

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年3月13日 (13.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/020846 A1

(51) 国際特許分類: C09K 11/06, H05B 33/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/08476

(22) 国際出願日: 2002年8月22日 (22.08.2002)

(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2001-260608 2001年8月30日 (30.08.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1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): 蜂屋 聡 (HACHIYA, Satoshi) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 柴田 暢

(EIDA, Mitsuru) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 福田 雅彦 (FUKUDA, Masahiko) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 熊均 (KUMA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目2番2号ブリヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COLOR-CHANGING MATERIAL COMPOSITION AND COLOR-CHANGING MEMBRANES MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称: 色変換材料組成物及びそれを用いた色変換膜

(57) Abstract: A color-changing material composition comprising (A) a binder resin consisting of a copolymer of a specific methacrylic ester and methacrylic acid, (B) at least one fluorescent colorant, and (C) a monomer and/or oligomer having a photopolymerizable ethylenically unsaturated group; and color-changing membranes formed by curing the composition. The use of the composition or the membranes brings about decrease in the degradation of the membrane by continuous lighting of a light source or in the viscosity increase of the composition and inhibits the deterioration of rhodamine.

(57) 要約:

特定の構造を有するメタクリル酸エステル-メタクリル酸共重合体からなるバインダー樹脂 (A成分) と、少なくとも1種類の蛍光色素 (B成分) と、光重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー及び/又はオリゴマー (C成分) とを含有する色変換材料組成物並びに該色変換材料組成物を硬化させて形成してなる色変換膜であり、この色変換材料組成物及びそれを用いた色変換膜により、光源の連続点灯時に色変換膜の劣化が低減し、組成物の粘度上昇を抑え、しかもローダミンの変性を防止することができる。



WO 03/020846 A1

明 細 書

色変換材料組成物及びそれを用いた色変換膜

技術分野

本発明は色変換材料組成物及びそれを用いた色変換膜に関するものであり、特に、光源の連続点灯時に色変換膜の劣化が低減し、組成物の粘度上昇を抑え、しかもローダミンの変性を防止することができる色変換材料組成物及びそれを用いた色変換膜に関するものである。

背景技術

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子）は完全固体素子であり、軽量、薄型、低電圧駆動のディスプレイを作製できるため、現在各方面で盛んに研究されている。その中で有機EL素子をディスプレイにするための最大の技術的課題は、フルカラー化方法の開発である。このようなフルカラーディスプレイの作製のためには、青・緑・赤色の発光を微細に配列しなければならないが、現在その方法として、三色塗り分け法、カラーフィルター法、色変換法という三つの方法が考えられている。

これらのうち、色変換法は、三色塗り分け法に比べて大画面化が容易であり、またカラーフィルター法に比べて輝度の損失が少ないという利点があった、そのため、本発明者らは色変換法による有機EL素子のフルカラー化を検討してきた。

この色変換法を用いてフルカラーディスプレイを製造する場合、青色発光を緑色や赤色に変換するために用いる色変換膜を、微細にパターンニングする必要がある。さらに色変換膜は蛍光色素と、それらを分散する樹脂から構成されるが、その膜を高精細にパターンニングするには、この樹脂自体に微細加工性が必要となる

。このような目的のために、例えば特開平9-208944号公報には、ビニルピリジン誘導体やアミノスチレン誘導体などの塩基性樹脂を用いた色変換材料組成物が用いられ、特開平9-106888号公報には、エチレン性不飽和カルボン酸共重合体を用いた色変換材料組成物が開示され、特開2000-119645号公報には、エポキシ化合物と、アクリル酸又はメタアクリル酸との反応物を、多塩基酸カルボン酸又はその無水物とを反応させて得られた不飽和基含有化合物と、蛍光色素及び蛍光性顔料から選ばれる少なくとも1種の蛍光体を含有する色変換材料組成物に関する開示がされている。

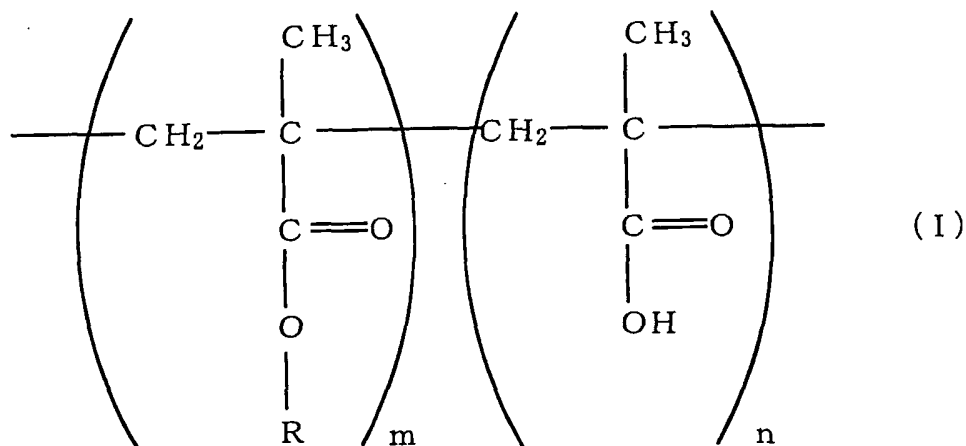
しかしながら、これらの色変換材料組成物は、特にローダミン系色素を含有する色変換膜に有機EL素子の青色発光を照射し続けたときに、ローダミン系色素からの発光強度が著しく早く劣化してしまうこと、組成物によっては、ローダミンがロイコ体に変性してしまい所望の発光が得られないこと、組成物によっては、ローダミンと反応して組成物の増粘を招き、色変換膜の加工性を損なうという問題があった。

