

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 7 月 5 日(05.07.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/090971 A1

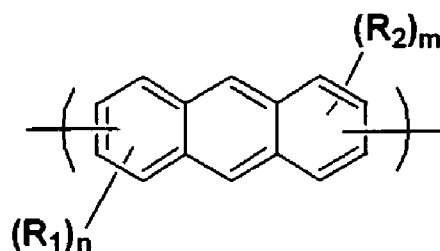
- (51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
C08G 61/00 (2006.01) *H01L 31/10* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/080138
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 20 日(20.12.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-289606 2010 年 12 月 27 日(27.12.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大家 健一郎(OHYA, Kenichiro) [JP/JP]; 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 大西敏博(OHNISHI, Toshihiro) [JP/JP]; 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号住友化学株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番
- 3 3 号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND COMPOSITION USED IN SAME

(54) 発明の名称: 光電変換素子及びそれに用いられる組成物



(I)

(57) Abstract: This photoelectric conversion element, which has a pair of electrodes and an active layer provided between the electrodes, and which, in the active layer, contains a polymer containing a repeat unit represented by formula (I) (in the formula: R₁ and R₂ are the same or different and represent a substituent group; n and m are the same or different and represent an integer from 0 to 3; R₁, when there is a plurality of same, may be the same or different; and R₂, when there is a plurality of same, may be the same or different), has excellent characteristics.

(57) 要約: 一对の電極と、該電極間に設けられた活性層とを有し、該活性層に式 (I) (式中。R₁ 及び R₂ は、同一又は相異なり、置換基を表す。n 及び m は、同一又は相異なり、0 ~ 3 の整数を表す。R₁ が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。R₂ が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。) で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を含有する光電変換素子は、高い特性を有する。



WO 2012/090971 A1

明細書

発明の名称

光電変換素子及びそれに用いられる組成物

5

技術分野

本発明は、光電変換素子及びそれに用いられる組成物に関する。

背景技術

10 π 共役高分子化合物は、可視光の領域の光の吸収すること、及び、その導電特性が注目されており、光電変換素子への適用が検討されている。

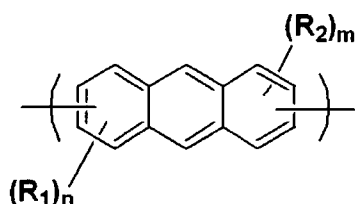
近年、 π 共役高分子化合物を含む有機層を有する素子は、シリコン系半導体等の無機素子の製造に必要な高温プロセス及び真空プロセスを省くことができ、製造におけるエネルギーを低減できる。また、 π 共役高分子化合物を含む有機層を有する素子は、柔軟性を有するフィルム状の素子とすることが可能であり、
15 次世代の素子として注目されている。

π 共役高分子化合物を含む有機層を有する素子としては、例えば、ポリ（3-ヘキシルチオフェン）を含む有機層を有する光電変換素子が提案されている（Polymer Reviews, 48, 531-582（2008））。

20 しかしながら、上記光電変換素子の特性は十分ではなく、新規な光電変換素子が求められていた。

発明の概要

即ち、本発明は第一に、一対の電極と、該電極間に設けられた活性層とを有し、該活性層に式（I）
25

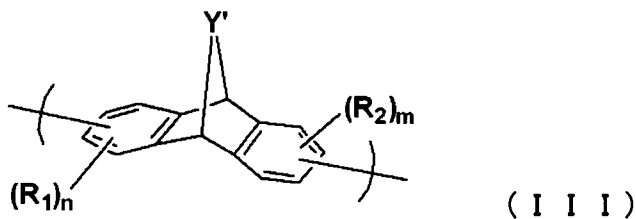


(式中、 R_1 及び R_2 は、同一又は相異なり、置換基を表す。 n 及び m は、同一又は相異なり、0～3の整数を表す。 R_1 が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。 R_2 が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。)

- 5 で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を含有する光電変換素子を提供する。

また、本発明は、式(Ⅰ)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物と、該高分子化合物とは異なる電子受容性化合物又は電子供与性の高分子化合物とを含む組成物を提供する。

- 10 さらに、本発明は、式(Ⅰ)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物が、重量平均分子量が10000以上の式(ⅠⅠⅠ)



- (式中、 Y' は2価の基を表す。 R_1 及び R_2 は、同一又は相異なり、置換基を表す。 n 及び m は、同一又は相異なり、0～3の整数を表す。 R_1 が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。 R_2 が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。)
- 15 で表される繰り返し単位を含む高分子化合物である組成物を提供する。

- 本発明は、一対の電極と、該電極間に設けられた活性層とを有する光電変換素子の製造方法であって、式(ⅠⅠⅠ)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を含有する層に、 Y' で表される2価の基を脱離する処理を行い、式(Ⅰ)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を含有する活性層を形成する工程を有する光電変換素子の製造方法をも提供する。
- 20

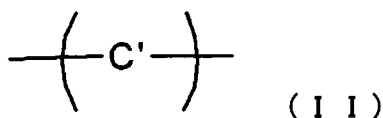
発明を実施するための態様

本発明の光電変換素子は、一对の電極と、該電極間に設けられた活性層とを有し、該活性層に式（I）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を含有する。

式（I）中、 R_1 及び R_2 は、同一又は相異なり、置換基を表す。該置換基は、炭素数 1 ～ 30 の基が好ましい。置換基の例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基などの炭素数 1 ～ 30 のアルコキシ基、チエニル基などのヘテロアリール基、フェニル基、ナフチル基などの炭素数 1 ～ 30 のアリール基が挙げられる。

n 及び m は、同一又は相異なり、0 ～ 3 の整数を表し、 n 及び m は、0 であることが好ましい。

式（I）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物が、さらに式（I I）



（式中、 C' は、置換されていてもよいアリーレン基、2 価の複素環基、2 価の芳香族アミン残基、アルケニレン基又はアルキニレン基を表す。ただし、 C' は式（I）で表される基とは異なる。）

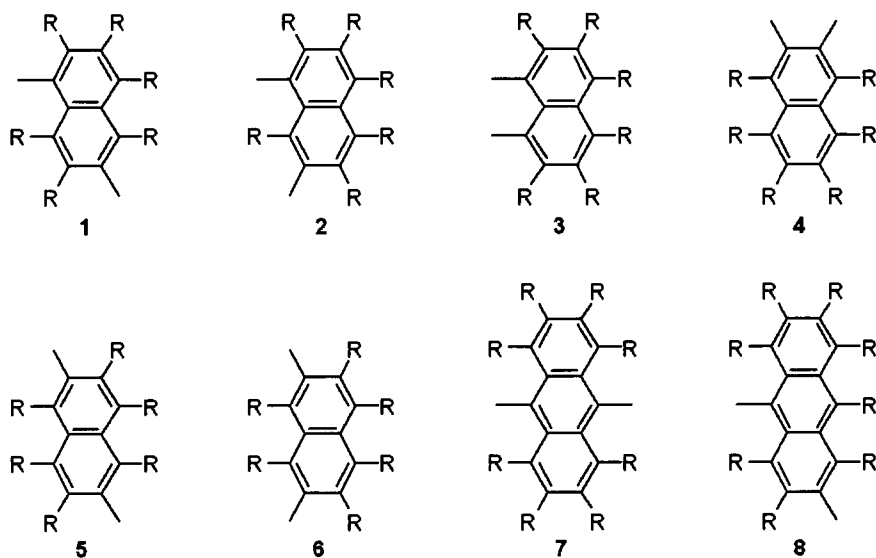
で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

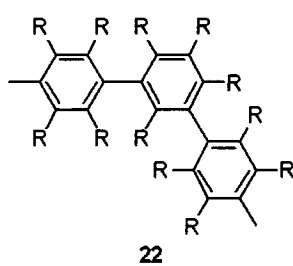
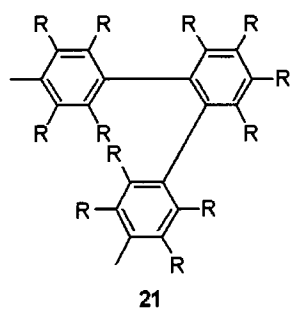
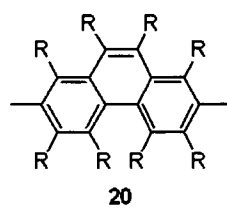
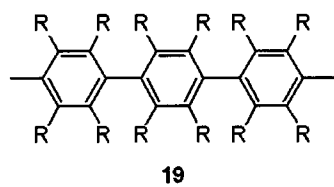
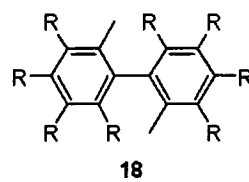
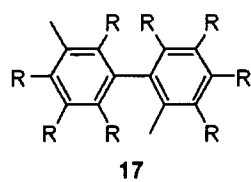
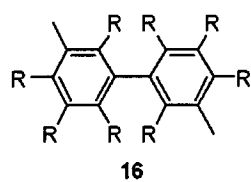
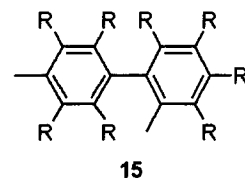
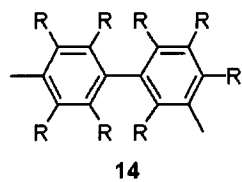
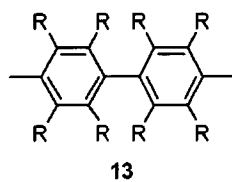
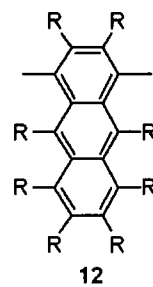
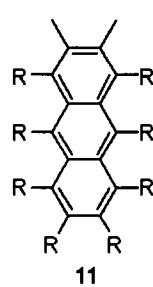
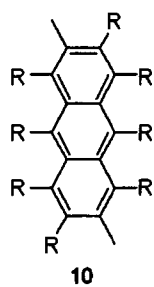
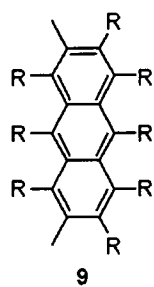
ここで、アリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子 2 個を除いた原子団である。アリーレン基に含まれる芳香環を構成する炭素数は、通常、6 ～ 60 であり、好ましくは 6 ～ 20 である。芳香族炭化水素としては、ベンゼン環を含む化合物、縮合環を含む化合物、独立したベンゼン環又は縮合環のうち 2 個以上の環が直接結合した構造を含む化合物又はビニレン等の基を介して結合した構造を含む化合物も含まれる。

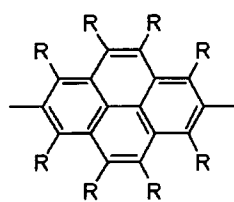
2 価の複素環基とは、複素環式化合物から水素原子 2 個を除いた残りの原子団をいう。2 価の複素環基に含まれる環を構成する炭素数は通常 3 ～ 60 である。

複素環式化合物とは、環式構造を持つ有機化合物のうち、環を構成する元素に炭素原子と酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子とを含む化合物をいう。2価の複素環基の中でも、ヘテロアリーレン基が好ましい。

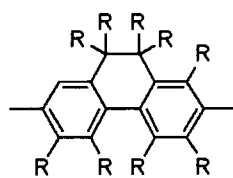
置換されていてもよいアリーレン基の例としては、式1～式41、式131～式135で表される基が挙げられ、2価の複素環基の例としては、式42～式130、式136～式138で表される基が挙げられる。



