19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**PARIS** 

11) N° de publication :

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national :

84 18707

2 556 548

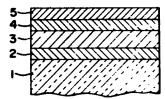
(51) Int CI4: H 05 B 33/02; H 01 L 33/00.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

Α1

- 22 Date de dépôt : 7 décembre 1984.
- (30) Priorité: JP, 8 décembre 1983, nº 231.792/83.
- (43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 24 du 14 juin 1985.
- 60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

- 71 Demandeur(s): Société dite: KOA DENKO CO., LTD, TAKAHASHI Kiyoshi et KONAGAI Makoto. JP.
- (72) Inventeur(s): Motoi Kitabayashi, Takuo Hayashi, Norihiko Ozawa, Yukihiro Hirasawa et Naotoshi Miyazawa.
- (73) Titulaire(s):
- Mandataire(s): Cabinet Bert, de Keravenant et Herrburger.
- Dispositif électroluminescent présentant une meilleure résistance en tension et en courant, notamment par l'utilisation d'une source de courant continu.
- (57) a. Dispositif électroluminescent, présentant une meilleure résistance en tension et en courant, notamment par l'utilisation d'une source de courant continu.
- b. Dispositif électroluminescent caractérisé en ce qu'il comprend des couches d'électrodes, une couche émettrice de lumière formée entre ces couches d'électrodes, et une couche de sélénium 4 formée entre la couche émettrice de lumière 3 et l'une au moins des couches d'électrodes 2, 5.
- c. L'invention concerne un dispositif électroluminescent, présentant une meilleure résistance en tension et en courant, notamment par l'utilisation d'une source de courant continu.



"Dispositif électroluminescent, présentant une meilleure résistance en tension et en courant, notamment par l'utilisation d'une source de courant continu ".

l'invention concerne un dispositif électroluminescent (dispositif EL), et plus particulièrement un dispositif électroluminescent présentant une meilleure résistance en tension et une meilleure résistance en courant.

5

25

Un dispositif électroluminescent consiste en une structure de base constituée par des électrodes et par une couche émettrice de lumière introduite entre ces électrodes. La couche émettrice de lumière est obtenue par adjonction d'un matériau actif tel que Mn, Tb et

15 Sm constituant les noyaux d'émission de lumière, à un semi-conducteur tel que par exemple ZnSe et ZnS. Pour produire la lumière dans le dispositif EL, on applique un champ électrique ou un courant électrique à la couche émettrice de lumière pour projeter les électrons contre les noyaux d'émission de lumière.

Lorsqu'on forme une couche émettrice de lumière, on obtient dans celle-ci des parties défectueuses présentant une faible résistance en tension et une faible résistance en courant ; ces parties défectueuses étant par exemple des trous minuscules et des défauts aux limites des grains cristallins ; il est très difficile de former une couche émettrice de lumière ne présen-

tant pas de défauts sur toute sa surface. Du fait de la faible résistance en tension et de la faible résistance en courant qui sont liées à ces défauts, il est très difficile d'utiliser en pratique le dispositif EL avec cette seule structure de base.

Il existe un dispositif EL à courant alternatif conçu pour émettre la lumière, lorsqu'on lui applique un champ électrique, dans lequel les couches d'un matériau isolant sont formées des deux côtés d'une couche émettrice de lumière, de manière à lui assurer une résistance en tension élevée et à résoudre ainsi les problèmes ci-dessus. Cependant, dans un dispositif EL à courant continu conçu pour émettre la lumière, lorsqu'on injecte dedans un courant électrique, il est impossible d'insérer des couches de matériau isolant entre les électrodes. Par suite, il est difficile d'augmenter la résistance en tension d'un dispositif EL à courant continu. De plus, un dispositif EL à courant continu pose un autre problème lié au fait qu'il est brûÎé par les concentrations de courant provoquées par les hétérogénéités et les défauts de sa couche émettrice de lumière. Par suite, on n'a jamais pu jusqu'ici utiliser en pratique un dispositif EL à courant continu.

