202432796

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202432796 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：112149057 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 12 月 15 日

(51)Int. Cl.： *C09K11/56 (2006.01)* *C09K11/67 (2006.01)*
H01L33/50 (2010.01)

(30)優先權：2022/12/20 日本 2022-203590

(71)申請人：日商出光興產股份有限公司 (日本) IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：稻留徹 INATOME, TORU (JP) ；木本祥紀 KIMOTO, YOSHINORI (JP) ；加藤拓也 KATO, TAKUYA (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：4 共 37 頁

(54)名稱

色轉換粒子

(57)摘要

色轉換粒子具備：粒子本體，其包含硫族化物鈣鈦礦，且受激發光照射會發光；及，外殼，其係以可使激發光透射之半導體材料來形成，且被覆粒子本體而使粒子本體之表面缺陷非活性化。外殼具有大於 2.7eV 之帶隙。

202437706
202432790

【發明摘要】

【中文發明名稱】

色轉換粒子

【中文】

色轉換粒子具備：粒子本體，其包含硫族化物鈣鈦礦，且受激發光照射會發光；及，外殼，其係以可使激發光透射之半導體材料來形成，且被覆粒子本體而使粒子本體之表面缺陷非活性化。外殼具有大於2.7eV之帶隙。

【指定代表圖】(無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

色轉換粒子

【技術領域】

【0001】 本發明有關一種色轉換粒子。

【先前技術】

【0002】 背景技術

迄今以來，色轉換被廣泛活用在照明及顯示裝置、太陽電池等上，其使用了將從外界入射至物體之激發光轉換為更長波長之光再予以釋放之波長轉換(降轉換，down-conversion)。近年來，就可應用在此種色轉換之奈米粒子材料而言，與其他材料相較下具有更優異耐久性與較高光吸收係數之硫族化物鈣鈦礦(chalcogenide perovskites)正受到矚目。

先行技術文獻

專利文獻

【0003】 [專利文獻1]美國專利申請案公開第2019/0225883號

[專利文獻2]國際公開2022/113967號公報

[專利文獻3]國際公開2022/113984號公報

【發明內容】

【0004】 發明概要

發明欲解決之課題

然而，就習知之硫族化物鈣鈦礦之奈米粒子而言，奈米粒子吸收激發光而生成之載子有可能因非輻射再結合而在粒子表面上失去活性。因此，習知之硫族化物鈣鈦礦之奈米粒子之發光強度未必充足，期望進一步提升發光強度。

【0005】 本發明係鑑於上述狀況而為者，可提供一種可抑制粒子表面之載

子之非輻射再結合而具有較以往更高之發光強度的色轉換粒子。

用以解決課題之手段

【0006】 本發明一態樣之色轉換粒子具備：粒子本體，其包含硫族化物鈣鈦礦，且受激發光照射會發光；及，外殼，其係以可使激發光透射之半導體材料形成，且被覆粒子本體而使粒子本體之表面缺陷非活性化。外殼具有大於2.7eV之帶隙。

發明效果

【0007】 若依本發明之一態樣，可提供一種抑制粒子表面之載子之非輻射再結合而具有較以往更高之發光強度的色轉換粒子。

【圖式簡單說明】

【0008】 圖1為示意圖，其顯示本實施形態之色轉換粒子之結構例。

圖2為顯示實施例之色轉換粒子之製造流程之圖。

圖3為圖表，其顯示實施例之X射線繞射裝置之分析結果。

圖4為圖表，其顯示實施例之色轉換粒子之發射光譜。

【實施方式】

【0009】 用以實施發明之形態

以下，一邊參照圖式一邊說明實施形態。

在實施形態中，為了使說明易懂，就本發明主要部分以外之構造或元件予以簡化或省略來進行說明。此外，在圖示中，對相同元件給予相同符號。另，於圖示中，各元件之形狀、尺寸等係以示意方式顯示，而非顯示實際形狀及尺寸等。

【0010】 <色轉換粒子之構造>

圖1(a)、(b)為示意圖，顯示本實施形態之色轉換粒子之結構例。

本實施形態之色轉換粒子10為整體形狀呈奈米規模之粒子狀。色轉換粒子

10會吸收入射之激發光並使其成為能量(波長)相異之光後再次釋放(發光)，藉此進行色轉換。

【0011】 本實施形態之色轉換粒子10具有：粒子本體11，其受激發光照射會產生目標發光波長之螢光；及外殼12，其被覆粒子本體11。

【0012】 (粒子本體11)

粒子本體11會吸收激發光而會使得電子能階間之躍遷產生，該電子能階間之躍遷具有與目標發光波長相對應的能量。就一例而言，粒子本體11如圖1(a)所示，為全體以硫族化物鈣鈦礦形成之發光粒子。另，圖1(a)所示之粒子本體11可包含絕緣體之類的組成物等不表現吸光及發光之異物。透過使該異物包含在粒子本體11中，舉例來說，可藉光之散射而提高粒子本體11之發光效率、及可調整粒子本體11之形狀。

【0013】 圖1(a)所示粒子本體11之材料即硫族化物鈣鈦礦，係一由X位(X-site)上包含有硫族元素(S、Se、Te)之鈣鈦礦結晶構造群所構成之半導體，也包含一部分之X位經氧(O)取代之物。

【0014】 上述鈣鈦礦表示以化學式ABX_3表示且具有以BX_6八面體為骨架之立方晶結晶構造的物質群，且可能伴隨晶格畸變而採取正方晶或斜方晶之結晶構造。此外，在同樣之ABX_3組成中，計算科學上顯示了安定之多數結晶構造。此等結晶構造囊括了近似鈣鈦礦之構造乃至大異於鈣鈦礦之構造。進一步來說，就衍生構造而言，已有以鈣鈦礦構造為基礎之Ruddlesden-Popper型、Dion-Jacobson型層狀鈣鈦礦、及在B位上交替配置有不同元素之雙鈣鈦礦的結晶構造等存在。

本說明書中，包含上述結晶構造在內，統稱為「鈣鈦礦結晶構造群」。

【0015】 具體來說，鈣鈦礦結晶構造群包含具有以下結晶構造之物質：立方晶鈣鈦礦、正方晶鈣鈦礦、$GdFeO_3$型斜方晶、$YScS_3$型斜方晶、NH_4CdCl_3型

斜方晶、$BaNiO_3$型六方晶、$FePS_3$型單斜晶、$PbPS_3$型單斜晶、$CeTmS_3$型單斜晶、Ruddlesden-Popper型層狀鈣鈦礦、Dion-Jacobson型層狀鈣鈦礦、雙鈣鈦礦。

另，鈣鈦礦結晶構造群視組成及合成條件而定，結晶構造與電子構造會有變化，光電物性及化學特性會有變化。因此，以可成為適合目的之結晶構造的方式來選擇組成及條件。

【0016】 舉例來說，具有立方晶鈣鈦礦、正方晶鈣鈦礦、$GdFeO_3$型斜方晶鈣鈦礦、Ruddlesden-Popper型層狀鈣鈦礦及雙鈣鈦礦構造之物質在光電物性及化學特性上具有優異特性。此外，可藉由製成Dion-Jacobson型層狀鈣鈦礦構造而使得化學安定性進一步提升。

尤其，已知以ABX_3(A=第2族、B=第4族)表示且具有$GdFeO_3$型斜方晶鈣鈦礦結晶構造之物質具有以高光吸收係數為始之優異光電物性。

【0017】 此外，硫族化物鈣鈦礦之化學式可以ABX_3、$A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$、$A''A'''B''_2X_7$、$A''A_2B''_3X_{10}$、$A_2BB'X_6$來表示。

上述化學式中，X表示硫族元素(S、Se、Te)。A、A'表示第2族元素(Ca、Sr、Ba)，A''表示第1族元素(Li、Na、K、Rb、Cs)，A'''表示第3族元素(稀土族元素)與Bi。B、B'表示第4族元素(Ti、Zr、Hf)，B''表示第5族元素(V、Nb、Ta)。此外，令n為正整數。另，A與A'、B與B'可為相同元素。此外，A、A'、A''、A'''、B、B'、B''、X包含各自之族的元素以任意比混合而成之物。

【0018】 就一例而言，以化學式ABX_3表現之硫族化物鈣鈦礦包含下列物質。以下之例中，X選自硫族元素中屬優勢材料之(S、Se)，A選自第2族元素中屬優勢材料之(Sr、Ba)，B選自第4族元素中屬優勢材料之(Zr、Hf)。

$SrZrS_3$、$SrZrSe_3$、$SrHfS_3$、$SrHfSe_3$、$BaZrS_3$、$BaZrSe_3$、$BaHfS_3$、$BaHfSe_3$。

