

上海第二工业大学教师出国（境）访学回国报告书

姓名	侯东良	所在部门	工学部	现职称	讲师
现职务	教师	联系电话	13641734149	国家/地区	中国
身份	访问学者	出国(境)日期	2016. 9. 16	回国日期	2017. 9. 15
国(境)外研究专业和研究课题	纳米技术：有机光电晶体管的研究				
国(境)外进修单位名称	英文：University of Waterloo				
	中文：滑铁卢大学				
导师姓名	李玉宁	从事专业	纳米技术		
国(境)外导师或合作者情况（学术水平、地位、团队）简介	滑铁卢大学工程学院李玉宁(Yuning Li)教授在中国大连理工大学获得本科及硕士学位，在日本北陆先端科学技术大学院大学获得博士学位。研究领域包括：可打印有机材料，有机光电子纳米材料；有机光电子的设计、合成和特征描述等。获得发明专利 74 项；发表论文超过 130 篇。课题组与企业 and 世界多个国家著名大学有合作关系。课题组成员有博后 1 名，博士 3 名，访问学者 4 名，硕士 3 名。课题组在有机太阳能电池，有机光电子，锂电池方面取得了显著成果。				
<p>国（境）外单位总体情况概述</p> <p>滑铁卢大学是一所综合性公立大学，位于加拿大安大略省滑铁卢市。学校于 1957 年由格里·哈格博士和艾拉·湾·尼德尔斯共同创立。学校有很高的声誉，特别是做为北美地区第一个经认可建立数学系的大学，以及拥有世界上最大的合作办学项目。滑铁卢大学共有六个学院。学校共授予 100 多个本科学位专业，28 种硕士及博士学位专业。滑铁卢大学以数学、电脑、工程科学等学科闻名，学校的代表队曾多次获得 ACM 国际大学生程序设计竞赛的冠军。</p> <p>滑铁卢大学教学设施完善，科研设备先进，学术力量雄厚，是一所著名的综合性公立大学。下设文学院、理学院、工程学院、数学院、环境学院、应用健康科学学院。滑铁卢大学设有北美唯一一所数学院，这也是全世界最大的数学和计算机的教育及研究中心。同时，在北美洲，该校是最早采用计算机教学的学府，而这所大学的计算机学科在整个北美洲也是极有名气的，加拿大其他大学在计算机科学领域上难以望其项背。除此之外，滑铁卢大学工程院拥有加拿大最好的软件工程，电子工程及机械工程专业。</p>					

出国（境）研修主要教学或研究成果（含论文、项目、专利）：

撰写论文一篇，并已投稿 Journal of Materials Chemistry C

进修总结报告（3000 字左右，可另加页）：

（1、国（境）外工作、进修情况及完成研修计划情况； 2、进修工作对本人和所在学科领域的促进； 3、本学科的发展趋势与展望； 4、回校后的工作设想与打算。）

1. 国（境）外工作、进修情况及完成研修计划情况

本人在加拿大滑铁卢大学访学一年，在李玉宁教授的指导下进行有机光敏晶体管的学习研究。我所研究的重点放在了有机近红外高分子光敏晶体管部分。近红外光是人眼不可见的波长介于 780nm~3000nm 的光[1]。对红外传感器的研究驱动力在于可以将其应用于军事和民用，例如：光通信，热能，生物成像，感知和高级光电子设备。

