

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-45314

(P2006-45314A)

(43) 公開日 平成18年2月16日(2006.2.16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09B 69/02 (2006.01)	C09B 69/02 C S P	3 K O O 7
C07D 311/84 (2006.01)	C07D 311/84	4 C O 6 2
C07D 405/04 (2006.01)	C07D 405/04	4 C O 6 3
C07D 417/04 (2006.01)	C07D 417/04	4 H O 5 6
C09B 11/28 (2006.01)	C09B 11/28 E	
審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-226916 (P2004-226916)

(22) 出願日 平成16年8月3日(2004.8.3)

(71) 出願人 000005234

富士電機ホールディングス株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(74) 代理人 100077481

弁理士 谷 義一

(74) 代理人 100088915

弁理士 阿部 和夫

(72) 発明者 小林 誠

神奈川県横須賀市長坂二丁目2番1号 富

士電機アドバンステクノロジー株式会社

内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光性陰イオンおよび蛍光性陽イオンからなる塩およびそれを用いた色変換膜

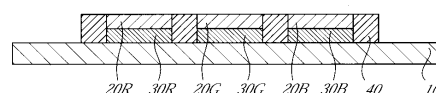
(57) 【要約】

【課題】 吸収光波長と蛍光発光波長との差が大きい大幅な波長変換を行うことができ、優れた色変換効率を有する新規色素および色変換膜の提供。

【解決手段】 蛍光性陰イオンおよび蛍光性陽イオンからなることを特徴とする塩。蛍光性陽イオンは、トリアリールアミン骨格、より好ましくはローダミン骨格を有する。また、蛍光性陰イオンは、クマリン骨格を有する。

。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蛍光性陰イオンおよび蛍光性陽イオンからなることを特徴とする塩。

【請求項 2】

該蛍光性陰イオンの発光ピーク波長に該蛍光性陽イオンの吸収を有することを特徴とする請求項 1 に記載の塩。

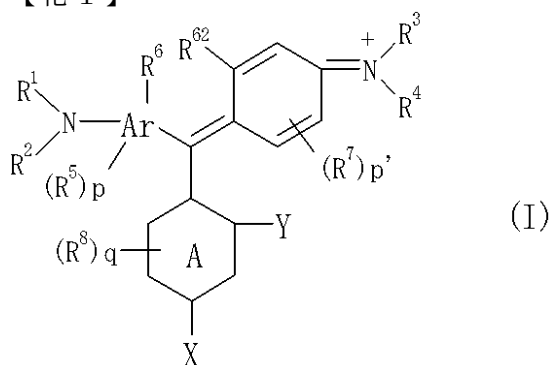
【請求項 3】

該蛍光性陽イオンの発光ピーク波長に該蛍光性陰イオンの吸収を有することを特徴とする請求項 1 に記載の塩。

【請求項 4】

該蛍光性陽イオンは、下記化学式 (I) で表される構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の塩。

【化 1】

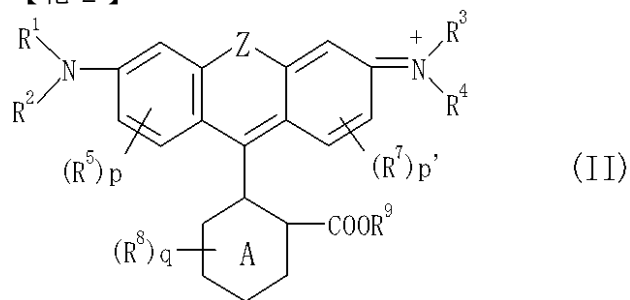


(式中、Ar はアリーレン基を示し；環 A はベンゼン環またはナフタレン環を表し；X は水素原子または NR^aR^b 基を表し；R、R' は、各々独立に、a) 水素原子、b) 炭素数 1～30 の炭化水素基、c) 自己が結合する窒素原子が結合する環と連結して環構造を形成する炭素数 2～8 の炭化水素基、または d) R と R' が一緒になって環構造を形成する炭素数 1～30 の炭化水素基であり、ここで、前述の b)～d) のいずれの場合においても、炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、NH あるいは NR^a で中断されていてもよく、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されていてもよく；R^a は、炭素数 1～6 の炭化水素基を表し；Y は、ハロゲン基、水素原子、炭素原子数 1～8 のアルキル基または COOD を表し；D は、酸素原子あるいは硫黄原子で中断されていてもよくハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されていてもよい炭素数 1～30 の炭化水素基または水素原子を表し；R¹～R⁴ は、各々独立に、a) 水素原子、b) 炭素数 1～30 の炭化水素基、c) 自己が結合する窒素原子が結合する環と連結して環構造を形成する炭素数 2～8 の炭化水素基、または d) R¹ と R² もしくは R³ と R⁴ が一緒になって環構造を形成する炭素数 1～30 の炭化水素基であり、ここで、前述の b)～d) のいずれの場合においても、炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、NH あるいは NR^b で中断されていてもよく、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されていてもよく；R^b は炭素数 1～6 の炭化水素基を表し；R⁵ は、ハロゲン原子または炭素数 1～8 のアルキル基を表し；R⁶ は、水素原子または炭素数 1～8 のアルキル基を表し；R⁶² は、水素原子、R⁶ と結合する酸素原子または R⁶ と結合する硫黄原子を表し；R⁷ は、ハロゲン原子または炭素数 1～8 のアルキル基を表し；R⁸ は h、ヒドロキシル基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1～8 のアルキル基または炭素数 1～8 のアルコキシ基を表し；p、p' は、各々独立に 0～3 の整数を表し；q は 0～3 の整数を表す。)

【請求項 5】

該蛍光性陽イオンは、下記化学式 (II) で表される構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の塩。

【化 2】



(式中、環 A は、ベンゼン環またはナフタレン環を表し；Z は酸素原子または硫黄原子を表し； $R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、a) 水素原子、b) 炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基、c) 自己が結合する窒素原子が結合する環と連結して環構造を形成する炭素数 2 ～ 8 の炭化水素基、または d) R^1 と R^2 もしくは R^3 と R^4 が一緒になって環構造を形成する炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基であり、ここで、前述の b) ～ d) のいずれの場合においても、炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、NH あるいは NR^c で中断されていてもよく、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されていてもよく； R^c は炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基を表し； R^5 、 R^7 は、各々独立にハロゲン原子または炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を表し； R^8 は、ヒドロキシル基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基または炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基を表し； R^9 は、酸素原子あるいは硫黄原子で中断されていてもよくハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基または水素原子を表し；p、p' は、各々独立に 0 ～ 3 の整数を表し；q は 0 ～ 3 の整数を表す。)

【請求項 6】

R 、 R' 、 $R^1 \sim R^4$ が、各々独立に、炭素数 1 ～ 18 の炭化水素基、または自己が結合する窒素原子が結合する芳香環と連結して環構造を形成してもよい炭素数 2 ～ 8 の炭化水素基であることを特徴とする請求項 4 に記載の塩。

【請求項 7】

$R^1 \sim R^4$ が各々独立に炭素数 1 ～ 18 の炭化水素基または自己が結合する窒素原子が結合する芳香環と連結して環構造を形成してもよい炭素数 2 ～ 8 の炭化水素基であることを特徴とする請求項 6 に記載の塩。

【請求項 8】

化学式 (II) の A がベンゼン環であることを特徴とする請求項 5 から 7 のいずれかに記載の塩。

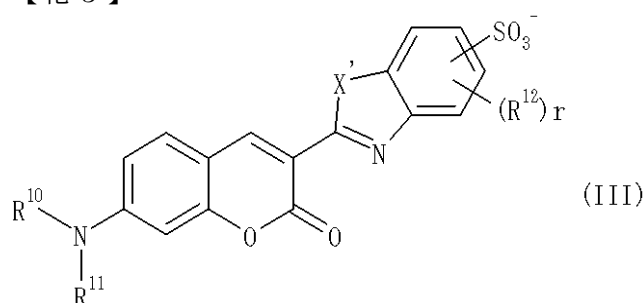
【請求項 9】

化学式 (II) の Z が酸素原子であることを特徴とする請求項 5 または 7 に記載の塩。

【請求項 10】

該蛍光性陰イオンは下記一般式 (III) で表される構造を有することを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれかに記載の塩。

【化 3】



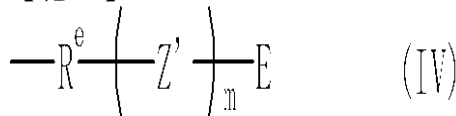
(式中、 X' は、酸素原子、硫黄原子、 NR'' を表し； R'' は酸素原子あるいは硫黄原子で中断されていてもよくハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基または水素原子を表し； R^{10} 、 R^{11} は、各々

独立に、酸素原子、硫黄原子、NHあるいはNR^dで中断されていてもよく、連結して環構造を形成してもよく、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されていてもよい炭素数1～30の炭化水素基または水素原子を表し；R^dは、炭素数1～6の炭化水素基を表し；R^{1 2} hは、ヒドロキシル基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～8のアルキル基または炭素数1～8のアルコキシ基を表し；rは0～3の整数を表す。）

【請求項11】

R^{1'}、R^{1 0}、R^{1 1}が各々独立に下記化学式（IV）で表される基であることを特徴とする請求項10に記載の塩。

【化4】



（式中、R^eは、炭素数1～6のアルカンジイル基を表し；Z'は、酸素原子または硫黄原子を表し；Eは、置換基としてハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、炭素数1～8のアルコキシ基を有してもよいベンゼン環、置換基としてハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、炭素数1～8のアルコキシ基を有してもよいナフタレン環、置換基としてハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、炭素数1～8のアルコキシ基を有してもよいシクロヘキサン環または水素原子を表し；mは0または1を表す。）

【請求項12】

樹脂膜中に少なくとも請求項1から11に記載のいずれかの塩を含む色変換膜。

【請求項13】

透明支持体と、該透明基板上に形成された1つまたは複数種の色変換層を含み、前記色変換層の少なくとも1つが請求項12に記載の色変換膜であることを特徴とする色変換フィルタ。

【請求項14】

発光部と、請求項12に記載の色変換膜とを少なくとも含む色変換発光デバイス。

【請求項15】

発光部と、請求項13に記載の色変換フィルタとを少なくとも含む色変換発光デバイス

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高効率な蛍光を発することのできる耐久性の高い新規化合物に関する。また、本発明は該化合物を含有してなる薄膜および該薄膜を用いた画像表示用光学フィルタに関する。より詳細には、本発明は、高精細で高輝度高効率および生産性に優れた多色表示を可能にする色変換フィルタに関する。本発明は、イメージセンサ、パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ、オーディオ、ビデオ、カーナビゲーション、電話機、携帯端末機ならびに産業用計測器などの表示用の色変換フィルタに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機発光素子（OLED）は実用化に向けての研究開発が活発に行われている。有機発光素子は低電圧で高い電流密度が実現できるため、無機EL等に比較して高い発光輝度および発光効率を実現することが期待され、特に薄型軽量のフラットパネルディスプレイへの応用が期待されている。車載用途の緑色単色有機ELディスプレイがパイオニア社により1997年11月に既に製品化されているが、今後は多様化する社会のニーズに答えるべく、高輝度で高精細なフルカラー表示が可能で長期安定性および高速応答性を有する有機ELカラーディスプレイの実用化が急がれている。

【0003】

10

20

30

40

50

有機ELディスプレイのカラー化の方法の一例として、有機発光素子の発光を吸収し、その波長分布を変換して可視光域の蛍光を発する蛍光材料をフィルタとして用いる色変換方式が検討されてきている。（特許文献1および2参照。）有機発光素子の発光色は白色に限定されないため、より輝度の高い有機発光素子を光源に適用することができる。青色発光の有機発光素子を用いた色変換方式においては、青色光を波長変換して緑色光および赤色光を得ている。波長変換のための色素としては一般的には蛍光性の強い有機化合物すなわち有機色素が用いられる。

【0004】

カラーディスプレイの実用上の重要課題は、精細な多色表示機能、色再現性を含めた長期的な安定性を有することに加えて、高い色変換効率を有する色変換フィルタを提供することである。特に青色ないし青緑色から赤色への色変換効率は満足すべきものではなく、その向上に関して活発な研究が行われている。 10

