

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5303896号
(P5303896)

(45) 発行日 平成25年10月2日(2013.10.2)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 61/12 (2006.01) CO8G 61/12
HO1L 31/04 (2006.01) HO1L 31/04 E

請求項の数 11 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2007-272239 (P2007-272239)
(22) 出願日 平成19年10月19日(2007.10.19)
(65) 公開番号 特開2009-96950 (P2009-96950A)
(43) 公開日 平成21年5月7日(2009.5.7)
審査請求日 平成22年8月9日(2010.8.9)

(73) 特許権者 000002093
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
(72) 発明者 上谷 保則
茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社
内
(72) 発明者 野口 公信
茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社
内
審査官 井津 健太郎

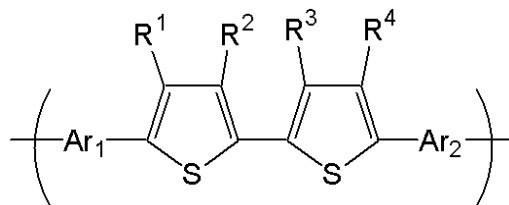
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物およびそれを用いた有機光電変換素子

(57) 【特許請求の範囲】

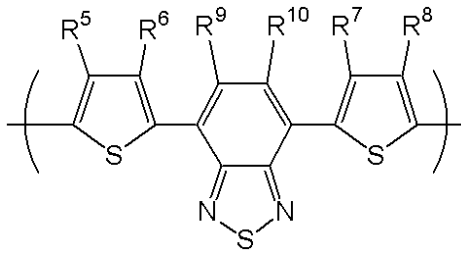
【請求項1】

式(1)で表される繰り返し単位および式(2)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物。



(1)

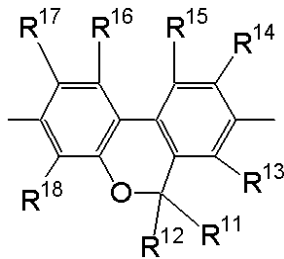
(式(1)中、Ar₁およびAr₂は、それぞれ独立に、アリーレン基または下式(3)で表される基を表す。R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリアル基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。)



(2)

(式(2)中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。)

10



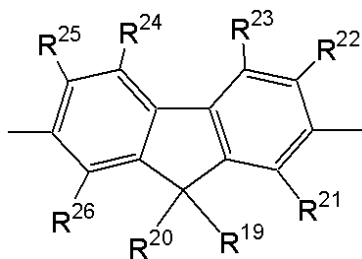
(3)

(式(3)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。)

20

【請求項2】

アリーレン基が式(4)で表される基または下式(5)で表される基である請求項1に記載の高分子化合物。

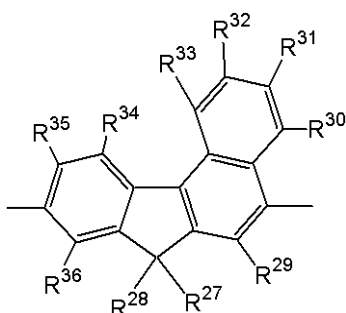


(4)

(式(4)中、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} および R^{26} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。)

30

40



50

(5)

(式(5)中、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} および R^{36} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。)

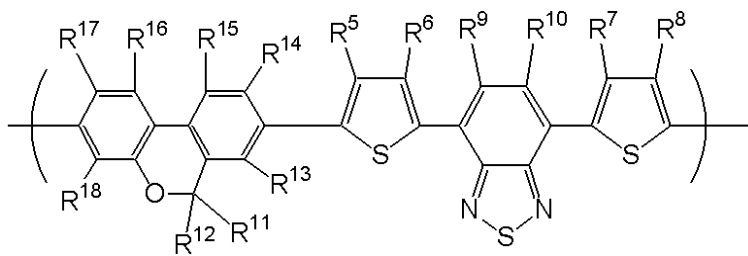
【請求項3】

式(1)で表される繰り返し単位を、式(1)で表される繰り返し単位を有するブロックとして含む請求項1または2に記載の高分子化合物。

【請求項4】

式(2)で表される繰り返し単位を、式(6)で表される繰り返し単位、下式(7)で表される繰り返し単位および下式(8)で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる1種以上の繰り返し単位を有するブロックとして含む請求項1~3のいずれかに記載の高分子化合物。

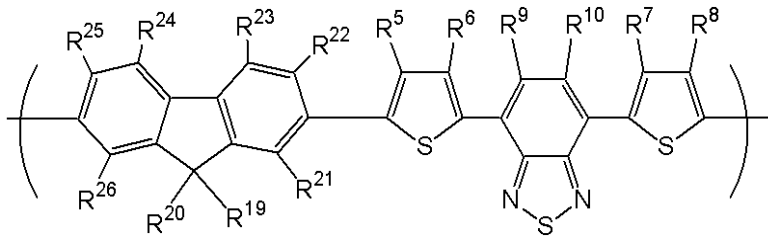
10



20

(6)

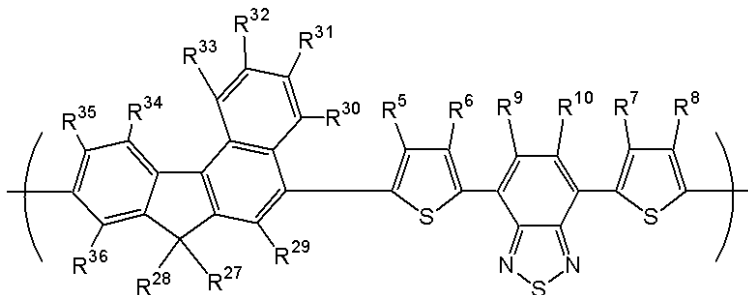
(式(6)中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は前述と同じ意味を表す。)



30

(7)

(式(7)中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} および R^{26} は前述と同じ意味を表す。)



40

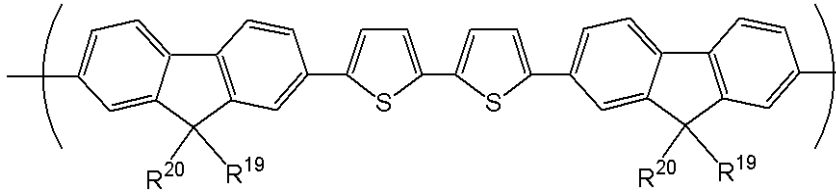
(8)

(式(8)中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} および R^{36} は前述と同じ意味を表す。)

50

【請求項 5】

式(1)が式(9)で表される繰り返し単位である請求項1~4のいずれかに記載の高分子化合物。



(9)

(式(9)中、 R^{19} および R^{20} は、前述と同じ意味を表す。複数ある R^{19} および R^{20} は、それぞれ、同一であっても異なってもよい)

【請求項 6】

請求項1~5のいずれかに記載の高分子化合物を含む有機層を有する有機光電変換素子。

【請求項 7】

少なくとも一方が透明又は半透明である一对の電極と、該電極間に請求項1~5のいずれかに記載の高分子化合物を含有する第一の有機層と、該第一の有機層に隣接して設けられた電子供与性化合物を含有する第二の有機層とを有する有機光電変換素子。

【請求項 8】

少なくとも一方が透明又は半透明である一对の電極と、該電極間に電子受容性化合物を含有する第一の有機層と、該第一の有機層に隣接して設けられた請求項1~5のいずれかに記載の高分子化合物を含有する第二の有機層とを有する有機光電変換素子。

【請求項 9】

少なくとも一方が透明又は半透明である一对の電極と、該電極間に請求項1~5のいずれかに記載の高分子化合物および電子供与性化合物を含有する有機層を有する有機光電変換素子。

【請求項 10】

少なくとも一方が透明又は半透明である一对の電極と、該電極間に電子受容性化合物および請求項1~5のいずれかに記載の高分子化合物を含有する有機層を有する有機光電変換素子。

【請求項 11】

電子受容性化合物がフラレン誘導体である請求項10に記載の有機光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子化合物およびそれを用いた有機光電変換素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機半導体材料を有機光電変換素子(有機太陽電池、光センサー等)の活性層に用いる検討が活発に行われている。中でも、有機半導体材料として高分子化合物を用いれば、安価な塗布法で活性層を作製することができるため、有機溶媒に対する溶解性に優れたフルオレン共重合体について様々な検討がされている。例えば、下記繰り返し単位(M)および下記繰り返し単位(N)からなる共重合体を有機太陽電池に用いること(非特許文献1)、下記繰り返し単位(M)および下記繰り返し単位(O)からなる共重合体を有機太陽電池に用いることが提案されている(非特許文献2)。

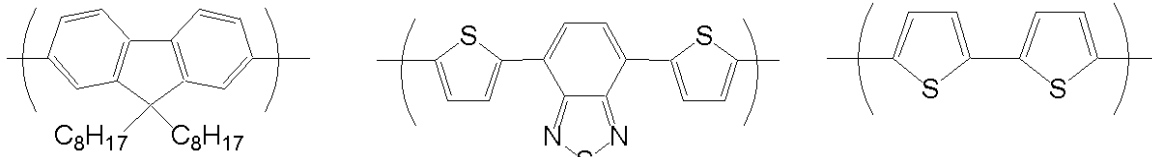
【0003】

10

20

30

40



繰返し単位 (M)

繰返し単位 (N)

繰返し単位 (O)

【 0 0 0 4 】

【非特許文献 1】Applied Physics Letters Vol.84, No.10 1653-1655 (2004)

【 0 0 0 5 】

【非特許文献 2】Chemical Review Vol.107, 1324-1338 (2007)

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

しかし、前記フルオレン共重合体を有機光電変換素子に用いても、光電変換効率が必ずしも十分ではないという問題がある。

【 0 0 0 7 】

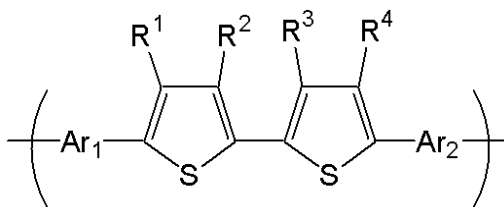
そこで、本発明は、有機光電変換素子の製造に用いた場合に優れた光電変換効率を付与しうる高分子化合物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

20

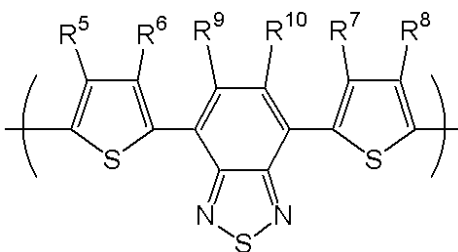
本発明は第一に、式 (1) で表される繰返し単位および式 (2) で表される繰返し単位を含む高分子化合物を提供する。



