

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2021년 9월 2일 (02.09.2021)



(10) 국제공개번호  
**WO 2021/172842 A1**

- (51) 국제특허분류:  
*C07F 1/00* (2006.01) *C07F 13/00* (2006.01)  
*C07F 15/00* (2006.01) *H01L 31/0224* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2021/002244
- (22) 국제출원일: 2021년 2월 23일 (23.02.2021)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2020-0023143 2020년 2월 25일 (25.02.2020) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION)  
[KR/KR]: 02841 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 임상혁 (IM, Sang Hyuk); 18482 경기도 화성시 동탄순환대로21길 53, 1314동 301호, Gyeonggi-do (KR).  
허진혁 (HEO, Jin Hyuck); 02841 서울시 성북구 안암로 145, 신공학관 732호, Seoul (KR). 박진경 (PARK, Jin Kyoung); 03116 서울시 종로구 난계로 241, 1411호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 김연권 (KIM, Youn Gwon); 05836 서울시 송파구 법원로 127 문정대명벨리온 15층 1501호 및 1502호, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

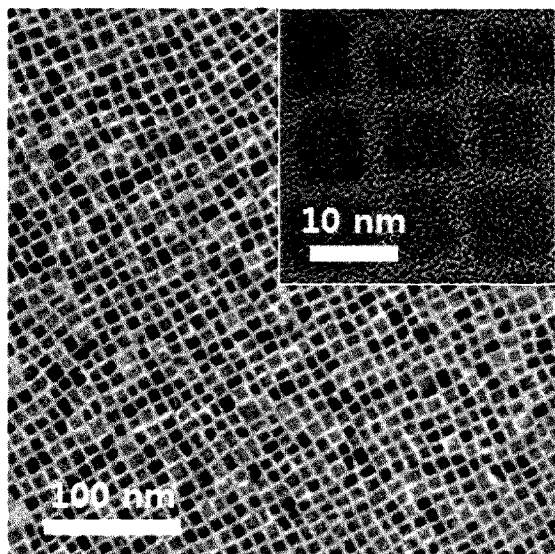
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING PEROVSKITE COMPOUND WITH IMPROVED COLOR PURITY AND PEROVSKITE PHOTOELECTRIC DEVICE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 색 순도가 향상된 페로브스카이트 화합물의 제조방법 및 이를 포함하는 페로브스카이트 광전 소자



(57) Abstract: Disclosed are a method for preparing a perovskite compound and a perovskite photoelectric device comprising same. A method for preparing a perovskite compound according to an embodiment of the present invention comprises the steps of: preparing a metal halide-ligand solution containing a divalent or trivalent metal cation and a monovalent anion; and preparing a perovskite compound, represented by the following chemical formula, by mixing the metal halide-ligand solution, a metal oleate solution containing a monovalent metal cation, and a halogen donor, wherein the halogen donor is a solution containing a halogen anion: [Chemical Formula]  $ABX_3$  (where A is a monovalent metal cation, B is a divalent metal cation, and X is a monovalent anion.)

(57) 요약서: 본 발명은 페로브스카이트 화합물의 제조방법 및 이를 포함하는 페로브스카이트 광전 소자를 개시한다. 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 제조방법은 2가 또는 3가의 금속 양이온 및 1가 음이온을 포함하는 금속 할라이드-리간드 용액을 제조하는 단계; 상기 금속 할라이드-리간드 용액, 1가 금속 양이온을 포함하는 금속 올레이트 용액 및 할로겐 공여체를 혼합하여 아래의 화학식으로 표시되는 페로브스카이트 화합물을 제조하는 단계를 포함하며, 상기 할로겐 공여체는 할로겐 음이온을 포함하는 용액인 것을 특징으로 한다. [화학식]  $ABX_3$  (여기서, A는 1가 금속 양이온, B는 2가 금속 양이온 및 X는 1가 음이온임.)



WO 2021/172842 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 색 순도가 향상된 페로브스카이트 화합물의 제조방법 및 이를 포함하는 페로브스카이트 광전 소자

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 색 순도가 향상된 페로브스카이트 화합물의 제조방법 및 이를 포함하는 페로브스카이트 광전 소자에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 금속 할라이드 페로브스카이트 태양 전지는 상용 태양 전지만큼 광전 변환 효율을 가지도록 발전해왔다.
- [3] 이는 페로브스카이트 물질이 직접 밴드 갭에 의한 높은 흡수 계수, 긴 수명에 따른 전하 캐리어의 긴 확산 길이, 작은 엑시톤 결합 에너지에 의한 높은 개방 회로 전압, 저온 용액 가공성 등과 같은 광기 전 특성이 적합하기 때문이다.
- [4] 이러한 특성으로 인해 나노 크기의 페로브스카이트는 광전자 장치에서 매우 매력적인 물질이다.
- [5] 특히 페로브스카이트 재료는 나노 스케일 결정 내에 엑시톤을 물리적으로 가두어 LED 제조에 문제가 되는 작은 엑시톤 결합 에너지를 극복할 수 있다.
- [6] 따라서 페로브스카이트 나노 결정은 색 순도가 높은 풀 컬러 LED를 시연하는데 이상적이다.
- [7] 또한 OLED, QDLED와 같은 상업용 LED와 비교할 때, 페로브스카이트 나노 크리스탈(PNC) 기반 LED는 공정 단계가 짧고 재료가 저렴하기 때문에 OLED보다 비용이 저렴하다.
- [8] 뿐만 아니라 PNC 기반 LED는 미세하고 균일한 크리스탈 크기 제어가 필요하지 않기 때문에 QDLED보다 전기적 특성을 쉽게 제어할 수 있다.
- [9] 현재, 금속 할라이드 페로브스카이트 나노 결정을 합성하기 위한 많은 실험 과정이 보고되었다.
- [10] 제안된 방법들 중에서, 핫 인젝션(hot-injection) 법은 옥타데센(ODE)에  $Pb^{2+}$  및 X-소스로 작용하는  $PbX_2$  ( $X=Cl, Br, I$ ) 염, 올레산, 올레일아민을 용해시켜 제조된 고온의 용액( $140\sim 200^{\circ}C$ )에 Cs-올레이트를 주입함으로써  $CsPbX_3$  페로브스카이트 나노 결정을 수득하였다.
- [11] 그러나 상기 방법은  $CsPbX_3$  페로브스카이트 나노 결정을 합성하기 위해,  $PbX_2$ 를 과량으로 사용하여 불충분한 할라이드 부분을 채우고  $PbX_2$  염을 혼합하여 밴드 갭을 조정하도록 제어하여 반응하지 못하는  $PbX_2$ 에 의해 불순물이 발생하는 문제점이 있었다.

#### 발명의 상세한 설명

#### 기술적 과제

- [12] 본 발명의 실시예는 페로브스카이트 화합물 제조 시 할로젠 공여체를 이용하여

부족한 할로젠 조성을 채워줌으로써, 불순물이 감소된 나노 크기의 페로브스카이트 화합물 결정을 제조할 수 있는 페로브스카이트 화합물의 제조방법을 제공하고자 한다.

- [13] 본 발명의 실시예는 페로브스카이트 화합물 제조 시 할로젠 공여체를 이용하여 균일한 할로젠 치환 반응을 수행할 수 있는 페로브스카이트 화합물의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [14] 본 발명의 실시예는 할로젠 공여체를 이용하여 제조된 페로브스카이트 화합물은 할로젠 음이온이 균일하게 치환되어 선풍이 좁아질 수 있는 페로브스카이트 화합물의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [15] 본 발명의 실시예는 페로브스카이트 화합물 제조 시 할로젠 공여체를 이용하여 종래보다 낮은 온도에서 불순물이 감소된 페로브스카이트 화합물을 제조할 수 있는 페로브스카이트 화합물의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [16] 본 발명의 실시예는 불순물이 적고 선풍이 좁은 페로브스카이트 화합물을 포함하여, PL 수명이 길고 색 순도가 높은 페로브스카이트 광전 소자를 제공하고자 한다.

### 과제 해결 수단

- [17] 본 발명에 따른 페로브스카이트 화합물의 제조방법은, 2가 또는 3가 금속 양이온 및 1가 음이온을 포함하는 금속 할라이드-리간드 용액을 제조하는 단계; 상기 금속 할라이드-리간드 용액, 1가 금속 양이온을 포함하는 금속 올레이트 용액 및 할로젠 공여체를 혼합하여 아래의 화학식으로 표시되는 페로브스카이트 화합물을 제조하는 단계를 포함하며, 상기 할로젠 공여체는 할로젠 음이온을 포함하는 용액인 것을 특징으로 한다.
- [18] [화학식]
- [19]  $A_nB_mX_c$
- [20] (여기서, A는 1가 금속 양이온, B는 2가 및 3가 금속 양이온 및 X는 1가 음이온임.)
- [21]  $a+2b=c$  (a,b,c 는 자연수) 또는  $a+3b=4c$  (a, b, c 는 자연수)
- [22] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 따르면, 상기 할로젠 공여체는 상기 금속 올레이트 용액과 반응하여 할로젠화 금속을 형성할 수 있다.
- [23] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 따르면, 상기 할로젠 공여체는 상기 페로브스카이트 화합물의 결정 핵을 생성할 수 있다.
- [24] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 따르면, 상기 페로브스카이트 화합물은 나노 크기의 나노막대(rod), 나노판(plate), 나노큐브(cube) 및 나노와이어 큐브(cube)로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 형상을 가질 수 있으며, 상기 페로브스카이트 화합물은 사방정계(orthorhombic), 입방정계(cubic), 정방정계(tetragonal), 이합체(dimer) 또는 층상(layer) 구조를

가지거나 이들 구조 중 2 이상의 구조가 혼재된 구조를 가질 수 있다.

- [25] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 따르면, 상기 페로브스카이트 화합물의 결정 크기는 1 nm 내지 100 nm일 수 있다.
- [26] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 따르면, 상기 할로젠 공여체와 상기 금속 할라이드-리간드 용액에 포함된 2가 또는 3가의 금속 양이온은 1:1 내지 10:1의 몰 비율로 포함할 수 있다.
- [27] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 따르면, 상기 X는 할로젠 치환 반응에 의해 서로 상이한 할로젠 음이온을 포함할 수 있다.
- [28] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 따르면, 상기 페로브스카이트 화합물은 상기 2가 또는 3가의 금속 양이온, 또는 상기 1가 음이온에 의해 형성된 금속 불순물을 포함하며, 상기 금속 불순물은 상기 페로브스카이트 화합물 전체 중량 대비 10 중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [29] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 따르면, 상기 페로브스카이트 화합물은 20 °C 내지 150°C에서 제조될 수 있다.
- [30] 본 발명에 따른 페로브스카이트 광전 소자는, 페로브스카이트 화합물의 제조방법에 따라 제조된 페로브스카이트 화합물을 포함할 수 있다.
- [31] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자에 따르면, 상기 페로브스카이트 화합물은 서로 상이한 할로젠 음이온을 포함하며, 상기 페로브스카이트 화합물의 엑시톤 결합 에너지에 따라 상기 페로브스카이트 광전 소자의 선폭이 조절될 수 있다.
- [32] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자에 따르면, 상기 페로브스카이트 광전 소자의 PLQY(photoluminescence quantum yield)는 70% 내지 100%일 수 있다.
- [33] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자에 따르면, 상기 페로브스카이트 광전 소자의 PL(photoluminescence) 선폭 (반치폭 = fwhm (full width at half maximum))은 상온(20 °C)에서 10 nm 내지 30 nm일 수 있다.
- [34] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자에 따르면, 상기 페로브스카이트 광전 소자의 EL(electroluminescence) 선폭은 15 nm 내지 40nm일 수 있다.
- [35] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자에 따르면, 상기 페로브스카이트 광전 소자의 PL(photoluminescence) 파장은 350nm 내지 1200nm일 수 있다.

