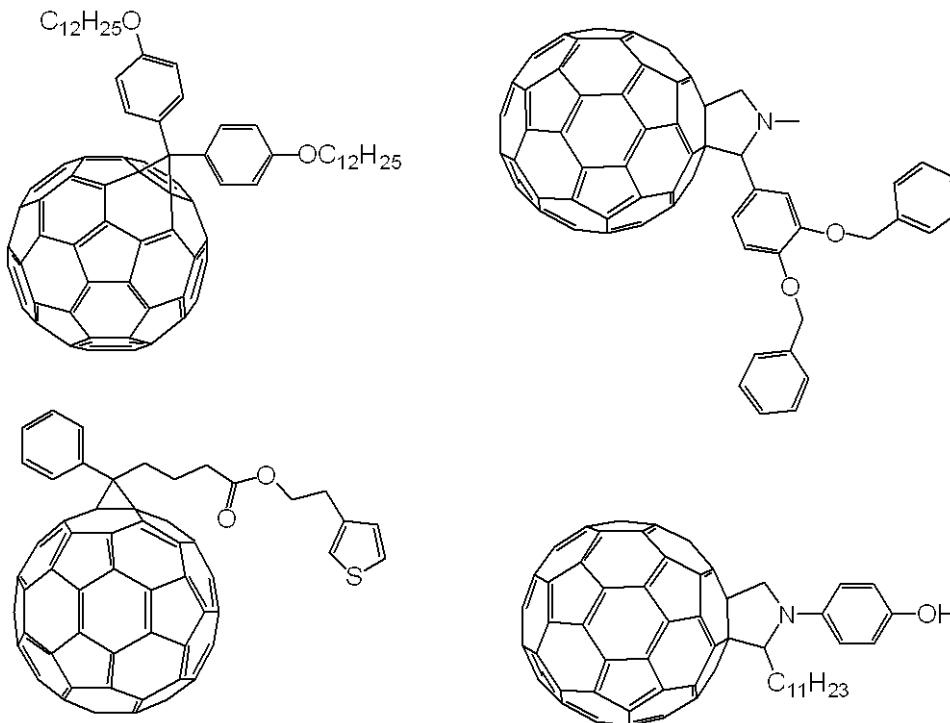
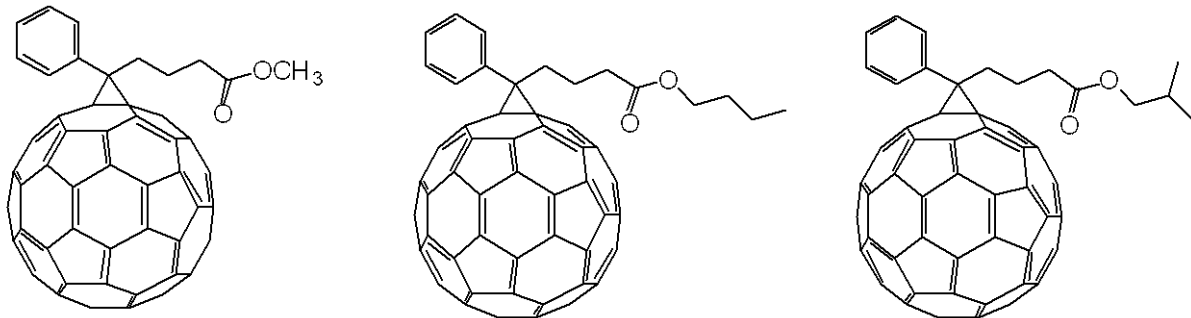
(式中、 $u1$  は、1～6の整数を表す、 $u2$  は、0～6の整数を表す、 $R^c$  は、置換されていてもよいアルキル基、アリール基又は芳香族複素環基を表す。)

## 【0201】

$R^c$  で表される置換されていてもよいアルキル基、アリール基及び芳香族複素環基の定義及び具体例は、 $R^a$  で表される置換されていてもよいアルキル基、アリール基及び芳香族複素環基の定義及び具体例と同じである。

## 【0202】

$C_{60}$  フラーレンの誘導体の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。



## 【0203】

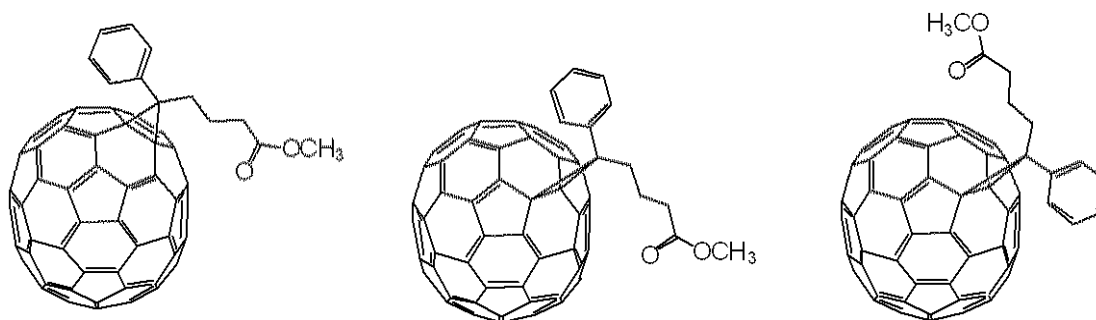
$C_{70}$  フラーレンの誘導体の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

10

20

30

40



## 【0204】

10

また、フラーレン誘導体の例としては、[6,6]フェニル-C61酪酸メチルエステル(C60PCBM、[6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester)、[6,6]フェニル-C71酪酸メチルエステル(C70PCBM、[6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester)、[6,6]フェニル-C85酪酸メチルエステル(C84PCBM、[6,6]-Phenyl C85 butyric acid methyl ester)、[6,6]チエニル-C61酪酸メチルエステル([6,6]-Thienyl C61 butyric acid methyl ester)が挙げられる。

## 【0205】

活性層中に本発明の高分子化合物とフラーレン誘導体とが含まれる場合、フラーレン誘導体の量は、本発明の高分子化合物100重量部に対して、10～1000重量部であることが好ましく、20～500重量部であることがより好ましい。

20

## 【0206】

活性層の厚さは、通常、1nm～100μmが好ましく、より好ましくは2nm～1000nmであり、さらに好ましくは5nm～500nmであり、より好ましくは20nm～200nmである。

## 【0207】

前記活性層の製造方法は、如何なる方法で製造してもよく、例えば、高分子化合物を含む溶液からの成膜や、真空蒸着法による成膜方法が挙げられる。

## 【0208】

<光電変換素子の製造方法>

光電変換素子の好ましい製造方法は、第1の電極と第2の電極とを有し、該第1の電極と該第2の電極との間に活性層を有する素子の製造方法であって、該第1の電極上に本発明の高分子化合物と溶媒とを含む溶液(インク)を塗布法により塗布して活性層を形成する工程、該活性層上に第2の電極を形成する工程を有する素子の製造方法である。

30

## 【0209】

溶液からの成膜に用いる溶媒は、本発明の高分子化合物を溶解させるものであればよい。該溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、ビシクロヘキシル、n-ブチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン等の不飽和炭化水素溶媒、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、プロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、プロモシクロヘキサン等のハロゲン化飽和炭化水素溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化不飽和炭化水素溶媒、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル溶媒が挙げられる。本発明の高分子化合物は、通常、前記溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

40

## 【0210】

溶液を用いて成膜する場合、スリットコート法、ナイフコート法、スピコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットコート法、ディスペンサー印刷法、ノズルコート法、キャピラリーコート法等の塗布法を用いること

50

ができ、スリットコート法、キャピラリーコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、バーコート法、ナイフコート法、ノズルコート法、インクジェットコート法、スピコート法が好ましい。

成膜性の観点からは、 $25^{\circ}\text{C}$ における溶媒の表面張力が $15\text{ mN/m}$ より大きいことが好ましく、 $15\text{ mN/m}$ より大きく $100\text{ mN/m}$ よりも小さいことがより好ましく、 $25\text{ mN/m}$ より大きく $60\text{ mN/m}$ よりも小さいことがさらに好ましい。

#### 【0211】

##### <有機トランジスタ>

本発明の高分子化合物は、有機薄膜トランジスタにも用いることができる。有機薄膜トランジスタとしては、ソース電極及びドレイン電極と、これらの電極間の電流経路となる有機半導体層（活性層）と、この電流経路を通る電流量を制御するゲート電極とを備えた構成を有するものが挙げられ、有機半導体層が上述した有機薄膜によって構成されるものである。このような有機薄膜トランジスタとしては、電界効果型、静電誘導型等が挙げられる。

10

#### 【0212】

電界効果型有機薄膜トランジスタは、ソース電極及びドレイン電極、これらの間の電流経路となる有機半導体層（活性層）、この電流経路を通る電流量を制御するゲート電極、並びに、有機半導体層とゲート電極との間に配置される絶縁層を備えることが好ましい。特に、ソース電極及びドレイン電極が、有機半導体層（活性層）に接して設けられており、さらに有機半導体層に接した絶縁層を挟んでゲート電極が設けられていることが好ましい。電界効果型有機薄膜トランジスタにおいては、有機半導体層が、本発明の高分子化合物を含む有機薄膜によって構成される。

