(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0107356
(43) 공개일자 2023년07월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/08 (2006.01) *B82B 3/00* (2017.01)
C09K 11/67 (2006.01) *C09K 11/88* (2006.01)
G02B 5/20 (2022.01) *B82Y 20/00* (2017.01)
B82Y 40/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/08 (2013.01)
B82B 3/0095 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7020878
(22) 출원일자(국제) 2021년11월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년06월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/042892
(87) 국제공개번호 WO 2022/113967
국제공개일자 2022년06월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-195058 2020년11월25일 일본(JP)

(71) 출원인
이데미쓰 고산 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고
(72) 발명자
가토 다쿠야
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고 이데미쓰 고산 가부시키가이샤 나이
이나토메 도루
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고 이데미쓰 고산 가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

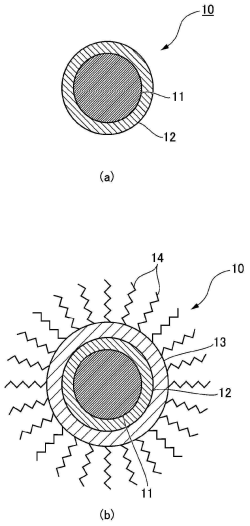
전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 발명의 명칭 **색 변환 입자**

(57) 요 약

색 변환 입자는, 코어와, 코어를 포함하고 여기광을 흡수하는 셸을 구비하고, 조사된 여기광을 받아 코어 또는 코어와 셸의 계면에서 발광을 발생시킨다. 셸은, 칼코게나이드페로브스카이트로 구성되고, 코어 및 셸은, 스토크스 시프트를 발현시키는 밴드 얼라인먼트를 갖는다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09K 11/67 (2013.01)
C09K 11/88 (2013.01)
G02B 5/20 (2022.01)
B82Y 20/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)
(72) 발명자
히가시노 유타
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고 이데미쓰 고산 가부시키가이샤 나이
오다 유스케
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고 이데미쓰 고산 가부시키가이샤 나이
기모토 요시노리
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고 이데미쓰 고산 가부시키가이샤 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

코어와,

상기 코어를 포함하고 여기광을 흡수하는 셸을 구비하고,

조사된 상기 여기광을 받아 상기 코어 또는 상기 코어와 상기 셸의 계면에서 발광을 발생시키고,

상기 셸은, 칼코게나이드페로브스카이트로 구성되고,

상기 코어 및 상기 셸은, 스토크스 시프트를 발현시키는 밴드 얼라인먼트를 갖는 색 변환 입자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 칼코게나이드페로브스카이트는, 입방정 페로브스카이트, 정방정 페로브스카이트, $GdFeO_3$ 형 사방정 페로브스카이트, Ruddlesden-Popper 형 층상 페로브스카이트, Dion-Jacobson 형 층상 페로브스카이트, 또는 더블 페로브스카이트의 결정 구조 중 어느 결정 구조를 갖는 색 변환 입자.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 칼코게나이드페로브스카이트의 화학식은, ABX_3 또는 $A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ (A, A' 는 제 2 족의 원소, B 는 제 4 족의 원소, X 는 칼코겐 원소, 단, n 은 1 이상의 정수) 인 색 변환 입자.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 A, 상기 A', 상기 B, 상기 X 는, 각각의 족의 원소를 임의의 비로 혼합시킨 것을 포함하는 색 변환 입자.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 칼코게나이드페로브스카이트는, $SrZrS_3$, $SrZrSe_3$, $SrHfS_3$, $SrHfSe_3$, $BaZrS_3$, $BaZrSe_3$, $BaHfS_3$, $BaHfSe_3$, $Sr_2Ba_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$, $Sr_2Ba_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$, $Sr_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$, $Sr_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$, $Ba_2Sr_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$, $Ba_2Sr_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$, $Ba_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$, $Ba_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$, $Sr_2Ba_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$, $Sr_2Ba_{n-1}Hf_nSe_{3n+1}$, $Sr_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$, $Sr_{n+1}Hf_nSe_{3n+1}$, $Ba_2Sr_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$, $Ba_2Sr_{n-1}Hf_nSe_{3n+1}$, $Ba_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$, $Ba_{n+1}Hf_nSe_{3n+1}$ (단, n 은 1 이상의 정수) 중 어느 것에서 선택되는 색 변환 입자.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 칼코게나이드페로브스카이트는, $(Sr_xBa_{1-x})(Zr_yHf_{1-y})(S_zSe_{1-z})_3$ 또는 $(Sr_{x'}Ba_{1-x'})_2(Sr_xBa_{1-x})_{n-1}(Zr_yHf_{1-y})_n(S_zSe_{1-z})_{3n+1}$ 인 (단, x, x', y, z 는 각각 0 이상 1 이하의 값) 색 변환 입자.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 밴드 얼라인먼트는, 상기 셸의 전도대의 하단의 에너지 E_{c_shell} 이 상기 코어의 전도대의 하단의 에너지

E_{c_core} 보다 높거나, 혹은, 상기 셸의 가전자대의 상단의 에너지 E_{v_shell} 이 상기 코어의 가전자대의 상단의 에너지 E_{v_core} 보다 낮은 것 중 적어도 어느 조건을 만족하는 색 변환 입자.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 셸의 밴드 갭은, 상기 코어의 밴드 갭보다 큰 색 변환 입자.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 밴드 얼라인먼트는, 상기 셸의 전도대의 하단의 에너지 E_{c_shell} 이 상기 코어의 전도대의 하단의 에너지 E_{c_core} 보다 높고, 또한 상기 셸의 가전자대의 상단의 에너지 E_{v_shell} 이 상기 코어의 가전자대의 상단의 에너지 E_{v_core} 보다 낮은 조건을 만족하는 색 변환 입자.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셸의 밴드 갭은, 3.4 eV 이하인 색 변환 입자.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셸의 두께는, 2 ㎚ 이상 300 ㎚ 이하인 색 변환 입자.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 셸의 두께는, 2 ㎚ 이상 50 ㎚ 이하인 색 변환 입자.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 셸의 두께는, 2 ㎚ 이상 30 ㎚ 이하인 색 변환 입자.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 셸의 두께는, 2 ㎚ 이상 10 ㎚ 이하인 색 변환 입자.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셸은, 복수의 층을 갖는 색 변환 입자.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셸은, 복수의 상기 코어를 포함하는 색 변환 입자.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코어는, 흡광재를 내포하는 색 변환 입자.

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셸 또는 상기 코어 중 적어도 일방은, 이물질 또는 공극을 포함하는 색 변환 입자.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 셸 또는 상기 코어 중 적어도 일방은, 물리적 성질이 깊이 방향으로 구배상으로 변화하는 구조를 갖는 색 변환 입자.

청구항 20

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코어는, 상기 셸과는 상이한 칼코게나이드페로브스카이트로 구성되는 색 변환 입자.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 셸과는 상이한 칼코게나이드페로브스카이트는, $SrZrS_3$, $SrZrSe_3$, $SrHfS_3$, $SrHfSe_3$, $BaZrS_3$, $BaZrSe_3$, $BaHfS_3$, $BaHfSe_3$, $Sr_2Ba_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$, $Sr_2Ba_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$, $Sr_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$, $Sr_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$, $Ba_2Sr_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$, $Ba_2Sr_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$, $Ba_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$, $Ba_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$, $Sr_2Ba_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$, $Sr_2Ba_{n-1}Hf_nSe_{3n+1}$, $Sr_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$, $Sr_{n+1}Hf_nSe_{3n+1}$, $Ba_2Sr_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$, $Ba_2Sr_{n-1}Hf_nSe_{3n+1}$, $Ba_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$, $Ba_{n+1}Hf_nSe_{3n+1}$ (단, n 은 1 이상의 정수) 중 어느 것에서 선택되는 색 변환 입자.

청구항 22

제 20 항에 있어서,

상기 셸과는 상이한 칼코게나이드페로브스카이트는, $(Sr_xBa_{1-x})(Zr_yHf_{1-y})(S_zSe_{1-z})_3$ 또는 $(Sr_{x'}Ba_{1-x'})_2(Sr_xBa_{1-x})_{n-1}(Zr_yHf_{1-y})_n(S_zSe_{1-z})_{3n+1}$ 인 (단, x, x', y, z 는 각각 0 이상 1 이하의 값) 색 변환 입자.

청구항 23

제 21 항에 있어서,

상기 코어는, $BaZrS_3$ 이고,

상기 셸은, $SrZrS_3$ 인 색 변환 입자.

청구항 24

제 21 항에 있어서,

상기 코어는, $BaHfS_3$ 이고,

상기 셸은, $SrHfS_3$ 인 색 변환 입자.

청구항 25

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 기재된 색 변환 입자를 포함하는 분말.

청구항 26

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 기재된 색 변환 입자를 포함하는 용액.

청구항 27

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 기재된 색 변환 입자를 포함하는 박막.

청구항 28

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 기재된 색 변환 입자를 포함하는 시트.

청구항 29

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 기재된 색 변환 입자를 포함하는 디바이스.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 색 변환 입자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래부터, 조명이나 표시 장치, 태양 전지 등에 있어서, 물체에 외부로부터 입사된 여기광을 보다 장파장의 광으로 변환시켜 방출하는 파장 변환 (다운 컨버전) 을 사용한 색 변환이 널리 활용되고 있다. 이 종류의 색 변환에서는, 예를 들어, 부활제를 첨가한 형광체가 사용되는 경우가 있다. 그러나, 종래의 형광체는, 발광 파장, 발광 피크폭 및 피크수 (색 순도) 의 제어성에 한계가 있어, 예를 들어, 표시 장치와 같이 특정한 파장에 있어서 높은 색 순도를 필요로 하는 용도로의 적용에서는 개선해야 할 과제가 많았다.

[0003] 한편, 최근에 있어서는, 상기 과제를 해결하는 것으로서 양자 효과를 응용한 코어 셸형 양자 도트가 주목을 끌고 있으며, 다양한 분야에서 코어 셸형 양자 도트가 응용되고 있다. 코어 셸형 양자 도트는, 직경이 수 나노미터 사이즈인 미소한 반도체 입자이며, 발광부로서 기능하는 코어가, 캐리어 봉쇄층이나 흡광부로서 기능하는 셸에 의해 외측으로부터 덮여진 구조를 갖고 있다.

[0004] 이 종류의 코어 셸형 양자 도트에 있어서, 코어의 물질은, 예를 들어, Cd (S, Se), InP, $APbX_3$ (A = Cs, MA ; X = Cl, Br, I) 에서 선택된다. 또, 셸의 물질은, 예를 들어, Zn (S, Se) 이나, A'_2PbX_4 (A' = OA) 등이다. 여기서, MA 는 메틸암모늄, OA 는 옥틸암모늄이다. 또, 비특허문헌 1, 2 에는, $CsPbBr_3$ 으로 대표되는 할라이드페로브스카이트를 사용한 코어 셸형 양자 도트가 개시되어 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) S. Bera et al., "Perovskite Nanocrystal Heterostructures : Synthesis, Optical Properties, and Applications", ACS Energy Lett. 5, 2858-2872 (2020).

(비특허문헌 0002) "Challenges and Opportunities in Designing Perovskite Nanocrystal Heterostructures", ACS Energy Lett. 5, 2253-2255 (2020).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기 코어 셸형 양자 도트의 재료 중 하나인 CdSe 는, RoHS 에서 규제되는 Cd 를 포함하여, 독성을 갖고 있다. 그 때문에, Cd (S, Se) 의 대체 재료로서 InP 가 개발되었지만, InP 는 레어 메탈인 In 을 포함하는 것에 추가하여, 재료의 내구성과 발광 효율의 면에서 과제가 있다. 한편으로, CsPbBr 로 대표되는 할라이드페로브스카이트는, 높은 흡광도와 발광 효율을 갖지만, 재료의 내구성이 충분하지는 않다.

[0007] 또, 양자 도트는 수 나노미터로 사이즈가 작으므로 흡광도가 작다. 한편으로, 흡광도를 높이기 위해 양자 도트의 사이즈를 크게 하면, 양자 사이즈 효과가 소실되는 것이나, 발광의 재흡수에 의한 손실의 증대 등에서 기인하여 발광 효율이 저하되는 것이 우려된다.

[0008] 본 발명은, 상기 상황을 감안하여 이루어진 것으로서, 내구성을 확보함과 함께, 높은 흡광도와 높은 발광 효율을 실현하는 색 변환 입자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 양태의 색 변환 입자는, 코어와, 코어를 포함하고 여기광을 흡수하는 셸을 구비하고, 조사된 여기광을 받아 코어 또는 코어와 셸의 계면에서 발광을 발생시킨다. 셸은, 칼코게나이드페로브스카이트로 구성되고, 코어 및 셸은, 스토크스 시프트를 발현시키는 밴드 얼라인먼트를 갖는다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 색 변환 입자에 의하면, 내구성을 확보함과 함께, 높은 흡광도와 높은 발광 효율을 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1 은, 본 실시형태의 색 변환 입자의 구성예를 나타내는 모식도이다.

도 2 는, 셸의 두께와 여기광의 흡수율의 관계의 예를 나타내는 그래프이다.

도 3 은, 여기 에너지와 입자 반경의 관계의 예를 나타내는 그래프이다.

도 4 는, 코어 및 셸의 밴드 얼라인먼트의 예를 나타내는 도면이다.

도 5 는, 코어 및 셸의 밴드 얼라인먼트의 예를 나타내는 도면이다.

도 6 은, 코어 및 셸의 밴드 얼라인먼트의 예를 나타내는 도면이다.

도 7 은, 본 실시형태의 색 변환 입자의 변형예를 나타내는 도면이다.

도 8 은, 본 실시형태의 색 변환 입자의 변형예를 나타내는 도면이다.

도 9 는, 실시예에 있어서의 코어 및 셸의 밴드 얼라인먼트를 나타내는 도면이다.

도 10 은, 실시예의 시뮬레이션의 결과를 나타내는 도면이다.

도 11 은, $BaZrS_3$ 및 $SrZrS_3$ 의 광 흡수 계수와, $BaZrS_3$ 의 PL 발광 스펙트럼의 각 프로파일을 나타내는 도면이다.

도 12 는, 실시예 및 비교예에 있어서의 코어 및 셸의 재료의 조합과, 밴드 얼라인먼트의 타입 및 스토크스 시프트의 발현의 대응 관계를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 도면을 참조하면서 실시형태를 설명한다.

[0013] 실시형태에서는, 그 설명을 알기 쉽게 하기 위해, 본 발명의 주요부 이외의 구조 또는 요소에 대해서는, 간략화 또는 생략하여 설명한다. 또, 도면에 있어서, 동일한 요소에는 동일한 부호를 부여한다. 또한, 도면에 있어서, 각 요소의 형상, 치수 등은, 모식적으로 나타낸 것으로서, 실제의 형상이나 치수 등을 나타내는 것은 아니다.

[0014] <색 변환 입자의 구조>

[0015] 도 1(a) 는, 본 실시형태의 색 변환 입자의 구성예를 나타내는 모식도이다.

[0016] 색 변환 입자 (10) 는, 전체 형상이 나노미터 규모의 입자상이고, 입사된 여기광을 흡수하여, 에너지 (파장) 가 상이한 광으로서 재방출 (발광) 함으로써 색 변환을 실시한다.

[0017] 색 변환 입자 (10) 는, 발광부로서의 코어 (11) 와, 흡광부로서의 셸 (12) 을 갖는다. 셸 (12) 은, 그 내부에 1 이상의 코어 (11) 를 포함한다. 그리고, 각각의 코어 (11) 의 일부 혹은 전부가 외측으로부터 셸 (12) 에 피복됨으로써 색 변환 입자 (10) 가 구성된다.

[0018] 색 변환 입자 (10) 에서는, 코어 (11) 와 셸 (12) 을 분리하여 형성하고, 셸 (12) 의 재료로서 후술하는 칼코게나이드페로브스카이트를 채용한다. 이로써, 여기광에 대한 셸 (12) 의 높은 흡광도를 실현함과 함께, 색 변

환 입자 (10) 의 내구성이 향상된다. 이 점에 대해서는 후술한다.