### 발명의 효과

- [36] 본 발명의 실시예에 따르면, 페로브스카이트 화합물 제조 시 할로젠 공여체를 이용하여 부족한 할로젠 조성을 채워줌으로써, 불순물이 감소된 나노 크기의 페로브스카이트 화합물 결정을 제조할 수 있다.
- [37] 본 발명의 실시예에 따르면, 페로브스카이트 화합물 제조 시 할로젠 공여체를

이용하여 균일한 할로젠 치환 반응을 수행할 수 있다.

[38] 본 발명의 실시예에 따르면, 할로젠 공여체를 이용하여 제조된 페로브스카이트 화합물은 할로젠 음이온이 균일하게 치환되어 선풍이 좁아질 수 있다.

[39] 본 발명의 실시예에 따르면, 페로브스카이트 화합물 제조 시 할로젠 공여체를 이용하여 종래보다 낮은 온도에서 불순물이 감소된 페로브스카이트 화합물을 제조할 수 있다.

[40] 본 발명의 실시예에 따르면, 불순물이 적고 선풍이 좁은 페로브스카이트 화합물을 포함하여, PL 수명이 길고 색 순도가 높은 페로브스카이트 광전 소자를 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[41] 도 1a 내지 도 1c는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 모습을 도시한 TEM(transmission electron microscopy) 이미지 및 HR-TEM(high-resolution transmission electron microscopy) 이미지이다.

[42] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 PLQY(PL quantum yield)를 도시한 그래프이다.

[43] 도 3a 및 도 3b는 비교예 및 실시예의 페로브스카이트 화합물의 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 도 3c 및 도 3d는 비교예 및 실시예의 페로브스카이트 화합물의 선풍 및 PL 스펙트럼 피크 위치를 도시한 그래프이다.

[44] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 전압 대비 휘도를 도시한 그래프이다.

[45] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 EL(electroluminescence) 강도를 도시한 그래프이다.

[46] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 외부양자효율(external quantum efficiency)을 도시한 그래프이다.

[47] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 색 좌표를 도시한 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

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

[49] 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.

[50] 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.

- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 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.
- [56] 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.
- [57] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 제조방법은 2가 또는 3가의 금속 양이온 및 1가 음이온을 포함하는 금속 할라이드-리간드 용액을 제조하는 단계(S110), 상기 금속 할라이드-리간드 용액, 1가 금속 양이온을 포함하는 금속 올레이트 용액 및 할로젠 공여체를 혼합하여 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 화합물을 제조하는 단계(S120)를 포함한다.
- [58] [화학식 1]
- [59]  $A_nB_mX_c$
- [60] (여기서, A는 1가 금속 양이온이며, B는 2가 또는 3가 금속 양이온이고, X는 1가

음이온임.)

- [61]  $a+2b=c$  ( $a, b, c$  는 자연수) 또는  $a+3b=4c$  ( $a, b, c$  는 자연수)
- [62] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 B가 3가 양이온인 경우,  $a + 3b = 4c$ 를 만족하는 하기 화학식 1-1 내지 1-3으로 표시되는 화학식 중 어느 하나로 표시될 수 있다.
- [63] [화학식 1-1]
- [64]  $AMX_3$
- [65] [화학식 1-2]
- [66]  $AM_2X_7$
- [67] [화학식 1-3]
- [68]  $A_3M_2X_9$
- [69] 상기 화학식 1-1 내지 1-3에서 A는 1가 양이온이며, M은 3가 양이온이며, X는 1가 음이온이다.
- [70] 상기 금속 할라이드-리간드 용액은 2가 또는 3가의 금속 양이온, 1가 음이온 및 리간드를 포함하는 것으로, 후술할 단계 S120에서 제조하는 페로브스카이트 화합물에 포함되는 2가 또는 3가의 금속 양이온과 1가 음이온을 제공하는 전구체 용액일 수 있다.
- [71] 상기 1가 금속 양이온은 알킬암모늄, 포름아미디늄, 구아니디늄,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Fr^+$ ,  $Cu(I)^+$ ,  $Ag(I)^+$  및  $Au(I)^+$  중 어느 하나를 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [72] 상기 2가 금속 양이온은  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ti^{2+}$ ,  $Zr^{2+}$ ,  $Hf^{2+}$  및  $Rf^{2+}$  중 어느 하나를 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [73] 상기 3가 금속 양이온은  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$  및  $In^{3+}$  중 어느 하나를 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [74] 상기 1가 음이온은 할로젠 이온( $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ),  $SCN^-$ ,  $PF_6^-$  및  $BF_4^-$  중 어느 하나를 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [75] 상기 1가 음이온은  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  및  $I^-$ 를 포함하는 할로젠 음이온,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$  및  $SCN^-$  중 어느 하나를 포함할 수 있으며, 상기 물질에 제한되는 것은 아니다.
- [76] 상기 리간드는 올레일아민(oleylamine, OLAm) 및 올레익산(oleic acid, OA) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 상기 물질에 제한되는 것은 아니다.
- [77] 예를 들어, 상기 금속 할라이드-리간드 용액은 2가 금속 양이온으로  $Pb^{2+}$ , 1가 음이온으로  $Br^-$ , 상기 리간드로 OLAm 및 OA를 포함할 수 있으며, 이에 따라  $(OLAm)_2PbBr_2(OA)_2$ 를 포함할 수 있다.
- [78] 단계 S120은 상기 금속 할라이드-리간드 용액과 1가 금속 양이온을 포함하는 금속 올레이트 용액 및 할로젠 공여체를 혼합하여 아래의 화학식 2로 표시되는 페로브스카이트 화합물을 제조할 수 있다.
- [79] [화학식 2]
- [80]  $ABX_3$

- [81] 여기서, A는 상기 금속 올레이트 용액에 포함된 1가 금속 양이온, B는 상기 금속 할라이드-리간드 용액에 포함된 2가 금속 양이온 및 X는 상기 금속 할라이드-리간드 용액에 포함된 1가 음이온 또는 상기 할로젠 공여체에 포함된 할로젠 음이온이다.
- [82] 이때, 상기 할로젠 공여체는 할로젠 음이온을 포함하는 용액으로, 상기 할로젠 음이온은 F, Cl, Br 및 I 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [83] 실시예에 따라서, 상기 할로젠 공여체는 탄소 개수가 1개 내지 20개인 알킬기 또는 수소(H)가 할로젠 음이온과 이온 결합한 용액일 수 있으며, 예를 들어 상기 할로젠 공여체는 HBr일 수 있다.
- [84] 상기 금속 올레이트 용액은 1가 금속 양이온을 포함하는 전구체와 올레익산을 혼합하여 제조될 수 있다.
- [85] 상기 1가 금속 양이온은  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Fr}^+$ ,  $\text{Cu(I)}^+$ ,  $\text{Ag(I)}^+$ ,  $\text{Au(I)}^+$  또는 이들의 조합일 수 있으나, 상기 물질에 제한되는 것은 아니다.
- [86] 예를 들어, 상기 금속 올레이트 용액은 1가 금속 양이온인  $\text{Cs}^+$ 를 포함하는  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ (cesium carbonate)와 올레익산의 혼합으로 제조될 수 있으며, 이에 따라 Cs-OA를 포함할 수 있다.
- [87] 상기 할로젠 공여체는 상기 금속 올레이트 용액과 반응하여 할로젠화 금속을 형성할 수 있다.
- [88] 구체적으로, 상기 할로젠 공여체에 포함된 할로젠 음이온과 상기 금속 올레이트 용액에 포함된 1가 금속 양이온이 반응하여 할로젠화 금속을 형성할 수 있다.
- [89] 예를 들어, 금속 올레이트 용액에 포함된  $\text{Cs}^+$ 와 상기 할로젠 공여체의 Br가 반응하여 CsBr을 형성할 수 있다.
- [90] 상기 할로젠 공여체는 상기 금속 올레이트 용액과 반응하여 할로젠화 금속을 형성하고, 상기 금속 할라이드-리간드 용액에 포함된 2가 또는 3가의 금속 양이온과 1가 음이온과 반응하여 페로브스카이트 화합물의 결정 핵을 형성할 수 있다. 이때, 형성된 결정 핵이 결정 성장이 이루어지면서 페로브스카이트 화합물의 최종 생성물을 합성할 수 있다.
- [91] 실시예에 따라서, 상기 할로젠 공여체는 상기 금속 할라이드-리간드 용액에 포함된 1가 음이온과 동일하거나 상이한 할로젠 음이온을 포함할 수 있다.
- [92] 상기 할로젠 공여체에 포함된 할로젠 음이온이 상기 금속 할라이드-리간드 용액에 포함된 1가 음이온과 동일한 경우, 상기 할로젠 공여체는 상기 페로브스카이트 화합물의 결정 핵을 생성함으로써, 나노 크기의 큐브(cube) 결정 구조상을 가지는 페로브스카이트 화합물 결정을 제조할 수 있다.
- [93] 상기 페로브스카이트 화합물은 나노 크기의 나노막대(rod), 나노판(plate), 나노큐브(cube) 및 나노와이어 큐브(cube)로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 형상을 가질 수 있으며, 상기 페로브스카이트 화합물은 사방정계(orthorhombic), 입방정계(cubic), 정방정계(tetragonal), 이합체(dimer) 또는 층상(layer) 구조를

가지거나 이들 구조 중 2 이상의 구조가 혼재된 구조를 가질 수 있다.

- [94] 예를 들어, 상기 금속 할라이드-리간드 용액이 (OLAm)PbBr<sub>2</sub>(OA)를 포함하고, 상기 할로젠 공여체가 Br를 포함하는 경우, 상기 할로젠 공여체는 상기 페로브스카이트 화합물의 결정 핵을 생성하여 CsPbBr<sub>3</sub> 결정 화합물이 제조될 수 있다.
- [95] 상기 할로젠 공여체에 포함된 할로젠 음이온이 상기 금속 할라이드-리간드 용액에 포함된 1가 음이온과 동일한 경우에는, 부족한 할로젠 조성을 채워주어 종래 기술인 핫 인젝션(hot-injection)법으로 제조되는 페로브스카이트 화합물보다 금속 불순물을 적게 포함할 수 있다.
- [96] 상기 금속 불순물은 상기 단계 S120에서 상기 금속 할라이드-리간드 용액에 포함된 2가 또는 3가 금속 양이온과 1가 음이온이 상기 할로젠 공여체 및 상기 금속 올레이트 용액과 미처 반응하지 못한 물질로, 상기 페로브스카이트 화합물의 PL 퀸칭(quenching) 현상을 유발할 수 있다.
- [97] 예를 들어, 상기 금속 할라이드-리간드 용액이 (OLAm)PbBr<sub>2</sub>(OA)인 경우 PbBr<sub>2</sub>가 상기 할로젠 공여체 및 상기 금속 올레이트 용액과 미처 반응하지 못하여, 상기 페로브스카이트 화합물에 Pb 또는 PbBr<sub>2</sub>가 금속 불순물로 존재할 수 있다.
- [98] 그러나, 상기 할로젠 공여체는 상기 페로브스카이트 화합물의 결정을 생성할 시 부족한 할로젠 조성을 채워주어 상기 금속 할라이드-리간드 용액에 포함된 2가 또는 3가 금속 양이온 및 1가 음이온이 충분히 반응할 수 있게 되어, 상기 페로브스카이트 화합물은 종래보다 금속 불순물을 적게 포함할 수 있다.
- [99] 상기 할로젠 공여체에 포함된 할로젠 음이온이 상기 금속 할라이드-리간드 용액에 포함된 1가 음이온과 상이한 경우, 할로젠 치환 반응에 의해 상기 할로젠 음이온과 상기 1가 음이온이 균일하게 치환될 수 있다.
- [100] 예를 들어, 상기 금속 할라이드-리간드 용액이 (OLAm)PbBr<sub>2</sub>(OA)를 포함하고, 상기 할로젠 공여체가 I를 포함하는 경우, 아래의 반응식과 같은 할로젠 치환 반응이 일어날 수 있다.
- [101] [반응식]
- [102]  $\text{PbBr}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{PbBr}_{2-x}\text{I}_x$  (이때,  $0 < x < 3$ )
- [103] 할로젠 치환된  $\text{PbBr}_{2-x}\text{I}_x$  이 금속 올레이트 용액과 반응하여 X 사이트에 서로 상이한 두 개의 할로젠 음이온이 포함된 페로브스카이트 화합물이 제조될 수 있다.
- [104] 상기 할로젠 치환 반응에 따라 상기 페로브스카이트 화합물은 청색, 적색 또는 녹색을 포함하는 색상을 발광할 수 있는데, 상기 할로젠 공여체를 이용하여 상기 1가 음이온과 상기 할로젠 음이온을 균일하게 치환할 수 있어 페로브스카이트 화합물의 선폭을 감소시킬 수 있다.
- [105] 또한, 상기 X 사이트에 서로 상이한 할로젠 음이온을 포함하는 페로브스카이트 화합물은 상기 X 사이트에 단일 할로젠 음이온을 포함하는 경우보다 엑시톤 결합 에너지(exciton binding energy)가 감소하여 PL 강도가 감소하고, 선폭(full

width at half maximum; fwhm)이 좁을 수 있다.

