

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年6月8日(08.06.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/100809 A1

(51) 国際特許分類:

G02B 5/20 (2006.01) C09D 7/61 (2018.01)
C08K 3/22 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
C08K 5/45 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) G02B 5/02 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C09D 7/41 (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/043769

(22) 国際出願日: 2022年11月28日(28.11.2022)

(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 2021-194627 2021年11月30日(30.11.2021) JP

(71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 湯川 昇 志 郎 (YUKAWA Shojiro); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
神山 利彦(KAMIYAMA Toshihiko); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人英明国際特許事務所 (PATENT ATTORNEY CORPORATION EI-

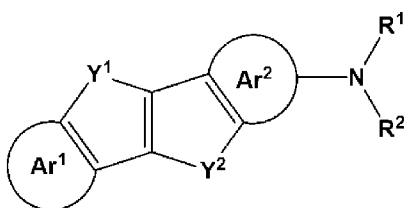
MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

(54) Title: WAVELENGTH CONVERSION FILM FORMING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 波長変換膜形成用組成物



(57) Abstract: A wavelength conversion film forming composition comprising (A) a phosphor represented by formula (1) and (B) a binder is provided as a wavelength conversion film forming composition capable of providing a wavelength conversion film having an excellent wavelength conversion efficiency and excellent durability. (In the formula, Ar¹ and Ar² independently represent an aromatic ring that may have a substituent; R¹ and R² independently represent a hydrogen atom, an alkyl group that may have a substituent, a cycloalkyl group that may have a substituent, an aryl group that may have a substituent, or a heteroaryl group that may have a substituent; R¹ and R² may be bound to each other to form a ring in conjunction with a nitrogen atom adjacent to these residues; one or both of R¹ and R² may be bound to Ar² to form a ring in conjunction with a nitrogen atom adjacent to these residues; and one of Y¹ and Y² represents -SO₂- and the other represents -S- or -SO₂-.)

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：波長変換効率および耐久性に優れる波長変換膜を与える波長変換膜形成用組成物として、
（A）下記式（1）で表される蛍光体と（B）バインダーとを含有する波長変換膜形成用組成物を提供する。（式中、 $A r^1$ および $A r^2$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香環であり、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または置換基を有していてもよいヘテロアリール基であり、 R^1 および R^2 は、互いに結合して隣接する窒素原子とともに環を形成してもよく、 R^1 および R^2 のいずれか一方または両方は、 $A r^2$ と結合して隣接する窒素原子とともに環を形成してもよく、 Y^1 および Y^2 は、一方が $-SO_2-$ であり、他方が $-S-$ または $-SO_2-$ である。）

明 細 書

発明の名称：波長変換膜形成用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、波長変換膜形成用組成物に関し、さらに詳述すると、液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイ、マイクロＬＥＤディスプレイ等の各種ディスプレイに好適に用いられる波長変換膜形成用組成物に関する。

背景技術

[0002] マイクロＬＥＤディスプレイは、高コントラスト、高輝度が可能であるうえ、大画面化や透明ディスプレイなど応用の幅も広いことから、液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイに次ぐ次世代ディスプレイとして期待されている。

マイクロＬＥＤディスプレイでは、通常、各画素に微小ＬＥＤチップが配置される。

このＬＥＤチップの配置の方式として三色のＬＥＤを実装するＲＧＢ－ＬＥＤ方式があるが、この方式においては、ＬＥＤの発光制御の複雑さ、赤色ＬＥＤの性能の低さが課題とされており、この課題を解決できる波長変換方式が注目されている。

波長変換方式では、青色ＬＥＤチップのみを使用し、波長変換材料によって赤色、緑色の光を取り出すもので、青色ＬＥＤチップのみを用いて三原色を作ることができるという利点がある。

[0003] 波長変換材料として、従来、有機物の発光材料を用いる技術が提案され、例えば、ピリジーンフタルイミド縮合体を用いたもの（特許文献１等）、クマリン誘導体を用いたもの（特許文献２等）、ペリレン誘導体を用いたもの（特許文献３等）、ローダミン誘導体を用いたもの（特許文献４）、ピロメテン誘導体を用いたもの（特許文献５，６等）が開示されている。

[0004] これらの波長変換材料には、一般的に良好な波長変換効率、色純度および耐光性等の特性が求められる。

この点、例えば、特許文献7には、特定のメタアクリル系重合体からなるバインダー樹脂、特定の蛍光色素および光重合可能なアクリル酸エステルを含む組成物が、高性能で耐光性のよい赤色変換材料となることが開示されている。

また、有機発光材料の劣化を防ぎ、耐久性を向上させるため、光安定化剤を添加する技術も開示されている（特許文献8等）。

さらに、波長変換材料に微粒子を添加することで、色変換層内での光の散乱により光路長が増大して青色光吸収率が向上するとともに、界面で反射された光が再度散乱されることで発光効率が向上することが知られている（特許文献9，10等）。

[0005] しかし、近年のディスプレイ技術の発展に伴い、波長変換膜形成用組成物には、ディスプレイの性能向上の観点から、波長変換材料の波長変換効率や耐久性のさらなる改良が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2002-348568号公報
特許文献2：特開2007-273440号公報
特許文献3：特開2002-317175号公報
特許文献4：特開2001-164245号公報
特許文献5：特開2011-241160号公報
特許文献6：特開2014-136771号公報
特許文献7：特開2006-89724号公報
特許文献8：特開2011-149028号公報
特許文献9：国際公開第2020/189678号
特許文献10：国際公開第2019/181698号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、波長変換効率および耐久性に優れる波長変換膜を与える波長変換膜形成用組成物を提供することを目的とする。

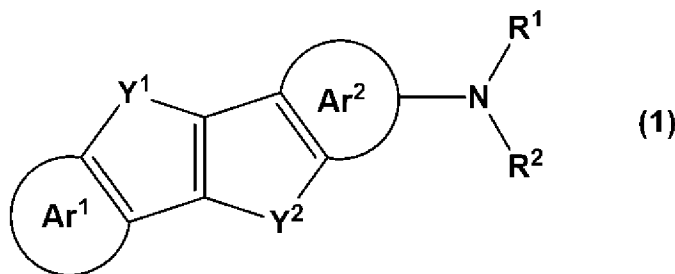
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、蛍光体とバインダーとを含有する波長変換膜形成用組成物において、特定の構造を有する蛍光体を含有することにより上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、以下の波長変換膜形成用組成物を提供する。

1. (A) 下記式(1)で表される蛍光体と(B)バインダーとを含有する波長変換膜形成用組成物。

[化1]



(式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香環であり、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または置換基を有していてもよいヘテロアリール基であり、 R^1 および R^2 は、互いに結合して隣接する窒素原子とともに環を形成してもよく、 R^1 および R^2 のいずれか一方または両方は、 Ar^2 と結合して隣接する窒素原子とともに環を形成してもよく、 Y^1 および Y^2 は、一方が $-SO_2-$ であり、他方が $-S-$ または $-SO_2-$ である。)

2. さらに、(C)光散乱粒子を含有する1の波長変換膜形成用組成物。

3. 上記(C)光散乱粒子が、酸化チタン粒子である2の波長変換膜形成用組成物。

4. 上記（B）バインダーが、樹脂を含む１～３のいずれかの波長変換膜形成用組成物。
5. 上記（B）バインダーが、重合性モノマーおよび光重合開始剤を含む１～３のいずれかの波長変換膜形成用組成物。
6. 上記（B）バインダーが、アルカリ可溶性樹脂、重合性モノマーおよび光重合開始剤を含む１～３のいずれかの波長変換膜形成用組成物。
7. 上記（A）蛍光体の含有量が、固形分中０．１質量％以上である１～６のいずれかの波長変換膜形成用組成物。
8. 上記（C）光散乱粒子の含有量が、固形分中１質量％以上である２～７のいずれかの波長変換膜形成用組成物。
9. 上記組成物から形成される膜のヘイズ値が１８％以上である１～８のいずれかの波長変換膜形成用組成物。

発明の効果

- [0010] 本発明によれば、波長変換効率および耐久性に優れる波長変換膜を与える波長変換膜形成用組成物を提供できる。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]実施例１で得られた基板A、BおよびCの蛍光スペクトル（励起光波長４１０nm）である。
- [図2]比較例１で得られた基板A、BおよびCの蛍光スペクトル（励起光波長４４８nm）である。

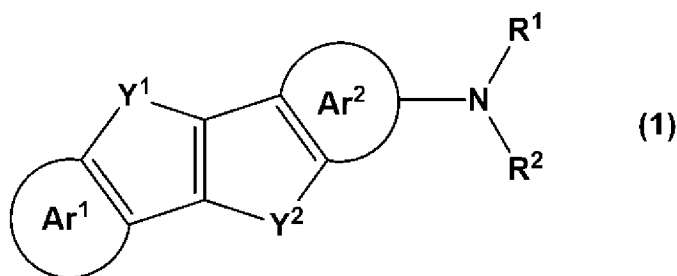
発明を実施するための形態

- [0012] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明の波長変換膜形成用組成物は、（A）下記式（１）で表される蛍光体と（B）バインダーとを含有することを特徴とする。なお、以下の説明において、固形分とは、波長変換膜形成用組成物を構成する溶媒以外の成分を意味する。

- [0013]

[化2]



[0014] 式中、 $A r^1$ および $A r^2$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香環であり、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または置換基を有していてもよいヘテロアリール基であり、 R^1 および R^2 は、互いに結合して隣接する窒素原子とともに環を形成してもよく、 R^1 および R^2 のいずれか一方または両方は、 $A r^2$ と結合して隣接する窒素原子とともに環を形成してもよく、 Y^1 および Y^2 は、一方が $-SO_2-$ であり、他方が $-S-$ または $-SO_2-$ である。

[0015] $A r^1$ および $A r^2$ で表される芳香環としては、単環芳香族炭化水素環としてベンゼン環が挙げられ、多環芳香族炭化水素環としてナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、ピレン環、トリフェニレン環等が挙げられる。

[0016] $A r^1$ および $A r^2$ で表される芳香環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、後述のアルキル基、後述のシクロアルキル基、ハロゲン化アルキル基、後述のアリール基、後述のヘテロアリール基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。置換基を有する場合、その数は1～6個が好ましく、1～3個がより好ましい。

[0017] なかでも、 $A r^1$ および $A r^2$ としては、吸収極大波長および蛍光極大波長をより大きくし、耐光性をより向上させる観点から、置換若しくは非置換芳香環が好ましく、置換若しくは非置換単環芳香族炭化水素環がより好ましい。

[0018] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。

- [0019] アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1～10のアルキル基が挙げられ、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。
- [0020] 上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、後述のシクロアルキル基、後述のアリール基、後述のヘテロアリール基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。置換基を有する場合、その数は1～6個が好ましく、1～3個がより好ましい。
- [0021] シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数3～10のシクロアルキル基が挙げられ、炭素数4～8のシクロアルキル基が好ましい。
- [0022] 上記シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、上記アルキル基、後述のアリール基、後述のヘテロアリール基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。置換基を有する場合、その数は1～6個が好ましく、1～3個がより好ましい。
- [0023] ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。
- [0024] アリール基としては、単環アリール基、縮環アリール基および多環アリール基のいずれでもよく、その具体例としては、単環アリール基としてフェニル基が挙げられ、縮環アリール基としてナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、ピレニル基、トリフェニレニル基等が挙げられ、多環アリール基としてビフェニル基、ターフェニル基等の炭素数6～18のアリール基が挙げられ、炭素数6～14のアリール基が好ましい。
- [0025] 上記アリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、上記アルキル基、上記アリール基、後述のヘテロアリール基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。置換基を有する場合、その数は、1～6個が好ましく、1～3個がより好ましい。

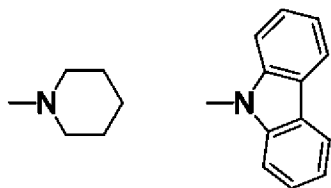
[0026] ヘテロアリール基としては、単環ヘテロリール基および縮環ヘテロアリール基のいずれでもよく、単環ヘテロアリール基としてピロリル基、チエニル基、フラニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、ピリジリル基、ピラジリル基等が挙げられ、縮環ヘテロアリール基としてインドリル基、イソインドリル基、ベンゾイミダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基等が挙げられる。

[0027] 上記ヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、上記ハロゲン原子、上記アルキル基、上記アリール基、上記ヘテロアリール基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。置換基を有する場合、その数は、1～6個が好ましく、1～3個がより好ましい。

[0028] なかでも、 R^1 および R^2 としては、置換もしくは非置換アリール基または置換もしくは非置換ヘテロアリール基が好ましく、置換または非置換アリール基がより好ましく、非置換アリール基がより一層好ましい。

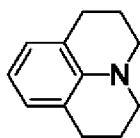
[0029] 上記 R^1 および R^2 は、互いに結合して隣接する窒素原子とともに環を形成してもよい。 R^1 および R^2 が、互いに結合して隣接する窒素原子とともに形成される環としては、例えば、以下のような基が挙げられる。

[0030] [化3]



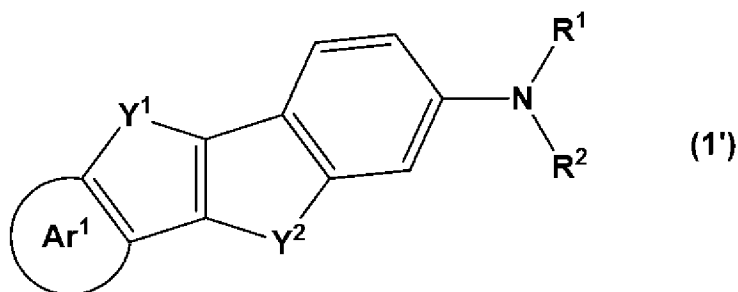
[0031] また、上記 R^1 および R^2 は、 R^1 および R^2 のいずれか一方または両方が、 $A r^2$ と結合して隣接する窒素原子とともに環を形成していてもよい。 R^1 および R^2 のいずれか一方または両方が、 $A r^2$ と結合して隣接する窒素原子とともに形成される環としては、例えば、以下のような基が挙げられる。

[0032] [化4]



[0033] なお、上記式（１）で表される化合物において、 $-NR^1R^2$ で表される基の Ar^2 に対する結合位置は、特に制限されない。例えば、 Ar^2 がベンゼン環である場合には、下記式（１'）で表される化合物が形成されやすい。

[0034] [化5]



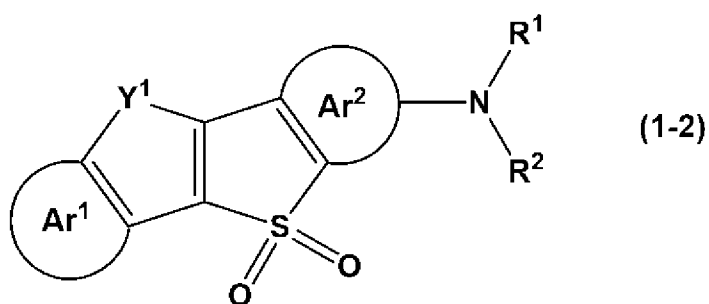
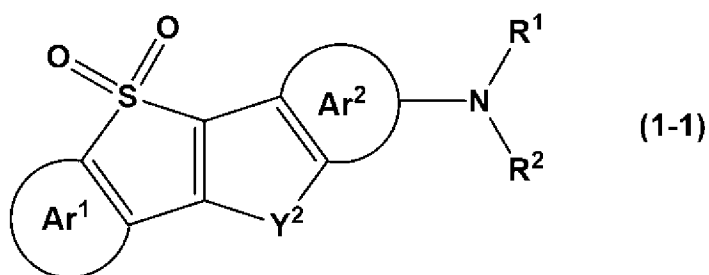
[0035] 式中、 Ar^1 、 Y^1 および Y^2 は、上記と同じである。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または置換基を有していてもよいヘテロアリール基であり、 R^1 および R^2 は、互いに結合して隣接する窒素原子とともに環を形成してもよく、 R^1 および R^2 のいずれか一方または両方は、近接するベンゼン環と結合して隣接する窒素原子とともに環を形成してもよい。

[0036] 上記式（１）において、 Y^1 および Y^2 は、一方が $-SO_2-$ であり、他方が $-S-$ または $-SO_2-$ である。 Y^1 および Y^2 としては、得られる波長変換膜の波長変換効率および耐久性を考慮すると、一方が $-SO_2-$ であり、他方が $-S-$ であることが好ましく、 Y^1 が $-S-$ であり、 Y^2 が $-SO_2-$ であることがより好ましい。また、上記式（１）で表される化合物を赤色発光体として使用する場合、 Y^1 および Y^2 としては、 Y^1 が $-S-$ または $-SO_2-$ であり、 Y^2 が $-SO_2-$ であることが好ましく、 Y^1 および Y^2 がともに $-SO_2-$ であることがより好ましい。

