

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680016362.3

[51] Int. Cl.

H05B 33/12 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

[43] 公开日 2008年5月7日

[11] 公开号 CN 101176385A

[22] 申请日 2006.4.25

[21] 申请号 200680016362.3

[30] 优先权

[32] 2005.5.12 [33] JP [31] 139452/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/308665 2006.4.25

[87] 国际公布 WO2006/120895 日 2006.11.16

[85] 进入国家阶段日期 2007.11.12

[71] 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 蜂屋聪 片野淳一

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 李贵亮

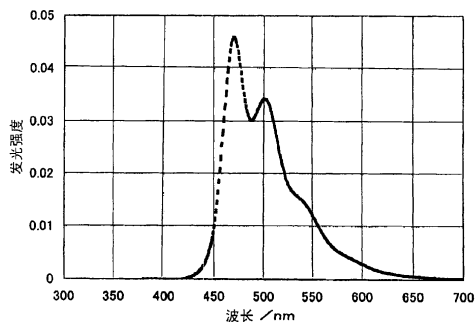
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 2 页

[54] 发明名称

色变换材料组合物及含有该组合物的色变换介质

[57] 摘要

本发明提供一种色变换材料组合物，其包含：
光透过性基质材料；至少吸收第一波长范围的光的
半导体纳米晶荧光体；和至少吸收第二波长范围的
光的有机荧光色素。



1. 一种色变换材料组合物，其包含：
光透过性基质材料；
至少吸收第一波长范围的光的半导体纳米晶荧光体；和
至少吸收第二波长范围的光的有机荧光色素。
2. 根据权利要求1所述的色变换材料组合物，其中，
所述第一波长范围为350~500nm，所述第二波长范围为500~590nm。
3. 根据权利要求1或2所述的色变换材料组合物，其中，
将吸收的光转换为600~630nm的范围的光而放射。
4. 根据权利要求1所述的色变换材料组合物，其中，
所述第一波长范围为350~470nm，所述第二波长范围为470~520nm。
5. 根据权利要求1或4所述的色变换材料组合物，其中，
将吸收的光转换为520~540nm的范围的光而放射。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的色变换材料组合物，其中，
所述有机荧光色素是具有茚骨架的化合物。
7. 一种色变换膜，其包含：权利要求1~6中任一项所述的色变换材料组合物。
8. 一种色变换基板，其具有：基板、和形成在该基板上的权利要求7所述的色变换膜。
9. 一种色变换叠层膜，其包含：
第一色变换膜，其包含第一光透过性基质材料、和吸收第一波长范围的光的半导体纳米晶荧光体；
第二色变换膜，其包含第二光透过性基质材料、和吸收第二波长范围的光的有机荧光色素。
10. 一种色变换基板，其具有：基板、和形成在该基板上的权利要求9所述的色变换叠层膜。
11. 一种发光元件，其具有：主要的光波长区域为350~590nm的光源；和权利要求7所述的色变换膜、权利要求8或10所述的色变换基板、

或权利要求 9 所述的色变换叠层膜。

12. 根据权利要求 11 所述的发光元件， 其中，
所述光源为有机电致发光元件。

色变换材料组合物及含有该组合物的色变换介质

技术领域

本发明涉及色变换材料组合物以及含有该组合物的色变换介质（色变换膜、色变换叠层膜、发光元件）。

背景技术

使用用荧光材料转换从光源发出的光的波长的色变换材料组合物的色变换基板被应用于以电子器件领域为主的各种领域。在使用色变换基板的发光装置中，可以从单色光的光源（例如蓝色光）产生多种色的光。

作为在色变换材料组合物中使用的荧光材料，主要包括有机荧光体及无机荧光体。

作为有机荧光体，荧光染料、荧光颜料已被研究，作为无机荧光体，金属氧化物、在硫化物等中掺杂过渡金属离子的产物、在金属硫族化物中掺杂过渡金属离子的产物、利用半导体的带隙（band gap）的半导体纳米晶荧光体已被研究。

其中，半导体纳米晶荧光体将半导体进行超微粒化（ $\sim 10\text{nm}$ 直径），利用电子的关闭效果（量子尺寸效果），表现出特异的吸发光特性。半导体纳米晶荧光体为无机材料，所以具有如下所述的特征。

- (a) 相对热或光为稳定（高耐久性）。
- (b) 没有浓度消光。
- (c) 具有高荧光量子收率（器件的高效率化）。
- (d) 由于是超微粒而不进行光散射（高对比度）。
- (e) 虽然是相同的材料，但可以通过改变颗粒尺寸，而调整成在任意波长下均发出锐利的荧光（丰富的齐全的色、高效率化）。

作为使用半导体纳米晶的色变换基板的例子，在专利文献1中公开了在色变换基板的绿色荧光层及红色荧光层中使用半导体纳米晶的色变换

基板。半导体纳米晶的荧光量子收率高，可以通过适当地选择光源来有效地进行色变换。

但是，作为光源使用有机电致发光元件（以下将电致发光记载为 EL）等的情况下，在使用半导体纳米晶的色变换基板中，存在转换后的光的色纯度差的问题。以下对其原因进行说明。

图 1 表示半导体纳米晶荧光体的吸收光谱的例子。从图 1 可知，半导体纳米晶荧光体主要吸收紫外～蓝色区域的光。另一方面，使用通常的有机 EL 元件的情况下，有机 EL 元件的发光在如图 2 所示的可见光区域具有宽范围的发光光谱。所以，在组合有机 EL 元件和半导体纳米晶荧光体的色变换基板的情况下，半导体纳米晶荧光体不能充分地吸收有机 EL 元件的发光，所以没有进行色变换而通过色变换基板的漏光的比例变高，所以显示光的色纯度差。

图 3 是表示组合有机 EL 元件和使用半导体纳米晶荧光体的色变换基板的发光元件的发光光谱的一例的图。另外，有机 EL 元件使用具有图 2 所示的发光光谱的元件，半导体纳米晶荧光体使用发出红色区域的荧光的半导体纳米晶荧光体。

