



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월21일
(11) 등록번호 10-1746337
(24) 등록일자 2017년06월05일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/00 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01) H01L 31/04 (2014.01)
H01L 51/50 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C09K 11/00 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0037669</p> <p>(22) 출원일자 2016년03월29일
심사청구일자 2016년03월29일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
KR1020010015084 A
KR101544317 B1
KR1020140007045 A
JP2010037540 A</p> | <p>(73) 특허권자
포항공과대학교 산학협력단
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)</p> <p>(72) 발명자
이태우
경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 9동 1303호 (지곡동, 교수아파트)</p> <p>임상혁
경기도 화성시 동탄반석로 16, 635동 402호
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인이상</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 19 항

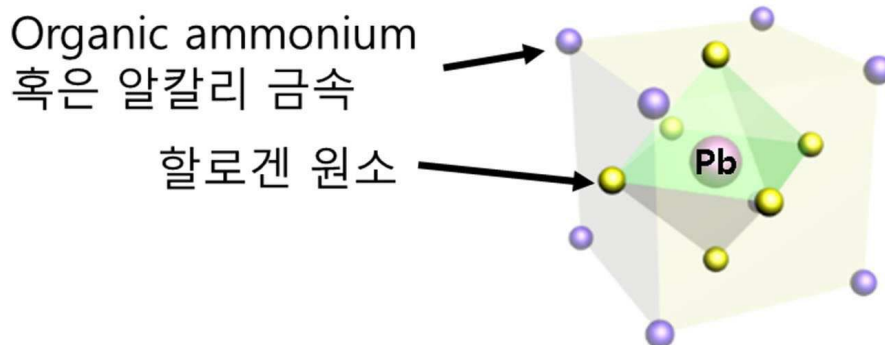
심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법 및 이를 이용한 광전자 소자

(57) 요약

금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법 및 이를 이용한 광전자 소자를 제공한다. 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법은 유기 용매에 분산이 가능하면서 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정구조를 포함하는 제1 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하는 단계 및 상기 형성된 제1 페로브스카이트 나노결정입자를 오스트발트 라이프닝 방법을 수행하여 지름을 증가시켜 제2 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하는 단계를 포함한다. 따라서, 오스트발트 라이프닝 방법을 이용함으로써 합성된 나노결정입자의 크기 분포를 줄이고, 보여 지름 이상의 크기를 갖도록 하여 발광효율이 보다 향상되고, 색순도 및 스펙트럼이 사이즈에 영향을 받지 않는 나노결정입자 및 이를 이용한 광전자소자를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 11/08 (2013.01)

H01L 31/04 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

Y02E 10/50 (2013.01)

(72) 발명자

김영훈

대전광역시 대덕구 계족로608번길 17 (법동)

바사라와자 루드라가우다 파틸

경기도 화성시 동탄반석로 16, 635동 402호

명세서

청구범위

청구항 1

유기 용매에 분산이 가능하면서 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정구조를 포함하는 제1 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하는 단계;

상기 제1 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하는 단계는 양성자성 용매에 금속 할라이드 페로브스카이트가 녹아있는 제1 용액 및 비양성자성 용매에 알킬 할라이드 또는 카르복실 산 계면활성제가 녹아있는 제2 용액을 준비하는 단계;

상기 제1 용액을 상기 제2 용액에 섞어 나노결정입자를 형성하는 단계; 및

상기 형성된 제1 페로브스카이트 나노결정입자를 오스트발트 라이프닝 방법을 수행하여 지름을 증가시켜 제2 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하는 단계를 포함하는 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 용액을 상기 제2 용액에 섞어 나노결정입자를 형성하는 단계는,

상기 제2 용액에 상기 제1 용액을 한방울씩 떨어뜨려 섞는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2 페로브스카이트 나노결정입자는 10 nm 내지 30 nm의 지름을 갖도록 형성하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 페로브스카이트 나노결정입자는 10 nm 크기 미만의 지름을 갖도록 형성되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 오스트발트 라이프닝 방법은 40 ℃ 내지 70 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 오스트발트 라이프닝 방법을 수행하여 형성된 보어 지름 (Bohr diameter)이상의 크기를 갖는 제2 페로브스카이트 나노결정입자의 밴드갭 에너지는 입자크기에 의해서 의존하지 않고 결정의 구조에 의해서 결정되는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 유기 용매는 양성자성 용매, 극성 비양성자성 용매 또는 비양자성 용매를 포함하고,

상기 양성자성 용매는 이소프로필알코올을 포함하며,

상기 극성 비양성자성 용매는 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide), 감마 부티로락톤(gamma butyrolactone), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone) 또는 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide)를 포함하고,

상기 비양성자성 용매는 다이클로로에틸렌, 트라이클로로에틸렌, 클로로포름, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 스타이렌, 다이메틸포름아마이드, 다이메틸설폭사이드, 자일렌, 톨루엔 또는 사이클로헥센을 포함하는 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 금속 할라이드 페로브스카이트는 ABX_3 , A_2BX_4 , ABX_4 또는 $A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ (n 은 2 내지 6사이의 정수)의 구조를 포함하고,

상기 A는 아미디늄계 유기물질, 유기 암모늄 물질 또는 알칼리금속 물질이고, 상기 B는 금속 물질이고, 상기 X는 할로젠 원소인,

페로브스카이트 나노결정입자 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 아미디늄계 유기물질은 포름아미디늄, 아세트아미디늄 또는 구아미디늄이고,

상기 유기 암모늄 물질은 $(CH_3NH_3)_n$, $((C_xH_{2x+1})_nNH_3)_2(CH_3NH_3)_n$, $(RNH_3)_2$, $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2$, $(CF_3NH_3)_n$, $(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2$ 또는 $(C_nF_{2n+1}NH_3)_2$ 이고 (n 은 1이상인 정수, x 는 1이상인 정수),

상기 알칼리금속 물질은 Na, K, Rb, Cs 또는 Fr이고,

상기 B는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi, Po, 또는 이들의 조합이고,

상기 X는 Cl, Br, I 또는 이들의 조합인,

페로브스카이트 나노결정입자 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 나노결정입자는 표면을 둘러싸는 복수개의 유기리간드들을 더 포함하는 것을 특징을 하는 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 유기리간드는 알킬할라이드 또는 카르복실 산을 포함하는 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 알킬할라이드의 알킬 구조는 C_nH_{2n+1} 의 구조를 가지는 비고리형 알킬(acyclic alkyl), 일차 알코올(primary alcohol), 이차 알코올(secondary alcohol), 삼차 알코올(tertiary alcohol), 알킬아민(alkylamine), p-치환된 아닐린(p-substituted aniline), 페닐 암모늄(phenyl ammonium) 또는 플루오린 암모늄(fluorine ammonium)을 포함하고,

상기 카르복실 산은 4,4'-아조비스(4-시아노팔레릭 에시드) (4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid)), 아세트 에시드(Acetic acid), 5-마이노살리실릭 에시드 (5-Aminosalicylic acid), 아크리릭 에시드 (Acrylic acid), L-아스펜틱 에시드 (L-Aspartic acid), 6-브로헥사노익 에시드 (6-Bromohexanoic acid), 프로모아세트 에시드 (Bromoacetic acid), 다이클로로 아세트 에시드 (Dichloro acetic acid), 에틸렌디아민테트라아세트 에시드 (Ethylenediaminetetraacetic acid), 이소부티릭 에시드 (Isobutyric acid), 이타코닉 에시드 (Itaconic acid), 말레익 에시드 (Maleic acid), r-말레이미도부틸릭 에시드 (r-Maleimidobutyric acid), L-말릭 에시드 (L-Malic acid), 4-나이트로벤조익 에시드 (4-Nitrobenzoic acid), 1-파이렌카르복실릭 에시드 (1-Pyrenecarboxylic acid) 또는 올레익 에시드 (oleic acid) 을 포함하는 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트는 도핑된 페로브스카이트인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 도핑된 페로브스카이트는 ABX_3 , A_2BX_4 , ABX_4 또는 $A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ (n은 2 내지 6사이의 정수)의 구조를 포함하고, 상기 A의 일부가 A'로 치환되거나, 상기 B의 일부가 B'로 치환되거나, 상기 X의 일부가 X'로 치환된 것을 특징으로 하고,

상기 A 및 A'는 아미디늄계 유기물질, 유기 암모늄 물질 또는 알칼리금속 물질이고, 상기 B 및 B'는 금속물질이고, 상기 X 및 X'는 할로젠 원소인,

페로브스카이트 나노결정입자 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 아미디늄계 유기물질은 포름아미디늄, 아세트아미디늄 또는 구아미디늄이고,

상기 유기 암모늄 물질은 $(CH_3NH_3)_n$, $((C_xH_{2x+1})_nNH_3)_2(CH_3NH_3)_n$, $(RNH_3)_2$, $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2$, $(CF_3NH_3)_n$, $(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2$ 또는 $(C_nF_{2n+1}NH_3)_2$ 이고 (n은 1이상인 정수, x는 1이상인 정수),

상기 알칼리금속 물질은 Na, K, Rb, Cs 또는 Fr이고,

상기 B 및 B'는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi 또는 Po이고,

상기 X 및 X'는 Cl, Br 또는 I인,

페로브스카이트 나노결정입자 제조방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 A의 일부가 A'로 치환되거나, 상기 B의 일부가 B'로 치환되거나, 상기 X의 일부가 X'로 치환된 비율이 0.1% 내지 5%인 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 나노결정입자 제조방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 나노결정입자는 코어-셸 구조 또는 그라디언트 조성을 가지는 구조인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법.

청구항 19

제1 전극;

제2 전극; 및

상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 위치하되, 제1항, 제3항 내지 제18항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조된 페로브스카이트 나노결정입자를 포함하는 발광층을 포함하는 발광소자.

청구항 20

제1 전극;

제2 전극; 및

상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 위치하되, 제1항, 제3항 내지 제18항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조된 페로브스카이트 나노결정입자를 포함하는 광활성층을 포함하는 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 페로브스카이트 소재에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 오스트발트 라이프닝 방법을 이용한 균일한 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법 및 이를 이용한 광전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 디스플레이 시장의 메가 트렌드는 기존의 고효율 고휘도 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 알려져 왔지만, 양자 구속 효과(Quantum confinement effect) 혹은 양자 크기 효과(Quantum size effect)에 의한 발광이기 때문에 주로 10 nm 이하의 직경을 갖는 나노 입자의 크기에 따라서 발광색이 변화하게 된다. 청색(Blue color) 쪽으로 갈수록 양자점 크기가 균일하도록 제어하기가 어려워 색순도가 떨어지는 문제점이 존재한다. 더욱이 무기 양자점은 매우 깊은 가전자대 (valence band)를 가지고 있어, 유기 정공 주입층에서의 정공주입 장벽이 매우 커 정공주입이 어렵다는 문제점이 존재한다. 또한 두 가지 발광체는 고가라는 단점이 있다. 따라서 이러한 유기와 무기 발광체의 단점을 보완하고 장점을 유지하는 새로운 방식의 유무기 하이브리드 발광체가 필요하다.

[0004] 유무기 하이브리드 소재는 제조 비용이 저렴하고, 제조 및 소자 제작 공정이 간단하며, 광학적, 전기적 성질을 조절하기 쉬운 유기 소재의 장점과 높은 전하 이동도 및 기계적, 열적 안정성을 가지는 무기 소재의 장점을 모두 가질 수 있어 학문적, 산업적으로 각광받고 있다.

[0005] 그 중, 금속 할라이드 페로브스카이트 소재는 높은 색순도를 가지고, 색 조절이 간단하며 합성 비용이 저렴하기 때문에 발광체로서의 발전 가능성이 매우 크다. 또한 높은 색순도 (Full width at half maximum (FWHM) 20 nm)를 가지고 있어서 좀 더 천연색에 가까운 발광 소자를 구현할 수 있다.

[0006] 종래 페로브스카이트 구조(ABX_3)를 가지는 물질은 무기금속산화물이다.

[0007] 이러한 무기금속산화물은 일반적으로 산화물(oxide)로서, A, B site에 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 site에는 산소(oxygen) 음이온이 위치하고, B site의 금속 양이온들이 X site의 oxygen 음이온들과

6-fold coordination의 corner-sharing octahedron 형태로써 결합되어 있는 물질이다. 그 예로서, SrFeO_3 , LaMnO_3 , CaFeO_3 등이 있다.

- [0008] 이에 반해, 금속 할라이드 페로브스카이트는 ABX_3 구조에서 A site에 유기 암모늄(RNH_3) 혹은 금속 양이온이 위치하게 되고, X site에는 할로젠 음이온 (Cl, Br, I)가 위치하게 되어 금속 할라이드 페로브스카이트 재료를 형성하게 되므로 그 조성이 무기금속산화물 페로브스카이트 재료와는 완전히 다르다.
- [0009] 또한, 이러한 구성 물질의 차이에 따라 물질의 특성도 달라지게 된다. 무기금속산화물 페로브스카이트는 대표적으로 초전도성(superconductivity), 강유전성(ferroelectricity), 거대한 자기저항(colossal magnetoresistance) 등의 특성을 보이며, 따라서 일반적으로 센서 및 연료 전지, 메모리 소자 등에 응용되어 연구가 진행되어 왔다. 그 예로, yttrium barium copper oxide는 oxygen contents에 따라 초전도성(superconducting) 또는 절연(insulating) 특성을 지니게 된다.
- [0010] 반면, 금속 할라이드 페로브스카이트는 유기평면 혹은 알칼리 금속평면과 무기평면이 교대로 적층이 되어 있어 라멜라 구조와 유사하여 무기평면 내에 엑시톤의 속박이 가능하기 때문에, 본질적으로 물질의 사이즈보다는 결정구조 자체에 의해서 매우 높은 색순도의 빛을 발광하는 이상적인 발광체가 될 수 있다.
- [0011] 만약, 금속할라이드 페로브스카이트 물질 중에서 유무기 하이브리드 페로브스카이트 (즉, 유기금속 할라이드 페로브스카이트)라도, 유기 암모늄이 중심금속과 할로젠 결정구조(BX_3)보다 밴드갭이 작은 발색단(chromophore) (주로 공액구조를 포함함)을 포함하는 경우에는 발광이 유기 암모늄에서 발생하기 때문에 높은 색순도의 빛을 내지 못하여 발광 스펙트럼의 반치폭이 50 nm보다 넓어져서 발광층으로서 적합하지 않게 된다. 그러므로 이런 경우 본 특허에서 강조하는 고색순도 발광체에는 매우 적합하지 않다. 그러므로, 고색순도 발광체를 만들기 위해서는 유기 암모늄이 발색단을 포함하지 않고 발광이 중심금속-할로젠 원소로 구성되어 있는 무기물 격자에서 일어나게 하는 것이 중요하다. 즉, 본 특허는 무기물 격자에서 발광이 일어나는 고색순도 고효율의 발광체 개발에 초점을 맞추고 있다.
- [0012] 예를 들어, 대한민국 공개특허 제10-2001-0015084호(2001.02.26.)에서는 염료-함유 유기-무기 혼성 물질을 입자가 아닌 박막형태로 형성하여 발광층으로 이용하는 전자발광소자에 대하여 개시되어 있지만 페로브스카이트 격자구조에서 발광이 나오는 것이 아니다.
- [0013] 그러나 금속 할라이드 페로브스카이트는 작은 엑시톤 결합 에너지를 가지기 때문에, 저온에서는 발광이 가능하나 상온에서는 열적 이온화 및 전하 운반체의 비편재화에 의해서 엑시톤이 발광으로 가지 못하고 자유 전하로 분리되어 소멸되는 근본적인 문제가 있다. 또한, 자유 전하가 다시 재결합하여 엑시톤을 형성할 때 엑시톤이 주변의 높은 전도성을 가지는 층에 의해 소멸되어 발광이 일어나지 못하는 문제가 있다.
- [0014] 따라서, 다양한 전자소자에의 응용이 가능한 향상된 특성을 갖는 페로브스카이트 소재를 연구할 필요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2001-0015084호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 열적 이온화, 전하 운반체의 비편재화 및 엑시톤의 소멸(quenching)을 방지하도록 금속 할라이드 페로브스카이트(유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 무기금속 할라이드 페로브스카이트)를 박막 대신 나노결정입자로 합성하여 발광 효율 및 내구성-안정성이 향상된 나노결정입자를 제공함에 있다.
- [0017] 또한, 금속 할라이드 페로브스카이트의 사이즈가 보어 지름(Bohr diameter) 이하로 사이즈가 작아짐에 따라 사이즈 조절이 어렵고, 색순도 및 스펙트럼이 사이즈에 영향 받으며 나노결정 표면의 결함(defect)때문에 오히려 효율이 감소한다는 단점을 해결하기 위해, 양자구속 효과의 영향을 받지 않는 보어 지름보다 큰 크기에서 최대

발광 효율을 내는 나노결정입자를 제공함에 있다.

