

19



Bureau voor de  
Industriële Eigendom  
Nederland

11

1023679

12

C OCTROOI<sup>20</sup>

21

Aanvraag om octrooi: 1023679

51

Int.Cl.<sup>7</sup>  
H01L51/20, H01L33/00

22

Ingediend: 17.06.2003

41

Ingeschreven:  
20.12.2004

47

Dagtekening:  
20.12.2004

45

Uitgegeven:  
01.02.2005 I.E. 2005/02

73

Octrooihouder(s):  
Nederlandse Organisatie voor  
toegepast-natuurwetenschappelijk onderzoek  
TNO te Delft.

72

Uitvinder(s):  
Harmannus Franciscus Maria Schoo te Eersel  
Hermanus Hendricus Petrus Theodorus  
Bekman te Purmerend  
Jacobus Johannes Frederik van Veen te  
Badhoevedorp

74

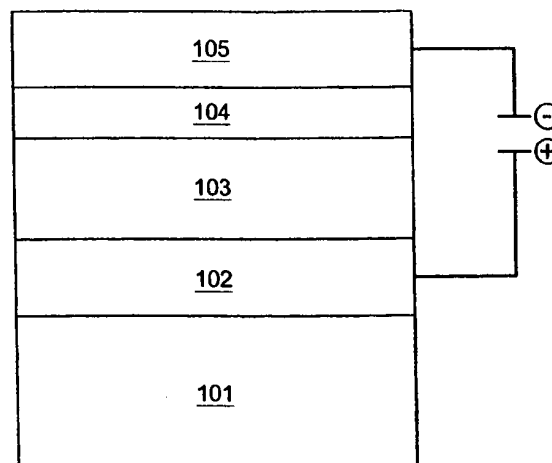
Gemachtigde:  
Mr. Ir. A.W. Prins c.s. te 2508 DH Den Haag.

54

Lichtemitterende diode.

57

De uitvinding heeft betrekking op een lichtemitterende diode met ten minste één (half)geleidende elektroluminescente actieve laag die ten minste twee verschillende elektroluminescente functionaliteiten omvat, waarbij het emissiespectrum van de diode ten minste twee intensiteitsmaxima vertoont. De uitvinding heeft tevens betrekking op een detector welke een lichtemitterende diode omvat die in staat is licht te emitteren bij ten minste twee van elkaar gescheiden intensiteitsmaxima.



NL C 1023679

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Titel: lichtemitterende diode

De uitvinding heeft betrekking op een lichtemitterende diode, op een werkwijze om een dergelijke diode te vervaardigen en op het gebruik van één lichtbron, zoals een lichtemitterende diode volgens de uitvinding, voor het generen van een referentiesignaal en een detectiesignaal in een  
5 detectiesysteem, in het bijzonder een sensor.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een detectiesysteem welke een lichtemitterende diode omvat die in staat is licht te emitteren bij ten minste twee van elkaar gescheiden intensiteitsmaxima.

Fotospectroscopische detectietechnieken, zoals UV-VIS absorptie-  
10 detectie, infrarood (IR) spectroscopie, fluorescentiedetectie enz., worden veel toegepast in de analytische chemie.

Door een monster, dat aanwezig is in een analysekanaal (bijv. een cuvet, een doorstroomcel of een oppervlak, zoals een selectieve coating, waarop het geïmmobiliseerd is) in contact te brengen met licht in een  
15 bepaald golflengtebereik en de veranderingen in intensiteit tussen het geëmitteerde licht ( $I_0$ ) en de intensiteit ( $I$ ) van het licht na contact met het monster (bijv. direct aan het monster of indirect via een coating waarop het monster is geïmmobiliseerd) te meten, kan de aanwezigheid van bepaalde stoffen in het monster kwalitatief en/of kwantitatief worden bepaald.

20 Gewoonlijk wordt licht gegenereerd middels een lichtbron met slechts één dominant intensiteitsmaximum in het emissiespectrum, zoals lichtemitterende diodes (LED's). LED's emitteren in het algemeen licht met een relatief nauw golflengtebereik, en zijn dus in het algemeen in hoge mate monochromatisch (emitteren licht van een bepaalde kleur). Deze kenmerken  
25 van LED's worden in het algemeen als gunstig beschouwd, vanwege het positieve effect van deze kenmerken op de nauwkeurigheid, groter signaal/ruis niveau, grotere gevoeligheid en dus groter dynamische bereik en selectiviteit van het detectiesysteem.

Voor een zo hoog mogelijke nauwkeurigheid en voor een zo groot mogelijk dynamisch meetbereik is het gewenst om te meten bij een golflengte die overeenkomt met een absorptiemaximum van de te meten stof of stoffen. Voor een goede selectiviteit is het gewenst selectief licht in een  
 5 nauw golflengtebereik in contact te brengen met de te meten stof(fen) en/of selectief veranderingen van lichtintensiteit te meten in een nauw golflengtebereik. Vaak worden filters, tralies, prisma's en dergelijke gebruikt om een nauw golflengtebereik (bijv. 2-20 nm) te selecteren.

Tijdens de lichtintensiteitsmeting kunnen er verstoringen in het  
 10 gemeten signaal optreden, in het bijzonder ten gevolge van veranderingen in de meetomgeving (zoals verandering van temperatuur en/of vochtgehalte, het doordringen van omgevingslicht in het meetsysteem en/of beïnvloeding van het gemeten signaal door elektromagnetische straling uit de omgeving), veranderingen in het detectiesysteem (zoals veranderingen in de  
 15 geëmitteerde lichtintensiteit) en variaties in de optische eigenschappen van het monster (bijvoorbeeld ongewenste lichtabsorptie door verontreinigingen in het monster, variabele verstrooiing ten gevolge van de aanwezigheid van luchtbelletjes of kleine deeltjes en/of veranderingen in de brekingsindex). Hierdoor neemt de ruis in het gemeten signaal toe en de detectielimiet  
 20 voor een bepaalde stof af.

Om detectiesystemen, zoals sensoren, minder gevoelig te maken voor dergelijke verstoringen wordt veelal gebruik gemaakt van een referentiesignaal. Een dergelijk signaal wordt in het bijzonder toegepast bij absorptiemetingen. Hiermee kunnen storende achtergrondsignalen  
 25 geëlimineerd of althans gereduceerd worden. Het referentiesignaal wordt gewoonlijk geleid door een tweede kanaal (het referentiekanaal) dat van het monsterkanaal verschilt doordat de te meten stoffen afwezig zijn. De meting van het referentiesignaal wordt veelal gedaan met een andere lichtbron met andere spectrale karakteristieken. Door de toepassing van een  
 30 referentiekanaal kan de meetnauwkeurigheid verbeterd worden.

Ten opzichte van een detectiesysteem zonder referentiesignaal kan er enige verbetering optreden in de gevoeligheid voor strooilicht, omgevingslicht, elektromagnetische verstoringen, temperatuur en/of vocht, maar er is gevonden dat er wel degelijk een grote kans op problemen is  
5 doordat de lichtbron van het referentiekanaal anders reageert dan de lichtbron voor het meten van het licht van het analysekanaal op bijvoorbeeld temperatuurveranderingen, vochtgehalteveranderingen. Daarnaast kan de levensduur en/of vermogen van de lichtbron verschillend zijn.

10 Het is een doel van de onderhavige uitvinding te voorzien in een nieuwe lichtbron, die kan dienen als alternatief voor een bekende lichtbron, in het bijzonder voor toepassing in een detectiesysteem, in het bijzonder een sensor, met althans een signaalkanaal en een referentiekanaal.

Er is nu gevonden dat dit doel bereikt wordt door een nieuw type  
15 LED met een bepaald emissiespectrum, in het bijzonder een LED met een elektroluminescente laag waarin een of meer elektroluminescente organische verbindingen aanwezig zijn.

De uitvinding heeft derhalve betrekking op een lichtemitterende diode met ten minste één (half)geleidende elektroluminescente actieve laag  
20 die ten minste twee verschillende elektroluminescente functionaliteiten omvat, waarbij het emissiespectrum van de diode ten minste twee intensiteitsmaxima, in het bijzonder ten minste twee dominante intensiteitsmaxima, vertoont. Met een dominant intensiteitsmaximum wordt hierin een maximum bedoeld van een piek in het emissiespectrum die  
25 tenminste 5 % van de totale emissie in het emissie spectrum omvat. Bij voorkeur omvat ten minste één piek 25-75 % van de totale emissie, en bij grote voorkeur zijn er ten minste twee pieken die elk 25-75 % van de totale emissie omvatten, waarbij de som van beide emissies maximaal 100 % is.

Een LED volgens de uitvinding is een diode met een actieve laag  
30 die (half)geleidend in verbinding staat met twee elektroden. De actieve laag

is elektroluminescent, dat wil zeggen dat er bij een voldoende groot potentiaalverschil (bijvoorbeeld ongeveer 2V) over de elektroden, fotonen gegenereerd worden met een golflengte in het UV, VIS of IR-bereik.

Met betrekking tot het emissiespectrum wordt hier bedoeld het  
 5 lichtemissiespectrum in het gebied van UV-licht tot en met IR-licht in het bijzonder tussen 190 en 1500 nm, bij voorkeur tussen 350 en 1000 nm, bij grotere voorkeur van 400 tot 800 nm.

Een golflengte waarbij er een intensiteitsmaximum optreedt wordt hierin  $\lambda_{\max}$  genoemd.

10 Gevoeligheid van een detectiesysteem, zoals een sensor, is de mate waarin het gemeten signaal verandert bij een bepaalde verandering in de concentratie of hoeveelheid van de te detecteren stof.

De detectielimiet is de laagst meetbare concentratie of hoeveelheid van een stof. Deze wordt bepaald door de signaal/ruis verhouding. In het  
 15 algemeen wordt de detectielimiet voor een bepaalde stof bereikt bij een signaal/ruis verhouding van 2 (indien de ruis wordt weergegeven als piek tot piek) of 4 (indien de ruis wordt weergegeven als de vierkantswortel ruis ("root of the mean square noise" ofwel "RMS noise")).

Stabiliteit is de mate waarin een systeem bestand is tegen  
 20 veranderingen in het detectiesysteem, invloeden vanuit het monster en invloeden vanuit de omgeving. Naarmate een systeem stabiel is zal de ruis minder zijn en/of zullen er minder artefacten in het meetsignaal optreden zoals storingspieken (spikes), gradueel verloop in de basislijn (base line drift) en/of stappen in de basislijn (base line shifts).

