π 共役系高分子の合成・物性および機能材料への応用

城 田 靖 彦・大 背 戸 豊

化学的ドーピングによるポリアセチレン膜の高導電性が発見されて以来、飛躍的發展を遂げた導電性高分子の研究分野は、導電性のみならず、その母体高分子である π 共役系高分子の科学技術として大きな広がりを見せている。本稿では、 π 共役系高分子に関する最近の研究を紹介し、将来を展望する。

1. はじめに

ポリアセチレン膜の合成と高導電性の発見に関する論文が、それぞれ、1974年、1977年に発表されて以来^{1), 2)}、導電性高分子の研究分野は飛躍的發展を遂げた³⁾。学術面での興味とともに工学的応用への展開も、この分野の発展の大きな推進力となったことはいうまでもない。2000年度ノーベル化学賞が、「導電性高分子の発見と開発」に対して、白川英樹 筑波大学名誉教授、Alan G. MacDiarmid ペンシルバニア大学教授、Alan J. Heeger カリフォルニア大学（サンタバーバラ校）教授に授与されたことは記憶に新しいところである。20数年を経た今日においても、この分野は、広く π 共役系高分子の科学技術として大きな広がりを見せている。すなわち、 π 共役系高分子および構造を制御した π 共役系オリゴマーは、導電性材料としてのみならず、有機半導体材料、非線形光学材料、発光材料などとして、エレクトロニクス・オプトエレクトロニクスデバイスへの応用の観点から注目を集めている。

一般に、有機高分子材料は、無機材料に比べて柔軟性に富み、膜形成プロセスが簡便でしかも大面積化が可能という利点を有している。近年、高分子のみならず、通常結晶化しやすい有機低分子化合物についても、安定なアモルファスガラスを容易に形成する物質群（アモルファス分子材料）が開発されている。これらの物質群は、分子量分布がなく、精製が容易であり、しかも、高分子と同様、それ自身で容易に膜形成が可能であり、エレクトロニクス・オ

プトエレクトロニクスデバイス用材料として広い適用範囲を持つことが示されている⁴⁾。

本稿では、導電性高分子の母体高分子である π 共役系高分子ならびに構造を制御した π 共役系オリゴマーに焦点をあてて、最近の研究開発動向を展望する。

2. 高分子に電気を通す

高分子の中を電気が流れるためには、荷電担体の存在が必要であり、その生成と移動には、動きやすい π 電子が重要な役割を果たす。したがって、 π 共役系高分子が導電性高分子の研究対象となった。直鎖状 π 共役系高分子は、単結合と二重結合が交互に存在する結合交代の構造のために、価電子帯と伝導帯の間に有限のギャップが存在するエネルギーバンド構造を有し、多くは、そのままでは絶縁性物質である。

一般に、高分子に導電性を付与するためには、価電子帯から伝導帯への熱的遷移を可能にすべく、バンドギャップエネルギーを非常に小さくするように設計するか、あるいは、ドーピングによって荷電担体を生成させることが必要である。ドーピングの本質は電荷移動であり、化学的ドーピング、電気化学的ドーピング、イオン注入などの物理的ドーピングの手法がある。

SHIROTA, Yasuhiko 大阪大学大学院工学研究科（565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1）・教授、工学博士。1968年 大阪大学大学院博士課程修了。専門は有機機能材料化学、高分子化学、光化学（趣味）テニス

OHSEIDO, Yutaka 北海道大学大学院理学研究科（060-0810 札幌市北区北10条西8）・助手、博士（工学）。2000年 大阪大学大学院博士後期課程修了。専門は高分子化学（趣味）読書

Synthesis, Properties and Applications of π -Conjugated Polymers

図1 導電性高分子の母体 π 共役系高分子

3. さまざまな π 共役系高分子

3.1 導電性高分子

ポリアセチレン膜について、化学的ドーピングによる高導電性が発見されてから²⁾、直鎖状 π 共役系高分子にドーピングを行うことにより、各種の導電性高分子が開発された(図1)。ポリピロールやポリチオフェンのように、モノマーの陽極酸化重合によって、直接、電気化学的にドーパされた導電性高分子膜を得ることもできる。多くの導電性高分子における電導度は $10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ あるいはそれ以上で、ポリアセチレン膜については、 $10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ の高い電導度が達成されている。高分子鎖の高次構造制御の観点から、液晶を反応場を用いて高い配向性と導電性を有するポリアセチレン膜およびキラルネマチック液晶をアセチレンの重合溶媒として用いることによるらせん構造のヘリカルポリアセチレンが合成されている⁵⁾。