(1)

(式 (1) 中、 Ar_1 および Ar_2 は、それぞれ独立に、アリーレン基または下式 (3) で表される基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリアル基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。)

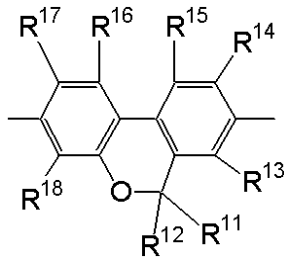
30



(2)

(式 (2) 中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリアル基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。)

40



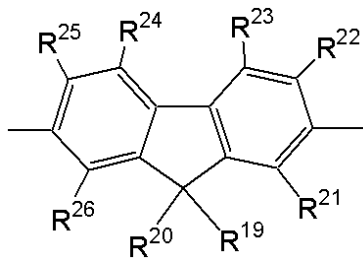
(3)

(式(3)中、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷およびR¹⁸は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。)

10

【 0 0 0 9 】

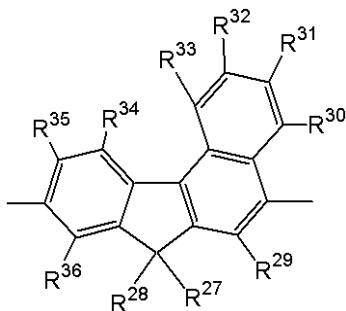
本発明は第二に、アリーレン基が式(4)で表される基または下式(5)で表される基である高分子化合物を提供する。



20

(4)

(式(4)中、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵およびR²⁶は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。)



30

(5)

(式(5)中、R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵およびR³⁶は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。)

40

【 0 0 1 0 】

本発明は第三に、本発明の高分子化合物を含む有機層を有する有機光電変換素子を提供する。

【 0 0 1 1 】

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

【 0 0 1 2 】

50

本発明は第五に、少なくとも一方が透明又は半透明である一对の電極と、該電極間に電子受容性化合物を含有する第一の有機層と、該第一の有機層に隣接して設けられた本発明の高分子化合物を含有する第二の有機層とを有する有機光電変換素子を提供する。

【0013】

本発明は第六に、少なくとも一方が透明又は半透明である一对の電極と、該電極間に本発明の高分子化合物および電子供与性化合物を含有する有機層を有する有機光電変換素子を提供する。

【0014】

本発明は第七に、少なくとも一方が透明又は半透明である一对の電極と、該電極間に電子受容性化合物および本発明の高分子化合物を含有する有機層を有する有機光電変換素子を提供する。

10

【発明の効果】

【0015】

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

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0017】

<高分子化合物>

20

本発明の高分子化合物は、式(1)で表される繰り返し単位および式(2)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする。

【0018】

式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。

【0019】

式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 で表されるアルキル基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキル基でもよい。炭素数は通常1~20程度であり、アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、3-メチルブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、*n*-ラウリル基等が挙げられる。前記アルキル基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。該当する置換基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基等が挙げられる。

30

【0020】

式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 で表されるアルコキシ基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキルオキシ基であってもよい。炭素数は通常1~20程度であり、アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、*i*-プロピルオキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、*n*-ラウリルオキシ基等が挙げられる。前記アルコキシ基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。該当する置換基としては、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基等が挙げられる。

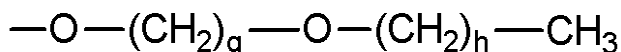
40

【0021】

式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 で表されるアリール基としては、芳香族炭化水素から、水素原子1個を除いた原子団であり、ベンゼン環を持つもの、縮合環を持つもの、

50

独立したベンゼン環又は縮合環 2 個以上が直接又はビニレン等の基を介して結合したのも含まれる。アリアル基は、炭素数が通常 6 ~ 60 程度であり、好ましくは 6 ~ 48 である。前記アリアル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状のアルキル基又は炭素数 1 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状のアルキル基又は炭素数 1 ~ 20 のシクロアルキル基をその構造中に含むアルコキシ基、式 (10) で表される基があげられる。アリアル基の具体例としては、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基 ($C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数 1 ~ 12 であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - アントラセニル基、2 - アントラセニル基、9 - アントラセニル基、ペンタフルオロフェニル基等が挙げられ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基として具体的には、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*n* - プロピルオキシフェニル基、イソプロピルオキシフェニル基、*n* - ブトキシフェニル基、イソブトキシフェニル基、*s* - ブトキシフェニル基、*t* - ブトキシフェニル基、*n* - ペンチルオキシフェニル基、*n* - ヘキシルオキシフェニル基、シクロヘキシルオキシフェニル基、*n* - ヘプチルオキシフェニル基、*n* - オクチルオキシフェニル基、2 - エチルヘキシルオキシフェニル基、*n* - ノニルオキシフェニル基、*n* - デシルオキシフェニル基、3, 7 - ジメチルオクチルオキシフェニル基、*n* - ラウリルオキシフェニル基等があげられる。 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基として具体的にはメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、*n* - プロピルフェニル基、メシチル基、メチルエチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、*n* - ブチルフェニル基、イソブチルフェニル基、*s* - ブチルフェニル基、*t* - ブチルフェニル基、*n* - ペンチルフェニル基、イソアミルフェニル基、ヘキシルフェニル基、*n* - ヘプチルフェニル基、*n* - オクチルフェニル基、*n* - ノニルフェニル基、*n* - デシルフェニル基、*n* - ドデシルフェニル基等があげられる。前記アリアル基中の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。



(10)

(式(10)中、*g* は 1 ~ 6 の整数を表し、*h* は 0 ~ 5 の整数を表す。)

【0022】

式(1)中、 $A r_1$ および $A r_2$ は、それぞれ独立に、アリーレン基または式(3)で表される基を表す。

【0023】

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

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

【0024】

アリーレン基の中でも、有機光電変換素子に用いた場合の変換効率の観点からは、前記式(4)で表される基または前記式(5)で表される基が好ましい。

【0025】

式(4)中の $R^{19} \sim R^{26}$ で表されるアルキル基としては、前述の R^1 の場合と同様の基があげられる。

10

20

30

40

50

【0026】

式(4)中の $R^{19} \sim R^{26}$ で表されるアルコキシ基としては、前述の R^1 の場合と同様の基があげられる。

【0027】

式(4)中の $R^{19} \sim R^{26}$ で表されるアリール基としては、前述の R^1 の場合と同様の基があげられる。

【0028】

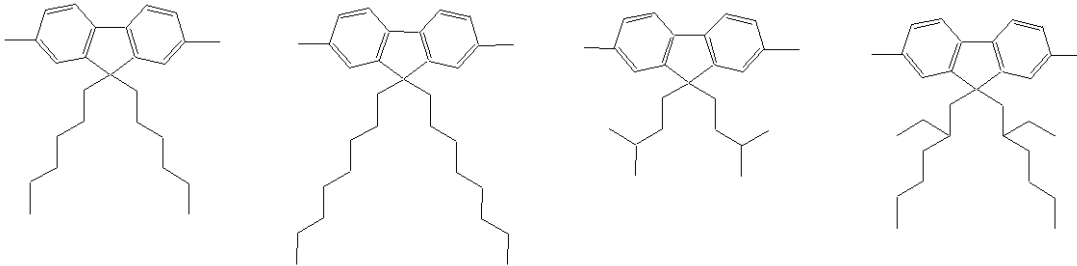
本発明の高分子化合物の有機溶媒への溶解性の観点からは、式(4)中の R^{19} と R^{20} の両方が、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基であることが好ましく、アルキル基またはアリール基であることがより好ましい。

10

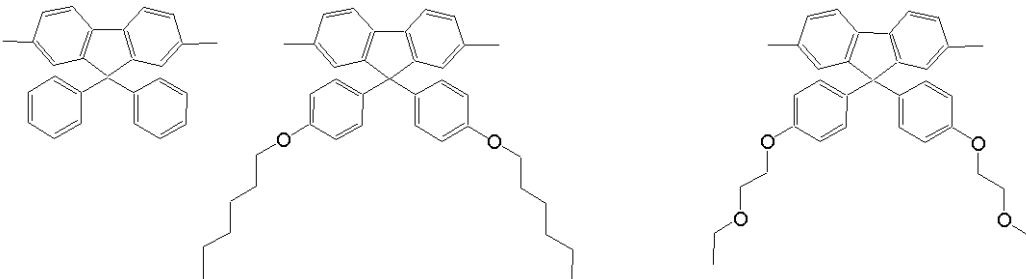
【0029】

式(4)で表される基としては、例えば下記の基があげられる。

【0030】



20



30

【0031】

式(5)中の $R^{27} \sim R^{36}$ で表されるアルキル基としては、前述の R^1 の場合と同様の基があげられる。

【0032】

式(5)中の $R^{27} \sim R^{36}$ で表されるアルコキシ基としては、前述の R^1 の場合と同様の基があげられる。

【0033】

式(5)中の $R^{27} \sim R^{36}$ で表されるアリール基としては、前述の R^1 の場合と同様の基があげられる。

40

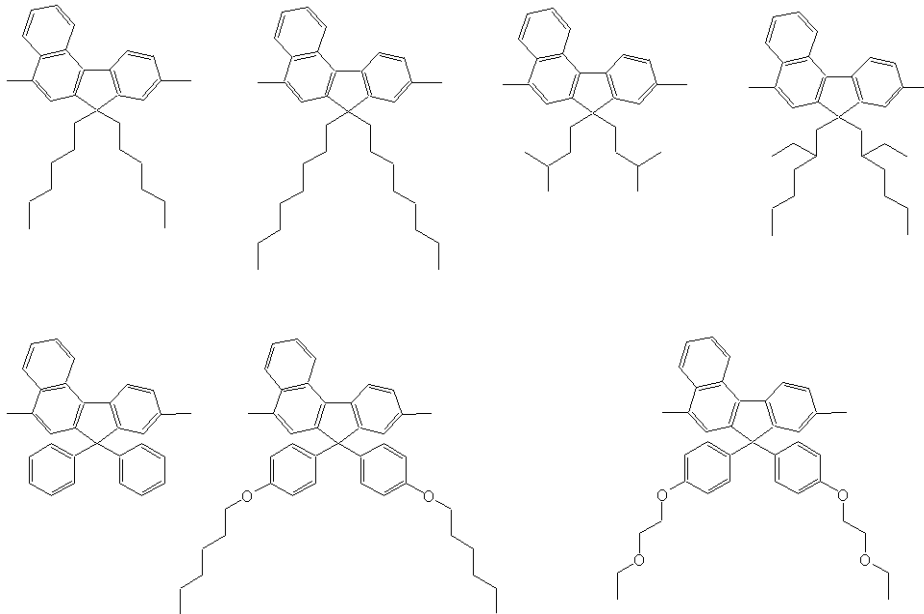
【0034】

本発明の高分子化合物の有機溶媒への溶解性の観点からは、式(5)中の R^{27} と R^{28} の両方が、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基であることが好ましく、アルキル基またはアリール基であることがより好ましい。