[106] 한편, 엑시톤 결합에너지는 유전율의 제공에 반비례하며, 유효 질량과 비례 관계에 있다. 할로젠 원소는 유전율의 경우,  $Cl < Br < I$ 의 값을 나타내며, 유효 질량의 경우  $Cl > Br > I$ 의 값을 가지는 바, 엑시톤 결합에너지는  $Cl > Br > I$ 의 경향을 나타낸다. 또한, PL 선평은  $Cl < Br < I$ 의 순서로 넓어지며, PL 강도는 동일물질에서 결합에너지가 클수록 증가한다.

[107] 이에 따라, 상기 단계 S120은 상기 금속 할라이드-리간드 용액 및 상기 금속 올레이트 용액에 서로 상이한 할로젠 음이온을 포함하는 할로젠 공여체를 혼합하여, 선평이 좁으면서 금속 불순물이 거의 없는 페로브스카이트 화합물을 제조할 수 있다.

[108] 상기 단계 S120은 상기 금속 할라이드-리간드 용액에 포함된 2가 또는 3가 금속 양이온 대비 상기 할로젠 공여체의 몰 비율을 조절하여 상기 페로브스카이트 화합물의 엑시톤 결합 에너지를 조절할 수 있다.

[109] 구체적으로, 상기 단계 S120은 상기 할로젠 공여체와 상기 금속 할라이드-리간드 용액에 포함된 (2가 또는 3가) 금속 양이온은 1:1 내지 10:1의 몰 비율로 포함하도록 상기 할로젠 공여체와 상기 금속 할라이드-리간드 용액을 혼합할 수 있다. 1:1의 몰 비율은 화학량론에 따른 최소값이며, 10:1를 초과하면 할로젠 공여체의 용매인 증류수(DI water) 양이 증가하여 생성되는 페로브스카이트 화합물이 증류수에 의해 분해될 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 금속 할라이드-리간드 용액에 포함된 금속 양이온은 1:1 내지 3:1의 몰 비율일 수 있으며, 보다 더 바람직하게는 3:1의 몰 비율로 포함하도록 상기 할로젠 공여체와 상기 금속 할라이드-리간드 용액을 혼합할 수 있다. 다만, 증류수를 용매로 이용하지 않는 기체(gas) 상의 할로젠 공여체(R-X or H-X)를 이용하는 경우에는 상기의 몰 비율 제한을 받지 아니한다.

[110] 상기 페로브스카이트 화합물의 결정 크기는 1nm 내지 100nm일 수 있다.

[111] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 제조방법은 140°C 내지 200°C에서 수행되는 종래의 핫 인젝션 법보다 낮은 온도에서 금속 불순물 함량이 적고 선평이 좁은 페로브스카이트 화합물을 제조할 수 있다.

[112] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 제조방법은 20°C 내지 150°C에서 페로브스카이트 화합물을 제조할 수 있다.

[113] 정리하면, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 제조방법은 페로브스카이트 화합물 제조 시 할로젠 공여체를 더 첨가하여 부족한 할로젠 조성을 채워주어 균일한 할로젠 치환이 가능하며, 종래보다 금속 불순물을 현저히 감소시켜 상온에서도 순도 높은 나노 크기의 페로브스카이트 화합물 결정을 제조할 수 있다.

[114] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 할로젠 공여체를 이용한 할로젠 치환 반응을 통해 페로브스카이트 화합물에 서로 상이한 할로젠 음이온이 포함될 수 있으며, 할로젠 공여체를 더 첨가하는 공정만으로도 엑시톤

결합 에너지를 감소시켜 종래보다 선풍을 감소시킬 수 있다.

[115] 이하, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 제조방법으로부터 제조된 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 광전 소자에 대해 설명하도록 한다.

[116] 상기 페로브스카이트 광전 소자에 포함된 페로브스카이트 화합물은 상술한 페로브스카이트 화합물의 제조방법의 구성요소를 포함하므로 중복 설명은 생략하도록 한다.

[117] 본 발명의 페로브스카이트 광전 소자는 제1 전극, 전자 수송층, 광 활성층, 정공 수송층 및 제2 전극을 포함할 수 있다.

[118] 상기 제1 전극은 기판 상에 형성될 수 있으며, 상기 기판은 유기물 기판 또는 무기물 기판일 수 있다.

[119] 무기물 기판은 유리, 석영(Quartz),  $Al_2O_3$ , SiC, Si, GaAs 또는 InP을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[120] 유기물 기판은 케톤 호일, 폴리아미드(polyimide, PI), 폴리에테르술폰(polyethersulfone, PES), 폴리아크릴레이트(polyacrylate, PAR), 폴리에테르 이미드(polyetherimide, PEI), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide, PPS), 폴리아릴레이트(polyarylate), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 셀룰로오스 트리아세테이트(cellulose triacetate, CTA) 및 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate, CAP)로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[121] 무기물 기판 및 유기물 기판은 광이 투과되는 투명한 소재로 이루어지는 것이 바람직하며, 상기 기판이 유기물 기판일 경우 페로브스카이트 광전 소자의 유연성을 높일 수 있다.

[122] 제1 전극은 기판 상에 형성되는 것으로, 페로브스카이트 광전 소자가 인버티드 구조인 경우 양극의 역할을 수행할 수 있다.

[123] 예를 들어, 제1 전극은 불소 함유 산화주석(Fluorine doped Tin Oxide, FTO), 인듐 함유 산화주석(Indium doped Tin Oxide, ITO), 알루미늄 함유 산화아연(Al-doped Zinc Oxide, AZO), 인듐 함유 산화아연(Indium doped Zinc Oxide, IZO) 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[124] 바람직하게는, 제1 전극은 광 활성층의 최고 준위 점유 분자궤도(HOMO; highest occupied molecular orbital) 준위로 정공의 주입이 용이하도록 일함수가 크면서 투명한 전극인 ITO를 포함할 수 있다.

[125] 제1 전극은 기판 상에 열기상증착(thermal evaporation), 전자빔증착(e-beam evaporation), RF 스퍼터링(Radio Frequency sputtering), 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering), 진공증착(vacuum deposition) 또는 화학적 증착(chemical vapor deposition) 중 어느 하나의 방법으로 형성될 수 있다.

- [126] 또한, 제1 전극은 OMO(O=organic(유기물) 또는 metal oxide(금속산화물), M=metal(금속)) 구조의 투명 전도성 전극을 포함할 수 있다.
- [127] 실시예에 따라서, 제1 전극은 면 저항이  $1\Omega/\text{cm}^2$  내지  $1000\Omega/\text{cm}^2$ 이며, 투과율은 80% 내지 99.9%일 수 있다.
- [128] 제1 전극의 면 저항이  $1\Omega/\text{cm}^2$  미만일 경우 투과율이 저하되어 투명 전극으로 사용하기 어렵고,  $1000\Omega/\text{cm}^2$  초과일 경우 면 저항이 높아 페로브스카이트 광전 소자의 성능이 저하되는 단점이 있다.
- [129] 또한, 제1 전극의 투과율이 80% 미만일 경우 광 추출이나 빛의 투과가 낮아 페로브스카이트 광전 소자의 성능이 저하되는 단점이 있다.
- [130] 전자 수송층은 제1 전극 및 광 활성층 사이에 형성되어, 광 활성층과 제1 전극 사이에서 전자를 용이하게 전달할 수 있다.
- [131] 페로브스카이트 광전 소자가 발광 소자로 사용되는 경우, 전자 수송층은 제2 전극으로부터 주입된 전자를 광 활성층으로 이동시킬 수 있고, 페로브스카이트 광전 소자가 태양전지로 사용되는 경우, 광 활성층에서 생성된 전자가 제1 전극으로 용이하게 전달되도록 할 수 있다.
- [132] 실시예에 따라서, 전자 수송층은 풀러렌(fullerene, C60), 풀러렌 유도체, 페릴렌(perylene), TPBi(2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)), PBI(polybenzimidazole) 및 PTCBI(3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bis-benzimidazole), NDI(Naphthalene diimide) 및 이들의 유도체,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnSnO}_3$ , 2,4,6-Tris(3-(pyrimidin-5-yl)phenyl)-1,3,5-triazine, 8-Hydroxyquinolinolato-lithium, 1,3,5-Tris(1-phenyl-1Hbenzimidazol-2-yl)benzene, 6,6'-Bis[5-(biphenyl-4-yl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]-2,2'-bipyridyl, 4,4'-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)biphenyl(BTB),  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ (Rubidium carbonate),  $\text{ReO}_3$ (Rhenium(VI) oxide) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [133] 상기 풀러렌 유도체는 PCBM((6,6)-phenyl-C61-butyric acid-methylester) 또는 PCBCR((6,6)-phenyl-C61-butyric acid cholesteryl ester)일 수 있으나, 상기 물질들에 한정되는 것은 아니다.
- [134] 실시예에 따라서, 페로브스카이트 광전 소자가 인버티드 구조인 경우 전자 수송층으로  $\text{TiO}_2$  계열이나  $\text{Al}_2\text{O}_3$  계열의 다공성 물질이 주로 사용될 수 있다.
- [135] 광 활성층은 상술한 페로브스카이트 화합물의 제조방법으로 제조된 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것으로, 중복 설명은 생략하도록 한다.
- [136] 상기 페로브스카이트 화합물은 하기의 화학식 1로 표시될 수 있으며, 바람직하게는 하기의 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [137] [화학식 1]
- [138]  $\text{A}_a\text{B}_b\text{X}_c$
- [139] (여기서, A는 1가 금속 양이온이며, B는 2가 또는 3가 금속 양이온이고, X는 1가 음이온임.)
- [140]  $a+2b=c$  (a,b,c 는 자연수) 또는  $a+3b=4c$  (a, b, c 는 자연수)