3.2 小さなバンドギャップエネルギーを有する π 共役系高分子: 真性高分子半導体へのアプローチ

π 共役系高分子におけるバンドギャップエネルギー (E_g) の大きさは、光・電子物性を支配する重要な因子である。未ドーパ状態で電気を通す真性高分子半導体を開発するためには、非常に小さな E_g を有する高分子を設計・合成する必要がある。 E_g は、 π 共役系における結合交替の減少、すなわち、キノノイド構造の寄与の増大とともに小さくなることが計算から示されており⁶⁾、この観点から、小さな E_g ($\sim 0.5 \text{ eV}$) を有するいくつかの π 共役系高分子が設計・合成された(図2)⁷⁾。

3.3 構造を制御した π 共役系高分子

芳香族 π 共役系高分子のひとつであるポリチオフェンは、一般に、酸化剤を用いる化学的酸化カップリング重合あるいは遷移金属錯体触媒存在下、ジハロゲンチオフェンの Grignard カップリング反応によって合成される⁸⁾。 π 共役系高分子は、一般に不溶不融であり、成形加工性に乏しいため、アルキル置換基を導入することにより溶解性の付与が図られている。

最近、 π 共役系高分子の構造制御の研究が進展し、構造と物性・機能との相関が論じられるようになった。チオフェン環の3位にアルキル置換基を導入したポリ(3-アルキルチオフェン)(P3AT)の場合、前述の合成法では、アルキル置換基の位置が異なる構造異性体が混じることになる

図2 小さなバンドギャップエネルギーを有する π 共役系高分子

図3 位置規則性ポリ(3-アルキルチオフェン)の合成

が、モノマーの化学構造と反応活性点を制御することによって、高い位置規則性 (HT-HT 構造) を有する P3AT が合成されている(図3)⁹⁾。高い位置規則性を有する P3AT は、位置規則性の低いものに比べて、未ドーパならびにドーパ状態における電導度¹⁰⁾、キャリア移動度¹¹⁾ および有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子の性能¹²⁾ など、いずれについても良好な特性を示すことが明らかにされている。これは、HT-HT 構造の割合が増加することによる共役長の増大と高い結晶性・配向性に基づく。

3.4 構造を制御した π 共役系オリゴマー

最近、重合度・重合位置など構造を制御した π 共役系オリゴマーが、 π 共役系高分子のモデル化合物としてのみならず、光・電子機能を有する新しい分子系として、活発に研究されている¹³⁾。

重合度・重合位置を制御した各種オリゴチオフェン類、たとえば、無置換チオフェン2~8量体、アルキル置換チオフェン2~13, 16, 20 および27量体などが、遷移金属錯体を触媒とする C-C カップリング反応およびブタンジオンあるいはブタジインの環化反応を用いて合成されている¹⁴⁾。共役鎖長の長いオリゴチオフェン類は、分子ワイヤーとして興味もたれている。

オリゴチオフェン類は結晶性であるが、安定なアモルファスガラスを容易に形成するオリゴチオフェン類が設計・合成されており、有機 EL 素子用発光材料に応用されている¹⁵⁾。また、液晶相を示すオリゴチオフェン類も開発されている¹⁶⁾。

その他、平面性の高い縮合ポルフィリンオリゴマー (2~12量体) が合成されている¹⁷⁾。それらの電子吸収スペクトルにおけるピーク波長は、鎖長の増加とともに長波長シフトし、飽和値に達することなく、12量体では赤外領域 ($3,500 \text{ cm}^{-1}$) に達する。

4. π 共役系高分子・オリゴマーの光・電子デバイスへの応用

π 共役系高分子・オリゴマーは、導電性の観点からのみならず、広く光・電子機能の観点から注目を集め、活発な研究が行われている。

4.1 二次電池、電解コンデンサーへの応用

π 共役系高分子を電極材料に用いる二次電池は、高分子の電気化学的ドーピングおよび脱ドーピングを充・放電に利用する新しい型のプラスチック電池として注目を集めた。現在、ポリアセン類を電極材料に用いるコイン型電池が、携帯電話用のバックアップ電源として広く用いられている。また、導電性ポリピロールを従来の電解質の代わりに用いるアルミニウムあるいはタンタル電解コンデンサが開発され、パソコンや携帯電話に搭載されて大きな市場を形成している³⁾。