【0005】

赤色を発光する蛍光色素は、緑の波長域に強い光吸収を持つことが多く、青の波長域における光吸収強度は緑と比較すると強くない。色変換フィルタは、効率をよく励起光を吸収して変換した蛍光を発するためには、フィルタにおける光吸収量をできるかぎり多くしなければならない。そのためには、フィルタの膜厚を厚くするか、または励起波長域での蛍光色素濃度を高くする等して、励起光を可能な限り捕捉する必要がある。しかしながら、色変換フィルタの膜厚には限度があり、プロセス上の要請からはなるべく薄くする要請がある。またフィルタ中に含むことのできる蛍光色素濃度にも限界があってある程度以上に上げることはできない。蛍光色素の濃度を高くすると、色素分子同士の相互作用により蛍光収率が減少する、いわゆる濃度消光が発生し、色変換の効率が低下することが知られている。この問題に関しては、たとえば嵩高い置換基を赤色蛍光分子に導入することによって濃度消光を防止することが検討されてきている。（特許文献3～5参照） 20

【0006】

そこで、励起光の量を増加させる第三の方法として、赤の色変換フィルタ中に複数種の色素、特に赤色の蛍光色素以外に緑色蛍光を発する蛍光色素を存在させる方法が用いられる（特許文献3参照）。赤色蛍光色素は一般に緑色には強い光吸収を持ち、緑色蛍光色素は一般に青色に強い光吸収を持つ。そこで、赤色蛍光色素および緑色蛍光色素を色変換フィルタ中に混合することによって、有機発光素子からの青色ないし青緑色の発光を強く吸収し、したがって損失を少なくして効率よく赤い発光に変換することが可能となる。 30

【0007】

複数の蛍光色素を用いる場合の問題点は、個別の蛍光色素間で光を受け渡すことによって波長を変換することにある。緑色蛍光色素の蛍光を十分に赤色色素に吸収させることが必要なため、それぞれの色素を膜中に高い濃度で存在させることが必要である。しかしながら、十分な濃度で両者が溶解しない場合には、いずれかの色素が必要な濃度に達せず、波長変換のロスとなる場合がある。また、蛍光色素は一般に蛍光の発生の繰り返しによって徐々に劣化分解してゆき波長変換の効率が低下するが、赤い色素と緑色の色素のうちどちらかが光に対する耐性が低い場合には、そちらの色素が早く劣化してしまうため、全体としての効率が、早く劣化する色素の寿命に支配され、系全体としての耐久性が短くなってしまいう問題点が生じる。 40

【0008】

【特許文献1】特開平8-279394号公報

【特許文献2】特開平8-286033号公報

【特許文献3】特開平11-279426号公報

【特許文献4】特開2000-44824号公報

【特許文献5】特開2001-164245号公報

【特許文献6】特開平6-271599号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、本発明においては、青色ないし青緑色から赤色への変換において、高効率でかつ光に対する安定性の高い色変換膜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】

【0010】

本発明者等は、検討を重ねた結果、蛍光性陰イオンおよび蛍光性陽イオンからなる新規の塩が上記課題を解決しうることを知見し、本発明に到達した。

【0011】

本発明は蛍光性陰イオンおよび蛍光性陽イオンからなることを特徴とする塩化合物、該塩を樹脂膜中に含む色変換膜および該色変換膜を用いた有機ELカラーディスプレイを提供する。

10

【発明の効果】

【0012】

以上のような構成を採る本発明は、光学要素や色素として有用な新規化合物を提供する。さらに本発明の新規化合物を色変換色素として用いることにより、吸収光波長と蛍光発光波長との差が大きい大幅な波長変換を一種類の化合物によって発生せしめることができ、優れた色変換効率を有する色変換層を実現することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の第1の実施形態の塩は、蛍光性陰イオンと蛍光性陽イオンからなることを特徴とする。ここで、蛍光性陰イオンの発光ピーク波長に蛍光性陽イオンの吸収を有すること、あるいは蛍光性陰イオンの発光ピーク波長に蛍光性陽イオンの吸収を有することが好ましい。本実施形態の塩は、優れた耐光性を有するので、有機ELカラーディスプレイの色変換膜の色変換色素として好ましい。特に青ないし青緑色から赤色への光変換の用途には、吸収光波長と蛍光発光波長の光学特性から、陽イオンとしては、トリアリールメタン骨格を有する蛍光性陽イオン化合物が適合し、陰イオンとしてはクマリン骨格を有する蛍光性陰イオン化合物が適合する。

20

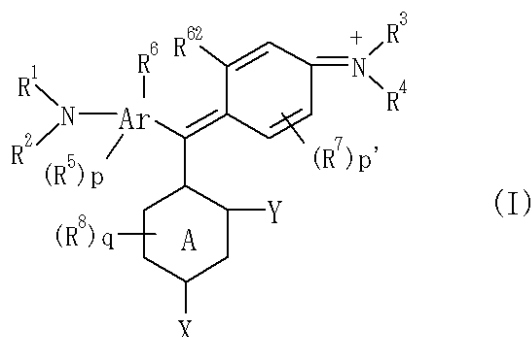
【0014】

上記のトリアリールメタン骨格を有する蛍光性陽イオンとは、下記一般式(I)で代表されるものである。

30

【0015】

【化1】



40

【0016】

(式中、Arはアリーレン基を示し；環Aはベンゼン環またはナフタレン環を表し；Xは水素原子またはNR^aR'基を表し；R、R'は、各々独立に、a)水素原子、b)炭素数1～30の炭化水素基、c)自己が結合する窒素原子が結合する環と連結して環構造を形成する炭素数2～8の炭化水素基、またはd)RとR'が一緒になって環構造を形成する炭素数1～30の炭化水素基であり、ここで、前述のb)～d)のいずれの場合においても、炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、NHあるいはNR^aで中断されていてもよく、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されていてもよく；R^aは、炭

50

素数 1～6 の炭化水素基を表し；Y は、ハロゲン基、水素原子、炭素原子数 1～8 のアルキル基または $-COOD$ を表し；D は、酸素原子あるいは硫黄原子で中断されていてもよくハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されていてもよい炭素数 1～30 の炭化水素基または水素原子を表し； $R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、a) 水素原子、b) 炭素数 1～30 の炭化水素基、c) 自己が結合する窒素原子が結合する環と連結して環構造を形成する炭素数 2～8 の炭化水素基、または d) R^1 と R^2 もしくは R^3 と R^4 が一緒になって環構造を形成する炭素数 1～30 の炭化水素基であり、ここで、前述の b)～d) のいずれの場合においても、炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、NH あるいは NR^b で中断されていてもよく、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されていてもよく； R^b は炭素数 1～6 の炭化水素基を表し； R^5 は、ハロゲン原子または炭素数 1～8 のアルキル基を表し； R^6 は、水素原子または炭素数 1～8 のアルキル基を表し； $R^{6'}$ は、水素原子、 R^6 と結合する酸素原子または R^6 と結合する硫黄原子を表し； R^7 は、ハロゲン原子または炭素数 1～8 のアルキル基を表し； R^8 は h、ヒドロキシル基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1～8 のアルキル基または炭素数 1～8 のアルコキシ基を表し；p、p' は、各々独立に 0～3 の整数を表し；q は 0～3 の整数を表す。）

10

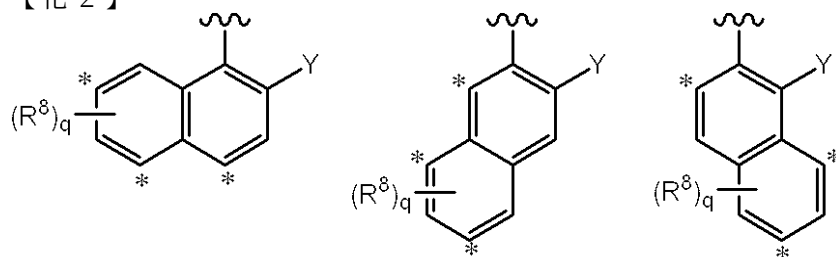
【0017】

上記一般式 (I) において、環 A はベンゼン環またはナフタレン環を表す。環 A がナフタレン環である場合、以下のような構造を採ることが可能である（下式において、* の位置のいずれか 1 カ所に置換基 X が結合している）。

20

【0018】

【化 2】



【0019】

上記一般式 (I) において、R、R' は、各々独立に、a) 水素原子、b) 炭素数 1～30 の炭化水素基、または c) 自己が結合する窒素原子が結合する環（すなわち環 A）と連結して環構造を形成する炭素数 2～8 の炭化水素基であってもよく、あるいはまた d) R と R' が一緒になって環構造を形成する炭素数 1～30 の炭化水素基であってもよい。また、前述の b)～d) のいずれの場合においても、炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、NH あるいは NR^a で中断されていてもよく、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されていてもよい。R、R' において用いることができる炭素数 1～30 の炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、tert-アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシルエチル、ヘプチル、イソヘプチル、tert-ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、tert-オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ペプタデシル、オクタデシル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシルエチル、3-シクロヘキシルプロピル、4-シクロヘキシルブチル、5-シクロヘキシルペンチル、6-シクロヘキシルヘキシル等のアルキル基；ビニル、1-メチルエテニル、プロペニル、アリル、ブテニル、イソブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、デセニル、ペンタデセニル、1-フェニルプロペン-3-イル等のアルケニル基（それぞれの位置異性体および幾何異性体を含む）；フェニル、ナフチル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-イソプロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-

30

40

50

イソブチルフェニル、4-tert-ブチルフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、4-オクチルフェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、4-ステアリルフェニル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル、2-メチル-4-tert-ブチルフェニル、2-tert-ブチル-6-メチルフェニル、4-ノニルフェニル、シクロヘキシルフェニル等のアルキルアリアル基が挙げられる。R、R'として用いることができる酸素原子で中断された炭素数1~30の炭化水素基としては、例えば、2-メトキシエチル、3-メトキシプロピル、4-メトキシブチル、2-ブトキシエチル、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエトキシエチル、3-メトキシブチル、4-メトキシフェニル、2-メトキシフェニル、3-メトキシフェニル、4-エトキシフェニル、4-ブトキシフェニル、4-(2-メトキシエトキシ)フェニルが挙げられる。RとR'が結合して形成する環構造としては、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピラゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルフォリン環が挙げられる。さらに、これらの基は、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)基、ヒドロキシル基で任意の位置を置換されていてもよい。また、R^aで表される炭素数1~6の炭化水素としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、tert-アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、フェニルが挙げられる。

10

【0020】

また、R、R'において、自己が結合する窒素原子が結合する芳香環と結合して環構造を形成する基としては、エチレン、プロピレン、メチルエチレン、ブチレン、1-メチルプロピレン、1,2-ジメチルプロピレン、1,3-ジメチルプロピレン、1-メチルブチレン、2-メチルブチレン、3-メチルブチレン、4-メチルブチレン、2,4-ジメチルブチレン、1,3-ジメチルブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン等が挙げられる。

20

【0021】

また、上記一般式(I)において、Yで表される1~8のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、tert-アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシルエチル、ヘプチル、イソヘプチル、tert-ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、tert-オクチル、2-エチルヘキシルが挙げられる。Dで表される酸素原子あるいは硫黄原子で中断されていてもよくハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されていてもよい炭素数1~30の炭化水素基としては、上記Rで例示した基で該当するものが挙げられる。

30

【0022】

また、上記一般式(I)において、R¹、R²は、各々独立に、a)水素原子、b)炭素数1~30の炭化水素基、またはc)自己が結合する窒素原子が結合する環(すなわちAr基)と連結して環構造を形成する炭素数2~8の炭化水素基であってもよく、あるいはまたd)R¹とR²が一緒になって環構造を形成する炭素数1~30の炭化水素基であってもよい。また、前述のb)~d)のいずれの場合においても、炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、NHあるいはNR^bで中断されていてもよく、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されていてもよい。R¹、R²において用いることができる炭素数1~30の炭化水素基、酸素原子で中断された炭素数1~30の炭化水素基、自己が結合する窒素原子が結合する芳香環と結合して環構造を形成する基は、前述のR、R'について例示したものと同様の基である。

