



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0117637
(43) 공개일자 2022년08월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0077 (2013.01)
H01L 51/0037 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0021222
(22) 출원일자 2021년02월17일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
엘지디스플레이 주식회사
서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
윤효재
경기도 파주시 월롱면 엘지로 245
김학진
경기도 파주시 월롱면 엘지로 245
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 발광 소자 및 이의 제조방법

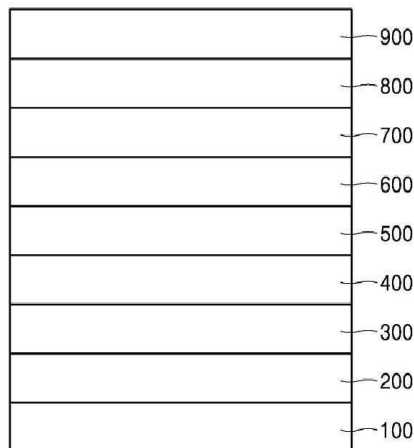
(57) 요약

본 발명은 페로브스카이트 발광 소자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 페로브스카이트 발광 소자 내 계면에 금속 박막 및 그 위에 형성된 자기 조립 단분자막(self-assembled monolayer; SAM)을 도입하여 페로브스카이트 발광 소자의 광발광(photoluminescence; PL) 및 외부 양자 효율(external quantum efficiency; EQE) 향상을 달성할 수 있는 페로브스카이트 발광 소자를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1

1000



(52) CPC특허분류

H01L 51/0067 (2013.01)

H01L 51/4253 (2013.01)

(72) 발명자

지광환

경기도 과주시 월롱면 엘지로 245

김서연

경기도 과주시 월롱면 엘지로 245

명세서

청구범위

청구항 1

기판 상에 형성된 제1전극;

상기 제1전극 상에 형성된 정공 주입층;

상기 정공 주입층 상에 형성된 정공 수송층;

상기 정공 수송층 상에 형성되고, 금, 은, 팔라듐, 백금 및 구리로 구성된 군에서 선택되는 1종의 금속으로 형성되는 금속 박막;

상기 금속 박막 상에 형성된 자기 조립 단분자막(self-assembled monolayer; SAM);

상기 자기 조립 단분자막 상에 형성되며, 유무기 하이브리드(hybrid) 페로브스카이트를 포함하는 발광층;

상기 발광층 상에 형성된 전자 수송층;

상기 전자 수송층 상에 형성된 전자 주입층; 및

상기 전자 주입층 상에 형성된 제2전극을 포함하는 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 발광 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 발광 소자:

[화학식 1] AMX_n

상기 화학식 1에서, A는 유기물을 나타내고, M은 금속을 나타내고, X는 할로젠 원소를 나타내며, n은 0 이상 3 이하의 실수를 나타낸다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbCl_n$, $CH_3NH_3PbBr_n$, $CH_3NH_3PbI_n$, $CH(NH_2)_2PbCl_{3-n}$, $CH(NH_2)_2PbBr_n$, 및 $CH(NH_2)_2PbI_n$ 로 구성된 군에서 선택되는 1종의 화학식으로 표시되는 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 발광 소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbBr_3$ 인 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 발광 소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 자기 조립 단분자막은 하기 화학식 2로 표시되는 싸이올(thiol) 화합물 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 카르복실산 화합물로 형성된 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 발광 소자:

[화학식 2] $R-SH$

상기 화학식 2에서, R은 알킬기 또는 아릴기이다.

[화학식 3] $R'-COOH$

상기 화학식 3에서, R'은 알킬기 또는 아릴기이다.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 화학식 2에서 R 및 상기 화학식 3에서 R'은 각각 독립적으로 질소 원자로 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 질소 원자로 치환 또는 비치환된 아릴기인 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 발광 소자.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 싸이올 화합물은 4-메르캅토피리딘(4-mercaptopyridine), 4-아미노싸이오페놀(4-aminothiophenol), 시스테인(cysteine) 및 싸이오페놀(thiophenol)로 구성된 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 발광 소자.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 카르복실산 화합물은 4-피리딘카르복실산(4-pyridinecarboxylic acid), 4-아미노벤조산(4-aminobenzoic acid), 베타-알라닌(β) 및 벤조산(benzoic acid)으로 구성된 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 발광 소자.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 금속 박막은 금 박막인 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 발광 소자.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 금속 박막의 두께는 1 nm 내지 50 nm인 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 발광 소자.