[0019] 또, 코어 (11) 와 셸 (12) 에 있어서 전도대의 하단의 에너지 E_c 와 가전자대의 상단의 에너지 E_v 의 밴드 얼라인먼트는, 스토크스 시프트를 발현시키는 관계로 되어 있다. 코어 (11) 와 셸 (12) 의 밴드 얼라인먼트에 대해서는 후술한다.

[0020] 또한, 코어 (11) 와 셸 (12) 의 밴드 갭을 조정함으로써, 코어 (11) 에서 발광한 광을 투과시키는 특성을 셸 (12) 에 부여할 수 있다. 이로써, 색 변환 입자 (10) 에서는 코어 (11) 에서 발생한 광이 셸 (12) 에서 재흡수되는 것을 억제할 수 있다.

[0021] <셸 (12)>

[0022] (셸의 재료)

[0023] 셸 (12) 은, 목적으로 하는 여기광 파장을 흡수하여, 여기 캐리어를 생성하는 반도체 재료인 칼코게나이드페로브스카이트로 구성되어 있다.

[0024] 칼코게나이드페로브스카이트는, X 사이트에 칼코겐 원소 (S, Se, Te) 를 포함하는 페로브스카이트 결정 구조군으로 이루어지는 반도체이고, X 사이트의 일부를 산소 (O) 로 치환시킨 것도 포함한다.

[0025] 상기 페로브스카이트는, 화학식 ABX_3 으로 나타내는 BX_6 팔면체를 골격으로 한 입방정의 결정 구조를 갖는 물질군을 나타내고, 격자 변형을 수반함으로써 정방정이나 사방정의 결정 구조를 취할 수 있다. 또, 동일한 ABX_3 조성에 있어서, 안정적인 복수의 결정 구조가 계산 과학적으로 나타나 있다. 이들 결정 구조에는, 페로브스카이트에 가까운 구조에서부터 상당히 상이한 구조까지가 포함된다. 또한, 파생 구조로서, 페로브스카이트 구조를 기본으로 한 Ruddlesden-Popper 형이나, Dion-Jacobson 형의 층상 페로브스카이트, B 사이트에 교대로 상이한 원소가 배치된 더블 페로브스카이트의 결정 구조 등이 존재한다.

[0026] 본 명세서에서는, 상기 결정 구조를 포함하여「페로브스카이트 결정 구조군」이라고 총칭한다.

[0027] 페로브스카이트 결정 구조군에는, 구체적으로 이하의 결정 구조를 갖는 물질이 포함된다.

[0028] 입방정 페로브스카이트, 정방정 페로브스카이트, $GdFeO_3$ 형 사방정, $YScS_3$ 형 사방정, NH_4CdCl_3 형 사방정, $BaNiO_3$ 형 육방정, $FePS_3$ 형 단사정, $PbPS_3$ 형 단사정, $CeTmS_3$ 형 단사정, Ruddlesden-Popper 형 층상 페로브스카이트, Dion-Jacobson 형 층상 페로브스카이트, 더블 페로브스카이트

[0029] 또한, 페로브스카이트 결정 구조군은, 조성이나 합성 조건에 따라 결정 구조와 전자 구조가 변화하고, 광 전자 물성 및 화학 특성이 변화한다. 그 때문에, 목적에 적합한 결정 구조가 되도록 조성이나 조건이 선택된다.

[0030] 예를 들어, 입방정 페로브스카이트, 정방정 페로브스카이트, $GdFeO_3$ 형 사방정 페로브스카이트, Ruddlesden-Popper 형 층상 페로브스카이트, 더블 페로브스카이트 구조를 갖는 물질은, 광 전자 물성 및 화학적 특성이 우수한 특성을 갖는다. 또, Dion-Jacobson 형 층상 페로브스카이트 구조로 함으로써, 더욱 화학적 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0031] 특히, ABX_3 (A = 제 2 족, B = 제 4 족) 으로 나타내는 $GdFeO_3$ 형 사방정 페로브스카이트의 결정 구조를 갖는 물질은, 높은 광 흡수 계수를 비롯한 우수한 광 전자 물성을 갖는 것이 알려져 있다.

[0032] 또, 칼코게나이드페로브스카이트의 화학식은, ABX_3, $A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, $A''A'''B''_2X_7$, $A''A_2B''_3X_{10}$, $A_2BB'X_6$ 으로 나타낼 수 있다.

[0033] 상기 화학식에 있어서, X 는 칼코겐 원소 (S, Se, Te) 를 나타낸다. A, A' 는 제 2 족의 원소 (Ca, Sr, Ba), A'' 는 제 1 족의 원소 (Li, Na, K, Rb, Cs), A''' 는 제 3 족의 원소 (희토류 원소) 와 Bi 를 나타낸다. B, B' 는 제 4 족의 원소 (Ti, Zr, Hf), B'' 는 제 5 족의 원소 (V, Nb, Ta) 를 나타낸다. 또, n 은 양의 정수로 한다. 또한, A 와 A', B 와 B' 는 동일한 원소여도 된다. 또, A, A', A'', A''', B, B', B'', X 는, 각각의 족의 원소를 임의의 비로 혼합시킨 것을 포함한다.

[0034] 일례로서, 화학식 ABX_3 으로 표현되는 칼코게나이드페로브스카이트에는, 이하의 물질이 포함된다. 이하의 예에서는, X 는 칼코겐 원소 중 우위의 재료인 (S, Se) 에서 선택되고, A 는 제 2 족의 원소 중 우위의 재료인

(Sr, Ba) 에서 선택되고, B 는 제 4 족의 원소 중 우위의 재료인 (Zr, Hf) 에서 선택된다.

[0035] $SrZrS_3$, $SrZrSe_3$, $SrHfS_3$, $SrHfSe_3$, $BaZrS_3$, $BaZrSe_3$, $BaHfS_3$, $BaHfSe_3$

[0036] 또, 일례로서, 화학식 $A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ 로 표현되는 칼코게나이드페로브스카이트에는, 이하의 물질이 포함된다. X 는 칼코겐 원소 중 우위의 재료인 (S, Se) 에서 선택되고, A, A' 는 제 2 족의 원소 중 우위의 재료인 (Sr, Ba) 에서 선택되고, B 는 제 4 족의 원소 중 우위의 재료인 (Zr, Hf) 에서 선택된다.

[0037] $Sr_2Ba_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$, $Sr_2Ba_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$, $Sr_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$, $Sr_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$, $Ba_2Sr_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$, $Ba_2Sr_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$, $Ba_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$, $Ba_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$, $Sr_2Ba_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$, $Sr_2Ba_{n-1}Hf_nSe_{3n+1}$, $Sr_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$, $Sr_{n+1}Hf_nSe_{3n+1}$, $Ba_2Sr_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$, $Ba_2Sr_{n-1}Hf_nSe_{3n+1}$, $Ba_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$, $Ba_{n+1}Hf_nSe_{3n+1}$

[0038] 이들 칼코게나이드페로브스카이트는, $(Sr_xBa_{1-x})(Zr_yHf_{1-y})(S_zSe_{1-z})_3$ 또는 $(Sr_{x'}Ba_{1-x'})_2(Sr_xBa_{1-x})_{n-1}(Zr_yHf_{1-y})_n(S_zSe_{1-z})_{3n+1}$ 로 표현할 수도 있다 (단, x, x', y, z 는 각각 0 이상 1 이하의 값).

[0039] 또한, 상기 서술한 X, A, A', B 에 있어서의 우위의 재료는, 색 변환 입자 (10) 에 적용하였을 때에, 발광 장치, 표시 장치, 조명 장치 등의 가시광을 발광하는 용도에 적합한 밴드 갭을 갖는 재료이다.

[0040] 칼코게나이드페로브스카이트에서는, 구성 원소에 대하여 동족이나 상이한 족의 원소와의 부분 치환에 의해, 캐리어 농도 또는 결정 구조의 제어나, 그 밖의 물리, 화학적 성질의 조정을 실시할 수 있다. 예를 들어, 제 1 족의 원소는 1, 2 족과, 제 2 족의 원소는 1, 2, 3 족과, 제 3 족의 원소는 2, 3, 4 족과, 제 4 족의 원소는 3, 4, 5 족과, 제 16 족의 원소는 15, 16, 17 족과 각각 치환시킬 수 있다.

[0041] 칼코게나이드페로브스카이트의 특장으로는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0042] 칼코게나이드페로브스카이트는, 광 흡수 계수가 크고 발광 성능 (발광 효율, 반치폭) 이 우수한 특성을 갖는다. 또, 칼코게나이드페로브스카이트의 광 흡수 계수의 프로파일은, 밴드단에서 급준하게 상승한다. 그 때문에, 칼코게나이드페로브스카이트는, 밴드 갭단 근방에서의 흡광도가 높다는 특성을 갖는다.

[0043] 따라서, 칼코게나이드페로브스카이트의 셀 (12) 은, 흡광도가 높아 여기광을 효율적으로 흡수할 수 있다.

[0044] 또, 칼코게나이드페로브스카이트는 화학적 안정성이 높아, 대기, 수분, 열, 광 등의 외부 환경이나 자극에 대한 내구성이 우수하다. 따라서, 칼코게나이드페로브스카이트의 셀 (12) 은 내구성이 높아, 셀 (12) 자체나 내부에 있는 코어 (11) 의 열화를 억제할 수 있다.

[0045] 또한, 칼코게나이드페로브스카이트는, 독성 원소를 포함하지 않으므로 안전성이 높고, 희소 금속을 포함하지 않으므로 원료 비용도 낮은 점에서도 유리하다.

[0046] (셀의 밴드 갭)

[0047] 다음으로, 칼코게나이드페로브스카이트를 사용한 셀 (12) 의 밴드 갭에 대해 설명한다.

[0048] 색 변환 입자에 있어서, 코어 혹은 코어 · 셀 계면에서 발광한 광은 셀을 통과하고 외부로 취출된다. 그 때문에, 셀은 발광한 광을 투과시킬 필요가 있다. 만약 셀에 있어서 발광한 광의 흡수가 일어나면 그만큼 색 변환 입자에서의 발광 효율은 저하된다. 따라서, 셀의 밴드 갭은 발광한 광의 에너지 이상인 것이 바람직하다.

[0049] 칼코게나이드페로브스카이트를 사용한 셀 (12) 은, 밴드 갭이 3.4 eV 이하인 경우, GaN (Eg ~ 3.4 eV) LED 에 의한 자외 여기광 (파장 365 ㎚) 을 유효하게 흡수할 수 있다. 또, 칼코게나이드페로브스카이트를 사용한 셀 (12) 은, 밴드 갭이 2.7 eV 이하인 경우, InGaN LED 나 OLED 에 의한 청색 여기광 (파장 460 ㎚) 을 유효하게 흡수할 수 있다.

[0050] 그 때문에, 셀 (12) 의 밴드 갭은, 파장 365 ㎚ 이상의 광을 흡수하기 위해서는 3.4 eV 이하인 것이 바람직하다. 혹은, 셀 (12) 의 밴드 갭은, 파장 460 ㎚ 이상의 광을 흡수하기 위해서는 2.7 eV 이하인 것이 바람직하다.

[0051] 여기서, 종래의 양자 도트에서 셀에 일반적으로 사용되는 ZnS (Eg ~ 3.6 eV ; 파장 340 ㎚) 는 상기 여기광을 흡수할 수 없다. 그 때문에, ZnS 를 사용한 셀의 경우, 상기 여기광에 의해 스토크스 시프트는 발현되지 않는다. 동일하게, ZnSe 의 밴드 갭은 2.7 eV (파장 460 ㎚) 이므로, 자외 여기광의 흡수는 가능하지만 청색

여기광의 흡수는 약하다.

[0052] 어느쪽이든 종래의 재료는 밴드 갭단 근방의 광 흡수 계수가 낮으므로 여기광을 충분히 흡수할 수 없어, 칼코게나이드페로브스카이트와 비교하여 셀의 흡광도가 낮아져 버리는 것을 알 수 있다.

[0053] (셀의 두께)

[0054] 또, 셀 (12) 의 두께의 하한과 상한은, 이하의 관점에서 규정된다.

[0055] 첫 번째로, 흡광부인 셀 (12) 에는, 여기광을 충분히 흡수할 수 있는 두께를 가질 것이 요구된다.

[0056] 도 2 는, 대표적인 칼코게나이드페로브스카이트 재료인 $SrZrS_3$ 의 광 흡수 계수를 사용하여, 셀 (12) 의 두께에 대한 460 ㎚ 여기광 (청색광) 의 흡수율을 계산한 그래프이다. 도 2 의 종축은 460 ㎚ 여기광의 흡수율을 나타내고, 도 2 의 횡축은 셀 (12) 의 두께 (㎚) 를 나타낸다.

[0057] 도 2 에 나타내는 청색광의 흡수율은, 2 ㎚ 에서 약 4 %, 5 ㎚ 에서 약 10 %, 10 ㎚ 에서 약 20 %, 30 ㎚ 에서 약 46 %, 50 ㎚ 에서 약 64 %, 100 ㎚ 에서 약 87 % 였다.

[0058] 색 변환 입자 (10) 의 용도로는, 필름이나 도포막, 수지 등에 색 변환 입자 (10) 를 다수 함유시켜 색 변환 재료로서 사용하는 것이 통상적으로 상정된다. 이 경우, 도 2 를 참조하여 개개의 셀 (12) 은 최소한 2 ㎚ 의 두께가 있으면, 다수의 색 변환 입자를 적용한 색 변환 재료 전체로는 충분한 흡광도를 실현할 수 있다.

[0059] 구체적으로는, 색 변환 필름에 적용하는 경우로서, 색 변환 필름의 두께 방향으로 색 변환 입자 (10) 가 100 개 이상 존재하는 것으로 상정한다. 셀 (12) 의 두께가 2 ㎚ 이면, 1 개의 색 변환 입자 (10) 에서 약 4 % 의 청색광의 흡수가 얻어지기 때문에, 상기 색 변환 필름에서는 충분히 청색광을 흡수 가능하다.

[0060] 두 번째로, 셀 (12) 의 두께가 지나치게 두꺼우면, 광 여기 캐리어가 코어 (11) 에 도달하기 전에 재결합하여 실활되어 버려, 발광 효율이 저하되어 버린다.

[0061] 여기서, 대표적인 칼코게나이드페로브스카이트 재료인 $SrHfS_3$ 의 전기 전도도로부터 캐리어의 확산 길이를 추측하면 길어도 30 ㎚ 정도가 된다. 또, 도 2 로부터 청색광이 두께 200 ㎚ 에서 약 98 % 흡수된다. 셀 (12) 의 깊이 200 ㎚ 에서 흡수된 광에 의해 여기된 캐리어가 확산 길이 30 ㎚ 로 확산되는 것을 상정하면, 셀 (12) 의 깊이 200 ㎚ 의 위치로부터 추가로 100 ㎚ 를 초과하여 깊이 방향으로 멀어지면, 도달할 수 있는 캐리어가 거의 없어진다. 이 때문에, 셀 (12) 이 300 ㎚ 보다 두꺼워지면 광 여기 캐리어가 코어 (11) 에 도달할 수 없게 되어, 발광 효율이 저하된다. 따라서, 셀 (12) 의 두께는 2 ㎚ 이상 300 ㎚ 이하의 범위이다.

[0062] 광 여기 캐리어의 재결합을 억제하는 관점에서는, 셀 (12) 이 여기광을 충분히 흡수할 수 있으면 셀 (12) 의 두께는 보다 얇은 쪽이 바람직하며, 예를 들어 셀 (12) 의 두께는 2 ㎚ 이상 50 ㎚ 이하인 것이 바람직하다. 셀 (12) 의 두께가 50 ㎚ 인 경우에는, 약 64 % 의 청색광을 흡수한다. 캐리어가 확산되는 거리를 희생하지 않는 범위에서 광의 흡수를 많게 하는 경우에는, 셀 (12) 의 두께는 50 ㎚ 까지가 바람직하다.

