

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6448397号
(P6448397)

(45) 発行日 平成31年1月9日 (2019.1.9)

(24) 登録日 平成30年12月14日 (2018.12.14)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 201/00 (2006.01)

C O 9 D 201/00

C O 9 D 7/20 (2018.01)

C O 9 D 7/20

C O 9 D 7/40 (2018.01)

C O 9 D 7/40

C O 8 J 7/04 (2006.01)

C O 8 J 7/04

Z

C O 9 K 11/08 (2006.01)

C O 9 K 11/08

G

請求項の数 7 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-18859 (P2015-18859)
 (22) 出願日 平成27年2月2日 (2015.2.2)
 (65) 公開番号 特開2016-141742 (P2016-141742A)
 (43) 公開日 平成28年8月8日 (2016.8.8)
 審査請求日 平成29年3月8日 (2017.3.8)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 110001519
 特許業務法人太陽国際特許事務所
 (72) 発明者 加茂 誠
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フ
 イルム株式会社内
 (72) 発明者 大場 達也
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フ
 イルム株式会社内

審査官 松原 宜史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体分散組成物及びそれを用いて得られた蛍光成形体、波長変換膜、波長変換部材、バックラ
 イトユニット、液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

量子ドットと、揮発性成分と、該揮発性成分に溶解するバインダー、及び/または、前記揮発性成分に溶解または相溶するバインダー前駆体とを少なくとも含み、前記揮発性成分存在下でゲル化可能である波長変換膜形成用組成物を調製する波長変換膜形成用組成物調製工程と、

該波長変換膜形成用組成物を基材上に塗布して前記波長変換膜形成用組成物の塗膜を形成する塗膜形成工程と、

該塗膜に対して冷却、加熱、光照射、エネルギー線照射、または、せん断力変化のうち少なくとも1つの処理を施して前記塗膜をゲル化して前記揮発性成分を含むゲル膜を形成するゲル化工程と、

該ゲル膜から前記揮発性成分を除去する揮発性成分除去工程と、
 を順次有し、

前記波長変換膜形成用組成物に、上限臨界溶液温度を有する前記バインダーを含んでなり、前記ゲル化工程において、前記塗膜に対して冷却処理を施して前記ゲル膜を形成する波長変換膜の製造方法。

【請求項 2】

前記波長変換膜形成用組成物に、前記上限臨界溶液温度を有する前記バインダーとして、セルロースアシレート及び/またはポリビニルアルコールを含んでなる請求項1に記載の波長変換膜の製造方法。

【請求項 3】

前記揮発性成分除去工程において、前記ゲル膜に残存する前記揮発性成分の 90 質量%以上を揮発させることにより除去する請求項 1 または請求項 2 に記載の波長変換膜の製造方法。

【請求項 4】

励起光により励起されて蛍光を発光する少なくとも 1 種の量子ドットが、有機マトリクス中に分散されて含有されてなる波長変換膜であって、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の波長変換膜の製造方法により製造されてなる波長変換膜。

【請求項 5】

励起光により励起されて蛍光を発光する少なくとも 1 種の量子ドットが、有機マトリクス中に分散されて含有されてなる波長変換膜と、

該波長変換膜の少なくとも一方の主面に備えられてなるバリア層と、
を備えた波長変換部材であって、

前記波長変換膜は、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の波長変換膜の製造方法により製造されたものである波長変換部材。

【請求項 6】

一次光を出射する面状光源と、

該面状光源上に備えられてなる請求項 5 に記載の波長変換部材と、

該波長変換部材を挟んで前記面状光源と対向配置される再帰反射性部材と、

前記面状光源を挟んで前記波長変換部材と対向配置される反射板と、
を備えたバックライトユニットであって、

前記波長変換部材は、前記面状光源から出射された前記一次光の少なくとも一部を前記励起光として、前記蛍光を発光し、該蛍光からなる二次光を含む光を少なくとも出射するものであるバックライトユニット。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のバックライトユニットと、

該バックライトユニットの前記再帰反射性部材側に対向配置された液晶ユニットと、
を備えてなる液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、励起光照射により蛍光を発する波長変換膜等の蛍光成形体の形成に用いられる蛍光体分散組成物、及び、それを用いて得られた蛍光成形体、波長変換膜に関する。本発明はまた、波長変換膜を有する波長変換部材及びそれを備えたバックライトユニット、液晶表示装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

蛍光体として量子ドット (Quantum Dot、QD、量子点とも呼ばれる。) を使用し、これらをポリマーマトリクス内に分散して成形し、波長変換材料として用いる技術が知られている (例えば特許文献 1)。量子ドットは高い発光効率と狭い蛍光発光スペクトルを有する蛍光体であり、量子ドットを蛍光体として用いて、励起光と量子ドットによる蛍光とを混色した光、または、量子ドットによる蛍光そのものを用いて白色光源を構成すると、色再現性に優れた光源を実現することができる。

【0003】

特に、シート状に成形した波長変換材料 (波長変換膜) を用いて面状光源を形成し、これを液晶表示装置 (以下、LCD とも言う) のバックライトユニットとして用いることにより、色再現域に優れ、かつ、消費電力が小さな液晶表示装置が得られ、近年大きな注目を集めている。

【0004】

波長変換膜の形成方法として、量子ドットと、ポリマーマトリクス (バインダー) また

10

20

30

40

50

はその前駆体を溶剤に溶解させた塗布液を基材上に塗布した後、塗膜から溶剤を除去するキャスト法（特許文献２等）や、重合性化合物を含むバインダー前駆体中に量子ドットを分散してなる塗布液を基材上に塗布した後、塗膜を加熱、あるいは、光照射により、その分散状態を維持したまま硬化させる方法が知られている（特許文献３等）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特表２００２－５１０８６６号公報

【特許文献２】特開平２－２７１９３３号公報

【特許文献３】特表２０１３－５４４０１８号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

特許文献２に記載されているキャスト法による形成では、溶剤の揮発過程において波長変換膜の前駆体内で量子ドットが凝集しやすく、凝集した量子ドット同士が互いに相互作用しあって、所望の発光効率が得られないという問題がある。

【０００７】

また、特許文献３に記載されている、加熱または光照射によりバインダー前駆体に含まれる重合性化合物を重合して硬化させる方法は、量子ドットの凝集やそれに伴う発光効率低下の課題は起き難いものの、塗布プロセスに好適な粘度を有する重合性化合物は限られており、材料設計上の自由度が少ないという問題がある。

20

【０００８】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、材料設計上の自由度が高く、且つ、硬化過程における量子ドットの凝集を抑制して波長変換膜を形成することが可能な波長変換膜形成用組成物及び、波長変換膜の製造方法を提供することを目的とするものである。

【０００９】

本発明はまた、励起光により励起されて蛍光を発光する少なくとも１種の量子ドットが有機マトリクス中に分散されて含有されてなる波長変換膜において、凝集した量子ドットが少なく、発光効率の優れた波長変換膜、及び、それを備えた波長変換部材、バックライトユニット、液晶表示装置を提供することを目的とするものである。

30

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明者は、励起光により励起されて蛍光を発光する少なくとも１種の量子ドットが有機マトリクス中に分散されて含有されてなる波長変換膜を塗布法により製造する際に、溶媒等の揮発性成分の除去過程において量子ドットの凝集が発生していることを踏まえ、凝集を抑制可能な塗布液の構成について鋭意検討を行った。

本発明者は、揮発成分の除去過程において、塗膜内における量子ドットの可動性が高いために、除去に伴い動いて近接した量子ドットが相互作用により凝集するというメカニズムに着目した。その結果、塗布時の塗膜は液体状であるが、塗布後に速やかに粘度を上昇させて塗膜をゲル膜とすることにより、揮発成分の除去過程での量子ドットの可動性を制限することにより、量子ドットの凝集を抑制可能であることを見出し、本発明を着想した。

40

【００１１】

すなわち、本発明の波長変換膜形成用組成物は、
基材上に塗布されて塗膜を形成し、
塗膜を硬化させることにより波長変換膜となる波長変換膜形成用組成物であって、
量子ドットと、揮発性成分と、揮発性成分に溶解するバインダー、及び／または、揮発性成分に溶解または相溶するバインダー前駆体とを少なくとも含み、
揮発性成分存在下でゲル化可能である。

【００１２】

50

本明細書において、「揮発性成分」とは、20 において1.0 hPa以上の蒸気圧を有する成分であり、かつ、本発明の波長変換膜形成用組成物内またはこれにより形成される波長変換膜内に含まれた状態でも上述の蒸気圧を概略維持している成分を意味する。

【0013】

また、本明細書において、「バインダー」とは、高分子化合物であり、量子ドットを分散担持して成型体を形成しうる化合物を意味する。

本明細書において、「バインダー前駆体」とは、連鎖重合や縮重合等によりバインダーを形成しうる化合物の総称である。特に連鎖重合を用いる場合、重合性モノマーと称される化合物一般を意味するものとする。

【0014】

また、本明細書において、「ゲル化可能である」とは、後述するゲル化工程により、ゲル化工程の前では粘度が200 Pa・s未満の状態（以下、本状態を「ゾル状態」と呼ぶ）であるが、ゲル化工程の後において粘度を200 Pa・s以上の状態（以下、本状態を「ゲル状態」と呼ぶ）へと変化させることができることを意味するものとする。なお、ここでいう粘度は、回転粘度計において1 [s⁻¹]のせん断速度下で測定したものである。ただし、後述する「せん断条件の変化でゲル化する」場合においては動的に粘度が変動するため、この限りでない。

【0015】

本発明の波長変換膜形成用組成物の、第1の好適な態様としては、上限臨界溶液温度を有するバインダー、または、下限臨界溶液温度を有するバインダーを含んでなる態様が挙げられる。かかる態様において、上限臨界溶液温度を有するバインダーとして、セルロースアシレート及び/またはポリビニルアルコールを含む態様がより好ましい。

【0016】

本発明の波長変換膜形成用組成物の、第2好適な態様としては、バインダー前駆体と、バインダー前駆体の重合開始剤とを含み、バインダー前駆体の少なくとも一部が重合することによりゲル化する態様が挙げられる。かかる態様において、バインダーを更に含むことが好ましく、チキソトロピー付与剤を更に含むことがより好ましい。

【0017】

本発明の波長変換膜形成用組成物の、第3の好適な態様としては、チキソトロピー付与剤を含んでなる態様が挙げられる。かかる態様において、揮発性成分としてバインダー前駆体を含み、バインダー前駆体の重合開始剤を更に含む態様であっても好ましい。

【0018】

本発明の波長変換膜の製造方法は、量子ドットと、揮発性成分と、揮発性成分に溶解するバインダー、及び/または、揮発性成分に溶解または相溶するバインダー前駆体とを少なくとも含み、揮発性成分存在下でゲル化可能である波長変換膜形成用組成物を調製する波長変換膜形成用組成物調製工程と、

波長変換膜形成用組成物を基材上に塗布して波長変換膜形成用組成物の塗膜を形成する塗膜形成工程と、

塗膜に対して冷却、加熱、光照射、エネルギー線照射、または、せん断力変化のうち少なくとも1つの処理を施して塗膜をゲル化して揮発性成分を含むゲル膜を形成するゲル化工程と、

ゲル膜から揮発性成分を除去する揮発性成分除去工程とを順次有する。

【0019】

本明細書において、揮発性成分除去工程における「揮発性成分を除去する」とは、硬化されて得られた波長変換膜100質量部に対して、波長変換膜中の揮発性成分の含量が0.2質量部未満となるように減じることの意味する。

【0020】

本発明の波長変換膜の製造方法の、第1の好適な態様としては、波長変換膜形成用組成物に、上限臨界溶液温度を有するバインダーを含んでなり、ゲル化工程において、塗膜に対して冷却処理を施してゲル膜を形成する態様が挙げられる。かかる態様において、

上限臨界溶液温度を有するバインダーとして、セルロースアシレート及び／またはポリビニルアルコールを含んでなることが好ましい。

【0021】

本発明の波長変換膜の製造方法の、第2の好適な態様としては、波長変換膜形成用組成物に、バインダー前駆体と、バインダー前駆体の重合開始剤とを含んでなり、ゲル化工程において、塗膜に対して加熱処理、または、光照射処理を施してバインダー前駆体の少なくとも一部を重合することによりゲル膜を形成する態様が挙げられる。

【0022】

本発明の波長変換膜の製造方法の、第3の好適な態様としては、波長変換膜形成用組成物に、チキソトロピー付与剤を含んでなり、ゲル化工程において、塗膜に対してせん断力変化処理を施してゲル膜を形成する態様が挙げられる。

10

【0023】

揮発性成分除去工程は、ゲル膜に残存する揮発性成分の90質量%以上を揮発させることにより除去する工程であることが好ましい。

本明細書において、「ゲル膜に残存する揮発性成分量」とは、ゲル化工程直後におけるゲル膜中に残存する揮発性成分量を意味する。かかる揮発性成分量は、ゲル化工程直後のゲル膜を取り出して180 1時間乾固処理し、乾固処理前後の重量変化を測定することにより定量することができる。但し、加熱により、揮発のみならず、重合等、揮発性成分が膜中において新たな結合を形成する場合は、上記加熱乾固に代えて、減圧乾固処理により乾固処理前後の重量変化を測定することにより定量することができる。

20

【0024】

本発明の波長変換膜は、励起光により励起されて蛍光を発光する少なくとも1種の量子ドットが、有機マトリクス中に分散されて含有されてなる波長変換膜であって、上記本発明の波長変換膜の製造方法により製造されてなる。

【0025】

本発明の波長変換部材は、励起光により励起されて蛍光を発光する少なくとも1種の量子ドットが、有機マトリクス中に分散されて含有されてなる波長変換膜と、

波長変換膜の少なくとも一方の主面に備えられてなるバリア層とを備えた波長変換部材であって、波長変換膜が、上記本発明の波長変換膜の製造方法により製造されたものである。

30

【0026】

本発明のバックライトユニットは、一次光を出射する面状光源と、
面状光源上に備えられてなる上記本発明の波長変換部材と、
波長変換部材を挟んで面状光源と対向配置される再帰反射性部材と、
面状光源を挟んで波長変換部材と対向配置される反射板とを備えたバックライトユニットであって、

波長変換部材は、面状光源から出射された一次光の少なくとも一部を励起光として、蛍光を発光し、蛍光からなる二次光を含む光を少なくとも出射するものである。

【0027】

本発明の液晶表示装置は、上記本発明のバックライトユニットと、
バックライトユニットの再帰反射性部材側に対向配置された液晶ユニットとを備えてなる。

40

【発明の効果】

【0028】

本発明の波長変換膜形成用組成物は、量子ドットと、揮発性成分と、揮発性成分に溶解するバインダー、及び／または、揮発性成分に溶解または相溶するバインダー前駆体とを少なくとも含み、揮発性成分存在下でゲル化可能なものである。かかる構成によれば、波長変換膜形成用組成物の塗膜を、揮発性成分を含んだ状態でゲル化することができ、量子ドットの凝集を生じやすい揮発成分の除去工程を、量子ドットの可動性を制御した状態で実施することができる。従って、本発明の波長変換膜形成用組成物は、材料設計上の自由度

50

が高く、且つ、硬化過程における量子ドットの凝集を抑制して波長変換膜を形成することができる。

本発明によれば、励起光により励起されて蛍光を発光する少なくとも１種の量子ドットが有機マトリクス中に分散されて含有されてなる波長変換膜において、凝集した量子ドットが少なく、発光効率の優れた波長変換膜、及び、それを備えた波長変換部材、バックライトユニット、液晶表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２９】

【図１】本発明の波長変換膜の製造方法の第１の好適な態様を示す概略工程図

【図２】本発明の波長変換膜の製造方法の第２の好適な態様を示す概略工程図

【図３】本発明にかかる一実施形態の波長変換部材を備えたバックライトユニットの概略構成断面図である。

【図４】本発明にかかる一実施形態の波長変換部材の概略構成断面図である。

【図５】本発明にかかる一実施形態のバックライトユニットを備えた液晶表示装置の概略構成断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００３０】

「波長変換膜形成用組成物及び波長変換膜の製造方法」

[波長変換膜形成用組成物]

本発明の波長変換膜形成用組成物は、
基材上に塗布されて塗膜を形成し、
塗膜を硬化させることにより波長変換膜となる波長変換膜形成用組成物であって、
量子ドットと、揮発性成分と、揮発性成分に溶解するバインダー、及び／または、揮発性成分に溶解または相溶するバインダー前駆体とを少なくとも含み、
揮発性成分存在下でゲル化可能である。