20

#### 【0213】

静電誘導型有機薄膜トランジスタは、ソース電極及びドレイン電極、これらの間の電流経路となる有機半導体層（活性層）、並びに電流経路を通る電流量を制御するゲート電極を有し、このゲート電極が有機半導体層中に設けられていることが好ましい。特に、ソース電極、ドレイン電極及び有機半導体層中に設けられたゲート電極が、有機半導体層に接して設けられていることが好ましい。ここで、ゲート電極の構造としては、ソース電極からドレイン電極へ流れる電流経路が形成され、且つゲート電極に印加した電圧で電流経路を流れる電流量が制御できる構造であればよく、例えば、くし形電極が挙げられる。静電誘導型有機薄膜トランジスタにおいても、有機半導体層が、本発明の高分子化合物を含む有機薄膜によって構成される。

30

#### 【0214】

##### <有機エレクトロルミネッセンス素子>

本発明の高分子化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）に用いることもできる。有機EL素子は、少なくとも一方が透明又は半透明である一対の電極間に発光層を有する。有機EL素子は、発光層の他にも、正孔輸送層、電子輸送層を含んでもよい。該発光層、正孔輸送層、電子輸送層のいずれかの層中に本発明の高分子化合物が含まれる。発光層中には、本発明の高分子化合物の他にも、電荷輸送材料（電子輸送材料と正孔輸送材料の総称を意味する）を含んでもよい。有機EL素子としては、陽極と発光層と陰極とを有する素子、さらに陰極と発光層の間に、該発光層に隣接して電子輸送材料を含有する電子輸送層を有する陽極と発光層と電子輸送層と陰極とを有する素子、さらに陽極と発光層の間に、該発光層に隣接して正孔輸送材料を含む正孔輸送層を有する陽極と正孔輸送層と発光層と陰極とを有する素子、陽極と正孔輸送層と発光層と電子輸送層と陰極とを有する素子等が挙げられる。

40

#### 【0215】

##### <素子の用途>

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

50

ルとして用いることもできる。

#### 【0216】

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

上述の有機薄膜トランジスタは、例えば電気泳動ディスプレイ、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ等の画素の制御や、画面輝度の均一性や画面書き換え速度を制御のために用いられる画素駆動素子等として用いることができる。

#### 【0217】

##### <太陽電池モジュール>

有機薄膜太陽電池は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造をとりうる。太陽電池モジュールは、一般的には金属、セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充填樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造をとるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込む構造とすることも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造、アモルファスシリコン太陽電池などで用いられる基板一体型モジュール構造等が知られている。本発明の高分子化合物を用いて製造される有機薄膜太陽電池も使用目的や使用場所及び環境により、適宜これらのモジュール構造を選択できる。

#### 【0218】

代表的なスーパーストレートタイプあるいはサブストレートタイプのモジュールは、片側又は両側が透明で反射防止処理を施された支持基板の間に一定間隔にセルが配置され、隣り合うセル同士が金属リード又はフレキシブル配線等によって接続され、外縁部に集電電極が配置されており、発生した電力を外部に取り出される構造となっている。基板とセルの間には、セルの保護や集電効率向上のため、目的に応じエチレンビニルアセテート（EVA）等様々な種類のプラスチック材料をフィルム又は充填樹脂の形で用いてもよい。

また、外部からの衝撃が少ないところなど表面を硬い素材で覆う必要のない場所において使用する場合には、表面保護層を透明プラスチックフィルムで構成し、又は上記充填樹脂を硬化させることによって保護機能を付与し、片側の支持基板をなくすることが可能である。支持基板の周囲は、内部の密封及びモジュールの剛性を確保するため金属製のフレームでサンドイッチ状に固定し、支持基板とフレームの間は封止材料で密封シールする。また、セルそのものや支持基板、充填材料及び封止材料に可撓性の素材を用いれば、曲面の上に太陽電池を構成することもできる。

ポリマーフィルム等のフレキシブル支持体を用いた太陽電池の場合、ロール状の支持体を送り出しながら順次セルを形成し、所望のサイズに切断した後、周縁部をフレキシブルで防湿性のある素材でシールすることにより電池本体を作製できる。また、Solar Energy Materials and Solar Cells, 48,p383-391記載の「SCAF」とよばれるモジュール構造とすることもできる。更に、フレキシブル支持体を用いた太陽電池は曲面ガラス等に接着固定して使用することもできる。

#### 【実施例】

#### 【0219】

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

#### 【0220】

##### （NMR測定）

NMR測定は、化合物を重クロロホルムに溶解させ、NMR装置（Varian社製、INOVA300）を用いて行った。

#### 【0221】

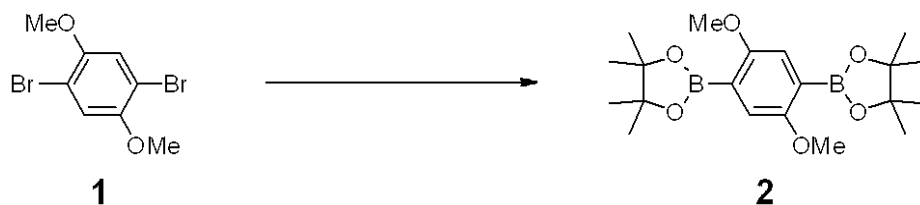
##### （数平均分子量および重量平均分子量の測定）

数平均分子量及び重量平均分子量については、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（島津製作所製、商品名：LC-10Avp）によりポリスチレン換算の数平均分子量及び重量平均分子量を求めた。測定する高分子化合物は、約0.5重量%の濃度になるようにテトラヒドロフランに溶解させ、GPCに30 $\mu$ L注入した。GPCの移動相はテトラヒドロフランを用い、0.6mL/分の流速で流した。カラムは、TSK gel SuperHM-H（東ソー製）2本とTSK gel SuperH2000（東ソー製）1本を直列に繋げた。検出器には示差屈折率検出器（島津製作所製、商品名：RID-10A）を用いた。

#### 【0222】

##### 合成例 1

（化合物 2 の合成）



四つ口フラスコに、化合物 1 を 11.84 g (40.00 mmol)、ビス（ピナコラート）ジボロンを 25.39 g (100.0 mmol)、酢酸カリウムを 9.814 g (100.0 mmol)、及び、ジオキサンを 200 mL 加え、得られた反応液に室温（25℃）で 30 分間アルゴンガスを導入し、バブリングを行った。反応液にジフェニルホスフィノフェロセンパラジウムジクロリドを 1.633 g (2.000 mmol)、ジフェニルホスフィノフェロセンを 1.109 g (2.000 mmol) 加えた後、加熱還流を 20 時間行った。加熱還流後、液体クロマトグラフィーにより原料の消失を確認した。反応液をセライト濾過して不溶分を分離した後、濾液を乾燥させて溶媒を除去し、褐色固体を得た。得られた褐色固体を 200 mL の熱メタノールに溶解させ、再結晶を行うことで、化合物 2 を 6.11 g 得た。

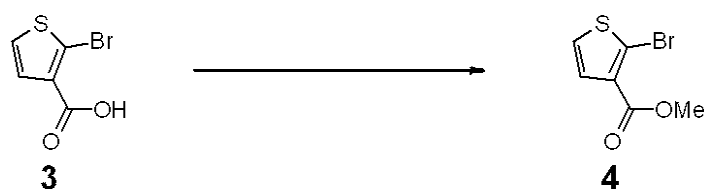
#### 【0223】

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)) : 1.354(s, 24H), 3.821(s, 6H), 7.153(s, 2H)

#### 【0224】

##### 合成例 2

（化合物 4 の合成）



四つ口フラスコに、化合物 3 を 5.00 g (24.1 mmol)、メタノールを 100 mL、及び、濃硫酸を 1 mL 加え、還流条件で 10 時間反応させた。反応後、液体クロマトグラフィーにより原料の消失を確認した。次に、反応液に水及びクロロホルムを加え、有機層を抽出した。クロロホルムを留去した後、得られた粗生成物をシリカゲル、及び、展開溶媒にヘキサンを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 4 を 5.08 g 得た。

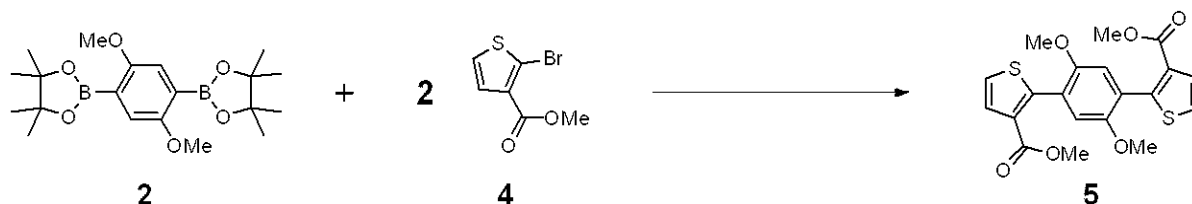
#### 【0225】

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)) : 3.883(s, 3H), 7.224(d, 1H), 7.362(d, 1H)

