(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0029097
(43) 공개일자 2023년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) *C09K 11/61* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/02 (2013.01)
C09K 11/025 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2021-0111167
(22) 출원일자 2021년08월23일
심사청구일자 2021년08월23일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
오승주
서울특별시 중구 청구로 64, 113동 104호(신당동, 청구 e편한세상)
안준혁
서울특별시 강남구 개포로 408, 501호 (개포동)
이용민
서울특별시 성북구 고려대로16길 4-15, 104호(안암동3가, 하이원룸)
(74) 대리인
김연권

전체 청구항 수 : 총 14 항

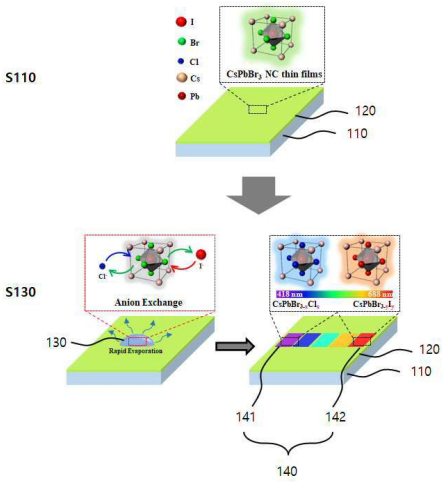
(54) 발명의 명칭 **페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법 및 이를 통하여 제조된 컬러필터**

(57) 요 약

본 발명은 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법 및 이를 통하여 제조된 컬러필터를 개시한다. 본 발명은 기재 상에 하기 화학식 1에 따른 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 박막을 형성하는 단계; 하기 화학식 2에 따른 할로겐 음이온 화합물, 촉매제 및 용매를 포함하는 적어도 하나 이상의 할로겐 음이

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



온 치환용액을 준비하는 단계; 상기 페로브스카이트 화합물 박막 상에 상기 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액을 선택적으로 코팅하여 상기 제1 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온을 치환하여 하기 화학식 2에 따른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나 이상의 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계; 를 포함하고, 상기 적어도 하나 이상의 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계는, 상기 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액의 액적 크기를 조절하여 상기 제1 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온의 치환 시간 및 증발 시간을 제어하는 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]

AMX_3

[화학식 2]

RX'

[화학식 3]

$AMX_{3-x}X'_x$

(상기 화학식 1 내지 3에서, A 및 R은 1가의 양이온, M는 2가의 금속 양이온이며, X 및 X'는 할로겐 음이온이고, 상기 x는 $0 < x \leq 3$ 이며, 상기 X 및 X'는 서로 상이하고, 상기 A 및 R은 동일하거나 상이하다)

(52) CPC특허분류

C09K 11/61 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130879
과제번호	2018M3D1A1059001
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리사업
연구과제명	Small form-factor용 초고효율 적외선 흡수 소재 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2018.07.16 ~ 2024.07.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711126816
과제번호	2021M3H4A3026733
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(원천)국가핵심소재연구단
연구과제명	페로브스카이트 양자점의 표면제어와 이종원소 도핑을 통한 안정성 향상 메커니즘 규명
기 여 율	1/3
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.01.15 ~ 2024.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711109752
과제번호	2019R1C1C1003319
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	우수신진연구
연구과제명	유연 적외선 아발란지 광검출기 응용을 위한 양자점 다중양자우물 개발 연구
기 여 율	1/3
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

기재 상에 하기 화학식 1에 따른 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 박막을 형성하는 단계;

하기 화학식 2에 따른 할로겐 음이온 화합물, 촉매제 및 용매를 포함하는 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액을 준비하는 단계;

상기 페로브스카이트 화합물 박막 상에 상기 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액을 선택적으로 코팅하여 상기 제1 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온을 치환하여 하기 화학식 2에 따른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나 이상의 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계;

를 포함하고,

상기 적어도 하나 이상의 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계는,

상기 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액의 액적 크기를 조절하여 상기 제1 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온의 치환 시간 및 증발 시간을 제어하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법.

[화학식 1]

AMX_3

[화학식 2]

RX'

[화학식 3]

$AMX_{3-x}X'_x$

(상기 화학식 1 내지 3에서, A 및 R은 1가의 양이온, M는 2가의 금속 양이온이며, X 및 X' 는 할로겐 음이온이고, 상기 x는 $0 < x \leq 3$ 이며, 상기 X 및 X' 는 서로 상이하고, 상기 A 및 R은 동일하거나 상이하다)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액의 액적 크기는 1㎛ 내지 50 ㎛ 인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제1 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온의 치환 시간은 0.1 ms 내지 1 ms 인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액의 증발 시간은 0.1 ms 내지 1.0 ms 인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 촉매제는 용매화 효과(Solvation Effect)의해 상기 할로겐 음이온 화합물의 X' 를 해리시켜 상기 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액의 할라이드 농도(halide concentration)를 증가시키는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 할라이드 농도는 1 mM 내지 50 mM 인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나 이상의 페로브스카이트 화합물 패턴의 밴드갭은 상기 촉매제의 농도에 따라 조절되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 촉매제의 농도는 1 v/v% 내지 30 v/v%인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 촉매제는 트리옥틸아민(trioctylamine; TOA), 트리옥틸포스파인 (Trioctylphosphine), 옥틸포스포닉산(N-octylphosphonic acid), 소듐 헥사플루오로포스페이트(Sodium hexafluorophosphate), 아스코빅산(L-ascorbic acid), 사이오아세트아마이드(Thioacetamide) 및 다이옥틸아민(dioctylamine) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액은 제1 할로겐 음이온 치환용액 및 제2 할로겐 음이온 치환용액을 포함하며,

상기 제1 할로겐 음이온 치환용액 및 제2 할로겐 음이온 치환용액은,

상기 할로겐 음이온 화합물의 종류가 상이거나 상기 제1 할로겐 음이온 치환용액 및 제2 할로겐 음이온 치환용액의 농도가 상이한 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 적어도 하나 이상의 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계는,

상기 페로브스카이트 화합물 박막 상에 제1 할로겐 음이온 치환용액을 제1 영역에 코팅하여 상기 제1 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온을 치환하여 상기 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계; 및

상기 페로브스카이트 화합물 박막 상에 제2 할로겐 음이온 치환용액을 제2 영역에 코팅하여 상기 제1 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온을 치환하여 상기 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계;

를 포함하고,

상기 제1 페로브스카이트 화합물 패턴 및 제2 페로브스카이트 화합물 패턴은 밴드갭이 상이한 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액은 잉크젯 프린팅 또는 스프레이 코팅에 의해 코팅되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법으로 제조되는 페로브스카이트 화합물 패턴을 포함하는 것을 특징으로 하는 컬러필터.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 컬러필터는,

기재 상에 형성되고, 하기 화학식1에 따른 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 박막;

상기 페로브스카이트 화합물 박막에 형성되고, 상기 화학식3에 따른 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 페로브스카이트 화합물 패턴; 및

상기 페로브스카이트 화합물 박막에 형성되고, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 패턴과 동일 평면 상에 배치되며, 하기 화학식4에 따른 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 페로브스카이트 화합물 패턴;

을 포함하는 것을 특징으로 하는 컬러필터.

[화학식 1]

AMX_3

[화학식 3]

$AMX_{3-x}X'_x$

[화학식 4]

$AMX_{3-y}X''_y$

(상기 화학식 1, 3 및 4에서, A는 1가의 양이온, M는 2가의 금속 양이온이며, X, X' 및 X" 는 할로겐 음이온이며, 상기 x 및 y는 $0 < x \leq 3$ 이고, 상기 X와 X' 및 X와 X" 는 서로 상이하며, 상기 X' 와 X" 가 동일하면 x와 y는 상이하고, 상기 x와 y가 동일하면 상기 X' 와 X" 는 상이하다.)

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법 및 이를 통하여 제조된 컬러필터에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 본 발명은 상온(예; 15℃ 내지 25℃)에서 페로브스카이트 화합물의 광학적 밴드 에너지를 조절하는 동시에 패터닝을 할 수 있는 급속 증발을 이용한 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법 및 이를 통하여 제조된 컬러필터에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 근래에는 무기 할라이드 페로브스카이트 화합물 나노입자($CsPbX_3$; X = Cl, Br, I)가 매우 각광 받고 있다. $CsPbX_3$ 페로브스카이트 화합물 나노입자는 다이렉트 밴드갭(direct bandgap)을 갖는 입방체(cubic phase)이기 때문에 광학적 물성(예; 광발광 강도, Photoluminescence(PL) intensity)과 양자효율(quantum yields)이 우수하며 조성에 따라 쉽게 광학적 밴드 에너지를 조정할 수 있다는 장점이 있다.

[0004] 이러한 특징을 중심으로, 무기 할라이드 페로브스카이트 화합물 나노입자는 할라이드 조성에 따라 400 nm부터 800 nm까지인 가시광 영역의 PL을 방출할 수 있어, 발광소자(light-emitting diodes, LEDs), 광검출기(photodetectors, PDs), 컬러필터(color-filters) 등의 다양한 광학소자 및 광전소자에 사용되고 있다. 실제로, $CsPbX_3$ 페로브스카이트 화합물 나노입자를 기반으로 한 LEDs, PDs, 태양전지 또는 발광 트랜지스터 등을 제작하는 연구가 활발히 진행 중이다.

[0005] $CsPbX_3$ 페로브스카이트 화합물 나노입자의 할라이드 조성을 조절하기 위한 방법으로는 크게 두 가지 방법이 있는데, 첫 번째는 합성을 위한 전구체 (precursor)의 조성을 달리하여 밴드갭이 조절된 $CsPbX_3$ 페로브스카이트 화합물 나노입자 합성법이고, 두 번째는 합성 후에 할라이드 처리를 하는 후속 공정을 통한 방식이 있다.

[0006] 먼저, $CsPbBr_3$와 달리, $CsPbCl_3$ 및 $CsPbI_3$ 페로브스카이트 화합물 나노입자는 상온에서 cubic 구조를 유지하기 어려워 낮은 광학적 물성을 나타내고, 두 물질은 격자 부조화 (lattice mismatch)로 인해 응력이 발생하게 되어 재배열이 일어나기 때문에, 입방체 구조에서 광학적 물성을 나타내지 않는 단사정(monoclinic), 정방정(tetragonal), 그리고 비-페로브스카이트 구조(non-perovskite structure)로의 자발적 변화가 발생하게 된다. 따라서, 전구체의 조성을 달리하여 제작하는 방식은 구조적 안정성의 문제가 대두된다.

[0007] 후속 공정을 통해 밴드갭 조절을 하는 방법으로는 대표적으로 음이온 교환법 (anion exchange)이 있는데, 음이온 교환법은 합성된 $CsPbBr_3$ 페로브스카이트 화합물 나노입자의 입방체 구조를 변경하지 않은 채로 할라이드 조성만 변경하는 방식이다. 따라서, 음이온 교환법으로 제조된 $CsPbCl_3$ 및 $CsPbI_3$는 입방체 구조를 유지할 수 있기 때문에 방출되는 PL 색깔만 다른 채로 높은 효율을 나타낸다.

[0008] 하지만, 음이온 교환법을 통해 음이온이 교환된 페로브스카이트 화합물 나노입자는 산화 안정성 및 콜로이달 안정성이 낮기 때문에 광소자 및 광전소자로 제작하기 위한 패터닝(패터닝 공정이란 소재를 특정 영역에 원하는 모양으로 배치하는 공정이다.)과 같은 후속공정을 적용시키기엔 어려움이 있다.

[0009] 이에, 페로브스카이트 화합물 나노입자를 패터닝하기 위해서 많은 연구진들은 다양한 공정법을 개발하고 있고, 대표적으로, 페로브스카이트 화합물 박막을 표면처리를 통해 안정성을 크게 향상시킨 뒤, 기존 공정인 포토리소그래피, e-beam 리소그래피, 그리고 전사(transfer) 기법 등에 적용하는 것이다. 하지만 이러한 공정은 합성, 표면처리, 후속처리, 패터닝 등의 다단계 공정을 반드시 필요로 하기 때문에 높은 공정 비용 및 패터닝 성능인 해상도(resolution)의 한계를 보인다.