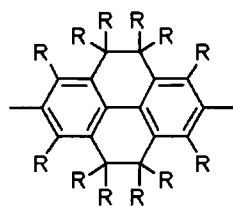




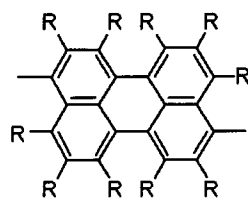
23



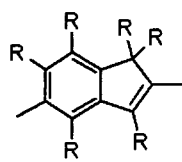
24



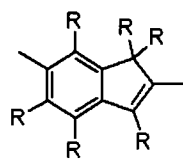
25



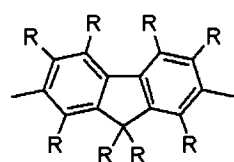
26



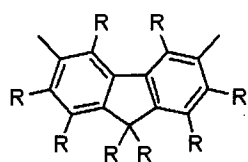
27



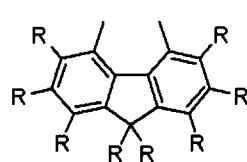
28



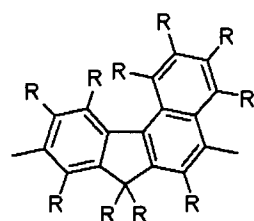
29



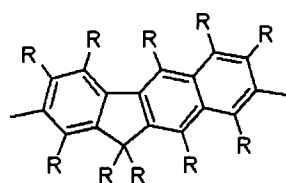
30



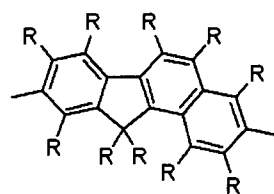
31



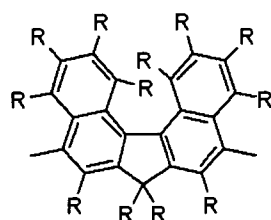
32



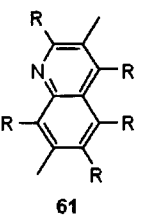
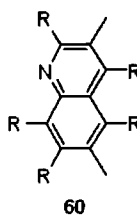
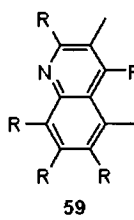
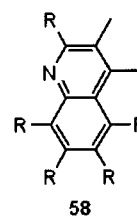
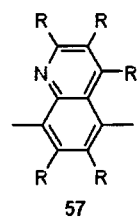
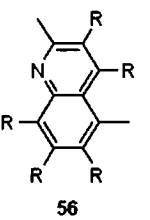
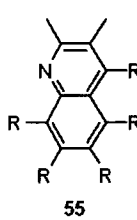
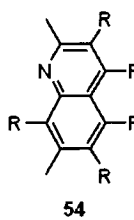
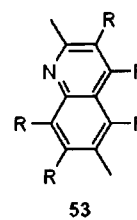
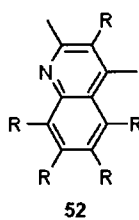
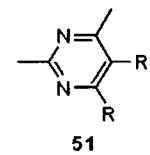
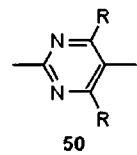
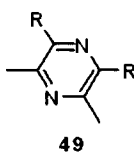
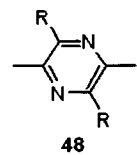
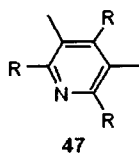
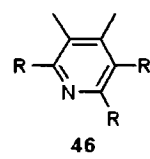
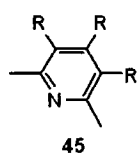
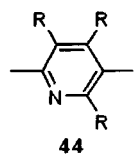
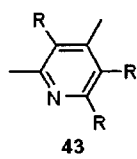
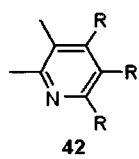
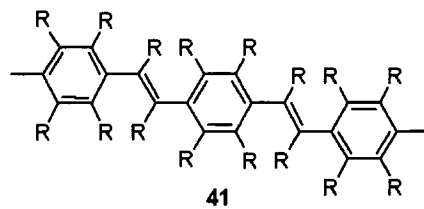
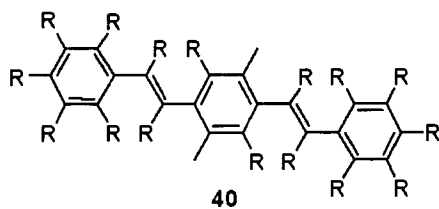
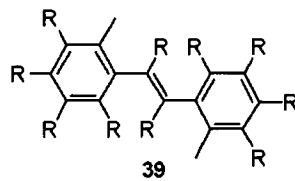
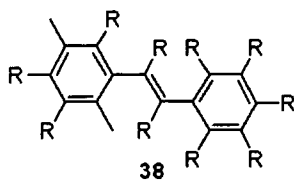
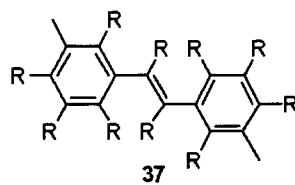
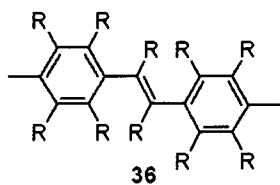
33

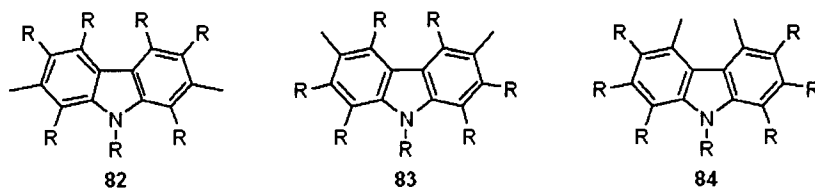
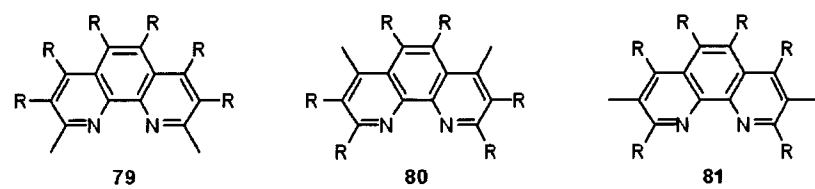
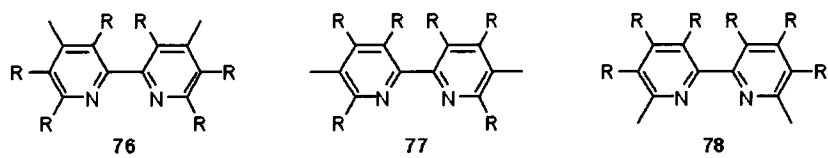
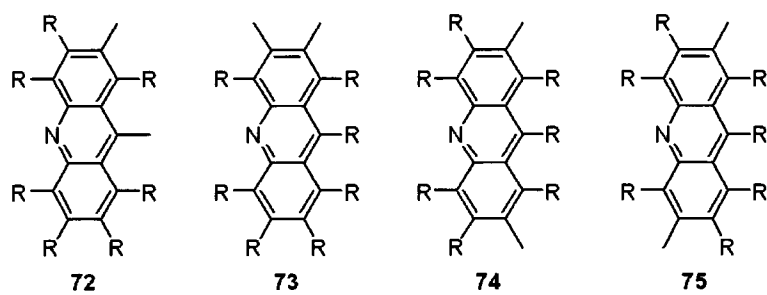
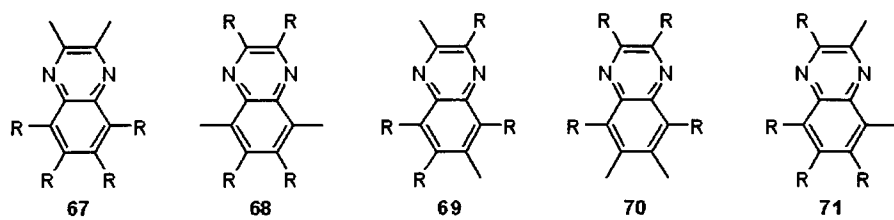
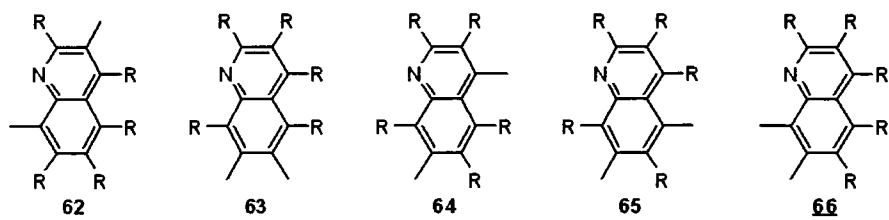