【0019】 此外，就一例而言，以化學式$A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$表現之硫族化物鈣鈦礦包含下列物質。X選自硫族元素中屬優勢材料之(S、Se)，A、A'選自第2族元

素中屬優勢材料之(Sr、Ba)，B選自第4族元素中屬優勢材料之(Zr、Hf)。

$Sr_2Ba_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$ 、 $Sr_2Ba_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$ 、 $Sr_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$ 、 $Sr_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$ 、$Ba_2Sr_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Sr_2Ba_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$、$Sr_2Ba_{n-1}Hf_nSe_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Hf_nSe_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Hf_nSe_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Hf_nSe_{3n+1}$。

【0020】此等硫族化物鈣鈦礦亦可以$(Sr_xBa_{1-x})(Zr_yHf_{1-y})(S_zSe_{1-z})_3$或$(Sr_{x'}Ba_{1-x'})_2(Sr_xBa_{1-x})_{n-1}(Zr_yHf_{1-y})_n(S_zSe_{1-z})_{3n+1}$來表現(但x、x’、y、z各自為0以上且1以下之值)。

【0021】硫族化物鈣鈦礦可藉由對構成元素以同族或不同族元素作部分取代來進行載子濃度或結晶構造之控制以及其他物理、化學性質之調整。舉例來說，第1族元素可取代為1、2族，第2族元素可取代為1、2、3族，第3族元素可取代為2、3、4族，第4族元素可取代為3、4、5族，第16族元素可取代為15、16、17族。

【0022】硫族化物鈣鈦礦之特長可列舉如下。

硫族化物鈣鈦礦之光吸收係數大，發光性能(發光效率、半值寬)上具有優異特性。此外，硫族化物鈣鈦礦之光吸收係數之曲線(profile)在帶緣急遽竄升。因此，硫族化物鈣鈦礦具有在帶隙邊緣附近吸光度甚高之特性。因此，硫族化物鈣鈦礦之粒子本體11之吸光度高，可有效率地吸收激發光。

【0023】此外，硫族化物鈣鈦礦之化學安定性高，對大氣、水分、熱、光等外部環境及刺激具優異耐久性。進一步來說，硫族化物鈣鈦礦因不含毒性元素而安全性高，且因不含稀有金屬，在原料成本亦低之觀點上也甚是有利。

【0024】於此，粒子本體11亦可為部分含有硫族化物鈣鈦礦之發光粒子。舉例來說，粒子本體11可為下述發光粒子：如圖1(b)所示，具有各自以不同半導體材料形成之內層11a及外層11b，且內層11a與外層11b中之至少一者為硫族化物

鈣鈦礦。

【0025】 舉例來說，於圖1(b)中，粒子本體11之內層11a作為發光部發揮機能，從外側覆蓋內層11a之外層11b則作為吸光部發揮機能。粒子本體11一旦受到激發光照射，會在內層11a或內層11a與外層11b之界面產生發光。

【0026】 粒子本體11之內層11a及外層11b均以吸收激發光之材料來形成。內層11a及外層11b可具有使斯托克斯位移(Stokes shift)(吸收光譜端與發射光譜尖峰之能量差)表現之能帶排列(band alignment)。另，粒子本體11可內包有複數個粒狀之內層11a。

【0027】 此外，圖1(b)所示之粒子本體11中，內層11a與外層11b中之一者或雙方可包含有絕緣體之類的組成物等不表現吸光及發光之異物。於粒子本體11中，透過在內層11a與外層11b中之一者或雙方包含該異物，舉例來說，可藉光之散射來提高粒子本體11之發光效率、及可調整粒子本體11之形狀。

【0028】 於此，粒子本體11具有內層11a與外層11b時，內層11a之材料與外層11b之材料會成為以下(i)~(iii)之任一組合：

(i)內層11a之材料為硫族化物鈣鈦礦，外層11b之材料為硫族化物鈣鈦礦以外之半導體材料；

(ii)內層11a之材料為硫族化物鈣鈦礦以外之半導體材料，外層11b之材料為硫族化物鈣鈦礦；

(iii)內層11a之材料為硫族化物鈣鈦礦，外層11b之材料為異於內層11a之硫族化物鈣鈦礦。

【0029】 可應用於上述(i)之內層11a、上述(ii)之外層11b、或上述(iii)之內層11a及外層11b之硫族化物鈣鈦礦與圖1(a)之說明相同，因此省略所有重複說明。

【0030】 另一方面，可應用於上述(i)之外層11b或上述(ii)之內層11a的半導體材料可舉例如II-VI族半導體、III-V族半導體、I-III-VI族半導體、I-II-IV-VI族

半導體、IV-VI族半導體、鹵化物鈣鈦礦半導體、氧化物鈣鈦礦、有機-無機鈣鈦礦、Si、碳材料或其等之混晶化合物等。

進一步來說，可應用於上述(ii)之內層11a的半導體材料可為在氧化物及氮化物等之母體結晶中添加有可成為發光中心(發光離子)之活化劑的物質(所謂活化螢光體)。

【0031】 採上述(i)~(iii)之構造時，可於粒子本體11中將作為吸光部之外層11b與作為發光部之內層11a予以分離。藉此，可取得較大之斯托克斯位移，藉外層11b就可賺取吸光度而無須增大內層11a。因此，上述之粒子本體11可在抑制內層11a之發光之再吸收損失的同時，實現高吸光度與高發光效率。

【0032】 此外，若如同上述(i)、(iii)之構造般，將硫族化物鈣鈦礦作為內層11a之材料來應用時，可提高發光部即內層11a之光吸收係數並使內層11a對熱及其他干擾之耐久性提升。

【0033】 此外，若如上述(ii)、(iii)之構造般，將硫族化物鈣鈦礦用作外層11b之材料來應用時，可使粒子本體11對熱及其他干擾之耐久性提升。此外，透過以具高吸光度之硫族化物鈣鈦礦的外層11b將光激發載子輸送至內層11a，可提高內層11a之發光效率。

【0034】 (外殼12)

外殼12擔負著使粒子本體11之表面缺陷非活性化並抑制粒子本體11所生成之載子之非輻射再結合的機能。外殼12之材料是以不吸收激發光而使其透射的半導體材料來形成，以免妨礙粒子本體11吸收激發光。於此，所謂不吸收激發光而使其透射之半導體材料是指具有大於激發光之帶隙的材料。

【0035】 舉例來說，激發光為可見區波長時，外殼12是以具有大於2.7eV之帶隙且可使藍光(467nm)透射之材料來形成。另，亦可減薄外殼12之厚度使其產生量子尺寸效應，藉此使外殼12具有大於2.7eV之帶隙。

此外，使紫外光(400nm)透射外殼12時，外殼12宜具有3.1eV以上之帶隙。外殼12可更宜具有3.6eV以上之帶隙。

【0036】 外殼12之材料舉例來說可使用II-VI族半導體、III-V族半導體、I-III-VI族半導體、I-II-IV-VI族半導體、IV-VI族半導體、鹵化物鈣鈦礦半導體、氧化物鈣鈦礦、有機-無機鈣鈦礦、Si、碳材料或其等之混晶化合物等。此外，外殼12之材料亦可為非晶質。

【0037】 此外，外殼12之材料也可使用硫族化物鈣鈦礦。粒子本體11之全體或外層11b以硫族化物鈣鈦礦形成時，從與粒子本體11之構成元素的親和性及結晶構造與晶格常數之整合性的觀點來看，藉由形成硫族化物鈣鈦礦之外殼12，可使粒子本體11與外殼12之界面的缺陷減少而可降低非發光性再結合。藉此，本實施形態之色轉換粒子10可期待更高之粒子本體11之發光效率。此外，粒子本體11之全體或外層11b以硫族化物鈣鈦礦形成時，可藉由在粒子本體11與外殼12之間形成固溶體來使得界面之缺陷更為減少。

【0038】 就一例而言，將硫族化物鈣鈦礦應用於外殼12之材料時，可從以下所列舉之物質當中選出與粒子本體11材料不同且具有大於2.7eV之帶隙之物。

$SrZrS_3$、$SrZrSe_3$、$SrHfS_3$、$SrHfSe_3$、$BaZrS_3$、$BaZrSe_3$、$BaHfS_3$、$BaHfSe_3$、$Sr_2Ba_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$、$Sr_2Ba_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Sr_2Ba_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$、$Sr_2Ba_{n-1}Hf_nSe_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Hf_nSe_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Hf_nSe_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Hf_nSe_{3n+1}$

【0039】 此外，粒子本體11與外殼12之能帶排列宜為Type-I之能帶排列。亦即，宜滿足下述條件：外殼12之導帶下端能量大於粒子本體11之導帶下端能量，外殼12之價帶上端能量小於粒子本體11之價帶上端能量。上述情況下，電子與電洞會侷限在粒子本體11中，而變得容易在粒子本體11內引發電子與電洞