4.2 エレクトロクロミック材料への応用

エレクトロクロミック素子は、調光窓や表示素子への応用の観点から興味をもたれている。 π 共役系高分子は、電気化学的酸化・還元に伴って色彩が可逆的に変化し、エレクトロクロミック材料としても期待される¹⁸⁾。2,7-ビス(3,4-エチレンジオキシチエニル)-*N*-メチルカルバゾール¹⁹⁾ およびアセナフトフルオランテン誘導体²⁰⁾ の電解重合によって得られる高分子は、多色変化を示すエレクトロクロミック材料である。側鎖に構造を制御した π 共役系オリゴマーを含む高分子は、電気化学的酸化・還元により鮮明な可逆的色彩変化を示すとともに、共役鎖長の制御により色彩を制御することができる新しい型のエレクトロクロミック材料である²¹⁾。

4.3 光電変換素子への応用

クリーンで無尽蔵の太陽エネルギーを利用する高効率太陽電池の開発は、将来のエネルギー問題の解決の観点から重要課題である。光エネルギーを電気エネルギーに直接変換する有機光電変換素子は、光起電力効果を利用する固体光電変換素子と光電気化学セルに大別される。前者には、有機半導体と金属との界面を利用するショットキー障壁型素子、有機半導体と無機半導体あるいは有機半導体どうし

の界面を利用する pn ヘテロ接合型素子がある。

ポリアセチレン²²⁾ やポリ(*p*-フェニレンビニレン) 膜²³⁾ ならびに電気化学的にドーピングした π 電子系側鎖基を有する高分子膜²⁴⁾ のショットキー障壁型素子、ポリ(3-ヘキシルチオフェン) とポリ(*p*-ピリジルビニレン)²⁵⁾、オリゴチオフェンとペリレン顔料²⁶⁾ の pn ヘテロ接合型素子が研究された。

最近、電子供与性 π 共役系高分子と電子受容性 π 共役系高分子をブレンドすることによって高分子鎖が相互貫入した高分子膜 (Interpenetrating Network Polymer) を用いる光電変換素子が注目されている²⁷⁾ (図 4)。これは、ドナー・アクセプターの接合面積を増大させたバルクヘテロ接合型素子で、これを利用して高効率光誘起電子移動を行わせるものである。また、高分子・低分子複合系を用いる光電変換素子も数多く研究されている。たとえば、 π 共役系高分子 MEH-PPV に電子受容体としてフラーレン誘導体を分散したバルクヘテロ接合型有機光電変換素子は、430 nm 単色光に対して 2.9% の変換効率を示す²⁸⁾。

4.4 有機エレクトロルミネッセンス素子への応用

有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子は、自発光、明るい、視野角依存性がない、低電圧駆動、面発光、薄膜化およびフルカラー表示が可能などの特長を有しており、次世代の新しい表示素子として注目を集めている。有機 EL 素子は、有機薄膜を 2 つの電極で挟み、両電極に電圧を印加して、それぞれの電極から荷電担体である正孔および電子を有機層に注入することにより発光させる素子である。有機 EL 素子用材料として、低分子系および高分子系材料が用いられている。低分子系材料としてアモルファス分子材料、高分子系材料として π 共役系高分子が広く研究されている。

π 共役系高分子ポリ(*p*-フェニレンビニレン) (PPV) を用いた黄緑色の発光素子が 1990 年に報告されて以来²⁹⁾、 π 共役系高分子を用いる有機 EL 素子の研究開発が急速に進

図 4 有機光電変換素子用 π 共役系高分子

図 5 有機エレクトロルミネッセンス素子用 π 共役系高分子

展した。各種置換 PPV および PPV 共重合体が数多く開発され、なかでも、黄緑色発光の MEH-PPV は、製膜性に優れる材料として広く用いられている³⁰⁾。ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)³¹⁾ およびその共重合体は、電荷輸送性と発光特性に優れ、有機 EL 素子用発光材料の有力候補である。 π - π 相互作用に基づくエキシマー形成をいかに防ぐかが重要課題である。フルオレン環と各種 π 共役系分子との共重合体が開発され、光の 3 原色である青、緑、赤の発光が得られている³²⁾ (図 5)。

