

광전도성 N-불포화알킬카르바졸 유도체의 합성

정은실·조을훈·정평진[†]

단국대학교 공학대학 재료공학과
(1998년 2월 17일 접수, 1998년 5월 18일 채택)

Synthesis of Photoconductive N-unsaturated Alkylcarbazole Derivatives

Eun-Sil Jung, Eul-Hoon Cho, and Pyung-Jin Chung[†]

Dept. of Materials Science & Engineering, DanKook University, Cheonan 330-714, Korea
(Received February 17, 1998; accepted May 18, 1998)

요약: N-불포화알킬카르바졸유도체는 카르바졸과 염화불포화알킬과의 친핵적1분자 치환반응(S_N1)에 의해서 합성했다. 이들의 반응은 질소분위기하 상온에서 알칼리(NaOH 또는 KOH)를 함유한 DMSO용매중 카르바졸과 염화불포화알킬을 4시간에 걸쳐 행했으며, 이때 카르바졸에 대한 알칼리와 염화불포화알킬과의 몰비는 1:6:1이었다. 반응물질과 반응생성물은 모두 CHN원소분석, ¹H-NMR 및 FT-IR에 의하여 측정되었다.

Abstract: The N-unsaturated alkylcarbazole derivatives were synthesized by the nucleophilic unimolecular substitution reaction (S_N1) of carbazole with unsaturated alkyl chloride. These reactions between carbazole and unsaturated alkyl chloride were conducted in dimethyl sulfoxide (DMSO) containing alkali (NaOH or KOH) at room temperature for 4 hrs under nitrogen atmosphere. The mole ratios of carbazole, alkali and unsaturated alkyl chloride were 1:6:1, respectively. All of the compounds of starting materials and reaction products were characterized by CHN analysis, ¹H-NMR and FT-IR spectroscopy.

Key words: Electroluminescence, N-alkylcarbazole, N-2-methyl-2-propenylcarbazole, N-2-vinylxyethylcarbazole, N-p-vinylbenzylcarbazole

1. 서 론

현재, 정보기기는 눈부시게 발전했으며 산업상 중요한 위치를 점하고 있다. 이들 정보기기에 있어서 큰 역할을 담당하고 있는 것이 디스플레이이며, 이들중에서도 가볍고 간단한 flat display가 주목되고 있다[1-3]. Flat display에는 액정, 플라즈마 디스플레이 등과 같은 여러 가지 방식이 제안되고 있지만, 보기 쉽다라고 하는 점에서 자기발광형의 electroluminescence (EL) display가 가장 뛰어나다[4-8]. EL display는 무기재료를 사용한 무기EL과 유기재료를 사용한 유기EL로 크게 분류할 수 있다. 무기EL쪽은 이미 실용화되고 있으며, 그 중에는 일부가 상품으로서 시판되고 있는 것이 있다. 그러나, 무기EL은 고전압(~200 V)을 필요로 하기 때문에, 주변기기의 high cost화를 초래하는 단점으로 인하여 발전에 장애가 되고 있다. 따라서 요즘 주목을 받고 있는 것이 유기EL이다. 유기EL의 역사는, 1960년대의 안트라센 단결정을 사용한 연구로부터 출발했지만[9], 그의 발광효도는 낮으며, 실용적인 디바이스가 되질 못했다. 그러나, 1987년 Tang 등은 박막적층형의 고휘도 유기EL소자를 발표했으며[10], 또한 Adachi 등은 3층구조로서 안정한 유기EL소자를 발표한 이래[11], 저전압에서 고휘도가 얻어지는 EL소자가 주목되고 있다. 유기EL소자는 일함수가 다른 전극으로부터 주입된 hole과 전자가 발광층내에서 재결합하여 발광하는 주입형 발광소자이다. 따라서, 유기발광층 및 유기carrier수송층에 의하여 그 발광특성이 큰 영향을 받는다. 현재까지 발광층으로서,

프탈로페리논유도체[12], 티아디아졸피리딘유도체[13], 디스티릴피라진유도체[14], 테트라페닐부타디엔유도체[15], 8-퀴놀리놀알루미늄착화합물[10] 등이 알려져 있다. 또한 hole수송재료로서는 트리페닐디아민유도체[16] 등의 여러 종류가 보고되고 있으며, 전자수송층으로서 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butyl phenyl)-1,3,4-oxadiazole이 보고되어 있다[17]. 따라서 본 연구에서는 광도전성을 나타내는 카르바졸계통의 고분자를 개발하는데 그 목적을 두고 우선 일차적으로 이들의 출발물질인 모노머를 합성하려고 한다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

반응에 사용된 시약중 carbazole (Aldrich 96%), 2-chloroethyl vinyl ether (Aldrich 99%), p-vinylbenzyl chloride (97%), 3-chloro-2-methylpropene (Aldrich 98%)는 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였고, allyl chloride (Aldrich 98%)는 증류정제하여 사용했으며, 용매인 dimethyl sulfoxide (關東化學)는 1급시약을 CaH₂로 전처리한 후 진공증류하여 사용했다. 염기인 NaOH (純正化學, 특급) 및 KOH (德山理化學, 1급)는 질소분위기에서 분말화하여 사용했다. 핵자기공명스펙트럼은 VARIAN (Jemini-2000)으로 측정하였고, 용점은 Gallenkamp melting point apparatus (England)로 측정했으며, 적외선분광스펙트럼은 MIDAC corporation (Japan)으로, 원소분석은 YANACO CHN corder MT-3 (Japan)로 측정하였다.