【0035】

式(5)で表される基としては、例えば下記の基があげられる。

【0036】



10

【0037】

前記式(1)の $A r_1$ および $A r_2$ は、前記式(3)で表される基であってもよい。式(3)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。

20

【0038】

式(3)中の $R^{11} \sim R^{18}$ で表されるアルキル基としては、前述の R^1 の場合と同様の基があげられる。

【0039】

式(3)中の $R^{11} \sim R^{18}$ で表されるアルコキシ基としては、前述の R^1 の場合と同様の基があげられる。

【0040】

式(3)中の $R^{11} \sim R^{18}$ で表されるアリール基としては、前述の R^1 の場合と同様の基があげられる。

30

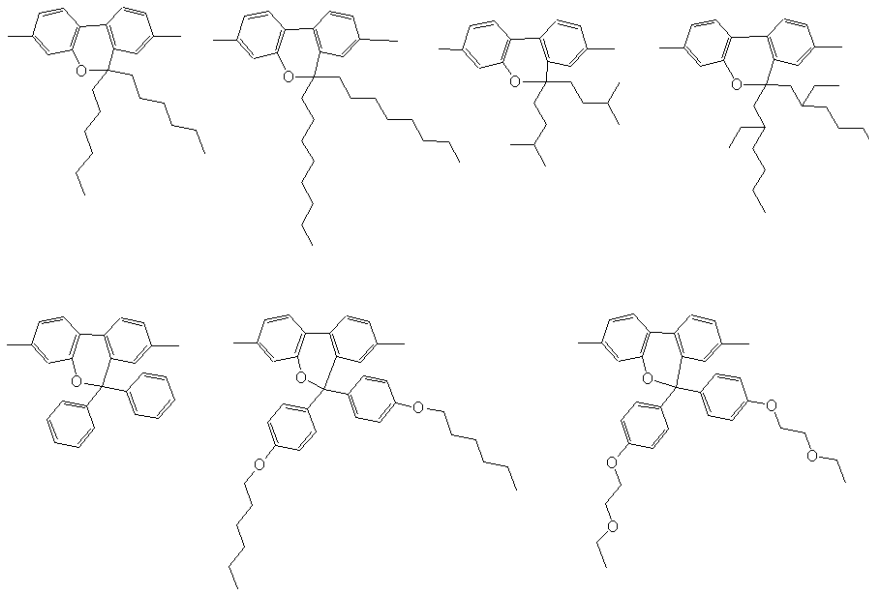
【0041】

本発明の高分子化合物の有機溶媒への溶解性の観点からは、式(3)中の R^{11} および R^{12} は、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基であることが好ましく、アルキル基またはアリール基であることがより好ましい。

【0042】

式(3)で表される基としては、例えば下記の基があげられる。

【0043】



10

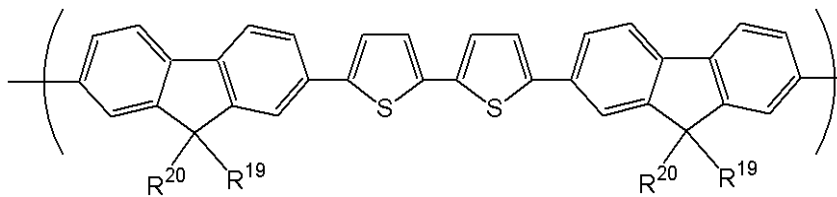
【0044】

前記式(1)中、 $A r_1$ と $A r_2$ の組み合わせとしては、 $A r_1$ および $A r_2$ が前記式(4)で表される基である組み合わせ、 $A r_1$ および $A r_2$ が前記式(5)で表される基である組み合わせ、 $A r_1$ および $A r_2$ が前記式(3)で表される基である組み合わせ、 $A r_1$ が式(4)で表される基であり $A r_2$ が式(5)で表される基である組み合わせ、 $A r_1$ が式(4)で表される基であり $A r_2$ が式(3)で表される基である組み合わせ、 $A r_1$ が式(5)で表される基であり $A r_2$ が式(3)で表される基である組み合わせ等があげられる。

20

【0045】

本発明の高分子化合物を用いた有機光電変換素子の発光効率の観点からは、式(1)は式(9)で表される繰り返し単位であることが好ましい。



30

(9)

(式(9)中、 R^{19} および R^{20} は、前述と同じ意味を表す。複数ある R^{19} および R^{20} は同一であっても異なってもよい)

【0046】

本発明の高分子化合物は前記式(2)で表される繰り返し単位を含む。式(2)中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。

40

【0047】

式(2)中の $R^5 \sim R^{10}$ で表されるアルキル基としては、前述の R^1 の場合と同様の基があげられる。

【0048】

式(2)中の $R^5 \sim R^{10}$ で表されるアルコキシ基としては、前述の R^1 の場合と同様の基があげられる。

【0049】

式(2)中の $R^5 \sim R^{10}$ で表されるアリール基としては、前述の R^1 の場合と同様の基が

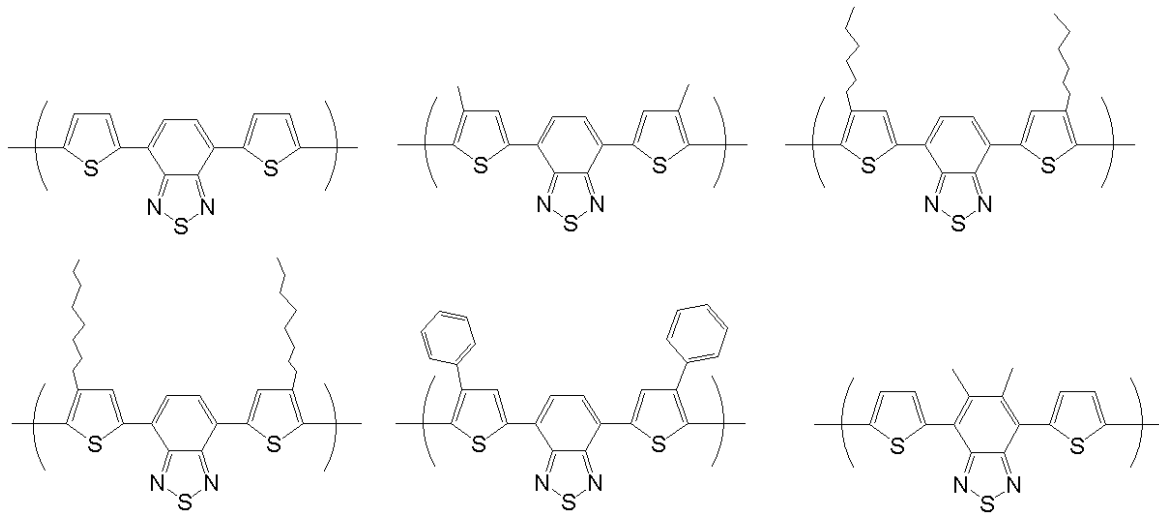
50

あげられる。

【0050】

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

【0051】



10

【0052】

本発明の高分子化合物は、前記式(1)で表される繰り返し単位および前記式(2)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位を有していてもよい。当該繰り返し単位としては、アリーレン基、2価の芳香族アミン基、2価の複素環基があげられる。

20

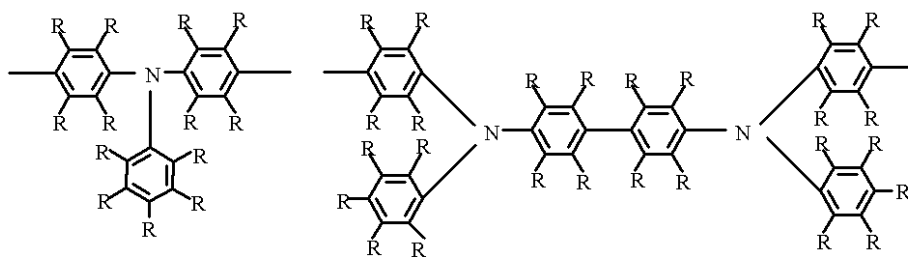
【0053】

アリーレン基としては、前述のAr₁の場合と同様の基があげられる。

【0054】

2価の芳香族アミン基としては、式(11-1)~(11-8)で表される基があげられる。

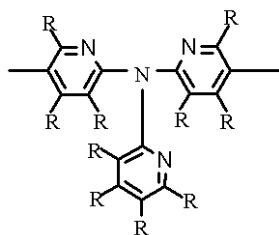
【0055】



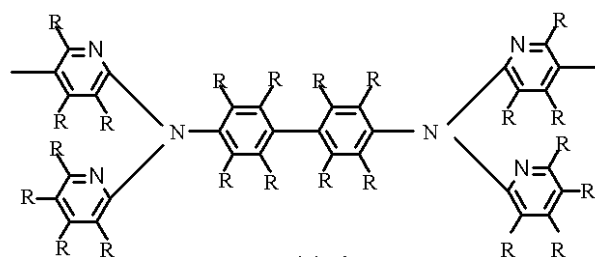
11-1

11-2

30



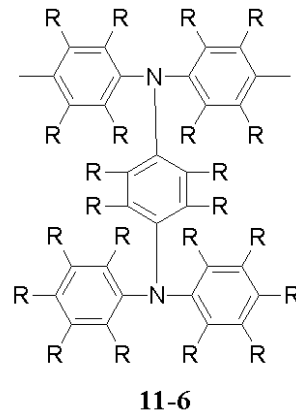
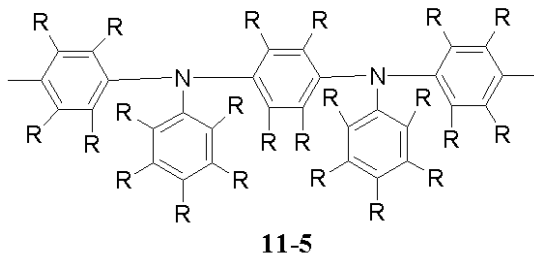
11-3