청구항 11

(a) 기판 상에 제1전극, 정공 주입층 및 정공 수송층을 형성하는 단계;

(b) 상기 정공 수송층 상에 금, 은, 팔라듐, 백금 및 구리로 구성된 군에서 선택되는 1종의 금속으로 형성되는 금속 박막 형성하는 단계;

(c) 상기 금속 박막 상에 자기 조립 단분자막을 형성하는 단계;

(d) 상기 자기 조립 단분자막 상에 유무기 하이브리드(hybrid) 페로브스카이트를 포함하는 발광층을 형성하는 단계; 및

(e) 상기 발광층 상에 전자 수송층, 전자 주입층 및 제2전극을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 페로브스카이트 발광 소자의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 발광 소자의 제조 방법:

[화학식 1] AMX_n

상기 화학식 1에서, A는 유기물을 나타내고, M은 금속을 나타내고, X는 할로젠 원소를 나타내며, n은 0 이상 3 이하의 실수를 나타낸다.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbCl_n$, $CH_3NH_3PbBr_n$, $CH_3NH_3PbI_n$, $CH(NH_2)_2PbCl_{3-n}$, $CH(NH_2)_2PbBr_n$, 및 $CH(NH_2)_2PbI_n$ 로 구성된 군에서 선택되는 1종의 화학식으로 표시되는 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 발광 소자의 제조 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbBr_3$ 인 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 발광 소자의 제조 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 자기 조립 단분자막은 하기 화학식 2로 표시되는 싸이올(thiol) 화합물 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 카르복실산 화합물로 형성된 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 발광 소자의 제조 방법.

[화학식 2] $R-SH$

상기 화학식 2에서, R은 알킬기 또는 아릴기이고,

[화학식 3] $R'-COOH$

상기 화학식 3에서, R'은 알킬기 또는 아릴기이다.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 화학식 2에서 R 및 상기 화학식 3에서 R'은 각각 독립적으로 질소 원자로 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 질소 원자로 치환 또는 비치환된 아릴기인 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 발광 소자의 제조 방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 싸이올 화합물은 4-메르캅토피리딘(4-mercaptopyridine), 4-아미노싸이오펜올(4-aminothiophenol), 시스테인(cysteine) 및 싸이오펜올(thiophenol)로 구성된 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 발광 소자의 제조 방법.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 카르복실산 화합물은 4-피리딘카르복실산(4-pyridinecarboxylic acid), 4-아미노벤조산(4-aminobenzoic acid), 베타-알라닌(β 및 벤조산(benzoic acid)으로 구성된 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 발광 소자의 제조 방법.

청구항 19

제11항에 있어서,

상기 금속 박막은 금 박막인 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 발광 소자의 제조 방법.

