(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0012368
(43) 공개일자 2020년02월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0087579
(22) 출원일자 2018년07월27일
심사청구일자 2018년07월27일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
최지훈
대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 136-802
(74) 대리인
특허법인 플러스

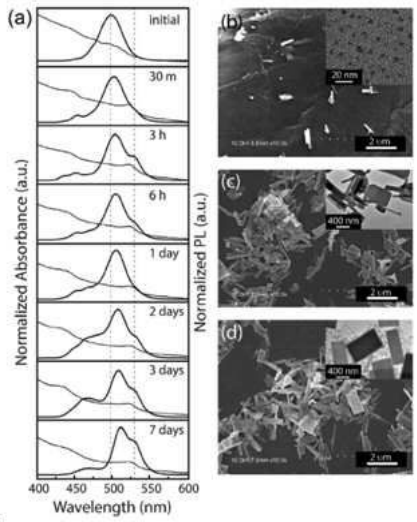
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 보관 방법**

(57) 요 약

유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 분산액에 아민계 계면활성제를 첨가하여 표면처리하는 단계;를 포함하는 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 보관방법을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015R1C1A1A01052865
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 신진연구자지원사업
연구과제명 고분자 브러쉬 기반의 “matrix-free” 복합소재 개발과 이를 이용한 나노구조제어 연구
기 여 율 1/1
주관기관 충남대학교
연구기간 2015.11.01 ~ 2018.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 분산액에 아민계 계면활성제를 첨가하여 표면처리하는 단계;를 포함하는 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 보관방법.

청구항 2

제 1항에서,

상기 아민계 계면활성제를 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 분산액 내 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자 몰수 대비 3배 이상 첨가하는 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 보관방법.

청구항 3

제 1항에서,

상기 아민계 계면활성제는 1차 아민인 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 보관방법.

청구항 4

제 1항에서,

상기 아민계 계면활성제는 C10 이상의 1차 아민인 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 보관방법.

청구항 5

제 1항에서,

상기 아민계 계면활성제는 스테아릴아민(stearyl amine)인 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 보관방법.

청구항 6

제 1항에서,

상기 표면처리하는 단계에서, 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 분산액에 아민계 계면활성제 및 용매를 포함하는 용액을 점적 첨가하는 것인 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 보관방법.

청구항 7

제 1항에서,

상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 분산액에 아민계 계면활성제를 첨가하여 표면처리하는 단계에서, 카복시계 계면활성제를 더 첨가하는 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 보관방법.

청구항 8

제 1항에서,

상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 직경이 3nm 이상 30nm 이하인 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 보관방법.

청구항 9

제 1항에서,

상기 유-무기 페로브스카이트 분산액은,

상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 원료 물질, 계면활성제, 및 용매를 혼합하여 원료 용액을 제조하

는 단계; 및

상기 원료 용액에 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 비용매를 투입하여 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자를 침전(precipitation)시키는 단계;를 포함하여 제조된 것인, 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 보관방법.

청구항 10

제 1항에서,

상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자는 하기 화학식 1 또는 화학식 2의 구조를 갖는 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 보관방법.

[화학식 1]

ABX_3

(상기 화학식 1에서, A는 1가의 유기 암모늄 이온이고, M은 2가의 금속이고, X는 할로겐 이온이다.)

[화학식 2]

A_2MX_4

(상기 화학식 2에서, A는 1가의 유기 암모늄 이온이고, M은 2가의 금속이고, X는 할로겐 이온이다.)

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 보관 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 고효율 고해상도 지향의 디스플레이 및 나아가 고색순도 천연색 구현을 지향하는 디스플레이에 대한 관심이 커지면서, 무기 양자점 LED(Light emitting diode) 뿐 아니라 발광특성을 가지는 페로브스카이트(perovskite) 나노결정입자에 대한 관심이 증대되고 있다.

[0003] 페로브스카이트 중 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자는 무기 양자점과 유사한 발광특성을 나타내면서 조성 변화가 쉬워 에너지 밴드갭 또한 쉽게 제어가 가능한 이점이 있다.

[0004] 이러한 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자는 예를 들어 계면활성제를 이용한 화학적 박리법을 통해 나노사이즈로 제조될 수 있다.

[0005] 이렇게 제조된 유-무기 페로브스카이트는 나노결정입자는 용매에 분산되어 보관 및 유통되는데, 이러한 분산액 상태에서 자발적인 형태 변화(morphological transformation)에 의해 짧은 시간 안에 마이크로스케일로 조대해지고 크기 균일성을 유지하지 못하여 발광 특성을 상실하게 되는 문제가 있고, 이에 따라 실제 산업상 적용에 어려움이 따른다.

