

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/132884 A1

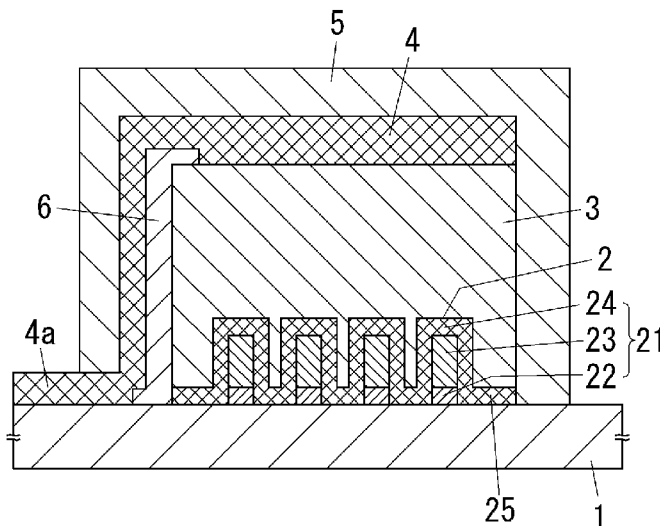
- (51) 国際特許分類:
H05B 33/26 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056451
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 13 日(13.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-074431 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): パナソニック株式会社(PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 〇 〇 6 番地 Osaka (JP). 国立大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎 6 丁目 1 〇 番 1 号 Fukuoka (JP). リンテック株式会社(LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町 2 3 番 2 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中田 学 (NAKATA, Manabu). 安達 千波矢 (ADACHI, Chihaya). 中田 安一 (NAKATA, Yasukazu).
- (74) 代理人: 西川 恵清, 外(NISHIKAWA, Yoshiakiyo et al.); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田 1 丁目 1 2 番 1 7 号 梅田スクエアビル 9 階 北斗特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC EL ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 有機 EL 素子およびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: This organic EL element is provided with a substrate, a first electrode that is formed on one surface of the substrate, a second electrode that faces the first electrode, and an organic EL layer that is interposed between the first electrode and the second electrode. The organic EL element is a top emission organic EL element wherein the second electrode is a transparent electrode and the first electrode is a reflective electrode. The first electrode has a plurality of nanometer-sized columnar structures (columnar structures on the order of nanometers) formed on the above-mentioned one surface of the substrate, and the outermost surface of each columnar structure is a metal surface.

(57) 要約: 有機 EL 素子は、基板と、基板の一表面側に形成された第 1 電極と、第 1 電極に対向する第 2 電極と、第 1 電極と第 2 電極の間に介在する有機 EL 層とを備えている。有機 EL 素子は、第 2 電極が透明電極、第 1 電極が反射電極であり、トップエミッション型の有機 EL 素子となっている。第 1 電極は、基板の上記一表面上に形成された多数のナノメートルサイズ (ナノメートルオーダ) の柱状構造体を有し、柱状構造体は、最表面が金属表面となっている。



WO 2012/132884 A1



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー 添付公開書類:

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：有機ＥＬ素子およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機ＥＬ素子（有機エレクトロルミネッセンス素子）およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来から、図６に示す構成の有機ＥＬ素子が提案されている（日本国特許公開２００６－３３１６９４号公報を参照）。この有機ＥＬ素子は、一方の電極（陰極）１１が基板１４の表面に積層され、電極１１の表面上に電子注入・輸送層１５を介して発光層１３が積層され、発光層１３上に、ホール注入・輸送層１６を介して他方の電極（陽極）１２が積層されている。また、この有機ＥＬ素子は、基板１４の上記表面側に封止部材１７を備えている。したがって、有機ＥＬ素子では、発光層１３で発光した光が、透明電極として形成される電極１２、透明体で形成される封止部材１７を通して放射されるようになっている。

[0003] 反射性の電極１１の材料としては、例えば、Ａｌ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｙ、Ｓｃ、Ａｇ、Ｉｎなどが挙げられている。また、光透過性電極である電極１２の材料としては、例えば、インジウム－錫酸化物（ＩＴＯ）、インジウム－亜鉛酸化物（ＩＺＯ）などが挙げられている。

[0004] 一般的に有機ＥＬ素子の光取り出し効率は、２０～３０％程度である。このため、有機ＥＬ素子の分野においては、トップエミッション型、ボトムエミッション型のいずれの有機ＥＬ素子も外部量子効率の向上が望まれている。同様に、図６に示した構成の有機ＥＬ素子においても、光取り出し効率の向上が望まれる。

発明の開示

[0005] そこで、本発明の目的は、光取り出し効率の向上を図ることが可能な有機ＥＬ素子およびその製造方法を提供することにある。

- [0006] 本発明の有機ＥＬ素子は、基板と、前記基板の一表面側に形成された第１電極と、前記第１電極に対向する第２電極と、前記第１電極と前記第２電極との間に介在する有機ＥＬ層とを備え、前記第２電極が透明電極、前記第１電極が反射電極であり、前記第１電極は、前記基板の前記一表面上に形成された多数のナノメートルサイズの柱状構造体を有し、各柱状構造体は、最表面が金属表面である。
- [0007] 本発明の有機ＥＬ素子においては、光取り出し効率の向上を図ることが可能となる。
- [0008] この有機ＥＬ素子において、各柱状構造体の高さは、前記有機ＥＬ層の膜厚よりも小さいことが好ましい。
- [0009] この有機ＥＬ素子において、隣り合う２つの柱状構造体のピッチは、各柱状構造体の高さよりも長いことが好ましい。
- [0010] この有機ＥＬ素子において、前記基板は、前記一表面側において前記第１電極の厚み方向の投影領域内に、前記第１電極に電氣的に接続される導電層が形成されてなることが好ましい。
- [0011] この有機ＥＬ素子において、各柱状構造体は、第１有機半導体材料により形成された核と、第２有機半導体材料により形成され前記核に選択的に立設された柱状体と、前記核および前記核に立設された前記柱状体を覆う第１金属薄膜とからなり、前記第１電極は、前記各第１金属薄膜と前記基板の前記一表面上に形成され前記各第１金属薄膜に連続した第２金属薄膜とからなり、前記第１金属薄膜と前記第２金属薄膜とが同じ材料により形成されていることが好ましい。
- [0012] この有機ＥＬ素子において、前記基板は、前記一表面側において前記第１電極の厚み方向の投影領域内に、前記第１電極に電氣的に接続される導電層が形成されてなることが好ましい。
- [0013] 本発明の有機ＥＬ素子の製造方法は、前記基板の前記一表面側に前記第１電極、前記有機ＥＬ層、前記第２電極を順次形成するようにし、前記第１電極の形成にあたっては、前記基板の前記一表面側に前記核を形成してから、

前記柱状体を形成し、その後、前記第1金属薄膜および前記第2金属薄膜を形成するようにし、前記核の形成にあたっては、前記基板の前記一表面側に真空蒸着法により成膜した前記第1有機半導体材料からなる蒸着膜を、不活性ガス雰囲気において加熱してクラスタに離散させることによって、前記核を形成する。