以下、本発明の波長変換膜形成用組成物は、本発明の組成物と略記することがある。

【００３１】

本発明の組成物は、組成物内に、後述するゲル化工程によって分子間相互作用もしくは共有結合を形成可能な材料（ゲル化剤）を含ませることによって実現することができる。ゲル化剤は、バインダーそのものであってもよいし、バインダー前駆体そのものであってもよいし、あるいはこれら以外に別途加える材料であってもよい。以下に、本発明の組成物の構成要素について説明する。

【００３２】

<量子ドット>

本発明の組成物において、量子ドットは、励起光により励起され蛍光を発光する。波長変換膜は、少なくとも一種の量子ドットを含み、発光特性の異なる二種以上の量子ドットを含むこともできる。公知の量子ドットには、 $600\text{ nm} \sim 680\text{ nm}$ の範囲の波長帯域に発光中心波長を有する量子ドット（Ａ）、 $520\text{ nm} \sim 560\text{ nm}$ の範囲の波長帯域に発光中心波長を有する量子ドット（Ｂ）、 $400\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の波長帯域に発光中心波長を有する量子ドット（Ｃ）がある。量子ドット（Ａ）は、励起光により励起され赤色光を発光し、量子ドット（Ｂ）は緑色光を、量子ドット（Ｃ）は青色光を発光する。例えば、量子ドット（Ａ）と量子ドット（Ｂ）を含む波長変換膜へ励起光として青色光を入射させると、量子ドット（Ａ）により発光される赤色光、量子ドット（Ｂ）により発光される緑色光、および波長変換膜を透過した青色光により、白色光を具現化することができる。または、量子ドット（Ａ）、（Ｂ）、および（Ｃ）を含む波長変換膜に励起光として紫外光を入射させることにより、量子ドット（Ａ）により発光される赤色光、量子ドット（Ｂ）により発光される緑色光、および量子ドット（Ｃ）により発光される青色光により、白色光を具現化することができる。

【００３３】

量子ドットについては、上記の記載に加えて、例えば特開２０１２－１６９２７１号公

10

20

30

40

50

報段落 0060 ~ 0066 を参照することができるが、ここに記載のものに限定されるものではない。量子ドットとしては、市販品を何ら制限なく用いることができる。量子ドットの発光波長は、通常、粒子の組成、サイズ、ならびに組成およびサイズにより調整することができる。

【0034】

本発明の波長変換膜形成用組成物は、量子ドットが、組成物中に分散されてなる状態で使用する。量子ドットは、組成物中に粒子の状態で添加されてもよく、溶媒に分散した分散液の状態で添加されてもよい。分散液の状態で添加されることが量子ドットの凝集を抑制する観点から好ましい。ここで使用される溶媒は、特に限定されるものではない。量子ドットは、本発明の組成物全量 100 質量部に対して、例えば 0.01 ~ 10 質量部添加

10

【0035】

<揮発性成分>

本発明の組成物は、揮発性成分を少なくとも含んでいる。揮発性成分は、量子ドットの分散状態を安定化するための分散媒（分散安定化機能）や、希釈のための溶媒（濃度調整機能）、および、バインダーやバインダー前駆体および、必要に応じ加えられるその他のゲル化剤、および、その他の機能性添加剤を溶解・分散して溶液・分散液とするための溶媒（溶解機能）などの機能を有している。

【0036】

揮発性成分は、少なくとも一部が波長変換膜の硬化過程において揮発除去される。この際、揮発除去を容易にするため、揮発性成分の沸点は低いことが好ましい。既に述べたように、揮発性成分は、20 での蒸気圧が 1.0 hPa 以上である成分であり、20 での蒸気圧が、3 hPa ~ 600 hPa の成分であることが好ましく、10 hPa ~ 500 hPa の成分であることがより好ましい。常圧における沸点で記載すると、30 ~ 180 の範囲が好ましく、35 ~ 160 の範囲がより好ましく、38 ~ 150 の範囲がさらに好ましい。かかる揮発性成分であれば、溶剤の除去を速やかに進めつつ、過剰に急速に溶剤が揮発することによる表面近傍での凹凸形成や膜内部で数 mm 大の粗大な気泡が形成されるなどの形状異状を防ぐことができる。

20

【0037】

揮発性成分の除去は、後述するように主にゲル化工程の後に行われるが、ゲル化工程の前および途上に自然に揮発する等してその一部が揮発することは本発明の内容を制限しない。また、塗布前の組成物または塗膜中に含まれる成分の濃度や組成比を調整することを目的として、ゲル化工程より前に揮発性成分を意図的に一部除去する工程を設けてもよい。

30

【0038】

揮発性成分は、ゲル化工程の後に除去される。揮発性成分は過剰に残存すると、後述するバリアフィルムでの封止構成において内部欠陥の原因となるおそれがあるため、得られた波長変換膜 100 質量部に対して 0.2 質量部未満とするが、0.1 質量部以下であることが好ましく、0.05 質量部であることがより好ましい。除去の方法として、後述するように加熱乾燥による揮発で除いてもよいし、化学反応によって不揮発性の成分へ変化

40

【0039】

好ましい揮発性成分としては、上述した量子ドット、また、以下に示すバインダー、バインダー前駆体、その他のゲル化剤、およびその他の機能性添加剤に対して、上述した機能を好適に示すように選択される。かかる揮発性成分としては、例えばジブチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、プロピレンオキシド、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、1,3,5-トリオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトール、炭酸ジメチル、炭酸メチルエチル、炭酸ジエチル、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻

50

酸ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、
- プチロラクトン、2 - メトキシ酢酸メチル、2 - エトキシ酢酸メチル、2
- エトキシ酢酸エチル、2 - エトキシプロピオン酸エチル、2 - メトキシエタノール、2
- プロポキシエタノール、2 - ブトキシエタノール、1, 2 - ジアセトキシアセトン、ア
セチルアセトン、ジアセトンアルコール、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等メチル
アルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、シク
ロヘキシルアルコール、酢酸イソブチル、メチルイソブチルケトン (M I B K)、2 - オ
クタノン、2 - ペンタノン、2 - ヘキサノン、エチレングリコールエチルエーテル、エチ
レングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、プロピレン
グリコールメチルエーテル、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ヘキサン、ヘプ
タン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ベン
ゼン、トルエン、キシレン等が挙げられ、1 種単独であるいは2 種以上を組み合わせ用
いることができる。

10

【0040】

また、化学反応によって不揮発化させることのできる揮発性成分としては、上述したバ
インダー前駆体のうち特に低分子量のものを好適に用いることができる。例えばメチル (
メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、グリ
シジルメタクリレート、シクロヘキセンオキサイドなどの重合性化合物である。これらは
、ゲル化の後に重合反応を起こさせることによって重合体を形成して不揮発性になり、除
去される。

20

【0041】

< バインダー >

本発明の組成物の好ましい一態様として、量子ドットとバインダーと揮発性成分とを含
む組成物が例示される。この態様において、バインダーは揮発性成分に溶解し、量子ドッ
トはその溶液中に分散されている。バインダーとしては、公知の溶液製膜可能なポリマー
が使用可能である。例えば、ポリアクリレート類、ポリカーボネート類、ポリスチレン類
、ポリケトン類、ポリエーテルエーテルケトン類、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリ
イミド類、ポリアクリルアミド類、ポリシクロオレフィン類、P V D F、P V C、E V A
、ポリビニルアルコール類、ポリビニルブチラール類、ポリビニルアセタール類、セルロ
ースポリマー類 (例えば、エチルセルロース、イソプロピルメチルセルロースフタレート
、ニトロセルロース、セルロースアシレートなど) を使用することができる。

30

【0042】

本発明の組成物は、揮発性成分の存在下でゲル化可能である。量子ドットとバインダー
と揮発性成分とを含む態様においては、ゲル化剤として、バインダーそのものをゲル化剤
とすることができる。このようなバインダーは、温度刺激や濃度変化、せん断変化によっ
てゲル化能を発揮しうるものが利用できる。

【0043】

温度刺激によってゲル化能を発揮しうるバインダーとしては、下限臨界溶液温度 (L C
S T) あるいは上限臨界溶液温度 (U C S T) を持つバインダーが挙げられ、かかるバイ
ンダーを含んでなる態様が、本発明の組成物の第 1 の好適な態様として挙げられる。

40

【0044】

L C S T を持つバインダーは、溶液として安定な状態で調製したバインダー溶液を加熱
することにより、また、U C S T を持つバインダーは、溶液として安定な状態で調製した
バインダー溶液を冷却することにより、バインダーが溶解状態を維持できなくなりバイ
ンダー同士が溶媒和を上回る強い相互作用で結びつくことによってゲルを形成することが
できる。

【0045】

かかるポリマーの例として、セルロース類、セルロースアシレート類、ポリビニルブチ
ラール類、ポリビニルアルコール類、カルボン酸基やヒドロキシル基などの高極性基で修
飾されたポリメチル (メタ) アクリレート類やポリスチレン類、ポリアクリロニトリル類

50

およびそれらの共重合体類、カルボン酸基やヒドロキシル基などの高極性基で修飾されたポリシクロオレフィン類、嵩高い疎水性基と親水性基とを具有したポリビニルエーテル類が挙げられる。

【0046】

中でも好ましい一態様として、UCSTを持つポリマーをバインダーとして用いることが挙げられる。UCSTを持つポリマーとしては、セルロースアシレート及び/またはポリビニルアルコールが好ましい。セルロースアシレートの好適な態様としては、ジクロロメタンやアセトン中に溶解させたセルロースアセテートが例示される。また、ポリビニルアルコールは、水やメタノール中に溶解させた態様が好ましい。

【0047】

例えばジクロロメタン中に溶解させたセルロースアセテートを例にとると、ジクロロメタン中にセルロースアセテートを溶解させ、更に量子ドットを分散した組成物を、後述する冷却流延法によってゲル化させることにより揮発性成分を含んだまま自立可能なフィルム状の成形体を得ることができる。このゲル化状態では内部の流動性が極めて低いため、揮発性成分の除去により組成物が濃縮されても量子ドットの凝集を起こすことなく波長変換膜を形成することができる。

【0048】

第1の好適な態様において、揮発性成分は、これらのポリマーがUSCTまたはLCSTを示すようにその種類や溶液濃度、温度を適宜調整して使用することができる。

【0049】

また、別の一態様として、バインダーとしてはゲル化剤として機能するバインダーを含まずに、別途後述するバインダー前駆体や、ゲル化剤を添加してもよい。

【0050】

<バインダー前駆体>

本発明の組成物の好ましい一態様として、量子ドットとバインダー前駆体と揮発性成分とを含む組成物が例示される。この態様において、バインダー前駆体は揮発性成分に溶解または相溶し、量子ドットはその溶液中に分散されている。既に述べたように、バインダー前駆体は、連鎖重合や縮重合等によりバインダーを形成しうる化合物の総称である。特に連鎖重合を用いる場合、重合性モノマーと称される化合物一般がバインダー前駆体である。例えば連鎖重合によりバインダーを形成しうるバインダー前駆体として、ラジカル重合性化合物、カチオン重合性化合物などが例示される。

【0051】

本発明の組成物は、揮発性成分の存在下でゲル化可能である。バインダー前駆体を含む態様では、バインダー前駆体そのものをゲル化剤とすることができる。バインダー前駆体そのものをゲル化剤とするとは、バインダー前駆体を揮発性成分の存在下で光照射による光重合や、熱印加による熱重合等を行うことによりバインダーへ変換して、本発明の組成物をゲル化することを意味する。例えばバインダー前駆体が重合性化合物(モノマー)である場合、揮発性成分の存在下でモノマーを重合させることにより組成物内に高分子量成分が生成して組成物の粘度が上昇し、その結果ゲル化する。

【0052】

ゲル化して得られたゲル膜におけるモノマーの反応率は適宜調整することができ、モノマーを微量消費するのみに留めてもよいし、重合性モノマーを完全に消費させる、すなわち、その全量をバインダーへ変換させてもよい。なお、ここでいう重合性モノマーの反応率とは、反応前の組成物中の重合性モノマーの残存総官能基量に対する、反応操作後の残存未反応官能基量の百分率である。この値は、例えば(メタ)アクリレートであれば、FT-IRにおいて(メタ)アクリル基に帰属される波数のピーク強度変化を追跡することによって測定できる。官能基染色法の手法を用い、染色濃度から残存未反応官能基量を定量してもよい。

また、別の一態様として、上述のバインダー前駆体はゲル化剤として機能させることなく、上述のバインダー前駆体の他に上述したポリマーのうちゲル化剤として機能するもの

10

20

30

40

50

や、別途後述するゲル化剤を添加してゲル化させてもよい。

【 0 0 5 3 】

(ラジカル重合性化合物)

ラジカル重合性化合物としては、(メタ)アクリレート類、ビニルエーテルもしくはビニルエステル類が挙げられる。反応速度に優れている点から、(メタ)アクリレート類が好ましい。(メタ)アクリレート類の具体例としては、硬化後の硬化被膜の透明性、密着性等の観点からは、単官能または多官能(メタ)アクリレートモノマー等の(メタ)アクリレート化合物や、そのポリマー、プレポリマー等が好ましい。また、硬化収縮を抑制する観点からは、単官能(メタ)アクリレートを含むことが特に好ましい。

【 0 0 5 4 】

単官能の(メタ)アクリレート

単官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、アクリル酸およびメタクリル酸、それらの誘導体、より詳しくは、(メタ)アクリル酸の重合性不飽和結合((メタ)アクリロイル基)を分子内に1個有するモノマーを挙げることができる。かかる単官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、

メチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル基の炭素数が1~30であるアルキル(メタ)アクリレート；ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等のアラ
 ルキル基の炭素数が7~20であるアラ
 ルキル(メタ)アクリレート；ブトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル基の炭素数が2~30であるアルコキシアルキル(メタ)アクリレート；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の(モノアルキル又はジアルキル)アミノアルキル基の総炭素数が1~20であるアミノアルキル(メタ)アクリレート；ジエチレングリコールエチルエーテルの(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールブチルエーテルの(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノメチルエーテルの(メタ)アクリレート、ヘキサエチレングリコールモノメチルエーテルの(メタ)アクリレート、オクタエチレングリコールのモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールのモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールのモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ヘプタプロピレングリコールのモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールのモノエチルエーテル(メタ)アクリレート等のアルキレン鎖の炭素数が1~10で末端アルキルエーテルの炭素数が1~10のポリアルキレングリコールアルキルエーテルの(メタ)アクリレート；ヘキサエチレングリコールフェニルエーテルの(メタ)アクリレート等のアルキレン鎖の炭素数が1~30で末端アリールエーテルの炭素数が6~20のポリアルキレングリコールアリールエーテルの(メタ)アクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、メチレンオキシド付加シクロデカトリエン(メタ)アクリレート等の脂環構造を有する総炭素数4~30の(メタ)アクリレート；ヘプタデカフロロデシル(メタ)アクリレート等の総炭素数4~30のフッ素化アルキル(メタ)アクリレート；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールのモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヘキサエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクタプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールのモノ又はジ(メタ)アクリレート等の水酸基を有する(メタ)アクリレート；グリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基を有する(メタ)アクリレート；テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヘキサエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクタプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のアルキレン鎖の炭素数が1~30のポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メ

10

20

30

40

50

タ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、アクリロイルモルホリン等の(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

【0055】

単官能(メタ)アクリレートモノマーの使用量は、本発明の組成物全量100質量部に対して、混合物の粘度を好ましい範囲に調整する観点からは、10質量部以上とすることが好ましく、10~90質量部とすることがより好ましい。

【0056】

2官能(メタ)アクリレート

2官能(メタ)アクリレートは組成物を低粘度にする観点で好適である。本発明の組成物では、反応性に優れ、残存触媒などの問題の無い(メタ)アクリレート化合物が好ましい。

【0057】

かかる2官能(メタ)アクリレートとしては、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ジブロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリブロピレングリコールジ(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、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート等が好適に例示される。

【0058】

2官能(メタ)アクリレートモノマーの使用量は、本発明の組成物全量100質量部に対して、混合物の粘度を好ましい範囲に調整する観点からは、5質量部以上とすることが好ましく、硬化時の硬化収縮を抑制する観点からは、20質量部以下とすることが好ましい。

【0059】

3官能以上の(メタ)アクリレート

3官能以上の(メタ)アクリレートは機械的強度の観点で好適である。本発明の組成物では、反応性に優れ、残存触媒などの問題の無い(メタ)アクリレート化合物が好ましい。

具体的には、ECH(エピクロロヒドリン)変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート、EO(エチレンオキシド)変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート、PO(プロピレンオキシド)変性グリセロールトリ(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、EO変性リン酸トリ(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、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等が好適である。

