

## CuおよびAg金属基板上における有機アクセプター-TANCとの伝導

東理大理

○代田大祐, 亀渕 萌, 田所 誠

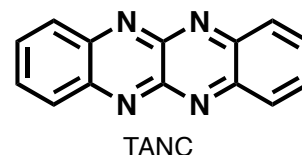
## Preparation and Properties on Conducting Thin-Film with Organic Acceptor TANC Formed on Cu or Ag Substrates

○Daisuke Shirota, Hajime Kamebuchi, Makoto Tadokoro

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, Japan

**【Abstract】** We have developed a conductive microcrystal of [M(TANC)] (M = Cu, Ag, TANC = 5,6,11,12-tetraazanaphthacene) on metallic Cu and Ag substrates, which can be very easily obtained by soaking metal foils in an MeCN solution of TANC.  $M^0$  and  $TANC^0$  as donor and acceptor, respectively, in solution give a charge transfer complex of  $M^+-TANC^-$ . In this process, we can control the crystal size by changing reaction time. In the case of [Ag(TANC)], single crystal suitable for X-ray crystallography was successfully obtained. [Ag(TANC)] crystallized in *monoclinic*  $P2_1/c$  space group in which  $Ag^+$  and  $TANC^-$  are alternately coordinated, resulting in one-dimensional chain structure. Temperature dependence of DC conductivity shows semiconductor behavior for the title compounds with  $6.18 \times 10^{-5}$  S/cm and  $5.38 \times 10^{-3}$  S/cm at 300 K for [Cu(TANC)] and [Ag(TANC)], respectively. Besides, [M(TANC)] behaves as non-ohmic conductor, and [Cu(TANC)] exhibits hysteretic  $I-V$  characteristics at 11-18 V.

**【序】** 我々は、アセン類の一種である TANC (= 5,6,11,12-tetraazanaphthacene)が弱い有機アクセプターとして働くだけでなく、共役系に含まれる N 原子が遷移金属イオンに直接配位する性質を利用して、 $Cu^+$ イオンと直接配位結合す



ることによって室温において 50 S/cm 程度の電気伝導度を示す配位高分子 [Cu(TANC)](F)<sub>0.5</sub>などを合成してきた。<sup>[1]</sup> 最近、TANC と Cu や Ag などの金属板を MeCN 中で反応させる事で、黒色の結晶薄膜[Cu(TANC)] (1)および、[Ag(TANC)] (2)を極めて容易に得られる事を見出した。これらの錯体はマイクロスケールの結晶が金属基板上に成長し、半導体的な電気伝導性を示す事がわかった。TCNQ (= 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane)による[Cu(TCNQ)]や[Ag(TCNQ)]などの錯体では、電圧印加によって高抵抗状態から低抵抗状態へと変化するスイッチング現象やメモリー現象(ヒステリシス)を示すことが見出されている。<sup>[2][3]</sup> 本研究では、金属基板上に成長した錯体 1 および 2 を合成し、その伝導性や  $I-V$  特性について調査を行った。また、銀錯体 2 について単結晶 X 線構造解析を行ったので、その構造についても報告する。

**【方法 (実験・理論)】** 1 M の HCl、アセトンおよびエタノールで順次 Cu 板(5.0 × 5.0 × 0.25 mm<sup>3</sup>)および、Ag 板(5.0 × 5.0 × 0.25 mm<sup>3</sup>)を 15 分間超音波洗浄した。次に、MeCN (10 cm<sup>3</sup>)中に TANC (6.97 mg, 0.03 mmol)を溶解させた溶液に金属板を浸漬させる事で、金属基板上に黒色の[Cu(TANC)]薄膜(1)、[Ag(TANC)]薄膜(2)が生成した。反応時間は

1分、1時間、24時間、1週間と変化させた。反応終了後、TANC溶液から金属基板を取り出しMeCNで洗浄後、風乾させた。得られた薄膜はSEMにより表面観察を行った。また、2は結晶成長性が良好であり、1週間反応させる事により単結晶を得る事に成功した。この錯体2について単結晶X線構造解析を行った。また、錯体1、2について電流-電圧( $I$ - $V$ )特性の測定と電気伝導度測定を行った。 $I$ - $V$ 特性評価の測定は、上部電極に直径200  $\mu\text{m}$ の金を蒸着させ、Au/[M(TANC)]/M (M=Cu or Ag)の試料を作成して測定を行った。また、伝導度測定は金属基板に成長した錯体を削り取り、直径2.5 mmのペレットに成型し、Auペーストで $\phi$ 25 mmの金線を用いて、2端子法で4-300 Kの温度範囲で測定した。

