



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110088232 A

(43)申请公布日 2019.08.02

(21)申请号 201780078410.X

(22)申请日 2017.12.20

(30)优先权数据

2016-250172 2016.12.22 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.06.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/045623 2017.12.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/117132 JA 2018.06.28

(71)申请人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72)发明人 内藤翔太 酒谷能彰

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 葛凡

(51)Int.Cl.

G09K 11/66(2006.01)

G09K 11/02(2006.01)

G08K 3/10(2018.01)

G08K 5/41(2006.01)

G08L 101/00(2006.01)

G09K 11/85(2006.01)

G02B 5/20(2006.01)

G09F 9/00(2006.01)

H01L 33/50(2010.01)

权利要求书1页 说明书36页 附图1页

(54)发明名称

组合物、膜、层叠结构体、发光装置及显示器

(57)摘要

本发明涉及一种具有发光性的组合物,其包含(1)、(2)及(3)。(1)半导体微粒;(2)具有巯基的有机化合物;(3)选自聚合性化合物及聚合物中的至少1种。上述(1)优选为以A、B及X作为构成成分的钙钛矿化合物的微粒。A是在钙钛矿型晶体结构中位于以B为中心的六面体的各顶点的成分,其是1价阳离子。X表示在钙钛矿型晶体结构中位于以B为中心的八面体的各顶点的成分,其是选自卤化物离子及硫氰酸根离子中的1种以上阴离子。B为金属离子。

1. 一种具有发光性的组合物,其包含(1)、(2)及(3),
 - (1) 半导体微粒;
 - (2) 具有巯基的有机化合物;
 - (3) 选自聚合性化合物及聚合物中的至少1种。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述(1)为以A、B及X作为构成成分的钙钛矿化合物的微粒,

A是在钙钛矿型晶体结构中位于以B为中心的六面体的各顶点的成分,其是1价阳离子,
X表示在钙钛矿型晶体结构中位于以B为中心的八面体的各顶点的成分,其是选自卤化物离子及硫氰酸根离子中的1种以上阴离子,
B是在钙钛矿型晶体结构中位于将A配置于顶点的六面体及将X配置于顶点的八面体的中心的成分,其是金属离子。
3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其还包含(4)选自氨、胺、羧酸以及它们的盐或离子中的至少1种。
4. 一种组合物,其是包含(1)、(2)及(3')的组合物,其中,(1)、(2)及(3')的合计含量相对于所述组合物的总质量为90质量%以上,
 - (1) 半导体微粒;
 - (2) 具有巯基的有机化合物;
 - (3') 聚合物。
5. 根据权利要求4所述的组合物,其还包含(4)选自氨、胺、羧酸以及它们的盐或离子中的至少1种。
6. 一种膜,其包含权利要求4或5所述的组合物。
7. 一种层叠结构体,其具有多个层,且至少一层为包含权利要求4或5所述的组合物的层。
8. 一种发光装置,其具备权利要求7所述的层叠结构体。
9. 一种显示器,其具备权利要求7所述的层叠结构体。

组合物、膜、层叠结构体、发光装置及显示器

技术领域

[0001] 本发明涉及组合物、膜、层叠结构体、发光装置及显示器。

[0002] 本申请基于在2016年12月22日向日本提出申请的日本特愿2016-250172号要求优先权,并将其内容援引于此。

背景技术

[0003] 近年来,对半导体材料的发光特性的关心不断高涨。

[0004] 报道了例如在室温条件下在从紫外到红色的光谱区域的范围具有强发光强度的组合物(非专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 非专利文献

[0007] 非专利文献1:M.Era,A.Shimizu and M.Nagano,Rep.Prog.Polym.Phys.Jpn.,42,473-474(1999)

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 然而,在使用上述非专利文献1记载的组合物作为发光材料的情况下,要求进一步提高量子收率。

[0010] 本发明是鉴于上述课题而完成的发明,其目的在于提供包含半导体微粒的量子收率高的组合物、膜、层叠结构体、发光装置及显示器。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 为了解决上述课题,本发明人等进行了深入研究,结果完成了以下的本发明。

[0013] 即,本发明包括下述[1]~[9]的发明。

[0014] [1]一种具有发光性的组合物,其包含(1)、(2)及(3)。

[0015] (1)半导体微粒

[0016] (2)具有巯基的有机化合物

[0017] (3)选自聚合性化合物及聚合物中的至少1种

[0018] [2]根据上述[1]所述的组合物,其中,上述(1)为以A、B及X作为构成成分的钙钛矿化合物的微粒。

[0019] A是在钙钛矿型晶体结构中位于以B为中心的六面体的各顶点的成分,其是1价阳离子。

[0020] X表示在钙钛矿型晶体结构中位于以B为中心的八面体的各顶点的成分,其是选自卤化物离子及硫氰酸根离子中的1种以上阴离子。

[0021] B是在钙钛矿型晶体结构中位于将A配置于顶点的六面体及将X配置于顶点的八面体的中心的成分,其是金属离子。

[0022] [3]根据上述[1]或[2]所述的组合物,其还包含(4)选自氨、胺、羧酸以及它们的盐

或离子中的至少1种。

[0023] [4]一种组合物,其是包含(1)、(2)及(3')的组合物,其中,(1)、(2)及(3')的合计含量相对于上述组合物的总质量为90质量%以上。

[0024] (1)半导体微粒

[0025] (2)具有巯基的有机化合物

[0026] (3')聚合物

[0027] [5]根据上述[4]所述的组合物,其还包含(4)选自氨、胺、羧酸以及它们的盐或离子中的至少1种。

[0028] [6]一种膜,其包含上述[4]或[5]所述的组合物。

[0029] [7]一种层叠结构体,其具有多个层,并且至少一层为包含上述[4]或[5]所述的组合物的层。

[0030] [8]一种发光装置,其具备上述[7]所述的层叠结构体。

[0031] [9]一种显示器,其具备上述[7]所述的层叠结构体。

[0032] 发明的效果

[0033] 根据本发明,能够提供包含半导体微粒的量子收率高的组合物、膜、层叠结构体、发光装置及显示器。

附图说明

[0034] 图1为表示本发明涉及的层叠结构体的一个实施方式的剖视图。

[0035] 图2为表示本发明涉及的显示器的一个实施方式的剖视图。

[0036] 图3为表示在实施例中取得的本发明涉及的组合物的量子收率的结果的图。

具体实施方式

[0037] 以下,示出实施方式对本发明进行详细说明。

[0038] <组合物>

[0039] 本发明的组合物具有发光性。“发光性”是指发出光的性质。发光性优选为通过电子的激发而发光的性质,更优选为通过基于激发光的电子激发而发光的性质。激发光的波长可以为例如200nm~800nm,也可以为250nm~700nm,还可以为300nm~600nm。

[0040] 本发明的组合物包含(1)、(2)及(3)。

[0041] (1)半导体微粒

[0042] (2)具有巯基的有机化合物

[0043] (3)选自聚合性化合物及聚合物中的至少1种

[0044] 上述组合物可以还包含(4)选自氨、胺、羧酸以及它们的盐或离子中的至少1种。

[0045] 另外,上述组合物可以具有除了上述(1)~(4)以外的其它成分。

[0046] 作为其它成分,可列举例如溶剂、若干的杂质、以及具有包含构成半导体微粒的元素成分的非晶态结构的化合物、聚合引发剂。

[0047] 其它成分的含量相对于组合物的总质量优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为1质量%以下。

[0048] 本发明人等进行了深入研究,结果发现:

[0049] 包含(1)半导体微粒、(2)具有巯基的有机化合物、(3)选自聚合性化合物、聚合物中的至少1种物质的组合物能够提高量子收率。

[0050] 认为这是由于:利用(2)有机化合物,防止被(1)半导体微粒的表面的缺陷捕获的电子失活,电子被激发,从而提高量子收率。

[0051] 在本实施方式的组合物中包含(1)、(2)及(3),(1)、(2)及(3)的合计含量相对于上述组合物的总质量可以为90质量%以上,也可以为95质量%以上,还可以为99质量%以上,还可以为100质量%。

[0052] 本发明的组合物可以是包含(1)、(2)及(3')并且(1)、(2)及(3')的合计含量相对于上述组合物的总质量为90质量%以上的组合物。

[0053] (1)半导体微粒

[0054] (2)具有巯基的有机化合物

[0055] (3')聚合物

[0056] 在本实施方式的组合物中,(1)、(2)及(3')的合计含量相对于上述组合物的总质量可以为95质量%以上,也可以为99质量%以上,还可以为100质量%。

[0057] 本组合物可以还包含(4)选自氨、胺、羧酸以及它们的盐或离子中的至少1种。作为除了(1)、(2)、(3')及(4)以外的成分,可列举与上述其它成分同样的成分。

[0058] 在包含(1)、(2)及(3)的本实施方式的组合物中,(1)相对于组合物总质量的含量并无特别限定,从不易使半导体微粒凝缩的观点以及防止浓度猝灭的观点出发,优选为50质量%以下,更优选为1质量%以下,进一步优选为0.5质量%以下,另外,从得到良好的量子收率的观点出发,优选为0.0001质量%以上,更优选为0.0005质量%以上,进一步优选为0.001质量%以上。

[0059] 上述的上限值及下限值可以任意地组合。

[0060] (1)相对于组合物总质量的含量通常为0.0001~50质量%。

[0061] (1)相对于组合物总质量的含量优选为0.0001~1质量%,更优选为0.0005~1质量%,进一步优选为0.001~0.5质量%。

[0062] (1)的配合范围为上述范围内的组合物不易发生(1)半导体微粒的凝聚,还能良好地发挥发光性,在这一点上是优选的。

[0063] 在本说明书中,相对于组合物总质量的(1)半导体微粒的含量例如可以利用电感耦合等离子体质谱分析仪(以下也称作ICP-MS)及离子色谱仪来测定。

[0064] 在包含(1)、(2)及(3)的本实施方式的组合物中,(1)及(2)相对于组合物总质量的合计含量并无特别限定,从不易使半导体微粒凝缩的观点及防止浓度猝灭的观点出发,优选为60质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为2质量%以下,特别优选为0.2质量%以下,另外,从得到良好的量子收率的观点出发,优选为0.0002质量%以上,更优选为0.002质量%以上,进一步优选为0.005质量%以上。

[0065] 上述的上限值及下限值可以任意地组合。

[0066] (1)及(2)相对于组合物总质量的合计含量通常为0.0002~60质量%。

[0067] (1)及(2)相对于组合物总质量的合计含量优选为0.001~10质量%,更优选为0.002~2质量%,进一步优选为0.005~0.6质量%。

[0068] (1)及(2)的配合比的范围为上述范围内的组合物不易发生(1)半导体微粒的凝

聚,还能良好地发挥发光性,在这一点上是优选的。

[0069] 在包含(1)、(2)及(3')的本实施方式的组合物中,(1)相对于组合物总容积的含量并无特别限定,从不易使半导体微粒凝缩的观点及防止浓度猝灭的观点出发,优选为100g/L以下,更优选为10g/L以下,进一步优选为5g/L以下,另外,从得到良好的量子收率的观点出发,优选为0.01g/L以上,更优选为0.1g/L以上,进一步优选为0.5g/L以上。

[0070] 上述的上限值及下限值可以任意地组合。

[0071] (1)相对于组合物总容积的含量优选为0.01~100g/L,更优选为0.1~10g/L,进一步优选为0.5~5g/L。

[0072] (1)的配合范围为上述范围内的组合物能良好地发挥发光性,在这一点上是优选的。

[0073] 在本说明书中,(1)相对于组合物总容积的含量例如可以利用ICP-MS及离子色谱仪来测定。

[0074] 在本说明书中,(1)相对于组合物总容积的含量例如可以利用ICP-MS及离子色谱仪来测定。

[0075] 在组合物为膜形状的情况下,组合物的总容积可以通过将上述膜切割成纵1cm×横1cm、再用测微计等测定厚度来算出。

[0076] 在组合物为液体的情况下,组合物的总容积可以使用量筒来测定。

[0077] 在组合物为粉末的情况下,组合物的总容积可以通过依据JIS R 93-1-2-3:1999测定重装体积比重、并由测定中使用的组合物的重量除以上述重装体积比重来算出。

[0078] 在包含(1)、(2)及(3')的本实施方式的组合物中,(1)及(2)相对于组合物总容积的合计含量并无特别限定,从不易使半导体微粒凝缩的观点及防止浓度猝灭的观点出发,优选为1000g/L以下,更优选为500g/L以下,进一步优选为300g/L以下,另外,从得到良好的量子收率的观点出发,优选为0.02g/L以上,更优选为0.2g/L以上,进一步优选为0.6g/L以上。

[0079] 上述的上限值及下限值可以任意地组合。

[0080] (1)及(2)相对于组合物总容积的合计含量优选为0.02~1000g/L,更优选为0.2~500g/L,进一步优选为0.6~300g/L。

[0081] (1)及(2)的配合比的范围为上述范围内的组合物能良好地发挥发光性,在这一点上是优选的。

[0082] 以下,示出实施方式对本发明的组合物进行说明。

[0083] (1)半导体微粒

[0084] 本发明涉及的组合物包含(1)半导体微粒,优选(1)半导体微粒进行了分散。作为分散介质,可列举(3)选自聚合性化合物及聚合物中的至少1种、以及(3')聚合物。

[0085] 在本说明书中,“进行了分散”是指半导体微粒浮游或悬浮于分散介质中的状态。

[0086] 作为本发明的半导体微粒,可列举例如II族-VI族化合物半导体的晶体的微粒、II族-V族化合物半导体的晶体的微粒、III族-V族化合物半导体的晶体的微粒、III族-IV族化合物半导体的晶体的微粒、III族-VI族化合物半导体的晶体的微粒、IV族-VI族化合物半导体的晶体的微粒、过渡金属-p区化合物半导体的晶体的微粒及钙钛矿化合物的微粒等。

[0087] 从得到良好的量子收率的观点出发,半导体微粒优选包含镉的半导体的晶体的微

粒、包含铟的半导体的晶体的微粒及钙钛矿化合物的微粒,从不那么严格地要求粒径控制而容易得到半值宽度窄的发光峰的方面出发,更优选钙钛矿化合物的微粒。

[0088] 这些半导体微粒的至少一部分可以被(2)具有巯基的有机化合物覆盖。

[0089] 组合物中所含的半导体微粒的平均粒径并无特别限定,从良好地维持晶体结构的观点出发,平均粒径优选为1nm以上,更优选为2nm以上,进一步优选为3nm以上,另外,从不易使本发明涉及的半导体微粒沉降的观点出发,平均粒径优选为10 μ m以下,更优选为1 μ m以下,进一步优选为500nm以下。

[0090] 上述的上限值及下限值可以任意地组合。

[0091] 组合物中所含的半导体微粒的平均粒径并无特别限定,从不易使半导体微粒沉降的观点及良好地维持晶体结构的观点出发,平均粒径优选为1nm以上且10 μ m以下,更优选为2nm以上且1 μ m以下,进一步优选为3nm以上且500nm以下。

[0092] 在本说明书中,组合物中所含的半导体微粒的平均粒径例如可以利用透射型电子显微镜(以下也称作TEM)、扫描型电子显微镜(以下也称作SEM)来测定。具体而言,利用TEM或SEM,观察上述组合物中所含的20个半导体微粒的最大费雷特直径(Feret's diameter),计算它们的平均值即平均最大费雷特直径,由此可以求得上述平均粒径。在本说明书中,“最大费雷特直径”是指在TEM或SEM图像上夹持半导体微粒的2条平行直线的最大距离。

[0093] 组合物中所含的半导体微粒的粒度分布并无特别限定,从良好地维持晶体结构的观点出发,中值粒径(D50)优选为3nm以上,更优选为4nm以上,进一步优选为5nm以上,另外,从不易使本发明涉及的半导体微粒沉降的观点出发,中值粒径(D50)优选为5 μ m以下,更优选为500nm以下,进一步优选为100nm以下。

[0094] 作为本实施方式的另一个侧面,在组合物中所含的半导体微粒的粒度分布中,中值粒径(D50)优选为3nm~5 μ m,更优选为4nm~500nm,进一步优选为5nm~100nm。