[0010] 따라서, 페로브스카이트 화합물 박막을 패터닝할 수 있는 기술을 여전히 필요로 하는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10- 2233876호, "적색 발광의 페로브스카이트 나노결정, 이의 제조방법 및 이를 이용한 발광소자"

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-1689161호, "페로브스카이트 태양전지 및 이의 제조 방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 실시예는 급속 증발법을 사용하여 기존에 비교가 불가능했던 용매의 증발속도와 화학반응(음이온 치환) 시간 단위를 비교 가능하게 만듦으로써 음이온 치환(음이온 교환)을 보다 수월히 진행할 수 있는 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법 및 이를 통하여 제조된 컬러필터를 제공하고자 한다.

[0014] 또한, 본 발명의 실시예는 음이온 치환이 육안으로 확인이 불가능한 마이크로 초 시간대에서 모두 반응이 끝나므로, 용매의 크기를 극단적으로 줄임으로써 음이온 치환 과정을 관찰하여 밴드갭 조절 및 패터닝할 수 있는 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법 및 이를 통하여 제조된 컬러필터를 제공하고자 한다.

[0015] 따라서, 본 발명의 실시예는 급속 증발을 이용한 할로겐 음이온 치환 공정을 통하여 상온에서 페로브스카이트 화합물의 광학적 밴드 에너지를 조절하는 동시에 페로브스카이트 화합물 박막을 패터닝할 수 있는 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법 및 이를 통하여 제조된 컬러필터를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 기재 상에 하기 화학식 1에 따른 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 박막을 형성하는 단계; 하기 화학식 2에 따른 할로겐 음이온 화합물, 촉매제 및 용매를 포함하는 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액을 준비하는 단계; 상기 페로브스카이트 화합물 박막 상에 상기 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액을 선택적으로 코팅하여 상기 제1 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온을 치환하여 하기 화학식 2에 따른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나 이상의 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계; 를 포함하고, 상기 적어도 하나 이상의 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계는, 상기 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액의 액적 크기를 조절하여 상기 제1 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온의 치환 시간 및 증발 시간을 제어한다.

[0018] [화학식 1]

[0019] AMX_3

[0020] [화학식 2]

[0021] RX'

[0022] [화학식 3]

[0023] $AMX_{3-x}X'_x$

[0024] (상기 화학식 1 내지 3에서, A 및 R은 1가의 양이온, M는 2가의 금속 양이온이며, X 및 X' 는 할로겐 음이온이고, 상기 x는 $0 < x \leq 3$ 이며, 상기 X 및 X' 는 서로 상이하고, 상기 A 및 R은 동일하거나 상이하다)

[0025] 상기 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액의 액적 크기는 1㎛ 내지 50 ㎛ 일 수 있다.

[0026] 상기 제1 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온의 치환 시간은 0.1 ms 내지 1 ms 일 수 있다.

[0027] 상기 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액의 증발 시간은 0.1 ms 내지 1.0 ms 일 수 있다.

[0028] 상기 촉매제는 용매화 효과(Solvation Effect)의해 상기 할로겐 음이온 화합물의 X' 를 해리시켜 상기 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액의 할라이드 농도(halide concentration)를 증가될 수 있다.

[0029] 상기 할라이드 농도는 1 mM 내지 50 mM일 수 있다.

[0030] 상기 적어도 하나 이상의 페로브스카이트 화합물 패턴의 밴드갭은 상기 촉매제의 농도에 따라 조절될 수 있다.

[0031] 상기 촉매제의 농도는 1 v/v% 내지 30 v/v%일 수 있다.

[0032] 상기 촉매제는 트리옥틸아민(trioctylamine; TOA), 트리옥틸포스파인 (Trioctylphosphine), 옥틸포스포닉산 (N-octylphosphonic acid), 소듐 헥사플루오로포스페이트 (Sodium hexafluorophosphate), 아스코빅산 (L-ascorbic acid), 사이오아세트아마이드 (Thioacetamide) 및 다이옥틸아민(dioctylamine) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0033] 상기 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액은 제1 할로겐 음이온 치환용액 및 제2 할로겐 음이온 치환용액을 포함하며, 상기 제1 할로겐 음이온 치환용액 및 제2 할로겐 음이온 치환용액은, 상기 할로겐 음이온 화합물의 종류가 상이거나 상기 제1 할로겐 음이온 치환용액 및 제2 할로겐 음이온 치환용액의 농도가 상이할 수 있다.

[0034] 상기 적어도 하나 이상의 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계는, 상기 페로브스카이트 화합물 박막 상에 제1 할로겐 음이온 치환용액을 제1 영역에 코팅하여 상기 제1 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온을 치환하여 상기 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계; 및 상기 페로브스카이트 화합물 박막 상에 제2 할로겐 음이온 치환용액을 제2 영역에 코팅하여 상기 제1 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온을 치환하여 상기 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 패턴 및 제2 페로브스카이트 화합물 패턴은 밴드갭이 상이할 수 있다.

[0035] 상기 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액은 잉크젯 프린팅 또는 스프레이 코팅에 의해 코팅될 수 있다.

[0036] 본 발명의 실시예에 따른 컬러필터는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법으로 제조되는 페로브스카이트 화합물 패턴을 포함한다.

[0037] 상기 컬러필터는, 기재 상에 형성되고, 하기 화학식1에 따른 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 박막; 상기 페로브스카이트 화합물 박막에 형성되고, 상기 화학식3에 따른 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 페로브스카이트 화합물 패턴; 및 상기 페로브스카이트 화합물 박막에 형성되고, 상기 제1 페로브스카이트 화합물 패턴과 동일 평면 상에 배치되며, 하기 화학식4에 따른 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 페로브스카이트 화합물 패턴;을 포함할 수 있다.

[0038] [화학식 1]

[0039] AMX_3

[0040] [화학식 3]

[0041] $AMX_{3-x}X'_x$

[0042] [화학식 4]

[0043] $AMX_{3-y}X''_y$

[0044] (상기 화학식 1, 3 및 4에서, A는 1가의 양이온, M는 2가의 금속 양이온이며, X, X' 및 X" 는 할로겐 음이온이며, 상기 x 및 y는 $0 < x \leq 3$ 이고, 상기 X와 X' 및 X와 X" 는 서로 상이하며, 상기 X' 와 X" 가 동일하면 x와 y는 상이하고, 상기 x와 y가 동일하면 상기 X' 와 X" 는 상이하다.)

발명의 효과

[0046] 본 발명의 실시예에 따르면, 급속 증발법을 사용하여 기존에 비교가 불가능했던 용매의 증발속도와 화학반응(음이온 치환) 시간 단위를 비교 가능하게 만듦으로써 음이온 치환(음이온 교환)을 보다 수월히 진행할 수 있는 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법 및 이를 통하여 제조된 컬러필터를 제공할 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 음이온 치환이 육안으로 확인이 불가능한 마이크로 초 시간대에서 모두 반응이 끝나므로, 용매의 크기를 극단적으로 줄임으로써 음이온 치환 과정을 관찰하여 밴드갭 조절 및 패터닝할 수 있는 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법 및 이를 통하여 제조된 컬러필터를 제공할 수 있다.

[0048] 본 발명의 실시예에 따르면, 급속 증발을 이용한 할로겐 음이온 치환 공정을 통하여 상온에서 페로브스카이트 화합물의 광학적 밴드 에너지를 조절하는 동시에 페로브스카이트 화합물 박막을 패터닝할 수 있는 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법 및 이를 통하여 제조된 컬러필터를 제공할 수 있다.

[0049] 기존의 광학적 밴드갭 조절을 위한 음이온 교환법은 혹독한 공정(Harsh conditions) 및 긴 공정 시간을 요구하였기에, 페로브스카이트 화합물의 구조에 변화가 발생하여 광학적, 광전기적 물성의 저하를 유도하였으나, 본 발명의 실시예에 따르면, 페로브스카이트 화합물의 구조적 변형을 발생시키는 할로겐 음이온 치환용액과 페로브스카이트 화합물의 접촉 시간을 줄여 페로브스카이트 화합물의 구조적 변형을 방지하는 동시에 패터닝할 수 있는 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법 및 이를 통하여 제조된 컬러필터를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0051] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법 및 이를 통하여 제조된 본 발명의 실시예에 따른 컬러필터를 도시한 개략도이다.

도 2는 TOA 촉매제 화학식을 도시한 이미지이다.

도 3은 할로겐 음이온 치환용액에 포함될 수 있는 다양한 할로겐 음이온 화합물, 촉매제 및 용매를 도시한 이미지이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에 따라 할로겐 음이온 치환 공정이 진행된 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 용액의 색을 도시한 이미지이다.

도 5는 제1 페로브스카이트 화합물의 투과전자현미경(TEM) 측정 결과를 도시한 이미지이고, 도 6은 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에 따라 제조된 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 패턴의 투과전자현미경(TEM) 측정 결과를 도시한 이미지이며, 도 7은 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에 따라 제조된 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 패턴의 투과전자현미경(TEM) 측정 결과를 도시한 이미지이다.

도 8은 제1 페로브스카이트 화합물, 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에 따라 제조된 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 패턴 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에 따라 제조된 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 패턴의 엑스선 회절 분석(XRD) 결과를 도시한 그래프이다.

도 9는 제1 페로브스카이트 화합물 분산액(As-synthesized CPB), TOA가 첨가된 제1 페로브스카이트 화합물 분산액(TOA) 및 TOP가 첨가된 제1 페로브스카이트 화합물 분산액(TOP)의 광학 특성을 도시한 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에서 할로겐 음이온 치환용액에 포함되는 첨가제의 농도에 따른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 패턴의 흡광도를 도시한 그래프이고, 도 11은 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에서 할로겐 음이온 치환용액에 포함되는 첨가제의 농도에 따른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 패턴의 흡광도를 도시한 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에서 할로겐 음이온 치환용액에 포함되는 첨가제의 농도에 따른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 패턴의 광발광 강도를 도시한 그래프이고, 도 13은 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에서 할로겐 음이온 치환용액에 포함되는 첨가제의 농도에 따른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 패턴의 광발광 강도를 도시한 그래프이다.

도 14는 제1 페로브스카이트 화합물(Colloidal CPB PeNCs) 및 IPA에 첨가된 제1 페로브스카이트 화합물(Adding IPA in CPB PeNCs)의 시간에 따른 시간에 따른 PL 강도를 도시한 그래프이고, 도 15는 제1 페로브스카이트 화합물(Colloidal CPB PeNCs) 및 IPA에 첨가된 제1 페로브스카이트 화합물(IPA mixed CPB PeNCs)의 엑스선 회절 분석(XRD) 결과를 도시한 그래프이다.

도 16은 할로겐 음이온 치환 용액에 따른 페로브스카이트 박막의 변화를 도시한 이미지이다.

도 17는 실시예 1에 기재된 할로겐 음이온 치환용액의 액적 크기(droplet size)에 따른 PL 강도를 도시한 그래프이고, 도 18은 실시예 1에 기재된 할로겐 음이온 치환용액의 액적 크기(droplet size)에 따른 할로겐 음이온 치환용액의 증발 시간을 도시한 그래프이다.

도 19는 제1 페로브스카이트 화합물(As-synthesize CPB PeNCS), 급속 증발법(REA)이 진행된 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법으로 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴(NH_4Cl(TOA)-treatment w/ REA), 제1 페로브스카이트 분산액에 단순히 할로겐 음이온 치환 용액을 첨가한 용액(NH_4Cl(TOA)-treatment w/o REA)의 PL 강도를 도시한 그래프이고, 도 20은 제1 페로브스카이트 화합물(As-synthesize CPB PeNCS), 급속 증발법(REA)이 진행된 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법으로 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴(NaI (TOA)-treatment w/ REA), 제1 페로브스카이트 분산액에 단순히 할로겐 음이온 치환 용액을 첨가한 용액(NaI (TOA)-treatment w/o REA)의 PL 강도를 도시한 그래프이다.

