

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 3 月 16 日 (16.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/027935 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 7/12 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014847
- (22) 国際出願日: 2005 年 8 月 12 日 (12.08.2005)
- (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2004-243974 2004 年 8 月 24 日 (24.08.2004) JP
特願2004-243965 2004 年 8 月 24 日 (24.08.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中川 政俊 (NAK-AGAWA, Masatoshi) [JP/JP]; 〒6308133 奈良県奈良市大安寺 6-12-15-107 Nara (JP). 花戸 宏之 (HANATO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6310044 奈良県奈良市藤ノ木台 1-1-7-B106 Nara (JP). 田村 壽宏 (TAMURA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒6360302 奈良県磯城郡田原本町宮古 352-5 Nara (JP).
- (74) 代理人: 野河 信太郎 (NOGAWA, Shintaro); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 5 丁目 1-3 南森町パークビル 野河特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SIDE-CHAIN-CONTAINING ORGANOSILANE COMPOUND, ORGANIC THIN-FILM TRANSISTOR, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 側鎖含有型有機シラン化合物、有機薄膜トランジスタ及びその製造方法

(57) Abstract: A side-chain-containing organosilane compound represented by the formula (I): $R-SiX^1X^2X^3$ (wherein R is a π -electron-conjugated organic residue comprising a unit which is a group derived from a monocyclic aromatic hydrocarbon, a unit which is a group derived from a monocyclic heterocyclic compound, and 3 to 10 units of these kinds bonded to each other, or is an organic residue of a fused polycyclic compound made up of 2 to 10 five- or six-membered rings, the organic residues each having at least one side chain; and X^1 , X^2 , and X^3 are the same or different and each is a group which gives a hydroxy group upon hydrolysis).

(57) 要約: 式 $R-SiX^1X^2X^3$ (I) (式中、R は、単環の芳香族炭化水素に由来する基であるユニット、単環の複素環化合物に由来する基であるユニット、及びこれら両ユニットが 3~10 個結合した π 電子共役系の有機残基又は 5 員環あるいは 6 員環が 2~10 縮合した縮合多環化合物の有機残基であり、少なくとも 1 つ以上の側鎖を有しており、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一又は異なって、加水分解により水酸基を与える基である) で表される側鎖含有型有機シラン化合物。

WO 2006/027935 A1

明 細 書

側鎖含有型有機シラン化合物、有機薄膜トランジスタ及びその製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、側鎖含有型有機シラン化合物、有機薄膜トランジスタ及びそれらの製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、電気材料として有用な、導電性又は半導電性の新規物質である側鎖含有型有機シラン化合物、有機薄膜トランジスタ及びそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 有機化合物を用いた半導体(有機半導体)は、無機材料を用いた半導体に対し、製造が簡単で加工しやすく、デバイスの大型化にも対応でき、かつ量産によるコスト低下が見込める。また、無機材料よりも多様な機能を有した有機化合物を合成できる。そのため、近年、有機半導体の研究開発が行われ、その成果が報告されている。

[0003] なかでも、 π 電子共役系分子を含有する有機化合物を利用することにより、大きな移動度を有するTFTを作製することができていることが知られている。従来、有機半導体膜は主に蒸着法により形成されていた。そのため、有機化合物開発は、主に π 電子共役系分子の骨格の開発に注力されており、その骨格の代表例がペンタセンである(例えば、IEEE Electron Device Lett., 18, 606-608(1997):非特許文献1)。この文献では、ペンタセンを用いて有機半導体膜を作製し、この有機半導体膜でTFTを形成すると、電界効果移動度が $1.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ となると記載されている。従って、この文献では、アモルファスシリコンよりも大きな移動度を有するTFTを構築することが可能であるとの報告がなされている。

[0004] しかし、上記文献では、有機半導体膜の作製には、抵抗加熱蒸着法や分子線蒸着法等の真空プロセスを必要とする。そのため、製造工程が煩雑となるとともに、ある特定の条件下でしか結晶性を有する膜が得られない。また、基板上への有機半導体膜の吸着が物理吸着であるため、膜の基板への吸着強度が低く、容易に剥がれるという問題がある。更に、膜中での有機化合物の分子の配向をある程度制御するために

、通常、あらかじめ膜を形成する基板にラビング処理等による配向制御が行われている。しかし、物理吸着による成膜では、物理吸着した有機化合物と基板との界面での化合物の分子の整合性や配向性を制御できるとの報告は未だなされていない。

[0005] 一方、膜の秩序性(すなわち、規則性、結晶性)は、TFTの特性の代表的な指針となる電界効果移動度に大きな影響を及ぼす。近年、秩序性(結晶性)の向上した膜の製造が簡便なことから、有機化合物を用いた自己組織化膜が着目され、その膜を利用する研究がなされている。

[0006] 自己組織化膜とは、有機化合物の一部を、基板表面の官能基と結合させたものである。この膜は、きわめて欠陥が少なく、高い秩序性(結晶性)を有している。この自己組織化膜は、製造方法がきわめて簡便であるため、基板への成膜を容易に行うことができる。通常、自己組織化膜として、金基板上に形成されたチオール膜や、親水化処理により表面に水酸基を突出可能な基板(例えば、シリコン基板)上に形成されたシラン系化合物膜が知られている。なかでも、耐久性が高い点で、シラン系化合物膜が注目されている。シラン系化合物膜は、従来から撥水コーティングとして使用されており、撥水効果の高いアルキル基や、フッ化アルキル基を有機官能基として有するシランカップリング剤を用いて成膜されていた。

[0007] 自己組織化膜の導電性は、膜に含まれるシラン系化合物中の有機官能基によって決定される。しかし、市販のシランカップリング剤には、有機官能基に π 電子共役系分子が含まれる化合物はなく、そのため自己組織化膜に導電性を付与することが困難である。従って、TFTのようなデバイスに適した、 π 電子共役系分子が有機官能基として含まれるシラン系化合物が求められている。

[0008] このようなシラン系化合物として、分子の末端に官能基としてチオフェン環を1つ有し、チオフェン環が直鎖炭化水素基を介してケイ素原子と結合した化合物が提案されている(例えば、日本国特許第2889768号公報:特許文献1)。

[0009] 非特許文献1:IEEE Electron Device Lett., 18, 606-608(1997)

特許文献1:日本国特許第2889768号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] しかしながら、上記に提案されている化合物では、基板との化学結合可能な自己組織化膜は作製可能であるが、TFT等の電子デバイスに使用できる高い秩序性(結晶性)、電気伝導特性を有する有機薄膜を必ずしも作製できなかった。
- [0011] 高い秩序性(結晶性)を得るためには、分子間に高い引力相互作用が働く必要がある。分子間力とは、引力項と反発項により構成されており、前者は分子間距離の6乗に、後者は分子間距離の12乗に反比例する。従って、引力項と反発項を足し合わせた分子間力は図1に示す関係を有する。ここで、図1での極小点(図中の矢印部分)が、引力項と反発項との兼ね合いから最も分子間に高い引力が作用するときの分子間距離である。すなわち、より高い結晶性を得るためには、分子間距離を極小点にできる限り近づけることが重要である。従って、本来、抵抗加熱蒸着法や分子線蒸着法等の真空プロセスにおいては、ある特定の条件下においてのみ、 π 電子共役系分子同士の分子間相互作用をうまく制御することで、高い秩序性(結晶性)が得られている。このように分子間相互作用により構築される結晶性でのみ、高い電気伝導特性を発現することが可能となる。
- [0012] 一方、上記化合物は、Si—O—Siの2次元ネットワークを形成することで基板と化学結合し、かつ、特定の長鎖アルキル同士の分子間相互作用による秩序性が得られる可能性はある。しかし、官能基である1つのチオフェン分子が π 電子共役系分子であるため、長鎖アルキルだけでは分子間の相互作用が弱く、また電気伝導性に不可欠な π 電子共役系分子の広がり非常に小さいという問題があった。仮に、上記官能基であるチオフェン分子の分子数を増やすことができたとしても、膜の秩序性を決定する因子が、長鎖アルキル部とチオフェン部と2つあり、それら因子が有する分子間相互作用を秩序性が最適になるように整合一致させることは困難である。
- [0013] 更に、官能基である1つのチオフェン分子は、電気伝導特性としてのHOMO—LUMOエネルギーギャップが大きい。そのため、上記化合物を有機半導体層としてTFT等に使用しても、十分なキャリア移動度が得られないという課題が存在していた。
- [0014] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、簡便な製造方法により容易に結晶化させて有機薄膜を形成することができ、基板表面に強固に吸着して、物理的な剥がれのない有機薄膜を形成することができ、かつ、高い秩序性(結晶性)、電気伝導

特性を有する有機薄膜を作製できる化合物を提供することを目的とする。更に、本発明は、TFTのような電子デバイスとして用いた場合に、十分なキャリア移動度を確保することができる新規な有機シラン化合物及びその製造方法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

[0015] 鋭意検討した結果、TFTのような電子デバイスに適応可能な有機薄膜を作製しうる有機シラン化合物には、

(1) 基板と強固に化学結合しうるSi—O—Siの2次元ネットワークを形成できる構造、
(2) 有機薄膜の秩序性(結晶性)をSi—O—Siの2次元ネットワーク上の分子(ここでは π 電子共役系分子)の相互作用すなわち分子間力によって制御できる構造が必要であることを本発明者等は見だし、これら構造を有する新規な有機シラン化合物を発明するに至った。

[0016] すなわち、本発明によれば、式 $R-SiX^1X^2X^3$ (I)

(式中、Rは、単環の芳香族炭化水素に由来する基であるユニット、単環の複素環化合物に由来する基であるユニット、及びこれら両ユニットが3～10個結合した π 電子共役系の有機残基又は5員環あるいは6員環が2～10縮合した縮合多環化合物の有機残基であり、少なくとも1つ以上の側鎖を有しており、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一又は異なって、加水分解により水酸基を与える基である)で表される側鎖含有型有機シラン化合物が提供される。

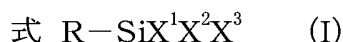
[0017] 更に、本発明によれば、式 $R-Li$ (II)

(式中、Rは、単環の芳香族炭化水素に由来する基であるユニット、単環の複素環化合物に由来する基であるユニット、及びこれら両ユニットが3～10個結合した π 電子共役系の有機残基又は5員環あるいは6員環が2～10縮合した縮合多環化合物の有機残基であり、少なくとも1つ以上の側鎖を有している基である)で表される化合物と、

式 $Y-SiX^1X^2X^3$ (III)

(式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一又は異なって、加水分解により水酸基を与える基であり、Yは水素原子、ハロゲン原子又は低級アルコシキ基である)

で表される化合物とを反応させて、

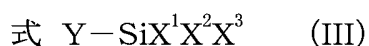


(式中、R、 X^1 、 X^2 、 X^3 は上記と同義である)

で表される側鎖含有型有機シラン化合物を得ることを特徴とする側鎖含有型有機シラン化合物の製造方法が提供される。

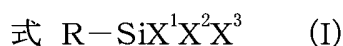
[0018] また、本発明によれば、式 $R-\text{MgX}$ (IV)

(式中、Rは、単環の芳香族炭化水素に由来する基であるユニット、単環の複素環化合物に由来する基であるユニット、及びこれら両ユニットが3～10個結合した π 電子共役系の有機残基又は5員環あるいは6員環が2～10縮合した縮合多環化合物の有機残基であり、少なくとも1つ以上の側鎖を有している基である)で表される化合物と、



(式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一又は異なって、加水分解により水酸基を与える基であり、Yは水素原子、ハロゲン原子又は低級アルコシキ基である)

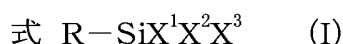
で表される化合物とを、グリニヤール反応に付して、



(式中、R、 X^1 、 X^2 、 X^3 は上記と同義である)

で表される側鎖含有型有機シラン化合物を得ることを特徴とする側鎖含有型有機シラン化合物の製造方法が提供される。

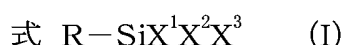
[0019] 更に、本発明によれば、基板と、有機薄膜と、該有機薄膜の一表面にゲート絶縁膜を介して形成されたゲート電極と、該ゲート電極の両側であって、前記有機薄膜の一表面又は他表面に接触して形成されたソース/ドレイン電極とを備えており、かつ、前記有機薄膜が、



(式中、Rは、単環の芳香族炭化水素に由来する基であるユニット、単環の複素環化合物に由来する基であるユニット、及びこれら両ユニットが3～10個結合した π 電子共役系の有機残基又は5員環あるいは6員環が2～10縮合した縮合多環化合物の有機残基であり、少なくとも1つ以上の側鎖を有しており、 X^1 、 X^2 及び X^3 は同一又は

異なって、加水分解により水酸基を与える基である)で表される側鎖含有型有機シラン化合物に由来する膜であることを特徴とする有機薄膜トランジスタが提供される。

[0020] また、本発明によれば、基板と、有機薄膜と、該有機薄膜の一表面にゲート絶縁膜を介して形成されたゲート電極と、該ゲート電極の両側であって、前記有機薄膜の一表面又は他表面に接触して形成されたソース/ドレイン電極とを備えた有機薄膜トランジスタの製造方法であって、



(式中、Rは、単環の芳香族炭化水素に由来する基であるユニット、単環の複素環化合物に由来する基であるユニット、及びこれら両ユニットが3～10個結合した π 電子共役系の有機残基又は5員環あるいは6員環が2～10縮合した縮合多環化合物の有機残基であり、少なくとも1つ以上の側鎖を有しており、 X^1 、 X^2 及び X^3 は同一又は異なって、加水分解により水酸基を与える基である)で表される側鎖含有型有機シラン化合物を、単分子膜又は累積膜として積層することで有機薄膜を形成する工程を含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法が提供される。

発明の効果

[0021] 本発明の化合物は、有機残基に側鎖が含まれるため、有機溶媒への溶解性が高く、従って溶液系プロセスで容易に膜を形成できる。また、有機シラン化合物に含まれるシリル基により隣接する化合物間に形成されるケイ素原子及び酸素原子から構成される網目構造により、基板に化学結合できる。加えて、 π 電子共役系分子同士に作用する分子間力が効率的に働くため、非常に高い安定性を有し、かつ、高度に結晶化された有機薄膜を構成することが期待できる。

更に、本発明の化合物は、有機残基の主鎖間のみならず、側鎖間にも分子間力が働くため、膜にすることによって更に高い結晶性を得ることが期待できる。

[0022] 更に本発明の化合物は、膜にすることによって、有機残基の主鎖の分子平面に対して垂直方向への特に高い伝導性と、他方向への伝導性の異なる二つの伝導性を持たせることが可能である。そのため、伝導性材料として、有機薄膜トランジスタ材料のみならず、太陽電池、燃料電池、センサー等への広い応用が期待できる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]分子間距離と分子間力との関係を説明するための図である。

[図2]本発明の有機TFTの一例の概念図である。

発明を実施するための最良の形態

[0024] 本発明の側鎖含有型有機シラン化合物(以下、単にシラン化合物と称する)は、式(I)、すなわち $R-SiX^1X^2X^3$ で表される。式(I)中、Rは、単環の芳香族炭化水素に由来する基であるユニット、単環の複素環化合物に由来する基であるユニット、及びこれら両ユニットが3～10個結合した π 電子共役系の有機残基又は5員環あるいは6員環が2～10縮合した縮合多環化合物の有機残基であり、有機残基中に少なくとも1つ以上の側鎖を有している。

[0025] 上記ユニットを構成する単環の芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、シメン、スチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。なかでも、ベンゼンが特に好ましい。

[0026] 単環の複素環化合物に含まれる複素原子としては、酸素、窒素及び硫黄が挙げられる。具体的な複素環化合物としては、フランのような酸素原子含有化合物、ピロール、ピリジン、ピリミジン、ピロリン、イミダゾリン、ピラゾリン等の窒素原子含有化合物、チオフェンのような硫黄原子含有化合物、オキサゾール、イソキサゾール等の窒素及び酸素原子含有化合物、チアゾール、イソチアゾール等の硫黄及び窒素原子含有化合物等が挙げられ、なかでも、チオフェンが特に好ましい。

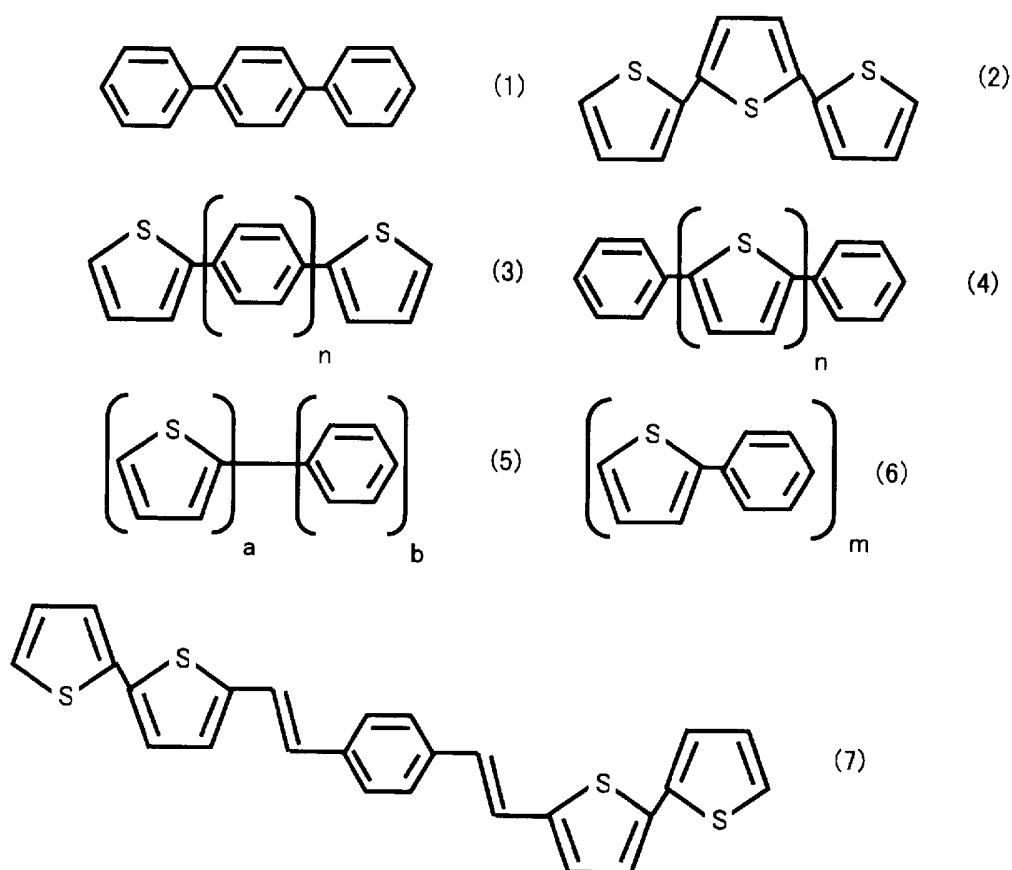
[0027] 上記ユニットは、3～10個結合して π 電子共役系の有機残基となる。更に、上記ユニットは、収率、経済性、量産化を考慮すると、3～8個結合していることがより好ましい。