- [141]
- [142] [화학식 2]
- [143]  $ABX_3$
- [144] 여기서, A는 1가 금속 양이온, B는 2가 금속 양이온 및 X는 1가 음이온이다.
- [145] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 B가 3가 양이온인 경우,  $a+3b=4c$ 를 만족하는 하기 화학식 1-1 내지 1-3으로 표시되는 화학식 중 어느 하나로 표시될 수 있다.
- [146] [화학식 1-1]
- [147]  $AMX_3$
- [148] [화학식 1-2]
- [149]  $AM_2X_7$
- [150] [화학식 1-3]
- [151]  $A_3M_2X_9$
- [152] 상기 화학식 1-1 내지 1-3에서 A는 1가 양이온이며, M은 3가 양이온이며, X는 1가 음이온이다.
- [153] 상기 금속 할라이드-리간드 용액은 2가 또는 3가의 금속 양이온, 1가 음이온 및 리간드를 포함하는 것으로, 후술할 단계 S120에서 제조하는 페로브스카이트 화합물에 포함되는 2가 또는 3가의 금속 양이온과 1가 음이온을 제공하는 전구체 용액일 수 있다.
- [154] 상기 1가 금속 양이온은 알킬암모늄, 포름아미디늄, 구아니디늄,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Fr^+$ ,  $Cu(I)^+$ ,  $Ag(I)^+$  및  $Au(I)^+$  중 어느 하나를 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [155] 상기 2가 금속 양이온은  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ti^{2+}$ ,  $Zr^{2+}$ ,  $Hf^{2+}$  및  $Rf^{2+}$  중 어느 하나를 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [156] 상기 3가 금속 양이온은  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$  및  $In^{3+}$  중 어느 하나를 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [157] 상기 1가 음이온은 할로젠 이온( $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ),  $SCN^-$ ,  $PF_6^-$  및  $BF_4^-$  중 어느 하나를 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [158] 상기 1가 음이온은  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  및  $I^-$ 를 포함하는 할로젠 음이온,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$  및  $SCN^-$  중 어느 하나를 포함할 수 있으며, 상기 물질에 제한되는 것은 아니다.
- [159] 상기 리간드는 올레일아민(oleylamine, OLAm) 및 올레익산(oleic acid, OA) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 상기 물질에 제한되는 것은 아니다.
- [160] 예를 들어, 상기 금속 할라이드-리간드 용액은 2가 금속 양이온으로  $Pb^{2+}$ , 1가 음이온으로  $Br^-$ , 상기 리간드로 OLAm 및 OA를 포함할 수 있으며, 이에 따라  $(OLAm)_2PbBr_2(OA)_2$ 를 포함할 수 있다.
- [161] 실시예에 따라, 상기 X는 단일의 할로젠 음이온을 포함하거나, 서로 상이한 할로젠 음이온을 포함할 수 있다.
- [162] 예를 들어, 상기 페로브스카이트 화합물은  $CsPbBr_3$ 이거나,  $CsPbBr_{3-x}I_x$ 일 수

있다.

- [163] 상기 페로브스카이트 화합물의 X가 서로 상이한 할로젠 음이온을 포함하는 경우, 상기 페로브스카이트 화합물의 엑시톤 결합 에너지에 따라 상기 페로브스카이트 광전 소자의 선폭이 조절될 수 있다.
- [164] 구체적으로, 상기 페로브스카이트 화합물의 X가 서로 상이한 할로젠 음이온을 포함하면, 상기 페로브스카이트 화합물의 엑시톤 결합 에너지가 감소하게 되고 이에 따라 상기 페로브스카이트 화합물을 포함하는 페로브스카이트 광전 소자의 선폭이 좁아질 수 있다.
- [165] 정공 수송층은 광 활성층 상이 형성되는 것으로, 페로브스카이트 광전 소자가 발광 소자로 사용되는 경우, 제2 전극으로부터 주입된 정공을 광 활성층으로 이동시키는 역할을 하고, 페로브스카이트 광전 소자가 태양전지로 사용되는 경우, 광 활성층에서 생성된 정공을 제2 전극으로 용이하게 전달되도록 할 수 있다.
- [166] 예를 들어, 정공 수송층은 P3HT (poly[3-hexylthiophene]), MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylene vinylene), MEH-PPV (poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]), P3OT (poly(3-octyl thiophene)), POT (poly(octyl thiophene)), P3DT (poly(3-decyl thiophene)), P3DDT (poly(3-dodecyl thiophene)), PPV (poly(p-phenylene vinylene)), TFB (poly(9,9'-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenyl amine)), Polyaniline, Spiro-MeOTAD ([2,2',7,7'-tetrakis (N,N-dimethoxyphenylamine)-9,9'-spirobi fluorine]), CuSCN, CuI, MoO<sub>x</sub>, VO<sub>x</sub>, NiO<sub>x</sub>, CuO<sub>x</sub>, PCPDTBT (Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl][4,4-bis(2-ethylhexyl-4H- cyclopenta [2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl)], Si-PCPDTBT (poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PBDTTPD (poly((4,8-diethylhexyloxy) benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene)-2,6-diyl)-alt-((5-octylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)-1,3-diyl)), PFDTBT (poly[2,7-(9-(2-ethylhexyl)-9-hexyl-fluorene)-alt-5,5-(4', 7,-di-2-thienyl-2',1', 3'-benzothiadiazole)]), PFO-DBT (poly[2,7-9,9-(dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2', 1', 3'-benzothiadiazole)]), PSiFDTBT (poly[(2,7-dioctylsilafuorene)-2,7-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole)-5,5'-diyl]), PSBTBT (poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl]), PCDTBT (Poly [[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4, 7-diyl-2,5-thiophenediyl]), PFB (poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis(N,N'-(4-butylphenyl))bis(N,N'-phenyl-1,4-phenylene)diamine), F8BT (poly(9,9'-dioctylfluorene-cobenzothiadiazole)), PEDOT

(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), PEDOT:PSS, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), PTAA (poly(triarylamine)), poly(4-butylphenyldiphenyl-amine), 4,4'-bis[N-(1-naphtyl)-N-phenylamino]-biphenyl (NPD), PFI(perfluorinated ionomer)와 혼합된 PEDOT:PSS비스(N-(1-나프틸-n-페닐))벤지딘( $\alpha$ -NPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-벤지딘 (NPB), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-디페닐-4,4'-디아민 (TPD), 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4''-트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4''-트리스(3-메틸페닐아미노)페녹시벤젠(m-MTDAPB), 스타버스트(starburst)형 아민류인 4,4',4''-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민(TCTA), 4,4',4''-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐아미노)-트리페닐아민(2-TNATA) 및 이들의 공중합체에서 적어도 하나 이상 선택될 수 있으나, 상기 물질들에 한정되는 것은 아니다.

- [167] 제2 전극은 정공 수송층 상에 형성되는 것으로, 페로브스카이트 광전 소자가 인버티드 구조인 경우 음극의 역할을 수행할 수 있다.
- [168] 예를 들어, 제2 전극은 리튬플로라이드/알루미늄(LiF/Al), 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 탄소(C), 황화코발트(CoS), 황화구리(CuS), 산화니켈(NiO) 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [169] 제2 전극은 제1 전극에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 형성될 수 있으므로 중복 설명은 생략한다.
- [170] 제2 전극은 광 활성층의 최고준위 점유 분자궤도(HOMO) 준위로 정공의 주입이 용이하도록 낮은 일함수를 가지며, 내부 반사율이 뛰어난 금속류의 전극이 사용될 수 있다.
- [171] 이러한 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자는 상기 광 활성층을 통해 RGB 색상을 발현할 수 있는 발광 소자, 광 검출기, 엑스레이 검출기, 태양 전지 중 어느 하나가 될 수 있다.
- [172] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 PL(photoluminescence) 선폭(반치폭 = fwhm (full width at half maximum)은 상온(20 °C)에서 10 nm 내지 30 nm일 수 있으며, 바람직하게는 15 nm 내지 20nm일 수 있다.
- [173] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 EL(electroluminescence) 선폭은 15 nm 내지 40 nm일 수 있으며, 바람직하게는 22nm 내지 30nm일 수 있다.
- [174] 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자는 금속 불순물이 적으면서 서로 상이한 1가 음이온을 포함하는 페로브스카이트 화합물을 이용하여, 좁은 선폭 및 우수한 PL 수명을 가질 수 있다.
- [175] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자는 금속 불순물이

적은 페로브스카이트 화합물을 포함하여, 우수한 색 순도를 발현할 수 있다.

[176] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 PLQY(photoluminescence quantum yield)는 70% 내지 100%일 수 있으며, 바람직하게는 70% 내지 95%일 수 있다.

[177] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 PL(photoluminescence) 파장은 350 nm 내지 1200 nm일 수 있으며, 바람직하게는 420nm 내지 670nm일 수 있다.

[178] 이하, 페로브스카이트 화합물 및 이를 포함하는 페로브스카이트 광전 소자를 실시예 및 비교예에 따라 제조한 후 광학적 특성 및 소자 특성 평가를 수행하였다.

[179] **1. 페로브스카이트 화합물의 제조**

[180] **[실시예 1]**

[181] 톨루엔 6 mL에 올레일아민(OLAm) 8 mL, 올레익산(OA) 6 mL 및 PbBr<sub>2</sub> 0.734g을 80°C에서 혼합 및 교반하여 (OLAm)PbBr<sub>2</sub>(OA) 용액을 제조하였다.

[182] 그리고, 톨루엔 7 mL, 올레익산(OA) 3 mL, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.326 g을 80 °C에서 투명해질 때까지 교반하여 Cs(OA) 용액을 제조하였다.

[183] 이후, 톨루엔 20 mL와 (OLAm)PbBr<sub>2</sub>(OA) 용액에 2 mL를 혼합하여 60 내지 65 °C 오일베스(oil bath)에서 교반시킴과 동시에 Cs(OA) 용액 1 mL, 할로젠 공여체인 HBr 69 ul를 적가하였다. 총 5분(min) 동안 교반하면서, CsPbBr<sub>3</sub> 페로브스카이트 화합물 나노 결정을 제조하였다.

[184] 이때, HBr과 PbBr<sub>2</sub>의 몰 비율은 3:1이었다.

[185] 이후, 혼합 용액을 상온에 두어 식혀주고 순수한 CsPbBr<sub>3</sub> 페로브스카이트 화합물 나노 결정을 얻기 위해 원심 분리를 이용하여 큰 입자를 걸러 주었다.

[186] **[비교예 1]**

[187] HBr과 PbBr<sub>2</sub>의 몰 비율이 2:1인 것을 제외하고는, 상기 [실시예 1]과 동일한 방법으로 페로브스카이트 화합물을 제조하였다.

[188] **[비교예 2]**

[189] HBr과 PbBr<sub>2</sub>의 몰 비율이 1:1인 것을 제외하고는, 상기 [실시예 1]과 동일한 방법으로 페로브스카이트 화합물을 제조하였다.

[190] **[실시예 2]**

[191] 할로젠 공여체로 HBr 23ul와 함께 HI 54ul를 적가하여 CsPbBr<sub>3-x</sub>I<sub>x</sub> 페로브스카이트 화합물 나노 결정을 제조한 것을 제외하고는, 상기 [실시예 1]과 동일한 방법으로 페로브스카이트 화합물을 제조하였다

[192] **[비교예 3]**

[193] 옥타데센(octadecene, ODE) 40 mL, 올레익산(oleic acid) 2.5 mL, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.814 g을 혼합하여 150 °C, 질소(N<sub>2</sub>) 분위기에서 투명해질 때까지 교반하여 Cs(OA) 용액을 제조하였다. 그리고, 옥타데센 5 mL에 올레일아민(Oleylamine) 0.5 mL, 올레익산 0.5 mL, PbI<sub>2</sub> 0.058 g, PbBr<sub>2</sub> 0.023 g을 혼합하여 120 °C, 질소 분위기에서

완벽하게 녹을 때까지 교반하여 금속 할라이드-리간드 용액을 제조하였다.

[194] 그 후, 금속 할라이드-리간드 용액을 160 °C까지 승온시킨 뒤, 제조해두었던 Cs(OA) 0.4 mL를 주입하고 30초(s) 정도 교반시키면서  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$  페로브스카이트 화합물 나노 결정을 제조하였다.

[195] 그 후, 제조된  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$  페로브스카이트 화합물 나노 결정 용액을 얼음물로 식혀주었다. 그리고 난 후, 순수한  $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$  페로브스카이트 화합물 나노 결정을 얻기 위해서 원심 분리를 이용해 침전물을 수집한 뒤, 톨루엔에 재분산하였다.