10

15

20

25

30

35

L'invention a pour but de résoudre les problèmes ci-dessus de l'art antérieur et concerne à cet effet un dispositif électroluminescent caractérisé en ce qu'il comprend des couches d'électrodes, une couche émettrice de lumière formée entre ces couches d'électrodes, et une couche de sélénium formée entre la couche émettrice de lumière et l'une au moins des couches d'électrodes.

Le sélénium non conducteur est obtenu en utilisant la faculté d'auto-durcissement du sélénium entre l'électrode et les parties de la couche émettrice de lumière présentant une faible résistance en tension du fait des trous minuscules et des défauts aux limites des grains cristallins de ces parties, ce qui permet d'améliorer la résistance en tension des parties ci-dessus de la couche émettrice de lumière, la formation de concentration de courant dans les parties à faible résistance de la couche émettrice de lumière, par suite des trous minuscules et des défauts aux limites des grains cristallins de celle-ci, étant empêchée grâce au phénomène bien connu que les cristaux de la couche de sélénium formée entre la couche émettrice de lumière et l'électrode, présentent une résistance non isotrope dans une certaine direction de cristallisation, ce qui empêche le dispositif EL de brûler.

5

10

Le dispositif électroluminescent selon l'invention comporte une couche émettrice de lumière 15 entre les électrodes et une couche de sélénium formée entre la couche émettrice de lumière et l'une au moins des électrodes, les parties de la couche émettrice de lumière qui présentent une faible résistance en tension étant traitées en tension pour former des parties non 20 conductrices entre la couche émettrice de lumière et l'électrode, et pour améliorer ainsi la résistance en tension des parties ci-dessus de la couche émettrice de lumière, les cristaux de la couche de sélénium formée entre la couche émettrice de lumière et l'électrode 25 présentant une croissance en forme de colonne dans la direction perpendiculaire à la couche émettrice de lumière (direction dans laquelle la couche émettrice de lumière et l'électrode sont reliées ensemble), de façon que la résistance des cristaux de sélénium soit faible 30 dans la direction coupant à angle droit la couche émettrice de lumière, et forte dans la direction parallèle à celle-ci. Ainsi, les parties de la couche émettrice de lumière qui sont sujettes aux concentrations de courant, se trouvent protégées contre ce phénomène pertur-35

bateur par la couche de sélénium introduite de la manière indiquée ci-dessus.

La couche émettrice de lumière selon l'invention est une couche formée par adjonction d'un métal servant de matériau actif, ce métal tel que Mn, Tb et Sm par exemple, constituant les noyaux émetteurs de lumière ajoutés à un semi-conducteur tel que InSe et InS par exemple. La couche de sélénium selon l'invention consiste en une couche de sélénium sous forme polycristalline, une couche d'un alliage de Cd, Bi ou autres métaux tels que du Te ne contenant pas moins de 70 % de sélénium, ou une couche de sélénium sous forme polycristalline ne contenant pas moins de 70 % de sélénium, dont une partie est remplacée par un autre élément, tel qu'un métal alcalin et un halogène. Lorsque la teneur en sélénium est inférieure à 70 %, la faculté d'auto-durcissement du sélénium diminue. Une électrode est constituée par un film transparent de In<sub>2</sub>0<sub>3</sub> dopé au Sn (ITO), et l'autre électrode est constituée par un film de Al ou de Cd ou d'un autre métal.

10

15

20

25

30

35

La couche de sélénium est formée entre la couche émettrice de lumière et l'électrode située du côté opposé de l'électrode transparente. Si la couche de sélénium présente une certaine perméabilité, c'est-à-dire si l'épaisseur de la couche de sélénium est suffisamment petite pour permettre à la lumière de la traverser, cette couche de sélénium peut être formée des deux côtés de la couche émettrice de lumière ou simplement entre l'électrode ITO et la couche émettrice de lumière.