[0014] 本発明の有機EL素子の製造方法においては、光取り出し効率の向上を図ることが可能な有機EL素子を提供することができる。

[0015] この有機EL素子の製造方法において、前記柱状体は、結晶成長法により形成することが好ましい。

図面の簡単な説明

[0016] 本発明の好ましい実施形態をさらに詳細に記述する。本発明の他の特徴および利点は、以下の詳細な記述および添付図面に関連して一層良く理解されるものである。

[図1]本発明の実施形態の有機EL素子の概略断面図である。

[図2]本発明の実施形態の有機EL素子の他の構成例の概略断面図である。

[図3]本発明の実施形態の有機EL素子の製造過程において柱状体を形成した試料の電界放出型走査電子顕微鏡による表面観察像図である。

[図4]本発明の実施形態の有機EL素子の製造過程において柱状体を形成した試料の電界放出型走査電子顕微鏡による断面観察像図である。

[図5]本発明の実施形態の有機EL素子の製造過程において第1電極を形成した試料の原子間力顕微鏡による表面観察像図である。

[図6]従来例を示す有機EL素子の概略断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 本実施形態の有機EL素子は、図1に示すように、基板1と、基板1の一表面側に形成された第1電極2と、第1電極2に対向する第2電極4と、第1電極2と第2電極4の間に介在する有機EL層3とを備えている。また、有機EL素子は、基板1の上記一表面側で第1電極2と有機EL層3と第2電極4との積層体を覆う表面保護層5を備えている。

[0018] また、有機ＥＬ素子は、基板１の上記一表面上に、第１電極２に電氣的に接続された外部接続電極（図示せず）と、第２電極４に電氣的に接続された外部接続電極４aとが形成されており、基板１の上記一表面側には、基板１の上記一表面と第１電極２の側面と有機ＥＬ層３の側面とに跨って形成されて第２電極４と第１電極２とを電氣的に絶縁する絶縁膜６が形成されている。

[0019] 本実施形態の有機ＥＬ素子は、第２電極４が透明電極、第１電極２が反射電極であり、トップエミッション型の有機ＥＬ素子となっている。

[0020] 第１電極２は、基板１の上記一表面上に形成された多数のナノメートルサイズ（ナノメータオーダ）の柱状構造体２１を有し、柱状構造体２１は、最表面が金属表面となっている（図１では、簡略的に４つの柱状構造体２１のみ図示されている）。

[0021] 柱状構造体２１は、第１有機半導体材料により形成された核２２と、第２有機半導体材料により形成され核２２に選択的に立設された柱状体２３と、核２２および核２２に立設された柱状体２３を覆う第１金属薄膜２４とからなる。そして、第１電極２は、各第１金属薄膜２４と基板１の上記一表面上に形成され各第１金属薄膜２４に連続した第２金属薄膜２５とからなり、第１金属薄膜２４と第２金属薄膜２５とが同じ材料により形成されている。

[0022] なお、以下では、第１電極２は、核２２や柱状体２３を含めない、各柱状構造体２１の一部である第１金属薄膜２４と、第２金属薄膜２５と、から構成されたものとして説明する。ただし、第１電極２の定義として、例えば柱状構造体２１の最表面だけでなく柱状構造体２１全体が１つの金属材料から形成されていれば、柱状構造体２１全てが第１電極２に含まれてもよい。

[0023] 以下、有機ＥＬ素子の各構成要素について詳細に説明する。

[0024] 基板１の平面視形状は、矩形状としてあるが、これに限らず、例えば、円形状、三角形状、五角形状、六角形状などでもよい。

[0025] 基板１としては、例えば、ソーダガラス、無アルカリガラスなどにより形成されたガラス基板や、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートな

どにより形成されたプラスチック基板、アルミニウム、銅、ステンレスなどにより形成された金属基板を用いることができる。基板 1 として金属基板を用いる場合は、第 1 電極 2 と第 2 電極 4 とが基板 1 の上記一表面側で短絡しないようにするために、例えば、上述の絶縁膜 6 を適宜延設すればよい。また、第 1 電極 2 と基板 1 とは電氣的に接続されてもよいし、電氣的に接続されていなくてもよく、電氣的に接続したくない場合には、第 1 電極 2 と基板 1 との間に絶縁層（図示せず）を介在させればよい。なお、基板 1 の材料は、これらの材料に限定するものではない。

[0026] 第 1 電極 2 の第 1 金属薄膜 24 および第 2 金属薄膜 25 の材料としては、例えば、アルミニウムや銀など、もしくはこれら金属を含む化合物を用いることができるが、アルミニウムと他の電極材料を組み合わせで積層構造などとして構成するものであってもよい。このような電極材料の組み合わせとしては、アルカリ金属の薄膜とアルミニウムの薄膜との積層体、アルカリ金属の薄膜と銀の薄膜との積層体、アルカリ金属のハロゲン化物の薄膜とアルミニウムの薄膜との積層体、アルカリ金属の酸化物の薄膜とアルミニウムの薄膜との積層体、アルカリ土類金属や希土類金属の薄膜とアルミニウムの薄膜との積層体、これらの金属種と他の金属との合金などが挙げられる。具体的には、例えばナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、リチウム、マグネシウムなどの薄膜とアルミニウムの薄膜との積層体、マグネシウム－銀混合物、マグネシウム－インジウム混合物、アルミニウム－リチウム合金、フッ化リチウムの薄膜とアルミニウムの薄膜との積層体、酸化アルミニウムの薄膜とアルミニウムの薄膜との積層体などを例として挙げるることができる。第 1 金属薄膜 24 および第 2 金属薄膜 25 は、例えば、真空蒸着法、スパッタ法などによって形成することができる。柱状構造体 21 の核 22 や柱状体 23 の材料については、後述する。

[0027] 第 2 電極 4 の材料としては、銀、金などの金属の微粒子、インジウム－錫酸化物（ITO）、インジウム－亜鉛酸化物（IZO）、錫酸化物などの金属の微粒子、導電性高分子、導電性の有機材料、ドーパント（ドナーまたは

アクセプタ）を含有した有機材料、導電体と導電性有機材料（高分子材料を含む）との混合物、これら導電性材料と非導電性材料の混合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、非導電性材料としてはアクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン、ポリアクリルニトリル、ポリビニルアセタール、ポリアミド、ポリイミド、ジアクリルフタレート樹脂、セルロース系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、その他の熱可塑性樹脂や、これらの樹脂を構成する単量体の2種以上の共重合体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、導電性を高めるために、以下のようなドーパントを用いたドーピングを行っても良い。ドーパントとしては、スルホン酸、ルイス酸、プロトン酸、アルカリ金属、アルカリ土類金属などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。第2電極4は、例えば、スパッタ法、真空蒸着法、塗布法などによって形成することができる。

[0028] 有機EL素子は、第1電極2が陰極、第2電極4が陽極を構成している。そして、有機EL素子は、第1電極2と第2電極4との間に介在する有機EL層3が、第1電極2側から順に、電子輸送層兼発光層、ホール輸送層を備えている。

