



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월09일
(11) 등록번호 10-2465407
(24) 등록일자 2022년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/502 (2013.01)
H01L 51/0077 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7017724
(22) 출원일자(국제) 2015년11월20일
심사청구일자 2020년11월19일
(85) 번역문제출일자 2017년06월27일
(65) 공개번호 10-2017-0126856
(43) 공개일자 2017년11월20일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2015/053557
(87) 국제공개번호 WO 2016/083783
국제공개일자 2016년06월02일
(30) 우선권주장
1421133.8 2014년11월28일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008227330 A*
JP2014078392 A*
W02014045021 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
캠브리지 엔터프라이즈 리미티드
영국 씨비2 1티엔 캠브리지 트리니티 레인 더 올드 스킨스
킹 압둘라지즈 시티 포 사이언스 앤 테크놀로지
우편번호 6086, 사우디아라비아 왕국, 리야드 11442, 킹 압둘라지즈 시티 포 사이언스 앤 테크놀로지, 네셔널 로보틱스 앤 인텔리전트 시스템즈 센터
(72) 발명자
프렌드 리차드
영국 캠브리지셔 씨비21 5이알 캠브리지 풀번 스테이션 로드 9
탄 쯔 쿠앙
싱가포르 510503 파시 리스 스트리트 52 #02-235 블럭 503
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 23 항

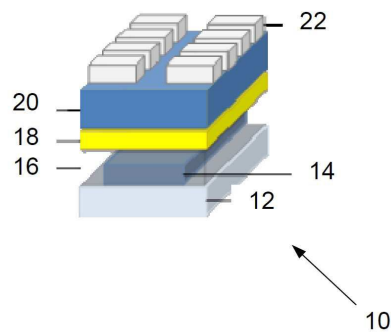
심사관 : 김상걸

(54) 발명의 명칭 전계발광 소자

(57) 요약

일반적으로, 본 발명의 구현예들은 고체 상태 발광 소자 및 상기 고체 상태 발광 소자의 제조 방법을 제공한다. 상기 방법은, 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자의 박층을 제조하는 단계를 포함한다. 구현예들에서, 상기 방법은 반도체성 페로브스카이트 재료 또는 그 전구체의 용액을, 반도체성 페로브스카이트 재료 또는 그 전구체보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 용액과 혼합한 후, 그렇게 형성된 혼합물로부터 용매를 제거함으로써, 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 상기 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자를 제공하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01L 51/56 (2013.01)

Y02E 10/549 (2020.08)

(72) 발명자

리 구양루

중국 랑후루 디스트릭트 헤이룽장 인랑신청 인허자
위안 빌딩 에이-12 게이트 2 룸 801

디 다웨이

영국 캠브리지 씨비3 0에이치이 제이 제이 톰슨 애
비뉴 유니버시티 오브 캠브리지 캐번디시 래버러토
리 옵토일렉트로닉스 그룹

그린햄 닐 씨.

영국 캠브리지셔 씨비3 9엘피 캠브리지 테인 드라
이브 13

명세서

청구범위

청구항 1

반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 절연성 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료의 박층을 제조하는 방법으로서,

상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료 또는 그 전구체를 포함하는 용액 및 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료 또는 그 전구체보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 상기 절연성 재료를 블렌딩한 후, 이렇게 형성된 혼합물로부터 용매를 제거함으로써, 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 상기 절연성 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료의 박층을 제공하는 단계를 포함하며,

상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료는 AMX_3 구조를 갖는 페로브스카이트를 포함하며, 여기서 A는 1가 양이온이고, M은 2가 양이온이고, X는 할라이드 음이온이며,

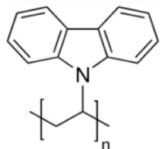
상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 상기 절연성 재료는 절연성 폴리머 또는 절연성 소형 유기 분자인 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 상기 절연성 재료는 1.5 eV보다 더 큰 밴드갭을 갖는 방법.

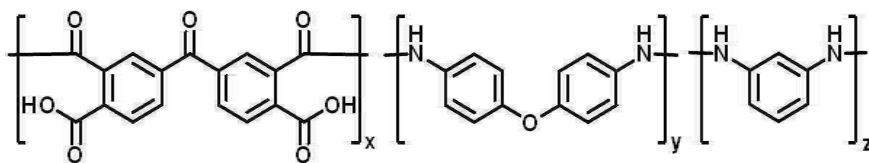
청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 절연성 재료는 폴리이미드, 폴리스티렌, 또는 하기의 형태를 갖는 폴리(9-비닐카르바졸)인 방법:



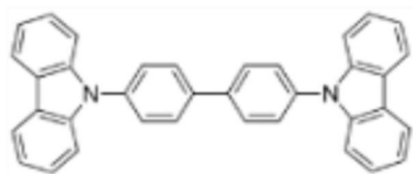
청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 절연성 재료는 하기 화학식을 갖는 벤조페논 테트라카르복실산 2무수물 4,4'-옥시디아닐린 m-페닐렌디아민 폴리머의 폴리아믹산(polyamic acid)(PIP)인 방법:



청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 절연성 재료는 하기의 형태를 갖는 절연성 소형 유기 화합물인 4,4'-비스(N-카르바졸릴)-1,1'-비페닐인 방법:



청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료 대 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료가 매립된, 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 상기 절연성 재료의 중량비가 0.01:1 내지 20:1이고; 및/또는

상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 상기 절연성 재료의 상기 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료의 상기 박층의 두께가 500 nm 이하인 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료 대 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료가 매립된, 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 상기 절연성 재료의 중량비가 1:1 내지 2:1인 방법.

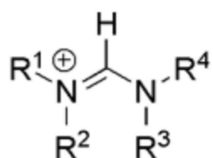
청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 2가 양이온 M이 2가 금속 양이온이고; 및/또는

상기 1가 양이온 A는

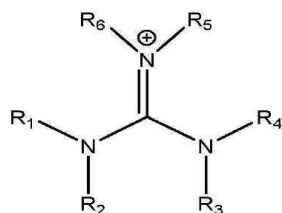
1차, 2차 또는 3차 암모늄 양이온 $[HNR^1R^2R^3]^+$ (여기서 R^1 , R^2 및 R^3 각각은 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소, 비치환된 또는 치환된 C_1 - C_{20} 알킬기 및 비치환된 또는 치환된 C_5 - C_{18} 아릴기로부터 선택된다); 및/또는

하기 형태의 $[R^1R^2N-CH=NR^3R^4]^+$



(여기서 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 각각은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, 비치환된 또는 치환된 C_1 - C_{20} 알킬기 및 비치환된 또는 치환된 C_5 - C_{18} 아릴기로부터 선택된다); 및/또는

하기 형태의 $(R^1R^2N)(R^3R^4N)C=NR^5R^6$



(여기서 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, 비치환된 또는 치환된 C_1 - C_{20} 알킬기 및 비치환된 또는 치환된 C_5 - C_{18} 아릴기로부터 선택된다); 및/또는

알칼리 금속 양이온이고; 및/또는

상기 할라이드 음이온 X는 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드 및 플루오라이드로부터 선택되는 할라이드 음이

온이고, 상기 AMX_3 구조에서 각각의 할라이드는 동일하거나 상이할 수 있는, 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 2가 양이온 M이 주석(Sn^{2+}) 또는 납(Pb^{2+})인 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 1가 양이온 A는 세슘(Cs^+) 또는 루비듐(Rb^+)인 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료는 $A_{1-i}B_iMX_3$ 구조를 가지며, 여기서:

A 및 B는 각각 제 8 항에서 청구된 것과 같은 1가의 양이온이고, A 및 B는 상이하며;

M은 제 8 항에 청구된 것과 같은 2가 금속 양이온이며;

X는 제 8 항에 청구된 것과 같은 할라이드 음이온이며;

i는 0 내지 1 사이이고; 또는

상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료는 $AMX_{3-k}Y_k$ 구조를 가지며, 여기서:

A는 제 8 항에서 청구된 것과 같은 1가 양이온이며;

M은 제 8 항에서 청구된 것과 같은 2가 금속 양이온이며;

X 및 Y는 각각 제 8 항에서 청구된 것과 같은 할라이드 음이온이고, X 및 Y는 상이하며;

k는 0 내지 3 사이이고; 또는

상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료는 $AM_{1-j}N_jX_3$ 구조를 가지며, 여기서:

A는 제 8 항에서 청구된 것과 같은 1가 양이온이며;

M 및 N은 각각 제 8 항에서 청구된 것과 같은 2가 금속 양이온이며;

X는 제 8 항에서 청구된 것과 같은 할라이드 음이온이며;

j는 0 내지 1 사이이고; 또는

상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료는 $A_{1-i}B_iM_{1-j}N_jX_{3-k}Y_k$ 구조를 가지며, 여기서:

A 및 B는 각각 제 8 항에서 청구된 것과 같은 1가 양이온이고, A 및 B는 상이하며;

M 및 N은 각각 제 8 항에서 청구된 것과 같은 2가 금속 양이온이며;

X 및 Y는 각각 제 8 항에서 청구된 것과 같은 할라이드 음이온이고, X 및 Y는 상이하며;

i는 0 내지 1 사이이고, j는 0 내지 1 사이이고, k는 0 내지 3 사이인, 방법.

청구항 12

제 1 항의 방법에 따라 제조된, 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 절연성 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료의 박층.

청구항 13

아래를 포함하는 고체 상태 발광 소자 또는 태양 전지:

제1 전하 주입층에 결합된 제1 전극;

제2 전하 주입층에 결합된 제2 전극; 및

반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료를 포함하는 반도체성 층;을 포함하고,

상기 반도체성 층은 상기 제1 전하 주입층과 상기 제2 전하 주입층의 사이에 제공되며;

상기 반도체성 층은, 제 12 항에 따른, 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 절연성 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료의 상기 박층.

청구항 14

아래를 포함하는 고체 상태 발광 소자 또는 태양 전지:

전하 주입층에 결합된 제1 전극;

제2 전극; 및

반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료를 포함하는 반도체성 층;을 포함하며,

상기 반도체성 층은 상기 전하 주입층과 상기 제2 전극의 사이에 제공되며,

상기 반도체성 층은, 제 12 항에 따른, 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 절연성 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료의 상기 박층.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서, 상기 반도체성 층이 발광층인 고체 상태 발광 소자.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 상기 고체 상태 발광 소자가 발광 다이오드인 고체 상태 발광 소자.

청구항 17

제 13 항에 따른 고체 상태 발광 소자의 제조 방법으로서,

상기 반도체성 층이 발광층이고, 상기 방법은

기재 상에 상기 제1 전극을 제공하는 단계;

상기 제1 전극 위에 상기 제1 전하 주입층을 침착시키는 단계;

상기 제1 전하 주입층 위에 상기 발광층을 침착시키는 단계;

상기 발광층 위에 상기 제2 전하 주입층을 침착시키는 단계; 및

상기 제2 전하 주입층 위에 상기 제2 전극을 침착시키는 단계;를 포함하며,

상기 발광층은, 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료 또는 그 전구체를 포함하는 용액 및 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료 또는 그 전구체보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 절연성 재료를 블렌딩하는 단계, 및, 이렇게 형성된 혼합물을 상기 제1 전하 주입층 상에 침착한 후, 상기 혼합물로부터 용매를 제거함으로써, 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 상기 절연성 재료의 상기 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 원하는 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료를 제공하는 단계에 의해 제조된, 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 상기 절연성 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료를 포함하며,

상기 제1 전극은 인듐 주석 산화물(ITO)일 수 있는 투명 전도성 재료의 침착에 의해 형성된 애노드일 수 있으며; 및/또는

절연성 박층이 상기 전하 주입층(들) 및 상기 발광층의 어느 하나 또는 둘 다의 사이에 침착될 수 있으며; 및/또는

상기 제1 전하 주입층 및 상기 제2 전하 주입층의 적어도 하나가 반도체 재료로 형성될 수 있으며; 및/또는

몰리브덴 삼산화물 및 텅스텐 삼산화물로부터 선택되는 재료의 30 nm 미만의 박층이 하기의 위치에 침착될 수 있으며:

상기 투명 전도성 전극과 상기 발광층의 사이,

전하 주입층과 전도성 전극의 사이,

상기 투명 전도성 전극과 전하 주입층의 사이,

상기 발광층과 전하 주입층의 사이, 또는

상기 발광층과 전도성 전극의 사이; 및/또는

상기 층들의 침착이 하기의 침착 기법들 중 하나 이상을 사용하여 수행될 수 있는, 고체 상태 발광 소자의 제조 방법: 진공 열 증발, 스핀 코팅, 직접-기록 프린팅, 잉크젯 프린팅, 리소그래피 패터닝, 및 용액 침착.

청구항 18

LED 디스플레이를 포함하는 전자 장치로서, 상기 LED 디스플레이는 제 13 항 또는 제 14 항에 따른 발광 소자를 포함하는, 전자 장치.

청구항 19

제 12 항에 따른 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료의 상기 박층의 용도로서, 상기 매트릭스에 매립된 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료에 대한 엑시톤 에너지 전달을 촉진함으로써 전계발광을 촉진하기 위한, 용도.

청구항 20

제 12 항에 따른 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료의 상기 박층의 용도로서, 고체 상태 발광 소자의 발광층의 형성에서, 상기 절연성 재료 또는 그 전구체 대 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료 또는 그 전구체의 비율을 변화시켜 상기 고체 상태 발광 소자에 의해 발광되는 파장을 제어하기 위한, 용도.

