

強い自己組織化性を持つ有機半導体としての液晶性半導体

Liquid Crystalline Semiconductors as an Organic Semiconductor with Strong Self-Assembling Nature

(独)産業技術総合研究所(関西センター)ユビキタスエネルギー研究部門 ナノ機能合成グループ 清水 洋

YO SHIMIZU

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Kansai Center
Research Institute for Ubiquitous Energy Devices
Synthetic Nano-Function Materials Group

1. はじめに

有機半導体を用いた電子デバイスの研究開発は、EL(電界発光)デバイスがTVとして家電量販店に登場し、今後急速に展開するものと予測される。大気中における酸化劣化や湿度、温度による問題があり、その実用材料としての信頼性が疑問視され長く「基礎研究」であった分野が、世の中に貢献する実用材料として、デバイスの軽量化やフレキシブル化、プリンテッドエレクトロニクスへの展開と、その研究開発は益々加速の傾向にある。その中心となっている研究課題の一つが有機半導体であり、特にプリンテッドエレクトロニクスへの対応では、インク剤として溶液からの薄膜形成が可能な半導体として期待が大きい。

本稿で紹介する「液晶性有機半導体」は、大量生産でき安価な、そしてフレキシブルなデバイスを実現するための、新たな薄膜形成の湿式プロセスとして注目されている。即ち、「塗る」や「吹きかける」における新たな研究課

題である「半導体の溶液化」と「溶媒蒸発に伴う高品位な薄膜形成」という有機半導体の開発では、有機溶媒に可溶で、高品位な薄膜の自己組織化性という省エネルギープロセスを経る点で、液晶の持つ特徴が発揮されと考えられる。

本稿では、強い自己組織化性を有する液晶の特徴をふまえて、液晶性有機半導体について研究の現状を簡単に紹介する。

2. 液晶性化合物の特徴¹⁾

液晶とはある特定の条件下、熱力学的安定相として液晶相を示す物質或は状態の総称である。通常、熱相転移の中で現れる液晶相(サーモトロピック液晶)と、溶媒中で溶媒分子も取り込んで液晶相を形成する濃度相転移型のリオトロピック液晶の2つに区別して説明される。前者の場合、液晶相は温度的には結

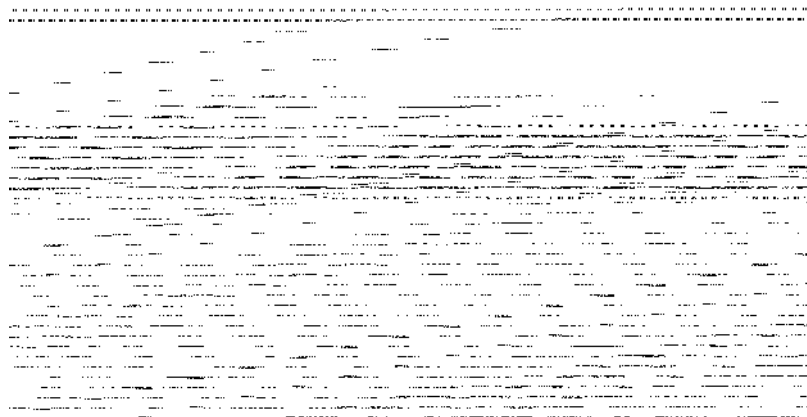


図1 熱相転移に伴う液晶相形成

晶固体と通常の液体の間に現れる(図1)。液晶分子は総じてその形状が異方的であり、その典型が一次元的な棒状(calamitic)及び2次元的な円盤状(discotic)分子である。液晶ディスプレイに用いられているのはこのうちの棒状液晶で、室温付近を中心にネマチック相という液晶状態を取る材料が用いられている。液晶相では分子は、結晶固体のようにじっとしていない。結晶固体中では、分子は大きく動くことはなく、これがマクロな物性としての硬さとなっている。一方液晶状態では、分子は回転や並進などの動きを持っているが、分子形状の異方性からある方位を持って配向する。この分子間の束縛力、即ち分子間相互作用は粘性や流動性に反映される。また、分子は配向秩序を有しているため、その物性は異方的である。通常、液体と言っているのは、このような分子の配向の秩序が長距離の秩序としては崩壊した状態、即ち弱い分子間相互作用の下、でたために分子が寄り合い集合体を形成している状態であり、その結果流動性を示し、かつその物性は等方的なものとなる。本稿では、液晶の持つ特徴をサーモトロピック液晶に代表させた形で紹介する。