청구항 20

제11항에 있어서,

상기 금속 박막의 두께는 1 nm 내지 50 nm인 것을 특징으로 하는,

페로브스카이트 발광 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 페로브스카이트 발광 소자 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 페로브스카이트 발광 소자 내 계면에 자기 조립 단분자막(self-assembled monolayer; SAM)을 도입하여 페로브스카이트 발광 소자의 광발광(photoluminescence; PL) 및 외부 양자 효율(external quantum efficiency; EQE) 향상을 달성할 수 있는 페로브스카이트 발광 소자 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 발광 소자로서 높은 광흡수 계수, 장거리 균형 캐리어 확산 길이 특징을 나타내는 유무기 하이브리드(hybrid) 페로브스카이트 소자가 주목받고 있다.
- [0003] 특히, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 재료는 단가가 낮고, 합성 방법이 매우 간단하며 용액 공정이 가능하고, 광발광 특성을 가지고 있어 발광 소자의 응용이 가능하다는 장점이 있다.
- [0004] 그러나, 상기와 같이 페로브스카이트가 발광 소자로서의 장점을 가지고 있음에도 불구하고, 페로브스카이트 계면 또는 내부에 존재하는 다양한 종류의 결함(defect) 때문에 발광 소자 효율 및 성능의 저하로 인해, 발광 소자 응용에 제한이 되는 문제점이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 유무기 하이브리드 페로브스카이트 발광 소자는 광발광(PL) 및 외부 양자 효율(EQE)이 여전히 충분하지 못하다는 문제점이 있었다.
- [0006] 보다 구체적으로는, 본 발명자들은 페로브스카이트 결정 및 계면의 구조, 원자 간격, 페로브스카이트 박막 내 전하 분포를 개선하고 계면의 결함을 보완해야 한다는 기술적 과제를 인식하였다.
- [0007] 이에, 자기 조립 단분자막을 도입함으로써, 페로브스카이트 박막 계면을 제어함으로써, 상기 기술적 과제를 해결할 수 있다는 것을 발견하고, 본 발명을 발명하였다.
- [0008] 따라서, 본 발명의 목적은 광발광 및 외부 양자 효율을 동시에 향상시킬 수 있는 자기 조립 단분자막이 도입된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 발광 소자 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기의 설명에 의해서 이해될 수 있고, 본 발명의 실시예에 의해 보다 분명하게 이해될 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허 청구 범위에 나타난 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 발광 소자가 제공된다. 기판 상에 순차적으로 제1전극, 정공 주입층, 정공 수송층을 형성하고, 상기 정공 수송층 상에 금속 박막을 형성하며, 상기 금속 박막 상에 자기 조립 단분자막을 형성하며, 상기 자기 조립 단분자막 상에 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 포함하는 발광층을 형성하며, 상기 발광층 상에 순차적으로 전자 수송층, 전자 주입층 및 제2전극을 형성한다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 발광 소자의 제조 방법이 제공된다. 기판 상에 순차적으로 제1전극, 정공 주입층, 정공 수송층을 형성하는 단계, 상기 정공 정공 수송층 상에 금속 박막을 형성하는 단계, 상기 금속 박막 상에 자기 조립 단분자막을 형성하는 단계, 상기 자기 조립 단분자막 상에 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 포함하는 발광층을 형성하는 단계, 및 상기 발광층 상에 전자 수송층, 전자 주입층 및 제2전극을 형성하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따르면, 페로브스카이트 발광 소자에 자기 조립 단분자막을 도입하여 자기 조립 단분자막 말단의 작용기에 의해 페로브스카이트 박막의 계면 특성을 제어함으로써 박막의 균일성, 휘도 및 발광효율이 향상된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 발광 소자 및 이의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명에 따르면, 페로브스카이트 발광 소자의 한계점이었던 광발광 및 외부 양자 효율을 동시에 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[0014] 또한, 본 발명에 따르면, 페로브스카이트 발광 소자에서 직접적으로 자기 조립 단분자막을 도입하지 않고, 매우 얇은 두께의 금속 박막을 형성함으로써, 안정적인 자기 조립 단분자막을 형성할 수 있어, 페로브스카이트 발광 소자의 계면의 결함을 더욱 효율적으로 보완하고 제어할 수 있다.

[0015] 본 명세서의 효과는 이상에서 언급한 효과에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과는 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 발광 소자의 단면을 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 발광 소자의 단면을 개략적으로 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 에서 제조된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 발광 소자에 대하여, 자기 조립 단분자막과 페로브스카이트의 친화도를 확인하기 위한 정전기 전위(electrostatic potential; ESP) 이미지를 결과를 나타낸 것이며, 본 발명에서 “친화도”란 자기 조립 분자막의 유기 분자와 페로브스카이트 내의 undercoordinated 금속 이온의 친화도를 의미하는 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막의 X선 회절 패턴(X-ray diffraction pattern)을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막을 주사 전자 현미경으로 관찰하여 촬영한 이미지이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막의 켈빈 탐침 현미경(Kelvin probe force microscopy; KPFM)으로 측정하여 얻은 접촉 전위차(contact potential difference; CPD) 값에 대한 히스토그램(histogram)을 도시한 것이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막의 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)로 측정된 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막의 광발광 세기를 측정하여 얻은 그래프를 도시한 것이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막의 광발광 수명을 측정하여 얻은 그래프를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 명세서의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 명세서는 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 명세서의 개시가 완전하도록 하며, 본 명세서