再結合所致之發光，可使粒子本體11之發光效率更為提升。

【0040】(色轉換粒子10之大小)

雖未特別限定，但以色轉換粒子10可安定存在之粒徑尺寸而言，以1nm以上為宜。

【0041】此外，若色轉換粒子10之粒徑過大，使多數色轉換粒子10含於薄膜及塗膜、樹脂等時，粒子之間隙變大而使色轉換粒子10之密度降低。上述情況就結果而言，會招致使用色轉換粒子10之波長轉換材料的吸光度降低。

再者，將色轉換粒子10分散於溶劑而成之印墨以諸如噴墨法來進行塗佈時，若色轉換粒子10之粒徑過大，將成為噴嘴阻塞之原因。即使就其他塗佈方式而言，色轉換粒子10之大粒徑也可能成為製程上之課題。

從以上觀點來看，色轉換粒子10之粒徑宜為500nm以下，較宜為100nm以下，更宜為20nm以下。

【0042】(外殼12之厚度)

外殼12之厚度上限僅需小於粒子本體11之尺寸上限即可。亦即，只要外殼12之厚度在1~250nm之範圍內即可。此外，要利用量子尺寸效果來使色轉換粒子10表現出所需之帶隙時，雖說會視所用材料之物性而發生變化，無法一概予以限定，但外殼12之厚度宜小於15nm。

【0043】(色轉換粒子10之製造方法)

其次，就色轉換粒子10之製造方法進行說明。色轉換粒子10是透過在合成粒子本體11之第1合成步驟後進行合成外殼12之第2合成步驟來製造。

【0044】(第1合成步驟)

於合成粒子本體11之第1合成步驟中，以硫族化物鈣鈦礦來生成屬奈米發光粒子之粒子本體11。

本態樣之第1合成步驟之硫族化物鈣鈦礦舉例來說可藉下述方式來合成：使

所具有的配位子不含氧原子(O)及鹵素原子來作為配位原子之具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物以液相進行反應，且令液相溫度為120℃~450℃，反應時間為0秒以上。另，所謂0秒是指：具有第1金屬原子之錯合物的反應開始時間點與具有第2金屬原子之錯合物的反應開始時間點，舉例來說，以熱注入法而言，是指具有第1金屬原子之錯合物、反應開始時間點與具有第2金屬原子之錯合物全部齊備在液相中的時間點，以加熱法而言，則是液相到達預定溫度的時間點。

本案發明人等發現，以液相合成硫族化物鈣鈦礦時，舉例來說，鹵化物等含鹵素原子之成分及乙酸鹽等含氧原子(O)之成分若在液相合成中混合存在，有可能會阻礙反應而對目的物之硫族化物鈣鈦礦的純度及結晶構造造成影響。

鹵素原子可舉例如氟原子(F)、氯原子(Cl)、溴原子(Br)、碘原子(I)等。

【0045】 本態樣之第1合成步驟中，藉由使所具有的配位子不含氧原子及鹵素原子來作為配位原子之具有第1金屬原子之錯合物與具有第2金屬原子之錯合物以液相進行反應，而可使諸如金屬乙酸鹽等含氧原子之成分及金屬鹵化物等含鹵素原子之成分不存在於液相中來進行液相合成反應。藉此，可抑制液相中之硫族化物鈣鈦礦之構成元素與氧原子及鹵素原子的反應。結果則是可表現出與固相合成相同之結晶構造。

【0046】 以下，就起始原料之具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物、以及硫族化物鈣鈦礦之合成方法進行說明。

【0047】 [具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物]

本態樣之第1合成步驟所使用之具有第1金屬原子之錯合物及第2金屬原子之錯合物的配位子除了不含氧原子及鹵素原子作為配位原子之外，並未特別受限。舉例來說，可舉如以選自於由氮原子(N)、硫原子(S)、硒原子(Se)、碲原子(Te)、碳原子(C)及磷原子(P)所構成群組中之原子來進行配位的配位子。

【0048】 以氮原子進行配位之配位子可舉如：胺、二甲胺、二乙胺、甲乙胺等烷基胺(NR_2)；苯基胺等芳基胺(NHAr)；烯丙基胺、三甲基烯丙基胺等三烷基烯丙基胺($N(SiR_3)_2$)；及吡唑等含氮芳香族環等。

【0049】 以硫原子進行配位之配位子可舉如二硫胺基甲酸鹽(S_2CNR_2)、黃原酸鹽(S_2COR)、三硫胺基甲酸鹽(S_2CSR)、二硫酯(S_2CR)、硫醇鹽(SR)等。

以硒原子或碲原子進行配位之配位子可舉如：將上述以硫原子進行配位之配位子的一部分或全部硫原子取代為硒原子或碲原子之化合物。

【0050】 具有第1金屬原子之錯合物與具有第2金屬原子之錯合物可為單一化合物(雙核錯合物)。第1金屬原子與第2金屬原子亦可適宜透過以硫原子、硒原子或碲原子進行配位之配位子而鍵結。

配位子以硫原子進行配位之雙核錯合物可舉如異核雙金屬硫醇鹽(hetero-bimetallic thiolate)、異核雙金屬硫化物(hetero-bimetallic sulfide)等。

配位子以硒原子或碲原子進行配位之雙核錯合物可舉如：將配位子以硫原子進行配位之雙核錯合物中之一部分或全部硫原子取代為硒原子或碲原子之物。

【0051】 以碳原子進行配位之配位子可舉如：甲基及乙基等烷烴；環戊二烯、環辛二烯、茚等不飽和烴環、或苄基及其他衍生自上述不飽和烴環之基；氰(CN)等。

【0052】 以磷原子進行配位之配位子可舉如：三辛基膦、三環己基膦等三烷基膦(PR_3)；三苯基膦、三(鄰甲苯基)膦等三芳基膦(PAr_3)；二膦($R_2P\text{-}(CH_2)_m\text{-}PR_2$)等。

【0053】 另，配位子亦可為上述配位子之衍生物。

【0054】 上述各通式中，R為氫原子、碳數1~20之飽和烴基或不飽和烴。一個配位子含2以上之R時，R可相同亦可各自互異。

Ar為苯基、萘基、蒽基等可具有取代基之碳數6~20之芳基。取代基之例可舉如碳數1~10之烷基。一個配位子含2以上之Ar時，Ar可相同亦各自互異。

m為1~10之整數。

【0055】 上述配位子之中，以氮原子進行配位之配位子或以硫原子進行配位之配位子為佳。

此外，以具有選自於由下述式(1)~(7)所構成群組中之構造的配位子為佳。

$S_2CNR^a_2$ (1)

S_2COR (2)

S_2CSR^a (3)

S_2CR^a (4)

SR^a (5)

NR^a_2 (6)

$N(SiR^a_3)_2$ (7)

(式中，R^a為氫原子、碳數1~20之飽和烴基或碳數1~20之不飽和烴基。一個配位子具有複數R^a時，複數R^a可相同亦可互異。)

【0056】 上述飽和烴基及不飽和烴可舉如碳數1~20之烷基、碳數3~20之環烷基、碳數2~20之烯基、碳數2~20之炔基、碳數3~20之環烯基、碳數3~20之環炔基、碳數3~20之環烷二烯基及碳數6~20之芳基。

飽和烴基及不飽和烴可具有取代基。取代基之例可舉如碳數1~10之烷基。

【0057】 於一形態中，配位子宜為上述式(1)所示化合物。此外，式(1)之R^a宜為碳數1~10之烷基，更宜為碳數2~6之烷基。

【0058】 本態樣之第1合成步驟所使用之配位可依常法進行合成。此外，亦使用市售之化合物。

【0059】 具有第1金屬原子之錯合物的金屬原子為選自鹼土類金屬元素之

金屬原子，具有第2金屬原子之錯合物的金屬原子為選自過渡金屬元素之金屬原子。

於一實施形態中，具有第1金屬原子之錯合物的金屬原子為Mg、Ca、Sr及Ba中之至少一者，具有第2金屬原子之錯合物的金屬原子為Ti、Zr及Hf中之至少一者。

【0060】 具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物可因應各自具有之金屬原子及配位子之種類來選擇原料成分並以習知方法進行合成。此外，亦可使用市售之金屬錯合物。

以下，作為具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物的合成方法之一例，就具有式(1)所示配位子(S_2CNR_2)之金屬錯合物($M(S_2CNR_2)_X$)之合成進行說明。

【0061】 首先，舉例來說，使選自Ba、Sr、Ca、Mg、Ti、Zr及Hf中之至少一者或其等之鹽作為金屬錯合物之金屬原子供給源之金屬原料(M)而溶解於諸如水等之溶劑中。