25 Er is gevonden dat een LED volgens de uitvinding zeer geschikt is voor toepassing in een optisch detectiesysteem, bijvoorbeeld een UV-VIS absorptiemeter. In beginsel kunnen meer golflengten op of nabij diverse  $\lambda_{\max}$  als detectiegolflengte (detectiesignaal) gebruikt worden.

Een bijzonder voordeel van een LED volgens de uitvinding is de  
 30 mogelijkheid om uit één lichtbron twee verschillende golflengten te kiezen

op of nabij twee verschillende intensiteitsmaxima, die spectraal gezien ver uit elkaar liggen, zodat het ene intensiteitsmaximum samenvalt met of althans in de buurt ligt van het maximum in een absorptiepiek van de te meten stof en het andere intensiteitsmaximum bij voorkeur zo veel mogelijk  
5 buiten de absorptiepiek valt of in het isobestisch punt. Bij voorkeur dient één golflengte als referentiesignaal en een tweede golflengte als detectiesignaal. Er is gevonden dat een dergelijk detectiesysteem een zeer goede stabiliteit heeft, bijvoorbeeld bij fluctuaties in de voedingsstroom, de intensiteit van het omgevingslicht, elektromagnetische storingen, de  
10 temperatuur en/of de luchtvochtigheid.

Ook is gevonden dat een detectiesysteem, zoals een sensorsysteem, dat gebruik maakt van een dergelijke LED lichtbron volgens de uitvinding een goede stabiliteit heeft bij schommelingen in de stroomtoevoer en/of veroudering van de lichtbron.

15 Een LED volgens de uitvinding is bijzonder geschikt voor toepassing in een detectiesysteem, zoals een sensorsysteem, waarbij het referentiesignaal en het detectiesignaal door hetzelfde analysekanaal worden geleid en het referentiesignaal dus in contact komt met hetzelfde monsterkanaal als het detectiesignaal. Hierbij wordt bij voorkeur een  
20 referentiesignaal gekozen met een golflengte dat het monster niet of althans veel mindere mate absorbeert. Aldus is gevonden dat het mogelijk is de stabiliteit van het meetsysteem verder te verhogen. Er wordt aangenomen dat dit verband houdt met het elimineren of althans verminderen van de invloed van veranderingen in het monster (zoals brekingsindex-  
25 veranderingen en/of verstoringen ten gevolge van de aanwezigheid van luchtbelletjes en/of kleine deeltjes).

Een LED volgens de uitvinding is bijzonder geschikt voor toepassing in een geminiaturiseerd sensorsysteem, zoals in een sensorsysteem geïntegreerd op een chip.

30 Figuur 1 toont schematisch een LED volgens de uitvinding.

Figuur 2 toont schematisch een emissiespectrum van een LED volgens de uitvinding.

Figuren 3A-3G tonen schematisch uitvoeringsvormen van sensorsystemen volgens de uitvinding.

5        Figuren 4A-4C tonen electroluminescentiespectra (EL) van LED's volgens de uitvinding. Figuur 4C toont bovendien een fotoluminescentie-spectrum (PL).

Figuren 5A en 5B tonen twee voorbeelden van gesegmenteerde LEDs volgen de uitvinding.

10        Zeer goede resultaten zijn behaald met een bimodale LED, i.e. een LED die precies twee  $\lambda_{\max}$  heeft in het emissiespectrum. Een dergelijke LED is zeer geschikt bevonden voor toepassing als één lichtbron voor het voorzien in zowel een referentiesignaal als een detectiesignaal in een detector.

Bij voorkeur is het verschil in golflengte tussen twee opeenvolgende  
 15     $\lambda_{\max}$  ten minste even groot als de breedte van de absorptiepiek van de stof waaraan gemeten wordt. Goede resultaten zijn onder andere verkregen met een LED waarbij het verschil tussen twee opeenvolgende  $\lambda_{\max}$  ten minste 50 nm bedraagt, en in het bijzonder met een LED waarbij dit verschil ten minste 100 nm bedraagt. Het maximale verschil tussen twee opeenvolgende  
 20     $\lambda_{\max}$  is niet bijzonder kritisch. Zeer goede resultaten zijn bijvoorbeeld behaald met een LED waarbij dit verschil minder dan 1200 nm, meer in het bijzonder 400 nm of minder is.

Bij voorkeur toont het emissiespectrum van de LED een eerste maximum in de top van een absorptiepiek van een te meten monster en een  
 25    de tweede maximum in of voorbij een flank (vanaf  $\lambda_{\max}$  gezien) van de absorptiepiek van een te meten monster. Bij grote voorkeur ligt het tweede maximum geheel naast de absorptiepiek, en bij bijzonder grote voorkeur heeft een golflengte die groter is dan de golflengte waarbij het absorptie-maximum optreedt.

Bij voorkeur heeft een LED volgens de uitvinding een intensiteitsverhouding tussen twee opeenvolgende maxima in het emissiespectrum in het bereik van 0.5 tot 1. Een dergelijke LED is bijzonder geschikt om zowel een referentiesignaal als een detectiesignaal te genereren voor een optische  
5 detector.

Bij voorkeur heeft een LED volgens de uitvinding een emissiespectrum, waarin de piek tot dal verhoudingen ( $I_{\max}/I_{\text{dal}}$ ) van twee maxima een waarde hebben van 2 tot oneindig, en in het bijzonder van 10 tot oneindig. De piek tot dal verhouding van een maximum is hierin de  
10 verhouding tussen de intensiteit bij een  $\lambda_{\max}$  (in figuur 2:  $I_{\max 1}$  of  $I_{\max 2}$ ) en de minimale intensiteit ( $I_{\text{dal}}$ , zie ook figuur 2) tussen de twee  $\lambda_{\max}$  van twee maxima (in figuur 2:  $I_{\max 1}$  en  $I_{\max 2}$ ). Een dergelijke LED biedt in het bijzonder een voorkeur met het oog op de detectielimiet van een systeem waarin een dergelijke LED wordt toegepast.

15 De LED dient aan een aantal eigenschappen te voldoen. Er moeten fotonen gegenereerd worden bij ten minste twee verschillende golflengten, wanneer er een voldoende hoge elektrische potentiaal (bijvoorbeeld 2 Volt of meer) wordt aangebracht over de laag, de laag dient voldoende elektrisch geleidend te zijn en de laag dient voldoende transparant te zijn voor althans  
20 de ten minste twee verschillende golflengten waarvan de emissie gewenst is. De vakman zal geschikte materialen, verhoudingen tussen de verschillende bestanddelen en andere parameters weten te kiezen aan de hand van systeemspecificaties, algemene vakkennis en hetgeen hierin beschreven is.

Het genereren van fotonen bij ten minste twee verschillende  
25 golflengten wordt bij voorkeur direct in de fotoactieve laag bewerkstelligd door de elektroluminescente functionaliteiten in de laag zodanig te kiezen dat er ten minste twee intensiteitsmaxima optreden in het emissiespectrum.

Een LED volgens de uitvinding kan een continue of een gesegmenteerde fotoactieve laag omvatten.



Met een continue fotoactieve laag wordt hierin een laag bedoeld die op in wezen vanaf elke plek van de fotoactieve laag in wezen het volledige spectrum kan emitteren, zoals een fotoactieve laag die een mengsel van elektroluminescente verbindingen of een verbinding met meer

5 elektroluminescente functionaliteiten omvat.

Met een gesegmenteerde fotoactieve laag wordt een laag bedoeld die is opgedeeld in ten minste segmenten waarbij er ten minste twee segmenten een van elkaar verschillend emissiespectrum hebben. De verschillende segmenten kunnen een monomodaal emissiespectrum hebben met een van elkaar verschillende  $\lambda_{\max}$ . Voorbeelden van een gesegmenteerde LEDs zijn weergegeven in Figuur 5A (met stroken) en Figuur 5B (met pixels). "R" en "G" geven hierin de verschillende kleuren aan.

De breedte en hoogte van de pixels respectievelijk de breedte van de stroken is niet bijzonder kritisch en kan bijvoorbeeld zeer geschikt worden gekozen in het bereik van 100 nm tot 500  $\mu\text{m}$ , bij grote voorkeur van 1  $\mu\text{m}$  tot 100  $\mu\text{m}$ .

Daarnaast of in plaats daarvan is het mogelijk door gebruik van een of meer filters er voor te zorgen dat de LED effectief fotonen emitteert zodat het golflengtespectrum ten minste twee maxima vertoont door de LED te voorzien van één of meer filters die selectief bepaalde golflengten doorlaten of juist tegen houden, bijvoorbeeld door een filter toe te passen dat selectief niet transmissief is voor fotonen in een bepaalde band van het emissiespectrum (een zogenaamde "notch" filter of band-stop filter). Dergelijke filters zijn op zich bekend en commercieel verkrijgbaar, Voorbeelden hiervan zijn Schott filters, welke bijvoorbeeld verkocht worden door Newportlab (Cino, CA, USA; [www.newportlab.com/schott.htm](http://www.newportlab.com/schott.htm)). Aldus heeft de uitvinding ook betrekking op een LED met ten minste één (half)geleidende elektroluminescente actieve laag die onder een voldoende grote elektrische spanning licht uitzendt met ten minste twee verschillende

golflengten, waarbij het emissiespectrum van de diode ten minste twee intensiteitsmaxima vertoont en waarbij de genoemde maxima zijn verkregen door toepassing van althans één filter, in het bijzonder een notch-filter.

- 5                Geschikte materialen met een elektroluminescente functionaliteit zijn op zich bekend en kunnen gekozen worden uit de groep van anorganische en organische elektroluminescente verbindingen.

Tot de geschikte anorganische materialen behoren (nano)deeltjes welken een bandgap vertonen en daardoor emitterende eigenschappen  
10 hebben. Dergelijke materialen zijn in het vakgebied bekend. Tot de geschikte materialen behoren onder andere fosforen en quantumdots

In het bijzonder geschikte verbindingen met een elektroluminescente functionaliteit zijn organische elektroluminescente verbindingen, zoals elektroluminescente polymeren, elektroluminescente  
15 oligomere verbindingen (bijvoorbeeld oligomere kleurstoffen) en elektroluminescente enkelvoudige verbindingen (bijvoorbeeld elektroluminescente kleurstoffen).

Met oligomeren worden hierin moleculen bedoeld die zijn opgebouwd uit 2-9 monomere eenheden.

- 20                Met polymeren worden hierin moleculen bedoeld die zijn opgebouwd uit meer dan 9 monomere eenheden.