[0029] 上述の有機EL層3の積層構造は、上述の例に限らず、例えば、発光層の単層構造や、発光層とホール輸送層との積層構造や、電子輸送層と発光層とホール輸送層との積層構造や、発光層と電子輸送層との積層構造などでもよい。また、第2電極4とホール輸送層との間にホール注入層を介在させてもよい。また、発光層は、単層構造でも多層構造でもよい。例えば、所望の発光色が白色の場合には、発光層中に赤色、緑色、青色の3種類のドーパント色素をドーピングするようにしてもよいし、青色正孔輸送性発光層と緑色電子輸送性発光層と赤色電子輸送性発光層との積層構造を採用してもよいし、青色電子輸送性発光層と緑色電子輸送性発光層と赤色電子輸送性発光層との

積層構造を採用してもよい。また、第1電極2と第2電極4とで挟んで電圧を印加すれば発光する機能を有する有機EL層3を1つの発光ユニットとして、複数の発光ユニットを光透過性および導電性を有する中間層を介して積層して電氣的に直列接続したマルチユニット構造（つまり、1つの第1電極2と1つの第2電極4との間に、厚み方向に重なる複数の発光ユニットを備えた構造）を採用してもよい。

[0030] 発光層の材料としては、有機EL素子用の材料として知られる任意の材料が使用可能である。この種の材料としては、例えば、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体など、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、色素体、金属錯体系発光材料を高分子化したものなどや、アントラセン、ナフタレン、ピレン、テトラセン、コロネン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、シクロペンタジエン、クマリン、オキサジアゾール、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、トリス（8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム錯体、トリス（4-メチル-8-キノリナート）アルミニウム錯体、トリス（5-フェニル-8-キノリナート）アルミニウム錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、トリー（p-ターフェニル-4-イル）アミン、ピラン、キナクリドン、ルブレン、およびこれらの誘導体、あるいは、1-アリール-2,5-ジ（2-チエニル）ピロール誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、スチリルアミン誘導体、およびこれらの発光性化合物からなる基を分子の一部に有する化合物などが挙げられる。また、上記化合物に代表される蛍光色素由来の化合物のみならず、いわゆる燐光発光材料、例えばイリジウム錯体、オスミウム錯体、白金錯体、ユーロピウム錯体などの発光材料、又はそれらを分子内に有する化合物若しくは高分子も好適に用いることができる。これらの材料は、必要に応じて、適宜選択して用

いることができる。発光層は、例えば、真空蒸着法、転写法などの乾式プロセスによって成膜してもよいし、スピンコート法、スプレーコート法、ダイコート法、グラビア印刷法などの湿式プロセスによって成膜してもよい。

[0031] また、ホール輸送層の材料としては、LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 準位が小さい低分子～高分子材料を用いることができ、例えば、ポリビニルカルバゾール (PVK) や、ポリピリジン、ポリアニリンなどの側鎖や主鎖に芳香族アミンを有するポリアリーレン誘導体などの芳香族アミンを含むポリマーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0032] また、ホール輸送層の材料としては、例えば、4, 4'-ビス [N-(ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル (α -NPD)、N, N'-ビス (3-メチルフェニル) - (1, 1'-ビフェニル) - 4, 4'-ジアミン (TPD)、2-TNATA、4, 4', 4''-トリス (N-(3-メチルフェニル) N-フェニルアミノ) トリフェニルアミン (MTDATA)、4, 4'-N, N'-ジカルバゾールビフェニル (CBP)、スピロ-NPD、スピロ-TPD、スピロ-TAD、TNBなどを代表例とする、アリーールアミン系化合物、カルバゾール基を含むアミン化合物、フルオレン誘導体を含むアミン化合物などを挙げることができる。ホール輸送層は、例えば、真空蒸着法、転写法などの乾式プロセスによって成膜してもよいし、スピンコート法、スプレーコート法、ダイコート法、グラビア印刷法などの湿式プロセスによって成膜してもよい。

[0033] また、ホール注入層の材料としては、チオフェン、トリフェニルメタン、ヒドラゾリン、アリーールアミン、ヒドラゾン、スチルベン、トリフェニルアミンなどを含む有機材料が挙げられる。具体的には、ポリビニルカルバゾール (PVK)、ポリエチレンジオキシチオフェン：ポリスチレンスルホネート (PEDOT:PSS)、TPDなどの芳香族アミン誘導体などで、これらの材料を単独で用いてもよいし、二種類以上の材料を組み合わせ用いてもよい。また、ホール注入層の材料としては、例えば、CuPc、スター

バーストアミンなどを用いることができる。ホール注入層は、例えば、真空蒸着法、転写法などの乾式プロセスによって成膜してもよいし、スピンコート法、スプレーコート法、ダイコート法、グラビア印刷法などの湿式プロセスによって成膜してもよい。

[0034] また、電子輸送層の材料としては、例えば、 Alq_3 などの電子輸送性材料として知られる金属錯体や、フェナントロリン誘導体、ピリジン誘導体、テトラジン誘導体、オキサジアゾール誘導体などのヘテロ環を有する化合物などが挙げられるが、この限りではなく、一般に知られる任意の電子輸送材料を用いることが可能である。電子輸送層は、例えば、真空蒸着法、転写法などの乾式プロセスによって成膜してもよいし、スピンコート法、スプレーコート法、ダイコート法、グラビア印刷法などの湿式プロセスによって成膜してもよい。

[0035] また、電子注入層の材料は、例えば、フッ化リチウムやフッ化マグネシウムなどの金属フッ化物、塩化ナトリウム、塩化マグネシウムなどに代表される金属塩化物などの金属ハロゲン化物や、アルミニウム、コバルト、ジルコニウム、チタン、バナジウム、ニオブ、クロム、タンタル、タングステン、マンガン、モリブデン、ルテニウム、鉄、ニッケル、銅、ガリウム、亜鉛、シリコンなどの各種金属の酸化物、窒化物、炭化物、酸化窒化物など、例えば酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、窒化アルミニウム、窒化シリコン、炭化シリコン、酸窒化シリコン、窒化ホウ素などの絶縁物となるものや、 SiO_2 や SiO などをはじめとする珪素化合物、炭素化合物などから任意に選択して用いることができる。なお、電子注入層は、例えば、真空蒸着法やスパッタ法などによって成膜すればよい。

[0036] 絶縁膜6の材料としては、例えば、ポリイミドを採用しているが、これに限らず、例えば、ノボラック樹脂、エポキシ樹脂などを採用することができる。

[0037] 表面保護層5の材料としては、光透過性およびガスバリア性を有する材料を採用すればよく、例えば、フッ素系化合物、フッ素系高分子、その他の有

機分子、高分子材料などを採用すればよい。また、表面保護層 5 は、光透過性およびガスバリア性を有するフィルム状や板状の構造体で形成することも可能であり、前者の場合は例えば真空ラミネート法により基板 1 の上記一表面に周部を固着すればよく、後者の場合は例えば紫外線硬化樹脂などのシーラ剤（接着剤）により基板 1 の上記一表面に周部を固着すればよい。