[196] 2. 페로브스카이트 광전 소자의 제조

[197] [실시예 3]

[198] 세척된 ITO 기판(Hanalin Tech Co., Ltd.) 에 PEDOT:PSS:PFI를 3000rpm에서 60초 동안 스핀 코팅하여 정공 주입층을 형성하였다.

[199] 이후, PEDOT:PSS:PFI/ITO 기판 상에 상기 [실시예 1]을 포함하는 용액을 1500rpm에서 90초 동안 스핀 코팅하여 광 활성층(perovskite nanocrystal layer, PNC layer)을 형성하였다.

[200] 이후, TPBi 및 LiF를 증착하여 전자 주입층을 형성한 후 Al 전극을 증착하여 RGB 색상의 페로브스카이트 발광 소자를 제조하였다.

[201] 상기 실시예 및 비교예를 페로브스카이트 화합물 및 사용된 시료의 혼합 물 비율에 따라 요약하면 아래의 표와 같다.

[202] [표]

[203]

|                     |       | 페로브스카이트<br>화합물 종류               | 할로겐 공여체 :<br>$\text{PbBr}_2$ (물 비율) | 제조 방법         |
|---------------------|-------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------|
| 페로브스카이트<br>화합물 특성   | 실시예 1 | $\text{CsPbBr}_3$               | 3 : 1                               | 할로겐 공여체<br>이용 |
|                     | 비교예 1 |                                 | 2 : 1                               | 할로겐 공여체<br>이용 |
|                     | 비교예 2 |                                 | 1 : 1                               | 할로겐 공여체<br>이용 |
|                     | 실시예 2 | $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ | 3 : 1                               | 할로겐 공여체<br>이용 |
|                     | 비교예 3 |                                 | -                                   | 핫 인젝션 법       |
| 페로브스카이트<br>발광 소자 특성 | 실시예 3 | $\text{CsPbBr}_3$               | 3 : 1                               | 할로겐 공여체<br>이용 |

[204] 도 1a 내지 도 1c는 비교예 및 실시예에 대한 페로브스카이트 화합물의 모습을 도시한 TEM(transmission electron microscopy) 이미지 및 HR-TEM(high-resolution transmission electron microscopy) 이미지이다.

- [205] 도 1a 및 도 1b는 각각 상기 비교예 2 및 비교예 1에 대한 페로브스카이트 화합물의 모습을 도시한 TEM 이미지 및 HR-TEM 이미지이며, 도 1c는 상기 실시예 1에 대한 페로브스카이트 화합물의 모습을 도시한 TEM 이미지 및 HR-TEM 이미지이다.
- [206] 도 1a 내지 도 1c를 참조하면, 상기 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 페로브스카이트 화합물 모두 나노 크기의 큐빅 결정 구조를 가지는 것을 알 수 있다.
- [207] 도 1a 및 도 1b에 삽입된 HR-TEM 이미지를 참조하면, HBr 및 PbBr<sub>2</sub>의 몰 비율이 각각 2:1 및 1:1인 상기 비교예 2 및 상기 비교예 1은 검정색 점으로 나타난 금속 불순물을 포함하는 것을 확인할 수 있다.
- [208] 반면, 도 1c에 삽입된 HR-TEM 이미지를 참조하면, HBr 및 PbBr<sub>2</sub>의 몰 비율이 3:1인 상기 실시예 1은 검정색 점이 상기 비교예 1 및 비교예 2보다 흐릿하게 나타난 것으로 보아 상대적으로 금속 불순물을 적게 포함하는 것을 확인할 수 있다.
- [209] 따라서, 본 발명은 할로젠 공여체를 이용하여 페로브스카이트 화합물 결정을 제조함으로써 페로브스카이트 화합물 내 금속 불순물 함량을 감소시킬 수 있다.
- [210] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 화합물의 PLQY(PL quantum yield)를 도시한 그래프이다.
- [211] 이때, 도 2에 기재된 HBr x1은 상기 비교예 2의 페로브스카이트 화합물, HBr x2는 상기 비교예 1의 페로브스카이트 화합물, HBr x3은 상기 실시예 1의 페로브스카이트 화합물을 의미한다.
- [212] 도 2를 참조하면, HBr 및 PbBr<sub>2</sub>의 몰 비율이 1:1인 상기 비교예 2의 PLQY는 72%, HBr 및 PbBr<sub>2</sub>의 몰 비율이 2:1인 상기 비교예 1의 PLQY는 87%, HBr 및 PbBr<sub>2</sub>의 몰 비율이 3:1인 상기 실시예 1의 PLQY는 94%인 것을 확인할 수 있다.
- [213] 따라서, 할로젠 공여체인 HBr의 몰 비율이 증가할수록 페로브스카이트 화합물의 PLQY 값이 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 할로젠 공여체를 이용하여 제조된 페로브스카이트 화합물은 발광 효율이 우수한 것을 알 수 있다.
- [214] 도 3a 및 도 3b는 각각 비교예 3 및 실시예 2의 페로브스카이트 화합물의 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 도 3c 및 도 3d는 각각 비교예 3 및 실시예 2의 페로브스카이트 화합물의 선폭 및 PL 스펙트럼 피크 위치를 도시한 그래프이다.
- [215] 먼저 도 3a 및 도 3b를 참조하면, 종래의 핫 인젝션 법으로 제조된 상기 비교예 3의 경우 할로젠 치환 반응이 불균일하게 발생하여 복수의 PL 피크를 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [216] 반면 할로젠 공여체를 이용하여 제조된 상기 실시예 2의 경우 할로젠 치환 반응이 균일하게 발생하여 단일 PL 피크를 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [217] 도 3c 및 도 3d를 참조하면, 할로젠 공여체를 이용하여 제조된 상기 실시예 2의 경우, 종래의 핫 인젝션 법으로 제조된 상기 비교예 3의 경우보다 좁은 선폭을

가지는 것을 확인할 수 있다.

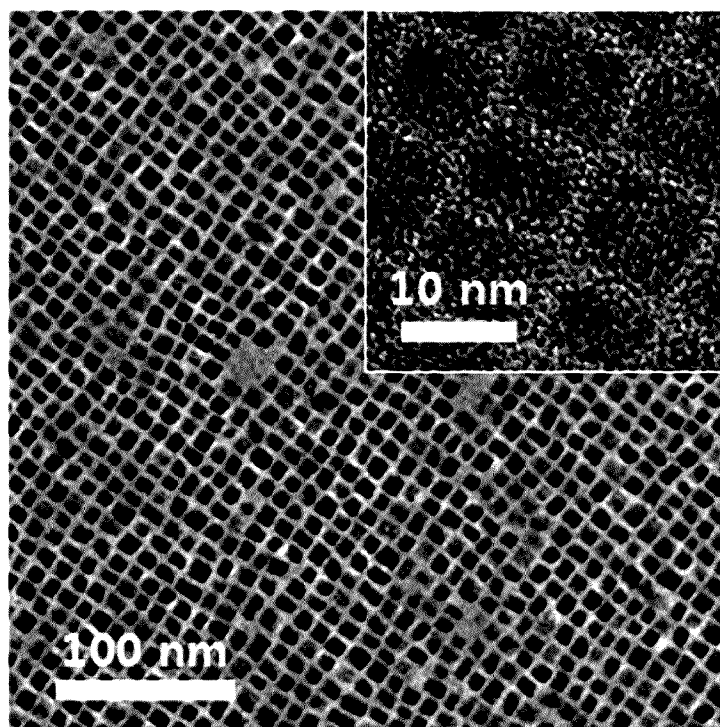
- [218] 따라서, 본 발명은 할로젠 공여체를 이용하여 제조된 페로브스카이트 화합물은 균일한 할로젠 음이온 조성을 가질 수 있어, 이를 포함하는 발광 소자의 선풍을 좁히고 색 순도를 높일 수 있다.
- [219] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 전압 대비 휘도를 도시한 그래프이다.
- [220] 도 4를 참조하면, 상기 실시예 3의 R에 대한 최대 휘도는  $1317\text{cd/m}^2$ , G에 대한 최대 휘도는  $3354\text{cd/m}^2$ , B에 대한 최대 휘도는  $612\text{cd/m}^2$ 인 것을 확인할 수 있다.
- [221] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 EL(electroluminescence) 강도를 도시한 그래프이다.
- [222] 도 5를 참조하면, 상기 실시예 3은 B 색상에 대하여 약  $428\text{nm}$ , G 색상에 대하여 약  $523\text{nm}$ , R 색상에 대하여 약  $622\text{nm}$ 의 PL 파장을 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [223] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 외부양자효율(external quantum efficiency)을 도시한 그래프이다.
- [224] 도 6을 참조하면, 상기 실시예 3에 5V의 바이어스 전압 인가 시 R의 EQE는 3.53%, G의 EQE는 10.01%, B의 EQE는 2.67%인 것을 확인할 수 있다.
- [225] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 광전 소자의 색 좌표를 도시한 그래프이다.
- [226] 도 7을 참조하면, 상기 실시예 3의 CIE 색 좌표는 R(0.69,0.17), G(0.08,0.71), B(0.167,0.00085)인 것을 확인할 수 있다.
- [227] 따라서, 본 발명은 할로젠 공여체를 이용하여 제조된 페로브스카이트 화합물을 통해, 불순물이 적고 색 순도가 높은 페로브스카이트 발광 소자를 제조할 수 있다.
- [228] 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.

## 청구범위

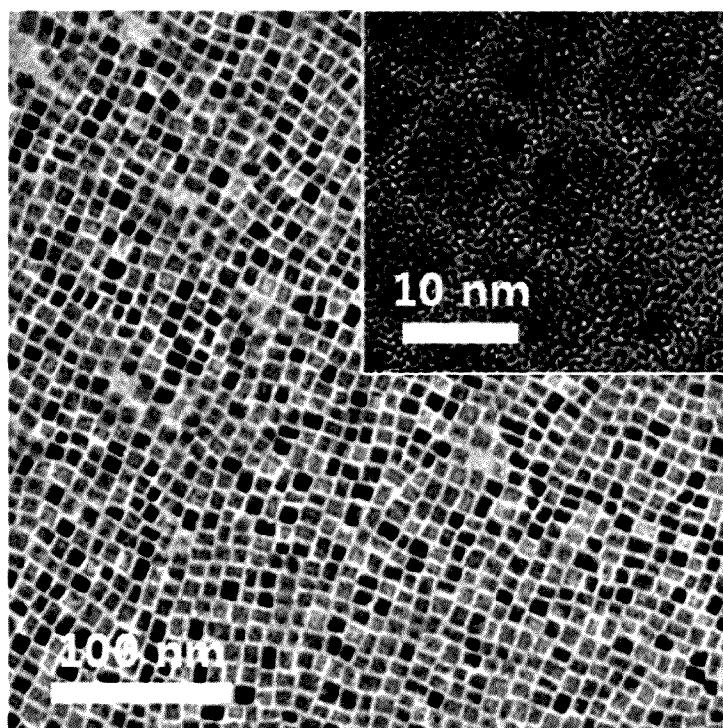
- [청구항 1] 2가 또는 3가 금속 양이온 및 1가 음이온을 포함하는 금속 할라이드-리간드 용액을 제조하는 단계;  
상기 금속 할라이드-리간드 용액, 1가 금속 양이온을 포함하는 금속 올레이트 용액 및 할로젠 공여체를 혼합하여 아래의 화학식으로 표시되는 페로브스카이트 화합물을 제조하는 단계를 포함하며,  
상기 할로젠 공여체는 할로젠 음이온을 포함하는 용액인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물의 제조방법.  
[화학식]  
 $A_aB_bX_c$   
(여기서, A는 1가 금속 양이온, B는 2가 또는 3가 금속 양이온 및 X는 1가 음이온임.)  
 $a+2b=c$  (a,b,c 는 자연수) 또는  $a+3b=4c$  (a, b, c 는 자연수)
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 할로젠 공여체는 상기 금속 올레이트 용액과 반응하여 할로젠화 금속을 형성하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 할로젠 공여체는 상기 페로브스카이트 화합물의 결정 핵을 생성하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물의 제조방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,  
상기 페로브스카이트 화합물은 나노 크기의 나노막대(rod), 나노판(plate), 나노큐브(cube) 및 나노와이어 큐브(cube)로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 형상인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물의 제조방법.
- [청구항 5] 제3항에 있어서,  
상기 페로브스카이트 화합물의 결정 크기는 1 nm 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
상기 할로젠 공여체와 상기 금속 할라이드-리간드 용액에 포함된 2 또는 3가 금속 양이온은 1:1 내지 10:1의 몰 비율로 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
상기 X는 할로젠 치환 반응에 의해 서로 상이한 할로젠 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,  
상기 페로브스카이트 화합물은 20 °C 내지 150 °C에서 제조되는 것을