- [0018] 나아가, 합성된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기 분포 (size distribution)를 줄이고, 보어 지름 (Bohr diameter)이하의 크기를 갖는 나노결정입자를 오스트발트 라이프닝 (Ostwald ripening) 방법을 이용하여 보어 지름 (Bohr diameter) 이상의 크기를 갖도록 하여 발광효율이 보다 향상되고, 색순도 및 스펙트럼이 사이즈에 영향을 받지 않는 나노결정입자 및 이를 이용한 광전자소자를 제공함에 있다.
- [0019] 나아가, 모든 유기 용매에 분산이 가능하여 다양한 전자소자로서의 응용이 가능한 나노결정입자를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0020] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법을 제공한다. 상기 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법은 유기 용매에 분산이 가능하면서 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정구조를 포함하는 제1 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하는 단계 및 상기 형성된 제1 페로브스카이트 나노결정입자를 오스트발트 라이프닝 방법을 수행하여 지름을 증가시켜 제2 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0021] 또한, 상기 제1 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하는 단계는, 양성자성 용매에 이차원적 구조를 갖는 금속 할라이드 페로브스카이트가 녹아있는 제1 용액 및 비양성자성 용매에 알킬 할라이드 또는 카르복실 산 계면활성제가 녹아있는 제2 용액을 준비하는 단계 및 상기 제1 용액을 상기 제2 용액에 섞어 나노결정입자를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 제1 용액을 상기 제2 용액에 섞어 나노결정입자를 형성하는 단계는, 상기 제2 용액에 상기 제1 용액을 한방울씩 떨어뜨려 섞는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 또한, 상기 제2 페로브스카이트 나노결정입자는 10 nm 내지 30 nm의 지름을 갖도록 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 또한, 상기 제1 페로브스카이트 나노결정입자는 10 nm 크기 미만의 지름을 갖도록 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 또한, 상기 제1 페로브스카이트 나노결정입자는 10 nm 크기 미만의 지름을 갖기에 사이즈 조절이 어렵고, 색순도 및 스펙트럼이 사이즈에 영향 받으며 나노결정 표면의 결함 (defect)때문에 효율이 감소한다는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 또한, 상기 오스트발트 라이프닝 방법은 40 °C 내지 70 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 또한, 상기 오스트발트 라이프닝 방법을 수행하여 형성된 보어 지름 (Bohr diameter)이상의 크기를 갖는 제2 페로브스카이트 나노결정입자의 밴드갭 에너지는 입자크기에 의해서 의존하지 않고 결정의 구조에 의해서 결정되는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 또한, 상기 오스트발트 라이프닝 방법을 수행하여 형성된 보어 지름 (Bohr diameter)이상의 크기를 갖는 제2 페로브스카이트 나노결정입자는 나노결정 표면의 결함(defect)에 의한 영향이 감소하여 높은 효율을 보이는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 또한, 상기 유기 용매는 양성자성 용매, 극성 비양성자성 용매 또는 비양성자성 용매를 포함하고, 상기 양성자성 용매는 이소프로필알콜을 포함하며, 상기 극성 비양성자성 용매는 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide), 감마 부티로락톤(gamma butyrolactone), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone) 또는 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide)를 포함하고, 상기 비양성자성 용매는 다이클로로에틸렌, 트라이클로로에틸렌, 클로로포름, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 스타이렌, 다이메틸폼아마이드, 다이메틸설폭사이드, 자일렌, 톨루엔 또는 사이클로헥센을 포함할 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 금속 할라이드 페로브스카이트는 ABX_3 , A_2BX_4 , ABX_4 또는 $A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ (n은 2 내지 6사이의 정수)의 구조를 포함하고, 상기 A는 아미디늄계 유기물질, 유기 암모늄 물질 또는 알칼리금속 물질이고, 상기 B는 금속 물질이고, 상기 X는 할로젠 원소일 수 있다.
- [0031] 또한, 상기 아미디늄계(amidinium group) 유기물질은 포름아미디늄(formamidinium, $NH_2CH=NH^+$), 아세트아미디늄(acetamidinium, $NH_2C(CH_3)=NH_2^+$) 또는 구아미디늄(Guamidinium, $NHC(NH_2)=NH^+$)이고, 상기 유기 암모늄 물질은

$(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$, $((\text{C}_x\text{H}_{2x+1})_n\text{NH}_2)_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$, $(\text{RNH}_2)_2$, $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2)_2$, $(\text{CF}_3\text{NH}_2)_n$, $(\text{CF}_3\text{NH}_2)_n$, $((\text{C}_x\text{F}_{2x+1})_n\text{NH}_2)_2(\text{CF}_3\text{NH}_2)_n$, $((\text{C}_x\text{F}_{2x+1})_n\text{NH}_2)_2$ 또는 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{NH}_2)_2$ 이고(n은 1이상인 정수, x는 1이상인 정수), 상기 알칼리금속 물질은 Na, K, Rb, Cs 또는 Fr이고, 상기 B는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi, Po, 또는 이들의 조합이고, 상기 X는 Cl, Br, I 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0032] 또한, 상기 페로브스카이트 나노결정입자는 표면을 둘러싸는 복수개의 유기리간드들을 더 포함하는 것을 특징을 한다.

[0033] 또한, 상기 유기리간드는 알킬할라이드 또는 카르복실 산을 포함할 수 있다.

[0034] 또한, 상기 알킬할라이드의 알킬 구조는 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 의 구조를 가지는 비고리형 알킬(acyclic alkyl), 일차 알코올(primary alcohol), 이차 알코올(secondary alcohol), 삼차 알코올(tertiary alcohol), 알킬아민(alkylamine), p-치환된 아닐린(p-substituted aniline), 페닐 암모늄(phenyl ammonium) 또는 플루오린 암모늄(fluorine ammonium)을 포함하고, 상기 카르복실 산은 4,4'-아조비스(4-시아노팔레릭 에시드) (4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid)), 아세트 에시드(Acetic acid), 5-마이노살리클릭 에시드 (5-Aminosalicylic acid), 아크리릭 에시드 (Acrylic acid), L-아스펜틱 에시드 (L-Aspartic acid), 6-브로헥사노익 에시드 (6-Bromohexanoic acid), 프로모아세트 에시드 (Bromoacetic acid), 다이클로로 아세트 에시드 (Dichloro acetic acid), 에틸렌 디아민테트라아세트 에시드 (Ethylenediaminetetraacetic acid), 이소부티릭 에시드 (Isobutyric acid), 이타코닉 에시드 (Itaconic acid), 말레익 에시드 (Maleic acid), r-말레이미도부틸릭 에시드 (r-Maleimidobutyric acid), L-말릭 에시드 (L-Malic acid), 4-나이트로벤조익 에시드 (4-Nitrobenzoic acid), 1-파이렌카르복실릭 에시드 (1-Pyrenecarboxylic acid) 또는 올레익 에시드 (oleic acid) 을 포함할 수 있다.

[0035] 또한, 상기 페로브스카이트는 도핑된 페로브스카이트인 것을 특징으로 한다.

[0036] 또한, 상기 도핑된 페로브스카이트는 ABX_3 , A_2BX_4 , ABX_4 또는 $\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$ (n은 2 내지 6사이의 정수)의 구조를 포함하고, 상기 A의 일부가 A'로 치환되거나, 상기 B의 일부가 B'로 치환되거나, 상기 X의 일부가 X'로 치환된 것을 특징으로 하고, 상기 A 및 A'는 아미디늄계 유기물질, 유기 암모늄 물질 또는 알칼리금속 물질이고, 상기 B 및 B'는 금속물질이고, 상기 X 및 X'는 할로젠 원소일 수 있다.

[0037] 또한, 상기 아미디늄계(amidinium group) 유기물질은 포름아미디늄(formamidinium, $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}^+$), 아세트아미디늄(acetamidinium, $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NH}_2^+$) 또는 구아미디늄(Guamidinium, $\text{NHC}(\text{NH}_2)=\text{NH}^+$)이고, 유기 암모늄 물질은 $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$, $((\text{C}_x\text{H}_{2x+1})_n\text{NH}_2)_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n$, $(\text{RNH}_2)_2$, $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2)_2$, $(\text{CF}_3\text{NH}_2)_n$, $(\text{CF}_3\text{NH}_2)_n$, $((\text{C}_x\text{F}_{2x+1})_n\text{NH}_2)_2(\text{CF}_3\text{NH}_2)_n$, $((\text{C}_x\text{F}_{2x+1})_n\text{NH}_2)_2$ 또는 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{NH}_2)_2$ 이고(n은 1이상인 정수, x는 1이상인 정수), 상기 B 및 B'는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi 또는 Po이고, 상기 X 및 X'는 Cl, Br 또는 I 일 수 있다.

[0038] 또한, 상기 A의 일부가 A'로 치환되거나, 상기 B의 일부가 B'로 치환되거나, 상기 X의 일부가 X'로 치환된 비율이 0.1% 내지 5%인 것을 특징으로 한다.

[0039] 또한, 상기 나노결정입자는 코어-셸 구조 또는 그래디언트 조성을 가지는 구조인 것을 특징으로 한다.

[0040] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 발광소자를 제공한다. 상기 발광소자는 제1 전극, 제2 전극 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 위치하되, 상술한 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법에 의해 제조된 페로브스카이트 나노결정입자를 포함하는 발광층을 포함할 수 있다.

[0041] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 측면은 태양전지를 제공한다. 상기 태양전지는 제1 전극, 제2 전극 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 위치하되, 상술한 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법에 의해 제조된 페로브스카이트 나노결정입자를 포함하는 광활성층을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0042] 본 발명에 따르면, 금속 할라이드 페로브스카이트(유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 무기금속 할라이드 페로브스카이트) 나노결정입자 안에 FCC와 BCC를 합친 결정구조를 갖는 페로브스카이트 나노결정구조가 형성되며, 유기평면과 무기평면이 교대로 적층이 되어있는 라멜라 구조를 형성할 수도 있으며, 특히, 유기물질로는 공

액구조가 없는 유기암모늄을 사용하기 때문에 무기평면에 엑시톤이 구속되어 높은 색순도를 낼 수 있다.

- [0043] 본 발명에서는 상기 금속 할라이드 페로브스카이트(유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 무기금속 할라이드 페로브스카이트) 나노결정입자의 밴드갭 에너지는 무기 양자점 발광체가 입자크기에 의해서 의존하는 것과 달리 페로브스카이트 결정의 구조에 의해서 결정된다. 따라서 양자 구속 효과의 범위보다 큰 입자를 형성하기 때문에 입자 사이즈에 따라서 발광색의 변화가 없거나 아주 작게 된다.
- [0044] 또한, 10 nm 내지 30 nm 크기의 나노결정입자 안에서 엑시톤 확산거리(exciton diffusion length)가 감소할 뿐만 아니라 엑시톤 바인딩 에너지(exciton binding energy)가 증가하여 열적 이온화 및 전하 운반체의 비편재화에 의한 엑시톤 소멸을 막아 높은 상온에서 발광 효율을 가질 수 있다.
- [0045] 더불어, 합성된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기가 10 nm 이하를 가질 때 사이즈 조절이 어렵고, 색순도 및 스펙트럼이 사이즈에 영향 받으며 나노결정 표면의 결함(defect)때문에 오히려 효율이 감소한다. 그러므로, 오스트발트 라이프닝(Ostwald ripening) 방법을 이용하여 10 nm 이하의 나노결정입자를 보어 지름(Bohr diameter) 이상의 크기를 갖도록 하여 발광효율이 보다 향상되고, 색순도 및 스펙트럼이 사이즈에 영향을 받지 않을 수 있다.
- [0046] 상기 오스트발트 라이프닝을 통한 페로브스카이트 나노결정입자 발광체는 10 nm 내지 30nm의 지름을 갖는 것으로 한다.
- [0047] 또한, 본 발명에 따른 금속 할라이드 페로브스카이트(유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 무기금속 할라이드 페로브스카이트) 나노결정입자는 유기용매에 분산할 수 있는 나노입자로서 다양한 광전자소자에 적용 가능하다.
- [0048] 또한, 본 발명에 따른 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자는 콜로이드(colloidal) 용액 안에서 nm 크기 영역의 입자로 결정화를 먼저 시킨 후, 리간드를 사용하여 용액속에 안정하게 분산되게 한다. 즉, 나노결정입자는 용액안에서 결정화가 종결된 상태이기 때문에 코팅을 통해 박막을 형성 시 결정의 추가 성장이 없으면서 코팅 조건에 영향을 받지 않으며 높은 발광 효율을 유지하는 수 nm 수준의 매우 작은 단결정(single crystal) 나노결정입자 박막을 형성 할 수 있다.
- [0049] 또한, 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정 또는 무기금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정을 도핑함으로써, 발광 효율을 증가시키고 내구성-안정성을 증가시킬 뿐만 아니라 반도체 타입을 n-type이나 p-type으로 바꿔 전기-광학적 특성(electro-optical properties)을 조절할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0051] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정구조의 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체와 금속 할라이드 페로브스카이트 벌크(Bulk) 박막과의 차이점을 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 나타낸 모식도이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법을 나타낸 모식도이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 구조의 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 및 이의 에너지밴드 다이어그램을 나타낸 모식도이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 구조의 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법을 나타낸 모식도이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래디언트 조성 구조의 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자를 나타낸 모식도이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래디언트 조성 구조의 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 및 이의 에너지밴드 다이어그램을 나타낸 모식도이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 도핑된 페로브스카이트 나노결정 입자 및 이의 에너지밴드 다이어그램을 나타낸 모식도이다.

도 10은 제조예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 발광체에 자외선을 조사하여 발광 빛을 찍은 형광 이미지이다.

도 11는 제조예 30 및 비교예 1에 따른 나노구조체의 모식도이다.

도 12는 제조예 32 및 비교예 1에 따른 발광체의 광발광 (photoluminescence) 매트릭스(matrix)를 각각 상온과 저온에서 찍은 이미지이다.

도 13은 제조예 30 내지 제조예 34에서 계면활성제의 양에 따라 크기조절이 가능한 나노결정의 합성 모식도이다.

도 14는 금속 할라이드 페로브스카이트의 유전상수 (Dielectric constant)를 측정한 데이터이다.

도 15는 계면활성제 양을 다르게 함에 따라 합성한 다양한 크기의 나노결정 발광 이미지 이다.

도 16은 계면활성제의 양 조절에 따른 나노결정입자의 크기 변화를 표시한 데이터이다.

도 17은 크기가 계면활성제의 양 조절에 따라 다양한 크기를 보이는 나노결정입자의 광발광 (photoluminescence) 데이터이다.

도 18은 나노결정입자의 크기에 따른 광발광 발광효율(photoluminescence quantum effieicny)이다.

도 19는 나노결정입자의 크기에 따른 여기자 수명(exciton lifetime)을 분석한 데이터 이다.

도 20은 나노결정입자의 크기에 따른 페로브스카이트 나노결정의 이온화 에너지 (Ionization energy) 를 측정한 데이터이다.

도 21은 나노결정입자의 크기에 따른 페로브스카이트 나노결정의 에너지 분포를 나타낸 모식도이다.

도 22는 나노결정입자의 크기에 따른 원소분석 데이터 이다.

도 23은 나노결정입자를 발광층으로 사용하여 형성한 발광다이오드 구조의 모식도이다.

도 24는 나노결정입자를 박막으로 형성하여 거칠기를 측정한 데이터이다.

도 25는 다양한 크기를 갖는 나노결정입자를 이용하여 구현한 발광다이오드의 소자 성능 데이터 이다.

도 26은 나노결정입자를 이용하여 구현한 발광다이오드의 단면을 표시한 이미지이다.

도 27은 합성한 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정을 오스트발트 라이프닝 (Ostwald ripening) 후처리의 모식도이다.

도 28은 제조예 33의 합성한 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정을 60 ℃에서 강하게 교반하여 오스트발트 라이프닝 (Ostwald ripening)이 일어나는 시간에 따른 광발광 (Photoluminescence) 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0053] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다.

[0054] 층, 영역 또는 기판과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0055] 비록 제1, 제2 등의 용어가 여러 가지 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들을 설명하기 위해 사용될 수 있지만, 이러한 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들은 이러한 용어에 의해 한정되어서는 안 된다는 것을 이해할 것이다.

[0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 나노결정입자를 설명한다.

[0058] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 나노결정입자는 유기 용매에 분산이 가능하면서 페로브스카이트 나

나노결정구조를 포함할 수 있다. 이때의 페로브스카이트는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 무기금속 할라이드 페로브스카이트일 수 있다.

- [0059] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정의 구조이다.
- [0060] 도 1에는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정 및 무기금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정의 구조를 함께 도시하였다.
- [0061] 도 1을 참조하면, 본 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정은 중심 금속을 가운데에 두고, 면심입방구조(face centered cubic; FCC)로 무기할라이드 물질(X)이 육면체의 모든 표면에 6개가 위치하고, 체심입방구조(body centered cubic; BCC)로 유기 암모늄(organic ammonium, OA)이 육면체의 모든 꼭지점에 8개가 위치한 구조를 형성하고 있다. 이때의 중심 금속의 예로 Pb를 도시하였다.
- [0062] 또한, 무기금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정은 중심 금속을 가운데에 두고, 면심입방구조(face centered cubic; FCC)로 무기할라이드 물질(X)이 육면체의 모든 표면에 6개가 위치하고, 체심입방구조(body centered cubic; BCC)로 알칼리 금속이 육면체의 모든 꼭지점에 8개가 위치한 구조를 형성하고 있다. 이때의 중심 금속의 예로 Pb를 도시하였다.
- [0063] 이때 육면체의 모든 면이 90°를 이루며, 가로길이와 세로길이 및 높이길이가 같은 정육면체(cubic) 구조뿐만 아니라 가로길이와 세로길이는 같으나 높이 길이가 다른 정방정계(tetragonal) 구조를 포함한다.
- [0064] 따라서, 본 발명에 따른 이차원적 구조는 중심 금속을 가운데에 두고, 면심입방구조로 무기할라이드 물질이 육면체의 모든 표면에 6개가 위치하고, 체심입방구조로 유기 암모늄이 육면체의 모든 꼭지점에 8개가 위치한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조로서, 가로길이와 세로길이는 같으나 높이길이가 상기 가로길이 및 세로길이보다 1.5배 이상 긴 구조로 정의한다.
- [0066] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체와 금속 할라이드 페로브스카이트 벌크(Bulk) 박막과의 차이점을 나타낸 모식도이다.
- [0067] 페로브스카이트 벌크(Bulk) 박막은 투명한 이온형태의 페로브스카이트 precursor를 스핀코팅 과정에서 용매를 증발시킴으로 인해 결정화와 박막 코팅이 동시에 형성된다. 따라서, Bulk 박막은 박막 형성 공정시의 온도, 표면 에너지 등의 열역학적 요인(parameter)에 크게 영향을 받기 때문에, 수백 nm~수 mm의 매우 불균일하고 큰 2차원의 다결정(polycrystal)으로 구성된 박막(film)이 형성된다. 하지만, 본 발명에 따른 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자는 콜로이달(colloidal) 용액 안에서 nm 크기 영역의 입자로 결정화를 먼저 시킨 후, 리간드를 사용하여 용액속에 안정하게 분산되게 한다. 나노결정입자는 용액안에서 결정화가 종결된 상태이기 때문에 코팅을 통해 박막을 형성 시 결정의 추가 성장이 없으면서 코팅 조건에 영향을 받지 않으며 높은 발광 효율을 유지하는 수 nm 수준의 매우 작은 0차원의 단결정(single crystal) 나노결정입자 박막을 형성할 수 있다.
- [0069] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 나타낸 모식도이다.
- [0070] 한편, 도 3은 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체로 도시하였는데, 본 발명의 일 실시예에 따른 무기금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자는 A site가 유기암모늄 대신 알칼리금속인 점을 제외하고는 상술한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 설명과 동일하다. 이때의 알칼리 금속 물질인 A는 Na, K, Rb, Cs 또는 Fr일 수 있다.
- [0071] 따라서, 금속 할라이드 페로브스카이트를 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 예를 들어 설명한다.
- [0072] 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자(100)는 유기 용매에 분산이 가능한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조(110)를 포함할 수 있다. 이때의 유기 용매는 양성자성 용매 또는 비양성자성 용매일 수 있다.
- [0073] 보다 상세하게, 상기 유기 용매는 양성자성 용매, 극성 비양성자성 용매 또는 비양성자성 용매를 포함하고, 상기 양성자성 용매는 이소프로필알콜을 포함하며, 상기 극성 비양성자성 용매는 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide), 감마 부티로락톤(gamma butyrolactone), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone) 또는 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide)를 포함하고, 상기 비양성자성 용매는 다이클로로에틸렌, 트라이클로에틸렌, 클로로포름, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 스타이렌, 다이메틸포름아마이드, 다이메틸설폭사이드, 자일렌, 톨루엔 또는 사이클로헥센을 포함할 수 있다.

