

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5600365号  
(P5600365)

(45) 発行日 平成26年10月1日(2014.10.1)

(24) 登録日 平成26年8月22日(2014.8.22)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>C07F</b>	<b>7/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C07F	7/10	CSPQ
<b>C07F</b>	<b>7/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C07F	7/08	R
<b>H01L</b>	<b>33/50</b>	<b>(2010.01)</b>	H01L	33/00	410
<b>C07B</b>	<b>61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C07B	61/00	300

請求項の数 10 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2013-511495 (P2013-511495)  
 (86) (22) 出願日 平成22年5月24日 (2010.5.24)  
 (65) 公表番号 特表2013-528165 (P2013-528165A)  
 (43) 公表日 平成25年7月8日 (2013.7.8)  
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2010/073115  
 (87) 国際公開番号 W02011/147071  
 (87) 国際公開日 平成23年12月1日 (2011.12.1)  
 審査請求日 平成24年12月4日 (2012.12.4)

(73) 特許権者 512226860  
 ▲海▼洋王照明科技股▲ふん▼有限公司  
 中華人民共和国▲庵▼▲東▼省深▲せん▼  
 市南山区南▲海▼大道▲海▼王大廈エイ座  
 22▲せん▼  
 (74) 代理人 100095407  
 弁理士 木村 満  
 (74) 代理人 100109449  
 弁理士 毛受 隆典  
 (74) 代理人 100132883  
 弁理士 森川 泰司  
 (74) 代理人 100123618  
 弁理士 雨宮 康仁  
 (74) 代理人 100148633  
 弁理士 桜田 圭

最終頁に続く

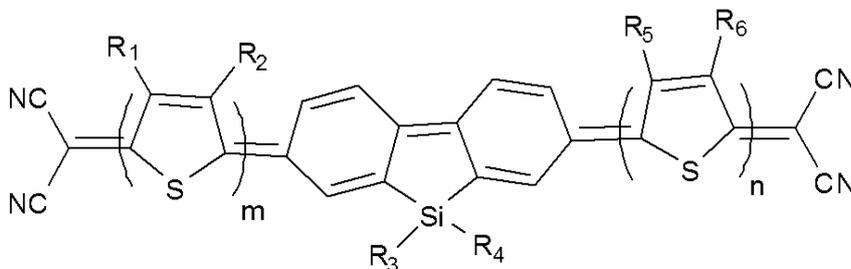
(54) 【発明の名称】 キノイドシラフルオレン類の有機半導体材料、該有機半導体材料の製造方法及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子構造の一般式が下記(I)であるキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料。

【化1】



(I)

10

(式中において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は-H又はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>のアルキル基から選ばれるものであり、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>のアルキル基から選ばれるものであり、m、nは0~10の整数である。)

【請求項2】

前記R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は-H、-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>又は-C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>のアルキル基から選ばれるものであり、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は-CH<sub>3</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>又は-C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>のアルキル基から選ばれるものである、

ことを特徴とする請求項1に記載のキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料。

20

## 【請求項 3】

以下の構造式で表される化合物 A、B、C、D を選択する工程と、

## 【化 2】



## 【化 3】



## 【化 4】



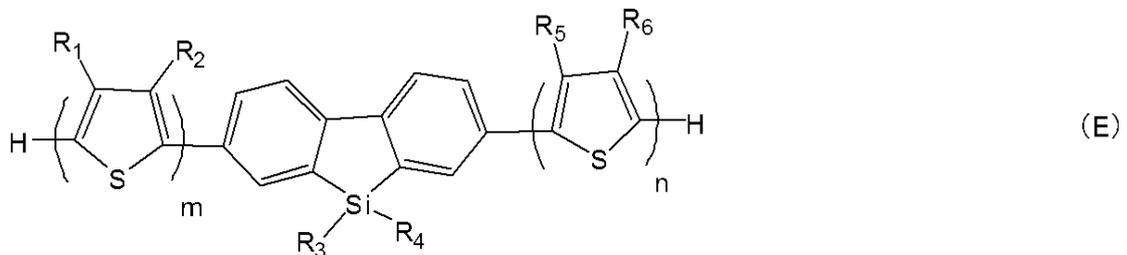
## 【化 5】



(ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は -H 又は - $C_{1} \sim C_{20}$  のアルキル基から選ばれるものであり、 $R_3$ 、 $R_4$  は  $C_{1} \sim C_{20}$  のアルキル基から選ばれるものであり、 $m$ 、 $n$  は 0 ~ 10 の整数である。)

アルカリ性の環境及び触媒、有機溶媒の存在下で、化合物 A、B、C を選択して Suzuki カップリング反応を行い、以下の構造式で表される化合物 E を得る工程と、

## 【化 6】



有機溶媒の存在下で、化合物 E と N-ブロモスクシンイミドとを臭素化反応させ、化合物 E のジブロモ類化合物を得る工程と、

触媒、縮合剤及び有機溶媒の存在下で、化合物 E のジブロモ類化合物とマロノニトリルとを縮合反応させ、構造が以下の一般式 (I) で表されるキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料を得る工程 (式中において、 $m$ 、 $n$  は 1 ~ 10 の間の整数である。)、

あるいは、触媒、縮合剤及び有機溶媒の存在下で、化合物 D とマロノニトリルとを縮合反応させ、構造が以下の一般式 (I) で表される前記キノイドシラフルオレン類の有機半導体材料を得る工程と (式中において、 $m = n = 0$  である。)、

10

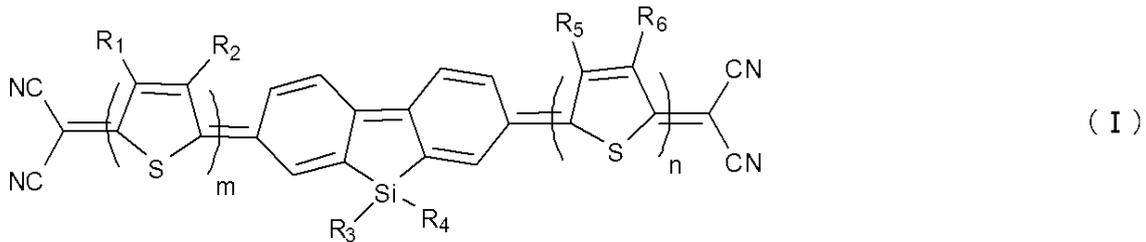
20

30

40

50

## 【化7】



を含むキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の製造方法。

## 【請求項4】

10

前記化合物Aの製造方法は、

有機溶媒の存在下で、4,4'-ジブromo-2,2'-ジヨードビフェニルと、リチウムのアルキル誘導体と、ジアルキルジクロロシランとを反応させて、2,7-ジブromo-9,9-ジアルキルシラフルオレン類化合物を得る工程と、

有機溶媒の存在下で、2,7-ジブromo-9,9-ジアルキルシラフルオレン類化合物と、リチウムのアルキル誘導体と、2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランとを縮合反応させ、化合物Aを得る工程とを含む、

ことを特徴とする請求項3に記載のキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の製造方法。

## 【請求項5】

20

前記2,7-ジブromo-9,9-ジアルキルシラフルオレン類化合物の製造工程において、前記4,4'-ジブromo-2,2'-ジヨードビフェニルと、リチウムのアルキル誘導体と、ジアルキルジクロロシランとの三つの反応物のモル比は、1.0 : 2.0 ~ 4.0 : 2.0 ~ 4.0であり、

前記2,7-ジブromo-9,9-ジアルキルシラフルオレン類化合物の製造中の反応温度は、-100 ~ -25 であり、反応時間は、24 ~ 48時間であり、

前記2,7-ジブromo-9,9-ジアルキルシラフルオレン類化合物の製造工程において、前記有機溶媒は、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジクロロメタン、トリクロロメタン、エチルアセテートの内の少なくとも1種である、

ことを特徴とする請求項4に記載のキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の製造方法。

30

## 【請求項6】

前記縮合反応工程における前記2,7-ジブromo-9,9-ジアルキルシラフルオレン化合物と、リチウムのアルキル誘導体と、2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランとの三つの反応物のモル比は、1.0 : 2.0 ~ 4.0 : 2.0 ~ 4.0であり、

前記縮合反応の反応温度は、-100 ~ -25 であり、反応時間は、24 ~ 48時間であり、

前記縮合反応工程における前記有機溶媒は、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジクロロメタン、トリクロロメタン、エチルアセテートの内の少なくとも1種である、

40

ことを特徴とする請求項4に記載のキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の製造方法。

## 【請求項7】

前記Suzukiカップリング反応工程において、

前記化合物A、B、Cの三つの反応物のモル比は、1.0 : 1.0 ~ 1.5 : 1.0 ~ 1.5であり、

前記Suzukiカップリング反応の反応温度は、75 ~ 120 であり、反応時間は、12 ~ 72時間であり、

前記アルカリ性環境のアルカリは、NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドの内の少なくとも1種であり、

50

前記触媒は、 $Pd(PPh_3)_4$ 、 $Pd_2(dba)_3/P(o-Tol)_3$ 、 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  の内の少なくとも1種であって、その使用量は、モル百分率で化合物Aの0.05%~20%であり、

前記有機溶媒は、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジクロロメタン、トリクロロメタン又はエチルアセテートの内の少なくとも1種である、

ことを特徴とする請求項3に記載のキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の製造方法。

#### 【請求項8】

前記臭素化反応工程において、

前記化合物EとN-プロモスクシンイミドとのモル比は、1.0:2.0~2.5であり

、前記臭素化反応の反応温度は、-5~30 であり、反応時間は、12~48時間であり、

前記有機溶媒は、N,N-ジメチルフォルムアミド、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジクロロメタン、トリクロロメタン、エチルアセテート、酢酸の内の少なくとも1種である、