从图 3 可知，有机 EL 元件在色变换基板中不转换在 500nm 附近的光，而直接与显示光混合。

另外，为了提高色纯度，公知组合滤色片的方法，但如图 3，在不必要的光成分极多的情况下，色纯度不能被补正，色纯度被提高得不充分。

专利文献 1：美国专利 6, 608, 439 号公报

发明内容

本发明正是鉴于上述问题而提出的，其目的在于提供一种在色纯度高的色变换基板中使用的色变换材料组合物、色变换膜。

本发明人等为了解决上述课题而进行了潜心研究，结果发现通过并用半导体纳米晶荧光体和有机荧光色素，利用半导体纳米晶荧光体转换光源发出的光中主要是短波长区域的成分（第一波长范围），利用有机荧光色素转换比该波长区域长的波长区域的成分（第二波长范围），可以提高色纯度及色变换效率，以至完成本发明。

利用本发明，可以提供以下的色变换材料组合物、色变换膜、色变换叠层膜、色变换基板及发光元件。

1. 一种色变换材料组合物，其包含：光透过性基质材料；至少吸收第一波长范围的光的半导体纳米晶荧光体；和至少吸收第二波长范围的光的有机荧光色素。

2. 根据1所述的色变换材料组合物，其中，所述第一波长范围为350~500nm，所述第二波长范围为500~590nm。

3. 根据1或2所述的色变换材料组合物，其中，将吸收的光转换为600~630nm的范围的光而放射。

4. 根据1所述的色变换材料组合物，其中，所述第一波长范围为350~470nm，所述第二波长范围为470~520nm。

5. 根据1或4所述的色变换材料组合物，其中，将吸收的光转换为520~540nm的范围的光而放射。

6. 根据1~5中任一项所述的色变换材料组合物，其中，所述有机荧光色素是具有茛骨架的化合物。

7. 一种色变换膜，其包含：所述1~6中任一项所述的色变换材料组合物。

8. 一种色变换基板，其具有：基板、和形成在该基板上的7所述的色变换膜。

9. 一种色变换叠层膜，其包含：第一色变换膜，其包含第一光透过性基质材料、和吸收第一波长范围的光的半导体纳米晶荧光体；第二色变换膜，其包含第二光透过性基质材料、和吸收第二波长范围的光的有机荧光色素。

10. 一种色变换基板，其具有：基板、和形成在该基板上的9所述的色变换叠层膜。

11. 一种发光元件，其具有：主要的光波长区域为350~590nm的光源；和7所述的色变换膜、8或10所述的色变换基板、或9所述的色变换叠层膜。

12. 根据11所述的发光元件，其中，所述光源为有机电致发光元件。

本发明的色变换材料组合物及使用该组合物的色变换基板等可以提

高色纯度及色变换效率。

附图说明

图 1 是半导体纳米晶荧光体的吸收光谱的例子。

图 2 是有机 EL 元件的发光光谱的例子。

图 3 是表示组合有机 EL 元件和使用半导体纳米晶荧光体的色变换基板的发光元件的发光光谱的一例的图。

图 4 是评价用样品的概略截面图。

具体实施方式

以下对本发明进行详细说明。

A. 色变换材料组合物

本发明的色变换材料组合物包含：光透过性基质材料；吸收第一波长范围的光的半导体纳米晶荧光体；和吸收第二波长范围的光的有机荧光色素。

本发明的色变换材料组合物优选包含：光透过性基质材料；吸收第一波长范围的光并放出第三波长范围的光的半导体纳米晶荧光体；和吸收第二波长范围的光并放出第三波长范围的光的有机荧光色素。另外，第三波长范围、第二波长范围及第一波长范围表示依次变长的波长范围。

这样，通过并用半导体纳米晶荧光体和有机荧光色素，可以利用半导体纳米晶荧光体转换光源发出的光中主要是短波长区域的成分（第一波长范围），利用有机荧光色素转换比该波长区域长的波长区域的成分（第二波长范围）。

例如，在为将光源的光转换成红色光的色变换材料组合物的情况下，可以利用半导体纳米晶荧光体将紫外～蓝色区域的光（350～500nm）转换成红色的光（600～630nm），利用有机荧光色素将蓝～桔色区域的光（500～590nm）转换成红色的光。这样，可以将以往作为漏光而与显示光混在的光转换成红色光并有效地利用，所以提高色变换效率，另外，也提高色纯度。

另外，在为将光源的光转换成绿色光的色变换材料组合物的情况下，

可以利用半导体纳米晶荧光体将紫外~蓝色区域的光(350~470nm)转换成绿色的光(520~540nm),利用有机荧光色素将蓝~青绿色区域的光(470~520nm)转换成绿色的光。

在本发明中,如上述例子,优选第一波长范围为350~500nm、第二波长范围为500~590nm,另外,优选第三波长范围为600~630nm。即,优选成为红色变换材料组合物。

半导体纳米晶荧光体由于光的吸收区域与荧光的峰波长之间宽,而不太吸收蓝~黄色区域的光。所以,单独使用半导体纳米晶荧光体的情况下,如图3所示,在500~590nm的区域漏光变多。

另一方面,在为有机荧光色素的情况下,激发波长峰与荧光波长峰之间比半导体纳米晶荧光体更近,所以可以将蓝~黄色区域的光转换成红色。

因而,通过并用半导体纳米晶荧光体和有机荧光色素,可以得到色变换效率及色纯度更好的红色变换材料组合物。

另外,半导体纳米晶荧光体至少吸收属于第一波长范围的光的一部分即可,不必吸收该波长范围全部区域的光。另外,也可以吸收该区域以外的波长的光。同样,有机荧光色素至少吸收属于第二波长范围的光的一部分即可,不必吸收该波长范围全部区域的光。另外,也可以吸收该区域以外的波长的光。不过,为了有效地吸收半导体纳米晶荧光体不能吸收的波长区域的光,有机荧光色素优选在第二波长范围具有吸收峰波长。

