

最先端分析機器が拓く革新的有機半導体材料の開発

岡本 敏宏*

1. はじめに

次世代電子デバイス産業の基盤材料として期待される有機半導体材料の研究において、集積回路やセンサーなどの実デバイス応用による巨大な市場形成を実現するためには、デバイス性能の指標となるキャリア移動度（以下、移動度と略す）の向上が不可欠である（図1参照）。移動度に加えて、製作工程や使用環境を鑑みた化学的かつ熱的な安定性、デバイスでの環境・バイアス下での安定性、有機材料の特長である印刷プロセス性を併せ持つ有機半導体分子が求められている。これらの要件を同時に達成するためには、新奇な分子設計技術（molecular design technology）に基づく本研究分野のイノベーションが急務である。

有機半導体材料分野における最も代表的な分子として、直線状に5つのベンゼン環が縮環したアセン系化合物であるペンタセンが挙げられる（図2）。ペンタセンは、結晶中でペンタセン分子同士が分子間のC-H $\cdots$ π 相互作用により伝導に有利な2次元ヘリングボーン型パッキング構造を形成し、実用化されている無機半導体であるアモルファスシリコンの移動度 $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える有機半導体材料である⁽¹⁾。しかし、ペンタセンは化学安定性に乏しく大気中で容易に酸化されて分解してしまうため⁽²⁾、取り扱いが容易でない。そこで、化学不安定性を解消するための分子設計指針として、ペンタセンの反応性の高い内側のベンゼン環をチオフェン環などのヘテロ環で置換したヘテロアセン系化合物

である[1]ベンゾチエノ[3,2-*b*']チエノ[3,2-*b*]チオフェン（BTBT, 図2）やジナフト[2,3-*b*:2',3'-*f'*]チエノ[3,2-*b*]チオフェン（DNTT, 図2）が開発された^{(3), (4)}。たとえば、DNTTはペンタセンと同様のヘリングボーン型パッキング構造を有し、大気下でも同等以上のキャリア移動度を有することが確認されている⁽⁴⁾。これらのパイ電子系コアは化学的な安定性は実現したものの、ペンタセンと同様に一般的な有機溶媒に対して溶解性が低く、通常の印刷プロセスは困難である⁽⁵⁾。溶解性の改善を目的に、コアに長鎖アルキル置換基^{(3), (6), (7)}や嵩高い置換基⁽⁸⁾を導入した分子が合成されている。長鎖アルキル基を導入した分子は、アルキル鎖間の van der Waals 相互作用により分子の自己組織化が促進され、無置換体と比較して、溶解性と同時に移動度が向上している^{(3), (6), (7)}。一方で、これら一連の分子は、棒状パイ電子系骨格であるため分子長軸まわりの回転などの分子運動が起こりやすく（図2, 3）、熱などの外的ストレスにより液晶相などの流動性の高い相へ転移しやすい。実際、デシル基を導入したペンタセン（C10-Pen, 図2）、BTBT（C10-BTBT, 図2）やDNTT（C10-DNTT, 図2）は、それぞれ89°C、109°Cや117°Cで結晶相からの相転移が報告されている^{(3), (9), (10)}。また、C10-BTBTおよびC10-DNTTを用いて作製した薄膜トランジスタは、それぞれの分子の相転移温度以上で性能の低下が報告されており、デバイスにおける熱耐久性に課題が残る^{(11), (12)}。ごく最近開発されたデシル-フェニル置換非

