



등록특허 10-2349719



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년01월11일
(11) 등록번호 10-2349719
(24) 등록일자 2022년01월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) *C08G 61/02* (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/52 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 51/5012 (2013.01)
C08G 61/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7033497
- (22) 출원일자(국제) 2015년04월29일
심사청구일자 2020년04월24일
- (85) 번역문제출일자 2016년11월29일
- (65) 공개번호 10-2016-0148675
- (43) 공개일자 2016년12월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/059419
- (87) 국제공개번호 WO 2015/166006
국제공개일자 2015년11월05일
- (30) 우선권주장
1407606.1 2014년04월30일 영국(GB)
- (56) 선행기술조사문현
WO2014045021 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 19 항

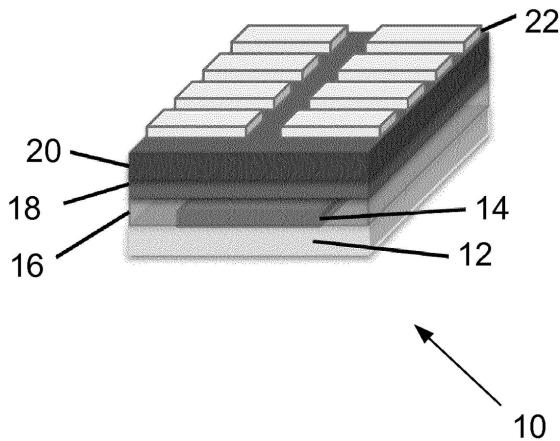
심사관 : 김상걸

(54) 발명의 명칭 전계 발광 소자

(57) 요 약

제1전하 주입층에 커플링된(coupled) 제1전극; 제2전하 주입층에 커플링된 제2전극; 및 상기 제1전하 주입층 및 상기 제2전하 주입층 사이에 제공되는, 페로브스카이트(perovskite) 재료를 포함한 발광층;을 포함하고, 상기 제1전하 주입층 및 상기 제2전하 주입층의 밴드갭이 상기 페로브스카이트 발광층의 밴드갭보다 더 큰 고체 상태 발광 소자.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류

C08G 61/12 (2019.01)
H01L 51/0037 (2013.01)
H01L 51/5088 (2013.01)
H01L 51/5215 (2013.01)
C08G 2261/3142 (2013.01)
C08G 2261/3221 (2013.01)
C08G 2261/3223 (2013.01)
H01L 2251/552 (2013.01)
H01L 2251/558 (2013.01)

(72) 발명자

프라이스 마이클

영국 캠브리지 씨비24 9에이치와이 히스턴 멜빈 웨이 41

데슬러 펠릭스

영국 캠브리지 씨비23 6에프비 로어 캠본 우드필드 레인 22

프렌드 리차드 헨리

영국 캠브리지 씨비21 5이알 캠브리지 풀본 스테이션 로드 9

도캄포 파블로

영국 뉴캐슬 어폰 타인 엔이1 7알유 메르츠 코트 뉴캐슬 유니버시티 스쿨 오브 일렉트리컬 앤드 일렉트로닉 엔지니어링

라이 메이 링

영국 캠브리지셔 씨비3 9비비 캠브리지 울프슨 칼리지

사드하날라 아디트야

인도 마하라슈트라 410206 뉴 판델 섹터-4 크리슈나 담-비 플롯-7/8 플랫-201

탄 쯔 쿠앙

싱가포르 510503 넘버02-235 파시르 리스 스트리트 52 503

하누슈 파비안

독일 81371 뮌헨 다이제르쉬트라쎄 44체

명세서

청구범위

청구항 1

고체 상태 발광 소자로서, 상기 고체 상태 발광 소자는

제1전하 주입층에 커플링된(coupled) 제1전극;

제2전하 주입층에 커플링된 제2전극; 및

상기 제1전하 주입층 및 상기 제2전하 주입층 사이에 제공되어, 유기금속 할라이드 페로브스카이트(perovskite) 재료 또는 금속 할라이드 페로브스카이트 재료를 포함한 발광층;을 포함하고,

상기 제1전하 주입층 및 상기 제2전하 주입층의 밴드갭이 상기 페로브스카이트 발광층의 밴드갭보다 더 크고,

상기 유기금속 할라이드 페로브스카이트 재료 또는 금속 할라이드 페로브스카이트 재료가 AMX_3 단위 셀을 포함하고, 여기서 A는 1가 유기 양이온 또는 1가 금속 양이온이고, M은 2가 양이온이고, X는 할라이드 음이온이고;

적어도 하나의 상기 전하 주입층 또는 발광층이 반도체 재료로 형성된 것이고;

적어도 하나의 상기 전하 주입층이 상기 발광층과 타입-I 이종접합을 형성하는, 고체 상태 발광 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1전하 주입층이 정공 주입성 고분자 전해질(polyelectrolyte)인, 고체 상태 발광 소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

하기 특징 i) 내지 iv) 중 적어도 하나를 갖는 고체 상태 발광 소자:

i) 적어도 하나의 상기 전하 주입층이 1.5 eV 내지 5 eV의 광학 밴드갭을 갖고;

ii) 상기 발광층이 100 nm 미만의 두께를 갖고;

iii) 적어도 하나의 상기 전하 주입층이 반도체 재료로 형성되고; 및

iv) 적어도 하나의 상기 전하 주입층이 유기 반도체 재료로 형성된다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전하 주입층들 중 하나가 하기 특징 i) 내지 iv) 중 적어도 하나를 갖는 고체 상태 발광 소자:

i) 상기 전하 주입층들 중 하나가 정공 주입성 유기 반도체 재료이고, PEDOT:PSS, PANI(폴리아닐린), 폴리피롤, 선택적으로 치환되는 도핑된 폴리(에틸렌 디옥시티오펜)(PEDOT)으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

ii) 상기 전하 주입층들 중 하나가 전자 주입성 유기 반도체 재료이고, 폴리(플루오렌)류로 이루어진 군으로부터 선택되며;

iii) 상기 전하 주입층들 중 하나가 전자 주입성 무기 반도체 재료이고, 이산화티타늄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 산화마그네슘아연($MgZnO$), 알루미늄 도핑된 ZnO (AZO)로 이루어진 군으로부터 선택되며; 및

iv) 상기 전하 주입층들 중 하나가 정공 주입성 유기 반도체 재료이고, 폴리플루오렌류 또는 스피로-OMeTAD 또는 폴리카바졸 또는 4,4'-비스(N-카바졸일)-1,1'-비페닐로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 전하 주입층들 중 하나가 하기 특징 i) 및 ii) 중 적어도 하나를 갖는 고체 상태 발광 소자:

i) 상기 전하 주입층들 중 하나가 전자 주입성 유기 반도체 재료이고, F8, TFB, F8BT 또는 F8-TFB AB 공중합체 (95:5 F8:TFB)로 이루어진 군으로부터 선택되며; 및

ii) 상기 전하 주입층들 중 하나가 정공 주입성 유기 반도체 재료이고, F8, TFB, PFB, F8-TFB 및 폴리(9-비닐카바졸)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1전극 및 상기 제2전극 중 적어도 하나가 투명한 전도성 재료로 형성되는, 고체 상태 발광 소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 투명한 전도성 재료로 형성되는 전극이 애노드이고, 상기 투명한 전도성 재료가 산화인듐주석(ITO), 불소도핑된 산화주석(FTO), 산화인듐아연, 그레핀, 탄소 나노튜브 및 20 nm 미만의 두께의 금속 중에서 선택되는, 고체 상태 발광 소자.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전하 주입층들 중 하나 또는 둘다와 상기 발광층 사이에 형성된 얇은 절연층이 존재하며, 상기 절연층은 30 nm 미만의 두께를 갖는, 고체 상태 발광 소자.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 절연층이 원자층 증착(ALD)에 의하여 증착된 고체 상태 발광 소자.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 절연층이 산화물 또는 질화물로 형성되거나; 또는

상기 절연층이 산화알루미늄, 이산화규소, 질화규소, 산화알루미늄으로 개질된 산화아연, 산화니켈 또는 산화마그네슘으로 이루어진 군으로부터 선택되거나; 또는

상기 절연층이 절연성 고분자로 형성되고, 폴리(에틸렌이민)(PEI), 에톡시화 폴리에틸렌이민(polyethylenimine-ethoxylated: PEIE), 폴리스티렌(PS) 및 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA)로 이루어진 군으로부터 선택되는, 고체 상태 발광 소자.

청구항 11

제1항에 있어서,

삼산화몰리브덴 및 삼산화텅스텐 중에서 선택된 재료의 30 nm 미만의 박층이 전하 주입층과 상기 제1전극 및 제2전극 중 하나 사이에, 상기 폐로브스카이트 발광층과 전하 주입층 사이에, 또는 상기 폐로브스카이트 발광층과 상기 제1전극 및 제2전극 중 하나 사이에 증착된, 고체 상태 발광 소자.

청구항 12

제6항에 있어서,

삼산화몰리브덴 및 삼산화텅스텐 중에서 선택된 재료의 30 nm 미만의 박층이 상기 투명한 전도성 재료로 형성된 전극과 상기 페로브스카이트 발광층 사이에, 또는 상기 투명한 전도성 재료로 형성된 전극과 전하 주입층 사이에 증착된, 고체 상태 발광 소자.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 유기금속 할라이드 페로브스카이트 또는 금속 할라이드 페로브스카이트가 AMX_3 구조를 갖고, 여기서 A는 1가 유기 양이온 또는 1가 금속 양이온이고, M은 2가 양이온이고, X는 할라이드 음이온이고;

또는

상기 유기금속 할라이드 페로브스카이트 재료 또는 금속 할라이드 페로브스카이트 재료가 $A_{1-i}B_iMX_3$ 구조를 갖고, 여기서, A 및 B는 각각 1가 유기 양이온 또는 1가 금속 양이온으로서, 상기 A 및 B는 서로 상이하고, M은 2가 금속 양이온이고, X는 할라이드 음이온이고; 및 i는 0 내지 1이고;

또는

상기 유기금속 할라이드 페로브스카이트 재료 또는 금속 할라이드 페로브스카이트 재료가 $AM_{3-k}Y_k$ 구조를 갖고, 여기서, A는 1가 양이온이고, M은 2가 금속 양이온이고, X 및 Y는 각각 할라이드 음이온으로서, 상기 X 및 Y는 서로 상이하고, 및 k는 0 내지 3이고;

또는

상기 유기금속 할라이드 페로브스카이트 재료 또는 금속 할라이드 페로브스카이트 재료가 $AM_{1-j}N_jX_3$ 구조를 갖고, 여기서, A는 1가 양이온이고, M 및 N은 각각 2가 금속 양이온이고, X는 할라이드 음이온이고, 및 j는 0 내지 1이고;

또는

상기 유기금속 할라이드 페로브스카이트 재료 또는 금속 할라이드 페로브스카이트 재료가 $A_{1-i}B_iM_{1-j}N_jX_{3-k}Y_k$ 구조를 갖고, 여기서, A 및 B는 각각 1가 양이온으로서, 상기 A 및 B는 서로 상이하고, M 및 N은 각각 2가 금속 양이온이고, X 및 Y는 각각 할라이드 음이온으로서, 상기 X 및 Y는 서로 상이하고, 및 i는 0 내지 1이고, j는 0 내지 1이고, k는 0 내지 3;인 고체 상태 발광 소자.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 2가 양이온 M이 2가 금속 양이온이고, 및/또는 상기 X는 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드 및 플루오라이드 중에서 선택된 할라이드 음이온이며, 상기 AMX_3 구조에서 각각의 할라이드는 서로 동일하거나 상이한 고체 상태 발광 소자.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 2가 양이온 M이 주석(Sn^{2+}) 또는 납(Pb^{2+})인, 고체 상태 발광 소자.

청구항 16

제1항에 있어서,

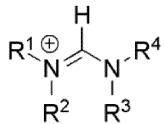
상기 유기금속 할라이드 페로브스카이트 또는 금속 할라이드 페로브스카이트가 AMX_3 구조를 갖고, 여기서 A는 1가 유기 양이온 또는 1가 금속 양이온이고, M은 2가 양이온이고, X는 할라이드 음이온이고;

상기 1가 유기 양이온이 1차, 2차 또는 3차 암모늄 양이온 $[HNR^1R^2R^3]^+$ 이고, 여기서 R^1 , R^2 및 R^3 각각은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, 비치환 또는 치환된 $C_{1-C_{20}}$ 알킬기 및 비치환 또는 치환된 $C_{5-C_{18}}$ 아릴기 중에서

선택되고;

또는

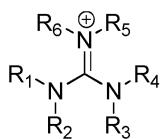
상기 1가 유기 양이온이 $[R^1 R^2 N - CH = NR^3 R^4]^+$ 형태이고:



여기서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 각각은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬기 및 비치환 또는 치환된 C_5-C_{18} 아릴기 중에서 선택되고;

또는

상기 1가 유기 양이온이 $(R^1 R^2 N)(R^3 R^4 N)C = N R^5 R^6$ 형태이고:



여기서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬기 및 비치환 또는 치환된 C_5-C_{18} 아릴기 중에서 선택되고;

또는

상기 1가 금속 양이온이 알칼리 금속 양이온이고;

또는

상기 1가 금속 양이온이 세슘(Cs^+) 또는 루비듐(Rb^+)인 고체 상태 발광 소자.

청구항 17

LED 디스플레이를 포함한 전자 장치로서, 상기 디스플레이가 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 청구된 발광 소자를 포함하는 전자 장치.

청구항 18

고체 상태 발광 소자의 제조 방법으로서, 상기 제조 방법은

기판(substrate) 상에 제1전극을 제공하는 단계;

상기 제1전극 상에 제1 전하 주입층을 증착하는 단계;

상기 제1전하 주입층 상에 유기금속 할라이드 폐로브스카이트 재료 또는 금속 할라이드 폐로브스카이트 재료를 포함하는 폐로브스카이트 발광층을 증착하는 단계;

상기 폐로브스카이트 발광층 상에 제2전하 주입층을 증착하는 단계; 및

상기 제2전하 주입층 상에 제2전극을 증착하는 단계;를 포함하고,

상기 제1전하 주입층 및 제2전하 주입층의 벤드갭이 상기 폐로브스카이트 발광층의 벤드갭보다 더 크고,

상기 유기금속 할라이드 폐로브스카이트 재료 또는 금속 할라이드 폐로브스카이트 재료가 AMX_3 단위 셀을 갖고, 여기서 A는 1가 유기 양이온 또는 1가 금속 양이온이고, M은 2가 양이온이고, X는 할라이드 음이온이고;

적어도 하나의 상기 전하 주입층 또는 발광층이 반도체 재료로 형성된 것이고;

적어도 하나의 상기 전하 주입층이 상기 발광층과 타입-I 이종접합을 형성하는, 고체 상태 발광 소자의 제조 방

법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 폐로브스카이트 발광층이 단일 균질상 폐로브스카이트 재료로 구성되고; 및/또는

상기 층들의 중첩이 진공 열 중착법, 스펀 코팅법, 직접 인쇄(direct-write printing) 기법, 잉크젯 인쇄법, 리소그래피 패터닝(lithographic patterning) 기법 및 용액 중착법 중 하나 이상을 사용하여 수행되는, 고체 상태 발광 소자의 제조 방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 고체 상태 발광 소자에 관한 것으로, 특히 페로브스카이트(perovskite) 기반의 발광 다이오드 및 관련 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

가장 기본적인 형태의 발광 다이오드(light emitting diode: LED)는 애노드 및 캐소드 사이에 개재된 발광층을 포함한다. 정공 주입층이 애노드 및 발광층(활성층 또는 방출층으로도 알려짐) 사이에 포함될 수 있다. 이는 애노드의 일 함수 및 발광층의 최고 점유 분자 궤도(highest occupied molecular orbital: HOMO) 사이의 에너지 차이를 감소시키는 기능을 하며, 그 결과 발광층으로 도입되는 정공의 개수가 증가한다. 대체로, 작동 중, 정공이 애노드를 통해, 존재한다면 정공 주입층을 통해, 활성층으로 주입되고, 전자가 캐소드를 통해 활성층으로 주입된다. 정공과 전자가 발광층에서 결합하여 엑시톤(exciton)을 형성하고, 그 후 방사성 붕괴를 거쳐 광을 제공한다. 마찬가지로, 캐소드와 발광층 사이의 전자 주입층이 발광층으로의 전자 주입을 제어하는 동등한 역할을 수행할 수 있다. 이러한 주입층의 또 다른 역할은, 순방향 전기 바이어스(forward electric bias) 하에서 캐소드로부터 발광층으로 주입된 전자가 정공 주입층을 통해 이러한 층을 이탈하는 것을 상당히 방지하고, 마찬가지로 애노드로부터 발광층으로 주입된 정공이 전자 주입층을 통해 이러한 층을 이탈하는 것을 상당히 방지하도록 소자 내에 캐리어를 구속(confine)하는 것이다.

[0003]

일부 소자는 또한 정공 주입층과 발광층 사이에 얇은 고분자 중간층을 포함한다. 이는 소자 효율과 LED 수명을 향상시키는 중요한 역할을 한다. 예를 들어, 중간층을 포함할 경우, 외부 양자 효율이 5% 초과인 청색 LEP OLED가 얻어질 수 있는데, 이는 중간층이 없는 경우보다 35% 더 높은 것이다. 이는 그것이 정공 주입층/발광층 계면에서의 엑시톤 퀸칭(exciton quenching)을 방지하기 때문일 것으로 여겨진다.

[0004]

직접 밴드갭 반도체 기반의 고체 상태 발광 소자는 지난 20년에 걸쳐 에너지 효율적 광원으로서 사용되어 왔다. 그러나, 이러한 소자의 제조는 전형적으로 분자 베이스蚀 또는 열 승화와 같은 값 비싼 고온 및 고진공 공정에 의존하고 있어 이를 대면적 디스플레이에 사용하기에는 비경제적이다. 고효율 광전지용으로서 페로브스카이트 화학양론(stoichiometries) 및 결정 구조를 갖는 지구상에 풍부한 유기금속 할라이드계 재료에 대한 최근 보고는 이러한 부류의 재료가 광전자 소자용으로 매우 우수한 반도체임을 실증하였다. 배경 기술 정보는 이하에서 발견할 수 있다: M. M. Lee 외, *Science* 2012, 338, 643; H.-S. Kim 외, *Sci. Rep.* 2012, 2; J. Burschka 외, *Nature* 2013, 499, 316; M. Liu 외, *Nature* 2013, 501, 395; S. D. Stranks 외, *Science* 2013, 342, 341; G. Xing 외, *Science* 2013, 342, 344; J. Heo 외, *Nat Photon* 2013, 7, 486.

[0005]

페로브스카이트 부류 재료의 예시적인 이점은 그들이 매우 용이하게 용액 가공되거나 적당한 공정 조건 하에서 진공 증착될 수 있고, 고온 가열 단계를 필요로 하지 않으며, 또한 그들이 가시 영역에서 적외선 영역으로 가변 가능한 광학 밴드갭을 갖는다는 것이다. 이는 그들을 저비용 대면적 광전자 응용에 사용하기에 매우 매력적인 재료로 만든다. 예를 들어, C. C. Stoumpos 외, *Inorganic Chemistry* 2013, 52, 9019 및 J. H. Noh 외, *Nano Letters* 2013, 13, 1764를 참조하라. 또한, 유기금속 할라이드계 페로브스카이트는 강한 발광 특성을 가지므로, 그들을 발광 소자에 사용하기에 적합한 후보로 만든다. 그러나, 전계 발광이 액체 질소 온도에서만 달성될 수 있어서 이러한 소자는 응용에 비실용적이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

본 출원인은 전계 발광이 실온에서 달성될 수 있는 발광 소자를 개발할 필요성을 확인하였다.

과제의 해결 수단

[0007]

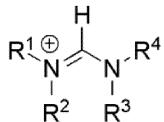
대체로 본 발명은 전계 발광이 실온에서 달성되는 페로브스카이트 기반의 발광 소자(PeLEDs)를 제공한다. 본 출원인은 용액 가공된 페로브스카이트를 사용하여 형성된 다수의 소자 구조 또는 구성을 확인하였으며, 이는 고휘도의 근적외선, 녹색 및 적색 전계 발광을 달성하는데 사용될 수 있다. 세 가지 예시적인 소자 구조가 발광 다이오드용으로 실온에서 페로브스카이트를 사용하는 능력을 설명하기 위해 기술된다.