11-4

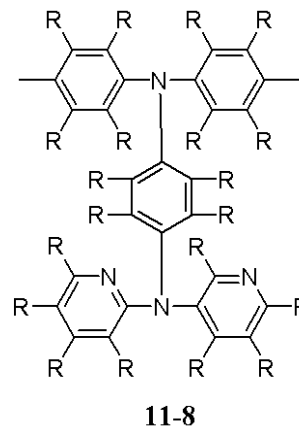
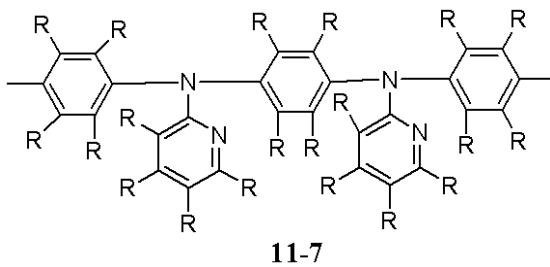
40

【0056】



10

【 0 0 5 7 】



20

(式(11-1)~(11-8)中、Rは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。複数個存在するRは、同一であっても異なってもよい。)

【 0 0 5 8 】

式(11-1)~(11-8)中のRで表されるアルキル基、アルコキシ基およびアリール基としては、前述のR¹の場合と同様の基があげられる。

30

【 0 0 5 9 】

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

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

【 0 0 6 0 】

2価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。

40

ヘテロ原子として、窒素を含む2価の複素環基：ピリジンジイル基(下式101~106)、ジアザフェニレン基(下式107~110)、キノリンジイル基(下式111~125)、キノキサリンジイル基(下式126~130)、アクリジンジイル基(下式131~134)、ピピリジルジイル基(下式135~137)、フェナントロリンジイル基(下式138~140)。

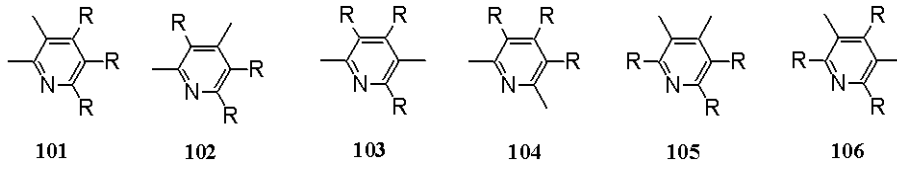
ヘテロ原子として酸素、ケイ素、窒素、硫黄、セレン、ホウ素、リンなどを含む5員環複素環基(下式141~145)。

ヘテロ原子として酸素、ケイ素、窒素、セレンなどを含む5員環縮合複素基(下式146~157)。

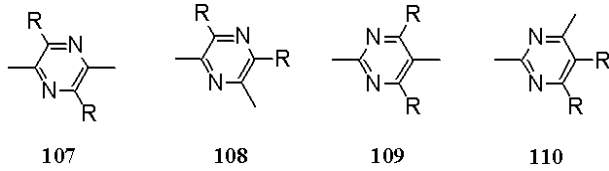
前記式(3)で表される基。

50

【 0 0 6 1 】

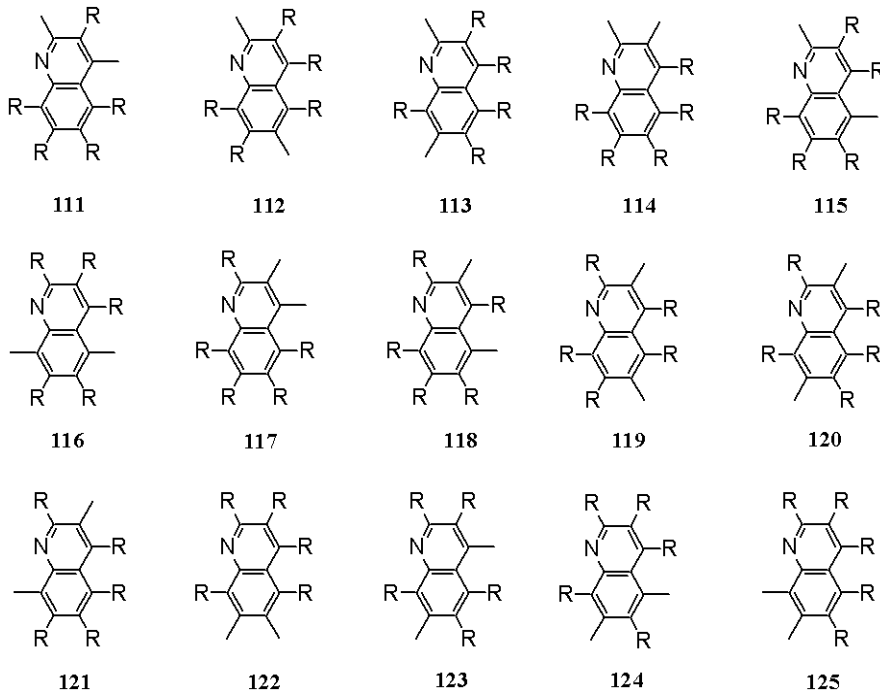


【 0 0 6 2 】



10

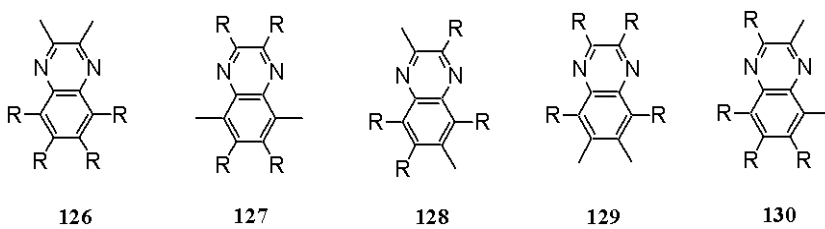
【 0 0 6 3 】



20

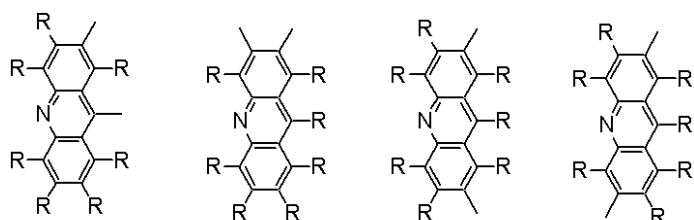
30

【 0 0 6 4 】



40

【 0 0 6 5 】



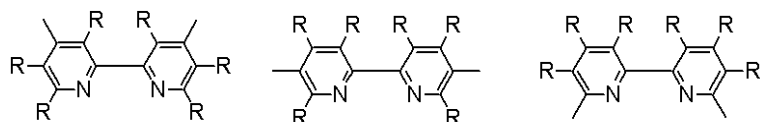
131

132

133

134

【 0 0 6 6 】

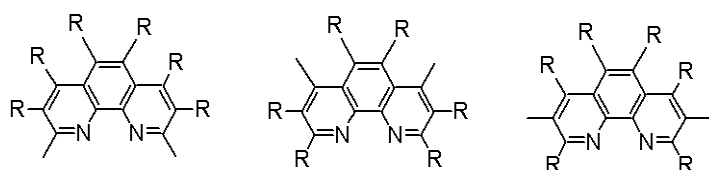


135

136

137

【 0 0 6 7 】

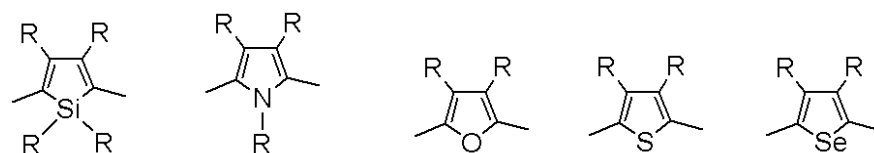


138

139

140

【 0 0 6 8 】



141

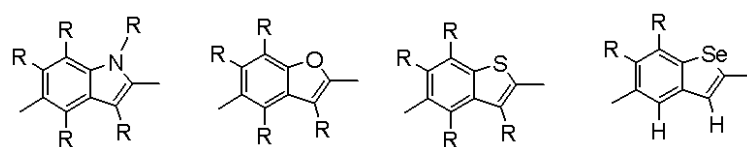
142

143

144

145

【 0 0 6 9 】

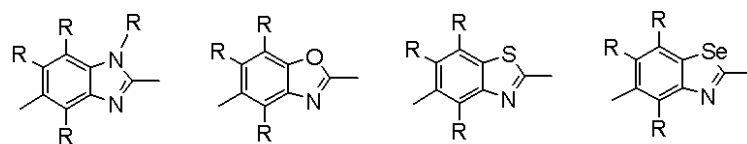


146

147

148

149

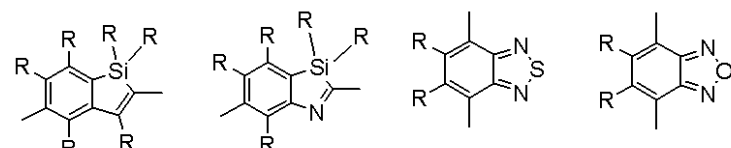


150

151

152

153



154

155

156

157

(式101～157中のRは、前述のRと同じ意味を表す。)

【 0 0 7 0 】

本発明の高分子化合物が含んでいてもよい、前記式(1)で表される繰り返し単位および前記式(2)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位としては、前記式(3)で表

10

20

30

40

50

される基、前記式(4)で表される基、前記式(5)で表される基、式144で表される基が好ましい。

【0071】

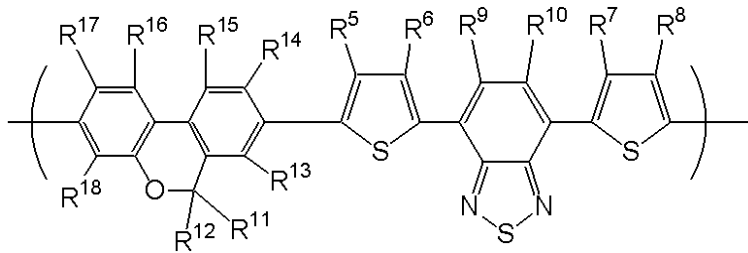
本発明の高分子化合物は、式(1)で表される繰り返し単位と式(2)で表される繰り返し単位の合計を100とすると、式(1)で表される繰り返し単位を1~99含み、10~90含むことが好ましい。また、式(2)で表される繰り返し単位を99~1含み、90~10含むことが好ましい。

