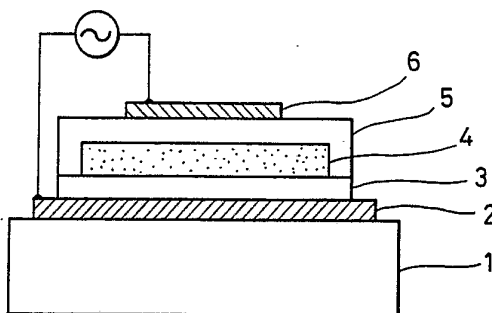




特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 H05B 33/14, 33/18, 33/22	A1	(11) 国際公開番号 WO 92/08333 (43) 国際公開日 1992年5月14日 (14.05.1992)
(21) 国際出願番号 PCT/JP90/01426 (22) 国際出願日 1990年11月2日(02. 11. 90) (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 株式会社 小松製作所 (KABUSHIKI KAISHA KOMATSU SEISAKUSHO)[JP/JP] 〒107 東京都港区赤坂二丁目3番6号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 宮越篤司(MIYAKOSHI, Atsushi)[JP/JP] 松野 明(MATSUNO, Akira)[JP/JP] 〒254 神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製作所 研究所内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 橋爪良彦(HASHIZUME, Yoshihiko) 〒107 東京都港区赤坂二丁目3番6号 小松ビル内 Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE(欧州特許), FI, FR(欧州特許), GB(欧州特許), KR, NL(欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書		

(54) Title : THIN-FILM EL ELEMENT
(54) 発明の名称 薄膜EL素子

(57) Abstract

An improved thin-film EL element that exhibits electroluminescence in response to the application of an electric field, that maintains high brightness over a long period, and that exhibits improved brightness in blue display. A light-emitting layer (4) is made of a sulfide of an alkaline earth metal as the base material, and insulating layers (3) and (5) in contact with the light-emitting layer (4) are made of a sulfate or a carbonate of an alkaline earth metal. Further, the light-emitting layer (4) contains Ce as luminescence center in the base material of SrS and is doped with Pb as a coactivator.

(57) 要約

本発明は、電界の印加に応答してE L 発光を呈する薄膜E L 素子の改良であって、長期間にわたり高輝度を維持し、且つ青色表示の輝度を向上している。このために、発光層(4)がアルカリ土類金属の硫化物を母材とし、この発光層(4)と接する絶縁層(3)、(5)がアルカリ土類金属の硫酸塩もしくは炭酸塩で構成されている。また、前記発光層(4)はS r Sの母材にC eを発光中心とし、これに共付活剤としてP bがドーピングされている。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	ML	マリ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GI	ギニア	NL	オランダ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU ⁺	ソヴィエト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャード
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トーゴ
CS	ナエコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	US	米国
DE	ドイツ	MC	モナコ		
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		

⁺SUの指定はロシア連邦の指定としての効力を有する。しかし、その指定が旧ソヴィエト連邦のロシア連邦以外の他の国で効力を有するかは不明である。

- 1 -

明 細 書

薄膜 E L 素子

技 術 分 野

本発明は、電界の印加に応答して E L 発光を呈する薄膜 E L 素子の改良であって、特に長期的に安定した輝度を維持し、且つ青色表示の輝度を向上する薄膜 E L 素子に関する。

背 景 技 術

従来から薄膜 E L 素子の多色化に関して種々の研究が行われ、発光層の母材として S r や C a のようなアルカリ土類金属の硫化物である硫化ストロンチウム (S r S) や硫化カルシウム (C a S) が用いられている。このような薄膜 E L 素子を長期的に安定して発光させるには、発光層とこれを両面から挟持する絶縁層との間に良好な界面を形成する必要がある。このためたとえば特開昭 62-5596 に記載されているように、S i₃N₄、A l N または B N 等の窒化物からなる絶縁層を用いた素子が提案されている。

しかしながら上記構造の薄膜 E L 素子においては、発光層を両面から挟持する絶縁層に窒化物を用いても、発光層母材の S r S または C a S が大気中の水分、C O₂

等によって反応し、部分的に SrO 、 CaO のような酸化物、或いは SrCO_3 、 CaCO_3 のような炭酸化物を生じて経時変化するため、短時間のうちに輝度が低下してしまうという問題点がある。

また、従来の青色表示用薄膜 EL 素子の発光層としては、 $\text{SrS}:\text{Ce}$ あるいは $\text{ZnS}:\text{TmF}_3$ 等が用いられている。

しかし、青色表示用薄膜 EL 素子の中で最も輝度の高い $\text{SrS}:\text{Ce}$ を発光層に用いたものであっても、最高輝度は 5 kHz 正弦波において 1000 cd/m^2 程度である。ドットマトリクスディスプレイで表示する場合の 60 Hz 駆動では、 $20 \sim 30 \text{ cd/m}^2$ の輝度を必要とするが、 $\text{SrS}:\text{Ce}$ を発光層に用いたものでは、その $1/2 \sim 1/3$ である 10 cd/m^2 程度の輝度しか得られないという問題点がある。

本発明はかかる従来の問題点に着目し、長期的に安定した輝度を維持することができ、且つ青色表示の輝度を従来より少なくとも 2 ～ 3 倍向上するような薄膜 EL 素子を提供することを目的としている。

発 明 の 開 示

本発明に係る薄膜 EL 素子は、対向する一対の電極間に発光層と絶縁層との重畳体を介装した薄膜 EL 素子において、発光層がアルカリ土類金属の硫化物を母材とし

、この発光層と接する絶縁層がアルカリ土類金属の硫酸塩もしくは炭酸塩で構成されている。この絶縁層と電極との間には、さらに Ta_2O_5 , $SiON$, $SiN:H$ 等の絶縁層を形成しても良い。

また、発光層が SrS の母材に Ce を発光中心とし、これに共付活剤として $1at\%$ 以下の Pb をドーブした構成である。

上記構成によれば、絶縁層として用いたアルカリ土類金属の硫酸塩もしくは炭酸塩が安定した化合物であるため、大気中の水分や CO_2 等で侵されることはない。しかも、絶縁層はアルカリ土類金属の硫化物を母材とする発光層と同じ元素を含んでいるため、良好な界面を形成することができ、発光層の経時変化を防止することができる。

また、 SrS 母材に Ce を発光中心とし、共付活剤として $1at\%$ 以下の Pb を添加して $SrS : Ce$, Pb としたので、 Ce の通常の励起の他に、励起された Pb から Ce へのエネルギー伝達による励起があり、従来の $SrS : Ce$ に比べ励起確率が高い。また Pb の発光帯は Ce の吸収帯に近いので、 Pb から Ce へのエネルギー伝達が有効に行われ、 $SrS : Ce$ だけよりも輝度を高めることができる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1実施例に係る薄膜EL素子の構成図、第2図は第2実施例に係る薄膜EL素子の構成図、第3図は第3実施例に係る青色表示用薄膜EL素子の1kHz正弦波における輝度-Pb添加量の関係を示す特性図、第4図は同実施例に係る青色表示用薄膜EL素子と従来の技術による青色表示用素子との1kHz正弦波における輝度-電圧の関係を示す特性図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明に係る薄膜EL素子の最良の実施例について、図面を参照して詳細に説明する。

第1図は第1実施例に係る薄膜EL素子の構成図であって、ガラス基板1の上に In_2O_3 、 SnO_2 等の透明電極2が形成され、その上に SrSO_4 もしくは SrCO_3 等のアルカリ土類金属の硫酸塩もしくは炭酸塩からなる第1絶縁層3がスパッタ法等で積層形成されている。その上にSrSを母材とし、発光中心としてCeとClとを添加してなる $\text{SrS}:\text{Ce}$ 、 Cl の発光層4が真空蒸着等で形成される。発光層4の上には、第1絶縁層3と同じ SrSO_4 もしくは SrCO_3 等の第2絶縁層5と、その上に金属電極6とが成膜されている。

第2図は第2実施例に係る薄膜EL素子の構成図であって、ガラス基板1の上に In_2O_3 、 SnO_2 等の透明電極2が形成され、透明電極2と第1絶縁層3との間

および第2絶縁層5と金属電極6との間に、 Ta_2O_5 、 $SiON$ 、 $SiN:H$ 等の絶縁層3a及び5aをそれぞれ形成し、複合絶縁層としたものである。

いずれの実施例も、アルカリ土類金属の硫化物を母材とする発光層を、アルカリ土類金属の硫酸塩もしくは炭酸塩からなる絶縁層で挟持する構成である。これ等の場合、発光層の発光中心にはCe、Clを用いたが、これに限るものではなく、発光色に対応して他の添加物を適宜選択することができる。

このように、絶縁層として安定した化合物を用いたので、大気中の水分や CO_2 等により侵されることがなく経時変化を防止できる。しかも、絶縁層は発光層と同じ元素を含んでいて良好な界面を形成するので、発光層自体は長期的に安定した輝度を維持することができる。

次に、本発明に係る第3実施例について説明する。薄膜EL素子の発光母剤としてSrSを用い、発光中心としてCeを用い、且つ共付活剤としてはPbを用いて5種類の青色表示用薄膜EL素子を製作した。即ち、これらの素子はCeを0.1at%とし、Pbのat%を0.1、0.2、0.3、0.4および1.7の5種類とした。これらの素子の1kHz正弦波における輝度を測定し、SrSを発光母材とし、発光中心としてCeを0.1at%添加しただけの従来技術による青色表示用薄膜EL素子の輝度と比較を行った。その結果は第3図に示すように、従

来技術の素子 ($Pb\ at\ \% = 0$) に対し、 Pb を添加したものは Pb の $at\ \%$ の増加に伴って輝度が増大する。 $Pb\ at\ \% = 0.3$ の場合、発光開始電圧から $30\ V$ の輝度 ($L\ 30$) では約 3 倍、発光開始電圧から $60\ V$ の輝度 ($L\ 60$) では約 2 倍の輝度を示している。

Pb の $at\ \%$ が 0.3 を超えると $L\ 30$, $L\ 60$ の双方とも輝度は低下し、 $Pb\ at\ \% = 1.7$ では、従来の素子よりも輝度が低下する。これらの結果から、 Pb の $at\ \%$ は 1 以下とすることが望ましい。

第 4 図は Ce の $at\ \% = 0.1$ 、 Pb の $at\ \% = 0.3$ とした $SrS : Ce$, Pb の素子と、 Ce の $at\ \% = 0.1$ とした $SrS : Ce$ からなる従来の素子に関する $1\ kHz$ の正弦波における輝度 - 電圧の関係を示す特性図である。この図からも明らかなように、本発明の青色表示用薄膜 EL 素子は、 $180\ V$ (発光開始電圧 $150\ V$ から $30\ V$) の輝度 ($L\ 30$) では約 3 倍、 $210\ V$ (発光開始電圧 $150\ V$ から $60\ V$) の輝度 ($L\ 60$) では約 2 倍の輝度を示している。

このように、発光層を $SrS : Ce$, Pb としたので、従来の $SrS : Ce$ からなる素子に比べて輝度が 2 ~ 3 倍に増大し、ドットマトリクスディスプレイで表示する場合の必要輝度を満足させることができる。また、電圧に対する輝度の立ち上がりも良くなる。

産業上の利用可能性

本発明は、長期的に安定した輝度を維持することができる薄膜EL素子として有用であり、又ドットマトリクスディスプレイで表示する場合、少なくとも20～30 cd/m^2 の輝度が得られる青色表示用薄膜EL素子として有用である。

請 求 の 範 囲

1. 対向する一対の電極間に発光層と絶縁層との重畳体を介装してなる薄膜EL素子において、前記発光層がアルカリ土類金属の硫化物を母材とし、少なくともこの発光層と接する絶縁層が前記アルカリ土類金属の硫酸塩もしくは炭酸塩のいずれか一つであることを特徴とする薄膜EL素子。

2. 前記電極と前記絶縁層との間に、 Ta_2O_5 、 $SiON$ 、 $SiN:H$ 等の絶縁層を形成したことを特徴とする請求の範囲1記載の薄膜EL素子。

3. 対向する一対の電極間に発光層と絶縁層との重畳体を介装してなる薄膜EL素子において、前記発光層が SrS の母材に Ce を発光中心とし、これに共付活剤として Pb をドーブしたことを特徴とする薄膜EL素子。

4. 前記共付活剤として用いる Pb の添加量は、 $1at\%$ 以下であることを特徴とする請求の範囲3記載の薄膜EL素子。

1 / 2

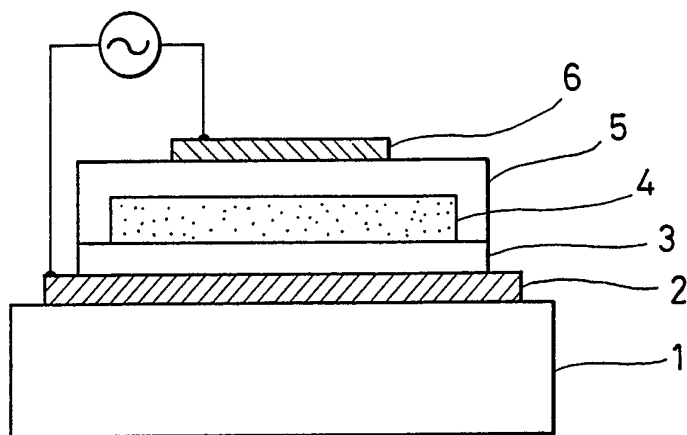


FIG. 1

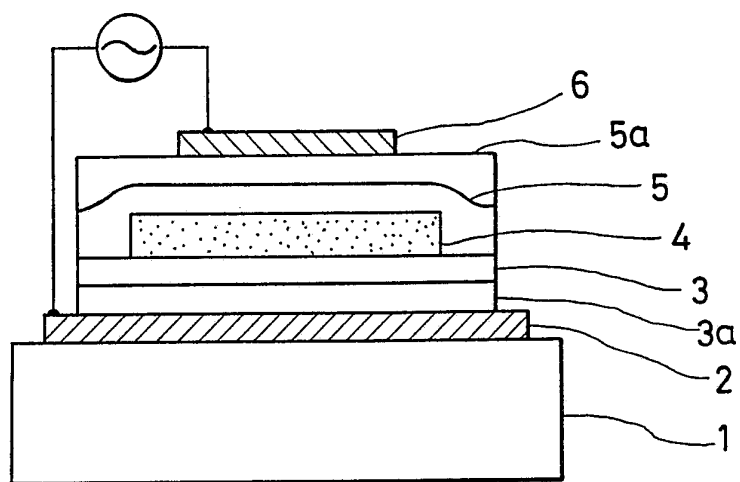


FIG. 2

2 / 2

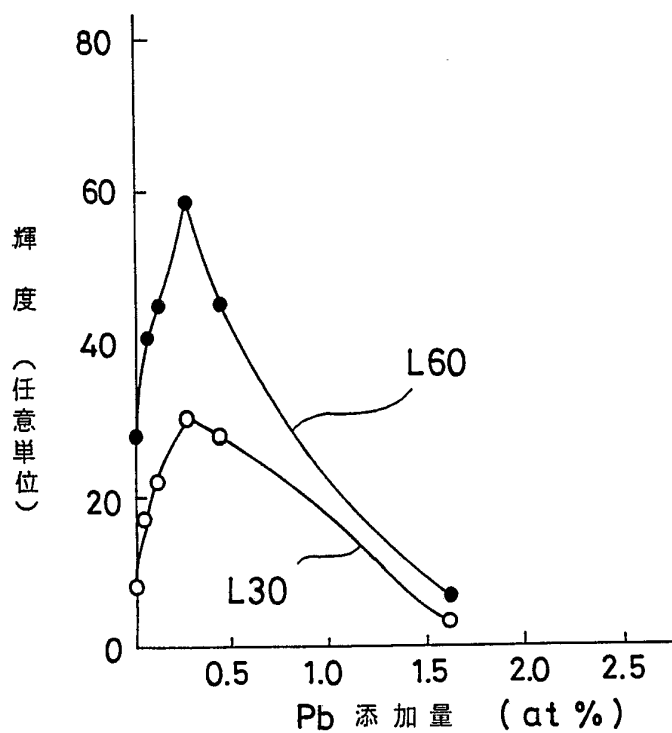


FIG. 3

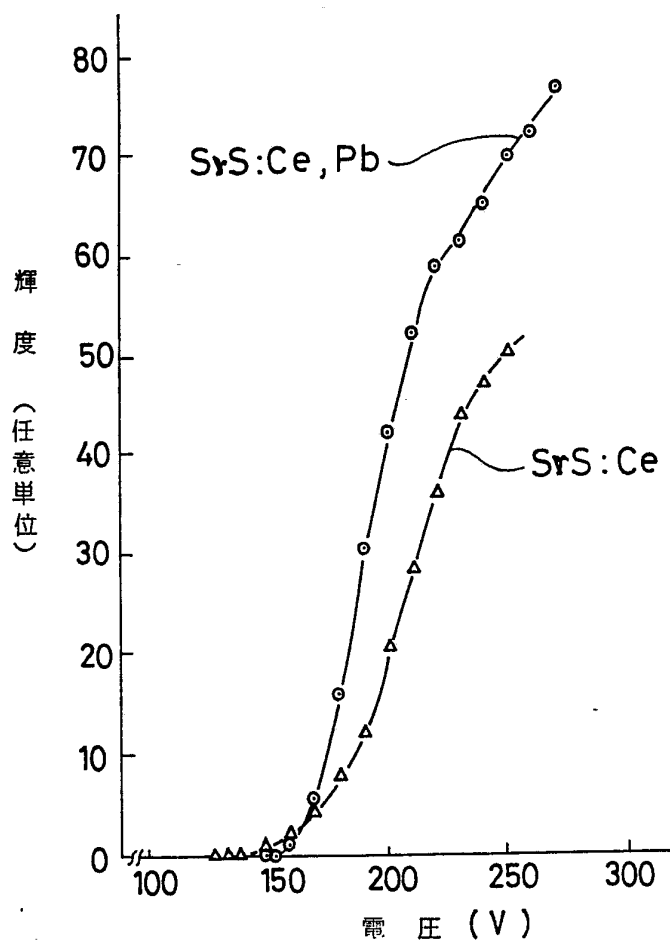


FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/01426

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵ H05B33/14, H05B33/18, H05B33/22		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	H05B33/14, H05B33/18, H05B33/22	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
Jitsuyo Shinan Koho		1926 - 1989
Kokai Jitsuyo Shinan Koho		1971 - 1989
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	JP, A, 61-121290 (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), June 9, 1986 (09. 06. 86), Line 11, lower left column, page 2 to line 7, upper left column, page 3 (Family: none)	1, 2
Y	JP, A, 62-5596 (Sharp Corp.), January 12, 1987 (12. 01. 87), Line 16, lower left column, page 2 to line 5, upper left column, page 3 & EP, A1, 189,157 & US, A, 4,717,858	1, 2
A	JP, A, 58-125781 (Hitachi, Ltd.), July 26, 1983 (26. 07. 83), Line 11, lower left column to line 20, upper right column, page 3 (Family: none)	3, 4
Y	JP, A, 01-100892 (Komatsu Ltd.), April 19, 1989 (19. 04. 89), Lines 5 to 11, lower left column, page 1 (Family: none)	3, 4
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
January 16, 1991 (16. 01. 91)		January 28, 1991 (28. 01. 91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 90/ 01426

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl⁵ H05B33/14, H05B33/18, H05B33/22		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	H05B33/14, H05B33/18, H05B33/22	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1989年 日本国公開実用新案公報 1971-1989年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の※ カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 61-121290 (松下電器産業株式会社), 9. 6月. 1986 (09. 06. 86), 第2頁下左欄第11行-第3頁上左欄第7行, (ファミリーなし)	1, 2
Y	JP, A, 62-5596 (シャープ株式会社), 12. 1月. 1987 (12. 01. 87), 第2頁下左欄第16行-第3頁上左欄第5行 &EP, A1, 189,157&US, A, 4,717,858	1, 2
A	JP, A, 58-125781 (株式会社 日立製作所), 26. 7月. 1983 (26. 07. 83), 第3頁下左欄第11行-同上右欄第20行, (ファミリーなし)	3, 4
Y	JP, A, 01-100892 (株式会社 小松製作所),	3, 4
※引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 16. 01. 91	国際調査報告の発送日 23.01.91	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 浜 勇 ㊟	3 K 6 6 4 9

第2ページから続く情報

(Ⅲ欄の続き)

19. 4月. 1989 (19. 04. 89),
第1頁下左欄第5-11行, (ファミリーなし)

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつ PCT 規則 6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。