청구항 21

제 12 항에 따른, 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 상기 절연성 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료의 상기 박층의, 발광성 형광체 (emissive phosphor)의 제조에서의 용도.

청구항 22

제 21 항의 발광성 형광체에 의하여 발광된 파장을 선택하는 방법으로서, 상기 방법은 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료 대 상기 절연성 재료의 비율을 변화시킴으로써 상기 파장의 선택이 이루어지는 단계; 및/또는

상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료 또는 그 전구체를 선택하고 및/또는 상기 절연성 재료를 선택하여 상기 파장의 선택이 이루어지는 단계를 포함하는 방법.

청구항 23

제 21 항의 발광성 형광체에 의하여 발광된 파장을 선택하는 방법으로서, 상기 방법은 상기 절연성 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자 재료의 크기를 변화시켜 상기 파장의 선택이 이루어지는 단계를 포함하는 방법.

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고체 상태 발광 소자에 관한 것으로, 특히, 페로브스카이트(perovskite)계 발광 다이오드, 페로브스카이트(perovskite)계 발광 형광체 및 관련 제조 방법들에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 가장 기본적인 형태에 있어서, 발광 다이오드(LED)는 애노드와 캐소드 사이에 위치하는 발광층을 포함한다. 정공 주입층은 애노드와 발광층(활성층 또는 발광층으로도 알려져 있음) 사이에 투입될 수 있다. 애노드의 일함수(work function)와 발광층의 가전자대(valence band) 또는 최고 점유 분자 궤도(HOMO) 사이에서 에너지 차를 줄이는 역할을 함으로써, 발광층에 도입되는 정공의 수를 증가시킨다. 일반적으로, 작동시에, 정공은 애노드 및 존재한다면 정공 주입층을 통해 활성층으로 주입되며, 전자는 캐소드를 통해 활성층으로 주입된다. 정공 및 전자는 발광층에서 결합하여, 방사적으로 빛을 제공한다. 동등하게, 캐소드와 발광층 사이의 전자 주입층은 발광층으로의 전자 주입을 제어하는데 동일한 역할을 할 수 있다. 이들 주입층들의 또 다른 역할은, 순방향 전기적 바이어스 하에서, 캐소드로부터 발광층으로 주입된 전자가 정공 주입층을 통해 발광층을 벗어나는 것을 현저히 방지하고, 또한 동등하게, 애노드로부터 발광층에 주입된 정공이 전자 주입층을 통해 발광층을 이탈하는 것을 현저하게 방지하기 위해서, 소자 내에 캐리어(carriers)를 한정하는 것이다.

[0003] 일부 소자들은 또한 정공 주입층과 발광층 사이에 얇은 폴리머 중간층을 포함한다. 이것은 소자 효율 및 LED 수명을 향상시키는 데 중요한 역할을 한다. 예를 들어, 중간층을 사용할 경우, 외부 양자 효율이 5%보다 큰 청색 발광 폴리머 유기 발광 다이오드(LEP OLEDs)를 얻을 수 있으며, 이는 중간층이 없는 경우보다 35% 더 높은 것이다. 이것은 정공 주입층/발광층 계면에서의 엑시톤 퀸칭(exciton quenching) 방지에 기인할 수 있는 것으로 생각된다.

[0004] 지난 20년간, 직접 밴드갭 반도체를 기반으로 한 고체 상태 발광 소자는 에너지 효율적인 광원으로서 활용되어 왔다. 그러나, 이들 소자의 제조는 전형적으로, 분자 빔 에피택시(molecular beam epitaxy) 또는 열 승화와 같은, 고가의 고온 및 고진공 공정에 의존하여, 대면적 디스플레이에 사용하기에는 비경제적이게 된다.

[0005] 발광 반도체의 용액 가공은 저비용의 발광 소자 제조를 위한 특히 매력적인 옵션을 제시한다[Burroughes et al. Nature 347, 539-541 (1990); Greenham et al, Nature 365, 628-630 (1993); Colvin et al, Nature 370, 354-357 (1994); 및 Coe et al, Nature 420, 800-803 (2002) 참조]. 고효율의 유기금속 할라이드 페로브스카이트 광전지에 대한 최근의 연구는 이 재료들이 전통적인 반도체의 탁월한 품질 및 유기 반도체의 쉬운 가공성을 모두 지니고 있음을 보여 주고 있다[Lee et al, Science 338, 643-647, doi:10.1126/science.1228604 (2012); Burschka et al., Nature 499, 316-319, doi:10.1038/nature12340 (2013); Liu et al., Nature 501, 395-398, doi:10.1038/nature12509 (2013); Stranks, et al., Science 342, 341-344, doi:10.1126/science.1243982 (2013); 및 Ball et al, Energy & Environmental Science 6, 1739-1743, doi:10.1039/c3ee40810h (2013)]. 다른 선행 기술은 예를 들어, JP 2008-227330 A에서 찾을 수 있다.

[0006] 반도체성 페로브스카이트 재료는 저비용 및 지구상에 풍부함으로부터 이익을 얻으며, 대기 조건하에 저온에서 침착될 수 있다. 보다 최근에는, 밝고 색이 조절된 전계발광이 페로브스카이트 발광 다이오드(PeLED)에서 보고 되었으므로, 이들 재료를 이용한 디스플레이 및 조명 용도의 잠재적 범위가 열리게 되었다[Tan, Z.-K. et al., Nat Nano 9, 687-692, doi:10.1038/nnano.2014.149 (2014) 참조]. 그러나, 이러한 소자들의 양자 효율은 균일한 박막 형성의 어려움으로 인해 그다지 높지 않다.

[0007] 발광은 주입된 전자 및 정공이 페로브스카이트 층에서 만나서 방사적으로 재결합할 때 발생한다. 그러나, 주입된 전하가 박막 내의 핀홀(pinholes)을 통해 반도체성 페로브스카이트 층을 우회하기 쉽기 때문에, 비방사 전류 손실 및 더 낮은 효율을 초래한다. 이 재료의 결정 특성 때문에, 균일하고 핀홀이 없는 반도체성 페로브스카이트 형성의 어려움이 잘 알려져 있다. 이 문제는 열처리(thermal annealing) 중 과량의 메틸암모늄 할라이드 전구체의 승화에 의해 더욱 악화되어, 페로브스카이트 층에 공극들을 남긴다. 이 문제를 극복하기 위해 확립된 기술은 페로브스카이트 전구체의 순차적 또는 기상 증착을 포함하는데[Liu et al above and Chen, Q. et al., Journal of the American Chemical Society 136, 622-625, doi:10.1021/ja411509g (2013) 참조], 이 방법들은 필름 형성만을 향상시키고 핀 홀을 완전히 제거할 수는 없다.

[0008] 따라서, 필름 내의 핀홀 형성의 이러한 문제점을 해결하기 위한 반도체성 페로브스카이트 나노입자 필름의 개선된 제조 방법을 제공할 필요가 있다. 이러한 필름의 제공은 개선된 고체 상태 발광 소자의 제조 및 반도체성 페로브스카이트 필름이 반도체로서 투입될 수 있는 태양 전지와 같은 다른 소자의 제조를 가능하게 할 것이다. 이러한 필름들의 발광 특성은 또한 이들을 발광성 형광체 용도에 유용하도록 만든다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 출원인은 핀홀 형성으로 인해 페로브스카이트 필름을 통한 전류 누설이 생기는 문제점이, 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료에 반도체 페로브스카이트 나노입자를 매립함으로써, 극복될 수 있음을 발견했다.

과제의 해결 수단

[0010] 따라서, 본 발명의 제1 측면에서, 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 매트릭스(matrix) 또는 블렌드(blend)에 매립된(embedded) 반도체성 페로브스카이트 나노입자의 박층을 제조하는 방법이 제공되는데, 이 방법은 반도체성 페로브스카이트 재료 또는 이의 전구체의 용액을 반도체성 페로브스카이트 재료 또는 그의 전구체보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 용액과 블렌딩한 후, 이렇게 형성된 혼합물로부터 용매를 제거함으로써, 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 상기 반도체성 페로브스카이트 나노입자를 제공하는 단계를 포함한다.

[0011] 반도체성 페로브스카이트 나노입자는, 반도체성 페로브스카이트 전구체와 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 블렌드가 침착(deposit)될 때 인 시투(in situ)적으로 형성된다. 균일하게 분포된 페로브스카이트 나노입자는 양호한 발광을 제공하는 한편, 페로브스카이트 나노 결정보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료는 주변의 공극을 채워 비방사(non-radiative) 전류 손실을 차단한다.

[0012] 본 발명의 제2 측면에서, 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자의 박층이 제공된다.

[0013] 본 발명의 제3 측면에서, 본 발명의 제1 측면에 따른 방법에 따라 제조된 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자의 박층이 제공된다.

[0014] 본 발명의 제4 측면에서, 고체 상태 발광 소자가 제공되며, 이 고체 상태 발광 소자는 제1 전하 주입층에 결합된 제1 전극; 제2 전하 주입층에 결합된 제2 전극; 반도체성 페로브스카이트 재료를 포함하는 발광층;을 포함하는데, 상기 발광층은 상기 제1 전하 주입층과 상기 제2 전하 주입층 사이에 제공되며, 상기 반도체성 페로브스카이트 재료는 본 발명의 제2 측면에 따른 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자의 박층을 포함한다.

[0015] 본 발명의 제5 측면에서, 고체 상태 발광 소자가 제공되며, 상기 고체 상태 **발광 소자**는 전하 주입층에 결합된 제1 전극; 제2 전극; 반도체성 페로브스카이트 재료를 포함하는 발광층;을 포함하는데, 상기 발광층은 상기 전하 주입층과 상기 제2 전극 사이에 제공되며, 상기 반도체성 페로브스카이트 재료는 본 발명의 제2 측면에 따른 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자의 박층을 포함한다.

[0016] 본 발명의 제6 측면에서, 본 발명의 제4 측면에 따른 고체 상태 발광 소자의 제조 방법이 제공되며, 이 방법은, 기재 위에 제1 전극을 제공하는 단계; 상기 제1 전극 위에 제1 전도성 층을 침착시키는 단계; 상기 제1 전도성 층 위에 발광 반도체성 페로브스카이트 층을 침착시키는 단계; 상기 발광 반도체성 페로브스카이트 층 위에 제2 전도성 층을 침착시키는 단계; 및 상기 제2 전도성 층 위에 제2 전극을 침착시키는 단계;를 포함하며, 상기 반도체성 페로브스카이트 층은 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자를 포함하는데, 이것은 반도체성 페로브스카이트 재료 또는 그 전구체의 용액을 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료 또는 그 전구체의 용액과 블렌딩한 다음, 이렇게 형성된 혼합물을 상기 제1 전도성 층 위에 침착시킨 후, 상기 형성된 혼합물로부터 용매를 제거하여, 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 원하는 반도체성 페로브스카이트 나노입자를 제공함으로써 제조된다.

[0017] 본 발명의 제7 측면에 있어서, LED 디스플레이를 포함하는 전자 장치가 제공되며, 이 때, 상기 디스플레이는 본 발명의 제4 또는 제5 측면에 따른 발광 소자 또는 본 발명의 제6 측면의 방법에 따라 제조된 발광 소자를 포함한다.

[0018] 본 발명의 제8 측면에 있어서, 고체 상태 발광 소자에 사용되는 경우, 비방사 전류 손실 및 반도체성 페로브스

카이트 필름의 효율 저하를 방지하기 위해, 반도체성 페로브스카이트 필름의 공극을 채우는 절연성 재료의 용도가 제공된다.