#### 【0226】

##### 合成例 3

（化合物 5 の合成）



四つ口フラスコに、化合物 4 を 2.11 g (10.00 mmol)、及び、テトラヒドロフランを 100 mL 加え、得られた反応液に室温 (25℃) で 30 分間アルゴンガスを導入し、バブリングを行った。その後、反応液にトリス (ジベンジリデンアセトン) パラジウムを 45.8 mg (0.05 mmol)、[トリ (ターシャリーブチル) ホスホニウム] テトラフルオロボレート を 58.0 mg (0.20 mmol)、及び、2 mol/L のリン酸カリウム水溶液を 15.0 g (30.0 mmol) 加えた。反応液を 80℃ で攪拌しながら、1.95 g の化合物 2 (5.00 mmol) を 20 mL のテトラヒドロフランに溶かした溶液を、5 分かけて滴下した。2 時間後、液体クロマトグラフィーにより原料の消失を確認した。次に、反応液に水及びクロロホルムを加え、有機層を抽出した。クロロホルムを留去した後、得られた粗生成物を展開溶媒にクロロホルムを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 5 を 1.76 g 得た。

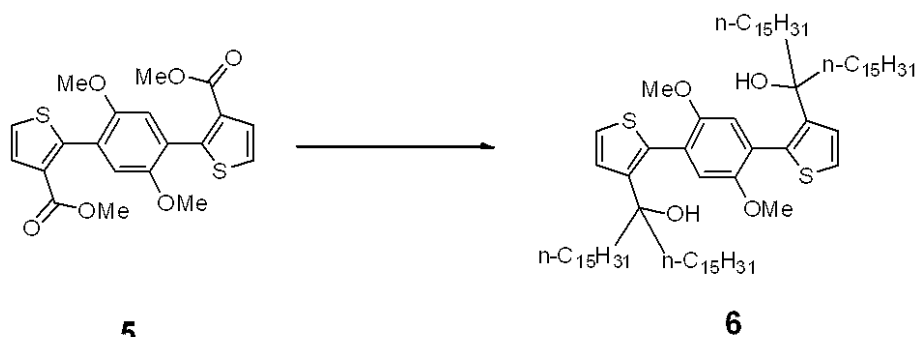
【0227】

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)) : 3.738(s, 12H), 6.932(s, 2H), 7.301(d, 2H), 7.501(d, 2H)

【0228】

合成例 4

(化合物 6 の合成)



四つ口フラスコに、化合物 5 を 628 mg (1.50 mmol)、及び、テトラヒドロフランを 40 mL 加え、得られた反応液に室温 (25℃) で 30 分間アルゴンガスを導入し、バブリングを行った。反応液を 0℃ まで冷却し、0.5 mol/L の n-ペンタデシルマグネシウムブロミドを含むテトラヒドロフラン溶液を 24 mL 加え、30 分間攪拌を行った。反応液を 40℃ まで昇温し、6 時間攪拌した。次に、反応液に水及びクロロホルムを加え、有機層を抽出した。クロロホルムを留去した後、得られた粗生成物を展開溶媒にクロロホルムを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、褐色粉末を得た。褐色粉末を、メタノールとエタノールとを、メタノールの容積に対するエタノールの容積比が 1 となるよう混合した混合溶液により洗浄し、化合物 6 を 884 mg 得た。

【0229】

合成例 5

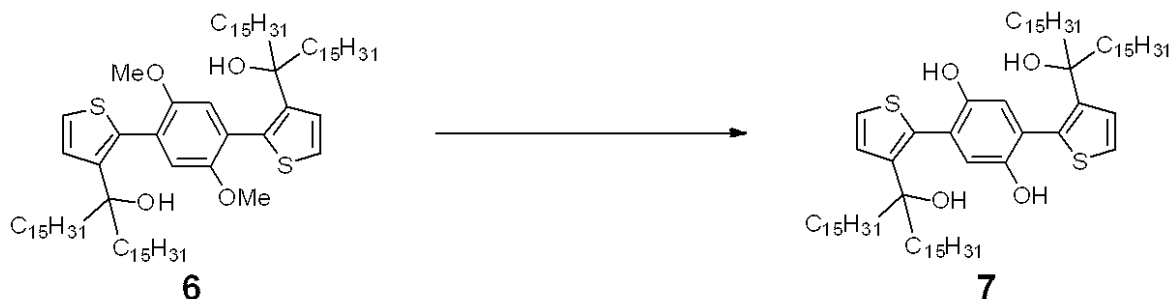
(化合物 7 の合成)

10

20

30

40

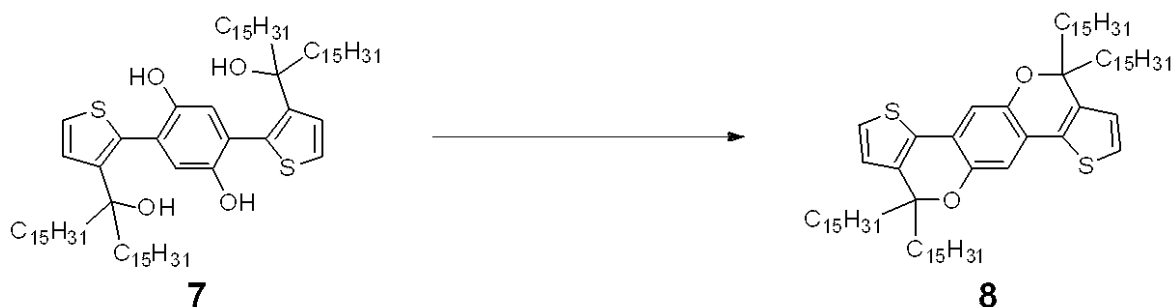


四つ口フラスコに、化合物 6 を 880 mg (0.731 mmol)、及び、塩化メチレンを 20 mL 加え、得られた反応液に室温 (25℃) で 30 分間アルゴンガスを導入し。バブリングを行った。反応液に、1 mol/L の三臭化ホウ素を含む塩化メチレン溶液を 2.92 mL 加え、室温で 3 時間攪拌した。次に、反応液に水及びクロロホルムを加え、有機層を抽出した。次に、クロロホルムを留去し、化合物 7 を含む褐色オイルを 800 mg 得た。

#### 【0230】

##### 実施例 1

(化合物 8 の合成)



ナス型フラスコに、合成例 5 で合成した化合物 7 を含む褐色オイルを 800 mg、トルエンを 20 mL、及び、パラトルエンスルホン酸を 2 mg 加え、60℃で 5 時間攪拌した。次に、反応液に水及びクロロホルムを加え、有機層を抽出した。クロロホルムを留去した後、得られた粗生成物を展開溶媒にヘキサンを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 8 を 92.3 mg 得た。

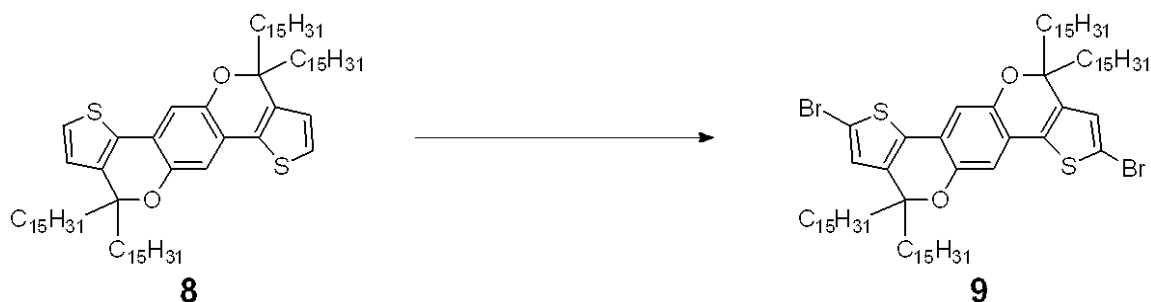
#### 【0231】

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (ppm)) : 0.874(t, 12H), 1.244(m, 104H), 1.843(m, 8H), 6.734(d, 2H), 6.818(s, 2H), 7.150(d, 2H)

#### 【0232】

##### 実施例 2

(化合物 9 の合成)



四つ口フラスコに、化合物 8 を 92.3 mg (0.081 mmol)、テトラヒドロフランを 30 mL 加え、得られた反応液に室温 (25℃) で 30 分間アルゴンガスを導入し、バブリングを行った。反応液を 0℃まで冷却後、NBS を 31.7 mg (0.178 mmol) 加え、室温 (25℃) まで昇温した。5 時間後に、液体クロマトグラフィーにより原料の消失を確認した。その後、反応液にチオ硫酸ナトリウム水溶液を加え、さらにへ

キサンを加えて有機層の抽出を行った。その後、展開溶媒にヘキサンを用いたカラムで有機層の分離を行い、分離して得られた成分を乾燥させて溶媒を除去し、化合物 9 を 94.1 mg 得た。

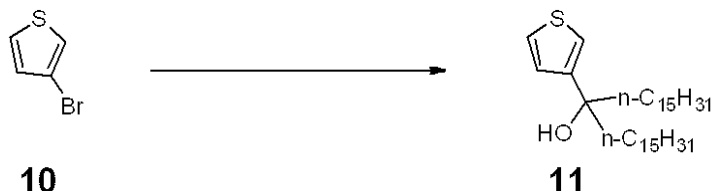
【0233】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta(\text{ppm})) : 0.876(\text{t}, 12\text{H}), 1.223(\text{m}, 52\text{H}), 1.248(\text{m}, 52\text{H}), 1.789(\text{m}, 8\text{H}), 6.647(\text{s}, 1\text{H}), 6.695(\text{s}, 1\text{H})$

【0234】

合成例 6

(化合物 11 の合成)