ことを特徴とする請求項3に記載のキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の製造方法。

#### 【請求項9】

前記縮合反応工程において、

前記化合物Eのジプロモ類化合物とマロノニトリルとのモル比は、1.0:2.0~1.0であり、

前記縮合反応の反応温度は、75~120 であり、反応時間は12~72時間であり

、前記有機溶媒は、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジクロロメタン、トリクロロメタン又はエチルアセテートの内の少なくとも1種であり、

前記触媒は、有機パラジウムであって、その使用量は、モル百分率で化合物Eのジプロモ類化合物の0.05%~20%であり、

前記縮合剤は、NaH、ナトリウムアルコキシドの内の少なくとも1種である、

ことを特徴とする請求項3に記載のキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の製造方法。

#### 【請求項10】

請求項1に記載のキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の、有機光電材料、ポリマー太陽電池、有機エレクトロルミネセンスデバイス、有機電界効果トランジスタ、有機光記憶デバイス、有機非線形材料又はノ及び有機レーザーにおける使用。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、有機化合物の合成技術の分野に属するものであり、具体的には、キノイドシラフルオレン類の有機半導体材料、該有機半導体材料の製造方法及びその応用に関するものである。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

現在の世界経済は、主に化石エネルギー、例えば、石炭、石油や天然ガス等を基礎として築かれている。しかしながら、これらの再生不能な化石エネルギーは、すべて枯渇してきている。21世紀に入ってから、世界的なエネルギー問題と、それに伴う環境汚染や気候温暖化等の問題は、ますます顕著になっていて、次第に激しくなっている。

#### 【0003】

10

20

30

40

50

太陽エネルギーは、一般的にエネルギー分布が広く、資源量が多く、汚染がなく清潔であり、安全であり、簡単に得られるといった顕著な利点があるので、最有力な再生可能なエネルギーの一つだと考えられている。太陽電池は、直接的に太陽エネルギーを電気エネルギーに変換するものであり、太陽エネルギーを利用するのに現実的で有効な方法である。しかし、現在商品化されている太陽電池は、まだシリコン系等の無機太陽電池に限定されており、価格が高すぎて、一般に受け入れられる程度を超えているので、太陽電池の適用範囲は、大きく制限されている。電池のコストを低下し、適用範囲を広げるために、長期に亘って新規な太陽電池材料が求められている。

【0004】

有機太陽電池は新規な太陽電池である。無機太陽電池が、無機半導体材料の材料源が限定され、価格が高く、毒性があり、製造プロセスが複雑であり、コストが高すぎるのに対し、有機太陽電池は、例えば、材料源が広範に及び、構造が多様であり、調整・制御ができ、コストが低く、安全であり、環境にやさしく、製造プロセスが簡単であり、製品が軽量であり、量産でき、かつ多様な製造ができるなどの無機太陽電池にはない利点を有するので、建築、照明や発電等の多様な分野に広く適用でき、有効な発展や応用の見通しが立っている。したがって、国内外における多くの研究機構や企業等から相当注目を浴びており、資金がつき込まれている。しかしながら、現在においても、有機太陽電池の光電変換効率は無機太陽電池よりもかなり低い。それ故、新規な有機半導体材料の開発は、有機太陽電池の効率の向上において重要な意義を有する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、上述の従来技術の欠点を克服して、溶解度と安定性を高め、エネルギーギャップを低下させ、太陽スペクトルの吸収範囲を広げることにより光電変換効率を向上させたキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料を提供することにある。

【0006】

本発明の他の目的は、工程が簡単であり、収率が高く、操作とコントロールとが容易であるキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の製造方法を提供することにある。

【0007】

本発明のさらに他の目的は、上述のキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の、有機光電材料、ポリマー太陽電池、有機エレクトロルミネセンスデバイス、有機電界効果トランジスタ、有機光記憶デバイス、有機非線形材料又はノ及び有機レーザーにおける使用を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

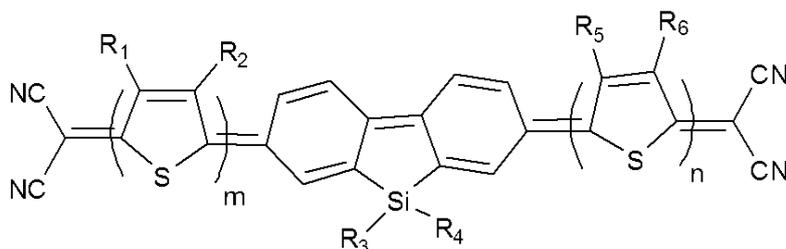
【0008】

上述した発明の目的を達成するために、本発明は、以下の技術を提案する。

【0009】

分子構造の一般式が下記(I)であるキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料。

【化1】



(I)

(式中において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ はH又は $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基から選ばれるものであり、 $R_3$ 、 $R_4$ は $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基から選ばれるものであり、 $m$ 、 $n$ は0～10の整数である。)

【0010】

10

20

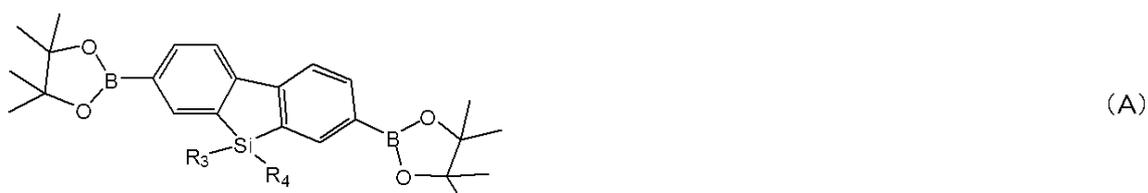
30

40

50

及び、以下の構造式で表される化合物 A、B、C、D を選択する工程と、

【化 2】



【化 3】



【化 4】



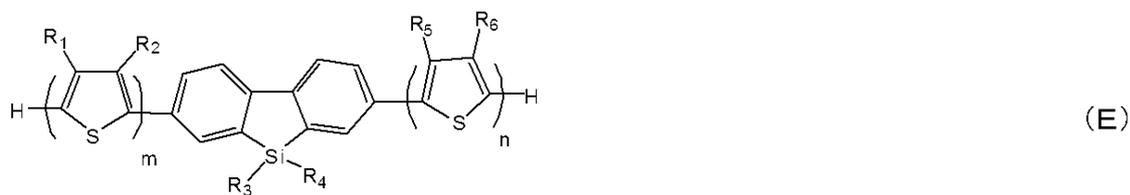
【化 5】



(ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は H 又は  $C_1 \sim C_{20}$  のアルキル基から選ばれるものであり、 $R_3$ 、 $R_4$  は  $C_1 \sim C_{20}$  のアルキル基から選ばれるものであり、 $m$ 、 $n$  は 0 ~ 10 の整数である。)

アルカリ性の環境及び触媒、有機溶媒の存在下で、化合物 A、B、C を選択して Suzuki カップリング反応を行い、以下の構造式で表される化合物 E を得る工程と、

【化 6】



有機溶媒の存在下で、化合物 E と N - プロモスクシンイミドとを臭素化反応させ、化合物 E のジプロモ類化合物を得る工程と、

触媒、縮合剤及び有機溶媒の存在下で、化合物 E のジプロモ類化合物とマロノニトリルとを縮合反応させ、構造が以下の一般式 (I) で表されるキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料を得る工程 (式中において  $m$ 、 $n$  は 1 ~ 10 の間の整数である。)、

あるいは、触媒、縮合剤及び有機溶媒の存在下で、化合物 D とマロノニトリルとを縮合反応させ、構造が以下の一般式 (I) で表される前記キノイドシラフルオレン類の有機半導体材料を得る工程と (式中において  $m = n = 0$  である。)、

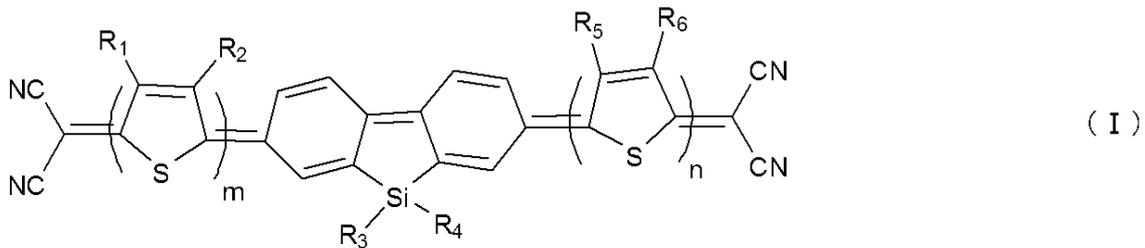
10

20

30

40

## 【化 7】



を含むキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の製造方法。

## 【 0 0 1 1 】

10

及び、本発明のキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の、有機光電材料、ポリマー太陽電池、有機エレクトロルミネセンスデバイス、有機電界効果トランジスタ、有機光記憶デバイス、有機非線形材料又はノ及び有機レーザーにおける使用。

## 【 0 0 1 2 】

従来技術と比較すると、本発明は少なくとも以下の利点を有する。

## 【 0 0 1 3 】

1. キノイドシラフルオレン類の有機半導体材料分子にはアルキル基が導入されやすいので、かかる材料の溶解性が向上すること。

## 【 0 0 1 4 】

2. 含有されるジシアノビニル基 ( $=C(CN)_2$ ) は、極めて強い電子吸引基であり、共役性が極めて強いキノイド構造にこのような基を導入すると、材料の安定性が向上するとともに、材料のエネルギーギャップが有利に低下し、太陽スペクトルの吸収範囲が広がり、光電変換効率が向上すること。