[0038] 柱状構造体 2 1 の高さや隣り合う柱状構造体 2 1 のピッチについては、特異的な波長依存性や出射角度依存性を期待する場合は高さを揃え、ピッチを揃える（つまり、柱状構造体 2 1 を周期的に配置させる）ことが好ましいが、ブロードな波長域の光や全出射角度でできるだけ均等に光取り出し効率を上げたい場合はランダムな方が好ましい。また、柱状構造体 2 1 の高さについては、有機 E L 層 3 の膜厚よりも小さくすることが好ましく、これにより、第 1 電極 2 と第 2 電極 4 との短絡を防止することが可能となる。例えば、有機 E L 層 3 の膜厚が 20 nm ~ 400 nm 程度の場合、柱状構造体 2 1 の高さは、10 nm ~ 200 nm 程度とすることが好ましい。また、隣り合う柱状構造体 2 1 のピッチは、柱状構造体 2 1 の高さ寸法よりも長いことが好ましく、これにより、プラズモン損失が抑制されるため、光取り出し効率の向上を図ることが可能となる。

[0039] また、核 2 2 および柱状体 2 3 の平面視形状は円形状としてあるが、これに限らず、多角形状でもよい。ここで、核 2 2 の平面視における粒径は、ナノメートルサイズ（ナノメートルオーダー）であればよく、1 μ m 未満で設定すればよい。ただし、核 2 2 の平面視における粒径は、柱状構造体 2 1 のサイズがナノメートルサイズとなるように設定する必要がある。ここで、核 2 2 の平面視における粒径、柱状体 2 3 のサイズおよび柱状構造体 2 1 のサイズは、例えば、原子間力顕微鏡（AFM）により測定すればよい。核 2 2 の材料である第 1 有機半導体材料および柱状体 2 3 の材料である第 2 有機半導体材料としては、例えば、フタロシアニン系顔料、インジゴ、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、メロシアニン化合物、シアニン化合物、スクアリウム化合物や、多環芳香族化合物、また、有機電子写真感光体に用いられる電

荷移動剤、電気伝導性有機電荷移動錯体、更には、導電性高分子も用いることができる。

[0040] 上述のフタロシアニン系顔料としては、中心金属が銅、亜鉛、コバルト、ニッケル、鉛、白金、鉄、マグネシウムなどの2価のもの、無金属フタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニン、インジウムクロロフタロシアニン、ガリウムクロロフタロシアニンなどのハロゲン原子が配位した3価金属のフタロシアニン、その他、バアナジルフタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどの酸素が配位したフタロシアニンなどがあるが、これらに限定するものではない。

[0041] また、多環芳香族化合物としては、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ペリレン或いは、それらの誘導体などがあるが、特にこれらに限定されるものではない。また、電荷移動剤としては、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、トリフェニルメタン化合物、トリフェニルアミン化合物などがあるが、これらに限定するものではない。

[0042] また、電気伝導性有機電荷移動錯体としては、テトラチオフルバレン、テトラフェニルテトラチオフルバレンなどがあるが、これらに限定するものではない。また、電子を供与する導電性高分子としては、ポリ(3-アルキルチオフェン)、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、チオフェン系ポリマー、導電性高分子のオリゴマーなどの有機溶媒に可溶なものが挙げられるが、これらに限定するものではない。

[0043] 以上説明した核22、柱状体23は、上述した各種の有機半導体材料において互いに異なる材料で形成してあるが、これに限らず、同じ材料で形成してもよい。ところで、核22の形成方法としては、真空蒸着法を採用しているが、これに限らず、例えば、スピコート法、ラングミュア・ブロッジェット(Langmuir-Blodgett: LB)法などを採用してもよく、所望の核22を形成できる形成方法であれば、この限りではない。ただし、スピコート法により核22を形成する方法では、不純物の影響が大きい、材料の制約が大きい、核22の面内分布の均一性が低い、などの課題があり、LB法により核

22を形成する方法では、不純物の影響が大きい、材料の制約が大きい、などの課題がある。これに対して、真空蒸着法により核22を形成するようにすれば、不純物の影響が少ない、真空下で昇華する材料であればよいので、材料の制約が少ない、核22の面内分布の均一性が高くなる、などの利点がある。

[0044] また、核22については、例えば、真空蒸着法により形成する場合、第1有機半導体材料の種別、蒸着膜厚、核22形成前後のアニール、核22の形成時の基板1の温度（基板温度）、核22を形成する蒸着速度などによって核22の粒径など制御することが可能である。真空蒸着法を採用して核22を抵抗加熱式の真空蒸着装置により形成する場合には、例えば、基板温度を80～180℃の範囲で変化させることにより、核22の粒径を変化させることが可能であり、基板温度を高くするにつれて核22の粒径を大きくすることが可能となる。また、核22を抵抗加熱式の真空蒸着装置により形成する場合には、基板温度を更に高くすることにより、隣り合う核22のピッチを長くする（単位面積当たりの核22の密度を小さくする）ことが可能である。

[0045] また、柱状体23の形成方法としては、内部空間を真空とした石英管内での物理的蒸気輸送結晶成長法（Physical Vapor Transport）、溶液中や大気下での結晶成長法などの結晶成長法や、各核22の形成後に真空蒸着法により成膜した第2有機半導体材料（柱状体23の材料）からなる蒸着膜を不活性ガス雰囲気（例えば、N₂ガス雰囲気）において加熱して当該蒸着膜をクラスタに離散させ各核22上に凝集させる方法などが挙げられるが、核22上のみに選択的に柱状体23を形成できる形成方法であれば、この限りではない。例えば、結晶成長法的一种である物理的蒸気輸送結晶成長法を採用して柱状体23を昇華精製装置により形成する場合には、柱状体23の形成時の基板1の温度（基板温度）を例えば80～200℃の範囲で変化させることにより、柱状体23の高さを変化させることが可能であり、基板温度を高くするにつれて高さ寸法を増加させることが可能となる。