- 특징으로 하는 페로브스카이트 화합물의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 따라 제조되는 페로브스카이트 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,  
상기 페로브스카이트 화합물은 서로 상이한 할로겐 음이온을 포함하며,  
상기 페로브스카이트 화합물의 엑시톤 결합 에너지에 따라 상기  
페로브스카이트 광전 소자의 선폭이 조절되는 것을 특징으로 하는  
페로브스카이트 광전 소자.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,  
상기 페로브스카이트 광전 소자의 PLQY(photoluminescence quantum  
yield)는 70 % 내지 100 %인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트  
화합물의 제조방법.
- [청구항 12] 제9항에 있어서,  
상기 페로브스카이트 광전 소자의 PL(photoluminescence) 선폭은 10 nm  
내지 30nm인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자.
- [청구항 13] 제9항에 있어서,  
상기 페로브스카이트 광전 소자의 EL(electroluminescence) 선폭은 15 nm  
내지 40 nm인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자.
- [청구항 14] 제9항에 있어서,  
상기 페로브스카이트 광전 소자의 PL(photoluminescence) 파장은 350 nm  
내지 1200 nm인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자.

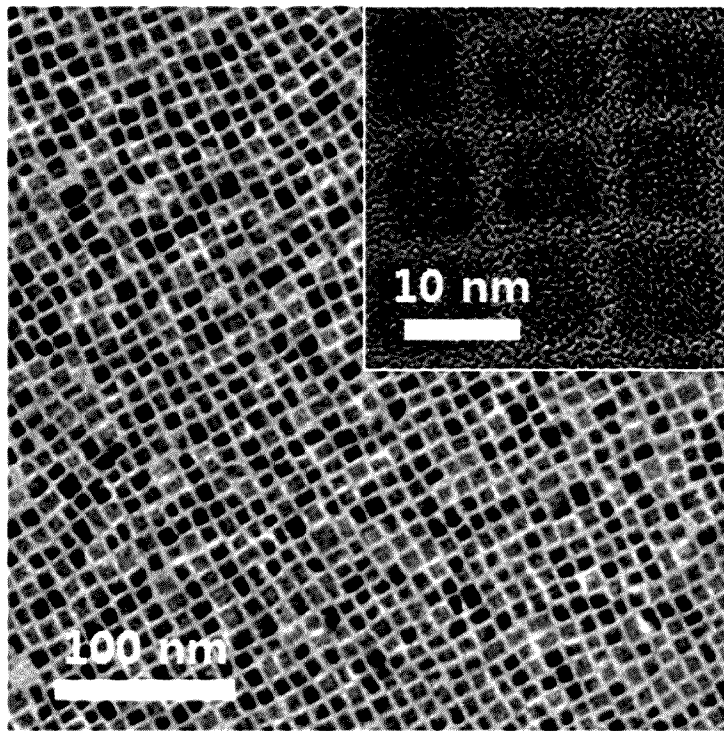
[도 1a]



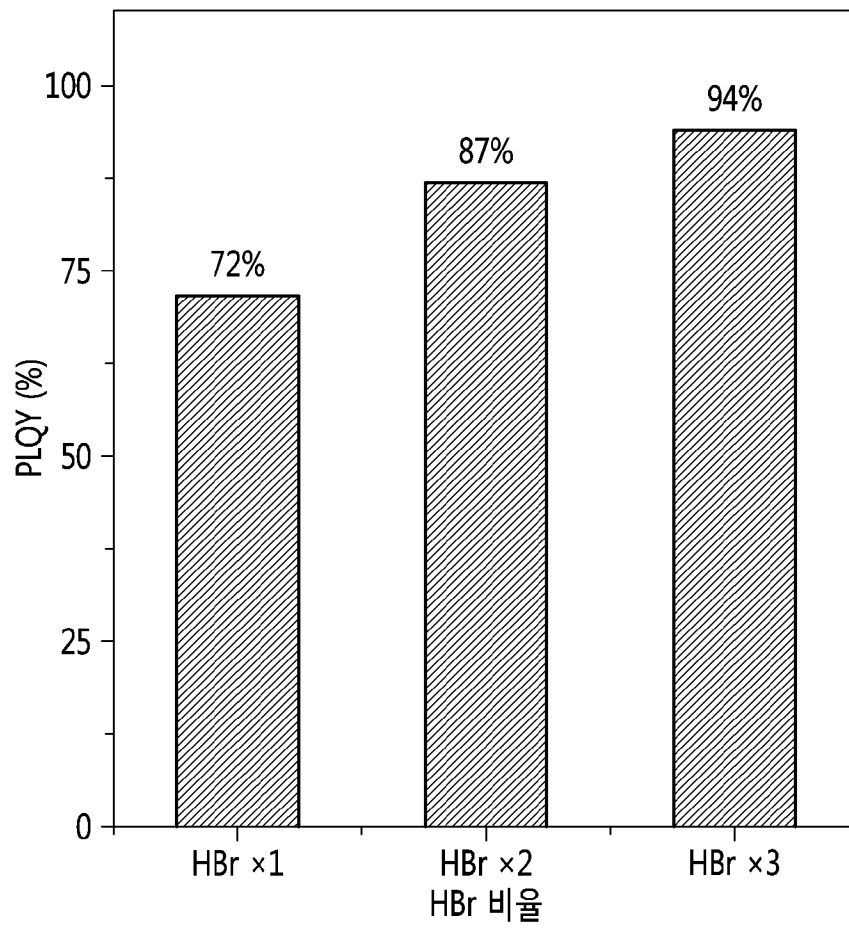
[도 1b]



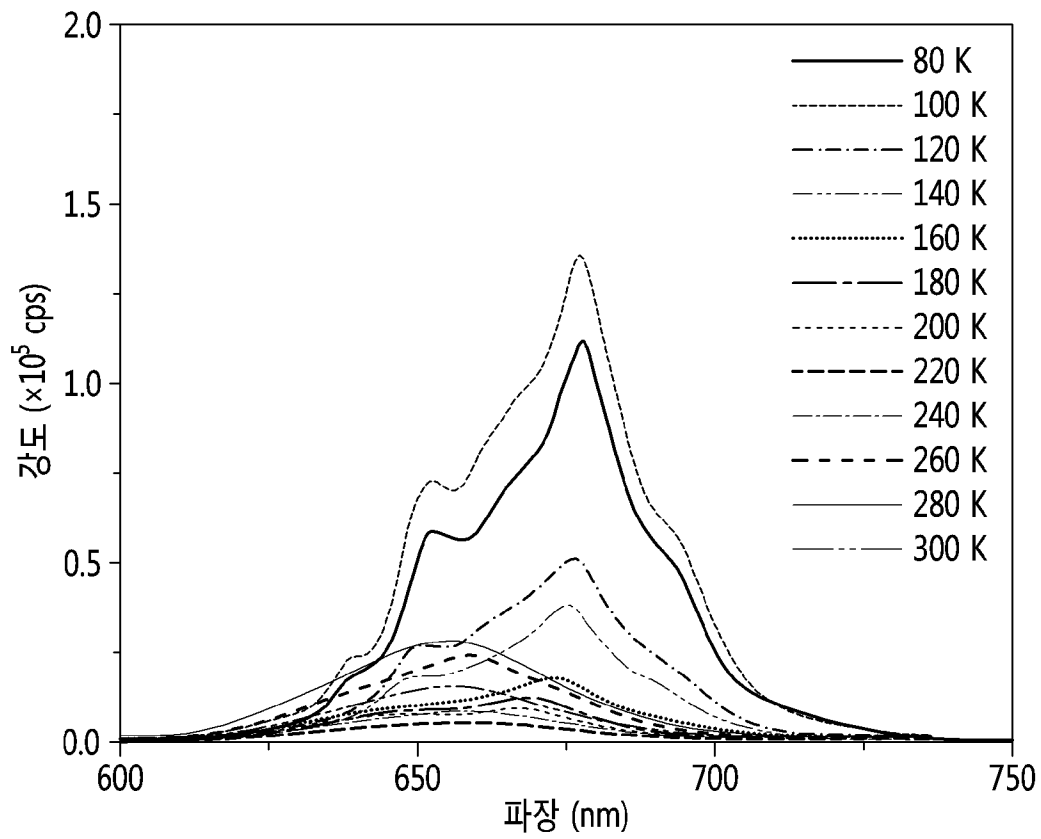
[도1c]



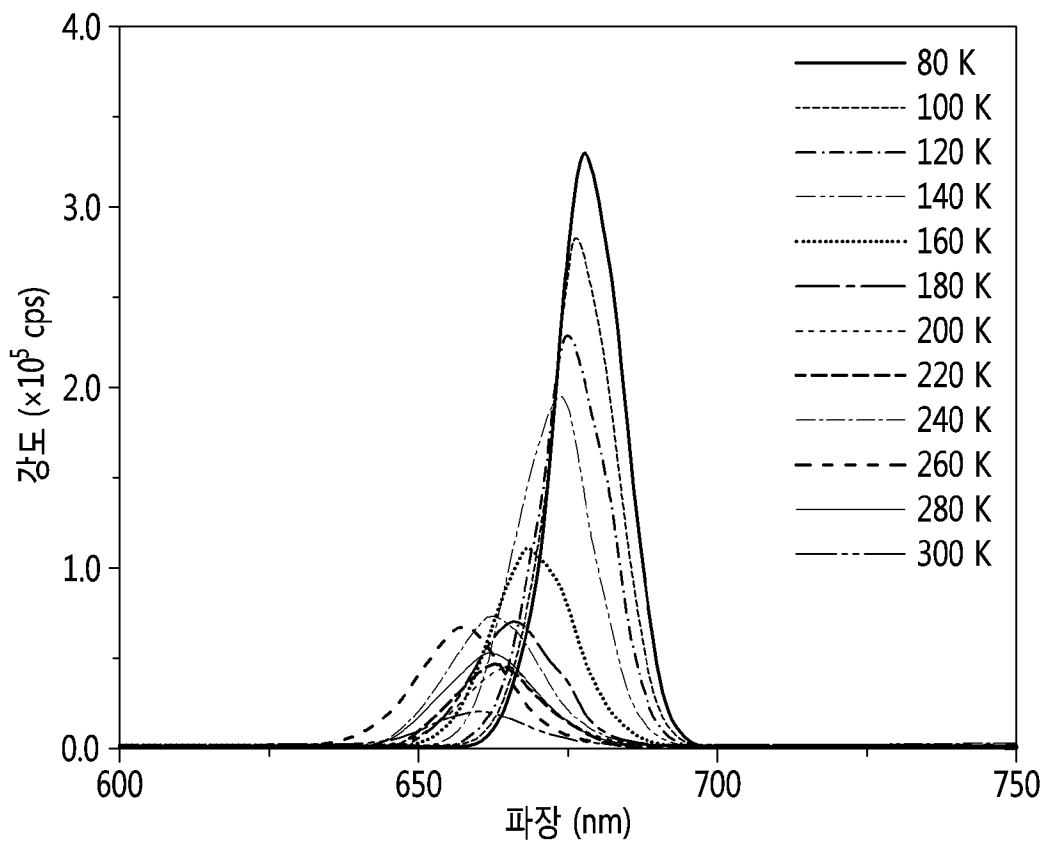
[도2]