[0037] 上記のような条件を満たす縮環チオフエン化合物としては、下記式（１－１）または式（１－２）で表される化合物が好ましい。

[0038]

[化6]

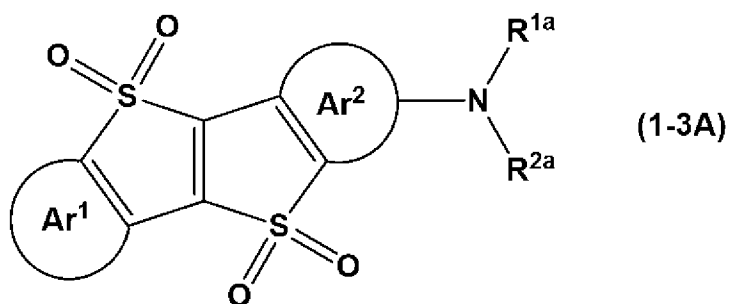
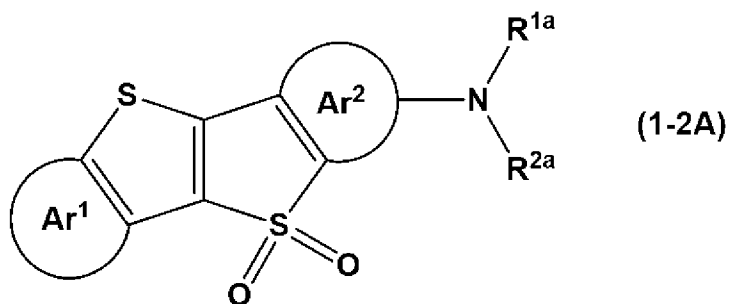
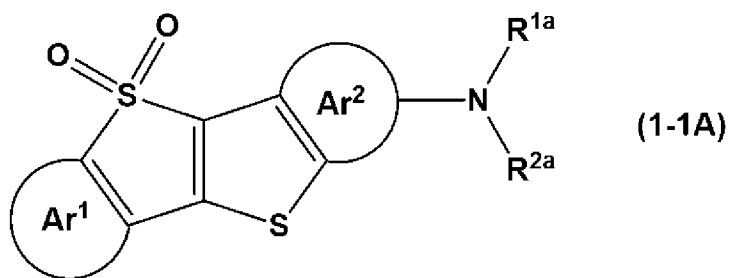


(式中、Ar¹、Ar²、R¹、R²、Y¹およびY²は、上記と同じである。)

[0039] さらに、下記式(1-1A)～(1-3A)で表される化合物がより好ましい。

[0040]

[化7]

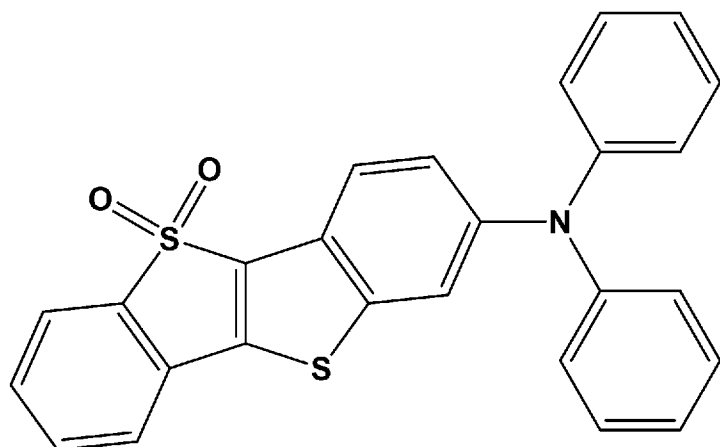


(式中、 Ar^1 および Ar^2 は、上記と同じである。 R^{1a} および R^{2a} は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、または置換基を有していてもよいアリール基であり、 R^{1a} および R^{2a} は、互いに結合して隣接する窒素原子とともに環を形成してもよい。)

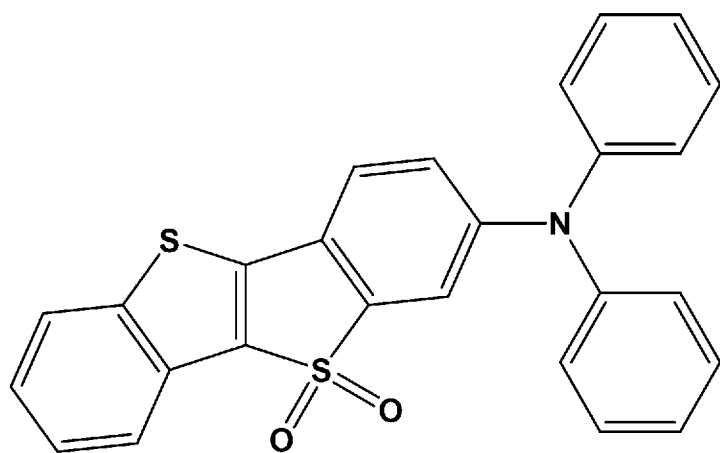
[0041] 上記式(1)表される化合物の好ましい具体例としては、例えば、下記式(1-1B)～(1-6B)で表される化合物を挙げることができる。

[0042]

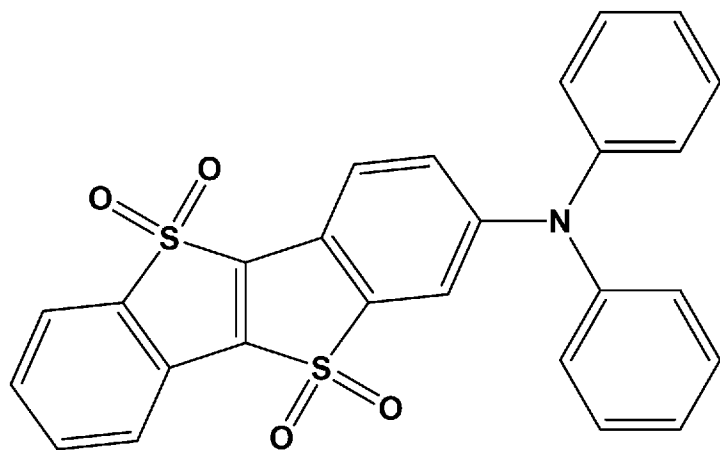
[化8]



(1-1B)



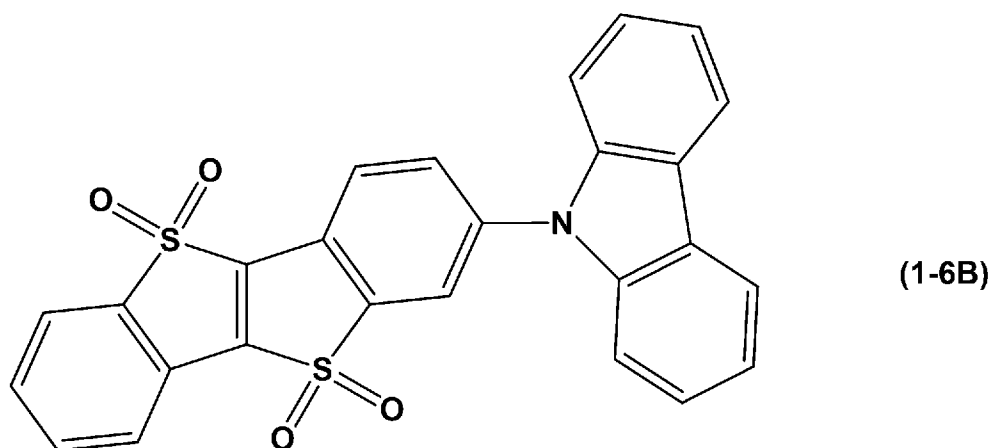
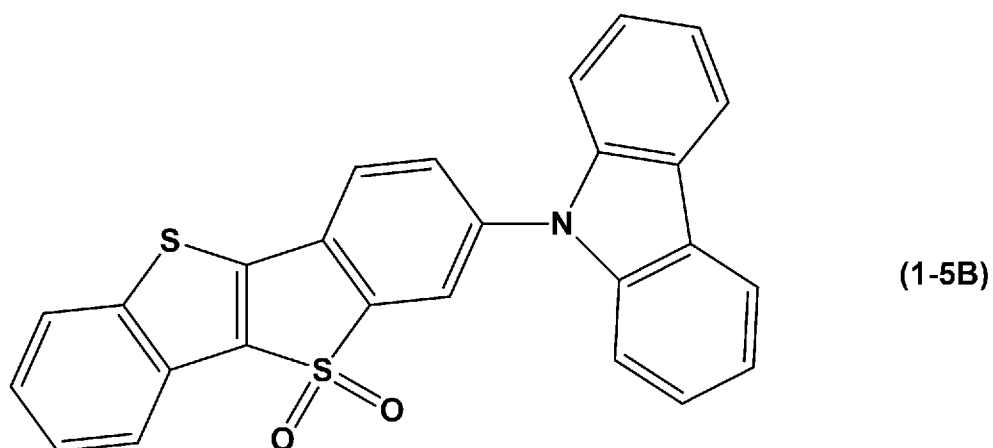
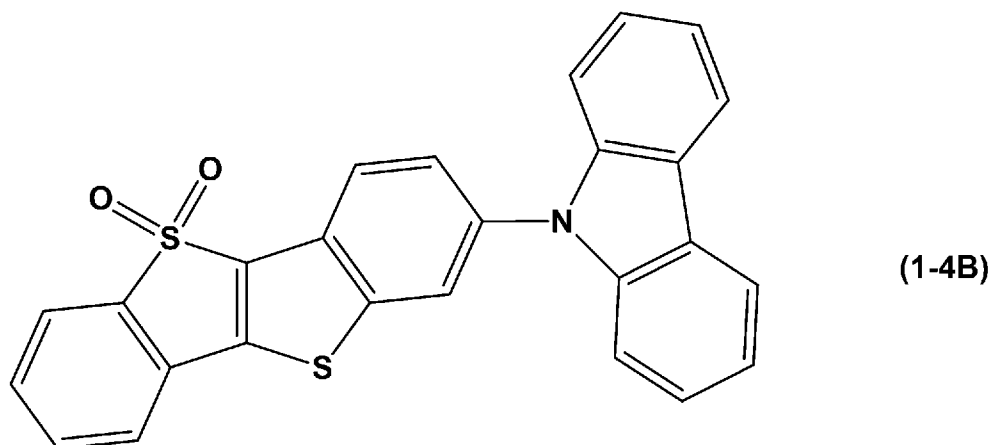
(1-2B)



(1-3B)

[0043]

[化9]



[0044] また、上記縮環チオフェン化合物は、上記式（１）で表される縮環チオフェン化合物が溶媒和物として存在する場合もあり、いずれも本発明の範囲に包含される。なお、当該溶媒和物としては、上記式（１）で表される縮環チオフェン化合物と溶媒との溶媒和物である限り特に限定されない。溶媒和物を形成する場合の溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、アセトニ

トリル、ジエチルエーテル、酢酸エチル、メタノール、エタノール、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0045] 上記式(1)で表される化合物は、公知の方法により合成することができ、例えば、特開2018-145422号公報に記載の方法により合成することができる。

[0046] 上記(A)蛍光体の含有量は、得られる波長変換膜の波長変換効率を考慮すると、固形分中0.1質量%以上が好ましく、0.3質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上がより一層好ましい。一方、(A)蛍光体の含有量の上限は、特に限定されないが、蛍光体を高濃度化した際に蛍光量子収率が低下することを考慮すると、固形分中30質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、7質量%以下がより一層好ましく、5質量%以下がさらに好ましい。

[0047] 上記(B)バインダーとしては、波長変換膜形成用組成物においてバインダーとして使用される公知の樹脂等から選択すればよい。

[0048] 樹脂としては、波長変換膜形成用組成物のベース樹脂として利用されている樹脂から適宜選択して用いることができ、例えば、ポリスチレン(P S)、ポリエチレン(P E)、ポリプロピレン(P P)、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン樹脂；ポリメチルメタクリレート(P M M A)、メタクリル酸メチルーメタクリル酸共重合体、メタクリル酸ベンジルーメタクリル酸共重合体等のアクリル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体(E V A)；ポリビニルブチラート(P V B)；トリアセチルセルロース(T A C)、ニトロセルロース等のセルロースエステル樹脂等が挙げられる。上記樹脂は、後述のアルカリ可溶性樹脂であってもよく、アルカリ可溶性樹脂とそれ以外の樹脂の両方を含んでいてもよい。

これらの中でも、アクリル系樹脂が好ましく、メタクリル酸メチルーメタクリル酸共重合体がより好ましい。

上記各樹脂は、市販品を用いてもよく、不飽和二重結合基の反応により得られるものは重合開始剤を用いたラジカル重合等の常法に従って合成したものをを用いてもよい。

[0049] 上記樹脂の平均分子量は、特に制限されるものではないが、その重量平均分子量 (M_w) は、通常 5,000~100,000、好ましくは 10,000~50,000 である。なお、本発明において、平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算値である。

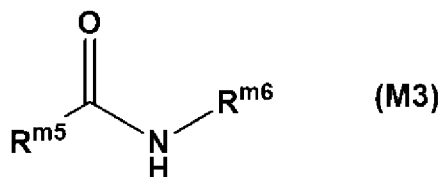
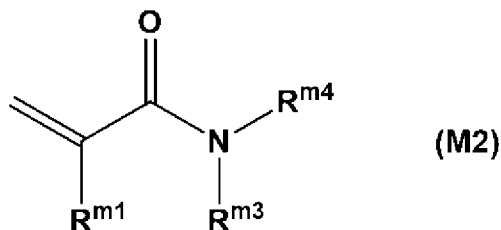
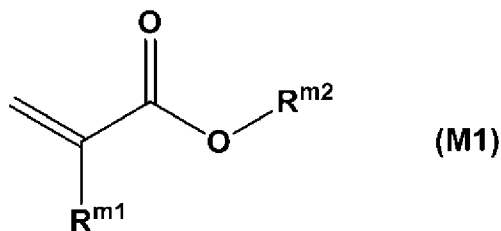
[0050] 上記 (B) バインダーとしては、重合性モノマーと光重合開始剤とを配合し、製膜後に重合させるようにしてもよい。これらは、上述した樹脂と併用することもできる。

上記重合性モノマーとしては、光重合開始剤と共に用いられ、光の照射によって重合するものであれば特に限定されないが、エチレン性不飽和モノマーが好ましい。本発明では、上記エチレン性不飽和モノマーとしては、単官能モノマー、二官能モノマーおよび三官能以上のモノマーのいずれも用いることができる。

[0051] 単官能モノマーとしては、例えば、下記式 (M1) で表されるモノ (メタ) アクリレート、下記式 (M2) で表されるモノ (メタ) アクリルアミド化合物および下記式 (M3) で表されるアミド化合物が挙げられる。

[0052]

[化10]



[0053] 式 (M1) において、 R^{m1} は、水素原子またはメチル基を示し、 R^{m2} は、1 価の炭化水素基（ただし、エチレン性不飽和基を含むものを除く。）を示す。炭化水素基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれであってもよい。インクジェット法における吐出安定性に優れる点および外部量子効率の向上効果により優れる点から、上記 R^{m2} の炭素数は好ましくは10以下である。上記炭化水素基は、置換されていてもよく、例えば、エーテル結合を有していてもよい。

[0054] 式 (M2) において、 R^{m1} は、上記と同じである。 R^{m3} および R^{m4} は、それぞれ独立して、水素原子、1 価の炭化水素基（ただし、エチレン性不飽和基を含むものを除く。）を示す。炭化水素基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれであってもよい。また、 R^{m3} および R^{m4} は、互いに結合して環を形成してもよい。インクジェット法における吐出安定性に優れる点および外部量子効率の向上効果により優れる点から、上記 R^{m3} および R^{m4} の炭素数の合計は好ましくは10以下である。上記炭化水素基は、置換されていてもよく、例えば、エーテル結合を有していてもよい。

[0055] 式 (M3) において、 R^{m5} は、水素原子またはメチル基を示し、 R^{m6} は、エチレン性不飽和基を有する1価の炭化水素基を示す。上記炭化水素基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれであってもよい。インクジェット法における吐出安定性に優れる点および外部量子効率の向上効果により優れる点から、上記 R^{m6} の炭素数は好ましくは10以下である。炭化水素基は、置換されていてもよく、例えば、エーテル結合を有していてもよい。