Met enkelvoudige verbindingen worden hierin verbindingen bedoeld die in tegenstelling tot oligomeren en polymeren niet uit repeterende eenheden (monomere eenheden) zijn opgebouwd. Voorbeelden  
25 van dergelijke verbindingen zijn monomeren en andere niet gepolymeriseerde moleculen met geconjugeerde bindingen. Vaak hebben dergelijke verbindingen een relatief laag molecuulgewicht in vergelijking met polymeren, bijvoorbeeld een molecuulgewicht van 100-20 000 g/mol.

Met het oog op de vervaardiging van een microsysteem,  
30 bijvoorbeeld door middel van printen, is gevonden dat het gebruik van een

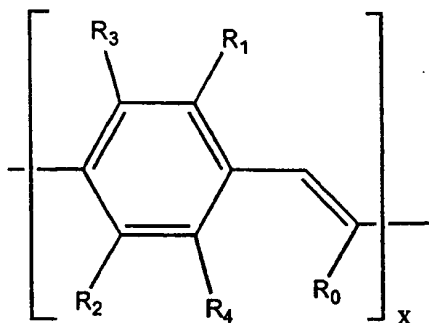
oplosbaar polymeer als elektroluminescente verbinding van voordeel is. Een samenstelling met een elektroluminescent polymeer blijkt bijzonder goed printbaar te zijn.

- 5        Zeer goede resultaten zijn onder meer behaald met een LED  
waarin ten minste één van de elektroluminescente verbindingen wordt  
gekozen uit de groep bestaande uit polyfenyleenverbindingen,  
poly(parafenyleen-vinyleen)verbindingen, polyfluoreenverbindingen,  
polyacetyleenverbindingen, polythiofeenverbindingen, polypyrolen,  
10        polyanilines, inclusief derivaten van genoemde polymeren (in het bijzonder  
alkyl-, aryl- en alkoxyderivaten), copolymeren van genoemde polymeren en  
genoemde polymeren die gederivatiseerd zijn met een of meer van de hierin  
genoemde kleurstoffen.

- 15        Een belangrijk voordeel van dergelijke polymeren is dat ze niet  
alleen elektroluminescent maar ook half(geleidend) zijn. Daarnaast is van  
deze polymeren gevonden dat ze relatief gemakkelijk verwerkbaar zijn,  
bijvoorbeeld door spin-coaten of printen. Ook van de mechanische  
eigenschappen van een laag met een of meer van deze polymeren in de LED  
is gevonden dat deze goed zijn.

- 20        Polyfenylenen zijn bijvoorbeeld geschikt voor het generen van  
blauw licht.

Een bijzondere voorkeur hebben poly(parafenyleen-  
vinyleen)derivaten, zoals homopolymeren en copolymeren die een groep  
omvatten die wordt voorgesteld door formule 1



Formule 1

waarin x bij voorkeur wordt gekozen in het bereik van 10 tot

5 1 000 000, bij grotere voorkeur van 100 tot 1 000

waarin elke  $R_0$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  en  $R_4$  bij voorkeur elk onafhankelijk gekozen wordt uit de groep bestaande uit (hierna R-groepen genoemd):

-H

- vertakte en onvertakte alkylgroepen met de formule  $-C_aH_{2a+1}$ ,

10 - vertakte en onvertakte alkoxygroepen met de formule  $-O-C_aH_{2a+1}$ ,

- arylgroepen (optioneel gesubstitueerd met een of meer

alkylgroepen en/of een of meer alkoxyalkylgroepen, bij voorkeur met de formule  $-C_aH_{2a+1}$ , respectievelijk  $-O-C_aH_{2a+1}$  zoals hiervoor beschreven) bij voorkeur arylgroepen met 6 tot 12 koolstofatomen in de ringstructuur

15 -  $C\equiv N$

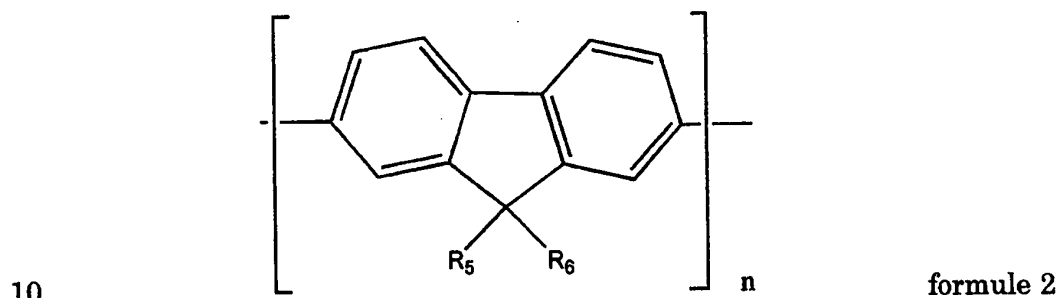
In formule 1 wordt "a" bij voorkeur gekozen in het bereik van 1 tot 20 en bij grote voorkeur in het bereik van 2-10.

Een voordeel van polyfenyleenverbindingen en in het bijzonder poly(parafenyleenvinylideen)verbindingen is de grote hoeveelheid

20 mogelijkheden om door derivatisering de  $\lambda_{max}$  te beïnvloeden. Groen/geel licht kan bijvoorbeeld gegenereerd worden uit een verbinding volgens formule 1 waarin elke  $R_0$  tot en met  $R_4$  waterstof voorstelt. Geel licht kan gegenereerd worden met een verbinding waarin een van de  $R_1$ - $R_4$  alkyl, aryl of alkoxyalkyl en de overige R-groepen waterstof voorstellen. Oranje licht

kan worden verkregen uit een verbinding waarin twee van de  $R_1-R_4$ , bij voorkeur  $R_1$  en  $R_2$ , een alkyl, aryl of alkoxyalkyl voorstellen en de overige waterstof. Een verdere verschuiving naar rood licht kan worden verkregen middels een verbinding waarin twee van de  $R_1-R_4$ , bij voorkeur  $R_1$  en  $R_2$ , een  
 5 alkyl, aryl of alkoxyalkyl voorstellen en  $R_0-C\equiv N$  is.

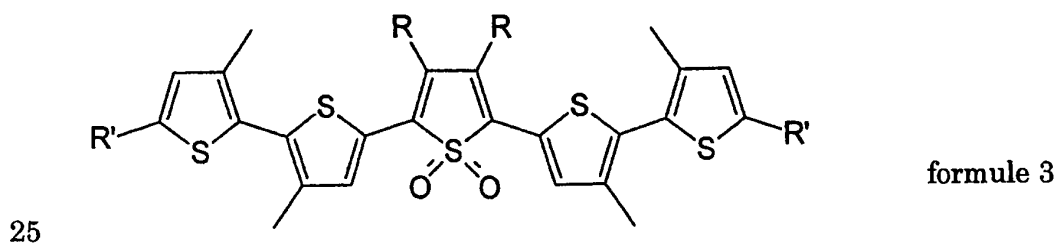
Een bijzondere voorkeur hebben voorts polyfluoreenderivaten zoals homopolymeren en copolymeren die een groep omvatten die wordt voorgesteld door formule 2.



waarin  $n$  bij voorkeur wordt gekozen in het bereik van 10 tot 1 000 000 en bij grotere voorkeur van 100 tot 200 000.

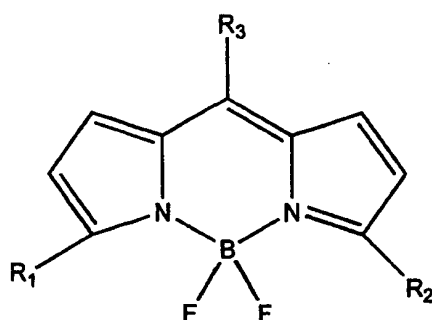
15 waarin elke  $R_5$  en  $R_6$  elk bij voorkeur onafhankelijk gekozen worden uit de  $R$ -groepen zoals gedefinieerd voor formule 1.

Bijzonder geschikt als oligomere kleurstof is een verbinding die kan worden voorgesteld door formule 1 of 2, waarbij  $x$ , respectievelijk  $n$  2 tot 10 bedraagt en de diverse  $R$ 's zijn als hierboven beschreven. Een ander oligomeer dat toegepast kan worden is een oligothiofeen, bij voorkeur een  
 20 geoxideerd oligothiofeen zoals getoond in formule 3.



waarin elke R en R' bij voorkeur onafhankelijk gekozen worden uit de R-groepen zoals gedefinieerd voor formule 1.

- 5 Met betrekking tot de enkelvoudige kleurstoffen zijn onder andere goede resultaten behaald met een verbinding volgens formule 4.



Formule 4

- 10 waarin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> en R<sub>3</sub> elk bij voorkeur onafhankelijk gekozen worden uit de R-groepen zoals gedefinieerd voor Formule 1.

Van een dergelijke verbinding is gevonden dat ze in een LED een als gunstig ervaren relatief smalle emissieband heeft, bijvoorbeeld in vergelijking met een aantal elektroluminescente polymeren.

- 15 Daarnaast is van een dergelijke verbinding gevonden dat ze een zeer goede stabiliteit heeft in een LED.

- In de verschillende elektroluminescente functionaliteiten kan op allerlei manieren voorzien worden. Zeer geschikt is bijvoorbeeld een actieve laag waarin ten minste twee elektroluminescente verbindingen aanwezig met een verschillend maximum in het emissiespectrum. Deze verbindingen  
20 kunnen met elkaar gemengd zijn. Bij voorkeur zijn de verbindingen homogeen gemengd zodat de actieve laag in hoofdzaak uit één enkele fase bestaat, welke bij voorkeur amorf is.

Zo zijn bijvoorbeeld zeer goede resultaten bereikt met een LED waarin als verschillende elektroluminescente functionaliteiten twee of meer

polymeren aanwezig zijn met een verschillende  $\lambda_{\max}$  zoals bijvoorbeeld twee polymeren uit dezelfde klasse (bijvoorbeeld twee poly(parafenyleen-vinyleenderivaten) of twee polymeren uit verschillende klassen (bijvoorbeeld een polyparafenyleenvinyleenderivaat en een polyfluoreenderivaat).

- 5 De uitvinding heeft tevens betrekking op een LED waarbij de actieve laag ten minste één elektroluminescent polymeer, zoals hierboven beschreven, en ten minste één andere elektroluminescente verbinding, zoals een oligomeer of enkelvoudige verbinding, omvat. Voorbeelden hiervan zijn LEDs waarbij de actieve laag een polymere verbinding volgens formule 1 of
- 10 2 en tevens een verbinding volgens formule 4 of 5 of een oligomere verbinding volgens formule 1, 2 of 3 omvat.