가 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 명세서는 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- [0018] 본 명세서의 실시예를 설명하기 위한 도면에 개시된 형상, 크기, 비율, 각도, 개수 등은 예시적인 것이므로 본 명세서가 도시된 사항에 한정되는 것은 아니다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다. 또한, 본 명세서를 설명함에 있어서, 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 명세서의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다. 본 명세서 상에서 언급된 '포함한다', '갖는다', '이루어진다' 등이 사용되는 경우 '~만'이 사용되지 않는 이상 다른 부분이 추가될 수 있다. 구성 요소를 단수로 표현한 경우에 특별히 명시적인 기재 사항이 없는 한 복수를 포함하는 경우를 포함한다. 구성 요소를 해석함에 있어서, 별도의 명시적 기재가 없더라도 오차 범위를 포함하는 것으로 해석한다.
- [0019] 본 명세서에서 사용되는 외국어 용어인 “undercoordinated”는 국문으로는 “충분히 결합되지 않은” 또는 “배위결합되지 않은” 또는 “충분히 배위결합되지 않은” 또는 “보완되지 않은” 등으로 해석될 수 있으나, 이와 같이 해석된 용어들 중 어느 하나가 정확히 해석된 국문 표현으로서 본 기술분야에서 통용되는 것이라 보기 어렵고, “undercoordinated”는 본 발명의 기술분야에서 당업자에게 통용되는 영문 표현이므로, 정확한 의미를 전달하기 위하여 “undercoordinated”라는 영문 표현을 그대로 기재한다.
- [0020] 이하에서, 구성요소의 "상부 (또는 하부)" 또는 구성요소의 "상 (또는 하)"에 임의의 구성이 배치된다는 것은, 임의의 구성이 상기 구성요소의 상면 (또는 하면)에 접하여 배치되는 것뿐만 아니라, 상기 구성요소와 상기 구성요소 상에 (또는 하에) 배치된 임의의 구성 사이에 다른 구성이 개재될 수 있음을 의미할 수 있다.
- [0021] 또한, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 상기 구성요소들은 서로 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성요소 사이에 다른 구성요소가 "개재"되거나, 각 구성요소가 다른 구성요소를 통해 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있는 것으로 이해되어야 할 것이다.
- [0023] <페로브스카이트 발광 소자>
- [0024] 이하에서는, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 페로브스카이트 발광 소자를 설명하도록 한다.
- [0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 발광 소자의 단면을 개략적으로 나타낸 것이다.
- [0026] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 발광 소자(1000)는 기판 상에 형성된 제1전극(100), 상기 제1전극 상에 형성된 정공 주입층(200); 상기 정공 주입층 상에 형성된 정공 수송층(300); 상기 정공 수송층 상에 형성된 금속 박막(400); 상기 금속 박막 상에 형성된 자기 조립 단분자막(self-assembled monolayer; SAM)(500); 상기 자기 조립 단분자막 상에 형성되며, 유기 하이브리드(hybrid) 페로브스카이트를 포함하는 발광층(600); 상기 발광층 상에 형성된 전자 수송층(700); 상기 전자 수송층 상에 형성된 전자 주입층(800); 및 상기 전자 주입층 상에 형성된 제2전극(900)을 포함한다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 기판은 유리 기판, 반도체 기판, 플라스틱 기판, 또는 폴리머 재료의 플렉서블 기판이 사용될 수 있고, 바람직하게는 유리 기판이 사용될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 제1전극은 상기 기판 상에 코팅하여 형성된다. 제1전극은 전도성 고분자, 인듐주석산화물(Indium Tin Oxide, ITO), 또는 불소산화주석(Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)와 같은 전도성 금속산화물일 수 있고, 바람직하게는 인듐주석산화물(ITO)일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1전극이 형성된 기판 상에, 정공 주입층 및 정공 수송층 중 1종 이상의 층을 형성한다. 정공 주입층 및 정공 수송층은 정공을 발광층으로 주입, 수송할 수 있도록 적절한 밴드갭 에너지를 가지는 재료로 이루어져야 하며, 유기 또는 무기 물질일 수 있다. 바람직하게는, 정공 주입층은 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate) 및 그 유도체로 이루어질 수 있고, 정공 수송층은 PVK(Poly(N-vinylcarbazole) 및 그 유도체로 이루어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 특히, 본 발명에서는 정공 수송층 상에, 금속 박막을 형성하고, 상기 금속 박막 상에 자기 조립 단분자막(self-assembled monolayer; SAM)을 형성시킨 후, 그 위에 페로브스카이트를 포함하는 발광층을 형성함으로써, 페로브스카이트 발광 소자의 발광층 계면의 결함 부분을 보완할 수 있다. 본 발명에서는 이와 같이 자기 조립 단분자막을 도입함으로써, 페로브스카이트 구조의 원자간 간격, 결정의 크기, 페로브스카이트 발광층의 형태를 제어할 수 있다. 이러한 페로브스카이트 발광층의 계면 제어를 통하여, 페로브스카이트 발광 소자의 발광 성능을 향상

시킬 수 있게 된다.

