

1,3,5-トリアジン化合物の合成と電子輸送性

田 中 剛
望 月 修
佐 藤 優
相 原 秀 典
山 川 哲

Synthesis and Electron Transport Capabilities of 1,3,5-Triazine Compounds

Tsuyoshi TANAKA
Osamu MOCHIZUKI
Masaru SATOH
Hidenori AIHARA
Tetsu YAMAKAWA

Novel 2,4,6-triaryl-1,3,5-triazine compounds bearing acetylenic subunits have been successfully synthesized. Peripheral substituents on the triazine rings critically affected the morphological stability on solid state. The combination of biaryl and bulky alkyl substituents on the triazine derivatives formed homogeneous films which were confirmed by polarization microscope. The electron mobility of over $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (300 K, $E^{1/2} = 400 \text{ (V/s)}^{1/2}$) was obtained for 2,4-bis(biphenyl)-6-(4-*tert*-butylphenylethynyl)-1,3,5-triazine by time-of-flight technique and kept even in polycarbonate matrix.

1. 緒 言

近年、有機半導体の進歩は目覚しく、有機感光体 (OPC)¹⁾・有機電界発光素子 (有機EL)²⁾・有機トランジスタ³⁾などエレクトロニクス分野で実用化されている。これは有機半導体の材料開発が進み、Si半導体に代表される無機半導体に近い材料特性が得られるようになったためである。特に半導体の電荷輸送能力を示す移動度の向上の寄与が大きい。有機トランジスタ用途として有望なペンタセン単結晶などは、アモルファス-Siと同程度の $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度も得られるようになってきている⁴⁾。一方、OPCや有機ELでは、材料の結晶化がデバイス特性を悪化させるため結晶材料は使用できず、薄膜状態でアモルファス性を示す材料が要求される。しかし、有機材料のアモルファス膜では結晶膜よりも隣接する分子との分子間距離が離れ

るため、電荷の移動が遅くなる。その結果、アモルファス膜の移動度は、結晶膜に比べて大きく低下することになる。例えば、代表的な正孔輸送材料であるTPD (*N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-1,1-biphenyl-4,4'-diamine)の薄膜の正孔移動度は $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、ペンタセンの移動度に比べて3桁も低下する⁵⁾。

更に、代表的な電子輸送材料であるAlq₃ (tris(8-hydroxyquinoline) aluminum)の電子移動度は、TPDよりも3桁低い $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である⁶⁾。その他の電子輸送性骨格としては、シロール誘導体⁷⁾やオキサジアゾール誘導体⁸⁾が報告されているが、未だ電子移動度は十分ではなく耐熱性が乏しいなどの問題から、より有用な材料の開発が望まれている。

一方、Fig. 1に示すトリアジン-アセチレン化合物は、平面性の高い骨格と長いアルキル鎖を有しており、液晶特性を有することが報告されている⁹⁾。またトリ

アジンからアセチレン部位に広がる共役があり、潜在的な電子輸送特性を持つものと期待される。しかしこの材料は分子量が大きい (M_w 1000) ため、半導体物性評価に必要な昇華精製が困難であった。

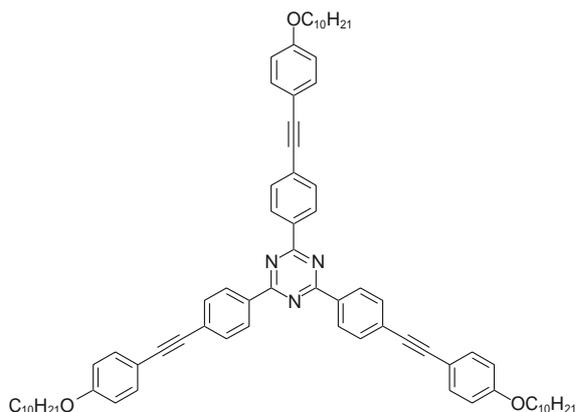


Fig. 1 C3-Symmetrical 1,3,5-, triazine compound with long alkoxy side-chain

今回我々は、トリアジンの2,4,6位に異なる置換基をもつ非対称型トリアジン - アセチレン誘導体を選択的に合成した¹⁰⁾。この誘導体について合成、薄膜特性、移動度の測定結果を報告する。