棒状分子の場合、最も単純な配向秩序は棒状分子の長軸がおおむね一方に配向するネマチック(nematic)相であり、通常、その低温領域にスメクチック(smectic)相が現れる。層状構造を持つことがスメクチック相の特徴であり、後述するが、有機半導体としての液晶で電荷は分子間をホップして進むことから、スメクチック相は2次元に広がった電荷移動パスを持つことを意味する。一方、円盤状分子の場合は分子が積層して形成するカラム構造の形成に特徴がある。カラム構造を有する液晶相をカラムナール液晶相と言い、電荷の移動はカラム軸方向に沿って起こることから電荷移動パスとしては1元的である(図2)。

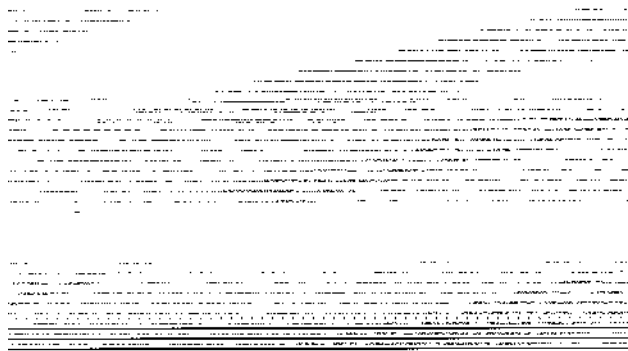


図2 液晶性分子の異方的分子形状と分子配向

このような液晶性分子は、典型的には図3に示すような化学構造をとる。即ち、分子中心には π 電子共役系からなる芳香環のような剛性の高い部分(コアと呼ぶ)があり、棒状分子の場合はその両末端、あるいは一方に、また円盤状分子の場合はその周囲に6本ないしは8本のアルキル鎖などの屈曲性に富む長鎖が配されている。

一般的に π 電子共役系が拡大すると、有機溶媒への溶解度が大きく低下することは良く知られた事実である。液晶性分子では、コア部に結合する屈曲性部(代表的にはアルキル基)による有機溶媒への溶解度のみならず、親水性鎖の導入により水への溶解度も向上させることが可能であり、インク化が可能な性質を備える。更に液晶の最も魅力的な性質の一つは、基板上であるいは基板間で自発的に配向し、一様な配向を持つモノドメイン膜の形成が容易なことである。有機薄膜トランジスタや有機太陽電池などの有機薄膜デバイスでは、電極間を有機半導体薄膜がたなく構造となるので膜中の分子の配向の均一性は基本的に重要である。液晶状態では基板界面の工夫や電場や磁場、光等の外部場により分子の配向方位の制御が比較的容易に行える。従って、「塗って、乾かして、できた膜は均一に配向した高品位なもの」というプロセスを実現する点で薄膜材料として大きな魅力を持っており、それはこれから述べる最近の研究状況にも反映されている。