- [0019] 본 발명의 제9 측면에서, 반도체성 페로브스카이트 나노입자를 포함하는 매트릭스를 제조하기 위한, 폴리머 및 소형 유기 분자로부터 선택된 반도체성 유기 절연성 재료의 용도가 제공된다.
- [0020] 본 발명의 제10 측면에 있어서, 본 발명의 제9 측면에 따라 제조된 매트릭스의 용도로서, 상기 매트릭스 내에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자의 엑시톤 에너지 전달을 용이하게 하여 전계발광(electroluminescence)을 촉진시키는 용도가 제공된다.
- [0021] 본 발명의 제11 측면에 있어서, 본 발명의 제3 측면 또는 제4 측면에 따른 고체 상태 발광 소자에 의해 발광된 파장의 제어를 위한 절연성 재료의 매트릭스 또는 블렌드의 용도로서, 상기 고체 상태 발광 소자의 발광층의 형성에 있어 반도체성 페로브스카이트 재료 또는 그 전구체에 대한 절연성 재료 또는 그 전구체의 비율을 변화시킴으로써 상기 제어가 이루어지는, 용도가 제공된다.
- [0022] 본 발명의 제12 측면에서, 발광 형광체의 제조에서의 본 발명의 제2 측면에 따른 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자의 박층의 용도가 제공된다.
- [0023] 바람직한 구현예들은 첨부된 종속 청구항들에서 정의된다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 본 발명은, 첨부 도면들에, 예시적으로, 도식적으로 도시된다. 여기에서:
 도 1a는 본 발명의 일 구현예에 따른, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트를 포함하는 소자 구조를 도시한다;
 도 1b는 PI2525 폴리이미드 전구체(PIP)의 화학 구조를 도시한다;
 도 1c는 본 발명에 따른 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ /PIP PeLED의 이미지를 도시한다;
 도 1d는 PIP, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 및 블렌드 필름의 흡수 스펙트럼 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ /PIP PeLED의 전계발광 스펙트럼(점선)을 도시한다;
 도 1e는 상이한 PIP/페로브스카이트 블렌딩 비율 하에 석영 기재 상에 스핀-코팅된 필름의 X-선 회절 데이터를 도시한다;
 도 2a는 본 발명의 일 구현예에 있어서, 전압 대비 전류밀도(실선) 및 PeLED의 전압 특성 대비 휘도(점선)의 병합 그래프를 도시한다;
 도 2b는 본 발명의 일 구현예에서 PeLED의 전류밀도 특성 대비 외부 양자 효율의 그래프를 도시한다;
 도 2c는 본 발명의 일 구현예에서 PIP/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 중량비 대비 외부 양자 효율 피크 값의 그래프를 도시한다;
 도 3은, 5V 바이어스에서 취해진, F8 LED, 페로브스카이트-단독 및 PIP/페로브스카이트 블렌드 LED의 전계발광 스펙트럼을 도시한다;
 도 4a는 CBP 매트릭스(다양한 중량비를 가짐)에서 페로브스카이트 나노결정을 갖는 샘플들의 광휘도(photoluminescence) 스펙트럼을 도시한다;
 도 4b는 다양한 CBP:Pe 중량비를 갖는 $\text{CBP}:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트 박막의 X-선 회절 패턴을 도시한다. (100) 및 (200) 결정성 피크의 확장은 더 작은 나노결정의 형성을 나타낸다.
 도 5a는 PS 매트릭스(PS:Pe = 10:1 중량비)에 매립된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트 나노결정의 광휘도 스펙트럼을 도시한다;
 도 5b는 PVK 매트릭스(PVK:Pe = 3:1 중량비)에 매립된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트 나노결정의 광휘도 스펙트럼을 도시한다;
 도 6은 알루미늄 나노입자/페로브스카이트 복합 필름의 광휘도 스펙트럼을 도시한다;

도 7은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 단독 필름 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ /알루미나 블렌드 필름의 흡수 스펙트럼을 도시한다;

도 8은 알루미나 매트릭스 내의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}$ 나노결정의 광휘도 스펙트럼 데이터를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명의 제1 측면의 방법은 반도체성 페로브스카이트 필름에서의 핀홀 형성 문제에 대한 해결책을 제공한다. 본 발명의 제1 측면의 공정은 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자의 박층을 용액 침착법(solution deposition)에 의해 제조하는 것을 가능하게 한다. 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료는 핀홀 없는 전하-차단 층을 형성하며, 동시에, 예를 들어, 매립된 페로브스카이트 결정이, 발광 다이오드의 일 형태로, 전자- 및 정공-주입층과 전기적 접촉을 형성하도록 허용한다. 이 변형된 구조는 비방사 전류 손실을 줄이고 양자 효율을 향상시킨다. 이 단순한 기술은 반도체성 페로브스카이트 광전자 공학에서 필름 형성 문제를 우회하는 대안적인 경로를 제공하며, 유연성 고성능 발광 디스플레이의 가능성을 제공한다.

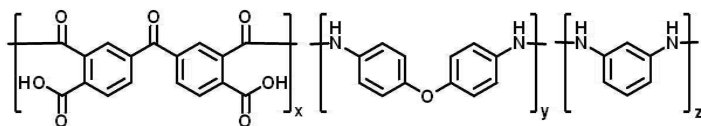
[0026] 이하에서, 본 발명에 대한 지칭은 달리 명시되지 않는 한 본 발명의 모든 측면들을 지칭한다.

[0027] 본 발명의 반도체성 페로브스카이트 나노입자는 바람직하게는 반도체성 페로브스카이트 나노결정이다.

[0028] 본 발명과 관련하여, 반도체성 페로브스카이트 나노입자가 매립되는 재료는 반도체성 페로브스카이트 나노입자의 밴드갭보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료이다. 그 결과, 필름의 핀홀을 통한 비방사 전하 누설의 결과로서 종래에 반도체성 페로브스카이트 필름을 통과할 수 있었던 임의의 전하들은 그렇게 제공된 밴드갭 장벽에 의해 방지된다. 바람직하게는, 반도체성 페로브스카이트 나노입자의 밴드갭보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료는 1.5eV보다 크거나, 예를 들어, 2eV보다 크거나, 2.5eV보다 크거나, 또는 2.8eV보다 큰 밴드갭을 갖는다.

[0029] 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료는 적합하게는 절연성 재료 또는 반도체성 재료이다. 바람직하게는 절연성 폴리머, 절연성 소형 유기 분자 및 절연성 무기 재료 중에서 선택된 절연성 재료이며, 더욱 바람직하게는 절연성 폴리머 또는 절연성 소형 유기 분자이다. 일 구현예에서, 절연성 폴리머 또는 절연성 소형 유기 분자는 극성 폴리머 또는 극성 소형 유기 분자이다. 절연성 재료는 또한 반도체일 수 있다.

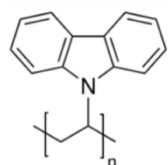
[0030] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 절연성 재료는 폴리이미드(polyimide)이다. 폴리이미드는, 예를 들어, 하기 화학식을 갖는 벤조페논 테트라카르복실산 2무수물 4,4'-옥시디아닐린 m-페닐렌디아민 폴리머(benzophenone tetracarboxylic dianhydride 4,4'-oxydianiline m-phenylenediamine polymer)의 폴리이미드 산(PIP)일 수 있다:



[0031]

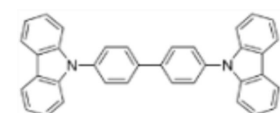
[0032] 본 발명의 다른 바람직한 구현예에서, 절연성 재료는 폴리스티렌(polystyrene)이다.

[0033] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 절연성 재료는 다음의 분자 구조를 갖는 폴리(9-비닐카바졸)이다:



[0034]

[0035] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 절연성 재료는 다음의 분자 구조를 갖는 작은 유기 화합물인 4,4'-비스(N-카바졸릴)-1,1'-비페닐이다:



[0036]

[0037] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 절연성 재료는 알루미나(alumina)이다.

[0038] 본 발명에서, 반도체성 페로브스카이트는 바람직하게는 화학식 AMX_3 을 갖는 반도체성 페트로스카이트 재료이며, 여기서, A, M 및 X는 양이온 및 음이온 종들의 임의의 적합한 균형 조합일 수 있고; 그리고 더욱 바람직하게는 유기금속 할라이드 페로브스카이트 재료이다.

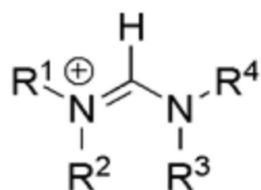
[0039] 본 발명의 일 구현예에서, 바람직한 유기금속 할라이드 페로브스카이트는 AMX_3 구조를 가지며, 여기서, A는 1가 양이온이고, M은 2가 양이온이고, X는 할라이드 음이온이다. AMX_3 에서 다음이 바람직하다:

[0040] (i) M은 2가의 금속 양이온이고;

[0041] (ii) 2가의 금속 양이온 M은 주석(Sn^{2+}) 또는 납(Pb^{2+})이고;

[0042] (iii) 1가 양이온은 1차, 2차, 또는 3차 암모늄 양이온 $[HNR^1R^2R^3]^+$ 이고, 여기서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬기 및 비치환 또는 치환된 C_5-C_{18} 아릴기로부터 선택된다. 알킬기에 적합한 치환기의 예들로는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 하이드록실기, 모노 및 디알킬아미노기(각각의 알킬기가 동일하거나 상이할 수 있고, 1 내지 20의 탄소수를 가짐), 시아노기, 니트로기, 티올기, 술피닐기, 술폰닐기 및 탄소수 5 내지 18의 아릴기가 있다. 알킬기에 대한 적합한 치환기의 예는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기 및 알키닐기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기, 하이드록실기, 모노 및 디알킬아미노기(각각의 알킬기가 동일하거나 상이할 수 있고, 1 내지 20의 탄소수를 가짐), 시아노기, 니트로기, 티올기, 술피닐기 및 술폰닐기가 있으며;

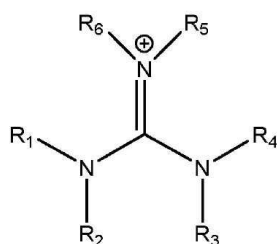
[0043] (iv) 1가 양이온은 $[R^1R^2N-CH=NR^3R^4]^+$ 형태이고:



[0044]

[0045] 여기서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬기 및 비치환 또는 치환된 C_5-C_{18} 아릴기 중에서 선택된다. 알킬기에 적합한 치환기의 예는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐 및 알키닐기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기, 하이드록실기, 모노 및 디알킬아미노기(각 알킬기는 동일하거나 상이할 수 있고, 1 내지 20의 탄소수를 가짐), 시아노기, 니트로기, 티올기, 술피닐기 및 술폰닐기가 있다;;

[0046] (v) 1가 양이온은 $(R^1R^2N)(R^3R^4N)C=NR^5R^6$ 형태이다:



[0047]

[0048] 여기서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬기 및 비치환 또는 치환된 C_5-C_{18} 아릴기로부터 선택된다. 알킬기에 적합한 치환기의 예로는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기 및 알키닐기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 1 내지 20의 할로알킬기, 하이드록실기, 모노 및 디알킬아미노기(여기서, 각각의 알킬기는 동일하거나 상이할 수 있고 1 내지 20개의 탄소 원자를 가짐), 시아노기, 니트로기, 티올기, 술피닐기 및 술폰닐기가 있다;

[0049] (vi) 1가 양이온은 알칼리 금속 양이온이다;

- [0050] (vii) 1가 양이온은 세슘(Cs^+) 또는 루비듐(Rb^+)이고;
- [0051] (viii) X는 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드, 및 플루오라이드로부터 선택된 할라이드 음이온이며, AMX_3 구조에서 각각의 할라이드는 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 바람직한 유기금속 할라이드 페로브스카이트는 $\text{A}_{1-i}\text{B}_i\text{MX}_3$ 구조를 가지며, 여기서:
- [0053] A 및 B는 각각 상기에 정의된 1가 양이온이고, 여기에서 A 및 B는 상이하고;
- [0054] M은 상기에 정의된 바와 같은 2가의 금속 양이온이고;
- [0055] X는 상기에 정의된 바와 같은 할라이드 음이온이고;
- [0056] i는 0 내지 1 사이이다.
- [0057] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 바람직한 유기금속 할라이드 페로브스카이트 재료는 $\text{AMX}_{3-k}\text{Y}_k$ 구조를 가지며, 여기서:
- [0058] A는 상기에 정의된 바와 같은 1가 양이온이고;
- [0059] M은 상기에 정의된 바와 같은 2가의 금속 양이온이고;
- [0060] X 및 Y는 각각 상기에 정의된 바와 같은 할라이드 음이온이고, 여기서 X 및 Y는 상이하며;
- [0061] k는 0 내지 3 사이의 값이다.
- [0062] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 바람직한 유기금속 할라이드 페로브스카이트 재료는 $\text{AM}_{1-j}\text{N}_j\text{X}_3$ 구조를 가지며, 여기서:
- [0063] A는 상기에 정의된 바와 같은 1가 양이온이고;
- [0064] M 및 N은 각각 상기에 정의된 바와 같은 2가의 금속 양이온이고;
- [0065] X는 상기에 정의된 바와 같은 할라이드 음이온이고;
- [0066] j는 0 내지 1 사이에 있는 값이다.
- [0067] 본 발명의 다른 구현예에서, 바람직한 유기금속 할라이드 페로브스카이트 재료는 $\text{A}_{1-i}\text{B}_i\text{M}_{1-j}\text{N}_j\text{X}_{3-k}\text{Y}_k$ 구조를 가지며, 여기에서:
- [0068] A 및 B는 각각 상기에 정의된 바와 같은 1가 양이온이고, 여기에서 A 및 B는 상이하고;
- [0069] M 및 N은 각각 상기에 정의된 바와 같은 2가의 금속 양이온이고;
- [0070] X 및 Y는 각각 상기에 정의된 바와 같은 할라이드 음이온이고, 여기서 X 및 Y는 상이하고;
- [0071] 여기서 i는 0 내지 1 사이, j는 0 내지 1 사이, 및 k는 0 내지 3 사이의 값이다.
- [0072] 본 발명에서, 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자의 박층의 두께는 바람직하게는 500nm 이하, 더욱 바람직하게는 100nm 이하이다.
- [0073] 본 발명의 제1 측면에 따른 방법에서, 용매를 제거하는 단계 이후에 어닐링 단계가 수행될 수 있다. 용매는 당업자에게 공지된 임의의 적절한 수단, 예를 들면, 스핀 코팅에 의해 제거될 수 있다.
- [0074] 본 발명에서, 반도체성 페로브스카이트 나노입자 대 반도체성 페로브스카이트 나노입자가 매립되는 재료(반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료임)의 중량비는, 예를 들어, 0.01:1 내지 20:1, 바람직하게는 0.1:1 내지 10:1, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 5:1, 가장 바람직하게는 1:1 내지 2:1이다.
- [0075] 본 발명의 방법은 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자의 박층을 생성하며, 이 박층은 발광성 반도체 층을 포함하는 소자(예를 들어, 본 발명의 제4 및 제5 측면에 따른 고체 상태 발광 장치)에 사용하기에 특히 적합한 것이다.
- [0076] 본 출원인은 페로브스카이트 나노입자가 매립되는, 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖

는 재료에 대한 반도체성 페로브스카이트 나노입자의 비율을 변화시킴으로써, 양자 효율을 극적으로 향상시키는 것이 가능하다는 것을 발견하였는데, 예를 들어, 본 발명에 따라 제조된 발광 다이오드에서, 본 발명에 따른 발광성 필름을 포함하는 소자의 외부 양자 효율(EQE)이, 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 부재하에 필름으로서 제조된 동일한 반도체성 페로브스카이트 나노입자를 사용하여 제조된 동일한 소자에 비해, 두 자리 수보다 큰 크기로 증가한 것을 발견하였다. 또한 동일한 전계발광을 달성하는 데 필요한 전류 밀도가 현저하게 감소되는 결과를 가져왔다.