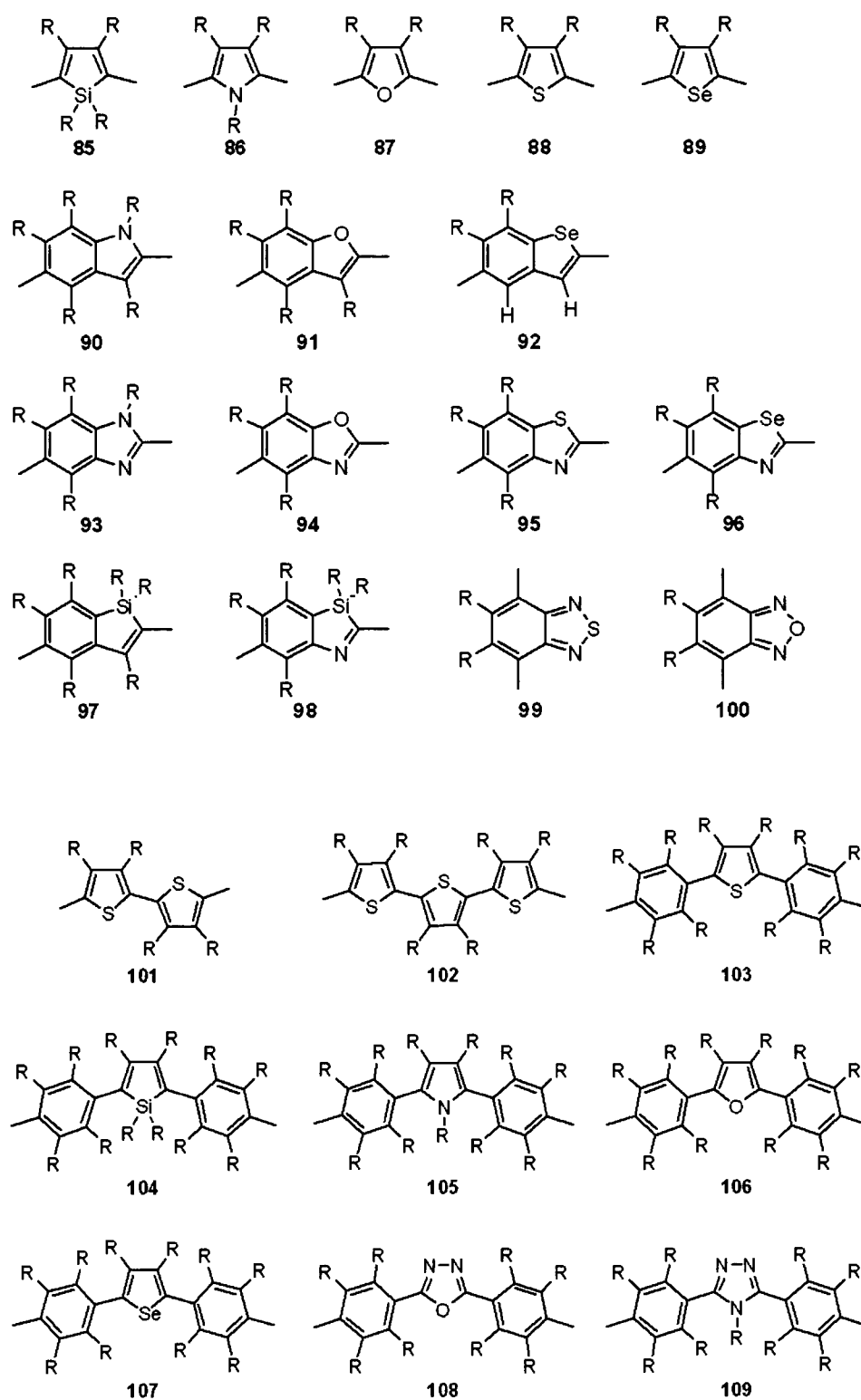
34

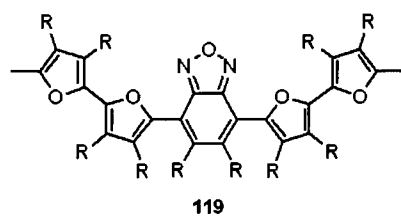
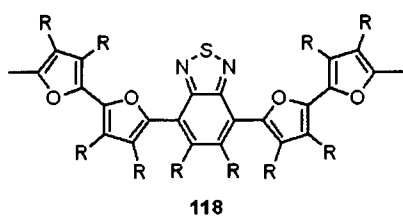
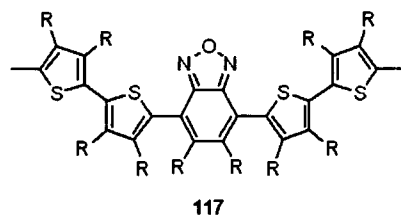
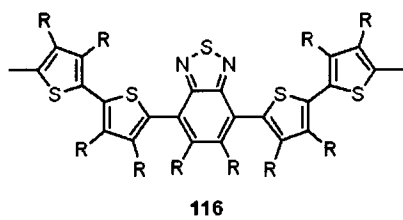
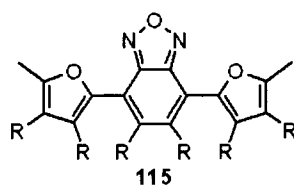
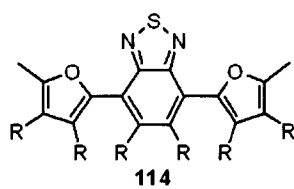
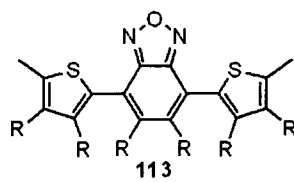
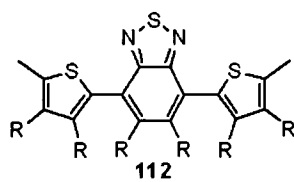
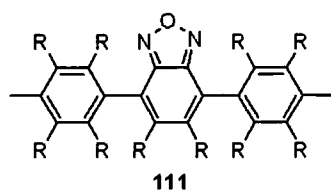
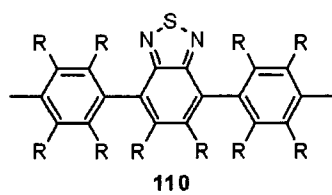


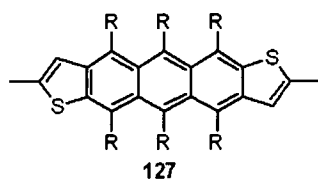
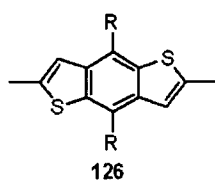
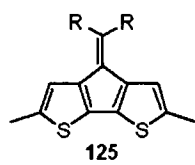
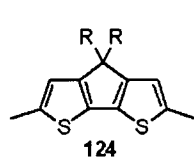
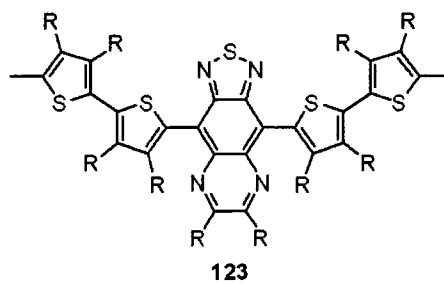
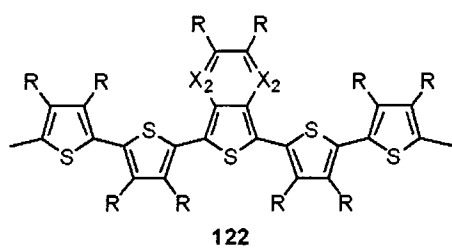
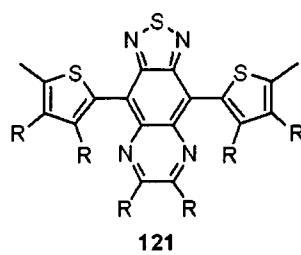
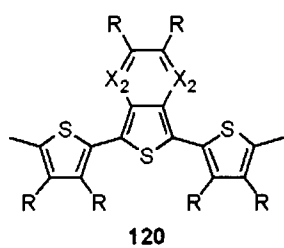
35

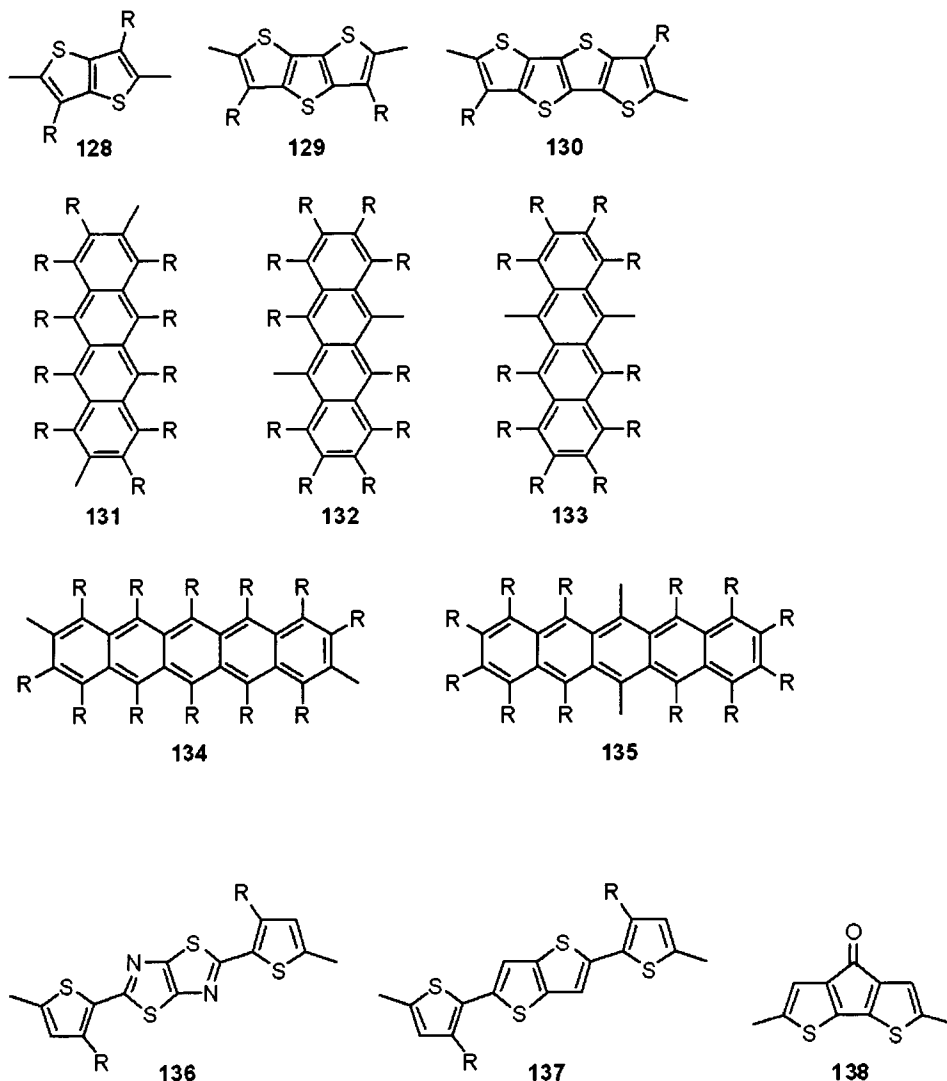








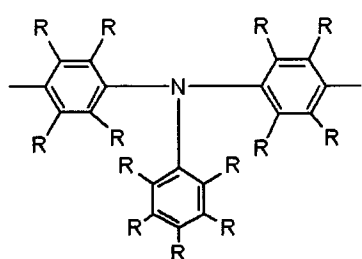




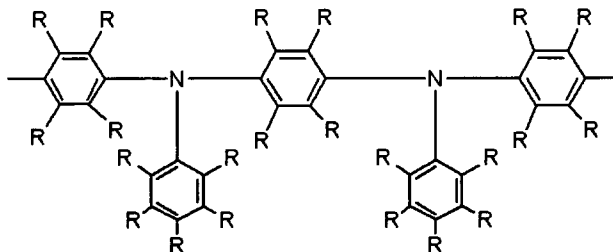
- 5 式1～式138中、Rは、水素原子又は置換基を表す。Rが複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。Rが置換基である場合、置換基の例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基などのアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基、チエニルなどのヘテロアリール基が挙げられる。置換基がアルキル基又はアルコキシ基である場合、置換基の炭素数は1～20であることが好ましく、1～14であることがより好ましく、6～14であるこ
- 10

とがさらに好ましい。式 120 及び式 122 中、 X_2 は $=CH-$ 又は窒素原子を表す。

2 価の芳香族アミン残基とは、窒素原子に 3 個の芳香族基が結合した芳香族アミン化合物から、異なる 2 個の芳香環上の水素原子を各々 1 個取り除いた基である。2 価の芳香族アミン残基の例としては、式 139、式 140 で表される基が挙げられる。



139



140

(式中、R は前述と同じ意味を表す。)

アルケニレン基としては、ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等が挙げられる。アルキニレン基としては、エチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基等が挙げられる。

式 (I) で表される繰り返し単位を含む高分子化合物は、光電変換効率の観点からは、繰り返し単位として式 112 で表される基を含むことが好ましい。

本発明における高分子化合物とは、重量平均分子量が 3×10^3 以上の化合物を指す。式 (I) で表される繰り返し単位を含む高分子化合物の重量平均分子量は、 $3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ であることが好ましい。重量平均分子量が 3×10^3 以上であると、デバイス作製時の膜形成において、膜中の欠陥の発生が抑制される。重量平均分子量が 1×10^7 以下であると、溶媒への溶解性や素子作製時の塗布性が高くなる。

重量平均分子量は、 $8 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ であることがより好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ であることが特に好ましい。デバイス作製時の膜形成において、膜中の欠陥の発生が抑制する観点からは、10000 以上が好ましい。

式（１）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物の数平均分子量は、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ であることが好ましく、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ であることがより好ましい。数平均分子量が 1×10^3 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、 1×10^8 以下である場合には、高分子化合物の溶解性
5 が高く、薄膜の作製が容易である。

なお、本発明における重量平均分子量及び数平均分子量とは、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資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及びポリスチレン換算の数平均分子量を指す。

10 式（１）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物は、該高分子化合物が有する繰り返し単位の合計量を１００とした場合、式（１）で表される繰り返し単位の量が２０～１００であることが好ましく、３０～７０であることがより好ましい。該高分子化合物が、さらに式（１１）で表される繰り返し単位を含む場合、該高分子化合物が有する繰り返し単位の合計量を１００とした際に、
15 式（１１）で表される繰り返し単位の量が２０～８０であることが好ましく、３０～７０であることがより好ましい。

式（１）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物は、本発明の組成物を光電変換素子に用いる場合、変換効率の観点からは、該高分子化合物の光吸収末端波長が６００nm以上であることが好ましく、６５０nm以上であることがより好ましく、７００nm以上であることがさらに好ましく、７２０nm以上であることが特に好ましい。

式（１）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物は、分子鎖末端に重合に関与する基が残っていると、得られた高分子化合物を用いた光電変換素子の特性が低下する可能性があるため、末端が重合に関与しない安定な基で保護されていることが好ましい。該安定な基としては、分子鎖主鎖の共役構造と連続
25 した共役結合を有している基が好ましい。具体的には、USP 5821002 明細書のカラム６～１０に式（６）で示される置換基が挙げられる。

本発明の光電変換素子は、一对の電極と、該電極間に設けられた活性層とを有し、該活性層に式（I）で表される繰返し単位を含む高分子化合物を含有する。該活性層は、式（I）で表される繰返し単位を含む高分子化合物の他に、電子供与性化合物（p型の半導体）又は電子受容性化合物（n型の半導体）を含んでいてもよい。ここで、電極は、少なくとも一方が透明又は半透明であることが好ましい。

本発明の光電変換素子の他の好ましい態様は、一对の電極と、該電極間に設けられた活性層と有機層とを有し、該活性層に式（I）で表される繰返し単位を含む高分子化合物を含有し、該有機層に電子受容性化合物又は電子供与性化合物を含む光電変換素子である。ここで、電極は、少なくとも一方が透明又は半透明であることが好ましい。式（I）で表される繰返し単位を含む高分子化合物が電子受容性化合物として用いられる場合、有機層中には電子供与性化合物が含まれる。また、式（I）で表される繰返し単位を含む高分子化合物が電子供与性化合物として用いられる場合、有機層中には電子受容性化合物が含まれる。