【0060】

これらの中で特に、EO変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート、PO変性グリセロールトリ(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、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(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、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシ

10

20

30

40

50

テトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートが本発明に好適に用いられる。

【0061】

本発明の波長変換膜形成用組成物は、揮発性成分として後述するように溶剤を含むことができ、それらを製膜後に除去することができるため、調液時の溶解性や塗布時の粘度の課題により無溶剤で塗布及び硬化を行う組成物では使用できないか使用量が限られる高機能性ラジカル重合性化合物であっても、調液時の溶解性や塗布時の粘度を溶剤により適宜調整して好適に使用することが可能である。

【0062】

高機能性ラジカル重合性化合物としては、イソシアヌル基、ウレタン基、ウレア基、アミド基、イミド基、水酸基などの、水素結合により高い凝集性を発現しうる構造を有する(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。

【0063】

イソシアヌル基を有する(メタ)アクリレート化合物としては(以下、商品名)、新中村化学製A-9300(トリス(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレート)、同A9300-1CL(-カプロラクトン変性トリス-(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレート、東亜合成製アロニクスM-313およびM-315(イソシアヌル酸EO変性ジ及びトリアクリレート)、が例示される。

【0064】

ウレタン基を有する(メタ)アクリレート化合物としては、二官能以上のイソシアネートと二官能以上のアルコールとの反応性生物の末端を水酸基として、末端を(メタ)アクリロイル基で修飾したものが利用できる。二官能以上のイソシアネートとしては、トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等が利用でき、二官能以上のアルコールとしては、炭素数2~30のアルキレングリコール、および炭素数2~30のアルキレングリコールの繰返し構造をもつポリアルキレングリコール、ビスフェノールAおよびビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物またはプロピレンオキサイド付加物、および、末端水酸基のポリエステルポリオール類、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの3官能以上のポリオール類およびそのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイド付加物等が利用できる。これらのうち市販で入手可能なものとして(以下、商品名)、新中村化学製U-2PPA、同U-6LPA、同U-10HA、同U-10PA、同UA-1100H、同U-15HA、同UA-53H、同UA-33H、同U-200PA、同UA-160TM、同UA-290TM、同UA-4200、同UA-4400、同UA-122P、東亜合成製アロニクスM-1100、M-1200、共栄社化学製AH-600、同UA-306H、同UA-306T、同UA-306I、同UA-510H、同UF-8001G、同DAUA-167が例示される。

【0065】

また、水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物としては、EO変性グリセロールジ(メタ)アクリレート、PO変性グリセロールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ(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、2-ヒドロキシ-3--フェノキシプロピルアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸の末端付加物、及び、市販品として(以下商品名)、共栄社化学製エポキシエステルM-600A、同40EM、同70PA、同200PA、同80MFA、同3002M(N)、同3002A(N)、同3000MK、同3000A、同EX-0205が例示される。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

また、上記高機能性ラジカル重合性化合物としては、例えば平均分子量 7 0 0 以上のオリゴマー型（メタ）アクリレート及びプレポリマー型（メタ）アクリレート、ならびに（メタ）アクリロイル基または（メタ）アクリレート基をペンダントしたアクリル系ポリマーもしくはビニル系ポリマー等も好適に例示される。

【 0 0 6 7 】

オリゴマー型（メタ）アクリレート及びポリマー型（メタ）アクリレートとしては、主骨格を形成する繰り返し構造から、ポリエステル型、ポリエーテル型、ポリウレタン型、エポキシ型、ポリブタジエン型、ポリシリコン型などが例示される。なお、本明細書においては、分子量 7 0 0 ~ 3 0 0 0 のものをオリゴマー型（メタ）アクリレートまたはプレポリマー型（メタ）アクリレート、分子量 3 0 0 0 以上のものをポリマー型（メタ）アクリレートと称する。これらのオリゴマー型（メタ）アクリレート及びプレポリマー型（メタ）アクリレート、ならびにポリマー型（メタ）アクリレートを使用することにより、重合収縮の低減による波長変換膜の反りや変形、および内部応力による破壊の抑制を図ることが出来る上、主骨格を形成する繰り返し構造の特性に応じた機能の付与を図ることができる。

【 0 0 6 8 】

ポリエステル型とは、例えば、以下の一般式で表される骨格を有するものである。

（一般式） $A - O - (X - OCO - Y - COO -)_n - X - O - A$

（式中、 n は平均重合度を表す数で、2 ~ 3 0 であり、 A は（メタ）アクリロイル基を表し、 X 、 Y は、炭素数 1 ~ 1 8 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 1 8 の芳香族基、炭素数 2 ~ 1 8 のエーテル結合を有するアルキレン基を表す。）

上記一般式では、直線状のポリエステルの繰り返し構造を有する構成を例示したが、上記一般式の構造 X 、 Y に分岐を設けることにより枝分かれ状の構造とし、3 官能以上のアクリロイル基を有するようにしてもよい。

【 0 0 6 9 】

ポリエーテル型とは、例えば、以下の一般式で表される骨格を有するものである。

（一般式） $A - O - (X - O)_n - A$

（式中、 n は平均重合度を表す数で、2 ~ 3 0 であり、 A は（メタ）アクリロイル基を表し、 X 、 Y は、炭素数 1 ~ 1 8 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 1 8 の芳香族基、およびこれらが混在したものを表す。）

上記一般式では、直線状のポリエーテルの繰り返し構造を有する構成を例示したが、上記一般式の構造 X の一部に分岐を設けることにより枝分かれ状の構造とし、3 官能以上のアクリロイル基を有するようにしてもよい。

【 0 0 7 0 】

ポリウレタン型とは、例えば、以下の一般式で表される骨格を有するものである。

（一般式） $A - O - (X - OC - NH - Y - NH - CO)_n - X - O - A$

（式中、 n は平均重合度を表す数で、2 ~ 3 0 であり、 A は（メタ）アクリロイル基を表し、 X 、 Y は、炭素数 1 ~ 1 8 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 1 8 の芳香族基、炭素数 2 ~ 1 8 のエーテル結合を有するアルキレン基を表す。）

上記一般式では、直線状のポリウレタンの繰り返し構造を有する構成を例示したが、上記一般式の構造 X 、 Y の一部に分岐を設けることにより枝分かれ状の構造とし、3 官能以上のアクリロイル基を有するようにしてもよい。

【 0 0 7 1 】

上述のポリエステル型、ポリエーテル型、ポリウレタン型に加え、エポキシ型、ポリブタジエン型、ポリシリコン型など、各種のオリゴマー型（メタ）アクリレートおよびプレポリマー型（メタ）アクリレート、ならびにポリマー型（メタ）アクリレートについては、「UV・EB 硬化材料の開発」（普及版、シーエムシー出版、2 0 0 3 年）の記載を参照することができる。また、上述に記載された一般式の構造は、1 つの一般式の構造的特徴のみで機能性（メタ）アクリレートを構成するものであってもよいし、複数の一般式

10

20

30

40

50

の特徴を併せ持った構造で機能性（メタ）アクリレートを構成するものであってもよい。

【 0 0 7 2 】

これらのオリゴマー型およびプレポリマー型（メタ）アクリレート、ならびにポリマー型の（メタ）アクリレートとしては、上述したように直線状の分子形状を有してもよいし、分岐を有する線状の分子形状を有していてもよい。特に、分岐が非常に多く、分岐鎖が長いものは「ハイパーブランチ型」「デンドリマー型」と呼ばれ、塗布液の粘度上昇を招かないながら、高い凝集力と優れた硬化物物性を示す点で本発明のバインダー前駆体として好適に用いられる。こうしたハイパーブランチ型ポリマー型（メタ）アクリレートとして、例えば大阪有機化学社製「S T A R - 5 0 1」（商品名）などが好適に用いられる。

【 0 0 7 3 】

多官能（メタ）アクリレートモノマーの使用量は、本発明の組成物全量 1 0 0 質量部に対して、硬化後の量子ドット含有層の塗膜強度の観点からは、5 質量部以上とすることが好ましく、硬化時の硬化収縮を抑制する観点からは、2 0 質量部以下とすることが好ましい。

【 0 0 7 4 】

（カチオン重合性化合物）

好ましいカチオン重合性化合物としては、オキシラン類、オキセタン類等のエポキシ化合物類が例示される。

【 0 0 7 5 】

- エポキシ -

エポキシ化合物としては、例えば、多塩基酸のポリグリシジルエステル類、多価アルコールのポリグリシジルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコールのポリグリシジルエーテル類、芳香族ポリオール of ポリグリシジルエーテル類、芳香族ポリオール of ポリグリシジルエーテル類の水素添加化合物類、ウレタンポリエポキシ化合物およびエポキシ化ポリブタジエン類等を挙げることができる。これらの化合物は、その一種を単独で使用することもできるし、また、その二種以上を混合して使用することもできる。

【 0 0 7 6 】

その他に好ましく使用することのできるエポキシ化合物としては、例えば、脂肪族環状エポキシ化合物、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、ビスフェノール S ジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノール S ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール S ジグリシジルエーテル、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコールに 1 種または 2 種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール of ポリグリシジルエーテル類；脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類；脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類；フェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類；高級脂肪酸のグリシジルエステル類などを例示することができる。

【 0 0 7 7 】

これらの成分の中、脂肪族環状エポキシ化合物、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレング

10

20

30

40

50

リコールジグリシジルエーテルが好ましい。

【0078】

エポキシ基やオキセタニル基を有する化合物として好適に使用できる市販品としては、828US（三菱化学（株）製）、UVR-6216（ユニオンカーバイド社製）、グリシドール、AOEX24、サイクロマー（登録商標）A200、セロキサイド（登録商標）2021P、セロキサイド8000（以上、ダイセル化学工業（株）製）、シグマアルドリッチ社製の4-ビニルシクロヘキセンジオキシド、エピコート（登録商標）828、エピコート812、エピコート1031、エピコート872、エピコートCT508（以上、三菱化学（株）製）、KRM-2400、KRM-2410、KRM-2408、KRM-2490、KRM-2720、KRM-2750（以上、（株）アデカ）などを挙

10

【0079】

また、これらのエポキシ基やオキセタニル基を有する化合物はその製法は問わないが、例えば、丸善KK出版、第四版実験化学講座20有機合成II，213～，平成4年、Ed. by Alfred Hasfner, The chemistry of heterocyclic compounds - Small Ring Heterocycles part 3 Oxiranes, John & Wiley and Sons, An Interscience Publication, New York, 1985、吉村，接着，29巻12号，32，1985、吉村，接着，30巻5号，42

20

【0080】

（重合開始剤）

これらの重合性モノマーを重合させるために、重合開始剤を加えることができる。重合開始剤は、光重合開始剤であってもよいし、熱重合開始剤であっても良い。

光重合開始剤としては、BASF社から市販されているイルガキュア（Irgacure（登録商標））シリーズでは、例えば、イルガキュア290、イルガキュア651、イルガキュア754、イルガキュア184、イルガキュア2959、イルガキュア907、イルガキュア369、イルガキュア379、イルガキュア819などが挙げられる。また、ダロキュア（Darocure（登録商標））シリーズでは、例えば、ダロキュアTP0、ダロキュア1173などが挙げられる。また、ランベルティ（Lamberti）社から市販されているエザキュア（Esacure（登録商標））シリーズでは、例えば、エザキュアTZM、エザキュアTZT、エザキュアKTO46などが挙げられる。その他、公知のラジカル重合開始剤やカチオン重合開始剤を含んでいてもよい。例えば、特開2013-043382号公報段落0037、特開2011-159924号公報段落0040～0042を参照できる。

30

光重合開始剤含有量は、第1の重合性組成物100質量部に対し、0.1～10質量部が好ましく、より好ましくは0.2～8質量部、さらに好ましくは0.2～5質量部である。

40

【0081】

本発明の組成物の第2の好適な態様としては、量子ドットと、揮発性成分と、揮発性成分に溶解または相溶するバインダー前駆体と、バインダー前駆体の重合開始剤とを含み、バインダー前駆体の少なくとも一部が重合することによりゲル化する態様が挙げられる。

【0082】

第2の好適な態様において、本発明の組成物は、更に溶媒を含有してもよい。溶媒の種類および添加量は、特に限定されない。例えば、溶媒として、有機溶媒を一種または二種以上混合して用いることができる。また、重合開始剤を加えずに、エネルギー線照射などの手法によって直接重合性化合物を活性化して重合させる態様としてもよい。

50

【0083】

また、第2の好適な態様において、上記したバインダーを更に含むことが好ましく、以下に示すチキソトロピー付与剤をゲル化剤として更に含むことがより好ましい。

【0084】

<その他のゲル化剤>

本発明の組成物は、上記以外に、その他のゲル化剤を含んでもよい。本発明の組成物の第3の好適な態様として、その他のゲル化剤として、チキソトロピー付与剤を含んでなる態様を挙げることができる。チキソトロピー付与剤とは、それを液状組成物に含ませることによって、組成物にチキソトロピー性を付与する機能を有する物質のことである。本明細書において、チキソトロピー性とは、せん断下においては徐々にその粘度を減じ、静止させると徐々に粘度を増してついにはゲル状態へと転化する性質のことである。かかる作用は、チキソトロピー付与剤同士が有する相互作用ネットワークが、せん断下では徐々に破壊されて再形成されず、最終的にはあたかも相互作用がないかのように振舞う一方、静止状態ではチキソトロピー付与剤同士が有する相互作用ネットワークが徐々に形成され、最終的には形成されたネットワークが再び強いせん断により破壊されない限り高い粘度を維持し続ける作用によっている。従って、調液から塗布に至るまでの攪拌状態下や、配管内、またはダイス内での流動状態下ではゾル状態として振る舞い、支持体等に塗布した後の静止状態においてはゲル状態として振舞う。

【0085】

従って、本発明の組成物の第3の好適な態様において、ゲル化は、塗布後に一定時間以上静止させることにより実施される。このような材料は測定条件や測定にかかる時間で粘度が大きく変化するため、他のゲル化材料とは異なる粘度測定の条件を設定しなければならない。本発明ではこのような材料の粘度の測定方法の一例として、流動状態の粘度は、回転粘度計において $500\text{ [s}^{-1}\text{]}$ のせん断速度下で測定した粘度とし、静止状態の粘度は、回転粘度計において $1\text{ [s}^{-1}\text{]}$ のせん断速度下で測定した粘度とする。すなわち、 $500\text{ [s}^{-1}\text{]}$ のせん断速度下で測定した粘度が $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であり、かつ、 $1\text{ [s}^{-1}\text{]}$ のせん断速度下で測定した粘度が $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上となるようにすれば、本発明に適した組成物のゲル化特性を得ることができる。

【0086】

チキソトロピー付与剤の具体例としては、ヒュームドシリカ、アルミナ、窒化珪素、二酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、タルク、雲母、長石、カオリナイト（カオリンクレー）、パイロフィライト（ろう石クレー）、セリサイト（絹雲母）、ベントナイト、スメクタイト・パーミキュライト類（モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイトなど）、有機ベントナイト、有機スメクタイト等の無機微粒子類およびその修飾処理物、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキエチルセルロース、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アルギン酸塩、ポリアクリル酸塩、ビニルエチルエーテル-無水マレイン酸共重合体の部分エステル、キサンタンガム等の有機高分子類、および、前記有機高分子類を一部架橋させて不溶化した膨潤性樹脂粒子、フッ素樹脂微粒子やシリコン樹脂微粒子等の有機ポリマー微粒子の表面をグラフト鎖で修飾した有機表面修飾微粒子類、セルロースナノ粒子のような高分子結晶の微細構造体などが挙げられる。

【0087】

チキソトロピー付与剤以外の、その他のゲル化剤としては、それ単独ではゲル化能は無いが、ゲル化能のないバインダーもしくはバインダー前駆体と反応することにより非共有結合性の相互作用を形成するか、もしくは共有結合を形成して組成物をゲル化させる物質を挙げることができる。このような作用を有する化合物は、バインダーまたはバインダー前駆体の種類に応じて選択することができ、例えば、バインダーがセルロースアセテートあるいはポリビニルアルコールのような水酸基を有する化合物である場合は、2官能以上のイソシアネート化合物およびブロックイソシアネート化合物、金属アルコキシド化合物、ホウ酸化合物などがこのようなゲル化機能を発揮しうるゲル化剤として好ましい。