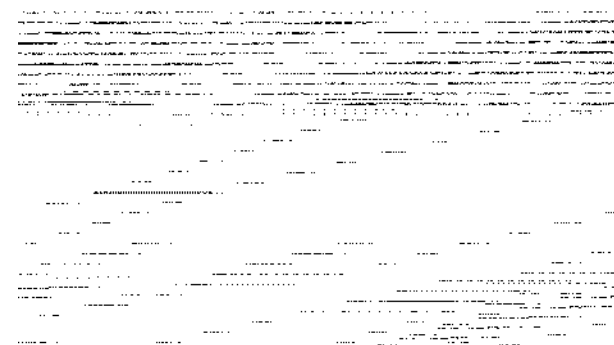


図3 液晶性有機半導体の代表的な化合物系

3. 有機半導体としての液晶

3.1 液晶性有機半導体研究の歴史的背景

このような機能性インクの元となる特徴を有する液晶性化合物は、通常分子の主骨格として π 電子共役系を持つことから有機半導体としてのポテンシャルも持つことが期

待される。

1960年から70年代にかけての光伝導性研究²⁾に続き、1980年代初頭には、液晶を有機半導体として捉えたキャリア移動度に関する報告がある。しかしながらその移動度は、イオン伝導の特徴を持ち $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と魅力的なものではなかった^{3,4)}。即ち当時は、液晶相におけるキャリア輸送の実態はイオンのものと結論された。その後、ポルフィリンをコアとする液晶などで光起電力⁵⁾や光伝導性⁶⁾が報告されているが、本格的な液晶性半導体の研究の起爆剤となったのは、1994年ドイツのHaarerらによるディスコチック(円盤状)液晶の高次配向カラムナール相におけるアモルファスシリコン並みの高速キャリア移動度 ($10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) の発見である⁷⁾。その後、棒状液晶についても東工大の半那らにより慎重な研究が行われ、スメクチック相の高次配向秩序相では明らかに電子的過程による電荷輸送が見られ、かつその移動度は $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達することが報告された⁸⁾。現状では、棒状系、円盤状系を問わず、またポリマー系でも $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の高速キャリア輸送を示す材料がいくつか見いだされている(図3)。

3.2 電荷輸送機構と液晶性半導体の分子設計論

液晶性有機半導体は液晶状態の持つ揺らぎのため、その半導体特性は結晶性半導体のようなバンド理論に則した特性とは異なるものと考えられ、基本的に非秩序性(disorder)を含むその電荷の輸送過程は分子間の電荷ホッピングに基づいているとされる⁹⁾(図4)。

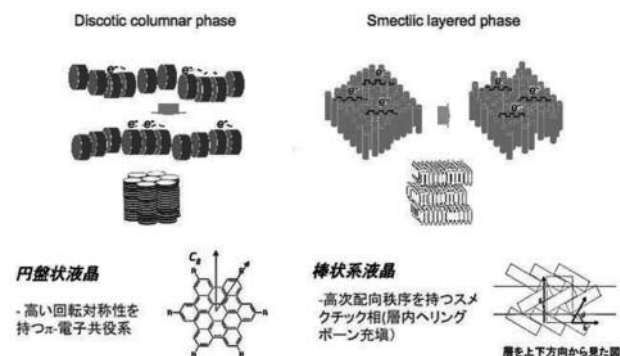


図4 カラムナール相及びスメクチック相における電荷移動と分子設計概念

即ち、その素過程は分子間の電子移動であり、その速度はMarcus理論に基づき、次の式によって記述される¹⁰⁾。

$$k = (4p^2/h) t^2 (4plk_B T)^{-0.5} \exp(-l/4k_B T)$$

l: reorganization energy, t: transfer integral

この式からキャリア移動度を向上させるために重要なパラメータは、再配向エネルギーl(reorganization energy)と移動積分t(transfer integral)の2つである。特に、後者は2乗で効くことから影響は大きい。前者は、電荷が載る前の中性の状態と電荷が載った後の状態の分子のエネルギー差に相当するパラメータである。後者は、電荷ホップする2つの分子間におけるそれぞれの分子の最高非占軌道(HOMO)間及び最低空軌道(LUMO)間の相互作用の強さを表している。例えば、トリフェニレンをコアに持つディスコチック液晶では積層カラム構造において、積層2分子の積層軸周りの回転に基づく相対配置や積層方向及びその垂直方向での位置的ずれによる移動積分の変化が検討され、静的描像ではあるが液晶状態で起こりうる状況が報告されている¹¹⁾。しかしながら液晶の場合は、分子は、時々刻々その位置及び局所的方位が変化している動的な状況にあり、電荷のホッピング時間(ピコ秒程度)に加え、電荷が次々ホップしてゆく程度の相関長の状況を考慮することとなる(図4)。即ち、分子揺動の制御という新たな項目が、液晶性半導体の高速電荷輸送化には加わってくる。最近のシミュレーション研究ではこのような動的要素を取り入れる工夫も始まっており、動的状況を加えることにより予想されるキャリア移動度は2桁上昇することが指摘されている¹²⁾。従って、高速キャリア移動を目指す研究の現状はディスコチック液晶では、分子中心に配されるコアのπ電子共役系の拡大とその高い回転対称性の構築である。棒状液晶系では、スメクチック層状構造における電荷輸送パスの2次元性の中で層状構造におけるπ電子共役系平面のヘリングボーン充填の実現という高次配向構造の構築となる。