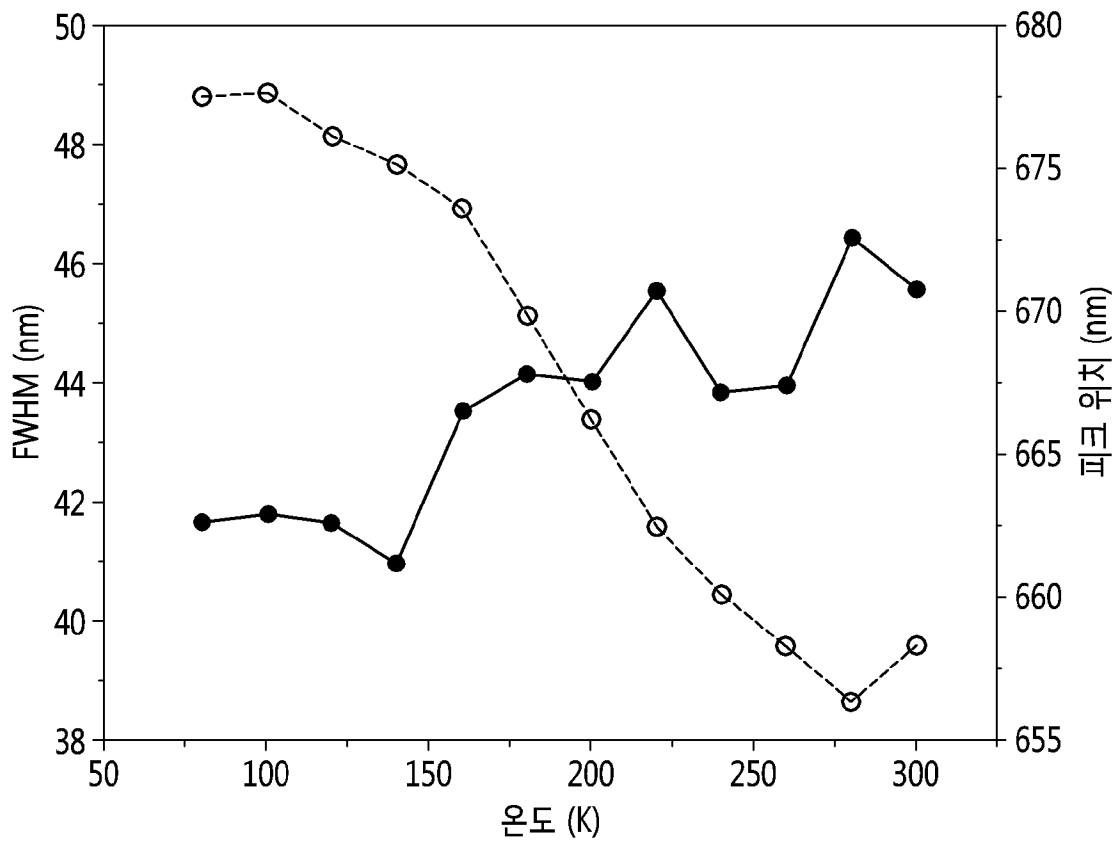
[도3a]



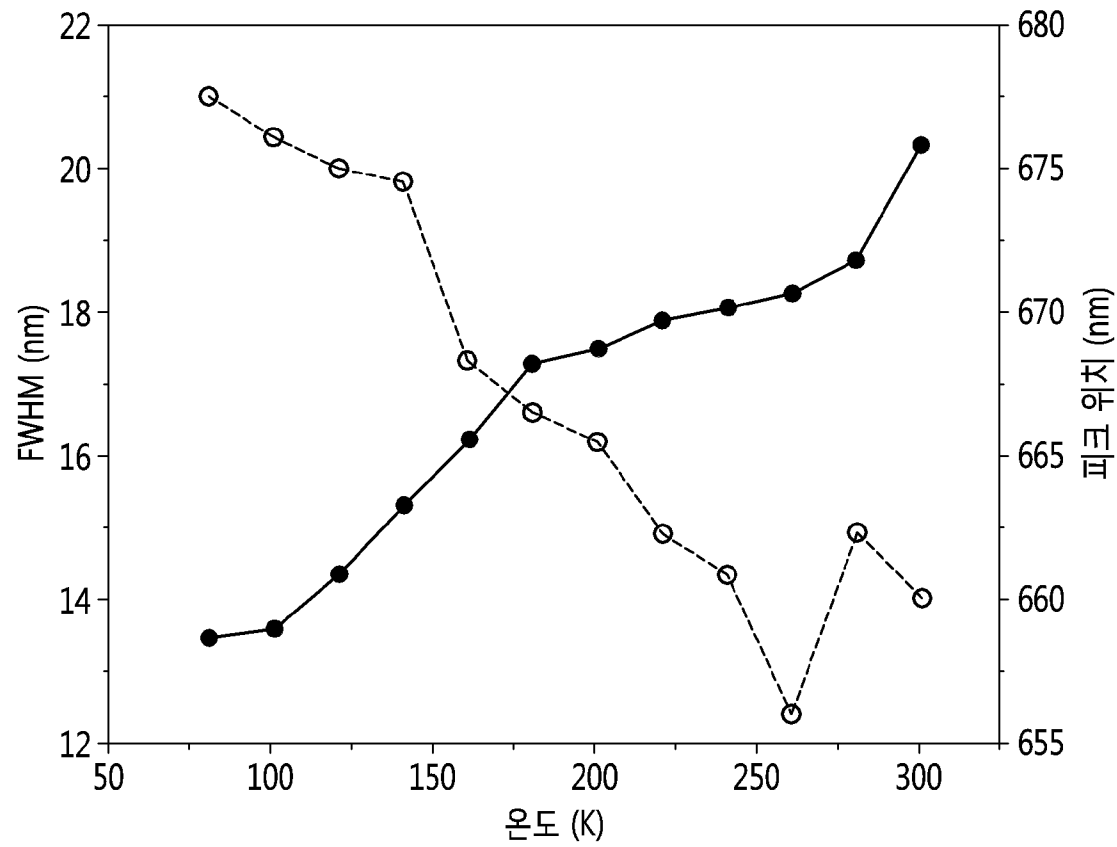
[도3b]



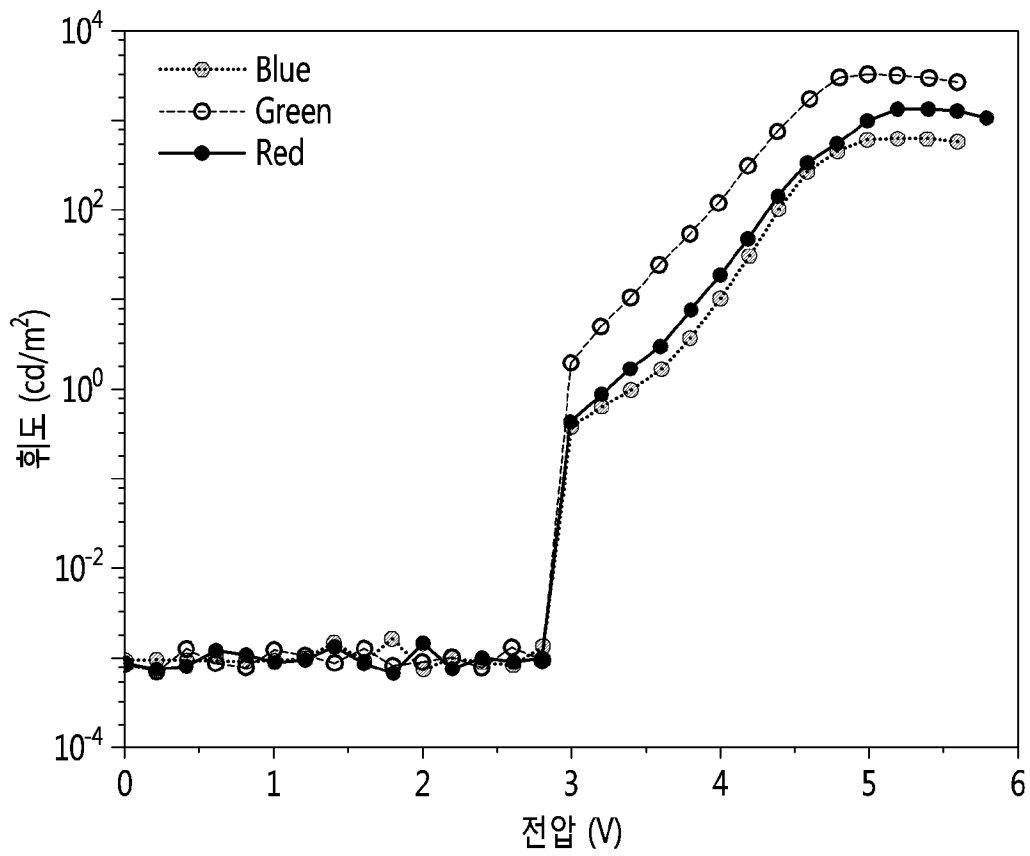
[도3c]



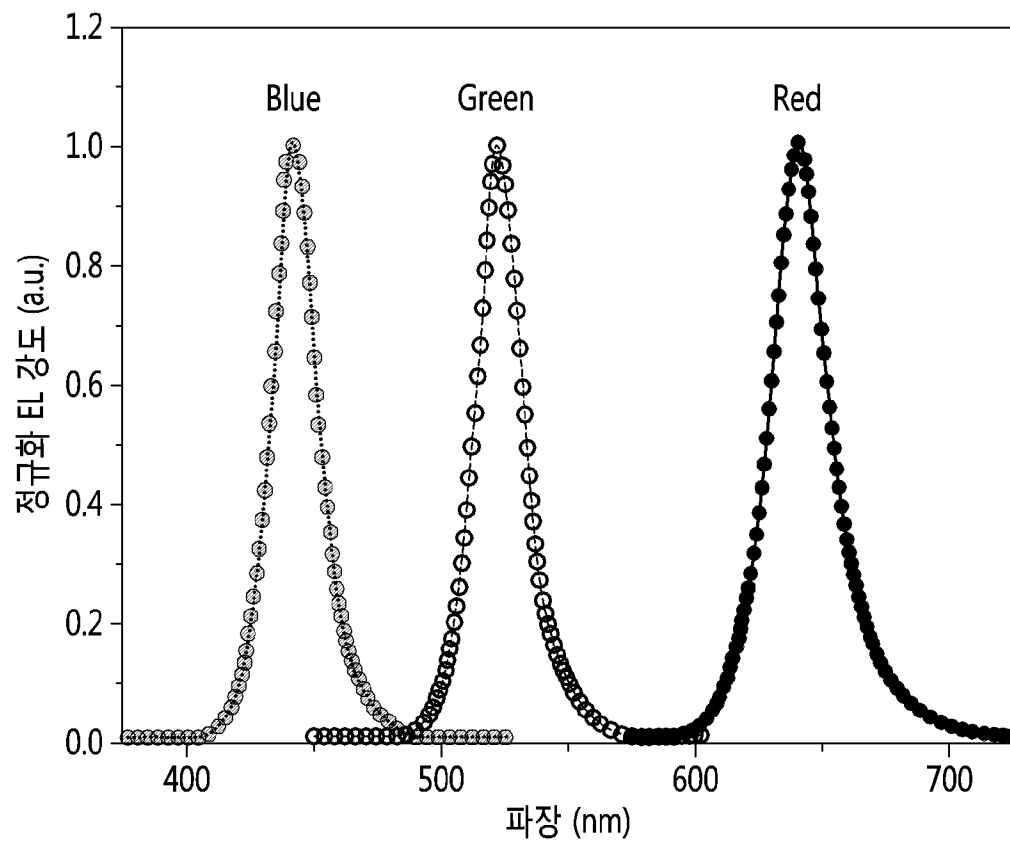
[도3d]