- [0046] なお、上述の核 2 2 および柱状体 2 3 の材料は、第 1 有機半導体材料および第 2 有機半導体材料に限らず、金属を採用してもよい。
- [0047] また、柱状体 2 3 は、核 2 2 上で基板 1 の上記一表面の法線方向に沿って形成されていることが好ましい。また、柱状体 2 3 の形状は円柱状としてあるが、これに限らず、例えば、上端面と下端面とで直径が異なる柱状でもよいし、多角柱状であってもよい。
- [0048] また、柱状体 2 3 は、柱状体 2 3 の自重により曲がって倒れないように、柱状体 2 3 の長さ（高さ）を柱状体 2 3 の長さ方向に直交する断面における最大粒径で除した値であるアスペクト比が 10 を超えないことが好ましい。
- [0049] ところで、上述の有機 EL 素子では、ナノメートルサイズの柱状構造体 2 1 を形成するうえで、第 1 金属薄膜 2 4 および第 2 金属薄膜 2 5 の膜厚が制限される。このため、第 1 電極 2 の低抵抗化が制限されてしまい、有機 EL 素子の大面積化を図る際に輝度の面内ばらつきが大きくなる要因となることが考えられる。これに対して、例えば、図 2 に示すように、基板 1 として、上記一表面側において第 1 電極 2 の厚み方向の投影領域内に、第 1 電極 2 に電気的に接続される導電層 8 を補助電極として形成したものを用いることにより、輝度の面内均一性を高めることが可能となる。この導電層 8 は、上記投影領域の全体に亘って形成してもよいし、一部に形成してもよいし、上記投影領域と上記投影領域の周辺領域とに亘って形成してもよい。なお、導電層 8 は、第 1 金属薄膜 2 4 および第 2 金属薄膜 2 5 と同じ材料でもよいし、異なる材料でもよい。また、導電層 8 を設けずに、基板 1 として導電性基板を用いてもよい。
- [0050] 本実施形態の有機 EL 素子の製造方法としては、基板 1 の上記一表面側に第 1 電極 2、有機 EL 層 3、第 2 電極 4 を順次形成するようにし、第 1 電極 2 の形成にあたっては、基板 1 の上記一表面側に核 2 2 を形成してから、柱状体 2 3 を形成し、その後、第 1 金属薄膜 2 4 および第 2 金属薄膜 2 5 を形成する製造方法が考えられる。ここにおいて、核 2 2 の形成にあたっては、例えば、基板 1 の上記一表面側に真空蒸着法により成膜した第 1 有機半導体

材料からなる蒸着膜を、不活性ガス雰囲気において加熱してクラスタに離散させることによって、核 2 2 を形成することが可能である。また、柱状体 2 3 は、結晶成長法により形成することが可能である。なお、核 2 2 を真空蒸着法により形成する場合、第 1 有機半導体材料の蒸着にあたっては、例えば、第 1 電極 2 の上記一表面における多数の核 2 2 の群の形成エリアを規定するシャドーマスク（例えば、ステンレス製のマスク）の開孔部を通して行えばよい。

[0051] 実施例 1 の有機 EL 素子では、基板 1 としてガラス基板を、核 2 2 の材料である第 1 有機半導体材料として 3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物 (PTCDA) および銅フタロシアニンを、柱状体 2 3 の材料である第 2 有機半導体材料として銅フタロシアニンを、第 1 金属薄膜 2 4 および第 2 金属薄膜 2 5 の材料としてアルミニウムを、電子輸送層兼発光層の材料として Alq₃ を、ホール輸送層の材料として α -NPD を、第 2 電極 4 の材料として ITO を、それぞれ採用した。

[0052] ここで、実施例 1 の有機 EL 素子の作製にあたっては、ガラス基板からなる基板 1 を用意し、核 2 2 を形成する前の前処理として、洗剤、イオン交換水、イオン交換水、アセトン、アセトン、イソプロピルアルコールで各 10 分間の超音波洗浄を行なった後、イソプロピルアルコールの蒸気で洗浄してから、乾燥させ、その後、UV オゾン洗浄機による表面清浄化処理を 10 分間行った。

[0053] 上述の表面清浄化処理の後、核 2 2 を真空蒸着法により形成した。具体的には、抵抗加熱式の真空蒸着装置のチャンバ内の真空度を 1×10^{-3} Pa 以下に保ち、抵抗加熱により PTCDA および銅フタロシアニンそれぞれを蒸発させ、水晶振動子にて計測した蒸着膜厚（平均膜厚）がそれぞれ 3 nm、3 nm となるまで PTCDA および銅フタロシアニンの各々を蒸着することにより多数の核 2 2 を形成した。なお、PTCDA の蒸着および銅フタロシアニンの蒸着は、第 1 電極 2 の上記一表面における多数の核 2 2 の群の形成エリアを規定するステンレス製のマスクの開孔部を通して行った。

[0054] また、柱状体 23 は、結晶成長法の一つである物理的蒸気輸送結晶成長法により形成した。具体的には、まず、多数の核 22 が形成された基板 1 を昇華精製装置の石英管からなる成長炉の中に銅フタロシアニンの粉末とともに配置した。ここでは、銅フタロシアニンの粉末を第 1 ヒータにより加熱される加熱部に配置し、多数の核 22 が形成された基板 1 を第 2 ヒータにより加熱される成長部に配置した。続いて、成長炉内の真空度を 1×10^{-2} Pa 程度としたのち、成長炉内において上流側に配置される加熱部の温度を 380°C 、下流側に配置される成長部の温度を 180°C とするように第 1 ヒータおよび第 2 ヒータを制御した。ここにおいて、加熱部は、第 1 ヒータへの通電を開始して加熱部の温度が目標温度である 380°C に達したときに直ちに第 1 ヒータへの通電を終了し、室温に戻すようにした。これにより、柱状体 23 が形成される。なお、同条件で形成した柱状体 23 の形状を原子間力顕微鏡により測定したところ、平面視における粒径が 80 nm 程度、高さが 40 nm 程度であった。

[0055] また、第 1 金属薄膜 24 および第 2 金属薄膜 25 は、真空蒸着法により形成した。具体的には、抵抗加熱式の真空蒸着装置のチャンバ内の真空度を 1×10^{-3} Pa 以下に保ち、抵抗加熱によりアルミニウムを蒸発させ、水晶振動子にて計測した蒸着膜厚（平均膜厚）が 35 nm となるまでアルミニウムを蒸着することにより第 1 金属薄膜 24 および第 2 金属薄膜 25 を同時に形成した。これにより、柱状構造体 21 が形成される。なお、同条件で形成した柱状構造体 21 の形状を原子間力顕微鏡により測定したところ、平面視における粒径が 100 nm 程度、高さが 60 nm 程度であった。

[0056] また、有機 EL 層 3 の電子輸送層兼発光層およびホール輸送層は、真空蒸着法により形成した。具体的には、抵抗加熱式の真空蒸着装置のチャンバ内の真空度を 1×10^{-3} Pa 以下に保ち、抵抗加熱により Alq_3 および $\alpha\text{-NPD}$ それぞれを蒸発させ、水晶振動子にて計測した蒸着膜厚（平均膜厚）がそれぞれ 50 nm 、 50 nm となるまで Alq_3 および $\alpha\text{-NPD}$ の各々を蒸着することにより有機 EL 層 3 を形成した。