発明の開示

本発明は、前記の課題を解決するためなされたもので、光源の連続点灯時に色変換膜の劣化が低減し、組成物の粘度上昇を抑え、しかもローダミンの変性を防止することができる色変換材料組成物及びそれを用いた色変換膜を提供することを目的とする。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、色変換材料組成物のバインダー樹脂としてベンジルメタクリレート-メタクリル酸共重合体を利用すると色変換膜の劣化が低減し、さらに、色変換材料組成物にエポキシ基を有する化合物を添加することにより、組成物の粘度上昇を抑え、しかもローダミンの変性を防止することができることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、下記一般式（I）で表されるメタクリル酸エステル-メタクリル酸共重合体からなるバインダー樹脂（A成分）と、少なくとも1種類の蛍光色素（B成分）と、光重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー及び／又はオリゴマー（C成分）とを含有する色変換材料組成物、並びに該色変換材料組成物から形成されてなる色変換膜を提供するものである。



（式中、Rは、（i）置換もしくは無置換の直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1～10のアルキル基、又は（ii） $-\text{CH}_2-\text{Ar}$ （Arは、置換もしくは無置換の炭素数6～20の芳香族環）であり、m及びnは、それぞれ1以上の整数である。）

図面の簡単な説明

図1は、実施例及び比較例の耐久性の評価で使用したカラー化有機EL素子の構成を示す図である。

1はガラス基板、2は色変換膜、3は陽極、4は有機EL発光層、5は陰極である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の色変換材料組成物は、前記一般式（I）で表されるメタクリル酸エス

テルーメタクリル酸共重合体からなるバインダー樹脂（A成分）と、少なくとも1種類の蛍光色素（B成分）と、光重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー及び／又はオリゴマー（C成分）とからなる。

一般式（I）中、Rは、（i）置換もしくは無置換の直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1～10のアルキル基、又は（ii） $-CH_2-Ar$ （Arは、置換もしくは無置換の炭素数6～20の芳香族環）であり、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ヒドロキシエチル基又はベンジル基であると好ましい。m及びnは、それぞれ1以上の整数である。

A成分の重量平均分子量は、5,000～100,000であると好ましく、10,000～50,000であるとさらに好ましい。5,000未満であると色変換材料組成物から形成される色変換膜の強度が低く、100,000を超えると色変換材料組成物の粘度が高くなり、色変換膜を形成した場合に厚みムラが生じることがあるからである。

A成分の共重合体比 $q = m / (m + n)$ は、0.4～0.9の範囲であると好ましく、0.6～0.8の範囲であるとさらに好ましい。mが0.4未満であると、色変換材料組成物から形成される色変換膜のパターニングの精度が低下し、0.9を超えるとフォトリソグラフィーできない場合があるからである。

B成分の蛍光色素としては、耐熱性及び耐光性に優れたものが好ましく、例えば、クマリン系色素、ペリレン系色素、フタロシアニン系色素、スチルベン系色素、シアニン系色素、ポリフェニレン系色素及びローダミン系色素等が好適に使用される。

近紫外から紫色光を青色光に変更する蛍光色素としては、例えば、1,4-ビス（2-メチルスチリル）ベンゼン（Bis-MSB）；トランス-4,4'-ジフェニルスチルベン（DPS）などのスチルベン系色素、7-ヒドロキシ-4-メチルクマリン（クマリン4）などのクマリン系色素が好適に使用される。

青色又は青緑色光を緑色光に変更する蛍光色素としては、例えば、2,3,5

、6-1H, 4H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチルキノリジン(9, 9a, 1-gh)クマリン(クマリン153); 3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(クマリン6); 3-(2'-N-ベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン(クマリン7); 3-(2'-メチルベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン(クマリン30)などのクマリン系色素、又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などが好適に使用される。

青色ないし青緑色光を橙色光ないし赤色光に変更する蛍光色素として、例えば、4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM)等のシアニン系色素、1-エチル-2-[4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-ブタジエニル-ピリジウム-パークロレート] (ピジリン1)等のピジリン系色素、ローダミンB、ローダミン6Gなどのローダミン系色素及びオキサジン系色素などが好適に使用される。

さらに各種染料(直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料など)も蛍光性があれば使用することができる。

これらの蛍光色素は樹脂中に予め練り込んで固化し顔料化したものであってもよい。ここで顔料化したものが蛍光性顔料である。また、これらの蛍光色素や蛍光顔料を単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせ用いてもよい。