另外,半导体纳米晶荧光体及有机荧光色素发出的荧光优选在第三波长范围具有最大峰波长。

以下对构成本发明的色变换材料组合物的构件进行说明。

1. 光透过性基质材料

光透过性基质材料为分散·保持荧光体的介质,可以选择玻璃或透明树脂等透明材料。

具体而言,可以举出聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、羟乙基纤维素、羟甲基纤维素等透明树脂(高分子)。

另外,为了平面分离配置荧光层,也可以使用能够适用光刻法的感光

性树脂。

例如可以举出丙烯酸系、甲基丙烯酸系、聚桂皮酸乙烯酯系、环橡胶系等具有反应性乙烯基的光固化型抗蚀剂材料。另外，使用印刷法的情况下，选择使用透明树脂的印刷墨液（介质（medium））。另外，还可以举出聚氯乙烯树脂、三聚氰胺树脂、苯酚树脂、醇酸树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、马来酸树脂、聚酰胺树脂的单体、寡聚物、聚合物。

另外，这些树脂也可以为热固化型。

另外，这些树脂可以单独使用一种树脂，也可以混合多种。

2. 半导体纳米晶荧光体

作为半导体纳米晶荧光体，可以举出由长周期型周期表的 IV 族元素、IIa 族元素—VIb 族元素的化合物、IIIa 族元素—Vb 族元素的化合物、IIIb 族元素—Vb 族元素的化合物构成的结晶。

具体而言，可以举出 Si、Ge、MgS、ZnS、MgSe、ZnSe、AlP、GaP、AlAs、GaAs、CdS、CdSe、InP、InAs、GaSb、AlSb、ZnTe、CdTe、InSb 等的结晶以及这些元素或化合物构成的混合晶结晶。

可以优选举出 AlP、GaP、Si、ZnSe、AlAs、GaAs、CdS、InP、ZnTe、AlSb、CdTe、CdSe，其中，从发光效率高的点出发，特别优选作为直接迁移型半导体的 ZnSe、CdSe、GaAs、CdS、InP、ZnTe、CdTe。

在此，为了得到需要的荧光，而利用半导体纳米晶的种类及粒径进行调整，而在制造半导体纳米晶荧光体时，容易通过测定吸收、荧光来控制。

半导体纳米晶荧光体可以用 US6501091、特开 2003—286292、特表 2004—510678、特开 2004—315661 等中记载的方法制造。

包括例如将在三辛基膦（TOP）中混合硒化三辛基膦和二甲镉的前体溶液投入到加热至 350℃ 的氧化三辛基膦（TOPO）中的方法。

作为在本发明中使用的半导体纳米晶荧光体的其他例子，可以举出核/壳型半导体纳米晶。其具有例如用 ZnS（带隙：3.8eV）之类的带隙大的半导体材料的壳覆盖 CdSe（带隙：1.74eV）构成的核微粒的表面的结构。这样，容易表现出在核微粒内产生的电子的关闭效果。

核/壳型半导体的纳米晶可以用上述公知的方法制造。

例如，在为 CdSe 核/ZnS 壳结构的情况下，可以通过将在 TOP 中混合

二乙基锌和硫化三甲基甲硅烷基的前体溶液投入到已加热至 140°C 的分散有 CdSe 核粒子的 TOPO 液中来制造。

在上述半导体纳米晶荧光体的具体例中，容易发生 S 或 Se 等被后述的透明介质中的未反应单体或水分等活性成分抽出，纳米晶的结晶结构被破坏，荧光性消灭的现象。因此，为了防止该现象，也可以用二氧化硅等金属氧化物或有机物等进行表面修饰。

进而，为了提高向透明介质的分散性，也可以在微粒表面，例如用长链烷基、磷酸、树脂等修饰或涂敷。

另外，上述半导体纳米晶荧光体可以单独使用一种或组合使用两种以上。

3. 有机荧光色素

作为有机荧光色素，具体而言可以举出 7-羟基-4-甲基香豆素（以下为香豆素 4）、2, 3, 5, 6-1H, 4H-四氢-8-三氟甲基喹啉嗪（quinolizino, キノリジノ）(9, 9a, 1-gh) 香豆素（以下为香豆素 153）、3-(2'-苯并噻唑基)-7-二乙胺基香豆素（以下为香豆素 6）、3-(2'-苯并咪唑基)-7-二乙胺基香豆素（以下为香豆素 7）等香豆素色素；荧光素钠、9-(邻羧基苯基)-2, 7-二氯-6-羟基-3H-氧杂蒽-3-酮等荧光素色素；溶剂黄（solvent yellow）11、溶剂黄 116 等萘二甲酰亚氨基色素；苝系色素；芪系色素。

另外，还可以使用 4-二氰基亚甲基-2-甲基-6-(对二甲胺基苯乙烯(スチルリル))-4H-吡喃（以下为 DCM）等酞菁系色素、1-乙基-2-(4-(对二甲胺基苯基)-1, 3-丁二烯)-吡啶盐-高氯酸盐（以下为吡啶 1）等吡啶系色素、若丹明 B、若丹明 6G 等若丹明系色素。

进而，各种染料（直接染料、酸性染料、碱性染料、分散染料等）如果也具有荧光性，则也可以选择。

另外，也可以为预先在甲基丙烯酸酯、聚氯乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯共聚物、醇酸树脂、芳香族磺酰胺树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、苯鸟粪胺树脂等颜料树脂中混入上述荧光色素，进而颜料化的产物。

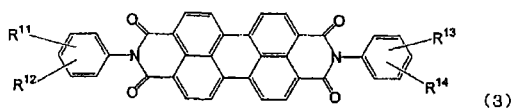
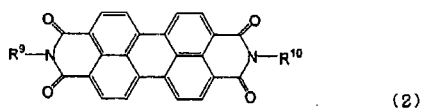
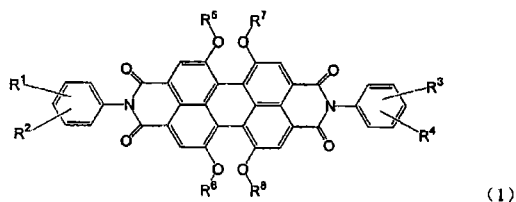
另外，也可以根据需要单独或混合使用这些荧光色素或颜料。

