

## 有機色素薄膜のエレクトロルミネッセンス

林, 省治

三菱レイヨン株式会社 | 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

江良, 正直

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

江藤, 浩幸

株式会社日立製作所 | 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

筒井, 哲夫

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

他

<https://doi.org/10.15017/17664>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 8 (2), pp.181-188, 1987-01-26. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :



## 有機色素薄膜のエレクトロルミネッセンス

林 省治\*・江良正直・江藤浩幸\*\*  
筒井哲夫・斎藤省吾・T. T. Wang\*\*\*  
Shiro Matsuoka\*\*\*

(昭和61年9月10日 受理)

## Electroluminescence in Thin Films of Organic Dyes

Seiji HAYASHI, Masanao ERA, Hiroyuki ETOH,  
Tetsuo TSUTSUI, Shogo SAITO, T. T. WANG,  
and Shiro MATSUOKA

Electroluminescence (EL) in three types of organic thin films, amorphous pyrazoline films prepared by vacuum vapor deposition, cyanine dye multi-layers prepared by the Langmuir-Blodgett method and crystalline perylene films by vacuum vapor deposition, were investigated. The organic thin films were sandwiched between an electron-injection electrode (Al or In) and a hole-injection electrode (Au, Indium-Tin-Oxide, CuI, or poly(3-methylthiophene) film). EL was confirmed to originate from recombination of injected holes and electrons. The poly(3-methylthiophene) electrode was found to be the most excellent for hole injection. By use of this electrode, the threshold voltage for emission markedly lowered. Because the rate of carrier recombination was determined by the efficiency of electron injection, the improvement of an electron-injection electrode brought about a large increase of EL efficiency. In, which possesses low work function, was found to be favorable for an electron-injection electrode.

## 1. 緒 言

ある種の半導体に電界を印加すると発光する現象をエレクトロルミネッセンス (EL) という。無機の半導体ではPN接合を利用した発光ダイオードや、ZnSなどのけい光体を誘電体中に分散させた薄膜型エレクトロルミネッセンス素子などが実際に表示素子として用いられている。有機物におけるELもかなり以前から研究されてきており、縮合多環芳香族化合物の単結晶でELが報告され、アントラセン等でその発光メカニズムも調べられている<sup>1,2)</sup>。

有機物を用いると、容易に薄膜化でき、また、発光のスペクトル領域も幅広く変えられる可能性を秘めており、新しい表示素子への応用が期待される。最近、そのような観点から、高分子薄膜や<sup>3)</sup>真空蒸着薄膜<sup>4)</sup>、Langmuir-Blodgett膜 (LB膜)<sup>5)</sup>といった有機薄膜で

ELが研究されるようになった。しかし、これらの有機薄膜における発光のメカニズムはまだ詳しく調べられていない。しかも、有機物の薄膜の場合、構成化合物の化学構造の多様性、その凝集状態の変化など複雑な問題があり、それらの因子と発光挙動との相関関係など解明されねばならない課題は多い。

本研究では、有機薄膜のエレクトロルミネッセンスの発光メカニズムの解明、ならびにEL素子の基本的な設計指針を得ることを目的として、アモルファス有機薄膜、微結晶からなる有機薄膜、及びLB膜を用いたEL素子を作成しその発光挙動を詳細に調べた。

## 2. 実 験

本研究で使用した試料をFig. 1に示した。1-phenyl-3-(*p*-diethylaminostyryl)-5-(*p*-diethylaminophenyl)-2-pyrazoline (以下ピラゾリンと略す)は電子写真用電荷移動層に使われたけい光色素である<sup>6)</sup>。真空蒸着法でアモルファスのピラゾリン薄膜が得られる<sup>6)</sup>。シアニン色素、NK1952は日本感光色素(株)より購入した。上記二種の試料は、精製せずそのまま使用

材料開発工学専攻

\* 同上 (現在三菱レイオン(株))

\*\* 同上 修士課程 (現在(株)日立製作所)

\*\*\* AT & T Bell Laboratories, New Jersey, USA

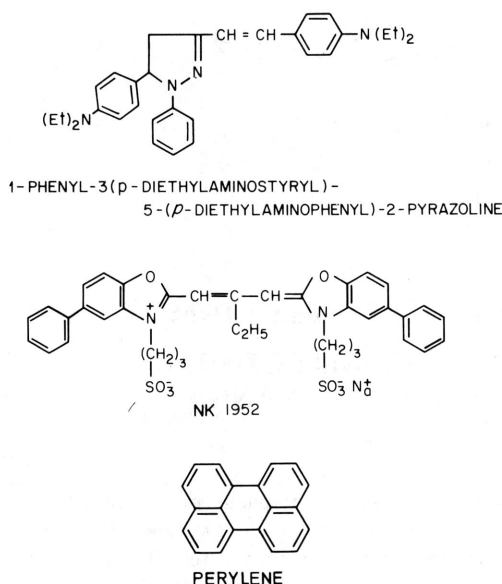


Fig. 1 Chemical structures of samples.

