



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0134911  
(43) 공개일자 2022년10월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/02 (2006.01) C08F 212/08 (2006.01)  
C08F 220/18 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)  
C09K 11/61 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)  
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)  
H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/02 (2013.01)  
C08F 212/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0040181

(22) 출원일자 2021년03월29일

심사청구일자 2021년03월29일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

방준하

서울특별시 서초구 방배로37길 26-9, 102동 507호(방배동, 쌍용예가클래식)

고재완

서울특별시 송파구 오금로35길 17, 38동 203호(오금동, 현대아파트)

마경연

서울특별시 중랑구 중랑천로 20, 2동 804호(면목동, 면목한신아파트)

(74) 대리인

남건필, 박종수, 정지향, 차상윤

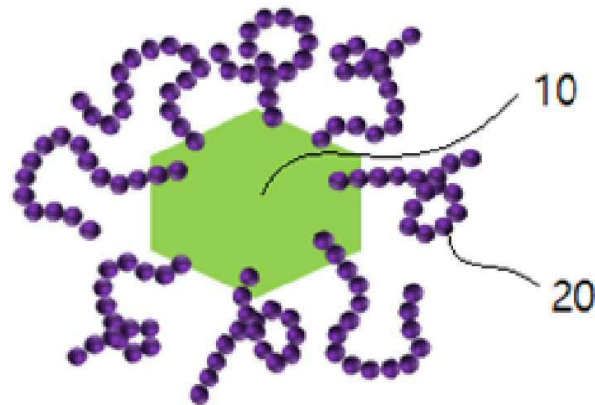
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 발광 나노입자 및 이를 포함하는 발광층

(57) 요약

본 발명은 발광 나노입자 및 이를 포함하는 발광층에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광 나노입자는 페로브스카이트 나노결정; 및 상기 페로브스카이트 나노결정의 표면에 결합되며, 광 가교성 그룹을 포함하는 고분자 리간드;를 포함할 수 있고, 상기 발광 나노입자는 고색순도를 가지며 간소한 패터닝 공정이 가능할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C08F 220/18* (2022.08)

*C08J 3/20* (2013.01)

*C09K 11/025* (2021.01)

*C09K 11/61* (2013.01)

*G03F 7/0042* (2013.01)

*G03F 7/20* (2013.01)

*G03F 7/26* (2013.01)

*H01L 51/5012* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

페로브스카이트 나노결정; 및

상기 페로브스카이트 나노결정의 표면에 결합되며, 광 가교성 그룹을 포함하는 고분자 리간드;를 포함하는 발광 나노입자.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 광 가교성 그룹은 250 내지 410nm 파장의 광에 의해 광 가교반응이 일어나는 작용기인 발광 나노입자.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 광 가교성 그룹은 신나메이트기(Cinnamate), 아자이드기(Azide), 아지린기(Azirine), 디아지린기(Diazirine), 벤조페논기(Benzophenone), 벤조일페녹시기(Benzoylphenoxy), 알케닐옥시카보닐기(Alkenyloxy carbonyl), 쿠마린기(Coumarin), (메타)아크릴로일기((Meth)acryloyl), 알케닐옥시알킬기(Alkenyloxyalkyl), 에폭시기(Epoxy), 알콕시실란기(Alkoxysilane), 옥세탄기(Oxetane), 또는 벤조사이클로부텐기(Benzocyclobutene)인 발광 나노입자.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

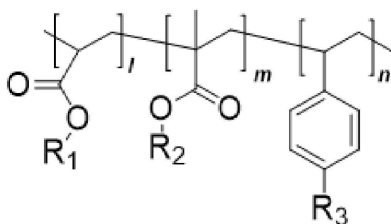
상기 고분자 리간드는 -O-, -CO-, -COO-, 또는 -NR-(R은 수소, 알킬기, 또는 아릴기)을 가지는 직쇄 또는 분지의 탄소사슬을 포함하는 발광 나노입자.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고분자 리간드는 하기 화학식 1로 표시되는 탄소사슬을 포함하는 발광 나노입자.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 알킬기, C<sub>5</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 탄소 고리, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 헤테로

고리, 신나메이트기(Cinnamate), 아자이드기(Azide), 아지린기(Azirine), 디아지린기(Diazirine), 벤조페논기(Benzophenone), 벤조일페녹시기(Benzoylphenoxy), 알케닐옥시카보닐기(Alkenyloxy carbonyl), 쿠마린기(Coumarin), (메타)아크릴로일기((Meth)acryloyl), 알케닐옥시알킬기(Alkenyloxyalkyl), 에폭시기(Epoxy), 알콕시실란기(Alkoxysilane), 옥세탄기(Oxetane), 벤조사이클로부텐기(Benzocyclobutene) 또는 이들의 조합이고, 상기 1, n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 10,000의 정수이다.

## 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 나노결정은  $ABX_3$  또는  $A'_{2n-1}BX_{3n+1}$  (n은 1 내지 100의 정수)의 구조를 가지 고, 상기 A 및 A'는 각각 독립적으로 알칼리 금속 이온, 유기암모늄 이온, 또는 유기 포스포늄 이온이고, 상기 B는 알칼리 토 금속, 전이 금속, 희 토류 금속, 유기물, 무기물, 암모늄 또는 이들의 조합이고, 상기 X는 할로젠 이온인 발광 나노입자.

## 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 고분자 리간드는 말단에 할로젠화암모늄기를 포함하는 발광 나노입자.

## 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 페로브스카이트 나노결정은 할로젠 이온을 포함하고, 상기 할로젠화암모늄기의 할로젠 음이온이 상기 페로브스카이트 나노결정의 할로젠 음이온과 치환되어 상기 페로브스카이트 나노결정의 발광 파장이 단파장 또는 장 파장으로 이동된 발광 나노입자.

## 청구항 9

페로브스카이트 나노결정 및 광 가교성 그룹을 포함하는 고분자 리간드를 각각 마련하는 단계; 및

상기 페로브스카이트 나노결정과 고분자 리간드를 혼합하여 상기 페로브스카이트 나노결정의 표면에 상기 고분자 리간드를 결합시키는 단계;

를 포함하는 발광 나노입자의 제조방법 .

## 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 결합단계는 상기 페로브스카이트 나노결정을 포함하는 용액에 상기 고 분자 리간드 용액을 투입하고 상온에서 교반하는 방법으로 수행되는 발광 나노입자 의 제조방법.

## 청구항 11

제9항에 있어서,

상기 페로브스카이트 나노결정은 할로젠 이온을 포함하고, 상기 고분자 리간드는 말단에 할로젠화암모늄기를 포함하는 것으로, 상기 결합단계에서 상기 할로젠화암모늄기의 할로젠 음이온과 상기 페로브스카이트 나노결정의

할로젠 이온이 치환되는 발광 나노입자의 제조방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서,

상기 치환 단계에 의하여 상기 페로브스카이트 나노결정의 발광 파장을 단파장 또는 장파장으로 이동하여 발광 색을 조절하는 발광 나노입자의 제조방법.

#### 청구항 13

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 발광 나노입자를 포함하는 발광층.

#### 청구항 14

제13항에 있어서,

상기 발광층은 고분자 리간드의 광 가교성 그룹의 화학결합에 의하여 형성된 패턴을 가지는 것인 발광층.

#### 청구항 15

광 가교성 그룹을 포함하는 고분자 리간드가 표면에 결합된 페로브스카이트 나노결정을 포함하는 박막을 형성하는 단계;

상기 박막에 포토마스크를 배치하는 단계;

상기 박막에 광을 조사하여 상기 고분자 리간드간에 가교결합을 형성하는 단계; 및

상기 박막을 현상하여 패턴을 얻는 단계;를 포함하는 발광층의 제조방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서,

상기 광 조사 단계는 UV 램프에 의하여 0.10 내지 0.15 mW/cm<sup>2</sup>의 세기로 3 내지 10분간 조사되는 방법으로 수행되는 발광층의 제조방법.

#### 청구항 17

제15항에 있어서,

상기 고분자 리간드는 말단에 할로젠화암모늄기를 가지는 것인 발광층의 제조방법.

#### 청구항 18

제17항에 있어서,

상기 페로브스카이트 나노결정은 할로젠 이온을 포함하는 것으로, 상기 할로젠화암모늄기의 할로젠 음이온과 상기 페로브스카이트 나노결정의 할로젠 이온을 치환하여 발광층의 발광 파장을 단파장 또는 장파장으로 이동하는 발광층의 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 발광 나노입자 및 이를 포함하는 발광층에 관한 것으로, 구체적으로는 고색순도를 가지며 간소한 패터닝 공정이 가능한 발광 나노입자 및 이를 포함하는 발광층에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 현재 디스플레이 시장의 메가 트렌드는 기존의 고효율 고휘상도 지향의 디스플레이에 더 나아가서 고색순도 천연색 구현을 지향하는 감성화질 디스플레이로 이동하고 있다. 이러한 관점에서 현재 유기 발광체 기반 유기 발광 다이오드(OLED) 소자가 비약적인 발전을 이루었고, 색순도가 향상된 무기 양자점 LED가 다른 대안으로 활발히 연구 개발되고 있다. 그러나 유기 발광체와 무기 양자점 발광체 모두 재료적인 측면에서 본질적인 한계를 가지고 있다.

[0003] 기존의 유기 발광체는 효율이 높다는 장점은 있지만, 스펙트럼이 넓어서 색순도가 좋지 않다. 무기 양자점 발광체는 색순도가 좋다고 알려졌지만, 양자 사이즈 효과에 의한 발광이기 때문에 고에너지 쪽으로 갈수록 양자점 크기가 균일하도록 제어하기가 어려워서 색순도가 떨어지는 문제점이 존재한다. 또한, 두 가지 발광체는 고가라는 단점이 있다. 따라서 이러한 유기와 무기 발광체의 단점을 보완하고 장점을 유지하는 새로운 발광체가 필요하다.

[0005] 금속 할라이드 페로브스카이트 소재는 제조비용이 매우 저렴하고, 제조 및 소자 제작 공정이 간단하며, 광학적, 전기적 성질이 조성 조절을 통해 가능해 매우 쉽고, 전하 이동도가 높기 때문에 학문적, 산업적으로 각광받고 있다. 특히, 금속 할라이드 페로브스카이트 소재는 높은 광발광 양자효율(photoluminescence quantum efficiency)을 가지고, 높은 색순도를 가지며, 색 조절이 간단하기 때문에 발광체로서 매우 우수한 특성을 가지고 있다.

[0007] 종래 페로브스카이트 구조( $ABX_3$ )를 가지는 물질은 무기금속산화물이다. 이러한 무기금속산화물은 일반적으로 산화물(oxide)로서, A, B 사이트(site)에 서로 다른 크기를 가지는 Ti, Sr, Ca, Cs, Ba, Y, Gd, La, Fe, Mn 등의 금속(알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속 및 란타넘 족 등) 양이온들이 위치하고, X 사이트에는 산소(oxygen) 음이온이 위치하고, B 사이트의 금속 양이온들이 X 사이트의 산소 음이온들과 6-fold 배위(coordination)의 모서리-공유 8면체(corner-sharing octahedron) 형태로서 결합되어 있는 물질이다. 그 예로서,  $SrFeO_3$ ,  $LaMnO_3$ ,  $CaFeO_3$  등이 있다.

[0009] 이에 반해, 금속 할라이드 페로브스카이트는  $ABX_3$  구조에서 A 사이트에 유기 암모늄( $RNH_3$ ) 양이온, 유기 포스포늄( $RPH_3$ ) 양이온 또는 알칼리 금속 양이온이 위치하게 되고, X 사이트에는 할라이드 음이온( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ )이 위치하게 되어 페로브스카이트 구조를 형성하므로, 그 조성이 무기금속산화물 페로브스카이트 재료와는 완전히 다르다.

[0011] 또한, 이러한 구성 물질의 차이에 따라 물질의 특성도 달라지게 된다. 무기금속산화물 페로브스카이트는 대표적으로 초전도성(superconductivity), 강유전성(ferroelectricity), 거대한 자기저항(colossal magnetoresistance) 등의 특성을 보이며, 일반적으로 센서 및 연료 전지, 메모리 소자 등에 응용되어 연구가 진행되어 왔다. 그 예로, 이트륨 바륨 구리 산화물(yttrium barium copper oxide)는 산소 함유량(oxygen contents)에 따라 초전도성(superconducting) 또는 절연(insulating) 특성을 지니게 된다.

[0013] 반면, 금속 할라이드 페로브스카이트는 높은 광 흡수율, 높은 광 발광 양자효율(photoluminescence quantum efficiency) 및 결정 구조 자체에 의해 기인하는 높은 색순도(반치폭 20nm 이하)를 가지고 있기 때문에 발광체

혹은 광 감응 물질로 주로 사용된다. 그러나 금속 할라이드 페로브스카이트는 안정성이 떨어지고, 수명이 짧은 단점이 있어 이를 해결하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다.

[0015] 또한 금속 할라이드 페로브스카이트 발광층을 대면적 디스플레이나 조명에 사용하기 위해서는 발광층의 패터닝(patterning) 기술이 필요하다.

[0016] 최근 페로브스카이트-고분자 박막의 주름잡기(wrinkling)를 이용한 패터닝 공정이 보고되었으나[Soft Matter, 2017, 13, 1654], 상기 주름잡기 방식은 패턴을 원하는 대로 조절할 수가 없다는 한계가 있다. 또한 자가조립단층(Self-assembled monolayer)을 이용한 스핀-온-패터닝(spin-on-patterning) 방식 [Adv. Mater. 2017, 29, 1702902]을 통한 패터닝 공정이 보고된 바 있으나, 자가조립단층을 이용하는 방식은 양자구속효과를 가지는 패턴을 만들 수 없고, 복잡한 포토리소그래피(photolithography) 공정이 필요하다는 점에서 그 활용도가 제한될 수 있다. 따라서 금속 할라이드 페로브스카이트 박막을 패터닝할 수 있는 새로운 공정의 개발이 필요하다.

[0018] 한국공개특허 제10-2019-0109016호는 패턴을 형성하는 자기조립 고분자와, 상기 자기조립 고분자의 패턴 내부에 배치된 페로브스카이트 나노결정층을 포함하는 자기조립 고분자-페로브스카이트 발광층, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 발광소자를 개시하고 있다.

[0020] 한국공개특허 제10-2020-0062664호는 본 발명은 세슘 납 할라이드( $\text{CsPbBr}_3$ )로 구성된 페로브스카이트 구조의 나노 파티클을 합성한 후, 상기 페로브스카이트 나노 파티클을 테트라 메톡시 실란(Tetramethoxysilane; TMOS)과 코어-셸(core-shell) 나노 복합체를 형성하는 공정을 포함하는 광경화형 잉크 조성물의 제조방법 및 상기 제조방법으로 제조된 광경화형 잉크 조성물을 개시하고 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0021] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2019-0109016호  
(특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2020-0062664호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0022] 본 발명의 일 목적은 고색순도를 가지며 간소한 패터닝 공정이 가능한 발광 나노입자 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0023] 본 발명의 다른 목적은 고색순도를 가지며 간소한 패터닝 공정이 가능한 발광 나노입자를 포함하는 발광층 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0024] 본 발명의 일 실시형태는 페로브스카이트 나노결정; 및 상기 페로브스카이트 나노결정의 표면에 결합되며, 광가교성 그룹을 포함하는 고분자 리간드;를 포함하는 발광 나노입자를 제공한다.

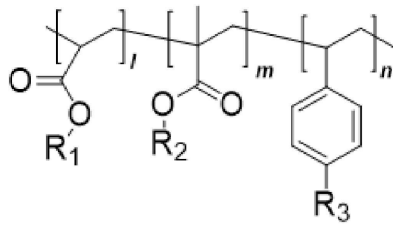
[0025] 상기 광 가교성 그룹은 250 내지 410nm 파장의 광에 의해 가교반응이 일어나는 작용기일 수 있다.

[0026] 상기 광 가교성 그룹은 신나메이트기(Cinnamate), 아자이드기(Azide), 아지린기(Azirine), 디아지린기(Diazirine), 벤조페논기(Benzophenone), 벤조일페녹시기(Benzoylphenoxy), 알케닐옥시카보닐기(Alkenyloxy carbonyl), 쿠마린기(Coumarin), (메타)아크릴로일기((Meth)acryloyl), 알케닐옥시알킬기(Alkenyloxyalkyl), 에폭시기(Epoxy), 알콕시실란기(Alkoxysilane), 옥세탄기(Oxetane), 또는 벤조사이클로부텐기(Benzocyclobutene)일 수 있다.

[0027] 상기 고분자 리간드는 -O-, -CO-, -COO-, 또는 -NR-(R은 수소, 알킬기, 또는 아릴기)을 가지는 직쇄 또는 분지의 탄소사슬을 포함할 수 있다.

[0028] 상기 고분자 리간드는 하기 화학식 1로 표시되는 탄소사슬을 포함할 수 있다.

[0029] [화학식 1]



[0030]

[0031] 상기 화학식 1에서,

[0032] 상기  $R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$ 는 각각 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{12}$ 의 알킬기,  $C_5$  내지  $C_{12}$ 의 탄소 고리,  $C_3$  내지  $C_{12}$ 의 헤테로 고리, 신나메이트기(Cinnamate), 아자이드기(Azide), 아지린기(Azirine), 디아지린기(Diazirine), 벤조페논기(Benzophenone), 벤조일페녹시기(Benzoylphenoxy), 알케닐옥시카보닐기(Alkenyloxy carbonyl), 쿠마린기(Coumarin), (메타)아크릴로일기((Meth)acryloyl), 알케닐옥시알킬기(Alkenyloxyalkyl), 에폭시기(Epoxy), 알콕시실란기(Alkoxysilane), 옥세탄기(Oxetane), 벤조사이클로부텐기(Benzocyclobutene)또는 이들의 조합이고,

[0033] 상기  $l$ ,  $n$  및  $m$ 은 각각 독립적으로 1 내지 10000의 정수이다.

[0034] 상기 페로브스카이트 나노결정은  $ABX_3$  또는  $A'_{2n-1}BX_{3n+1}$ ( $n$ 은 1 내지 100의 정수)의 구조를 가지 고, 상기 A 및 A'는 각각 독립적으로 알칼리 금속 이온, 유기암모늄 이온, 또는 유기 포스포늄 이온이고, 상기 B는 알칼리 토 금속, 전이 금속, 희 토류 금속, 유기물, 무기물, 암모늄 또는 이들의 조합이고, 상기 X는 할로젠 이온일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 고분자 리간드는 말단에 할로젠화암모늄기를 포함할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 발광 나노입자는 상기 페로브스카이트 나노결정이 할로젠 이온을 포함하고, 상기 고분자 리간드 말단의 할로젠화암모늄기의 할로젠 음이온이 상기 페로브스카이트 나노결정의 할로젠 음이온과 치환되어 상기 페로브스카이트 나노결정의 발광 파장이 단파장 또는 장파장으로 이동된 것일 수 있다.

[0037] 본 발명의 다른 실시형태는 페로브스카이트 나노결정 및 광 가교성 그룹을 포함하는 고분자 리간드를 각각 마련하는 단계; 및 상기 페로브스카이트 나노결정과 고분자 리간드를 혼합하여 상기 페로브스카이트 나노결정의 표면에 상기 고분자 리간드를 결합시키는 단계;를 포함하는 발광 나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0038] 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 결합단계는 상기 페로브스카이트 나노결정을 포함하는 용액에 상기 고분자 리간드 용액을 투입하고 상온에서 교반하는 방법으로 수행될 수 있다.

[0039] 상기 발광 나노입자의 제조방법에서 상기 페로브스카이트 나노결정은 할로젠 이온을 포함하고, 상기 고분자 리간드는 말단에 할로젠화암모늄기를 포함하는 것으로, 상기 결합단계에서 상기 할로젠화암모늄기의 할로젠 음이온과 상기 페로브스카이트 나노결정의 할로젠 이온이 치환될 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 치환 단계에 의하여 상기 페로브스카이트 나노결정의 발광 파장을 단파장 또는 장파장으로 이동하여 발광색을 조절할 수 있다.

[0041] 본 발명의 또 다른 실시형태는 상기 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광 나노입자를 포함하는 발광층을 제공한다.

[0042] 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 발광층은 광 가교성 그룹의 화학결합에 의하여 형성된 패턴을 가질 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 발광층은 고분자 리간드 말단의 할로젠화암모늄기의 할로젠 음이온이 상기 페로브스카이트 나노결정의 할로젠 음이온과 치환되어 발광 파장이 단파장 또는 장파장으로 이동된 것일 수 있다.

[0044] 본 발명의 또 다른 실시형태는 광 가교성 그룹을 포함하는 고분자 리간드가 표면에 결합된 페로브스카이트 나노 결정을 포함하는 박막을 형성하는 단계; 상기 박막에 포토마스크를 배치하는 단계; 상기 박막에 광을 조사하여 상기 고분자 리간드간에 가교결합을 형성하는 단계; 및 상기 박막을 현상하여 패턴을 얻는 단계;를 포함하는 발광층의 제조방법을 제공한다.

[0045] 상기 광 조사 단계는 250 내지 410nm 파장의 광을 3 내지 10분간 조사하는 방법으로 수행될 수 있다.

[0046] 상기 발광층의 제조방법에서, 상기 고분자 리간드는 말단에 할로젠화암모늄기를 가지는 것일 수 있다.

[0047] 상기 발광층의 제조방법에서, 상기 페로브스카이트 나노결정은 할로젠 이온을 포함하는 것을 사용할 수 있고, 상기 고분자 리간드 말단의 할로젠화암모늄기의 할로젠 음이온과 상기 페로브스카이트 나노결정의 할로젠 이온을 치환하여 발광층의 발광 파장을 단파장 또는 장파장으로 이동할 수 있다.

### 발명의 효과

[0048] 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광 나노 입자는 페로브스카이트 나노 결정의 표면에 고분자 리간드가 결합되어 안정성이 향상될 수 있다. 또한 고분자 리간드의 광 가교성 그룹을 통하여 광 패턴링을 진행할 수 있어 마이크로패턴을 용이하게 구현할 수 있다. 또한 고분자 리간드 말단의 할로젠 원소를 페로브스카이트 나노결정에 도입하여 발광 나노입자의 색상을 조절할 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광 나노입자는 고분자 리간드에 의하여 페로브스카이트 나노 결정의 안정성이 향상되어 수분 및 극성 용매에 대한 내구성이 향상될 수 있다. 또한 고분자 리간드의 광 가교성 그룹을 통하여 마이크로 패턴링이 가능할 수 있고, 패턴링 공정시 고분자 리간드의 가교에 의하여 밀도 높은 봉지막을 형성할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광층은 디스플레이 소자의 컬러필터로 활용될 수 있다. 또한 발광 다이오드(light-emitting diode), 발광 트랜지스터(light-emitting transistor), 레이저(laser) 및 편광(polarized) 발광 소자의 발광층으로 사용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0051] 도 1 및 도 2는 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광 나노입자를 개략적으로 나타내는 모식도이다.

도 3는 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광 나노입자의 제조방법을 개략적으로 나타내는 모식도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시형태에 따른 고분자 리간드의 합성 방법을 나타내는 반응식이다.

도 5는 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광층의 제조방법을 개략적으로 나타내는 공정도이다.

도 6은 본 발명의 일 실시형태에 따른 고분자 리간드 간의 가교 결합 형성 과정을 개략적으로 나타내는 모식도이다.

도 7a 및 7b는 고분자 리간드와의 결합 전후의 CsPbBr<sub>3</sub> 나노입자의 TEM(Transmission Electron Microscopy) 이미지이고, 도 7(c)는 사이즈 분포를 나타내는 그래프이다.

도 8a는 고분자 리간드와의 결합 전후의 CsPbBr<sub>3</sub> 나노입자의 XRD 패턴이고, 도 8b는 고분자 리간드와의 결합 전후의 CsPbBr<sub>3</sub> 나노입자의 흡수 및 발광 스펙트럼이고, 도 8c는 PL dynamics를 관찰한 결과이다.

도 9a와 9b는 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광 입자의 용매 안정성 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시형태에 따른 광 패턴링 공정시 UV 조사 시간에 따라 형성된 패턴을 광학 현미경으로 관찰한 결과이다.

도 11d 및 도 11e는 본 발명의 일 실시형태에 따라 형성된 패턴을 SEM으로 분석한 결과이다.

도 11f는 본 발명의 일 실시형태에 따라 대면적에 마이크로 패턴을 형성한 결과이고, 도 11g는 마이크로 패턴의 에탄올 침지 실험을 나타내는 사진이다.

도 12는 고분자 리간드의 결합에 따른 CsPbBr<sub>3</sub> 나노입자의 흡수 및 발광 곡선과 색상 변화를 나타내는 사진이다.

도 13은 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광 입자로 삼원색의 마이크로 패턴을 형성한 것을 나타낸다.

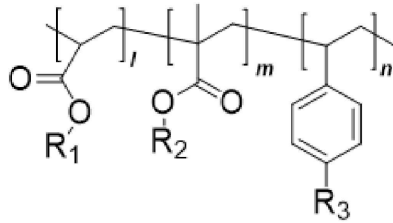
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0052] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다.
- [0053] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0055] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0056] 또한, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0058] 본 발명은 우수한 색순도를 가지며 간단한 패터닝 공정이 가능한 발광 나노입자 및 이를 포함하는 발광층에 관한 것이다.
- [0060] 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광 나노입자는 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정; 및 상기 페로브스카이트 나노결정의 표면에 결합되며, 광 가교성 그룹을 포함하는 고분자 리간드;를 포함할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광 나노 입자는 페로브스카이트 나노 결정의 표면에 고분자 리간드가 결합되어 안정성이 향상될 수 있다. 또한 고분자 리간드의 광 가교성 그룹을 통하여 광 패터닝을 진행할 수 있어 마이크로패턴을 용이하게 구현할 수 있다. 또한 고분자 리간드 말단의 할로겐 원소를 페로브스카이트 나노결정에 도입하여 발광 나노입자의 색상을 조절할 수 있다.
- [0064] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광 나노입자를 개략적으로 나타내는 모식도이다.
- [0065] 도 1를 참조하면, 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광 나노입자는 페로브스카이트 나노결정(10); 및 상기 페로브스카이트 나노결정의 표면에 결합되며, 광 가교성 그룹을 포함하는 고분자 리간드(20);를 포함할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 페로브스카이트 나노결정(10)은  $ABX_3$  또는  $A'_{2n-1}BX_{3n+1}$  ( $n$ 은 1 내지 100의 정수)의 구조를 가질 수 있다. 상기 페로브스카이트 나노결정(10)은 유기 하이브리드 페로브스카이트 또는 금속 할라이드 페로브스카이트의 나노결정 또는 콜로이드 나노입자를 포함할 수 있다.
- [0068] 상기 A 및 A'는 각각 알칼리 금속 이온, 유기암모늄 이온, 또는 유기 포스포늄 이온이고, 상기 B는 알칼리 토금속, 전이 금속, 희토류 금속, 유기물, 무기물, 암모늄 또는 이들의 조합이고, 상기 X는 할로겐 이온 또는 서로 다른 할로겐 이온의 조합일 수 있다. 이때, 상기 A'의 이온반지름은 상기 A의 이온 반지름보다 클 수 있다.
- [0069] 이때, 상기 B가 유기물인 경우에는 A 또는 A'와 동일할 수도 있고, 다른 유기암모늄 이온, 유기 포스포늄 이온,

알칼리 금속 이온 또는 기타 유기물일 수 있다.

- [0070] 보다 구체적으로, 상기 페로브스카이트 나노결정은 금속 할라이드 페로브스카이트일 수 있으며, 상기 금속 할라이드 페로브스카이트의 결정구조는 도 3에 나타난 바와 같이, 중심 금속(B, 예를 들면 Pb)을 가운데에 두고, 면심입방구조(face centered cubic; FCC)로 할로겐 원소(X, 예를 들면 Br)가 육면체의 모든 표면에 6개가 위치하고, 체심입방구조(body centered cubic; BCC)로 A 또는 A'(Cs)이 육면체의 모든 꼭짓점에 8개가 위치한 구조를 형성하고 있다. 이때 육면체의 모든 면이 90°를 이루며, 가로 길이와 세로 길이 및 높이 길이가 같은 정육면체(cubic) 구조뿐만 아니라 가로길이와 세로길이는 같으나 높이 길이가 다른 정방정계(tetragonal) 구조를 포함한다.
- [0072] 상기 알칼리 금속은 Cs일 수 있고, 상기 유기 암모늄은 아미디늄계(amidinium group) 유기이온 또는 유기 암모늄 양이온일 수 있고, 상기 아미디늄계 유기이온은 포름아미디늄(formamidinium,  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ ) 이온, 아세트아미디늄(acetamidinium,  $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{NH}_2)_2$ ) 이온, 구아니디늄(Guanidinium,  $\text{C}(\text{NH}_2)_3$ ) 이온,  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})(\text{C}(\text{NH}_2)_2)$  또는  $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})(\text{C}(\text{NH}_2)_2)$  및 이들의 조합 또는 유도체이고, 상기 유기 암모늄 양이온은  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ,  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_x\text{NH}_{4-x}$ ,  $((\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_y\text{NH}_{3-y})(\text{CH}_2)_m\text{NH}_3$ ,  $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x\text{NH}_{4-x}$ ,  $((\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_y\text{NH}_{3-y})(\text{CH}_2)_m\text{NH}_3$ , 및 이들의 조합 또는 유도체일 수 있다(n 및 m은 각각 1~100의 정수, x는 1~3의 정수, 및 y는 1 또는 2임).
- [0074] 상기 전이 금속은 Ge, Sn 또는 Pb이고, 상기 희토류 금속은 Eu 또는 Yb이고, 상기 알칼리 토금속은 Ca 또는 Sr일 수 있다. 또한, 상기 X는 Cl, Br, I 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0076] 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 페로브스카이트 나노결정(10)은  $\text{CsPbX}_3$ (X는 Cl, Br, I 또는 이들의 조합)일 수 있다.
- [0078] 상기 페로브스카이트 나노결정(10)은 표면에 결합된 고분자 리간드(20)는 광 가교성 그룹을 포함할 수 있다.
- [0079] 상기 광 가교성 그룹은 광의 조사에 의하여 가교반응이 일어나는 작용기이면 특별히 제한되지 않을 수 있다. 구체적으로 250 내지 410nm 파장의 광에 의해 가교반응이 일어나는 작용기일 수 있다. 보다 구체적으로 Deep UV(254 nm), i-line(365 nm), h-line(405 nm)의 광원에서 광 가교반응이 일어나는 작용기일 수 있다.
- [0080] 상기 광 가교성 그룹은 예를 들면, 2+2 첨가환화(cycloaddition) 반응을 하는 작용기일 수 있다.
- [0081] 상기 광 가교성 그룹이에 제한되지 않으나, 예를 들면, 신나메이트기(Cinnamate), 아자이드기(Azide), 아지린기(Azirine), 디아지린기(Diazirine), 벤조페논기(Benzophenone), 벤조일페녹시기(Benzoylphenoxy), 알케닐옥시카보닐기(Alkenyloxy carbonyl), 쿠마린기(Coumarin), (메타)아크릴로일기((Meth)acryloyl), 알케닐옥시알킬기(Alkenyloxyalkyl), 에폭시기(Epoxy), 알콕시실란기(Alkoxysilane), 옥세탄기(Oxetane), 벤조사이클로부텐기(Benzocyclobutene)일 수 있다. 구체적으로 신나메이트기(Cinnamate)일 수 있다.
- [0083] 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 고분자 리간드는 직쇄 또는 분지의 탄소사슬을 포함할 수 있다. 상기 탄소사슬은 -O-, -CO-, -COO-, 또는 -NR-(R은 수소, 알킬기, 또는 아릴기)을 포함할 수 있다.
- [0084] 또한 본 발명의 일 실시형태에 따르면 고분자 리간드는 하기 화학식 1로 표시되는 탄소사슬을 포함할 수 있다.

[0086] [화학식 1]



[0087]

[0088] 상기 화학식 1에서,

[0089] 상기  $R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$ 는 각각 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{12}$ 의 알킬기,  $C_5$  내지  $C_{12}$ 의 탄소 고리,  $C_3$  내지  $C_{12}$ 의 헤테로 고리, 신나메이트기(Cinnamate), 아자이드기(Azide), 아지린기(Azirine), 디아지린기(Diazirine), 벤조페논기(Benzophenone), 벤조일페녹시기(Benzoylphenoxy), 알케닐옥시카보닐기(Alkenyloxycarbonyl), 쿠마린기(Coumarin), (메타)아크릴로일기((Meth)acryloyl), 알케닐옥시알킬기(Alkenyloxyalkyl), 에폭시기(Epoxy), 알콕시실란기(Alkoxysilane), 옥세탄기(Oxetane), 벤조사이클로부텐기(Benzocyclobutene) 또는 이들의 조합이고,

[0090] 상기  $l$ ,  $n$  및  $m$ 은 각각 독립적으로 1 내지 10,000의 정수이다. 보다 구체적으로  $l$ ,  $n$  및  $m$ 은 각각 독립적으로 100 내지 8,000의 정수일 수 있다.

[0091] 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 고분자 리간드의 분자량은 1,000 내지 1,000,000 g/mol일 수 있다.

[0093] 페로브스카이트 나노입자는 다양한 장점에도 불구하고 수분 및 극성 용매에 취약하여 상용화에 어려움이 있다. 이는 무기 양자점이 공유 결합으로 이루어진 것과 달리 페로브스카이트 나노입자는 이온 결합으로 이루어져 있기 때문이다. 이를 해결하기 위해 무기 보호막을 형성하거나 고분자 매트릭스와 혼합하는 방법 등의 연구가 있었다. 또한 최근에는 안정성 문제뿐 아니라, 풀 컬러 디스플레이를 구현하기 위한 패터닝 방법도 연구되고 있다. 하지만 페로브스카이트의 용매 취약성으로 인하여 실효성 있는 패터닝 방법을 구현하기 어려운 상황이다.

[0095] 그러나 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광 나노입자는 고분자 리간드에 의하여 페로브스카이트 나노 결정의 안정성이 향상되어 수분 및 극성 용매에 대한 내구성이 향상될 수 있다.

[0096] 또한 고분자 리간드의 광 가교성 그룹을 통하여 마이크로 패터닝이 가능할 수 있고, 패터닝 공정시 고분자 리간드의 가교에 의하여 밀도 높은 봉지막을 형성할 수 있다. 마이크로 패터닝 공정에 대한 구체적인 사항은 후술하도록 한다.

[0097]

[0098] 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 고분자 리간드는 상기 페로브스카이트 나노결정과 결합하는 말단에 할로젠화암모늄기를 포함할 수 있다.

[0099] 상기 할로젠화암모늄기는  $-NR_3X$ 로 나타낼 수 있다. 상기 R은 고분자 리간드가 페로브스카이트 나노결정과 결합하는데 있어서 방해되지 않은 것이며 특별히 제한되지 않을 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니나, 예를 들면 상기 R은 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 고리형 알킬, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 12의 아릴기일 수 있다.

[0100] 상기 X는 할로젠 원소로 Cl, Br 또는 I 등을 포함할 수 있다.

[0102] 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 고분자 리간드 말단에 위치하는 할로젠화암모늄기의 할로젠 음이온은 페로브스카이트 나노결정의 X사이트(site)에 있는 할로젠 음이온과 치환될 수 있다. 이에 따라 페로브스카이트 나노결정의 발광 파장을 조절할 수 있다. 즉, 페로브스카이트 나노결정의 X사이트(site)의 할로젠 이온과 다른 종류의 할로젠 이온으로 치환하는 경우 본래 페로브스카이트 나노결정의 발광 파장을 단파장 또는 장파장으로 이동할 수 있다.

- [0103] 보다 구체적으로 도 2에 도시된 바와 같이 페로브스카이트 나노결정에 말단에  $\text{-NH}_3\text{Br}$ 를 가지는 고분자 리간드를 결합하는 경우 페로브스카이트 나노결정의 X 사이트(site)가 고분자 리간드의 Br로 치환될 수 있다. 이때 발광 나노입자(110)는 녹색(G)을 발광할 수 있다.
- [0104] 또한 페로브스카이트 나노결정( $\text{CsPbBr}_3$ , CPB)에  $\text{-NH}_3\text{Cl}$ 를 가지는 고분자 리간드가 결합하는 경우 페로브스카이트 나노결정의 X사이트(site)의 Br이 Cl로 치환될 수 있다. 이러한 경우 발광 나노입자( $\text{CsPb(Br/Cl)}_3$ )는 본래 발광 색인 녹색(G)이 아닌 청색(B)을 발광할 수 있다. 이때 상기 발광 나노입자( $\text{CsPb(Br/Cl)}_3$ )에 의해 발광되는 청색(B)은 고분자 리간드의 할로겐 음이온으로 치환되지 않은  $\text{CsPbCl}_3$  보다 파장의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)이 좁아 고색순도를 구현할 수 있다.
- [0105] 또한 같은 방식으로 페로브스카이트 나노결정( $\text{CsPbBr}_3$ , CPB)에  $\text{-NH}_3\text{I}$ 를 가지는 고분자 리간드를 결합하는 경우 페로브스카이트 나노결정의 X 사이트(site)의 Br이 I로 치환될 수 있다. 이러한 경우 발광 나노입자( $\text{CsPb(Br/I)}_3$ )는 본래 발광색인 녹색(G)이 아닌 적색(R)을 발광할 수 있다. 이때 상기 발광 나노입자( $\text{CsPb(Br/I)}_3$ )에 의해 발광되는 적색(R)은 고분자 리간드의 할로겐 음이온으로 치환되지 않은  $\text{CsPbI}_3$  보다 파장의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)이 좁아 고색순도를 구현할 수 있다.
- [0107] 본 발명의 다른 실시형태는 발광 나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [0108] 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광 나노입자의 제조방법은 페로브스카이트 나노결정과 광 가교성 그룹을 포함하는 고분자 리간드를 각각 마련하는 단계; 및 상기 페로브스카이트 나노결정과 고분자 리간드를 혼합하여 상기 페로브스카이트 나노결정의 표면에 상기 고분자 리간드를 결합시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0110] 도 3는 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광 나노입자의 제조방법을 개략적으로 나타내는 모식도이다.
- [0111] 먼저, 페로브스카이트 나노결정(10)과 광 가교성 그룹을 포함하는 고분자 리간드(20)를 각각 마련할 수 있다.
- [0113] 페로브스카이트 나노결정( $\text{ABX}_3$ , 10)의 제조방법은 특별히 제한되지 않으며, 통상적으로 사용하는 방법으로 마련될 수 있다.
- [0114] 이에 제한되지 않으나, 예를 들면 비양성자성 용매에  $\text{AX}$ ,  $\text{BX}_2$  및 단분자 리간드를 일정 비율로 녹인 뒤 용해도가 높지 않은 용매에 재결정을 시키는 리간드-지원 재침전(Ligand-assisted reprecipitation, LARP) 방법을 사용할 수 있다. 또는 고온의  $\text{BX}_2$  전구체 용액에  $\text{AX}$  전구체 용액을 빠르게 주입시켜 합성하는 핫-인젝션(hot-injection) 방법을 일 수 있다.
- [0115] 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 페로브스카이트 나노결정은 구형, 원기둥, 타원기둥 또는 다각기둥 형태일 수 있다.
- [0117] 상기 광 가교성 그룹을 포함하는 고분자 리간드(20)는 페로브스카이트 나노결정에 결합될 수 있는 구조이면 특별히 제한되지 않을 수 있다.
- [0118] 상기 고분자 리간드는 광 가교성 그룹을 포함할 수 있으며, 직쇄 또는 분지의 탄소사슬을 포함할 수 있다. 또한 본 발명의 일 실시형태에 따르면 고분자 리간드는 상기 화학식 1로 표시되는 탄소사슬을 포함할 수 있다.
- [0119] 또한 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 고분자 리간드 말단에는 할로젠화암모늄기( $\text{-NR}_3\text{X}$ , X는 Cl, Br, I)를 포함할 수 있다.
- [0121] 도 4는 광 가교성 그룹을 가지는 고분자 리간드의 합성 방법을 나타내는 반응식이다.

- [0122] 도 4를 참조하면, 광 가교성 그룹을 가지는 고분자 리간드는 광 가교성 그룹을 가지는 탄소사슬과 아민 화합물의 원자 이동 라디칼 중합(ATRP, Atom Transfer Radical Polymerization)으로 합성될 수 있다. 보다 구체적으로 일 말단에 보호기(Boc, protecting group)를 가지는 아민 화합물과 광 가교성 그룹(cinnamonyl)을 가지는 탄소사슬을 연결하고, 이후 아민 화합물에서 보호기(protecting group)를 제거하고 할로젠 화합물(HX)을 통해 아민 화합물에 할로젠원소(Cl, Br, I)를 도입하여 할로젠화아민모음을 형성할 수 있다. 이에 제한되지 않으나, 보호기는 터트-부틸옥시카르보닐기(tert-butyloxycarbonyl)를 이용할 수 있다.
- [0124] 다음으로, 상기 페로브스카이트 나노결정과 고분자 리간드를 혼합하여 상기 페로브스카이트 나노결정의 표면에 상기 고분자 리간드를 결합시킬 수 있다.
- [0125] 이에 제한되지 않으나, 페로브스카이트 나노결정을 포함하는 용액에 상기 고분자 리간드 용액을 투입하고 교반하여 상기 결합 공정을 수행할 수 있다. 상기 투입 및 교반 공정은 상온에서 수행될 수 있으며, 0.5 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.
- [0127] 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 고분자 리간드가 페로브스카이트 나노결정의 표면에 결합하여 페로브스카이트 나노결정의 안정성이 향상되어 수분 및 극성 용매에 대한 내구성이 향상될 수 있다.
- [0128] 또한 고분자 리간드 말단의 할로젠 원소가 페로브스카이트 나노결정의 할로젠 원소와 일부 치환되는 경우 발광 나노입자의 색상을 조절할 수 있다.
- [0129] 또한 고분자 리간드의 광 가교성 그룹을 통하여 광 패터닝을 진행할 수 있어 마이크로패턴을 용이하게 구현할 수 있고, 패터닝 공정시 고분자 리간드의 가교에 의하여 밀도 높은 봉지막을 형성할 수 있다.
- [0131] 본 발명의 다른 실시형태는 광 가교성 그룹을 포함하는 고분자 리간드가 표면에 결합된 페로브스카이트 나노결정을 포함하는 발광층 및 이의 제조방법을 제공한다.
- [0132] 상기 고분자 리간드가 표면 결합된 페로브스카이트 나노결정(이하, ‘발광 나노입자’ 또는 ‘페로브스카이트 나노입자’ 라고도 함)은 본 발명의 일 실시형태에 따른 것으로, 이의 구체적인 특징은 상술한 바와 같다.
- [0133] 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 발광층은 상기 고분자 리간드의 광 가교성 그룹의 화학 결합(가교 결합)에 의하여 형성된 패턴을 가질 수 있다.
- [0134] 이하, 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광층의 제조방법을 설명하다. 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광층은 이에 의하여 보다 구체화되고 명확히 특정될 수 있다.
- [0136] 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광층의 제조방법은 광 가교성 그룹을 포함하는 고분자 리간드가 표면에 결합된 페로브스카이트 나노결정(발광 나노입자)을 포함하는 박막을 형성하는 단계; 상기 박막에 포토 마스크를 배치하는 단계; 상기 박막에 광을 조사하여 상기 고분자 리간드 간에 가교 결합을 형성하는 단계; 및 상기 박막을 현상하여 패턴을 얻는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0138] 도 5는 본 발명의 일 실시형태에 따른 발광층의 제조방법을 개략적으로 나타내는 공정도이다.
- [0139] 도 5를 참조하면, 먼저 도 5(a)와 같이 기판(S)상에 발광 나노입자를 포함하는 박막(100)을 형성할 수 있다.
- [0140] 상기 박막 형성 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 스핀코팅(spin-coating), 드롭캐스팅(drop-casting), 바코팅(bar coating), 슬롯 다이(slot-die coating), 그라비아 프린팅(Gravure-printing), 노즐 프린팅(nozzle printing), 잉크젯 프린팅(inkjet printing), 스크린 프린팅(screen printing) 등의 방법을 사용할 수 있다.
- [0141]
- [0142] 다음으로 도 5(b)와 같이, 상기 박막(100)상에 포토마스크(M)를 배치하고, 광을 조사할 수 있다.

- [0143] 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 광 조사는 250 내지 410nm 파장의 광원을 사용할 수 있다. 본 발명의 일 실시형태에 따르면 광 조사는 Deep UV(254 nm), i-line(365 nm), h-line(405 nm)의 광원을 사용할 수 있다.
- [0144] 구체적으로 UV 램프를 사용할 수 있으며, 0.10 내지 0.15 mW/cm<sup>2</sup>의 세기로 조사될 수 있다. 상기 광 조사 시간은 3 내지 10분일 수 있으며, 이는 박막의 종류 및 크기에 따라 적절히 조절될 수 있다.
- [0146] 상기 광 조사에 의하여 고분자 리간드의 광 가교성 그룹 간에 화학결합이 형성되어 고분자 리간드 간에 가교 결합이 형성될 수 있다. 이에 제한되지 않으나, 예를 들면 광 가교성 그룹의 2+2 첨가환화(cycloaddition) 반응을 통해 화학적 결합이 생성될 수 있다.
- [0147] 도 6은 고분자 리간드 간의 가교 결합 형성 과정을 개략적으로 나타내는 모식도이다.
- [0148] 도 6을 참조하면, CsPbBr<sub>3</sub>에 결합된 고분자 리간드는 광 조사에 의하여 광 가교성 그룹이 서로 화학결합을 형성하여 고분자 리간드 간에 가교 결합을 형성할 수 있다. 보다 구체적으로 신나메이트기의 이중결합이 2+2 첨가환화(cycloaddition) 반응을 진행하여 사각 고리를 형성하여 고분자 리간드 간에 가교 결합을 형성할 수 있다.
- [0150] 도 5(c)와 같이 상기 가교 결합은 포토마스크(M)의 개구부에서 진행될 수 있으며, 포토마스크의 패턴에 대응하는 위치에 가교 결합이 형성될 수 있다.
- [0152] 다음으로 도 5(d)와 같이, 상기 박막을 현상하여 패턴(100P)을 얻을 수 있다.
- [0153] 상기 현상 공정은 특별히 제한되지 않으며, 가교 결합을 형성하지 않은 발광 입자를 제거할 수 있는 용액을 사용할 수 있다. 이에 제한되지 않으나 예를 들면 톨루엔(toluene)을 사용할 수 있다.
- [0154] 상기 패턴(100P)은 포토마스크(M)의 패턴에 대응하는 것으로 패턴은 수 마이크로미터의 너비 및 간격을 가질 수 있다.
- [0156] 기존 감광액(Photoresist, PR) 기반 광 패턴링 공정은 포토레지스트 도포, 현상 및 포토레지스트 리프트 오프(lift-off) 등이 필요하여 그 과정이 복잡하다. 또한 형성된 패턴은 여전히 수분 등에 취약할 수 있다.
- [0157] 하지만 본 발명의 일 실시형태에 따르면 포토레지스트를 사용하지 않고 패턴링 공정을 수행할 수 있어 공정이 간소화될 수 있다. 또한 고분자 리간드에 의하여 페로브스카이트 나노결정의 안정성이 향상될 수 있고, 고분자 리간드의 가교에 의하여 밀도 높은 봉지막을 형성할 수 있다.
- [0159] 이하, 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하나, 이러한 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0161] **[실시예]**
- [0162] **제조예**
- [0163] 1) 광 가교성 그룹을 가지는 고분자 리간드 합성
- [0164] 광 가교성 리간드인 폴리(2-신나모일옥시에틸 메타크릴레이트)(Poly(2-cinnamoyloxyethyl methacrylate)(PCEMA-NHBoc)은 원자 이동 라디칼 중합법(Atom transfer radical polymerization, ATRP)을 통해 중합하였다.
- [0165] 도 4와 같이 단량체로 신나모일옥시에틸 메타크릴레이트(cinnamoyloxyethyl methacrylate, CEMA), 개시제로 N-(tert-부톡시카르보닐)아미노에틸 2-브로모이소부티레이트(N-(tert-butoxycarbonyl)aminoethyl 2-bromoisobutyrate, BocBiB), 리간드로 N,N,N' ' ' 펜타메틸디에틸렌트리아민(N,N,N' ' ' PMDETA), 촉매로 CuBr를 사용하였다. CEMA(3.00 g, 11.52 mmol), PMDETA(150 mg, 0.92 mmol), BocBiB(143 mg, 0.46 mmol),

CuBr (66 mg, 0.46 mmol)의 혼합물을 쉬링크 플라스크(Schlenk flask)에 주입하고 아르곤 분위기로 탈기시켰다. 12시간 동안 80℃에서 중합을 진행시킨 뒤 상온에서 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran)으로 희석하여 반응을 종결시켰다. 그 뒤 중합한 혼합물을 알루미나( $Al_2O_3$ )에 통과시켜 CuBr 촉매를 제거하였다. 그 뒤 혼합물을 차가운 헥산(Hexane)에 침전시켜 진공 오븐에서 하루간 건조하여 하얀 분말 형태의 PCEMA-NHBoc을 수득하였다. 분자량(Mn) 및 다분산 지수(PDI)는 각각 5,100 g/mol 및 1.22였다.

[0166] 다음으로, 말단에 암모늄 할라이드 그룹을 형성시키기는 단계를 진행하였다. 전 단계에서 합성한 PCEMA-NHBoc(1.00 g)을 디클로로메탄(dichloromethane) 3 mL에 녹인 뒤 알맞은 양의 할로젠산인 HCl, HBr, HI를 첨가하여 2일 간 교반하였다. 이 때 투입한 할로젠산은 PCEMA-NHBoc의 몰수의 10배이다. 차가운 메탄올(methanol)에 침전을 잡아 진공 오븐에서 하루 간 건조하여 하얀 분말 형태의 PCEMA-NH<sub>3</sub>X (X = Cl, Br, I)를 수득하였다.

[0168] 2) CsPbBr<sub>3</sub> 페로브스카이트 나노입자의 합성

[0169] 세슘 복합체의 형성을 위해 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0.814 g, 2.5 mmol)과 올레산(oleic acid) 2.5 mL를 옥타데켄(octadecene) 40 mL에 녹인 뒤 120℃에서 질소로 1시간가량 건조 및 탈기하였다. 세슘 복합체 용액은 150℃로 가열한 채로 유지하였다. 납 복합체의 형성을 위해 PbBr<sub>2</sub>(0.414 g, 1.1 mmol), 올레산(oleic acid) 3 mL, 그리고 올레일아민(oleylamine) 3 mL을 옥타데켄(octadecene) 30 mL에 혼합하고 동일하에 120℃에서 질소로 1시간가량 건조하였다. PbBr<sub>2</sub>가 전부 녹아 용액이 투명해지면 온도를 180℃로 상승시켰다. 그 뒤 2.4 mL의 세슘 복합체 용액을 신속하게 납 복합체 용액에 주입한 뒤 5초간 반응을 진행시킨 뒤 얼음물에 플라스크를 투입하여 반응을 종결시켰다. 50 mL의 에틸 아세테이트(ethyl acetate)를 투입하여 4000 rpm의 속도로 10분간 원심분리기를 통해 정제를 진행하였다. 그 뒤 상등액을 버리고 침전물을 톨루엔(toluene)에 분산시킨 뒤 2000 rpm의 속도로 5분간 원심분리기를 통해 녹지 않는 나노 입자를 제거한다. 마지막에는 상등액을 취해 톨루엔(toluene)에 20 mg/mL의 농도로 재분산시켰다.

[0171] 3) 페로브스카이트 나노결정과 고분자 리간드의 결합

[0172] 고분자 리간드 치환을 위해 알맞은 양의 PCEMA-NH<sub>3</sub>X를 10 mg의 CsPbBr<sub>3</sub> 나노입자 용액에 투입하였다. 1시간 동안 교반 후 차가운 헥산(Hexane)에 침전을 잡아 톨루엔(toluene)에 10 mg/mL의 농도로 재분산시켜 고분자 리간드 치환을 완료하였다. 고분자 리간드는 PCEMA-NH<sub>3</sub>Br, PCEMA-NH<sub>3</sub>Cl, 및 PCEMA-NH<sub>3</sub>I 3종을 사용하였다.

[0174] 4) 광 패터닝 공정

[0175] 광 패터닝 공정을 위해, 유리 기판 위에 고분자 리간드가 치환된 페로브스카이트 나노입자 용액을 스핀 코팅하였다(3000 rpm, 30초). 그 뒤 포토마스크를 기판 위에 부착시켜 0.15 mW/cm<sup>2</sup>의 세기로 수 분간 365nm UV 램프를 통해 가교하였다. 그 뒤 톨루엔(toluene)을 현상액으로 사용해 마이크로패턴을 구현하였다.

[0177] [평가]

[0178] 고분자 리간드 분자량 측정

[0179] 겔투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography, Water 1515 pump, Water 2414 refractive index detector, 용제 THF)를 통하여 상기 고분자 중합체의 분자량을 측정하였다. 분자량은 5,100 g/mol, 분자량 분포(Polydispersity index)는 1.22였다.

[0181] 페로브스카이트 나노결정 입자 관찰

[0182] 1) FEI Tecnai 20 현미경으로 200kV에서 TEM 이미지를 얻었다. 도 7a는 CsPbBr<sub>3</sub> 나노입자, 도 7b는 고분자 리간드와 결합 단계를 진행한 CsPbBr<sub>3</sub> 나노입자의 TEM 이미지이고, 도 7c는 사이즈 분포를 나타내는 그래프이다. 도

7a 내지 도 7c를 참조하면 고분자 리간드의 결합 이후에도 CsPbBr<sub>3</sub> 나노입자의 크기는 크게 변화지 않은 것을 확인할 수 있었다.

[0183]

[0184] 2) 리가쿠 스마트랩(Rigaku SmartLab)으로 Cu K $\alpha$  방사선(40 kV, 150mA)을 조사하여 XRD 패턴을 얻었다. 도 8a는 고분자 리간드와의 결합 전후의 CsPbBr<sub>3</sub> 나노입자의 XRD 패턴을 나타낸 것으로, 이를 참조하면 고분자 리간드의 결합 이후에도 결정 특성에는 변화 없이 큐빅(cubic) 상을 유지하는 것을 확인할 수 있다.

[0186]

3) V-670 UV-가시광선/NIR 스펙트로미터(Jasco corporation)를 사용하여 UV-가시광선 흡수 스펙트럼을 얻고, F-7000 형광분광 광도계(히타치)를 사용하여 광발광(PL, Photoluminescence) 스펙트럼을 측정하였다. TRF(Time-Resolved Fluorescence) 신호는 TCSPC(Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC) 방법을 사용하여 기록하였다.

[0187]

도 8b는 고분자 리간드와의 결합 전후의 CsPbBr<sub>3</sub> 나노입자의 흡수 및 발광 스펙트럼이고, 도 8c는 PL 다이내믹스(PL dynamics)를 관찰한 결과이다. 도 8b를 참조하면 고분자 리간드가 결합된 나노입자(CPB-NH<sub>3</sub>Br)는 Pristine-CPB와 비교하여 광학특성에 큰 변화가 없음을 확인할 수 있다. 또한 도 8c를 참조하면 고분자 리간드가 결합된 나노입자(CPB-NH<sub>3</sub>Br)는 형광 수명이 길어진 것을 확인할 수 있다. 이는 페로브스카이트 표면의 결합이 제거되고 안정성이 향상되었기 때문인 것으로 판단된다.

[0189]

고분자 리간드가 결합된 페로브스카이트 나노입자의 용매 안정성 실험

[0190]

고분자 리간드가 결합된 나노입자 용액 및 필름 샘플에 375nm 펄스(LDH-P-C-520, Picoquant)로 자극하였다. 샘플에서 방출된 TRF(Time-Resolved Fluorescence) 신호는 단색기에 의해 스펙트럼 분석되었고, 최종적으로 광전자 증배관(PMT, photomultiplier tube)으로 감지하였다. TRF의 IRF(Instrumental Response Function)는 약 0.08ns이었다.

[0191]

도 9a와 9b는 고분자 리간드가 결합된 나노입자의 용매 안정성 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

[0192]

도 9a를 참조하면, 고분자 리간드로 치환된 나노입자(CPB-NH<sub>3</sub>Br)는 용액 상태일 때 장시간 교반 시와 극성 용매 첨가 시 두 경우 모두 안정성이 증가한 것을 확인할 수 있다. 또한 도 9b를 참조하면, 고분자 리간드로 치환된 나노입자(CPB-NH<sub>3</sub>Br)가 필름 상태일 때 증류수에 담지해도 장기간 형광 세기가 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0194]

마이크로 패턴 관찰

[0195]

도 10은 광 패터닝 공정시 UV 조사 시간에 따라 형성된 패턴을 광학 현미경으로 관찰한 결과이다.

[0196]

도 10과 같이 UV 조사 시간에 따라 패턴의 선명도에 차이가 있으며, 약 5분간의 UV 조사 후에 마이크로패턴이 선명하게 형성되는 것을 확인하였다.

[0198]

도 11의 d 및 e는 상기 마이크로 패턴을 SEM으로 분석한 결과이다. SEM(Scanning Electron Microscopy)은 500V ~ 30kV의 가속 전압으로 히타치(Hitachi) S4800로 얻었다.

[0199]

도 11의 d 및 e와 같이 수 마이크로 패턴이 결합 없이 포토마스크의 모양과 똑같이 형성되는 것을 확인하였다.

[0200]

도 11의 f는 대면적에 마이크로 패턴을 형성한 결과로, 도 11의 f와 같이 대면적에 보다 복잡한 형태의 패턴이 형성될 수 있음을 확인하였다. 또한 도 11의 g는 상기 마이크로 패턴을 에탄올에 침지하는 과정을 나타내는 것으로, 도 11의 g와 같이 형성된 마이크로 패턴은 에탄올과 같은 극성 용매에 상당히 안정한 것을 확인할 수 있었다.

[0201]

마이크로 패턴의 안정성은 페로브스카이트 나노입자 표면의 고분자 리간드 보호막의 존재뿐 아니라 UV 조사 시에 고분자 리간드가 서로 가교되어 밀도 높은 봉지막을 형성했기 때문인 것으로 유추해볼 수 있다.

[0203] 고분자 리간드가 결합된 페로브스카이트 나노입자의 발광특성

[0204] V-670 UV-가시광선/NIR 스펙트로미터(Jasco corporation)를 사용하여 UV-가시광선 흡수 스펙트럼을 얻고, F-7000 형광분광 광도계(히타치)를 사용하여 광발광(PL, Photoluminescence) 스펙트럼을 측정하였다. NMR 분광 스펙트럼은 500 MHz FT-NMR 분광계로 기록하고, 액체 크로마토그래피 질량분석(LC/MS, Liquid chromatography-mass spectrometry)은 애질런트 6130 싱글 사중극자 질량 검출기(Agilent 6130 single quadrupole mass detector)로 수행하였다. AFM(Atomic force microscopy) 이미지는 비접촉 모드(NX-10, Park system)로 획득하였다.

[0206] 도 12는 고분자 리간드의 결합에 따른 CsPbBr<sub>3</sub> 나노입자의 흡수 및 발광 곡선과 색상 변화를 나타내는 사진이다.

[0207] 도 12e를 참조하면, 결정 피크들이 CsPbBr<sub>3</sub>에서 CsPbCl<sub>3</sub> 또는 CsPbI<sub>3</sub>로 변화하는 것을 확인할 수 있다.

[0208] 또한 도 12a 내지 12d를 참조하면, PCEMA-NH<sub>3</sub>Cl로 치환된 CsPbBr<sub>3</sub> 나노입자(PCEMA-NH<sub>3</sub>Cl)는 청색(B), PCEMA-NH<sub>3</sub>I로 치환된 CsPbBr<sub>3</sub> 나노입자(PCEMA-NH<sub>3</sub>I)는 적색(R) 파장의 빛을 내고 있다. 본래 녹색 파장의 빛을 발광하는 CsPbBr<sub>3</sub>는 고분자 리간드에 의한 할로젠 음이온의 치환에 따라 점차 단파장 또는 장파장의 빛을 발광하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 고분자 리간드의 종류 및 치환율에 따라 색상을 자유롭게 조절할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0210] 도 13은 상기에서 얻어진 삼원색의 페로브스카이트 발광 나노입자를 통해 마이크로패턴을 형성한 것을 나타낸다. 도 13a 내지 도 13c는 각각 청색(B), 녹색(G), 적색(R)을 발광하는 페로브스카이트 나노입자로 형성된 수 마이크로미터 수준의 패턴을 보여준다. 도 13d는 다색의 발광 입자를 차례로 패터닝하여 보다 다양한 형태의 마이크로패턴을 구현할 수 있음을 보여준다. 도 13e는 풀 컬러 디스플레이에서 필연적으로 요구되는 RGB 마이크로픽셀을 약 40 마이크로미터 수준으로 구현할 수 있음을 보여준다.

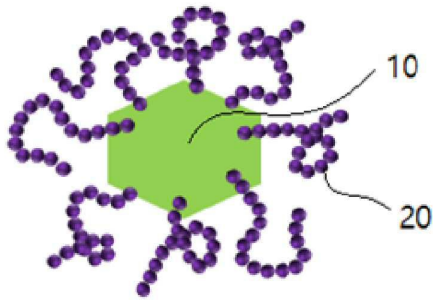
[0212] 이상에서는 본 발명의 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 쉽게 이해할 수 있을 것이다.

## 부호의 설명

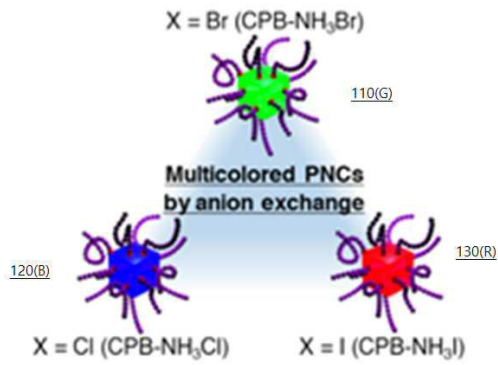
|        |                        |             |
|--------|------------------------|-------------|
| [0214] | 10: 페로브스카이트 나노결정       | 20: 고분자 리간드 |
|        | 110, 120, 130: 발광 나노입자 |             |
|        | 100: 박막(발광층)           | 100P: 패턴    |
|        | M: 포토마스크               |             |