在本发明中，有机荧光色素优选为具有苝骨架的化合物。苝系色素为

荧光性高、光耐久性高的色素，而且在分子内不具有反应性高的不饱和键。所以，从基质材料的周围受到的影响小，所以可以抑制使用色变换基板的发光装置的不均一的劣化（烧焦）。结果，可以得到转换效率高、耐久性高的荧光层。

作为卟系色素的具体例，可以举出下述式（1）～（3）的化合物。

[化 1]



（式中， $R^1 \sim R^4$ 分别表示氢、直链烷基、分支链烷基、环烷基的任意一种，也可以被取代。 $R^5 \sim R^8$ 表示苯基、杂芳香族基、直链烷基、分支链烷基的任意一种，也可以被取代。 R^9 、 R^{10} 分别表示氢、直链烷基、分支链烷基、环烷基的任意一种，也可以被取代。 $R^{11} \sim R^{14}$ 分别表示氢、直链烷基、分支链烷基、环烷基的任意一种，也可以被取代。）

本发明的全部色变换材料组合物中的光透过性基质材料的配合量优选为 20 重量%～99 重量%，特别优选为 40 重量%～99 重量%。

另外，本发明的半导体纳米晶荧光体在全部色变换材料组合物中的配合量优选为 0.1 重量%～60 重量%，特别优选为 0.1 重量%～40 重量%。

另外，有机荧光色素在全部色变换材料组合物中的配合量优选为 0.1 重量%～10 重量%，特别优选为 0.1 重量%～2 重量%。

在本发明中，除了上述成分以外，根据需要也可以配合光聚合引发剂、增感剂、固化促进剂、热聚合禁止剂、增塑剂、填充剂、溶剂、消沫剂、流平剂等添加剂。

B. 色变换膜・色变换叠层膜

本发明的色变换膜是利用常规方法将上述色变换材料组合物成膜而成的膜。

另外，色变换叠层膜是叠层含有第一光透过性基质材料和吸收第一波长范围的光的半导体纳米晶荧光体的第一色变换膜，和含有第二光透过性基质材料和吸收第二波长范围的光的有机荧光色素的第二色变换膜而成的叠层膜。

本发明的色变换膜及色变换叠层膜的二者均含有半导体纳米晶荧光体和有机荧光色素的二者，可以得到上述本发明的效果。

在色变换叠层膜中，第一色变换膜的半导体纳米晶荧光体与光透过性基质材料的混合比（半导体纳米晶荧光体/光透过性基质材料：重量比）根据半导体纳米晶荧光体的比重、粒径而不同，优选为 $1/20 \sim 4/6$ ，更优选为 $1/9 \sim 3/7$ 。如果混合比小于 $1/20$ ，则半导体纳米晶荧光体不能充分地吸收发光元件的光，转换性能降低，或者转换后的色度可能会变差。另外，为了使其吸收发光元件的光，如果加大膜厚，则由于热引起产生应力等而发光装置的机械稳定性降低，或者色变换基板的平坦化变得困难，发光元件与色变换基板的距离发生不匹配，对发光装置的视野角特性等的辨识度带来不良影响，故不优选。

另一方面，如果混合比超过 $4/6$ ，则可能会难以通过控制粒径来稳定地使其分散，或者折射率变大，光取出效率变差，或者图案加工变得困难。

在第二色变换膜中，有机荧光色素与光透过性基质材料的混合比（有机荧光色素/光透过性基质材料：重量比）根据有机荧光色素的种类而不同，优选为 $1/10000 \sim 1/20$ ，更优选为 $1/1000 \sim 1/30$ 。如果混合比小于 $1/10000$ ，则有机荧光色素不能充分地吸收发光元件的光，转换性能降低，或者转换后的色度可能会变差。另一方面，如果混合比超过 $1/20$ ，则可能会发生有机荧光色素缔合而引起浓度消光。

本发明的色变换膜的膜厚优选为 $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ ，特别优选为 $1\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。

另外，色变换叠层膜中的第一色变换膜的膜厚优选为 $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ ，特别优选为 $1\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。

第二色变换膜的膜厚优选为 $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ ，特别优选为 $1\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 。

另外，在色变换叠层膜中，优选在光源侧形成含有半导体纳米晶荧光体的第一色变换膜。这样，可以抑制有机荧光色素的劣化。

另外，第1及第2光透过性基质材料均可以使用相同材料，另外，也可以使用不同材料。

色变换膜及色变换叠层膜例如可以通过向半导体纳米晶荧光体及/或有机荧光色素、光透过性基质材料中加入适当的溶剂，使用碾磨法或超声波分散法等公知的方法，成为混合·分散而成的分散液，将其涂敷·干燥来制作。

作为在基板上涂敷色变换材料组合物的溶液的方法，可以使用公知的溶液浸渍法、喷射法、辊涂机、接合涂敷机（land coater, ランドコーター）或旋转器的方法等。

另外，也可以使用该分散液，利用光刻法或各种印刷法制作色变换膜的图案。

C. 色变换基板

本发明的色变换基板是在光透过性的基板上形成上述本发明的色变换膜或色变换叠层膜而成的基板。

作为基板，可以优选使用400nm~700nm的可见区域的光的透过率为50%以上、平滑的基板。具体而言，可以举出玻璃板、聚合物板等。

作为玻璃板，特别可以举出钠钙玻璃、含钡·锶玻璃、铅玻璃、铝硅酸玻璃、硼硅酸玻璃、硼硅酸钡玻璃、石英等。

另外，作为聚合物板，可以举出聚碳酸酯、压克力、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚硫化物、聚砜等。

D. 发光元件

本发明的发光元件是组合主要发光波长区域为350~590nm的光源和上述本发明的色变换膜、色变换叠层膜或色变换基板的元件。

在此，“主要发光波长区域为350~590nm”是指相对光源的全部放射能量，350~590nm的波长区域的光的放射能量占60%以上。

作为光源，例如可以使用有机EL元件、无机EL元件、半导体发光二极管、荧光显示管等。特别是在有机EL元件中，由于可以得到低电压且高亮度的发光元件，因而可以得到高效率的发光装置，所以优选。