40

【0023】

また、上記一般式(I)において、R³、R⁴は、各々独立に、a)水素原子、b)炭素数1~30の炭化水素基、またはc)自己が結合する窒素原子が結合する環(すなわち中心炭素の右上の環)と連結して環構造を形成する炭素数2~8の炭化水素基であってもよく、あるいはまたd)R³とR⁴が一緒になって環構造を形成する炭素数1~30の炭

50

化水素基であってもよい。また、前述の b) ~ d) のいずれの場合においても、炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、NHあるいはNR^bで中断されていてもよく、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されていてもよい。R³、R⁴において用いることができる炭素数1~30の炭化水素基、酸素原子で中断された炭素数1~30の炭化水素基、自己が結合する窒素原子が結合する芳香環と結合して環構造を形成する基は、前述のR、R'について例示したものと同様の基である。

【0024】

また、上記一般式(I)において、R^bとしてはR^aで例示の基を用いることができる。

【0025】

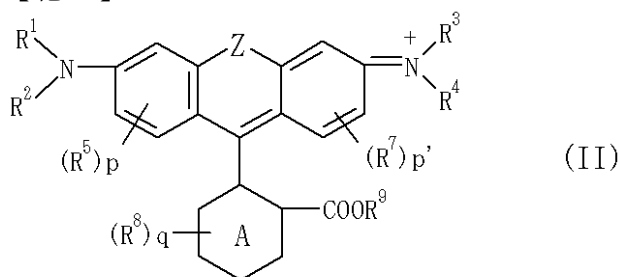
また、上記一般式(I)において、R⁵~R⁸で表される炭素数1~8のアルキル基としては、上記Yで例示した基が挙げられ、R⁸で表される炭素数1~8のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、イソブトキシ、アミロキシ、イソアミロキシ、tert-アミロキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、イソヘプチルオキシ、tert-ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、イソオクチルオキシ、tert-オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシが挙げられる。

【0026】

上記、一般式(I)で表される蛍光性陽イオンの中でも、特に下記一般式(II)で表されるローダミン骨格を有するものが、青ないし青緑色から赤色への光変換の用途として光学特性が適合するのでより好ましい。

【0027】

【化3】



【0028】

(式中、環Aは、ベンゼン環またはナフタレン環を表し；Zは酸素原子または硫黄原子を表し；R¹~R⁴は、各々独立に、a) 水素原子、b) 炭素数1~30の炭化水素基、c) 自己が結合する窒素原子が結合する環と連結して環構造を形成する炭素数2~8の炭化水素基、またはd) R¹とR²もしくはR³とR⁴が一緒になって環構造を形成する炭素数1~30の炭化水素基であり、ここで、前述のb)~d)のいずれの場合においても、炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、NHあるいはNR^cで中断されていてもよく、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されていてもよく；R^cは炭素数1~6の炭化水素基を表し；R⁵、R⁷は、各々独立にハロゲン原子または炭素数1~8のアルキル基を表し；R⁸hは、ヒドロキシル基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~8のアルキル基または炭素数1~8のアルコキシ基を表し；R⁹は、酸素原子あるいは硫黄原子で中断されていてもよくハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されていてもよい炭素数1~30の炭化水素基または水素原子を表し；p、p'は、各々独立に0~3の整数を表し；qは0~3の整数を表す。)

【0029】

上記一般式(I)において、環Aはベンゼン環またはナフタレン環を表す。環Aがナフタレン環である場合、以下のような構造を採ることが可能である。

【0030】

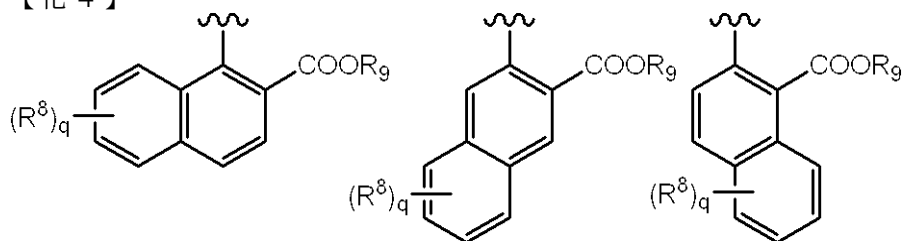
10

20

30

40

【化 4】



【0031】

上記一般式 (II) において、 $R^1 \sim R^8$ は、上記一般式 (I) と同様の基であり、 R^9 で表される基としては、上記 R で例示した基で該当するものが挙げられ、 R^c としては、 R^a で例示した基が挙げられる。

10

【0032】

また、上記一般式 (I) において、 R 、 R' 、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立に炭素数 1～18 の炭化水素基、または自己が結合する窒素原子が結合する芳香環と連結して環構造を形成する炭素数 2～8 の炭化水素基であることが好ましく、上記一般式 (II) において、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、炭素数 1～18 の炭化水素基、または自己が結合する窒素原子が結合する芳香環と連結して環構造を形成する炭素数 2～8 の炭化水素基であることが更に好ましい。

【0033】

上記の炭素数 1～18 の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、tert-アミル、ヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、tert-ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、tert-オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ステアリル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシルエチル、3-シクロヘキシルプロピル、4-シクロヘキシルブチル、5-シクロヘキシルペンチル、6-シクロヘキシルヘキシルが挙げられる。

20

【0034】

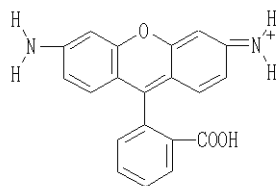
本発明に係るこれらの蛍光性陽イオンの具体例としては、以下に示す化合物 No. 1 から No. 59 が挙げられる。