[0095] 在本说明书中,组合物中所含的半导体微粒的粒度分布例如可以利用TEM、SEM来测定。具体而言,可以利用TEM或SEM观察上述组合物中所含的20个半导体微粒的最大费雷特直径,并由它们的分布求得上述中值粒径(D50)。

[0096] (II族-VI族化合物半导体的晶体的微粒)

[0097] II族-VI族化合物半导体包含元素周期表的2族或12族的元素、以及16族的元素。

[0098] 予以说明,在本说明书中,“元素周期表”是指长周期型元素周期表。

[0099] 在二元系的II族-VI族化合物半导体中,可列举CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、HgS、HgSe或HgTe等。

[0100] 作为包含选自元素周期表的2族中的元素(第一元素)和选自元素周期表的16族中的元素(第二元素)的二元系的II族-VI族化合物半导体,可列举例如MgS、MgSe、MgTe、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe、BaS、BaSe或BaTe。

[0101] 包含选自元素周期表的2族中的元素(第一元素)和选自元素周期表的16族中的元素(第二元素)的II族-VI族化合物半导体可以是包含1种选自元素周期表的2族中的元素(第一元素)和2种选自元素周期表的16族中的元素(第二元素)的三元系的II族-VI族化合物半导体,也可以是包含2种选自元素周期表的2族中的元素(第一元素)和1种选自元素周期表的16族中的元素(第二元素)的三元系的II族-VI族化合物半导体,还可以是包含2种选自元素周期表的2族中的元素(第一元素)和2种选自元素周期表的16族中的元素(第二元

素)的四元系的II族-VI族化合物半导体。

[0102] 作为包含选自元素周期表的12族中的元素(第一元素)和选自元素周期表的16族中的元素(第二元素)的二元系的II族-VI族化合物半导体,可列举例如ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe或HgTe。

[0103] 包含选自元素周期表的12族中的元素(第一元素)和选自元素周期表的16族中的元素(第二元素)的II族-VI族化合物半导体可以是包含1种选自元素周期表的12族中的元素(第一元素)和2种选自元素周期表的16族中的元素(第二元素)的三元系的II族-VI族化合物半导体,也可以是包含2种选自元素周期表的12族中的元素(第一元素)和1种选自元素周期表的16族中的元素(第二元素)的三元系的II族-VI族化合物半导体,还可以是包含2种选自元素周期表的12族中的元素(第一元素)和2种选自元素周期表的16族中的元素(第二元素)的四元系的II族-VI族化合物半导体。

[0104] II族-VI族化合物半导体可以包含除了元素周期表的2族、12族及16族以外的元素作为掺杂元素。

[0105] (II族-V族化合物半导体的晶体的微粒)

[0106] II族-V族化合物半导体包含元素周期表的12族的元素和15族的元素。

[0107] 作为包含选自元素周期表的12族中的元素(第一元素)和选自元素周期表的15族中的元素(第二元素)的二元系的II族-V族化合物半导体,可列举例如Zn₃P₂、Zn₃As₂、Cd₃P₂、Cd₃As₂、Cd₃N₂或Zn₃N₂。

[0108] 包含选自元素周期表的12族中的元素(第一元素)和选自元素周期表的15族中的元素(第二元素)的II族-V族化合物半导体可以是包含1种选自元素周期表的12族中的元素(第一元素)和2种选自元素周期表的15族中的元素(第二元素)的三元系的II族-V族化合物半导体,也可以是包含2种选自元素周期表的12族中的元素(第一元素)和1种选自元素周期表的15族中的元素(第二元素)的三元系的II族-V族化合物半导体,还可以是包含2种选自元素周期表的12族中的元素(第一元素)和2种选自元素周期表的15族中的元素(第二元素)的四元系的II族-V族化合物半导体。

[0109] II族-V族化合物半导体可以包含除了元素周期表的12族及15族以外的元素作为掺杂元素。

[0110] (III族-V族化合物半导体的晶体的微粒)

[0111] III族-V族化合物半导体包含选自元素周期表的13族中的元素和选自15族中的元素。作为包含选自元素周期表的13族中的元素(第一元素)和选自元素周期表的15族中的元素(第二元素)的二元系的III族-V族化合物半导体,可列举例如BP、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、AlN或BN。

[0112] 包含选自元素周期表的13族中的元素(第一元素)和选自元素周期表的15族中的元素(第二元素)的III族-V族化合物半导体可以是包含1种选自元素周期表的13族中的元素(第一元素)和2种选自元素周期表的15族中的元素(第二元素)的三元系的III族-V族化合物半导体,也可以是包含2种选自元素周期表的13族中的元素(第一元素)和1种选自元素周期表的15族中的元素(第二元素)的三元系的III族-V族化合物半导体,还可以是包含2种选自元素周期表的13族中的元素(第一元素)和2种选自元素周期表的15族中的元素(第二元素)的四元系的III族-V族化合物半导体。

[0113] III族-V族化合物半导体可以包含除了元素周期表的13族及15族以外的元素作为掺杂元素。

[0114] (III族-IV族化合物半导体的晶体的微粒)

[0115] III族-IV族化合物半导体包含选自元素周期表的13族中的元素和选自14族中的元素。作为包含选自元素周期表的13族中的元素(第一元素)和选自元素周期表的14族中的元素(第二元素)的二元系的III族-IV族化合物半导体,可列举例如 B_4C_3 、 Al_4C_3 、 Ga_4C_3 。

[0116] 包含选自元素周期表的13族中的元素(第一元素)和选自元素周期表的14族中的元素(第二元素)的III族-IV族化合物半导体可以是包含1种选自元素周期表的13族中的元素(第一元素)和2种选自元素周期表的14族中的元素(第二元素)的三元系的III族-IV族化合物半导体,也可以是包含2种选自元素周期表的13族中的元素(第一元素)和1种选自元素周期表的14族中的元素(第二元素)的三元系的III族-IV族化合物半导体,还可以是包含2种选自元素周期表的13族中的元素(第一元素)和2种选自元素周期表的14族中的元素(第二元素)的四元系的III族-IV族化合物半导体。

[0117] III族-IV族化合物半导体可以包含除了元素周期表的13族及14族以外的元素作为掺杂元素。

[0118] (III族-VI族化合物半导体的晶体的微粒)

[0119] III族-VI族化合物半导体包含选自元素周期表的13族中的元素和选自16族中的元素。

[0120] 作为包含选自元素周期表的13族中的元素(第一元素)和选自元素周期表的16族中的元素(第二元素)的二元系的III族-VI族化合物半导体,可列举例如 Al_2S_3 、 Al_2Se_3 、 Al_2Te_3 、 Ga_2S_3 、 Ga_2Se_3 、 Ga_2Te_3 、 $GaTe$ 、 In_2S_3 、 In_2Se_3 、 In_2Te_3 或 $InTe$ 。

[0121] 包含选自元素周期表的13族中的元素(第一元素)和选自元素周期表的16族中的元素(第二元素)的III族-VI族化合物半导体可以是包含1种选自元素周期表的13族中的元素(第一元素)和2种选自元素周期表的16族中的元素(第二元素)的三元系的III族-VI族化合物半导体,也可以是包含2种选自元素周期表的13族中的元素(第一元素)和1种选自元素周期表的16族中的元素(第二元素)的三元系的III族-VI族化合物半导体,还可以是包含2种选自元素周期表的13族中的元素(第一元素)和2种选自元素周期表的16族中的元素(第二元素)的四元系的III族-VI族化合物半导体。

[0122] III族-VI族化合物半导体可以包含除了元素周期表的13族及16族以外的元素作为掺杂元素。

[0123] (IV族-VI族化合物半导体的晶体的微粒)

[0124] IV族-VI族化合物半导体包含选自元素周期表的14族中的元素和选自16族中的元素。作为包含选自元素周期表的14族中的元素(第一元素)和选自元素周期表的16族中的元素(第二元素)的二元系的IV族-VI族化合物半导体,可列举例如 PbS 、 $PbSe$ 、 $PbTe$ 、 SnS 、 $SnSe$ 或 $SnTe$ 。

[0125] 包含选自元素周期表的14族中的元素(第一元素)和选自元素周期表的16族中的元素(第二元素)的IV族-VI族化合物半导体可以是包含1种选自元素周期表的14族中的元素(第一元素)和2种选自元素周期表的16族中的元素(第二元素)的三元系的IV族-VI族化合物半导体,也可以是包含2种选自元素周期表的14族中的元素(第一元素)和1种选自元素

周期表的16族中的元素(第二元素)的三元系的IV族-VI族化合物半导体,还可以是包含2种选自元素周期表的14族中的元素(第一元素)和2种选自元素周期表的16族中的元素(第二元素)的四元系的IV族-VI族化合物半导体。

[0126] IV族-VI族化合物半导体可以包含除了元素周期表的14族及16族以外的元素作为掺杂元素。

[0127] (过渡金属-p区化合物半导体的晶体的微粒)

[0128] 过渡金属-p区化合物半导体包含选自过渡金属元素中的元素和选自p区元素中的元素。

[0129] 作为包含选自元素周期表的过渡金属元素中的元素(第一元素)和选自元素周期表的p区元素中的元素(第二元素)的二元系的过渡金属-p区化合物半导体,可列举例如NiS、CrS。

[0130] 包含选自元素周期表的过渡金属元素中的元素(第一元素)和选自元素周期表的p区元素中的元素(第二元素)的过渡金属-p区化合物半导体可以是包含1种选自元素周期表的过渡金属元素中的元素(第一元素)和2种选自p区元素中的元素(第二元素)的三元系的过渡金属-p区化合物半导体,也可以是包含2种选自元素周期表的过渡金属元素中的元素(第一元素)和1种选自元素周期表的p区元素中的元素(第二元素)的三元系的过渡金属-p区化合物半导体,还可以是包含2种选自元素周期表的过渡金属元素中的元素(第一元素)和2种选自元素周期表的p区元素中的元素(第二元素)的四元系的过渡金属-p区化合物半导体。

[0131] 过渡金属-p区化合物半导体可以包含除了元素周期表的过渡金属元素及p区元素以外的元素作为掺杂元素。

[0132] 作为上述三元系或四元系的半导体的具体例,可列举ZnCdS、CdSeS、CdSeTe、CdSTe、ZnSeS、ZnSeTe、ZnSTe、HgSeS、HgSeTe、HgSTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、CdHgS、CdHgSe、CdHgTe、HgZnS、HgZnSe、HgZnTe、ZnCdSSe、CdZnSeS、CdZnSeTe、CdZnSTe、CdHgSeS、CdHgSeTe、CdHgSTe、HgZnSeS、HgZnSeTe、HgZnSTe、GaNP、GaNAs、GaPAs、AlNP、AlNAs、AlPAs、InNP、InNAs、InPAs、GaAlNP、GaAlNAs、GaAlPAs、GaInNP、GaInNAs、GaInPAs、InAlNP、InAlNAs、CuInS₂或InAlPAs等。

[0133] (钙钛矿化合物)

[0134] 作为半导体微粒的一例,可列举钙钛矿化合物的微粒。

[0135] 钙钛矿化合物为以A、B及X作为构成成分的、具有钙钛矿型晶体结构的化合物。

[0136] 在本发明中,A是在上述钙钛矿型晶体结构中位于以B为中心的六面体的各顶点的成分,其是1价阳离子。

[0137] X表示在上述钙钛矿型晶体结构中位于以B为中心的八面体的各顶点的成分,其是选自卤化物离子及硫氰酸根离子中的1种以上阴离子。

[0138] B是在上述钙钛矿型晶体结构中位于将A配置于顶点的六面体及将X配置于顶点的八面体的中心的成分,其是金属离子。

[0139] 作为以A、B及X作为构成成分的钙钛矿化合物,并无特别限定,可以为具有三维结构、二维结构、准二维结构中的任一结构的化合物。

[0140] 在三维结构的情况下,钙钛矿化合物的组成式以 $ABX_{(3+\delta)}$ 来表示。

[0141] 在二维结构的情况下,钙钛矿化合物的组成式以 $A_2BX_{(4+\delta)}$ 来表示。

[0142] 在此,上述 δ 为能够对应于B的电荷平衡而适当变更的数值,其为-0.7以上且0.7以下。

[0143] 例如,在A为1价阳离子、B为2价阳离子、X为1价阴离子的情况下,可以按照使上述化合物呈中性(电荷为0)的方式来选择 δ 。

[0144] 在上述三维结构的情况下,具有以B为中心、顶点设为X的 BX_6 所示的共顶点八面体的三维网络。

[0145] 在上述二维结构的情况下,通过以B为中心、顶点设为X的 BX_6 所示的八面体共享同一平面的4个顶点的X,由此形成交替地层叠有二维相连的包含 BX_6 的层和包含A的层的结构。

[0146] 在本说明书中,钙钛矿型晶体结构可以利用X射线衍射图案来确认。

[0147] 在具有上述三维结构的钙钛矿型晶体结构的化合物的情况下,在X射线衍射图案中,通常在 $2\theta = 12 \sim 18^\circ$ 的位置确认到来自 $(hkl) = (001)$ 的峰、或者在 $2\theta = 18 \sim 25^\circ$ 的位置确认到来自 $(hkl) = (100)$ 的峰。更优选在 $2\theta = 13 \sim 16^\circ$ 的位置确认到来自 $(hkl) = (001)$ 的峰、或者在 $2\theta = 20 \sim 23^\circ$ 的位置确认到来自 $(hkl) = (100)$ 的峰。

[0148] 在具有上述二维结构的钙钛矿型晶体结构的化合物的情况下,在X射线衍射图案中,通常在 $2\theta = 1 \sim 10^\circ$ 的位置确认到来自 $(hkl) = (002)$ 的峰,更优选在 $2\theta = 2 \sim 8^\circ$ 的位置确认到来自 $(hkl) = (002)$ 的峰。

[0149] 钙钛矿化合物优选为下述通式(1)所示的钙钛矿化合物。

[0150] $ABX_{(3+\delta)} \quad (-0.7 \leq \delta \leq 0.7) \cdots (1)$

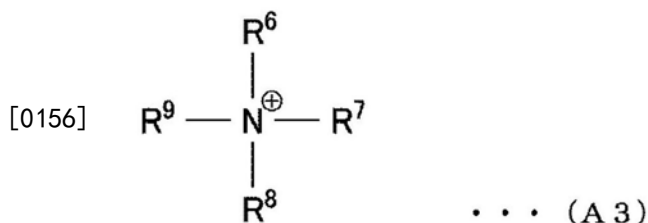
[0151] [通式(1)中,A是1价阳离子,B是金属离子,X是选自卤化物离子及硫氰酸根离子中的1种以上阴离子。]

[0152] (A)

[0153] 本发明涉及的钙钛矿化合物中,A是在上述钙钛矿型晶体结构中位于以B为中心的六面体的各顶点的成分,其是1价阳离子。作为1价阳离子,可列举铯离子、有机铵离子或脒鎓(amidinium)离子。在钙钛矿化合物中,在A是铯离子、碳原子数为3以下的有机铵离子或碳原子数为3以下的脒鎓离子的情况下,一般而言,钙钛矿化合物具有 $ABX_{(3+\delta)}$ 所示的三维结构。在化合物中,A优选铯离子或有机铵离子。

[0154] 作为A的有机铵离子,具体而言,可列举下述通式(A3)所示的阳离子。

[0155] [化1]



[0157] 通式(A3)中, $R^6 \sim R^9$ 分别独立地表示氢原子、可以具有氨基作为取代基的烷基或可以具有氨基作为取代基的环烷基。但是, $R^6 \sim R^9$ 不全部为氢原子。

[0158] $R^6 \sim R^9$ 所示的烷基可以为直链状,也可以为支链状,还可以具有氨基作为取代基。

[0159] $R^6 \sim R^9$ 所示的烷基的碳原子数通常为1~20,优选为1~4,更优选为1~3。

[0160] $R^6 \sim R^9$ 所示的环烷基可以具有烷基作为取代基,也可以具有氨基作为取代基。

[0161] $R^6 \sim R^9$ 所示的环烷基的碳原子数通常为3~30,优选为3~11,更优选为3~8。碳原子数包括取代基的碳原子数。

[0162] 作为 $R^6 \sim R^9$ 所示的基团,分别独立地优选为氢原子或烷基。

[0163] 通过减少通式(A3)中可以含有的烷基及环烷基的数量、并且减少烷基及环烷基的碳原子数,从而可以得到发光强度高的具有三维结构的钙钛矿型晶体结构的化合物。