1.1 有机场效应三极管结构

下图是一个(Bottom Gate Bottom Contact)BGBC 结构的光电三极管示意图，

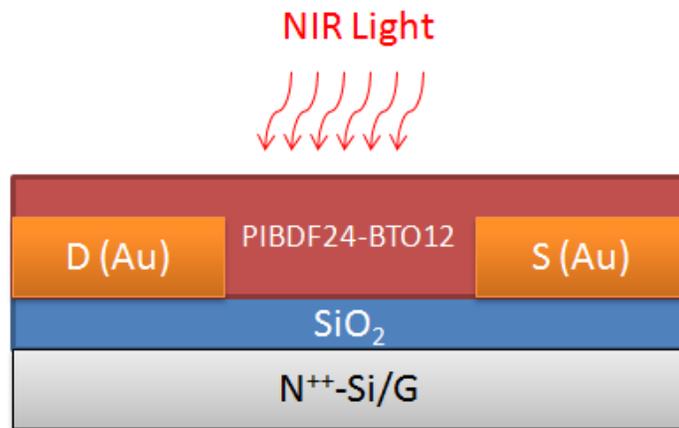


图 1. BGBC 光电三极管结构示意图

有机场效应三极管结构如下：最底层是大量 n^{++} 掺杂的 Si 晶片，然后是具有 $\sim 300\text{nm}$ 厚的 SiO_2 层，然后通过常规光刻和热沉积，用金在上面绘制源极和漏极对。然后用空气等离子体处理基板，然后在超声波浴中用丙酮和异丙醇清洗。随后，将基板在室温下放置在含 3% 十二烷基三氯硅烷 (DDTS) 的甲苯溶液中 20 分钟。再用甲苯洗涤，并在氮气下干燥。然后将氯仿中的聚合物溶液 (5mg / mL) 以 3000rpm 旋涂 80 秒，得到聚合物膜 ($\sim 40\text{nm}$)，然后在手套箱里不同温度下进行热处理 20 分钟。

1.2 光电荷产生原理

在讨论激子如何产生自由电荷之前，我们要知道光电产生了许多与之竞争的并发现象，即：i) 辐射衰减 (ns 时间尺度)，ii) 激子扩散，iii) 激子淬灭[2]。

首先，我简要介绍原始半导体中的光生现象[3] (图 1)。由于相对较大的激子结合能，势垒对激发态与电荷对状态的分离不可忽略。施加外部电场可以减少这种障碍并增强光生；产量对电场的依赖性表现出类似门槛的行为。除了从热化单线态产生电荷 (S_1) 外，可以使用过量的能量来克服屏障。在文献中，迄今已提出两种模型。一方面，Pope 和 Geacintov 专注于光子过剩能量：[4] 如果产生高能量单线态激子 (S_n)，则在衰减到最低单线态 (S_1) 期间可能会伴随有电荷对状态的发生。这个过程也称为自动电离，单线态衰减必须在非常短的时间 ($< 100\text{ fs}$) 发生。另一方面，根据 Arkhipov 及其同事的理论，振动热单峰 S_1 状态 (由激子湮灭过程产生或由于 S_n 到 S_1 衰变过程产生) 可

能会利用其过多的振动能量分解成电荷[5]。由于要防止 S₁ 冷却，这种机制具有强大的时间依赖性。

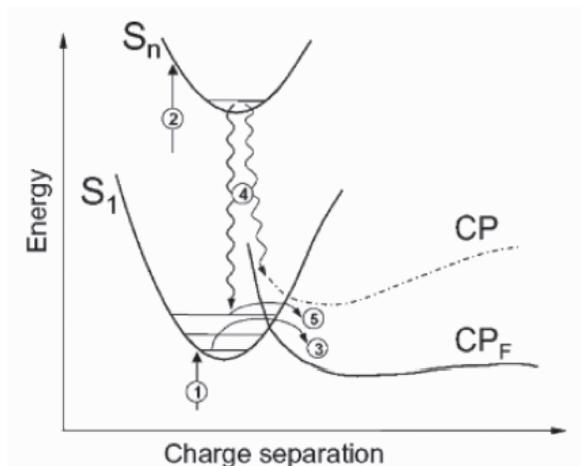


图 2. 原始材料中的电荷对生成模型。S₁ 和 S_n 是最低和高能单峰激子。CP 是电荷对状态, CPF 是由施加的电场改变的 CP 状态, 降低了激子断裂的屏障。过程 1 (2) 光学地产生 S₁ (S_n) ; 过程 3 表示开始从 S₁ 状态经热化产生电荷; 过程 4 是从 S_n 到 S₁ 的衰减, 其可以伴随产生电荷对 (自动电离) 或导致振动热的 S₁ 状态的群体, 其然后可以克服导致电荷对的障碍 (过程 5, 参考文献 [5]) 。

1.3 红外光电现象及对材料的影响因素

当红外光照射到半导体薄膜后, 如果光子被薄膜吸收, 并产生了电子-空穴对, 当电子空穴对分离成独立电子和空穴后, 在没有重新结合的条件下, 电子和空穴会成为漏极和源极电流的一部分。我们将增加的电流称为光电流。其计算公式如下:

$$I_p = I_i - I_{\text{dark}} \quad (1)$$

I_p 代表光电流, I_i 代表光照条件下的电流, I_{dark} 代表在没有光照条件下的电流。

影响光电流的因素主要有两个:

- a. 半导体材料的本身特性;
- b. 入射光的强度。

红外材料可以分为两类: 一类是无机材料; 一类是有机材料。无机材料又分为金属氧化物和半导体纳米晶体。有机材料包括: 离子染料, P-共轭化合物, 有机金属和聚合物[6]。而有机红外材料以其可大面积覆盖, 机械柔韧度好, 成本低廉的特点越来越受到重视[7-9]。对有机红外材料性能影响的主要因素是能带隙(即最低未占有轨道 LUMO 与最高占用轨道 HOMO 之间的间隙)。如下几个因素会影响到红外有机材料的能带隙[10]。

(1) 键长交替 (BLA)。BLA 指的是在共轭分子的单键和双键之间的长度差异。通常, BLA 越少, 带隙越小。引入醌型和电荷转移 (CT) 或消除沿共轭骨干的结构缺陷能有效降低 BLA。

(2) 分子平面度。平面结构允许共轭的轨道更好重叠或共轭分子电子离域化。类似地, 共轭聚合物中的两个相邻芳族单元之间的一个小的扭转或二面角对于电子离域的

扩展是必需的。

(3) 芳香共振能量。芳香族化合物的结构或芳香共振能量强烈影响 π 电子的限制或离域化。例如，聚噻吩和聚亚苯具有不同的能级，主要是由于不同的芳香族共振能量。结果，芳香共振能量或芳香族化合物的结构是能量间隙的关键。

(4) 取代基。芳族化合物或聚合物中的单元的取代基的电子性质可以极大地影响整个分子或聚合物的电子状态。在选择取代基时应考虑吸电子或去离子的能力。除了提高溶解度的能力外，已知脂族基团会影响分子堆叠和聚合物形态，可以在固态下影响有机物材料的带隙和光物理性质。因此，脂肪族取代基的类型和位置（例如链末端或侧链）应该被考虑。

(5) 分子间或链间相互作用。分子间相互作用可能在固态由于不同聚合行为对光物理属性显示出不可忽视的影响。固体中的有机化合物和聚合物的 π - π 相互作用和H-/J-聚集可以改变吸收，电荷分离，转移和其他属性，然后影响设备性能。

(6) 氧化和还原状态。取决于氧化还原剂潜能，有机物质可能以化学或电化学方法被氧化或还原。在分子或聚合物中存在激进的阳离子或阴离子能够显著影响HOMO和LUMO水平，也影响分子内电荷转移，从而影响有机材料带隙。

入射光的强度会直接影响光电流，入射光的强度越大，光电流越强，直到光电流饱和。

1.4 红外有机晶体管的性能测试

1.4.1 XRD(X光衍射), UV(紫外红外吸收光谱), CV(循环伏安法)特性

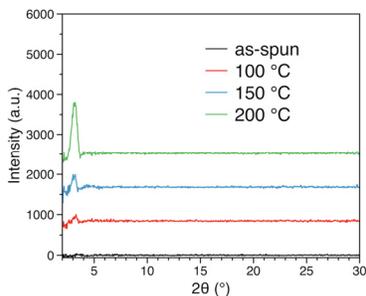


图 3. 在不同温度淬火后的 X 光衍射

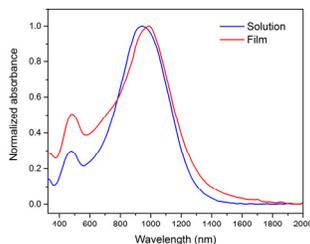


图 4. 紫外至红外吸收光谱

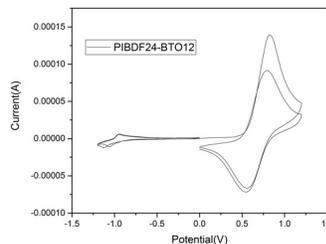


图 5. 循环伏安法测得的氧化还原效果图

图 3 所示，未经热处理的薄膜显示非常弱的衍射峰，对应于几乎无定形的薄膜。对于 100°C 热处理，代表层间距离的衍射峰出现并且在较高温度（150 和 200°C）下热处理的薄膜衍射峰变得更加突出，表明薄膜中更有序的链的生成。