20

## 【 0 0 1 5 】

3. キノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の製造方法は、簡単であり収率が高く、反応条件が穏やかで、操作とコントロールが容易であり、工業的な生産に適すること。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 6 】

【 図 1 】 本発明の実施例のキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の分子構造の一般式の模式図である。

30

【 図 2 】 実施例 1 で製造されたキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料を活性層とする有機太陽電池デバイスの構造の模式図である。

【 図 3 】 実施例 1 で製造されたキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料を発光層とする有機エレクトロルミネセンスデバイスの構造の模式図である。

【 図 4 】 実施例 1 で製造されたキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料を有機半導体層とする有機電界効果トランジスタデバイスの構造の模式図である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 7 】

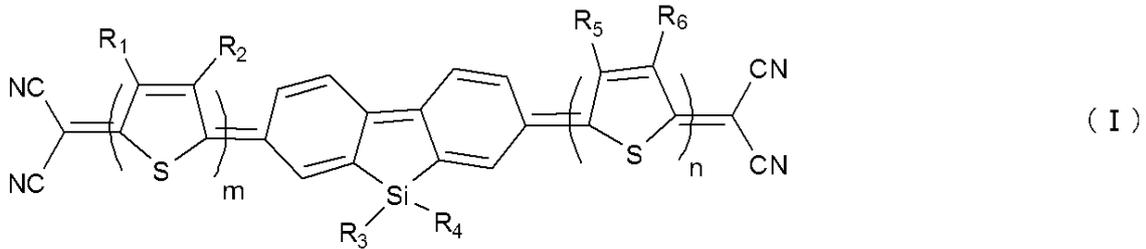
本発明の解決しようとする技術的課題、提案する技術及び有益な効果をさらに明らかにするために、以下、実施例に基づいて、本発明についてさらに詳細に説明する。ここで述べた具体的な実施例は本発明を理解するためだけのものであり、本発明を限定しようとするものではないと理解すべきである。

40

## 【 0 0 1 8 】

図 1 を参照すると、分子構造の一般式が下記 ( I ) である本発明の実施例のキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料が示されている。

## 【化 8】



式中において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は - H 又は  $C_1 \sim C_{20}$  のアルキル基から選ばれるものであり、 $R_3$ 、 $R_4$  は  $C_1 \sim C_{20}$  のアルキル基から選ばれるものであり、 $m$ 、 $n$  は  $0 \sim 10$  の整数である。ここで、前記  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は -  $C_6H_{13}$  又は -  $C_6H_{13}$  のアルキル基であると好ましく、 $R_3$ 、 $R_4$  は -  $CH_3$ 、-  $C_6H_{13}$  又は -  $C_{20}H_{41}$  のアルキル基であると好ましい。

10

## 【0019】

上述の本発明の実施例のキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料分子にはアルキル基が導入され易く、該アルキル基を導入すると、該材料分子の剛性が効果的に改善される。そのため、本発明の実施例のキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料は、アルキル基が導入されていないこの分子材料と比較すると、同一溶媒での溶解性が顕著に向上する。また、このキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料分子には極めて強い電子吸引基であるジシアノビニル基 ( $=C(CN)_2$ ) も含まれていて、共役性が極めて強いキノイド構造にこのような基を導入すると、材料の安定性が向上するとともに、材料のエネルギーギャップを低下させるのに有利である。これにより、太陽スペクトルの吸収範囲が広がり、光電変換効率が向上する。フルオレニルの存在により、この半導体材料の骨格の電子雲の密度が顕著に増加され、本実施例の半導体材料のバンドギャップは狭くなるので、有機半導体材料への潜在的な利用価値が向上する。

20

## 【0020】

さらに、本発明の実施例は、

(1) 以下の構造式で表される化合物 A、B、C、D をそれぞれ選択する工程と、

## 【化 9】



30

## 【化 10】

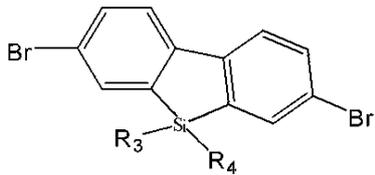


40

## 【化 11】



## 【化12】



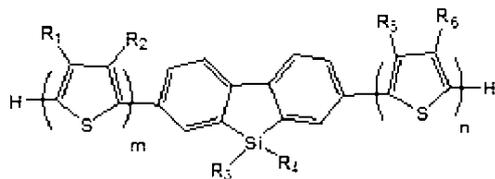
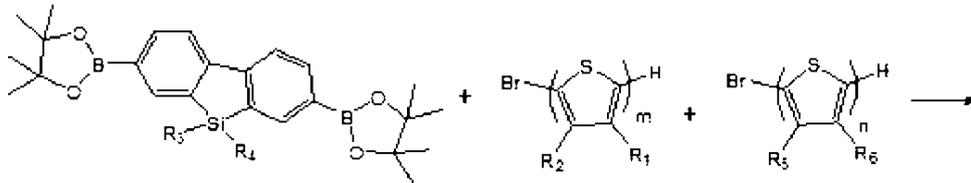
(D)

(ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  はH又は/及び $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基から選ばれるものであり、 $R_3$ 、 $R_4$  は $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基から選ばれるものであり、 $m$ 、 $n$  は0～10の整数である。)

(2) アルカリ性の環境及び触媒、有機溶媒の存在下で、化合物A、B、Cを選択して Suzukiカップリング反応を行い、化合物Eを得る工程と(化学反応式は以下の通りである。)、

10

## 【化13】

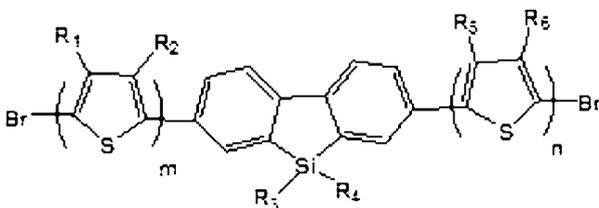
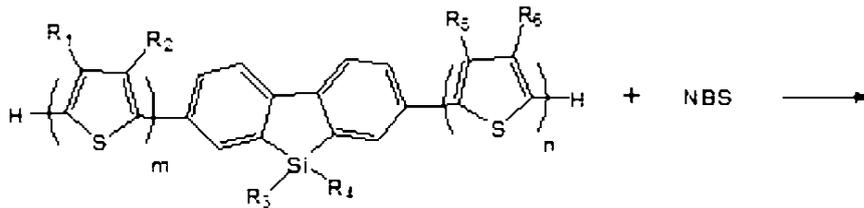


(E)

20

(3) 有機溶媒の存在下で、化合物EとN-ブロモスクシンイミドとを臭素化反応させ、化合物Eのジブロモ類化合物Fを得る工程と(化学反応式は以下の通りである。)、

## 【化14】



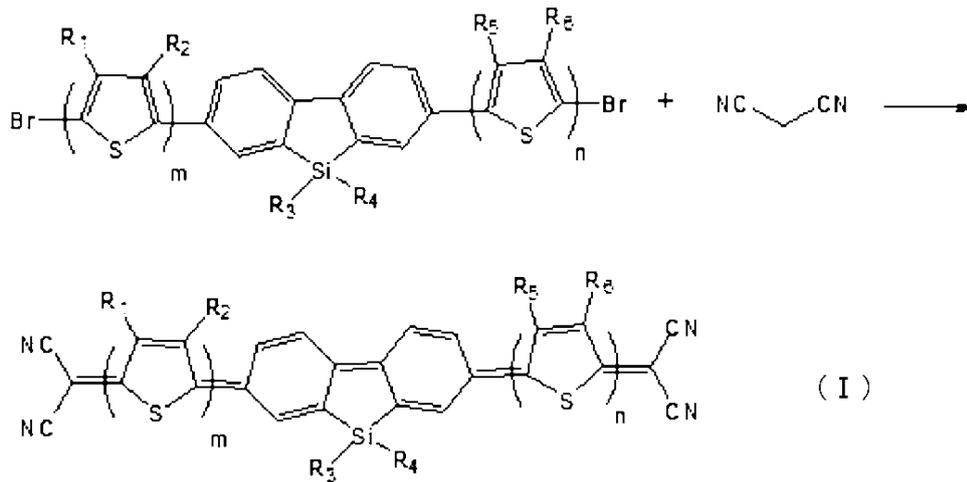
(F)

30

(4) 触媒、縮合剤及び有機溶媒の存在下で、化合物Eのジブロモ類化合物Fとマロノニトリルとを縮合反応させ、式(I)において $m$ 、 $n$ が1～10の整数である下記式(I)の構造の前記キノイドシラフルオレン類の有機半導体材料を得る工程(化学反応式は以下の通りである。)、

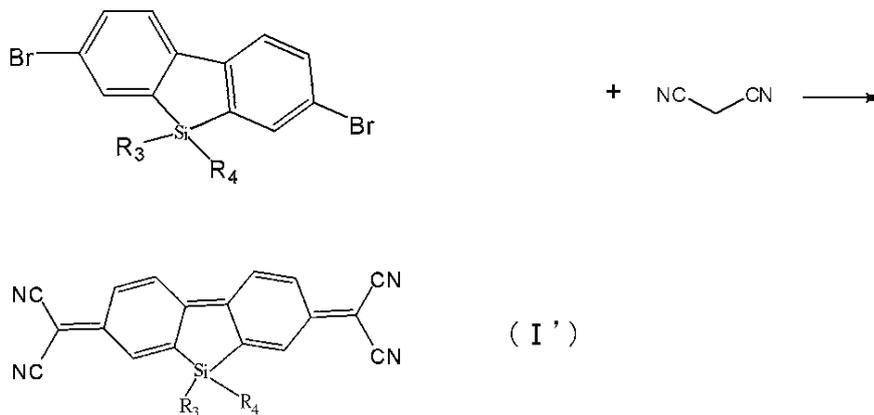
40

## 【化15】



あるいは、触媒、縮合剤及び有機溶媒の存在下で、化合物Dとマロノニトリルとを縮合反応させ、構造が以下の一般式（I'）で表される前記キノイドシラフルオレン類の有機半導体材料を得る工程と（化学反応式は以下の通りである。）、