四つ口フラスコに、化合物 10 を 16.31 g (100.0 mmol)、ジエチルエーテルを 326 mL 加え、得られた反応液に室温 (25℃) で 30 分間アルゴンガスを導入し、バブリングを行った。反応液を -78℃ まで冷却後、2.6 mol/L の *n*-ブチルリチウムを含むテトラヒドロフラン溶液を 40.4 mL 加え、1 時間攪拌を行った。続いて、ジ(*n*-ペンタデシル)ケトン を 47.3 g (105.0 mmol) 加え、室温まで昇温後、2 時間攪拌を行った。次に、反応液に酢酸水溶液を加え、さらにヘキサンを加えて有機層の抽出を行った。ヘキサン留去後に得られた褐色個体に熱エタノールを加え、目的物を抽出し、化合物 11 を 49.2 g 得た。

【0235】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta(\text{ppm})) : 0.879(\text{t}, 6\text{H}), 1.253(\text{m}, 52\text{H}), 1.746(\text{m}, 4\text{H}), 6.960(\text{d}, 1\text{H}), 7.266(\text{d}, 1\text{H})$

【0236】

合成例 7

(化合物 12 の合成)



ナス型フラスコに、化合物 11 を 17.8 g (33.3 mmol)、エタノールを 150 mL、及び、濃硫酸を 2 mL 加え、50℃ で 2 時間攪拌し、液体クロマトグラフィーにより原料の消失を確認した。次に、反応液に水及びクロロホルムを加え、有機層を抽出した。クロロホルムを留去した後、得られた粗生成物を展開溶媒にヘキサンを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 12 を 13.8 g 得た。

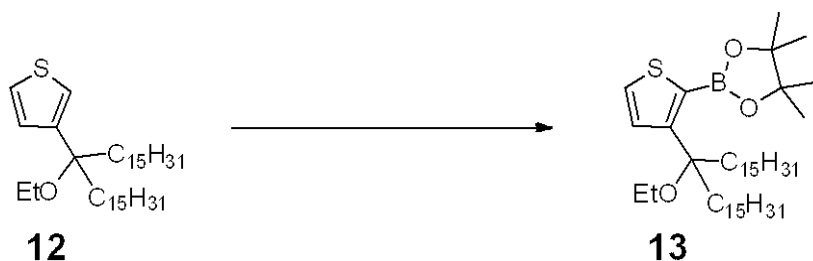
【0237】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta(\text{ppm})) : 0.884(\text{t}, 6\text{H}), 1.130(\text{t}, 3\text{H}), 1.235(\text{m}, 52\text{H}), 1.774(\text{m}, 4\text{H}), 3.150(\text{q}, 2\text{H}), 7.051(\text{m}, 2\text{H}), 7.242(\text{d}, 1\text{H})$

【0238】

合成例 8

(化合物 13 の合成)



四つ口フラスコに、化合物 12 を 5.63 g (10.0 mmol)、ジエチルエーテルを 100 mL 加え、得られた反応液に室温 (25℃) で 30 分間アルゴンを導入し、バブリングを行った。反応液を -50℃ まで冷却後、2.6 mol/L の *n*-ブチルリチウムを含むテトラヒドロフラン溶液を 4.0 mL 加え、1 時間攪拌を行った。続いて、2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランを 1.95 g (10.50 mmol) 加え、室温まで昇温後、2 時間攪拌を行った。次に、反応液に水を加え、さらにヘキサンを加えて有機層の抽出を行った。ヘキサン留去後に得られた褐色オイルを、熱メタノールを用いて洗浄し、化合物 13 を 6.48 g 得た。

【0239】

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)) : 0.879(t, 6H), 1.204(t, 3H), 1.252(m, 52H), 1.335(s, 12H), 1.989(m, 4H), 3.224(q, 2H), 7.264(d, 1H), 7.422(d, 1H)

【0240】

合成例 9

(化合物 15 の合成)



四つ口フラスコに、化合物 14 を 5.00 g (20.74 mmol)、トリエチルアミンを 150 mL、及び、塩化メチレンを 500 mL 加え、得られた反応液に 40℃ で 30 分間アルゴンガスを導入し、バブリングを行った。反応液に塩化チオニルを 5.00 g (42.03 mmol) 加えた後、加熱還流を 1 時間行った。加熱還流後、液体クロマトグラフィーにより、原料の消失を確認した。次に、反応液中の溶媒を留去し、得られた固体に水を加え、30 分間攪拌洗浄を行い、水を濾過して粗結晶を得た。メタノールを用いて粗結晶の再結晶を行い、化合物 15 を 3.30 g 得た。

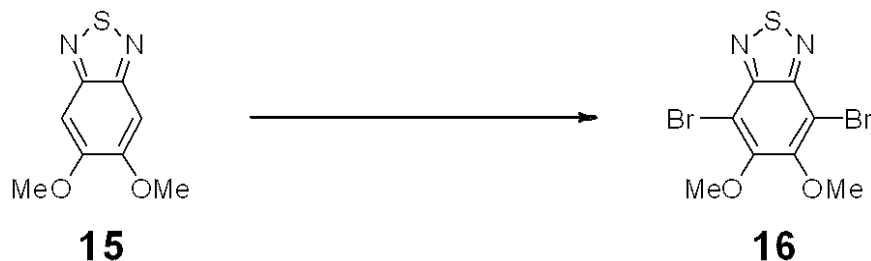
【0241】

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)) : 4.024(s, 6H), 7.202(s, 2H)

【0242】

合成例 10

(化合物 16 の合成)



10

20

30

40

50

四つ口フラスコに、化合物 15 を 3.30 g (16.82 mmol)、酢酸を 20 mL、及び、クロロホルムを 100 mL 加え、得られた反応液に室温 (25℃) で 30 分間アルゴンガスを導入し、バブリングを行った。続いて、反応液に臭素を 3.5 mL (67.97 mmol) 加え、室温で 24 時間反応させた。反応後、液体クロマトグラフィーにより、原料の消失を確認した。その後、反応液にチオ硫酸ナトリウム水溶液を入れ、クロロホルムを用いた抽出作業を行うことで、粗結晶を得た。展開溶媒にヘキサンとクロロホルムとを、ヘキサンの容積に対するクロロホルムの容積比が 1 となるよう混合した混合溶液をもちいたカラムクロマトグラフィーを行い、粗結晶を得た。その後、メタノールを用いた再結晶を行い、化合物 16 を 4.44 g 得た。

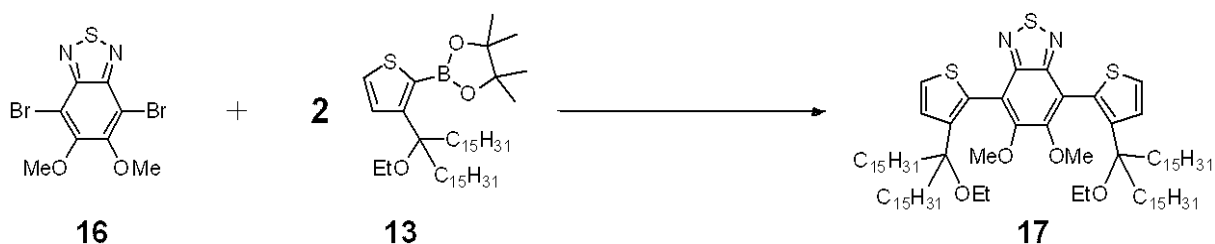
【0243】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta (\text{ppm}))$  : 4.051(s, 6H)

【0244】

合成例 11

(化合物 17 の合成)



四つ口フラスコに、化合物 16 を 354 mg (1.00 mmol)、及び、テトラヒドロフランを 10 mL 加え、得られた反応液に室温 (25℃) で 30 分間アルゴンガスを導入し、バブリングを行った。その後、反応液にトリス (ジベンジリデンアセトン) パラジウムを 36.6 mg (0.04 mmol)、[トリ (ターシャリーブチル) ホスホニウム] テトラフルオロボレート を 46.4 mg (0.16 mmol)、及び、2 mol/L のリン酸カリウム水溶液を 2.5 g 加えた。反応液を 80℃ で攪拌しながら、1.38 g の化合物 13 (2.00 mmol) を 5 mL のテトラヒドロフランに溶かした溶液を入れ、攪拌した。2 時間後、液体クロマトグラフィーにより原料の消失を確認した。次に、反応液に水及びヘキサンを加え、有機層を抽出した。ヘキサンを留去した後、得られた粗生成物を展開溶媒にヘキサンとクロロホルムとを、クロロホルムの容積に対するヘキサンの容積比が 4 となるよう混合した混合溶媒を用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 17 を 687 mg 得た。

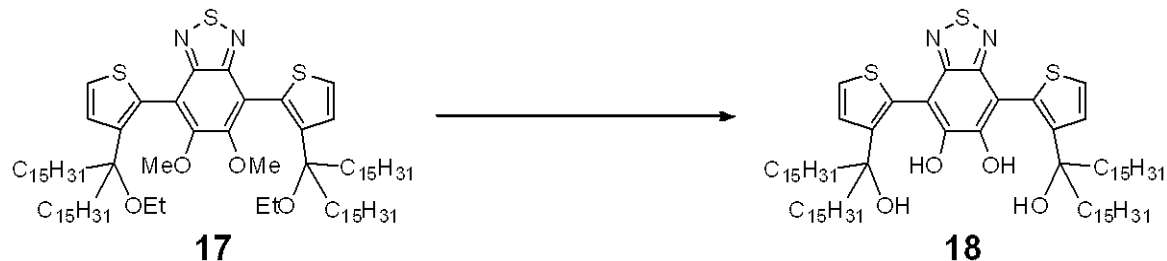
【0245】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta (\text{ppm}))$  : 0.731(t, 6H), 0.884(t, 12H), 1.250(m, 96H),  
1.750(m, 8H), 3.120(m, 8H), 3.843(s, 6H),  
7.154(d, 2H), 7.386(d, 2H)