[0056] 上記式 (M1) で表されるモノ (メタ) アクリレートの具体例としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、アミル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ヘキサデシル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、メトキシエチル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシエチル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、エトキシエトキシエチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (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、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (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、ベンジル (メタ) アクリレート、フェニルベンジル (メタ) アクリレート、こはく酸モノ (2-アクリロイルオキシエチル)、N-[2-(アクリロイルオキシ)エチル]フタルイミド、N-[2-(アクリロイルオキシ)エチル]テトラヒドロフタルイミド等が挙げられる。

[0057] 上記式 (M2) で表されるモノ (メタ) アクリルアミド化合物の具体例としては、4-(メタ)アクリロイルモルホリン、(メタ)アクリルアミド、

N-メチル（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-エチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジイソプロピル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0058] 上記式（M3）で表されるアミド化合物の具体例としては、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-アリルホルムアミド、N-アリルアセトアミド等が挙げられる。

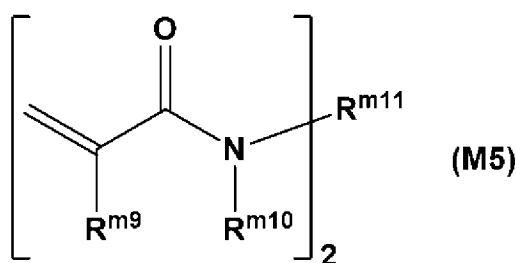
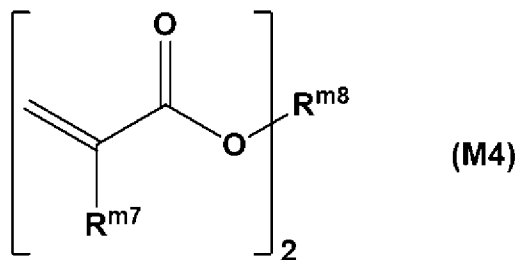
[0059] これら本発明では、上述した単官能モノマーの中でも、エトキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、N-ビニルホルムアミド、4-（メタ）アクリロイルモルホリン、N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジエチル（メタ）アクリルアミドが好ましく用いられる。

[0060] 単官能モノマーとしては、インクジェット法における吐出安定性を向上させやすい点から、好ましくは10，000 mPa・s以下、より好ましくは8，000 mPa・s以下、より一層好ましくは5，000 mPa・s以下、さらに好ましくは1，000 mPa・s以下の粘度を有するものが好ましい。なお、本明細書中、単官能モノマー等のエチレン性不飽和基を有するモノマーの粘度は、例えば、EMS粘度計によって測定される25℃における粘度である。ただし、複数のモノマーを混合して用いる場合には、粘度の低いモノマーと組み合わせることで粘度の高いモノマーも好適に用いることができる。また、溶剤を加えて用いる場合には粘度の高いモノマーも好適に用いることができる。

[0061] 二官能モノマーとしては、例えば、下記式（M4）で表されるジ（メタ）アクリレートおよび下記式（M5）で表されるジ（メタ）アクリルアミド化合物挙げられる。

[0062]

[化11]



[0063] 式 (M4) において、複数の $\text{R}^{\text{m}7}$ は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^{\text{m}8}$ は、2 価の炭化水素基（ただし、エチレン性不飽和基を含むものを除く。）を示す。上記 2 価の炭化水素基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれであってもよい。吐出安定性に優れる観点および外部量子効率の向上効果により優れる観点から、上記 2 価の炭化水素基の炭素数は好ましくは 10 以下である。上記 2 価の炭化水素基は、置換されていてもよく、例えば、エーテル結合を有してよい。

[0064] 式 (M5) において、複数の $\text{R}^{\text{m}9}$ は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を示し、複数の $\text{R}^{\text{m}10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、1 価の炭化水素基（ただし、エチレン性不飽和基を含むものを除く。）を示す。上記 1 価の炭化水素基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれであってもよい。インクジェット法における吐出安定性に優れる点および外部量子効率の向上効果により優れる点から、上記 $\text{R}^{\text{m}10}$ の炭素数は好ましくは 7 以下である。上記 1 価の炭化水素基は、置換されていてもよく、例えば、エーテル結合を有してよい。 $\text{R}^{\text{m}11}$ は、2 価の炭化水素基（ただし、エチレン性不飽和基を含むものを除く。）を示す。上記 2 価の炭化水素基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれであってもよい。吐出安定性に優れる観点および外部量子効率の向上効

果により優れる観点から、上記2価の炭化水素基の炭素数は好ましくは10以下である。上記2価の炭化水素基は、置換されていてもよく、例えば、エーテル結合を有してよい。

[0065] 上記式(M4)で表されるジ(メタ)アクリレートの具体例としては、1, 3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 8-オクタンジオールジ(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、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(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、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステルジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート2つの水酸基が(メタ)アクリロイルオキシ基によって置換されたジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール1モルに4モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得られるジオールの2つの水酸基が(メタ)アクリロイルオキシ基によって置換されたジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA 1モルに2モルのエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得られるジオールの2つの水酸基が(メタ)アクリロイルオキシ基によって置換されたジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得られるトリオールの2つの水酸基が(メタ)アクリロイルオキシ基によって置換されたジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA 1モルに4モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオ

キサイドを付加して得られるジオールの2つの水酸基が（メタ）アクリロイルオキシ基によって置換されたジ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0066] 上記式（M5）で表されるジ（メタ）アクリルアミド化合物の具体例としては、N，N－[オキシビス（2，1－エタンジイルオキシ－3，1－プロパンジイル）] ビスアクリルアミド等が挙げられる。上記ジ（メタ）アクリルアミド化合物は、市販品を用いてもよく、その具体例としては、FOM－03008（富士フイルム和光純薬（株）製）等が挙げられる。

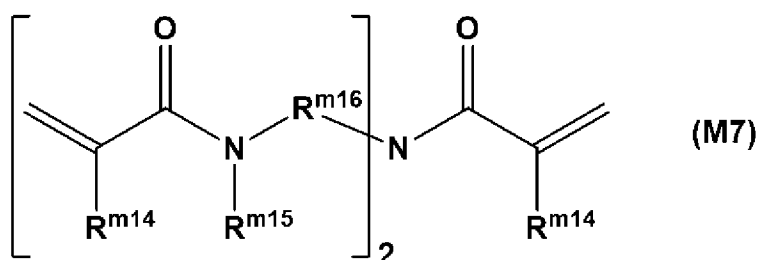
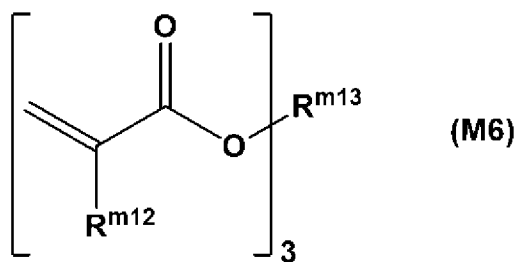
[0067] 本発明では、上述した二官能モノマーの中でも、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，8－オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，9－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1，10－デカンジオールジ（メタ）アクリレートが好ましく用いられる。

[0068] 二官能モノマーとしては、インクジェット法における吐出安定性を向上させやすい点から、好ましくは10，000mPa・s以下、より好ましくは8，000mPa・s以下、より一層好ましくは5，000mPa・s以下、さらに好ましくは1，000mPa・s以下の粘度を有するものが好ましい。上記粘度は、25℃における粘度である。ただし、複数のモノマーを混合して用いる場合には、粘度の低いモノマーと組み合わせることで粘度の高いモノマーも好適に用いることができる。また、溶剤を加えて用いる場合には粘度の高いモノマーも好適に用いることができる。

[0069] 三官能以上のモノマーとしては、例えば、下記式（M6）で表されるトリ（メタ）アクリレート、テトラ（メタ）アクリレート、ペンタ（メタ）アクリレート、下記式（M7）で表されるトリ（メタ）アクリルアミド化合物、およびテトラ（メタ）アクリルアミド化合物が挙げられる。

[0070]

[化12]



[0071] 式 (M6) において、複数の $\text{R}^{\text{m}12}$ は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^{\text{m}13}$ は、3 価の炭化水素基（ただし、エチレン性不飽和基を含むものを除く。）を示す。上記 3 価の炭化水素基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれであってもよい。吐出安定性に優れる観点および外部量子効率の向上効果により優れる観点から、炭化水素基の炭素数は好ましくは 10 以下、より好ましくは 5 以下である。上記 3 価の炭化水素基は、置換されていてもよく、例えば、エーテル結合を有していてもよい。

[0072] 式 (M7) において、複数の $\text{R}^{\text{m}14}$ は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を示し、複数の $\text{R}^{\text{m}15}$ は、それぞれ独立して、水素原子、1 価の炭化水素基（ただし、エチレン性不飽和基を含むものを除く。）を示す。上記 1 価の炭化水素基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれであってもよい。インクジェット法における吐出安定性に優れる点および外部量子効率の向上効果により優れる点から、上記 $\text{R}^{\text{m}15}$ の炭素数は好ましくは 7 以下である。上記 1 価の炭化水素基は、置換されていてもよく、例えば、エーテル結合を有していてもよい。複数の $\text{R}^{\text{m}16}$ は、それぞれ独立して、2 価の炭化水素基（ただし、エチレン性不飽和基を含むものを除く。）を示す。上記 2 価の炭化水素基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれであってもよい。吐出安定性に優れる観点および外部量子効率の向上効果により優れる観点から、上記 2 価の炭化水素基

の炭素数は好ましくは10以下である。上記2価の炭化水素基は、置換されていてもよく、例えば、エーテル結合を有していてもよい。

[0073] 上記式(M6)で表されるトリ(メタ)アクリレートの具体例としては、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等が挙げられる。

[0074] 上記テトラ(メタ)アクリレートの具体例としては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

[0075] 上記ペンタ(メタ)アクリレートの具体例としては、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

[0076] 上記式(M7)で表されるトリ(メタ)アクリルアミド化合物の具体例としては、N,N-ビス(2-アクリルアミドエチル)アクリルアミド等が挙げられる。上記トリ(メタ)アクリルアミド化合物は、市販品を用いてもよく、その具体例としては、FOM-03007(富士フイルム和光純薬(株)製)等が挙げられる。

[0077] 上記テトラ(メタ)アクリルアミド化合物の具体例としては、N-[トリス(3-アクリルアミドプロポキシメチル)メチル]アクリルアミド、N,N-1,2-エタンジイルビス{N-[2-(アクリロイルアミノ)エチル]アクリルアミド}等が挙げられる。上記テトラ(メタ)アクリルアミド化合物は、市販品を用いてもよく、その具体例としては、FOM-03006、FOM-03009(富士フイルム和光純薬(株)製)等が挙げられる。

[0078] 本発明では、上述した三官能以上のモノマーの中でも、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが好ましく用いられる。

[0079] 三官能モノマーとしては、インクジェット法における吐出安定性を向上させやすい点から、好ましくは10,000mPa・s以下、より好ましくは

8, 000 mPa・s 以下、より一層好ましくは 5, 000 mPa・s 以下、さらに好ましくは 1, 000 mPa・s 以下の粘度を有するものが好ましい。上記粘度は、25℃における粘度である。ただし、複数のモノマーを混合して用いる場合には、粘度の低いモノマーと組み合わせることで粘度の高いモノマーも好適に用いることができる。また、溶剤を加えて用いる場合には粘度の高いモノマーも好適に用いることができる。

[0080] 光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤等を使用することができる。波長変換部材の一般的な製造方法への適合性を考慮すると、光ラジカル重合性化合物を用いることが好ましい。一方、硬化プロセスにおける酸素阻害を受けることなく硬化膜（波長変換膜形成用組成物の硬化物）を形成できる観点では、光カチオン重合性化合物を用いることが好ましい。

[0081] 光ラジカル重合開始剤としては、分子開裂型または水素引き抜き型の光ラジカル重合開始剤が好適に用いられる。

[0082] 分子開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾインイソブチルエーテル、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、フェニル（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）ホスフィン酸エチル、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタン-1-オン、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）エトキシフェニルホスフィンオキシドが挙げられる。これら以外の分子開裂型の光ラジカル重合開始剤として、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシー-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-（4-イソプロピルフェニル）-

2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オンを併用してもよい。

[0083] 水素引き抜き型の光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、イソフタルフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィドが挙げられる。分子開裂型の光ラジカル重合開始剤と水素引き抜き型の光ラジカル重合開始剤とを併用してもよい。

[0084] 光ラジカル重合開始剤は、市販品として入手することもできる。そのような市販品としては、IGM resin社製のOmni rad（登録商標。以下同様。）TPO-H、Omni rad TPO-L、Omni rad 819等のアシルホスフィンオキサイド化合物；Omni rad 651、Omni rad 184、Omni rad 1173、Omni rad 2959、Omni rad 127、Omni rad 907、Omni rad 369、Omni rad 369E、Omni rad 379EG等のアルキルフェノン系化合物；Omni rad MBF、「Omni rad 754」等の分子内水素引き抜き型化合物；BASFジャパン社製のIrgacure（登録商標。以下同様。）OXE01、Irgacure OXE02、Irgacure OXE03、Irgacure OXE04、常州強力電子新材料社製のTR-PBG-304、TR-PBG-305、（株）ADEKA製のNCI-831、NCI-930等のオキシムエステル系化合物が挙げられる。

[0085] オキシムエステル系化合物としてはこれらの他に、例えば、特表2004-534797号公報に記載の化合物、特開2000-80068号公報に記載の化合物、国際公開第2012/45736号に記載の化合物、国際公開第2015/36910号に記載の化合物、特開2006-36750号公報に記載の化合物、特開2008-179611号公報に記載の化合物、国際公開第2009/131189号に記載の化合物、特表2012-52

6185号公報に記載の化合物、特表2012-519191号公報に記載の化合物、国際公開第2006/18973号に記載の化合物、国際公開第2008/78678号に記載の化合物、特開2011-132215号公報に記載の化合物等のオキシムエステル化合物が挙げられる。

[0086] 光重合開始剤として光ラジカル重合開始剤を用いる場合には、連鎖移動剤を組み合わせる用いてもよい。連鎖移動剤を用いることで、光ラジカル反応の反応率を高めることができる。

[0087] 連鎖移動剤は、高分子辞典第三版（高分子学会編、2005年）683-684頁に定義されている。連鎖移動剤としては、例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。特に、チオール化合物（例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール類、2-メルカプトベンズチアゾール類、2-メルカプトベンズオキサゾール類、3-メルカプトトリアゾール類、5-メルカプトテトラゾール類等）を好ましく用いることができ、多官能チオール化合物が特に好ましい。多官能チオールとしては、チオール（SH）基を2個以上有する化合物であればよい。多官能チオール化合物の例としては、エチレングリコールビスチオプロピオネート（EGTP）、ブタンジオールビスチオプロピオネート（BDTP）、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート（TMTP）、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート（PETP）、テトラエチレングリコールビス（3-メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（チオグリコレート）、カレンズ（登録商標、以下同様）MT BD1、カレンズMT PE1、カレンズMT NR1（以上、昭和電工（株）製）等が挙げられる。

[0088] 光カチオン重合開始剤としては、トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロフォスフ

エート等のポリアリールスルフォニウム塩；ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、P-ノニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等のポリアリールヨードニウム塩等が挙げられる。

[0089] 光カチオン重合開始剤は、市販品として入手することもできる。そのような市販品としては、サンアプロ（株）製のCPI-100P、IGM resin社製のOmnicat（登録商標。以下同様。）270、BASFジャパン社製のIrgacure 290等のスルホニウム塩系光カチオン重合開始剤；IGM resin社製のOmnicat 250等のヨードニウム塩系光カチオン重合開始剤等が挙げられる。

[0090] 上記光重合開始剤の含有量は、組成物の硬化性の観点から、重合性モノマー100質量%に対し、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上がより一層好ましい。また、その含有量の上限は、製膜性および硬化膜の透明性、耐熱性、耐光性の観点から、40質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下がより一層好ましい。

[0091] 重合性モノマーと光重合開始剤とを配合する場合、さらに、アルカリ可溶性樹脂を配合してもよい。本発明の波長変換膜形成用組成物にアルカリ可溶性樹脂を配合することにより、レジスト膜形成用の組成物として使用することができるようになる。