これらの蛍光色素の中でも、クマリン系の蛍光色素から選ばれる少なくとも1種類の蛍光色素と、ローダミン系の蛍光色素から選ばれる少なくとも1種類の蛍光色素とからなることが好ましい。

また、B成分を、色変換材料組成物全量に対して、0.1~10重量%含有すると好ましく、0.2~5重量%であるとさらに好ましい。濃度が0.1重量%未満では、形成した色変換膜が十分に色変換できない恐れがあり、10重量%を超えると濃度消光により色変換効率が低下したり、高精細なパターンニングができ

なくなる場合がある。

また、含有する蛍光色素が少ないほど、有機EL素子の青色光を連続照射したときの発光の劣化度合いは小さい。そのため最もよく蛍光を発する濃度範囲のうち最低の濃度とすることが好ましい。

本発明の色変換材料組成物は、光重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー及び／又はオリゴマー（C成分）を含有する。C成分は、水酸基を有する光重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー及び／又はオリゴマーであると好ましい。

C成分は、A成分100重量部に対して、10～200重量部含有すると好ましく、30～150重量部含有するとさらに好ましい。C成分の量が10重量部未満であると形成した色変換膜が耐溶剤性に劣る場合があり、200重量部を越えるとプレキユア後のタック性に問題を生じる恐れがある。

C成分としては、例えば、水酸基を有するモノマーとして2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等があり、（メタ）アクリル酸エステル類としてエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート及びグリセロール（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの化合物は、1種又は2種以上併用して使用できる。

本発明の色変換材料組成物は、A成分、B成分及びC成分に加え、さらにエポキシ基を有する化合物（D成分）を、色変換材料組成物全量に対して、0.1～

1.5重量%含有すると好ましく、0.5~7重量%含有するとさらに好ましい。本発明の色変換材料組成物は、D成分を含有することにより、組成物の粘度上昇を抑え、しかもローダミンの変性を防止することができる。

D成分としては、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物等を好適に使用することができ、C成分の光重合の後に熱を加えることで、光架橋物とD成分のエポキシ樹脂がさらに架橋し、膜の架橋密度を上げることができる。

本発明の色変換材料組成物は、必要に応じて光重合開始剤又は増感剤を加えることができる。

この光重合開始剤又は増感剤は、A成分の光硬化反応に用いられるだけでなく、必要に応じて配合される(メタ)アクリルモノマーや(メタ)アクリルオリゴマーなどの光重合性不飽和化合物の重合開始剤としても用いられる。

この光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ベンゾインエーテル類、イオウ化合物、アントラキノン類、有機過酸化物及びチオール類等が好適に使用される。

これらを具体的に例示すると、アセトフェノン類としてはアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルアセトフェノン等が挙げられ、ベンゾフェノン類としてはベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p,p'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン等が挙げられ、ベンゾインエーテル類としてはベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられ、イオウ化合物としてはベンジルメチルケタール、チオキサンソン、2-クロロチオキサンソン、2,4-ジエチルチオキサンソン、2-メチルチオキサンソン、2-イソプロピルチオキサンソン等が挙げられ、アントラキノン類としては2-エチルアントラキノン、オクタメチルアントラキ

ノン、1, 2-ベンズアントラキノン、2, 3-ジフェニルアントラキノン等が挙げられ、有機過酸化物としては、アゾビスイソブチルニトリル、ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド等が挙げられ、チオール類としては2-メルカプトベンゾオキサゾールや2-メルカプトベンゾチアゾール等が挙げられる。

これらの光重合開始剤や増感剤は、その1種のみを単独で使用できるが、2種以上を組合わせて使用することもできる。

また、それ自体では光重合開始剤や増感剤として作用しないが、上記の化合物と組合わせて使用すると光重合開始剤や増感剤の能力を増大させ得る化合物を添加することもできる。そのような化合物としては、例えば、ベンゾフェノンと組合わせて使用すると効果のあるトリエタノールアミンなどの第3級アミンを挙げることができる。

これらの光重合開始剤や増感剤の使用量は特に制限はないが、通常は、C成分100重量部に対して、10重量部以下が好適に使用される。10重量部を超えると、光が内部に達し難いため、未硬化部が生じてしまい、これによる物性の低下、例えば、基板と樹脂との密着性が悪くなったり、色素の蛍光性が低下というような問題を生じる恐れがある。

また、本発明において、蛍光色素の蛍光収率を向上させるために誘電率が大きい樹脂を配合することも可能である。具体例としては、メラニン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂のオリゴマー又はポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルヒドリン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、芳香族スルホンアミド樹脂、ユリア樹脂及びベンゾグアナミン樹脂等の透明樹脂が挙げられる。これらの中でも、特にメラニン樹脂及びベンゾグアナミン樹脂が好適に使用できる。

これらのモノマーやオリゴマーは、本発明の組成物及びその硬化物の性質を損

なわない範囲で使用すべきであり、その使用量は特に制限されないが、通常は、A成分100重量部に対して、200重量部以下であることが好ましい。この使用量が200重量部を越えるとプレキユア後のタック性に問題を生じる恐れがある。好ましくは100重量部以下である。