【 0 0 8 8 】

< その他の機能性添加剤 >

本発明の組成物には、必要に応じてさらにその他の機能性添加剤を加えることができる。このような添加剤として、例えば、比重調整剤、レベリング剤、消泡剤等、表面エネルギー調整剤、長期間の光照射下での劣化を防止するための酸化防止剤、ラジカルスカベンジャー、水分ゲッター剤、酸素ゲッター剤等、所望の蛍光発光スペクトルを得るためのUV吸収剤、可視光吸収剤、IR吸収剤等、蛍光体の分散を補助するための分散助剤、ミセル化剤、得られた成型体の力学特性、表面特性を調節するための可塑剤、脆性改良剤、接着性改良剤、帯電防止剤、防汚剤、フィラー等、成型体の光学特性を調節するための屈折率調整剤、光散乱剤等なのである。

10

【 0 0 8 9 】

[波長変換膜及び波長変換膜の製造方法]

上記本発明の波長変換膜形成用組成物は、以下に示す本発明の波長変換膜の製造方法に好適に使用される。図面を参照して、本発明の波長変換膜の製造方法について説明する。図1は、本発明の波長変換膜の製造方法の第1の好適な態様を示す概略工程図、図2は、第2好適な態様を示す概略工程図である。本明細書の図面において、視認しやすくするために、各部の縮尺は適宜変更して示してある。

【 0 0 9 0 】

図1, 図2に示されるように、本発明の波長変換膜の製造方法は、励起光により励起されて蛍光を発光する少なくとも1種の量子ドットが、有機マトリクス中に分散されて含有されてなる波長変換膜30を製造する方法であり、

20

上記本発明の量子ドット30A, 30Bを含む波長変換膜形成用組成物30Lを調製する波長変換膜形成用組成物調製工程と、

波長変換膜形成用組成物30Lを基材10上に塗布して波長変換膜形成用組成物の塗膜30Mを形成する塗膜形成工程と、

塗膜30Mに対して冷却、加熱、光照射、エネルギー線照射、または、せん断力変化のうち少なくとも1つの処理を施して塗膜30Mをゲル化して揮発性成分を含むゲル膜30Gを形成するゲル化工程と、

ゲル膜30Gから揮発性成分を除去する揮発性成分除去工程とを順次有する。

【 0 0 9 1 】

30

図1及び図2において、量子ドット30A及び量子ドット30Bは、上記した量子ドット(A)及び量子ドット(B)である。また、基材10としては、後記する波長変換部材1Dの基材として好適なバリアフィルム10の態様を示してあり、バリアフィルム10は、基材11上に無機バリアフィルム12aと有機バリアフィルム12bとを備えてなるものである。図1及び図2では、バリアフィルム10を成膜用の基材として用いて、直接バリアフィルム10上に上記本発明の組成物を製膜する態様について示してあるが、かかる態様に限定されるものではない。後記する波長変換膜の製造方法の例では、基材として金属支持体を用いた例等を記載してあるが、その場合は、ゲル膜又は波長変換膜を製膜後に金属支持体から剥離した後に、バリアフィルム10に貼合させて波長変換膜を製造する。

【 0 0 9 2 】

40

図1は、ゲル化工程を、冷却、加熱、光照射、エネルギー線照射のいずれかの処理により実施する態様を示したものであり、図2は、せん断力変化による処理(塗布)により実施する態様を示したものである。

以下、各工程について詳細を説明する。

【 0 0 9 3 】

< 波長変換膜形成用組成物調製工程 >

上記本発明の波長変換膜形成用組成物の調製(調液)は、常法より行うことができる。原料の混合方法は特に制限されないが、ミキシングタンク等を用いて攪拌混合してもよいし、スタティックミキサーを用いて送液ライン内で行ってもよい。

【 0 0 9 4 】

50

用いる原料の吸湿性や、内部に溶存する酸素および水分によるゲル化工程への影響を除去する観点から、調液や調液後の貯蔵、送液は乾燥した不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、気密タンクを用いて、例えば、リキッド・コントロール社（米国）から入手可能な気密型自動調液装置（商品名：ポシラティオ（POSIRATIO））を用いて実施することが好ましい。不活性ガスとしては窒素ガスやアルゴンが好ましく使用できる。安価な点から、窒素ガスがより好ましい。用いる不活性ガス中に含まれる酸素濃度は0.5容積ppm以下が好ましく、0.2容積ppm以下がより好ましく、0.1容積ppm以下が更に好ましい。また、用いる不活性ガスの露点は、-65以下が好ましく、-70以下がより好ましく、-80以下が更に好ましい。

【0095】

10

また、上記本発明の組成物の第2の好適な態様で挙げられている、バインダー前駆体と重合開始剤とを含む態様では、バインダー前駆体と重合開始剤とを混合しただけで微量ずつ反応が始まり、その際に生じる反応熱によって更に反応が加速し意図せずに反応が進行する系がある。ゆえに、このような系では、塗布前まで冷却により意図しない反応の進行を抑えておくことが好ましい。冷却の際は冷却により分散した量子ドットや、添加した各種機能性添加剤が凝集または析出しないように充分注意して冷却温度を設定する必要がある。また、冷却によりゲル化する材料を用いる場合は、ゲル化する温度より1～2 高い温度を冷却温度としてゲル化を起こさないよう保存温度を設定するか、あるいは、ゲル化温度以下で保存した後、使用直前に加熱、攪拌、または超音波や震盪による破碎を用いてゲル状態を解いてから使用することが望ましい。

20

【0096】

< 塗膜形成工程 >

次に、調製した本発明の波長変換膜形成用組成物を基材上に塗布して波長変換膜形成用組成物の塗膜を形成する。本発明の組成物の塗布は、各種公知の塗布方法を適用することができる。例えば、カーテンコーティング法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、印刷コーティング法、スプレーコーティング法、スロットコーティング法、ロールコーティング法、スライドコーティング法、ブレードコーティング法、グラビアコーティング法、ワイヤーバー法等の公知の塗布方法が挙げられる。

【0097】

上記の塗布方法は、用いる組成物の特性に応じて適宜選ぶことができる。例えば、チキソトロピー付与剤を含む本発明の組成物の場合は、せん断状態の変化、より具体的には強いせん断条件下から静止状態への変化によりゲル化を起こすため、塗布液に強いせん断が印加される塗布方法、例えばスロットコーティング法やロールコーティング法、ワイヤーバー法等を用いることが好ましい。

30

【0098】

本発明の組成物を塗布する基材としては、各種公知の基材を用いることができる。本発明の組成物を塗布して塗膜を形成した基材をそのまま波長変換部材の構成要素の一部として用いる場合は、後述する波長変換部材の基材として好適な基材を用いることが好ましい。また、本発明の組成物を塗布して塗膜を形成した基材を、塗膜を硬化して波長変換膜を形成した後に除去し、別の基材を貼合して波長変換部材を形成する場合は、これに限らない。

40

また、別の基材を貼合して波長変換部材を形成する態様は、後述するゲル化工程後により波長変換膜が十分な自己支持性を有するに至る場合は、ゲル化工程後速やかに基材を除去してもよい。

【0099】

基材の形状としては特に制限されず、枚葉基材であってもよいし、長尺のシート状であってもよい。ロールトゥロールの製造が可能であることから、長尺のシート状であることが好ましい。

【0100】

< ゲル化工程 >

50

ゲル化工程は、基材上に形成された塗膜に対して冷却、加熱、光照射、エネルギー線照射、または、せん断力変化のうち少なくとも1つの処理を施して塗膜をゲル化して揮発性成分を含むゲル膜を形成する工程である。ゲル化する処理として、2つ以上の処理を組み合わせる場合は、各処理を同時に行ってもよいし、順次行うようにしてもよい。

【0101】

冷却処理については、例えば基材を予め冷却しておくこと、基材を搬送する搬送ロールを冷却しておくこと、および、塗布ゾーンや搬送ゾーン全体を冷却雰囲気下におくことにより実現できる。加熱処理の場合は、これらの方法で冷却に代えて加熱とすることにより実現できる。さらに、加熱においてはIR（赤外線）ヒーター等の熱放射装置等から発せられる輻射熱を用いて加熱することもできる。

10

【0102】

光照射及びエネルギー線照射処理は、塗膜（ウェブ）に対して、所望の波長の光やエネルギー線を発生する照射装置により、これらを照射することにより実現できる。照射量や照射時間、照射密度は、ゲル化させる原料に応じて好適な条件になるよう適宜調整すればよい。

【0103】

せん断状態を変化させる処理は、塗布工程そのものがせん断の変化を伴う工程であるため、塗布によって基材上に本発明の組成物の塗工後、基材上で組成物は静止し、適切な時間経過の後ゲル化を実現することができる。

【0104】

20

<揮発性成分除去工程>

揮発性成分除去工程は、上記ゲル化工程で得られたゲル膜から揮発性成分を除去する工程であり、この工程後に残存する揮発性成分の含量が0.2質量%未満である波長変換膜を形成することができる。揮発性成分の除去方法は、特に制限されないが、通常、加熱、風乾等による揮発、また、加熱や光照射、エネルギー線照射による硬化により実施する。揮発性成分除去工程は、ゲル膜に残存する揮発性成分量の90質量%以上を除去することが好ましく、90質量%以上を除去することがより好ましく、95質量%以上を除去することがさらに好ましい。揮発性成分除去工程は、ゲル膜に残存する揮発性成分量の90質量%以上を、揮発させることにより除去する工程であることが好ましい。

以下に、本発明の波長変換膜の製造方法の好適な態様について説明する。

30

【0105】

<波長変換膜の第1の製造方法：冷却ゲル化法>

本発明の波長変換膜の製造方法の、第1の好適な態様としては、上記した、上限臨界溶液温度（UCST）を有するバインダーを含んでなる波長変換膜形成用組成物を用い、ゲル化工程において、塗膜に対して冷却処理を施してゲル膜を形成する態様（冷却ゲル化法）が挙げられる。

以下に、冷却ゲル化法の一例として、上限臨界溶液温度（UCST）を有するバインダーとしてセルローストリアセテートを、揮発性成分としてジクロロメタンおよびメタノール等との混合物を用いた本発明の組成物を用いて、波長変換膜を製造する方法を説明する。以下の方法により、励起光により励起されて蛍光を発光する少なくとも1種の量子ドットが、セルロースアシレートのマトリクス中に分散されて含有されてなる波長変換膜を製造することができる。

40

【0106】

製膜方法及び設備としては、例えば、従来のセルローストリアセレートフィルム製造に供されている溶液流延製膜方法及び溶液流延製膜装置を用いることができる。

まず、ジクロロメタンおよびメタノールの混合物からなる揮発性成分中に、セルローストリアセテートを溶解することにより調製した本発明の組成物（以下、ドープとする。）を溶解機（釜）にて調製する。

【0107】

調製されたドープを貯蔵釜で一旦貯蔵し、ドープに含まれている泡を脱泡して最終調製

50

し、必要に応じてフィルタを通しておく。次に、ドープをドープ排出口から、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギヤポンプを通して加圧型ダイに送り、ドープを加圧型ダイの口金（スリット）からエンドレスに走行している流延部の金属支持体の上に均一に流延させる。

【0108】

流延部の空間温度は、 $-50 \sim 50$ 、好ましくは、 $-30 \sim 40$ となっており、低温の空間温度により流延されたセルロースアシレート溶液（ドープ）は、基材の上で瞬時に冷却されゲル化し、上記揮発性成分を含んだゲル膜として保持される。これにより、短時間で、金属支持体から剥ぎ取ることが可能なゲル膜（ウェブ）とすることができる。なお、空間を冷却する手段としては通常の空気でもよいし窒素やアルゴン、ヘリウムなどでもよく特に限定されない。またその場合の湿度は $0 \sim 70\%RH$ が好ましく、さらには $0 \sim 50\%RH$ が好ましい。

10

また、流延部の金属支持体の温度は $-50 \sim 130$ であり、好ましくは $-30 \sim 25$ である。流延部を本発明の好ましい温度に保つためには、流延部に冷却した気体を導入して達成してもよく、あるいは冷却装置を流延部に配置して空間を冷却してもよい。この時、水が付着しないように注意することが重要であり、乾燥した気体を利用するなどの方法で実施できる。

【0109】

ゲル化前（貯蔵タンクからダイに供給され、金属支持体上に流延されるまで）の波長変換膜形成用組成物の粘度は回転粘度計において $1 [s^{-1}]$ のせん断速度下で $1 \sim 200 Pa \cdot s$ の範囲であることが好ましく、 $30 \sim 150 Pa \cdot s$ 以下であることが、円滑な送液とダイ内流動を実現しつつ、かつ膜厚の幅方向及び波長変換膜の搬送方向の膜厚のばらつきを均一にする観点から、より好ましい。また、ゲル化後（金属支持体上に流延され冷却された後）の波長変換膜形成用組成物の粘度は回転粘度計において $1 [s^{-1}]$ のせん断速度下で $200 Pa \cdot s$ 以上であることが好ましく、 $400 Pa \cdot s$ 以上であることがゲル膜中の流動を抑制し含まれる量子ドットの凝集を防ぐ観点からより好ましい。この後、揮発性成分を含んだまま剥離し自立した膜のまま搬送する観点から、 $1 [s^{-1}]$ のせん断速度下で測定される損失弾性率は、ゲル状態において $800 Pa$ 以上であることが好ましく、 $1200 Pa$ 以上であることが安定な搬送を実現する観点からより好ましい。

20

また、本態様の波長変換膜形成用組成物の揮発性成分（ここでは実質的にジクロロメタンおよびアルコール類の混合物を指す）量は、ゲル化工程直後のゲル膜においてはバインダーの固形分 100 質量部に対して $20 \sim 500$ 質量部が好ましく、 $30 \sim 400$ 質量部がより好ましい。

30

【0110】

流延工程では単層流延してもよいし、組成の異なるドープを同時／及びまたは逐次共流延してもよい。2層以上の複数のセルロースアシレート溶液を共流延する方法としては、例えば、支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアシレートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させる方法（例えば、特開平 $11-198285$ 号公報記載の方法）、2つの流延口からセルロースアシレート溶液を流延する方法（特開平 $6-134933$ 号公報記載の方法）、高粘度セルロースアシレート溶液の流れを低粘度のセルロースアシレート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアシレート溶液を同時に押出す方法（特開昭 $56-162617$ 号公報記載の方法）等が挙げられる。

40

【0111】

これらの方法において、本発明の波長変換膜形成用組成物は、少なくとも1層分に用いられていればよく、かつ、その波長変換膜形成用組成物の層がゲル化していれば本発明の目的は達成される。ゆえに、他の層は冷却ゲル化してもよいし、しなくてもよく、溶液製膜可能な公知の各種ポリマー溶液を適宜用いることができる。具体的な実施態様として、例えば、A層／B層／C層の順に積層された3層の共流延とする場合、B層を本発明の波長変換膜形成用組成物とし、A層とC層を、セルロースアシレートを含むが量子ドットを含まない、冷却ゲル化可能なドープとしてもよいし、また、B層を本発明の波長変換膜形

50

成用組成物とし、A層とC層をポリメチルメタクリレートのようなゲル化しない高分子のジクロロメタン溶液として共流延してもよい。

【0112】

次に、ウェブを金属支持体から剥離し、剥離されたウェブの両端をクリップで挟み、幅保持しながらテンターで搬送して乾燥して揮発性成分除去工程を実施し、揮発性成分除去工程終了後に巻き取り機で所定の長さに巻き取る。剥離の時点におけるゲル膜の引張り弾性率は1MPa以上が好ましく、生産性に優れた搬送速度を実現しうる搬送テンションに耐えうる観点から3MPa以上であることがより好ましい。また、剥離の時点においては金属支持体上で揮発性成分を乾燥風等によって除き、バインダー100質量部あたり10～200質量部の範囲に減じておくことが好ましい。

10

【0113】

揮発性成分除去工程において、乾燥温度は40～250、特に70～180が好ましい。更に残留溶剤（揮発性成分）を除去するために、50～160で乾燥させ、その場合逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留揮発性成分を揮発させることが好ましい。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載されている。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することができる。使用する溶剤によって乾燥温度、乾燥風量及び乾燥時間が異なり、使用溶媒の種類、組み合わせに応じて適宜選ぶことができる。

【0114】

揮発性成分除去工程を完了した状態において、波長変換膜に含まれる残存揮発性成分量は、波長変換膜100質量部に対して0.2質量部未満であることが好ましく、0.1質量部未満であることが、経時での揮発による波長変換膜の寸法変化や、加熱条件下での波長変換膜の損傷および波長変換膜を用いた波長変換部材の損傷を防ぐ観点からより好ましい。