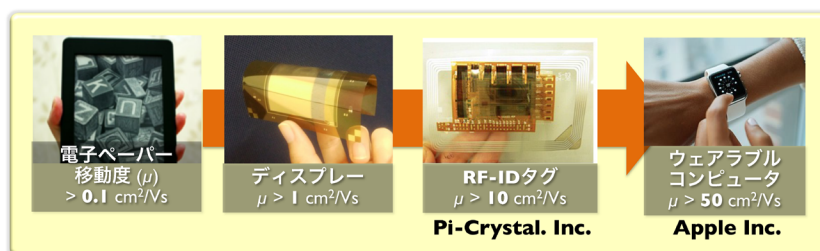


図1. 有機半導体の移動度向上による応用範囲の拡大。

* 東京大学大学院新領域科学創成研究科物質系専攻,
科学技術振興機構（JST）さがけ

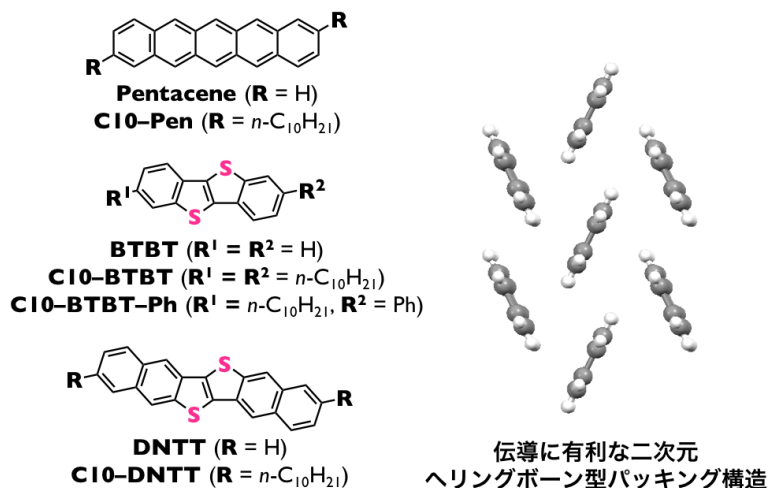


図2. 代表的な低分子系半導体分子群と伝導に有利な二次元ヘリングボーン型パッキング構造。

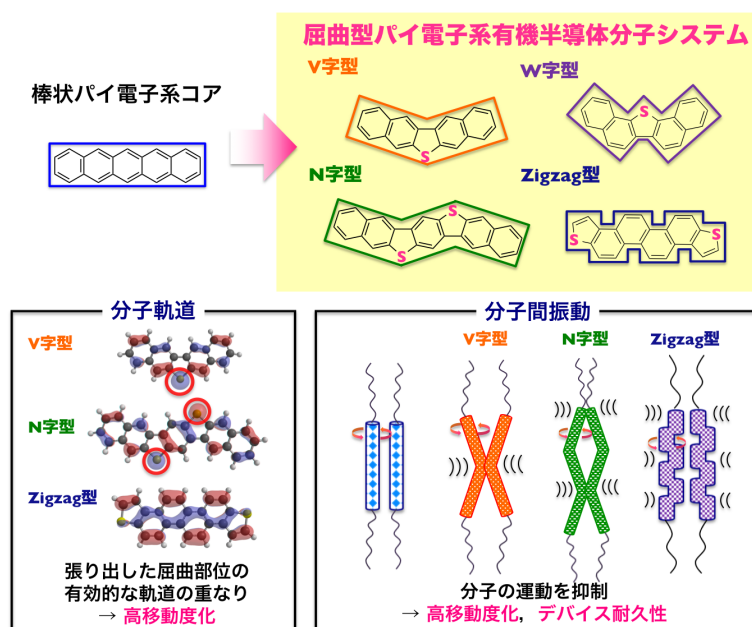


図3. 第1世代および第2世代屈曲型有機半導体材料の分子設計指針。

対称BTBT (C10-BTBT-Ph, 図2) では, 高次の液晶相 (SmE) により相転移温度が 150°C まで上昇している⁽¹³⁾. しかし, 依然として実デバイスの電極配線やパターンニングに用いられている現在の高温プロセス (通常 150°C から 200°C)⁽¹⁴⁾ や自動車の車内などの高温下において性能が劣化しないデバイス熱耐久性も兼ね揃えた実用的な有機半導体材料の開発が求められている.

筆者らは, 化学およびデバイス工学の双方から研究アプローチにより有機半導体材料の開発に取り組んだところ, 「屈曲型パイ電子系有機半導体分子システム⁽¹⁵⁾⁻⁽²⁸⁾ (図3)」が上記の要件を満たす有望な有機半導体材料であることを見いだした. 本稿では, 筆者らが取り組んできた高性能有機半導体分子システムの開発のための最先端分析機器を活用した戦略的開発スキームについて述べる.

2. 高性能有機半導体分子システムの戦略的開発スキーム

2.1. 分子設計指針

上記の1の項で述べたように, これまでの半導体分子の設計指針は, 高度に芳香環が直線状に縮環した棒状パイ電子系コアが主流であった (図2). 筆者らは, 分子形状にこだわった独自の分子設計指針に基づき, 伝導に携わるパイ電子系コアに「屈曲」という新たな概念を導入した「屈曲型パイ電子系コア (以下, 屈曲型パイコアと略す) (図3)」を設計した. 第1世代の屈曲型パイコアであるV字型分子は張り出した硫黄元素間の有効的な軌道の重なりと, 屈曲させることによる移動度低下の主原因である分子長軸方向の揺らぎ (分子間振動) の抑制によって, 高移動度化を目指した分子群である. また, 分子間振動を抑制することにより

得られる集合体の熱的な安定性の向上も期待でき、熱耐久性も付与できる。さらに、屈曲型パイコアは、既存の有機合成技術を用いることで屈曲部位に導入する典型元素を容易に置換することができるため、導入する典型元素の性質を反映したパイコアとしても興味深い。より効果的な分子軌道の重なりと分子間振動の抑制を狙い、2箇所の屈曲部位を有するN字型分子群を設計した。ごく最近、「分子の軌道形態」にこだわって新たに設計した第2世代の屈曲型パイコアは、第1世代の設計指針に加えて、分子間振動が起こりやすい分子長軸方向に関して、第1世代と比較してトランスファー積分の変化率が小さく、分子間振動の影響を受けにくく、さらなる高移動度化のための新たな分子設計戦略として大いに期待できる分子群である⁽²⁷⁾。本稿では、主に第1世代屈曲パイコア群であるV字型およびN字型分子群について解説する。

2.2. 合成

V字型分子 (DNT-V, C6-DNT-VW, C10-DNT-VW) は、スキーム1に従い、酸化的ホモカップリング反応⁽²⁹⁾、脱メチル化、Newman-Kwart転移⁽³⁰⁾を経由する環化反応を鍵反応として簡便かつ高効率で合成した。本合成法は、パラジウムなどの高価な触媒を必要とせず、数十グラムスケールでも再現性よく進行する。また、パイ拡張したN字型分子 (DNBDT-N, C10-DNBDT-NW) はV字型分子と同様の鍵反応を用いて合成した。