した。ペリレンは、市販品をラネーニッケルと活性炭を含むベンゼン溶液で還流後、ベンゼンから3回再結晶をくり返して精製した。

EL測定用のセル構成は、いわゆるサンドイッチ型にした。基板に予め下部電極を設けてこの上に色素薄膜を蒸着、またはLB法により作製し、最後に上部電極を蒸着した。下部電極には、Au, ITO (Indium-Tin-Oxide)<sup>9)</sup>, CuI<sup>10)</sup>, 及び電解重合によって得られる半透明導電性高分子<sup>11)</sup>を用いた。上部電極はAlまたはInを蒸着して用いた。

ELの測定(発光強度の評価)にはフォトンカウンター(浜松フォトニクス C767, フォトマル R464)を用いた。ELスペクトルは回析格子分光器(JASCO, CT10)を用い、フォトンカウンターで測定した。けい光スペクトル測定にはけい光スペクトロメーター(日立 650-60)を使用した。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 ピラゾリン EL セルの発光挙動

まず、ピラゾリン蒸着膜を用い、ELの発光メカニズムを調べた。ITO/ピラゾリン/Alセルに交流約100 V (60 Hz)を印加すると発光が観察された。発光強度は暗室で肉眼で認められる程度であった。Fig. 2はITO/ピラゾリン (2.4  $\mu\text{m}$ )/Alセルに交流75 V, 60

Hzを印加した時のAl電極側から観測した発光スペクトルである。発光強度はフォトマル及び分光器を含めた波長感度で補正してある。Fig. 2の破線はピラゾリン蒸着膜のけい光スペクトルである。ELの発光スペクトルとけい光スペクトルは良く一致しており、共にピラゾリンのモノマー発光(495 nm)とエキサイマー発光<sup>8)</sup>との重なりから成っている。従って、このELはピラゾリン分子の励起状態からの発光と考えてよい。また、300 nmまでの紫外域には発光ピークがないことから、薄膜状態表面でのグロー放電は生じていないことが確かめられた。

Fig. 3は発光を得るための印加交流波形(b)とEL

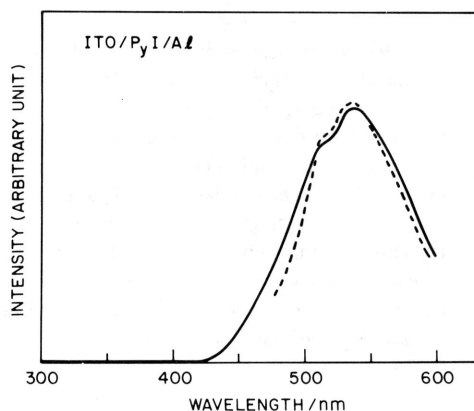


Fig. 2 Emission spectrum of an EL cell: ITO/pyrazoline: 2.4  $\mu\text{m}$ /Al when subjected to 75 VAC, 60 Hz in helium ambient (solid line), and photoluminescence spectrum of amorphous pyrazoline film (broken line).

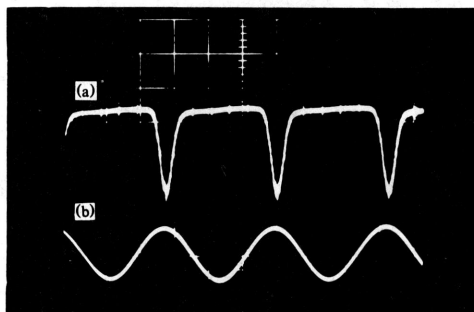


Fig. 3 Oscillogram of (a) light output signals and (b) wave form of applied voltage (300 V, 60 Hz). Film thickness is 4  $\mu\text{m}$ . Notice that light output appears only when the ITO electrode is biased positively.