- In het licht van de uitvinding is het mogelijk dat de actieve laag als elektroluminescente verbindingen slechts oligomere en/of enkelvoudige verbindingen omvat. Deze kunnen bijvoorbeeld zijn ingebed in een
- 15 (half)geleidende matrix, bijvoorbeeld een (half)geleidend polymeer. Indien de intrinsieke geleiding van een of meer van de genoemde oligomere en/of enkelvoudige verbindingen voldoende is kunnen de verbindingen zonder de (half)geleidende matrix met de elektrodes de LED vormen.

- De uitvinding heeft tevens betrekking op een LED waarin de twee
- 20 verschillende elektroluminescente functionaliteiten deel uit maken van één elektroluminescente verbinding, in het bijzonder van één organische verbinding. Een dergelijke verbinding kan bijvoorbeeld een polymeer zijn, bij voorkeur een blok-copolymeer of een ent-copolymeer, met ten minste twee verschillende elektroluminescente segmenten. De verbinding kan een
- 25 elektroluminescent polymeer zijn dat gederivatiseerd is met ten minste één elektroluminescente kleurstof. Een ander voorbeeld is een niet-elektroluminescente verbinding, bij voorkeur een polymeer, dat gederivatiseerd is met ten minste twee verschillende elektroluminescente kleurstoffen. Bij voorkeur is een elektro-luminescente verbinding met ten minste twee
- 30 verschillende elektro-luminescente functionaliteiten ten minste gedeeltelijk

gevormd door ten minste twee elektroluminescente polymeren, oligomeren en/of enkelvoudige verbindingen zoals hierboven beschreven zijn. Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn blokcopolymeren en entpolymeren van poly(paraphenyleen-vinyleen)derivaten, polyfluoreenderivaten en  
 5 combinaties daarvan.

De verhouding waarin de verschillende elektroluminescente functionaliteiten aanwezig zijn is afhankelijk van de gewenste LED-specificaties en de eigenschappen van het materiaal (in het bijzonder de molaire intensiteit bij  $\lambda_{\max}$ ). De vakman zal aan de hand van algemene  
 10 kennis geschikte verhoudingen weten te bepalen.

Figuur 1 toont schematisch een diode volgens de uitvinding waarin een (half)geleidende elektroluminescente actieve laag 104 aanwezig is tussen twee elektroden 102 en 105. Als positieve en als negatieve elektrode kunnen materialen gebruikt worden die op zich bekend zijn voor de  
 15 toepassing in dioden, in het bijzonder in dioden waarin de actieve laag gebaseerd is op een halfgeleidend polymeer. Een zeer geschikt materiaal als positieve elektrode is een metaaloxide, bijvoorbeeld indium-tin-oxide (ITO), tinoxide, zinkoxide.

Een zeer geschikt materiaal als negatieve elektrode is een metaal  
 20 met een lage werkfunctie, bijvoorbeeld calcium, lithium, aluminium, zilver, barium of ytterbium, alsmede legeringen daarvan. Lithium en aluminium zijn in het bijzonder geschikt in de vorm van een Li-Al legering. Zilver en barium zijn in het bijzonder geschikt in de vorm van een meerlaagssysteem, ten minste omvattende een bariumlaag en een zilverlaag.

Deze drie onderdelen vormen feitelijk de diode. Gewoonlijk zullen  
 25 deze onderdelen aanwezig zijn op een dragermateriaal 101. Dit dragermateriaal kan bijvoorbeeld een glas of een kunststof zijn met een voldoende transparantie voor fotonen met een golflengte op of nabij ten minste twee  $\lambda_{\max}$  van de LED. Het dragermateriaal kan dan dienen als lichtgeleider  
 30 (waveguide) voor het licht naar het monster en eventueel naar de



- meetsensor(en) (bijv. meetdiode(n)). Verder kunnen er tussen de verschillende onderdelen nog een of meer lagen zitten zoals een bufferlaag 103 die bijdraagt aan de gaten injectie en/of voorziet in een vlakke overgang (interface) tussen de positieve elektrode 102 en de actieve laag
- 5 104. Zeer geschikt als bufferlaag 103 is bijvoorbeeld poly(ethyleen dioxythiofeen) (PEDOT), welke in staat is bij te dragen aan zowel een betere gateninjectie als een vlakke interface. Een filterlaag (niet getekend) kan aanwezig zijn op het dragermateriaal of ergens tussen het dragermateriaal en de fotoactieve laag.
- 10 De vakman zal geschikte materialen en laagdikten weten te kiezen aan de hand van de gewenste systeemspecificaties. Van belang hierbij is dat de lagen waar het in de actieve laag geproduceerde licht doorheen dient te gaan voldoende transparant zijn voor fotonen met de gewenste golflengten (namelijk op of nabij ten minste twee  $\lambda_{\max}$ ). Met betrekking tot de laag-
- 15 dikten zijn bijvoorbeeld goede resultaten verkregen met een LED met een positieve elektrode 102 met een dikte van ongeveer 75-300 nm, met een laag 103 (zoals een PEDOT laag) van ongeveer 100-400 nm, met een actieve laag van ongeveer 50-200 nm en/of een negatieve elektrode 105 met een dikte van ongeveer 75-300 nm. Afhankelijk van de specificaties, zoals gewenste
- 20 totale dikte van de LED en gewenste lichtintensiteit bij een bepaalde spanning, kunnen een of meer van de lagen een grotere of kleinere dikte hebben dan de genoemde.

- De diverse lagen worden bij voorkeur zo gekozen dat de oppervlakteweerstand van de positieve elektrode en/of de negatieve
- 25 elektrode minder dan  $20 \Omega$  over het elektrodeoppervlak bedraagt.

De grootte van het LED oppervlak kan binnen een breed bereik gekozen worden, afhankelijk van de toepassing. Het oppervlak kan bijvoorbeeld  $1 \text{ mm}^2$  of minder bedragen, hetgeen in het bijzonder interessant

is voor gebruik in micro-sensoren. De ondergrens is niet bijzonder kritisch en kan 1  $\mu\text{m}$  of minder bedragen.

Een LED kan ook relatief groot zijn, bijvoorbeeld van 1  $\text{mm}^2$  tot 10  $\text{cm}^2$  of meer. Een groter oppervlak is onder andere interessant bij toepassing  
5 in een geminiaturiseerd sensorsysteem met meer detectiekanalen (zie bijvoorbeeld figuur 3C) bijvoorbeeld voor de simultane detectie van verschillende componenten of voor de detectie van meer monsters tegelijkertijd. Doordat een LED volgens de uitvinding een groot oppervlak kan hebben, kan ook bij een systeem met grote aantallen detectie- en  
10 eventueel referentiekkanalen (een array van sensoren) gebruik worden gemaakt van één enkele lichtbron voor vele kanalen, hetgeen gunstig is voor de stabiliteit van de meting. Een groot LED oppervlakte is voorts gewenst in een systeem voor het meten van een overall concentratie/hoeveelheid in plaats van een locale concentratie.

15 De uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een LED in het bijzonder op een werkwijze, waarin ten minste één actieve laag, die ten minste één elektroluminescente verbinding zoals hierboven is beschreven wordt aangebracht op een elektrode. De vakman zal een geschikte vervaardigingstechniek weten te kiezen aan de  
20 hand van hetgeen hierin beschreven is, algemene kennis en literatuur op het gebied van de vervaardiging van monomodale LEDs met een vergelijkbaar elektroluminescent materiaal. Een geschikte vervaardigings-techniek kan bijvoorbeeld worden gebaseerd op een methode zoals is beschreven in WO 03/026011, WO03/022581 of WO 02/082561.

25 Een bijzonder geschikte wijze hiervoor is spin-coating van een oplossing waarin een of meer elektroluminescente verbindingen aanwezig zijn. Een geschikt oplosmiddel kan door de vakman op routinematige wijze worden bepaald afhankelijk van het elektroluminescente materiaal en de coatingstechniek. Goede resultaten zijn onder andere behaald met tolueen,

in het bijzonder bij de vervaardiging van een LED met een polypara-fenyleenvinyleen in de actieve laag.

Een zeer geschikte techniek om een of meer lagen aan te brengen is printen. Hiermee kan relatief eenvoudig een array van sensoren worden  
5 gemaakt op basis van verschillende materialen. Printen is bij uitstek geschikt voor het vervaardigen van geminiaturiseerde systemen.

Bij voorkeur wordt een LED volgens de uitvinding vervaardigd door op een substraat dat transparant is bij de diverse  $\lambda_{\max}$  een laag aan te brengen die de eerste elektrode vormt, bijvoorbeeld een metaaloxide zoals  
10 ITO. Deze laag kan met een op zich bekende techniek worden aangebracht. Zeer geschikt is sputteren. De bufferlaag 103 kan met een op zich bekende techniek worden aangebracht. Spincoaten is bij voorbeeld zeer geschikt voor het aanbrengen van een polymeren bufferlaag 103 zoals PEDOT. De actieve laag kan op de elektrode 102 of de bufferlaag 103 worden aangebracht zoals  
15 hierboven is beschreven. De tweede elektrode kan op de actieve laag worden aangebracht met een op zich bekende techniek. Een metaal, zoals calcium, kan bijvoorbeeld zeer goed worden aangebracht met vacuümdepositie.

De uitvinding heeft voorts betrekking op een detector, zoals een sensor, welke een LED bevat die fotonen met verschillende golflengte kan  
20 uitzenden, zoals een LED die hierin is beschreven met twee verschillende elektroluminescente functionaliteiten, zodat de LED simultaan fotonen met verschillende golflengte uitzendt, waarbij het emissiespectrum twee maxima vertoont. In beginsel kan de LED worden toegepast in elk type spectrofotometer, bijvoorbeeld voor UV-absorptie, VIS-absorptie, IR-  
25 absorptie, fluorescentie, oppervlakte plasma resonantie (SPR), refractometrie, een opto-chemische sensor en dergelijke.

Daarnaast heeft de uitvinding betrekking op een detector omvattende een lichtemitterende diode die ten minste één (half)geleidende elektroluminescente actieve laag omvat en welke lichtemitterende diode,  
30 afhankelijk van de richting van de elektrische stroom door de actieve laag,

licht met een eerste intensiteitsmaximum of juist licht met een tweede, van het eerste verschillende intensiteitsmaximum emitteert. Een dergelijke LED is bijvoorbeeld bekend uit Nature, Vol 421, page 54-57 (2002). Door de LED onder wisselspanning toe te passen kan zo afwisselend een

- 5 referentiesignaal en een detectiesignaal gegenereerd worden, waarmee op vergelijkbare wijze voordelen met betrekking tot de nauwkeurigheid, de stabiliteit en het dynamisch bereik van de detector gerealiseerd kunnen worden als met een LED volgens de uitvinding.