2.3. 溶解度評価

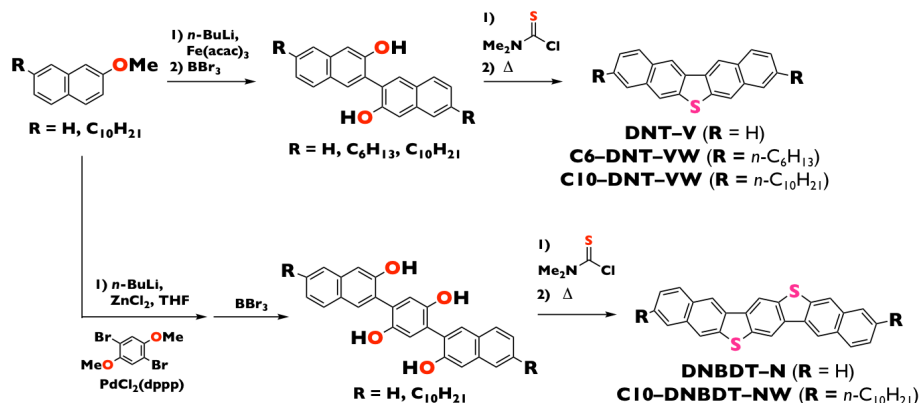
上記に述べたように有機半導体材料の重要な利点の一つとして、印刷プロセスによる製膜が可能である点が挙げられる。得られたV字型およびN字型誘導体の溶解性をトルエンで確認したところ、DNT-Vは室温で0.17 wt%の溶解性を与えた。これは棒状パイ電子系コアであるペンタセンやDNNTよりも2桁以上高い値である。アルキル置換V字型分子 (C6-DNT-VW) はさらに向上し、約1.0 wt%の溶解性を示し、スピンコート法、インクジェット法やドロップキャスト法などの様々な印刷プロセスに適用可能な材料であること

が明らかとなった。また、アルキル置換N字型分子 (C10-DNBDT-NW) はパイ共役系の拡張による溶解性の低下が見られたが、7個の環が縮環しているにも関わらず、6個の環が縮環したDNNTと比べて、同条件下で一桁以上の溶解性の向上 (60°Cでトルエンに約0.03 wt%の溶解性) が見られ、屈曲型パイコア特有の高い溶解性が実現した。

2.4. 化学安定性および熱安定性評価

得られた誘導体について、紫外可視分光光度計を用いて、化学的安定性を評価した。1分子としての安定性を評価するために溶液の、また集合体状態および薄膜状態での安定性を評価するために100 nm程度の厚みの蒸着薄膜のUV-vis吸収スペクトルを試料調製直後から約2週間後まで測定した。その結果、すべての試料は大気中でスペクトルに変化は全く見られず、一連の屈曲型誘導体は化学的に安定であり、特別な操作なしに大気下で取り扱うことが可能であることがわかった。

続いて、有機半導体材料の熱安定性を評価するため、熱重量測定 (Thermogravimetry, TG) と示差熱分析 (Differential Thermal Analysis, DTA) の同時測定 (TG-DTA 測定: リガク製 Thermo plus EVO2 TG-DTA) を行った。TG-DTA 測定では、熱分解や相転移等による発熱や吸熱、昇華や蒸発等に伴う重量変化の情報が得られる。一連の誘導体について窒素気流下TG-DTA測定を行ったところ、TG測定からすべての分子は分解することなく、昇華もしくは蒸発することがわかり、熱的にも安定であるといえる。また、DTAから、C10-DNT-VWでは150°C、C6-DNT-VWでは200°C、C10-DNBDT-NWでは216°Cまで相転移することなく、安定に結晶状態を形成していることが明らかとなった。この結果は、上述したC10-Pen (89°C)⁽⁹⁾、C10-BTBT (109°C)⁽³⁾、C10-DNNT (117°C)⁽¹⁰⁾と比べて、結晶相が高温まで安定であり、期待通り屈曲型分子が分子運動を阻害するように相互作用していると考えられる。固体状態で用いられる有機半導体においては、分子の熱的安定性に加えて、固



スキーム1. V字型およびN字型屈曲型パイコアの合成スキーム。

体相の熱的安定性も重要な性質の一つである。

2.5. 精製と純度評価

電子デバイスの活性層に用いられる有機半導体の純度は、デバイスの性能、寿命、信頼性、再現性などに大きく影響を与える。2.4項で述べたように、得られた一連の化合物は化学的かつ熱的な安定性を有していることから、有機化合物に用いられる一般的な精製法であるシリカゲルなどを用いたカラム精製、溶液からの再結晶精製および、高真空下 ($\sim 10^{-5}$ Pa) での昇華精製を行うことができる。実際に、得られた一連の化合物は、溶解性や5%重量減少温度から予想される昇華点をもとに条件を最適化し、複数回の精製を行った。

有機化合物の純度評価は、一般的な方法であるガスクロマトグラフィー (Gas Chromatography, GC) や高速液体クロマトグラフィー (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) で行った。V字型誘導体はHPLC用の有機溶媒 (テトラヒドロフランやアセトニトリルなどの極性溶媒) に対する溶解性を有し、化合物の純度および含まれる不純物の定量が可能であった。一方、N字型誘導体はV字型誘導体よりも2桁以上溶解度が低く、V字型と同様の手法ではHPLCでの純度分析は困難であった。そこで、装置の選定とサンプリング条件の検討を行ったところ、高感度検出器 (フォトダイオードアレイ検出器、島津製作所製SPD-M30A) を搭載したHPLC/MSと化合物を溶解させる最適条件により、十分な強度の目的物と不純物に由来するピークを観測することに成功した。高感度検出器を用いることで、さらに薄い濃度のサンプルの測定や異なる波長での分析も可能になった。また、質量分析装置と組み合わせることで、目的物以外の不純物の構造決定も

可能となった。今回、新たに確立した難溶性有機半導体に対する純度評価法は信頼性の高い有機半導体材料を提供するために非常に有用である。

2.6. 単結晶の作製と単結晶構造解析

キャリア輸送能を検証する方法として、X線を用いた集合体構造解析と得られた構造情報を用いた伝導に関する理論計算 (トランスファー積分と有効質量の計算) が有用である。