の出力波形 (a) をオシロスコープで観察した図である。発光は ITO に正の電圧を印加した時のみ生じている。Short と Hercules らは薄膜状の有機物の場合、高電界領域で窒素のグロー放電による発光が生じ (紫外領域)、これが有機物 (色素) を励起して二次的な発光が観察されるので、注意しなければいけないと述べている<sup>12)</sup>。実際、高分子薄膜を同様に ITO と Al にサンドッチした素子の場合、Al 電極の周囲で沿面放電が認められた。この時、Al 電極側から観測すると 380 nm にピークを持つ紫外光が認められ、またオシロスコープの発光波形は ITO に正の電圧を印加した時も負の時も、発光が観測された。しかし、ITO/ピラゾリン/Al セルでは紫外光は認められず、けい光スペクトルと同じ発光スペクトルであった。しかも、ITO に正の電圧を印加した時しか発光しない。従って、この場合はグロー放電等による二次的な発光ではなく、真にエレクトロルミネッセンスであると結論できた。

そこで、発光のメカニズムを調べるために直流法により電流-電圧特性を測定し、高電界伝導過程を調べてみた。

### 3.2. ピラゾリン EL セルの発光メカニズム

Fig. 4 は Au/ピラゾリン/Al セルの電流-電圧特性である。整流特性が観測され、Al 電極が負の時、順方向電流が流れた。両電極とも Au の場合にはオーム則に従う特性が確認されているので、この整流特性は Al

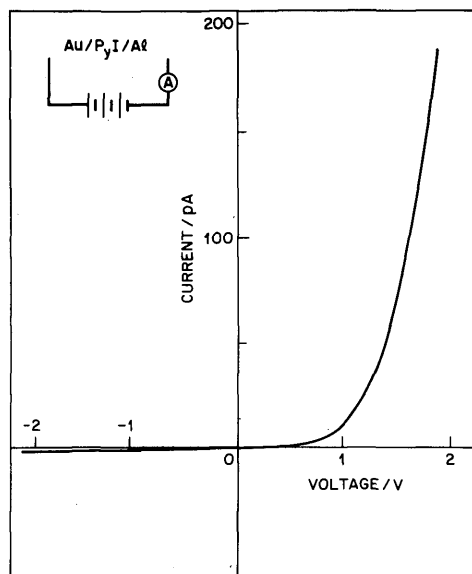


Fig. 4 A plot of current vs. voltage for the Au/pyrazoline/Al cell.

電極とピラゾリンの間が Schottky 型のブロッッキング接触になっているためと考えられる。

Fig. 5 は順方向の電流-電圧特性をさらに高電界領域まで測定した結果である。1 V 付近から電流は急激に立ち上がり  $V^7$  に比例する。しかし、3 V 付近からは  $V^2$  に比例した電流に変化する。これは試料中にトラップが指数関数分布している場合の典型的な空間電荷制限電流<sup>13)</sup>の特性である。 $J \propto V^7$  の領域は電極からキャリアが注入されてトラップが埋まっていく過程であり、トラップが全部埋まると、いわゆる Child 則に従い電流は電圧の二乗に従う。さらに電圧が高くなると (20 V 以上)、両方の電極からキャリアが注入され始め、電流は電圧の三乗に比例する。発光はこの領域で生じており、発光の閾値は 15 V で、 $I \propto V^2$  の領域から  $I \propto V^3$  の領域へ移り変わるところの電圧とよく対応している。Kao, Huang らによれば、ある電圧以上になると電子がホールの単一キャリア注入が、電子とホール両方の二重キャリア注入に変わり、その電

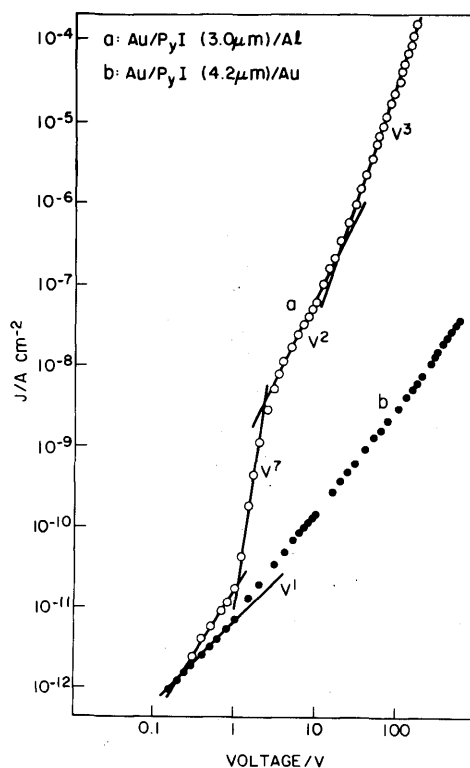


Fig. 5 Log-log plots of J-V characteristics for the cells Au/pyrazoline/Al (curve a) and Au/pyrazoline/Au (curve b).

