

(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2005-71845

(P2005-71845A)

(43) 公開日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H05B 33/14

F I

H05B 33/14

Z

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2003-301217 (P2003-301217)

(22) 出願日 平成15年8月26日 (2003.8.26)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(74) 代理人 110000109

特許業務法人特許事務所サイクス

(72) 発明者 山下 清司

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72) 発明者 矢吹 嘉治

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写

真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB01 AB02 AB03 CA06 DA04

FA00 FA01

(54) 【発明の名称】 画像表示システム

(57) 【要約】

【課題】 設置場所を選ばず、簡便に移動等が可能で、消費エネルギーも少なく、高画質で画像保存性にも優れた画像表示システムの提供。

【解決手段】 染料及び蛍光染料を含有しない、白色発光可能な分散型エレクトロルミネッセンス素子と、最大透過濃度1.5～4.5で画像表示可能な透過型フィルムとを組み合わせ、好ましくは前記エレクトロルミネッセンス素子の輝度を250～2000cd/m<sup>2</sup>とし、画像表示システムの消費電力を10～100W/m<sup>2</sup>とし、画像表示システムにより形成される画像の大きさを少なくとも1m<sup>2</sup>とする。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

染料及び蛍光性染料を含有しない、白色発光可能な分散型エレクトロルミネッセンス素子と、最大透過濃度  $1.5 \sim 4.5$  で画像表示可能な透過型フィルムとを組み合わせる画像表示システム。

## 【請求項 2】

前記分散型エレクトロルミネッセンス素子の輝度が  $250 \sim 2000 \text{ cd/m}^2$  である請求項 1 に記載の画像表示システム。

## 【請求項 3】

前記分散型エレクトロルミネッセンス素子の消費電力が  $10 \sim 100 \text{ W/m}^2$  である請求項 1 又は 2 に記載の画像表示システム。 10

## 【請求項 4】

前記透過型フィルムがハロゲン化銀カラー写真感光材料からなる請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の画像表示システム。

## 【請求項 5】

前記透過型フィルムがインクジェット画像記録材料からなる請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の画像表示システム。

## 【請求項 6】

画像表示システムにより形成される画像の大きさが少なくとも  $1 \text{ m}^2$  である請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の画像表示システム。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、画像表示システムに関する。より詳しくは、本発明は、反射方式及び透過方式のいずれの方式でも鑑賞可能な、分散型エレクトロルミネッセンス素子及び透過型フィルムを用いた大型画像表示システムに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

エレクトロルミネッセンス（以下「EL」ともいう。）素子は、分散剤中に蛍光体粒子を分散してなる分散型 EL 素子と、誘電体層間に蛍光体薄膜を挟んでなる薄膜型 EL 素子とに大別できる。分散型 EL 素子は、高温プロセスを経る必要がないため、プラスチックを基板としたフレキシブルな材料構成が可能であること、真空装置を使用することなく比較的簡便な工程で低コストの EL 素子が製造できること、発光色の異なる複数の蛍光体粒子を混合することにより素子の発光色の調整が容易であること、及び比較的大面積化が容易であること等の特徴を有する。このため、分散型 EL 素子は、平面型の発光光源としての開発が進められ、近年の各種電子機器の多様化に伴って、画像表示素子のほか装飾用ディスプレイ材料としての応用も盛んに行われている。 30

## 【0003】

しかし、従来の分散型 EL 素子は、発光輝度が低く、白色発光が不十分であるという欠点を有していたため、この欠点を改善する目的で蛍光性染料を併用して擬似白色を得る手段が多く採用されてきた。しかしながら、この手段を用いた場合、分散型 EL 素子の応用範囲が限定されてしまうため、蛍光性染料を用いないで良好な発光輝度及び発光効率を得る新たな手段の開発が望まれていた。 40

## 【0004】

上記欠点を克服するため、これまで分散型 EL 素子の発光輝度を高めるために蛍光体粒子に関して様々な工夫がなされてきた。例えば、特開平 06 - 306355 号公報（特許文献 1）には、2 段階の温度による焼成と、該焼成間に蛍光体粒子に対して衝撃力を加えて粒子内に歪を生じさせることが高輝度化に有用である旨が記載されている。また、特開平 3 - 86785 号公報（特許文献 2）及び特開平 3 - 86786 号公報（特許文献 3）には、塩酸及び硫化水素雰囲気中で、焼成を行うことにより高輝度化できる旨が記載され 50

ている。さらに、特開 2 0 0 2 - 3 2 2 4 6 9 号公報 ( 特許文献 4 )、特開 2 0 0 2 - 3 2 2 4 7 0 号公報 ( 特許文献 5 ) 及び特開 2 0 0 2 - 3 2 2 4 7 2 号公報 ( 特許文献 6 ) には、気体状の溶解塩を噴霧して加熱分解・反応を起こして粒子形成することにより、均質な蛍光体粒子を形成する手段が記載されている。

【 0 0 0 5 】

しかし、上記のいずれの方法であっても、均一な核形成と成長過程における制御された粒子を形成できなかったため、発光輝度及び発光効率は満足のいくものではなかった。したがって、更に高い発光輝度及び発光効率を有する分散型 E L 素子の開発が望まれていた。

【 0 0 0 6 】

一方、近年、大型のカラー写真プリントやインクジェットプリント等による展示広告が急増している。一般に展示広告では、その用途から鮮やかな画像を提供する必要があり、そのためにはより高い画像濃度が要求される。画像濃度の改善を目的とした技術としては、これまでに E L 素子と透過プリント材料とを組み合わせた画像表示システムが知られている ( 特開 2 0 0 3 - 1 5 0 0 8 7 号公報 ( 特許文献 7 )、特開 2 0 0 3 - 1 6 2 0 2 9 号公報 ( 特許文献 8 ) )。しかしながら、これらの画像表示システムでは、最適な画像形成を実現できず、更なる改善が必要とされていた。

【 0 0 0 7 】

また、大型のカラー写真プリントやインクジェットプリント等による展示広告は、大判である程、広告効果も大きいため、展示広告用の感光材料やプリント材料は、大判での利用ニーズが高まっている。しかし、従来の大型の展示広告では、蛍光管や冷陰極管などを用いた大型平面光源装置が必須とされ、この装置は非常に重くて持ち運びが殆ど不可能であり、設置場所に大きな制約があった。その上、この装置は消費電力も大きく不経済であるという欠点もあった。

【特許文献 1】特開平 0 6 - 3 0 6 3 5 5 号公報 ( 請求項 1、[ 0 0 0 6 ]、[ 0 0 1 0 ] )

【特許文献 2】特開平 3 - 8 6 7 8 5 号公報 ( 特許請求の範囲 1 )

【特許文献 3】特開平 3 - 8 6 7 8 6 号公報 ( 特許請求の範囲 1 )

【特許文献 4】特開 2 0 0 2 - 3 2 2 4 6 9 号公報 ( 請求項 1 )

【特許文献 5】特開 2 0 0 2 - 3 2 2 4 7 0 号公報 ( 請求項 1 )

【特許文献 6】特開 2 0 0 2 - 3 2 2 4 7 2 号公報 ( 請求項 1 )

【特許文献 7】特開 2 0 0 3 - 1 5 0 0 8 7 号公報 ( 請求項 1 [ 0 0 0 6 ] ~ [ 0 0 0 7 ] )

【特許文献 8】特開 2 0 0 3 - 1 6 2 0 2 9 号公報 ( [ 0 1 5 4 ]、図 1 )

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、設置場所を選ばず、簡便に移動等が可能で、消費エネルギーも少なく、高画質で画像保存性にも優れた、分散型 E L 素子と透過型フィルムとを用いた画像表示システムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者は、より高い発光輝度及び発光効率を実現できる分散型 E L 素子の開発と、反射方式及び透過方式のいずれの方式でも大型の画像表示が可能で、持ち運びができ、かつ低消費電力の画像表示システムの開発とに鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の画像表示システムは、以下の手段により本発明の目的を達成することができる。

( 1 ) 染料及び蛍光染料を含有しない、白色発光可能な分散型 E L 素子と、最大透過濃度 1 . 5 ~ 4 . 5 で画像表示可能な透過型フィルムとを組み合わせる画像表示システム。

10

20

30

40

50

- (2) 前記 E L 素子の輝度が  $250 \sim 2000 \text{ cd/m}^2$  である (1) に記載の画像表示システム。
- (3) 前記分散型エレクトロルミネッセンス素子の消費電力が  $10 \sim 100 \text{ W/m}^2$  である (1) 又は (2) に記載の画像表示システム。
- (4) 前記透過型フィルムがハロゲン化銀カラー写真感光材料からなる (1) ~ (3) のいずれかに記載の画像表示システム。
- (5) 前記透過型フィルムがインクジェット画像記録材料からなる (1) ~ (3) のいずれかに記載の画像表示システム。
- (6) 画像表示システムにより形成される画像の大きさが少なくとも  $1 \text{ m}^2$  である (1) ~ (5) のいずれかに記載の画像表示システム。

10

**【0010】**

本発明の画像表示システムで用いられる分散型 E L 素子は、以下の態様のものであることが好ましい。

- (1) 平均粒子径が球相当径で  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  であり、かつ前記粒子径の変動係数が  $3 \sim 30\%$  である蛍光体粒子を含有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。
- (2) 尿素溶融法で合成された平均粒子径が球相当径で  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  である蛍光体粒子を含有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。
- (3) 噴霧熱分解法で合成された平均粒子径が球相当径で  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  である蛍光体粒子を含有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。
- (4) 水熱合成法 (Hydrothermal method) で合成された、多重双晶構造を有する平均粒子径が球相当径で  $5 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$  である硫化亜鉛からなる蛍光体粒子を含有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。
- (5) 平均粒子径が球相当径で  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  であり、かつ粒子内部に多重双晶構造を有し、平均面間隔が  $0.2 \sim 10 \text{ nm}$  である硫化亜鉛からなる蛍光体粒子を含有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。
- (6) 平均粒子径が球相当径で  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  であり、かつ粒子の  $30\%$  以上が、粒子の短軸長に対する長軸長の比が  $1.5$  以上である硫化亜鉛からなる蛍光体粒子を含有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。
- (7) 前記蛍光体粒子が  $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$  の厚みを有する非発光シェル層で被覆されていることを特徴とする (1) ~ (6) のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス素子。
- (8) 付活剤として銅、マンガン、銀、金及び希土類金属からなる群から選ばれる少なくとも一種のイオンを含有する (1) ~ (7) のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス素子。
- (9) 共付活剤として塩素、臭素、ヨウ素及びアルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも一種のイオンを含有する (1) ~ (8) のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス素子。
- (10) 前記付活剤が銅イオンであり、かつ共付活剤が塩素イオンである (8) 又は (9) に記載のエレクトロルミネッセンス素子。
- (11) 少なくとも一方が透明電極である対向する一対の電極間に、蛍光体粒子を含有する発光層と、該発光層に隣接する無機誘電体物質を含有する誘電体層とを有する (1) ~ (10) のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層と前記誘電体層との合計の厚みが、前記蛍光体粒子の平均粒子径の  $3 \sim 10$  倍の厚みであることを特徴とする前記エレクトロルミネッセンス素子。
- (12) 中心線平均粗さ  $R_a$  で表された電極間距離のバラツキが、前記発光層の厚み  $d$  に対して  $d/8$  以下である (1) ~ (11) のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス素子。
- (13) 前記発光層の厚みが  $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$  である (1) ~ (12) のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス素子。

20

30

40

**【発明の効果】****【0011】**

50

本発明の画像表示システムは、染料及び蛍光性染料を含有しない、白色発光可能な分散型エレクトロルミネッセンス素子と、最大透過濃度 1 . 5 ~ 4 . 5 で画像表示可能な透過型フィルムとを組み合わせることで画像表示する。このため、本発明の画像表示システムであれば、大型の展示広告をする場合であっても低消費電力にすることができ、かつ高画質で画像保存性にも優れた画像表示が可能である。また、本発明の画像表示システムであれば、従来のような大型の平面光源装置を必要とせず、簡易に移動等が可能であり、かつ設置場所を選ばない画像表示システムを提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の画像表示システムについて詳細に説明する。なお、本明細書において「  
~」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味として使用される。

[分散型EL素子]

本発明の画像表示システムでは、染料及び蛍光染料を含有しない、白色発光可能な分散型EL素子が用いられる。本発明で用いられる分散型EL素子は、実質的に染料や蛍光染料を含まず、基本的には、少なくとも一方が透明電極である、対向する一対の電極間に、蛍光体粒子を分散含有した発光層を有し、必要に応じて発光層に誘電体層を隣接させることができる。

<発光層>

発光層は、分散剤中に蛍光体粒子を分散した層であり、本発明では以下の蛍光体粒子と分散剤とを用いることができる。

【0013】

蛍光体粒子の母体材料は、蛍光体として機能し得るものであれば特に限定されない。好ましくは、第II族元素及び第VI族元素から選ばれる少なくとも一種の元素と、第III族元素及び第V族元素から選ばれる少なくとも一種の元素とからなる半導体粒子であり、必要な発光波長領域に応じて任意に選択することができる。具体的に例示すれば、CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、CaS、MgS、SrS、GaP、GaAs及びこれらの混晶などが挙げられるが、ZnS、CdS、CaSなどを好ましく用いられる。

【0014】

また、蛍光体粒子の母体材料としては、 $BaAl_2S_4$ 、 $CaGa_2S_4$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $Zn_2SiO_4$ 、 $Zn_2GaO_4$ 、 $ZnGa_2O_4$ 、 $ZnGeO_3$ 、 $ZnGeO_4$ 、 $ZnAl_2O_4$ 、 $CaGa_2O_4$ 、 $CaGeO_3$ 、 $Ca_2Ge_2O_7$ 、 $CaO$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $SrAl_2O_4$ 、 $SrGa_2O_4$ 、 $SrP_2O_7$ 、 $MgGa_2O_4$ 、 $Mg_2GeO_4$ 、 $MgGeO_3$ 、 $BaAl_2O_4$ 、 $Ga_2Ge_2O_7$ 、 $BeGa_2O_4$ 、 $Y_2SiO_5$ 、 $Y_2GeO_5$ 、 $Y_2Ge_2O_7$ 、 $Y_4GeO_8$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Y_2O_2S$ 、 $SnO_2$ 及びこれらの混晶なども用いることができ、特に $BaAl_2S_4$ 、 $SrGaY_2S_4$ などを好ましく用いることができる。

【0015】

蛍光体粒子の結晶中に不純物イオンとして添加され、発光中心として機能する付活剤としては、銅、マンガン、銀、金及び希土類金属からなる群から選ばれる少なくとも一種のイオンを用いることができ、中でも銅イオン、マンガンイオンを用いることが好ましい。

【0016】

また、蛍光体粒子の共付活剤としては、塩素、臭素、ヨウ素及びアルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも一種のイオンを用いることができ、中でも塩化物イオン、アルミニウムイオンを用いることが好ましい。

【0017】

また、蛍光体粒子の粒子径の変動係数は3 ~ 30 %であることが好ましく、5 ~ 25 %であることがより好ましく、5 ~ 20 %であることがさらに好ましい。さらに、粒子径の変動係数が3 ~ 30 %の範囲であれば、調製に膨大な時間を要することなく、かつ発光効率の低下を制御することができる。上記蛍光体粒子の粒子径及び粒子径の変動係数は、後

述する蛍光体粒子の製法における調製条件を制御することにより得られる。

【0018】

蛍光体粒子が硫化亜鉛 ( $ZnS$ ) である場合、水熱合成法で合成された  $ZnS$  粒子は多重双晶構造を有する。 $ZnS$  粒子の平均粒子径は、球相当径で  $5\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  であることが好ましく、 $0.1 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  であることがさらに好ましく、 $0.5 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$  であることが最も好ましい。また、 $ZnS$  粒子の少なくとも  $30\%$  が短軸長に対する長軸長の比が  $1.5$  以上であることが好ましく、 $2$  以上であることがより好ましく、 $3$  以上であることがさらに好ましい。また、多重双晶間の間隔は、面間隔で平均  $0.2 \sim 10\text{ nm}$  であることが好ましく、 $1 \sim 5\text{ nm}$  であることがさらに好ましく、 $2 \sim 4\text{ nm}$  であることが最も好ましい。なお、本明細書における「面間隔」とは、平行な2枚の双晶面間の間隔を意味する。