[†] 주 저자 (e-mail : pjchung@anseo.dankook.ac.kr)

2.2. N-불포화알킬카르바졸 유도체의 합성

N-불포화알킬카르바졸 유도체는 실온에서 질소분위기를 유지하면서, DMSO용매중에 NaOH 또는 KOH를 교반시킨 뒤, 먼저 carbazole을 반응시켜 sodium carbazolidine 또는 potassium carbazolidine를 합성한 후, 합성하고자 하는 불포화알킬의 염화물을 넣고 반응시켜 합성하였다. 이때의 반응시간은 4시간을 행하였고, 그 합성과정은 다음과 같다.

2.2.1. N-allylcarbazole

강력한 교반기를 설치한 250 mL의 3구 플라스크에 NaOH분말 4.80 g (120 m mole)과 dimethyl sulfoxide 40 mL를 넣고, 15분에 걸쳐 교반한 후, 이 현탁용액에 카르바졸 3.34 g (20 m mole)을 넣고 강력하게 45분에 걸쳐 교반했다. 황색 현탁용액에 무색의 allyl chloride 1.53 g (20 m mole)을 넣고 3시간 반응시키면 반응용액은 갈색으로 변했다. 이 반응은 실온에서 질소분위기를 유지하면서 행해졌다. 반응용액을 증류수 100 mL에 쏟고 24시간 방치한 후 여과하여 백색의 분말 4.03 g (19.5 m mole)을 얻었으며 이와 같은 분말상태의 생성물을 벤젠-에탄올 혼합용매중에서 재결정하여 백색 판상결정인 N-allylcarbazole을 얻었다. 수득율 97.5%, 융점 51~53 °C.

이와 같은 방법에 의하여 KOH분말 6.70 g (120 m mole), 카르바졸 3.34 g (20 m mole), allyl chloride 1.53 g (20 m mole)으로부터 백색판상결정의 N-allylcarbazole 3.96 g (19.1 m mole)을 얻었다. 수득율 95.5%, 융점 51~53 °C.

IR (KBr, cm^{-1}): 3418 (=N-CH₂-), 3047 (aromatic C-H), 1597 (aliphatic C-H), 1450 (=C=C=).

¹H-NMR (DMSO, δ): 7.15~8.14 (m, 8H), 5.90~6.10 (m, 1H), 5.10 (d, 1H), 5.00 (s, 2H), 4.90 (d, 1H), [Intensity ratio = 8:1:1:2:1].

Anal. Calcd for C₁₅H₁₃N: C, 86.96%; H, 6.28%; N, 6.76%. Found: C, 86.14%; H, 6.18%; N, 7.02%.

2.2.2. N-2-methyl-2-propenylcarbazole

2.2.1에서와 같은 반응장치에 NaOH분말 4.80 g (120 m mole)과 dimethyl sulfoxide 40 mL를 넣고, 15분 교반후에 카르바졸 3.34 g (20 m mole)을 넣고 강력하게 45분간 교반하면 반응용액은 황색으로 변했다. 반응용액에 무색의 3-chloro-2-methylpropene 1.81 g (20 m mole)을 10분간 걸쳐 적하한 후 3시간 반응시키면 반응용액은 서서히 갈색으로 변했다. 이 반응은 실온에서 질소분위기를 유지하면서 행해졌다. 갈색반응용액을 증류수 100 mL에 쏟고 24시간 방치한 후 여과하여 백색분말 4.13 g (18.7 m mole)을 얻었으며 더욱 분말상태의 생성물을 벤젠-에탄올 혼합용매중에서 재결정하여 백색의 침상결정인 N-2-methyl-2-propenylcarbazole을 얻었다. 수득율 93.5%, 융점 59~61 °C.

이와 같은 방법에 의하여 KOH분말 6.70 g (120 m mole), 카르바졸 3.34 g (20 m mole), 3-chloro-2-methylpropene 1.81 g (20 m mole)으로부터 백색침상결정의 N-2-methyl-2-propenylcarbazole 4.15 g (18.8 m mole)을 얻었다. 수득율 94.0%, 융점 59~61 °C.

IR (KBr, cm^{-1}): 3420 (=N-CH₂-), 3045 (aromatic C-H), 1593 (aliphatic C-H), 1458 (=C=C=).

¹H-NMR (CDCl₃, δ): 7.15~8.14 (m, 8H), 4.90 (s, 1H), 4.80 (s, 2H), 4.70 (s, 1H), 1.70 (s, 3H), [Intensity ratio = 8:1:2:1:3].