圧以上で EL が観察されるという<sup>14)</sup>。また、アントラセン単結晶の EL は電極から注入された電子とホールが再結合して励起子 (exciton) を形成し、一重項励起子が基底状態に輻射遷移する際の発光と言われている<sup>12)</sup>。ピラゾリン蒸着膜の場合も、電流-電圧特性からホールと電子が注入されていることは明らかであり、また、EL の閾値電圧は単一キャリア注入から二重キャリア注入に移り変わる点である。さらに、EL スペクトルはけい光スペクトルと一致する。従って、この系の発光メカニズムは電子とホールの再結合による励起子の生成に基づいた発光現象だと考えるのが妥当である。

### 3.3. シアニン色素会合体の薄膜 EL セル

前節では、アモルファス蒸着膜の EL について述べた。この EL がキャリアの注入、再結合に基づくものであることが分かったので、次に薄膜試料の凝集構造をコントロールできれば、EL の発光効率の改善につながるであろうと考えた。

シアニン色素は溶液中のある条件下で J 会合体を形

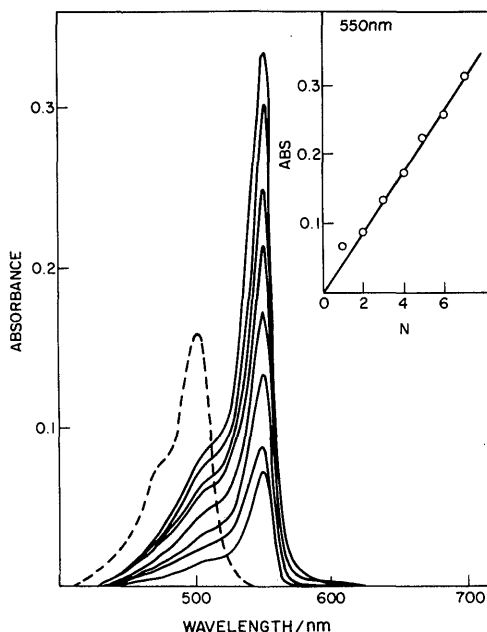


Fig. 6 Absorption spectra of multi-layered cyanine dye depending on the number of layers (solid line), and absorption spectrum of cyanine dye in methanol ( $0.4 \times 10^{-5}$  M) (broken line). The inset shows relationship between absorbance and number of layers of multi-layered cyanine dye.

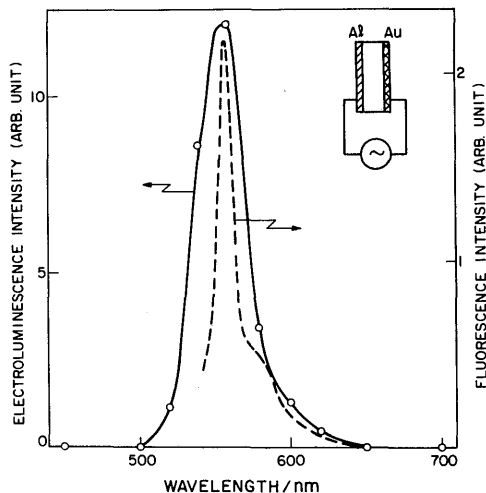


Fig. 7 Electroluminescence spectrum in the Au/multi-layered cyanine dye (30 layers)/Al cell (7VAC, 60 Hz). The broken line shows the photoluminescence spectra of the multilayer (30 layers).

成する<sup>15)</sup>。J 会合体は遷移モーメントが Head-to-Tail 状に並んだ会合形式であり、エネルギー移動が速く、高い量子効率のけい光を発する<sup>16)</sup>。我々は水平付着法<sup>17)</sup>を応用して、単分子層の累積により薄膜として基板に移し取ること成功した<sup>18)</sup>。Fig. 6 は NK1952 薄膜の吸収スペクトルと吸光度の層数 ( $N$ ) 依存性である。破線はモノマーの吸収スペクトルである。J 会合体に特徴的なシャープな吸収が 550 nm に現われており、その吸光度は累積層数と比例関係にあることから、単分子層からなる薄膜がきちんと基板上に累積されていることがわかる。Fig. 7 は 30 層の薄膜を Al と Au の電極で挟んだセルに交流 7 V (60 Hz) を印加した時の発光スペクトル (実線) と同じ薄膜のけい光スペクトル (破線) である。両者は良く一致しており、発光波形と印加電圧の関係 (Fig. 2 に相当) 及び電流-電圧特性から、この場合もキャリアの注入再結合型の EL であることが明らかになった。この EL セルの特徴はシアニン色素の累積膜の厚さが 39 nm と非常に薄いこと、また高電界にも耐える薄膜であることである。従って、発光の閾値電圧は 4 V という低い値を得ることができた。