素子の高性能化の観点から、単層型素子のみならず、電荷輸送層と発光層を積層した多層型素子も検討されている。ITO 電極から有機層への正孔注入を容易にする陽極バッファ層用材料として、高分子スルホン酸をドーブしたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (15) が広く用いられている³³⁾。

π 共役系高分子を発光材料に用いる有機 EL 素子では、一般に励起一重項状態からの蛍光を取り出している。これまで、正孔と電子の再結合によって励起一重項状態が生成する確率は 25% と考えられていたが、 π 共役系高分子を用いる有機 EL 素子において、それを上回る特性が報告されている³⁴⁾。これは、励起一重項状態の生成断面積が、励起三重項状態のそれよりも大きいためであると考えられている³⁵⁾。

これらの高分子材料は、一般に、溶液からのスピンコート法によって製膜されるが、最近、インクジェット印刷法が、安価かつ簡便な素子作製プロセスとして、注目を集めている³⁶⁾。

4.5 電界効果トランジスタへの応用

π 共役系高分子・オリゴマーを用いる電界効果トランジスタ (FET) も注目を集めている。その構造は、一般に、半導体にソース、ドレイン、ゲート電極を取り付け、半導体とゲート電極間に薄い誘電層を挟んだものである。ゲート電極に電圧を印加すると、ソースとドレイン間に電荷が蓄積され、ソース、ドレイン間に電流がよく流れるようになる。FET は、アクティブマトリクス方式の液晶ディスプレイ、有機 EL 素子あるいは半導体メモリーにおけるスイッチング素子として応用される。

ポリチオフェン、PPV などの π 共役系高分子やオリゴチオフェンを用いて有機 FET が作製された^{11), 37)}。位置規則性 P3AT を用いる FET において、ゲート電圧が on のときと off のときのソース・ドレイン電流の比 (on/off 比) は 10^3 を超える^{11a)}。また、FET の素子特性から π 共役系高分子・オリゴマーのキャリアドリフト移動度が見積もられ、移動度と分子構造との相関が論じられている。たとえば、位置規則性が高く分子量の小さい P3AT (96% HT-HT, $M_w=28,000$) は、位置規則性が低く分子量の大きい高分子 (81% HT-HT, $M_w=126,000$) に比べて、 π 共役

系が基板に対して垂直配向しやすいことが明らかにされ、その移動度は、位置規則性の低い高分子の移動度に比べて 100 倍以上大きく、 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達する^{11b)}。有機高分子半導体として 9,9-ジアルキルフルオレン共重合体、ソース、ドレインおよびゲート電極に PEDOT/PSS を用いる全高分子型 FET がインクジェット印刷法を用いて作製されている³⁸⁾。また、FET をスイッチング素子として用いる有機 EL 素子が報告されている³⁹⁾。

位置規則性 P3AT を用いた FET において、ゲート電圧を印加することにより、ソース・ドレイン間の正孔濃度が $2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 以上になったときに、2.35 K 以下で超伝導が発現することが報告され、注目を集めている⁴⁰⁾。これは、電界効果ドーピングに基づく π 共役系有機高分子についての最初の超伝導現象である。

4.6 フォトリフラクティブ材料への応用

フォトリフラクティブ材料への応用の観点から、 π 共役系高分子の **フォトリフラクティブ (PR) 効果** も注目されている。PR 効果は、光照射によって生成する空間電界が電気光学効果を介して物質の屈折率を空間的に変調する現象であり、高密度光記録素子や動的ホログラフィーなどへの応用が期待されている。

PR 材料は、電荷発生能、電荷輸送能および非線形光学特性を有する材料から構成される。 π 共役系高分子は、一般にキャリアドリフト移動度が大きく、PR 素子用の電荷輸送材料として有用である。非線形光学特性を有する側鎖基を導入した π 共役系高分子に、電荷発生材料を添加した複合系について多くの研究がなされている⁴¹⁾。また、非線形光学特性ならびに電荷発生能を有する π 共役系高分子が合成され、大きな結合利得係数 ($\sim 200 \text{ cm}^{-1}$) を示すことが報告されている⁴²⁾。