10

【0019】

上記蛍光体粒子は、蛍光体粒子の製法として一般的な焼成法 (固相法) を用いて製造することができる。例えば、蛍光体粒子材料が硫化亜鉛である場合、液相法で  $10 \sim 50\text{ nm}$  の微粒子粉末 (通常生粉と呼ぶ) を作製し、これを一次粒子として付活剤と呼ばれる不純物を混合し、融剤と共に坩堝中で  $900 \sim 1300$  の高温で  $30\text{ 分} \sim 10\text{ 時間}$ 、第1の焼成を行い、微粉末を得る。次いで、得られた微粉末をイオン交換水で繰り返し洗浄し、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び過剰の付活剤、共付活剤を除去し、中間蛍光体粉末を得る。次いで、得られた中間蛍光体粉末に第2の焼成を施す。第2の焼成は、第1の焼成より低温の  $500 \sim 800$  で  $30\text{ 分} \sim 3\text{ 時間}$  加熱 (アニール) する。

20

【0020】

これら焼成により蛍光体粒子内には多くの積層欠陥が発生するが、微粒子で、かつより多くの積層欠陥が蛍光体粒子内に含まれるように、第1の焼成と第2の焼成との条件を適宜選択することが好ましい。

【0021】

また、第1の焼成により得られる中間蛍光体粉末に、ある範囲の大きさの衝撃力を加えることにより、粒子を破壊することなく、積層欠陥の密度を大幅に増加させることができる。衝撃力を加える方法としては、中間蛍光体粒子同士を接触混合させる方法、アルミナ等の球体を混ぜて混合させる (ボールミル) 方法、粒子を加速させ衝突させる方法、超音波を照射する方法などを好ましく用いることができる。

30

【0022】

その後、前記中間蛍光体粒子を、 $HCl$  等の酸でエッチングして表面に付着している金属酸化物を除去し、さらに表面に付着した硫化銅を、 $KCN$  で洗浄して除去する。続いて得られた中間蛍光体粒子を乾燥して蛍光体粒子を得る。

【0023】

また、 $ZnS$  などの場合、蛍光体結晶中に多重双晶構造を導入するため、蛍光体の粒子形成方法として水熱合成法を用いることが好ましい。水熱合成法では、粒子がよく攪拌された水溶媒に分散されており、かつ粒子成長を起こす亜鉛イオン及び/又は硫黄イオンは、反応容器外から水溶液で制御された流量で、決められた時間、添加される。したがって、この方法を用いた合成では、粒子が水溶媒中で自由に動くことができ、かつ添加されたイオンは水中を拡散して粒子成長を均一に起こすことができるため、粒子内部における付活剤又は共付活剤の濃度分布を変化させることができ、焼成法では得られない粒子を得ることができる。また粒子サイズ分布の制御において、核形成過程と成長過程を明確に分離することができ、かつ粒子成長中の過飽和度を自由に制御することにより、粒子サイズ分布を制御することができ、サイズ分布の狭い単分散の硫化亜鉛粒子を得ることができる。水熱合成法は、核形成過程と成長過程との間に、オストワルド熟成工程を入れることが粒子サイズの調節及び多重双晶構造の実現のためには好ましい。

40

【0024】

$ZnS$  結晶は、水における溶解度が非常に小さい。この小さい溶解度は水溶液中でイオン反応により粒子を成長させる過程において非常に不利な性質である。 $ZnS$  結晶の水で

50

の溶解度は、温度が高い程上昇するが、375 以上では水は超臨界状態となって、イオンの溶解度は激減する。したがって、蛍光体粒子の調製温度は、100～375 であることが好ましく、200～375 であることがさらに好ましい。ZnS 粒子の調製時間は、好ましくは100時間以内、より好ましくは5分～12時間である。

#### 【0025】

ZnS 結晶の水に対する溶解度を増加させる他の方法として、本発明ではキレート剤を用いることが好ましい。Znイオンのキレート剤としては、アミノ基、カルボキシル基を有するものが好ましい。具体的には、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、N-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(EDTA-OH)、ジエチレントリアミン五酢酸、2-アミノエチルエチレングリコール四酢酸、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン四酢酸、ニトリロ三酢酸、2-ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、イミノ二酢酸、2-ヒドロキシエチルグリシン、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチレントリアミン、トリアミノトリエチルアミン、アリルアミン、エタノールアミン等が挙げられる。

10

#### 【0026】

また、構成元素の先駆体を用いず、構成する金属イオンとカルボゲンアニオンを直接の沈殿反応による場合には、両者の溶液の急速混合が必要で、ダブルジェット式の混合器を用いるのが好ましい。

#### 【0027】

また、本発明における蛍光体粒子の製法として、尿素溶融法を用いることが好ましい。尿素溶融法は、蛍光体粒子を合成する媒体として溶融した尿素を用いる方法である。尿素を融点以上の温度で維持して溶融状態にした液中に、蛍光体を構成する材料や付活剤を形成する元素を含む物質を溶解する。必要に応じて、反応剤を添加する。例えば、硫化物蛍光体を合成する場合、硫酸アンモニウム、チオ尿素、チオアセトアミド等の硫黄源を添加して沈殿反応を起こさせる。その融液を450 程度まで徐々に升温すると、蛍光体粒子や蛍光体中間体が尿素由来の樹脂中に均一に分散した固体が得られる。この固体を微粉碎した後、電気炉中で樹脂を熱分解させながら焼成する。焼成雰囲気として、不活性雰囲気、酸化性雰囲気、還元性雰囲気、アンモニア雰囲気、真空雰囲気を選択することで、硫化物、硫化物、窒化物を母体とした蛍光体粒子が合成できる。

20

#### 【0028】

その他、本発明において利用可能な蛍光体の製法としては、噴霧熱分解法を用いることが好ましい。噴霧熱分解法は、蛍光体の前駆体溶液を霧化器を用いて微小液滴化し、液滴内での凝縮や化学反応又は液滴周囲の雰囲気ガスとの化学反応により、蛍光体粒子又は蛍光体中間生成物を合成する方法である。液滴化の条件を好適にすることにより微粒子化、微量不純物の均一化、球形化及び狭粒子サイズ分布化した粒子が得られる。微小液滴を生成する霧化器としては、2流体ノズル、超音波霧化器、静電霧化器などを用いることが好ましい。霧化器によって生成した微小液滴をキャリアガスで電気炉などに導入し、加熱することで、脱水・縮合し、さらに液滴内物質同士の化学反応や焼結又は雰囲気ガスとの化学反応により目的とする蛍光体粒子又は蛍光体中間生成物を得ることができる。噴霧熱分解法により得られた蛍光体粒子又は蛍光体中間生成物は、必要に応じて追加焼成すること

30

40

#### 【0029】

噴霧熱分解法による製法を例示すると、硫化亜鉛蛍光体を合成する場合、硝酸亜鉛とチオ尿素的混合溶液を霧化し、800 程度の温度において不活性ガス(例えば窒素)中で熱分解し、球形の硫化亜鉛蛍光体を得る。出発の混合溶液中に、Mn、Cu及び希土類金属などの微量不純物を溶解させておけば、発光中心として作用する。また、硝酸イットリウムと硝酸ユーロピウムの混合溶液を出発溶液として、1000 程度の温度において酸素雰囲気中で熱分解し、ユーロピウムで賦活された酸化イットリウム蛍光体を得ることができる。なお、液滴中の成分は、全てが溶解している必要はなく、二酸化珪素の超微粒子を含有させてもよい。亜鉛溶液と二酸化珪素の超微粒子とを含んだ微小液滴の熱分解で

50

、珪酸亜鉛蛍光体の粒子が得られる。

【0030】

また、本発明で利用可能なその他の蛍光体粒子の製法としては、レーザー・アブレーション法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタリングや抵抗加熱、電子ビーム法、流動油面蒸着を組み合わせた方法などの気相法と、複分解法、プレカーサーの熱分解反応による方法、逆ミセル法やこれらの方法と高温焼成を組み合わせた方法、凍結乾燥法などの液相法を挙げることができる。

【0031】

本発明で用いられる蛍光体粒子は、粒子表面に非発光シェル層を有することが好ましい。非発光シェル層は、蛍光体粒子のコアとなる半導体微粒子を調製した後、引き続いて化学的な方法を用いて形成することができる。非発光シェル層の厚みは、0.01～1.0 μmであることが好ましく、0.03～0.5 μmであることがさらに好ましい。非発光シェル層の厚みが0.01～1.0 μmの範囲にあれば、均一な非発光シェル層が形成でき、発光効率の低下を抑えることができる。

【0032】

非発光シェル層は、酸化物、窒化物、酸窒化物のほか、コアとなる蛍光体粒子と同一組成で発光中心を有しない物質を用いて作製することができる。また、コアとなる蛍光体粒子材料上にエピタキシャルに成長させた異なる組成の物質により形成することもできる。

【0033】

非発光シェル層の形成方法としては、レーザー・アブレーション法、CVD法、プラズマCVD法、スパッタリング法や抵抗加熱法、電子ビーム法等と流動油面蒸着とを組み合わせた方法の気相法と、複分解法、ゾルゲル法、超音波化学法、プレカーサーの熱分解反応による方法、逆ミセル法やこれらの方法と高温焼成とを組み合わせた方法、水熱合成法、尿素溶融法、凍結乾燥法等の液相法や噴霧熱分解法などを用いることができる。特に、蛍光体粒子の製造で好適に用いられる水熱合成法、尿素溶融法及び噴霧熱分解法は、非発光シェル層の合成にも適している。

【0034】

例えば、水熱合成法を用いてZnS蛍光体粒子の表面に非発光シェル層を形成する場合、溶媒中にコア粒子となるZnS蛍光体粒子を添加し、懸濁させる。粒子の製法の場合と同様に、非発光シェル層材料となる金属イオンと、必要に応じてアニオンを含む溶液を反応容器外から、制御された流量で、決められた時間で添加する。反応容器内を充分攪拌することにより、ZnS粒子は溶媒中を自由に動くことができ、かつ添加されたイオンは溶媒中を拡散して粒子成長を均一に起こすことができるため、コア粒子となるZnS蛍光体粒子の表面に非発光シェル層を均一に形成することができる。得られた粒子を必要に応じて焼成することで、非発光シェル層を表面に有するZnS蛍光体粒子を作製することができる。

【0035】

また、尿素溶融法を用いてZnS蛍光体粒子の表面に非発光シェル層を形成する場合、非発光シェル層材料となる金属塩が溶解、溶融した尿素溶液中に、ZnS蛍光体粒子を添加する。ZnS粒子は尿素に溶解しないため、蛍光体粒子の製法の場合と同様、溶液を昇温し、尿素由来の樹脂中にZnS蛍光体粒子と非発光シェル層材料とが均一に分散した固体を得る。この固体を微粉碎した後、電気炉中で樹脂を熱分解させながら焼成する。焼成雰囲気として、不活性雰囲気、酸化性雰囲気、還元性雰囲気、アンモニア雰囲気、真空雰囲気を適宜選択することで、酸化物、硫化物、窒化物からなる非発光シェル層を表面に有するZnS蛍光体粒子を作製することができる。

【0036】

また、噴霧熱分解法を用いて硫化亜鉛蛍光体粒子の表面に非発光シェル層を形成する場合、非発光シェル層材料となる金属塩が溶解した溶液中に、ZnS蛍光体粒子を添加する。この溶液を霧化し、熱分解することで、ZnS蛍光体粒子の表面に非発光シェル層が生成される。熱分解の雰囲気や追加焼成の雰囲気を適宜選択することで、酸化物、硫化物、

10

20

30

40

50



窒化物からなる非発光シェル層を表面に有するZnS蛍光体粒子を作製することができる。

#### 【0037】

発光層で蛍光体粒子を分散するために用いられる分散剤としては、シアノエチルセルロース系樹脂のような比較的誘電率の高いポリマーや、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン系樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、フッ化ビニリデンなどの樹脂が挙げられる。また、これらの樹脂にBaTiO<sub>3</sub>やSrTiO<sub>3</sub>などの高誘電率の微粒子を適度に混合して誘電率を調整することもできる。分散剤の分散方法としては、ホモジナイザー、遊星型混練機、ロール混練機、超音波分散機などを用いることができる。

#### 【0038】

発光層の厚みは、0.5～30μm程度であることが好ましく、1～15μm程度であることがより好ましく、2～10μmであることがさらに好ましい。発光層の厚みが0.5～30μm程度であれば、電場を印加した場合にショートすることなく、また発光輝度の低下を抑えることができる。

#### 【0039】

さらに、後述する誘電体層を有する場合、発光層及び誘電体層の合計の厚みは、蛍光体粒子の平均粒子径の1.5～20倍であることが好ましく、3～10倍であることがさらに好ましい。発光層及び誘電体層の合計の厚みの下限値は、理論的には蛍光体粒子の平均粒子径であるが、EL素子の平滑性を確保するためには、蛍光体粒子の平均粒子径に対して少なくとも両層の合計の厚みの1.5倍であることが好ましい。また、発光層と誘電体層の合計の厚みが蛍光体粒子の平均粒子径の20倍以下であれば、発光輝度の低下を抑えることができる。

#### 【0040】

また、発光層に含有される蛍光体粒子と、誘電体層に含有される誘電体物質とは、蛍光体粒子と誘電体物質とが直接接触することもできるが、蛍光体粒子が非発光シェル層で完全に被覆又は部分的に被覆された状態で誘電体物質と接触することが好ましい。

#### 【0041】

<誘電体層（絶縁層）>

本発明の分散型EL素子は、必要に応じて無機誘電体物質を含有する誘電体層（絶縁層）を発光層に隣接させることができる。無機誘電体物質は、誘電率及び絶縁性が高く、かつ高い誘電破壊電圧を有する材料であれば特に限定されない。無機誘電体物質は、各種の金属酸化物及び窒化物を用いることができ、例えば、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、PbTiO<sub>3</sub>、KNbO<sub>3</sub>、PbNbO<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、LiTaO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、AlON、ZnSなどを用いることができる。これらは単独で又は組み合わせて用いることができる。誘電体層は、均一な膜として形成されてもよいし、また粒子構造を有する膜として形成されてもよい。さらに、誘電体層は単層であっても異なる絶縁層を積層させたものであってもよい。

#### 【0042】

誘電体層は、薄膜結晶層構造及び粒子形状構造のいずれの構造でもよく、さらにそれらの組合せた構造であってもよい。また誘電体層は、発光層の片面側だけに設けてもよいが、高輝度を得る観点からは発光層の両面に設けることが好ましい。誘電体層が薄膜結晶層構造を有する場合、基板にスパッタリング等の気相法で薄膜化させたものでも、BaやSrなどのアルコキサイドを用いたゾルゲル膜であってもよい。また、誘電体層が粒子形状構造を有する場合、誘電体物質のサイズは、蛍光体粒子サイズと比較して十分小さいサイズであることが好ましい。具体的には、誘電体物質の粒子は、蛍光体粒子の平均粒子径の1/3～1/1000のサイズであることが好ましい。

#### 【0043】

本発明における発光層及び誘電体層は、スピンコート法、ディップコート法、バーコート法、又はスプレー塗布法などを用いて塗布して形成されることが好ましい。特に、スクリーン印刷法のような印刷面を選ばない方法やスライドコート法のような連続塗布が可能

10

20

30

40

50

な方法を用いることが好ましい。例えば、スクリーン印刷法は、蛍光体や誘電体の微粒子を高誘電率のポリマー溶液に分散した分散液を、スクリーンメッシュを通して塗布する。スクリーンメッシュの厚さ、開口率、塗布回数を適宜選択することにより膜厚を制御できる。分散液を調整することにより発光層や誘電体層のみならず、背面電極層なども形成でき、さらにスクリーンメッシュの大きさを変えることで大面積化が容易である。また、誘電体層の調製法はスパッター法、真空蒸着法等の気相法であってもよい。また、発光層の一部に誘電体層が一部乗り入れるように塗設することにより発光体粒子と誘電体物質の接触点を増加させることができ、さらにEL素子表面の平滑性を改良するなどの効果を得ることができるため好ましい。