- [0008] 따라서, 본 발명의 제1측면에 따르면, 제1전하 주입층에 커플링된(coupled) 제1전극; 제2전하 주입층에 커플링된 제2전극; 및 상기 제1전하 주입층 및 상기 제2전하 주입층 사이에 제공되는, 페로브스카이트 재료를 포함한 발광층;을 포함하고, 상기 제1전하 주입층 및 상기 제2전하 주입층의 밴드갭이 상기 페로브스카이트 발광층의 밴드갭보다 더 큰 고체 상태 발광 소자가 제공된다.
- [0009] 여기서, 각 전극은 전하 주입층에 커플링될 수 있고, 상기 전극과 전하 주입층의 결합은 페로브스카이트 발광층으로의 전하 주입을 초래할 수 있다. 상기 전하 주입층은 능동적으로 전하를 주입할 수도 있고, 또는 이들은 전하 수송층으로서 작용할 수도 있다.
- [0010] 본 발명의 제2측면에 따르면, 전하 주입층에 커플링된 제1전극; 제2전극; 상기 전하 주입층 및 상기 제2전극 사이에 제공되는, 페로브스카이트 재료를 포함한 발광층;을 포함하고, 상기 전하 주입층의 밴드갭이 상기 페로브스카이트층의 밴드갭보다 더 큰 고체 상태 발광 소자가 제공된다.
- [0011] 여기서, 제2전극은 페로브스카이트 발광층과 직접 접촉될 수 있고, 따라서 상기 제2전극은 제2전하 주입층으로 여겨질 수 있다.
- [0012] 본 발명의 제3측면에 따르면, 제1전하 주입층에 커플링된 제1전극; 제2전하 주입층에 커플링된 제2전극; 및 상기 제1전하 주입층 및 상기 제2전하 주입층 사이에 제공되는, 페로브스카이트 재료를 포함한 발광층;을 포함하고, 상기 제1전하 주입층이 정공 주입성 고분자 전해질(polyelectrolyte)이고, 상기 제2전하 주입층이 상기 페로브스카이트 발광층의 밴드갭보다 더 큰 밴드갭을 갖는 고체 상태 발광 소자가 제공된다.
- [0013] 여기서, 각 전극은 전하 주입층에 커플링될 수 있고, 상기 전극과 전하 주입층의 결합은 페로브스카이트 발광층으로의 전하 주입을 초래할 수 있다. 본 발명의 제1측면과는 달리, 전하 주입층들 중 하나가 정공 주입성 고분자 전해질로 대체된다.
- [0014] 이하의 특징들은 본 발명의 모든 측면에 적용된다.
- [0015] 상기 페로브스카이트 발광층은 순수한 페로브스카이트 재료, 순수한 할라이드 페로브스카이트, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 또는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 와 같은 순수한 유기금속 할라이드 페로브스카이트 및/또는 혼합된 페로브스카이트 재료로 구성될 수 있다.
- [0016] 상기 제1전극은 투명한 전도성 재료로 형성될 수 있다. 따라서, 상기 PeLED 소자는 표준 소자 구조(여기서, 전자는 상기 투명한 전도성 전극으로부터 주입됨), 또는 인버티드(inverted) 소자 구조(여기서, 상기 투명한 전도성 전극은 정공 주입용으로 사용됨)를 사용할 수 있고, 이어서 페로브스카이트 및 염료 감응형 광전소자에서의 종래 기술(convention)이 적용될 수 있다.
- [0017] 페로브스카이트 활성(발광)층 내에 주입된 전하(정공 및 전자)를 구속하기 위하여, PeLED는 페로브스카이트 박막을 사용하고, 상기 페로브스카이트층의 밴드갭에 비해 큰 밴드갭을 갖는 재료로부터 전하 주입층들 중 하나 또는 둘다를 형성함으로써 형성된다. 이론에 구속되고자 하는 것은 아니라, 페로브스카이트 내의 작은 엑시톤 결합 에너지가 느린 전자-정공 포획 및 관련된 방사성 재결합을 야기하는 것으로 여겨진다. 본 발명의 중요한 측면은 페로브스카이트 활성층 내에서의 전자 및 정공의 공간적 구속을 달성함으로써 향상된 방사성 재결합 및 발광을 초래하기 위하여, 페로브스카이트층의 밴드갭보다 더 큰 밴드갭을 갖고, 적절히 선택된 LUMO 및 HOMO 준위를 갖는 적어도 하나의 전하 주입층을 선택하는 것이다.
- [0018] 바람직하게는, 상기 페로브스카이트층은 100 nm 미만, 보다 바람직하게는 60 nm 미만, 예를 들어 20 nm 미만의 두께를 갖는 박막이다. 다시 이론에 구속되고자 하는 것은 아니라, 얇은 "우물(well)" 안에 주입된 전하의 구속은 전자-정공 포획을 향상시키고, 방사성 재결합을 개선한다고 여겨진다.
- [0019] 적어도 하나의 상기 전하 주입층이 1.5 eV 내지 5 eV의 광학 밴드갭을 가질 수 있다.
- [0020] 상기 전하 주입층들 중 하나 또는 둘다는 반도체 재료 및/또는 유기 반도체 재료로 형성될 수 있다.
- [0021] 상기 전하 주입층들 중 하나는 정공 주입성 유기 반도체 재료일 수 있고, 예를 들어, PANI(폴리아닐린), 폴리피롤, 선택적으로 치환되는 도핑된 폴리(에틸렌 디옥시티오펜)(PEDOT) 및 PEDOT:PSS로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다(이는 본 발명의 제3측면에서 제1전하 주입층으로서 사용됨).
- [0022] 상기 전하 주입층들 중 하나는 전자 주입성 유기 반도체 재료일 수 있고, 예를 들어 F8, TFB, F8BT 및 F8-TFB AB 공중합체(95:5 F8:TFB)와 같은 폴리(플루오렌)류로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

- [0023] 대안적으로, 상기 전하 주입층들 중 하나는 전자 주입성 무기 반도체 재료일 수 있고, 이산화티타늄(TiO_2), 산화아연(ZnO), 산화마그네슘아연($MgZnO$) 및 알루미늄 도핑된 $ZnO(AZO)$ 로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0024] 대안적으로, 상기 전하 주입층들 중 하나는 정공 주입성 유기 반도체 재료일 수 있고, 폴리플루오렌류(바람직하게는, F8, TFB, PFB 또는 F8-TFB) 또는 스피로-OMeTAD 또는 폴리카바졸(바람직하게는, 폴리(9-비닐카바졸)) 및 4,4'-비스(N-카바졸일)-1,1'-비페닐로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0025] 상기 제1전극 및 상기 제2전극 중 하나 또는 둘다는 투명한 전도성 재료로 형성될 수 있다. 구현예들에 있어서, 상기 제1전극이 애노드이고, 상기 투명한 전도성 재료가 산화인듐주석(ITO), 불소 도핑된 산화주석(FTO), 산화인듐아연, 그레핀, 탄소 나노튜브 및 20 nm 미만의 두께의 금속 중에서 선택될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 제1측면 및 제2측면의 바람직한 일 구현예에 있어서, 얇은 절연층이 상기 전극들 중 하나 또는 둘다 와 발광층 사이, 또는 존재한다면 전하 주입층들 중 하나 또는 둘다와 발광층 사이에 형성될 수 있다. 일 구현 예에 있어서, 상기 절연층은 바람직하게는 산화물 또는 질화물로 형성된다. 보다 바람직하게는, 상기 절연층은 산화알루미늄, 이산화규소, 질화규소, 산화알루미늄으로 개질된 산화아연, 산화니켈 또는 산화마그네슘으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 절연층은 임의의 적합한 수단, 예를 들어 원자층 증착(atomic layer deposition: ALD)에 의해 증착될 수 있다.
- [0027] 또 다른 바람직한 구현예에 있어서, 상기 절연층은 절연성 고분자, 특히 폴리(에틸렌이민)(PEI), 에톡시화 폴리에틸렌이민(polyethylenimine-ethoxylated: PEIE), 폴리스티렌(PS) 또는 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA)로 이루어진 군으로부터 형성될 수 있다.
- [0028] 예를 들어, 상기 투명한 전도성 전극 재료가 산화알루미늄, 이산화규소, 산화아연, 산화마그네슘, 산화니켈 및 질화규소로 이루어진 군으로부터 선택된 절연층의 박층(바람직하게는, < 30 nm 두께)으로 코팅될 수 있다. 이러한 얇은 스캐폴드 또는 중간층은 전하 주입층과 폐로브스카이트 발광층 사이의 계면에서의 퀸칭을 방지하거나, 전자 또는 정공이 폐로브스카이트층을 이탈하는 것을 방지함으로써 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0029] 본 발명의 추가적인 일 측면에 있어서, 제1전하 주입층에 커플링된 제1전극; 제2전하 주입층에 커플링된 제2전극; 및 상기 제1전하 주입층 및 상기 제2전하 주입층 사이에 제공되는, 폐로브스카이트 재료를 포함한 발광층; 을 포함하고, 상기 전하주입층들 중 하나 또는 둘다와 상기 발광층 사이에 형성된 얇은 절연층이 존재하는 고체 상태 발광 소자가 제공된다.
- [0030] 삼산화몰리브덴 및 삼산화텅스텐 중에서 선택된 재료의 추가 박층(예를 들어, < 30 nm 두께)이 투명한 전도성 전극과 폐로브스카이트층 사이에, 전하 주입층과 전도성 전극 사이에, 투명한 전도성 전극과 전하 주입층 사이에, 폐로브스카이트층과 전하 주입층 사이에, 또는 폐로브스카이트층과 전도성 전극 사이에 증착될 수 있다. 상기 추가 박층은 발광 소자의 층들 사이에서 전하 주입 효율을 증가시킬 수 있다.
- [0031] 상술한 바와 같이, 폐로브스카이트 발광층은 유기금속 할라이드 폐로브스카이트 재료 또는 금속 할라이드 폐로브스카이트 재료를 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 유기금속 할라이드 폐로브스카이트는 AMX_3 구조를 가질 수 있고, 여기서 A는 1가 유기 양이온 또는 1가 금속 양이온이고, M은 2가 양이온이고, X는 할라이드 음이온이다.
- [0033] 상기 2가 양이온 M은, 이에 한정되는 것은 아니나, 주석(Sn^{2+}) 또는 납(Pb^{2+})과 같은 2가 금속 양이온일 수 있다.
- [0034] 상기 1가 유기 양이온은 1차, 2차 또는 3차 암모늄 양이온 $[HNR^1R^2R^3]^+$ 일 수 있고, 여기서 R^1 , R^2 및 R^3 각각은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬기 및 비치환 또는 치환된 C_5-C_{18} 아릴기 중에서 선택된다. 상기 알킬기에 적합한 치환기의 예는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기, 히드록시기, 모노 및 디알킬아미노기(여기서, 각각의 알킬기는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 1개 내지 20개의 탄소 원자를 가짐), 시아노기, 니트로기, 티울기, 술포닐기, 술포닐기 및 5개 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 아릴기이다. 상기 알킬기에 적합한 치환기의 예는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 각각 2개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알케닐기 및 알키닐기, 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기, 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 할로알킬기, 히드록시기, 모노 및 디알킬아미노기(여기서, 각각의 알킬기는 서로 동일하거나

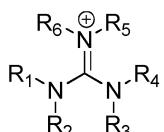
상이할 수 있으며, 1개 내지 20개의 탄소 원자를 가짐), 시아노기, 니트로기, 티올기, 술피닐기 및 술포닐기이다.

[0035] 구현예들에 있어서, 상기 1가 유기 양이온은 $[RR^1N-CH=NR^3R^4]^+$ 형태일 수 있다:



[0036] 여기서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 각각은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬기 및 비치환 또는 치환된 C_5-C_{18} 아릴기 중에서 선택된다.

[0037] 구현예들에 있어서, 상기 1가 유기 양이온은 $(RR^1N)(RR^2N)C=N^+R^5R^6$ 형태일 수 있다:



[0038] 여기서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 각각은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, 비치환 또는 치환된 C_1-C_{20} 알킬기 및 비치환 또는 치환된 C_5-C_{18} 아릴기 중에서 선택된다.

[0039] 구현예들에 있어서, 상기 1가 금속 양이온은 알칼리 금속 양이온일 수 있다.

[0040] 구현예들에 있어서, 상기 1가 금속 양이온은 세슘(Cs^+) 또는 루비듐(Rb^+)이다.

[0041] 상기 할라이드 음이온 X는 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드 및 플루오라이드 중에서 선택될 수 있고, 칼코게나이드 음이온은 술피드, 셀레나이드, 아르세나이드 및 텔루라이드 중에서 선택될 수 있다.

[0042] 상기 할라이드 음이온 X는 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드 및 플루오라이드 중에서 선택될 수 있고, 상기 AMX_3 구조에서 각각의 할라이드는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0043] 상기 유기금속 할라이드 폐로브스카이트 재료 또는 금속 할라이드 폐로브스카이트 재료는 $A_{1-i}B_iMX_3$ 구조를 가질 수 있고, 여기서 A 및 B는 각각 상술한 바와 같은 1가 유기 양이온 또는 1가 금속 양이온이되, 상기 A 및 B는 서로 상이하고, M은 상술한 바와 같은 2가 금속 양이온이고, X는 상술한 바와 같은 할라이드 음이온이고, i는 0 내지 1이다.

[0044] 상기 유기금속 할라이드 폐로브스카이트 재료 또는 금속 할라이드 폐로브스카이트 재료는 $AMX_{3-k}Y_k$ 구조를 가질 수 있고, 여기서 A는 상술한 바와 같은 1가 유기 양이온 또는 1가 금속 양이온이고, M은 상술한 바와 같은 2가 금속 양이온이고, X 및 Y는 각각 상술한 바와 같은 할라이드 음이온이되, 상기 X 및 Y는 서로 상이하고, k는 0 내지 3이다.

[0045] 상기 유기금속 할라이드 폐로브스카이트 재료 또는 금속 할라이드 폐로브스카이트 재료는 $AM_{1-j}N_jX_3$ 구조를 가질 수 있고, 여기서 A는 상술한 바와 같은 1가 유기 양이온 또는 1가 금속 양이온이고, M 및 N은 각각 상술한 바와 같은 2가 금속 양이온이고, X는 상술한 바와 같은 할라이드 음이온이고, j는 0 내지 1이다.

[0046] 상기 유기금속 할라이드 폐로브스카이트 재료 또는 금속 할라이드 폐로브스카이트 재료는 $A_{1-i}B_iM_{1-j}N_jX_{3-k}Y_k$ 구조를 가질 수 있고, 여기서 A 및 B는 각각 상술한 바와 같은 1가 유기 양이온 또는 1가 금속 양이온이되, 상기 A 및 B는 서로 상이하고, M 및 N은 각각 상술한 바와 같은 2가 금속 양이온이고, X 및 Y는 각각 상술한 바와 같은 할라이드 음이온이되, 상기 X 및 Y는 서로 상이하고, i는 0 내지 1이고, j는 0 내지 1이고, k는 0 내지 3이다.

[0047] 본 발명의 관련 측면에 따르면, 기판(substrate) 상에 제1전극을 제공하는 단계; 상기 제1전극 상에 제1전하 주입층을 증착하는 단계; 상기 제1전하 주입층 상에 폐로브스카이트 발광층을 증착하는 단계; 상기 폐로브스카이트 발광층 상에 제2전하 주입층을 증착하는 단계; 및 상기 제2전하 주입층 상에 제2전극을 증착하는 단계;를 포함하고, 상기 제1전하 주입층 및 제2전하 주입층의 밴드갭이 상기 폐로브스카이트 발광층의 밴드갭보다 더 큰

고체 상태 발광 소자의 제조 방법이 제공된다.

[0050] 상기 기판은 투명한 재료, 바람직하게는 유리로 형성될 수 있다. 상기 제1전극은 애노드일 수 있고, 투명한 전도성 재료, 바람직하게는 산화인듐주석(ITO) 또는 불소 도핑된 산화주석(FTO)을 상기 투명한 기판 상에 증착시킴으로써 형성될 수 있다.

[0051] 상기 폐로브스카이트 활성층은 단일 균질상 폐로브스카이트 재료로 구성될 수 있고, 이는 효율적인 발광을 달성하는 것을 도울 수 있다. 상기 발광층은 100 nm 미만의 두께를 가질 수 있다.

[0052] 본 방법의 바람직한 일 구현예에 있어서, 얇은 절연층이 상기 전하 주입층들 중 하나 또는 둘다와 상기 발광층 사이에 증착될 수 있다. 바람직하게는, 상기 절연층은 산화물 또는 질화물로 형성될 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 절연층은 산화알루미늄, 이산화규소, 질화규소, 산화니켈 또는 산화마그네슘으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 절연층은 임의의 적합한 수단, 예를 들어 원자층 증착(ALD)에 의해 증착될 수 있다. 본 방법의 바람직한 또 다른 구현예에 있어서, 상기 절연층은 절연성 고분자, 특히 폴리(에틸렌이민)(PEI), 에톡시화 폴리에틸렌이민(PEIE), 폴리스티렌(PS) 또는 폴리(메틸메타크릴 레이트)(PMMA)로 이루어진 군으로부터 형성될 수 있다.

[0053] 본 방법의 바람직한 일 구현예에 있어서, 삼산화몰리브덴 및 삼산화텅스텐 중에서 선택된 재료의 < 30 nm의 박층이 투명한 전도성 전극과 폐로브스카이트층 사이에, 전하 주입층과 전도성 전극 사이에, 투명한 전도성 전극과 전하 주입층 사이에, 폐로브스카이트층과 전하 주입층 사이에, 또는 폐로브스카이트층과 전도성 전극 사이에 증착된다.

[0054] 상기 소자를 형성하는 다양한 층들의 증착은 진공 열 증착법, 스픽 코팅법, 직접 인쇄(direct-write printing) 기법, 잉크젯 인쇄법, 리소그래피 패터닝(lithographic patterning) 기법 및 용액 증착법 중 하나 이상의 증착 기법을 사용하여 수행될 수 있다.

[0055] 본 발명의 추가적인 일 측면에 있어서, LED 디스플레이를 포함한 전자 장치가 제공되며, 상기 디스플레이는 상술한 바와 같은 발광 소자를 포함한다. 상기 전자 장치는 소비자 전자 장치, 모바일 장치(예를 들어, 스마트폰 또는 태블릿 PC) 또는 디스플레이 스크린/패널일 수 있다.

[0056] 본 발명은 예시의 방법으로서 첨부된 도면들로 도식적으로 설명된다.

도면의 간단한 설명

[0057] 도 1a는 본 발명의 제1구현예에 따른 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 폐로브스카이트를 포함한 소자 구조를 도시한다.

도 1b는 ABX_3 폐로브스카이트 결정의 단일 단위-셀을 도시한다.

도 1c는 적외선 폐로브스카이트 LED(PeLED)에서 상이한 층의 재료의 에너지 준위 다이어그램을 도시한다.

도 1d는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 폐로브스카이트의 흡수, 전계 발광 및 광 발광 스펙트럼을 도시한다.

도 1e는 용융 실리카 기판 상의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 폐로브스카이트 박막의 광열 편향 분광법 (photothermal deflection spectroscopy: PDS)을 도시하며, 상기 재료의 깨끗한 흡수단을 보여준다.

도 2a는 본 발명의 추가적인 일 구현예에 따른 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 폐로브스카이트를 포함한 소자 구조를 도시한다.

도 2b는 PEDOT:PSS로 피복된 기판 상의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 폐로브스카이트의 전계 발광, 광 발광 및 흡수 스펙트럼을 도시한다.

도 2c는 상단 그래프에서 녹색 PeLED의 조합된 휘도 및 전류 밀도 대 전압 특성을 도시하고, 하단 그래프에서 녹색 PeLED의 외부 양자 효율 대 전압을 도시한다.

도 2d는 녹색 PeLED의 외부 양자 효율 대 전류 밀도를 도시한다.

도 3a는 본 발명의 추가적인 일 구현예에 따른 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 폐로브스카이트층을 포함한 소자 구조를 도시한다.

도 3b는 도 3a 소자의 전계 발광을 도시한다.

도 4는 페로브스카이트 두께가 증가할수록 발광 소자의 휘도 및 양자 효율이 감소함을 보여준다.

도 5는 상이한 조성의 브로마이드 및 아이오다이드를 갖는 페로브스카이트의 광학 흡수를 도시한다.

도 6은 혼합 및 순수 할라이드 페로브스카이트 샘플의 광 발광 스펙트럼을 도시한다.

도 7a는 2개의 그래프인, 적외선 PeLED의 전압에 대한 조합된 광휘 및 전류 밀도 특성을 도시하는 상단 그래프 및 PeLED의 전압에 대한 외부 양자 효율을 도시하는 하단 그래프를 도시한다.

도 7b는 정상 상태 및 웨尔斯 측정 조건 하에서의 PeLED의 전류 밀도에 대한 광휘 그래프를 도시한다.

도 7c는 흡수된 광자 플럭스(flux)의 함수로서 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{F}_8$ 막의 광 발광 양자 효율(PLQE) 그래프를 도시한다.

도 8은 7 V의 구동 전압에서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ PeLED의 광휘, 전류 밀도 및 외부 양자 효율 대 시간(또는 웨尔斯 폭)의 플롯(plot)을 도시한다.

도 9a 및 9b는 각각 배경 전압이 (a) 0에서 +4 V로 (b) 0에서 -6 V으로 변화되었을 때, 5 ms의 폭 및 20 Hz의 주파수를 갖는 고정된 +5 V 스웨어 전압 웨尔斯를 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ PeLED에 인가하였을 때의 광휘, 전류 밀도 및 EQE의 변화를 도시한다.

도 10은 전류-전압 측정 동안 광휘, 전류 밀도 및 외부 양자 효율의 히스테리시스 효과를 도시한다.

도 11은 상이한 페로브스카이트층 두께를 갖는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ PeLED 소자의 광휘 대 전압(실선) 및 EQE 대 전압(파선)의 조합된 플롯을 도시한 그래프이다.

도 12는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 페로브스카이트 박막의 원자력 현미경(AFM) 이미지를 도시한다.

도 13은 TiO_2/F_8 및 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{F}_8$ 소자의 조합된 단위 스테라디안당 광자 플럭스 및 전류 밀도 대 전압 특성의 그래프를 도시한다.

도 14는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트 박막의 AFM 이미지를 도시한다.

도 15a는 ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}/\text{F}_8/\text{Ca}/\text{Ag}$ 적색 PeLED의 조합된 휘도 및 전류 밀도 대 전압 특성을 도시한다.

도 15b는 적색 PeLED의 EQE 대 전압을 도시한다.

도 16a는 산화알루미늄층을 포함한 도 1a 소자의 변형예를 도시한다.

도 16b 및 16c는 각각 ITO/TiO₂/Al₂O₃/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{F}_8/\text{MoO}_3/\text{Ag}$ 구조를 갖는 소자에 대한 전류 밀도 및 광휘 대 인가된 바이어스 전압을 도시한다.

도 16d 및 16e는 각각 금속산화물층을 포함한 소자에 대한 외부 및 계산된 내부 양자 효율 대 인가된 바이어스 전압을 도시한다.

도 16f 및 16g는 각각 금속산화물층을 포함한 소자에 대한 광휘 및 계산된 내부 양자 효율 대 전류 밀도를 도시한다.

도 16h는 금속산화물층을 포함한 소자에 대한 전계 발광 대 파장을 도시한다.

도 17a는 ITO/ZnO 및 TiO₂/Al₂O₃/페로브스카이트($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)/F₈/MoO₃/Ag 소자에 대한 휘도 대 전압 특성의 플롯이다.

도 17b는 ITO/ZnO/Al₂O₃/페로브스카이트($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)/F₈/MoO₃/Ag 소자에 대한 전계 발광 대 파장의 플롯이다.

도 18은 ITO/ZnO/PEI/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{1.2}\text{Cl}_{1.8}/\text{CBP}/\text{MoO}_3/\text{Au}$ 소자 및 ITO/ZnO/PEI/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_{0.4}\text{Cl}_{0.6})_3/\text{CBP}/\text{Ca}/\text{Ag}$ 소자에 대한 전계 발광 대 파장의 플롯이다.

도 19a는 ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_{0.4}\text{Cl}_{0.6})_3/\text{CBP}/\text{Ca}/\text{Ag}$ 소자에 대한 전계 발광 대 파장의 플롯이다.

도 19b는 ITO/PEDOT:PSS/페로브스카이트/CBP/Ca/Ag 소자를 포함한 일련의 장치 각각에 대한 에너지(eV)에 대한 흡광도의 플롯이며, 페로브스카이트 박막은 화학식 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ 를 가지며, 브로마이드의 함량은 0% 내지 100%로 달라진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] 대체로 본 발명의 구현예들은 페로브스카이트 기반의 발광 소자(LEDs)에 관한 것이며, 이는 상이한 구성/소자 구조를 사용하여 형성될 수 있다.