- Een LED volgens de uitvinding is zeer geschikt voor gebruik in een  
10 geminiaturiseerd detectiesysteem, zoals een sensor op een chip. Schematische voorstellingen van dergelijke sensoren zijn weergegeven in figuren 3A-3F. De detector kan transmissief (Zie Figuur 3A, 3B, 3D) of reflectief (zie Figuur 3E en 3F) werken. Ook is het mogelijk een aantal detectie-eenheden op één chip te combineren (Figuur 3C)

- 15 De sensor wordt in Figuren 3A-3G gevormd door een of meer LEDs 1, fotodiodes 2 voor het meten van detectiesignaal respectievelijk referentiesignaal, monstergedeelten 3, waarin of waarop zich tijdens het detecteren het monster bevindt en een dragermateriaal 4, waarop of waarin de verschillende sensoronderdelen zijn bevestigd. Verder kunnen er één of meer  
20 lichtgeleiders 5 aanwezig zijn die het licht van de LED respectievelijk naar het monstergedeelte 3 en de detectiediode 2a en naar een referentiegedeelte 6 en referentiediode 2b leiden. Eventueel kan de functie van dragermateriaal 4 en lichtgeleider 5 gecombineerd zijn (figuur 3F). Eventueel kan de lichtgeleider 5 een prisma zijn waar het dragermateriaal omheen is  
25 aangebracht (Figuur 3E, prisma is optioneel) of kan het prisma dienen als dragermateriaal en lichtgeleider (Figuur 3G)

De fotodiodes kunnen bijvoorbeeld polymere fotodiodes zijn. Dergelijke fotodiodes zijn bijvoorbeeld beschreven in Arias *et al.* Phys. Rev. B, 60(30), p 1854 (1999).

Het monstergedeelte kan bijvoorbeeld een cuvet met monster, een transparant plaatje met monster, een doorstroomkanaal waar monster door heen kan stromen, of de omgeving zelf zijn. Dergelijke monstergedeeltes zijn op zich bekend.

- 5           Bij voorkeur bevat het monstergedeelte 3 een coating waarmee een of meer te meten componenten een interactie kunnen ondergaan waardoor de absorptie-eigenschappen, fluorescentie-eigenschappen of brekingsindex van de coating veranderen.

Geschikte coatings zijn op zich bekend.

- 10           Een geschikte coating voor polaire en apolaire dampen is beschreven in "Solvatochromic betaine dyes as optochemical sensor materials: detection of polar and non-polar vapors" Dickert, F.L.; Geiger, U.; Lieberzeit, O.; Reutner, U. Sensors and Actuators B70 (2000), p 263-269;

- 15           "Fiber-optic microsensor for high resolution pCO<sub>2</sub> sensing in marine environment" Neurauter, G.; Klimant, I.; Wolfbeis, O.S. Fresenius J. Anal. Chem. (2000) 366, p 481 – 487 beschrijft een coating voor koolstofdioxide detectie.

- 20           Een coating voor een ammonia-sensor is bekend uit "Sol-gel based optical sensor for dissolved ammonia" Lobnik, A.; Wolfbeis, O.S. Sensors and Actuators B51 (1998), p 203 – 207.

Als dragermateriaal 4 is bijvoorbeeld glas of kunststof, bijvoorbeeld polyetheen of PET geschikt. Het dragermateriaal kan een composiet, zoals een multilaagslaminaat zijn.

- 25           Het dragermateriaal is in een voorkeursuitvoeringsvorm flexibel, zodat het in een bepaalde vorm gevouwen kan worden (zie bijvoorbeeld Figuur 3D en 3E).

- 30           Als lichtgeleider is bijvoorbeeld glas of een transparante kunststof geschikt zoals polycarbonaten, cyclisch-olefinische polymeren (bijv. Zeonex®, Topas), polymethylpentenen (bijv. TPX™), polymethylmethacrylaten (PMMA), polystyrenen (PS), polyamiden, polyvinylchloriden,

polyethylteraphtalaten, polypropenen, styreenbutadieenstryreen copolymeren, cellulose-polymeren, polyethenen.en polynorbornenen.

Het detectiesignaal en het referentiesignaal kunnen bij een dergelijke toepassing beide op een te analyseren samenstelling, bijvoorbeeld  
 5 een selectieve coating, gericht zijn (zie Figuur 3A, waarin de referentiediode (niet getekend) naast of achter de detectiediode aanwezig is of waarin het referentiesignaal gemeten wordt zonder door het monster geleid te worden (bijvoorbeeld Figuur 3B, 3D).

In het geval van een absorptiemeting komt de meetgolflengte  
 10 typisch overeen met het absorptiemaximum van de te meten stof (direct, of indirect via binding aan een selectieve coating). De referentiegolflengte is bij voorkeur in een gebied zonder relevante absorptie. In het geval van een fluorescentiemeting (ofwel van een fluorescente coating) worden bij  
 15 voorkeur twee componenten geëxciteerd (een te meten component en een referentiecomponent). In het geval de sensor een selectieve coating bevat waaraan het monster hecht, wordt met de meetgolflengte de fluorofoor geëxciteerd die gevoelig is voor de te meten component in het monster en met de referentiegolflengte wordt een tweede fluorofoor in de coating geëxciteerd die juist niet gevoelig is voor de te meten component in het  
 20 monster.

De uitvinding heeft verder betrekking op de toepassing van één enkele lichtbron voor het genereren van een referentiesignaal en een detectiesignaal in een detector, in het bijzonder in een sensor, waarbij de  $\lambda_{\max}$  van het referentiesignaal verschilt van de  $\lambda_{\max}$  van het detectiesignaal.  
 25 Bij voorkeur is de lichtbron een LED zoals hierin is beschreven, bij grote voorkeur een bimodale LED zoals hierin is beschreven.

De uitvinding wordt nu geïllustreerd aan de hand van de volgende voorbeelden.

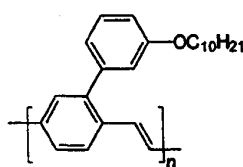
### Voorbeeld 1: Vervaardiging van een LED

Een glazen dragermateriaal voorzien van een transparante laag indium tin oxide (ITO) (commercieel verkrijgbaar bijv. van Baltzers ) door middel van sputteren tot een laagdikte van ca. 150 nm en een oppervlakteweerstand van maximaal 20  $\Omega$ /square.. Op het ITO werd een ca. 200 nm dikke laag PEDOT (Baytron P van Bayer) aangebracht middels spincoating (1000-3000 rpm, 1 min. drogen bij 180 °C).

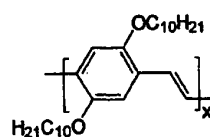
Vervolgens werd door middel van spincoating de elektroluminescente laag vervaardigd van ca. 100 nm. Op de actieve laag werd een calciumelektrodelaag met een dikte van ca 150 nm aangebracht door middel van vacuümdepositie. Het oppervlakte van de LED bedroeg ca. 0,9 cm<sup>2</sup>.

### Voorbeeld 2: LED met twee poly(para-fenyleen-vinyleen) derivaten

Een oplossing van twee verschillende poly(para-fenyleen-vinyleen) derivaten, voorgesteld door de volgende formules



PPV-1



PPV-2

25

met een aantalgemiddelde molecuulgewicht van 500 kD respectievelijk 650 kD werd bereid door beide polymeren op te lossen in toluen bij ca. 40 °C. De totale concentratie van beide polymeren was 0.5 gew.%. Deze oplossing werd gebruikt voor het spincoaten van de actieve laag in een LED zoals beschreven in Voorbeeld 1.

30

De LED werd geactiveerd bij 2 à 3 V en vertoonde een  $\lambda_{\max}$  bij 550 nm en bij 590 nm, zoals bepaald met een Avantes Fiber optic spectrometer, type PC2000-ISA met 50 micron slit.

5            Voorbeeld 3: LED met poly(para-phenyleen-vinyleen) derivaat en polyfluoreen derivaat.

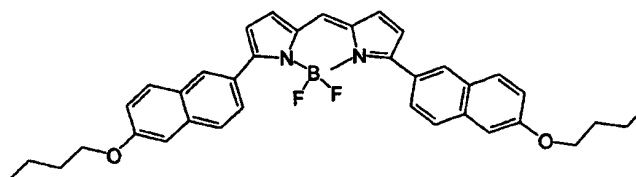
Een oplossing van PPV-1 en een polyfluoreen volgens formule 2 waarbij R5 en R6 beide n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> voorstellen werd bereid zoals beschreven in  
10   Voorbeeld 2.

De LED werd geactiveerd bij 4 V. en vertoonde een  $\lambda_{\max}$  bij 460 nm en bij 560 nm . Het EL spectrum (bepaald als in Voorbeeld 2) is weergegeven in Figuur 4A.

15            Voorbeeld 4: mengsel van enkelvoudige kleurstof en PPV-1

Een oplossing in toluen werd bereid van PPV-1 (0,5 gew. %) en een enkelvoudige kleurstof (DYE-1, 0,005 gew. %)

20



DYE-1

25            Met de oplossing werd een LED vervaardigd zoals beschreven in Voorbeeld 1.

De LED werd geactiveerd bij 4 V en vertoonde een  $\lambda_{\max}$  bij 530 nm en bij 630 nm. Het emissiespectrum is getoond in figuur 4B.



Voorbeeld 5: Een LED met DYE-1 en polyfluoreen.

Een oplossing in toluen werd bereid van polyfluoreen (zoals in Voorbeeld 2) (0,5 gew. %) en DYE-1 (0,005 gew. %)

5 Met de oplossing werd een LED vervaardigd zoals beschreven in Voorbeeld 1.

De LED werd geactiveerd bij 4 V en vertoonde een  $\lambda_{\text{max}}$  bij ca. 455 nm en bij ca. 640 nm. Het emissiespectrum is weergegeven in figuur 4C (spectrum EL).