[0028] これらユニットは、複数個、分岐状に結合していてもよいが、直線状に結合していることが好ましい。また、有機残基は、同じユニットが結合していてもよいし、すべて異なるユニットが結合していてもよいし、複数種類のユニットが規則的に又はランダムな順序で結合していてもよい。また、結合の位置は、ユニットの構成分子が5員環の場合には、2, 5一位、3, 4一位、2, 3一位、2, 4一位等のいずれでもよいが、なかでも、2, 5一位が好ましい。6員環の場合には、1, 4一位、1, 2一位、1, 3一位等のいずれでもよいが、なかでも、1, 4一位が好ましい。

[0029] 更に、ユニット間には、ビニレン基が位置していてもよい。ビニレン基を与える炭化水素としては、アルケン、アルカジエン、アルカトリエン等が挙げられる。アルケンとしては、炭素数2～4の化合物、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等が挙げられる。なかでも、エチレンが好ましい。アルカジエンとしては、炭素数4～6の化合物、ブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン等が挙げられる。アルカトリエンとしては、炭素数6～8の化合物、例えば、ヘキサトリエン、ヘプタトリエン、オクタトリエン等が挙げられる。

[0030] 例えば、Rの具体例としては、以下の構造式に示すように、ビフェニル、ビチオフェニル、ターフェニル(式(1)の化合物)、ターチエニル(式(2)の化合物)、クォーターフェニル、クォーターチオフェン、クインケフェニル、クインケチオフェン、ヘキシフェニル、ヘキシチオフェン、チエニルーオリゴフェニレン(式(3)の化合物参照)、フェニルーオリゴオリゴチエニレン(式(4)の化合物参照)、ブロックコオリゴマー(式(5)又は(6)の化合物参照)、ビ(ジチオフェニルビニル)フェニル(式(7)の化合物参照)に由来の基が挙げられる。

[0031] [化1]

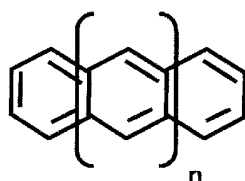


[0032] ここで、Rは、全体として分子軸に対する線対称性を有していてもよく、全体として中心に対する点対称性を有していてもよい。例えば、上記式中(1)は線対称性、(2)～(4)は点対称性を有している。

[0033] 縮合多環化合物としては、 π 電子共役系分子構造を有する化合物であれば特に制限されず、導電性の観点からは対称性、特に線対称性を有するものが好ましい。また、生産性を考慮すれば、5員環あるいは6員環の縮合数が2～10の縮合多環化合物が好ましい。そのような好ましい化合物の骨格の具体例として、例えば一直線縮合環系であるアセン(acene)骨格、翼状縮合環系であるアフエン(aphene)骨格、2個の同じ環が並んだ縮合環系であるアレシ(arene)骨格、1個の環を中心にベンゼン環が集中した縮合環系であるフェニレン(phenylene)骨格がある。この内、キャリア移動度を考慮すると、特にベンゼン環が直線状に結合されてなるアセン骨格あるいはフェニレン骨格が好ましい。アセン骨格の具体例としては例えば、ナフタレン、アントラセン、テトラセン(ナフタセン)、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、オクタセン等

が挙げられる。また、フェニレン骨格としては例えばフェナレン、ペリレン、コロネン、オバレン等が挙げられるが、中でも特に下記構造式で示されるベンゼン環数が2～10($n=0\sim 8$)のアセン骨格が好ましい。

[0034] [化2]



[0035] 更に、Rが縮合多環化合物の場合、Rは、有機残基と結合するアリール基R2を介してSiと結合していてもよい。アリール基としては、ベンゼン、ビフェニル等に由来するフェニル基、チオフェン、ピチオフェン等に由来するチエニル基、及びそれらの組み合わせによって構成される基が挙げられ、間にビニレン基が含まれていてもよい。

[0036] 前記有機残基は、末端に官能基を有していてもよい。具体的な官能基としては、ヒドロキシル基、置換もしくは無置換のアミノ基、ニトロ基、シアノ基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基、又は、カルボキシル基、エステル基、トリアルコキシシリル基等が挙げられる。

[0037] また、上記式(I)に含まれる X^1 、 X^2 及び X^3 における加水分解により水酸基を与える基としては、特に限定されるものではなく、例えば、ハロゲン原子又は低級アルコキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、ヨウ素、臭素原子が挙げられる。低級アルコキシ基としては、炭素数1～4のアルコキシ基が挙げられる。例えば、メキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、2-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられ、その一部が更に別の官能基(トリアルキルシリル基、他のアルコキシ基等)で置換されたものでもよい。 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一であってもよいが、必ずしも全てが同一でなくてもよく、その内の2つ又は全てが異なる

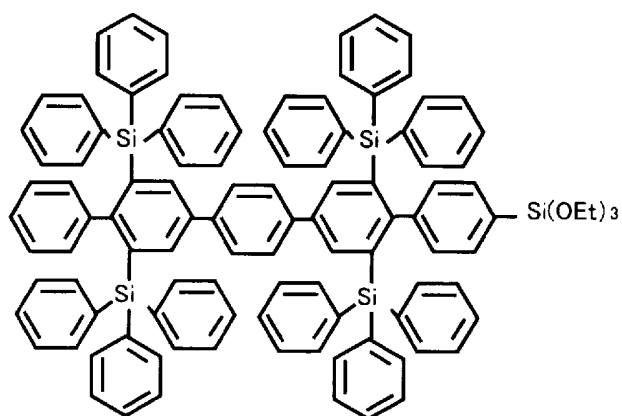
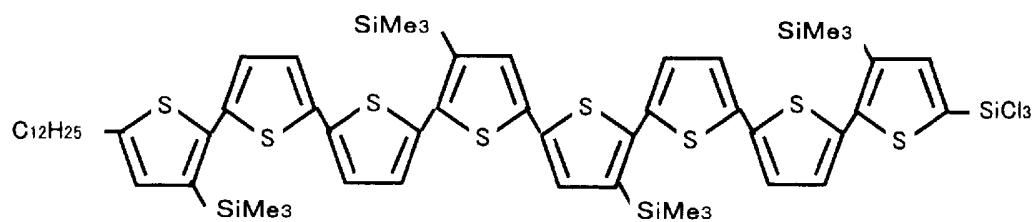
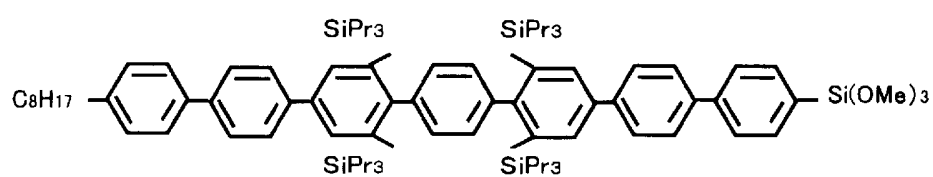
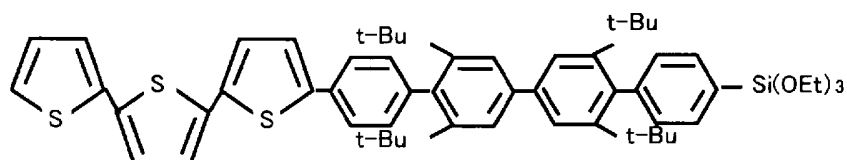
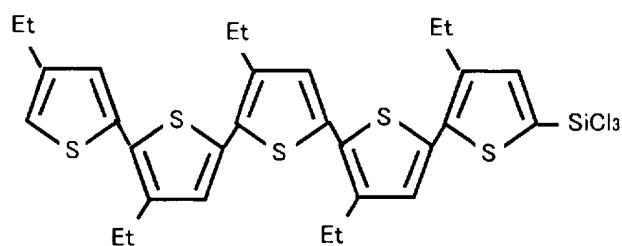
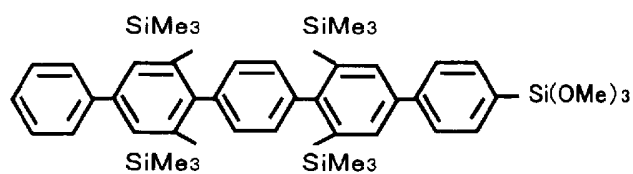
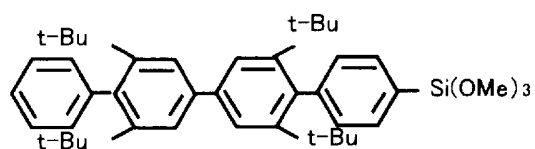
っていてもよい。なかでも、全てが同一であることが好ましい。

[0038] また、上記式(I)でのRは、いずれも側鎖を有する。ここで側鎖としては、有機溶剤に対する溶解性を向上させる親油性を付与する基であることが望ましい。特に、隣接分子と反応しない基が好ましい。側鎖としては、置換又は無置換のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ジアリールアミノ基、ジ又はトリアリールアルキル基、アルコキシ基、オキシアリール基、ニトリル基、ニトロ基、エステル基、トリアルキルシリル基、トリアリールシリル基、フェニル基、アセン基があげられる。中でも、有機薄膜材料として使用することを考え、隣接分子との分子間相互作用を大きく作用させること、有機薄膜の結晶性を高め、高い導電性を付与することを考慮すると、側鎖の分子占有体積が、側鎖以外の有機残基の主骨格の分子占有体積の100%以下であることが好ましく、60%以下であることがより好ましい。これは分子占有体積が主骨格の100%よりも大きくなると、主骨格同士の分子間相互作用が側鎖のものよりも小さくなるために、結晶性が著しく低下する場合があるためである。

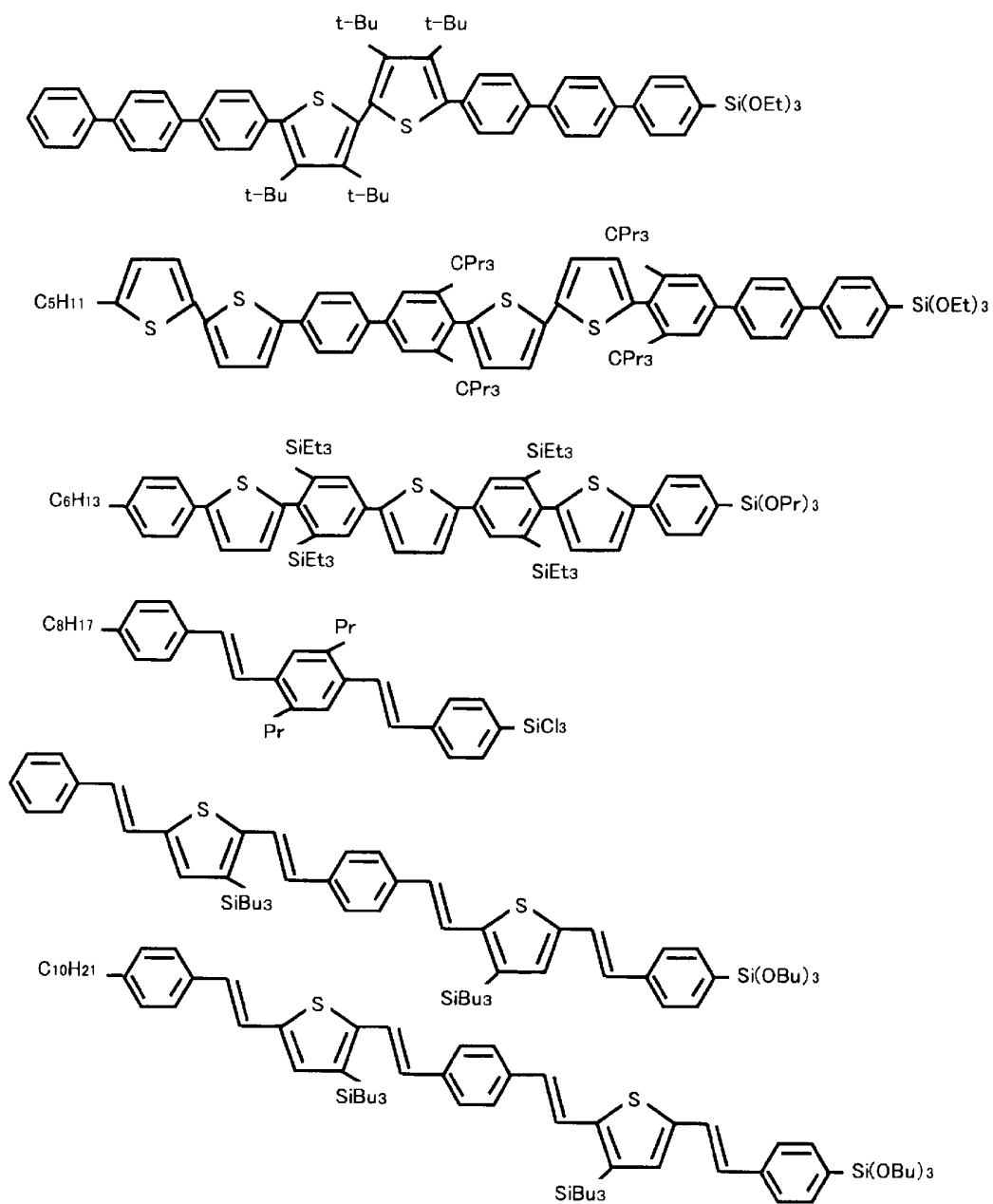
[0039] このような側鎖としては、たとえば炭素数1～4の直鎖状アルキル基、炭素数1～4のジまたはトリアルキルシリル基、2級及び3級炭化水素に炭素数1～4のアルキル基が結合した分岐状アルキル基、炭素数5～18のアリール基を有するモノ、ジまたはトリアリールアルキル基、炭素数5～18のアリール基を有するモノ、ジまたはトリアリールシリル基、炭素数5～18のアリール基を有するジまたはトリアリールアミノ基が好ましい。特に、ベンゼン環数が1～3のアリール基(例えば、フェニル基や、ナフタレン及びアントラセンに由来する基)、炭素数1～4のアルキル基を含む3級アルキル基、ベンゼン環数が1～3のアリール基(例えば、フェニル基や、ナフタレン及びアントラセンに由来する基)を含むトリアリールアルキルならびにトリアリールシリル基が好ましい。

本発明のシラン化合物の具体例としては、例えば、以下に示すものが挙げられる。

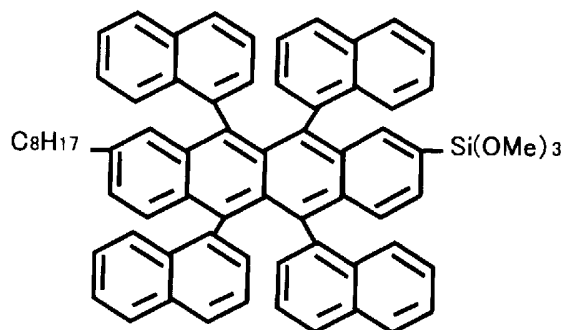
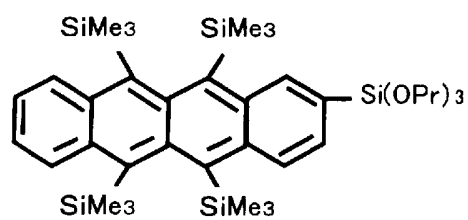
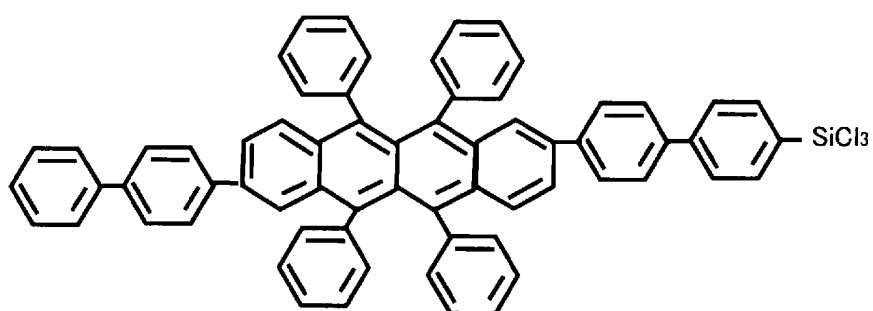
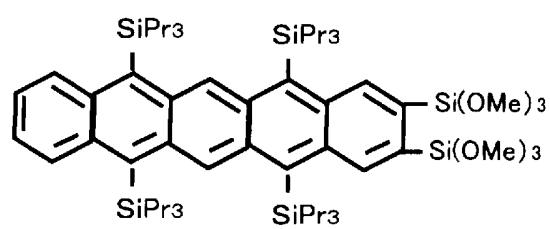
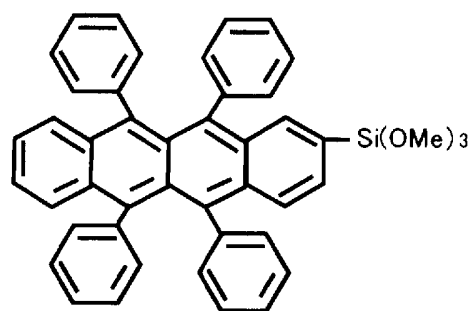
[0040] [化3]



