



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0077696
(43) 공개일자 2018년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/24 (2006.01) B82B 3/00 (2017.01)
H01L 31/0216 (2014.01) H01L 33/44 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C07F 7/24 (2013.01)
B82B 3/0038 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0182297
(22) 출원일자 2016년12월29일
심사청구일자 2016년12월29일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
임상혁
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 화학공학과 (서천동, 경희대학교국제캠퍼스)
허진혁
경기도 수원시 영통구 영일로 8, 301호(영통동, 메가플러스)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김연권

전체 청구항 수 : 총 12 항

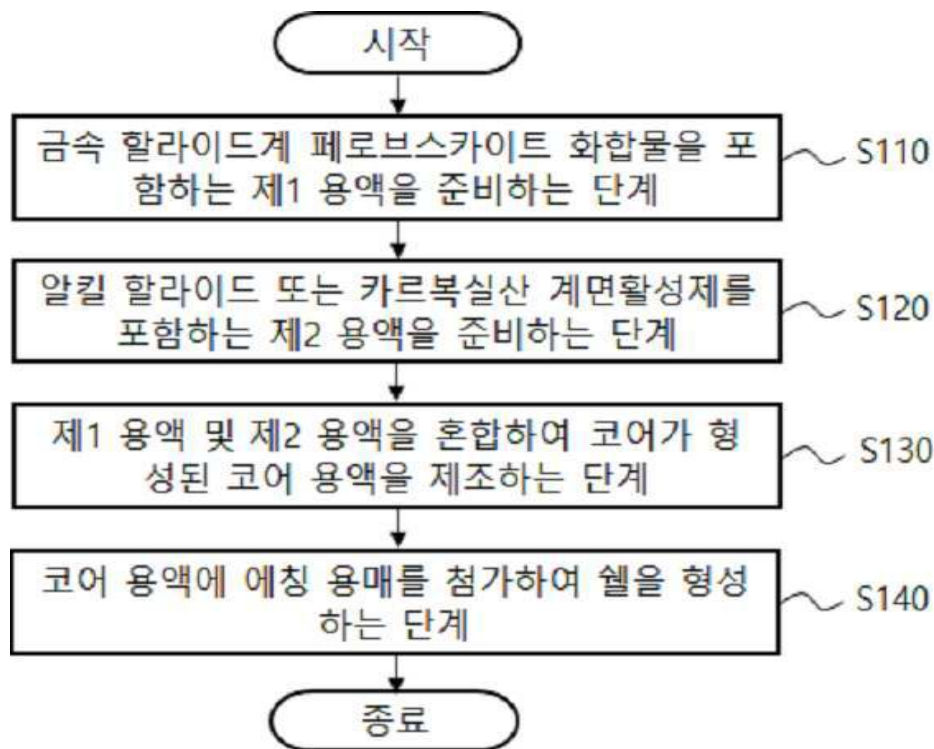
(54) 발명의 명칭 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자 및 그 제조방법을 개시한다. 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자 의 제조방법은 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 용액을 준비하는 단계; 알킬 할라이드 또는 카르복실산 계면활성제를 포함하는 제2 용액을 준비하는 단계; 제1 용액 및 제2 용액을 혼합하여 코어가 형성된 코어 용액을 제조하는 단계; 코어 용액에 에칭 용매를 첨가하여 셸을 형성하는 단계

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



단계; 상기 제1 용액 및 상기 제2 용액을 혼합하여 코어가 형성된 코어 용액을 제조하는 단계; 및 상기 코어 용액에 에칭 용매를 첨가하여 셸을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 코어와 상기 셸은 각각 하기의 화학식 1로 표시되고, 상기 코어와 상기 셸은 상기 화학식 1에서 A 또는 X 조성이 서로 다른 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, M은 금속 물질이며, X는 할로겐 원소이고, a는 1 내지 5 사이의 정수며, b는 2 내지 6 사이의 정수이고, c는 3 내지 19 사이의 정수임.)

(52) CPC특허분류

H01L 31/02167 (2013.01)

H01L 33/44 (2013.01)

B82Y 20/00 (2013.01)

Y02E 10/50 (2013.01)

이태우

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동, 재료공학)

(72) 발명자

박진경

경기도 용인시 기흥구 서그대로 30, 203호(서천동, RYM주택)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SRFC-MA1402-07

부처명 삼성전자(주)

연구관리전문기관 삼성전자

연구사업명 삼성미래기술육성사업

연구과제명 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정 발광체

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2014.12.01 ~ 2016.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 용액을 준비하는 단계;

알킬 할라이드 또는 카르복실산 계면활성제를 포함하는 제2 용액을 준비하는 단계;

상기 제1 용액 및 상기 제2 용액을 혼합하여 코어가 형성된 코어 용액을 제조하는 단계; 및

상기 코어 용액에 에칭 용매를 첨가하여 셀을 형성하는 단계;

를 포함하고,

상기 코어와 상기 셀은 각각 하기의 화학식 1로 표시되고,

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, M은 금속 물질이며, X는 할로젠 원소이고, a는 1 내지 5 사이의 정수며, b는 2 내지 6 사이의 정수이고, c는 3 내지 19 사이의 정수임.)

상기 코어와 상기 셀은 상기 화학식 1에서 A 또는 X 조성이 서로 다른 것을 특징으로 하는 코어-셀 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코어는, AMX_4 , A_2MX_4 , AMX_4 또는 $A_{n-1}M_nX_{3n+1}$ 구조를 포함하고,

상기 A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, M은 금속 물질이고, X는 할로젠 원소이며, n은 2 내지 6 사이의 정수인 것을 특징으로 하는 코어-셀 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자 제조 방법

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 셀은 $A_{(2-y)}MX_{(4-y)}$ 또는 $A_{(n-1-y)}M_nX_{(3n+1-y)}$ 구조를 포함하고,

상기 A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, M은 금속 물질이며, X는 할로젠 원소이고, n은 2 내지 6 사이의 정수이며, y는 $0 < y \leq 1$ 인 것을 특징으로 하는 코어-셀 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자 제조 방법

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 에칭 용매는 상기 코어 용액의 유기암모늄할라이드(organoammonium halide) 또는 알칼리금속할라이드(alkalimetal halide)를 선택적으로 용해시켜 상기 코어와 상기 셀의 조성이 서로 달라지는 것을 특징으로 하는 코어-셀 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 에칭 용매는 에탄올(ethanol), 1-프로판올(1-propanol), 2-프로판올(2-propanol), 1-부탄올(1-butanol), 2-부탄올(2-butanol), 3-부탄올(tert-butanol), 아세톤(acetone), 아세토니트릴(acetonitrile), 메틸셀로솔브(methyl cellosolve), 에틸셀로솔브(ethyl cellosolve), 부틸셀로솔브(butyl cellosolve) 및 디아세톤알콜(diacetonealcohol)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자 제조 방법.