## 【化16】



を含むこのキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の製造方法をも提供する。

## 【0021】

上述の式（I'）は、式（I）においてm、nがすべて0である特別な例である。

## 【0022】

上述の工程（1）の化合物B、Cは、市場から入手するか、本技術分野において通常使用される製造方法で製造できる。

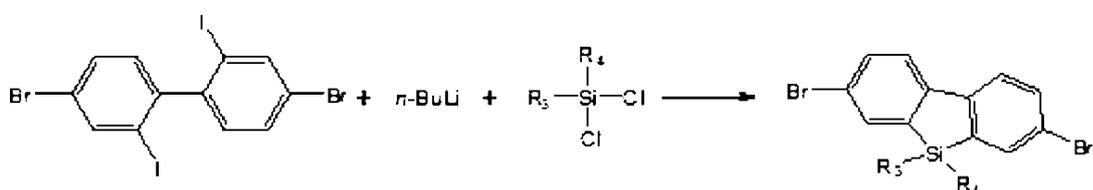
## 【0023】

化合物Aの製造方法は、

a) 有機溶媒の存在下で、4,4'-ジブromo-2,2'-ジヨードビフェニルと、リチウムのアルキル誘導体と、ジアルキルジクロロシランとを反応させて、2,7-ジブromo-9,9-ジアルキルシラフルオレン類化合物を得る工程と（化学反応式は以下の通りである。）、

40

## 【化17】

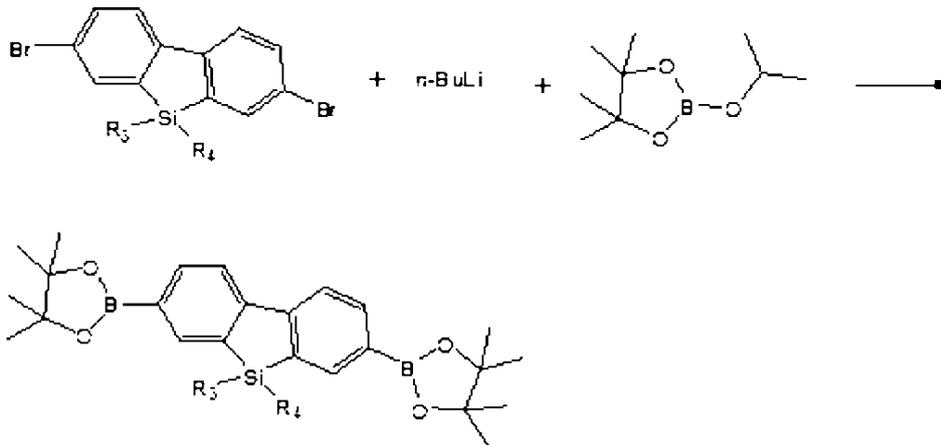


b) 有機溶媒の存在下で、2,7-ジブromo-9,9-ジアルキルシラフルオレン類化

50

合物と、リチウムのアルキル誘導体と、2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランとを反応させて、化合物Aを得る工程と(化学反応式は以下の通りである。)、

【化18】



を含むものである。

【0024】

上述のa)の工程において、前記4,4'-ジブromo-2,2'-ジヨードピフェニルと、リチウムのアルキル誘導体と、ジアルキルジクロロシランとの三つの反応物のモル比は1.0 : 2.0 ~ 4.0 : 2.0 ~ 4.0であると好ましく、前記有機溶媒はテトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジクロロメタン、トリクロロメタン、エチルアセテートの内の少なくとも1種であると好ましく、この反応工程での反応温度は-100 ~ -25であると好ましく、反応時間は24 ~ 48時間であると好ましい。

【0025】

上述のb)の工程において、前記2,7-ジブromo-9,9-ジアルキルシラフルオン化合物と、リチウムのアルキル誘導体と、2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランとの三つの反応物のモル比は1.0 : 2.0 ~ 4.0 : 2.0 ~ 4.0であると好ましく、前記有機溶媒はテトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジクロロメタン、トリクロロメタン、エチルアセテートの内の少なくとも1種であると好ましく、この反応工程での反応温度は-100 ~ -25であると好ましく、反応時間は24 ~ 48時間であると好ましい。

【0026】

上述のa)の工程及び/又はb)の工程の反応は、酸素環境又は無酸素環境で実行できる。無酸素環境で行うのが好ましく、無酸素環境は真空にすること、又は不活性ガスを満たして実現できるが、不活性ガスを満たして無酸素環境を実現すると好ましい。この不活性ガスは本技術分野において通常使用されるものであり、例えば、窒素、アルゴン等であり、好ましくは窒素である。これは、酸素は極めて活発な成分なので、酸素環境下では、酸素と反応物が反応して反応のスムーズな進行が妨げられて、生成物の歩留りが低下するのに対し、無酸素環境で反応を行うと、各反応工程での生成物の歩留りが向上するからである。a)の工程及び/又はb)の工程において、前記リチウムのアルキル誘導体は、n-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、メチルリチウム、フェニルリチウムの内の1種または複数種であると好ましい。

【0027】

上述の工程(2)に記載したSuzukiカップリング反応により得られた化合物Eの構造式においてm = n = 0の場合、工程(1)において、化合物Dのみを選択してマロニトリルと直に縮合反応させて、構造式が上述(I)であって、m = n = 0であるキノイドシラフルオン類の有機半導体材料を得ればよい。ここで、化合物Dは市場から入手できる。m = 0、0 < n < 10の場合、工程(1)において化合物Aと化合物Cのみを選択して工程(2)のカップリング反応を行って、構造式が上述の(I)であって、m = 0、

10

20

30

40

50

0 < n < 10 であるキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料を得ればよい。n = 0、0 < m < 10 の場合、工程 ( 1 ) において化合物 A と化合物 B のみを選択して工程 ( 2 ) のカップリング反応を行って、構造式が上述の ( I ) であって、n = 0、0 < m < 10 であるキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料を得ればよい。0 < m < 10、0 < n < 10 の場合、工程 ( 1 ) において化合物 A、B、C を選択して工程 ( 2 ) のカップリング反応を行って、構造式が上述の ( I ) であって、0 < m < 10、0 < n < 10 であるキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料を得ればよい。0 < m < 10、0 < n < 10 の場合、化合物 A、B、C の三つの反応物のモル比は 1.0 : 1.0 ~ 1.5 : 1.0 ~ 1.5 であると好ましく、中でも、化合物 B、C の反応物のモル比は 1 : 1 であると好ましい。

#### 【 0 0 2 8 】

この工程 ( 2 ) に記載した S u z u k i カップリング反応工程において、前記アルカリ性環境のアルカリは、NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、テトラエチルアンモニウムハイドロキシドの内の少なくとも 1 種である。前記触媒は、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>/P(o-Tol)<sub>3</sub>、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の内の少なくとも 1 種であると好ましく、その使用量は、モル百分率で化合物 A の 0.05% ~ 2.0% である。前記有機溶媒は、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジクロロメタン、トリクロロメタン又はエチルアセテートの内の少なくとも 1 種であると好ましい。この S u z u k i カップリング反応の反応温度は 75 ~ 120 であると好ましく、反応時間は 12 ~ 72 時間であると好ましい。上述のこの S u z u k i カップリング反応には触媒が必要である。これは、触媒は、第一に本発明の実施例の化合物 E の歩留りを有効に向上でき、第二に、S u z u k i カップリング反応の反応速度を上げ、反応時間を短縮させ、生産効率を向上させることができ、第三に、この S u z u k i カップリング反応では、S u z u k i カップリング反応を完全に進行させるために、触媒を関与させて、S u z u k i カップリング反応の過程で一方の反応物と中間産物を生成する必要があるのである。

#### 【 0 0 2 9 】

上述の S u z u k i カップリング反応は酸素環境又は無酸素環境で行うことができる。無酸素環境で行うのが好ましく、無酸素環境は真空にすること、又は不活性ガスを満たして実現できるが、不活性ガスを満たして無酸素環境を実現すると好ましい。この不活性ガスは本技術分野において通常使用されるものであり、例えば、窒素、アルゴン等であり、好ましくは窒素である。これは、酸素は極めて活発な成分なので、酸素環境下では、酸素と反応物が反応して反応のスムーズな進行が妨げられて、生成物の歩留りが低下するのに対し、無酸素環境で反応を行うと、化合物 E の歩留りが向上するからである。

#### 【 0 0 3 0 】

上述の工程 ( 3 ) に記載した臭素化反応工程において、前記化合物 E と N - プロモスクシンイミドとのモル比は 1.0 : 2.0 ~ 2.5 であると好ましい。有機溶媒は N, N - ジメチルフォルムアミド ( DMF )、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジクロロメタン、トリクロロメタン、エチルアセテート、酢酸の内の少なくとも 1 種であると好ましい。この臭素化反応の反応温度は - 5 ~ 30 であると好ましく、反応時間は 12 ~ 48 時間であると好ましい。