本発明の色変換材料組成物には、さらに必要に応じて硬化促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤、充填剤、溶剤、消泡剤、レベリング剤などの添加剤を配合することができる。硬化促進剤としては、例えば、過安息香酸誘導体、過酢酸、ベンゾフェノン類等があり、熱重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、*tert*-ブチルカテコール、フェノチアジン等があり、可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリクレジル等があり、充填剤としては、例えば、グラスファイバー、シリカ、マイカ、アルミナ等があり、また、消泡剤やレベリング剤として、例えば、シリコン系、フッ素系、アクリル系の化合物等が好適に使用される。

さらに、色変換材料組成物への前記各種添加成分は、色変換膜の製造方法に応じては、溶剤に溶解させることがある。溶剤としては、例えば、ケトン類、セロソルブ類又はラクトン類等が使用され、具体的には、ケトン類としてはメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロヘキサノン等が挙げられ、セロソルブ類としてはメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ及びセロソルブアセテート等が挙げられ、ラクトン類としては γ -ブチロラクトン等が好ましい。

本発明の色変換膜は、光源からの光を吸収し、より長波長の光を発光するものであり、前記した本発明の色変換材料組成物を用い、これを硬化させたり、フォトリソグラフィ法などにより形成され、特にフォトリソグラフィ法により形成されることが好ましい。

本発明の色変換膜を製造するには、常法によればよく、まず上記感光性の色変換材料組成物を溶液にして基板表面に塗布し、次にプレキユアにより溶媒を乾燥

させ（プリベーク）た後、得られる皮膜の上にフォトマスクをあて、活性光線を照射して露光部を硬化させ、さらに弱アルカリ水溶液を用いて未露光部を溶出させる現像を行うことによりパターンを形成し、さらに後乾燥としてポストベークを行なう。

本発明の色変換材料組成物の溶液を塗布する基板としては、400～700 nmの可視領域の光の透過率が50%以上であり、平滑な基板が好ましい。具体的には、ガラス基板やポリマー板が使用される。ガラス基板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス及び石英等が挙げられる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド及びポリスルホン等が挙げられる。

本発明の色変換料組成物の溶液を基板に塗布する方法としては、公知の溶液浸漬法、スプレー法その他、ローラーコーター機、ランドコーター機やスピナー機を用いる方法など何れの方法も使用できる。これらの方法により、所望の厚さに塗布した後、溶剤を除去する（プリベーク）ことにより、被膜が形成される。

このプリベークはオープン、ホットプレート等によって加熱することにより行なわれる。プリベークにおける加熱温度及び加熱時間は、使用する溶剤に応じて適宜選択され、例えば、80～150℃の温度で1～30分間行なわれる。

また、プリベーク後に行なわれる露光は、露光機により行なわれ、フォトマスクを介して露光することによりパターンに対応した部分のレジストのみを感光させる。露光機及び露光照射条件は適宜選択することができるが、照射する光は、例えば、可視光線、紫外線、X線及び電子線などが使用できる。照射量は、特に制限されないが、例えば、1～3000 mJ/cm²の範囲で選択される。

露光後のアルカリ現像は、露光されない部分のレジストを除去する目的で行なわれ、この現像によって所望のパターンが形成される。このアルカリ現像に適した現像液としては、例えば、アルカリ金属やアルカリ土類金属の炭酸塩の水溶液

などが使用できる。特に、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩を1～3重量%含有する弱アルカリ水溶液を用いて10～50℃、好ましくは20～40℃の温度で現像するのがよく、市販の現像機や超音波洗浄機などを用いて微細な画像を精密に形成することができる。

このようにして現像した後、通常は、80～220℃、10～120分の条件で熱処理（ポストバーク）が行なわれる。このポストバークは、パターンニングされた色変換膜と基板との密着性を高めるために行なわれる。これはプリバークと同様に、オーブン、ホットプレート等により加熱することにより行なわれる。

本発明のパターンニングされた色変換膜は、以上の各工程を経て、所謂フォトリソグラフィ法により形成される。

本発明の色変換膜の膜厚は、入射光を所望の波長に変換するのに必要な膜厚を適宜選ぶ必要があるが、通常は1～100 μ mの範囲で選ばれる。特に1～20 μ mの膜厚が好適である。

また、所望の波長を得るためにカラーフィルターを併設し、色純度を調整することができる。カラーフィルターとしては、例えばペリレン系顔料、レーキ顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、アントラキノン系顔料、アントラセン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、フタロシアニン系顔料、トリフェニルメタン系塩基性染料、インダンスロン系顔料、インドフェノール系顔料、シアニン系顔料、ジオキサジン系顔料等を単独及びこれらの2種以上の混合物からなる色素、又は色素をバインダー樹脂中に溶解又は分解させた固体状態のものを好適に使用することができる。