[0164] 在烷基或环烷基的碳原子数为4以上的情况下,可以得到局部或全体具有二维和/或准二维(quasi-2D)的钙钛矿型晶体结构的化合物。若二维的钙钛矿型晶体结构无限大地层叠,则变得与三维的钙钛矿型晶体结构同等(参考文献:P.P.Boix等人、J.Phys.Chem.Lett.2015,6,898-907等)。

[0165] $R^6 \sim R^9$ 所示的烷基及环烷基中所含的碳原子数的合计数优选为1~4,更优选的是: $R^6 \sim R^9$ 中的1个为碳原子数1~3的烷基, $R^6 \sim R^9$ 中的3个为氢原子。

[0166] 作为 $R^6 \sim R^9$ 的烷基,可例示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、1-甲基丁基、正己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、正庚基、2-甲基己基、3-甲基己基、2,2-二甲基戊基、2,3-二甲基戊基、2,4-二甲基戊基、3,3-二甲基戊基、3-乙基戊基、2,2,3-三甲基丁基、正辛基、异辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基。

[0167] 作为 $R^6 \sim R^9$ 的环烷基,可列举在 $R^6 \sim R^9$ 的烷基中所例示的碳原子数3以上的烷基形成环后的基团,作为一例,可例示环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、降冰片基、异冰片基、1-金刚烷基、2-金刚烷基、三环癸基等。

[0168] 作为A所示的有机铵离子,优选为 CH_3NH_3^+ (也称作甲基铵离子)、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ (也称作乙基铵离子)或 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$ (也称作丙基铵离子),更优选为 CH_3NH_3^+ 或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$,进一步优选为 CH_3NH_3^+ 。

[0169] 作为A所示的脒鎓离子,可列举例如下述通式(A4)所示的脒鎓离子。

[0170] $(\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{N}=\text{CH}-\text{NR}^{12}\text{R}^{13})^+ \cdot \cdot \cdot$ (A4)

[0171] 通式(A4)中, $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ 分别独立地表示氢原子、可以具有氨基作为取代基的烷基或可以具有氨基作为取代基的环烷基。

[0172] $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ 所示的烷基可以为直链状,也可以为支链状,还可以具有氨基作为取代基。

[0173] $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ 所示的烷基的碳原子数通常为1~20,优选为1~4,更优选为1~3。

[0174] $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ 所示的环烷基可以具有烷基作为取代基,也可以具有氨基作为取代基。

[0175] $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ 所示的环烷基的碳原子数通常为3~30,优选为3~11,更优选为3~8。碳原子数包括取代基的碳原子数。

[0176] 作为 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ 的烷基的具体例,可列举在 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ 中所例示的烷基。

[0177] 作为 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ 的环烷基的具体例,可列举在 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ 中所例示的环烷基。

[0178] 作为 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{13}$ 所示的基团,优选氢原子或烷基。

[0179] 通过减少通式(A4)中所含的烷基及环烷基的数量,并且减少烷基及环烷基的碳原子数,从而可以得到发光强度高的三维结构的钙钛矿化合物。

[0180] 在烷基或环烷基的碳原子数为4以上的情况下,可以得到局部或全体具有二维和/或准二维(quasi-2D)的钙钛矿型晶体结构的化合物。另外, $R^{10} \sim R^{13}$ 所示的烷基及环烷基中所含的碳原子数的合计数优选为1~4,更优选的是: R^{10} 为碳原子数1~3的烷基, $R^{11} \sim R^{13}$ 为氢原子。

[0181] (B)

[0182] 在钙钛矿化合物中,B是在钙钛矿型晶体结构中位于将A配置于顶点的六面体及将X配置于顶点的八面体的中心的成分,其表示金属离子。作为B成分的金属离子可以为包含选自1价金属离子、2价金属离子及3价金属离子中的1种以上的离子。B优选包含2价金属离子,更优选包含选自铅或锡中的1种以上金属离子。

[0183] (X)

[0184] X表示选自卤化物离子及硫氰酸根离子中的1种以上阴离子。X可以为选自氯化物离子、溴化物离子、氟化物离子、碘化物离子及硫氰酸根离子中的1种以上阴离子。

[0185] X可以根据所期望的发光波长进行适当选择,例如,X可以包含溴化物离子。

[0186] 在X为2种以上的卤化物离子的情况下,上述卤化物离子的含有比率可以根据发光波长进行适当选择,例如,可以为溴化物离子与氯化物离子的组合、或者溴化物离子与碘化物离子的组合。

[0187] 作为钙钛矿化合物、且为 $ABX_{(3+\delta)}$ 所示的具有三维结构的钙钛矿型晶体结构的化合物的具体例,可列举 $CH_3NH_3PbBr_3$ 、 $CH_3NH_3PbCl_3$ 、 $CH_3NH_3PbI_3$ 、 $CH_3NH_3PbBr_{(3-y)}I_y$ ($0 < y < 3$)、 $CH_3NH_3PbBr_{(3-y)}Cl_y$ ($0 < y < 3$)、 $(H_2N=CH-NH_2)PbBr_3$ 、 $(H_2N=CH-NH_2)PbCl_3$ 、 $(H_2N=CH-NH_2)PbI_3$ 、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}Ca_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}Sr_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}La_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}Ba_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}Dy_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}Na_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, -0.7 \leq \delta \leq 0$)、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}Li_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, -0.7 \leq \delta \leq 0$)、 $CsPb_{(1-a)}Na_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, -0.7 \leq \delta \leq 0$)、 $CsPb_{(1-a)}Li_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, -0.7 \leq \delta \leq 0$)、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}Na_aBr_{(3+\delta-y)}I_y$ ($0 < a \leq 0.7, -0.7 \leq \delta \leq 0, 0 < y < 3$)、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}Li_aBr_{(3+\delta-y)}I_y$ ($0 < a \leq 0.7, -0.7 \leq \delta \leq 0, 0 < y < 3$)、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}Na_aBr_{(3+\delta-y)}Cl_y$ ($0 < a \leq 0.7, -0.7 \leq \delta \leq 0, 0 < y < 3$)、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}Li_aBr_{(3+\delta-y)}Cl_y$ ($0 < a \leq 0.7, -0.7 \leq \delta \leq 0, 0 < y < 3$)、 $(H_2N=CH-NH_2)Pb_{(1-a)}Na_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, -0.7 \leq \delta \leq 0$)、 $(H_2N=CH-NH_2)Pb_{(1-a)}Li_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, -0.7 \leq \delta \leq 0$)、 $(H_2N=CH-NH_2)Pb_{(1-a)}Na_aBr_{(3+\delta-y)}I_y$ ($0 < a \leq 0.7, -0.7 \leq \delta \leq 0, 0 < y < 3$)、 $(H_2N=CH-NH_2)Pb_{(1-a)}Na_aBr_{(3+\delta-y)}Cl_y$ ($0 < a \leq 0.7, -0.7 \leq \delta \leq 0, 0 < y < 3$)、 $CsPbBr_3$ 、 $CsPbCl_3$ 、 $CsPbI_3$ 、 $CsPbBr_{(3-y)}I_y$ ($0 < y < 3$)、 $CsPbBr_{(3-y)}Cl_y$ ($0 < y < 3$)、 $CH_3NH_3PbBr_{(3-y)}Cl_y$ ($0 < y < 3$)、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}Zn_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}Al_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}Co_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}Mn_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}Mg_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $CsPb_{(1-a)}Zn_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $CsPb_{(1-a)}Al_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $CsPb_{(1-a)}Co_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $CsPb_{(1-a)}Mn_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $CsPb_{(1-a)}Mg_aBr_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}Zn_aBr_{(3+\delta-y)}I_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 3$)、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}Al_aBr_{(3+\delta-y)}I_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 3$)、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}Co_aBr_{(3+\delta-y)}I_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 3$)、 $CH_3NH_3Pb_{(1-a)}Mn_aBr_{(3+\delta-y)}I_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 3$)、

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{(1-a)}\text{Mg}_a\text{Br}_{(3+\delta-y)}\text{I}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 3$)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{(1-a)}\text{Zn}_a\text{Br}_{(3+\delta-y)}\text{Cl}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 3$)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{(1-a)}\text{Al}_a\text{Br}_{(3+\delta-y)}\text{Cl}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 3$)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{(1-a)}\text{Co}_a\text{Br}_{(3+\delta-y)}\text{Cl}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 3$)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{(1-a)}\text{Mn}_a\text{Br}_{(3+\delta-y)}\text{Cl}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 3$)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{(1-a)}\text{Mg}_a\text{Br}_{(3+\delta-y)}\text{Cl}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 3$)、 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{Zn}_a\text{Br}_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{Mg}_a\text{Br}_{(3+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{Pb}_{(1-a)}\text{Zn}_a\text{Br}_{(3+\delta-y)}\text{I}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 3$)、 $(\text{H}_2\text{N}=\text{CH}-\text{NH}_2)\text{Pb}_{(1-a)}\text{Zn}_a\text{Br}_{(3+\delta-y)}\text{Cl}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 3$) 等作为优选的例子。

[0188] 作为钙钛矿化合物、且为 $\text{A}_2\text{BX}_{(4+\delta)}$ 所示的具有二维结构的钙钛矿型晶体结构的化合物的具体例,可列举 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbCl}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 、 $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_3)_2\text{PbCl}_4$ 、 $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Li}_a\text{Br}_4$ ($0 < a \leq 0.7$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Na}_a\text{Br}_4$ ($0 < a \leq 0.7$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Rb}_a\text{Br}_4$ ($0 < a \leq 0.7$)、 $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Na}_a\text{Br}_4$ ($0 < a \leq 0.7$)、 $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Li}_a\text{Br}_4$ ($0 < a \leq 0.7$)、 $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Rb}_a\text{Br}_4$ ($0 < a \leq 0.7$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Na}_a\text{Br}_{(4-y)}\text{I}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 < y < 4$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Li}_a\text{Br}_{(4-y)}\text{I}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 < y < 4$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Rb}_a\text{Br}_{(4-y)}\text{I}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 < y < 4$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Na}_a\text{Br}_{(4-y)}\text{Cl}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 < y < 4$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Li}_a\text{Br}_{(4-y)}\text{Cl}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 < y < 4$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Rb}_a\text{Br}_{(4-y)}\text{Cl}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 < y < 4$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 、 $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_{(4-y)}\text{Cl}_y$ ($0 < y < 4$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_{(4-y)}\text{I}_y$ ($0 < y < 4$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Zn}_a\text{Br}_{(4+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Mg}_a\text{Br}_{(4+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Co}_a\text{Br}_{(4+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Mn}_a\text{Br}_{(4+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Zn}_a\text{Br}_{(4+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Mg}_a\text{Br}_{(4+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Co}_a\text{Br}_{(4+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Mn}_a\text{Br}_{(4+\delta)}$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Zn}_a\text{Br}_{(4+\delta-y)}\text{I}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 4$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Mg}_a\text{Br}_{(4+\delta-y)}\text{I}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 4$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Co}_a\text{Br}_{(4+\delta-y)}\text{I}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 4$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Mn}_a\text{Br}_{(4+\delta-y)}\text{I}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 4$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Zn}_a\text{Br}_{(4+\delta-y)}\text{Cl}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 4$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Mg}_a\text{Br}_{(4+\delta-y)}\text{Cl}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 4$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Co}_a\text{Br}_{(4+\delta-y)}\text{Cl}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 4$)、 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{(1-a)}\text{Mn}_a\text{Br}_{(4+\delta-y)}\text{Cl}_y$ ($0 < a \leq 0.7, 0 \leq \delta \leq 0.7, 0 < y < 4$) 等作为优选的例子。

[0189] 《发光光谱》

[0190] 钙钛矿化合物为能够在可见光波长区域发出荧光的发光体,在X为溴化物离子的情况下,能够发出在通常480nm以上、优选500nm以上、更优选520nm以上且通常700nm以下、优选600nm以下、更优选580nm以下的波长范围的范围内具有强度极大峰的荧光。

[0191] 上述的上限值及下限值可以任意地组合。

[0192] 作为本发明的另一个侧面,在钙钛矿化合物中的X为溴化物离子的情况下,所发出的荧光的峰通常为480~700nm,优选为500~600nm,更优选为520~580nm。

[0193] 在X为碘化物离子的情况下,能够发出在通常520nm以上、优选530nm以上、更优选540nm以上且通常800nm以下、优选750nm以下、更优选730nm以下的波长范围的范围内具有强度极大峰的荧光。

[0194] 上述的上限值及下限值可以任意地组合。

[0195] 作为本发明的另一个侧面,在钙钛矿化合物中的X为碘化物离子的情况下,所发出的荧光的峰通常为520~800nm,优选为530~750nm,更优选为540~730nm。

[0196] 在X为氯化物离子的情况下,能够发出在通常300nm以上、优选310nm以上、更优选330nm以上且通常600nm以下、优选580nm以下、更优选550nm以下的波长范围的范围内具有强度极大峰的荧光。

[0197] 上述的上限值及下限值可以任意地组合。

[0198] 作为本发明的另一个侧面,在钙钛矿化合物中的X为氯化物离子的情况下,所发出的荧光的峰通常为300~600nm,优选为310~580nm,更优选为330~550nm。

[0199] (2) 具有巯基的有机化合物

[0200] 具有巯基的有机化合物可以为具有1个或多个巯基的有机化合物。

[0201] 具有巯基的有机化合物可以为下述通式(A5)所示的具有巯基的化合物。

[0202] $R^{14}-SH \cdots$ (A5)

[0203] 通式(A5)中, R^{14} 表示一价有机基团。作为有机基团,可列举可以具有取代基的烷基或可以具有取代基的环烷基等基团。

[0204] 在 R^{14} 为烷基的情况下,可以为直链状,也可以为支链状,可以具有巯基作为取代基,也可以具有烷氧基甲硅烷基作为取代基。烷基的碳原子数通常为1~20,优选为5~20,更优选为8~20。上述碳原子数包括取代基的碳原子数。

[0205] 在 R^{14} 为环烷基的情况下,可以具有巯基作为取代基,也可以具有烷氧基甲硅烷基作为取代基,还可以具有烷基作为取代基。环烷基的碳原子数通常为3~30,优选为3~20,更优选为3~11。上述碳原子数包括取代基的碳原子数。

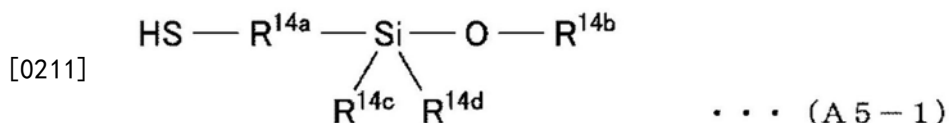
[0206] 其中, R^{14} 优选为烷基。

[0207] 作为 R^{14} 的烷基的具体例,可列举在 $R^6 \sim R^9$ 中所例示的烷基。

[0208] 作为 R^{14} 的环烷基的具体例,可列举在 $R^6 \sim R^9$ 中所例示的环烷基。

[0209] 在上述通式(A5)所示的具有巯基的化合物中,在 R^{14} 为具有烷氧基甲硅烷基作为取代基的烷基的情况下,上述通式(A5)包含下述通式(A5-1)。

[0210] [化2]



[0212] 通式(A5-1)中, R^{14a} 表示亚烷基, R^{14b} 表示烷基, $R^{14c} \sim R^{14d}$ 分别独立地表示氢原子、烷基或烷氧基。

[0213] 作为 R^{14a} 的亚烷基的具体例,可列举从在 $R^6 \sim R^9$ 中所例示的烷基中除去1个氢原子后的基团。

[0214] 作为 $R^{14b} \sim R^{14d}$ 的烷基的具体例,可列举在 $R^6 \sim R^9$ 中所例示的烷基。

[0215] 作为 $R^{14c} \sim R^{14d}$ 的烷氧基,可例示 $R^6 \sim R^9$ 中所例示的上述直链状或支链状的烷基与氧原子键合而成的1价基团。