[实施例]

以下利用实施例对本发明更详细地说明。

[半导体纳米晶荧光体的制作]

合成例 1

(1) 在 5ml 三辛基膦 (TOP) 中加入醋酸镉二水合物 (0.5g)、磺酸十四烷基酯 (TDPA, 1.6g)。在氮气氛下, 将该溶液加热至 230°C, 搅拌 1 小时, 冷却至 60°C, 然后加入含硒 (0.2g) 的 2ml TOP 溶液, 成为原料溶液。

在三口烧瓶中取氧化三辛基膦 (TOPO, 10g), 在 195°C 下真空干燥 1 小时。用氮气恢复至大气压, 在氮气氛下不变, 加热至 270°C, 搅拌系统, 并同时加入上述原料溶液 1.5ml, 使反应开始进行。

确认纳米晶的生长并同时继续反应, 在达到需要的粒径时, 将溶液冷却至 60°C, 使反应停止进行。

加入 20ml 丁醇, 使其沉淀, 利用离心分离进行分离, 减压干燥, 得到半导体纳米晶 (核)。

(2) 在三口烧瓶中取 TOPO (5g), 在 195°C 下真空干燥 1 小时, 然后用氮气恢复至大气压, 在氮气氛下不变, 冷却至 60°C。向其中加入悬浮于 TOP (0.5ml) 及 0.5ml 己烷的在上述 (1) 中制作的半导体纳米晶的核 (0.05g), 在减压下, 100°C 下搅拌 1 小时, 然后升温至 160°C, 用氮气恢复至大气压, 成为溶液 A。

向保持在 160°C 的溶液 A 中, 用 30 分钟滴落室温的溶液 B (将二乙基锌的 1N 浓度正己烷溶液 0.7ml 和双 (三甲基甲硅烷基) 硫化物 0.13g 溶解于 3ml TOP 所得的溶液)。然后, 降温至 90°C, 继续搅拌 2 小时, 进而降温至 60°C。

向该混合液中加入 20ml 乙醇, 使半导体纳米晶 (核/壳) 沉淀, 利用离心分离进行分离, 减压干燥, 然后使其在甲苯中分散, 成为半导体纳米晶荧光体溶液, 保管。得到的半导体纳米晶荧光体在 450nm 的光源下激发时在 615nm 具有荧光峰。

合成例 2

(ZnTe/ZnSe 半导体纳米晶的合成)

参考特表 2003-505330 进行合成。具体而言,在四口烧瓶中取 TOPO (40g)、肉豆蔻酸 (0.1g),在 180°C 下减压干燥 2 小时。用氮气恢复至大气压,向其中加入另外配制的已加热至 100°C 的醋酸锌/TOP 溶液 (8.5ml, 含 0.3g 醋酸锌),加热至 330°C。

向上述四口烧瓶中注入碲/六丙基磷三胺(Phosphorous Triamide ホスホラストリアミド)/TOP 溶液 (1.5ml, 含 0.3g 碲),在 280°C 下继续搅拌 2 小时。

将反应溶液降温至 150°C,用 1 小时滴落三乙基锌/双三甲基甲硅烷基硒化物/TOP 溶液 (10ml, 含 0.14g 二乙基锌、0.25g 双三甲基甲硅烷基硒化物)。滴落结束后,150°C 下进一步继续搅拌 1 小时。

将反应溶液降温至 60°C,加入丁醇 30ml,然后恢复至室温。利用添加乙腈从而使半导体纳米晶沉淀的已知的方法,离析 ZnTe/ZnSe 半导体纳米晶。已离析的纳米晶被分散于甲苯,保管。

用 450nm 的光源激发得到的半导体纳米晶,结果发出在 527nm 具有峰的荧光。

合成例 3

(InP/ZnSe 半导体纳米晶的合成)

在四口烧瓶中取 TOPO (4g)、TOP (36g),在 100°C 下减压干燥 2 小时。用氮气恢复至大气压,向其中加入另外配制的已加热至 100°C 的醋酸铟/TOPO/TOP 溶液 (6.4ml, 含 0.34g 醋酸铟, TOPO/TOP 比与向烧瓶中加入的比相同),加热至 310°C。

向上述四口烧瓶中注入六乙基磷三胺/TOP 溶液 (4.4ml, 含 0.32g 六乙基磷三胺),在 310°C 下继续搅拌 2 小时。

将反应溶液降温至 150°C,用 1 小时滴落三乙基锌/双三甲基甲硅烷基硒化物/TOP 溶液 (10ml, 含 0.14g 二乙基锌、0.25g 双三甲基甲硅烷基硒化物)。滴落结束后,150°C 下进一步继续搅拌 1 小时。

将反应溶液降温至 60°C,加入丁醇 30ml,然后恢复至室温。利用添加甲醇从而使半导体纳米晶沉淀的已知的方法,离析 InP/ZnSe 半导体纳米晶。已离析的纳米晶被分散于甲苯,保管。

用 450nm 的光源激发得到的半导体纳米晶,结果发出在 550nm 具有

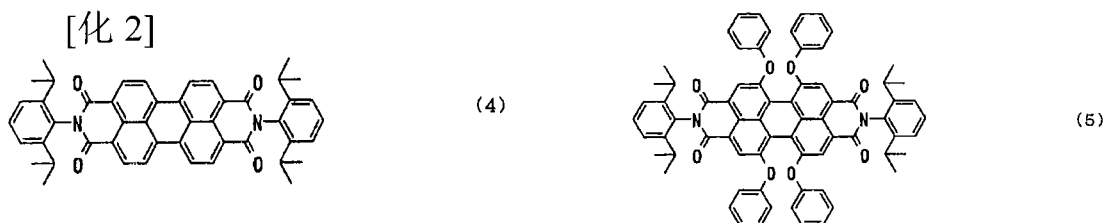
峰的荧光。

实施例 1

在合成例的半导体纳米晶荧光体的甲苯分散液(含 0.3g 半导体纳米晶荧光体)中加入 0.1g 氨基末端聚乙二醇(分子量=3400, シェアウオーターポリマーズ公司制), 在 50℃下搅拌 1 小时, 然后在减压下除去甲苯。