【0044】

10

<電極>

本発明において分散型EL素子で用いられる電極は少なくとも一方が透明電極である。透明電極は、一般的に用いられる任意の透明電極材料で形成できる。そのような透明電極材料としては、例えば、錫ドーブ酸化錫、アンチモンドーブ酸化錫、亜鉛ドーブ酸化錫、錫ドーブインジウム(ITO)などの酸化物、銀の薄膜を高屈折率層で挟んだ多層構造、ポリアニリン、ポリピロールなどの共役系高分子などが挙げられる。これら透明電極にはこれに櫛型あるいはグリッド型等の金属細線を配置して通電性を改善することも好ましい。

【0045】

光を取り出さない側の背面電極は、導電性を有する任意の材料を用いることができる。例えば、金、銀、白金、銅、鉄、アルミニウムなどの金属、グラファイトなどの中から作製するEL素子の形態、作製工程の温度に応じて適宜選択することができる。また、導電性を有すればITO等の透明電極を用いてもよい。

20

【0046】

発光層及び誘電体層の合計の厚みが薄く、かつ高電界で励起する場合、発光層を挟持する電極間の距離を均一にすることが重要である。具体的には、電極間距離のバラツキを中心線平均粗さRaで表した場合、電極間の距離(Ra)は、発光層の厚みdに対して $d/100 \sim d/8$ であることが好ましく、 $d/100 \sim d/20$ であることがさらに好ましい。両電極間の距離が $d/8$ 以下であれば、発光の均一化と耐久性が得られるため好ましい。中心線平均粗さRaは、例えば、2次電子顕微鏡などを用いて測定することができる。

30

【0047】

本発明で用いられる分散型EL素子は、上記の発光層、誘電体層及び1対の電極(透明電極、背面電極)のほかに基板、各種保護層、フィルター、光散乱反射層などを必要に応じて形成することができる。特に特に基板に関しては、透過性を有するガラス基板やセラミック基板に加え、フレキシブルは透明樹脂シートを用いることができる。

【0048】

本発明で用いられる分散型EL素子は、上記の特徴を有する蛍光体粒子とこれらの素子要素とを適宜組み合わせることにより、 $250 \sim 2000 \text{ cd/m}^2$ 、好ましくは $300 \sim 1000 \text{ cd/m}^2$ の高輝度かつ高発光効率の分散型EL素子を提供することができる。輝度が $250 \sim 2000 \text{ cd/m}^2$ であれば、後述する透過性フィルムと組み合わせることにより1.5以上の最大透過濃度で画像表示が可能であり、さらに階調表現が豊かな、高画質画像を提供することができる。

40

【0049】

具体的には、上記分散型EL素子において蛍光体粒子の微粒子化と、これに伴う薄層化及び蛍光体粒子の発光効率の向上を図ることにより $250 \sim 2000 \text{ cd/m}^2$ を実現することができる。

【0050】

また、本発明で用いられる分散型EL素子は、さらに適当な封止材料を用いて、外部環境からの湿度の影響を排除するよう加工することが好ましい。分散型EL素子の基板が十

50

分な遮蔽性を有する場合、作製したＥＬ素子の上方に遮蔽性のシートを重ね、周囲をエポキシ等の硬化材料を用いて封止することが好ましい。このような遮蔽性のシートは、ガラス、金属、プラスチックフィルム等の中から目的に応じて適宜選択することができる。

#### 【００５１】

本発明で用いられる分散型ＥＬ素子の発光色は、光源としての用途を考えると、白色であることが好ましい。発光色は、前述の蛍光体粒子の母体材料を適宜選択することにより、実質的に染料や蛍光染料を用いることなく、ＣＩＥ（国際照明委員会）の色度座標（ $x$ 、 $y$ ）が $0.3 < x < 0.4$ 、 $0.3 < y < 0.4$ である白色発光を得ることができる。

#### 【００５２】

発光色を白色とする具体的な方法としては、例えば、銅とのマンガンが賦活され、焼成後に徐冷されたＺｎＳ蛍光体のように単独で白色発光する蛍光体粒子を用いる方法や、３原色又は補色関係に発光する複数の蛍光体を混合する方法（例えば、青色－緑色－赤色の組み合わせや、青緑色－オレンジ色の組み合わせなど）を用いることが好ましい。

#### 【００５３】

#### 〔透過型フィルム〕

次に本発明で用いられる透過型フィルムについて説明する。本発明で用いられる透過型フィルムは、最大透過濃度 $1.5 \sim 4.5$ 、好ましくは $2.0 \sim 3.5$ で画像表示することができる。透過濃度は、画像の光に対する黒白の濃さを意味し、フィルムに投射した光に対して、透過した光の強さを示す。透過濃度のうち、最高到達濃度が最大透過濃度（透過最高濃度ともいう）である。最大透過濃度が $1.5$ 以上であれば、黒色の締り等の点で満足できる画質が得られる。一方、最大透過濃度を $4.5$ より高くしても、更なる画質改良効果は得にくく、また高濃度を得るために乳剤や色素形成カプラーの塗布量をかなり増加させる必要があり、下層の現像遅れ、処理時のムラ等の原因となる。

#### 【００５４】

透過濃度は、各種の透過濃度計を用いて測定することができる。本発明の透過型フィルムにおける透過濃度は、例えばノーリツ社製のＣＳＲ２４１００現像機を用いて、富士写真フィルム（株）製カラーペーパー用現像処理プロセスＣＰ－４５Ｘを使用し、発色現像時間を $110$ 秒に延長して処理することにより求められる。現像処理は、カラーペーパーである透過ディスプレイフィルムを毎日 $40 \sim 60 \text{ m}^2$ 処理するランニング処理状態で、富士写真フィルム（株）のテクニカルインフォメーションの推奨値に従って現像液を補充しながら行った。透過型カラーディスプレイフィルムの発色現像処理は、下記の表１の条件で行った。

#### 【００５５】

#### 【表１】

処理工程	処理温度	処理時間	補充量
発色現像	$35 \pm 0.3^\circ\text{C}$	$110$ 秒	$370 \text{ mL/m}^2$
漂白定着	$33 \sim 37^\circ\text{C}$	$110$ 秒	$494 \text{ mL/m}^2$
水洗	$24 \sim 34^\circ\text{C}$	$220$ 秒	$3 \sim 10 \text{ L/m}^2$
乾燥	$50 \sim 70^\circ\text{C}$	$180$ 秒	—

#### 【００５６】

透過濃度は、処理した試料のイエロー、マゼンタ、シアンの各々のステータスＡの各透過濃度をＸ－ｒｉｔｅ社製のＸ－ｒｉｔｅ 310を用いて測定することができる。光学ウエッジを通してキセノンフラッシュ光源にて露光、現像処理して得られた画像は、最低濃度から最高濃度の範囲を有するように予め条件を設定することにより、露光量に対する透過濃度を示した特性曲線において最低濃度から最高濃度までを含ませることができる。その際、最高到達濃度を本発明における最大透過濃度とする。本発明における透過型フィルムは露光時間 $10^{-4}$ 秒のグレー面露光を行った場合の最大透過濃度が $1.5 \sim 4.5$ の範

囲にある。

【0057】

光ビームによる走査露光は、一般に、通常光ビームによる線上露光（ラスタ露光：主走査）と、この線上露光方向に対して垂直方向への感光材料の相対的な移動（副走査）とを組み合わせを行うことができる。ここでいう「光ビームによる走査露光」とは、レーザー、LED等を光源として露光することを意味する。例えば、円筒状のドラムの外周又は内周に感光材料を固定し、光ビームを照射しながらドラムを回転させることで主走査を行うと同時に、光源をドラムの回転方向に対して垂直に移動させることで副走査を行う方式（ドラム方式）や、回転させたポリゴンミラーに光ビームを照射させることで反射ビームをポリゴンミラーの回転方向と水平に走査（主走査）するとともに、感光材料をポリゴン  
10の回転方向に対して垂直に搬送することで副走査を行う方式（ポリゴン方式）等が多く用いられる。また、露光する感光材料の幅以上に複数の光源をアレイ状に並べた露光装置を用いる場合には、主走査に相当する部分をアレイ状光源で代用したと捉えることができ、本発明の走査露光に含めて考えることができる。

【0058】

本発明で用いられる透過型フィルムは、各種の材料からなる透過型フィルムを用いることができる。好ましくは、ハロゲン化銀カラー写真材料又はインクジェット記録方式で用いられる材料からなる透過型フィルムである。以下、ハロゲン化銀カラー写真材料とインクジェット記録方式で用いられる材料からなる透過型フィルムについて説明する。

【0059】

<ハロゲン化銀カラー写真感光材料からなる透過型フィルム>

本発明においてハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下「感光材料」ともいう）は、透過型フィルム材料として好適に用いることができる。感光材料からなるフィルムは、イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層以外にも、所望により後述する親水性コロイド層、アンチハレーション層、中間層及び着色層を有していてもよい。

【0060】

感光材料で適用されるハロゲン化銀乳剤、その他の素材（添加剤など）及び写真構成層（層配置など）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、特開昭62-215272号公報、特開平2-33144号公報、欧州特許第355,660号A2公報に記載されているものを適用することができ、特に欧州特許355,660号A2公報に記載されているものを好適に用いることができる。また、特開平5-34889号公報、特開平4-359249号公報、特開平4-313753号公報、特開平4-270344号公報、特開平5-66527号公報、特開平4-34548号公報、特開平4-145433号公報、特開平2-854号公報、特開平1-158431号公報、特開平2-90145号公報、特開平3-194539号公報、特開平2-93641号公報、欧州特許第520,457号A2公報等に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法を用いることも好ましい。

【0061】

発明において、ハロゲン化銀乳剤、ハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤又はカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカプラー及びその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色層）、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜pHなどについては、下記表に示す特許の各箇所に記載のものが特に好ましく適用できる。

【0062】

10

20

30

40

【表 2】

要素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
ハロゲン化銀乳剤	第72欄29行目～ 74欄18行目	第44欄36行目～ 46欄29行目	第77欄48行目～ 80欄28行目
異種金属イオン種	第74欄19行目～ 同欄44行目	第46欄30行目～ 47欄5行目	第80欄29行目～ 81欄6行目
保存安定剤または カブリ防止剤	第75欄9行目～ 同欄18行目	第47欄20行目～ 同欄29行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にメルカプトヘテロ環 化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～ 75欄6行目	第47欄7行目～ 同欄17行目	第81欄9行目～ 同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 49欄6行目	第81欄21行目～ 82欄48行目
シアンカプラー	第12欄20行目～ 39欄49行目	第62欄50行目～ 第63欄16行目	第88欄49行目～ 89欄16行目
イエローカプラー	第87欄40行目～ 88欄3行目	第63欄17行目～ 同欄30行目	第89欄17行目～ 同欄30行目
マゼンタカプラー	第88欄4行目～ 同欄18行目	第63欄3行目～ 64欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄46行目
カプラーの乳化分散 法	第71欄3行目～ 72欄11行目	第61欄36行目～ 同欄49行目	第87欄35行目～ 同欄48行目
色像保存性改良剤 (ステイン防止剤)	第39欄50行目～ 70欄9行目	第61欄50行目～ 62欄49行目	第87欄49行目～ 88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目～ 71欄2行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～ 同欄48行目	第51欄15行目～ 同欄20行目	第83欄13行目～ 同欄19行目
感材の層構成	第39欄11行目～ 同欄26行目	第44欄2行目～ 同欄35行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感材の被膜pH	第72欄12行目～ 同欄28行目		
走査露光	第76欄6行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 50欄2行目	第82欄49行目～ 83欄12行目
現像液中の保恒剤	第88欄19行目～ 89欄22行目		

10

20

30

40

50

## 【0063】

本発明の感光材料で用いられるシアン、マゼンタ及びイエローカプラーとしては、その他、特開昭62-215272号公報の第91頁右上欄4行目～121頁左上欄6行目、特開平2-33144号公報の第3頁右上欄14行目～18頁左上欄末行目と第30頁右

上欄 6 行目 ~ 3 5 頁右下欄 1 1 行目や欧州特許第 3 5 5 , 6 6 0 号 A 2 公報の第 4 頁 1 5 行目 ~ 2 7 行目、5 頁 3 0 行目 ~ 2 8 頁末行目、4 5 頁 2 9 行目 ~ 3 1 行目、4 7 頁 2 3 行目 ~ 6 3 頁 5 0 行目に記載のカプラーを用いることが好ましい。また、W O 9 8 / 3 3 7 6 0 号公報の一般式 ( I I ) 及び ( I I I ) 、及び特開平 1 0 - 2 2 1 8 2 5 号公報の一般式 ( D ) で表される化合物を添加してもよい。

#### 【 0 0 6 4 】

感光材料で用いられる透過支持体は、実質的に透明な支持体であれば特に限定されず、例えば、セルロースニトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムなどの透明な支持体を用いることができる。このうち、好ましくはポリエチレンテレフタレートフィルムである。

10

#### 【 0 0 6 5 】

上記透過支持体の厚みは、特に制限がなく、例えば 1 5 0 ~ 2 5 0  $\mu\text{m}$  が適当であり、1 6 0 ~ 2 0 0  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。透過支持体の光線透過率は 9 0 % 以上であり、9 5 % 以上であることが好ましい。光線透過率に関しては、米国特許第 6 , 2 4 8 , 4 8 3 B 1 号明細書に詳細に記載されている。

#### 【 0 0 6 6 】

感光材料の支持体は、乳剤層及び / 又は裏面にアンチハレーション層を塗設してもよい。アンチハレーション層で含有させる光吸収物質としては、各種の無機物質、染料などが挙げられる。無機物質としては、例えばコロイド状の金属を用いることができ、好ましくはコロイド銀、コロイドマンガンなどであり、さらに好ましくはコロイド銀である。染料としては、その使用目的に応じた良好な分光吸収特性を有すること、写真処理液中で完全に脱色されること、写真乳剤に対してカブリ、減感などの悪影響を与えないことなどの諸条件を満足するものであれば特に制限されない。このような染料としては、オキシノール染料、ヘミオキシノール染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びアゾ染料等が挙げられるが、中でもオキシノール染料、ヘミオキシノール染料及びメロシアニン染料が好ましく用いることができる。

20

#### 【 0 0 6 7 】

感光材料からなる透過型フィルムは、さらに画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に欧州特許第 3 3 7 , 4 9 0 号 A 2 公報の第 2 7 ~ 7 6 頁に記載された、処理により脱色可能な染料 ( 中でもオキシノール系染料 ) を含有させることが好ましい。

30

#### 【 0 0 6 8 】

感光材料からなる透過型フィルムは、その他、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させたりする目的で、親水性コロイド層に前述の欧州特許第 3 3 7 , 4 9 0 号 A 2 公報の第 2 7 ~ 7 6 頁に記載の、処理により脱色可能な染料 ( 中でもオキシノール染料、シアニン染料 ) の他、さらに欧州特許 8 1 9 , 9 7 7 A 2 号公報に記載の染料を添加することが好ましい。また、色分離しないで使用できる染料として、特開平 5 - 1 2 7 3 2 4 号公報、特開平 5 - 1 2 7 3 2 5 号公報、特開平 5 - 2 1 6 1 8 5 号公報に記載された水溶性染料を含有させることもできる。

40

#### 【 0 0 6 9 】

< インクジェット画像記録材料からなる透過型フィルム >

以下に本発明の好ましいインクジェット画像記録材料について説明する。

本発明の透過型フィルとして、インクジェット画像記録材料を好適に用いることができる。特にインクジェット記録画像を利用したバックライトディスプレイ用フィルム ( 以下「インクジェット画像記録フィルム」という ) を適用できる。インクジェット画像記録フィルムについては、特開平 1 0 - 2 0 7 1 0 0 号公報、特開平 1 0 - 2 2 6 1 5 6 号公報、特開平 1 1 - 2 7 7 8 8 2 号公報などの技術が知られている。インクジェット画像記録フィルムには、印字面より光を照射し印字面とは反対の面から観察するいわゆる裏打ちと言われるフィルムと、印字面とは反対の面から光を照射し印字面から観察するいわゆる表