도 21은 급속 증발법(REA)이 진행된 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법으로 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴(NH_4Cl(TOA)-treatment w/ REA), 제1 페로브스카이트 분산액에 단순히 할로겐 음이온 치환 용액을 첨가한 용액(NH_4Cl(TOA)-treatment w/o REA), 급속 증발법(REA)이 진행된 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법으로 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴(NaI (TOA)-treatment w/ REA), 제1 페로브스카이트 분산액에 단순히 할로겐 음이온 치환 용액을 첨가한 용액(NaI (TOA)-treatment w/o REA)의 시간에 따른 강도를 도시한 그래프이다.

도 22는 제1 페로브스카이트 분산액에 단순히 할로겐 음이온 치환 용액을 첨가한 용액(w/o REA) 및 급속 증발법(REA)이 진행된 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법으로 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴(w/ REA)의 안정성 테스트 결과를 도시한 그래프이다.

도 23은 파장에 따른 광발광 강도를 도시한 그래프이며, 도 24는 시간에 따른 PL 강도 변화를 도시한 그래프이다.

도 25는 할로겐 음이온 치환 시간에 따른 본 발명의 실시예 1(상단 이미지) 및 2(하단 이미지)에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법으로 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴을 도시한 이미지이다.

도 26은 스프레이 코팅을 사용하는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법을 도시한 계략도이고, 도 27은 도 26에 따른 컬러필터를 도시한 이미지이다.

도 28은 잉크젯 프린팅을 사용하는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법을 도시한 계략도이고, 도 29는 도 28에 따른 컬러필터를 도시한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0053] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0054] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0055] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은

포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

[0056] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0057] 아래 설명에서 사용되는 용어는, 연관되는 기술 분야에서 일반적이고 보편적인 것으로 선택되었으나, 기술의 발달 및/또는 변화, 관례, 기술자의 선호 등에 따라 다른 용어가 있을 수 있다. 따라서, 아래 설명에서 사용되는 용어는 기술적 사상을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 실시예들을 설명하기 위한 예시적 용어로 이해되어야 한다.

[0058] 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 설명 부분에서 상세한 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 아래 설명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌 그 용어가 가지는 의미와 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 이해되어야 한다.

[0059] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0060] 한편, 본 발명의 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는, 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0062] 페로브스카이트 화합물은 이소프로필알콜(iso-propanol, IPA), 메탄올, 에탄올 또는 물과 같은 극성 용매에 쉽게 구조적 변형을 일으키는 물질이나, 일반적으로, 이소프로필알콜(IPA)은 할로겐 음이온 치환을 위한 환경을 만들 수 있는 용매로 사용되기 때문에, 이소프로필알콜(IPA)로 할로겐 음이온 치환 공정을 진행하되, 구조적 변형 발생시키지 않도록 이소프로필알콜(IPA)을 빠르게 증발시켜야 한다.

[0063] 그러나, 할로겐 음이온 치환 공정과 같은 화학 반응은 수 마이크로 내지 밀리 초에서 반응이 모두 종결되나, 증발과 같은 물리적 시간은 최소 수 초에서 분 단위로 진행되기 때문에, 화학적 반응 시간(할로겐 음이온 치환 시간)과 물리적 현상 시간(할로겐 음이온 치환용액의 증발 시간)은 양립될 수 없는 단위이기에, 할로겐 음이온 치환 공정 시, 페로브스카이트 화합물의 구조가 변형되는 것을 방지할 수 없다.

[0064] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 상온에서 급속 증발을 이용하여 페로브스카이트 화합물의 광학적 밴드 에너지를 조절하는 동시에 페로브스카이트 화합물 박막을 패터닝을 할 수 있어, 페로브스카이트 화합물과 극성 용매와의 접촉 시간을 대폭 줄임으로써 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온 치환 공정 시, 페로브스카이트 화합물의 구조 변형을 방지할 수 있다.

[0065] 이하에서는, 도 1을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법 및 이를 통하여 제조된 본 발명의 실시예에 따른 컬러필터에 대해 설명하기로 한다.

[0067] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법 및 이를 통하여 제조된 본 발명의 실시예에 따른 컬러필터를 도시한 개략도이다.

[0068] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 기재(110) 상에 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 박막(120)을 형성하는 단계(S110), 할로겐 음이온 화합물, 촉매제 및 용매를 포함하는 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액(130)을 준비하는 단계(S120), 페로브스카이트 화합물 박막(120) 상에 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액(130)을 선택적으로 코팅하여 제1 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온을 치환하여 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나 이상의 페로브스카이트 화합물 패턴(140)을 형성하는 단계(S130)를 포함한다.

[0069] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 기재(110) 상에 하기 화학식 1에

따른 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 박막(120)을 형성하는 단계(S110)를 진행한다.

[0070] 기재(110)는 유리(glass), 석영(quartz), 실리콘(silicon) 및 플라스틱(plastic) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 일례로, 플라스틱 기재는 플렉서블(flexible) 또는 벤더블(bendable)일 수 있다.

[0071] 예를 들어, 플렉서블 기재는 폴리디메틸실록산(PDMS; Polydimethylsiloxane), 실리콘 러버(Silicon rubber), 폴리 우레탄(polyurethane, PU), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(Polyethylene Naphthalate, PEN) 및 에폭시(Epoxy), 테프론(Teflon) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0072] 기재(110)는 단순히 기재로만 형성되어 있거나, 기재(110) 상에 적어도 하나 이상의 층이 형성되어 있을 수 있다.

[0073] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 페로브스카이트 화합물 용액을 기재(110) 상에 코팅하여 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 박막(120)을 형성할 수 있다.

[0074] 페로브스카이트 화합물 박막(120)은 하기 화학식 1에 따른 제1 페로브스카이트 화합물을 포함할 수 있다.

[0075] [화학식 1]

[0076] AMX_3

[0077] (상기 화학식 1에서, A는 1가의 양이온, M는 2가의 금속 양이온이며, X 는 할로겐 음이온이다)

[0078] 1가의 양이온은 무기 양이온 또는 유기 양이온일 수 있고, A가 1가의 무기 양이온일 경우, 페로브스카이트 화합물은 무기물인 A, M 및 X로 구성되어 전부 무기물로 구성된 무기금속할라이드 페로브스카이트 화합물일 수 있으며, A가 1가의 유기 양이온일 경우, 페로브스카이트 화합물은 유기물인 A와, 무기물인 M 및 X로 구성되어 유기물과 무기물이 복합 구성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물일 수 있다.

[0079] 1가의 양이온 A가 무기 양이온일 경우 Li+, Na+, K+, Rb+, Cs+, Fr+, Cu(I) +, Ag(I)+, Au(I)+ 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0080] 1가의 양이온 A가 유기 양이온일 경우 C1~24의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 아민기($-NH_3$), 수산화기(-OH), 시아노기(-CN), 할로겐기, 니트로기(-NO), 메톡시기($-OCH_3$) 또는 이미다졸리움기가 치환된 C1~24의 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0081] 1가의 양이온 A로 무기 양이온을 사용하면, 1가의 양이온 A로 유기 양이온을 사용하여 합성된 페로브스카이트 화합물에 비해 무기 양이온을 사용한 페로브스카이트 화합물이 열 안정성이 뛰어나다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 1가의 양이온 A로 유기 양이온을 사용하여 소자를 제조할 수 는 있으나, 바람직하게는, 후 공정에서 열안정성을 향상시키기 위해 1가의 양이온 A로 무기 양이온을 사용하는 것이 바람직하다.

[0082] 2가의 금속 양이온 M은 Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ge^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ti^{2+}, Zr^{2+}, Hf^{2+} 및 Rf^{2+}중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0083] 1가의 음이온인 X는 F-, Cl-, Br-, I-, BF_4-, PF_6- 및 SCN-을 포함할 수 있으며, 이온의 크기가 과도하게 큰 물질만 아니라면, 상기 물질에 제한되는 것은 아니다.

[0084] 제1 페로브스카이트 화합물은 나노결정입자(nanocrystal particle)일 수 있다.

[0085] 페로브스카이트 화합물 박막(120)은 스핀코팅, 스프레이코팅, 울트라스프레이코팅, 전기방사코팅, 슬롯다이코팅, 그라비아코팅, 바코팅, 롤코팅, 딥코팅, 쉬어코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 및 노즐 프린팅 중 어느 하나의 방법으로 코팅될 수 있고, 바람직하게는, 페로브스카이트 화합물 박막(120)은 스핀코팅으로 형성될 수 있다.

[0086] 이 후. 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 하기 화학식 2에 따른 할로겐 음이온 화합물, 촉매제 및 용매를 포함하는 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액(130)을 준비하는 단계

(S120)를 진행한다.

[0087] [화학식 2]

[0088] RX'

[0089] (상기 화학식 2에서, 상기 R은 1가의 양이온이고, 상기 X' 는 할로겐 음이온이며, 상기 X 및 X' 는 서로 상이하다)

[0090] X' 의 정의는 화학식 1의 X와 동일할 수 있으나, X 및 X' 는 서로 상이한 할로겐 음이온이 사용될 수 있다.

[0091] R의 정의는 화학식 1의 A와 동일할 수 있으며, R은 A와 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직하게는, R은 Na^+, K^+ 또는 Cs^+ 등과 같은 알칼리 금속의 1가 양이온, TBA^+ 등 과 같은 1가의 카복실기 또는 NH_4^+ 등과 같은 1가의 아민기가 사용될 수 있다.

[0092] 할로겐 음이온 치환용액(130)에 포함되는 할로겐 음이온 화합물은 NaI, NH_4I, TBA(tetrabutylammonium, tert-butylammonium), TBAI(Tetrabutylammonium iodide), KI, CsI, NaCl, NH_4Cl, TBAC(tetra-n-butyl ammonium chloride), KCl 및 CsCl 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0093] 할로겐 음이온 치환용액(130)에 포함되는 촉매제는 트리옥틸아민(trioctylamine; TOA), 트리옥틸포스파인(Trioctylphosphine), 옥틸포스포닉산 (N-octylphosphonic acid), 소듐 헥사플루오로포스페이트 (Sodium hexafluorophosphate), 아스코빅산 (L-ascorbic acid), 사이오아세트아마이드 (Thioacetamide) 및 다이옥틸아민(dioctylamine) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0094] 촉매제는 용매화 효과(Solvation Effect)에 의해 할로겐 음이온 화합물의 X' 를 해리시켜 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액(130)의 할라이드 농도(halide concentration)를 증가될 수 있다. 촉매제의 용매화 효과(Solvation Effect)에 의한 할라이드 농도(halide concentration)가 증가되는 기술은 도 2를 참조하여 설명하기로 한다.

[0095] 도 2는 촉매제인 트리옥틸아민(trioctylamine; TOA)을 도시한 것으로, 도 2를 참조하면, 촉매제인 트리옥틸아민(trioctylamine; TOA)은 중심부의 N 원자를 갖고 있는 비결합 전자(lone electron pair)가 (-) 전하(charge)를 띄게 되는데, 이는 용매화 효과(Solvation Effect)를 유도할 수 있다.

[0096] 예를 들어. 이소프로필알콜(IPA)의 경우, 낮은 용해도(solubility)를 갖기 때문에 할라이드 용질(halide solute)을 많이 녹일 수 없기에, 이를 보완하기 위하여 첨가제인 TOA를 첨가할 수 있다.

[0097] TOA는 질소 원자(N atom)에 세 개의 카복실 기가 결합되어 있고, 질소 원자(N atom)은 비공유 전자쌍을 가지고 있는데, 세 개의 카복실기가 전자 주개(electron donor)로 작용하여 질소 원자(N atom)의 비공유 전자쌍을 보다 다른 분자 및 원소에 제공할 수 있도록 도와줄 수 있다. 즉, TOA는 전자를 잘 줄 수 있는 네거티브 전하(negative charge; -)를 띄게 된다.

[0098] 반면에, 할로겐 음이온 화합물의 경우, 1가의 양이온과 1가의 음이온인 할라이드 이온으로 이루어져 있어, 네거티브 전하를 갖는 질소 원소(negatively charged N atom)는 1가의 양이온과의 높은 상호작용을 할 수 있게되어 TOA가 1가의 양이온을 감싸주게 됨에 따라(용매화 효과; solvation effect), 1가의 음이온인 할라이드 이온 결합을 보다 쉽게 끊어 용매로 나올 수 있다.