【0246】

合成例 12

(化合物 18 の合成)



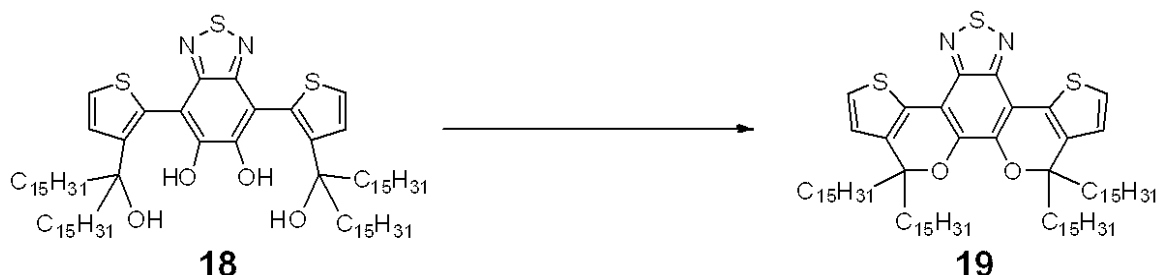
四つ口フラスコに、化合物 17 を 279 mg (0.211 mmol)、及び、塩化メチレンを 40 mL 加え、得られた反応液に室温 (25℃) で 30 分間アルゴンガスを導入し

、バブリングを行った。反応液に、 $1\text{ mol/L}$ の三臭化ホウ素を含む塩化メチレン溶液を $1.27\text{ mL}$  ( $1.27\text{ mmol}$ )入れ、室温で2時間攪拌した。その後、反応液に酢酸水溶液及びクロロホルムを加え、有機層を抽出した。有機層中のクロロホルムを留去し、化合物18を含む褐色オイルを $300\text{ mg}$ 得た。

【0247】

実施例3

(化合物19の合成)



ナス型フラスコに、合成例12で合成した化合物18を含む褐色オイルを $300\text{ mg}$ 、トルエンを $10\text{ mL}$ 、及び、パラトルエンスルホン酸を $1\text{ mg}$ 加え、 $60^\circ\text{C}$ で10時間攪拌した。次に、反応液に水及びクロロホルムを加え、有機層を抽出した。クロロホルムを留去した後、得られた粗生成物を展開溶媒にヘキサンを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物19を $52.1\text{ mg}$ 得た。

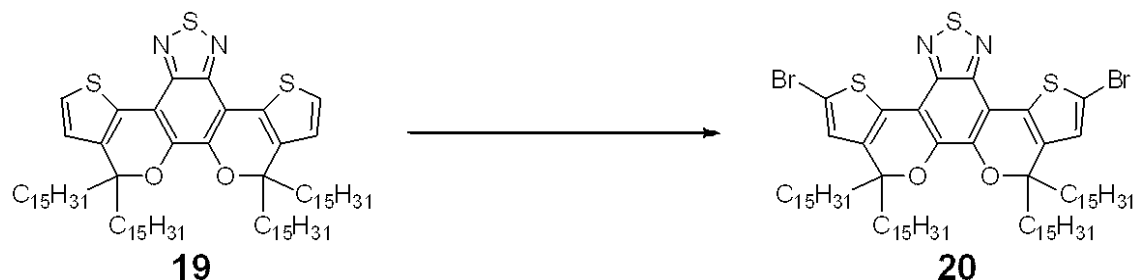
【0248】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta(\text{ppm}))$  :  $0.872(\text{t}, 12\text{H})$ ,  $1.208(\text{m}, 48\text{H})$ ,  $1.241(\text{m}, 48\text{H})$ ,  
 $1.414(\text{m}, 8\text{H})$ ,  $1.973(\text{m}, 8\text{H})$ ,  
 $6.826(\text{d}, 2\text{H})$ ,  $7.375(\text{d}, 2\text{H})$

【0249】

実施例4

(化合物20の合成)



四つ口フラスコに、化合物19を $52.1\text{ mg}$  ( $0.043\text{ mmol}$ )、テトラヒドロフランを $20\text{ mL}$ 加え、得られた反応液に室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) で30分間アルゴンガスを導入し、バブリングを行った。反応液を $0^\circ\text{C}$ まで冷却後、NBSを $16.8\text{ mg}$  ( $0.095\text{ mmol}$ )加え、室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) まで昇温した。3時間後に、液体クロマトグラフィーにより原料の消失を確認した。その後、反応液にチオ硫酸ナトリウム水溶液を加え、さらにヘキサンを加え、有機層の抽出を行った。その後、展開溶媒にヘキサンを用いたカラムで有機層の分離を行い、分離して得られた成分を乾燥させて溶媒を除去し、化合物20を $57.8\text{ mg}$ 得た。

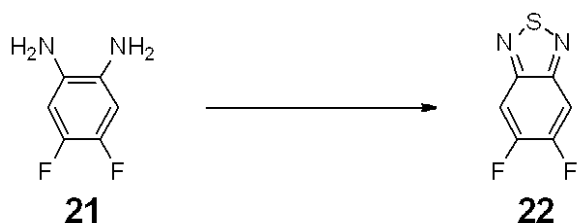
【0250】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta(\text{ppm}))$  :  $0.872(\text{t}, 12\text{H})$ ,  $1.213(\text{m}, 48\text{H})$ ,  $1.241(\text{m}, 48\text{H})$ ,  
 $1.417(\text{m}, 8\text{H})$ ,  $1.955(\text{m}, 8\text{H})$ ,  $6.775(\text{s}, 2\text{H})$

【0251】

合成例13

(化合物22の合成)



500 mL フラスコに、4,5-ジフルオロ-1,2-ジアミノベンゼン（化合物 21）（東京化成工業製）を 10.2 g（70.8 mmol）、ピリジンを 150 mL 入れて均一溶液とした。フラスコを 0℃ に冷却し、フラスコ内に塩化チオニル 16.0 g（134 mmol）を滴下した。滴下後、フラスコを 25℃ に温めて、6 時間反応を行った。その後、反応液に水 250 mL を加え、さらにクロロホルムを加えて反応生成物を含む有機層を抽出した。クロロホルム溶液である有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過した。濾液をエバポレーターで濃縮し、析出した固体を再結晶で精製した。再結晶の溶媒には、メタノールを用いた。精製後、化合物 22 を 10.5 g（61.0 mmol）得た。

【0252】

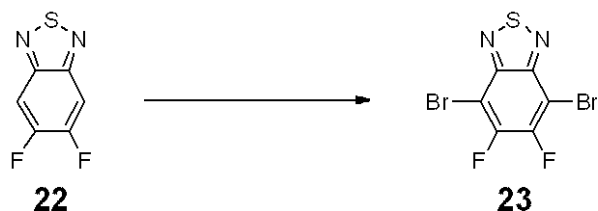
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta(\text{ppm})) : 7.75(\text{s}, 2\text{H})$

$^{19}\text{F-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta(\text{ppm})) : -128.3(\text{s}, 2\text{F})$

【0253】

合成例 14

（化合物 23 の合成）



100 mL フラスコに、化合物 22 を 2.00 g（11.6 mmol）、鉄粉を 0.20 g（3.58 mmol）入れ、フラスコを 90℃ に加熱した。このフラスコに、臭素 3.1 g（19.4 mmol）を 1 時間かけて滴下した。滴下後、反応液を 90℃ で 38 時間攪拌した。その後、フラスコを室温（25℃）まで冷却し、クロロホルム 100 mL を入れて希釈した。得られた溶液を、5 wt % の亜硫酸ナトリウム水溶液 300 mL に注ぎ込み、1 時間攪拌した。得られた混合液の有機層を分液ロートで分離し、水層をクロロホルムで 3 回抽出した。得られた抽出液を有機層に混合し、混合した溶液を硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過後、濾液をエバポレーターで濃縮し、溶媒を留去した。得られた黄色の固体を、55℃ に熱したメタノール 90 mL に溶解させ、その後、25℃ まで冷却した。析出した結晶を濾過して回収し、その後、室温（25℃）で減圧乾燥して化合物 23 を 1.50 g 得た。

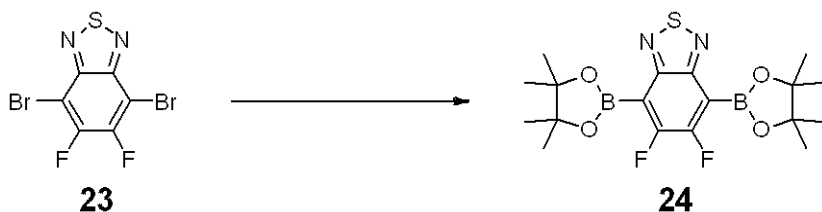
【0254】

$^{19}\text{F-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta(\text{ppm})) : -118.9(\text{s}, 2\text{F})$