Une couche-tampon constituée de ZnSe dopé au Ga, peut également être formée entre l'électrode ITO et la couche émettrice de lumière pour ordonner la structure cristalline et pour amener la couche émettrice de lumière dans une structure cristalline optimale.

L'invention sera décrite en détail au

moyen des dessins ci-joints dans lesquels :

- les figures l à 4 sont des vues agrandies et en coupe de différentes formes de réalisation du dispositif EL selon l'invention.

## 5 Exemple 1:

10

15

20

25

30

Comme indiqué sur la figure 1, une électrode ITO transparente 2 de 0,2 µm d'épaisseur est formée sur un substrat de verre 1 par un procédé de projection, et le produit obtenu est placé dans un évaporateur sous vide. Le substrat 1 est ensuite chauffé à 300°C pour produire l'évaporation sous vide d'une couche émettrice de lumière 3. La couche émettrice de lumière 3 est formée en évaporant Zn, Se et Mn à partir de différents creusets, de manière à former sur l'électrode 2 un film de ZnSe : Mn (0,5 % en poids) de 0,3 µm d'épaisseur.

Le substrat l est ensuite refroidi à la température normale et le Se est évaporé sous vide jusqu'à une épaisseur de 0,2 µm sur la couche émettrice de lumière 3. Le film de Se est ensuite chauffé à 100-180°C pendant 15 à 120 minutes pour transformer le sélénium amorphe en sélénium polycristallin, de manière à former une couche de sélénium 4. Une électrode 5 de Al est ensuite formée sous une épaisseur de 0,2 µm, par évaporation sous vide, sur la couche de sélénium 4.

Quand on applique une tension continue de 10 V entre les électrodes 2 et 5 du dispositif El ainsi obtenu, les parties défectueuses de la couche émettrice de lumière 3 qui présentent une faible résistance en tension du fait des trous minus'cules et des défauts aux limites des grains cristallins qu'elles contiennent, deviennent extrêmement résistantes en tension, car une partie de la couche de sélénium 4 devient non conductrice du fait de sa faculté d'auto-durcissement.

On décrira maintenant le rôle de la cou-35 che de sélénium 4 dans la forme de réalisation ci-dessus.

Quand on applique une tension continue entre les électrodes 2 et 5, les parties défectueuses de la couche émettrice de lumière 3 qui apparaissent dans les trous minuscules et aux limites des grains cristallins, et qui présentent une faible résistance en tension, sont brisées diélectriquement. Par suite, la couche de sélénium 4 interposée entre ces parties défectueuses et l'électrode 5, et présentant une structure cristalline, est fondue de manière à perdre sa structure cristalline et se transforme en un corps non conducteur interposé entre les parties défectueuses de la couche émettrice de lumière 3 et l'électrode 5 de Al, ce qui améliore les caractéristiques d'isolation des parties défectueuses. Plus précisément, la résistance en tension des parties défectueuses de la couche émettrice de lumière 3 est améliorée du fait de la faculté d'autodurcissement du sélénium.

5

10

15

35

La couche de sélénium 4 formée entre l'électrode 5 d'Al et la couche émettrice de lumière 3 présente une résistance non isotrope dans une certaine 20 direction de cristallisation de celle-ci. Plus précisément, la croissance d'un cristal de sélénium se fait facilement dans la direction (direction dans laquelle la couche émettrice de lumière 3 et l'électrode 5 sont reliées ensemble) se situant perpendiculairement à la 25 couche émettrice de lumière 3, et ce cristal présente une résistance élevée dans la direction parallèle à la couche émettrice de lumière 3. Par suite, un courant électrique ne peut passer de manière concentrée dans les 30 parties à faible résistance de la couche émettrice de lumière 3, à partir des parties avoisinantes de cellesci. Cela permet ainsi d'éviter les brûlures de la couche émettrice de lumière 3 par suite des concentrations de courant.