[0063] 셀 (12) 의 두께가 30 ㎚ 인 경우에는, 약 46 % 의 청색광의 흡수로 감소하지만, 캐리어의 확산 길이의 범위내가 되기 때문에, 보다 많은 캐리어가 코어로 이동할 수 있어, 발광 효율을 높일 수 있다. 또, 셀 (12) 의 두께가 10 ㎚ 인 경우에는, 청색광을 약 20 % 밖에 흡수하지 않지만, 캐리어의 확산 길이보다 충분히 얇기 때문에, 대부분의 캐리어가 코어로 이동하여, 보다 발광 효율을 높일 수 있다. 따라서, 셀 (12) 의 두께는, 바람직하게는 2 ㎚ 이상 30 ㎚ 이하의 범위 (청색광의 흡수율 : 약 4 % ~ 약 46 %), 보다 바람직하게는 2 ㎚ 이상 10 ㎚ 이하의 범위 (청색광의 흡수율 : 약 4 % ~ 약 20 %) 로 하면, 청색광의 충분한 흡수와 코어 (11) 로의 양호한 캐리어 이동을 양립시킬 수 있다.

[0064] <코어 (11)>

[0065] 코어 (11) 는, 여기광에 의해 목적으로 하는 발광 파장의 형광을 발생시키는 반도체 재료로 구성된 발광 입자이다. 발광 입자로서의 코어 (11) 는, 목적으로 하는 발광 파장에 대응하는 에너지를 갖는 전자 준위 간 천이를 발생시킨다.

[0066] 발광 입자에 반도체를 사용하는 경우, 기본적으로는 전도대로 여기된 전자가 가전자대의 정공과 밴드 간 재결합할 때에 발하는 형광이 발광에 사용된다. 그 때문에, 발광 입자에서의 발광 파장은 벌크의 밴드 갭 에너지 $E_{g,bulk}$ 에 상당한다.

[0067] 발광 입자의 입경이 작아져 전자의 봉쇄에 의한 양자 사이즈 효과가 현저하게 나타나게 되면, 전자의 에너지 준위가 이산적으로 된다. 이 경우에는, 최저 여기 상태의 에너지 (밴드 갭) E_{ex} 는 $E_{g,bulk}$ 보다 커지고, 또한 입경에 의존하게 된다. 요컨대, 발광 입자의 입경이 작아지면 발광 파장은 벌크 상태보다 단파장측으로 시프트되고, 또한 입경에 따라 발광 파장이 변화한다. 이 성질을 이용함으로써, 발광 입자에서의 발광 파장을 제어하는 것이 가능해진다.

[0068] 구체적으로는, 반경 r 의 발광 입자의 E_{ex} 는, 이하의 식으로 부여된다. 또한, μ 는 여기자 환산 질량을 나타내고, $E_{b,ex}$ 는 여기자 속박 에너지를 나타내고, r_B 는 여기자 보어 반경을 나타낸다.

수학식 1

[0069] $$E_{ex} = E_{g,bulk} + \frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\pi}{r}\right)^2 - E_{b,ex}\left[3.572\left(\frac{r_B}{r}\right) + 0.248\right]$$

[0070] μ, $E_{b,ex}$, r_B 는, ε 을 발광 입자의 유전율로 하여 각각 이하의 식으로 부여된다. 또한, m^*_e 는 전자의 유효 질량이고, m^*_h 는 정공의 유효 질량이다.

수학식 2

[0071] $$\mu = \frac{m^*_e m^*_h}{m^*_e + m^*_h}$$

$$E_{b,ex} = \frac{\hbar^2}{2\mu {r_B}^2}$$

$$r_B = \frac{4\pi\varepsilon\hbar^2}{\mu e^2}$$

[0072] 도 3 은, μ = 0.1, ε = 10 으로 하였을 때의 E_{ex} 의 r 에 대한 의존성을 나타내는 그래프이다. 도 3 의 종축은 $E_{ex}/E_{g,bulk}$ 를 나타내고, 도 3 의 횡축은 r/r_B 를 나타낸다. 발광 입자의 반경 r 이 작아져 r_B 에 가까워짐에 따라 E_{ex} 의 값은 $E_{g,bulk}$ 로부터 서서히 증가한다. 그리고 r 이 r_B 이하가 되면 E_{ex} 의 값은 현저하게 증대된다 (양자 사이즈 효과).

[0073] 상기 양자 사이즈 효과의 특성을 이용하여, 상기 식으로부터 정해지는 r_B 에 기초하여 발광 파장이 입경에 의존하는 범위의 입경을 갖고 있는 발광 입자는「양자 도트」라고 칭해진다. 한편, 발광 파장이 입경에 거의 의존하지 않게 되는 범위의 입경을 갖고 있는 발광 입자는「비양자 도트」라고 칭해진다.

[0074] 또한, 양자 사이즈 효과가 발현되는 입경은 μ 및 ε 의 파라미터에 따라 변화하지만, 전형적인 반도체로서 μ = 0.1, ε = 10 을 상정하면, $r = 3r_B$ 정도가 양자 사이즈 효과가 발현되는 입경 (반경) 의 경계가 된다. 또한, 도 3 에서는, 당해 경계를 파선으로 나타내고 있다.

[0075] 상기와 같이, 발광 입자에 있어서 양자 사이즈 효과가 발현되는 입경은 기본적으로는 여기자 보어 반경 r_B 와의 관계로 특징지어지지만, 양자 사이즈 효과의 발현에는 물질의 유전율이나 전자 정공의 유효 질량도 관여하며, E_{ex} 의 값의 변화도 연속적이다. 그 때문에, 양자 도트와 비양자 도트의 경계를 입경이나 그 밖의 물성값으로 일의적으로 표현하는 것은, 실제로는 곤란하다.

[0076] 여기서, 대표적인 칼코게나이드페로브스카이트 재료인 $BaZrS_3$ 의 전형적인 물성값 ($m^*_e = 0.3m_0$, $m^*_h = 0.5m_0$,

$\varepsilon = 6\varepsilon_0$, $E_{g,bulk} = 1.93$ eV) 을 사용하여 계산한 최저 여기 에너지 E_{ex} 의 입자 반경 의존성을 생각한다. 또한, 상기 m_0 은 전자의 질량이다.

[0077] $BaZrS_3$ 의 예에서는, 전형적인 양자 사이즈의 효과 발현 입자 반경은 약 7.5 ㎚ 인 것으로 생각된다. 따라서, $BaZrS_3$ 의 예에서는, 입경 15 ㎚ 이하의 입자는 양자 도트, 입경 15 ㎚ 를 초과하는 입자는 비양자 도트로 생각된다.

[0078] 본 실시형태의 코어 (11) 는, 상기 양자 도트와 비양자 도트 중 어느 것이어도 된다.

[0079] 코어 (11) 가 양자 도트인 경우, 동일 물질의 입경을 변화시킴으로써 발광 파장 (색) 을 제어할 수 있는 이점이 있다. 또, 양자 도트의 경우, 코어 (11) 의 발광 효율이 높고 피크도 좁다.

[0080] 그러나, 발광 파장 (색) 을 맞추기 위해서는 엄밀한 입경 제어가 필요해지고, 양자 도트의 제조에는 고도의 제조 기술이 요구된다. 또, 양자 도트는, 입자가 미소하기 때문에 화학적 안정성이 부족하고, 용이하게 응집, 재성장이나 분해되어 버리기 때문에 표면의 보호가 필요해진다. 또, 양자 도트는 전자 상태가 이산적이기 때문에, 가전자대, 전도대 모두 상태 밀도가 작고, 벌크와 비교하여 광 흡수 계수가 작아진다.

[0081] 한편, 코어 (11) 가 비양자 도트인 경우, 요컨대, 비교적 큰 입자를 사용하여 양자 사이즈 효과를 발현시키지 않고 벌크 발광을 이용하는 경우에는, 안정성이나 광 흡수의 문제는 경감된다. 그러나, 비양자 도트에는, 코어 (11) 의 발광 파장은 $E_{g,bulk}$ 로 결정되기 때문에, 발광 파장을 조정하기 위해서는 조성이나 결정 구조를 변화시킴으로써 $E_{g,bulk}$ 를 변화시킬 필요가 생긴다.

[0082] 이상과 같이, 양자 도트, 비양자 도트의 어느 것에도 일장일단이 있기 때문에, 코어 (11) 의 구성으로는, 양자 도트, 비양자 도트에서 상황이나 용도에 따라 적절한 것을 선택하면 된다. 또, 양자 사이즈 효과를 발생시키는 치수는 재료에 따라 상이하므로, 코어 (11) 의 입경은 재료의 물성 등에 따라 적절히 설정되게 된다.

[0083] 한편으로, 코어 (11) 에 의한 재흡수를 억제하기 위해서는, 코어 (11) 의 입경은 작은 쪽이 바람직하다. 예를 들어, $BaZrS_3$ 에 있어서 입경이 200 ㎚ 인 경우, 근방에 배치된 다른 $BaZrS_3$ 의 코어에서 발생한 파장 630 ㎚ 의 적색광을 10 % 흡수한다. 따라서, 코어 (11) 의 입경은 200 ㎚ 이하인 것이 바람직하다.

[0084] 또, 상기 조건에서 코어 (11) 의 입경을 50 ㎚ 이하로 하면 파장 630 ㎚ 의 적색광의 재흡수는 3 % 가 되고, 코어 (11) 의 입경을 25 ㎚ 이하로 하면 파장 630 ㎚ 의 적색광의 재흡수는 2 % 이하로 억제할 수 있다. 그 때문에, 코어 (11) 의 입경은, 50 ㎚ 이하인 것이 바람직하고, 25 ㎚ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0085] 또, 코어 (11) 가 안정적으로 존재할 수 있는 입경의 사이즈로는, 1 ㎚ 이상이 바람직하다.

[0086] 이상으로부터, 코어 (11) 의 입경은 1 ㎚ 이상 200 ㎚ 이하인 것이 바람직하다.

[0087] (코어 (11) 의 재료)

[0088] 코어 (11) 의 재료로는, 예를 들어, 산화물이나 질화물 등의 모체 결정에 발광 중심 (발광 이온) 이 되는 부활제를 첨가한 물질 (이른바 부활 형광체), II-VI 족 반도체, III-V 족 반도체, I-III-VI 족 반도체, I-II-IV-VI 족 반도체, IV-VI 족 반도체, 할라이드페로브스카이트 반도체, 산화물 페로브스카이트, 유기-무기 페로브스카이트, Si, 탄소 재료 또는 그것들의 혼정 화합물 등을 사용할 수 있다.

[0089] 또, 코어 (11) 의 재료에도, 칼코게나이드페로브스카이트를 사용할 수 있다.

[0090] 우수한 광 흡수 계수를 갖는 칼코게나이드페로브스카이트를 사용한 코어 (11) 는, 높은 발광 성능을 기대할 수 있다. 또, 칼코게나이드페로브스카이트를 사용한 코어 (11) 는, 셸의 구성 원소와의 친화성이나 결정 구조와 격자 정수의 정합성의 관점에서, 코어 (11) 와 셸 (12) 의 계면에 있어서의 결함이 저감되어 비발광성 재결합이 저감되므로, 보다 높은 발광 효율을 기대할 수 있다.

[0091] 일례로서, 코어 (11) 의 재료에 칼코게나이드페로브스카이트를 적용하는 경우, 이하에 예시하는 물질 중, 셸 (12) 의 재료와는 상이한 것을 선택할 수 있다.

[0092] $SrZrS_3$, $SrZrSe_3$, $SrHfS_3$, $SrHfSe_3$, $BaZrS_3$, $BaZrSe_3$, $BaHfS_3$, $BaHfSe_3$, $Sr_2Ba_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$, $Sr_2Ba_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$, $Sr_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$, $Sr_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$, $Ba_2Sr_{n-1}Zr_nS_{3n+1}$, $Ba_2Sr_{n-1}Zr_nSe_{3n+1}$, $Ba_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$, $Ba_{n+1}Zr_nSe_{3n+1}$, $Sr_2Ba_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$, Sr_2Ba_{n-}

$_1Hf_nSe_{3n+1}$, $Sr_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$, $Sr_{n+1}Hf_nSe_{3n+1}$, $Ba_2Sr_{n-1}Hf_nS_{3n+1}$, $Ba_2Sr_{n-1}Hf_nSe_{3n+1}$, $Ba_{n+1}Hf_nS_{3n+1}$, $Ba_{n+1}Hf_nSe_{3n+1}$

[0093] 코어 (11) 에 적용할 수 있는 칼코게나이드페로브스카이트는, 셸 (12) 의 경우와 동일하게, $(Sr_xBa_{1-x})(Zr_yHf_{1-y})(S_zSe_{1-z})_3$ 또는 $(Sr_{x'}Ba_{1-x'})_2(Sr_xBa_{1-x})_{n-1}(Zr_yHf_{1-y})_n(S_zSe_{1-z})_{3n+1}$ 로 표현할 수도 있다 (단, x, x', y, z 는 각각 0 이상 1 이하의 값).

[0094] 이들 물질은, 색 변환 입자 (10) 의 코어 (11) 에 적용하였을 때에, 발광 장치, 표시 장치, 조명 장치 등의 가시광을 발광하는 용도에 적합한 밴드 갭을 갖는 점에서 우위가 되는 재료이다.

[0095] <코어 (11) 와 셸 (12) 의 밴드 얼라인먼트>

[0096] 상기와 같이, 코어 (11) 와 셸 (12) 에 있어서 전도대의 하단의 에너지 E_c 와 가전자대의 상단의 에너지 E_v 의 밴드 얼라인먼트는, 스토크스 시프트를 발현시키는 관계로 되어 있다.

[0097] 스토크스 시프트는, 본래, 단일의 물질에 있어서, 광 여기된 전자의 에너지 상태와 에너지를 방출하여 발광할 때의 전자 상태에 에너지차가 있는 것을 가리키며, 흡수 스펙트럼과 발광 스펙트럼의 극대 에너지 위치의 차로서 관찰된다.

[0098] 본 실시형태의 색 변환 입자 (10) 와 같은 헤테로 구조의 나노 입자에서는, 헤테로 계면에 있어서 적절한 밴드 얼라인먼트를 설계함으로써,「외관 상의 스토크스 시프트」, 요컨대 흡수 스펙트럼단과 발광 스펙트럼 피크의 에너지차를 발생시킬 수 있다. 본 명세서에서는, 헤테로 구조의 나노 입자에서 발생하는 외관 상의 스토크스 시프트를, 간단히 스토크스 시프트라고 칭하는 경우도 있다.

[0099] 도 4, 도 5, 도 6 은, 코어 (11) 와 셸 (12) 의 밴드 얼라인먼트의 예를 나타낸다.

[0100] 도 4, 도 5, 도 6 의 각 도면에 있어서, 상방이 에너지가 증가하는 방향을 나타내고, 중앙의 직사각형은 코어 (11) 의 밴드 갭 E_{g_core} 를 나타내고, 양측의 직사각형은 셸 (12) 의 밴드 갭 E_{g_shell} 을 나타낸다. 중앙의 직사각형의 윗변은 코어 (11) 의 전도대의 하단의 에너지 E_{c_core} 를 나타내고, 중앙의 직사각형의 밑변은 코어 (11) 의 가전자대의 상단의 에너지 E_{v_core} 를 나타낸다. 양측의 직사각형의 윗변은 셸 (12) 의 전도대의 하단의 에너지 E_{c_shell} 을 나타내고, 양측의 직사각형의 밑변은 셸 (12) 의 가전자대의 상단의 에너지 E_{v_shell} 을 나타낸다.

[0101] 또, 도 4, 도 5, 도 6 의 각 도면에 있어서, 직사각형의 윗변측에 그려져 있는 곡선은 전자의 분포를 나타내고, 직사각형의 밑변측에 그려져 있는 곡선은 정공의 분포를 나타낸다. 또, 도면 중 하향의 화살표는 발광 과정의 에너지차를 나타내고, 도면 중 상향의 화살표는 흡광 (여기) 과정의 에너지차를 나타낸다. 흡광 과정의 에너지차가 발광 과정의 에너지차보다 클 때에 스토크스 시프트가 발현된다.

[0102] 도 4(a) ~ 도 4(e) 에서는, 셸 (12) 의 밴드 갭 E_{g_shell} 이 모두 코어 (11) 의 밴드 갭 E_{g_core} 보다 크다 ($E_{g_shell} > E_{g_core}$). 한편, 도 5(a) ~ 도 5(e) 에서는, 셸 (12) 의 밴드 갭 E_{g_shell} 이 모두 코어 (11) 의 밴드 갭 E_{g_core} 보다 작다 ($E_{g_shell} < E_{g_core}$). 또, 도 6(a) ~ 도 6(c) 에서는, 셸 (12) 의 밴드 갭 E_{g_shell} 이 모두 코어 (11) 의 밴드 갭 E_{g_core} 와 동등하다 ($E_{g_shell} = E_{g_core}$). 또한, E_{c_core} 와 E_{c_shell} 의 대소 관계와 E_{v_core} 와 E_{v_shell} 의 대소 관계에 대해서는, 도 4, 도 5, 도 6 의 각 도면에서 각각 표기한다.