電子供与性化合物は、低分子化合物であっても高分子化合物であってもよいが、高分子化合物が好ましい。電子供与性化合物の具体例としては、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、オリゴチオフエン及びその誘導体、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、ポリチオフエン及びその誘導体、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、ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフエンが挙げられる。

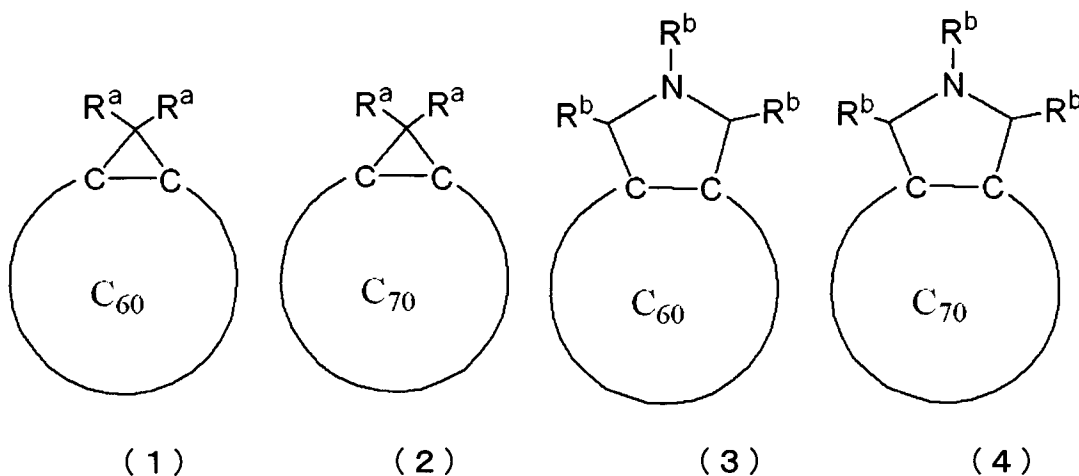
電子受容性化合物は、仕事関数が3.0 eV以上であることが好ましく、3.2 eV以上であることがさらに好ましく、3.4 eV以上であることが特に好ましい。ここで仕事関数は、真空準位を0 eVとした場合の最低非占有軌道準位（LUMO）エネルギーの絶対値を指す。電子受容性化合物は、有機化合物

でも無機化合物でもよいが、有機溶媒への溶解性の観点からは、有機化合物であることが好ましい。

電子受容性化合物の具体例としては、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。

フラーレン誘導体としては、例えば、式（１）で表される化合物、式（２）
 で表される化合物、式（３）で表される化合物、式（４）で表される化合物が
 挙げられる。



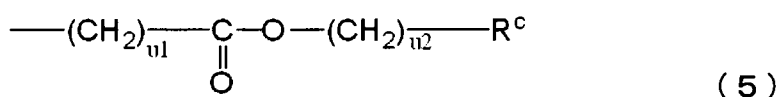
(式(1)～(4)中、 R^a は、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基又はエステル構造を有する基である。複数個ある R^a は、同一であっても相異なってもよい。 R^b はアルキル基又はアリール基を表す。複数個ある R^b は、同一であっても相異なってもよい。)

- 5 R^a 及び R^b で表されるアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキル基であってもよい。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、
10 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
15 のシクロアルキル基が挙げられる。

- R^a 及び R^b で表されるアリール基は、その炭素数が通常6～60であり、置換基を有していてもよい。置換基を有していてもよいアリール基の具体例としては、フェニル基、C1～C12アルキルオキシフェニル基(C1～C12アルキルは、炭素数1～12のアルキルであることを示す。以下も同様である。)、
20 C1～C12アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ペンタフルオロフェニル基が挙げられる。

R^a で表されるヘテロアリール基は、通常、炭素数が3～60であり、チエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基等が挙げられる。

- 25 R^a で表されるエステル構造を有する基は、例えば、式(5)

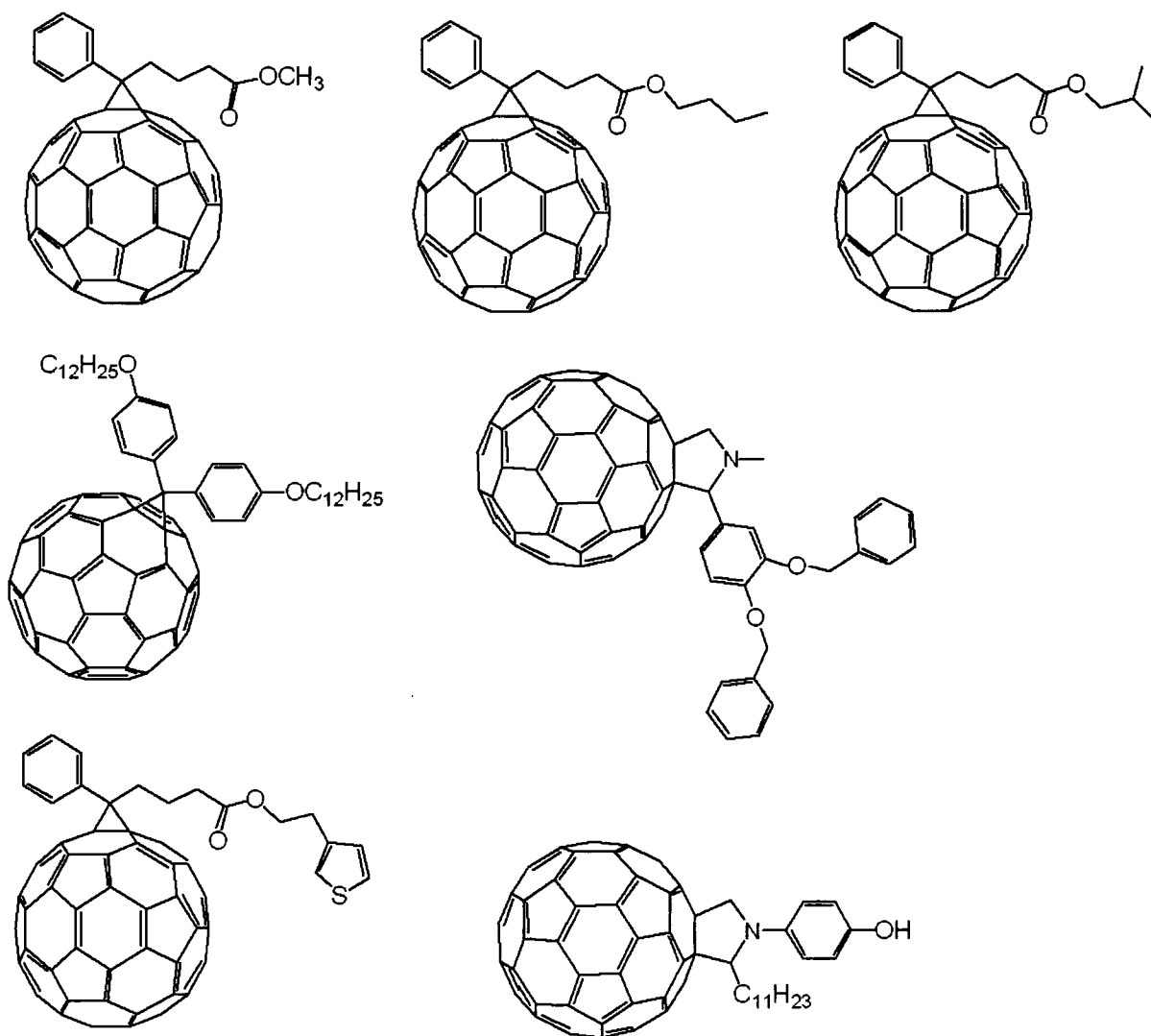


(式中、 u_1 は、1～6の整数を表す、 u_2 は、0～6の整数を表す、 R° は、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。)

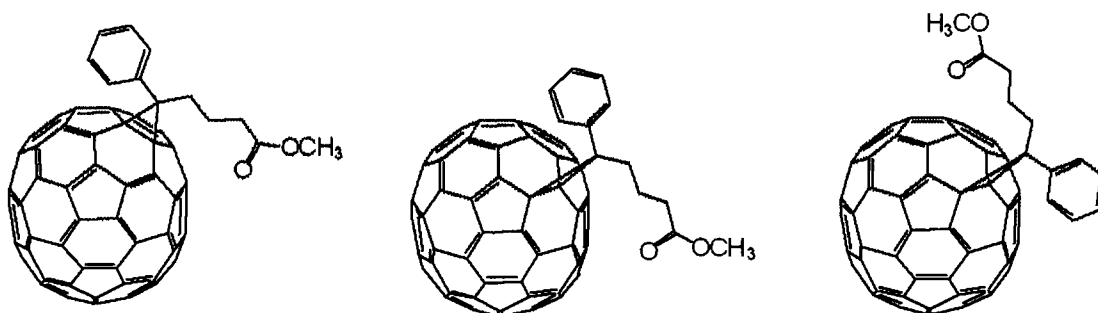
で表される基が挙げられる。

R° で表されるアルキル基、アリール基及びヘテロアリール基の定義及び具体例は、 R° で表されるアルキル基、アリール基及びヘテロアリール基の定義及び具体例と同じである。

C_{60} フラーレンの誘導体の具体例は、以下のものである。



C_{70} フラーレンの誘導体の具体例は、以下のものである。



また、フラーレン誘導体の例として、[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。

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を含む場合、フラーレン誘導体の割合が、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。

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

本発明の光電変換素子は、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、シリコン等が挙げられる。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。

前記の透明又は半透明の電極の材料としては、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。該電極材料の具体例としては、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複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を用いて

作製された膜、NESA、金、白金、銀、銅が挙げられる。透明又は半透明の電極の材料の中でも、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。電極の作製方法としては、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。また、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。

一対の電極のうちの一方向の電極の材料は、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウム等の金属、及びそれらのうち2つ以上の合金、又はそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイト又はグラファイト層間化合物が用いられる。合金の例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金が挙げられる。

光電変換効率を向上させるための手段として、活性層及び有機層以外の付加的な中間層を使用してもよい。中間層に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又はアルカリ土類金属のハロゲン化物又は酸化物等が挙げられる。また、酸化チタン等無機半導体の微粒子、PEDOT（ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェン）を用いて中間層を形成してもよい。

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

本発明の光電変換素子は、光電変換効率の観点からは、式（I）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物と、電子受容性化合物又は電子供与性化合物との2種の化合物を含む組成物を活性層中に含むことが好ましい。

該組成物に含まれる式（I）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物の重量平均分子量は、 $3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ であることが好ましく、 $8 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ であることがより好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ であることが特に好ましい。デバイス作製時の膜形成において、膜中の欠陥の発生が抑制する観点からは、10000以上が好ましい。

また、式（I）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物は、さらに式（I）で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

該組成物としては、式（I）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物と、電子受容性化合物又は電子供与性の高分子化合物とを含むことが好ましく、式（I）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物と電子受容性化合物とを含むことがより好ましく、該電子受容性化合物が、フラーレン又はフラーレン誘導体であることがさらに好ましい。

該組成物中の式（I）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物の含有量は、好ましくは0.01重量%～99.9重量%、より好ましくは0.1重量%～50重量%、さらに好ましくは0.3重量%～30重量%、特に好ましくは0.5重量%～10重量%である。

該組成物中の電子受容性化合物又は電子供与性化合物の含有量は、好ましくは0.01重量%～99.9重量%、より好ましくは0.1重量%～50重量%、さらに好ましくは0.3重量%～30重量%、特に好ましくは0.5重量%～10重量%である。該組成物は、その他の化合物を含んでいてもよい。

該組成物が電子受容性化合物を含む場合、電子受容性化合物の含有量と式（I）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物との含有量比は、（電子受容性化合物の含有量）／（式（I）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物の含有量）が0.1～10であることが好ましく、0.2～5であることがさらに好ましい。

該組成物は、式（ⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物と電子受容性化合物又は電子供与性化合物とを含む原料組成物から製造することができる。

原料組成物に含まれる式（ⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物の重量平均分子量は、 $3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ であることが好ましく、 $8 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ であることがより好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ であることが特に好ましい。デバイス作製時の膜形成において、膜中の欠陥の発生が抑制する観点からは、10000以上が好ましい。