Anal. Calcd for C₁₆H₁₅N: C, 86.88%; H, 6.79%; N, 6.33%. Found: C, 86.94%; H, 6.83%; N, 6.23%.

2.2.3. N-2-vinyloxyethylcarbazole

2.2.1에서와 같은 반응장치에 NaOH분말 4.80 g (120 m mole)과

dimethyl sulfoxide 40 mL를 넣고, 15분에 걸쳐 교반한 후, 이 현탁용액에 카르바졸 3.34 g (20 m mole)을 넣고 강력하게 45분에 걸쳐 교반했다. 황색현탁용액에 무색의 2-chloroethyl vinyl ether 2.13 g (20 m mole)을 넣고 3시간 반응시키면 반응용액은 갈색으로 변했다. 이 반응은 실온에서 질소분위기를 유지하면서 행해졌다. 반응용액을 증류수 100 mL에 쏟고 24시간 방치한 후 여과하여 백색분말 3.75 g (15.8 m mole)을 얻었으며, 이와같은 분말상태의 생성물을 벤젠-에탄올 혼합용매중에서 재결정하여 N-2-vinyloxyethylcarbazole의 백색판상결정을 얻었다. 수득율 79.0%, 융점 78~79 °C.

이와 같은 방법에 의하여 KOH분말 6.70 g (120 m mole), 카르바졸 3.34 g (20 m mole), 2-chloroethyl vinyl ether 2.13 g (20 m mole)으로부터 백색판상결정의 N-2-vinyloxyethylcarbazole 4.00 g (16.9 m mole)을 얻었다. 수득율 84.5%, 융점 78~79 °C.

IR (KBr, cm^{-1}): 3418 (=N-CH₂-), 3045 (aromatic C-H), 1622 (aliphatic C-H), 1452 (=C=C=).

¹H-NMR (DMSO, δ): 7.15~8.14 (m, 8H), 6.30~6.50 (m, 1H), 4.62 (t, 2H), 4.20 (d, 1H), 4.10 (t, 2H), 3.90 (d, 1H), [Intensity ratio = 8:1:2:1:2:1].

Anal. Calcd for C₁₆H₁₅NO: C, 81.01%; H, 6.33%; N, 5.91%. Found: C, 83.26%; H, 6.09%; N, 6.77%.

2.2.4. N-p-vinylbenzylcarbazole

2.2.1에서와 같은 반응장치에 NaOH분말 4.80 g (120 m mole)과 dimethyl sulfoxide 40 mL를 넣고, 15분에 걸쳐 교반한 후, 이 현탁용액에 카르바졸 3.34 g (20 m mole)을 넣고 강력하게 45분에 걸쳐 교반했다. 황색현탁용액에 무색의 p-vinylbenzyl chloride 3.05 g (20 m mole)을 넣고 3시간 반응시키면 반응용액은 갈색으로 변했다. 이 반응은 실온에서 질소분위기를 유지하면서 행해졌다. 반응용액을 증류수 100 mL에 쏟고 24시간 방치한 후 여과하여 백색분말 5.23 g (18.7 m mole)을 얻었으며, 이와 같은 분말상태의 생성물을 벤젠-에탄올 혼합용매중에서 재결정하여 N-p-vinylbenzylcarbazole의 백색침상결정을 얻었다. 수득율 93.5%, 융점 172~174 °C.

이와 같은 방법에 의하여 KOH분말 6.70 g (120 m mole), 카르바졸 3.34 g (20 m mole), p-vinylbenzyl chloride 3.05 g (20 m mole)으로부터 백색침상결정의 N-p-vinylbenzylcarbazole 5.19 g (18.3 m mole)을 얻었다. 수득율 91.5%, 융점 172~174 °C.

IR (KBr, cm^{-1}): 3452 (=N-CH₂-), 3045 (aromatic C-H), 1593 (aliphatic C-H), 1460 (=C=C=).

¹H-NMR (CDCl₃, δ): 6.90~8.30 (m, 12H), 6.50~6.70 (m, 1H), 5.65 (d, 1H), 5.50 (s, 2H), 5.20 (d, 1H), [Intensity ratio = 12:1:1:2:1].

Anal. Calcd for C₂₁H₁₇N: C, 89.05%; H, 6.00%; N, 4.95%. Found: C, 88.25%; H, 6.02%; N, 4.86%.