[0099] 따라서, 할로겐 음이온 치환용액 내에서 할라이드 이온(halide ion)의 농도가 증가(concentration enhancement)되고, 페로브스카이트 화합물 나노입자와 상호작용할 수 있는 가능성이 보다 높아지게 되어 밴드갭을 더 넓은 범위에서 조절할 수 있다.

[0100] 즉, 첨가제는 용매화 효과(solvation effect) 에 의해 할라이드 이온(halide ion)이 할로겐 음이온 화합물에서 잘 빠져나오게 되어 할로겐 음이온 치환용액의 할라이드 농도(halide concentration)를 높여줄 수 있다.

[0101] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 할로겐 음이온 치환용액에 촉매제를 포함함으로써, 할로겐 음이온이 더 잘 치환되도록 하여 페로브스카이트 화합물 패턴(140)이 딥블루(deep blue) 및 딥레드(deep red)에서 발광이 가능하도록 할 수 있다.

[0102] 다시 도 1을 참조하면, 할라이드 농도는 1 mM 내지 50 mM일 수 있고, 할라이드 농도가 1 mM 미만이면 할라이드 이온을 페로브스카이트 화합물 나노입자에 충분히 제공하지 못하여 밴드갭 조절이 잘 되지 않는 문제를 야기하

고, 50 mM를 초과하면 음이온 교환의 역할을 하는 것이 아닌 리간드 교환(ligand exchange) 등과 같은 표면 개질(surface modifications)의 역할을 하게 되어 구조적 변성을 야기하는 문제가 있다.

[0103] 적어도 하나 이상의 페로브스카이트 화합물 패턴(140)의 밴드갭은 촉매제의 농도에 따라 조절될 수 있다.

[0104] 촉매제의 농도는 1 v/v% 내지 30 v/v%일 수 있고, 촉매제의 농도가 1 v/v % 미만이면 밴드갭을 충분히 조절할 수 없는 문제가 있고, 30 v/v %를 초과하면 음이온 교환을 위한 첨가제(additives)로의 역할이 아닌 친핵체(nucleophile) 및 베이스(base로) 작용하여 페로브스카이트 화합물의 산화/구조적 변성을 야기하여 광학적 물성이 저하되는 문제가 있다.

[0105] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 단계 S120에서 할로겐 음이온 치환용액(130)을 적어도 하나 이상 제조할 수 있다.

[0106] 예를 들어, 할로겐 음이온 치환용액(130)은 제1 할로겐 음이온 치환용액, 제2 할로겐 음이온 치환용액, 제3 할로겐 음이온 치환용액, 제4 할로겐 음이온 치환용액, 제5 할로겐 음이온 치환용액 등과 같이 사용자의 목적에 따라 다양한 할로겐 음이온 치환용액(130)을 제조할 수 있다.

[0107] 이 때, 적어도 둘 이상의 할로겐 음이온 치환용액(130)은 할로겐 음이온 화합물의 종류가 상이하거나, 할로겐 음이온 치환용액(130)의 할라이드 농도가 상이할 수 있다.

[0108] 예를 들어, 할로겐 음이온 화합물의 종류가 상이한 할로겐 음이온 치환용액들과, 할로겐 음이온 화합물의 종류가 상이한 할로겐 음이온 치환용액들 사이에 조성 경사를 갖도록 할라이드 농도가 상이한 할로겐 음이온 치환용액들을 제조하는 경우, 할리이드 농도 경사를 갖도록 제조되어, 후속 공정에서 점진적으로 조성이 변화되는 조성 경사를 갖는 제2 페로브스카이트 화합물을 형성할 수 있어, 최종 생성된 페로브스카이트 화합물 패턴은 밴드갭이 점진적으로 변화될 수 있다.

[0109] 따라서, 후속 공정에 의해 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 서로 다른 밴드 갭을 갖는 적어도 하나 이상의 페로브스카이트 패턴(140)이 형성될 수 있다.

[0110] 예를 들어, 할로겐 음이온 치환용액(130)은 제1 할로겐 음이온 치환용액 및 제2 할로겐 음이온 치환용액을 포함할 수 있고, 제1 할로겐 음이온 치환용액에 포함되는 제1 할로겐 음이온 화합물은 NH_4Cl 일 수 있으며, 제2 할로겐 음이온 치환용액에 포함되는 제2 할로겐 음이온 화합물은 NaI 일 수 있다.

[0111] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 제1 할로겐 음이온 치환용액 및 제2 할로겐 음이온 치환 용액과 할라이드 농도가 상이한 제3 할로겐 음이온 치환용액, 제4 할로겐 음이온 치환용액 및 제5 할로겐 음이온 치환 용액을 제조하여, 할라이드 농도 경사를 갖도록 하여 418 nm에서 688 nm까지의 다양한 파장을 갖도록 형성할 수 있다.

[0112] 할로겐 음이온 치환용액(130)에 포함되는 용매는 극성 용매일 수 있고, 극성 용매는 이소프로필알콜(IPA), 메탄올, 에탄올, 아세톤, 부탄올, 메틸아세테이트 및 에틸아세테이트 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는, 용매는 증발 속도가 빠른 이소프로필알콜(IPA)을 포함할 수 있다.

[0113] 마지막으로, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 페로브스카이트 화합물 박막(120) 상에 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액(130)을 선택적으로 코팅하여 제1 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온을 치환하여 하기 화학식 3에 따른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 하나 이상의 페로브스카이트 화합물 패턴(140)을 형성하는 단계(S130)를 포함한다.

[0114] [화학식 3]

[0115] $AMX_{3-x}X'_x$

[0116] (상기 화학식 3에서, A는 1가의 양이온, M는 2가의 금속 양이온이며, X 및 X'는 할로겐 음이온이며, 상기 x는 $0 < x \leq 3$ 이며, 상기 X 및 X'는 서로 상이하다)

[0117] 페로브스카이트 화합물의 경우, 다양한 조성이 존재하는데, 화학식 3에 따른 제2 페로브스카이트 화합물에서 x가 3을 초과하는 경우, Cs_4PbX_6 또는 $CsPb_2X_5$와 같은 다양한 조성으로 변화될 수 있어, 광학적 물성이 좋은 다이렉트 밴드갭(direct bandgap)을 갖는 입방구조(cubic structure, 예; $CsPbX_3$)가 아닌, 사방정계 구조(orthorhombic structure) 및 정방정계 구조(tetragonal structure) 또는 비페로브스카이트 구조(non-

perovskite structure) 등으로 변화될 수 있다.

[0118] 할로겐 음이온 치환용액(130)에 포함되는 용매는 할로겐 음이온 치환 공정이 진행되도록 환경을 조성하는 동시에 제1 페로브스카이트 화합물 또는 제2 페로브스카이트 화합물의 구조를 변형시킬 수 있는 극성 용매이기에, 제1 페로브스카이트 화합물과 극성 용매와의 접촉 시간을 감소시켜 제2 페로브스카이트 화합물의 구조 변형을 방지하여야 한다.

[0119] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액(130)의 액적 크기를 조절하여 제1 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온의 치환 시간 및 증발 시간을 제어할 수 있다.

[0120] 예를 들어, 할로겐 음이온 치환용액의 체적을 극소량으로 줄이게 되면 증발 시간이 화학 반응 시간과 비교 가능한 정도가 되게 때문에, 이를 계산한다면 음이온 치환 공정이 일어나는 단계(S140)을 유추할 수 있다.

[0121] 따라서, 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액(130)은 잉크젯 프린팅 또는 스프레이 코팅에 의해 코팅될 수 있다.

[0122] 다만, 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액(130)의 코팅 방법은 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액(130)을 1㎛ 내지 50 ㎛의 액적으로 토출할 수 있다면 특별히 제한되지는 않는다.

[0123] 잉크젯 프린팅 및 스프레이 코팅은 액적이 약 10 pL 정도의 크기로 내뿜어지기 때문에, 해당 체적은 0.1 ms 내지 0.5 ms 내에 상온에서 모두 증발될 수 있다.

[0124] 따라서, 잉크젯 프린팅 및 스프레이 코팅을 이용하여 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액을 원하는 영역에 선택적으로 코팅하면, 음이온 치환 공정이 진행되는 동시에 패터닝이 진행될 수 있다.

[0125] 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액의 액적 크기는 1㎛ 내지 50 ㎛ 일 수 있고, 액적 크기가 50 ㎛를 초과하면, 급속 증발이 일어나지 않는 문제가 있다.

[0126] 제1 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온의 치환 시간은 0.1 ms 내지 1 ms 일 수 있고, 치환 시간이 1 ms를 초과하면, 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액이 증발되지 않은 상태로 시간이 지나기 때문에 원래 상태의 색(예; 녹색) 다시 돌아오는 문제가 있다.

[0127] 적어도 하나 이상의 할로겐 음이온 치환용액의 증발 시간은 0.1 ms 내지 1.0 ms 일 수 있다. 예를 들어, 이소프로필알콜 용매를 사용하는 경우, 증발 시간은 0.1 ms 내지 0.5 ms 일 수 있다.

[0128] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 제1 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온의 치환 시간을 조절하여 조성 경사를 갖는 제2 페로브스카이트 화합물 패턴(140)을 제조할 수 있고, 이로 인해, 밴드갭이 점진적으로 변화되어, 점진적으로 변화되는 색을 구현할 수 있다.

[0129] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법이 적어도 두개 이상의 할로겐 음이온 치환용액(130)을 포함하는 경우, 페로브스카이트 화합물 패턴(140) 또한 적어도 두개 이상의 할로겐 음이온 치환용액(130)에 대응되는 적어도 두개 이상의 페로브스카이트 화합물 패턴(140)을 포함할 수 있고, 적어도 두개 이상의 페로브스카이트 화합물 패턴(140)은 밴드갭이 상이하여 서로 상이한 색을 나타낼 수 있다.

[0130] 예를 들어, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에서, 제1 할로겐 음이온 치환용액에 포함되는 제1 할로겐 음이온 화합물은 NH_4Cl 이고, 제2 할로겐 음이온 치환용액에 포함되는 제2 할로겐 음이온 화합물은 NaI 이면, 제1 페로브스카이트 화합물 패턴(141)은 $CsPbBr_{3-y}I_y$ 일 수 있고, 제5 페로브스카이트 화합물 패턴(145)은 $CsPbBr_{3-y}I_y$ 일 수 있다.

[0131] 또한, 적어도 두개 이상의 할로겐 음이온 치환용액(130)은 할로겐 음이온 화합물이 상이할뿐만 아니라, 같은 할로겐 음이온 화합물을 사용하더라도, 할라이드 농도(할로겐 음이온 치환 시간에 대응)를 상이하게 조절하여 밴드갭을 조절함으로써, 다양한 색을 나타낼 수 있다.

[0132] 따라서, 제1 페로브스카이트 화합물 패턴(141)과 제2 페로브스카이트 화합물 패턴(142) 사이에 조성 경사를 갖는 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 적어도 두개 이상의 페로브스카이트 화합물 패턴(140)을 형성할 수 있다.

[0133] 즉, 제1 페로브스카이트 화합물 패턴(141)은 $CsPbBr_{3-y}I_y$ 일 수 있고, 제5 페로브스카이트 화합물 패턴(145)은

$CsPbBr_{3-y}I_y$ 일 수 있다.

[0134] 할로겐 음이온 치환용액(130)이 제1 할로겐 음이온 치환용액 및 제2 할로겐 음이온 치환용액을 포함하는 경우, 적어도 하나 이상의 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계(S130)는, 페로브스카이트 화합물 박막(120) 상에 제1 할로겐 음이온 치환용액을 제1 영역에 코팅하여 제1 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온을 치환하여 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계(S131) 및 페로브스카이트 화합물 박막(130) 상에 제2 할로겐 음이온 치환용액을 제2 영역에 코팅하여 제1 페로브스카이트 화합물의 할로겐 음이온을 치환하여 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 페로브스카이트 화합물 패턴을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0135] 제1 영역 및 제2 영역은 서로 겹치지 않는다면 영역은 제한되지 않고, 제1 페로브스카이트 화합물 패턴(141) 및 제2 페로브스카이트 화합물 패턴(142)는 페로브스카이트 화합물 박막(120)의 동일한 평면 상에 형성될 수 있다.