【0255】

合成例 15

（化合物 24 の合成）



10

20

30

40

50

四つ口フラスコに、化合物 23 を 12.30 g (37.28 mmol)、ビス(ピナコラート)ジボロンを 23.67 g (93.20 mmol)、酢酸カリウムを 9.15 g (93.20 mmol)、及び、ジオキサンを 500 mL 加え、得られた反応液に室温(25℃)で 30 分間アルゴンガスを導入し、バブリングを行った。反応液にジフェニルホスフィノフェロセンパラジウムジクロリドを 1.52 g (1.86 mmol)、ジフェニルホスフィノフェロセンを 1.03 mg (1.86 mmol) 加えた後、加熱還流を 60 時間行った。還流後、液体クロマトグラフィーにより原料の消失を確認した。反応液をセライト濾過して不溶物を分離した後、濾液を乾燥させて溶媒を除去し、褐色固体を得た。得られた褐色固体に、熱ヘキサン 200 mL を加えて濾過し、濾液を乾燥させて溶媒を除去して粗結晶を得た。続いて、粗結晶をヘキサンで再結晶した。再結晶を 2 回行い、化合物 24 を 3.12 g 得た。

10

【0256】

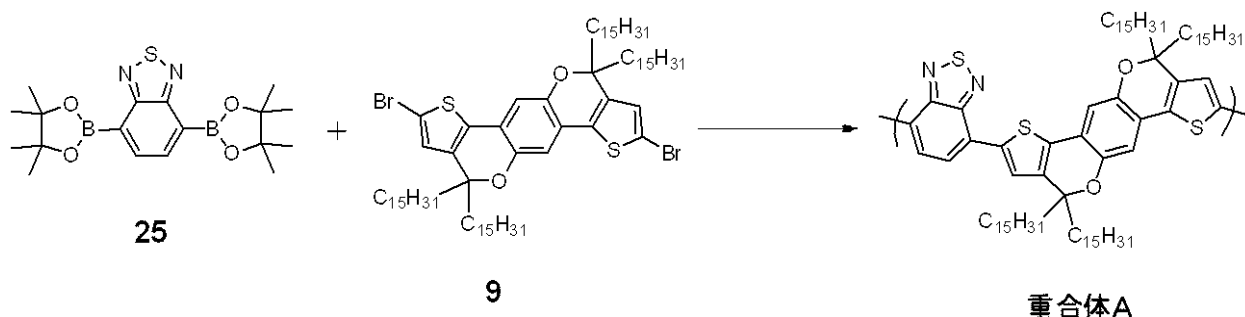
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta(\text{ppm})) : 1.45(\text{s}, 24\text{H})$

$^{19}\text{F-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta(\text{ppm})) : -117(\text{s}, 2\text{F})$

【0257】

実施例 5

(重合体 A の合成)



20

四つ口フラスコに、化合物 9 を 45.4 mg (0.035 mmol)、及び、テトラヒドロフランを 5 mL 加え、得られた反応液に室温(25℃)で 30 分間アルゴンガスを導入し、バブリングを行った。その後、反応液にトリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウムを 0.64 mg (0.0007 mmol)、[トリ(ターシャリーブチル)ホスホニウム]テトラフルオロボレート 0.81 mg (0.0028 mmol)、2 mol/L のリン酸カリウム水溶液を 0.2 g (0.4 mmol) 加えた。反応液をオイルバスの温度が 80℃ の条件で攪拌しながら、13.6 mg の化合物 25 (0.035 mmol) を 2 mL のテトラヒドロフランに溶解させて得られた溶液を 10 分かけて滴下し、30 分間攪拌した。その後、反応液にフェニルホウ酸を 3.5 mg (0.029 mmol) 加え、さらに 1 時間攪拌した後、反応を停止した。なお、反応はアルゴン雰囲気下で行った。

30

その後、反応液にジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを 1.0 g 及び純水を 9.0 mL 加え、3 時間還流しながら攪拌を行った。反応液中の水層を除去後、有機層を水 10 mL で 2 回、3 重量(wt)%の酢酸水溶液 10 mL で 2 回、さらに水 10 mL で 2 回洗浄し、メタノールに注いでポリマーを析出させた。ポリマーを濾過後、乾燥し、得られたポリマーをトルエンに溶解させた。トルエン溶液をアルミナ/シリカゲルカラムに通し、得られた溶液をメタノールに注いでポリマーを析出させた。ポリマーを濾過後、乾燥させ、重合体 A を 25 mg 得た。

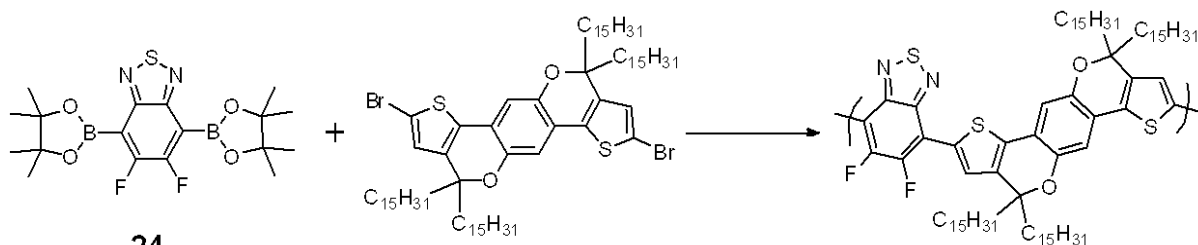
40

GPC で測定した重合体 A の分子量(ポリスチレン換算)は、重量平均分子量(Mw)が 96,000 であり、数平均分子量(Mn)が 32,000 であった。重合体 A の吸収端波長は 780 nm であった。

【0258】

実施例 6

(重合体 B の合成)



24

9

## 重合体B

四つ口フラスコに、化合物 9 を 48.7 mg (0.038 mmol)、及び、塩化メチレンを 5.3 mL 加え、得られた反応液に室温 (25℃) で 30 分間アルゴンガスを導入し、バブリングを行った。その後、反応液にトリス (ジベンジリデンアセトン) パラジウムを 1.37 mg (0.0015 mmol)、[トリ (ターシャリーブチル) ホスホニウム] テトラフルオロボレート を 1.74 mg (0.006 mmol)、2 mol/L のリン酸カリウム水溶液を 0.2 g (0.4 mmol) 加えた。反応液をオイルバスの温度が 40℃ の条件で攪拌しながら、15.9 mg の化合物 24 (0.038 mmol) を 2.3 mL の塩化メチレンに溶解させて得られた溶液を 10 分かけて滴下し、30 分間攪拌した。その後、反応液にフェニルホウ酸を 3.8 mg (0.031 mmol) 加え、さらに 1 時間攪拌した後、反応を停止した。なお、反応はアルゴン雰囲気下で行った。

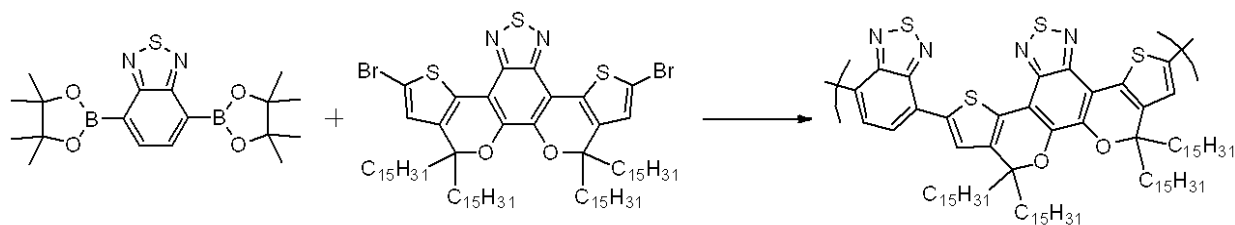
その後、反応液にジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを 1.0 g 及び純水を 9.0 mL 加え、3 時間還流しながら攪拌を行った。反応液中の水層を除去後、有機層を水 10 mL で 2 回、3 重量 (wt) % の酢酸水溶液 10 mL で 2 回、さらに水 10 mL で 2 回洗浄し、メタノールに注いでポリマーを析出させた。ポリマーを濾過後、乾燥さえ、得られたポリマーをトルエンに溶解させた。トルエン溶液をアルミナ/シリカゲルカラムに通し、得られた溶液をメタノールに注いでポリマーを析出させた。ポリマーを濾過後、乾燥させ、重合体 B を 13 mg 得た。

GPC で測定した重合体 B の分子量 (ポリスチレン換算) は、重量平均分子量 (Mw) が 35,000 であり、数平均分子量 (Mn) が 16,000 であった。重合体 B の吸収端波長は 770 nm であった。

## 【0259】

## 実施例 7

(重合体 C の合成)



25

20

## 重合体C

四つ口フラスコに、化合物 20 を 57.6 mg (0.043 mmol)、及び、テトラヒドロフランを 3 mL 加え、得られた反応液に室温 (25℃) で 30 分間アルゴンガスを導入し、バブリングを行った。その後、反応液にトリス (ジベンジリデンアセトン) パラジウムを 1.95 mg (0.0021 mmol)、[トリ (ターシャリーブチル) ホスホニウム] テトラフルオロボレート を 2.47 mg (0.0085 mmol)、2 mol/L のリン酸カリウム水溶液を 0.2 g (0.4 mmol) 加えた。反応液をオイルバスの温度が 80℃ の条件で攪拌しながら、16.5 mg の化合物 25 (アルドリッチ社製) (0.043 mmol) を 2 mL のテトラヒドロフランに溶解させて得られた溶液を 10 分かけて滴下し、30 分間攪拌した。その後、反応液にフェニルホウ酸を 4.3 mg (0.029 mmol) 加え、さらに 1 時間攪拌した後、反応を停止した。なお、反応はアルゴ