[0216] $R^{14c} \sim R^{14d}$ 优选为烷氧基。

[0217] 通式(A5)中,SH表示巯基。

[0218] 通式 (A5) 所示的具有巯基的有机化合物的一部分或全部可以吸附于本发明涉及的半导体微粒的表面,也可以分散到组合物中。

[0219] 作为通式 (A5) 所示的具有巯基的有机化合物,优选1-十二烷硫醇、1-二十烷硫醇、1-十八烷硫醇、1-十五烷硫醇、1-十四烷硫醇、1-十六烷硫醇、1-癸硫醇、1-二十二烷硫醇、1,10-癸烷二硫醇、(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷,更优选1-十六烷硫醇、1-癸硫醇、1-二十二烷硫醇、1,10-癸烷二硫醇、(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷。

[0220] (2)的有机化合物优选为选自上述通式 (A5) 所示的具有巯基的化合物及上述通式 (A5-1) 所示的具有巯基的化合物中的至少1种。

[0221] 本发明的另一个侧面是 (2) 具有巯基的有机化合物,且可以排除具有除了 $-NH_3^+$ 所示的基团和 $-COO^-$ 所示的基团之外的离子性基团的有机化合物、卤代烃化合物、或者具有氨基、烷氧基和硅原子的有机化合物。

[0222] (3) 选自聚合性化合物及聚合物中的至少1种

[0223] 本发明涉及的组合物中所含的聚合性化合物并无特别限定,但优选在制造上述组合物的温度下半导体微粒相对于聚合性化合物的溶解度低的聚合性化合物。

[0224] 在本说明书中,“聚合性化合物”是指具有聚合性基团的单体的化合物。

[0225] 例如,在室温、常压下进行制造的情况下,作为上述聚合性化合物,并无特别限制,可列举例如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等公知的聚合性化合物。其中,作为聚合性化合物,优选作为丙烯酸系树脂的单体成分的丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯中的任一者或两者。

[0226] 本发明涉及的组合物中所含的聚合物并无特别限定,但优选在制造上述组合物的温度下上述半导体微粒相对于聚合物的溶解度低的聚合物。

[0227] 例如,在室温、常压下进行制造的情况下,作为上述聚合物,并无特别限制,可列举例如聚苯乙烯、甲基丙烯酸类树脂等公知的聚合物。其中,作为聚合物,优选丙烯酸系树脂。丙烯酸系树脂包含来自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯中的任一者或两者的结构单元。

[0228] (3)的聚合性化合物及聚合物的结构单元中,丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯以及来自它们的结构单元在以摩尔%表示的情况下相对于全部结构单元可以为10%以上,也可以为30%以上,还可以为50%以上,还可以为80%以上,还可以为100%。

[0229] (4) 选自氨、胺、羧酸以及它们的盐或离子中的至少1种

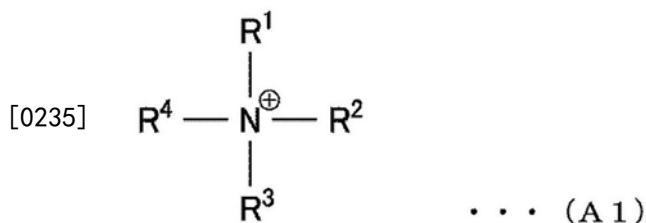
[0230] 本发明涉及的组合物可以包含选自氨、胺、羧酸以及作为上述化合物可以采取的形态的它们的盐或离子中的至少1种。

[0231] 即,本发明涉及的组合物可以包含选自氨、胺、羧酸、氨的盐、胺的盐、羧酸的盐、氨的离子、胺的离子及羧酸的离子中的至少1种。

[0232] 氨、胺、羧酸以及它们的盐或离子通常作为封端配位体发挥作用。封端配位体是指吸附于半导体化合物的表面而具有使半导体化合物稳定地分散到组合物中的作用的化合物。作为氨或胺的离子或盐(铵盐等),可列举后述通式 (A1) 所示的铵阳离子和包含其的铵盐。作为羧酸的离子或盐(羧酸盐等),可列举后述通式 (A2) 所示的羧酸根阴离子和包含其的羧酸盐。本发明涉及的组合物可以包含铵盐等及羧酸盐等中的任一者,也可以包含两者。

[0233] 作为铵盐,可列举包含通式 (A1) 所示的铵阳离子的铵盐。

[0234] [化3]



[0236] 通式(A1)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 分别独立地表示氢原子、有机基团。在为有机基团的情况下, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 分别独立地优选为烷基、环烷基、不饱和烃基等烃基。

[0237] $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 所示的烷基可以为直链状,也可以为支链状。

[0238] $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 所示的烷基的碳原子数通常为1~20,优选为5~20,更优选为8~20。

[0239] $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 所示的环烷基可以具有烷基作为取代基。环烷基的碳原子数通常为3~30,优选为3~20,更优选为3~11。碳原子数包括取代基的碳原子数。

[0240] $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 的不饱和烃基可以为直链状,也可以为支链状。

[0241] $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 的不饱和烃基的碳原子数通常为2~20,优选为5~20,更优选为8~20。

[0242] $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 优选为氢原子、烷基或不饱和烃基。作为不饱和烃基,优选烯基。更优选的是: $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 中的1个为碳原子数8~20的烯基, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 中的3个为氢原子。

[0243] 作为 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 的烷基的具体例,可列举在 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ 中所例示的烷基。

[0244] 作为 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 的环烷基的具体例,可列举在 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ 中所例示的环烷基。

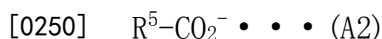
[0245] 作为 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 的烯基,可例示在 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ 中所例示的上述直链状或支链状的烷基中任一碳原子间的单键(C-C)被置换为双键(C=C)而得的烯基,双键的位置并无限定。

[0246] 作为这样的烯基的优选例,可列举例如乙烯基、丙烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、2-戊烯基、2-己烯基、2-壬烯基、2-十二碳烯基、9-十八碳烯基。

[0247] 作为抗衡阴离子,并无特别限制,可列举 Br^- 、 Cl^- 、 I^- 、 F^- 的卤化物离子或羧酸根离子等作为优选的例子。

[0248] 作为具有通式(A1)所示的铵阳离子和抗衡阴离子的铵盐,可列举正辛基铵盐、油基铵盐作为优选的例子。

[0249] 作为羧酸盐,可列举包含下述通式(A2)所示的羧酸根阴离子的羧酸盐。



[0251] 通式(A2)中, R^5 表示一价有机基团。作为有机基团,优选烃基,其中,可列举烷基、环烷基、不饱和烃基作为优选的例子。

[0252] R^5 所示的烷基可以为直链状,也可以为支链状。 R^5 所示的烷基的碳原子数通常为1~20,优选为5~20,更优选为8~20。

[0253] R^5 所示的环烷基可以具有烷基作为取代基。环烷基的碳原子数通常为3~30,优选为3~20,更优选为3~11。碳原子数包括取代基的碳原子数。

[0254] R^5 的不饱和烃基可以为直链状,也可以为支链状。

[0255] R^5 的不饱和烃基的碳原子数通常为2~20,优选为5~20,更优选为8~20。

[0256] R^5 优选为烷基或不饱和烃基。作为不饱和烃基,优选烯基。

[0257] 作为 R^5 的烷基的具体例,可列举在 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ 中所例示的烷基。

[0258] 作为 R^5 的环烷基的具体例,可列举在 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ 中所例示的环烷基。

[0259] 作为 R^5 的烯基的具体例,可列举在 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 中所例示的烯基。

[0260] 通式(A2)所示的羧酸根阴离子优选为油酸根阴离子。作为通式(A2)所示的羧酸根阴离子的抗衡阳离子,并无特别限制,可列举质子、碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵阳离子等作为优选的例子。

[0261] (其它)溶剂

[0262] 作为本发明涉及的组合物可以包含的溶剂,可列举难以溶解半导体微粒且能够使半导体微粒分散的介质。

[0263] 在本说明书中,“溶剂”是指在1个大气压、25℃下呈现液体状态的物质(但是,聚合性化合物及聚合物除外)。

[0264] 作为溶剂,可列举例如: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; γ -丁内酯、丙酮、二甲基酮、二异丁基酮、环戊酮、环己酮、甲基环己酮等酮;二乙基醚、甲基叔丁基醚、二异丙基醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、4-甲基二氧戊环、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、苯甲醚、苯乙醚等醚;甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-甲基-2-丁醇、甲氧基丙醇、二丙酮醇、环己醇、2-氟乙醇、2,2,2-三氟乙醇、2,2,3,3-四氟-1-丙醇等醇;乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单乙基醚乙酸酯、三乙二醇二甲醚等二醇醚;N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等具有酰胺基的有机溶剂;乙腈、异丁腈、丙腈、甲氧基乙腈等具有腈基的有机溶剂;碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等具有烃基的有机溶剂;二氯甲烷、氯仿等具有卤代烃基的有机溶剂;正戊烷、环己烷、正己烷、苯、甲苯、二甲苯等具有烃基的有机溶剂;二甲基亚砜等。

[0265] 其中,考虑到极性低、不易溶解半导体微粒而优选: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; γ -丁内酯、丙酮、二甲基酮、二异丁基酮、环戊酮、环己酮、甲基环己酮等酮;二乙基醚、甲基叔丁基醚、二异丙基醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、4-甲基二氧戊环、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、苯甲醚、苯乙醚等醚;乙腈、异丁腈、丙腈、甲氧基乙腈等具有腈基的有机溶剂;碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等具有碳酸酯基的有机溶剂;二氯甲烷、氯仿等具有卤代烃基的有机溶剂;正戊烷、环己烷、正己烷、苯、甲苯、二甲苯等具有烃基的有机溶剂,更优选:二氯甲烷、氯仿等具有卤代烃基的有机溶剂;正戊烷、环己烷、正己烷、苯、甲苯、二甲苯等烃系有机溶剂。

[0266] <关于各成分的配合比>

[0267] 本实施方式的组合物包含(1)、(2)及(3)。

[0268] (1) 半导体微粒

[0269] (2) 具有巯基的有机化合物

[0270] (3) 选自聚合性化合物及聚合物中的至少1种

[0271] 本实施方式的组合物可以是包含(1)、(2)及(3')且(1)、(2)及(3')的合计含量相对于上述组合物的总质量为90质量%以上的组合物。

[0272] (1) 半导体微粒

[0273] (2) 具有巯基的有机化合物

[0274] (3') 聚合物

[0275] 在本实施方式的组合物中,(1)与(2)的配合比只要为能够发挥基于(2)的有机化合物的提高量子收率的作用这一程度即可,可以根据(1)及(2)的种类等进行适当设定。

[0276] 在本实施方式的组合物中,在(1)半导体微粒为钙钛矿化合物的微粒的情况下,钙钛矿化合物的B的金属离子与(2)的有机化合物的摩尔比[(2)/B]可以为0.001~1000,也可以为0.01~700,还可以为0.1~500。

[0277] 在本实施方式的组合物中,在(1)半导体微粒为钙钛矿化合物的微粒、且(2)的有机化合物为通式(A5)所示的具有巯基的化合物的情况下,钙钛矿化合物的B的金属离子与(A5)的有机化合物的摩尔比[(A5)/B]可以为1~500,也可以为30~300,还可以为100~200。

[0278] (1)与(2)的配合比的范围为上述范围内的组合物能特别良好地发挥基于(2)的有机化合物的提高量子收率的作用,在这一点上是优选的。

[0279] 作为本发明的一个侧面,在(1)半导体微粒为钙钛矿化合物的微粒、且(2)的有机化合物为1-十六烷硫醇的情况下,钙钛矿化合物的B的金属离子与(2)的有机化合物的摩尔比[(2)/B]优选为1~300,更优选为5~250,进一步优选为30~200,特别优选为60~180。

[0280] 作为本发明的另一个侧面,在(1)半导体微粒为钙钛矿化合物的微粒、且(2)的有机化合物为1-癸硫醇的情况下,钙钛矿化合物的B的金属离子与(2)的有机化合物的摩尔比[(2)/B]优选为10~300,更优选为25~200,进一步优选为80~180。

[0281] 作为本发明的另一个侧面,在(1)半导体微粒为钙钛矿化合物的微粒、(2)的有机化合物为1-二十二烷硫醇的情况下,钙钛矿化合物的B的金属离子与(2)的有机化合物的摩尔比[(2)/B]优选为5~100,更优选为20~60。

[0282] 作为本发明的另一个侧面,在(1)半导体微粒为钙钛矿化合物的微粒、(2)的有机化合物为1,10-癸硫醇的情况下,钙钛矿化合物的B的金属离子与(2)的有机化合物的摩尔比[(2)/B]优选为1~200,更优选为10~120,进一步优选为30~100。

[0283] 作为本发明的另一个侧面,在(1)半导体微粒为钙钛矿化合物的微粒、(2)的有机化合物为(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷的情况下,钙钛矿化合物的B的金属离子与(2)的有机化合物的摩尔比[(2)/B]优选为5~200,更优选为40~120。

[0284] 在包含(1)、(2)及(3)的本实施方式的组合物中,(1)与(3)的配合比只要是能良好地发挥基于(1)的半导体微粒的发光作用的程度即可,可以根据(1)~(3)的种类等进行适当设定。

[0285] 在本实施方式的组合物中,(1)与(3)的质量比[(1)/(3)]可以为0.00001~10,也可以为0.0001~1,还可以为0.0005~0.1。

[0286] (1)与(3)的配合比的范围为上述范围内的组合物不易发生(1)的半导体微粒的凝聚、还能良好地发挥发光性,在这一点上是优选的。

[0287] 在包含(1)、(2)及(3')的本实施方式的组合物中,(1)与(3')的配合比只要是能良好地发挥基于(1)的半导体微粒的发光作用的程度即可,可以根据(1)及(3')的种类等进行适当设定。

[0288] 在本实施方式的组合物中,(1)与(3')的质量比[(1)/(3')]可以为0.00001~10,也可以为0.0001~1,还可以为0.0005~0.1。

[0289] (1)与(3')的配合比的范围为上述范围内的组合物能良好地发挥发光性,在这一点上是优选的。

[0290] <组合物的制造方法>

[0291] 以下,关于本发明的组合物的制造方法,示出实施方式进行说明。根据本实施方式的组合物的制造方法,能够制造本发明涉及的实施方式的组合物。予以说明,本发明的组合物并不限于利用以下的实施方式的组合物的制造方法制造的组合物。

[0292] <(1) 半导体微粒的制造方法>

[0293] (II族-VI族化合物半导体的晶体的微粒、II族-V族化合物半导体的晶体的微粒、III族-V族化合物半导体的晶体的微粒、III族-IV族化合物半导体的晶体的微粒、III族-VI族化合物半导体的晶体的微粒、IV族-VI族化合物半导体的晶体的微粒及过渡金属-p区化合物半导体的晶体的微粒的制造方法)

[0294] 作为半导体微粒的制造方法,可列举对将构成半导体微粒的元素的单质或其化合物与脂溶性溶剂混合而成的混合液进行加热的方法。

[0295] 作为构成半导体微粒的元素的单质或其化合物的例子,并无特别限制,可列举金属、氧化物、乙酸盐、有机金属化合物、卤化物、硝酸盐等。

[0296] 作为脂溶性溶剂,可列举例如具有碳原子数4~20的烃基的含氮化合物、具有碳原子数4~20的烃基的含氧化合物等。作为碳原子数4~20的烃基,可列举:正丁基、异丁基、正戊基、辛基、癸基、十二烷基、十六烷基、十八烷基等饱和脂肪族烃基;油基等不饱和脂肪族烃基;环戊基、环己基等脂环式烃基;苯基、苄基、萘基、萘基甲基等芳香族烃基等,其中,优选饱和脂肪族烃基或不饱和脂肪族烃基。作为含氮化合物,可列举胺类、酰胺类,作为含氧化合物,可列举脂肪酸类等。在这样的脂溶性溶剂中,优选具有碳原子数4~20的烃基的含氮化合物,优选例如正丁胺、异丁胺、正戊胺、正己胺、辛胺、癸胺、十二烷基胺、十六烷基胺、十八烷基胺等烷基胺;油胺等烯基胺。这样的脂溶性溶剂能够与粒子表面键合,其键合方式可列举例如共价键、离子键、配位键、氢键、范德华键等化学键。

