

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4874996号
(P4874996)

(45) 発行日 平成24年2月15日(2012.2.15)

(24) 登録日 平成23年12月2日(2011.12.2)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 51/50 (2006.01)H05B 33/14
H05B 33/22
H05B 33/22
H05B 33/10A
A
C**H05B 33/10 (2006.01)**

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2007-551775 (P2007-551775)
 (86) (22) 出願日 平成18年1月16日 (2006.1.16)
 (65) 公表番号 特表2008-529268 (P2008-529268A)
 (43) 公表日 平成20年7月31日 (2008.7.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2006/050142
 (87) 国際公開番号 WO2006/077514
 (87) 国際公開日 平成18年7月27日 (2006.7.27)
 審査請求日 平成21年1月13日 (2009.1.13)
 (31) 優先権主張番号 05100363.0
 (32) 優先日 平成17年1月21日 (2005.1.21)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 590000248
 コーニンクレッカ フィリップス エレクトロニクス エヌ ヴィ
 オランダ国 5 6 2 1 ベーーー アインドーフェン フルーネヴァウツウェッハ
 1
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 賢男
 (74) 代理人 100067013
 弁理士 大塚 文昭
 (74) 代理人 100065189
 弁理士 宍戸 嘉一
 (74) 代理人 100088694
 弁理士 弟子丸 健

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリマー発光ダイオードおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1電極と、第2電極と、前記2つの電極との間に位置する発光層とを備えた発光ダイオードであって、このダイオードは更に第1電荷のイオンに対する親和性を有するイオンレセプタの層を備え、前記層は、前記第1電極と発光層との間に位置し、前記第1電荷と反対の第2電荷の移動不能なイオンは、前記イオンレセプタの前記層から前記第2電極の方向に所定の距離にて、前記発光層と前記第2電極との間に位置し、更に前記第1電荷を有するカウンターイオンを備え、前記イオンレセプタの前記層はカウンターイオンを捕捉し、よって前記第1電極に第1電荷の、ある濃度の移動不能なイオンを形成し、よってこうして形成されたイオン勾配は、発光ダイオードが、前記第1電極から前記第2電荷が供給され、かつ前記第2電極から前記第1電荷が供給されるように順方向のバイアスを受けたときに、発光層への電子およびホールの注入を可能にし。

自ら集合したイオン単一層分子の層内には第2電荷の前記移動不能なイオンが含まれ、前記層は、前記第2電極と発光層との間に位置し、前記自ら集合単一層分子は第2電荷を有する固定されたイオンヘッド基を有し、前記自ら集合した単一層分子の層はイオンヘッド基を保持し、よって前記第2電極に第2電荷の、ある濃度の移動不能なイオンを形成する発光ダイオード。

【請求項 2】

イオンレセプタの前記層は、正の電荷を有するカウンターイオンを捕捉したカチオンレセプタ分子を含み、順方向バイアス条件下で前記第1電極はカソードであり、前記第2電

極はアノードである請求項1記載の発光ダイオード。

【請求項3】

イオンレセプタの前記層は、負電荷を有するカウンターイオンを捕捉したアニオンレセプタ分子であり、順方向バイアス条件下で前記第1電極はアノードであり、前記第2電極はカソードである請求項1記載の発光ダイオード。

【請求項4】

順方向バイアス条件下でカソードとなる前記電極は、高仕事関数材料から製造されている、請求項1乃至3の何れか1項記載の発光ダイオード。

【請求項5】

自ら集合した単一層分子の各々は、固定されたイオンヘッド基と、分子を前記第2電極に固定する接合基と、前記接合基に結合され、従って前記第2電極に接合された前記固定されたイオンヘッド基をホールドする有機基を含む請求項1乃至4の何れか1項に記載の発光ダイオード。 10

【請求項6】

前記イオンレセプタの層は、各々がイオンを引き寄せるサイトを有する嵩高な有機分子を含む請求項1乃至5の何れか1項記載の発光ダイオード。

【請求項7】

前記電極と、前記イオンレセプタの前記層と、前記発光層とが、薄いラミネートを形成し、前記第1電極および前記第2電極のうちの少なくとも1つが、透明材料から製造されており、よって前記発光ダイオードから放出された光が、前記少なくとも1つの電極を透過できるようになっている請求項1乃至6の何れか1項記載の発光ダイオード。 20

【請求項8】

前記発光層のマトリックスが有機材料を含む請求項1乃至7の何れか1項記載の発光ダイオード。

【請求項9】

第1電極と、第2電極と、前記2つの電極との間に位置する発光層とを有する発光ダイオードを形成する方法であって、

前記第1電極と前記発光層との間において、第1電荷のイオンに対する親和性を有するイオンレセプタの層を設け、前記イオンレセプタの前記層から前記第2電極の方向に所定の距離において、前記発光層と前記第2電極との間に、前記第1電荷と反対の第2電荷の移動不能なイオンを設け、前記第1電荷を有するカウンターイオンを設けるステップと、 30

前記電極に電界を加え、前記第1電極および前記第2電極のうちの1つを前記カソードにし、前記第1電極および前記第2電極のうちの他方をアノードにし、よって前記イオンレセプタの前記層が、カウンターイオンを捕捉し、かつ移動不能にし、よって前記第1電極に前記第1電荷の、ある濃度の移動不能なイオンを形成し、前記発光ダイオードが、前記第1電極から前記第2電荷が供給され、かつ前記第2電極から前記第1電荷が供給されるように順方向のバイアスを受けたときに、このように形成されたイオン勾配により前記発光層への電子およびホールの注入を可能にするステップとを備え。

前記第1電極と前記発光層との間に、第2電荷を有する固定されたイオンヘッド基を有する自ら集合したイオン単一層分子の層を塗布することにより、第2電荷の前記移動不能なイオンを設け、前記自ら集合した単一層分子の前記層がイオンヘッド基を保持し、よって前記第2電極に第2電荷の、ある濃度の移動不能なイオンを形成する発光ダイオードを形成する方法。 40

【請求項10】

前記電極に電界を加える間、前記発光層を加熱する請求項9記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、第1電極と、第2電極と、これら2つの電極の間に位置し、マトリックスを含む発光層とを備えた発光ダイオードに関する。 50

【0002】

本発明は、第1電極と、第2電極と、これら2つの電極の間に位置し、マトリックスを含む発光層とを備えた発光ダイオードを形成する方法にも関する。

【背景技術】

【0003】

他の用途のうちで、特に有機エレクトロルミネッセントのフラットディスプレイおよび大面积光源で有効なポリマー発光電気化学的セル（LEC）は、通常のポリマー発光ダイオード（PLED）で必要とされる検出可能な低仕事関数の金属カソードを必要とすることなく、電圧が印加されると発光する機能を有する。LECでは、電極印加時に固体電解質はカソードが低仕事関数電極でない場合でも、カソードから電子を注入するのに必要なイオン勾配および／またはアノードからのホールを注入するのに必要なイオン勾配を発生する。LECを用いた場合の問題は、電解質内でイオンが移動することにより、応答が低速となることである。ジー・ユー氏外は、アドバンストマテリアルズ、1998年10月第5号385～388ページで出版された彼らの論文「室温において凍結されたp-i-n接合を有するポリマー発光電気化学的セル」において、いわゆる「凍結されたp-i-n接合」を有し、実際の作動において、PLEDとして働くLECを設けることにより、この低速応答に対する解決案を提案した。この凍結接合部はエレクトロルミネッセントポリマーを設け、このポリマーと電解質とを混合し、この混合物を2つの電極の間に挟持し、LECを得ることによって得られた。こうして得られたLECを、約60～80まで加熱し、次に約3～4Vの電圧を加えた。イオン勾配が発生した後でLECを室温まで冷却した。イオン勾配は「凍結された」状態になった。すなわち室温における当該ポリマー内のイオン移動度は低すぎるために、イオンは通常の位置に戻らなかった。10