20

【0115】

また、揮発性成分除去工程を速やかに完了するために、ゲル膜形成後、光照射等の処理を施してもよい。

電子ディスプレイ用機能性膜に用いる溶液流延製膜方法においては、溶液流延製膜装置の他に、下引層、帯電防止層、保護層等のフィルムへの表面加工のために、塗布装置が付加されることが多い。これらの各製造工程については、発明協会公開技報（公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会）25頁～30頁に詳細に記載され、流延（共流延を含む）、金属支持体、乾燥、剥離、延伸などに分類される。

30

【0116】

また、得られる波長変換膜自体が光散乱性を持つようにすることを目的として、得られる波長変換膜の少なくとも一部が微多孔質となるようにしてもよい。その具体的な達成手段の一つとして、揮発性成分の中に、バインダーに対して貧溶媒（それ単独ではバインダーの溶解性がないか、バインダーの溶解度が25で0.1g/リットル以下である）であり、かつ、揮発性成分より沸点が高く、かつ、相溶または溶解する第二の揮発性成分を、本発明の波長変換膜形成用組成物の状態においてバインダー100質量部に対して0.01～1.0質量部加えておくことが挙げられる。これにより、揮発性成分除去工程において第二の揮発性成分が相対的に濃縮されていきながらバインダー内で凝集を起こして膜内にポイドを作り、最終的には第二の揮発性成分も除去されることによって微細な空孔を形成することができる。この際、本発明においてはゲル膜状態でこの現象が起こるため、バインダーは流動できずポイドの成長が抑制され、光散乱性層に好適な数百ナノメートルから数十マイクロメートルのサイズを有する空孔のみを選択的に形成することができる。波長変換膜中での単位堆積あたり空孔率および空孔のサイズや形状は、望む光散乱特性に応じて設定することができ、第二の揮発性成分の添加量および揮発性成分除去工程における揮発性成分の単位時間あたり除去量を調整することでこれを達成することができる。

40

【0117】

<波長変換膜の第2の製造方法：重合法>

50

本発明の波長変換膜の製造方法の、第2の好適な態様としては、波長変換膜形成用組成物に、バインダー前駆体と、バインダー前駆体の重合開始剤とを含んでなり、ゲル化工程において、塗膜に対して加熱処理、または、光照射処理を施してバインダー前駆体の少なくとも一部を重合することによりゲル膜を形成する態様が挙げられる。

【0118】

(光照射ゲル化工程を用いた製造例1)

以下に、光照射によるゲル化工程を用いた製造方法の一例を述べる。

光照射によるゲル化工程を適用できる本発明の組成物としては、光重合性のバインダー前駆体であるアクリレートモノマーと、光重合開始剤と、反応性のある揮発性成分であるブチルアクリレートを含む組成物を用い、揮発性成分を含んだ状態での光照射ゲル化工程を経て波長変換膜を長尺のシート状に形成する方法について述べる。

【0119】

まず、調製した上記組成物を流延ダイに供給し、金属ドラム上に塗布する。その後速やかにゲル化工程である光照射を行って含まれるアクリレートモノマーの重合を行ってゲル膜(ウェブ)を形成する。このとき、用いる組成物が、バインダー前駆体を、揮発性成分を除く全成分に対して30質量%以上含む場合においては重合反応を完結させないことが好ましい。重合反応が完結していないとは、前述した方法で測定できる残存重合性官能基量が10%以上あることを指す。ゲル化工程直後の残存重合性官能基量は、好ましくは10%から90%の範囲、より好ましくは25%から80%の範囲、さらに好ましくは20%から70%の範囲である。このような系では、重合反応を完結させないことで層を形成するバインダーの分子構造が緩く保たれ、後述の乾燥工程で揮発性成分を効率よく除去する事ができる。上述のように、ゲル化工程後の組成物の粘度は $1[\text{s}^{-1}]$ のせん断速度下で $200\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることが好ましく、 $400\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることがさらに好ましい。また、本態様の波長変換膜形成用組成物の揮発性成分(ここで述べている実施の態様ではブチルアクリレートである)の量は、ゲル化工程直後のゲル膜においては、重合しバインダーに転化した成分の固形分100質量部に対して10~300質量部が好ましく、20~100質量部がより好ましい。この値を定量する際は、ゲル化工程直後のゲル膜を採取してエバポレーターでブチルアクリレートを揮発除去し、残った固形分との質量変化を測定することで定量することができる。なお、前述したように180~1時間の加熱乾固による質量変化を測定することもできるが、ブチルアクリレートは熱重合を起こして正しい値が測定できないことがあるため、減圧除去の手法を取ることが望ましい。

【0120】

光照射の光源は、紫外線光のものであればいずれでもよく、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、メタルハライド灯、キセノン灯、太陽光等が挙げられる。波長350~420nmの入手可能な各種レーザー光源をマルチビーム化照射等を採用して用いることもできる。

【0121】

光照射による重合は、空気または不活性気体中で行うことができるが、ラジカル重合性化合物を使用する場合には、重合の誘導期を短くするか、または重合率を十分に高める等のために、できるだけ酸素濃度を少なくした雰囲気とすることが好ましい。照射する紫外線の照射強度は、 $0.1\sim100\text{mW}/\text{cm}^2$ 程度が好ましく、ドープ膜表面上での光照射量は $100\sim1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ が好ましい。また、光照射工程でのドープ膜の温度分布は、均一なほど好ましく、 ± 3 以内が好ましく、更には ± 1.5 以内に制御されることが好ましい。この範囲において、ドープ膜の面内及び層内深さ方向での重合反応が均一に進行するので好ましい。

【0122】

ゲル化工程の後、必要に応じ金属ドラム上からウェブを剥離して、乾燥ゾーン中を搬送して揮発性成分であるブチルアクリレートを揮発除去する。これにより膜厚は減少し、体積あたり量子ドット濃度が上昇して単位厚みあたりの蛍光発光効率が向上するが、組成物

は高粘度を保っているため量子ドット同士が凝集することではなく、好ましい発光効率が維持できる。剥離の時点におけるゲル膜の引張り弾性率は1 MPa以上が好ましく、生産性に優れた搬送速度を実現しうる搬送テンションに耐えうる観点から3 MPa以上であることがより好ましい。

【0123】

揮発除去のみにより、揮発性成分除去工程を完了していればよいが、未完の場合は、揮発除去の後再度ウェブに露光を行って、残存する揮発性成分であるブチルアクリレートを重ね反応によってポリマー化し、不揮発化することにより除去して揮発性成分除去工程を完了することができる。この際、ブチルアクリレートは重合反応によってバインダーの一部として取り込まれることになる。揮発性成分除去工程完了後、残存する揮発性成分の量は得られた波長変換膜100質量部に対して0.2質量部未満であり、0.1質量部以下であることがより好ましく、0.05質量部であることがさらに好ましい。

10

【0124】

加えて、膜厚の均質化や引張り強度の付与、脆性の改良、表面物性の調整を目的として、ウェブに延伸処理もしくは減幅処理、アニーリング処理、カレンダー処理、コロナ処理、光またはエネルギー線照射処理などを行ってもよい。

また、以上の説明では金属ドラムを使用した場合を説明したが、金属ドラムに代えて無限端の金属バンドを用いても良い。また、金属ドラム、金属バンドに代えて、表面を樹脂やセラミックで被覆処理したドラム、バンドを使用しても良いし、樹脂性やセラミック製のドラム、バンドを使用することもできる。これらのドラム、バンド類の表面形状は平滑であっても良いが、波長変換膜からの蛍光取り出し効率向上や、集光や散乱、コリメート機能の付与のために波長変換膜表面に形状を転写すべく適宜設計した表面凹凸形状を、これらドラムやバンドの表面に付与してもよい。

20

【0125】

また、支持体として連続搬送される長尺のフィルムを用い、支持体上に本発明の組成物を塗布して同様の工程を行うこともできる。用いた長尺のフィルムはそのまま本発明の波長変換部材の基材としてもよいし、製造工程の中で剥離し除去してもよい。

【0126】

また、得られる波長変換膜自体が光散乱性を持つようにすることを目的として、得られる波長変換膜の少なくとも一部が微多孔質となるようにしてもよい。その具体的な達成手段の一つとして、揮発性成分の中に、バインダー前駆体から生成するバインダーに対して貧溶媒であり、かつ、主たる揮発性成分より沸点が高く、かつ、バインダー前駆体に相溶または溶解する第二の揮発性成分を、本発明の波長変換膜形成用組成物の状態においてバインダー前駆体100質量部に対して0.01~1.0質量部加えておくことが挙げられる。これにより、揮発性成分除去工程において第二の揮発性成分が相対的に濃縮されていきながらゲル膜内で凝集を起こして膜内にボイドを作り、最終的には第二の揮発性成分も除去されることによって微細な空孔を形成することができる。本発明の波長変換膜形成用組成物では、上述したメカニズムにより光散乱性層に好適な数百ナノメートルから数十マイクロメートルのサイズを有する空孔のみを選択的に形成することができる。空孔のサイズや波長変換膜中での単位堆積あたり空孔率は、望む光散乱特性に応じて設定することができ、第二の揮発性成分の添加量および揮発性成分除去工程における揮発性成分の単位時間あたり除去量を調整することでこれを達成することができる。ここで、「貧溶媒」とは、生成するバインダー単体を溶媒単体に1時間浸漬した場合に、生成するバインダーの膨潤率が0.1%未満である溶媒を意味する。また生成するバインダーの膨潤率とは、バインダー固形分100質量部を溶媒に1時間浸漬した前後での重量変化を意味し、以下の式で規定される値である。

30

40

膨潤率 = [(浸漬後の重量) - (浸漬前の重量)] ÷ (浸漬前の重量) × 100

【0127】

(光照射ゲル化工程を用いた製造例2)

次に、本発明の組成物として、光重合性のバインダー前駆体と、バインダーとを両方含

50

んだ態様について説明する。以下ではそうした材料の一例であるアクリレートモノマーおよび光重合開始剤をバインダー前駆体、セルロースアシレートバインダーとし、揮発性成分としてジクロロメタンとエタノールとの混合物を用いて、揮発性成分を含んだ状態での光照射ゲル化工程を経て波長変換膜を長尺のシート状に形成する方法について述べる。

【0128】

製造装置としては、上述した冷却ゲル化工程を用いた製造方法で使用した製造装置と同様の製造装置が利用できる。この製造装置において、金属支持体上で光照射を行い、バインダー前駆体を重合させてゲル化させる（光照射ゲル化工程）。このとき、本発明の組成物がバインダー前駆体を、組成物中揮発性成分を除く全成分に対して30重量%未満で含む場合においては重合反応を完結させてもよい。この場合、バインダー前駆体が全量反応しても、バインダー等他の成分により層を形成するバインダーの構造は緩く保たれ、後述の乾燥工程で揮発性成分を効率よく除去することができる。上述のように、ゲル化工程後の組成物（ゲル膜）の粘度は $1\text{ [s}^{-1}\text{]}$ のせん断速度下で $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であり、 $400\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることがさらに好ましい。自己支持性を有していることが特に好ましい。ゲル膜を金属支持体から剥離する時点でのゲル膜の引張り弾性率は、 1 MPa 以上が好ましく、生産性に優れた搬送速度を実現しうる搬送テンションに耐えうる観点から 3 MPa 以上であることがより好ましい。また、本態様の波長変換膜形成用組成物の揮発性成分（ここで述べている実施の態様ではジクロロメタンとエタノールである）の量は、ゲル化工程直後のゲル膜においては、重合しバインダーに転化した成分の固形分100質量部に対して10～300質量部が好ましく、その後の揮発性成分除去工程の除去効率を高める観点で20～100質量部がより好ましい。この値を定量する際は、ゲル化工程直後のゲル膜を採取して180 1時間加熱して揮発性成分を除去し、残った固形分との質量変化を測定することで定量することができる。

【0129】

また、上述のゲル化工程で重合性化合物の重合を完結させない場合、続く工程のいずれかの段階で再度光照射またはエネルギー線照射を行い、重合性化合物の重合を完結させることが好ましい。あるいは、後述するバリアフィルム等で封止を行った後に光照射またはエネルギー線照射を行って重合性化合物の重合を完結させてもよい。

【0130】

また、得られる波長変換膜自体が光散乱性を持つようにすることを目的として、得られる波長変換膜の少なくとも一部が微多孔質となるようにしてもよい。具体的な方法としては、先述した要領で、バインダーもしくはバインダー前駆体から生成するバインダーに対する貧溶媒を本発明の波長変換膜形成用組成物に添加し、その量および揮発成分除去工程の単位時間あたり除去量を調整することによって好ましい光散乱性を付与することができる。

【0131】

<波長変換膜の第3の製造方法：せん断変化法>

本発明の波長変換膜の製造方法の、第3の好適な態様としては、波長変換膜形成用組成物に、チキソトロピー付与剤を含んでなり、ゲル化工程において、塗膜に対してせん断力変化処理を施してゲル膜を形成する態様が挙げられる。

せん断変化法によるゲル化工程を適用できる本発明の組成物は、バインダー前駆体およびチキソトロピー性を付与するゲル化剤とを含んでいる。

【0132】

製造装置としては、上述した流延装置や、各種基材上に塗工ができる各種塗布装置を用いることができる。本発明の組成物をゲル化させるには、コーターから吐出された組成物が層状になった後、揮発性成分が除去されるまでせん断や流動を加えないことで達成できる。すなわち、基材上に塗布した後に傾斜や風圧、振動を与えずに静かに搬送する工程がゲル化工程となる。ゆえに、この態様においては、ポリマーフィルム等の長尺支持体（基材）上あるいは無限端のバンド上の支持体（基材）上に塗工してゲル化し、支持体との相

対的運動を与えない状態を保ったまま揮発性成分除去工程までを完了させることが好ましい。

【 0 1 3 3 】

後記実施例に示されるように、上記本発明の波長変換膜の製造方法により製造された波長変換膜において、SEM-EDX（走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線分光法）において、目視で確認できる量子ドットの凝集が認められなかった。本発明の波長変換膜を用いて作製した液晶表示装置は、全面が白表示になるようにして点等させた結果、目視で色味は白色であると認められ、量子ドットの凝集による発光効率の低下が認められないことが確認されている。

【 0 1 3 4 】

以上述べたように、本発明の波長変換膜形成用組成物は、量子ドットと、揮発性成分と、揮発性成分に溶解するバインダー、及び／または、揮発性成分に溶解または相溶するバインダー前駆体とを少なくとも含み、揮発性成分存在下でゲル化可能なものである。かかる構成によれば、波長変換膜形成用組成物の塗膜を、揮発性成分を含んだ状態でゲル化することができ、量子ドットの凝集を生じやすい揮発成分の除去工程を、量子ドットの可動性を制御した状態で実施することができる。従って、本発明の波長変換膜形成用組成物は、材料設計上の自由度が高く、且つ、硬化過程における量子ドットの凝集を抑制して発光効率の優れた波長変換膜を形成することができる。

【 0 1 3 5 】

「波長変換部材及びバックライトユニット」

図面を参照して、本発明にかかる一実施形態の波長変換部材及びそれを備えたバックライトユニットについて説明する。図3は、本実施形態の波長変換部材を備えたバックライトユニットの概略構成断面図であり、図4は、本実施形態の波長変換部材の概略構成断面図である。本明細書の図面において、視認しやすくするために各部の縮尺を適宜変更して示してある。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

【 0 1 3 6 】

図3に示されるように、バックライトユニット2は、一次光（青色光LB）を出射する光源1Aと光源1Aから出射された一次光を導光させて出射させる導光板1Bとからなる面状光源1Cと、面状光源1C上に備えられてなる波長変換部材1Dと、波長変換部材1Dを挟んで面状光源1Cと対向配置される再帰反射性部材2Bと、

面状光源1Cを挟んで波長変換部材1Dと対向配置される反射板2Aとを備えており、波長変換部材1Dは、面状光源1Cから出射された一次光LBの少なくとも一部を励起光として、蛍光を発光し、この蛍光からなる二次光（LG，LR）及び波長変換部材1Dを透過した一次光LBを出射するものである。

【 0 1 3 7 】

図4に示されるように、波長変換部材1Dは、励起光により励起されて蛍光を発光する量子ドットを含む、上記本発明の波長変換膜の製造方法により製造されてなる波長変換膜30と、波長変換膜30の両面に備えられている基板フィルム11，21とを有しており、基材11と21の波長変換膜30側の面には、有機層12a，22aと無機層12b，22bとを有するバリア層12，22が基材11と21に接して形成されている。また、基材11は、波長変換膜30側の面と反対側の面に、凹凸構造を付与する凹凸付与層13を備えている。本実施形態において、凹凸付与層（マット層）13は、光拡散層としての機能も有している。

