

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5888831号
(P5888831)

(45) 発行日 平成28年3月22日(2016.3.22)

(24) 登録日 平成28年2月26日(2016.2.26)

(51) Int.Cl.	F I	
CO8G 77/00	(2006.01)	CO8G 77/00
CO8G 79/00	(2006.01)	CO8G 79/00
HO1L 21/208	(2006.01)	HO1L 21/208 L
HO1L 21/316	(2006.01)	HO1L 21/316 B
HO1L 21/318	(2006.01)	HO1L 21/318 B

請求項の数 20 (全 53 頁)

(21) 出願番号	特願2008-534671 (P2008-534671)	(73) 特許権者	514153274
(86) (22) 出願日	平成18年10月5日(2006.10.5)		シン フィルム エレクトロニクス エー
(65) 公表番号	特表2009-511670 (P2009-511670A)		エスエー
(43) 公表日	平成21年3月19日(2009.3.19)		ノルウェー, エヌ-0230 オスロ,
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/038878		ソルリ, ポスト オフィス ボックス
(87) 国際公開番号	W02007/044429		2911, ヘンリック イブセンズ
(87) 国際公開日	平成19年4月19日(2007.4.19)		ゲート 100
審査請求日	平成21年10月5日(2009.10.5)	(74) 代理人	110000877
審査番号	不服2014-11605 (P2014-11605/J1)		龍華国際特許業務法人
審査請求日	平成26年6月18日(2014.6.18)	(72) 発明者	デューメーヴ, ウラディミール・ケイ
(31) 優先権主張番号	60/724, 216		アメリカ合衆国カリフォルニア州9404
(32) 優先日	平成17年10月5日(2005.10.5)		0, マウンテン・ビュー, ボニータ・アベ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ニュー 1016, アpartment シー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋済みポリマー及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) Si 原子及び/または Ge 原子が直接結合してなる少なくとも2つの線状鎖と、
(b) 前記少なくとも2つの線状鎖中の前記直接結合する Si 原子及び/または Ge 原子と直接に結合して、前記少なくとも2つの線状鎖中の前記直接結合する Si 原子及び/または Ge 原子の原子価を完全なものにする水素原子と、

を含む、架橋済みポリマーであって、

前記架橋済みポリマーは、少なくとも20の Si 原子及び/または Ge 原子を含み、
Si 原子及び/または Ge 原子が直接結合してなる前記少なくとも2つの線状鎖のそれぞれは、少なくとも3つの Si 原子及び/または Ge 原子を含み、
Si 原子及び/または Ge 原子が直接結合してなる前記少なくとも2つの線状鎖同士は

(i) 前記少なくとも2つの線状鎖中の異なる鎖からの前記直接結合する Si 原子及び/または Ge 原子のうちの第1原子及び第2原子の間の直接結合によって、または、

(ii) 前記少なくとも2つの線状鎖中の異なる鎖からの前記直接結合する Si 原子及び/または Ge 原子のうちの前記第1原子及び前記第2原子の間に配される、少なくとも1つの Si 原子及び/または Ge 原子を含むシラン、ゲルマン若しくはシラン-ゲルマン橋かけ基によって、

互いに架橋され、

前記少なくとも2つの線状鎖中の前記直接結合する Si 原子及び/または Ge 原子のう

ちの 10% 以下が、他の Si 原子及び / または Ge 原子との 3 つ又は 4 つの結合を有する
、
架橋済みポリマー。

【請求項 2】

前記少なくとも 2 つの線状鎖中の前記直接結合する Si 原子及び / または Ge 原子の総数の平均は 50 を超える、

請求項 1 に記載の架橋済みポリマー。

【請求項 3】

環中に 12 個以下の原子を有する、直接結合する Si 原子及び / または Ge 原子の環状物を含まない、

請求項 1 に記載の架橋済みポリマー。

【請求項 4】

導体、半導体、及び誘電体の膜及び物体からなる群から選択される膜及び物体の製造方法であって：

(a) 液体材料を基板の上に適用して、適用された物体を形成し、前記材料は、請求項 1 に記載の架橋済みポリマーを含むことと；

(b) 前記適用された物体を、アモルファスの水素化された物体を形成するのに十分に加熱することと；

を含む方法。

【請求項 5】

前記加熱は、Si、Ge 若しくはこれらの合金を製造するための H₂；対応する酸化物を製造するための空気、O₂、若しくは O₃；または対応する窒化物を製造するための N₂ 若しくは N₂H₄ の存在下で実行される、

請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記アモルファスの水素化された物体を、少なくとも部分的に結晶化する及び / または前記導体、半導体、または誘電体の水素含量を低減するのに十分に加熱及び / または照射することによってアニーリングすることをさらに含む、

請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

前記照射は、アモルファス材料を実質的に多結晶性の材料中へと転換するために結晶化を実行するために、レーザーを用いて実行される、

請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記液体材料は、有機溶媒、表面張力調整剤、及び、B、P、As または Sb を含む化合物を含む、

請求項 4 に記載の方法。

【請求項 9】

前記液体材料を前記基板に適用すると同時にまたはその後、紫外線照射を用いて前記液体材料を照射することをさらに含む、

請求項 4 に記載の方法。

【請求項 10】

式 I：

【化 1】



(I)

[式中、

全ての E は、独立して、Si 原子及び Ge 原子からなる群から選択され、

a は、20 ~ 1,000,000 の平均を有する数の分布であり、

10

20

30

40

50

水素原子の一部は、複数の E 原子が直接結合してなる線状鎖のうちの異なる線状鎖中の第 1 の E 原子及び第 2 の E 原子の間の (i) 直接結合又は (i i) 少なくとも 1 つの S i 原子及び / 若しくは G e 原子を含むシラン、ゲルマン若しくはシラン - ゲルマン橋かけ基で置き換えられ、

前記異なる線状鎖中の前記第 1 の E 原子及び前記第 2 の E 原子は、前記異なる線状鎖又は前記シラン、ゲルマン若しくはシラン - ゲルマン橋かけ基中の、他の直接結合する E 原子との 3 つ又は 4 つの結合を有し、

前記複数の E 原子が直接結合してなる線状鎖のそれぞれは、 $-(E H_2)_{a'}-$ の式で示される単位を含み、

a' は少なくとも 3 の数である。]

によって表される架橋済みポリマーの製造方法であって、

式 I I によって表されるモノマー：

【化 2】



[式中、

全ての X は、独立して、ハロゲンであり、

全ての R' 基は、独立して、芳香族ヒドロカルビル基、置換芳香族ヒドロカルビル基、S i R¹₃ 基、又は、G e R¹₃ 基であり、

全ての R¹ 基は、独立して、芳香族ヒドロカルビル基または置換芳香族ヒドロカルビル基であり、

c は、0 ~ 100 の数である。]

から選択される少なくとも 2 つの異なるモノマーの混合物を含む反応性組成物を、L i、N a、N a / K 合金、K、R b、C s、M g、C a、S r、及び A l からなる群から選択される重合試薬を用いて重合して、重合生成物を生成する段階と、

前記重合生成物をハロゲンの源と反応させて、前記 R' 基及び前記 R¹ 基をハロゲン原子で置き換えて、反応重合生成物を生成する段階と、

前記反応重合生成物を水素化物の源と反応させて、前記ハロゲン原子を水素原子で置き換える段階と、

を含み、

前記反応性組成物中の前記モノマー $X_2R'E-(ER'_2)_c-ER'_2X$ 、 $X_2R'E-(ER'_2)_c-ER'_2X$ 及び $X_2R'E-(ER'_2)_c-ER'_3$ は、前記反応性組成物中の全ての E 原子のうちの 10% 以下のものに、2 又はそれ以上の直接結合する X 基を提供するような量で存在する、

方法。

【請求項 11】

前記重合試薬は、L i、N a 及び M g からなる群から選択される、

請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記反応性組成物は、クリプタンド、クラウンエーテル、封じ込め配位子、線状オリゴエーテル、線状ポリエーテル、化合物 $R^9O((CR^{10}_2)_kO)_mR^9$ 、化合物 $R^9(NR^{11})((CR^{10}_2)_k(NR^{11}))_mR^9$ 、化合物 $R^9N[(CR^{10}_2)_kO]_m(CR^{10}_2)_k$ 、及び化合物 $N[(CR^{10}_2)_kO]_m(CR^{10}_2)_k$ からなる群から選択される可溶化剤を含み、

k 及び m は 1 ~ 20 の数であり、

R⁹ 及び R¹¹ のそれぞれは、独立して、ヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基であり、

10

20

30

40

50

R¹⁰のそれぞれは、独立して、水素化物基、ヒドロカルビル基、または置換ヒドロカルビル基であり、

前記 R⁹、R¹⁰、及び R¹¹ は所望により互いに結合する、
請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

前記水素化物の源は、LiH、NaH、KH、LiAlH₄、NaBH₄、NaAlH₂(OCH₂CH₂OCH₃)₂、H_nM²_pX²_qR¹²_r、及び H_nM²_pM³_sX²_qR¹²_r からなる群から選択され、

n、p、q、r 及び s は、独立して、0 ~ 20 の数であり、

M² 及び M³ は、独立して、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、B、Al、Si、または Sn であり、

全ての X₂ は、独立して、ハロゲンであり、

全ての R¹² は、独立して、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、NR¹³₂ 基、または OR¹³ 基であり、

全ての R¹³ は、独立して、ヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基であり、

前記 R¹² 基及び R¹³ 基は、複数の O 及び N 原子で所望により置換され、

前記 R¹² は、所望により互いに結合し、

前記 R¹³ は、所望により互いに結合する、

請求項 10 に記載の方法。

【請求項 14】

前記ハロゲンの源は、HX³、R¹⁴(C=O)X³、または HX⁵ と M⁶X³ の組合せであり、

X³ は、独立して、ハロゲンであり、

X⁵ は、メタンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基、またはトルエンスルホネート基であり；

M⁶ は、Li、Na、K、Cs、または Rb であり；

R¹⁴ は、水素化物基、ヒドロカルビル基、または置換ヒドロカルビル基である、

請求項 10 に記載の方法。

【請求項 15】

前記ハロゲンの源は、M⁴_tX⁴_u を含む触媒組成物をさらに含み、

M⁴ は、元素の周期表の 3 族 ~ 13 族の金属及びメタロイド、ランタニド、並びにアクチニドからなる群から選択され、

X⁴ のそれぞれは、独立して、ハロゲンであり、

t は、1 ~ 5 の数であり、

u は、1 ~ 30 の数である、

請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

式 I :

【化 3】



(I)

[式中、

全ての E は、独立して、Si 原子及び Ge 原子からなる群から選択され、

a は、20 ~ 1,000 の平均を有する数の分布であり、

H 原子の一部は、複数の E 原子が直接結合してなる線状鎖のうちの異なる線状鎖中の第 1 の E 原子及び第 2 の E 原子の間の直接結合で置き換えられ、

前記異なる線状鎖中の前記第 1 の E 原子及び前記第 2 の E 原子は、前記異なる線状鎖中の、他の直接結合する E 原子との 3 つ又は 4 つの結合を有し、

前記複数の E 原子が直接結合してなる線状鎖のそれぞれは、-(EH₂)_a- の式

10

20

30

40

50

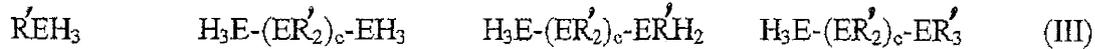
で示される単位を含み、

a' は少なくとも 3 の数である。]

によって表される架橋済みポリマーの製造方法であって、

式 I I I によって表されるモノマー：

【化 4】



10

[式中、

全ての E は、独立して、Si 原子または Ge 原子であり、

全ての R' 基は、独立して、芳香族ヒドロカルビル基、置換芳香族ヒドロカルビル基、複素環式芳香族ヒドロカルビル基、置換複素環式芳香族ヒドロカルビル基、SiR¹₃ 基、GeR¹₃ 基から選択され、

全ての R¹ 基は、独立して、水素、芳香族ヒドロカルビル基または置換芳香族ヒドロカルビル基であり、

c は、0 ~ 100 の数である。]

から選択される少なくとも 2 つの異なるモノマーの混合物を含む反応性組成物を、重合試薬を用いて重合して、重合生成物を生成する段階と、

20

前記重合生成物をハロゲンの源と反応させて、前記 R' 基及び前記 R¹ 基をハロゲン原子で置き換えて、反応重合生成物を生成する段階と、

前記反応重合生成物を水素化物の源と反応させて、前記ハロゲン原子を水素原子で置き換える段階と、

を含み、

前記重合試薬は、Cp₂MH₂、CpCp*MH₂、Cp₂M(CH₃)₂、CpCp*M(CH₃)₂、Cp₂M(C₆H₅)₂、CpCp*M(C₆H₅)₂、Cp₂M(C₂H₅)₂、CpCp*M(C₂H₅)₂、Cp₂M(C₃H₇)₂、CpCp*M(C₃H₇)₂、Cp₂M(C₄H₉)₂、CpCp*M(C₄H₉)₂、R²_dR³_eM、R²_dR³_eM^{f+}A^{f-}、これらのその場で合成された類似体、及びこれらの固定化誘導体からなる群から選択され、

30

Cp はシクロペンタジエニルであり、

Cp* はペンタメチルシクロペンタジエニルであり、

M は、元素の周期表の 3 族 ~ 13 族の金属及びメタロイド、ランタニド、並びにアクチニドからなる群から選択され、

d 及び e は、0 ~ 10 の整数であり、

f は、0 ~ 2 の数であり、

全ての R² は、独立して、SiR⁴₃ 基、GeR⁴₃ 基、NR⁴ 基、NR⁴₂ 基、NR⁴₃ 基、PR⁴ 基、PR⁴₂ 基、PR⁴₃ 基、OR⁴ 基、SR⁴ 基、及びシクロペンタジエニル基または式 C₅H_gR⁴_{5-g} によって表される置換シクロペンタジエニル基であり、

40

前記 R² 基は、所望により互いに結合し、

g は、0 ~ 5 の整数であり、

全ての R⁴ は、独立して、水素、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、OR⁵ 基、C(=O)R⁵ 基、CO₂R⁵ 基、SiR⁵₃ 基、GeR⁵₃ 基、または NR⁵₂ 基からなる群から選択され、

前記 R⁴ 基は所望により互いに結合し、

全ての R⁵ は、独立して、水素、ヒドロカルビル基、または置換ヒドロカルビル基であり、

前記 R⁵ 基は、所望により互いに結合し、

50

R³は、独立して、CO基、R⁶CN基、R⁶NC基、水素化物基、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、SiR⁶₃基、GeR⁶₃基、NR⁶基、NR⁶₂基、NR⁶₃基、PR⁶基、PR⁶₂基、PR⁶₃基、OR⁶基、またはSR⁶基であり、

前記R³基は、所望により互いに結合し、

全てのR⁶は、独立して、水素、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、OR⁷基、C(=O)R⁷基、CO₂R⁷基、SiR⁷₃基、GeR⁷₃基、またはNR⁷₂基であり、

前記R⁶基は、所望により互いに結合し、

全てのR⁷は、独立して、水素、ヒドロカルビル基、または置換ヒドロカルビル基であり、

前記R⁷基は、所望により互いに結合し、

A^{f-}は、BF₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、CF₃SO₃⁻、CB₁₁H₁₂⁻、CB₉H₁₀⁻、CB₉H₅X¹₅⁻、CB₁₁H₆X¹₆⁻、B(C₆F₅)₄⁻、及び[(M¹)_hZ¹Z²...Z^j]^{f-}からなる群から選択される陰イオンであり、

X¹は、ハロゲンであり、

M¹は、B、Al、またはGaであり、

hは、0～4の数であり、

jは、0～12の整数であるか、またはjは4であり、

Z¹～Z^jは、独立して、水素、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、ハロゲン置換ヒドロカルビル基、ハロゲン置換ヒドロカルビルオルガノメタロイド基、OR⁸、C(=O)R⁸、CO₂R⁸、またはNR⁸₂であり、

ここで、全てのR⁸は、水素、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、またはハロゲン置換ヒドロカルビル基であり、

前記Z¹～Z^j基は、所望により結合する、

方法。

【請求項17】

前記反応性組成物は、クリプタンド、クラウンエーテル、封じ込め配位子、線状オリゴエーテル、線状ポリエーテル、化合物R⁹O((CR¹⁰₂)_kO)_mR⁹、化合物R⁹(NR¹¹)((CR¹⁰₂)_k(NR¹¹))_mR⁹、化合物R⁹N[(CR¹⁰₂)_kO]_m(CR¹⁰₂)_k]₂NR⁹、及び化合物N[(CR¹⁰₂)_kO]_m(CR¹⁰₂)_k]₃Nからなる群から選択される可溶化剤を含み、

k及びmは1～20の数であり、

全てのR⁹及びR¹¹は、独立して、ヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基であり、

全てのR¹⁰は、独立して、水素化物基、ヒドロカルビル基、または置換ヒドロカルビル基であり、

前記R⁹基、R¹⁰基及びR¹¹基は、所望により互いに結合する、

請求項16に記載の方法。

【請求項18】

水素化物の前記源は、LiH、NaH、KH、LiAlH₄、NaBH₄、NaAlH₂(OCH₂CH₂OCH₃)₂、H_nM²_pX²_qR¹²_r、及びH_nM²_pM³_sX²_qR¹²_rからなる群から選択され、

n、p、q、r及びsは、独立して、0～20の数であり、

M²及びM³は、独立して、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、B、Al、Si、またはSnであり、

全てのX₂は、独立して、ハロゲンであり、

全てのR¹²は、独立して、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、NR¹³₂基、またはOR¹³基であり、

全てのR¹³は、独立して、ヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基であり、

前記R¹²基及びR¹³基は、複数のO及びN原子で所望により置換され、

10

20

30

40

50

前記 R^{1 2} 基は、所望により互いに結合し、
前記 R^{1 3} 基は、所望により互いに結合する、
請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記ハロゲンの源は、H X³、R^{1 4} (C = O) X³、または H X⁵ と M⁶ X³ の組合
せであり、

X³ は、独立して、ハロゲンであり、

X⁵ は、メタンシルホネート基、トリフルオロメタンシルホネート基、またはトルエン
シルホネート基であり；

M⁶ は、Li、Na、K、Cs、または Rb であり；

R^{1 4} は、水素化物基、ヒドロカルビル基、または置換ヒドロカルビル基である、

請求項 1 6 に記載の方法。

10

【請求項 2 0】

前記ハロゲンの源は、M^{4 t} X^{4 u} を含む触媒組成物をさらに含み、

M⁴ は、元素の周期表の 3 族 ~ 1 3 族の金属及びメタロイド、ランタニド、並びにアク
チニドからなる群から選択され、

X⁴ のそれぞれは、独立して、ハロゲンであり、

t は、1 ~ 5 の数であり、

u は、1 ~ 3 0 の数である、

請求項 1 9 に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

関連出願に対するクロスリファレンス

本出願は、2 0 0 6 年 1 0 月 5 日に本願され、Vladimir K. Dioumaev に付与され、本明細書において参考のために引用する "Linear and Cross-linked High Molecular Weight Polysilanes and Polygermanes as Semiconductor Precursor Compounds, Compositions Containing the Same, and Methods of Making and Using Such Compounds and Compositions" と称する仮特許出願第 60/724,216 号に対する優先権を請求する。

【0 0 0 2】

本発明は一般に、ポリシラン及びポリゲルマン化合物、組成物並びにそれらの製造及び使用方法の分野に関する。特に、本発明の具体例は、ポリペルヒドロシラン (polyperhydrosilane) 及びポリペルヒドロゲルマン (polyperhydrogermane)、それら及びそれらの前駆体の製造方法、ポリペルヒドロシラン及びポリペルヒドロゲルマンを様々な表面に堆積して、物体を生成する方法、並びにこうした物体を、電子装置及び感光性部材を製造するために有用な固体半導体、導体、または誘電体 (絶縁体) 材料に転換する方法に関する。

30

【背景技術】

【0 0 0 3】

微小電子装置の製造は、労力を要する 1 層ずつのプロセスによって複雑な三次元構造を生成することを要し、ここで、大部分の工程は、湿式化学または気相化学に依拠し、多数の高価な装置を必要とし、多量の有毒廃棄物を発生する。こうしたプロセスを、より効果的な方法の例えば、グラフィックアートにおいて使用される印刷技術または同様の代替物で置き換えることは有利であると思われ、ここで、所望の構造は要求ありしだい堆積され、廃棄物を発生する後処理工程 (例えば堆積及びフォトレジストの除去、エッチング、クリーニング等) を必要としない。しかしながら、ケイ素 - 半導体において使用される主な材料 - は、便利な温度 (5 0 0 未満、好ましくは 1 0 0 未満) で融解も溶解もしないので、液体中に配合することができない。この複雑さを解決するために、様々な気体の及び液体のヒドロシラン及びヒドロゲルマン (水素化ケイ素及び水素化ゲルマニウム) が前駆体として利用され、これらは、分解して水素を放ち、ケイ素及びゲルマニウムを与える

40

50

ことができる。

【0004】

完全に水素及びケイ素原子で構成されるヒドロシランは、より正確にはペルヒドロシランと呼ばれるが、実際には、接頭辞“ペル”はしばしば省略される。従って、完全に水素及びゲルマニウム原子で構成されるヒドロゲルマンは、より正確にはペルヒドロゲルマンと呼ばれるが、実際には、接頭辞“ペル”はしばしば省略される。単純なペルヒドロシラン、例えばモノシラン(SiH_4)及びジシラン(Si_2H_6)は、半導体製造において広く使用されている。例えば、薄膜トランジスタのような装置は従来、真空プロセスの例えば熱CVD(化学気相成長法)、プラズマ増速CVD、または光増速CVDによって、モノシランガスを使用してケイ素膜を表面に形成することによって製造される。あいにく、CVDは、以下の制限を示す。(a)気相反応の最中に発生するケイ素粒子が原因となる系汚染及び異質の材料の形成が理由となって、製造歩留まりが低い。(b)ガス状原料が理由となって、一様でない表面を有する基板表面に均一な膜厚がほとんど得られない。(c)膜の低い堆積速度が理由となって、生産性が低い。(d)特に大面積基板の処理の場合、必要な真空装置は複雑で高価である。

10

【0005】

その上、CVDは、基板の大きな面積を被覆する膜を与え、膜の不必要な部分は、それに続いてフォトリソグラフィ及びエッチングによって除去される。原料の利用効率は低く、多量の廃棄物が生じる。材料に関連して、高度に反応性のガスである水素化ケイ素の使用は、取り扱いにおける困難を生じ、密閉した真空装置を必要とする。こうした装置は複雑なので、装置それ自体が高価である。その上、真空系及びプラズマ系は多量のエネルギーを消費し、高い生産コストをもたらす。

20

【発明の開示】

【0006】

本発明は、液体であるが、電子装置及び感光性部材を製造するために有用な固体半導体、導体、または誘電体材料を要求ありしだい与えるケイ素及び/またはゲルマニウムを含む化合物並びに化合物及び配合物の製造方法に関する。液体材料を、一般に選ばれる基板の上に、様々な印刷及び他の堆積技術によって膜、物体、またはパターンとして堆積でき、次に固体材料、例えば元素状ケイ素、ゲルマニウムまたはこれらの合金、及びケイ素または酸化ゲルマニウムまたは窒化物またはこれらの組合せに転換できる。材料にさらに、リン(P)、またはホウ素(B)、または電子装置及び感光性部材の製造の当業者によって周知であり、使用されている他の原子をドーピングできる。

30

【0007】

特に、本発明は、完全に水素(H)、ケイ素(Si)、及び/またはゲルマニウム(Ge)原子で構成される高粘度及び低揮発度の可溶の化合物(ポリペルヒドロシラン及び/またはポリペルヒドロゲルマン)の製造方法に関する。本発明はまた、こうしたポリペルヒドロシラン及びポリペルヒドロゲルマンの前駆体として役立つポリマー及びモノマー材料の製造方法、並びにこうした前駆体をこうしたポリペルヒドロシラン及びポリペルヒドロゲルマンに転換する方法に関する。本発明はまた、ポリペルヒドロシラン、ポリペルヒドロゲルマン、並びに半導体、導体、及び誘電体材料の膜及び物体を製造するためのこれらの組成物の使用方法に関する。

40

【0008】

幾つかの態様においては、本発明は、架橋済みポリマーを含む組成物に関する。ポリマーは：

(a)原子の線状鎖であって、原子は、独立して、Si原子及びGe原子からなる群から選択され、原子の鎖は、異なる鎖からの原子同士の間の直接結合によって互いに架橋する、原子の線状鎖と；

(b)側鎖Rであって、R基は、鎖中の原子と直接に結合して、鎖中の原子の原子価を完全なものにし、但し、R基が全て独立して、水素、ハロゲン、芳香族ヒドロカルビル基、または置換芳香族ヒドロカルビル基のみからなる群から選択される場合、架橋度は、線状