【0004】

ジー・ユー氏外が提案したLECの欠点は製造が複雑であることである。更に、温度が高いことはイオンが再び移動を開始し、よって「凍結された」イオン勾配が破壊されることを意味するので、高温の影響を受けやすい。20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、本発明の目的は、「凍結された」イオン勾配を有する従来のLECに関連した製造コストおよび温度感受性が高くなく、応答が速い発光ダイオードを提供することにある。30

【課題を解決するための手段】

【0006】

この目的は、第1電極と、第2電極と、前記2つの電極との間に位置する発光層とを備えた発光ダイオードであって、このダイオードは更に第1電荷のイオンに対する親和性を有するイオンレセプタの層を備え、前記層は、前記第1電極と発光層との間に位置し、前記第1電荷と反対の第2電荷の移動不能なイオンは、前記イオンレセプタの前記層から前記第2電極の方向に所定の距離にて、前記第1電極と前記第2電極との間に位置し、更に前記第1電荷を有するカウンターイオンを備え、前記イオンレセプタの前記層はカウンターアイオンを捕捉し、前記第1電極に第1電荷の、ある濃度の移動不能なイオンを形成し、よってこうして形成されたイオン勾配は、発光ダイオードが順方向のバイアスを受けたときに、発光層への電子およびホールの注入を可能にする発光ダイオードによって達成される。40

【0007】

この発光ダイオードの利点は、常にイオン勾配が所定位置にあり、従来技術の発光電気化学的セルの場合のようにイオン勾配を発生しなくてもよいので、印加バイアスに対する応答が極めて早いことである。更に別の利点は、当該イオンに対する静電親和性を有するレセプタ上でイオンが移動しないことである。これによって本発明に係わる発光ダイオードは、上記論文においてジー・ユー氏外によって記載されているような従来の熱「凍結さ50

れた」イオン勾配と比較して、高温による影響をより受けにくく、時間に従属する劣化がより少なくなる。

【0008】

従来のLEDに対する別の利点は、本発明により青色発光ポリマーも使用できるようになることである。かかるポリマーは、バンドギャップが広いことがあり、このことによってアノードおよび／またはカソードの仕事関数にマッチングさせることが困難となる。本発明で得られるイオン勾配の場合、青色発光ポリマー内にホールおよび／または電子を効率的に注入することも可能となる。

【0009】

請求項2に記載の手段による利点は、所望するイオン勾配を効率的に発生できるので、順方向バイアスにてカソードから電子を効率的に注入し、アノードからホールを効率的に注入できるようになることである。 10

【0010】

請求項3記載の手段の利点は、所望するイオン勾配を効率的に発生できるので、順方向バイアスにてカソードから電子を効率的に注入し、アノードからホールを効率的に注入できることになることである。

【0011】

請求項4に記載の手段の利点は、酸素および水の攻撃を受けにくくなるので、ダイオードの寿命を長くすることができ、更に電極の材料に関する選択の自由度が高くなることである。本発明における第1電極および第2電極においてイオン勾配が大きいことにより、順方向バイアスでカソードとして作動させるべき高仕事関数の第1電極を使用することが可能となる。よって低仕事関数電極において酸素の影響を受けやすいという頻繁に生じる欠点を回避できる。双方の電極が高仕事関数材料から製造された場合、順方向バイアスをかけられるのはカソードとするか、アノードとするかの問題は、アニオン（陰イオン）レセプタの層およびカチオン（陽イオン）レセプタの層がどこに位置するのかだけによって決定される。 20

【0012】

請求項5記載の手段の利点は、自ら集合した単一層分子の層が第2電荷の移動不能なイオンの均一層を形成できることである。この層は、第2電極で第2電荷のある濃度の移動不能なイオンを形成するよう、第2電極に接近できる。よって、第1電極と第2電極の双方でイオン勾配が得られる。更に、自ら集合した単一層は第2電極に固定されるので、自ら集合した単一層分子は、第2電荷の移動不能なイオンが第1電荷の移動不能なイオンに向かって移動するのを効率的に防止する。 30

【0013】

請求項6記載の手段の利点は、固定されたイオンヘッド基を有する分子、分子を第2電極に固定する接合基、およびヘッド基と接合基を互いに所定の距離に保持する有機基が、発光層の方向に向くヘッド基による均一な単一層の形成を可能にすることである。

【0014】

請求項7記載の手段の利点は、電極と発光層との間に、少なくとも半透明であることが多い薄膜内に塗布することに有機分子が適していることが多いことである。これら有機分子は、適当な形状に合成でき、バルク構造を形成するよう、容易に製造でき、この有機分子はそれらの容積により、発光層のマトリックスを通過することはできない。 40

【0015】

請求項8記載の手段の利点は、発光ダイオードによって放出される光をダイオードの広い面積を通して放出すべき、薄く、かつ大面積の照明装置またはフラットディスプレイパネルを製造することを可能にできることである。

【0016】

請求項9に記載の手段の利点は次のとおりである。すなわち、初期化ステップ中に可動カウンターイオンが移動でき、かつレセプタ分子および移動不能なイオンが移動できない固体電解質を提供するのに、ポリマー材料だけでなく、実質的により小さいサイズの有機 50

分子とすることもできる有機材料が適すことである。ポリマー材料は初期化ステップ中にカウンターアイオンが移動できる適当な固体マトリックスを提供する。これらポリマー材料は透明であることが多く、これらポリマー材料は固体であり、かつカウンターアイオンの移動を可能にすることによって、発光ダイオードの製造および取り扱いがより容易となる。

【0017】

本発明の別の目的は、「凍結された」イオン勾配を有する従来の LEC に関連する温度の影響を回避しながら、応答が迅速な発光ダイオードを製造する効率的な方法を提供することにある。

【0018】

この目的は、第 1 電極と、第 2 電極と、これら 2 つの電極の間に位置し、マトリックスを備えた発光層を有し、更にイオンを含む発光ダイオードを形成する方法であって、前記第 1 電極と前記発光層との間にカチオンレセプタの層および前記第 2 電極と前記発光層との間にアニオンレセプタの層を設けるステップと、10

前記電極に電界を加え、前記第 1 電極をカソードにし、前記第 2 電極をアノードにし、よってカチオンレセプタの前記層がカチオンを捕捉し、これらを移動不能にし、よって前記第 1 電極にある濃度の移動不能なカチオンを形成し、アニオンレセプタの前記層がアニオンを捕捉すると共に、これらを移動不能にし、よって前記第 2 電極にある濃度の移動不能なアニオンを形成し、前記移動不能にされたカチオンおよび前記移動不能にされたアニオンは、前記発光ダイオードが順方向のバイアスを受けたとき、前記第 1 電極から電子を注入することおよび前記第 2 電極からホールを注入することを可能にするイオン勾配を形成するステップとを備える、発光ダイオードを形成する方法によって達成される。20