청구항 6

코어와 셸이 각각 하기의 화학식 1로 표시되고,

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, M은 금속 물질이며, X는 할로젠 원소이고, a는 1 내지 5 사이의 정수며, b는 2 내지 6 사이의 정수이고, c는 3 내지 19 사이의 정수임.)

상기 코어와 상기 셸은 상기 화학식 1에서 A 또는 X 조성이 서로 다른 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자는 상기 셸이 상기 코어 표면 전체에 형성되는 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자는 상기 코어의 입자 크기가 5nm 내지 10nm인 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자는 상기 셸이 상기 코어의 표면에 부분적으로 형성되는 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자는 상기 코어의 입자 크기가 20nm 내지 30nm인 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자.

청구항 11

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자를 포함하는 발광층을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 12

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자를 포함하는 광활성층을 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 발광 디스플레이 기술이 발달함에 따라서 점점 더 천연색에 가까운 색상의 구현을 위해서 색순도가 우수한 발광체의 개발에 대한 수요가 점차 늘어나고 있다. 현재 사용중인 유기물 기반의 유기발광 디스플레이의 경우, 발광체의 효율이 높은 반면 발광 스펙트럼이 넓어서 색순도가 저하되어 고색순도의 천연색을 구현하기에 부족한 단점이 있다.

[0004] 이를 보완하기 위해서, 발광 스펙트럼이 더 좁은 양자점 (quantum dot) 발광체가 개발 되었고, 유기물 기반의 발광체 대비 고색순도의 천연색을 더 잘 구현할 수 있다는 측면에서 최근 각광을 받고 있다. 기본적으로 양자점은 벌크 상의 반도체 물질을 나노화 하여 양자구속현상 (quantum confinement)이 일어나는 크기 이하로 합성하여, 그 크기에 따라서 발광 색상을 조절 할 수 있는 특징을 가진다.

[0005] 즉, 합성되는 양자점의 크기 분포에 따라서 발광 스펙트럼의 분포도 동시에 증가하는 구조적인 단점을 가지고 있다.

[0006] 반도체 물질의 나노화의 장점은 반도체 물질이 가지는 엑시톤 확산거리보다 작은 크기를 가지는 반도체 입자를 제조함으로써, 물리적으로 엑시톤이 비발광 소멸되는 확률을 줄일 수 있다는데 있다. 즉 반도체 물질의 나노화를 통해서 엑시톤 결합 에너지를 높아져, 반도체 물질의 발광 효율을 높일 수 있는 장점이 있다.

[0007] 최근, ABX₃ 구조를 가지는 금속할라이드계 페로브스카이트 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이러한 금속할라이드계 페로브스카이트 소재를 이용한 발광체에 대한 연구가 진행 중에 있다.

[0008] 금속할라이드계 페로브스카이트 소재의 경우, 높은 유전상수로 인해 낮은 엑시톤결합에너지를 가져 상온에서 엑시톤이 쉽게 분리되어 자유전자와 자유홀을 생성 할 수 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 빛을 받아 전기를 생성하는 태양전지와 같은 광전소자로의 응용이 활발히 연구되고 있다.

[0009] 반면, 벌크상의 금속할라이드계 페로브스카이트는 상온에서 엑시톤이 쉽게 분리되어 발광효율이 저하되는 단점이 있어, 나노 입자화 하여 발광 효율이 우수한 발광체를 만드는 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제 10-2016-0085720호, "무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 소자의 제조방법 및 무/유기 하이브리드 페로브스카이트 화합물 막을 포함하는 소자"

(특허문헌 0002) 한국공개특허공보 제 10-2016-0069460 호, "유무기 하이브리드 페로브스카이트 화합물, 이의

제조방법 및 이를 포함하는 태양전지"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 실시예는 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자 및 그의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0013] 또한, 본 발명의 실시예는 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자를 포함하는 발광층을 포함하는 발광소자를 제공하고자 한다.
- [0014] 또한, 본 발명의 실시예는 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자를 포함하는 광활성층을 포함하는 태양전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자 제조 방법은 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물을 포함하는 제1 용액을 준비하는 단계; 알킬 할라이드 또는 카르복실산 계면활성제를 포함하는 제2 용액을 준비하는 단계; 상기 제1 용액 및 상기 제2 용액을 혼합하여 코어가 형성된 코어 용액을 제조하는 단계; 및 상기 코어 용액에 에칭 용매를 첨가하여 셸을 형성하는 단계; 를 포함하고, 상기 코어와 상기 셸은 각각 하기의 화학식 1로 표시되고,
- [0017] [화학식 1]
- [0018] $A_aM_bX_c$
- [0019] (상기 화학식 1에서, A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, M은 금속 물질이며, X는 할로젠 원소이고, a는 1 내지 5 사이의 정수며, b는 2 내지 6 사이의 정수이고, c는 3 내지 19 사이의 정수임.)
- [0020] 상기 코어와 상기 셸은 상기 화학식 1에서 A 또는 X 조성이 서로 다른 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 코어는, AMX_4 , A_2MX_4 , AMX_4 또는 $A_{n-1}M_nX_{3n+1}$ 구조를 포함하고, 상기 A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, M은 금속 물질이고, X는 할로젠 원소이며, n은 2 내지 6 사이의 정수일 수 있다.
- [0022] 상기 셸은 $A_{(2-y)}MX_{(4-y)}$ 또는 $A_{(n-1-y)}M_nX_{(3n+1-y)}$ 구조를 포함하고, 상기 A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, M은 금속 물질이며, X는 할로젠 원소이고, n은 2 내지 6 사이의 정수이며, y는 $0 < y \leq 1$ 일 수 있다.
- [0023] 상기 에칭 용매는 상기 코어 용액의 유기암모늄할라이드(organoammonium halide) 또는 알칼리금속할라이드(alkalimetal halide)를 선택적으로 용해시켜 상기 코어와 상기 셸의 조성이 서로 달라질 수 있다.
- [0024] 상기 에칭 용매는 에탄올(ethanol), 1-프로판올(1-propanol), 2-프로판올(2-propanol), 1-부탄올(1-butanol), 2-부탄올(2-butanol), 3-부탄올(tert-butanol), 아세톤(acetone), 아세토니트릴(acetonitrile), 메틸셀로솔브(methyl cellosolve), 에틸셀로솔브(ethyl cellosolve), 부틸셀로솔브(butyl cellosolve) 및 디아세톤알콜(diacetonealcohol)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자는 코어와 셸이 각각 하기의 화학식 1로 표시되고,
- [0026] [화학식 1]
- [0027] $A_aM_bX_c$
- [0028] (상기 화학식 1에서, A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, M은 금속 물질이며, X는 할로젠 원소이고, a는 1 내지 5 사이의 정수며, b는 2 내지 6 사이의 정수이고, c는 3 내지 19 사이의 정수임.)
- [0029] 상기 코어와 상기 셸은 상기 화학식 1에서 A 또는 X 조성이 서로 다른 것을 특징으로 한다.
- [0030] 상기 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자는 상기 셸이 상기 코어 표면 전체에 형성될 수 있다.