50

鎖原子の約10%以下を含む、側鎖Rと；を含む。

【0009】

さらなる態様においては、本発明は、式I：

【0010】

【化1】



【0011】

[式中、全てのEは、独立して、Si原子及びGe原子からなる群から選択され、R基は、独立して、水素、ハロゲン、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、芳香族ヒドロカルビル基、置換芳香族ヒドロカルビル基、複素環式芳香族ヒドロカルビル基、置換複素環式芳香族ヒドロカルビル基、SiR¹₃基、GeR¹₃基、NR¹₂基、PR¹₂基、OR¹基、またはSR¹基であり、ここで、全てのR¹基は独立して、水素、ヒドロカルビル基、または置換ヒドロカルビル基であり、ここで、R基は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、R¹は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、ここで、平均aは、2~1,000,000の数であり、ここで、R基の部分は、ポリマー鎖同士の間で架橋結合で置き換えられ、ここで、架橋鎖は、-(ER₂)_a、-ポリマー鎖を含み、R'は独立して上記の群から選択され、a'は1~約1000の平均を有する数の分布である。]

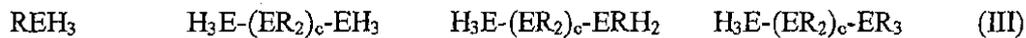
10

20

によって表される架橋済みポリマーの製造方法に関する。本方法は、モノマーを含む反応性組成物を重合し、ここで、モノマーは、式IIによって表されるモノマーまたは式IIIによって表されるモノマー：

【0012】

【化2】



30

【0013】

[式中、全てのXは独立して、ハロゲンであり、全てのEは独立して、Si原子またはGe原子であり、全てのR基は、独立して、上記に指定したように選択され、cは、0~100の数である。]であることと、重合の生成物を水素化物の源と反応させてR基をHで置き換えることとを含む。

【0014】

他の態様においては、本発明は、式IV：

【0015】

【化3】



40

【0016】

[式中、vは、2~1000000の平均を有する数の分布であり、全てのEは、独立して、Si及びGe原子からなる群から選択され、全ての基R¹⁵は、R¹⁹、R²⁰、またはR²¹であり；全ての基R²⁸は、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、SiR²⁹₃基、GeR²⁹₃基、NR²⁹₂基、PR²⁹₂基、OR²⁹基、またはSR²⁹基であり、ここで、全てのR²⁹は独立して、水素、ヒドロカルビ

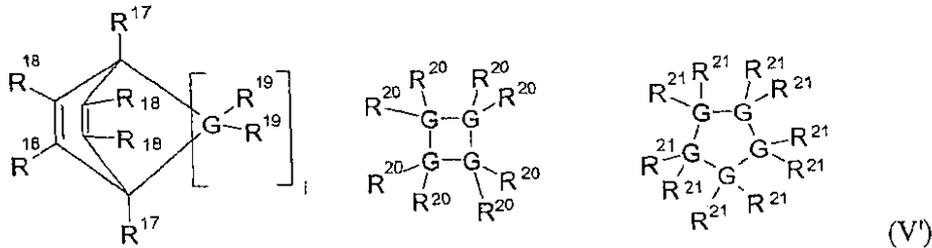
50

ル基、または置換ヒドロカルビル基であり、基 R^{28} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、基 R^{29} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、基 R^{15} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成する。]

によって表される化合物の製造方法に関する。本方法は、式 V'

【0017】

【化4】



10

【0018】

[式中、 i は、1 ~ 20 の数であり、少なくとも1つの F / 分子は Ge 原子であり、少なくとも1つの G / 分子は Si 原子である以外は全ての G は独立して、 Si 原子または Ge 原子であり、但し、 $i = 1$ である場合 G は Si または Ge とすることができ、 i は、1 ~ 20 の数であり、全ての R^{17} 及び R^{18} は独立して、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル基、または置換ヒドロカルビル基であり、 R^{17} 及び R^{18} は、複数の O 原子、 N 原子またはこれらの組合せで所望により置換され、 R^{18} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、全ての R^{19} 基は独立して、水素、ハロゲン、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、芳香族ヒドロカルビル基、置換芳香族ヒドロカルビル基、複素環式芳香族ヒドロカルビル基、置換複素環式芳香族ヒドロカルビル基、 $SiR^{22}{}_3$ 基、 $GeR^{22}{}_3$ 基、 $NR^{22}{}_2$ 基、 $PR^{22}{}_2$ 基、 OR^{22} 基、または SR^{22} 基であり、ここで、全ての R^{22} は独立して、水素、ヒドロカルビル基、または置換ヒドロカルビル基であり、 R^{19} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、 R^{22} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、全ての R^{20} 基は独立して、複素環式芳香族ヒドロカルビル基、置換複素環式芳香族ヒドロカルビル基、 $GeR^{23}{}_3$ 基、 $NR^{23}{}_2$ 基、 $PR^{23}{}_2$ 基、または SR^{23} 基であり、ここで、全ての R^{23} は独立して、水素、ヒドロカルビル基、または置換ヒドロカルビル基であり、 R^{20} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、 R^{23} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、全ての R^{21} 基は独立して、複素環式芳香族ヒドロカルビル基、置換複素環式芳香族ヒドロカルビル基、 $GeR^{16}{}_3$ 基、 $NR^{16}{}_2$ 基、 $PR^{16}{}_2$ 基、または SR^{16} 基であり、ここで、全ての R^{16} は独立して、水素、ヒドロカルビル基、または置換ヒドロカルビル基であり、 R^{16} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成する。]

20

30

によって表される化合物からなる群から選択されるモノマーまたはモノマーの組合せを重合することを含む。

【0019】

追加の態様においては、本発明は、式 IV :

【0020】

【化5】



【0021】

[式中、 v は、2 ~ 1000000 の平均を有する数の分布であり、全ての E は、独立して、 Si 及び Ge 原子からなる群から選択され、全ての基 R^{15} は、 R^{19} 、 R^{20} 、または R^{21} であり；全ての基 R^{28} は、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル基、置換ヒド

50

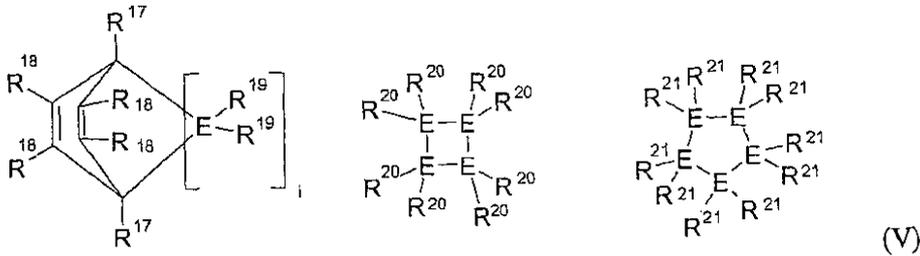
ロカルビル基、 SiR^{29}_3 基、 GeR^{29}_3 基、 NR^{29}_2 基、 PR^{29}_2 基、 OR^{29} 基、または SR^{29} 基であり、ここで、全ての R^{29} は独立して、水素、ヒドロカルビル基、または置換ヒドロカルビル基であり、基 R^{28} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、基 R^{29} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、基 R^{15} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成する。]

によって表される化合物の製造方法に関する。本方法は、

式V

【0022】

【化6】



10

【0023】

[式中、全てのEは、独立して、Si原子及びGe原子からなる群から選択され、iは、1~20の数であり、全ての R^{17} 及び R^{18} は独立して、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル基、または置換ヒドロカルビル基であり、 R^{17} 及び R^{18} は、複数のO原子、N原子またはこれらの組合せで所望により置換され、 R^{18} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、全ての R^{19} 基は独立して、ハロゲン、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、芳香族ヒドロカルビル基、置換芳香族ヒドロカルビル基、複素環式芳香族ヒドロカルビル基、置換複素環式芳香族ヒドロカルビル基、 SiR^{22}_3 基、 GeR^{22}_3 基、 PR^{22}_2 基、 NR^{22}_2 基、 OR^{22} 基、または SR^{22} 基であり、ここで、全ての R^{22} は独立して、水素、ヒドロカルビル基、または置換ヒドロカルビル基であり、 R^{19} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、 R^{22} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、全ての R^{20} 基は独立して、ハロゲン、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、芳香族ヒドロカルビル基、置換芳香族ヒドロカルビル基、複素環式芳香族ヒドロカルビル基、置換複素環式芳香族ヒドロカルビル基、 SiR^{23}_3 基、 GeR^{23}_3 基、 PR^{23}_2 基、 NR^{23}_2 基、 OR^{23} 基、または SR^{23} 基であり、ここで、全ての R^{23} は独立して、水素、ヒドロカルビル基、または置換ヒドロカルビル基であり、 R^{20} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、 R^{23} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、全ての R^{21} 基は独立して、ハロゲン、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、芳香族ヒドロカルビル基、置換芳香族ヒドロカルビル基、複素環式芳香族ヒドロカルビル基、置換複素環式芳香族ヒドロカルビル基、 SiR^{16}_3 基、 GeR^{16}_3 基、 PR^{16}_2 基、 NR^{16}_2 基、 OR^{16} 基、または SR^{16} 基であり、ここで、全ての R^{16} は独立して、水素、ヒドロカルビル基、または置換ヒドロカルビル基であり、 R^{16} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成する。]

20

30

40

によって表される化合物からなる群から選択されるモノマーまたはモノマーの組合せを重合することと；

ポリマーを試薬と反応させて、 R^{15} 基を水素で置き換え、ここで、反応工程は、水素化物の源との直接反応、または、まずポリマーを反応させて、 R^{15} をハロゲンで置き換え、続いてハロゲン化ポリマーと水素化物の源とを反応させることを含むことと；を含む。

【0024】

その上、本発明は、導体、半導体、及び誘電体からなる群から選択される膜及び物体の製造方法であって：

50

- (a) 液体材料を基板の上に適用して、適用された物体を形成し、ここで、液体材料は、本明細書において説明するポリマー組成物を含むことと；
 (b) 適用された物体を、アモルファスの水素化された物体を形成するのに十分に加熱することと；を含む方法に関する。

【 0 0 2 5 】

従って、幾つかの具体例においては、特定の利点が次の通り提供される：

- (a) 予め定められた架橋度、溶解度、及び粘度を有するポリマーの制御された合成によって、軽く架橋した H M W ポリペルヒドロシラン及びポリペルヒドロゲルマンを提供すること；
 (b) 軽く架橋した H M W ポリペルヒドロシラン、ポリペルヒドロゲルマン、並びに前駆体ポリマー及びモノマーの制御された合成方法を提供すること； 10
 (c) 軽く架橋した H M W 前駆体ポリマーを、軽く架橋した H M W ペルヒドロシラン - 及びペルヒドロゲルマンポリマーに転換する方法を提供すること；
 (d) I M W (中間分子量) 生成物に限定されるものではない選択的線状重合技術によって、線状 H M W ポリペルヒドロシラン及びポリペルヒドロゲルマンを提供すること；
 (e) 線状 H M W ポリペルヒドロシラン、ポリペルヒドロゲルマン、前駆体ポリマー、及び前駆体モノマーの制御された合成方法を提供すること；
 (f) 線状 H M W 前駆体ポリマーを、線状 H M W ペルヒドロシラン - 及びペルヒドロゲルマンポリマーに転換する方法を提供すること；
 (g) 架橋済み及び線状 H M W ポリペルヒドロシラン及びポリペルヒドロゲルマンを表面 20
 に堆積して、高品質膜及び物体を形成する方法を提供すること；
 (h) こうした膜及び物体を、電子装置及び感光性部材の製造の際に半導体、導体、または誘電体材料として使用できる実質的に純粋なケイ素、ゲルマニウム、ケイ素 - ゲルマニウム合金、酸化ケイ素、酸化ゲルマニウム、混合ケイ素 - 酸化ゲルマニウム、窒化ケイ素、窒化ゲルマニウム、及び混合ケイ素 - 窒化ゲルマニウムに転換する方法を提供すること；及び
 (i) 従来の真空プロセス、フォトリソグラフィ、及びエッチング無しで、半導体、導体、または誘電体材料の膜を形成する方法を提供すること。

【 0 0 2 6 】

さらなる利点は、次の説明の検討から明瞭になるう。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 7 】

本発明は、広く、ケイ素及び / またはゲルマニウムを含むポリマー、このようなポリマーの製造方法、膜及び物体を製造するためのこうしたポリマー及びこの配合物の使用方法、並びにこうした膜を、電子装置及び感光性部材を製造するために有用な固体半導体、導体、または誘電体材料に転換する方法に関する。本発明を、その様々な態様において、模範的な具体例に関連して下記により詳細に説明する。

【 0 0 2 8 】

液体材料前駆体をガスの代わりに使用する場合、ケイ素 / ゲルマニウム製造のための工業的なプロセス及び装置を実質的に簡略化することができ、真空状態を避ける。低分子量 (L M W) の液体ペルヒドロシラン及びペルヒドロゲルマンを基板の上に適用し、これを加熱するかまたはこれを U V 線を用いて照射することによるケイ素及びゲルマニウム膜の形成方法は、多数の特許において開示されている： Yasuo に付与された CN 1297578 (2001) 、 Matsuki に付与された EP 1087433 (2001) 、 Matsuki に付与された WO 00/59022 (2000) 、 Matsuki に付与された US 6,517,911 (2003) 、 Seki et al. に付与された EP 1087428 (2001) 、 Seki et al. に付与された WO 00/59014 (2000) 、 Yano et al. に付与された JP 61-91821 (1994) 、 Kitsuno et al. に付与された JP 9-045922 (1997) 、 Fujino et al. に付与された JP 4-119996 (1992) 、 Yano et al. に付与された JP 7-267621 (1995) 、 Takadera et al. に付与された JP 2000-031066 (2000) 、 Ouchida に付与された JP 11-079727 (1999) 、 Fukuyama に付与された JP 2000-007317 (2000) 、 Furusawa に付与された JP 2003-318119 (2003) 、 H 40 50

aruoに付与されたJP 2005/332913 (2005),及びKunze et al.に付与された米国出願第2006/0157677 A1号であり、これらの全てを、本明細書において参考のために引用する。しかしながら、こうした方法において使用される材料は低い沸点を有し、従って、ケイ素 - またはゲルマニウム膜の形成の前に加熱の最中に大きな程度に蒸発する。ペルヒドロシラン及びペルヒドロゲルマンは高価であり、可燃性(酸素と接触した時に自然に燃焼する)であるので、コスト及び安全の懸念が理由となって、材料のこうした大きな損失は望ましくない。加えて、こうしたLMW材料は大部分の基板に対する不満足なぬれ性を示し、これは、不満足なプロセス安定性及び膜の不満足な品質の一因となる。

【0029】

多数の重合技術、例えば、全てを本明細書において参考のために引用するPlichtaに付与されたDE 2139155 (1973)及びKitsuno et al.に付与されたJP 11-260729 (1999)において開示されている熱 - または接触重合、Izeki et al.に付与されたJP 62-132720 (1987)及びIzeki et al.に付与されたJP 62-132721 (1987)において開示されている無声放電、並びにAoki et al.に付与されたEP 1357154 (2003)、Aoki et al.に付与された米国出願第2003/0229190号、Aoki et al.に付与されたJP2003-313299 (2003)、Aokiに付与されたJP2004-311945 (2004)、Aoki et al.に付与された米国出願第2004/0029364号、Aoki et al.に付与されたUS 6,884,700 (2004)、Aoki et al.に付与されたJP2003-318120 (2003)、Aokiに付与された米国出願第2004/0248429号 (2004)、Iwasawa et al.に付与されたWO 2004/110929 (2004)、Kooji et al.に付与されたCN 1407018 (2003)、Shiho et al.に付与されたJP 2003-055556 (2003)、Shiho et al.に付与されたJP 2002-246384 (2002)、Shiho et al.に付与されたJP 2003-171556 (2003)、Shiho et al.に付与されたJP 2003-124486 (2003)、Shiho et al.に付与された米国出願第2003-0045632号 (2003)、Shiho et al.に付与されたEP 1284306 (2003)、Shiho et al.に付与されたTW 555690 (2003)、Iwazawa et al.に付与されたJP 2005/022964 (2005)、Kato et al.に付与されたJP 2003-092297 (2003)、Sakai et al.に付与されたJP 2004-235539 (2004)、Beppu et al.に付与されたJP 9-237927 (1997)、Mikoshiba et al.に付与されたUS 6,004,730 (1999)、Takashiに付与されたJP 2005-219,981 (2005)、Shiho et al.に付与されたEP 1284306A (2003)、Shiho et al.に付与されたU.S. 7,067,069 (2006)、Shiho et al.に付与された米国出願第2006/0185712号、及びMikoshiba et al.に付与されたJP 10-079381 (1998)において開示されている光化学的重合によって、より高い分子量の材料を前述のモノシランまたは他のLMWペルヒドロシラン及びペルヒドロゲルマンから得ることができる。しかしながら、前述の重合技術のいずれも選択的ではなく、これは、SiH及びGeH結合は主にランダムな仕方では開裂することを意味する。少数のSiH及びGeH結合のみが開裂するように実験条件を選択した場合、分子量の増加は平凡であるが、多数のSiH及びGeH結合が開裂する場合、緻密に架橋し、不満足に可溶である材料が生成する。全てを本明細書において参考のために引用するJohn et al.に付与されたDE 3122992 (1982)、John et al.に付与されたGB 2077710 (1981)、Shigeru et al.に付与されたJP 8-262727 (1996)、Fuiritsupu et al.に付与されたJP 57-027915 (1982)、Fuiritsupu et al.に付与されたJP 1-001404B (1989)、Fuiritsupu et al.に付与されたJP 1-523659C (1989)、及びBeppu et al.に付与されたUS 5,866,471 (1999)において開示されているように、ポリペルヒドロシランを、LiまたはNaの存在下でSiH₂Cl₂(及び他のハロシラン)の還元的カップリングによって合成した場合に、同様の問題が生じた。恐らく、緻密な架橋をもたらすSiH及びSiCl結合のランダム開裂が理由となって、不溶性材料が得られた。本明細書において参考のために引用するNishida et al.に付与されたUS6,174,982 (2001)も、(SiH₂)₁₋₃Hal₂の還元的カップリングによるポリペルヒドロシランの合成を請求しているが、ポリペルヒドロ生成物の特性についての詳細を実施例において与えていない。

【0030】

溶解度は、液体前駆体の品質、堆積プロセスの安定性、及び生成物膜の品質に関連して重要である。簡単な低解像度堆積技術の場合、蒸発に至る損失及び不満足なぬれ性は、ある程度までは分子量の比較的小さな増加によって解決でき、同時に溶解度を妥当なレベ

10

20

30

40

50

ルで維持する。しかしながら、高解像度堆積技術は、液体の特性（例えば粘度、表面張力、貯蔵寿命安定性）に対するはるかに厳しい要件をもたらし、これは、前述のランダム重合技術によって解決しない。1つのアプローチ、Shimoda et al.に付与されたJP 5-16335 5 (1993)、においては、小さなペルヒドロゲルマン環状物 (cycle) (3 ~ 8 個の Ge 原子) の開環重合によるポリペルヒドロゲルマンポリマーの合成が請求されている。こうした請求されたペルヒドロポリマーの特性は周知ではなく、というのは、この特許において報告されている実施例の全ては、アルキル置換ゲルマンのためのものであり、ペルヒドロ置換ゲルマンのためのものではないからである。ポリペルヒドロシランは、請求も提案もされていない。

【0031】

最後に、低分子量のまたは高度に架橋したペルヒドロシラン、ペルヒドロゲルマン、及びそれらの合成方法は、多数の不利益という難点がある。

(a) LMW化合物は揮発性であり、粘稠ではない。

(b) ランダム重合技術によって合成されるHMW化合物は緻密に架橋し、不満足に可溶であり、高品位印刷のための粘稠なインクに適さない。

(c) 予め定められた架橋度、溶解度、及び粘度を有する架橋済みポリペルヒドロシラン及びポリペルヒドロゲルマンの制御された合成方法は、利用可能ではない。

(d) 選択的線状重合技術によって合成される化合物はIMW (中間分子量) を有し、多くの印刷用途にとって十分に粘稠ではない。

(e) 線状HMWポリペルヒドロシラン及びポリペルヒドロゲルマンの制御された合成方法が望ましい。

化学的名称の使用

化合物及び反応の説明を要するポリマーを合成するために、関連のあるポリマー及びプロセスの具体例を下記に参照する。特に断らない限り、便宜上及び簡単のために、化合物及び置換基を、それらの当分野において認識されている意味でそれらの短い名称、略した名称、記号、及び群 (クラス) の名称によって本明細書において言及する。本文書において最もしばしば使用される名称を、本明細書において簡単に説明する。しかしながら、化学的名称を形成するための規則の完全な説明は本文書の範囲を越えており、当分野において周知である。

【0032】

一般に、ポリマー構造を、末端基に特に参照すること無く本明細書において参照してもしなくてもよい。これは当分野における従来の考えであり、末端基は特定の反応物に基づく同一性を有して存在し、一般に、ポリマー側鎖のために指定した置換基の同じ範囲内に入ることは当業者であれば認識できよう。本明細書において、基及び置換基という用語は、分子の別の部分から伸び、これと結合する化学的部分を指す。基は、個々の原子、例えば水素またはハロゲン指すことができ、多数の原子集団のみを指さない。また、単数または複数の基及び単数または複数の置換基は、それらの単数及び複数形において便宜上互換性があり、適切な単数及び複数形を特定の状況において当業者は決定できる。

【0033】

“ヒドロ”、“水素化物”という用語、及びこれらの文法上の派生語は、水素原子を指す。“シラン”及び“ゲルマン”という用語は、それぞれケイ素及びゲルマニウムの化合物を指す。ヒドロシラン (ゲルマン)、シラン (ゲルマン) 水素化物、及び水素化ケイ素 (ゲルマニウム) という用語は、水素原子を帯びたケイ素 (ゲルマニウム) の化合物を指し、本明細書において互換性がある。酸化物及び窒化物という用語は、それぞれ酸素及び窒素の化合物 (例えば酸化ケイ素は SiO_2 である) を指す。簡単のために、“ハロ”、“ハロゲン化物”という用語、及びこれらの文法上の派生語は、元素の周期表において定義する通りハロゲン (F、Cl、Br、及びI)、及びハロゲン様種 (例えば、安定な一価陰イオンを形成するもの) の例えばメタンスルホネート (OMs)、トリフルオロメタンスルホネート (OTf)、トルエンスルホネート (OTs) 等を説明することができる。ハロゲン化及び脱ハロゲン化という用語はそれぞれ、ハロゲン原子を分子に加え、これ

10

20

30

40

50

から除去するプロセスを指す。ハロゲン化した及び脱ハロゲン化したという用語は、このようなプロセスの生成物を指す。個々のハロゲンの特定の名称及びこの文法上の派生語を同様に使用する（例えば“クロロシラン”、“脱塩素化”、“フルオロアルキル”等）。メタロイドという用語は、元素の周期表のB、Ga、及び他の元素を指し、これらは、金属及び非金属特性の両方を示し、特性は、その当分野において認識されている意味で理解される。

【0034】

“炭化水素”という用語は、少なくとも1つの水素及び少なくとも1つの炭素原子を有する全ての許容できる化合物を指し、“ヒドロカルビル”という用語は、炭化水素から水素原子を除去することによって形成される一価の基を指す。広い態様においては、許容できる炭化水素は、未置換であるかまたは可能な及び/または適用可能な程度まで1つ以上の従来の基で置換された環式及び非環式、単環式及び多環式、縮合及び非縮合、枝分れ及び線状、炭素環式及び複素環式、飽和及び不飽和有機化合物を含む。“アルケン”という用語は、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合、少なくとも4つの水素原子、及び少なくとも2つの炭素原子を有する全ての許容できる化合物を指す。“アルケニル”という用語は、アルケンから水素原子を除去することによって形成される一価の基を指す。広い態様においては、許容できるアルケンは、未置換であるかまたは可能な及び/または適用可能な程度まで1つ以上の従来の置換基で置換された環式及び非環式、単環式及び多環式、縮合及び非縮合、枝分れ及び線状、炭素環式及び複素環式有機化合物を含む。“アルキン”という用語は、少なくとも1つの炭素-炭素三重結合、少なくとも2つの水素原子、及び少なくとも2つの炭素原子を有する全ての許容できる化合物を指す。“アルキニル”という用語は、アルキンから水素原子を除去することによって形成される一価の基を指す。広い態様においては、許容できるアルキンは、未置換であるかまたは可能な及び/または適用可能な程度まで1つ以上の従来の置換基で置換された環式及び非環式、単環式及び多環式、縮合及び非縮合、枝分れ及び線状、炭素環式及び複素環式有機化合物を含む。特に断らない限り、“アレーン”、“アリール”、及び“Ar”という用語は、縮合したかまたは非縮合であるか、未置換であるかまたは可能な及び/または適用可能な程度まで1つ以上の従来の置換基で置換されたとしてよい単環式及び多環式芳香族種の両方を指す。本明細書において使用する“置換された”という用語は、特に断らない限り、全ての許容できる置換基を含む。広い態様においては、許容できる置換基は、例えば、環式及び非環式、枝分れ及び線状、炭素環式及び複素環式、飽和及び不飽和有機基を含み、これは、所望により、ハロゲン-、酸素-、窒素-、ケイ素-、ゲルマニウム-、ホウ素-、リン-、及び硫黄含有基またはその他同様なものを含むことができる。