3. 결과 및 고찰

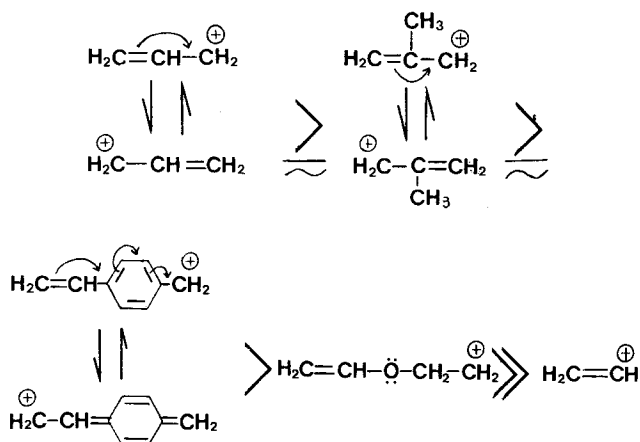
본 연구에 있어서 합성한 N-불포화알킬카르바졸 유도체는 실온에서 질소분위기를 유지하면서, 알칼리 (NaOH 또는 KOH)를 함유한 DMSO용매 중에서 카르바졸과 염화불포화알킬과의 반응으로 행하여졌으며, 이들은 모두 백색결정으로서 상온에서 매우 안정하다. Table 1에 이들의 특성을 나타냈다. Table 1에서 보는 바와 같이 N-allylcarbazole은 51~53 °C의 상당히 낮은 융점을 나타냈으며, 이들의 수득율은 염기로서 NaOH를 사용한 경우에는 97.5%이고, KOH를 사용한 경우에는 95.5%로서 NaOH를 사용한 쪽이 수득율이 높았다. 그리고 N-2-methyl-2-propenylcarbazole은 59~61

Table 1. Synthesis of N-unsaturated Alkylcarbazole Derivatives

Starting materials			Reaction products	Yield(%)	m.p.(°C)
NaOH	carbazole	allyl chloride	N-allylcarbazole	97.5	51 ~ 53
KOH				95.5	
NaOH	carbazole	2-methyl-2-propenyl chloride	N-2-methyl-2-propenylcarbazole	93.5	59 ~ 61
KOH				94.0	
NaOH	carbazole	vinylxyethyl chloride	N-2-vinylxyethylcarbazole	79.0	78 ~ 79
KOH				84.5	
NaOH	carbazole	p-vinylbenzyl chloride	N-p-vinylbenzylcarbazole	93.5	172 ~ 174
KOH				91.5	
NaOH	carbazole	vinyl bromide	N-vinylcarbazole	0	
KOH				0	

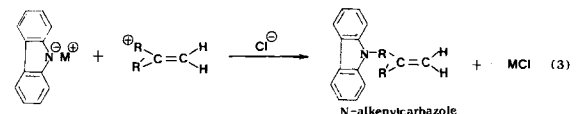
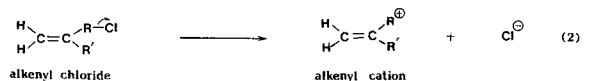
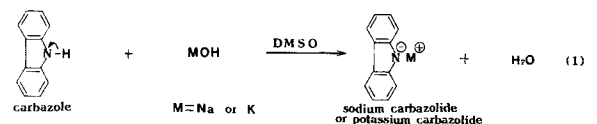
°C의 역시 상당히 낮은 용점을 나타냈고, 수득율은 NaOH를 사용한 경우에는 93.5%이고, KOH를 사용한 경우에는 94.0%로서 거의 같은 수득율을 나타냈다. 또한 N-2-vinylxyethylcarbazole은 비교적 낮은 78~79 °C의 용점을 나타냈고, 수득율은 NaOH를 사용한 경우에는 79.0%이고, KOH를 사용한 경우에는 84.5%로서 KOH를 사용한 쪽이 약간 수득율이 높았다. 그리고 N-p-vinylbenzylcarbazole은 172~174 °C의 상당히 높은 용점을 나타냈고, 수득율은 NaOH를 사용한 경우에는 93.5%이고, KOH를 사용한 경우에는 91.5%로서 NaOH를 사용한 쪽이 약간 수득율이 높았다. N-불포화 알킬카르바졸 유도체는 사용한 염기의 종류에 따라서 N-allylcarbazole과 N-p-vinylbenzylcarbazole의 경우 KOH보다도 NaOH쪽이 수득율에 크게 기여했으며, N-vinylxyethylcarbazole과 N-2-methyl-2-propenylcarbazole의 경우는 NaOH보다도 KOH 쪽이 수득율에 크게 기여하고 있기 때문에 염기에 의한 반응성에 영향을 없다. 또한 본 연구에 있어서 카르바졸과 vinyl bromide와의 치환반응에 의한 N-vinylcarbazole의 합성은 진행되지 않았다. 반응이 진행되지 않은 이유는 vinyl cation ($\text{CH}_2=\text{CH}^+$)의 불안정성에 의해 vinyl cation의 생성이 진행되지 않기 때문이라고 생각된다. 따라서 합성된 N-불포화알킬카르바졸 유도체는 반응에 사용한 염기의 종류와 농도에 의존하지 않고 반응에 관여하는 불포화알킬 양이온의 공명안정성에 따르며 수득율에도 영향을 미치고 있다.