まず、一連の誘導体の単結晶を作製し、単結晶X線構造解析を行った。単結晶育成は、C10-DNT-VWとC10-DNBDT-NWは良溶媒と貧溶媒を用いる二層拡散法、蒸気拡散法、または温度勾配による結晶化法により行った。また、溶解性に乏しい無置換体であるDNT-VおよびDNBDT-Nは物理気相輸送 (Physical Vapor Transport, PVT) 法⁽³¹⁾により行った。得られた単結晶を用いて構造解析を行う際、特に溶媒を用いた結晶化法で得られた単結晶については、濾紙上であらかじめ乾燥させた。図4にC10-DNT-VWの乾燥前と乾燥後の回折スポットの様子を示すが、単結晶を乾燥させることで結晶性の向上が見られ、高角側まで回折スポットを観測できるようになった。

一連の誘導体の単結晶の大部分は、極小、かつ薄膜状結晶であるため、測定では、長時間露光にも耐えられるよう、検出器にはダイナミックレンジの高いImaging Plate: IP (リガク製VariMax RAPID) およびHybrid Photon Counting: HPC (リガク製XtaLAB Synergyシリーズ) 搭載装置を使用した。

図5aに単結晶中でのC10-DNT-VWの分子構造およびパッキング構造を示した。結晶中において分子は分子軌道計算により最適化された平面構造と異なり、ナフタレン間が屈曲した構造を形成していることが明ら

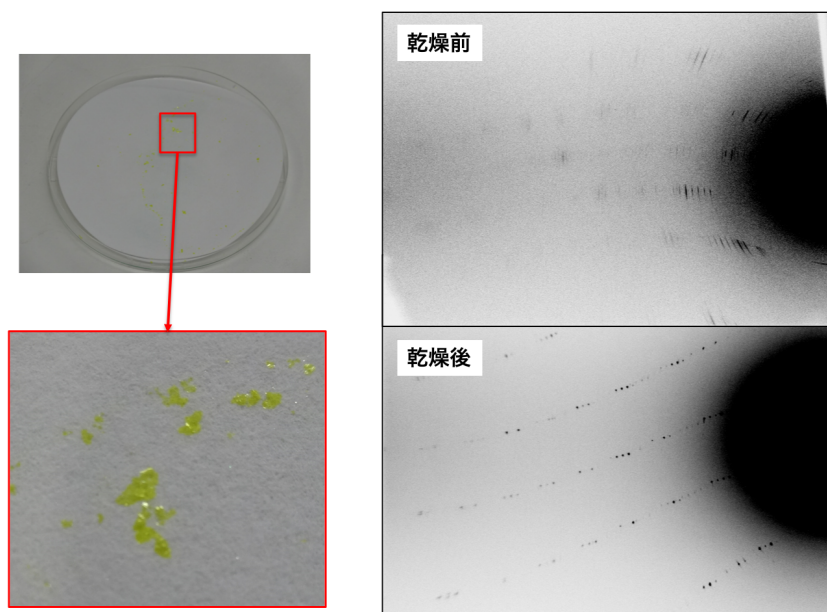


図4. 単結晶の乾燥法の例と乾燥前後のC10-DNT-VWの回折スポットの変化。

かとなった。また、パッキング構造は c 軸方向にラメラ構造、 a - b 面内方向については高移動度を有するペンタセンやDNTTと同様に伝導に有利な2次元ヘリングボーン構造を形成していることがわかった。無置換DNT-Vや鎖長の異なるアルキル誘導体についても同様に、ヘリングボーン構造を形成していることがわかった。

次に、単結晶構造解析により得られた集合体構造に基づいた理論計算 (PBEPBE/6-31G (d) レベル) によりトランスファー積分を見積もった。トランスファー積分 (t) は分子間の軌道の重なりを反映し、伝導を記述する上で重要なパラメータである。無置換およびアルキル置換体について、伝導に大きく寄与する a - b 面内方向の7分子を抽出し、それぞれ2分子間の t を算出した。無置換DNT-Vでは、2分子が分子長軸方向にずれており、各方向の値はそれぞれ、41, 50, 18 meVであり、1方向については他よりもかなり小さな値を与えた。これに対して、C10-DNT-VWは興味深いことに、長鎖のアルキル鎖の導入により、分子長軸方向のずれが解消され、また、重心間距離の減少が見られた。結果として、3成分すべての t が増加して46, 66, 39 meVとな

り、有効的な軌道の重なりが実現していた (図5b)。したがって、無置換体比べてアルキル置換体DNT-Vの移動度が高くなることが期待される。N字型については、図5d,eに示す通り、C10-DNBDT-NWは、2箇所のチオフェン環周りで屈曲した構造の分子が、ラメラの構造体を形成し、層内においては2次元伝導に有利なヘリングボーン構造を形成していた。 t はすべての方向において50 meV以上の大きな値となった。

さらに、集合体構造をもとにバンド計算を行った。バンド計算から算出される有効質量は、値が小さい方向にキャリアが伝導しやすいことを意味する。バンド計算にはトランスファー積分と同様の計算レベル (PBEPBE/6-31G (d)) を用いた。バンド図は第1ブリリアンゾーン内の点を $X = (0.5, 0, 0)$, $\Gamma = (0, 0, 0)$, $Y = (0, 0.5, 0)$, $S = (0.5, 0.5, 0)$, $X = (0.5, 0, 0)$ の順に結んだ直線上のエネルギーをプロットした。有効質量の算出にはバンドの曲率が最大となる Γ 点の値を用いた (図5c, f)。C10-DNBDT-NWの有効質量の電子の質量は、カラム方向で $1.13 m_0$ とカラムに直交した方向で $2.04 m_0$ と異方性が小さく、小さい値となった。