【0035】

“シクロ”、“ポリ”、または“オリゴ”という用語は、それぞれ、化合物または置換基の環式、ポリマー、またはオリゴマーの性質を指す。“ヒドロ”、“オルガノ”、“アミノ”、“アルコキシ”、“アリーロキシ”、“アルキル”、“アルケニル”、“アルキニル”、“アリール”、“ヒドロカルビル”、“ビニル”、“アリル”、“ハロ”、“シリル”、及び“ゲルミル”という接頭辞は、分子中の基または置換基を示すのに役立つ、それらの当分野において認識されている意味で本明細書において使用される。接頭辞のこうした第1の組は、他の接頭辞の例えば“モノ”、“ジ”、“ピ”、“トリ”、“テトラ”、“テトラキス”、及び“ペル”によってさらに先行されることができ、これらは、一般には、分子中の基または置換基の第1の組の基で置換された結合部位の数を指す[例えば“ジ”または“ピ”=2、“トリ”=3、“テトラ”または“テトラキス”=4、及び“ペル”=全て(完全に)]。例えば“ペルヒドロシラン”は、全ての部位が水素によって置換されたケイ素化合物(完全にSi及びHからなる化合物)を指す。

【0036】

“ペルヒドロシランポリマー”、“ポリペルヒドロシラン”、“高分子ペルヒドロシラン”、“ヒドロシランポリマー”、“ポリヒドロシラン”、及び“高分子ヒドロシラン”という用語は本明細書において互換性があり、特に断らない限り、こうした用語は個々に

10

20

30

40

50

、本質的に(1)ケイ素及び/またはゲルマニウム及び(2)水素からなる化合物または化合物の混合物を指す。

【0037】

“その場”という用語は、単離も精製も無しでの組成物の合成及び使用を指し、当分野において認識されている意味で理解される。

ポリマーを指す場合、“グラフトする”という用語及びこの文法上の派生語は、ポリマーにおける構造上の要素を説明することができ、ここで、鎖は1つの他の鎖のみと、1つの場所のみで結合する(鎖はポリマーの主鎖とグラフトする)。ポリマーの構造を図面に描く場合、グラフト済みポリマーは、櫛またはブラシのように見える。ポリマーを指す場合、“架橋”という用語及びこの文法上の派生語は、ポリマーにおける構造上の要素を説明することができ、ここで、鎖は少なくとも2つの他の鎖と結合する(鎖は2つの他の鎖を一緒に結合する)。ポリマーの構造を図面に描く場合、架橋済みポリマーは、ウェブ(網目構造)のように見え得る。

10

ケイ素及び/またはゲルマニウムの模範的な架橋済みポリマー

幾つかの具体例においては、所望のポリマーは原子の線状鎖を含み、原子は独立して、Si原子、Ge原子またはこれらの組合せから選択され、ここで、原子は鎖中の2つの隣接した原子と直接に結合し、原子の鎖は、異なる鎖からの原子同士の間での直接結合によって互いに架橋し、原子はまた基Rを運び、その結果、鎖中の全ての原子の場合の結合の総数は4である。置換基Rは、独立して、水素、ハロゲン、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、芳香族ヒドロカルビル基、置換芳香族ヒドロカルビル基、複素環式芳香族ヒドロカルビル基、置換複素環式芳香族ヒドロカルビル基、SiR¹₃基、GeR¹₃基、NR¹₂基、PR¹₂基、OR¹基、及びSR¹基からなる群から選択され、ここで、全てのR¹は、独立して、水素、ヒドロカルビル基、及び置換ヒドロカルビル基からなる群から選択され；基Rは所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、R¹は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成する。

20

【0038】

ポリマーの構造は、物理的性質、例えば沸点、揮発度、粘度、及び表面張力に影響を与える。従って、鎖の長さ、架橋度、鎖の数/分子、及び鎖中のケイ素原子対ゲルマニウム原子の比の合成制御によって、ポリマーの特性を予め定められた仕様に適応させることが可能である。その上、1つの分子内部の様々なR基の許容できる組合せに関して様々な可能性が存在し、これは、ポリマーの物理的性質に影響を与えるための追加のパラメータとして役立つ。

30

【0039】

幾つかの具体例においては、鎖は、10~20個のE原子の長さであり、約1~2の架橋/鎖を有し、約2~20の鎖が分子中で一緒に結合する。E原子/分子の総数は、その場合20~4000である。

【0040】

一般に、架橋度を、別の鎖との架橋中に含まれる線状鎖の内部のE原子の%に関して説明できる。架橋の箇所は、他のE原子との3つまたは4つの結合を有するE原子を含む。幾つかの具体例においては、比較的低い制御された架橋の程度を得るために、鎖のE原子の約10%以下が架橋中に含まれ、他の具体例においては、約8%以下、さらなる具体例においては、約6%以下、及び追加の具体例においては、約0.05%~約5%のE原子が架橋中に含まれる。より低い架橋度を、得られたポリマー構造の性質に関して他の様式で表すことができる。例えば、2つの線状鎖を接続する2つの架橋は、架橋済みポリマーの内部に埋込まれたE原子の環式基を形成する。しかしながら、低い架橋度の場合、環状物中に12個以下のE原子を有する環状物は本質的に形成されず、これは、0.01%未満のポリマー鎖が、環状物中の12個以下の原子を有する環式構造中に含まれると表すことができる。幾つかの具体例においては、5%以下のポリマー鎖が、環状物中の12個以下のE原子を有する環式構造中に含まれ、さらなる具体例においては、2%以下、及び他の具体例においては、1%以下のポリマー鎖が、環状物中の12個以下のE原子を有す

40

50

る E 原子の環式構造中に含まれる。上記の明白な範囲内の架橋済み構造中の架橋%または環状物の%の追加の範囲は予測されており、本開示の範囲内にあることは当業者であれば認識できよう。

【 0 0 4 1 】

別の具体例においては、鎖中の全ての原子はケイ素であり、組成物はポリシランである。しかしながら、他の具体例においては、少なくとも1つの E は Ge であり、組成物はポリシラン-ゲルマンである。このような具体例においては、ポリシラン-ゲルマンは、本質的に、出発原料の混合物中のゲルマニウムモノマー対ケイ素モノマーの比率または比に実質的に対応するゲルマニウム原子対ケイ素原子の比率または比を含むポリシラン、ポリゲルマン及びポリシラン-ゲルマンのランダムな及び/または統計上の混合物である。

10

【 0 0 4 2 】

別の具体例においては、置換基 R は全て水素であり、機能性液体を製造するためのポリペルヒドロシラン及びポリペルヒドロゲルマン材料を提供する。

しかしながら、他の具体例においては、置換基 R は、ハロゲン、芳香族、または複素環式芳香族基であり、ポリヒドロシラン及びポリヒドロゲルマンの前駆体材料を提供する。他の具体例においては、置換基 R は、アミノ基、アルコキシ、またはアリアルオキシ基であり、またポリヒドロシラン及びポリヒドロゲルマンの前駆体材料を提供する。他の具体例においては、置換基 R は、アルケニル基及びアルキニル基であり、またポリヒドロシラン及びポリヒドロゲルマンの前駆体材料を提供する。

【 0 0 4 3 】

20

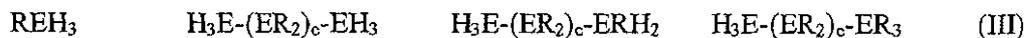
本ポリマーの構造及び性質は、その合成の幾つかの模範的な方法を参照すればより良く理解できる。

ケイ素及び/またはゲルマニウムのポリマーの模範的な製造方法

1 態様においては、合成するべき選択されたポリマーを、式 I I によって表される群または式 I I I によって表されるモノマー：

【 0 0 4 4 】

【化 7】



30

【 0 0 4 5 】

から選択されるモノマーを重合することによって製造される式 I :

【 0 0 4 6 】

【化 8】



(I)

【 0 0 4 7 】

[式中、全ての E は、独立して、Si または Ge であり、R は上文で定義したのと同じであり、全ての X は独立して、ハロゲンであり、a は、1 ~ 1 0 0 0 0 0 0 の数であり、b は、1 ~ 2 0 0 0 0 0 0 の数であり、c は、0 ~ 1 0 0 の数である。]
によって示すことができる。各式の内部のモノマーの相対量は、最後のポリマーの架橋度に影響を与える。

40

【 0 0 4 8 】

式 I I のモノマーの重合は通常、脱ハロゲン化的カップリング反応と呼ばれ(またキッピング反応(Kipping reaction)またはウルツ反応(Wurtz reaction)として周知である)、式 I I I のモノマーの重合は通常、デヒドロカップリング反応と呼ばれる(またデヒドロ重合反応として周知である)。一般に、重合反応においては、成長中の鎖にモノマーを加えることは、同じ鎖または末端における活性な成長中の中心の維持をもたらすことが

50

できる。末端の場合、新たな中心が反応が続くためにどこか他の所で形成され、同じ成長中の鎖に加わるモノマーが少ししかないので、モノマーカップリングの個々の作用は通常、高分子量(HMW)生成物を与えない。このタイプの機構は、ステップ成長(step-growth)と呼ばれる。本願発明者は、機構に関する推測によって束縛されることを望むわけではないが、本願発明者は、脱ハロゲン化的カップリング及びデヒドロカップリング重合反応は主にステップ成長機構に従うと考える。従って、脱ハロゲン化的カップリング及びデヒドロカップリング重合は、IMW(中間分子量)生成物のみを与える。本発明の1態様は、2を超える官能基を有するモノマーを使用することに焦点をあわせる。より多数の官能基/モノマーは、鎖の枝分かれ及び鎖同士の間架橋に対処し、これは、より高い分子量の生成物を生じる。

10

【0049】

脱ハロゲン化的カップリング反応を、例えば、犠牲アノードを用いた電気分解を行うための装置中の電気化学反応によって、または、Li、Na、Na/K合金、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、若しくはAlとの化学反応によって実行できる。

【0050】

デヒドロカップリング反応は、例えば、 $R^d R^e M$ 、及び $R^d R^e M^f + A^f$ によって触媒されることができ、これらは、対応する前駆体から別個に合成するかまたはその場で合成してよく、ここで、Mは、元素の周期表の3族~13族の金属及びメタロイド、ランタニド、並びにアクチニドからなる群から選択され；d及びeは、0~10の整数であり、fは、0~2の数であり、全ての R^2 は、独立して、Si R^4_3 基、Ge R^4_3 基、NR 4_3 基、NR 4_2 基、NR 4_3 基、PR 4_3 基、PR 4_2 基、PR 4_3 基、OR 4_3 基、SR 4_3 基、及びシクロペンタジエニル基または式 $C_5H_gR^4_{5-g}$ によって表される置換シクロペンタジエニル基からなる群から選択され、 R^2 は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、ここで、gは、0~5の整数であり、全ての R^4 は、独立して、水素、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、OR 5 基、C(=O)R 5 基、CO $_2R^5$ 基、Si R^5_3 基、Ge R^5_3 基、及びNR 5_2 基からなる群から選択され； R^4 基は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、ここで、全ての R^5 基は、独立して、水素、ヒドロカルビル基、及び置換ヒドロカルビル基からなる群から選択され、 R^5 基は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、 R^3 は、独立して、CO基、R 6CN 基、R 6NC 基、水素化物基、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、Si R^6_3 基、Ge R^6_3 基、NR 6_3 基、NR 6_2 基、NR 6_3 基、PR 6_3 基、PR 6_2 基、PR 6_3 基、OR 6_3 基、及びSR 6_3 基からなる群から選択され、 R^3 は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、ここで、全ての R^6 は、独立して、水素、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、OR 7 基、C(=O)R 7 基、CO $_2R^7$ 基、Si R^7_3 基、Ge R^7_3 基、及びNR 7_2 基からなる群から選択され； R^6 は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、ここで、全ての R^7 は、独立して、水素、ヒドロカルビル基、及び置換ヒドロカルビル基からなる群から選択され、 R^7 は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、 A^f は、BF $_4^-$ 、PF $_6^-$ 、SbF $_6^-$ 、CF $_3SO_3^-$ 、CB $_{11}H_{12}^-$ 、CB $_9H_{10}^-$ 、CB $_9H_5X^1_{5-}$ 、CB $_{11}H_6X^1_{6-}$ 、B(C $_6F_5$) $_4^-$ 、及び[(M 1) $_hZ^1Z^2\dots Z^j$] f からなる群から選択される陰イオンであり、ここで、X 1 はハロゲンであり、M 1 は、B、Al、またはGaからなる群から選択され、hは、0~4の数であり、jは、0~12の整数であるか、またはjは4であり、Z 1 ~Z j は、独立して、H、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、ハロゲン、ハロゲン置換ヒドロカルビル基、ハロゲン置換ヒドロカルビルオルガノメタロイド基、OR 8 、C(=O)R 8 、CO $_2R^8$ 、及びNR 8_2 からなる群から選択され、ここで、全ての R^8 は、独立して、H、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、及びハロゲン置換ヒドロカルビル基からなる群から選択され；Z 1 ~Z j は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成する。

20

30

40

【0051】

脱ハロゲン化的カップリング反応を、可溶化剤、例えばクリプタンド(またクリプター

50

トとして周知である)、クラウンエーテル、封じ込め配位子、線状オリゴ-エーテル、線状ポリエーテル、化合物 $R^9 O((CR^{10}_2)_k O)_m R^9$ 、化合物 $R^9 (NR^{11})((CR^{10}_2)_k (NR^{11}))_m R^9$ 、化合物 $R^9 N[(CR^{10}_2)_k O)_m (CR^{10}_2)_k]_2 NR^9$ 、及び化合物 $N[(CR^{10}_2)_k O)_m (CR^{10}_2)_k]_3 N$ によってさらに促進することができ、ここで、 k 及び m は1~20の数であり、全ての R^9 及び R^{11} は、独立して、ヒドロカルビル基及び置換ヒドロカルビル基からなる群から選択され、全ての R^{10} は、独立して、水素化物、ヒドロカルビル基、及び置換ヒドロカルビル基からなる群から選択され、 R^9 、 R^{10} 、及び R^{11} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成する。

【0052】

モノマー $X - ER_2 - X$ 、 $X_2 RE - (ER_2)_c - ER_3$ 、 REH_3 、及び $H_3 E - (ER_2)_c - EPh_3$ (R が H でもハロゲン化物でもない場合)は、選択された重合条件下で反応性であり(EH_3 中の3つの H 基のうち2つのみが反応性である)、従って線状鎖成長にのみ寄与する2つの官能基のみを有する。モノマー $X_2 RE - (ER_2)_c - ER_2 X$ 及び $H_3 E - (ER_2)_c - ERH_2$ (R が H でもハロゲン化物でもない場合)は3つの基/モノマーを有し(ERH_2 中の2つの H 基のうち1つのみが反応性である)、1つの場所のみで別の鎖に架橋するグラフト-側鎖を成長させるプロセス-に寄与する。モノマー $X_2 RE - (ER_2)_c - ERX_2$ 及び $H_3 E - (ER_2)_c - EH_3$ (R が H でもハロゲン化物でもない場合)は4つの基/モノマーを有し、($ER_2)_c$ 橋かけによって2つの線状鎖を架橋することに寄与する。2つまたは全ての3つのタイプのモノマーを様々な比で組み合わせることの可能性は、ポリマーの構造及び特性の実質的な制御を提供する。

【0053】

幾つかの具体例においては、ポリペルヒドロシラン及びポリペルヒドロゲルマンを、モノマーを重合し、続いて水素化物の源との反応によって R 基を除去することによって合成し、ここで、 R は、 NR^{12} 基、 PR^{12} 基、 OR^{12} 基、または SR^{12} 基であり；ここで、 R^{12} は上文で定義したのと同じであり；ここで、水素化物の源は、 $H_n M^2_p X^2_q R^{12}_r$ または $H_n M^2_p M^3_s X^2_q R^{12}_r$ であり、ここで、 n 、 p 、 q 、 r 及び s は独立して、0~20の数であり、 M^2 及び M^3 は、独立して、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 B 、 Al 、 Si 、及び Sn からなる群から選択され、全ての X^2 は独立して選択されたハロゲンであり、全ての R^{12} は、独立して、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、 NR^{13}_2 基、及び OR^{13} 基からなる群から選択され、ここで、全ての R^{13} は、独立して、ヒドロカルビル基及び置換ヒドロカルビル基からなる群から選択され、 R^{12} 及び R^{13} 基は、複数の O 原子、 N 原子またはこれらの組合せで所望により置換され、 R^{12} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、 R^{13} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成する。

【0054】

別の具体例においては、ポリペルヒドロシラン、ポリペルヒドロゲルマンまたはこれらのコポリマーを、モノマーを重合し、続いてハロゲン化し、続いて水素化物の源との反応によってハロゲンを除去することによって合成し、ここで、 R は、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、芳香族ヒドロカルビル基、置換芳香族ヒドロカルビル基、複素環式芳香族ヒドロカルビル基、置換複素環式芳香族ヒドロカルビル基、 NR^{12} 基、 PR^{12} 基、 OR^{12} 基、または SR^{12} 基であり；ここで、 R^{12} は上文で定義したのと同じであり；ここで、水素化物の源は上文で定義したのと同じであり；ここで、ハロゲン化は、例えば、 HX^3 、 $R^{14}(C=O)X^3$ 、または HX^5 と $M^6 X^3$ の組合せによって駆動され；ここで、 X^3 はハロゲンであり、 X^5 は、 OM_s メタンスルホネート基、 OTf トリフルオロメタンスルホネート基、または OTs トルエンスルホネート基であり；ここで、 M^6 は、 Li 、 Na 、 K 、 Cs 、または Rb であり；ここで、 R^{14} は、水素化物、ヒドロカルビル基、及び置換ヒドロカルビル基からなる群から選択される。

10

20

30

40

50

【0055】

別の具体例においては、ハロゲン化は、例えば、 $M^4_t X^4_u$ によってさらに触媒され、ここで、 M^4 は、元素の周期表の3族～13族の金属及びメタロイド、ランタニド、並びにアクチニドからなる群から選択され、 X^4 はハロゲンであり、 t は、1～5の数であり、 u は、1～30の数である。

【0056】

別の具体例においては、脱ハロゲン化的カップリング反応のためのモノマーは、 SiR_2Cl_2 、 $Cl_2RSi-SiR_2-SiRCl_2$ 、 $Cl_2RSi-(SiR_2)_2-SiRCl_2$ 、 $Cl_2RSi-(SiR_2)_3-SiRCl_2$ 、 $Cl_2RSi-SiR_2-SiR_2Cl$ 、 $Cl_2RSi-(SiR_2)_2-SiR_2Cl$ 、 $Cl_2RSi-(SiR_2)_3-SiR_2Cl$ 、 $Cl_2RSi-SiR_2-SiR_3$ 、 $Cl_2RSi-(SiR_2)_2-SiR_3$ 、 $Cl_2RSi-(SiR_2)_3-SiR_3$ 、 GeR_2Cl_2 、 $Cl_2RGe-GeR_2-GeRCl_2$ 、 $Cl_2RGe-(GeR_2)_2-GeRCl_2$ 、 $Cl_2RGe-(GeR_2)_3-GeRCl_2$ 、 $Cl_2RGe-GeR_2-GeR_2Cl$ 、 $Cl_2RGe-(GeR_2)_2-GeR_2Cl$ 、 $Cl_2RGe-(GeR_2)_3-GeR_2Cl$ 、 $Cl_2RGe-GeR_2-GeR_3$ 、 $Cl_2RGe-(GeR_2)_2-GeR_3$ 、及び $Cl_2RGe-(GeR_2)_3-GeR_3$ からなる群から選択され；ここで、 SiR_3 及び GeR_3 中のR基は、Ph、 NMe_2 、 NEt_2 、OMe、OEt、OPh、 NC_4H_4 ピロリル、1,2- $(NMe)_2C_6H_4$ 、1,2- $(NEt)_2C_6H_4$ 、1,2- $(NMe)_2C_2H_2$ 、1,2- $(NEt)_2C_2H_2$ 、1,2- $(NMe)_2C_2H_4$ 、及び1,2- $(NEt)_2C_2H_4$ の全ての許容できる組合せからなる群から選択され；ここで、 ER_2 (EはSiまたはGeである)は、 EPh_2 、 $EPh(NMe_2)$ 、 $EPh(NEt_2)$ 、 $EPh(OMe)$ 、 $EPh(OEt)$ 、 $EPh(OPh)$ 、 $E(NMe_2)_2$ 、 $E(NEt_2)_2$ 、 $E(NMe_2)OPh$ 、 $E(NEt_2)OPh$ 、 $E(NMe_2)OMe$ 、 $E(NMe_2)OEt$ 、 $E(NEt_2)OMe$ 、 $E(NEt_2)OEt$ 、 $E(NC_4H_4)Ph$ 、 $E(NC_4H_4)_2$ 、 $E(1,2-(NMe)_2C_6H_4)$ 、 $E(1,2-(NEt)_2C_6H_4)$ 、 $E(1,2-(NMe)_2C_2H_2)$ 、 $E(1,2-(NEt)_2C_2H_2)$ 、 $E(1,2-(NMe)_2C_2H_4)$ 、及び $E(1,2-(NEt)_2C_2H_4)$ であり；ここで、 ER_1 (EはSiまたはGeである)は、 EPh 、 $E(NMe_2)$ 、 $E(NEt_2)$ 、 $E(OMe)$ 、 $E(OEt)$ 、 $E(OPh)$ 、及び $E(NC_4H_4)$ である。

【0057】

別の具体例においては、脱ハロゲン化的カップリングは、例えば、Li、Na、またはMgによって駆動される。

別の具体例においては、脱ハロゲン化的カップリングを、Mg、Cu、またはAl、及び特にMgで製造された犠牲電極を利用する電気分解によって実行する。

【0058】

別の具体例においては、脱ハロゲン化的カップリングを、非プロトン性溶媒（好ましくはジメトキシエタンまたはテトラヒドロフラン）中で電気分解によって実行する。

別の具体例においては、脱ハロゲン化的カップリングを、支持電解質（例えば、過塩素酸塩、例えば、過塩素酸アンモニウムまたは過塩素酸リチウム）の存在下で電気分解によって実行する。

【0059】

別の具体例においては、脱ハロゲン化的カップリングは、15-クラウン-5、18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6、シクロヘキシル-18-クラウン-6、ジメトキシエタン、ヘキサメチルホスホルアミド、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、クリプタンド-221、またはクリプタンド-222によって促進される。

【0060】

別の具体例においては、脱ハロゲン化的カップリングを、反応を有する容器を超音波浴中に置かまたは超音波発生装置を反応容器中に置くことによって、超音波処理によって

10

20

30

40

50

C_6H_4)₂ - Ge(C_6H_4)₃、 $\text{H}_3\text{Ge} - (\text{GeH}(\text{C}_6\text{H}_4))_3 - \text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{H}_3\text{Ge} - \text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4)_2 - \text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4)_3$ 、 $\text{H}_3\text{Ge} - (\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4)_2)_2 - \text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4)_3$ 、及び $\text{H}_3\text{Ge} - (\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4)_2)_3 - \text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4)_3$ からなる群から選択される。

【0063】

別の具体例においては、デヒドロカップリングは、 Cp_2MH_2 、 CpCp^*MH_2 、 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CpCp}^*\text{M}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CpCp}^*\text{M}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ 、 $\text{CpCp}^*\text{M}(\text{NCH}_3)_2)_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CpCp}^*\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CpCp}^*\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CpCp}^*\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{CpCp}^*\text{M}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 、または $\text{CpCp}^*\text{M}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ によって触媒され；ここで、Cpは C_5H_5 シクロペンタジエニルであり、 Cp^* は $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ペンタメチルシクロペンタジエニル基であり；ここで、MはTi、Zr、またはHfである。