Unsaturated Alkyl Cations



본 연구에서 합성한 4종류의 N-불포화알킬카르바졸 유도체는 모두 상온에서 안정한 백색결정으로서 이들은 $\text{S}_{\text{N}}1$ 치환반응으로

Scheme



- R' = -H, R = -CH₂- : N-allylcarbazole
 R' = -CH₃, R = -CH₂- : N-2-methyl-2-propenylcarbazole
 R' = -H, R = -CH₂-CH₂-O- : N-2-vinylxyethylcarbazole
 R' = -H, R = -CH₂-C₆H₄- : N-p-vinylbenzylcarbazole

진행하며, 그 반응메카니즘은 다음과 같다.

본 연구에서 합성한 N-불포화알킬카르바졸 유도체는 IR스펙트라에서 보는 바와 같이 =N-CH₂-의 특성피크를 3420 cm⁻¹ 부근에 나타내고 있고, 방향족과 지방족의 C-H 신축진동피크를 각각 3045 cm⁻¹ 부근과 1595 cm⁻¹ 부근에 나타내고 있으며, 1455 cm⁻¹ 부근에 =C=C-의 특성피크를 나타내고 있다.

또한 이들의 ¹H-NMR스펙트라는 각각 Figure 1, 2, 3, 4에서 나타내는 바와 같은 특성을 갖는다.

N-allylcarbazole은 Figure 1에서 보는 바와 같이 카르바졸환의 8개 수소를 7.15~8.14 ppm 부근에 multiplet로 나타내고 있으며, 5.00 ppm에 메틸렌기 (-CH₂-)의 2개의 수소를, 5.90~6.10 ppm, 5.10 ppm, 4.90 ppm에 각각 비닐기의 3개의 수소를 각각 나타내고 있다. Figure 2에서 보는 바와 같이 N-2-methyl-2-propenylcarbazole은 카르바졸환의 8개의 수소를 7.15~8.14 ppm 부근에 multiplet로 나타내고 있으며, 4.80 ppm에 메틸렌기(-CH₂-)의 2개의 수소를, 1.70 ppm에 메틸기(-CH₃)의 3개의 수소와 그리고 4.90 ppm과 4.70 ppm에 비닐기말단 (=C=CH₂)의 2개의 수소를 각각 나타내고 있다. Figure 3에서 보는 바와 같이 N-2-vinylxyethylcarbazole은 7.15~8.14 ppm부근에 8개의 수소를 multiplet로 나타내고, 4.62 ppm과 4.10 ppm에 메틸렌기 (-CH₂-)의 2개의 수소를 각각 triplet로 나타내고 있으며, 6.30~6.50 ppm, 4.20 ppm, 3.90 ppm에 비닐기 (-CH=CH₂)의 3개의 수소를 각각 나타내고 있다. 또한 Figure 4에서 보는 바와 같이 N-p-vinylbenzylcarbazole