50

打ちと言われるフィルムの２種類がある。裏打ちフィルムは表打ちフィルムと較べると一般的には印字面が観察面からは基材となるフィルムによって保護されているため水滴や水蒸気による影響等を受けなくなるだけでなくフィルムの平滑さにより仕上がりも美しくなる。本発明のインクジェット画像記録フィルムは、裏打ちフィルム及び表打ちフィルムのいずれも適用できる。

#### 【００７０】

インクジェット画像記録フィルムに要求される特性としては、一般的に（１）速乾性があること（インクの吸収速度が大きいこと）、（２）インクドットの径が適正で均一であること（にじまないこと）、（３）粒状性が良好であること、（４）ドットの真円性が高いこと、（５）色濃度が高いこと、（６）彩度が高いこと（くすまないこと）、（７）印画部の耐光性及び耐水性が良好であること、（８）受像材料の透明性及び光沢性が高いこと、（９）受像材料の保存性が良好であること（長期保存で黄変着色を起こさない）、（１０）変形・寸法安定性が良好であること（カールが十分小さいこと）、（１１）ハード走行性が良好であること等が挙げられる。

10

#### 【００７１】

本発明で用いられるインクジェット記録フィルムは、シリカ等の無機顔料微粒子と水溶性バインダーとをプラスチックフィルム等の支持体に塗布したものである。また、各種膨潤性の水溶性ポリマーを用いたフィルムも用いられる。例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等をプラスチックフィルム支持体に塗布したものが知られている。中でも無機顔料微粒子と水溶性バインダーとをプラスチックフィルム等の支持体に塗布したものが、高画質で耐水性に優れるため好ましい。

20

#### 【００７２】

インクジェット画像記録フィルムにおける透明支持体は、プラスチックフィルムシートを好ましく用いることができる。ＯＨＰ又はバックライトディスプレイで使用される場合の輻射熱に耐える性質を有する材料を用いることが好ましい。このような材料としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル類；ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、そしてポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。これらの中でポリエステル類が好ましく、特にポリエチレンテレフタレートが好ましい。

30

#### 【００７３】

透明支持体の厚みは、１０～２５０μｍであることが適当であり、１５０～２５０μｍであることが好ましい。また、透明支持体としてコロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理又は紫外線照射処理されたものを用いてもよい。透明支持体上には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。

#### 【００７４】

インクジェット画像記録用フィルムのインク受容層は、１層でも２層でもよく、透明支持体の両面にインク受容層が設けられていてもよい。また、インクジェット画像記録用フィルムは、背後の照明器具が観察側から見えると鑑賞に耐えなくなるため、隠蔽性を付与する目的から白色層が設けてもよい。

40

#### 【００７５】

好ましいインク受容層は、無機顔料微粒子及び水溶性樹脂を含有する層（多孔質層）に、架橋剤及び媒染剤が添加され、該架橋剤により水溶性樹脂が硬化した層である。架橋剤の添加により水溶性樹脂をゲル化（硬化）させ、塗布層の膜強度を大幅に向上させることができる。前記架橋剤としては、色材受容層に用いられる水溶性樹脂との関係で好適なものを適宜選択すればよく、架橋反応が迅速なホウ素化合物、例えば、ホウ砂、ホウ酸、ホウ酸塩などが用いられ、特に水溶性樹脂としてポリビニルアルコールと組み合わせて使用することが好ましい。水溶性樹脂としてゼラチンを用いる場合には、ゼラチンの硬膜剤として知られている、アルデヒド系化合物、活性ハロゲン化合物、活性ビニル化合物、イソ

50

シアネート系化合物などを使用できる。なお、架橋剤は、単独でも2種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0076】

インク受容層で用いられる顔料微粒子としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される顔料微粒子としては、インクの吸収性、保持の効率がよく、かつ屈折率が低く、適切な粒子径まで分散を行えば受容層に透明性を付与し、高い色濃度と良好な発色性が得られるという特徴を有する多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。また、無機顔料微粒子の平均一次粒子径としては、20nm以下であることが好ましく、10nm以下であることがより好ましく、3~10nmであることが最も好ましい。合成非晶質シリカ粒子は、表面のシラノール基による水素結合により粒子同士が付着しやすいため、上記のように平均一次粒子径が特に10nm以下である場合に空隙率の大きい構造を形成することができ、インク吸収特性を向上させることができる。

10

#### 【0077】

シリカ粒子は製造法により、湿式法粒子と乾式法粒子とに大別される。湿式法では、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ、凝集沈降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方の乾式法は、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法（火炎加水分解法）、ケイ砂とコークスを電気炉中でアークにより加熱還元気化し、これを空気で酸化する方法（アーク法）で無水シリカを得る方法が主流である。これらの方法で得られる含水シリカ及び無水シリカは、表面のシラノール基の密度、空孔の有無等に相違があり、それぞれ異なった性質を示すが、無水シリカ（無水珪酸）は、特に空隙率が高い三次元構造を形成しやすく好適に用いられる。

20

#### 【0078】

透明性の観点からシリカ微粒子に組み合わせる樹脂の種類が重要であり、無水シリカを用いる場合には、前記水溶性樹脂としてはポリビニルアルコール（PVA）を用いることが好ましい。中でもケン化度が70~99%であるPVAが好ましく、ケン化度が70~90%であるPVAが最も好ましい。PVAは、構造単位に水酸基を有するが、この水酸基とシリカ粒子表面のシラノール基が水素結合を形成して、シリカ粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造を形成しやすくし、これにより空隙率の高い構造の色材受容層が形成されると考えられる。このようにして得た多孔質層はインクジェット記録において、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インクニジミのない真円性の良好なドットを形成することができる。

30

#### 【0079】

無機顔料粒子（好ましくはシリカ微粒子（i））と水溶性樹脂（p）との含有量の比〔PB比（i：p）：水溶性樹脂1質量部に対する無機顔料微粒子の質量〕は、インク受容層の膜構造にも大きな影響を与える。具体的には、前記PB比（i：p）としては、1.5：1~10：1が好ましい。前記PB比が10：1を超え、即ちPB比が大きくなりすぎると、膜強度が低下し、乾燥時にひび割れを生じやすくなることがあり、1.5：1未満、即ちPB比が小さすぎると、空隙が樹脂により塞がれ易くなる結果、空隙率が減少してインク吸収性が低下することがある。

40

#### 【0080】

インクジェットプリンターの搬送系を通過する場合、インクジェット画像記録フィルムに応力が加わることがあるので、インク受容層は十分な膜強度を有することが必要である。さらにシート状に裁断加工する場合、インク受容層の割れ、剥がれ等を防止する上でもインク受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。この場合、前記PB比としては、5：1以下であることが好ましく、インクジェットプリンターで高速インク吸収

50



性をも確保する観点からは 2 : 1 以上であることが好ましい。

【0081】

例えば、平均一次粒子径が 20 nm 以下の無水シリカ微粒子と水溶性樹脂とを P B 比 2 : 1 ~ 5 : 1 で水溶液中に完全に分散した塗布液を透過支持体上に塗布し、該塗布層を乾燥した場合、シリカ微粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造が形成され、平均細孔径が 30 nm 以下、空隙率が 50 % 以上、細孔比容積が 0.5 ml / g 以上、比表面積が 100 m<sup>2</sup> / g 以上の透光性多孔質膜を容易に形成することができる。

【0082】

インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは、単独又は 2 種以上を併用できる。中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適に用いることができる。前記水溶性樹脂の含有量としては、インク受容層の全固形分質量に対して 9 ~ 40 質量 % であることが好ましく、16 ~ 33 質量 % であることがさらに好ましい。インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

10

【0083】

インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましいため、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭 48 - 28325 号公報、特開昭 54 - 74430 号公報、特開昭 54 - 124726 号公報、特開昭 55 - 22766 号公報、特開昭 55 - 142339 号公報、特開昭 60 - 23850 号公報、特開昭 60 - 23851 号公報、特開昭 60 - 23852 号公報、特開昭 60 - 23853 号公報、特開昭 60 - 57836 号公報、特開昭 60 - 60643 号公報、特開昭 60 - 118834 号公報、特開昭 60 - 122940 号公報、特開昭 60 - 122941 号公報、特開昭 60 - 122942 号公報、特開昭 60 - 235134 号公報、特開平 1 - 161236 号公報、米国特許第 2,484,430 号、同 2,548,564 号、同 3,148,061 号、同 3,309,690 号、同 4,115,124 号、同 4,124,386 号、同 4,193,800 号、同 4,273,853 号、同 4,282,305 号、同 4,450,224 号の各明細書に記載がある。中でも特開平 1 - 161236 号公報の第 212 ~ 215 頁に記載のポリマー媒染剤を用いることが好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性を改善することができる。

20

30

【0084】

前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して 1 ~ 15 質量 % であることが好ましく、3 ~ 10 質量 % であることが好ましい。

40

【0085】

前記耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられ、中でも硫酸亜鉛が好適である。

【0086】

前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、例えば、特開昭 62 - 173463 号公報及び特開

50

昭62-183457号公報に記載がある。また界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えばフッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、例えば、特公昭57-9053号公報（第8～17欄）、特開昭61-20994号公報、特開昭62-135826号公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。

#### 【0087】

インクジェット画像記録フィルムは、さらにバックコート層を設けることもできる。バックコート層に添加可能な成分としては、水性バインダー、白色顔料、及びその他の成分が挙げられる。

10

#### 【0088】

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

20

#### 【0089】

インクジェット画像記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加することもできる。ポリマーラテックスは、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号公報、特開昭62-136648号公報及び特開昭62-110066号公報に記載されたものを用いることができる。ガラス転移温度が低い（40以下）ポリマーラテックスを、媒染剤を含有する層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

#### 【0090】

インクジェット画像記録で用いられるインクは、インクジェット記録方式により制限されず、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。

30

#### 【0091】

インクとしては、水性インク、油性インク等の液状インク、常温では固体で熔融液状化させたのち印画に供する固体状インクがある。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

40

#### 【0092】

インクとして好ましいものは水性インクである。水性インクにおいては、着色剤として水溶性染料を水性媒体である水（親水性有機溶剤を含有していてもよい）に溶解して使用する方式、着色剤として油溶性染料を高沸点疎水性有機溶剤及び/又は疎水性ポリマーに溶解し、水性媒体に分散して使用する方式、着色剤として顔料を水性媒体中に分散して使用する方式が含まれる。

#### 【0093】

具体的な染料としては、例えば、特開2003-26975号公報に記載されたイエロ

50

ー染料、マゼンタ染料及びシアン染料を使用することができるが、光や酸化性ガスに対する堅牢性を付与できる点から特開2001-279145号公報、特願2002-124832号明細書、特願2002-229222号明細書に記載のイエロー染料、国際特許2002-83795号明細書に記載のマゼンタ染料、国際特許2002-60994号及び同2003-811号明細書に記載のシアン染料、特願2002-113460号明細書、特願2003-2330号明細書に記載のブラック染料、あるいは特願2003-125258号明細書に記載のインクセットを使用することが好ましい。

#### 【0094】

本発明のインクに用いることのできる顔料としては、市販のものその他、カラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists編)などの各種文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的な顔料及びその使用方法については、特開2002-254795号公報に記載のものを挙げることができる。中でも画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、シアン顔料ではフタロシアニン顔料が好ましく、さらに好ましい例としては、C. I. Pigment Blue 15 : 3、同15 : 6及び欧州特許第860475A号公報に記載のアルニウムフタロシアニン顔料を挙げることができる。

10

#### 【0095】

マゼンタ顔料では、C. I. Pigment Red 57 : 1、同146、同184のようなアゾ顔料、C. I. Pigment Red 122、C. I. Pigment Violet 19のようなキナクリドン系顔料などが好ましく用いられる。黄色顔料としては、C. I. Pigment Yellow 3、74などのモノアゾ顔料系、C. I. Pigment Yellow 12、13、16、83などのジスアゾ顔料、C. I. Pigment Yellow 95、128などの総合アゾ顔料の他、ベンズイミダゾロン顔料、イソインドリン・イソインドリノン系顔料、キノフタロン顔料、フラパントロン顔料が好ましく用いられる。中でも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用しないアゾ顔料ものである。

20

#### 【0096】

黒顔料としては、カーボンブラックなどの無機顔料を好ましいものとして挙げることができる。この他、オレンジ顔料(C. I. Pigment Orange 13、16など)や緑顔料(C. I. Pigment Green 7など)を使用してもよい。

#### 【0097】

その他インクジェット画像記録フィルム用インクが含有し得る溶剤、界面活性剤、添加剤などの各成分については、先述した特開2002-254795号公報、特開2003-26975号公報に記載されたものを好ましく用いることができる。

30

#### 【0098】

本発明の画像表示システムは、上述した分散型EL素子と最大透過濃度1.5~4.5で画像表示可能な透過型フィルムを組み合わせることにより、分散型EL素子の輝度を250~2000 cd/m<sup>2</sup>と高輝度にすることができ、さらに消費電力を100 W/m<sup>2</sup>以下、好ましくは10~80 W/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは10~60 W/m<sup>2</sup>に抑えることができる。消費電力を100 W/m<sup>2</sup>以下に抑えることにより、透過型フィルムの発熱を抑えることができ、その結果、透過プリント画像の画像保存性が改良され、長寿命化を図ることができる。また、最大透過濃度が1.5~4.5である高画質な透過プリント画像に対して、十分な輝度を提供することができ、高画質な大面積広告を実現できる。

40

#### 【0099】

本発明の画像表示システムは、従来の画像表示システムより低消費電力で大型の展示広告を可能とする。本発明の画像表示システムにより形成される画像の大きさは、大型の展示広告を可能とするためには大きい方が好ましく、少なくとも1 m<sup>2</sup>であり、1~20 m<sup>2</sup>であることが好ましく、2~20 m<sup>2</sup>であることがさらに好ましい。

#### 【0100】

本発明の画像表示システムは、上述した分散型EL素子上に透過型フィルムを貼り合わせることが好ましい。また分散型EL素子上にあらかじめインク受像層やハロゲン化銀カラー感光層及び保護層を構成しておくことも好ましい。

50

## 【実施例】

## 【0101】

以下に本発明の画像表示システムの具体的な実施例を記載するが、本発明はこの実施例に制限されるものではない。

## (実施例1)

## 1. 蛍光体粒子の作製

## [ 蛍光体粒子Aの作製 ]

平均粒子径20nmの硫化亜鉛(ZnS)粒子粉末25gに、付活剤としての硫酸銅をZnSの質量に対して0.07モル%を添加した乾燥粉末に、融剤として塩化アンモニウム(NH<sub>4</sub>Cl)粉末5gを加え、アルミナ製るつぼに入れて1200℃で1時間焼成した後、急冷した。その後、焼成後の粉末を取り出し、ボールミルにて粉碎分散し、さらにZnCl<sub>2</sub>5gと、ZnSの質量に対して0.10モル%の硫酸銅を添加した後、MgCl<sub>2</sub>1gを加えて乾燥粉末を作製し、再度アルミナるつぼに入れて蓋をして700℃で6時間焼成した。このとき雰囲気として10%の硫化水素ガスをフローさせながら焼成を行った。焼成後、得られた粒子を再度粉碎し、40℃のH<sub>2</sub>Oに分散・沈降させ、上澄み液を除去して洗浄した後、塩酸10%液を加えて、さらに分散・沈降させ、上澄み液を除去し、不要な塩類を除去して乾燥した。次いで得られた粒子に10%KCN溶液を加え、70℃に加熱して表面のCuイオン等を除去した。

10

## 【0102】

このようにして得られた蛍光体粒子は、平均粒径が5.2μmであり、変動係数が20%であった。また、この蛍光体粒子の電子顕微鏡観察により、該粒子の少なくとも90%以上が1枚あたり積層欠陥を10枚以上有していた。

20

## 【0103】

## [ 蛍光体粒子Bの作製 ]

平均粒子径20nmの硫化亜鉛(ZnS)粒子粉末25gと、このZnSの質量に対して硫酸銅0.06モル%、炭酸マンガン0.3モル%とをそれぞれ添加した乾燥粉末に、融剤として塩化アンモニウム(NH<sub>4</sub>Cl)粉末5gを加え、アルミナ製るつぼにおいて1150℃で1時間焼成した。これ以降の工程は、蛍光体粒子Aの作製工程と同様にして蛍光体粒子Bを作製した。