[0103] 스토크스 시프트는, 도 4(a) ~ 도 4(e), 도 5(a), 도 5(e), 도 6(a), 도 6(c) 에 나타내는 밴드 얼라인먼트 (Type I, Quasi-Type II 및 Type II) 에 있어서 발현된다. 따라서, 본 실시형태의 색 변환 입자는, 도 4(a) ~ 도 4(e), 도 5(a), 도 5(e), 도 6(a), 도 6(c) 중 어느 밴드 얼라인먼트를 갖는다. 본 실시형태의 색 변환 입자의 밴드 얼라인먼트는, 셸 (12) 의 전도대의 하단의 에너지 E_{c_shell} 이 코어 (11) 의 전도대의 하단의 에너지 E_{c_core} 보다 높거나, 혹은, 셸 (12) 의 가전자대의 상단의 에너지 E_{v_shell} 이 코어 (11) 의 가전자대의 상단의 에너지 E_{v_core} 보다 낮은 것 중 적어도 어느 조건을 만족한다 (요컨대, $E_{c_shell} > E_{c_core}$, $E_{v_shell} < E_{v_core}$ 중 어느 일방, 혹은 $E_{c_shell} > E_{c_core}$ 및 $E_{v_shell} < E_{v_core}$).

[0104] 도 4(b), 도 4(c), 도 4(d) 의 밴드 얼라인먼트 (Type I 및 Quasi-Type II) 는, 셸 (12) 의 전도대의 하단의 에너지 E_{c_shell} 이 코어 (11) 의 전도대의 하단의 에너지 E_{c_core} 이상이고, 셸 (12) 의 가전자대의 상단의 에너지

E_{v_shell} 이 코어 (11) 의 가전자대의 상단의 에너지 E_{v_core} 이하인 조건을 모두 만족한다 (요컨대, $E_{g_shell} > E_{g_core}$ 일 때에, $E_{c_shell} \geq E_{c_core}$ 또한 $E_{v_shell} \leq E_{v_core}$).

[0105] 도 4(c) 로 나타내는 Type I 의 경우에는, 전자와 정공이 코어 (11) 에 봉쇄되어 코어 (11) 내에서 재결합 (코어 발광) 이 일어난다. Type I 에서는 코어 (11) 에 정공과 전자가 국재하기 때문에, 파동 함수의 중첩이 커서 발광 효율이 높다. 그 때문에, 코어 (11) 와 셸 (12) 의 밴드 얼라인먼트로는, Type I 의 구성이 가장 바람직하다. 도 4(c) 로 나타내는 Type I 의 코어 (11) 와 셸 (12) 의 재료로는, 예를 들어, 코어 (11) 가 $BaZrS_3$, 셸 (12) 이 $SrZrS_3$ 인 조합을 들 수 있다.

[0106] 도 4(b), 도 4(d) 로 나타내는 Quasi-Type II (단 $E_{g_shell} > E_{g_core}$) 에서는 정공 또는 전자의 일방의 캐리어가 셸에 확산되기 때문에 발광 효율은 Type I 보다는 저하된다. 그러나, 도 4(b), 도 4(d) 에 있어서는, 그래도 타방의 캐리어가 코어에 국재하기 때문에, 비교적 발광 효율이 높아, Type I 에 이어서 바람직하다. 도 4(b), 도 4(d) 로 나타내는 Quasi-Type II 의 코어 (11) 와 셸 (12) 의 재료로는, 예를 들어, 도 4(b) 로 나타내는 코어 (11) 가 $BaHfS_3$, 셸 (12) 이 $CaZrS_3$ 인 조합을 들 수 있다.

[0107] 또, 도 4(a), 도 4(e), 도 5(a), 도 5(e), 도 6(a), 도 6(c) 의 밴드 얼라인먼트 (Type II) 에서는, 코어 (11) 와 셸 (12) 에 전자와 정공이 분리되기 때문에, Type I 과 비교하여 밴드 간 재결합에 의한 발광은 일어나기 어려워진다. 그러나, Type II 에서는 코어 (11) 와 셸 (12) 의 계면에 있어서 재결합 (계면 발광) 할 가능성이 있고, 셸 (12) 의 E_g 보다 작은 에너지차가 되므로 스토크스 시프트가 발현된다.

[0108] Type II 의 경우, 코어 (11) 와 셸 (12) 의 계면에서의 발광이 되기 때문에, 파동 함수의 중첩이 작아 Type I 과 비교하여 발광 효율은 낮다. 또, 계면 재결합에서는 계면 결함을 통한 비발광 재결합을 수반하는 경우가 있으므로, 이 점에서도 발광 효율은 낮아지는 것으로 생각된다.

[0109] 다만, Type II 의 밴드 얼라인먼트에 있어서도 폭넓은 발광 파장을 실현 가능한 점에서 유리하여, 근적외 발광 재료 등으로의 응용이 기대된다. 도 4(a), 도 4(e), 도 5(a), 도 5(e), 도 6(a), 도 6(c) 로 나타내는 Type II 의 코어 (11) 와 셸 (12) 의 재료로는, 예를 들어, 도 4(a) 로 나타내는 코어 (11) 가 $BaZrS_3$, 셸 (12) 이 $CaZrS_3$ 인 조합을 들 수 있다.

[0110] 또, 도 4(a) ~ 도 4(e) 에 나타내는 바와 같이, 셸 (12) 의 밴드 갭 E_{g_shell} 을 코어 (11) 의 밴드 갭 E_{g_core} 보다 크게 하면 ($E_{g_shell} > E_{g_core}$), 코어 (11) 에서 발광한 광이 셸 (12) 에서 거의 흡수되지 않고 외부로 방출된다. 이로써, 셸 (12) 에서의 재흡수 손실이 억제되어, 색 변환 입자 (10) 의 발광 효율을 보다 향상시킬 수 있다.

[0111] 도 6(a), 도 6(c) 에서는, 셸 (12) 의 밴드 갭 E_{g_shell} 이 코어 (11) 의 밴드 갭 E_{g_core} 와 동등하다 ($E_{g_shell} = E_{g_core}$). 그 때문에, 도 6(a), 도 6(c) 의 경우에는, 도 4(a) ~ 도 4(e) 의 경우 ($E_{g_shell} > E_{g_core}$) 보다 코어 (11) 에서 발광한 광이 셸 (12) 에서 재흡수되기 쉬워, 재흡수 손실이 커진다. 이 때문에, 색 변환 입자 (10) 의 발광 효율은 낮아진다. 또한, 도 5(a), 도 5(e) 와 같이 셸 (12) 의 밴드 갭 E_{g_shell} 이 코어 (11) 의 밴드 갭 E_{g_core} 보다 작은 ($E_{g_shell} < E_{g_core}$) 경우와 도 6(a), 도 6(c) 의 경우를 비교하면, 도 6(a), 도 6(c) 의 경우에는, 셸 (12) 에서 재흡수되는 광이 적어 재흡수 손실이 억제되기 때문에, 색 변환 입자 (10) 의 발광 효율을 향상시킬 수 있다.

[0112] 또한, 색 변환 입자 (10) 는, 코어 (11) 의 재료와 셸 (12) 의 재료의 조합에 의해 다양한 상태를 취할 수 있다. 상기에 예시한 코어 (11) 의 재료나 셸 (12) 의 재료는 황화물이지만, 셀렌화물이나 고용체여도 되며, 이것들도 포함시키면 다양한 상태를 실현 가능하고, 우수한 발광 특성을 나타내는 코어 (11) 와 셸 (12) 의 재료의 조합이 존재한다.

[0113] <색 변환 입자 (10) 의 입경>

[0114] 여기서, 색 변환 입자 (10) 를 용매에 분산시킨 잉크를 예를 들어 잉크젯법으로 도포하는 경우, 색 변환 입자 (10) 의 입경이 지나치게 크면 노즐 막힘의 원인이 된다. 그 밖의 도포 방식에 있어서도, 색 변환 입자 (10) 의 큰 입경은 프로세스 상의 과제가 될 수 있다.

[0115] 이상과 같은 이유에 의해, 색 변환 입자 (10) 의 입경은 1000 ㎚ 이하인 것이 바람직하다.

[0116] <색 변환 입자 (10) 의 제조 방법>

[0117] 다음으로, 색 변환 입자 (10) 의 제조 방법에 대해 설명한다. 색 변환 입자 (10) 는, 코어 (11) 의 합성 공정 후, 셸 (12) 의 합성 공정을 실시함으로써 제조된다.

[0118] (코어 (11) 의 합성 공정)

[0119] 코어 (11) 의 합성 공정에서는, 예를 들어, 핫 인젝션법, 솔보서멀법, 하이드로서멀법, 연속 플로 프로세스 합성법, CHM (composite-hydroxide-mediated) 법, 히트업법, 기상 합성, 고상 합성, 메카노케미컬 합성 등의 공지된 수법에 의해, 나노 발광 입자인 코어 (11) 를 생성한다. 코어 (11) 의 재료로는, 예를 들어, 상기 물질을 사용할 수 있다.

[0120] 또, 코어 (11) 의 재료로서, 칼코게나이드페로브스카이트를 적용해도 된다. 이 경우에는, 용액 중에서 전구체 화합물을 반응시켜 코어 (11) 를 합성해도 되고, 불활성 분위기 혹은 대기 중에서 전구체 분말을 혼합·가열하여 코어 (11) 를 합성해도 되고, 불활성 분위기 중에서 금속 전구체 분말을 혼합·가열하여, 칼코겐 전구체 기체와 반응시켜 코어 (11) 를 합성해도 된다.

[0121] 용액 중에서 전구체 화합물을 반응시켜 코어 (11) 를 합성하는 경우에는, 예를 들어, 핫 인젝션법, 히트업법, 솔보서멀법, 하이드로서멀법, CHM 법, 연속 플로 프로세스 합성법 등을 적용할 수 있다.

[0122] (셸 (12) 의 합성 공정)

[0123] 셸 (12) 의 합성 공정에서는, 상기 공정에서 얻어진 코어 (11) 의 표면에, 칼코게나이드페로브스카이트의 셸 (12) 을 합성한다. 이 공정에서는, 원 포트 합성법이나 핫 인젝션법을 적용하여, 코어 (11) 가 되는 나노 발광 입자와 칼코게나이드페로브스카이트의 전구체를 용매 중에서 혼합한다. 이로써, 코어 (11) 의 표면이 칼코게나이드페로브스카이트의 셸 (12) 로 피복된 코어 셸 구조를 갖는 색 변환 입자 (10) 가 합성된다. 또한, 용액 이외의 셸의 합성 방법으로서, 셸 (12) 은, 예를 들어 배럴 스퍼터에 의한 기상 합성에 의해 생성되어도 된다.

[0124] 일례로서, 핫 인젝션법을 적용하여 A 와 B 가 각각 II 족과 IV 족 원소로 이루어지는 칼코게나이드페로브스카이트 ABX_3 의 셸 (12) 을 합성하는 경우에 대해 설명한다.

[0125] 이 경우에는, 코어가 되는 나노 발광 입자와 II 족 원소를 포함하는 전구체 화합물과 IV 족 원소를 포함하는 전구체 화합물과 용매를 포함하는 제 1 용액과, 칼코겐 원소를 포함하는 전구체 화합물과 용매를 포함하는 제 2 용액을 준비한다. 그리고, 상기 제 1 용액에 대하여 제 2 용액을, 150 ℃ 내지 350 ℃ 의 범위의 온도에서 반응 용기에 투입하고, 반응 용기 내에서 전술한 온도에서 1 초 ~ 100 시간 유지하여 반응시킨다. 이로써, 반응에 사용하는 나노 입자 상에 셸 재료가 성장하는 과정을 거침으로써, 목적으로 하는 코어 셸 구조를 갖는 화합물이 합성된다. 반응 종료 후에는 유기 용매 혹은 물로 세정한 후, 목적물을 회수한다.

[0126] 상기 II 족 원소를 포함하는 전구체 화합물로는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0127] 금속 분말, 금속 알콕시드, 금속 카르복실레이트, 금속 질산염, 금속 과염소산염, 금속 황산염, 금속 아세틸아세토나토, 금속 할로겐화물, 금속 수산화물, 할로겐화 금속, 및 그 조합

[0128] 상기 IV 족 원소를 포함하는 전구체 화합물로는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0129] 금속 분말, 금속 알콕시드, 금속 카르복실레이트, 금속 질산염, 금속 과염소산염, 금속 황산염, 금속 아세틸아세토나토, 금속 할로겐화물, 금속 수산화물, 할로겐화 금속, 및 그 조합

[0130] 상기 칼코겐 원소를 포함하는 전구체 화합물로는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0131] 금속 황화물 (셀렌 치환체 또는 텔루르 치환체를 포함한다) ;

[0132] 이황화탄소 (셀렌 치환체 또는 텔루르 치환체를 포함한다) ;

[0133] 황화수소, 셀렌화수소, 텔루르화수소 등의 칼코겐화수소 ;

[0134] 티올 화합물 (셀렌 치환체 또는 텔루르 치환체를 포함한다) ;

[0135] 트리옥틸포스핀술파이드 등의 포스핀 화합물 (셀렌 치환체 또는 텔루르 치환체를 포함한다) ;

[0136] 티오우레아 (셀렌 치환체 또는 텔루르 치환체를 포함한다) ;

[0137] 황, 셀렌, 텔루르,

[0138] 또는, 이들 화합물을 아민, 산, 탄화수소 등의 용매에 분산시킨 것, 및 그 조합

[0139] 상기 용매로는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0140] 탄화수소기 등의 유기기를 갖는 1 급 아민, 2 급 아민, 3 급 아민 ;

[0141] 방향족 탄화수소 ;

[0142] 질소 함유 복소 고리 화합물, 산소 함유 복소 고리 화합물, 황 함유 복소 고리 화합물, 셀렌 함유 복소 고리 화합물, 텔루르 함유 복소 고리 화합물 ;

[0143] 지방족 탄화수소 ;

[0144] 탄화수소기 등의 유기기를 갖는 포스핀 화합물 ;

[0145] 탄화수소기 등의 유기기를 갖는 포스핀옥사이드 화합물 ;

[0146] 알코올, 알데히드, 카르복실산 또는 그것들의 황 치환체기, 셀렌 치환체기, 텔루르 치환체기를 갖는 화합물 중 적어도 어느 것을 포함하는 일반적으로 사용되는 유기 용매 또는, 물. 또, 이들 용매의 조합

[0147] 상기 용액의 가열은, 칼코겐 원소의 전구체를 반응시켜, 칼코겐화수소를 형성하는 것을 포함한다. 또, 상기 용액의 반응은, 불활성 분위기하 또는 대기 분위기하에서 합성하는 것을 포함한다. 또한, 상기 용액의 반응은, 마이크로 반응 용기를 사용하여 연속 플로 프로세스로 목적물을 합성하는 것이어도 된다.

[0148] 또한, 상기 셸 (12) 의 합성에서는, 먼저 코어 (11) 가 되는 나노 발광 입자를 합성하고, 연속적으로 셸 (12) 의 합성을 실시해도 되고, 혹은 나노 발광 입자를 합성하였을 때의 반응 용기에 셸 전구체를 첨가하여, 목적으로 하는 코어 셸 구조를 갖는 색 변환 입자 (10) 를 합성해도 된다.

[0149] <색 변환 입자 (10) 의 외부 구조>

[0150] 또, 도 1(b) 에 나타내는 바와 같이, 색 변환 입자 (10) 는, 외부 구조로서, 보호층으로서의 아우터 셸 (13) 이나 리간드 (14) 를 갖고 있어도 된다.