- [0074] 또한, 이때의 나노결정입자(100)는 구형, 원기둥, 타원기둥 또는 다각기둥 형태일 수 있다.
- [0075] 또한, 이러한 나노결정입자(100)의 크기는 양자 구속 효과 혹은 양자 크기 효과를 벗어나는 보어 직경 이상이어야 한다. 자세하게는 나노결정입자의 크기가 10 nm 내지 900 nm 이하여야 한다. 더욱 자세하게는 10 nm 내지 30 nm일 수 있다. 한편, 이때의 나노결정입자의 크기는 후술하는 리간드의 길이를 고려하지 않은 크기 즉, 이러한 리간드를 제외한 나머지 부분의 크기를 의미한다.
- [0076] 예컨대, 나노결정입자가 구형인 경우, 나노결정입자의 지름은 10nm 내지 30 nm일 수 있다.
- [0077] 본 발명에 따른 10 nm 내지 30 nm 크기의 나노결정입자는 밴드갭 에너지는 무기 양자점 발광체가 양자구속효과에 따라서 입자크기에 의해서 의존하는 것과 달리 페로브스카이트 결정의 구조에 의해서 결정되는 것을 특징으로 한다.
- [0078] 그러나, 만일, 나노결정입자가 보어직경 미만, 즉 예를 들어 10 nm 미만의 크기를 가지는 경우, 입자 크기에 의해 밴드갭이 변하게 된다. 나아가, 10 nm 미만의 작은 크기의 나노결정입자에서는 입자 크기의 분포를 조절하기 어렵기 때문에 높은 색순도를 구현하기 어려워지는 단점이 있다. 보어직경은 물질의 구조에 따라서 달라질 수 있으나 대체로 10 nm 이상이기 때문에 10 nm 미만의 경우 같은 페로브스카이트 구조를 가지더라도 발광파장이 바뀌게 된다. 하지만 이러한 입자 크기에 따른 발광 파장의 변화는 입자의 합성 및 공정 과정에서 더욱 더 미세한 조절을 요구하기 때문에 대량생산에 불리한 측면이 있다.
- [0079] 만일, 나노결정입자가 보어직경 미만, 즉 예를 들어 10 nm 미만의 크기를 가지는 경우, 나노결정을 오스트발트 라이프닝 (Ostwald ripening) 방법을 이용하여 보어 지름 (Bohr diameter) 이상의 크기를 갖도록 하여 발광효율을 향상시킬 수 있고, 색순도 및 스펙트럼이 사이즈에 영향을 받지 않게 된다.
- [0080] 또한, 만일, 나노결정입자가 30 nm를 초과하는 크기를 가지는 경우, 엑시톤 결합 에너지가 감소하고 상온에서 열적 이온화 및 전하 운반체의 비편재화에 의해서 엑시톤이 발광으로 가지 못하고 자유 전하로 분리되어 소멸하는 이유로 발광효율이 감소될 수 있다.
- [0081] 또한, 이러한 오스트발트 라이프닝 (Ostwald ripening) 방법은 반응 시간에 따라 나노결정입자 크기를 조절할 수 있다.
- [0082] 또한, 이러한 나노결정입자의 밴드갭 에너지는 1 eV 내지 5 eV일 수 있다.
- [0083] 따라서, 나노결정입자의 구성물질 또는 결정구조에 따라 에너지 밴드갭이 정해지므로, 나노결정입자의 구성물질을 조절함으로써, 예컨대 200 nm 내지 1300 nm의 파장을 갖는 빛을 방출할 수 있다.
- [0084] 이러한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 물질은 ABX_3 , A_2BX_4 , ABX_4 또는 $A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ (n 은 2 내지 6사이의 정수)의 구조를 포함하고, 상기 A는 아미디늄계 유기물질 또는 유기암모늄 물질이고, 상기 B는 금속물질이고, 상기 X는 할로젠 원소일 수 있다.
- [0085] 예를 들어, 상기 아미디늄계(amidinium group) 유기물질은 포름아미디늄(formamidinium, $NH_2CH=NH^+$), 아세트아미디늄(acetamidinium, $NH_2C(CH_3)=NH_2^+$) 또는 구아미디늄(Guamidinium, $NHC(NH)=NH^+$)이고, 상기 유기 암모늄 물질은 $(CH_3NH_3)_n$, $((C_xH_{2x+1})_nNH_3)_2(CH_3NH_3)_n$, $(RNH_3)_2$, $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2$, $(CF_3NH_3)_n$, $(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2$ 또는 $(C_nF_{2n+1}NH_3)_2$ 일 수 있다(n 은 1이상인 정수, x 는 1이상인 정수). 이때의 R은 알킬기를 의미한다.
- [0086] 상기 B는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다. 이때의 희토류 금속은 예컨대 Ge, Sn, Pb, Eu 또는 Yb일 수 있다. 또한, 알칼리 토류 금속은 예컨대, Ca 또는 Sr일 수 있다. 또한, 상기 X는 Cl, Br, I 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0087] 한편, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자(110) 표면을 둘러싸는 복수개의 유기리간드들(120)을 더 포함할 수 있다.
- [0088] 상기 유기리간드는 알킬할라이드 또는 카르복실 산을 포함할 수 있다.
- [0089] 상기 알킬할라이드는 alkyl-X의 구조일 수 있다. 이때의 X에 해당하는 할로젠 원소는 Cl, Br 또는 I 등을 포함할 수 있다. 또한, 이때의 alkyl 구조에는 C_nH_{2n+1} 의 구조를 가지는 비고리형 알킬(acyclic alkyl), $C_nH_{2n+1}OH$ 등

의 구조를 가지는 일차 알코올(primary alcohol), 이차 알코올(secondary alcohol), 삼차 알코올(tertiary alcohol), alkyl-N의 구조를 가지는 알킬아민(alkylamine) (ex. Hexadecyl amine, 9-Octadecenylamine 1-Amino-9-octadecene ($C_{19}H_{37}N$)), p-치환된 아닐린(p-substituted aniline), 페닐 암모늄(phenyl ammonium) 또는 플루오린 암모늄(fluorine ammonium)을 포함할 수 있지만 이것으로 제한되는 것은 아니다.

[0090] 상기 카르복실 산은 4,4'-아조비스(4-시아노팔레릭 에시드) (4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid)), 아세트 에시드(Acetic acid), 5-마이너살리실릭 에시드 (5-Aminosalicylic acid), 아크릴릭 에시드 (Acrylic acid), L-아스펜틱 에시드 (L-Aspartic acid), 6-브로헥사노익 에시드 (6-Bromohexanoic acid), 프로모아세트 에시드 (Bromoacetic acid), 다이클로로 아세트 에시드 (Dichloro acetic acid), 에틸렌디아민테트라아세트 에시드 (Ethylenediaminetetraacetic acid), 이소부티릭 에시드 (Isobutyric acid), 이타코닉 에시드 (Itaconic acid), 말레익 에시드 (Maleic acid), r-말레이미도부티릭 에시드 (r-Maleimidobutyric acid), L-말릭 에시드 (L-Malic acid), 4-나이트로벤조익 에시드 (4-Nitrobenzoic acid) 또는 1-파이렌카르복실릭 에시드 (1-Pyrenecarboxylic acid), 올레익 에시드 (oleic acid) 을 포함할 수 있다.

[0091] 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자는 할로젠 원소 치환에 따라 다양한 밴드갭을 가지는 나노결정입자를 제공할 수 있다.

[0092] 예를 들어, $CH_3NH_3PbCl_3$ 유무기 페로브스카이트 나노결정구조를 포함하는 나노결정입자는 약 3.1 eV의 밴드갭 에너지를 가질 수 있다. 또한, $CH_3NH_3PbBr_3$ 유무기 페로브스카이트 나노결정구조를 포함하는 나노결정입자는 약 2.3 eV의 밴드갭 에너지를 가질 수 있다. 또한, $CH_3NH_3PbI_3$ 유무기 페로브스카이트 나노결정구조를 포함하는 나노결정입자는 약 1.5 eV의 밴드갭 에너지를 가질 수 있다.

[0093] 또한, 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자는 유기원소 치환에 따라 다양한 밴드갭을 가지는 나노결정입자를 제공할 수 있다.

[0094] 예를 들어, $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbBr_4$ 에서 $n=4$ 일때 약 3.5 eV의 밴드갭을 가지는 나노결정입자를 제공할 수 있다. 또한, $n=5$ 일때, 약 3.33 eV의 밴드갭을 가지는 나노결정입자를 제공할 수 있다. 또한, $n=7$ 일때, 약 3.34 eV의 밴드갭을 가지는 나노결정입자를 제공할 수 있다. 또한, $n=12$ 일때, 약 3.52 eV의 밴드갭을 가지는 나노결정입자를 제공할 수 있다.

[0095] 또한, 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자는 중심금속 치환에 따라 다양한 밴드갭을 가지는 나노결정입자를 제공할 수 있다.

[0096] 예를 들어, $CH_3NH_3PbI_3$ 유무기 페로브스카이트 나노결정구조를 포함하는 나노결정입자는 약 1.5 eV의 밴드갭 에너지를 가질 수 있다. 또한, $CH_3NH_3Sn_{0.3}Pb_{0.7}I$ 유무기 페로브스카이트 나노결정구조를 포함하는 나노결정입자는 약 1.31 eV의 밴드갭 에너지를 가질 수 있다. 또한, $CH_3NH_3Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$ 유무기 페로브스카이트 나노결정구조를 포함하는 나노결정입자는 약 1.28 eV의 밴드갭 에너지를 가질 수 있다. 또한, $CH_3NH_3Sn_{0.7}Pb_{0.3}I_3$ 유무기 페로브스카이트 나노결정구조를 포함하는 나노결정입자는 약 1.23 eV의 밴드갭 에너지를 가질 수 있다. 또한, $CH_3NH_3Sn_{0.9}Pb_{0.1}I_3$ 유무기 페로브스카이트 나노결정구조를 포함하는 나노결정입자는 약 1.18 eV의 밴드갭 에너지를 가질 수 있다. 또한, $CH_3NH_3SnI_3$ 유무기 페로브스카이트 나노결정구조를 포함하는 나노결정입자는 약 1.1 eV의 밴드갭 에너지를 가질 수 있다. 또한, $CH_3NH_3Pb_xSn_{1-x}Br_3$ 유무기 페로브스카이트 나노결정구조를 포함하는 나노결정입자는 1.9 eV 내지 2.3 eV의 밴드갭 에너지를 가질 수 있다. 또한, $CH_3NH_3Pb_xSn_{1-x}Cl_3$ 유무기 페로브스카이트 나노결정구조를 포함하는 나노결정입자는 2.7 eV 내지 3.1 eV의 밴드갭 에너지를 가질 수 있다.

[0098] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법을 나타낸 모식도이다.

[0099] 도 4(a)를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법은 양성자성 용매에 유무기 하이브리드 페로브스카이트가 녹아있는 제1 용액 및 비양성자성 용매에 계면활성제가 녹아있는 제2 용액을 준비하는 단계 및 상기 제1 용액을 상기 제2 용액에 섞어 나노결정입자를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0100] 즉, 역 나노-에멀전(Inverse nano-emulsion) 법을 통하여 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나

노결정입자를 제조할 수 있다.

- [0101] 이하, 보다 구체적으로 설명하면,
- [0102] 먼저, 양성자성(protic) 용매에 유기 하이브리드 페로브스카이트가 녹아있는 제1 용액 및 비양성자성(aprotic) 용매에 계면활성제가 녹아있는 제2 용액을 준비한다.
- [0103] 이때의 양성자 용매 이소프로필알콜을 포함할 수 있으며, 이외에도 극성 비양성자성 용매 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide), 감마 부티로락톤(gamma butyrolactone), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone) 또는 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide)를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0104] 또한, 이때의 유기 하이브리드 페로브스카이트는 삼차원적인 결정구조 또는 이차원적인 결정구조를 갖는 물질일 수 있다.
- [0105] 예를 들어, 삼차원적인 결정구조를 갖는 유기 하이브리드 페로브스카이트는 ABX_3 구조일 수 있다. 또한, 이차원적인 결정구조를 갖는 유기 하이브리드 페로브스카이트는 ABX_3 , A_2BX_4 , ABX_4 또는 $A_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (n은 2 내지 6사이의 정수)의 구조일 수 있다.
- [0106] 이때의 A는 아미디늄계 유기물질 또는 유기암모늄 물질이고, 상기 B는 금속 물질이고, 상기 X는 할로젠 원소이다.
- [0107] 예를 들어, 상기 아미디늄계(amidinium group) 유기물질은 폼아미디늄(formamidinium, $NH_2CH=NH^+$), 아세트아미디늄(acetamidinium, $NH_2C(CH_3)=NH_2^+$) 또는 구아미디늄(Guamidinium, $NHC(NH_2)=NH^+$)이고, 상기 유기 암모늄 물질은 $(CH_3NH_3)_n$, $((C_xH_{2x+1})_nNH_3)_2(CH_3NH_3)_n$, $(RNH_3)_2$, $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2$, $(CF_3NH_3)_2$, $(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2$ 또는 $(C_nF_{2n+1}NH_3)_2$ 일 수 있다(n은 1이상인 정수, x는 1이상인 정수).
- [0108] 또한, 상기 B는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi, Po 또는 이들의 조합일 수 있다. 이때의 희토류 금속은 예컨대 Ge, Sn, Pb, Eu 또는 Yb일 수 있다. 또한, 알칼리 토류 금속은 예컨대, Ca 또는 Sr일 수 있다. 또한, 상기 X는 Cl, Br, I 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0109] 한편, 이러한 페로브스카이트는 AX 및 BX_2 를 일정 비율로 조합하여 준비할 수 있다. 즉, 제1 용액은 양성자성 용매에 AX 및 BX_2 를 일정 비율로 녹여서 형성될 수 있다. 예를 들어, 양성자성 용매에 AX 및 BX_2 를 2:1 비율로 녹여서 A_2BX_3 유기 하이브리드 페로브스카이트가 녹아있는 제1 용액을 준비할 수 있다.
- [0110] 또한, 이때의 비양성자성 용매는 다이클로로에틸렌, 트라이클로로에틸렌, 클로로포름, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 스타이렌, 다이메틸폼아마이드, 다이메틸설폭사이드, 자일렌, 톨루엔 또는 사이클로헥센을 포함할 수 있지만 이것으로 제한되는 것은 아니다.
- [0111] 또한, 계면활성제는 알킬 할라이드 계면활성제로 alkyl-X의 구조일 수 있다. 이때의 X에 해당하는 할로젠 원소는 Cl, Br 또는 I 등을 포함할 수 있다. 또한, 이때의 alkyl 구조에는 C_nH_{2n+1} 의 구조를 가지는 비고리형 알킬(acyclic alkyl), $C_nH_{2n+1}OH$ 등의 구조를 가지는 일차 알코올(primary alcohol), 이차 알코올(secondary alcohol), 삼차 알코올(tertiary alcohol), alkyl-N의 구조를 가지는 알킬아민(alkylamine) (ex. Hexadecylamine, 9-Octadecenylamine 1-Amino-9-octadecene ($C_{19}H_{37}N$)), p-치환된 아닐린(p-substituted aniline), 페닐 암모늄(phenyl ammonium) 또는 플루오린 암모늄(fluorine ammonium)을 포함할 수 있지만 이것으로 제한되는 것은 아니다.
- [0112] 또한, 계면활성제는 4,4'-아조비스(4-시아노팔레릭 에시드) (4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid)), 아세트 에시드(Acetic acid), 5-마이너살리실릭 에시드 (5-Aminosalicylic acid), 아크리릭 에시드 (Acrylic acid), L-아스펜틱 에시드 (L-Aspartic acid), 6-브로헥사노익 에시드 (6-Bromohexanoic acid), 프로모아세트 에시드 (Bromoacetic acid), 다이클로로 아세트 에시드 (Dichloro acetic acid), 에틸렌디아민테트라세트 에시드 (Ethylenediaminetetraacetic acid), 이소부티릭 에시드 (Isobutyric acid), 이타코닉 에시드 (Itaconic acid), 말레익 에시드 (Maleic acid), r-말레이미도부티릭 에시드 (r-Maleimidobutyric acid), L-말릭 에시드 (L-Malic acid), 4-나이트로벤조익 에시드 (4-Nitrobenzoic acid) 또는 1-피이렌카르복실릭 에시드 (1-Pyrenecarboxylic acid), 올레익 에시드 (oleic acid)와 같이 카르복실산($COOH$)을 포함할 수 있지만 이것으로

로 제한되는 것은 아니다.

- [0114] 그 다음에, 상기 제1 용액을 상기 제2 용액에 섞어 나노결정입자를 형성한다.
- [0115] 상기 제1 용액을 상기 제2 용액에 섞어 나노결정입자를 형성하는 단계는, 상기 제2 용액에 상기 제1 용액을 한 방울씩 떨어뜨려 섞는 것이 바람직하다. 또한, 이때의 제2 용액은 교반을 수행할 수 있다. 예를 들어, 강하게 교반중인 알킬 할라이드 계면활성제가 녹아 있는 제2 용액에 유무기 페로브스카이트(OIP)가 녹아 있는 제2 용액을 천천히 한방울씩 첨가하여 나노결정입자를 합성할 수 있다.
- [0116] 이 경우, 제1 용액을 제2 용액에 떨어뜨려 섞게 되면 용해도 차이로 인해 제2 용액에서 유무기 페로브스카이트(OIP)가 석출(precipitation)된다. 그리고 제2 용액에서 석출된 유무기 페로브스카이트(OIP)를 알킬 할라이드 계면활성제가 표면을 안정화하면서 잘 분산된 유무기 페로브스카이트 나노결정(OIP-NC)을 생성하게 된다. 따라서, 유무기 페로브스카이트 나노결정 및 이를 둘러싸는 복수개의 알킬할라이드 유기리간드들을 포함하는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 제조할 수 있다.
- [0117] 한편, 이러한 유무기 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 알킬 할라이드 계면활성제의 길이 또는 형태 인자(shape factor) 및 양 조절을 통해 제어할 수 있다. 예컨대, 형태 인자 조절은 선형, tapered 또는 역삼각 모양의 surfactant를 통해 크기를 제어할 수 있다.
- [0118] 한편, 이와 같이 생성되는 유무기 페로브스카이트 나노결정의 크기는 양자 구속 효과를 넘어서는 보어 직경 이상의 범위에서 10 nm 내지 30 nm인 것이 바람직하다. 만일 유무기 페로브스카이트 나노결정의 크기를 30 nm를 초과하여 형성할 경우 큰 나노결정 안에서 열적 이온화 및 전하 운반체의 비편재화에 의해서 엑시톤이 발광으로 가지 못하고 자유 전하로 분리되어 소멸되는 근본적인 문제가 있을 수 있다.
- [0119] 또한, 보어직경 미만 즉, 10 nm 미만의 크기를 가지는 나노결정입자의 경우, 입자 크기에 의해 밴드갭이 변하게 되는데, 10 nm 미만의 작은 크기의 나노결정입자에서는 사이즈가 작아짐에 따라 사이즈 조절이 어렵고, 색순도 및 스펙트럼이 사이즈에 영향 받으며 나노결정 표면의 결함(defect)때문에 오히려 효율이 감소한다는 단점이 있을 수 있다.
- [0120] 반면, 나노결정입자가 보어직경 미만, 즉 예를 들어 10 nm 미만의 크기를 가지는 경우, 나노결정을 오스트발트 라이프닝(Ostwald ripening) 방법을 이용하여 보어 지름(Bohr diameter) 이상의 크기를 갖도록 하여 발광효율을 향상시키고, 색순도 및 스펙트럼이 사이즈에 영향을 받지 않도록 할 수 있다.
- [0121] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자는 코어-셸 구조를 가질 수 있다.
- [0123] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 설명한다.
- [0124] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 및 이의 에너지밴드다이아그램을 나타낸 모식도이다.
- [0125] 도 5(a)를 참조하면, 본 발명에 따른 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자(100')는 코어(115) 및 코어(115)를 둘러싸는 셸(130) 구조인 것을 알 수 있다. 이때 코어(115)보다 밴드갭이 큰 물질을 셸(130) 물질로 이용할 수 있다.
- [0126] 이때 도 5(b)를 참조하면, 코어(115)의 에너지 밴드갭보다 셸(130)의 에너지 밴드갭이 더 큰 바, 엑시톤이 코어 페로브스카이트에 좀더 잘 구속되도록 할 수 있다.
- [0127] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법을 나타낸 모식도이다.
- [0128] 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법은 양성자성 용매에 제1 유무기 하이브리드 페로브스카이트가 녹아있는 제1 용액 및 비양성자성 용매에 알킬 할라이드 계면활성제가 녹아있는 제2 용액을 준비하는 단계, 상기 제1 용액을 상기 제2 용액에 섞어 제1 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조를 포함하는 코어를 형성하는 단계 및 상기 코어를 둘러싸되 상기 코어보다 밴드갭이 큰 물질을 포함하는 셸을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0129] 도 6(a)를 참조하면, 비양성자성 용매에 알킬 할라이드 계면활성제가 녹아있는 제2 용액에 양성자성 용매에 유

무기 하이브리드 페로브스카이트가 녹아있는 제1 용액을 한방울씩 첨가한다.