#### 【 0 0 3 1 】

上述の工程 ( 4 ) に記載した縮合反応工程において、前記化合物 E のジプロモ類化合物とマロノニトリルとのモル比は 1.0 : 2.0 ~ 10 であると好ましい。前記有機溶媒は、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジクロロメタン、トリクロロメタン又はエチルアセテートの内の少なくとも 1 種であると好ましい。前記縮合剤は、NaH、ナトリウムアルコキシドの内の少なくとも 1 種であると好ましく、NaH であるとさらに好ましい。また、ナトリウムアルコキシドが、ナトリウムメトキシド、ナトリウム - t - ブトキシドであると好ましいが、これらに限定されるものではない。この縮合反応の反応温度は 75 ~ 120 であると好ましく、反応時間は 12 ~ 72 時間であると好ましい。前記触媒は、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>、Pd

10

20

30

40

50

( $\text{PPh}_3$ )<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の内の少なくとも 1 種類であると好ましく、その使用量は、モル百分率で化合物 E のジプロモ類化合物の 0.05% ~ 20% である。

【0032】

このキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の製造方法は、反応物を化学量論比で添加するだけでよく、特殊な設備や環境は必要ない。その製造方法は、プロセスが簡単であり、収率が高く、且つ条件が穏やかで、操作とコントロールが容易であり、工業的な生産に適する。

【0033】

上述の利点を有するので、キノイドシラフルオレン類の有機半導体材料は、有機光電材料、ポリマー太陽電池、有機エレクトロルミネセンスデバイス、有機電界効果トランジスタ、有機光記憶デバイス、有機非線形材料又は / 及び有機レーザーに使用できる。

10

【0034】

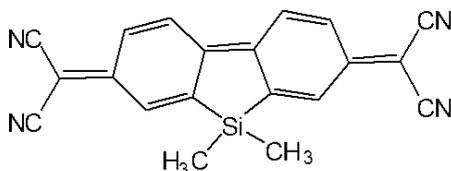
(実施例)

以下、実施例に基づいて、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0035】

(実施例 1) 構造式が下述 I<sub>1</sub> に示すようなキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の製造

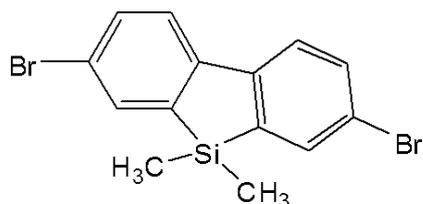
【化 19】

(I<sub>1</sub>)

20

1) 2, 7 - ジプロモ - 9, 9 - ジメチルシラフルオレンを製造した。その構造式及び製造方法は以下の通りであった。

【化 20】



30

【0036】

窒素環境下で、4, 4' - ジプロモ - 2, 2' - ジヨードビフェニル 5.64 g を THF 40 mL に溶解させ、-25 まで温度を下げ、n - ブチルリチウム溶液 (n - ブチルリチウム溶液の濃度: 1.0 mol/L、溶媒: n - ヘキサン) 20.00 mL を 1 滴ずつ加え、2 時間反応させた後、ジメチルジクロロシランを 1.29 g 加え、24 時間反応し続けた。反応が終了すると、脱イオン水を添加し、エチルエーテルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、回転蒸発し、カラムクロマトグラフィーにより生成物を得た。この生成物は、MALDI-TOF-MS (m/z): 368.1 (M<sup>+</sup>) であった。

40

【0037】

2) キノイドシラフルオレン類の有機半導体材料 I<sub>1</sub> を製造した。その製造方法は以下の通りであった。

【0038】

氷浴下でマロニトリル 3.14 g を水素化ナトリウム (60% の油溶液) 2.45 g とエチレングリコールジメチルエーテル 50 mL との懸濁液に加え、室温に戻して 20 分間攪拌し、2, 7 - ジプロモ - 9, 9 - ジメチルシラフルオレン 3.68 g と PdCl<sub>2</sub> (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.54 g を加えた。120 まで加熱して 12 時間反応させた後、0 まで冷却し、飽和 Br<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O 溶液を加えた。水を添加し、吸引ろ過し、水洗、乾燥し、カラムクロマトグラフィーにより生成物を得た。この生成物は、MALDI-TOF-MS (m/z): 33

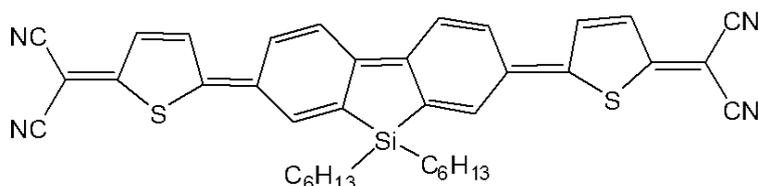
50

6.4 (M<sup>+</sup>)であった。

【0039】

(実施例2)

構造式が下述 I<sub>2</sub> に示すようなキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の製造【化21】

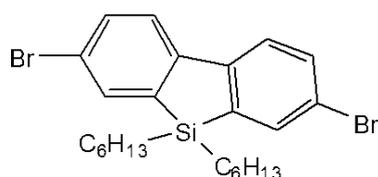


(I<sub>2</sub>)

10

1) 2,7-ジプロモ-9,9-ジヘキシルシラフルオレンを製造した。その構造式及び製造方法は以下の通りであった。

【化22】



【0040】

20

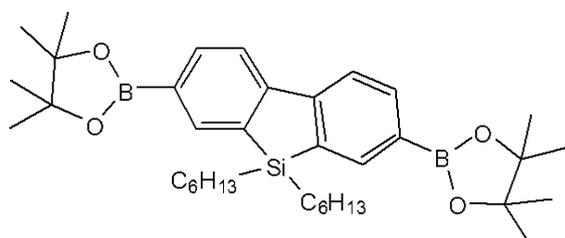
アルゴン環境下で、4,4'-ジプロモ-2,2'-ジヨードビフェニル6.00gをTHF100mLに溶解させ、-100℃まで温度を下げ、メチルリチウム溶液(n-ブチルリチウム溶液の濃度:1.0M、溶媒:n-ヘキサン)42.55mLを1滴ずつ加え、12時間反応させた後、ジヘキシルジクロロシランを5.70g加え、48時間反応し続けた。反応が終了すると、水を添加し、エチルエーテルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、回転蒸発し、カラムクロマトグラフィーにより生成物を得た。この生成物は、MALDI-TOF-MS(m/z):508.4(M<sup>+</sup>)であった。

【0041】

2) 2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラニル)-9,9-ジヘキシルシラフルオレンを製造した。その構造式及び製造方法は以下の通りであった。

30

【化23】



【0042】

40

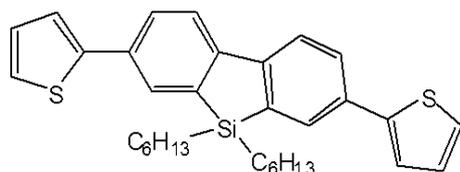
-25℃、窒素下で、n-ブチルリチウム溶液10.00mL(2.00M)を、2,7-ジプロモ-9,9-ジヘキシルシラフルオレン5.08gとテトラヒドロフラン50mLが入った反応ボトルに加え、2時間攪拌した後2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラニル4.17mLを徐々に滴下し、24時間攪拌し続けた。反応が終了すると、反応液を水に注ぎ、エチルエーテルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、回転蒸発し、カラムクロマトグラフィーにより固体生成物を得た。この生成物は、MALDI-TOF-MS(m/z):602.5(M<sup>+</sup>)であった。

【0043】

3) 3,7-ジ(チオフェン-2-イル)-9,9-ジヘキシルシラフルオレンを製造した。その構造式及び製造方法は以下の通りであった。

50

## 【化24】



## 【0044】

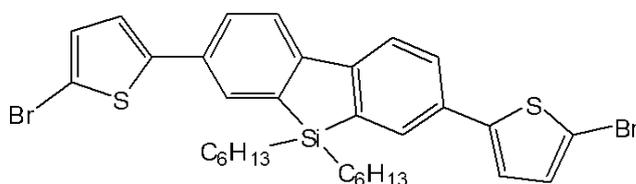
窒素環境下で、2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラニル)-9,9-ジヘキシルシラフルオレン 3.01 g、2-プロモチオフェン 1.63 g、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.34 g を含む反応ボトルに、NaHCO<sub>3</sub> (1 M) 水溶液 40 mL とエチレングリコールジメチルエーテル 60 mL を加え、1時間窒素置換した後、120 °C まで加熱し、12時間反応させた。反応が終了すると、濾過し、真空乾燥し、カラムクロマトグラフィーにより固体生成物を得た。この生成物は、MALDI-TOF-MS (m/z) : 514.9 (M<sup>+</sup>) であった。

10

## 【0045】

4) 3,7-ジ(5-プロモチオフェン-2-イル)-9,9-ジヘキシルシラフルオレンを製造した。その構造式及び製造方法は以下の通りであった。

## 【化25】



20

## 【0046】

-5 で、5,5-ジヘキシル-3,7-ジ(チオフェン-2-イル)-4H-ジシラフルオレン 1.30 g と DMF 20 mL が入った反応ボトルに、NBS 0.71 g を数回に分けて加え、48時間攪拌し続けた。反応終了後、反応液を氷水に注いで急冷し、トリクロロメタンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、回転蒸発し、カラムクロマトグラフィーにより生成物を得た。この生成物は、MALDI-TOF-MS (m/z) : 672.7 (M<sup>+</sup>) であった。