本発明の色変換膜を、実際に用いる場合の構成の例を以下に示す。

- (1) 光源／色変換膜
- (2) 光源／基板／色変換膜
- (3) 光源／色変換膜／基板
- (4) 光源／透光性基板／色変換膜／基板

- (5) 光源／色変換膜／カラーフィルター
- (6) 光源／基板／色変換膜／カラーフィルター
- (7) 光源／色変換膜／基板／カラーフィルター
- (8) 光源／基板／色変換膜／基板／カラーフィルター
- (9) 光源／基板／色変換膜／カラーフィルター／基板
- (10) 光源／色変換膜／カラーフィルター／基板

等である。

以上の構成を用いる際に、各構成要素は順次積層してもよく、貼り合わせを行ってもよい。この色変換膜の積層の手順には特に制限はなく、どちらからでもよく、左から右に作製しても、右から左に作製してもよい。

この色変換膜の光源としては、有機EL素子、LED素子、冷陰極管、無機EL素子、蛍光灯及び白熱灯などが挙げられるが、蛍光色素を劣化させるUV光の発生が少ない有機EL素子及びLED素子が特に好ましい。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例によってなんら制限されるものではない。

また、以下の実施例において行う色変換膜の各種評価は、以下のようにして行った。

(1) 色変換膜の相対蛍光強度の評価

色変換膜を、470nmにピーク波長を有する青色有機EL素子上に重ね合わせ、色変換膜を通して得られる透過光のスペクトルを、分光輝度計（ミノルタ製CS 1000）を用いて2度視野で測定した。そして、青色有機EL素子の発光スペクトルと比較し、下記の計算式で色変換膜の相対蛍光強度を算出した。

相対蛍光強度 = (色変換膜を通して得られる透過光のピーク強度) / (青色有機EL素子のピーク強度)

(2) 色変換膜の耐久性の評価

色変換膜と有機EL素子を組み合わせてカラー化有機EL素子を構成する場合の具体例を図1に示す。同図に示すように、カラー化有機EL素子は、光取り出し側から見て、ガラス基板1、色変換膜2、陽極3、有機EL発光層4、陰極5からなる。そして、有機EL発光層4は、水分及び酸素の存在下で劣化しやすいため、色変換膜を含む素子部分全てを覆うように陰極5側から対向ガラス基板を用いて封止されている。

このような構成のカラー化有機EL素子では、励起光である有機EL発光自体がある半減寿命を有するため、色変換膜自体の蛍光性の経時変化を測定することが困難である。そこで、励起光源として波長470nmにピークを有する青色LEDを用い、乾燥窒素雰囲気下で光源に接するように色変換膜を配置した。そして、青色LEDを400nitで1,000時間連続点灯し、試験前後での色変換膜の相対蛍光強度を比較することにより、下記の計算式で変換膜の性能保持率を算出し、色変換膜自体の耐久性を評価した。

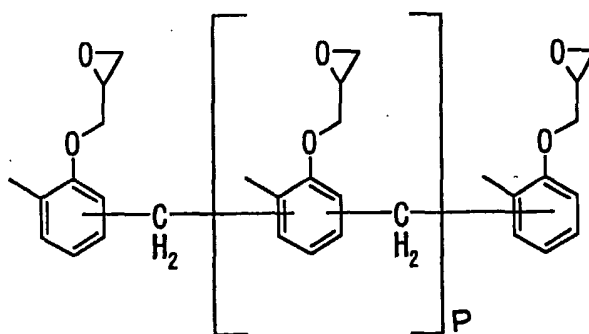
$$\text{性能保持率} = (1,000 \text{時間連続点灯の相対蛍光強度} / \text{初期相対蛍光強度}) \times 100\%$$

実施例1

メチルメタクリレート10g、メタクリル酸4.5g、アゾビスイソブチロニトリル0.14gをトルエン30gに溶解し、窒素ガスで置換した。80℃で2時間加熱攪拌し、ついで100℃で1時間加熱攪拌した。室温まで冷却した後、減圧濃縮した。残留物をメタノールに注いで沈殿させ、メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(A成分)を得た(収率97%)。重量平均分子量は22,000、共重合体比qは、NMR測定により決定したところ0.64であった。

A成分として得られたメチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体を2.3g、B成分としてクマリン6(Aldrich社製)を23mg、ローダミン6G(Aldrich社製)を23mg、ローダミンB(Aldrich社製)を

23 mg、C成分のアクリルモノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（東亜合成社製アロニックスM-400）を1.5 g、D成分のエポキシ樹脂として繰り返し単位が下記式で表され、



クレゾールノボラック型エポキシ樹脂

（pは、1以上の整数）

重量平均分子量1,200のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（旭化成社製ECN1299）0.4 gを、2-アセトキシ-1-エトキシプロパン（和光純薬社製）5.5 gに溶解し、色変換材料組成物の溶液を得た。

尚、B成分であるクマリン6の色変換材料組成物全量に対する割合は0.59重量%、同様にローダミン6Gの割合は0.59重量%、ローダミン6Bの割合は0.59重量%であった。