[0297] 混合液的加热温度只要根据所使用的单质或化合物的种类进行适当设定即可,例如优选设定为130~300℃的范围,更优选设定为240~300℃的范围。若加热温度为上述下限值以上,则晶体结构容易单一化,故优选。另外,加热时间也是只要根据所使用的单质或化合物的种类、加热温度进行适当设定即可,通常优选设定为数秒~数小时的范围,更优选设定为1~60分钟的范围。

[0298] 在本发明的半导体微粒的制法中,可以将加热后的混合液冷却后分离成上清液和沉淀,将上述分离出的半导体微粒(沉淀物)加入有机溶剂(例如氯仿、甲苯、己烷、正丁醇等)中,制成包含半导体微粒的溶液。或者,也可以将加热后的混合液冷却后分离成上清液和沉淀,在上述分离出的上清液中添加使纳米粒子不溶或难溶的溶剂(例如甲醇、乙醇、丙酮、乙腈等),使其产生沉淀物,收集上述沉淀物,加入到上述有机溶剂中,制成包含半导体微粒的溶液。

[0299] (钙钛矿化合物的晶体的微粒的制造方法)

[0300] 本发明涉及的钙钛矿化合物的半导体微粒可以参考已知文献(Nano Lett.2015, 15,3692-3696、ACSNano,2015,9,4533-4542),并利用以下所述的方法来制造。

[0301] <钙钛矿化合物的晶体的微粒的制造方法的第一实施方式>

[0302] 例如,作为本发明涉及的钙钛矿化合物的半导体微粒的制造方法,可列举包括如下工序的制造方法:使B成分、X成分及A成分溶解于溶剂,得到溶液的工序;以及将所得的溶液与半导体微粒相对于溶剂的溶解度比在得到溶液的工序中使用的溶剂低的溶剂混合的

工序。

[0303] 更具体而言,可列举包括如下工序的制造方法:使包含B成分及X成分的化合物以及包含A成分或A成分及X成分的化合物溶解于溶剂,得到溶液的工序;以及将所得的溶液与半导体微粒相对于溶剂的溶解度比在得到溶液的工序中使用的溶剂低的溶剂混合的工序。

[0304] 另外,还可列举包括如下工序的制造方法:将包含B成分及X成分的化合物以及包含A成分或A成分及X成分的化合物添加到高温的溶剂中,使其溶解,得到溶液的工序;以及将所得的溶液冷却的工序。

[0305] 以下,对包括如下工序的制造方法进行说明,即,使包含B成分及X成分的化合物以及包含A成分或A成分及X成分的化合物溶解于溶剂,得到溶液的工序;以及将所得的溶液与半导体微粒相对于溶剂的溶解度比在得到溶液的工序中使用的溶剂低的溶剂混合的工序。

[0306] 予以说明,溶解度是指在进行混合工序的温度下的溶解度。

[0307] 从能够稳定地分散半导体微粒的观点出发,上述制造方法优选包括添加封端配位体的工序。封端配位体优选在上述的混合工序之前进行添加,可以在溶解有A成分、B成分及X成分的溶液中添加封端配位体,也可以在半导体微粒相对于溶剂的溶解度比在得到溶液的工序中使用的溶剂低的溶剂中进行添加,还可以在溶解有A成分、B成分及X成分的溶液、以及半导体微粒相对于溶剂的溶解度比在得到溶液的工序中使用的溶剂低的溶剂这两者中进行添加。

[0308] 上述制造方法优选包括在上述混合工序后利用离心分离、过滤等方法除去粗大粒子的工序。利用上述除去工序除去的粗大粒子的尺寸优选为10 μm 以上,更优选为1 μm 以上,进一步优选为500nm以上。

[0309] 上述的将溶液与半导体微粒相对于溶剂的溶解度比在得到溶液的工序中使用的溶剂低的溶剂混合的工序可以是(I)将溶液滴加到半导体微粒相对于溶剂的溶解度比在得到溶液的工序中使用的溶剂低的溶剂中的工序,也可以是(II)向溶液中滴加半导体微粒相对于溶剂的溶解度比在得到溶液的工序中使用的溶剂低的溶剂的工序,从提高分散性的观点出发,优选为(I)。

[0310] 从提高分散性的观点出发,优选在滴加时进行搅拌。

[0311] 在将溶液与半导体微粒相对于溶剂的溶解度比在得到溶液的工序中使用的溶剂低的溶剂混合的工序中,对于温度并无特别限制,从确保具有钙钛矿型晶体结构的化合物的析出容易性的观点出发,优选为-20~40 $^{\circ}\text{C}$ 的范围,更优选为-5~30 $^{\circ}\text{C}$ 的范围。

[0312] 作为在上述制造方法中使用的半导体微粒相对于溶剂的溶解度不同的2种溶剂,并无特别限定,可列举例如选自如下溶剂中的2种溶剂:甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-甲基-2-丁醇、甲氧基丙醇、二丙酮醇、环己醇、2-氟乙醇、2,2,2-三氟乙醇、2,2,3,3-四氟-1-丙醇等醇类;乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单乙基醚乙酸酯、三乙二醇二甲醚等二醇醚;N,N-二甲基甲酰胺、乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等具有酰胺基的有机溶剂;二甲基亚砜、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; γ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、丙酮、二甲基酮、二异丁基酮、环戊酮、环己酮、甲基环己酮等酮;二乙基醚、甲基叔丁基醚、二异丙基醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、4-甲基二氧戊环、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、苯甲醚、苯乙醚等醚;乙腈、异丁腈、丙腈、甲氧基乙腈等具有腈基的有机溶剂;

碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等具有碳酸酯基的有机溶剂；二氯甲烷、氯仿等具有卤化烃基的有机溶剂；正戊烷、环己烷、正己烷、苯、甲苯、二甲苯等具有烃基的有机溶剂。

[0313] 作为上述制造方法中所含的、在得到溶液的工序中使用的溶剂，优选半导体微粒相对于溶剂的溶解度高的溶剂，例如，当在室温（10℃～30℃）下进行上述工序的情况下，可列举：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-甲基-2-丁醇、甲氧基丙醇、二丙酮醇、环己醇、2-氟乙醇、2,2,2-三氟乙醇、2,2,3,3-四氟-1-丙醇等醇类；乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单乙基醚乙酸酯、三乙二醇二甲醚等二醇醚；N,N-二甲基甲酰胺、乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等具有酰胺基的有机溶剂；二甲基亚砷。

[0314] 作为上述制造方法中所含的、在混合工序中使用的溶剂，优选半导体微粒相对于溶剂的溶解度低的溶剂，例如，当在室温（10℃～30℃）下进行上述工序的情况下，可列举：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； γ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、丙酮、二甲基酮、二异丁基酮、环戊酮、环己酮、甲基环己酮等酮；二乙基醚、甲基叔丁基醚、二异丙基醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、4-甲基二氧戊环、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、苯甲醚、苯乙醚等醚；乙腈、异丁腈、丙腈、甲氧基乙腈等具有腈基的有机溶剂；碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等具有碳酸酯基的有机溶剂；二氯甲烷、氯仿等具有卤化烃基的有机溶剂；正戊烷、环己烷、正己烷、苯、甲苯、二甲苯等具有烃基的有机溶剂。

[0315] 在溶解度不同的2种溶剂中，溶解度之差优选为100 μ g/溶剂100g～90g/溶剂100g，更优选为1mg/溶剂100g～90g/溶剂100g。从使溶解度之差为100 μ g/溶剂100g～90g/溶剂100g的观点出发，例如，当在室温（10℃～30℃）下进行混合工序的情况下，优选的是：在得到溶液的工序中使用的溶剂为N,N-二甲基乙酰胺等具有酰胺基的有机溶剂、二甲基亚砷，在混合工序中使用的溶剂为二氯甲烷、氯仿等具有卤化烃基的有机溶剂；正戊烷、环己烷、正己烷、苯、甲苯、二甲苯等具有烃基的有机溶剂。

[0316] 在从包含半导体微粒的分散液中取出半导体微粒的情况下，通过进行固液分离，从而能够仅回收半导体微粒。

[0317] 上述的固液分离方法可列举过滤等方法、利用了溶剂蒸发的方法等。

[0318] <钙钛矿化合物的晶体的微粒的制造方法的第二实施方式>

[0319] 以下，对包括如下工序的制造方法进行说明，即，将B成分、X成分及A成分添加到高温的溶剂中，使其溶解，得到溶液的工序；以及将所得的溶液冷却的工序。

[0320] 更具体而言，可列举包括如下工序的制造方法：将包含B成分及X成分的化合物以及包含A成分或A成分及X成分的化合物添加到高温的溶剂中，使其溶解，得到溶液的工序；以及将所得的溶液冷却的工序。

[0321] 在上述制造方法中，利用基于温度之差的溶解度之差而使本发明涉及的半导体微粒析出，能够制造本发明涉及的半导体微粒。

[0322] 从能够稳定地分散半导体微粒的观点出发，上述制造方法优选包括添加封端配位体的工序。

[0323] 上述制造方法优选包括在冷却工序后利用离心分离、过滤等方法除去粗大粒子的工序。利用上述除去工序除去的粗大粒子的尺寸优选为10 μ m以上，更优选为1 μ m以上，进一

步优选为500nm以上。

[0324] 在此,高温的溶剂只要是包含B成分及X成分的化合物以及包含A成分或A成分及X成分的化合物发生溶解的温度的溶剂即可,例如,优选为60~600℃的溶剂,更优选为80~400℃的溶剂。

[0325] 作为冷却的温度,优选为-20~50℃,更优选为-10~30℃。

[0326] 作为冷却速度,优选为0.1~1500℃/分钟,更优选为10℃/分钟~150℃/分钟。

[0327] 作为上述制造方法中使用的溶剂,只要是可溶解包含B成分及X成分的化合物以及包含A成分或A成分及X成分的化合物的溶剂,则并无特别限定,可列举例如: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;γ-丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、丙酮、二甲基酮、二异丁基酮、环戊酮、环己酮、甲基环己酮等酮;二乙基醚、甲基叔丁基醚、二异丙基醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、4-甲基二氧戊环、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、苯甲醚、苯乙醚等醚;甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-甲基-2-丁醇、甲氧基丙醇、二丙酮醇、环己醇、2-氟乙醇、2,2,2-三氟乙醇、2,2,3,3-四氟-1-丙醇等醇;乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单乙基醚乙酸酯、三乙二醇二甲醚等二醇醚;N,N-二甲基甲酰胺、乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等具有酰胺基的有机溶剂;乙腈、异丁腈、丙腈、甲氧基乙腈等具有腈基的有机溶剂;碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等具有碳酸酯基的有机溶剂;二氯甲烷、氯仿等具有卤化烃基的有机溶剂;正戊烷、环己烷、正己烷、苯、甲苯、二甲苯等具有烃基的有机溶剂;二甲基亚砜、1-十八碳烯。

[0328] 作为从包含半导体微粒的分散液中取出半导体微粒的方法,可列举通过进行固液分离而仅回收半导体微粒的方法。

[0329] 上述固液分离方法可列举过滤等方法、利用了溶剂蒸发的方法等。

[0330] <包含(1)、(2)及(3)的组合物的制造方法>

[0331] 作为包含(1)半导体微粒、(2)具有巯基的有机化合物及(3)选自聚合性化合物及聚合物中的至少1种的组合物的制造方法,可列举例如将(1)半导体微粒、(2)具有巯基的有机化合物及(3)选自聚合性化合物及聚合物中的至少1种混合的方法。

[0332] 在混合时,从提高分散性的观点出发,优选边搅拌边混合。

[0333] 对于混合温度并无特别限制,从均匀地混合的观点出发,优选为0~100℃的范围,更优选为10~80℃的范围。

[0334] 本发明涉及的组合物的制造方法可以为例如:

[0335] (a)包括如下工序的制造方法,即使(1)半导体微粒分散到(3)选自聚合性化合物及聚合物中的至少1种而得到分散体的工序;以及将所得的分散体与(2)具有巯基的有机化合物混合的工序,

[0336] (b)包括如下工序的制造方法,即使(2)具有巯基的有机化合物分散到(3)选自聚合性化合物及聚合物中的至少1种而得到分散体的工序;以及将所得的分散体与(1)半导体微粒混合的工序,

[0337] (c)包括如下工序的制造方法,即使(1)半导体微粒及(2)具有巯基的有机化合物的混合物分散到(3)选自聚合性化合物及聚合物中的至少1种的工序。

[0338] 在(a)~(c)的制造方法中,从提高半导体微粒的分散性的观点出发,优选为(a)的

制造方法。利用上述方法,可以以(1)半导体微粒分散到(3)中的分散体与(2)具有巯基的有机化合物的混合物的形式得到本发明涉及的组合物。

[0339] 在(a)~(c)的制造方法中所包括的得到各分散体的工序中,可以将(3)滴加到(1)和/或(2)中,也可以将(1)和/或(2)滴加到(3)中。

[0340] 从提高分散性的观点出发,优选将(1)和/或(2)滴加到(3)中。

[0341] 在(a)~(b)的制造方法中所包括的各混合工序中,可以将(1)或(2)滴加到分散体中,也可以将分散体滴加到(1)或(2)中。

[0342] 从提高分散性的观点出发,优选将(1)或(2)滴加到分散体中。

[0343] 在采用聚合物作为(3)的有机化合物的情况下,聚合物可以为溶解于溶剂的聚合物。

[0344] 溶解有聚合物的溶剂只要是可以溶解树脂(聚合物)的溶剂,则并无特别限定,优选难溶解上述本发明涉及的半导体微粒的溶剂。

[0345] 作为溶解有上述树脂的溶剂,可列举例如: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; γ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、丙酮、二甲基酮、二异丁基酮、环戊酮、环己酮、甲基环己酮等酮;二乙基醚、甲基叔丁基醚、二异丙基醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、4-甲基二氧戊环、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、苯甲醚、苯乙醚等醚;甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-甲基-2-丁醇、甲氧基丙醇、二丙酮醇、环己醇、2-氟乙醇、2,2,2-三氟乙醇、2,2,3,3-四氟-1-丙醇等醇;乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单乙基醚乙酸酯、三乙二醇二甲醚等二醇醚;N,N-二甲基甲酰胺、乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等具有酰胺基的有机溶剂;乙腈、异丁腈、丙腈、甲氧基乙腈等具有腈基的有机溶剂;碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等具有碳酸酯基的有机溶剂;二氯甲烷、氯仿等具有卤化烃基的有机溶剂;正戊烷、环己烷、正己烷、苯、甲苯、二甲苯等具有烃基的有机溶剂;二甲基亚砜。

[0346] 其中,考虑到极性低、不易溶解本发明涉及的钙钛矿化合物而优选:甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯等酯类; γ -丁内酯、丙酮、二甲基酮、二异丁基酮、环戊酮、环己酮、甲基环己酮等酮;二乙基醚、甲基叔丁基醚、二异丙基醚、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、4-甲基二氧戊环、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、苯甲醚、苯乙醚等醚;乙腈、异丁腈、丙腈、甲氧基乙腈等具有腈基的有机溶剂;碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等碳酸酯系有机溶剂;二氯甲烷、氯仿等具有卤化烃基的有机溶剂;正戊烷、环己烷、正己烷、苯、甲苯、二甲苯等具有烃基的有机溶剂,更优选:二氯甲烷、氯仿等具有卤化烃基的有机溶剂;正戊烷、环己烷、正己烷、苯、甲苯、二甲苯等具有烃基的有机溶剂。