10

## CONCLUSIES

1. Lichtemitterende diode met ten minste één (half)geleidende elektroluminescente actieve laag die ten minste twee verschillende elektroluminescente functionaliteiten omvat, waarbij het emissiespectrum van de diode ten minste twee intensiteitsmaxima vertoont.
- 5 2. Lichtemitterende diode volgens conclusie 1, waarvan het emissiespectrum bimodaal is.
3. Lichtemitterende diode volgens conclusie 1 of 2, waarbij het verschil in golflengte tussen twee opeenvolgende maxima in het emissiespectrum ten minste 40 nm bedraagt.
- 10 4. Lichtemitterende diode volgens een van de voorgaande conclusies, waarvan het emissiespectrum ten minste één maximum, bij voorkeur ten minste twee maxima, in het golflengte bereik van 190-1500 nm, bij voorkeur van 400-800 nm heeft.
5. Lichtemitterende diode volgens een van de voorgaande conclusies,  
15 waarbij de intensiteitsverhouding tussen twee opeenvolgende maxima in het emissiespectrum in het bereik ligt van 0.5 tot 1.
6. Lichtemitterende diode volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij in het emissie spectrum de piek tot dal verhouding van het eerste en het tweede maximum ten minste 2, bij voorkeur ten minste 10 bedraagt.
- 20 7. Lichtemitterende diode volgens een van de voorgaande conclusies, waarin de actieve laag ten minste één elektroluminescente organische verbinding omvat, bij voorkeur ten minste één elektroluminescent polymeer.
8. Lichtemitterende diode volgens een van de voorgaande conclusies, waarin de twee verschillende elektroluminescente functionaliteiten gevormd  
25 worden door een eerste en een tweede elektroluminescente verbinding waarbij de eerste verbinding een maximum in het emissiespectrum heeft bij een andere golflengte dan de tweede verbinding.

9. Lichtemitterende diode volgens conclusie 8, waarin de eerste en de tweede elektroluminescente verbinding gekozen wordt uit de groep bestaande uit elektroluminescente polymeren, elektroluminescente oligomere kleurstoffen en elektroluminescente enkelvoudige kleurstoffen.
- 5 10. Lichtemitterende diode volgens een van de voorgaande conclusies, waarin de twee verschillende elektroluminescente functionaliteiten deel uit maken van één elektroluminescente verbinding.
11. Lichtemitterende diode volgens conclusie 10, waarin de verbinding gekozen wordt uit de groep bestaande uit copolymeren met ten minste twee  
10 verschillende elektroluminescente segmenten, elektroluminescente polymeren die gederivatiseerd zijn met ten minste één elektroluminescente kleurstof en niet-elektroluminescente verbindingen, bij voorkeur polymeren, die gederivatiseerd zijn met ten minste twee verschillende elektro-  
luminescente kleurstoffen.
- 15 12. Lichtemitterende diode volgens een van de voorgaande conclusies, waarin ten minste één van de elektroluminescente verbindingen wordt gekozen uit de groep bestaande uit poly(paraphenyleen-vinyleen)-  
verbindingen, polyfluoreenverbindingen, copolymeren van genoemde polymeren en genoemde polymeren die gederivatiseerd zijn met een of meer  
20 van genoemde kleurstoffen.
13. Lichtemitterende diode volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de LED een filter omvat, bij voorkeur een filter met notch-  
filtreigenschappen, welke filter selectief althans een verminderde  
transmissie heeft voor licht met een golflengte tussen twee opeenvolgende  
25 intensiteitsmaxima.
14. Werkwijze voor het vervaardigen van een licht emitterende diode volgens een van de voorgaande conclusies, waarin ten minste één actieve laag, die ten minste één elektroluminescente verbinding zoals gedefinieerd in een van de conclusies 1-13 omvat, wordt aangebracht op een elektrode.

15.       Werkwijze volgens conclusie 14, waarin de licht emitterende diode wordt aangebracht door middel van spin-coating of printen.
16.       Detectiesysteem, omvattende een lichtemitterende diode met ten minste één (half)geleidende elektroluminescente actieve laag die ten minste  
5 twee verschillende elektroluminescente functionaliteiten omvat, waarbij het emissiespectrum van de diode ten minste twee intensiteitsmaxima vertoont.
17.       Detectiesysteem omvattende een lichtemitterende diode die ten minste één (half)geleidende elektroluminescente actieve laag omvat en  
10 welke lichtemitterende diode, afhankelijk van de richting van de elektrische stroom door de actieve laag, licht met een eerste intensiteitsmaximum of juist licht met een tweede, van het eerste verschillende intensiteitsmaximum emitteert.
18.       Detectiesysteem volgens conclusie 16 of 17, omvattende een  
15 lichtemitterende diode volgens een van de conclusies 1-13.
19.       Toepassing van één lichtbron, bij voorkeur een lichtemitterende diode, voor het genereren van een referentiesignaal en een detectiesignaal in een detectiesysteem, waarbij de  $\lambda_{\max}$  van het referentiesignaal verschilt van de  $\lambda_{\max}$  van het detectiesignaal.
20.       Toepassing volgens conclusie 18, waarbij detectiesignaal en referentiesignaal beide op een te analyseren samenstelling gericht zijn.
21.       Toepassing volgens conclusie 18 of 19, waarbij de lichtbron een licht emitterende diode volgens een van de conclusies 1-13 of een licht emitterende diode zoals gedefinieerd in conclusie 16 of 17 is.