以上のように、X線を用いた集合体構造解析と得ら

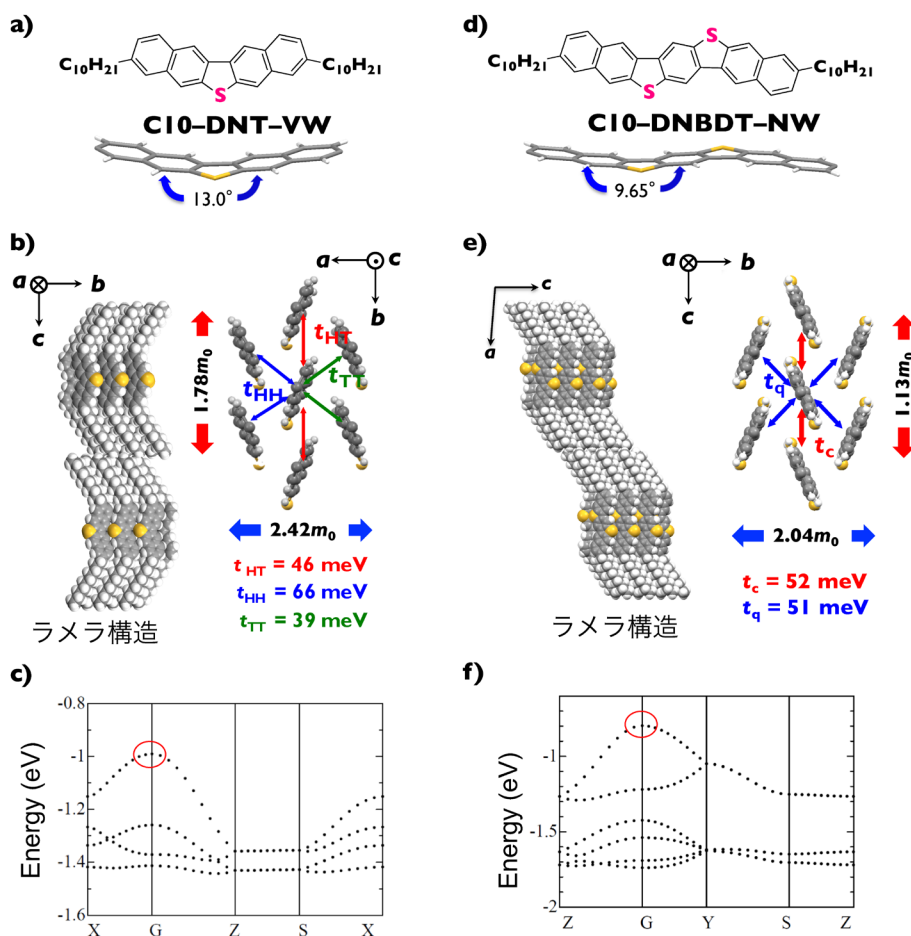


図5. C10-DNT-VWのa) 化学構造式と結晶中での分子構造, b) 結晶中でのパッキング構造, トランスファー積分および有効質量, c) バンド構造. C10-DNBDT-NWのd) 化学構造式と結晶中での分子構造, e) 結晶中でのパッキング構造, トランスファー積分および有効質量, f) バンド構造.

れた構造に基づく理論計算は、これら半導体材料をスクリーニングする上で不可欠である。

2.7. 薄膜構造解析, 表面観察および, イオン化ポテンシャル

薄膜の構造や表面形態等が半導体特性評価に影響を与えるため, X線回折 (X-ray Diffraction, XRD: リガク製 SmartLab) による薄膜構造解析, 表面形態の原子間力顕微鏡観察 (Atomic Force Microscopy, AFM, 島津製作所製 SPM-9700HT) および光電子収量分光法 (Photoelectron Yield Spectroscopy, PYS, 住友重機械工業製 PYS-202) によるイオン化ポテンシャルの測定を行った。薄膜構造解析は, 薄膜中で有機半導体分子がどのように整列しているかの情報を与える。有機半導体の多結晶薄膜では, 面内 (in-plane) 方向は, 無数の結晶が無秩序にならんでおり規則性がないため, 面外 (out-of-plane) 方向が主な測定対象となる。一方で, 単結晶薄膜では, in-plane 測定および out-of-plane 測定の両方を行うことで, 伝導に有利な方向を確認できる。AFMによる表面観察は, 単結晶薄膜では, 伝導を阻害する結晶中のクラックの有無の判断材料の1つになる他, 表面の平坦性や分子ステップ有無を観察できる。一方, 多結晶薄膜では, 結晶粒のサイズなどから伝導に適した膜であるかが推測できる。PYSによる薄膜のイオン化ポテンシャルは, フェルミピンニングの起こりにくい有機半導体においては, どのような金属電極を用いれば, キャリアとなる正孔・電子がどの程度入りやすいかの一定の目安になる。

得られた一連の化合物の単結晶薄膜について, 薄膜構造解析, 表面観察薄膜解析およびイオン化ポテンシャルの評価を行った。単結晶薄膜作製については, 溶解性が乏しい DNT-V などは PVT 法で育成した単結晶を貼り付け法⁽³²⁾により, C10-DNT-VW や C10-DNBDT-NW については溶液から単結晶を成長させる塗布結晶化法であるエッジキャスト法⁽³³⁾により作製した (図6a)。各手法の詳細についてはそれぞれの論文を参照いただきたい。

エッジキャスト法により作製した C10-DNBDT-VW 単結晶膜の XRD 回折像と AFM 像を図6b, c に示す。単結晶薄膜の X 線回折では, 単結晶構造解析で得られた構造を仮定しラウエスポットを帰属できたことで, 薄膜中で分子長軸方向が基板垂直方向, 伝導に有利な方