[0136] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 제1 페로브스카이트 화합물 패턴(141) 및 제2 페로브스카이트 화합물 패턴(142)은 밴드갭이 상이하기 때문에, 각 화소에 해당하는 영역에 서로 상이한 색을 나타낼 수 있다.

[0137] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 페로브스카이트 화합물의 구조적 변형을 최소화할 수 있기 때문에, 418 nm부터 680 nm까지의 다양한 파장을 갖는 컬러필터를 제작할 수 있다.

[0138] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 합성 직후(제1 페로브스카이트 화합물) 혹은 후처리(할로겐 음이온 치환 공정)를 통해 제작된 특정 물성을 나타내는 제2 페로브스카이트 화합물을 특정 영역에 배치되는 컬러필터를 제조할 수 있어, 디스플레이 및 이미지 센서와 같은 다양한 분야에 응용할 수 있다.

[0139] 즉, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 태양전지, 디스플레이, 이미지 센서 또는 카메라 등에 적용될 수 있다.

[0140] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 페로브스카이트 화합물의 구조의 변형 없이 패터닝을 진행할 수 있기 때문에 더 넓은 범위의 광소자 및 광전소자를 제조할 수 있다.

[0141] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 할로겐 음이온 치환과 동시에 패터닝이 진행되기 때문에 페로브스카이트 기반 광소자 및 광전소자 제작에 필요한 비용을 크게 절감하는 동시에, 페로브스카이트 화합물의 구조의 변형 없이 패터닝을 진행할 수 있기 때문에 페로브스카이트 화합물 기반 광소자 및 광전소자의 효율을 극대화시킬 수 있다.

[0143] 본 발명의 실시예에 따른 컬러필터는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법으로 제조되는 페로브스카이트 화합물 패턴을 포함한다.

[0144] 실시예에 따라, 본 발명의 실시예에 따른 컬러필터는 기재(110) 상에 형성되고, 하기 화학식1에 따른 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 박막(120), 페로브스카이트 화합물 박막(120)에 형성되고, 화학식3에 따른 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 페로브스카이트 화합물 패턴(141) 및 페로브스카이트 화합물 박막(120)에 형성되고, 제1 페로브스카이트 화합물 패턴과 동일 평면 상에 배치되며, 하기 화학식4에 따른 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제2 페로브스카이트 화합물 패턴(142)을 포함할 수 있다.

[0145] [화학식 1]

[0146] AMX_3

[0147] [화학식 3]

[0148] $AMX_{3-x}X'_x$

[0149] [화학식 4]

[0150] $AMX_{3-y}X''_y$

[0151] (상기 화학식 1, 3 및 4에서, A는 1가의 양이온, M는 2가의 금속 양이온이며, X, X' 및 X"는 할로겐 음이온이

며, 상기 x 및 y는 $0 < n \leq 3$ 이고, 상기 X와 X' 및 X와 X"는 서로 상이하며, 상기 X' 와 X"가 동일하면 x와 y는 상이하고, 상기 n과 m이 동일하면 상기 X' 와 X"는 상이하다.)

[0152] 본 발명의 실시예에 따른 컬러필터는 페로브스카이트 화합물 박막(120)에 각 화소에 대응되는 페로브스카이트 화합물 패턴들(140)을 포함할 수 있고, 예를 들어, 제1 페로브스카이트 화합물 패턴(141) 및 제2 페로브스카이트 화합물 패턴(142)을 포함할 수 있고, 제1 페로브스카이트 화합물 패턴(141) 및 제2 페로브스카이트 화합물 패턴(142) 사이에는 제1 페로브스카이트 화합물 패턴(141) 및 제2 페로브스카이트 화합물 패턴(142)과 밴드갭이 상이한 적어도 하나 이상의 페로브스카이트 화합물 패턴들(140)을 포함할 수 있다.

[0153] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 컬러필터는 페로브스카이트 화합물 패턴들(140)이 밴드갭(할라이드 농도) 경사를 갖도록 형성되어 418 nm에서 688 nm까지의 다양한 파장을 가질 수 있다.

[0154] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 컬러필터는 페로브스카이트 화합물의 구조의 변형 없이 패터닝이 진행되기에, 페로브스카이트 화합물 기반 광소자 및 광전소자의 효율을 극대화시킬 수 있다.

[0156] **실시예 1: NH_4Cl+TOA**

[0157] CsBr과 $PbBr_2$ 물질을 DMF(N,N-dimethylformamide) 용매 40 mL에 1:1의 몰비로 넣어 하루 이상 교반(stirring)하여 전구체로 준비한다. 준비된 전구체 2 mL를 유기 리간드인 올레산(oleic acid) 0.2 mL와 올레일아민(oleylamine) 0.1 mL를 섞여 유기 용매인 톨루엔(toluene) 50 mL에 첨가한다. 모두가 섞인 용액을 2분 간 상온에서 교반(stirring)하여 페로브스카이트 화합물 나노입자를 합성하였다.

[0158] 페로브스카이트 화합물 나노입자의 크기 균일성을 위하여 콜로이달 페로브스카이트 화합물 나노입자를 메틸 아세테이트 용매와 섞어 원심분리를 진행한다. 8000 rpm으로 3 분간 진행하며, 이후 가라앉은 페로브스카이트 화합물 나노입자는 버리고 용액을 취하여 제1 페로브스카이트 화합물 나노입자의 합성을 완료하였다.

[0159] 합성된 페로브스카이트 화합물 나노입자의 음이온 교환을 위하여 NH_4Cl 물질을 준비한다. NH_4Cl을 IPA(iso-propanol) 용매에 30 mM의 농도로 녹여주고, 할라이드 이온을 보다 효과적으로 제공하기 위하여 TOA(trioctylamine)를 24 v/v%로 녹여 할로겐 음이온 치환 용액을 제조하였다. 할로겐 음이온 치환 용액을 잉크젯 카트리지나 스프레이 스토리지에 담은 뒤, 스핀코팅을 통해 얇은 박막으로 준비된 페로브스카이트 화합물 나노입자 기반 박막에 원하는 영역에 뿌려주었다. 이때, 제작된 페로브스카이트 나노입자 기반 박막은 10 mg/mL 농도의 분산액을 1000 rpm의 스핀 코팅(spin coating)을 통해 제작하였다.

[0161] **실시예 2: NaI+TOA**

[0162] NH_4Cl 대신에 NaI를 iso-propanol (IPA) 용매에 30 mM의 농도로 녹여주는 것을 제외하면 실시예 1과 동일한 방법으로 제조되었다.

[0164] 도 3은 할로겐 음이온 치환용액에 포함될 수 있는 다양한 할로겐 음이온 화합물, 촉매제 및 용매를 도시한 이미지이다.

[0165] 할로겐 음이온 치환용액에는 도 3에 도시한 바와 같이 다양한 용매(Candidate Solvent Investigation), 할로겐 음이온 화합물(Candidate Solutes) 및 첨가제(Additives)가 사용될 수 있다.

[0167] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에 따라 할로겐 음이온 치환 공정이 진행된 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 용액의 색을 도시한 이미지이다.

[0168] 도 4를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에 따라, 할로겐 음이온 화합물의 종류 및 할라이드 농도가 조절된 할로겐 음이온 치환용액을 사용하여 다양한 색의 제2 페로브스카이트 화합물이 제조되는 것을 알 수 있다.

[0170] 도 5는 제1 페로브스카이트 화합물의 투과전자현미경(TEM) 측정 결과를 도시한 이미지이고, 도 6은 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에 따라 제조된 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 패턴의 투과전자현미경(TEM) 측정 결과를 도시한 이미지이며, 도 7은 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에 따라 제조된 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 패턴의 투과전자현미경(TEM) 측정 결과를 도시한 이미지이다.

[0171] 도 8은 제1 페로브스카이트 화합물, 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에 따라 제조된 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 패턴 및 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에 따라 제조된 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 패턴의 엑스선 회절 분석(XRD) 결과를 도시한 그래프이다.

[0172] 도 5 내지 도 8을 참조하면, 제1 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 박막에 할로겐 음이온 치환 공정이 진행되어도 입방체 구조가 손상되지 않고, 유지되는 것을 알 수 있다.

[0173] 도 9는 제1 페로브스카이트 화합물 분산액(As-synthesized CPB), TOA가 첨가된 제1 페로브스카이트 화합물 분산액(TOA) 및 TOP가 첨가된 제1 페로브스카이트 화합물 분산액(TOP)의 광학 특성을 도시한 그래프이다.

[0174] 도 9를 참조하면, TOP는 제1 페로브스카이트 화합물의 밴드갭을 감소시키는 역할을 하나, TOA는 직접적인 영향이 없거나 매우 적은 것을 알 수 있다.

[0175] 또한, TOP를 첨가하면 TOA와 다르게 할리이드 이온(halide ion)이 없어도 약간의 청색 이동(blue shift)을 야기하여 TOP를 첨가하였을 때 TOA를 첨가하였을 때보다 딥블루(deep blue)를 제조할 수는 있으나, 적색(red)이 아닌 오렌지(orange)에 가까운 색을 야기할 수 있다.

[0176] 즉, 기존 연구에서는 $CsPbX_3$ 페로브스카이트의 블루 방출(blue emission)을 위하여 트리옥틸포스핀(Trioctylphosphine, TOP과 같은 물질을 사용하였으나, TOP는 자체적으로 페로브스카이트 화합물의 크기 및 구조를 변화시켜 블루 방출(blue emission)을 구현한다. 이는 할로겐 음이온 치환을 통한 제1 페로브스카이트 화합물의 조성 제어가 아닌, 다른 변수로 블루 방출(blue emission)을 갖도록 제작되는 것이다.

[0177] 그러나, 트리옥틸아민(Trioctylamine, TOA) 촉매제는 할로겐 음이온 치환용액에 첨가되어, 제1 페로브스카이트 화합물의 구조나 크기를 제어하는 것이 아닌, 할로겐이 보다 잘 치환될 수 있는 환경을 제공해주는 역할을 할 수 있다.

[0178] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 트리옥틸아민(Trioctylamine, TOA) 촉매제를 포함함으로써, 딥 블루(deep blue) 및 딥 레드(deep red)가 모두 가능한 제2 페로브스카이트 화합물 패턴을 제조할 수 있다.

[0180] 도 10은 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에서 할로겐 음이온 치환용액에 포함되는 첨가제의 농도에 따른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 패턴의 흡광도를 도시한 그래프이고, 도 11은 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에서 할로겐 음이온 치환용액에 포함되는 첨가제의 농도에 따른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 패턴의 흡광도를 도시한 그래프이다.

[0181] 도 10 및 도 11을 참조하면, 할로겐 음이온 치환용액에 포함되는 첨가제의 농도가 증가됨에 따라, 블루(blue) 방향이나 레드(red) 방향으로 광학적 밴드갭(optical bandgap)이 많이 이동(shift)되는 것을 알 수 있다.

[0183] 도 12는 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에서 할로겐 음이온 치환용액에 포함되는 첨가제의 농도에 따른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 패턴의 광발광 강도를 도시한 그래프이고, 도 13은 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에서 할로겐 음이온 치환용액에 포함되는 첨가제의 농도에 따른 제2 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 화합물 패턴의 광발광 강도를 도시한 그래프이다.

[0184] 도 12 및 도 13을 참조하면, 도 10 및 도 11에서와 같이 광학적 밴드갭(optical bandgap)과 동일하게 광발광 방출(PL emission)이 블루/레드 방향으로 증가되는 것을 알 수 있다.

[0186] 도 14는 제1 페로브스카이트 화합물(Colloidal CPB PeNCs) 및 IPA에 첨가된 제1 페로브스카이트 화합물(Adding IPA in CPB PeNCs)의 시간에 따른 시간에 따른 PL 강도를 도시한 그래프이고, 도 15는 제1 페로브스카이트 화합물(Colloidal CPB PeNCs) 및 IPA에 첨가된 제1 페로브스카이트 화합물(IPA mixed CPB PeNCs)의 엑스선 회절 분석(XRD) 결과를 도시한 그래프이다.