[0077] 이 접근법은, 반도체성 페로브스카이트 발광 다이오드 및 태양 전지에서, 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자의 동일한 박층의 사용에 적용될 수 있다.

[0078] 본 발명의 제6 측면은 본 발명의 제4 측면에 따른 고체 상태 발광 소자의 제조 방법을 제공한다.

[0079] 본 발명의 제4, 제5 및 제6 측면의 일 구현예에서, 제1 전극은 애노드이고, 투명한 전도성 재료의 침착에 의해 형성되며, 투명한 전도성 재료는, 바람직하게는 인듐 주석 산화물(ITO), 불소 도핑된 주석 산화물(FTO), 인듐 아연 산화물, 그래핀, 탄소 나노 튜브, 및 20nm 미만의 두께를 갖는 금속으로부터 선택되며, 더욱 바람직하게는 인듐 주석 산화물(ITO)이다. 본 발명의 제4 측면 및 제6 측면에서, 애노드인 제1 전극은 일반적으로 투명한 재료, 바람직하게는 유리로 형성된 기재 위에 침착된다.

[0080] 본 발명의 제4, 제5 및 제6 측면의 또 다른 구현예에서, 발광성 반도체성 페로브스카이트 층은 절연성 재료의 매트릭스 또는 블렌드 안에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노결정들로 구성되어 있는데, 절연성 재료는 절연성 폴리머, 절연성 소형 유기 분자 및 절연성 무기 화합물 중에서 선택된다.

[0081] 본 발명의 제4, 제5 및 제6 측면의 또 다른 구현예에서, 발광층은 두께가 500nm 이하, 바람직하게는 100nm 이하이다.

[0082] 본 발명의 제4, 제5 및 제6 측면의 또 다른 구현예에서, 절연성 박층이 전하 주입층들 및 발광층들 중 하나 또는 둘다 사이에 침착된다. 바람직하게는, 절연층이 산화물 또는 질화물로 형성된다. 더욱 바람직하게는, 절연층이 알루미늄 산화물, 규소 이산화물, 규소 질화물, 아연 산화물, 니켈 산화물, 또는 마그네슘 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 절연층은 임의의 적절한 수단, 예를 들어, 원자 층 증착(ALD)에 의해 침착될 수 있다.

[0083] 예를 들어, 투명 전도성 전극 재료는 절연층의 박층(바람직하게는 30nm 미만 두께)으로 코팅될 수 있으며, 절연층은 알루미늄 산화물, 규소 이산화물, 아연 산화물, 마그네슘 산화물, 니켈 산화물 및 규소 질화물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 얇은 스캐폴드(scaffold) 또는 중간층(interlayer)은 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있는데, 전하 주입층과 발광성 페로브스카이트 층 사이의 계면에서의 퀵칭을 방지하거나, 또는 전자 또는 정공이 반도체성 페로브스카이트 층에서 빠져 나가는 것을 방지함으로써 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다.

[0084] 본 발명의 제4, 제5 및 제6 측면의 또 다른 구현예에서, 제1 전도성 층 및 제2 전도성 층 중 적어도 하나는 반도체 재료로 형성된다. 전도성 층들(전하 주입층들) 중 하나는 정공 주입 유기 반도체성 재료일 수 있으며, 예를 들어, PEDOT:PSS, PANI(폴리아닐린), 폴리피롤(polypyrrole), 선택적으로 치환된, 및 도핑된 폴리(에틸렌 디옥시티오펜)(PEDT)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 전도성 층들(전하 주입층들) 중 하나는 전자 주입 유기 반도체성 재료일 수 있고, 예를 들어, F8 및 F8-PFB AB 코폴리머(95:5 F8:TFB)와 같은 폴리(플루오렌)들로 이루어진 군으로부터 선택된다..

[0085] 본 발명의 제4, 제5 및 제6 측면의 바람직한 일 구현예에서, 몰리브덴 삼산화물(molybdenum trioxide) 및 텅스텐 삼산화물(tungsten trioxide)로부터 선택된 재료의 30nm 미만 두께의 박층이 다음 사이에 침착된다:

[0086] 투명 전도성 전극과 반도체성 페로브스카이트 층 사이,

[0087] 전하 주입층과 전도성 전극 사이,

[0088] 투명 전도성 전극과 전하 주입층 사이,

[0089] 반도체성 페로브스카이트 층과 전하 주입층 사이, 또는

[0090] 반도체성 페로브스카이트 층과 전도성 전극 사이.

[0091] 이러한 추가의 박층은 발광 소자의 층들 사이에서 전하 주입 효율을 증가시킬 수 있다.

[0092] 본 발명의 제6 측면의 방법에서 각각의 층들의 침착은 다음 증착 기술들 중 하나 이상을 사용하여 형성될 수 있

다: 진공 열 증발, 스핀 코팅, 직접-기록 프린팅, 잉크젯 프린팅, 리소그래피 패터닝, 및 용액 침착.

- [0093] 본 발명의 제7 측면은 LED 디스플레이를 포함하는 전자 장치를 제공하며, 여기에서 디스플레이는 전술한 바와 같은 발광 소자를 포함한다. 전자 장치는 예를 들어 소비자 전자 장치, 스마트 폰 또는 태블릿 PC와 같은 모바일 장치, 또는 디스플레이 스크린/패널일 수 있다.
- [0094] 본 발명의 제8 측면은 고체 상태 발광 소자에 사용될 때 비방사 전류 손실 및 반도체성 페로브스카이트 필름의 효율 감소를 방지하기 위해 반도체성 페로브스카이트 필름의 공극을 채우는 절연성 재료의 용도에 관한 것이다. 특히, 절연성 재료는 바람직하게는 앞서 기술 및 예시한 바와 같이 절연성 폴리머, 절연성 소형 유기 분자 및 절연성 무기 재료이다.
- [0095] 본 발명의 제9 측면은 반도체성 페로브스카이트 나노입자를 포함하는 매트릭스를 제조하기 위한 폴리머 및 소형 유기 분자로부터 선택된 반도체성 유기 절연성 재료의 용도를 제공한다. 바람직한 절연성 폴리머 및 절연성 소형 유기 분자는 앞서 기술 및 예시된 바와 같다. 이와 같이 제조된 매트릭스는, 본 발명의 제10 측면에 따라 전계발광을 촉진시키기 위해 매트릭스에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자로의 엑시톤 에너지 전달을 촉진하는데 사용될 수 있다.
- [0096] 본 발명의 제11 측면은, 고체 상태 발광 소자의 발광층의 형성에서, 반도체성 페로브스카이트 재료 또는 그 전구체에 대한 절연성 재료 또는 그 전구체의 비율을 변화시킴으로써, 고체 상태 발광 소자에 의해 발광된 파장을 제어하기 위한 절연성 재료의 용도를 제공한다. 절연성 재료는 바람직하게는 앞서 기술되고 예시된 바와 같이 절연성 폴리머, 절연성 소형 유기 분자 및 절연성 무기 재료이다. 고체 상태 발광 소자는 본 발명의 제4 및 제5 측면에 따라 앞서 기술 및 예시된 고체 상태 발광 소자 또는 본 발명의 제6 측면에 따라 제조된 고체 상태 발광 소자 중 임의의 것일 수 있다. 고체 상태 발광 장치의 발광층의 형성에서, 절연성 재료 또는 그 전구체 대 반도체성 페로브스카이트 재료 또는 그 전구체의 비율은 전형적으로 0.01:1 내지 20:1, 바람직하게는 0.1:1 내지 10:1, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 5:1, 및 가장 바람직하게는 1:1 내지 2:1일 수 있다.
- [0097] 본 발명의 제12 측면은 발광성 형광체의 제조에서의, 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자의 박층의 용도를 제공한다. 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료의 매트릭스 또는 블렌드에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자의 박층은 본 발명의 제2 측면에서 앞서 기술 및 예시된 바와 같다. 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료는 바람직하게는 절연성 폴리머 및 절연성 소형 유기 분자로부터 선택되는 절연성 유기 재료, 및 알루미늄 나노입자들의 블렌드로부터 선택되며, 더욱 바람직하게는 알루미늄 나노입자들의 블렌드이다. 이 바람직한 구현예에서 반도체성 페로브스카이트 나노입자:알루미늄 나노입자의 중량비는 전형적으로 1:10 내지 10:1, 바람직하게는 2:1 내지 6:1, 예를 들어, 6:1, 4:1 및 2:1이다.
- [0098] 본 출원인은 반도체성 페로브스카이트 전구체를 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 더 넓은 밴드갭을 갖는 재료, 바람직하게는 알루미늄과 블렌딩하여 필름 형태로 그것들을 침착시킴으로써 페로브스카이트의 발광 효율을 증가시킨다는 것을 발견하였다. 알루미늄은 투명하며(가시광 영역에서) 반도체성 페로브스카이트 발광을 흡수하지 않는다. 그것은 반도체성 페로브스카이트와 비슷하게 용액으로부터 가공될 수 있다.
- [0099] 실시예
- [0100] 도 1a는, 본 발명의 일 구현예에 따라 폴리이미드 전구체(PIP) 내에 매립된 반도체성 페로브스카이트 나노입자의 박층을 포함하는 소자 구조(10)를 도시한다. 페로브스카이트 발광 다이오드(PeLED)(10)는 유리 기재(12) 상에 제조된다. 일반적으로 말하면, 여기에 예시된 PeLED는 제1 전하 주입층(16)에 결합된 제1 전극(14), 제2 전하 주입층(20)에 결합된 제2 전극(22), 및 PIP에 매립된 유기금속 할라이드 페로브스카이트 나노입자로 형성된 활성층(18)(즉, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$:PIP 층)을 포함한다. 활성층(18)은 제1 및 제2 전하 주입층들(16, 20) 사이에 개재되어 있다. 전하 주입층들(16, 20) 중 하나 또는 둘 모두는 반도체 재료로 형성될 수 있다.
- [0101] 바람직하게는, 제1 전극(14)은 인듐 주석 산화물(ITO)과 같은, 투명한 전도성 재료로 형성된다. 제1 및 제2 전하 주입층(16, 20) 중 하나 또는 둘 모두가 활성 페로브스카이트 층(18)에 전하를 능동적으로 주입할 수 있거나, 또는 층들(16, 20) 중 하나 또는 둘 모두가 단순히 전하 수송 및 전하 차단 층으로서 작용할 수 있다. 제2 전극(22)은 MoO_3/Ag , Ca/Ag , Au 등과 같은, 그러나 그에 제한되지 않는, 임의의 전도성 재료로 형성된다.
- [0102] 예시의 목적으로, 가시광 발광 PeLED 소자(24)는 $\text{ITO}/\text{PEDOT:PSS}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{PIP}/\text{F8}/\text{Ca}/\text{Ag}$ 아키텍처를 사용하여

제조된다. 따라서, 여기에서, 제1 전하 주입층(16)은 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)-폴리(스티렌술포네이트)(PEDOT:PSS)와 같은 전도성 폴리머 재료로부터 형성되고, 제2 전하 주입층(20)은 폴리(9,9'-디옥틸플루오렌)(F8)로부터 형성된다. PIP 폴리머는 일반적으로 반도체성 페로브스카이트 나노입자보다 큰 밴드갭을 갖는다. 이 구조에서, 페로브스카이트 층의 밴드갭에 비해 큰 밴드갭을 갖는 재료로부터 전하 주입층(16, 20)을 제공함으로써, 주입된 전하는 활성층(18) 내에 한정된다. 또한, 활성(발광성) 페로브스카이트 층 내에 주입된 전하(정공 및 전자)를 가두는 것은, 예를 들어, 100nm 미만(또는 60nm 미만, 또는 심지어 20nm 미만)의 두께를 갖는 얇은 활성 페로브스카이트 층으로 PeLED를 형성함으로써 더욱 향상될 수 있다.

[0103] 큰 밴드갭 페로브스카이트인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 를 녹색 발광체(emitter)로서 사용했다. 페로브스카이트 전구체는 상용 방향족 폴리이미드 전구체(PIP)와 혼합된다. 도 1b는 PI2525 폴리이미드 전구체(PIP)의 화학 구조를 도시한다. 이 폴리머는 그것의 극성 작용기 때문에 선택되었으며, 이것은 하이브리드 페로브스카이트와 잘 결합할 수 있을 것이다. 페로브스카이트 나노결정 및 PIP 폴리머 복합체는 스핀-코팅 및 온화한 어닐링에 의해 형성되지만, 이 폴리머는 이러한 공정 조건 하에서 미반응 전구체 형태로 남게 된다. 페로브스카이트 결정은 x-선 회절 연구에 의해 확인된 바와 같이, 폴리머 매트릭스의 존재하에조차서도 잘 형성된다. 도 1e는 상이한 PIP/페로브스카이트 블렌딩 비율 하에서 석영 기재 상에 스핀-코팅된 필름의 X-선 회절 데이터를 도시한다. 페로브스카이트 단독 및 PIP/페로브스카이트 1/10 w/w 필름의 결정 크기는 기기 퍼짐 효과(instrumental broadening)로 인해 측정할 수 없다. PIP/페로브스카이트 1/2 w/w의 추정 결정 크기는 70nm이다.