- [0057] また、第2電極4は、スパッタ法により形成した。具体的には、RFスパッタ装置を用いて、膜厚が25 nmのITO膜を第2電極4として形成した。
- [0058] また、絶縁膜6は、ポリイミドを基板1の上記一表面側の全面にスピンコート法により塗布してから、フォトリソグラフィ技術によりパターンニングすることで形成した。
- [0059] また、表面保護層5の形成にあたっては、まず、第2電極4までの形成が終了した基板1を、露点-76℃以下のドライ窒素雰囲気中のグローブボックス内に大気に暴露することなく搬送した。一方、吸水材として酸化カルシウムを練り込んだゲッターをガラス製の封止板に粘着剤で貼り付けるとともに、封止板の外周部には予め紫外線硬化樹脂製のシール剤を塗布しておき、グローブボックス内において基板1に封止板をシール剤で張り合わせ、UVでシール剤を硬化させることによって、板状の構造体である封止板からなる表面保護層5を形成した。
- [0060] また、実施例2の有機EL素子として、実施例1と同じ構成であり、銅フタロシアニンからなる柱状体23が、真空蒸着法により成膜した第2有機半導体材料からなる蒸着膜を不活性ガス雰囲気（ここでは、N₂ガス雰囲気）において加熱して当該蒸着膜をクラスタに離散させ各核22上に凝集させる方法により形成されている点が相違する有機EL素子を作製した。
- [0061] ここにおいて、実施例2の有機EL素子の製造にあたって、柱状体23を形成する工程では、真空蒸着法により蒸着膜を形成してから、基板1をグローブボックスへ搬送し、N₂ガス雰囲気下でホットプレートにより基板1を加熱して蒸着膜をクラスタに離散させ熱凝集させることにより、各核22上のみに選択的に銅フタロシアニンからなる柱状体23を形成した。
- [0062] また、比較例1の有機EL素子として、実施例1と略同じ構成であり、第1電極2を膜厚が35 nmで表面が平坦なアルミニウム膜により構成した点のみが実施例1と相違する有機EL素子を作製した。
- [0063] ところで、実施例1のように結晶成長法により形成された柱状体23は配

向性を有して結晶性が高くなる。これに対して、柱状体 2 3 の形成方法以外は実施例 1 と同じで、柱状体 2 3 を、真空蒸着法を利用して形成した実施例 2 では、柱状体 2 3 が多結晶となった。これにより、実施例 1 の方が実施例 2 に比べて柱状体 2 3 の結晶性が高くなっていることが確認された。柱状体 2 3 が実施例 1 のように結晶成長法により形成されたものか、実施例 2 のように真空蒸着法を利用して形成されたものかは、電界放出型走査電子顕微鏡（F E - S E M）、透過型電子顕微鏡（T E M）などによる断面、表面形状の観察や、X線回折法（X R D）などによる結晶性評価により区別することが可能であり、両者の区別が容易な有機半導体材料が多数、存在する。

[0064] ここにおいて、実施例 1 の有機 E L 素子の製造過程において、柱状体 2 3 を形成する工程までが終了した試料に関して、電界放出型走査電子顕微鏡（F E - S E M）によって柱状体 2 3 を観察して得られた表面観察像図（表面 S E M 像図）、断面観察像図（断面 S E M 像図）を、それぞれ、図 3、図 4 に示す。また、第 1 金属薄膜 2 4 および第 2 金属薄膜 2 5 を形成する工程までが終了した試料に関して、原子間力顕微鏡によって表面を観察して得られた表面観察像図（A F M 像図）を図 5 に示す。

[0065] また、実施例 1 および比較例 1 の有機 E L 素子について、発光特性を評価した。発光特性の評価にあたっては、定電流電源から有機 E L 素子 1 0 に $10\text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流を流して、分光器（浜松ホトニクス株式会社製のマルチチャンネルアナライザ P M A - 5 0）により、有機 E L 素子の正面方向の放射光強度を測定した。測定結果を下記表 1 に示す。なお、表 1 では比較例 1 の放射光強度を 1. 0 0 として規格化した値を示してある。

[0066] [表 1]

	放射光強度
比較例 1	1. 0 0
実施例 1	1. 0 5

[0067] 表 1 から、実施例 1 では、比較例 1 に比べて、放射光強度が高くなっていることが分かる。これにより、実施例 1 では、比較例 1 に比べて、光取り出し効率が向上しているものと推考される。

[0068] 以上説明した本実施形態の有機ＥＬ素子は、上述のように、基板１と、基板１の上記一表面側に形成された第１電極２と、第１電極２に対向する第２電極４と、第１電極２と第２電極４との間に介在する有機ＥＬ層３とを備え、第２電極４が透明電極、第１電極２が反射電極を構成している。そして、本実施形態の有機ＥＬ素子では、第１電極２が、基板１の上記一表面上に形成された多数のナノメートルサイズの柱状構造体２１を有し、柱状構造体２１の最表面が金属表面となっている。しかして、本実施形態の有機ＥＬ素子では、第１電極２の表面が平坦な場合に比べて、光取り出し効率の向上を図ることが可能となる。本実施形態の有機ＥＬ素子において光取り出し効率が向上する理由としては、第１電極２の金属表面（有機ＥＬ層３との界面）が平面である場合に比べて、回折効果による光取り出し効率の向上および第１電極２の金属表面での表面プラズモンによる光学損失の低減による光取り出し効率の向上などが推定される。

[0069] また、本実施形態の有機ＥＬ素子では、各柱状構造体２１の高さが、有機ＥＬ層３の膜厚よりも小さい。これにより、第１電極２と第２電極４との短絡を防止することが可能となる。

[0070] また、本実施形態の有機ＥＬ素子では、隣り合う２つの柱状構造体２１のピッチは、各柱状構造体２１の高さよりも長い。これにより、プラズモン損失が抑制されるため、光取り出し効率の向上を図ることが可能となる。

[0071] また、本実施形態の有機ＥＬ素子では、柱状構造体２１が、第１有機半導体材料により形成された核２２と、第２有機半導体材料により形成され核２２に選択的に立設された柱状体２３と、核２２および核２２に立設された柱状体２３を覆う第１金属薄膜２４とからなり、第１電極２が、各第１金属薄膜２４と基板１の上記一表面上に形成され各第１金属薄膜２４に連続した第２金属薄膜２５とからなり、第１金属薄膜２４と第２金属薄膜２５とが同じ材料により形成されている。これにより、有機ＥＬ素子は、柱状構造体２１がバルク状の金属体により形成されている場合に比べて、第１電極２の電気的特性の低下を抑制しつつ表面プラズモンの発生を抑制することが可能とな

る。

[0072] また、本実施形態の有機ＥＬ素子の製造方法では、上述のように、基板１の上記一表面側に第１電極２、有機ＥＬ層３、第２電極４を順次形成する。ここにおいて、第１電極２の形成にあたっては、基板１の上記一表面側に核２２を形成してから、柱状体２３を形成し、その後、第１金属薄膜２４および第２金属薄膜２５を形成するようにしている。また、核２２の形成にあたっては、基板１の上記一表面側に真空蒸着法により成膜した第１有機半導体材料からなる蒸着膜を、不活性ガス雰囲気において加熱してクラスタに離散させることによって、核２２を形成する。しかして、この有機ＥＬ素子の製造方法によれば、光取り出し効率の向上を図ることが可能な有機ＥＬ素子を提供することが可能となる。また、この有機ＥＬ素子の製造方法によれば、不純物の少ない核２２を形成することが可能となり、第１電極２の電気的特性の安定化を図ることが可能となる。

[0073] また、本実施形態の有機ＥＬ素子の製造方法において、核２２の形成後に、柱状体２３を、真空あるいは不活性ガス雰囲気中で結晶成長を行う結晶成長法により形成するようにすれば、柱状体２３を、純度が高く欠陥の少ない単結晶により構成することが可能となり、第１電極２の電気的特性の安定化を図ることが可能となる。