[0006] 현재까지 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자 제조 기술은 합성 단계에서의 나노결정입자의 크기 조절에 집중되어 있을 뿐, 제조 후 보관안정성에 관하여는 연구가 매우 미흡한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 양태는, 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 자발적인 성장이 억제되어 장기 보관시 발광특성이 상실되는 문제가 해결되며, 광양자효율이 향상될 수 있는 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 보관방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 양태는, 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 분산액에 아민계 계면활성제를 첨가하여 표면처리하는 단계;를 포함하는 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 보관방법을 제공한다.

[0009] 상기 아민계 계면활성제를 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 분산액 내 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자 몰수 대비 3배 이상 첨가하는 것일 수 있다.

[0010] 상기 아민계 계면활성제는 1차 아민일 수 있다.

[0011] 상기 아민계 계면활성제는 C10 이상의 1차 아민일 수 있다.

[0012] 상기 아민계 계면활성제는 스테아릴아민(stearyl amine)일 수 있다.

[0013] 상기 표면처리하는 단계에서, 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 분산액에 아민계 계면활성제 및 용매를 포함하는 용액을 점적 첨가하는 것일 수 있다.

[0014] 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 분산액에 아민계 계면활성제를 첨가하여 표면처리하는 단계에서, 카복시계 계면활성제를 더 첨가하는 것일 수 있다.

[0015] 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 직경이 3nm 이상 30nm 이하인 것일 수 있다.

[0016] 상기 유-무기 페로브스카이트 분산액은, 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 원료 물질, 계면활성제, 및 용매를 혼합하여 원료 용액을 제조하는 단계; 및 상기 원료 용액에 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 비용매를 투입하여 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자를 침전(precipitation)시키는 단계;를 포함하여 제조된 것일 수 있다.

[0017] 상기 페로브스카이트 나노결정입자는 하기 화학식 1 또는 화학식 2의 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0018] [화학식 1]

[0019] ABX_3

[0020] (상기 화학식 1에서, A는 1가의 유기 암모늄 이온이고, M은 2가의 금속이고, X는 할로겐 이온이다.)

[0021] [화학식 2]

[0022] A_2MX_4

[0023] (상기 화학식 2에서, A는 1가의 유기 암모늄 이온이고, M은 2가의 금속이고, X는 할로겐 이온이다.)

발명의 효과

[0024] 본 발명의 일 양태의 페로브스카이트 나노결정입자의 보관방법에 따르면, 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 자발적인 성장이 억제되어 장기 보관시 발광특성이 상실되지 않으며, 광양자효율이 매우 향상될 수 있다.

[0025] 이에, 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 실제 산업상 적용이 가능해질 수 있다.

[0026] 또한, 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 장기보관성이 향상된 분산액을 제조할 때, 화학적 박리를 포함하여 나노사이즈의 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자를 제조할 때 사용되는 것과 동일한 계면활성제를 채택할 수 있기 때문에, 매우 간소한 공정단계의 부가만으로 종래의 문제를 해결하고 유-무기 페로브스카이트의 경제적인 제조, 보관, 및 유통에 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 비교예 1에서 제조된 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자 분산액의 발광 특성을 보여주는 Photoluminescence spectra(PL spectra) 및 UV-vis absorbance spectra와 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)사진, 및 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM, 사진 내 우측 상단의 확대 사진) 사진이다.

도 2의 a) 내지 d)는 시간의 흐름에 따른 비교예 1(a, 및 c)과 실시예 1(b, 및 d)의 유-무기 페로브스카이트 분산액의 발광특성을 나타내는 UV-vis absorbance spectra 및 Photoluminescence spectra(PL spectra)이다.

도 2의 e) 및 f) 는 실시예 1 내지 5의 발광특성 및 광양자효율(Photoluminescence quantum yield)를 측정한

데이터이다.

도 3은 비교예 1(reference), 실시예 1, 실시예 6, 및 실시예 7의 유-무기 페로브스카이트 분산액의 광양자효율 및 결정입자의 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0030] 본 발명의 일 양태는, 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 자발적인 성장이 억제되어 장기 보관시 발광특성이 상실되지 않으며, 광양자효율이 매우 향상될 수 있는 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 보관방법으로,

[0031] 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 분산액에 아민계 계면활성제를 첨가하여 표면처리하는 단계;를 포함하는 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 보관방법을 제공한다.

[0032] 본 발명의 일 양태의 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 보관방법에 따르면, 제조된 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 분산액에 아민계 계면활성제를 첨가하여 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 표면처리를 수행함으로써, 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 자발적인 성장이 억제되어 장기간 보관하여도 우수한 발광특성이 유지될 수 있다.