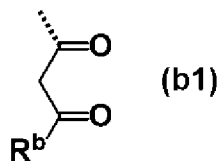
[0092] 本発明において、アルカリ可溶性樹脂とは、アルカリ可溶性基を有する樹脂である。アルカリ可溶性基の具体例としては、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、イミド基、スルホニル基、リン酸、ボロン酸基、活性メチレン基等が挙げられる。

[0093] 活性メチレン基とは、メチレン基（ $-CH_2-$ ）のうち、隣接位置にカルボニル基を持ち、求核試薬に対する反応性を持つものをいう。

[0094] 活性メチレン基としては下記式（b1）で表される基がより好ましい。

[0095]

[化13]



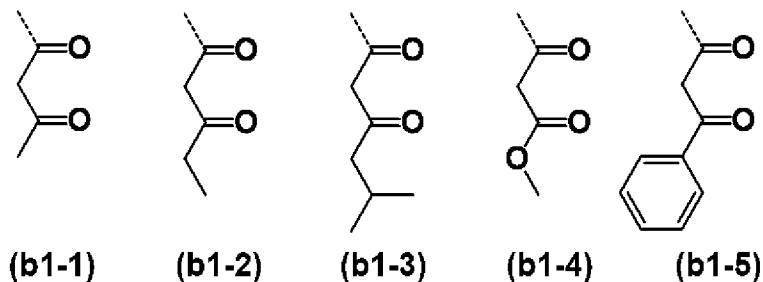
(式中、 R^b は、アルキル基、アルコキシ基またはフェニル基を表し、破線は結合手を表す。)

[0096] 上記式 (b1) において、 R^b が表すアルキル基としては、例えば、炭素数 1～20 のアルキル基が挙げられ、炭素数 1～5 のアルキル基が好ましい。そのようなアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基および *n*-プロピル基が好ましい。

[0097] 上記式 (b1) において、 R^b が表すアルコキシ基としては、例えば、炭素数 1～20 のアルコキシ基が挙げられ、炭素数 1～5 のアルコキシ基が好ましい。そのようなアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられる。これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基および *n*-プロポキシ基等が好ましい。

[0098] 上記式 (b1) で表される基の具体例としては、下記式 (b1-1)～(b1-5) で表される基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、構造式中、破線は結合手を表す。

[0099] [化14]



[0100] 上記アルカリ可溶性基の中でも、フェノール性ヒドロキシ基およびカルボキシ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の有機基を有し、かつ、数平

均分子量が2,000～50,000であるアルカリ可溶性樹脂であることが好ましい。

[0101] 上記のとおり、上記アルカリ可溶性樹脂は、数平均分子量が2,000～50,000の範囲内にあるものが好適であるが、数平均分子量が50,000以下であると、現像残渣が発生しにくくなり、要求される感度が得られる。一方、数平均分子量が2,000以上であると、現像の際、露光部の膜減りが発生しにくく、十分な硬化性を得ることができる。

[0102] 上記アルカリ可溶性樹脂は、上記の構造を有していればよく、樹脂を構成する高分子の主鎖の骨格および側鎖の種類などについて特に限定されない。

[0103] 上記アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、あるいはポリイミド前駆体、ポリイミド、またはポリエステル等を挙げることができる。

[0104] また、本発明においては、複数種のモノマーを重合して得られる共重合体からなるアルカリ可溶性樹脂を用いることもできる。さらに、アルカリ可溶性樹脂は、複数種のアルカリ可溶性樹脂のブレンド物であってもよい。

[0105] 上記アルカリ可溶性樹脂としては、アクリル系樹脂であるアクリル重合体を用いることができる。本発明においてアクリル重合体とは、不飽和二重結合基を持つモノマーの重合反応により不飽和二重結合基部分が反応することで得られる樹脂を指す。

アルカリ可溶性アクリル重合体としては、アルカリ可溶性を発現するモノマー、すなわち前述のアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも1種を有するモノマーと、これらのモノマーと共重合可能なモノマーの群から選ばれる少なくとも1種のモノマーとを、必須の構成単位として形成された共重合体が挙げられる。上記アルカリ可溶性樹脂の数平均分子量は、2,000～50,000が好ましい。数平均分子量が50,000以下であると、残渣が生じにくい。

[0106] 上記の「アルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも1種を有するモノマー」には、カルボキシ基を有するモノマー、フェノール性ヒドロキシ基および

イミド基を有するモノマーが含まれる。これらのモノマーはカルボキシ基、またはフェノール性ヒドロキシ基を1個有するものに限らず、複数個有するものでもよい。

[0107] 以下、上記モノマーの具体例を挙げるが、これらに限定されるものでない。

カルボキシ基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、モノー（2-（アクリロイルオキシ）エチル）フタレート、モノー（2-（メタクリロイルオキシ）エチル）フタレート、N-（カルボキシフェニル）マレイミド、N-（カルボキシフェニル）メタクリルアミド、N-（カルボキシフェニル）アクリルアミド等が挙げられる。

[0108] フェノール性ヒドロキシ基を有するモノマーとしては、ヒドロキシスチレン、N-（ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、N-（ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、N-（ヒドロキシフェニル）マレイミド、4-ヒドロキシフェニルメタクリレート等が挙げられる。

[0109] イミド基を有するモノマーとしては、マレイミド等が挙げられる。

[0110] 上記アルカリ可溶性アクリル重合体の製造において、アルカリ可溶性基と不飽和二重結合基を有するモノマーとの比率は、アルカリ可溶性アクリル重合体の製造に用いる全てのモノマーのうち、好ましくは5～90モル%、より好ましくは10～60モル%、最も好ましくは10～40モル%である。アルカリ可溶性基と不飽和二重結合基を有するモノマーの比率が10質量%以上であると、十分なアルカリ可溶性が得られる。

[0111] 上記アルカリ可溶性アクリル重合体は、硬化後のパターン形状をより安定化させるという点から、さらにヒドロキシアルキル基と不飽和二重結合基とを有するモノマーを共重合させてもよい。

[0112] ヒドロキシアルキル基と不飽和二重結合基とを有するモノマーの具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ

プロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、5-アクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリク-6-ラクトン等が挙げられる。

[0113] 上記アルカリ可溶性アクリル重合体の製造におけるヒドロキシアルキル基と不飽和二重結合基とを有するモノマーの比率は、好ましくは10～60質量%、より好ましくは15～50質量%、より一層好ましくは20～40質量%である。ヒドロキシアルキル基と不飽和二重結合基とを有するモノマーの比率が10質量%以上であると、共重合体のパターン形状の安定化効果が得られる。その比率が60質量%以下であると、アルカリ可溶性基の含有量が適正な範囲となり、十分な現像性等の特性が得られる。

[0114] 上記アルカリ可溶性アクリル重合体は、共重合体のT_gを上げるという点から、さらにN置換マレイミド化合物を共重合させてもよい。

[0115] N置換マレイミド化合物の具体例としては、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。透明性の観点から芳香環を有しないものが好ましく、現像性、透明性、耐熱性の点から脂環骨格を有するものがより好ましく、シクロヘキシルマレイミドがより一層好ましい。

[0116] 上記アルカリ可溶性アクリル重合体の製造におけるN-置換マレイミドの比率は、好ましくは10～60質量%、より好ましくは15～50質量%、より一層好ましくは20～40質量%である。N-置換マレイミドの比率が10質量%以上であると、共重合体のT_gが高くなることから最終的に得られる波長変換膜のT_gも高くなり、十分な耐熱性、耐光性が得られる。その比率が60質量%以下であると、十分な透明性が得られる。

[0117] また、本発明においては、上記アルカリ可溶性アクリル重合体は、上述のモノマー以外のモノマー（以下、その他モノマーと称す。）を構成単位として含む共重合体であってもよい。その他モノマーは、具体的には、上記カルボキシ基を有するモノマーおよびフェノール性ヒドロキシ基を有するモノマ

一からなる群から選ばれる少なくとも1種と共重合可能なものであればよく、アルカリ可溶性アクリル重合体の特性を損ねない限り、特に限定されるものでない。そのようなモノマーの具体例としては、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、アクリルアミド化合物、アクリロニトリル、スチレン化合物およびビニル化合物等が挙げられる。

以下、当該その他モノマーの具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

[0118] 上記アクリル酸エステル化合物の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、フェニルアクリレート、グリシジルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-アミノエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルアクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルアクリレート、8-エチル-8-トリシクロデシルアクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、カプロラクトン2-(アクリロイルオキシ)エチルエステル、ポリ(エチレングリコール)エチルエーテルアクリレート等が挙げられる。

[0119] 上記メタクリル酸エステル化合物の具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタク

リレート、イソボルニルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-アミノメチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、 γ -ブチロラクトンメタクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルメタクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルメタクリレート、8-エチル-8-トリシクロデシルメタクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、カプロラクトン2-(メタクリロイルオキシ)エチルエステル、ポリ(エチレングリコール)エチルエーテルメタクリレート等が挙げられる。

[0120] 上記アクリルアミド化合物の具体例としては、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド等が挙げられる。

[0121] 上記ビニル化合物の具体例としては、例えば、メチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルカルバゾール、アリルグリシジルエーテル、3-エテニル-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,7-オクタジエンモノエポキサイド等が挙げられる。

[0122] 上記スチレン化合物としては、ヒドロキシ基を有しないスチレンが挙げられる。その具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン等が挙げられる。

[0123] 上記アルカリ可溶性アクリル重合体の製造において、上記その他モノマーの比率は80質量%以下であることが好ましく、より好ましくは50質量%以下であり、より一層好ましくは20質量%以下である。その他モノマーの比率が80質量%以下であると、本発明の効果を十分に得ることができる。

[0124] 上記アルカリ可溶性アクリル重合体を得る方法は特に限定されないが、例えば、カルボキシ基、フェノール性ヒドロキシ基、熱または酸の作用によりカルボン酸、および熱または酸の作用によりフェノール性ヒドロキシ基を生成する基からなる群から選択される少なくとも1種を有するモノマー；ヒドロキシアルキル基を有するモノマー；所望により、N-アルコキシメチル基、N-ヒドロキシメチル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、オキセタン基、ビニル基およびブロックイソシアネート基等の架橋性基、ならびにN-アルコキシメチル基、N-ヒドロキシメチル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、ビニル基およびブロックイソシアネート基等の自己架橋性基から選ばれる少なくとも1種の基を有するモノマー；所望により、それ以外の共重合可能なモノマー；および所望により、重合開始剤等を共存させた溶媒中において、50～110℃の温度下で重合反応させることにより得られる。その際、用いられる溶媒は、アルカリ可溶性アクリル重合体を構成するモノマーおよびアルカリ可溶性アクリル重合体を溶解するものであれば特に限定されない。具体例としては、以下の溶媒が挙げられる。

[0125] 上記反応に用いられるとしては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ブタノン、3-メチル-2-ペンタノン、2-ペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸

メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルピロリドン等が挙げられる。これらの中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2－ヘプタノン、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル等が、塗膜性が良好で安全性が高いという観点より好ましい。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0126] このようにして得られるアルカリ可溶性アクリル重合体は、通常、溶媒に溶解した溶液の状態である。

[0127] また、上記のようにして得られた特定共重合体の溶液を、ジエチルエーテルや水等の攪拌下に投入して再沈殿させ、生成した沈殿物をろ取・洗浄した後、常圧または減圧下で、常温あるいは加熱乾燥することで、特定共重合体の粉体とすることができる。このような操作により、特定共重合体と共存する重合開始剤や未反応モノマーを除去することができ、その結果、精製された特定共重合体の粉体を得られる。一度の操作で十分に精製できない場合は、得られた粉体を溶媒に再溶解して、上記の操作を繰り返し行えばよい。

本発明においては、上記特定共重合体の粉体をそのまま用いてもよく、あるいはその粉体を適宜な溶媒、例えば、上述した重合反応に用いられる溶媒に再溶解して溶液の状態として用いてもよい。

[0128] また、上記アルカリ可溶性樹脂としては、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、一部イミド化したポリアミド酸等のポリイミド前駆体、カルボン酸基含有ポリイミド等のポリイミドを用いることもでき、それらはアルカリ可溶性であれば特にその種類を限定されずに用いることができる。

[0129] ポリイミド前駆体である上記ポリアミド酸は、一般的に（a）テトラカルボン酸二無水物と（b）ジアミン化合物とを重縮合して得ることができる。

[0130] 上記（a）テトラカルボン酸二無水物は特に限定はなく、具体例として、ピロメリット酸二無水物、3，3'，4，4'－ビフェニルテトラカルボン

酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物のような脂環式テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物のような脂肪族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0131] また、上記(b)ジアミン化合物も特に限定されることはなく、具体例として、2, 4-ジアミノ安息香酸、2, 5-ジアミノ安息香酸、3, 5-ジアミノ安息香酸、4, 6-ジアミノ-1, 3-ベンゼンジカルボン酸、2, 5-ジアミノ-1, 4-ベンゼンジカルボン酸、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3, 5-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジカルボキシフェニル)スルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシ-5, 5'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、1, 4-ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロ

ロパン；

2, 4-ジアミノフェノール、3, 5-ジアミノフェノール、2, 5-ジアミノフェノール、4, 6-ジアミノレゾルシノール、2, 5-ジアミノハイドロキノン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3, 5-ジヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、1, 4-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等のフェノール性ヒドロキシ基を有するジアミン化合物；

1, 3-ジアミノ-4-メルカプトベンゼン、1, 3-ジアミノ-5-メルカプトベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-メルカプトベンゼン、ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェニル)エーテル、2, 2-ビス(3-アミノ-

4-メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロパン等チオフェノール基を有するジアミン化合物、1,3-ジアミノベンゼン-4-スルホン酸、1,3-ジアミノベンゼン-5-スルホン酸、1,4-ジアミノベンゼン-2-スルホン酸、ビス(4-アミノベンゼン-3-スルホン酸)エーテル、4,4'-ジアミノビフェニル-3,3'-ジスルホン酸、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルビフェニル-6,6'-ジスルホン酸等のスルホン酸基を有するジアミン化合物が挙げられる。また、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-メチレンビス(2,6-エチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2-イソプロピル-6-メチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジイソプロピルアニリン)、2,4,6-トリメチル-1,3-フェニレンジアミン、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン、o-トリジン、m-トリジン、3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2-ビス(4-アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-トルイル)ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン等のジアミン化合物を挙げることができる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0132] 上記ポリアミド酸が(a)テトラカルボン酸二無水物と(b)ジアミン化

合物から製造される場合、両化合物の配合比、すなわち（b）ジアミン化合物の総モル数／（a）テトラカルボン酸二無水物の総モル数は0.7～1.2であることが望ましい。通常の重縮合反応同様、このモル比が1に近いほど生成するポリアミド酸の重合度は大きくなり分子量が増加する。

[0133] また、ジアミン化合物を過剰に用いて重合した際、残存するポリアミド酸の末端アミノ基に対してカルボン酸無水物を反応させ末端アミノ基を保護することもできる。

このようなカルボン酸無水物の例としてはフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、無水マレイン酸、ナフタル酸無水物、水素化フタル酸無水物、メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、無水イタコン酸、テトラヒドロフタル酸無水物等を挙げることができる。

[0134] ポリアミド酸の製造において、ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物との反応の反応温度は、通常-20～150℃、好ましくは-5～100℃の任意の温度を選択することができる。高分子量のポリアミド酸を得るには、反応温度5～40℃、反応時間1～48時間の範囲にて適宜選択する。低分子量で保存安定性の高く部分的にイミド化されたポリアミド酸を得るには反応温度40～90℃、反応時間10時間以上から選択することがより好ましい。

また、末端アミノ基を酸無水物で保護する場合の反応温度は-20～150℃、好ましくは-5～100℃の任意の温度を選択することができる。

[0135] ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物の反応は溶媒中で行なうことができる。その際に使用できる溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、m-クレゾール、γ-ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキ

シプロピオン酸エチル、2-エトキシシプロピオン酸エチル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート、エチルセロソルブアセテート、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン等が挙げられ。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。さらに、ポリアミド酸を溶解しない溶媒であっても、重合反応により生成したポリアミド酸が析出しない範囲で、上記溶媒に混合して使用してもよい。

[0136] このようにして得られたポリアミド酸を含む溶液は、ネガ型感光性樹脂組成物の調製にそのまま用いることができる。また、上記ポリアミド酸は、水、メタノール、エタノール等の貧溶媒に沈殿分離させて回収して用いることもできる。