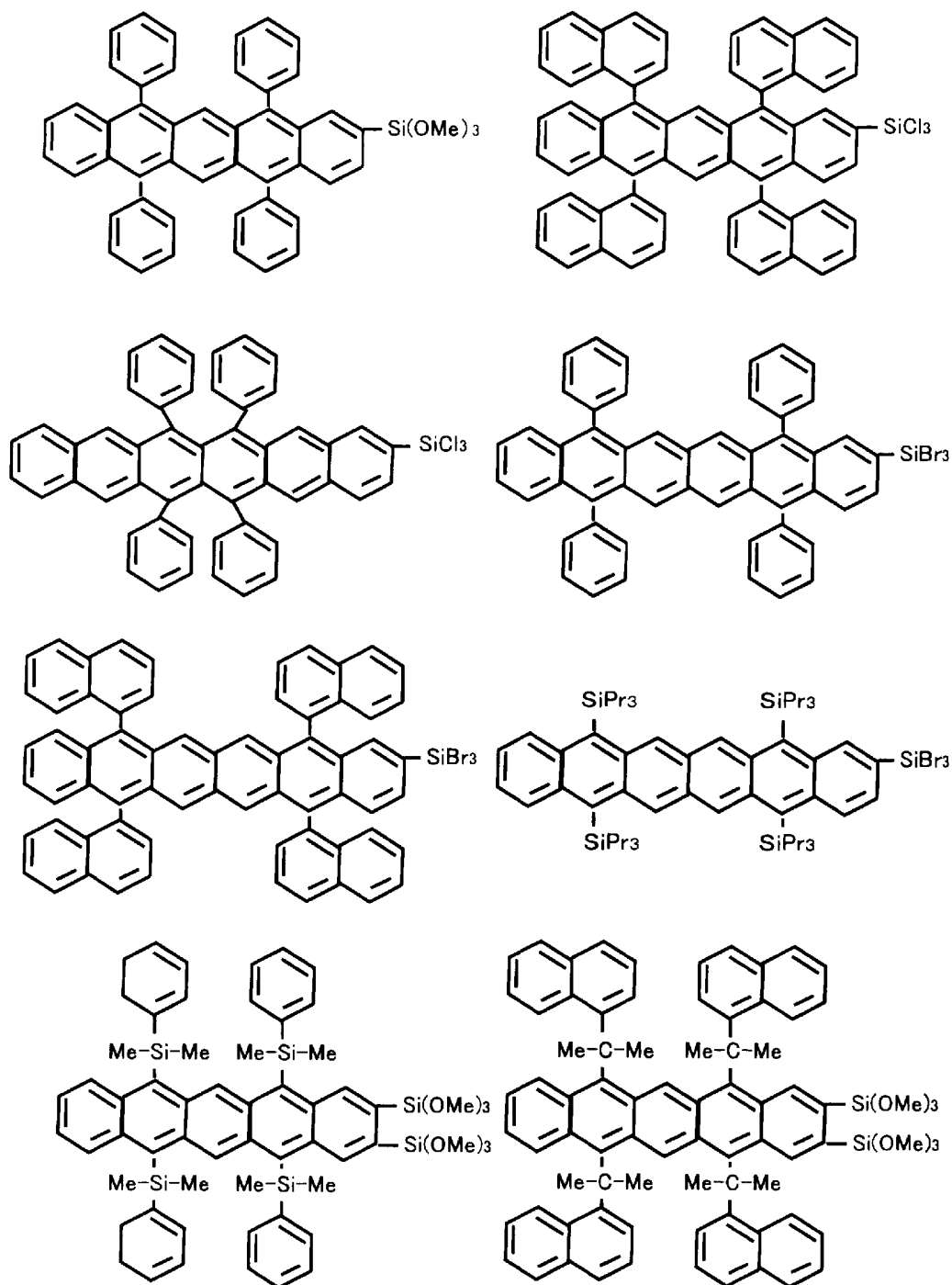
[0041] [化4]



[0042] [化5]



[0043] [化6]



[0044] 以下に本発明のシラン化合物の合成方法を説明する。

本発明のシラン化合物は、

- 式 R-Li (II) で表される化合物と、式 $\text{Y-SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ (III) (式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び Y は上記と同義である) で表される化合物とを反応させるか、又は、
- 式 R-MgX (IV) (式中、 R 及び X は上記と同義である) で表される化合物と、上

記式(III)で表される化合物とをグリニヤール反応させることにより得ることができる。

[0045] 式(II)又は(IV)の化合物は、例えば、RHで表される化合物を、アルキルリチウムと反応させて得るか、あるいはR-X(Xはハロゲン原子)で表される化合物をアルキルマグネシウムハライド又は金属マグネシウム等と反応させて得ることができる。

[0046] (II)と(III)の化合物の反応時の反応温度及び(IV)と(III)の化合物の反応時の反応温度は、例えば、 $-100\sim 150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ である。反応時間は、例えば、0.1～48時間程度である。反応は、通常、反応に影響のない有機溶媒中で行われる。反応に悪影響のない有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、ペンタン、ベンゼン、トルエン等脂肪族又は芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)等のエーテル系溶媒等が挙げられ、これらは単独で又は混合液として用いることができる。なかでも、ジエチルエーテルとTHFが好適である。反応は、任意に触媒を用いてもよい。触媒としては、白金触媒、パラジウム触媒、ニッケル触媒等、触媒として公知のものをを用いることができる。

[0047] 本発明のシラン化合物の合成方法をより具体的に以下に説明する。以下の合成方法における反応温度や反応時間は上記内容と同様であり、例えば $-100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、0.1～48時間である。

[0048] 以下では、単環の芳香族炭化水素の例であるベンゼンに由来するユニットと、単環の複素環化合物の例であるチオフェンに由来するユニットから構成される有機残基の前駆体の合成例を示す。ただし、チオフェンのような窒素含有複素環化合物と同様の方法で、窒素原子、酸素原子を含む複素環化合物についても、前駆体を形成することができる。なお、煩雑さを避けるために以下では側鎖は記載していないが、所望の位置にハロゲン原子を有する原料を使用し、グリニヤール試薬を利用することで、Rの所望の位置に側鎖を導入できる。

[0049] ベンゼン又はチオフェンに由来するユニットから構成される前駆体の合成方法としては、まず、ベンゼン又はチオフェンの反応部位をハロゲン化させた後に、グリニヤール反応を利用する方法が有効である。この方法を使用すれば、ベンゼンあるいはチオフェンの数を制御した前駆体を合成することができる。また、グリニヤール試薬を

適用する方法以外にも、適当な金属触媒(Cu、Al、Zn、Zr、Sn等)を利用したカップリングによっても合成することができる。

[0050] 更に、チオフエンについては、グリニヤール試薬を利用する方法以外に、下記合成方法を利用することができる。

[0051] すなわち、まず、チオフエンの2位あるいは5位をハロゲン化(例えば、ブロモ化、クロロ化)させる。ハロゲン化させる方法としては、例えば、1当量のN-クロロスクシンイミド(N-Chlorosuccinimide:NCS)又はN-ブロモスクシンイミド(N-Bromosuccinimide:NBS)処理や、オキシ塩化リン(phosphorus oxychloride:POCl₃)処理が挙げられる。このときの溶媒としては、例えばクロロホルム・酢酸(AcOH)混合液、DMF、四塩化炭素が使用できる。又はハロゲン化したチオフエン同士を、DMF溶媒中でトリス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(tris(triphenylphosphine)Nickel:(PPh₃)₃Ni)を触媒として反応させることによって、結果的にハロゲン化させた部分でチオフエン同士を直接結合できる。

[0052] 更に、ハロゲン化したチオフエンに対して、ジビニルスルホンを加え、カップリングさせることにより1, 4-ジケトン体を形成させる。続いて、乾燥トルエン溶液中で、ローウェッソン剤(Lawesson Regent:LR)あるいはP₄S₁₀を加え、前者の場合一晩、後者の場合3時間程度還流させることによって、閉環反応を起こさせる。その結果、カップリングしたチオフエンの合計数よりもひとつチオフエンの数が多い前駆体を合成できる。

チオフエンの上記反応を利用して、チオフエン環の数を増加させることができる。

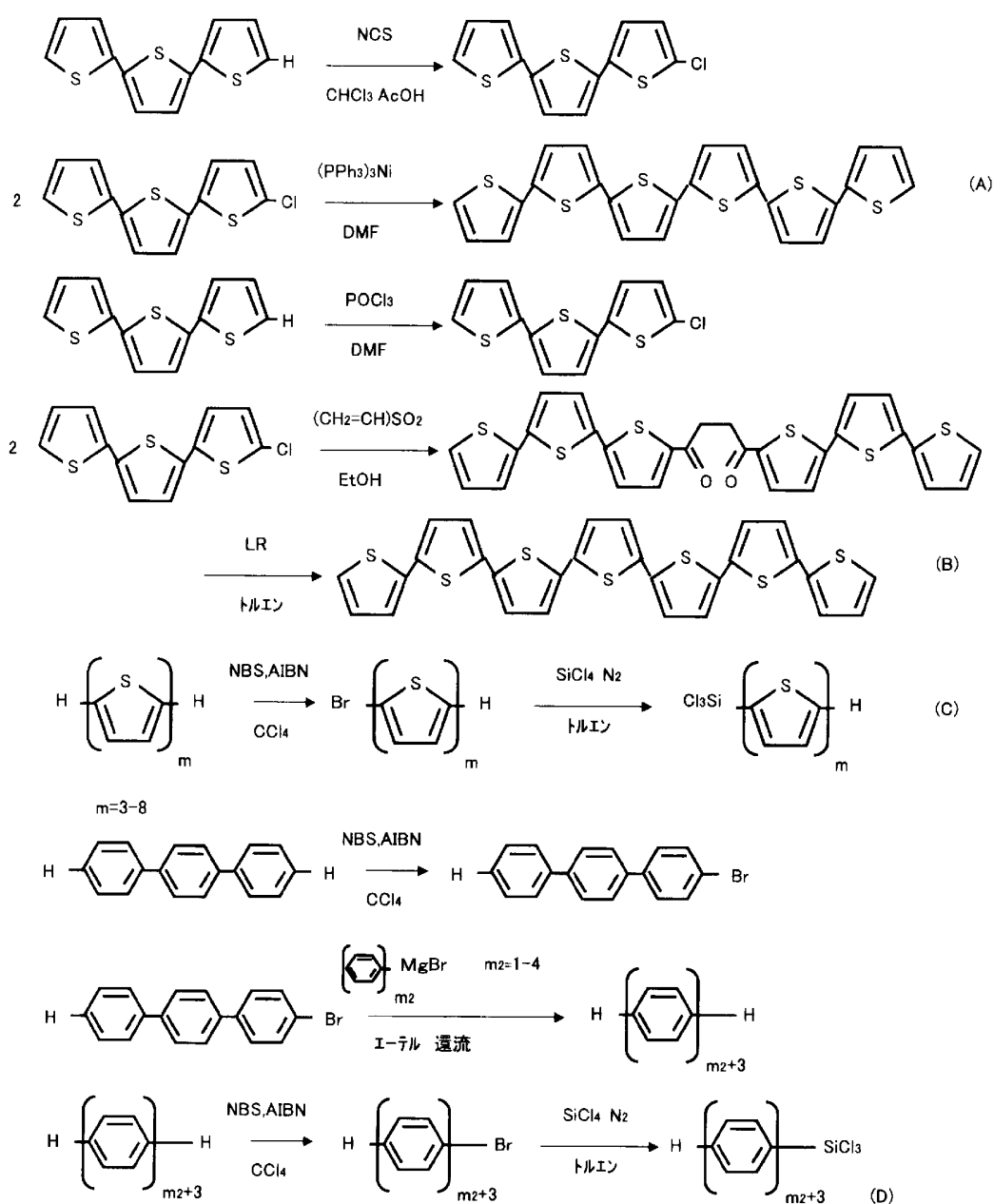
[0053] 上記前駆体は、その合成に使用した原料と同じく、末端をハロゲン化させることができる。そのため、前駆体をハロゲン化させた後、例えばSiCl₄と反応させることによって、末端にシリル基を有し、かつベンゼン又はチオフエンに由来するユニットのみからなる有機残基を備えたシラン化合物(単純ベンゼン又は単純チオフエン化合物)を得ることができる。

[0054] 一例として、ベンゼン又はチオフエンのみからなる有機残基の前駆体の合成方法と、前駆体のシリル化の方法の一例を以下の(A)～(D)に示す。なお、下記チオフエンのみからなる前駆体の合成例では、チオフエンの3量体から6あるいは7量体への

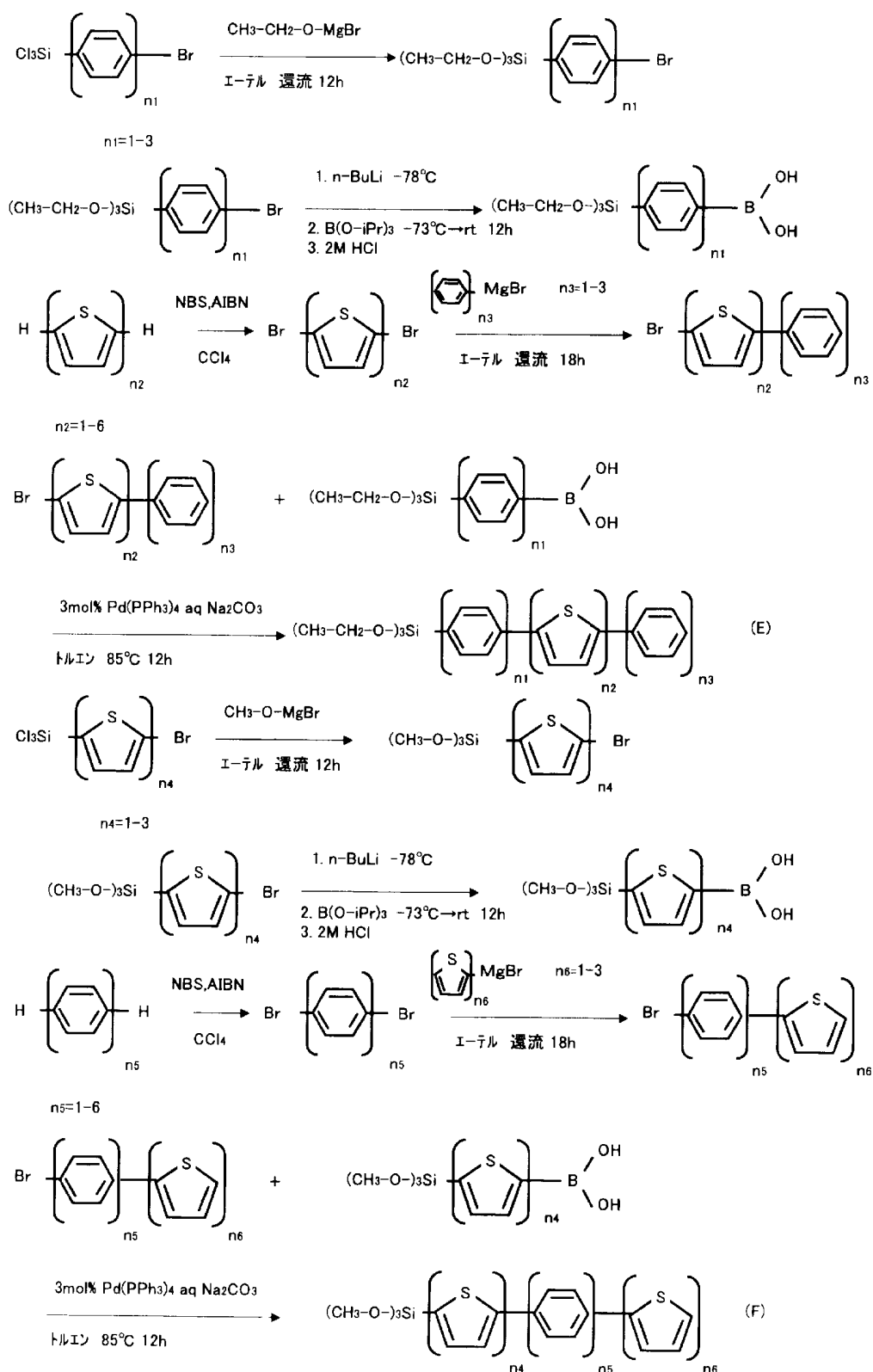
反応のみを示した。しかし、ユニット数の異なるチオフエンと反応させれば、前記6あるいは7量体以外の前駆体を形成できる。例えば、2-クロロチオフエンをカップリングした後にNCSによりクロロ化させた2-クロロビチオフエンに下記と同様の反応をさせることによって、チオフエン4あるいは5量体を形成できる。更に、チオフエン4量体をNCSによりクロロ化させれば更にチオフエン8あるいは9量体も形成することができる。

。

[0055] [化7]



- [0056] 所定数のチオフェンとベンゼン由来のユニットがそれぞれ結合した単位を直接結合することにより、ブロック型の有機残基の前駆体を得る方法としては、例えば、グリニヤール反応を使用する方法がある。なお、前駆体を SiCl_4 や $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ と反応させれば、目的のシラン化合物を得ることができる。また、上記化合物のうち、末端アルコキシ基のシリル基を有する化合物については、比較的反応性が低いため、あらかじめ原料に結合された状態で合成できる。この場合の合成例としては、以下の方法が適用できる。
- [0057] まず、単純ベンゼン又は単純チオフェン化合物のシリル基と逆末端をハロゲン化(例えば、ブロモ化)した後に、グリニヤール反応によって、シリル基と結合する官能基をハロゲンからアルコキシ基に変換させる。続いて、 $n\text{-BuLi}$ 、 $\text{B}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ を付与することによって脱ブロモ化及びホウ素化できる。このときの溶媒は、エーテルが好ましい。また、ホウ素化させる場合の反応は、2段階であり、初期は反応を安定化させるために、1段階目は -78°C で行い、2段階目は -78°C から室温に徐々に温度を上昇させることが好ましい。一方で、両端にハロゲン基(例えば、ブロモ基)を有するベンゼンあるいはチオフェンを用いてグリニヤール反応からブロック型化合物の中間体を作製しておく。
- [0058] この状態で、未反応のブロモ基と上記のホウ素化された化合物を、例えばトルエン溶媒中に展開させ、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 Na_2CO_3 の存在下、 85°C の反応温度にて、反応を完全に進行させれば、カップリングを起こさせることが可能である。結果的に、ブロック型化合物の末端にシリル基を有するシラン化合物を合成することができる。
- [0059] このような反応を用いたシラン化合物(E)及び(F)の合成ルートの一例を以下に示す。なお、ベンゼンあるいはチオフェンに由来するユニットの両末端にそれぞれハロゲン基(例えば、ブロモ基)及びトリクロロシリル基を有する化合物は、*p*-フェニレンあるいは2,5-チオフェンジイルとハロゲン化剤(例えば、NBS)との反応により両末端をハロゲン化させたのち、 SiCl_4 と反応させ、一方をトリクロロシリル化させることにより形成することができる。
- [0060] [化8]