【0072】

本発明の高分子化合物は、式(1)で表される繰り返し単位を、繰り返し単位(1)有するブロックとして含んでいてもよい。

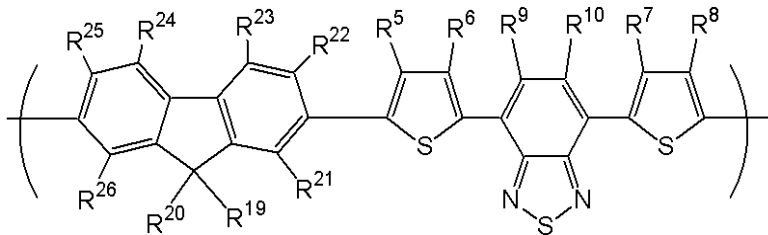
【0073】

本発明の高分子化合物は、式(2)で表される繰り返し単位を、式(6)で表される繰り返し単位、下式(7)で表される繰り返し単位および下式(8)で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる1種以上の繰り返し単位を有するブロックとして含んでいてもよい。



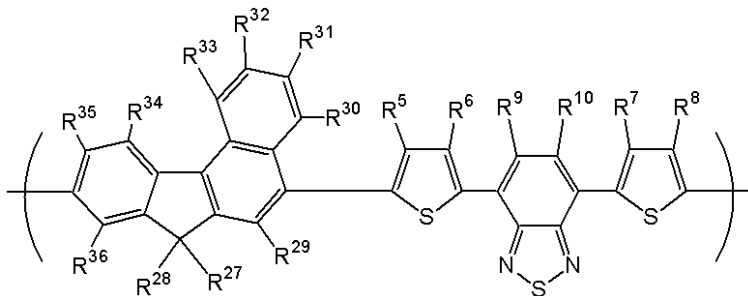
(6)

(式(6)中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷およびR¹⁸は前述と同じ意味を表す。)



(7)

(式(7)中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵およびR²⁶は前述と同じ意味を表す。)

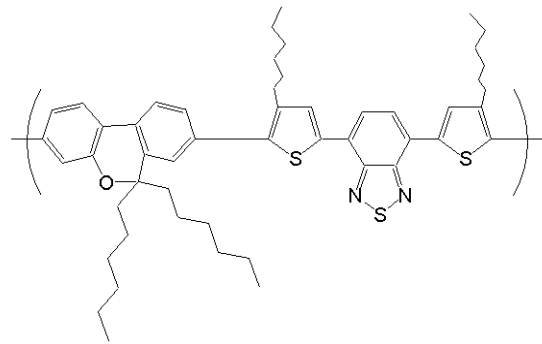
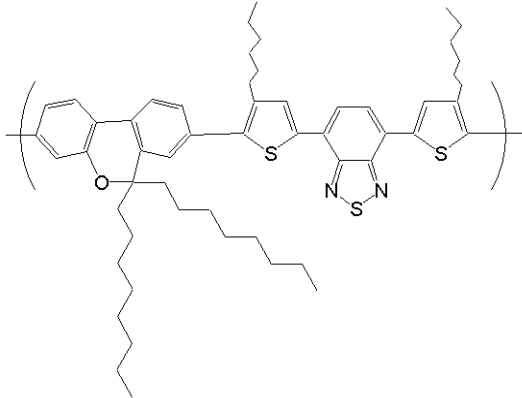


(8)

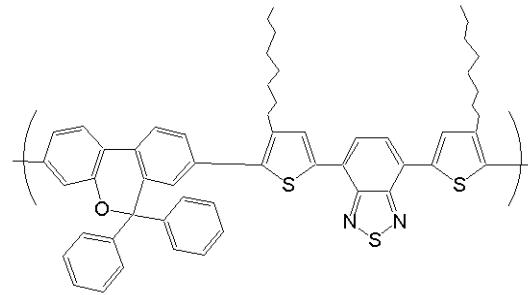
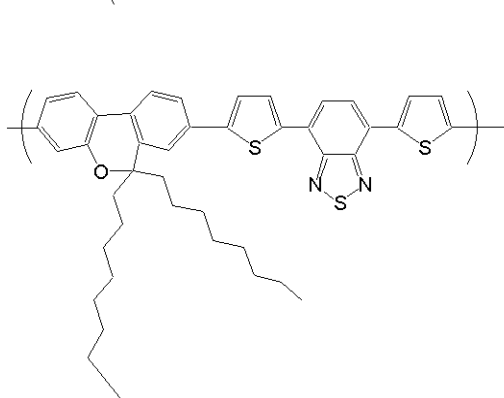
(式(8)中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} および R^{36} は前述と同じ意味を表す。)

【0074】

式(6)で表される繰り返し単位としては、下記繰り返し単位があげられる。



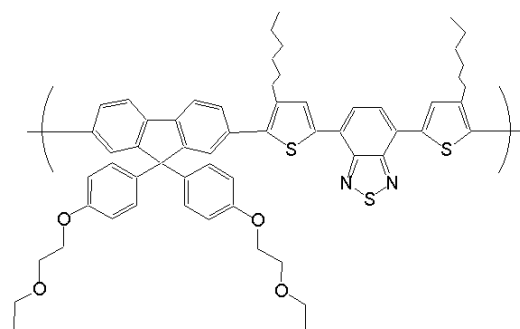
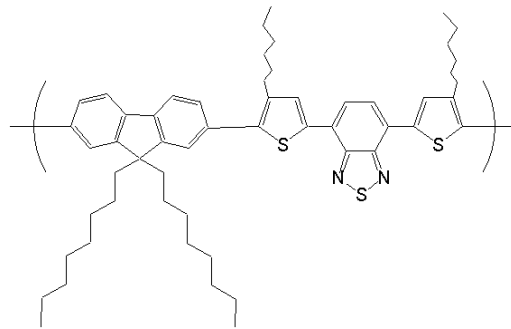
10



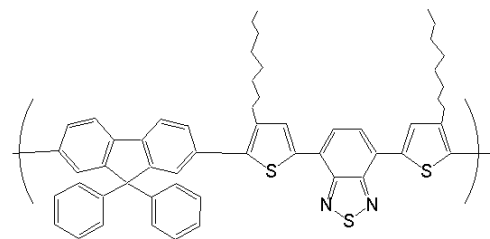
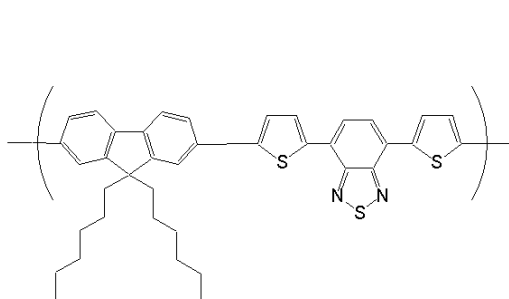
20

【0075】

式(7)で表される繰り返し単位としては、下記繰り返し単位があげられる。



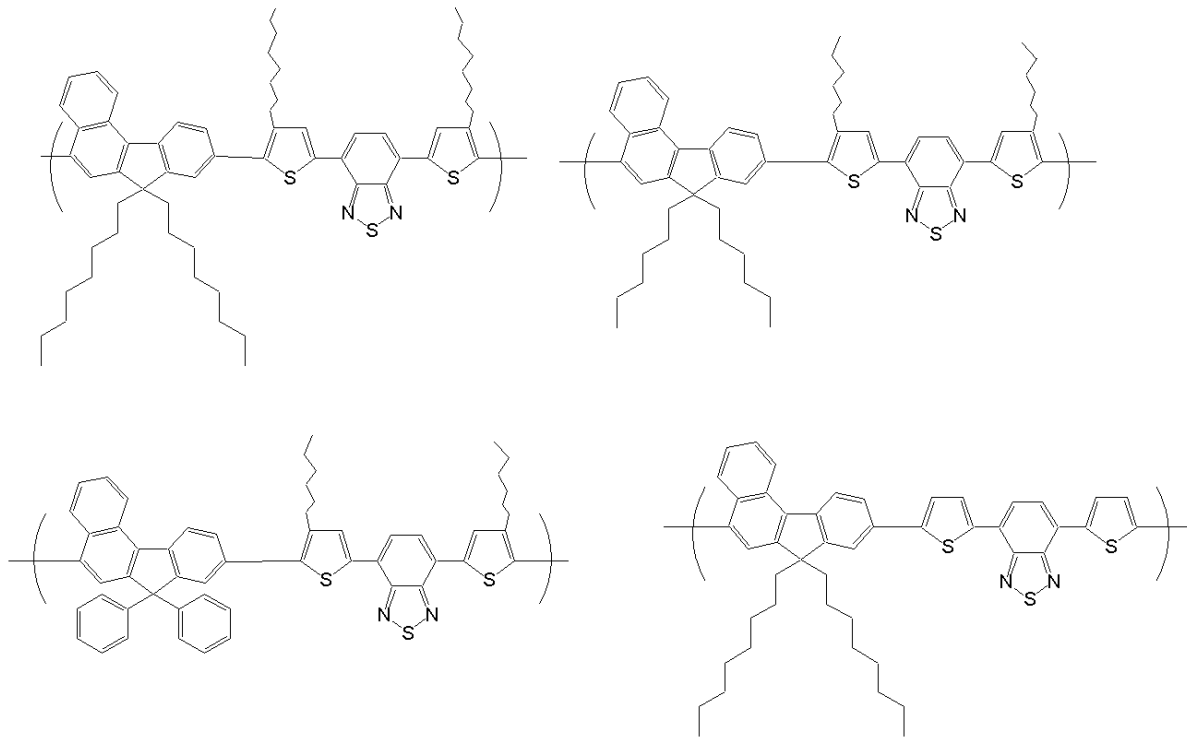
30



40

【0076】

式(8)で表される繰り返し単位としては、下記繰り返し単位があげられる。

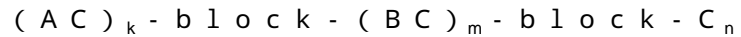
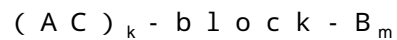
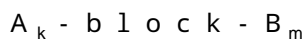


10

20

【0077】

本発明の高分子化合物がブロックを含む場合、当該ブロックとしては、式(1)で表される繰り返し単位からなるブロック、式(2)で表される繰り返し単位からなるブロック、式(1)で表される繰り返し単位および式(1)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位からなるブロック、式(2)で表される繰り返し単位および式(2)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位からなるブロック等があげられる。式(1)で表される繰り返し単位をA、式(2)で表される繰り返し単位をB、前記式(1)で表される繰り返し単位および前記式(2)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位をCとする場合、本発明の高分子化合物に含まれるブロックの連鎖配列は、