30

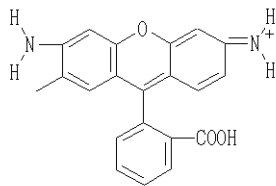
【0035】

【化 5】

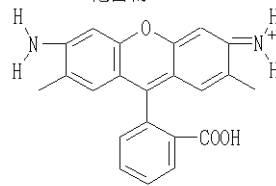
化合物No.1



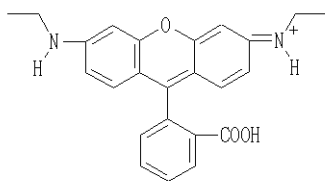
化合物No.2



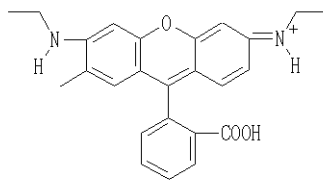
化合物No.3



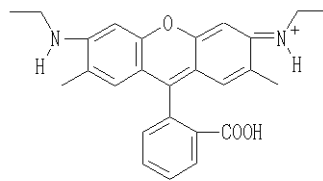
化合物No.4



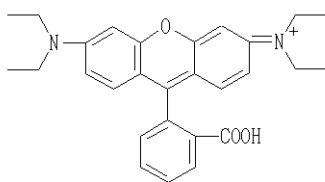
化合物No.5



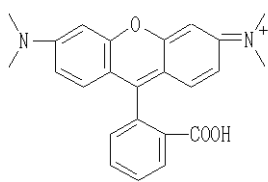
化合物No.6



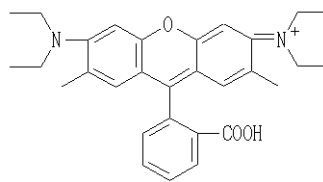
化合物No.7



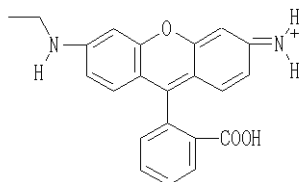
化合物No.8



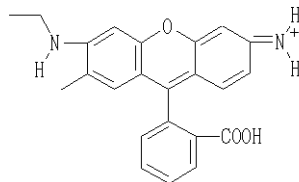
化合物No.9



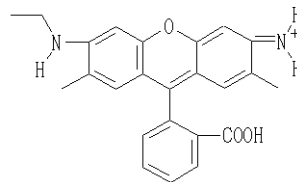
化合物No.10



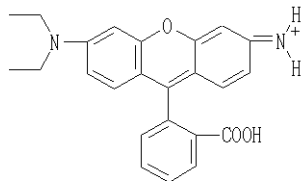
化合物No.11



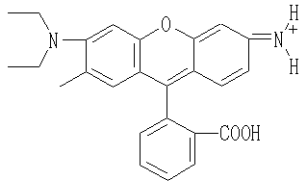
化合物No.12



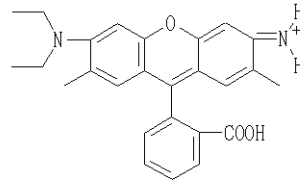
化合物No.13



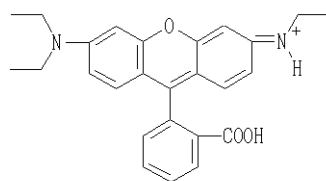
化合物No.14



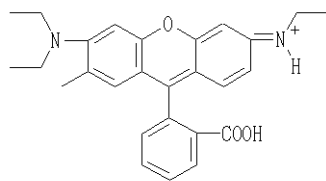
化合物No.15



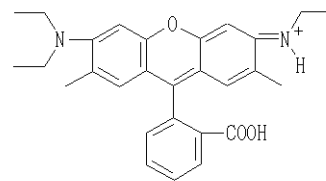
化合物No.16



化合物No.17



化合物No.18



【 0 0 3 6 】

10

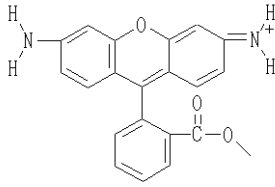
20

30

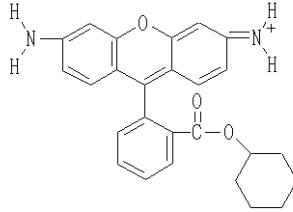
40

【化 6】

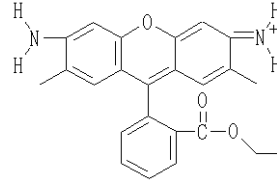
化合物No.19



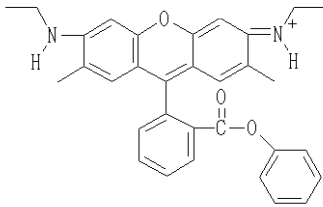
化合物No.20



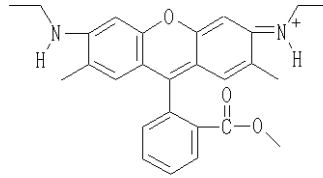
化合物No.21



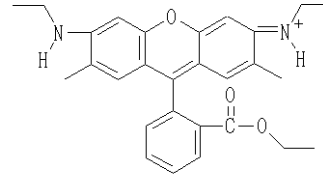
化合物No.22



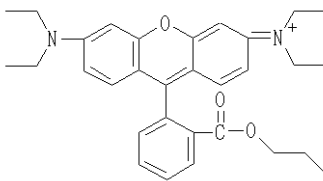
化合物No.23



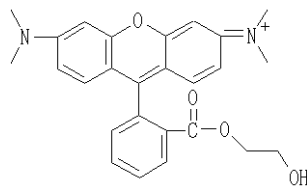
化合物No.24



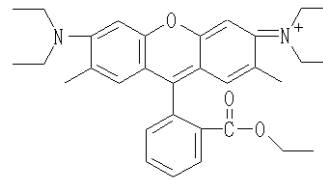
化合物No.25



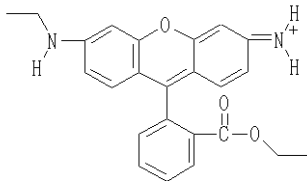
化合物No.26



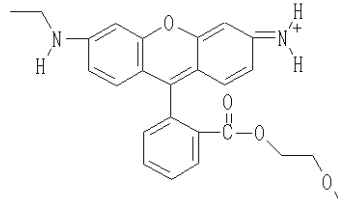
化合物No.27



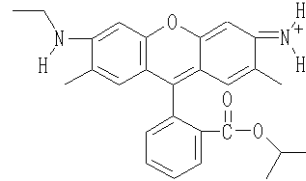
化合物No.28



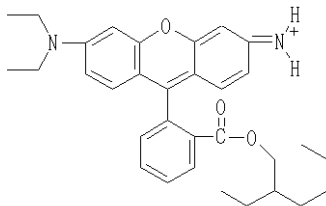
化合物No.29



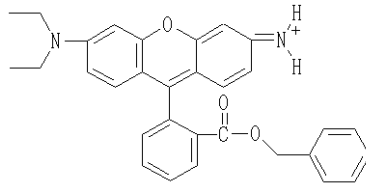
化合物No.30



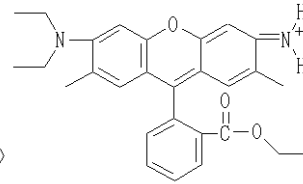
化合物No.31



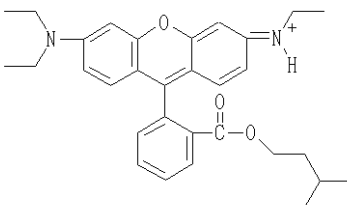
化合物No.32



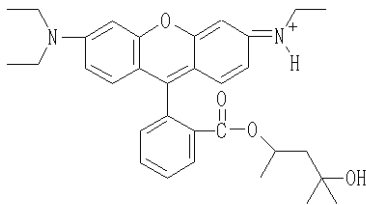
化合物No.33



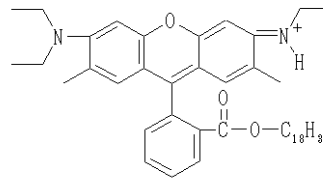
化合物No.34



化合物No.35



化合物No.36



【 0 0 3 7 】

10

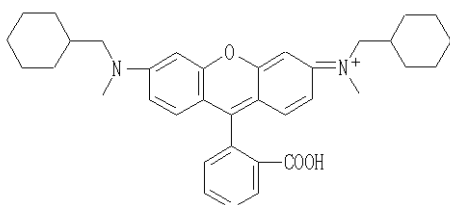
20

30

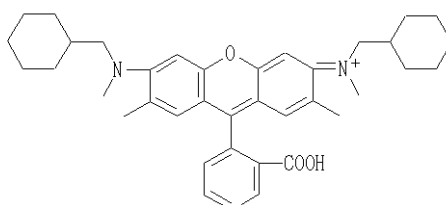
40

【化 7】

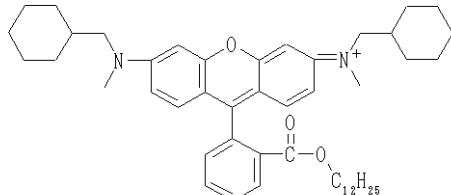
化合物No.37



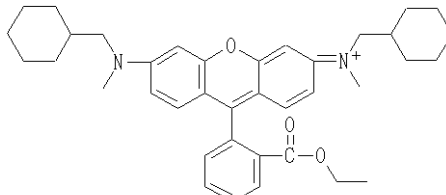
化合物No.38



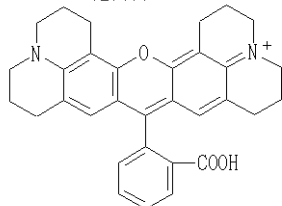
化合物No.39



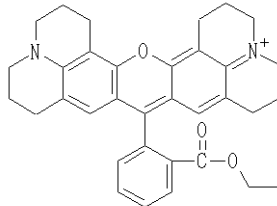
化合物No.40



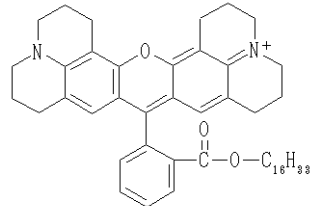
化合物No.41



化合物No.42



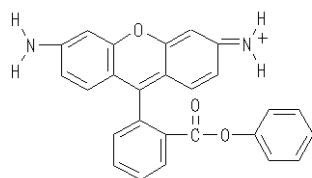
化合物No.43



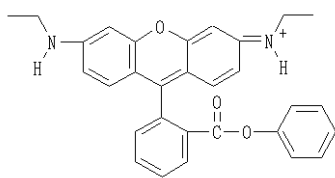
【 0 0 3 8 】

【化 8】

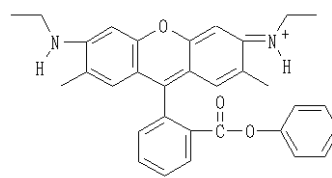
化合物No.44



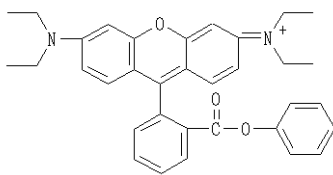
化合物No.45



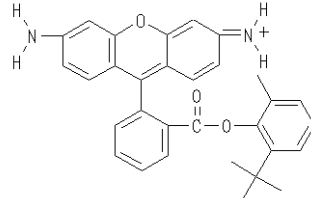
化合物No.46



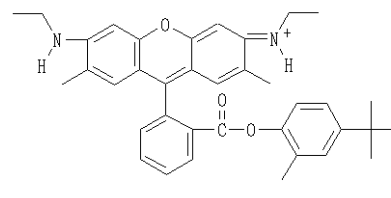
化合物No.47



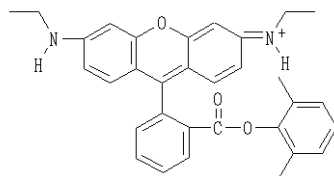
化合物No.48



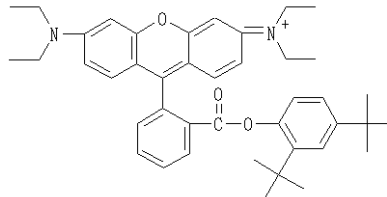
化合物No.49



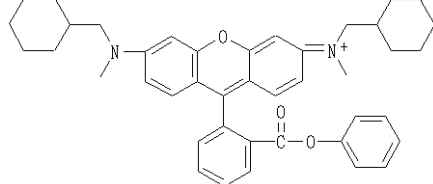
化合物No.50



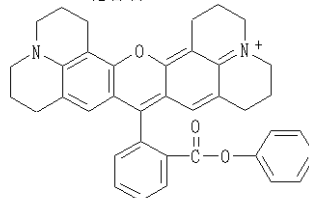
化合物No.51



化合物No.52



化合物No.53



10

20

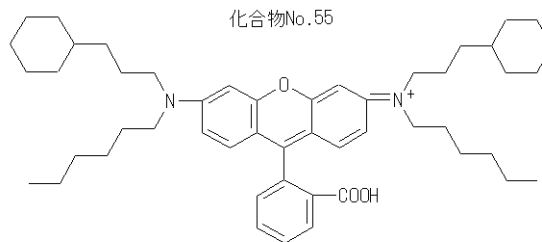
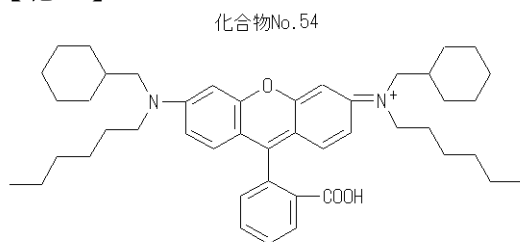
30

40

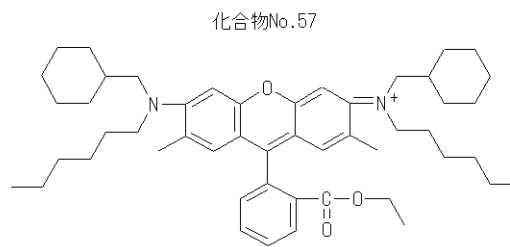
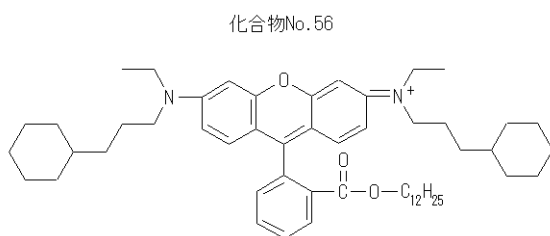
50

【 0 0 3 9 】

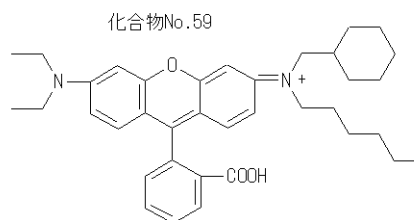
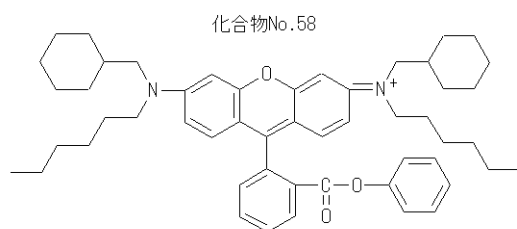
【 化 9 】



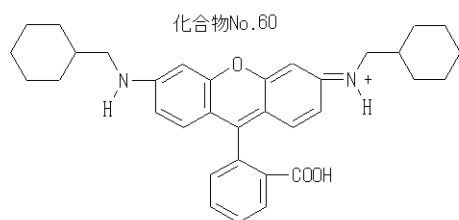
10



20



30

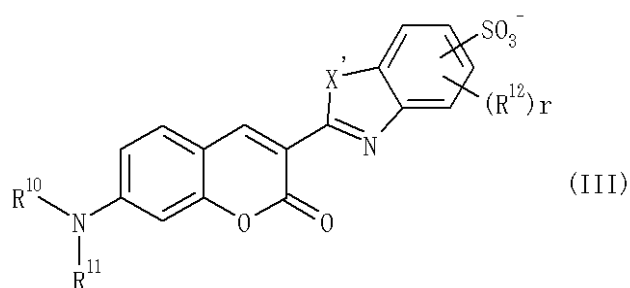


【 0 0 4 0 】

前記のクマリン骨格を有する蛍光性陰イオンとは、下記一般式 (III) で代表されるものである。

【 0 0 4 1 】

【 化 1 0 】



40

【 0 0 4 2 】

(式中、X' は、酸素原子、硫黄原子、NR''を表し；R''は酸素原子あるいは硫黄原子で中断されていてもよくハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されていてもよい炭素数1～30の炭化水素基または水素原子を表し；R¹⁰、R¹¹ は、各々独立に、酸素原子、硫黄原子、NHあるいはNR^dで中断されていてもよく、連結して環構造を形成してもよく、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されて

50

いてもよい炭素数 1～30 の炭化水素基または水素原子を表し； R^d は、炭素数 1～6 の炭化水素基を表し； $R^{12}h$ は、ヒドロキシル基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1～8 のアルキル基または炭素数 1～8 のアルコキシ基を表し； r は 0～3 の整数を表す。）

【0043】

上記一般式 (III) において、 R'' において用いられる炭素数 1～30 の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、tert-アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシルエチル、ヘプチル、イソヘプチル、tert-ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、tert-オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ペプタデシル、オクタデシル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシルエチル、3-シクロヘキシルプロピル、4-シクロヘキシルブチル、5-シクロヘキシルペンチル、6-シクロヘキシルヘキシル等のアルキル基；ビニル、1-メチルエテニル、2-メチルエテニル、プロペニル、ブテニル、イソブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、デセニル、ペンタデセニル、1-フェニルプロペン-3-イル等のアルケニル基；フェニル、ナフチル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-イソプロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-イソブチルフェニル、4-tert-ブチルフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、4-オクチルフェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、4-ステアシルフェニル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、2,4-ジtert-ブチルフェニル、2-メチル-4-tert-ブチルフェニル、2-tert-ブチル-6-メチルフェニル、4-ノニルフェニル、シクロヘキシルフェニル等のアルキルアリール基；ベンジル、フェネチル、2-フェニルプロパン-2-イル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、スチリル、シンナミル等のアリールアルキル基が挙げられる。 R'' において用いられる炭化水素基は、酸素原子あるいは硫黄原子で中断されていてもよく、酸素原子で中断された構造としては、例えば、2-メトキシエチル、3-メトキシプロピル、4-メトキシブチル、2-ブトキシエチル、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエトキシエチル、3-メトキシブチル、2-フェノキシエチル、3-フェノキシプロピル、4-メトキシフェニル、2-メトキシフェニル、3-メトキシフェニル、4-エトキシフェニル、4-ブトキシフェニル、4-(2-メトキシエトキシ)フェニルが挙げられる。また、前述の炭化水素基は、任意の位置において、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されていてもよい。