[0137] また、アルカリ可溶性樹脂としては、任意のポリイミドも用いることができる。本発明に用いるポリイミドとは上記ポリアミド酸などのポリイミド前駆体を化学的または熱的に50%以上イミド化させたものである。

[0138] 上記ポリイミドは、アルカリ溶解性を与えるためにカルボキシ基およびフェノール性ヒドロキシ基から選ばれる基を有することが好ましい。

ポリイミドへのカルボキシ基またはフェノール性ヒドロキシ基の導入方法としては、カルボキシ基またはフェノール性ヒドロキシ基を有するモノマーを用いる方法、カルボキシ基またはフェノール性ヒドロキシ基を有する酸無水物でアミン末端を封止する方法、および、ポリアミド酸等のポリイミド前

駆体をイミド化する際にイミド化率を99%以下にする方法等が挙げられる。

[0139] このようなポリイミドは上述のポリアミド酸等のポリイミド前駆体を合成した後、化学イミド化もしくは熱イミド化を行うことで得ることができる。

化学イミド化の方法としては、一般的にポリイミド前駆体溶液に過剰の無水酢酸およびピリジンを添加し室温から100℃で反応させる方法が用いられる。また、熱イミド化の方法としては、一般的にポリイミド前駆体溶液を温度180～250℃で脱水しながら過熱する方法が用いられる。

[0140] また、上記アルカリ可溶性樹脂としては、さらにフェノールノボラック樹脂を用いることができる。

[0141] また、上記アルカリ可溶性樹脂としては、ポリエステルポリカルボン酸を用いることもできる。ポリエステルポリカルボン酸は、酸二無水物とジオールから、国際公開第2009/051186号に記載の方法により得ることができる。

酸二無水物としては、上記(a)テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

ジオールとしては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ベンゼン-1,3-ジメタノール、ベンゼン-1,4-ジメタノール等の芳香族ジオール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、1,4-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ジオール；エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等の脂肪族ジオール等が挙げられる。

[0142] 本発明のアルカリ可溶性樹脂は、自己架橋性基をさらに有するか、またはヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基およびアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基と反応する基（以下、架橋性基ともいう）をさらに有する共重合体であることが好ましい。

[0143] 上記自己架橋性基の具体例としては、N-アルコキシメチル基、N-ヒド

ロキシメチル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、オキセタン基、ビニル基、ブロックイソシアネート基が挙げられる。

[0144] 上記架橋性基の具体例としては、N-アルコキシメチル基、N-ヒドロキシメチル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、ビニル基、ブロックイソシアネート基等が挙げられる。

[0145] かかる自己架橋性基または架橋性基をアルカリ可溶性樹脂に含有させる場合、その含有量は、アルカリ可溶性樹脂における繰り返し単位1単位あたり、0.1～0.9個であることが好ましく、現像性と耐溶媒性の観点から、0.1～0.8個であることがより好ましい。

[0146] 上記アルカリ可溶性樹脂が、さらに上記架橋性基および自己架橋性基から選ばれる少なくとも1種を有する繰り返し単位を有する場合、例えばアルカリ可溶性アクリル重合体の場合には、ラジカル重合性を有し、さらに上記架橋性基および上記自己架橋性基から選ばれる少なくとも1種を有する不飽和化合物を共重合させればよい。

[0147] ラジカル重合性を有し、さらにN-アルコキシメチル基を有する不飽和化合物の具体例としては、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-イソブトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等が挙げられる。

[0148] ラジカル重合性を有し、さらにヒドロキシメチルアミド基を有するモノマーの具体例としては、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド等が挙げられる。

[0149] ラジカル重合性を有し、さらにアルコキシシリル基を有するモノマーの具体例としては、3-アクリロイルオキシトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0150] ラジカル重合性を有し、さらにエポキシ基を有する不飽和化合物の具体例としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、 α -エチルア

クリル酸グリシジル、 α -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸-3,4-エポキシブチル、メタクリル酸-3,4-エポキシブチル、アクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシジリエーテル、m-ビニルベンジルグリシジリエーテル、p-ビニルベンジルグリシジリエーテル等が挙げられる。これらの中でも、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシジリエーテル、m-ビニルベンジルグリシジリエーテル、p-ビニルベンジルグリシジリエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメタクリレートが好ましい。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0151] ラジカル重合性を有し、さらにオキセタン基を有する不飽和化合物としては、オキセタン基を有する（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。このようなモノマーの具体例としては、3-（メタクリロイルオキシメチル）オキセタン、3-（アクリロイルオキシメチル）オキセタン、3-（メタクリロイルオキシメチル）-3-エチルーオキセタン、3-（アクリロイルオキシメチル）-3-エチルーオキセタン、3-（メタクリロイルオキシメチル）-2-トリフロロメチルオキセタン、3-（アクリロイルオキシメチル）-2-トリフロロメチルオキセタン、3-（メタクリロイルオキシメチル）-2-フェニルーオキセタン、3-（アクリロイルオキシメチル）-2-フェニルーオキセタン、2-（メタクリロイルオキシメチル）オキセタン、2-（アクリロイルオキシメチル）オキセタン、2-（メタクリロイルオキシメチル）-4-トリフロロメチルオキセタン、2-（アクリロイルオキシメチル）-4-トリフロロメチルオキセタン等が挙げられる。これらの中でも、3-（メタクリロイルオキシメチル）-3-エチルーオキセタン、3-（アクリロイルオキシメチル）-3-エチルーオキセタンが好ましい。

[0152] ラジカル重合性を有し、さらにビニル基を有するモノマーの具体例としては、アクリル酸2-（2-ビニロキシエトキシ）エチル、メタクリル酸2-

(2-ビニロキシエトキシ)エチル等が挙げられる。

[0153] ラジカル重合性を有し、さらにブロックイソシアネート基を有するモノマーの具体例としては、メタクリル酸2-(0-(1'-メチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ)エチル、メタクリル酸2-(3,5-ジメチルピラゾリル)カルボニルアミノ)エチル等が挙げられる。

[0154] 本発明のアルカリ可溶性樹脂において、ラジカル重合性を有し、上記架橋性基および上記自己架橋性基から選ばれる少なくとも1種の基を有する不飽和化合物から誘導される構成単位の含有量は、アルカリ可溶性樹脂が有する全ての繰り返し単位中、好ましくは10~70質量%、より好ましくは20~60質量%である。この構成単位の含有量が10質量%以上であると、硬化膜の耐熱性や表面硬度が向上する。一方、この構成単位の含有量が70質量%以下であると、感放射線性樹脂組成物の保存安定性が向上する。

[0155] 本発明のアルカリ可溶性樹脂を前述の重合性モノマーと併用する場合、アルカリ可溶性樹脂中に重合性モノマーと反応可能な置換基を有することが好ましい。

重合性モノマーと反応可能な置換基を有するアルカリ可溶性樹脂を得る方法は安定した特性の樹脂が得られるものであれば特に限定されないが、例えば、重合性モノマーと反応可能な置換基を有するモノマーを共重合する方法、重合性モノマーと反応可能な置換基を持たないアルカリ可溶性樹脂を合成し、次いで熱反応により重合性モノマーと反応可能な置換基を持つ化合物を付加する方法が挙げられる。アルカリ可溶性樹脂がアルカリ可溶性アクリル重合体である場合には前者の方法を行うと重合過程で重合性モノマーと反応可能な置換基が反応しゲル化が進行するおそれがあるため、後者の方法での合成が好ましい。

[0156] 具体的には、例えば、ラジカル重合性を有し、さらにカルボキシル基またはフェノール系水酸基を有するモノマーを用いて合成したアルカリ可溶性アクリル重合体に対し、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸3,4-エポキシクロヘキシルメチルなどを付加する方法が挙げられる。このとき、樹

脂中のカルボキシル基またはフェノール系水酸基に対して付加するモノマーのモル比を小さくすることでカルボキシル基またはフェノール系水酸基に由来する樹脂のアルカリ可溶性を維持したまま重合性モノマーと反応可能な置換基を導入することができる。

また別の例として、例えば、ラジカル重合性を有し、さらに熱反応基を有するモノマーを共重合して得られたアルカリ可溶性アクリル重合体に対し、樹脂中の熱反応性基との熱反応が可能な重合性モノマーと反応可能な置換基を有するモノマーを付加する方法が挙げられる。具体的には、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチルなどを共重合したアルカリ可溶性アクリル重合体に対し、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸2-カルボキシエチルなどを付加する方法が挙げられる。

本発明のアルカリ可溶性樹脂において、重合性モノマーと反応可能な置換基を有する繰り返し単位の割合はアルカリ可溶性樹脂が有する全ての繰り返し単位中、好ましくは5～60質量%であり、より好ましくは10～50質量%であり、さらに好ましくは10～40質量%である。この構成単位の含有量が5質量%以上であると、硬化膜の耐熱性や耐薬品性が向上する。一方、この構成単位の含有量が60質量%以下であると、感放射線性樹脂組成物のパターン形成性が向上する。

[0157] また、本発明においては、上記アルカリ可溶性樹脂は、複数種のアルカリ可溶性樹脂の混合物であってもよい。

[0158] 上記アルカリ可溶性樹脂を使用する場合、その含有量は、製膜性の観点から、上記重合性モノマーとアルカリ可溶性樹脂との合計100質量%に対し、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上がより一層好ましい。また、その含有量の上限は、パターン形成性の観点から、90質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましく、70質量%以下がより一層好ましい。

[0159] 上記(B)バインダーの含有量は、固形分中70～99.9質量%が好ましく、85～99.9質量%がより好ましく、90～99質量%がより一層

好ましい。

[0160] 本発明の波長変換膜形成用組成物は、さらに（C）光散乱粒子を含んでもよい。上記光散乱粒子は、波長変換膜に入ってきた光を膜中で散乱させることで、実質的に波長変換膜中での光路長が伸びて光吸収率が向上し、波長変換膜の界面で反射されて波長変換膜内に戻ってきた光を再度散乱することで、発光効率を向上させる機能を有する。

[0161] 上記光散乱粒子は、目的に応じて適宜選択することができ、有機微粒子であっても、無機微粒子であってもよい。このうち、粒子の散乱性能を高める点から、屈折率が大きい無機微粒子が好ましい。

[0162] 上記光散乱粒子は、目的に応じて適宜選択することができ、有機微粒子であっても、無機微粒子であってもよい。このうち、粒子の散乱性能を高める点から、屈折率が大きい無機微粒子が好ましい。

[0163] 上記有機微粒子としては、ポリメチルメタクリレートビーズ、アクリルースチレン共重合体ビーズ、メラミンビーズ、ポリカーボネートビーズ、スチレンビーズ、架橋ポリスチレンビーズ、ポリ塩化ビニルビーズ及びベンゾグアナミンーメラミンホルムアルデヒドビーズ等が挙げられる。

[0164] 上記無機微粒子としては、ケイ素、ジルコニウム、チタン、インジウム、亜鉛、アンチモン、セリウム、ニオブ、タングステン等の中から選ばれる少なくとも1つの酸化物からなる無機酸化物粒子が挙げられる。上記無機酸化物粒子として具体的には、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 （以下、酸化チタン粒子ということもある）、 BaTiO_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、 ITO 、 CeO_2 、 Nb_2O_5 及び WO_3 等が挙げられる。これらのうち、 TiO_2 、 BaTiO_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 及び Nb_2O_5 が好ましく、 TiO_2 がより好ましい。また、 TiO_2 の中でも、アナターゼ型よりルチル型のほうが、触媒活性が低いいため膜の耐久性が高くなり、さらに屈折率も高いことから好ましい。

[0165] これらの粒子は、表面処理を施したものをを用いてもよい。

表面処理を行う場合、表面処理の具体的な材料としては、酸化ケイ素や酸化ジルコニウム等の異種無機酸化物、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物

、オルガノシロキサン、ステアリン酸等の有機酸等が挙げられる。これら表面処理材は、1種を単独で用いても、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0166] 光散乱粒子の平均粒子径は、50 nm超～200 nm未満である。平均粒子径の下限は、波長変換効率の観点から、60 nm以上が好ましく、70 nm以上がより好ましい。波長変換効率の観点に加えて、パターンニング特性を考慮すると、i線（365 nm）における全光線反射率が低いといった観点から、100 nmを超える平均粒子径がより好ましい。平均粒子径の上限は、大きすぎると沈降しやすくなるため、組成物の保存安定性の観点から、190 nm以下が好ましく、180 nm以下がより好ましい。なお、光散乱粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡観察から求められる平均粒子径である。

[0167] 光散乱粒子は、市販品を用いてもよく、例えば、酸化チタン粒子の具体例としては、PT-401M（ルチル型、平均粒子径70 nm）、PT-401L（ルチル型、平均粒子径130 nm）、PT-501R（ルチル型、平均粒子径180 nm）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、例示した光散乱粒子の平均粒子径は±10 nmのバラツキがあり得る。

[0168] 上記（C）光散乱粒子の含有量は、波長変換効率と考慮すると、固形分中0.1～20質量%が好ましく、0.2～15質量%がより好ましく、0.3～10質量%がより一層好ましい。

[0169] また、本発明の波長変換膜形成用組成物は、上記（A）および（B）成分の他に、必要に応じて（C）成分、光安定剤、抗酸化剤、界面活性剤、高分子分散剤、難燃剤、透明化剤、紫外線吸収剤、架橋剤、充填剤等の公知の各種添加剤を含んでいてもよい。

[0170] 界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤が好ましく、ノニオン性フッ素系界面活性剤がより好ましい。

その具体例としては、ネオス（株）製のフタージェントシリーズ、212 M、215 M、250、222 F、FTX-218、DFX-18等が挙げ

られるが、これらに限定されるものではない。

界面活性剤を用いる場合、その配合量に特に制限はないが、波長変換膜形成用組成物の固形分中0.01～1質量%が好ましく、0.01～0.5質量%がより好ましい。

- [0171] 高分子分散剤は、750以上の重量平均分子量を有し、かつ、光散乱粒子に対して親和性を有する官能基を有する高分子化合物である。高分子分散剤は、光散乱粒子を分散させる機能を有する。高分子分散剤は、光散乱粒子に対し親和性を有する官能基を介して光散乱粒子に吸着し、高分子分散剤同士の静電反発および／または立体反発により、光散乱粒子を組成物中に分散させる。高分子分散剤は、光散乱粒子の表面と結合して光散乱粒子に吸着していることが好ましいが、波長変換膜形成用組成物中に遊離していてもよい。
- [0172] 光散乱粒子に対して親和性を有する官能基としては、酸性官能基、塩基性官能基および非イオン性官能基が挙げられる。酸性官能基は解離性のプロトンを有しており、アミン、水酸化物イオン等の塩基により中和されていてもよく、塩基性官能基は有機酸、無機酸等の酸により中和されていてもよい。
- [0173] 酸性官能基としては、カルボキシ基（ $-\text{COOH}$ ）、スルホ基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、硫酸基（ $-\text{OSO}_3\text{H}$ ）、ホスホン酸基（ $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ）、リン酸基（ $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ ）、ホスフィン酸基（ $-\text{PO}(\text{OH})-$ ）、メルカプト基（ $-\text{SH}$ ）等が挙げられる。
- [0174] 塩基性官能基としては、一級アミノ基、二級アミノ基、三級アミノ基、アンモニウム基およびイミノ基、ならびに、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、イミダゾールおよびトリアゾール等の含窒素ヘテロ環基等が挙げられる。
- [0175] 非イオン性官能基としては、ヒドロキシ基、エーテル基、チオエーテル基、スルフィニル基（ $-\text{SO}-$ ）、スルホニル基（ $-\text{SO}_2-$ ）、カルボニル基、ホルミル基、エステル基、炭酸エステル基、アミド基、カルバモイル基、ウレイド基、チオアミド基、チオウレイド基、スルファモイル基、シアノ基、アルケニル基、アルキニル基、ホスフィンオキサイド基、ホスフィンスルフィド基等が挙げられる。

[0176] 高分子分散剤は、単一のモノマーの重合体（ホモポリマー）であってよく、複数種のモノマーの共重合体（コポリマー）であってもよい。また、高分子分散剤は、ランダム共重合体、ブロック共重合体またはグラフト共重合体のいずれであってもよい。また、高分子分散剤がグラフト共重合体である場合、くし形のグラフト共重合体であってよく、星形のグラフト共重合体であってもよい。高分子分散剤の具体例としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレア樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリイミド等が挙げられる。