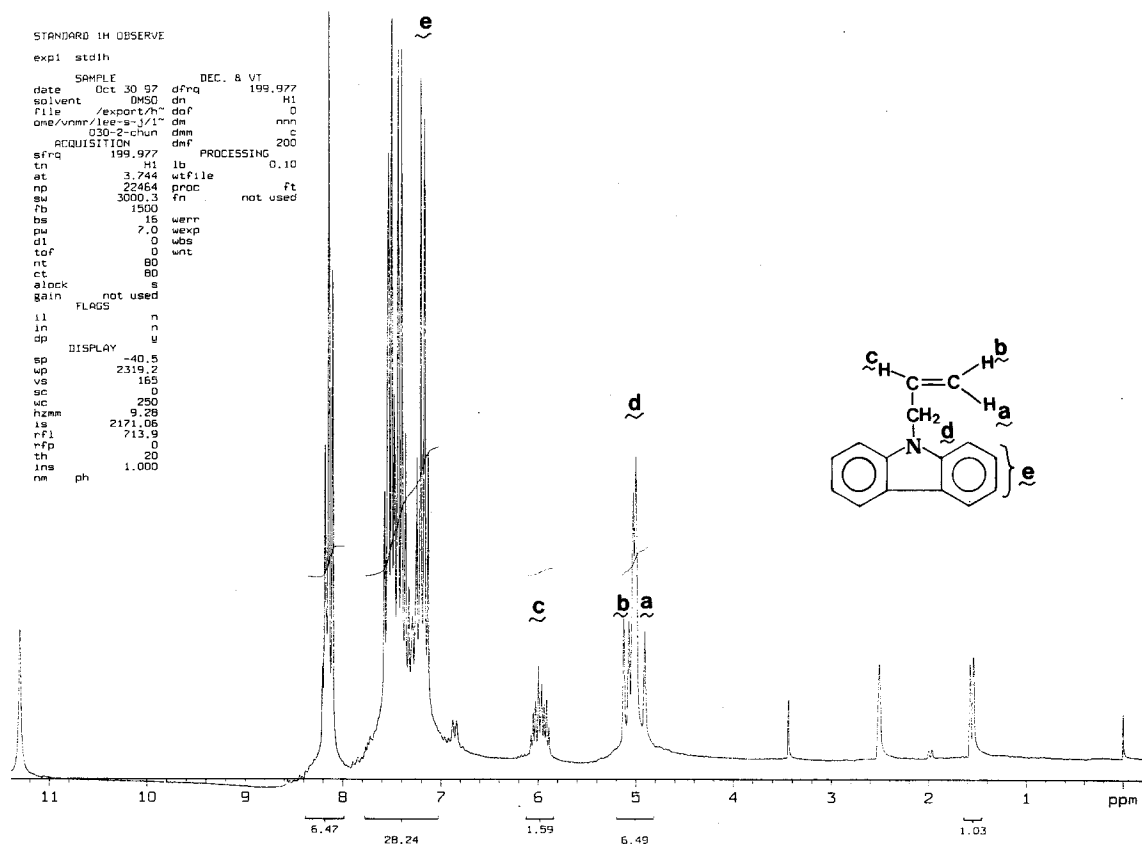


Figure 1. ¹H-NMR spectra of N-allylcarbazole.

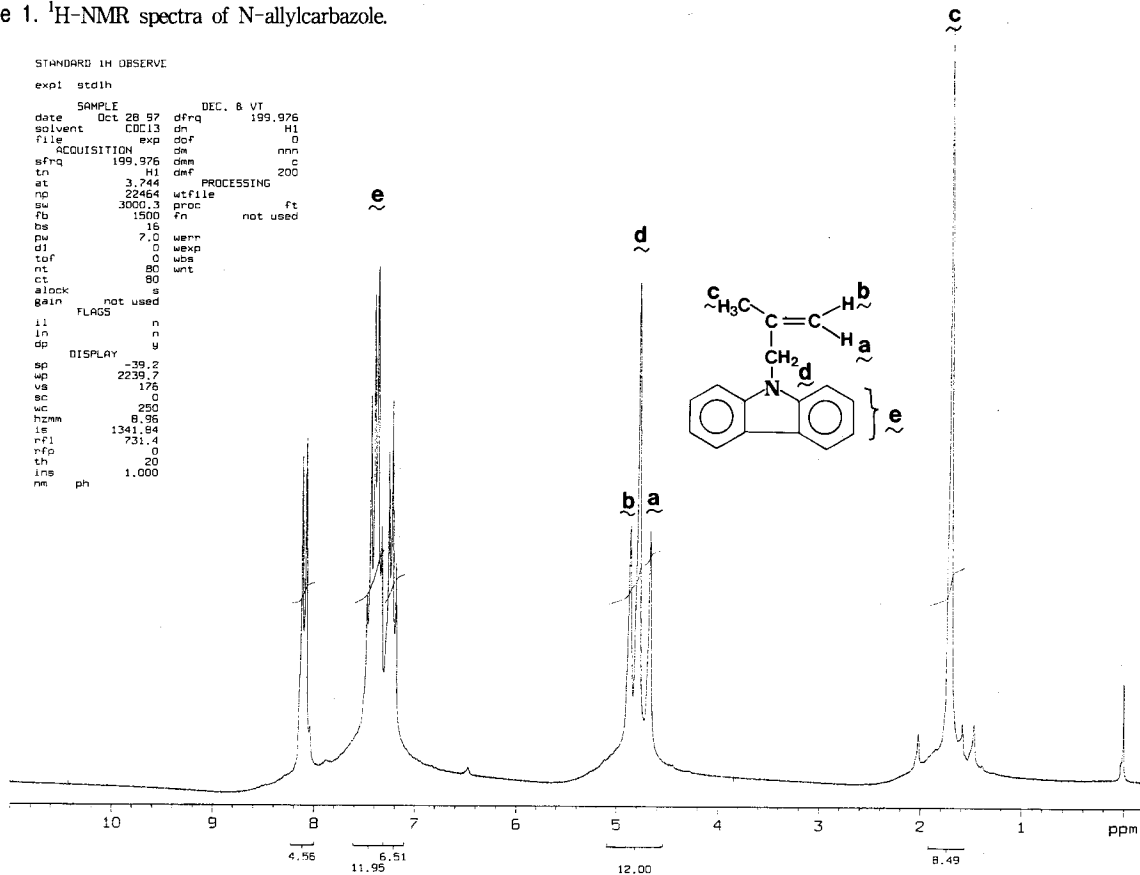


Figure 2. ¹H-NMR spectra of N-2-methyl-2-propenylcarbazole.