[0033] 나아가, 표면처리 전/후를 비교할 때, 광양자효율이 더욱 향상될 수 있다.

[0034] 즉, 나노사이즈의 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 자발적인 성장이 억제되어 장기 보관시 발광특성이 상실되지 않으며, 광양자효율이 매우 향상될 수 있으며, 이에 따라 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 실제 산업상 적용이 가능해질 수 있다.

[0035] 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 분산액에 아민계 계면활성제를 첨가하여 표면처리하는 단계에서 아민계 계면활성제를 첨가하는 것은, 용매 및 아민계 계면활성제를 포함하는 첨가 용액을 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 분산액에 투입함으로써 수행될 수 있다.

[0036] 이 때, 상기 첨가 용액을 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 분산액의 투입하는 것은 점적(dropwise)로 할 수 있으며, 점적 첨가함으로써 분산액 내 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자들의 균일한 표면처리를 도모하여 본 발명의 효과를 극대화할 수 있다.

[0037] 이 때 용매는 특별히 제한되지 않으나, 예를들어 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF)일 수 있다.

[0038] 이 때, 상기 아민계 계면활성제의 첨가량은, 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 분산액 내 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자 몰수 대비 3배 이상일 수 있다.

[0039] 구체적으로는 상기 아민계 계면활성제의 첨가량은, 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 분산액 내 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자 몰수 대비 3.75배 이상, 10배 이상, 15배 이상일 수 있다. 여기서 아민계 계면활성제의 첨가량의 상한은 예를 들어, 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 분산액 내 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자 몰수 대비 30배 이하, 또는 20배 이하일 수 있다.

[0040] 분산액 내 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자 몰수 대비 아민계 계면활성제를 15배 이상 첨가하는 경우 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 자발적인 성장이 억제되고 표면처리 전/후 광양자효율이 매우 향상될 수 있어 좋을 수 있다.

[0041] 상기 아민계 계면활성제는 1차 아민, 2차 아민, 또는 3차 아민일 수 있다.

[0042] 1차 아민은 예를 들어, 헥실아민(hexylamine), 옥틸아민(octylamine), 데실아민(decylamine), 도데실아민(dodecylamine), 또는 스테아릴아민(stearyl amine)일 수 있다.

[0043] 2차 아민은 예를 들어, 디에틸아민(diethylamine), 디헥실아민(dihexylamine), 디옥틸아민(dioctylamine), 도

는 디데실아민(didecylamine)일 수 있다.

[0044] 3차 아민은 예를들어, 트리에틸아민(triethylamine), 또는 트리뷰틸아민(tributylamine)일 수 있다.

[0045] 바람직하게는 1차 아민일 수 있으며, 구체적으로는 가지가 없는 사슬형 알킬기를 갖는 1차 아민일 수 있다.

[0046] 1차 아민으로 표면처리를 수행할 경우 우수한 장기보관성 및 높은 광양자효율이 구현되며, 3차 아민으로 처리할 경우 상대적으로 장기보관성 및 광양자효율이 열위할 수 있다.

[0047] 상기 사슬형 알킬기는 C1 내지 C30의 사슬형 알킬기일 수 있고, 보다 구체적으로 C10 이상, C15 이상, C18 이상, C10 내지 C30, C15 내지 C30, C18 내지 C30, C10 내지 C20, C15 내지 C20, 또는 C18 내지 C20의 사슬형 알킬기일 수 있다.

[0048] C10 이상, 또는 C15 이상의 사슬형 알킬기를 갖는 1차 아민으로 표면처리를 수행하는 경우 매우 우수한 장기보관성 및 높은 광양자효율이 구현될 수 있어서 좋다.

[0049] 상기 1차 아민은 옥틸아민(octyl amine) 또는 스테아릴아민(stearyl amine) 일 수 있고, 보다 구체적으로는 스테아릴아민일 수 있다.

[0050] 또한, 본 발명의 일 양태의 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자 분산액의 보관방법에서, 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자 분산액은 상기 아민계 계면활성제와 함께 카르복시계 계면활성제로 표면처리될 수 있다.

[0051] 상기 카르복시계 계면활성제는 예를 들어 올레산(oleic acid), 또는 스테아르산(stearic acid)일 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 양태의 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자 분산액의 보관방법에서, 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자 분산액은 리간드-도움 재침전법(ligand-assisted re-precipitation, LARP)에 의해 제조된 것일 수 있다.