计量、混合回收的残留物(半导体纳米晶荧光体)、下述式(4)的有机色素 0.011g、下述式(5)的有机色素 0.011g、甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物(Mw=20,000) 1.9g、季戊四醇三丙烯酸酯(东亚合成制, アロニックス M-305) 1.4g、光聚合引发剂(千叶特殊化学药品公司制, Irgacure (イルガキュア) 907) 0.016g、

2-乙氧基-1-甲氧基丙烷(溶剂) 3.0g、环己酮(溶剂) 2.0g。



式(4)的有机荧光色素吸收 440nm~540nm 的光, 发出在 553nm 及 586nm 具有峰的荧光。

式(5)的有机荧光色素吸收 490nm~590nm 的光, 发出在 610nm 具有峰的荧光。

使用该溶液, 制作图 4 所示的评价用样品(发光元件)。

使用旋涂器, 在 50×50mm 的玻璃基板 1 上涂敷 1ml 溶液。旋涂时的旋转数为 1000rpm, 处理时间为 10 秒。使用 120℃的热板使该基板的溶剂干燥, 然后以 300mJ/cm² 的强度照射 365nm 的紫外光, 使红色变换膜 3 固化。

使用烤箱, 在 200℃下使红色变换膜 3 后固化 1 小时, 制作具有厚度为 15μm 的色变换膜 3 的色变换基板。

在得到的色变换基板的色变换膜上重叠另外制作的在 470nm 具有峰波长的蓝色有机 EL 元件 2, 从而形成发光元件。

使蓝色有机 EL 元件 2 发光, 向色变换基板照射蓝色光, 用分光亮度计 5 (ミノルタ制 CS-1000), 在 2 度视野(2 度視野)下测定通过色变

换膜 3 得到的透过光的光谱，评价色度及色变换效率。

另外，在形成有色变换基板的红色变换膜 3 的面的相反面，贴合删减 550nm 以下的波长光的滤色片 4。

如下述式定义色变换效率。

(色变换效率：%) = (通过滤色片观测的光的亮度) × 100 / (有机 EL 元件的发光亮度)

另外，在氦气氛下连续 1000 小时向色变换基板照射 400cd/m² 的强度的蓝色光，然后层叠色度及色变换效率，评价色变换基板的耐久性。

实施例 1 及后述的比较例 1、2 的初始及耐久试验后的色变换效率以及色度的测定结果如表 1 所示。

[表 1]

		色变换效率	CIE 色度 (x、y)
实施例 1	初始值	46%	0.642、0.357
	1000 小时之后	46%	0.641、0.358
比较例 1	初始值	41%	0.634、0.362
	1000 小时之后	41%	0.637、0.360
比较例 2	初始值	19%	0.628、0.364
	1000 小时之后	18%	0.619、0.367

比较例 1

不配合式 (4) 及 (5) 的有机荧光色素，除此以外，与实施例 1 同样地进行，制作色变换基板，进行评价。

比较例 2

不配合半导体纳米晶荧光体，作为有机荧光色素，代替式 (4) 及 (5) 的有机荧光色素，使用香豆素 6 (0.023g)、若丹明 6G (0.023g) 及若丹明 B (0.023g)，除此以外，与实施例 1 同样地进行，制作色变换基板，进行评价。

从表 1 所示的结果可以确认，本发明的色变换膜的转换效率高，色纯度也良好。

实施例 2

(1) 有机荧光色素的制作

计量、混合式 (4) 的有机色素 0.011g、式 (5) 的有机色素 0.011g、甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物 ($M_w=20,000$) 1.9g、季戊四醇三丙烯酸酯 (M-305) 1.4g、Irgacure907 (光聚合引发剂) 0.016g、2-乙氧基-1-甲氧基丙烷 (溶剂) 3.0g、环己酮 (溶剂) 2.0g, 得到有机荧光色素。

(2) 半导体纳米晶溶液的制作

计量、混合与实施例 1 同样地进行合成的半导体纳米晶/氨基末端聚乙二醇加成物、甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物 ($M_w=20,000$) 1.9g、季戊四醇三丙烯酸酯 (M-305) 1.4g、Irgacure907 (光聚合引发剂) 0.016g、2-乙氧基-1-甲氧基丙烷 (溶剂) 3.0g、环己酮 (溶剂) 2.0g, 作为半导体纳米晶溶液。

(3) 色变换叠层膜的制作

使用旋涂器, 在 $50 \times 50\text{mm}$ 的玻璃基板 1 上涂敷 1ml 有机荧光色素溶液 (旋转数为 1400rpm, 10 秒)。使用 120°C 的热板使涂敷面干燥。

在其上, 使用旋涂器重复涂敷半导体纳米晶溶液 (旋转数为 1000rpm, 10 秒)。以 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射 365nm 的紫外光, 使涂敷膜固化。

使用烤箱, 在 200°C 下使涂敷膜后后固化 1 小时, 得到色变换叠层膜。在叠层体中, 含有机色素的层的厚度为 $6.5\mu\text{m}$, 半导体纳米晶层的厚度为 $10.7\mu\text{m}$ 。

以下, 与实施例 1 同样地进行, 评价性能。

实施例 2 及后述的实施例 3、4、比较例 3 的初始及耐久试验后的色变换效率以及色度的测定结果如表 2 所示。

[表 2]

		色变换效率	CIE 色度 (x, y)
实施例 2	初始值	48%	0.644、0.350
	1000 小时之后	48%	0.642、0.354
实施例 3	初始值	89%	0.247、0.673
	1000 小时之后	89%	0.244、0.671
实施例 4	初始值	45%	0.640、0.355
	1000 小时之后	45%	0.639、0.357
比较例 3	初始值	73%	0.206、0.657
	1000 小时之后	73%	0.187、0.618