### 3.4. EL に及ぼす電極の効果

本研究における EL が高電界領域におけるキャリアの注入に基づくものであることから、注入電極を

選ぶことでELは大きく影響されるものと期待される。ペリレンは蒸着が容易で、しかも、イオン化ポテンシャルやバンドギャップなどの物性値が計算で求められており<sup>19)</sup>、ELの電極効果を調べるのに適している。そこで、陽極として、(1)透明電極として市販されているITO、(2)以前からホール注入電極として使われているCuI、(3)電解重合により導電性薄膜が得られ、その用途が期待されている半透明のポリ(3-メチ

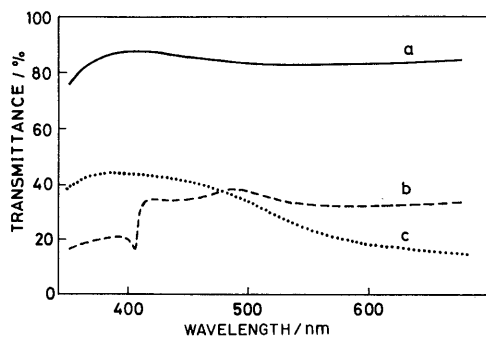


Fig. 8 Transmission spectra of electrode materials; (a): ITO glass, (b): CuI on a vacuum-evaporated gold on a glass slide and (c): P3MT on ITO glass.

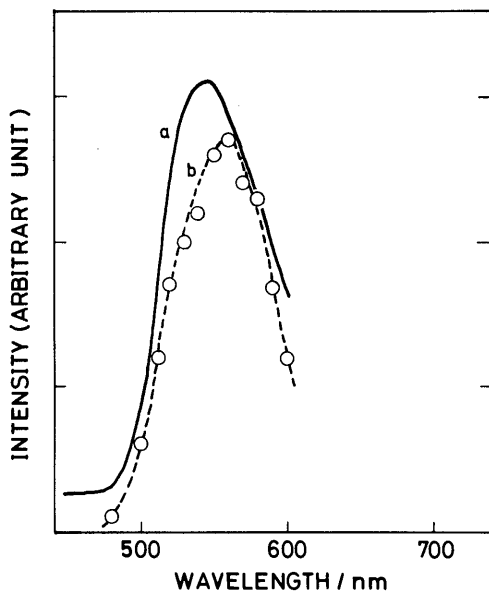


Fig. 9 The corrected photoluminescence spectrum of a vacuum deposited perylene film (curve (a)), and the emission spectrum of an EL cell (ITO/perylene: 5  $\mu\text{m}/\text{Al}$  under DC 290 V) (curve (b)).

ルチオフェン) (P3MTと略す)を用いてその電流-電圧-発光特性を調べた。Fig. 8は各電極の透過スペクトルである。

Fig. 9にITO/ペリレン(5  $\mu\text{m}$ )/AlセルのELスペクトル(DC.290 V)(b)とけい光スペクトル(a)を示した。ペリレン蒸着膜は $\alpha$ 型微結晶<sup>20)</sup>の集合体であり、そのけい光スペクトルは既報のエキサイマーけい光<sup>21)</sup>と一致する。ELスペクトルはけい光スペクトルとほぼ一致しており、紫外部にグロー放電による発光は認められなかった。また、電流-電圧特性、交流印加時の発光特性等もピラゾリンELセルの場合と同様であつたことから、この場合もキャリアの注入再結合に基づく発光であることが確かめられた。