30

## 【0047】

5) キノイドシラフルオレン類の有機半導体材料 I<sub>2</sub> を製造した。その製造方法は以下の通りであった。

## 【0048】

氷浴下でマロノニトリル 1.57 g を水素化ナトリウム (水素化ナトリウムの油溶液における重量分率: 60%) 0.19 g とエチレングリコールジメチルエーテル 25 mL との懸濁液に加え、室温に戻して30分間攪拌し、5,5-ジヘキシル-3,7-ジ(5-プロモチオフェン-2-イル)-4H-ジシラフルオレン 0.67 g と PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.034 g を加え、75 °C まで加熱して72時間反応させた後、0 °C まで冷却し、飽和 Br<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 溶液を加えた。水を添加し、吸引ろ過し、水洗、乾燥し、カラム

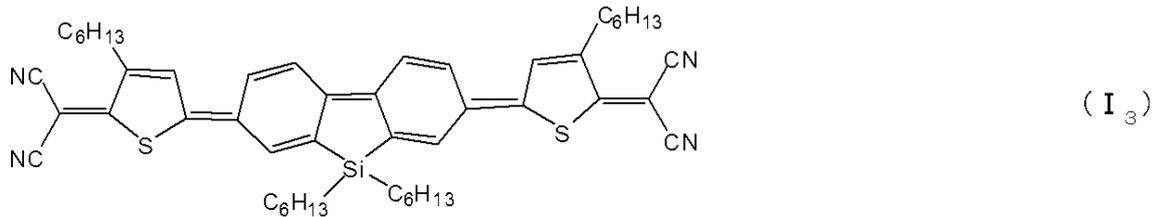
40

## 【0049】

(実施例3)

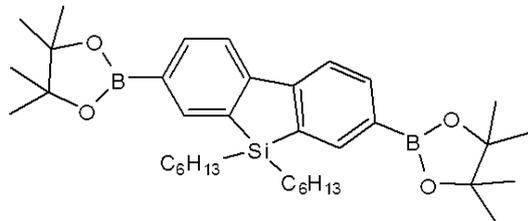
構造式が下述 I<sub>3</sub> に示すようなキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の製造

## 【化26】



1) 具体的な製造方法は実施例2の工程2)の詳細を参照するが、2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラニル)-9,9-ジヘキシルシラフルオレンを製造した。その構造式は以下の通りであった。

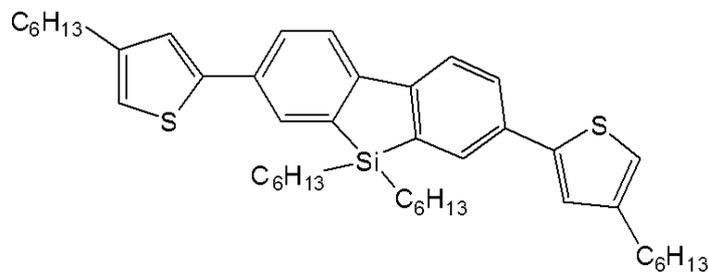
## 【化27】



## 【0050】

2) 3,7-ジ(4-ヘキシルチオフェン-2-イル)-9,9-ジヘキシルシラフルオレンを製造した。その構造式及び製造方法は以下の通りであった。

## 【化28】



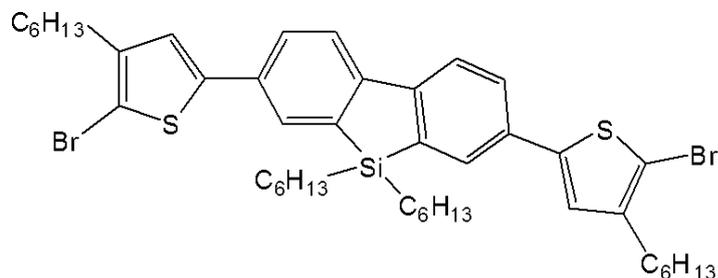
## 【0051】

窒素環境下で、2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラニル)-9,9-ジヘキシルシラフルオレン 3.01 g、2-ブromo-4-ヘキシルチオフェン 2.68 g、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.15 g を含む反応ボトルに、NaOH (1 M) 水溶液 30 mL とトリクロロメタン 50 mL を加え、1時間窒素置換した後、75℃まで加熱し、72時間反応させた。反応が終了すると、濾過し、真空乾燥し、カラムクロマトグラフィーにより固体生成物を得た。この生成物は、MALDI-TOF-MS (m/z) : 683.2 (M<sup>+</sup>) であった。

## 【0052】

3) 3,7-ジ(5-ブromo-4-ヘキシルチオフェン-2-イル)-9,9-ジヘキシルシラフルオレンを製造した。その構造式及び製造方法は以下の通りであった。

## 【化29】



10

20

30

40

50

## 【0053】

0 で、5, 5 - ジヘキシル - 3, 7 - ジ ( 4 - ヘキシルチオフェン - 2 - イル ) - 4 H - ジシラフルオレン 1.37 g と DMF 40 mL を含む反応ボトルに NBS 0.89 g を数回に分けて加え、12 時間攪拌し続けた。反応終了後、反応液を氷水に注いで急冷し、トリクロロメタンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、回転蒸発し、カラムクロマトグラフィーにより生成物を得た。この生成物は、MALDI - TOF - MS ( m / z ) : 841.0 ( M<sup>+</sup> ) であった。

## 【0054】

4 ) キノイドシラフルオレン類の有機半導体材料 I<sub>3</sub> を製造した。その製造方法は以下の通りであった。

10

## 【0055】

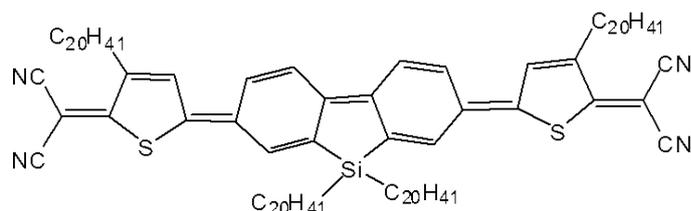
氷浴下でマロノニトリル 0.25 g を水素化ナトリウム ( 水素化ナトリウムの油溶液における重量分率 : 60% ) 0.21 g とエチレングリコールジメチルエーテル 30 mL との懸濁液に加え、室温に戻して 30 分間攪拌し、5, 5 - ジヘキシル - 3, 7 - ジ ( 5 - ブロモ - 4 - ヘキシルチオフェン - 2 - イル ) - 4 H - ジシラフルオレン 0.84 g と PdCl<sub>2</sub> ( PPh<sub>3</sub> )<sub>2</sub> 0.038 g を加え、90 まで加熱して 52 時間反応させた後、0 まで冷却し、飽和 Br<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O 溶液を加えた。水を添加し、吸引ろ過し、水洗、乾燥し、カラムクロマトグラフィーにより生成物を得た。この生成物は、MALDI - TOF - MS ( m / z ) : 809.3 ( M<sup>+</sup> ) であった。

## 【0056】

20

( 実施例 4 ) 構造式が下述 I<sub>4</sub> に示すようなキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の製造

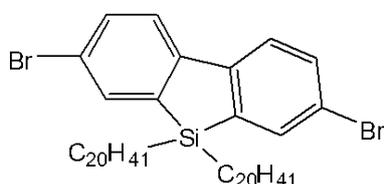
## 【化 30】

( I<sub>4</sub> )

1 ) 2, 7 - ジブロモ - 9, 9 - ジエイコシルシラフルオレンを製造した。その構造式及び製造方法は以下の通りであった。

30

## 【化 31】



## 【0057】

4, 4' - ジブロモ - 2, 2' - ジヨードピフェニル 6.00 g を、体積比が 1 : 1 であるジクロロメタンとエチルアセテートとの混合溶媒 100 mL に溶解させ、-75 まで温度を下げ、フェニルリチウム溶液 ( n - ブチルリチウム溶液の濃度 : 1.0 M、溶媒 : n - ヘキサン ) 30.00 mL を 1 滴ずつ加え、10 時間反応させた後、ジエイコシルジクロロシランを 14.56 g 加え、34 時間反応し続けた。反応終了後、水を添加し、エチルエーテルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、回転蒸発し、カラムクロマトグラフィーにより生成物を得た。この生成物は、MALDI - TOF - MS ( m / z ) : 901.2 であった。

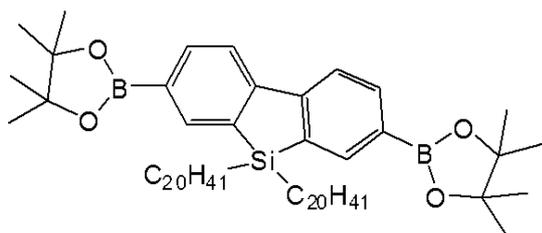
40

## 【0058】

2 ) 2, 7 - ビス ( 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラニル ) - 9, 9 - ジエイコシルシラフルオレンを製造した。その構造式及び製造方法は以下の通りであった。

50

## 【化32】



## 【0059】

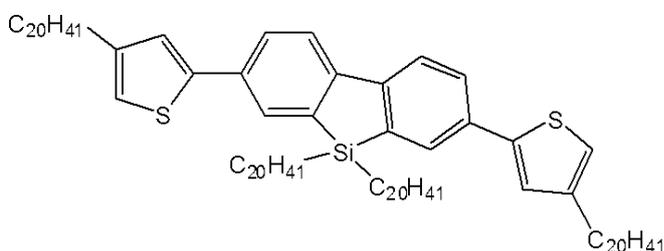
-78、窒素下で、*n*-ブチルリチウム溶液 20.00 mL (1.00 M) を 2,7-ジブromo-9,9-ジエイコシルシラフルオレン 4.50 g とエチルエーテル 100 mL が入った反応ボトルに加え、12時間攪拌した後 2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン 4.17 mL を徐々に滴下し、48時間攪拌し続けた。反応終了後、反応液を水に注ぎ、エチルエーテルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、回転蒸発し、カラムクロマトグラフィーにより固体生成物を得た。この生成物は、MALDI-TOF-MS (*m/z*): 995.3 ( $M^+$ ) であった。