[0053] 구체적으로, 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자 분산액은 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 원료 물질, 계면활성제, 및 용매를 혼합하여 원료 용액을 제조하는 단계; 및 상기 원료 용액에 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 비용매를 투입하여 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자를 침전(precipitation)시키는 단계;를 포함하여 제조된 것일 수 있다.

[0054] 구체적인 공정조건은 당업계에서 통상적으로 알려진 바를 따를 수 있으며, 본 발명에서 특별히 제한되지 않는다.

[0055] 상기 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자 분산액은 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 원료 물질, 계면활성제, 및 용매를 혼합하여 원료 용액을 제조하는 단계의 용매는 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF)일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0056] 상기 비용매는 톨루엔(toluene), 이소프로필알코올(isopropyl alcohol), 헥세인(hexane), 벤젠(benzene), 클로로벤젠(chlorobenzene), 또는 이들의 조합일 수 있다. 다만, 본 발명을 이에 제한하는 것은 아니다.

[0057] 제조되는 페로브스카이트 나노결정입자에 대한 비용매를 사용함으로써, 페로브스카이트 나노결정입자의 석출이 용이하고, 열처리 등의 별도의 결정화 공정 등 추가적인 공정을 수행하지 않아도 되며, 상온에서 합성이 가능하기 때문에 공정 효율이 매우 향상될 수 있고, 대량 생산에 매우 유리한 이점이 있다.

[0058] 본 발명의 일 양태의 페로브스카이트 나노결정입자의 제조방법에서, 계면활성제는 알킬아민(alkylamine), 알킬암모늄 할라이드(alkylammonium halide), 알킬에시드(alkyl acid), 알킬포스파이드(alkyl phosphide), 또는 이들의 조합일 수 있다. 다만, 본 발명을 이에 제한하는 것은 아니다.

[0059] 보다 구체적으로는 계면활성제는 알킬아민일 수 있고, 보다 더 구체적으로는 옥틸아민(octyl amine), 또는 스테아릴아민(stearyl amine)일 수 있으나, 본 발명을 이에 제한하는 것은 아니다.

[0060] LARP법에 의한 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자 분산액 제조시 본 발명의 일 양태의 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자 분산액 보관방법의 표면처리제로 사용되는 것과 동일한 아민계 계면활성제를 사용할 수 있다.

[0061] 이 경우, 공정 전체에서 동일한 계면활성제를 채택할 수 있기 때문에, 매우 간소한 공정단계의 부가만으로 종래의 문제를 해결하고 유-무기 페로브스카이트의 경제적인 제조, 보관, 및 유통에 기여할 수 있다.

[0062] 본 발명의 일 양태의 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자 분산액의 보관방법에서, 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자는 하기 화학식 1 또는 화학식 2의 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0063] [화학식 1]

[0064] AMX_3

[0065] (상기 화학식 1에서, A는 1가의 유기 암모늄 이온이고, M은 2가의 금속이고, X는 할로겐 이온이다.)

[0066] [화학식 2]

[0067] A_2MX_4

[0068] (상기 화학식 2에서, A는 1가의 유기 암모늄 이온이고, M은 2가의 금속이고, X는 할로겐 이온이다.)

[0069] M은 페로브스카이트 구조에서 단위셀(unit cell)의 중심에 위치하며, X는 단위셀의 각 면 중심에 위치하여, M을 중심으로 옥타헤드론(octahedron) 구조를 형성하며, A는 단위셀의 각 코너(corner)에 위치할 수 있다.

[0070] 화학식 1 및 화학식 2에서, M은 Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{2+}, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+} 및 Yb^{2+}에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 금속 이온이고, X는 Cl^-, Br^- 및 I^-에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 할로겐 이온일 수 있다.

[0071] 보다 구체적으로 상기 화학식 1은 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 것일 수 있다.

[0072] [화학식 3]

[0073] $(R^1\text{-}NH_3^+)MX_3$

[0074] 상기 화학식 3에서 R^1은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, M 및 X는 화학식 1에서와 같을 수 있다.

[0075] [화학식 4]

[0076] $(R^2\text{-}C_3H_3N_2^+\text{-}R^3)MX_3$

[0077] 상기 화학식 4에서 R^2는 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, R^3은 수소 또는 C1-C24의 알킬이며, M 및 X는 화학식 1에서와 같을 수 있다.

[0078] 보다 구체적으로 상기 화학식 2은 하기 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되는 것일 수 있다.

[0079] [화학식 5]

[0080] $(R^1\text{-}NH_3^+)_2MX_4$

[0081] 상기 화학식 3에서 R^1은 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, M 및 X는 화학식 2에서와 같을 수 있다.