また、式（ⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物は、さらに

式（ⅠⅤ）



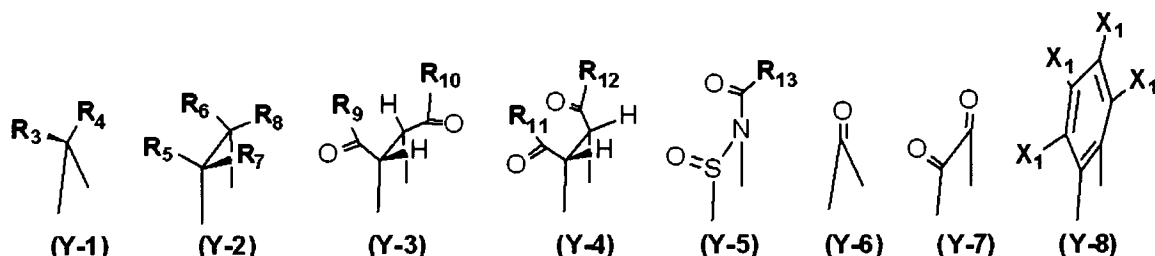
（式中、 C'' は、置換されていてもよいアリーレン基、2価の複素環基、2価の芳香族アミン残基、アルケニレン基又はアルキニレン基を表す。ただし、 C'' は式（ⅠⅠⅠ）で表される基とは異なる。）

で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

C'' で表される置換されていてもよいアリーレン基、2価の複素環基、2価の芳香族アミン残基、アルケニレン基及びアルケニレン基の定義及び具体例は、前述の C' で表される置換されていてもよいアリーレン基、2価の複素環基、2価の芳香族アミン残基、アルケニレン基及びアルケニレン基の定義及び具体例と同じである。

式（ⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物は、該高分子化合物が有する繰り返し単位数の合計量を100とした場合、式（ⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位数の量が20～100であることが好ましく、30～70であることがより好ましい。該高分子化合物が、さらに式（ⅠⅤ）で表される繰り返し単位を含む場合、該高分子化合物が有する繰り返し単位数の合計量を100とした際に、式（ⅠⅤ）で表される繰り返し単位数の量が20～80であることが好ましく、30～70であることがより好ましい。

式 (I I I) 中、 Y' は、2 価の基を表す。2 価の基としては、式 (I I I) で表される化合物に熱や光などのエネルギーを与えることで脱離しうる基が好ましい。 Y' で表される 2 価の基としては、以下の基が例示される。



- 5 式 (Y - 1) ~ 式 (Y - 8) 中、 $R_3 \sim R_{13}$ は、同一又は相異なり、水素原子又は置換基を表す。中でも、水素原子又は炭素数 1 ~ 30 の基が好ましい。

- $R_3 \sim R_{12}$ が置換基である場合、該置換基の例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基などの炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基などの炭素数 1 ~ 30 のアリール基が挙げられる。アルキル基としては、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基がさらに好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が特に好ましい。

- 15 R_{13} が置換基である場合、該置換基の例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基などの炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基などの炭素数 1 ~ 30 のアリール基、ビニル基が挙げられる。

- 20 X_1 は、ハロゲン原子を表す。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。ハロゲン原子の中でも、塩素原子、臭素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

式 (Y-1) ~ 式 (Y-8) で表される基の中でも、式 (Y-3) ~ 式 (Y-7) で表される基が好ましく、式 (Y-3) ~ 式 (Y-5) で表される基がより好ましい。

式 (I I I) 中、 R_1 及び R_2 は、同一又は相異なり、置換基を表す。該置換基は、炭素数 1 ~ 30 の基が好ましい。置換基の例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基などの炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、チエニル基などのヘテロアリール基、フェニル基、ナフチル基などの炭素数 1 ~ 30 のアリール基が挙げられる。

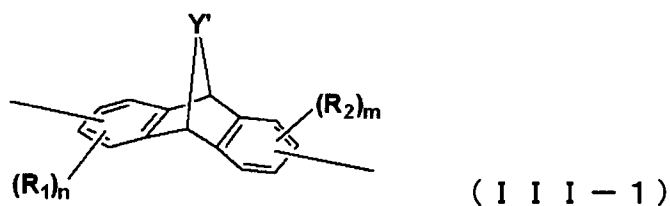
n 及び m は、同一又は相異なり、0 ~ 3 の整数を表す。 n 及び m は、0 であることが好ましい。

式 (I I I) で表される繰り返し単位を含む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 カップリング反応を用いる方法が好ましい。

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 I I - 1) で表される基を表す。]



(式中、 Y' 、 R_1 、 R_2 、 m 及び n は、前述と同じ意味を表す。)

Q_1 及び Q_2 は、同一又は相異なり、ボロン酸残基又はホウ酸エステル残基を表す。]

で表される 1 種類以上の化合物と、式 (200) :



〔式中、 E_2 は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基又は2価の芳香族アミン残基を表す。 T_1 及び T_2 は、同一又は相異なり、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基又はアリールアルキルスルホネート基を表す。〕

- 5 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。

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
10 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。

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
15 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く、臭素原子であることがさらに好ましい。

式(200)における、 T_1 及び T_2 で表されるアルキルスルホネート基の例としては、メタンスルホネート基、エタンスルホネート基、トリフルオロメタ
20 ンスルホネート基が挙げられる。アリールスルホネート基の例としては、ベンゼンスルホネート基、p-トルエンスルホネート基が挙げられる。アリールスルホネート基の例としては、ベンジルスルホネート基等が挙げられる。

式(200)における、 E_2 で表されるアリーレン基、ヘテロアリーレン基又は2価の芳香族アミン残基の具体例は、式1～式140で表される基が挙げられる。

- 25 Suzukiカップリング反応に用いられるパラジウム触媒としては、Pd(0)触媒、Pd(II)触媒等が挙げられる。パラジウム触媒の具体例としては、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、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)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（I I）、パラジウムアセテートが好ましい。

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、好ましくは0.0003モル～0.1モルである。

Suzukiカップリング反応に用いられる塩基は、無機塩基、有機塩基、無機塩等である。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、トリブチルアミン等が挙げられる。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、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。

前記パラジウム触媒としてパラジウムアセテートを用いる場合は、配位子としてリン化合物を添加してもよい。リン化合物の例としては、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）ホスフィンが挙げられる。リン化合物を添加する場合、その添加量は、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。

Suzukiカップリング反応において、反応は、通常、溶媒中で行われる。溶媒の例としては、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が挙げられる。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、塩基を水溶液として反応系中に加え、水相と有機相の2相の溶媒中でモノマーを反応させてもよい。塩基として無機塩を用いる場合は、通常、水溶液として反応系中に加え、2相の溶媒中でモノマーを反応させる。

なお、塩基を水溶液として反応系中に加え、2相の溶媒中でモノマーを反応させる場合は、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反応系中に加えてもよい。

5 Suzukiカップリング反応の温度は、前記溶媒にもよるが、通常、50～160℃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。

Suzukiカップリング反応を行う時間（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時間程度であり、1時間～30時間程度が好ましい。

10 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であって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、反応容器（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、ジクロロビス（トリフェニル
15 ホスフィン）パラジウム（II）を仕込み、さらに、反応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、脱気した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、脱気した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
20 活性雰囲気気を保持しながら重合する。

式（111）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物は、分子鎖末端に重合に関与する基が残っていると、得られた高分子化合物を用いた光電変換素子の特性が低下する場合があるので、末端が重合に関与しない安定な基で保護されていることが好ましい。該安定な基としては、分子鎖主鎖の共役構造と連続した共役結合を有している基が好ましい。具体的には、USP 582100
25 2明細書のカラム6～10に式（6）で示される置換基が挙げられる。

式（111）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物は、素子に用いる場合、素子作製の容易性から、溶媒への溶解度が高いことが望ましい。具体的

には、0.01wt%以上の溶液を作製できる溶解性を有することが好ましく、0.1wt%以上の溶液を作製できる溶解性を有することがより好ましく、0.4wt%以上の溶液を作製できる溶解性を有することがさらに好ましい。

原料組成物において、電子供与性化合物は、高分子化合物である電子供与性化合物が好ましく、電子受容性化合物は、フラーレン又はフラーレン誘導体が好ましい。

原料組成物中の式(1)で表される繰返し単位を含む高分子化合物の含有量は、好ましくは0.01重量%～99.9重量%、より好ましくは0.1重量%～50重量%、さらに好ましくは0.3重量%～30重量%、特に好ましくは0.5重量%～10重量%である。

組成物中の電子供与性化合物又は電子受容性化合物の含有量は、好ましくは0.01重量%～99.9重量%、より好ましくは0.1重量%～50重量%、さらに好ましくは0.3重量%～30重量%、特に好ましくは0.5重量%～10重量%である。

原料組成物が電子受容性化合物を含む場合、電子受容性化合物の含有量と式(1)で表される繰返し単位を含む高分子化合物との含有量比は、(電子受容性化合物の含有量)/(式(1)で表される繰返し単位を含む高分子化合物の含有量)が0.1～10であることが好ましく、0.2～5であることがさらに好ましい。原料組成物は、その他の化合物を含んでいてもよい。

本発明の溶液は、原料組成物と溶媒とを含む。溶媒の例としては、芳香族炭化水素(例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、ブチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン)、脂肪族炭化水素(例えば、デカリン、ビシクロヘキシル)等の炭化水素溶媒、芳香族ハロゲン化炭化水素(例えば、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン)、脂肪族ハロゲン化炭化水素(例えば、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサン)等のハロゲン化炭化水素溶媒、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。溶媒としては、芳香族炭化水素溶媒、芳香族ハロゲン化炭化水素溶媒が好ましく、ジクロロベンゼンがより好ましく、オルトジクロロベンゼンがさらに好ましい。

また、成膜の容易さの観点からは、25℃における表面張力が15 mN/m
5 以上である溶媒が好ましく、15 mN/mから100 mN/mである溶媒がより好ましい。25℃における表面張力が15 mN/mから100 mN/mである溶媒の具体例としては、トルエン(27.9 mN/m)、ベンゾニトリル(34.5 mN/m)、1,3-ベンゾジオキソール(28.8 mN/m)、オルトキシレン(29.8 mN/m)、メタキシレン(28.5 mN/m)、パラ
10 キシレン(28.0 mN/m)、シクロヘキサノン(34.6 mN/m)、クロロベンゼン(33.0 mN/m)、オルトジクロロベンゼン(36.7 mN/m)、メタジクロロベンゼン(35.4 mN/m)、パラジクロロベンゼン(32.5 mN/m)、cis-デカリン(32.2 mN/m)、trans-
デカリン(29.9 mN/m)、エチルベンゼン(28.7 mN/m)、1,
15 2,4-トリメチルベンゼン(29.2 mN/m)、1,3,5-トリメチルベンゼン(27.5 mN/m)、クロロホルム(26.7 mN/m)、テトラデカン(26.1 mN/m)、エチレングリコール(48.4 mN/m)があげられる。括弧内の数値は25℃における表面張力を表す。表面張力は、「Lange's Handbook of Chemistry 13th edition」、John. A. Dean編著、McGraw-Hill社、1972年発刊、pp. 10/103-10/116に記載された値を記した。
とりわけ、第1の化合物が共役高分子化合物である場合、共役高分子化合物の溶解性の観点からは、置換基を有する芳香族化合物が溶媒として好ましく、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、メタジクロロベンゼン、パラジクロ
25 ロベンゼン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン、トルエンがより好ましい。

溶液に含まれる溶媒の重量は、溶液全体の重量に対して、50~99.9重量%であることが好ましい。

本発明の、式（I）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物と、電子受容性化合物又は電子供与性化合物との2種の化合物を含む組成物は、原料組成物を用い、式（I I I）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物のY'で表される2価の基を脱離し、式（I）で表される繰り返し単位を含む化合物に
5 導くことにより、製造することができる。