このように液晶性有機半導体はキャリア移動度としては、その運動性からみてバンド理論が適用可能な単結晶には及びそうにない。実際の薄膜デバイスでは有機化合物の場合、単結晶は成長させる困難さと固体の力学上のもろさという点で、多結晶薄膜や液晶等自己組織化性薄膜などに比べてフレキシブルデバイス用途としては信頼性の点で懐疑的な考えがある。一方、液晶系、或は高分子系ではフレキシブル化への対応に優位性を示しうることが期待される。最近、液晶性半導体を用いたFET(電界効

果トランジスタ)において、大きなたわみに対するキャリア移動度の低下が固体系よりも小さいという結果が報告され興味深い¹³⁾。しかし、自己組織化性の利点は、分子の運動性と化学構造に帰することができるので、自己組織化性とキャリア移動度の高速化は相反する事象と言える。即ち、自己組織化性を失わないで、どこまでキャリア移動度を高速化可能なかが問われることとなる。

キャリア移動度の高速化には、液晶配向秩序の高次化が不可欠である。コラムナー相では配向秩序の低下、即ち分子の運動性の増大がキャリア移動度の低下となる¹⁴⁾。また、棒状液晶系ではスメクチックA相やネマチック相等の低配向秩序相の低いキャリア移動度¹⁵⁾、スメクチック相の層内配向秩序の高次化に伴うキャリア移動度の向上といった大まかな相関が見られる。しかし、高速のキャリア移動度を示す液晶性半導体は、高配向秩序・高粘性という配向制御にとっては不利な状況に陥る可能性も否めない。

4. 材料研究と薄膜デバイスへの応用

4.1 棒状液晶系

棒状液晶系は先述のようにスメクチック相の特徴である層状構造、特に層内の高い分子配向秩序を持つスメクチックE相¹⁶⁾、B相¹⁷⁾について詳細な報告がある。図5のようにスメクチック相では研究の歴史的経緯によって本来の液晶相というより、高次の配向秩序を有する3次元格子を持つ高粘性な層状構造相をスメクチック液晶の一形態として扱ってきた。しかし、本来の液晶は分子重心の位置秩序を持たないとされているので、厳密には図5の下半分はスメクチック液晶ではない。それらの相は3次元秩序を有しつつも粘性を伴うという意味で、結晶固体とは異なる動的結晶状態として柔粘性(plastic)相と位置づける。自己組織化の観点からこの動的状態は重要で、我々は液晶等の動的秩序性分子集合体としてそれらを包括するメソフェーズ(中間相: mesophase)へと概念拡張することにより、新たな自己組織化性有機半導体の研究の方向性を提案した¹⁸⁾。即ち、高速キャリア移動度を示す液晶性有機半導体の分子設計手法が、微弱な分子の運動性を伴う、言い換えれば結晶固体様の自己組織化性と高い電荷輸送能を持つ新たな有機半導体、更には結晶性の良い新たな有