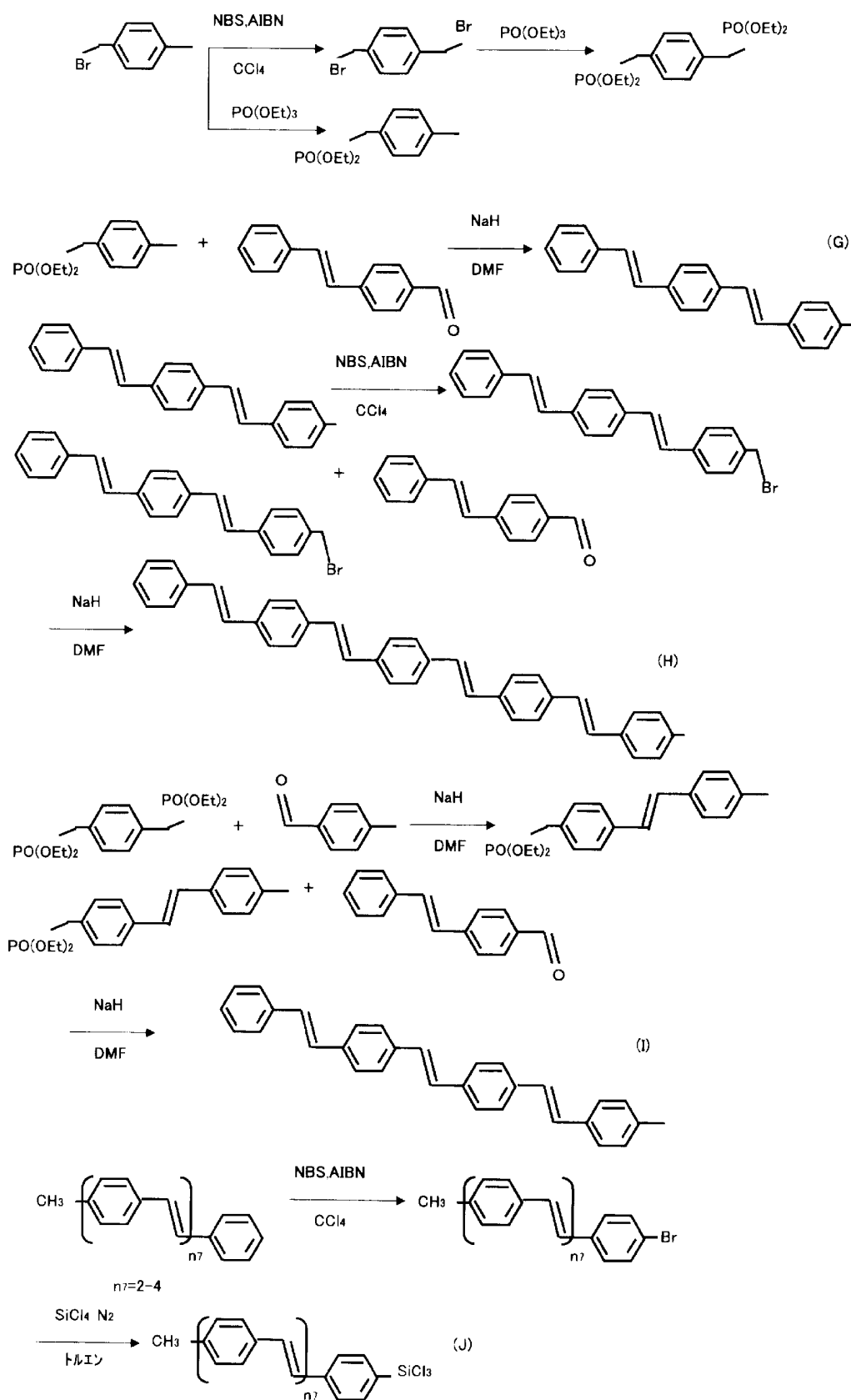


[0061] ベンゼンあるいはチオフェンに由来するユニットとビニル基が交互に結合される前駆体の合成方法としては、例えば以下の方法が適用できる。すなわち、ベンゼンある

いはチオフェンの反応部位にメチル基を有する原料を準備した後に、その両端を2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)及びNBSを用いてブロモ化させる。この後、ブロモ体に $\text{PO}(\text{OEt})_3$ を反応させ、中間体を形成させる。つづいて、末端にアルデヒド基を有する化合物と、中間体とを、例えばDMF溶媒中でNaHを用いて反応させることによって、上記の前駆体は形成できる。なお、得られた前駆体は、末端にメチル基を有するため、例えばこのメチル基を更にブロモ化させ、上記合成ルートを再度適用すれば、更にユニット数の多い前駆体を形成できる。

[0062] 得られた前駆体を、例えばNBSを用いてブロモ化すれば、その部分と SiCl_4 とを反応させることが可能となる。よって、末端に SiCl_3 を有するシラン化合物を形成できる。このような反応を用いて長さの異なる前駆体(G)～(I)とシラン化合物(J)の合成ルートの一例を以下に示す。

[0063] [化9]



[0064] また、上記合成例で使用した原料は、汎用の試薬であり、試薬メーカーより入手、利用できる。以下に原料のCASナンバー、及び、試薬メーカーとして例えばキシダ化学より入手した場合の試薬の純度を示しておく。

[0065] [表1]

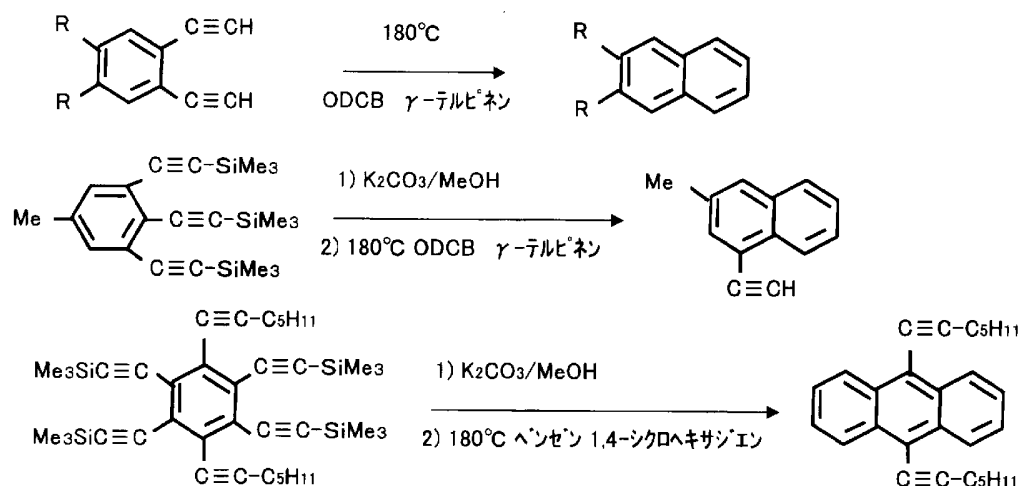
原料	CAS No.	純度
2-クロロチオフェン	96-43-5	98%
2, 2', 5', 2''-ターチオフェン	1081-34-1	99%
ブロモベンゼン	108-86-1	98%
1, 4-ジブロモベンゼン	106-37-6	97%
4-ブロモビフェニル	92-66-0	99%
4, 4'-ジブロモビフェニル	92-86-4	99%
p-ターフェニル	92-94-4	99%
α -ブロモ-p-キシレン	104-81-4	98%

[0066] 次に、5員環あるいは6員環で構成される縮合環の例であるアセン骨格に由来するユニットから構成される有機残基の前駆体の合成例を示す。なお、側鎖は、Rの所望の位置にハロゲン原子を有する原料を使用し、グリニヤール試薬を利用することで、その所望の位置に導入できる。これらの合成方法は一例であり、他にも公知の合成方法が適用できる。

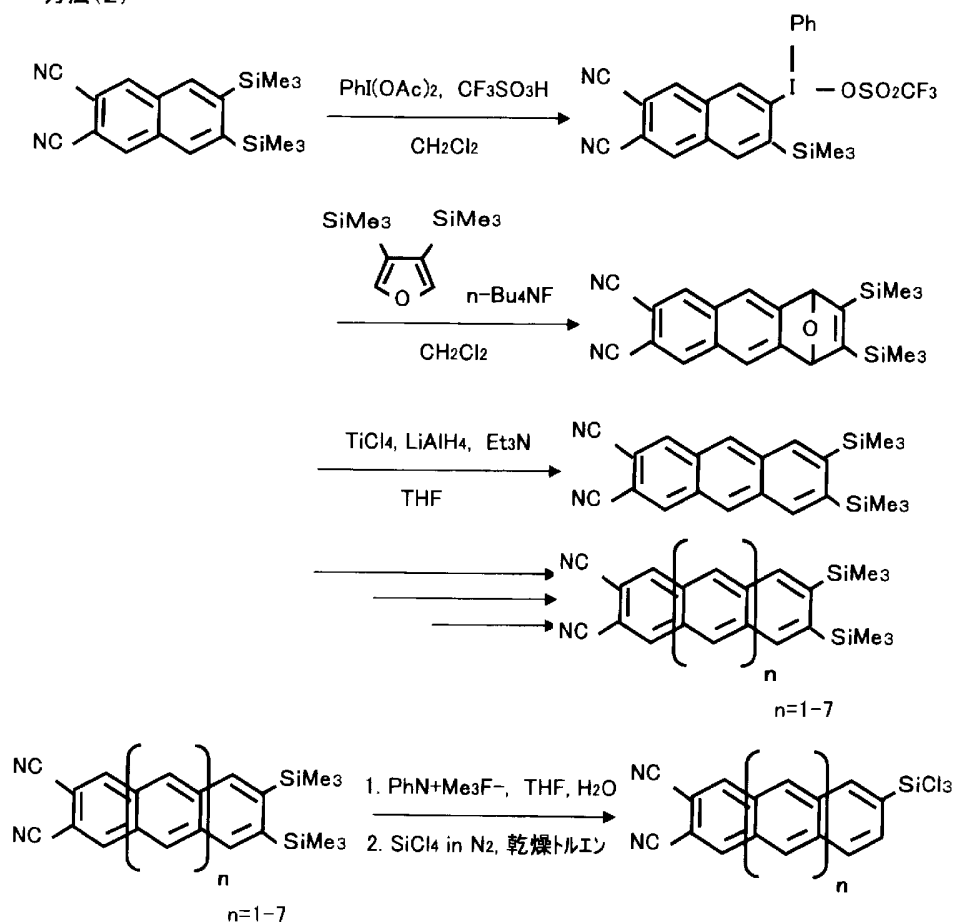
[0067] アセン骨格の合成方法としては、例えば(1)原料化合物の所定位置の2つの炭素原子に結合する水素原子をエチニル基で置換した後に、エチニル基同士を閉環反応させ工程を繰り返す方法、(2)原料化合物の所定位置の炭素原子に結合する水素原子をトリフラート基で置換し、フラン又はその誘導体と反応させ、続いて酸化させる工程を繰り返す方法等が挙げられる。これらの方法を用いたアセン骨格の合成法の一例を以下に示す。

[0068] [化10]

方法(1)

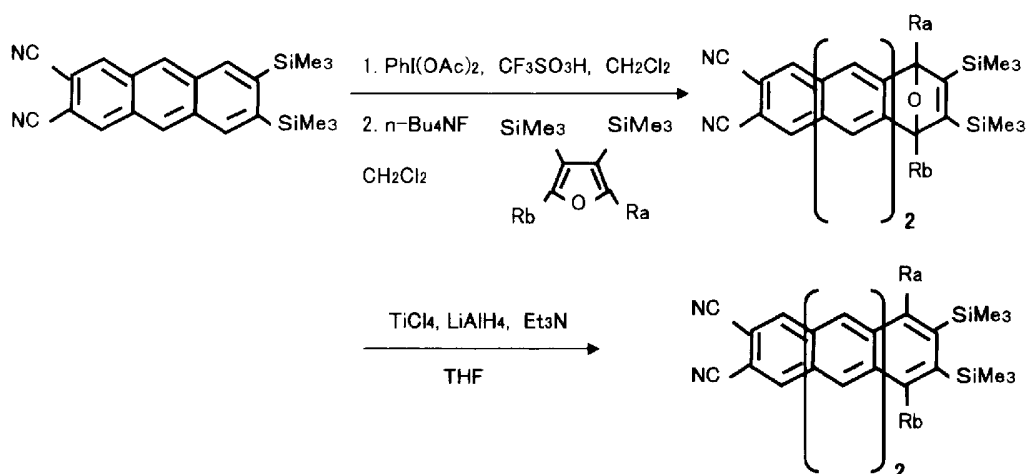


方法(2)



[0069] また、上記方法(2)では、アセン骨格のベンゼン環を一つずつ増やす方法であるため、予め側鎖を有する原料を使用して、下記合成例のように、縮合環数を増加させることで側鎖を導入することもできる。

[0070] [化11]



[0071] Ra、Rbは、側鎖を意味する。

また、上記方法(2)の反応式中、2つのアセトニトリル基及びトリメチルシリル基を有する出発化合物を、これら基が全てトリメチルシリル基である化合物に変更してもよい。また、上記反応式中、フラン誘導体を使用した反応後、反応物をヨウ化リチウム及びDBU(1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセ-7-エン)下で、還流させることで、出発化合物よりベンゼン環数が1つ多く、かつヒドロキシル基が2つ置換した化合物を得ることができる。更に、この化合物のヒドロキシル基を公知の方法でブロモ化し、ブロモ基をグリニヤール反応に付せば、ブロモ基の位置に疎水基を導入することができる。

[0072] なお、上記合成例で使用した原料は、汎用の試薬であり、試薬メーカーより入手、利用できる。例えばテトラセンは東京化成より純度97%以上で入手できる。

このようにして得られるシラン化合物は、公知の手段、例えば転溶、濃縮、溶媒抽出、分留、結晶化、再結晶、クロマトグラフィー等により反応溶液から単離、精製することができる。

[0073] シラン化合物は、例えば、以下のように有機薄膜とすることができる。

まず、ケイ素化合物をヘキサン、クロロホルム、四塩化炭素等の非水系有機溶媒に溶解する。得られた溶液中に、有機薄膜を形成しようとする基板(好ましくは、水酸基、カルボキシル基等の活性水素を有する基板)を浸漬して、引き上げることで塗膜を得る。あるいは、得られた溶液を基板表面に塗布することで塗膜を得てもよい。その

後、得られた塗膜を非水系有機溶媒で洗浄し、水洗し、放置するか加熱することにより乾燥して、塗膜を有機薄膜として定着させる。

[0074] この有機薄膜は、直接電気材料として用いてもよいし、更に電解重合等の処理を施してもよい。このシラン化合物を用いることで、Si-O-Siネットワーク化とともに、隣り合う π 電子共役系分子間距離が小さく、高度に秩序化(結晶化)した有機薄膜が得られる。また、ユニットが、直鎖状に配置されている場合には、隣り合うシラン化合物のユニット同士は結合せず、更に、隣り合うユニット間距離が小さくできるので、高度に結晶化された有機薄膜を得ることができる。このような有機薄膜はとくに有機薄膜トランジスタとして有用である。

[0075] 続いて、本発明の有機薄膜トランジスタ(有機TFT)を図に従って説明する。

図2は本発明の有機TFTの一例の概念図である。図2の有機TFTはボトムゲート及びボトムコンタクト型の構造である。図2中、1は基板、2はゲート電極、3はゲート絶縁膜、4は有機薄膜、5及び6はソース/ドレイン電極を意味する。なお、図2は、有機薄膜の下面を一表面とし、一表面側にソース/ドレイン電極が形成された例である。

[0076] なお、有機TFTの構造は、図2の構造に限定されない。他の構造としては、例えば、

(1) 基板上に有機薄膜とソース/ドレイン電極をこの順で備え、ソース/ドレイン電極間の有機薄膜上にゲート絶縁膜及びゲート電極をこの順で備えた構成(有機薄膜の上面を一表面とし、一表面側にソース/ドレイン電極が形成された例)

(2) 基板上にゲート電極、ゲート絶縁膜、有機薄膜及びソース/ドレイン電極をこの順で備えた構成(有機薄膜の下面を一表面とし、有機薄膜の上面である他表面側にソース/ドレイン電極が形成された例)

(3) 基板上にソース/ドレイン電極を備え、ソース/ドレイン電極を覆うように有機薄膜及びゲート絶縁膜をこの順で備え、ゲート絶縁膜上にゲート電極を備えた構成(有機薄膜の上面を一表面とし、有機薄膜の下面である他表面側にソース/ドレイン電極が形成された例)

が挙げられる。

[0077] 以下、本発明の有機TFTの構成要素を具体的に説明する。

(ゲート、ソース／ドレイン電極)

ゲート、ソース／ドレイン電極材料は、特に限定されず、当該分野で公知の材料をいずれも使用できる。具体的には、金、白金、銀、銅、アルミニウム等の金属；チタン、タンタル、タングステン等の高融点金属；高融点金属とのシリサイド、ポリサイド等；p型又はn型ハイドープシリコン；ITO、NESA等の導電性金属酸化物；PEDOTのような導電性高分子が挙げられる。

[0078] 膜厚は、特に限定されるものではなく、通常トランジスタに使用される膜厚（例えば30～60nm）に適宜調整することができる。

これら電極の製造方法は、電極材料に応じて適宜選択できる。例えば、蒸着、スパッタ、塗布等が挙げられる。

[0079] (ゲート絶縁膜)

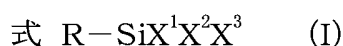
ゲート絶縁膜は、特に限定されず、当該分野で公知の膜をいずれも使用できる。具体的には、シリコン酸化膜（熱酸化膜、低温酸化膜：LTO膜等、高温酸化膜：HTO膜）、シリコン窒化膜、SOG膜、PSG膜、BSG膜、BPSG膜等の絶縁膜；PZT、PLZT、強誘電体又は反強誘電体膜；SiOF系膜、SiOC系膜もしくはCF系膜又は塗布で形成するHSQ(hydrogen silsesquioxane)系膜（無機系）、MSQ(methyl silsesquioxane)系膜、PAE(polyarylene ether)系膜、BCB系膜、ポーラス系膜もしくはCF系膜又は多孔質膜等の低誘電体膜等が挙げられる。

[0080] 膜厚は、特に限定されるものではなく、通常トランジスタに使用される膜厚（例えば100～500nm）に適宜調整することができる。

ゲート絶縁膜の製造方法は、その種類に応じて適宜選択できる。例えば、蒸着、スパッタ、塗布等が挙げられる。

[0081] (有機薄膜)

有機薄膜の材料は式(1)



(式中、Rは、単環の芳香族炭化水素及び単環の複素環化合物に由来する基から選択されるユニットが3～10個結合した π 電子共役系の有機残基であり、少なくとも1つ

以上の側鎖を有しており、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一又は異なって、加水分解により水酸基を与える基である。)で表される側鎖含有型有機シラン化合物を用いる。

[0082] 有機薄膜の製造方法としては、SAM法(例えば、LB法、蒸着、ディップ、浸漬、キャスト、CVD法等)のような有機薄膜を形成しうる一般的な手法がすべて適用できるが、材料・量産のコストを勘案して適宜設定される。

[0083] なお、本明細書における、SAM法、LB法、蒸着、ディップ、浸漬、キャスト、CVD法の定義を下記する。

SAM法は、Self-Assembled Monolayerの略であり、自己組織化可能な材料を用いて膜を形成する手法を指しており、LB法／ディップ法／浸漬法／キャスト法／CVD法いずれの方法も含まれる。

[0084] LB法は、Langmuir-Blodgett法の略であり、水面上に疎水基と親水基のバランスのとれた両親媒性の物質を水面上に展開し、単分子膜といわれる分子一層の膜を作製、さらにそれを基板に転写する手法である。

蒸着法は、原料を加熱することにより蒸気とし、それを所望の領域に堆積させる方法であり、例えば有機半導体材料の場合には、抵抗加熱による蒸着法が使用できる。

[0085] 浸漬法は、単に溶液に基板を漬け込み、取り出すことにより膜を形成する方法を意味する。

キャスト法は、所望の領域に対して原料を含む溶液を滴下、乾燥することにより膜を形成する方法を意味し、インクジェットも含まれる。

CVD法は、密閉容器や密閉空間内で、溶液を加熱／蒸発させ、気化された分子を基板表面に気相で吸着させる方法を意味する。

[0086] また、有機TFTの製造方法としては、例えば、

(1)基板上にゲート電極を形成する工程と、該ゲート電極上にゲート絶縁膜を形成する工程と、該ゲート絶縁膜上に有機薄膜を形成する工程と、該有機薄膜を形成する工程前もしくは後にソース／ドレイン電極を形成する工程とを含む