图 4 表示稀溶液和薄膜的紫外至红外吸收光谱。稀溶液和薄膜的两个光谱在光谱的近红外区域显示出广泛的吸收（即使在 $\sim 1700\text{nm}$ 也具有明显的吸收）作为 IBDF 和 BTO 部分之间的有效的分子内电荷转移（ICT）的结果。最大吸收波长 (λ_{max}) 从在溶液中的 944nm 红移到薄膜的 986nm。这种红移可以通过固态的链结构来解释，这使得骨架更加共面并因此降低带隙。利用薄膜光谱的吸收开始于 ($\sim 1300\text{nm}$)，计算得到 0.95eV 的非常窄的带隙。

图 5. 表示循环伏安法 (CV) 测得的氧化还原效果图。在 0.1M 四丁基六氟磷酸铵无

水乙腈溶液中以 50mV s^{-1} 的扫描速率测量电化学性能。从氧化起始电位估计的氧化电位与二茂铁 (0.03V 校正) 相比为 0.56V ，计算出 -5.33eV 的 HOMO 能级。同样地，还原电位从还原起始电位 (-0.91V) 估计得到 -3.86eV 的 LUMO 能级。通过该电化学测量得到 1.47eV 的能带隙。根据以前的研究，边界能级 (LUMO 接近 -4.0eV [11] 和 HOMO 低于 -5.0eV [12]) 使其成为双极电荷传输的合适材料。

1.4.2 转移特性和输出特性

Annealing temperature (°C)	Hole transport				Electron transport			
	Ave. μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Max. μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	V_{th} (V)	$I_{\text{on/off}}$	Ave. μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Max. μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	V_{th} (V)	$I_{\text{on/off}}$
50	0.14 ± 0.02	0.15	-0.6	~ 100	0.10 ± 0.01	0.12	31	~ 10
100	0.14 ± 0.03	0.15	-14	~ 100	0.10 ± 0.01	0.11	53	~ 10
150	0.15 ± 0.02	0.16	-32	~ 100	0.12 ± 0.02	0.14	56	~ 10
200	0.13 ± 0.01	0.14	-28	~ 100	0.12 ± 0.02	0.13	56	~ 10

Table 1. The summary of BGBC OTFT performance. Average mobility obtained from five parallel devices at a V_{DS} of -100V for p-channel operation and $+100\text{V}$ for n-channel operation.

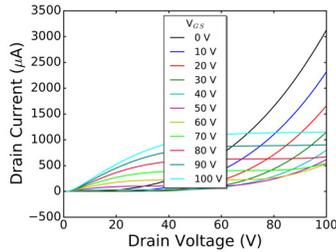


图 6. a NO 输出特性

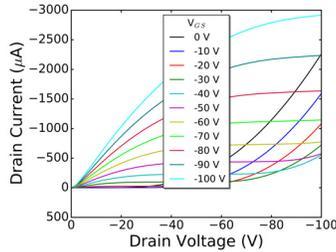


图 6. c PO 输出特性

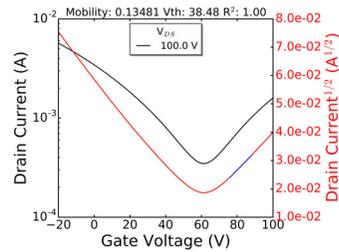


图 6. b NT 传输特性

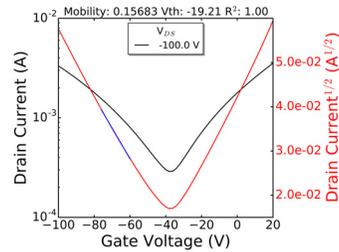


图 6. d PT 传输特性

在不同温度下在氮气中热处理 20 分钟后测量器件的电特性。在 $V_{\text{DS}} = -100\text{V}$ 的输出曲线反向扫描的饱和状态下测量的 OTFT 品质因数 (μ , V_{th} 和 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$) 列于表 1 中。从表 1 和图 6. b, 图 6. d 可以看出, 有机晶体管材料显示出双极电荷传输特征, 具有轻微的空穴优势。当热处理温度从 50°C 升高到 150°C 时, 对于所有器件, 电荷载流子迁移率逐渐改善。在 150°C 的热处理温度下观察到最佳性能 (图 6), 其最高的空穴迁移率为 $1.57 \times 10^{-1} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (平均为 $1.47 \times 10^{-1} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) 最高电子迁移率为 $1.35 \times 10^{-1} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (平均为 $1.22 \times 10^{-1} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)。在 200°C 的较高热处理温度下, 空穴和电子迁移率均降低。空穴和电子的平衡电荷传输与该聚合物的 HOMO 和 LUMO 能量非常一致。