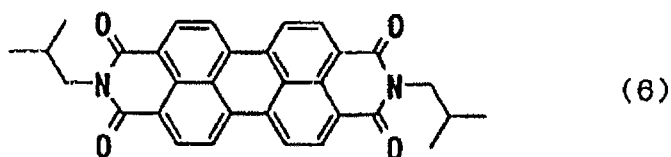
实施例 3

在合成例 2 合成的 ZnTe/ZnSe 半导体纳米晶的甲苯分散液（含 0.3g 半导体纳米晶）中加入 0.1g 氨基末端聚乙二醇（分子量=3400），在 50℃ 下搅拌 1 小时，然后在减压下除去甲苯。

计量、混合上述残留物和下述式（6）的有机荧光色素 0.020g、甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物（Mw=20,000）1.9g、季戊四醇三丙烯酸酯（M-305）1.4g、Irgacure907（光聚合引发剂）0.016g、2-乙酰基-1-甲氧基丙烷（溶剂）3.0g、环己酮（溶剂）2.0g。另外，式（6）的有机色素是参考特表平 11-502545 合成的。

以下，使用该溶液，与实施例 1 同样地进行，制作色变换膜，评价性能。另外，在本例中，代替红色滤色片，贴合使用删减 500nm 以下的波长光和 580nm 以上的波长光的滤色片。

[化 3]



式(6)的有机荧光色素吸收420nm~500nm的光,发出在525nm具有峰的荧光。

实施例4

按照合成例3合成的InP/ZnSe半导体纳米晶的甲苯分散液(含0.3g半导体纳米晶)中加入0.1g氨基末端聚乙二醇(分子量=3400),在50℃下搅拌1小时,然后在减压下除去甲苯。

计量、混合上述残留物和式(4)的有机色素0.011g、甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物(Mw=20,000)1.9g、季戊四醇三丙烯酸酯(M-305)1.4g、Irgacure907(光聚合引发剂)0.016g、2-乙氧基-1-甲氧基丙烷(溶剂)3.0g、环己酮(溶剂)2.0g。

以下,使用该溶液,与实施例1同样地进行,制作色变换膜,评价性能。

比较例3

计量、混合0.034g香豆素6、甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物(Mw=20,000)1.9g、季戊四醇三丙烯酸酯(M-305)1.4g、Irgacure907(光聚合引发剂)0.016g、2-乙氧基-1-甲氧基丙烷(溶剂)3.0g、环己酮(溶剂)2.0g。

以下,使用该溶液,与实施例4同样地进行,制作色变换膜,评价性能。

结果,在比较例3中,色变换效率不发生变化,但色度的变化大。

实施例5

在实施例3中,制作不配合半导体纳米晶而只配合式(6)的有机荧光色素的有机荧光色素溶液。使用旋涂器,在50×50mm的玻璃基板上涂敷1ml有机荧光色素溶液(旋转数为2100rpm,10秒)。然后,使用120℃的热板使其干燥。

在其上,与实施例4同样地使用旋涂器重复涂敷半导体纳米晶溶液(旋转数为1800rpm,10秒)。以300mJ/cm²照射365nm的紫外光,使涂敷膜固化。

使用烤箱,在200℃下使涂敷膜后后固化1小时,得到色变换叠层膜。含有机荧光色素的层的厚度为2.0μm,半导体纳米晶层的厚度为3.5μm。

以下，与实施例 1 同样地进行，评价性能。

向该色变换叠层膜，与其他实施例同样地照射蓝色有机 EL 元件的发光，可以得到 CIE 色度 (0.28, 0.30) 的白色的透过光。这样，通过调整色变换膜的厚度等，改变光源的光的吸收、透过及色变换光的平衡，这样也可以得到照明所优选的白色光。