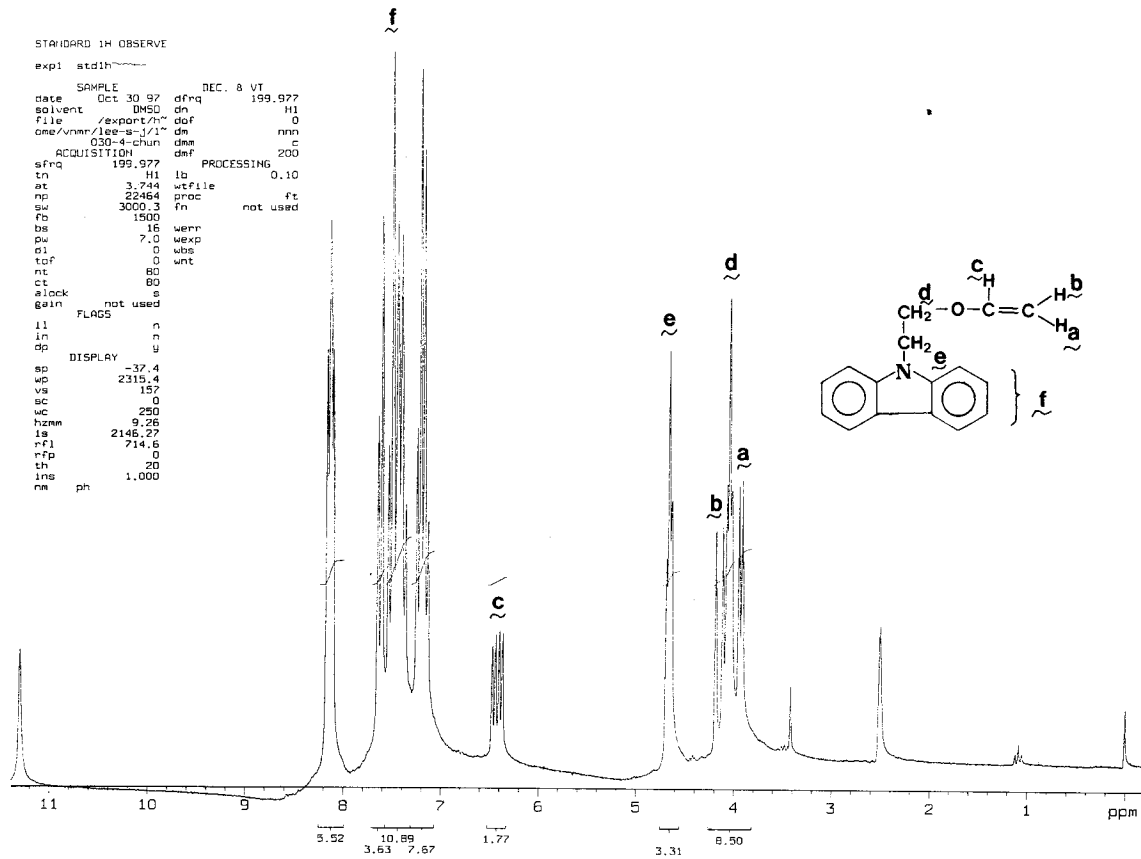


Figure 3. ¹H-NMR spectra of N-2-vinylxyethylcarbazole.