2. 実験

[1] 1,3,5-トリアジン化合物の合成

(1) 合成方法

10%-Et₃N / THF混合溶媒に、対応する臭化トリアリールトリアジン化合物1、末端アセチレン (1.2 eq)、Pd(PPh₃)₄ (10 mol%)、CuI (10 mol%) を加え、12時間加熱還流した。放冷後、溶媒を留去し、粗生成物を得た。これらをカラムクロマトグラフィー (SiO₂) および再結晶によって精製し、2a~2dを得た。

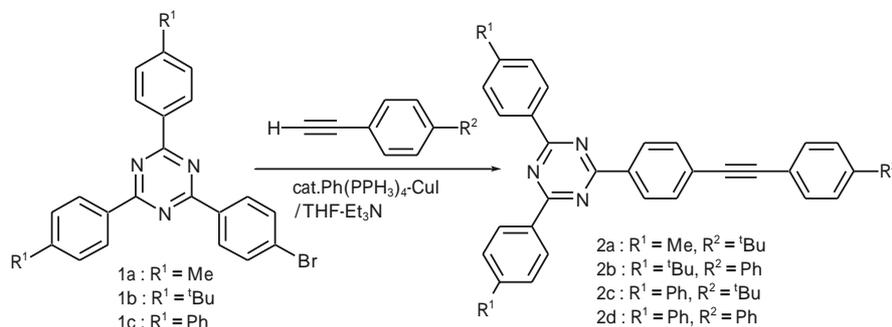


Fig. 2 Synthesis of monoethynyl 1,3,5-triazines via Sonogashira reaction

(2) 精製方法

極微量の不純物であっても導電特性に大きな影響を与えることから、合成した全てのトリアジン化合物は train-sublimation法により昇華精製した。残渣および生成物に着色が無くなるまで昇華を繰り返し、純度は99%以上であることをHPLC (TSH, THF-MeCN, 1 mL/min) で確認した。

[2] 蒸着

(1) 真空蒸着

次に [1] で合成した化合物を成膜した。化合物の成膜には、不純物の混入が少ない真空蒸着法を用いた (東京真空製蒸着装置: EG-240)、 10^{-3} Pa以下の高真空下、昇華精製した化合物をアルミナ製の坩堝に入れ、抵抗加熱方式で化合物を蒸着温度に過熱し、真空蒸着を行った。成膜は、有機溶剤とUV / O₃処理で表面を洗浄した石英基板上行った。

(2) 移動度評価用素子作製

移動度評価用素子は、真空蒸着で作製した。基板は2 mm幅のストライプ形状にパターン化された膜厚100 nmのITO (indium tin oxide) 透明基板を用いた。この基板上に、成膜速度1 nm / secで有機化合物を、数 μ m蒸着した。更にITOパターンと直行する2 mmのAlパターンを100 nmの厚さで成膜し、2 mm角の動作層とした。成膜した基板を酸素濃度1 ppm以下の窒素雰囲気グローブボックス内に移し、UV硬化樹脂 (ナガセケムテック社製) でガラス封止キャップと張り合わせるにより封止した。

[3] 移動度素子評価方法

移動度素子は、TOF (time-of-flight) 法で評価した。TOF装置は、(株)オプテル製のTOF-401を用いた。Fig.

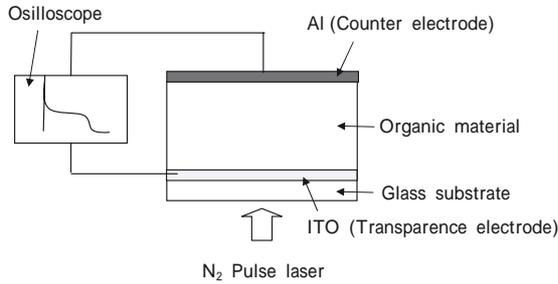


Fig. 3 Schematic diagram of time-of-flight equipment

3に装置構成を示す。所定の温度に調節した移動度素子にITO電極側からN₂ガスレーザーパルス(337 nm, 0.6 nsec)を照射し、ITOとAl電極間を走行した電荷をオシロスコープで観測した。移動度(μ)は、電荷が膜厚方向に走行した時間(t)、有機材料の膜厚(d)とITOとAl電極間に印加された電界(E)から、(1式)より算出した。

$$\mu = d/tE \quad (1式)$$

[4] スピンコート

1 ml溶媒に合成したトリアジン化合物または標準試料としてTPDとPC(Aldrich製ポリカーボネート, Mw = 31,000)を重量比率で混合した。この溶液を25 mm角の石英基板上に滴下し、Table 1に示す条件で成膜、乾燥した。膜厚はアルバック社製DEKTAK膜厚測定計で測定した。