25

$I/V_{II}$

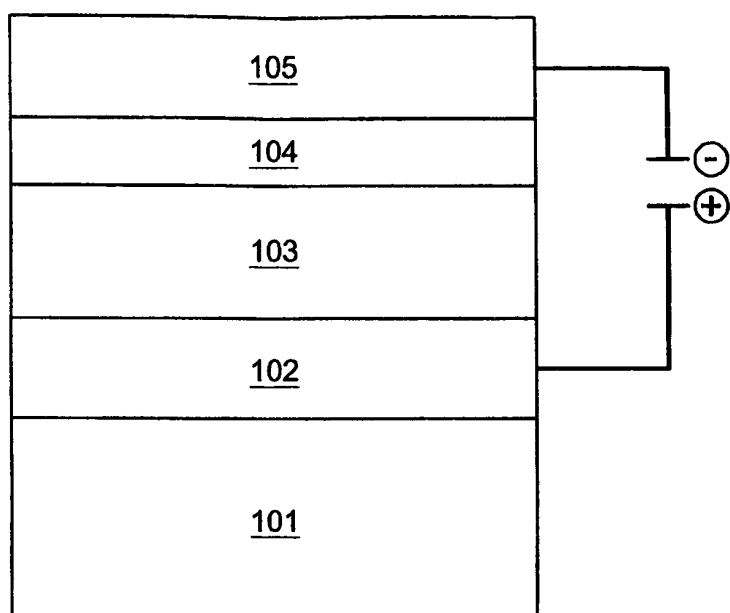


Fig. 1

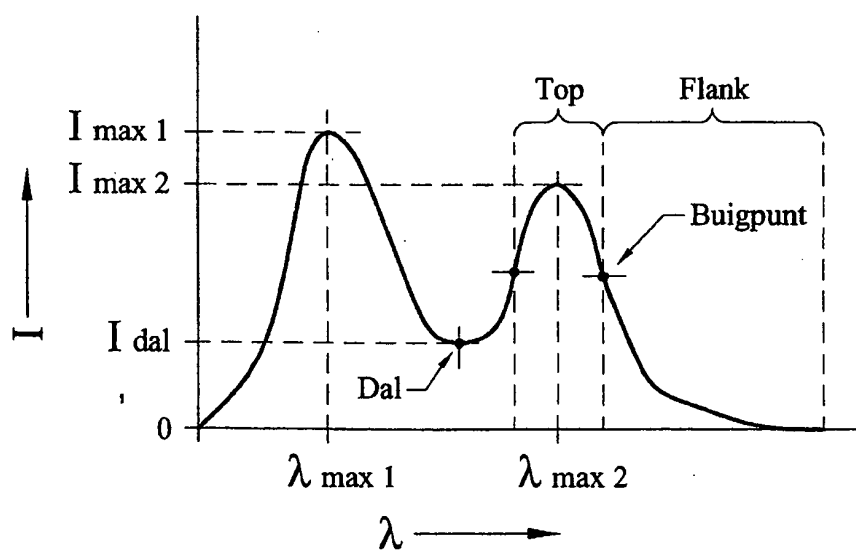


Fig. 2

11/VII

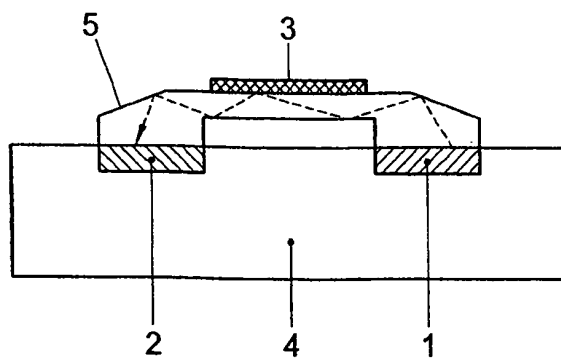


Fig. 3A

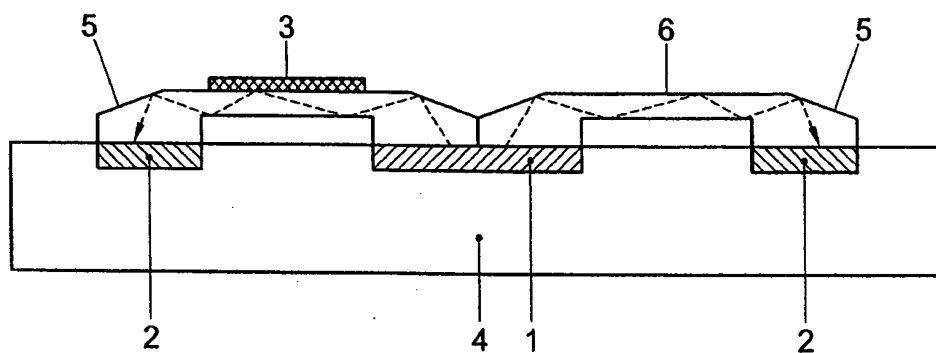


Fig. 3B

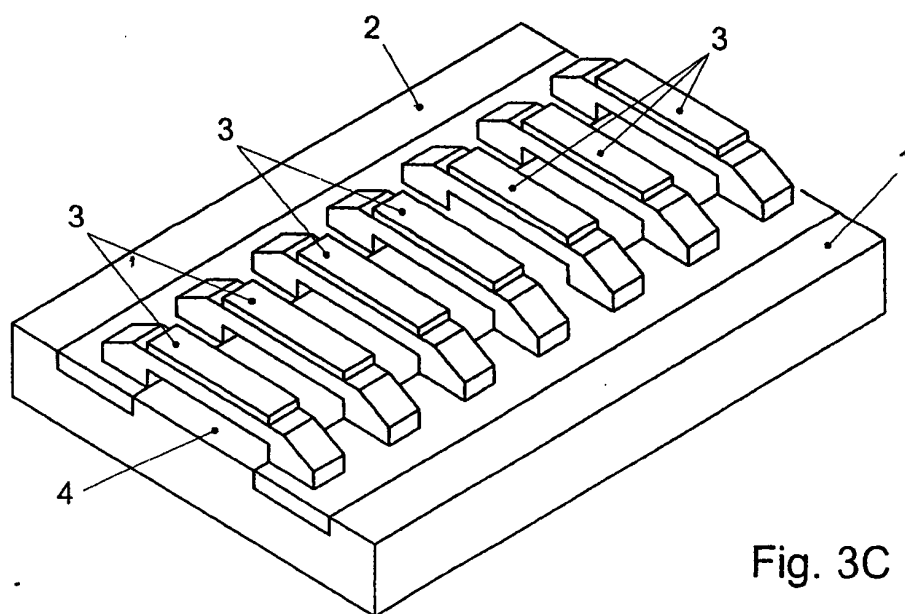


Fig. 3C

III/VII

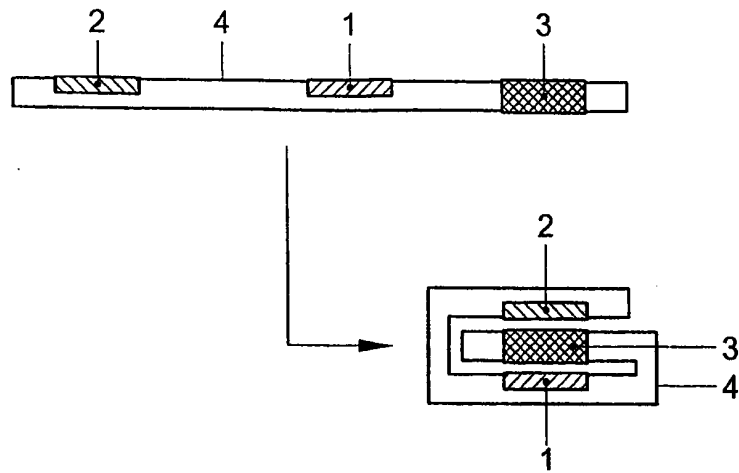


Fig. 3D

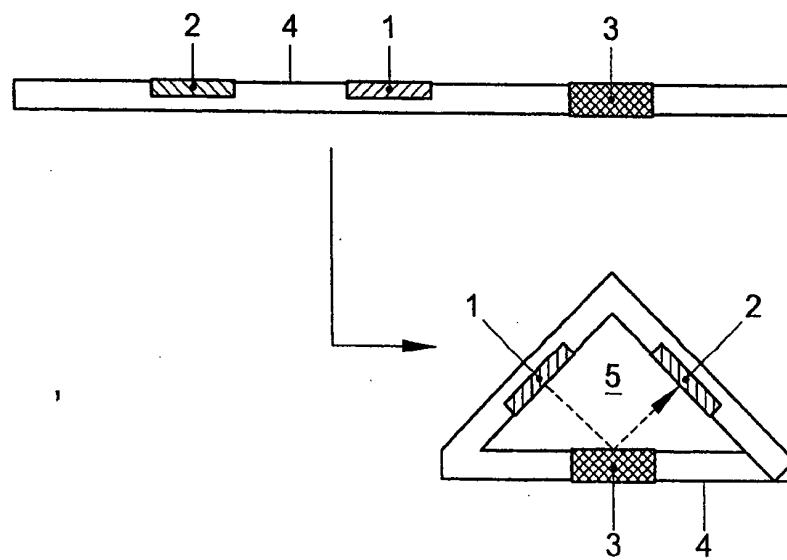


Fig. 3E

IV/VII

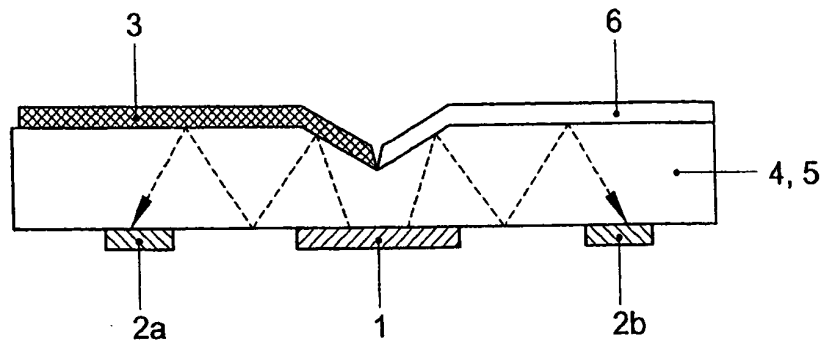


Fig. 3F

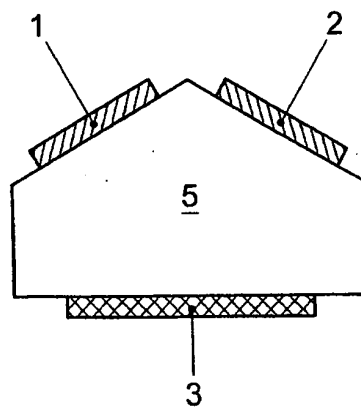
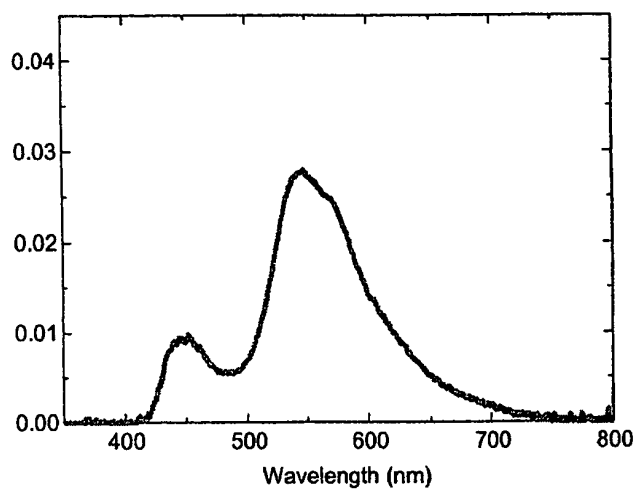


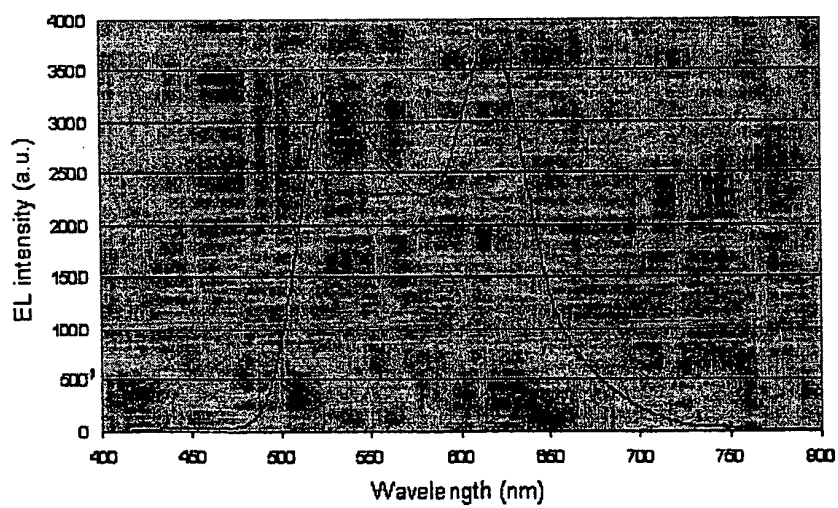
Fig. 3G



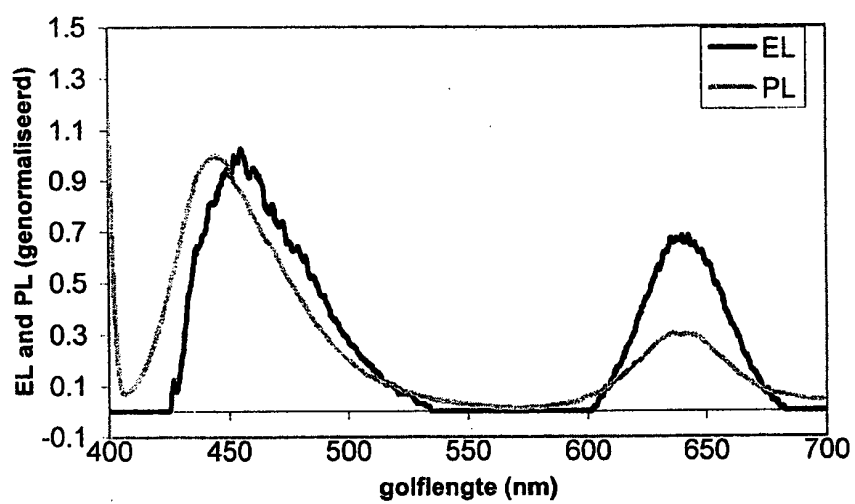
V/VII



Figuur 4A



Figuur 4B



Figuur 4C

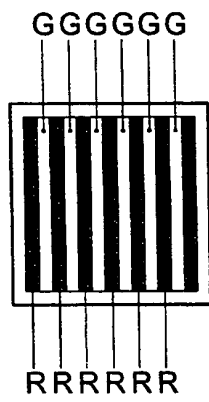


Fig. 5A

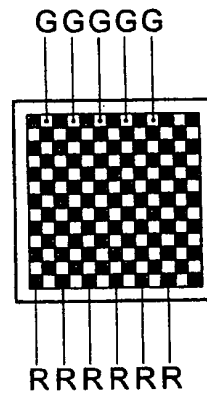


Fig. 5B

# SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)

## RAPPORT BETREFFENDE NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

|                                                                                                                                         |  |                                                                                                                                               |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE                                                                                                 |  | KENMERK VAN DE AANVRAGER OF VAN DE GEMACHTIGDE<br>P62031NL00                                                                                  |  |
| Nederlands aanvraag nr.<br>1023679                                                                                                      |  | Indieningsdatum<br>17 juni 2003                                                                                                               |  |
|                                                                                                                                         |  | Ingeroepen voorrangsdatum                                                                                                                     |  |
| Aanvrager (Naam)<br>Nederlandse Organisatie voor toegepast-natuurwetenschappelijk Onderzoek TNO                                         |  |                                                                                                                                               |  |
| Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type                                                                        |  | Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr.<br>SN 41539 NL |  |
| I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)                |  |                                                                                                                                               |  |
| Volgens de internationale classificatie (IPC)<br>Int. Cl 7: H01L51/20 H01L33/00                                                         |  |                                                                                                                                               |  |
| II. ONDERZOChte GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK                                                                                                |  |                                                                                                                                               |  |
| Onderzochte minimum documentatie                                                                                                        |  |                                                                                                                                               |  |
| Classificatiesysteem                                                                                                                    |  | Classificatiesymbolen                                                                                                                         |  |
| Int. Cl 7:                                                                                                                              |  | H01L                                                                                                                                          |  |
| Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen |  |                                                                                                                                               |  |
|                                                                                                                                         |  |                                                                                                                                               |  |
| III. <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)                         |  |                                                                                                                                               |  |
| IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)                                         |  |                                                                                                                                               |  |

