

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-91429

(P2009-91429A)

(43) 公開日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
C09K	11/08	(2006.01)	C09K	11/08	G	3K107
H05B	33/12	(2006.01)	H05B	33/12	E	4H001
H01L	51/50	(2006.01)	H05B	33/14	A	
H05B	33/10	(2006.01)	H05B	33/10		
C09K	11/00	(2006.01)	C09K	11/00	F	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 21 頁)						

(21) 出願番号	特願2007-262317 (P2007-262317)	(71) 出願人	000183646
(22) 出願日	平成19年10月5日 (2007.10.5)		出光興産株式会社
			東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
		(74) 代理人	110000637
			特許業務法人樹之下知的財産事務所
		(72) 発明者	井奥 与
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	栄田 暢
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		Fターム(参考)	3K107 AA01 BB01 CC04 CC06 CC45
			EE25 FF14 GG06
			4H001 CA02 CC07 CC13 XA15 XA16
			XA30 XA49

(54) 【発明の名称】 発光媒体形成用組成物、発光媒体、有機EL素子、表示装置、および発光媒体膜成膜方法

(57) 【要約】

【課題】高い蛍光量子収率、高い透明性、豊富な色揃え、および高効率化を有し、保存安定性および取り扱い安定性に優れた発光媒体形成用組成物、発光媒体、表示装置、および発光媒体の成膜方法を提供すること。

【解決手段】発光媒体形成用組成物は、発光性の半導体ナノクリスタル発光体と、フェノール基またはホスファイト基を官能基として有する保護化合物と、を含有することを特徴とする。また、発光媒体形成用組成物は、前記保護化合物の前記半導体ナノクリスタル発光体に対する割合は、1質量%以上60質量%以下である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

発光性の半導体ナノクリスタル発光体と、
フェノール基またはホスファイト基を官能基として有する保護化合物と、を含有する
ことを特徴とする発光媒体形成用組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の発光媒体形成用組成物において、
前記保護化合物の前記半導体ナノクリスタル発光体に対する割合は、1 質量 % 以上 60
質量 % 以下である
ことを特徴とする発光媒体形成用組成物。

10

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 に記載の発光媒体形成用組成物において、
光硬化性樹脂をさらに含有し、
前記保護化合物は官能基としてホスファイトを有する
ことを特徴とする発光媒体形成用組成物。

【請求項 4】

請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の発光媒体形成用組成物から形成された発光媒
体。

【請求項 5】

一対の電極と、
前記一対の電極の間において複数の有機薄膜を有し電荷の再結合エネルギーにより発光
する発光層と、
前記発光層からの光を吸収して再発光する請求項 4 に記載の発光媒体と、を備える
ことを特徴とする有機 EL 素子。

20

【請求項 6】

請求項 5 に記載の有機 EL 素子を用いた
ことを特徴とする表示装置。

【請求項 7】

請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の発光媒体形成用組成物を分散させた溶液を用
いて発光媒体の膜を形成する
ことを特徴とした発光媒体膜成膜方法。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、可視光を発光する発光媒体形成用組成物、発光媒体、有機 EL 素子、表示装
置、および発光媒体膜成膜方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

発光性半導体ナノクリスタルは、半導体を超微粒子化し、電子の閉じ込め効果（量子サ
イズ効果）により、特異な吸発光特性を発現するものである。通常使用される蛍光染料の
ような濃度消光が生じず、高い蛍光量子収率を期待できる。また、通常使用される蛍光顔
料または蛍光体粒子はマイクロサイズであるが、発光性半導体ナノクリスタルはより一層
超微粒子化されたナノサイズであるため、光散乱が起こりにくく透明性が高いという特徴
を有する。さらに、同一材料で粒子サイズを変えて任意の波長のシャープな発光を作り出
せるため、豊富な色揃えおよび高効率化などの特徴もある。

40

すなわち、発光性半導体ナノクリスタルを使用したデバイスは、高効率化や高コントラ
スト化を実現することができるのである。

このような発光性半導体ナノクリスタルの特徴から、半導体ナノクリスタルを透明樹脂
等に分散させて発光媒体を作製し、ディスプレイ、TV などの表示装置や照明などの光電
子デバイスに応用することが期待されている。

50

例えば、特許文献 1 には、発光性半導体ナノクリスタルを透明樹脂内に分散した発光媒体が開示されている。

【0003】

【特許文献 1】特表 2002 - 510866 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、発光性半導体ナノクリスタルはナノサイズの超微粒子であり、単位あたりの粒子の表面積が非常に大きく活性である。したがって、他の半導体やコーティング材で発光性半導体ナノクリスタルの表面を被覆しようと試みたとしても、完全に被覆することは困難であり、欠陥が生じたり、発光性半導体ナノクリスタルの表面が周辺雰囲気の影響等により容易に劣化したりすることによって、蛍光量子収率が著しく低下する。その結果、発光性半導体ナノクリスタルが前記のような優れた特徴を有するにもかかわらず、発光媒体形成用組成物および形成された発光媒体の安定性が悪く、発光媒体の発光性能が低下してしまう問題があった。

特許文献 1 において、空気中で容易に発光性半導体ナノクリスタルが劣化するので、発光媒体形成用組成物や発光媒体を空気中で保存したり、取り扱いしたりする（例えば、塗布、光または熱処理を行う）ことで、発光媒体の発光性能が著しく低下していた。また、不活性気体中で発光性半導体ナノクリスタルを取り扱ったとしても、半導体ナノクリスタル表面に欠陥が生じやすいので、発光媒体の発光性能の低下がみられた。

【0005】

本発明の目的は、高い蛍光量子収率、高い透明性、豊富な色揃え、および高効率化を有し、保存安定性および取り扱い安定性に優れた発光媒体形成用組成物、発光媒体、有機 EL 素子、表示装置、および発光媒体の成膜方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の発光媒体形成用組成物は、発光性の半導体ナノクリスタル発光体と、フェノール基またはホスファイト基を官能基として有する保護化合物と、を含有することを特徴とする。

フェノール基またはホスファイト基は、半導体ナノクリスタル発光体を保護し、半導体ナノクリスタル発光体の劣化抑制、あるいは欠陥発生抑制効果を向上させることができる。また、光または熱処理を行ったとしても劣化が小さいという効果がある。

この発明によれば、フェノール基またはホスファイト基を官能基として有する保護化合物により半導体ナノクリスタル発光体を被覆しているので、半導体ナノクリスタル発光体表面に欠損が生じることを防止することができる。すなわち、使用時に半導体ナノクリスタル発光体を空気にさらす場合でも、高い蛍光量子収率を維持することができる。したがって、半導体ナノクリスタル発光体の本来の特徴を発揮するとともに、保存安定性および取り扱い安定性に優れた発光媒体形成用組成物を提供することができる。