- [0130] 도 6(b)를 참조하면, 제2 용액에 제1 용액을 첨가하면, 용해도 차이로 인해 제2 용액에서 유무기 하이브리드 페로브스카이트가 석출되고, 이러한 석출된 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 알킬 할라이드 계면활성제가 둘러싸면서 표면을 안정화하면서 잘 분산된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정 코어(115)를 포함하는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자(100)를 생성하게 된다. 이때 나노결정 코어(115)는 알킬 할라이드 유기 리간드들(120)에 의해 둘러싸이게 된다.
- [0131] 도 6(a) 및 도 6(b)와 관련하여 도 4에서 상술한 바와 동일한 바, 자세한 설명은 생략한다.
- [0132] 도 6(c)를 참조하면, 상기 코어(115)를 둘러싸되 상기 코어(115)보다 밴드갭이 큰 물질을 포함하는 셸(130)을 형성하여 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자(100')를 제조할 수 있다.
- [0133] 이러한 셸을 형성하는 방법들에 대하여 아래와 같은 다섯가지 방법을 이용할 수 있다.
- [0134] 첫번째 방법으로 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액 또는 무기물 반도체 물질 용액을 이용하여 셸을 형성할 수 있다. 즉, 상기 제2 용액에 상기 제1 유무기 하이브리드 페로브스카이트보다 밴드갭이 큰 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 무기물 반도체 물질이 녹아있는 제3 용액을 첨가하여 상기 코어를 둘러싸는 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정 또는 무기물 반도체 물질 또는 유기 고분자를 포함하는 셸을 형성할 수 있다.
- [0135] 예를 들어, 상술한 방법 (Inverse nano-emulsion 법)을 통하여 생성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 (MAPbBr₃) 용액을 강하게 교반하면서, MAPbBr₃보다 밴드갭이 큰 유무기 하이브리드 페로브스카이트(MAPbCl₃) 용액, 또는 ZnS 또는 금속산화물(metal oxide)와 같은 무기반도체 물질 용액, 또는 폴리에틸렌글리콜 (polyethylene glycol), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리바이닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine), 폴리바이닐알코올(PVA)와 같은 유기 고분자를 천천히 한방울씩 떨어뜨려 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정(MAPbCl₃) 또는 무기물 반도체 물질을 포함하는 셸을 형성할 수 있다. 이때의 MA는 메틸암모늄을 의미한다.
- [0136] 이는 코어 페로브스카이트와 셸 페로브스카이트가 서로 섞여 열로이(alloy)형태를 만들거나 달라붙는 성질이 있기 때문에 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정을 합성할 수 있다.
- [0137] 따라서, MAPbBr₃/MAPbCl₃ 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성할 수 있다.
- [0139] 두번째 방법으로, 유기암모늄 할로젠화물 용액을 이용하여 셸을 형성할 수 있다. 즉, 상기 제2 용액에 유기암모늄 할로젠화물 용액을 다량 첨가한 후 교반하여 상기 코어를 둘러싸는 상기 코어보다 밴드갭이 큰 셸을 형성할 수 있다.
- [0140] 예를 들어, 상기와 같은 방법 (Inverse nano-emulsion 법)을 통하여 생성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 (MAPbBr₃) 용액에 MACl 용액을 넣고 강하게 교반하여 excess한 MACl에 의해 표면의 MAPbBr₃가 MAPbBr_{3-x}Cl_x로 변환되어 셸(Shell)이 형성될 수 있다.
- [0141] 따라서, MAPbBr₃/MAPbBr_{3-x}Cl_x 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성할 수 있다.
- [0143] 세번째 방법으로, 열분해/합성 방법을 이용하여 셸을 형성할 수 있다. 즉, 상기 제2 용액을 열처리 하여 상기 코어의 표면을 열분해시킨 후, 상기 열처리된 제2 용액에 유기암모늄 할로젠화물 용액을 첨가하여 다시 표면을 합성시켜 상기 코어를 둘러싸는 상기 코어보다 밴드갭이 큰 셸을 형성할 수 있다.
- [0144] 예를 들어, 상기와 같은 방법 (Inverse nano-emulsion 법)을 통하여 생성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 (MAPbBr₃) 용액을 열처리 하여 표면이 PbBr₂로 변화되도록 열분해시킨 후, MACl 용액을 첨가하여 다시 표면이 MAPbBr₂Cl로 되도록 합성시켜 셸을 형성할 수 있다.
- [0145] 따라서, MAPbBr₃/MAPbBr₂Cl 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성할 수 있다.
- [0146] 따라서, 본 발명에 따라 형성된 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자는 코어보다 밴드갭이 큰 물질로 셸을 형성함으로써 엑시톤이 코어에 좀더 잘 구속되도록 하고, 공기중에 안정한 페로브스카이

트 혹은 무기 반도체를 사용하여 코어 페로브스카이트가 공기중에 노출되지 않도록 하여 나노결정의 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0148] 네번째 방법으로 유기물 반도체 물질 용액을 이용하여 셸을 형성할 수 있다. 즉, 제2 용액에는 유무기 하이브리드 페로브스카이트보다 밴드갭이 큰 유기물 반도체 물질이 미리 녹아있고, 이러한 제2 용액에 상술한 제1 유무기 하이브리드 페로브스카이트가 녹아있는 제1 용액을 첨가하여 상기 제1 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정을 포함하는 코어 및 이러한 코어를 둘러싸는 유기물 반도체 물질을 포함하는 셸을 형성할 수 있다.

[0149] 이는 코어 페로브스카이트 표면에 유기 반도체 물질이 달라붙는 성질이 있기 때문에 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 합성 할 수 있다.

[0150] 따라서, MAPbBr₃-유기 반도체 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 형성할 수 있다.

[0152] 다섯번째 방법으로는, 선택적 추출(selective extraction) 방법을 이용하여 셸을 형성할 수 있다. 즉, 상기 제1 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정을 포함하는 코어가 형성된 제2 용액에 IPA용매를 소량 넣어줌으로써 나노결정 표면에서 MABr을 선택적으로 추출하여 표면을 PbBr₂만으로 형성하여 상기 코어를 둘러싸는 상기 코어보다 밴드갭이 큰 셸을 형성할 수 있다.

[0153] 예를 들어, 상기와 같은 방법(Inverse nano-emulsion 법)을 통하여 생성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트(MAPbBr₃) 용액에 IPA를 소량 넣어줌으로써, 나노결정 표면의 MABr만 선택적으로 녹여 표면에 PbBr₂만 남게 하도록 추출하여 PbBr₂ 셸을 형성할 수 있다.

[0154] 즉, 이때 선택적 추출을 통하여 MAPbBr₃ 표면의 MABr가 제거될 수 있다.

[0155] 따라서, MAPbBr₃-PbBr₂ 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 형성할 수 있다.

[0157] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래디언트(gradient) 조성 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 나타낸 모식도이다.

[0158] 도 7을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 그래디언트 조성을 가지는 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자(100")는 유기 용매에 분산이 가능한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조(140)를 포함하고, 상기 나노결정구조(140)는 중심에서 외부방향으로 갈수록 조성이 변하는 그래디언트 조성 구조를 갖는다. 이때의 유기 용매는 양성자성 용매 또는 비양성자성 용매일 수 있다.

[0159] 이때의 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 ABX_{3-m}X'_m, A₂BX_{4-l}X'_l 또는 ABX_{4-k}X'_k의 구조이고, 상기 A는 아미디늄계 유기물질 또는 유기암모늄 물질이고, 상기 B는 금속 물질이고, 상기 X는 Br이고, 상기 X'는 Cl일 수 있다. 그리고, 상기 m, l 및 k값은 상기 나노결정구조(140)의 중심에서 외부방향으로 갈수록 증가하는 것을 특징으로 한다.

[0160] 따라서, 나노결정구조(140)의 중심에서 외부방향으로 갈수록 에너지 밴드갭이 증가하는 구조가 된다.

[0161] 예를 들어, 상기 아미디늄계(amidinium group) 유기물질은 포름아미디늄(formamidinium, NH₂CH=NH⁺), 아세트아미디늄(acetamidinium, NH₂C(CH₃)=NH₂⁺) 또는 구아미디늄(Guamidinium, NHC(NH)=NH⁺)이고, 상기 유기 암모늄 물질은 (CH₃NH₃)_n, ((C_xH_{2x+1})_nNH₃)₂(CH₃NH₃)_n, (RNH₃)₂, (C_nH_{2n+1}NH₃)₂, (CF₃NH₃)₂, (CF₃NH₃)_n, ((C_xF_{2x+1})_nNH₃)₂(CF₃NH₃)_n, ((C_xF_{2x+1})_nNH₃)₂ 또는 (C_nF_{2n+1}NH₃)₂일 수 있다(n은 1이상인 정수, x는 1이상인 정수).

[0162] 상기 B는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi, Po 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0163] 한편, 상기 m, l 및 k값은 상기 나노결정구조의 중심에서 외부방향으로 갈수록 점진적으로 증가할 수 있다. 따라서, 이러한 조성변화에 따라 에너지 밴드갭이 점진적으로 증가할 수 있다.

[0164] 또 다른 예로, 상기 m, l 및 k값은 상기 나노결정구조의 중심에서 외부방향으로 갈수록 계단형태로 증가할 수

있다. 따라서, 이러한 조성변화에 따라 에너지 밴드갭이 계단형태로 증가할 수 있다.

- [0165] 또한, 이러한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조(140)를 둘러싸는 복수개의 유기리간드들(120)을 더 포함할 수 있다. 상기 유기리간드(120)는 알킬할라이드를 포함할 수 있다. 이러한 알킬 할라이드는 alkyl-X의 구조일 수 있다. 이때의 X에 해당하는 할로젠 원소는 Cl, Br 또는 I 등을 포함할 수 있다. 또한, 이때의 alkyl 구조에는 C_nH_{2n+1} 의 구조를 가지는 비고리형 알킬(acyclic alkyl), $C_nH_{2n+1}OH$ 등의 구조를 가지는 일차 알코올(primary alcohol), 이차 알코올(secondary alcohol), 삼차 알코올(tertiary alcohol), alkyl-N의 구조를 가지는 알킬아민(alkylamine) (ex. Hexadecyl amine, 9-Octadecenylamine 1-Amino-9-octadecene ($C_{19}H_{37}N$)), p-치환된 아닐린(p-substituted aniline), 페닐 암모늄(phenyl ammonium) 또는 플루오린 암모늄(fluorine ammonium)을 포함할 수 있지만 이것으로 제한되는 것은 아니다.
- [0166] 따라서, 나노결정구조를 그래디언트 얼로이 (gradient-alloy) 타입으로 만들어 나노결정구조 외부에 다량 존재하는 페로브스카이트와 내부에 다량 존재하는 페로브스카이트의 함량을 점진적으로 변화시킬 수 있다. 이러한 나노결정구조 내의 점진적인 함량 변화는 나노결정구조 내의 분율을 균일하게 조절하고, 표면 산화를 줄여 내부에 다량 존재하는 페로브스카이트 안에서의 엑시톤 구속(exciton confinement)을 향상시켜 발광 효율을 증가시킬 뿐만 아니라 내구성-안정성도 증가시킬 수 있다.
- [0168] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래디언트 조성을 가지는 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법을 설명한다.
- [0169] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래디언트 조성을 가지는 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법은 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 준비하는 단계 및 상기 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 열처리하여 상호확산을 통해 그래디언트 조성을 갖도록 형성하는 단계를 포함한다.
- [0170] 먼저, 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 준비한다. 이와 관련한 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법은 도 6을 참조하여 상술한 바와 동일한 바, 자세한 설명은 생략한다.
- [0171] 그 다음에, 상기 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 열처리하여 상호확산을 통해 그래디언트 조성을 갖도록 형성할 수 있다.
- [0172] 예를 들어, 코어-셸 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 고온에서 어닐링 하여 solid solution 상태로 만든 후, 열처리에 의해 interdiffusion을 통해 gradient 조성을 가지도록 한다.
- [0173] 예를 들어, 상기 열처리 온도는 100 °C 내지 150 °C일 수 있다. 이러한 열처리 온도로 어닐링함으로써 상호확산을 유도할 수 있다.
- [0175] 본 발명의 다른 실시예에 따른 그래디언트 조성을 가지는 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법은 제1 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정 코어를 형성하는 단계 및 상기 코어를 둘러싸는 그래디언트 조성을 갖는 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정 셸을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0176] 먼저, 제1 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정 코어를 형성한다. 이에 대하여는 상술한 나노결정 코어를 형성하는 방법과 동일한바 자세한 설명은 생략한다.
- [0177] 그 다음에, 상기 코어를 둘러싸는 그래디언트 조성을 갖는 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정 셸을 형성한다.
- [0178] 상기 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 $ABX_{3-m}X'_m$, $A_2BX_{4-l}X'_l$ 또는 $ABX_{4-k}X'_k$ 의 구조이고, 상기 A는 아미디늄계 유기물질 또는 유기암모늄 물질이고, 상기 B는 금속 물질이고, 상기 X는 Br이고, 상기 X'는 Cl일 수 있다.
- [0179] 따라서, 상기 제2 용액에 상기 m, l 또는 k값을 증가시키면서 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트가 녹아있는 제3 용액을 첨가할 수 있다.
- [0180] 즉, 상기 $ABX_{3-m}X'_m$, $A_2BX_{4-l}X'_l$ 또는 $ABX_{4-k}X'_k$ 의 조성이 제어된 용액을 연속적으로 떨어뜨려, 연속적으로 조성이 변화되는 셸을 형성할 수 있다.
- [0182] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래디언트 조성을 가지는 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노

결정입자 및 이의 에너지밴드 다이어그램을 나타낸 모식도이다.

- [0183] 도 8(a)를 참조하면, 본 발명에 따른 나노결정입자(100")는 함량이 변하는 그래디언트 조성을 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조(140)인 것을 알 수 있다. 이때 도 8(b)를 참조하면, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조(140)의 중심에서 외부방향으로 갈수록 물질의 조성을 변화시킴으로써 에너지 밴드갭이 중심에서 외부방향으로 증가하도록 제조할 수 있다.
- [0185] 한편, 본 발명에 따른 페로브스카이트 나노결정입자는 도핑된 페로브스카이트 나노결정입자일 수 있다.
- [0186] 상기 도핑된 페로브스카이트는 ABX_3 , A_2BX_4 , ABX_4 또는 $A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ (n은 2 내지 6사이의 정수)의 구조를 포함하고, 상기 A의 일부가 A'로 치환되거나, 상기 B의 일부가 B'로 치환되거나, 상기 X의 일부가 X'로 치환된 것을 특징으로 하고, 상기 A 및 A'는 아미디늄계 유기물질 또는 유기암모늄 물질이고, 상기 B 및 B'는 금속물질이고, 상기 X 및 X'는 할로젠 원소일 수 있다.
- [0187] 이때, 상기 아미디늄계(amidinium group) 유기물질은 포름아미디늄(formamidinium, $NH_2CH=NH^+$), 아세트아미디늄(acetamidinium, $NH_2C(CH_3)=NH_2^+$) 또는 구아미디늄(Guamidinium, $NHC(NH_2)=NH^+$)이고, 유기암모늄 물질은 $(CH_3NH_3)_n$, $((C_xH_{2x+1})_nNH_3)_2(CH_3NH_3)_n$, $(RNH_3)_2$, $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2$, $(CF_3NH_3)_n$, $(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2$ 또는 $(C_nF_{2n+1}NH_3)_2$ 일 수 있다(n은 1이상인 정수, x는 1이상인 정수). 또한, 상기 B 및 B'는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi 또는 Po이고, 상기 X 및 X'는 Cl, Br 또는 I일 수 있다.
- [0188] 또한, 상기 A의 일부가 A'로 치환되거나, 상기 B의 일부가 B'로 치환되거나, 상기 X의 일부가 X'로 치환된 비율이 0.1% 내지 5%인 것을 특징으로 한다.
- [0189] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 도핑된 페로브스카이트 나노결정 입자 및 이의 에너지밴드 다이어그램을 나타낸 모식도이다.
- [0190] 도 9(a)는 도핑원소(111)가 도핑된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조(110)의 부분절단한 모식도이다. 도 9(b)는 이러한 도핑된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조(110)의 밴드 다이어그램이다.
- [0191] 도 9(a) 및 도 9(b)를 참조하면, 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 도핑을 통해 반도체 타입을 n-type이나 p-type으로 바꿀 수 있다. 예를 들어, $MAPbI_3$ 의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정을 Cl로 일부 도핑할 경우 n-type으로 바뀌 전기광학적 특성을 조절할 수 있다. 이때의 MA는 메틸암모늄이다.
- [0192] 본 발명의 일 실시예에 따른 도핑된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 설명한다. 역 나노-에멀전(Inverse nano-emulsion) 법을 통하여 제조하는 방법을 예로 설명한다.
- [0193] 먼저, 비양성자성 용매에 알킬 할라이드 계면활성제가 녹아있는 제2 용액에 양성자성 용매에 도핑된 유무기 하이브리드 페로브스카이트가 녹아있는 제1 용액을 한방울씩 첨가한다.
- [0194] 이때의 양성자 용매 이소프로필알콜을 포함할 수 있으며, 이외에도 극성 비양성자성 용매 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide), 감마 부티로락톤(gamma butyrolactone), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone) 또는 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide)를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0195] 이때의 도핑된 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 ABX_3 , A_2BX_4 , ABX_4 또는 $A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ 의 구조를 포함하고, 상기 A의 일부가 A'로 치환되거나, 상기 B의 일부가 B'로 치환되거나, 상기 X의 일부가 X'로 치환된 것을 특징으로 한다.
- [0196] 이때의 A 및 A'는 아미디늄계 유기물질 또는 유기암모늄 물질이고, 상기 B 및 B'는 금속물질이고, 상기 X 및 X'는 할로젠 원소일 수 있다.
- [0197] 예를 들어, 상기 아미디늄계(amidinium group) 유기물질은 포름아미디늄(formamidinium, $NH_2CH=NH^+$), 아세트아미디늄(acetamidinium, $NH_2C(CH_3)=NH_2^+$) 또는 구아미디늄(Guamidinium, $NHC(NH_2)=NH^+$)이고, 상기 유기 암모늄 물질은 $(CH_3NH_3)_n$, $((C_xH_{2x+1})_nNH_3)_2(CH_3NH_3)_n$, $(RNH_3)_2$, $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2$, $(CF_3NH_3)_n$, $(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2(CF_3NH_3)_n$,

$((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2$ 또는 $(C_nF_{2n+1}NH_3)_2$ 일 수 있다(n 은 1이상인 정수, x 는 1이상인 정수).