10

【0064】

別の具体例においては、デヒドロカップリングは、 Cp_2MHA^f 、 $\text{CpCp}^*\text{MHA}^f$ 、 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)\text{A}^f$ 、 $\text{CpCp}^*\text{M}(\text{CH}_3)\text{A}^f$ 、 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OCH}_3)\text{A}^f$ 、 $\text{CpCp}^*\text{M}(\text{OCH}_3)\text{A}^f$ 、 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)\text{A}^f$ 、 $\text{CpCp}^*\text{M}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)\text{A}^f$ 、 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{A}^f$ 、 $\text{CpCp}^*\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{A}^f$ 、 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{A}^f$ 、 $\text{CpCp}^*\text{M}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{A}^f$ 、 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{A}^f$ 、 $\text{CpCp}^*\text{M}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{A}^f$ 、 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{A}^t$ または $\text{CpCp}^*\text{M}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{A}^f$ によって触媒され；ここで、Cpは C_5H_5 シクロペンタジエニルであり、 Cp^* は $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ペンタメチルシクロペンタジエニル基であり；ここで、MはTi、Zr、またはHfであり；ここで、 A^f は、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、または $\text{BH}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、または $\text{B}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、または $\text{B}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、または $\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、または $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、または $\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、または $\text{B}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、または $\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ である。

20

【0065】

別の具体例においては、デヒドロカップリングを、ニートモノマー中で溶媒無しで実行する。

30

別の具体例においては、水素化物の源は、 LiH 、 NaH 、 KH 、 LiAlH_4 、 NaBH_4 、または $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ である。

【0066】

別の具体例においては、水素化物の源との反応を、ジエチルエーテル溶媒またはジエチルエーテルとシクロヘキサンとの混合物中で実行する。

別の具体例においては、ハロゲン化を、 AlCl_3 、 AlBr_3 、または AlI_3 と組み合わせた HCl 、 HBr 、または HI によって駆動する。

【0067】

別の具体例においては、ハロゲン化を、 LiCl または LiF の存在下で $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ によって駆動し、ここで、 CF_3SO_3 はトリフルオロメタンスルホネート基である。

40

別の具体例においては、ハロゲン化を、シクロヘキサン、トルエン、またはジクロロメタン溶媒中で実行する。

【0068】

幾つかの具体例においては、デヒドロカップリングを、 $-20 \sim +100$ 、他の具体例においては、 $0 \sim 50$ 、さらなる具体例においては、 $+10 \sim +30$ の温度で実行する。

【0069】

別の具体例においては、脱ハロゲン化的カップリングを、約 $-20 \sim +200$ 、さ

50

らなる具体例においては、 $-20 \sim +120$ 、追加の具体例においては、 $0 \sim +80$ の温度で実行する。

【0070】

別の具体例においては、水素化物の源との反応を、 $-60 \sim +100$ 、他の具体例においては、 $-40 \sim +50$ 、及びさらなる具体例においては、 $-20 \sim +20$ の温度で実行する。

【0071】

幾つかの具体例においては、ハロゲン化を、 $-60 \sim +100$ 、他の具体例においては、 $-30 \sim +50$ 、及びさらなる具体例においては、 $-10 \sim +30$ の温度で実行する。

【0072】

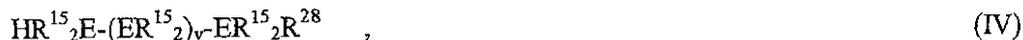
脱ハロゲン化的 - または脱水素的重合によって合成される架橋済みポリペルヒドロシラン及びポリペルヒドロゲルマンの先の例は、周知である：Hengge et al.に付与されたDE 4110917 (1992)、Nomura et al.に付与されたJP 6-128381 (1994)、John et al.に付与されたDE 3122992 (1982)、John et al.に付与されたGB 2077710 (1981)、Shigeru et al.に付与されたJP 8-262727 (1996)、Fuiritsupu et al.に付与されたJP 57-027915 (1982)、Fuiritsupu et al.に付与されたJP 1-001404B (1989)、Fuiritsupu et al.に付与されたJP 1-523659C (1989)、Beppu et al.に付与されたUS 5,866,471 (1999)、Sakakura et al.に付与されたJP 5-032785 (1993)、Sakakura et al.に付与されたUS 5,252,766 (1993)、Nishida et al.に付与されたJP 5-301964A (1993)、Nishida et al.に付与されたJP 5-301965A (1993)、Nishida et al.に付与されたJP 7-316304A (1995)、Nishida et al.に付与されたJP 7-316305A (1995)、Hiraoka et al.に付与されたUS 5,717,051 (1998)、及びYamamotoに付与されたJP 10-321536 (1998)であり、これらの全てを、本明細書において参考のために引用する。こうした例の全ては、水素またはハロゲン以外の基を有しないモノマーの重合に基づく。こうした基は全て反応性であり、全て合成の間に反応することができる。そのことは、ランダム重合、緻密な架橋、及びポリマー構造も溶解度も制御できないことを生じる。本明細書において説明する重合反応において実現される制御の1態様は、出発モノマー中の水素またはハロゲン以外の追加の置換基の存在にある。追加の置換基は、重合条件下で反応せず、この段階での緻密な架橋を防ぐために利用される。追加の置換基をそれに続いて水素で置き換えて、可溶のペルヒドロシラン及びペルヒドロゲルマンポリマーを与える。本明細書において説明するプロセスは、本明細書において説明する手順によって軽く架橋した材料の合成のために有用である。

線状ポリマーの模範的な製造方法

幾つかの具体例においては、線状ポリマーは式IV：

【0073】

【化9】



【0074】

によって表され、式V、

【0075】

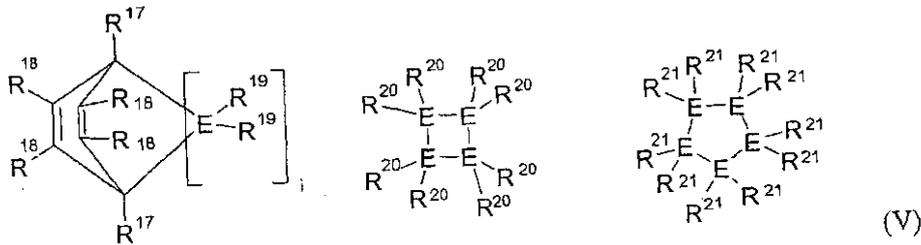
10

20

30

40

【化10】



10

【0076】

[式中、 v は、 $0 \sim 1000000$ の数であり、全てのEは、独立して、Si原子、Ge原子及びこれらの組合せからなる群から選択され、全ての R^{15} は、独立して、 R^{19} 、 R^{20} 、及び R^{21} からなる群から選択される基であり；全ての R^{28} は、独立して、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、 SiR^{29}_3 基、 GeR^{29}_2 基、 NR^{29}_2 基、 PR^{29}_2 基、 OR^{29} 基、及び SR^{29} 基からなる群から選択される基であり、ここで、全ての R^{29} は、独立して、水素、ヒドロカルビル基、及び置換ヒドロカルビル基からなる群から選択され；基 R^{28} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、基 R^{29} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、基 R^{15} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、全てのEは、独立して、Si原子、Ge原子またはこれらの組合せからなる群から選択され、 i は、 $1 \sim 20$ の数であり、全ての R^{17} 及び R^{18} 基は、独立して、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル基、及び置換ヒドロカルビル基からなる群から選択され、 R^{17} 及び R^{18} 基は、複数のO原子、N原子及びこれらの組合せで所望により置換され、 R^{18} 基は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、全ての R^{19} 基は、独立して、水素、ハロゲン、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、芳香族ヒドロカルビル基、置換芳香族ヒドロカルビル基、複素環式芳香族ヒドロカルビル基、置換複素環式芳香族ヒドロカルビル基、 SiR^{22}_3 基、 GeR^{22}_3 基、 NR^{22}_2 基、 PR^{22}_2 基、 OR^{22} 基、及び SR^{22} 基からなる群から選択され、ここで、全ての R^{22} は、独立して、水素、ヒドロカルビル基、及び置換ヒドロカルビル基からなる群から選択され； R^{19} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、 R^{22} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、全ての R^{20} 基は、独立して、ハロゲン、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、芳香族ヒドロカルビル基、置換芳香族ヒドロカルビル基、複素環式芳香族ヒドロカルビル基、置換複素環式芳香族ヒドロカルビル基、 SiR^{23}_3 基、 GeR^{23}_3 基、 NR^{23}_2 基、 PR^{23}_2 基、 OR^{23} 基、及び SR^{23} 基からなる群から選択され、ここで、全ての R^{23} は、独立して、水素、ヒドロカルビル基、及び置換ヒドロカルビル基からなる群から選択され； R^{20} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、 R^{23} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し；全ての R^{21} 基は、独立して、ハロゲン、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、芳香族ヒドロカルビル基、置換芳香族ヒドロカルビル基、複素環式芳香族ヒドロカルビル基、置換複素環式芳香族ヒドロカルビル基、 SiR^{16}_3 基、 GeR^{16}_3 基、 NR^{16}_2 基、 PR^{16}_2 基、 OR^{16} 、及び SR^{16} 基からなる群から選択され、ここで、全ての R^{16} は、独立して、水素、ヒドロカルビル基、及び置換ヒドロカルビル基からなる群から選択され； R^{16} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成する。]

20

30

40

によって表される化合物からなる群から選択されるモノマーまたはモノマーの組合せを重合することによって製造できる。考察の対象となっている幾つかの具体例においては、式(V)のモノマー中のE原子のうち少なくとも1つは、Ge原子である。さらなる具体例においては、式(V)のモノマー中の少なくとも1つのEはGeであり、少なくとも1つのEはSi原子である。 v の範囲に関して、幾つかの具体例においては、 v は、 $2 \sim 1$

50

、000、000の平均を有する分布であり、さらなる具体例においては、12~100、000、追加の具体例においては、16~50、000、他の具体例においては、25~10、000、もう1つの具体例においては、51~5000である。vの明白な範囲内の追加の範囲は予測されており、本開示の範囲内にあることは当業者であれば認識できよう。

【0077】

上記に検討したように、重合反応においては、成長中の鎖にモノマーを加えることは、同じ鎖または末端における活性な成長中の中心の維持をもたらすことができる。維持の場合、活性中心鎖成長が続き、ほとんどモノマーが消費されない場合でさえも成長中の鎖当りのカップリングの多くの個々の作用が生じ、実質的に高分子量(HMW)のポリマーが形成される。このタイプの重合は、鎖成長重合(chain-growth polymerization)と呼ばれる。本願発明者は、機構に関する推測によって束縛されることを望むわけではないが、本願発明者は、式Vによって表されるモノマーは、主に鎖成長機構によって重合すると考える。こうしたモノマーの重合は、従って、架橋の必要性無しに、実質的にHMWである線状ポリマーへの経路を提供する。

【0078】

幾つかの具体例においては、重合は、モノマーを約40~+140、他の具体例においては、約60~+120の温度に加熱することによって駆動される。

他の具体例においては、重合は、 $R^{2\ 4}_w M^5$ 、 $R^{2\ 4}_w M^5 X^2$ 、 $R^{2\ 4}_4 N F$ 、 $L i A l H_4$ 、 $N a B H_4$ 、 $N a A l H_2 (O C H_2 C H_2 O C H_3)_2$ 、 $H_n M^2_p X^2$ 、 $q R^{1\ 2}_r$ 、 $H_n M^2_p M^3_s X^2_q R^{1\ 2}_r$ 、 $H X^2$ 、 $H B F_4$ 、 $H P F_6$ 、 $H S b F_6$ 、 $C F_3 S O_3 H$ 、及び $C F_3 (C O) H$ によって触媒され、ここで、n、p、q、r及びsは独立して、0~20の数であり、wは、1~4の数であり、 M^2 、 M^3 、及び M^5 は、独立して、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、B、Al、Si、及びSnからなる群から選択され、全ての X^2 は独立して選択されたハロゲンであり、全ての $R^{1\ 2}$ は、独立して、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、 $N R^{1\ 3}_2$ 基、及び $O R^{1\ 3}$ 基からなる群から選択され、ここで、全ての $R^{1\ 3}$ は、独立して、ヒドロカルビル基及び置換ヒドロカルビル基からなる群から選択され、 $R^{1\ 2}$ 及び $R^{1\ 3}$ 基は、複数のO原子、N原子またはこれらの組合せで所望により置換され、 $R^{1\ 2}$ は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、 $R^{1\ 3}$ は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、全ての $R^{2\ 4}$ は、独立して、水素、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、 $S i R^{2\ 5}_3$ 基、 $G e R^{2\ 5}_3$ 基、 $N R^{2\ 5}_2$ 基、 $P R^{2\ 5}_2$ 基、 $O R^{2\ 5}$ 基、及び $S R^{2\ 5}$ 基からなる群から選択され、ここで、全ての $R^{2\ 5}$ は、独立して、水素、ヒドロカルビル基、及び置換ヒドロカルビル基からなる群から選択され；基 $R^{2\ 4}$ は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、 $R^{2\ 5}$ は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成する。

【0079】

別の具体例においては、重合は、クリプタンド、クラウンエーテル、封じ込め配位子、線状オリゴ-エーテル、線状ポリエーテル、化合物 $R^9 O ((C R^{1\ 0}_2)_k O)_m R^9$ 、化合物 $R^9 (N R^{1\ 1}) ((C R^{1\ 0}_2)_k (N R^{1\ 2}))_m R^9$ 、化合物 $R^9 N [(C R^{1\ 0}_2)_k O)_m (C R^{1\ 0}_2)_k]_2 N R^9$ 、及び化合物 $N [(C R^{1\ 0}_2)_k O)_m (C R^{1\ 0}_2)_k]_3 N$ によって促進され、ここで、k及びmは1~20の数であり、全ての R^9 及び $R^{1\ 1}$ は、独立して、ヒドロカルビル基及び置換ヒドロカルビル基からなる群から選択され、全ての $R^{1\ 0}$ は、独立して、水素化物、ヒドロカルビル基、及び置換ヒドロカルビル基からなる群から選択され、 R^9 、 $R^{1\ 0}$ 、及び $R^{1\ 1}$ は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成する。

【0080】

別の具体例においては、重合に続いて水素化物の源との反応による $R^{1\ 9}$ 、 $R^{2\ 0}$ 、及び $R^{2\ 1}$ 基の除去を行い、ここで、 $R^{1\ 9}$ は、ハロゲン、 $P R^{2\ 2}_2$ 基、 $O R^{2\ 2}$ 基、または $S R^{2\ 2}$ 基であり；ここで、 $R^{2\ 0}$ は、 $N R^{2\ 3}_2$ 基、 $P R^{2\ 3}_2$ 基、または $S R^{2\ 2}$

10

20

30

40

50

³基であり；ここで、 R^{21} は、 $NR^{16}R^2$ 基、 $PR^{16}R^2$ 基、または $SR^{16}R^2$ 基であり；ここで、 R^{16} 、 R^{22} 、及び R^{23} は上文で定義したのと同じであり；ここで、水素化物の源は、 LiH 、 NaH 、 KH 、 $LiAlH_4$ 、 $NaBH_4$ 、 $NaAlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$ 、 $H_nM^2_pX^2_qR^{12}_r$ 、及び $H_nM^2_pM^3_sX^2_qR^{12}_r$ からなる群から選択され、ここで、 n 、 p 、 q 、 r 及び s は独立して、 $0 \sim 20$ の数であり、 M^2 及び M^3 は、独立して、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 B 、 Al 、 Si 、及び Sn からなる群から選択され、全ての X^2 は独立して選択されたハロゲンであり、全ての R^{12} は、独立して、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、 $NR^{13}R^2$ 基、及び $OR^{13}R^2$ 基からなる群から選択され、ここで、全ての R^{13} は、独立して、ヒドロカルビル基及び置換ヒドロカルビル基からなる群から選択され、 R^{12} 及び R^{13} 基は、複数のO原子、N原子またはこれらの組合せで所望により置換され、 R^{12} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、 R^{13} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成する。

10

【0081】

別の具体例においては、重合に続いてハロゲン化反応を行い、ここで、ハロゲン化を、 LiX^3 の存在下で重合の生成物を CF_3SO_3H と反応させることによって実行し、ここで、 CF_3SO_3 はトリフルオロメタンスルホネート基であり、 X^3 はハロゲンである。

【0082】

別の具体例においては、重合に続いてハロゲン化反応を行い、ここで、ハロゲン化を、重合の生成物を HX^3 または $R^{14}(C=O)X^3$ と反応させることによって実行し、ここで、 X^3 はハロゲンであり、 R^{14} は、水素化物、ヒドロカルビル基、及び置換ヒドロカルビル基からなる群から選択される。

20

【0083】

別の具体例においては、ハロゲン化を、 $M^4_tX^4_u$ を含む触媒組成物によって促進し、ここで、 M^4 は、元素の周期表の3族～13族の金属及びメタロイド、ランタニド、並びにアクチニドからなる群から選択され、 X^4 はハロゲンであり、 t は、 $1 \sim 5$ の数であり、 u は、 $1 \sim 30$ の数である。

【0084】

別の具体例においては、重合に続いてハロゲン化反応を行い、続いて水素化物の源との反応を行い、ここで、ハロゲン化反応のための試薬及び触媒並びに水素化物の源は上文で定義したのと同じである。

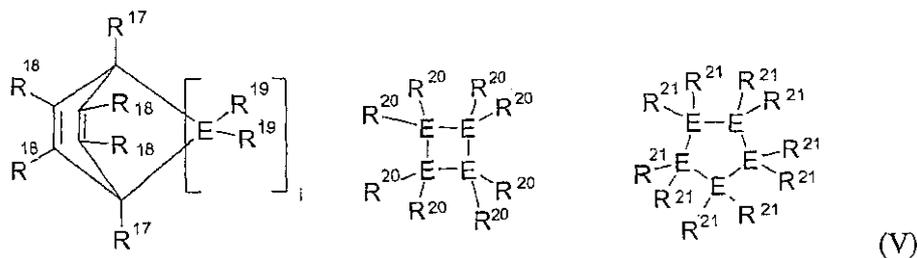
30

【0085】

別の具体例においては、重合反応のためのモノマーは、式V、

【0086】

【化11】



40

【0087】

50

[式中、EはSiであり、全ての R^{17} は水素またはフェニル基であり、 R^{18} は水素であり、全ての R^{19} は、独立して、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、複素環式芳香族ヒドロカルビル基、置換複素環式芳香族ヒドロカルビル基、 OR^{22} 基、及び SR^{22} 基からなる群から選択され、ここで、全ての R^{22} は、独立して、 CH_3 、 C_2H_5 、及び C_3H_9 からなる群から選択され； R^{19} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し、全ての R^{20} は、独立して、複素環式芳香族ヒドロカルビル基、置換複素環式芳香族ヒドロカルビル基、 NR^{23}_2 基、 PR^{23}_2 基、及び SR^{23} 基からなる群から選択され、ここで、全ての R^{23} は、独立して、 CH_3 、 C_2H_5 、及び C_3H_9 からなる群から選択され； R^{20} は所望により互いに結合して、安定な橋かけ基を形成し；全ての R^{21} は、独立して、複素環式芳香族ヒドロカルビル基、置換複素環式芳香族ヒドロカルビル基、 NR^{16}_2 基、 PR^{16}_2 基、及び SR^{16} 基からなる群から選択され、ここで、全ての R^{16} は、独立して、 CH_3 、 C_2H_5 、及び C_3H_9 からなる群から選択される。]

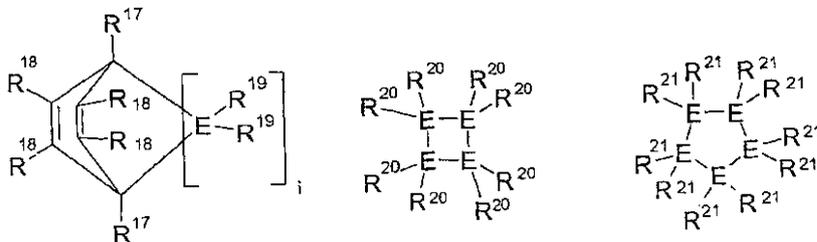
によって表される化合物の群から選択される。式Vに関する幾つかの具体例においては、中央及び右のモノマーは、混合環式化合物に対応することができ、少なくとも1つのEはSiであり、少なくとも1つのEはGeである。混合環状物を用いるこうした具体例の場合、式をV'で示すことができ、EをFで置き換えることができる。

【0088】

別の具体例においては、重合反応のためのモノマーは、式V、

【0089】

【化12】



式V

【0090】

[式中、EはSiであり、全ての R^{17} は水素またはフェニル基であり、 R^{18} は水素であり、全ての R^{19} は、独立して、 $CH_2CH=CH_2$ 、 $CH_2CH=CHCH_3$ 、ピリジル、ピリミジル、ピラジル、ピリダジル、トリアジル、フリル、チオフェニル、チアゾリル、キノリニル、イソキノリニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、OMe、OEt、OPr、O'Pr、及びOBu基からなる群から選択され、全ての R^{20} は、独立して、ピリジル、ピリミジル、ピラジル、ピリダジル、トリアジル、フリル、チオフェニル、チアゾリル、キノリニル、イソキノリニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、 NMe_2 、 NEt_2 、 NPr_2 、及び $N'Pr_2$ 基からなる群から選択され；全ての R^{21} は、独立して、ピリジル、ピリミジル、ピラジル、ピリダジル、トリアジル、フリル、チオフェニル、チアゾリル、キノリニル、イソキノリニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、 NMe_2 、 NEt_2 、 NPr_2 、及び $N'Pr_2$ 基からなる群から選択される。]

によって表される化合物の群から選択される。

【0091】

別の具体例においては、重合は、MeLi、BuLi、PhLi、MeMgBr、Me

10

20

30

40

50

Mg 、アリル - MgBr 、 NaH 、 LiAlH_4 、 $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ 、 Ph_2MeSiLi 、 Ph_2MeSiNa 、 Ph_2MeSiK 、 Ph_3SiLi 、 Ph_3SiNa 、 Ph_3SiK 、 Bu_4NF 、 HCl 、 HBr 、 HI 、 HBF_4 、 HPF_6 、 HSbF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、及び $\text{CF}_3(\text{CO})\text{H}$ によって触媒される。

【0092】

別の具体例においては、重合は、15 - クラウン - 5、18 - クラウン - 6、ジベンゾ - 18 - クラウン - 6、シクロヘキシル - 18 - クラウン - 6、ジメトキシエタン、ヘキサメチルホスホルアミド、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、クリプタンド - 221、またはクリプタンド - 222によって促進される。

【0093】

別の具体例においては、重合を、トルエン、ジメトキシエタン、またはテトラヒドロフラン溶媒中で実行する。

別の具体例においては、水素化物の源は、 LiH 、 NaH 、 KH 、 LiAlH_4 、 NaBH_4 、または $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ である。

【0094】

別の具体例においては、水素化物の源との反応を、ジエチルエーテル溶媒またはジエチルエーテルとシクロヘキサンとの混合物中で実行する。

別の具体例においては、ハロゲン化を、 AlCl_3 、 AlBr_3 、または AlI_3 と組み合わせた HCl 、 HBr 、または HI によって駆動する。

【0095】

別の具体例においては、ハロゲン化を、シクロヘキサン溶媒中で実行する。

幾つかの具体例においては、重合を、 $-80 \sim +180$ 、さらなる具体例においては、 $-50 \sim +80$ 、他の具体例においては、 $-30 \sim +30$ の温度で実行する。

【0096】

別の具体例においては、水素化物の源との反応を、 $-60 \sim +100$ 、他の具体例においては、 $-40 \sim +50$ 、さらなる具体例においては、 $-20 \sim +20$ の温度で実行する。

【0097】

幾つかの具体例においては、ハロゲン化を、 $-60 \sim +100$ 、さらなる具体例においては、 $-30 \sim +50$ 、及び他の具体例においては、 $-10 \sim +30$ の温度で実行する。

【0098】

式Vの単環式化合物の開環重合は、本明細書において参考のために引用するHiyama et al.に付与された日本特許公開第H05-230219号(1993)、($E = \text{Si}$ 及び R^{20} または $R^{21} = \text{H}$ 、アルキル、アリール、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、シリル、またはハロゲン)及び本明細書において参考のために引用するShimoda et al.に付与されたJP 5-163355(1993)、($E = \text{Ge}$ 及び R^{20} または $R^{21} = \text{H}$ 、アルキル、アリール)において説明されている。式Vの $\text{Si}_5\text{Me}_9\text{Ph}$ 、 Si_4Cl_8 、 $\text{Si}_4(\text{OMe})_8$ 、及び $\text{Si}_4\text{Me}_4\text{Ph}_4$ 単環式モノマーの重合の詳細な例は、Suzuki et al.に付与されたJP 5-170913(1993)、Suzuki et al., "Synthesis of Sequence-Ordered Polysilane by Anionic Ring-Opening Polymerization of Phenylnonamethylcyclopentasilane," *Macromolecules*, 27: 2360-2363 (1994)、"Anionic ring-opening polymerization of cyclopolysilanes," *Polymer Preprints*, 31(1): 46-47 (1990)、Matyjaszewski et al., "Anionic ring-opening polymerization of cyclotetrasilane," *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, 42/43, 269-280 (1991)、Koe et al., "Heteroatom Polysilylenes," *Silicon Chemistry*, 1: 77-87 (2002)において開示されており、これらの全てを、本明細書において参考のために引用する。式Vの多環式モノマーの重合の先の例は、 R^{19} は水素、 NBu_2 、アルキル、またはアリールであるモノマーを含み、Sakurai et al.に付与されたJP 3-091537(1991)、Sakurai et al., "Stereoselective Anionic Polymerization