【0007】

また、半導体ナノクリスタル発光体の表面を保護化合物が保護するので、利用時に熱をかけて処理する場合であっても、半導体ナノクリスタル発光体の欠損を防止することができる。したがって、蛍光量子収率を高く維持することができ、保存安定性および取り扱い安定性を向上させることができる。

従来、表面修飾部としてポリエチレングリコール（PEG）などが用いられるが、このような表面修飾だけでは不十分であり、空気に晒されると欠陥が生じるなどして量子効率が落ちていた。本発明により熱に対しても耐久性がでる。

【0008】

本発明の発光媒体形成用組成物は、前記保護化合物の前記半導体ナノクリスタル発光体に対する割合は、1 質量%以上 60 質量%以下であることが好ましい。

保護化合物の割合が 1 質量%未満であると、保護化合物が有効に機能せず、保存安定性

10

20

30

40

50

および取り扱い安定性が低下する。一方、保護化合物の割合が60質量%を超えると、発光媒体形成用組成物および発光媒体の透明性を失い、半導体ナノクリスタル発光体本来の性能を阻害するおそれがある。

特に、無機分の半導体ナノクリスタル発光体に対して、1質量%以上60質量%以下であることがより好ましい。

したがって、保護化合物の半導体ナノクリスタル発光体に対する割合を1質量%以上60質量%以下とすることにより、保存安定性および取り扱い安定性、さらに透明性に優れた製品を提供することができる。

なお、より好ましくは1質量%以上50質量%以下、さらに好ましくは1質量%以上30質量%以下である。

10

【0009】

本発明の発光媒体形成用組成物は、光硬化性樹脂をさらに含有し、前記保護化合物は官能基としてホスファイトを有することが好ましい。

光硬化性樹脂はラジカル重合により硬化する。ここで、例えば、フェノールではラジカル重合を停止させてしまう。したがって、配合する保護化合物は、このラジカル重合を停止させないホスファイトを官能基として有する化合物を選択することが好適である。これにより、発光媒体形成用組成物の保存安定性および取り扱い安定性をより向上させることができる。

【0010】

本発明の発光媒体は、上述の発光媒体形成用組成物から形成されていることを特徴とする。

20

この発明によれば、発光媒体が前述の発光媒体形成用組成物を含むので、前述と同様の効果を奏する発光媒体を提供することができる。

【0011】

本発明の発光媒体は、発光体からの発光を吸収して可視光の光を再発光するものであることが好ましい。

この発明によれば、発光媒体により、発光体からの発光を可視光の光に変換することができるので、所望の色の発光を作り出すことができる。

【0012】

本発明の有機EL素子は、一对の電極と、前記一对の電極の間において複数の有機薄膜を有し電荷の再結合エネルギーにより発光する発光層と、前記発光層からの光を吸収して再発光する前記発光媒体と、を備えることを特徴とする。

30

この発明によれば、発光体が発光する有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）であるので、前述の効果により、薄膜の面状のディスプレイおよび照明に有効に利用することができる。

【0013】

本発明の表示装置は、前記有機EL素子を用いたことを特徴とする。

発光体としては、例えば、EL（エレクトロルミネッセンス）、LED（発光ダイオード）、VFD（蛍光表示管）、PDP（プラズマディスプレイパネル）、蛍光灯、冷陰極管等が挙げられる。

40

この発明によれば、発光媒体により、発光体でない発光色を付与したり、発光体の光と発光媒体の発光とを混合した発光色、例えば、白色などを得たり、することができる。

したがって、前述と同様の効果を奏する表示装置を提供することができる。

【0014】

本発明の発光媒体膜成膜方法は、前記発光媒体形成用組成物を分散させた溶液を用いて発光媒体の膜を形成することを特徴とする。

この発明によれば、発光媒体形成用組成物を分散させた溶液を塗布するので、例えば、キャスト法、スピンコート法、バーコート法などのほか、パターンが必要な場合には、フォトリソグラフィ法、スクリーン印刷法、インクジェット法などの公知の方法によって容易に成膜することができる。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明の実施形態について説明する。

本実施形態では、半導体ナノクリスタル発光体を含む発光媒体形成用組成物を成膜して形成された発光媒体を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。

【0016】

(1. 発光媒体形成用組成物)

発光媒体を形成する発光媒体形成用組成物には、半導体ナノクリスタル発光体と、保護化合物と、透明樹脂組成物と、その他各種溶剤と、が配合されている。これらの各材料について以下に詳述する。

10

【0017】

(1-1. 半導体ナノクリスタル発光体)

半導体ナノクリスタル発光体は、半導体結晶をナノメートルオーダーまで超微粒子化したものである。具体的には、 ZnO 、 ZnS 、 $ZnSe$ 、 $ZnTe$ 、 CdO 、 CdS 、 $CdMnS$ 、 $CdSe$ 、 $CdMnSe$ 、 $CdTe$ 、 $CdMnTe$ 、 HgS 、 $HgSe$ 、 $HgTe$ 、 InP 、 $InAs$ 、 $InSb$ 、 InN 、 GaN 、 GaP 、 $GaAs$ 、 $GaSb$ 、 TiO_2 、 WO_3 、 PbS 、 $PbSe$ 、 $MgTe$ 、 $AlAs$ 、 AlP 、 $AlSb$ 、 AlS 、 Ge 、 Si 、 $CuInS_2$ 、 $CuInSe_2$ 、 $InGaP$ などが挙げられる。また、上記の ZnS 、 $ZnSe$ 、 CdS 、 $CdSe$ などの金属カルコゲナイド化合物に、 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Cu^{2+} などの遷移金属イオンをドーブしたのもも挙げられる。これらの中でも、 InP などのIII-V族化合物半導体ナノクリスタルや、 $CuInS_2$ 、 $CuInSe_2$ などのカルコパイライト型半導体ナノクリスタル発光体に対して有効に作用する。

20

また、半導体ナノクリスタル発光体の粒径は、好ましくは20nm以下、より好ましくは10nm以下である。

【0018】

半導体ナノクリスタル発光体は、ナノクリスタル表面が酸化されたり、SやSe等が引き抜かれたりすることを防止するため、シリカ等の金属酸化物や長鎖アルキル基やリン酸等の有機物等で表面修飾してもよい。

また、半導体ナノクリスタル発光体の表面をシェルと呼ばれる別の半導体で覆ったものが、安定性および蛍光性の点でより好ましい。この場合、シェルの表面をさらにシリカ、チタニア等の金属酸化物で被覆してもよい。

30

上述の半導体ナノクリスタル発光体は、一種を単独で使用してもよく、また、二種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0019】

(1-2. 保護化合物)