【結果・考察】IR、ESR、XPSスペクトルの結果より、1及び2はTANCアニオンラジカルと $\text{Cu}^+$ 、及び $\text{Ag}^+$ から構成されていることがわかった。これは溶

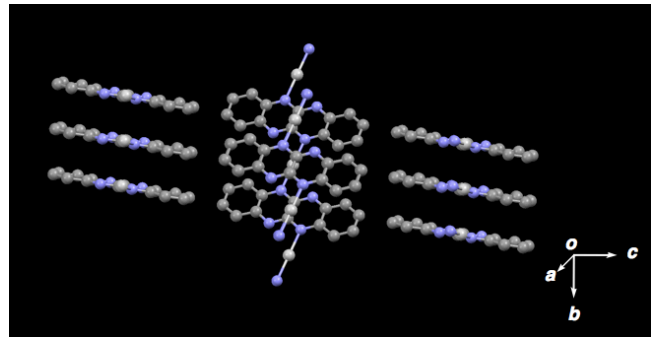


Fig. 1. Crystal Structure of 2.

液中で $\text{Cu}^0$ 、 $\text{Ag}^0$ がドナーとして、 $\text{TANC}^0$ がアクセプターとして反応し、 $\text{M}^+-\text{TANC}^-$ のような電荷移動錯体を得られたと考えられる。また、SEMで合成した1及び2の経時変化による表面成長の観察を行ったところ、どちらも反応時間が増えるにつれて板状結晶のサイズが大きくなる様子を確認できた。得られた単結晶2の結晶学的データは、*monoclinic*  $P2_1/c$ ,  $T = 100$  K,  $a = 6.3075(2)$  Å,  $b = 3.5907(10)$  Å,  $c = 23.7250(12)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 94.599(4)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 535.63(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R_1 = 2.28\%$ ,  $wR_2 = 5.57\%$ ,  $GOF = 1.155$ であった。 $\text{Ag}^+$ と $\text{TANC}^-$ は交互に配位結合した一次元鎖状構造をとっており、Ag-N間の配位結合距離は2.122(2) Å、TANCの分子間スタッキング距離は3.231(4)-3.288(4) Åの範囲であった。(Fig. 1)。また、1および2の温度可変伝導度測定の結果、300 Kで[Cu(TANC)]は $6.18 \times 10^{-5}$  S/cm, [Ag(TANC)]は $5.38 \times 10^{-3}$  S/cmの伝導度を示し、どちらも半導体的特性を示した (Fig. 2)。さらに、この結晶薄膜表面に上部電

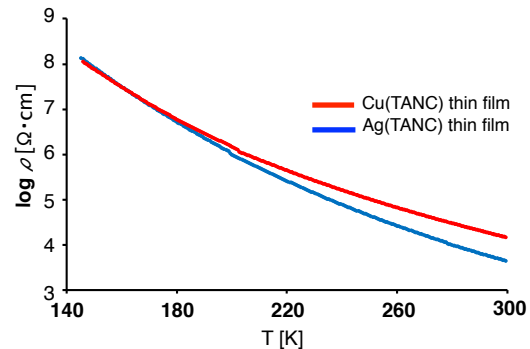


Fig. 2. Temperature dependence of conductivity in 1 and 2.

極として金蒸着を行い、電流-電圧( $I$ - $V$ )特性評価を行ったところ、1、2ともに非オーム抵抗を示した。また、1の錯体に関しては11~18 Vの印加電圧の間で抵抗値のヒステリシスを示すことを確認した(Fig. 3)。このヒステリシスの原因については現在調査中である。当日は、この結晶薄膜の合成とその伝導性について発表する予定である。

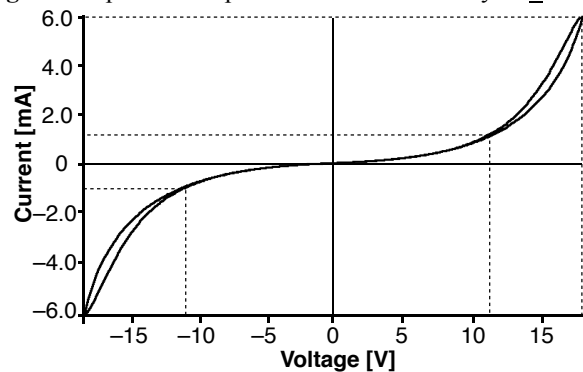


Fig. 3.  $I$ - $V$  characteristic of 1.

### 【参考文献】

- [1] M. Tadokoro et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5144 (2006).
- [2] R. S. Potember et al., *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 405 (1979).
- [3] R. S. Potember et al., *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 548 (1982).