[0104] 여기에서, ITO는 애노드(전극(14))이고, PEDOT:PSS로 형성될 수 있는 제1 전하 주입층(16)에 결합되고, 활성 페로브스카이트 층(18)에 정공을 주입하는데 사용된다. 제2 전극(22)은 캐소드이고 은/칼슘으로 형성될 수 있다.

[0105] 제2 전극(22)은 제2 전하 주입층(20)에 결합되어 있고, 이것은 폴리(9,9'-디옥틸플루오렌)(F8) 폴리머 반도체 재료로부터 형성될 수 있다. 이 F8 재료는 전자 수송을 위한 스페이서 층(spacer layer)으로서 작용하고, (페로브스카이트 층에 전하를 능동적으로 주입하기 보다는) 제2 전극(22)과의 계면 부근에서 발광 권칭을 방지하는데 도움이 된다. F8 재료는 전자-전달 층(20)으로서 작용하고, 주입된 정공이 소자(10)를 떠나지 못하도록 차단하고, 또한 금속 전극(22)에서 발광 권칭을 방지하기 위해 스페이서 층으로서 작용한다. 또한, 반도체성 F8 층(20)은 우수한 회로보호 코팅(conformal coating)을 형성하고, 상부 전극(22)이 얇은(50nm미만) 페로브스카이트 층(18)을 통해 단락되는 것을 방지한다. 낮은 일함수의 칼슘 전극(22)은 오믹(ohmic) 전자 주입을 제공하는 반면, 높은 일함수의 PEDOT:PSS는 정공-주입층(16)으로서 작용한다.

[0106] 도 1d는 PIP, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 및 블렌드 필름들의 흡수 스펙트럼, 및 도 1a에 도시된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ /PIP PeLED의 전계 발광 스펙트럼(점선)을 도시한다. 도 1d에서 도시된 바와 같이, 강한 녹색 전계발광이 529nm에서 관찰되었고, 19nm의 좁은 반치폭(full width at half maximum)(FWHM)이 나타났다. PIP 폴리머는 자외선에서만 흡수하며 페로브스카이트로부터의 녹색 발광을 방해하지 않는다.

[0107] 도 1c는 본 발명의 구현예에서, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ /PIP PeLED의 이미지를 도시한다. 도 1c에 도시된 바와 같이, 전계발광은 전체 소자 픽셀에 걸쳐 균일하고, 스폿팅(spottting)의 징후는 없으며, 그에 따라, 페로브스카이트 나노-결정이 스핀-코팅된 필름에 걸쳐서 균일하게 분포됨을 증명한다.

[0108] 페로브스카이트:PIP 폴리머 복합체의 발광 활성층으로서의 유효성을 측정하기 위해 PIP와 페로브스카이트의 중량비의 일정 범위를 갖는 발광 다이오드들을 제작했다. 도 2a는, PIP가 첨가되지 않은 대조군 소자 뿐만 아니라 PIP:페로브스카이트 비율이 1:10, 1:2 및 1:1인 소자의 전압 특성 대비 휘도 및 전류 밀도를 함께 도시한다.

[0109] 도 2b는 각각의 소자들의 대응 외부 양자 효율(EQE)을 도시한다. 이 소자들은 PIP가 첨가됨에 따라 향상된 양자 효율의 명확한 추세를 보여준다. 특히, EQE는, PIP가 없는 소자들의 경우 0.010%에서, PIP 대 페로브스카이트 비율이 1:1인 소자들에서 1.2%로, 100배보다 더 큰 크기만큼 증가했다. 이것은 램버트(Lambertian) 발광 프로파일을 가정할 때 5.4%의 내부 양자 효율(IQE)에 해당한다. 이러한 효율의 극적인 향상은 주로 전계발광에 필요한 전류 밀도의 감소에 의해 유도된다. 예를 들어, 1:2 비율 장치에서, 200 cd m^{-2} 의 휘도를 생성하기 위해서는 3.1 mA cm^{-2} 의 전류 밀도가 필요하지만, 페로브스카이트-단독 및 1:10 비율의 소자들의 경우 같은 휘도를 달성하기 위해 각각 580 mA cm^{-2} 및 57 mA cm^{-2} 의 훨씬 더 큰 전류 밀도가 필요하다.

[0110] PIP와 페로브스카이트 복합체 소자는 더 넓은 범위의 혼합 비율들에 걸쳐 조사되었다-소자 성능들은 도 2c에 도시되었다. 약 1%의 최상의 EQE가 PIP 대 페로브스카이트 비율 1:2 내지 1:1 사이에서 달성된다. 이는 초기 연구

에서 보고된 것보다 소자 효율이 10배 향상되었음을 나타낸다. 소자 효율은 더 높은 비율에서는 떨어지며, 일부 소자 픽셀들은 이러한 비율들에서 작동하는데 실패하였는데, 이는, 발광층이 이러한 높은 폴리머 함량에서는 과도하게 저항성이 됨을 시사한다.

[0111] 다양한 비율의 필름들에 대한 주사 전자 현미경 연구를 통해, 우리는 블렌드 필름에서 유전성 PIP의 매트릭스 내에 페로브스카이트 나노-결정이 형성되고 절연성 PIP 폴리머가 전기적 단락 경로를 차단하는 역할을 한다고 추론할 수 있었다. PIP 폴리머의 두께는 1:10 및 1:2 비율의 PIP:페로브스카이트 필름들에서 각각 3nm 및 30nm로 측정되었다. 더 두꺼운 1:2 비율의 필름은 우수한 PIP 커버리지를 제공하므로 전류 손실을 최소화하고 소자 효율을 크게 향상시킨다. 1:10 비율의 필름에서 폴리머 커버리지는 더 얇아서 일부 구역에서는 불완전할 수 있어서, 전류 손실에 대한 방지 기능이 떨어진다. 페로브스카이트와 PIP 복합체 소자는 1:1 블렌드 비율까지 효율적이고 균일하게 발광하기 때문에, 페로브스카이트 나노-결정들이 이들 필름의 두께를 가로질러 연장하여, PEDOT:PSS 및 F8 층들 둘다와 전기적 접촉을 형성한다고 가정하는 것이 합리적이다.

[0112] 도 3은 5V 바이어스에서 취해진, F8 LED, 페로브스카이트-단독 및 PIP/페로브스카이트 블렌드 LED의 전계발광 스펙트럼을 도시한다. 페로브스카이트로 덮인 영역에서 만나고 재결합하는 전하는 녹색 발광을 생성한다. 그러나, 페로브스카이트 결정들 사이의 공간에서, 전하들은 노출된 F8/PEDOT:PSS 계면에서 손실되거나, 또는 복합체 필름에서 PIP 유전체 폴리머에 의해 차단된다. F8에서의 전하들의 재결합은 F8 전계발광으로 이어질 수 있다. 실제로, 페로브스카이트-단독의 소자에서, 도 3에서 보여진 바와 같이, 전계발광에 대한 F8 기여가 400nm 내지 500nm 사이에서 관찰될 수 있다. 이 F8 전계발광은 PIP-함유 소자에서 완전히 차단되어 깨끗한 페로브스카이트 발광이 얻어지며, PIP가 F8/PEDOT:PSS 계면에서 단락 경로를 차단하는데 현저하게 효과적임을 추가적으로 입증한다.

[0113] 유기 매트릭스에서 형성된 페로브스카이트 나노결정의 크기 가변성

[0114] 구현예들에서, 유기 매트릭스 내에 형성된 나노결정들의 크기를 변경시킴으로써 발광 다이오드 또는 발광성 형광체에서 페로브스카이트 층의 특성을 조절하는 것이 가능하다. 예를 들어, 발광성 형광체의 발광 파장(색)을 조정하는 것이 바람직하다.

[0115] 1:1 내지 15:1(CBP:페로브스카이트) 범위의 중량비로 혼합된 CBP:페로브스카이트 시료들(4,4-비스(N-카르바졸릴)-1,1-비스페닐(CBP) 매트릭스 내의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트 나노결정)의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지는, 이미지의 상대적으로 밝은 영역이 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트(Pe)에 해당하는 반면, 더 어두운 영역은 CBP 매트릭스에 해당함을 보여 준다. 두 재료 간의 대비는 그들의 전도도의 차이에 기인한다. 페로브스카이트의 중량 농도가 50%일 때(CBP:Pe=1:1), 페로브스카이트 재료는 CBP의 분리된 섬들을 둘러싸는, 연결된 네트워크를 형성한다. 페로브스카이트 클러스터들의 평균 너비는 약 280nm이다. 대조적으로, CBP:Pe=15:1(즉, 매트릭스 내에 매립된 페로브스카이트 재료의 더 적은 양)을 갖는 샘플의 경우, 페로브스카이트 나노결정 도메인들의 평균 크기는 약 50nm이다. 각각의 페로브스카이트 나노결정 도메인은 많은 더 작은 나노결정들에 의해 형성된다.

[0116] 도 4a는 (다양한 중량비를 갖는) CBP 매트릭스에서 페로브스카이트 나노결정을 갖는 샘플의 광 발광 스펙트럼을 도시한다. 특히, 스펙트럼은 4,4-비스(N-카르바졸릴)-1,1-비페닐(CBP) 매트릭스에 매립된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트 나노결정의 광 발광 스펙트럼을 보여준다. 샘플은 측정 중에 407nm 레이저에 의해 광학적으로 여기되었다. 벌크(원시) 페로브스카이트 박막의 PL 스펙트럼은 적색 곡선으로 표시된다. 발광의 피크는 CBP 매트릭스에서 페로브스카이트의 농도(및 크기)가 감소함에 따라 더 짧은 파장으로 이동한다.

[0117] 도 4b는 다양한 CBP:Pe 중량비를 갖는 $\text{CBP}:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트 박막의 X-선 회절 패턴을 도시한다. (100) 및 (200) 결정성 피크들의 넓어지는 것은 더 작은 나노 결정이 형성되는 것을 나타낸다. X-선 회절 결과는 도 4b에 도시된 바와 같이, CBP:Pe =1:1을 갖는 샘플의 경우, 페로브스카이트 나노결정의 평균 크기는 약 76nm이고, CBP:Pe=15:1인 경우, 약 10.5nm임을 보여준다. 따라서, 실험은 페로브스카이트의 농도가 감소함에 따라 페로브스카이트 재료가 크기가 감소하는 나노결정을 형성함을 보여준다.

[0118] 페로브스카이트 나노결정의 광 발광 특성을 튜닝하는 다른 방법을 결정하기 위해, 다른 폴리머 재료 안에서 형성된 페로브스카이트 나노결정도 또한 조사되었다. 예를 들어, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트 나노결정은 폴리스티렌(PS) 매트릭스 (PS:Pe=10:1 중량비)에 매립되었다. 주사 전자 현미경(SEM) 이미지는 나노결정 도메인의 평균 크기가 약 180nm임을 보여준다. 도 5a는 PS 매트릭스 (PS:Pe=10:1 중량비)에 매립된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트

나노결정의 광 발광 스펙트럼을 도시한다. 페로브스카이트 나노결정은 또한 공액 폴리머 매트릭스(conjugated polymer matrix)에서 형성되었으며, 예를 들어, 폴리(9-비닐카르바졸)(PVK) 매트릭스 내에서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트 나노결정들이 형성되었다. 도 5b는 PVK 매트릭스(PVK:Pe=3:1 중량비)에 매립된 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트 나노결정의 광 발광 스펙트럼을 도시한다. 따라서, 페로브스카이트 나노결정이 매립된 매트릭스가 광 발광에 영향을 미칠 수 있음이 명백하다.

[0119] 도 5a 및 도 5b를 참조하면, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트 전구체 용액은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 및 PbBr_2 를 3:1의 몰비로 무수 N, N-디메틸포름아미드(DMF)에 20%의 중량 농도가 되도록 혼합하여 제조하였다. 용액을 DMF에서 10mg/ml의 농도가 되도록 추가로 희석하였다. 용액을 추가 처리하기 전에 24시간 동안 교반하였다.

[0120] 4,4-비스(N-카르바졸릴)-1,1-비페닐(CBP)을 DMF에 10mg/ml의 농도로 용해시켰다. 폴리스티렌(PS)을 DMF에 20mg/ml의 농도로 용해시켰다. 폴리(9-비닐카르바졸)(PVK)을 DMF에 10mg/ml의 농도로 용해시켰다. 용액을 추가 처리하기 전에 24시간 동안 교반하였다.

[0121] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트 전구체 용액 및 매트릭스 재료 용액을 다양한 부피비로 혼합하여 상기 실시예들에 기술된 중량비를 달성하였다. 혼합물을 70℃에서 2시간 동안 교반하였고, N_2 퍼지된 글러브박스 내에서 예비-세정된 석영 기재 상에 스핀-캐스팅하여, 약 50nm의 필름 두께를 얻었다. 그런 후, 박막을 90℃에서 5분간 어닐링하여 용매 증발 및 결정화를 촉진시켰다.