3. 結果

[1] 薄膜特性

Fig. 4に蒸着した薄膜のAFM(Atomic Force Microscope)画像を示す。2aは蒸着直後から結晶化が進行したが、2bや2cはアモルファス性の均一な膜を形成し、真空保管庫3週間放置後も結晶化はみられなかった。トリフェニルトリアジンとフェニルエチニ

ル基からなる2aに対し、2bと2cは分子内に抜れを有するビフェニル基を持ち、この置換基効果により結晶化が抑制されたと考えられる。興味深いことに、分子周縁部に3つのビフェニル基を持つ2dは結晶化した。このことから、抜れを持つビフェニル基と嵩高いt-Bu基の組合せが結晶化を抑制する効果があることが解った。

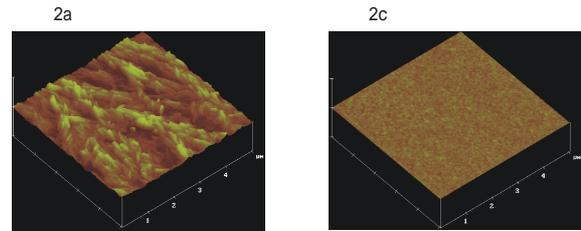


Fig. 4 AFM images of the vacuum deposited film of 1,3,5-triazine derivatives

[2] 移動度測定結果

(1) 電子輸送特性

アモルファス性を示した2bと2cの電子移動度を測定した。真空蒸着で作製した素子の過渡光電流波形をFig. 5に示す。両サンプルとも良好な電子伝導を示す非分散波形が得られた。またそれぞれの移動度は、2bが $3.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で、2cが $1.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。2cは汎用材であるAlq₃の100倍の移動度を示した。通常アモルファス性が向上すると、分子間相互作用が弱まり移動度は低下するが、2b、2cは高いアモルファス性と移動度を兼ね備えた化合物といえる。

(2) PCとの混合膜の移動度特性

電荷輸送材料は、それ自身の薄膜で使用される以外に、有機感光体のように電氣的に不活性な高分子中にドーパントとして使用される用途がある。この混合系では、ドーパント自身の電荷輸送能力に加え、ドーパント間の分子間距離という因子が加わる。一般的に、

Table 1 Spin coating and vacuum baking conditions of the films of dopant and polycarbonate

	TPD + PC			2b + PC		
	90 : 10	70 : 30	40 : 60	90 : 10	70 : 30	40 : 60
Solvent	1,2-dichloroethane			1,1,2,2-tetrachloroethane		
Spin coat	1st : 5 s, 500 rpm			1st : 5 s, 500 rpm		
	2nd : 60 s, 2000 rpm			2nd : 60 s, 1000 rpm		
Bake	55 , 100 min			100 , 100 min		
Thickness [nm]	300	335	250	162	153	139

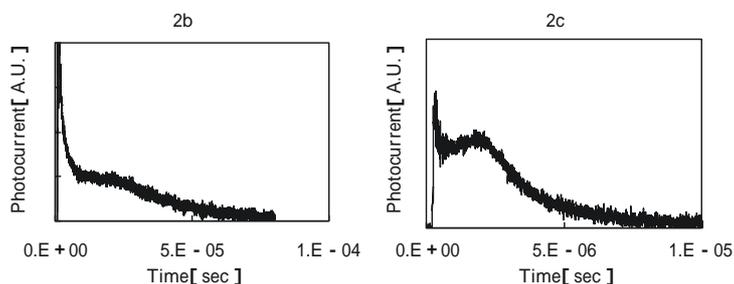


Fig. 5 Transient photocurrent profiles measured at 303 K electric field : 5×10^5 V/cm, thickness of 2a : 2.09 μ m, thickness of 2b : 1.83 μ m

不活性な高分子マトリックス中では、電荷の輸送（ホッピング）サイト間の距離が長くなるため、ドーパント濃度が減少するにつれて移動度も低下する⁵⁾。TPDとPC濃度の移動度を電界に対して測定した結果をFig. 6に示す。