保護化合物は、半導体ナノクリスタル発光体の劣化を抑制するために、半導体ナノクリスタル発光体の表面を保護するものである。

保護化合物としては、フェノール基、ホスファイト基を有する化合物が特に好ましい。

フェノール基を有する化合物は、フェノール性のヒドロキシル基が半導体ナノクリスタル発光体の欠陥部分を塞ぎ、半導体ナノクリスタル発光体の安定性を向上させるものと考えられる。フェノール基を有する化合物としては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

40

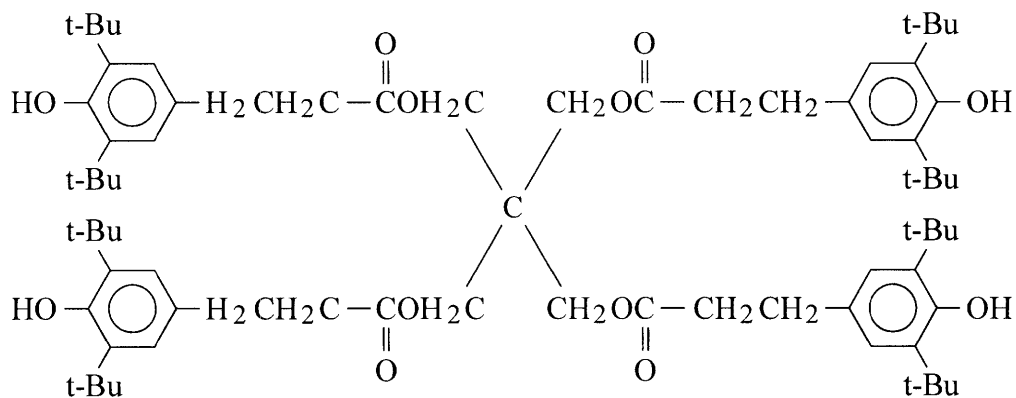
【0020】

CC(C)(C)c1cc(Cc2nc(=O)n(Cc3cc(C(C)(C)C)c(O)c3C(C)(C)C)c(=O)n2Cc4cc(C(C)(C)C)c(O)c4C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1O
CC(C)(C)C(Cc1ccc(C)c(O)c1)C(C)(C)C(C)c2ccc(C)c(O)c2[illegible]
$$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{t-Bu})_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$$

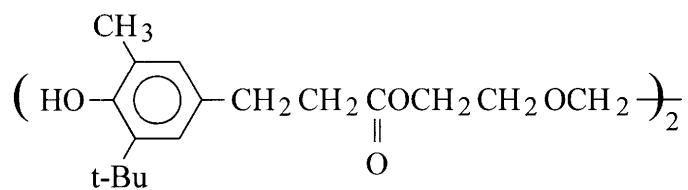
40

【 0 0 2 1 】

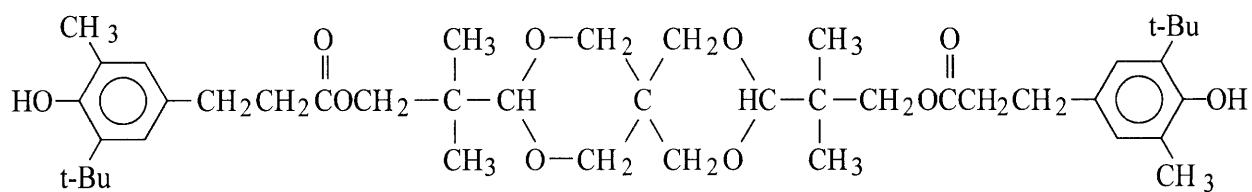
【化 2】



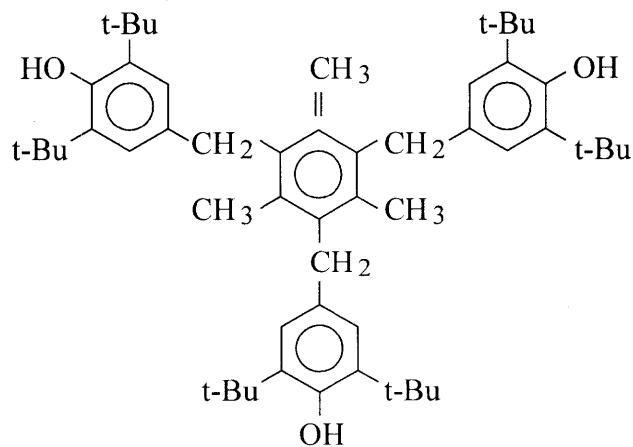
10



20



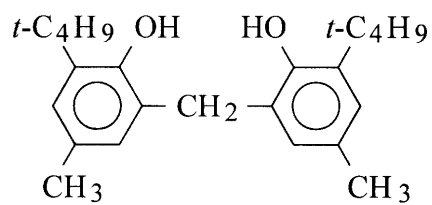
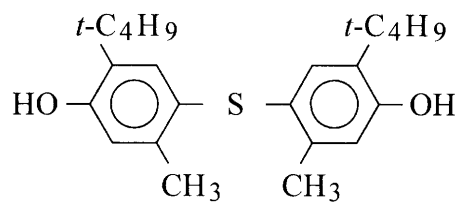
30



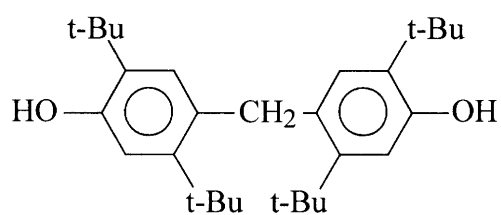
40

【 0 0 2 2 】

【化 3】



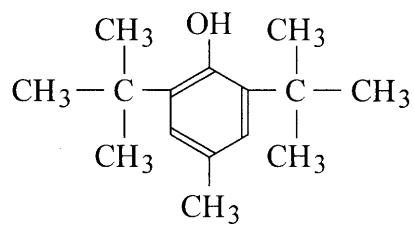
10



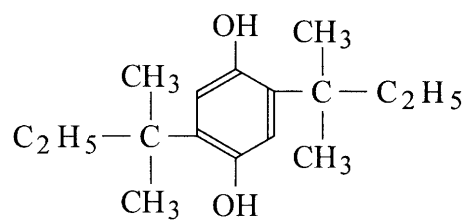
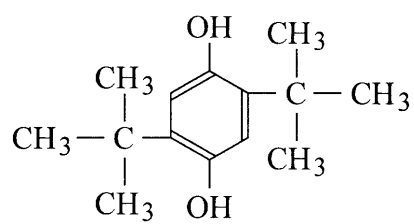
20