[0151] (아우터 셸 (13))

[0152] 아우터 셸 (13) 은, 코어 (11) 및 셸 (12) 로 이루어지는 반도체 입자를 외측으로부터 덮는 보호층이다. 아우터 셸 (13) 은, 산소의 접촉에 의한 반도체 입자의 열화를 억제함과 함께, 외부와의 화학적 상호 작용으로부터 반도체 입자를 보호함으로써, 색 변환 입자 (10) 의 내구성을 보다 향상시키기 위해 형성된다. 또, 아우터 셸 (13) 은, 목적이 되는 여기광이나 코어 (11) 의 발광을 투과시키는 성질을 구비하고 있다.

[0153] 아우터 셸 (13) 은, 실리카, 유리, 산화물 절연체, 수지 등의 화학적으로 안정적인 물질을 사용하여, 공지된 수법으로 형성된다.

[0154] 예를 들어, 아우터 셸 (13) 을 금속 산화물로 형성하는 경우, 산화규소, 산화지르코늄, 산화티탄 및 산화알루미늄 등을 재료에 사용할 수 있다. 금속 산화물을 함유하는 아우터 셸 (13) 은, 예를 들어, 졸-겔법을 사용한 열경화 반응으로 무기 산화물을 형성하는 방법에 의해 형성할 수 있다.

[0155] 또, 아우터 셸 (13) 은, 수지 또는 폴리실라잔 개질체 등을 포함하는 층이어도 된다. 폴리실라잔은, 규소-질소 결합을 갖는 폴리머이며, Si-N, Si-H, N-H 등으로 이루어지는 SiO_2, Si_3N_4 및 양방의 중간 고용체 SiO_xN_y 등을 포함하는 세라믹 전구체 무기 폴리머이다. 또, 아우터 셸 (13) 을 수지로 형성하는 경우, 제조의 용이성에서 폴리비닐알코올계 수지 등의 수용성 수지로 형성하는 것이 바람직하다.

[0156] 또한, 아우터 셸 (13) 은, 금속 산화물의 층과, 수지 또는 폴리실라잔 개질체 등을 포함하는 층을 모두 구비한 다층 구조여도 된다.

[0157] (리간드 (14))

[0158] 리간드 (14) 는, 색 변환 입자 (10) 를 표면 수식하는 유기 수식 분자이며, 색 변환 입자 (10) 의 외표면에 결합되거나, 또는 색 변환 입자 (10) 를 피복하도록 형성된다.

[0159] 리간드 (14) 는, 색 변환 입자 (10) 끼리를 격리되기 쉽게 하여 분산성을 높임과 함께, 색 변환 입자 (10) 끼리의 접촉에 의한 재성장이나 파괴 등을 방지하는 기능을 담당한다. 또, 리간드 (14) 는, 단글링 본드의 캐핑에 의해 셸 (12) 의 표면 결함을 억제하여, 발광 효율을 향상시키는 기능도 담당한다.

[0160] 리간드 (14) 로서의 수식 유기 분자는, 질소 함유 관능기, 황 함유 관능기, 산성기, 아미드기, 포스핀기, 포스핀옥사이드기, 수산기, 직사슬 알킬기, 카르복실기, 포스폰기, 술폰기, 아민기 등을 갖는 구조의 것을 사용할 수 있다. 이와 같은 수식 유기 분자로는, 예를 들어 헥사메타인산나트륨, 라우르산나트륨, 도데실황산나트륨, 도데실벤젠술폰산나트륨, 라우릴황산트리에탄올아민, 라우릴디에탄올아미드, 도데실트리메틸암모늄클로라이드, 트리옥틸포스핀, 트리옥틸포스핀옥사이드 등을 들 수 있다.

[0161] 또, 리간드 (14) 로서의 수식 유기 분자는, 분자 중에 친수기 및 소수기를 갖는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이로써, 헤테로 원자가 배위 결합하는 화학 결합과, 물리 흡착에 의한 결합의 쌍방에서 색 변환 입자 (10) 를 리간드 (14) 로 피복할 수 있다. 이 종류의 수식 유기 분자로는, 소수기로서의 비극성 탄화수소 말단과 친수기로서의 아미노기를 갖는 화합물인 아민을 들 수 있다. 수식 유기 분자의 친수기가 아민인 경우, 그 아민이 금속 원소와 강고하게 결합할 수 있다.

[0162] 또, 리간드 (14) 로서의 수식 유기 분자는, 헤테로 원자를 갖는 것이 바람직하다. 수식 유기 분자가 헤테로 원자를 가짐으로써, 헤테로 원자-탄소 원자 간에서의 전기적 극성이 발생하고, 색 변환 입자의 외표면에 수식 유기 분자를 표면에 강고하게 결합시킬 수 있다. 여기서,「헤테로 원자」란, 수소 원자와 탄소 원자를 제외한 모든 원자를 의미한다.

[0163] ＜색 변환 입자의 변형예＞

[0164] 다음으로, 도 7, 도 8 을 참조하여, 색 변환 입자 (10) 의 변형예에 대해 설명한다. 또한, 도 7, 도 8 에 나타내는 색 변환 입자 (10) 의 모식도에서는, 특별히 언급이 없는 한 코어 (11) 및 셸 (12) 만을 나타낸다. 그러나, 이들 색 변환 입자 (10) 는, 각각 도 1(b) 의 예와 동일하게, 아우터 셸 (13) 및 리간드 (14) 를 갖고 있어도 된다.

[0165] 예를 들어, 도 7(a) 에 나타내는 바와 같이, 색 변환 입자 (10) 의 셸 (12) 은, 반드시 코어 (11) 의 전체를 피복하고 있지 않아도 되고, 코어 (11) 의 일부가 외측으로 노출되어 있어도 된다.

[0166] 예를 들어, 색 변환 입자 (10) 는, 도 7(b) 에 나타내는 바와 같이, 1 개의 코어 (11) 의 외측에 복수의 셸 (12) 을 적층하여 피복한 구조여도 된다. 각각의 셸 (12) 의 재료로서 조성이나 결정 구조 등이 상이한 재료를 사용함으로써, 색 변환 입자 (10) 전체에서의 흡광 특성이나 발광 특성을 조정할 수 있다. 도 7(b) 의 예에서는, 2 층의 셸 (12a, 12b) 이 코어 (11) 에 적층되어 있는 예를 나타내지만, 색 변환 입자 (10) 의 셸 (12) 은 3 층 이상이어도 된다.

[0167] 도 7(b) 에 나타내는 다층의 셸 (12a, 12b) 을 갖는 색 변환 입자 (10) 는, 코어 (11) 에 셸 (12a) 을 형성한 반도체 입자와 별도의 셸 전구체를 포함하는 용액을 가열함으로써 형성할 수 있다.

[0168] 예를 들어, 색 변환 입자 (10) 는, 도 7(c) 에 나타내는 바와 같이, 셸 (12) 내에 복수의 코어 (11) 가 포함되는 구조여도 된다. 셸 (12) 내에 복수의 코어 (11) 를 포함시키면, 색 변환 입자 (10) 에 있어서의 실효적인 셸 (12) 의 두께가 증가하여, 색 변환 입자 (10) 의 내구성을 향상시킬 수 있다. 또, 각각의 코어 (11) 에 조성이나 결정 구조 등이 상이한 재료를 사용함으로써, 색 변환 입자 (10) 전체에서의 흡광 특성이나 발광 특성을 조정할 수 있다.

[0169] 도 7(c) 의 예에서는, 셸 (12) 내에 3 개의 코어 (11) 가 포함되는 구조를 나타내지만, 셸 (12) 에 포함되는 코어 (11) 의 수는 적절히 변경할 수 있다. 또, 복수의 코어 (11) 를 갖는 색 변환 입자 (10) 에 있어서, 코어 (11) 중 어느 것이 셸 (12) 의 외측으로 부분적으로 노출되어 있어도 된다.

[0170] 또, 색 변환 입자 (10) 는, 셸 (12) 내에 복수의 코어 (11) 를 포함하고, 또한 셸 (12) 이 복수의 층을 갖는 구조여도 된다. 예를 들어, 도 7(d) 에 나타내는 바와 같이, 복수의 코어 (11) 를 포함하는 셸 (12a) 의 외측을 셸 (12b) 로 추가로 피복해도 된다. 또한, 도 7(d) 의 셸 (12b) 의 외측에 추가로 셸이 적층되어 있어도 된다.

[0171] 예를 들어, 도 7(e) 에 나타내는 바와 같이, 각각 셸 (12a) 로 피복된 복수의 코어 (11) 를, 셸 (12b) 로 피복해서 일체화하여 색 변환 입자 (10) 를 형성해도 된다. 또한, 도 7(e) 의 예에 있어서, 셸 (12a) 이 각각

복수의 코어 (11) 를 포함하는 것이어도 된다.

[0172] 또, 색 변환 입자 (10) 의 코어 (11) 는, 셸 (12) 과 동종의 재료로 구성된 흡광재 (17) 를 내포하고 있어도 된다. 예를 들어, 도 7(f) 에 나타내는 바와 같이, 흡광재 (17) 의 외측이 코어 (11) 로 피복되는 구성이어도 된다. 또한, 흡광재 (17) 의 재료는, 예를 들어 셸 (12) 의 재료로서 선택 가능한 재료이면 되며, 코어 (11) 를 덮는 셸 (12) 과 흡광재 (17) 가 동일한 재료로 구성되어 있지 않아도 된다.

[0173] 상기와 같이 흡광재 (17) 를 내부에 갖는 적층 코어의 구조에 있어서는, 외측의 셸 (12) 을 투과한 여기광을 코어 (11) 의 내부에 있는 흡광재 (17) (셸 (12) 의 동종 재료) 에서 흡수하여, 여기광 흡수율을 향상시킬 수 있다. 또, 흡광재 (17) 를 내부에 갖는 적층 코어의 구조에 있어서는, 셸 (12) 의 재료 사이에 놓여진 좁은 코어 (11) 의 영역에 광 여기 캐리어가 효과적으로 봉쇄됨으로써, 발광 효율을 향상시킬 수 있다.

[0174] 또, 흡광재 (17) 와 코어 (11) 의 밴드 얼라인먼트는, Type I 인 것이 바람직하고, 또한, 코어 (11) 와 셸 (12) 의 밴드 얼라인먼트도 Type I 인 것이 바람직하다. 예를 들어, 흡광재 (17) 가 $SrZrS_3$, 코어 (11) 가 $BaZrS_3$ 인 조합을 들 수 있고, 또한, 셸 (12) 이 $SrZrS_3$ 인 것을 조합하는 것을 들 수 있다. 다른 예로는, 흡광재 (17) 가 $SrHfS_3$, 코어 (11) 가 $BaHfS_3$ 인 조합을 들 수 있고, 또한, 셸 (12) 이 $SrHfS_3$ 인 것을 조합하는 것을 들 수 있다. 또한, 흡광재 (17) 와 코어 (11) 의 밴드 얼라인먼트가 스토크스 시프트를 발현하는 재료의 조합이면 되며, 흡광재 (17) 는 칼코게나이드페로브스카이트 이외의 재료여도 된다.

[0175] 또, 색 변환 입자 (10) 는, 내부에 공극 (16) 을 갖는 중공 구조여도 된다. 예를 들어, 도 8(a) 에 나타내는 바와 같이, 코어 (11) 내에 1 이상의 공극 (16) 이 형성되어 있어도 된다. 혹은, 도 8(b) 에 나타내는 바와 같이, 셸 (12) 의 외측에 아우터 셸 (13) 을 갖는 색 변환 입자 (10) 에 있어서, 셸 (12) 과 아우터 셸 (13) 사이에 공극 (16) 을 형성해도 된다. 흡광 및 발광을 발현하지 않는 공극 (16) 을 색 변환 입자 (10) 의 내부에 형성함으로써, 색 변환 입자 (10) 의 광학 특성이나 형상을 조정할 수 있다.

[0176] 도 8(a), 도 8(b) 에 나타내는 중공 구조의 색 변환 입자 (10) 는, 예를 들어 이하와 같이 하여 제조할 수 있다. 먼저, 풀러렌이나 카본 나노튜브 등의 유기물이나 가용성의 염을 합성시에 동시에 첨가함으로써, 유기물이나 염을 함유한 반도체 입자를 생성한다. 그 후, 용매를 사용하여 유기물 또는 염을 용해시키거나, 혹은 유기물 또는 염을 고온에서 회화 (灰化) 시킴으로써 중공 구조의 색 변환 입자 (10) 를 얻을 수 있다.

[0177] 또, 색 변환 입자 (10) 의 코어 (11) 또는 셸 (12) 에는, 절연체 그 밖의 조성물 등의 흡광 및 발광을 발현하지 않는 이물질이 포함되어 있어도 된다. 당해 이물질을 코어 (11) 또는 셸 (12) 에 포함시킴으로써, 예를 들어 광의 산란에 의해 색 변환 입자 (10) 의 발광 효율을 향상시키거나, 색 변환 입자 (10) 의 형상을 조정할 수 있다.

[0178] 또, 색 변환 입자 (10) 의 코어 (11) 또는 셸 (12) 은, 도 8(c) 에 나타내는 바와 같이, 조성, 결정 구조, 격자 정수, 밀도, 결정 방위, 캐리어 농도, 밴드 갭, 결함 밀도, 유전율, 전도도와 같은 물리적 성질이 계면에 대하여 수직 방향 (깊이 방향) 으로 연속적으로 변화하는 구배 구조를 갖고 있어도 된다. 코어 (11) 또는 셸 (12) 의 물리적 성질이나 화학적 성질이 깊이 방향에 있어서 구배상을 이루도록 연속적으로 변화함으로써 격자의 정합성이 높아져, 격자 결함을 감소시킬 수 있다. 이로써, 비발광 재결합이 저감되어, 색 변환 입자의 발광 효율을 높일 수 있다.

[0179] 또한, 상기 구배 구조는, 예를 들어 다층의 코어 (11) 나 셸 (12) 을 제조하는 경우와 동일한 수법으로 제조할 수 있다.

[0180] 또한, 본 발명에 있어서, 합성되는 색 변환 입자의 형상은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 구상, 장척상, 성상 (星狀), 다면체상, 피라미드상, 테트라포드상, 사면체상, 소판 (小板) 상, 원뿔상, 불규칙 형상의 코어 (11) 및/또는 색 변환 입자 (10) 는 합성할 수 있다.

[0181] 이하, 본 실시형태의 색 변환 입자 (10) 의 작용 효과를 서술한다.

[0182] 본 실시형태의 색 변환 입자 (10) 는, 코어 (11) 와, 코어 (11) 를 포함하고 여기광을 흡수하는 셸 (12) 을 구비하고, 조사된 여기광을 받아 코어 (11) 또는 코어 (11) 와 셸 (12) 의 계면에서 발광을 발생시킨다. 셸 (12) 의 재료인 칼코게나이드페로브스카이트는, 광 흡수 계수가 높고 내구성이 우수한 특성을 갖는다. 따라서, 본 실시형태에서는, 칼코게나이드페로브스카이트의 셸 (12) 로 코어 (11) 가 덮여지므로, 열이나 그 밖의 요란에 대하여 색 변환 입자 (10) 가 높은 내구성을 갖는다. 또, 색 변환 입자 (10) 는, 종래의 양자 도트

등과 비교하여, 열이나 그 밖의 요란에 의해 리간드가 탈리되어도 성능의 열화가 잘 일어나지 않는다.

[0183] 또, 코어 (11) 및 셸 (12) 은, 스토크스 시프트를 발현시키는 밴드 얼라인먼트를 갖고 있다. 본 실시형태에서는 셸 (12) 과 코어 (11) 의 밴드단 천이 에너지와의 차를 활용하여, 높은 흡광도를 갖는 칼코게나이드페로브스카이트의 셸 (12) 로 광 여기 캐리어를 코어 (11) 에 수송하고, 코어 (11) 에 봉쇄된 광 여기 캐리어를 재결합하여 발광시킨다.

[0184] 본 실시형태에서는, 코어 (11) 의 외측에 칼코게나이드페로브스카이트의 셸 (12) 을 형성함으로써 색 변환 입자 (10) 에서는 흡수를 담당하는 부분과 발광을 담당하는 부분이 분리된다. 이로써, 스토크스 시프트를 크게 취하는 것이 가능해지고, 코어 (11) 를 크게 하지 않고, 셸 (12) 에서 흡광도를 얻을 수 있다. 따라서, 코어 (11) 에 의한 발광의 재흡수 손실을 억제하면서, 높은 흡광도와 높은 발광 효율을 실현할 수 있다.