도면

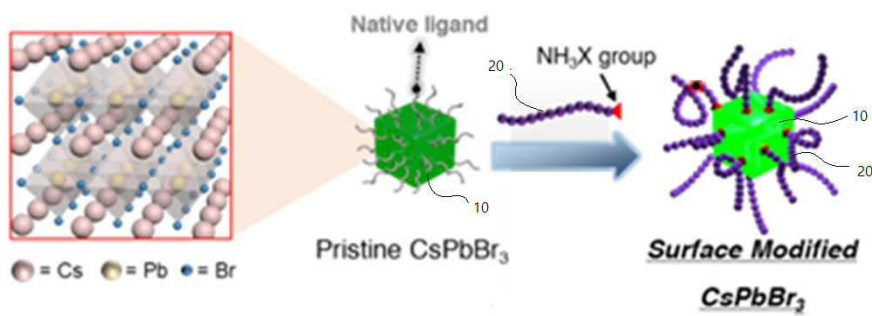
도면1



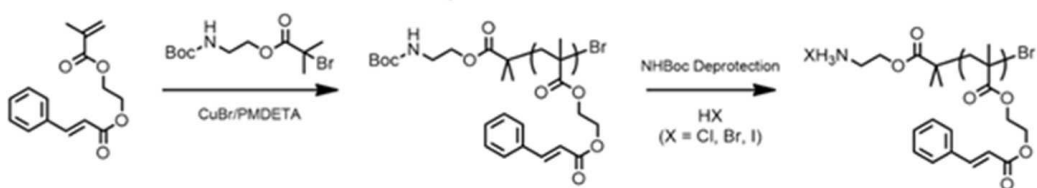
도면2



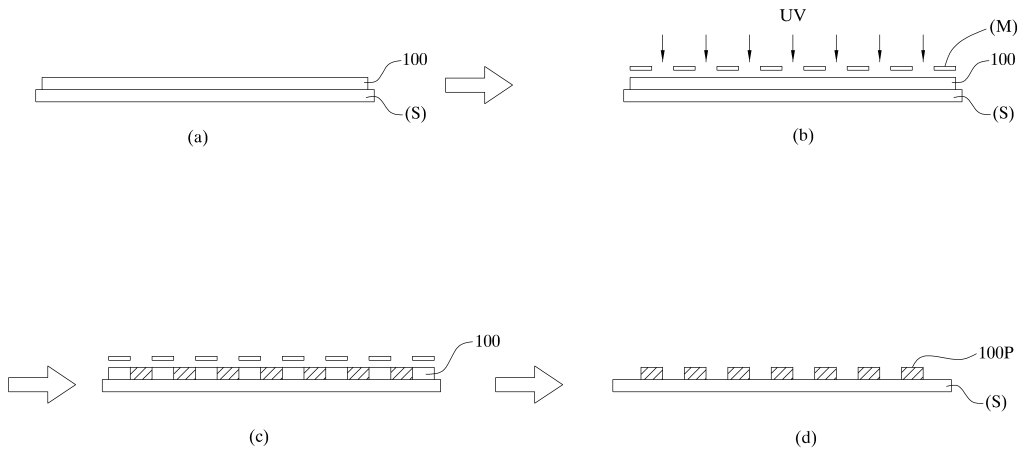
도면3



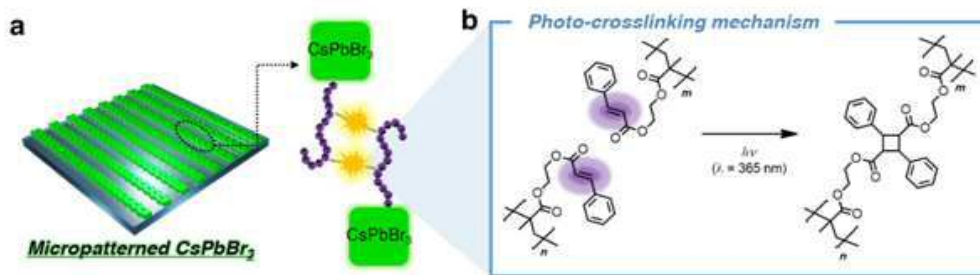
도면4



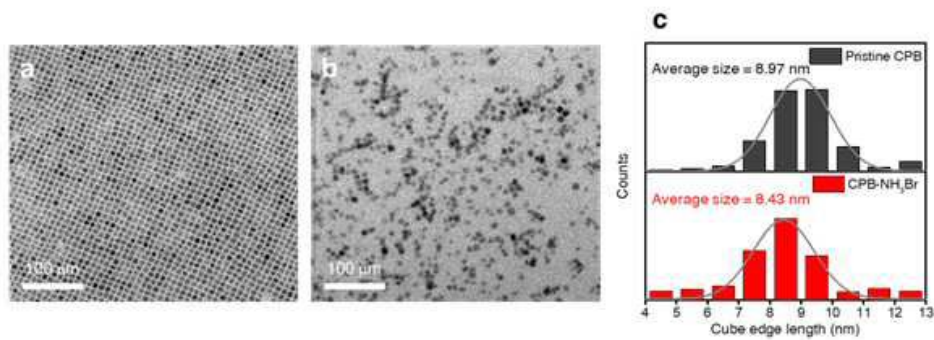
도면5



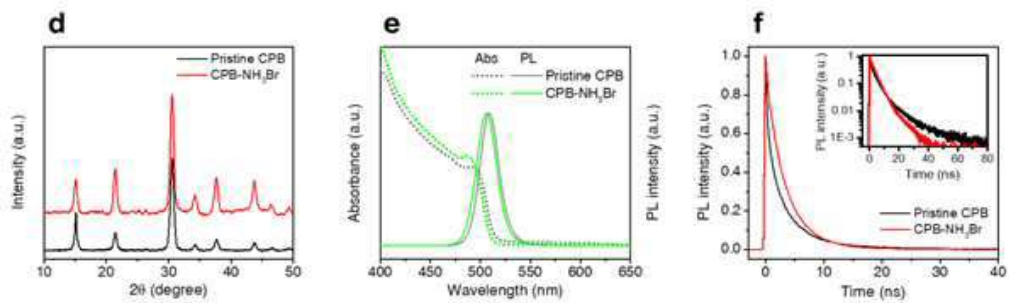
도면6



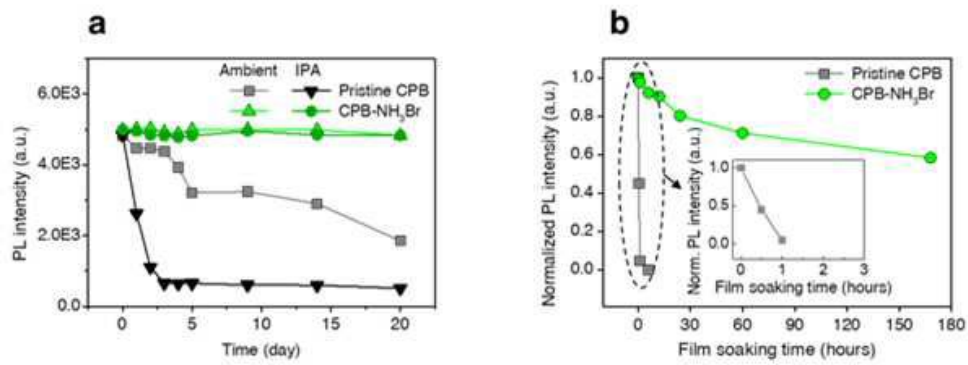
도면7



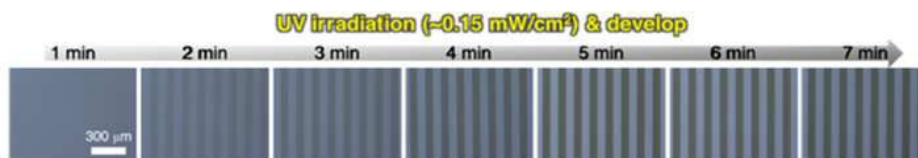
도면8



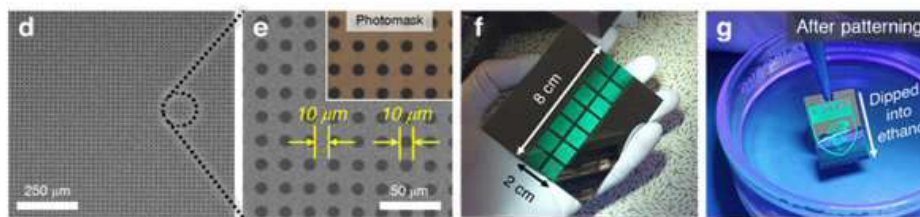
도면9



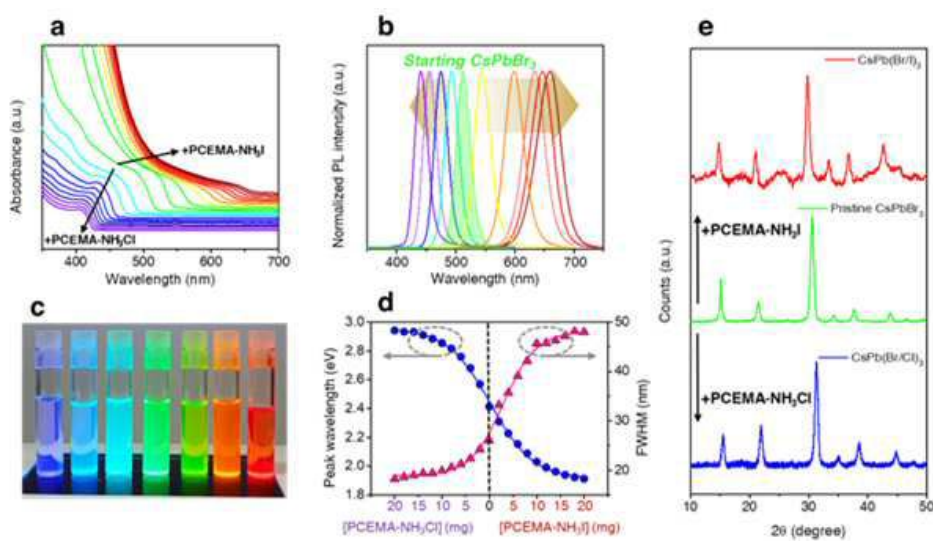
도면10



도면11



도면12



도면13