【0044】

また、上記一般式 (II) において、 R^{10} 、 R^{11} は、各々独立に、a) 水素原子、または b) 炭素数 1～30 の炭化水素基であってもよく、あるいはまた c) R^{10} と R^{11} が一緒になって環構造を形成する炭素数 1～30 の炭化水素基であってもよい。また、前述の b) または c) の場合において、炭化水素基は、酸素原子、硫黄原子、NH あるいは NR^a で中断されていてもよく、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基で置換されていてもよい。 R^{10} と R^{11} が一緒になって形成する環構造としては、たとえば、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピラゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルフォリン環が挙げられる。

【0045】

R^{12} において用いられる炭素数 1～8 のアルキル基としては、前記一般式 (I) における Y で例示した基が挙げられ、炭素数 1～8 のアルコキシ基としては、前記一般式 (I) における R^8 で例示した基が挙げられる。

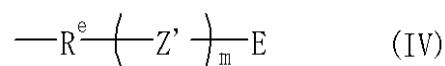
【0046】

また、上記一般式 (III) において、 R'' 、 R^{10} 、 R^{11} が各々独立に下記化学式 (I) 50

V) で表される基であるものが青ないし青緑色から赤色への光変換の用途として、光学特性が特に適合するので好ましい。

【0047】

【化11】



【0048】

(式中、R^eは、炭素数1～6のアルカンジイル基を表し；Z'は、酸素原子または硫黄原子を表し；Eは、置換基としてハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、炭素数1～8のアルコキシ基を有してもよいベンゼン環、置換基としてハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、炭素数1～8のアルコキシ基を有してもよいナフタレン環、置換基としてハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、炭素数1～8のアルコキシ基を有してもよいシクロヘキサン環または水素原子を表し；mは0または1を表す。)