このようにして得られた蛍光体粒子Bは、平均粒径が5μmであり、該粒子の少なくとも80%以上が1枚あたり積層欠陥を10枚以上有し、オレンジ発光を示した。

30

## 【0104】

## 2. 白色分散型EL素子の作製

上記の蛍光体粒子A及びBを用いて、以下の方法で白色分散型EL素子を作製した。

蛍光体粒子A及びBをCIE色度座標で $x = 3.3 \pm 0.2$ 、 $y = 3.4 \pm 0.2$ となるような割合で混合し、30wt%濃度のシアノレジン液に分散し、ITOを塗布した透明フィルム1.1m×1.1mの基板上に、蛍光体層の厚みが25μmになるように塗布した。温風乾燥機を用いて120℃で1時間乾燥した。次いで、平均粒子サイズが0.5μmのBaTiO<sub>3</sub>微粒子を、30wt%のシアノレジン液に分散し、上記蛍光体層上に、誘電体層の厚みが10μmになるように塗布し、温風乾燥機を用いて120℃で1時間乾燥した。さらに、上記で塗設した層上に、カーボンペーストを約50μmの膜厚になるように、塗布して背面電極とした。この素子の透明電極と背面電極から、それぞれ銀ペーストを用いて外部接続用の端子を取り出した後、この素子を2枚の防湿性シートで挟んで熱圧着した。このようにして作製した本発明の発光素子は、300cd/m<sup>2</sup>以上の輝度を示し、消費電力は、300cd/m<sup>2</sup>のとき90Wであった。

40

## 【0105】

## 3. ハロゲン化銀カラー感光材料の作製

## [ 本発明の青感層乳剤A-1の調製 ]

5.7質量%の脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水1.06リットルにNaCl10%溶液を46.3ml加えた後、0.5モル/リットル(1N)のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を46.4

50

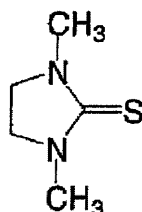
ml 添加し、さらに下記化合物 (X) で示される化合物を 0.012 g 添加した後、60 に液温度を調整し、高速攪拌を行いながら、直ちに硝酸銀 0.1 モルと NaCl 0.1 モルを 10 分間かけて反応容器中に添加した。次いで 1.5 モルの硝酸銀と NaCl 溶液 1.5 モルを 60 分間かけて初期添加速度に対して最終添加速度が 4 倍になるように流量加速法で添加した。次に、0.2 モル% の硝酸銀と NaCl 溶液を一定添加速度で、6 分間かけて添加した。このとき、NaCl 溶液には、 $K_3IrCl_5(H_2O)$  を全銀量に対して  $5 \times 10^{-7}$  モルになる量添加して、アコ化イリジウムを粒子中にドーブした。さらに 0.2 モルの硝酸銀と 0.18 モルの NaCl、並びに 0.02 モルの KBr 溶液を 6 分間かけて添加した。このときハロゲン水溶液中に、全銀量に対して  $0.5 \times 10^{-5}$  モルに相当する  $K_4Ru(CN)_6$  と  $K_4Fe(CN)_6$  を各々溶解してハロゲン化銀粒子に添加した。また、この最終段の粒子成長中に、全銀量に対し、0.001 モルに相当する KI 水溶液を反応容器中に 1 分間かけて添加した。添加開始の位置は、全粒子形成の 93% が終了した時点から開始した。その後、40 で下記化合物 (Y) の沈降剤を加え、pH を 3.5 付近に調整して脱塩、水洗を行った。

10

【0106】

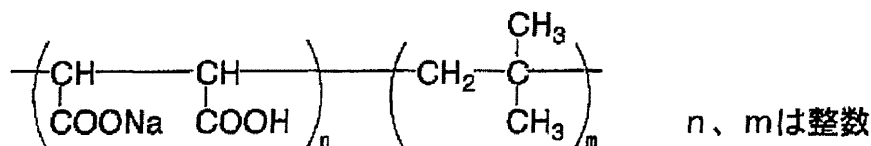
【化1】

化合物X



20

化合物Y



n、mは整数

30

【0107】

脱塩水洗後の乳剤に、脱イオンゼラチンと NaCl 水溶液、並びに NaOH 水溶液を加え、50 に昇温して pAg 7.6、pH 5.6 に調整した。このようにして、塩化銀 98.9 モル% 臭化銀 1 モル% 沃化銀 0.1 モル% のハロゲン組成からなる、平均辺長  $0.70 \mu m$ 、辺長の変動係数 8% のハロゲン化銀立方体粒子を含むゼラチン得た。

【0108】

上記乳剤粒子を 60 で維持し、分光増感色素 - 1 及び 2 をそれぞれ  $2.5 \times 10^{-4}$  モル / Ag モルと  $2.0 \times 10^{-4}$  モル / Ag モル添加した。さらに、チオスルホン酸化合物 - 1 を  $1 \times 10^{-5}$  モル / Ag モル添加し、平均粒子径  $0.05 \mu m$  の臭化銀 90 モル% 塩化銀 10 モル% で六塩化イリジウムをドーブした微粒子乳剤を添加して、10 分間熟成した。さらに平均粒子径  $0.05 \mu m$  の臭化銀 40 モル%、塩化銀 60 モル% の微粒子を添加し 10 分間熟成した。微粒子は溶解し、これによりホストの立方体粒子の臭化銀含有率は、1.3 モルに増加した。また六塩化イリジウムは、 $1 \times 10^{-7}$  モル / Ag モルドーブされた。

40

【0109】

次いで、チオ硫酸ナトリウム  $1 \times 10^{-5}$  モル / Ag モルと金増感剤 - 1 を  $2 \times 10^{-5}$  モルを添加した。そして直ちに、60 に昇温し、引き続き 40 分間熟成し、その後 50 に降温した。降温後直ちに、メルカプト化合物 - 1、2 をそれぞれ  $6 \times 10^{-4}$  モル / Ag モルになるように添加した。この後 10 分間の熟成後、KBr 水溶液を銀に対して、0.

50

0.08 モルになるように添加し、10 分間の熟成後、降温して収納した。このようにして、青感層用高感側乳剤 A - 1 を作製した。

【0110】

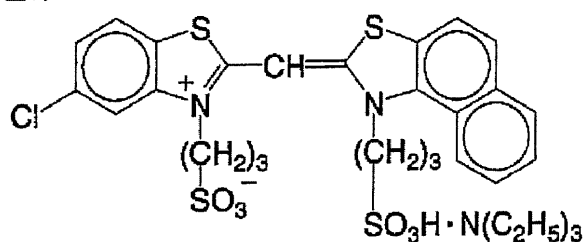
[ 青感層乳剤 A - 2 の調製 ]

上記乳剤調整方法と粒子形成中の温度以外は、青感層乳剤 A - 1 と全く同様の方法により、平均辺長  $0.55 \mu\text{m}$ 、辺長の変動係数 9 % の立方体粒子を形成した。粒子形成中の温度は 55 であつた。分光増感及び化学増感は、比表面積を合わせる補正（辺長比  $0.7 / 0.55 = 1.27$  倍）を行った量で実施し、青感層用低感側乳剤 A - 2 を作製した。

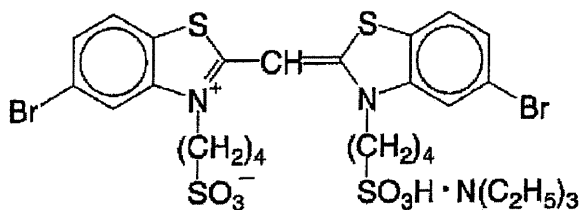
【0111】

## 【化 2】

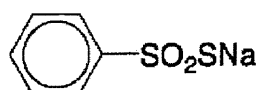
## 分光増感色素－１



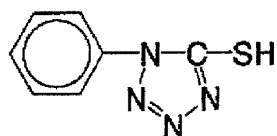
## 分光増感色素－２



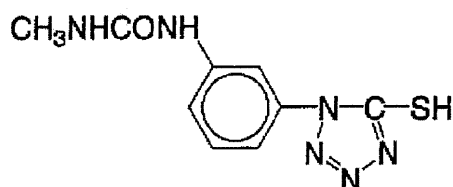
## チオスルホン酸化合物－１



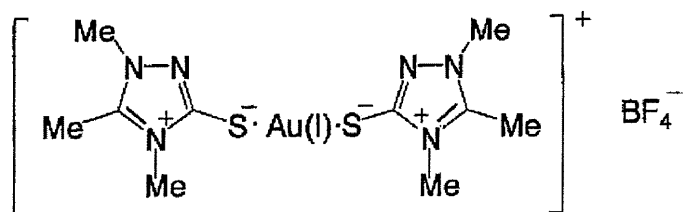
## メルカプト化合物－１



## メルカプト化合物－２



## 金増感剤－１



## 【 0 1 1 2 】

〔 緑感層用乳剤 C - 1 及び C - 2 の調製 〕

乳剤 A - 1 と粒子形成時の温度を下げ、並びに増感色素の種類を下記のように変更した以外は、乳剤 A - 1 及び 2 の調製条件と同様の方法により、緑感層乳剤用高感側乳剤 C - 1 及び緑感層用低感側乳剤 C - 2 をそれぞれ作製した。

粒子サイズは、高感側乳剤 C - 1 が平均辺長 0.40 μm であり、低感側乳剤 C - 2 が平均辺長 0.30 μm であり、粒子径の変動係数はいずれも 8 % であった。

## 【 0 1 1 3 】

10

20

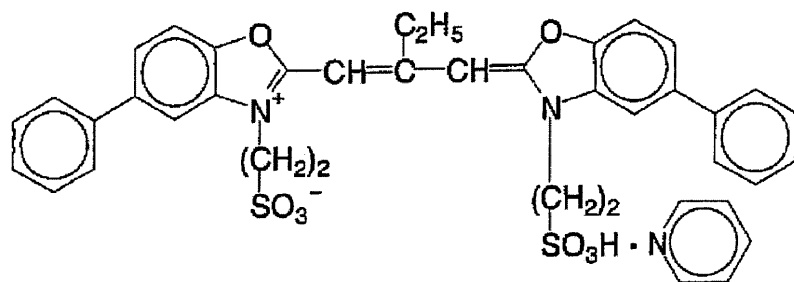
30

40

50

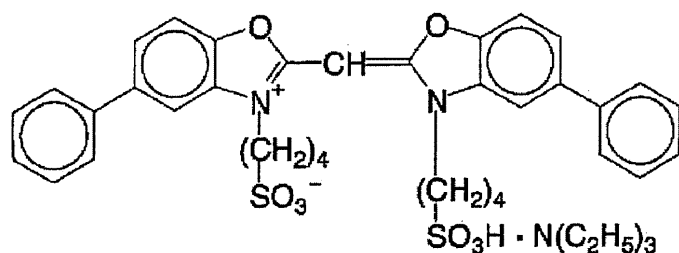
## 【化 3】

## (増感色素D)



10

## (増感色素E)



20

## 【0114】

増感色素Dをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤（高感側乳剤C-1）に対しては  $3.0 \times 10^{-4}$  モル、小サイズ乳剤（低感側乳剤C-2）に対しては  $3.6 \times 10^{-4}$  モル、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては  $4.0 \times 10^{-5}$  モル、小サイズ乳剤に対しては  $7.0 \times 10^{-5}$  モル添加した。

## 【0115】

[ 赤感層用乳剤E-1及びE-2の調製 ]

乳剤A-1と粒子形成時の温度を下げ、並びに増感色素の種類を下記のように変更した以外は、乳剤A-1及び2の調整条件と同様の条件で、赤感層用高感側乳剤E-1及び赤感層用低感側乳剤E-2を作製した。

30

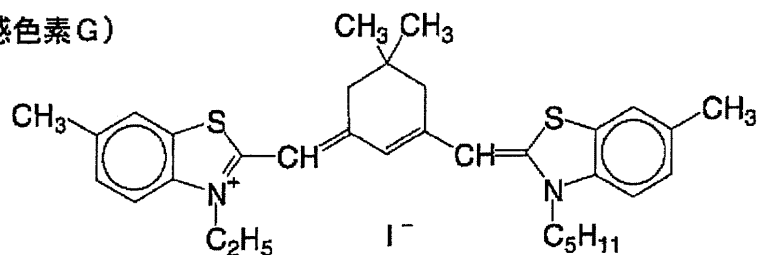
粒子サイズは、高感側乳剤E-1が平均辺長  $0.38 \mu\text{m}$  であり、低感側乳剤E-2が平均辺長  $0.32 \mu\text{m}$  であり、辺長の変動係数は、各々9%及び10%であった。

## 【0116】



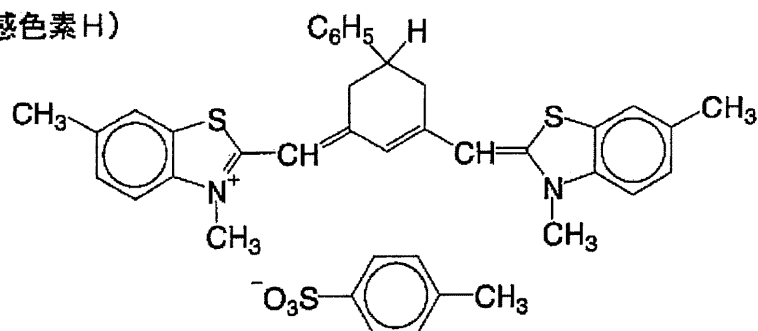
## 【化 4】

(増感色素 G)



10

(増感色素 H)



20

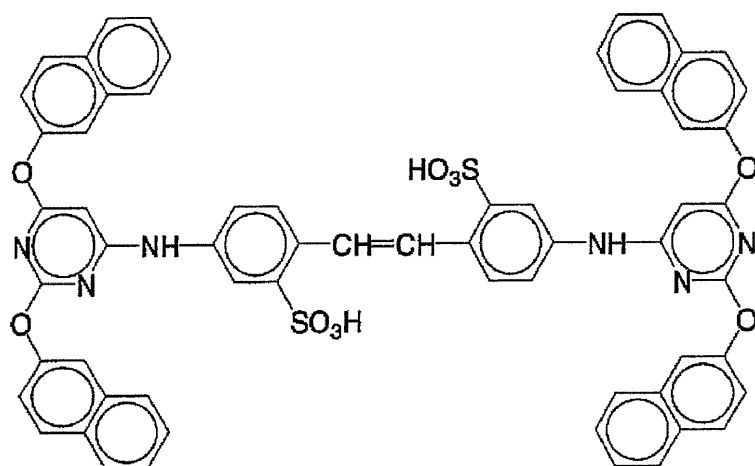
## 【 0 1 1 7 】

増感色素 G 及び H をそれぞれ、ハロゲン化銀 1 モル当り、大サイズ乳剤（高感側乳剤 E - 1）に対しては  $8.0 \times 10^{-5}$  モル、小サイズ乳剤（低感側乳剤 E - 2）に対しては  $10.7 \times 10^{-5}$  モル添加した。さらに、以下の化合物 I を赤感性乳剤層にハロゲン化銀 1 モル当たり  $3.0 \times 10^{-3}$  モル添加した。

## 【 0 1 1 8 】

## 【化 5】

(化合物 I)



30

40

## 【 0 1 1 9 】

## [ 第一層塗布液の調製 ]

イエローカプラー（Ex Y）61.9 g、色像安定剤（Cpd - 1）7 g、色像安定剤（Cpd - 2）4 g、色像安定剤（Cpd - 3）7 g、色像安定剤（Cpd - 8）2 g を溶媒（Sol v - 1）21 g 及び酢酸エチル 80 ml に溶解し、この液を 4 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む 23.5 質量%ゼラチン水溶液 294 g 中に高速攪拌乳化機（ディゾルバー）で乳化分散し、水を加えて 900 g の乳化分散物 A を調製した

50

。

一方、上記乳化分散物 A と前記乳剤 A - 1 及び A - 2 を混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