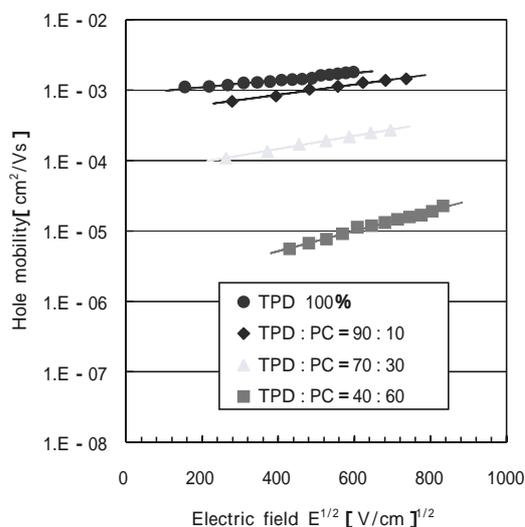


Fig. 6 Dependence of the mobility on the electric field for the various films of TPD and polycarbonate

TPD濃度の減少に伴い移動度は低下し、電界400 (V/cm)^{1/2}、PC : TPD = 60 : 40 (wt%) の濃度では、移動度は 5.6×10^{-6} cm²/Vs となり、高分子マトリックスを用いないTPDのみの移動度 1.4×10^{-3} cm²/Vs と比較すると 1 / 250 にまで低下した。

次に電子移動度の最も高かった2cとPCとの混合膜を作製し、TPDとPCの混合膜と比較した。結果をFig. 7に示す。100w%濃度でのTPDの正孔移動度は、2cの電子移動度の約10倍であった。TPD、2cいずれの移動度も、ドーパ量を減らすに従い単調に減少した。しかしながら減少の割合は、2cの方が小さく、低濃度領域では、逆に2cの電子移動度の方が高かった。このように、ドーパ濃度により移動度が大きく変化しないことは、ドーパントとしても有効であることを示唆する。

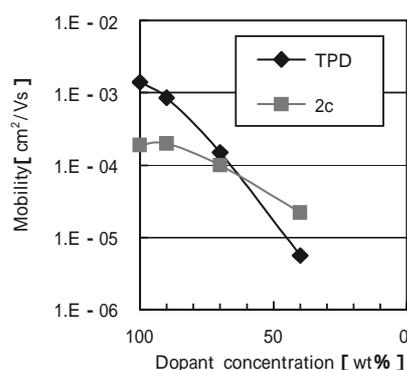


Fig. 7 Dependence of the mobility on the concentration of TPD and 2c in PC

[3] 耐熱性

2bと2cは、アモルファス材料であるが、長時間放置や高温環境で結晶化しない耐熱性が必要である。トリアジン化合物とTPDの熱特性をTable 2に示す。トリアジン化合物はいずれもTPDと比較して高い T_g 、 m_p を示した。

Table 2 Glass transition temperature and melting point of TPD and triazine compounds

	T_g [°C]	m_p [°C]
TPD	63	170
2a	N.D.	250
2b	N.D.	264
2c	155	220

またTPD、2bとPCとを混合した膜の耐熱性を偏光顕微鏡で観察した。スピコート直後と55 放置後では、全てのサンプルで結晶化は観察されなかった (Fig. 8)。120 加熱後は、TPDとPCの混合膜で結晶化が確認された。2bとPCの混合膜は120 加熱後も結晶化がみられなかった。

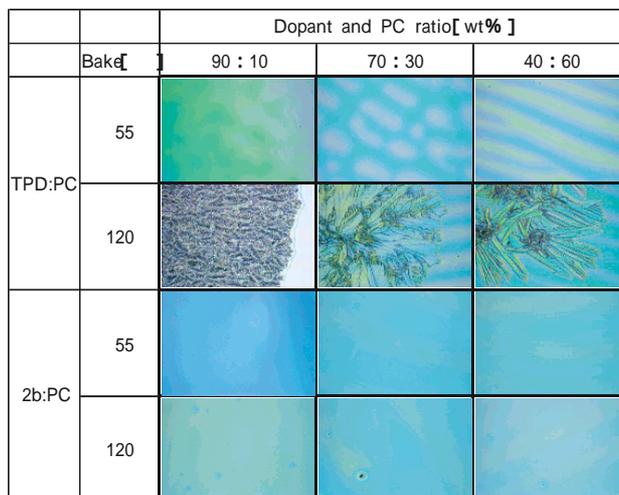


Fig. 8 Polarization microscope images of the films TPD and 2b in PC after baking at 393 K for 1 h