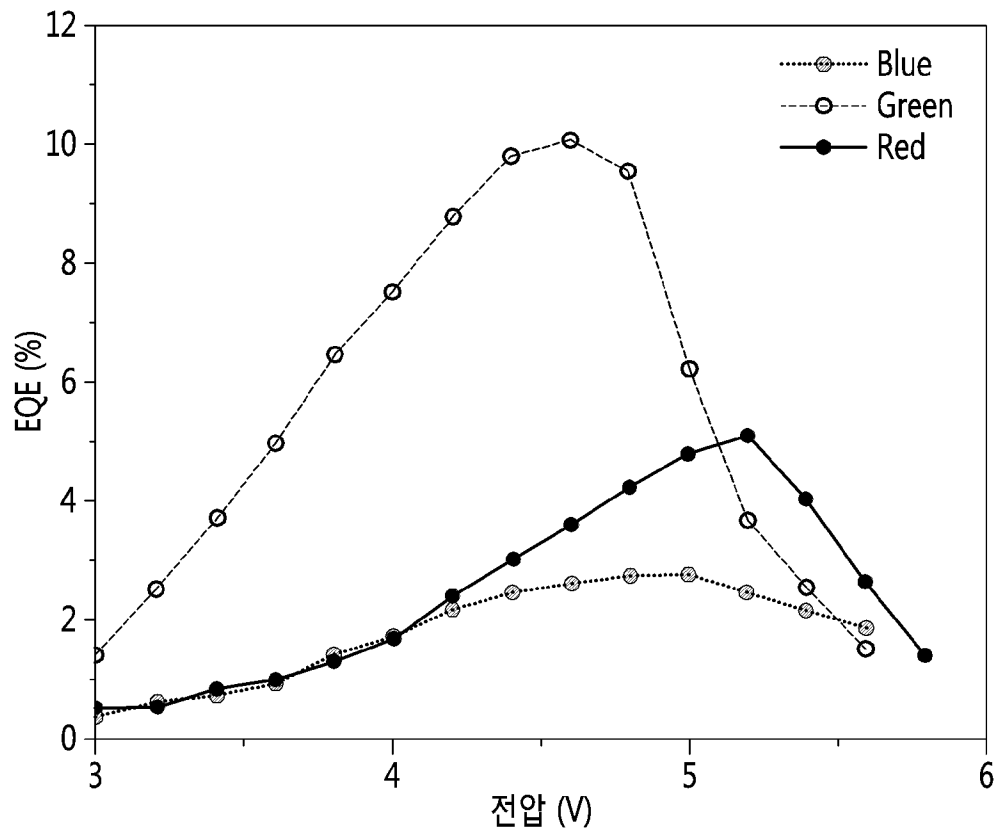
[도4]



[도5]

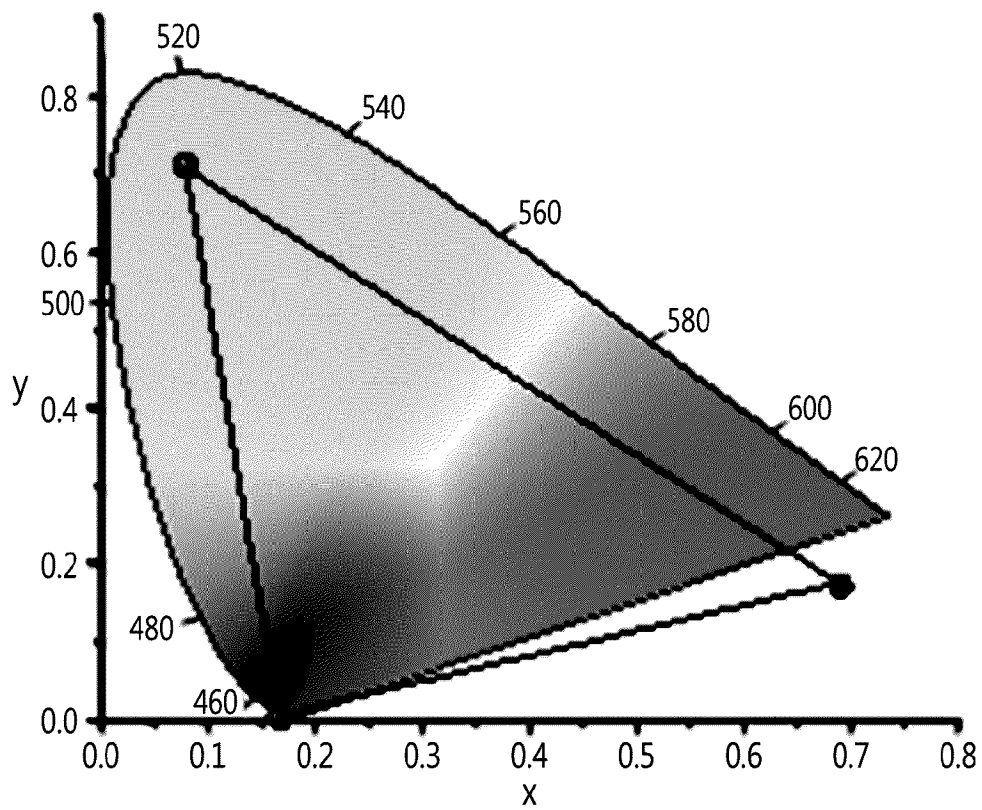


[도6]



[도7]

CIE 1931



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/002244

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C07F 1/00(2006.01)i; C07F 15/00(2006.01)i; C07F 13/00(2006.01)i; H01L 31/0224(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F 1/00(2006.01); H01L 31/0216(2006.01); H01L 31/04(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; keywords: 페로브스카이트(perovskite), 할로겐(halogen), 리간드(ligand), 올레이트(oleate), 광전 소자(photoelectric device), PLQY(Photoluminescence Quantum Yield)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                              | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | AKKERMANN, Q. A. et al. Solution synthesis approach to colloidal cesium lead halide perovskite nanoplatelets with monolayer-level thickness control. Journal of the American Chemical Society. 2016, vol. 138, no. 3, pp. 1010-1016.<br>See abstract; and pages 1010-1011 and 1013.                                             | 1-14                  |
| X         | GRANDHI, G. K. et al. Highly stable hetero-structured green-emitting cesium lead bromide nanocrystals via ligand-mediated phase control. Nanoscale. 2019, vol. 11, no. 44, pp. 21137-21146.<br>See abstract; Experimental Section; and pages 21138-21139.                                                                       | 1-14                  |
| X         | PAROBK, D. et al. Direct hot-injection synthesis of Mn-doped CsPbBr <sub>3</sub> nanocrystals. Chemistry of Materials. 2018, vol. 30, no. 9, pp. 2939-2944.<br>See abstract; Experimental Section; and page 2943.                                                                                                               | 1-14                  |
| X         | ZHANG, Y. et al. Zero-dimensional Cs <sub>4</sub> PbBr <sub>6</sub> perovskite nanocrystals. The journal of physical chemistry letters. 2017, vol. 8, no. 5, pp. 961-965, Supporting Information pp. S1-S13.<br>See abstract; and Supporting Information, page S2, Synthesis of Cs <sub>4</sub> PbBr <sub>6</sub> Nanocrystals. | 1-14                  |
| X         | DUTTA, A. et al. Tuning the size of CsPbBr <sub>3</sub> nanocrystals: all at one constant temperature. ACS Energy Letters. 2018, vol. 3, no. 2, pp. 329-334, Supporting Information pp. S1-S20.<br>See abstract; and Supporting Information, page S5, Synthesis of CsPbBr <sub>3</sub> nanocubes.                               | 1-14                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 July 2021

Date of mailing of the international search report

19 July 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

**PCT/KR2021/002244****C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | KR 10-2018-0076193 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 05<br>July 2018 (2018-07-05)<br>See entire document. | 1-14                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2021/002244**

| Patent document<br>cited in search report | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| KR 10-2018-0076193 A                      | 05 July 2018                         | KR 10-1906017 B1        | 08 October 2018                      |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| <b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b><br><b>C07F 1/00(2006.01)i; C07F 15/00(2006.01)i; C07F 13/00(2006.01)i; H01L 31/0224(2006.01)i</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                               |
| <b>B. 조사된 분야</b><br>조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)<br>C07F 1/00(2006.01); H01L 31/0216(2006.01); H01L 31/04(2006.01)<br>조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌<br>한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))<br>eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 페로브스카이트(perovskite), 할로젠(halogen), 리간드(ligand), 올레이트(oleate), 광전 소자(photoelectric device), PLQY(Photoluminescence Quantum Yield)                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                               |
| <b>C. 관련 문헌</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                               |
| 카테고리*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                                                                                                                                                                                                            | 관련 청구항                                        |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | AKKERMAN, Q. A. 등, "Solution synthesis approach to colloidal cesium lead halide perovskite nanoplatelets with monolayer-level thickness control", Journal of the American Chemical Society, 2016, 138권, 3호, 페이지 1010-1016<br>초록; 페이지 1010-1011, 1013                                                  | 1-14                                          |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | GRANDHI, G. K. 등, "Highly stable hetero-structured green-emitting cesium lead bromide nanocrystals via ligand-mediated phase control", Nanoscale, 2019, 11권, 44호, 페이지 21137-21146<br>초록; Experimental Section; 페이지 21138-21139                                                                        | 1-14                                          |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | PAROBEEK, D. 등, "Direct hot-injection synthesis of Mn-doped CsPbBr <sub>3</sub> nanocrystals", Chemistry of Materials, 2018, 30권, 9호, 페이지 2939-2944<br>초록; Experimental Section; 페이지 2943                                                                                                             | 1-14                                          |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | ZHANG, Y. 등, "Zero-dimensional Cs <sub>4</sub> PbBr <sub>6</sub> perovskite nanocrystals", The journal of physical chemistry letters, 2017, 8권, 5호, 페이지 961-965, Supporting Information 페이지 S1-S13<br>초록; Supporting Information, 페이지 S2, Synthesis of Cs <sub>4</sub> PbBr <sub>6</sub> Nanocrystals | 1-14                                          |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | DUTTA, A. 등, "Tuning the size of CsPbBr <sub>3</sub> nanocrystals: all at one constant temperature" ACS Energy Letters, 2018, 3권, 2호, 페이지 329-334, Supporting Information 페이지 S1-S20<br>초록; Supporting Information, 페이지 S5, Synthesis of CsPbBr <sub>3</sub> nanocubes                                | 1-14                                          |
| <input checked="" type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                               |
| * 인용된 문헌의 특별 카테고리:<br>"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌<br>"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌<br>"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌<br>"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌<br>"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌<br>"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌<br>"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌<br>"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.<br>"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.<br>"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                               |
| 국제조사의 실제 완료일<br><b>2021년07월19일(19.07.2021)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 국제조사보고서 발송일<br><b>2021년07월19일(19.07.2021)</b> |
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소<br>대한민국 특허청<br>(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)<br>팩스 번호 +82-42-481-8578                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 심사관<br>정다원<br>전화번호 +82-42-481-5373            |

| C. 관련 문헌 |                                                        |        |
|----------|--------------------------------------------------------|--------|
| 카테고리*    | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                             | 관련 청구항 |
| A        | KR 10-2018-0076193 A (고려대학교 산학협력단) 2018.07.05<br>전체 문헌 | 1-14   |
|          |                                                        |        |