[0185] 또, 본 실시형태의 색 변환 입자 (10) 는, 상기와 같이 높은 흡광도와 발광 효율을 갖기 때문에, 종래의 양자 도트 등과 비교하여 보다 적은 양으로 원하는 색 변환 기능을 실현할 수 있다. 바꿔 말하면, 예를 들어 본 실시형태의 색 변환 입자 (10) 를 표시 장치나 조명 외의 장치의 색 변환층 등에 적용하는 경우에는, 색 변환층의 박막화나 수율 향상을 도모하는 것이 가능하다. 색 변환층의 형성에 있어서는, 몇 번이나 제막 프로세스를 반복함으로써 제막 프로세스 상의 문제가 발생할 확률이 높아지고, 결과적으로 색 변환층의 수율이 저하된다. 반대로 말하면, 색 변환층을 박막화할 수 있으면 제막 프로세스를 줄일 수 있으므로, 색 변환층의 실효적인 불량률을 저감시킬 수 있다.

[0186] 또, 셸 (12) 의 밴드 갭을 코어 (11) 의 밴드 갭보다 크게 하면, 코어 (11) 에서 발광한 광이 셸 (12) 에서 거의 흡수되지 않고 외부로 방출되므로, 셸에서의 재흡수 손실도 억제할 수 있다. 즉, 셸 (12) 의 밴드 갭이 코어 (11) 의 밴드 갭보다 큰 경우에는, 재흡수 손실을 증가시키지 않고 셸 (12) 을 두껍게 하여 흡광도를 얻는 것이 가능해지므로, 색 변환 입자 (10) 에서의 발광 효율을 보다 향상시킬 수 있다.

[0187] 또, 셸 (12) 의 밴드 갭을 3.4 eV 이하로 하면, GaN LED 에 의한 자외 여기광 (파장 365 ㎚) 을 유효하게 흡수할 수 있다. 이 경우, 단일의 자외광의 LED 와, 자외 여기광에 의해 RGB 의 각 색으로 색 변환되는 색 변환 입자 (10) 를 사용함으로써, 복수의 발광 파장의 LED (광원) 를 사용하지 않고 RGB 의 각 색을 발광할 수 있기 때문에, 발광 소자를 간략화할 수 있다.

[0188] 또한, 코어 (11) 를 칼코게나이드페로브스카이트로 하면, 코어 (11) 의 흡광도 및 내구도를 높일 수 있고, 또한 코어 셸 계면에서의 결함 저감에 의해 발광 효율을 보다 향상시킬 수 있다.

[0189] ＜색 변환 입자 (10) 의 제품 형태 및 용도예＞

[0190] 다음으로, 색 변환 입자 (10) 의 제품 형태 및 용도예에 대해 설명한다. 색 변환 입자 (10) 의 제품 형태로는, 분말, 용액, 박막, 시트 등을 들 수 있다. 또, 색 변환 입자 (10) 의 용도예로는, 각종 디바이스로의 적용이 상정된다.

[0191] (분말)

[0192] 분말은, 색 변환 입자 (10) 가 응집된 상태에 있는 것이다. 이후에 있어서는, 색 변환 입자 (10) 를 1 차 입자, 색 변환 입자 (10) 가 응집된 상태에 있는 것을 2 차 입자라고 부르는 경우도 있다. 1 차 입자 및 2 차 입자의 사이즈는 특별히 한정되지 않지만, 1 차 입자는 5 ㎚ ~ 1000 ㎚ 의 범위인 것이 바람직하다. 또, 1 차 입자나 2 차 입자의 표면에는 리간드가 부여되어 있어도 된다. 발광 특성, 색 변환 입자의 분산성이나 제막성과 같은 특성을 개선하기 위해, 색 변환 입자 (10) 의 분말에는 첨가재로서 다른 재료가 첨가되어도 된다.

[0193] 또, 색 변환 입자 (10) 의 분말의 용도는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 용매에 분산시켜 용액을 제조해도 되고, 수지나 고체 매질에 분산시켜 콤퍼짓을 제조해도 되고, 소결체로 하여 스퍼터링 타깃으로 해도 되고, 분말인 채로 증착원 등의 소스로서 사용해도 된다.

[0194] (용액)

[0195] 용액은, 색 변환 입자 (10) 가 용매에 분산된 상태에 있는 것이다. 1 차 입자 및 2 차 입자의 사이즈는 특별히 한정되지 않지만, 1 차 입자는 5 ㎚ ~ 1000 ㎚ 의 범위인 것이 바람직하다. 또,「분산되었다」는 것은, 색 변환 입자 (10) 가 용매에 부유 혹은 현탁하고 있는 상태를 말하며, 일부는 침강되어 있어도 된다. 또, 1 차 입자나 2 차 입자의 표면에는 리간드가 부여되어 있어도 된다.

[0196] 용액의 용매에는, 1 또는 2 종류 이상의 복수의 용매가 사용되고 있어도 된다. 용매의 종류로는, 예를 들어 이하의 것을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0197] 물, 메틸포르메이트, 에틸포르메이트, 프로필포르메이트, 펜틸포르메이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 펜틸아세테이트 등의 에스테르 ; γ-부티로락톤, 아세톤, 디메틸케톤, 디이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 등의 케톤 ; 디에틸에테르, 메틸-tert-부틸에테르, 디이소프로필에테르, 디메톡시메탄, 디메톡시에탄, 1,4-디옥산, 1,3-디옥솔란, 4-메틸디옥솔란, 테트라하이드로푸란, 메틸테트라하이드로푸란, 아니솔, 페네톨 등의 에테르 ; 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, tert-부탄올, 1-펜탄올, 2-메틸-2-부탄올, 메톡시프로판올, 디아세톤알코올, 시클로헥산올, 2-플루오로에탄올, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로판올 등의 알코올 ; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 글리콜에테르 ; N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드기를 갖는 유기 용매 ; 아세토니트릴, 이소부티로니트릴, 프로피오니트릴, 메톡시아세토니트릴 등의 니트릴기를 갖는 유기 용매 ; 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 카보네이트기를 갖는 유기 용매 ; 염화메틸렌, 클로로포름 등의 할로겐화된 탄화수소기를 갖는 유기 용매 ; n-펜탄, 시클로헥산, n-헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 탄화수소기를 갖는 유기 용매 ; 디메틸술폭시드 등

[0198] 또, 발광 특성, 색 변환 입자 (10) 의 분산성이나 제막성과 같은 특성을 개선하기 위해, 상기 용액에는, 첨가재로서 산, 염기 또는 바인더 재료 등이 첨가되어도 된다.

[0199] 또, 상기 용액의 용도는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 도포법이나 스프레이법, 닥터 블레이드법 (그 밖의 용액 제막법) 에 의한 제막이나, 고체 분산매와의 복합에 의한 콤퍼짓의 제조, 또는 그것들을 사용한 디바이스의 제조에 사용되어도 된다.

[0200] (박막)

[0201] 박막은, 색 변환 입자 (10) 가 면상으로 응집된 상태인 것이다. 1 차 입자 및 2 차 입자의 사이즈는 특별히 한정되지 않지만, 1 차 입자는 5 ㎚ ~ 1000 ㎚ 의 범위인 것이 바람직하다. 또, 1 차 입자나 2 차 입자의 표면에는 리간드가 부여되어 있어도 된다. 발광 특성, 색 변환 입자 (10) 의 분산성과 같은 특성을 개선하기 위해, 상기 박막에는 첨가재로서 다른 재료가 첨가되어도 된다.

[0202] 상기 박막의 제법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 도포법이나 스프레이법, 닥터 블레이드법, 잉크젯법 그 밖의 용액 제막에 의한 제막, 또는 스퍼터법이나 진공 증착법 등의 진공 프로세스를 사용하여 박막이 제조되어 있어도 된다. 또, 색 변환 입자 (10) 를 도포 그 밖의 방법으로 제막하고, 그 후 소성 그 밖의 처리에 의해 입자 형상을 유지하고 있지 않은 상태로 되어도 된다.

[0203] (시트)

[0204] 시트는, 색 변환 입자 (10) 가 분산된 분산매가 평면상으로 된 상태의 것이다. 1 차 입자 및 2 차 입자의 사이즈는 특별히 한정되지 않지만, 1 차 입자는 5 ㎚ ~ 1000 ㎚ 의 범위인 것이 바람직하다. 또, 1 차 입자나 2 차 입자의 표면에는 리간드가 부여되어 있어도 된다.

[0205] 시트의 분산매로서 사용하는 재료는, 이 종류의 목적에 사용될 수 있는 당업자에게 주지의 폴리머를 임의로 적용할 수 있다. 적절한 실시형태에서는, 이 종류의 폴리머는 대략 반투명하거나 대략 투명하다.

[0206] 예를 들어, 시트의 분산매로서 적용할 수 있는 폴리머류에는, 폴리비닐부티랄 : 폴리비닐아세테이트, 실리콘 및 실리콘의 유도체가 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 또, 실리콘의 유도체에는, 폴리페닐메틸실록산, 폴리페닐알킬실록산, 폴리디페닐실록산, 폴리디알킬실록산, 불소화실리콘류 및 비닐 및 하이드라이드 치환 실리콘류, 아이오노머, 폴리에틸렌, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴, 에틸렌아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체 필름, 나일론 등이 있지만, 이것들에 한정되지 않는다.

[0207] 발광 특성, 색 변환 입자 (10) 의 분산성과 같은 특성을 개선하기 위해, 상기 시트에는 첨가재로서, 실리카 미립자나, 상기 용액에서 설명한 용매 등의 다른 재료가 첨가되어도 된다.

[0208] 상기 시트의 제법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 분말과 분산매를 혼련하고 연신함으로써 시트를 제조해도 되고, 색 변환 입자 (10) 를 포함하는 잉크와 분산매 또는 그 전구체를 혼합하고 도포함으로써 시트가

제조되어도 된다.

[0209] (디바이스)

[0210] 색 변환 입자 (10), 또는 상기 분말, 용액, 필름, 시트의 용도로서, 각종 디바이스에 있어서의 자외광 또는 청색광 등의 다운 컨버전으로의 적용이 상정된다. 디바이스의 종류로는, 예를 들어, LED 나 유기 EL 등의 발광 장치, 당해 발광 장치를 포함하는 표시 장치, 당해 발광 장치를 포함하는 조명 장치, 이미지 센서, 광전 변환 장치, 생체 발광 표지 등을 들 수 있다.

[0211] <실시예>

[0212] 이하, 본 발명의 색 변환 입자의 실시예에 대해 설명한다.

[0213] 실시예의 색 변환 입자는, 코어의 재료가 $BaZrS_3$ 이고, 셸의 재료가 $SrZrS_3$ 이다. 요컨대, 실시예의 색 변환 입자는, 코어 및 셸이 칼코게나이드페로브스카이트이고, 스토크스 시프트를 발현하는 최량의 재료의 조합의 일례에 상당한다. 상기와 같이, 코어 및 셸이 칼코게나이드페로브스카이트인 경우에는, 코어 및 셸의 계면 결함이 저감됨과 함께, 높은 발광 효율을 기대할 수 있다.

[0214] 도 9 는, 실시예의 색 변환 입자에 있어서의 셸/코어/셸의 밴드 얼라인먼트를 나타내는 도면이다. 종축의 에너지의 원점은 진공 준위로 하고 있다. 코어 및 셸의 물성값에 대해서는, 문헌 "Y. Nishigaki et al., Sol. RRL 1900555 (2020)." 나, 문헌 "K. Hanzawa et al., J. Am. Chem. Soc. 141, 5343 (2019)." 을 참고로 하고, 다른 실험 결과 보고로부터 종합하여 결정하였다.

[0215] 도 9 에 나타내는 바와 같이, 실시예에 있어서의 셸과 코어의 밴드 얼라인먼트는, 코어의 E_c 가 셸의 E_c 보다 낮고, 코어의 E_v 가 셸의 E_v 보다 높으므로, Type I 이 된다. 그 때문에, 실시예의 구성에서는, 셸에서 여기광을 흡수하고, 여기된 캐리어가 코어로 이동하여 재결합함으로써 코어 발광하는 것이 기대된다. 또, 실시예에서는, 셸의 밴드 갭 E_g 가 코어의 밴드 갭 E_g 보다 크므로, 셸에서의 재흡수 손실의 억제도 기대된다.

[0216] 실시예에서는, 색 변환 입자의 흡광 및 발광에 관하여, 소프트웨어 (SCAPS-1D) 를 사용하여 1 차원의 시뮬레이션을 실시하였다. 도 10 은, 실시예의 시뮬레이션의 결과를 나타내는 도면이다. 도 10 의 각 도면의 횡축은, 색 변환 입자에 있어서의 직경 방향의 1 차원의 위치를 각각 나타내고 있다.

[0217] 시뮬레이션에서는, 코어의 직경은 20 ㎚, 셸의 두께를 50 ㎚ 로 설정하였다. 또, 여기광의 파장은 450 ㎚ 의 청색광으로 설정하고, 조도 100 ㎽/㎠ 로 편측 (도면의 좌측) 으로부터 여기광이 입사되는 설정으로 하였다.

[0218] 도 10(a) 는 색 변환 입자의 E_c 의 프로파일을 나타내고, 도 10(b) 는 색 변환 입자의 E_v 의 프로파일을 나타낸다. 종축의 에너지는 페르미 에너지 E_F 를 기준으로 하고 있다.

[0219] 도 10(a) 에 있어서, 코어의 범위 (횡축의 값이 50 ㎚ ~ 70 ㎚ 의 범위) 의 E_c 는, 셸의 범위의 E_c 보다 낮다. 또, 도 10(b) 에 있어서, 코어의 범위의 E_v 는, 셸의 범위의 E_v 보다 높다. 그리고, 도 10(a), 도 10(b) 의 프로파일은, 도 9 에 나타내는 밴드 얼라인먼트와 잘 일치하고 있다.

[0220] 도 10(c) 는, 색 변환 입자의 캐리어 농도 분포를 나타낸다. 도 10(c) 의 실선은, 전자의 프로파일을 나타내고, 도 10(c) 의 파선은 정공의 프로파일을 나타낸다.

[0221] 도 10(c) 에 있어서, 코어의 범위 (횡축의 값이 50 ㎚ ~ 70 ㎚ 의 범위) 의 캐리어 밀도는 셸의 범위보다 높다. 그 때문에, 도 10(c) 로부터, 셸에서 흡수한 광에 의해 여기된 캐리어가 효과적으로 코어로 이동하여 봉쇄되어 있는 것을 알 수 있다.

[0222] 도 10(d) 는, 캐리어의 생성 레이트와 재결합 레이트를 나타낸다. 도 10(d) 의 파선은, 캐리어의 생성 레이트의 프로파일을 나타내고, 도 10(d) 의 실선은, 캐리어의 재결합 레이트의 프로파일을 나타낸다.

[0223] 도 10(d) 에 나타내는 바와 같이, 캐리어의 생성 레이트는, 여기광이 입사되는 도면 중 좌측이 가장 높다. 또, 칼코게나이드페로브스카이트의 광 흡수 계수가 매우 크기 때문에, 캐리어의 생성 레이트는, 도면 중 우측으로 나아감에 따라 급격하게 저하되어 간다. 광 흡수에 의한 캐리어 여기는, 0 ㎚ ~ 50 ㎚ 의 셸의 범위 내에서 그 대부분이 일어나고 있는 것을 알 수 있다.

[0224] 한편, 캐리어의 재결합 레이트는, 코어의 범위 (횡축의 값이 50 ㎚ ~ 70 ㎚ 의 범위) 에 걸쳐서 높은 값을 나

타내고, 셸의 범위에서는 값이 대략 제로이다. 요컨대, 캐리어의 재결합에 의한 발광은, 대부분 코어로 이동한 광 여기 캐리어에 의해 일어나고 있다.

[0225] 따라서, 시뮬레이션의 결과로부터, 셸에서 코어로의 광 여기 캐리어의 수송과, 코어로의 광 여기 캐리어의 봉쇄가 효과적으로 일어나고 있는 것을 알 수 있다.

[0226] 또, 상기 "Y. Nishigaki et al., Sol. RRL 1900555 (2020)." 에 개시되어 있는 $BaZrS_3$ 및 $SrZrS_3$ 의 광학 계수에 기초하여, $BaZrS_3$ 및 $SrZrS_3$ 의 광 흡수 계수와, $BaZrS_3$ 의 PL (Photoluminescence) 발광 피크를 각각 계산하였다.