ン雰囲気下で行った。

その後、反応液にジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを1.0 g 及び純水を9.0 mL 加え、3 時間還流しながら攪拌を行った。反応液中の水層を除去後、有機層を水10 mL で2 回、3 重量 (wt) % の酢酸水溶液10 mL で2 回、さらに水10 mL で2 回洗浄し、メタノールに注いでポリマーを析出させた。ポリマーを濾過後、乾燥させ、得られたポリマーをトルエンに溶解させた。トルエン溶液をアルミナ／シリカゲルカラムに通し、得られた溶液をメタノールに注いでポリマーを析出させた。ポリマーを濾過後、乾燥させ、重合体Cを37 mg 得た。

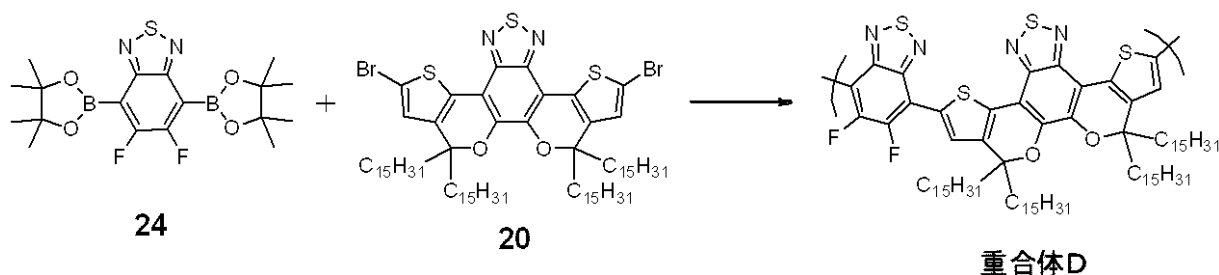
GPCで測定した重合体Cの分子量 (ポリスチレン換算) は、重量平均分子量 (Mw) が167,000 であり、数平均分子量 (Mn) が51,000 であった。重合体Cの吸収端波長は820 nm であった。

10

#### 【0260】

#### 実施例 8

(重合体Dの合成)



20

四つ口フラスコに、化合物20を54.2 mg (0.040 mmol)、及び、塩化メチレンを2.8 mL 加え、得られた反応液に室温 (25℃) で30 分間アルゴンガスを導入し、バブリングを行った。その後、反応液にトリス (ジベンジリデンアセトン) パラジウムを1.83 mg (0.002 mmol)、[トリ (ターシャリーブチル) ホスホニウム] テトラフルオロボレート2.32 mg (0.008 mmol)、2 mol/L のリン酸カリウム水溶液を0.2 g (0.4 mmol) 加えた。反応液をオイルバスの温度が40℃の条件で攪拌しながら、17.0 mg の化合物24 (0.040 mmol) を1.2 mL の塩化メチレンに溶解させて得られた溶液を10 分かけて滴下し、30 分間攪拌した。その後、反応液にフェニルホウ酸を4.0 mg (0.033 mmol) 加え、さらに1 時間攪拌した後、反応を停止した。なお、反応はアルゴン雰囲気下で行った。

30

その後、反応液にジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを1.0 g 及び純水を9.0 mL 加え、3 時間還流しながら攪拌を行った。反応液中の水層を除去後、有機層を水10 mL で2 回、3 重量 (wt) % の酢酸水溶液10 mL で2 回、さらに水10 mL で2 回洗浄し、メタノールに注いでポリマーを析出させた。ポリマーを濾過後、乾燥させ、得られたポリマーをトルエンに溶解させた。トルエン溶液をアルミナ／シリカゲルカラムに通し、得られた溶液をメタノールに注いでポリマーを析出させた。ポリマーを濾過後、乾燥させ、重合体Dを20 mg 得た。

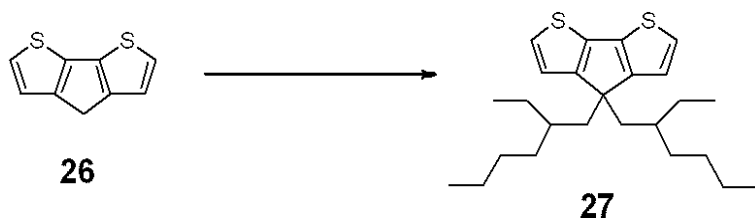
GPCで測定した重合体Dの分子量 (ポリスチレン換算) は、重量平均分子量 (Mw) が42,000 であり、数平均分子量 (Mn) が20,000 であった。重合体Dの吸収端波長は800 nm であった。

40

#### 【0261】

#### 合成例 16

(化合物27の合成)



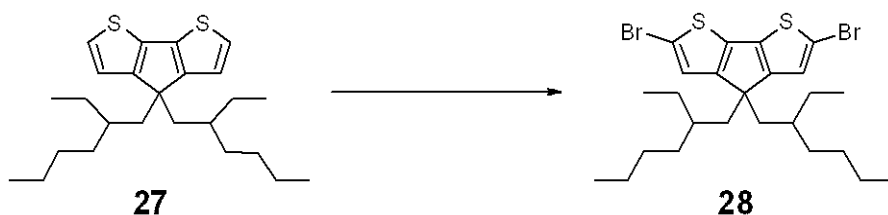
フラスコ内の気体をアルゴンで置換した200 mLフラスコに、化合物26を1.78 g (10.0 mmol)、2-エチルヘキシルブロミドを5.83 g (25.0 mmol)、ヨウ化カリウムを41.5 mg (0.25 mmol)、水酸化カリウムを1.68 g (30.0 mmol)入れ、ジメチルスルホキシド35 mLに溶解させて、室温(25℃)で24時間攪拌した。反応後、水100 mLを加え、ヘキサンで生成物を抽出し、ヘキサンを展開溶媒に用いたシリカゲルカラムで精製を行い、化合物27を2.61 g得た。

10

## 【0262】

合成例17

(化合物28の合成)



20

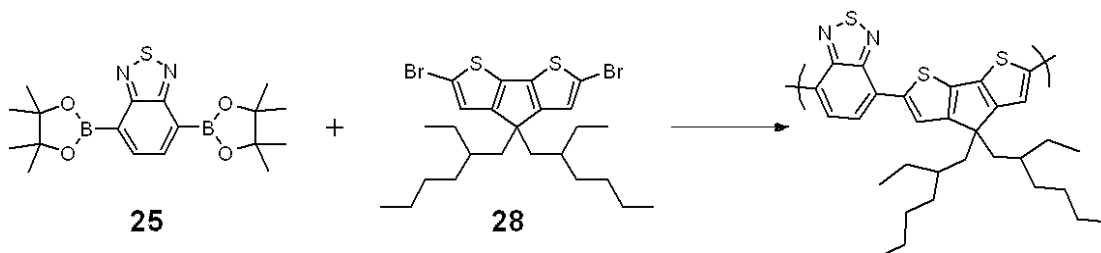
フラスコ内の気体をアルゴンで置換した200 mLフラスコに、化合物27を1.31 g (3.25 mmol)、及び、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を25 mL加えた。その後、フラスコを0℃に冷却して、N-ブロモスクシンイミド(NBS)を1.21 g加え、12時間攪拌した。反応液中に水100 mLを入れて反応を停止し、エーテルで生成物を抽出した。展開溶媒にヘキサンを用いたシリカゲルカラムで生成物の精製を行い、化合物28を1.70 g得た。

## 【0263】

合成例18

(重合体Eの合成)

30

**重合体E**

フラスコ内の気体をアルゴンで置換した200 mLフラスコに、化合物28を561 mg (1.00 mmol)、化合物25(4,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole)(アルドリッチ社製)を388.1 mg (1.00 mmol)、メチルトリアルキルアンモニウムクロリド(商品名Aliquat 336(登録商標)、アルドリッチ社製)を202 mg加え、トルエン20 mLに溶解させた。得られたトルエン溶液にアルゴンガスを導入し、30分バブリングした。その後、反応液に酢酸パラジウムを2.25 mg、トリス(2-メトキシフェニル)ホスフィン(Tris(2-methoxyphenyl)phosphine)を12.3 mg、16.7 wt%の炭酸ナトリウム水溶液を6.5 mL加え、100℃で5時間攪拌を行った。その後、反応液にフェニルホウ酸を50 mg加え、さらに70℃で2時間反応させた。その後、反応液にジエチル

40

50

ジチオカルバミン酸ナトリウム 2 g と水 20 mL を加え、2 時間還流下で攪拌を行った。反応液中の水層を除去後、有機層を水 20 mL で 2 回、3 wt % の酢酸水溶液 20 mL で 2 回、さらに水 20 mL で 2 回洗浄し、メタノールに注いでポリマーを析出させた。ポリマーを濾過後、乾燥させ、得られたポリマーを  $\alpha$ -ジクロロベンゼン 30 mL に溶解させた。 $\alpha$ -ジクロロベンゼン溶液をアルミナ／シリカゲルカラムに通し、得られた溶液をメタノールに注いでポリマーを析出させた。ポリマーを濾過後、乾燥させ、重合体 E を 280 mg 得た。GPC で測定した重合体 E の分子量（ポリスチレン換算）は  $M_w$  が 30,000、 $M_n$  が 14,000 であった。