【 0 1 3 8 】

図3において、波長変換部材1Dから出射されたLB，LG，LRは、再帰反射性部材2Bに入射し、入射した各光は、再帰反射性部材2Bと反射板2Aとの間で反射を繰り返し、何度も波長変換部材1Dを通過する。その結果、波長変換部材1Dでは十分な量の励起光（青色光LB）が波長変換膜30内の量子ドット30A，30Bによって吸収され、必要な量の蛍光（LG，LR）が発光し、再帰反射性部材2Bから白色光LWが具現化さ

10

20

30

40

50

れて出射される。

以下、波長変換部材 1 D の各構成要素について説明する。

【 0 1 3 9 】

[波長変換膜 (波長変換層)]

本実施形態において、波長変換膜 (波長変換層) 3 0 は、上記本発明の波長変換膜の製造方法により製造されたものであり、基材 1 1 の表面にバリア層 1 2 を備えてなるバリアフィルム 1 0 (または、基材 2 1 の表面にバリア層 2 2 を備えてなるバリアフィルム 2 0) 上に、有機マトリックス 3 0 P 中に青色光 L B により励起されて蛍光 (赤色光) L R を発光する量子ドット (蛍光体) 3 0 A と、青色光 L B により励起されて蛍光 (緑色光) L G を発光する量子ドット (蛍光体) 3 0 B が分散されてなる。なお、図 4 において量子ドット 3 0 A , 3 0 B は、視認しやすくするために大きく記載してあるが、実際は、例えば、波長変換膜 3 0 の厚み 5 0 ~ 1 0 0 μm に対し、量子ドットの直径は 2 ~ 7 nm 程度である。量子ドットについては、上記本発明の組成物の項目において既に述べたとおりである。

10

【 0 1 4 0 】

波長変換膜の厚みは、好ましくは 1 ~ 3 0 0 μm の範囲であり、より好ましくは 1 0 ~ 2 0 0 μm の範囲であり、さらに好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 μm の範囲である。厚みが 1 μm 以上であると、高い波長変換効果が得られるため、好ましい。また、厚みが 3 0 0 μm 以下であると、バックライトユニットに組み込んだ場合に、バックライトユニットを薄くすることができるため、好ましい。

20

【 0 1 4 1 】

波長変換膜 3 0 は、上記本発明の波長変換膜の製造方法により製造されてなるものである。後記実施例にも示されるように、量子ドットの凝集が少なく、発光効率が優れている。

【 0 1 4 2 】

[バリアフィルム]

波長変換膜 3 0 を挟持するバリアフィルム 1 0 , 2 0 は、水分及び / 又は酸素の透過を抑制する機能を有するフィルムであり、本実施形態では、基材 1 1 , 2 1 上にバリア層 1 2 , 2 2 をそれぞれ備えた構成を有している。かかる態様では、基材の存在により、波長変換部材 1 D の強度が向上され、且つ、容易に製膜を実施することができる。

30

なお、本実施形態ではバリア層 1 2 , 2 2 が基材 1 1 , 2 1 により支持されてなるバリアフィルム 1 0 , 2 0 が、波長変換膜 3 0 の両主面にバリア層 1 2 , 2 2 が隣接して備えられている波長変換部材について示してあるが、バリア層 1 2 , 2 2 は基材 1 1 , 2 1 に支持されていなくてもよく、また、基材 1 1 , 2 1 がバリア性を充分有している場合は、基材 1 1 , 2 1 のみでバリア層を形成してもよい。

【 0 1 4 3 】

また、バリアフィルム 1 0 , 2 0 は、本実施形態のように、波長変換膜 3 0 の両面に備えられた態様が好ましいが、片面にだけ備えられた態様であってもよい。

【 0 1 4 4 】

バリアフィルムは、可視光領域における全光線透過率が 8 0 % 以上であることが好ましく、9 0 % 以上であることがより好ましい。可視光領域とは、3 8 0 ~ 7 8 0 nm の波長領域をいうものとし、全光線透過率とは、可視光領域にわたる光透過率の平均値を示す。

40

【 0 1 4 5 】

バリアフィルム 1 0 , 2 0 の酸素透過率は 1 . 0 0 $\text{cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下であることが好ましい。バリアフィルム 1 0 , 2 0 の酸素透過率は、より好ましくは、0 . 1 0 $\text{cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下、更に好ましくは、0 . 0 1 $\text{cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下である。なお、本明細書において、酸素透過率は、測定温度 2 3 、相対湿度 9 0 % の条件下で、酸素ガス透過率測定装置 (M O C O N 社製、O X - T R A N 2 / 2 0 : 商品名) を用いて測定した値である。また、本明細書において、酸素透過率の単位は、[$\text{cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$] を使用している。酸素透過率

50

$1.0 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ は、SI 単位系では酸素透過率 $1.14 \times 10^{-1} \text{ fm} / (\text{s} \cdot \text{Pa})$ に相当する。

【0146】

バリアフィルム 10, 20 は、酸素を遮断するガスバリア機能に加え、水分（水蒸気）を遮断する機能を有している。波長変換部材 1D において、バリアフィルム 10, 20 の透湿度（水蒸気透過率）は $0.10 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下である。バリアフィルム 10, 20 の透湿度は、好ましくは、 $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下である。本明細書において、バリア層の透湿度は、測定温度 40℃、相対湿度 90% RH の条件下で、G.NISATO、P.C.P.BOUTEN、P.J.SLIKKERVEER ら SID Conference Record of the International Display Research Conference 1435-1438 頁に記載の方法（カルシウム法）を用いて測定した値である。本明細書において、透湿度の単位は、 $[\text{g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})]$ を使用している。透湿度 $0.1 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ は、SI 単位系では透湿度 $1.14 \times 10^{-1} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ に相当する。

【0147】

< 基材 >

基材 11, 21 の平均膜厚は、波長変換部材の耐衝撃性等の観点から、 $10 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以上 $400 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $30 \mu\text{m}$ 以上 $300 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。波長変換膜 30 に含まれる量子ドット 30A, 30B の濃度を低減した場合や、波長変換膜 30 の厚みを低減した場合のように、光の再帰反射を増加させる態様では、波長 450 nm の光の吸収率がより低いことが好ましいため、輝度低下を抑制する観点から、基材 11, 21 の平均膜厚は、 $40 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $25 \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

【0148】

波長変換膜 30 に含まれる量子ドット 30A, 30B の濃度をより低減させる、あるいは波長変換膜 30 の厚みをより低減させるには、LCD の表示色を維持するためにバックライトユニットの再帰反射性部材 2B に、プリズムシートを複数枚設ける等、光の再帰反射を増加させる手段を設けて更に励起光が波長変換膜を通過する回数を増加させる必要がある。従って、基材は可視光に対して透明である透明基材であることが好ましい。ここで可視光に対して透明とは、可視光領域における光線透過率が、80% 以上、好ましくは 85% 以上であることをいう。透明の尺度として用いられる光線透過率は、JIS-K7105 に記載された方法、すなわち積分球式光線透過率測定装置を用いて全光線透過率及び散乱光量を測定し、全光線透過率から拡散透過率を引いて算出することができる。基材については、特開 2007-290369 号公報段落 0046 ~ 0052、特開 2005-096108 号公報段落 0040 ~ 0055 を参照できる。

【0149】

また、基材 11, 21 は、波長 589 nm における面内リターデーション $\text{Re}(589)$ が 1000 nm 以下であることが好ましい。 500 nm 以下であることがより好ましく、 200 nm 以下であることが更に好ましい。

波長変換部材 1D を作製した後、異物や欠陥の有無を検査する際、2 枚の偏光板を消光位に配置し、その間に波長変換部材を差し込んで観察することで、異物や欠陥を見つけやすい。基材の $\text{Re}(589)$ が上記範囲であると、偏光板を用いた検査の際に、異物や欠陥をより見つけやすくなるため、好ましい。

ここで、 $\text{Re}(589)$ は KOBRA 21ADH、又は WR（王子計測機器（株）製）において、波長 589 nm の光をフィルム法線方向に入射させて測定される。測定波長 nm の選択にあたっては、波長選択フィルタをマニュアルで交換するか、又は測定値をプログラム等で変換して測定することができる。

【0150】

基材 11, 21 としては、酸素及び水分に対するバリア性を有する基材が好ましい。かかる基材としては、薄手ガラス、ポリエチレンテレフタレートフィルム、環状オレフィン構造を有するポリマーからなるフィルム、及びポリスチレンフィルム等が、好ましい例と

して挙げられる。

【0151】

<バリア層>

基材11, 21は、波長変換膜30側の面に接して形成されてなる少なくとも1層の無機バリア層12b, 22bを含むバリア層12, 22を備えてなることが好ましい。

バリア層12, 22は、図2に示されるように、基材11, 21と無機バリア層12b, 22bとの間に少なくとも1層の有機バリア層12a, 22aを備えていてもよい。有機バリア層12a, 22aは、無機バリア層12b, 22bと波長変換膜30との間に設けられていてもよい。バリア層を複数の層から構成することは、より一層バリア性を高めることができるため、耐光性向上の観点から好ましい。有機バリア層は、無機バリア層12b, 22bと波長変換膜30との間に設けられていることも好ましい。この場合、有機バリア層は、バリア被覆層（オーバーコート層）と称することもある。

10

【0152】

バリア層12, 22は、基材11, 21を支持体としてその表面に成膜されることにより形成される。従って、基材11, 21と、その上に設けられたバリア層12, 22とでバリアフィルム10, 20を構成している。バリア層12, 22を設ける場合は、基材は高い耐熱性を有していることが好ましい。波長変換部材1Dにおいて、波長変換膜30に隣接している、バリアフィルム10, 20中の層は、無機バリア層でも有機バリア層でもよく、特に限定されない。

【0153】

バリア層12, 22は、複数の層により構成されてなる方がより一層バリア性を高めることができるため、耐光性向上の観点からは好ましいが、層数が増えるほど、波長変換部材の光透過率は低下する傾向があるため、良好な光透過率とバリア性とを考慮して設計されることが好ましい。

20

【0154】

（無機バリア層）

「無機層」とは、無機材料を主成分とする層であり、好ましくは無機材料のみから形成される層である。

バリア層12, 22に好適な無機バリア層12b, 22bとしては、特に限定されず、金属、無機酸化物、窒化物、酸化窒化物等の各種無機化合物を用いることができる。無機材料を構成する元素としては、ケイ素、アルミニウム、マグネシウム、チタン、スズ、インジウム及びセリウムが好ましく、これらを一種又は二種以上含んでもよい。無機化合物の具体例としては、酸化ケイ素、酸化窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化インジウム合金、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化チタンを挙げることができる。また、無機バリア層として、金属膜、例えば、アルミニウム膜、銀膜、錫膜、クロム膜、ニッケル膜、チタン膜を設けてもよい。

30

【0155】

上記の材料の中でも、ケイ素酸化物、ケイ素窒化物、ケイ素酸化窒化物、ケイ素炭化物、又はアルミニウム酸化物を含む無機バリア層が特に好ましい。これらの材料からなる無機バリア層は、有機バリア層との密着性が良好であることから、無機バリア層にピンホールがある場合でも、有機バリア層がピンホールを効果的に埋めることができ、バリア性をより一層高くすることができる。

40

また、バリア層における光の吸収を抑制する観点からは、窒化ケイ素がもっとも好ましい。

【0156】

無機バリア層の形成方法としては、特に限定されず、例えば成膜材料を蒸発ないし飛散させ被蒸着面に堆積させることができる各種成膜方法を用いることができる。

【0157】

無機バリア層の形成方法の例としては、無機酸化物、無機窒化物、無機酸化窒化物、金属等の無機材料を、加熱して蒸着させる真空蒸着法；無機材料を原料として用い、酸素ガ

50

スを導入することにより酸化させて蒸着させる酸化反応蒸着法；無機材料をターゲット原料として用い、アルゴンガス、酸素ガスを導入して、スパッタリングすることにより蒸着させるスパッタリング法；無機材料にプラズマガンで発生させたプラズマビームにより加熱させて蒸着させるイオンプレーティング法等の物理気相成長法（Physical Vapor Deposition法、PVD法）、酸化ケイ素の蒸着膜を成膜させる場合は、有機ケイ素化合物を原料とするプラズマ化学気相成長（Chemical Vapor Deposition）法等が挙げられる。

【0158】

無機バリア層の厚さは、1 nm～500 nmであればよく、5 nm～300 nmであることが好ましく、特に10 nm～150 nmであることがより好ましい。隣接無機バリア層の膜厚が、上述した範囲内であることにより、良好なバリア性を実現しつつ、無機バリア層における光の吸収を抑制することができ、光透過率がより高い波長変換部材を提供することができるからである。

【0159】

（有機バリア層）

有機層とは、有機材料を主成分とする層であって、好ましくは有機材料が50質量%以上、更には80質量%以上、特に90質量%以上を占める層を言うものとする。有機バリア層としては、特開2007-290369号公報段落0020～0042、特開2005-096108号公報段落0074～0105を参照できる。なお有機バリア層は、カルドポリマーを含むことが好ましい。これにより、有機バリア層と隣接する層との密着性、特に、無機バリア層とも密着性が良好になり、より一層優れたバリア性を実現することができるからである。カルドポリマーの詳細については、上述の特開2005-096108号公報段落0085～0095を参照できる。有機バリア層の膜厚は、0.05 μm～10 μmの範囲内であることが好ましく、中でも0.5～10 μmの範囲内であることが好ましい。有機バリア層がウェットコーティング法により形成される場合には、有機バリア層の膜厚は、0.5～10 μmの範囲内、中でも1 μm～5 μmの範囲内であることが好ましい。また、ドライコーティング法により形成される場合には、0.05 μm～5 μmの範囲内、中でも0.05 μm～1 μmの範囲内であることが好ましい。ウェットコーティング法又はドライコーティング法により形成される有機バリア層の膜厚が上述した範囲内であることにより、無機層との密着性をより良好なものとするができるからである。

【0160】

無機バリア層、有機バリア層のその他詳細については、上述の特開2007-290369号公報、特開2005-096108号公報、更にUS2012/0113672A1の記載を参照できる。

【0161】

（バリアフィルム設計変更）

波長変換部材1Dにおいて、波長変換膜、無機バリア層、有機バリア層、基材は、この順に積層されていてもよく、無機バリア層と有機バリア層との間、二層の有機バリア層の間、又は二層の無機バリア層の間に、基材を配して積層されていてもよい。また、図示しないが、基材を略して、波長変換膜、有機バリア層、無機バリア層の順に積層してもよい。

【0162】

＜凹凸付与層（マット層）＞

バリアフィルム10, 20は、波長変換膜30側の面と反対側の面に、凹凸構造を付与する凹凸付与層（マット層）13を備えていることが好ましい。バリアフィルムがマット層を有していると、バリアフィルムのブロッキング性、滑り性を改良することができるため、好ましい。マット層は粒子を含有する層であることが好ましい。粒子としては、シリカ、アルミナ、酸化金属等の無機粒子、あるいは架橋高分子粒子等の有機粒子等が挙げられる。また、マット層は、バリアフィルムの波長変換膜とは反対側の表面に設けられるこ

とが好ましいが、両面に設けられていてもよい。

【0163】

<光散乱層>

波長変換部材1Dは、量子ドットの蛍光を効率よく外部に取り出すために光散乱機能を有することができる。光散乱機能は、波長変換膜30内部に設けてもよいし、光散乱層として光散乱機能を有する層を別途設けてもよい。

また、基材の波長変換膜とは反対側の面に光散乱層を設けてもよい。上記マット層を設ける場合は、マット層を、凹凸付与層と光散乱層とを兼用できる層とすることが好ましい。

【0164】

「バックライトユニット」

既に述べたように、図3に示されるバックライトユニット2は、一次光(青色光LB)を出射する光源1Aと光源1Aから出射された一次光を導光させて出射させる導光板1Bとからなる面状光源1Cと、面状光源1C上に備えられてなる波長変換部材1Dと、波長変換部材1Dを挟んで面状光源1Cと対向配置される再帰反射性部材2Bと、面状光源1Cを挟んで波長変換部材1Dと対向配置される反射板2Aとを備えており、波長変換部材1Dは、面状光源1Cから出射された一次光LBの少なくとも一部を励起光として、蛍光を発光し、この蛍光からなる二次光(LG, LR)及び励起光とならなかった一次光LBを出射するものである。

【0165】

高輝度且つ高い色再現性の実現の観点からは、バックライトユニットとして、多波長光源化されたものを用いることが好ましい。例えば、430nm以上480nm以下の波長帯域に発光中心波長を有し、半値幅が100nm以下である発光強度のピークを有する青色光と、500nm以上600nm未満の波長帯域に発光中心波長を有し、半値幅が100nm以下である発光強度のピークを有する緑色光と、600nm以上680nm以下の波長帯域に発光中心波長を有し、半値幅が100nm以下である発光強度のピークを有する赤色光とを発光することが好ましい。