- [0031] 예를 들어, 본 발명에 따른 금속 박막은 금, 은, 팔라듐, 백금 및 구리로 구성된 군에서 선택되는 1종의 금속으로 형성되는 것일 수 있으며, 바람직하게는 금으로 형성되는 금 박막일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 구체적으로는, 발광층 계면에 도입된 자기 조립 단분자막의 유기 분자 작용기와 페로브스카이트 내의 undercoordinated 금속 이온(예컨대, undercoordinated 납 이온(lead ion))의 친화도로 인해, 페로브스카이트 발광 소자의 성능 향상에 필요한 조건을 충족시킬 수 있다는 점에서 본 발명을 완성하게 된 것이다.
- [0033] 더욱 구체적으로는, 자기 조립 단분자막의 유기 분자 작용기와 페로브스카이트 내의 undercoordinated 금속 이온의 친화도가 강할수록(좋을수록), 자기 조립 단분자막의 말단기가 undercoordinated 금속 이온을 폐시베이션(passivation)시키는 정도가 향상되는 것에 의해, 페로브스카이트(격자) 결정의 크기가 작아지며, 페로브스카이트 격자 구조가 수축되기에 더욱 안정해지게 되고, 페로브스카이트를 포함하는 발광층 내의 전하분포가 균일해짐에 따라, 종래 페로브스카이트 발광 소자의 한계점이었던 광발광 및 광발광 수명이 향상시킬 수 있다.
- [0034] 이와 같은 본 발명의 우수한 효과는 자기 조립 단분자막을 도입하여 페로브스카이트 발광 소자의 계면을 조절(제어)함으로써 달성될 수 있는 것이다. 아울러, 자기 조립 단분자막을 직접 도입하는 것이 아니라, 매우 얇은 금속 박막을 증착하여 그 위에 자기 조립 단분자막을 도입함으로써, 단단한(안정적인) 자기 조립 단분자막을 형성할 수 있기 때문에, 보다 더욱 계면을 안정적으로 제어할 수 있다.
- [0035] 상기와 같은 본 발명의 발견 및 효과는 이하에서 후술되는 실시예, 실험예 및 도면의 해석으로부터 실험적으로 구체적으로 확인할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 발광층에 포함되는 페로브스카이트는 유무기 하이브리드 페로브스카이트이며, 하기 화학식 1로 표시된 것일 수 있다.
- [0037] [화학식 1] AMX_n
- [0038] 상기 화학식 1에서, A는 유기물을 나타내고, M은 금속을 나타내고, X는 할로젠 원소를 나타내며, n은 0 이상 3 이하의 실수를 나타낸다.
- [0039] 바람직하게는, 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 $CH_3NH_3PbCl_n$, $CH_3NH_3PbBr_n$, $CH_3NH_3PbI_n$, $CH(NH_2)_2PbCl_{3-n}$, $CH(NH_2)_2PbBr_n$, 및 $CH(NH_2)_2PbI_n$ 로 구성된 군에서 선택되는 1종의 화학식으로 표시되는 것일 수 있으며, 보다 바람직하게는 $CH_3NH_3PbBr_3$ 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 자기 조립 단분자막은 하기 화학식 2로 표시되는 싸이올(thiol) 화합물 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 카르복실산 화합물로 형성된 것일 수 있다.
- [0041] [화학식 2] $R-SH$
- [0042] 상기 화학식 2에서, R은 알킬기 또는 아릴기이며,
- [0043] [화학식 3] $R'-COOH$
- [0044] 상기 화학식 3에서, R'은 알킬기 또는 아릴기이다.
- [0045] 본 발명에서 자기 조립 단분자막을 형성하기 위한 싸이올 화합물 또는 카르복실산 화합물의 유기 분자, 특히, 유기 분자에서 금속 박막과 접촉하는 말단 부분은 금속 박막과 상호작용(interaction) 할 수 있는 결합기(anchoring group)로서의 기능을 수행하는 것이므로, 금속 박막 및 유기 분자의 상호작용을 고려하여 박막을 형성하는 금속의 종류에 따라 자기 조립 단분자막의 재료를 선택할 수 있다.
- [0046] 본 발명에서 자기 조립 단분자막으로 사용되는 싸이올 화합물은 다양한 금속 박막과의 상호작용이 가능하여 우수한 결합기로서 작용할 수 있어 바람직하다. 자기 조립 단분자막으로 사용되는 카르복실산 화합물은 은(Ag) 박막과의 상호작용이 우수하므로, 금속 박막으로서 은(Ag) 박막을 선택하는 경우 자기 조립 단분자막으로서 카르복실산 화합물도 사용할 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 화학식 2에서 R인 알킬기 또는 아릴기가 질소 원자로 치환된 싸이올 화합물인 경우와 상기 화학식 3에서 R'인 알킬기 또는 아릴기가 질소 원자로 치환된 카르복실산 화합물인 경우, 자기 조립 단분자막의 유기 분자 작용기와 페로브스카이트 내의 undercoordinated 금속 이온의 친화도가 보다 증가하는 경향을 나타내므로,

더욱 바람직하다.