#### 【0264】

##### 実施例 9

（有機トランジスタの作製）

厚さ 300 nm の熱酸化膜を有する高濃度にドーピングされた n 型シリコン基板をアセトン中で 10 分間超音波洗浄した後、オゾン UV を 20 分間照射した。その後、 $\beta$ -フェニルトリクロロシランをシリンジで採取し、トルエン 10 mL に対して  $\beta$ -フェニルトリクロロシランを 5 滴の割合でトルエンに  $\beta$ -フェニルトリクロロシランを滴下し、希釈した  $\beta$ -フェニルトリクロロシランのトルエン溶液を作製した。該トルエン溶液を熱酸化膜上にスピコートし、熱酸化膜の表面をシラン処理した。

次に重合体 A を、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンに溶解させ、重合体 A の濃度が 0.5 重量 % の溶液を調製し、該溶液をメンブランフィルターで濾過して塗布液を作製した。該塗布液を、上記表面処理した基板上にスピコート法により塗布し、重合体 A の塗布膜を形成した。該塗布膜の厚みは約 30 nm であった。さらに該塗布膜を窒素雰囲気中で 170 °C にて 30 分熱処理することにより、重合体 A の有機半導体薄膜を形成した。

更に、メタルマスクを用いた真空蒸着法により、有機半導体薄膜上に、有機半導体薄膜側から三酸化モリブデン及び金の積層構造を有するソース電極及びドレイン電極を作製することにより、有機トランジスタを製造した。

#### 【0265】

##### 実施例 10

（有機トランジスタの評価）

有機トランジスタの電気特性を、半導体パラメータ 4200（KEITHLEY 社製）を用いて測定した。その結果、ドレイン電圧（ $V_d$ ）に対するドレイン電流（ $I_d$ ）の変化曲線は、良好であり、ゲート電極に印加する負のゲート電圧を増加させると、負のドレイン電流も増加することから、有機トランジスタは、p 型の有機トランジスタであることを確認することができた。有機トランジスタにおけるキャリアの電界効果移動度  $\mu$  は、有機トランジスタの電気特性の飽和領域におけるドレイン電流  $I_d$  を表す下記式（a）を用いて算出した。

$$I_d = (W/2L) \mu C_i (V_g - V_t)^2 \cdots (a)$$

（式中、L は有機トランジスタのチャネル長、W は有機トランジスタのチャネル幅、 $C_i$  はゲート絶縁膜の単位面積当たりの容量、 $V_g$  はゲート電圧、 $V_t$  はゲート電圧のしきい値電圧を表す。）

その結果、キャリアの電界効果移動度（キャリア移動度）は  $7.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であり、オン／オフ電流比は  $10^5$  であった。結果を表 1 に示す。

#### 【0266】

##### 実施例 11

重合体 A にかえて重合体 B を用いた以外は、実施例 9 と同様の方法で有機トランジスタ素子を作製し、実施例 10 と同様の方法でトランジスタ特性を評価した。キャリア移動度は  $7.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であり、オン／オフ電流比は  $10^4$  であった。結果を表 1 に示す。

#### 【0267】

##### 実施例 12

重合体 A にかえて重合体 C を用いた以外は、実施例 9 と同様の方法で有機トランジスタ

素子を作製し、実施例 10 と同様の方法でトランジスタ特性を評価した。キャリア移動度は  $2.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であり、オン／オフ電流比は  $10^5$  であった。結果を表 1 に示す。

#### 【0268】

##### 実施例 13

重合体 A にかえて重合体 D を用いた以外は、実施例 9 と同様の方法で有機トランジスタ素子を作製し、実施例 10 と同様の方法でトランジスタ特性を評価した。キャリア移動度は  $5.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であり、オン／オフ電流比は  $10^4$  であった。結果を表 1 に示す。

#### 【0269】

表 1 有機トランジスタ素子評価結果

|        |       | キャリア移動度<br>( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) | オン／オフ比 |
|--------|-------|----------------------------------------|--------|
| 実施例 10 | 重合体 A | $7.5 \times 10^{-3}$                   | $10^5$ |
| 実施例 11 | 重合体 B | $7.0 \times 10^{-4}$                   | $10^4$ |
| 実施例 12 | 重合体 C | $2.1 \times 10^{-3}$                   | $10^5$ |
| 実施例 13 | 重合体 D | $5.0 \times 10^{-4}$                   | $10^4$ |

#### 【0270】

##### 実施例 14

(インク及び有機薄膜太陽電池の作製、評価)

スパッタ法により  $150 \text{ nm}$  の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板を、オゾン UV 処理して表面処理を行った。次に、重合体 A 及びフラーレン C60PCBM (フェニル C61-酪酸メチルエステル) (phenyl C61-butyric acid methyl ester、フロンティアカーボン社製) を、重合体 A の重量に対する C60PCBM の重量の比が 3 となるようにオルトジクロロベンゼンに溶解させ、インクを製造した。インクの重量に対して、重合体 A の重量と C60PCBM の重量の合計は  $2.0$  重量% であった。該インクをスピコートによりガラス基板上に塗布し、重合体 A を含む有機膜を作製した。膜厚は約  $100 \text{ nm}$  であった。このようにして作製した有機膜の光吸収端波長は  $780 \text{ nm}$  であった。その後、有機膜上に真空蒸着機によりフッ化リチウムを厚さ  $2 \text{ nm}$  で蒸着し、次いで Al を厚さ  $100 \text{ nm}$  で蒸着し、有機薄膜太陽電池を製造した。得られた有機薄膜太陽電池の形状は、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  の正方形であった。得られた有機薄膜太陽電池にソーラシミュレーター (分光計器製、商品名 OTENTO-SUN I I : AM1.5G フィルター、放射照度  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) を用いて一定の光を照射し、発生する電流と電圧を測定して光電変換効率、短絡電流密度、開放電圧、フィルファクターを求めた。Jsc (短絡電流密度) は  $2.64 \text{ mA}/\text{cm}^2$  であり、Voc (開放端電圧) は  $0.81 \text{ V}$  であり、ff (フィルファクター (曲線因子)) は  $0.55$  であり、光電変換効率 ( $\eta$ ) は  $1.24\%$  であった。結果を表 2 に表す。

#### 【0271】

##### 実施例 15

重合体 A にかえて重合体 C を用いた以外は、実施例 14 と同様の方法でインク及び有機薄膜太陽電池を作製し、評価した。Jsc (短絡電流密度) は  $2.65 \text{ mA}/\text{cm}^2$  であり、Voc (開放端電圧) は  $0.79 \text{ V}$  であり、ff (フィルファクター (曲線因子)) は  $0.59$  であり、光電変換効率 ( $\eta$ ) は  $1.22\%$  であった。結果を表 2 に表す。

#### 【0272】

##### 実施例 16

重合体 A にかえて重合体 D を用いた以外は、実施例 14 と同様の方法でインク及び有機薄膜太陽電池を作製し、評価した。Jsc (短絡電流密度) は  $2.67 \text{ mA}/\text{cm}^2$  であり、Voc (開放端電圧) は  $0.91 \text{ V}$  であり、ff (フィルファクター (曲線因子)) は  $0.64$  であり、光電変換効率 ( $\eta$ ) は  $1.57\%$  であった。結果を表 2 に表す。

## 【0273】

## 比較例 1

重合体 A にかえて重合体 E を用いた以外は、実施例 14 と同様の方法でインク及び有機薄膜太陽電池を作製し、評価した。J s c（短絡電流密度）は  $4.61 \text{ mA/cm}^2$  であり、V o c（開放端電圧）は 0.60 V であり、f f（フィルファクター（曲線因子））は 0.33 であり、光電変換効率（ $\eta$ ）は 0.91 % であった。結果を表 2 に表す。

## 【0274】

表 2 光電変換素子評価結果

|        |       | 短絡電流密度<br>( $\text{mA/cm}^2$ ) | 開放端電圧<br>(V) | 曲線因子 | 光電変換効<br>率 (%) |
|--------|-------|--------------------------------|--------------|------|----------------|
| 実施例 14 | 重合体 A | 2.64                           | 0.81         | 0.55 | 1.24           |
| 実施例 15 | 重合体 C | 2.65                           | 0.79         | 0.59 | 1.22           |
| 実施例 16 | 重合体 D | 2.67                           | 0.91         | 0.64 | 1.57           |
| 比較例 1  | 重合体 E | 4.61                           | 0.60         | 0.33 | 0.91           |

---

フロントページの続き

|                                |  |               |             |
|--------------------------------|--|---------------|-------------|
| (51)Int.Cl.                    |  | F I           | テーマコード (参考) |
| <i>C 0 8 L</i> 65/00 (2006.01) |  | C 0 8 L 65/00 |             |
| <i>C 0 8 K</i> 3/04 (2006.01)  |  | C 0 8 K 3/04  |             |

F ターム(参考) 5F110 CC07 CC09 DD05 EE08 FF02 FF36 GG05 GG06 GG42 GG58  
HK01 HK32  
5F151 AA11 CB13 CB14 FA04 FA06 GA03