(2)基板上にソース／ドレイン電極を形成する工程と、該ソース／ドレイン電極を形成する前もしくは後に有機薄膜を形成する工程と、該有機薄膜上にゲート絶縁膜を形

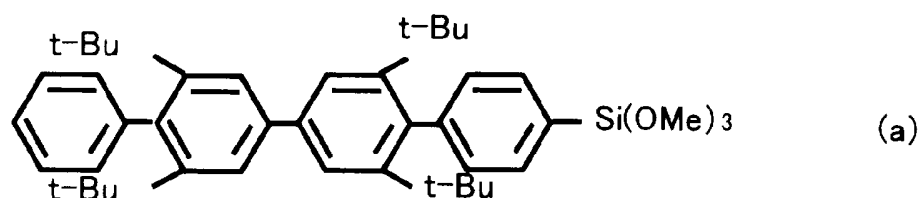
成する工程と、該ゲート絶縁膜上にゲート電極を形成する工程とを含む方法が挙げられる。

[0087] 以下に、本発明のシラン化合物及びその製造方法を実施例により具体的に説明する。以下実施例1～4にてフェニル基、チオフェン基を有する本発明のシラン化合物の、実施例5～7にてナフタセン及びペンタセンに由来する残基を有する本発明のシラン化合物の合成方法を記述するが、以下の実施例の化合物に限定されない。

実施例

[0088] 実施例1 式(a)にて表される有機シラン化合物の合成

[0089] [化12]



[0090] 表記の化合物は以下の手法により合成した。まず、2-ブロモ-2-メチルプロパン1Mを四塩化炭素に溶解させ、金属マグネシウム1Mを加えた後、60℃で1時間反応させることによってグリニヤール試薬を形成した。

[0091] 続いて、m-ジクロロベンゼン0.5Mを加え、20℃で1時間反応させることによって、m-ジ(tert-ブチル)-ベンゼンを形成した。

続いて、前記m-ジ(tert-ブチル)-ベンゼンを0.5M含む四塩化炭素溶液に1MのNBS及び1MのAIBNを加え、2,5-ジブロモ-1,3-ジ-tert-ブチルベンゼンを合成した。

[0092] 更に、前記2,5-ジブロモ-1,3-ジ-tert-ブチルベンゼン0.2Mを含む四塩化炭素溶液に金属マグネシウムを加え、60℃で1時間反応させた後、0.2Mの2,5-ジブロモ-1,3-ジ-tert-ブチルベンゼンを加え、25℃で1時間反応させることで、3,5,3',5'-テトラ-tert-ブチルビフェニルを合成した。

[0093] 続いて、前記3,5,3',5'-テトラ-tert-ブチルビフェニルを0.1M含む四塩化炭素溶液中に0.25MのNBS及び0.25MのAIBNを加え、60℃で6時間反応させることによって、3,5,3',5'-テトラ-tert-ブチル-4,4'-ジブロモビフェニル

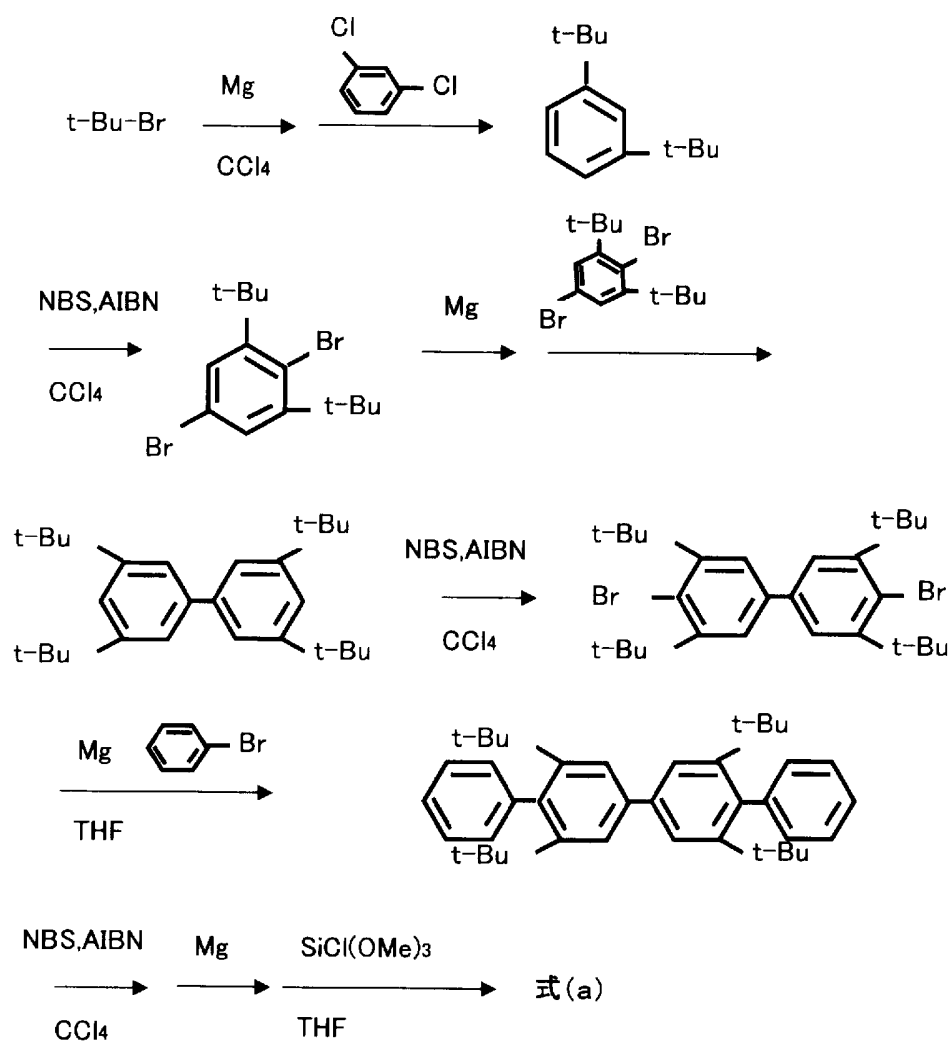
ルを形成した。

[0094] 次いで、金属マグネシウムとブロモベンゼンから合成したグリニヤール試薬を0.1 M含むTHF溶液中に3, 5, 3', 5'-テトラ-tert-ブチル-4, 4'-ジブロモ-ビフェニルを0.1M加え、40°Cで2時間反応させることで2', 6', 2'', 6''-テトラ-tert-ブチル-[1, 1'; 4, 4''; 1'', 1''']クォーターフェニルを合成した。

[0095] 更に、前記2', 6', 2'', 6''-テトラ-tert-ブチル-[1, 1'; 4, 4''; 1'', 1''']クォーターフェニルを0.1M含む四塩化炭素溶液中に0.1MのNBS及び0.1MのAIBNを加え、60°Cで1.5時間反応させたのちに金属マグネシウムを加えることによってグリニヤール試薬を形成した。この試薬をクロロトリメトキシシラン0.1Mを含むTHF溶液に加えて45°Cで2時間反応させることで表記の化合物を合成した。

上記合成法のスキームを下記する。

[0096] [化13]



[0097] 上記スキーム中、 $t\text{-Bu}$ はtert-ブチルを、Meはメチルを意味する。

得られた化合物について、赤外吸収スペクトル測定を行ったところ、 1090cm^{-1} にSi-C由来の吸収が観測され、化合物がSi-C結合を有することが確認できた。

[0098] 得られた化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

- 7. 5ppm(m) (4H 芳香族)
- 7. 3ppm(m) (8H 芳香族)
- 7. 2ppm(m) (1H 芳香族)
- 3. 6ppm(m) (9H エトキシ基メチレン基)
- 1. 5ppm(m) (36H エトキシ基メチル基)

更に、得られた化合物の主骨格及び側鎖の分子占有体積、主骨格の分子占有体積に対する側鎖の分子占有体積の割合(体積率)を表2に示す。なお、側鎖及び主

骨格の分子占有体積は、以下の様に計算した。

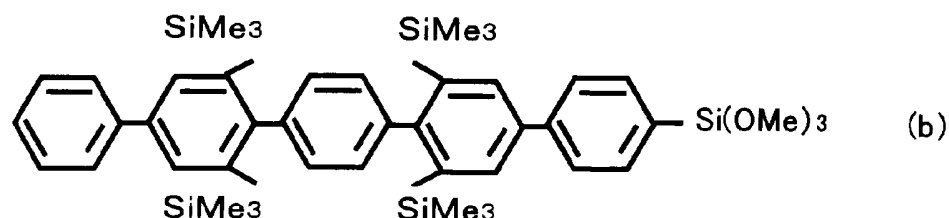
[0099] まず、主骨格について、主骨格全体を円柱であると近似し、円柱の体積を主骨格の分子占有体積とした。具体的には、主骨格を構成する分子の構造式の主軸(π 電子により形成される軸と垂直で、最も分子長が長い2原子間(水素を除く)を通る軸)を中心軸として、360度回転させて得られる円柱の体積を主骨格の分子占有体積とした。

[0100] 側鎖について、側鎖全体を円錐であると近似し、円錐の体積を側鎖の分子占有体積とした。具体的には、側鎖と結合する主骨格の原子と、主骨格と直接結合する原子との2点を通る直線を中心軸として、360度回転させて得られる円錐の体積を側鎖の分子占有体積とした。

[0101] なお、原子間距離は、分子軌道計算(AM1)により円柱及び円錐の構造を最適化した上で算出した。

[0102] 実施例2 式(b)にて表される有機シラン化合物の合成

[0103] [化14]



[0104] 表記の化合物は以下の手法により合成した。まず、m-ジクロロベンゼン0.5Mを四塩化炭素に溶解させ、金属マグネシウム0.5Mを加えた後、60℃で1時間反応させることによってグリニヤール試薬を形成した。

[0105] 続いて、クロロトリメチルシラン1Mを加え、20℃で1時間反応させることによって、m-ジ(トリメチルシリル)-ベンゼンを形成した。

続いて、前記m-ジ(トリメチルシリル)-ベンゼンを0.5M含む四塩化炭素溶液に1MのNBS及び1MのAIBNを加え、5-ブロモ-1,3-ジ(トリメチルシリル)-ベンゼンを合成した。

[0106] 更に、前記5-ブロモ-1,3-ジ(トリメチルシリル)-ベンゼン0.2Mを含む四塩化炭素溶液に金属マグネシウム0.2Mを加え、60℃で1時間反応させた後、0.2M

ブロモベンゼンを加え、25℃で1時間反応させることで、3, 5-ビス-トリメチルシリル-ビフェニルを合成した。

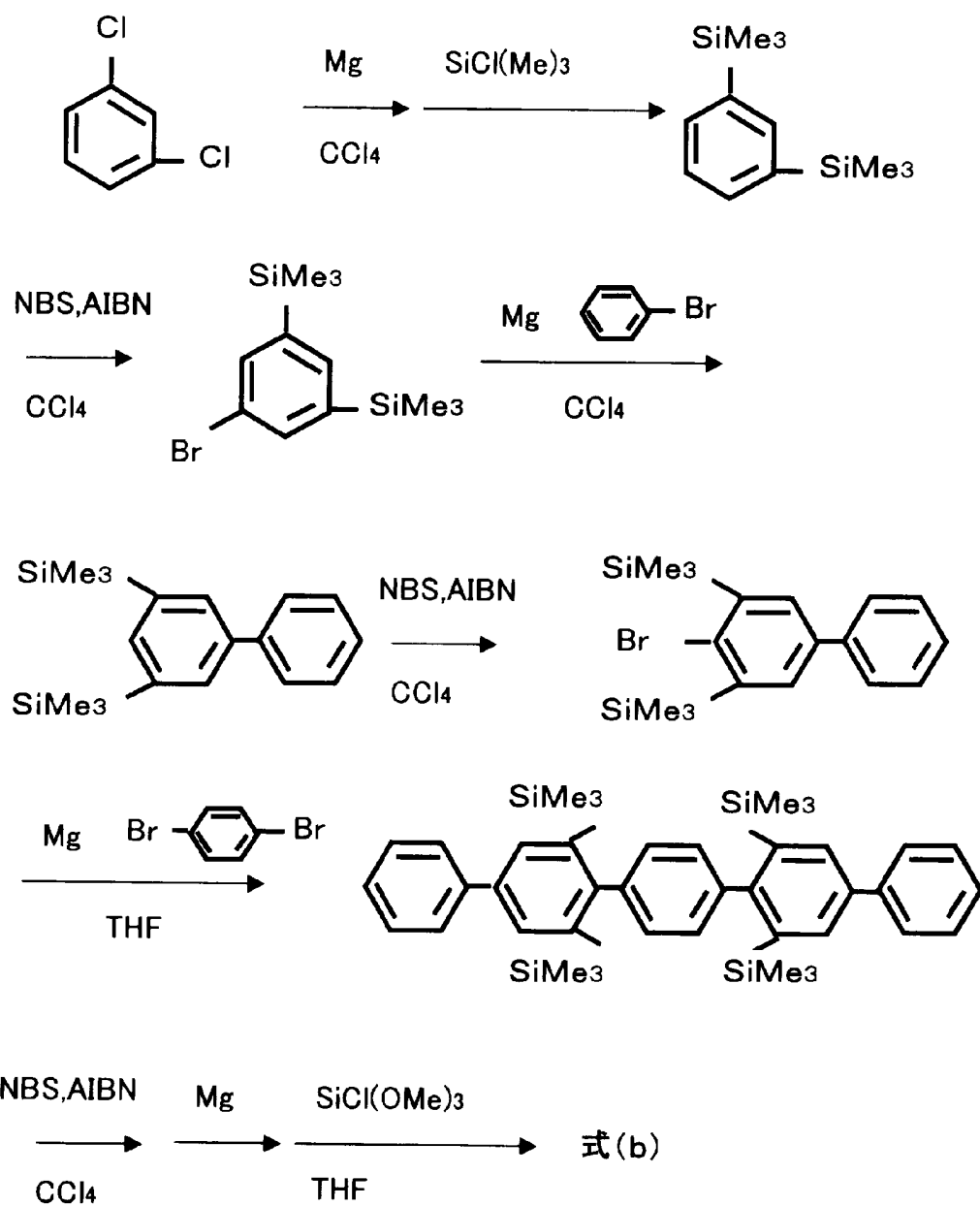
[0107] 更に、前記3, 5-ビス-トリメチルシリル-ビフェニルを0. 5M含む四塩化炭素溶液に1MのNBS及び1MのAIBNを加え、50℃で1時間反応させることで、4-ブロモ-3, 5-ビス-トリメチルシリル-ビフェニルを合成した。

[0108] その後、0. 5Mのp-ジブロモベンゼン及び0. 5Mの金属マグネシウムより形成したグリニヤール試薬0. 1Mを含むTHF溶液中に前記4-ブロモ-3, 5-ビス-トリメチルシリル-ビフェニル0. 2MのTHF溶液を加え、25℃で1時間反応させることで、2', 6', 2''', 6'''-テトラキス-トリメチルシリル-[1, 4'; 1', 1''; 4'', 1'''; 4''', 1''''']クインケフェニルを合成した。

[0109] 更に、前記2', 6', 2''', 6'''-テトラキス-トリメチルシリル-[1, 4'; 1', 1''; 4'', 1'''; 4''', 1''''']クインケフェニルを0. 1M含む四塩化炭素溶液中に0. 1MのNBS及び0. 1MのAIBNを加え、60℃で1. 5時間反応させたのちに金属マグネシウムを加えることによってグリニヤール試薬を形成し、クロロトリメトキシシラン0. 1Mを含むTHF溶液に加えて45℃で2時間反応させることで表記の化合物を合成した。

上記合成法のスキームを下記する。

[0110] [化15]



[0111] 得られた化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

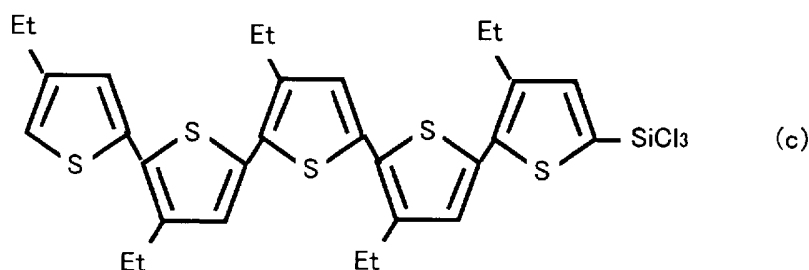
- 7. 7ppm(m) (4H 芳香族)
- 7. 5ppm(m) (8H 芳香族)
- 7. 3ppm(m) (4H 芳香族)
- 7. 2ppm(m) (1H 芳香族)
- 3. 6ppm(m) (9H エトキシ基メチレン基)
- 1. 1ppm(m) (36H メチル基)

この結果から、得られた化合物が式(b)に示す化合物であることを確認した。

[0112] 更に、得られた化合物の主骨格及び側鎖の分子占有体積、主骨格の分子占有体積に対する側鎖の分子占有体積の割合(体積率)を表2に示す。

[0113] 実施例3 式(c)にて表される有機シラン化合物の合成

[0114] [化16]



[0115] 表記の化合物は以下の手法により合成した。まず、3-ブロモチオフェン及び金属マグネシウムからグリニヤール試薬を合成し、クロロエタンを加え反応させることで3-エチルチオフェンを合成した。

[0116] 続いて、前記3-エチルチオフェンを0.5M含む四塩化炭素溶液中に1MのNBS及び1MのAIBNを加え、55℃で2時間反応させることで2-ブロモ-3-エチルチオフェンを、55℃で6時間反応させることで2,5-ジブロモ-3-エチルチオフェンを別に合成した。

[0117] 前記2-ブロモ-3-エチルチオフェン及び金属マグネシウムからグリニヤール試薬を形成し、前記2,5-ジブロモ-3-エチルチオフェンを0.2M含むTHF溶液中に、前記グリニヤール試薬0.4Mを加え、30℃で4時間反応させることで3,4',4''-トリエチル-[2,2';5'2'']ターチオフェンを合成した。

[0118] 更に、前記3,4',4''-トリエチル-[2,2';5'2'']ターチオフェン0.1Mを四塩化炭素に溶解させ、0.3MのNBS及び0.3MのAIBNを加え、55℃で2時間反応させることで、3,4',4''-トリエチル-5,5''-ジブロモ-[2,2';5'2'']ターチオフェンを合成した後、前記2-ブロモ-3-エチルチオフェン及び金属マグネシウムから形成したグリニヤール試薬0.1Mを含むTHF溶液中に、前記3,4',4''-トリエチル-5,5''-ジブロモ-[2,2';5'2'']ターチオフェンを0.1M加え、60℃で5時間反応させることで、3,4',4'',4''',4''''-ペンタエチル-[2,2';5',