10

20

30

40

50

n of Amino-Substituted Masked Disilenes," Organometallics, 24: 4119-4121 (2005)、Sakuraiに付与されたJP 1-230638 (1989)、Sakuraiに付与されたJP 2-235934 (1990)、及びTakeda et al.に付与されたJP 63-234033 (1988)において開示されており、これらの全てを、本明細書において参考のために引用する。本開示は、ポリマー、このようなポリマーの製造方法及びポリマー特性における制限が理由となって以前に可能でなかったより広い範囲の用途において適切なポリマーを使用する能力の範囲を実質的に拡張する。

機能性膜及び物体の模範的な形成方法

他の具体例においては、方法は、ケイ素、ゲルマニウム、ケイ素 - ゲルマニウム合金、酸化ケイ素、酸化ゲルマニウム、混合ケイ素 - 酸化ゲルマニウム、窒化ケイ素、窒化ゲルマニウム、及び混合ケイ素 - 窒化ゲルマニウムを含む機能性材料で製造された導体、半導体、または誘電体の膜を製造することに関する。材料は、所望によりB、P、Sb、As、または従来半導体の製造において使用される他のドーピング添加剤をドーピングされる。(a) ポリペルヒドロシランまたはポリペルヒドロゲルマン液体組成物を基板の上に適用して、適用された膜を形成すること(所望により、同時のまたはそれに続くUV照射を用いて); (b) 適用された膜を、アモルファスの水素化された膜を形成するのに十分に加熱すること(任意で転換のための添加剤の存在下で実行する); (c) アモルファスの水素化された膜を、少なくとも部分的に結晶化する及び/または生成物の水素含量を低減するのに十分に加熱及び/または照射することによってアニーリングすること; によって、膜を制御された雰囲気中で製造できる。“膜”という用語は、様々な形状の膜を指し、多数のこのような膜を、複雑な物体を形成する予め定められた寸法の様々なパターン及び形態で単一の基板表面に堆積してよい。制御された雰囲気は、N₂、He、Ar、Xe、Kr、またはこれらの混合物からなる群から選択されるガスを含む。転換のための添加剤は、例えば、Si及びGeを製造するためのH₂; 酸化物を製造するための空気、O₂、またはO₃; 及び窒化物を製造するためのNH₃またはN₂H₆を含むことができる。液体組成物は、ペルヒドロシランポリマー、ペルヒドロゲルマンポリマー、これらのコポリマー、またはこうしたポリマーの混合物、または溶媒中のこうしたポリマーの溶液を含む。液体組成物はさらに所望により、表面張力調節材料及び/または元素の周期表の13族元素または15族元素を含むドーピング材料を含む。

【0099】

液体組成物のための溶媒は、ポリペルヒドロシランともポリペルヒドロゲルマンとも有効に反応せず、適用された膜から汚染を残すこと無しに容易に蒸発するものとすることができる。溶媒は、例えば、脂肪族及び芳香族炭化水素、ハロゲン化した炭化水素、エーテル、ポリエーテル、並びにこれらの混合物から選択される。溶媒の具体的な例は、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-デカン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シス-デカヒドロナフタレン、トランス-デカヒドロナフタレン、ジシクロペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジュレン、インデン、テトラヒドロナフタレン(tetrahydronaphthalene)、デカヒドロナフタレン(decahydronaphthalene)、シクロヘキシルベンゼン、スクアレン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、p-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、塩化メチレン、及びクロロホルムを含む。幾つかの具体例においては、溶媒は、C₆~C₁₆線状アルカン、シクロアルカン、ポリシクロアルカン、及びポリシクロ芳香族炭化水素から選択される。他の具体例においては、溶媒は、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シス-デカヒドロナフタレン、トランス-デカヒドロナフタレン、テトラヒドロナフタレン、及びこれらの混合物から選択される。

【0100】

幾つかの具体例においては、液体組成物は、任意の界面活性剤(表面張力調整剤)、例

10

20

30

40

50

えばフッ素タイプまたは非イオン性タイプをさらに含む。界面活性剤は、液体組成物による基板のぬれ性及び適用された膜の均一性を改良する。界面活性剤を、必要な機能を損なわない範囲内で微量で加えることができる。所望の表面張力を実現するための界面活性剤の量は、組成物の総重量の100重量部を基準として、一般に10重量部以下、特に好ましくは0.01~5重量部である。幾つかの具体例においては、液体組成物の表面張力は、20~70 dyn/cmの範囲内にある。20 dyn/cm未満の表面張力は、インクジェットプリンタのノズル表面に対する液体組成物のぬれ性を増大させ、小滴放出の方向精度に悪影響を及ぼす。70 dyn/cmを超える表面張力は、ノズル先端での液体の不安定なメニスカス形状を生じ、放出の体積及びタイミングの不満足な制御をもたらす。

【0101】

フッ素化界面活性剤の例は、シンアキタカセイ K.K. (Shin Akita Kasei K.K.) によって製造される E F F T O P E F 3 0 1、E F F T O P E F 3 0 3、及び E F F T O P E F 3 5 2；ダイニッポンインキアンドケミカルズ (Dainippon Ink and Chemicals) によって製造されるメガファック F 1 7 1 (MEGAFACK FI71) 及びメガファック F 1 7 3；アサヒガラス Co., Ltd. (Asahi Glass Co., Ltd.) によって製造されるアサヒガード A G 7 1 0 (Asahi GUARD AG710)；スミトモ 3 M リミテッド (Sumitomo 3M Limited) によって製造されるフルオラッド F C - 1 7 0 C (FLUORAD FC-170C)、フルオラッド F C 4 3 0、及びフルオラッド F C 4 3 1；アサヒガラス Co., Ltd. によって製造されるサーフロン S - 3 8 2 (SURFLON S-382)、サーフロン S C 1 0 1、サーフロン S C 1 0 2、サーフロン S C 1 0 3、サーフロン S C 1 0 4、サーフロン S C 1 0 5、及びサーフロン S C 1 0 6；B.M.-ヒュミー (B.M.-Chemie) によって製造される B M - 1 0 0 0 及び B M - 1 1 0 0；並びにシュヴェグマン (Schwegmann) によって製造されるシュゼゴ-フルーオア (SCHSEGO-FLUOR) を含む。

【0102】

非イオン性界面活性剤は、フルオロアルキル基またはヒドロカルビル基が末端にあるポリエーテルを含む。好ましいフルオロアルキル末端非イオン性界面活性剤は、 $C_9F_{19}CONHC_{12}H_{25}$ 、 $C_8F_{17}SO_2NH-(C_2H_4O)_6H$ 、 $C_9F_{17}O-$ (プルロニック L - 3 5 (PLURONIC L-35)) - C_9F_{17} 、 $C_9F_{17}O-$ (プルロニック P - 8 4) - C_9F_{17} 、及び $C_9F_{17}O-$ (テトロニック - 7 0 4 (TETRONIC-704)) - C_9F_{17} を含み、ここで、プルロニック L - 3 5 は、アサヒデンカコウギョウ K.K. (Asahi Denka Kogyo K.K.) によって製造される平均分子量 1,900 を有するポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマーであり、プルロニック P - 8 4 は、アサヒデンカコウギョウ K.K. によって製造される平均分子量 4,200 を有するポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマーであり、テトロニック - 7 0 4 は、アサヒデンカコウギョウ K.K. によって製造される平均分子量 5,000 を有する N,N,N',N'-テトラキス (ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン) ブロックコポリマーである。ヒドロカルビル末端非イオン性界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エーテル、及びオキシエチレン-オキシプロピレンブロックコポリマーを含む。好ましいヒドロカルビル末端非イオン性界面活性剤は、カオコーポレーション (Kao Corporation) によって製造されるエマルジェン 1 0 5 (EMULGEN 105)、エマルジェン 4 3 0、エマルジェン 8 1 0、エマルジェン 9 2 0、レオドール S P - 4 0 S (RHEODOL SP-40S)、レオドール T W - L 1 2 0、エマノール 3 1 9 9 (EMANOL 3199)、エマノール 4 1 1 0、エクセル P - 4 0 S (EXCEL P-40S)、ブリッジ 3 0 (BRIDGE 30)、ブリッジ 5 2、ブリッジ 7 2、ブリッジ 9 2、アルラセル 2 0 (ARLACEL 20)、エマゾール 3 2 0 (EMASOL 320)、ツイン 2 0 (TWIN 20)、ツイン 6 0、マージ 4 5 (MERGE 45)、サンヨーケミカルインダストリーズ、Ltd. (Sanyo Chemical Industries, Ltd.) によって製造されるノニボル 5 5 (Nonibol 55)、サンヨーケミカルインダストリーズ、Ltd. によって製造されるケミスタット 2 5 0 0 (CHEM

10

20

30

40

50

ISTAT 500)、サンノブコリミデッド(San Nopco Limited)によって製造されるSN-E X9228、及びトーホーケミカルインダストリーCo., Ltd.(Toho Chemical Industry Co., Ltd.)によって製造されるノナル530(NONAL 530)を含む。

【0103】

液体組成物を、酸化物質の例えば O_2 または CO_2 を実質的に含まない雰囲気中で取り扱い、基板の上に適用することができる。特に、雰囲気は、任意で H_2 の存在下で N_2 、 He 、 Ar 、 Xe 、 Kr 、またはこれらの混合物とすることができる。幾つかの具体例においては、雰囲気は、任意で H_2 の存在下で N_2 または Ar である。

【0104】

液体組成物を、厚さ0.005~10マイクロメートルに基板に適用することができ、幾つかの具体例においては、0.01~5マイクロメートル、及びさらなる具体例においては、0.02~1マイクロメートルである。5マイクロメートルよりも厚い膜層はしばしば、乾燥によって割れやすい。膜の全厚さを、膜形成プロセスを数回繰り返すことによって増大させてよい。組成物が溶媒を含む場合、厚さは、溶媒の除去の後に得られる値であることは理解できるはずである。膜の堆積を、適切な手段の例えばスプレーコーティング、ロールコーティング、カーテンコーティング、スピンコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、スリットコーティング、押し出しコーティング、メニスカスコーティング、ドロップキャストリング、スクリーン印刷、オフセット印刷、インクジェット印刷、グラビア印刷、またはフレキソ印刷によって実行する。

【0105】

1態様においては、基板の上に堆積する最中にまたはその後間もなく、液体組成物に少なくとも1回照射する。照射の源は、例えば、低圧または高圧水銀灯、重水素ランプ、稀ガスの例えばアルゴン、クリプトン、またはキセノンの放電灯、YAGレーザー、 CO_2 レーザー、またはエキシマレーザーの例えば F_2 レーザー、 Cl_2 レーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、キセノンレーザー、XeFレーザー、XeClレーザー、XeBrレーザー、KrFレーザー、KrClレーザー、ArFレーザー、またはArClレーザーを含むことができる。適切な光出力は10~5,000Wである。一般に、出力100~1,000Wは十分である。照射がある程度ポリマーによって吸収される限りは、照射の波長は特に制限されるわけではないが、120~500nmが一般に適切である。本願発明者は、照射の役割に関する推測によって束縛されることを望むわけではないが、本願発明者は、照射は、ポリマーのE-H結合の切断、新たなE-E結合の形成、及びポリマーの実質的な凝固によって、ポリマーの分子を基板に及び/または互いに固定すると考える。ある程度、照射は、液体ポリマーの数珠玉化(beading up)及び適用された物体の収縮を防ぎ、適用された物体の意図された形状を維持し、それに続いて形成される物体の均一性及び基板への物体の密着性を改良する。

【0106】

照射工程をまた、任意で H_2 の存在下で N_2 、 He 、 Ar 、 Xe 、 Kr 、またはこれらの混合物の雰囲気中で実行することができる。幾つかの具体例においては、雰囲気は、任意で H_2 の存在下で N_2 または Ar である。

【0107】

表面に膜が形成される基板は、特に制限されるわけではない。基板は、平坦な表面またはレベル差を有する一様でない表面を有してよく、特定の表面に限定されるものではない。コーティング済み膜の熱及び化学的処理を、加熱または空気、 H_2 、 O_2 、 O_3 、 NH_3 、若しくは N_2H_6 にさらすことによって実行する場合、基板の材料を一般に処理条件に耐えるように選択する。基板を、例えば、ガラス、金属、プラスチック、またはセラミックから製造できる。導電性基板は、その表面に任意の誘電体層の例えば対応する酸化物の層を有してよい。一般に適切なガラスの例は、例えば、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダガラス、鉛ガラス、及びランタンに基づくガラスを含む。一般に適切な金属の例は、例えば、金、銀、銅、ニッケル、ケイ素、鉄、チタン、アルミニウム、タングステン、及びステンレス鋼を含む。一般に適切なプラスチックの例は、例えば、ポリイミド、ポ

10

20

30

40

50

リエーテルスルホン、ノルボルネンに基づく開環ポリマー、及びこれらの水素化物を含む。一般に適切なセラミックの例は、例えば、透明電極の例えばITOを含む。基板の形状は特に制限されるわけではなく；好ましくは、別の基板表面のブロック状、プレート状、円板状、箔状、または膜状コーティングである。

【0108】

加熱は、堆積工程に続き、アモルファスの水素化された膜を与え、一般に以下の2つの工程を含む(a)ソフトキュアリング及び(b)ハードキュアリング。ソフトキュアリングは、熱分解による溶媒分解及びポリペルヒドロシランまたはポリペルヒドロゲルマンとの反応を無視できる温度形式で溶媒を除去する目的に役立つ。ソフトキュアリング工程はまた、ハードキュアリングのための用具(オープン、炉等)を大部分は炭素汚染の無い状態に保つためにハードキュアリングの前に溶媒の大部分を除去する目的に役立つ。ハードキュアリング工程は、ポリペルヒドロシランまたはポリペルヒドロゲルマンポリマーをアモルファスの水素化された膜に転換する目的に役立つ。キュアリング条件を、特定の制限無しで、溶媒の沸点及び蒸気圧並びにポリマー及びアモルファス膜の熱挙動によって適切に決定してよい。ソフトキュアリングを、一般に200、さらなる具体例においては、150、他の具体例においては、120の温度または、揮発性成分(例えば、溶媒、揮発性シラン化合物等)の大部分を除去する及び/または適用された膜をさらに凝固するのに十分なこうした明白な範囲内の任意の温度範囲で実行する。ソフトキュアリングのための暴露時間は、0.01~30分、またはさらなる具体例においては、0.1~10分、またはこうした範囲内の任意の下位範囲とすることができる。ハードキュアリングを、700、幾つかの具体例においては、600、さらなる具体例においては、450の温度または水素化されたアモルファスの膜を形成するのに十分なこうした範囲内の任意の温度範囲で実行できる。ハードキュアリングのための暴露時間は、1~600分、またはさらなる具体例においては、10~120分とすることができる。一般に、温度が300よりも低い場合、ポリマーの熱分解は完了まで進まず、実質的な量の水素が膜中に残る。約550以下の温度で、水素損失はより完全であり、アモルファスの水素化された膜は、重量で0.5%の水素を有して形成される。

【0109】

加熱工程を2つの工程手順(ソフト及びハードキュア)に分けることは、しかしながら、必須ではない。700の一定温度または20から700へと徐々に上昇する温度での単一工程処理も、適切な水素化されたアモルファスの膜を与える。

【0110】

ケイ素またはゲルマニウム膜を形成するために、ソフトキュアリング及びハードキュアリングを、任意でH₂の存在下でN₂、He、Ar、Xe、Kr、またはこれらの混合物の雰囲気中で実行する。幾つかの具体例においては、雰囲気は、任意でH₂の存在下でN₂またはArである。1態様においては、形成されたケイ素またはゲルマニウム膜に、後に、例えば、従来のイオン注入または他のドーピング技術の例えばイオンシャワーリング若しくは従来のスピンドーパント(及び所望により、それに続くアニーリング)の使用によってドーピングする。別の態様においては、予め定められた範囲内の値の、電氣的に活性な膜における予め定められたドーピングレベルまたは濃度及び/または電氣的特性を提供するのに十分な量で、少なくとも1つの任意のドーピング添加剤を含む液体組成物を利用することによって、ドーピングしたケイ素またはゲルマニウム膜を形成する。ドーピング添加剤は、元素の周期表の13族または15族元素を含む材料を含む。ドーピング添加剤が13族元素(例えば、B)を含む場合、形成された半導体はp型半導体になる。ドーピング添加剤が15族元素(例えば、As、P、またはSb)を含む場合、形成された半導体はn型半導体になる。適切なドーピング添加剤は、式D_xR²⁶_yの化合物を含む[式中、DはSb、As、P、またはBであり；xは1~20であり；yは、Dの場合のxに関する利用可能な結合部位の数に対応する整数であるか、またはyは0~26であり；R²⁶の場合のyの各々は独立して、H、ヒドロカルビル、またはER²⁷₃であり、ここで、EはSiまたはGeであり、R²⁷は、水素、ヒドロカルビル、またはE_zH_{2z}+

₁であり、ここで、*z*は1～6である。]。他の具体例においては、ドーピング添加剤は、 $H_2D(^tBu)$ 、 $HD(^tBu)_2$ 、 $D(^tBu)_3$ 、 $D(SiH_3)_3$ 、 $D(Si_2H_7)_3$ 、 $HD(Si_2H_7)_2$ 、 $D(Si_3H_{10})_3$ 、 $HD(Si_3H_{10})_2$ 、 $H_2D(Si_3H_{10})$ 、 $D(Si_4H_{13})_3$ 、 $HD(Si_4H_{13})_2$ 、 $H_2D(Si_4H_{13})$ 、 $B_{10}H_{14}$ 水素化物、元素状ホウ素、元素状リン、元素状ヒ素、または元素状アンチモンである。液体組成物中のドーピング添加剤の含量は、組成物の総重量の100重量部を基準として、50重量部以下、好ましくは0.00001～20重量部、特に好ましくは0.001～10重量部である。

【0111】

酸化ケイ素または酸化ゲルマニウム膜を形成するために、ソフトキュアリング及びハードキュアリングを、空気、 O_2 、及び/または O_3 の存在下で、 N_2 、He、Ar、Xe、Kr、またはこれらの混合物の雰囲気中で実行する。幾つかの具体例においては、ソフトキュアリングを、0.01～5%の O_2 の存在下でArの雰囲気中で、及びハードキュアリングを、空気中でまたは5～50%の O_2 の存在下でArの雰囲気中で実行する。

10

【0112】

窒化ケイ素または窒化ゲルマニウム膜を形成するために、ソフトキュアリング及びハードキュアリングを、 NH_3 または N_2H_6 の存在下で、 N_2 、He、Ar、Xe、Kr、またはこれらの混合物の雰囲気中で実行する。幾つかの具体例においては、ソフトキュアリング及びハードを、0.01～100%の NH_3 の存在下で N_2 の雰囲気中で、さらなる具体例においては、5～50%の NH_3 の存在下で実行する。

20

【0113】

最も工業的に貴重な電氣的活性及び/または特性を得るために、アモルファスの水素化された膜を、炉において及び/または水素化されたアモルファス材料を部分的にまたは実質的にアニールし、結晶化するのに、及び生成物の水素含量を低減するのに十分な線量のレーザー照射を用いて照射して、さらに加熱することができる。加熱によるアニーリング及び結晶化を、600～1,200、さらなる具体例においては、700～1100、及び追加の具体例においては800～1000で行うことができる。アニーリング及び結晶化のためのレーザー照射の使用は、幾つかの具体例において望ましいことがある。照射源及び波長は、上記に説明したのと同じとしてよい。アニーリング及び結晶化のための雰囲気は、例えば、 N_2 、He、Ar、Xe、Kr、またはこれらの混合物を含むことができる。多くの場合、このような結晶化は、また、ドーパントが存在する場合には、加えたドーパントの少なくとも幾らかを活性化することができる。

30

【0114】

本明細書において説明するように形成された膜は、不純物の例えば炭素及び水素を、本発明の目的を損なわない量で含んでよい。

本明細書において説明する方法は一般に、基板の面積または形状にかかわらず膜を形成できる。膜を、実質的に純粋な材料または予め定められた量のB、P、As、若しくはSbをドーブした材料で製造してよい。幾つかの具体例においては、材料は、ケイ素、ゲルマニウム、ケイ素-ゲルマニウム合金、酸化ケイ素、酸化ゲルマニウム、混合ケイ素-酸化ゲルマニウム、窒化ケイ素、窒化ゲルマニウム、及び混合ケイ素-窒化ゲルマニウムを含む。本明細書において説明する方法は一般に、真空装置のような高価な装置を必要とせず、それによって製造コストを低減する。

40

利点

上記の説明から、特定の具体例の多数の利点が明らかになる。

(a) ポリペルヒドロシラン及びポリペルヒドロゲルマンの構造への架橋元素の導入は、多くの物理的性質(例えば溶解度、粘度、揮発度、表面張力等)のためのより広い範囲にわたる選択及びこのような性質を堆積の予め定められた仕様に適合させることを可能にする。

(b) 架橋可能なモノマーと共に脱ハロゲン化的カップリングまたはデヒドロカップリングを使用することは、ポリマーの構造(例えば、鎖の長さ、架橋度、鎖の数/分子、及び

50

鎖中のケイ素原子対ゲルマニウム原子の比率)の改良された制御を提供し、従って、生成物の物理的性質を適応させることを可能にする。

(c) 式Vによって表されるモノマーの使用は、従来技術の方法によって入手可能なものよりも実質的に高い分子量の線状ポリペルヒドロシラン及びポリペルヒドロゲルマンを得ることを可能にしよう。従って、HMWポリマーを、架橋の必要性無しに合成することができる。

(d) ハロゲン化反応及び/または水素化物の源との反応の使用によって、ポリマーの主鎖に対する任意の実質的な変化無しに、架橋済み及び線状ポリマーのSi及び/またはGe原子表面の置換基を修正できる。従って、1つのタイプの置換基を有するモノマーの場合に許容できる結果で重合工程において主鎖の構造を確立するが、最終生成物は、水素化物置換基及び実質的に同じ主鎖を与えられることができる(たとえこのタイプの主鎖が、水素化物置換モノマーの直接重合において形成されない可能性があっても及び/またはたとえ適切な水素化物置換モノマーが提供されない可能性があっても)。

(e) 堆積した液体材料の転換は、様々な固体材料、例えば元素状ケイ素またはゲルマニウム、及びケイ素または酸化ゲルマニウムまたは窒化物を提供し、これらは、電子装置及び感光性部材の製造の際に半導体、導体、または誘電体材料として使用できる。

【0115】

以下の非限定例は、本明細書において説明する方法及び組成物の例示である。様々な変更を、本発明の範囲から逸脱することなく本明細書において特定の具体例において行う可能性があることに注意されたい。こうした理由で、本出願の実施例は例示であり、いかなる意味でも限定的ではないと解釈するべきであることが意図されている。本明細書において引用する参考文献の全てを、本明細書における特定の開示と矛盾しない範囲で、提出された特定の問題のために参考のために引用し、並びに全体を参考のために引用する。

【実施例】

【0116】

予言的な実施例
一般的な手順

全ての作業を、二重マニホールドシュレンクライン上のグリースの無いシュレンクタイプガラス器具中でまたはアルゴン充填グローブボックス中で実行できる。ガラス器具を、使用する前に、160でオープン中で乾燥できる。溶媒を、標準的な技術によって精製し、乾燥することができる。炭化水素溶媒及びエーテルを、活性化アルミナのカラムを通し、続いて無水アルゴンの雰囲気中(または、高温沸騰溶媒の場合、真空中)、ナトリウム金属上で蒸留できる。大部分の用途の場合、アルコールを分別蒸留によって精製する。厳密に無水の用途の場合、アルコールを、硫酸ナトリウム上で乾燥し、無水アルゴンの雰囲気中、ナトリウム金属上で蒸留できる。ジグリムを、ナトリウム上で乾燥でき、さらに精製すること無く使用できる。LiAlH₄を、Et₂Oとヘキサンとの混合物からの再結晶化によって精製できる。超音波実験を、1/4インチのタプトホーン及び1/4インチの半波エキステンダーチップを有するヒートシステムズモデルW-380(Heat Systems model W-380)可変出力プローブ音波処理装置を使用して実行できる。Oリング雄型ジョイントを有するガラス管(25mmO.D.)を使用して、不活性雰囲気音波処理に対処するサスリックカラー43(Suslick collar-43)に反応フラスコを接続することができる。