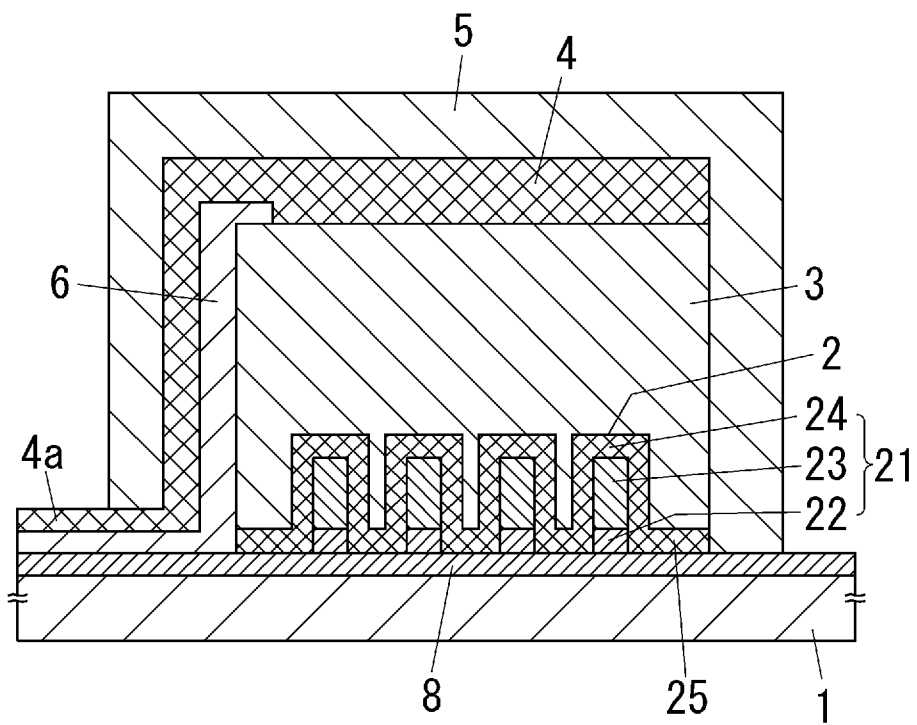
[0074] 本発明を幾つかの好ましい実施形態について記述したが、この発明の本来の精神および範囲、即ち請求の範囲を逸脱することなく、当業者によって様々な修正および変形が可能である。

請求の範囲

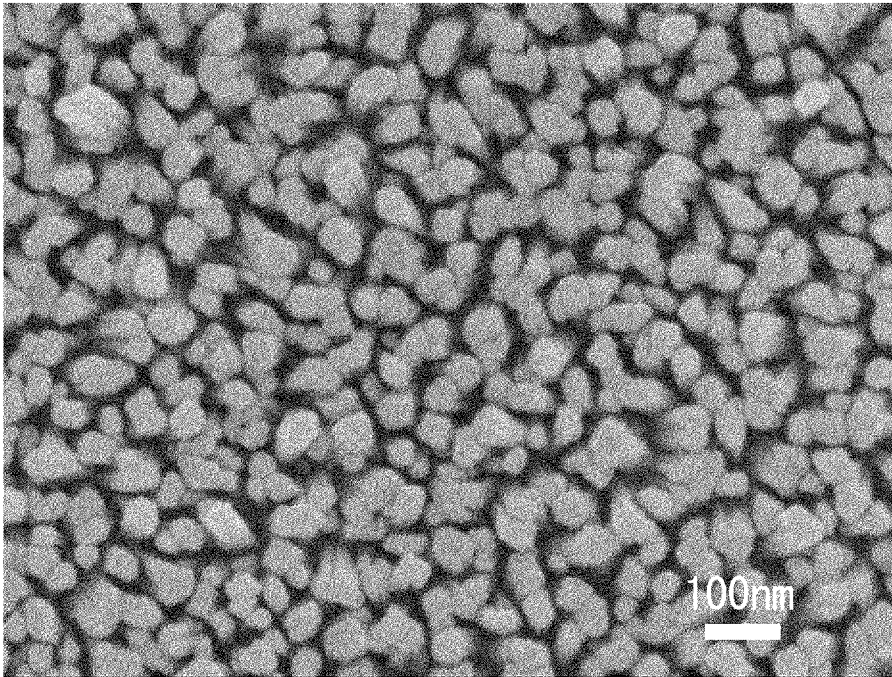
- [請求項1] 基板と、前記基板の一表面側に形成された第1電極と、前記第1電極に対向する第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に介在する有機EL層とを備え、前記第2電極が透明電極、前記第1電極が反射電極であり、前記第1電極は、前記基板の前記一表面上に形成された多数のナノメートルサイズの柱状構造体を有し、各柱状構造体は、最表面が金属表面であることを特徴とする有機EL素子。
- [請求項2] 各柱状構造体の高さは、前記有機EL層の膜厚よりも小さいことを特徴とする請求項1記載の有機EL素子。
- [請求項3] 隣り合う2つの柱状構造体のピッチは、各柱状構造体の高さよりも長いことを特徴とする請求項1記載の有機EL素子。
- [請求項4] 前記基板は、前記一表面側において前記第1電極の厚み方向の投影領域内に、前記第1電極に電氣的に接続される導電層が形成されてなることを特徴とする請求項1記載の有機EL素子。
- [請求項5] 各柱状構造体は、第1有機半導体材料により形成された核と、第2有機半導体材料により形成され前記核に選択的に立設された柱状体と、前記核および前記核に立設された前記柱状体を覆う第1金属薄膜とからなり、前記第1電極は、前記各第1金属薄膜と前記基板の前記一表面上に形成され前記各第1金属薄膜に連続した第2金属薄膜とからなり、前記第1金属薄膜と前記第2金属薄膜とが同じ材料により形成されていることを特徴とする請求項1記載の有機EL素子。
- [請求項6] 前記基板は、前記一表面側において前記第1電極の厚み方向の投影領域内に、前記第1電極に電氣的に接続される導電層が形成されてなることを特徴とする請求項5記載の有機EL素子。
- [請求項7] 請求項5または請求項6記載の有機EL素子の製造方法であって、前記基板の前記一表面側に前記第1電極、前記有機EL層、前記第2電極を順次形成するようにし、前記第1電極の形成にあたっては、前記基板の前記一表面側に前記核を形成してから、前記柱状体を形成し

、その後、前記第 1 金属薄膜および前記第 2 金属薄膜を形成するようにし、前記核の形成にあたっては、前記基板の前記一表面側に真空蒸着法により成膜した前記第 1 有機半導体材料からなる蒸着膜を、不活性ガス雰囲気において加熱してクラスタに離散させることによって、前記核を形成することを特徴とする有機 EL 素子の製造方法。