10

## 【0060】

3)3,7-ジ(4-エイコシルチオフエン-2-イル)-9,9-ジエイコシルシラフルオレンを製造した。その構造式及び製造方法は以下の通りであった。

## 【化33】



20

## 【0061】

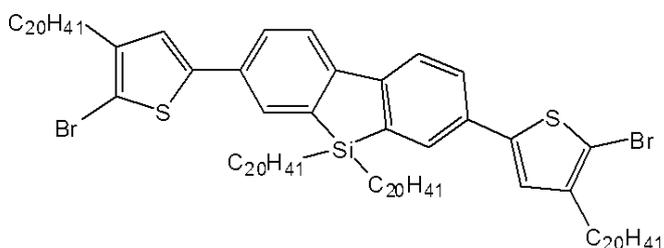
窒素環境下で、2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラニル)-9,9-ジエイコシルシラフルオレン 3.00 g、2-ブromo-4-エイコシルチオフエン 2.92 g、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>/P(o-Tol)<sub>3</sub> 0.25 g を含む反応ボトルに、テトラエチルアンモニウムハイドロキサイド (1 M) 水溶液 30 mL とエチレングリコールジメチルエーテル 50 mL を加え、1時間窒素置換した後、90℃まで加熱して28時間反応させた。反応終了後、濾過し、真空乾燥し、カラムクロマトグラフィーにより固体生成物を得た。この生成物は、MALDI-TOF-MS (*m/z*): 1468.7 ( $M^+$ ) であった。

30

## 【0062】

4)3,7-ジ(5-ブromo-4-エイコシルチオフエン-2-イル)-9,9-ジエイコシルシラフルオレンを製造した。その構造式及び製造方法は以下の通りであった。

## 【化34】



40

## 【0063】

30で、5,5-ジエイコシル-3,7-ジ(4-エイコシルチオフエン-2-イル)-4H-ジシラフルオレン 2.94 g と DMF 40 mL が入った反応ボトルに、NBS

50

0.73 g を数回に分けて加え、18時間攪拌し続けた。反応終了後、反応液を氷水に注いで急冷し、トリクロロメタンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、回転蒸発し、カラムクロマトグラフィーにより生成物を得た。この生成物は、MALDI-TOF-MS ( $m/z$ ): 1626.5 ( $M^+$ )であった。

【0064】

5) キノイドシラフルオレン類の有機半導体材料  $I_4$  を製造した。その製造方法は以下の通りであった。

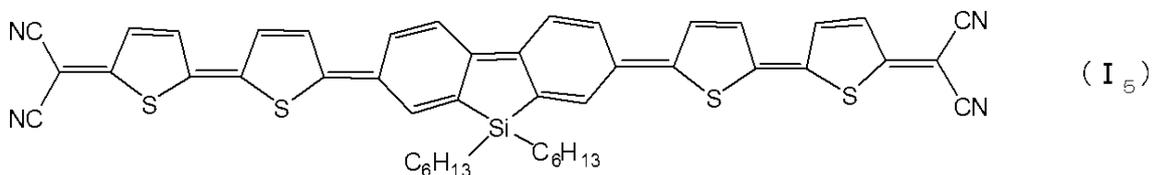
【0065】

氷浴下でマロニトリル 0.88 g を水素化ナトリウム (水素化ナトリウムの油溶液における重量分率: 60%) 0.20 g とエチレングリコールジメチルエーテル 40 mL との懸濁液に加え、室温に戻して30分間攪拌し、5, 5-ジエイコシル-3, 7-ジ(5-プロモ-4-エイコシルチオフェン-2-イル)-4H-ジシラフルオレン 1.63 g と  $PdCl_2(PPh_3)_2$  0.055 g を加え、100 °C まで加熱して25時間反応させた後、0 °C まで冷却し、飽和  $Br_2/H_2O$  溶液を加えた。そして、水を添加し、吸引ろ過し、水洗、乾燥し、カラムクロマトグラフィーにより生成物を得た。この生成物は、MALDI-TOF-MS ( $m/z$ ): 1594.7 ( $M^+$ )であった。

【0066】

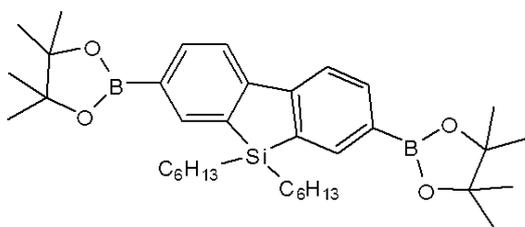
(実施例5) 構造式が下述  $I_5$  に示すようなキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の製造

【化35】



1) 具体的な製造方法は実施例2の工程2)の詳細を参照するが、2, 7-ビス(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラニル)-9, 9-ジヘキシルシラフルオレンを製造した。その構造式は以下の通りであった。

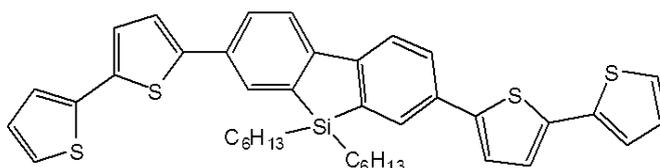
【化36】



【0067】

2) 3, 7-ジ(2, 2'-ピチオフェン-5-イル)-9, 9-ジヘキシルシラフルオレンを製造した。その構造式及び製造方法は以下の通りであった。

【化37】



【0068】

窒素環境下で、2, 7-ビス(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラニル)-9, 9-ジヘキシルシラフルオレン 3.01 g、5-プロモ-2, 2'-ピチオフェン 2.50 g、 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  0.21 g を含む反応ボトルに  $NaHCO_3$  (1M) 水溶液 30 mL とエチレングリコールジメチルエーテル 50 mL を加えた

10

20

30

40

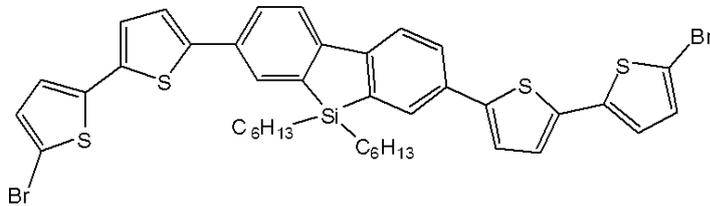
50

。1時間窒素置換した後、100℃まで加熱して25時間反応させた。反応終了後、濾過し、真空乾燥し、カラムクロマトグラフィーにより固体生成物を得た。この生成物は、MALDI-TOF-MS ( $m/z$ ): 679.1 ( $M^+$ )であった。

【0069】

3) 3,7-ジ(5'-ブromo-2,2'-ピチオフェン-5-イル)-9,9-ジヘキシルシラフルオレンを製造した。その構造式及び製造方法は以下の通りであった。

【化38】



10

【0070】

10) 5,5-ジヘキシル-3,7-ジ(2,2'-ピチオフェン-5-イル)-4H-ジシラフルオレン1.36gとトリクロロメタン20mLが入った反応ボトルにNBS0.71gを数回に分けて加え、12時間攪拌し続けた。反応終了後、反応液を氷水に注いで急冷し、トリクロロメタンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、回転蒸発し、カラムクロマトグラフィーにより生成物を得た。この生成物は、MALDI-TOF-MS ( $m/z$ ): 836.9 ( $M^+$ )であった。

20

【0071】

4) キノイドシラフルオレン類の有機半導体材料I<sub>5</sub>を製造した。その製造方法は以下の通りであった。

【0072】

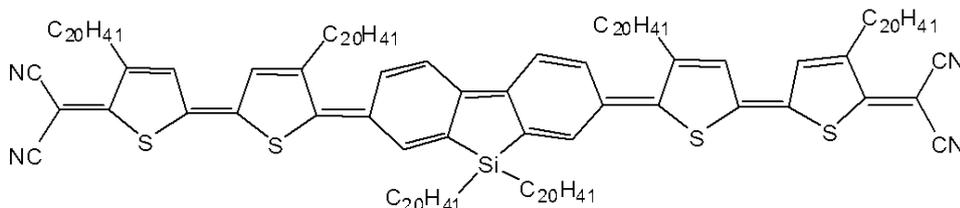
氷浴下でマロノニトリル0.33gを、ナトリウムメトキシド0.20gとエチレングリコールジメチルエーテル40mLとの懸濁液に加え、室温に戻して30分間攪拌し、5,5-ジヘキシル-3,7-ジ(5'-ブromo-2,2'-ピチオフェン-5-イル)-4H-ジシラフルオレン0.84gとPdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>0.043gを加え、110℃まで加熱して33時間反応させた後、0℃まで冷却し、飽和Br<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O溶液を加えた。そして、水を添加し、吸引ろ過し、水洗、乾燥し、カラムクロマトグラフィーにより生成物を得た。この生成物は、MALDI-TOF-MS ( $m/z$ ): 805.2 ( $M^+$ )であった。

30

【0073】

(実施例6) 構造式が下述I<sub>6</sub>に示すようなキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料の製造

【化39】

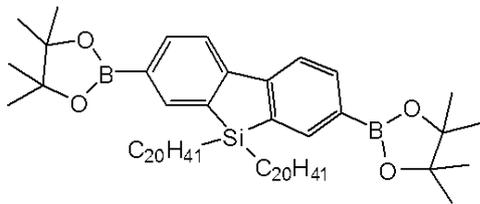


(I<sub>6</sub>)

40

1) 具体的な製造方法は実施例2の工程2)の詳細を参照するが、2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラニル)-9,9-ジエイコシルシラフルオレンを製造した。その構造式は以下の通りであった。