就溶劑而言，只要是可使金屬原料(M)溶解之物即不特別受限，舉例來說可為有機溶劑。

接著，於溶解有金屬原料之溶液中添加氨或胺化合物來作為合成目的之錯合物配位子所含氮(N)之供給源並進行攪拌氮。

就胺化合物而言，可不限定地使用一級胺或二級胺，此等胺化合物中之經取代烴基等之種類也不特別受限。

【0062】 接著，於添加了氮(N)供給源之溶液中進一步加入合成目的之錯合物配位子所含硫(S)之供給源並進行攪拌。

就硫(S)之供給源而言，典型上可舉如CS_2，但可因應合成目的之錯合物配位子之組成使用其他化合物。另，含Se或Te來取代硫(S)時，可使用CSe_2、CTe_2。

接著，可利用習知方法，將因攪拌而生成之固形物或析出於溶液中之析出物進行分離，藉此獲得目標之金屬錯合物。

【0063】 [硫族化物鈣鈦礦之合成方法]

本態樣中，藉由使上述具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物於溶劑中進行反應來合成硫族化物鈣鈦礦。

溶劑可從具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物的溶解性及H_2S產生效率等之觀點出發來適當選擇。

溶劑可舉例如飽和脂肪族烴、不飽和脂肪族烴、芳香族烴、含氮雜環化合物、醇、醛、羧酸、一級胺、二級胺、三級胺、膦化合物、硫醇等。

就溶劑而言，考慮到後述之液相合成階段中有時會將液相加熱至例如300℃以上之高溫之點，宜使用更高沸點之物。

舉例來說，十八烯等碳數10~30烯烴顯示出高沸點，因此可適於用作溶劑。

【0064】 於一實施形態中，除了具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物之外，可進一步將硫族化合物添加至液相中。例如，具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物的配位子皆不具有硫(S)等硫族元素時，以及配位子所具有之硫族元素不足時，可藉由將硫族化合物添加至液相來調整目的物之硫族化物鈣鈦礦之組成。

硫族化合物宜使用不含氧原子(O)及鹵素原子之物。可舉例如硫或二硫化碳(CS_2)、硫化氫(H_2S)等之硫化物、硒或硒化物、碲或碲化物、己硫醇、辛硫醇、癸硫醇、十二烷硫醇(正十二烷硫醇、三級十二烷硫醇)、十六烷硫醇、巰基丙基矽烷、硫脲化合物($S=C(NR_2)_2$)、硫-三辛基膦(硫化三辛基膦；S-TOP)、硫-三丁基膦(S-TBP)、硫-三苯基膦(S-TPP)、硫-三辛基胺(S-TOA)、雙(三甲基矽基)硫醚、硫化銨、硫化鈉、硒-三辛基膦(Se-TOP)、硒-三丁基膦(Se-TBP)、硒-三苯基膦。

其中，由於硫脲化合物($S=C(NR_2)$較諸如二硫化碳(CS_2)沸點更高，尤可適於

用作硫族化合物。

【0065】 於一實施形態中，除了上述具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物之外，可更將胺系化合物添加至液相中。胺系化合物係作為反應引發劑發揮機能。另，胺系化合物亦可作為上述溶劑使用。

胺系化合物宜使用不含氧原子(O)及鹵素原子之物。可舉例如油胺、十六烷基胺、十八烷基胺等具有1個烷基之烷基胺、具有2個碳數1~30之烷基的二烷基胺、具有3個碳數1~30之烷基的三烷基胺(例如三辛基胺)等。

從可作為配位子與金屬成分之反應引發劑來充分發揮機能之觀點來看，相對於加入液相中之具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物的配位子數目合計量，胺系化合物宜添加等量以上之量。

此外，從作為附著在最終所得之硫族化物鈣鈦礦粒子表面的界面活性劑來發揮機能之觀點來看，胺系化合物亦可較前述之量(相對於配位子數目合計量為等量)更過剩地添加至液相中。

【0066】 本態樣之第1合成步驟中，只要可使上述具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物與視需要而定之硫族化合物及胺系化合物在液相中進行反應即可，其順序等未特別受限。本態樣之合成可利用諸如熱注入法、加熱法、流動合成法般之習知方法來進行。

具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物的摻合比可配合目的物之硫族化物鈣鈦礦之組成來進行調整。

【0067】 一實施形態之第1合成步驟中，將至少包含具有第1金屬原子之錯合物、具有第2金屬原子之錯合物及溶劑之物設為原料成分時，準備至少含有該原料成分中之溶劑而成的第1原料、及至少含有前述原料成分中未包含在第1原料之剩餘原料成分的第2原料。接著，於第1原料中加入第2原料以使反應發生。

本實施形態中，宜在已預先加熱第1原料及第2原料中至少一者之狀態下，

於第1原料中加入第2原料。

此外，亦可於第1原料中加入第2原料後進行加熱以使反應發生。

【0068】 以下，以使用熱注入法作為本態樣之第1合成步驟來進行之情況為例予以說明。

首先，預先加熱第1原料。昇溫速度並對特別受限，但舉例來說，以1~30℃/分鐘、典型上則以1~10℃/分鐘之昇溫速度進行加熱。

加熱後第1原料之溫度並未特別受限，但舉例來說，可為室溫~450℃，亦可為120~360℃。

【0069】 接著，對第1原料添加第2原料，使具有第1金屬原子之錯合物與具有第2金屬原子之錯合物發生反應。另，第2原料亦可與第1原料同樣地預先加熱。第2原料之添加速度並未特別限定，但宜考慮添加第2原料所致之液相溫度降低來進行調整。

混合後之液相溫度為120~450℃，且宜為120~400℃，更宜為220~360℃。

【0070】 舉例來說，具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物中之任一者具有前述式(1)所示配位子(二硫胺基甲酸鹽(S_2CNR_2))時，只要液相溫度在120℃以上，具有該配位子之金屬錯合物可透過胺系化合物而開始反應，具有第1金屬原子之錯合物與具有第2金屬原子之錯合物的反應會順利進行。另，雖然不使用胺系化合物亦可使反應開始，但此時宜令液相溫度高於120℃。

此外，藉由液相溫度在360℃以下，可抑制一般使用之溶劑氣化，可進行安定之液相合成。

【0071】 本實施形態是在已預先加熱第1原料之狀態下於第1原料中加入第2原料，在有助於硫族化物鈣鈦礦合成之成分(溶劑、具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物)在液相中全部齊備之時間點，此等成分會一口氣地成為高溫狀態，因此可使具有第1金屬原子之錯合物的反應開始時間點與具有第

2金屬原子之錯合物的反應開始時間點大致同時。因此，具有第1金屬原子之錯合物的反應與具有第2金屬原子之錯合物的反應會平衡良好地進行，可高純度合成硫族化物鈣鈦礦。

【0072】 就反應開始劑而言，將上述胺系化合物添加至液相時，原料成分包含溶劑、具有第1金屬原子之錯合物、具有第2金屬原子之錯合物及胺系化合物。用作第1原料之成分與用作第2原料之成分的組合方式不特別受限。

舉例來說，可令第1原料僅有溶劑，令第2原料為具有第1金屬原子之錯合物、具有第2金屬原子之錯合物及胺系化合物的混合物。

此外，亦可令第1原料為溶劑與胺系化合物之混合物，令第2原料為具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物的混合物。

此外，也可令第1原料為具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物中之任一者與溶劑的混合物，令第2原料為具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物中之另一者與胺系化合物的混合物。

【0073】 此外，將上述硫族化合物添加至液相時，原料成分包含溶劑、具有第1金屬原子之錯合物、具有第2金屬原子之錯合物及硫族化合物。

此時，用作第1原料之成分與用作第2原料之成分的組合方式不特別受限。

舉例來說，可令第1原料僅有溶劑，令第2原料為具有第1金屬原子之錯合物、具有第2金屬原子之錯合物及硫族化合物的混合物。

此外，亦可令第1原料為溶劑與硫族化合物之混合物，令第2原料為具有第1金屬原子之錯合物與具有第2金屬原子之錯合物的混合物。

此外，也可令第1原料為具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物中之任一者與溶劑的混合物，令第2原料為具有第1金屬原子之錯合物及具有第2金屬原子之錯合物中之另一者與硫族化合物的混合物。

【0074】 於第1原料中加入第2原料所得之液相保持在120~450℃之溫度的

狀態下，且宜於保持在120~400℃之溫度的狀態下，更宜於保持在220~360℃溫度的狀態下，加熱攪拌0秒以上，更宜10小時以上且24小時以下。攪拌結束後，將液相中析出之析出物以習知方法分離，可獲得目的物之硫族化物鈣鈦礦粒子。