【0117】

説明するケイ素及びゲルマニウム化合物の大部分は、光に鋭敏であることに注意されたい。可能な時にはいつでも、作業を低光条件で実行する。フラスコ及び貯蔵容器をアンバーガラスで製造でき、アルミニウム箔によって光から保護することができる。

実施例1

65でのPb₂SiBr₂及びBr₂PhSi-SiPh₂-SiPhBr₂からのポリフェニルシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、215mmolのNa金属及び100mLのトルエンを装填する。混合物を加熱して還流させ、攪拌

して、トルエン中のNaの微細な懸濁液を生成する。懸濁液を室温に冷却し、添加漏斗に移す。1Lのシュレンクフラスコに、95mmolの Ph_2SiBr_2 、5mmolの $\text{Br}_2\text{PhSi-SiPh}_2$ - SiPhBr_2 、10mLのジグリム、及び100mLのトルエンを装填する($\text{Br}_2\text{PhSi-SiPh}_2$ - SiPhBr_2 を、本明細書において参考のために引用するHassler et al., "Synthese einiger Phenylbrom- und Phenylod-disilane und -trisilane," J. Organomet. Chem., 385: 201-206 (1990)によって説明するように合成する)。混合物の温度を65℃にし、トルエン中のNaの懸濁液を10分間にわたって徐々に加える。モノマーを加えた後、混合物を65℃で4~5時間攪拌し、室温に冷却し、一晚攪拌する。イソプロパノールを加え(30mL)、混合物を1時間攪拌して、未反応のナトリウムをクエンチする。ポリマーを、500mLのイソプロパノールを用いて沈殿させる。固体をろ過して取り除き、真空中で乾燥し、500mLの温かい(40℃)トルエン中に抽出する。トルエン溶液を、水を用いて洗浄し、セライトを通してろ過する。溶媒を真空中で除去し、生成物を真空中で80℃で乾燥する。

10

実施例 2

超音波活性化を使用した、 Ph_2SiBr_2 及び $\text{Br}_2\text{PhSi-SiPh}_2$ - SiPhBr_2 からのポリフェニルシランの合成。グローブボックス中で、音波処理装置プローブを備えた1Lのシュレンクフラスコに、215mmolのNa金属及び100mLのトルエンを装填する。混合物を、最大出力で、冷却無しで音波処理する。約10分後に、微細な分散系が生成する。懸濁液を室温に冷却し、添加漏斗に移す。音波処理装置プローブを備えた1Lのシュレンクフラスコに、95mmolの Ph_2SiBr_2 、5mmolの $\text{Br}_2\text{PhSi-SiPh}_2$ - SiPhBr_2 、10mLのジグリム、及び100mLのトルエンを装填する($\text{Br}_2\text{PhSi-SiPh}_2$ - SiPhBr_2 を、本明細書において参考のために引用するHassler et al., "Synthese einiger Phenylbrom- und Phenylod-disilane und -trisilane," J. Organomet. Chem., 385: 201-206 (1990)によって説明するように合成する)。フラスコを氷浴中で冷却し、最大出力の60%で音波処理する(反応温度約25℃をもたらす)。トルエン中のNaの懸濁液を10分間にわたって徐々に加える。添加が完了した後に、混合物をさらに45分間音波処理し、1時間攪拌することによって30mLのイソプロパノールを用いてクエンチする。ポリマーを、500mLのイソプロパノールを用いて沈殿させる。固体をろ過して取り除き、真空中で乾燥し、500mLの温かい(40℃)トルエン中に抽出する。トルエン溶液を、水を用いて洗浄し、セライトを通してろ過する。溶媒を真空中で除去し、生成物を真空中で80℃で乾燥する。

20

30

実施例 3

電解還元を使用した、 Ph_2SiBr_2 及び $\text{Br}_2\text{PhSi-SiPh}_2$ - SiPhBr_2 からのポリフェニルシランの合成。グローブボックス中で、Mg棒アノード及びカソード並びに音波処理装置プローブを有する1Lの分割されない電気化学的電池に、20mmolの NH_4ClO_4 、95mmolの Ph_2SiBr_2 、5mmolの $\text{Br}_2\text{PhSi-SiPh}_2$ - SiPhBr_2 、及び100mLのジメトキシエタンを装填する($\text{Br}_2\text{PhSi-SiPh}_2$ - SiPhBr_2 を、本明細書において参考のために引用するHassler et al., "Synthese einiger Phenylbrom- und Phenylod-disilane und -trisilane," J. Organomet. Chem., 385: 201-206 (1990)によって説明するように合成する)。電解還元を、3時間

40

実施例 4

15-クラウン-5、18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6、シクロヘキシル-18-クラウン-6、ジメトキシエタン、ヘキサメチルホスホルアミド、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、クリプタンド-221、またはクリプタンド-222を

50

ジグリムの代わりに利用した、 Ph_2SiBr_2 及び $\text{Br}_2\text{PhSi-SiPh}_2\text{-SiPhBr}_2$ からのポリフェニルシランの合成。65 での反応または超音波活性化を使用することによるポリフェニルシランの合成の場合に説明するのと同じ手順を適用する。15-クラウン-5、18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6、シクロヘキシル-18-クラウン-6、ジメトキシエタン、ヘキサメチルホスホルアミド、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、クリプタンド-221、またはクリプタンド-222をジグリムの代わりに使用する。

実施例 5

電解還元を使用することによる Ph_2SiBr_2 及び $\text{Br}_2\text{PhSi-SiPh}_2\text{-SiPhBr}_2$ からのポリフェニルシランの合成。Mg 電極を用いるポリフェニルシランの合成の場合に説明するのと同じ手順を、Ca、Sr、またはAl電極と共に使用する。

10

実施例 6

65 での、または超音波活性化を使用した、または電解還元を使用した、 Ph_2SiBr_2 及び $\text{Ph}_2\text{BrSi-SiBr(p-Tol)-SiBrPh}_2$ からのポリアリーールシランの合成。 Ph_2SiBr_2 及び $\text{Br}_2\text{PhSi-SiPh}_2\text{-SiPhBr}_2$ からのポリフェニルシランの合成の場合に説明するのと同じ手順を、 Ph_2SiBr_2 及び $\text{Ph}_2\text{BrSi-SiBr(p-Tol)-SiBrPh}_2$ と共に使用する。トリシランモノマーを、本明細書において参考のために引用するHassler et al., "Synthese und Eigenschaften chlorierter und bromierter Aryltrisilane und Aryltetrasilane," J. Organomet. Chem., 538 (1-2): 135-144 (1997)によって説明するように合成する。

20

実施例 7

65 での、または超音波活性化を使用した、または電解還元を使用した、 Ph_2SiI_2 及び $\text{I}_2\text{PhSi-SiPh}_2\text{-SiPhI}_2$ からのポリフェニルシランの合成。 Ph_2SiBr_2 及び $\text{Br}_2\text{PhSi-SiPh}_2\text{-SiPhBr}_2$ からのポリフェニルシランの合成の場合に説明するのと同じ手順を、 Ph_2SiBr_2 及び $\text{Br}_2\text{PhSi-SiPh}_2\text{-SiPhBr}_2$ の代わりに Ph_2SiI_2 及び $\text{I}_2\text{PhSi-SiPh}_2\text{-SiPhI}_2$ と共に使用する。トリシランモノマーを、本明細書において参考のために引用するHassler et al., "Synthese einiger Phenylbrom- und Phenyljod-disilane und -trisilane," J. Organomet. Chem., 385: 201-206 (1990)によって説明するように合成する。

30

実施例 8

65 での、または超音波活性化を使用した、または電解還元を使用した、 Ph_2SiCl_2 と $\text{PhCl}_2\text{Si-SiClPh-SiPh}_3$ 、 $\text{PhCl}_2\text{Si-SiClPh-SiClPh}_2$ 、 $\text{PhCl}_2\text{Si-SiPh}_2\text{-SiClPh}_2$ 、 $\text{Ph}_2\text{ClSi-SiCl(p-Tol)SiClPh}_2$ 、または $\text{PhCl}_2\text{Si-SiPh}_2\text{-SiClPh}_2$ との混合物からのポリアリーールシランの合成。 Ph_2SiBr_2 及び $\text{Br}_2\text{PhSi-SiPh}_2\text{-SiPhBr}_2$ からのポリフェニルシランの合成の場合に説明するのと同じ手順を、 Ph_2SiBr_2 及び $\text{Br}_2\text{PhSi-SiPh}_2\text{-SiPhBr}_2$ の代わりに Ph_2SiCl_2 と $\text{PhCl}_2\text{Si-SiClPh-SiPh}_3$ 、 $\text{PhCl}_2\text{Si-SiClPh-SiClPh}_2$ 、 $\text{PhCl}_2\text{Si-SiPh}_2\text{-SiClPh}_2$ 、 $\text{Ph}_2\text{ClSi-SiCl(p-Tol)SiClPh}_2$ 、または $\text{PhCl}_2\text{Si-SiPh}_2\text{-SiClPh}_2$ との混合物と共に使用する。トリシランモノマーを、本明細書において参考のために引用するHassler et al., "Synthese und Eigenschaften chlorierter und bromierter Aryltrisilane und Aryltetrasilane," J. Organomet. Chem., 538 (1-2): 135-144 (1997)によって説明するように合成する。

40

実施例 9

65 での、または超音波活性化を使用した、または電解還元を使用した、 Ph_2SiF_2 と $(\text{FPh}_2\text{Si})_2\text{SiF(p-Tol)}$ 、 $(\text{p-TolF}_2\text{Si})_2\text{SiPh}_2$ 、 $\text{F}_2\text{PhSi-Ph}_2\text{Si-SiFPh}_2$ 、または $\text{FPh}_2\text{Si-(p-Tol)}_2\text{Si-SiPh}_2\text{F}$ との混合物からのポリアリーールシランの合成。 Ph_2SiBr_2 及び B

50

$r_2PhSi-SiPh_2-SiPhBr_2$ からのポリフェニルシランの合成の場合に説明するのと同じ手順を、 Ph_2SiBr_2 及び $Br_2PhSi-SiPh_2-SiPhBr_2$ の代わりに Ph_2SiF_2 と $(FPh_2Si)_2SiF(p-Tol)$ 、 $(p-TolF_2Si)_2SiPh_2$ 、 $F_2PhSi-Ph_2Si-SiFPh_2$ 、または $FPh_2Si-(p-Tol)_2Si-SiPh_2F$ との混合物と共に使用する。トリシランモノマーを、本明細書において参考のために引用するHassler et al., "Synthese und Eigenschaften partiell Si-fluorierter Aryltrisilane," J. Organomet. Chem., 526: 157-167 (1996)によって説明するように合成する。

実施例 10

65 での、または超音波活性化を使用した、または電解還元を使用した、 Ph_2GeCl_2 と $PhCl_2Si-SiClPh-SiPh_3$ 、 $PhCl_2Si-SiClPh-SiClPh_2$ 、 $PhCl_2Si-SiPh_2-SiClPh_2$ 、 $Ph_2ClSi-SiCl(p-Tol)SiClPh_2$ 、または $PhCl_2Si-SiPh_2-SiClPh_2$ との混合物からのポリアリーールシラン-ゲルマンの合成。 Ph_2SiBr_2 及び $Br_2PhSi-SiPh_2-SiPhBr_2$ からのポリフェニルシランの合成の場合に説明するのと同じ手順を、 Ph_2SiBr_2 及び $Br_2PhSi-SiPh_2-SiPhBr_2$ の代わりに Ph_2GeCl_2 と $PhCl_2Si-SiClPh-SiPh_3$ 、 $PhCl_2Si-SiClPh-SiClPh_2$ 、 $PhCl_2Si-SiPh_2-SiClPh_2$ 、 $Ph_2ClSi-SiCl(p-Tol)SiClPh_2$ 、または $PhCl_2Si-SiPh_2-SiClPh_2$ との混合物と共に使用する。トリシランモノマーを、本明細書において参考のために引用するHassler et al., "Synthese und Eigenschaften chlorierte r und bromierter Aryltrisilane und Aryltetrasilane," J. Organomet. Chem., 538 (1-2): 135-144 (1997)によって説明するように合成する。

実施例 11

$CpCp^*Zr(C_6H_5)_2$ によって触媒される $PhSiH_3$ からのポリフェニルシランの合成(ここで、 Cp^* は、 $C_5(CH_3)_5$ ペンタメチルシクロペンタジエニルである)。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、200mmolの $PhSiH_3$ 及び1mmolの $CpCp^*Zr(C_6H_5)_2$ を装填する。反応混合物を真空ラインに取り付け、攪拌し、約80℃に5分間加熱する。攪拌を、室温、アルゴン流れ下で7日間続ける。反応は、水素ガスの発生及び反応混合物の凝固を伴う。空気中で、生成物を、50mlのトルエン及び10mLのメタノール中に溶解させる。溶液を、30gのフロリシル(Florisil)(オールドリッチ(Aldrich)、100~200メッシュ)のカラムを通過させる。生成物を、追加の100mLのトルエンを用いてカラムから溶出する。溶媒を室温で真空中で除去し、ポリフェニルシランをさらに真空中で80℃で2時間乾燥する。

実施例 12

その場で合成した $CpCp^*ZrPh_2$ によって触媒される $PhSiH_3$ からのポリフェニルシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、1mmolの $CpCp^*ZrCl_2$ 及び50mLのテトラヒドロフランを装填する。テトラヒドロフラン中の2mmolの $PhMgBr$ の溶液を加え、混合物を30分間、室温で攪拌する。溶媒を真空中で除去する。フラスコに200mmolの $PhSiH_3$ を装填する。手順の残りは、 $CpCp^*Zr(C_6H_5)_2$ によって触媒される $PhSiH_3$ からのポリフェニルシランの合成の場合に説明する通りである。

実施例 13

$CpCp^*ZrH_2$ 、 $Cp_2Ti(CH_3)_2$ 、 $CpCp^*_2Hf(OCH_3)_2$ 、 $Cp_2Zr(N(CH_3)_2)_2$ 、 $CpCp^*_2Ti(OC_6H_5)_2$ 、または $Cp_2Zr(C_3H_7)_2$ によって触媒される $PhSiH_3$ からのポリフェニルシランの合成。 $CpCp^*Zr(C_6H_5)_2$ によって触媒される $PhSiH_3$ からのポリフェニルシランの合成の場合に説明するのと同じ手順を、 $CpCp^*ZrH_2$ 、 $Cp_2Ti(CH_3)_2$ 、 $CpCp^*_2Hf(OCH_3)_2$ 、 $Cp_2Zr(N(CH_3)_2)_2$ 、 $CpCp^*_2Ti(OC_6H_5)_2$ 、または $Cp_2Zr(C_3H_7)_2$ によって触媒される反応のために使用する

る。

実施例 14

$CpCp^*Zr(C_4H_9)_2$ 及び $B(C_6F_5)_2$ によって触媒される $PhSiH_3$ からのポリフェニルシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、1mmolの $CpCp^*ZrCl_2$ 、2mmolの C_4H_9Li ヘキサン、及び50mLのトルエンを装填する。混合物を30分間、室温で攪拌する。1mmolの $B(C_6F_5)_3$ を加え、溶媒を真空中で除去する。フラスコに200mmolの $PhSiH_3$ を装填する。手順の残りは、 $CpCp^*Zr(C_6H_5)_2$ によって触媒される $PhSiH_3$ からのポリフェニルシランの合成の場合に説明する通りである。

実施例 15

$CpCp^*ZrH_2$ 、 $Cp_2Ti(CH_3)_2$ 、 $CpCp^*_2Hf(OCH_3)_2$ 、 $Cp_2Zr(N(CH_3)_2)_2$ 、 $CpCp^*_2Ti(OC_6H_5)_2$ 、または $Cp_2Zr(C_3H_7)_2$ によって触媒される $PhSiH_3$ からのポリフェニルシランの合成。 $CpCp^*Zr(C_6H_5)_2$ によって触媒される $PhSiH_3$ からのポリフェニルシランの合成の場合に説明するのと同じ手順を、 $CpCp^*ZrH_2$ 、 $Cp_2Ti(CH_3)_2$ 、 $CpCp^*_2Hf(OCH_3)_2$ 、 $Cp_2Zr(N(CH_3)_2)_2$ 、 $CpCp^*_2Ti(OC_6H_5)_2$ 、または $Cp_2Zr(C_3H_7)_2$ によって触媒される反応のために使用する。

実施例 16

$CpCp^*Zr(C_6H_5)_2$ によって触媒されるポリアリールシラン及びポリアリールシラン-ゲルマンの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、200mmolの $PhSiH_3$ 、1mmolの $CpCp^*Zr(C_6H_5)_2$ 、及び4mmolの $SiH_3SiPhHSiH_3$ 、 PhH_2GeSiH_3 、 $SiH_3GePhHSiH_3$ 、 $H_3SiSiPhHSiPhHSiH_3$ 、または $(PhH_2Si)_2SiH_2$ を装填する。実験手順は、 $CpCp^*Zr(C_6H_5)_2$ によって触媒される $PhSiH_3$ からのポリフェニルシランの合成の場合に説明するのと同じである。 $SiH_3SiPhHSiH_3$ 、 PhH_2GeSiH_3 、及び $SiH_3GePhHSiH_3$ モノマーを、本明細書において参考のために引用するFeher et al., "Beitrage zur Chemie des Siliziums und Germaniums XIV. Uber die Umsetzung von Kaliumsilyl mit Phenylbromsilanen und Phenylbromgermanen Darstellung von Phenylsilylkalium," Tetrahedron Lett, 51 : 4443-4447 (1970) によって説明するように合成する。 $H_3SiSiPhHSiPhHSiH_3$ モノマーを、本明細書において参考のために引用するStuger, "Lineare Tetrasilane mit mittelstandigen Substituenten-Oligosilane mit optischer Aktivitat," J. Organomet Chem., 458(1-2) 1-7 (1993) によって説明するように合成する。 $(PhH_2Si)_2SiH_2$ モノマーを、本明細書において参考のために引用するHassler et al., "Verbesserte Synthesen von Phenyltrisilanen," J. Organomet. Chem., 479(1-2): 193-196 (1994) によって説明するように合成する。

実施例 17

$CpCp^*Zr(C_4H_9)_2$ によって触媒される $(NEt_2)SiH_3$ からのポリアミノシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、1mmolの $CpCp^*ZrCl_2$ 、2mmolの C_4H_9Li ヘキサン、及び50mLのトルエンを装填する。混合物を30分間室温で攪拌し、溶媒を真空中で除去する。フラスコに200mmolの $(NEt_2)SiH_3$ を装填する。反応混合物を真空ラインに取り付け、攪拌し、約60に5分間加熱する。攪拌を、室温、アルゴン流れ下で7日間続ける。反応は、水素ガスの発生及び反応混合物の凝固を伴う。グローブボックス中で、生成物を50mlの無水トルエン中に溶解させ、無水メタノール中の20mLの3% HCl を用いて処理する。溶液を、30gのフロリシル(オールドリッチ、100~200メッシュ)のカラムを通過させる。生成物を、追加の100mLの無水トルエンを用いてカラムから溶出する。溶媒を室温で真空中で除去し、ポリフェニルシランをさらに真空中で60で2時間乾燥する。

実施例 18

10

20

30

40

50

CpCp*Zr(C₄H₉)₂によって触媒される(EtO)SiH₃からのポリエトキシシランの合成。(NEt₂)SiH₃からのポリアミノシランの合成の場合に説明するのと同じ手順を、(EtO)SiH₃を用いた合成のために使用する。

実施例 19

(NEt₂)SiH₃及びSiH₃-Si(NEt₂)H-Si(NEt₂)H-SiH₃または(Me₃Si)₂NSiH-SiH₂-SiN(Me₃Si)₂からのポリアミノシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、1mmolのCpCp*ZrCl₂、2mmolのC₄H₉Liヘキサン、及び50mLのトルエンを装填する。混合物を30分間室温で攪拌し、溶媒を真空中で除去する。フラスコに、200mmolの(NEt₂)SiH₃及び4mmolのSiH₃-Si(NEt₂)H-Si(NEt₂)H-SiH₃または(Me₃Si)₂NSiH-SiH₂-SiN(Me₃Si)₂を装填する。実験手順の残りは、CpCp*Zr(C₄H₉)₂によって触媒される(NEt₂)SiH₃を用いた合成の場合に説明するのと同じである。SiH₃-Si(NEt₂)H-Si(NEt₂)H-SiH₃及び(Me₃Si)₂NSiH-SiH₂-SiN(Me₃Si)₂を、本明細書において参考のために引用するStuger et al, "Aminoderivate hydrierter Oligosilane: Darstellung, Charakterisierung und Eigenschaften," Monats h. Chem., 125(6/7): 615-622 (1994)によって説明するように合成する。

10

実施例 20

LiAlH₄との反応によるポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、200mLのジメトキシエタン及び200mmolの(NEt₂)SiH₃から合成したポリアミノシランを装填する。混合物を約-10℃に冷却する。ジエチルエーテル中の60mlの1MのLiAlH₄溶液を20分間にわたって徐々に加え、同時に、反応混合物の温度を約-10℃で維持する。反応混合物を徐々に室温にし、2時間室温で攪拌する。生成物を、200mLのシクロヘキサンを用いて抽出する。

20

ポリペルヒドロシランの精製。シクロヘキサン中の粗生成物溶液を、真空中で約20mlに濃縮し、10℃に冷却し、2分間、20mlの低温脱気済み脱イオン水を用いて処理する。有機相を分離し、再度、20mlの低温脱気済み脱イオン水を用いて処理する。有機相を分離し、0.2µm膜を通してろ過し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。

30

【0118】

他に、シクロヘキサン中の粗生成物を、真空中で約20mLに濃縮し、10分間、20mlの低温脱気済みメタノールを用いて処理する。シクロヘキサン-生成物相を分離し、再度、20mlの低温脱気済みメタノールを用いて処理する。シクロヘキサン-生成物相を分離し、0.2µm膜を通してろ過し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。他に、シクロヘキサン中の粗生成物を10分間、20mlの低温脱気済みメタノールを用いて処理し、0.2µm膜を通してろ過し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。

【0119】

他に、シクロヘキサン中の粗生成物を、シリカゲルカラム(20mLの水またはメタノールを用いて前処理した20gのシリカゲル)を通過させる。生成物を100mLのシクロヘキサンを用いて溶出し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。

40

実施例 21

NaAlH₂(OCH₂CH₂OCH₃)₂との反応によるポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成。LiAlH₄との反応によるポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成及び精製の場合に説明するのと同じ手順を使用して、NaAlH₂(OCH₂CH₂OCH₃)₂との反応によってポリアミノシランからポリペルヒドロシランを合成し、ただし、ジエチルエーテル中の120mmolのNaAlH₂(OCH₂CH₂OCH₃)₂を60mmolのLiAlH₄の代わりに使用する。

実施例 22

50

ポリエトキシシランからのポリペルヒドロシランの合成。ポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成及び精製の場合に説明するのと同じ手順を使用して、ポリエトキシシランからポリペルヒドロシランを合成する。

実施例 2 3

HCl との反応によるポリフェニルシランからのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、200mLのシクロヘキサン、20gのポリフェニルシラン、及び2mmolの新たに昇華した $AlCl_3$ を装填する。混合物を液体窒素中で凍結し、動的真空下に置く。フラスコ上の弁を次に閉じ、混合物を静的真空中で解凍する。凍結 - ポンプ - 解凍サイクルを3回繰り返す。フラスコを低温の水浴中に置き、HCl ガスで充填し戻す。混合物を、HCl の動的流れ下で4時間及びHCl の静的雰囲気下で2時間激しく攪拌する。温度を約10 ~ 25 で維持する。フラスコを次に1分間、動的真空下に置いて、HCl の大部分を除去する。混合物を、50mLのジエチルエーテルを用いて希釈し、約 - 10 に冷却する。ジエチルエーテル中の60mlの1Mの $LiAlH_4$ 溶液を20分間にわたって徐々に加え、同時に、反応混合物の温度を約 - 10 で維持する。反応混合物を徐々に室温にし、2時間室温で攪拌する。生成物を、200mLのシクロヘキサンを用いて抽出する。溶液を真空中で約20mlに濃縮し、ポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように精製し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。