실시예 구조 1

도 1a는 본 발명의 일 구현예에 따른 소자 구조(10)를 도시한다. 상기 PeLED는 유리 기판일 수 있는 투명 기판(12) 상에 제조된다. 일반적으로 말하면, 여기에 도시된 PeLED는 제1전하 주입층(16)에 커플링된 제1전극(14), 제2전하 주입층(20)에 커플링된 제2전극(22) 및 유기금속 할라이드 페로브스카이트 재료로 형성된 활성층(18)을 포함한다. 활성층(18)은 제1 및 제2전하 주입층(16, 20) 사이에 개재된다. 전하 주입층들(16, 20) 중 하나 또는 둘다는 이산화티타늄(TiO_2)과 같은 반도체 재료로 형성될 수 있다. 상기 페로브스카이트 활성층은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 페로브스카이트로 형성될 수 있다. 유리하게도, 여기에 도시된 이중 혜테로구조 구성은 주입된 전하(정공 및 전자)를 페로브스카이트 활성층(발광층) 안에 구속시킬 수 있게 한다. 이는 페로브스카이트층의 밴드갭에 비해 더 큰 밴드갭을 갖는 재료로부터 전자 및 정공 구속을 위해 별도로 선택된 전하 주입층(16, 20)을 사용하여 PeLED를 형성함으로써 달성될 수 있다. 이러한 활성층 안에서의 구속은, 예를 들어 100 nm 미만(또는 < 60 nm 미만, 또는 심지어 < 20 nm 미만)의 두께를 갖는 얇은 페로브스카이트 활성층의 사용에 의해 향상될 수 있다. 큰 밴드갭 반도체 재료는 활성층에서 전자 및 정공의 공간적 구속을 가능하게 하고, 이는 얇은 페로브스카이트층의 사용에 의해 더욱 향상되며, 방사성 재결합 및 발광을 초래한다.

[0061] 바람직하게는, 제1전극(14)은 산화인듐주석(ITO)과 같은 투명한 전도성 재료로 형성될 수 있다. 제1 및 제2전하 주입층(16, 20) 중 하나 또는 둘다는 반도체, 예를 들어 이산화티타늄(TiO_2), 폴리(9,9'-디옥틸플루오렌)(F8)과 같은 고분자 재료로 형성될 수 있다. 제1 및 제2전하 주입층(16, 20) 중 하나 또는 둘다는 페로브스카이트 활성층(18)으로 전하를 능동적으로 주입할 수도 있고, 또는 층들(16, 20) 중 하나 또는 둘다가 단순히 전하 수송 및 전하 차단층으로서 작용할 수도 있다. 제2전극(22)은, 이에 한정되는 것은 아니나, MoO_3/Ag , Ca/Ag , Au 등과 같은 임의의 전도성 재료로 형성될 수 있다.

[0062] 예시적인 목적을 위해, 소자(10)는 제1전극(14)(캐소드) 및 제2전극(22)(애노드)으로서 각각 산화인듐주석(ITO) 및 MoO_3/Ag 사이에 개재된 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{F8}$ 의 간단한 3층 구조로 형성될 수 있다. 여기서, ITO는 캐소드이고, 따라서 제1전하 주입층(16)(산화티타늄)은 전자를 수송하고, 이를 페로브스카이트 활성층(18)으로 주입하며, MoO_3/Ag 는 캐소드이고, 제2전하 주입층(20)(F8)은 정공을 수송하고, 이를 활성층(18)으로 주입한다. 이러한 예에서, 제1 및 제2전하 주입층(16, 20)은 큰 밴드갭 반도체로 형성된다. (페로브스카이트층의 밴드갭에 비해) 반도체의 큰 밴드갭은 더 나은 발광을 위해 주입된 전하를 페로브스카이트층 안에 구속할 수 있게 한다. 제1전하 수송 및 주입층(16)은 유리 기판(12) 상에 코팅을 형성하는 ITO 전극(14) 상에 원자층 증착(ALD)을 사용하여 증착되는 이산화티타늄(TiO_2) 박층(25 nm)으로 형성된다. 이러한 경우, TiO_2 층(16)은 페로브스카이트 소자에서 효율적인 전자 주입기 역할을 할 뿐만 아니라 정공 차단층으로서의 역할도 한다.

[0063] 페로브스카이트 전구체의 박층이 스핀 코팅에 의해 TiO_2 상에 증착된다. 100°C에서의 어닐링이 전구체를 15 nm $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 페로브스카이트 박막으로 전환시킨다. 페로브스카이트층(18)은 방사성 재결합을 위하여 전자 및 정공을 공간적으로 구속하기 위해 얇게(예를 들어, < 100 nm) 설계되었다. 이러한 부류의 재료에 작은 엑시톤 결합 에너지가 주어지면, 페로브스카이트층의 얇은 "우물" 안에 주입된 전하의 구속이 전자-정공 포획을 향상시키고, 방사성 재결합을 증가시킨다. 페로브스카이트막은, 50 nm의 F8 고분자층인 제2전하 주입층(20)으로 캡핑된다.

[0064] F8 고분자층(20)은 깊은 이온화 전위 및 얇은 전자 친화력을 가지며, 이는 유리하게는 페로브스카이트층(18)과의 타입-I 이종접합 형성을 초래한다. 따라서, F8 재료는 페로브스카이트 우물 안에 정공을 구속하고, 전자가 애노드(즉, 제2 전극(22))를 통해 방출되는 것을 차단한다. 높은 일 함수의 MoO_3/Ag 애노드가 사용되어 F8 고분자에 오직 정공 주입을 제공한다.

- [0065] 따라서, 보다 상세하게는, ITO 코팅된 유리 기판(12)을 아세톤 및 이소프로판올로 연속 세정하였다. 전구체로서 티타늄 테트라클로라이드($TiCl_4$)와 물을 사용하고, 원자층 증착(ALD)을 이용하여, 225°C에서 세정된 기판 상에 TiO_2 (25 nm)를 성장시켰다. 추가 제조를 위해 상기 기판을 질소 충전된 글로브 박스로 옮겼다. $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ 페로브스카이트 전구체 용액을 3000 rpm으로 60초 동안 TiO_2 상에 스판 코팅하고, 100°C에서 5분간 어닐링하여 원자력 현미경(AFM)으로 측정하였을 때 ~15 nm의 평균 두께를 갖는 페로브스카이트 박막을 제공하였다. 상기 페로브스카이트층 상에 클로로벤젠 중의 F8 용액(10 mg/mL)을 3000 rpm으로 60초 동안 스판 코팅하여 50 nm 막을 제공하였다. MoO_3 (5 nm) 및 Ag(100 nm)를 진공 열 증발에 의해 연속적으로 증착시켰다.
- [0066] 도 1b는 ABX_3 페로브스카이트 결정의 단일 단위-셀을 도시한다. 구현예들에 있어서, A는 메틸암모늄일 수 있고, B는 납일 수 있고, 또한 X는 I, Br 또는 Cl일 수 있다.
- [0067] 도 1c는 도 1a에 도시된 소자 구조를 사용하여 형성된 적외선 PeLED에서 상이한 층의 재료의 에너지 준위 다이어그램을 도시한다. 특히, 상기 다이어그램은 진공에서의 전도 및 원자가 밴드 준위를 보여준다. 이는 TiO_2 및 F8의 밴드갭이 페로브스카이트층의 밴드갭보다 더 높다는 것을 실증한다.
- [0068] 이제 도 1d를 참조하면, 이는 $CH_3NH_3PbI_{1-x}Cl_x$ 페로브스카이트의 흡수, 전계 발광 및 광 발광 스펙트럼 그래프를 도시한다. 흡수 개시는 대략 M. M. Lee 등 (*ibid*)의 보고와 같은 이전 보고와 일치하는 대략 760 nm에서 발생한다. 흡수 스펙트럼에서 0이 아닌 기준선은 광 산란 및 간섭 효과에서 기인할 수 있으며, 깨끗한 흡수단이 광학 산란 아티팩트(*artifact*)에 영향을 받지 않는 기술인 광열 편향 분광법(PDS)에서 측정된다(도 1e 참조). 페로브스카이트 박막이 532 nm 녹색 cw-레이저로 여기되었을 때, 773 nm를 중심으로 한 강한 근적외선 광 발광(PL)이 측정되었다. 적분구법(M. Era, *Applied Physics Letters* 1994, 65, 676에 기술됨)을 사용하여 26%의 비교적 높은 광 발광 양자 효율(PLQE)이 측정되었다. 적외선 PeLED의 전계 발광(EL)은 PL에서 약간 청색편이되어 754 nm에서 최대였다. 방출 밴드는 35 nm의 반지폭(FWHM)으로 좁았다. F8 고분자로부터의 전계 발광은 관찰되지 않았는데, 이는 F8이 단지 정공 수송 및 전자 차단층으로서의 역할을 하고, 발광에 관여하지 않았음을 보여준다.
- [0069] 도 7a는 도 1a의 적외선 PeLED의 전류 밀도 대 전압 특성 및 상응하는 광휘를 도시한다. 발광의 깨끗한 턴-온(turn-on)이 광자 방출 에너지에 근접한 1.5 V에서 관찰되었다. 최고 성능의 소자의 경우, 6.2 V의 구동 전압에서 6.8 $W sr^{-1} m^{-2}$ 의 광휘가 얻어졌으며, 상응하는 전류 밀도는 $605 mA cm^{-2}$ 이었다. 이는 일부 최고의 콜로이드 양자점 적외선 발광 소자와 유사한 것이다(예를 들어, N. Tessler 외, *Science* 2002, 295, 1506 및 L. Sun 등, *Nat Nano* 2012, 7, 369 참조). 램버시안 방출 프로파일을 가정하여 계산된 0.23%의 가장 높은 외부 양자 효율(EQE)이 $494 mA cm^{-2}$ 에서 달성되었다. 이는 $IQE=2n^2 EQE$ 관계식을 사용하여 계산된 1.0%의 내부 양자 효율(IQE)을 제공한다(N. C. Greenham 외, *Advanced Materials* 1994, 6, 491 참조). 본 출원인은 IQE를 계산하기 위해 유리의 굴절률($n = 1.5$)을 선택하였는데, 이는 본 출원인이 페로브스카이트 발광층의 두께($\ll \lambda$)를 고려하여 유리 기판에 등방적으로 방출될 빛을 고려하였기 때문이다. 전압 및 전류 밀도가 증가할수록 EQE도 상승하는데, 이는 고밀도의 전하가 효율적인 방사 재조합을 위하여 필요하다는 것을 보여준다.
- [0070] 600 $mA cm^{-2}$ 초파에서의 광휘 및 효율 저하 원인을 연구하기 위하여, 1500 $mA cm^{-2}$ 까지 전류를 발생시키기 위해 14 V의 높은 바이어스를 인가한 펄스 전압 측정이 사용되었다(그림 7b 참조). 1 ms의 폭 및 100 Hz의 주파수에서 14 V 스웨어 전압 펄스를 사용하여 $1467 mA cm^{-2}$ 의 전류 밀도에서 2배 더 높은 $13.1 W sr^{-1} m^{-2}$ 의 광휘가 달성되었다. 이는 소자 열화 및 효율 저하가 높은 전류 밀도에서의 가열에 의해 유발됨을 보여주는데, 이는 소자가 펄스들 사이에서 냉각할 시간이 주어질 경우에는 더 높은 광휘가 달성될 수 있기 때문이다.
- [0071] 흥미롭게도 펄스 실험 동안 전압 펄스의 지속시간 내내 PeLED의 광휘와 양자 효율은 증가하는 반면, 전류 밀도는 거의 일정하게 유지되는 것이 관찰되었다. 도 8은 7 V의 구동 전압에서 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ PeLED에 대한 광휘, 전류 밀도 및 외부 양자 효율 대 시간(또는 펄스 폭)의 플롯을 도시한다. 단일 펄스 폭 실험의 경우, 250 ms 주기를 갖는 25 ms 스웨어 전압 펄스를 인가하고, 25 ms 펄스의 지속시간 동안 광휘 및 전류 밀도를 모니터링하였다. 다중 펄스 폭 실험의 경우, 50 μs ~ 25 ms 범위의 폭을 갖는 스웨어 펄스를 소자에 인가하였으며, 이는 모두 10X 펄스 폭의 주기를 갖는다. 두 실험은 모두 펄스 폭이 증가할수록 광휘 및 EQE는 증가하는 반면, 전류 밀도는 거의 일정하게 유지됨을 보여준다.

- [0072] 도 9a 및 9b는 이러한 발광 효율 증가가 소자를 가로지르는 전계 분극의 히스토리와 관련됨을 실증한다. 실험에서, 외부 바이어스로 미리 분극된 소자는 더 높은 광휘와 효율로 방출한다. 전압 펄스의 지속시간 동안, 페로브스카이트 소자는 점점 분극되고, 이에 따라 펄스 지속시간이 길어질수록 더 높은 전계 발광을 제공한다.
- [0073] 구체적으로, 도 9a 및 9b에 도시된 데이터는 폭 5 ms 및 주파수 20 Hz의 고정된 +5 V 스퀘어 전압 펄스를 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ PeLED에 인가한 실험으로부터 얻어졌다. 배경 전압을 (a) 0에서 +4 V까지, 그리고 (b) 0에서 -6 V까지 다양하게 변화시켰고, 광휘, 전류 밀도 및 EQE의 변화 결과를 펄스의 지속시간 동안 모니터링하였다. 인가된 전압의 프로파일은 각 도면의 최상단 그래프에 표시된다.
- [0074] 배경 전압이 0에서 +4 V로 증가하였을 때, 5 ms 펄스 동안 광휘 및 EQE의 증가와 약간의 전류 밀도 감소가 관찰되었다. 배경 전압이 0에서 -6 V까지 역 바이어스로 감소되었을 때, 광휘와 EQE는 펄스의 시작 지점에서 더 높게 측정되었고, 펄스의 지속시간 동안 점차 감소했다. 펄스 전류 밀도는 배경 전압이 역 바이어스일 때 약간 더 높았다.
- [0075] 이러한 결과로부터, 페로브스카이트 소자는 전기 바이어스로 미리 분극될 때, 더욱 강하게 방출한다는 것이 분명하다. 배경에서 순방향 및 역방향 바이어스를 적용하면, 고정된 +5 V 펄스 동안 발광이 증가된다. 배경 전압이 0 V일 때, 시간의 흐름에 따른 분극 증가의 결과로서, 펄스 지속시간 동안 광휘가 증가한다. +4 V 배경에서, 페로브스카이트는 이미 미리 분극되어 있어서, 펄스의 시작에서부터 더 높은 방출을 생성한다. 음의 배경 전압에서 페로브스카이트는 분극되기 시작하고, 이에 따라 더 많이 방출하지만, 양의 펄스 전압은 분극을 제거하고 결과적으로 분극 방향의 반전을 야기함에 따라 방출은 점차 감소된다.
- [0076] 이러한 느린 시간 척도에서의 분극은 활성층을 가로지르는 이온 트랩(또는 결함) 이동의 결과라고 여겨지며; 예비 분극 전압은 벌크 발광층의 이온 트랩을 유발할 수 있고, 따라서 비-방사 트랩-매개 재결합을 억제하고 방사 이분자 재결합을 향상시킬 수 있다. 이러한 모델은 또한 소자 분극으로 인한 전류 밀도의 관측된 변화와 일치한다. 이온 트랩은 인가된 배경 전압을 부분적으로 차단하는 방향으로 이동한다. 따라서, 양의 배경 바이어스에서, 상기 차단은 +5 V 펄스 동안 내부 장을 야기하고, 조금 약화되어, 더 작은 전류 밀도를 제공한다. 음의 배경 바이어스에서, 상기 장은 +5 V 펄스 동안 강화되어 더 높은 전류 밀도를 제공한다.
- [0077] 이러한 분극 효과는 또한 도 10에 도시된 바와 같이 PeLED의 히스테리시스 전류-전압 특성에서도 반영된다. 소자가 -4 V(역 바이어스)에서 +4 V(순방향 바이어스)로 스윕(sweep)될 때, +4 V에서 -4 V로의 전압 스윕에 비해 광휘 및 EQE는 더 낮지만 전류 밀도는 더 높다. 이는 전압 스윕 동안의 소자의 분극 히스토리 때문이며, 여기서 더 높은 분극(즉, +4 V에서 -4 V로 감소) 히스토리는 더 높은 광휘와 EQE 및 더 작은 전류 밀도를 이끌고, 이는 펄스 실험에서의 관측과 일치한다. 높은 분극 전압은 벌크 방출층 밖으로의 이온 트랩을 유발하여 비-방사 트랩-매개 재결합을 억제하고 방사 이분자 재결합을 강화한다고 가정된다.
- [0078] 실험에서, 전압이 증가함에 따라, 또한 전류 밀도가 증가함에 따라 EL 양자 효율도 증가한다는 것이 관찰되었다(도 7a 및 7c 참조). 전하(또는 여기) 밀도에 따른 방사성 재결합의 관계를 연구하기 위하여 레이저 여기 플러스의 함수로서 광 발광 양자 효율(PLQE)을 측정하였다(도 7c 참조). 측정을 위해 이전 소자와 동일한 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{F8}$ 박막 구조를 제조하였다. 전류 밀도가 상승할수록 소자의 양자 효율이 상승하는 것과 유사한 추세로 레이저 광자 플러스가 증가할수록 PLQE가 상승하며, 이는 높은 전하 밀도가 효율적인 방사성 재결합에 필수적임을 확인시켜 준다. 도 7c에서 IQE 대 전류 밀도를 PLQE 대 흡수된 광자 플러스와 동일한 플롯으로 비교하였으며, 레이저 여기와 전기 주입을 통해 얻은 양자 효율 사이에서의 우수한 일치성이 발견되었다. IQE의 외삽은 보다 높은 전계 발광 양자 효율이 더 높은 전류 밀도에서 달성될 수 있음을 시사한다. 또한, 사용된 상대적으로 짧은 1 ms 펄스 폭 때문에 정상 상태 측정에 비해 효율이 더 낮기는 하지만, 펄스 소자의 양자 효율이 전류 밀도와 동일한 선형 증가를 나타낸다는 것은 주목할 만하다(도 8 참조). PLQE에 비해 더 낮은 소자 EL 양자 효율은 전기 주입에 의한 비-방사 손실을 시사하며, 이러한 손실이 주로 높은 누설 전류로 인해 발생한다면 소자 제조 공정의 최적화에 의해 감소될 수 있다.
- [0079] 본 출원인은 이전에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 페로브스카이트에서의 방사성 재결합이 사실상 이분자성임을 실증했다(F. Deschler 외, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2014). 효율적인 방사성 재결합을 위한 높은 여기 밀도에 대한 필요성은 경쟁적인 비-방사 경로의 존재를 시사한다. 이분자 재결합 동역학은 n^2 관계(여기서, $n=$ 여기 밀도)를 따르므로, 방사성 이분자 경로가 더 높은 전하 밀도에서 우세할 수 있다. 본 발명의 소자에서 플러스가 생성되어 전하 밀도는 비교적 낮고 경쟁적인 비-방사 채널은 우세하므로 적당한 EL 양자 효율을 발생시

친다.

[0080] $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{F8}$ 막 구조에서 10%의 높은 PLQE가 달성될 수 있다는 사실은 흥미롭다. 이는 동등한 레이저 여기 플렉스에서 동일한 두께(15 nm)의 초기 페로브스카이트막에서의 26%의 PLQE와 비교된다. 이는 2개의 헤테로접합에서 여기가 최소한으로 퀸칭될 때, 단지 15 nm의 발광층 두께에도 불구하고, 본 발명의 소자에서 전하 구속 우물 구조의 형성이 확인되는 것으로 보인다. 얇은 우물 구조의 효과를 더욱 실증하기 위하여 보다 두꺼운 페로브스카이트막을 사용한 소자를 제조하였다(도 11 참조). 상기 소자의 광휘 및 양자 효율은 페로브스카이트 두께가 더 두꺼울수록 현저하게 감소하였고, 이는 높은 속도의 전자-정공 포획 및 방사성 재결합을 보장하기 위해 전하의 공간적 구속이 필요하다는 것을 실증한다. 또한, 재흡수 손실은 보다 얇은 필름에서 더 낮아질 가능성이 있다. 이러한 페로브스카이트막은 보다 두꺼운 층을 위한 페로브스카이트의 완전한 형성을 보장하도록 더 긴 시간(30분) 동안 어닐링된다는 점에 유의해야 한다.

[0081] 이러한 발견은 지금까지 더 높은 전하 밀도, 더 높은 분극 및 보다 얇은 발광층이 전계 발광 효율을 향상시키는 경로일 수 있음을 시사한다. 도 12는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 페로브스카이트 박막의 원자력 현미경(AFM) 이미지를 도시하며, 이는 TiO_2 코팅된 기판 상에서의 불완전한 막 피복을 보여준다. AFM 이미지는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 페로브스카이트의 표면 피복이 이러한 박층에서 불완전하며(-30%의 보이드), 이는 TiO_2 및 F8 층들간의 접촉 가능성을 약화한다는 것을 보여준다.

[0082] $\text{TiO}_2/\text{F8}$ 계면에서의 전기 션트(shunt) 효과를 연구하기 위하여 얇은 페로브스카이트 중간층이 없는 $\text{TiO}_2/\text{F8}$ 소자를 제조하였다. 도 13은 $\text{TiO}_2/\text{F8}$ 및 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{F8}$ 소자의 조합된 단위 스테라디안당 광자 플렉스(파선) 및 전류 밀도(실선) 대 전압 특성의 그래프를 도시한다. 도시된 바와 같이, $\text{TiO}_2/\text{F8}$ 소자는 페로브스카이트 소자에 비해 더 높은 전류 밀도를 제공한다. $\text{TiO}_2/\text{F8}$ 소자의 전계 발광은 무시할 만하다. $\text{TiO}_2/\text{F8}$ 소자의 전류 밀도는 순방향 바이어스에서 페로브스카이트 소자보다 몇 배 더 높은 것으로 밝혀졌으며, 이는 전계 발광에 기여하지 않는 $\text{TiO}_2/\text{F8}$ 계면에서 전류 손실 가능성이 있음을 나타낸다. 따라서 완전한 페로브스카이트 피복을 위한 박막 형성 및 모폴로지의 최적화는 소자의 광휘 및 양자 효율을 향상시킬 것으로 기대된다. 또한, F8만의 소자로부터의 EL 광자 플렉스는 페로브스카이트 소자보다 세자리수 더 낮은 것에 주목해야 하며, 이는 F8 층이 발광에 참여하지는 않고, 정공 수송 및 전자 차단층으로서만 작용한다는 것을 확인시켜 준다.