- [0031] 상기 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자는 상기 코어의 입자 크기는 5nm 내지 10nm일 수 있다.
- [0032] 상기 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자는 상기 셸이 상기 코어의 표면에 부분적으로 형성될 수 있다.
- [0033] 상기 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자는 상기 코어의 입자 크기는 20nm 내지 30nm일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 실시예에 따른 발광소자는 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자를 포함하는 발광층을 포함한다.
- [0035] 본 발명의 실시예에 따른 태양전지는 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자를 포함하는 광활성층을 포함한다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명의 실시예에 따르면, 금속 할라이드계 코어 물질에 셸 물질을 코팅하여 형성함으로써, 코어 물질의 구조, 크기 및 형상이 변형되는 것을 감소시킬 수 있다.
- [0038] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 코어와 셸을 서로 다른 조성으로 형성함으로써, 발광 성능 및 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자의 코어 입자 크기를 조절함으로써, 최대 발광 파장을 조절하여 파장에 따른 다양한 광학적 특성을 이용할 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자를 포함하는 발광층을 제조함으로써, 발광 효율을 증가시킬 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자를 포함하는 광활성층을 제조함으로써, 흡광도를 증가시켜 태양전지의 광전류를 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0043] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자 제조방법을 도시한 흐름도이다.
- 도 2a 및 도 2b는 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자의 구조를 도시한 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자를 포함하는 발광층을 구비하는 발광소자를 도시한 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자를 포함하는 광활성층을 구비하는 태양전지를 도시한 이미지이다.
- 도 5a는 비교예 1에 따른 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 코어 입자의 투과전자 현미경(Transmission Electron Microscope; TEM) 이미지를 도시한 것이다.
- 도 5b는 본 발명의 실시예 1에 따른 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자의 투과전자 현미경(Transmission Electron Microscope; TEM) 이미지를 도시한 것이고, 도 5c는 본 발명의 실시예 3에 따른 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자의 투과전자 현미경(Transmission Electron Microscope; TEM) 이미지를 도시한 것이다.
- 도 6a는 비교예 1에 따른 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 코어 입자 및 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따른 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자의 발광 스펙트럼을 도시한 것이다.
- 도 6b는 비교예 2에 따른 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 코어 입자의 및, 본 발명의 실시예 3 및 실시예 4에 따른 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자의 발광 스펙트럼을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 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, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0046] 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.
- [0047] 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.
- [0048] 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.
- [0049] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0050] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자의 제조 방법에 대해 설명하기로 한다.
- [0052] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자 제조방법을 도시한 흐름도이다.
- [0053] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자의 제조방법은 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물(metal Halide Perovskite compound)을 포함하는 제1 용액을 준비하는 단계(S110), 알킬 할라이드(alkyl halide) 또는 카르복실산(carboxylic acid) 계면활성제(surfactant)를 포함하는 제2 용액을 준비하는 단계(S120), 제1 용액 및 제2 용액을 혼합하여 코어(core)가 형성된 코어 용액(core solution)을 제조하는 단계(S130) 및 코어 용액에 에칭 용매(etching solvent)를 첨가하여 셸(shell)을 형성하는 단계(S140)를 포함한다.
- [0054] 이때, 코어와 셸은 각각 하기의 화학식 1로 표시된다.
- [0055] [화학식 1]
- [0056] $A_aM_bX_c$
- [0057] 화학식 1에서, A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, M은 금속 물질이며, X는 할로젠 원소이고, a는 1 내지 5 사이의 정수며, b는 2 내지 6 사이의 정수이고, c는 3 내지 19 사이의 정수일 수 있다.
- [0058] 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자의 코어와 셸은 화학식 1에서 A 또는 X 조성이 서로 다르다.
- [0059] 제1 용액을 준비하는 단계(S110)는 양성자성 용매(protic solvent)에 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물을 포함할 수 있다.
- [0060] 양성자성 용매는 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide), 감마 부티로락톤(gamma butyrolactone) 또는 N-메틸 피롤리돈(N-methylpyrrolidone) 또는 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide)를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물은 이차원적인 구조 또는 삼차원적인 구조를 가질 수 있다. 삼차원적인 결정구조를 갖는 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물은 AMX_3 구조일 수 있다. 또한, 이차원적인 결정구조를 갖는 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물은 AMX_3 , A_2MX_4 , AMX_4 또는 $A_{n-1}M_nX_{3n+1}$ (n은 2 내지 6사이의 정수)의 구조일 수 있다.