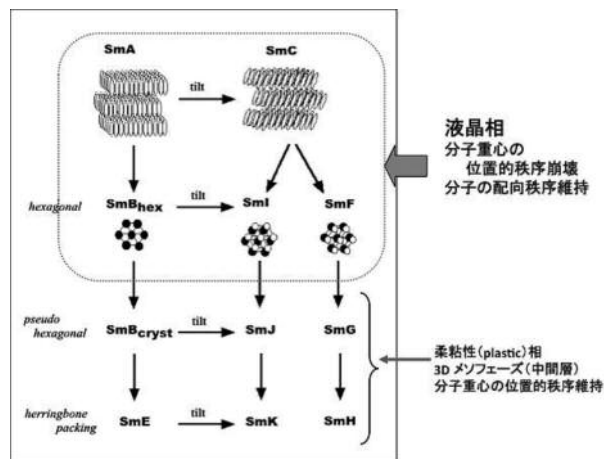


図5 スメクチック相における液晶相と柔粘性(plastic)相

機半導体の開発につながることへの期待がある。

例えば、我々と関東化学株式会社の共同の研究成果であるナフタレン環にチオフェン環を2つ結合させた8TNAT8(図6)では、スメクチック相の高配向秩序相の形成を目指した経験的分子設計手法によって単純な相転移と高次配向秩序を持つメソフェーズの形成を実現した。そのキャリア移動度は、ポリドメイン試料に対するものであるものの3次元格子(triclinic)を持つスメクチック様のメソフェーズ及び結晶相についてそれぞれ 10^{-2} 及び $0.17 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、ドリフト移動度としての高速性を見いだしている¹⁹⁾。棒状液晶系では、チオフェン環を含む系で高速キャリア移動度を達成しているものが他にも報告されており、これらは薄膜トランジスタとしても有意な性能を発揮する²⁰⁾。

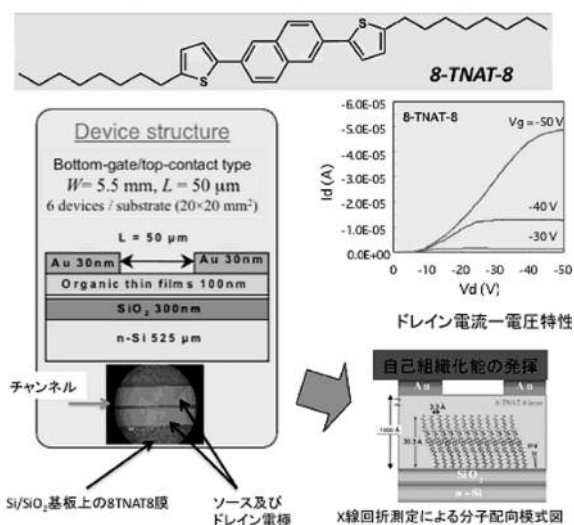


図6 8TNAT8を活性層に用いたtop-contact/bottom-gate型薄膜トランジスタの特性

ここで重要なことはスメクチック相様の層状構造を有するメソフェーズ、或いは結晶相は、高次配向秩序を持つスメクチック相について我々が経験的に持っている定性的分子設計手法の適用が可能と思われることである。現に、液晶系を意識しないで研究されてきた長鎖を有する有機半導体においても比較的良好な結晶膜を得ることができ、その結果 $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダー、或はそれ以上の高速キャリア移動度を薄膜トランジスタとして観測している例が多く報告されている^{21,22)}。

4.2 円盤状液晶系

円盤状液晶の電荷輸送では、カラム軸方向に一次元的電荷移動容易軸を持ち、高速のキャリア移動度を示しう構造を持つ。しかしながらこの電荷移動の一軸性は、一方で薄膜半導体としての取り扱いをより困難にしている面が否めない。カラム軸横方向への分子配向のずれは、導電線の断線と同様の状況を生むこととなる。後述するように、このことがバルクのキャリア移動度が高速であっても、薄膜トランジスタとしての性能はそれより1桁ないしは2桁下がる傾向に関係していると考えられる。