- [0048] 예를 들어, 자기 조립 단분자막으로 사용되는 화합물로서, 상기 화학식 2로 표시되는 싸이올 화합물은, 4-메르캅토피리딘(4-mercaptopyridine; CAS No. 4556-23-4), 4-아미노싸이오펜올(4-aminothiophenol; CAS No. 1193-02-8), 시스테인(cysteamine; CAS No. 60-23-1) 및 싸이오펜올(thiophenol; CAS No. 108-98-5)로 구성된 군에서 선택된 1종의 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 더욱 바람직하게는, 자기 조립 단분자막으로 사용되는 화합물로서, 상기 화학식 2에서 R인 알킬기 또는 아릴기가 질소 원자로 치환된 싸이올 화합물에 해당하는 4-메르캅토피리딘(4-mercaptopyridin), 4-아미노싸이오펜올(4-aminothiophenol) 및 시스테인(cysteamine)으로 구성된 군에서 선택된 1종의 화합물일 수 있다.
- [0050] 또한, 자기 조립 단분자막으로 사용되는 것으로서, 상기 화학식 3으로 표시되는 카르복실산 화합물은, 4-피리딘 카르복실산(4-pyridinecarboxylic acid; CAS No. 55-22-1), 4-아미노벤조산(4-aminobenzoic acid; CAS No. 150-13-0), 베타-알라닌(β CAS No. 107-95-9) 및 벤조산(benzoic acid; CAS No. 65-85-0)으로 구성된 군에서 선택된 1종의 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 박막의 두께는 발광에 영향이 없을 정도의 범위에서 그 두께를 얇게 할수록 발광 소자의 성능을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 금속 박막의 두께는 1 nm 내지 50 nm의 범위 내인 것이 바람직하며, 필요에 따라 두께를 조절하여 형성할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 발광층 상에 전자 수송층 및 전자 주입층 중 1종 이상의 층을 형성한다. 전자 수송층 및 전자 주입층은 음전하 캐리어(carrier)인 전자를 주입, 수송할 수 있도록 적절한 밴드갭 에너지를 가지는 재료로 이루어져야 하며, 유기 또는 무기 물질이 될 수 있다. 전자 수송층은, 예를 들어, 옥사졸계 화합물, 이소옥사졸계 화합물, 트리아졸계 화합물, 이소티아졸계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 티아디아졸계 화합물, 페난트롤린(phenanthroline)계 화합물, 페릴렌(perylene)계 화합물, 벤조옥사졸계 화합물, 벤조티아졸계 화합물, 벤즈이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물이나 알루미늄 착물과 같은 유기물을 사용할 수 있고, 바람직하게는 TPBi(2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)로 이루어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 전자 주입층은, 예를 들어, Al, Cd, Cs, Cu, Ga, Ge, In, Li과 같은 금속에 불소가 도핑되거나 결합된 소재로 이루어질 수 있고, 바람직하게는 LiF로 이루어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 따른 제2전극은 일정 두께의 Al, Cd, Cs, Cu, Ga, Ge, In, Li과 같은 금속 재료로 적층되어 형성될 수 있고, 바람직하게는 Al으로 이루어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] <페로브스카이트 발광 소자의 제조 방법>
- [0056] 이하에서는, 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 발광 소자의 제조 방법을 설명하도록 한다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 발광 소자의 제조방법은 (a) 기판 상에 제1전극, 정공 주입층 및 정공 수송층을 형성하는 단계; (b) 상기 정공 수송층 상에 금, 은, 팔라듐, 백금 및 구리로 구성된 군에서 선택되는 1종의 금속으로 형성되는 금속 박막을 형성하는 단계; (c) 상기 금속 박막 상에 자기 조립 단분자막을 형성하는 단계; (d) 상기 자기 조립 단분자막 상에 유기 하이브리드(hybrid) 페로브스카이트를 포함하는 발광층을 형성하는 단계; 및 (e) 상기 발광층 상에 전자 수송층, 전자 주입층 및 제2전극을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0058] 이하에서 설명하는 각 층을 형성할 때, 물리적 기상 증착(physical vapor deposition, PVD), 화학적 기상 증착(chemical vapor deposition, CVD), 스퍼터링(sputtering), 펄스 레이저 증착(pulsed laser deposition, PLD), 증발법(thermal evaporation), 전자빔 증발법(electron beam evaporation), 원자층 증착(atomic layer deposition, ALD), 분자선 에피택시 증착(molecular beam epitaxy, MBE), 열 증착법(Thermal deposition) 등을 포함하는 증착 공정이나, 스핀 코팅(spin coating), 드롭 코팅(drop coating), 딥 코팅(dip coating), 스프레이 코팅(spray coating), 롤 코팅(roll coating), 플로 코팅(flow coating) 등을 포함하는 코팅 공정은 물론, 캐스팅 공정, 스크린 인쇄 또는 잉크젯 프린팅 방식과 같은 공정을 필요에 따라 단독 또는 조합하여 선택할 수 있다.
- [0059] 기판은 유리 기판, 반도체 기판, 플라스틱 기판, 또는 폴리머 재료의 플렉서블 기판이 사용될 수 있으며, 바람

직하게는 유리 기판일 수 있다.