2'';5'', 2''' ;5''' , 2'''']クインケチオフエンを合成した。

[0119] 更に、前記3, 4', 4'', 4''', 4'''' –ペンタエチル–[2, 2';5', 2'' ;5'', 2''';5''', 2'''']クインケチオフエン50mMを含む四塩化炭素溶液中に、200mMのNBS, 200mMのAIBNを加え、60℃で1時間反応させたのち、金属マグネシウムと反応させてグリニヤール試薬を合成し、テトラクロロシランを50mM含むTHF溶液中に前記グリニヤール試薬50mMを加え、50℃で2時間反応させることで表記の化合物を合成した。

上記合成法のスキームを下記する。

[0120] [化17]

C由来の吸収が観測され、化合物がSiC結合を有することが確認できた。

[0122] 更に化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。得られた化合物を直接NMR測定することは、化合物の反応性が高いことより不可能であるため、化合物をエタノールと反応させ(塩化水素の発生を確認した)、末端の塩素をエトキシ基に変換した後、測定を行った。

[0123] 6. 7ppm(m) (6H 芳香族)

3. 6ppm(m) (6H エトキシ基メチレン基)

2. 6ppm(m) (10H エチル基メチレン基)

1. 4ppm(m) (36H エトキシ基メチル基)

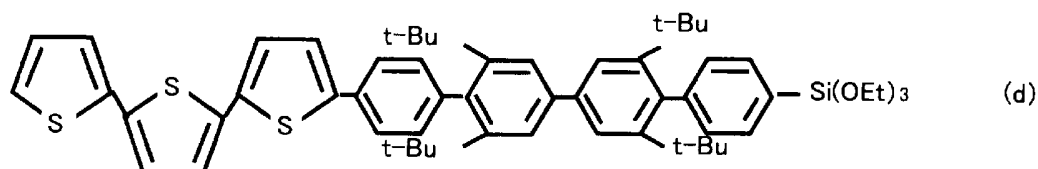
1. 2ppm(m) (15H エチル基末端メチル基)

この結果から、得られた化合物が式(c)に示す化合物であることを確認した。

[0124] 更に、得られた化合物の主骨格及び側鎖の分子占有体積、主骨格の分子占有体積に対する側鎖の分子占有体積の割合(体積率)を表2に示す。

[0125] 実施例4 式(d)にて表される有機シラン化合物の合成

[0126] [化18]



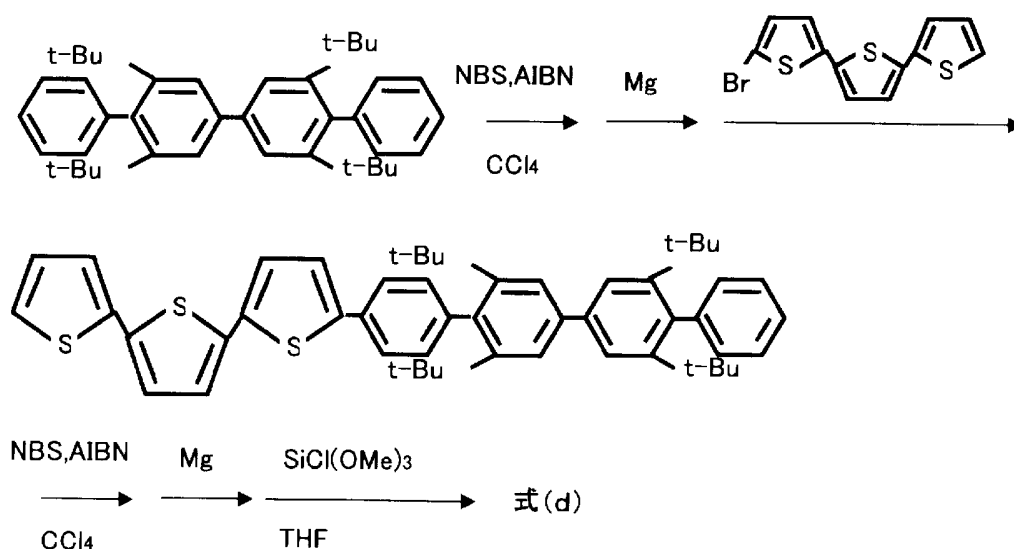
[0127] 表記の化合物は以下の手法により合成した。まず、実施例1の中間体である2', 6', 2'', 6''-テトラ-tert-ブチル-[1, 1'; 4, 4''; 1'', 1''']クォーターフェニルを20mM含む四塩化炭素溶液中に50mMのNBS及び50mMのAIBNを加え、60℃で1.5時間反応させたのちに金属マグネシウムを加えることによってグリニヤール試薬を形成し、2-ブロモターチオフエン20mMを加え、45℃で2時間反応させることで5-(2', 6', 2'', 6''-テトラ-tert-ブチル-[1, 1'; 4, 4''; 1'', 1''']クォーターフェニル-4-イル)-[2, 2'; 5, 2'']ターチオフエンを合成した。

[0128] 更に続いて前記5-(2', 6', 2'', 6''-テトラ-tert-ブチル-[1, 1'; 4, 4''; 1'', 1''']クォーターフェニル-4-イル)-[2, 2'; 5, 2'']ターチオフエンを10

mM含む四塩化炭素溶液中に、20mMのNBS及びAIBNを加え、50℃で1.5時間反応させたのちに金属マグネシウムを加えることによってグリニヤール試薬を形成し、クロロトリメトキシシラン10mMを含むTHF溶液に加えて45℃で2時間反応させることで表記の化合物を合成した。

上記合成法のスキームを下記する。

[0129] [化19]



[0130] 更に化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

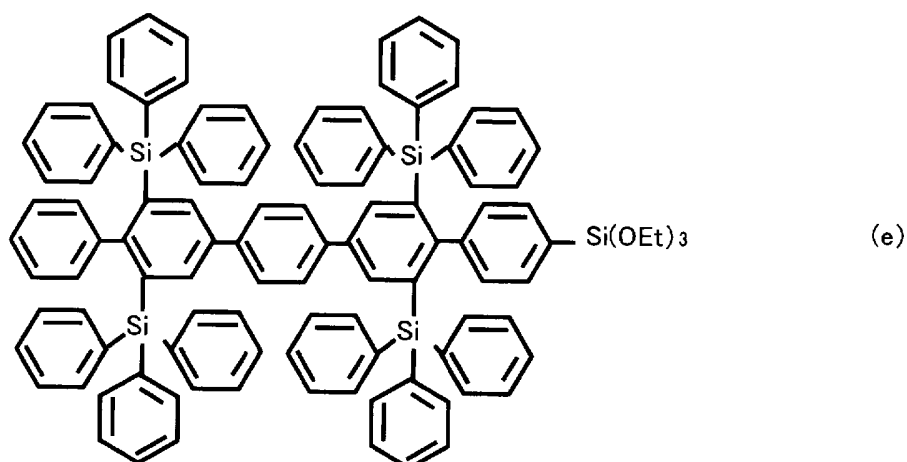
- 7. 5ppm(m) (6H 芳香族フェニル基)
- 7. 4ppm(m) (6H 芳香族チオフエン基)
- 7. 3ppm(m) (6H 芳香族フェニル基)
- 7. 2ppm(m) (1H 芳香族チオフエン基)
- 3. 6ppm(m) (6H エトキシ基メチレン基)
- 1. 5ppm(m) (9H エトキシ基メチル基)
- 1. 2ppm(m) (36H メチル基)

この結果から、得られた化合物が式(d)に示す化合物であることを確認した。

[0131] 更に、得られた化合物の主骨格及び側鎖の分子占有体積、主骨格の分子占有体積に対する側鎖の分子占有体積の割合(体積率)を表2に示す。

[0132] 実施例5 式(e)にて表される有機シラン化合物の合成

[0133] [化20]



[0134] 表記の化合物は以下の手法により合成した。まず、*m*-ジクロロベンゼン0.5Mを四塩化炭素に溶解させ、金属マグネシウム0.5Mを加えた後、60℃1時間反応させることによってグリニヤール試薬を形成した。

[0135] 続いて、クロロトリフェニルシラン1Mを加え、20℃2時間反応させることによって、*m*-ジ(トリフェニルシリル)-ベンゼンを形成した。

[0136] 続いて、前記*m*-ジ(トリフェニルシリル)-ベンゼンを0.5M含む四塩化炭素溶液に1MのNBS及び1MのAIBNを加え、5-ブロモ-1,3-ジトリフェニルシリルベンゼンを合成した。

[0137] 更に、前記5-ブロモ-1,3-ジトリフェニルシリルベンゼン0.3Mを含む四塩化炭素溶液に金属マグネシウム0.3Mを加え、60℃1時間反応させた後、0.3Mブロモベンゼンを加え、25℃2時間反応させることで、3,5-ビストリフェニルシリルビフェニルを合成した。

[0138] 更に、前記3,5-ビストリフェニルシリルビフェニルを0.5M含む四塩化炭素溶液に1MのNBS及び1MのAIBNを加え、60℃2時間反応させることで、4-ブロモ-3,5-ビストリフェニルシリルビフェニルを合成した。

[0139] その後、0.5Mの*p*-ジブロモベンゼン及び0.5Mの金属マグネシウムより形成したグリニヤール試薬0.2Mを含むTHF溶液中に前記4-ブロモ-3,5-ビストリフェニルシリルビフェニル0.3MのTHF溶液を加え、25℃1時間反応させることで、2',6',2''',6'''-テトラキストリフェニルシリル[1,4';1',1'';4'',1''' ;4

''', 1''''']クインケフェニルを合成した。

[0140] 更に、前記2', 6', 2''', 6'''-テトラキーストリフェニルシリル[1, 4'; 1', 1''; 4'', 1'''; 4''', 1''''']クインケフェニルを0.1M含む四塩化炭素溶液中に0.1MのNBS及び0.1MのAIBNを加え、60℃で3時間反応させたのちに金属マグネシウムを加えることによってグリニヤール試薬を形成し、クロロトリメトキシシラン0.1Mを含むTHF溶液に加えて45℃2時間反応させることで表記の化合物を合成した。

[0141] 更に得られた化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

7. 9ppm(m) (4H クインケフェニル基)

7. 6ppm(m) (28H クインケフェニル基及びトリアリールシリル基)

7. 5ppm(m) (4H クインケフェニル基)

7. 4ppm(m) (36H クインケフェニル基及びトリアリールシリル基)

7. 3ppm(m) (4H クインケフェニル基)

3. 6ppm(m) (9H エトキシ基メチレン基)

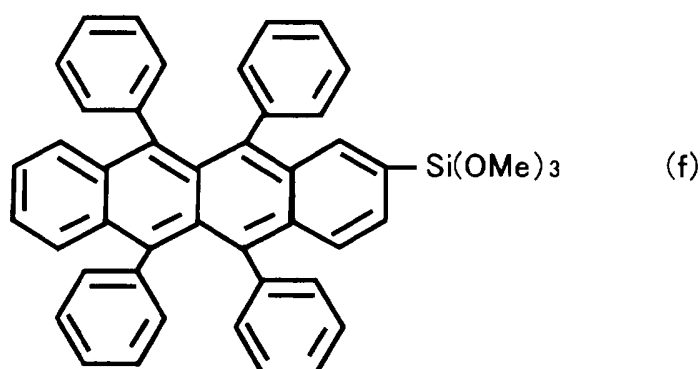
1. 1ppm(m) (36H メチル基)

この結果から、得られた化合物が式(e)に示す化合物であることを確認した。

[0142] 更に、得られた化合物の主骨格及び側鎖の分子占有体積、主骨格の分子占有体積に対する側鎖の分子占有体積の割合(体積率)を表2に示す。

[0143] 実施例6 式(f)にて表される有機シラン化合物の合成

[0144] [化21]



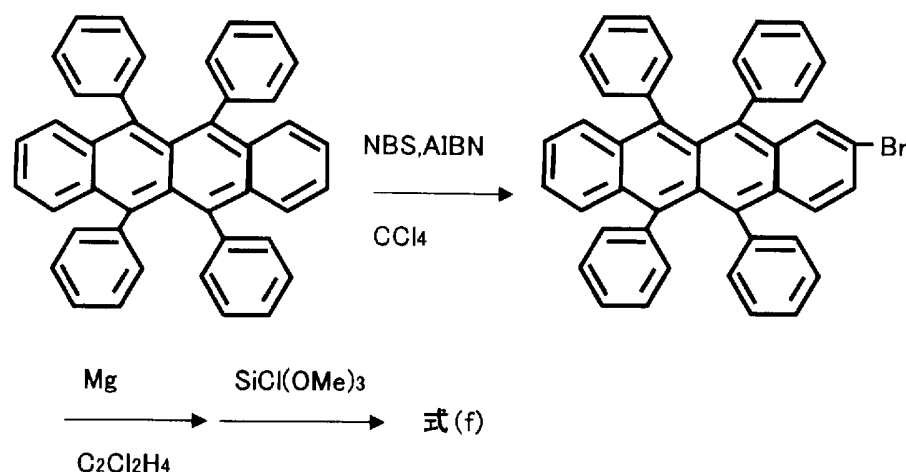
[0145] 表記の化合物は以下の手法により合成した。

まず、5mMの5, 6, 11, 12-テトラフェニルーナフタセンを含む四塩化炭素溶液

中に、20mMのNBS及び20mMのAIBNを加え、65℃で1時間反応させることで、3-ブロモ-5, 6, 11, 12-テトラフェニルーナフタセンを合成した。続いて、前記3-ブロモ-5, 6, 11, 12-テトラフェニルーナフタセンを2mM含むジクロロエタン溶液中に金属マグネシウム2mMを加えてグリニヤール試薬を形成した後、2mMのクロトリメキシシランを加え、20℃で2時間反応させることで、表記の化合物を合成した。

上記合成法のスキームを下記する。

[0146] [化22]



[0147] 上記スキーム中、Meはメチルを意味する。

得られた化合物について、赤外吸収スペクトル測定を行ったところ、1090cm⁻¹にSiC由来の吸収が観測され、化合物がSiC結合を有することが確認できた。

[0148] 更に化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

- 7. 9ppm(m) (4H 芳香族)
- 7. 5ppm(m) (8H 芳香族)
- 7. 4ppm(m) (3H 芳香族)
- 7. 3ppm(m) (8H 芳香族)
- 7. 2ppm(m) (4H 芳香族)
- 3. 6ppm(m) (9H メトキシ基メチル基)

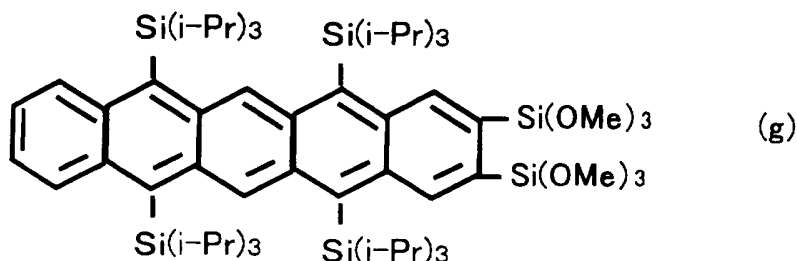
この結果から、得られた化合物が式(f)に示す化合物であることを確認した。

[0149] 更に、得られた化合物の主骨格及び側鎖の分子占有体積、主骨格の分子占有体

積に対する側鎖の分子占有体積の割合(体積率)を表2に示す。

[0150] 実施例7 式(g)にて表される有機シラン化合物の合成

[0151] [化23]



[0152] 表記の化合物は以下の手法にて合成した。

参考例

まず、2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)-5, 8-ジ(トリイソプロピルシリル)ナフタレンを、以下の方法により合成した。

[0153] 詳細には、まず、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた200mlガラスフラスコに、マグネシウム0.4M、HMPT(ヘキサメチル亜リン酸トリアミド)100mL、THF20mL及び I_2 (触媒)、1, 2, 4, 5-テトラクロロベンゼン0.1Mを加えた後、温度80℃にて、クロロトリメチルシラン0.4Mを滴下し、30分間攪拌した後、130℃にて4日間還流させることにより、1, 2, 4, 5-テトラ(トリメチルシリル)ベンゼンを合成した。

[0154] 続いて、200mLナスフラスコに、 $i\text{-PrNH}_2$ 20mM、 $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (ジアセトキシヨードベンゼン) 50mM、ジクロロメタン50mLを加えた後、0℃にて $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (TfOH) 50mMを滴下し、2時間攪拌した。

[0155] 続いて前記1, 2, 4, 5-テトラ(トリメチルシリル)ベンゼン50mMを含むジクロロメタン溶液10mLを0℃にて滴下し、室温にて2時間攪拌することにより、フェニル[2, 4, 5-トリ(トリメチルシリル)フェニル]ヨードニウム トリフレートを合成した。

[0156] 更に続いて、50mLナスフラスコに、 Bu_4NF 2.0MのTHF溶液を仕込み、前記フェニル[2, 4, 5-トリ(トリメチルシリル)フェニル]ヨードニウム トリフレート5mM及び2, 5-トリ(イソプロピル)シリル-3, 4-ジ(トリメチルシリル)フラン10mMを含むジクロロメタン溶液10mLを0℃にて滴下し、30分間攪拌することで反応を進行させ

た。反応終了後、ジクロロメタン及び水にて抽出を行ない、カラムクロマトグラフにて精製を行うことで、1, 4-ジヒドロ-1, 4-エポキシナフタレン誘導体を合成した。

[0157] その後、前記1, 4-ジヒドロ-1, 4-エポキシナフタレン誘導体をヨウ化リチウム1 mM, DBU10mMを含むTHF溶液10mLを、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた50mlガラスフラスコに仕込み、前記1, 4-ジヒドロ-1, 4-エポキシナフタレン誘導体1mMを加えた後、窒素雰囲気下にて3時間還流させることで、反応を進行させた。反応終了後、抽出及びMgSO₄による水分除去を行うことで、標記の2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)-5, 8-ジ(トリイソプロピルシリル)ナフタレンを合成した。

[0158] 式(g)の化合物の合成例

次に、上記2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)-5, 8-ジ(トリイソプロピルシリル)を出発原料とし、合成手法は、2, 5-トリ(イソプロピル)シリル-3, 4-ジ(トリメチルシリル)フランの代わりに3, 4-ジ(トリメチルシリル)フランを使用することを除き、参考例の1, 2, 4, 5-テトラ(トリメチルシリル)ベンゼンから2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)-5, 8-ジ(トリイソプロピルシリル)ナフタレンを合成する手法と同様の手法にて2, 3, 7, 8-テトラ(トリメチルシリル)-6, 9-ジ(トリイソプロピルシリル)アントラセンを合成した。