4. 考 察

電荷輸送材料を有機高分子中に分散させた時の電荷輸送機構の解明に、分子分散ポリマー中の「空間的な乱れ」を考慮したパーコレーションクラスター機構が内藤らによって提唱されている¹¹⁾。

今回作製したPCとTPDの分子分散ポリマーでは、成膜した膜中に数～数十 μm 程度のTPDの凝集が確認された。これは、正孔輸送性のTPDと電荷輸送能力を持たないPCが分離した状態であり、電荷輸送サイトであるTPDクラスター間の距離が長く、効率的なキャリアの移動を妨げていると考えられる。一方、PCと2cは、成膜直後から長期間均一な膜を形成しており、クラスターの少ない状況、つまり2cが均一にPC内に分散したため、良好な電荷輸送が行われている可能性が高い。2cがPC中でクラスターを形成しない理由は、そのアモルファス性にあると考えられる。2c薄膜のアモルファス性向上は、分子間相互作用が弱まった結果であり、このためPC中の2cのクラスター形成も抑制できたと考えられる。

5. 結 言

1,3,5-トリアジン化合物とその電子輸送特性について検討を行った。その結果、以下のことを明らかにした。

- 1) 新規合成ルートを摘要し、非対称1,3,5-トリアジン化合物を合成した。
- 2) ビフェニル、t-Bu基を分子内に共有する化合物は、

アモルファス膜の作製が可能であった。

3) 合成した化合物は、高い電子移動度を持ち、PCへの分散状態でも良好な電子輸送が可能であった。

4) 高温安定性が高く、高温環境でも安定な膜質を保持した。

参考文献

- 1) 水田泰史、岡田英樹、菅井章雄、渡辺征正、横山正明、日本画像学会誌、40(4)、44(2001)
- 2) C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 913(1987)
- 3) Y. Inoue, Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, S. Tokito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44(6A), 3663(2005)
- 4) 阿部恭、長谷川達生、高橋幸裕、山田寿一、十倉好紀、第66回応用物理学会学術講演会予稿集9P-N-5
- 5) M. Stolka, J.F. Yanus, D. M. Pai, *J. Phys. Chem.*, 88, 4704(1984)
- 6) R. G. Kepler, P. M. Beeson, S. J. Jacobs, R. A. Anderson, M. B. Sinclair, V. S. Valencia, P. A. Cahill, *Appl. Phys. Lett.*, 66(26), 26(1995)
- 7) M. Murata, G. G. Malliaras, M. Uchida, Y. Shen, Z. H. Kafafi, *Chem. Phys. Lett.*, 339, 161(2001)
- 8) J. Bettenhausen, P. Stroehriegel, W. Brütting, H. Tokuhisa, T. Tsutsui, *J. Appl. Phys.*, 82, 4957(1997)
- 9) C. H. Lee, T. Yamamoto, *Mol. Cryst.*, 378, 13(2002)

- 10) 相原秀典、山川哲、田中剛、佐藤優、山本隆一、
第85回日本化学会春季年会要旨集 (2005)
- 11) 小川喜之、内藤裕義、電気化学論文誌 A、121(7)、
634 (2001)

著 者		著 者		著 者		著 者	
氏名	田 中 剛	氏名	望 月 修	氏名	佐 藤 優	氏名	相 原 秀 典
	Tsuyoshi TANAKA		Osamu MOCHIZUKI		Masaru SATO		Hidenori AIHARA
入社	平成 4 年 4 月 1 日	入社	平成 5 年 4 月 1 日	入社	平成 3 年 4 月 1 日	入社	平成15年 5 月 1 日
所属	東京研究所 新材料・無機分野 主任研究員	所属	東京研究所 新材料・無機分野 主任研究員	所属	東京研究所 企画管理 主席研究員	所属	(財)相模中央化学研究所 触媒化学グループ 副主任研究員

著 者

氏名 山 川 哲

Tetsu YAMAKAWA

所属 (財)相模中央化学研究所
触媒化学グループ
主任研究員