【 0 1 2 0 】

〔第二～第七層塗布液の調製〕

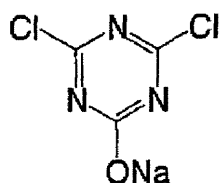
第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1 - オキシ - 3 , 5 - ジクロロ - s - トリアジンナトリウム塩 ( H - 1 ) 、 ( H - 2 ) 、 ( H - 3 ) を用いた。また、各層に A b - 1 、 A b - 2 、 A b - 3 及び A b - 4 をそれぞれ全量が  $15.0 \text{ mg/m}^2$ 、 $60.0 \text{ mg/m}^2$ 、 $5.0 \text{ mg/m}^2$  及び  $10.0 \text{ mg/m}^2$  となるように添加した。

10

【 0 1 2 1 】

【化 6】

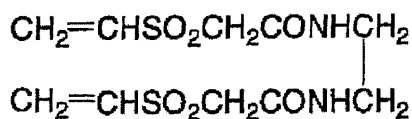
(H-1) 硬膜剤



(ゼラチン当り 1.4 質量%使用)

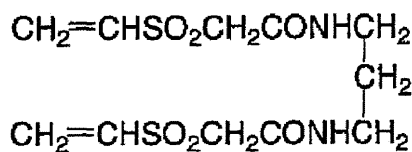
20

(H-2) 硬膜剤



30

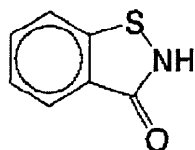
(H-3) 硬膜剤



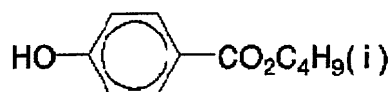
【 0 1 2 2 】

## 【化 7】

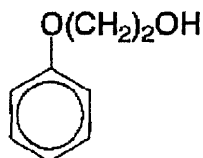
## (A b - 1) 防腐剤



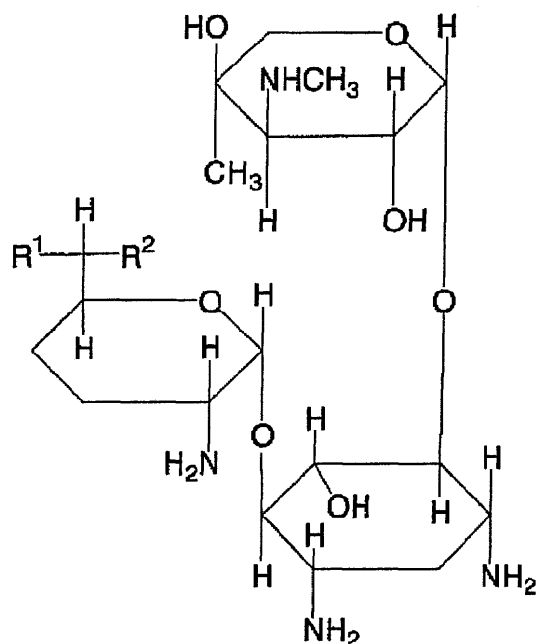
## (A b - 2) 防腐剤



## (A b - 3) 防腐剤



## (A b - 4) 防腐剤



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	—CH <sub>3</sub>	—NHCH <sub>3</sub>
b	—CH <sub>3</sub>	—NH <sub>2</sub>
c	—H	—NH <sub>2</sub>
d	—H	—NHCH <sub>3</sub>

a, b, c, dの1 : 1 : 1 : 1混合物 (モル比)

## 【0123】

また、1 - (3 - メチルウレイドフェニル) - 5 - メルカプトテトラゾールを第二層、第四層、第六層及び第七層にそれぞれ0.2 mg/m<sup>2</sup>、0.2 mg/m<sup>2</sup>、0.6 mg/m<sup>2</sup>、0.1 mg/m<sup>2</sup>となるように添加した。また、青感性乳剤層及び緑感性乳剤層に対し、4 - ヒドロキシ - 6 - メチル - 1, 3, 3a, 7 - テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀1モル当たり1 × 10<sup>-4</sup>モル及び2 × 10<sup>-4</sup>モル添加した。また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス (質量比1 : 1、平均分子量200,000 ~ 400,000) 0.05 g/m<sup>2</sup>を添加した。

また、第二層、第四層及び第六層にカテコール - 3, 5 - ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ6 mg/m<sup>2</sup>、6 mg/m<sup>2</sup>及び18 mg/m<sup>2</sup>となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料 (カッコ内は塗布量を表す) を添加した。

## 【0124】

10

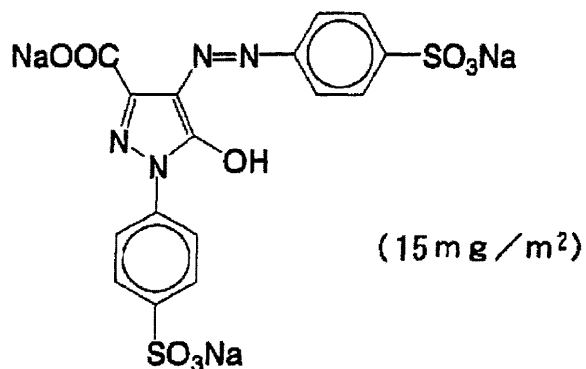
20

30

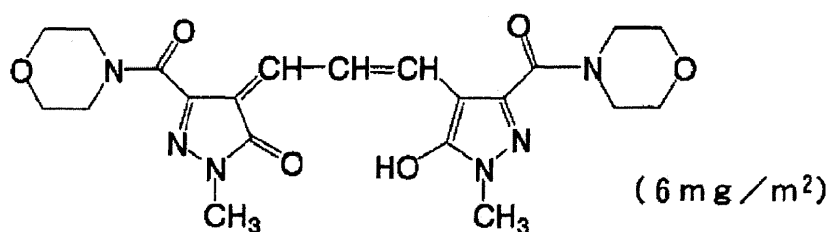
40

50

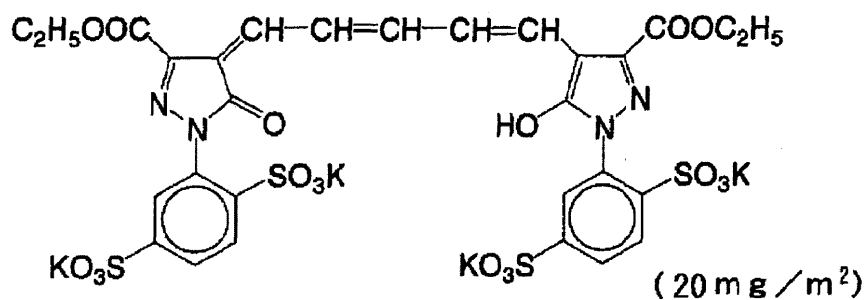
## 【化 8】



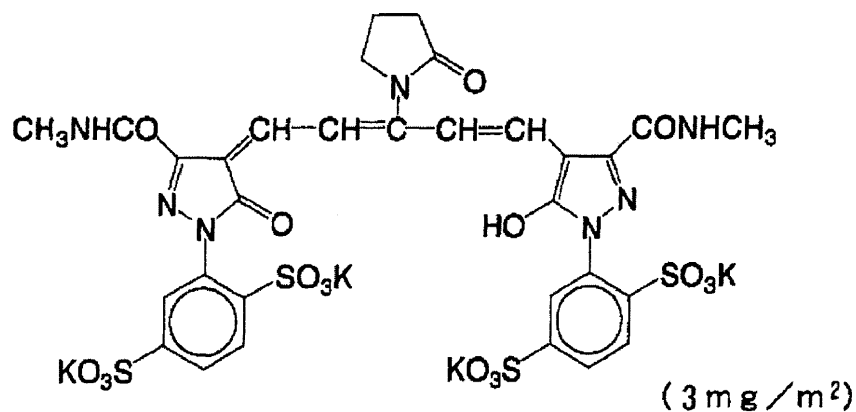
10



20



30



40

## 【0125】

## 〔層構成〕

以下に、各層の構成を示す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

## &lt; 支持体 &gt;

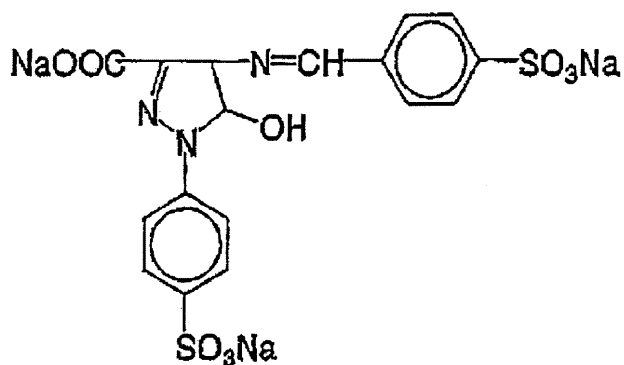
支持体として、厚さ180 μmの透明なポリエチレンテレフタレートの乳剤と反対側に、ゼラチン6.2 g/m<sup>2</sup>、下記染料 - 1、染料 - 2 及び染料 - 3 をそれぞれ0.07 g/m<sup>2</sup>、0.04 g/m<sup>2</sup>、0.095 g/m<sup>2</sup>、並びに紫外線吸収剤 (UV-B) を0.31 g/m<sup>2</sup>、界面活性剤 (Cpd-13) を0.03 g/m<sup>2</sup>塗設したものを用了。

## 【0126】

50

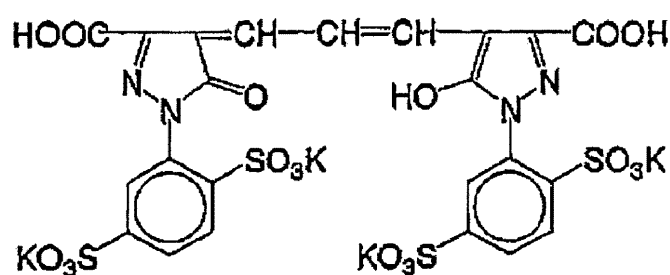
## 【化 9】

## 染料-1



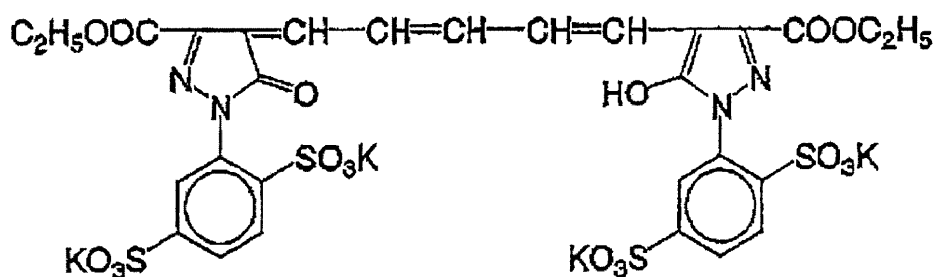
10

## 染料-2



20

## 染料-3



30

## 【 0 1 2 7 】

## &lt; 第一層 (青感性乳剤層) &gt;

塩臭沃化銀乳剤 A

0 . 7 3 g/m<sup>2</sup>

(金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 A - 1 と

小サイズ乳剤 A 2 との 3 : 7 混合物 (銀モル比) 。 )

ゼラチン

3 . 2 1 g/m<sup>2</sup>

イエローカプラー ( E x Y - 1 )

1 . 5 2 g/m<sup>2</sup>

色像安定剤 ( C p d - 1 )

0 . 1 8 g/m<sup>2</sup>

色像安定剤 ( C p d - 2 )

0 . 0 9 g/m<sup>2</sup>

色像安定剤 ( C p d - 3 )

0 . 1 9 g/m<sup>2</sup>

色像安定剤 ( C p d - 8 )

0 . 0 9 g/m<sup>2</sup>

溶媒 ( S o l v - 1 )

0 . 6 3 g/m<sup>2</sup>

## &lt; 第二層 (混色防止層) &gt;

ゼラチン

1 . 1 5 g/m<sup>2</sup>

混色防止剤 ( C p d - 4 )

0 . 1 0 g/m<sup>2</sup>

色像安定剤 ( C p d - 5 )

0 . 0 1 8 g/m<sup>2</sup>

色像安定剤 ( C p d - 6 )

0 . 1 3 g/m<sup>2</sup>

40

50

色像安定剤 (C p d - 7 )	0 . 0 0 7 g/m <sup>2</sup>	
溶媒 (S o l v - 1 )	0 . 0 4 g/m <sup>2</sup>	
溶媒 (S o l v - 2 )	0 . 1 2 g/m <sup>2</sup>	
溶媒 (S o l v - 5 )	0 . 1 3 g/m <sup>2</sup>	
< 第三層 (緑感性乳剤層) >		
塩臭沃化銀乳剤 C	0 . 3 5 g/m <sup>2</sup>	
(金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 C - 1 と 小サイズ乳剤 C - 2 との 1 : 3 混合物 (銀モル比) 。)		
ゼラチン	2 . 8 0 g/m <sup>2</sup>	10
マゼンタカプラー (E x M )	0 . 4 0 g/m <sup>2</sup>	
紫外線吸収剤 (U V - A )	0 . 5 0 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 2 )	0 . 0 3 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 4 )	0 . 0 0 6 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 6 )	0 . 2 4 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 8 )	0 . 1 1 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 9 )	0 . 0 3 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 1 0 )	0 . 0 1 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 1 1 )	0 . 0 0 1 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 2 1 )	0 . 0 0 5 g/m <sup>2</sup>	20
溶媒 (S o l v - 4 )	0 . 5 2 g/m <sup>2</sup>	
溶媒 (S o l v - 9 )	0 . 3 0 g/m <sup>2</sup>	
< 第四層 (混色防止層) >		
ゼラチン	0 . 6 8 g/m <sup>2</sup>	
混色防止剤 (C p d - 4 )	0 . 0 6 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 5 )	0 . 0 0 1 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 6 )	0 . 0 8 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 7 )	0 . 0 0 5 g/m <sup>2</sup>	
溶媒 (S o l v - 1 )	0 . 0 2 g/m <sup>2</sup>	
溶媒 (S o l v - 2 )	0 . 0 8 g/m <sup>2</sup>	
溶媒 (S o l v - 5 )	0 . 0 8 5 g/m <sup>2</sup>	30
< 第五層 (赤感性乳剤層) >		
塩臭沃化銀乳剤 E	0 . 4 9 g/m <sup>2</sup>	
(金硫黄増感された立方体、大サイズ乳剤 E - 1 と 小サイズ乳剤 E - 2 との 5 : 5 混合物 (銀モル比) 。)		
ゼラチン	2 . 1 5 g/m <sup>2</sup>	
シアンカプラー (E x C - 1 )	0 . 0 3 g/m <sup>2</sup>	
シアンカプラー (E x C 2 )	0 . 1 4 g/m <sup>2</sup>	
シアンカプラー (E x C 3 )	0 . 5 0 g/m <sup>2</sup>	
シアンカプラー (E x C - 4 )	0 . 0 3 g/m <sup>2</sup>	
シアンカプラー (E x C - 5 )	0 . 0 1 g/m <sup>2</sup>	40
色像安定剤 (C p d - 1 )	0 . 6 5 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 6 )	0 . 0 1 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 7 )	0 . 0 1 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 9 )	0 . 0 4 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 1 0 )	0 . 0 4 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 1 4 )	0 . 0 4 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 1 5 )	0 . 5 6 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 1 6 )	0 . 0 4 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 1 7 )	0 . 0 4 g/m <sup>2</sup>	
色像安定剤 (C p d - 1 8 )	0 . 3 3 g/m <sup>2</sup>	50