【0075】 上述一連串之液相合成宜以合成氣體環境中不存在水及氧等成分之方式，在儘可能去除此等成分之狀態下進行。舉例來說，上述一連串液相合成宜在充滿氮及氬之非活性氣體環境下進行。

【0076】 本態樣之第1合成步驟舉例來說可以下述說明之流動合成法來進行。

首先，使具有第1金屬原子之錯合物、具有第2金屬原子之錯合物、及硫族化合物與胺系化合物中之至少一者分別溶解於溶劑中，作成3道或4道之原料流來使其等分別流通。

接著，使各原料流全部同時或分階進行合流，使反應開始。此時，宜將原料流中之至少一者在合流前預先加熱。預先加熱之原料流宜為流量最多之流。此外，流動合成因反應場較小，即使在各原料流合流後立刻加熱也可使其瞬時升溫，而可使具有第1金屬原子之錯合物的反應開始時間點與具有第2金屬原子之錯合物的反應開始時間點大致同時。加熱時之升溫速度及加熱後之成分溫度與熱注入法相同。以下步驟與熱注入法相同。

【0077】 若依流動合成法，由於可使有助於硫族化物鈣鈦礦合成之成分在合流後以短時間升溫，可使具有第1金屬原子之錯合物的反應開始時間點與具有第2金屬原子之錯合物的反應開始時間點大致同時。此外，流動合成因反應場較小，各原料彼此之衝突機率亦即反應效率較高。因此，具有第1金屬原子之錯合物之反應與具有第2金屬原子之錯合物之反應可平衡良好地進行，可以高純度合成硫族化物鈣鈦礦。

此外，硫族化物鈣鈦礦之產率提升而可減少能源成本。此外，可減少最終

合成物中所含雜質之廢棄量，因此可減少環境負擔。此外，可防止雜質所引發之製造產線上之爆炸等事故，因此製造上之安全性提高。

【0078】 以上說明之本態樣之第1合成步驟即使不進行燒成步驟仍可獲得硫族化物鈣鈦礦粒子。一般而言，一旦進行燒成步驟，奈米尺寸之一次粒子會凝集而生成二次粒子，但藉由不進行燒成步驟，此種二次粒子之生成會受到抑制。因此，可獲得微細之硫族化物鈣鈦礦之奈米粒子。

【0079】 由於以上說明之本態樣之第1合成步驟係利用液相合成法，與固相合成法相較下，合成過程中雜質難以混入粒子中。此外，由於液相合成法之特長在於從液相均勻地生成核、使粒子均勻成長，故可透過防止液相中生成之核凝集而獲得粒度分佈狹窄之微細奈米粒子(例如，參照「蟹江澄志等人，「控制尺寸/形態機能性無機奈米粒子之液相合成及利用其表面精密有機改質之混成材料的發展」，日本結晶成長學會誌，2017年，Vol.44, No.2，p.66-73」)。

因此，若依本態樣之第1合成步驟，可獲得粒子中之雜質混入較少、粒度分佈狹窄且均勻之硫族化物鈣鈦礦之奈米粒子。

【0080】 此外，以第1合成步驟製造具有內層11a與外層11b之粒子本體11時，依照以下手法即可。首先，以上述奈米粒子之製造方法製造內層11a。當然，此時之內層11a可未必是硫族化物鈣鈦礦之奈米粒子。之後於內層11a之外側以下述手法合成外層11b即可。

【0081】 就應用熱注入法來作為外層11b之合成步驟之一例的情況予以說明。利用熱注入法時，對於包含形成內層11a之奈米粒子、含金屬元素之前驅化合物及溶劑的溶液，使包含含陰離子元素之前驅物化合物或含陰離子之前驅物化合物及溶劑的溶液於反應容器內以50℃至350℃範圍之溫度反應0~100小時。藉此，可合成具有內層11a與外層11b之目的物之粒子本體11。反應結束後以有機溶劑或水洗淨後，回收目的物之粒子本體11。

【0082】 上述含金屬元素之前驅物化合物可舉如金屬粉末、烷基化金屬化合物、金屬烷氧化物、金屬羧酸鹽、金屬硝酸鹽、金屬過氯酸鹽、金屬硫酸鹽、金屬乙醯丙酮化物、金屬鹵化物、金屬氰化物、金屬氫氧化物、金屬硫化物、鹵化金屬及其組合。

【0083】 上述含陰離子元素之前驅物化合物可使用陰離子元素單體或含陰離子元素之化合物。舉例來說，陰離子元素為硫族時，可舉如金屬硫化物、二硫化碳、硫化氫、硒化氫、碲化氫、硫醇化合物、膦化合物、硫、硒、碲或者使此等化合物分散於胺、酸溶劑而成之物以及其組合。

【0084】 上述溶劑可舉如包含具有烴基之一級胺、具有烴基之二級胺、具有烴基之三級胺、芳香族烴、含氮雜環化合物、含硫雜環化合物、脂肪族烴、具有烴基之膦化合物、具有烴基之膦氧化物化合物及具有烴基之羧酸化合物之一般使用之有機溶劑或水(或者此等溶劑之組合)。

【0085】 外層11b之合成可藉由經過外層11b在用於反應之內層11a之奈米粒子上成長的核成長過程來獲得目的物之粒子本體11。上述反應包含使用微反應容器並以連續流式製程來合成目的物。此外，上述反應包含在非活性氣體環境下或大氣環境下進行合成。此外，上述反應包含合成出成為內層11a之奈米粒子並連續合成外層11b。進一步來說，上述反應包含合成出成為內層11a之奈米粒子並於其反應容器中加入外層11b之前驅物來合成粒子本體11。

【0086】 (第2合成步驟)

合成外殼12之第2合成步驟是在上述第1合成步驟所得之硫族化物鈣鈦礦之粒子本體11的表面上合成外殼12。舉例來說，亦可利用ALD法及CVD法等氣相成長法，使外殼材料蒸鍍於粒子本體11之表面來合成色轉換粒子10。

【0087】 此外，亦可於外殼12之合成中應用一鍋合成法及熱注入法。此時，於溶劑中混合會成為粒子本體11之奈米發光粒子與外殼材料之前驅物。藉此合

成出粒子本體11之表面被外殼材料被覆之色轉換粒子10。另，一鍋合成法及熱注入法亦可亦用在形成硫族化物鈣鈦礦之外殼12的情況。

【0088】 或者，也可於第2合成步驟中應用熱注入法而以與上述外層11b之形成相同的步驟來進行外殼12之合成。例如，應用熱注入法作為第2合成步驟之一例時，對於包含粒子本體11、含金屬元素之前驅物化合物及溶劑的溶液，使包含含陰離子元素之前驅物化合物或含陰離子之前驅物化合物以及溶劑的溶液在反應容器內以50℃至350℃範圍之溫度反應0~100小時。可藉此合成出具有粒子本體11與外殼12之目的物之色轉換粒子10。反應結束後以有機溶劑或水洗淨後，回收目的物之色轉換粒子10。含金屬元素之前驅物化合物、含陰離子元素之前驅物化合物及溶劑之例示與外層11b之情況相同。

【0089】 第2合成步驟可藉由經過外殼12在用於反應之粒子本體11之奈米粒子上成長的核成長過程來獲得目的物之色轉換粒子10。上述反應包含使用微反應容器並以連續流式製程來合成目的物。此外，上述反應包含在非活性氣體環境下或大氣環境下進行合成。此外，上述反應包含連續合成出成為粒子本體11之奈米粒子並連續合成外殼12。進一步來說，上述反應包含合成出成為粒子本體11之奈米粒子並於其反應容器中加入外殼12之前驅物來合成色轉換粒子10。

【0090】 以下，敘述本實施形態之色轉換粒子10之效果。

本實施形態之色轉換粒子10含硫族化物鈣鈦礦，具備：粒子本體11，其受激發光照射會發光；及，外殼12，其係以可使激發光透射之半導體材料來形成，且被覆粒子本體11而使粒子本體11之表面缺陷非活性化。外殼12具有大於2.7eV之帶隙。

【0091】 本實施形態中，由於粒子本體11含硫族化物鈣鈦礦，故粒子本體10與其他材料之粒子相較，具有高度之光吸收性能以及對熱及光之高度耐久性。

【0092】 舉例來說，將本實施形態之色轉換粒子10應用於顯示裝置及照明裝置等各種設備時，可藉由高度之光吸收性能而不使藍色激發光透射，容易進行色轉換。此外，舉例來說，將本實施形態之色轉換粒子10應用於顯示裝置及照明裝置等各種設備時，亦可使設備之色轉換層薄膜化，在設備之成本面/製造面上有其優點。