【0166】

より一層の輝度及び色再現性の向上の観点から、バックライトユニット2が発光する青色光の波長帯域は、430nm以上480nm以下であることが好ましく、440nm以上460nm以下であることがより好ましい。

同様の観点から、バックライトユニット2が発光する緑色光の波長帯域は、520nm以上560nm以下であることが好ましく、520nm以上545nm以下であることがより好ましい。

また、同様の観点から、バックライトユニットが発光する赤色光の波長帯域は、600nm以上680nm以下であることが好ましく、610nm以上640nm以下であることがより好ましい。

【0167】

また同様の観点から、バックライトユニットが発光する青色光、緑色光及び赤色光の各発光強度の半値幅は、いずれも80nm以下であることが好ましく、50nm以下であることがより好ましく、40nm以下であることが更に好ましく、30nm以下であることが一層好ましい。これらの中でも、青色光の各発光強度の半値幅が25nm以下であることが、特に好ましい。

【0168】

バックライトユニット2は、少なくとも、上記波長変換部材1Dとともに、面状光源1Cを含む。光源1Aとしては、430nm以上480nm以下の波長帯域に発光中心波長を有する青色光を発光するもの、又は、紫外光を発光するものが挙げられる。光源1Aとしては、発光ダイオードやレーザー光源等を使用することができる。

【0169】

面状光源1Cは、図3に示すように、光源1Aと光源1Aから出射された一次光を導光さ

10

20

30

40

50

せて出射させる導光板 1 B とからなる面状光源であってもよいし、光源 1 A が波長変換部材 1 D と平行な平面状に並べて配置され、導光板 1 B に替えて拡散板 1 E を備えた面状光源であってもよい。前者の面状光源は一般にエッジライト方式、後者の面状光源は一般に直下型方式と呼ばれている。

なお、本実施形態では、光源として面状光源を用いた場合を例に説明したが、光源としては面状光源以外の光源も使用することができる。

【 0 1 7 0 】

(バックライトユニットの構成)

バックライトユニットの構成としては、図 3 では、導光板や反射板などを構成部材とするエッジライト方式について説明したが、直下型方式であっても構わない。導光板として

10

【 0 1 7 1 】

また、反射板 2 A としては、特に制限は無く、公知のものを用いることができ、特許 3 4 1 6 3 0 2 号、特許 3 3 6 3 5 6 5 号、特許 4 0 9 1 9 7 8 号、特許 3 4 4 8 6 2 6 号などに記載されており、これらの公報の内容は本発明に組み込まれる。

【 0 1 7 2 】

再帰反射性部材 2 B は、公知の拡散板や拡散シート、プリズムシート (例えば、住友スリーエム社製 B E F シリーズなど)、導光器等から構成されていてもよい。再帰反射性部材 2 B の構成については、特許 3 4 1 6 3 0 2 号、特許 3 3 6 3 5 6 5 号、特許 4 0 9 1 9 7 8 号、特許 3 4 4 8 6 2 6 号などに記載されており、これらの公報の内容は本発明に

20

【 0 1 7 3 】

「 液晶表示装置 」

上述のバックライトユニット 2 は液晶表示装置に応用することができる。図 5 に示されるように、液晶表示装置 4 は上記実施形態のバックライトユニット 2 とバックライトユニットの再帰反射性部材側に対向配置された液晶セルユニット 3 とを備えてなる。

【 0 1 7 4 】

液晶セルユニット 3 は、図 5 に示されるように、液晶セル 3 1 を偏光板 3 2 と 3 3 とで挟持した構成としており、偏光板 3 2 , 3 3 は、それぞれ、偏光子 3 2 2、3 3 2 の両主面を偏光板保護フィルム 3 2 1 と 3 2 3、3 3 1 と 3 3 3 で保護された構成としている。

30

【 0 1 7 5 】

液晶表示装置 4 を構成する液晶セル 3 1、偏光板 3 2、3 3 及びその構成要素については特に限定はなく、公知の方法で作製されるものや市販品を、何ら制限なく用いることができる。また、各層の間に、接着層等の公知の中間層を設けることも、もちろん可能である。

【 0 1 7 6 】

液晶セル 3 1 の駆動モードについては特に制限はなく、ツイステッドネマチック (T N)、スーパーツイステッドネマチック (S T N)、パーティカルアライメント (V A)、インプレインスイッチング (I P S)、オブティカリーコンペンセイテッドベンドセル (O C B) 等の種々のモードを利用することができる。液晶セルは、V A モード、O C B モード、I P S モード、又は T N モードであることが好ましいが、これらに限定されるものではない。V A モードの液晶表示装置の構成としては、特開 2 0 0 8 - 2 6 2 1 6 1 号公報の図 2 に示す構成が一例として挙げられる。ただし、液晶表示装置の具体的構成には特に制限はなく、公知の構成を採用することができる。

40

【 0 1 7 7 】

液晶表示装置 4 には、更に必要に応じて光学補償を行う光学補償部材、接着層などの付随する機能層を有する。また、カラーフィルター基板、薄層トランジスタ基板、レンズフィルム、拡散シート、ハードコート層、反射防止層、低反射層、アンチグレア層等とともに (又はそれに替えて)、前方散乱層、プライマー層、帯電防止層、下塗り層等の表面層が配置されていてもよい。

50

【 0 1 7 8 】

バックライト側偏光板 3 2 は、液晶セル 3 1 側の偏光板保護フィルム 3 2 3 として、位相差フィルムを有していてもよい。このような位相差フィルムとしては、公知のセルロスアシレートフィルム等を用いることができる。

【 0 1 7 9 】

バックライトユニット 2 及び液晶表示装置 4 は、上記本発明の光ロスが少ない波長変換部材波長変換部材を備えてなる。従って、上記本発明の波長変換部材と同様の効果を奏し、量子ドットを含む波長変換膜界面の剥離が生じにくく、発光強度が低下しにくい、高輝度なバックライトユニット及び液晶表示装置となる。

【 実施例 】

【 0 1 8 0 】

以下に実施例に基づき本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【 0 1 8 1 】

1. バリアフィルムの作製

まず、波長変換部材の基材として用いるバリアフィルムを作製した。

ポリエチレンテレフタレートフィルム (PET フィルム、東洋紡社製、商品名：コスモシャイン (登録商標) A 4 3 0 0、厚さ 5 0 μm) の片面側に以下の手順でバリア層を形成した。尚、コスモシャイン A 4 3 0 0 は、両面にマット層を有していた。

トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA、ダイセルサイテック社製) および光重合開始剤 (ランベルティ社製、商品名：ESACURE (登録商標) KTO 4 6) を用意し、質量比率として 9 5 : 5 となるように秤量し、これらをメチルエチルケトンに溶解させ、固形分濃度 1 5 % の塗布液とした。この塗布液を、ダイコーターを用いてロールトゥロールにて上記 PET フィルム上に塗布し、5 0 の乾燥ゾーンを 3 分間通過させた。その後、窒素雰囲気下で紫外線を照射 (積算照射量約 6 0 0 mJ / cm^2) し、UV 硬化にて硬化させ、巻き取った。基材上に形成された第一有機層の厚さは、1 μm であった。

【 0 1 8 2 】

次に、ロールトゥロールの化学蒸着装置 (CVD 装置) を用いて、上記有機層の表面に無機層 (窒化ケイ素層) を形成した。原料ガスとして、シランガス (流量 1 6 0 sccm)、アンモニアガス (流量 3 7 0 sccm)、水素ガス (流量 5 9 0 sccm)、および窒素ガス (流量 2 4 0 sccm) を用いた。電源として、周波数 1 3 . 5 6 MHz の高周波電源を用いた。製膜圧力は 4 0 Pa 、到達膜厚は 5 0 nm であった。このようにして有機層の表面に無機層が積層されたバリアフィルムを用意した。

【 0 1 8 3 】

2. 波長変換部材の作製

(実施例 1)

< 冷却ゲル化による製膜方法 >

波長変換膜形成用組成物 1 として、以下の組成物を調製した。得られた組成物を密閉ベゼル内に封入して、酸素濃度が 0 . 2 容積 ppm 、露点が - 7 0 の乾燥窒素ガスでパージした。なお、本実施例で用いたセルローストリアセートは、記載のジクロロメタン - メタノール - ブタノール混合溶液中において 0 付近に UCST を示すポリマーである。なお、量子ドット A および量子ドット B は、発光極大波長 5 3 5 nm の量子ドット分散液 (NN - ラボズ社製 CZ 5 2 0 - 1 0 0)、発光極大波長 6 3 0 nm の量子ドット分散液 (NN - ラボズ社製 CZ 6 2 0 - 1 0 0) を入手し、本組成物を調製するにあたり、ジクロロメタンで溶媒置換の上、ジクロロメタン分散液として用いた。これらの量子ドットはいずれもコアとして CdSe、シェルとして ZnS、及び配位子としてオクタデシルアミンを用いた量子ドットであり、ジクロロメタンによる溶媒置換前は、トルエンに 3 重量 %

10

20

30

40

50

の濃度で分散されている。

波長変換膜形成用組成物 1

セルローストリアセート (置換度 2.84)	100 質量部	
ジクロロメタン	320 質量部	
メタノール	83 質量部	
1-ブタノール	3 質量部	
トリフェニルフォスフェート	7.6 質量部	10
ジフェニルフォスフェート	3.8 質量部	
量子ドット A (発光極大: 535 nm)	0.01 質量部	
量子ドット B (発光極大: 630 nm)	0.01 質量部	

【0184】

得られた波長変換膜形成用組成物 1 を特開 2005-272485 号公報実施例に記載の製造装置にて、組成物の供給温度 36、バンド上のドーブ温度が -4 になるよう調整し、得られた自立性ウェブをバンドから剥離した後乾燥して揮発性成分を除去し、膜厚約 60 μm の長尺のフィルム状の波長変換膜 1 を得た。波長変換膜 1 についてガスクロマトグラフィーにより残存揮発性成分量を定量したところ、波長変換膜 100 質量部に対して残存揮発性成分は 0.1 質量部であった。

【0185】

この波長変換膜 1 の両面に、粘着剤を用いて上述した方法で作成したバリアフィルムを貼合し、波長変換部材 1 を得た。

【0186】

(実施例 2)

< 光照射ゲル化による製膜方法 1 >

波長変換膜形成用組成物 2 として、以下の組成物を調製した。調製の際、量子ドット A および量子ドット B は、実施例 1 と同様の量子ドット分散液を入手し、本組成物を調製するにあたり、ブチルアクリレートで溶媒置換の上、ブチルアクリレート分散液として用いた。得られた組成物を密閉ベゼル内に封入して、酸素濃度が 0.2 容積 ppm、露点が -70 の乾燥窒素ガスでパージした。

波長変換膜形成用組成物 2

ヒドロキシエチルアクリレート	30 質量部	
ウレタンアクリレート		
(東亜合成 (株) 製、アロニクス M1600 (商品名))	60 質量部	40
ブチルアクリレート	40 質量部	
光重合開始剤 (イルガキュア 184 (製品名))	3 質量部	
量子ドット A (発光極大: 535 nm)	0.01 質量部	
量子ドット B (発光極大: 630 nm)	0.01 質量部	

【0187】

得られた波長変換膜形成用組成物 2 を特開 2005-272485 号公報実施例に記載の製造装置にて、全光照射量が 200 mJ/cm² になるよう調整の上、バンド上で光照射してゲル化させ、得られた自立性ウェブをバンドから剥離した後、乾燥ゾーンで乾燥し

て残存した揮発性成分（ブチルアクリレート）30質量部分を揮発除去し、さらに2kW高圧水銀灯を用いて全光照射量が 300 mJ/cm^2 になるよう露光処理を行って、膜厚約 $60\text{ }\mu\text{m}$ の長尺のフィルム状の波長変換膜2を得た。ガスクロマトグラフィーにより残存揮発性成分量を定量したところ、波長変換膜100質量部に対して残存揮発性成分は0.1質量部未満であった。

また、実施例1と同様にして、この波長変換膜2を用いて波長変換部材2を得た。

【0188】

（実施例3）

<光照射ゲル化による製膜方法1>

波長変換膜形成用組成物3として、以下の組成物を調製した。なお、量子ドットAおよび量子ドットBは、実施例1で溶媒置換する前の市販品（NN-ラボズ社製CZ520-100とNN-ラボズ社製CZ620-100）を使用した。得られた組成物を密閉ベセル内に封入して、酸素濃度が0.2容積ppm、露点が -70 の乾燥窒素ガスでパージした。

10

波長変換膜形成用組成物3

イソシアヌル基含有アクリレート

（新中村化学（株）社製、A-9300）

90質量部

20

トリメチロールプロパントリアクリレート

（新中村化学（株）製、TMP TA（商品名））

10質量部

トルエン

180質量部

メチルエチルケトン（MEK）

20質量部

光重合開始剤（イルガキュア819（製品名））

1質量部

量子ドットA（発光極大： 535 nm ）

0.01質量部

量子ドットB（発光極大： 630 nm ）

0.01質量部

【0189】

30

得られた波長変換膜形成用組成物3を特開2005-272485号公報実施例に記載の製造装置にて、全光照射量が 200 mJ/cm^2 になるよう調整の上、バンド上で光照射してゲル化させ、バンド上で揮発性成分量をゲル化直後状態の10質量%となるよう乾燥した後、得られた自立性ウェブをバンドから剥離し、さらに乾燥ゾーンで乾燥して残存した揮発性成分（トルエンおよびMEK）を揮発除去し、さらに2kW高圧水銀灯を用いて全光照射量が 300 mJ/cm^2 になるよう露光処理を行って、膜厚約 $60\text{ }\mu\text{m}$ の長尺のフィルム状の波長変換膜3を得た。ガスクロマトグラフィーにより残存揮発性成分量を定量したところ、波長変換膜100質量部に対して残存揮発性成分は0.1質量部未満であった。

また、実施例2と同様にして、この波長変換膜3を用いて波長変換部材3を得た。

40

【0190】

（実施例4）

<光照射ゲル化による製膜方法1>

波長変換膜形成用組成物4として、以下の組成に変更した以外は実施例3と同様にして組成物を調製し、密閉ベセル内に封入して、酸素濃度が0.2容積ppm、露点が -70 の乾燥窒素ガスでパージした。

波長変換膜形成用組成物 4

ウレタン基含有アクリレート

(共栄社化学(株) 社製、UA-306H (商品名))

80質量部

ウレタン基含有アクリレート

(共栄社化学(株) 製、UA15HA (商品名))

20質量部

トルエン

200質量部

光重合開始剤 (イルガキュア819 (製品名))

1質量部

量子ドットA (発光極大: 535nm)

0.01質量部

量子ドットB (発光極大: 630nm)

0.01質量部

10

【0191】

得られた波長変換膜形成用組成物4を実施例3と同様にして、膜厚約60 μ mの長尺のフィルム状の波長変換膜4を得た。ガスクロマトグラフィーにより残存揮発性成分量を定量したところ、波長変換膜100質量部に対して残存揮発性成分は0.1質量部未満であった。

また、実施例2と同様にして、この波長変換膜4を用いて波長変換部材4を得た。

20

【0192】

(実施例5)

<光照射ゲル化による製膜方法2>

波長変換膜形成用組成物5として、以下の組成物を調製した。調製の際、量子ドットAおよび量子ドットBは、実施例1と同様の量子ドット分散液を入手し、本組成物を調製するにあたり、ジクロロメタンで溶媒置換の上、ジクロロメタン分散液として用いた。得られた組成物を密閉ベゼル内に封入して、酸素濃度が0.2容積ppm、露点が-70の乾燥窒素ガスでパージした。

波長変換膜形成用組成物 5

30

セルローストリアセテート (置換度2.84)

90質量部

ジクロロメタン

358質量部

メタノール

40質量部

トリメチロールプロパントリアクリレート

(新中村化学(株) 製、TMP TA (商品名))

10質量部

光重合開始剤 (イルガキュア184 (商品名))

0.5質量部

量子ドットA (発光極大: 535nm)

0.01質量部

量子ドットB (発光極大: 630nm)

0.01質量部

40

【0193】

得られた波長変換膜形成用組成物5を特開2005-272485号公報実施例に記載の製造装置にて、組成物の供給温度36、バンド上のドーブ温度が25になるよう調整し、ドーブをバンド上に流延直後に全光照射量が900mJ/cm²になるよう調整の上、バンド上で光照射してゲル化させ、得られた自立性ウェブをバンドから剥離した後乾燥して揮発性成分を除去し、膜厚約60 μ mの長尺のフィルム状の波長変換膜5を得た。ガスクロマトグラフィーにより残存揮発性成分量を定量したところ、波長変換膜100質量部に対して残存揮発性成分は0.1質量部であった。