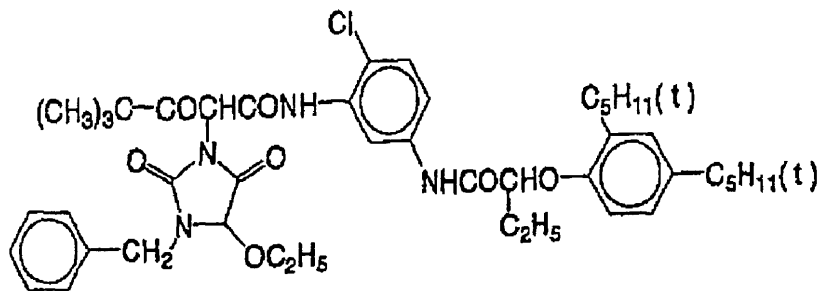
色像安定剤 (C p d - 20)	0 . 0 4 g/m <sup>2</sup>
紫外線吸収剤 (U V - 5)	0 . 0 4 g/m <sup>2</sup>
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 7 0 g/m <sup>2</sup>
< 第六層 (紫外線吸収層) >	
ゼラチン	0 . 4 7 g/m <sup>2</sup>
紫外線吸収剤 (U V - B)	0 . 3 5 g/m <sup>2</sup>
化合物 (S 1 - 4)	0 . 0 0 1 5 g/m <sup>2</sup>
溶媒 (S o l v - 3)	0 . 1 8 g/m <sup>2</sup>
< 第七層 (保護層) >	
ゼラチン	0 . 9 8 g/m <sup>2</sup>
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 17%)	0 . 4 g/m <sup>2</sup>
流動パラフィン	0 . 0 2 g/m <sup>2</sup>
界面活性剤 (C p d - 13)	0 . 0 3 g/m <sup>2</sup>

10

【0128】

【化10】

## (ExY-1) イエローカプラー

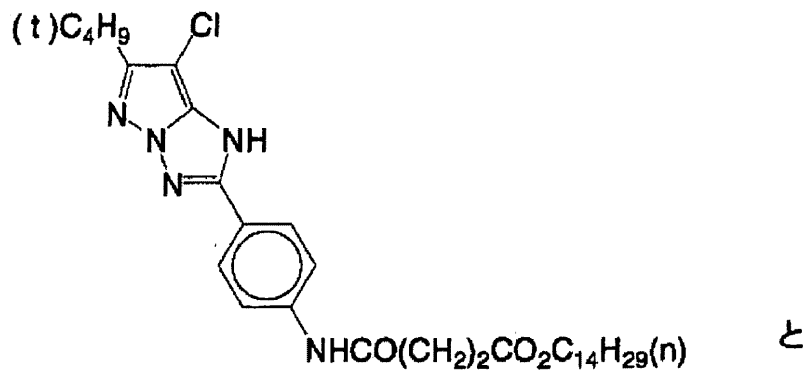


20

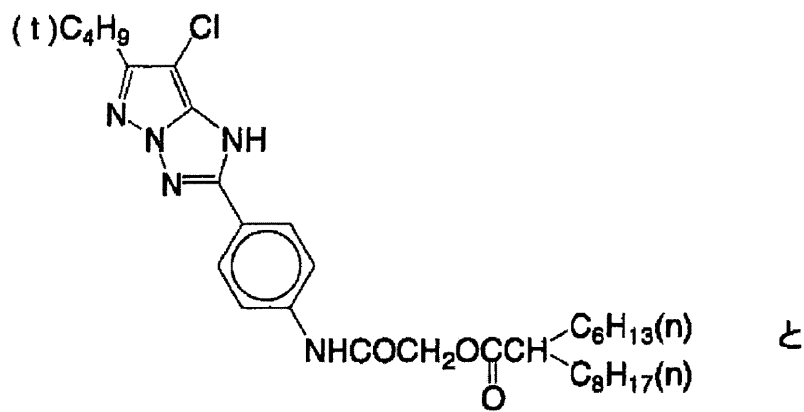
【0129】

【化 1 1】

(E x M) マゼンタカブラー



10



20

の 25 : 75 混合物 (モル比)

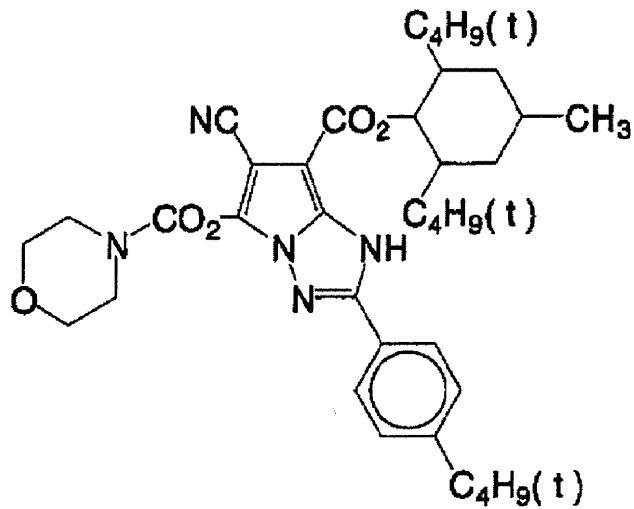
【 0 1 3 0 】

30



【化 1 2】

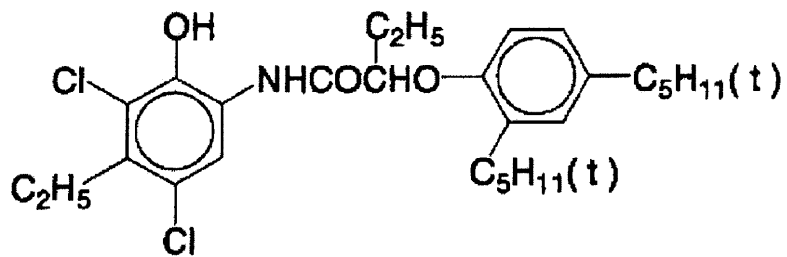
## (E x C - 1) シアンカプラー



10

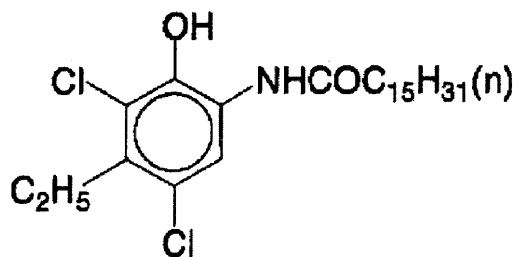
20

## (E x C - 2) シアンカプラー



30

## (E x C - 3) シアンカプラー

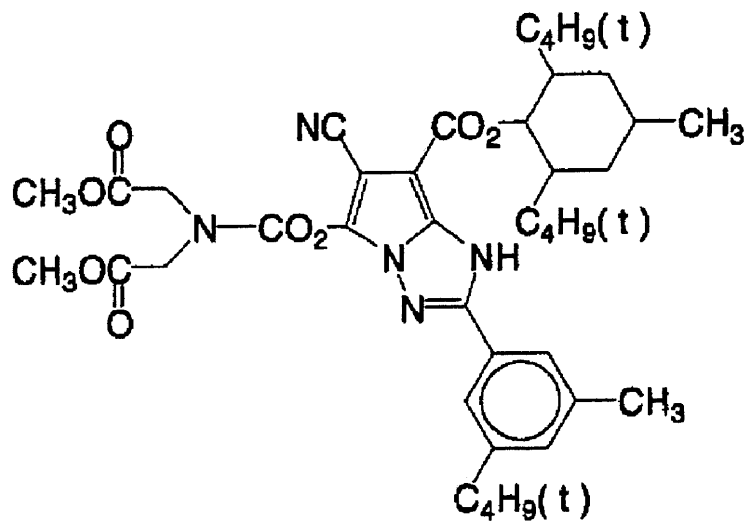


40

【 0 1 3 1】

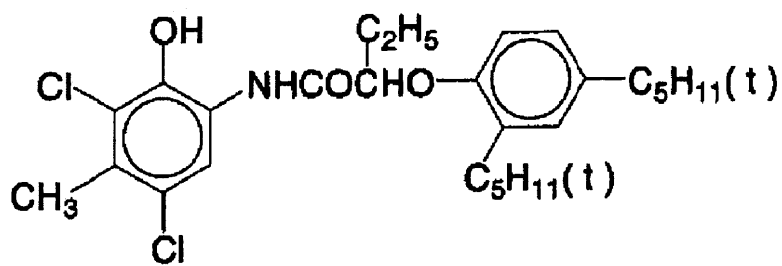
【化 1 3】

## (E x C - 4) シアンカプラー



10

## (E x C - 5) シアンカプラー



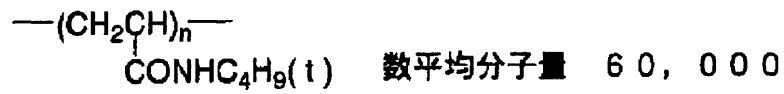
20

【 0 1 3 2】

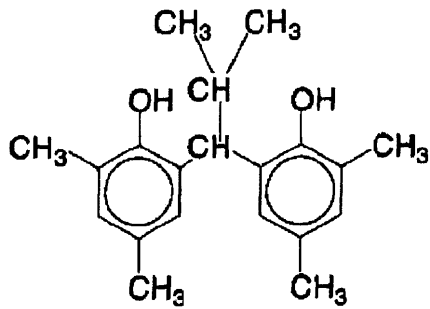
30

【化 1 4】

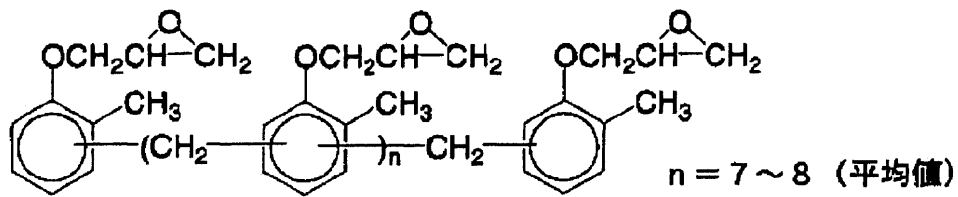
(C p d - 1) 色像安定剂



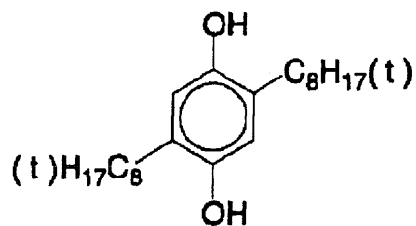
(C p d - 2) 色像安定剂



(C p d - 3) 色像安定剂



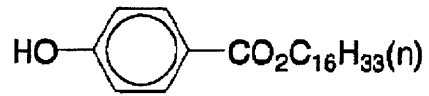
(C p d - 4) 混色防止剂



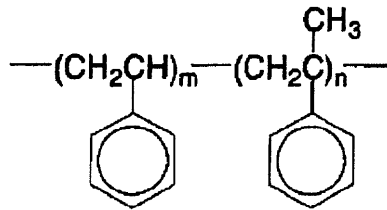
【0 1 3 3】

【化 1 5】

(C p d - 5) 色像安定剂



(C p d - 6) 色像安定剂

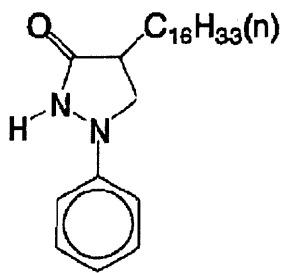


数平均分子量 600

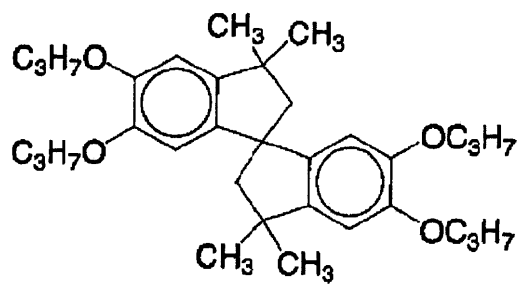
 $m/n = 10/90$ 

10

(C p d - 7) 色像安定剂

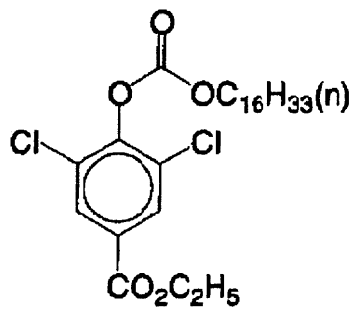


(C p d - 8) 色像安定剂

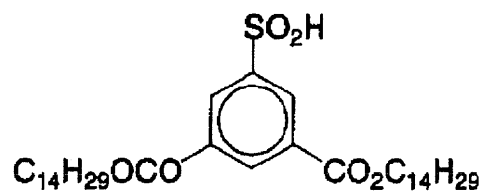


20

(C p d - 9) 色像安定剂



(C p d - 10) 色像安定剂



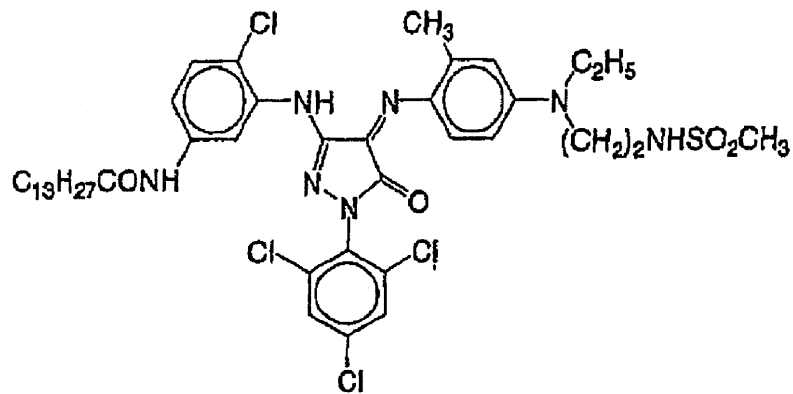
30

40

【 0 1 3 4】

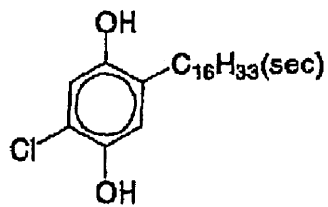
【化 1 6】

(Cpd-11)



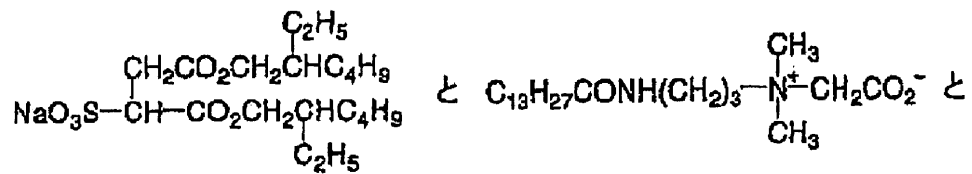
10

(Cpd-12)

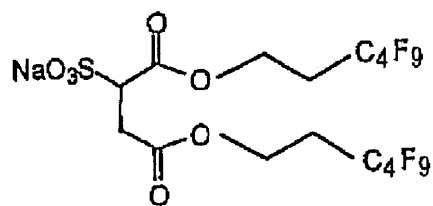


20

(Cpd-13) 界面活性剤



30



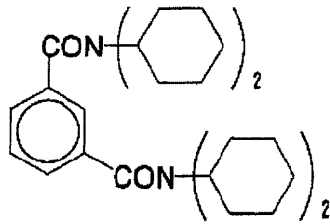
の 60:10:30 混合物 (モル比)

40

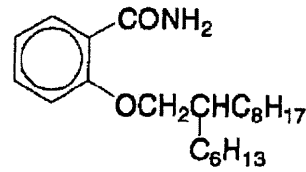
【 0 1 3 5】

【化 1 7】

(C p d - 1 4)

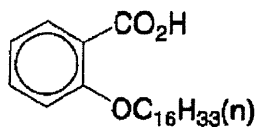


(C p d - 1 5)

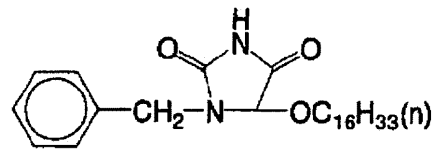


10

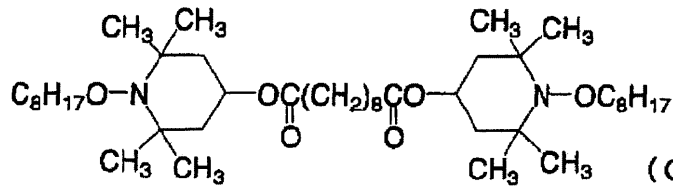
(C p d - 1 6)



(C p d - 1 7)