- [0062] 또한, 이때의 A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, B는 금속 물질이고, X는 할로젠 원소이다.
- [0063] 예를 들어, A는 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_n$, $((\text{CzH}_{2z+1})_n\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_n$, $(\text{RNH}_3)_2$, $(\text{CnH}_{2n+1}\text{NH}_3)_2$, (CF_3NH_3) , $(\text{CF}_3\text{NH}_3)_n$, $((\text{CzF}_{2z+1})_n\text{NH}_3)_2(\text{CF}_3\text{NH}_3)_n$, $((\text{CzF}_{2z+1})_n\text{NH}_3)_2$ 또는 $(\text{CnF}_{2n+1}\text{NH}_3)_2$ 이고 (n은 1이상인 정수, z는 1이상인 정수), M은 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi, Po 또는 이들의 조합이고, X는 Cl, Br, I 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0064] 이때의 희토류 금속은 예컨대 Ge, Sn, Pb, Eu 또는 Yb일 수 있다. 또한, 알칼리 토류 금속은 예컨대, Ca 또는 Sr일 수 있다.
- [0065] 이러한 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물은 AX 및 MX_2 를 일정 비율로 조합하여 준비할 수 있다. 즉, 제1 용액은 양성자성 용매에 AX 및 MX_2 를 일정 비율로 녹여서 형성될 수 있다. 예를 들어, 양성자성 용매에 AX 및 BX_2 를 2:1 비율로 녹여서 A_2MX_3 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물이 녹아있는 제1 용액을 준비할 수 있다.
- [0066] 또한, 이때의 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물은 삼차원적인 결정구조 보다 이차원적인 결정구조를 갖는 물질을 이용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0067] 이는 삼차원적 구조를 갖는 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물을 나노결정으로 형성하는 경우보다 이차원적 구조를 갖는 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물을 나노결정으로 형성하는 것이 적층되어 있는 무기평면과 유기평면의 구분을 명확히 하여 유기평면에 의한 무기평면으로의 엑시톤 구속이 더 확실히 되어 엑시톤 바인딩 에너지를 증가시켜 발광 효율을 향상 시킬 수 있을 뿐만 아니라 및 내구성-안정성을 증가시킬 수 있으며, 더 높은 색순도를 낼 수 있다.
- [0068] 또한, 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물은 나노결정입자(nanocrystal particle)일 수 있다.
- [0069] 제2 용액을 준비하는 단계(S120)는 비양성자성 용매(nonprotonic solvent)에 알킬 할라이드 또는 카르복실산 계면활성제를 포함할 수 있다.
- [0070] 비양성자성 용매는 다이클로로에틸렌, 트라이클로로에틸렌, 클로로포름, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 스타이렌, 다이메틸포름아마이드, 다이메틸설폭사이드, 자일렌, 톨루엔, 사이클로헥센 또는 이소프로필알콜을 포함할 수 있지만 이것으로 제한되는 것은 아니다.
- [0071] 계면활성제는 알킬 할라이드 계면활성제로 alkyl-L의 구조일 수 있다. 이때의 L에 해당하는 할로젠 원소는 Cl, Br 또는 I 등을 포함할 수 있다. 또한, 이때의 alkyl 구조에는 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 의 구조를 가지는 비고리형 알킬(acyclic alkyl), $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ 등의 구조를 가지는 일차 알코올(primary alcohol), 이차 알코올(secondary alcohol), 삼차 알코올(tertiary alcohol), alkyl-Q의 구조를 가지는 알킬아민(alkylamine) (ex. Hexadecyl amine, 9-Octadecenylamine 1-Amino-9-octadecene ($\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{N}$)), p-치환된 아닐린(p-substituted aniline), 페닐 암모늄(phenyl ammonium) 또는 플루오린 암모늄(fluorine ammonium)을 포함할 수 있지만 이것으로 제한되는 것은 아니다.
- [0072] 또한, 계면활성제는 4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid), Acetic acid, 5-Aminosalicylic acid, Acrylic acid, L-Aspartic acid, 6-Bromohexanoic acid, Bromoacetic acid, Dichloro acetic acid, Ethylenediaminetetraacetic acid, Isobutyric acid, Itaconic acid, Maleic acid, r-Maleimidobutyric acid, L-Malic acid, 4-Nitrobenzoic acid, 1-Pyrenecarboxylic acid 또는 oleic acid 와 같이 카르복실산(COOH)을 포함할 수 있지만 이것으로 제한되는 것은 아니다.
- [0073] 계면활성제는 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물의 표면 안정화를 시키면서 잘분산된 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물 코어를 생성하게 한다.
- [0074] 코어를 형성하는 단계(S130)는 제1 용액 및 제2 용액을 혼합하여 코어가 형성된 코어 용액을 제조 한다.
- [0075] 제2 용액에 제1 용액을 한방울씩 떨어뜨려 섞는 것이 바람직하다. 또한, 이때의 제2 용액은 교반을 수행할 수 있다. 예를 들어, 강하게 교반중인 알킬 할라이드 계면활성제가 녹아 있는 제2 용액에 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물이 녹아 있는 제1 용액을 천천히 한방울씩 첨가하여 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물을 포함하는 코어를 형성할 수 있다.
- [0076] 알킬 할라이드 계면활성제는 표면을 안정화하면서 잘 분산된 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물 코어가 생

성되게 한다.

- [0077] 또한, 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물 코어는 복수개의 알킬할라이드 유기리간드들에 의해 둘러싸여 있는 구조를 가질 수 있다.
- [0078] 유기 리간드는 알킬할라이드를 포함할 수 있다. 알킬할라이드의 알킬 구조는 C_nH_{2n+1} 의 구조를 가지는 비고리형 알킬(acyclic alkyl), 일차알코올(primary alcohol), 이차 알코올(secondary alcohol), 삼차 알코올(tertiary alcohol), 알킬아민(alkylamine), p-치환된 아닐린(p-substituted aniline), 페닐 암모늄(phenyl ammonium) 또는 플루오린 암모늄(fluorine ammonium)을 포함할 수 있다.
- [0079] 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물 코어의 크기는 알킬 할라이드 계면활성제의 길이 또는 형태 인자(shape factor) 조절을 통해 제어할 수 있다. 예컨대, 형상 계수(shape factor) 조절은 선형, 테이퍼(tapered) 또는 역삼각 모양의 계면활성제(surfactant)를 통해 크기를 제어할 수 있다.
- [0080] 본 발명의 실시예에 따른 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물 코어의 크기는 1 nm 내지 900 nm일 수 있고, 금속 할라이드계 페로브스카이트 화합물 코어의 크기가 900 nm를 초과하여 형성될 경우 큰 나노결정 안에서 열적 이온화 및 전하 운반체의 비편재화에 의해서 엑시톤이 발광으로 가지 못하고 자유 전하로 분리되어 소멸되는 근본적인 문제가 있을 수 있다.
- [0081] 셸을 형성하는 단계(S140)는 코어 용액에 에칭 용매를 첨가하여 셸을 형성한다.
- [0082] 본 발명의 실시예에 따른 에칭 용매는 코어 용액의 유기암모늄할라이드(organoammonium halide) 또는 알칼리금속할라이드(alkalimetal halide)를 선택적으로 용해시켜 코어와 셸의 조성이 서로 달라지게 형성할 수 있다.
- [0083] 이때, 에칭 용매는 금속할라이드계(MX_2)는 녹이지 않고, 오로지 유기암모늄할라이드(AX) 또는 알칼리금속할라이드(AX)를 녹일 수 있는 범위의 용해도를 가진다.
- [0084] 본 발명의 실시예에 따른 에칭 용매는 하기 [식 1]을 만족하는 용해도 상수를 갖는 용매를 사용한다.
- [0085] [식 1]
- [0086] δ (비양성자성 용매의 용해도 상수: solubility parameter) < δ (에칭 용매의 용해도 상수) < δ (양성자성 용매의 용해도 상수)
- [0087] 구체적으로, 에칭 용매는 에탄올(ethanol), 1-프로판올(1-propanol), 2-프로판올(2-propanol), 1-부탄올(1-butanol), 2-부탄올(2-butanol), 3-부탄올(tert-butanol), 아세톤(acetone), 아세토니트릴(acetonitrile), 메틸셀로솔브(methyl cellosolve), 에틸셀로솔브(ethyl cellosolve), 부틸셀로솔브(butyl cellosolve) 및 디아세톤알콜(diacetonealcohol)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0088] 본 발명의 실시예에 따라 제조된 코어와 셸은 각각 하기의 화학식 1로 표시되고, 이 때의, 코어와 셸은 화학식 1에서 A 또는 X 조성이 서로 다르다.
- [0089] [화학식 1]
- [0090] $A_aM_bX_c$
- [0091] 화학식 1에서, A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, M은 금속 물질이며, X는 할로젠 원소이고, a는 1 내지 5 사이의 정수며, b는 2 내지 6 사이의 정수이고, c는 3 내지 19 사이의 정수일 수 있다.
- [0092] 바람직하게는, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 코어는, AMX_4 , A_2MX_4 , AMX_4 또는 $A_{n-1}M_nX_{3n+1}$ 구조를 포함하고, A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, M은 금속 물질이고, X는 할로젠 원소이며, n은 2 내지 6 사이의 정수일 수 있다.
- [0093] 셸은 $A_{(2-y)}MX_{(4-y)}$ 또는 $A_{(n-1-y)}M_nX_{(3n+1-y)}$ 구조를 포함하고, A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, M은 금속 물질이며, X는 할로젠 원소이고, n은 2 내지 6 사이의 정수이며, y는 $0 < y \leq 1$ 일 수 있다.
- [0094] 본 발명의 실시예에 따르면, 금속 할라이드계 코어 물질에 셸 물질을 코팅하여 형성함으로써, 코어 물질의 구조, 크기 및 형상이 변형되는 것을 감소시킬 수 있다.
- [0095] 본 발명의 실시예에 따르면, 코어와 셸의 조성을 다르게 형성함으로써, 발광 성능 및 내구성을 향상시킬 수 있