- [0198] 또한, 상기 B 및 B'는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi 또는 Po일 수 있다. 이때의 희토류 금속은 예컨대 Ge, Sn, Pb, Eu 또는 Yb일 수 있다. 또한, 알칼리 토류 금속은 예컨대, Ca 또는 Sr일 수 있다. 또한, 상기 X 및 X'는 Cl, Br 또는 I 일 수 있다.
- [0199] 또한, 이때의 A와 A'는 서로 다른 유기물이고, B와 B'는 서로 다른 금속이고, X와 X'는 서로 다른 할로겐 원소이다. 나아가, 도핑되는 X'는 X와 합금(alloy) 형성되지 않는 원소를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0200] 예를 들어, DMF 용매에 CH_3NH_3I , PbI_2 및 $PbCl_2$ 를 첨가하여 제1 용액을 형성할 수 있다. 이때, CH_3NH_3I : PbI_2 및 $PbCl_2$ 의 몰비율을 1:1 비율로 하고 PbI_2 : $PbCl_2$ 의 몰비율을 97:3으로 설정할 수 있다.
- [0201] 한편, 이때의 AX의 합성예로서, A가 CH_3NH_3 , X가 Br일 경우, CH_3NH_2 (methylamine)과 HBr(hydroiodic acid)을 질 소분위기에서 녹여 용매 증발을 통해 CH_3NH_3Br 을 얻을 수 있다.
- [0202] 그 다음에, 제2 용액에 제1 용액을 첨가하면, 용해도 차이로 인해 제2 용액에서 도핑된 유무기 하이브리드 페로브스카이트가 석출되고, 이러한 석출된 도핑된 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 알킬 할라이드 계면활성제가 둘러싸면서 표면을 안정화하면서 잘 분산된 도핑된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조를 포함하는 도핑된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자(100)를 생성하게 된다. 이때 도핑된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 표면은 알킬 할라이드인 유기 리간드들이 둘러싸이게 된다.
- [0203] 이후, 알킬 할라이드 계면활성제가 녹아있는 비양성자성 용매에 분산되어있는 도핑된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 포함한 양성자성 용매를 열을 가해 선택적으로 증발 시키거나, 양성자성 용매와 비양성자성 용매와 모두 녹을 수 있는 코솔벤트(co-solvent)를 첨가하여 나노결정입자를 포함한 양성자성 용매를 선택적으로 비양성자성 용매로부터 추출하여 도핑된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 얻을 수 있다.
- [0205] 본 발명의 일 실시예에 따른 오스트발트 라이프닝 방법을 이용한 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법을 설명한다.
- [0206] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 나노결정입자 제조방법은 유기 용매에 분산이 가능하면서 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정구조를 포함하는 제1 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하는 단계 및 상기 형성된 제1 페로브스카이트 나노결정입자를 오스트발트 라이프닝 방법을 수행하여 지름을 증가시켜 제2 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0207] 이러한 제1 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하는 단계는 도 1 내지 도 9을 참조하여 설명한 방법과 동일한바, 자세한 내용은 생략한다.
- [0208] 예를 들어, 제1 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하는 단계는 양성자성 용매에 유기금속 할라이드 페로브스카이트가 녹아있는 제1 용액 및 비양성자성 용매에 알킬 할라이드 또는 카르복실 산 계면활성제가 녹아있는 제2 용액을 준비하는 단계 및 상기 제1 용액을 상기 제2 용액에 섞어 나노결정입자를 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 용액을 상기 제2 용액에 섞어 나노결정입자를 형성하는 단계는, 상기 제2 용액에 상기 제1 용액을 한방울씩 떨어뜨려 섞는 것을 특징으로 한다.
- [0209] 그 다음에, 상기 형성된 제1 페로브스카이트 나노결정입자를 오스트발트 라이프닝 방법을 수행하여 지름을 증가시켜 제2 페로브스카이트 나노결정입자를 형성할 수 있다.
- [0210] 제1 페로브스카이트 나노결정입자의 제조방법에 의해 형성된 나노결정입자의 크기 분포가 큰 문제가 있다. 즉, 제1 페로브스카이트 나노결정입자의 형성방법을 통하여 나노결정입자가 10 nm 내지 30 nm의 지름을 갖도록 만들어도, 크기 분포(size distribution) 때문에 10 nm 보다 작은 나노결정이 생기게 된다.
- [0211] 따라서, 오스트발트 라이프닝 방법을 이용함으로써 작은 나노결정의 크기를 증가시켜 최종 합성된 나노결정입자의 크기 분포를 줄일 수 있다.
- [0212] 이때, 최종 합성되는 제2 페로브스카이트 나노결정입자는 10 nm 내지 30 nm의 지름을 갖도록 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0213] 바람직하게 상기 제1 페로브스카이트 나노결정입자는 10 nm 크기 미만의 지름을 갖도록 형성되는 것을 특징으로

한다.

- [0214] 이러한 제1 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 계면활성제인 유기리간드의 양을 조절하여 제어할 수 있다. 상술한 제2 용액에 녹아있는 유기리간드의 양을 증가시킬 수록, 형성되는 제1 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 작아진다.
- [0215] 즉, 계면활성제인 유기리간드의 양이 작은 경우 페로브스카이트 나노결정의 성장에서 종료에 이르는 결정화 속도가 느리고, 계면활성제인 유기리간드의 양이 많아지면 결정화 속도가 빨라져 좀더 작은 크기의 페로브스카이트 나노결정이 형성될 수 있다.
- [0216] 따라서, 제1 페로브스카이트 나노결정입자의 크기를 10 nm 크기 미만의 지름을 갖도록 형성한 다음, 40 ℃ 내지 70 ℃의 온도에서 제1 페로브스카이트 나노결정입자 용액이 교반되는 오스트발트 라이프닝 방법을 수행하여 지름을 증가시켜 10 nm 내지 30 nm의 지름을 갖는 제2 페로브스카이트 나노결정입자를 형성할 수 있다.
- [0217] 상기 오스트발트 라이프닝 방법은 용액 내에서 단위 질량당 큰 양의 표면 에너지(surface energy)를 가져 불안정하고 큰 용해도를 가지는 작은 입자가 용액속으로 용해된 후에 상대적으로 큰 입자 표면에 달라붙는 현상이다. 이때 큰 입자는 작은 입자가 사라질 때까지 성장하며, 최종적으로는 상대적으로 작은 입자들은 제거되고 매우 균일한 크기의 성장한 입자들만 형성될 수 있다.
- [0218] 나노결정입자의 크기가 증가할수록 크기 분포 (size distribution)이 커지는 것을 알 수 있다. 그러므로, 균일한 10 nm 이내의 제 1 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하고 오스트발트 라이프닝 방법을 이용하여 균일하게 크기를 키우는 것이 유리하다.
- [0219] 상기 오스트발트 라이프닝 방법은 40 ℃ 내지 70 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 한다. 만일, 40 ℃ 미만의 온도에서 수행할 경우, 오스트발트 라이프닝 반응이 충분이 일어나지 않을 우려가 있다. 또한, 만일 70 ℃를 초과하는 온도에서 수행할 경우, 반면, 페로브스카이트 결정구조 자체가 분해되어 발광 효율이 저하될 수 있다.
- [0220] 또한, 오스트발트 라이프닝 반응시 교반을 함께 수행할 수 있다.
- [0221] 따라서, 오스트발트 라이프닝 방법을 수행하여 형성된 보어 지름 (Bohr diameter)이상의 크기를 갖는 제2 페로브스카이트 나노결정입자의 밴드갭 에너지는 입자크기에 의해서 의존하지 않고 결정의 구조에 의해서 결정되는 것을 특징으로 한다.
- [0222] 따라서, 보어 지름 이상의 크기를 갖도록 하여 발광효율이 보다 향상되고, 색순도 및 스펙트럼이 사이즈에 영향을 받지 않는 나노결정입자 및 이를 이용한 광전자소자를 제공할 수 있다.
- [0224] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 (유무기 하이브리드 페로브스카이트 페로브스카이트 나노결정입자와 무기금속 할라이드 페로브스카이트)는 다양한 광전자소자에 응용이 가능하다.
- [0225] 예를 들어, 상술한 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자(유무기 페로브스카이트 나노결정입자 또는 무기금속 할라이드 페로브스카이트)를 포함하는 발광층을 이용하여 발광소자에 적용할 수 있다. 이러한 발광소자는 제1 전극, 제2 전극 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 위치하되, 상술한 페로브스카이트 나노결정입자를 포함하는 발광층을 포함할 수 있다.
- [0226] 또 다른 예로 상술한 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자(유무기 페로브스카이트 나노결정입자 또는 무기금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자)를 포함하는 광활성층을 이용하여 태양전지에 적용할 수도 있다. 이러한 태양전지는 제1 전극, 제2 전극 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 위치하되, 상술한 페로브스카이트 나노결정입자를 포함하는 광활성층을 포함할 수 있다.
- [0227] **제조예 1**
- [0228] 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다. Inverse nano-emulsion 법을 통하여 형성하였다.
- [0229] 구체적으로, 양성자성 용매에 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 녹여 제1 용액을 준비하였다. 이때의 양성자성 용매로 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide)를 사용하고, 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 과 PbBr_2 를 1:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.
- [0230] 그리고 비양성자성 용매에 알킬 할라이드 계면활성제가 녹아있는 제2 용액을 준비하였다. 이때의 비양성자성 용

때는 톨루엔(Toluene)을 사용하였고, 알킬 할라이드 계면활성제는 옥타데실암모늄 브로마이드(octadecylammonium bromide, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3\text{Br}$)를 사용하였다.

[0231] 그 다음에, 강하게 교반중인 제2 용액에 제1 용액을 천천히 한방울씩 떨어뜨려 첨가하여 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.

[0232] 그 다음에, 이러한 용액상태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 유리 기판 상에 스핀코팅하여 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 박막(OIP-NP film)을 형성하였다.

[0233] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 약 10nm 이다.

[0235] 제조예 2

[0236] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 알킬할라이드 계면활성제를 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{NH}_3\text{Br}$ 를 사용하여 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.

[0237] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 약 30nm 이다.

[0239] 제조예 3

[0240] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 알킬할라이드 계면활성제를 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_3\text{Br}$ 를 사용하여 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.

[0241] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 약 40nm 이다.

[0243] 제조예 4

[0244] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 알킬할라이드 계면활성제를 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3\text{Br}$ 를 사용하여 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.

[0245] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 약 50nm 이다.

[0247] 제조예 5

[0248] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 알킬할라이드 계면활성제를 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3\text{Br}$ 를 사용하여 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.

[0249] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 약 70nm 이다.

[0251] 제조예 6

[0252] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 알킬할라이드 계면활성제를 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Br}$ 를 사용하여 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.

[0253] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 약 80nm 이다.

[0255] 제조예 7

[0256] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 알킬할라이드 계면활성제를 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 를 사용하여 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.

[0257] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 약 100nm 이다.

[0259] 제조예 8

[0260] 제조예 1에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정을 코어로 사용한다. 그리고, 이러한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정 코어가 포함된 용액에 밴드갭이 큰 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트(MAPbCl_3) 용액을 천천히 한방울씩 떨어뜨려 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정(MAPbCl_3)을 포함하는 셸을 형성하여 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 구조의 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.

[0262] 제조예 9

- [0263] 제조예 2에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정을 코어로 사용한다. 그리고, 이러한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정 코어가 포함된 용액에 밴드갭이 큰 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 (MAPbCl_3) 용액을 천천히 한방울씩 떨어뜨려 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정(MAPbCl_3)을 포함하는 셀을 형성하여 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 구조의 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.
- [0265] **제조예 10**
- [0266] 제조예 3에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정을 코어로 사용한다. 그리고, 이러한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정 코어가 포함된 용액에 밴드갭이 큰 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 (MAPbCl_3) 용액을 천천히 한방울씩 떨어뜨려 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정(MAPbCl_3)을 포함하는 셀을 형성하여 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 구조의 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.
- [0268] **제조예 11**
- [0269] 제조예 4에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정을 코어로 사용한다. 그리고, 이러한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정 코어가 포함된 용액에 밴드갭이 큰 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 (MAPbCl_3) 용액을 천천히 한방울씩 떨어뜨려 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정(MAPbCl_3)을 포함하는 셀을 형성하여 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 구조의 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.
- [0271] **제조예 12**
- [0272] 제조예 5에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정을 코어로 사용한다. 그리고, 이러한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정 코어가 포함된 용액에 밴드갭이 큰 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 (MAPbCl_3) 용액을 천천히 한방울씩 떨어뜨려 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정(MAPbCl_3)을 포함하는 셀을 형성하여 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 구조의 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.
- [0274] **제조예 13**
- [0275] 제조예 6에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정을 코어로 사용한다. 그리고, 이러한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정 코어가 포함된 용액에 밴드갭이 큰 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 (MAPbCl_3) 용액을 천천히 한방울씩 떨어뜨려 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정(MAPbCl_3)을 포함하는 셀을 형성하여 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 구조의 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.
- [0277] **제조예 14**
- [0278] 제조예 7에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정을 코어로 사용한다. 그리고, 이러한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정 코어가 포함된 용액에 밴드갭이 큰 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 (MAPbCl_3) 용액을 천천히 한방울씩 떨어뜨려 제2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정(MAPbCl_3)을 포함하는 셀을 형성하여 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 구조의 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.
- [0280] **제조예 15**
- [0281] 제조예 8과 동일하게 수행하되, 코어 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 과 PbBr_2 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.
- [0282] 이때의 형성된 코어-셸 형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자는 자외선 혹은 파란색 근처의 빛을 발광한다. 발광 스펙트럼은 약 520 nm에 위치한다.
- [0284] **제조예 16**
- [0285] 제조예 8과 동일하게 수행하되, 코어 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 를 사용하였다. 이때 사

용한 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 과 PbI_2 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.

[0286] 이때의 형성된 코어-셸 형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자는 적외선 혹은 붉은색 근처의 빛을 발광한다. 발광 스펙트럼은 약 780 nm에 위치한다.

[0288] **제조예 17**

[0289] 제조예 8과 동일하게 수행하되, 코어 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbCl}_x\text{Br}_{4-x}$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbCl}_x\text{Br}_{4-x}$ 은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 과 PbBr_2 를 일정 비율로 섞은 것을 사용하였다.

[0290] 이때의 형성된 코어-셸 형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 발광 스펙트럼은 380 nm와 520 nm 사이에 위치한다.

[0292] **제조예 18**

[0293] 제조예 8과 동일하게 수행하되, 코어 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_x\text{Br}_{4-x}$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_x\text{Br}_{4-x}$ 은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 과 PbBr_2 를 일정 비율로 섞은 것을 사용하였다.

[0294] 이때의 형성된 코어-셸 형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 발광 스펙트럼은 520 nm와 780 nm 사이에 위치한다.

[0296] **제조예 19**

[0297] 제조예 8과 동일하게 수행하되, 코어 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_2\text{PbI}_4$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_2\text{PbI}_4$ 은 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ 과 PbI_2 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.

[0298] 이때의 형성된 코어-셸 형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자는 적외선의 빛을 내며 발광 스펙트럼은 약 800 nm에 위치한다.

[0300] **제조예 20**

[0301] 제조예 8과 동일하게 수행하되, 코어 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_4$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_4$ 은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 과 $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_2$ 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.

[0302] 이때의 형성된 코어-셸 형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 발광 스펙트럼은 820 nm와 1120 nm 에 위치한다.

[0304] **제조예 21**

[0305] 제조예 8과 동일하게 수행하되, 코어 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_4$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_4$ 은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 과 $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_2$ 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.

[0306] 이때의 형성된 코어-셸 형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 발광 스펙트럼은 540 nm와 650 nm 에 위치한다.

[0308] **제조예 22**

[0309] 제조예 8과 동일하게 수행하되, 코어 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Cl}_4$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Cl}_4$ 은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 과 $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Cl}_2$ 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.

[0310] 이때의 형성된 코어-셸 형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 발광 스펙트럼은 400 nm와 460 nm 에 위치한다.

[0312] **제조예 23**

[0313] 제조예 8과 동일하게 수행하되, 코어 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)\text{PbBr}_4$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)\text{PbBr}_4$ 은 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)\text{Br}$ 과 PbBr_2 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.

[0314] 이때의 형성된 코어-셸 형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 발광 스펙트럼은 약 411 nm

에 위치한다.

[0316] **제조예 24**

[0317] 제조예 8과 동일하게 수행하되, 코어 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(C_5H_{11}NH_3)PbBr_4$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(C_5H_{11}NH_3)PbBr_4$ 은 $(C_5H_{11}NH_3)Br$ 과 $PbBr_2$ 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.

[0318] 이때의 형성된 코어-셸 형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 발광 스펙트럼은 약 405 nm 에 위치한다.

[0320] **제조예 25**

[0321] 제조예 8과 동일하게 수행하되, 코어 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(C_7H_{15}NH_3)PbBr_4$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(C_7H_{15}NH_3)PbBr_4$ 은 $(C_7H_{15}NH_3)Br$ 과 $PbBr_2$ 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.

[0322] 이때의 형성된 코어-셸 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 발광 스펙트럼은 약 401 nm 에 위치한다.

[0324] **제조예 26**

[0325] 제조예 8과 동일하게 수행하되, 코어 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(C_{12}H_{25}NH_3)PbBr_4$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(C_{12}H_{25}NH_3)PbBr_4$ 은 $(C_{12}H_{25}NH_3)Br$ 과 $PbBr_2$ 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.

[0326] 이때의 형성된 코어-셸 형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 발광 스펙트럼은 약 388 nm 에 위치한다.

[0328] **제조예 27**

[0329] 본 발명의 일 실시예에 따른 도핑된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다. Inverse nano-emulsion 법을 통하여 형성하였다.

[0330] 구체적으로, 양성자성 용매에 도핑된 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 녹여 제1 용액을 준비하였다. 이때의 양성자성 용매로 디메틸폼아마이드(dimethylformamide)를 사용하고, 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 Cl 이 도핑된 $CH_3NH_3PbI_3$ 를 사용하였다. 이때 사용한 Cl이 도핑된 $CH_3NH_3PbI_3$ 은 CH_3NH_3I : PbI_2 및 $PbCl_2$ 를 1:1 비율로 섞은 것을 사용하였다. 또한, 이때의 $PbBr_2$: $PbCl_2$ 는 97:3 비율로 섞었다. 따라서, 3% Cl 도핑된 $CH_3NH_3PbI_3$ 이 녹아있는 제1 용액을 준비하였다.

[0331] 그리고 비양성자성 용매에 알킬 할라이드 계면활성제가 녹아있는 제2 용액을 준비하였다. 이때의 비양성자성 용매는 톨루엔(Toluene)을 사용하였고, 알킬 할라이드 계면활성제는 $CH_3(CH_2)_{17}NH_3I$ 를 사용하였다.

[0332] 그 다음에, 강하게 교반중인 제2 용액에 제1 용액을 천천히 한방울씩 떨어뜨려 첨가하여 Cl 도핑된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조를 포함하는 나노결정입자를 형성하였다.

[0333] 그 다음에, 이러한 용액상태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 유리 기판 상에 스핀코팅하여 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 박막(OIP-NP film)을 형성하였다.

[0335] **제조예 28**

[0336] 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원 구조를 갖는 무기금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다. Inverse nano-emulsion 법을 통하여 형성하였다.