5. おわりに

飛躍的發展を遂げた導電性高分子の研究分野は、その母体高分子である π 共役系高分子の科学技術として大きな広がりを見せている。さらに、高分子のみならず、 π 共役系オリゴマーや、結晶、液晶、アモルファス固体を含めた有機低分子系物質についても研究が進展し、有機材料は、エレクトロニクス・オプトエレクトロニクス・フォトリフラクティブデバイス用材料として大きく花開こうとしている。

文 献

- 1) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974)
- 2) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578 (1977)
- 3) (a) 赤木和夫, 田中一義編: 別冊化学 白川英樹博士と導電性

- 高分子, 化学同人(2001). (b) P. Bernier, S. Lefrant, G. Bidan, Eds.: *Advances in Synthetic Metals. Twenty Years of Progress in Science and Technology*, Elsevier (1999). (c) T. A. Skotheim Ed.: *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, 1989
- 4) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1 (2000)
 - 5) (a) K. Akagi, S. Katayama, H. Shirakawa, K. Araya, A. Mukoh, T. Narahara: *Synth. Met.*, **17**, 241 (1987). (b) K. Akagi, G. Piao, S. Kaneko, K. Sakamaki, H. Shirakawa, M. Kyotani: *Science*, **282**, 1683 (1998)
 - 6) (a) J. L. Brédas: *J. Chem. Phys.*, **82**, 3808 (1985). (b) J. L. Bredas, A. J. Heeger, F. Wudl: *J. Chem. Phys.*, **85**, 4673 (1986)
 - 7) (a) M. Kobayashi, N. Colaneri, M. Boysel, F. Wudl, A. J. Heeger: *J. Chem. Phys.*, **82**, 5717 (1985). (b) S. A. Jenekhe: *Nature*, **322**, 345 (1986). (c) M. Pomerantz, B. Chaloner-Gill, L. O. Harding, J. J. Tseng, W. J. Pomerantz: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1672 (1992). (d) M. V. Lakshmikantham, D. Lorcy, C. Scordilis-Kelly, X.-L. Wu, J. P. Parakka, R. M. Metzger, M. P. Cava: *Adv. Mater.*, **5**, 723 (1993). (e) M. Karikomi, C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita: *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6791 (1995) (f) H. Aota, T. Reikan, A. Matsumoto, M. Kamachi: *Chem. Lett.*, 527 (1997)
 - 8) T. Yamamoto, K. Sanekika, A. Yamamoto: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 9 (1980)
 - 9) (a) R. D. McCullough, R. D. Lowe: *Chem. Commun.*, 70 (1992). (b) T.-A. Chen, R. D. Rieke: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10087 (1992)
 - 10) T. A. Chen, R. D. Rieke: *Synth. Met.*, **60**, 175 (1993)
 - 11) (a) Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 4108 (1996). (b) H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw: *Nature*, **401**, 685 (1999)
 - 12) F. Chen, P. G. Mehta, L. Takiff, R. D. McCullough: *J. Mater. Chem.*, **6**, 1763 (1996)
 - 13) J. M. Tour: *Chem. Rev.*, **96**, 537 (1996)
 - 14) (a) K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zenbayashi, A. Fujioka, S. Komada, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1958 (1976). (b) J.-P. Beny, S. N. Dhawan, J. Kagen, S. Sundlass: *J. Org. Chem.*, **47**, 2201 (1982). (c) H. Wynberg, J. Metselaar: *Synth. Commun.*, **14**, 1 (1984). (d) P. Bauerle, T. Fischer, B. Bidlingmeier, A. Stabel, J. P. Rabe: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 303 (1995). (e) H. Nakanishi, N. Sumi, Y. Aso, T. Otsubo: *J. Org. Chem.*, **63**, 8632 (1998)
 - 15) (a) T. Noda, I. Imae, N. Noma, Y. Shirota: *Adv. Mater.*, **9**, 239 (1997). (b) T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, Y. Shirota: *Adv. Mater.*, **9**, 720 (1997); *J. Mater. Chem.*, **9**, 2177 (1999). (c) T. Noda, Y. Shirota: *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9714 (1998)
 - 16) (a) C. Taliani, R. Zamboni, G. Ruani, S. Rossini, R. Lazzaroni: *J. Mol. Electronics*, **6**, 225 (1990). (b) D. Byron, A. Matharu, R. Wilson, G. Wright: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **265**, 61 (1995). (c) R. Azumi, G. Gotz, P. Bauerle: *Synth. Met.*, **101**, 544 (1999). (d) P. Liu, H. Nakano, Y. Shirota: *Liq. Cryst.*, **28**, 581 (2001)