[0082] [화학식 6]

[0083] $(R^2\text{-}C_3H_3N_2^+\text{-}R^3)_2MX_4$

[0084] 상기 화학식 4에서 R^2는 C1-C24의 알킬, C3-C20의 시클로알킬 또는 C6-C20의 아릴이며, R^3은 수소 또는 C1-C24의 알킬이며, M 및 X는 화학식 2에서와 같을 수 있다.

[0085] 상기 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자는 직경이 50nm 이하, 보다 구체적으로는 30nm 이하, 보다 더 구체적으로는 3nm 이상 30nm이하, 또는 10nm 이상 30nm 이하일 수 있다.

[0086] 본 발명의 일 양태의 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 보관방법에 따르면, 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 직경이 상기의 범위로 유지될 수 있다.

[0087] 이에, 균일한 발광색이 유지되어 높은 색순도를 구현할 수 있음과 동시에 높은 광양자효율이 구현될 수 있다.

[0088] 상기 유-무기 페로스브스카이트 나노결정입자는 양자점발광다이오드(Quantum Dot Light-Emitting Diodes) 등에 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0090] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0092] **[비교예 1]**

[0093] 테플론 튜브(Teflon tube, 25mL)에 0.16 mMol의 메틸암모늄 브로마이드(methyl ammonium bromide, MABr), 0.2 mMol의 리드 브로아미드(lead bromide, $PbBr_2$), 20μL (0.2mMol)의 옥틸아민(n-octylamine), 0.5mL (2mMol)의 올레익 산(oleic acid)를 넣고, 용매로 5ml의 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF)를 넣어 교반하여 완전히 용해시켰다.

[0094] 이후, 상온에서, 위에서 얻어진 용액 0.005mL를 제조되는 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자에 대한 비용매인 톨루엔(toluene) 10mL에 투입한 뒤 500rpm으로 10분간 교반하여 $CH_3NH_3PbBr_3$ 페로브스카이트 나노결정입자를 제조하였다.

[0096] 도 1은 비교예 1에서 제조된 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자 분산액의 발광 특성을 보여주는 Photoluminescence spectra(PL spectra) 및 UV-vis absorbance spectra와 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)사진, 및 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM, 사진 내 우측 상단의 확대 사진) 사진이다.

[0097] Photoluminescence spectra는 Hitachi F-7000 fluorescence spectrometer를, UV-vis absorbance spectra는 Shimadzu UV-2600를 사용하여 300 - 700 nm의 파장 대역에서 측정하였다.

[0098] 도 1에서 알 수 있듯이, 비교예 1에서 제조된 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자 분산액은 시간이 지남에 따라 균일한 발광특성을 상실하였으며, 3-5nm의 결정입자가 1μm 이상으로 조대해졌다.

[0100] **[실시예 1]**

[0101] 계면활성제 용액은 0.2mMol의 n-octylamine과 2mMol의 oleic acid를 5mL의 DMF에 첨가하여 제조하였다.

[0102] 상기 비교예 1에서 제조된 $CH_3NH_3PbBr_3$ 페로브스카이트 나노결정입자 분산액에 상기 계면활성제 용액 12 방울(0.06mL)을 점적 첨가하였다.

[0103] 투입된 n-octylamine의 양은 0.0024mMol로, 페로브스카이트 나노결정입자 분산액 내 페로브스카이트 나노결정입자의 몰수 대비 15배였다.

[0105] **[실시예 2]**

[0106] 계면활성제 용액은 0.2mMol의 n-octylamine과 2mMol의 oleic acid를 5mL의 DMF에 첨가하여 제조하였다.

[0107] 상기 비교예 1에서 제조된 $CH_3NH_3PbBr_3$ 페로브스카이트 나노결정입자 분산액에 상기 계면활성제 용액 8 방울(0.04mL)을 점적 첨가하였다. 투입된 n-octylamine의 양은 0.0016mMol로, 페로브스카이트 나노결정입자 분산액 내 페로브스카이트 나노결정입자 몰수 대비 10배였다.

[0109] **[실시예 3]**

[0110] 계면활성제 용액은 0.2mMol의 n-octylamine과 2mMol의 oleic acid를 5mL의 DMF에 첨가하여 제조하였다.

[0111] 상기 비교예 1에서 제조된 $CH_3NH_3PbBr_3$ 페로브스카이트 나노결정입자 분산액에 상기 계면활성제 용액 5 방울

(0.025mL)을 점적 첨가하였다. 투입된 n-octylamine의 양은 0.0010mMol로, 페로브스카이트 나노결정입자 분산액 내 페로브스카이트 나노결정입자 몰수 대비 6.25배였다.