产业上的可利用性

本发明的色变换材料组合物、色变换膜及色变换叠层膜可以优选用于各种显示装置。

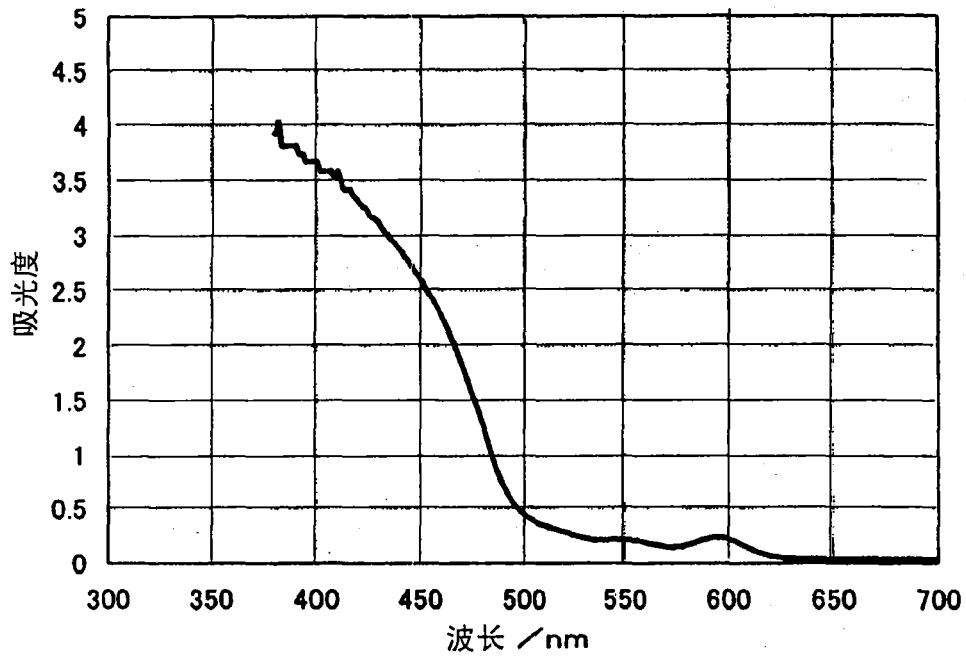


图 1

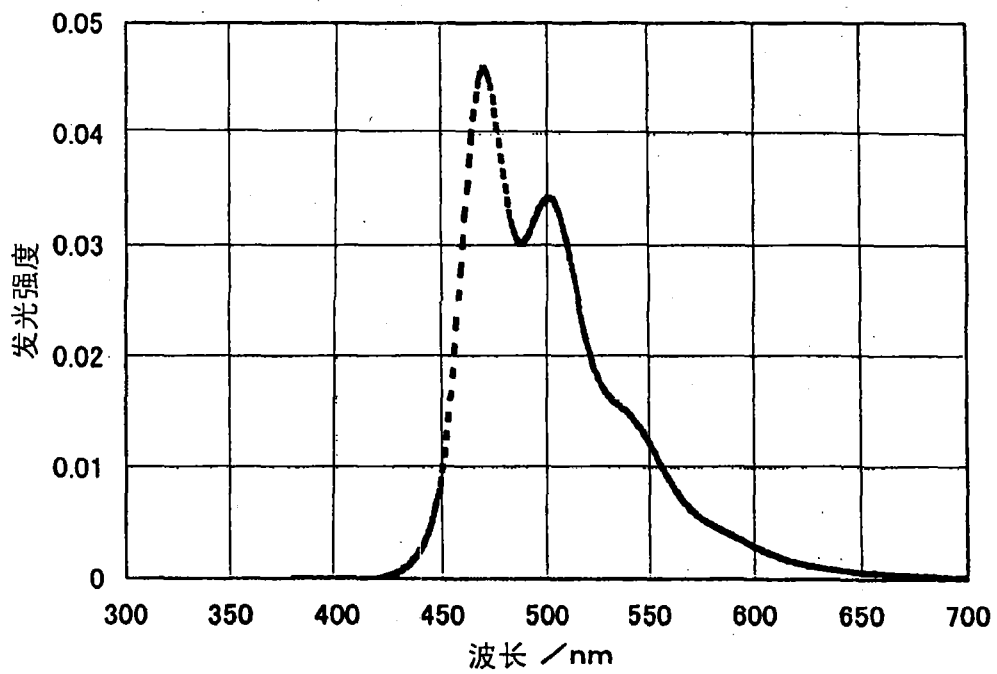


图 2

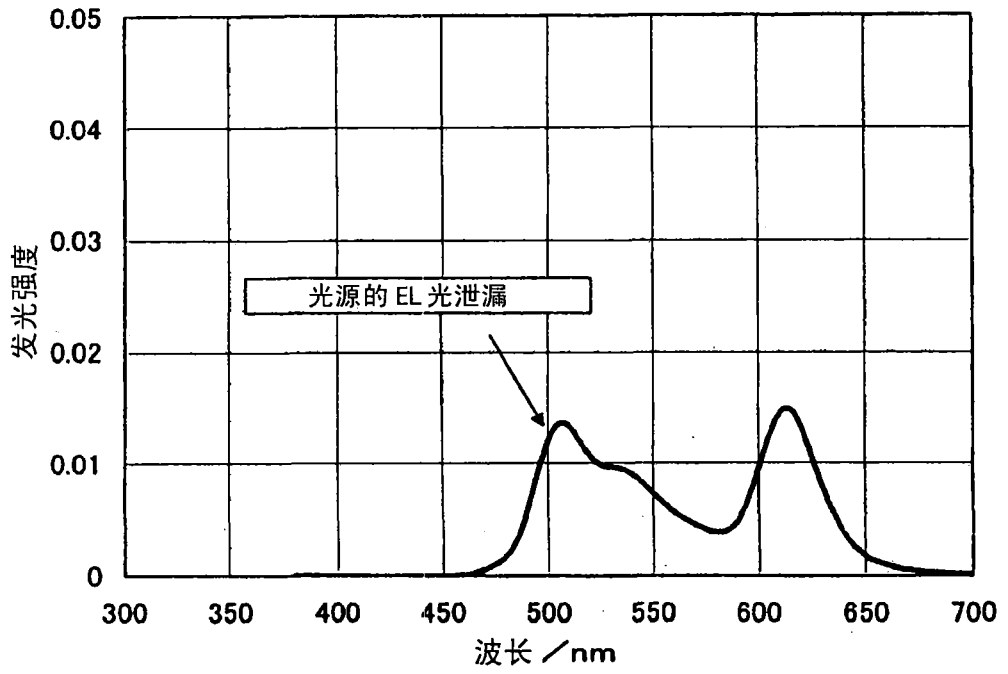


图 3

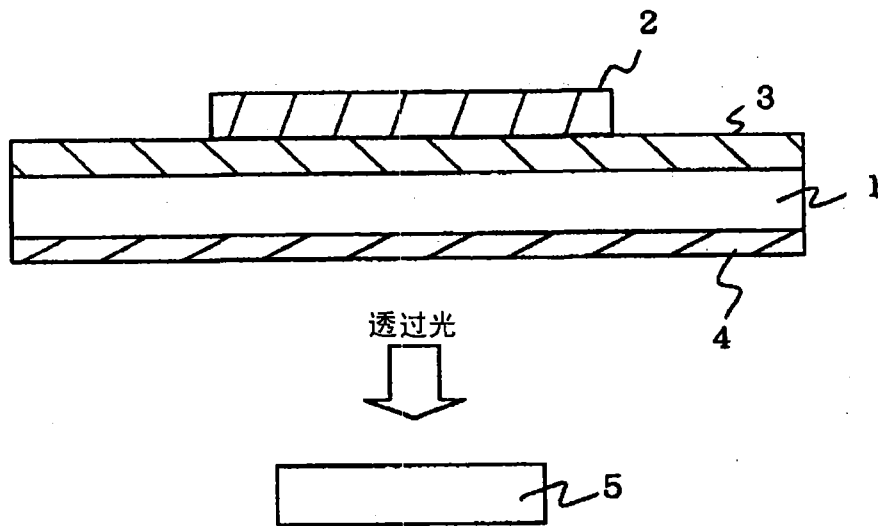


图 4