[0347] <包含(1)、(2)、(3)及(4)的组合物的制造方法>

[0348] 包含(1)半导体微粒、(2)具有巯基的有机化合物、(3)选自聚合性化合物及聚合物中的至少1种并且还包含(4)选自氨、胺、羧酸以及它们的盐或离子中的至少1种的组合物的制造方法中,除了添加(4)选自氨、胺、羧酸以及它们的盐或离子中的至少1种以外,可以为与上述包含(1)、(2)及(3)的组合物的制造方法同样的方法。

[0349] (4)选自氨、胺、羧酸以及它们的盐或离子中的至少1种可以在上述(1)半导体微粒的制造方法中包括的任一工序中进行添加,也可以在上述包含(1)、(2)及(3)的组合物的制

造方法中所包括的任一工序中进行添加。

[0350] 从提高半导体微粒的分散性的观点出发, (4) 选自氨、胺、羧酸以及它们的盐或离子中的至少1种优选在 (1) 半导体微粒的制造方法中所包括的任一工序中进行添加。由此, 可以以例如包含 (4) 选自氨、胺、羧酸以及它们的盐或离子中的至少1种的 (1) 半导体微粒分散到 (3) 选自聚合性化合物及聚合物中的至少1种中的分散体与 (2) 具有巯基的有机化合物的混合物的形式得到本发明涉及的组合物。

[0351] <包含 (1)、(2) 及 (3') 并且 (1)、(2) 及 (3') 的合计为90质量%以上的组合物的制造方法>

[0352] 作为包含 (1)、(2) 及 (3') 并且 (1)、(2) 及 (3') 的合计为90质量%以上的组合物的制造方法, 可列举例如:

[0353] 包括如下工序的制造方法, 即将 (1) 半导体微粒、(2) 具有巯基的有机化合物和聚合性化合物混合的工序; 和使聚合性化合物聚合的工序, 以及

[0354] 包括如下工序的制造方法, 即将 (1) 半导体微粒、(2) 具有巯基的有机化合物和溶解于溶剂的聚合物混合的工序; 和除去溶剂的工序。

[0355] 在上述制造方法中所包括的混合工序中可以采用与已经说明过的、包含 (1) 半导体微粒及 (2) 具有巯基的有机化合物并且还包含 (3) 选自聚合性化合物及聚合物中的至少1种的组合物的制造方法同样的混合方法。

[0356] 上述制造方法可以为例如:

[0357] (a1) 包括如下工序的制造方法, 即使 (1) 半导体微粒分散到聚合性化合物中而得到分散体的工序; 将所得的分散体与 (2) 具有巯基的有机化合物混合的工序; 以及使聚合性化合物聚合的工序,

[0358] (a2) 包括如下工序的制造方法, 即使 (1) 半导体微粒分散到溶解于溶剂的聚合物中而得到分散体的工序; 将所得的分散体与 (2) 具有巯基的有机化合物混合的工序; 以及除去溶剂的工序,

[0359] (b1) 包括如下工序的制造方法, 即使 (2) 具有巯基的有机化合物分散到聚合性化合物中而得到分散体的工序; 将所得的分散体与 (1) 半导体微粒混合的工序; 以及使聚合性化合物聚合的工序,

[0360] (b2) 包括如下工序的制造方法, 即使 (2) 具有巯基的有机化合物分散到溶解于溶剂的聚合物中而得到分散体的工序; 将所得的分散体与 (1) 半导体微粒混合的工序; 以及除去溶剂的工序,

[0361] (c1) 包括如下工序的制造方法, 即使 (1) 半导体微粒及 (2) 具有巯基的有机化合物的混合物分散到聚合性化合物中的工序; 以及使聚合性化合物聚合的工序,

[0362] (c2) 包括如下工序的制造方法, 即使 (1) 半导体微粒及 (2) 具有巯基的有机化合物的混合物分散到溶解于溶剂的聚合物中的工序; 以及除去溶剂的工序。

[0363] 上述制造方法中所包括的除去溶剂的工序可以为在室温下静置、再使其自然干燥的工序, 也可以是通过使用真空干燥机的减压干燥或加热而使溶剂蒸发的工序。

[0364] 例如, 通过使其在0~300℃下干燥1分钟~7天, 从而可以除去溶剂。

[0365] 上述制造方法中所包括的使聚合性化合物聚合的工序可以适当使用自由基聚合等公知的聚合反应来进行。

[0366] 例如,在自由基聚合的情况下,可以通过在(1)半导体微粒、(2)具有巯基的有机化合物和聚合性化合物的混合物中添加自由基聚合引发剂并使其产生自由基来进行聚合反应。

[0367] 自由基聚合引发剂并无特别限定,可列举光自由基聚合引发剂。

[0368] 作为上述光自由基聚合引发剂,可列举例如双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦等。

[0369] <包含(1)、(2)、(3')及(4)并且(1)、(2)、(3')及(4)的合计为90质量%以上的组合物的制造方法>

[0370] 包含(1)半导体微粒、(2)具有巯基的有机化合物、(3')聚合物及(4)选自氨、胺、羧酸以及它们的盐或离子中的至少1种并且(1)、(2)、(3')及(4)的合计为90质量%以上的组合物的制造方法中,除了添加(4)选自氨、胺、羧酸以及它们的盐或离子中的至少1种以外,可以为与已经说明过的包含(1)、(2)及(3')并且(1)、(2)及(3')的合计为90质量%以上的组合物的制造方法同样的方法。

[0371] (4)选自氨、胺、羧酸以及它们的盐或离子中的至少1种可以在上述(1)半导体微粒的制造方法中所包括的任一工序中进行添加,也可以在将上述(1)半导体微粒、(2)具有巯基的有机化合物和聚合性化合物混合的工序中进行添加,还可以在将上述(1)半导体微粒、(2)具有巯基的有机化合物和溶解于溶剂的聚合物混合的工序中进行添加。

[0372] 从提高半导体微粒的分散性的观点出发,(5)选自氨、胺、羧酸以及它们的盐或离子中的至少1种优选在(1)半导体微粒的制造方法中所包括的任一工序中进行添加。

[0373] 《半导体微粒的测定》

[0374] 本发明涉及的组合物中所含的半导体微粒的量使用ICP-MS(例如ELAN DRCII、Perkin Elmer公司制)及离子色谱仪来测定。

[0375] 在使用N,N-二甲基甲酰胺等良溶剂将半导体微粒溶解后进行测定。

[0376] 《量子收率的测定》

[0377] 本发明涉及的包含半导体微粒的组合物的量子收率使用绝对PL量子收率测定装置(例如滨松光电公司制、商品名C9920-02),在激发光450nm、室温、大气下进行测定。

[0378] 在包含(1)半导体微粒及(2)具有巯基的有机化合物、并且还包含(3)选自聚合性化合物及聚合物中的至少1种的组合物中,按照使组合物中所含的半导体微粒的浓度为1000 μ g/mL的方式调整混合比,进行测定。将(3)替换为(3')的情况也同样。

[0379] 本实施方式的组合物利用上述测定方法测定的量子收率可以为32%以上,也可以为40%以上,也可以为50%以上,也可以为60%以上,还可以为70%以上。

[0380] 本实施方式的组合物利用上述测定方法测定的量子收率可以为100%以下,也可以为95%以下,也可以为90%以下,也可以为80%以下。

[0381] 上述的上限值及下限值可以任意地组合。

[0382] 作为本发明的一个侧面,本实施方式的组合物利用上述测定方法测定的量子收率优选为32%以上且100%以下,更优选为40%以上且100%以下,进一步优选为50%以上且100%以下,特别优选为70%以上且100%以下。

[0383] 作为本发明的另一个侧面,本实施方式的组合物利用上述测定方法测定的量子收率优选为32%以上且95%以下,更优选为40%以上且90%以下,进一步优选为50%以上且

80%以下。另外,上述量子收率可以为60%以上且80%以下,也可以为70%以上且80%以下。

[0384] <膜>

[0385] 本发明涉及的膜是包含含有(1)、(2)及(3')并且(1)、(2)及(3')的合计含量相对于组合物总质量为90质量%以上的组合物的膜。

[0386] (1) 半导体微粒

[0387] (2) 具有巯基的有机化合物

[0388] (3') 聚合物

[0389] 膜形状并无特别限定,可以为片状、棒状等形状。在本说明书中,“棒状的形状”是指例如具有各向异性的形状。作为具有各向异性的形状,可例示各边的长度不同的板状的形状。

[0390] 膜的厚度可以为 $0.01\mu\text{m}\sim 1000\text{mm}$,也可以为 $0.1\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$,还可以为 $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 。

[0391] 在本说明书中,上述膜的厚度可以通过利用测微计在任意的3点进行测定、并算出其平均值来得到。

[0392] 膜可以为单层,也可以为多层。在多层的情况下,各层可以使用相同种类的实施方案的组合物,也可以使用彼此不同种类的实施方案的组合物。

[0393] 作为膜的制造方法,例如可以利用后述的层叠结构体的制造方法的(i)~(iii)的制造方法而得到形成在基板上的膜。

[0394] <层叠结构体>

[0395] 本发明涉及的层叠结构体是具有多个层、且至少一层是包含含有(1)、(2)及(3')并且(1)、(2)及(3')的合计含量相对于组合物总质量为90质量%以上的组合物的层的层叠结构体,

[0396] (1) 半导体微粒

[0397] (2) 具有巯基的有机化合物

[0398] (3') 聚合物

[0399] 包含(1)、(2)及(3')的组合物可以还包含(4)选自氨、胺、羧酸以及它们的盐或离子中的至少1种。

[0400] 在层叠结构体所具有的多个层中,作为除了包含含有(1)、(2)及(3')并且(1)、(2)及(3')的合计含量相对于组合物总质量为90质量%以上的组合物的层以外的层,可列举基板、阻挡层、光散射层等任意的层。

[0401] 所层叠的组合物形状并无特别限定,可以为片状、棒状等任意的形状。所层叠的组合物可以为本实施方案的膜。

[0402] (基板)

[0403] 作为本发明涉及的层叠结构体可以具有的层,并无特别限制,可列举基板。

[0404] 基板并无特别限定,可以为膜,从在发光时取出光的观点出发,优选透明的基板。作为基板,可以使用例如聚对苯二甲酸乙二醇酯等塑料、玻璃等公知的材料。

[0405] 例如,在层叠结构体中,包含含有(1)、(2)及(3')并且(1)、(2)及(3')的合计含量相对于组合物总质量为90质量%以上的组合物的层可以设置在基板上。上述层可以为本实施方案的膜。

[0406] 图1是示意性表示本实施方式的层叠结构体的构成的剖视图。第一层叠结构体1a在第一基板20与第二基板21之间设有本实施方式的膜10。膜10被密封层22密封。

[0407] 本发明的一个侧面是一种层叠结构体1a,其特征在于,其是具有第一基板20、第二基板21、位于第一基板20与第二基板21之间的本实施方式涉及的膜10和密封层22的层叠结构体,上述密封层配置在上述膜10的不与上述第一基板20及第二基板21接触的面上。

[0408] (阻挡层)

[0409] 作为本发明涉及的层叠结构体可以具有的层,并无特别限制,可列举阻挡层。为了保护上述组合物免受外界气体的水蒸气及大气中的空气的影响,可以包含阻挡层。

[0410] 阻挡层并无特别限制,从取出所发出的光这一观点出发,优选透明的阻挡层,可以应用例如聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚合物、玻璃膜等公知的阻挡层。

[0411] (光散射层)

[0412] 作为本发明涉及的层叠结构体可以具有的层,并无特别限制,可列举光散射层。从有效地吸收所入射的光的观点出发,可以包含光散射层。

[0413] 光散射层并无特别限制,从取出所发出的光这一观点出发,优选透明的光散射层,可以应用例如二氧化硅粒子等光散射粒子、增强扩散膜等公知的光散射层。

[0414] <层叠结构体的制造方法>

[0415] 作为层叠结构体的制造方法,可列举例如:

[0416] (i) 包括如下工序的层叠结构体的制造方法,即,将(1)半导体微粒、(2)具有巯基的有机化合物和溶解于溶剂的聚合物混合的工序;将所得的组合物涂敷于基板上的工序;以及除去溶剂的工序,

[0417] (ii) 包括如下工序的层叠结构体的制造方法,即,将包含(1)、(2)及(3')并且(1)、(2)及(3')的合计为90质量%以上的组合物粘贴于基板的工序,

[0418] (1) 半导体微粒

[0419] (2) 具有巯基的有机化合物

[0420] (3') 聚合物

[0421] (iii) 包括如下工序的制造方法,即,将(1)半导体微粒、(2)具有巯基的有机化合物和聚合性化合物进行混合的工序;将所得的组合物涂敷于基板上的工序;以及使聚合性化合物聚合的工序。

[0422] (i) 的制造方法中所包括的混合工序及除去溶剂的工序、(iii) 的制造方法中所包括的混合工序及使聚合性化合物聚合的工序可以分别为与已经说明过的包含(1)、(2)及(3')并且(1)、(2)及(3')的合计为90质量%以上的组合物的制造方法中所包括的工序同样的工序。

[0423] (i) 及(iii) 的制造方法中所包括的涂敷于基板上的工序并无特别限制,可以使用凹版涂布法、棒涂布法、印刷法、喷涂法、旋涂法、浸渍法、模涂法等公知的涂布方法。

[0424] 在(ii) 的制造方法中所包括的粘贴于基板的工序中,可以使用任意的粘接剂。

[0425] 粘接剂只要是不溶解(1)半导体微粒的物质,则并无特别限制,可以使用公知的粘接剂。

[0426] 层叠结构体的制造方法可以为包括在利用(i)~(iii)得到的层叠结构体上进一步粘贴任意膜的工序的制造方法。

[0427] 作为所粘贴的膜,可列举例如反射膜、扩散膜。

[0428] 在粘贴膜的工序中,可以使用任意的粘接剂。

[0429] 上述粘接剂只要是不溶解(1)半导体微粒的物质,则并无特别限制,可以使用公知的粘接剂。

[0430] <发光装置>

[0431] 本发明涉及的发光装置可以通过将上述组合物或上述层叠结构体与光源配合来得到。本发明涉及的发光装置是通过将设置于后段的上述组合物照射从光源发出的光而使上述组合物发光、并取出光的装置。上述发光装置中的层叠结构体可以包含反射膜、扩散膜、亮度强化部、棱镜片、导光板、构件间的介质材料层等层。

[0432] 本发明的一个侧面是依次层叠有棱镜片50、导光板60、上述第一层叠结构体1a和光源30的发光装置2。

[0433] (光源)

[0434] 构成本发明涉及的发光装置的光源并无特别限制,从使上述组合物或层叠结构体中的半导体微粒发光的观点出发,优选具有600nm以下的发光波长的光源,可以使用例如蓝色发光二极管等发光二极管(LED)、激光、EL等公知的光源。

[0435] (反射膜)

[0436] 本发明涉及的发光装置并无特别限制,可以包含用于向上述组合物或上述层叠结构体照射光源的光的光反射构件。

[0437] 反射膜并无特别限制,可以包含反射镜、反射粒子的膜、反射金属膜或反射体等任意适合的公知材料。

[0438] (扩散膜)

[0439] 本发明涉及的发光装置并无特别限制,可以包含用于使光源的光或从上述组合物发出的光扩散的光散射构件。扩散膜可以包含增强扩散膜等上述技术领域中的任意的任意扩散膜。

[0440] (亮度强化部)

[0441] 本发明涉及的发光装置并无特别限制,可以包含将光的一部分朝向传送光的方向反射而返回的亮度强化部。

[0442] (棱镜片)

[0443] 代表性的棱镜片具有基材部和棱镜部。予以说明,基材部可以根据邻接的构件来省略。棱镜片可以借助任意适当的粘接层(例如粘接剂层、粘合剂层)与邻接的构件贴合。棱镜片通过并列有向与观察侧相反的一侧(背面侧)凸起的多个单元棱镜而构成。通过将棱镜片的凸部朝向背面侧配置,从而容易将透过棱镜片的光聚光。另外,如果将棱镜片的凸部朝向背面侧配置,则与将凸部朝向观察侧配置的情况相比,不入射至棱镜片而发生反射的光较少,能够得到亮度高的显示器。

[0444] (导光板)