向が結晶成長方向とほぼ一致していることがわかった。この結果をもとに, 伝導に有利な方向がチャンネル方向と一致するように素子を作製することで, 効率的に特性の評価が可能である。AFM 観察では, 複数カ所の観察でも光学顕微鏡観察で確認できるクラック以外は確認されず, 分子ステップが見られることから, 良質な結晶が得られていることが推測できる。また, PYS によって, DNT-V, C10-DNT-VW, C10-DNBDT-NW のイオン化ポテンシャルがそれぞれ 5.72, 5.46, 5.24 eV であることがわかった。いずれの分子も大気中で安定な電極として用いられる金電極の仕事関数 (~5 eV) と同程度のイオン化ポテンシャルを有することから, p 型有機半導体であるといえる。さらに, この中では C10-DNBDT-NW への正孔注入が最も容易に起こると推測できる。

2.8. デバイス作製とトランジスタ構造による半導体特性評価

トランジスタ構造は, SiO₂/doped Si ウェハ上に上記の単結晶薄膜を成膜した後, メタルマスクを通して 2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (F₄-TCNQ) (2 nm) と金 (50 nm) を蒸着することで作製した (図7a, b)。有機半導体溶液の濡れ性を向上させる目的で, あらかじめ SiO₂ 表面に自己組織化単分子膜である β -フェニルトリメトキシシラン (β -PTS) による化学修飾を行った。また, F₄-TCNQ は電子求引性分子で p 型有機半導体-金属間の接触抵抗を低減する働きがある。トランジスタの基本的な伝導特性は, ソース・メジャメント・ユニットを備えたソースメータもしくは半導体パラメータアナライザを用いて, ゲート電圧 V_G とドレイン電圧 V_D を印加しながら, ドレイン電流 I_D を測定することで評価できる。トランジスタの飽和移動度 μ_{sat} は, グラデュアルチャンネル近似に基づいた式, $I_D = (1/2) \cdot \mu_{sat} \cdot C \cdot (W/L) \cdot (V_G - V_{th})^2$ から算出した。ここで, C はゲート絶縁膜の静電容量, W, L はそれぞれチャンネル幅, チャンネル長である。

代表的な素子特性として, C₁₀-DNBDT-NW の塗布型単結晶薄膜トランジスタの伝達特性を図7c, d に示した。今回得られた V 字型および N 字型分子を用いたトランジスタはいずれも, イオン化ポテンシャルから予想していた通り, 負のゲート電圧で電流が上昇する p 型動作を示した。出力特性ではトランジスタ動作に特徴的

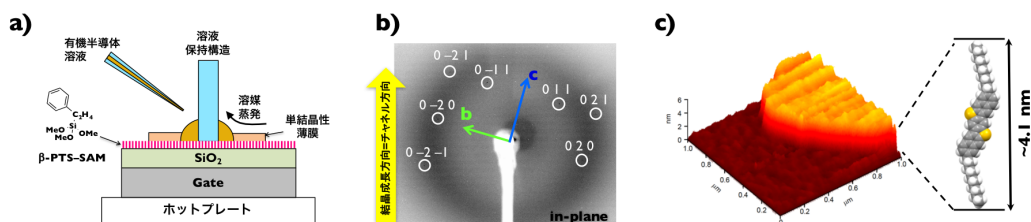


図6. a) エッジキャスト法の概念図, C10-DNBDT-NW 塗布型単結晶膜の b) 透過 X 線回折による結晶方位解析, c) AFM 像。

な電流の飽和が確認できた。電流飽和が検出できた電圧領域での伝達特性から移動度を求めたところ、単結晶構造に基づいて計算したトランスファー積分および有効質量とよい一致を示し、DNT-V、C10-DNT-VW、C10-DNBDT-NWの順に移動度が高くなることがわかった。得られた屈曲型分子のうち、C6-DNT-VWとC10-

DNBDT-NWでは $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える世界最高水準の移動度を示した。

高い移動度が得られたC6-DNT-VWとC10-DNBDT-NWを用いたトランジスタについて、素子の熱ストレス耐久試験を行った(図8)。加熱試験には、有機半導体と同程度の熱収縮率を持つポリカーボネートを基板

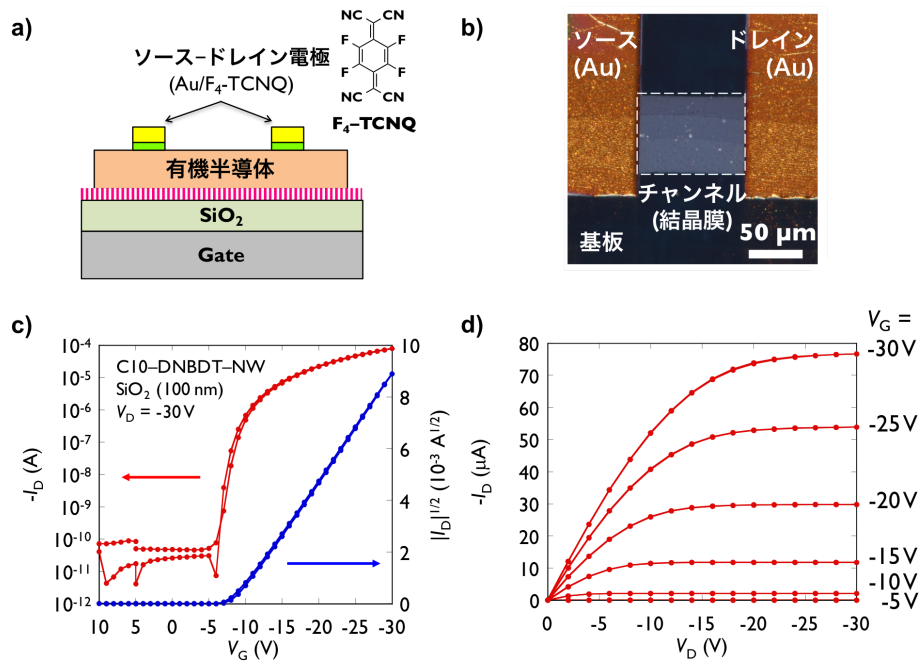


図7. a) ボトムゲート・トップコンタクト構造, C10-DNBDT-NW 単結晶デバイスの b) 偏光顕微鏡像, c) 伝達特性, d) 出力特性.