[0113] **[실시예 4]**

[0114] 계면활성제 용액은 0.2mMol의 n-octylamine과 2mMol의 oleic acid를 5mL의 DMF에 첨가하여 제조하였다.

[0115] 상기 비교예 1에서 제조된 $CH_3NH_3PbBr_3$ 페로브스카이트 나노결정입자 분산액에 상기 계면활성제 용액 3 방울(0.015mL)을 점적 첨가하였다. 투입된 n-octylamine의 양은 0.0006mMol로, 페로브스카이트 나노결정입자 분산액 내 페로브스카이트 나노결정입자 몰수 대비 3.75배였다.

[0117] **[실시예 5]**

[0118] 계면활성제 용액은 0.2mMol의 n-octylamine과 2mMol의 oleic acid를 5mL의 DMF에 첨가하여 제조하였다.

[0119] 상기 비교예 1에서 제조된 $CH_3NH_3PbBr_3$ 페로브스카이트 나노결정입자 분산액에 상기 계면활성제 용액 1 방울(0.005mL)을 점적 첨가하였다. 투입된 n-octylamine의 양은 0.0002mMol로, 페로브스카이트 나노결정입자 분산액 내 페로브스카이트 나노결정입자 몰수 대비 1.25배였다.

[0121] 도 2의 a) 내지 d)는 시간의 흐름에 따른 비교예 1(a, 및 c)과 실시예 1(b, 및 d)의 유-무기 페로브스카이트 분산액의 발광특성을 나타내는 UV-vis absorbance spectra 및 Photoluminescence spectra(PL spectra)이다.

[0122] 비교예 1의 경우 시간이 지남에 따라 균일한 발광특성이 상실되지만, 실시예 1의 경우 균일한 발광특성이 계속해서 유지됨을 알 수 있다.

[0123] 도 2의 e) 및 f) 는 실시예 1 내지 5의 발광특성 및 광양자효율(Photoluminescence quantum yield)를 측정한 데이터이다. n-octylamine을 페로브스카이트 나노결정입자 분산액 내 페로브스카이트 나노결정입자 몰수 대비 3.75배 이상 투입할 경우 균일한 발광특성과 우수한 광양자효율이 구현됨을 알 수 있다.

[0124] n-octylamine을 페로브스카이트 나노결정입자 분산액 내 페로브스카이트 나노결정입자 몰수 대비 15배 이상 투입하는 경우 70% 이상의 우수한 광양자효율을 나타내었다.

[0125] Photoluminescence quantum yield는 Comparative method를 사용하여 측정하였으며, 위 방식의 경우, $\frac{PL_R}{Abs_R} \times QY_R \approx \frac{PL_P}{Abs_P} \times QY_P$ 이므로 $QY_P \approx \frac{Abs_P}{PL_P} \times \frac{PL_R}{Abs_R} \times QY_R$ 로 계산할 수 있다. 여기서 아래첨자 R과 P는 각각 reference와 perovskite 물질을 의미하며, Reference 로 9,10-diphenylanthracene (DPA)를 사용하였다. 각 샘플에 대해 Photoluminescence 면적 (excitation wavelength of source light: $ë_{ex}$ = 365 nm)과 Absorbance ($ë$ = 365 nm)을 각각 측정하고, 위 방식을 통해 QY를 구하였다.

[0127] **[실시예 6]**

[0128] 계면활성제 용액은 0.2mMol의 stearylamine과 2mMol의 oleic acid를 5mL의 DMF에 첨가하여 제조하였다.

[0129] 상기 계면활성제 용액 12방울을 점적 첨가한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하다. 투입된 stearylamine의 양은 0.0024mMol로, 페로브스카이트 나노결정입자 분산액 내 페로브스카이트 나노결정입자 몰수 대비 15배였다.

[0131] **[실시예 7]**

[0132] 계면활성제 용액은 0.2mMol의 triethylamine과 2mMol의 oleic acid를 5mL의 DMF에 첨가하여 제조하였다.상기 계면활성제 용액 12방울을 점적 첨가한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하다. 투입된 triethylamine 의

양은 0.0024mMol로, 페로브스카이트 나노결정입자 분산액 내 페로브스카이트 나노결정입자 몰수 대비 15배 이었다.

[0134] 도 3은 비교예 1(reference), 실시예 1, 실시예 6, 및 실시예 7의 유-무기 페로브스카이트 분산액의 광양자효율 및 결정입자의 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 사진이다.

[0135] 1차 아민으로 표면처리한 실시예 1 및 실시예 6의 경우 나노결정입자의 자발적인 성장이 없었고, 결정입자 크기의 균일성이 유지되었으며, 우수한 광양자효율을 나타내었다.