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN  
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1023679

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP  
IPC 7 H01L51/20 H01L33/00

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

**B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK**

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)  
IPC 7 H01L

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)  
EPO-Internal, PAJ

**C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN**

| Categorie * | Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages                                                                                                             | Van belang voor conclusie nr. |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
|             | <p>EENHEID VAN UITVINDING ONTBREEKT<br/>zie aanvullingsblad B</p> <p>----</p>                                                                                                                       |                               |
| X           | <p>EP 0 975 027 A (SONY CORP)<br/>26 Januari 2000 (2000-01-26)<br/>alinea's '0038!-'0042!</p> <p>----</p>                                                                                           | 1-6,8                         |
| X           | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br/>vol. 1995, no. 04,<br/>31 Mei 1995 (1995-05-31)<br/>&amp; JP 07 030148 A (MITSUBISHI CABLE IND),<br/>31 Januari 1995 (1995-01-31)<br/>samenvatting</p> <p>----</p> | 1-6,10,<br>16,18-21           |
| X           | <p>WO 01/78157 A (CNRS)<br/>18 Oktober 2001 (2001-10-18)<br/>conclusies 1-3,14</p> <p>----</p>                                                                                                      | 1-6,10                        |
|             | <p>-----<br/>-/--</p>                                                                                                                                                                               |                               |

☒ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

\* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- \*A\* document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- \*E\* eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- \*L\* document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- \*O\* document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- \*P\* document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

- \*T\* later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt
- \*X\* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten
- \*Y\* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt
- \*Z\* document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

11 Mei 2004

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

van der Linden, J.E.

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN  
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1023679

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

| Categorie * | Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages                                                                                                | Van belang voor conclusie nr. |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| X           | US 6 303 404 B1 (KIM D ET AL)<br>16 Oktober 2001 (2001-10-16)<br>kolom 4, regel 34-54<br>---                                                                                           | 1-6,10                        |
| X           | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 1998, no. 05,<br>30 April 1998 (1998-04-30)<br>-& JP 10 022527 A (TOYODA GOSEI),<br>23 Januari 1998 (1998-01-23)<br>samenvatting; figuren 1,3<br>--- | 1-6,10                        |
| X           | EP 1 211 737 A (NGK INSULATORS LTD)<br>5 Juni 2002 (2002-06-05)<br>alineas '0035!-'0045!<br>---                                                                                        | 1-6,10                        |
| A           | WO 03/001575 A (OKLAHOMA STATE UNIV)<br>3 Januari 2003 (2003-01-03)<br>conclusies 1-3<br>-----                                                                                         | 1-6,10                        |

**GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING**

Octroolaanvraag Nr.:

SN 41539

NL 1023679

**AANVULLINGSBLAD B**

De Instantie voor Nieuwheidsonderzoek heeft vastgesteld dat deze aanvraag meerdere uitvindingen bevat, te weten:

**1. conclusies: 1-6,8,10,13,16,19-21**

**onderwerp 1.1: conclusies 1-6,8**

lichtemitterende diode met ten minste één halfgeleidende electroluminescente laag die ten minste twee electroluminescente functionaliteiten omvat welke overeenstemmen met verschillende intensiteitsmaxima in het emissiespectrum van de diode met bepaalde intensiteits- en piek tot dal verhouding tussen de intensiteitsmaxima

**onderwerp 1.2: conclusie 10**

lichtemitterende diode met ten minste één halfgeleidende electroluminescente laag die ten minste twee electroluminescente functionaliteiten in eenzelfde verbinding omvat welke overeenstemmen met verschillende intensiteitsmaxima in het emissiespectrum van de diode

**onderwerp 1.3: conclusie 13**

lichtemitterende diode met ten minste één halfgeleidende electroluminescente laag die ten minste twee electroluminescente functionaliteiten omvat welke overeenstemmen met verschillende intensiteitsmaxima in het emissiespectrum van de diode en een filter met verminderde transmissie tussen de twee intensiteitsmaxima

**onderwerp 1.4: conclusies 16,18**

detectiesysteem met een lichtemitterende diode met ten minste één halfgeleidende electroluminescente laag die ten minste twee electroluminescente functionaliteiten omvat welke overeenstemmen met verschillende intensiteitsmaxima in het emissiespectrum van de diode en een photodiode gevoelig voor de intensiteitsmaxima van de lichtemitterende diode

**onderwerp 1.5: conclusies 19-21**

gebruik van een lichtemitterende diode met ten minste één halfgeleidende electroluminescente laag die ten minste twee electroluminescente functionaliteiten omvat welke overeenstemmen met verschillende intensiteitsmaxima in het emissiespectrum van de diode in een analysesysteem waarbij het ene intensiteitsmaximum als referentiesignaal en het andere als detectiesignaal wordt aangewend

**2. conclusies: 7,9,11,12,14,15,17**

**onderwerp 2.1: conclusies 7,9,11,12,14,15**

## GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING

Octroolaanvraag Nr.:

SN 41539

NL 1023679

### AANVULLINGSBLAD B

De Instantie voor Nieuwheidsonderzoek heeft vastgesteld dat deze aanvraag meerdere uitvindingen bevat, te weten:

lichtemitterende diode met ten minste één organische halfgeleidende electroluminescente laag die ten minste twee electroluminescente functionaliteiten omvat welke overeenstemmen met verschillende intensiteitsmaxima in het emissiespectrum van de diode en een werkwijze voor het vervaardigen ervan

onderwerp 2.2: conclusie 17

lichtemitterende diode met ten minste één halfgeleidende electroluminescente laag die ten minste twee electroluminescente functionaliteiten omvat welke overeenstemmen met verschillende intensiteitsmaxima in het emissiespectrum van de diode waarbij, afhankelijk van de elektrische stroomrichting, licht overeenstemmend met het ene dan wel het andere intensiteitsmaximum wordt uitgezonden

Het vooronderzoek werd tot het eerste onderwerp beperkt.

Het gemeenschappelijk concept van onafhankelijke conclusies 1,14,16,17,19 is:

lichtemitterende diode met ten minste één halfgeleidende electroluminescente laag die ten minste twee electroluminescente functionaliteiten omvat welke overeenstemmen met verschillende intensiteitsmaxima in het emissiespectrum van de diode

Dit gemeenschappelijk concept is niet nieuw, cf. EP0975027 (paragraaf 38-42 en Fig.4).

De bijzondere technische kenmerken, die de contributie t.o.v. EP0975027 vertegenwoordigen, zijn:

- \* conclusies 1-6,8:  
bepaalde intensiteits- en piek tot dal verhouding tussen de intensiteitsmaxima
- \* conclusies 7,9,11,12,14,15:  
organische electroluminescente laag
- \* conclusie 10:  
twee functionaliteiten in eenzelfde verbinding
- \* conclusies 13:  
filter met verminderde transmissie tussen de twee intensiteitsmaxima
- \* conclusie 16,18:  
detectiesysteem met photodiode gevoelig voor de intensiteitsmaxima van de lichtemitterende diode



## GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING

Octrooiaanvraag Nr.:

SN 41539

NL 1023679

### AANVULLINGSBLAD B

De Instantie voor Nieuwheidsonderzoek heeft vastgesteld dat deze aanvraag meerdere uitvindingen bevat, te weten:

**\* conclusie 17:**

diode waarbij, afhankelijk van de elektrische stroomrichting, licht overeenstemmend met het ene dan wel het andere intensiteitsmaximum wordt uitgezonden

**\* conclusies 19-21:**

gebruik van het ene intensiteitsmaximum als referentiesignaal en het andere als detectiesignaal in een analysesysteem

Bovenstaande analyse toont aan dat de bijzondere technische kenmerken van onafhankelijke conclusies 14,17,19 noch dezelfde, noch overeenstemmend zijn. Bijgevolg bestaat er geen technische relatie tussen het onderwerp van deze conclusies en voldoen zij niet aan de voorwaarde van eenheid van uitvinding.

Eenzelfde redenering gaat op voor wat de afhankelijke conclusies 2-6,8, conclusies 7,9,11,12, conclusie 10 en conclusie 13 betreft.

# VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN

## INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1023679

| In het rapport<br>genoemd octrooi geschrift | Datum van<br>publicatie | Overeenkomend(e)<br>geschrift(en) | Datum van<br>publicatie     |
|---------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| EP 0975027                                  | A                       | 26-01-2000                        | EP 0975027 A2 26-01-2000    |
|                                             |                         |                                   | JP 2000349333 A 15-12-2000  |
|                                             |                         |                                   | US 2002160544 A1 31-10-2002 |
|                                             |                         |                                   | US 2002163005 A1 07-11-2002 |
|                                             |                         |                                   | TW 465152 B 21-11-2001      |
| JP 07030148                                 | A                       | 31-01-1995                        | GEEN                        |
| WO 0178157                                  | A                       | 18-10-2001                        | FR 2807909 A1 19-10-2001    |
|                                             |                         |                                   | AU 5048601 A 23-10-2001     |
|                                             |                         |                                   | CA 2405517 A1 18-10-2001    |
|                                             |                         |                                   | CN 1422444 T 04-06-2003     |
|                                             |                         |                                   | EP 1273049 A1 08-01-2003    |
|                                             |                         |                                   | WO 0178157 A1 18-10-2001    |
|                                             |                         |                                   | JP 2003530703 T 14-10-2003  |
|                                             |                         |                                   | US 2003092209 A1 15-05-2003 |
| US 6303404                                  | B1                      | 16-10-2001                        | GEEN                        |
| JP 10022527                                 | A                       | 23-01-1998                        | GEEN                        |
| EP 1211737                                  | A                       | 05-06-2002                        | JP 2002368267 A 20-12-2002  |
|                                             |                         |                                   | EP 1211737 A2 05-06-2002    |
|                                             |                         |                                   | US 2002105004 A1 08-08-2002 |
| WO 03001575                                 | A                       | 03-01-2003                        | WO 03001575 A2 03-01-2003   |
|                                             |                         |                                   | US 2003021982 A1 30-01-2003 |