此外，由於本實施形態之色轉換粒子10對於熱及光之耐久性甚高，舉例來說，亦可適於使用在如同微LED作動時之高溫且有光照射之環境下。

【0093】 此外，本實施形態之色轉換粒子10具有被覆粒子本體11而使粒子本體11之表面缺陷非活性化之外殼12。因此，若依本實施形態，可藉由外殼12使粒子表面之載子的非輻射再結合受到抑制，因此與不具外殼12之情況相較，可使粒子本體11之發光強度更提升。

此外，外殼12係以可使激發光透射之半導體材料形成，具有大於2.7eV之帶隙。因此，可見區域之激發光不會在外殼12被吸收，因此色轉換粒子10之發光強度也不會因外殼12之形成而受到抑制。

【0094】 <色轉換粒子10之產品形態及用途例>

其次，就色轉換粒子10之產品形態及用途例進行說明。色轉換粒子10之產品形態可舉如粉末、溶液、薄膜、片材等。此外，就色轉換粒子10之用途例而言，可設想其應用於各種設備。

【0095】 (粉末)

粉末為色轉換粒子10處於凝集狀態之物。於後文中，有時將色轉換粒子10稱為一次粒子，色轉換粒子10處於凝集狀態之物稱為二次粒子。一次粒子及二次粒子之尺寸並未特別受限，但一次粒子宜在5nm至1000nm之範圍內。此外，一次粒子及二次粒子之表面亦可賦予配位子。為了改善發光特性、色轉換粒子之分散性及製膜性等特性，亦可於色轉換粒子10之粉末中添加其他材料作為添

加材。

【0096】 此外，色轉換粒子10之粉末的用途並未特別受限。舉例來說，可使其分散於溶劑來製作溶液，亦可使其分散於樹脂及固體介質來製作複合物(composite)，亦可製成燒結體而用作濺鍍靶，也可直接以粉末形式用作蒸鍍源等之源頭。

【0097】 (溶液)

溶液為色轉換粒子10呈分散於溶劑之狀態之物。一次粒子及二次粒子之尺寸並未特別受限，一次粒子宜在5nm至1000nm之範圍內。又，「呈分散」係指色轉換粒子10浮游或懸浮於溶劑之狀態，亦可有部分沉澱。此外，一次粒子及二次粒子之表面可賦予配位子。

【0098】 溶液之溶劑可使用1或2種以上之多數溶劑。溶劑之種類可舉例如下，但並不限於此：

水、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯等酯類；γ-丁內酯、丙酮、二甲酮、二異丁酮、環戊酮、環己酮、甲基環己酮等酮類；二乙醚、甲基三級丁基醚、二異丙醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊烷、4-甲基二氧戊烷、四氫呋喃、甲基四氫呋喃、苯甲醚、苯乙醚等醚類；甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、三級丁醇、1-戊醇、2-甲基-2-丁醇、甲氧基丙醇、二丙酮醇、環己醇、2-氟乙醇、2,2,2-三氟乙醇、2,2,3,3-四氟-1-丙醇等醇類；乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單乙醚乙酸酯、三乙二醇二甲醚等二醇醚類；N-甲基-2-吡咯啶酮、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等具有醯胺基之有機溶劑；乙腈、異丁腈、丙腈、甲氧基乙腈等具有腈基之有機溶劑；碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等具有碳酸酯基之有機溶劑；二氯甲烷、氯仿等具有鹵化烴基之有機溶劑；正戊烷、環己烷、正己烷、苯、甲苯、二甲苯等具有烴基之有機溶劑；

二甲亞碸等。

【0099】 此外，為了改善發光特性、色轉換粒子10之分散性及製膜性等特性，上述溶液亦可添加酸、鹼或黏結劑材料等來作為添加材。

此外，上述溶液之用途並未特別受限。舉例來說，亦可用於利用塗佈法及噴霧法、刮刀法(其他溶液製膜法)之製膜、以及利用與固體分散介質複合之複合物製作、或者運用此等之設備製作上。

【0100】 (薄膜)

薄膜為色轉換粒子10呈凝集為面狀之狀態之物。一次粒子及二次粒子之尺寸並未特別受限，但一次粒子宜在5nm至1000nm範圍內。此外，一次粒子及二次粒子表面可賦予配位子。為了改善發光特性、色轉換粒子10之分散性等特性，上述薄膜亦可添加其他材料作為添加材。

【0101】 上述薄膜之製法並未特別受限。舉例來說，亦可利用塗佈法、噴霧法、刮刀法、噴墨法及其他溶液製膜法進行製膜，或者使用濺鍍法及真空蒸鍍法等真空製程來製作薄膜。此外，以塗佈之類的方法對色轉換粒子10製膜，之後利用燒成之類的處理而呈現不保持粒子形狀之狀態亦可。

【0102】 (片材)

片材係分散有色轉換粒子10之分散介質呈平面狀之狀態之物。一次粒子及二次粒子之尺寸並未特別受限，但一次粒子宜在5nm至1000nm之範圍內。此外，一次粒子及二次粒子之表面可賦予配位子。

【0103】 用作片材之分散介質的材料可任意運用可用於此種目的且為所屬技術領域中具通常知識者所周知之聚合物。在適切之實施形態中，此種聚合物呈幾乎半透明或幾乎透明。

舉例來說，可作為片材之分散介質來應用之聚合物類有聚乙烯醇縮丁醛、聚乙酸乙烯酯、聚矽氧及聚矽氧衍生物，但並不侷限於此等。此外，聚矽氧衍

生物有聚苯基甲基矽氧烷、聚苯基烷基矽氧烷、聚二苯基矽氧烷、聚二烷基矽氧烷、氟化聚矽氧類、經乙烯基及氫化物取代之聚矽氧類、離子聚合物、聚乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物薄膜、耐倫等，但不侷限於此等。

【0104】 為了改善發光特性、色轉換粒子10之分散性等特性，也可對上述片材添加二氧化矽微粒子及在上述溶液欄中所說明之溶劑等其他材料來作為添加材。

上述片材之製法並未特別受限。舉例來說，可以將粉末與分散介質捏合延伸來製造片材，也可將含有色轉換粒子10之印墨與分散介質或其前驅物混合再進行塗佈來製造片材。

【0105】 (設備)

就色轉換粒子10或上述粉末、溶液、薄膜、片材之用途而言，可預想應用於各種設備中之紫外線或藍光等之降轉換上。設備之種類可舉例如LED及有機EL等發光裝置、含該發光裝置之顯示裝置、含該發光裝置之照明裝置、影像感測器、光電轉換裝置及生物發光標記等。

【0106】 <實施例>

以下，針對本發明之色轉換粒子之實施例進行說明。實施例之色轉換粒子中，粒子本體為$BaZrS_3$，外殼為ZnS。另，ZnS之帶隙為3.6eV。

圖2為顯示實施例中之色轉換粒子之製造順序之圖。實施例中，透過以下順序來藉液相合成法生成色轉換粒子。

【0107】 首先，將二異丁基二硫胺基甲酸鋇(527.94mg)及二異丁基二硫胺基甲酸鋯(908.76mg)秤量至50ml之三口燒瓶，加入1-十八烯(ODE：5ml)並攪拌。接著，將上述三口燒瓶在內部環境氣體保持為N_2環境氣體的狀態下移動至通風

櫃內，以5℃/分鐘之升溫速度升溫至310℃後，將常溫之油胺(OLA：3200mg)以螺口注射器(Luer-Lock Syringe)注入三口燒瓶。

【0108】 之後，於將三口燒瓶內之溶液保持在310℃之狀態下攪拌18小時後冷卻至室溫。接著，將三口燒瓶內之溶液分為二份。於其中一份溶液加入丁醇使其沉澱，以離心分離進行回收而獲得合成物之粉末($BaZrS_3$粉末)。於另一份溶液加入甲苯與乙醇使其沉澱，進行離心分離。然後捨棄上清液，使殘渣分散於甲苯藉此獲得合成物之分散液($BaZrS_3$分散液)。

【0109】 此外，將$BaZrS_3$分散液(0.5ml)加入至十二烷硫醇(DDT：5.0ml)，於80℃下進行30分鐘真空吸引後，以5℃/分鐘之昇溫速度升溫至240℃。溫度安定後，對已在十二烷硫醇中加入$BaZrS_3$分散液之溶液，以1ml/min加入準備在其他三口燒瓶中之Zn溶液並加熱攪拌1小時。另，上述Zn溶液係對十二烷硫醇(0.96ml)與十八烯(4.0ml)添加$Zn(OSt)_2$(2529mg)並於190℃下保持30分鐘來調整之物。