【 0 0 2 3 】

【化 4】



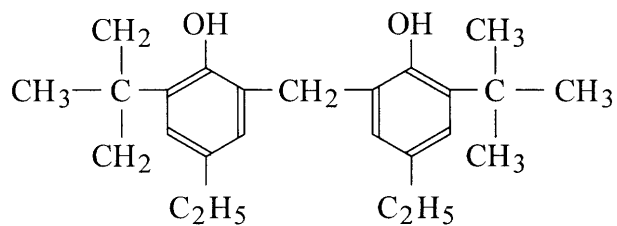
30



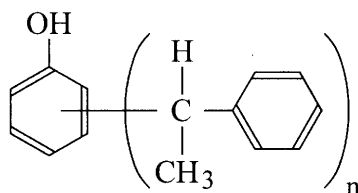
40

【 0 0 2 4 】

【化 5】



10



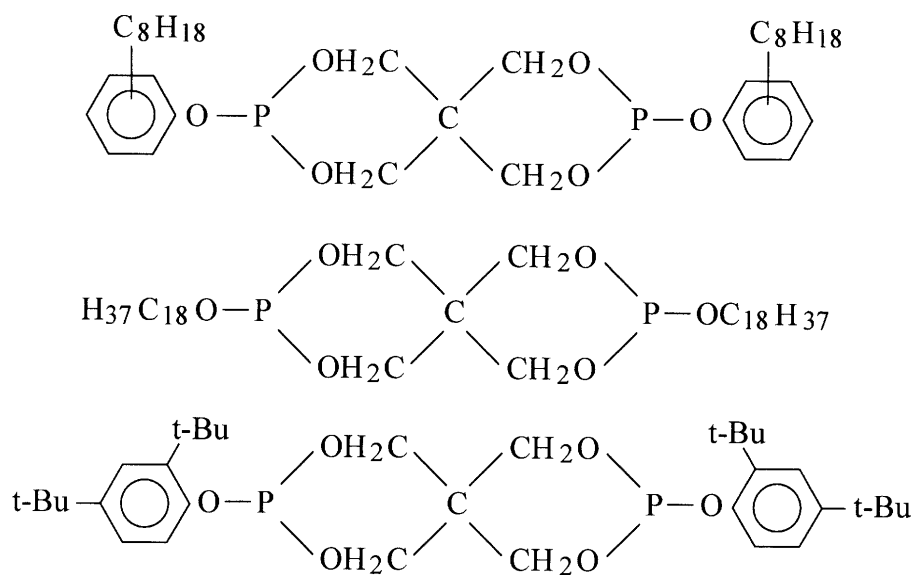
【 0 0 2 5 】

また、ホスファイト基を有する化合物は、ホスファイト基が半導体ナノクリスタル発光体の欠陥部分を塞ぎ、半導体ナノクリスタル発光体の安定性を向上させるものと考えられる。ホスファイト基を有する化合物としては、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。

20

【 0 0 2 6 】

【化 6】

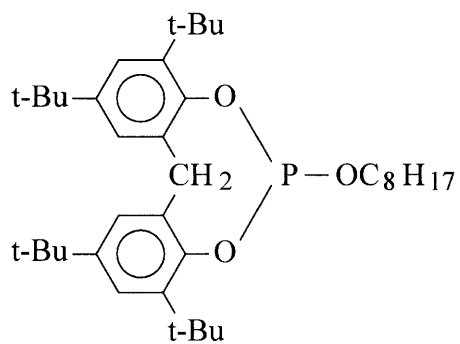
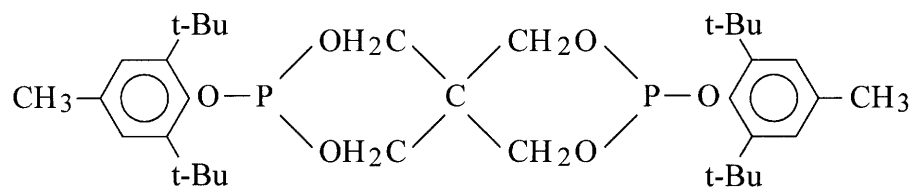


30

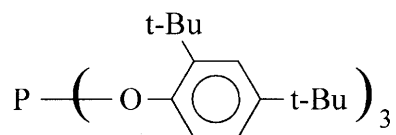
【 0 0 2 7 】

40

【化 7】

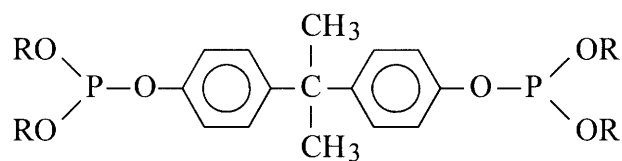
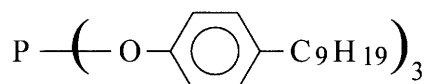
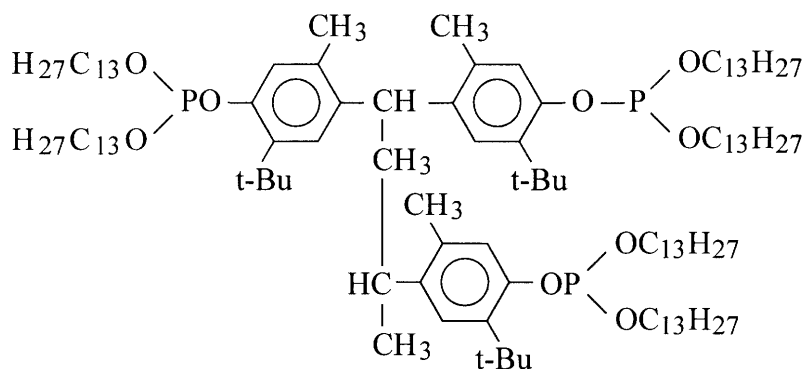


10



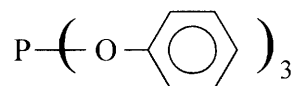
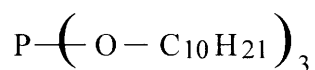
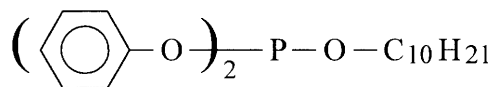
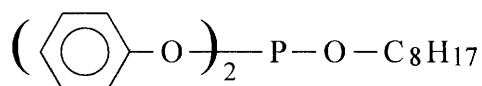
20

【 0 0 2 8 】

CCCCC(C)(C)c1ccc(cc1C)C(C)C(c2ccc(cc2C)C(C)C)OP(=O)(OC)OC

R : C₁₂—C₁₅ アルキル

【化 9】



光安定剤としては、それらの機能面から、光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有するものや、ラジカル捕捉機能を有するものがあるが、いずれの機能を有するものであっても、蛍光量子収率低下の抑止作用や色度の安定性を向上させる作用効果を有している。そして、これら光安定剤の中でも、ラジカル捕捉機能を有するものが、特にこれら特