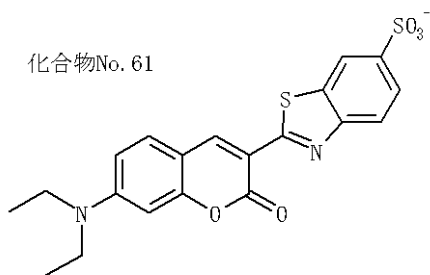
【0049】

本発明に係る蛍光性陰イオンの具体例としては、以下に示す化合物No. 61からNo. 80が挙げられる。

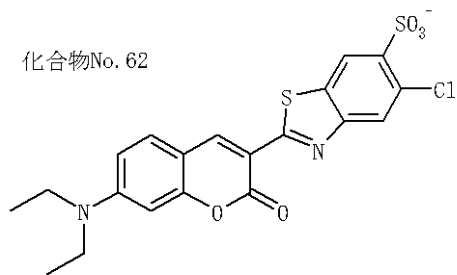
【0050】

【化 1 2】

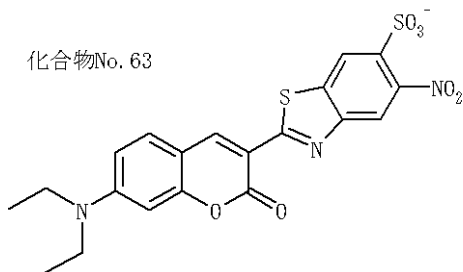
化合物No. 61



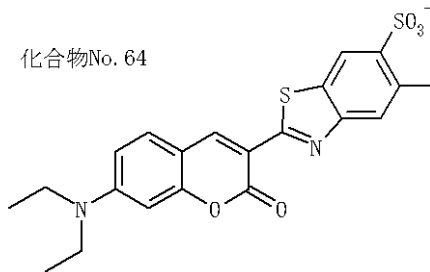
化合物No. 62



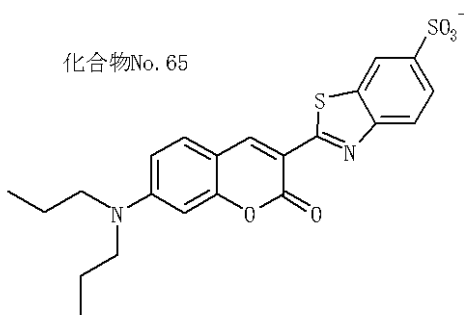
化合物No. 63



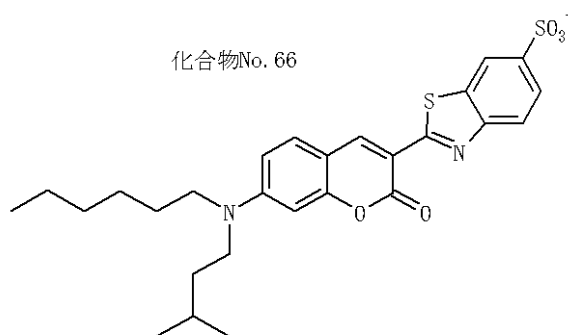
化合物No. 64



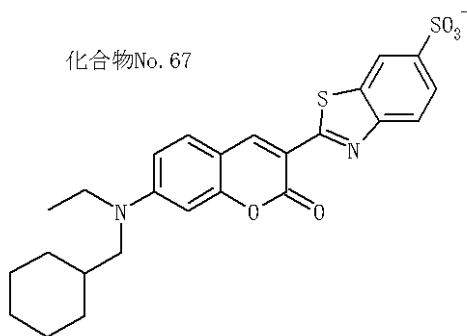
化合物No. 65



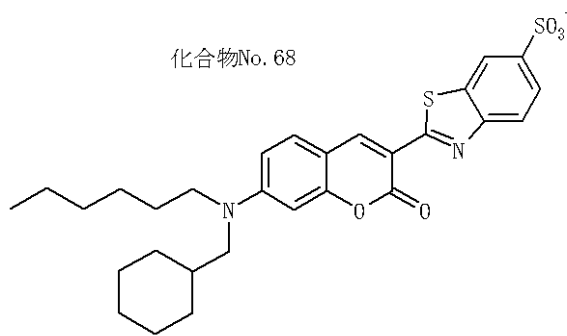
化合物No. 66



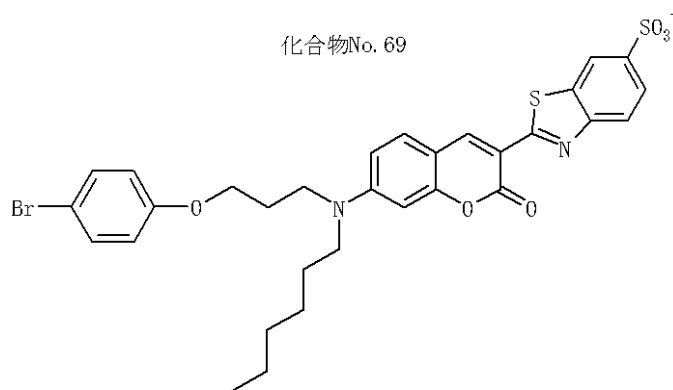
化合物No. 67



化合物No. 68

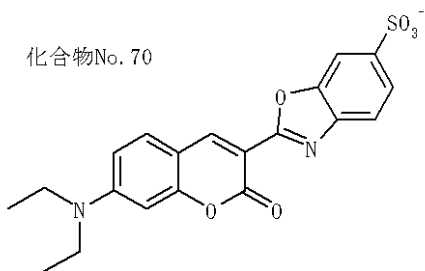


化合物No. 69

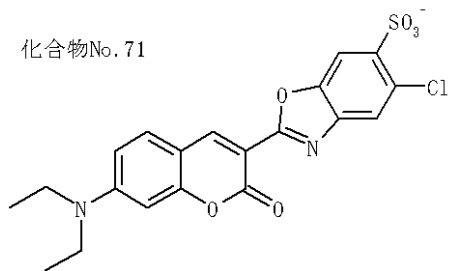


【化 1 3】

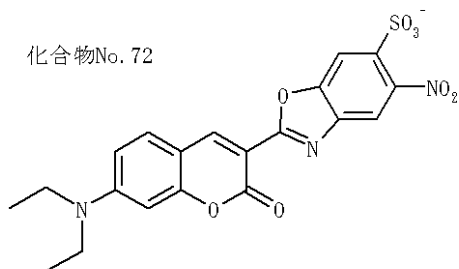
化合物No. 70



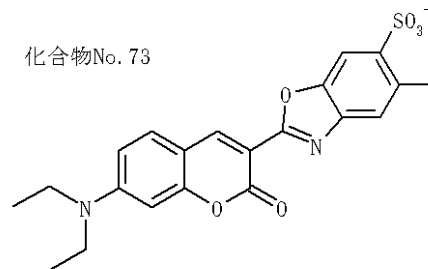
化合物No. 71



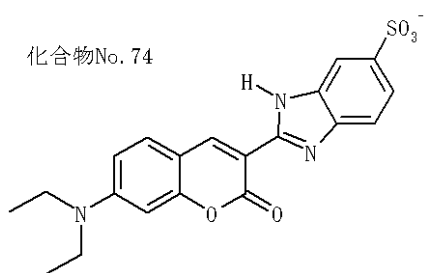
化合物No. 72



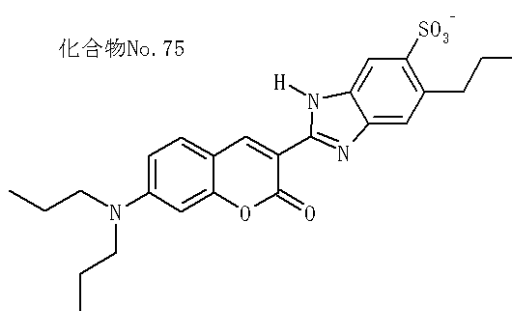
化合物No. 73



化合物No. 74



化合物No. 75

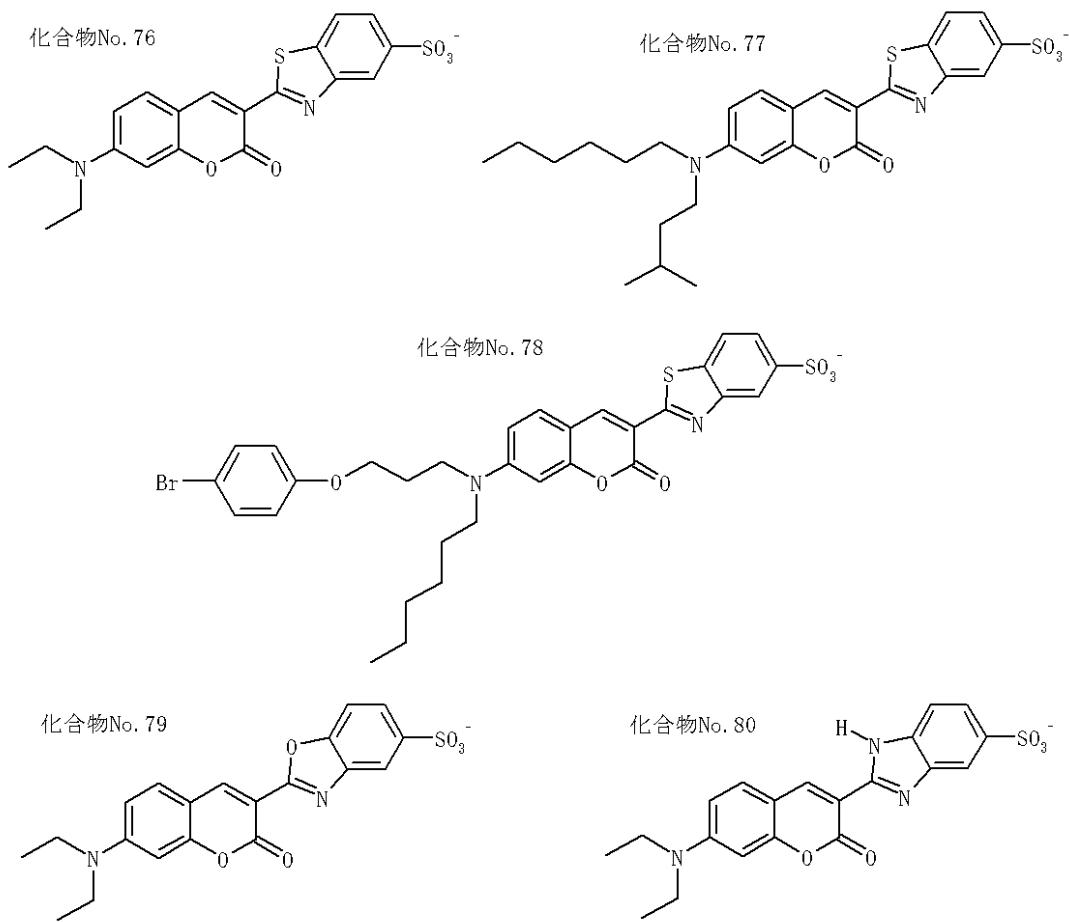


10

20

【 0 0 5 2 】

【化 1 4】



10

20

【0053】

本発明の塩は、その製造方法について特に制限を受けるものではない。たとえば、本発明の塩に用いられる蛍光性陽イオンは、非蛍光性陰イオンとの塩として当該技術において知られている任意の方法によって調製することができる。また、本発明の塩に用いられる 30
 蛍光性陰イオンは、当該技術において知られている方法によって調製されるクマリン色素のスルホン化反応によって、非蛍光性陽イオンとの塩として調製することができる（特許文献6参照）。そして、（蛍光性陽イオン＋非蛍光性陰イオン）の塩と（非蛍光性陽イオン＋蛍光性陰イオン）の塩とを反応させ、（非蛍光性陽イオン＋非蛍光性陰イオン）を除去することによって、本発明の（蛍光性陽イオン＋蛍光性陰イオン）の塩を得ることができる。（非蛍光性陽イオン＋非蛍光性陰イオン）の除去は、たとえば、有機溶剤中の反応混合物の溶液の水による洗浄、あるいは反応混合物のクロマトグラフィーなどによって実施することができる。

30

【0054】

上記の非蛍光性陰イオンとしては、塩素アニオン、臭素アニオン、ヨウ素アニオン、フッ素アニオン等のハロゲン化物アニオン；過塩素酸アニオン、塩素酸アニオン、チオシアン酸アニオン、ヘキサフルオロリン酸アニオン、ヘキサフルオロアンチモン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン等の無機系アニオン；ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン等の有機スルホン酸アニオン；オクチルリン酸アニオン、ドデシルリン酸アニオン、オクタデシルリン酸アニオン、フェニルリン酸アニオン、ノニルフェニルリン酸アニオン、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジtert-ブチルフェニル)ホスホン酸アニオン等の有機リン酸系アニオン等が挙げられる。また、非蛍光性陽イオンとしては、リチウムカチオン、ナトリウムカチオン、カリウムカチオン等のアルカリ金属カチオン；アンモニウムカチオン、有機イミニウムカチオン、第四級アンモニウムカチオン等の四級化窒素カチオンが挙げられる。

40

50

【0055】

本発明の第2の実施形態の色変換膜は、樹脂（バインダ）膜中に、第1の実施形態の塩を含むことを特徴とする。本実施形態におけるバインダとしては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂またはその硬化物、感光性樹脂またはその硬化物、またはそれらの混合物を用いることができる。用いることができる熱可塑性樹脂は、ポリカーボネート、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレートなど）、ポリエーテルスルホン、ポリビニルブチラル、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ノルボルネン系樹脂、メタクリル系樹脂、イソブチレン-無水マレイン酸共重合樹脂、環状オレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、アルキッド樹脂、芳香族スルホンアミド樹脂などを含む。用いることができる熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、イミド系樹脂、ウレタン系樹脂、ウレア樹脂、メラミン樹脂などを含む。用いることができる感光性樹脂は、（1）アクロイル基やメタクロイル基を複数有するアクリル系多官能モノマーおよびオリゴマーと、光重合開始剤とからなる組成物、（2）ポリビニル桂皮酸エステルと増感剤とからなる組成物、および（3）鎖状または環状オレフィンとビスアジドとからなる組成物（ナイトレンが発生して、オレフィンを架橋させる）、（4）エポキシ基を有するモノマーと光酸発生剤とからなる組成物などを含む。あるいはまた、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネートなどと、3官能性または4官能性のアルコキシシランとを含むポリマーハイブリッド等をバインダとして用いてもよい。

【0056】

本発明において、用いられるバインダ樹脂1g当たり0.2マイクロモル以上、好ましくは1~20マイクロモル、より好ましくは3~15マイクロモルの第1の実施形態の塩を用いることが好ましい。また、所期の用途に依存するが、後述する色変換フィルタまたは色変換発光デバイスに用いる場合には、色変換膜は、5μm以上、好ましくは7~15μmの膜厚を有する。このような色素含有量および膜厚を有することにより、所望の強度の色変換された出力光を得ることが可能となる。

【0057】

本発明の第3の実施形態の色変換フィルタは、透明支持体と1つまたは複数種の色変換層を含み、色変換層の少なくとも1つは第2の実施形態の色変換膜であることを特徴とする。第2の実施形態の色変換膜は、好ましくは青色ないし青緑色の光を赤色光へと波長分布変換する赤色変換層として用いられる。本実施形態の色変換フィルタは、第2の実施形態の色変換膜による赤色変換層に加えて、青色変換層、緑色変換層などのように発光素子からの光を波長分布変換して特定波長域の光を放出する色変換層をさらに有しても良い。本実施形態において色変換層を用いる場合には、色変換層によって波長分布変換を受けた光の色純度を向上させることを目的として、色変換層の出力側にカラーフィルタ層（光吸収層）を設けても良い。色変換層の出力する光に対応して、特定波長域の光を透過させることのできる青色カラーフィルタ層、緑色カラーフィルタ層、赤色カラーフィルタ層などを設けることができる。

【0058】

図1に、本実施形態に係るカラーディスプレイ用の色変換フィルタの例を示す。図1に示した色変換フィルタは、透明支持体10の上に、赤（R）、緑（G）、青（B）のカラーフィルタ層30R、30G、30Bが設けられている。これらのカラーフィルタ層は、色変換層により変換された光の色座標または色純度を最適化するために、必要に応じて設けられるものである。各色のカラーフィルタ層の上に赤、緑、青の色変換層20R、20G、および20Bが設けられており、それぞれの色変換層／カラーフィルタ層積層体（以下、総称として色変換フィルタ層と呼ぶ場合がある）の間に黒色のブラックマスク40が設けられている。このブラックマスク40は、コントラストの向上に有効である。光源となる発光素子は、色変換フィルタの色変換層20側に設けられ、当該発光素子からの光は色変換層20、カラーフィルタ層30、透明支持体10の順に通過して外部に取り出される。

【0059】

この例においては、赤色変換層20Rを第2の実施形態の色変換膜、すなわち第1の実施形態の塩とバインダとを含む層とすることが好ましい。青色変換層20Bおよび緑色変換層20Gは、それぞれ、近紫外ないし可視領域の光を吸収して青色領域の蛍光を発する蛍光色素あるいは青色ないし青緑色領域の光を吸収して緑色領域の蛍光を発する蛍光色素と、バインダとを含む層である。バインダとしては、第2の実施形態に記載の任意の物を使用することができる。また、各色の色変換層において、外光の入射による視認性の低下を防止する観点から、吸収光（励起光）波長と蛍光発光波長の差の大きな色変換色素を単独で用いることが好ましい。

【0060】

光源から発せられる青色ないし青緑色領域の光を吸収して、緑色領域の光を発する蛍光色素としては、たとえば3-(2'-ベンゾリアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン（クマリン6）、3-(2'-ベンゾイミダゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン（クマリン7）、3-(2'-N-メチルベンゾイミダゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン（クマリン30）、2,3,5,6-1H,4H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチルキノジリン（9,9a,1-g h）クマリン（クマリン153）などのクマリン系色素、あるいはクマリン色素系染料であるベーシックイエロー51、さらにはソルベントイエロー11、ソルベントイエロー116などのナフタルイミド系色素等が上げられる。さらに、各種の蛍光性染料（直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料など）を使用してもよい。

【0061】

光源から発せられる近紫外ないし可視領域の光を吸収して、青色領域の蛍光を発する蛍光色素としては、たとえばクマリン466、クマリン47、クマリン2、およびクマリン102などのクマリン系色素が挙げられる。さらに、各種の蛍光性染料（直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料など）を使用してもよい。

【0062】

各色のカラーフィルタ層30は、所望される波長域の光のみを透過させる機能を持つ。カラーフィルタ層30は、色変換層20によって波長分布変換されなかった光源からの光を遮断し、また色変換層20によって波長分布変換された光の色純度を向上させることに對して有効である。カラーフィルタ層30は、たとえば液晶ディスプレイ用カラーフィルタ材料などを用いて形成してもよい。

【0063】

図1に示したRGBの色変換層を一組の画素として、複数の画素を透明支持体10上にマトリックス状に配置することによって、カラーディスプレイ用の色変換フィルタを形成する事ができる。色変換フィルタ層の所望されるパターンは、使用される用途に依存する。赤、緑、および青の矩形または円形もしくはその中間の形状の区域を一組として、それをマトリックス状に透明支持体10全面に作成してもよい。あるいはまた、微小の区域に分割された適当な面積比で配設される二種の色変換層を用いて、単独の色変換層では達成できない単一色を示すようにしてもよい。

【0064】

図1の例ではRGB各色の色変換層を設けた場合を示したが、青色から青緑色の光を放出する発光素子を光源として用いる場合には、青色に関して色変換層20を用いずに、青色フィルタ層30Bのみを用いてもよい。さらに、該光源の発光が緑色領域の光を十分に含むならば、緑色についても色変換層20を用いることなしに、該光源からの光を単に緑色フィルタ層30Gのみを通して出力してもよい。

【0065】

本発明の第4の実施形態の色変換発光デバイスは、発光部（光源）と色変換部とを有する。色変換部としては、第2の実施形態の色変換膜または第3の実施形態の色変換フィルタを用いることができる。発光部としては、近紫外から可視域、好ましくは青色から青緑色の光を発する任意の高原を用いることができる。そのような光源の例は、有機EL発光

10

20

30

40

50

素子、プラズマ発光素子、冷陰極管、放電灯（高圧・超高圧水銀灯およびキセノンランプなど）、発光ダイオード等を含む。変換部として図1に示されるカラーフィルタ層30を有する色変換フィルタを用いる場合、発光部は色変換層20の側に配置される。色変換部としてカラーフィルタ層を持たない色変換フィルタを用いる場合、発光部は色変換フィルタのいずれかの側に配置されてもよい。色変換部として色変換膜そのものを用いる場合、該色変換膜を発光部の表面に直接積層してもよい。

【0066】

本発明の色変換デバイスの一例として、図1に示した色変換フィルタを用いて形成されるトップエミッション方式の有機ELディスプレイを図2に示す。スイッチング素子としてTFT52があらかじめ形成されている基板50の上に、平坦化層54、下部電極56、有機EL層58、上部電極60およびパッシベーション層62からなる有機EL発光素子が形成される。下部電極56は複数の部分に分割され、それぞれの部分がTFT52と一対で接続される反射性電極であり、上部電極60は全面に均一に形成される透明電極である。有機EL発光素子を形成する各層は、当該技術において知られている材料および方法を用いることができる。一方、透明基板10の上に、青色、緑色、および赤色のカラーフィルタ層30B、30Gおよび30Rと、青色、緑色、および赤色の色変換層20B、20G、20Rが形成されている。この場合にも、赤色変換層20Rが本発明の新規化合物を含む層であることが好ましい。また、各色変換層の間にはブラックマスク40が形成されている。次に有機発光素子と色変換フィルタとを、それらの間に充填剤層64（任意選択的に設けてもよい層である）を形成しながら位置あわせをして張り合わせ、最後に周辺部分を外周封止層（接着剤）66を用いて封止し、有機ELディスプレイが得られる。図2にはアクティブマトリクス駆動型の有機ELディスプレイを示したが、パッシブマトリクス駆動型の有機ELディスプレイに本発明を用いてもよいことはもちろんである。