다.

- [0096] 이하, 도 2a 및 도 2b를 참조하여 코어와 셸의 조성이 서로 다른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자의 구조에 대해 상세히 설명하기로 한다.
- [0097] 도 2a 및 도 2b는 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자의 셸 구조가 상이한 것을 제외하면, 도 1에서 설명한 바와 같으므로, 중복되는 설명은 제외하기로 한다.
- [0099] 도 2a 및 도 2b는 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자의 구조를 도시한 도면이다.
- [0100] 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자(100a, 100b)는 코어(110) 및 셸(120)을 포함한다.
- [0101] 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자(100a, 100b)는 물질 합성 시, 사용되는 올레익엑시드(oleic acid) 계면활성제의 함량을 다르게 하여 서로 다른 형상을 갖는 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자(100a, 100b)를 제조할 수 있다.
- [0102] 도 2a 및 도 2b에서는 계면활성제로 올레익엑시드(oleic acid)를 사용하는 기술에 대해 설명하였으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0103] 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자(100a, 100b)의 발광 스펙트럼은 부분적으로 형성된 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자(100b)가 전체적으로 형성된 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자(100a)보다 약간 장파장으로 이동된다. 파장의 이동은 흡광 영역의 차이를 나타낸다.
- [0104] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자(100a, 100b)는 파장에 따른 다양한 광학적 특성을 이용할 수 있다.
- [0105] 코어(110) 및 셸(120)은 하기의 화학식 1로 표시되고, 코어와 셸은 화학식 1에서 A 또는 X 조성이 서로 다르다.
- [0106] [화학식 1]
- [0107] $A_aM_bX_c$
- [0108] 화학식 1에서, A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, M은 금속 물질이며, X는 할로젠 원소이고, a는 1 내지 5 사이의 정수며, b는 2 내지 6 사이의 정수이고, c는 3 내지 19 사이의 정수일 수 있다.
- [0109] 도 2a를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자(100a)는 셸(120)이 코어(110) 표면 전체에 형성되고, 코어(110) 및 셸(120)은 A 또는 X 조성이 서로 다를 수 있다.
- [0110] 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자(100a)의 코어 입자 크기는 5nm 내지 10nm일 수 있다.
- [0111] 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자(100a)는 코어 입자 크기에 따라 최대 발광 파장이 변화하게 된다.
- [0112] 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자(100a)는 코어(110) 물질 합성 시 사용되는 올레익엑시드 계면활성제의 함량을 다르게 하여 형성할 수 있다. 상대적으로 많은 양의 올레익엑시드 계면활성제를 사용하게 되면 코어(110) 입자의 크기가 5nm 내지 10nm 정도가 되기 때문에, 에칭 반응을 통해 생성되는 셸(120)의 형태가 코어(110)를 완전히 감싸는 형태로 형성될 수 있다.
- [0113] 본 발명의 실시예에 따르면, 금속 할라이드계 코어 물질에 셸 물질을 코팅하여 형성함으로써, 코어 물질의 구조, 크기 및 형상이 변형되는 것을 감소시킬 수 있다.
- [0114] 도 2b를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자(100b)는 셸(120)이 코어(110) 표면에 부분적으로 형성될 수 있다.
- [0115] 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자(100b)의 코어 입자 크기는 20nm 내지 30nm일 수 있다.
- [0116] 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자(100b)는 코어 입자 크기에 따라 최대 발광 파장이 변하게 된다. 상대적으로 크기가 큰 입자들은 장파장으로 이동하기 때문에 이동한 만큼의 파장 영역대를 더 흡수할 수 있어, 광학적 특성이 더욱 다양해진다.