次に、得られた色変換膜用樹脂組成物の溶液を用いて、スピンコーター法により、2.5 cm × 5 cmのガラス基板上に製膜した。製膜条件としては、スピンコーターの回転数を500 rpmとし、回転時間を10秒間として製膜し、80℃15分の乾燥処理をした。その後300 mJ/cm²の紫外光を照射したのちに180℃30分の熱処理を施し、膜厚10 μm以下の色変換膜を得た。

得られた色変換膜について、色変換膜の初期相対蛍光強度を測定したところ0.325、耐久性を示す性能保持率は68.4%と優れ、色変換膜の劣化が少なかった。

実施例 2

ベンジルメタクリレート 10 g、メタクリル酸 2 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.12 g をトルエン 25 g に溶解し、窒素ガスで置換した。80℃で2時間加熱攪拌し、ついで100℃で1時間加熱攪拌した。室温まで冷却した後、減圧濃縮した。残留物をメタノールに注いで沈殿させ、ベンジルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (A成分) を得た (収率 95%)。重量平均分子量は 27,000、共重合体比 q は、NMR測定により決定したところ 0.72 であった。

得られた A成分 1.9 g を用い、B成分、C成分及び D成分の種類及び量を表 1 の記載のようにした以外は実施例 1 と同様にして、色変換材料組成物の溶液を調製し、色変換膜を得た。

得られた色変換膜について、色変換膜の初期相対蛍光強度及び性能保持率を測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 3

A成分として実施例 1 で得られたメチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体を 2.3 g を用い、B成分、C成分及び D成分の種類及び量を表 1 の記載のようにした以外は実施例 1 と同様にして、色変換材料組成物の溶液を調製し、色変換膜を得た。

得られた色変換膜について、色変換膜の初期相対蛍光強度及び性能保持率を測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 4

A成分として実施例 2 で得られたベンジルメタクリレート-メタクリル酸共重合体を 1.9 g を用い、B成分、C成分及び D成分の種類及び量を表 1 の記載のようにした以外は実施例 1 と同様にして、色変換材料組成物の溶液を調製し、色変換膜を得た。

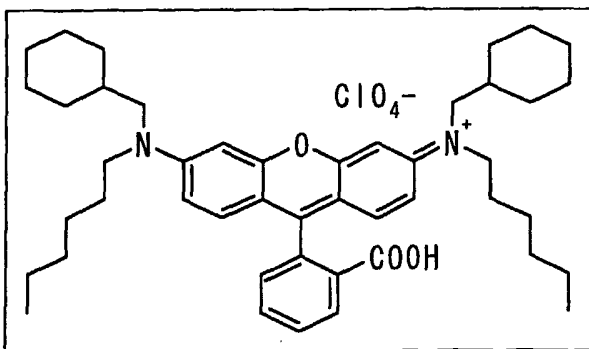
得られた色変換膜について、色変換膜の初期相対蛍光強度及び性能保持率を測

定した。その結果を表2に示す。

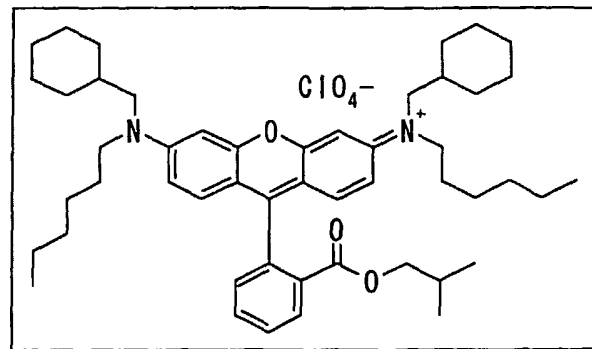
表 1

実施例	実施例2	実施例3	実施例4
バインダー樹脂 (A成分)	ベンジルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (Mw=27,000) 1.9g	メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (Mw=22,000) 2.3g	ベンジルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (Mw=27,000) 1.9g
蛍光色素 (B成分) ()内の数値は、色変換材料組成物全量に対する割合を示す	①クマリン6(Aldich社製) 11 mg(0.26重量%) ②ローダミン6G(Aldich社製) 16 mg(0.38重量%) ③下記化合物1 16 mg(0.38重量%)	①クマリン6(Aldich社製) 10mg(0.26重量%) ②ローダミン6G(Aldich社製) 14mg(0.36重量%) ③ローダミンB(Aldich社製) 14mg(0.36重量%)	①クマリン6(Aldich社製) 9.5mg(0.25重量%) ②ローダミン6G(Aldich社製) 14mg(0.37重量%) ③下記化合物2 14mg(0.37重量%)
モノマー/オリゴマー(C成分)	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (東亜合成社製アロニックスM-400) 1.5g	同左	同左
エポキシ化合物(D成分)	クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(Mw=1,200) (旭化成社製ECN1299) 0.40g	クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(Mw=1,200) (旭化成社製ECN1299) 0.10g	なし
その他の成分	ベンゾグアナミン樹脂(Mw=1,000)(シンロイ社製) 0.37g	ベンゾグアナミン樹脂(Mw=1,000)(シンロイ社製) 0.32g	ベンゾグアナミン樹脂(Mw=1,000)(シンロイ社製) 0.32g
溶剤	2-アセトキシ-1-エトキシプロパン(和光純薬社製) 5.1g	2-アセトキシ-1-エトキシプロパン(和光純薬社製) 4.7g	2-アセトキシ-1-エトキシプロパン(和光純薬社製) 4.6g