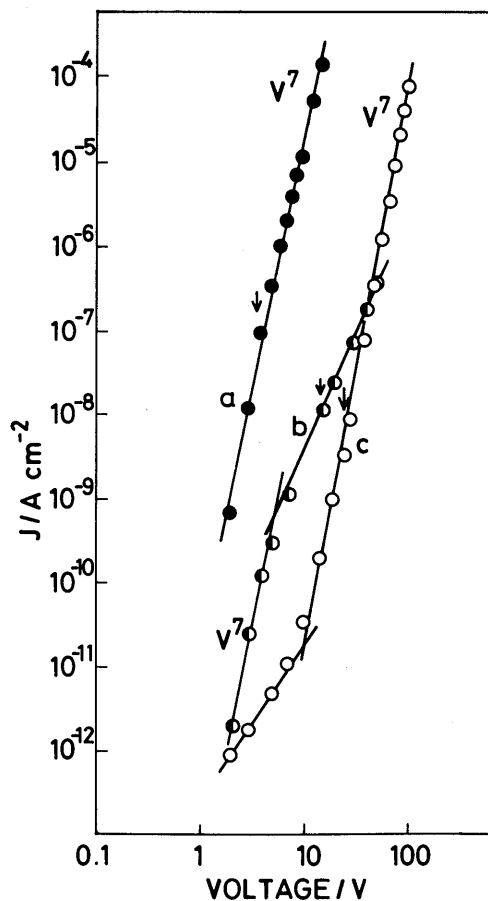


Fig. 10 Relationships between current density ( $J$ ) vs. voltage ( $V$ ) in the EL cells; (a): P3MT/perylene: 3  $\mu\text{m}/\text{Al}$ , (b): CuI/perylene: 5  $\mu\text{m}/\text{Al}$ , (c): ITO/perylene: 4  $\mu\text{m}/\text{Al}$ .

**Fig. 10** はペリレン EL セルの電流-電圧特性で、陰極が Al, 陽極がそれぞれ, (a) P3MT, (b) CuI, (c) ITO の場合である。図中の矢印は発光の閾値電圧を示す。三者を比べると同じ電圧での電流値は  $P3MT > CuI > ITO$  の順であり、一方発光の閾値電圧は P3MT で 4 V, CuI で 5 V, ITO で 30 V である。すなわち、P3MT 電極はホール注入電極として非常に優れており、EL の閾値電圧を著しく低下せしめた。CuI は銅の格子欠陥を有する p 型の導電性物質<sup>22)</sup>でフェルミ準位が低く<sup>23)</sup>ホール注入電極としてよく用いられる。その CuI より P3MT はペリレンに対してホールの注入効率が高いことが判明した。一般にはキャリアの注入はバンド構造、特にフェルミ準位やイオン化ポテンシャル等によつて議論される。P3MT と類似の化合物でドーピングしていないポリ(ピロール) (PPy と略す) やポリ(チオフェン) (PT と略す) ではフェルミ準位が価電子帯近傍に位置していると報告されている<sup>24)</sup>。また PT のイオン化ポテンシャルは 5.0 eV と計算されている<sup>25)</sup>。ドーピングしていない P3MT のバンド構造はドーピングしていない PPy や PT と類似していると考えられるので、そのフェルミ準位はやはり、価電子帯近傍に位置しているだろう。さらに、アクセプターをドーピングするとフェルミ準位はもっと下がるに違いない。ペリレン単結晶のフェルミ準位は約 4 eV, イオン化ポテンシャルは 5.4 eV であるので<sup>19)</sup>、P3MT からペリレンへはホールの注入が優勢に起こるものと考えられる。

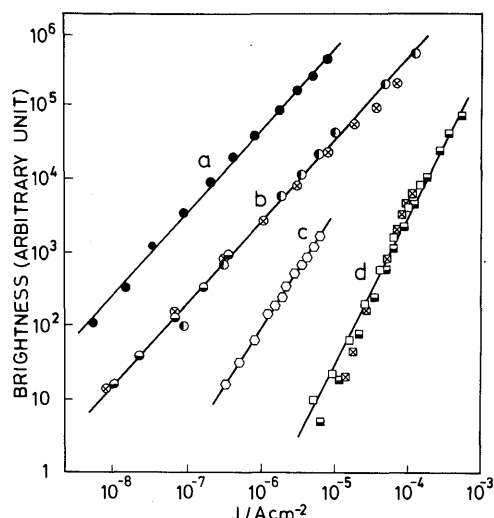
新しい注入電極の発見で厚さ数  $\mu\text{m}$  のセルにおいても、発光の閾値電圧を 4 V まで下げることができた。

### 3.5. EL 発光強度に及ぼす材料並びに電極の効果

**Fig. 11** は以上述べてきた 3 種の色素薄膜の EL 発光強度と電流密度の関係である。(a), (b) はペリレン蒸着膜, (c) はシアニン色素薄膜, (d) はピラゾリン蒸着膜である。使用した陰極は (a) の In 以外はすべて Al である。陽極には, Au, ITO, CuI 及び P3MT を用いた場合がすべて示されている。EL の内部発光効率 ( $\eta$ ) は流れた電流に対してどれくらい光子が生じたかで評価できる。従つて,