- [0117] 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자(100b)는 코어(110) 물질 합성 시 사용되는 올레익엑시드 계면활성제의 함량을 다르게 하여 형성할 수 있다. 상대적으로 적은 양의 올레익엑시드 계면활성제를 사용하게 되면 코어 입자의 크기가 20nm 내지 30nm 정도가 되기 때문에, 에칭 반응을 통해 생성되는 셸(120)의 형태가 코어(110)를 완전히 감싸는 형태가 아닌 부분적으로 박혀 있는 형태로, 코어(110)의 표면에 부분적으로 형성되는 입자상의 셸(120)을 형성할 수 있다.
- [0119] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자를 포함하는 발광층을 구비하는 발광소자를 도시한 이미지이다.
- [0120] 발광소자(200)는 기판(210), 제1 반도체층(220), 제2 반도체층(240), 제1 반도체층(220) 및 제2 반도체층(240) 사이에 위치하되, 도1 내지 도2b를 참조하여 설명한 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정입자를 포함하는 발광층(230), 제1 전극(260) 및 제2 전극(250)을 포함할 수 있다.
- [0121] 기판(210)은 공지된 기판을 모두 사용할 수 있다. 구체적으로, 기판(210)은, 사파이어(Al_2O_3), 실리콘(Si), 실리콘 카바이드(SiC), 질화갈륨(GaN), 갈륨비소(GaAs), 갈륨인(GaP) 또는 산화아연(ZnO) 기판 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0122] 제1 전극(260) 및 제2 전극(250)은 각각 니켈(Ni), 금(Au), 은(Ag), 타이타늄(Ti), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 백금(Pt), 탄탈륨(Ta), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 금(Au) 및 티타늄(Ti) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 금속의 합금, ITO, ZnO, AZO, IZGO, Al_2O_3 및 TiO_2 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0123] 제1 반도체층(220) 및 제2 반도체층(240)은 각각 III-V족 화합물 반도체, II-IV족 화합물 반도체 및 Si 중 선택되는 적어도 어느 하나의 물질로 구성될 수 있다. 또는, 제1 반도체층(220) 및 제2 반도체층(240)은 각각 GaN 계 반도체, ZnO계 반도체, GAP계 반도체, GaAs계 반도체 및 GaAs계 반도체 중에서 선택되는 어느 하나의 반도체 물질로 구성될 수 있다.
- [0124] 또한, 제1 반도체층(220) 및 제2 반도체층(240)은 상술한 반도체 물질에 각각의 도전형을 고려하여 적절한 불순물로 도핑된 것일 수 있다. 구체적으로, 제1 반도체층(220)이 n형으로 도핑되는 경우, 제2 반도체층(240)은 p형으로 도핑될 수 있으며, 제1 반도체층(220)이 p형으로 도핑되는 경우, 제2 반도체층(240)은 n형으로 도핑될 수 있다. 예를 들어, 제1 반도체층(220) 및 제2 반도체층(240)이 GaN계 반도체일 경우, 제1 반도체층(220)은 실리콘(Si)으로 도핑된 n형 반도체층일 수 있으며, 제2 반도체층(240)은 마그네슘(Mg)으로 도핑된 p형 반도체층일 수 있다.
- [0125] 발광층(230)은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정입자를 포함할 수 있다.
- [0126] 발광층(230)은 제1 전극 또는 제2 전극에서 주입된 홀과 제1 전극 또는 제2 전극에서 주입된 전자가 만나 엑시톤(exciton)을 형성하고, 이때 형성된 엑시톤이 특정한 파장을 갖는 빛을 발생시킨다.
- [0127] 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정입자의 코어와 셸은 각각 하기의 화학식 1로 표시된다.
- [0128] [화학식 1]
- [0129] $A_aM_bX_c$
- [0130] 화학식 1에서, A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, M은 금속 물질이며, X는 할로젠 원소이고, a는 1 내지 5 사이의 정수며, b는 2 내지 6 사이의 정수이고, c는 3 내지 19 사이의 정수일 수 있다.
- [0131] 본 발명의 실시예에 따라 제조된 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정입자의 코어 및 셸은 화학식 1에서 A 또는 X 조성이 서로 다르다.
- [0132] 본 발명의 실시예에 따르면, 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자를 포함하는 발광층을 제조함으로써, 발광 효율을 증가시킬 수 있다.
- [0133] 코어 물질만 단독으로 사용하는 페로브스카이트 나노결정입자는, 코어 물질 입자 간의 응집이 발생하고, 페로브스카이트 화합물 자체의 내구성이 약하다는 단점이 있다. 하지만 본 발명의 실시예와 같은 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자는 셸에 의해 양자 구속 효과가 강해짐으로써, 발광 강도가 증가되고, 입자 간의 응

집 방지 및 내구성을 향상시킬 수 있다.

- [0135] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자를 포함하는 광활성층을 구비하는 태양전지를 도시한 이미지이다.
- [0136] 태양전지(300)는 기판(310), 제1 전극(320), 제2 전극(340) 및 제1 전극(320) 및 제2 전극(340) 사이에 위치하되, 도1 내지 도2b를 참조하여 설명한 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정입자를 포함하는 광활성층(330)을 포함할 수 있다.
- [0137] 기판(310)은 공지된 기판을 모두 사용할 수 있다. 구체적으로, 기판(310)은, 사파이어(Al_2O_3), 실리콘(Si), 실리콘 카바이드(SiC), 질화갈륨(GaN), 갈륨비소(GaAs), 갈륨인(GaP) 또는 산화아연(ZnO) 기판 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0138] 제1 전극(320) 및 제2 전극(340)은 각각 니켈(Ni), 금(Au), 은(Ag), 타이타늄(Ti), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 백금(Pt), 탄탈륨(Ta), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 금(Au) 및 티타늄(Ti) 중 선택되는 어느 하나 또는 이들 금속의 합금, ITO, ZnO, AZO, IZGO, Al_2O_3 및 TiO_2 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0139] 광활성층(330)은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정입자를 포함할 수 있다.
- [0140] 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정입자의 코어와 셸은 각각 하기의 화학식 1로 표시된다.
- [0141] [화학식 1]
- [0142] $A_aM_bX_c$
- [0143] 화학식 1에서, A는 유기암모늄 또는 알칼리금속 물질이고, M은 금속 물질이며, X는 할로젠 원소이고, a는 1 내지 5 사이의 정수며, b는 2 내지 6 사이의 정수이고, c는 3 내지 19 사이의 정수일 수 있다.
- [0144] 본 발명의 실시예에 따라 제조된 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정입자의 코어 및 셸은 화학식 1에서 A 또는 X 조성이 서로 다르다.
- [0145] 본 발명의 실시예에 따르면, 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정 입자를 포함하는 광활성층을 제조함으로써, 흡광도를 증가시켜 태양전지의 광전류를 향상시킬 수 있다.
- [0146] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 코어와 셸을 서로 다른 조성으로 형성함으로써, 발광 성능 및 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0148] [비교예 1]

[0149] (금속할라이드계 페로브스카이트 코어 용액제조)

[0150] 양성자 용액인 디메틸포름아마이드 1ml 용액에 $CH_3NH_3PbBr_3$ (MAPbBr₃) 금속할라이드계 페로브스카이트 0.405g 를 녹인 30 중량%(0.405g/1ml)인 제 1 용액을 준비한 후, 60℃ 에서 강하게 교반중인 2 부피%(0.2ml)의 올레익에시드(oleic acid) 계면활성제를 포함하는 비양성자 용액인 톨루엔 제 2 용액(10ml)에 떨어트린다. 5분 내지 10분 정도의 반응을 진행 한 후, 상온(25℃)까지 냉각시켜 금속할라이드계 페로브스카이트 코어 용액을 준비한다.