【0019】

この方法の利点は、応答が早く、高温に対する感受性が低く、期待される寿命が長い発光ダイオードを製造する簡単な方法を可能にできることである。

【0020】

請求項 11 記載の手段の利点は、高温であることにより、ダイオードの初期化中に発光膜におけるイオンの移動がより高速となることである。これによって、所望するイオン勾配を得るのに必要な時間が短くなり、製造をより短時間で行うことが可能となる。この手段の別の利点は、室温におけるイオンの移動が過度に低速であるポリマーの使用も可能となることである。30

【0021】

以下、添付図面を参照し、本発明についてより詳細に説明する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

図 1 は、本発明に係わる発光ダイオード 1 を示す。このダイオードは、ラミネート構造体 2 を有し、第 1 電極 3 と、第 2 電極 4 と、第 1 電極 3 と第 2 電極 4 との間に位置する発光層 5 とを備える。ダイオード 1 は、基板（図 1 には示されず）に設けられており、この基板は、ダイオード 1 に対する機械的な支持体となっており、電極 3、4 のための接続部を含む。

【0023】

ダイオード 1 が順方向バイアスの電界を受けると、カソードとして働く。第 1 電極 3 は、高仕事関数の材料、例えば金、銀、アルミまたはインジウムスズ酸化物 (ITO) から製造されている。他の別の電極材料の例は、例えば米国特許第 5,682,043 号に記載されており、この米国特許はパイ氏外に付与されたものであり、発光電気化学的セルについて全般的に述べている。40

【0024】

第 2 電極 4 は、ダイオードが順方向のバイアスで電界を受けたときにアノードとして働く。この第 2 電極 4 は少なくとも一部が透明の、高仕事関数の電極材料、例えばインジウムスズ酸化物 (ITO) から製造されており、別の透明電極材料の例は、前記米国特許第 5,682,043 号（発明者パイ氏外）に記載されている。50

【0025】

第1電極3がITOのような透明電極材料から製造されている場合、第2電極4は必ずしも透明材料から製造する必要はないが、例えば金、アルミまたは他の高仕事関数の金属電極材料から製造できる。

【0026】

発光層5は、マトリックスを含み、このマトリックスは、p-共役モエティのセグメントを含む、半導電性ポリマー材料、例えば共役ポリマーまたはコポリマーであることが好ましい。上記米国特許第5,682,043号には適当な半導電性ポリマー材料の例が、記載されている。マトリックスは別の例として別のタイプの有機材料、例えばポリマー材料よりも実質的に分子量が小さい有機材料から製造できる。

10

【0027】

第1電極3と発光層5との間にカチオンレセプタの層6が位置する。このカチオンレセプタの層6は、後述するように有機分子を含み、これら有機分子は後述する嵩高であり、カチオン、すなわち正の電荷を有するイオンに対する親和性を有する。後述するように、カチオンレセプタの層6は多数のカチオンを捕捉し、移動不能にしている。従って、第1電極3に高濃度のカチオンが隣接する。

【0028】

第2電極4と発光層5との間に自ら集合したイオン単一層分子の層7が位置する。この自ら集合したイオン単一層分子の各々は、負電荷、従ってアニオンを有する結合イオンヘッド基を有する。元々、各ヘッド比は正の電荷を有するカウンターイオン、すなわちカチオンをこのヘッド基にイオン結合していた。後により詳細に説明する初期化段階中に、カチオンレセプタの層6はカウンターイオンを捕捉し、自ら集合したイオン単一層分子の層7を、負電荷を有するヘッド基しか有しない状態のままにしている。従って、第2電極4には負電荷の移動不能なイオン、すなわちアニオンの自ら集合した単一層が形成される。このように、イオン化した、自ら集合した単一層が生じる結果、第2電極4には負電荷の移動不能なイオン、すなわちアニオンの大きい濃度勾配が生じる。

20

【0029】

図2は、層6内で中性カチオンレセプタとして使用できる分子のカップルを示す。「ジャーナルオブアメリカンケミカルソサエティ」89、7017、1967年において、C.J.ペダーセン氏が記載したような分子は、クラウンエーテルとも称される環状ポリエーテルである。5~10個の酸素原子を含む多数の環状飽和ポリエーテルは、次の物質、すなわちLi、Na、K、Rb、Cs、Ag、Au、Ca、Sr、Ba、Cd、Hg、La、Tl、SeおよびPbのカチオンの一部またはすべてとの安定した錯体を形成する。更に、NH₄⁺およびRNH₃⁺のような他のイオンも、これら環状ポリエーテルとの安定な錯体を形成できる。5~10個の酸素原子を有する環状ポリエーテル分子は、多くのケースでは嵩高で、かつ大容積であり、発光層5を通って移動することはできない。上記単環状ポリエーテル以外に、クリプタートも使用できる。

30

【0030】

図3は、中性カチオンレセプタとして有効な分子の別の例を示す。J.ビンセンスおよびV.ベーマー氏著、「カリクスアレン：広範なクラスのマクロ環状化合物」、インクルージョンサイエンスのトピックス、クルーアーアカデミックプレス、ドルドレヒト、第3巻、1989年に記載されているような分子は、カリックス[4]アレン基カチオンレセプタである。

40

【0031】

更に、カチオンレセプタは、発光層への移動のリスクを極めて低くするポリマーカチオンレセプタとしても提供できる。かかるポリマーの一例として、重合化可能な群が設けられたカリクスアレンを挙げることができる。更に別な方法は、カチオンレセプタ分子とマトリックスとのブレンドとして、カチオンレセプタを設けることである。

【0032】

中性カチオンレセプタとして有効な分子の更に別の例として、D.J.クラムおよびJ.

50

M. クラム氏による論文「コンテナ分子およびそれらのゲスト」、スープラモレキュラ化学におけるモノグラム、J. F. シュトッダート(編集者)、ロイヤルソサエティオブケミストリー、ロンドン1994年に記載されているようなテルフェニル基カチオンレセプタを挙げることができる。

【0033】

図4は、自ら集合したイオン単一層分子の層7を形成するのに有効な分子8の一例を示す。この分子8は、接合基9を含み、この接合基9は図示された分子8内ではITOから製造された電極4に接合されたシラン基である。分子8の主鎖を形成するアルキル鎖の形態をした有機基10は、一端が接合基9に接続されており、他端がヘッド基11に接続されており、ヘッド基11は図示された分子8内では負の電荷、すなわちアニオンであるスルホナート基となっている。分子8は初期化段階前のように示されているので、この場合、正の電荷を有し、従ってカチオンであるリチウムイオンLi⁺であるカウンターイオン12は、まだイオンとしてヘッド基11に結合している。

10

【0034】

他の文献のうちでも、M. サガワ氏、K. コジマ氏、H. サザワ氏およびY. ウメザワ氏により記載されたイオンチャンネルセンサに関する論文、アニュアルケミストリー59、2842、1987年には、更に別のヘッド基が記載されている。