注)実施例2及び4の化合物(特開2001-164245記載の方法で合成した)



実施例2 化合物1



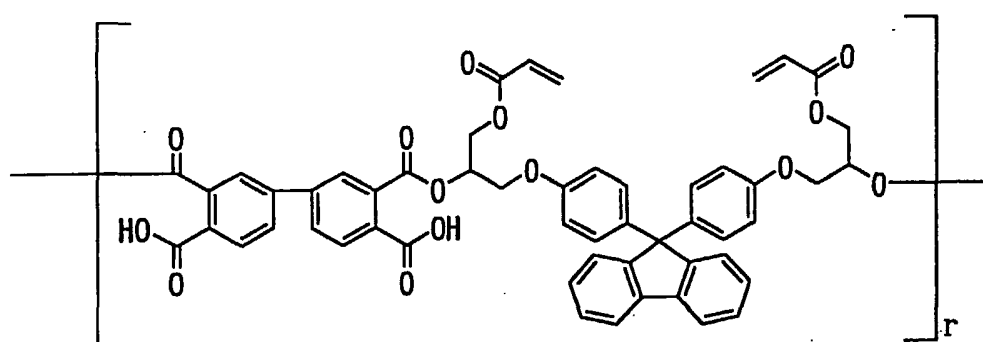
実施例4 化合物2

表 2

	初期相対蛍光強度	性能保持率(%)
実施例2	0.327	78.3
実施例3	0.276	73.2
実施例4	0.285	88.1

比較例 1

実施例 1 において、A 成分として重量平均分子量 4,000 の下記構造を有する新日鐵化学社製 V 2 5 9 P A



V259PA

(r は、1 以上の整数)

を 8.0 g、B 成分としてクマリン 6 (Aldrich 社製) を 24 mg、ローダミン 6 G (Aldrich 社製) を 24 mg、ローダミン B (Aldrich 社製) を 24 mg、その他の成分として重量平均分子量 1,000 のベンゾグアナミン樹脂 (シンロイヒ社製) 0.59 g を用い、2-アセトキシ-1-エトキシプロパン (和光純薬社製) 5.7 g に溶解し、色変換材料組成物の溶液を得た。

尚、B 成分であるクマリン 6 の色変換組成物全量に対する割合は 0.51 重量%、同様にローダミン 6 G の割合は 0.51 重量%、ローダミン 6 B の割合は 0.51 重量%であった。

次に、得られた色変換材料組成物の溶液を用い、実施例 1 と同様にして色変換

膜を製造した。

得られた色変換膜について、色変換膜の相対蛍光強度を測定したところ、初期相対蛍光強度0.292、耐久性を示す性能保持率は46.2%と実施例1～4に比べて色変換膜の劣化が激しく、実用に耐えるものではなかった。

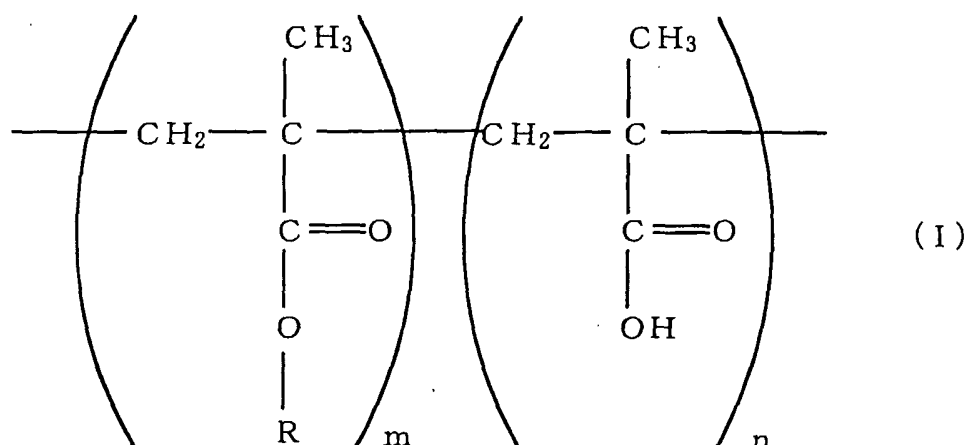
産業上の利用可能性

以上詳細に説明したように、本発明の色変換材料組成物から得られた色変換膜は、光源の連続点灯時に色変換膜の劣化が低減し、組成物の粘度上昇を抑え、しかもローダミンの変性を防止することができる。

このため、本発明の色変換膜は、有機エレクトロルミネッセンス素子やLED素子等をフルカラー化する色変換膜として最適である。

請求の範囲

1. 下記一般式 (I) で表されるメタクリル酸エステル-メタクリル酸共重合体からなるバインダー樹脂 (A成分) と、少なくとも1種類の蛍光色素 (B成分) と、光重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー及び/又はオリゴマー (C成分) とを含有する色変換材料組成物。