50

また、実施例 1 と同様にして、この波長変換膜 5 を用いて波長変換部材 5 を得た。

【 0 1 9 4 】

(実施例 6)

< せん断変化による製膜方法 1 >

波長変換膜形成用組成物 6 として、以下の組成物を調製した。得られた組成物を密閉ベ
 ゼル内に封入して、酸素濃度が 0 . 2 容積 p p m、露点が - 7 0 の乾燥窒素ガスでパー
 ジした。添加した低結晶性セルロースナノ粒子は、エタノール溶液にチキソトロピー性
 を付与し、静止させると 2 0 0 P a ・ s 以上の粘度を有するゲルを形成するが、流動条件
 下では 1 0 P a ・ s 以下の低い粘度を示すような組成物を得ることができる。なお、量子ド
 ット A および量子ドット B は、実施例 1 と同様の量子ドット分散液を入手し、トルエン分
 散液の状態でも入手したが、本組成物を調製するにあたり、脱水エタノールで溶媒置換の上
 、エタノール分散液として用いた。

10

波長変換膜形成用組成物 6

ヒドロキシエチルアクリレート	3 5 質量部
ウレタンアクリレート	
(東亜合成 (株) 製、アロニクス M1 6 0 0 (商品名))	6 5 質量部
低結晶性セルロースナノ粒子	
(ファインフーズ製、ナノウィーブ (商品名))	3 質量部
エタノール	1 0 0 質量部
光重合開始剤 (イルガキュア 1 8 4 (製品名))	3 質量部
量子ドット A (発光極大 : 5 3 5 nm)	0 . 0 1 質量部
量子ドット B (発光極大 : 6 3 0 nm)	0 . 0 1 質量部

20

【 0 1 9 5 】

得られた波長変換膜形成用組成物 6 を、ダイコーターを用いて上述した方法で作成され
 たバリアフィルム (長尺品) のバリア層上に塗布した後、振動を与えないよう 1 分間水平
 に搬送してゲル化させ、その後乾燥ゾーンで揮発性成分 (エタノール) を除去した後、全
 光照射量が 9 0 0 m J / c m ² になるよう光照射して重合反応を行い、膜厚約 6 0 μ m の
 長尺のフィルム状の波長変換膜 6 を形成した。ガスクロマトグラフィーにより残存揮発性
 成分量を定量したところ、波長変換膜 1 0 0 質量部に対して残存揮発性成分は 0 . 1 質量
 部未満であった。

30

この波長変換膜 6 の、バリアフィルムが設けられていない面に、粘着剤を用いて上述し
 た方法で作製したバリアフィルムを貼合し、波長変換部材 6 を得た。

【 0 1 9 6 】

(実施例 7)

< せん断変化による製膜方法 2 >

波長変換膜形成用組成物 7 として、以下の組成物を調製した。得られた組成物を密閉ベ
 ゼル内に封入して、酸素濃度が 0 . 2 容積 p p m、露点が - 7 0 の乾燥窒素ガスでパー
 ジした。添加した低結晶性セルロースナノ粒子は、アセトン溶液にチキソトロピー性を付
 与し、静止させると 2 0 0 P a ・ s 以上の粘度を有するゲルを形成するが、流動条件下
 ではポリメチルメタクリレートによる粘性のみとなる。なお、量子ドット A および量子ド
 ット B は、実施例 1 と同様の量子ドット分散液を入手し、本組成物を調製するにあたり、脱
 水アセトンで溶媒置換の上、アセトン分散液として用いた。

40

波長変換膜形成用組成物 7

ポリメチルメタクリレート (三菱レイヨン製)	100質量部
低結晶性セルロースナノ粒子 (ファインフーズ製、ナノウィープ (商品名))	1.5質量部
アセトン	300質量部
量子ドットA (発光極大: 535 nm)	0.01質量部
量子ドットB (発光極大: 630 nm)	0.01質量部

10

【0197】

得られた波長変換膜形成用組成物 7 を特開 2005 - 272485 号公報実施例に記載の製造装置にて、組成物の供給温度 36 、バンド上のドーブ温度が 25 になるよう調整し、ドーブをバンド上に流延し振動を与えないよう搬送してゲル化させた後バンド上で乾燥させ、得られた自立性ウェブをバンドから剥離した後乾燥して揮発性成分を除去し、膜厚約 60 μm の長尺のフィルム状の波長変換膜 7 を得た。ガスクロマトグラフィーにより残存揮発性成分量を定量したところ、波長変換膜 100 質量部に対して残存揮発性成分は 0.4 質量部であった。

この波長変換膜 7 の両面に、粘着剤を用いて上述した方法で作製したバリアフィルムを貼合し、波長変換部材 7 を得た。

20

【0198】

(比較例 1)

波長変換膜形成用組成物 8 として、以下の組成に変更した以外は実施例 1 と同様にして組成物を調製し、密閉ベゼル内に封入して、酸素濃度が 0.2 容積 ppm、露点が -70 の乾燥窒素ガスでパージした。なお、ポリメチルメタクリレートはジクロロメタン溶液では UCST を示さないポリマーである。

波長変換膜形成用組成物 8

ポリメチルメタクリレート (三菱レイヨン製)	100質量部
ジクロロメタン	400質量部
量子ドットA (発光極大: 535 nm)	0.01質量部
量子ドットB (発光極大: 630 nm)	0.01質量部

30

【0199】

得られた波長変換膜形成用組成物 8 を用いて、実施例 1 と同様にして波長変換膜を形成し、膜厚約 60 μm の長尺のフィルム状の波長変換膜 8 を得た。ガスクロマトグラフィーにより残存揮発性成分量を定量したところ、波長変換膜 100 質量部に対して残存揮発性成分は 0.4 質量部であった。

40

この波長変換膜 8 の両面に、粘着剤を用いて上述した方法で作成したバリアフィルムを貼合し、波長変換部材 8 を得た。

【0200】

(比較例 2)

波長変換膜形成用組成物 8 を用いた以外は実施例 7 と同様にして、膜厚約 60 μm の長尺のフィルム状の波長変換膜 9 を得た。ガスクロマトグラフィーにより残存揮発性成分量を定量したところ、波長変換膜 100 質量部に対して残存揮発性成分は 0.4 質量部であった。この波長変換膜 9 の両面に、粘着剤を用いて上述した方法で作成したバリアフィルムを貼合し、波長変換部材 9 を得た。

50

【 0 2 0 1 】

(比較例 3)

波長変換膜形成用組成物 1 0 として、以下の組成物を用いた以外は実施例 6 と同様にし、膜厚約 6 0 μm の長尺のフィルム状の波長変換膜 1 0 を得た。なお、本組成物は本発明で定義するチキソトロピー性を示さない。

波長変換膜形成用組成物 1 0

ヒドロキシエチルアクリレート	3 5 質量部
ウレタンアクリレート	
(東亜合成 (株) 製、アロニクス M1 6 0 0 (商品名))	6 5 質量部
エタノール	1 0 0 質量部
光重合開始剤 (イルガキュア 1 8 4 (製品名))	3 質量部
量子ドット A (発光極大 : 5 3 5 nm)	0 . 0 1 質量部
量子ドット B (発光極大 : 6 3 0 nm)	0 . 0 1 質量部

10

【 0 2 0 2 】

得られた波長変換膜形成用組成物を、ダイコーターを用いて上述した方法で作成されたバリアフィルム (長尺品) のバリア層上に塗布した後乾燥ゾーンで揮発性成分 (エタノール) を除去し、再度その上にダイコーターを用いて波長変換膜形成用組成物 1 0 を塗布した後乾燥する工程をさらに 2 度繰り返した後、全光照射量が 9 0 0 mJ / cm^2 になるよう光照射して重合反応を行い、膜厚約 6 0 μm の波長変換膜波長変換膜 1 0 を形成した。ガスクロマトグラフィーにより残存揮発性成分量を定量したところ、波長変換膜 1 0 0 質量部に対して残存揮発性成分は 0 . 1 質量部であった。

20

この波長変換膜 1 0 の、バリアフィルムが設けられていない面に、粘着剤を用いて上述した方法で作成したバリアフィルムを貼合し、波長変換部材 1 0 を得た。

【 0 2 0 3 】

(比較例 4)

実施例 2 において、バンド上での露光前に I R ヒーターおよび送風によって揮発性成分 (ブチルアクリレート) の揮発除去を行った後にバンド上での露光を行って、波長変換膜 1 1 を得た。ガスクロマトグラフィーにより残存揮発性成分量を定量したところ、波長変換膜 1 0 0 質量部に対して残存揮発性成分は 0 . 1 質量部であった。

30

この波長変換膜 1 1 の、バリアフィルムが設けられていない面に、粘着剤を用いて上述した方法で作成したバリアフィルムを貼合し、波長変換部材 1 1 を得た。

【 0 2 0 4 】

3 . 評価

< 表示色味の評価 >

市販のタブレット端末 (Amazon 社製、Kindle (登録商標) Fire HD X 7 ") を分解し、バックライトユニットから Q D E F (3 M 社製量子ドットフィルム) を取り出し、Q D E F に代えて矩形に切り出した実施例及び比較例の波長変換部材を組み込んだ。このようにして液晶表示装置を作製した。作製した液晶表示装置を点灯させ、実施例 1 において全面が白表示になるようにし、目視で色味を評価した。測定結果を表 1 に示す。

40

【 0 2 0 5 】

< 波長変換膜内部の量子ドットの分布観察 >

各実施例及び比較例で得られた波長変換膜を切断し、断面をマイクローム切削の上、S E M - E D X で波長変換膜内の量子ドットの分布を観測した。分布のマッピングには、量子ドットに含まれる金属元素の分布を追跡することで行った。結果を表 1 に示す。

50

【 0 2 0 6 】

表 1 に示されるように、実施例の波長変換部材では、ニュートラルな白色が表示された。しかし、比較例の波長変換部材では、青味かった白色が表示された。これは、量子ドットが所望の発光効率より低く、励起光として入射する青色光が十分に蛍光に変換されないまま表示されることによる。

【 0 2 0 7 】

また、実施例の波長変換部材は、波長変換膜内部での量子ドットは均一に分散し、明確な輝点は見られなかった。量子ドットは数ナノメートル程度の粒径であるため、SEM-EDX の解像度では粒子の一つ一つは観察できず、均一に分散している場合、平坦な分布マップを示す。一方、比較例では、分布マップに輝点が見られた。これは、量子ドット同士が凝集体を形成したことを示しており、色味から推定される発光効率低下とを考え合わせると、量子ドット同士の凝集により発光効率が低下したものと推定される。

以上より、本発明の有効性が示された。

【 0 2 0 8 】

【表 1】

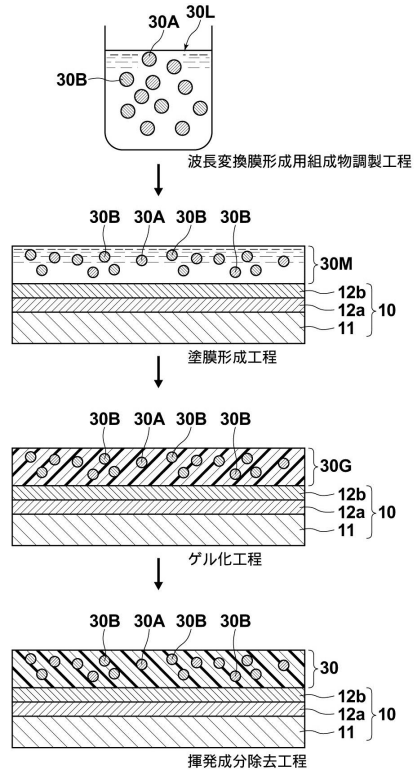
	色味	波長変換膜内の量子ドット分布
実施例1	白	均一(輝点なし)
実施例2	白	均一(輝点なし)
実施例3	白	均一(輝点なし)
実施例4	白	均一(輝点なし)
実施例5	白	均一(輝点なし)
実施例6	白	均一(輝点なし)
実施例7	白	均一(輝点なし)
比較例1	青みがかった白	輝点あり
比較例2	青みがかった白	輝点あり
比較例3	青みがかった白	輝点あり
比較例4	青みがかった白	輝点あり

【符号の説明】

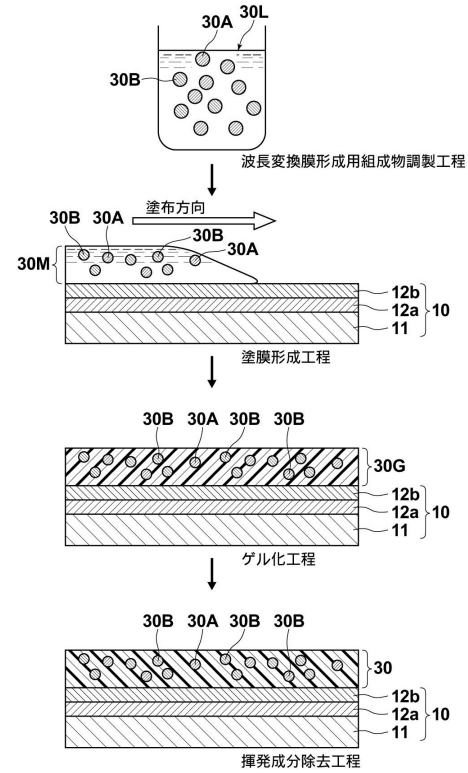
【 0 2 0 9 】

- 1 C 面状光源
- 1 D 波長変換部材
- 2 バックライトユニット
- 2 A 反射板
- 2 B 再帰反射性部材
- 3 液晶セルユニット
- 4 液晶表示装置
- 1 0 , 2 0 バリアフィルム
- 1 1 , 2 1 基材
- 1 2 , 2 2 バリア層
- 1 3 凹凸付与層(マット層、光拡散層)
- 3 0 波長変換膜
- 3 0 A , 3 0 B 量子ドット
- 3 0 P 有機マトリックス
- 3 0 L 波長変換膜形成用組成物
- L B 励起光(一次光、青色光)
- L R 赤色光(二次光、蛍光)
- L G 緑色光(二次光、蛍光)

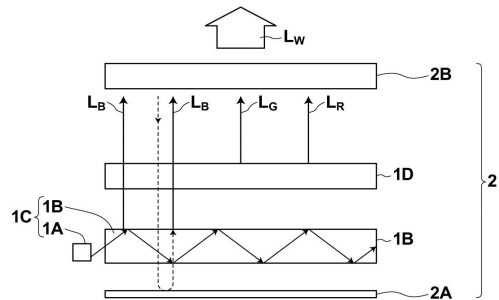
【図 1】



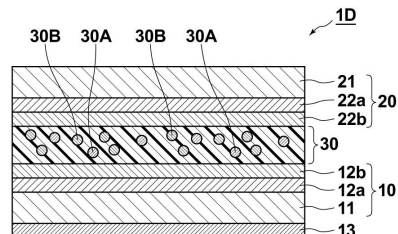
【図 2】



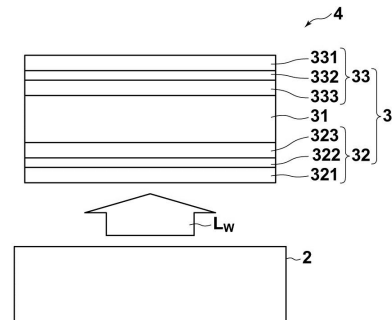
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 9 K	11/00	(2006.01)	C 0 9 K	11/00	A
G 0 2 B	5/02	(2006.01)	G 0 2 B	5/02	B
F 2 1 V	3/00	(2015.01)	F 2 1 V	3/00	1 0 0
F 2 1 S	2/00	(2016.01)	F 2 1 V	3/00	5 3 0
G 0 2 F	1/13357	(2006.01)	F 2 1 S	2/00	4 3 1
			F 2 1 S	2/00	4 8 1
			G 0 2 F	1/13357	

- (56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 0 5 4 2 8 4 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 4 / 0 1 7 5 0 1 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 2 - 1 5 5 9 9 9 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 9 / 1 4 8 1 3 1 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 0 - 1 8 8 1 8 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
 C 0 8 J 7 / 0 4
 C 0 9 K 1 1 / 0 0 - 1 1 / 0 8
 F 2 1 S 2 / 0 0
 F 2 1 V 3 / 0 0
 G 0 2 B 5 / 0 2
 G 0 2 F 1 / 1 3 3 5 7