[0337] 구체적으로, 비양자성 용매인 Octadecene (ODE)에 세슘 카보네이트 (Cs_2CO_3)와 올레익 에시드 (oleic acid)를 넣고 고온에서 반응시켜 제 3 용액을 준비하였다. 비양자성 용매에 $PbBr_2$ 와 올레익 에시드 (oleic acid) 그리고 올레라민 (oleylamine)을 넣고 고온 (120 °C)에서 한시간 동안 반응을 한 제 4 용액을 준비한다. 그 다음에, 강하게 교반중인 제4 용액에 제3 용액을 천천히 한방울씩 떨어뜨려 첨가하여 삼차원적 구조를 갖는 무기금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.

[0338] 그 다음에, 이러한 용액상태의 무기금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자를 유리 기판 상에 스핀코팅하여 무기금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 박막을 형성하였다.

- [0339] 이때의 형성된 무기금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 약 10nm 이다.
- [0341] **제조예 29**
- [0342] 제조예 28에 따른 무기금속 할라이드 페로브스카이트(CsPbBr_3) 나노결정을 코어로 사용한다. 그리고, 이러한 무기금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정 코어가 포함된 용액에 밴드갭이 큰 제2 무기금속 할라이드 페로브스카이트(CsPbCl_3) 용액을 천천히 한방울씩 떨어뜨려 제2 무기금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정(CsPbCl_3)을 포함하는 셸을 형성하여 본 발명의 일 실시예에 따른 코어-셸 구조의 무기금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 형성하였다.
- [0344] **제조예 30**
- [0345] 계면활성제를 올레익 에시드 (Oleic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$))를 5 ml의 비양자성 용매 (Toluene)에 5 μl 사용한 것을 제외하고 제조예 1과 동일하게 수행하여 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.
- [0347] **제조예 31**
- [0348] 계면활성제를 올레익 에시드 (Oleic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$))를 5 ml의 비양자성 용매 (Toluene)에 10 μl 사용한 것을 제외하고 제조예 1과 동일하게 수행하여 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.
- [0350] **제조예 32**
- [0351] 계면활성제를 올레익 에시드 (Oleic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$))를 5 ml의 비양자성 용매 (Toluene)에 20 μl 사용한 것을 제외하고 제조예 1과 동일하게 수행하여 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.
- [0353] **제조예 33**
- [0354] 계면활성제를 올레익 에시드 (Oleic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$))를 5 ml의 비양자성 용매 (Toluene)에 50 μl 사용한 것을 제외하고 제조예 1과 동일하게 수행하여 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.
- [0356] **제조예 34**
- [0357] 계면활성제를 올레익 에시드 (Oleic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$))를 5 ml의 비양자성 용매 (Toluene)에 100 μl 사용한 것을 제외하고 제조예 1과 동일하게 수행하여 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성하였다.
- [0359] **제조예 35**
- [0360] 제조예 33과 동일하게 수행하여 올레익 에시드 (Oleic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$))를 계면활성제로 사용하여 형성한 삼차원적 구조를 갖는 제 1 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 60 °C에서 1시간 동안 강하게 교반하여 오스트발트 라이프닝 (Ostwald ripening) 반응을 유도하였다.
- [0361] 이때의 형성된 제 2용액의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자는 12 nm 의 지름을 갖는다.
- [0363] **제조예 36**
- [0364] 제조예 33과 동일하게 수행하여 올레익 에시드 (Oleic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$))를 계면활성제로 사용하여 형성한 삼차원적 구조를 갖는 제 1 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 60 °C에서 3시간 동안 강하게 교반하여 오스트발트 라이프닝 (Ostwald ripening) 반응을 유도하였다.
- [0365] 이때의 형성된 제 2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자는 15 nm 의 지름을 갖는다.
- [0367] **제조예 37**
- [0368] 제조예 34과 동일하게 수행하여 올레익 에시드 (Oleic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$))를 계면활성제로 사용하여 형성한 삼차원적 구조를 갖는 제 1 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 60 °C에서 1시간 동안

강하게 교반하여 오스트발트 라이프닝 (Ostwald ripening) 반응을 유도하였다.

[0369] 이때의 형성된 제 2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자는 20 nm 의 지름을 갖는다.

[0371] **제조예 38**

[0372] 제조예 34과 동일하게 수행하여 올레익 에시드 (Oleic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$)를 계면활성제로 사용하여 형성한 삼차원적 구조를 갖는 제 1용액의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 60 °C에서 3시간 동안 강하게 교반하여 오스트발트 라이프닝 (Ostwald ripening) 반응을 유도하였다.

[0373] 이때의 형성된 제 2 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자는 25 nm 의 지름을 갖는다.

[0375] **제조예 39**

[0376] 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 소자를 제조하였다.

[0377] 먼저 ITO 기판(ITO 양극이 코팅된 유리 기판)을 준비한 후, ITO 양극 상에 전도성 물질인 PEDOT:PSS(Heraeus 社의 AI4083) 을 스핀 코팅한 후 150 °C에서 30분 동안 열처리하여 40nm 두께의 정공 주입층을 형성하였다.

[0378] 상기 정공 주입층 상에 제조예 1에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자가 녹아있는 용액을 스핀 코팅하고 80 °C에서 20분간 열처리 하여 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광층을 형성한다.

[0379] 이 후, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광층 상에 50nm 두께의 1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene (TPBI)를 1×10^{-7} Torr 이하의 높은 진공에서 증착하여 전자수송층을 형성하고, 그 위에 1nm 두께의 LiF를 증착하여 전자주입층을 형성하고, 그 위에 100nm 두께의 알루미늄을 증착하여 음전극을 형성하여 유/무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광 소자를 제작하였다.

[0381] **제조예 40**

[0382] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지를 제조하였다.

[0383] 먼저 ITO 기판(ITO 양극이 코팅된 유리 기판)을 준비한 후, ITO 양극 상에 전도성 물질인 PEDOT:PSS(Heraeus 社의 CLEVIOS PH) 을 스핀 코팅한 후 150 °C에서 30분 동안 열처리하여 40nm 두께의 정공 추출층을 형성하였다.

[0384] 상기 정공 추출층 상에 제조예 1에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)과 섞어서 코팅하여 광활성층을 형성하고, 광활성층 위에 바로 100 nm 두께의 Al을 증착하여 페로브스카이트 나노결정입자 태양전지를 제조하였다.

[0386] **비교예 1**

[0387] 양성자성 용매인 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide)에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 를 녹여 제1 용액을 제조하였다.

[0388] 그 다음에, 상기 제1 용액을 유리 기판 상에 스핀 코팅하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 박막(OIP film)을 제조하였다.

[0390] **비교예 2**

[0391] 양성자성 용매인 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide)에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 를 녹여 제1 용액을 제조하였다.

[0392] 그 다음에, 상기 제1 용액을 유리 기판 상에 스핀 코팅하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 박막(OIP film)을 제조하였다.

[0394] **실험예**

[0395] 도 10은 제조예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 발광체에 자외선을 조사하여 발광 빛을 찍은 형광 이미지이다.

[0396] 도 10을 참조하면, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 나노결정입자 형태가 아닌 벌크(bulk) 형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 어두운 빛을 발광하는 반면 제조예 1에 따른 나노결정입자 형태의 발광체는 매우 밝은 초록색 빛을 내는 것을 확인 할 수 있다.

[0397] 이에 반하여, 비교예 1 및 비교예 2에서, 유리 기판에 스핀 코팅하여 만든 박막형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 1% 내외의 낮은 PLQY 수치를 보였다.

[0399] 도 11는 제조예 1 및 비교예 1에 따른 나노구조체의 모식도이다.

- [0400] 도 11(a)는 비교예 1에 따른 나노박막의 모식도이고, 도 11(b)는 제조예 1에 따른 나노결정입자 박막의 모식도이다. 도 11(a)를 참조하면, 비교예 1은 제1 용액을 유리 기판에 스핀 코팅하여 만든 박막 형태이고, 도 11(b)를 참조하면, 제조예 1에 따른 나노결정입자는 나노결정구조(110) 형태이다.
- [0402] 도 12는 제조예 32 및 비교예 1에 따른 발광체의 광발광 (photoluminescence) 매트릭스(matrix)를 각각 상온과 저온에서 찍은 이미지이다.
- [0403] 도 12(a)는 비교예 1에 따른 박막형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트(OIP film)의 광발광 매트릭스를 저온(70 K)에서 찍은 이미지이고, 도 12(b)는 비교예 1에 따른 박막형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트(OIP film)의 광발광 매트릭스를 상온(room temperature)에서 찍은 이미지이다.
- [0404] 도 12(c)는 제조예 32에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 박막(OIP-NP film)의 광발광 매트릭스를 저온(70 K)에서 찍은 이미지이고, 도 12(d)는 제조예 1에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 박막(OIP-NP film)의 광발광 매트릭스를 상온(room temperature)에서 찍은 이미지이다.
- [0405] 도 12(a) 내지 도 12(d)를 참조하면, 제조예 32에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 박막(OIP-NP film)의 경우 비교예 1에 따른 박막 형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트(OIP film)과 같은 위치의 광발광을 보여주며, 좀더 높은 색순도를 보이는 것을 알 수 있다. 또한 제조예 32에 따른 OIP-NP film의 경우 상온에서 저온과 동일한 위치의 높은 색순도의 광발광을 보여주며, 발광 세기 또한 감소하지 않는 것을 알 수 있다. 반면에 비교예 1에 따른 박막 형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 상온과 저온에서 색순도 및 발광 위치가 다를 뿐만 아니라, 상온에서 열적 이온화 및 전하 운반체의 비편재화에 의해서 엑시톤이 발광으로 가지 못하고 자유 전하로 분리되어 소멸되어 낮은 발광 세기를 보인다.
- [0406] 도 13은 제조예 30 내지 제조예 34에서 계면활성제의 양에 따라 크기조절이 가능한 나노결정의 합성 모식도이다.
- [0407] 도 13을 참조하면, 계면활성제인 Oleic acid의 양이 적은 경우 페로브스카이트 나노결정(Perovskite Nanocrystal)의 성장(Growth)에서 종료(Termination)에 이르는 결정화 속도가 느리고, 계면활성제의 양이 많아지면 결정화 속도가 빨라져 좀더 작은 크기의 페로브스카이트 나노결정이 형성되는 것을 알 수 있다.
- [0408] 도 14는 금속 할라이드 페로브스카이트 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)의 유전상수 (dielectric constant)를 측정한 데이터이다. 페로브스카이트는 약 16의 유전상수를 갖는다. 또한, 기준에 보고된 페로브스카이트의 유효질량 (effective mass)과 하기의 식 1을 통해 보어 지름을 측정 할 수 있다.
- [0409] <식 1>
- $$r = a_0 \epsilon_r \frac{m_0}{\mu}$$
- [0410]
- [0411] (r 은 보어 반지름, a_0 은 수소원자 (hydrogen)의 보어 반지름 (0.053 nm), ϵ_r 은 유전상수, $\mu = m_e \times m_h / m_e^{-1} + m_h^{-1}$, m_e 은 유효 전자질량 (effective electron mass) 그리고 m_h 은 유효 정공질량 (effective hole mass)).
- [0413] 계면활성제 양을 다르게 함에 따라 합성한 다양한 크기의 나노결정을 분석하였다. 계면활성제인 Oleic acid의 양을 1.5 μl , 2 μl , 5 μl , 10 μl , 20 μl , 50 μl 및 100 μl 으로 증가함에 따라 나노결정입자는 100 nm, 50 nm, 35 nm, 27 nm, 11 nm, 7 nm 및 5 nm 지름의 나노결정 갖는다.
- [0414] 도 15는 계면활성제 양을 다르게 함에 따라 합성한 다양한 크기의 나노결정 발광 이미지이다. 도 15에서, 35 nm, 27 nm, 11 nm, 7 nm 및 5 nm 지름의 나노결정을 갖는 나노결정입자의 발광을 분석하였다.
- [0415] 도 15를 참조하면, 계면활성제 양을 늘려 페로브스카이트 나노결정입자의 크기를 작게 하면 좀더 단파장의 빛을 내는 것을 알 수 있다.
- [0416] 도 16은 계면활성제의 양 조절에 따른 나노결정입자의 크기 변화를 표시한 데이터이다.
- [0417] 도 16을 참조하면, 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 용액 상에 안정화 시키기 위해 사용하는 계면활성제의 양을 늘림에 의해 결정화 속도가 빨라지고, 이로 인해 페로브스카이트 나노결정 입자의 크기가 점차적으로 줄어

드는 것을 알 수 있다.

[0418] 도 17은 크기가 계면활성제의 양 조절에 따라 다양한 크기를 보이는 나노결정입자의 광발광(photoluminescence) 데이터이다.

[0419] 도 17을 참조하면, 계면활성제의 양이 많아지고 그에 따라 나노결정 입자의 크기가 점차적으로 줄어들며 발광스펙트럼이 단파장으로 움직이는 것을 알 수 있다. 이는 계면활성제의 양이 어느 이상 많아지면 나노결정 크기가 보어 지름 보다 작아져 생기는 양자구속 효과 (Quantum confinement effect)에 의한 것이다.

[0420] 도 18은 나노결정입자의 크기에 따른 광발광 발광효율(photoluminescence quantum effieicny)이다.

[0421] 도 18을 참조하면, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정의 사이즈(OIP-NC size)가 양자구속 효과 (Quantum confinement effect)가 나타나기 바로 직전인 보어 지름보다 큰 근처(20 $\mu\ell$ 의 oleic acid를 사용한 나노결정입자)에서 가장 높은 광발광 발광효율(photoluminescence quantum efficiency)을 보이는 것을 알 수 있다.

[0422] 나노결정의 크기가 보어 지름보다 보다 커질 경우, 작은 엑시톤 결합 에너지를 가지기 때문에, 상온에서의 열적 이온화 및 전하 운반체의 비편재화에 의해서 엑시톤이 발광으로 가지 못하고 자유 전하로 분리되어 소멸되므로 발광 효율이 감소하게 된다. 또한, 나노결정의 크기가 보어 지름보다 작을 경우, 나노결정 입자 표면에 있는 결함(defect)에 의해 발광 효율이 감소하게 된다.

[0423] 페로브스카이트 나노결정의 크기에 따른 광발광효율 (PLQE), 발광파장, 발광 반치폭(FWHM)은 표 1에 정리해 놓았다.

표 1

나노결정 크기 (nm)	광발광 효율 (PLQE) (%)	발광파장 (Wavelength) (nm)	발광 반치폭 (FWHM) (nm)
5	63	470	30
7	66	502	35
11	72	510	27
27	72	511	26
35	60	514	23
50 (평균)	40 (평균)	520	21
100 (평균)	30 (평균)	520	21

[0426] 도 19는 나노결정입자의 크기에 따른 여기자 수명(exciton lifetime)을 분석한 데이터 이다.

[0427] 도 19를 참조하면, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 사이즈가 작아 짐에 따라 여기자 수명 (Exciton lifetime)이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는, 나노결정 입자의 사이즈가 감소함에 따라 엑시톤 결합 에너지가 커지게 되고, 이로 인해 자유전하로 분해되지 않은 채 여기자 상태로 바로 소멸하게 되어 수명이 짧아 지게 되는 것이다.

[0428] 도 20은 나노결정입자의 크기에 따른 페로브스카이트 나노결정의 이온화 에너지 (Ionization energy) 를 측정한 데이터이다.

[0429] 도 20을 참조하면, 나노결정 입자의 크기가 보어 지름 이하로 작아짐에 따라 양자 구속 효과 (Quantum confinement effect)가 나타나고, 이에 따라 이온화 에너지가 점차 깊어지는 것을 알 수 있다.

[0430] 도 21은 나노결정입자의 크기에 따른 페로브스카이트 나노결정의 에너지 분포를 나타낸 모식도이다.

[0431] 도 21은 나노결정 입자크기에 따른 에너지 레벨을 나타낸 것이다. 도 21을 참조하면, 나노결정 입자가 작아짐에 따라 이온화 에너지 (Ionization energy) 가 깊어져 밴드갭이 커지는 것을 알 수 있다.

[0432] 도 22는 나노결정입자의 크기에 따른 원소분석 데이터 이다.

[0433] 도 22(b)를 참조하면, 나노결정의 크기가 작아 짐에 따라, 부피 대비 표면적 (surface-to-volume ratio) 비가 커지게 된다. 따라서 작은 크기에 많은 계면활성제인 올레익 에시드(oleic acid)가 달라 붙게 되고, 이로 인해 산소 원소 (oxygen) 과 탄소 원소 (carbon) 의 비율이 증가하게 되는 것이다. 반면에 도 22(a)를 참조하면, 상대적으로 나노결정 내부를 차지하는 브롬 원소 (Br), 납 원소 (Pb), 질소 원소 (N)이 감소하게 되는 것을 알 수

있다.