10

実施例 2 4

ポリフェニルシラン - ゲルマンからのポリペルヒドロシラン - ゲルマンの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、200mLのシクロヘキサン、2mmolの新たに昇華した $AlCl_3$ 、及び20gのポリフェニルシラン - ゲルマンを装填する。ポリフェニルシランからのポリペルヒドロシランの合成及び精製の場合に説明するのと同じ手順を使用して、ポリフェニルシラン - ゲルマンからポリペルヒドロシラン - ゲルマンを合成する。 $CpCp^*Zr(C_6H_5)_2$ によって触媒されるポリアリールシラン及びポリアリールシラン - ゲルマンの合成において説明されているように、ポリフェニルシラン - ゲルマンを生成する。

20

実施例 2 5

$NaAlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$ との反応によるポリフェニルシランからのポリペルヒドロシランの合成。 $LiAlH_4$ との反応によるポリフェニルシランからのポリペルヒドロシランの合成及び精製の場合に説明するのと同じ手順を使用して、 $NaAlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$ との反応によってポリアミノシランからポリペルヒドロシランを合成し、ただし、ジエチルエーテル中の120mmolの $NaAlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$ を60mmolの $LiAlH_4$ の代わりに使用する。

30

実施例 2 6

HBr またはHI との反応によるポリフェニルシランからのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、200mLのシクロヘキサン、20gのポリフェニルシラン、及び2mmolの $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 AlI_3 、 $MgCl_2$ 、または $FeCl_3$ を装填する。HCl との反応によるポリフェニルシランからのポリペルヒドロシランの合成及び精製の場合に説明するのと同じ手順を使用する。HBr またはHI をHCl の代わりに使用する。

40

実施例 2 7

$CH_3(C=O)Cl$ との反応によるポリフェニルシランからのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、200mLのヘキサン、20gのポリフェニルシラン、及び250mmolの新たに昇華した $AlCl_3$ を装填する。フラスコを氷浴中に置く。混合物を激しく攪拌し、250mmolの $CH_3(C=O)Cl$ を滴下する。混合物を4時間、0 で及び12時間、25 で攪拌する。上部層を分離し、残留分を、300mLのシクロヘキサンを用いて2回抽出する。混合物を真空中で約200mLに濃縮し、50mLのジエチルエーテルを用いて希釈し、約 - 10 に冷却する。ジエチルエーテル中の60mlの1Mの $LiAlH_4$ 溶液を20分間にわたって徐々に加え、同時に

50

、反応混合物の温度を約 - 10 で維持する。反応混合物を徐々に室温にし、2時間室温で攪拌する。生成物を、200 mLのシクロヘキサンを用いて抽出する。溶液を真空中で約20 mlに濃縮し、ポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように精製し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。

実施例 28

$\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{Br}$ との反応によるポリフェニルシランからのポリペルヒドロシランの合成。 $\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{Cl}$ との反応によるポリフェニルシランからのポリペルヒドロシランの合成及び精製の場合に説明するのと同じ手順を使用する。 $\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{Br}$ を $\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{Cl}$ の代わりに使用する。所望により、 AlBr_3 を AlCl_3 の代わりに使用する。

10

実施例 29

$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ との反応によるポリフェニルシランからのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1 Lのシュレンクフラスコに、20 gのポリフェニルシラン及び500 mLのトルエンまたはジクロロメタンを装填する。反応混合物を - 30 に冷却し、200 mmolの $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ を激しく攪拌して加える。混合物を1時間、- 30 で攪拌する。攪拌を5時間続け、同時に温度を徐々に25 に上昇させる。混合物を、200 mLのn-オクタンを用いて希釈し、真空中で約200 mLに濃縮し、約 - 10 に冷却する。ジエチルエーテル中の60 mlの1 Mの LiAlH_4 溶液を20分間にわたって徐々に加え、同時に、反応混合物の温度を約 - 10 で維持する。反応混合物を徐々に室温にし、2時間室温で攪拌する。生成物を、200 mLのシクロヘキサンを用いて抽出する。溶液を真空中で約20 mlに濃縮し、ポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように精製し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。

20

実施例 30

$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 及び LiF との反応によるポリフェニルシランからのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1 Lのシュレンクフラスコに、20 gのポリフェニルシラン及び500 mLのトルエンまたはジクロロメタンを装填する。反応混合物を - 30 に冷却し、200 mmolの $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ を激しく攪拌して加える。混合物を1時間、- 30 で攪拌する。攪拌を1時間続け、同時に温度を徐々に25 に上昇させる。500 mLのジエチルエーテル中の200 mmolの LiF のスラリーを加え、攪拌を10時間、25 で続ける。混合物を、200 mlのn-オクタンを用いて希釈し、真空中で約200 mLに濃縮し、約 - 10 に冷却する。ジエチルエーテル中の60 mlの1 Mの LiAlH_4 溶液を20分間にわたって徐々に加え、同時に、反応混合物の温度を約 - 10 で維持する。反応混合物を徐々に室温にし、2時間室温で攪拌する。生成物を、200 mLのシクロヘキサンを用いて抽出する。溶液を真空中で約20 mlに濃縮し、ポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように精製し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。

30

実施例 31

$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 及び LiCl との反応によるポリフェニルシランからのポリペルヒドロシランの合成。 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 及び LiCl との反応によるポリフェニルシランからのポリペルヒドロシランの合成及び精製の場合に説明するのと同じ手順を使用し、ただし、 LiCl を LiF の代わりに使用する。

40

実施例 32

ポリアリールシラン、ポリアリールシラン-ゲルマン、ポリアミノシラン、またはポリエトキシシランからのポリペルヒドロシランの合成。ポリフェニルシランからのポリペルヒドロシランの合成及び精製の場合に説明するのと同じ手順を使用して、ポリアリールシラン、ポリアリールシラン-ゲルマン、ポリアミノシラン、またはポリエトキシシランからポリペルヒドロシランを合成する。

実施例 33

シクロ- Si_4Cl_8 からのポリペルヒドロシランの合成。1 Lのシュレンクフラスコに、25 mmolのシクロ- Si_4Cl_8 、150 mLのシクロヘキサン、及び磁気攪拌棒を装

50

填する(シクロ - Si_4Cl_8 を、本明細書において参考のために引用する Stuger et al., "UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen an Cyclosilanderivaten," *Monatsh. Chem.*, 119: 873 - 888 (1988) によって説明するように合成する)。混合物を、50 mL のジエチルエーテルを用いて希釈し、約 - 10 に冷却する。ジエチルエーテル中の 60 mL の 1 M の LiAlH_4 溶液を 20 分間にわたって徐々に加え、同時に、反応混合物の温度を約 - 10 で維持する。反応混合物を徐々に室温にし、2 時間室温で攪拌する。生成物を 200 mL のシクロヘキサンを用いて抽出し、濃縮し、ポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するのと同じ手順によって精製する。

実施例 3 4

シクロ - Si_4Br_8 、シクロ - Si_4I_8 、またはシクロ - $\text{Si}_4(\text{OMe})_8$ からのポリペルヒドロシランの合成。シクロ - Si_4Cl_8 からのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するのと同じ手順を、 Si_4Cl_8 の代わりにシクロ - Si_4Br_8 、シクロ - Si_4I_8 、またはシクロ - $\text{Si}_4(\text{OMe})_8$ と共に利用する。シクロ - Si_4Br_8 、シクロ - Si_4I_8 、及びシクロ - $\text{Si}_4(\text{OMe})_8$ を、本明細書において参考のために引用する Stuger et al., "UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen an Cyclosilanderivaten," *Monatsh. Chem.*, 119: 873 - 888 (1988) によって説明するように合成する。

実施例 3 5

シクロ - $(p\text{-Tol}_2\text{Si})_4$ からのポリペルヒドロシランの合成、ここで、 $p\text{-Tol}$ は、 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ パラ - トリル基である。グローブボックス中で、1 L のシュレンクフラスコに、200 mL のシクロヘキサン、25 mmol のシクロ - $(p\text{-Tol}_2\text{Si})_4$ 、及び 2 mmol の新たに昇華した AlCl_3 を装填する。シクロ - $(p\text{-Tol}_2\text{Si})_4$ を、本明細書において参考のために引用する Richter et al., "Darstellung und Massenspektrometrische Untersuchung von p-Tolylsubstituierten Cyclosilanen und Cyclogermanen," *J. Organomet. Chem.*, 20: 81 - 90 (1969) によって説明するように合成する。混合物を液体窒素中で凍結し、動的真空下に置く。フラスコ上の弁を次に閉じ、混合物を静的真空で解凍する。凍結 - ポンプ - 解凍サイクルを 3 回繰り返す。フラスコを低温の水浴中に置き、 HCl ガスで充填し戻す。混合物を、 HCl の動的流れ下で 8 時間及び HCl の静的雰囲気下で 16 時間激しく攪拌する。温度を約 25 で維持する。フラスコを次に 1 分間、動的真空下に置いて、 HCl の大部分を除去する。混合物を、50 mL のジエチルエーテルを用いて希釈し、約 - 10 に冷却する。ジエチルエーテル中の 60 mL の 1 M の LiAlH_4 溶液を 20 分間にわたって徐々に加え、同時に、反応混合物の温度を約 - 10 で維持する。反応混合物を徐々に室温にし、2 時間室温で攪拌する。生成物を、200 mL のシクロヘキサンを用いて抽出する。溶液を真空中で約 20 mL に濃縮し、ポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように精製し、真空中で 2 時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。

実施例 3 6

シクロ - $(p\text{-Tol}_2\text{Si})_4$ 及びシクロ - $(p\text{-Tol}_2\text{Ge})_4$ からのポリペルヒドロシラン - ゲルマンの合成、ここで、 $p\text{-Tol}$ は $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ パラ - トリル基である。グローブボックス中で、1 L のシュレンクフラスコに、200 mL のシクロヘキサン、20 mmol のシクロ - $(p\text{-Tol}_2\text{Si})_4$ 、5 mmol のシクロ - $(p\text{-Tol}_2\text{Ge})_4$ 、及び 2 mmol の新たに昇華した AlCl_3 を装填する。シクロ - $(p\text{-Tol}_2\text{Si})_4$ 及びシクロ - $(p\text{-Tol}_2\text{Ge})_4$ を、本明細書において参考のために引用する Richter et al., "Darstellung und Massenspektrometrische Untersuchung von p-Tolylsubstituierten Cyclosilanen und Cyclogermanen," *J. Organomet. Chem.*, 20: 81 - 90 (1969) によって説明するように合成する。ポリペルヒドロシランの合成及び精製を、シクロ - $(p\text{-Tol}_2\text{Si})_4$ からのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように実行する。

実施例 3 7

Bu_4NF の存在下でのシクロ - Si_5H_{10} からのポリペルヒドロシランの合成。グ

ローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、200mLのジメトキシエタンまたはテトラヒドロフラン及び40mmolのシクロ-Si₅H₁₀を装填する。シクロ-Si₅H₁₀を、本明細書において参考のために引用するHengge et al., "Cyclopentasilane, the First Unsubstituted Cyclic Silicon Hydride", Angew. Chem. Int. Ed., 12(4): 316 - 316 (1973)によって説明するように合成する。混合物を-50℃に冷却し、0.8mmolのBu₄NFを加える。混合物を20時間、-50℃で攪拌し、次に液体窒素中で凍結し、動的真空下に置く。フラスコをHClガスで充填し戻し、解凍し、10分間攪拌する。溶媒及びHClを真空中で除去する。生成物を、30mLのシクロヘキサンを用いて抽出し、ポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように精製し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。

10

実施例38

(CH₃)₃SiK及びヘキサメチルホスホルアミドの存在下でのシクロ-Si₅H₁₀からのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、200mLのジメトキシエタンまたはテトラヒドロフラン、10mLのヘキサメチルホスホルアミド、及び40mmolのシクロ-Si₅H₁₀を装填する。シクロ-Si₅H₁₀を、本明細書において参考のために引用するHengge et al., "Cyclopentasilane, the First Unsubstituted Cyclic Silicon Hydride", Angew. Chem. Int. Ed., 12(4): 316 - 316 (1973)によって説明するように合成する。混合物を-50℃に冷却し、0.8mmolの(CH₃)₃SiKを加える。混合物を20時間、-50℃で攪拌し、次に液体窒素中で凍結し、動的真空下に置く。フラスコをHClガスで充填し戻し、解凍し、10分間攪拌する。溶媒及びHClを真空中で除去する。生成物を、30mLのシクロヘキサンを用いて抽出し、ポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように精製し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。

20

実施例39

(CH₃)₂(C₆H₅)SiK及び18-クラウン-6の存在下でのシクロ-Si₅H₁₀からのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、200mLのジメトキシエタンまたはテトラヒドロフラン、0.8mmolの18-クラウン-6、及び40mmolのシクロ-Si₅H₁₀を装填する。シクロ-Si₅H₁₀を、本明細書において参考のために引用するHengge et al., "Cyclopentasilane, the First Unsubstituted Cyclic Silicon Hydride", Angew. Chem. Int. Ed., 12(4): 316 - 316 (1973)によって説明するように合成する。混合物を-50℃に冷却し、0.8mmolの(CH₃)₂(C₆H₅)SiKを加える。混合物を20時間、-50℃で攪拌し、次に液体窒素中で凍結し、動的真空下に置く。フラスコをHClガスで充填し戻し、解凍し、10分間攪拌する。溶媒及びHClを真空中で除去する。生成物を、30mLのシクロヘキサンを用いて抽出し、ポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように精製し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。

30

実施例40

LiAlH₄及び18-クラウン-6の存在下でのシクロ-Si₅H₁₀からのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、200mLのジメトキシエタンまたはテトラヒドロフラン、0.8mmolの18-クラウン-6、及び40mmolのシクロ-Si₅H₁₀を装填する。シクロ-Si₅H₁₀を、本明細書において参考のために引用するHengge et al., "Cyclopentasilane, the First Unsubstituted Cyclic Silicon Hydride", Angew. Chem. Int. Ed., 12(4): 316 - 316 (1973)によって説明するように合成する。混合物を-50℃に冷却し、0.8mmolのLiAlH₄を加える。混合物を20時間、-50℃で攪拌し、次に液体窒素中で凍結し、動的真空下に置く。フラスコをHClガスで充填し戻し、解凍し、10分間攪拌する。溶媒及びHClを真空中で除去する。生成物を、30mLのシクロヘキサンを用いて抽出し、ポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように精製し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。

40

実施例41

50

Bu₄NFの存在下でのシクロ-Si₅H₁₀からのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、200mLのジメトキシエタンまたはテトラヒドロフラン及び40mmolのシクロ-Si₅H₁₀を装填する。シクロ-Si₅H₁₀を、本明細書において参考のために引用するStuger et al., "UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen an Cyclosilanderivaten," Monatsh. Chem., 119: 873 - 888 (1988)によって説明するように合成する。混合物を-50℃に冷却し、0.8mmolのBu₄NFを加える。混合物を20時間、-50℃で攪拌し、次に液体窒素中で凍結し、動的真空下に置く。フラスコをHClガスで充填し戻し、解凍し、10分間攪拌する。溶媒及びHClを真空中で除去する。生成物を100mLのシクロヘキサン中に懸濁する。混合物を、50mLのジエチルエーテルを用いて希釈し、約-10℃に冷却する。ジエチルエーテル中の120mlの1MのLiAlH₄溶液を20分間にわたって徐々に加え、同時に、反応混合物の温度を約-10℃で維持する。反応混合物を徐々に室温にし、2時間室温で攪拌する。生成物を、300mLのシクロヘキサンを用いて抽出する。溶液を真空中で約20mlに濃縮し、ポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように精製し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。

10

実施例42

Bu₄NFの存在下でのシクロ-Si₅Br₁₀、シクロ-Si₅I₁₀、またはシクロ-Si₅(OMe)₁₀からのポリペルヒドロシランの合成。シクロ-Si₅Cl₁₀からのポリペルヒドロシランの合成及び精製の場合に説明するのと同じ手順を、シクロ-Si₅Cl₁₀の代わりにシクロ-Si₅Br₁₀、シクロ-Si₅I₁₀、またはシクロ-Si₅(OMe)₁₀と共に利用する。シクロ-Si₅Br₁₀、シクロ-Si₅I₁₀、またはシクロ-Si₅(OMe)₁₀を、本明細書において参考のために引用するStuger et al., "UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen an Cyclosilanderivaten," Monatsh. Chem., 119: 873 - 888 (1988)によって説明するように合成する。

20

実施例43

(C₆H₅)₃SiK及び18-クラウン-6の存在下でのシクロ-(p-Tol₂Si)₅からのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、200mLのジメトキシエタンまたはテトラヒドロフラン、0.8mmolの18-クラウン-6、及び40mmolのシクロ-(p-Tol₂Si)₅を装填する。シクロ-(p-Tol₂Si)₅を、本明細書において参考のために引用するRichter et al., "Darstellung und Massenspektrometrische Untersuchung von p-Tolylsubstituierten Cyclosilanen und Cyclogermanen," J. Organomet. Chem., 20: 81 - 90 (1969)によって説明するように合成する。混合物を-50℃に冷却し、0.8mmolの(C₆H₅)₃SiKを加える。混合物を20時間、-50℃で攪拌し、次に液体窒素中で凍結し、動的真空下に置く。フラスコをHClガスで充填し戻し、解凍し、10分間攪拌する。溶媒及びHClを真空中で除去する。生成物を200mLのシクロヘキサン中に懸濁し、2mmolの新たに昇華したAlCl₃を加える。混合物を液体窒素中で凍結し、動的真空下に置く。フラスコ上の弁を次に閉じ、混合物を静的真空中で解凍する。凍結-ポンプ-解凍サイクルを3回繰り返す。フラスコを低温の水浴中に置き、HClガスで充填し戻す。混合物を、HClの動的流れ下で8時間及びHClの静的雰囲気下で16時間激しく攪拌する。温度を約25℃で維持する。フラスコを次に1分間、動的真空下に置いて、HClの大部分を除去する。混合物を、50mLのジエチルエーテルを用いて希釈し、約-10℃に冷却する。ジエチルエーテル中の120mlの1MのLiAlH₄溶液を20分間にわたって徐々に加え、同時に、反応混合物の温度を約-10℃で維持する。反応混合物を徐々に室温にし、2時間室温で攪拌する。生成物を、200mLのシクロヘキサンを用いて抽出する。溶液を真空中で約20mlに濃縮し、ポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように精製し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。

30

40

実施例44

Bu₄NFの存在下でのシクロ-(p-Tol₂Si)₅からのポリペルヒドロシランの合成。(C₆H₅)₃SiK及び18-クラウン-6の存在下でのシクロ-(p-To

50

1_2Si)₅ からのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するのと同じ手順を利用する。 Bu_4NF を $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiK}$ の代わりに使用し、18-クラウン-6を全く使用しない。

実施例 4 5

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiK}$ 及び18-クラウン-6の存在下でのシクロ-(p-Tol₂Si)₅及びシクロ-(p-Tol₂Ge)₅からのポリペルヒドロシラン-ゲルマンの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、200mLのジメトキシエタンまたはテトラヒドロフラン、0.8mmolの18-クラウン-6、及び35mmolのシクロ-(p-Tol₂Si)₅及び5mmolのシクロ-(p-Tol₂Ge)₅を装填する。シクロ-(p-Tol₂Si)₅及びシクロ-(p-Tol₂Ge)₅を、本明細書において参考のために引用するRichter et al., "Darstellung und Massenspektrometrische Untersuchung von p-Tolylsubstituierten Cyclosilanen und Cyclogermanen," J. Organomet. Chem., 20: 81 - 90 (1969)によって説明するように合成する。 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiK}$ 及び18-クラウン-6の存在下でのシクロ-(p-Tol₂Si)₅からのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するのと同じ手順を利用する。

10

実施例 4 6

2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-2, 3, 4-トリシラビシクロ-[3.2.2]ノナ-6, 8-ジエン、 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CF}_2)_3$ からのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、200mLのジメトキシエタンまたはテトラヒドロフラン、70mmolの2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-2, 3, 4-トリシラビシクロ-[3.2.2]ノナ-6, 8-ジエン、及び7mmolの Bu_4NF を装填する。2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-2, 3, 4-トリシラビシクロ-[3.2.2]ノナ-6, 8-ジエンを、本明細書において参考のために引用するTimms et al., "Silicon-Fluorine Chemistry. 4. Reaction of Silicon Difluoride with Aromatic Compounds," J. Am. Chem. Soc, 88 (5): 940 (1966)によって説明するように合成する。混合物を24時間、25℃で攪拌し、次に液体窒素中で凍結し、動的真空下に置く。フラスコを HCl ガスで充填し戻し、解凍し、10分間攪拌する。溶媒及び HCl を真空中で除去する。生成物を100mLのシクロヘキサン中に懸濁する。混合物を、50mLのジエチルエーテルを用いて希釈し、約-10℃に冷却する。ジエチルエーテル中の120mlの1Mの LiAlH_4 溶液を20分間にわたって徐々に加え、同時に、反応混合物の温度を約-10℃で維持する。反応混合物を徐々に室温にし、2時間室温で攪拌する。生成物を、300mLのシクロヘキサンを用いて抽出する。溶液を真空中で約20mlに濃縮し、ポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように精製し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。

20

30

実施例 4 7

$\text{C}_6\text{H}_6(\text{CF}_2)_n$ 化合物の混合物からのポリペルヒドロシランの合成、ここで、 $n = 2 \sim 8$ である。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、200mLのジメトキシエタンまたはテトラヒドロフラン、20gの2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-2, 3, 4-トリシラビシクロ-[3.2.2]ノナ-6, 8-ジエン、及び7mmolの Bu_4NF を装填する。 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CF}_2)_n$ 化合物の混合物を、本明細書において参考のために引用するTimms et al., "Silicon-Fluorine Chemistry. 4. Reaction of Silicon Difluoride with Aromatic Compounds," J. Am. Chem. Soc, 88 (5): 940 (1966)によって説明するように合成する。手順の残りは、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロ-2, 3, 4-トリシラビシクロ-[3.2.2]ノナ-6, 8-ジエンからのポリペルヒドロシランの合成及び精製の場合に説明するのと同じである。

40

実施例 4 8

熱重合による2, 3-ベンゾ-1, 4, 5, 6-テトラフェニル-7-クロロ-7-メシチル-7-シラノルボルナジエンからのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、40mmolの2, 3-ベンゾ-1, 4, 5, 6-テトラフェニル-7-クロロ-7-メシチル-7-シラノルボルナジエンを装填する。2,

50

3 - ベンゾ - 1 , 4 , 5 , 6 - テトラフェニル - 7 - クロロ - 7 - メシチル - 7 - シラノ
ルボルナジエンを、本明細書において参考のために引用するKawachi et al., "Functiona
l Group Transformations and Stereochemistry of Silicon-functionalized 7-Silabenz
onorbornadienes," Chem. Lett, 34(7): 960-961 (2005)によって説明するように合成す
る。フラスコを200 に加熱し、溶融した混合物を2時間、200 で攪拌する。生成
物を、500mLのジメトキシエタン及び0.8mmolの新たに昇華した $AlCl_3$ と混合す
る。混合物を液体窒素中で凍結し、動的真空下に置く。フラスコ上の弁を次に閉じ、混合
物を静的真空中で解凍する。凍結 - ポンプ - 解凍サイクルを3回繰り返す。フラスコを低
温の水浴中に置き、 HCl ガスで充填し戻す。混合物を、 HCl の動的流れ下で4時間及
び HCl の静的雰囲気下で2時間激しく攪拌する。温度を約10 ~ 25 で維持する。10
フラスコを次に1分間、動的真空下に置いて、 HCl の大部分を除去する。溶液をろ過し、
沈殿物を、200mLの高温のシクロヘキサンを用いて抽出する。シクロヘキサン抽出物を
ジメトキシエタン抽出物と組み合わせ、再度ろ過する。溶媒を真空中で除去し、生成物を
、200mLの高温のシクロヘキサンを用いて抽出する。抽出物を真空中で30mLに濃縮し
、10 に冷却し、ろ過し、10mLのジエチルエーテルを用いて希釈し、約 - 10 に冷
却する。ジエチルエーテル中の25mlの1Mの $LiAlH_4$ 溶液を10分間にわたって徐
々に加え、同時に、反応混合物の温度を約 - 10 で維持する。反応混合物を徐々に室温
にし、2時間室温で攪拌する。生成物を、20mLのシクロヘキサンを用いて抽出する。溶
液を真空中で約10mlに濃縮し、ろ過し、ポリアミノシランからのポリペルヒドロシラン
の合成の場合に説明するように精製し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与
える。20