1.4.3 光敏特性，响应率及响应速度

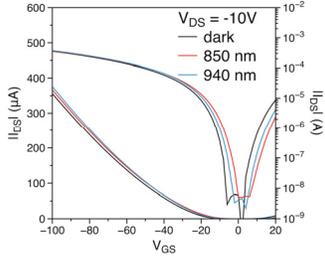


图 7. a 850nm 和 940nm 光照下的转移曲线

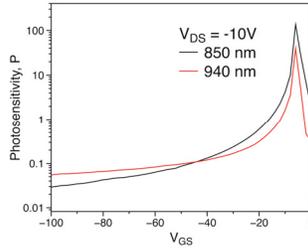


图 7. b 光敏性能

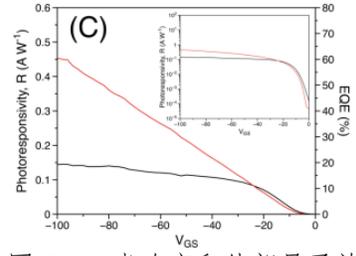


图 7. c 光响应和外部量子效率

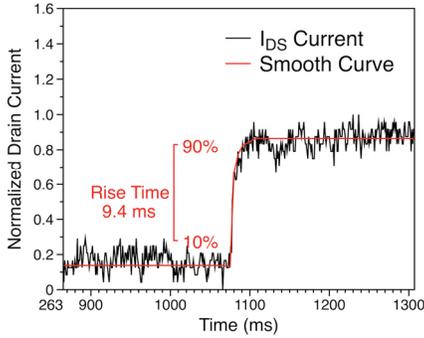


图 7. d 上升响应时间

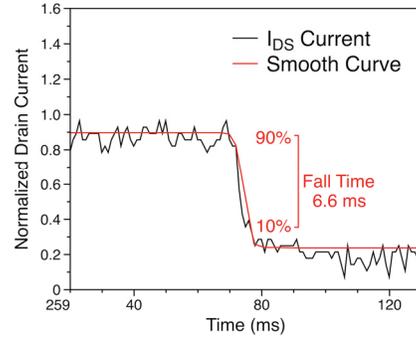


图 7. e 下降响应时间

图 7. a 是基于在黑暗和照明下测量的转移曲线，可以使用以下等式定量提取几种 OPT 参数，光敏度 (P)，光响应 (R) 和外部量子效率 (EQE)：[13,14]

$$P = \frac{I_{light} - I_{dark}}{I_{dark}} \quad (1)$$

$$R = \frac{I_{light} - I_{dark}}{P_{inc} WL} \quad (2)$$

$$EQE = R \left(\frac{hc}{\lambda_{peak} e} \right) \quad (3)$$

其中， I_{light} 和 I_{dark} 分别是照明下和暗处的 I_{DS} ， P_{inc} 是装置导电沟道上的入射光功率密度， W 和 L 分别是通道宽度 ($15800\mu\text{m}$) 和长度 ($30\mu\text{m}$)， h 是普朗克常数 ($6.62607 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$)， c 是真空中光速， e 是基本电荷 ($1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$)， λ_{peak} 是具有最大强度的入射光的波长。为了方便 EQE 计算，假设光源为单峰， λ_{peak} 为 850nm 和 940nm。

图 7. b, c 示出了作为栅极电压 (V_{GS}) 的函数的 P ， R 和 EQE 值。测量两个光源的最大 P 值约为 102。用 850nm 光源测量的稍大的 P 可归因于较大的功率密度 15.2 mW cm^{-2} ，相对于 940nm 光源的 9.1 mW cm^{-2} 。本材料还显示出高的 NIR-IR 灵敏度，对于 850 nm 和 940 nm 光源， R 分别为 145 mA W^{-1} ， 450 mA W^{-1} ，相应的 EQE 为 20% 和 60%。通过调制 V_{GS} 可以将 R 从 10^{-4} A W^{-1} 调节到大约 1 W^{-1} ，超过五个阶数 (图 7. c)。大门限可调性对于实际应用是