例えば、ヘキサベンゾコロネン液晶(図7)は、移動積分を大きくするために π 電子共役系の拡大を分子面内回転の対称性を高く取るという考え方で具現化したものである。そのキャリア移動度は、バルクではPR-TRMC法で $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダーの高位にあることが報告されている²³⁾。しかし、薄膜ではTOF法で $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダー²⁴⁾のドリフト移動度を計測しているにすぎない。この違いは計測手法の原理的な問題を背負っており、局所空間における電荷の移動か、電極間の膜全体のモルフォロジーを反映した電荷の移動かという問題に起因すると考えられている。この化合物系では、巨大な π 電子共役系故に液晶相であっても極めて粘性の高い状態となり分子配向の均一性確保の妨げの一要因と考えられる。これは一般的にカラムナ相における配向制御をかなり難しいものにしており、摩擦転写法による配向高分子上での配向制御²⁵⁾、zone-cast法²⁶⁾や磁場中での配向制御²⁷⁾、偏光赤外光による波長選択的振動モード励起法²⁸⁾等興味深い手法が検討されてきた。しかしながら、これらの手法により形成された薄膜のトランジスタ特性については、いずれも $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダーを超える移動度は報告されていない現状がある。

円盤状液晶には、ヘキサベンゾコロネンの他フタロシア

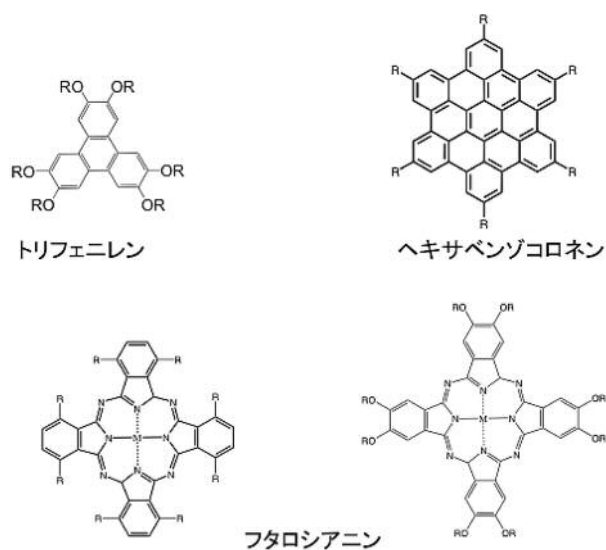


図7 代表的な円盤状液晶をベースとした有機半導体

ニンやトリフェニレン等の π 電子系についてのキャリア移動度の報告はあるものの、トランジスタに関する報告は少ない^{29,30)}。一方で円盤状液晶は、有機薄膜太陽電池用半導体としての魅力も強く、例えばヘキサベンゾコロネン液晶とペリレンジイミド液晶の単純なバルクヘテロ型デバイスで、34%以上の外部量子収率が報告されている³¹⁾。また、最近我々は、高速キャリア移動度を示すフタロシアニン液晶を用いたバルクヘテロ型デバイスで、70%を越える外部量子収率と3%を越える変換効率を見いだしている³²⁾。

4.3 ポリマー系

ポリマー系半導体の場合は、 π 電子系主鎖共役型と π 電子系を側鎖に持つ2つのタイプがある。キャリア移動度の高速性から、実質的に前者が研究の主流となっている。最近ではそれらのオリゴマーの研究も進んでいる^{33,34)}。例えば、ポリマーの薄膜モルフォロジーが電気伝導性に対して顕著な影響を与えることは、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT:図8)等多くの研究により示されている³⁵⁾。P3HTは250℃付近から高温側で液晶状態を取り、熱アニールが良好な物性を引き出すことは良く知られた事実である³⁶⁾。また一部のフルオレン系ポリマーも、同様に長鎖アルキルを持つものでは液晶性が発現する³⁷⁾。ポリマー系における最近のトピックスは、McCullochらによるチエノチオフェン構造を主鎖に持つ液晶性高分子半導体(図8)である。溶媒への可溶性もさることながら、塗布膜としての良好な成膜性が生み出