$$\eta = \frac{n_p}{(I_h + I_e)/e} \dots\dots\dots (1)$$

ここに  $n_p$  は単位時間当たり発生する光子の数,  $I_h$ ,  $I_e$  はそれぞれ、ホール及び電子によつてもたらされた



**Fig. 11** Relationships between brightness and current density ( $J$ ) in the EL cells;

- (●): ITO/perylene: 9  $\mu\text{m}/\text{In}$ ,
- (○): P3MT/perylene: 3  $\mu\text{m}/\text{Al}$ ,
- (⊙): CuI/perylene: 5  $\mu\text{m}/\text{Al}$ ,
- (⊗): ITO/perylene: 4  $\mu\text{m}/\text{Al}$ ,
- (○): Au/Cyanine dye: 39 nm/Al,
- (⊞): CuI/pyrazoline: 3  $\mu\text{m}/\text{Al}$ ,
- (⊗): ITO/pyrazoline: 3.6  $\mu\text{m}/\text{Al}$ ,
- (□): Au/pyrazoline: 3  $\mu\text{m}/\text{Al}$ .

電流,  $e$  は電気素量である。この式を念頭において考えると、**Fig. 11** で同一の直線上に乗るものは内部発光効率はほぼ等しく、図の上部に位置する直線上の点ほど内部発光効率が高いことを意味していることが分かる。

**Fig. 11** の (d) はピラゾリンを発光層として、陽極を種々変えた場合の発光強度と電流密度の関係である。前にも述べたように、陽極を種々変えると発光の閾値電圧は大きく影響されるが、発光強度と電流密度の関係には変化は現れない。すなわち、発光の量子効率は陽極の種類には依存しないことが分かる。このことは、(b) のペリレンの場合にも確認できる。これらの EL セルにおいては陽極にホール注入電極を用いており、しかもホールの移動度が本来大きな材料を用いているので、ホールが過剰となっている。従つて、同じ電流密度の値で比較する場合、再結合の確率は電子の数で支配されていることになる。そこで、電子の注入効率を増やすことができれば、発光効率を高めることができると期待される。ペリレンの場合について、

陰極を Al より仕事関数が小さく電子注入に優れていると期待される In に変えると、Fig. 11 (a) のように、発光強度は約 1 ケタ増加した。ホール注入電極(陽極)を工夫し、電流密度を上げ閾値電圧を上げることが要点のひとつであることを前節で述べたが、電子注入電極(陰極)の性能を上げることが高い発光効率を持つ EL セルを作り上げるもうひとつの重要な課題である。

次に、本研究で採用した三種類の EL 材料についてその優劣を比較議論してみよう。そのために、EL の過程を電子とホールの再結合による励起子発生過程とその励起子がけい光を発して消滅する過程との 2 段階からなるとして考察してみる。このように単純化して考えると、EL の発光強度を支配する因子としては、電子とホールの再結合による(けい光に転化し得る)励起子の発生効率とけい光の量子効率とが EL 材料の性能を決める因子ということになる。前者は再結合の機構を詳細に調べることなしには、簡単には議論できないが、再結合サイトとしてのトラップの深さとその分布に関係する薄膜の凝集構造と密接な関係にあると推測される。本研究ではアモルファス薄膜(ピラゾリン)と微結晶集合体薄膜(ペリレン)とを調べたが、微結晶集合体の場合の方がアモルファス薄膜より発光効率が 2~3 桁高かった。このことから、秩序性が大きな凝集構造が EL の発光効率向上に必要であると考えられる。実際、アントラセンの単結晶では EL の発光の量子効率が非常に高く、0.1~0.4 と言われている。

一方、けい光の量子効率( $\phi$ )の側面からはある程度議論が可能である。ピラゾリンの溶液中の  $\phi$  は 1 に近く<sup>26)</sup>、また、J-会合したシアニン色素の溶液中の  $\phi$  も 0.4~0.7 である<sup>16)</sup>。固体状態でのけい光の量子効率はエキサイマー形成の効果などがあり複雑で、単純には溶液についての知見からのみ類推することはできないが、ピラゾリン、ペリレン、J-会合したシアニン色素のいずれも比較的大きなけい光の量子効率を持っていると考えられる。この点では、EL 材料としての有機物は強いけい光性を持つことが不可欠であるという従来からの指針が正しいことはここでも裏付けられたと言てよい。

最後に、本報告で作成した EL セルの内部発光効率  $\eta$  を大まかに見積もってみた。Fig. 11 (a) の ITO/ペリレン/In のセルで  $\eta \approx 2 \times 10^{-4}$ 、(b) で  $\eta \approx 1 \times 10^{-5}$ 、(c) のシアニン色素で  $\eta \approx 2 \times 10^{-6}$ 、(d) のピラゾリンで  $\eta \approx 5 \times 10^{-5}$  であった。今後の課題として固体のけい