理想的，因为它允许光电流增益相对于入射光强度的可调性。[15, 16, 17]

此外，还进行了 OPT 的瞬态光响应测试，以确定器件的响应速度。如图 7. d, e 所示，时间响应曲线中的上升和下降部分反映了在 940nm 光源在 $V_{DS} = -10V$ 和 $V_{GS} = -100V$ 下操作的 OPT 的光响应。上升时间简单地定义为在光照条件下 I_{DS} 从 10% 到 90% 的时间，而反过来便是下降时间的定义[18]。从瞬态光响应测量中提取的最短上升时间为 9.4 ms，相应的下降时间为 6.6ms。这些反应时间是文献[19, 20]中报道的最佳值之一。

综上所述，我的研究达到了预期目标，研究项目具有一定的应用潜力，可以被应用于生物成像，感知和高级光电子设备中。

2. 进修工作对本人和所在学科领域的促进

随着物联网的发展，智能传感器成为构建智能社会，物联网世界的基石。智能传感器的作用越来越受到重视，传感器本身的创新发展也备受关注。材料是构成传感器的关键部分。材料的创新发展将直接影响传感器的发展。有机纳米材料更是实现轻型化，微型化，高灵敏度传感器的关键。本人进修的项目“有机光敏晶体管研究”便是建立在有机材料的基础上实现光敏晶体管传感器。也就是说，材料的发展促进了传感器的发展，而传感器的发展带动了智能传感器的更新换代，而智能传感器又是智能社会的基石，从而可以说，材料，传感器，智能传感器共同构成了智能社会的基石。而我所在计算机科学与技术专业恰恰是实现传感器向智能传感器转换的主力军。我们不仅要实现传感器的智能化，而且要大胆地挖掘、开发、尝试新的材料，从而推动传感器及智能传感器的发展。

本次进修工作不仅本人在“有机光敏晶体管研究”项目上取得了成果，更主要的是在进修期间我所学到的科学方法，科学精神和科学态度。科学的发展不能单单归咎于某个人的贡献，而是无数的科研工作者经过不断地分享自己的科研成果，互相推动，互相促进，不断积累而来的。每一个实验现象背后蕴含的理论都需要我们去解释，我们由衷的感谢那些已经分享了这种理论的工作者，也许还没有人发现这种现象，需要我们去假设，去论证，然后再将我们的经验分享出去。无论是成功的喜悦还是失败的教训都会在某种程度上为他人提供帮助，从而推动科学的发展。科学实验有时是单调的，枯燥的，寂寞的，是一种抛弃急功近利的对真理的追求。科学的态度要求我抛弃心中的浮躁，潜心地去进行研究，不为名利，只为探索那片未知的领域。

3. 本学科的发展趋势与展望

物联网的发展和智能社会时代的到来为计算机科学与技术专业发展提供了广阔的空间。目前，智能手机已经普及，智能手环，智能手表等可穿戴设备以及智能家居，智能汽车，智能城市等概念越来越具体化，预示着智能时代即将到来。而智能传感器将为这个时代提供实时的数据，并将这些数据进行智能筛选，从而为智能城市，智能社会提供有用的信息。我校的计算机科学与技术专业一直以来以嵌入式方向为主导，智能传感器恰恰是嵌入式系统设计与实现的一个案例。我希望计算机科学与技术专业能够推动传感器的创新，实现传感器的更高智能化，从而在智能社会的舞台上发挥更大的作用。

4. 回校后的工作设想与打算

访学回国后，我将把在访学期间所学的理论知识，科学方法，科学精神应用到本专业的教学和科研中去，为学科及实验室的发展建设献言献策，为培养智能时代的创新型人才贡献自己的力量。同时保持与国外科研导师及朋友的联系，随时将国外先进的教学，科研思想引入到我校的教学、科研及学科建设中来，与时俱进，共同发展。