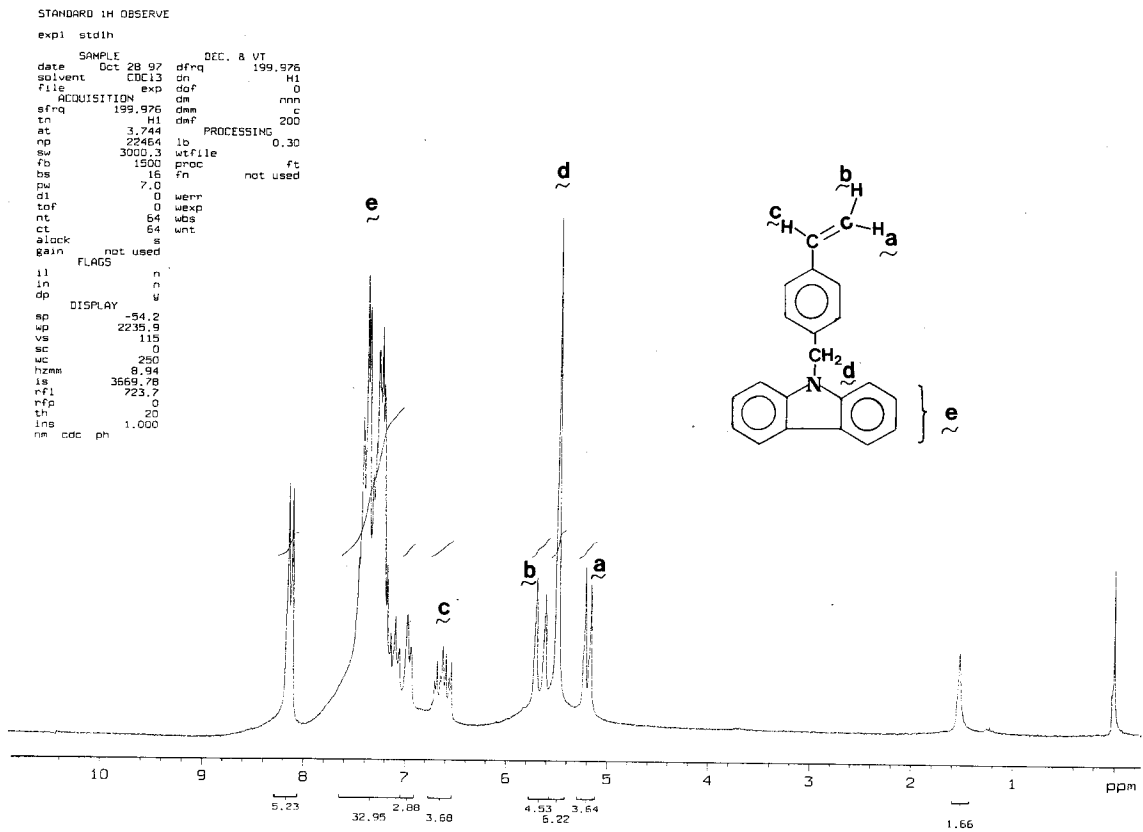


Figure 4. ¹H-NMR spectra of N-p-vinylbenzylcarbazole.

은 6.90~8.30 ppm 부근에 카르바졸환의 8개와 *p*-페닐렌환의 4개의 총 12개의 수소를 multiplet로 나타내고 있으며, 5.50 ppm에 메틸렌기 (-CH₂-)의 2개의 수소를 singlet로, 6.50~6.70 ppm 부근에 multiplet로, 5.65 ppm과 5.20 ppm에 doublet로, 비닐기 (-CH=CH₂)의 3개의 수소를 나타내고 있다. 이상과 같이 본 연구에 있어서 합성한 4종류의 N-불포화알킬카르바졸 유도체는 IR, ¹H-NMR 및 CHN 원소분석에 의하여 그 구조를 측정했으며, 다음의 연구에서는 합성된 N-불포화알킬카르바졸 유도체를 각종 중합반응의 모노머로 사용하여 폴리머를 합성한 후, 이 물질의 광전도성에 대해서 상세히 연구할 계획이다.

4. 결 론

본 연구에서 합성한 4종류의 N-불포화알킬카르바졸 유도체는 질소분위기하 상온에서 알칼리 (NaOH 또는 KOH)를 함유한 DMSO용매중 카르바졸과 염화 불포화알킬을 4시간 반응시켜 합성했으며 IR, ¹H-NMR 및 CHN 원소분석에 의하여 그 구조를 확인했다. 그러나, 이와 같은 반응조건에서 카르바졸과 브롬화 비닐과의 반응에서는 비닐양이온의 불안정한 공명안정성으로 인하여 S_N1 치환반응이 진행되지 않기 때문에 N-vinylcarbazole을 합성할 수 없었다. 따라서 N-vinylcarbazole은 다른 방법으로 합성할 계획이다. 합성한 4종류의 N-불포화알킬카르바졸 유도체의 수득율은 사용한 알칼리의 종류와 농도에는 영향을 받지 않고 반응중에 생성하는 불포화 알킬양이온의 공명안정성에 따라서 영향을 받기 때문에 N-allylcarbazole 95.5~97.5%, N-2-methyl-2-propenylcarbazole 93.5~94.0%, N-p-vinylbenzylcarbazole 91.5~93.5%, N-2-vinyl-oxyethylcarbazole 79.0~84.5%로 각각 수득율을 나타내고 있다.

감 사

끝으로 본 연구는 단국대학교의 1998년도 교비의 일부로서 수행되었기에 이에 진심으로 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L269(1988).
2. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 799(1990).
3. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 531(1990).
4. Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, J. Kido, K. Nagai and Y. Ohashi, *Chem. Lett.*, 657(1990).
5. J. Kido, K. Nagai and Y. Ohashi, *Chem. Lett.*, 657(1990).
6. J. Kido, K. Hongawa, M. Kohda, K. Nagai and K. Okuyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L960(1992).
7. J. Kido, M. Kohda, K. Nagai, K. Okuyama and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 761(1992).
8. J. Kido, Y. Guo, J. McBreen, K. Nagai and Y. Okamoto, *Polym. Adv. Tech.*, **3**, 429(1992).
9. W. Helfrich and W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 229(1965).
10. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913(1987).
11. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L713(1988).
12. 安達千波矢, 筒井哲夫, 齊藤省吾, *テレビジョン學會誌*, **44**, 578(1990).
13. 古江敏彦, 安達千波矢, 筒井哲夫, 齊藤省吾, 又賀駿太郎, 田代昌士, 第37回 應用物理學關係連合講演會豫稿集, 1043(1990).
14. N. Nobara, M. Hasegawa, C. Hosokawa, H. Tokailin and T. Kusumoto, *Chem. Lett.*, 139(1990).
15. 仲田仁, 脇本健夫, 村山龍史, 野村正治, 佐藤義一, 第51回 應用物理學學術講演會豫稿集, 1205(1990).
16. 岩崎健二, 安達千波矢, 筒井哲夫, 齊藤省吾, 第51回 應用物理學學術講演會豫稿集, 1039(1990).
17. C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 15, 1489(1989).