(式中、Rは、(i) 置換もしくは無置換の直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1～10のアルキル基、又は(ii) $-CH_2-Ar$ (Ar は、置換もしくは無置換の炭素数6～20の芳香族環) であり、m及びnは、それぞれ1以上の整数である。)

2. 前記一般式 (I) におけるRが、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ヒドロキシエチル基又はベンジル基である請求項1に記載の色変換材料組成物。

3. C成分が、水酸基を有する光重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマー及び/又はオリゴマーである請求項1に記載の色変換材料組成物。

4. C成分を、A成分100重量部に対して、10～200重量部含有する請求項1に記載の色変換材料組成物。

5. さらにエポキシ基を有する化合物 (D成分) を、色変換材料組成物全量に対

して、0.1～15重量%含有する請求項1に記載の色変換材料組成物。

6. B成分を、色変換材料組成物全量に対して、0.1～10重量%含有する請求項1に記載の色変換材料組成物。

7. A成分の重量平均分子量が、5000～100,000である請求項1に記載の色変換材料組成物。

8. A成分の共重合体比 $q = m / (m + n)$ が、0.4～0.9である請求項1に記載の色変換材料組成物。

9. B成分の蛍光色素が、クマリン系の蛍光色素から選ばれる少なくとも1種類の蛍光色素と、ローダミン系の蛍光色素から選ばれる少なくとも1種類の蛍光色素とからなる請求項1に記載の色変換材料組成物。

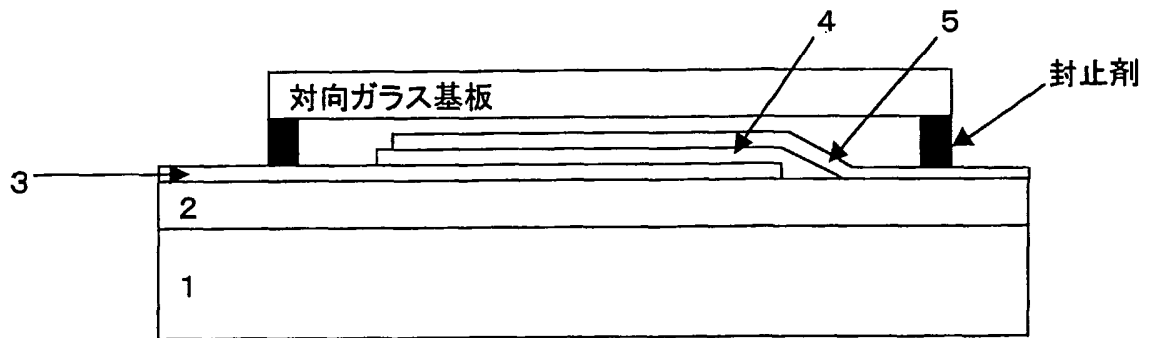
10. 請求項1に記載の色変換材料組成物から形成されてなる色変換膜。

11. フォトリソグラフィー法により形成されてなる請求項10に記載の色変換膜。

12. 入射光の一部又は全部をより長波長の光に変換する請求項10に記載の色変換膜。

13. 前記入射光の光源が、有機エレクトロルミネッセンス素子又はLED素子である請求項12に記載の色変換膜。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K11/06, H05B33/12

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)

Int.Cl⁷ C09K11/06, H05B33/12

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 9-106888 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 22 April, 1997 (22.04.97), Claims; Par. Nos. [0005], [0010] to [0014] (Family: none)	1-3, 5-13 4
Y A	GB 2357889 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 04 July, 2001 (04.07.01), & JP 2001-126870 A	1-3, 5-13 4
Y	JP 2000-119645 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 April, 2000 (25.04.00), Claims; Par. No. [0027] (Family: none)	5
A	JP 2001-164245 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 19 June, 2001 (19.06.01), (Family: none)	1-13

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
28 November, 2002 (28.11.02)Date of mailing of the international search report
10 December, 2002 (10.12.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08476

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-212554 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 02 August, 2000 (02.08.00), & US 6464898 B1	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09K11/06、H05B33/12		
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 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09K11/06、H05B33/12		
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		
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)		
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
Y A	JP 9-106888 A (出光興産株式会社) 1997. 04. 22、特許請求の範囲、【0005】欄、【0010】～【0014】欄 (ファミリーなし)	1-3, 5-13 4
Y A	GB 2357889 A (Fuji Electric Co Ltd) 2001. 07. 04 & JP 2001-126870A	1-3, 5-13 4
Y	JP 2000-119645 A (出光興産株式会社) 2000. 04. 25、特許請求の範囲、【0027】欄 (ファミリーなし)	5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の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	28. 11. 02	国際調査報告の発送日
		10.12.02
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4V 9279
日本国特許庁 (ISA/JP)	渡辺 陽子	
郵便番号100-8915		
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3483

C (続き) . 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 2001-164245 A (出光興産株式会社) 200 1.06.19、(ファミリーなし)	1-13
A	JP 2000-212554 A (出光興産株式会社) 200 0.08.02 &US 6464898 B1	1-13