参考文献：

- [1] Ji Qi, Wenqiang Qiao, Zhi Yuan Wang, *Advances in Organic Near-Infrared Materials and Emerging Applications. The Chemical Record* **2016**.
- [2] Kang-Jun Baeg , Maddalena Binda , Dario Natali , Mario Caironi , and Yong-Young Noh. *Organic Light Detectors: Photodiodes and Phototransistors. Adv. Mater.* 2013, 25, 4267–4295.
- [3] I. G. Scheblykin , A. Yartsev , T. Pullerits , V. Gulbinas , V. Sundström , *J. Phys. Chem. B* 2007 , 111 , 6303 .
- [4] N. Geacintov , M. Pope , *J. Chem. Phys.* 1967 , 47 , 1194 .
- [5] V. I. Arkhipov , E. V. Emelianova , H. Bässler , *Phys. Rev. Lett.* 1999 ,82 , 1321 .
- [6] Qian G, Wang Z Y. *Near-Infrared Organic Compounds and Emerging Applications[J]. Chemistry—An Asian Journal*, 2010, 5(5): 1006-1029.
- [7] Y. Li, P. Sonar, L. Murphy and W. Hong, *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 1684–1710.
- [8] C. Guo, W. Hong, H. Aziz and Y. Li, *Rev. Adv. Sci. Eng.*, 2012, 1, 200–224.
- [9] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu and D. Zhu, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 2208–2267.
- [10] Dou, Lt ; Liu, Ys ; Hong, Zr ; Li, G ; Yang, Y, *Chemical Reviews*, 2015 Dec 9, Vol.115(23), pp.12633-12665
- [11] B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 15259–15278.
- [12] B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu and S. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 3378–3379.
- [13] J. G. Labram, P. H. Wöbkenberg, D. D. C. Bradley and T. D. Anthopoulos, *Org. Electron.*, 2010, 11, 1250–1254.
- [14] Y. Guo, C. Du, G. Yu, C. Di, S. Jiang, H. Xi, J. Zheng, S. Yan, C. Yu, W. Hu and Y. Liu, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20, 1019–1024.
- [15] H. Xu, J. Li, B. H. K. Leung, C. C. Y. Poon, B. S. Ong, Y. Zhang and N. Zhao, *Nanoscale*, 2013, 5, 11850–5.
- [16] H. Xu, J. Wu, Q. Feng, N. Mao, C. Wang and J. Zhang, *Small*, 2014, 10, 2300–2306.
- [17] W. D. and W. D. O. and J.-C. B. and I. C. and W. M. and H.-G. B. and J. D. and M. N. and J. Manca, *Nanotechnology*, 2015, 26, 65201
- [18] Z. Qi, J. Cao, H. Li, L. Ding and J. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25, 3138–3146.
- [19] Z. Sun, Z. Liu, J. Li, G. Tai, S.-P. Lau and F. Yan, *Adv. Mater.*, 2012, 24, 5878–5883.
- [20] G. Konstantatos, M. Badioli, L. Gaudreau, J. Osmond, M. Bernechea, F. P. G. de Arquer, F. Gatti and F. H. L. Koppens, *Nat Nano*, 2012, 7, 363–368.

访学人员签名：

年 月 日

指导教师评语	<p>Dongliang has been working in my research group on the research project that involves the development and testing of new polymer semiconductors for near-IR phototransistors. The project is a new research area for him, but he could quickly master the background knowledge and the lab skills needed for the research. He was mainly working on the characterization of polymer materials, fabrication of the phototransistors, and data analysis. He has made significant contributions to the project. A journal paper from his work was submitted to the Journal of Materials Chemistry C. Dongliang is very hard working, passionate to research, collaborative, and helpful to the other members in my group.</p> <p style="text-align: right;">导师签名:  2017年 8 月 26 日</p>
所在部门意见	考核意见: (是否完成研修计划及学校提出任务和要求, 是否达到预期留学目标)
	(对访学人员回校后工作安排及其他意见和建议)
	<p style="text-align: center;">负责人签名: _____ (部门盖章)</p> <p style="text-align: center;">_____ 年 月 日</p>
学校考核意见	(国际交流处考核意见) <p style="text-align: center;">国际交流处负责人签字、盖章:</p> <p style="text-align: center;">_____ 年 月 日</p>
	(人事处考核意见) <p style="text-align: center;">人事处负责人签字、盖章:</p> <p style="text-align: center;">_____ 年 月 日</p>