- [0434] 도 23은 나노결정입자를 발광층으로 사용하여 형성한 발광다이오드 구조의 모식도이다.
- [0435] 도 23을 참조하면, 발광 다이오드는 양극 (Anode), 정공주입층 (Hole injection layer), 나노결정 입자 발광층, 전자주입층 (Electron injection layer), 음극 (Cathode)로 구성되어 있다.
- [0436] 도 24는 나노결정입자를 박막으로 형성하여 거칠기를 측정한 데이터이다. 도 24(a) 및 도 24(b)를 참조하면, 나노결정 입자의 두께가 약 15 nm에서 약 25 nm로 증가시키면 박막의 거칠기(RMS)가 약 5.2 nm에서 약 3.46 nm로 감소하는 것을 알 수 있다.
- [0437] 도 25는 다양한 크기를 갖는 나노결정입자를 이용하여 구현한 발광다이오드의 소자 성능 데이터 이다.
- [0438] 도 25(a) 내지 도 25(d)를 참조하면, 보어 지름 보다 큰 근처의 크기를 가지는 나노결정(~11 nm 및 ~27 nm)을 이용한 발광 다이오드가 최대 효율과 최대 휘도를 보이는 것을 알 수 있다. 이는 보어 지름 보다 큰 근처의 크기를 가질 때 최대 광발광 발광효율(photoluminescence quantum efficiency)를 보이기 때문이다.
- [0439] 특이한 점은, 나노결정 입자의 크기가 작아짐에 따라 광발광 스펙트럼(photoluminescence spectrum)은 단파장으로 이동하지만, 소자의 전기발광 스펙트럼(electroluminescence spectrum)은 비슷한 값을 가진다. 이는 전자와 정공이 발광층으로 옮겨짐에 따라 가장 낮은 에너지값을 갖는 밴드갭으로 열화(Thermalization)되고 발광이 일어나기 때문이다.
- [0440] 도 26은 나노결정입자를 이용하여 구현한 발광다이오드의 단면을 표시한 이미지이다.
- [0441] 도 26을 참조하면, 양극 (ITO)와 음극 (Al)사이에서 약 40 nm로 형성한 정공주입층 (HIL)과 약 15 nm 로 형성한 발광층 (PeD) 및 약 50 nm로 형성한 전자주입층 (EIL)이 형성되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0442] 도 27은 합성한 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정을 오스트발트 라이프닝 (Ostwald ripening) 후처리의 모식도이다.
- [0443] 도 27을 참조하면, 오스트발트 라이프닝 후처리를 통하여 나노결정 크기가 상대적으로 작은 입자들이 소멸되면서 상대적으로 큰 나노결정이 성장하면서 그 크기가 증가하는 것을 알 수 있다.
- [0444] 도 28은 제조예 33의 합성한 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정을 60 °C에서 강하게 교반하여 오스트발트 라이프닝 (Ostwald ripening)이 일어나는 시간에 따른 광발광 (Photoluminescence) 데이터이다.
- [0445] 도 28을 참조하면, Ostald ripening이 일어남에 따라 보어 지름보다 작은 나노결정입자 크기가 커져 보어 지름 이상의 크기를 갖기 때문에 미세하게 red-shift 한 발광 파장을 보인다. 또한, 나노결정입자 표면의 결함(defect)에 의한 영향이 감소하여 발광 세기도 증가하는 것을 알 수 있다.
- [0446] 반면, 오스트발트 라이프닝 (Ostwald ripening)이 70 °C 이상인 고온에서 일어나면 페로브스카이트 결정구조 자체가 분해되어 발광 효율이 저하된다.
- [0448] 본 발명에 따르면, 금속 할라이드 페로브스카이트(유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 무기금속 할라이드 페로브스카이트) 나노결정입자 안에 FCC와 BCC를 합친 결정구조를 갖는 페로브스카이트 나노결정구조가 형성되며, 유기평면과 무기평면이 교대로 적층이 되어있는 라멜라 구조를 형성할 수도 있으며, 특히, 유기물질로는 공액구조가 없는 유기암모늄을 사용하기 때문에 무기평면에 엑시톤이 구속되어 높은 색순도를 낼 수 있다.
- [0449] 본 발명에서는 상기 금속 할라이드 페로브스카이트(유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 무기금속 할라이드 페로브스카이트) 나노결정입자의 밴드갭 에너지는 무기 양자점 발광체가 입자크기에 의해서 의존하는 것과 달리 페로브스카이트 결정의 구조에 의해서 결정된다. 따라서 양자 구속 효과의 범위보다 큰 입자를 형성하기 때문에 입자 사이즈에 따라서 발광색의 변화가 없거나 아주 작게 된다.
- [0450] 또한, 10 nm 내지 30 nm 크기의 나노결정입자 안에서 엑시톤 확산거리(exciton diffusion length)가 감소할 뿐만 아니라 엑시톤 바인딩 에너지(exciton binding energy)가 증가하여 열적 이온화 및 전하 운반체의 비편재화에 의한 엑시톤 소멸을 막아 높은 상온에서 발광 효율을 가질 수 있다.
- [0451] 더불어, 합성된 금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기가 10 nm 이하를 가질 때 사이즈 조절이 어렵고, 색순도 및 스펙트럼이 사이즈에 영향 받으며 나노결정 표면의 결함(defect)때문에 오히려 효율이 감소한다. 그러므로, 오스트발트 라이프닝 (Ostwald ripening) 방법을 이용하여 10 nm 이하의 나노결정입자를 보어 지름(Bohr diameter) 이상의 크기를 갖도록 하여 발광효율이 보다 향상되고, 색순도 및 스펙트럼이 사이즈에 영

향을 받지 않을 수 있다.

[0452] 상기 오스트발트 라이프닝을 통한 페로브스카이트 나노결정입자 발광체는 10 nm 내지 30nm의 지름을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0453] 또한, 본 발명에 따른 금속 할라이드 페로브스카이트(유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 무기금속 할라이드 페로브스카이트) 나노결정입자는 유기용매에 분산할 수 있는 나노입자로서 다양한 광전자소자에 적용 가능하다.

[0454] 또한, 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정 또는 무기금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정을 도핑함으로써, 발광 효율을 증가시키고 내구성-안정성을 증가시킬 뿐만 아니라 반도체 타입을 n-type이나 p-type으로 바꿔 전기-광학적 특성(electro-optical properties)을 조절할 수 있다.

[0456] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

부호의 설명

[0457] 100: 페로브스카이트 나노결정입자

100': 코어-셸 구조의 페로브스카이트 나노결정입자

100": 그래디언트 조성을 가지는 구조의 페로브스카이트 나노결정입자

110: 페로브스카이트 나노결정구조

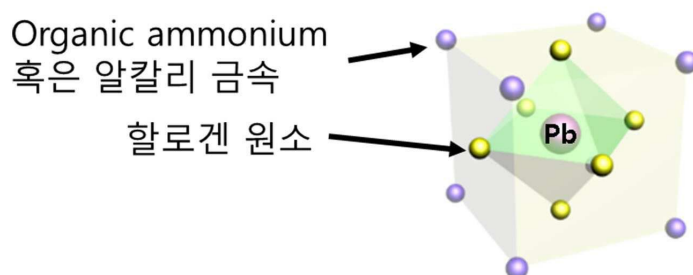
111: 도핑원소 115: 코어

120: 유기 리간드 130: 셀

140: 그래디언트 조성을 가지는 구조의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조

도면

도면1

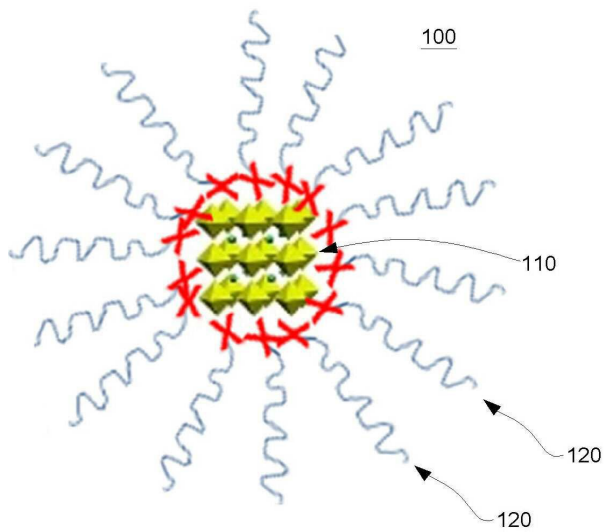


도면2

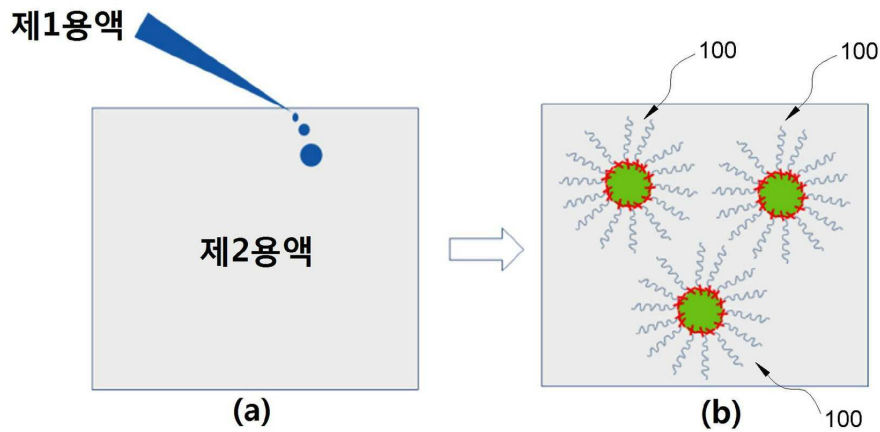
페로브스카이트 “나노결정 입자” 와 페로브스카이트 “Bulk 박막” 의 차이점



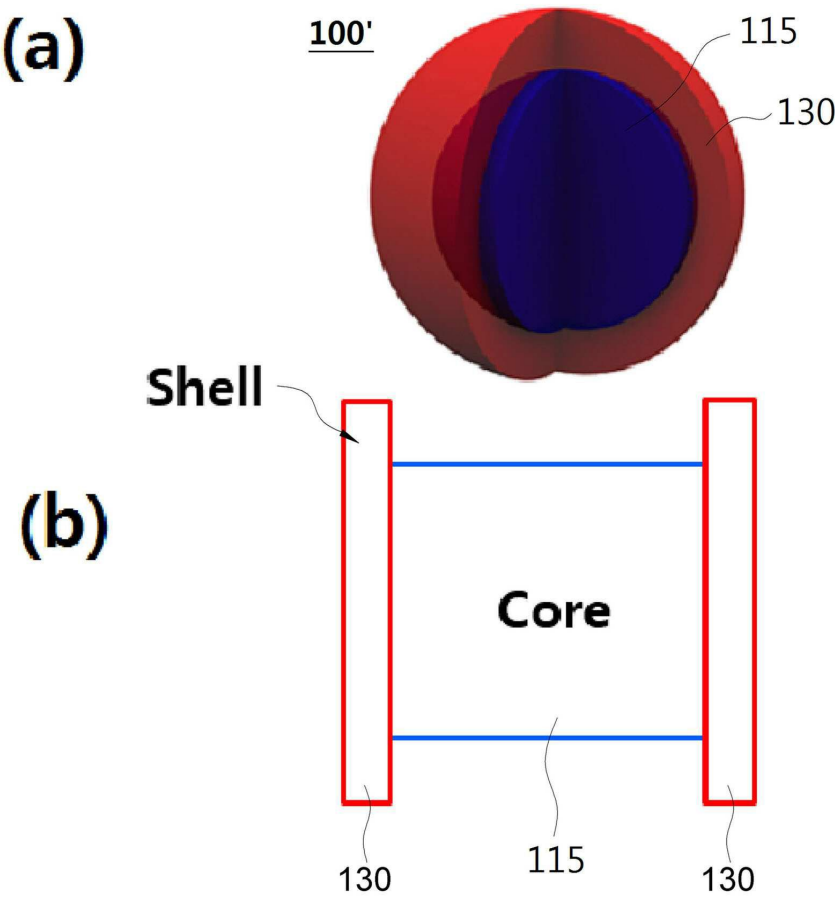
도면3



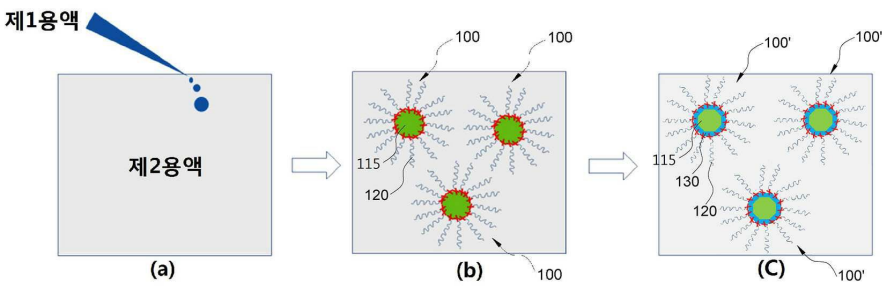
도면4



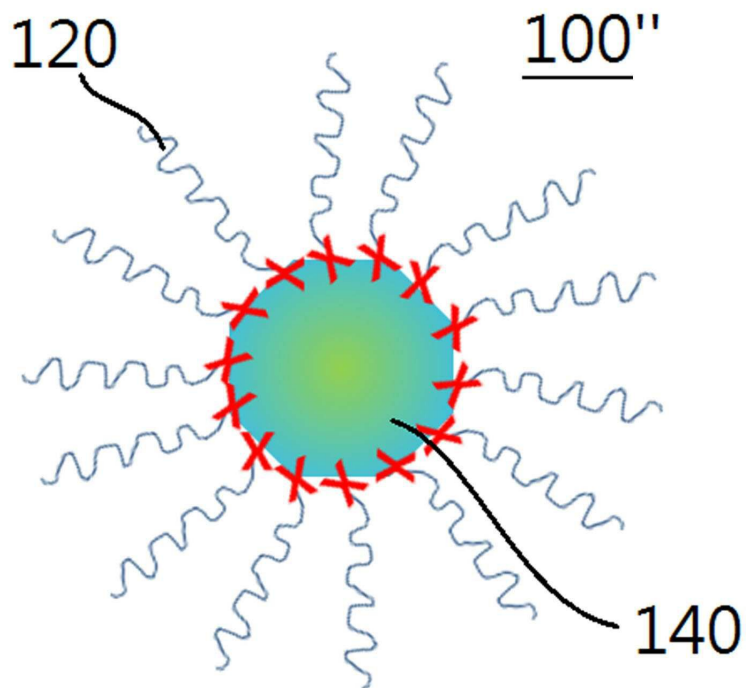
도면5



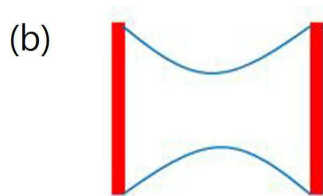
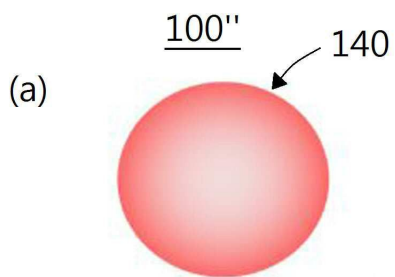
도면6



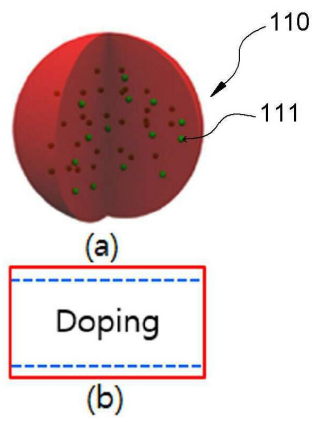
도면7



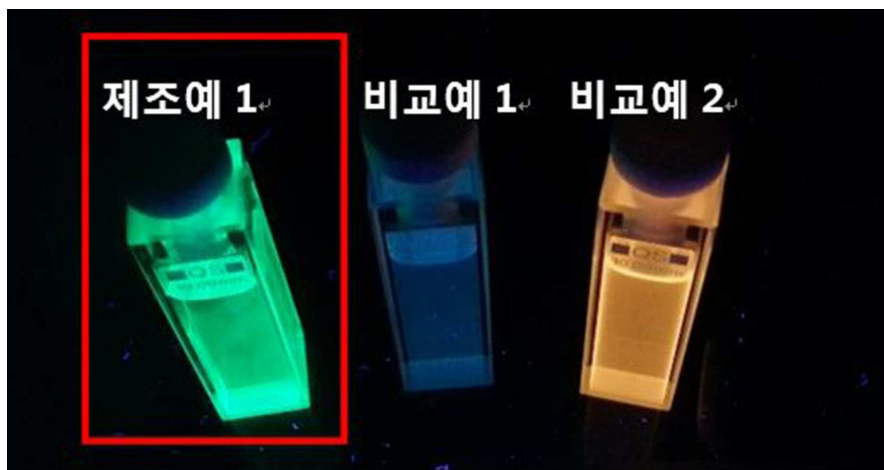
도면8



도면9

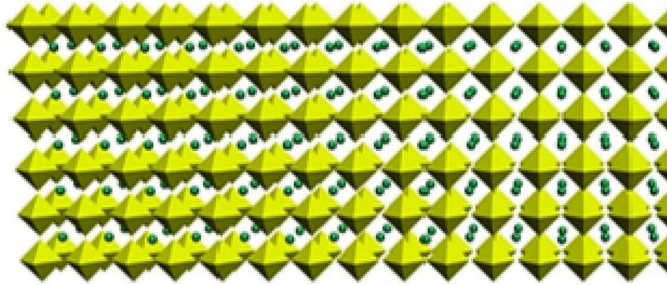


도면10

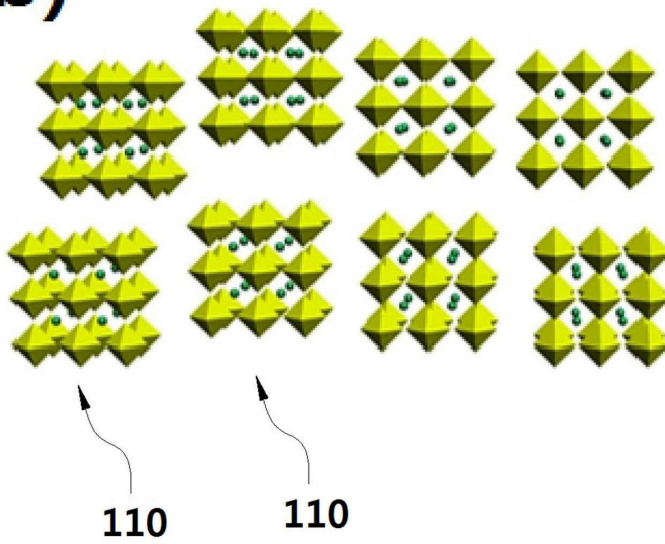


도면11

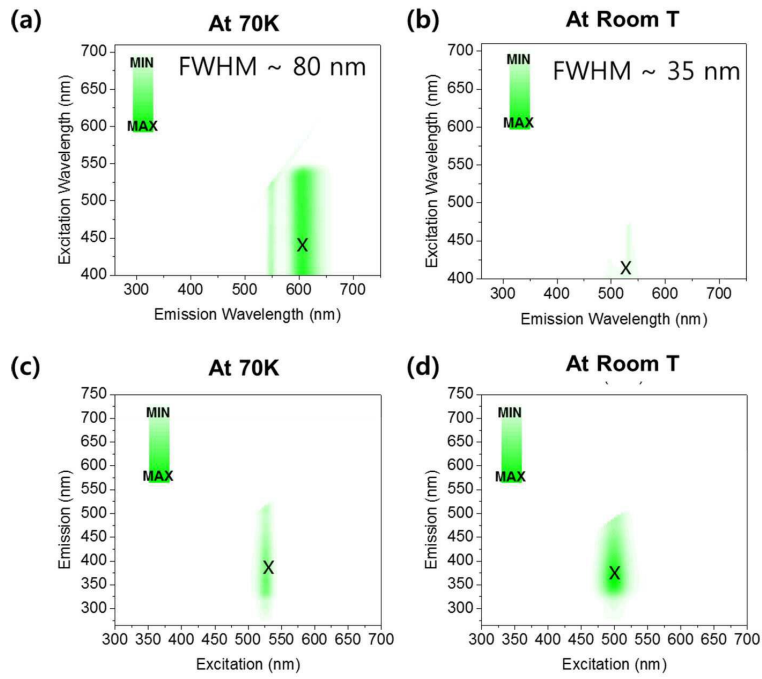
(a)



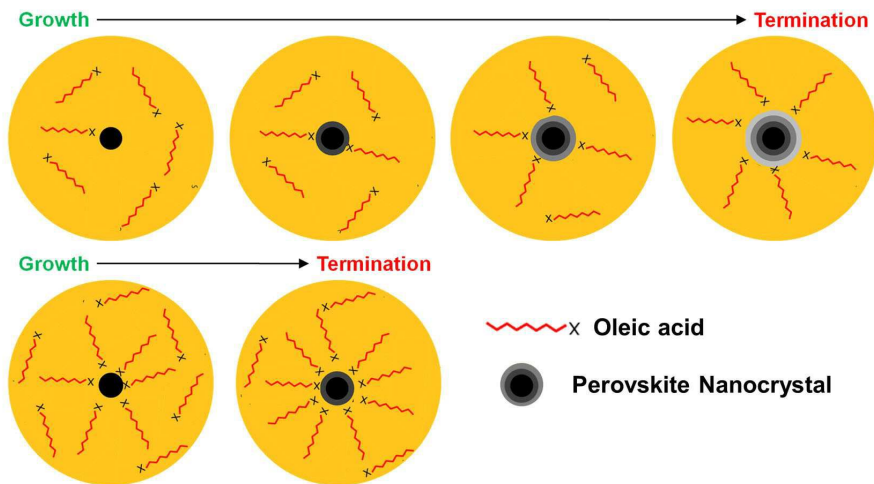
(b)



