

小角 X 線回折による液晶性有機半導体の構造解析 Structural Analysis of Liquid-Crystalline Organic Semiconductors by Small-Angle X-Ray Diffraction

山本 洋平^a, 増永 啓康^b, 佐々木 園^b, 相田 卓三^{a,c}

Yohei Yamamoto^a, Hiroyasu Masunaga^b, Sono Sasaki^b, Takuzo Aida^{a,c}

^a 科学技術振興機構 ERATO-SORST, ^b 高輝度光科学研究センター, ^c 東京大学

^aJST ERATO-SORST, ^b JASRI/SPring-8, ^cThe University of Tokyo

オリゴチオフェン-フラーレン連結分子に親水性および疎水性側鎖を導入した結果、各機能部位がナノ相分離し、長周期のラメラ構造を形成することを、SPring-8 の BL40B2 による小角 X 線回折測定から明らかとした。また、両親媒性の分子デザインにより、そうでないものと比較して光導電性が顕著に増大することを見出した。

We investigated molecular packing structures of oligothiophene–fullerene dyad by small-angle X-ray diffraction study at 40B2 beam line on SPring-8. By an introduction of hydrophilic and lipophilic moieties on the wedge of the dyads, the molecule forms a liquid crystalline mesophase, where the functional parts assemble segregately to form a lamellar structure. Due to the longer periodicity of the lamellar layers in the amphiphilic molecules, remarkable enhancement in the photoconductivity was observed in comparison with that of the lipophilic molecule.

キーワード：オリゴチオフェン、フラーレン、液晶、ラメラ構造、小角 X 線回折

背景と研究目的： 今日、有機薄膜を利用した太陽電池の実現や高効率化に向けた研究が盛んに行われている。光電変換効率を高めるためには、電子供与体と受容体が相分離し、なおかつお互いの接触面積が広い構造を実現することが重要な点の一つである。我々の研究グループでは、これらの条件を満たすための分子デザインとして、オリゴチオフェン (Th₆) に疎水性の側鎖を、フラーレン (C₆₀) に親水性の側鎖を導入し、これらを連結した分子を合成した (図 1 上: 両親媒性 Th₆-C₆₀)。この分子は室温で液晶相を形成するが、その分子配列構造については明らかとなっていなかった。そこで今回、大型放射光施設 SPring-8 のシンクロトロン放射光 (ビームライン

40B2) を用いて小角 X 線回折実験を行い、液晶相における分子配列構造を検討したので報告する¹⁾。また、対照試料として、両側とも疎水性の側鎖を導入した分子 (図 1 下: 疎水性 Th₆-C₆₀) を合成し、それらの構造と物性

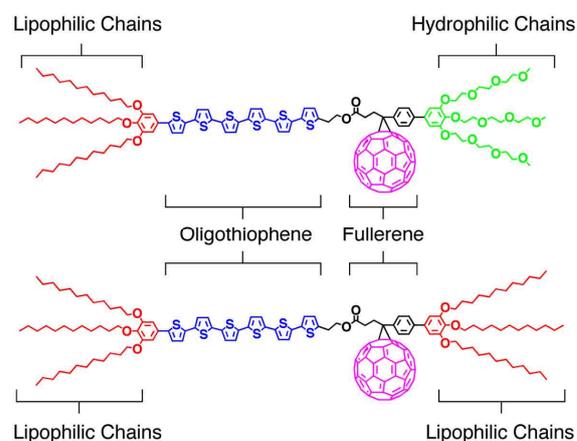


Fig. 1. Molecular structures of amphiphilic (top) and Lipophilic oligothiophene–fullerene dyads.

について比較・検討した。

実験： 両親媒性および疎水性 $\text{Th}_6\text{-C}_{60}$ をそれぞれガラスキャピラリーに導入し、波長 1.00 \AA の放射光 X 線を照射した。60 秒間の照射により得られた回折パターンをイメージングプレートにより測定し、解析を行った。

結果・考察： 得られた回折パターンを図 2 に示す。いずれの分子も、 30°C においてラメラ構造をとっていることが明らかとなった。両親媒性 $\text{Th}_6\text{-C}_{60}$ においては、分子長のほぼ 2 倍 (10.6 ナノメートル) の周期構造が確認された。一方、疎水性 $\text{Th}_6\text{-C}_{60}$ においては、ほぼ分子長 (5.7 ナノメートル) の周期構造が観測された。従って、図 3 に示すような分子配列構造を推定することができる。両親媒性 $\text{Th}_6\text{-C}_{60}$ においては、親水鎖と疎水鎖の相分離に誘起され、 Th_6 部位と C_{60} 部位が明確に相分離し、head-to-tail のラメラを形成している。一方、疎水性 $\text{Th}_6\text{-C}_{60}$ においては、ラメラ構造は形成しているものの、分子の長軸方向の配向性はランダムである。

これらの分子を用いて光電導性の測定をおこなったところ、明らかに両親媒化により明確な相分離構造を実現している系の方が、大きな光電流と光キャリアの長寿命化を実現していることが明らかとなった¹⁾。これらの特性は、今後この分子を用いて有機薄膜太陽電池を作製する上で、非常に重要な特性と考えられる。

今後の展望： 今回、液晶性の有機半導体材料の作製に成功したことで、より実用的な光起電力特性の発現および向上に向けたデバイ

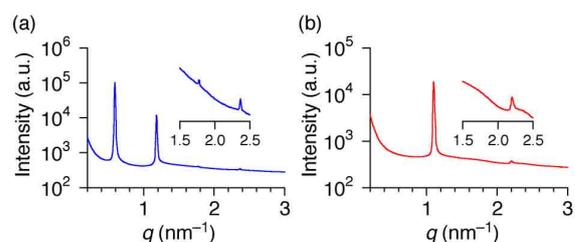


Fig. 2. Small-angle X-ray diffraction patterns at 30°C of amphiphilic (a) and lipophilic oligothiophene–fullerene dyads in the liquid crystalline mesophase.

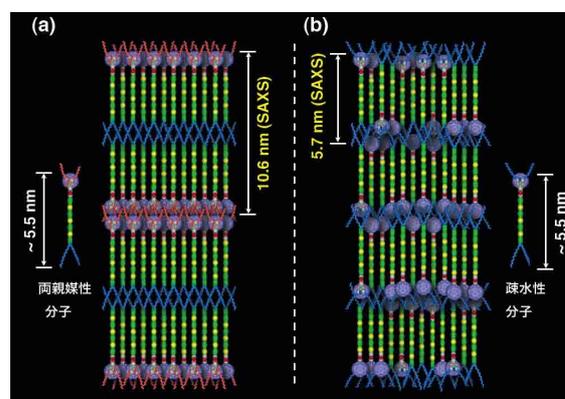


Fig. 3. Schematic representations of molecular orientations of amphiphilic (a) and lipophilic oligothiophene–fullerene dyads in the liquid crystalline mesophase.

ス作製に入ることができる。このような両親媒性をモチーフとした分子デザインが、今後分子のナノ相分離構造を実現する上でのユニバーサルデザインとして用いられることが期待できる。

参考文献

- 1) W.-S. Li, Y. Yamamoto, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, H. Masunaga, S. Sasaki, M. Takata, T. Aida, J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 8886.