[0177] 上記高分子分散剤としては、市販品を使用することも可能であり、例えば、BYK社製のDISPERBYKシリーズおよびBYKシリーズ、BASF社製のE f k aシリーズ、ルーブリゾール社製のソルスパスシリーズ、味の素ファインテクノ（株）製のアジスパーPBシリーズ、エボニック社製のTEGOシリーズ、ならびに楠本化成（株）製のディスパロンシリーズ等を使用することができる。

[0178] 上記市販品の具体例としては、BYK社製のDISPERBYK-130、DISPERBYK-161、DISPERBYK-162、DISPERBYK-163、DISPERBYK-164、DISPERBYK-166、DISPERBYK-167、DISPERBYK-168、DISPERBYK-170、DISPERBYK-171、DISPERBYK-174、DISPERBYK-180、DISPERBYK-182、DISPERBYK-183、DISPERBYK-184、DISPERBYK-185、DISPERBYK-2000、DISPERBYK-2001、DISPERBYK-2008、DISPERBYK-2009、DISPERBYK-2020、DISPERBYK-2022、DISPERBYK-2025、DISPERBYK-2050、DISPERBYK-2070、DISPERBYK-2096、DISPERBYK-2150、DISPERBYK-2155、DISPERBYK-2163、D I

S P E R B Y K - 2 1 6 4 ;

B A S F 社製の E F K A 4 0 1 0、E F K A 4 0 1 5、E F K A 4 0 4 6、
E F K A 4 0 4 7、E F K A 4 0 6 1、E F K A 4 0 8 0、E F K A 4 3 0
0、E F K A 4 3 1 0、E F K A 4 3 2 0、E F K A 4 3 3 0、E F K A 4
3 4 0、E F K A 4 5 6 0、E F K A 4 5 8 5、E F K A 5 2 0 7、E F K
A 1 5 0 1、E F K A 1 5 0 2、E F K A 1 5 0 3 および E F K A P X -
4 7 0 1 ;

ループリゾール社製のソルスパス 3 0 0 0、ソルスパス 9 0 0 0、ソル
スパス 1 3 2 4 0、ソルスパス 1 3 6 5 0、ソルスパス 1 3 9 4 0、
ソルスパス 1 1 2 0 0、ソルスパス 1 3 9 4 0、ソルスパス 1 6 0 0
0、ソルスパス 1 7 0 0 0、ソルスパス 1 8 0 0 0、ソルスパス 2 0
0 0 0、ソルスパス 2 1 0 0 0、ソルスパス 2 4 0 0 0、ソルスパス
2 6 0 0 0、ソルスパス 2 7 0 0 0、ソルスパス 2 8 0 0 0、ソルスパ
ース 3 2 0 0 0、ソルスパス 3 2 5 0 0、ソルスパス 3 2 5 5 0、ソル
スパス 3 2 6 0 0、ソルスパス 3 3 0 0 0、ソルスパス 3 4 7 5 0、
ソルスパス 3 5 1 0 0、ソルスパス 3 5 2 0 0、ソルスパス 3 6 0 0
0、ソルスパス 3 7 5 0 0、ソルスパス 3 8 5 0 0、ソルスパス 3 9
0 0 0、ソルスパス 4 1 0 0 0、ソルスパス 5 4 0 0 0、ソルスパス
7 1 0 0 0 およびソルスパス 7 6 5 0 0 ;

味の素ファインテクノ（株）製のアジスパー P B 8 2 1、アジスパー P B 8
2 2、アジスパー P B 8 8 1、P N 4 1 1 および P A 1 1 1 ;

エボニック社製の T E G O D i s p e r s 6 5 0、T E G O D i s p e
r s 6 6 0 C、T E G O D i s p e r s 6 6 2 C、T E G O D i s p e
r s 6 7 0、T E G O D i s p e r s 6 8 5、T E G O D i s p e r s
7 0 0、T E G O D i s p e r s 7 1 0 および T E G O D i s p e r s
7 6 0 W ; ならびに

楠本化成（株）製のディスパロン A Q - 3 2 0、ディスパロン A Q - 3 3 0
、ディスパロン A Q - 3 4 0、ディスパロン A Q - 3 6 0、ディスパロン A

Q-380等が挙げられる。

[0179] 高分子分散剤を用いる場合、その配合量に特に制限はないが、光散乱粒子に対して1～100質量%が好ましく、5～50質量%がより好ましい。

[0180] さらに、本発明の波長変換膜形成用組成物は、必要に応じて溶媒を含んでもよい。その具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン等の芳香族またはハロゲン化芳香族炭化水素溶媒；*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ノルマルヘキシル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、マロン酸ジイソプロピル等のエステル系溶媒；塩化メチレン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素溶媒；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のアミド系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、シクロヘキサノール、ジアセトンアルコール、2-ベンゾオキシエタノール等のアルコール系溶媒；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテル系溶媒；エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、3-オクチレングリコール

、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール等のグリコール系溶媒；アセトニトリル等のニトリル系溶媒；ジメチルスルホキシド等の含硫黄系溶媒などの有機溶媒が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0181] 波長変換膜形成用組成物が溶媒を含む場合、波長変換膜形成用組成物の固形分濃度は、目的とする波長変換膜の厚みや塗布方法等に応じて変動するものであるため一概には規定できないが、通常10～70質量%であり、好ましくは20～60質量%である。

[0182] 上記波長変換膜形成用組成物の25℃の粘度の上限は、10,000 mPa・s以下であり、1,000 mPa・s以下が好ましい。下限は、保存安定性を考慮すると、5 mPa・s以上が好ましく、10 mPa・s以上がより好ましい。

なお、本発明において、粘度とはEMS粘度計による測定値を意味する。

[0183] 本発明の波長変換膜形成用組成物は、上述した(A)および(B)成分、必要に応じて用いられる(C)成分、界面活性剤等のその他の添加剤、および溶媒を任意の順序で混合して調製できる。

[0184] 上述した本発明の波長変換膜形成用組成物を、例えば基材上に塗布し、必要に応じて加熱等により溶媒を蒸発させ、さらに必要に応じて活性エネルギー線（例えば紫外光）の照射を行うことで波長変換膜を得ることができる。

塗布方法としては、例えば、リバースロールコーター、ブレードコーター、スリットダイコーター、ダイレクトグラビアコーター、オフセットグラビアコーター、キスコーター、ナチュラルロールコーター、エアナイフコーター、ロールブレードコーター、バリバーロールブレードコーター、トゥーストリームコーター、ロッドコーター、ワイヤーバーコーター、アプリケーションター、ディップコーター、カーテンコーター、スピンコーター、ナイフコーター、インクジェット等による方法が挙げられる。

[0185] 加熱は、例えば、オープンやホットプレート等の一般的な加熱装置を用いて行うことができる。

加熱条件は、膜を形成できる限り特に制限はないが、60～200℃で5分～2時間が好ましく、80～200℃で15分～1時間がより好ましい。なお、段階的に加熱硬化させてもよい。

[0186] 紫外光の照射は、膜を形成できる限り特に制限はないが、水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、LED等の光源を用い、また必要に応じてバンドパスフィルターを組み合わせることで目的とする露光波長以外の光を除去した光を照射することができる。照射する光の波長は、200～440 nmが好ましく、300～400 nmの波長の光を含むことが特に好ましい。露光量は、10～4,000 mJ/cm²が好ましい。

[0187] 前述の加熱工程と紫外光の露光工程は任意の順番で組み合わせて行ってもよい。例えば、加熱を行ってから紫外光の照射を行ってもよく、紫外光の照射を行ってから加熱を行ってもよく、加熱を行ってから紫外光の照射を行い、その後さらに加熱を行ってもよい。

[0188] 波長変換膜の厚さは、特に制限はないが、通常1～1,000 μm、好ましくは3～500 μm、より好ましくは5～100 μmである。

波長変換膜のヘイズは、特に制限されるものではないが、入射光を膜内で散乱させることにより蛍光体が吸収することのできる光の量を多くする観点から、好ましくは18%以上、より好ましくは30%以上、より好ましくは40%以上である。ヘイズ値の上限は、特に限定されないが、通常95%程度である。なお、本発明においてヘイズ値は、ASTM D1003-61に従って測定される値である。また、本発明において、上記ヘイズ値の測定条件としては、例えば、酸化チタン粒子の含有量を6.7質量%とした組成物から形成される膜厚10 μmの膜について測定する条件が挙げられる。

[0189] 上記基材としては、この種の膜を形成するための下地基材として用いられているものから適宜選択して用いればよいが、400～800 nmの可視領域の光の透過率が50%以上のガラス基板やポリマー板が好ましい。

ガラスの具体例としては、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、石英等が挙げられる。

ポリマーの具体例としては、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、ポリスルホン等が挙げられる。

[0190] 本発明では、アルカリ可溶性樹脂、重合性モノマーおよび光重合開始剤を含む組成物（ネガ型感光性樹脂組成物）を用いて塗膜を形成した場合、得られた塗膜上に、所定のパターンを有するマスクを装着して紫外線等の光を照射し、アルカリ現像液で現像することで未露光部が洗い出され、残存するパターン状の膜を必要に応じて80～140℃で0.5～10分間の加熱を行うことで端面のシャープなレリーフパターンが得られる。

[0191] 上記アルカリ現像液としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液；水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリン等の水酸化第四級アンモニウムの水溶液；エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミンなどのアミン水溶液等のアルカリ性水溶液等が挙げられる。さらに、これらの現像液には、現像液用として公知の界面活性剤等を加えることもできる。

[0192] 上記の中、水酸化テトラエチルアンモニウム0.1～2.58質量％水溶液は、フォトレジストの現像液として一般に使用されており、本発明の組成物においても、このアルカリ現像液を用いて、膨潤などの問題をひき起こすことなく良好に現像することができる。

[0193] また、現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法等のいずれの方法も用いることができる。その際の現像時間は、通常、15～180秒間である。

[0194] 現像後、感光性樹脂膜に対して流水による洗浄を行い、続いて圧縮空気もしくは圧縮窒素を用いてまたはスピニングにより風乾することにより、基板

上の水分が除去され、パターン形成された膜が得られる。上記において、洗浄時間は、通常、20～120秒間程度である。

[0195] 続いて、得られたパターン形成膜に対して、熱硬化のためにポストベークを行うことにより、耐熱性、透明性、平坦化性、低吸水性、耐薬品性等に優れ、良好なレリーフパターンを有する膜が得られる。上記パターン形成膜の加熱には、ホットプレート、オーブンなどを用いることができる。

[0196] ポストベークの方法としては、一般に、温度140～270℃の範囲の中から選択された加熱温度にて、ホットプレート上の場合には5～30分間、オーブン中の場合には30～90分間処理するという方法が挙げられる。このような条件でポストベークすることにより、良好なパターン形状を有する硬化膜を得ることができる。

[0197] 本発明の組成物により得られる波長変換膜は、波長変換効率および耐久性に優れているため、マイクロLEDディスプレイ、有機ELディスプレイ、液晶ディスプレイ等のディスプレイや照明等の波長変換膜（色変換膜）として好適に用いることができる。

実施例

[0198] 以下、合成例、調製例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。

[0199] 重合体の分子量は、装置として日本分光（株）製GPCシステムを用い、カラムとしてShodex（登録商標）KF-804L及び803Lを用い、下記の条件にて測定した。

カラムオーブン：40℃

流量：1 mL／分

溶離液：テトラヒドロフラン

[0200] 以下の実施例で用いる略記号は、次のとおりである。

- ・MMA：メチルメタクリレート
- ・MAA：メタクリル酸
- ・AIBN： α ， α' －アゾビスイソブチロニトリル

- ・CPN：シクロペンタノン
- ・A2：3-（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、東京化成工業（株）製）
- ・B2：KAYARAD DPHA（ジペンタエリスリトールポリアクリレート、日本化薬（株）製、重合性モノマー）
- ・B3：OXE-02：Irgacure OXE02（BASF社製）
- ・C1：酸化チタン粒子 PT-401L（ルチル型、平均粒子径130nm、石原産業（株）製）
- ・D1：メガファック（登録商標）R-40（DIC（株）製）
- ・D2：フタージェントDFX-18（ネオス（株）製）
- ・D3：AQ-320（ポリエーテルリン酸エステル、楠本化成（株）製）

[0201] $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは核磁気共鳴装置AVANCE III HD（Bruker）を用いて測定した。化学シフト値はppmで表記し、溶媒には重ジメチルスルホキシド、重クロロホルムを用いた。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいては、溶媒の残存プロトン由来のシグナルを用い、内部標準としてジメチルスルホキシドを δ 2.50 ppm、又はクロロホルムを δ 7.26 ppmに設定した。薄層クロマトグラフィー（TLC）は、シリカゲル60F-254（Merck）を0.25mm塗布したガラスプレートを用いて行った。シリカゲルクロマトグラフィーは、充填材としてシリカゲル60N球状中性（関東化学（株））を用いて行った。

[0202] [合成例1] ポリマー溶液の調製

MMA 80.0g、MAA 20.0g、AIBN 2.5gをCPN 190.0gに溶解し、90℃にて20時間反応させることによりアクリル重合体溶液B1（固形分濃度30質量%）を得た。得られたアクリル重合体の M_n は9,900、 M_w は17,300であった。

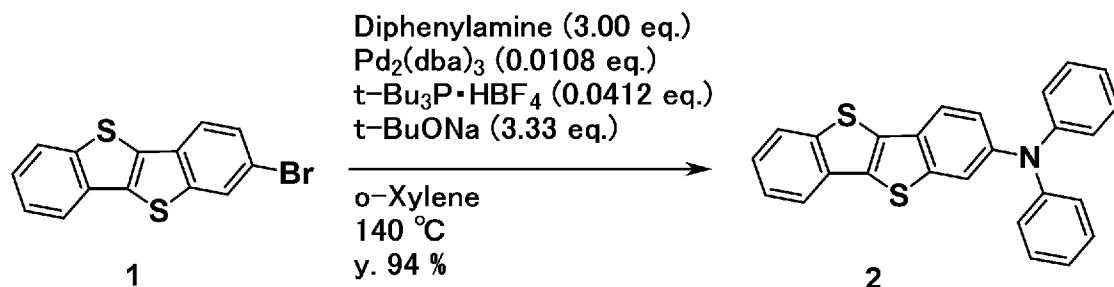
[0203] [合成例2] 蛍光色素の合成

ACS Materials Lett. 2021, 3, 42-49の記載の合成方法に従って上記式（1-2B）で表される蛍光色素化合物A1

を得た。

[0204] [合成例3] : N, N-ジフェニルベンゾ [b] ベンゾ [4, 5] チエノ [2, 3-d] チオフェン-2-アミン (化合物2)

[化15]



[0205] 化合物1にバックワルド・ハートウィグカップリング反応を用いてジフェニルアミノ基を導入し、化合物2を収率94%で得た。具体的には、以下のとおり合成を行った。

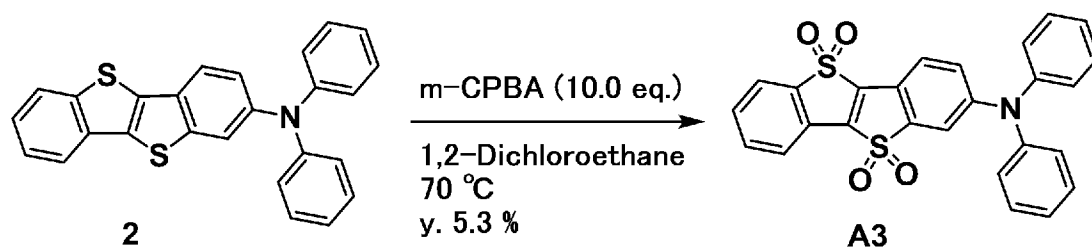
[0206] N_2 ガス雰囲気下で、2-ブロモベンゾ [b] ベンゾ [4, 5] チエノ [2, 3-d] チオフェン (化合物1 ; 300 mg, 0.940 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$; 9.30 mg, 0.0102 mmol)、トリ-tertブチルホスホニウムテトラフルオロボレート ($\text{tert-Bu}_3\text{P} \cdot \text{HBF}_4$; 11.2 mg, 0.0387 mmol)、ジフェニルアミン (Ph_2NH ; 477 mg, 2.82 mmol)、ナトリウムtertブトキシド (t-BuONa ; 301 mg, 3.13 mmol)を、脱気したo-キシレン (5 mL)に溶解させた。これを140℃に昇温し、16時間攪拌した。冷水を加えた後、酢酸エチルを用いて3回抽出した。合わせた有機層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、ろ液を減圧濃縮した。濃縮物 (展開溶媒ヘキサン/クロロホルム = 1/2 ; $R_f = 0.8$) をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン→ヘキサン/クロロホルム = 5/1 → ヘキサン/クロロホルム = 1/1) で精製し、化合物2を白色固体として収率94% (360 mg, 0.883 mmol) で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ 7.90 (d, $J_{\text{HH}} = 8.$