【0035】

図5は、本発明の第2実施例に係わる発光ダイオード101を示す。このダイオード101はラミネート構造体102を有し、第1電極104と、第2電極103と、第1電極104と第2電極103との間に位置する発光層105とを備える。

20

【0036】

ダイオード101が順方向バイアスの電界を受けると、カソードとして働く。第1電極104は、少なくとも一部が透明な高仕事関数の材料、例えば金、銀、アルミまたはインジウムスズ酸化物(ITO)から製造されている。他の別の透明電極材料の例は、例えば米国特許第5,682,043号に記載されており、この米国特許はパイ氏外に付与されたものであり、発光電気化学的セルについて全般的に述べている。

【0037】

第2電極103は、ダイオードが順方向のバイアスで電界を受けたときにアノードとして働く。この第2電極103は少なくとも一部が透明の、高仕事関数の電極材料、例えば金、銀、アルミ、インジウムスズ酸化物(ITO)から製造されており、別の透明電極材料の例は、前記米国特許第5,682,043号(発明者パイ氏外)に記載されている。

30

【0038】

第1電極103がITOのような透明電極材料から製造されている場合、第2電極104は必ずしも透明材料から製造する必要はないが、例えば金、アルミまたは他の高仕事関数の金属電極材料から製造できる。

【0039】

発光層105は、上記発光層5と同様な材料から製造できる。

【0040】

第1電極104と発光層105との間には、アニオンレセプターの層107が位置する。アニオンレセプターの層107は、後述するように嵩高(バルキー)であり、アニオン、すなわち負の電荷を有するイオンに対する親和性を有する有機分子を含む。アニオンレセプターの層107は、後述するように多数のカチオンを捕捉し、移動不能にしている。従って、第1電極104には高密度のアニオンが隣接する。

40

【0041】

第2電極103と発光層105との間には自ら集合したイオンの単一層の分子の層106が位置する。自ら集合したイオン単一層分子の各々が、正の電荷を有し、従ってカチオンである固定されたイオンヘッド基を有する。各ヘッド基は元々負電荷を有するカウンターイオン、すなわちアニオンをこの基にイオン結合させている。初期化段階の間、アニオンレセプターの層107はカウンターイオンを捕捉し、自ら集合したイオン単一層分子の層

50

106を正の電荷を有するヘッド基しか有しない状態のままにしておく。従って、第2電極103には正の電荷の、ある濃度の移動不能なイオン、すなわちカチオンが形成される。

【0042】

図6は、自ら集合したイオン単一層分子の層106を形成するのに有効な分子108の一例を示す。この分子108は、図示された分子109内ではカルボキシ基、すなわち-COOHである接合基109を備え、この接合基は銀から製造された電極103に接合されている。アルキル鎖の形態をした主鎖として機能する有機基110は、一端が接合基109に接続され、他端がヘッド基111に接続され、ヘッド基111は図示されている分子108内では正の電荷を有し、従ってカチオンであるアンモニア基、すなわち-NH₃⁺となっている。分子108は初期フェーズ前の状態に示されているので、この場合、負の電荷、従ってアニオンであるPF₆⁻であるカウンターイオン112は、まだイオンとしてヘッド基111に接合している。接合基の別の例として、ヒドロキシ基、すなわち-HOおよびアミン基、すなわち-NH₂を挙げることができるが、これらは白金から製造された第2電極に分子を接合するのに使用できる。カウンターイオンの別の例は、トリフラート(トリフルオロメタンスルホナート)である。他の文献のうちでも、特にM.サガワ氏、K.コジマ氏、H.サザワ氏およびY.ウメザワ氏により記載されたイオンチャンネルセンサに関する論文、アニュアルケミストリー59、2842、1987年には、更に別のヘッド基が記載されている。

【0043】

図7は、金から製造された第2電極上に自ら集合したイオン単一層分子の層を形成するのに使用できる分子の3つの別の例を示す。これら3つの別の自ら集合した単一層分子は、金から製造された電極に取り付けできる能力を有する硫黄含有吸着質の3つの例である。従って、これら例における接合基は硫黄原子となる。これら吸着質は、これらケースでは硫黄である接合基と、アルキル鎖と、カウンターイオンを有するヘッド基を含む。

【0044】

図8は、中性アニオンレセプタとして有効な分子の一例を示す。M・M・G・アントニセおよびD・N・ラインホート氏著、「ケミカルコミュニケーション」443ページ(1998年)に記載されているような分子は、サロフェンユニット内に錯体化され、移動不能にされたウラニルカチオンをベースとするものである。この分子は、二重酸素原子がアニオンの捕捉および固定を可能にするサイトS2を有する。従って、アニオンレセプタの層107を形成するのに、この分子を使用できる。尿素カチオンが錯体化されたサロフェンユニットに起因し、この分子は嵩高で、かつ大容積となり、発光層を通じて移動することはできない。

【0045】

図9は、中性アニオンレセプタとして有効な分子の別の例のカップルを示す。使用できる同様な分子のカップルと共に、例えばH.S.リー、X.Q.ヤング、X.スンおよびJ.マックプリン著、「ジャーナルオブパワーソース」97、566(2001年)に記載されている分子は、ボロネート基と、少なくとも1つの芳香物質とを含む。

【0046】

更に、カチオンレセプタは発光層への移動のリスクを極めて低くするポリマーカチオンレセプタとしても提供できる。かかるポリマーの一例として、重合化可能な群が設けられたカリクスアレーンを挙げることができる。更に別の方法は、カチオンレセプタ分子とマトリックスとのブレンドとして、カチオンレセプタを設けることである。

【0047】

図10a～10eは、本発明に係わる発光ダイオードを形成するための初期ステップを略図で示す。この発光ダイオードは、照明用であるが、同じ原理に従い、有機エレクトロルミネッセントのフラットディスプレイパネルの一部を形成する発光ダイオードを形成できることができよう。

【0048】

10

20

30

40

50

まず、図10aに示されるように、順方向バイアスでアノードとして機能すべき第2電極4を設ける。この第2電極4は実質的に透明である高仕事関数のITOから製造される。追加層を形成する前に、図示していないがオプションとして、第2電極4上に、標準的なLEDで行われているようなPEDOT/PSSの層を形成できる。

【0049】

次に、自ら集合したイオン単一層分子の薄膜7、例えば図4を参照してこれまで説明したような自ら集合したイオン単一層分子を、図10bに示されるように、第2電極4上に形成する。層7は単一分子であり、従ってその厚みは基本的には有機基10の長さと同じとなる。自ら集合した単一層分子を電極にグラフト化する詳細なステップは、それ自身公知であり、特にJ.B.ブゾスカ、I.B.アゾウズおよびF.ロンデレツ著、ラングミュール10、4367、1994年に記載されている。図10cに示される次のステップでは、層7の上に発光ポリマー、例えば共役ポリマーをデポジットし、発光層5を形成する。