【0110】 接著，將反應後之溶液放冷至室溫。對所得溶液加入過剩之甲醇，使凝集物離心沉澱，去除上清液後添加甲苯使其分散。重複進行該操作數次，而獲得實施例之色轉換粒子之粉末(合成物：$BaZrS_3$/ZnS粉末)。使該粉末分散於甲苯而獲得色轉換粒子之分散液($BaZrS_3$/ZnS分散液)。

【0111】 圖3為圖表，顯示實施例之X射線繞射裝置(XRD)之分析結果。實施例所得上述$BaZrS_3$粉末之X射線繞折強度曲線與$BaZrS_3$之JCPDS數據的特徵相當一致。因此，得以確認實施例之步驟已成功合成出粒子本體之$BaZrS_3$。

【0112】 此外，實施例所得上述$BaZrS_3$/ZnS粉末之X射線繞射強度曲線與ZnS之JCPDS數據的特徵相當一致。因此，得以確認實施例之步驟已在粒子本體之表面成功製膜ZnS之外殼。

【0113】 圖4為圖表，顯示實施例之色轉換粒子之甲苯分散液的發射光譜。

圖4之橫軸表示發光波長，圖4之縱軸表示正規化之發光強度。於圖4中，以實線表示實施例之色轉換粒子($BaZrS_3$/ZnS分散液)之發射光譜。此外，於圖4中，以虛線表示作為比較例之$BaZrS_3$粒子本體未形成外殼之色轉換粒子($BaZrS_3$分散液)的發射光譜。

【0114】 如圖4所示，在實施例與比較例中，顯示發射光譜尖峰之波長幾乎未發生變化。另一方面，在實施例中，由於藉由形成外殼來使粒子表面之載子的非輻射再結合受到抑制，而得以確認就發射光譜尖峰之發光強度而言，實施例較比較例大幅增加。

此外，藉由在外殼與內核之界面形成固溶體，就結果而言，產生了內核粒徑變小之尺寸效應，可使發光波長發生變化。

【0115】 雖已說明本發明之實施型態如上，但實施形態僅是作為一例而提示者，不意圖限定本發明之範圍。實施形態可在上述以外之各種形態下實施，可在不超脫本發明要旨之範圍內進行各種省略、置換及變更等。實施形態及其變形包含在本發明之範圍及要旨內，在此同時，申請專利範圍所記載之發明及其均等物也包含在本發明之範圍及要旨當中。

【0116】 此外，本申請案係依據已在2022年12月20日提出申請之日本國專利申請案第2022-203590號而主張優先權，本申請案援用日本國專利申請案第2022-203590號之全部內容。

【符號說明】

【0117】

10:色轉換粒子

11:粒子本體

11a:內層

11b:外層

12:外殼

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種色轉換粒子，具備：

粒子本體，其包含硫族化物鈣鈦礦，且受激發光照射會發光；及

外殼，其係以可使前述激發光射透之半導體材料來形成，且被覆前述粒子本體而使前述粒子本體之表面缺陷非活性化；

並且，前述外殼具有大於2.7eV之帶隙。

【請求項2】 如請求項1之色轉換粒子，其中前述硫族化物鈣鈦礦具有立方晶鈣鈦礦、正方晶鈣鈦礦、$GdFeO_3$型斜方晶鈣鈦礦、Ruddlesden-Popper型層狀鈣鈦礦、Dion-Jacobson型層狀鈣鈦礦及雙鈣鈦礦之結晶構造中之任一結晶構造。

【請求項3】 如請求項2之色轉換粒子，其中前述硫族化物鈣鈦礦之化學式為ABX_3或$A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$(A、A’為第2族元素，B為第4族元素，X為硫族元素，但n為1以上之整數)。

【請求項4】 如請求項3之色轉換粒子，其中前述A、前述A’、前述B及前述X包含將各自之族之元素以任意比混合而成者。

【請求項5】 如請求項1至請求項4中任一項之色轉換粒子，其中前述硫族化物鈣鈦礦係選自$SrZrS_3$、$SrZrSe_3$、$SrHfS_3$、$SrHfSe_3$、$BaZrS_3$、$BaZrSe_3$、$BaHfS_3$、$BaHfSe_3$、$Sr_2Ba_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$、$Sr_2Ba_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$、$Sr_2Ba_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$、$Sr_2Ba_{n-1}Hf_nSe_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$、$Sr_{n+1}Hf_nSe_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$、$Ba_2Sr_{n-1}Hf_nSe_{3n+1}$、$Ba_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$及$Ba_{n+1}Hf_nSe_{3n+1}$(但n為1以上之整數)中之任一者。

【請求項6】 如請求項1至請求項5中任一項之色轉換粒子，其中前述硫族化物鈣鈦礦為$(Sr_xBa_{1-x})(Zr_yHf_{1-y})(S_zSe_{1-z})_3$或$(Sr_{x'}Ba_{1-x'})_2(Sr_xBa_{1-x})_{n-1}(Zr_yHf_{1-y})_n(S_zSe_{1-z})_{3n+1}$(但x、x’、y、z各自為0以上且1以下之值)。