す薄膜トランジスタとしての性能は $10^{-1}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ オーダーでほぼ $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に近い。ポリマー系の問題としてよく指摘されるモルフォロジー制御の欠点をかなり克服し、塗布型材料として実用的価値が高いと推測される³⁸⁾。



図8 ポリマー系液晶性半導体の例

5. 最後に

強い自己組織化性を有する液晶性有機半導体材料と、トランジスタ研究の現状を簡単に紹介した。有機半導体を用いた各種薄膜デバイスの研究開発は今後もさらに発展してゆくと考えられ、特にプリンテッドエレクトロニクスに対応する塗布型有機半導体としての研究開発は、今後益々進展すると考えられる。ここで強調しておきたいことは液晶性半導体は、結晶相で半導体膜として使用する場合であっても良好な結晶膜を得ることができる可能性が高いということである³⁸⁾。更に液晶性半導体では、固体系半導体ではキャリア移動に大きな障害となるドメイン粒界の影響を受けにくい³⁹⁾。これは、液晶相における配向ドメイン境界の分子配向の連続的変化が関係していると考えられる(図9)。本分野の詳細は、最近のいくつかの総説からも知ることができる^{18,40-45)}。今後開発されて行くであろう実用的な自己組織化性有機半導体は、多かれ少なかれ液晶性に関係したものになると考えられる。同時に現在の色素、顔料系分子への化学修飾による液晶性の導入が、新たな有機半導体を生み出す可能性にも期待感がある。

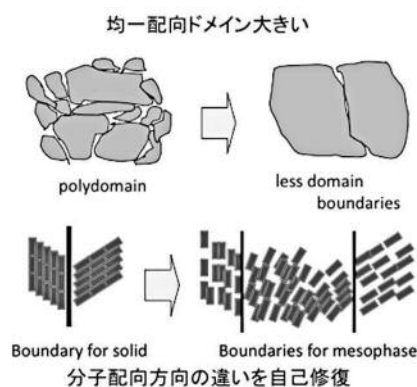


図9 液晶におけるドメイン粒界の自己修復性のイメージ

引用文献

- 1) 液晶便覧、液晶便覧編集委員会編、丸善、2000。
- 2) S. Kusabayashi and M. M. Labes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **7**, 395 (1969).
- 3) K. Okamoto, S. Nakajima, A. Itaya and S. Kusabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3545 (1983).
- 4) K. Okamoto, S. Nakajima, M. Ueda, A. Itaya and S. Kusabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3830 (1983).
- 5) B. A. Gregg, M. A. Fox and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1586 (1990).
- 6) Y. Shimizu, A. Ishikawa, S. Kusabayashi, M. Miya and A. Nagata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **656** (1993).
- 7) D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf and D. Haarer, *Nature*, **371**, 141 (1994).
- 8) M. Funahashi and J. Hanna, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2184 (1997).
- 9) *Physics of Organic Semiconductors*, W. Brütting Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- 10) V. Balzani, A. Juris, S. Campagna and S. Serroni, *Chem. Rev.*, **96**, 759 (1996).
- 11) J. Cornil, V. Lemaure, J.-P. Calbert and J. -L. Brédas, *Adv. Mater.*, **14**, 726 (2002).
- 12) Y. Olivier, L. Muccioli, V. Lemaure, T. H. Geerts, C. Zannoni and J. Cornil, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 14102 (2009).
- 13) F. Zhang, M. Funahashi and N. Tamaoki, *Org. Electron.*, **11**, 363 (2010).
- 14) J. Simmerer, B. Glösen, W. Paulus, A. Kettner, P. Schuhmacher, D. Adam, K.-H. Etzbach, K. Siemensmeyer, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf and D. Haarer, *Adv. Mater.*, **8**, 815 (1996).
- 15) M. Funahashi and N. Tamaoki, *Chem. Phys. Chem.*, **7**, 1193 (2006).