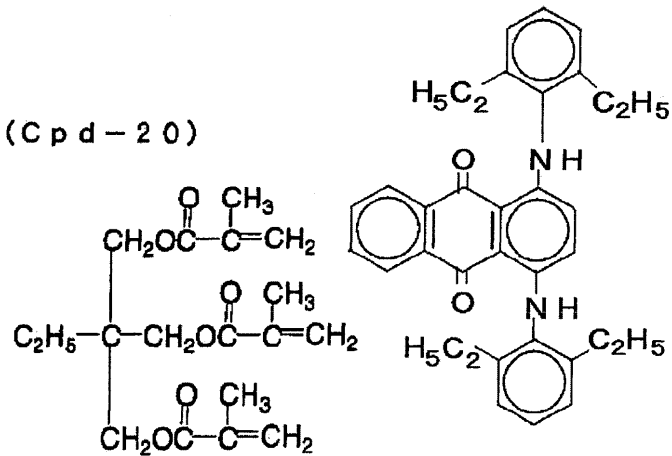
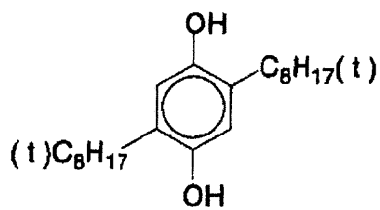
(C p d - 1 8)



20

(C p d - 2 1)

(C p d - 1 9) 混色防止剤 (C p d - 2 0)

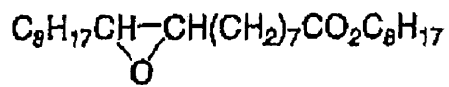


30

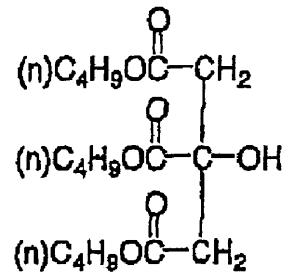
【 0 1 3 6 】

【化 18】

(S o l v - 1)

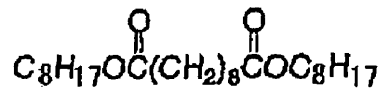


(S o l v - 2)

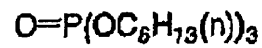


10

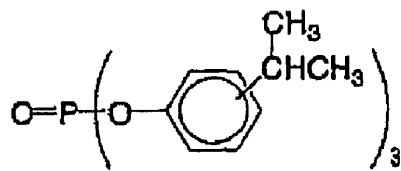
(S o l v - 3)



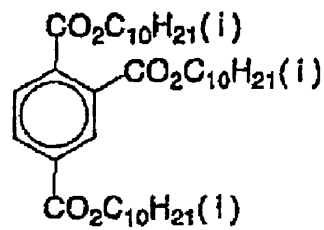
(S o l v - 4)



(S o l v - 5)

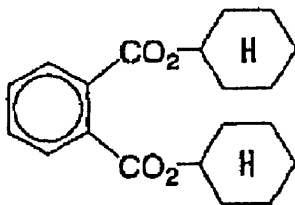


(S o l v - 7)

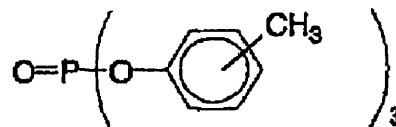


20

(S o l v - 8)

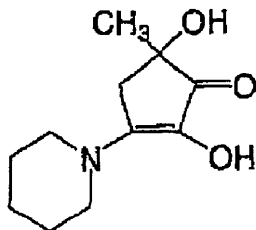


(S o l v - 9)



30

(S 1 - 4)

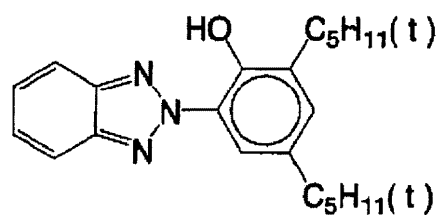


40

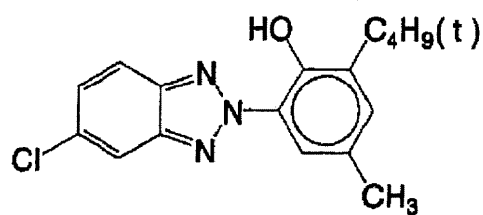
【 0 1 3 7 】

## 【化 1 9】

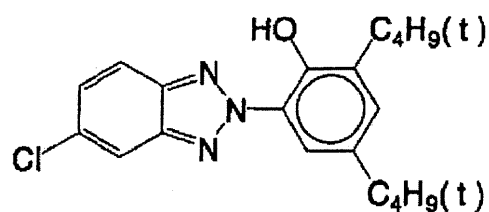
(UV-1) 紫外線吸収剤



(UV-2) 紫外線吸収剤

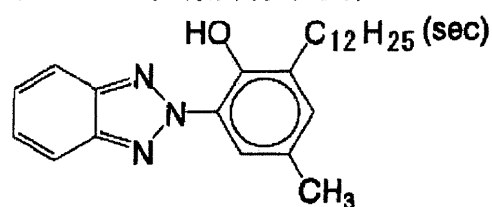


(UV-3) 紫外線吸収剤



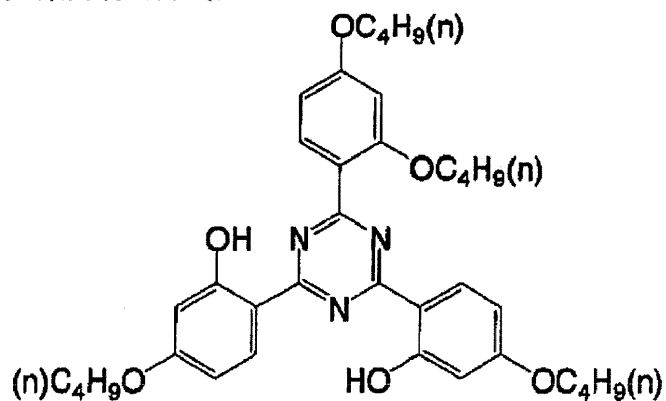
10

(UV-4) 紫外線吸収剤



20

(UV-5) 紫外線吸収剤



30

UV-A : UV-1/UV-2/UV-3=7/2/2 の混合物 (質量比)

UV-B : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4= 4/3/3/15 の混合物 (質量比)

40

## 【 0 1 3 8 】

現像処理工程は、富士写真フイルム(株)製カラーペーパー用現像処理プロセスCP-45Xを使用し、下記の表3の条件で行った。

## 【 0 1 3 9 】



【表 3】

処理工程	処理温度	処理時間	補充量
発色現像	35±0.3℃	110秒	370 mL/m <sup>2</sup>
漂白定着	33～37℃	110秒	494 mL/m <sup>2</sup>
水洗	24～34℃	220秒	3～10 L/m <sup>2</sup>
乾燥	50～70℃	180秒	—

## 【0140】

10

このようにして作製した試料をDurst社製のレーザー露光機Lambda76を用いて走査露光を行い、人物、風景、建物等を適時含む透過プリント材料を作製した。フィルムのサイズは、1.1m×1.1mとした。ユーザーが予め設定する最大透過濃度を表3のように設定した。露光後5分で発色現像処理を開始するように条件を揃えた。なお、最大透過濃度は、全画像の濃度範囲を規格化し、レーザー露光時の露光量を調整することにより決定した。

## 【0141】

このようにして作製した透過型フィルムと前述の分散型EL素子を組みあわせて広告用サンプルに対し、無作為に抽出した10名による評価を行った。結果を表4に示す。

## 【0142】

20

【表 4】

最大透過濃度	素子非点灯時	素子点灯時	備考
1.3	○	×	比較例
1.8	◎	○	実施例
2.8	◎	◎	実施例
3.8	○	◎	実施例
4.8	×	×	比較例

30

- ◎ 良好に視認できる。  
○ 視認できる。  
× 十分に視認できない。

## 【0143】

表4より最大透過濃度を1.5～4.5の範囲内であれば素子の点灯・非点灯のいずれの場合にも良好に視認ができた。一方、最大透過濃度が1.5未満であり、また最大透過濃度が4.5を超える場合には素子の点灯・非点灯のいずれの場合にも良好な視認が得られなかった。これより、最大透過濃度を本発明の範囲(1.5～4.5)調整することにより大型画像を表示した場合であっても低消費電力かつ良好な視認が得られることが分かる。

40

## 【0144】

(実施例2)

透過型フィルムとして、インクジェット画像記録フィルムを用いて実施例1と同様の試験を行った。

## 【0145】

下記成分を各々混合、溶解した後、ポアサイズ0.2μmのメンブレンフィルター(アストロポアCASL202.5CMD、富士写真フィルム株式会社製)を用いて濾過し、インクを調整した。

## 【0146】

50

## [ インク 1 ]

C . I . ダイレクトイエロー 8 6	5 . 0 質量部
トリエチレングリコールモノエチルエーテル	1 5 . 0 質量部
ジエチレングリコール	1 6 . 5 質量部
1 , 2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オン	0 . 1 質量部
脱イオン水	6 3 . 4 質量部

## [ インク 2 ]

C . I . アシッドレッド 5 2	4 . 5 質量部
ジエチレングリコール	3 . 4 質量部
グリセリン	1 4 . 0 質量部
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	1 1 . 0 質量部
サフィノール 4 4 0	1 0 . 0 質量部
ベンゾトリアゾール	0 . 2 質量部
1 , 2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オン	0 . 2 質量部
脱イオン水	5 6 . 7 質量部

## [ インク 3 ]

C . I . ダイレクトブルー - 1 9 9	3 . 5 質量部
C . I . アシッドブルー 9	0 . 5 質量部
グリセリン	8 . 3 質量部
ジエチレングリコール	1 1 . 0 質量部
サフィノール 4 6 5	0 . 8 質量部
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	1 1 . 0 質量部
1 , 2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オン	0 . 1 質量部
5 - ヒドロキシベンゾトリアゾール	0 . 1 質量部
脱イオン水	6 4 . 7 質量部

## [ インク 4 ]

C . I . ダイレクトブラック 1 5 4	5 . 1 質量部
ジエチレングリコール	8 . 3 質量部
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	1 1 . 0 質量部
サフィノール 4 6 5	1 . 0 質量部
1 , 2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オン	0 . 1 質量部
脱イオン水	7 4 . 5 質量部

得られた各インクを用いて、大型インクジェットプリンター；カレイダ G P 4 4 II（富士フイルムビジネスサプライ株式会社製）によって印刷した。

## 【 0 1 4 7 】

原稿となるカラー画像をスキャナーで読みとり、色分解され、その色の強度に応じたデジタル画像情報として記憶させた。インクジェットプリンターに、インクジェット用透明記録フィルム（TPK透明フィルム、ピクトリコ株式会社製）又はバックライトフィルム（フォトアートバックライトフィルムII、富士フイルムビジネスサプライ株式会社製）をセットして、先に記憶した画像情報の内容に従って、濃度、色調、階調などを適当に調整しながら、各色のノズルよりインクを吐出し、インクジェット用透明記録フィルム上に形成された透過カラー画像を得た。画像サイズは、1 . 1 m × 1 . 1 m 以上とした。得られた透過型フィルムを実施例 1 で作製した分散型 EL 素子と組み合わせてと画像表示システムを形成し、実施例 1 と同様の方法により画像の評価を行ったところ、実施例 1 と同様に本発明の有効性が確認できた。

## 【 0 1 4 8 】

## （実施例 3）

## &lt; 蛍光体粒子 C &gt;

硫化ナトリウム水溶液 0 . 6 モルと硝酸亜鉛 0 . 6 モルの水溶液を 3 0 0 に加熱した密閉型の反応釜中に 1 分間に 0 . 0 1 モルの添加速度で 1 時間かけて添加した。このとき

10

20

30

40

50

反応釜中には、予め 0.6 モルの NaCl 溶液 1 リットルを用意し、液の pH は硫酸を用いて 2 以下に調整した。このとき亜鉛の質量に対し、硫酸銅溶液 0.1 モル%、炭酸マンガン 0.3 モル% それぞれ定量して添加した。このようにして粒子を調製したところ、平均粒子径 1.0  $\mu\text{m}$ 、変動係数 23 % で、ほとんどの粒子に面間隔が 2 ~ 10 nm の積層欠陥を 10 枚以上有していた。

【0149】

この粒子を、窒素雰囲気中において、800 で粒子同士が焼結しないようにして、1 時間焼成して蛍光体粒子 C を作製した。これを用いて蛍光体層の厚みを 8  $\mu\text{m}$  として、実施例 1 と同様に分散型 EL 素子を作製し、さらに実施例 1 及び 2 で用いた透過型フィルムと組み合わせて画像表示システムを形成し、実施例 1 及び 2 と同様の方法により画像の評価を行った。その結果、実施例 1 及び 2 と同様、本発明の有効性が確認できた。

10

【産業上の利用可能性】

【0150】

本発明は、設置場所を選ばず、簡便に移動等が可能で、消費エネルギーも少なく、高画質で画像保存性にも優れた大型の展示広告などに最適な画像表示システムである。

专利名称(译)	图像显示系统		
公开(公告)号	<a href="#">JP2005071845A</a>	公开(公告)日	2005-03-17
申请号	JP2003301217	申请日	2003-08-26
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	山下清司 矢吹嘉治		
发明人	山下 清司 矢吹 嘉治		
IPC分类号	H05B33/14		
FI分类号	H05B33/14.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB01 3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/CA06 3K007/DA04 3K007/FA00 3K007/FA01 3K107/AA08 3K107/AA09 3K107/BB06 3K107/CC09 3K107/CC14 3K107/CC31 3K107/CC42 3K107/FF04 3K107/FF06 3K107/FF15		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

# 摘要(译)

要解决的问题：提供一种图像显示系统，可以设置在任何地方，可以轻松移动等，能耗低，视觉质量高，图像保存质量优异。ŽSOLUTION：图像显示系统将分散的电致发光元件与透射膜结合在一起并显示图像，其中分散的电致发光元件不含染料和荧光染料，可发出白光，透射膜以最大透射率显示图像密度为1.5至4.5。优选地，将场致发光元件的亮度设定为250至2,000cd / m 2，，将图像显示系统的功耗设定为10至100W / m 2，并且由图像显示系统形成的图像的尺寸设定为至少1m 2。Ž

要素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
ハロゲン化銀乳剤	第72欄29行目～ 74欄18行目	第44欄36行目～ 46欄29行目	第77欄48行目～ 80欄26行目
異種金屬イオン種	第74欄19行目～ 同欄44行目	第46欄30行目～ 47欄5行目	第80欄26行目～ 81欄6行目
保存安定剤または カブリ防止剤	第75欄9行目～ 同欄18行目	第47欄20行目～ 同欄29行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にカブリ防止剤環 化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～ 75欄6行目	第47欄7行目～ 同欄17行目	第81欄9行目～ 同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 48欄6行目	第81欄21行目～ 82欄48行目
シアンカラー	第124欄20行目～ 39欄49行目	第62欄50行目～ 第63欄16行目	第88欄48行目～ 89欄16行目
イエローカラー	第87欄40行目～ 88欄3行目	第63欄17行目～ 同欄30行目	第89欄17行目～ 同欄30行目
マゼンタカラー	第88欄44行目～ 同欄18行目	第63欄3行目～ 64欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄46行目
カラーの乳化分散 法	第71欄3行目～ 72欄11行目	第61欄36行目～ 同欄49行目	第87欄36行目～ 同欄48行目
色像保存性改良剤 (ステイン防止剤)	第39欄50行目～ 70欄9行目	第61欄50行目～ 62欄49行目	第87欄48行目～ 88欄48行目
補色防止剤	第70欄10行目～ 71欄21行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～ 同欄48行目	第51欄15行目～ 同欄20行目	第83欄13行目～ 同欄19行目
感材の層構成	第39欄11行目～ 同欄26行目	第44欄2行目～ 同欄35行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感材の被膜pH	第72欄12行目～ 同欄28行目		
走査露光	第75欄6行目～ 77欄41行目	第48欄7行目～ 50欄2行目	第82欄48行目～ 83欄12行目
視像液中の保恒剤	第88欄19行目～ 89欄22行目		