[0187] 도 14 및 도 15를 참조하면, 시간이 지남에 따라 IPA에 의해 제1 페로브스카이트 화합물의 구조 및 광학적 물성이 크게 변성 및 저하되는 것을 알 수 있다.

[0189] 도 16은 할로겐 음이온 치환 용액에 따른 페로브스카이트 박막의 변화를 도시한 이미지이다.

[0190] 도 16의 첫번째 줄 이미지들은 NaI + TOA를 급속증발 공정없이 뿌린 이후의 페로브스카이트 화합물 변화를 도시한 이미지이고, 두번째 줄 이미지들은 페로브스카이트 화합물 박막 상에 실시예 2에서와 같은 NaI+TOA 를 포함하는 할로겐 음이온 치환 용액을 급속증발 공정을 통하여 코팅하였을 때의 변화이며, 세번째 줄 이미지들은 페로브스카이트 화합물 박막 상에 실시예 1에서와 같은 NH_4Cl+TOA 를 포함하는 할로겐 음이온 치환 용액을 급속증발 공정을 통하여 코팅하였을 때의 변화이다.

[0191] 따라서, 도 16을 참조하면, 페로브스카이트가 실시예 1 및 2에서의 할라이드 용액과 반응하더라도 노출 시간이 길어짐에 따라 페로브스카이트 화합물의 조성 변화가 다르게 나타날 수 있다. 즉, 급속 증발을 할 수 있도록 아주 작은 크기의 액적을 뿌리게 되면 페로브스카이트 화합물이 망가지는 것이 개선되고 변화된 색깔이 분명하게 나타나는 것을 알 수 있다.

[0192] 또한, 할로겐 음이온 치환용액의 액적 크기(droplet size)(바람직하게는, 용매의 액적 크기)가 작아질수록 적색광(Red light) 및 청색광(blue light)이 선명하게 나타나는 것을 알 수 있다.

[0194] 도 17는 실시예 1에 기재된 할로겐 음이온 치환용액의 액적 크기(droplet size)에 따른 PL 강도를 도시한 그래프이고, 도 18은 실시예 1에 기재된 할로겐 음이온 치환용액의 액적 크기(droplet size)에 따른 할로겐 음이온 치환용액의 증발 시간을 도시한 그래프이다.

[0195] 도 17 및 도 18을 참조하면, 액적 크기(droplet size)가 0.0138 ㎜일 때 가장 레드/블루 강도(red/blue intensity)가 높았으며, 이때의 증발 시간은 0.5 ms 인 것을 알 수 있다.

[0196] 일반적으로, 화학 반응 시간이 물리적 반응 시간보다 훨씬 빠르기 때문에, 두 반응 시간 (할로겐 음이온 치환 vs 증발)은 비교하기 어려웠으나, 본 발명의 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 증발속도를 극도로 줄임에 따라, 화학적 반응을 시간에 따라 분석할 수 있다.

[0197] 따라서, 수십 마이크로 초 내지 수백 마이크로 초에서 할로겐 음이온 치환 공정이 완료되며, 이후부터는 구조적 변형이 발생하는 것을 알 수 있다.

[0199] 도 19는 제1 페로브스카이트 화합물(As-synthesize CPB PeNCS), 급속 증발법(REA)이 진행된 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법으로 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴(NH_4Cl(TOA)-treatment w/ REA), 제1 페로브스카이트 분산액에 단순히 할로겐 음이온 치환 용액을 첨가한 용액(NH_4Cl(TOA)-treatment w/o REA)의 PL 강도를 도시한 그래프이고, 도 20은 제1 페로브스카이트 화합물(As-synthesize CPB PeNCS), 급속 증발법(REA)이 진행된 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법으로 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴(NaI (TOA)-treatment w/ REA), 제1 페로브스카이트 분산액에 단순히 할로겐 음이온 치환 용액을 첨가한 용액(NaI (TOA)-treatment w/o REA)의 PL 강도를 도시한 그래프이다.

[0200] 도 19 및 도 20을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법으로 페로브스카이트 화합물 패턴을 제조(실시예 1 및 2)하면, 용액 상으로 섞은 것보다 최적화된 액적 크기(증발 속도)를 조절하여 더 강(deep)한 청색(blue color) 및 적색(red color)을 구현할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0202] 도 21은 급속 증발법(REA)이 진행된 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법으로 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴(NH_4Cl(TOA)-treatment w/ REA), 제1 페로브스카이트 분산액에 단순히 할로겐 음이온 치환 용액을 첨가한 용액(NH_4Cl(TOA)-treatment w/o REA), 급속 증발법(REA)이 진행된 본 발명의 실시예 2에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법으로 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴(NaI (TOA)-treatment w/ REA), 제1 페로브스카이트 분산액에 단순히 할로겐 음이온 치환 용액을 첨가한 용액(NaI (TOA)-treatment w/o REA)의 시간에 따른 강도를 도시한 그래프이다.

[0203] 도 21을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법으로 페로브스카이트 화합물 패턴을 제조(실시예 1 및 2)하면, 용액 상으로 섞은 것보다 산화 및 수분 안정성이 향상되는 것을 알 수 있다.

[0205] 도 22는 제1 페로브스카이트 분산액에 단순히 할로겐 음이온 치환 용액을 첨가한 용액(w/o REA) 및 급속 증발법(REA)이 진행된 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법으로 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴(w/ REA)의 안정성 테스트 결과를 도시한 그래프이다.

[0206] 도 22는 제1 페로브스카이트 분산액에 할로겐 음이온 치환 용액을 첨가한 용액(w/o REA)으로 제조된 적색 페로브스카이트 화합물(red color perovskite, CPI; $CsPbI_3$) 및 청색 페로브스카이트 화합물(blue color perovskite, CPC; $CsPbCl_3$)는 시간이 지남에 따라 원래 상태(green color perovskite)로 다시 돌아가는 경향이 있는 것을 나타나나, 본 발명의 실시예 1에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법으로 제조된 CPC 및 CPI는 용액 상으로 섞은 것보다 더 지속시간이 긴 것을 알 수 있다.

[0207] 제1 페로브스카이트 분산액에 할로겐 음이온 치환 용액을 첨가한 용액(w/o REA)으로 제조하는 경우, IPA 용매가 음이온 교환을 도와주는 동시에 페로브스카이트 화합물의 구조를 망가뜨리는 역할도 동시에 수행할 수 있기 때문에 시간이 지남에 따라 원래 상태(green color perovskite)로 다시 돌아가는 경향(강도의 수치가 높을수록 음이온 교환된 페로브스카이트의 낮은 안정성)이 있는 것을 나타나는 것을 알 수 있다.

[0209] 도 22를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법으로 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴(실시예 1 및 2)은 도 23 및 도 24에 도시된 바와 같이 할로겐 음이온 교환된 페로브스카이트 화합물이 다시 구조적 변성 및 이온화(ionization) 되어 PL 강도가 낮아지는 동시에 PL 중심(center)이 다시 원래 상태로 돌아오는 현상이 개선되는 것을 알 수 있다.

[0211] 도 25는 할로겐 음이온 치환 시간에 따른 본 발명의 실시예 1(상단 이미지) 및 2(하단 이미지)에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법으로 제조된 페로브스카이트 화합물 패턴을 도시한 이미지이다.

[0212] 더 25를 참조하면, 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법은 할로겐 음이온 치환 시간에 따라 점진적(Gradually)으로 변화된 색을 구현할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0214] 도 26은 스프레이 코팅을 사용하는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법을 도시한 계략도이고, 도 27은 도 26에 따른 컬러필터를 도시한 이미지이다.

[0215] 도 28은 잉크젯 프린팅을 사용하는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법을 도시한 계략도이고, 도 29는 도 28에 따른 컬러필터를 도시한 이미지이다.

[0216] 도 26 내지 도 29를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에서 할로겐 음이온 치환용액을 스프레이 코팅을 이용하여 코팅하는 경우, 대면적 패터닝을 제조하기에 용이하고, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물 박막의 패터닝 방법에서 할로겐 음이온 치환용액을 잉크젯 프린팅을 이용하여 코팅하는 경우 정교한 패턴을 형성할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0218] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는