[0122] 발광성 형광체에 사용하기 위한 페로브스카이트 나노입자

[0123] 우리는 페로브스카이트 나노입자 필름의 특성이 발광 파장을 변경하기 위해 조정될 수 있는 방법, 및 이러한 조정 기술이 가변 발광성 형광체를 제공하는 데 사용될 수 있는 방법에 대해 앞서 기술하였다. 발광성 형광체로서 알루미늄 나노입자/페로브스카이트의 사용 가능성이 조사되었다. 구현예들에서, 페로브스카이트 전구체들은 알루미늄과 블렌딩되고, 페로브스카이트의 발광 효율을 증가시키는 필름 속으로 침착된다. 알루미늄은 투명하며(가시 스펙트럼에서) 페로브스카이트 발광을 흡수하지 않는다. 알루미늄은, 페로브스카이트와 유사하게, 용액으로부터 가공될 수 있으며, 이로 인해 발광성 형광체의 생성을 단순화할 수 있다.

[0124] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 전구체는, 5wt%, 2.5wt% 및 1.7wt%의 농도에서, 3:1의 몰비로 DMF 중에서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 및 PbBr_2 를 혼합함으로써 제조되었다. 이소프로판올 중의 알루미늄 나노입자 분산액(20wt%, 50nm 미만 입자 크기)을 DMF를 사용하여 희석하여 상이한 농도들을 얻었다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ /알루미늄 블렌딩 용액은 알루미늄 분산액들과 페로브스카이트 용액들을 혼합하여 제조되었다. 알루미늄/페로브스카이트 복합체 필름을 30초 동안 3000rpm의 질소 글로브 박스에서 산소 플라즈마 세정 석영 스펙트로실(spectrosil) 위에 스핀 코팅한 후, 60℃에서 1분간 어닐링하였다. 도 6은 알루미늄 나노입자 대 페로브스카이트 중량비의 일정 범위를 갖는 알루미늄 나노입자/페로브스카이트 복합체 필름들의 광 발광 스펙트럼을 도시한다. 피크 광 발광은 알루미늄 나노입자 대 페로브스카이트의 비율을 변경함으로써 조정될 수 있으며, 특히 피크는 알루미늄 나노입자 농도를 증가시킴으로써 더 짧은 파장 쪽으로 이동될 수 있음이 명백하다. 도 7은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ -단독 필름 및 1:4 중량비 블렌드의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ /알루미늄의 흡수 스펙트럼을 더욱 상세하게 도시한다.

[0125] 대안적으로, 알루미늄 매트릭스 안의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}$ 입자를 사용하여 페로브스카이트 나노결정을 형성시킬 수 있다. 이 구현예에서, 페로브스카이트 전구체는 DMF 중 5wt% $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 전구체 용액과 DMF 중 5wt% $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 전구체 용액($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 와 PbI_2 사이의 몰비는 3:1)을 2:1의 체적비로 혼합함으로써 제조된다. 도 8은 알루미늄 매트릭스 중의 그러한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}$ 나노결정의 광 발광 스펙트럼 데이터를 도시한다. 피크 광 발광은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 나노결정의 파장(도 6 참조)에 비해 더 긴 파장쪽으로 이동한다. 따라서, 상이한 페로브스카이트 재료들을 사용함으로써 추가적인 조정이 가능하다.

[0126] 재료 및 제조 기술

[0127] 앞서 기술한 페로브스카이트 재료가 유기 광전자 장치의 제조에 사용되는 경우, 이들은 바람직하게도 용해되어 용액을 형성한다. 이 용액들은 상기 소자의 활성/발광층을 형성하기 위한 용액 가공 기술에 사용될 수 있다. PeLED의 전극들은 열 증발에 의해 침착될 수 있다. 발광층, 정공 주입층 및/또는 중간층(들)은 용액 가공, 예를 들어, 스핀 코팅에 의해 침착될 수 있다. 본 발명의 바람직한 소자들은 또한 수분 및 산소의 침투를 피하기 위

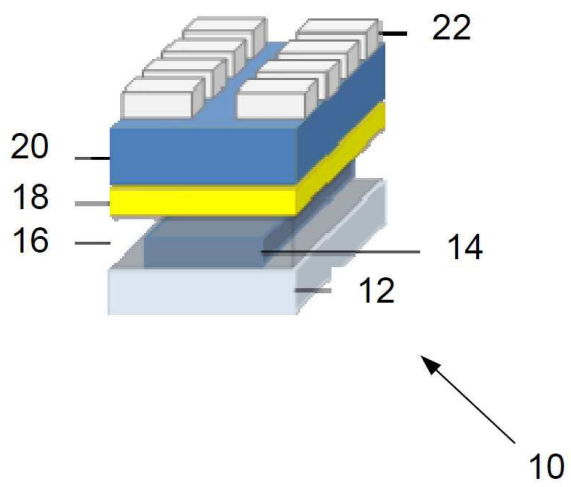
해 캡슐화된다. 종래의 캡슐화 기술들이 사용될 수 있다.

- [0128] PeLED 기제는 유리 또는 플라스틱과 같은 당 업계에서 통상적으로 사용되는 임의의 재료로부터 형성될 수 있다. 선택적으로, 기제는 그에 대한 접착력을 향상시키기 위해 전처리된다. 바람직하게는 상기 기제는 투명하다. 바람직하게도 기제는 또한 수분 또는 산소가 장치 내로 침투하는 것을 방지하기 위해 양호한 장벽 특성을 갖는다.
- [0129] 애노드는 정공을 발광층에 주입하기에 적합한 일함수를 갖는 임의의 재료를 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 애노드는 투명하다. 투명한 애노드로서 사용되는 재료의 대표적인 예는 인듐 주석 산화물(ITO) 및 인듐 아연 산화물(IZO)을 포함한다. 애노드가 투명할 필요가 없다면(예를 들어, 캐소드가 투명하거나 또는 하부 발광 소자인 경우), 그때는 불투명 금속과 같은 불투명한 전도성 재료가 애노드로서 사용될 수 있다.
- [0130] 애노드는 단일 층을 포함할 수 있거나 또는 하나 이상의 층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 애노드는 제1 애노드 층 및 애노드와 정공 주입층 사이의 보조 전도성 층(예컨대, 애노드와 정공 주입층 사이의 유기 전도성 재료의 층과 같은 보조 전도성 층)을 포함할 수 있다.
- [0131] 애노드는 열 증발에 의해 기제 상에 침착될 수 있다. 애노드는 10nm 내지 200nm 사이의 두께일 수 있다.
- [0132] 정공 주입층은 용액-기반의 가공 방법에 의해 침착될 수 있다. 임의의 종래의 용액-기반의 가공 방법이 사용될 수 있다. 용액-기반의 가공 방법의 대표적인 예는 스핀 코팅, 딥 코팅(dip coating), 슬롯 다이 코팅(slot die coating), 닥터 블레이드 코팅(doctor blade coating) 및 잉크젯 인쇄(ink-jet printing)를 포함한다. 구현예들에서, 스핀 코팅이 바람직한 침착 방법이다. 스핀 코팅 속도, 가속도 및 시간과 같은 정공 주입층을 스핀 코팅하는데 사용되는 파라미터들은 이 층에 대한 목표 두께에 기초하여 선택된다. 침착 후에, 정공 주입층은 바람직하게는 가열, 예를 들어, 150 내지 200°C에서 5 내지 30분 동안 공기중 가열에 의해 어닐링된다. 정공 주입층의 두께는 15 내지 100nm, 또는 30 내지 50nm 사이일 수 있다.
- [0133] 앞서 기술한 바와 같이, 소자들은 전극들 중 하나 또는 둘다와 발광층 사이에 형성된 절연성 박층을 포함할 수 있다. 절연성 층은 바람직하게는 산화물 또는 질화물로 형성되고, 더욱 바람직하게는 절연성 층은 알루미늄 산화물, 규소 이산화물, 규소 질화물, 아연 산화물, 니켈 산화물 또는 마그네슘 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 중간층은 (전하 주입층(들)과 발광층 사이의 계면에서 엑시톤 소멸이 방지되거나 최소화되기 때문에) 소자 효율 및 LED 수명을 향상시키는 데 중요한 역할을 할 수 있다. 바람직하게는, 절연성 층이 원자 층 증착 (atomic layer deposition) (ALD)에 의해 침착된다.
- [0134] 발광층은 앞서 정의된 바와 같이 전하 주입층 또는, 존재하는 경우, 중간층 상에 용액을 침착시킴으로써 제조될 수 있다. 임의의 종래의 용액-기반의 가공 방법이 사용될 수 있다. 용액-기반의 가공 방법의 대표적인 예는 스핀 코팅, 딥 코팅, 슬롯 다이 코팅, 닥터 블레이드 코팅 및 잉크젯 인쇄를 포함한다. 구현예들에서, 침착은 스핀 코팅에 의한다. 스핀 코팅 속도, 가속도 및 시간과 같은 발광층을 스핀 코팅하는데 사용되는 파라미터는 발광층에 대한 목표 두께에 기초하여 선택된다. 침착 후, 발광층은 바람직하게는 건조되는데, 예를 들어, 100-150°C 글로브 박스 안에서 건조된다. 발광층의 두께는 50 내지 350nm 또는 75 내지 150nm 사이일 수 있다.
- [0135] 캐소드는 전자를 발광층에 주입하는 것을 허용하는 일함수를 갖는 임의의 재료를 포함할 수 있다. 전자를 소자 내로 효율적으로 주입하기 위해, 캐소드는 바람직하게는 3.5eV 미만, 더욱 바람직하게는 3.2eV 미만, 가장 바람직하게는 3eV 미만의 일함수를 갖는다. 금속의 일함수는, 예를 들어, "Michaelson, J. Appl. Phys. 48 (11), 4729, 1977"에 기재되어 있다. 캐소드는 금 층과 같은 단일 재료로 이루어질 수 있다. 대안적으로, 캐소드는 복수의 금속들을 포함할 수 있는데, 예를 들어, WO 98/10621에 개시된 바와 같은, 칼슘 및 알루미늄과 같은, 낮은 일함수 재료와 높은 일함수 재료의 이중 층 또는 삼중 층; WO 98/57381, "Appl. Phys. Lett. 2002, 8 1(4), 634", 및 WO 02/84759에 개시된 원소 바륨; 또는 전자 주입을 보조하기 위한, 금속 화합물의 박층, 특히 알칼리 또는 알칼리 토금속의 산화물 또는 불화물, 예를 들어, WO 00/48258에 개시된 바와 같은 리튬 불화물; "Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001"에 개시된 바와 같은 바륨 불화물; 및 바륨 산화물을 포함할 수 있다.
- [0136] 캐소드는 불투명하거나 투명할 수 있다. 투명 캐소드는 활성 매트릭스 소자에 특히 유리한데, 그 이유는 그러한 소자에서 투명 애노드를 통한 발광이 발광성 픽셀 아래에 위치한 구동 회로에 의해 적어도 부분적으로 차단되기 때문이다. 투명 캐소드는 투명하기에 충분히 얇은 전자 주입 재료의 층을 포함한다. 전형적으로, 이 층의 측방향 전도성(lateral conductivity)은 그 얇은 두께로 인해 낮을 것이다. 이 경우, 전자 주입 재료의 층은 인듐 주석 산화물과 같은 투명한 전도성 재료의 더 두꺼운 층과 함께 사용된다.