[0060] 제1전극은 전도성 고분자, 인듐주석산화물(Indium Tin Oxide, ITO), 또는 불소산화주석(Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)와 같은 전도성 금속산화물일 수 있으며, 바람직하게는 인듐주석산화물(Indium Tin Oxide, ITO)으로 형성할 수 있다.

[0061] 다음으로, 제1전극 상에 정공 주입층 및 정공 수송층을 형성한다.

[0062] 정공 주입층은 PEDOT:PSS 및 그 유도체와 같은 유기 물질일 수 있고, 정공 수송층은 PVK(Poly(N-vinylcarbazole) 및 그 유도체와 같은 유기 물질일 수 있으며, 스핀 코팅 공정을 통해 제1전극 상에 형성할 수 있다.

[0063] 다음으로, 정공 수송층 상에 금속 박막을 형성한다.

[0064] 금속 박막은 금, 은, 팔라듐, 백금 및 구리로 구성된 군에서 선택되는 1종의 금속으로 형성되는 것일 수 있고, 바람직하게는 금으로 형성되는 금속 박막일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 금속 박막은 열 증착 법에 의해 형성할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0065] 다음으로, 금속 박막 상에 자기 조립 단분자막을 형성한다.

[0066] 자기 조립 단분자막은 본 발명의 일 실시예에 따른 자기 조립 단분자막은 하기 화학식 2로 표시되는 싸이올(thiol) 화합물 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 카르복실산 화합물로 형성된 것일 수 있다.

[0067] [화학식 2] $R-SH$

[0068] 상기 화학식 2에서, R은 알킬기 또는 아릴기이며,

[0069] [화학식 3] $R'-COOH$

[0070] 상기 화학식 3에서, R'은 알킬기 또는 아릴기이다.

[0071] 자기 조립 단분자막은 싸이올 화합물 용액 또는 카르복실산 용액을 사용하여 형성될 수 있고, 형성하기 위한 방법으로는 종래에 알려진 방법을 사용할 수 있다.

[0072] 예를 들어, 싸이올 화합물의 용액을 인큐베이션(incubation)하는 방법을 사용할 수 있다. 이 때, 자기 조립 단분자막을 형성하기 위한 재료로서, 싸이올 화합물은 4-메르캅토피리딘, 4-아미노싸이오페놀, 시스테인 및 싸이오페놀로 구성된 군에서 선택된 1종인 것이 바람직하고, 카르복실산 화합물은 4-피리딘카르복실산, 4-아미노벤조산, 베타-알라닌 및 벤조산으로 구성된 군에서 선택된 1종인 것이 바람직하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0073] 다음으로, 자기 조립 단분자막 상에 페로브스카이트 발광 물질을 포함하는 발광층을 형성한다.

[0074] 상기 페로브스카이트 발광 물질은 유무기 하이브리드 페로브스카이트 물질일 수 있고, 하기 화학식 1로 표시되는 물질일 수 있으며, 예를 들어, $CH_3NH_3PbCl_n$, $CH_3NH_3PbBr_n$, $CH_3NH_3PbI_n$, $CH(NH_2)_2PbCl_{3-n}$, $CH(NH_2)_2PbBr_n$, 및 $CH(NH_2)_2PbI_n$ 로 구성된 군에서 선택되는 1종의 화학식으로 표시되는 것일 수 있으며, 보다 바람직하게는 $CH_3NH_3PbBr_3$ 일 수 있다.

[0075] [화학식 1] AMX_n

[0076] 상기 화학식 1에서, A는 유기물을 나타내고, M은 금속을 나타내고, X는 할로젠 원소를 나타내며, n은 0 이상 3 이하의 실수를 나타낸다.

[0077] 다음으로, 발광층 상에 전자 수송층, 전자 주입층 및 제2전극을 형성한다.

[0078] 정공 수송층은 TPBi와 같은 유기 물질일 수 있고, 전자 주입층은 LiF와 같은 불소가 도핑된 금속일 수 있고, 제2전극은 금속 재료인 Al일 수 있으며, 증착 공정을 통해 각각 형성할 수 있다.