【0050】

図10dに示されるような発光層5の頂部には、図2を参照してこれまで説明したようなカチオンレセプタ、例え環状ポリマーの薄膜6がデポジットされており、一般にこの層6は0.1～10nmの範囲の厚みを有する。このカチオンレセプタは溶液から処理可能であり、例えばスピンドルティングまたはインクジェットプリントにより薄膜として塗布できる。更に、例えば蒸着によってカチオンレセプタの膜6をデポジットすることもできる。

【0051】

最後に、順方向バイアスでカソードとして機能すべき第1電極3を、図10eに示されるように設ける。よってラミネート2が形成される。このラミネート2の厚みは、その機能に応じて決まる。発光ダイオードとして適性に機能させるには、まずラミネート2を初期化しなければならない。

【0052】

図11a～11dは、図10eに示された領域XIの拡大図を示し、発光ダイオード1を得るためにラミネート2を初期化するために必要なステップを示す。

【0053】

図11aは、図10a～10eを参照して説明したステップに従って形成した直後のラミネート2を示す。図11aに示すように、自ら集合したイオン単一層分子の層7の各分子8は、ヘッド基の形態をした移動不能なイオンを含み、このヘッド基は分子8の主鎖に接合し、負電荷(-)、すなわちアニオンと、カウンターイオンとを有し、カウンターイオンはヘッド基にイオン結合し、正の電荷(+)、すなわちカチオンを有する。図11aに略図で示されるように、カチオンレセプタの層6は多数のカチオンレセプタ分子CRを含み、これら分子の各々はカチオン、すなわち陽イオンに対する親和性を有するサイトS1を有する。

【0054】

図11bは、初期化をスタートさせるためにラミネート2に電圧が印加された直後の状況を示す。第1電極3には負の電圧のバイアスがかけられており、この電極をカソードにしており、第2電極4には正の電圧のバイアスがかけられ、この電極をアノードにしている。これから分かるように、正の電荷(+)を有するカウンターイオンは、既に層7から発光層5を通ってカソードである第1電極3の方向に移動を開始しており、他方、負電荷(-)を有するヘッド基は、分子8によりアノードである第2電極4に固定されたままである。カウンターイオンをより迅速に移動させるには、ラミネート2、従って発光層5を約50～90の温度まで加熱することが好ましい。更に発光層5は、ポリエチレノキサイドのようなイオン伝導体を含むことができ、これによって自ら集合した単一層分子からのカウンターイオンのイオン解離およびイオントransportを改善できる。

【0055】

図11cは、初期化が既に最終段階となっており、ダイオード1がすぐに利用できる瞬間のラミネート2を示す。それぞれのカチオンレセプタ分子CRのアクティブサイトS1

10

20

30

40

50

により、正の電荷(+)を有するカウンターイオンが捕捉され、移動不能とされている。よって、第1電極3には高濃度の正のイオン(+)が得られている。イオン勾配が高いことに起因し、注入バリアは狭くなっている。カソードである第1電極3は電子eの放出を開始している。分子8により第2電極4には負電荷(-)を有するヘッド基が保持されたままである。第2電極4には高濃度の負のイオン(-)が得られている。イオン勾配が高いことに起因し、注入バリアが狭くなっている。アノードである第2電極はホールhの放出を開始している。光Lの放出時に発光層5のマトリックス内で電子eとホールhとが再結合し、光Lは透明な第2電極4を通じて放出される。自ら集合したイオン単一層分子の層7は、放出した光Lがこれを通過できるように十分薄く、かつ透明となっていることが理解できよう。従って、この状態で発光電気化学セル(LEC)の一般原理と同様な原理に従い、ダイオード1から光Lが放出される。この発光電気化学セルの基本原理は、Q. B. パイ氏外著、「サイエンス」269、1086、1995年、J. ガオ氏、G. ユー氏、A. J. ハイガー氏著、「アプライドフィジカルレターズ」71、1293、1997年およびその他の文献からそれ自体公知である。

【0056】

図11dは休止時、すなわち電圧が印加されていない時の最終発光ダイオード1を示す。これから分かるように、カチオンレセプタ分子CRは、まだ正の電荷(+)を有するイオン、すなわちカチオンをホールドしたままである。分子CRは、嵩高であり、すなわち大きな容積を有するので、発光層5のマトリックス内に移動できないが、電極3に隣接した状態に留まる。負電荷(-)を有するヘッド基、すなわちアニオンは、分子8により第2電極に保持されたままである。分子8は第2電極4に結合しているので、ヘッド基は発光層5内に移動できず、第2電極4に隣接したままである。従って、電圧を除いた後でも、図11b～11cを参照して説明する初期化中に形成される大きいイオン勾配が維持される。カチオンとアニオンはそれぞれの電極3、4に強固に移動不能とされているので、高温によって解放されない。次の時間に発光ダイオード1に順方向のバイアスをかける(このことは、第1電極3に負の電圧のバイアスがかけられ、カソードとなり、第2電極4に正の電圧のバイアスがかけられ、アノードとなることを意味する)と、イオンは移動不能となっているので、イオンの勾配は既に所定の場所にあり、発光がすぐにスタートする。従って、ダイオード1は順方向バイアスに対し、極めて早い応答を示し、高温、時間依存劣化などに対する低い感受性を示す。

【0057】

図12は、初期化後の休止時の第2実施例に係わる発光ダイオード101を示す。この初期化は、図11a～11cを参照して説明したのと同様な原理に従って実行した。初期化中、第1電極104には正の電荷となるようにバイアスをかけ、この電極をアノードとし、第2電極103には負の電荷となるようにバイアスをかけ、この電極をカソードとした。このバイアスにより、負電荷(-)を有するカウンターイオンは分子108を残し、これらカウンターイオンはアニオンレセプタの層107の一部であるそれぞれのアニオンレセプタ分子ARのサイトS2により捕捉された。図12から分かるように、アニオンレセプタ分子ARは負電荷(-)を有するカウンターイオン、すなわちアニオンにホールドしたままである。分子ARは嵩高(バルキー)であり、すなわち容積が大きいので、これら分子は発光ダイオード105のマトリックス内には移動できず、第1電極104に隣接した状態のままとなる。正の電荷(+)を有するヘッド基は第2電極103に接合された分子108により、第2電極103に隣接した状態に固定されたままである。従って、第2電極103にはある濃度の移動不能なカチオンが形成され、第1電極104にはある濃度の移動不能なアニオンが形成された。初期化中に形成されたこれら大きなイオン勾配は、電圧を除いた後でも維持される。次の時間に発光ダイオード101に順方向のバイアスをかける(このことは、第1電極104に正の電圧のバイアスがかけられ、アノードとなり、第2電極103に負の電圧のバイアスがかけられ、カソードとなることを意味する)と、イオンは移動不能となっているので、イオンの勾配は既に所定の場所にあり、発光がすぐにスタートする。従って、ダイオード101は順方向バイアスに対し、極めて早い応

10

20

30

40

50

答を示し、高温、時間依存劣化などに対する低い感受性を示す。

【0058】

図13aは、初期化前のラミネート202を示す。このラミネート202は、第1電極203と、第2電極204と、これら第1電極203と第2電極204との間に位置する発光層205とを備える。双方の電極203、204は高仕事関数の電極である。第1電極203と発光層205との間にはカチオンレセプタの層206が位置し、この層206はカチオンレセプタ分子CRを含み、この分子の各々はカチオン、すなわち陽イオンに対する親和性を有するサイトS1を有する。第2電極204と発光層205との間にはPEDOT/PSS層207が位置する。このPEDOT/PSS層207は移動自在なカチオン、すなわち陽イオン(+)と、ポリマーイオン、すなわち負の電荷(-)を有し、それらのバルク度により移動不能となっているイオンを含む。H⁺およびNa⁺を移動自在なカチオンの例として述べることができる。
10