0 Hz, 1 H), 7.82 (d, $J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 1 H), 7.72 (d, $J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 1 H), 7.56 (d, $J_{\text{HH}}=1.5$ Hz, 1 H), 7.45–7.36 (m, 2 H), 7.30–7.26 (m, 4 H), 7.22 (dd, $J_{\text{HH}}=8.5$ Hz, 2.0 Hz, 1 H), 7.15–7.13 (m, 4 H), 7.07–7.04 (m, 2 H)

[0207] [合成例4] : 2-(ジフェニルアミノ)ベンゾ[b]ベンゾ[4,5]チエノ[2,3-d]チオフェン 5,5,10,10-テトラオキシド (化合物A3)

[化16]



[0208] 合成例3で得た化合物2を、m-CPBAを用いて酸化し、化合物A3を収率5.3%で得た。具体的には、以下のとおり合成を行った。

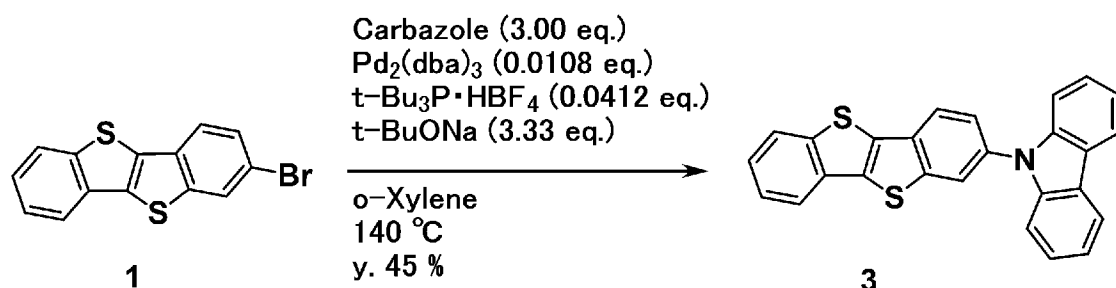
[0209] N,N-ジフェニルベンゾ[b]ベンゾ[4,5]チエノ[2,3-d]チオフェン-2-アミン (化合物2; 100 mg, 0.245 mmol) を、1,2-ジクロロエタン (10 mL) に溶解させた。そこへ、メタクロロ過安息香酸 (m-CPBA (30質量%含水); 604 mg, 2.45 mmol) を加えた。70 °Cへ昇温し48時間攪拌した。室温へ戻し飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、クロロホルムで3回抽出した。合わせた有機層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、ろ液を減圧濃縮した。濃縮物 (展開溶媒ヘキサン/酢酸エチル=3/1; $R_f=0.5$) をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン→ヘキサン/酢酸エチル=10/1→ヘキサン/酢酸エチル=5/1→ヘキサン/酢酸エチル=1/1) で精製し、化合物A3を赤色固体として収率5.3% (7.10 mg, 0.0130 mmol) で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Dimethyl sulfoxide- d_6)

: δ 8.17 (d, $J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, 1H), 7.77–7.72 (m, 2H), 7.64 (d, $J_{\text{HH}}=9.0$ Hz, 1H), 7.50–7.47 (m, 4H), 7.31–7.29 (m, 6H), 7.24 (d, $J_{\text{HH}}=2.5$ Hz, 1H), 7.09–7.07 (m, 1H)

[0210] [合成例5] : 9-(ベンゾ[b]ベンゾ[4,5]チエノ[2,3-d]チオフェン-2-イル)-9H-カルバゾール(化合物3)

[化17]

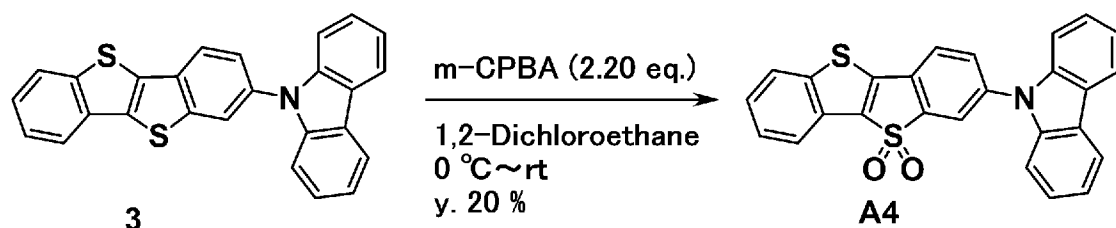


[0211] ジフェニルアミンの代わりにカルバゾールを用いる以外は、合成例3と実質的に同様の反応で、化合物3を白色固体として収率45% (56.6 mg, 0.140 mmol) で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ 8.17 (d, $J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 2H), 8.12–8.08 (m, 2H), 7.98–7.93 (m, 2H), 7.67 (d, $J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 1H), 7.52–7.42 (m, 6H), 7.33–7.30 (m, 2H)

[0212] [合成例6] : 7-(9H-カルバゾール-9-イル)ベンゾ[b]ベンゾ[4,5]チエノ[2,3-d]チオフェン 5,5-ジオキソド(化合物A4)

[化18]



[0213] 合成例5で得た化合物3を、*m*-CPBAを用いて酸化し、化合物A4を収率20%で得た。具体的には、以下のとおり合成を行った。

[0214] 9-(ベンゾ[*b*]ベンゾ[4,5]チエノ[2,3-*d*]チオフェン-2-イル)-9*H*-カルバゾール(化合物3; 56.6 mg, 0.140 mmol)を1,2-ジクロロエタン(10 mL)に溶解させた。そこへ、メタクロロ過安息香酸(*m*-CPBA(30質量%含水); 75.7 mg, 0.307 mmol)を0℃でゆっくり加えた。室温へ戻し15時間撹拌した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、クロロホルムで3回抽出した。合わせた有機層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、ろ液を減圧濃縮した。濃縮物(展開溶媒ヘキサン/クロロホルム=1/1; $R_f=0.3$)をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン→ヘキサン/クロロホルム=5/1→ヘキサン/クロロホルム=1/1)で精製し、化合物A4を黄色固体として収率20%(12.5 mg, 0.0286 mmol)で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 8.15 (d, $J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 2H), 8.09 (d, $J_{\text{HH}}=8.0$ Hz, 1H), 8.04 (s, 1H), 7.93 (d, $J_{\text{HH}}=8.5$ Hz, 1H), 7.83 (d, $J_{\text{HH}}=8.5$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, 1H), 7.59–7.44 (m, 6H), 7.36–7.33 (m, 2H)

[0215] [調製例1] 光散乱粒子分散液1の調製

光散乱粒子C1に対し固形分比で50質量%の量のアクリル重合体溶液B1を加え、さらにCPNを加えて固形分濃度が30質量%となるように調整した。その後直径1 mmのジルコニアボールを用いて48時間のボールミル処理を行い、光散乱粒子分散液1を得た。得られた分散液の粒度分布をNanotrac UPA (Microtrac社製)を用いて測定した。希釈液には分散液の溶媒を用い、希釈サンプルにレーザー光を照射した際に生じる散乱から日機装(株)製解析ソフトMicrotrac DMSを用い、体積基準で分散液中粒子の50%累積径(D_{50})を算出したところ、181 nmであり、体積平均粒子径は189 nmであった。

[0216] [調製例 2] 光散乱粒子分散液 2 の調製

500 ml スチロール瓶に、光散乱粒子 C 1 に対し固形分比で 20 質量%の量の粒子分散剤 D 3 加え、さらに CPN を加えて固形分濃度が 30 質量%となるように調整し、1,000 rpm で 30 分間ディスパー攪拌することでスラリーを得た。次に、スラリー全量をスラリートンクに移した後、アシザワファインテック社製ビーズミル装置ラボミニスター DMS 65 を用いて、直径 0.2 mm のジルコニアビーズを 60 体積%充填した状態で、送液速度 60 ml/min、ディスクの周速 8 m/s の条件で 10 パス処理を行うことで、光散乱粒子分散液 1 を得た。得られた分散液の粒度分布を Nano trac UPA (Micro trac 社製) を用いて測定した。希釈液には CPN を用い、希釈サンプルにレーザー光を照射した際に生じる散乱から日機装 (株) 製解析ソフト Micro trac DMS を用い、体積基準で分散液中粒子の 50% 累積径 (D50) を算出したところ 185 nm であり、体積平均粒子径は 191 nm であった。

[0217] [実施例 1、比較例 1] 波長変換膜形成用組成物の調製およびその評価

(1) 波長変換膜形成用組成物の調製

表 1 に示す組成で各成分を混合し、得られた混合物を孔径が 0.2 μ m の PTFE フィルターを用いて濾過することで、波長変換膜形成用組成物を調製した。なお、表 1 中の組成比は固形分での比を表すものとする。

[0218] [表 1]

	組成							
	(A) 成分 (蛍光体)		(B) 成分 (バインダー)		添加剤		溶媒	固形分濃度 (質量%)
	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	
実施例 1	A1	0.01	B1	99.94	D1	0.05	CPN	12
比較例 1	A2	0.01	B1	99.94	D1	0.05	CPN	12

[0219] (2) 評価 1 : 耐光性の評価

実施例 1 および比較例 1 の波長変換膜形成用組成物を石英基板上にスピンコーターを用いて塗布した後、100℃で 120 秒間、ホットプレート上で

プリベークを行い、その後、 160°C で30分間のポストベークを行って膜厚 $1\mu\text{m}$ の塗膜試料形成基板をそれぞれ3枚得た。これらを基板A、B、Cと称する。次に、基板Aは窒素雰囲気下で、基板Bは大気中で青色LEDライト（シーシーエス（株）製、発光ピーク波長 450nm 、照度 $2.1\text{mW}/\text{cm}^2$ ）の上にそれぞれ重ね、LEDライトを点灯し、20時間の光照射を行った。この間、基板Cは大気中で遮光した状態で保管した。その後、全ての基板について蛍光分光器（（株）日立製作所製 F-7000）を用い、実施例1および比較例1について、以下に示す各基板Cの極大吸収波長で励起した蛍光スペクトルの測定を行った。基板Aの蛍光スペクトルのピーク強度を基板Cの蛍光スペクトルのピーク強度で割った値を窒素雰囲気下での蛍光強度維持率、基板Bの蛍光スペクトルのピーク強度を基板Cの蛍光スペクトルのピーク強度で割った値を大気中での蛍光強度維持率とした。評価の結果を表2に示す。

〈基板Cの極大吸収波長〉

実施例1： 410nm

比較例1： 448nm

[0220] [表2]

	蛍光強度維持率(%)	
	窒素雰囲気下	大気中
実施例1	93	89
比較例1	55	31

[0221] 表2に示したように、本発明の要件を満たす実施例1では、窒素雰囲気下のみならず大気中であっても光照射後の蛍光強度維持率が高く、優れた耐光性を示した。これに対し、本発明の要件を満たさない色素を用いた比較例1では窒素雰囲気および大気中のいずれも光照射後の蛍光強度維持率が低く、耐光性が不良であった。

[0222] [実施例2～4、比較例2] 波長変換膜形成用組成物の調製およびその評価
(3) 波長変換膜形成用組成物の調製

表3に示す組成で各成分を混合し、得られた混合物を孔径が $0.2\mu\text{m}$ の

P T F E フィルターを用いて濾過することで、波長変換膜形成用組成物を調製した。なお、表 3 中の組成比は固形分での比を表すものとする。

[0223] [表3]

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 2
A 成分	A1	A3	A4	A2
(質量部)	0.5	0.5	0.5	0.5
B 成分	B1	B1	B1	B1
(質量部)	99.45	99.45	99.45	99.45
D 成分	D1	D1	D1	D1
(質量部)	0.05	0.05	0.05	0.05
溶媒	CPN	CPN	CPN	CPN
固形分濃度(質量%)	12	12	12	12

[0224] (4) 評価 2 : 実施例 2 ~ 4、比較例 2 の蛍光特性の評価

実施例 2 ~ 4 および比較例 2 の波長変換膜形成用組成物を石英基板上にスピンコーターを用いて塗布した後、100℃で120秒間、ホットプレート上でプリベークを行い、その後、160℃で30分間のポストベークを行って膜厚 1 μm の塗膜試料形成基板を得た。

[0225] その後、全ての基板について(株)島津製作所製紫外可視分光光度計 UV-2600 を用いて吸収ピーク波長の測定、蛍光分光器((株)日立製作所製 F-7000)を用い実施例 2 ~ 3 および比較例 2 については波長 450 nm の励起波長で、実施例 4 については 400 nm の励起波長で蛍光スペクトルの測定を行った。その後、同じ励起波長で浜松ホトニクス(株)製絶対量子収率測定装置 C9920-02G を用いて絶対量子収率の測定を行った。評価の結果を表 4 に示す。

[0226] (5) 評価 3 : 実施例 2 ~ 4、および比較例 2 の耐光性の評価

上記(4)で用いた基板と同じ条件で作製した塗膜試料に対し、VAC社製グローブボックス内での窒素雰囲気下で、シーシーエス(株)製青色LED露光装置を用いて450 nmの波長の光を20時間照射した。照射後の塗膜試料に対し、評価2と同様に波長450 nm励起で蛍光スペクトルの測定を行った。照射後の蛍光スペクトルのピーク強度を照射前の蛍光スペクトルのピーク強度で割った値を「蛍光強度維持率」とした。得られた結果

を表 4 に示す。

[0227] [表4]

実施例/比較例	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 2
吸収ピーク波長 (nm)	416	502	386	452
励起波長 (nm)	450	450	400	450
蛍光ピーク波長 (nm)	416	502	386	499.6
絶対量子収率 (%)	89	42	91	84
窒素雰囲気下 蛍光強度維持率 (%)	95	94	89	67
大気中 蛍光強度維持率 (%)	89	83	94	39

[0228] 表 4 に示したように、本発明の要件を満たす実施例 2～4 では、窒素雰囲気下のみならず大気中であっても光照射後の蛍光強度維持率が高く、優れた耐光性を示した。これに対し、本発明の要件を満たさない色素を用いた比較例 2 では、窒素雰囲気下および大気中のいずれも光照射後の蛍光強度維持率が低く、耐光性が不良であった。

[0229] [実施例 5～8、比較例 3～4] 波長変換膜形成用組成物の調製およびその評価

(6) 波長変換膜形成用組成物の調製

表 5 に示す組成で各成分を混合した。実施例 5、6 および比較例 3 は光散乱粒子分散液 1 を用いて、実施例 7、8 および比較例 4 は光散乱粒子分散液 2 を用いて調製した。得られた混合物を孔径が $5.0\ \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターを用いて濾過することで、波長変換膜形成用組成物を調製した。なお、表 5 中の組成比は固形分での質量比を表すものとする。

[0230]

[表5]

			実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 3	比較例 4
配合量 (質量部)	A 成分	A1	1	3	0.5	1		
		A2					0.5	0.5
	B 成分	B1	92.25	90.25	62.85	62.35	92.75	62.85
		B2			30	30		30
		B3			3	3		3
	C 成分	C1	6.7	6.7	3	3	6.7	3
	その他	D2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
		D3			0.6	0.6		0.6
溶媒			CPN	CPN	CPN	CPN	CPN	CPN
固形分濃度 (%)			34	34	40	40	34	40

[0231] (7) 膜特性の評価

実施例 5～8 および比較例 3～4 の樹脂組成物を石英基板上にスピンコーターを用いて塗布した後、温度 100℃で 120 秒間ホットプレート上においてプリベークを行った。実施例 7、8 および比較例 4 では、この塗膜にキヤノン（株）製紫外線照射装置 PLA-600FA により 365 nm における光強度が 3 mW/cm² の紫外線を 500 mJ/cm² の露光量で照射した。次いで、160℃で 30 分間のポストベークを行うことで膜厚 10 μm の塗膜試料を得た。

[0232] 得られた塗膜試料について、日本電色工業（株）製濁度計 NDH5000 を用いて、ASTM D 1003-61 に即した測定方法でのヘイズ値を測定した。次に、塗膜試料を（株）シーシーエス製青色 LED ライト（発光ピーク波長 450 nm）の上に重ね、LED ライトを点灯し、塗膜試料を介して発せられた光を、ウシオ電機（株）製分光放射照度計 USR-45 を用いて測定し、結果（1）とした。