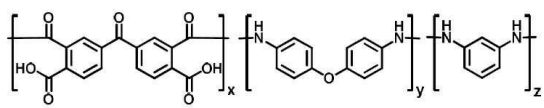
- [0137] 캐소드는 열 증발에 의해 침착될 수 있다. 캐소드는 100 내지 400nm 두께, 또는 200 내지 350nm 두께일 수 있다.
- [0138] 적합한 캡슐화제는 유리 시트, 필름(예를 들어, WO 01/81649에 개시된 바와 같은, 규소 이산화물, 규소 일산화물, 규소 질화물 또는 폴리머 및 유전체의 교번 적층물과 같은 적절한 장벽 특성을 갖는 필름) 또는, 기밀 용기(예를 들어, WO 01/19142개시된 기밀 용기)를 포함한다. 투명 캐소드 소자의 경우, 비록 바람직한 일 구현예에서, 그러한 층의 두께가 20 내지 300nm 범위이지만, 규소 일산화물 또는 규소 이산화물과 같은 투명 캡슐화 층이 마이크론 수준의 두께로 침착될 수 있다. 기재 또는 캡슐화 재료를 통해 투과할 수 있는 임의의 대기 중 수분 및/또는 산소를 흡수하기 위한 재료는 선택적으로 기재와 캡슐화 재료 사이에 배치될 수 있다.
- [0139] 폴리이미드 전구체(제품 번호 PI2525)를 사용 전에 N-메틸-2-피롤리돈 중에서 20mg/ml의 농도로 희석하였다.
- [0140] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트 합성. 에탄올 중 33wt% 메틸아민 용액(24 mL) 및 물 중 48wt% 브롬화 수소산(8.5 mL)을 100 mL의 무수 에탄올에 첨가하여 메틸암모늄 브롬화물($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$)을 제조하였다. 반응 혼합물을 실온에서 교반하였다. 회전 증발에 의해 용매를 제거하였다. 수득한 백색 결정을 무수 디에틸 에테르로 세척하고, 에탄올 중에서 재결정하였다. 페로브스카이트 전구체 용액은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 및 PbBr_2 를 무수 N,N-디메틸포름아미드 중에서 3:2의 몰비로 혼합하여 5wt%의 농도가 되도록 제조하였다.
- [0141] PeLED 제조. 5wt% $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 용액 및 희석된 PIP 용액을 혼합하여 상이한 중량비들을 갖도록 블렌드 용액들을 제조하였다. 이들 블렌드 용액들을 사용 전에 실온에서 2시간 동안 교반하였다.
- [0142] ITO 코팅된 유리 기재를 아세톤 및 이소프로판올로 15분 동안 연속적으로 세정하고, 이어서 10분 동안 산소 플라즈마 처리를 하였다. PEDOT:PSS(Clevios P VP Al 4083)를 기재 상에 6000rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하고, 질소 글로브박스 내에서 140°C에서 30분 동안 어닐링시켰다. 블렌드 용액을 PEDOT:PSS 상에 3000rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하고 60°C에서 1분 동안 어닐링시켰다. 페로브스카이트 층 상에 클로로벤젠 중의 F8 용액(10 mg mL^{-1})을 3000rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하여 50nm 필름을 수득하였다. 우리는 PIP가 클로로벤젠에 녹지 않으며 F8 층의 침착에 영향을 받지 않는다는 것을 주목한다. Ca(20nm) 및 Ag(100nm)는 3×10^{-6} mbar보다 더 나은 진공에서 진공 열 증착에 의해 연속 증착되었다. 소자들은 캡슐화없이 공기 중에서 테스트되었다.
- [0143] PeLED 특성. 전류-전압 특성은 Keithley 2400 SMU(Source Measure Unit)를 사용하여 측정되었다. 발광 픽셀 위에 중심을 둔 보정된 실리콘 광 다이오드를 사용하여 광자 플럭스를 동시에 측정하였다. cd m^{-2} 단위의 휘도는 PeLED의 발광 스펙트럼 및 실리콘 광 다이오드의 알려진 스펙트럼 응답을 기반으로 계산되었다. 외부 양자 효율은 램버트(Lambertian) 발광 프로파일을 가정하여 계산되었다. 전계발광 스펙트럼들은 Labsphere CDS-610 분광계를 사용하여 측정되었다.
- [0144] 요약
- [0145] 발광 페로브스카이트 나노결정들은 유전체 폴리머의 핀홀-없는 매트릭스에 매립되어, 월등한 발광 다이오드 성능을 제공할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이 기술은 완전히 용액으로 가공되고 현저히 간단하며, 잠재적으로 전류 누출 문제를 해결하기 위해 페로브스카이트 태양 전지로 확장될 수 있다. 폴리머 매트릭스의 이러한 혼입은, 상기 장치에게, 그렇지 않으면 취성이 있는 페로브스카이트 재료에 유연성을 부가한다는 이점을 추가로 제공한다.
- [0146] 결정질 페로브스카이트 재료가, 임의의 복잡한 표면 변형을 필요로 하지 않은 채, 고분자의 혼합물을 형성하고 이것과 잘 결합할 수 있으며, 또한 여전히 현저한 광전 특성을 유지하고 있다는 것은 분명히 흥미롭고 아마도 놀라운 일이다. 이것은 아마도 유기 금속 할라이드 페로브스카이트의 고유한 무기-유기 하이브리드 성질에 의해 보장된다. 훌륭한 발광 및 광전 성과 함께, 페로브스카이트와 유기 재료의 이러한 탁월한 상용성은, 이들을, 다양한 유연성 디스플레이 및 조명 응용 분야에 유용하게 만들 것으로 기대된다.
- [0147] 현재 청구된 발명의 범위 내에서 많은 다른 효과적인 대안이 당업자에게 발생할 수 있음은 틀림없다. 본 발명은 기술된 구현예들에 한정되지 않고, 본 명세서에 첨부된 청구항들의 사상 및 범위 내에서 통상의 기술자에게 자명한 변경들을 포함하는 것으로 이해될 것이다.