式（I I I）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物は、熱、光等のエネルギーを与えることで、Y'で表される2価の基が脱離し、アントラセン骨格を生成することができる。熱を用いる場合は、Y'で表される2価の基が脱離する温度以上、かつ、高分子化合物が分解する温度以下であれば、任意の温
10 度を設定することができる。通常は、150℃から400℃であり、好ましくは200℃から350℃である。熱処理を行う時間としては、工業的な範囲で選定できるが、通常は1分から50時間であり、好ましくは10分から24時間である。熱処理の雰囲気としては、不活性雰囲気が好ましく、不活性雰囲気としては、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気、真空が例示される。不活性
15 雰囲気中に酸素を含む場合、酸素濃度が100ppm以下であることが好ましく、より好ましくは、10ppm以下である。また、不活性雰囲気が真空である場合、酸素分圧が200Pa以下であることが好ましく、より好ましくは50Paである。

光によりY'で表される2価の基を脱離する方法としては、400nm以下の波長の紫外線を照射する方法が例示される。光強度はY'で表される2価の基が脱離する強さであれば特に制限はない。光を照射する場合の雰囲気も、不活性雰囲気が好ましく、その範囲は上記に例示した範囲を好適に用いることが
20 できる。

脱離したY'で表される2価の基から生成する化合物は、電子供与性化合物
25 又は電子受容性化合物として第1の組成物に含まれていてもよいし、精製により除去してもよい。

本発明の光電変換素子の製造方法は、一对の電極と、該電極間に設けられた活性層とを有し、該活性層に式（I）で表される繰り返し単位を含む高分子化

合物を含む光電変換素子の製造方法であって、式（ⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を含む層に、Ｙ' で表される２価の基を脱離する処理を行い、活性層を形成する工程を有する。

本発明の光電変換素子は、例えば、一方の電極上に、式（ⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物と電子受容性化合物と溶媒とを含む溶液を塗布して薄膜を成膜する工程、該薄膜に熱・光等のエネルギーを与えてＹ' で表される２価の基を脱離して式（Ⅰ）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物と電子受容性化合物とを含む活性層を形成する工程、活性層上の他の一方の電極を形成する工程から製造することができる。

成膜には、スピコート法、キャストリング法、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、フレキシソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法、ノズルコート法、キャピラリーコート法等の塗布法を用いることができ、スピコート法、フレキシソ印刷法、グラビア印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法が好ましい。

また、薄膜の形成は、真空蒸着法を用いてもよい。

本発明の光電変換素子は、一方の電極上に、第１の組成物と溶媒とを含む溶液を塗布して活性層を形成し、該活性層上に他の一方の電極を形成して製造してもよい。

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

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。

本発明の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。

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。

5

実施例

以下、実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(NMR測定)

10 NMR測定は、化合物を重クロロホルムに溶解させ、NMR装置（V a r i a n社製、I N O V A 3 0 0）を用いて行った。

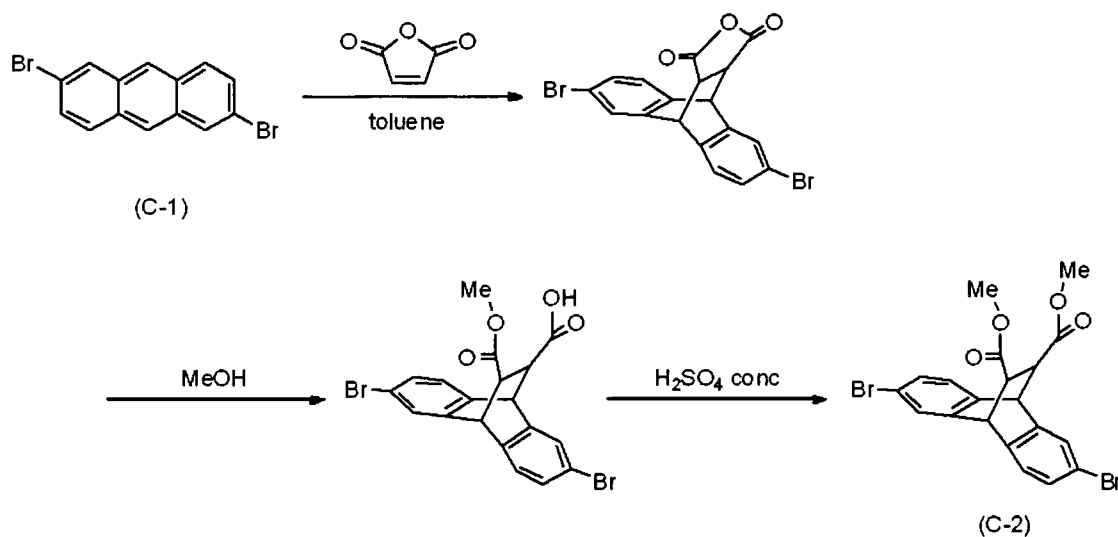
(数平均分子量および重量平均分子量の測定)

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：L C - 1 0 A v p）により
15 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 μ L注入した。GPCの移動相はテトラヒドロフランを用い、0.6 mL/分の流速で流した。カラムは、T S K g e l S u p e r H M - H（東ソー製）2本とT S K g e l S u p e r H 2 0 0 0（東ソー製）1本
20 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：R I D - 1 0 A）を用いた。

高分子化合物の吸収波長の測定には、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J A S C O - V 6 7 0）を用いた。J A S C O - V 6 7 0を用いる場合、測定可能な波長
25 範囲が200～1500 nmであるため、該波長範囲で測定を行った。まず、測定に用いる基板の吸収スペクトルを測定した。基板としては、石英基板、ガラス基板等を用いた。次いで、該基板の上に高分子化合物を含む溶液を塗布し、

乾燥して高分子化合物を含む薄膜を形成した。その後、薄膜と基板との積層体の吸収スペクトルを測定した。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た。

参考例 1 (化合物 (C-2) の合成)

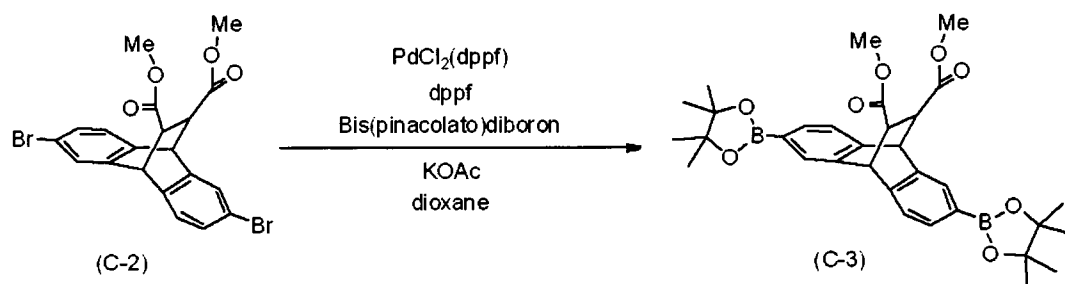


化合物 (C-2) の合成は、ケミカル コミュニケーションズ (Chemical Communications)、1997年、p. 73-74に記載された方法に基づいて行った。四つ口フラスコに、化合物 (C-1) (東京化成工業社製) を 20.16 g (60.00 mmol)、無水マレイン酸を 20.59 g (210.0 mmol)、及び、トルエンを 250 mL 加え、室温 (25℃) で 30 分間アルゴンバブリングを行った。この時、化合物 (C-1) はトルエンに対して不溶であり、反応系中は不均一であった。オイルバス温度を 120℃ にして、反応液を 3.5 時間還流させることにより、Diels-Alder 反応が進行し、反応系内は均一溶液となった。その後、反応液にメタノール 20 mL を 30 分おきに 5 回 (計 100 mL) 加え、3 時間加熱還流させることで、無水物が開環したモノエステル体を得た。その後、反応液に濃硫酸 1 g を 3 時間おきに 2 回加え、6 時間加熱還流させた。エバポレータを用いて反応液中の溶媒を除去した後、ヘキサン 200 mL を加え、室温で 1 時間攪拌することで、無水マレイン酸を除去した。反応液にメタノール 200 mL を加え、濃硫酸 1 g を 3 時間おきに 2 回加え、6 時間加熱還流させた後、反応液を濾過して不溶物を取り除いた。

クロロホルムを展開溶媒に用いたカラムで反応液の分離を行い、分離物をヘキサンで再沈殿を行い、無色粉末のアントラセンの架橋体（化合物 C-2）を 25.17 g 得た。

得られた化合物（C-2）の $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , δ (ppm)) シフト値は、3.18 (s, 2H), 3.50 (d, 6H), 4.52 (s, 2H), 7.18 (d, 2H), 7.27 (s, 2H), 7.45 (s, 2H) を示し、目的物の生成を確認した。

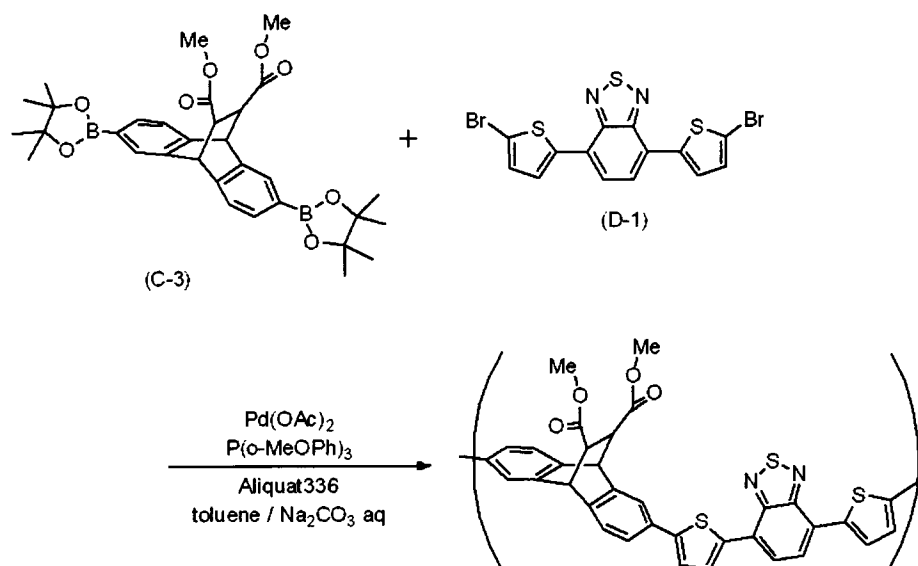
参考例 2（化合物（C-3）の合成）



四つ口フラスコに、化合物（C-2）を 4.802 g、ビスピナコラートジボロンを 10.16 g 及びジオキサンを 150 mL 加え、室温（25℃）でアルゴンガスを用いて四つ口フラスコ中をバブリングした。[1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン] ジクロロパラジウム(II)を 408.3 mg、1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセンを 277.2 mg 及び酢酸カリウムを 3.926 g 加えた後、反応液を 7 時間加熱環流させた。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。なお、反応はアルゴン雰囲気下で行った。フィルターを用いて反応液に難溶である塩基を分離した。反応液をエバポレータで 30 分程乾燥させ、溶媒を取り除いた。参考例 1 と同様の方法で、反応液をカラムで分離した後、分離物を少量のアセトンに溶解させ、メタノールを加えて攪拌し、少量の水を加えていくことで、化合物（C-2）のビスピナコールエステル体（化合物（C-3））を 3.50 g 得た。化合物（C-3）の収量は 60.9% であり、液体クロマトグラフィーから求めた HPLC 面百値による純度は、97.5% であった。

得られた化合物(C-3)の¹H-NMR(CD₂Cl₂, (ppm)) シフト値は、(s, 24H)、3.17 (m, 2H)、3.48 (d, 6H)、4.58 (s, 2H)、7.28 (m, 2H)、7.50 (m, 2H)、7.67 (s, 2H)を示し、目的物の生成を確認した。

参考例 3 (高分子化合物 1 の合成)



