

論文の要旨

題目 Studies on Synthesis and Properties of Cyclic Organosilicon Compounds and their Application to Electronic Devices

(環状有機ケイ素化合物の合成と物性に関する研究及び電子デバイスへの応用)

氏名 荒瀬 秀和

General Introduction

有機ELディスプレイ(OLED)や有機薄膜トランジスタ(OTFT)などの有機電子デバイスは、軽量性・柔軟性、低コストで容易に製造できることから期待が大きい。しかし、性能面や耐久性が劣るなどの課題も多く、材料/プロセスのさらなる研究が必要である。

シクロペンタジエンの炭素をケイ素に置換したシラシクロペンタジエン(シロール)は、環内のケイ素の σ^* 軌道とブタジエンの π^* 軌道間の相互作用によってLUMOレベルが低下しているため、電子輸送材料として注目されている。 π 電子系をケイ素で架橋したジチエノシロール誘導体は低いLUMOを有し、電子輸送材料に利用できる。また、 π 電子系をジシラン($\equiv\text{Si-Si}\equiv$)で架橋した化合物は、光照射によりジシランが光開裂を起こすことが知られている。Si-Si結合と同様にSi-N結合は適度に高い反応性があり、アミノシランはアルコール(ROH)と容易に反応し、R-O-Si結合を形成する。

本論文では、シロールの2,5位、または3,4位にエチニルが導入されているポリマーを用いて、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と錯形成した場合の光学的・電子的性質、ホール輸送特性について述べる。また、ジシラノビチオフエン(DSBT)やジシラノビフェニル(DSBP)、及び新規アミノシランの無機酸化物との反応性、OTFTへの応用について述べる。

Chapter 1. Preparation of polymers containing Fe(0)-coordinated 2,5-diethynylsilole units

シロールの2,5位にエチニルを導入した2,5-ビス[(ジメチルフェニルシリル)エチニル]-1-メチル-1,3,4-トリフェニルシロール(**2a**)、ポリ(オルガノシラニレン-2,5-エチニレンシロール)(**4a**, **5a**)について述べた。**2a**とシロールの3,4位にエチニルを導入した**3a**を $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と錯形成させてUV吸収極大を比較すると、**2a**はブルーシフトし、**3a**はレッドシフトを示した。ポリマー**4a**と**5a**を錯形成させた場合も同様の傾向を示した。2,5-ジエチニルシロールは遷移金属中心の配位子となり得ることが示唆され、シロールのC2-C3、C4-C5の結合次数が変化し、共役長に影響を与えることが明らかとなった。**4a**、**5a**をホール輸送層、トリス(8-キノリノレート)アルミニウム(III)(Alq_3)を電子輸送層として2層ELデバイスで評価したところ、**4a**と**5a**は、ホール輸送特性を有することを見出した。

Chapter 2. Hydrophobic modification of SiO₂ surface with disilanobiphenyl and disilanobithiophene and the application to pentacene-based organic transistors

DSBP と DSBT の酸化物 (SiO₂) との反応性について述べた。DSBP と DSBP は、UV 光照射あるいは加熱 (暗所中) により、ジシランが開裂してガラス基板表面と反応し、水接触角の上昇が見られた。DSBP は、DSBT よりも処理後の水接触角が大きくなる傾向を示し、より高い反応性が示唆された。ジシラン架橋ビチオフェンでは立体的な反発がなく Si-Si 結合は安定な結合角を形成できるが、ジシラン架橋ビフェニルではフェニル基上の水素同士の立体反発により Si-Si 結合に歪みがかかり、Si-Si 結合が活性化したためであると考えられる。ペンタセン膜を活性層とするトップコンタクト型 OTFT のゲート絶縁膜 SiO₂ 表面を DSBP で疎水化処理すると、ペンタセンの結晶粒径の増大と結晶化度の向上が見られ、キャリア移動度が向上した。DSBP と DSBT は、副生成物が発生しないクリーンな新規な疎水化剤であることを見出した。

Chapter 3. Hydrophobic modification of SiO₂ surface by aminosilane derivatives

加水分解可能な Si-N 結合を有する新規アミノシラン類 (化合物 1-4) の合成と酸化物 (SiO₂) 表面との反応性について述べた。化合物 1-4 は、対応するクロロシランをアミノ化することで調製した。化合物 1-4 はクロロシラン類と比較すると、空気中の水分による加水分解に対してかなり安定であった。第 2 章と同様に OTFT のゲート絶縁膜 SiO₂ 表面を化合物 3 で疎水化処理すると、未処理に対して、2~3 倍高いホール移動度を示した。

Summary

本研究では、シロールが遷移金属中心の配位子として利用できる可能性を示した。また、鉄配位により、シロールの C2-C3 および C4-C5 の結合次数が変化し、共役に影響を及ぼすことを明らかにし、 π 電子系の電子状態を制御できる可能性を示した。

π 電子系をジシランで架橋した化合物は、光照射によって無機酸化物表面と容易に反応することを示した。ゲート絶縁膜 (SiO₂) を DSBP で処理すると、ペンタセンの結晶粒径、結晶化度および結晶性およびキャリア移動度に影響を及ぼすことを明らかにした。これらの化合物は、反応時に副生成物が生成せず、クリーンな新規疎水化剤であることを見出した。また、長鎖アルキルを有する新規なアミノシランを合成した。これら化合物は空気中で取り扱うことが可能であり、デバイス性能にダメージを与える HCl を副生しない新規疎水化剤であることを見出した。