[0152] [비교예 2]

[0153] (금속할라이드계 페로브스카이트 코어 용액제조)

[0154] [비교예 1]의 금속할라이드계 페로브스카이트 코어 용액 제조 방법에서 2 부피%의 올레익에시드 계면활성제(0.2ml) 대신 1 부피%의 올레익에시드 계면활성제(0.1ml)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 [비교예 1]과 동일한 방법으로 금속할라이드계 페로브스카이트 코어 용액을 제조 하였다.

[0156] **[실시예 1]**

[0157] (금속할라이드계 페로브스카이트 코어 용액제조)

[0158] 양성자 용액인 디메틸포름아마이드 1ml 용액에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr₃) 금속할라이드계 페로브스카이트 0.405g 를 녹인 30 중량%(0.405g/1ml)인 제 1 용액을 준비한 후, 60℃ 에서 강하게 교반중인 2 부피%(0.2ml)의 올레익에시드(oleic acid) 계면활성제를 포함하는 비양성자 용액인 톨루엔 제 2 용액(10ml)에 떨어트린다. 5분 내지 10분 정도의 반응을 진행 한 후, 상온(25℃)까지 냉각시켜 금속할라이드계 페로브스카이트 코어 용액을 준비한다. 이때 생성되는 코어 입자의 크기는 5 nm 내지 10 nm 정도 이다.

[0159] (코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자 제조)

[0160] 상기 금속할라이드계 페로브스카이트 코어 용액에 0.5 부피 분율(0.05ml)의 2 프로판올 에칭용매를 첨가 한 후, 상온(25℃)에서 교반하여 1시간 동안 에칭 반응을 진행하여 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자 용액을 제조 하였다. 이때 생성되는 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자의 크기는 5 nm 내지 10 nm 이다.

[0162] **[실시예 2]**

[0163] [실시예 1]의 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자 제조 방법에서 0.5 부피 분율의 2 프로판올 에칭용매(0.05ml) 대신 1 부피 분율의 2 프로판올 에칭용매(0.1ml)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 [실시예 1]과 동일한 방법으로 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자 용액을 제조 하였다.

[0165] **[실시예 3]**

[0166] [실시예 1]의 금속할라이드계 페로브스카이트 코어 용액 제조 방법에서 2 부피%의 올레익에시드 계면활성제 (0.2ml) 대신 1 부피%의 올레익에시드 계면활성제(0.1ml)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 [실시예 1]과 동일한 방법으로 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자 용액을 제조 하였다. 이때 생성되는 코어 입자의 크기 및 코어-셸 입자의 크기는 20nm 내지 30 nm 이다.

[0168] **[실시예 4]**

[0169] [실시예 3]의 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자 제조 방법에서 0.5 부피 분율의 2 프로판올 에칭용매(0.05ml) 대신 1 부피 분율의 2 프로판올 에칭용매(0.1ml)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 [실시예 1]과 동일한 방법으로 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자 용액을 제조 하였다.

[0171] **특성 평가**

[0172] 도 5a는 비교예 1에 따른 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 코어 입자의 투과전자 현미경(Transmission Electron Microscope; TEM) 이미지를 도시한 것이다.

[0173] 도 5b는 본 발명의 실시예 1에 따른 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자의 투과전자 현미경(Transmission Electron Microscope; TEM) 이미지를 도시한 것이고, 도 5c는 본 발명의 실시예 3에 따른 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자의 투과전자 현미경(Transmission Electron Microscope; TEM) 이미지를 도시한 것이다.

[0174] 도 5a 내지 도 5c를 참조하면, 본 발명의 실시예 1 및 실시예 3에 따른 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자는 코어-셸 구조로 형성되는 것을 알 수 있다.

[0175] 또한, 도 5b는 본 발명의 실시예 1에 따른 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자는 코어 표면에 셸이 고르게 형성되는 것을 알 수 있으며, 도 5c는 참조하면, 본 발명의 실시예 3에 따른 코어-셸 구

도 6a를 참조하면, 비교예 1에 따른 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 코어 입자 대비 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따른 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자의 발광 스펙트럼의 강도가 높아지는 것을 알 수 있다.

발광 스펙트럼에서 최대 발광 피크의 위치는 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따른 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자의 경우 비교예 1에 따른 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 코어 입자에 비해 단파장으로 조금 이동하는 것을 알 수 있다.

금속할라이드계 페로브스카이트 코어 입자의 크기가 증가할 경우, 에칭 반응을 통해 생성되는 셀의 형태가 코어를 완전히 감싸는 형태가 아닌 부분적으로 박혀 있는 형태의 입자상의 셀이 형성됨을 알 수 있다.

도 6b를 참조하면, 비교예 1에 따른 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 코어 입자 대비 본 발명의 실시예 3 및 실시예 4에 따른 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자의 발광 스펙트럼의 강도가 높아지는 것을 알 수 있다.

또한, 에칭 용액에 의한 에칭이 많이 진행되는 경우에는 발광에 기여하는 페로브스카이트 화합물의 양이 감소하여 발광스펙트럼의 강도가 감소된다.

본 발명의 실시예 3 및 실시예 4에 따른 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자의 크기가 20nm 내지 30nm인 경우, 발광 스펙트럼에서 최대발광 피크의 위치는 비교예 2에 따른 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 코어 입자의 경우와 동일하게 나타내며, 5 nm 내지 10 nm 크기를 가지는 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따른 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자에 비해 약간 장파장으로 이동된 흡수 스펙트럼을 나타내는 것을 알 수 있다.

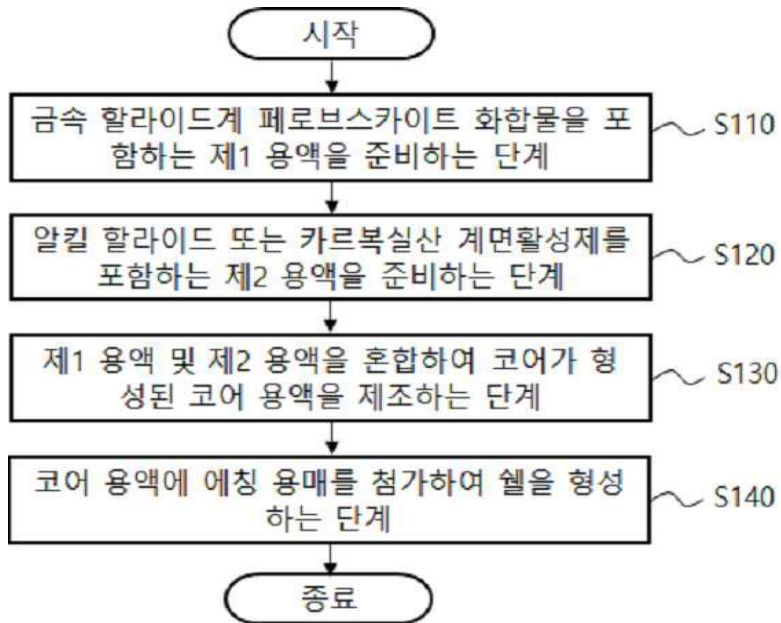
이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