 - 17) A. Tsuda, A. Osuka: *Science*, **293**, 79 (2001)
 - 18) J. Roncali: *Chem. Rev.*, **92**, 711 (1992)
 - 19) F. Wang, M. S. Wilson, R. D. Rauh, P. Schottland, B. C. Thompson, J. R. Reynolds: *Macromolecules*, **33**, 2083 (2000)
 - 20) J. D. Debad, A. J. Bard: *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2476 (1998)
 - 21) (a) K. Nawa, K. Miyawaki, I. Imae, N. Noma, Y. Shirota: *J. Mater. Chem.*, **3**, 113 (1993). (b) Y. Ohseido, I. Imae, N. Noma, Y. Shirota: *Synth. Met.*, **81**, 157 (1996). (c) I. Imae, K. Nawa, Y. Ohseido, N. Noma, Y. Shirota: *Macromolecules*, **30**, 380 (1997). (d) Y. Ohseido, I. Imae, Y. Shirota: *Synth. Met.*, **102**, 969 (1999)
 - 22) S. C. Gan, Z. Kiss: *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 555 (1981)
 - 23) S. Karg, W. Riess, V. Dyakonov, M. Schwoerer: *Synth. Met.*, **54**, 427 (1993)
 - 24) (a) Y. Shirota, T. Kakuta, H. Kanega, H. Mikawa: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1201 (1985). (b) Y. Shirota, N. Noma, H. Mikawa: *Synth. Met.*, **18**, 399 (1987). (c) Y. Shirota, N. Noma, K. Namba, T. Tsuzuki, N. Fujii, M. Kinoshita: *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **4108**, 17 (2001)
 - 25) K. Tada, M. Onoda, H. Nakayama, Y. Yoshino: *Synth. Met.*, **102**, 982 (1999)
 - 26) N. Noma, T. Tsuzuki, Y. Shirota: *Adv. Mater.*, **7**, 647 (1995)
 - 27) (a) J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes: *Nature*, **376**, 498 (1995). (b) G. Yu, A. J. Heeger: *J. Appl. Phys.*, **78**, 4510 (1995)
 - 28) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger: *Science*, **270**, 1789 (1995)
 - 29) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes: *Nature*, **347**, 539 (1990)
 - 30) D. Braun, A. J. Heeger: *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982 (1991)
 - 31) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1941 (1991)
 - 32) I. S. Millard: *Synth. Met.*, **111-112**, 119 (2000)
 - 33) S. A. Carter, M. Angelopoulos, S. Karg, P. J. Brock, J. C. Scott: *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2067 (1997)
 - 34) (a) Y. Cao, I. D. Parker, G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger: *Nature*, **397**, 414 (1999). (b) J. S. Wilson, A. S. Dhoot, A. J. A. B. Seeley, M. S. Khan, A. Kohler, R. H. Friend: *Nature*, **413**, 828 (2001)
 - 35) (a) Z. Shuai, D. Beljonne, R. J. Silbey, J. L. Bredas: *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 131 (2000). (b) M. Wohlgenannt, K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha, Z. V. Vardeny: *Nature*, **409**, 494 (2001)
 - 36) T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu, J. C. Strum: *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 519 (1998)
 - 37) (a) A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando: *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1210 (1986). (b) F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava: *Science*, **265**, 1684 (1994). (c) G. Horowitz: *Adv. Mater.*, **10**, 365 (1998)
 - 38) H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo: *Science*, **290**, 2123 (2000)
 - 39) H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend: *Science*, **280**, 1741 (1998)
 - 40) J. H. Schön, A. Dodabalapur, Z. Bao, Ch. Kloc, O. Schenker, B. Batlogg: *Nature*, **410**, 189 (2001)
 - 41) L. Li, K. G. Chittibabu, Z. Chen, J. I. Chen, S. Marturuncakul, J. Kumar, S. K. Tripathy: *Opt. Commun.*, **125**, 257 (1996)
 - 42) Z. Peng, A. R. Gharravi, L. Yu: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 4002 (1996)