【0059】

図13bは、図13aに示されたラミネート202の初期化後であって休止状態にある発光ダイオード201を示す。初期化中、第1電極203には負の電圧のバイアスをかけてカソードとし、第2電極204には正の電圧をかけてアノードするが、この初期化中、移動不能なアニオンのカウンターイオンである移動自在なカチオンは、PEDOT/PSS層207から第1電極203に向かって移動し、それぞれのカチオンレセプタ分子CRのアクティブサイトS1によって捕捉され、移動不能とされる。従って、第1電極203にはある濃度の移動不能なカチオンが形成される。移動不能なアニオンは任意の方向に移動するには過度に嵩高であり、PEDOT/PSS層207内に留まる。従って、第2電極204には、ある濃度の移動自在なアニオンが形成される。次の時間に順方向のバイアスをかける(このことは、第1電極203に負の電圧のバイアスがかけられ、カソードとなり、第2電極204に正の電圧のバイアスがかけられ、アノードとなることを意味する)と、イオンの勾配は既に所定の場所にあり、発光がすぐにスタートする。従って、ダイオード201は順方向バイアスに対し、極めて早い応答を示し、高温、時間依存劣化などに対する低い感受性を示す。
20

【0060】

添付した特許請求の範囲内で上記実施例の多数の変形例が可能であることを理解できよう。
30

【0061】

例えば、これまで順方向バイアスにおいてカソードとなる第1電極3、103は、高仕事関数の電極であると述べた。この代わりに、第1電極が低仕事関数の電極の場合でも、発光ダイオードは作動することが理解できよう。低仕事関数の電極、例えばバリウム電極は、環境条件および時間に依存する劣化に対して一般に極めて敏感であるので、カソードとして高仕事関数の電極、例えば金、銀またはITO電極を使用できることは、本発明の大きな利点である。その理由は、かかる電極材料は一般に、酸素などとの接触にあまり敏感ではないからである。

【0062】

これまで図2、3、8および9を参照して、カチオンレセプタとアニオンレセプタの一組を説明した。他の別のレセプタも使用できることが理解できよう。例えば多数の物質を含む、一般にクラウンエーテルと称される基も使用できる。更に、自ら集合したイオン単一層分子の層7、106をそれぞれ形成するのに使用できる、図4、6および7に示された分子は単なる例であり、その他の分子も使用できる。
40

【0063】

以上で、電極上に層を形成するため、電極に自ら集合イオン単一層をどのように直接接続するかについて説明した。電極への単一層の取り付けを改善するために、例えば金から製造された薄い結合層を使用することも可能であることが理解できよう。

【0064】

アニオンレセプタとカチオンレセプタの双方を構成する分子は、レセプタが発光層に移
50

動できないようにする必要な嵩高性を提供する大容積の有機分子部分を有することが好ましい。こうしてそれぞれの電極に移動不能となったイオンが隣接したままとなることが保証される。場合によっては、アニオンまたはカチオンが引き寄せる必要なサイトを設けるために、レセプタを構成する分子に酸素含有基および時々はアニオンまたはカチオンを引き寄せるタイプの電荷分布を有するサイトを、通常中性のレセプタ分子を設ける他の無機基も設けることが多い。

【0065】

第1電極と第2電極の双方をインジウムスズ酸化物(ITO)なる材料または少なくとも部分的に透明な別の高仕事関数材料から構成し、よって双方の電極を光が通過して放出されるダイオードを得ることが可能である。

10

【0066】

第1実施例に係わる発光ダイオード1と第2実施例に係わる発光ダイオード101とは全く同様である。主な差異は、ダイオード1では、自ら集合したイオン単一層分子の層7が、順方向バイアスでアノードとして働く電極4に接続しており、他方、ダイオード101では自ら集合したイオン単一層の層106が順方向バイアスでカソードとして働く電極103に接続していることである。ダイオード1とダイオード101のいずれを選択するかは、アノードおよびカソードにおける所望する材料およびそれぞれの材料に接合するための適当な分子の存在によって決まる。例えば、カソードを金およびイオン接合基を有する適当な分子から製造すべき場合、第2実施例に係わる、従って第2電極103に接合された自ら集合した単一層分子の層106を有するダイオード101を製造することが好ましい。他方、アノードを透明とし、シラン接合基を有する適当な分子を利用できる場合、第1実施例に従い、従ってITOから製造できる第2電極4に接合した自動衆望した単一層分子の層7を有するダイオード1を製造することが好ましい。

20

【0067】

それぞれの分子8、108の有機基10、110は、4～30個の炭素原子を有するアルキル鎖とすることができる、分岐していくてもよいし、分岐していないてもよい。過度に長いアルキル鎖を使用すると、電極の表面で望ましくない絶縁効果が生じる。過度に短いアルキル鎖を使用すると、良好に構成された、自ら集合した単一層が生じないことになる。図4および図6に示された例では、各分子8；108は、1つの接合基と1つのヘッド基しか有しない。各分子は数個の接合基および/またはいくつかのヘッド基を含むことができると理解できよう。

30

【0068】

これまでそれぞれの接合基を接合できる表面4、103に関連して、一組の可能な接合基9、109について説明した。別の接合基も同じように存在することが理解できよう。表面に分子を接合するのに使用できる別の接合基の例として、 SiO_2 または Al_2O_3 のような酸化物(oxidic)の表面に接合するためのアルキルトリクロロシランまたはアルキルトリ(メ)エトキシシラン、Pt表面に接合するためのアルコールまたはアミド、Agまたは SiO_2 表面に接合するための脂肪酸、Si表面に接合するための1-アルケンおよびマイカ表面に接合するためのアルキル(ジ)ホスホン酸を挙げることができる。

40

【0069】

発光ダイオードを電気的に保護するか、機械的なスクラッチから保護するか、または水から保護するために、薄いトップコートを設けることができる。例えば第1電極に薄いポリマー層を設けたり、発光ダイオード全体をハーメチック状に封入することも可能である。

【0070】

図11a～dおよび図12を参照すると、自ら集合単一層分子は、第2電荷の移動不能なイオンとして働くイオンヘッド基を含む。他方、図13a～bを参照し、PEDOT/PSS層の嵩高なポリマー樹脂自身はイオンであり、第2電荷の移動不能なイオンとして働くことについて述べる。いずれのケースにおいても、第2電荷と反対の第1電荷を有す