[0136] 이는 통상적으로 화학적 박리법에 의해 제조된 유-무기 페로브스카이트 나노결정입자의 광양자효율인 70%를 넘는 매우 우수한 결과이다.

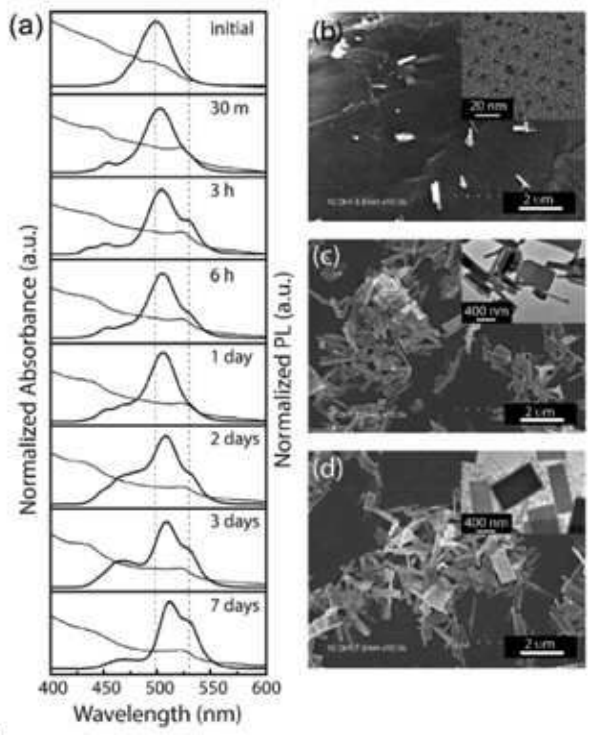
[0137] 보다 더 바람직한 경우는 C10 이상의 1차 아민인 스테아릴아민(stearylamine)으로 표면처리한 경우인데, 결정입자 크기의 균일성이 유지될 뿐 아니라, 80%가 넘는 매우 우수한 광양자효율을 보였다.

[0138] 반면, 3차 아민으로 표면처리한 실시예 7의 경우 나노결정입자의 자발적인 성장이 관찰되고, 광양자효율이 열위하였다.

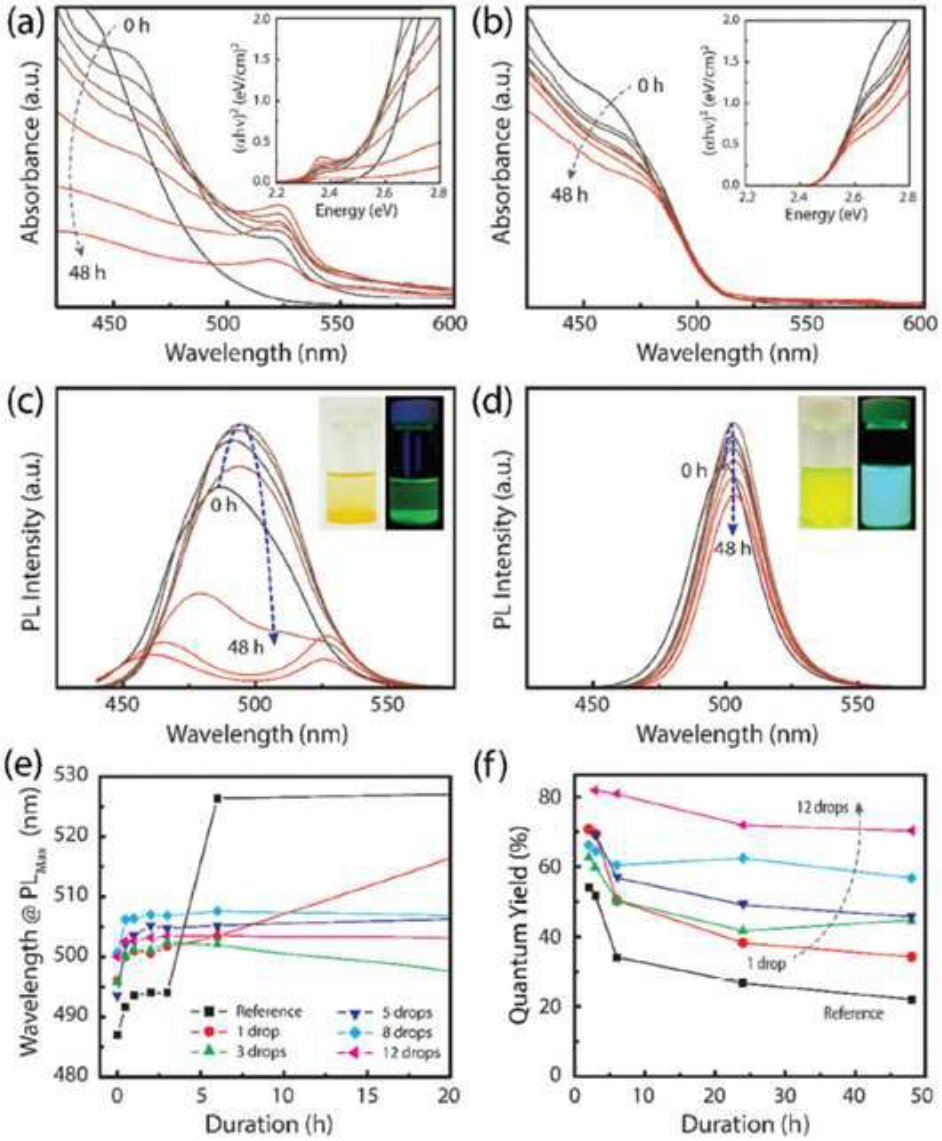
[0139] 이로부터, 본 발명의 유-무기 페로브스카이트 보관방법에서, 표면처리를 1차 아민으로 하는 것이 바람직함을 확인할 수 있으며, 우수한 광양자효율이 구현되는 C10 이상의 1차 아민으로 하는 것이 좋음을 확인할 수 있다.