50

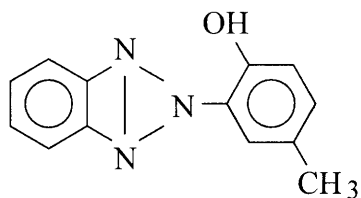
性の向上効果に優れ、具体的にはヒンダードアミン系光安定剤が好ましい。さらに、このヒンダードアミン系光安定剤の中でも、アルコキシアミン系やアセチル化アミン系のヒンダードアミン系光安定剤が好ましい。

【 0 0 3 1 】

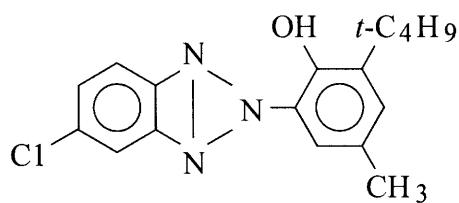
このような好ましい化学構造を有するヒンダードアミン系光安定剤の具体的な例を挙げれば、以下のものがある。

【 0 0 3 2 】

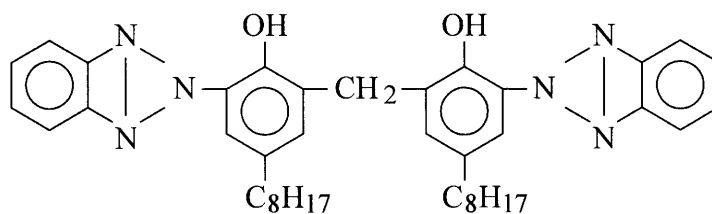
【 化 1 0 】



10



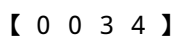
20



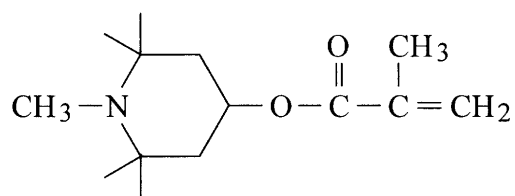
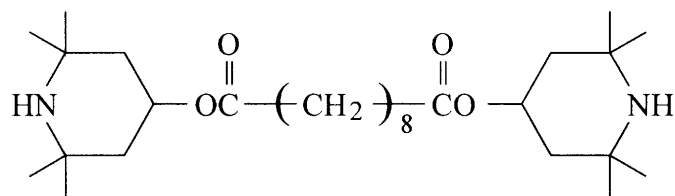
【 0 0 3 3 】

30

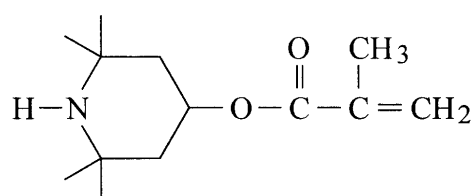
10



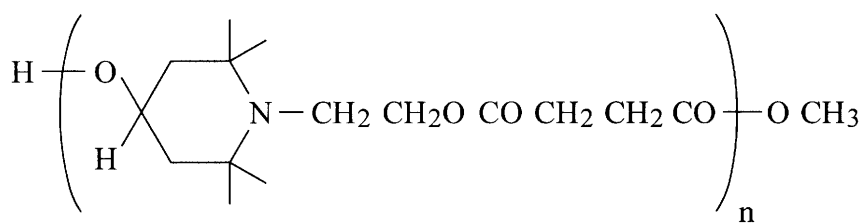
【化 1 2】



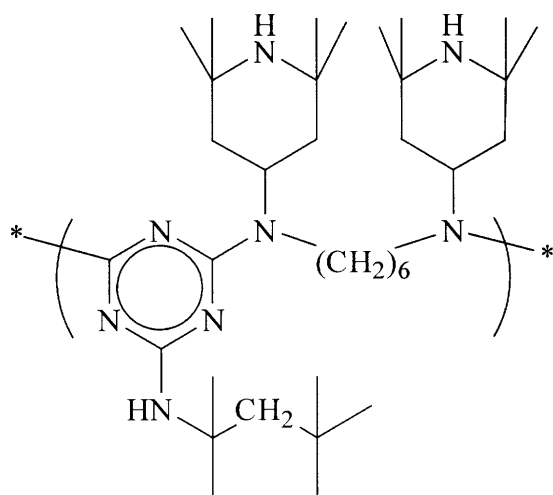
10



20



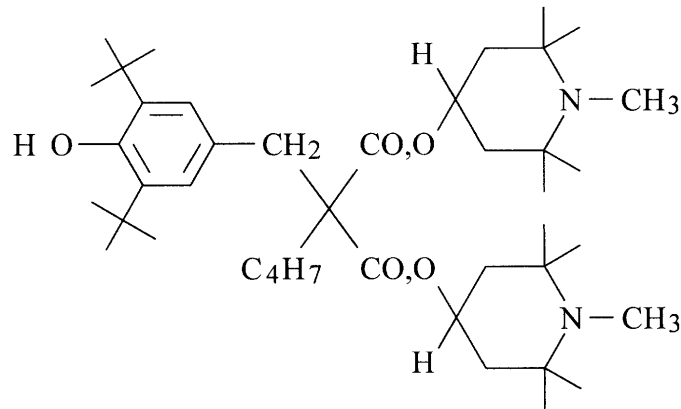
30



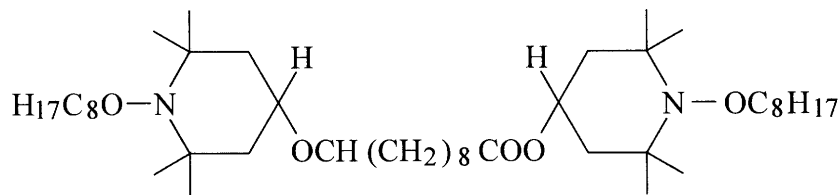
40

【 0 0 3 5】

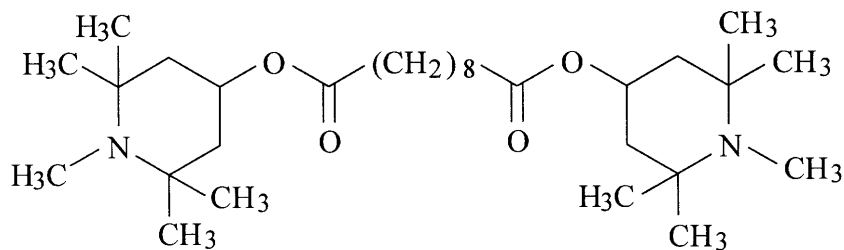
【化 1 3】



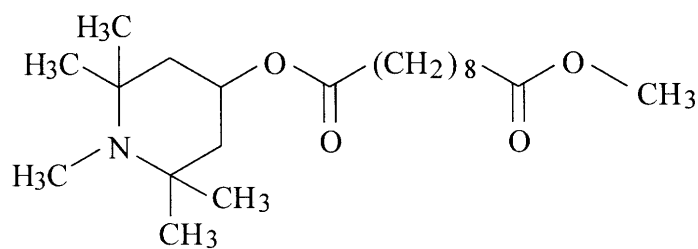
10



20



30



【 0 0 3 6 】

(1 - 3 . 透明樹脂組成物)