[0159] 更に、3, 4-ジ(トリメチルシリル)フランの代わりに、2, 5-トリ(イソプロピル)シリル-3, 4-ジ(トリメチルシリル)フランを使用することを除き、上記2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)-5, 8-ジ(トリイソプロピルシリル)ナフタレンから2, 3, 7, 8-テトラ(トリメチルシリル)-6, 9-ジ(トリイソプロピルシリル)アントラセンを合成する手法と同様の手法を適用することより、2, 3, 8, 9-テトラ(トリメチルシリル)-5, 7, 10, 12-ジ(トリイソプロピルシリル)テトラセンを合成した。

[0160] 更に、2, 5-トリ(イソプロピル)シリル-3, 4-ジ(トリメチルシリル)フランの代わりに、3, 4-ジ(トリメチルシリル)フランを使用することを除き、上記2, 3, 7, 8-テトラ(トリメチルシリル)-6, 9-ジ(トリイソプロピルシリル)アントラセンから2, 3, 8, 9-テトラ(トリメチルシリル)-5, 7, 10, 12-テトラ(トリイソプロピルシリル)テトラセンを合成する手法と同様の手法を適用することより、2, 3, 9, 10-テトラ(トリメチルシリル)

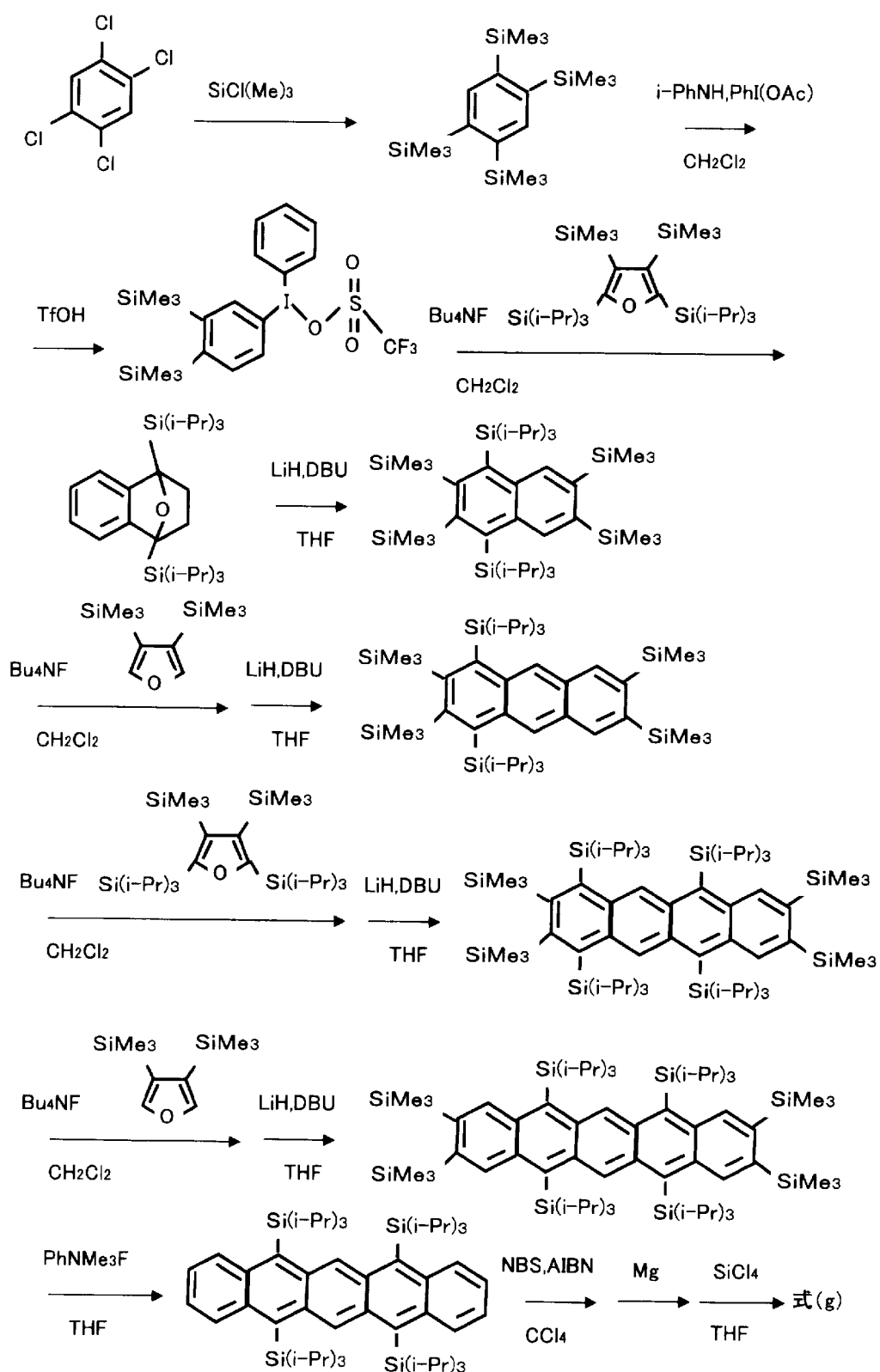
－5, 7, 12, 14－テトラ(トリイソプロピルシリル)ペンタセンを合成した。

[0161] 続いて、前記2, 3, 9, 10－テトラ(トリメチルシリル)－5, 7, 12, 14－テトラ(トリイソプロピルシリル)ペンタセン10mMを少量の水及びPhNMe₃Fを含むTHF溶媒に溶解させた後、攪拌することで、5, 7, 12, 14－テトラ(トリイソプロピルシリル)ペンタセンを合成した。

[0162] 更に、窒素雰囲気下にて、200mlナスフラスコに乾燥THF5ml、前記5, 7, 12, 14－テトラ(トリイソプロピルシリル)ペンタセンを5mM、マグネシウムを加えた後、1時間攪拌することにより、グリニヤール試薬を形成したのち、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを備えた100mlナスフラスコにクロロトリメトキシシラン5mM、THF30mlを仕込み、氷冷したのち、前記グリニヤール試薬を加え、30℃にて1時間成熟を行った。次いで、反応液を減圧にてろ過し、塩化マグネシウムを除いた後、ろ液からTHF及び未反応のクロロトリメトキシシランをストリップすることにより標記化合物を10%の収率で得た。

上記合成法のスキームを下記する。

[0163] [化24]



[0164] 上記スキーム中、Meはメチル、i-Prはイソプロピル、Phはフェニル、Acはアセチル、Buはブチルを意味する。

得られた化合物について、赤外吸収スペクトル測定を行ったところ、 1090cm^{-1} にSi-C由来の吸収が観測され、化合物がSi-C結合を有することが確認できた。

[0165] 更に化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

7. 9ppm(m) (6H 芳香族)

7. 4ppm(m) (2H 芳香族)

3. 6ppm(m) (9H メトキシ基メチル基)

1. 5ppm(m) (48H イソプロピル基)

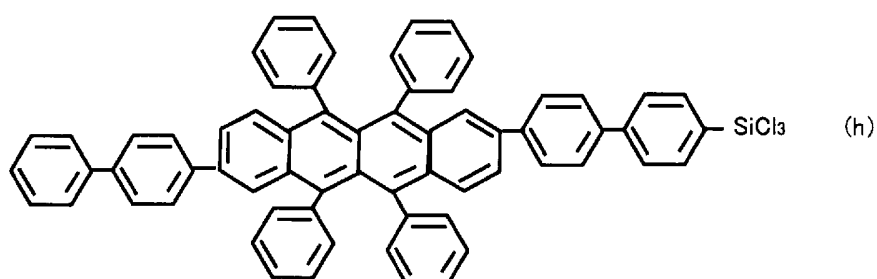
1. 2ppm(m) (12H イソプロピル基)

この結果から、得られた化合物が式(g)に示す化合物であることを確認した。

[0166] 更に、得られた化合物の主骨格及び側鎖の分子占有体積、主骨格の分子占有体積に対する側鎖の分子占有体積の割合(体積率)を表2に示す。

[0167] 実施例8 式(h)にて表される有機シラン化合物の合成

[0168] [化25]



[0169] 表記の化合物は以下の手法により合成した。

5mMの5, 6, 11, 12-テトラフェニル-ナフタセンを含む四塩化炭素溶液中に、40mMのNBS及び40mMのAIBNを加え、 65°C で6時間反応させることで、3, 8-ジブロモ-5, 6, 11, 12-テトラフェニル-ナフタセンを合成した。

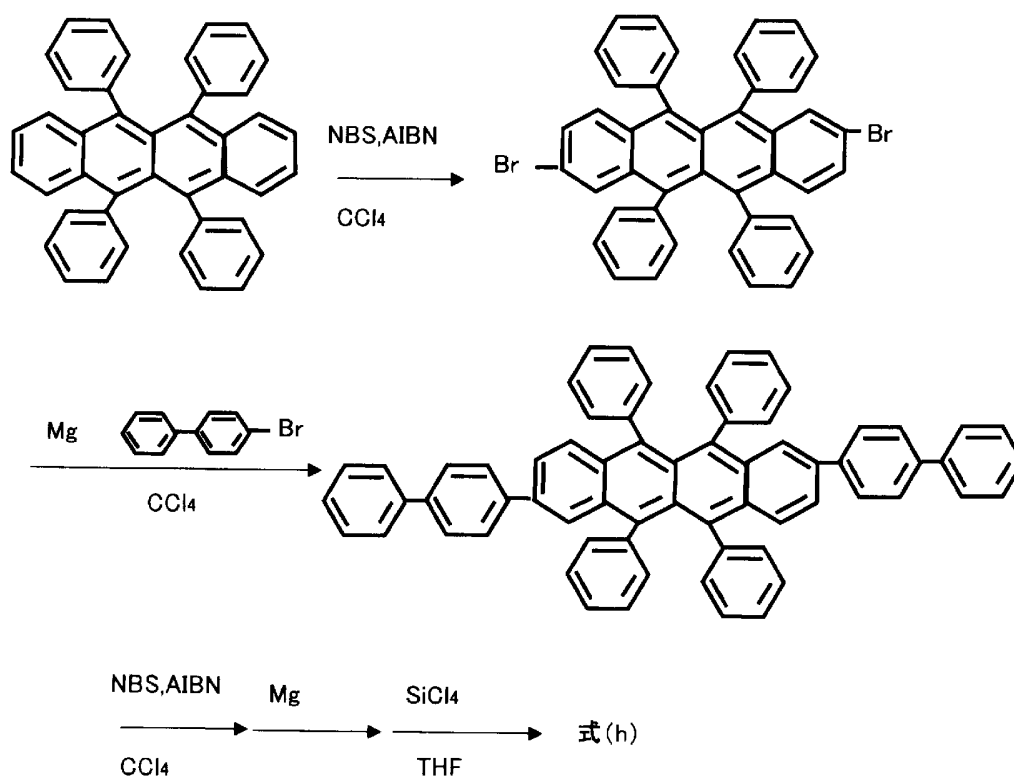
[0170] 続いて、ブロモジフェニルを10mM含む四塩化炭素溶液中に金属マグネシウムを加え、 60°C で1時間反応させることによって、グリニヤール試薬を形成し、前記3, 8-ジブロモ-5, 6, 11, 12-テトラフェニル-ナフタセン4mMを加え、 20°C で8時間反応させることで、2, 8-ビス-ビフェニル-4-イル-5, 6, 11, 12-テトラフェニル-ナフタセンを合成した。

[0171] 続いて、前記2, 8-ビス-ビフェニル-4-イル-5, 6, 11, 12-テトラフェニル

ーナフタセンを2mM含む四塩化炭素溶液中に、10mMのNBS及び10mMのAIBNを加え、65℃で1時間反応させた後、金属マグネシウムを用いてグリニヤール試薬を形成し、テトラクロロシラン2mMを含むTHF溶液に加えて45℃で2時間反応させることで表記の化合物を合成した。

上記合成法のスキームを下記する。

[0172] [化26]



[0173] 得られた化合物について、赤外吸収スペクトル測定を行ったところ、 1075cm^{-1} にSiC由来の吸収が観測され、化合物がSiC結合を有することが確認できた。

更に化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。得られた化合物を直接NMR測定することは、化合物の反応性が高いことより不可能であるため、化合物をエタノールと反応させ(塩化水素の発生を確認した)、末端の塩素をエトキシ基に変換した後、測定を行った。

[0174] 8. 1ppm(m) (2H 芳香族テトラセン骨格)
 7. 9ppm(m) (2H 芳香族テトラセン骨格)
 7. 6ppm(m) (2H 芳香族テトラセン骨格)

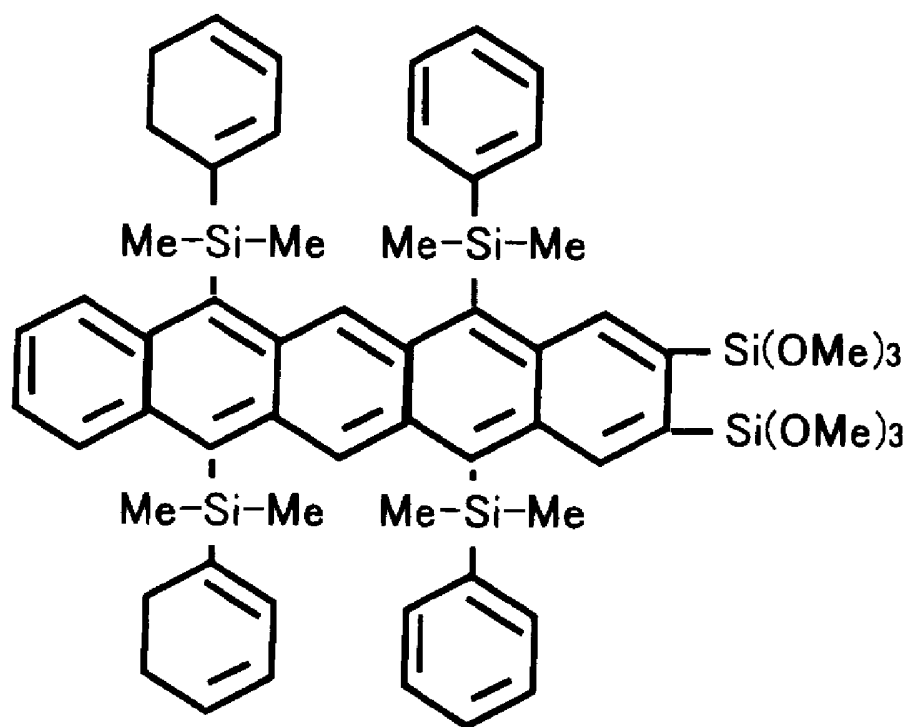
- 7. 5ppm(m) (8H 芳香族フェニル基)
- 7. 4ppm(m) (12H 芳香族フェニル基)
- 7. 3ppm(m) (12H 芳香族フェニル基)
- 7. 2ppm(m) (5H 芳香族フェニル基)
- 3. 6ppm(m) (6H エトキシ基メチレン基)
- 1. 4ppm(m) (9H エトキシ基メチル基)

この結果から、得られた化合物が式(h)に示す化合物であることを確認した。

[0175] 更に、得られた化合物の主骨格及び側鎖の分子占有体積、主骨格の分子占有体積に対する側鎖の分子占有体積の割合(体積率)を表2に示す。

[0176] 実施例9 式(i)にて表される有機シラン化合物の合成

[0177] [化27]



(i)

[0178] 表記の化合物は以下の手法により合成した。まず、 $i\text{-PrNH}$ の代わりに $\text{Ph-Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ を使用することを除き、実施例7の参考例と同様の手法を適用することで、2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)-5, 8-ジ(ジメチルフェニルシリル)ナフタレンを

合成した。続いて、2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)-5, 8-ジ(トリイソプロピルシリル)ナフタレンの代わりに前記2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)-5, 8-ジ(ジメチルフェニルシリル)ナフタレンを出発原料ならびに合成途中の試料とすることを除き、実施例7の合成例と同様の手法を適用することで、表記の化合物を得た。

[0179] 得られた化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

7. 9ppm(m) (6H ペンタセン)

7. 5ppm(m) (8H ジメチルフェニルシリル基)

7. 4ppm(m) (14H ペンタセン及びジメチルフェニルシリル基)

3. 6ppm(m) (18H メトキシ基メチル基)

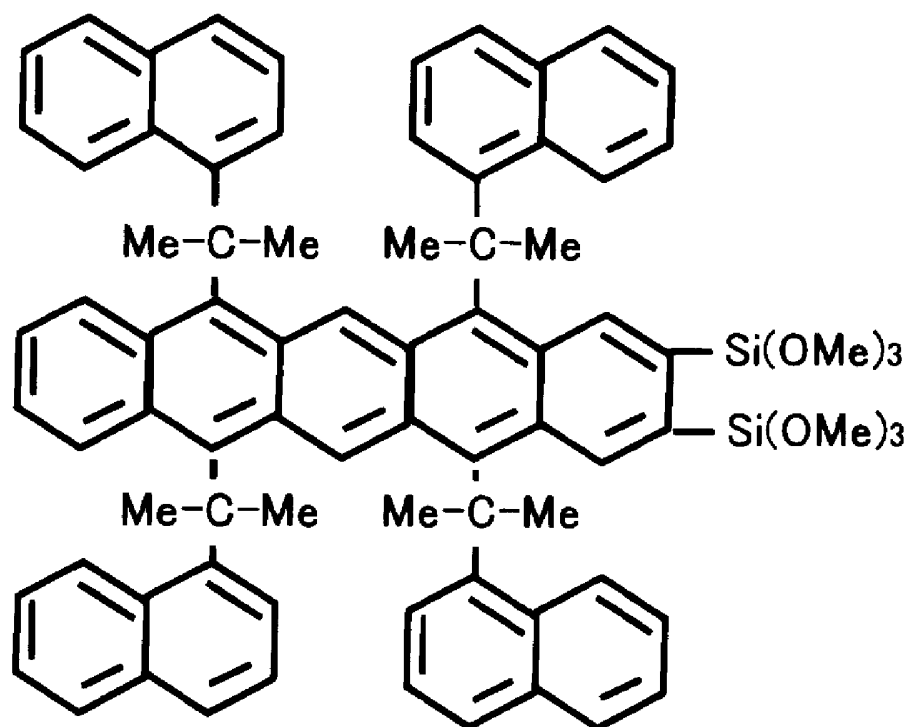
1. 1ppm(m) (12H ジメチルフェニルシリル基メチル基)

この結果から、得られた化合物が式(i)に示す化合物であることを確認した。

[0180] 更に、得られた化合物の主骨格及び側鎖の分子占有体積、主骨格の分子占有体積に対する側鎖の分子占有体積の割合(体積率)を表2に示す。

[0181] 実施例10 式(j)にて表される有機シラン化合物の合成

[0182] [化28]



(j)