Pour vérifier la résistance en tension

et la résistance en courant du dispositif EL obtenu dans l'exemple l décrit ci-dessus, on applique entre les électrodes 2 et 5 un courant allant jusqu'à 30 V et 10 mA/mm<sup>2</sup>. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

		•	
-	Item d'essai	Dispositif EL sans couche de sélénium	Dispositif EL avec couche de sélénium
30 1	Résistance en tension	La rupture diélectrique se produit à une tension basse ne dépassant pas 10 V, et l'ensemble du dispositif devient inutilisable.	La rupture diélectrique ne se produit pas jus- qu'à une tension attei- gnant 30 V.
15	Résistance en courant	La brûlure de la couche émettrice de lumière démarre à environ l mA/mm² et se propage progressivement jusqu'à rendre le dispositif inutilisable.	La couche émettrice de lumière peut fonctionner en permanence à 10 mA/mm <sup>2</sup> .

20

30

35

5

Il apparait à l'évidence sur le tableau ci-dessus que le dispositif EL comportant la couche de sélénium 4 est supérieur en résistance en tension et en résistance en courant.

# 25 Exemple 2:

Comme indiqué sur la figure 2, on forme une électrode ITO transparente 2 d'épaisseur 0,2 µm, par un procédé de projections, sur un substrat de verre 1. Le produit obtenu est placé dans un évaporateur sous vide, et l'on évapore ZnSe et Ga sur l'électrode 2 par évaporation sous faisceau d'électrons à une température de substrat de 300°C, pour former une couche 6 à faible résistance de ZnSe dopé au Ga, présentant une épaisseur de 1 µm. Une couche émettrice de lumière 3 de ZnSe : Mn (0,5 % en poids) présentant une épaisseur de 0,2 µm, est

ensuite formée sur la couche 6 en évaporant ZnSe et Mn par évaporation sous faisceau d'électrons. La température du substrat est ensuite réduite à 50°C maximum et l'on forme une couche de sélénium 4 de 0,1 µm d'épaisseur par évaporation sous résistance chauffante. On forme enfin une électrode 5 d'Al de 0,2 µm d'épaisseur.

Le produit ainsi obtenu est soumis à un traitement thermique à l'air atmosphérique à 150°C pendant 30 minutes et une tension alternative de 20 V est ensuite appliquée entre les électrodes 2 et 5 pour éliminer les parties défectueuses de la couche émettrice de lumière 3.

On peut s'assurer que le dispositif EL ainsi obtenu présente une meilleure résistance en tension et une meilleure résistance en courant, exactement comme le dispositif EL de l'exemple l.

## Exemple 3:

5

10

15

20

25

30

35

Comme indiqué sur la figure 3, une électrode ITO transparente 2 de 0,2 µm d'épaisseur est formée sur un substrat de verre 1 par un procédé d'évaporation. Le produit obtenu est placé dans un évaporateur sous vide et 1'on évapore du ZnS : Mn sous une épaisseur de 0,3 µm par évaporation sous faisceau d'électrons pour former une couche émettrice de lumière 3 sur l'électrode 2. Une couche de sélénium 4 est ensuite formée par évaporation sous une épaisseur de 0,3 µm, puis on évapore ensuite une électrode 5 de 0,3 µm, puis on évapore ensuite une électrode 5 de 0,3 µm d'épaisseur constituée par une couche de Cd.

Le produit ainsi obtenu est traité à chaud sous air atmosphérique à 150°C pendant 30 minutes.

Dans le dispositif EL ainsi obtenu, une jonction redresseuse est formée à l'interface entre la couche de sélénium 4 et l'électrode de Cd 5. Cependant, si une tension est appliquée dans le sens positif lorsqu'on fait fonctionner le dispositif EL en courant continu, aucun problème ne se pose. Dans cet exemple, la résis-

tance en tension et la résistance en courant du dispositif EL sont améliorées de la même manière que dans le cas du dispositif EL de l'exemple l.