- 16) M. Funahashi and J. Hanna, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3733 (1998).
- 17) M. Funahashi, F. Zhang, N. Tamaoki and J. Hanna, *Chem. Phys. Chem.*, **9**, 1465 (2008).
- 18) Y. Shimizu, K. Oikawa, K. Nakayama and D. Guillon, *J. Mater. Chem.*, **17**, 4223 (2007).
- 19) K. Oikawa, H. Monobe, K. Nakayama, T. Kimoto, K. Tsuchiya, B. Heinrich, D. Guillon, Y. Shimizu and M. Yokoyama, *Adv. Mater.*, **19**, 1864 (2007).
- 20) M. Funahashi, F. Zhang and N. Tamaoki, *Adv. Mater.*, **19**, 353 (2007).
- 21) H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabata and T. Yui, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15732 (2007).
- 22) H. Meng, F. Sun, M. B. Goldfinger, G. D. Jaycox, Z. Li, W. J. Marshall and G. S. Blackman, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2406(2005).
- 23) A. M. van de Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison and K. Müllen, *Adv. Mater.*, **11**, 1469 (1999).
- 24) M. Kastler, F. Laquai, K. Müllen and G. Wegner, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 252103 (2006).
- 25) A.M. van de Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M.M. Nielsen, M. Watson, K. Müllen, H.D. Chanzy, H. Sirringhaus and R. H. Friend, *Adv. Matter.*, **15**, 495 (2003).
- 26) W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula and K. Müllen, *Adv. Mater.*, **17**, 684 (2005).
- 27) I. O. Shklyarevskiy, P. Jonkheijm, N. Stutzmann, D. Wasserberg, H. J. Wondergem, P. C. M. Christianen, A. P. H. J. Schenning, D. M. de Leeuw, Z. Tomovic, J. Wu, K. Müllen and J. C. Maan, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16233 (2005).
- 28) H. Monobe, K. Kiyohara, N. Terasawa, M. Heya, K. Awazu and Y. Shimizu, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 919(2003).
- 29) H. Iino, J. Hanna, R. J. Bushby, B. Movaghar, B. J. Whitaker, M. J. Cook, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 132102 (2005).
- 30) A. M. van de Craats, J. M. Warman, H. Hasebe, R. Naito and K. Ohta, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9224 (1997).
- 31) L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend and J. D. MacKenzie, *Science*, **293**, 1119 (2001).
- 32) M.Ozaki, Y.Miyake, K.Okada, N.Yamasaki, T.Hori, A.Fujii and Y.Shimizu, ICSM2010, Kyoto, Japan, July 9, 2010.
- 33) K. L. Woon, M. P. Aldred, P. Vlachos, G. H. Mehl, T. Stirner, S. M. Kelly and M. O'Neil, *Chem. Matter.*, **18**, 2311 (2006).
- 34) L. -Y. Chen, T. -H. Ke, C. -C. Wu, T. -C. Chao, K. -T. Wong, C. -C. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 163509 (2007).
- 35) B. H. Hamadani, D. J. Gundlach, I. McCulloch, M. Heeney, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 243512 (2007).
- 36) Y. Wu, P. Liu, B. S. Ong, T. Srikumar, N. Zhao, G. Botton, S. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 142102 (2005).
- 37) M. Heeney, C. Bailey, M. Giles, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, W. Zhang and I. McCulloch, *Macromolecules*, **37**, 5250 (2004).
- 38) I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhan, M. L. Chabinye, R. J. Kline, M. D. McGehee and M. F. Toney, *Nature Mat.*, **5**, 328 (2006).
- 39) H. Iino and J. Hanna, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L867 (2006).
- 40) H. Maeda, M. Funahashi and J. Hanna, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **346**, 183 (2000).
- 41) M. Funahashi, *Polym. J.*, **41**, 459 (2009).
- 42) S. Sergeyev, W. Pisula and Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1902 (2007).
- 43) S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel and M. Tosoni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4832 (2007).
- 44) M. Funahashi, *Polymer J.*, **41**, 459 (2009).
- 45) W. Pisula, M. Zorn, J. Y. Chang, K. Müllen and R. Zentel, *Macromol.Rapid Commun.*, **30**, 1179(2009).