等があげられる。なお、連鎖配列中k、mおよびnは繰り返し単位の数を表す。また、Cが複数個ある場合、それらは同一であっても相異なってもよい。

30

【0078】

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

40

【0079】

本発明の高分子化合物が、前記式(6)で表される繰り返し単位、前記式(7)で表される繰り返し単位および前記式(8)で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる1種以上の繰り返し単位を有するブロックを含んでいる場合、当該ブロックは、素子の光電変換効率特性、及び溶解性の観点から、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ であることが好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ であることがより好ましい。ポリスチレン換算の重量平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ であることが好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ であることがより好ましい。

50

【0080】

本発明の高分子化合物は、素子の光電変換効率特性、有機溶媒に対する溶解性の観点から、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ であることが好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ であることがより好ましい。ポリスチレン換算の重量平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ であることが好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ であることがより好ましい。

【0081】

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

【0082】

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

【0083】

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

【0084】

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

【0085】

<高分子化合物の製造方法>

次に本発明の高分子化合物の製造方法について説明する。

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

【0086】

本発明の高分子化合物の製造方法において、縮合重合に関与する置換基に応じて、既知の縮合反応を用いることができる。例えば該当するモノマーを、Suzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、ゼロ価ニッケル錯体により重合する方法、FeCl₃等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、または適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。これらのうち、Suzukiカップリング反応により重合する方法、Grigna

10

20

30

40

50

r d 反応により重合する方法、及びゼロ価ニッケル錯体により重合する方法は、構造制御がしやすいので好ましい。

【 0 0 8 7 】

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

【 0 0 8 8 】

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

10

【 0 0 8 9 】

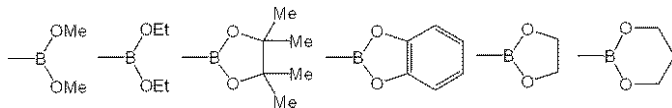
アルキルスルホ基としては、メタンスルホ基、エタンスルホ基、トリフルオロメタンスルホ基などが例示される。アリールスルホ基としては、ベンゼンスルホ基、p - トルエンスルホ基などが例示される。アリールアルキルスルホ基としては、ベンジルスルホ基などが例示される。

【 0 0 9 0 】

ホウ酸エステル基としては、下記式で示される基が例示される。

20

【 0 0 9 1 】



(式中、M e はメチル基を示し、E t はエチル基を示す。)

【 0 0 9 2 】

スルホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



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

30

【 0 0 9 3 】

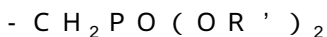
ホスホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



(式中、X はハロゲン原子を示し、P h はフェニル基を示す。)

【 0 0 9 4 】

ホスホネートメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



(式中、R ' はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基を示す。)

【 0 0 9 5 】

モノハロゲン化メチル基としては、フッ化メチル基、塩化メチル基、臭化メチル基またはヨウ化メチル基が例示される。

40

【 0 0 9 6 】

縮合重合に関与する置換基として好ましい置換基は重合反応の種類によって異なるが、例えば Y a m a m o t o カップリング反応など 0 価ニッケル錯体 (N i (0) 錯体) を用いる場合には、ハロゲン原子、アルキルスルホ基、アリールスルホ基またはアリールアルキルスルホ基が挙げられる。また S u z u k i カップリング反応などニッケル触媒またはパラジウム触媒を用いる場合には、アルキルスルホ基、ハロゲン原子、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ などが挙げられる。

【 0 0 9 7 】

50

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

【0098】

また、本発明の高分子化合物の製造方法の中で、縮合重合に関与する置換基が独立に、ハロゲン原子、アルキルスルホ基、アリールスルホ基、アリールアルキルスルホ基、ホウ酸基(-B(OH)₂)、又はホウ酸エステル基から選ばれ、全原料化合物が有する、ハロゲン原子、アルキルスルホ基、アリールスルホ基及びアリールアルキルスルホ基のモル数の合計(J)と、ホウ酸基及びホウ酸エステル基のモル数の合計(K)との比K/Jが実質的に1(通常、0.7~1.2の範囲)であり、ニッケル触媒またはパラジウム触媒を用いて縮合重合する製造方法が好ましい。具体的な原料化合物の組み合わせとしては、ジハロゲン化合物、ビス(アルキルスルホネート)化合物、ビス(アリールスルホネート)化合物又はビス(アリールアルキルスルホネート)化合物とジホウ酸化合物又はジホウ酸エステル化合物との組み合わせが挙げられる。また、ハロゲン-ホウ酸化合物、ハロゲン-ホウ酸エステル化合物、アルキルスルホネート-ホウ酸化合物、アルキルスルホネート-ホウ酸エステル化合物、アリールスルホネート-ホウ酸化合物、アリールスルホネート-ホウ酸エステル化合物、アリールアルキルスルホネート-ホウ酸化合物、アリールアルキルスルホネート-ホウ酸エステル化合物が挙げられる。これらのうち、原料化合物として、例えば、ハロゲン-ホウ酸化合物、ハロゲン-ホウ酸エステル化合物、アルキルスルホネート-ホウ酸化合物、アルキルスルホネート-ホウ酸エステル化合物、アリールスルホネート-ホウ酸化合物、アリールアルキルスルホネート-ホウ酸化合物、アリールアルキルスルホネート-ホウ酸エステル化合物を用いることにより、シーケンスを制御した高分子化合物を製造する方法が挙げられる。

【0099】

反応に用いる溶媒は、用いる化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために、十分に脱酸素処理を施すことが好ましい。反応は不活性雰囲気下で進行させることが好ましい。また、同様に、反応に用いる溶媒は、脱水処理を施すことが好ましい。但し、Suzukiカップリング反応のような水との2相系での反応の場合にはその限りではない。

【0100】

溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、デカリンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、n-ブチルベンゼン、キシレン、テトラリンなどの芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロブタン、プロモブタン、クロロペンタン、プロモペンタン、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などのハロゲン化飽和炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、t-ブチルアルコールなどのアルコール類、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸類、

10

20

30

40

50

ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチル - t - ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンのエーテル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、ピリジンなどのアミン類、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、N - メチルモルホリンオキシドなどのアミド類などが例示される。これらの溶媒は単一で、又は混合して用いてもよい。これらの中で、エーテル類が好ましく、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルがさらに好ましい。

【0101】

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

10

【0102】

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

20

【0103】

<有機光電変換素子>

本発明の有機光電変換素子は、少なくとも一方が透明又は半透明である一对の電極と、該電極間に本発明の高分子化合物を含む層を有する。本発明の高分子化合物は、電子受容性化合物として用いることも電子供与性化合物として用いることもできるが、電子供与性化合物として用いることが好ましい。

【0104】

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

30

【0105】

本発明の有機光電変換素子の具体的としては、

1. 一对の電極と、該電極間に本発明の高分子化合物を含有する第一の有機層と、該第一の有機層に隣接して設けられた電子供与性化合物を含有する第二の有機層とを有する有機光電変換素子；
2. 一对の電極と、該電極間に電子受容性化合物を含有する第一の有機層と、該第一の有機層に隣接して設けられた本発明の高分子化合物を含有する第二の有機層とを有する有機光電変換素子；
3. 一对の電極と、該電極間に本発明の高分子化合物及び電子供与性化合物を含有する有機層を少なくとも一層有する有機光電変換素子；
4. 一对の電極と、該電極間に電子受容性化合物および本発明の高分子化合物を含有する有機層を有する有機光電変換素子；
5. 一对の電極と、該電極間に設けられ電子受容性化合物及び本発明の高分子化合物を含有する有機層を少なくとも一層有する有機光電変換素子であって、該電子受容性化合物がフラレン誘導体である有機光電変換素子；

40

50

【0106】

また、前記5.の有機光電変換素子では、フラーレン誘導体及び本発明の高分子化合物を含有する有機層におけるフラーレン誘導体の割合が、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、50~500重量部であることがより好ましい。

【0107】

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

10

【0108】

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

【0109】

本発明の有機光電変換素子は、通常、基板上に形成される。この基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよい。基板の材料としては、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。

20

【0110】

前記の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・オキサイド(ITO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作製された膜(NESA等)や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。電極の作製方法としては、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。さらに電極材料としては、金属、導電性高分子等を用いることができ、好ましくは一対の電極のうち一方の電極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等が用いられる。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-アルミニウム合金等が挙げられる。

30

40

【0111】

前記付加的な層としての電荷輸送層、即ち、ホール輸送層、電子輸送層に用いられる材料として、それぞれ後述の電子供与性化合物、電子受容性化合物を用いることができる。付加的な層としてのバッファ層として用いられる材料としては、フッ化リチウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属のハロゲン化物、酸化物等を用いることができる。また、酸

50

化チタン等無機半導体の微粒子を用いることもできる。

【0112】

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

【0113】

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

【0114】

前記有機薄膜は、本発明の高分子化合物を一種単独で含んでいても二種以上を組み合わせ含んでいてもよい。また、前記有機薄膜のホール輸送性を高めるため、前記有機薄膜中に電子供与性化合物及び/又は電子受容性化合物として、低分子化合物及び/又は本発明の高分子化合物以外の重合体を混合して用いることもできる。

【0115】

前記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、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、オリゴチオフェン及びその誘導体、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、側鎖又は主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、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等が挙げられる。

【0116】

前記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、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン及びその誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、8 - ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、ポリキ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、C₆₀等のフラレン類及びその誘導体、バソクプロイン等のフェナントレン誘導体等が挙げられ、とりわけフラレン類及びその誘導体が好ましい。