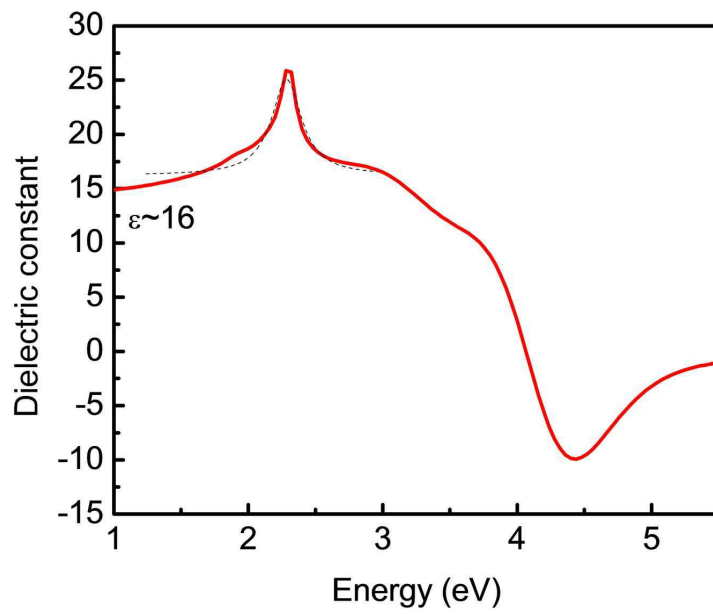
도면12



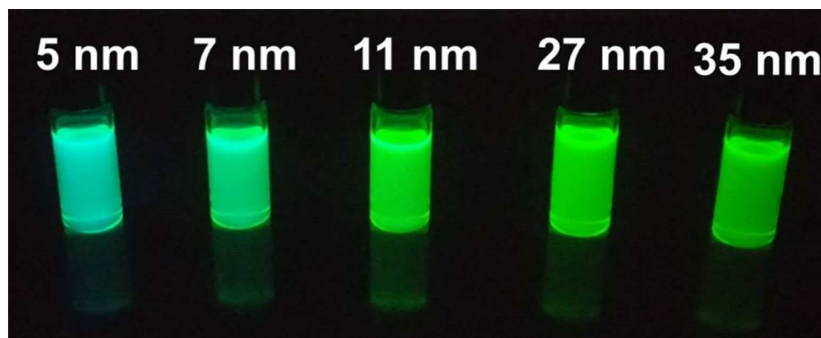
도면13



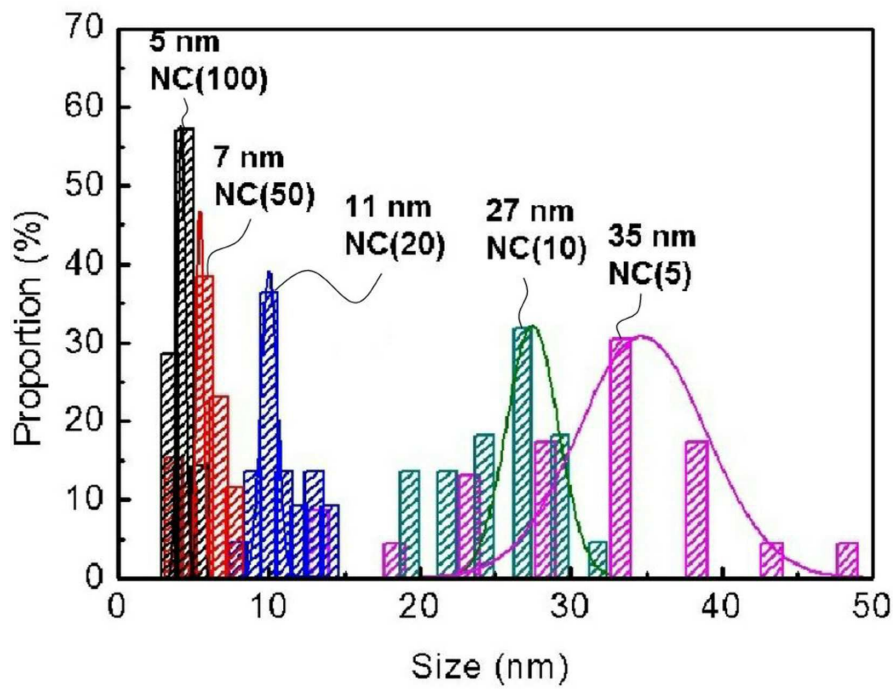
도면14



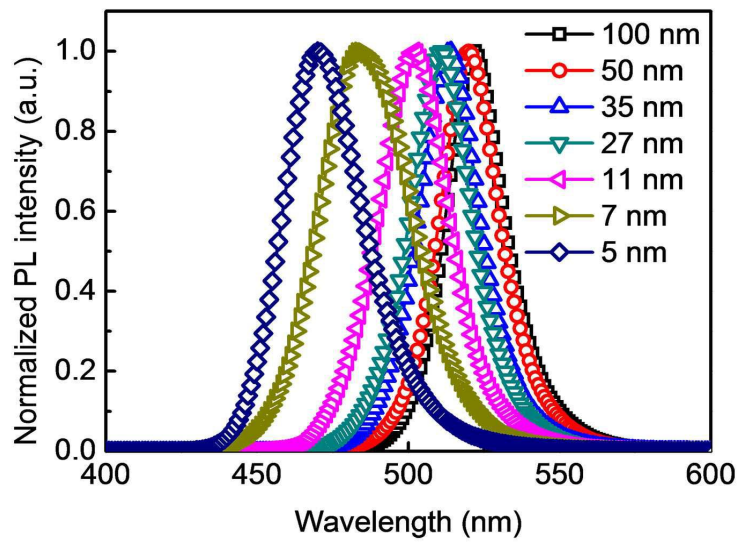
도면15



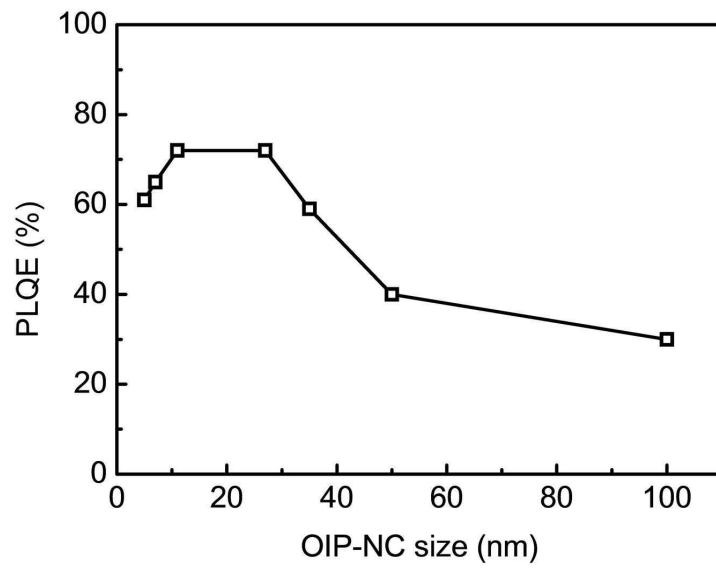
도면16



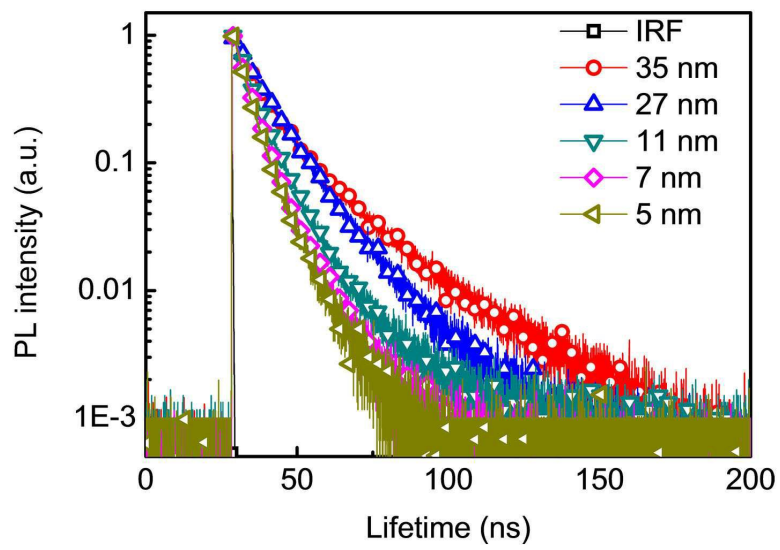
도면17



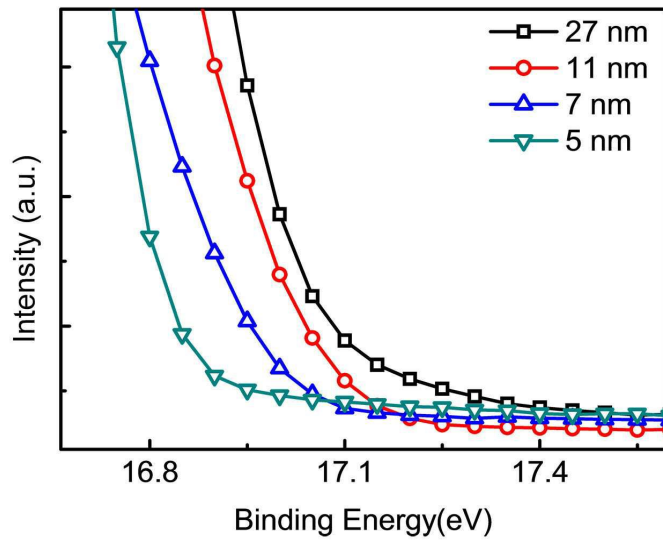
도면18



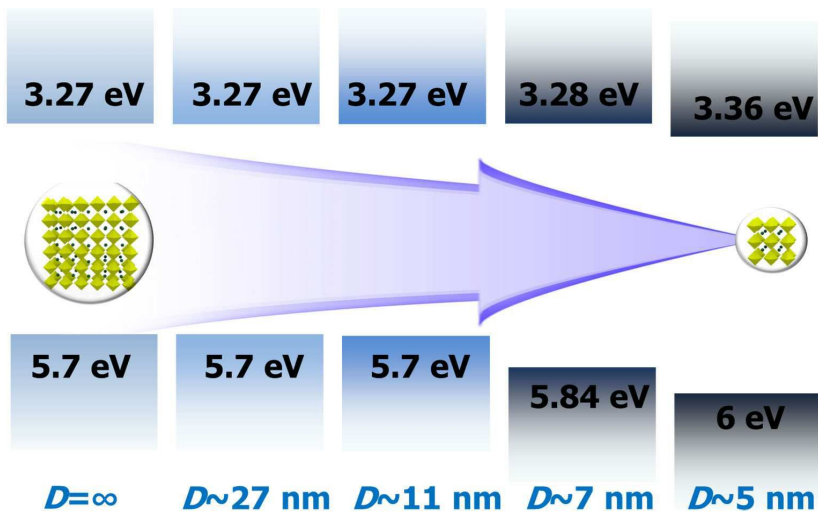
도면19



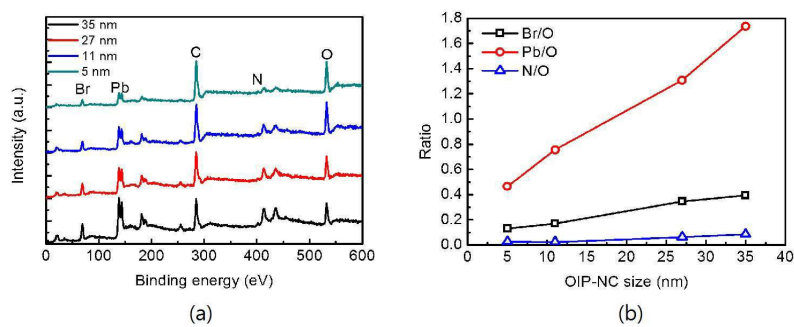
도면20



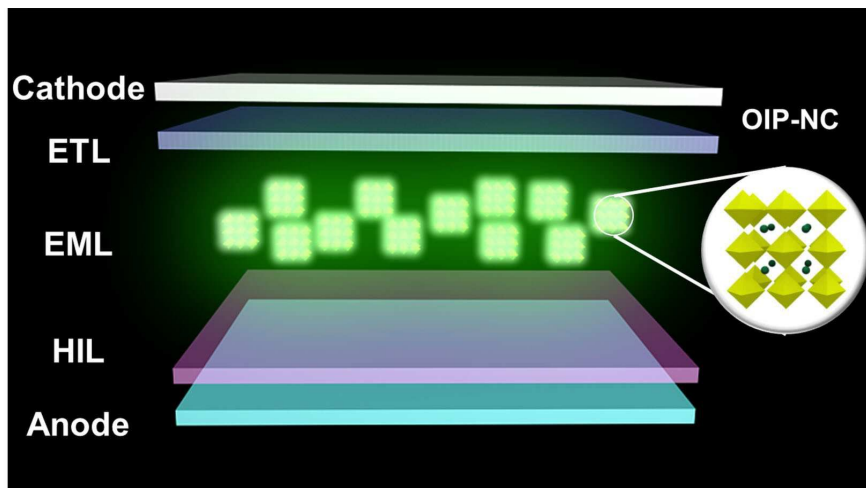
도면21



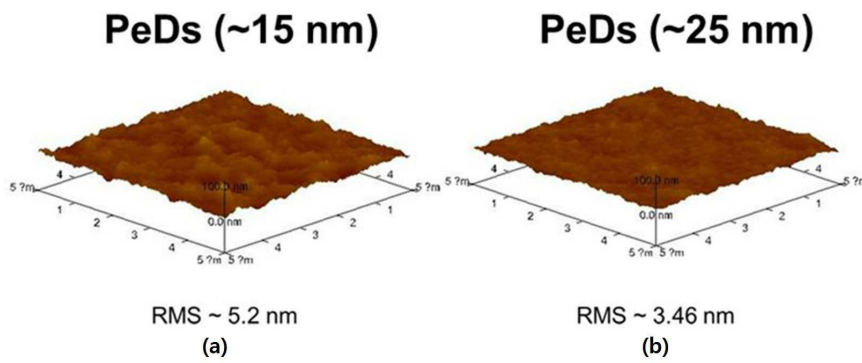
도면22



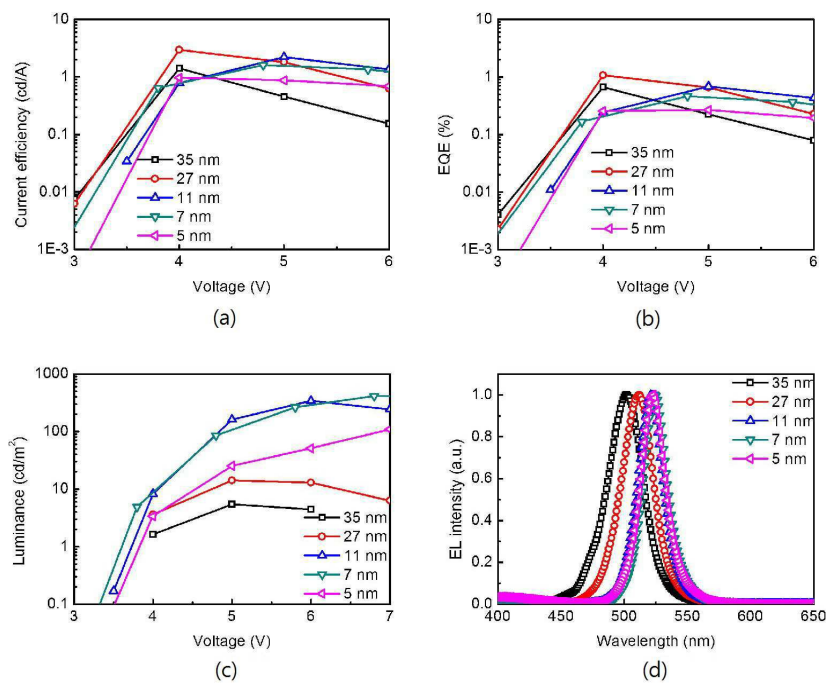
도면23



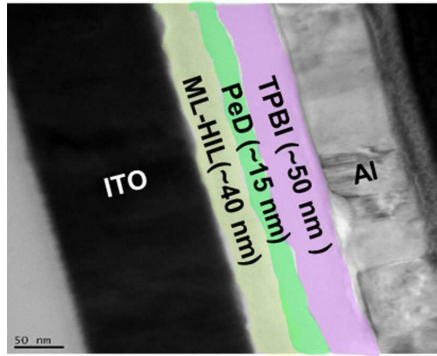
도면24



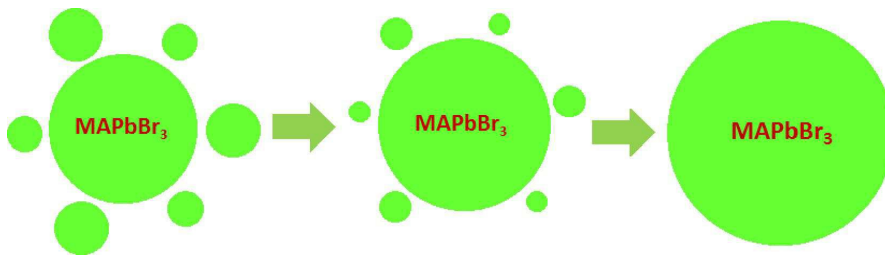
도면25



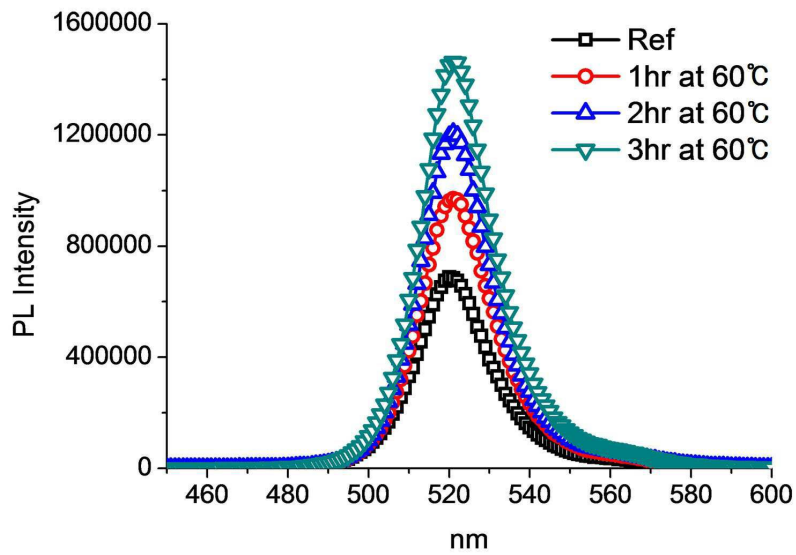
도면26



도면27



도면28



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제20항

【변경전】

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항의 제조방법에

【변경후】

제1항, 제3항 내지 제18항 중 어느 한 항의 제조방법에

【식권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제19항

【변경전】

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항의 제조방법에

【변경후】

제1항, 제3항 내지 제18항 중 어느 한 항의 제조방법에