[0445] 作为导光板,可以使用任意适当的导光板。可以使用例如按照能够使来自横向的光偏转至厚度方向的方式在背面侧形成有透镜图案的导光板、在背面侧和/或观察侧形成有棱镜形状等的导光板。

[0446] (构件间的介质材料层)

[0447] 本发明涉及的发光装置并无特别限制,可以在邻接的构件(层)之间的光路上包含含有1种以上介质材料的层。1种以上的介质包括真空、空气、气体、光学材料、粘接剂、光学粘接剂、玻璃、聚合物、固体、液体、凝胶、固化材料、光学结合材料、折射率匹配或折射率失配材料、折射率梯度材料、包覆(cladding)或抗包覆材料、间隔物、硅胶、亮度强化材料、散射或扩散材料、反射或抗反射材料、波长选择性材料、波长选择性抗反射材料、滤色器或上述技术领域中的已知的其它适合的介质,但是并不限于此,还可以包含任意适当的材料。

[0448] 作为本发明涉及的发光装置的具体例,可列举例如具有EL显示器或液晶显示器用的波长转换材料的发光装置。

[0449] 具体而言,可列举:

[0450] (1) 将本发明的组合物加入玻璃管等中进行密封,将其按照沿着导光板的端面(侧面)的方式配置在作为光源的蓝色发光二极管与导光板之间,将蓝色光转换为绿色光或红色光的背光源(开启边缘(on edge)方式的背光源);

[0451] (2) 将本发明涉及的组合物制成片材,将其用2片阻挡膜夹持并密封而形成膜,将所得的膜设置于导光板上,将从放置于导光板的端面(侧面)的蓝色发光二极管通过导光板对上述片材照射的蓝色光转换为绿色光或红色光的背光源(表面安装方式的背光源);

[0452] (3) 使半导体微粒分散到树脂等中,并设置在蓝色发光二极管的发光部附近,将所照射的蓝色光转换为绿色光或红色光的背光源(芯片封装(on-chip)方式的背光源);以及

[0453] (4) 使半导体微粒分散到抗蚀剂中,并设置在彩色滤光片上,将从光源照射的蓝色光转换为绿色光或红色光的背光源。

[0454] 另外,作为本发明涉及的发光装置的具体例,可列举:将本发明的组合物成型,并配置在作为光源的蓝色发光二极管的后段,将蓝色光转换为绿色光或红色光而发出白色光的照明。

[0455] <发光装置的制造方法>

[0456] 可列举例如包括设置上述光源且在光源的后段的光路上设置上述组合物或层叠结构体的工序的制造方法。

[0457] <显示器>

[0458] 如图2所示,本实施方式的显示器3从观察侧起依次具备液晶面板40和上述发光装置2。发光装置2具备第二层叠结构体1b和光源30。第二层叠结构体1b是上述第一层叠结构体1a还具备棱镜片50和导光板60的层叠结构体。代表性的液晶面板具备液晶单元、配置于上述液晶单元的观察侧的观察侧偏振板和配置于上述液晶单元的背面侧的背面侧偏振板。显示器可以还具备任意适当的其它构件。

[0459] 本发明的一个侧面是依次层叠有液晶面板40、棱镜片50、导光板60、上述第一层叠结构体1a和光源30的液晶显示器3。

[0460] <液晶面板>

[0461] 代表性的上述液晶面板具备液晶单元、配置于上述液晶单元的观察侧的观察侧偏振板和配置于上述液晶单元的背面侧的背面侧偏振板。观察侧偏振板及背面侧偏振板可以按照使各自的吸收轴实质上正交或平行的方式进行配置。

[0462] (液晶单元)

[0463] 液晶单元具有一对基板和夹持于上述基板间的作为显示介质的液晶层。在一般的

构成中,在一个基板上设置有彩色滤光片及黑色矩阵,在另一个基板上设置有控制液晶的电性光学特性的开关元件、对该开关元件赋予栅极信号的扫描线及赋予源极信号的信号线、以及像素电极及对置电极。上述基板的间隔(单元间隙)可以利用间隔物等来控制。在上述基板的与液晶层接触的一侧可以设置例如包含聚酰亚胺的取向膜等。

[0464] (偏振板)

[0465] 代表性的偏振板具有偏振片和设置于偏振片两侧的保护层。代表性的偏振片是吸收型偏振片。

[0466] 作为上述偏振片,可使用任意适合的偏振片。可列举例如:使聚乙烯醇系膜、部分缩甲醛化聚乙烯醇系膜、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物系部分皂化膜等亲水性高分子膜吸附碘或二色性染料等二色性物质并进行单轴拉伸而成的偏振片;聚乙烯醇的脱水处理物或聚氯乙烯的脱盐酸处理物等多烯系取向膜等。其中,使聚乙烯醇系膜吸附碘等二色性物质并进行单轴拉伸而成的偏振片的偏振二色比高,故特别优选。

[0467] 作为本发明涉及的组合物的用途,可列举例如激光二极管用的波长转换材料。

[0468] <LED>

[0469] 本发明涉及的组合物可以作为例如LED的发光层的材料来使用。

[0470] 作为包含本发明涉及的组合物的LED,可列举例如:将本发明涉及的组合物与ZnS等导电性粒子混合并层叠成膜状,形成在单面层叠n型运输层且用p型运输层层叠另一面的结构,再流通电流,由此使p型半导体的空穴与n型半导体的电子在接合面的组合物所含的半导体微粒中抵消电荷而进行发光的方式。

[0471] <太阳能电池>

[0472] 本发明涉及的组合物可以作为太阳能电池的活性层中所含的电子运输性材料来利用。

[0473] 作为上述太阳能电池,其构成并无特别限定,可列举例如依次具有掺杂氟的氧化锡(FTO)基板、氧化钛致密层、多孔氧化铝层、包含本发明涉及的组合物的活性层、2,2',7,7'-四(N,N'-二对甲氧基苯基胺)-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD)等空穴运输层以及银(Ag)电极的太阳能电池。

[0474] 氧化钛致密层具有电子运输的功能、抑制FTO的粗糙度的效果及抑制反向电子迁移的功能。

[0475] 多孔氧化铝层具有提高光吸收效率的功能。

[0476] 活性层中所含的本发明涉及的组合物发挥电荷分离及电子运输的作用。

[0477] 予以说明,本发明的技术范围并不限定于上述实施方式,能够在不脱离本发明主旨的范围内加以各种变更。

[0478] 实施例

[0479] 以下,基于实施例及比较例对本发明进行更具体地说明,但本发明并不受以下的实施例的限定。

[0480] (组合物的合成)

[0481] [实施例1]

[0482] 将碳酸铯0.814g、1-十八碳烯的溶剂40mL和油酸2.5mL混合。用磁力搅拌器进行搅拌,一边流入氮气,一边在150℃下加热1小时,制备碳酸铯溶液。

[0483] 将溴化铅 (PbBr_2) 0.276g 与 1-十八碳烯的溶剂 20mL 混合。用磁力搅拌器进行搅拌, 一边流入氮气, 一边在 120°C 的温度下加热 1 小时, 之后, 添加油酸 2mL、油胺 2mL。升温至 160°C 的温度后, 添加 1.6mL 上述碳酸铯溶液。添加后, 将反应容器浸渍于冰水中, 由此降温至室温。

[0484] 接着, 将分散液以 10000rpm 进行 5 分钟的离心分离而分离沉淀, 由此得到沉淀的半导体微粒。

[0485] 用 X 射线衍射测定装置 (XRD、Cu $K\alpha$ 射线、X' pert PRO MPD、SPECTRIS 公司制) 测定了上述半导体微粒的 X 射线衍射图案, 结果在 $2\theta = 14^\circ$ 的位置具有来自 $(hkl) = (001)$ 的峰, 确认到具有三维的钙钛矿型晶体结构。

[0486] 用 TEM (日本电子株式会社制、JEM-2200FS) 观察到的钙钛矿化合物的平均的费雷特直径为 11nm。

[0487] 使半导体微粒分散于甲苯 5mL 后, 分取分散液 500 μ L, 使其再分散于甲苯 4.5mL, 由此得到包含半导体微粒及溶剂的分散液。利用 ICP-MS 及离子色谱仪测定的钙钛矿化合物的浓度为 1500ppm ($\mu\text{g/g}$)。

[0488] 接着, 以使甲基丙烯酸类树脂 (PMMA、住友化学公司制、SUMIPEX·甲基丙烯酸类树脂、MH、分子量约 12 万、比重 1.2g/ml) 为 16.5 质量% 的方式与甲苯混合后, 在 60°C 加热 3 小时, 得到溶解有聚合物的溶液。将上述包含半导体微粒及溶剂的分散液 0.15g 和溶解有聚合物的溶液 0.913g 混合后, 以使摩尔比为 1-十六烷硫醇/Pb = 4.89 的方式在铝制的杯 (4.5 ϕ cm) 中进行混合。

[0489] 利用自然干燥使甲苯蒸发, 由此得到钙钛矿化合物的浓度为 1000 $\mu\text{g/mL}$ 的组合物。组合物切割成 1cm \times 1cm 的尺寸。

[0490] [实施例 2]

[0491] 除了设为 1-十六烷硫醇/Pb = 24.4 以外, 利用与上述实施例 1 同样的方法得到组合物。

[0492] [实施例 3]

[0493] 除了设为 1-十六烷硫醇/Pb = 48.9 以外, 利用与上述实施例 1 同样的方法得到组合物。

[0494] [实施例 4]

[0495] 除了设为 1-十六烷硫醇/Pb = 147 以外, 利用与上述实施例 1 同样的方法得到组合物。

[0496] [实施例 5]

[0497] 将碳酸铯 0.814g、1-十八碳烯的溶剂 40mL 和油酸 2.5mL 混合。用磁力搅拌器进行搅拌, 一边流入氮气, 一边在 150°C 下加热 1 小时, 制备成碳酸铯溶液。

[0498] 将溴化铅 (PbBr_2) 0.276g 与 1-十八碳烯的溶剂 20mL 混合。用磁力搅拌器进行搅拌, 一边流入氮气, 一边在 120°C 的温度下加热 1 小时, 之后, 添加油酸 2mL、油胺 2mL。升温至 160°C 的温度后, 添加 1.6mL 上述碳酸铯溶液。添加后, 将反应容器浸渍于冰水中, 降温至室温。

[0499] 接着, 将分散液以 10000rpm 进行 5 分钟的离心分离而分离沉淀, 由此得到沉淀的半导体微粒。

[0500] 用 X 射线衍射测定装置 (XRD、Cu $K\alpha$ 射线、X' pert PRO MPD、SPECTRIS 公司制) 测定

了上述半导体微粒的X射线衍射图案,结果在 $2\theta = 14^\circ$ 的位置具有来自 $(hkl) = (001)$ 的峰,确认到具有三维的钙钛矿型晶体结构。

[0501] 用TEM(日本电子株式会社制、JEM-2200FS)观察到的钙钛矿化合物的平均的费雷特直径为11nm。

[0502] 使半导体微粒分散于甲苯5mL后,分取分散液500 μ L,使其再分散于甲苯4.5mL,由此得到包含半导体微粒及溶剂的分散液。利用ICP-MS及离子色谱仪测定的钙钛矿化合物的浓度为1500ppm(μ g/g)。

[0503] 接着,以使甲基丙烯酸类树脂(PMMA、住友化学公司制、SUMIPEX·甲基丙烯酸类树脂、MH、分子量约12万、比重1.2g/ml)为16.5质量%的方式将其与甲苯混合后,在60 $^\circ$ C加热3小时,得到溶解有聚合物的溶液。将上述包含半导体微粒及溶剂的分散液0.15g和溶解有聚合物的溶液0.913g混合后,以使摩尔比为1-癸硫醇/Pb=21.6的方式在铝制的杯(4.5 ϕ cm)中进行混合。

[0504] 利用自然干燥使甲苯蒸发,由此得到钙钛矿化合物的浓度为1000 μ g/mL的组合物。组合物切割成1cm \times 1cm的尺寸。

[0505] [实施例6]

[0506] 除了设为1-癸硫醇/Pb=72.1以外,利用与上述实施例5同样的方法得到组合物。

[0507] [实施例7]

[0508] 除了设为1-癸硫醇/Pb=144以外,利用与上述实施例5同样的方法得到组合物。

[0509] [实施例8]

[0510] 将碳酸铯0.814g、1-十八碳烯的溶剂40mL和油酸2.5mL混合。用磁力搅拌器进行搅拌,一边流入氮气,一边在150 $^\circ$ C下加热1小时,制备成碳酸铯溶液。

[0511] 将溴化铅($PbBr_2$)0.276g与1-十八碳烯的溶剂20mL混合。用磁力搅拌器进行搅拌,一边流入氮气,一边在120 $^\circ$ C的温度下加热1小时,之后,添加油酸2mL、油胺2mL。升温至160 $^\circ$ C的温度后,添加1.6mL上述碳酸铯溶液。添加后,将反应容器浸渍于冰水中,由此降温至室温。

[0512] 接着,将分散液以10000rpm进行5分钟的离心分离而分离沉淀,由此得到沉淀的半导体微粒。

[0513] 用X射线衍射测定装置(XRD、Cu K α 射线、X'pert PRO MPD、SPECTRIS公司制)测定了上述半导体微粒的X射线衍射图案,结果在 $2\theta = 14^\circ$ 的位置具有来自 $(hkl) = (001)$ 的峰,确认到具有三维的钙钛矿型晶体结构。

[0514] 用TEM(日本电子株式会社制、JEM-2200FS)观察到的钙钛矿化合物的平均的费雷特直径为11nm。

[0515] 使半导体微粒分散于甲苯5mL后,分取分散液500 μ L,使其再分散于甲苯4.5mL,由此得到包含半导体微粒及溶剂的分散液。利用ICP-MS及离子色谱仪测定的钙钛矿化合物的浓度为1500ppm(μ g/g)。

[0516] 接着,按照使甲基丙烯酸类树脂(PMMA、住友化学公司制、SUMIPEX·甲基丙烯酸类树脂、MH、分子量约12万、比重1.2g/ml)为16.5质量%的方式将其与甲苯混合后,在60 $^\circ$ C下加热3小时,得到溶解有聚合物的溶液。将上述包含半导体微粒及溶剂的分散液0.15g和溶解有聚合物的溶液0.913g混合后,按照使摩尔比为1-二十二烷硫醇/Pb=13.1的方式在铝

制的杯(4.5 ϕ cm)中进行混合。

[0517] 利用自然干燥使甲苯蒸发,由此得到钙钛矿化合物的浓度为1000 μ g/mL的组合物。组合物切割成1cm \times 1cm的尺寸。

[0518] [实施例9]

[0519] 除了设为1-二十二烷硫醇/Pb=43.6以外,利用与上述实施例8同样的方法得到组合物。

[0520] [实施例10]

[0521] 将碳酸铯0.814g、1-十八碳烯的溶剂40mL和油酸2.5mL混合。用磁力搅拌器进行搅拌,一边流入氮气,一边在150 $^{\circ}$ C下加热1小时,制备成碳酸铯溶液。

[0522] 将溴化铅(PbBr₂)0.276g与1-十八碳烯的溶剂20mL混合。用磁力搅拌器进行搅拌,一边流入氮气,一边在120 $^{\circ}$ C的温度下加热1小时后,添加油酸2mL、油胺2mL。升温至160 $^{\circ}$ C的温度后,添加1.6mL上述碳酸铯溶液。添加后,将反应容器浸渍于冰水中,由此降温至室温。

[0523] 接着,将分散液以10000rpm进行5分钟的离心分离而分离沉淀,由此得到沉淀的半导体微粒。

[0524] 用X射线衍射测定装置(XRD、Cu K α 射线、X'pert PRO MPD、SPECTRIS公司制)测定了上述半导体微粒的X射线衍射图案,结果在 $2\theta=14^{\circ}$ 的位置具有来自(hkl)=(001)的峰,确认到具有三维的钙钛矿型晶体结构。

[0525] 用TEM(日本电子株式会社制、JEM-2200FS)观察到的钙钛矿化合物的平均的费雷特直径为11nm。

[0526] 使半导体微粒分散于甲苯5mL后,分取分散液500 μ L,使其再分散于甲苯4.5mL,由此得到包含半导体微粒及溶剂的分散液。利用ICP-MS及离子色谱仪测定的钙钛矿化合物的浓度为1500ppm(μ g/g)。