40

発光媒体形成用組成物には、前述の半導体ナノクリスタル発光体と保護化合物のほかにも、透明樹脂組成物が含まれている。透明樹脂組成物は半導体ナノクリスタル発光体を分散させる樹脂であり、例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、または光硬化性樹脂等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアミド系樹脂、またはポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等およびこれらを形成するモノマーを構成成分とする共重合体が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

50

なお、機械的強度、耐溶剤性に優れているという点では、熱可塑性樹脂よりも熱硬化性樹脂が優れている。

熱硬化性樹脂としては、例えば、オリゴマーまたはポリマー形態のメラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、マレイン酸樹脂等およびこれらを形成するモノマーを構成成分とする共重合体が挙げられる。

熱硬化性樹脂の中でも、ブロックカルボン酸を含むことが好ましく、さらには、ブロックカルボン酸とエポキシ化合物とを含むことがより好ましい。

具体的には、特開平4-218561号公報に、多塩基カルボン酸のカルボキシル基をビニル型二重結合含有化合物によりブロックしてなるカルボン酸ブロック体と、当該カルボン酸ブロック体から再生されるカルボン酸と化学結合し得る反応性官能基を2個以上含有する化合物とを含有する一液型の熱硬化性樹脂が記載されている。この熱硬化性組成物は、多塩基カルボン酸をブロック体にしてエポキシ基などの反応性官能基と反応しない形で熱硬化反応系に共存させているので、貯蔵安定性が良好である。なお、特開平4-218561号公報においては、この熱硬化性樹脂を塗料、インク、接着剤、成形品などに利用できると記載されており、半導体ナノクリスタル発光体の保護化合物として利用するための検討は行われていない。

【0039】

また、光硬化性樹脂としては、通常感光剤を含む反応性ビニル基を有するアクリル酸、メタクリル酸系の光重合型や、ポリケイ皮酸ビニル等の光架橋型等が用いられる。なお、感光剤を含まない場合は、熱硬化型のものを用いてもよい。

なお、光硬化性樹脂はラジカル重合するため、このラジカル重合を抑制しない保護化合物を使用する必要がある。このような保護化合物としては、ホスファイト基を有する化合物が好ましい。

これらの透明樹脂は、一種類の樹脂を単独で用いてもよいし、複数種類を混合して用いてもよい。

【0040】

(1-4. その他溶剤など)

発光媒体形成用組成物には、上記材料のほかにも溶剤を配合することができる。溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)などのグリコールエーテルエステル類、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールオリゴマーエーテル類、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコールオリゴマーエーテルエステル類、酢酸や2-エチルヘキサン酸や無水酢酸などの脂肪族カルボン酸またはその酸無水物、酢酸エチルや安息香酸プロピルなどの脂肪族または芳香族エステル類、炭酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル類、3-メトキシプロピオン酸メチルなどのアルコキシカルボン酸エステル類、アセト酢酸エチルなどのケトカルボン酸エステル類、クロロ酢酸やジクロロ酢酸などのハロゲン化カルボン酸類、エタノールやイソプロパノールやフェノールなどのアルコール類またはフェノール類、ジエチルエーテルやアニソールなどの脂肪族または芳香族エーテル類、2-エトキシエタノールや1-メトキシ-2-プロパノールなどのアルコキシアルコール類、ジエチレングリコールやトリプロピレングリコールなどのグリコールオリゴマー類、2-ジエチルアミノエタノールやトリエタノールアミンなどのアミノアルコール類、2-エトキシエチルアセテートなどのアルコキシアルコールエステル類、アセトンやメチルイソブチルケトンなどのケトン類、N-エチルモルホリンやフェニルモルホリンなどのモルホリン類、ベンチルアミンやトリベンチルアミンやアニリンなどの脂肪族または芳香族アミン類などが挙げられる。

その他、必要に応じて、フィラー、界面活性剤、消泡剤、レベリング剤、酸化防止剤、帯電防止剤等を添加することもできる。

【0041】

(1-5. 発光媒体形成用組成物の製造方法)

前述の半導体ナノクリスタル発光体と、保護化合物と、透明樹脂組成物と、適当な溶媒と、をミル法や超音波分散法などの公知の方法を用いて混合および分散して、発光媒体形成用組成物溶液が得られる。

【0042】

(1-6. 発光媒体形成用組成物の成膜方法)

発光媒体形成用組成物は、有機EL素子に成膜されて発光媒体を形成する。

有機EL素子は、透明な基板と、陽極と、正孔注入・輸送層と、発光層と、電子注入・輸送層と、陰極と、を備えている。なお、正孔注入・輸送層および電子注入・輸送層は、設けられていなくてもよい。

発光媒体形成用組成物によって形成される発光媒体層は、有機EL素子の発光層が発する光を吸収できる位置であれば特に限定されないが、例えば、有機EL素子の陰極の外側に形成される。

発光媒体層は、発光媒体形成用組成物溶液を、公知の成膜方法、例えば、キャスト法、スピンコート法、バーコート法などのほか、パターンが必要な場合には、フォトリソグラフィ法、スクリーン印刷法、インクジェット法などによって、陰極上に塗布および印刷することにより形成される。なお、発光媒体層の膜厚は、 $0.1\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 、好ましくは $0.5\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ である。

【0043】

(2. 本実施形態の効果)

発光媒体形成用組成物に含まれる半導体ナノクリスタル発光体は、上述の保護化合物で被覆されている。この保護化合物は、半導体ナノクリスタル発光体の表面を保護して、半導体ナノクリスタル発光体の表面欠陥などを塞ぐことができる。

したがって、半導体ナノクリスタル発光体の表面欠陥の発生や、発光媒体に対する光または熱処理による劣化を防止することができ、保存安定性および取り扱い安定性に優れた発光媒体形成用組成物および発光媒体を提供することができる。その結果、高い蛍光量子収率、高い透明性、豊富な色揃え、および高効率化、などの半導体ナノクリスタル発光体の本来の特徴を安定して発現させることができる。

【0044】

また、光硬化性樹脂を用いる場合、保護化合物にはホスファイトを官能基として有する化合物を使用するので、光硬化性樹脂のラジカル重合を阻害することがない。

したがって、高い蛍光量子収率、高い透明性、豊富な色揃え、および高効率化、などの半導体ナノクリスタル発光体の本来の特徴を安定して発現させることができる。

【0045】

本実施形態では、発光体として有機EL素子を使用した。有機EL素子は、高効率で高輝度の青色発光が実現されており、また、有機物で構成されるため、有機物の設計しだいで、あらゆる色の発光を達成することができる。