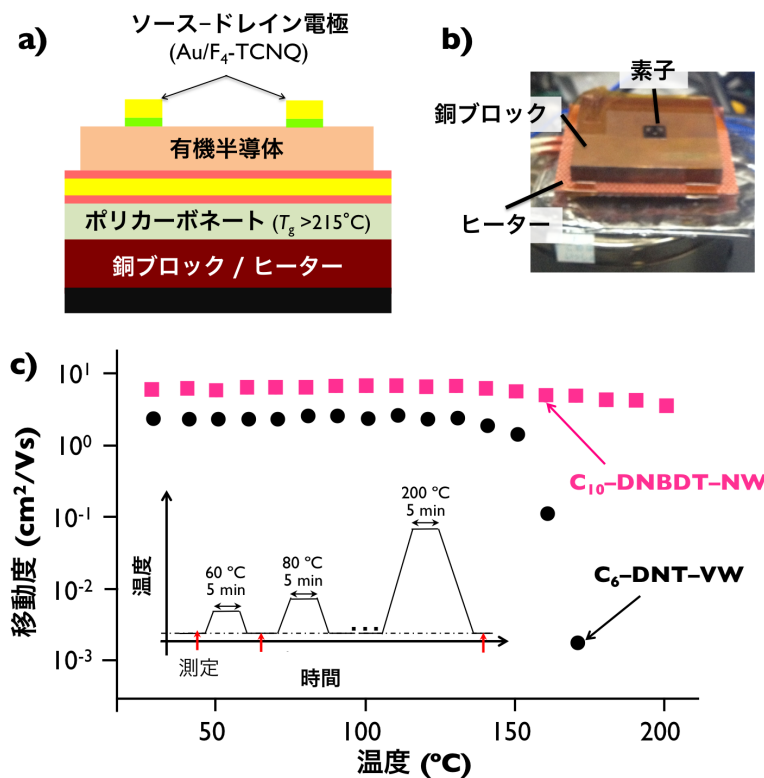


図8. C6-DNT-VWとC10-DNBDT-NWの熱ストレス試験. a) 熱耐久性試験用デバイス構造, b) 実際のセットアップの写真, c) 移動度の温度依存性 (挿入図) 熱ストレス試験の手順.

とするトランジスタを用いた。加熱試験は、各温度で5分加熱の後、室温まで冷却したのちにトランジスタ特性を測定する手順で行った。その結果、C6-DNT-VWトランジスタでは、150°Cまで著しい特性の劣化が見られなかった。C6-DNT-VWの液晶相転移温度(200°C)よりも低い温度での特性の劣化は、常圧下でも徐々に分子が昇華したためであることを光学顕微鏡観察によって確認している。これに対して、分子量が大きく分子間力がより働くC10-DNBDT-NWでは、200°Cまで素子が安定に動作することがわかった。さらに、ストレージ試験とバイアスストレス試験を行ったが、いずれも著しい特性の劣化は観測されなかった。以上のように、C6-DNT-VWおよびC10-DNBDT-NWは使用環境ストレスに強い有機半導体であることが明らかになった。

3. おわりに

本稿では、筆者らが特にこだわって取り組んでいる有機トランジスタ向け高性能有機半導体材料について紹介した。新奇有機半導体材料の開発を支えるのは、分析・解析・計測技術などの科学技術の基礎技術であることは言うまでもない。今後、実用に耐えうる有機半導体材料の開発を加速させるためには、材料開発と分析・解析・計測機器の開発を連動させ、課題に取り組むことが不可欠である。これにより、有機半導体を用いたフレキシブル・ウェアラブルデバイスが迅速に社会導入されることをおおいに期待したい。

謝辞

本稿の成果は、多くの共同研究者の協力のもと成し得たものである。本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究B (No. 25288091, 17H03104), 科学技術振興機構さがけ「分子技術と新機能創出」領域(加藤隆史研究総括)(No. JPMJPR13K5), JNC株式会社およびJNC石油化学株式会社の支援により進められたものである。ここに深謝申し上げる。