[0527] 接着,按照使甲基丙烯酸类树脂(PMMA、住友化学公司制、SUMIPEX \cdot 甲基丙烯酸类树脂、MH、分子量约12万、比重1.2g/ml)为16.5质量%的方式与甲苯混合后,在60 $^{\circ}$ C加热3小时,得到溶解有聚合物的溶液。将上述包含半导体微粒及溶剂的分散液0.15g及溶解有聚合物的溶液0.913g混合后,以使摩尔比为1,10-癸烷二硫醇/Pb=20.7的方式在铝制的杯(4.5 ϕ cm)中进行混合。

[0528] 利用自然干燥使甲苯蒸发,由此得到钙钛矿化合物的浓度为1000 μ g/mL的组合物。组合物切割成1cm \times 1cm的尺寸。

[0529] [实施例11]

[0530] 除了设为1,10-癸烷二硫醇/Pb=68.9以外,利用与上述实施例10同样的方法得到组合物。

[0531] [实施例12]

[0532] 除了设为1,10-癸烷二硫醇/Pb=138以外,利用与上述实施例10同样的方法得到组合物。

[0533] [实施例13]

[0534] 将碳酸铯0.814g、1-十八碳烯的溶剂40mL和油酸2.5mL混合。用磁力搅拌器进行搅拌,一边流入氮气,一边在150 $^{\circ}$ C下加热1小时,制备碳酸铯溶液。

[0535] 将溴化铅(PbBr₂)0.276g与1-十八碳烯的溶剂20mL混合。用磁力搅拌器进行搅拌,

一边流入氮气,一边在120℃的温度下加热1小时,之后,添加油酸2mL、油胺2mL。升温至160℃的温度后,添加1.6mL上述碳酸铯溶液。添加后,将反应容器浸渍于冰水中,由此降温至室温。。

[0536] 接着,将分散液以10000rpm进行5分钟的离心分离而分离沉淀,由此得到沉淀的半导体微粒。

[0537] 用X射线衍射测定装置(XRD、Cu K α 射线、X'pert PRO MPD、SPECTRIS公司制)测定了上述半导体微粒的X射线衍射图案,结果在 $2\theta=14^\circ$ 的位置具有来自(hkl) = (001)的峰,确认到具有三维的钙钛矿型晶体结构。

[0538] 用TEM(日本电子株式会社制、JEM-2200FS)观察到的钙钛矿化合物的平均的费雷特直径为11nm。

[0539] 使半导体微粒分散于甲苯5mL后,分取分散液500 μ L,使其再分散于甲苯4.5mL,由此得到包含半导体微粒及溶剂的分散液。利用ICP-MS及离子色谱仪测定的钙钛矿化合物的浓度为1500ppm(μ g/g)。

[0540] 接着,以使甲基丙烯酸类树脂(PMMA、住友化学公司制、SUMIPEX·甲基丙烯酸类树脂、MH、分子量约12万、比重1.2g/ml)为16.5质量%的方式将其与甲苯混合后,在60℃加热3小时,得到溶解有聚合物的溶液。将上述包含半导体微粒及溶剂的混合分散液0.15g和溶解有聚合物的溶液0.913g混合后,以使摩尔比为3-(三甲氧基甲硅烷基)丙硫醇/Pb=24.2的方式在铝制的杯(4.5 ϕ cm)中进行混合。

[0541] 利用自然干燥使甲苯蒸发,由此得到钙钛矿化合物的浓度为1000 μ g/mL的组合物。组合物切割成1cm \times 1cm的尺寸。

[0542] [实施例14]

[0543] 除了设为3-(三甲氧基甲硅烷基)丙硫醇/Pb=80.8以外,利用与上述实施例13同样的方法得到组合物。

[0544] [比较例1]

[0545] 将碳酸铯0.814g、1-十八碳烯的溶剂40mL和油酸2.5mL混合。用磁力搅拌器进行搅拌,一边流入氮气,一边在150℃下加热1小时,制备成碳酸铯溶液。

[0546] 将溴化铅(PbBr₂) 0.276g与1-十八碳烯的溶剂20mL混合。用磁力搅拌器进行搅拌,一边流入氮气,一边在120℃的温度下加热1小时后,添加油酸2mL、油胺2mL。升温至160℃的温度后,添加1.6mL上述碳酸铯溶液。添加后,将反应容器浸渍于冰水中,由此降温至室温。

[0547] 接着,将分散液以10000rpm进行5分钟的离心分离而分离沉淀,由此得到沉淀的半导体微粒。

[0548] 用X射线衍射测定装置(XRD、Cu K α 射线、X'pert PRO MPD、SPECTRIS公司制)测定了上述半导体微粒的X射线衍射图案,结果在 $2\theta=14^\circ$ 的位置具有来自(hkl) = (001)的峰,确认到具有三维的钙钛矿型晶体结构。

[0549] 用TEM(日本电子株式会社制、JEM-2200FS)观察到的钙钛矿化合物的平均的费雷特直径为11nm。

[0550] 使半导体微粒分散于甲苯5mL后,分取分散液500 μ L,使其再分散于甲苯4.5mL,由此得到包含半导体微粒及溶剂的分散液。利用ICP-MS及离子色谱仪测定的钙钛矿化合物的浓度为1000 μ g/mL。

[0551] 接着,按照使甲基丙烯酸类树脂 (PMMA、住友化学公司制、SUMIPEX·甲基丙烯酸类树脂、MH、分子量约12万、比重1.2g/ml) 为16.5质量%的方式将其与甲苯混合后,在60℃下加热3小时,得到溶解有聚合物的溶液。将上述包含半导体微粒及溶剂的分散液0.15g及溶解有聚合物的溶液0.913g在铝制的杯(4.5φcm)中进行混合。

[0552] 利用自然干燥使甲苯蒸发,得到钙钛矿化合物的浓度为1000μg/mL的组合物。组合物切割成1cm×1cm的尺寸。

[0553] (半导体微粒的测定)

[0554] 关于实施例及比较例中所得的组合物中的半导体微粒的浓度,分别在使其再分散而得到的包含半导体微粒及溶剂的分散液中添加N,N-二甲基甲酰胺,由此使半导体微粒溶解后,使用ICP-MS (ELAN DRCII、Perkin Elmer公司制) 及离子色谱仪进行了测定。

[0555] (量子收率测定)

[0556] 使用绝对PL量子收率测定装置(浜松光电公司制、商品名C9920-02、激发光450nm、室温、大气下)测定了实施例1~14及比较例1中所得的组合物量子收率。

[0557] 在以下的表1中记载实施例1~14、比较例1的组合物构成和量子收率(%)。表1中,具有巯基的有机化合物/Pb表示具有巯基的有机化合物的量除以Pb的量所得的摩尔比。

[0558] 在图3中示出实施例1~4的结果。

[0559] [表1]

[0560]

	具有巯基的 有机化合物	具有巯基的 有机化合物/Pb	量子收率 (%)
实施例 1	1-十六烷硫醇	4.89	54
实施例 2	1-十六烷硫醇	24.4	60
实施例 3	1-十六烷硫醇	48.9	79
实施例 4	1-十六烷硫醇	147	83
实施例 5	1-癸硫醇	21.6	40
实施例 6	1-癸硫醇	72.1	55
实施例 7	1-癸硫醇	144	57
实施例 8	1-二十二烷硫醇	13.1	65
实施例 9	1-二十二烷硫醇	43.6	68
实施例 10	1, 10-癸烷二硫醇	20.7	57
实施例 11	1, 10-癸烷二硫醇	68.8	58
实施例 12	1, 10-癸烷二硫醇	138	56
实施例 13	3-(三甲氧基甲硅烷 基)丙硫醇	24.2	37
实施例 14	3-(三甲氧基甲硅烷 基)丙硫醇	80.8	61
比较例 1	-	-	27

[0561] 由上述结果可以确认:与未应用本发明的比较例1的组合物相比,应用了本发明的实施例1~14的组合物具有更优异的量子收率。

[0562] [参考例1]

[0563] 将实施例1~14中记载的组合物加入玻璃管等中,进行密封后,将其配置在作为光源的蓝色发光二极管与导光板之间,由此制造能够将蓝色发光二极管的蓝色光转换为绿色光或红色光的背光源。

[0564] [参考例2]

[0565] 通过将实施例1~14中记载的组合物制成片材,从而可以得到树脂组合物,将其用2片阻挡膜夹持并密封而形成膜,将所得的膜设置于导光板上,由此制造能够将从放置于导光板的端面(侧面)的蓝色发光二极管通过导光板对上述片材照射的蓝色光转换为绿色光或红色光的背光源。

[0566] [参考例3]

[0567] 通过将实施例1~14中记载的组合物设置于蓝色发光二极管的发光部附近,从而制造能够将所照射的蓝色光转换为绿色光或红色光的背光源。

[0568] [参考例4]

[0569] 通过将实施例1~14中记载的组合物和抗蚀剂混合后,除去溶剂,从而可以得到波长转换材料。通过将所得的波长转换材料配置在作为光源的蓝色发光二极管与导光板之间、或者作为光源的OLED的后段,从而制造能够将光源的蓝色光转换为绿色光或红色光的背光源。

[0570] [参考例5]

[0571] 将实施例1~14中记载的组合物与ZnS等导电性粒子混合并成膜,在单面层叠n型运输层,并且用p型运输层层叠另一面,由此得到LED。通过流入电流而能够使p型半导体的空穴与n型半导体的电子在接合面的半导体微粒中抵消电荷,从而进行发光。

[0572] [参考例6]

[0573] 在掺杂氟的氧化锡(FTO)基板的表面上层叠氧化钛致密层,从其上方层叠多孔氧化铝层,在其上层叠实施例1~14中记载的组合物,除去溶剂后,从其上方层叠2,2',7,7'-四(N,N'-二对甲氧基苯基胺)-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD)等空穴运输层,在其上层叠银(Ag)层,制作太阳能电池。

[0574] [参考例7]

[0575] 通过将实施例1~14中记载的组合物和树脂混合后,除去溶剂,进行成型,从而可以得到包含本发明涉及的组合物的树脂组合物,通过将其设置在蓝色发光二极管的后段,从而制造将从蓝色发光二极管对上述树脂成型体照射的蓝色光转换为绿色光或红色光而发出白色光的激光二极管照明。

[0576] 产业上的可利用性

[0577] 根据本发明,可以提供量子收率高的组合物、包含上述组合物的膜、包含上述组合物的层叠结构体以及使用了上述组合物的显示器。

[0578] 因此,本发明的组合物、包含上述组合物的膜、包含上述组合物的层叠结构体及使用了上述组合物的显示器可以适合地使用在发光用途中。

[0579] 附图标记说明

[0580] 1a...第一层叠结构体、1b...第二层叠结构体、10...膜、20...第一基板、21...第二基板、22...密封层、2...发光装置、3...显示器、30...光源、40...液晶面板、50...棱镜片、60...导光板。

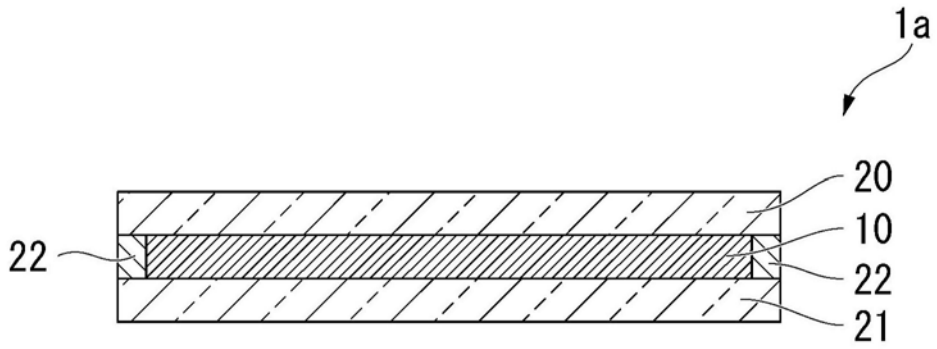


图1

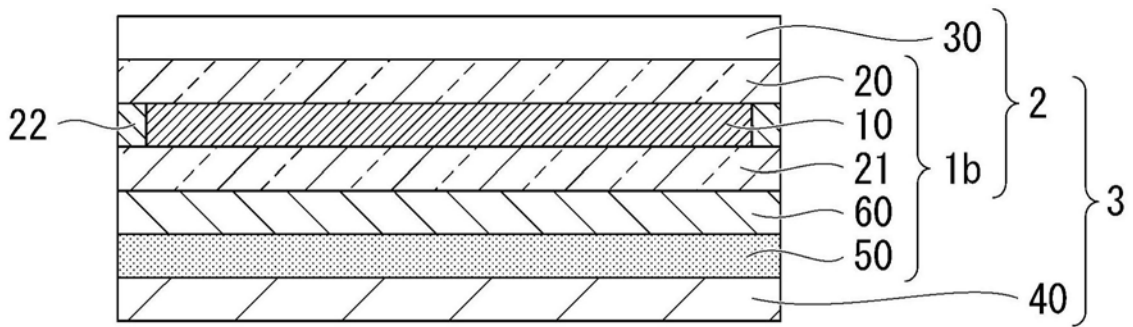


图2

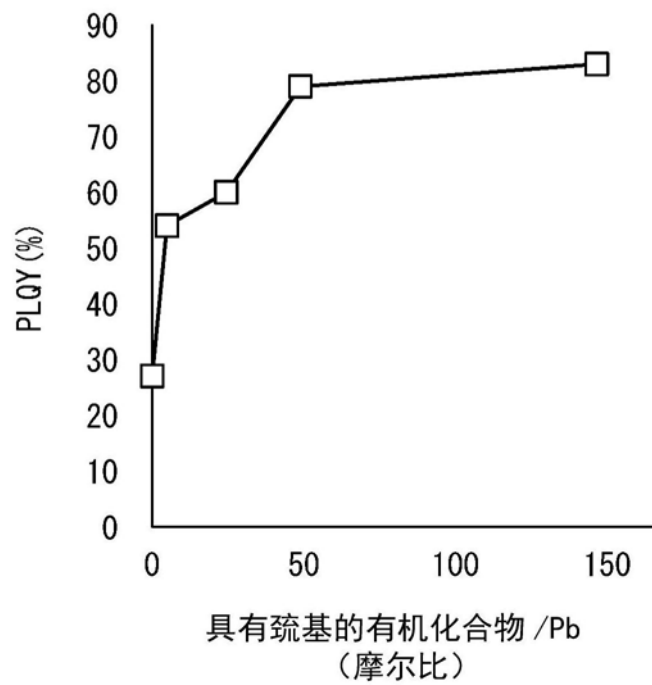


图3

专利名称(译)	组合物、膜、层叠结构体、发光装置及显示器		
公开(公告)号	CN110088232A	公开(公告)日	2019-08-02
申请号	CN201780078410.X	申请日	2017-12-20
[标]申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
[标]发明人	内藤翔太 酒谷能彰		
发明人	内藤翔太 酒谷能彰		
IPC分类号	C09K11/66 C09K11/02 C08K3/10 C08K5/41 C08L101/00 C09K11/85 G02B5/20 G09F9/00 H01L33/50		
CPC分类号	C08K3/10 C08K5/41 C08L101/00 C09K11/08 G02B5/20 G09F9/00 H01L33/50		
代理人(译)	葛凡		
优先权	2016250172 2016-12-22 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种具有发光性的组合物，其包含(1)、(2)及(3)。(1)半导体微粒；(2)具有巯基的有机化合物；(3)选自聚合性化合物及聚合物中的至少1种。上述(1)优选为以A、B及X作为构成成分的钙钛矿化合物的微粒。A是在钙钛矿型晶体结构中位于以B为中心的六面体的各顶点的成分，其是1价阳离子。X表示在钙钛矿型晶体结构中位于以B为中心的八面体的各顶点的成分，其是选自卤化物离子及硫氰酸根离子中的1种以上阴离子。B为金属离子。