【0046】

(3. 本実施形態の変形例)

なお、本発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良などは、本発明に含まれるものである。

【0047】

本実施形態において、発光媒体層は陰極の外側に設けられたが、発光媒体層の位置は特に限定されない。例えば、発光層と隣接して設けられてもよいし、陽極上に設けられてもよい。

【0048】

また、本実施形態では発光体として有機EL素子を用いたが、LED(発光ダイオード)、VFD(蛍光表示管)、PDP(プラズマディスプレイパネル)、蛍光灯、冷陰極管等を用いることもできる。これらの発光体の発光を吸収できる位置に本発明の発光媒体を配置することによって、容易に発光体の光を可視光の発光に変換することができる。

【実施例1】

10

20

30

40

50

【0049】

次に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例の記載内容に何ら制限されるものではない。

【0050】

まず、半導体ナノクリスタル分散液を調製した(J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 11364参照)。

(1) 半導体ナノクリスタル分散液の調製

(1-1) InPコアの合成

200 mlの4つ口フラスコに酢酸インジウム0.29 g、ミリスチン酸0.69 g、オクタデセン40 mlを量り取り、4つ口フラスコをマントルヒータにセットした。フラスコの主管には、ガラス製攪拌軸とテフロン(登録商標)製攪拌羽根を取り付けたメカニカルスターラをセットした。枝管の1つには、三方コックを取り付け、窒素ラインおよび真空ラインに接続した。別の枝管には、ゴム製のセプタムキャップを取り付けた。残りの枝管には、熱電対をセットした。

4つ口フラスコ内を真空に減圧し、120℃で2時間攪拌した。その後、窒素ガスで大気圧に戻し、280℃まで温度を上げた。

【0051】

一方、窒素置換したグローブボックス内で、サンプル瓶にトリストリメチルシリルホスフィンの10%ヘキサン溶液1.4 gと、オクタデセン1 mlを量り取り、ガスタイトシリンジで吸い取ってホスフィン化合物を調製した。

このホスフィン化合物(A)の溶液を、4つ口フラスコのセプタムキャップ部分から一気に注入し、5秒後にオクタデセン40 mlを加え、反応温度を180℃まで急激に低下させ、180℃で2時間攪拌した。その後、50℃まで温度を下げ、1時間真空ポンプにより減圧した。

次に、窒素ガスにより大気圧に戻し、室温まで温度を下げて反応溶液を取り出し、遠心分離(3000 rpm、10分)により沈殿物を除いた。上澄みはInPナノ粒子の溶液(A)として、一旦グローブボックス内に保管した。

【0052】

(1-2) InP/ZnS ナノクリスタルの合成

200 mlの4つ口フラスコにラウリン酸亜鉛1.48 g、硫黄0.11 g、オクタデセン10 mlを量り取り、4つ口フラスコには(1)と同様の器具を取り付けた。

4つ口フラスコ内を真空に減圧し、80℃で30分間攪拌した。窒素ガスで大気圧に戻し、グローブボックスに保管しておいたInPナノ粒子の溶液(A)を加えた。さらに80℃で1.5時間減圧下にて攪拌した。その後、窒素ガスで大気圧に戻し、140℃まで温度を上げ、1.5時間攪拌した。

次に、室温まで温度を下げて反応溶液を取り出し、遠心分離(3000 rpm、15分)により粗大な粒子および未反応の原料を除き、InP/ZnSナノ粒子(B)を得た。

得られたInP/ZnSナノ粒子(B)は、蛍光ピーク波長634 nm、蛍光量子収率17%であった。これらは、浜松ホトニクス社製量子収率測定装置(C9920-02型)を用いて測定した。以降の測定も同じ機器を使用した。

【0053】

(1-3) 半導体ナノクリスタル(InP/ZnSナノ粒子)の表面修飾と溶媒分散

(1-2)で得られたInP/ZnSナノ粒子(B)のオクタデカン溶液をエタノールに注ぎ、ナノ粒子を再沈殿させた。溶媒をデカンテーションにより除いた後、真空乾燥し、無機分のナノ粒子(C)140 gを得た。

次に、このナノ粒子(C)に、mPEGthiol(分子量356.5、polypure社製)80 mgと、PGMEA(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)2.8 gとを追加し、半導体ナノクリスタル分散液(D)を調製した。

【0054】

次に、透明樹脂を製造した。

10

20

30

40

50

(2) 透明樹脂の合成

透明樹脂として、ブロックカルボン酸 - エポキシ化合物組成物を製造した (特開 2001-350010 号、特開 2003-66223 号参照)。

(2-1) メインポリマー (E) の合成

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた 4 つ口フラスコに、水酸基を含有しない溶剤 P G M E A (プロピレングリコール、メチルエーテル、アセテート) 40 質量部を入れ、攪拌しながら加熱して 80 に昇温した。次に、G M A (グリシジルメタクリレート) 28 質量部、C H M A (シクロヘキシルメタクリレート) 22 質量部、A I B N (2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル) 3.5 質量部、P G M E A 6.5 質量部の混合物 60 質量部を、80 で 2 時間かけて滴下ルートより等速滴下した。滴下終了後、80 で 5 時間放置して反応を終了させ、透明な加熱残分 54 質量%、溶液のエポキシ等量 460 g/mol、重量平均分子量 12,000 のメインポリマー (E) が得られた。

10

【0055】

(2-2) ブロック化カルボン酸 (F) の合成

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた 4 つ口フラスコに、メチルエチルケトン 11 質量部と、1, 2, 4 - トリメリット酸 (多塩基カルボン酸) 36 質量部と、ブロック化剤 (n - プロピルビニルエーテル) 53 質量部と、を入れ、攪拌しながら加熱して 70 に昇温した。次に、70 の温度を保ちながら攪拌し続け、混合物の酸価が 5 以下になったところで反応を終了し、溶剤および過剰のビニルエーテルを真空ポンプで除去することによりブロック化カルボン酸化合物 (F) が得られた。

20

【0056】

(2-3) ブロックカルボン酸 - エポキシ化合物組成物 (G) の合成

サンプル瓶 (容量 200 ml) にテフロン (登録商標) 被覆した回転子をいれ、マグネティックスターラーに設置した。このサンプル瓶の中に、(1) で得られたメインポリマー (E) 57 質量部、(2) で得られたブロック化カルボン酸 (F) 26 質量部、多官能エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製、商品名「エピコート 157S70」) 15 質量部、ハロゲンフリーの酸性触媒 (日本油脂社製、商品名「ノフキュアー LC-1」) 2 質量部を加え、十分に攪拌溶解した後、粘度調整のために希釈溶剤を加えて、攪拌、溶解後、これをろ過してブロックカルボン酸 - エポキシ化合物組成物 (G) を得た。