도면

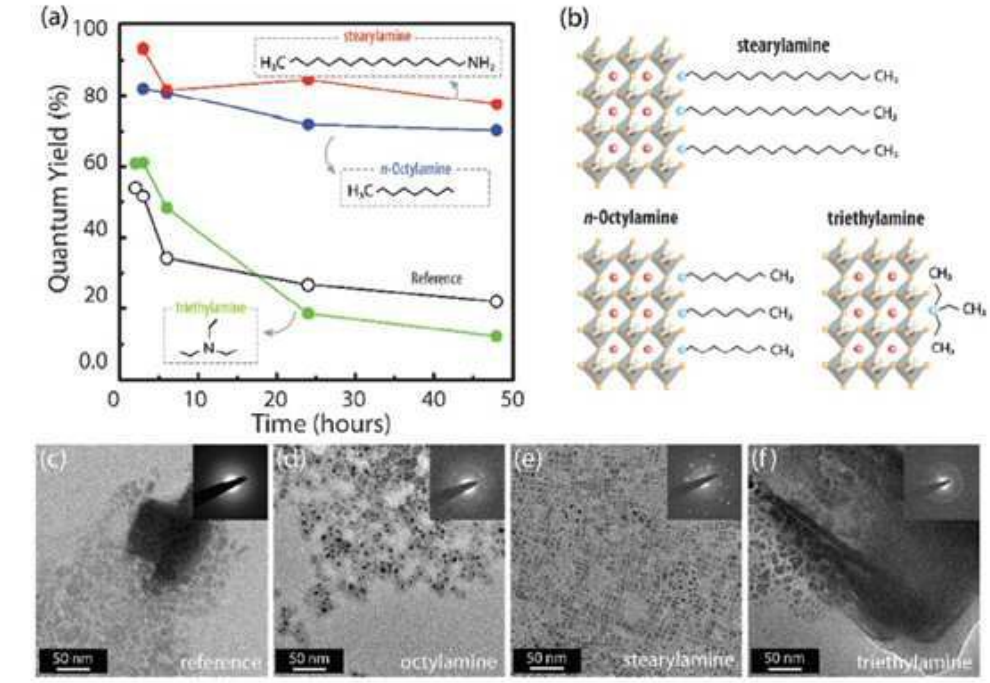
도면1



도면2


(a)
Absorbance (a.u.)
0 h
48 h
Wavelength (nm)
Energy (eV)
(b)
Absorbance (a.u.)
0 h
48 h
Wavelength (nm)
Energy (eV)
(c)
PL Intensity (a.u.)
0 h
48 h
Wavelength (nm)
(d)
PL Intensity (a.u.)
0 h
48 h
Wavelength (nm)
(e)
Wavelength @ PL$_{Max}$ (nm)
Reference
1 drop
3 drops
5 drops
8 drops
12 drops
Duration (h)
(f)
Quantum Yield (%)
12 drops
1 drop
Reference
Duration (h)

도면3


(a)
Quantum Yield (%)
Time (hours)
stearylamine
n-Octylamine
Reference
triethylamine
(b)
stearylamine
n-Octylamine
triethylamine
(c)
reference
(d)
octylamine
(e)
stearylamine
(f)
triethylamine
50 nm