[0183] 表記の化合物は以下の手法により合成した。まず、 $i\text{-PrNH}$ の代わりにNaphthalene- $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ を使用することを除き、実施例7の参考例と同様の手法を適用することで、2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)-5, 8-ジ(ジメチルナフチルアルキル)ナフタレンを合成した。続いて、2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)-5, 8-ジ(トリイソプロピルシリル)ナフタレンの代わりに前記2, 3, 6, 7-テトラ(トリメチルシリル)-5, 8-ジ(ジメチルナフチルアルキル)ナフタレンを出発原料ならびに合成途中の試料とすることを除き、実施例7の合成例と同様の手法を適用することで、表記の化合物を得た。

[0184] 得られた化合物の核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

7. 9ppm(m) (6H ペンタセン)

7. 8ppm(m) (4H ナフタレン)

7. 6ppm(m) (4H ナフタレン)

7. 5ppm(m) (4H ナフタレン)

7. 4ppm(m) (2H ペンタセン)

- 7. 3ppm(m) (8H ナフタレン)
- 7. 2ppm(m) (4H ナフタレン)
- 7. 1ppm(m) (4H ナフタレン)
- 3. 6ppm(m) (18H メトキシ基メチル基)
- 1. 1ppm(m) (12H ジメチルフェニルシリル基メチル基)

この結果から、得られた化合物が式(j)に示す化合物であることを確認した。

[0185] 更に、得られた化合物の主骨格及び側鎖の分子占有体積、主骨格の分子占有体積に対する側鎖の分子占有体積の割合(体積率)を表2に示す。

[0186] [表2]

	主骨格($\text{\AA}^3$)	側鎖($\text{\AA}^3$)	体積率(%)
実施例 1	44	2.1	4.8
実施例 2	56	18.4	32.9
実施例 3	709	2.1	0.3
実施例 4	56	20.9	37.3
実施例 5	56	30.7	54.8
実施例 6	71	3.3	4.6
実施例 7	129	25	19.4
実施例 8	88	3.2	3.6
実施例 9	90	3.3	3.7
実施例 10	129	59.5	46.1

[0187] 実施例11 有機薄膜トランジスタの形成

図2に示す有機薄膜トランジスタを作製するために、まず、シリコンからなる基板1上にクロムを蒸着し、ゲート電極2を形成した。

[0188] 次に、プラズマCVD法によりチッ化シリコン膜からなるゲート絶縁膜3を堆積した後、クロム、金の順に蒸着を行い、通常のリソグラフィ技術によりソース/ドレイン電極(5、6)を形成した。

[0189] 続いて、得られた基板を、過酸化水素と濃硫酸の混合溶液(混合比3:7)中において

て1時間浸漬し、ゲート絶縁膜3表面を親水化処理した。その後、得られた基板を嫌気条件において、2', 6', 2'', 6''-テトラ-tert-ブチル-[1, 1'; 4, 4''; 1'', 1''']クォーターフェニルトリメキシラン(実施例1の化合物)を非水系溶媒(例えば、n-ヘキサデカン)に溶解した20mM溶液に5分間浸漬させ、ゆっくりと引き上げ、溶媒洗浄を行って有機薄膜4を形成することで、有機TFTを形成した。

[0190] また、上記で得られた有機薄膜トランジスタは、電界効果移動度が $4.2 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ で、オン/オフ比が約6桁であり、良好な性能が得られた。

[0191] 実施例12~20

実施例11と同様の方法にて、以下の表に示す化合物を製膜してなる有機薄膜トランジスタを形成した。各々の特性を評価したところ、下記の表に示す良好な性能が得られた。

[0192] [表3]

実施例	有機薄膜材料	移動度	オン/オフ比
実施例 1 2	実施例 2 の化合物	5.0×10^{-2}	5
実施例 1 3	実施例 3 の化合物	6.0×10^{-2}	5
実施例 1 4	実施例 4 の化合物	7.5×10^{-2}	6
実施例 1 5	実施例 5 の化合物	8.3×10^{-2}	6
実施例 1 6	実施例 6 の化合物	7.2×10^{-2}	6
実施例 1 7	実施例 7 の化合物	9.0×10^{-2}	6
実施例 1 8	実施例 8 の化合物	9.2×10^{-2}	5
実施例 1 9	実施例 9 の化合物	7.5×10^{-2}	6
実施例 2 0	実施例 1 0 の化合物	8.3×10^{-2}	6

[0193] 本発明は、上記のように説明されるが、同様に多くの手段により自明に変形されうる。そのような変形例は、本発明の趣旨及び範囲から離れるものではなく、そのような当業者に自明である全ての変形例は、請求の範囲の範囲内に含まれることを意図されている。

[0194] また、この出願は2004年8月24日に出願された特願2004-243974号及び特願

2004-243965号に関し、それらの開示をそのまま参照として入れる。

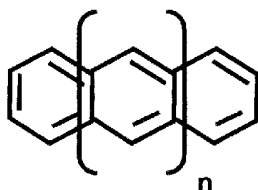
請求の範囲

- [1] 式 $R-SiX^1X^2X^3$ (I)

(式中、Rは、単環の芳香族炭化水素に由来する基であるユニット、単環の複素環化合物に由来する基であるユニット、及びこれら両ユニットが3～10個結合した π 電子共役系の有機残基又は5員環あるいは6員環が2～10縮合した縮合多環化合物の有機残基であり、少なくとも1つ以上の側鎖を有しており、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一又は異なって、加水分解により水酸基を与える基である)で表される側鎖含有型有機シラン化合物。

- [2] 前記Rが、ユニット間にビニレン基を含む有機残基である請求項1に記載の側鎖含有型有機シラン化合物。
- [3] 前記単環の芳香族炭化水素及び単環の複素環化合物が、ベンゼン又はチオフェンである請求項1に記載の側鎖含有型有機シラン化合物。
- [4] 前記側鎖が、側鎖以外の有機残基の主骨格の分子占有体積の60%以下の分子占有体積を有する請求項1に記載の側鎖含有型有機シラン化合物。
- [5] 前記側鎖が、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルキル基を有するトリアルキルシリル基、炭素数5～18のアリール基を有するジ又はトリアリールアルキル基、炭素数5～18のアリール基を有するジ又はトリアリールシリル基である請求項1に記載の側鎖含有型有機シラン化合物。
- [6] 前記Rが、全体として分子軸に対する線対称性を有する請求項1に記載の側鎖含有型有機シラン化合物。
- [7] 前記Rが、全体として中心に対する点対称性を有する請求項1に記載の側鎖含有型有機シラン化合物。
- [8] 前記 X^1 、 X^2 及び X^3 が、いずれも同種のハロゲン原子又は低級アルコキシ基である請求項1に記載の側鎖含有型有機シラン化合物。
- [9] 前記Rが縮合多環化合物の有機残基であり、前記RとSiの間にアリール基R2を介する請求項1に記載の側鎖含有型有機シラン化合物。
- [10] 前記Rが

[化1]

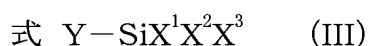


(式中、 n は0～8である)にて表されるアセン骨格を有する請求項1に記載の側鎖含有型有機シラン化合物。

[11] 式 $R-Li$ (II)

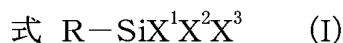
(式中、 R は、単環の芳香族炭化水素に由来する基であるユニット、単環の複素環化合物に由来する基であるユニット、及びこれら両ユニットが3～10個結合した π 電子共役系の有機残基又は5員環あるいは6員環が2～10縮合した縮合多環化合物の有機残基であり、少なくとも1つ以上の側鎖を有している基である)

で表される化合物と、



(式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一又は異なって、加水分解により水酸基を与える基であり、 Y は水素原子、ハロゲン原子又は低級アルコシキ基である)

で表される化合物とを反応させて、

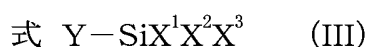


(式中、 R 、 X^1 、 X^2 、 X^3 は上記と同義である)

で表される側鎖含有型有機シラン化合物を得ることを特徴とする側鎖含有型有機シラン化合物の製造方法。

[12] 式 $R-MgX$ (IV)

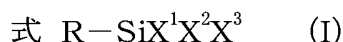
(式中、 R は、単環の芳香族炭化水素に由来する基であるユニット、単環の複素環化合物に由来する基であるユニット、及びこれら両ユニットが3～10個結合した π 電子共役系の有機残基又は5員環あるいは6員環が2～10縮合した縮合多環化合物の有機残基であり、少なくとも1つ以上の側鎖を有している基である)で表される化合物と、



(式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一又は異なって、加水分解により水酸基を与える基であ

り、Yは水素原子、ハロゲン原子又は低級アルコシキ基である)

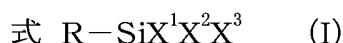
で表される化合物とを、グリニヤール反応に付して、



(式中、R、 X^1 、 X^2 、 X^3 は上記と同義である)

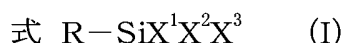
で表される側鎖含有型有機シラン化合物を得ることを特徴とする側鎖含有型有機シラン化合物の製造方法。

- [13] 基板と、有機薄膜と、該有機薄膜の一表面にゲート絶縁膜を介して形成されたゲート電極と、該ゲート電極の両側であって、前記有機薄膜の一表面又は他表面に接触して形成されたソース/ドレイン電極とを備えており、かつ、前記有機薄膜が、



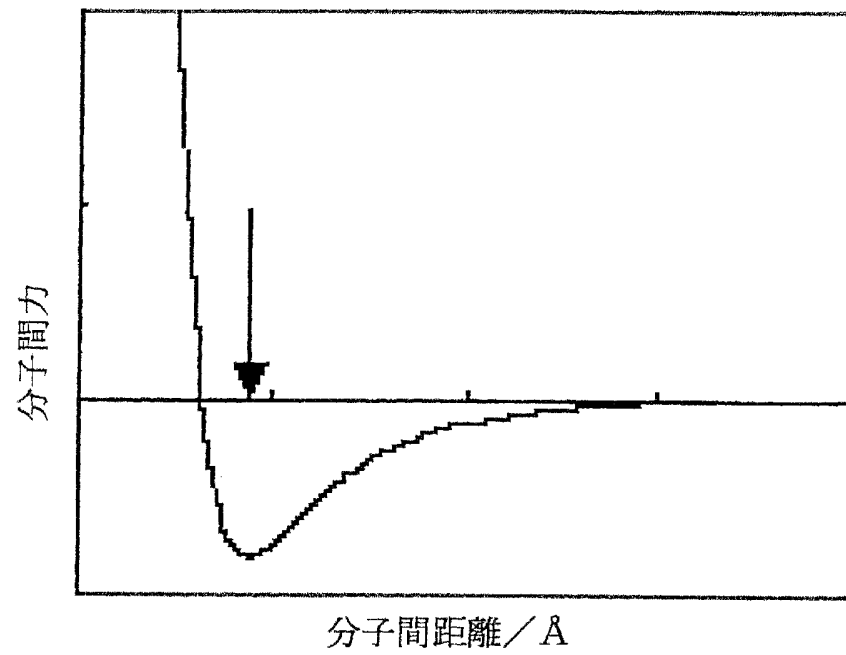
(式中、Rは、単環の芳香族炭化水素に由来する基であるユニット、単環の複素環化合物に由来する基であるユニット、及びこれら両ユニットが3～10個結合した π 電子共役系の有機残基又は5員環あるいは6員環が2～10縮合した縮合多環化合物の有機残基であり、少なくとも1つ以上の側鎖を有しており、 X^1 、 X^2 及び X^3 は同一又は異なって、加水分解により水酸基を与える基である)で表される側鎖含有型有機シラン化合物に由来する膜であることを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

- [14] 基板と、有機薄膜と、該有機薄膜の一表面にゲート絶縁膜を介して形成されたゲート電極と、該ゲート電極の両側であって、前記有機薄膜の一表面又は他表面に接触して形成されたソース/ドレイン電極とを備えた有機薄膜トランジスタの製造方法であって、

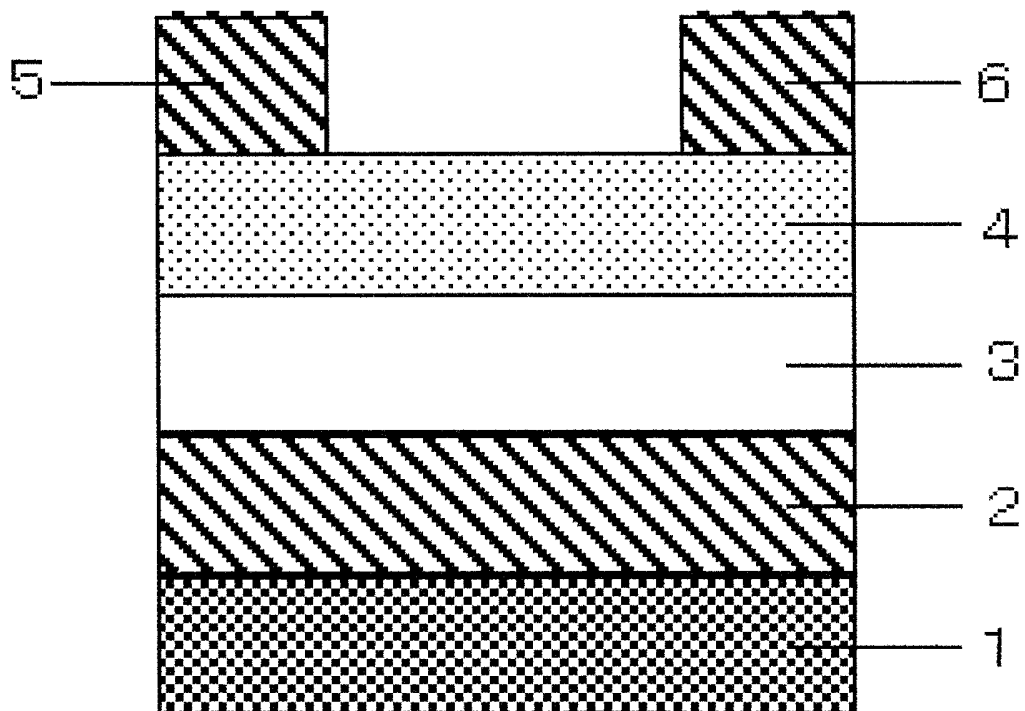


(式中、Rは、単環の芳香族炭化水素に由来する基であるユニット、単環の複素環化合物に由来する基であるユニット、及びこれら両ユニットが3～10個結合した π 電子共役系の有機残基又は5員環あるいは6員環が2～10縮合した縮合多環化合物の有機残基であり、少なくとも1つ以上の側鎖を有しており、 X^1 、 X^2 及び X^3 は同一又は異なって、加水分解により水酸基を与える基である)で表される側鎖含有型有機シラン化合物を、単分子膜又は累積膜として積層することで有機薄膜を形成する工程を含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F7/12(2006.01) , **C07F7/18**(2006.01) , **H01B1/12**(2006.01)

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)

C07F7/12(2006.01) , **C07F7/18**(2006.01) , **H01B1/12**(2006.01)

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

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

CAPLUS (STN) , 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 Y A	BEN, Frederic et al., Evidence for an Organization of Nanostructured Silica-Based Hybrid Materials Prepared by Sol-Gel Polymerization, Chemistry of Materials, 2000, 12(11), 3249-3252, Scheme 2	1, 3-4, 6 11-12 2, 5, 7-10, 13-14
X Y A	CARBONNEAU, Celine et al., Efficient synthesis of new phosphonate terminated trialkoxysilane derived oligoarylenevinylene fluorophores, Tetrahedron Letters, 1999, 40(32), 5855-5858, Scheme 3, Table 1	1-4, 8 11-12 5-7, 9-10, 13-14

☒ 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
08 December, 2005 (08.12.05)

Date of mailing of the international search report
10 January, 2005 (10.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014847

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2004-89902 A (Zaidan Hojin Kawamura Rikagaku Kenkyusho), 25 March, 2004 (25.03.04), Par. Nos. [0036], [0037]; synthesis examples 1 to 2 (Family: none)	1,3-4,6-8,10 11-12 2,5,9,13-14
X Y A	CARRE, Francis et al., Pentacoordinate silicon compounds: stereochemical non-rigidity of chelates formed by intramolecular ring-closure. Crystal structure of 8-dimethylamino-1-trifluorosilylnaphthalene, Journal of Organometallic Chemistry, 1994, 470(1-2), 43-57, Scheme 4, 7	1,3-4,8, 10-11 12 2,5-7,9, 13-14
X Y A	US 2003-0231851 A1 (Juha, T. Rantala), 18 December, 2003 (18.12.03), Par. Nos. [0014] to [0017]; examples 4 to 7, 11 to 12 (Family: none)	1,3-4,6,8,10 11-12 2,5,7,9, 13-14
X Y A	JP 11-217392 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 10 August, 1999 (10.08.99), Claims; Par. Nos. [0007] to [0075] & EP 861845 A2 & US 2002/115877 A1	1,3-5,8-12 11-12 2,6-7,13-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **C07F7/12** (2006.01), **C07F7/18** (2006.01), **H01B1/12** (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **C07F7/12** (2006.01), **C07F7/18** (2006.01), **H01B1/12** (2006.01)

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

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 (STN) 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 請求の範囲の番号
X Y A	BEN, Frederic et al., Evidence for an Organization of Nanostructured Silica-Based Hybrid Materials Prepared by Sol-Gel Polymerization, Chemistry of Materials, 2000, 12(11), 3249-3252, Scheme 2	1, 3-4, 6 11-12 2, 5, 7-10, 13-14
X Y A	CARBONNEAU, Celine et al., Efficient syntheses of new phosphonate terminated trialkoxysilane derived oligoarylenevinylene fluorophores, Tetrahedron Letters, 1999, 40(32), 5855-5858, Scheme 3, Table 1	1-4, 8 11-12 5-7, 9-10, 13-14

☒ 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

0 8 . 1 2 . 2 0 0 5

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 1 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4 H

9 0 4 9

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 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2004-89902 A (財団法人川村理化学研究所) 2004.03.25, [0036], [0037], 合成例 1 ~ 2 (ファミリーなし)	1, 3-4, 6-8, 10 11-12 2, 5, 9, 13-14
X Y A	CARRE, Francis et al., Pentacoordinate silicon compounds: stereochemical non-rigidity of chelates formed by intramolecular ring-closure. Crystal structure of 8-dimethylamino-1-trifluorosilylnaphthalene, Journal of Organometallic Chemistry, 1994, 470(1-2), 43-57, Scheme 4, 7	1, 3-4, 8, 10-11 12 2, 5-7, 9, 13-14
X Y A	US 2003/0231851 A1 (Juha T. Rantala) 2003.12.18, [0014]-[0017], EXAMPLE 4-7, 11-12 (ファミリーなし)	1, 3-4, 6, 8, 10 11-12 2, 5, 7, 9, 13-14
X Y A	JP 11-217392 A (住友化学工業株式会社) 1999.08.10, 特許請求の 範囲, [0007]-[0075], & EP 861845 A2 & US 2002/115877 A1	1, 3-5, 8-12 11-12 2, 6-7, 13-14