光の量子効率を評価し、EL の発光効率との相関関係を調べることが挙げられる。電子とホールの再結合による励起子の発生過程とその効率を支配する因子を見いだすことは、実験的には多大の困難を伴うものではあるが、避けては通れない重要な課題である。

#### 4. ま と め

ピラゾリンアモルファス蒸着膜、シアニン色素累積膜及びペリレン蒸着膜の EL セルを作製し、発光のメカニズム及び電極の効果を調べた。発光は、電極からのキャリア注入、ホールと電子の再結合による励起子の生成、そして励起子が基底状態に戻る時に発光するという、単結晶アントラセンでのメカニズムと同様の発光メカニズムであることが分かった。さらに、電解重合を利用した導電性高分子(P3MT)がホール注入電極として優れていることを見いだした。これらの系の発光は、電子の注入が律速になっており、仕事関数が小さい In を陰極として作成した ITO/ペリレン/In セルで、最も高い発光の量子効率( $2 \times 10^{-4}$ )を得た。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金、特定研究『情報変換機能をもつ有機薄膜』の補助のもとで行われた。

#### 参 考 文 献

- 1) K. C. Kao and W. Hwang, "Electrical Transport in Solids", Pergamon Press, New York, 1981, p. 537.
- 2) M. Pope and C. E. Swenberg, "Electronic Process in Organic Crystals", Oxford Univ. Press, New York, 1982, p. 509.
- 3) R. H. Partridge, Polymer, **24**, 748 (1983).
- 4) P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann, and G. G. Roberts, Thin Solid Films, **94**, 171 (1982).
- 5) G. G. Roberts, M. McGinnity, W. A. Barlow, and P. S. Vincett, Solid State Commun., **32**, 683 (1979).
- 6) P. J. Melz, R. B. Champ, L. S. Chang, C. Chiou, G. S. Keller, L. C. Licican, R. R. Neiman, M. D. Shattuck, and W. J. Weche, Photographic Sci. and Eng., **21**, 73 (1977).
- 7) リコー株式会社より提供された。
- 8) S. Hayashi, T. T. Wang, Y. Uchida, and S. Saito, Mol. Cryst. & Liq. Cryst. Lett., **2**, 201 (1985).
- 9) HOYA 株式会社より購入した。
- 10) J. G. Basurto and Z. Burshtein, Mol. Cryst. & Liq. Cryst., **31**, 211 (1975).
- 11) S. Hotta, T. Hosaka, M. Soga, and W. Shimotsuma, Synthetic Metals, **9**, 381 (1984).
- 12) G. D. Short and D. M. Hercules, J. Amer. Chem. Soc., **87**, 1439 (1965).

- 13) K. C. Kao and W. Hwang, "Electrical Transport in Solids", Pergamon Press, New York, 1981, p. 175.
- 14) K. C. Kao and W. Hwang, "Electrical Transport in Solids", Pergamon Press, New York, 1981, p. 545.
- 15) N. Nakashima, R. Ando, H. Fukushima, and T. Kunitake, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1982**, 707.
- 16) N. Nakashima and T. Kunitake, J. Amer. Chem. Soc., **104**, 4261 (1982).
- 17) H. Nakahara and K. Fukuda, J. Colloid Interface Sci., **69**, 24 (1979).
- 18) M. Era, S. Hayashi, T. Tsutsui, and S. Saito, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1985**, 558.
- 19) M. Pope and C. E. Swenberg, "Electronic Process in Organic Crystals", Oxford Univ. Press, New York, 1982, p. 204.
- 20) P. L. Fan, D. C. Larson, and M. M. Labes, Thin Solid Films, **12S3** (1972).
- 21) H. Nishimura, A. Matsui, and M. Iemura, J. Phys. Soc. Jpn., **51**, 1341 (1982).
- 22) 下間亘, 足立欣一, 関根陽一, 粒崎繁, 小田富士夫, 画像電子学会誌, **4**, 178 (1975).
- 23) V. K. Adamchuk, G. V. Prudnikova, and A. B. Smirnow, Izv. Akd. Nauk. SSSR., Ser. Fiz., **46**, 1332 (1982).
- 24) K. Kaneto, S. Takeda, and K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys., **24**, L553 (1985).
- 25) J. L. Brédas, J. Chem. Phys., **78**, 5656 (1983).
- 26) 升田公三, "発光性有機半導体材料に関する総合研究" 科学技術庁研究調査局 (1979), p. 27.