5

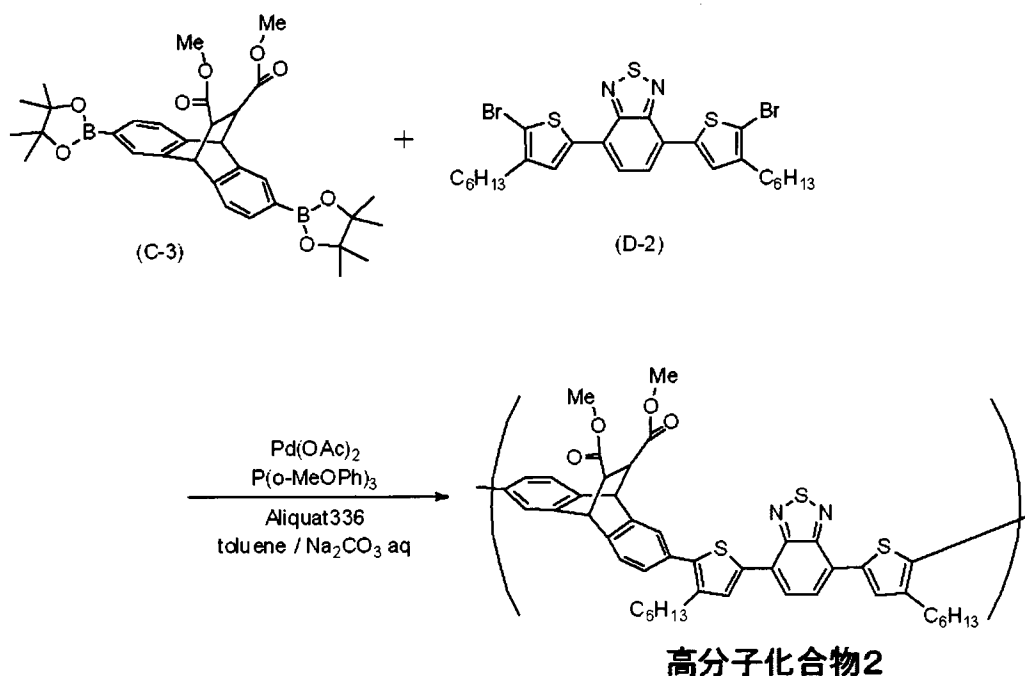
フラスコ内の気体をアルゴンで置換した200mLフラスコに、化合物(C-3)を287.1mg、化合物(D-1)を229.1mg、トルエンを10mL及びメチルトリアルキルアンモニウムクロリド(商品名Aliquat 336(登録商標)、アルドリッチ社製)を60.6mg(0.15mmol)を入れて均一溶液とし、25℃で30分間アルゴンバブリングを行った。反応液を90℃に昇温後、酢酸パラジウムを0.67mg(化合物D-1に対して1mol%)、トリス(2-メトキシフェニル)ホスフィン(3.70mg(化合物D-1に対して3.5mol%))を加えた。その後、反応液を100℃で攪拌しながら、16.7重量(wt)%の炭酸ナトリウム水溶液1.90g(3.00mmol)を10分かけて滴下した。4時間後、反応液にフェニルホウ酸を3.66mg(0.03mmol)、酢酸パラジウムを0.67mg(化合物D-1に対して1mol%)、トリス(2-メトキシフェニル)ホスフィンを3.70mg(化合物D-1に対して3.5mol%)加え、さらに1時間攪拌した後、反応を停止した。その後、反応液にジエチルジチオカルバミン酸ナ

10

15

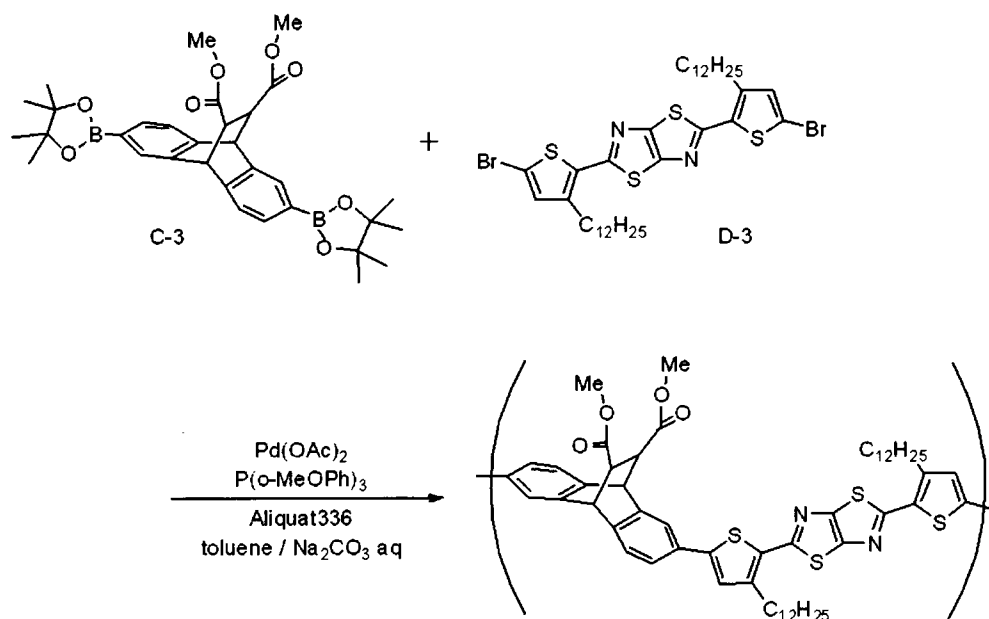
トリウム 2 g と水 20 mL を加え、2 時間還流下で攪拌を行った。水層を除去後、有機層を水 20 mL で 2 回、3 wt % の酢酸水溶液 20 mL で 2 回、さらに水 20 mL で 2 回洗浄し、得られた溶液をメタノールに注いでポリマーを析出させた。ポリマーをろ過後、乾燥し、得られたポリマーを α -ジクロロベンゼン 30 mL に再度溶解し、アルミナ／シリカゲルカラムに通し、得られた溶液をメタノールに注いでポリマーを析出させ、ポリマーをろ過後、乾燥し、精製した高分子化合物 1 を 60 mg 得た。GPC で測定した高分子化合物 1 のポリスチレン換算の分子量は、重量平均分子量 (M_w) が 13,000 であり、数平均分子量 (M_n) が 4,000 であった。

10 参考例 4 (高分子化合物 2 の合成)



化合物 (D-1) にかえて化合物 (D-2) を用いた以外は実施例 2 と同様に重合し、高分子化合物 2 を得た。GPC で測定した高分子化合物 2 のポリスチレン換算の分子量は、 M_w が 94,000 であり、 M_n が 60,000 であった。

参考例 5 (高分子化合物 3 の合成)



高分子化合物3

化合物（D-1）にかえて化合物（D-3）を用いた以外は実施例2と同様に重合し、高分子化合物3を得た。GPCで測定した高分子化合物3のポリスチレン換算の分子量は、Mwが28,000であり、Mnが20,000であった。

参考例6（吸収波長の測定）

高分子化合物1をオルトジクロロベンゼンに2重量%の濃度で溶解させ、溶液を作製した。該溶液をガラス板上に塗布し、50～100nmの厚みの薄膜を形成し、該薄膜の吸収波長を測定した。次いで、窒素雰囲気下で、該薄膜を形成したガラス板を250～300℃で1時間熱処理した。熱処理後のガラス板上の薄膜の吸収スペクトルを測定した。熱処理前の高分子化合物1の吸収波長のスペクトルは530nmに極大値を有しており、熱処理後の高分子化合物1の吸収波長のスペクトルは580nmに極大値を有していた。

参考例7（吸収波長の測定）

高分子化合物1にかえて高分子化合物2を用いた以外は、参考例2と同様に高分子化合物の吸収波長を測定した。熱処理前の高分子化合物2の吸収波長のスペクトルは525nmに極大値を有しており、熱処理後の高分子化合物2の吸収波長のスペクトルは550nmに極大値を有していた。

参考例 8（吸収波長の測定）

高分子化合物 1 にかえて高分子化合物 3 を用いた以外は、参考例 2 と同様に高分子化合物の吸収波長を測定した。熱処理前の高分子化合物 3 の吸収波長のスペクトルは 440 nm に極大値を有しており、熱処理後の高分子化合物 3 の
5 吸収波長のスペクトルは 570 nm に極大値を有していた。

実施例 1（有機薄膜太陽電池の作製、評価）

スパッタ法により 150 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、高分子化合物 1 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
10 methyl ester、フロンティアカーボン社製）を、高分子化合物 1 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し、インク 1 を製造した。インク 1 の重量に対して、高分子化合物 1 の重量と C60PCBM の重量の合計は 2.0 重量%であった。該インク 1 をスピコートによりガラス基板上に塗布し、高分子化合物 1 を含む有機膜を作製した。
15 膜厚は約 100 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 nm で蒸着し、次いで Al を厚さ 100 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 mm × 2 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 11 : AM1.5G フィルター、放射照度 100 mW/cm²）を用い
20 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。J_{sc}（短絡電流密度）は 0.30 mA/cm² であり、V_{oc}（開放端電圧）は 0.96 V であり、ff（フィルファクター（曲線因子））は 0.30 であり、光電変換効率（η）は 0.086 % であった。結果を表 1 に示す。

25 実施例 2（有機薄膜太陽電池の作製、評価）

高分子化合物 1 にかえて高分子化合物 2 を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で有機薄膜太陽電池を作製し、評価した。J_{sc}（短絡電流密度）は 0.39 mA/cm² であり、V_{oc}（開放端電圧）は 0.73 V であり、ff（フ

ィルファクター（曲線因子））は0.24であり、光電変換効率（ η ）は0.068%であった。結果を表1に示す。

実施例3（有機薄膜太陽電池の作製、評価）

- 5 高分子化合物1にかえて高分子化合物3を用いた以外は、実施例1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_{sc} （短絡電流密度）は0.19 mA/cm²であり、 V_{oc} （開放端電圧）は0.29 Vであり、 ff （フィルファクター（曲線因子））は0.27であり、光電変換効率（ η ）は0.015%であった。結果を表1に示す。

〔表1〕 光電変換素子評価結果

		短絡電流密度 (mA/cm ²)	開放端電圧 (V)	曲線因子	光電変換効率 (%)
実施例1	高分子化合物1	0.30	0.96	0.30	0.086
実施例2	高分子化合物2	0.39	0.73	0.24	0.068
実施例3	高分子化合物3	0.19	0.29	0.27	0.015

10

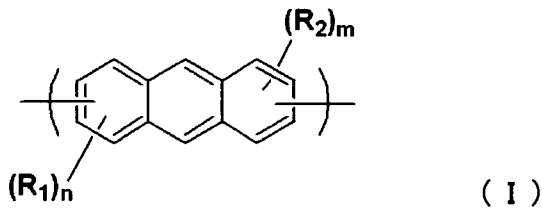
産業上の利用可能性

本発明は、光電変換素子を提供する有用なものである。

請求の範囲

[請求項 1]

一対の電極と、該電極間に設けられた活性層とを有し、該活性層に式 (I)



- 5 (式中、 R_1 及び R_2 は、同一又は相異なり、置換基を表す。 n 及び m は、同一又は相異なり、0～3の整数を表す。 R_1 が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。 R_2 が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。)

で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を含有する光電変換素子。

10 [請求項 2]

R_1 及び R_2 で表される置換基が、炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、チエニル基又は炭素数 1～30 のアリール基である請求項 1 に記載の光電変換素子。

[請求項 3]

- 15 活性層が、さらに電子受容性化合物又は電子供与性化合物を含む請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子。

[請求項 4]

- 一対の電極と、該電極間に設けられた活性層と有機層とを有し、活性層に式 (I) で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を含有し、有機層に電子受容性化合物又は電子供与性化合物を含む請求項 1 又は 2 に記載の光電変換素子。

[請求項 5]

電子供与性化合物が高分子化合物である請求項 3 に記載の光電変換素子。

[請求項 6]

電子供与性化合物が高分子化合物である請求項 4 に記載の光電変換素子。

25 [請求項 7]

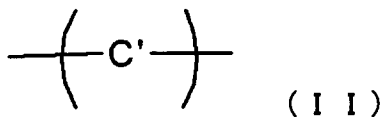
電子受容性化合物が、フラーレン又はフラーレン誘導体である請求項 3 に記載の光電変換素子。

[請求項 8]

5 電子受容性化合物が、フラーレン又はフラーレン誘導体である請求項 4 に記載の光電変換素子。

[請求項 9]

式 (I) で表される繰返し単位を含む高分子化合物が、さらに式 (I I)