것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

[0220] 110: 기재

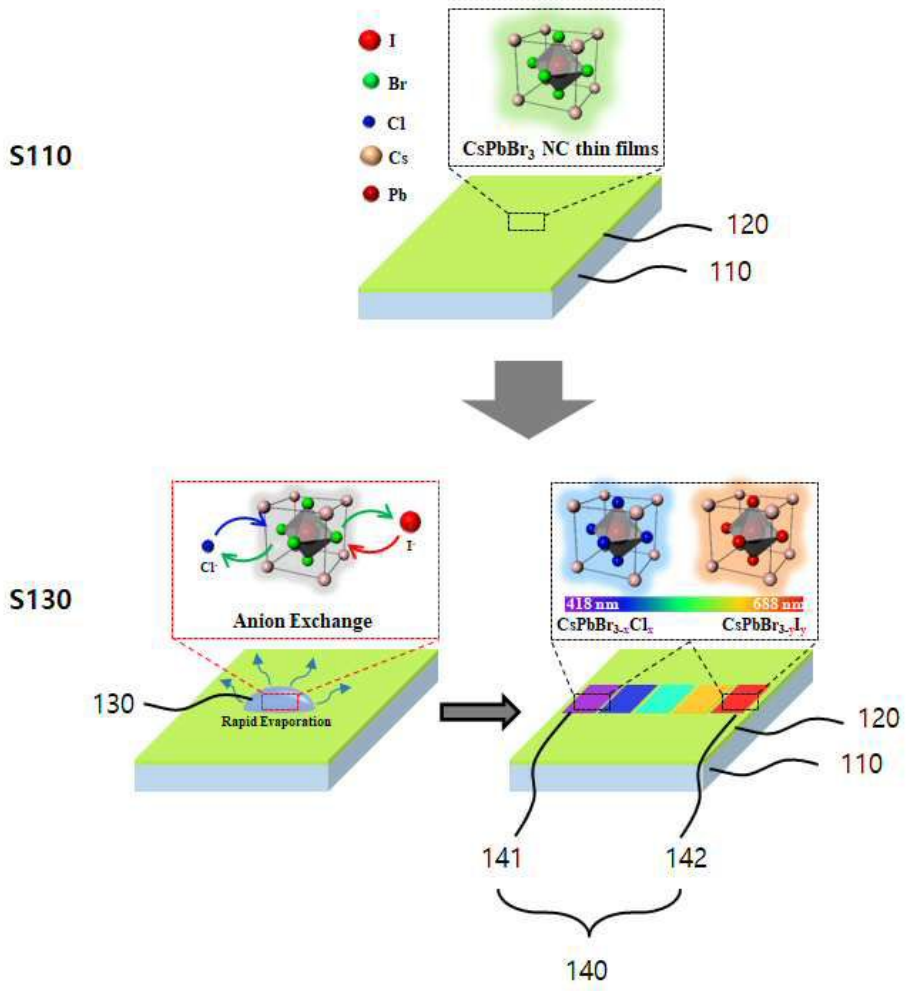
120: 페로브스카이트 화합물 박막　　130: 할로겐 음이온 치환용액

140: 페로브스카이트 화합물 패턴　　141: 제1 페로브스카이트 화합물 패턴

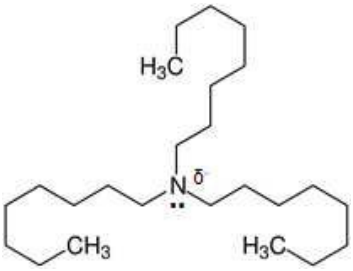
142: 제2 페로브스카이트 화합물 패턴

도면

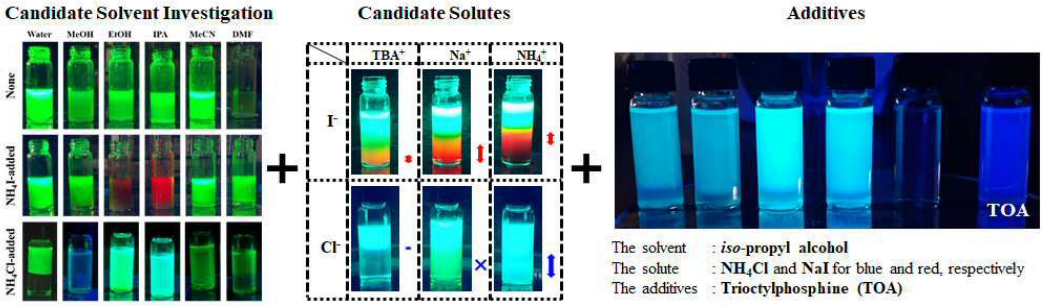
도면1



도면2



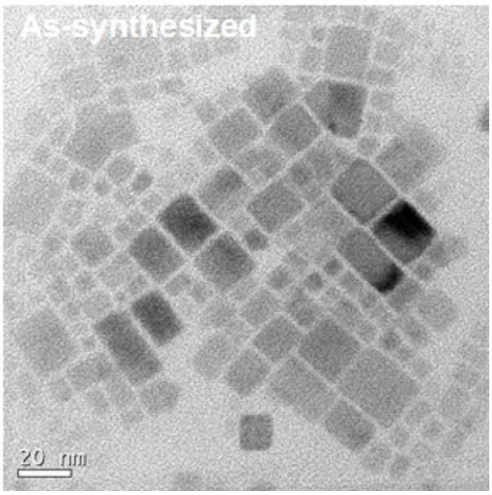
도면3



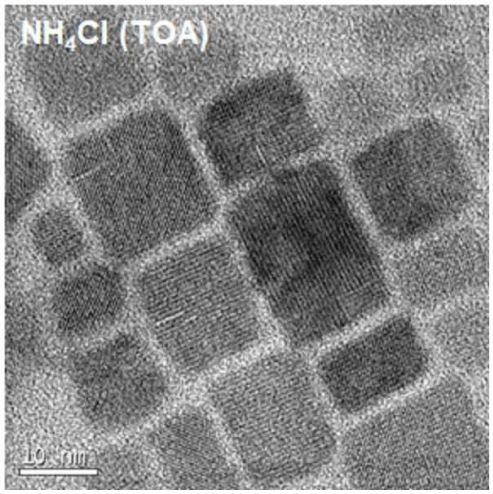
도면4



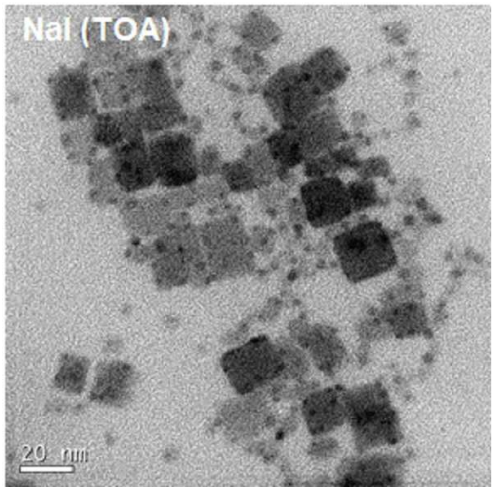
도면5



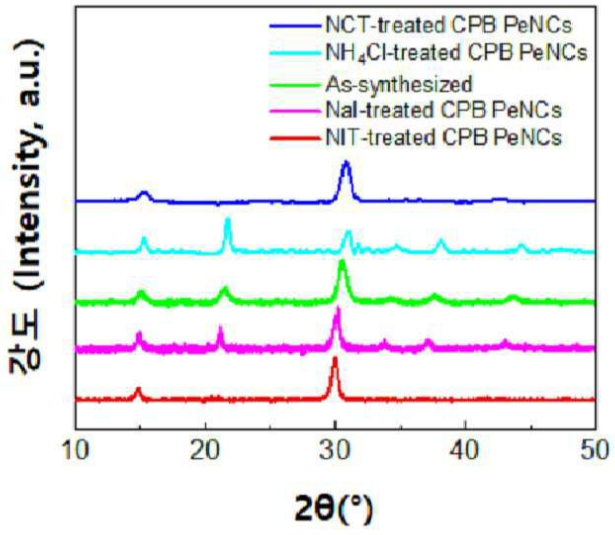
도면6


NH4Cl (TOA)
10 nm

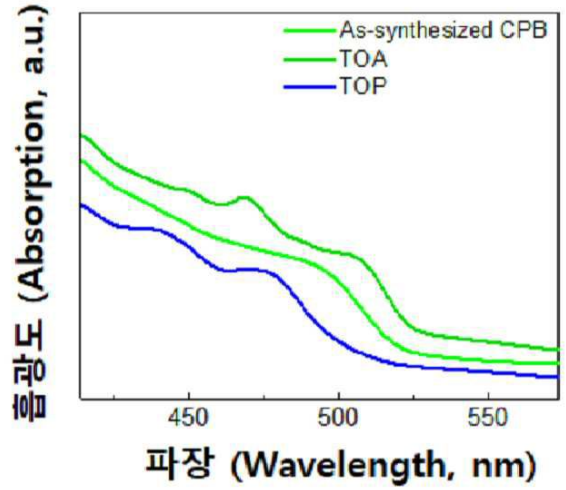
도면7


NaI (TOA)
20 nm

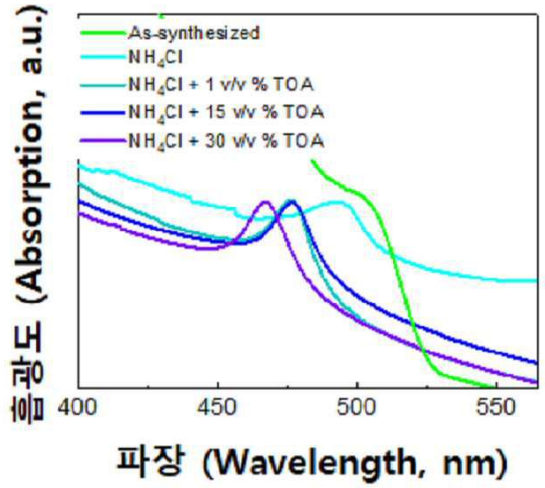
도면8


NCT-treated CPB PeNCs
NH4Cl-treated CPB PeNCs
As-synthesized
NaI-treated CPB PeNCs
NIT-treated CPB PeNCs
강도 (Intensity, a.u.)
10
20
30
40
50
2θ(°)

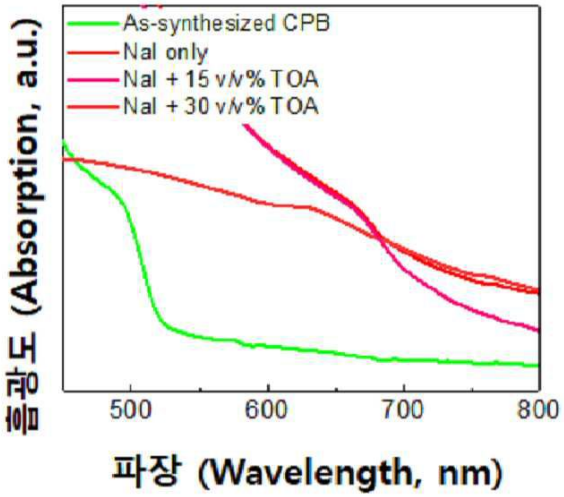
도면9


As-synthesized CPB
TOA
TOP
흡광도 (Absorption, a.u.)
450
500
550
파장 (Wavelength, nm)

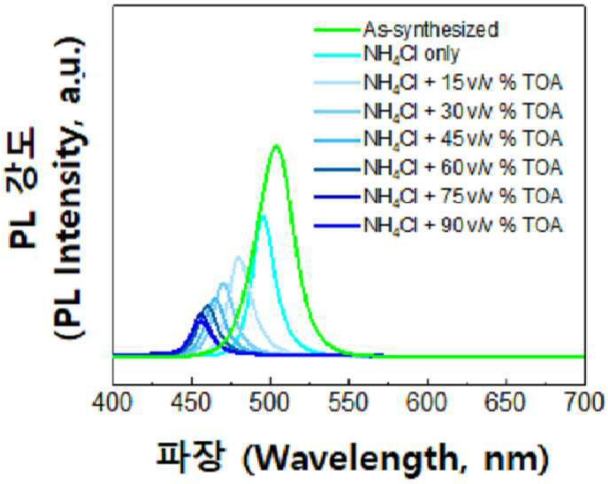
도면10


As-synthesized
NH4Cl
NH4Cl + 1 v/v % TOA
NH4Cl + 15 v/v % TOA
NH4Cl + 30 v/v % TOA
흡광도 (Absorption, a.u.)
400
450
500
550
파장 (Wavelength, nm)

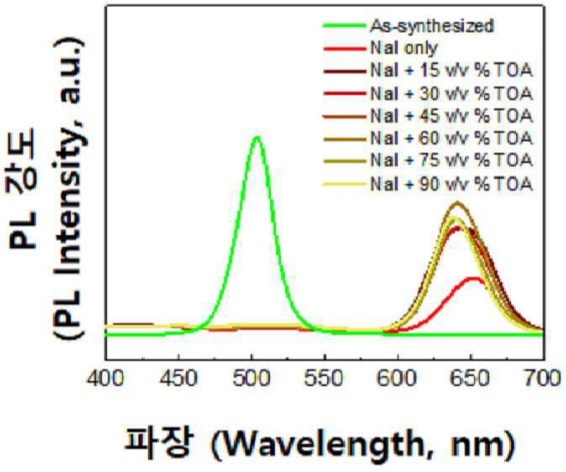
도면11



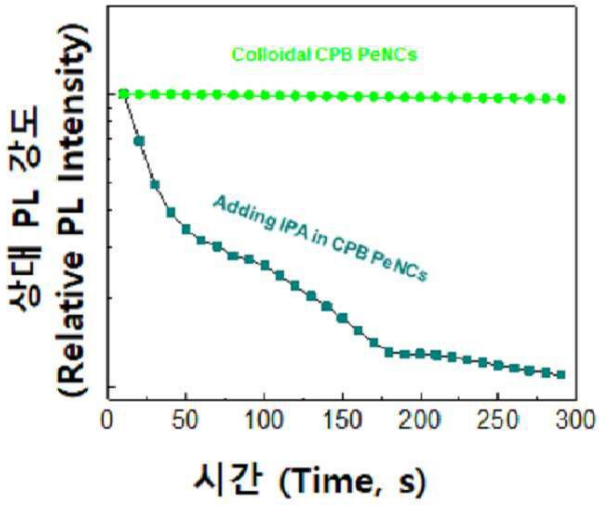
도면12



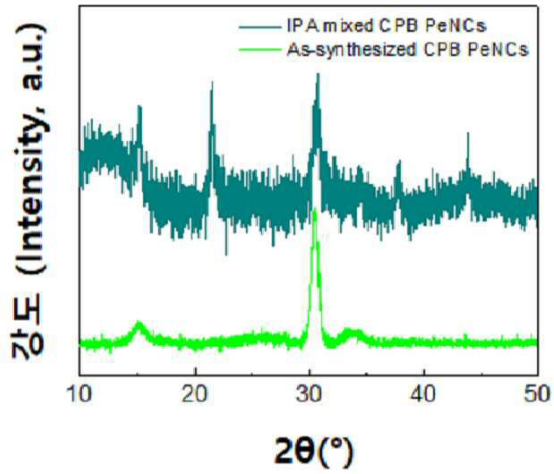
도면13



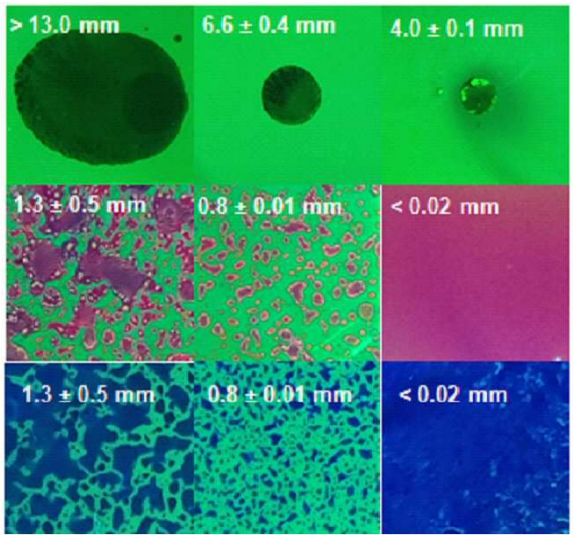
도면14


Colloidal CPB PeNCs
Adding IPA in CPB PeNCs
상대 PL 강도
(Relative PL Intensity)
0
50
100
150
200
250
300
시간 (Time, s)