参考文献

- (1) Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson and T. N. Jackson: *IEEE Electron Device Letters*, **18** (1997), 606–608.
- (2) A. Maliakal, K. Raghavachari, H. Katz, E. Chandross and T. Siegrist: *Chem. Mater.*, **16** (2004), 4980–4986.
- (3) H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara and T. Yui: *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007), 15732–15733.
- (4) T. Yamamoto and K. Takimiya: *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007), 2224–2225.
- (5) Y. Natsume, T. Minakata and T. Aoyagi: *Org. Electron.*, **10** (2009), 107–114.
- (6) M. J. Kang, I. Doi, H. Mori, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda and H. Kuwabara: *Adv. Mater.*, **23** (2011), 1222–1225.
- (7) K. Nakayama, Y. Hirose, J. Soeda, M. Yoshizumi, T. Uemura, M. Uno, W. Li, M. J. Kang, M. Yamagishi, Y. Okada, E. Miyazaki, Y. Nakazawa, A. Nakao, K. Takimiya and J. Takeya: *Adv. Mater.*, **23** (2011), 1626–1629.
- (8) J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton and S. R. Parkin: *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001), 9482–9483.
- (9) K. Okamoto, T. Kawamura, M. Sone and K. Ogino: *Liq. Cryst.*, **34** (2007), 1001–1007.
- (10) H. Kuwabara, M. Ikeda and K. Takimiya: (2010), WO 2010/098372 A1.
- (11) H. Iino, T. Kobori and J. Hanna: *J. Non-Cryst. Solids*, **358** (2012), 2516–2519.
- (12) T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, U. Zschieschang, H. Klauk, K. Takimiya, Y. Sadamitsu, M. Hamada, T. Sekitani and T. Someya: *Adv. Mater.*, **25** (2013), 3639–3644.
- (13) H. Iino, T. Usui and J. Hanna: *Nat. Commun.*, **6** (2015), 6828.
- (14) K. Kuribara, H. Wang, N. Uchiyama, K. Fukuda, T. Yokota, U. Zschieschang, C. Jaye, D. Fischer, H. Klauk, T. Yamamoto, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, T. Sekitani, Y.-Lin Loo and T. Someya: *Nat. Commun.*, **3** (2012), 723.
- (15) T. Okamoto, C. Mitsui, M. Yamagishi, K. Nakahara, J. Soeda, Y. Hirose, K. Miwa, H. Sato, A. Yamano, T. Matsushita, T. Uemura and J. Takeya: *Adv. Mater.*, **25** (2013), 6392–6397.
- (16) C. Mitsui, T. Okamoto, H. Matsui, M. Yamagishi, T. Matsushita, J. Soeda, K. Miwa, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura and J. Takeya: *Chem. Mater.*, **25** (2013), 3952–3956.
- (17) K. Nakahara, C. Mitsui, T. Okamoto, M. Yamagishi, K. Miwa, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura and J. Takeya: *Chem. Lett.*, **42** (2013), 654–656.
- (18) K. Nakahara, C. Mitsui, T. Okamoto, M. Yamagishi, J. Soeda, K. Miwa, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura and J. Takeya: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52** (2013), 05DC10.
- (19) K. Nakahara, C. Mitsui, T. Okamoto, M. Yamagishi, H. Matsui, T. Ueno, Y. Tanaka, M. Yano, T. Matsushita, J. Soeda, Y. Hirose, H. Sato, A. Yamano and J. Takeya: *Chem. Commun.*, **50** (2014), 5342–5344.
- (20) C. Mitsui, Y. Tanaka, S. Tanaka, M. Yamagishi, K. Nakahara, M. Yano, H. Sato, A. Yamano, H. Matsui, J. Takeya and T. Okamoto: *RSC Adv.*, **6** (2016), 28966–28969.
- (21) C. Mitsui, H. Tsuyama, R. Shikata, Y. Murata, H. Kuniyasu, M. Yamagishi, H. Ishii, A. Yamamoto, Y. Hirose, M. Yano, T. Takehara, T. Suzuki, H. Sato, A. Yamano, E. Fukuzaki, T. Watanabe, Y. Usami, J. Takeya and T. Okamoto: *J. Mater. Chem. C*, **5** (2017), 1903–1909.
- (22) C. Mitsui, T. Annaka, K. Nakamura, M. Mitani, D. Hashizume, K. Nakahara, M. Yamagishi, T. Ueno, Y. Tanaka, M. Yano, D. Iwasawa, M. Hasegawa, H. Sato, A. Yamano, J. Takeya and T. Okamoto: *Polym. J.*, **49** (2017), 215–221.
- (23) T. Kubo, R. Häusermann, J. Tsurumi, J. Soeda, Y.

- Okada, Y. Yamashita, N. Akamatsu, A. Shishido, C. Mitsui, T. Okamoto, S. Yanagisawa, H. Matsui and J. Takeya: *Nature Commun.*, **7** (2016), 11156.
- (24) C. Mitsui, M. Yamagishi, R. Shikata, H. Ishii, T. Matsushita, K. Nakahara, M. Yano, H. Sato, A. Yamano, J. Takeya and T. Okamoto: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90** (2017), 931–938.
- (25) I. Piquero-Zulaica, J. Lobo-Checa, A. Sadeghi, Z. M. A. El-Fattah, C. Mitsui, T. Okamoto, R. Pawlak, T. Meier, A. Arnau, J. E. Ortega, J. Takeya, S. Goedecker, E. Meyer and S. Kawai: *Nature Commun.*, **8** (2017), 787.
- (26) J. Tsurumi, H. Matsui, T. Kubo, R. Häusermann, C. Mitsui, T. Okamoto, S. Watanabe and J. Takeya: *Nat. Phys.*, **13** (2017), 994–998.
- (27) A. Yamamoto, Y. Murata, C. Mitsui, H. Ishii, M. Yamagishi, M. Yano, H. Sato, A. Yamano, J. Takeya and T. Okamoto: *Adv. Sci.*, **5** (2018), 1700317.
- (28) A. Yamamura, S. Watanabe, M. Uno, M. Mitani, C. Mitsui, J. Tsurumi, N. Isahaya, Y. Kanaoka, T. Okamoto and J. Takeya: *Sci. Adv.*, **4** (2018), eaao5758.
- (29) M. J. Marsella, P. J. Carroll and T. M. Swager: *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994), 9347–9348.
- (30) G. C. Lloyd-Jones, J. D. Moseley and J. S. Renny: *Synthesis*, **5** (2008), 661–689.
- (31) Ch. Kloc, P. G. Simpkins, T. Siegrist and R. A. Laudise: *J. Cryst. Growth*, **182** (1997), 416–427.
- (32) J. Takeya, C. Goldmann, S. Haas, K. P. Pernstich, B. Ketterer and B. Batlogg: *J. Appl. Phys.*, **94** (2003), 5800–5804.
- (33) T. Uemura, Y. Hirose, M. Uno, K. Takimiya and J. Takeya: *Appl. Phys. Express*, **2** (2009), 111501.