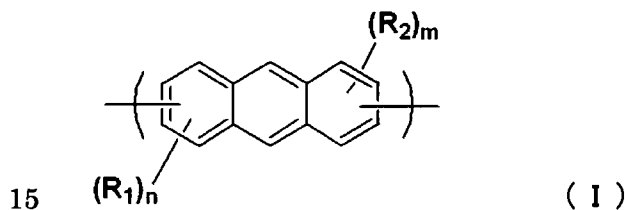


10 (式中、C' は、置換されていてもよいアリーレン基、2 価の複素環基、2 価の芳香族アミン残基、アルケニレン基又はアルキニレン基を表す。ただし、C' は式 (I) で表される基とは異なる。)

で表される繰返し単位を含む請求項 1 に記載の光電変換素子。

[請求項 10]

式 (I)



(式中、R₁ 及び R₂ は、同一又は相異なり、置換基を表す。n 及び m は、同一又は相異なり、0 ~ 3 の整数を表す。R₁ が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。R₂ が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。)

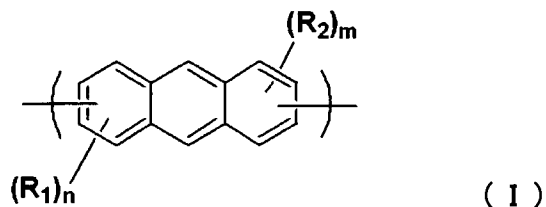
20 で表される繰返し単位を含む高分子化合物と、該高分子化合物とは異なる電子受容性化合物又は電子供与性の高分子化合物とを含む組成物。

[請求項 11]

式 (I) で表される繰返し単位を含む高分子化合物の重量平均分子量が 10000 以上である請求項 10 に記載の組成物。

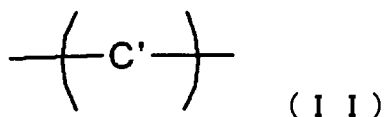
[請求項 1 2]

式 (I)



(式中、 R_1 及び R_2 は、同一又は相異なり、置換基を表す。 n 及び m は、同一又は相異なり、0～3の整数を表す。 R_1 が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。 R_2 が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。)

で表される繰り返し単位と式 (I I)

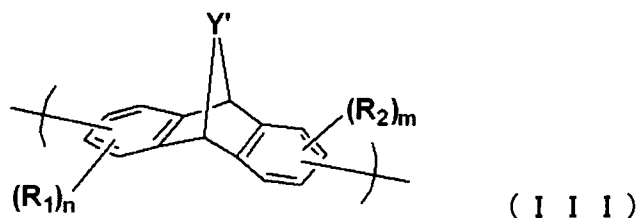


- 10 (式中、 C' は、アリーレン基、2価の複素環基、2価の芳香族アミン残基、アルケニレン基又はアルキニレン基を表す。ただし、 C' は式 (I) で表される基とは異なる。)

で表される繰り返し単位とを含む高分子化合物と、該高分子化合物とは異なる電子受容性化合物又は電子供与性の高分子化合物とを含む請求項 1 1 に記載の組成物。

[請求項 1 3]

式 (I I I)



- 20 (式中、 Y' は2価の基を表す。 R_1 及び R_2 は、同一又は相異なり、置換基を表す。 n 及び m は、同一又は相異なり、0～3の整数を表す。 R_1 が複数個ある

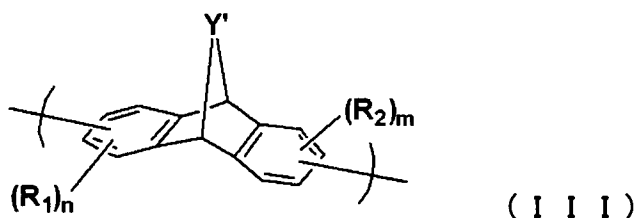
場合、それらは同一でも相異なってもよい。 R_2 が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。)

で表される繰り返し単位を含む、重量平均分子量が10000以上の高分子化合物と、該高分子化合物とは異なる電子受容性化合物又は電子供与性の高分子

5 化合物とを含む組成物。

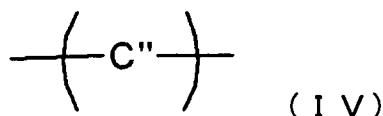
[請求項14]

式(III)



(式中、 Y' は2価の基を表す。 R_1 及び R_2 は、同一又は相異なり、置換基を表す。 n 及び m は、同一又は相異なり、0～3の整数を表す。 R_1 が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。 R_2 が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。)

で表される繰り返し単位と式(IV)



15 (式中、 C'' は、置換されていてもよいアリーレン基、2価の複素環基、2価の芳香族アミン残基、アルケニレン基又はアルキニレン基を表す。ただし、 C'' は式(III)で表される基とは異なる。)

で表される繰り返し単位とを含む、重量平均分子量が10000以上の高分子化合物と、該高分子化合物とは異なる電子受容性化合物又は電子供与性の高分子

20 化合物とを含む請求項13に記載の組成物。

[請求項15]

電子受容性化合物が、フラレン又はフラレン誘導体である請求項10～14のいずれかに記載の組成物。

[請求項16]

請求項 13 又は 14 に記載の組成物と溶媒とを含む溶液。

[請求項 17]

溶媒が、炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒又はエーテル溶媒である請求項 16 に記載の溶液。

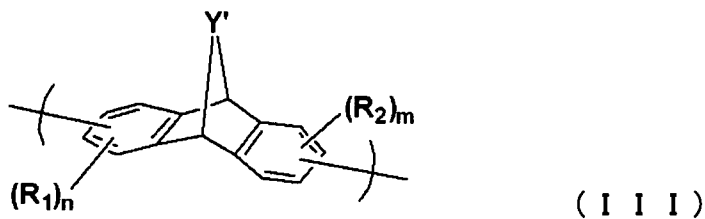
5 [請求項 18]

溶媒の表面張力が $15 \text{ mN/m} \sim 100 \text{ mN/m}$ である請求項 16 又は 17 に記載の溶液。

[請求項 19]

一対の電極と、該電極間に設けられた活性層とを有する光電変換素子の製造

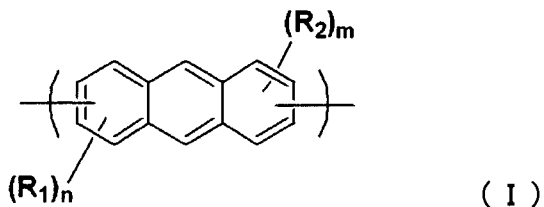
10 方法であって、式 (III)



(式中、 Y' は 2 価の基を表す。 R_1 及び R_2 は、同一又は相異なり、置換基を表す。 n 及び m は、同一又は相異なり、 $0 \sim 3$ の整数を表す。 R_1 が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。 R_2 が複数個ある場合、それらは同一でも相異なってもよい。)

15

で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を含有する層に、 Y' で表される 2 価の基を脱離する処理を行い、式 (I)



(式中、 R_1 、 R_2 、 n 及び m は、前述と同じ意味を表す。)

20

で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を含有する活性層を形成する工程を有する光電変換素子の製造方法。

[請求項 20]

請求項 19 に記載の光電変換素子の製造方法で製造された光電変換素子。

[請求項 21]

請求項 1 ～ 6 、 20 のいずれか一項に記載の光電変換素子を含むイメージセンサー。

5 [請求項 22]

有機薄膜太陽電池である請求項 1 ～ 6 、 20 のいずれかに記載の光電変換素子。

[請求項 23]

請求項 22 に記載の有機薄膜太陽電池を含む太陽電池モジュール。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/080138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/42(2006.01)i, C08G61/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i, H01L31/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/42, C08G61/00, C08K3/04, C08L65/00, H01L31/10

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

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

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-532878 A (3M Innovative Properties Co.),	1-12, 15, 20-23
Y	10 September 2009 (10.09.2009), claims; paragraphs [0114] to [0115], [0128] to [0131]; fig. 8 & US 2007/0228360 A1 & EP 2001925 A & WO 2007/117872 A2 & CN 101410434 A	13-23
Y	Philip Hodgge et al., "Synthesis of poly (anthracene-2,6-diyl) and a copolymer containing alternately anthracene-2,6-diyl and p-phenylene units", Chemical Communications, 1997, Issue 1, pp.73-74	13-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 January, 2012 (18.01.12)

Date of mailing of the international search report
31 January, 2012 (31.01.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/080138

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-192863 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), entire text & US 2011/0042665 A1 & EP 2299506 A1 & WO 2009/142330 A1	1-23
A	JP 6-511603 A (Asulab S.A.), 22 December 1994 (22.12.1994), entire text; all drawings & US 5482570 A & EP 606453 A & WO 1994/003930 A1 & DE 69311289 T & FR 2694451 A1 & AU 4702593 A & ES 2105299 T & ZA 9305284 A & CN 1086049 A	1-23
A	JP 2005-232136 A (Asahi Kasei Corp.), 02 September 2005 (02.09.2005), entire text (Family: none)	1-23
A	JP 2003-163088 A (Eastman Kodak Co.), 06 June 2003 (06.06.2003), entire text & US 2003/0082402 A1 & EP 1288276 A1 & KR 10-2003-0019123 A & CN 1407054 A	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/080138

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

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

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

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

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

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

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

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

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/080138

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

The search revealed that the invention of claim 1 is not novel, since the invention is disclosed in JP 2009-532878 A (3M Innovative Properties Co.), 10 September 2009 (10.09.2009).

As a result, the matter set forth in claim 1 does not make a contribution over the prior art, and therefore is not a special technical feature.

Consequently, the following four inventions (invention groups) are involved in claims.

Meanwhile, the inventions of claims 1-4, 6, 7 and 9 having no special technical feature are classified into invention 1.

(Invention 1) the inventions of claims 1-9, and claims 21-33 referring to claims 1-9

(Invention 2) the inventions of claims 10-12, and claim 15 referring to claims 10-12

(Invention 3) the inventions of claims 13 and 14, and claims 15-18 referring to claims 13 and 14

(Invention 4) the inventions of claims 19 and 20, and claims 21-23 referring to claims 19 and 20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/42(2006.01)i, C08G61/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i,
H01L31/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/42, C08G61/00, C08K3/04, C08L65/00, H01L31/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-532878 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 2009.09.10, 【特許請求の範囲】,	1-12, 15, 20-23
Y	【0 1 1 4】 - 【0 1 1 5】, 【0 1 2 8】 - 【0 1 3 1】, 【図 8】 & US 2007/0228360 A1 & EP 2001925 A & WO 2007/117872 A2 & CN 101410434 A	13-23

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉持 俊輔

2 H

3 2 0 9

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	Philip Hodgge et al., " Synthesis of poly(anthracene-2,6-diyl) and a copolymer containing alternately anthracene-2,6-diyl and p-phenylene units" , Chemical Communications, 1997, Issue 1, pp. 73-74	13-23
A	JP 2010-192863 A (住友化学株式会社) 2010.09.02, 全文 & US 2011/0042665 A1 & EP 2299506 A1 & WO 2009/142330 A1	1-23
A	JP 6-511603 A (アスラブ ソシエテ アノニム) 1994.12.22, 全文, 全図 & US 5482570 A & EP 606453 A & WO 1994/003930 A1 & DE 69311289 T & FR 2694451 A1 & AU 4702593 A & ES 2105299 T & ZA 9305284 A & CN 1086049 A	1-23
A	JP 2005-232136 A (旭化成株式会社) 2005.09.02, 全文 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2003-163088 A (イーストマン コダック カンパニー) 2003.06.06, 全文 & US 2003/0082402 A1 & EP 1288276 A1 & KR 10-2003-0019123 A & CN 1407054 A	1-23

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

調査の結果、請求項 1 に係る発明は、JP 2009-532878 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ）2009.09.10 に開示されており、新規でないことが明らかとなった。

結果として、請求項 1 に記載された事項は先行技術の域を出ないから、この事項は特別な技術的特徴ではない。

したがって、請求の範囲には、以下の 4 の発明（群）が含まれる。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項 1－4，6，7，9 に係る発明は、発明 1 に区分する。

（発明 1）請求項 1－9 に係る発明，及びこれらを引用する請求項 2 1－2 3 に係る発明

（発明 2）請求項 1 0－1 2，及びこれらを引用する請求項 1 5 に係る発明

（発明 3）請求項 1 3，1 4，及びこれらを引用する請求項 1 5－1 8 に係る発明

（発明 4）請求項 1 9，2 0 に係る発明，及びこれらを引用する請求項 2 1－2 3 に係る発明