도면

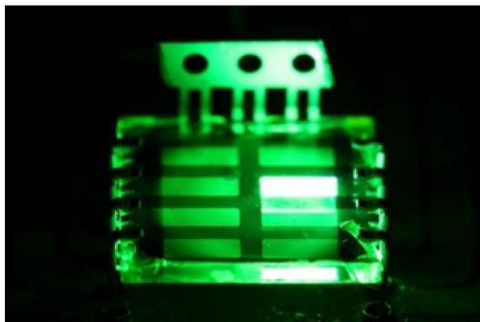
도면1a



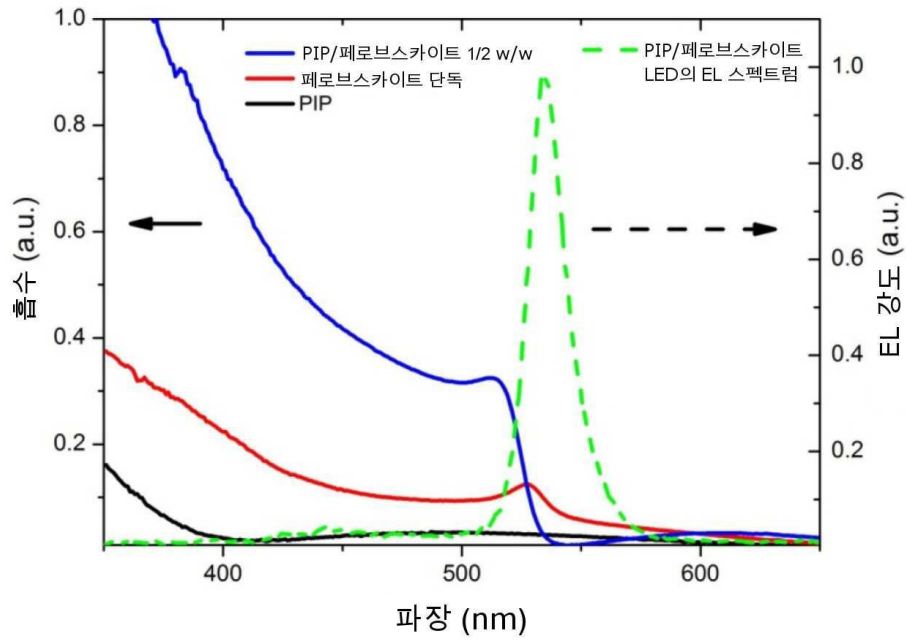
도면1b



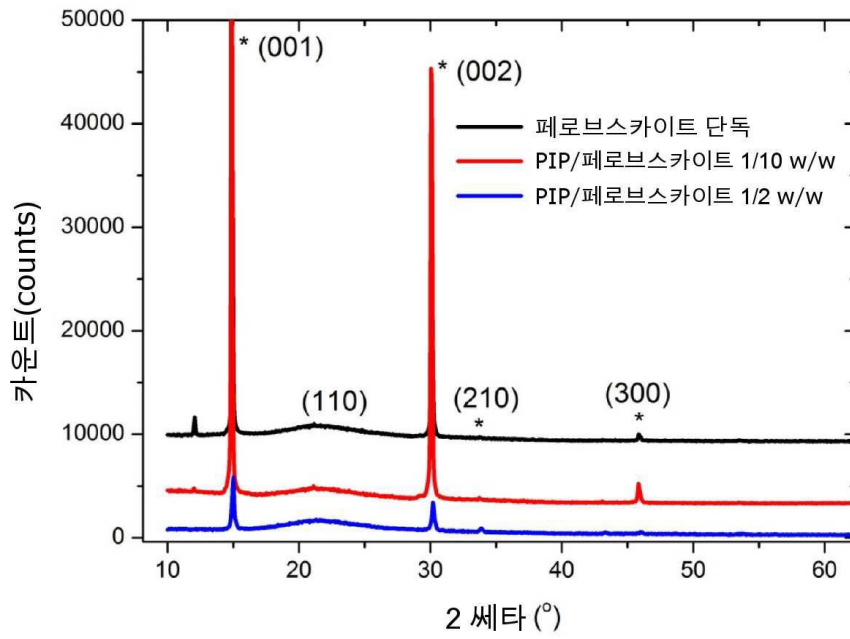
도면1c



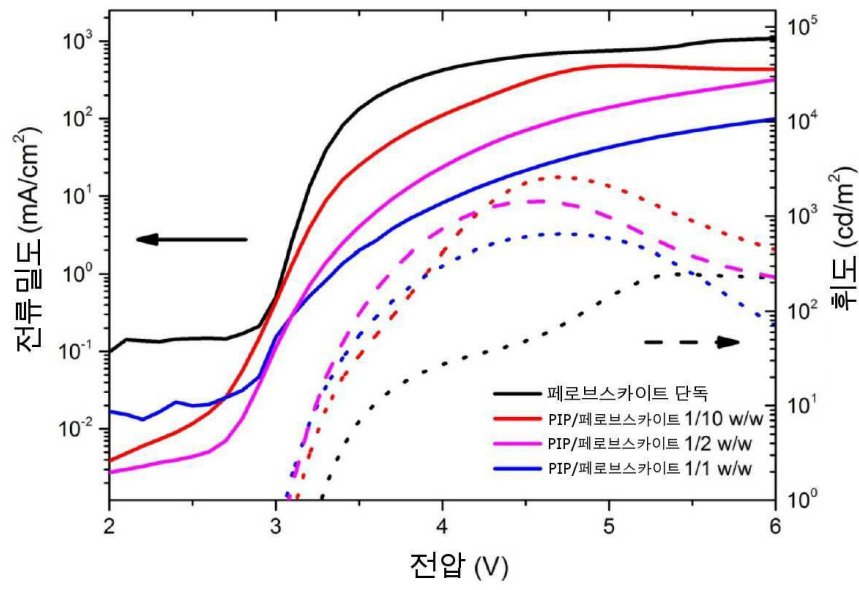
도면1d



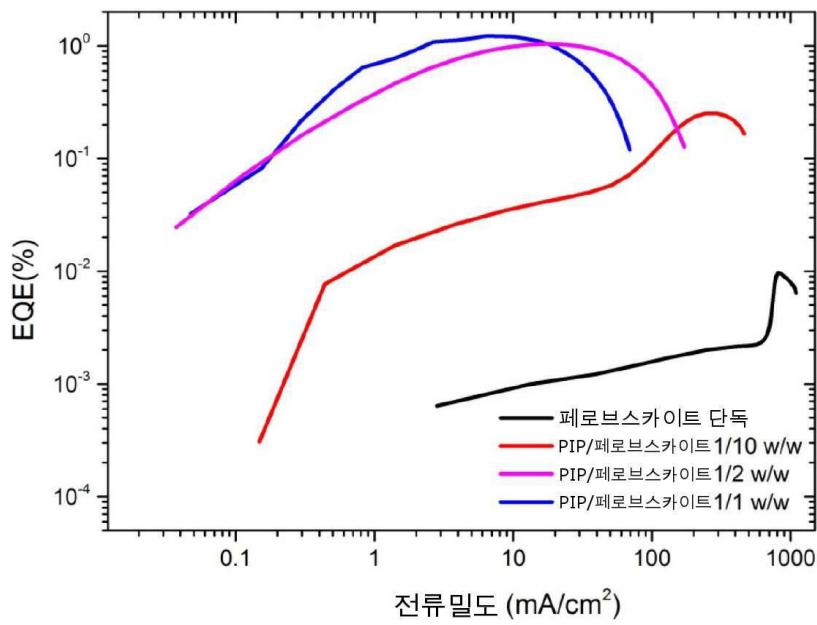
도면1e



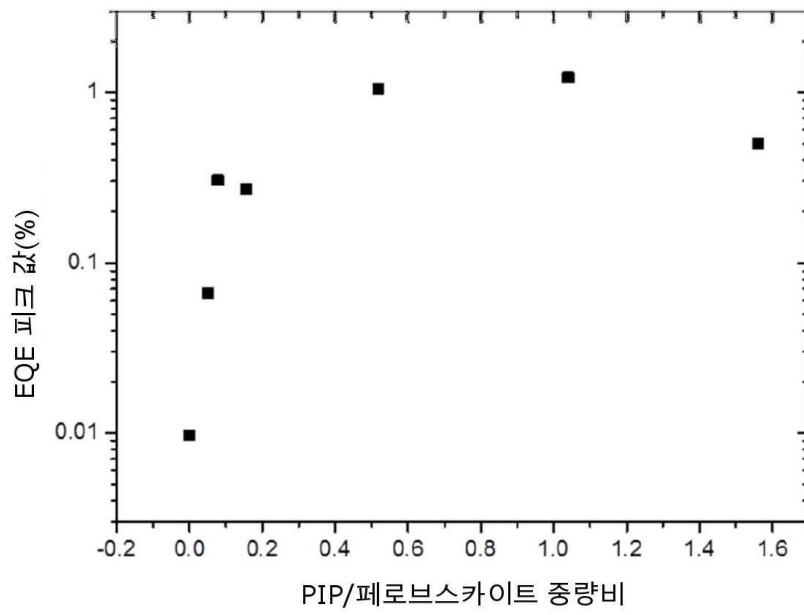
도면2a



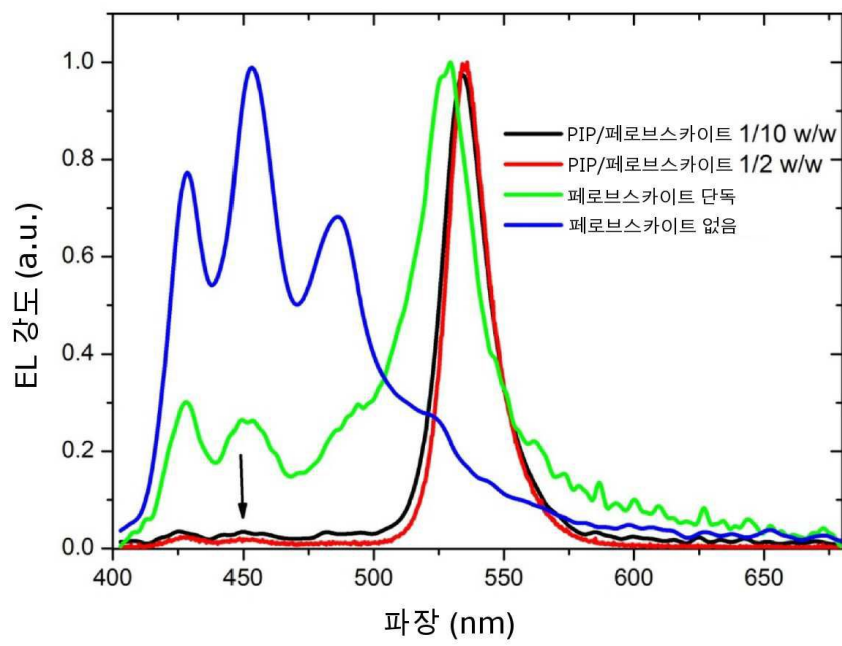
도면2b



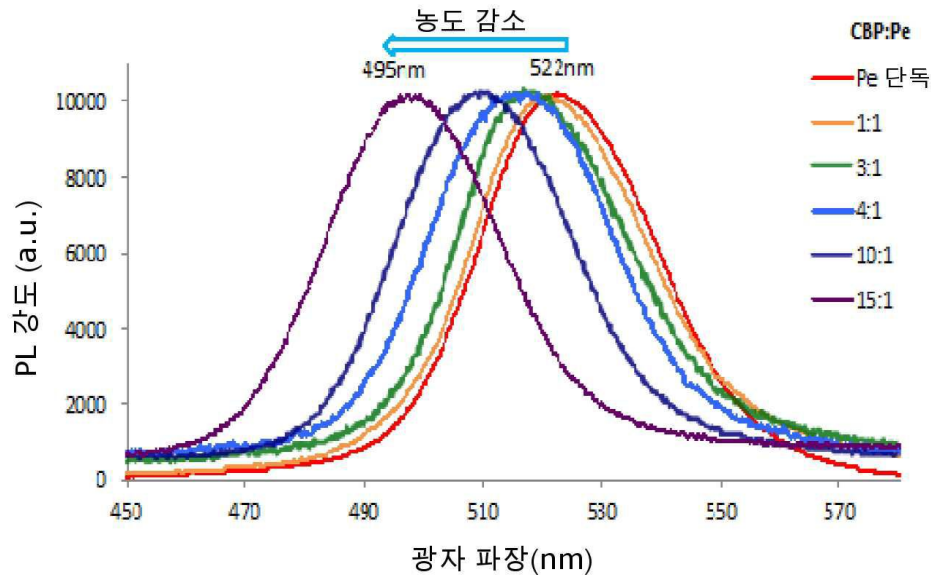
도면2c



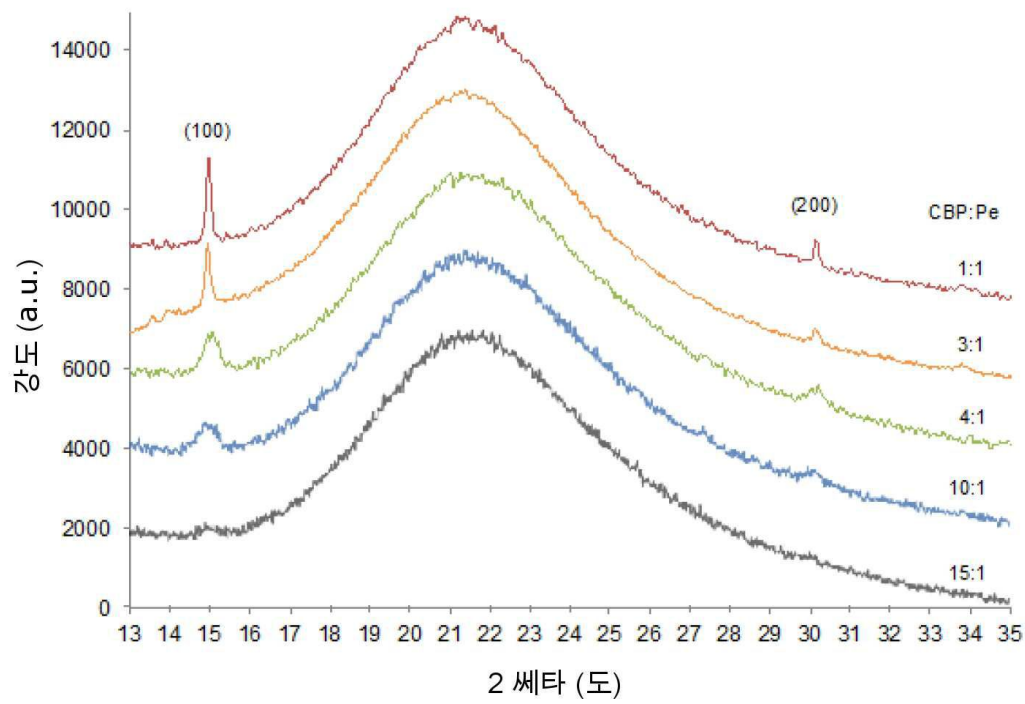
도면3



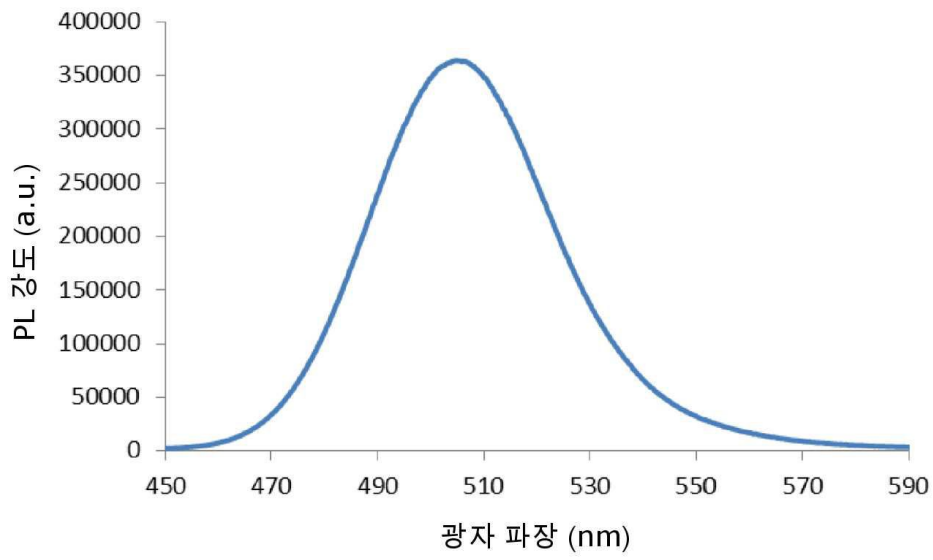
도면4a



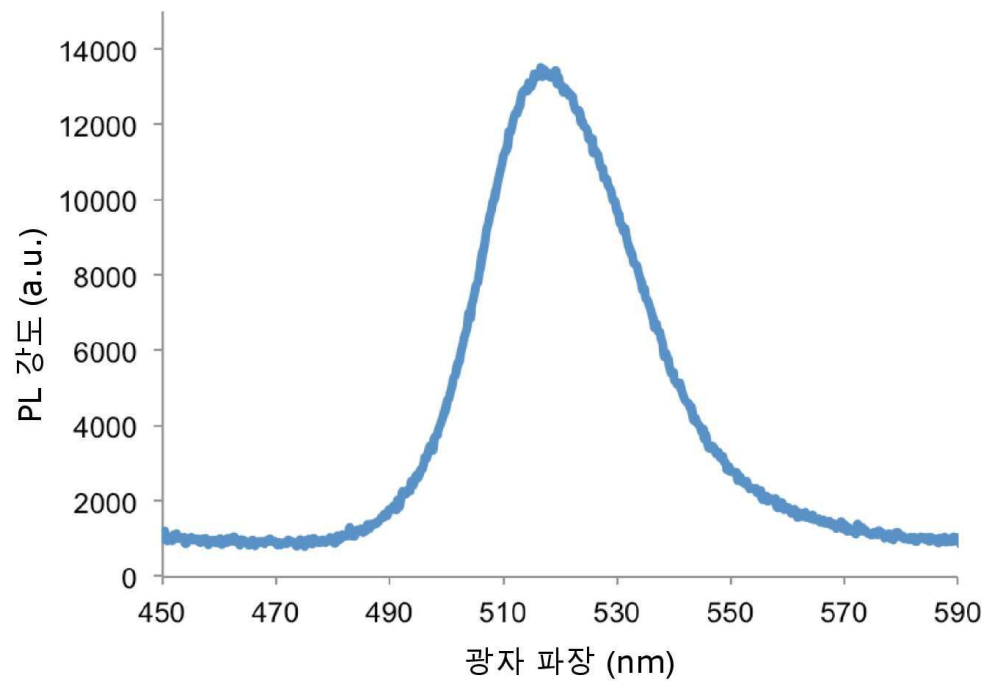
도면4b



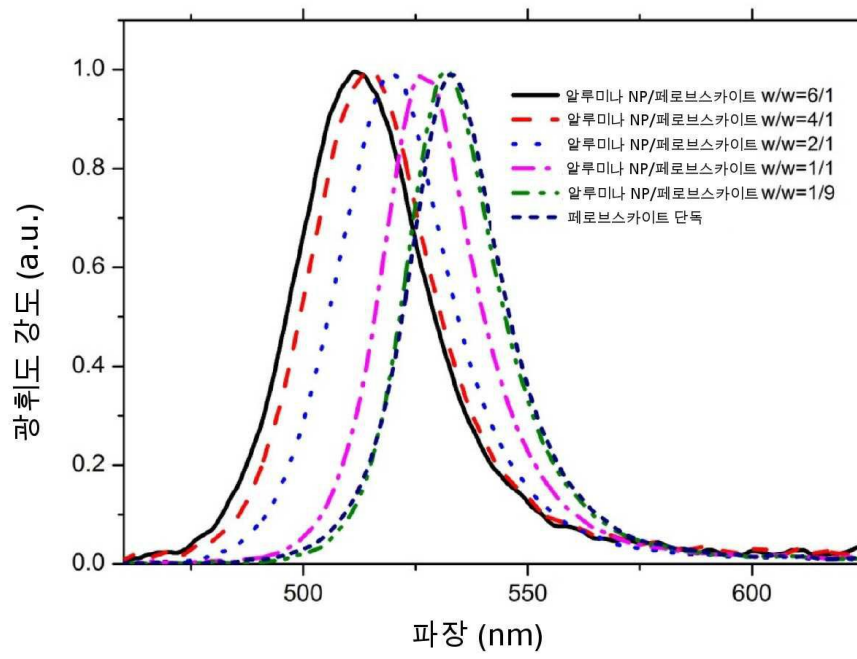
도면5a



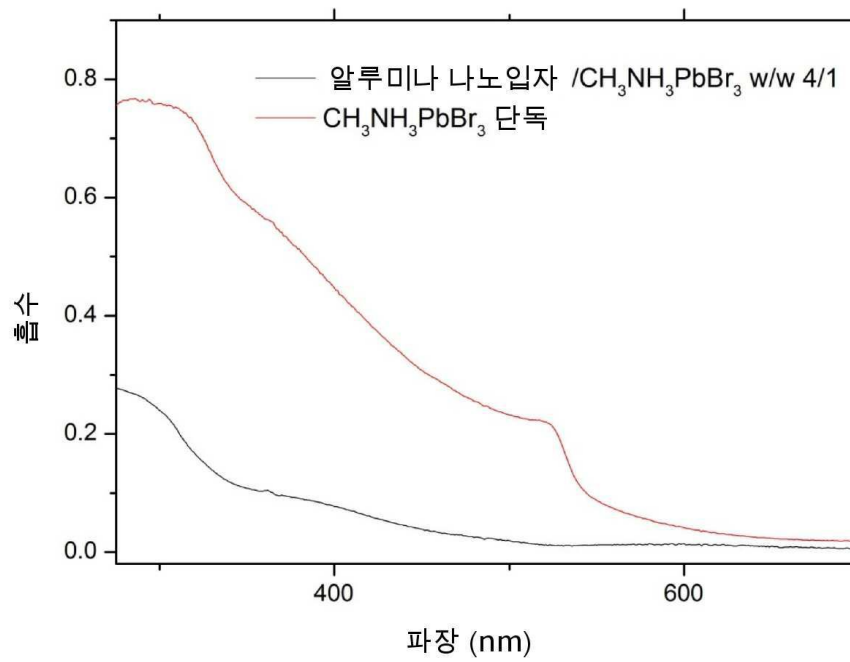
도면5b



도면6



도면7



도면8