[0227] 도 11 은, $BaZrS_3$ 및 $SrZrS_3$ 의 광 흡수 계수와, $BaZrS_3$ 의 PL 발광 스펙트럼의 각 프로파일을 나타내는 도면이다. 도 11 의 횡축은 파장을 나타내고 있다.

[0228] 코어의 재료인 $BaZrS_3$ 의 PL 발광 스펙트럼 (도 11 중 실선) 은, 반치폭이 약 30 ㎚ 인 예리한 발광 피크를 나타낸다. 이것은, 칼코게나이드페로브스카이트의 흡수단 (밴드단 부근의 광 흡수 계수의 상승) 이 매우 급준한 것에서 기인한다.

[0229] 또, 도 11 의 일점쇄선은 $BaZrS_3$ 의 광 흡수 계수의 프로파일을 나타내고, 도 11 의 파선은 $SrZrS_3$ 의 광 흡수 계수의 프로파일을 나타낸다. 이들 광 흡수 계수의 프로파일의 밑단 부분과 PL 발광 스펙트럼의 프로파일이 중첩되는 영역에서는, 발광이 재흡수될 수 있다.

[0230] 요컨대, 코어의 재료인 $BaZrS_3$ 만으로 색 변환을 실시하면, 발광이 재흡수될 수 있는 것을 알 수 있다. 따라서, $BaZrS_3$ 의 코어의 경우, 흡광도를 얻기 위해 입경을 크게 하면 재흡수도 커지므로, 흡광도의 크기와 재흡수의 손실이 트레이드 오프의 관계에 있다.

[0231] 한편으로, $SrZrS_3$ 의 광 흡수 계수의 프로파일은, $BaZrS_3$ 의 PL 발광 스펙트럼의 프로파일과 밑단 부분이 거의 중첩되지 않는다. 따라서, $BaZrS_3$ 의 코어에 대하여 $SrZrS_3$ 의 셸을 적용한 경우에는, 셸에서의 재흡수가 거의 일어나지 않는 것을 알 수 있다.

[0232] 실시예에서는, 색 변환 입자를 코어 셸 구조로 하고, 코어의 $BaZrS_3$ 보다 밴드 갭이 큰 셸 재료인 $SrZrS_3$ 으로 여기광의 흡광도를 얻고 있다. 그 때문에, 실시예의 구성에서는, 재흡수 손실을 증가시키지 않고 셸을 두껍게 하여 흡광도를 얻는 것이 가능해진다.

[0233] 도 12 는, 실시예 및 비교예에 있어서의 코어 및 셸의 재료의 조합과, 밴드 얼라인먼트의 타입 및 스토크스 시프트의 발현의 대응 관계를 나타내는 도면이다. 도 12 에서는, $SrZrS_3$, $BaZrS_3$, $SrHfS_3$, $BaHfS_3$ 의 4 종의 재료를 코어와 셸의 재료에 적용한 경우의 16 의 조합 ($4 \times 4 = 16$) 에 대하여, 밴드 얼라인먼트의 타입과 스토크스 시프트의 발현 유무를 각각 연관시켜 나타내고 있다.

[0234] 도 12 에 있어서, 스토크스 시프트가 발현된 재료의 조합 (Yes) 이 실시예이고, 스토크스 시프트가 발현되지 않는 재료의 조합 (No) 이 비교예이다. 여기서, 도 12 에 있어서 코어와 셸이 동일한 재료인 경우, 모두 밴드 얼라인먼트의 타입이 Flat 이 되고, 이들 경우에는 모두 스토크스 시프트는 발현되지 않는다.

[0235] 도 12 에 있어서 코어의 재료가 $SrZrS_3$ 이고, 셸의 재료가 $BaZrS_3$ 인 경우, 밴드 얼라인먼트의 타입은 Inverse Type I 이 되고, 이 조합에서는 스토크스 시프트는 발현되지 않는다. 한편, 코어의 재료가 $SrZrS_3$ 이고, 셸의 재료가 $SrHfS_3$ 또는 $BaHfS_3$ 인 경우, 밴드 얼라인먼트의 타입은 모두 Type II 가 되고, 이들 조합에서는 모두 스토크스 시프트가 발현된다.

[0236] 도 12 에 있어서 코어의 재료가 $BaZrS_3$ 이고, 셸의 재료가 $SrZrS_3$ 인 경우, 밴드 얼라인먼트의 타입은 Type I 이 된다. 또, 코어의 재료가 $BaZrS_3$ 이고, 셸의 재료가 $SrHfS_3$ 또는 $BaHfS_3$ 인 경우, 밴드 얼라인먼트의 타입은 모두 Type II 가 된다. 이들 조합에서는 모두 스토크스 시프트가 발현된다.

[0237] 도 12 에 있어서 코어의 재료가 $SrHfS_3$ 이고, 셸의 재료가 $SrZrS_3$ 또는 $BaZrS_3$ 인 경우, 밴드 얼라인먼트의 타입은 모두 Type II 가 되고, 이들 조합에서는 모두 스토크스 시프트가 발현된다. 한편, 코어의 재료가 $SrHfS_3$

이고, 셸의 재료가 $BaHfS_3$ 인 경우, 밴드 얼라인먼트의 타입은 Inverse Type I 이 되고, 이 조합에서는 스토크스 시프트는 발현되지 않는다.

[0238] 도 12 에 있어서 코어의 재료가 $BaHfS_3$ 이고, 셸의 재료가 $SrZrS_3$ 또는 $BaZrS_3$ 인 경우, 밴드 얼라인먼트의 타입은 모두 Type II 가 된다. 또, 코어의 재료가 $BaHfS_3$ 이고, 셸의 재료가 $SrHfS_3$ 인 경우, 밴드 얼라인먼트의 타입은 Type I 이 된다. 이들 조합에서는 모두 스토크스 시프트가 발현된다.

[0239] 또한, 코어의 재료가 $BaZrS_3$, 셸의 재료가 $SrZrS_3$ 인 경우와, 코어의 재료가 $BaHfS_3$, 셸의 재료가 $SrHfS_3$ 인 경우, 모두 밴드 얼라인먼트의 타입이 Type I 이기 때문에, 특히 발광 특성이 우수한 색 변환 입자를 얻을 수 있다.

[0240] 이상과 같이, 본 발명의 실시형태를 설명하였지만, 실시형태는, 일례로서 제시한 것이며, 본 발명의 범위를 한정하는 것을 의도하지 않는다. 실시형태는, 상기 이외의 다양한 형태로 실시하는 것이 가능하며, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에서, 다양한 생략, 치환, 변경 등을 실시할 수 있다. 실시형태 및 그 변형은, 본 발명의 범위 및 요지에 포함됨과 함께, 특허 청구의 범위에 기재된 발명 및 그 균등물에 대해서도, 본 발명의 범위 및 요지에 포함된다.

[0241] 또, 본 출원은, 2020년 11월 25일에 출원한 일본 특허출원 2020-195058호에 기초한 우선권을 주장하는 것이며, 일본 특허출원 2020-195058호의 전체 내용을 본 출원에 원용한다.

부호의 설명

[0242] 10 : 색 변환 입자

11 : 코어

12, 12a, 12b : 셸

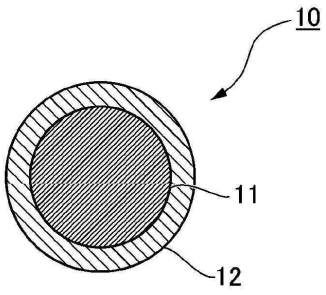
13 : 아우터 셸

14 : 리간드

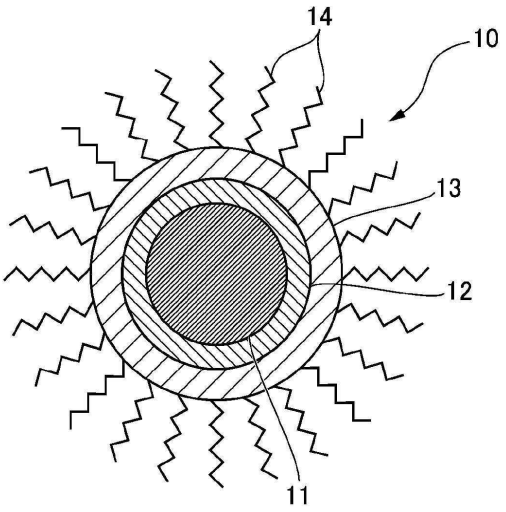
16 : 공극

도면

도면1

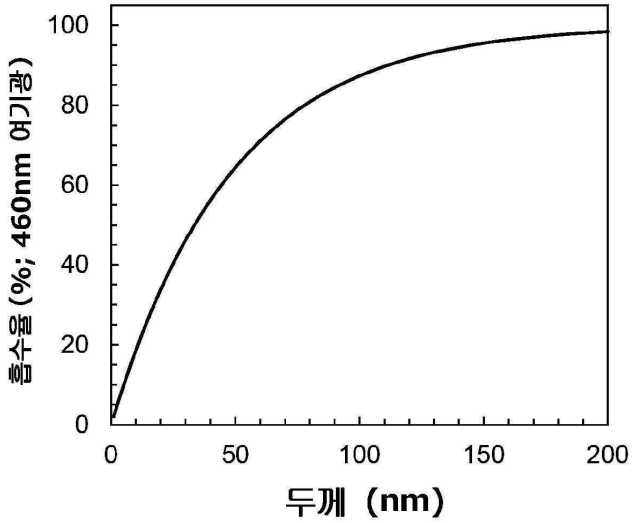


(a)

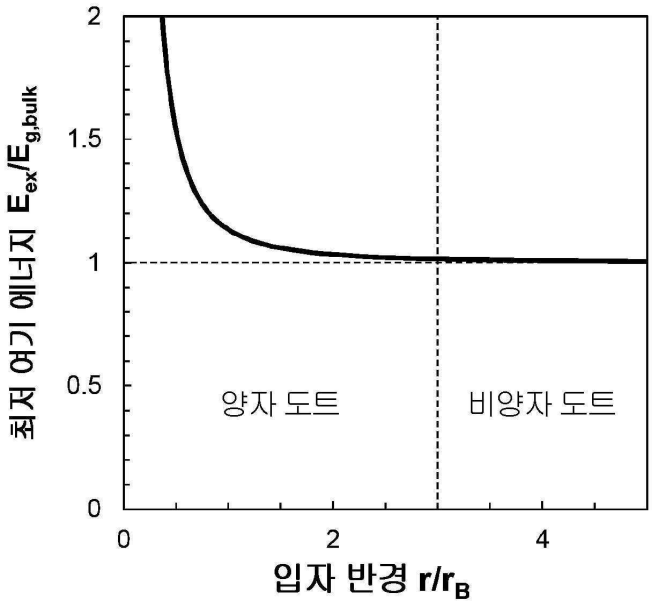


(b)

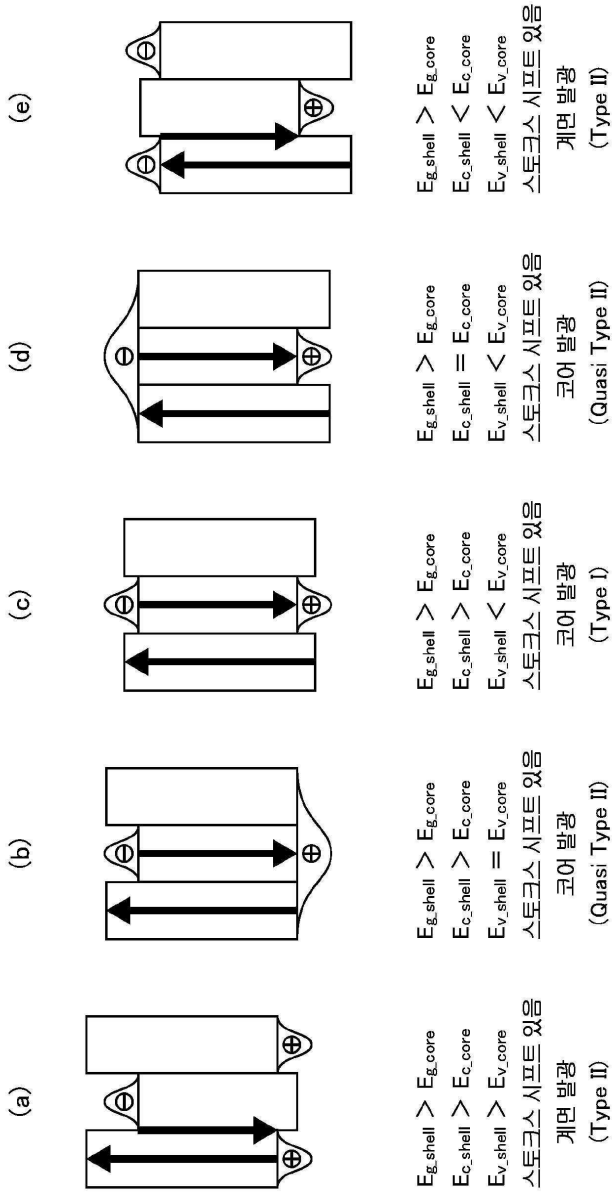
도면2


흡수율 (%; 460nm 여기광)
100
80
60
40
20
0
0
50
100
150
200
두께 (nm)

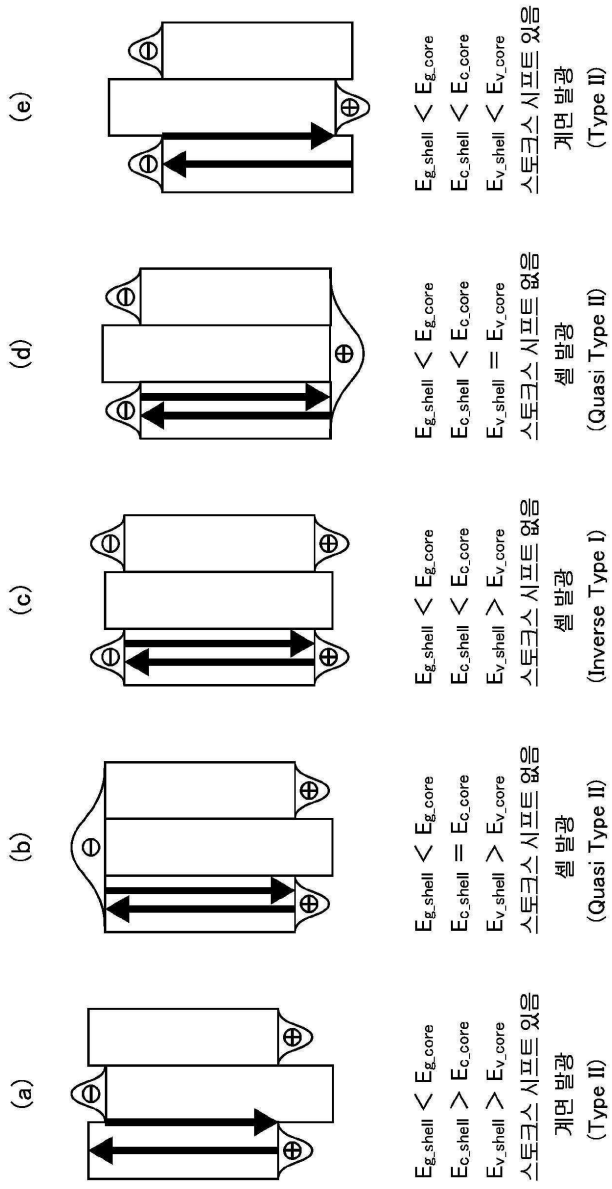
도면3


최저 여기 에너지 $E_{ex}/E_{g,bulk}$
2
1.5
1
0.5
0
양자 도트
비양자 도트
0
2
4
입자 반경 r/r_B

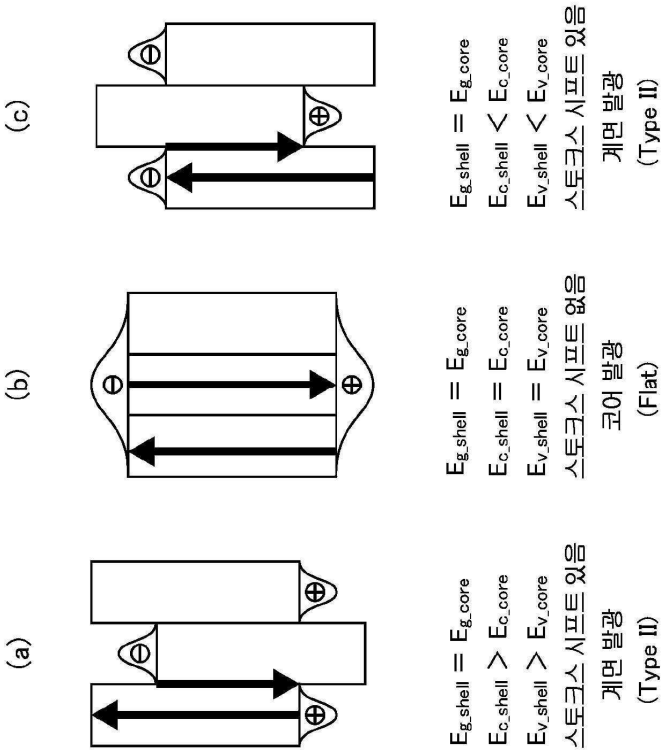
도면4


(a)
$E_{g_shell} > E_{g_core}$
$E_{c_shell} > E_{c_core}$
$E_{v_shell} > E_{v_core}$
스토크스 시프트 있음
계면 발광
(Type II)
(b)
$E_{g_shell} > E_{g_core}$
$E_{c_shell} > E_{c_core}$
$E_{v_shell} = E_{v_core}$
스토크스 시프트 있음
코어 발광
(Quasi Type II)
(c)
$E_{g_shell} > E_{g_core}$
$E_{c_shell} > E_{c_core}$
$E_{v_shell} < E_{v_core}$
스토크스 시프트 있음
코어 발광
(Type I)
(d)
$E_{g_shell} > E_{g_core}$
$E_{c_shell} = E_{c_core}$
$E_{v_shell} < E_{v_core}$
스토크스 시프트 있음
코어 발광
(Quasi Type II)
(e)
$E_{g_shell} > E_{g_core}$
$E_{c_shell} < E_{c_core}$
$E_{v_shell} < E_{v_core}$
스토크스 시프트 있음
계면 발광
(Type II)