100a, 100b: 코어-셸 구조의 금속할라이드계 페로브스카이트 나노결정 입자

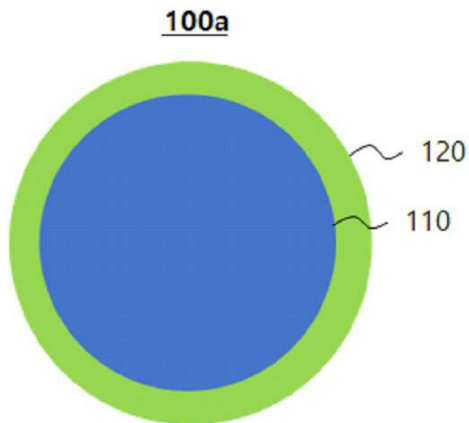
- 15 -

도면

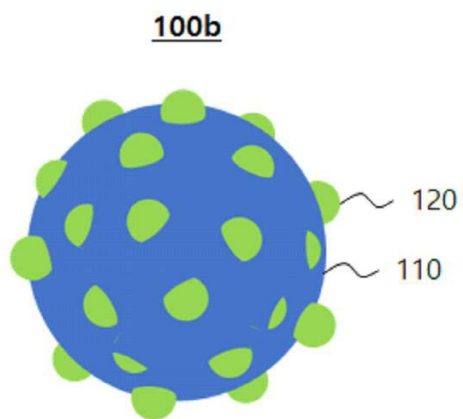
도면1



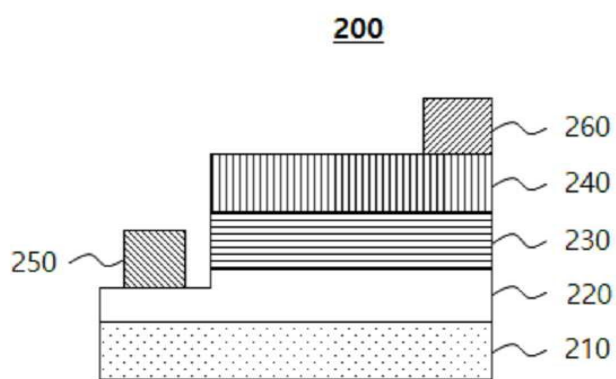
도면2a



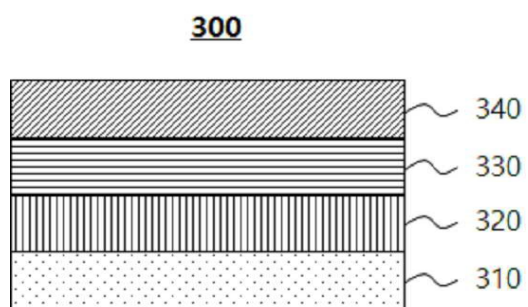
도면2b



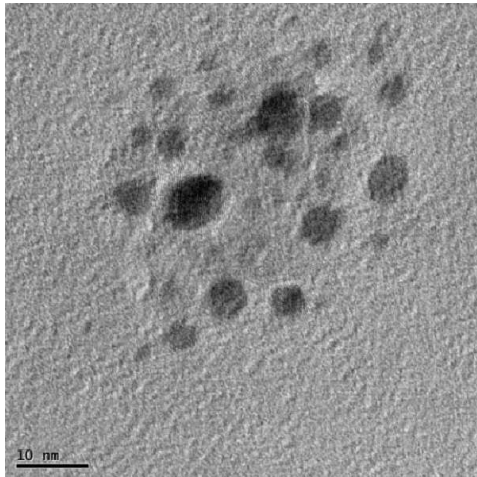
도면3



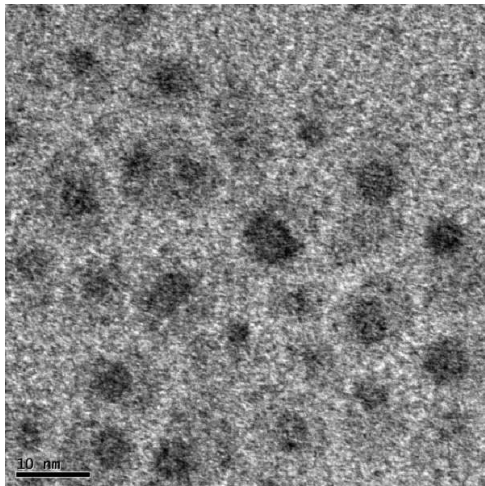
도면4



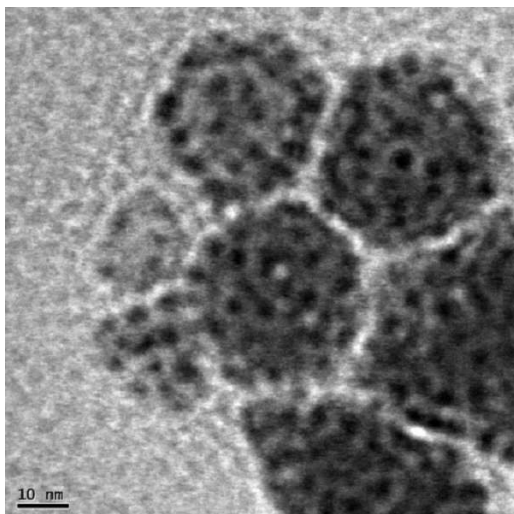
도면5a



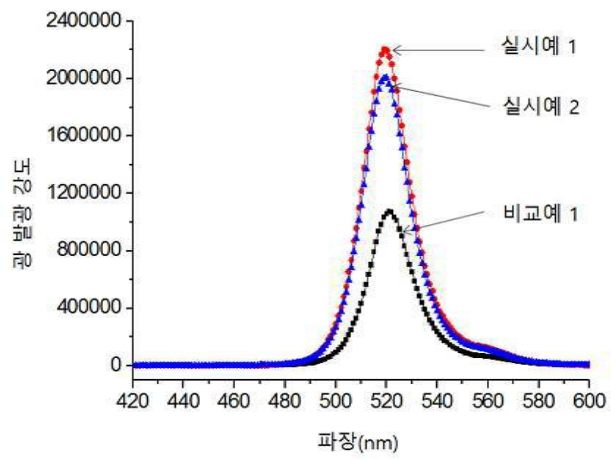
도면5b



도면5c



도면6a



도면6b