【0067】

前述の有機EL層58は、近紫外から可視光域の光、好ましくは青色から青緑色の波長領域の光を発する。その発光が色変換フィルタ層に入射して、所望する色を有する可視光へと波長変換される。有機EL層58は、少なくとも有機発光層を含み、必要に応じて、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層および／または電子注入層を設けた構造を有する。具体的には、下記のような層構成からなるものが採用される。

- (1) 有機発光層
- (2) 正孔注入層／有機発光層
- (3) 有機発光層／電子注入層
- (4) 正孔注入層／有機発光層／電子注入層
- (5) 正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層
- (6) 正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子輸送層／電子注入層

（上記において、陽極は発光層または正孔注入層に接続され、陰極は有機発光層または電子注入層に接続される）

【0068】

上記各層の材料としては、公知のものが使用される。青色から青緑色の発光を得るためには、有機発光層中に、たとえばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系などの傾向増白剤、金属キレート化オキソニウム化合物、スチリルベンゼン系化合物、芳香族ジメチリデン系化合物などが好ましく使用される。また、正孔注入層としては銅フタロシアニンなどのフタロシアニン系化合物またはm-MTDATAのようなトリフェニルアミン誘導体などを用いることができ、正孔輸送層としては、TPD、 α -NPDのようなジフェニルアミン誘導体などを用いることができる。一方、電子輸送層としては、PB-Dのようなオキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体などを用いることができ、電子注入層としてはアルミニウムのキノリノール錯体などを用いることができる。さらに、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらを含む合金、アルカリ金属フッ素化合物などを電子注入層として用いることができる。

【実施例】

【0069】

以下、製造実施例、実施例、および比較例をもって本発明をさらに詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例などによって何ら制限を受けるものではない。

【0070】

〔製造実施例1〕 化合物No. 7と化合物No. 61との塩の製造

反応用フラスコに化合物No. 7の塩化物塩0.005mol、化合物No. 61のナトリウム塩0.006mol、クロロホルム21.8g、水20gを仕込み、50℃で30分攪拌した。水相を除いた後、水20gと化合物No. 61のナトリウム塩0.001molを加え、再び50℃で30分攪拌した。水相を除いた有機相を水20gで3回洗浄した後、溶媒を除去して残渣を得た。これにエタノール12.6gを加え50℃に加熱して溶解させた溶液に酢酸エチル25gを加えて晶析を行った。生成した結晶を濾取し、水で洗浄した後、150℃、2時間真空乾燥を行い、目的物である緑色結晶4.0g（収率92%）を得た。

【0071】

上記で得た塩について、下記分析を行った。

(1) $^1\text{H-NMR}$ （重DMSO溶媒）

図3にチャートを示す。

(2) 元素分析（理論値 C：66.0%、H：5.55%、N：6.42%）

実測値 C：65.8%、H：5.44%、N：6.38%

(3) UV吸収測定（ 5×10^{-6} モル／リットル、メタノール溶媒）

吸収1： λ_{max} ；545.5nm、 ϵ ； 1.04×10^5

吸収2： λ_{max} ；467.5nm、 ϵ ； 0.62×10^5

(4) 10%質量減少温度（TG-DTA：100ml／分窒素気流中、昇温10℃／分）

308℃

【0072】

〔製造実施例2〕 化合物No. 7と化合物No. 70との塩の製造

反応用フラスコに化合物No. 7の塩化物塩0.001mol、化合物No. 70のナトリウム塩0.0012mol、クロロホルム8.6g、水10gを仕込み、50℃で60分攪拌した。水相を除いた後、水10gと化合物No. 70のナトリウム塩0.0002molを加え、再び50℃で60分攪拌した。水相を除いた有機相を水10gで3回洗浄した有機相について無水硫酸ナトリウムで脱水し、溶媒を除去して残渣を得た。これをイソプロピルアルコール中で晶析を行い、生成した結晶を濾取し、100℃、2時間真空乾燥を行い、目的物である暗赤色結晶0.6g（収率70%）を得た。

【0073】

上記で得た塩について、下記分析を行った。

(1) $^1\text{H-NMR}$ （重メタノール溶媒）

図4にチャートを示す。

(2) 元素分析（理論値 C：67.3%、H：5.65%、N：6.54%）

実測値 C：66.9%、H：5.58%、N：6.50%

(3) UV吸収測定（ 5×10^{-6} モル／リットル、メタノール溶媒）

吸収1： λ_{max} ；544.5nm、 ϵ ； 1.12×10^5

吸収2： λ_{max} ；451.0nm、 ϵ ； 0.62×10^5

(4) 10%質量減少温度（TG-DTA：100ml／分窒素気流中、昇温10℃／分）

318℃

【0074】

〔製造実施例3〕 化合物No. 24と化合物No. 70との塩の製造

反応用フラスコに化合物No. 24の塩素塩0.001mol、化合物No. 70のナトリウム塩0.0012mol、クロロホルム8.6g、水10gを仕込み、50℃で60分攪拌した。水相を除いた後、水10gと化合物No. 70のナトリウム塩0.000

2 mol を加え、再び 50℃ で 60 分攪拌した。水相を除いた有機相を水 10 g で 3 回洗浄した有機相について無水硫酸ナトリウムで脱水し、溶媒を除去して残渣を得た。これをクロロホルム 6.3 g と酢酸エチル 1.8 g の混合溶媒中で晶析を行い、生成した結晶を濾取し、100℃、2 時間真空乾燥を行い、目的物である暗赤色結晶 0.6 g (収率 70%) を得た。

【0075】

上記で得た塩について、下記分析を行った。

(1) $^1\text{H-NMR}$ (重メタノール溶媒)

図 5 にチャートを示す。

(2) 元素分析 (理論値 C: 67.3%, H: 5.65%, N: 6.54%)

実測値 C: 66.7%, H: 5.56%, N: 6.48%

(3) UV 吸収測定 (5×10^{-6} モル/リットル、メタノール溶媒)

吸収 1: λ_{max} ; 527.5 nm, ϵ ; 1.06×10^5

吸収 2: λ_{max} ; 453.0 nm, ϵ ; 0.64×10^5

(4) 10% 質量減少温度 (TG-DTA: 100 ml / 分窒素気流中、昇温 10℃ / 分)
321℃

【0076】

[製造実施例 4] 化合物 No. 24 と化合物 No. 74 との塩の製造

反応用フラスコに化合物 No. 24 の塩化物塩 0.002 mol、化合物 No. 74 のナトリウム塩 0.0024 mol、クロロホルム 17.0 g、水 20 g を仕込み、50℃ で 60 分攪拌した。水相を除いた後、水 10 g と化合物 No. 70 のナトリウム塩 0.0004 mol を加え、再び 50℃ で 60 分攪拌した。水相を除いた有機相を水 15 g で 2 回洗浄した有機相について無水硫酸ナトリウムで脱水し、溶媒を除去して残渣を得た。これをクロロホルム 6.0 g と酢酸エチル 6.0 g の混合溶媒中で晶析を行い、生成した結晶を濾取し、100℃、2 時間真空乾燥を行い、目的物である赤色結晶 1.2 g (収率 72%) を得た。

【0077】

上記で得た塩について、下記分析を行った。

(1) $^1\text{H-NMR}$ (重メタノール溶媒)

図 6 にチャートを示す。

(2) 元素分析 (理論値 C: 67.3%, H: 5.65%, N: 8.18%)

実測値 C: 66.9%, H: 5.60%, N: 8.12%

(3) UV 吸収測定 (5×10^{-6} モル/リットル、メタノール溶媒)

吸収 1: λ_{max} ; 527.5 nm, ϵ ; 1.08×10^5

吸収 2: λ_{max} ; 452.0 nm, ϵ ; 0.57×10^5

(4) 10% 質量減少温度 (TG-DTA: 100 ml / 分窒素気流中、昇温 10℃ / 分)
319℃

【0078】

[製造実施例 5] 化合物 No. 54 と化合物 No. 61 との塩の製造

反応用フラスコに化合物 No. 54 の塩化物塩 0.001 mol、化合物 No. 61 のナトリウム塩 0.0012 mol、クロロホルム 11.2 g、水 10 g を仕込み、50℃ で 60 分攪拌した。水相を除いた後、水 10 g と化合物 No. 61 のナトリウム塩 0.0002 mol を加え、再び 50℃ で 60 分攪拌した。水相を除いた有機相を水 10 g で 2 回洗浄した有機相について無水硫酸ナトリウムで脱水し、溶媒を除去して残渣を得た。水で洗浄し、100℃、2 時間真空乾燥を行い、目的物である暗赤色結晶 0.9 g (収率 80%) を得た。

【0079】

上記で得た塩について、下記分析を行った。

(1) $^1\text{H-NMR}$ (重メタノール溶媒)

図 7 にチャートを示す。

10

20

30

40

50

(2) 元素分析 (理論値 C: 70.7%, H: 7.19%, N: 5.00%)

実測値 C: 70.0%, H: 7.12%, N: 4.91%

(3) UV吸収測定 (5×10^{-6} モル/リットルメタノール溶媒)

吸収1: $\lambda_{\max}$; 558.0 nm, ϵ ; 1.18×10^5

吸収2: $\lambda_{\max}$; 466.5 nm, ϵ ; 0.57×10^5

(4) 10%質量減少温度 (TG-DTA: 100 ml/分窒素気流中、昇温 10°C/分)
294°C

【0080】

[実施例1]

プロピレングリコールモノエチルアセテート (PGMEA) 溶媒 1 g 中に、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 1 g を溶解させた。さらに、製造実施例 1 にて合成した新規塩 1.745 g (2 μ モル) を添加して溶解させた。この溶液を Corning 1394 ノンアルカリガラス (50x50x0.7mm) 上にスピンコート法によって塗布し、膜厚 10 μ m の色変換層を有する色変換フィルタを得た。

【0081】

[実施例2]

添加する化合物として、製造実施例 2 にて合成した新規塩 1.713 g (2 μ モル) を用いる以外は実施例 1 と同様にして色変換フィルタを得た。

【0082】

[実施例3]

添加する化合物として、製造実施例 3 にて合成した新規塩 1.713 g (2 μ モル) を用いる以外は実施例 1 と同様にして色変換フィルタを得た。

【0083】

[実施例4]

添加する化合物として、製造実施例 4 にて合成した新規塩 1.711 g (2 μ モル) を用いる以外は実施例 1 と同様にして色変換フィルタを得た。

【0084】

[実施例5]

添加する化合物として、製造実施例 4 にて合成した新規塩 1.711 g (2 μ モル) を用いる以外は実施例 1 と同様にして色変換フィルタを得た。

【0085】

[比較例1]

添加する化合物として、製造実施例 1 の新規塩に代えて 0.960 mg (2 μ モル) のローダミン B および クマリン 6 0.701 mg (2 μ モル) を用いたことを除いて実施例 1 と同様にして色変換フィルタを作成した。ここで、ローダミン B は化合物 No. 7 の塩化物塩であり、クマリン 6 は化合物 No. 61 に相当する構造 (すなわち、スルホニル化されていない構造) を有する中性化合物である。

【0086】

[比較例2]

添加する化合物として、製造実施例 2 の新規塩に代えて 0.960 mg (2 μ モル) のローダミン B および クマリン誘導体 [3-(2-ベンゾオキサゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン] 0.668 mg (2 μ モル) を用いたことを除いて実施例 2 と同様にして色変換フィルタを作成した。ここで、ローダミン B は化合物 No. 7 の塩化物塩であり、前記クマリン誘導体は化合物 No. 70 に相当する構造を有する中性化合物である。

【0087】

[比較例3]

添加する化合物として、製造実施例 3 の新規塩に代えて 0.960 mg (2 μ モル) のローダミン 6 G および クマリン誘導体 [3-(2-ベンゾオキサゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン] 0.668 mg (2 μ モル) を用いたことを除いて実施例 3 と同様にして色変換フィルタを作成した。ここで、ローダミン 6 G は化合物 No. 24 の塩化物塩であり、前記