実施例49

$(C_6H_5)_3SiK$ によって触媒される重合による2,3 - ベンゾ - 1 , 4 , 5 , 6
- テトラフェニル - 7 - フェニルアミノ - 7 - メシチル - 7 - シラノルボルナジエンから
のポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、
500mLのジメトキシエタン及び40mmolの2,3 - ベンゾ - 1 , 4 , 5 , 6 - テトラフ
ェニル - 7 - フェニルアミノ - 7 - メシチル - 7 - シラノルボルナジエンを装填する。2
、3 - ベンゾ - 1 , 4 , 5 , 6 - テトラフェニル - 7 - フェニルアミノ - 7 - メシチル -
7 - シラノルボルナジエンを、本明細書において参考のために引用するKawachi et al.,
"Functional Group Transformations and Stereochemistry of Silicon-functionalized 7-Silabenzonornadienes," Chem. Lett., 34(7): 960-961 (2005)によって説明するよ
うに合成する。混合物を0 に冷却し、0.8mmolの $(C_6H_5)_3SiK$ を加える。混合
物を1時間、5 で攪拌し、次に液体窒素中で凍結し、動的真空下に置く。フラスコを
 HCl ガスで充填し戻し、解凍し、10分間攪拌する。 HCl の大部分を、動的真空に1
0秒さらすことによって除去する。生成物を、0.8mmolの新たに昇華した $AlCl_3$ と
混合する。混合物を液体窒素中で凍結し、動的真空下に置く。フラスコ上の弁を次に閉じ
、混合物を静的真空中で解凍する。凍結 - ポンプ - 解凍サイクルを3回繰り返す。フラス
コを低温の水浴中に置き、 HCl ガスで充填し戻す。混合物を、 HCl の動的流れ下で4
時間及び HCl の静的雰囲気下で2時間激しく攪拌する。温度を約10 ~ 25 で維持す
る。フラスコを次に1分間、動的真空下に置いて、 HCl の大部分を除去する。溶液をろ
過し、沈殿物を、200mLの高温のシクロヘキサンを用いて抽出する。シクロヘキサン抽
出物をジメトキシエタン抽出物と組み合わせ、再度ろ過する。溶媒を真空中で除去し、生
成物を、200mLの高温のシクロヘキサンを用いて抽出する。抽出物を真空中で30mLに
濃縮し、10 に冷却し、ろ過し、10mLのジエチルエーテルを用いて希釈し、約 - 10
に冷却する。ジエチルエーテル中の25mlの1Mの $LiAlH_4$ 溶液を10分間にわた
って徐々に加え、同時に、反応混合物の温度を約 - 10 で維持する。反応混合物を徐々
に室温にし、2時間室温で攪拌する。生成物を、20mLのシクロヘキサンを用いて抽出す
る。溶液を真空中で約10mlに濃縮し、ろ過し、ポリアミノシランからのポリペルヒドロ
シランの合成の場合に説明するように精製し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物
を与える。30
40
50

実施例 5 0

クリプタンド [2 . 2 . 2] を用いて (C ₆ H ₅) ₃ S i K によって触媒される重合による 2 , 3 - ベンゾ - 1 , 4 , 5 , 6 - テトラフェニル - 7 - フェニルアミノ - 7 - メシチル - 7 - シラノルボルナジエンからのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、500mLのジメトキシエタン、0.8mmolのクリプタンド [2 . 2 . 2] 、及び40mmolの2 , 3 - ベンゾ - 1 , 4 , 5 , 6 - テトラフェニル - 7 - フェニルアミノ - 7 - メシチル - 7 - シラノルボルナジエンを装填する。2 , 3 - ベンゾ - 1 , 4 , 5 , 6 - テトラフェニル - 7 - フェニルアミノ - 7 - メシチル - 7 - シラノルボルナジエンを、本明細書において参考のために引用するKawachi et al, "Functional Group Transformations and Stereochemistry of Silicon-functionalized 7-Silabenzonorbornadienes," Chem. Lett, 34(7): 960-961 (2005)によって説明するように合成する。ポリペルヒドロシランの合成及び精製を、(C ₆ H ₅) ₃ S i K によって触媒される重合による 2 , 3 - ベンゾ - 1 , 4 , 5 , 6 - テトラフェニル - 7 - フェニルアミノ - 7 - メシチル - 7 - シラノルボルナジエンからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように実行する。

10

実施例 5 1

(C ₆ H ₅) ₃ S i K によって触媒される重合による 1 , 4 , 5 , 6 - テトラフェニル - 7 , 7 - ジトリル - 7 - シラノルボルナジエンからのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、500mLのジメトキシエタン及び40mmolの1 , 4 , 5 , 6 - テトラフェニル - 7 , 7 - ジトリル - 7 - シラノルボルナジエンを装填する。1 , 4 , 5 , 6 - テトラフェニル - 7 , 7 - ジトリル - 7 - シラノルボルナジエンを、本明細書において参考のために引用するAppler et al., "Die Chemie der Schwere Carben-Analogen R²M, M = Si, Ge, Sn. IX. Eigenschaften und Thermolyse von Neuen 7-Silabicyclo[2.2.1]heptadienen," J. Organomet. Chem., 291: 9-23 (1985)によって説明するように合成する。ポリペルヒドロシランの合成及び精製を、(C ₆ H ₅) ₃ S i K によって触媒される重合による 2 , 3 - ベンゾ - 1 , 4 , 5 , 6 - テトラフェニル - 7 - フェニルアミノ - 7 - メシチル - 7 - シラノルボルナジエンからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように実行する。

20

実施例 5 2

B u ₄ N F によって触媒される重合による 2 , 3 - ベンゾ - 1 , 4 , 5 , 6 - テトラフェニル - 7 - クロロ - 7 - メシチル - 7 - シラノルボルナジエンからのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、500mLのジメトキシエタン、0.8mmolのB u ₄ N F、及び40mmolの2 , 3 - ベンゾ - 1 , 4 , 5 , 6 - テトラフェニル - 7 - クロロ - 7 - メシチル - 7 - シラノルボルナジエンを装填する。2 , 3 - ベンゾ - 1 , 4 , 5 , 6 - テトラフェニル - 7 - クロロ - 7 - メシチル - 7 - シラノルボルナジエンを、本明細書において参考のために引用するKawachi et al., "Functional Group Transformations and Stereochemistry of Silicon-functionalized 7-Silabenzonorbornadienes," Chem. Lett., 34(7): 960-961 (2005)によって説明するように合成する。混合物を24時間、25℃で攪拌する。生成物を、0.8mmolの新たに昇華したA l C l ₃と混合する。混合物を液体窒素中で凍結し、動的真空下に置く。フラスコ上の弁を次に閉じ、混合物を静的真空中で解凍する。凍結 - ポンプ - 解凍サイクルを3回繰り返す。フラスコを低温の水浴中に置き、H C l ガスで充填し戻す。混合物を、H C l の動的流れ下で4時間及びH C l の静的雰囲気下で2時間激しく攪拌する。温度を約10~25℃で維持する。フラスコを次に1分間、動的真空下に置いて、H C l の大部分を除去する。溶液をろ過し、沈殿物を、200mLの高温のシクロヘキサンを用いて抽出する。シクロヘキサン抽出物をジメトキシエタン抽出物と組み合わせ、再度ろ過する。溶媒を真空中で除去し、生成物を、200mLの高温のシクロヘキサンを用いて抽出する。抽出物を真空中で30mLに濃縮し、10℃に冷却し、ろ過し、10mLのジエチルエーテルを用いて希釈し、約-10℃に冷却する。ジエチルエーテル中の25mlの1MのL i A l H ₄ 溶液を10分間にわたって徐々に加え、同時に、反応混合物の温度を約-10℃で維持する。反応混

30

40

50

化合物を徐々に室温にし、2時間室温で攪拌する。生成物を、20 mLのシクロヘキサンを用いて抽出する。溶液を真空中で約10 mlに濃縮し、ろ過し、ポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように精製し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。

実施例 5 3

Bu₄NFによって触媒される重合による2,3-ベンゾ-1,4,5,6-テトラフェニル-7-フェニル-7-シランボルナジエンからのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、500 mLのジメトキシエタン、0.8 mmolのBu₄NF、及び40 mmolの2,3-ベンゾ-1,4,5,6-テトラフェニル-7-フェニル-シランボルナジエンを装填する。2,3-ベンゾ-1,4,5,6-テトラフェニル-7-フェニル-7-シランボルナジエンを、本明細書において参考のために引用するSchuppan et al., "The Elusive 7-Silanorbornadien-7-ylum: Synthesis and Characterization of Nitrilium and Oxonium Ions Deriving from 2,3-Benzo-7-silanorbornadien-7-ylum," *Organometallics*, 20(22): 4584-4592 (2001)によって説明するように合成する。ポリペルヒドロシランの合成及び精製を、Bu₄NFによって触媒される重合による2,3-ベンゾ-1,4,5,6-テトラフェニル-7-クロロ-7-メチル-7-シランボルナジエンからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように実行する。

10

実施例 5 4

Bu₄NFによって触媒される重合による1,4,5,6-テトラフェニル-7,7-ジクロロ-7-シランボルナジエンからのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、500 mLのジメトキシエタン、0.8 mmolのBu₄NF、及び40 mmolの1,4,5,6-テトラフェニル-7,7-ジクロロ-7-シランボルナジエンを装填する。1,4,5,6-テトラフェニル-7,7-ジクロロ-7-シランボルナジエンを、本明細書において参考のために引用するAppler et al., "Die Chemie der Schweren Carben-Analogen R²M, M = Si, Ge, Sn. IX. Eigenschaften und Thermolyse von Neuen 7-Silabicyclo[2.2.1]heptadienen," *J. Organomet. Chem.*, 291: 9-23 (1985)によって説明するように合成する。混合物を24時間、25℃で攪拌する。溶液をろ過し、沈殿物を、200 mLの高温のシクロヘキサンを用いて抽出する。シクロヘキサン抽出物をジメトキシエタン抽出物と組み合わせ、再度ろ過する。溶媒を真空中で除去し、生成物を、200 mLの高温のシクロヘキサンを用いて抽出する。抽出物を真空中で30 mLに濃縮し、10℃に冷却し、ろ過し、10 mLのジエチルエーテルを用いて希釈し、ろ過し、約-10℃に冷却する。ジエチルエーテル中の25 mLの1 MのLiAlH₄溶液を10分間にわたって徐々に加え、同時に、反応混合物の温度を約-10℃で維持する。反応混合物を徐々に室温にし、2時間室温で攪拌する。生成物を、20 mLのシクロヘキサンを用いて抽出する。溶液を真空中で約10 mlに濃縮し、ろ過し、ポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように精製し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。

20

30

実施例 5 5

(C₆H₅)₃SiKによって触媒される重合による2,3-トリメチルベンゾ-1,4,5,6-テトラフェニル-7,7-ジフェニル-7-ゲルマノルボルナジエンからのポリペルヒドロゲルマンの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、500 mLのジメトキシエタン及び40 mmolの2,3-トリメチルベンゾ-1,4,5,6-テトラフェニル-7,7-ジフェニル-7-ゲルマノルボルナジエンを装填する。2,3-トリメチルベンゾ-1,4,5,6-テトラフェニル-7,7-ジフェニル-7-ゲルマノルボルナジエンを、本明細書において参考のために引用するNeumann et al., "7-Germanorbornadienes and Their Thermal Cycloeliminations," *Tetrahedron Lett.*, 3273-3276 (1980)によって説明するように合成する。ポリペルヒドロゲルマンの合成及び精製を、(C₆H₅)₃SiKによって触媒される重合による2,3-ベンゾ-1,4,5,6-テトラフェニル-7-フェニルアミノ-7-メチル-7-シランボルナジエンか

40

50

らのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように実行する。

実施例 5 6

クリプタンド [2 . 2 . 2] を用いて P h L i によって触媒される重合による 2 , 3 - トリメチルベンゾ - 1 , 4 , 5 , 6 - テトラフェニル - 7 , 7 - ジフェニル - 7 - ゲルマノルボルナジエンからのポリペルヒドロゲルマンの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、500 mLのジメトキシエタン、0.8 mmolのクリプタンド [2 . 2 . 2]、及び40 mmolの2,3-トリメチルベンゾ-1,4,5,6-テトラフェニル-7,7-ジフェニル-7-ゲルマノルボルナジエンを装填する。2,3-トリメチルベンゾ-1,4,5,6-テトラフェニル-7,7-ジフェニル-7-ゲルマノルボルナジエンを、本明細書において参考のために引用するNeumann et al., "7-Germanorbornadienes and Their Thermal Cycloeliminations," Tetrahedron Lett, 3273-3276 (1980)によって説明するように合成する。ポリペルヒドロゲルマンの合成及び精製を、(C₆H₅)₃SiKによって触媒される重合による2,3-ベンゾ-1,4,5,6-テトラフェニル-7-フェニルアミノ-7-メシチル-7-シラノルボルナジエンからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように実行し、ただし、0.8 mmolのP h L iを(C₆H₅)₃SiKの代わりに使用する。

10

実施例 5 7

熱重合による2,3-トリメチルベンゾ-1,4,5,6-テトラフェニル-7,7-ジフェニル-7-ゲルマノルボルナジエンからのポリペルヒドロゲルマンの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、40 mmolの2,3-トリメチルベンゾ-1,4,5,6-テトラフェニル-7,7-ジフェニル-7-ゲルマノルボルナジエンを装填する。2,3-トリメチルベンゾ-1,4,5,6-テトラフェニル-7,7-ジフェニル-7-ゲルマノルボルナジエンを、本明細書において参考のために引用するNeumann et al., "7-Germanorbornadienes and Their Thermal Cycloeliminations," Tetrahedron Lett, 3273-3276 (1980)によって説明するように合成する。ポリペルヒドロゲルマンの合成及び精製を、熱重合による2,3-ベンゾ-1,4,5,6-テトラフェニル-7-クロロ-7-メシチル-7-シラノルボルナジエンからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように実行する。

20

実施例 5 8

(C₆H₅)₃SiKによって触媒される重合による2:3,5:6-ジベンゾ-7,7,8,8-テトラフェニル-7,8-ジシラビシクロ[2.2.2.]オクタ-2,5-ジエンからのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、500 mLのジメトキシエタン及び40 mmolの2:3,5:6-ジベンゾ-7,7,8,8-テトラフェニル-7,8-ジシラビシクロ[2.2.2.]オクタ-2,5-ジエンを装填する。2:3,5:6-ジベンゾ-7,7,8,8-テトラフェニル-7,8-ジシラビシクロ[2.2.2.]オクタ-2,5-ジエンを、本明細書において参考のために引用するSmith et al., "A Direct Route to a Novel Tetraphenyldisilabicyclo[2.2.2.]octa-2,5-diene: A Tetraphenyldisilene Precursor," J. Chem. Soc., Chem. Commun., 910-911 (1975)によって説明するように合成する。混合物を0℃に冷却し、0.8 mmolの(C₆H₅)₃SiKを加える。混合物を1時間、25℃で攪拌し、次に液体窒素中で凍結し、動的真空下に置く。フラスコをHClガスで充填し戻し、解凍し、10分間攪拌する。HClの大部分を、動的真空に10秒さらずにことよって除去する。生成物を、0.8 mmolの新たに昇華したAlCl₃と混合する。混合物を液体窒素中で凍結し、動的真空下に置く。フラスコ上の弁を次に閉じ、混合物を静的真空中で解凍する。凍結-ポンプ-解凍サイクルを3回繰り返す。フラスコを低温の水浴中に置き、HClガスで充填し戻す。混合物を、HClの動的流れ下で4時間及びHClの静的雰囲気下で2時間激しく攪拌する。温度を約10~25℃で維持する。フラスコを次に1分間、動的真空下に置いて、HClの大部分を除去する。溶液をろ過し、沈殿物を、400 mLの高温のシクロヘキサンを用いて抽出する。シクロヘキサン抽出物をジメトキシエタン抽出物と組み合わせ、再度ろ過する。溶媒を真空中で除去し、生成物を、400 mLの高温のシクロヘキ

30

40

50

サンを用いて抽出する。抽出物を真空中で60 mLに濃縮し、10 に冷却し、ろ過し、20 mLのジエチルエーテルを用いて希釈し、約 - 10 に冷却する。ジエチルエーテル中の50 mlの1MのLiAlH₄溶液を10分間にわたって徐々に加え、同時に、反応混合物の温度を約 - 10 で維持する。反応混合物を徐々に室温にし、2時間室温で攪拌する。生成物を、40 mLのシクロヘキサンを用いて抽出する。溶液を真空中で約20 mlに濃縮し、ろ過し、ポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように精製し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。

実施例 59

クリプタンド[2.2.2]を用いてPhLiによって触媒される重合による2:3, 5:6 - ジベンゾ - 7, 7, 8, 8 - テトラフェニル - 7, 8 - ジシラビシクロ[2.2.2]オクタ - 2, 5 - ジエンからのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、500 mLのジメトキシエタン、0.8 mmolのクリプタンド[2.2.2]、及び40 mmolの2:3, 5:6 - ジベンゾ - 7, 7, 8, 8 - テトラフェニル - 7, 8 - ジシラビシクロ[2.2.2]オクタ - 2, 5 - ジエンを装填する。2:3, 5:6 - ジベンゾ - 7, 7, 8, 8 - テトラフェニル - 7, 8 - ジシラビシクロ[2.2.2]オクタ - 2, 5 - ジエンを、本明細書において参考のために引用するSmith et al., "A Direct Route to a Novel Tetraphenyldisilabicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene: A Tetraphenyldisilene Precursor," J. Chem. Soc., Chem. Commun., 910-911 (1975)によって説明するように合成する。ポリペルヒドロシランの合成及び精製を、(C₆H₅)₃SiKによって触媒される重合による2:3, 5:6 - ジベンゾ - 7, 7, 8, 8 - テトラフェニル - 7, 8 - ジシラビシクロ[2.2.2]オクタ - 2, 5 - ジエンからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように実行し、ただし、0.8 mmolのPhLiを(C₆H₅)₃SiKの代わりに使用する。

実施例 60

Bu₄NFによって触媒される重合による2:3, 5:6 - ジベンゾ - 7, 7, 8, 8 - テトラフェニル - 7, 8 - ジシラビシクロ[2.2.2]オクタ - 2, 5 - ジエンからのポリペルヒドロシランの合成。グローブボックス中で、1Lのシュレンクフラスコに、500 mLのジメトキシエタン、0.8 mmolのBu₄NF、及び40 mmolの2:3, 5:6 - ジベンゾ - 7, 7, 8, 8 - テトラフェニル - 7, 8 - ジシラビシクロ[2.2.2]オクタ - 2, 5 - ジエンを装填する。2:3, 5:6 - ジベンゾ - 7, 7, 8, 8 - テトラフェニル - 7, 8 - ジシラビシクロ[2.2.2]オクタ - 2, 5 - ジエンを、本明細書において参考のために引用するSmith et al., "A Direct Route to a Novel Tetraphenyldisilabicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene: A Tetraphenyldisilene Precursor," J. Chem. Soc., Chem. Commun., 910-911 (1975)によって説明するように合成する。混合物を24時間、25 で攪拌する。生成物を、0.8 mmolの新たに昇華したAlCl₃と混合する。混合物を液体窒素中で凍結し、動的真空下に置く。フラスコ上の弁を次に閉じ、混合物を静的真空中で解凍する。凍結 - ポンプ - 解凍サイクルを3回繰り返す。フラスコを低温の水浴中に置き、HClガスで充填し戻す。混合物を、HClの動的流れ下で4時間及びHClの静的雰囲気下で2時間激しく攪拌する。温度を約10 ~ 25 で維持する。フラスコを次に1分間、動的真空下に置いて、HClの大部分を除去する。溶液をろ過し、沈殿物を、400 mLの高温のシクロヘキサンを用いて抽出する。シクロヘキサン抽出物をジメトキシエタン抽出物と組み合わせ、再度ろ過する。溶媒を真空中で除去し、生成物を、400 mLの高温のシクロヘキサンを用いて抽出する。抽出物を真空中で60 mLに濃縮し、10 に冷却し、ろ過し、20 mLのジエチルエーテルを用いて希釈し、約 - 10 に冷却する。ジエチルエーテル中の50 mlの1MのLiAlH₄溶液を10分間にわたって徐々に加え、同時に、反応混合物の温度を約 - 10 で維持する。反応混合物を徐々に室温にし、2時間室温で攪拌する。生成物を、40 mLのシクロヘキサンを用いて抽出する。溶液を真空中で約20 mlに濃縮し、ろ過し、ポリアミノシランからのポリペルヒドロシランの合成の場合に説明するように精製し、真空中で2時間暗所で乾燥して最終生成物を与える。

10

20

30

40

50

結論、小区分、及び範囲

上記に説明したように、様々な置換基を Si 及び Ge 原子表面に帯びたモノマーの重合によって、機能性液体の架橋済み及び線状 HMW ポリマー前駆体を合成することができる。置換基を次に水素で置き換えて、ポリペルヒドロシラン及びポリペルヒドロゲルマンを与えることができ、これは、一連の望ましい用途において使用される。適切な置換基を有する適切なモノマーの選択は、重合の結果（ポリマーの主鎖構造）の制御を可能にするが、前駆体置換基を水素で置き換えるための適切な技術の選択は、所望の主鎖構造の維持を可能にする。重合技術は、脱ハロゲン化的カップリングまたはデヒドロカップリングによる架橋、及び式 V によって提出されるモノマーの開環による線状重合を含むことができる。ポリマー修正技術は、ハロゲン化反応及び/または水素化物の源との反応を含むことができる。

10

【0120】

機能性液体を、スピンコーティングまたは印刷、続いて 400 ~ 600 でのキュアリング及び（所望により）レーザー - または熱 - 誘起結晶化（及び/またはドーパントが存在する場合、ドーパント活性化）によって、アモルファス及び多結晶ケイ素またはゲルマニウム、並びにケイ素または酸化ゲルマニウムまたは窒化物膜の製造のために使用できる。

【0121】

その上、本明細書において説明する材料は、架橋は、より様々な達成できるポリペルヒドロシラン及びポリペルヒドロゲルマンを可能にし、従って、このようなポリマーの特性を、より様々な用途の要件に適合させることを可能にするという点で、追加の利点を有することができる；

20

- ・架橋可能なモノマーと共に脱ハロゲン化的カップリングまたはデヒドロカップリングは、粘稠な及び可溶のポリペルヒドロシラン、ポリペルヒドロゲルマン、及びそれらの前駆体の制御された合成を可能にし；これは、予め定められた仕様に合わせた軽く架橋した HMW ポリマーの制御された様式での合成を可能にする；

- ・より高い分子量の線状ポリペルヒドロシラン及びポリペルヒドロゲルマンは、ポリマーの物理的性質を選択された用途の要件により良好に適合することを可能にする；

- ・式 V によって表されるモノマーの重合は、粘稠な及び可溶のポリペルヒドロシラン、ポリペルヒドロゲルマン、及びそれらの前駆体の制御された合成を可能にし；これは、予め定められた仕様に合わせた線状 HMW ポリマーの制御された様式での合成を可能にする；

30

- ・ハロゲン化及び/または水素化物の源との反応は、架橋済みまたは線状前駆体ポリマーからのそれぞれ架橋済みまたは線状生成物への転換に対処し；こうした反応は、ポリマーの主鎖に対するいかなる実質的な変化も無しにポリマーの Si 及び/または Ge 原子表面の基を修正する手段を提供する；

- ・Si 及び Ge 材料を液体として堆積することは、遅くエネルギーを消費する真空堆積プロセスに取って代わることができ；これはまた、フォトリソグラフィ及びエッチング無しでこうした材料を成形し、パターン形成することを可能にする；

- ・堆積した液体材料から半導体、導体、または誘電体材料への転換は、元素状ケイ素またはゲルマニウム、及びケイ素または酸化ゲルマニウムまたは窒化物のような材料で製造された、印刷された電子装置及び感光性部材の製造を可能にする。

40

【0122】

上記の説明は多くの特殊性を含むが、こうしたものを、発明の範囲を限定するものと解釈すべきではなく、単に本発明の好適な具体例の幾つかの説明を提供すると解釈すべきである。特定の詳細を、本発明の十分な理解を提供し、他の当業者が、本発明及び様々な具体例を、予測されている特定の使用に適するように様々な修正を用いて最も良く利用することを可能にするために述べる。本発明は、添付の請求の範囲によって定義される本発明の精神及び範囲内に含めてよい代替物、付加、省略、置換、並びに他の修正及び同等物を包含することを意図されている。他の場合には、本発明の態様を不必要に不明瞭にし

50

ないように、周知の方法、手順、構成要素、及び回路を詳細に説明していない。従って、本発明の範囲は、与えた実施例によってではなく、添付の請求の範囲及びその法律上の同等物によって決定されるべきである。

フロントページの続き

合議体

審判長 田口 昌浩

審判官 小野寺 務

審判官 前田 寛之

- (56)参考文献 特開2001-11184(JP,A)
特開2004-134440(JP,A)
特開2003-55556(JP,A)
特開平5-262880(JP,A)
特開平5-320353(JP,A)
特開平5-301966(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 77/00- 79/14