## 【化40】

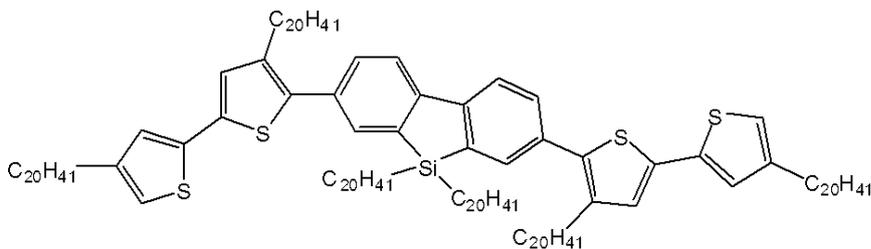


## 【0074】

2) 3, 7 - ジ ( 4 , 4 ' - ジエイコシル - 2 , 2 ' - ピチオフェン - 5 - イル ) - 9 , 9 - ジエイコシルシラフルオレンを製造した。その構造式及び製造方法は以下の通りであった。

10

## 【化41】



## 【0075】

2, 7 - ビス ( 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラニル ) - 9 , 9 - ジエイコシルシラフルオレン 9.95 g、5 - プロモ - 4 , 4 ' - ジエイコシル - 2 , 2 ' - ピチオフェン 16.20 g、Pd ( PPh<sub>3</sub> )<sub>4</sub> 0.55 g を含む反応ボトルに、NaHCO<sub>3</sub> ( 1 M ) 水溶液 60 mL 及び体積比が 1 : 1 であるエチルエーテルとジクロロメタンとの混合溶媒 100 mL を加え、85 °C まで加熱して 32 時間反応させた。反応終了後、濾過し、真空乾燥し、カラムクロマトグラフィーにより固体生成物を得た。この生成物は、MALDI - TOF - MS ( m / z ) : 2194.0 ( M<sup>+</sup> ) であった。

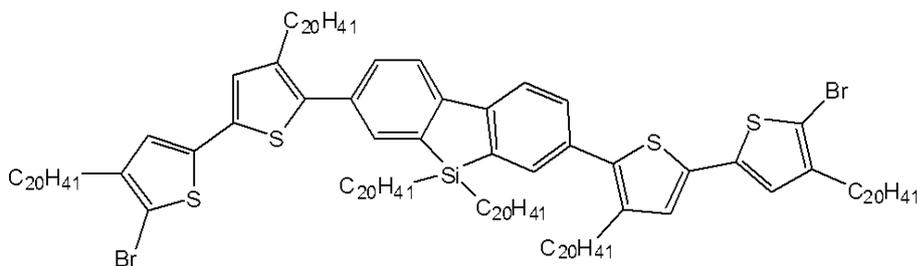
20

## 【0076】

3) 3, 7 - ジ ( 5 ' - プロモ - 4 , 4 ' - ジエイコシル - 2 , 2 ' - ピチオフェン - 5 - イル ) - 9 , 9 - ジエイコシルシラフルオレンを製造した。その構造式及び製造方法は以下の通りであった。

30

## 【化42】



40

## 【0077】

25 °C で、5, 5 - ジエイコシル - 3, 7 - ジ ( 4 , 4 ' - ジエイコシル - 2 , 2 ' - ピチオフェン - 5 - イル ) - 4 H - ジシラフルオレン 2.19 g 及び体積比が 1 : 3 であるテトラヒドロフランとエチルアセテートの混合溶媒 40 mL が入った反応ボトルに、NBS 0.77 g を数回に分けて加え、18 時間攪拌し続けた。反応終了後、反応液を氷水に注いで急冷し、トリクロロメタンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、回転蒸発し、カラムクロマトグラフィーにより生成物を得た。この生成物は、MALDI - TOF - MS ( m / z ) : 2351.8 ( M<sup>+</sup> ) であった。

## 【0078】

4) キノイドシラフルオレン類の有機半導体材料 I<sub>6</sub> を製造した。その製造方法は以下

50



減する。該太陽電池デバイスは、スピコーティングなどの技術によっても製造できるので、量産に適している。

【0082】

(応用実施例8) 実施例1で製造されたキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料を含む有機エレクトロルミネセンスデバイスの製造

図3を参照すると、順に積層して設けられているガラス基板21と、透明陽極22と、発光層23と、バッファ層24と、陰極25とを備え、実施例1で製造されたキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料を用いた有機エレクトロルミネセンスデバイスが示されている。透明陽極22にインジウムスズ酸化物(ITOと略する)を用いてもよい。シート抵抗が $10 - 20 \text{ } \Omega / \text{sq}$ であるインジウムスズ酸化物を用いると好ましい。発光層23は、実施例1で製造されたキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料からなるものである。バッファ層24にLiFなどを用いてもよいが、これに限定されるものではない。陰極25は、金属Alなどであってもよいが、これらに限定されるものではない。具体的な実施例においては、有機エレクトロルミネセンスデバイスの構造は、ITO/実施例1で製造されたキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料/LiF/Alと表される。各層は従来の方法を用いて形成してもよいが、実施例1で製造されたキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料は、スピコーティング技術にてITOに形成してもよい。この発光層に真空蒸着されたLiFバッファ層を用い、バッファ層に蒸着された金属Alを用いてデバイスの陰極とすることができる。

10

【0083】

(応用実施例9) 実施例1で製造されたキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料を含む有機電界効果トランジスタの製造

図4を参照すると、この有機電界効果トランジスタは、順に積層して設けられているアンダーレイ31と、絶縁層32と、改質層33と、有機半導体層34と、有機半導体層34に設置されたソース電極35及びドレイン電極36とを備えるものである。その中で、アンダーレイ31は高ドーピングされたシリコンチップ(Si)であってもよいが、これに限定されるものではなく、絶縁層32はマイクロ・ナノメートル(例えば450nm)の厚さのSiO<sub>2</sub>であってもよいが、これに限定されるものではない。有機半導体層34に実施例1で製造されたキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料を用いている。ソース電極35及びドレイン電極36に金を用いてもよいが、これに限定されるものではない。改質層33は、オクタデシルトリクロロシラン(OTS)であってもよいが、これに限定されるものではない。アンダーレイ31と、絶縁層32と、改質層33と、ソース電極35及びドレイン電極36のすべてを従来の方法で形成してもよい。有機半導体層34は実施例1で製造されたキノイドシラフルオレン類の有機半導体材料を、 $10^{-4} \text{ Pa}$ に近い真空度で、改質層33により改質された絶縁層32にスピコーティングしてなるものであってもよい。

20

30

【0084】

以上に記述したのは本発明の好ましい実施例に過ぎず、本発明を限定するものではなく、本発明の精神と範囲内で行われるいかなる修正、均等物への置換、改善なども本発明の保護範囲内に含まれるべきである。

40

【 图 1 】

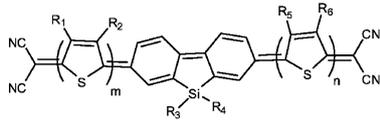


图 1

【 图 2 】

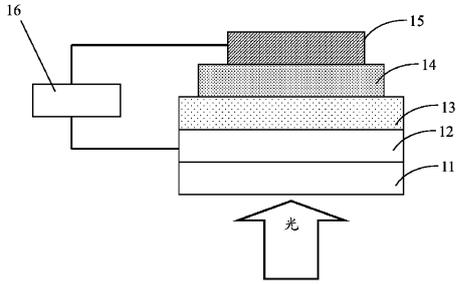


图 2

【 图 3 】

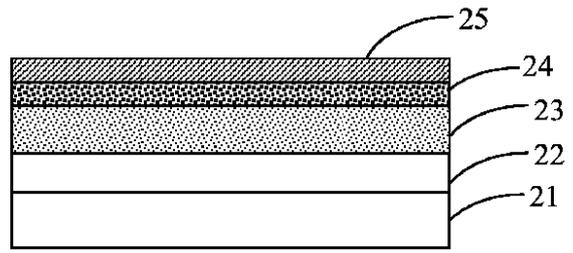


图 3

【 图 4 】

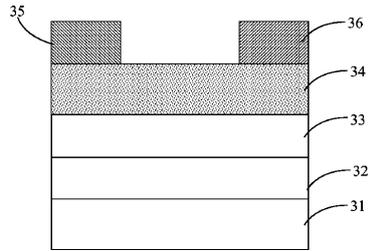


图 4

## フロントページの続き

(74)代理人 100147924

弁理士 美恵 英樹

(72)発明者 ジョウ、ミンジエ

中華人民共和国 5 1 8 0 5 4 広東省深 せん 市南山区南海大道海王大廈A座2 2 層

(72)発明者 ファン、ジエ

中華人民共和国 5 1 8 0 5 4 広東省深 せん 市南山区南海大道海王大廈A座2 2 層

(72)発明者 リウ、ファイ

中華人民共和国 5 1 8 0 5 4 広東省深 せん 市南山区南海大道海王大廈A座2 2 層

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 中国特許出願公開第1 0 2 2 6 0 1 9 1 ( C N , A )

Macromolecules , 2 0 1 0 年 5 月 1 9 日 , Vol. 43 , 5262-5268

J. Phys. Chem. C , 2 0 1 0 年 5 月 1 3 日 , Vol. 114 , 10004-10014

Angew. Chem. Int. Ed. , 2 0 0 8 年 , Vol. 47 , 9760-9764

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 7 F 7 / 1 0

C 0 7 F 7 / 0 8

C A p l u s ( S T N )

R E G I S T R Y ( S T N )

J S T P l u s ( J D r e a m I I I )

J M E D P l u s ( J D r e a m I I I )

J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )