

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年10月23日 (23.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/126500 A1

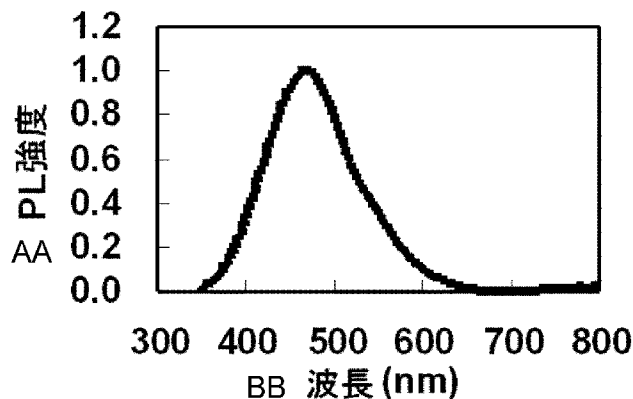
- (51) 国際特許分類:
C09K 11/65 (2006.01) H01L 33/00 (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
H01J 61/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/053669
- (22) 国際出願日: 2008年2月29日 (29.02.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-085442 2007年3月28日 (28.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人 広島大学 (HIROSHIMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7390046 広島県東広島市鏡山一丁目3番2号 Hiroshima (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 奥山 喜久夫 (OKUYAMA, Kikuo) [JP/JP]; 〒7390046 広島県東広島市鏡山一丁目4番1号 広島大学大学院工学研究科内 Hiroshima (JP). 矢吹 彰広 (YABUKI, Akihiro) [JP/JP]; 〒7390046 広島県東広島市鏡山一丁目4番1号 広島大学大学院工学研究科内 Hiroshima (JP). イスカンダル フェリー (ISKANDAR, Ferry) [ID/JP]; 〒7390046 広島県東広島市鏡山一丁目4番1号 広島大学大学院工学研究科内 Hiroshima (JP). 荻 崇 (OGI, Takashi) [JP/JP]; 〒7390046 広島県東広島市鏡山一丁目4番1号 広島大学大学院工学研究科内 Hiroshima (JP). 高井 淳 (TAKAI, Jun) [JP/JP]; 〒7390046 広島県東広島市鏡山一丁目4番1号 広島大学大学院工学研究科内 Hiroshima (JP). 岩崎 秀治 (IWASAKI, Hideharu)

[続葉有]

(54) Title: M-C-N-O FLUORESCENT SUBSTANCE

(54) 発明の名称: M-C-N-O系蛍光体

[図1]



AA PL INTENSITY BB WAVELENGTH (nm)

(57) **Abstract:** Disclosed is an M-C-N-O-type fluorescent substance which contains no heavy metal or rare metal, does not require the use of any special activator, and has a high luminous intensity, a controlled peak top of a luminescence spectrum, and a controlled color. Also disclosed are: a polymer dispersion having excellent environmental adaptability; an inorganic EL element; a light-emitting element; a fluorescent tube; and others, each utilizing the M-C-N-O-type fluorescent substance. Specifically disclosed is an M-C-N-O-type fluorescent substance comprising an element belonging to Group IIIB (M), an element carbon (C), an element nitrogen (N) and an element oxygen (O). In the M-C-N-O-type fluorescent substance, the color can be varied by varying the content of the element carbon (C). A polymer dispersion, an inorganic EL element, a light-emitting element and a fluorescent tube can be manufactured by utilizing the M-C-N-O-type fluorescent substance.

(57) 要約: 重金属、希少金属を使用することなく、また、特殊な付活剤を使用することなく、高い発光強度を示し、また、発光スペクトルのピークトップを調整し、色彩を変えることができるM-C-N-O系蛍光体を提供する。また、これを用いた環境適合性

[続葉有]



WO 2008/126500 A1



[JP/JP]; 〒7390046 広島県東広島市鏡山一丁目4番
1号 広島大学大学院工学研究科内 Hiroshima (JP).

NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(74) 代理人: 鶴亀 國康 (TSURUKAME, Kuniyasu); 〒
7300014 広島県広島市中区上幟町2-36 アクシ
ス上幟町301 Hiroshima (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM,
KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

の高いポリマー分散液、無機EL素子、発光素子、蛍光管などを提供する。本発明に係るM-C-N-O系蛍光体は、IIIB族元素(M)、炭素(C)、窒素(N)及び酸素(O)元素からなるものである。このM-C-N-O系蛍光体において、炭素(C)元素の含有量を変化させることにより色彩を変化させる。そして、このM-C-N-O系蛍光体を用いてポリマー分散液、無機EL素子、発光素子、蛍光管を構成する。

明 細 書

M-C-N-O系蛍光体

技術分野

[0001] 本発明は、IIIB族元素(M)、炭素(C)、窒素(N)及び酸素(O)元素からなるM-C-N-O系蛍光体、このM-C-N-O系蛍光体を含むポリマー分散液、発光フィルム又は発光体層、および、この発光体層を有する無機エレクトロルミネッセンス素子、発光素子又は蛍光管に関する。

背景技術

[0002] 蛍光体は、蛍光管、蛍光表示管、夜光性表示板等々に利用され、その利用が拡大している。また、最近ではLEDと組み合わせてテレビモニターを初め各種表示機器に使用することが試みられており、広範な応用が期待される白色蛍光体の研究・開発も進んでいる。

[0003] 一方、蛍光材料は天然のものも含めて、有機物、無機物各種あるが、所要の発光色、ピーク発光スペクトル強度、経済性などの向上を求めて種々の素材を基に研究、開発が行われている。このような蛍光体の研究、開発の中において窒化ボロン(BN)系の蛍光材料に関するものの数は少ないが、いくつか開示がなされている。

[0004] 例えば、IIIB族元素含有化合物と含窒素化合物を溶媒に溶解した後、溶媒を蒸発して得られた均一混合物を800℃程度に加熱して、含窒素化合物の窒素によりIIIB族元素を窒化して得られるIIIB族窒化物の合成方法が開示されている(特許文献1)。そして、この方法により合成されたBN微粒子に対し波長365nmの紫外光を照射すると、波長395nmに発光スペクトルのピークが観測され、発光が観察されたBN微粒子は、結晶性(六方晶化度)が低く、酸素を多く(11.7wt%)含んでおり、一方、発光が観察されなかったBN微粒子は、結晶性が高く、酸素含有率が低い(4.1wt%)ことが記載されている。

特許文献1:特開2005-97022号公報

[0005] また、アナターゼ型 TiO_2 光触媒を効率的に励起できる波長380nm付近の発光強度の高い、 Eu^{2+} をドープしたB-N-O系アモルファス酸窒化物蛍光体が提案され

ている。本B-N-O系アモルファス酸窒化物蛍光体は、 Eu^{2+} ドーピング量が1atm%を超えると波長372nmの発光強度が上昇し始め、特に2.5atm%を超えると急激に波長372nmの発光強度が増し、5atm%で極大値を示すことが記載されている(特許文献2)。

特許文献2:特開2005-225942号公報

[0006] 上記の窒化ボロン系の蛍光材料に対し、窒化アルミニウム、炭素同族体である窒化珪素、酸化珪素と希土類酸化物を焼成して得られる可視光で種々の発光を有するサイアロン型の蛍光体の開示例もある(特許文献3)。

特許文献3:特開2008-13674号公報

[0007] さらに、窒化カルシウム、窒化アルミニウム、窒化珪素、酸化珪素及び希土類酸化物を焼成して得られるM-Al-Si-N:Z系蛍光体も開示されている(特許文献4)。

特許文献4:特開2006-28295号公報

[0008] このような蛍光体の応用範囲は拡大しており、例えば、エレクトロルミネッセンス素子に应用されており、その発光体層に硫化亜鉛中に銅をドーピングした蛍光体粒子を用いた無機エレクトロルミネッセンス素子(特許文献5)、硫化亜鉛だけではなく、硫化ストロンチウムを使用した無機エレクトロルミネッセンス素子(非特許文献1)、カドミウムセレンや酸化亜鉛を使用した無機エレクトロルミネッセンス素子(特許文献6)の例がある。また、バリウムチオアルミネートなどの化合物を使用した無機エレクトロルミネッセンス素子の例の開示もなされている(非特許文献2)。

特許文献5:特開2005-339924号公報

特許文献6:特開2003-249373号公報

非特許文献1:ジャーナル オブ ルミネッセンス 91巻1-2号 2000年1-6項(Journal of Luminescence, Volume 91, Issues 1-2, September 2000, Pages 1-6)

非特許文献2:ジャーナル オブ レア アース 24巻 1号 2006年 119-121項(Journal of Rare Earths, Volume 24, Issues 1, Supplement 1, December 2006, Pages 119-121)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 従来の多くの蛍光体の製造温度は1000℃以上を必要としており、特許文献1の提案に係るIIIB族窒化物の合成方法のように、800℃程度の低温で製造することができるBN系蛍光体は注目に値する。しかしながら、特許文献1には、BN粒子の発光はその結晶性及び酸素量に関係が有ることが開示されているものの、その構造および発光効率などの詳細は不明である。加えて、水素による還元工程を含むなど操作が煩雑であり、爆発の危険性が高いなど操作上の問題がある。更に、発光波長選択性がないなど実用性での問題もある。特許文献2に開示されたB-N-O系酸窒化物蛍光体についても、特許文献1同様に、水素による還元工程を含むなど、操作が煩雑且つ爆発の危険性が高いなどの問題点がある。更に、Eu²⁺をドープすることが必須であり、このような付活剤を用いることで取り扱い操作が煩雑となり、高価な付活剤を使用しなければならないという問題もある。
- [0010] また、特許文献1又は2に開示されたようなBN又はB-N-O系の蛍光体に関する技術の開示はある。特許文献3及び4には、実質的に発光しているものは希土類元素であるが、Alや炭素を含む炭素同族体で構成された蛍光体に関する技術の開示もある。しかしながら、それ自身が発光するM-C-N-O系蛍光体について開示されたものはない。そして、炭素の含有量によって発光スペクトルのピークトップが変化し、色彩を変えることができるM-C-N-O系蛍光体について開示されたものはない。このようなM-C-N-O系蛍光体は、重金属を使用しないため、環境適合性が高く、希少金属を使用しないため経済的にも有利で希少金属の入手等の外的要因も無く、更には、白色蛍光体への発展も期待されるので社会的に要請されているところのものである。
- [0011] このようなM-C-N-O系蛍光体は広く応用され実用に供されるべきである。例えば、M-C-N-O系蛍光体を発光体層とする無機エレクトロルミネセンス素子は、特許文献5、6又は非特許文献1、2に開示された無機エレクトロルミネセンス素子のように、発光体層に硫化物や重金属を使用していないので、環境負荷が少なく、資源保護に供することができる。そして、このM-C-N-O系蛍光体を発光体層とする無機エレクトロルミネセンス素子は、有機エレクトロルミネセンス素子に比べて

耐久性に優れ、かつ、消費電力を低く抑えることができるので、軽量、大型のフラットパネルディスプレイ等の画像表示装置に使用されることが望まれる。

[0012] また、従来の発光素子は、様々な色の発光や、白色、中間色を得るために、異なる材料系で作製したLEDを組み合わせて用いる必要があり、材料系毎に異なる結晶の製造方法や製造装置を必要とし、多大な費用、労力、時間そして技術の蓄積を要するという問題があった。しかしながら、M-C-N-O系蛍光体は、炭素の含有量によって発光スペクトルのピークトップ変えることができるので、簡単、単純な構造で様々な色合いの光を発光することができる発光素子への適用が期待される。

[0013] 本発明は、このような従来の問題点及び社会的要請に鑑み、重金属、希少金属を使用することなく、安価な原料を使用し、比較的低温で容易に製造することができ、特殊な付活剤を使用することなく、高い発光強度を示し、また、発光スペクトルのピークトップを調整し、色彩を変えることができるM-C-N-O系蛍光体を提供することを目的とする。

[0014] また、本発明はこのようなM-C-N-O系蛍光体を含むポリマー分散液又は発光フィルム、および、M-C-N-O系蛍光体を含む発光体層を有し、簡単な構造で様々な色合いの光を発光することができ、発光効率の高い無機エレクトロルミネッセンス素子、発光素子又は蛍光管を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは、鋭意検討を行うとともに、種々に調整されたM-C-N-O系蛍光体素子並びにこれを含むポリマー分散液又はフィルム、及びM-C-N-O系蛍光体を含む発光体層を有する無機エレクトロルミネッセンス素子、発光体素子又は蛍光管に関する各種試験を行った結果、本発明を完成するに至った。

[0016] 本発明によれば、以下のものが提供される。

[1]

IIIB族元素(M)、炭素(C)、窒素(N)及び酸素(O)元素からなるM-C-N-O系蛍光体。

[2]

該炭素(C)元素の含有量により色彩が変化する[1]記載のM-C-N-O系蛍光

体。

[3]

該IIIB族元素(M)、炭素(C)、窒素(N)及び酸素(O)元素の含有量が、質量基準で各々 $1 < (M) < 50\%$ 、 $0.005 < (C) < 10\%$ 、 $1 < (N) < 60\%$ 、 $1 < (O) < 75\%$ である[1]又は[2]記載の蛍光体。

[4]

該炭素(C)元素の含有量が、質量基準で $0.01 \sim 9.0\%$ である[1]～[3]いずれかに記載のM—C—N—O系蛍光体。

[5]

該蛍光体が、C=O結合に由来するピークを有する蛍光体である[1]～[4]いずれかに記載のM—C—N—O系蛍光体。

[6]

該蛍光体の発光スペクトルのピークトップが波長 $300 \sim 800\text{nm}$ の範囲で変化する[1]～[5]いずれかに記載のM—C—N—O系蛍光体。

[7]

該蛍光体の発光スペクトルのピークトップが波長 $400 \sim 650\text{nm}$ の範囲で変化する[1]～[5]いずれかに記載のM—C—N—O系蛍光体。

[8]

該IIIB族元素(M)が硼素(B)である[1]～[7]いずれかに記載のM—C—N—O系蛍光体。

[9]

IIIB族元素含有化合物及び含窒素有機化合物からなる混合物を加熱焼成してM—C—N—O系蛍光体を得るM—C—N—O系蛍光体の製造方法。

[10]

該混合物がさらに分散剤を含む[9]記載のM—C—N—O系蛍光体の製造方法。

[11]

該混合物を含む溶液を加熱焼成してM—C—N—O系蛍光体を得る[9]又は[10]記載のM—C—N—O系蛍光体の製造方法。

[12]

該加熱焼成を酸素非存在下で行う[9]記載のM-C-N-O系蛍光体の製造方法。

[13]

該加熱焼成を酸素存在下で行う[9]～[11]いずれかに記載のM-C-N-O系蛍光体の製造方法。

[14]

IIIB族元素(M)、炭素(C)、窒素(N)及び酸素(O)元素からなるM-C-N-O系蛍光体を含むポリマー分散液。

[15]

該M-C-N-O系蛍光体が異なる複数の発光ピークを有するものである[14]記載のポリマー分散液。

[16]

IIIB族元素(M)、炭素(C)、窒素(N)及び酸素(O)元素からなるM-C-N-O系蛍光体を含む発光フィルム。

[17]

背面電極と透明電極の間に発光体層を有する無機エレクトロルミネッセンス素子であって、該発光体層がIIIB族元素(M)、炭素(C)、窒素(N)及び酸素(O)元素からなるM-C-N-O系蛍光体を含むものである無機エレクトロルミネッセンス素子。

[18]

該発光体層が、分散型無機エレクトロルミネッセンス素子の構成を有する[17]記載の無機エレクトロルミネッセンス素子。

[19]

該発光体層の厚みが、200nm以上30 μ m未満である[18]記載の無機エレクトロルミネッセンス素子。

[20]

該発光体層が、薄膜型無機エレクトロルミネッセンス素子の構成を有する[17]記載の無機エレクトロルミネッセンス素子。

[21]

該発光体層は、粒子径が1nm以上10 μ m以下のM-C-N-O系蛍光体を含むものである[18]記載の無機エレクトロルミネッセンス素子。

[22]

IIIB族元素(M)、炭素(C)、窒素(N)及び酸素(O)元素からなるM-C-N-O系蛍光体を含む発光体層を介して発光する発光素子。

[23]

発光源が発光ダイオード又はレーザーダイオードである[22]記載の発光素子。

[24]

IIIB族元素(M)、炭素(C)、窒素(N)及び酸素(O)元素からなるM-C-N-O系蛍光体を含む発光体層を介して発光する蛍光管。

発明の効果

[0017] 本発明に係るM-C-N-O系蛍光体は、重金属、希少金属を使用することなく、安価な原料を使用し、比較的低温で容易に製造することができる。また、本発明に係るM-C-N-O系蛍光体は、含有する炭素元素の含有量によって、種々の色彩を発色することができる。

[0018] また、本発明に係るM-C-N-O系蛍光体を用いて、本M-C-N-O系蛍光体を発光体層に有し様々な色合いに発光する無機エレクトロルミネッセンス素子(以下、無機EL素子という)を作製することができる。

[0019] また、本発明に係るM-C-N-O系蛍光体をLED又はレーザーダイオードの励起光で励起すると、LED又はレーザーダイオードの発光色と異なる発光色の光を容易に放射させることができる。このため、通常使用されるLED又はレーザーダイオードを用いて従来のLED又はレーザーダイオードでは得られない様々な色合いの発光色を有する発光素子を作製することができる。

[0020] さらに、蛍光管から放出される紫外線を利用して、本発明に係るM-C-N-O系蛍光体を発光させることによって、蛍光管の効率を向上させることができ、蛍光管の色調を容易に変更させることができる。

図面の簡単な説明

- [0021] [図1]実施例1で得られた蛍光体の紫外線励起発光スペクトルである。
- [図2]実施例1、2、3、4で得られたXPS測定結果である。
- [図3]実施例2で得られた蛍光体の紫外線励起発光スペクトルである。
- [図4]実施例3で得られた蛍光体の紫外線励起発光スペクトルである。
- [図5]実施例4で得られた蛍光体の紫外線励起発光スペクトルである。
- [図6]実施例5で得られた蛍光体の紫外線励起発光スペクトルである。
- [図7]実施例6で得られた蛍光体の紫外線励起発光スペクトルである。
- [図8]実施例7で得られた蛍光体の紫外線励起発光スペクトルである。
- [図9]実施例8で得られた蛍光体の紫外線励起発光スペクトルである。
- [図10]実施例9で得られた蛍光体の紫外線励起発光スペクトルである。
- [図11]実施例10で得られた蛍光体の紫外線励起発光スペクトルである。
- [図12]実施例11で得られた蛍光体の紫外線励起発光スペクトルである。
- [図13]実施例12で得られた蛍光体の紫外線励起発光スペクトルである。
- [図14]実施例13で得られた蛍光体の紫外線励起発光スペクトルである。
- [図15]実施例14で得られた蛍光体の紫外線励起発光スペクトルである。
- [図16]実施例15で得られた蛍光体の紫外線励起発光スペクトルである。
- [図17]実施例16で得られた蛍光体の紫外線励起発光スペクトルである。
- [図18]実施例17で得られた蛍光体の紫外線励起発光スペクトルである。
- [図19]実施例18で得られた蛍光体の紫外線励起発光スペクトルである。
- [図20]実施例19で得られた無機EL素子の発光スペクトルである。
- [図21]実施例20で得られた無機EL素子の発光スペクトルである。
- [図22]実施例21で得られたLED発光スペクトルである。
- [図23]実施例22で得られたLED発光スペクトルである。
- [図24]実施例23で得られたLED発光スペクトルである。
- [図25]実施例24で得られたLED発光スペクトルである。
- [図26]蛍光体を塗布しないLEDの発光スペクトルである。
- [図27]実施例25で得られたフィルムの発光スペクトルである。
- [図28]実施例27で得られたLED発光スペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

- [0022] 本発明に係るM-C-N-O系蛍光体は、実質的に、IIIB族元素(M)、炭素(C)、窒素(N)および酸素(O)元素から構成され、炭素元素(C)の含有量によって色彩が変化する蛍光体である。
- [0023] 本発明の蛍光体において、IIIB族元素(M)、炭素(C)、窒素(N)及び酸素(O)元素の含有量は、質量基準で各々 $1 < (M) < 50\%$ 、 $0.005 < (C) < 10\%$ 、 $1 < (N) < 60\%$ 、 $1 < (O) < 75\%$ であるのが好ましい。さらに好ましくは、 $5 < (M) < 49\%$ 、 $0.01 < (C) < 9\%$ 、 $0.15 < (N) < 58\%$ 、 $5 < (O) < 68\%$ である。実質的に、 $(M) + (C) + (N) + (O) = 100\%$ である。また、本発明の蛍光体は、C=O結合に由来するピークを有することが蛍光強度の点から好ましい。C=O結合に由来するピークは、X線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy:XPS)測定により確認することができる。
- [0024] 本発明に係るM-C-N-O系蛍光体においては、上述のように、炭素元素の含有量によって、発光波長を変化させ種々の蛍光色を発色させることができる。実用上からは、本M-C-N-O系蛍光体の発光スペクトルのピークトップが、波長300～800nmの範囲で変化する蛍光体であるのが好ましい。可視光での使用を重視すると、発光スペクトルのピークトップが、波長400～650nmの範囲で変化する蛍光体であることが更に有用である。
- [0025] 炭素元素(C)の含有量としては、質量基準で0.005～10%含まれることが好ましい。少なすぎる量では、発光波長が著しく短波長化し、強度低下するため好ましくなく、多すぎる量では、アモルファス炭素などの不純物の形成により、収率が低下するばかりでなく、余分な炭素により発光エネルギーが吸収される傾向があるので好ましくない。そのため、炭素含有量として、0.01%～9.0%の範囲がより好ましい。
- [0026] 本M-C-N-O系蛍光体は、IIIB族元素含有化合物と含窒素有機化合物を混合し、混合物を加熱焼成炉にて焼成することにより、目的とするM-C-N-O系蛍光体を得ることができる。本発明で使用するIIIB族元素含有化合物については特に限定されるものではなく、IIIB族酸化物を基本骨格とするものであれば良い。使用できる化合物としては、硼酸、無水硼酸若しくはこれらのエステル、アミド、アンモニウム塩誘

導体、アルミン酸若しくはこれらのエステル、アミド、アンモニウム塩誘導体、水酸化アルミニウム、アルミナ、水酸化ガリウム、酸化ガリウム、水酸化インジウム、または、酸化インジウムを挙げることができる。M-C-N-O系蛍光体の生成効率、原料入手性、原料安定性を考慮して、硼酸、無水硼酸若しくはこれらのアンモニウム塩、水酸化アルミニウム、水酸化ガリウム若しくは酸化ガリウム水和物、または、水酸化インジウムを使用することが好ましい。これらは、他の相当する塩酸塩、硫酸塩などを塩基性溶液で加水分解して調整したものを使用してもよい。なかでも硼酸(B)が好ましい。

[0027] 本発明で使用する含窒素有機化合物もまた特に限定されるものではなく、分解してアンモニアを発生させる化合物であれば良い。使用できる含窒素有機化合物としては、尿素、メチルカルバメート、エチルカルバメートなどのカルバメート類、ホルムアミド、アセトアミドなどのアミド類、 ϵ -カプロラクタム、 γ -ブチロラクタム、N-メチルピロリドンなどのラクタム類、蟻酸アンモニウム、または、酢酸アンモニウムなどのアンモニウム塩を使用することができる。M-C-N-O系蛍光体への窒素導入効果、入手性などを考慮して、尿素、アミド類、または、アンモニウム塩が好ましく、経済性、操作性を考慮して尿素がより好ましい。

[0028] 本発明において、IIIB族元素含有化合物と含窒素有機化合物からなる混合物に、さらに分散剤を含む混合物を使用することができる。この分散剤は、M-C-N-O系蛍光体の炭素源となるだけではなく、IIIB族元素含有化合物と含窒素有機化合物の反応を容易にすることができる。また、この分散剤は、後述する溶媒を使用する際には、溶媒中での含硼素化合物、含窒素有機化合物の分散性を向上させることができ、溶媒が揮散する際に一方だけが優先的に析出するのを抑制することができる。なお、使用される分散剤としては、特に制限されるものではなく各種のものを使用することができるが、特にIIIB族元素含有化合物に親和性の高い化合物であることが好ましい。更には、含窒素有機化合物の分解によりアンモニアが発生する温度よりも高い沸点を有することが好ましい。

[0029] IIIB族元素含有化合物に親和性の高い化合物としては、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレンオキサイドなどのポリエーテル類、ポリビニルピロリドンなどのポリアミド類、ポリビニルグリセリン、ポリビニルア

ルコールなどの水酸基含有ポリマーなどの高分子化合物、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどの多価アルコール類、ジメトキシエタン、1, 2-プロパンジオールジメチルエーテル、1, 3-プロパンジオールジメチルエーテル、1, 2-ブタンジオールジメチルエーテル、1, 4-ブタンジオールジメチルエーテル、グリセリントリメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエトキシエタン、1, 2-プロパンジオールジエチルエーテル、1, 3-プロパンジオールジエチルエーテル、1, 2-ブタンジオールジエチルエーテル、1, 4-ブタンジオールジエチルエーテル、グリセリントリエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル類、または、N-メチルピロリドンなどのラクタム類を使用することができる。入手性、炭素の導入効果などを考慮して、ポリエチレングリコールなどの高分子化合物、エチレングリコール、または、グリセリンなどの多価アルコールを使用するのが好ましい。

[0030] 本発明では、上記混合物又は分散剤を含む混合物を加熱焼成することによりM-C-N-O系蛍光体を得ることができる。また、上記混合物又は分散剤を含む混合物を溶媒に溶解または懸濁させた後、その溶液または懸濁液を加熱焼成することによりM-C-N-O系蛍光体を得ることができる。

[0031] 溶媒としては特に限定されるものではなく、IIIB族元素含有化合物、含窒素有機化合物を溶解できるもの、分散性を維持できるものであれば良い。すなわち、水、メタノール、エタノールなどのアルコール類を使用することができる。特に、使用安全性、爆発性などを考慮して、水の使用が好ましい。

[0032] 使用される溶媒は、不純物を含まないことが肝要である。特に、アルカリ金属、アルカリ土類金属の含有は、IIIB族元素含有化合物と反応し、構造を変化させ、発光に影響を及ぼすことが懸念されるので好ましくない。重金属の含有も同様に、M-C-N-O系蛍光体の構造形成に影響を及ぼすことが懸念されるので好ましくない。また

、ハロゲンなどの含有は、含窒素有機化合物の分解を早め、窒素がM—C—N—O系蛍光体に導入されることを阻むため好ましくない。したがって、これらの不純物の含有総量として、5000ppm以下、より好ましくは1000ppm以下であることが好ましい。

[0033] IIIB族元素含有化合物及び含窒素有機化合物の使用量は、使用する化合物の種類、焼成温度、時間などに影響されるため、一概に決めることはできないが、通常、IIIB族元素含有化合物100重量部に対し、含窒素有機化合物を10～1500重量部の範囲、より好ましくは、50～1200重量部の範囲で使用される。

[0034] 分散剤の使用量は、特に限定されるものではなく、使用する化合物の種類、焼成温度、時間などに影響されるため、一概に決めることはできない。しかしながら、通常、IIB族元素含有化合物100重量部に対して、1～200重量部の範囲がよく、より好ましいのは、5～190重量部の範囲である。

[0035] 本発明における溶媒の使用量は、特に限定されるものではなく、使用する化合物の種類、焼成温度、時間などに影響されるため、一概に決めることはできない。しかしながら、通常IIIB族元素含有化合物100重量部に対して、1～50000重量部の範囲がよく、より好ましいのは、10～10000重量部の範囲である。使用量が多すぎると、溶媒を除去するために要する時間、熱量の使用量が多くなるので経済的でないので、20～5000重量部の範囲で実施するのがさらに好ましい。

[0036] 本発明では、上述のように、IIIB族元素含有化合物と含窒素有機化合物からなる混合物、該混合物に分散剤を加えた分散剤含有混合物、または、これらの混合物を溶媒に溶解した溶液若しくは懸濁液を加熱焼成する。上記混合物、その混合物を溶解した溶液若しくは懸濁液を作製するための混合方法は、特に制限されるものではない。例えば、固体どうしを混合する場合には、ボールミル、ターボミル、ジェットミル、乳鉢などを用いた混合方式を使用することができる。IIIB族元素含有化合物と含窒素有機化合物、分散剤の均一性を考慮すると、溶液化、または溶液化した後、溶媒を留去して固体化することが好ましい。

[0037] 加熱焼成は、種々の方法を採用することができる。加熱焼成は、上記混合物又はその混合物を含む溶液の熱分解を生じさせることができる方法であればよい。例えば、ロータリーキルンやコニカルキルンのような移動床、ローラーハース炉やプッシャー

炉のような連続式固定床、雰囲気調整炉のようなバッチ式固定床などの加熱焼成炉でも、スプレーや噴霧法などの熱分解炉を用いたものでも構わない。

[0038] 加熱焼成方法は、特に制限されず、一気に目的の温度まで昇温しても構わないし、多段階を経て昇温する方法を用いても構わない。溶媒に溶解した場合、昇温速度が速すぎると、熱伝達が悪い場合には、突沸が起こるため好ましくない。したがって、通常、一段階で昇温する場合、毎分1℃～30℃の範囲、より好ましくは、5℃～25℃の範囲で昇温する。多段階で昇温する場合、用いた溶媒の種類によって、適切な方法が選択されることはいうまでも無いが、通常は、沸点までを毎分1℃～30℃の範囲で昇温し、沸点付近で10分～120分の範囲で保持した後、含窒素有機化合物の分解温度付近まで毎分1℃～30℃の範囲で昇温し、必要に応じて10分～120分の範囲で保持し、更に目的温度まで毎分1℃～30℃の範囲で昇温することが好ましい。

[0039] 焼成温度は、使用した含窒素有機化合物、分散剤の量などに影響されるため一概に規定することはできないが、通常、300℃～1000℃の範囲に設定される。高すぎる温度では、炭素分の欠損を生じ、輝度低下や目的波長からのずれが起こる傾向にある。一方、低すぎる温度では、結晶化が進まないため輝度向上に繋がらない。よって、320℃～900℃の範囲、より好ましくは、350℃～850℃の範囲で実施する。

[0040] 焼成温度の保持時間は、使用した含窒素有機化合物、分散剤の量などに影響されるため一概に規定することはできないが、通常、0分～180分の範囲に設定される。短すぎる時間では、熱伝達が十分でなく均質性に不安があるため好ましくなく、長すぎる時間では炭素分の欠損を引き起こすため好ましくない。よって、1分～150分の範囲、より好ましくは、5分～120分の範囲で実施する。

[0041] 加温、焼成の雰囲気は、IIIB族元素含有化合物及び含窒素有機化合物からなる混合物に分散剤や溶媒を使用する場合は、不活性ガス存在下(酸素非存在下)、大気雰囲気下(酸素存在下)、いずれの方法も使用することができる。しかしながら、分散剤や溶媒を使用せず混合物のみを加熱焼成する場合は、酸素非存在下で行うことが好ましい。また、多量の含窒素有機化合物、分散剤、溶媒を使用した場合には、余分な炭素分を燃焼除去するために酸素存在下で実施するのが良い。

[0042] 酸素濃度は、特に制限されないが、通常、1%～30%の範囲がよく、より好ましくは

、3%～25%の範囲である。また、焼成雰囲気が多段階で調整することも可能である。例えば、燃焼作用の低い400℃以下では、含窒素有機化合物の分解によるアンモニアの発生による爆発の危険を考慮して、窒素などの不活性ガス雰囲気下を実施し、燃焼作用の高まる400℃以上では、酸素存在下を実施することも可能である。このとき、目的温度に保持している際に、不活性ガス雰囲気下により、更なる炭素の欠損を抑制することもできる。これらの操作は、ガス気流下を実施してもよく、密閉雰囲気下で実施しても差し支えない。

[0043] 降温速度は、特に制限されるものではない。しかしながら、早すぎる速度では、特殊な焼成炉を使用しなければならないため、設備的な負荷があり好ましくない。そのため、通常、毎分1℃～80℃の範囲がよく、より好ましくは、2℃～50℃の範囲で降温するのがよい。

[0044] 降温時の雰囲気は、特に限定されるものではなく、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下又は酸素存在下で降温しても構わない。安全性等を考慮して、不活性ガス下で降温することが好ましい。更に、300℃以下では、目的とする蛍光体表面に水分が付着するため、乾燥ガス下を実施することが好ましい。

[0045] 上述の方法により得られるM-C-N-O系蛍光体の粒子は、種々の形状のものである。例えば、光散乱法で測定された平均粒子径が1nm以上10 μ mの一次粒子、その凝集体としてサブミクロンから数ミクロンの範囲の粒子を得ることができる。本発明においてはそれらのM-C-N-O系蛍光体の粒子をそのまま、または、破碎して、更に細かな粒子にして使用することができる。破碎するには、ボールミル、ジェットミル、ターボミルを使用することができる。これに対し、バインダーを用いて造粒した粒子を使用することもできる。しかしながら、分散効率や技術的な難易度を考慮すると、1nm～10 μ mの範囲のM-C-N-O系蛍光体の粒子を使用することが好ましく、5～20nmの範囲のM-C-N-O系蛍光体の粒子を使用することがより好ましい。

[0046] 以上、本発明に係るM-C-N-O系蛍光体及びその製造方法について説明した。本M-C-N-O系蛍光体は、これを用いたエネルギー効率の高い種々の発光色に発光する無機EL素子、発光素子又は蛍光灯等に適用することができる。先ず、無機EL素子、発光素子又は蛍光灯の作製に好適に使用することができるポリマー分

散液について説明する。

[0047] ポリマー分散液は、以下に説明する樹脂のポリマーからなる分散液に上述のM—C—N—O系蛍光体を分散させたものを使用することができる。すなわち、シアノエチルプルランやシアノエチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのポリフッ化樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸メチルなどのポリアクリル酸エステル樹脂、ポリアクリル酸アミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、6—ナイロン、6, 6—ナイロンなどのポリアミド樹脂、ジシクロペンタジエン開環重合体水素化物樹脂、スチレンーブタジエン、スチレンーイソプレンなどのスチレンー共役ジエン共重合体水素化物樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールーエチレン共重合樹脂、ポリビニルアセタール樹脂などの水酸基含有樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリ塩化ビニル、または、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン系樹脂のポリマーを使用することができる。シリコーン樹脂、エポキシ樹脂など紫外線によって硬化する樹脂のポリマーを使用することもできる。これらは、単独で使用しても、複数を混合して使用してもよい。

[0048] 上記樹脂のうち、シアノエチルプルランやシアノエチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン等の比較的誘電率が高いものがよい。さらに、ポリカーボネート類、ポリアミド類、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリル酸アミド類、ポリメタクリル酸アミド類、シリコーン樹脂、または、エポキシ樹脂から得られる熱硬化型樹脂から選ばれるものが好ましい。

[0049] このような分散液にM—C—N—O系蛍光体を分散させて、M—C—N—O系蛍光体を含むポリマー分散液を調整する。M—C—N—O系蛍光体のポリマー分散液への分散方法は、ホモジナイザー、遊星型混練機、ロール混練機、超音波分散機等を用いた分散方法を使用することができる。

[0050] このようにして得られたM—C—N—O系蛍光体を含むポリマー分散液は、以下に説明する分散型無機EL素子の作製に好適に使用することができる。以下、本発明に係る分散型無機EL素子(以下、分散型EL素子という)について説明する。なお、

分散型EL素子は、少なくとも一方が光透過性の透明導電膜を有する電極と対をなす導電性電極間に発光体層を設けた公知の構成を使用することができる。その個々の具体的な構成は以下の通りである。

[0051] (発光体層)

発光体層は、上述のポリマー分散液を用いて形成する。すなわち、基板に、スピンコート法、ディップコート法、バーコート法、あるいはスプレー塗布法などを用いて上記ポリマー分散液を塗布して50～300℃で加熱乾燥し、所望の厚さの膜を形成させることにより発光体層を形成させる。上記各種塗布法のうち、特に、スクリーン印刷法のような印刷面を選ばない方法やスライドコート法のような連続塗布が可能な方法を用いることが好ましい。例えば、スクリーン印刷法は、蛍光体や誘電体の微粒子を高誘電率のポリマー溶液に分散した分散液を、スクリーンメッシュを通して塗布する。メッシュの厚さ、開口率、塗布回数を選択することにより膜厚を制御できる。さらにスクリーンの大きさを変えることで容易に大面積化を行うことができる。

[0052] ポリマー分散液中のM-C-N-O系蛍光体の濃度は、特に限定されるものではなく、M-C-N-O系蛍光体の粒度に影響されることはいうまでもない。しかしながら、通常は、1～80重量%の範囲がよく、分散性や紫外線の利用効率を考慮して、2～70重量%の範囲で使用する事が好ましい。

[0053] 発光体層の厚みは、300nm以上30 μ m以下が好ましい。特に、500nm以上10 μ m以下であるのが好ましい。

[0054] 発光体層の発光波長の制御は、アミド化合物の添加量および焼成温度によって調整することができ、可視光領域のいずれの波長のものでも得ることができる。例えば、460nm付近の青色発光材料は、硼酸と尿素1:1のモル比で乳鉢で混合し、必要に応じて分散材料としてポリエチレングリコールを混合物の10重量%を添加混合した混合物を、坩堝に移し、大気下700℃で焼成することによって調製することができる。

[0055] 上記発光体層はM-C-N-O系蛍光体をそのまま分散させた状態のものであるが、非発光シェル層で被覆されたM-C-N-O系蛍光体を分散させた状態のものとすることができる。例えば、特許第2756044号公報や米国特許第6458512号明細書に記載されている0.01 μ m以上の金属酸化物や金属窒化物で構成される非

発光シェル層で被覆させたものを使用することができる。これにより、防水性・耐水性のある発光体層を形成することができる。

[0056] 非発光シェル層は、上記の金属酸化物や金属窒化物以外に、酸化物、窒化物、酸窒化物や、母体蛍光体粒子上に形成した同一組成で発光中心を含有しない物質からも形成することができる。

[0057] 非発光シェル層の形成方法は、レーザー・アブレーション法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタリングや抵抗加熱、電子ビーム法などと流動油面蒸着を組み合わせた方法などの気相法、複分解法、ゾルゲル法、超音波化学法、プレカーサーの熱分解反応による方法、逆ミセル法やこれらの方法と高温焼成を組み合わせた方法、水熱合成法、尿素溶融法、凍結乾燥法などの液相法、または、噴霧熱分解法を使用することができる。

[0058] (誘電体層)

本発明に係る分散型EL素子は、発光層と背面電極の間に誘電体物質を含む誘電体層を有していてもよい。誘電体物質は、薄膜結晶層であっても粒子形状であってもよい。またそれらの組合せであってもよい。誘電体物質を含む誘電体層は、蛍光体粒子層の片側に設けてもよく、また蛍光体粒子層の両側に設けることもできる。誘電体層に用いる材料としては、誘電率と絶縁性が高く、且つ高い絶縁破壊電圧を有する材料であればいかなるものを用いても構わない。

[0059] 誘電体物質は、金属酸化物、窒化物から選択される。例えば、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム、酸化タンタル、または、アルミナを誘電体物質として使用することができる。これらはスパッター、真空蒸着などの方法を用いて、均一な膜として設置されても良いし、また有機バインダーを含有する粒子構造を有する膜として用いても良い。粒子の場合は、蛍光体粒子の大きさに対し十分に小さいことが好ましい。具体的には蛍光体粒子サイズの $1/1 \sim 1/100$ の大きさが好ましい。バインダーの種類、バインダーへの分散方法、膜形成方法とも発光体層と同様に実施することができる。

[0060] (透明導電層)

[0061] 本分散型EL素子における透明導電層は、一般的に用いられる透明電極材料を用

いることができる。例えば、錫ドーブ酸化錫、アンチモンドーブ酸化錫、亜鉛ドーブ酸化錫、フッ素ドーブ酸化錫、酸化亜鉛などの金属酸化物、銀の薄膜を高屈折率層で挟んだ多層構造、ポリアニリン、または、ポリピロールなどの共役系高分子の透明電極材料を用いることができる。この場合、透明導電層の表面を酸化錫を主体としたものにするならば、透明導電層の耐久性を向上させることができるので好ましい。

[0062] 透明導電層の表面抵抗率は、 $0.01 \Omega/\text{m}^2 \sim 100 \Omega/\text{m}^2$ であるのがよく、 $0.02 \Omega/\text{m}^2 \sim 10 \Omega/\text{m}^2$ であるのが好ましい。

[0063] 透明導電性物質の好ましい付着量は、透明導電層に対して、100質量%～10質量%である。より好ましい付着量は、90質量%～15質量%である。

[0064] 透明導電層の調製法は、スパッター、真空蒸着等の気相法を用いることができる。ペースト状のITOや酸化錫を塗布又はスクリーン印刷で作製することができる。また、スプレー熱分解などの熱的な方法で成膜しても良い。この場合の透明フィルムには、耐熱性が高いものほど好ましい。

[0065] (中間層)

本分散型分散型EL素子は、透明電極層と発光層及び／又は、背面電極と誘電体層との間に少なくとも1層の中間層を有することができる。中間層は有機高分子化合物または無機化合物、またはこれらが複合されていても良い。中間層の厚みは10nm以上10 μm 以下が好ましく、より好ましくは100nm以上1 μm 以下である。

[0066] 中間層を形成する材料が有機高分子化合物である場合に、使用できる高分子化合物は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステル類、ポリカーボネート類、ポリアミド類、ポリエーテルスルホン類、ポリビニルアルコール、プルランやサッカロース、セルロース等の多糖類、塩化ビニル、フッ素ゴム、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリル酸アミド類、ポリメタクリル酸アミド類、シリコーン樹脂、シアノエチルプルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、または、シアノエチルサッカロースである。またこれらの混合物であつてもよい。

[0067] これらの有機高分子化合物は、適当な有機溶媒、例えばジクロロメタン、クロロホルム、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン、または、キシレンに溶解し

、透明導電層上あるいは発光体層に塗布して中間層を形成することができる。

[0068] 中間層は、二酸化ケイ素、その他金属酸化物、金属窒化物などの無機化合物からなるものであっても良い。無機化合物から中間層を形成する方法は、スパッタ法、CVD法などを使用することができる。中間層が無機化合物で形成されている場合に、その膜厚は10nm以上1 μ m以下が好ましく、より好ましくは10nm以上200nm以下である。

[0069] (背面電極)

光を取り出さない側の背面電極は、導電性の材料を使用することができる。例えば、金、銀、白金、銅、鉄、マグネシウム、アルミニウムなどの金属、または、グラファイトを使用することができる。このような材料の中から、作製する素子の形態、作製工程の温度等を考慮して、適切な材料が選択される。これらの材料は、単独又は組み合わせて使用することができる。

[0070] 電極の厚みは、特に限定されるものではなく、通常、100nm以上100 μ m以下の厚みが好ましい。より好ましいのは、500nm以上、50 μ mの厚みである。

[0071] (基板)

本分散型EL素子に用いる基板は、外部からの湿度、酸素の影響を排除できる十分な遮蔽性を有するものであれば特に制限されるものではない。通常、ガラス、ポリエチレンテレフタレートのような遮蔽性に優れた材料が使用される。基板の厚みは、特に制限されるものではないが、ガラスの場合は、通常、10 μ m以上2mm以下がよい。より好ましくは、14 μ m以上1mm以下の厚みのものである。ポリエチレンテレフタレートなどの場合は、10 μ m以上1mm以下がよく、より好ましくは15 μ m以上500 μ m以下の厚みのものである。

[0072] 以上、分散型EL素子について説明した。薄膜型無機EL素子(以下、薄膜型EL素子という)の場合は、発光体層の形成を除いては、分散型EL素子と同様な構成、方法で作製することができる。薄膜型EL素子の発光体層の形成は以下のように行われる。すなわち、上述のIIIB族元素含有化合物と含窒素有機化合物からなる混合物若しくはこの混合物に分散剤を加えた混合物又はそれらの混合物の溶液若しくは懸濁液を用いて、熱分解法、静電噴霧堆積法により発光体層を直接形成させることができ

、あるいは、一旦、M-C-N-O系蛍光体を得た後、これを用いてスパッター法、真空蒸着等の気相法により発光体層を形成させることができる。発光体層の厚さは、200nm以上30 μ m以下が好ましい。特に好ましい発光体層の厚さは、200nm以上1 μ m以下である。

[0073] 上述の分散型EL素子又は薄膜型EL素子は、環境負荷の少ない元素を使用し、簡単な構造で、従来の無機EL素子の長所を活かしつつ、これまでできなかった様々な色合いの光を出すことができる。本発明に係るM-C-N-O系蛍光体を含むポリマー分散液は、さらに、以下に説明する発光素子の作製に好適に使用することができる。この発光体素子は、本発明に係る無機EL素子と同様に、環境負荷の少ない元素を使用し、簡単な構造で、従来のLED又はレーザーダイオードの長所を活かしつつ、これまでできなかった様々な色合いの光を出すことができる。

[0074] 本発明に係る発光素子は、例えば、LEDまたはレーザーダイオードの発光部を内包する透明樹脂部の外表面または内表面に上記ポリマー分散液を塗布し、乾燥させて作製される。また、LEDまたはレーザーダイオードの発光部に直接上記ポリマー分散液を塗布し、乾燥させて作製される。本発光素子は、M-C-N-O系蛍光体が、LEDまたはレーザーダイオードの発光部の上又は前面に設けられておればよい。すなわち、LEDまたはレーザーダイオードからの励起光によりM-C-N-O系蛍光体が効率的に励起されるようになっていけばよい。

[0075] 従って、例えば、上記ポリマー分散液を塗布した4フッ化エチレン樹脂フィルムをLEDの発光部に貼り付けたものであってもよく、ポリマー分散液自体を膜化し、フィルム状にしたものをLEDの発光部に貼り付けたものであってもよい。それらのフィルムは、LEDの発光部からの励起光により励起されて発光するフィルム、すなわち発光フィルムとして機能する。なお、ポリマー分散液自体を膜化する方法は、ポリマー分散液をキャストしてフィルム化する方法、ポリマー分散液を延伸してフィルム化する方法等がある。

[0076] また、本発光素子は、LED又はレーザーダイオードを作製する際に、LED又はレーザーダイオードの保護材料となるポリマー中にM-C-N-O系蛍光体を分散させ、成型することにより直接作製されたものであってもよい。

- [0077] 本発光素子において、LED又はレーザーダイオードは、種々のものを使用することができる。しかしながら、GaN系結晶等の紫外線を発光するものがよい。これによりエネルギー効率の高い発光素子を作製することができる。
- [0078] 本発光素子を作製する場合、ポリマー分散液中のM-C-N-O系蛍光体の濃度は、M-C-N-O系蛍光体の組成や粒度に影響されることはいうまでもないが、通常は、1～80重量%の範囲がよい。分散性や紫外線の利用効率を考慮すると、ポリマー分散液中のM-C-N-O系蛍光体の濃度は、2～70重量%の範囲で使用するが好ましい。
- [0079] LED又はレーザーダイオードより励起される発光体層の厚さは、発光体層の形成条件、方法に限らず、とくに限定されない。しかしながら、発光体層の厚さが、あまり厚いと粒子による光散乱で効率低下する傾向があり、またあまり薄いと紫外線が十分利用できない可能性があるので、10～500 μ mの厚さにするのが好ましい。
- [0080] このように、従来のLED又はレーザーダイオード上又は前面に本発明に係るM-C-N-O系蛍光体を設けることにより、M-C-N-O系蛍光体を介してLED又はレーザーダイオードを発光させるようにすれば、様々な色のLED又はレーザーダイオードを得ることができる。すなわち、本発明の実施形態によれば、LED又はレーザーダイオードとM-C-N-O系蛍光体とを有機的に組み合わせることにより、小形、軽量、低消費電力、長寿命発光体を得ることができる。また、LED又はレーザーダイオードの長所をそのまま生かしながら、従来のLED又はレーザーダイオードでは実現できなかった色合いのLED又はレーザーダイオードを容易に得ることができる。
- [0081] また、本発明に係る発光素子は、LED又はレーザーダイオードの構造を何ら変えることなく、これに設けるM-C-N-O系蛍光体材料を変えただけで、種々の色のLED又はレーザーダイオードを容易に作製することができる。このため、本発明によれば、種々の色のLED又はレーザーダイオードを作製するために、発光色毎に材料を変え、材料毎にLED又はレーザーダイオード製造装置を揃えて、製造しなければならないという問題を解消することができる。また、製造に必要な装置が少なく済み、製造工程が簡略化できるから、製造コストを大幅に低減することができるという利点がある。

- [0082] また、蛍光体材料を変えても励起光を出すLED又はレーザーダイオードの特性は変わらないため、電気特性が同じで蛍光色だけが異なるLED又はレーザーダイオードを容易に得ることができる。このため、発光色の異なる素子を組合わせて使う際に、従来はLED又はレーザーダイオードの特性毎に駆動回路を変えなければならなかったものが、全て同じ駆動回路で発光させることができるようになり、駆動系の簡素化を図ることができる。
- [0083] また、本発明に係る発光素子は、従来表示用素子として広く用いられているLED又はレーザーダイオードと同様の用途に用いることができるほか、発光色が中間色又は白色の発光素子が容易に得られるので、これまでLED又はレーザーダイオードが利用されていなかった多色を必要とする機器の表示灯や照明灯にまでその適用を拡大することができる。
- [0084] 以上、本発明に係る発光素子について説明したが、上述のM-C-N-O系蛍光体を含むポリマー分散液を用いて、以下に説明するエネルギー効率の高い蛍光管を容易に作製することができる。すなわち、本発明に係る蛍光管は、例えば、蛍光管の管面上に上記ポリマー分散液を塗布し、乾燥させて作製される。この蛍光管も上述の発光素子と同様に、M-C-N-O系蛍光体からなる発光体層が管面上に設けられ、蛍光管からの紫外線が効率的に発光体層を照射するようになっていけばよい。従って、蛍光管は、紫外線を放出するものであればよく、例えば、蛍光灯、冷陰極管、紫外線ランプ等のような名称のものであってもよい。なお、通常の照明器具に応用すれば、蛍光を放射させることができ、効率を向上させた照明器具を作製することができる。
- [0085] 本蛍光管を作製する場合、ポリマー分散液中のM-C-N-O系蛍光体の濃度は、上述の発光素子と同様な濃度で使うことができる。蛍光管から放射される励起光により励起される発光体層の厚さは、とくに限定されない。しかしながら、あまり厚いと粒子による光散乱で効率低下する傾向があり、またあまり薄いと紫外線が十分利用できないので、10～500 μ mの厚さとするのが好ましい。なお、上記発光体層は、無機EL素子の場合と同様に種々の方法により形成することができ、例えば発光フィルムを貼り付けることにより形成することができる。

[0086] 以上、本発明に係る蛍光管について説明した。本蛍光管によればエネルギー効率の高い蛍光管を作製することができる。また、従来利用されていない近紫外域の放射線も使用することができるので、エネルギー効率を向上させるだけでなく、近距離では人体への影響が懸念される放射線を有効利用することができ、環境に負荷をかけない蛍光管を作製することができる。さらに、従来の蛍光灯、冷陰極管、紫外線ランプなどでは実現できなかった色合いの蛍光管を容易に作製することができる。

[0087] 以下、実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。先ず、本発明に係るM-C-N-O系蛍光体の実施例について説明する。なお、各物性の測定は、以下に説明する方法及び装置を用いて行った。

[0088] (1) 波長300nmの紫外線励起発光スペクトルの測定試験：株式会社島津製作所製RF-5300PC

(2) XPS測定試験：KRATOS社製 AXIS-HS

(3) 炭素、窒素含量測定：パーキンエルマー社製2400II型CHNS/O元素分析装置

(4) IIIB族元素含量測定：ジャーレルアッシュ社製ICP発光分析装置IRIS AP

[0089] <実施例1>

和光純薬工業株式会社製の硼酸(H_3BO_3) 1.53g(0.025モル)、株式会社和光製の尿素[(NH_2)₂CO] 15.3g(0.25モル)を300mlのビーカーに取り、超純水33.3gを加え、ホットスターラー(回転数500rpm)を用いて攪拌、溶解した。これに株式会社和光製のPEG(分子量20000)0.5gを添加して、再度ホットスターラーを用い、回転数500rpmで攪拌した。得られた原料溶液をろつばに移し、加熱炉で、昇温速度20°C/分、800°Cで30分間焼成した。

[0090] 実施例1で得られた蛍光体の紫外線励起発光スペクトル結果を図1に示す。図1において、横軸は波長を示し、縦軸はPL強度(発光(Photoluminescence:PL)強度)を示す。以下の図面について同じである。

[0091] 実施例1で得られた蛍光体のXPS測定結果を図2(No. 1)に示す。この結果から、本発明の蛍光体は、292-286eVにC=Oに由来するピークを有することがわかる。

[0092] 実施例1で得られた蛍光体の各元素含有量を表1、発光波長ピークトップを表2に

示す。

[0093] <実施例2>

実施例1において、焼成温度を900℃とした以外は、実施例1と同様に行った。各元素含有量を表1、発光波長ピークトップを表2に示す。蛍光体のXPS測定結果を図2(No. 2)に示す。紫外線励起発光スペクトル結果を図3に示す。

[0094] <実施例3>

実施例1において、PEG0.5gを1.0gとした以外は、実施例1と同様に行った。各元素含有量を表1、発光波長ピークトップを表2に示す。蛍光体のXPS測定結果を図2(No. 3)に示す。紫外線励起発光スペクトル結果を図4に示す。

[0095] <実施例4>

実施例1において、PEG0.5gを1.375gとした以外は、実施例1と同様に行った。各元素含有量を表1、発光波長ピークトップを表2に示す。蛍光体のXPS測定結果を図2(No. 4)に示す。紫外線励起発光スペクトル結果を図5に示す。

[0096] [表1]

	硼素含有量 (%)	炭素含有量 (%)	窒素含有量 (%)	酸素含有量 (%)
実施例 1	29.2	0.4	9.0	61.4
実施例 2	27.3	1.0	20.6	48.7
実施例 3	25.2	2.2	16.0	56.6
実施例 4	18.8	4.5	5.3	71.4

[0097] [表2]

	ピークトップ波長 (nm)
実施例 1	387
実施例 2	470
実施例 3	502
実施例 4	706

[0098] <実施例5>

硼酸0.3g、尿素3.0g、PEG(分子量20000)0.1gを乳鉢に取り、十分に粉碎混合した。混合物をアルミナボートに入れ、円筒管状炉にいれ、大気下800℃まで毎分20℃で昇温、800℃で20分間保持した後、窒素下にて放冷した。得られた蛍光体

の紫外励起蛍光スペクトルを図6に示す。

[0099] <実施例6>

実施例5の粉碎混合物に、イオン交換水20gを添加溶解した。得られた溶液を100℃、70Torrで減圧し、添加した水を留去して、ペースト状の混合物を得た。得られたペーストをアルミナボートに入れ、円筒管状炉に入れ、大気下800℃まで毎分20℃で昇温、800℃で20分間保持した後、窒素下にて放冷した。得られた蛍光体の紫外励起蛍光スペクトルを図7に示す。

[0100] <実施例7>

実施例5において、PEGをテトラエチレングリコールとした以外は、実施例5と同様に行った。得られた蛍光体の紫外励起蛍光スペクトルを図8に示す。

[0101] <実施例8>

実施例5において、PEGをグリセリンとした以外は、実施例5と同様に行った。得られた蛍光体の紫外励起蛍光スペクトルを図9に示す。

[0102] <実施例9>

実施例5において、PEGを使用しなかった以外は、実施例5と同様に行った。得られた蛍光体の紫外励起蛍光スペクトルを図10に示す。

[0103] <実施例10>

実施例5において、硼酸を無水硼酸とした以外は、実施例5と同様に行った。得られた蛍光体の紫外励起蛍光スペクトルを図11に示す。

[0104] <実施例11>

実施例5において、硼酸を硼酸アンモニウムとした以外は、実施例5と同様に行った。得られた蛍光体の紫外励起蛍光スペクトルを図12に示す。

[0105] <実施例12>

実施例5において、尿素をエチルカルバメートとした以外は、実施例5と同様に行った。得られた蛍光体の紫外励起蛍光スペクトルを図13に示す。

[0106] <実施例13>

実施例5において、尿素をアセトアミドとした以外は、実施例5と同様に行った。得られた蛍光体の紫外励起蛍光スペクトルを図14に示す。

[0107] <実施例14>

実施例5において、尿素を蟻酸アンモニウムとした以外は、実施例5と同様に行った。得られた蛍光体の紫外励起蛍光スペクトルを図15に示す。

[0108] <実施例15>

実施例9において、窒素雰囲気下に実施した以外は、実施例9と同様に行った。得られた蛍光体の紫外線励起蛍光スペクトルを図16に示す。

[0109] <実施例16>

水酸化アルミニウム0.3g、尿素3.0g、PEG(分子量20000)0.2gを乳鉢に取り、十分に粉碎混合した。混合物をアルミナボートに入れ、円筒管状炉にいれ、大気雰囲気下800℃まで毎分20℃で昇温、800℃で10分間保持した後、窒素下にて放冷した。得られた蛍光体の紫外励起蛍光スペクトルを図17に示す。

[0110] <実施例17>

50mlのビーカーに硫酸バリウム0.6gを取り、イオン交換水15gに溶解し、25%アンモニア水溶液でpH=10に調整し、30分攪拌した。得られた白色沈殿をデカンテーションで洗浄し、上層の水を除去した。そこに、尿素3.0g、PEG20000 0.2gを混合し、アルミナボートに移した。円筒管状炉にいれ、大気雰囲気下800℃まで毎分20℃で昇温、800℃で10分間保持した後、窒素下にて放冷した。得られた蛍光体の紫外励起蛍光スペクトルを図18に示す。

[0111] <実施例18>

水酸化インジウム0.3g、尿素3.0g、PEG(分子量20000)0.2gを乳鉢に取り、十分に粉碎混合した。混合物をアルミナボートに入れ、円筒管状炉にいれ、大気雰囲気下400℃まで毎分20℃で昇温、800℃で10分間保持した後、窒素下にて放冷した。得られた蛍光体の紫外励起蛍光スペクトルを図19に示す。

[0112] <比較例1>

実施例1で得られた蛍光体1gを石英ボートに入れ、所定温度に加熱した円筒反応管の系内を窒素置換した後、アンモニアガスとアルゴンガスを導入して窒化処理を行った。ガス供給速度は、500sccmとした。600分の窒化処理後、試料は窒素ガス中で常温まで自然冷却し、窒素雰囲気下で回収した。酸素量を測定すると、未検出であり

、紫外線励起による蛍光は観測できなかった。

[0113] <比較例2>

実施例11において、尿素を添加しなかった以外は、実施例11と同様に行った。得られた焼成物中の炭素は、未検出であり、紫外線励起による蛍光は、観測できなかった。

[0114] <比較例3>

実施例1において、ジフェニルカーボネートを使用した以外は、実施例1と同様に行った。得られた焼成物中の窒素量は未検出であり、紫外線励起による、発光は観測できなかった。

[0115] <比較例4>

実施例1において、硼酸を使用しなかった以外は、実施例1と同様に行った。得られた焼成物中の硼素量は未検出であり、紫外線励起による、炭素発光は観測できなかった。

[0116] 次に、本発明に係るM-C-N-O系蛍光体を発光体層に有する分散型EL素子の実施例について説明する。

[0117] <実施例19>

200mlのビーカーに超純水66.6g、硼酸3.06g、尿素30.6g、ポリエチレングリコール1.0g(分子量20000)をとり、40℃で1時間攪拌し完全溶解させた。得られた溶液を、坩堝に移し、100℃に加熱した、加熱焼成炉に入れ、20℃/分で昇温、800℃まで昇温した。800℃に到達後、30分間保持し、放冷し、100℃まで自然冷却させ、デシケータに移し、室温まで冷却した。

[0118] 得られた蛍光体1.5gにバインダーとしてフッ素系バインダー(DuPont製7155)1.0gを添加し、混合、脱泡して発光層ペーストを作製した。ITO付きPETフィルムに、20mm角でスクリーン版(200メッシュ、25μm)を用い、膜厚40μmで製版、更にチタン酸バリウムペースト(DuPont製7153)をスクリーン版(150メッシュ、25μm)を用い製版、100℃で10分間乾燥の後、再度製版し、100℃で10分間乾燥、20μmの誘電体層を製膜した。

[0119] その上面に、電極として、銀ペースト(アチソン製461SS)をスクリーン版(150メッ

ユ、25 μ m)を用い製版、100℃で10分間乾燥して電極を製膜し、分散型EL素子を構成した。得られた素子を、200V、1kHzでEL材料評価を行なった。得られたEL発光スペクトルを図20に、結果を表3に示す。

[0120] <実施例20>

実施例19において、尿素30.6gを19.2g、ポリエチレングリコール1.0gを2.0g、焼成温度を700℃とした以外は、実施例19と同様に行った。得られたEL発光スペクトルを図21に、結果を表3に示す。

[0121] [表3]

	ピークトップ (nm)	輝度 (Cd/m ²)
実施例19	424	11
実施例20	502	13

[0122] 次に、本発明に係るM-C-N-O系蛍光体を発光体層に有する発光素子の実施例について説明する。本発光素子は、発光部にGaN系紫外LEDを使用した。

[0123] <実施例21>

200mlのビーカーに、超純水66.6g、硼酸3.06g、尿素30.6g、ポリエチレングリコール1.0g(分子量2万)を取り、40℃で1時間攪拌し完全溶解させた。得られた溶液を、坩堝に移し、100℃に加熱した、加熱焼成炉に入れ、20℃/分で昇温、800℃まで昇温した。800℃に到達後、30分間保持した後、放冷し、100℃まで自然冷却させ、デシケータに移し、室温まで冷却した。

[0124] 得られた蛍光体100mgにポリビニルアルコール46%、水54%の溶液10gを添加して、乳鉢ですり潰しながら、蛍光体粒子を分散させた。分散物をGaN系紫外LED表面に塗布し、60℃で乾燥させた。透明樹脂部の外表面に20 μ mの厚さに塗布した紫外LEDに4.2V印加し、発光させたLED発光スペクトルを図22に示す。紫外線が、青色発光に変換されたことがわかる。なお、破線で示す発光スペクトル曲線は、後述す本発明に係る発光体層を有しないGaN系紫外LEDの発光スペクトル曲線である(比較例5)。以下、図23～25についても同じである。

[0125] <実施例22>

実施例21において、尿素30.6gを19.2g、ポリエチレングリコール1.0gを2.0g、

焼成温度を700℃とした以外は、実施例1と同様に行った。得られたLED発光スペクトルを図23に示す。

[0126] <実施例23>

透明樹脂部の内表面に10 μ mの厚さに塗布する以外は実施例21と同様に実施したところ、実施例21とほぼ同様の結果を得た。得られたLED発光スペクトルを図24に示す。

[0127] <実施例24>

発光部素子の表面に20 μ mの厚さに塗布する以外は実施例21と同様に実施した。得られたLED発光スペクトルを図25に示す。紫外線が、青色発光に変換されたことがわかる。

[0128] <比較例5>

蛍光体を塗布しないLEDの発光スペクトルを図26に示す。

[0129] 次に、本発明に係るM-C-N-O系蛍光体を発光体層に用いた蛍光管の実施例を説明する。蛍光管は、市販されている15W蛍光灯を使用した。

[0130] <実施例25>

200mlのビーカーに超純水66.6g、硼酸3.06g、尿素30.6g、ポリエチレングリコール1.0g(分子量2万)を取り、40℃で1時間攪拌し完全溶解させた。得られた溶液を、坩堝に移し、100℃に加熱した、加熱焼成炉に入れ、20℃/分で昇温、800℃まで昇温した。800℃に到達後、30分間保持した後、放冷し、100℃まで自然冷却させ、デシケータに移し、室温まで冷却した。

[0131] 得られた蛍光体100mgにポリビニルアルコール46%、水54%の溶液10gを添加して、乳鉢ですり潰しながら、蛍光体粒子を分散させた。得られた混合物を、4フッ化エチレン樹脂シート上に、厚さ20ミクロンになるように、バーコーターを用いて塗布、40℃で乾燥させ、厚さ16ミクロンの蛍光体分散フィルム(発光フィルム)を得た。得られたフィルムの発光スペクトルを図27に示す。得られたフィルムを15W蛍光灯に貼り付け、コニカミノルタ株式会社製照度計T-10wpを用いて、直下40cmでの照度を計測したところ、577ルクスであった。発光フィルムを貼り付けていない蛍光灯の照度は、550ルクスであったから、本発光フィルムを貼り付けることにより、蛍光灯の照度が2

7ルクス向上したになる。

[0132] <実施例26>

実施例25で得られた蛍光体100mgにポリビニルアルコール46%、水54%の溶液10gを添加して、乳鉢ですり潰しながら、蛍光体粒子を分散させた。得られた混合物を15W蛍光灯の表面に厚さ16ミクロンで塗布した。塗布液を乾燥させた後、コニカミノルタ株式会社製照度計T-10wpを用いて、直下40cmでの照度を計測したところ、582ルクスであった。本実施例26によれば、通常の蛍光灯の照度を32ルクス向上させることができる。

[0133] <実施例27>

実施例19で得られた蛍光体50mgと実施例2で得られた蛍光体50mgを乳鉢で破碎混合した混合物にポリビニルアルコール46%、水54%の溶液10gを添加して、更に乳鉢ですり潰しながら、蛍光体粒子を分散させた。分散物をGaN系紫外LED表面に塗布し、60℃で乾燥させた。透明樹脂部の外表面に20 μ mの厚さに塗布した紫外LEDに4.2V印加し、発光させたLED発光スペクトルを図28に示す。

[0134] 図28に示すように、発光スペクトル曲線は2つのピークを有しており、紫外線が、2つの蛍光体によりそれぞれに変換されていることがわかる。本発明によれば、このような2つのピークを有する発光スペクトル曲線のみならず、所望の複数のピークを有する発光スペクトル曲線を示す発光体層を作製することができる。すなわち、M-C-N-O系蛍光体が異なる複数の発光ピークを有する発光体層を作製することができる。

産業上の利用可能性

[0135] 本発明に係るM-C-N-O系蛍光体は、重金属、希少金属を使用することなく、安価な原料を使用し、比較的低温で容易に製造することができる。また、本発明に係るM-C-N-O系蛍光体は、含有する炭素元素の含有量によって、様々な波長の発光体を得ることが出来るため、CRT用蛍光体、PDP用蛍光体などの用途に使用することができる。

[0136] また、本発明に係るM-C-N-O系蛍光体を含むポリマー分散液又は発光フィルムを用いることにより、環境適合性が高く、従来では得られない様々な色合いの放

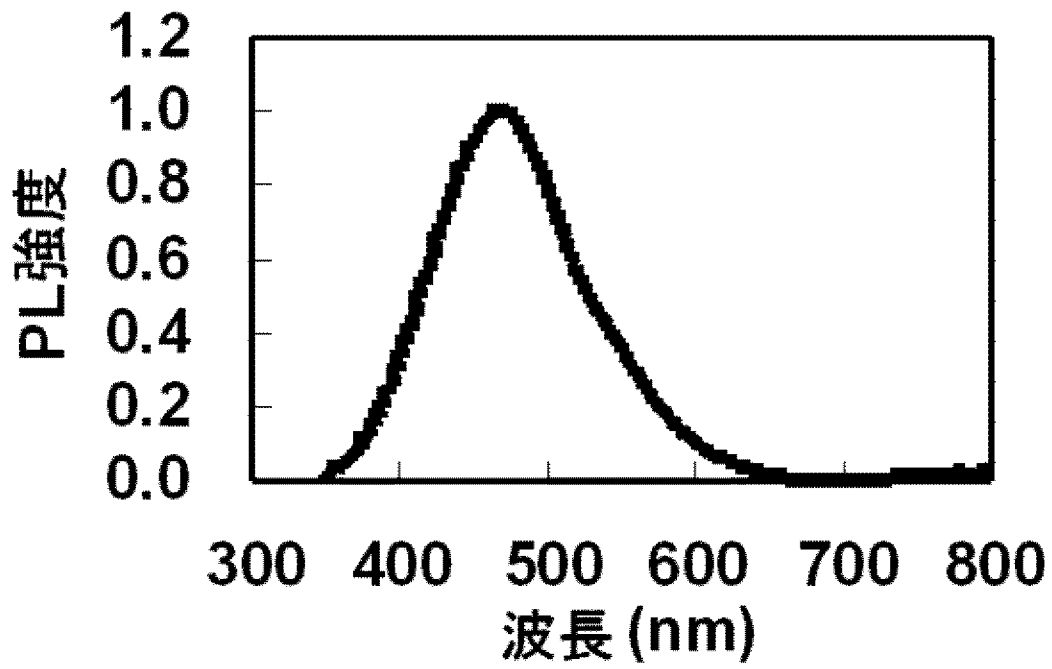
射光を有する無機EL素子、LED若しくはレーザーダイオードを励起光とする発光素子、蛍光管等各種の蛍光・発光体を得ることができる。

請求の範囲

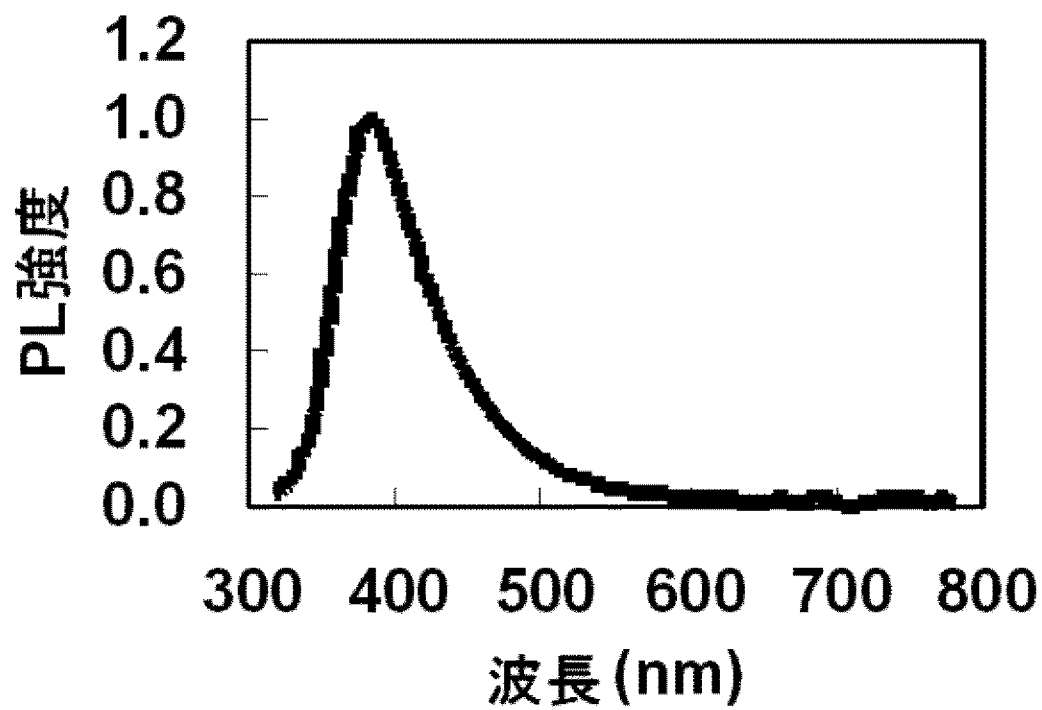
- [1] IIIB族元素(M)、炭素(C)、窒素(N)及び酸素(O)元素からなるM-C-N-O系蛍光体。
- [2] 該炭素(C)元素の含有量により色彩が変化する請求項1に記載のM-C-N-O系蛍光体。
- [3] IIIB族元素(M)、炭素(C)、窒素(N)及び酸素(O)元素の含有量が、質量基準で各々 $1 < (M) < 50\%$ 、 $0.005 < (C) < 10\%$ 、 $1 < (N) < 60\%$ 、 $1 < (O) < 75\%$ である請求項1又は2に記載のM-C-N-O系蛍光体。
- [4] 該炭素(C)元素の含有量が、質量基準で0.01～9.0%である請求項1～3のいずれかに記載のM-C-N-O系蛍光体。
- [5] 該蛍光体が、C=O結合に由来するピークを有する蛍光体である請求項1～4のいずれかに記載のM-C-N-O系蛍光体。
- [6] 該蛍光体の発光スペクトルのピークトップが波長300～800nmの範囲で変化する請求項1～5のいずれかに記載のM-C-N-O系蛍光体。
- [7] 該蛍光体の発光スペクトルのピークトップが波長400～650nmの範囲で変化する請求項1～5のいずれかに記載のM-C-N-O系蛍光体。
- [8] 該IIIB族元素(M)が硼素(B)である請求項1～7のいずれかに記載のM-C-N-O系蛍光体。
- [9] IIIB族元素含有化合物及び含窒素有機化合物からなる混合物を加熱焼成してM-C-N-O系蛍光体を得るM-C-N-O系蛍光体の製造方法。
- [10] 該混合物が、さらに、分散剤を含む請求項9に記載のM-C-N-O系蛍光体の製造方法。
- [11] 該混合物を含む溶液又は懸濁液を加熱焼成してM-C-N-O系蛍光体を得る請求項9又は10に記載のM-C-N-O系蛍光体の製造方法。
- [12] 該加熱焼成を酸素非存在下で行う請求項9に記載のM-C-N-O系蛍光体の製造方法。
- [13] 該加熱焼成を酸素存在下で行う請求項9～11のいずれかに記載のM-C-N-O系蛍光体の製造方法。

- [14] IIIB族元素(M)、炭素(C)、窒素(N)及び酸素(O)元素からなるM-C-N-O系蛍光体を含むポリマー分散液。
- [15] 該M-C-N-O系蛍光体が異なる複数の発光ピークを有するものである請求項14に記載のポリマー分散液。
- [16] IIIB族元素(M)、炭素(C)、窒素(N)及び酸素(O)元素からなるM-C-N-O系蛍光体を含む発光フィルム。
- [17] 背面電極と透明電極の間に発光体層を有する無機エレクトロルミネッセンス素子であって、該発光体層がIIIB族元素(M)、炭素(C)、窒素(N)及び酸素(O)元素からなるM-C-N-O系蛍光体を含むものである無機エレクトロルミネッセンス素子。
- [18] 該発光体層が、分散型無機エレクトロルミネッセンス素子の構成を有する請求項17に記載の無機エレクトロルミネッセンス素子。
- [19] 該発光体層の厚みが、200nm以上30 μ m未満である請求項18に記載の無機エレクトロルミネッセンス素子。
- [20] 該発光体層が、薄膜型無機エレクトロルミネッセンス素子の構成を有する請求項17に記載の無機エレクトロルミネッセンス素子。
- [21] 該発光体層は、平均粒子径が1nm以上10 μ m以下のM-C-N-O系蛍光体を含むものである請求項18に記載の無機エレクトロルミネッセンス素子。
- [22] IIIB族元素(M)、炭素(C)、窒素(N)及び酸素(O)元素からなるM-C-N-O系蛍光体を含む発光体層を介して発光する発光素子。
- [23] 発光源が発光ダイオード又はレーザーダイオードである請求項22に記載の発光素子。
- [24] IIIB族元素(M)、炭素(C)、窒素(N)及び酸素(O)元素からなるM-C-N-O系蛍光体を含む発光体層を介して発光する蛍光管。

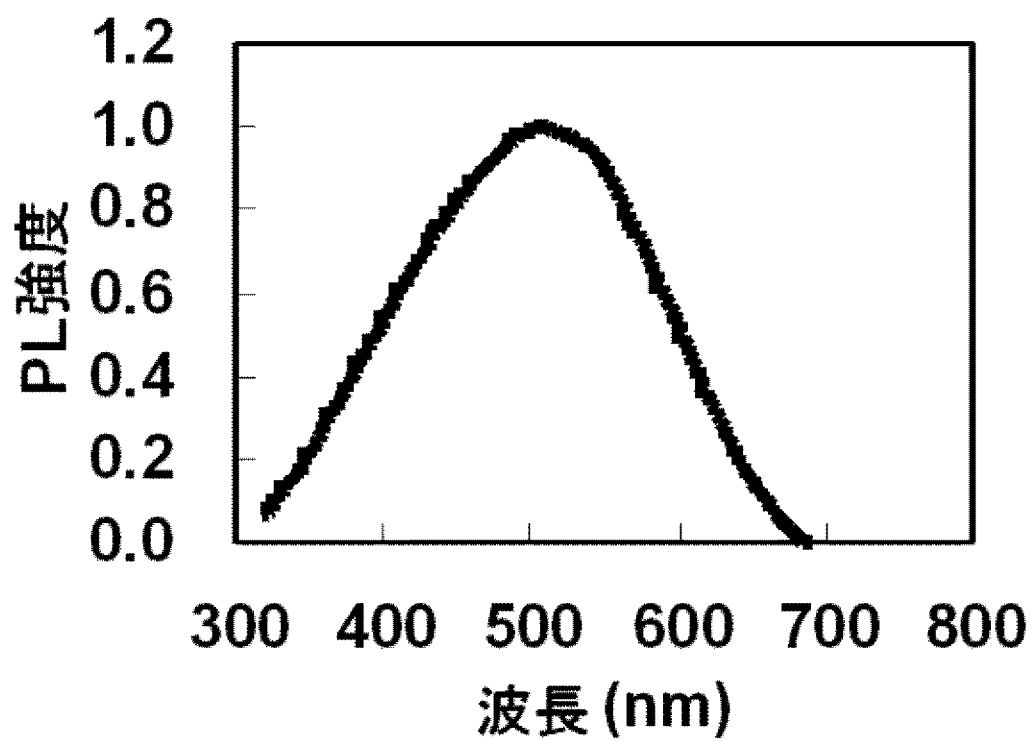
[図1]



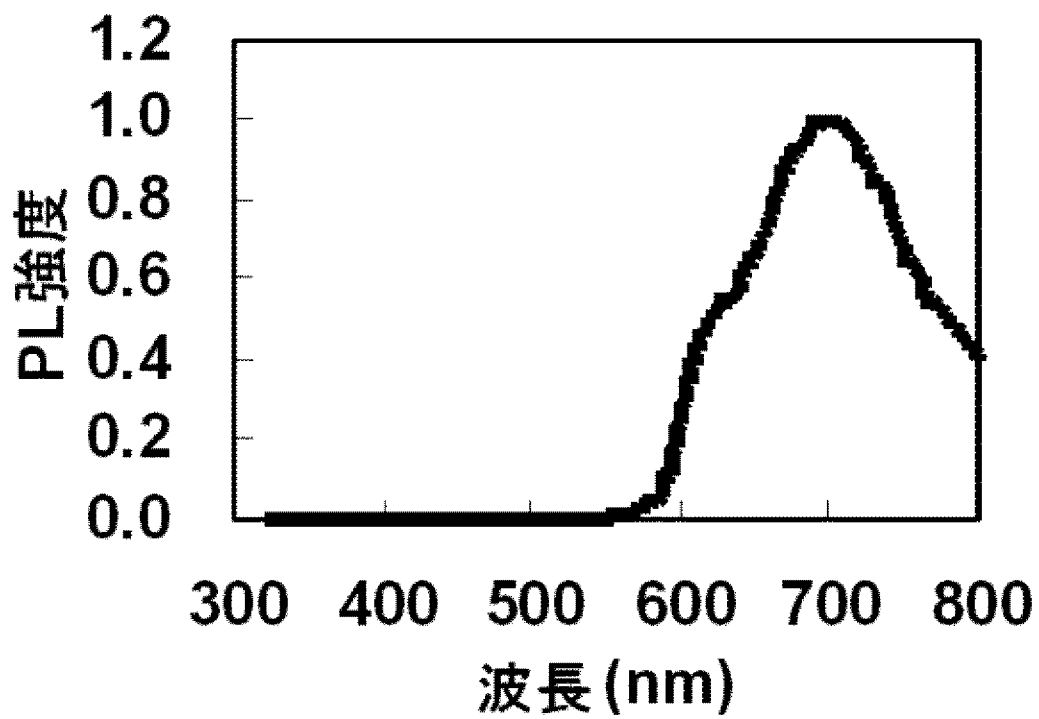
[図3]



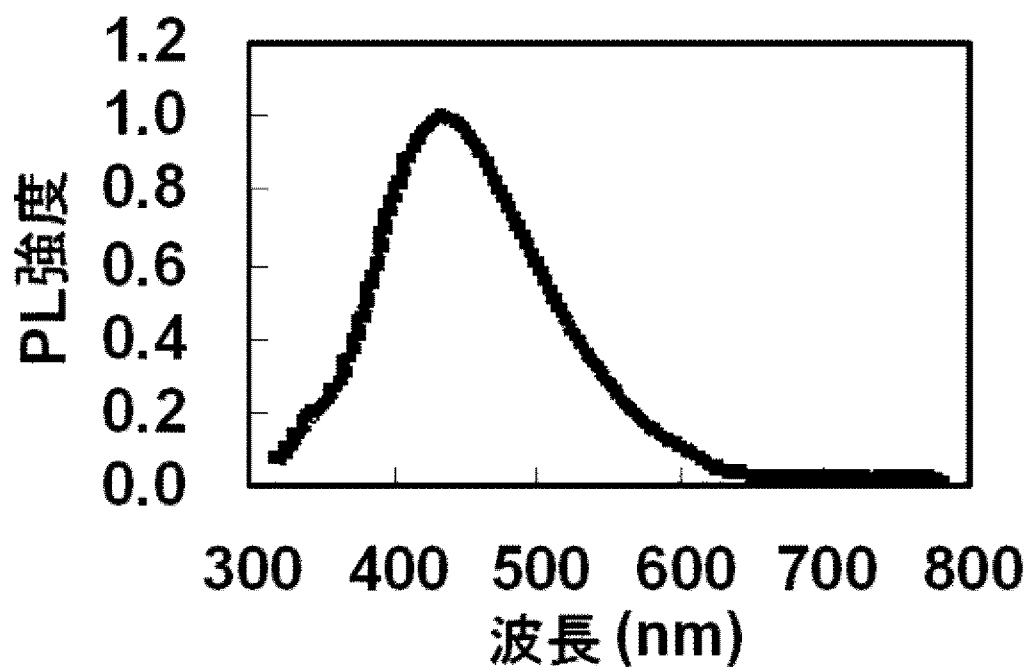
[図4]



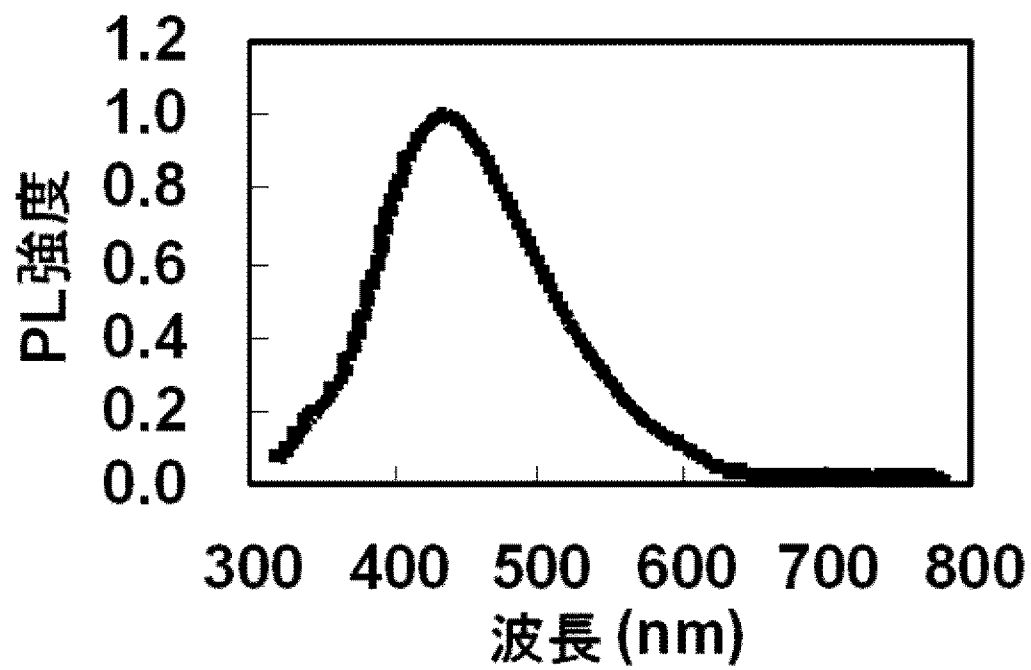
[図5]



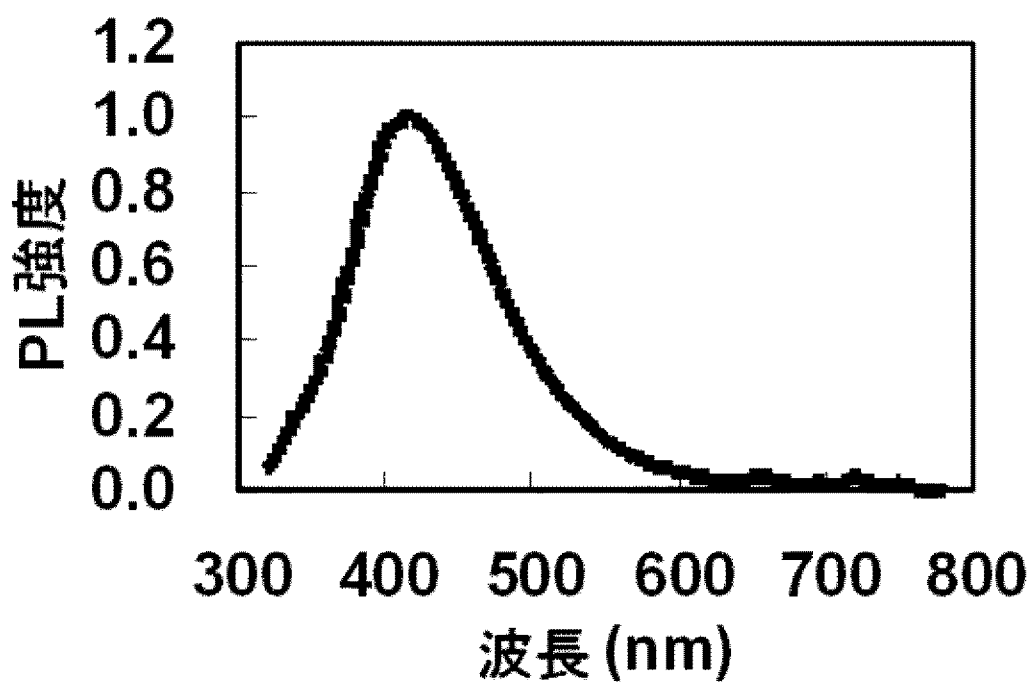
[図6]



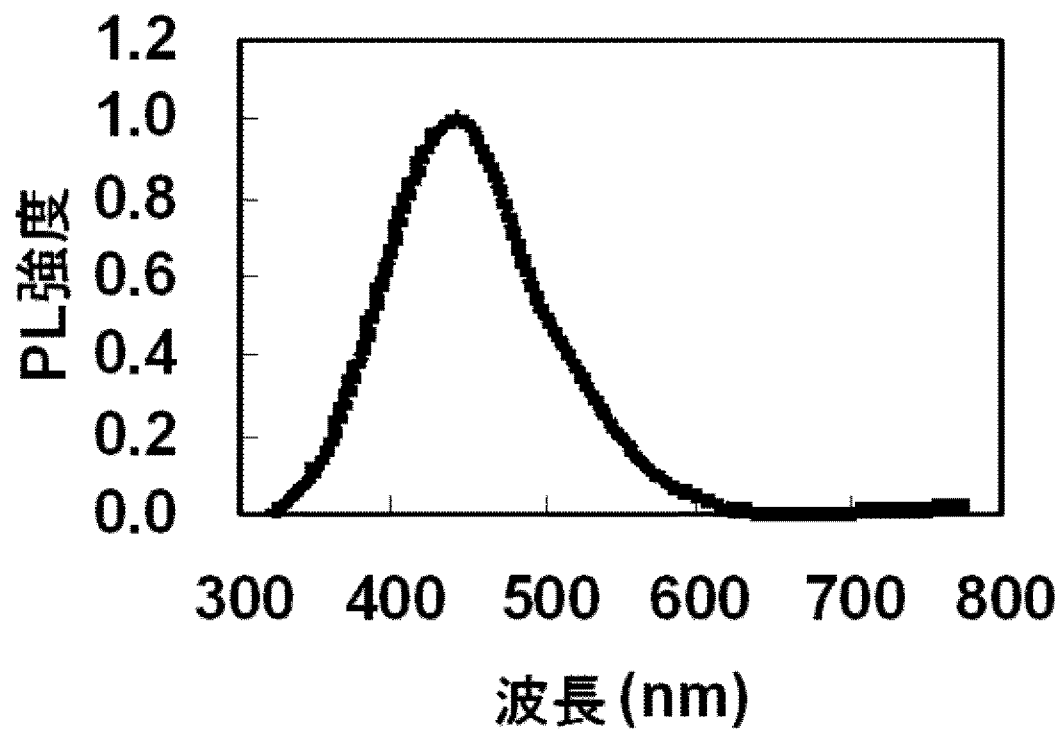
[図7]



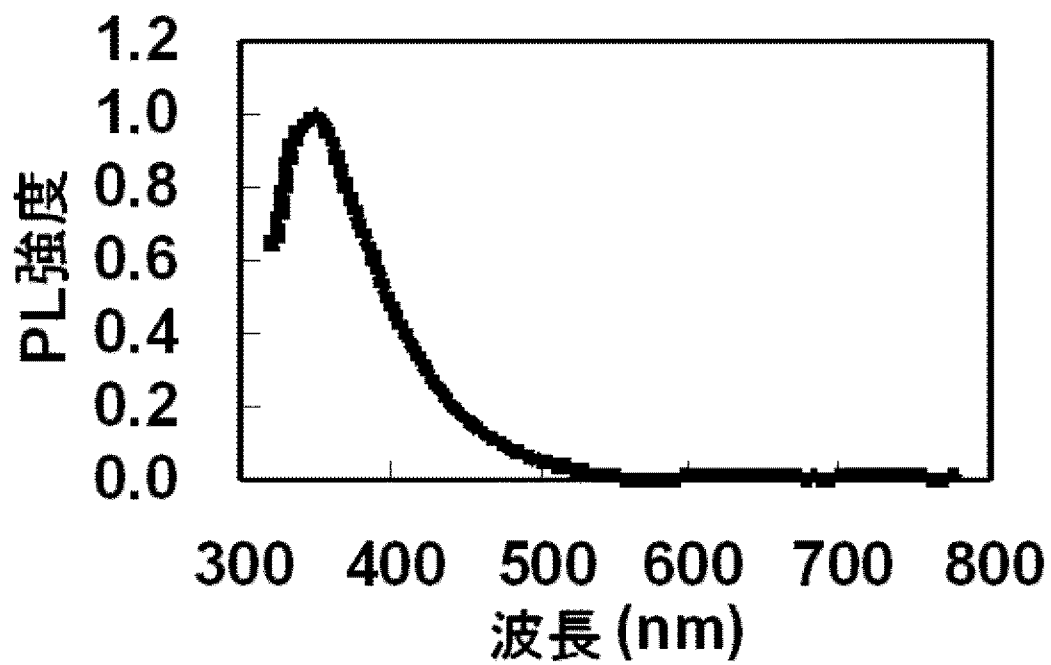
[図8]



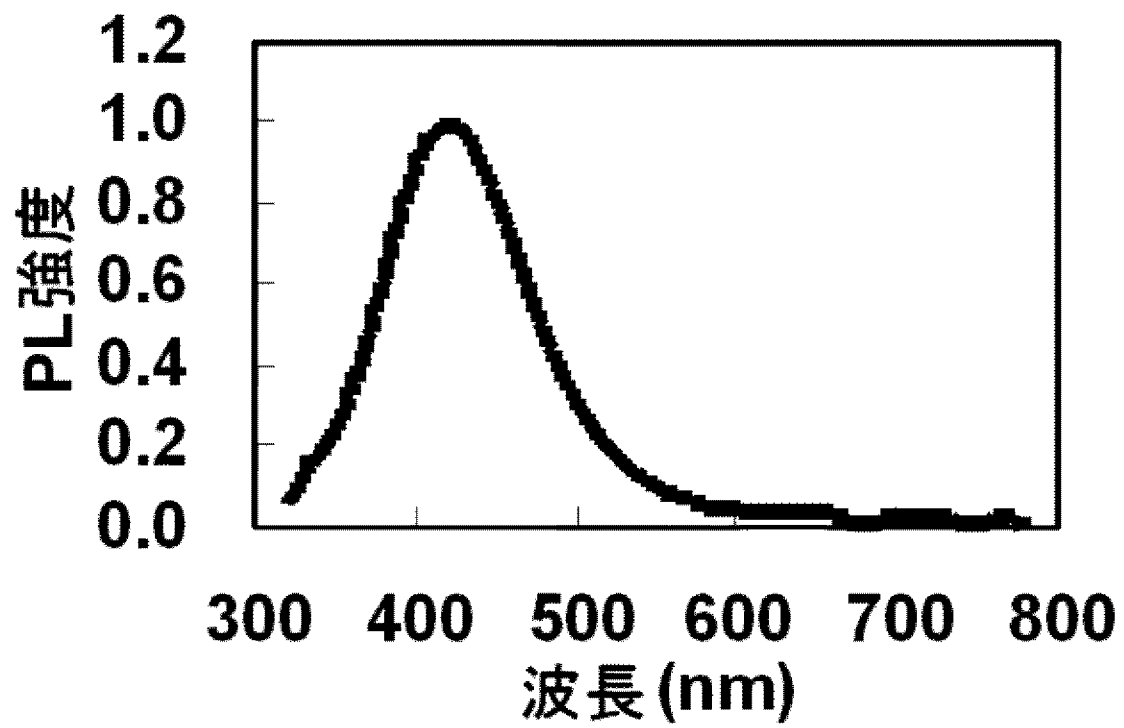
[図9]



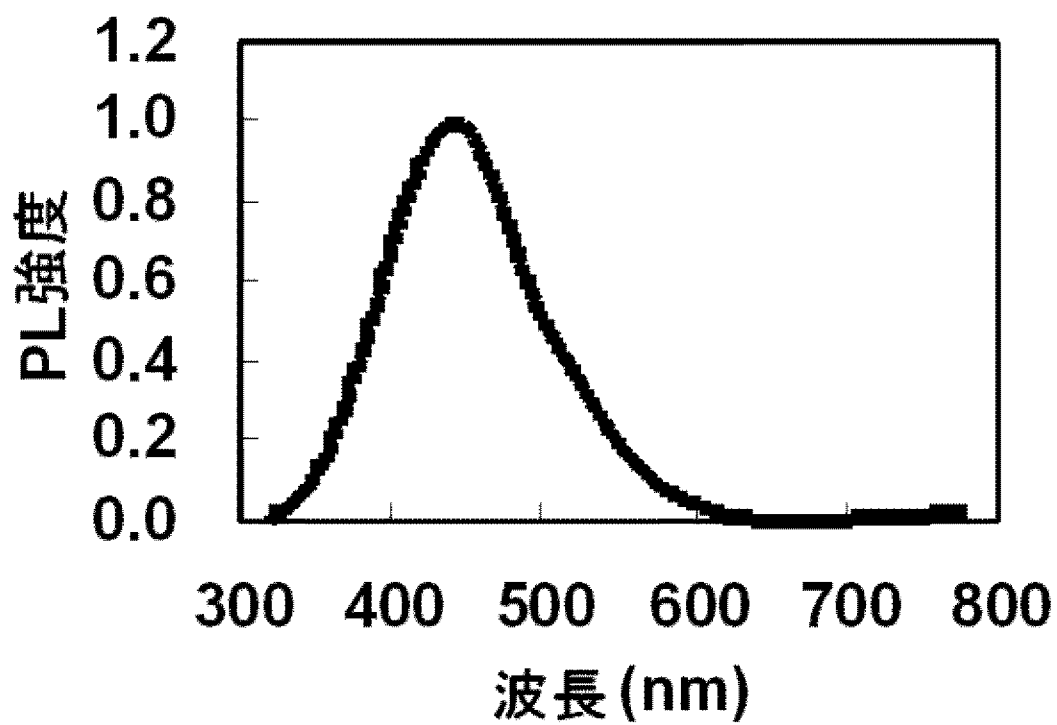
[図10]



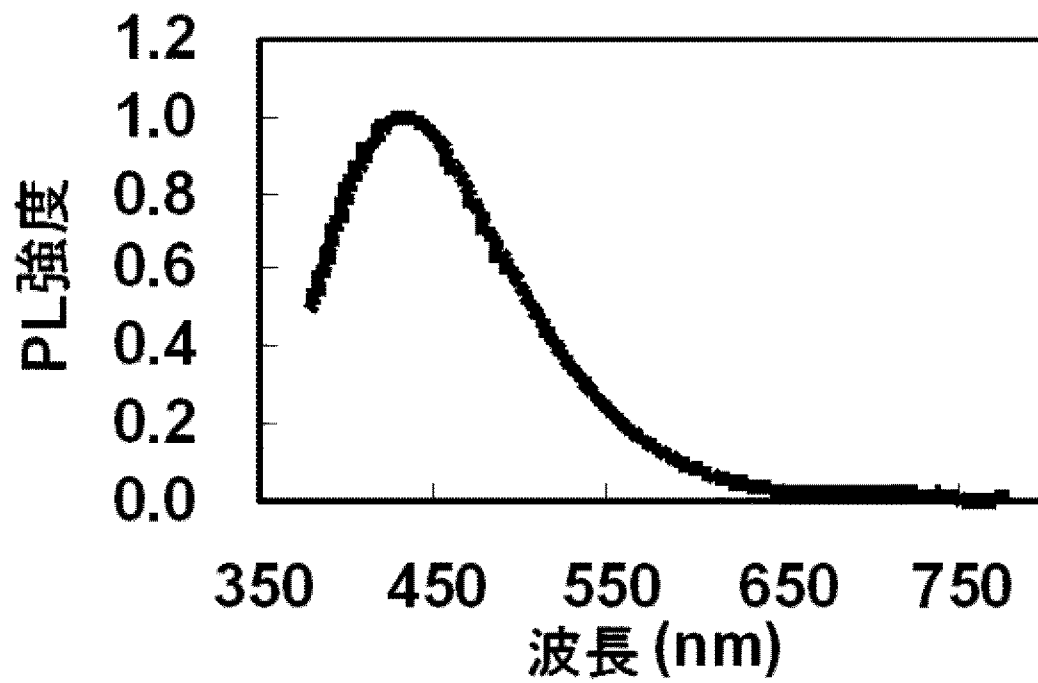
[図11]



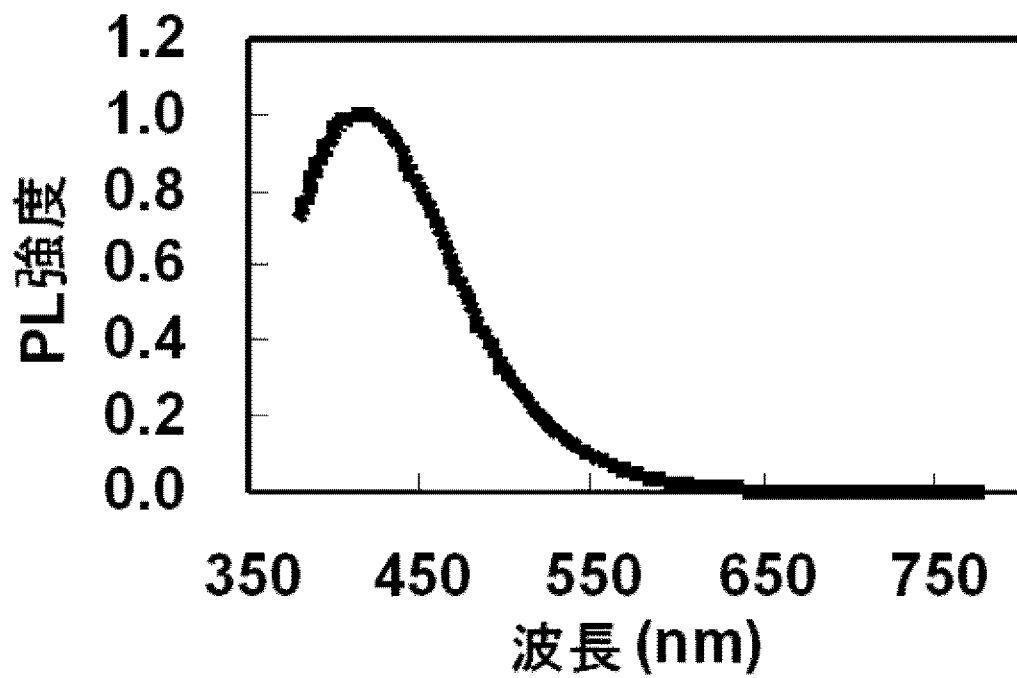
[図12]



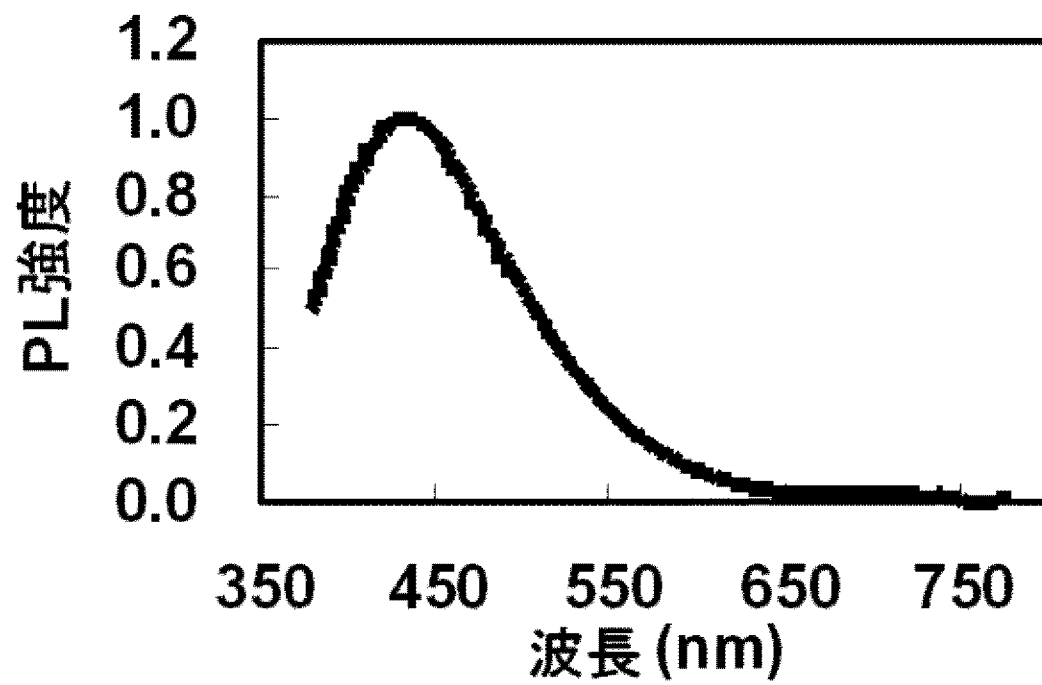
[図13]



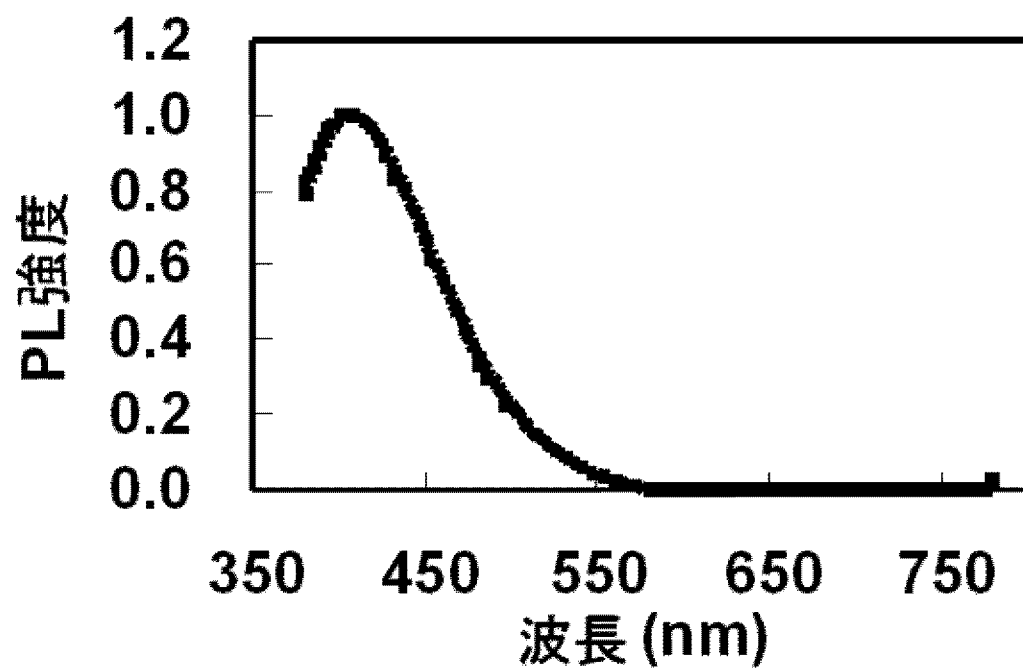
[図14]



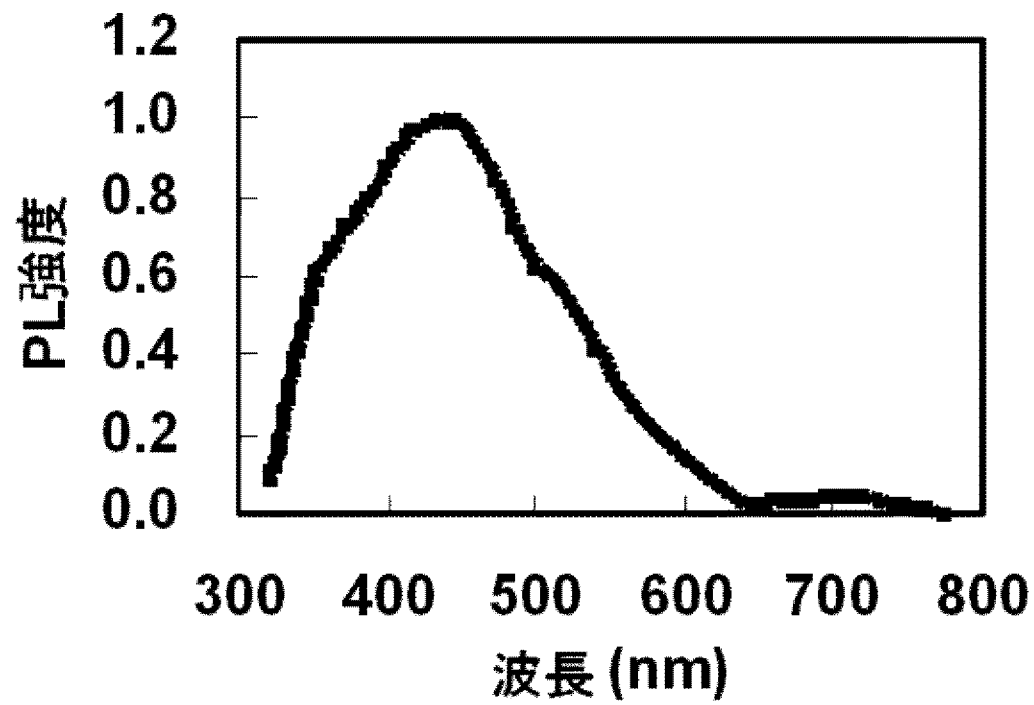
[図15]



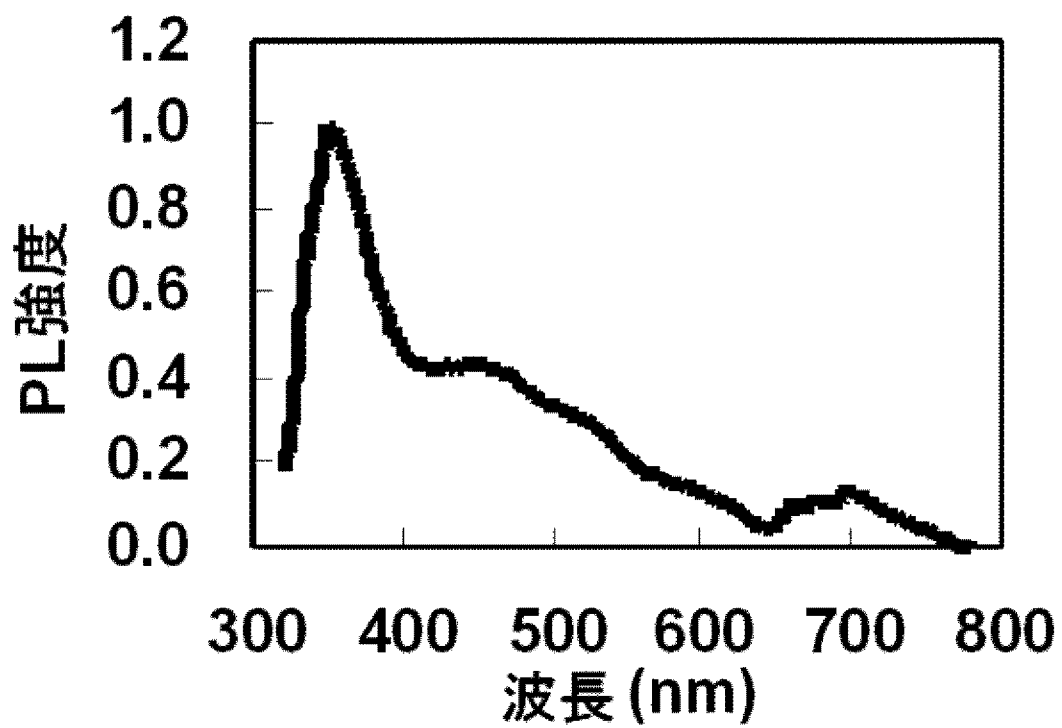
[図16]



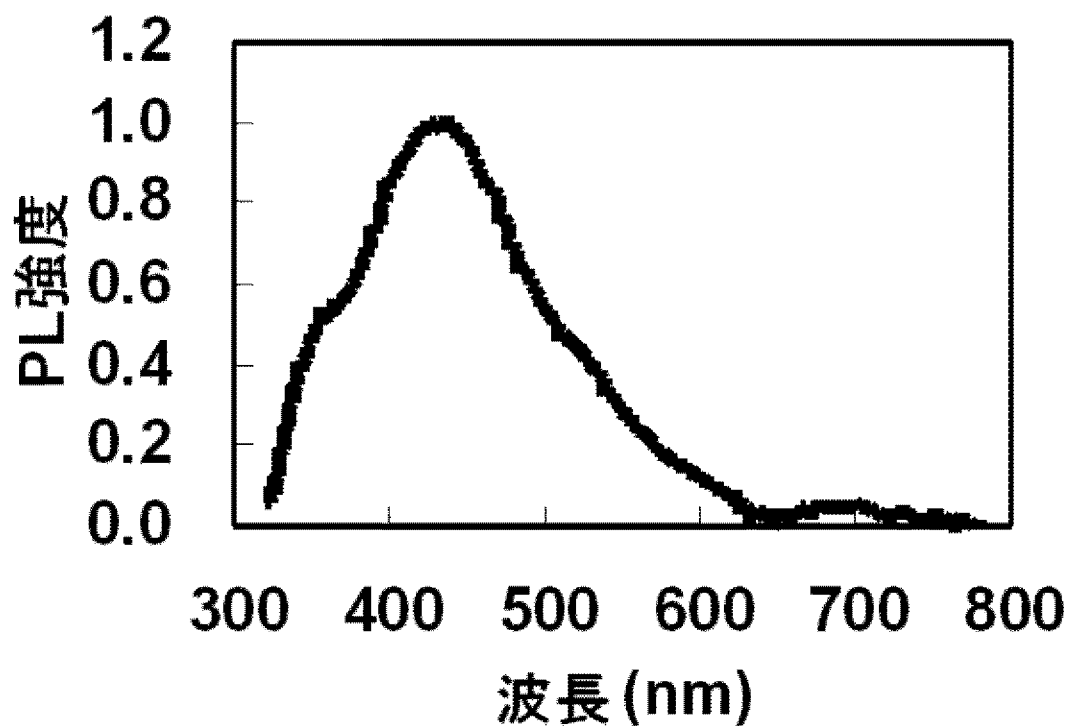
[図17]



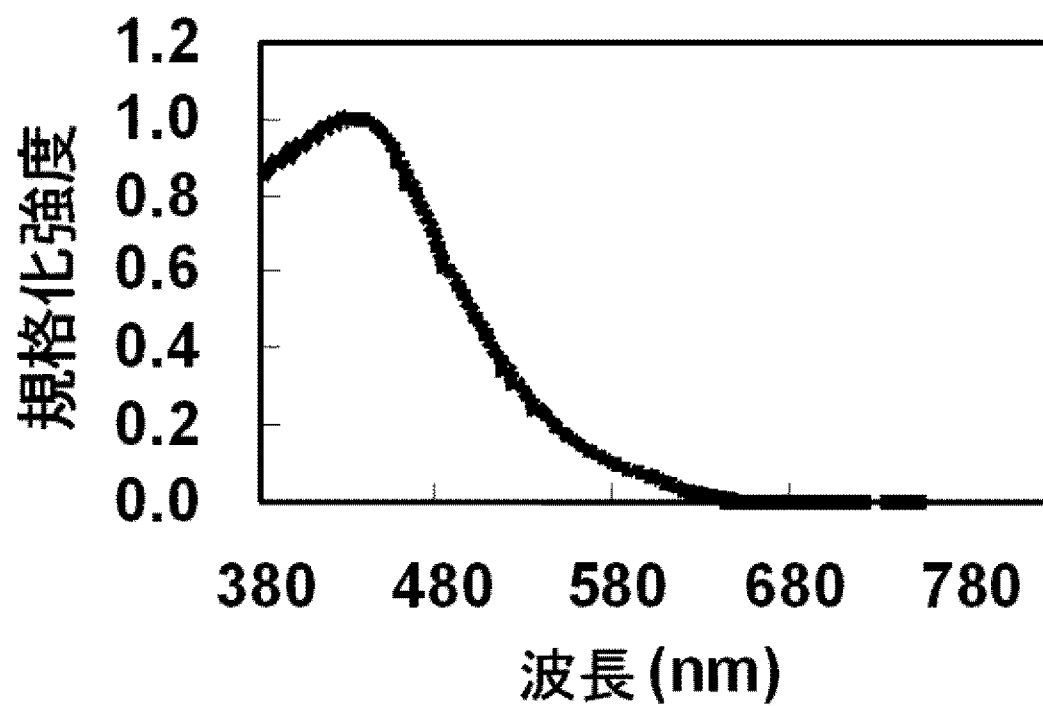
[図18]



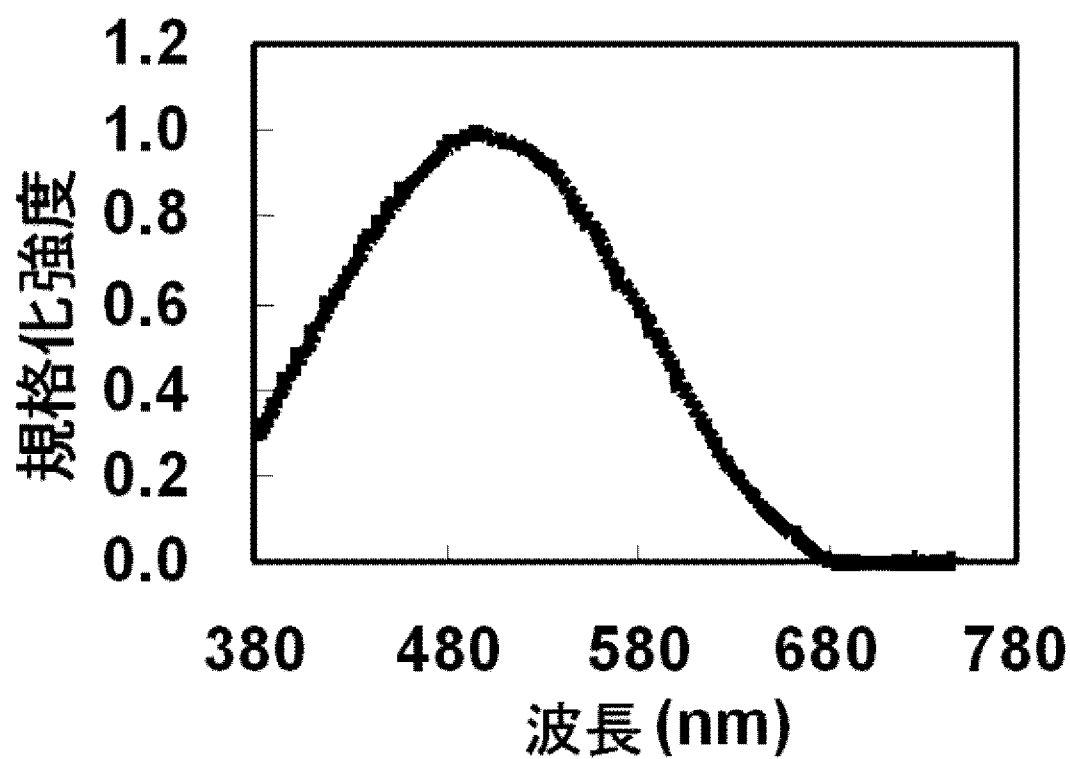
[図19]



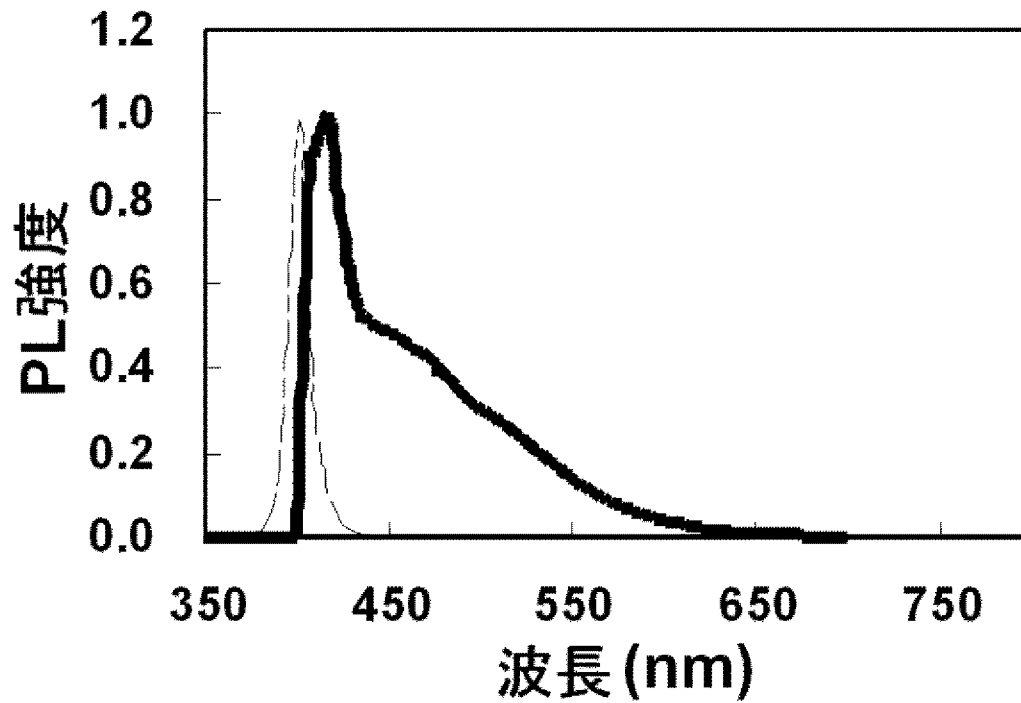
[図20]



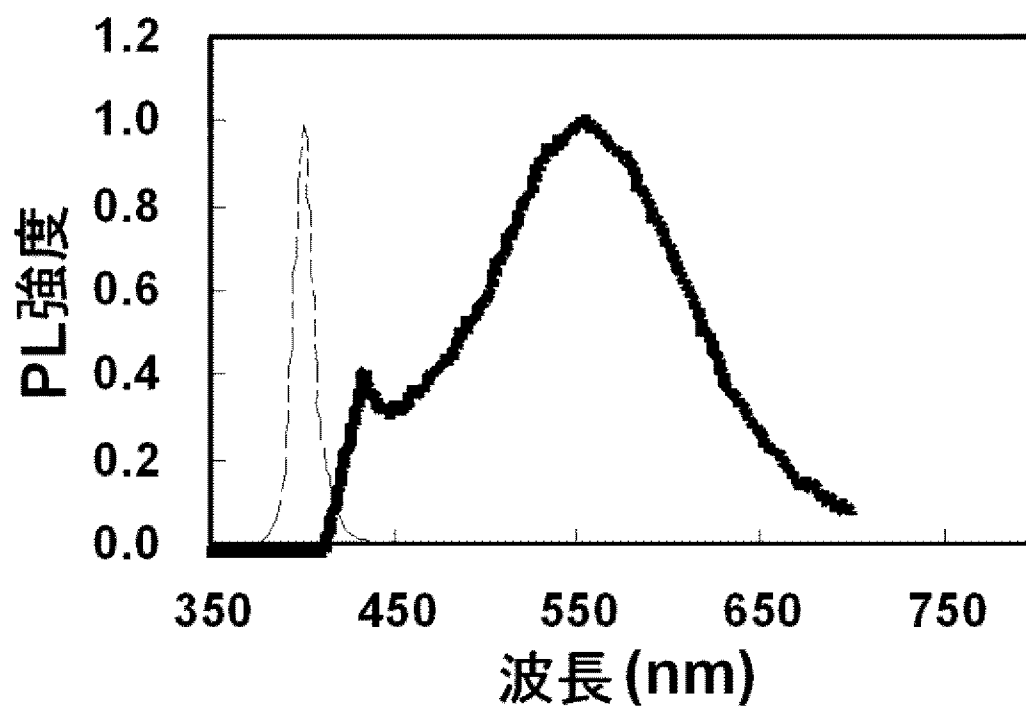
[図21]



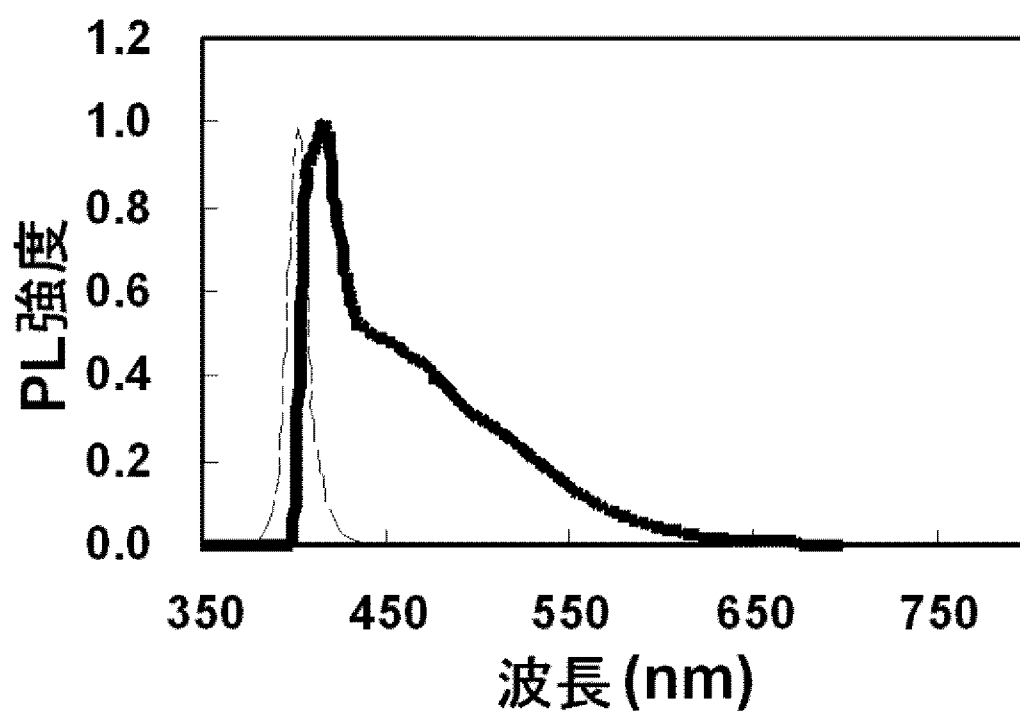
[図22]



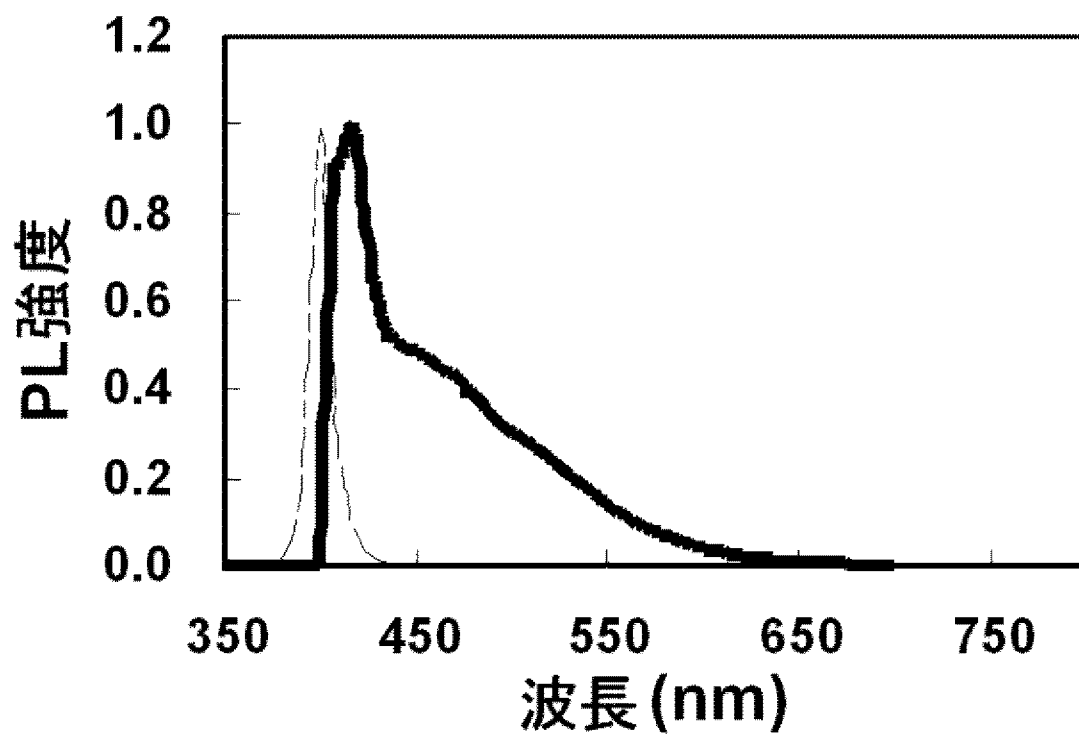
[図23]



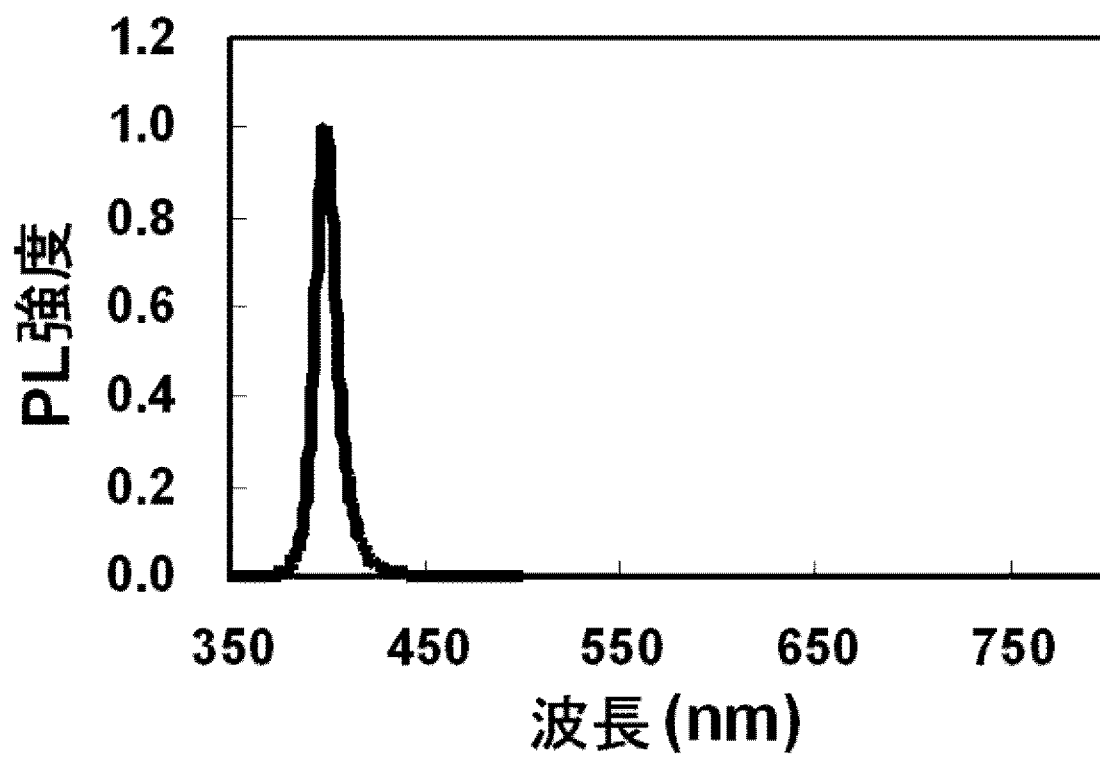
[図24]



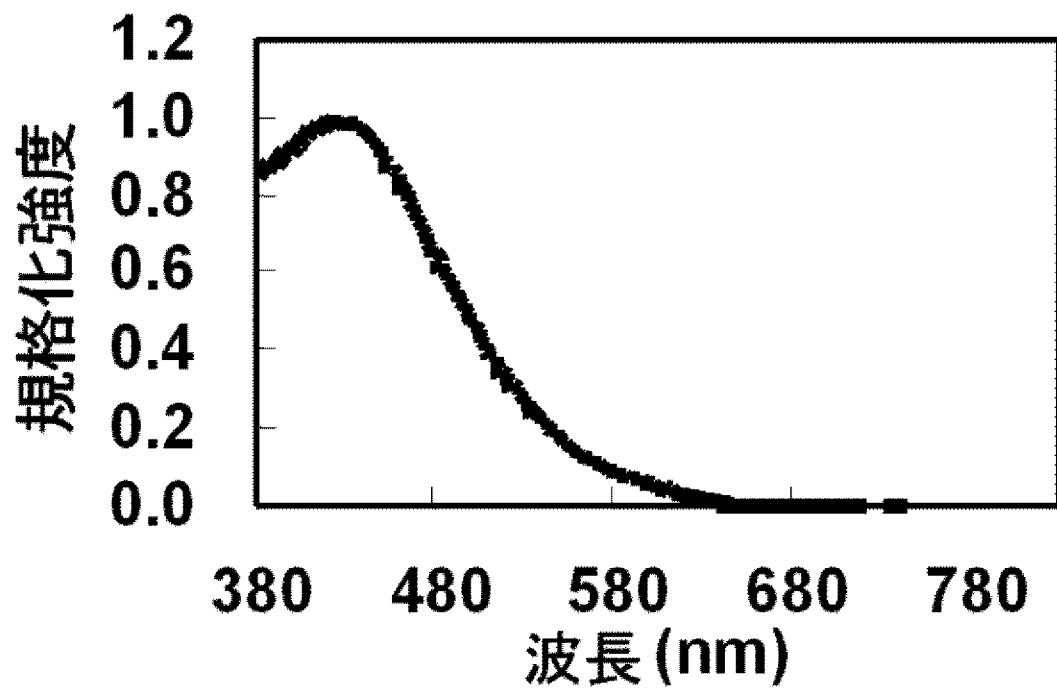
[図25]



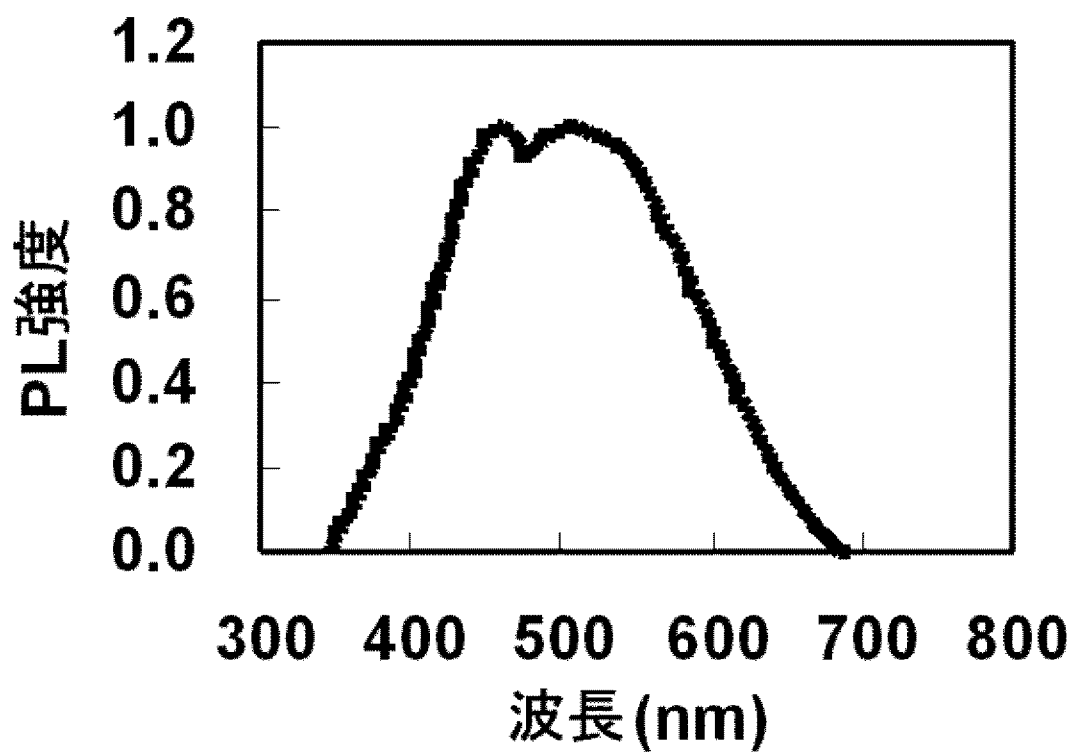
[図26]



[図27]



[図28]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/65(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, H01J61/44(2006.01)i, H01L33/00(2006.01)i, H05B33/14(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/00-11/89, H01J61/44, H01L33/00, H05B33/14

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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

REGISTRY (STN), Caplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-27036 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 29 January, 2004 (29.01.04), Claims (Family: none)	1-24
A	JP 2006-28295 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 02 February, 2006 (02.02.06), Claims; examples & EP 1568753 A2 & TW 262609 B & KR 10-2006-0043207 A & CN 1683470 A	1-24
A	JP 2006-348070 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 28 December, 2006 (28.12.06), Claims (Family: none)	1-24

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May, 2008 (28.05.08)

Date of mailing of the international search report

10 June, 2008 (10.06.08)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09K11/65(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, H01J61/44(2006.01)i, H01L33/00(2006.01)i, H05B33/14(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09K11/00-11/89, H01J61/44, H01L33/00, H05B33/14			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 1 9 7 1 - 2 0 0 8 年 1 9 9 6 - 2 0 0 8 年 1 9 9 4 - 2 0 0 8 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） REGISTRY(STN) , CAplus(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-27036 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2004.01.29, 特許請求の範囲（ファミリーなし）		1 - 2 4
A	JP 2006-28295 A（同和鉱業株式会社）2006.02.02, 特許請求の範囲, 実施例 & EP 1568753 A2 & TW 262609 B & KR 10-2006-0043207 A & CN 1683470 A		1 - 2 4
A	JP 2006-348070 A（昭和電工株式会社）2006.12.28, 特許請求の範囲（ファミリーなし）		1 - 2 4
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 2 8 . 0 5 . 2 0 0 8		国際調査報告の発送日 1 0 . 0 6 . 2 0 0 8	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官（権限のある職員） 藤原 浩子 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3	4 V 9 1 5 5