[0083] 도 1a의 PeLED의 효율이 개선될 수 있는지 여부를 연구하기 위해, 금속산화물 중간층을 포함한 소자를 제조하였다. 도 16a에 도시된 바와 같이, 소자(10)는 제1전하 주입층(16)과 페로브스카이트 활성층(18) 사이에 제공된 금속산화물의 얇은 절연층(52)을 더 포함할 수 있다. 이론에 구속되고자 하는 것은 아니라, 얇은 절연층(52)(이 경우에서는 Al_2O_3)은 페로브스카이트막 형성의 품질을 향상시키고 양호한 전자 주입을 위해 전하 주입층의 일 함수를 변경하는 것으로 여겨진다. 절연층은 또한 전하 주입층 부근에서의 페로브스카이트 발광 퀸칭을 억제할 수 있다. 얇은 절연층(52)은 산화알루미늄, 이산화규소, 산화아연, 산화니켈 또는 질화규소로 형성될 수 있다. 또한, 제2전하 주입층(20)과 제2전극(22) 사이(및/또는 페로브스카이트 활성층(18)과 제1전하 주입층(16) 사이)에 정공 주입제(54)가 제공될 수 있다. 정공 주입제(54)는 전형적으로 삼산화몰리브덴 및 삼산화텅스텐으로부터 선택된 재료의 박층(예를 들어, < 30 nm 두께)이며, 페로브스카이트 활성층(16)으로의 정공 주입 효율을 증가시키는 작용을 할 수 있다. 따라서, 도 16a는 ITO/ $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{F8}/\text{MoO}_3/\text{Ag}$ 구조를 갖는 소자를 도시한다.

[0084] 전계 발광에서 얇은 금속산화물 절연층의 효과를 실증하기 위하여, 상이한 두께의 제1전하 주입층(16)(이 경우에는 산화티타늄을 포함함)을 사용하여 소자를 제조하였고, 추가의 금속산화물층, 즉 제1전하 주입층(16) 상에 증착된 얇은 절연층(52)을 포함한 소자를 제조하였다. 이 경우에, 얇은 절연층(52)은 산화알루미늄(Al_2O_3)을 포함한다. 도 16b 및 16c는 각각 이들 소자에 대한 전류 밀도 및 광휘 대 인가된 바이어스 전압을 도시한다. 각각의 층은 아래에서 상세히 설명될 제조 기술을 사용하여 증착될 수 있다. 도 16c에 도시된 바와 같이, 추가의 Al_2O_3 중간층(52)을 포함한 소자의 밝기는 상이한 두께로 이산화티타늄 전하 주입층을 포함한 소자보다 더 높다.

[0085] 도 16d 및 16e는 다양한 두께의 이산화티타늄(및 추가의 얇은 절연층이 없음)을 갖는 소자와 비교된 얇은 금속산화물 절연층을 포함한 소자에 대한 외부 및 계산된 내부 양자 효율 대 인가된 바이어스 전압을 각각 도시한다. 도시된 바와 같이, 추가의 Al_2O_3 중간층(52)을 포함한 소자의 EQE(0.76%)는 전압이 증가할수록 상승

하지만, 내부 양자 효율(IQE)은 3.43%이다. 추가의 얇은 절연층이 없는 소자의 EQE 및 IQE와 비교하면(도 7a 및 이에 상응하는 상기 설명 참조), 이는 효율적인 방사성 재결합을 위해 추가의 얇은 절연층이 필요함을 보여준다.

[0086] 도 16f 및 16g는 다양한 두께의 이산화티타늄(및 추가의 얇은 절연층이 없음)을 갖는 소자와 비교된 얇은 금속 산화물 절연층을 포함한 소자에 대한 광휘 및 계산된 내부 양자 효율 대 전류 밀도를 각각 도시한다. 얇은 Al_2O_3 절연층을 포함한 소자는 추가의 얇은 Al_2O_3 절연층을 포함하지 않은 소자보다 363 mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 훨씬 더 높은 광휘를 나타낸다(또한, 추가의 얇은 Al_2O_3 절연층을 포함하지 않은 소자는 약 600 mA cm^{-2} 초과에서 광휘의 감소를 나타낸다). 소자 열화 및 효율 저하는 높은 전류 밀도에서의 가열에 의해 유발될 수 있다. 그러나, 이들 소자에 대한 전계 발광 대 과장을 도시하는 도 16h로부터 현저히 더 높은 전계 발광이 얇은 절연층을 포함하는 소자에 의해 달성될 수 있음을 보여준다.

[0087] 전계 발광에서 절연층 박막의 혼입 효과를 나타내는 소자의 또 다른 예에서, 도 16과 동일한 구조를 갖는 소자를 제조하였다. 유리/ITO 기판(14) 상에 제1전하 주입층(16)(25 nm 산화아연 전자 주입층)을 증착시켰다. 1 nm의 얇은 산화알루미늄 절연층(52)을 제1전하 주입층(16) 상에 증착시켰다. 얇은 절연층(52) 상에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 폐로브스카이트층(18)을 증착시켰다. 폐로브스카이트층(18) 상에 F8을 포함하는 정공 주입층(20)을 증착한 다음, 20 nm 미만의 삼산화몰리브덴 박층(54)을 증착시켰다. 마지막으로, 삼산화몰리브덴층(54) 상에 은 전극(22)을 증착시켰다. 이러한 방식으로 2개의 소자를 제조하였으며, 정공 주입층(20)을 폐로브스카이트층 위에 증착하기 전에, 그 중 하나는 폐로브스카이트층을 15분간 어닐링하였고, 다른 하나는 40분간 어닐링하였다.

[0088] 2개의 소자가 산화아연 전자 주입층(16) 상의 1 nm의 산화알루미늄 대신에 산화티타늄 전자 주입층(16) 상의 1 nm의 산화알루미늄을 포함하는 것을 제외하고는 동일한, 2개의 추가적인 동등한 소자를 제조하였다.

[0089] 도 17a는 ITO/ZnO 및 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{폐로브스카이트}/\text{F8}/\text{MoO}_3/\text{Ag}$ 소자에 대한 휘도 대 전압 특성의 플롯이다. 상술한 소자에 대한 것과 같이, 얇은 산화알루미늄 절연층을 포함하는 것은 폐로브스카이트막 형성의 품질을 향상시키고 양호한 전자 주입을 위해 전하 주입층의 일 함수를 변경하는 기능을 하는 것으로 보인다. 또한, 절연층은 전하 주입층 부근에서의 폐로브스카이트의 발광 퀸칭을 억제할 수 있다.

[0090] 도 17b에 도시된 바와 같이, 40분간 어닐링된 폐로브스카이트층을 포함한 ITO/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{폐로브스카이트}/\text{F8}/\text{MoO}_3/\text{Ag}$ 소자는 약 530 nm에서 전계 발광을 달성한다. 상기 전계 발광 피크는 날카롭고 강한 피크이다.

실시예 구조 2

[0092] 가시광 방출체(emitter)로서 유기금속 할라이드 폐로브스카이트의 적용을 실증하기 위해, 보다 큰 밴드갭의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 폐로브스카이트 재료를 본 발명의 PeLED 소자에서 녹색 방출체로서 사용하였다. 밴드갭이 클수록 TiO_2 로부터 폐로브스카이트 전도대로의 전자 주입을 달성하기가 더 어렵기 때문에, (도 1a에 도시된 것과 관련된)인버티드 소자 구조를 사용하였다.

[0093] 도 2a는 인버티드 소자 구조(24)의 예를 도시한다. 여기서, PeLED는 유리 기판일 수 있는 투명한 기판(26) 상에 제조된다. 일반적으로 말하면, 여기에 도시 된 PeLED는 제1전하 주입층(30)에 커플링된 제1전극(28), 제2전하 주입층(34)에 커플링된 제2전극(36) 및 유기금속 할라이드 폐로브스카이트 재료로 형성된 활성층(32)을 포함한다. 활성층(32)은 제1 및 제2전하 주입층(30, 34) 사이에 개재된다. 전하 주입층들(30, 34) 중 하나 또는 둘다는 반도체 재료로 형성될 수 있다.

[0094] 바람직하게는, 제1전극(28)은 산화인듐주석(ITO)과 같은 투명한 전도성 재료로 형성될 수 있다. 제1 및 제2전하 주입층(30, 34) 중 하나 또는 둘다는 폐로브스카이트 활성층(32)에 전하를 능동적으로 주입할 수도 있고, 또는 층들(30, 34) 중 하나 또는 둘다는 단순히 전하 수송 및 전하 차단층으로서 작용할 수도 있다.

[0095] 제2전극(36)은, 이에 한정되는 것은 아니나, MoO_3/Ag , Ca/Ag , Au 등의 전도성 재료로 형성될 수 있다.

[0096] 예시의 목적으로, 가시광 방출 PeLED 소자(24)가 ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{F8}/\text{Ca}/\text{Ag}$ 구조를 사용하여 제조된다. 따라서, 여기서, 제1전하 주입층(30)은 전도성 고분자 재료인 PEDOT:PSS로 형성되고, 제2전하 주입층(34)은 F8로 형성된다. 이러한 구조에서, 주입된 전하는 폐로브스카이트층의 밴드갭에 비해 더 큰 밴드갭을 갖는 재료로부터 전하 주입층들(30, 34)을 제공함으로써 활성층(32) 안에 구속된다. 또한, 폐로브스카이트 활성층

(발광층) 안에 주입된 전하(정공 및 전자)의 구속은, 예를 들어 100 nm 미만(또는 < 60 nm, 또는 심지어 < 20 nm)의 두께를 갖는 얇은 페로브스카이트 활성층을 갖는 PeLED를 형성함으로써 더욱 향상될 수 있다.

[0097] 여기서, ITO는 애노드(전극(28))로서 제1전하 주입층(30)에 커플링되며, 제1전하 주입층(30)은 PEDOT:PSS로 형성될 수 있고, 페로브스카이트 활성층(32)으로 정공을 주입하는데 사용된다. 제2전극(36)은 캐소드로서 은/칼슘으로 형성될 수 있다. 제2전극(36)은 폴리(9,9'-디옥틸플루오렌)(F8) 고분자 반도체 재료로 형성될 수 있는 제2전하 주입층(34)에 커플링된다. F8 재료는 전자 수송을 위한 스페이서층으로서 작용하고, (페로브스카이트 층 안으로 전하를 능동적으로 주입하는 것보다는)제2전극(36)과의 계면 부근에서의 방출 퀸칭을 방지한다. 따라서, 스페이서층의 폭은 전자가 페로브스카이트 활성층(32)으로 주입되도록 선택될 수 있으며, 본 명세서에 기술된 예에서, F8 층은 50 nm의 두께를 갖는다. 효율적인 방사성 재결합을 위하여 주입된 전하를 공간적으로 구속하기 위해 페로브스카이트 활성층(32)($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 로 형성됨)을 20 nm 두께의 막으로 증착시켰다.

[0098] 도 14는 페로브스카이트 박막의 막 모폴로지를 나타낸다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트 박막의 AFM 이미지는 PEDOT:PSS 코팅된 기판 상에서의 불완전한 막 도포를 보여주며, 특히 보이드로 둘러싸인 결정 클러스터를 갖는 연장된 페로브스카이트막을 보여준다.

[0099] 도 2a에 도시된 구조를 제조하기 위해, ITO 코팅된 유리 전극(28)을 아세톤 및 이소프로판올로 연속 세정하고, 이어서 10분 동안 산소 플라즈마 처리하였다. PEDOT:PSS(Clevios P VP Al 4083)를 기판 상에 6000 rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하고, 질소 분위기 하에서 140°C로 30분 동안 어닐링시켰다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트 전구체 용액을 3000 rpm으로 30초 동안 PEDOT:PSS 상에 스핀 코팅하고, 100°C에서 15분간 어닐링하여 ~20 nm 두께의 페로브스카이트막을 제공하였다. 클로로벤젠 중의 F8 용액(10 mg/mL)을 3000 rpm으로 30초 동안 페로브스카이트층 상에 스핀 코팅하여 50 nm 막을 제공하였다. Ca(20 nm) 및 Ag(100 nm)를 진공 열 증발에 의해 연속적으로 증착시켰다. 이렇게 얻은 소자는 봉지(encapsulation)없이 시험되었다.

[0100] 도 2b에 도시된 바와 같이 밝은 녹색 전계 발광이 517 nm에서 달성되었다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 페로브스카이트 PL은 405 nm 청색 cw-레이저로 여기되었을 때, EL보다 약간 적색편이되어 524 nm에서 최대치를 갖고, 7%의 PLQE를 가졌다. 도 2c에 도시된 바와 같이 이러한 소자는 3.3 V에서 턴-온되었고, 123 mA cm⁻²의 전류 밀도에서 364 cd m⁻²의 최대 휘도에 도달한다. 이것은 램버시안 방출 프로파일을 가정할 때 0.3 cd A⁻¹의 효율 또는 0.1%의 EQE 및 0.4%의 IQE를 제공한다. 적외선 소자와 유사하게, EL 양자 효율은 주입 전류 밀도가 증가할수록 증가하며 (도 2d 참조), 이는 효율적인 방사성 재결합을 달성하기 위해서는 높은 전하 밀도가 필요함을 실증한다.

[0101] 또한, 630 nm에서의 적색 전계 발광은 동일한 소자 구조에서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}$ 혼합 할라이드 페로브스카이트를 사용하여 실증되었으며, 이는 이러한 유기금속 할라이드 페로브스카이트 재료의 다기능성 및 넓은 밴드갭 가변성을 보여준다. 도 15a는 ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}$ /F8/Ca/Ag 적색 PeLED의 조합된 휘도 및 전류 밀도 대 전압 특성을 도시한다. 16.2 cd m⁻²의 최대 휘도가 55 mA cm⁻²의 전류 밀도에서 달성되었다. 도 15b는 적색 PeLED의 EQE 대 전압을 도시한다. 0.018% 또는 0.03 cd A⁻¹의 최대 EQE가 5.7 V에서 달성되었다.

실시예 구조 3

[0103] 도 3a는 본 발명의 일 구현예에 따른 소자 구조(38)를 도시한다. PeLED는 유리 기판일 수 있는 투명 기판(40) 상에 제조된다. 일반적으로 말하면, 여기에 도시된 PeLED는 전하 주입층(44)에 커플링된 제1전극(42), 제2전극(50) 및 유기금속 할라이드 페로브스카이트 재료로 형성된 활성(발광)층(48)을 포함한다. 활성층(48)은 전하 주입층(44)과 제2전극(50) 사이에 제공된다. 이러한 소자 구조 예에서, 제2전극(50)은 페로브스카이트 활성층(48)에 전하를 직접 주입하므로, 전하 주입층으로 여겨질 수 있다. 제2전극(50)은 금과 같은 전도성 재료로 형성될 수 있다. 전하 주입층(44)은 제1전극(42)(애노드)으로부터 페로브스카이트 활성층으로 전자를 주입하는 이산화티타늄(TiO_2)과 같은 반도체 재료로 형성될 수 있다. 페로브스카이트 활성층은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 재료로 형성될 수 있다.

[0104] 유리하게는, 여기에 도시된 구조는 페로브스카이트층의 밴드갭에 비해 큰 밴드갭을 갖는 재료로부터의 전하 주입층(44, 50)을 사용하여 형성함으로써 주입된 전하(정공 및 전자)가 페로브스카이트 활성(발광)층 안에 구속되도록 할 수 있다. 또한, 페로브스카이트 활성(발광)층 안에 주입된 전하(정공 및 전자)의 구속은, 예를 들어 100 nm 미만(또는 < 60 nm, 또는 심지어 < 20 nm)의 두께를 갖는 얇은 페로브스카이트 활성층을 포함한 PeLED를

형성함으로써 더욱 향상될 수 있다.

[0105] 여기서, ITO는 애노드(전극(42))로서 이산화티타늄 또는 유사한 전도성 재료로 형성될 수 있는 제1전하 주입층(44)에 커플링된다. 애노드(42)는 폐로브스카이트 활성층(48)에 전자를 주입하는 전하 주입층(44)으로 들어가는 전자를 생성한다. 제2전극(50)(즉, 제2전하 주입층)은 폐로브스카이트 활성층(48)에 직접 정공을 주입한다. 제2전극(50)은 금으로 형성될 수 있다.

[0106] 효율적인 방사성 재결합을 위해 폐로브스카이트 활성층(48) 내에 주입된 전하를 공간적으로 구속하기 위하여, 제1전하 주입층(44)과 폐로브스카이트층(48) 사이에 추가의 도전층 또는 전하 수송층(46)이 제공될 수 있다. 전하 수송층(46)은 폴리[2-메톡시-5-(2'-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌(MEH-PPV)과 같은 반도체 재료로 형성될 수 있다. 또한, 폐로브스카이트층과 산화티타늄층 사이에, 또는 존재한다면 폐로브스카이트층과 전하 수송층(46) 사이에 습윤제층(도 3a에 미도시)이 포함될 수 있다. 이는 전형적으로 삼산화몰리브덴 및 삼산화텅스텐으로부터 선택된 재료의 박층(예를 들어, < 30 nm 두께)이다. 이는 폐로브스카이트 활성층으로의 전하 주입 효율을 증가시키는 작용을 할 수 있다. 도 3b에 도시된 바와 같이, 소자(38)는 약 780 nm에서 적외선 전계 발광을 달성한다.

[0107] 소자 구조(38)는 ITO/TiO₂/MEH-PPV/MoO₃/폐로브스카이트/Au 구조를 포함할 수 있다. 예시적인 소자는 투명 전도성 기판(42) 상에 코팅된 n-형 반도체(44) 및 이어서 폴리[2-메톡시-5-(2'-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌(MEH-PPV)과 같은 반도체 재료를 포함한다. 표면 습윤제로서 삼산화몰리브덴(MoO₃)이 반도체 재료 MEH-PPV 상에 증착되며, 그 위에 폐로브스카이트(CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x)층(48)이 증착된다. 금(Au) 전극(50)은 전기적 접촉을 위해 폐로브스카이트층의 최상부에 증착된다.

[0108] 보다 상세하게는, ITO 코팅된 유리 기판을 아세톤 및 이소프로판올로 연속 세정하였다. 전구체로서 티타늄 테트라클로라이드(TiCl₄)와 물을 사용하고, 원자층 증착(ALD)을 이용하여, 225°C에서 세정된 기판 상에 TiO₂(25 nm)를 성장시켰다. 추가 제조를 위해 상기 기판을 질소 충전된 글로브 박스로 옮겼다. TiO₂ 층 상에 클로로벤젠 중의 MEH-PPV(폴리[2-메톡시-5-(2'-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌]) 용액을 스핀 코팅하였다. MEH-PPV 상에 MoO₃를 증착시켰다. CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x 폐로브스카이트 전구체 용액을 3000 rpm으로 60초 동안 MoO₃ 상에 스핀 코팅하고, 100°C에서 45분간 어닐링하여 폐로브스카이트 박막을 제공하였다. Au(100 nm)를 진공 열 증발에 의해 증착시켰다.

실시예 구조 4

[0110] 실시예 1과 유사한 절차를 사용하여, ITO/ZnO/PEI/폐로브스카이트/CBP/MoO₃/Au와 같은 구조를 갖는 소자를 제조하였다. 예시적인 소자는 투명한 ITO 코팅된 유리 전도성 기판 상에 코팅된 산화아연(ZnO) 전자 주입층(16)(20 nm), 이어서 절연성 고분자 폴리에틸렌이민(PEI)의 박층(< 5 nm)을 포함하고, 그 위에 폐로브스카이트(CH₃NH₃PbBr_{3-x}Cl_x)층(18)(80nm)을 증착시켰다. 폐로브스카이트막 상에 정공 주입 재료인 4,4'-비스(N-카바졸일)-1,1'-비페닐(CBP)(40 nm)층을 증착한 다음, 삼산화몰리브덴(15 nm)을 증착하고, 전기 접촉을 위해 최종적으로 금(Au)(150nm) 전극을 증착시켰다.

[0111] 도 18은 이러한 방식으로 제조된 소자에 대한 전계 발광 스펙트럼을 도시한다. 보다시피, CH₃NH₃PbBr_{1.2}Cl_{1.8}를 사용하여 제조한 소자는 청색 영역에서 약 480 nm에서 최대 발광을 가지며, 따라서 청색 LED를 제조할 수 있다.

실시예 구조 5

[0113] 실시예 2와 유사한 절차를 사용하여, ITO/PEDOT:PSS/폐로브스카이트/CBP/Ca/Ag와 같은 구조를 갖는 소자를 제조하였다. 예시적인 소자는 투명한 ITO 코팅된 유리 전도성 기판 상에 코팅된 PEDOT:PSS(30 nm)와 같은 정공 주입층, 이어서 폐로브스카이트(CH₃NH₃PbBr_{3-x}Cl_x)층(80 nm)을 포함한다. 폐로브스카이트막 상에 4,4'-비스(N-카바졸일)-1,1'-비페닐(CBP)(40 nm)과 같은 전자 주입 재료층을 증착한 후, 전기 접촉을 위해 칼슘(25 nm) 및 은(Ag)(150 nm) 전극을 증착시켰다.

[0114] 폐로브스카이트 CH₃NH₃Pb(Br_{0.4}Cl_{0.6})₃을 포함한 상술한 소자 구조를 갖는 LED에 대한 전계 발광 스펙트럼은 도 19a에 도시되며, 스펙트럼의 청색 영역 중 약 490 nm에서 최대치를 갖는다.

[0115] 막 중의 브로마이드 함량을 0% 내지 100%로 변화시킨 화학식 CH₃NH₃PbBr_{3-x}Cl_x를 갖는 얇은 폐로브스카이트 발광

층을 포함시켜 상술한 바와 같이 형성되는 일련의 소자를 제조하였다. 광열 편향 분광법을 사용하여 페로브스 카이트 박막 각각의 에너지(eV)에 대한 흡광도의 플롯을 준비할 수 있었다. 도 19b에서 알 수 있는 바와 같이, 재료들은 막 중의 브로마이드 백분율이 증가할수록 청색편이를 갖는 깨끗한 흡수단을 보여준다.