50

るカウンターイオンは、初期化前には移動自在であり、イオンレセプタの層によって捕捉された状態になる。ダイオードの初期化前に移動自在であり、第1電荷を有するカウンターイオンと共に、第2電荷の移動不能なイオンを設ける更に別の方法が存在することが理解できよう。例えば移動不能なイオンおよび移動自在なカウンターイオンは、当初はイオンレセプタの層およびP E D O T / P S S 層とは別個の特別なイオン層内に含まれてもよい。更に別の方法として、移動不能なイオンおよび移動自在なカウンターイオンに発光層の一部を形成させ、従って、これらイオンを初期化前にその層のマトリックス内に含まれるようにする方法がある。しかしながら、後者のケースには第2電極に第2電荷のイオンの濃度は得られない。第1電極における第1電荷のある濃度の移動不能なイオンは、ときどき十分となり得るので、このことは必要でないことがある。

10

【0071】

従って、使用するイオンは各々が第2電荷を有する1つの移動不能なイオンと、第1電荷を有する1つの移動可能なカウンターイオンとを含むイオンペアを、初期化前に形成しなければならない。移動不能なイオンは初期化後、所望するイオン勾配を生じるために、イオンレセプタの層から第2電極の方向に所定の距離に位置しなければならない。例えば移動不能なイオンは自ら集合した単一層分子の一部を形成すること、嵩高な有機またはポリマー分子の一部を形成すること、嵩高な無機構造体、例えば錯体の一部を形成すること、または当業者に公知の別の手段に起因し、例えば移動不能となり得る。

【0072】

移動不能なイオンは、多くの異なるタイプがあり得ることが理解できよう。例えば移動不能なイオンは第2電荷を有するイオンがポリマー単層鎖内に混入されているか、または結合されているようなポリマー構造体でよい。更に別の方法は、嵩高構造体と共に有機分子内に混入された、第2電荷を有するイオンの形態をした移動不能なイオンを使用する方法である。後者の別の方法の一例は、P.マッコード氏およびA.J.バード氏により、ジャーナルオブエレクトロナルケミストリー 91、318、1991年に記載されているような、適当なカウンターイオンと組み合わされた遷移金属錯体、例えばルテニウムトリビピリジン [Ru(bpy)₃]²⁺ の適当なマトリックス内に混入することである。従って、発光層は帯電したトリプレットエミッタ分子と混合された絶縁層も含むことができる。

20

【0073】

移動不能なイオンおよび移動可能なカウンターイオンは、初期化前にラミネートのいくつかの層に含まれてもよいことが更に理解できよう。

30

【0074】

要約すれば、発光ダイオード1、101、201は、第1電極3、104、203と、第2電極4、103、204と、発光層5、105、205とを有する。第1電極3、104、203と発光層5、105、205との間にイオンレセプタC R、A Rの層6、107、206が位置する。第2電極4、103、204と第1電極3、104、203との間に第2電荷の移動不能なイオンが位置する。層6、107、206は、カウンターイオンを捕捉し、よって第1電極3、104、203に、ある濃度の移動不能なイオンを形成する。イオン勾配は、光Lの発光を生じさせる電子eとホールhとの注入を可能にする。

40

【0075】

上記構造体のラミネート2、102、202に順方向バイアスを受けさせ、イオンレセプタC R、A Rがカウンターイオンを捕捉されることにより、ダイオード1、101、201を製造する。

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図1】本発明の第1実施例に係わる発光ダイオードを示す横断面略図である。