クマリン誘導体は化合物No.70に相当する構造を有する中性化合物である。

【0088】

〔比較例4〕

添加する化合物として、製造実施例4の新規塩に代えて0.960mg (2 μ モル)のローダミン6 Gおよびクマリン7 0.666mg (2 μ モル)を用いたことを除いて実施例4と同様にして色変換フィルタを作成した。ここで、ローダミン6 Gは化合物No.24の塩化物塩であり、クマリン7は化合物No.74に相当する構造を有する中性化合物である。

【0089】

〔比較例5〕

添加する化合物として、製造実施例5の新規塩に代えて1.454mg (2 μ モル)の、化合物No.54記載のローダミン誘導体イオンの塩化物およびクマリン6 0.701mg (2 μ モル)を用いたことを除いて実施例5と同様にして色変換フィルタを作成した。ここで、クマリン6は化合物No.61に相当する構造を有する中性化合物である。

10

【0090】

〔比較例6〕

添加する化合物として、製造実施例1の新規塩に代えて0.960mg (2 μ モル)のローダミンBのみを用いたことを除いて実施例1と同様にして色変換フィルタを作成した。

【0091】

〔比較例7〕

添加する化合物として、製造実施例3の新規塩に代えて0.960mg (2 μ モル)のローダミン6 Gのみを用いたことを除いて実施例3と同様にして色変換フィルタを作成した。

20

【0092】

実施例1～5および比較例1～7においてそれぞれ3つのサンプルを作成して評価を行った。色変換フィルタの色変換層側に光源を配置して、波長450～510 nmの光を照射した。いずれの色変換フィルタも所望の波長の赤色光を出射した。さらに、色変換フィルタを通して出射した光を分光輝度計 (コニカミノルタCS-1000) を用いて測定し、蛍光強度を測定した。実施例に対応する比較例の出射光強度を100とした相対値の評価結果を初期強度として表1にまとめた。なお、比較例6については比較例1の出射光強度を100とした相対値を示し、比較例7については比較例1の出射光強度を100とした相対値を示した。

30

【0093】

次に、実施例1～5および比較例1～7について、上記光源を用いて1000時間の連続照射をおこなったのちに、蛍光強度を再度測定した。耐久性の指標として、各実施例および比較例のそれぞれにおいて、連続照射前の初期強度を100とした際の蛍光強度の保持率を、耐久性として表1にまとめた。

【0094】

【表 1】

	初期赤色光強度	1 0 0 0 時間連続照射後の 蛍光強度保持率
実施例 1	1 1 0	8 5
比較例 1	1 0 0	4 2
比較例 6	7 0	3 0
実施例 2	1 0 8	8 8
比較例 2	1 0 0	4 6
実施例 3	9 8	6 4
比較例 3	1 0 0	2 8
比較例 7	6 3	2 4
実施例 4	9 7	6 0
比較例 4	1 0 0	2 6
実施例 5	1 0 5	8 5
比較例 5	1 0 0	4 5

10

【0 0 9 5】

表1より明らかであるように、本発明の新規化合物を用いて作成した色変換フィルタの実施例のそれぞれは、初期において、比較例とほぼ同等の変換効率を示した。また、実施例 1 と比較例 6、ならびに実施例 3 と比較例 7 の比較において、それら実施例は、それぞれ優れた変換効率を示した。これは、比較例 6 および 7 において、緑色変換色素であるクマリン系色素が欠如しているために十分な波長分布変換が行われなかったためと考えられる。これに対して、実施例 1 および 3 においては、本発明の新規化合物の吸収光波長と蛍光発光波長との差が大きいので、十分な波長分布変換が行われたと考えられる。また、本発明の実施例のそれぞれは、相当する比較例よりも優れた耐久性を示した。この結果は、本発明の新規化合物が優れた色変換効率の実現および色変換膜の光劣化の抑制に非常に有効であることを示している。

20

【図面の簡単な説明】

【0 0 9 6】

30

【図 1】本発明の第 3 の実施形態の色変換フィルタの一例を示す概略断面図である。

【図 2】本発明の第 4 の実施形態の色変換発光デバイスの一例を示す概略断面図である。

【図 3】製造実施例 1 の生成物の $^1\text{H-NMR}$ チャートである。

【図 4】製造実施例 2 の生成物の $^1\text{H-NMR}$ チャートである。

【図 5】製造実施例 3 の生成物の $^1\text{H-NMR}$ チャートである。

【図 6】製造実施例 4 の生成物の $^1\text{H-NMR}$ チャートである。

【図 7】製造実施例 5 の生成物の $^1\text{H-NMR}$ チャートである。

【符号の説明】

【0 0 9 7】

40

1 0 透明支持体

2 0 R 赤色変換層

2 0 G 緑色変換層

2 0 B 青色変換層

3 0 R 赤色フィルタ層

3 0 G 緑色フィルタ層

3 0 B 青色フィルタ層

4 0 ブラックマスク

5 0 基板

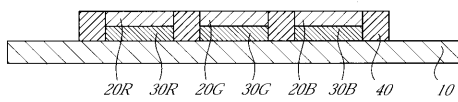
5 2 薄膜トランジスタ

5 4 平坦化層

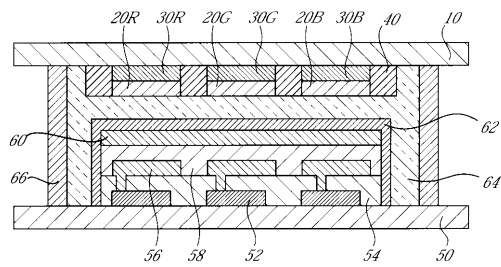
50

- | | |
|-----|-----------|
| 5 6 | 第一電極 |
| 5 8 | 有機EL層 |
| 6 0 | 第二電極 |
| 6 2 | パッシベーション層 |
| 6 4 | 充填剤層 |
| 6 6 | 外周封止層 |

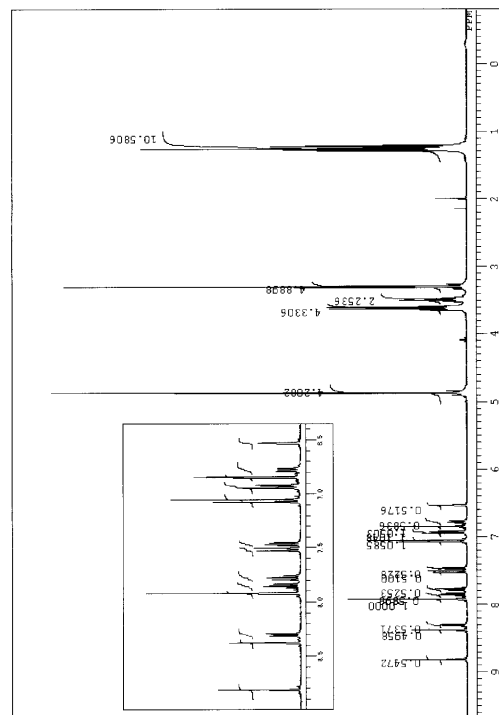
【 図 1 】



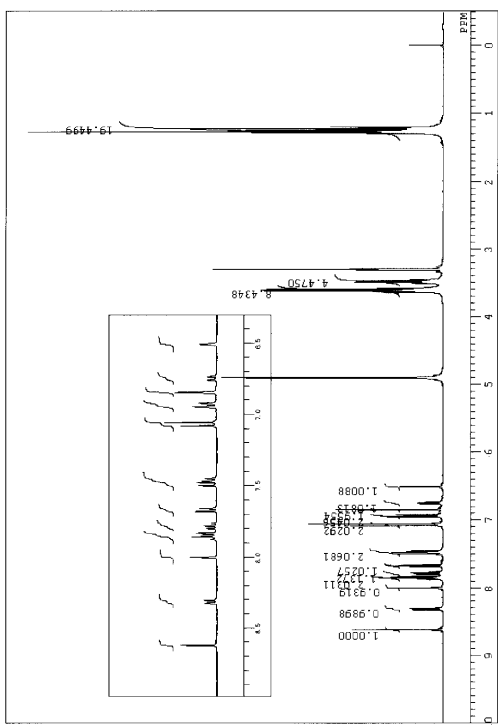
【图 2】



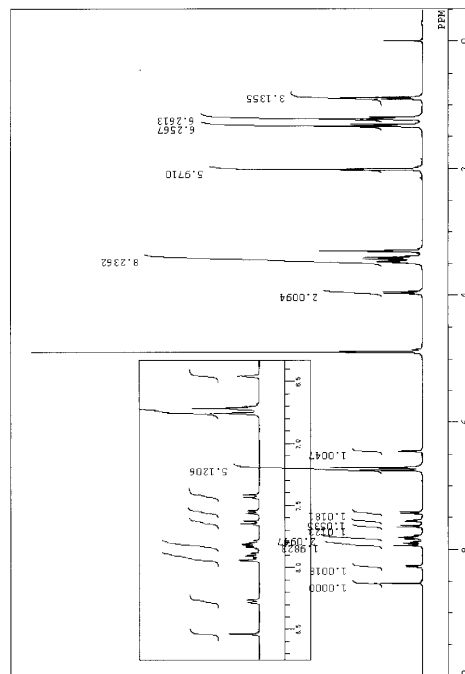
【 図 3 】



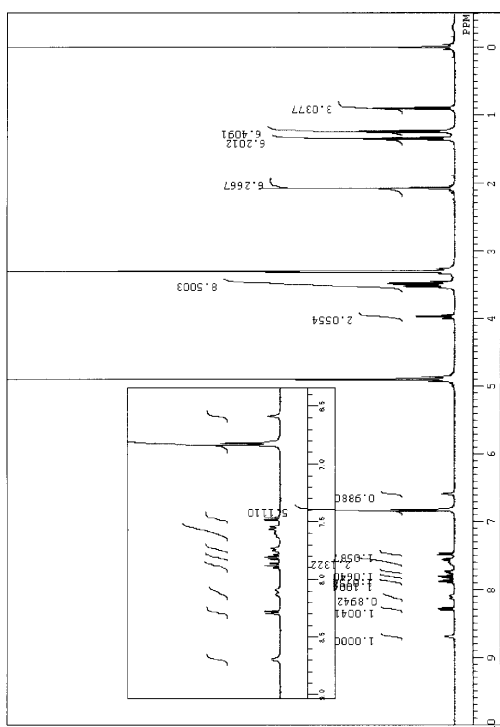
【図 4】



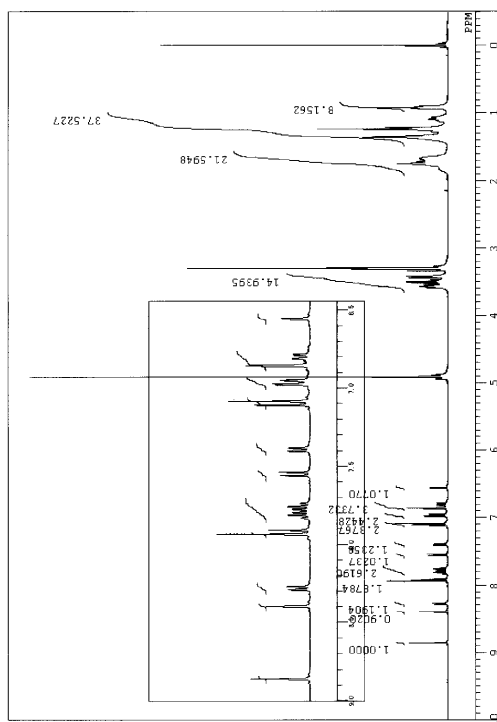
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 9 B	57/02	(2006.01)	C 0 9 B 11/28	K
C 0 9 K	11/06	(2006.01)	C 0 9 B 57/02	D
H 0 5 B	33/12	(2006.01)	C 0 9 K 11/06	
H 0 1 L	51/50	(2006.01)	H 0 5 B 33/12	E
			H 0 5 B 33/14	A

(72)発明者 川口 剛司
神奈川県横須賀市長坂二丁目2番1号 富士電機アドバンステクノロジー株式会社内

(72)発明者 矢野 亨
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

(72)発明者 岡田 光裕
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

(72)発明者 青山 洋平
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 BB06 DB03

4C062 HH21

4C063 AA01 BB01 CC79 DD26 DD52 DD62 EE10

4H056 BA02 BB05 BB14 BC01 BD01 BD05 BF24 BF26 BF29 FA10