[0116] 재료 및 제조 기술

상술한 페로브스카이트 재료가 유기 광전자 소자의 제조에 사용되는 경우, 이들은 용해되어 용액을 형성하는 것이 바람직하다. 상기 용액은 이러한 소자의 활성/발광층을 형성하도록 용액 가공 기술에서 사용될 수 있다. PeLED의 전극은 열 증발에 의해 증착될 수 있다. 발광층, 정공 주입층 및/또는 중간층(들)은 용액 공정, 예를 들어 스핀 코팅에 의해 증착될 수 있다. 본 발명의 바람직한 소자는 또한 수분 및 산소의 침입을 피하기 위해 봉지된다. 종래의 봉지 기술이 사용될 수 있다.

[0118] PeLED 기판은 유리 또는 플라스틱과 같은 당해 분야에서 통상적으로 사용되는 임의의 재료로 형성될 수 있다. 선택적으로 기판은 그에 대한 접착력을 향상시키기 위해 미리 처리된다. 바람직하게 기판은 투명하다. 또한, 바람직하게 기판은 수분 또는 산소가 소자 내로 침입하는 것을 방지하기 위해 양호한 장벽 특성을 갖는다.

[0119] 애노드는 정공을 발광층에 주입하기에 적합한 일 함수를 갖는 임의의 재료를 포함할 수 있다. 바람직하게는 애노드는 투명하다. 투명한 애노드로서 사용되는 재료의 대표적인 예는 산화인듐주석(ITO) 및 산화인듐아연(IZO)을 포함한다. 애노드가 투명할 필요가 없다면(예를 들어, 캐소드가 투명하거나 배면 발광 소자인 경우), 불투명한 금속과 같은 불투명한 전도성 재료가 애노드로서 사용될 수 있다.

[0120] 애노드는 단일층을 포함할 수도 있고, 또는 하나 초과의 층을 포함할 수도 있다. 예를 들어, 애노드는 제1애노드층 및 애노드와 정공 주입층 사이의 보조 도전층(예를 들어, 애노드와 정공 주입층 사이의 유기 전도성 재료의 층)을 포함할 수 있다.

[0121] 애노드는 열 증발에 의해 기판 상에 증착될 수 있다. 애노드는 10 nm 내지 200 nm의 두께일 수 있다.

[0122] 정공 주입층은 용액 기반의 가공 방법에 의해 증착될 수 있다. 임의의 종래 용액 기반 가공 방법이 사용될 수 있다. 용액 기반 가공 방법의 대표적인 예는 스핀 코팅, 딥 코팅, 슬롯 다이 코팅, 닉터 블레이드 코팅 및 잉크젯 인쇄를 포함한다. 구현예들에 있어서, 스핀 코팅이 바람직한 증착 방법이다. 스핀 코팅 속도, 가속도 및 시간과 같은 정공 주입층을 스핀 코팅하는데 사용되는 파라미터는 층의 목표 두께에 기초하여 선택된다. 증착 후에, 정공 주입층은 바람직하게는 가열에 의해, 예를 들어 150 내지 200°C에서 5 내지 30분간 공기 중에서 어닐링된다. 정공 주입층의 두께는 15 내지 100 nm, 또는 30 내지 50 nm일 수 있다.

[0123] 상술한 바와 같이, 상기 소자는 전극들 중 하나 또는 둘다와 발광층 사이에 형성된 얇은 절연층을 포함할 수 있다. 절연층은 바람직하게는 산화물 또는 질화물로 형성되며, 보다 바람직하게는 절연층은 산화알루미늄, 이산화규소, 질화규소, 산화아연, 산화니켈 또는 산화마그네슘으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 중간층은 (전하 주입층(들)과 발광층 사이의 계면에서의 엑시톤 퀸칭이 방지 또는 최소화되기 때문에) 소자 효율 및 LED의 수명을 향상시키는 중요한 역할을 할 수 있다. 바람직하게는 절연층은 원자층 증착(ALD)에 의해 증착된다.

[0124] 발광(방출)층은 전하 주입층 또는 존재하는 경우 중간층 상에 상기 정의된 바와 같은 용액을 증착시킴으로써 제조될 수 있다. 임의의 종래 용액 기반 가공 방법이 사용될 수 있다. 용액 기반 가공 방법의 대표적인 예는 스핀 코팅, 딥 코팅, 슬롯 다이 코팅, 닉터 블레이드 코팅 및 잉크젯 인쇄를 포함한다. 구현예들에 있어서, 증착은 스핀 코팅에 의한다. 스핀 코팅 속도, 가속도 및 시간과 같은 발광층을 스핀 코팅하는데 사용되는 파라미터는 발광층에 대한 목표 두께에 기초하여 선택된다. 증착 후에, 발광층은 바람직하게는, 예를 들어 글로브 박스 안에서 100-150°C에서 건조된다. 발광층의 두께는 50 내지 350 nm 또는 75 내지 150 nm일 수 있다.

[0125] 캐소드는 전자를 발광층에 주입할 수 있는 일 함수를 갖는 임의의 재료를 포함할 수 있다. 전자를 소자 내로 효율적으로 주입하기 위하여 캐소드는 바람직하게는 3.5 eV 미만, 보다 바람직하게는 3.2 eV 미만, 가장 바람직하게는 3 eV 미만의 일 함수를 갖는다. 금속의 일 함수는, 예를 들어 Michaelson, J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977에서 발견할 수 있다. 캐소드는 금의 층과 같이 단일 재료로 구성될 수 있다. 대안적으로, 그것은 복수의 금속, 예를 들어 WO 98/10621에 개시된 바와 같이 칼슘 및 알루미늄과 같은 낮은 일 함수 재료 및 높은 일 함수 재료의 2중층 및 3중층; WO 98/57381, Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634 및 WO 02/84759에 개시된 바와 같은 원소 바륨; 또는 전자 주입을 돋는 금속 화합물, 특히 알칼리 또는 알칼리 토금속의 산화물 또는 플루오르화물의 박층, 예를 들어 WO 00/48258에 개시된 바와 같은 리튬 플루오라이드; Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001에 개시된 바와 같은 바륨 플루오라이드; 및 산화바륨을 포함할 수 있다.

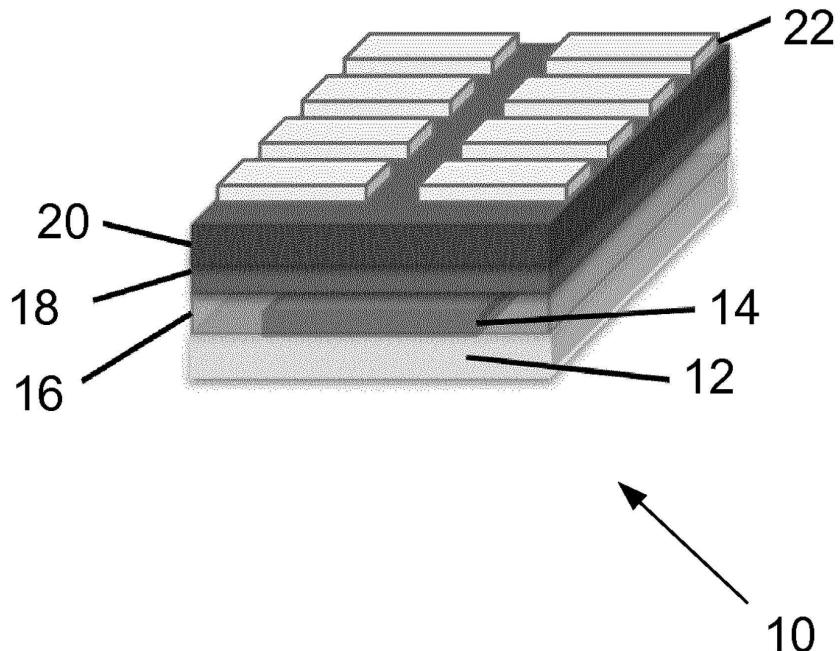
- [0126] 캐소드는 불투명하거나 투명할 수 있다. 투명한 캐소드는 능동 매트릭스 소자에 특히 유리한데, 이는 그러한 소자에서 투명한 애노드를 통한 방출이 방출 필셀 아래에 위치된 구동회로에 의해 적어도 부분적으로 차단되기 때문이다. 투명한 캐소드는 투명하기에 충분히 얇은 정공 주입 재료의 층을 포함한다. 전형적으로, 이러한 층의 측면 전도율은 그것의 두께로 인해 낮을 것이다. 이러한 경우, 정공 주입 재료의 층은 산화인듐주석과 같은 투명한 전도성 재료의 보다 두꺼운 층과 함께 사용된다.
- [0127] 캐소드는 열 증발에 의해 증착될 수 있다. 캐소드는 100 내지 400 nm의 두께, 또는 200 내지 350 nm의 두께일 수 있다.
- [0128] 적합한 봉지재는 유리 시트, 이산화규소, 일산화규소 또는 예를 들어 WO 01/81649에 개시된 바와 같은 고분자 및 유전체의 교번 적층물과 같이 적절한 장벽 특성을 갖는 막 또는 예를 들어 WO 01/19142에 개시된 바와 같은 밀폐 용기를 포함한다. 투명한 캐소드 소자의 경우, 일산화규소 또는 이산화규소와 같은 투명한 봉지층이 미크론 수준의 두께로 증착될 수 있지만, 바람직한 일 구현예에서 그러한 층의 두께는 20 내지 300 nm의 범위이다. 기판 또는 봉지재를 침투할 수 있는 대기 중 수분 및/또는 산소를 흡수하기 위한 재료가 선택적으로 기판과 봉지재 사이에 배치될 수 있다.
- [0129] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 폐로브스카이트의 합성. 에탄올(24 mL) 중의 33 중량% 메틸아민 용액 및 물(10 mL) 중의 57 중량% 요오드화수소산을 100 mL의 무수 에탄올(absolute ethanol)에 첨가하여 메틸암모늄 아이오다이드($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)를 제조하였다. 반응 혼합물을 실온에서 질소 분위기 하에 교반하였다. 백색 결정이 나타나기 시작할 때까지 회전 증발에 의해 용매를 제거하였다. 부흐너 깔대기 여과를 사용하여 생성물을 수집하고, 80°C 진공 하에서 밤새 건조시켰다. 5 중량%의 농도를 제공하도록 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 및 PbCl_2 를 3:1의 몰비로 무수 N,N-디메틸포름아미드 중에서 혼합하여 혼합 할라이드 폐로브스카이트 전구체 용액을 제조하였다.
- [0130] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 폐로브스카이트의 합성. 에탄올(24 mL) 중의 33 중량% 메틸아민 용액 및 물(8.5 mL) 중의 48 중량% 브롬화수소산을 100 mL의 무수 에탄올에 첨가하여 메틸암모늄 브로마이드($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$)를 제조하였다. 반응 혼합물을 실온에서 교반하였다. 회전 증발에 의해 용매를 제거하였다. 수득한 백색 결정을 무수 디에틸 에테르로 세정하고, 에탄올 중에서 재결정하였다. 5 중량%의 농도를 제공하도록 무수 N,N-디메틸포름아미드 중에서 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 및 PbBr_2 를 3:1의 몰비로 혼합하여 폐로브스카이트 전구체 용액을 제조하였다. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2\text{I}$ 혼합 할라이드 전구체 용액의 경우에는, 5 중량%의 총 농도를 제공하도록 각각의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 전구체 용액을 2:1의 몰비로 혼합하였다.
- [0131] $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ 폐로브스카이트의 합성. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 및 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 를 5:1의 몰 화학량론 비율로 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 중에서 혼합하여 0.5 M 용액을 얻음으로써 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 전구체 용액을 합성하였다. 유사하게 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 및 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 를 5:1의 몰 화학량론 비율로 디메틸 솔록사이드(DMSO) 및 DMF를 40:60 v/v 비율로 포함한 혼합 용매 중에서 혼합하여 0.5 M 용액을 얻음으로써 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 전구체 용액을 합성하였다. 목적하는 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ [0 ≤ x ≤ 1] 전구체 용액을 제조하기 위하여 상술한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 및 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 전구체 용액을 필요한 화학양론비로 함께 혼합하였다.
- [0132] 구현예들에 있어서, 효율적인 전계 발광을 달성하기 위해 폐로브스카이트층은 얇았다(< 100 nm). 이를 실증하기 위해, 보다 두꺼운 폐로브스카이트막을 사용하여 소자를 제조하였다. 도 4에 도시된 바와 같이, 소자의 회도 및 양자 효율은 폐로브스카이트 두께가 더 두꺼울수록 현저히 감소하는데, 이는 전하의 공간적 구속에 대한 선호가 고속의 전자-정공 포획 및 방사성 재결합을 보장함을 실증한다. 또한, 재흡수 손실은 보다 얇은 막에서 더 낮아질 수 있다.
- [0133] 바람직하게는, 폐로브스카이트는 효율적인 방출을 달성할 수 있는 단일 균질 상으로 구성되도록 제조된다. 다양한 메틸암모늄 혼합 할라이드 폐로브스카이트막의 흡수 스펙트럼을 측정하고 폐로브스카이트층의 균질성을 측정하기 위하여 광열 편향 분광법(PDS) 기술을 사용하였다. 도 5는 상이한 조성의 브로마이드 및 아이오다이드를 갖는 폐로브스카이트의 광학 흡수를 도시한다(PDS를 사용하여 측정함). 흡수 스펙트럼은 밴드단 흡수 아래의 다섯자리수 검출 한계까지 순수한(neat) 아이오다이드($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 상에서 검출 가능한 흡수를 포함하지 않는 깨끗한 밴드캡을 보여주며, 이는 깨끗한 밴드단 및 이에 따른 균질한 폐로브스카이트 상(즉, 보다 놓축된 양의 브로마이드 또는 아이오다이드를 가진 영역이 없음)을 실증한다.

- [0134] 도 6은 혼합 및 순수 할라이드 페로브스카이트 샘플의 광 발광 스펙트럼을 도시한다. 상기 스펙트럼은 심지어 혼합 할라이드 페로브스카이트 샘플에서도 날카롭고 잘 정의된 방출 피크를 나타내며, 이는 페로브스카이트층 전반에 걸쳐 균질한 조성의 존재를 보여준다. 페로브스카이트의 하나 초과의 상/유형이 층 내에 존재한다면, 2개 이상의 방출 피크가 나타날 것이다.
- [0135] **적외선 PeLED 제조.** ITO 코팅된 유리 기판을 아세톤 및 이소프로판올로 연속 세정하였다. 전구체로서 티타늄 테트라클로라이드($TiCl_4$)와 물을 사용하고, 원자층 증착(ALD)을 이용하여, 225°C에서 세정된 기판 상에 TiO_2 (25 nm)를 성장시켰다. 추가 제조를 위해 상기 기판을 질소 충전된 글로브 박스로 옮겼다. TiO_2 상에 $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ 페로브스카이트 전구체 용액을 3000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅하고, 100°C에서 5분간 어닐링하여 원자력 현미경(AFM)으로 측정하였을 때 ~15 nm의 평균 두께를 갖는 페로브스카이트 막을 제공하였다. 상기 페로브스카이트층 상에 클로로벤젠 중의 F8 용액(10 mg/mL)을 3000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅하여 50 nm 막을 제공하였다. MoO_3 (5 nm) 및 Ag(100 nm)를 진공 열 증발에 의해 연속적으로 증착시켰다. 소자를 봉지 없이 공기 중에서 시험하였다.
- [0136] **녹색 PeLED 제조.** ITO 코팅된 유리 기판을 아세톤 및 이소프로판올로 연속 세정하고, 이어서 10분 동안 산소 플라즈마 처리하였다. PEDOT:PSS(Clevios P VP A1 4083)를 기판 상에 6000 rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하고, 질소 분위기 하에서 140°C로 30분 동안 어닐링시켰다. $CH_3NH_3PbBr_3$ 페로브스카이트 전구체 용액을 3000 rpm으로 30초 동안 PEDOT:PSS 상에 스핀 코팅하고, 100°C에서 15분간 어닐링하여 ~20 nm 두께의 페로브스카이트막을 제공하였다. 클로로벤젠 중의 F8 용액(10 mg/mL)을 3000 rpm으로 30초 동안 페로브스카이트층 상에 스핀 코팅하여 50 nm 막을 제공하였다. Ca(20 nm) 및 Ag(100 nm)를 진공 열 증발에 의해 연속적으로 증착시켰다. 소자를 봉지 없이 공기 중에서 시험하였다.
- [0137] **PeLED 특성.** 전류 대 전압 특성은 Keithley 2400 소스 측정 유닛(source measure unit: SMU)을 사용하여 측정했다. 광자 풀러스는 발광 픽셀 가운데에 위치한 보정된 실리콘 광다이오드를 사용하여 동시에 측정했다. 광 휘($W sr^{-1} m^{-2}$) 및 휘도($cd m^{-2}$)는 PeLED의 방출 함수 및 실리콘 광다이오드의 알려진 스펙트럼 응답에 기초하여 계산하였다. 외부 양자 효율은 램버시안 방출 프로파일을 가정하여 계산하였다. 전계 발광 스펙트럼은 Labsphere CDS-610 분광계를 사용하여 측정하였다.
- [0138] **PLQE 측정.** 박막 샘플의 PLQE는 문현(de Mello, J. C; Wittmann, H. F .; Friend, R. H. *Advanced Materials* 1997, 9, 230)에 보고된 바와 같이 적분구법을 사용하여 측정하였다. 10-100 mW의 여기 전력 및 ~0.3 mm²의 집 속 빔 스폿을 갖는 연속파 532 nm 녹색 다이오드 레이저를 사용하여 샘플을 광 여기시켰다. 방출은 Andor iDus DU490A InGaAs 검출기를 사용하여 측정하였다. 측정 동안, 샘플은 일정한 질소 스트림 하에서 실온으로 유지시켰다. 샘플은 PeLED 소자 구조와 유사하게 spectrosil 용융 실리카 기판 상부에 $TiO_2/CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x/F8$ 구조로 제조하였다.
- [0139] **펄스 LED 측정.** HP8116A 펄스/함수 발생기를 사용하여 1 ms의 펄스 폭 및 100 Hz의 주파수를 갖는 스웨어 전압 펄스를 소자에 인가하였다. 50 Ω 임피던스로 설정한 듀얼-채널 Agilent Technologies DS06032A 오실로스코프를 일련의 소자 및 함수 발생기에 연결하여 소자를 통과하는 전류를 측정했다. 전계 발광은 Thorlabs PDA200C 광다이오드 증폭기를 통해 오실로스코프의 제2채널(1 MΩ)에 연결된 보정된 Si 광다이오드를 사용하여 모니터링 했다.
- [0140] 요약
- [0141] 본 발명의 소자를 사용한 유기금속 할라이드계 페로브스카이트로부터의 밝은 가시광 및 적외선 전계 발광의 실증은 대면적 광전자 또는 전기적으로 펌핑되는 레이저 응용을 위한 이러한 부류의 재료 개발에 대한 큰 가능성 을 보여준다. 또한, 이 연구는 Shockley-Queisser 세부 균형 한계 계산(W. Shockley 및 HJ Queisser, *Journal of Applied Physics* 1961, 32, 510, 및 O. D. Miller 외, *Photovoltaics, IEEE Journal of* 2012, 2, 303).에 의해 주어진 바와 같이 효율적인 태양 전지 재료가 또한 일반적으로 양호한 광 방출체라는 사실을 실증한다.
- [0142] 밝은 전계 발광이 용액 공정에 의해 실현된 간단한 얇은 방출체를 사용하여 달성될 수 있다는 것은 흥미롭다. 이러한 유기금속 할라이드 페로브스카이트 재료의 실온에서의 다양성 및 저비용의 간이한 가공성을 감안할 때, 이들은 디스플레이 및 조명 산업으로 신속히 그들의 길을 찾을 수 있다.
- [0143] 현재 청구된 발명의 범위 내에서 많은 다른 효과적인 대안물이 당업자에게 발생할 것임에 의심의 여지가 없다.

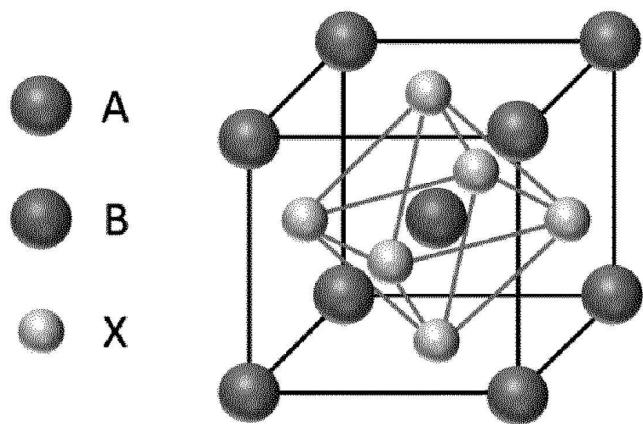
본 발명이 기술된 구현예들로 한정되는 것이 아니며, 당해 기술분야의 기술자에게 자명한 본 명세서에 첨부된 청구항들의 사상 및 범위 내에 있는 변형물들도 포함하는 것으로 이해될 것이다.