同様に、塗膜試料を除き LED ライトのみから発せられた光を同様に測定し、結果（2）とした。得られた分光放射照度スペクトルから、結果（2）の 480 nm 以下の波長の光の光子数を「励起光光子数」とした。同様に、結果（1）の 480 nm 以下の波長の光の光子数を「透過光光子数」とした。同様に結果（1）の 480 nm を超える波長の光の光子数を「発光光子数」とした。

」とした。

以下の式により「青色光吸収率」および「変換効率」を算出した。

$$\text{青色光吸収率} = (\text{励起光光子数} - \text{透過光光子数}) \div \text{励起光光子数}$$

$$\text{変換効率} = \text{発光光子数} \div \text{励起光光子数}$$

[0233] (8) 耐光性の評価

上記(7)で用いたものと同じ条件で作製した塗膜試料各3枚に対し、大気中で、シーシーエス(株)製青色LED露光装置を用いて450nmの波長の光を64時間照射した。照射後の塗膜試料に対し、評価1と同様に青色光吸収率、変換効率の測定を行った。照射後の青色光吸収率を照射前の青色光吸収率で割った値を青色光吸収率の「維持率」、照射後の変換効率を照射前の変換効率で割った値を変換効率の「維持率」とした。

[0234] 上記(7)および(8)の評価の結果を表6に示す。

[0235] [表6]

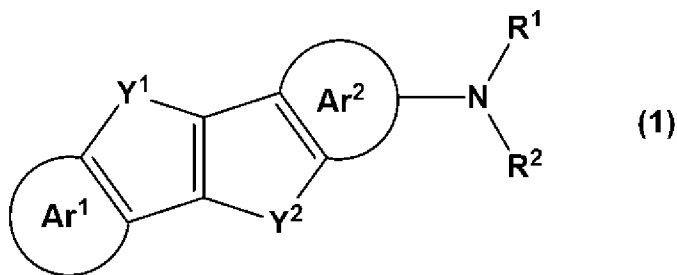
			実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 3	比較例 4
(4) 膜特性の 評価	ヘイズ値(%)		94	94	76	76	94	74
	青色光吸収率(%)		75	90	65	75	97	96
	変換効率(%)		41	50	30	37	50	43
(5) 耐光性の 評価	試験時間(h)		64	64	100	100	64	100
	大気中	青色光吸収率の 維持率(%)	90	95	65	70	58	47
		変換効率の維持 率(%)	78	74	46	55	50	38

[0236] 表6に示したとおり、本発明の蛍光体を用いた実施例5、6では、同程度の変換効率を持つ比較例3と比べて、大気中での耐光性試験後の青色光吸収率の維持率と変換効率の維持率が良好であった。また、本発明の蛍光体を用いた実施例7、8では、同程度の変換効率を持つ比較例4と比べて、大気中での耐光性試験後の青色光吸収率の維持率と変換効率の維持率が良好であった。

請求の範囲

[請求項1] (A) 下記式 (1) で表される蛍光体と (B) バインダーとを含有する波長変換膜形成用組成物。

[化1]



(式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香環であり、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または置換基を有していてもよいヘテロアリール基であり、 R^1 および R^2 は、互いに結合して隣接する窒素原子とともに環を形成してもよく、 R^1 および R^2 のいずれか一方または両方は、 Ar^2 と結合して隣接する窒素原子とともに環を形成してもよく、 Y^1 および Y^2 は、一方が $-SO_2-$ であり、他方が $-S-$ または $-SO_2-$ である。)

[請求項2] さらに、(C) 光散乱粒子を含有する請求項1記載の波長変換膜形成用組成物。

[請求項3] 上記(C) 光散乱粒子が、酸化チタン粒子である請求項2記載の波長変換膜形成用組成物。

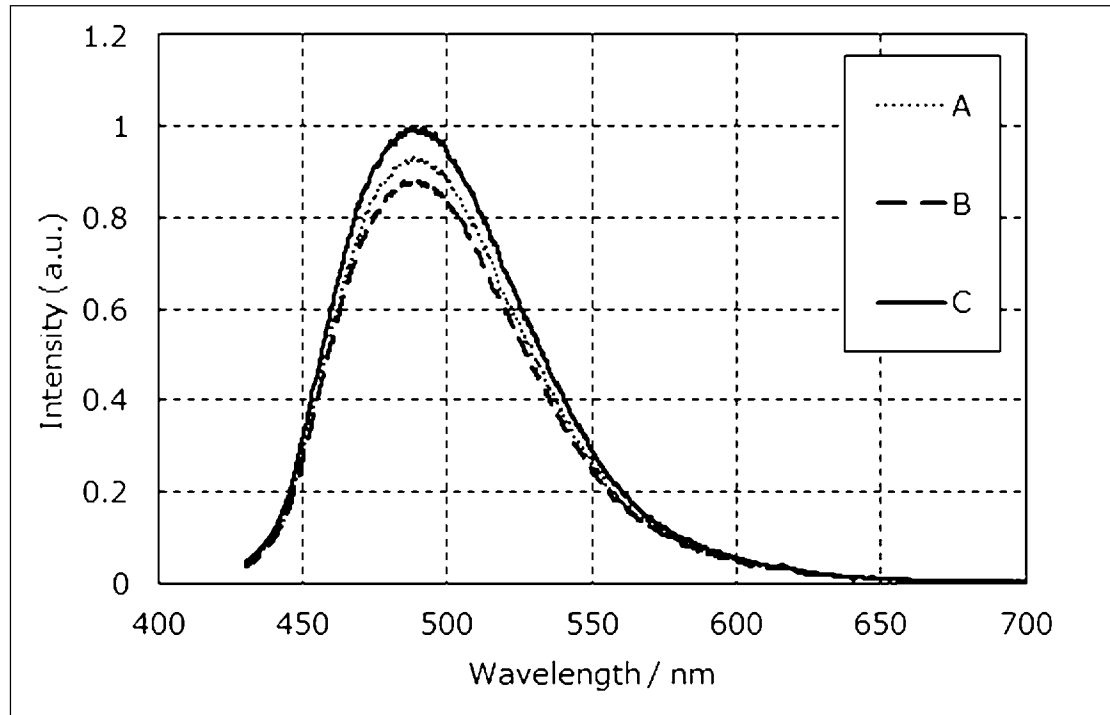
[請求項4] 上記(B) バインダーが、樹脂を含む請求項1記載の波長変換膜形成用組成物。

[請求項5] 上記(B) バインダーが、重合性モノマーおよび光重合開始剤を含む請求項1記載の波長変換膜形成用組成物。

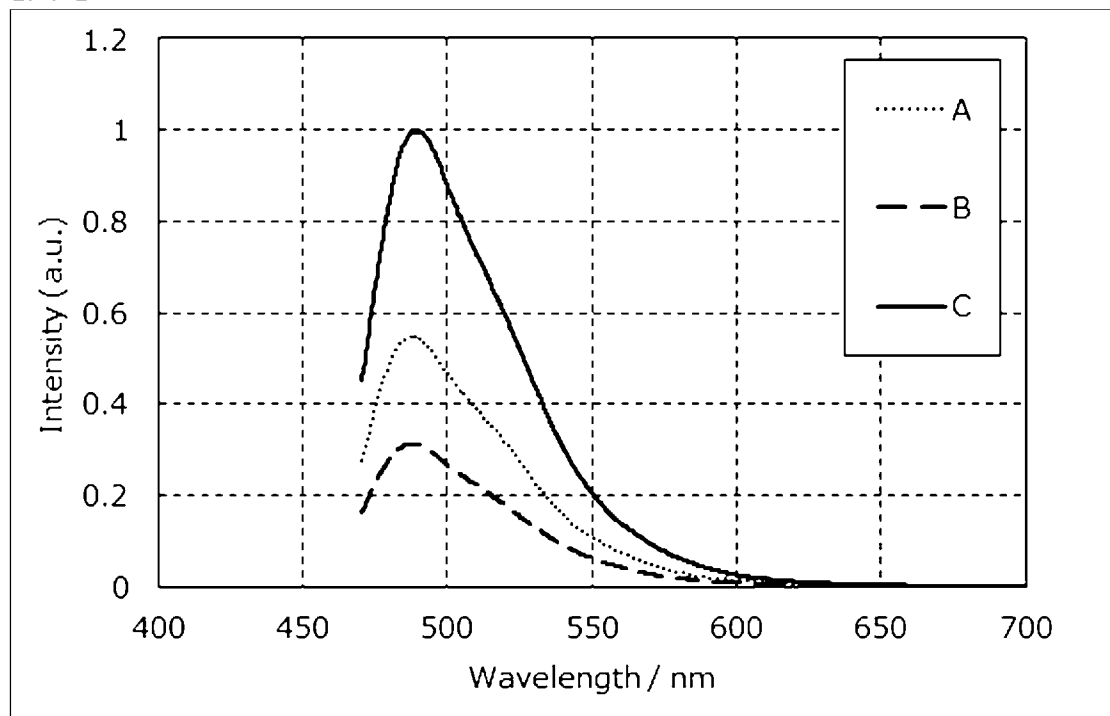
[請求項6] 上記(B) バインダーが、アルカリ可溶性樹脂、重合性モノマーおよび光重合開始剤を含む請求項1記載の波長変換膜形成用組成物。

- [請求項7] 上記（A）蛍光体の含有量が、固形分中0.1質量%以上である請求項1記載の波長変換膜形成用組成物。
- [請求項8] 上記（C）光散乱粒子の含有量が、固形分中1質量%以上である請求項2記載の波長変換膜形成用組成物。
- [請求項9] 上記組成物から形成される膜のヘイズ値が18%以上である請求項1～8のいずれか1項記載の波長変換膜形成用組成物。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/043769

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B 5/20(2006.01)i; **C08K 3/22**(2006.01)i; **C08K 5/45**(2006.01)i; **C08L 101/00**(2006.01)i; **C09D 4/00**(2006.01)i; **C09D 7/41**(2018.01)i; **C09D 7/61**(2018.01)i; **C09D 201/00**(2006.01)i; **C09K 11/06**(2006.01)i; **G02B 5/02**(2006.01)i; **G03F 7/004**(2006.01)i

FI: G02B5/20; C08K3/22; C08K5/45; C08L101/00; C09D4/00; C09D7/41; C09D7/61; C09D201/00; C09K11/06; C09K11/06 630; G02B5/02 B; G03F7/004 507

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)

G02B5/20; C08K3/22; C08K5/45; C08L101/00; C09D4/00; C09D7/41; C09D7/61; C09D201/00; C09K11/06; G02B5/02; G03F7/004

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	TAKI, Masayasu et al. A Fused Thiophene-S,S-Dioxide-Based Super-Photostable Fluorescent Marker for Lipid Droplets. ACS Materials Lett. 04 December 2020, vol. 3, pages 42-49 fig. 1(d), 2(c), page 42, right column	1-9
Y	WO 2019/181698 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 26 September 2019 (2019-09-26) claims, examples	1-9
Y	JP 2021-76790 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 20 May 2021 (2021-05-20) claims, paragraphs [0128], [0142]	1-9
Y	JP 2011-241160 A (YAMAMOTO CHEM., INC.) 01 December 2011 (2011-12-01) claims	1-9
Y	JP 2004-263179 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 24 September 2004 (2004-09-24) claims	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 December 2022

Date of mailing of the international search report

24 January 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/043769**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2018/159848 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORP. NAGOYA UNIV.) 07 September 2018 (2018-09-07) claims, examples, general formula (1), compounds DEBSO1, DEBSO2	1-9
P, A	JP 2022-143648 A (NISSAN CHEM. CORP.) 03 October 2022 (2022-10-03) entire text, all drawings	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/043769

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2019/181698	A1	26 September 2019	CN	111868627	A	
				KR	10-2020-0135942	A	
				TW	201940665	A	
JP	2021-76790	A	20 May 2021	(Family: none)			
JP	2011-241160	A	01 December 2011	(Family: none)			
JP	2004-263179	A	24 September 2004	US	2006/0235060	A1	
				claims			
				WO	2004/072053	A1	
				EP	1593675	A1	
				KR	10-2005-0109940	A	
				TW	200427656	A	
WO	2018/159848	A1	07 September 2018	JP	2018-145422	A	
JP	2022-143648	A	03 October 2022	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02B 5/20(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 5/45(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C09D 4/00(2006.01)i; C09D 7/41(2018.01)i; C09D 7/61(2018.01)i; C09D 201/00(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i; G02B 5/02(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i FI: G02B5/20; C08K3/22; C08K5/45; C08L101/00; C09D4/00; C09D7/41; C09D7/61; C09D201/00; C09K11/06; C09K11/06 630; G02B5/02 B; G03F7/004 507																				
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）） G02B5/20; C08K3/22; C08K5/45; C08L101/00; C09D4/00; C09D7/41; C09D7/61; C09D201/00; C09K11/06; G02B5/02; G03F7/004 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 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） CAplus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>TAKI, Masayasu, et al., A Fused Thiophene-S,S-dioxide-based Super- photostable Fluorescent Marker for Lipid Droplets, ACS Materials Lett., 2020.12.04, Vol. 3, pp. 42-49 Figure 1(d), Figure 2(c), 第42頁右欄</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2019/181698 A1 (東レ株式会社) 26.09.2019 (2019-09-26) 請求の範囲, 実施例</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2021-76790 A (東レ株式会社) 20.05.2021 (2021-05-20) 特許請求の範囲, [0128][0142]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2011-241160 A (山本化成株式会社) 01.12.2011 (2011-12-01) 特許請求の範囲</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2004-263179 A (出光興産株式会社) 24.09.2004 (2004-09-24) 特許請求の範囲</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			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 請求項の番号	Y	TAKI, Masayasu, et al., A Fused Thiophene-S,S-dioxide-based Super- photostable Fluorescent Marker for Lipid Droplets, ACS Materials Lett., 2020.12.04, Vol. 3, pp. 42-49 Figure 1(d), Figure 2(c), 第42頁右欄	1-9	Y	WO 2019/181698 A1 (東レ株式会社) 26.09.2019 (2019-09-26) 請求の範囲, 実施例	1-9	Y	JP 2021-76790 A (東レ株式会社) 20.05.2021 (2021-05-20) 特許請求の範囲, [0128][0142]	1-9	Y	JP 2011-241160 A (山本化成株式会社) 01.12.2011 (2011-12-01) 特許請求の範囲	1-9	Y	JP 2004-263179 A (出光興産株式会社) 24.09.2004 (2004-09-24) 特許請求の範囲	1-9
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 請求項の番号																		
Y	TAKI, Masayasu, et al., A Fused Thiophene-S,S-dioxide-based Super- photostable Fluorescent Marker for Lipid Droplets, ACS Materials Lett., 2020.12.04, Vol. 3, pp. 42-49 Figure 1(d), Figure 2(c), 第42頁右欄	1-9																		
Y	WO 2019/181698 A1 (東レ株式会社) 26.09.2019 (2019-09-26) 請求の範囲, 実施例	1-9																		
Y	JP 2021-76790 A (東レ株式会社) 20.05.2021 (2021-05-20) 特許請求の範囲, [0128][0142]	1-9																		
Y	JP 2011-241160 A (山本化成株式会社) 01.12.2011 (2011-12-01) 特許請求の範囲	1-9																		
Y	JP 2004-263179 A (出光興産株式会社) 24.09.2004 (2004-09-24) 特許請求の範囲	1-9																		
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																				
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵 触するものではなく、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 27.12.2022		国際調査報告の発送日 24.01.2023																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 岩井 好子 20 4160 電話番号 03-3581-1101 内線 3271																		

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 請求項の番号
Y	WO 2018/159848 A1 (国立大学法人名古屋大学) 07.09.2018 (2018 - 09 - 07) 請求の範囲, 実施例, 一般式(1), 化合物DEBS01, DEBS02	1-9
P, A	JP 2022-143648 A (日産化学株式会社) 03.10.2022 (2022 - 10 - 03) 全文全図	1-9

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/043769

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/181698	A1	26.09.2019	CN	111868627	A	
				KR	10-2020-0135942	A	
				TW	201940665	A	
JP	2021-76790	A	20.05.2021	(ファミリーなし)			
JP	2011-241160	A	01.12.2011	(ファミリーなし)			
JP	2004-263179	A	24.09.2004	US	2006/0235060	A1	
				特許請求の範囲			
				WO	2004/072053	A1	
				EP	1593675	A1	
				KR	10-2005-0109940	A	
				TW	200427656	A	
WO	2018/159848	A1	07.09.2018	JP	2018-145422	A	
JP	2022-143648	A	03.10.2022	(ファミリーなし)			