30

【0057】

< 試験 1 >

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 に示す手順で発光媒体形成用組成物を調製し、発光媒体形成用組成物の保存安定性および取り扱い安定性と、発光媒体の保存安定性を評価した。

【0058】

[実施例 1]

半導体ナノクリスタル分散液 (D) 1.0 g と、透明樹脂としてメタクリル酸メチル・メタクリル酸共重合体 (東亜合成社製、商品名「PF-58」、分子量 13,000) 131 mg と、フェノール基含有保護化合物 (アデカ社製、商品名「AO-330」) 6 mg を混合分散して、発光媒体形成用組成物を調製した。なお、フェノール基含有保護化合物の配合比率は、半導体ナノクリスタルの無機分 100 質量% に対して 14 質量% とした。

40

【0059】

[実施例 2]

実施例 1 において、フェノール基含有保護化合物をホスファイト基含有保護化合物 (アデカ社製、商品名「260」) に変更したこと以外は、同一の条件で発光媒体形成用組成物を調製した。

【0060】

[実施例 3]

実施例 1 において、透明樹脂をブロックカルボン酸 - エポキシ化合物組成物 (G) 260 mg (固形分 50 質量%) に変更したこと以外は、同一の条件で発光媒体形成用組成物

50

を調製した。

【 0 0 6 1 】

[実施例 4]

実施例 2 において、透明樹脂を、メタクリル酸メチル・メタクリル酸共重合体（分子量 13,000）77mg と、ペンタエリスリトールトリアクリレート（東亜合成社製、商品名「M305」）54mg、イルガキュア 907（商品名、チバスペシャリティケミカルズ社製）1.1mg からなる組成物としたこと以外は、同一の条件で発光媒体形成用組成物を調製した。

【 0 0 6 2 】

[比較例 1]

実施例 1 において、保護化合物を使用しなかったこと以外は、同一の条件で発光媒体形成用組成物を調製した。

【 0 0 6 3 】

[評価方法]

（ 1 ）発光媒体形成用組成物の保存安定性および取り扱い安定性

発光媒体形成用組成物の調製直後の蛍光量子収率を測定した。

また、この発光媒体形成用組成物に空気を封入して密栓し、室温で 1 週間、暗所で保存し、再度蛍光量子収率を測定した。

【 0 0 6 4 】

（ 2 ）発光媒体の保存安定性

調製直後の発光媒体形成用組成物を、空气中スピンコート法により基板の全面に塗布した。120 溶媒を乾燥させた後、得られた膜（発光媒体）の蛍光量子収率を測定した。なお、実施例 4 については、乾燥後、さらに、波長 365nm の紫外線を 300mJ 照射して硬化した発光媒体を得た。

また、この発光媒体を空气中で 1 週間、暗所で保存し、再度蛍光量子収率を測定した。

【 0 0 6 5 】

（ 3 ）発光媒体の耐薬品性

実施例 3 および実施例 4 で得られた発光媒体をアセトン溶媒にさらした。

測定結果を以下の表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

【 表 1 】

	発光媒体形成用組成物		発光媒体		発光媒体 の 耐薬品性
	蛍光量子効率(%)				
	調製直後	1週間後	形成直後	1週間後	
実施例1	20	19	17	16	—
実施例2	22	20	19	17	—
実施例3	21	20	17	16	○
実施例4	20	19	16	15	○
比較例1	18	4	3	1	—

【 0 0 6 7 】

表 1 からわかるように、実施例 1 から実施例 4 では、発光媒体形成用組成物の調製直後の蛍光量子収率と、1週間後の蛍光量子収率とは、1～2% 程度しか減少していない。すなわち、ほとんど劣化しておらず、保存安定性に優れている。

一方、比較例 1 では 18% から 4% にまで減少しており、劣化が激しいことがわかる。

また、実施例 1 から実施例 4 の発光媒体形成後の蛍光量子収率は、比較例 1 の発光媒体形成後の蛍光量子収率と比べてはるかに性能が良く、取り扱い安定性に優れている。

さらに、発光媒体形成後 1 週間の蛍光量子収率においても、実施例 1 から実施例 4 では

、１～２％程度しか減少しておらず、ほとんど劣化していない。すなわち、空气中で保存安定性に優れていることがわかる。

そして、実施例３および実施例４において、発光媒体をアセトン溶媒にさらしたが、全く溶解することはなかった。すなわち、耐薬品性に優れている。

【００６８】

<試験２>

実施例５～６および比較例２に示す手順で発光媒体形成用組成物を調製し、取り扱い安定性について評価を実施した。

【００６９】

[実施例５]

実施例１で調製した発光媒体形成用組成物を、窒素中にてスピンコート法により基板の全面に塗布し、窒素中にて１２０℃で溶媒を乾燥させた後、得られた膜（発光媒体）の蛍光量子収率を測定した。

【００７０】

[実施例６]

実施例２で調製した発光媒体形成用組成物を、実施例５と同様の方法で発光媒体を形成し、蛍光量子収率を測定した。

【００７１】

[比較例２]

比較例１で調製した発光媒体形成用組成物を、実施例５と同様の方法で発光媒体を形成し、蛍光量子収率を測定した。

測定結果を以下の表２に示す。

【００７２】

【表２】

	発光媒体形成用組成物	発光媒体
	蛍光量子効率(%)	
	調製直後	形成直後
実施例５	20	19
実施例６	22	20
比較例２	18	4

【００７３】

表２からわかるように、実施例５および実施例６では、発光媒体形成用組成物の蛍光量子収率と発光媒体形成後の蛍光量子収率にあまり変化がないので、ほとんど劣化しておらず、取り扱い安定性に優れている。一方、比較例２では劣化が激しく、性能が低下していることがわかる。

また、本試験２では窒素中で発光媒体を形成したので、半導体ナノクリスタルの成膜プロセスにおける欠陥発生を抑制していることを証明できた。

【産業上の利用可能性】

【００７４】

本発明は、表示装置、ディスプレイ、テレビ、照明等の光電子デバイスに有効に利用できる。

10

20

30

40

要解决的问题：提供一种用于形成发光介质的组合物，其具有高荧光量子产率，高透明度，丰富的色彩制备和高效率，并且具有优异的储存稳定性和操纵稳定性，发光介质，显示器装置和发光介质膜形成方法。溶解：该用于形成发光介质的组合物包含发光半导体纳米晶体发光体和具有酚基或磷酸基作为官能团的保护化合物。用于形成发光介质的组合物的保护化合物相对于半导体纳米晶体发光体的比例大于1质量%且小于60质量%。