【0117】

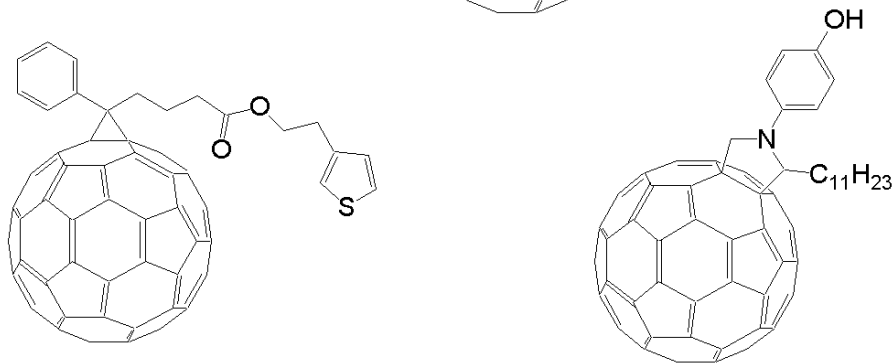
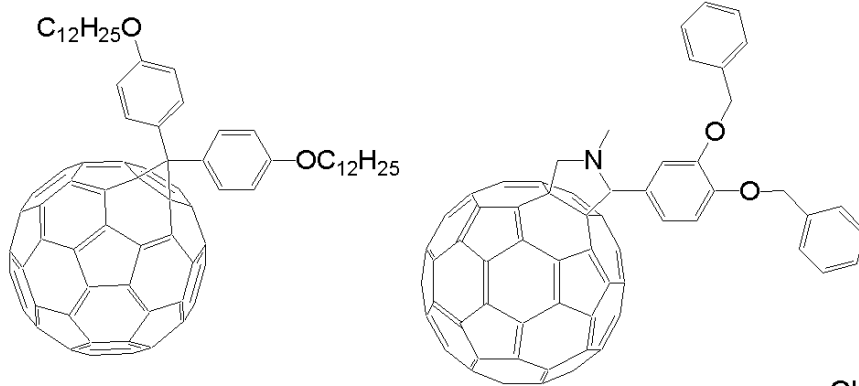
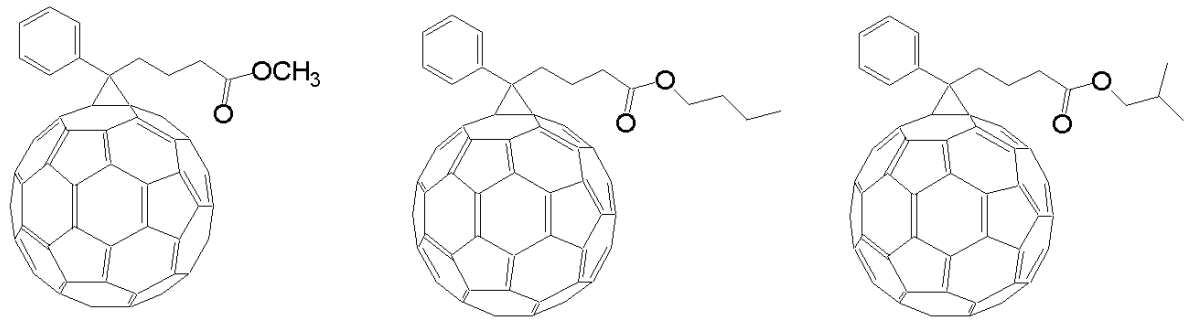
フラレン類としては、C₆₀、C₇₀、カーボンナノチューブ、及びその誘導体が挙げられる。フラレンの誘導体の具体的構造としては、以下のようなものが挙げられる。

【0118】

10

20

30



【 0 1 1 9 】

< 有機薄膜の製造方法 >

前記有機薄膜の製造方法は、特に制限されず、例えば、本発明の高分子化合物を含む溶液からの成膜による方法が挙げられるが、真空蒸着法により薄膜を形成してもよい。

【 0 1 2 0 】

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特に制限はない。この溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、ピシクロヘキシル、*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系溶媒、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、ブromobutan、クロロペンタン、ブromopentan、クロロヘキサン、ブromohexan、クロロシクロヘキサン、ブromosiklohexan等のハロゲン化飽和炭化水素系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化不飽和炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類系溶媒等が挙げられる。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。

【 0 1 2 1 】

溶液からの成膜には、スピンコート法、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、パーコート法、ロールコート法、ワイヤーパーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法、ノズルコート法、キャピラリーコート法等の塗布法を用いることができ、スピンコート法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷

10

20

30

40

50

法、ディスペンサー印刷法が好ましい。

【0122】

<素子の用途>

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

【0123】

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

10

【実施例】

【0124】

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。

【0125】

以下の実施例において、重合体の分子量は、島津製作所製GPC（商品名：LC-10Avp）またはGPCラボラトリー製GPC（PL-GPC2000）により、ポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。LC-10Avpにて測定する場合、重合体を約0.5重量%の濃度となるようにテトラヒドロフランに溶解させ、GPCに50μL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、TSKgel SuperHM-H（東ソー製）2本と、TSKgel SuperH2000（東ソー製）1本とを直列に繋げた。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。PL-GPC2000にて測定する場合、重合体を約1重量%の濃度となるようにo-ジクロロベンゼンに溶解させた。GPCの移動相はo-ジクロロベンゼンを用い、測定温度140で、1mL/分の流速で流した。カラムは、PLGEL 10μm MIXED-B（PLラボラトリー製）を3本直列で繋げた。

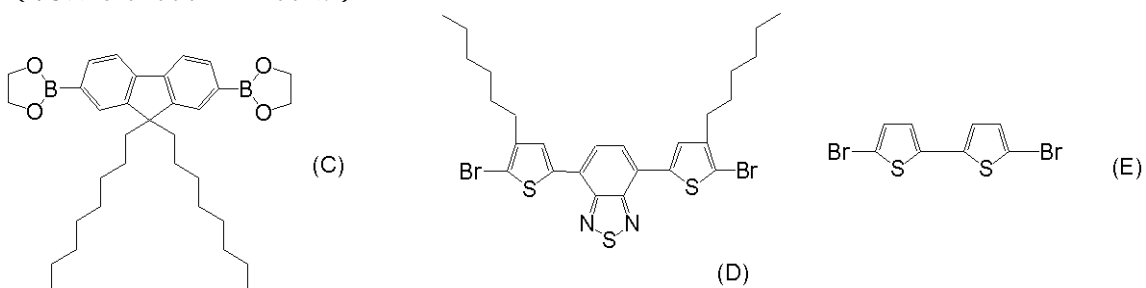
20

【0126】

実施例1

（高分子化合物1の合成）

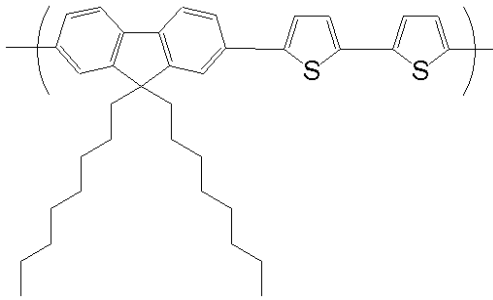
30



40

200mlセパラブルフラスコにメチルトリオクチルアンモニウムクロライド（商品名：aliquat336、Aldrich製、 $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ 、density 0.884g/ml,25、trademark of Henkel Corporation）0.65g、化合物（C）1.1276g、化合物（E）0.8194gを仕込み、窒素置換した。アルゴンバブリングしたトルエン25mlを加え、攪拌溶解後、更に30分アルゴンバブリングした。バス温85まで昇温後、酢酸パラジウム1.6mg、トリスo-メトキシフェニルフォスフィン4.8mgを加え、つづいてバス温を105まで昇温しながら、17.5%炭酸ナトリウム水溶液6.8mlを10分かけて滴下した。滴下後、バス温105で2時間攪拌し、反応溶液を室温まで冷却した。当該反応溶液中には、式（F）で表される繰り返し単位からなる重合体が含まれている。

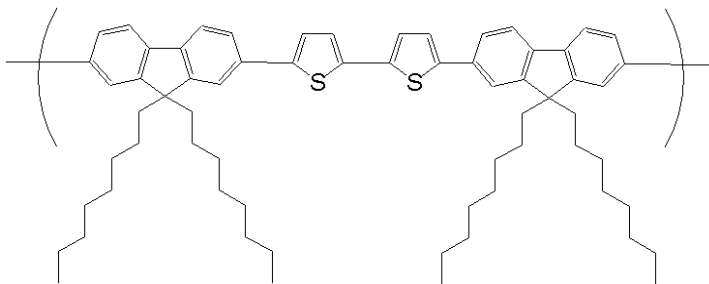
50



(F)

10

当該重合体は、繰り返し単位として式 (G) を含んでいる。



(G)

20

【 0 1 2 7 】

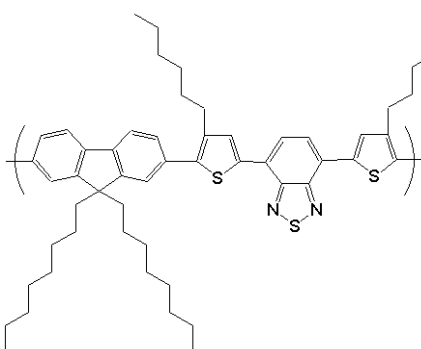
次に、当該反応溶液に化合物 (C) 1 . 5 3 8 6 g、化合物 (D) 1 . 5 6 6 9 g を加え、アルゴンバブリングしたトルエン 2 5 m l を加え、攪拌溶解後、更に 4 0 分アルゴンバブリングした。酢酸パラジウム 1 . 3 m g、トリス o - メトキシフェニルフォスフィン 5 . 6 m g を加え、つづいてバス温を 1 0 5 °C まで昇温しながら、1 7 . 5 % 炭酸ナトリウム水溶液 6 . 8 m l を 1 0 分かけて滴下した。滴下後、バス温 1 0 5 °C で 2 時間攪拌した。攪拌後、アルゴンバブリングしたトルエン 5 0 m l、酢酸パラジウム 2 m g、トリス o - メトキシフェニルフォスフィン 7 . 5 m g、フェニルホウ酸 0 . 3 0 6 g を加え、バス温 1 0 5 °C で約 9 時間攪拌した。次に水層を除去した後、ナトリウム N , N - ジエチルジチオカルバメート 3 . 1 g を 3 0 m l の水に溶解した水溶液を加え、バス温 8 5 °C で 2 時間攪拌した。つづいてトルエン 2 0 0 m l を加えて反応液を分液し、有機相を 6 5 m l の水で 2 回、6 5 m l の 3 % 酢酸水で 2 回、6 5 m l の水で 2 回洗浄した後、メタノール 1 5 0 0 m l に滴下し、ポリマーを再沈殿させた。ろ過、減圧乾燥後、3 0 0 m l のトルエンに溶解させ、シリカゲル - アルミナカラムを通し、得られたトルエン溶液をメタノール 2 5 0 0 m l に滴下し、ポリマーを再沈殿させた。ろ過、減圧乾燥後、2 . 9 3 g の高分子化合物 1 を得た。得られた高分子化合物 1 のポリスチレン換算の重量平均分子量は、33 3,000 であり、数平均分子量は、122,000 であった。