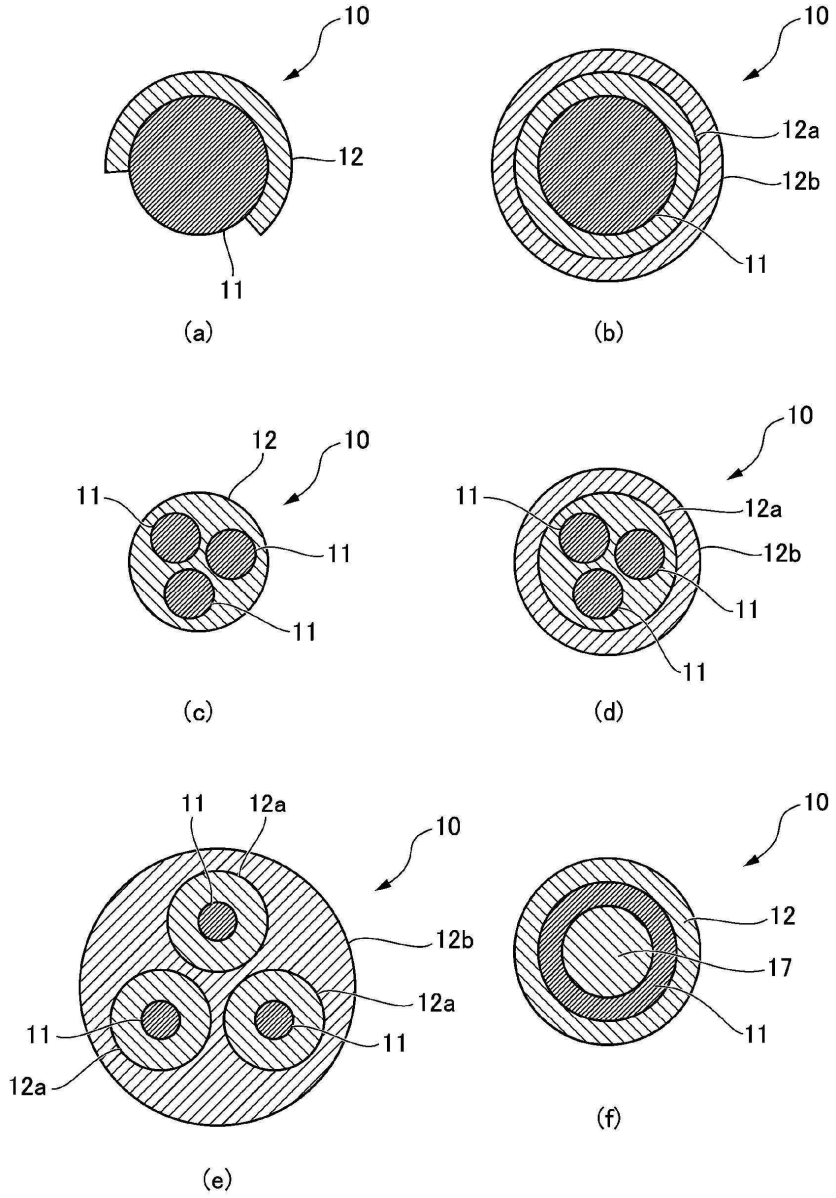
도면5


(a)
$E_{g_shell} < E_{g_core}$
$E_{c_shell} > E_{c_core}$
$E_{v_shell} > E_{v_core}$
스토크스 시프트 있음
계면 발광
(Type II)
(b)
$E_{g_shell} < E_{g_core}$
$E_{c_shell} = E_{c_core}$
$E_{v_shell} > E_{v_core}$
스토크스 시프트 없음
셀 발광
(Quasi Type II)
(c)
$E_{g_shell} < E_{g_core}$
$E_{c_shell} < E_{c_core}$
$E_{v_shell} > E_{v_core}$
스토크스 시프트 없음
셀 발광
(Inverse Type I)
(d)
$E_{g_shell} < E_{g_core}$
$E_{c_shell} < E_{c_core}$
$E_{v_shell} = E_{v_core}$
스토크스 시프트 없음
셀 발광
(Quasi Type II)
(e)
$E_{g_shell} < E_{g_core}$
$E_{c_shell} < E_{c_core}$
$E_{v_shell} < E_{v_core}$
스토크스 시프트 있음
계면 발광
(Type II)

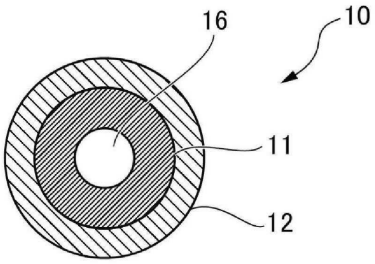
도면6


(a)
(b)
(c)
$E_{g_shell} = E_{g_core}$
$E_{c_shell} > E_{c_core}$
$E_{v_shell} > E_{v_core}$
스토크스 시프트 있음
계면 발광
(Type II)
$E_{g_shell} = E_{g_core}$
$E_{c_shell} = E_{c_core}$
$E_{v_shell} = E_{v_core}$
스토크스 시프트 없음
코어 발광
(Flat)
$E_{g_shell} = E_{g_core}$
$E_{c_shell} < E_{c_core}$
$E_{v_shell} < E_{v_core}$
스토크스 시프트 있음
계면 발광
(Type II)

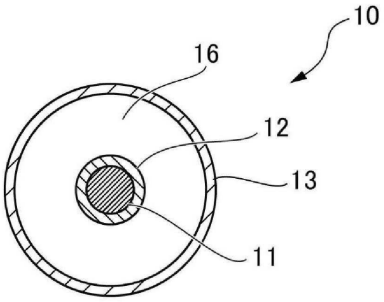
도면7


10
12
11
(a)
10
12a
12b
11
(b)
12
10
11
11
11
(c)
10
11
12a
12b
11
11
(d)
11
12a
10
12b
12a
11
11
12a
(e)
10
12
17
11
(f)

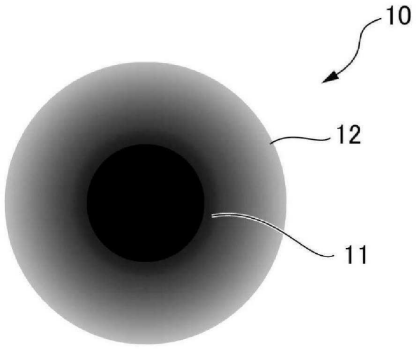
도면8



(a)

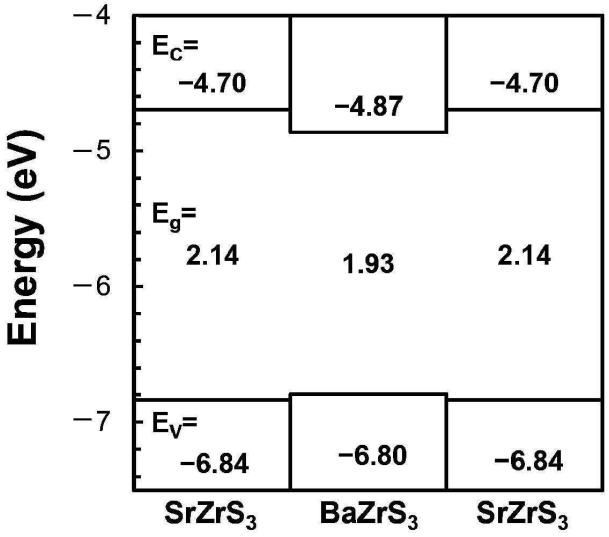


(b)

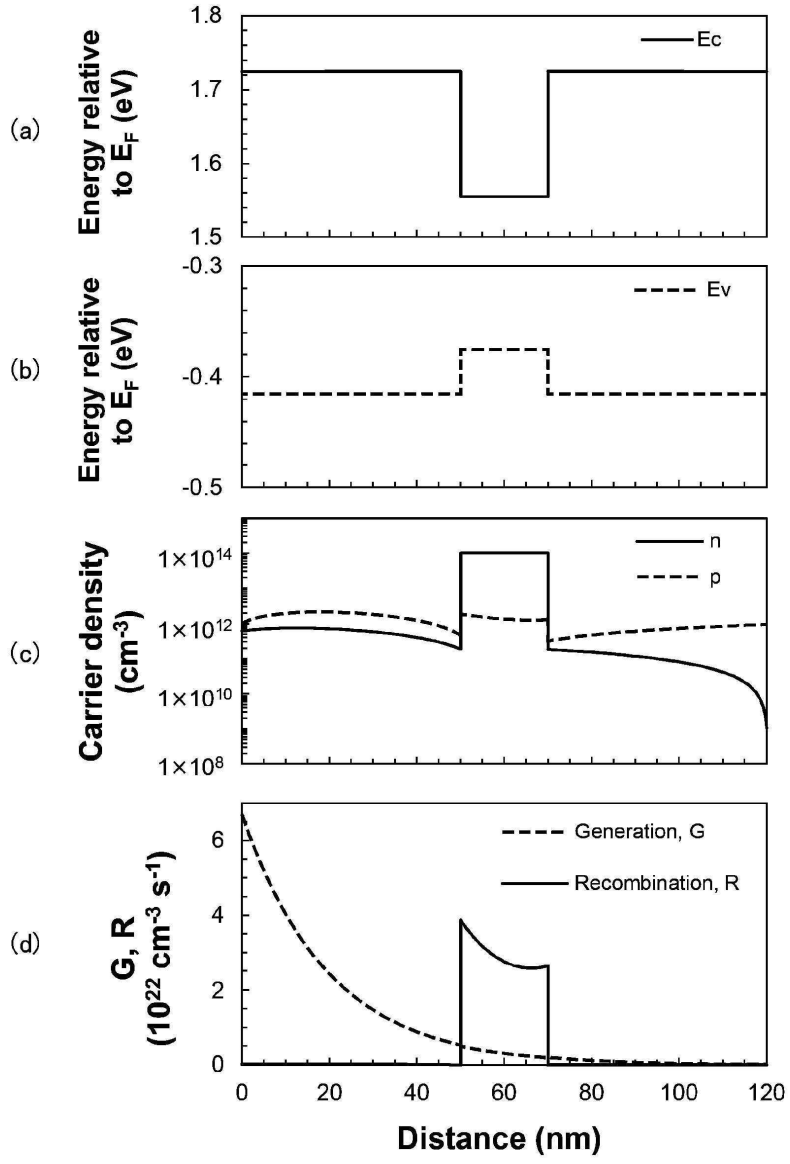


(c)

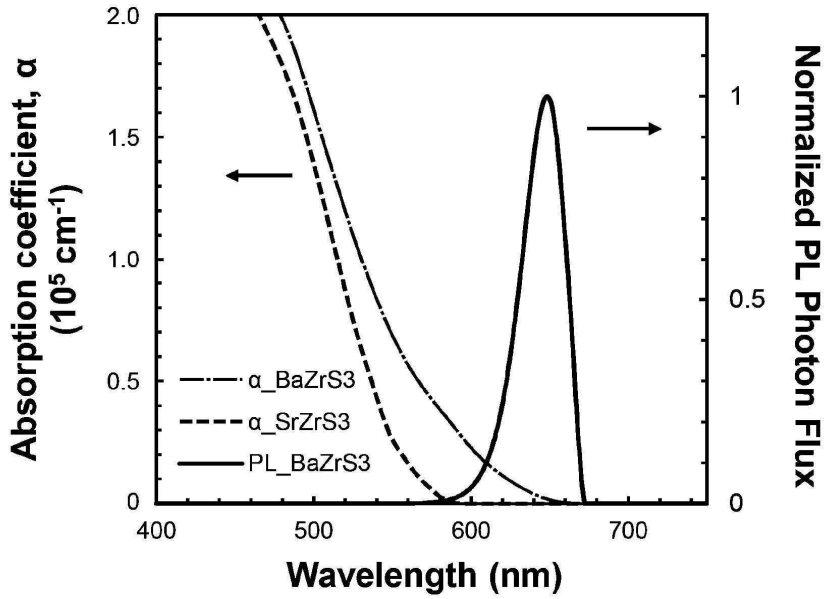
도면9


Energy (eV)
−4
−5
−6
−7
E_C=
−4.70
−4.87
−4.70
E_g=
2.14
1.93
2.14
E_V=
−6.84
−6.80
−6.84
$SrZrS_3$
$BaZrS_3$
$SrZrS_3$

도면10


(a)
Energy relative to E_F (eV)
1.8
1.7
1.6
1.5
Ec
(b)
Energy relative to E_F (eV)
-0.3
-0.4
-0.5
Ev
(c)
Carrier density (cm^{-3})
1×10^{14}
1×10^{12}
1×10^{10}
1×10^{8}
n
p
(d)
G, R (10^{22} cm^{-3} s^{-1})
6
4
2
0
Generation, G
Recombination, R
0
20
40
60
80
100
120
Distance (nm)

도면11



도면12

코어	셸	Type	스토크스 시프트 발현	해당도
$SrZrS_3$	$SrZrS_3$	Flat	No	도6(b)
	$BaZrS_3$	Inverse Type I	No	도5(c)
	$SrHfS_3$	Type II	Yes	도4(a)
	$BaHfS_3$	Type II	Yes	도5(a)
$BaZrS_3$	$SrZrS_3$	Type I	Yes	도4(c)
	$BaZrS_3$	Flat	No	도6(b)
	$SrHfS_3$	Type II	Yes	도4(a)
	$BaHfS_3$	Type II	Yes	도4(a)
$SrHfS_3$	$SrZrS_3$	Type II	Yes	도5(e)
	$BaZrS_3$	Type II	Yes	도5(e)
	$SrHfS_3$	Flat	No	도6(b)
	$BaHfS_3$	Inverse Type I	No	도5(c)
$BaHfS_3$	$SrZrS_3$	Type II	Yes	도4(e)
	$BaZrS_3$	Type II	Yes	도5(e)
	$SrHfS_3$	Type I	Yes	도4(c)
	$BaHfS_3$	Flat	No	도6(b)