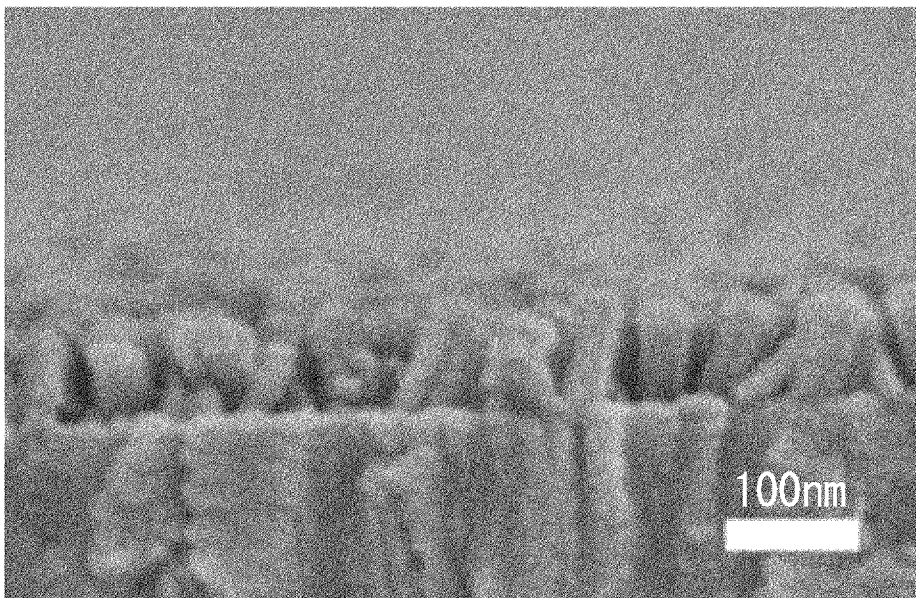
[請求項 8] 前記柱状体は、結晶成長法により形成することを特徴とする請求項 7 記載の有機 EL 素子の製造方法。



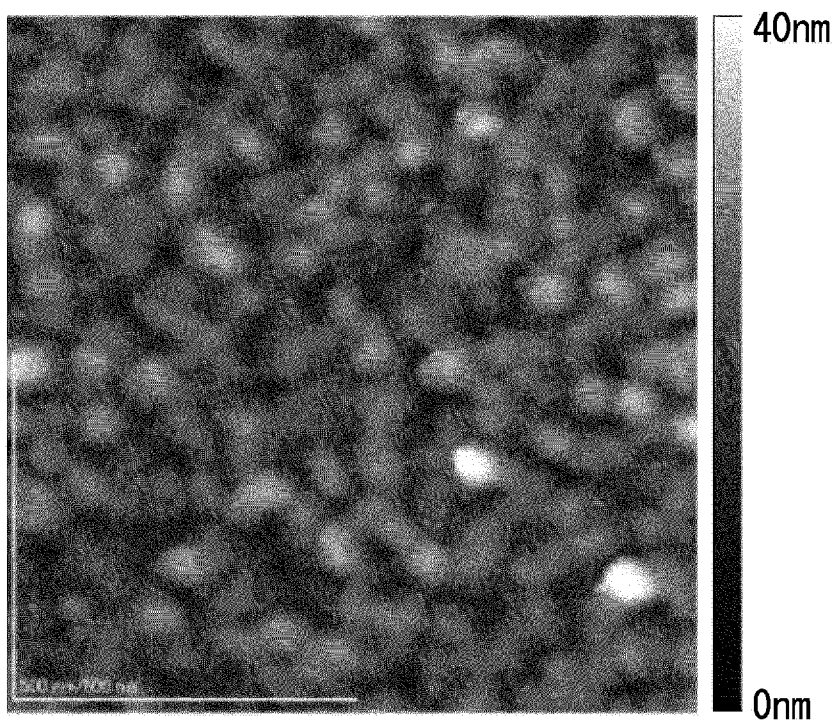
[図3]



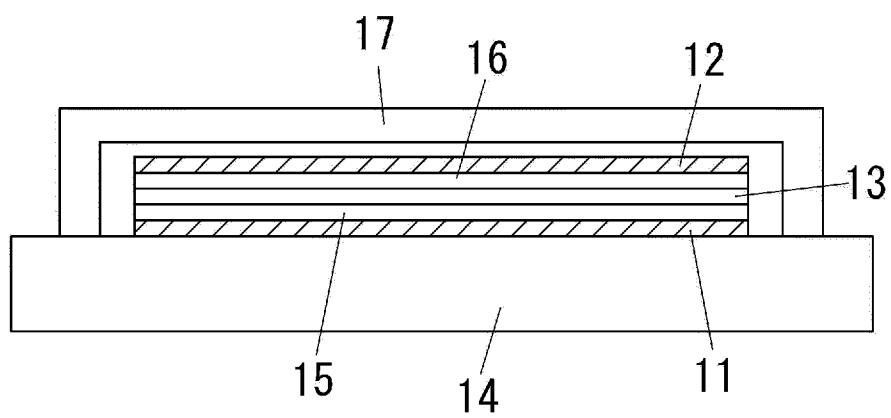
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056451

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/26(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/26, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-140915 A (Canon Inc.), 25 June 2009 (25.06.2009), claims 3, 9, 15, 16; paragraphs [0010] to [0015], [0036], [0070], [0078], [0083] to [0088], [0093] to [0098]; fig. 1, 8 & JP 2009-140894 A & US 2011/0101386 A1 & US 2011/0193116 A1 & WO 2009/064021 A1 & WO 2009/064020 A1	1-4 5-8
X A	JP 2007-505465 A (LG Chem, Ltd.), 08 March 2007 (08.03.2007), claim 2; paragraphs [0011], [0012], [0015] to [0025], [0049], [0062]; fig. 2 to 15 & US 2005/0029538 A1 & EP 1665898 A & WO 2005/025276 A1 & TW 244355 B & KR 10-2005-0025919 A & CN 1849847 A	1-4 5-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 June, 2012 (04.06.12)Date of mailing of the international search report
26 June, 2012 (26.06.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056451

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-257573 A (Fujifilm Corp.), 11 November 2010 (11.11.2010), claim 5; paragraphs [0025], [0031], [0032], [0034] to [0200]; all drawings & WO 2010/113593 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H05B33/26(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H05B33/26, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2009-140915 A (キヤノン株式会社) 2009.06.25, 請求項 3, 9, 15, 16, 段落【0010】-【0015】,【0036】,【0070】,【0078】,【0083】-【0088】,【0093】-【0098】, 図1, 図8 & JP 2009-140894 A & US 2011/0101386 A1 & US 2011/0193116 A1 & WO 2009/064021 A1 & WO 2009/064020 A1	1 - 4 5 - 8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池田 博一

2 0

3 4 9 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2007-505465 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2007.03.08, 請求項2, 段落【0011】, 【0012】, 【0015】－【0025】, 【0049】, 【0062】, 図2－図15 & US 2005/0029538 A1 & EP 1665898 A & WO 2005/025276 A1 & TW 244355 B & KR 10-2005-0025919 A & CN 1849847 A	1－4 5－8
Y	JP 2010-257573 A (富士フイルム株式会社) 2010.11.11, 請求項5, 段落【0025】, 【0031】, 【0032】, 【0034】－【0200】, 全図 & WO 2010/113593 A1	1－4