30

【 0 1 2 8 】

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

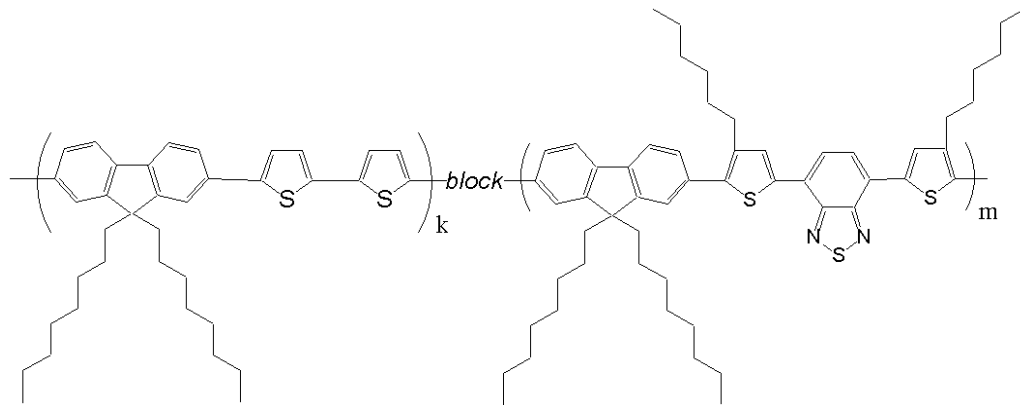
40



50

(H)

下記式で表される。



10

【0129】

<実施例2>

(高分子化合物2の合成)

200mlセパラブルフラスコにメチルトリオクチルアンモニウムクロライド(商品名: aliquat336、Aldrich製、 $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ 、density 0.884g/ml, 25、trademark of Henkel Corporation) 0.65g、化合物(C) 1.5779g、化合物(E) 1.1454gを仕込み、窒素置換した。アルゴンバブリングしたトルエン35mlを加え、
 20 攪拌溶解後、更に40分アルゴンバブリングした。バス温85℃まで昇温後、酢酸パラジウム1.6mg、トリス α -メトキシフェニルフォスフィン6.7mgを加え、つづいてバス温を105℃まで昇温しながら、17.5%炭酸ナトリウム水溶液9.5mlを6分かけて滴下した。滴下後、バス温105℃で1.7時間攪拌し、反応溶液を室温まで冷却した。当該反応溶液中には、式(F)で表される繰り返し単位からなる重合体が含まれている。当該重合体は、繰り返し単位として式(G)を含んでいる。

【0130】

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

【0131】

高分子化合物2は、式(F)で表される繰り返し単位からなるブロックと、式(H)で表される繰り返し単位からなるブロックを有している。

【0132】

合成例1

(高分子化合物3の合成)

50

化合物(C) 1.061gと、化合物(D) 1.253gとメチルトリオクチルアンモニウムクロライド(商品名: aliquat336、Aldrich製、 $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ 、density 0.884g/ml, 25、trademark of Henkel Corporation) 0.31gと、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II) 3.2mgとを反応容器に仕込み、反応容器内をアルゴンガスで置換した。この反応容器に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気したトルエン 45mlを加えた。次に、この溶液に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気した16.7重量%炭酸ナトリウム水溶液 10mlを滴下し、12時間還流した。

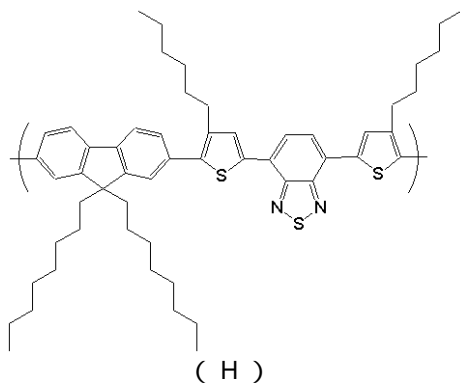
次に、反応溶液を室温付近まで冷却し、フェニルホウ酸 0.1g/テトラヒドロフラン 0.5ml混合溶液を加えた後、2時間還流した。なお、反応はアルゴンガス雰囲気下で行った。

【0133】

反応終了後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、この反応溶液にトルエン 60gを加えた。この反応溶液を静置し、分液したトルエン溶液を回収した。次に、このトルエン溶液を濾過し、不溶物を除去した。次に、このトルエン溶液を、アルミナカラムに通し、精製した。次に、このトルエン溶液をメタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。次に、この沈殿を、減圧乾燥した後、再びトルエンに溶解した。次に、このトルエン溶液をろ過した後、このトルエン溶液を、アルミナカラムに通し、精製した。次に、このトルエン溶液をメタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。この沈殿をメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体(以下、この重合体を「高分子化合物3」という) 0.68gを得た。高分子化合物3のポリスチレン換算の重量平均分子量は 1.2×10^5 であり、ポリスチレン換算の数平均分子量は 5.9×10^4 であった。

【0134】

高分子化合物3は、式(H)で表される繰り返し単位からなる。



【0135】

合成例2

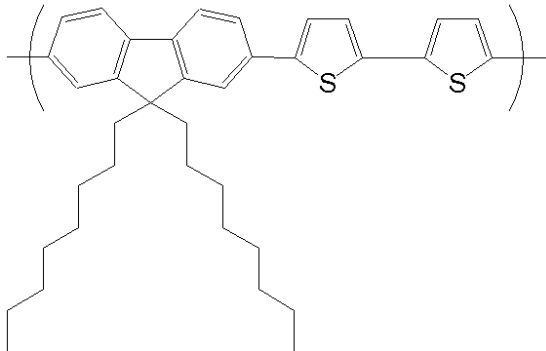
(高分子化合物4の合成)

窒素置換した1L三口フラスコに、化合物(C) 18.55g(34.98mmol)、化合物(E) 11.72g(36.17mmol)、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド(商品名: aliquat336、Aldrich製、 $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ 、密度: 0.884g/ml (25)) 4.00g、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 0.023g及びトルエン300mlを入れ、55に加熱、撹拌した。そこへ、2mol/lの炭酸ナトリウム水溶液60mlを滴下し、滴下終了後、95に昇温し、24時間反応させた。得られた溶液に、フェニルボロン酸2.0g、テトラヒドロフラン40ml及び $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 0.023gを加え、更に24時間反応させた。得られた溶液を400mlのトルエンで希釈し、有機相を抽出後、温水600mlで3回洗浄した。得られた溶液に7.5重量%ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物水溶液300mlを加え、80で一晩撹拌した。静置して水相を除去後、2重量%酢酸60mlで洗浄し、続いて温水600mlで2回洗浄した。得られた溶液に500mlのトルエンを加え、3Lのメタノールに2回に分けて注加、再沈殿させた。得られた溶液をろ過して回収した重合体を1Lのメタノールで洗浄し、60で終夜真空乾燥した。得られた重合体を2Lの熱トル

エンに溶解させ、セライト、シリカゲル及び塩基性アルミナを用いたカラムを通した。800mlの熱トルエンでカラムを洗浄し、得られた溶液を1300mlまで濃縮した。3Lのメタノールに2回に分けて注加し、重合体を再沈殿させ、得られた沈殿物をろ過して重合体を回収した。この重合体を、メタノール、アセトン、メタノール(各500ml)で順番に洗浄し、60℃で真空乾燥することにより、高分子化合物4を得た。高分子化合物4のポリスチレン換算の数平均分子量 M_n は 2.2×10^4 であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w は 4.4×10^4 であった。

【0136】

高分子化合物4は、式(F)で表される繰り返し単位からなる。



(F)

【0137】

実施例3

(有機薄膜太陽電池の作製、評価)

電子供与体として高分子化合物1を0.75%(重量%)の濃度でキシレンに溶解させた。その後、高分子化合物1の重量に対して3倍重量のPCBM(Phenyl C61-butyric acid methyl ester、フロンティアカーボン社製、商品名E100)を電子受容体として溶液に混合した。ついで、1.0 μ mのテフロン(登録商標)フィルターで濾過し、塗布溶液を作製した。

【0138】

スパッタ法により150nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板をオゾンUV処理して表面処理を行った。次に、前記塗布液を用い、スピンコートにより塗布し、有機薄膜太陽電池の活性層(膜厚約100nm)を得た。その後、真空蒸着機によりフッ化リチウムを4nm次いでAlを100nm蒸着した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-3}$ Paであった。また、得られた有機薄膜太陽電池の形状は、2mm \times 2mmの正四角形であった。得られた有機薄膜太陽電池の光電変換効率をソーラシミュレーター(分光計器製、商品名0TENTO-SUNII:AM1.5Gフィルター、放射照度100mW/cm²)で測定した。測定結果を表1に示す。

【0139】

実施例4

高分子化合物1に代えて高分子化合物2を用いた以外は、実施例3と同様の方法で有機光電変換素子を作製し、光電変換効率を測定した。測定結果を表1に示す。

【0140】

比較例1

高分子化合物1に代えて高分子化合物3を用いた以外は、実施例3と同様の方法で有機光電変換素子を作製し、光電変換効率を測定した。測定結果を表1に示す。

【0141】

比較例2

高分子化合物1に代えて高分子化合物4を用いた以外は、実施例3と同様の方法で有機

10

20

30

40

50

光電変換素子を作製し、光電変換効率を測定した。測定結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 2 】

【表 1】

	重合体	光電変換効率 (%)
実施例 3	高分子化合物 1	2. 5
実施例 4	高分子化合物 2	3. 0
比較例 1	高分子化合物 3	0. 9
比較例 2	高分子化合物 4	0. 4

10

【 0 1 4 3 】

- 評価 -

表 1 から分かるように、式 (1) で表される繰り返し単位および式 (2) で表される繰り返し単位とを含有する高分子化合物 1、2 を用いて形成した有機薄膜太陽電池 (実施例 3、4) は、本発明の高分子化合物以外の高分子化合物を用いて形成した有機薄膜太陽電池 (比較例 1 ~ 3) に比べて高い光電変換効率を示した。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-339193(JP,A)
特表2003-519266(JP,A)
特開2008-266459(JP,A)
ZHOU, Q. ET AL., Fluorene-based low band-gap copolymers for high performance photovoltaic devices, APPL PHYS LETT, 2004年, vol. 84, no. 10, pages 1653 - 1655
GUENES, S. ET AL., Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, CHEM REV, 2007年, vol. 107, no. 4, pages 1324 - 1338
RAVIRAJAN, P. ET AL., Hybrid nanocrystalline TiO₂ solar cells with a fluorene-thiophene copolymer as a sensitizer and hole conductor, J APPL PHYS, 2004年, vol. 95, no. 3, pages 1473 - 1480
HERGUTH, P. ET AL., Highly Efficient Fluorene- and Benzothiadiazole-Based Conjugated Copolymers for Polymer Light-Emitting Diodes, MACROMOLECULES, 2002年, vol. 35, no. 16, pages 6094 - 6100
LIU, B. ET AL., Synthesis, Characterization, and Structure-Property Relationship of Novel Fluorene-Thiophene-Based Conjugated Copolymers., MACROMOLECULES, 2000年, vol. 33, no. 24, pages 8945 - 8952

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 61/00 - 61/12

CAplus/REGISTRY(STN)