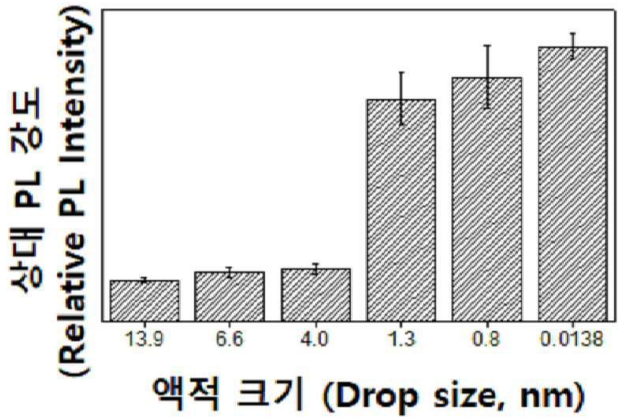
도면15


IPA mixed CPB PeNCs
As-synthesized CPB PeNCs
강도 (Intensity, a.u.)
10
20
30
40
50
2θ(°)

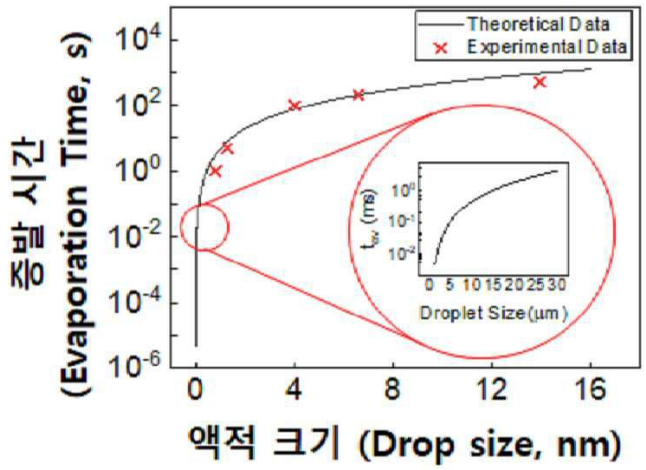
도면16



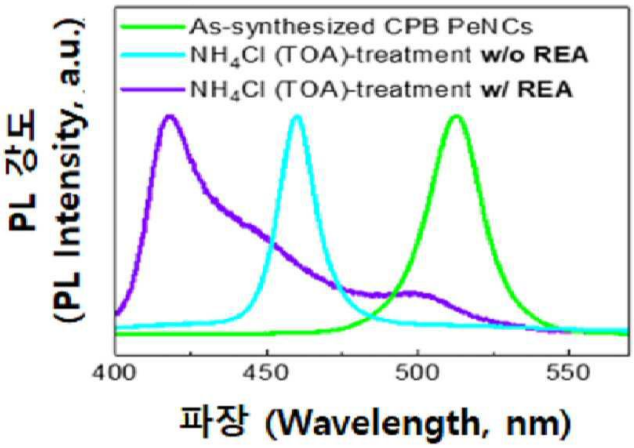
도면17



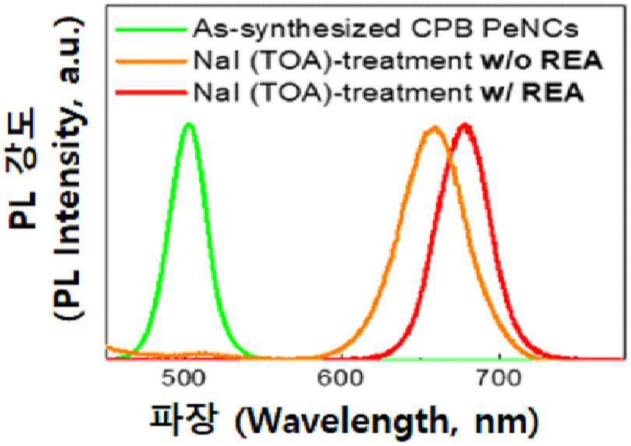
도면18



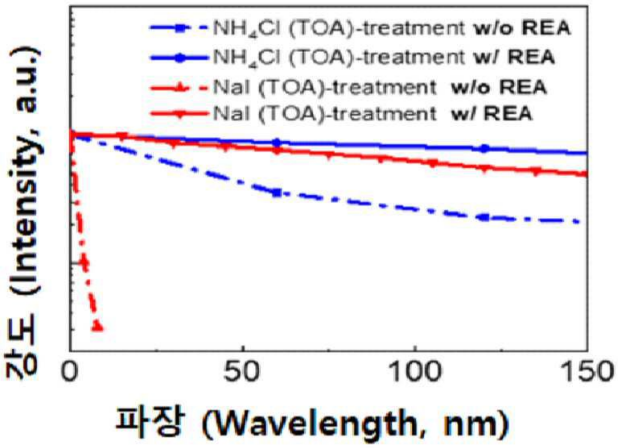
도면19



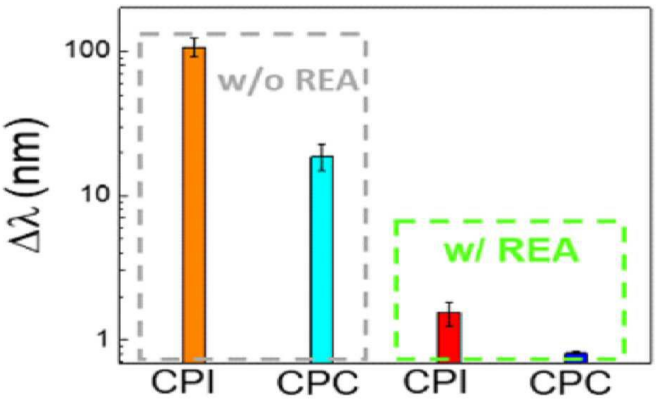
도면20



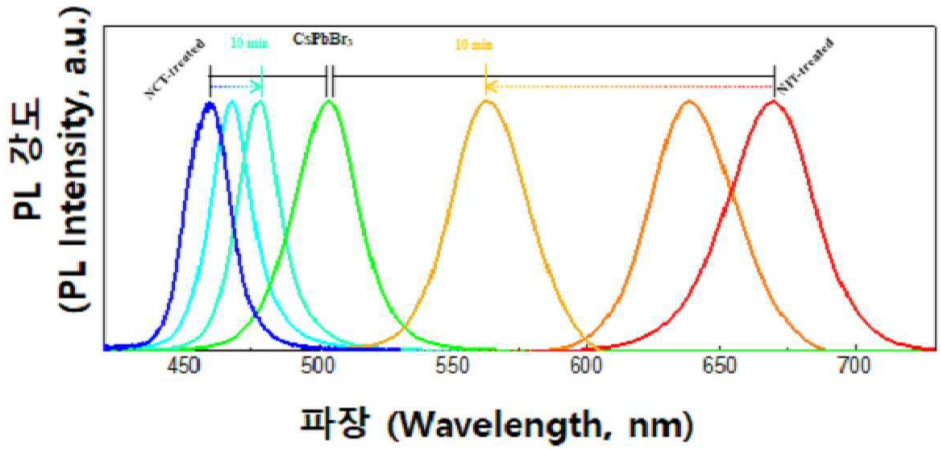
도면21



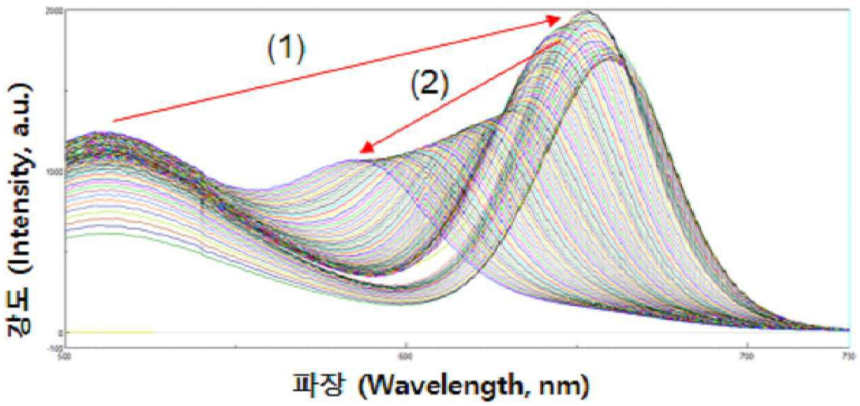
도면22



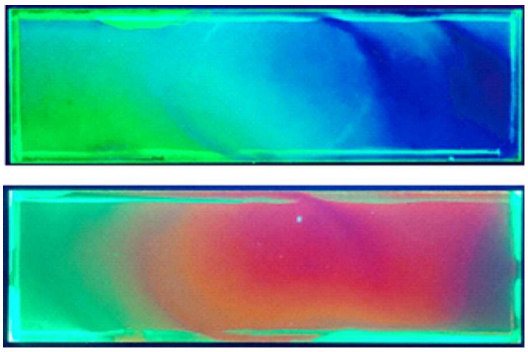
도면23



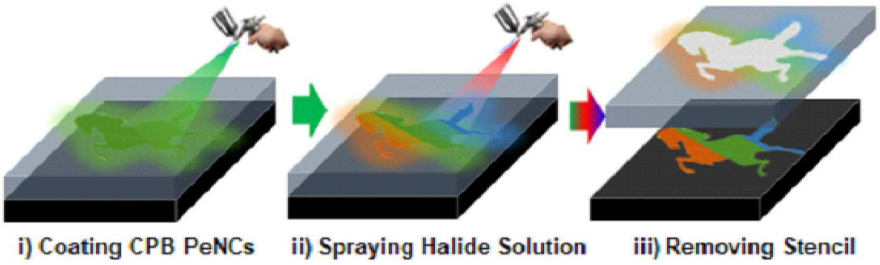
도면24



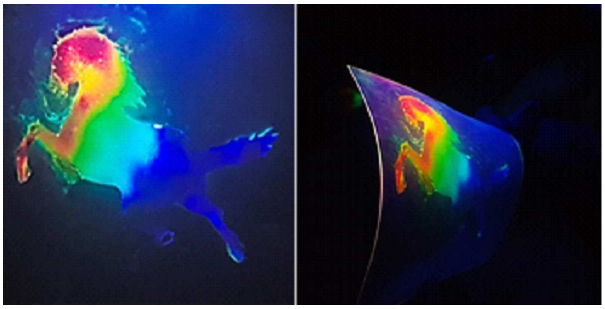
도면25



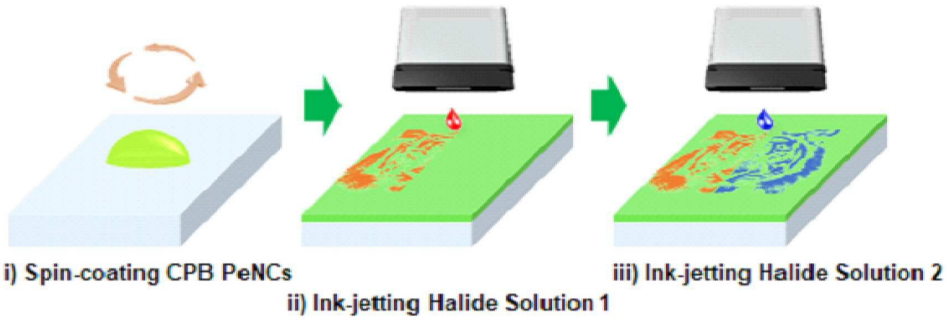
도면26



도면27



도면28



도면29