### Exemple 4:

5

10

15

20

25

30

35

La figure 4 représente un dispositif EL de type à courant alternatif. Ce dispositif EL est obtenu en formant une électrode ITO transparente 2 de 0,2 µm d'épaisseur sur un substrat de verre 1, une couche isolante de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7 de 0,5 µm d'épaisseur sur l'électrode 2, puis ensuite une couche émettrice de lumière 3, une couche de sélénium 4 et une électrode 5 d'Al disposées dans cet ordre sur la couche 7, en effectuant ces opérations dans un évaporateur sous vide, par le même procédé que celui utilisé dans l'exemple 1.

Dans le dispositif électroluminescent utilisant une couche émettrice de lumière entre des électrodes, selon l'invention, une couche de sélénium est formée entre la couche émettrice de lumière et l'une au moins des électrodes. Par suite, la résistance en tension des parties défectueuses de la couche émettrice de lumière, provoquées par les trous minuscules et les limites entre grains cristallins apparaissant pendant la formation de la couche émettrice de lumière, et présentant une faible résistance en tension, peut être améliorée, car la couche de sélénium placée entre les parties défectueuses et l'électrode, est rendue non conductrice par sa propriété d'auto-durcissement.

La résistance en courant des parties défectueuses de la couche émettrice de lumière, peut être améliorée du fait de la non isotropie, dans une certaine direction de cristallisation, de la couche de sélénium polycristallin interposée entre l'électrode et la couche émettrice de lumière, c'est-à-dire de la grande résistance de la couche de sélénium dans la direction parallèle à la couche émettrice de lumière. Par suite, on peut

éviter de brûler la couche émettrice de lumière sous l'effet de la concentration du courant dans les parties défectueuses de celle-ci

# REVENDICATIONS

l°) Dispositif électroluminescent caractérisé en ce qu'il comprend des couches d'électrodes, une couche émettrice de lumière formée entre ces couches d'électrodes, et une couche de sélénium (4) formé entre la couche émettrice de lumière (3) et l'une au moins des couches d'électrodes (2, 5).

2°) Dispositif électroluminescent selon la revendication 1, caractérisé en ce que la croissance de chacun des cristaux de la couche de sélénium se fait sous forme de colonne dans la direction perpendiculaire à la couche émettrice de lumière.

10

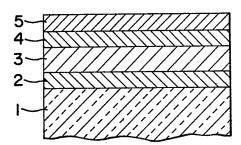
15

20

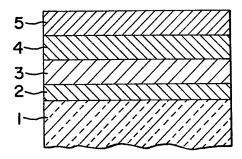
3°) Dispositif électroluminescent selon la revendication l, caractérisé en ce que la couche émettrice de lumière est une couche formée par adjonction d'un matériau actif tel que Mn, Tb et Sm, à un semiconducteur tel que ZnSe et ZnS, cette couche de sélénium comprenant une couche de sélénium polycristallin, une couche d'un alliage de Cd ou Bi ou autres métaux, ne contenant pas moins de 70 % de sélénium, et une couche de sélénium polycristallin ne contenant pas moins de 70 % de sélénium, dont une partie est remplacée par un autre élément tel qu'un métal alcalin ou un halogène.

4°) Dispositif électroluminescent selon
25 la revendication 1, caractérisé en ce qu'une électrode
est constituée par un film transparent de In<sub>2</sub>0<sub>3</sub> dopé au
Sn (ITO) et l'autre électrode est constituée par un film
de Al ou de Cd ou d'un autre métal.

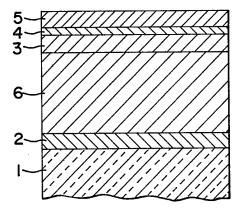
FIG.I



F I G. 3



F1 G.2



F I G.4