【請求項7】 如請求項1至請求項6中任一項之色轉換粒子，其中前述外殼具有3.1eV以上之帶隙。

【請求項8】 如請求項7之色轉換粒子，其中前述外殼具有3.6eV以上之帶隙。

【請求項9】 如請求項1至請求項8中任一項之色轉換粒子，其中前述粒子本體係全體以前述硫族化物鈣鈦礦來形成。

【請求項10】如請求項1至請求項8中任一項之色轉換粒子，其中前述粒子本體具有：

作為發光部之內層；及

包住前述內層且會吸收前述激發光之外層；

並且，前述內層係以前述硫族化物鈣鈦礦來形成。

【請求項11】如請求項1至請求項6中任一項之色轉換粒子，其中前述粒子本體具有：

作為發光部之內層；及

包住前述內層且會吸收前述激發光之外層；

並且，前述外層係以前述硫族化物鈣鈦礦來形成。

【請求項12】如請求項11之色轉換粒子，其中前述內層係以異於前述外層之前述硫族化物鈣鈦礦來形成。

【請求項13】如請求項1至請求項12中任一項之色轉換粒子，其中前述外殼係以異於前述粒子本體之前述硫族化物鈣鈦礦來形成。

【請求項14】如請求項1至請求項13中任一項之色轉換粒子，其外殼之導帶下端能量大於粒子本體之導帶下端能量，外殼之價帶上端能量小於粒子本體之價帶上端能量。

【請求項15】如請求項9之色轉換粒子，其中前述粒子本體為$BaZrS_3$，前述

外殼為ZnS。

【請求項16】一種粉末，包含如請求項1至請求項15中任一項之色轉換粒子。

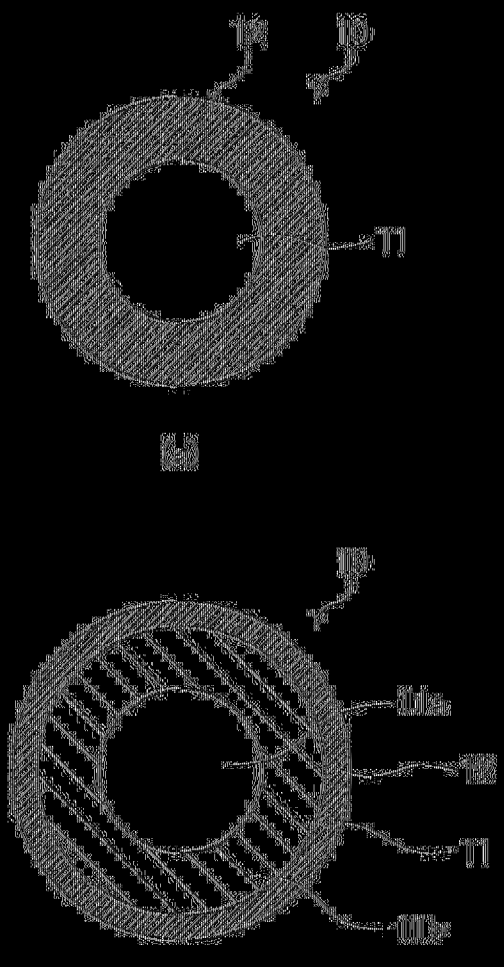
【請求項17】一種溶液，包含如請求項1至請求項15中任一項之色轉換粒子。

【請求項18】一種薄膜，包含如請求項1至請求項15中任一項之色轉換粒子。

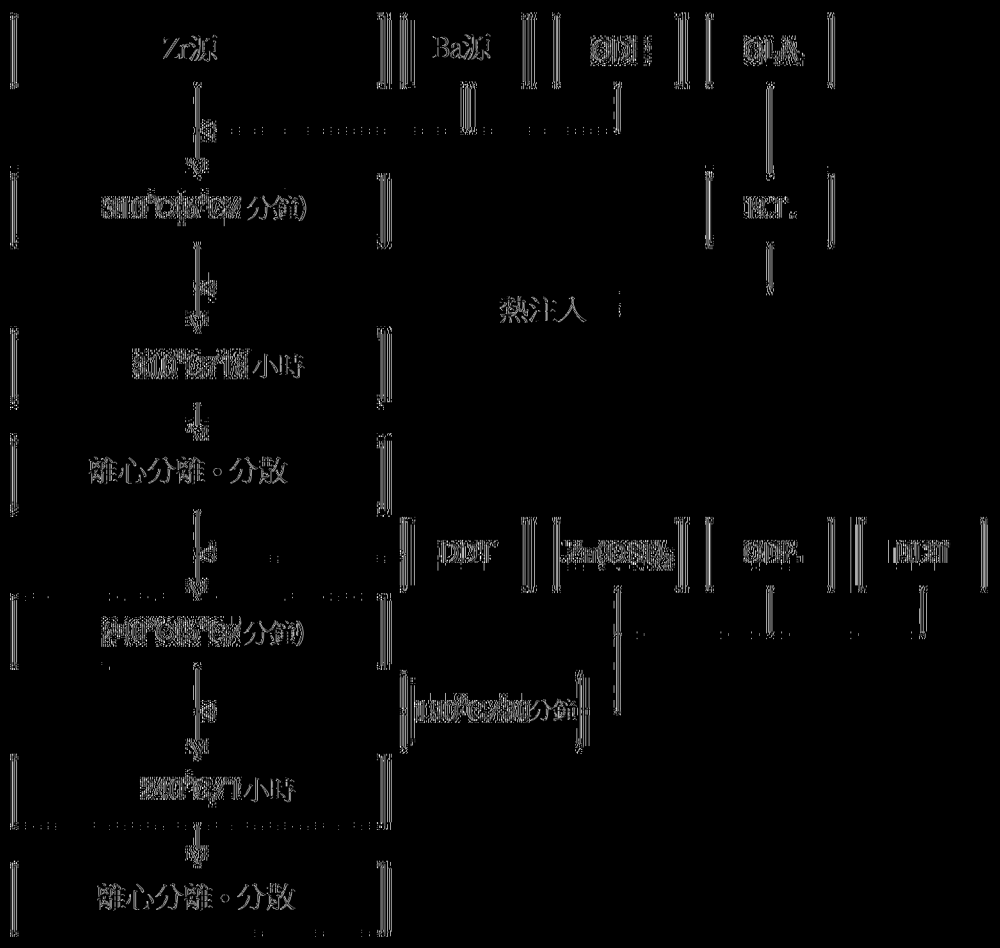
【請求項19】一種片材，包含如請求項1至請求項15中任一項之色轉換粒子。

【請求項20】一種設備，包含如請求項1至請求項15中任一項之色轉換粒子。

【發明圖式】



【圖1】



圖(2)

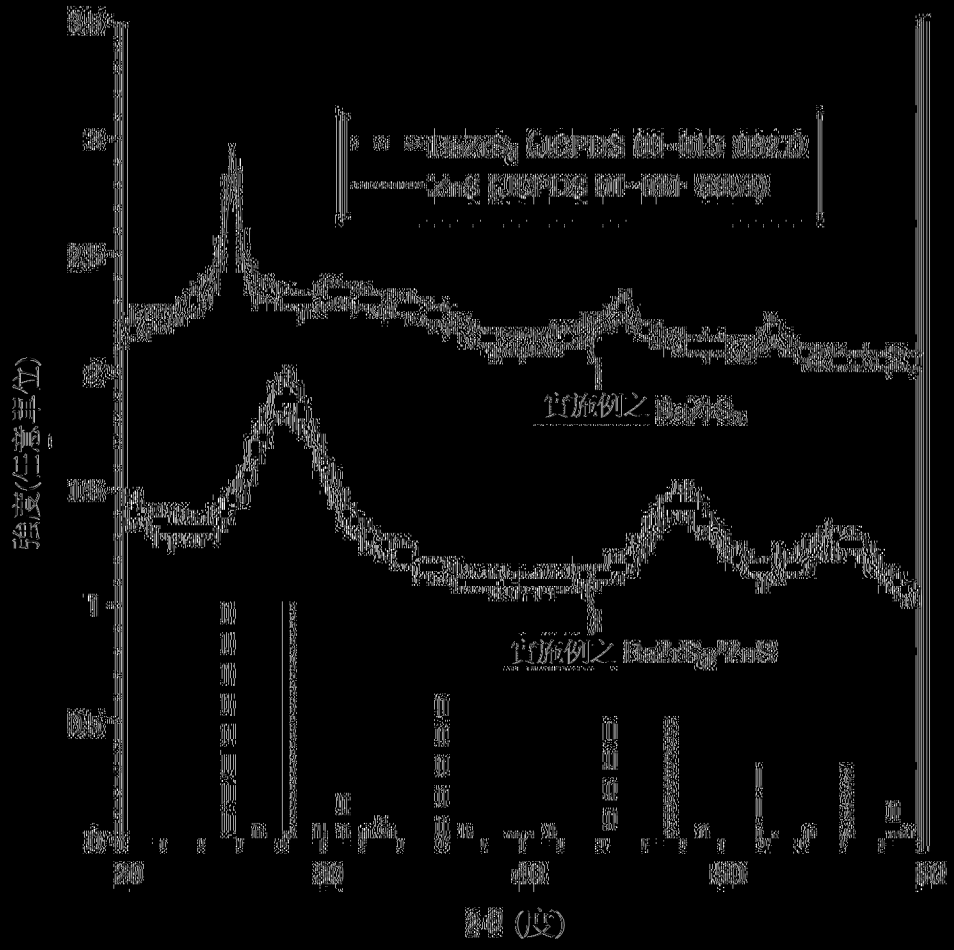


圖3

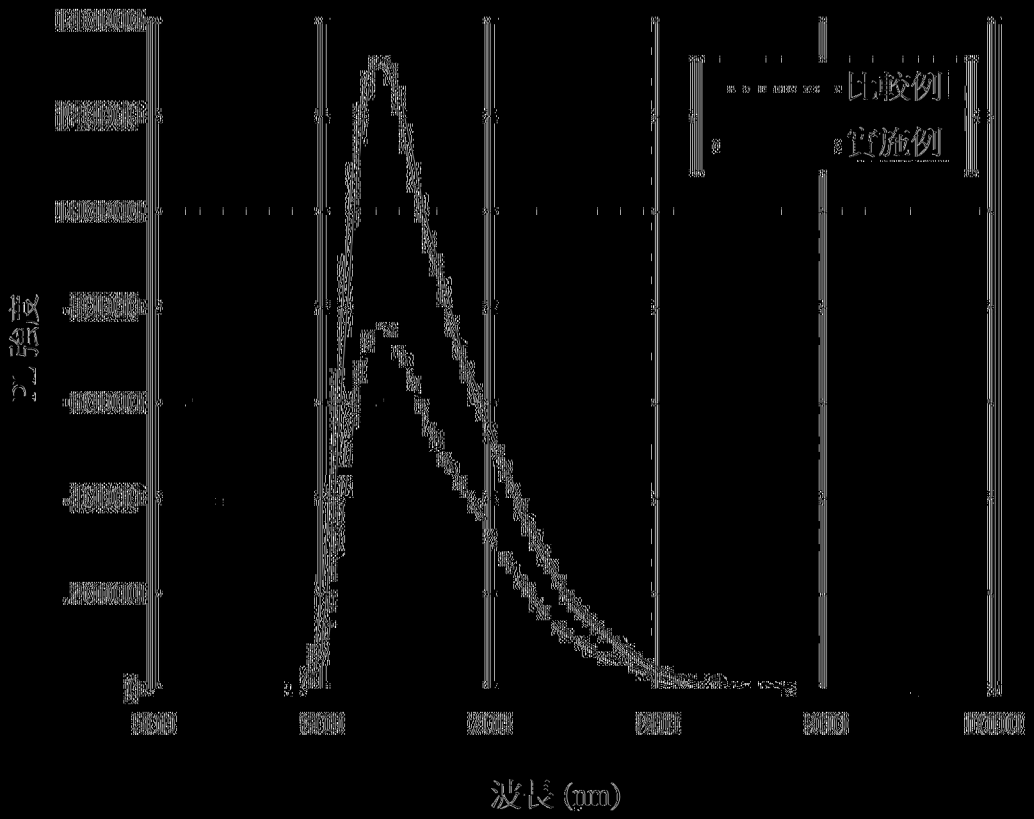


圖4