도면

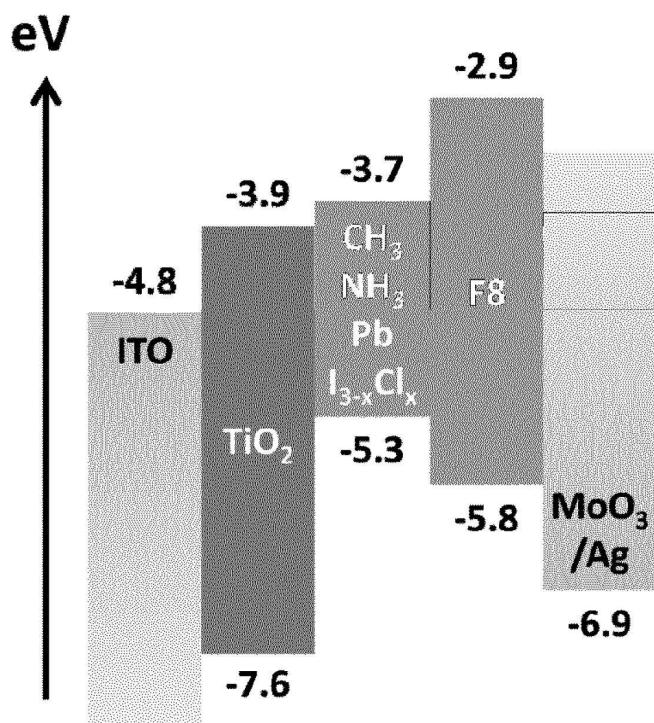
도면 1a



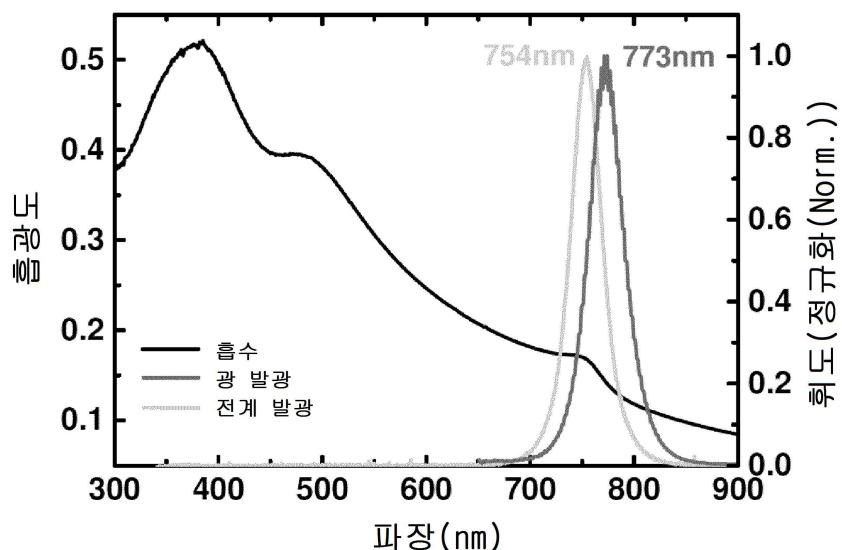
도면 1b



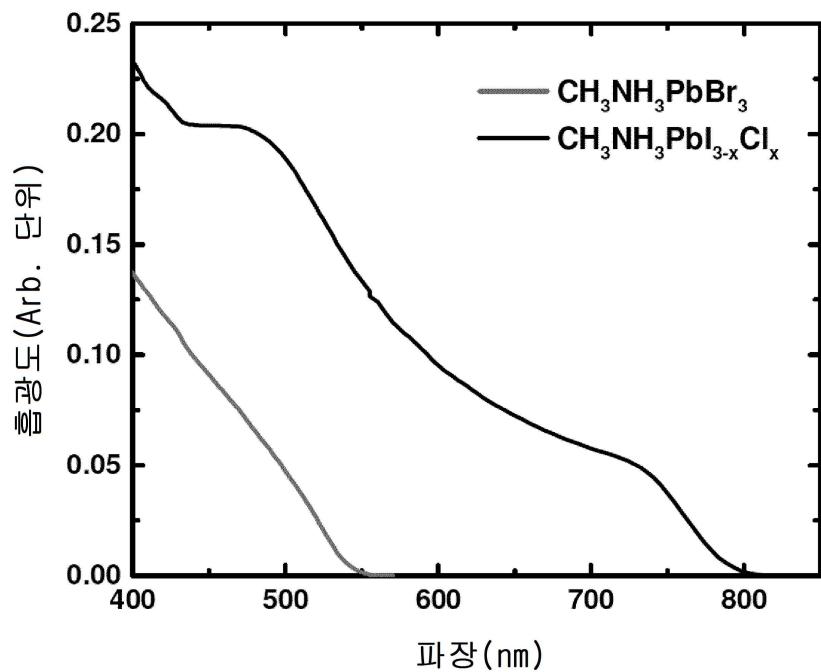
도면 1c



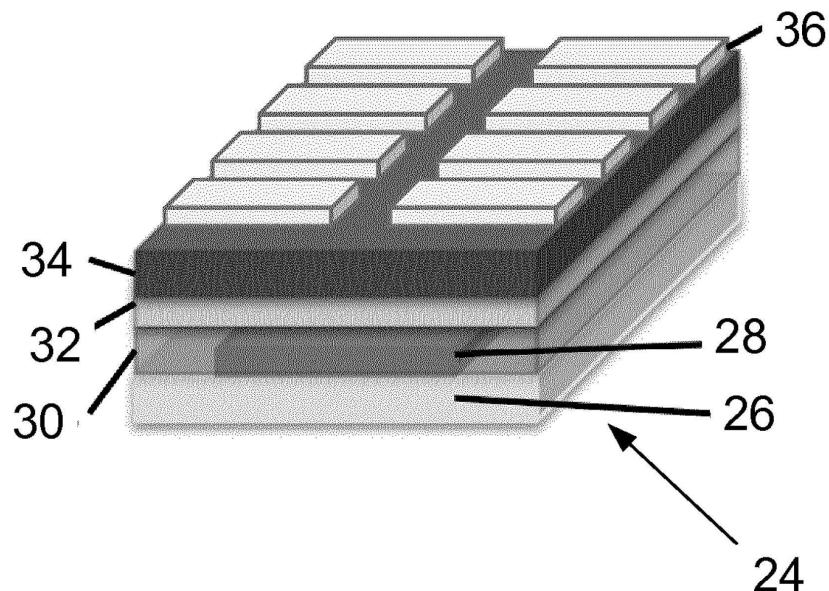
도면 1d



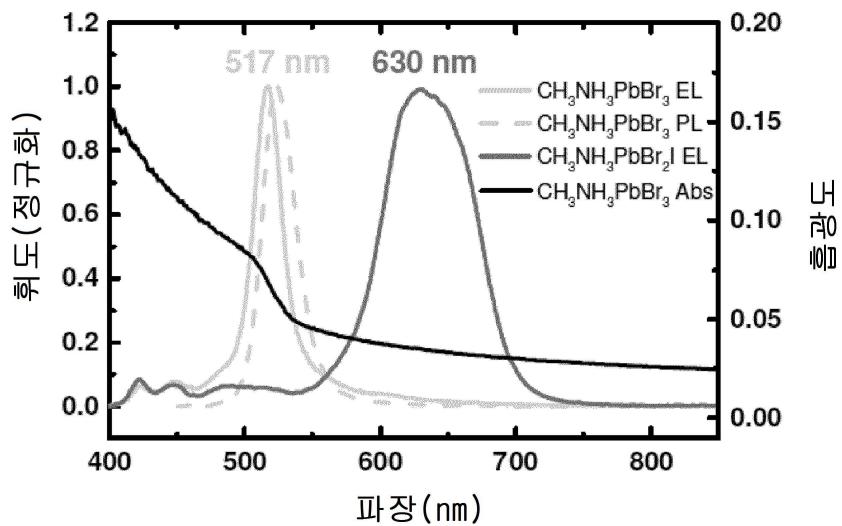
도면1e



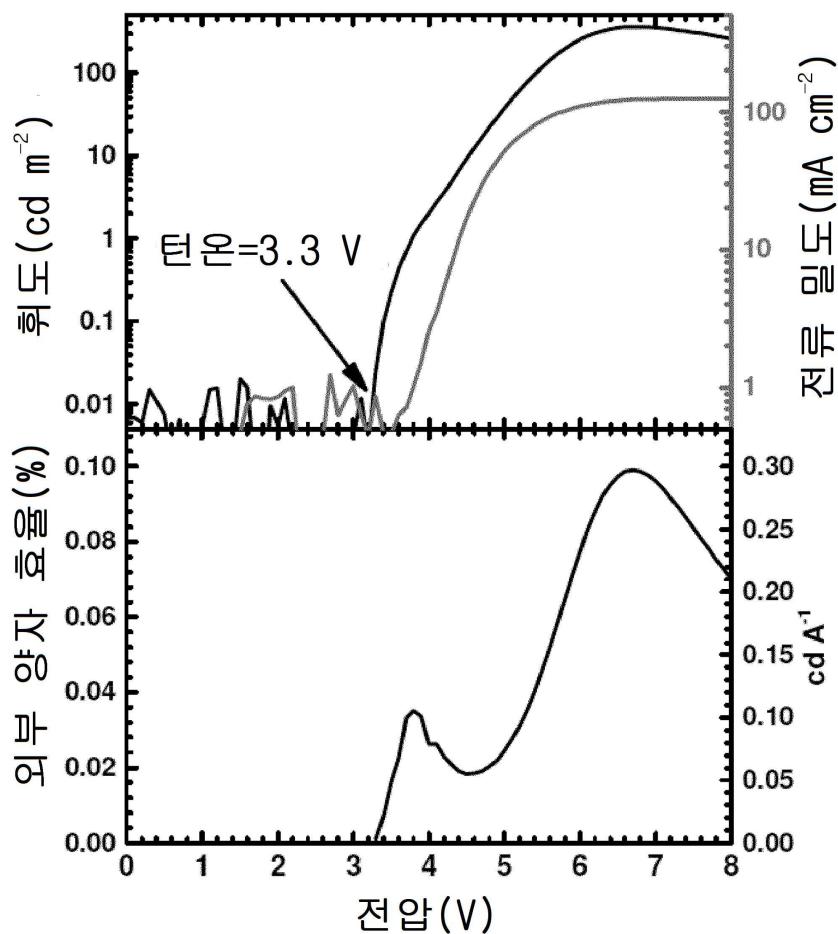
도면2a



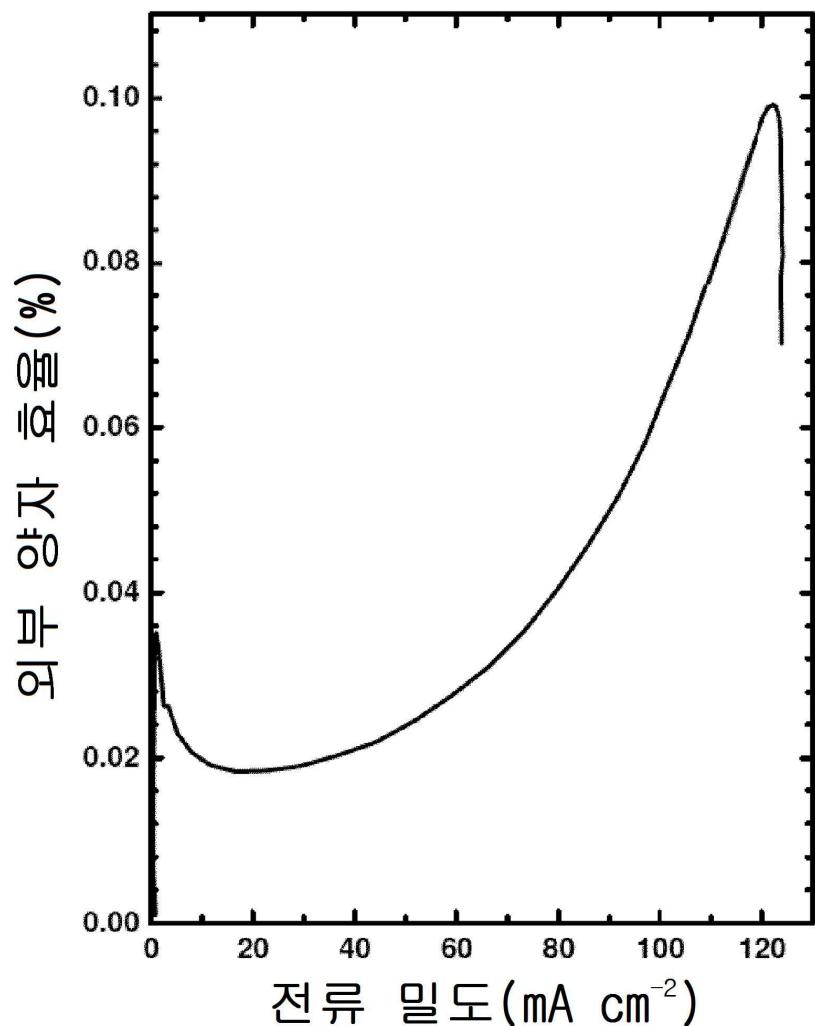
도면2b



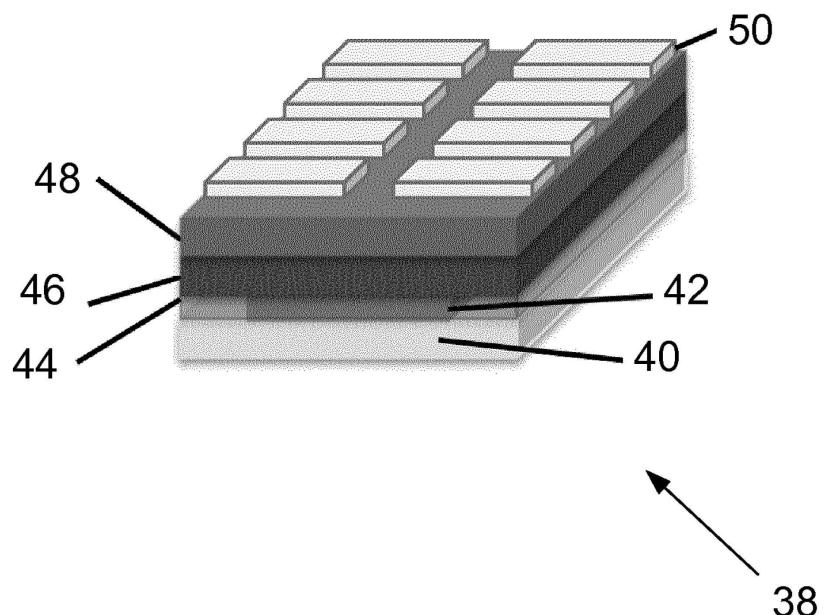
도면2c



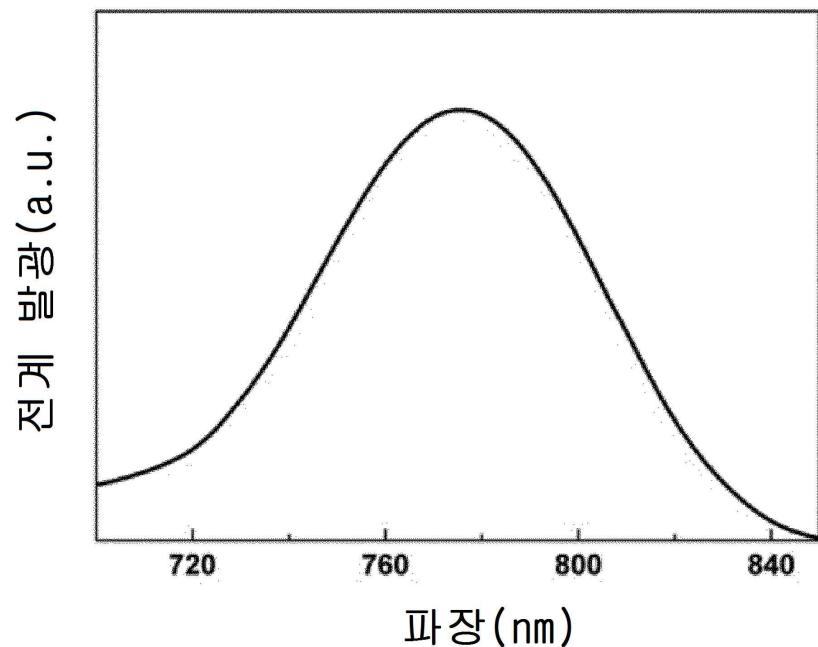
도면2d



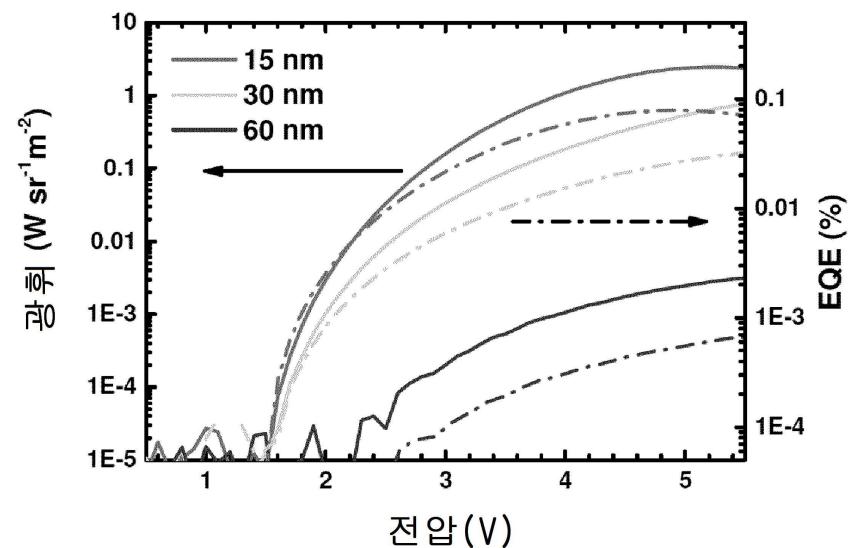
도면3a



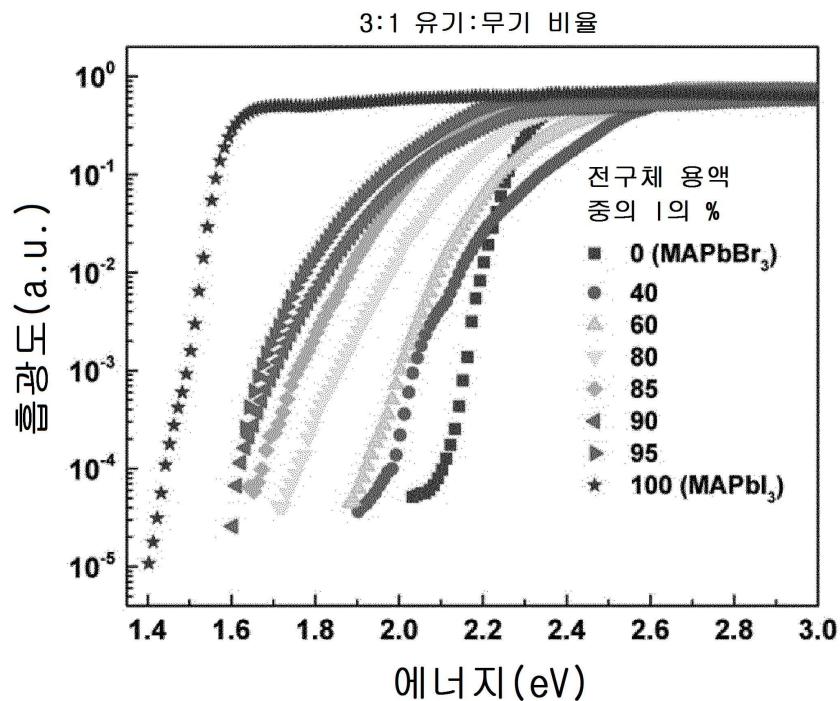
도면3b



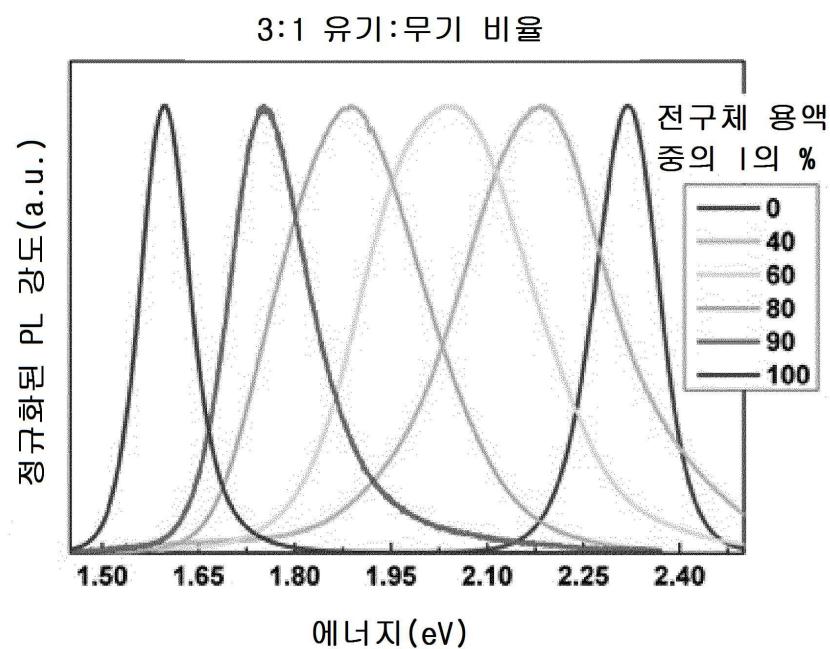
도면4



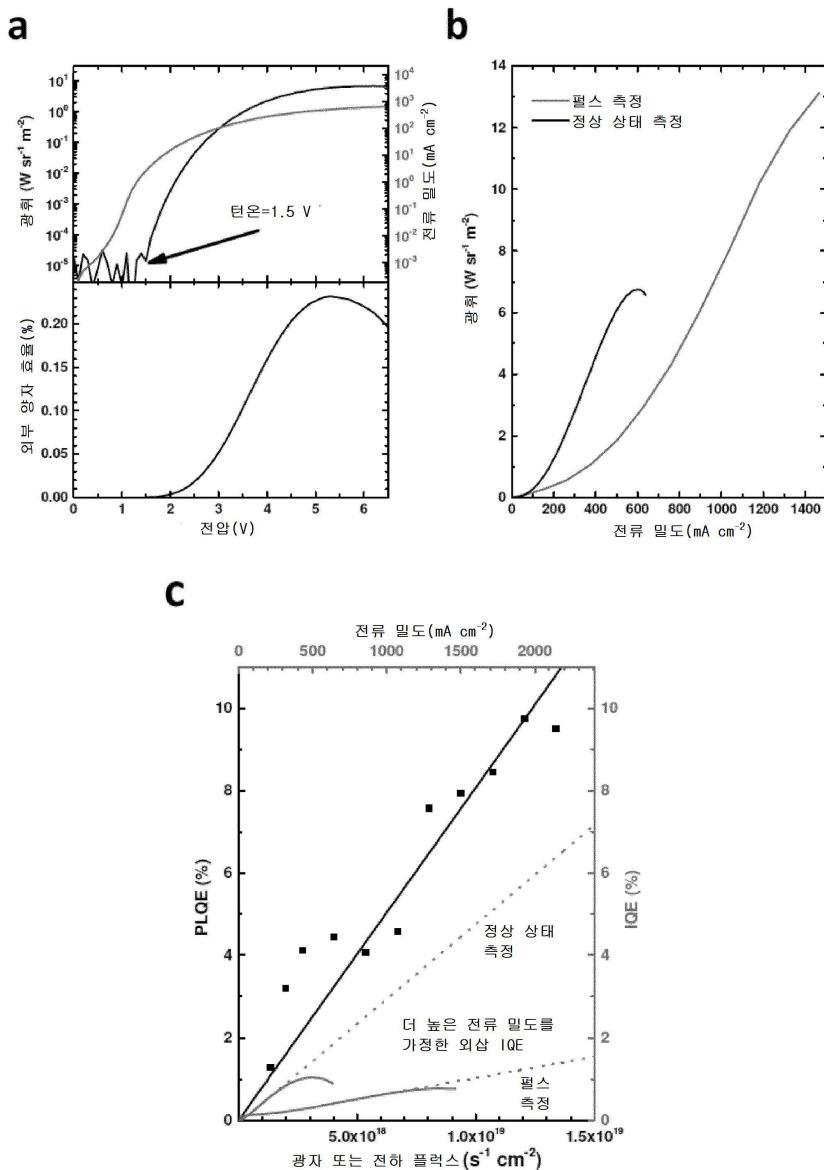
도면5



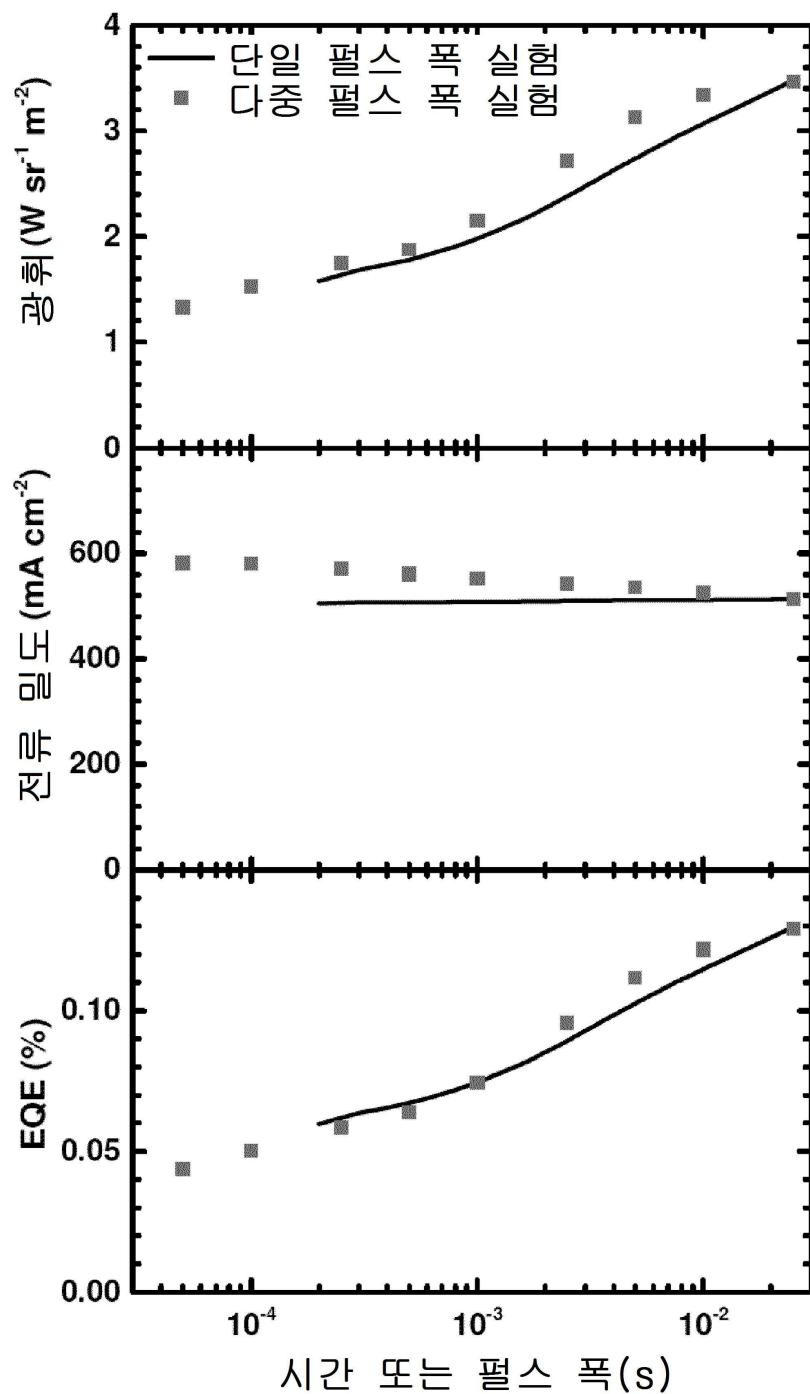
도면6



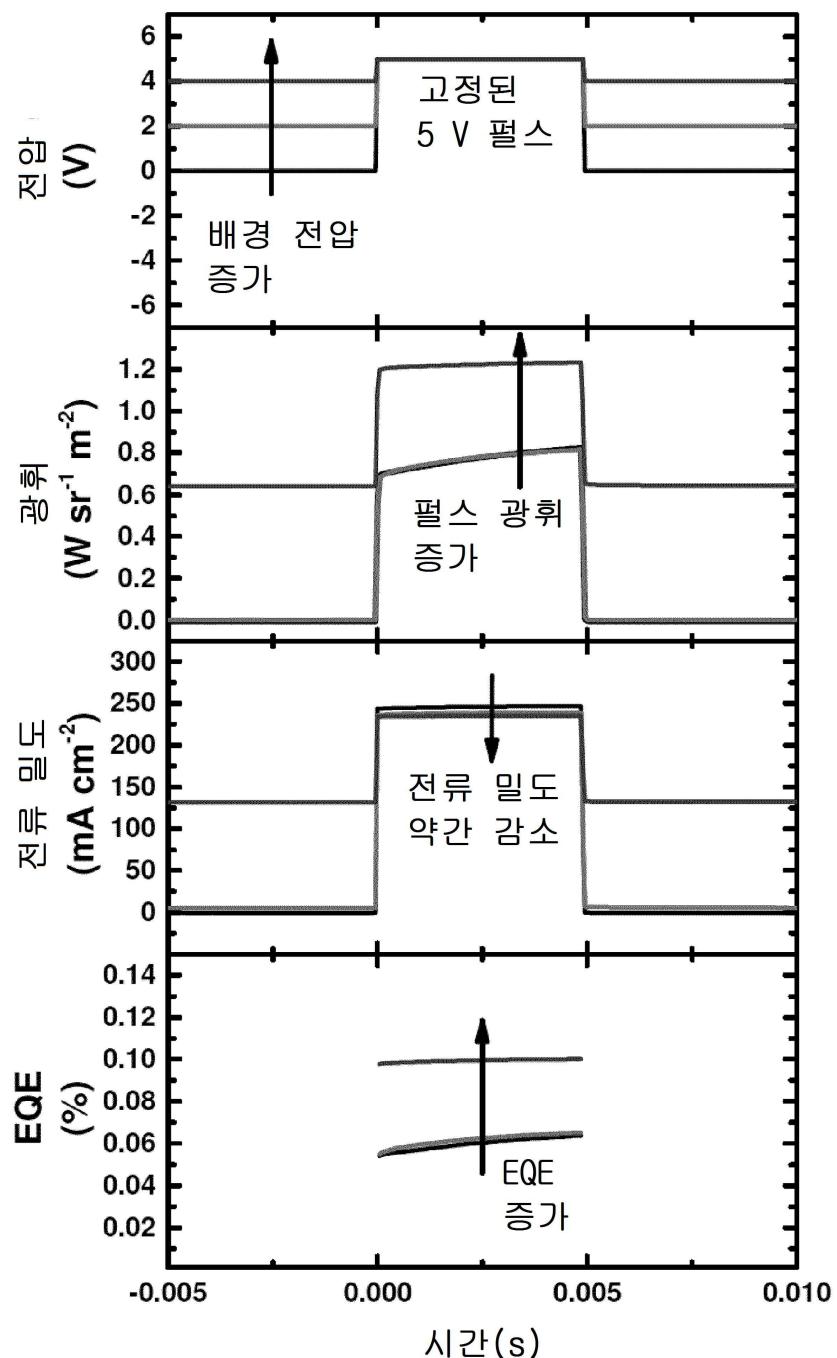
도면7



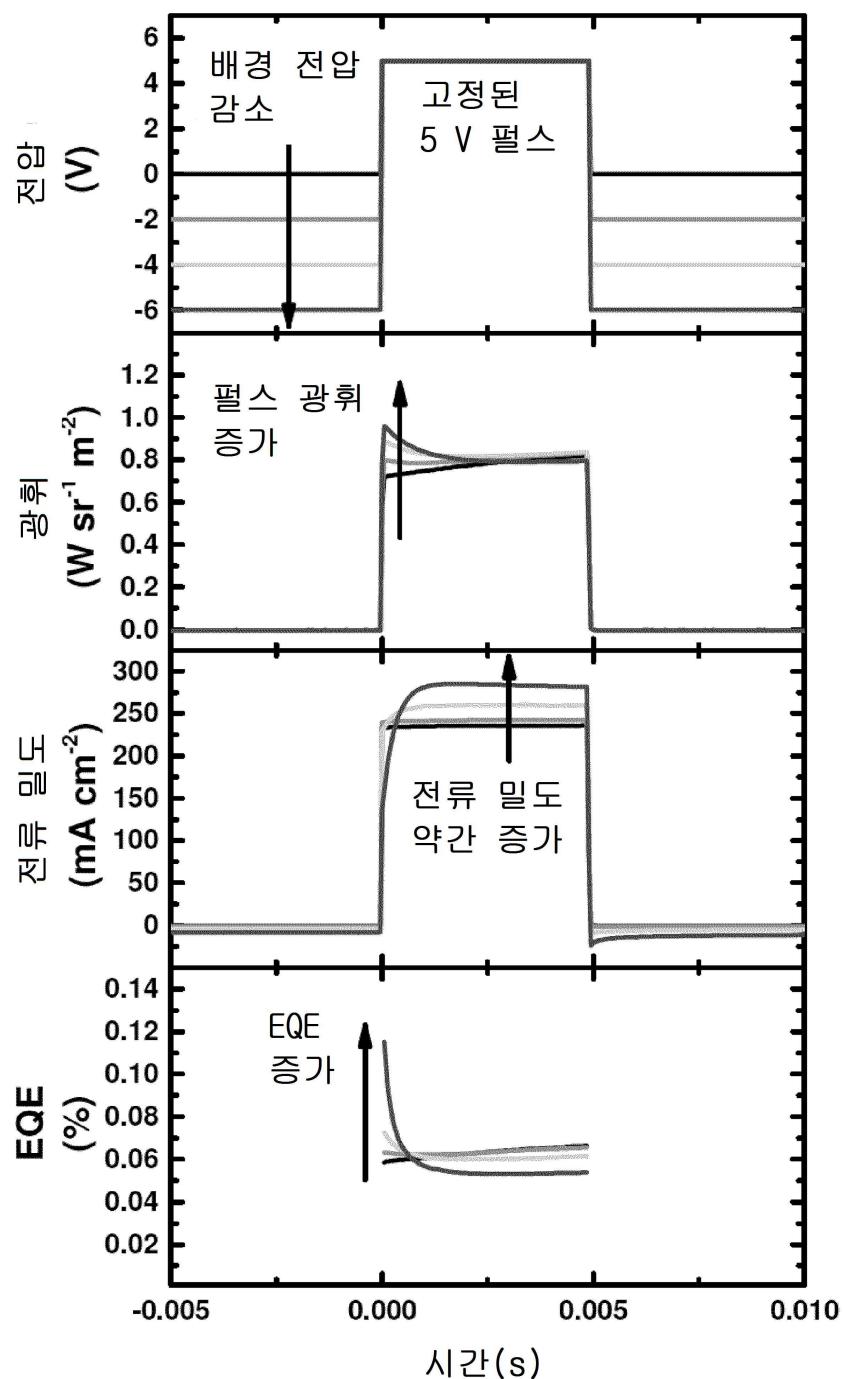
도면8



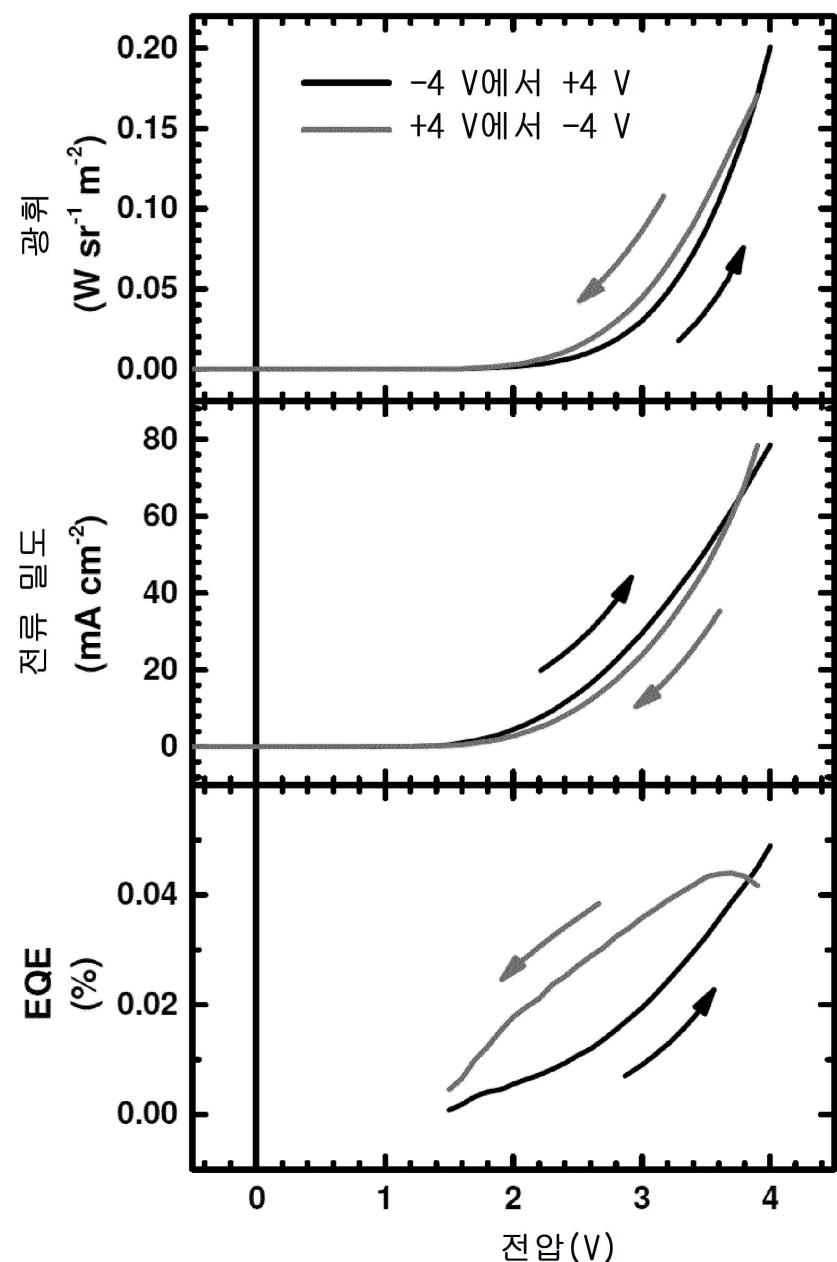
도면9a



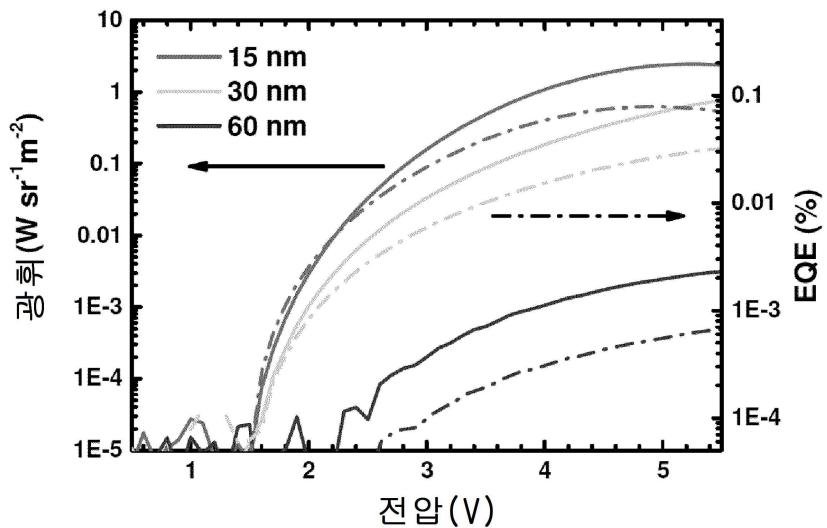
도면9b



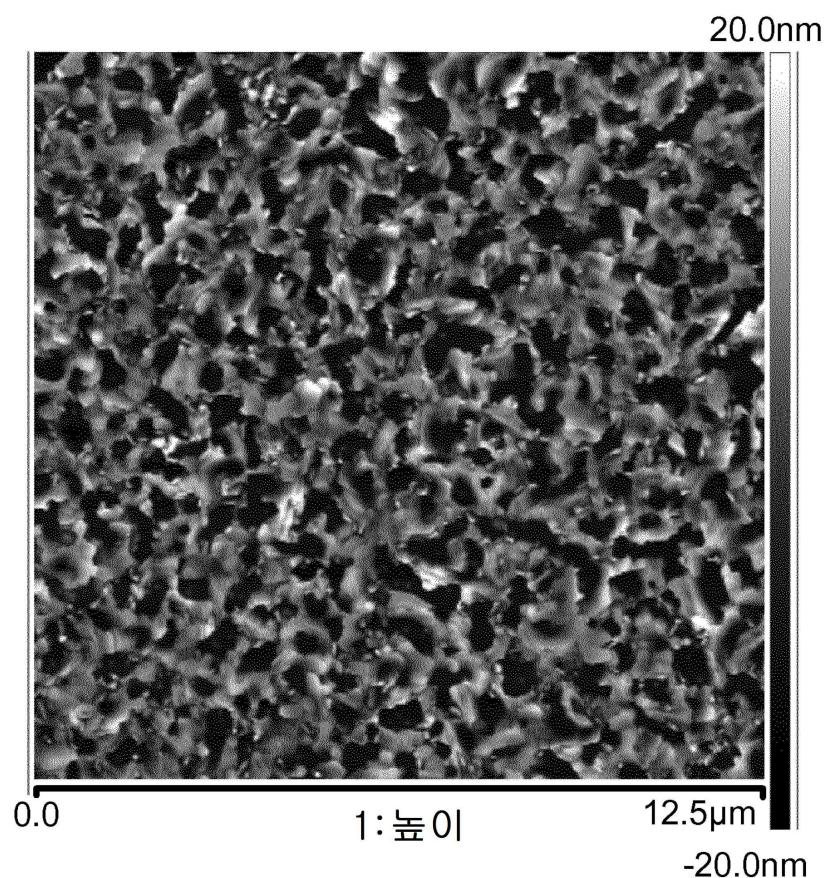
도면10



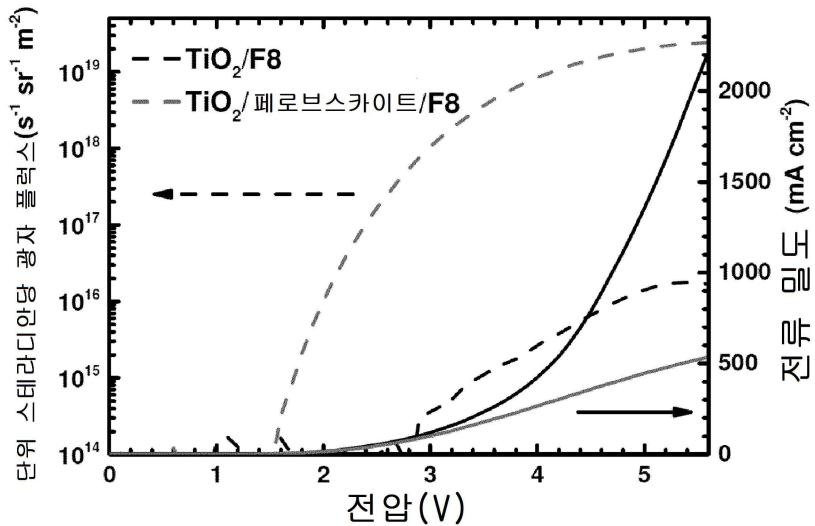
도면11



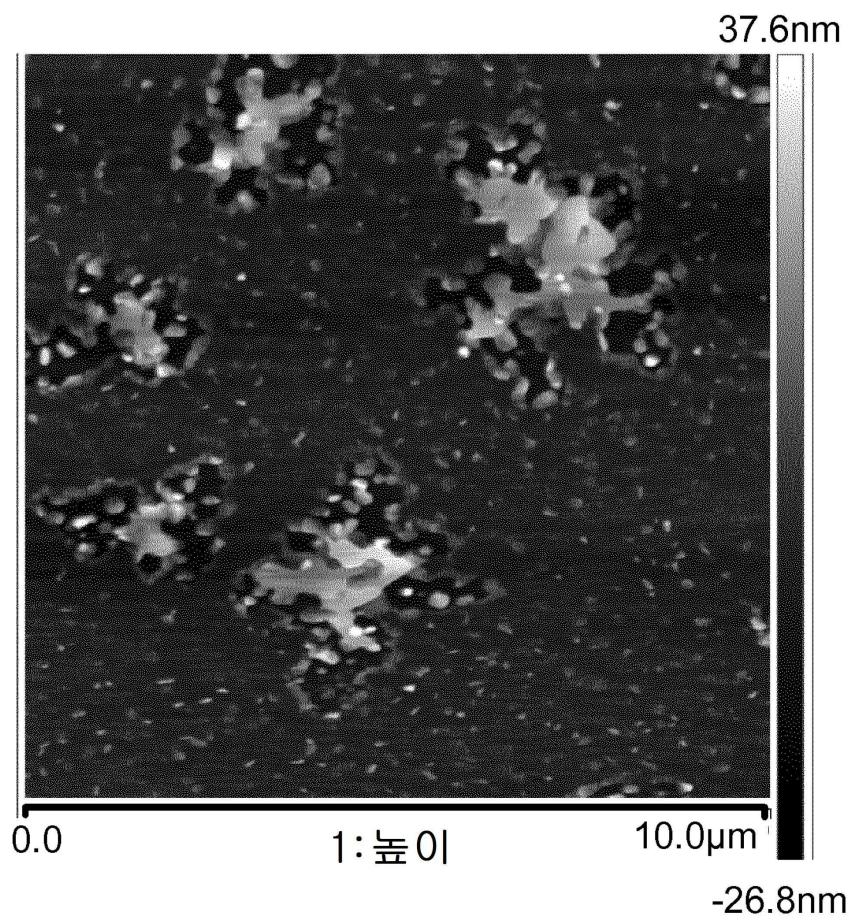
도면12



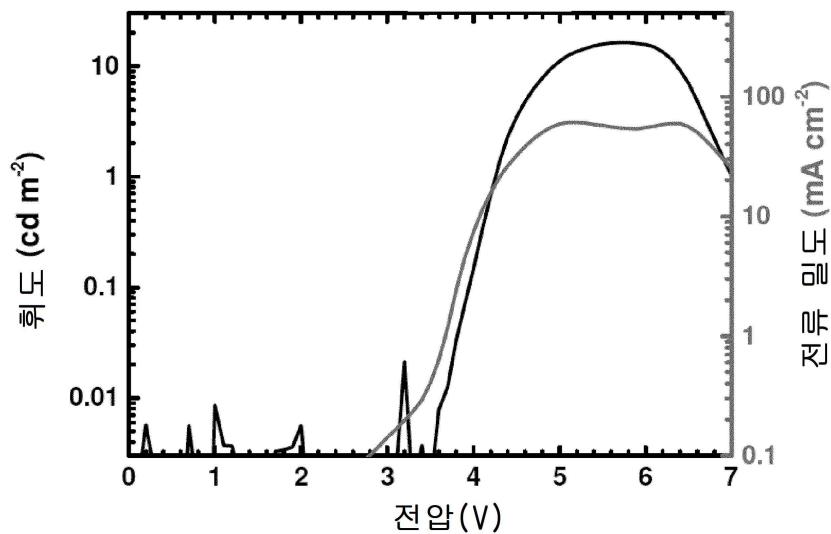
도면13



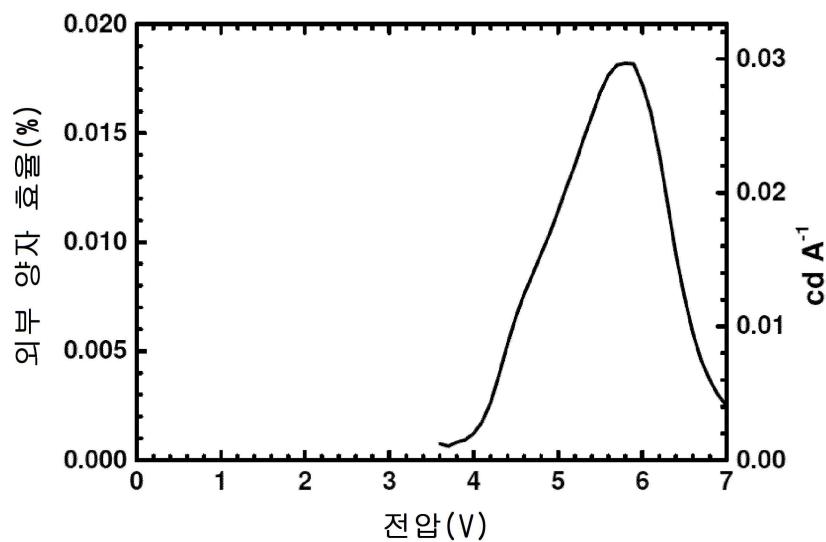
도면14



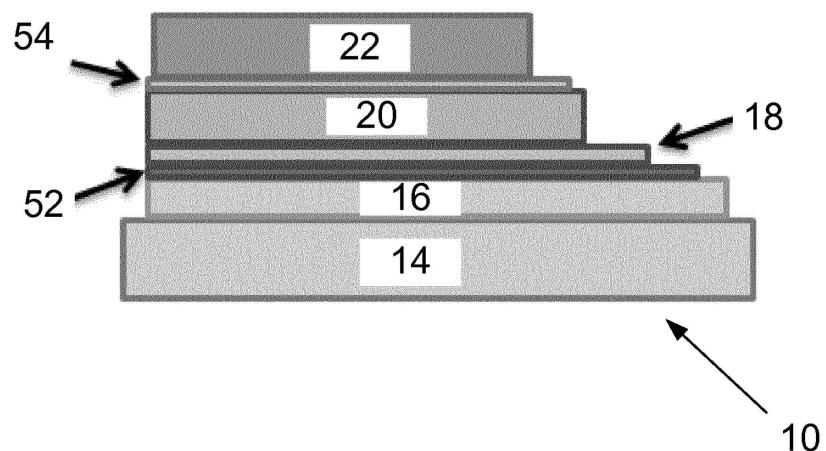
도면15a



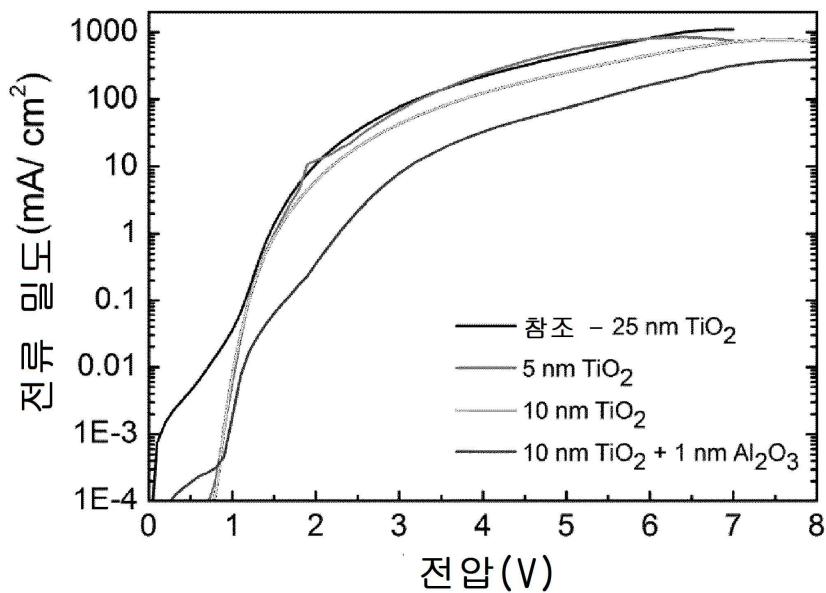
도면15b



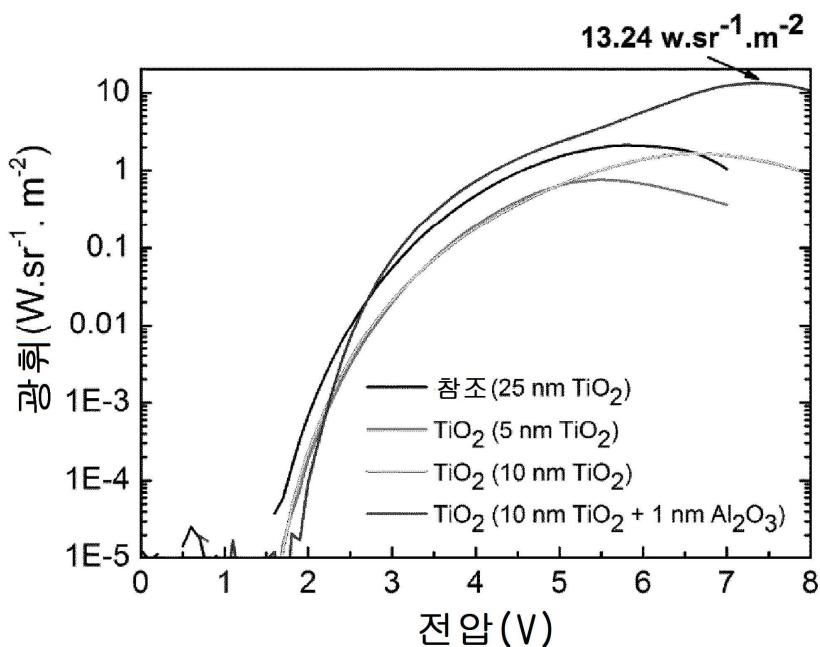
도면16a



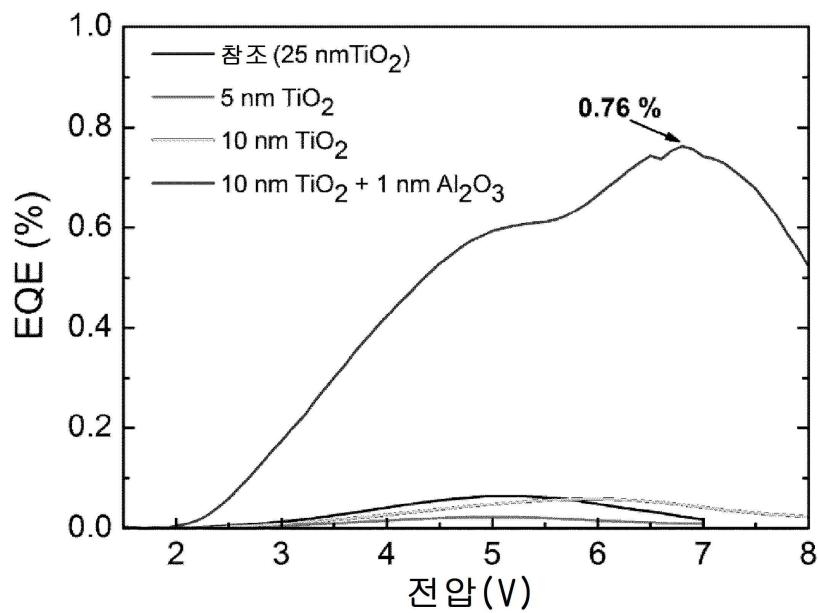
도면 16b



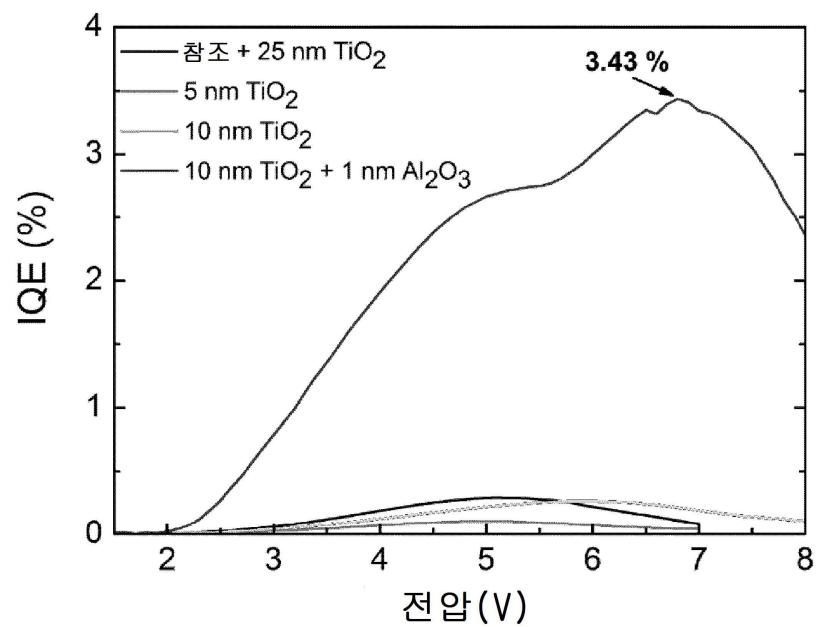
도면 16c



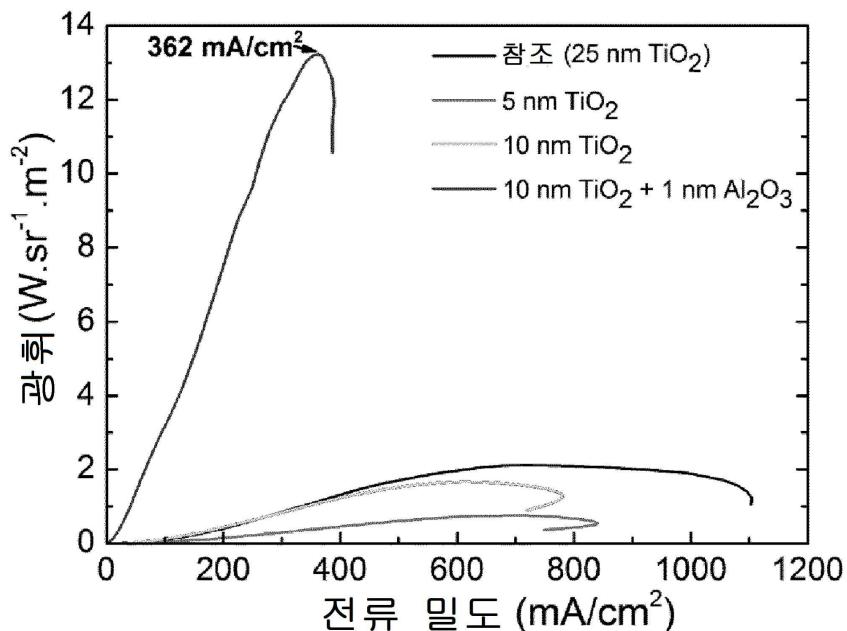
도면 16d



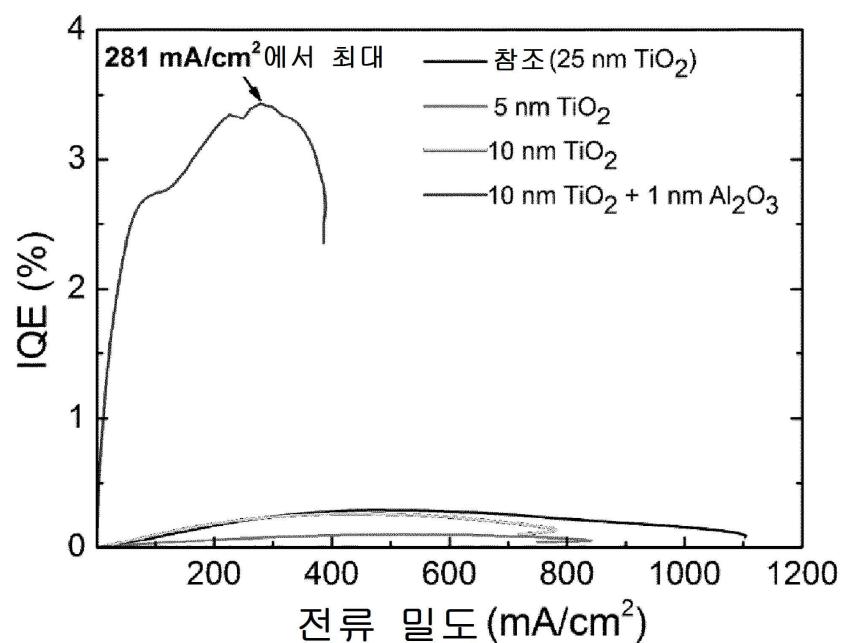
도면 16e



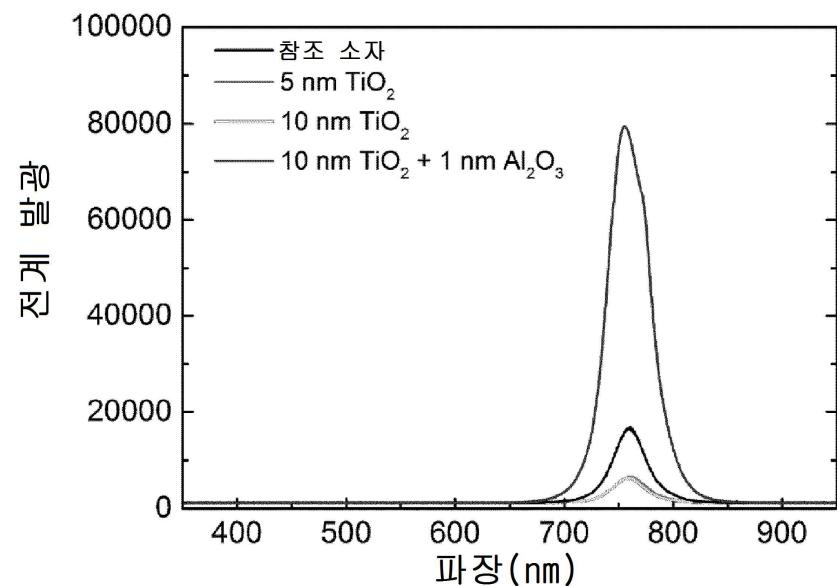
도면16f



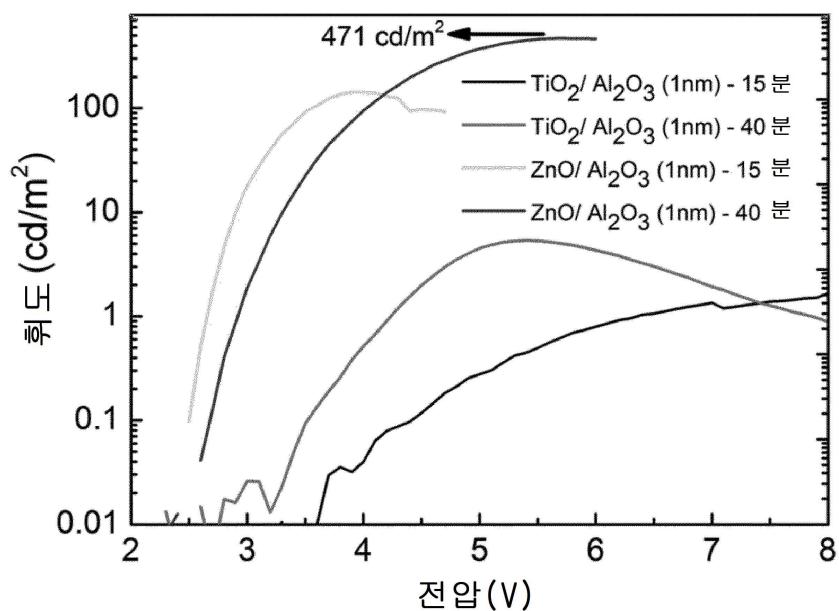
도면16g



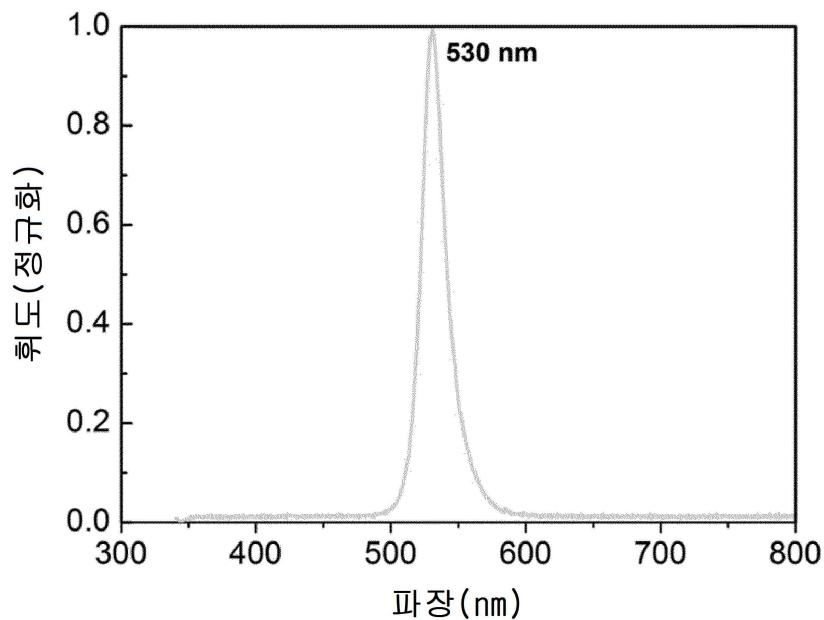
도면16h



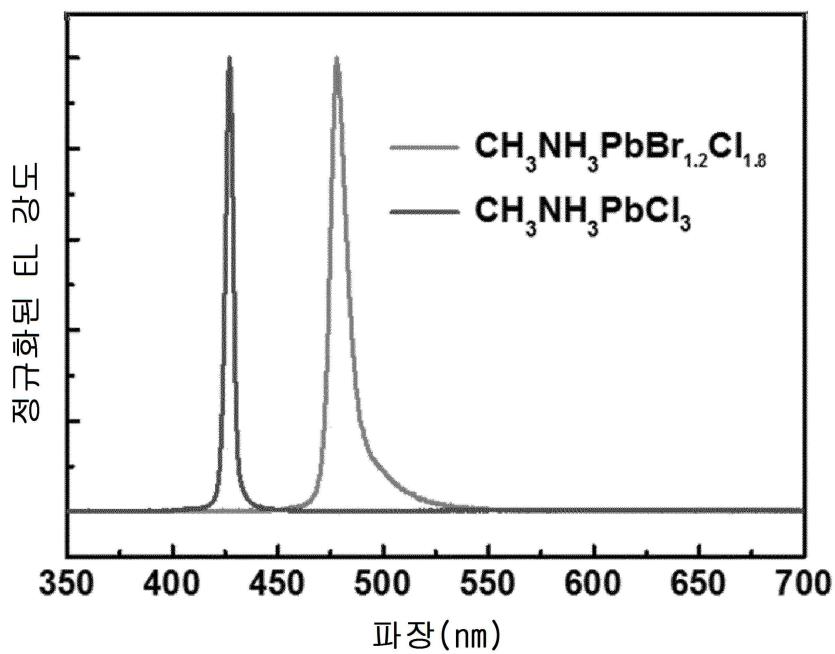
도면17a



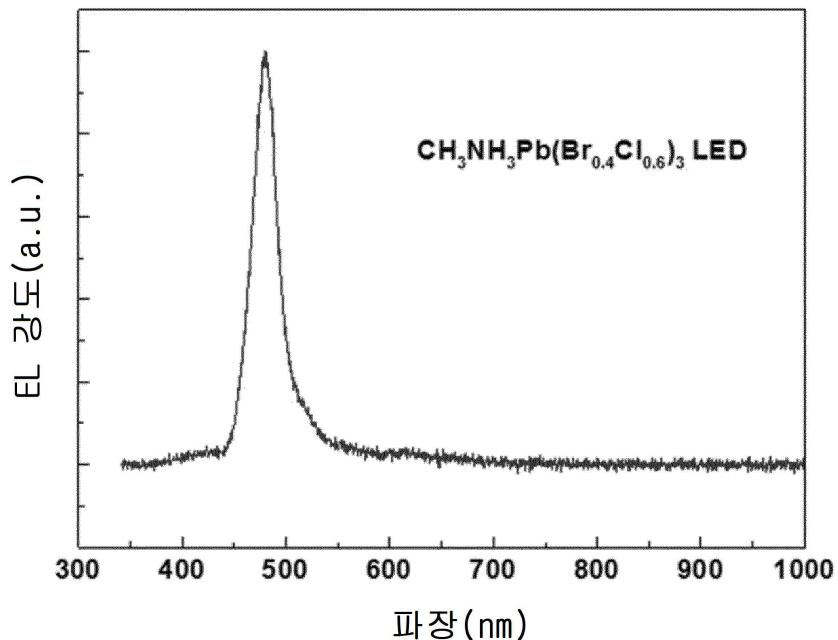
도면17b



도면18



도면 19a



도면 19b