【図2】第1の別のカチオンレセプタ分子の略図である。

【図3】別のカチオンレセプタ分子の略図である。

【図4】図1のダイオードの電極に取り付けられた、自ら集合したイオン単一層の略図で

50

ある。

【図5】本発明に係わる第2実施例に係わる発光ダイオードを示す横断面略図である。

【図6】図5のダイオードの電極に取り付けられた、自ら集合したイオン単一層の略図である。

【図7】図5のダイオードに類似するダイオードの電極に取り付けできる自ら集合した別のイオン単一層の略図である。

【図8】第1の別のアニオンレセプタ分子の略図である。

【図9】更に別のアニオンレセプタ分子の略図である。

【図10a】本発明に係わるダイオードのためのラミネートを製造する際の第1ステップを示す。
10

【図10b】本発明に係わるダイオードのためのラミネートを製造する際の第2ステップを示す。

【図10c】本発明に係わるダイオードのためのラミネートを製造する際の第3ステップを示す。

【図10d】本発明に係わるダイオードのためのラミネートを製造する際の第4ステップを示す。

【図10e】本発明に係わるダイオードのためのラミネートを製造する際の第5ステップを示す。

【図11a】初期化前のラミネートのイオン構造を示す、拡大断面略図である。

【図11b】ラミネートを初期化している間のイオンの移動を示す。
20

【図11c】初期化をファイナライズし、最終発光ダイオードが使用準備完了状態となっているときのラミネートを示す。

【図11d】バイアスがないときの休止状態のダイオードを示す。

【図12】ダイオードが休止状態にあり、バイアスがかけられていないときの、本発明の第2実施例に係わる発光ダイオードを示す拡大断面略図である。

【図13a】初期化前の第3実施例に係わるラミネートを示す拡大断面略図である。

【図13b】初期化後であって、休止状態にある第3実施例に係わる発光ダイオードを示す。

【符号の説明】

【0077】

- 1 発光ダイオード
- 2 ラミネート構造体
- 3 第1電極
- 4 第2電極
- 5 発光層

30

【図1】

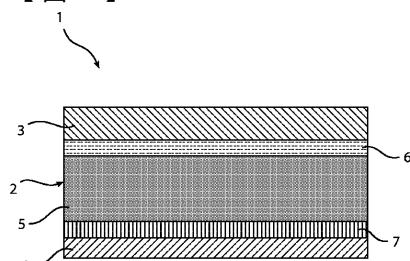


Fig. 1

【図2】

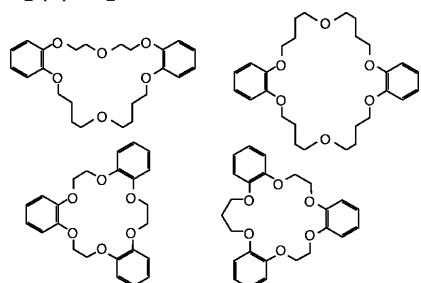


Fig. 2

【図3】

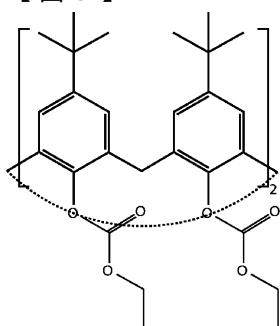


Fig. 3

【図4】

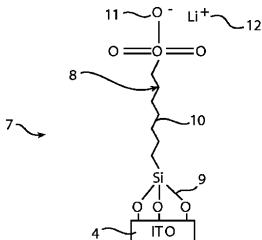


Fig. 4

【図5】

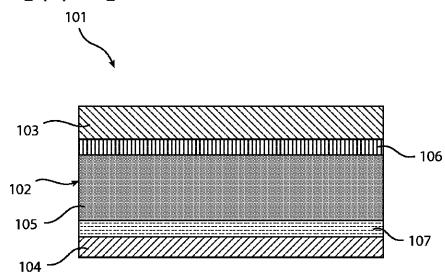


Fig. 5

【図6】

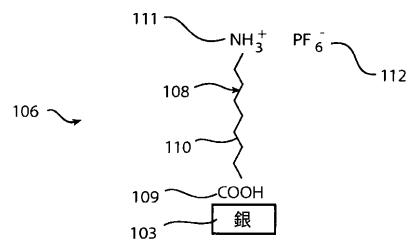


Fig. 6

【図7】

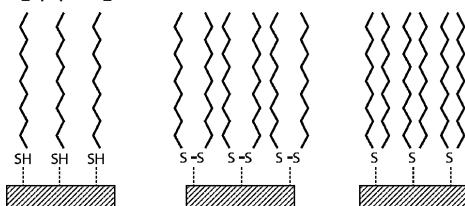
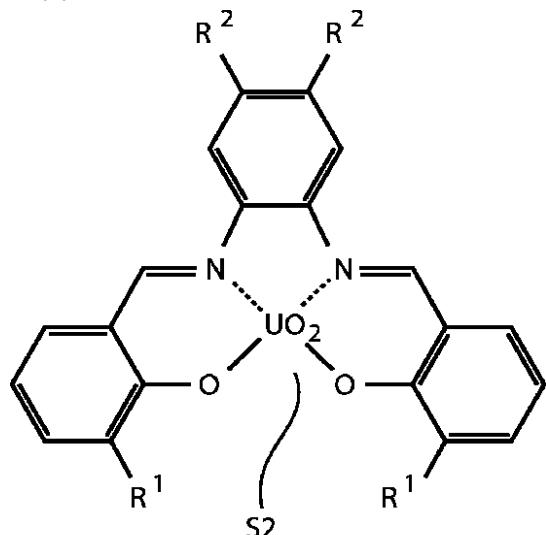


Fig. 7

【図8】



【図9】

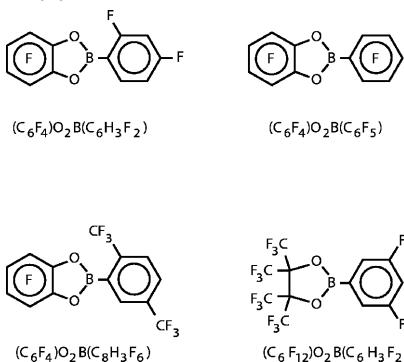


Fig.9

【図10a】

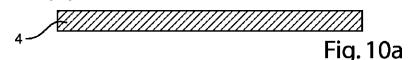


Fig.10a

Fig.8

【図10b】

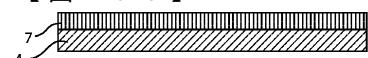


Fig.10b

【図10c】

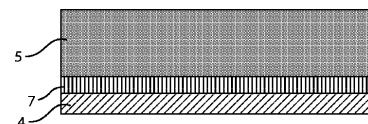


Fig.10c

【図10d】

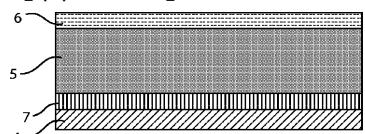


Fig.10d

【図10e】

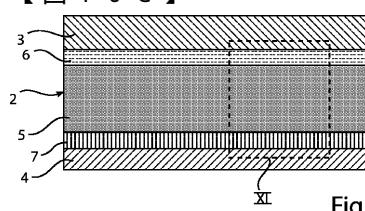


Fig.10e

【図11b】

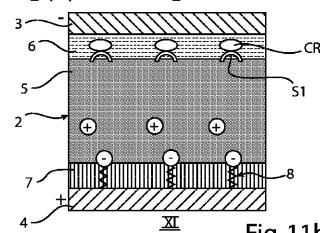


Fig.11b

【図11a】

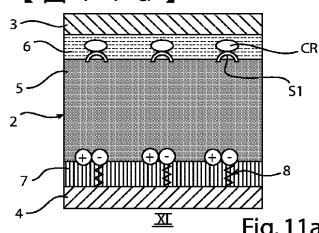


Fig.11a

【図11c】

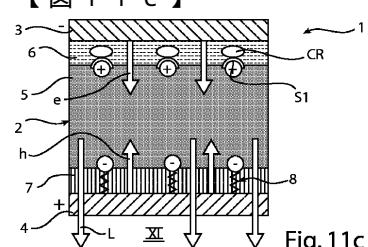


Fig.11c

【図11d】

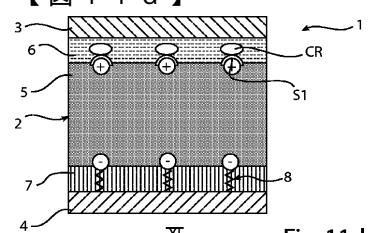
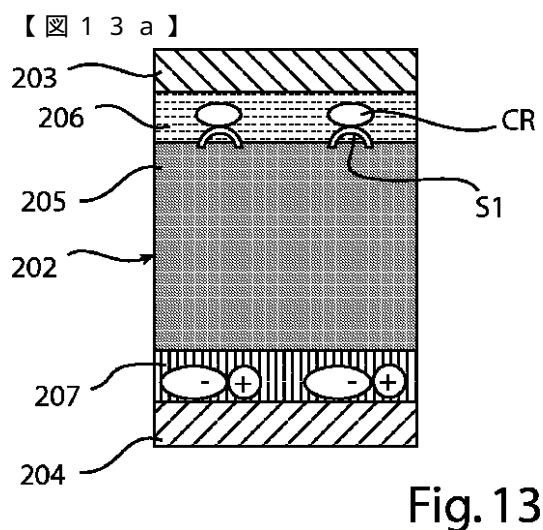
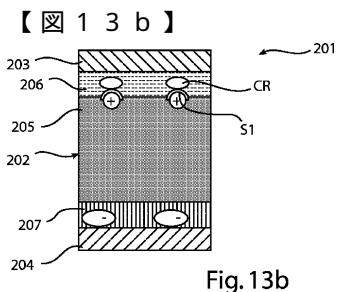
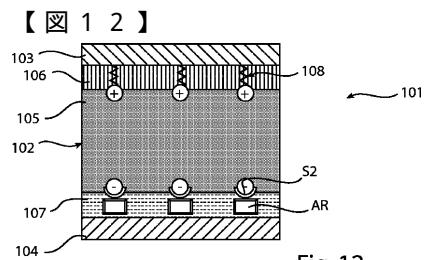


Fig.11d



フロントページの続き

(74)代理人 100103609

弁理士 井野 砂里

(72)発明者 メイエル エデュアルド イエ

オランダ エヌエル- 5 6 5 6 アーアー アイントホーフェン プロフ ホルストラーン 6 気
付

(72)発明者 ミューレンカンプ エリック アー

オランダ エヌエル- 5 6 5 6 アーアー アイントホーフェン プロフ ホルストラーン 6 気
付

(72)発明者 クルト ラルフ

オランダ エヌエル- 5 6 5 6 アーアー アイントホーフェン プロフ ホルストラーン 6 気
付

(72)発明者 クリンク スティーヴ

オランダ エヌエル- 5 6 5 6 アーアー アイントホーフェン プロフ ホルストラーン 6 気
付

審査官 川村 大輔

(56)参考文献 特開平1 - 2 7 7 8 2 4 (JP, A)

特開2 0 0 0 - 5 8 9 0 7 (JP, A)

特開2 0 0 4 - 2 6 5 6 2 0 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50

H05B 33/10