[0080] <실시예>

[0081] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 명세서의 다양한 실시예들을 상세히 설명한다. 본 실시예를 설명함에 있어 이

전 실시예와 동일 또는 대응되는 구성요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.

[0083] 제조예

[0084] 유무기 하이브리드 페로브스카이트 발광 물질을 합성 전구체로서 48 중량% 농도의 HBr과 33 중량%의 메틸암모늄(methylammonium)을 부피비 2:1로 혼합하여 제조한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 를 사용하였다.

[0085] 용매인 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide)에 상기 전구체인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 과 PbBr_2 를 3:1 몰비율로 혼합하여, 유무기 하이브리드 페로브스카이트인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 를 제조하였다.

[0087] 실시예 1

[0088] ITO가 코팅된 유리 기판을 제1전극으로 준비한 다음($10.0 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, 150 nm, AMG Corp.), 상기 유리 기판에 전도성 고분자 물질인 PEDOT:PSS를 스핀코팅한 후, 150 °C에서 15분간 열처리하여 18 nm의 정공주입층을 형성하였다. 그 다음에, 상기 정공 주입층 상에 PVK 용액을 스핀코팅한 후, 150 °C에서 20분간 열처리 하여 20 nm의 정공 수송층을 형성하였다. 그 다음, 상기 정공 수송층 상에 금을 3 nm 두께로 열증착시켜 금속 박막을 제조하였다.

[0089] 상기 금속 박막이 3nm로 증착된 기판을 깨끗하게 처리한 후에, 상기 기판을 4-메르캅토피리딘 용액에 인큐베이션하여, 금속 박막 상에 자기 조립 단분자막을 형성하였다.

[0090] 상기 형성된 자기 조립 단분자막 상에, 상기 제조예에서 제조한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액을 스핀코팅한 다음, 100 °C에서 30분간 열처리 하여 유무기 하이브리드 페로브스카이트 발광층을 형성하였다.

[0091] 그 다음에, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 발광층 상에 40 nm 두께의 TPBi를 증착하여 전자 수송층을 형성한 후, 상기 전자 수송층 상에 1 nm 두께의 LiF를 증착하여 전자 주입층을 형성하였다.

[0092] 상기 전자 주입층 상에 제2전극 역할을 하는 100 nm 두께의 알루미늄(Al)을 증착하여, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 발광 소자를 제조하였다.

[0094] 실시예 2

[0095] 실시예 2는 실시예 1과 동일하게 유무기 하이브리드 페로브스카이트 발광 소자를 제조하되, 자기 조립 단분자막을 형성하기 위해 4-메르캅토피리딘이 아닌, 4-아미노싸이오페놀을 사용한 점에서만 차이가 있다.

[0097] 실시예 3

[0098] 실시예 3은 실시예 1과 동일하게 유무기 하이브리드 페로브스카이트 발광 소자를 제조하되, 자기 조립 단분자막을 형성하기 위해 4-메르캅토피리딘이 아닌, 시스테인을 사용한 점에서만 차이가 있다.

[0100] 실시예 4

[0101] 실시예 4는 동일하게 유무기 하이브리드 페로브스카이트 발광 소자를 제조하되, 자기 조립 단분자막을 형성하기 위해 4-메르캅토피리딘이 아닌, 싸이오페놀을 사용한 점에서만 차이가 있다.

[0103] 비교예 1

[0104] 실시예 4는 동일하게 유무기 하이브리드 페로브스카이트 발광 소자를 제조하되, 자기 조립 단분자막을 형성하지 않은 점에서만 차이가 있다.

[0106] 상기 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 발광 소자의 구조를 도 2에 개략적으로 도시하였다.

[0108] <실험예>

[0109] 실험예 1: SAM과 undercoordinated 납 이온(lead ion)의 친화도 측정

[0110] 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 에서 제조된 페로브스카이트 발광 소자에 대하여, 자기 조립 단분자막과 페로브스카이트 물질 내의 undercoordinated 납 이온의 친화도를 확인하였으며, 그 방법은 다음과 같다. 밀도범함수론(density functional theory; DFT) 계산 방법을 이용하여, 분자의 기하학적 구조(geometry)를 최적화한 후, 가우시안 06 프로그램(Gaussian 06 program)을 활용하여 전자적 특성을 계산하여 이미지화킨 분자의 정전기 전위(electrostatic potential; ESP) 이미지를 통하여 ESP 값(ESP value)를 정성적으로 확인하였으며, 이를 통해 친화도의 정도를 대비하였다. 자기 조립 단분자막의 유기 분자 말단에 음전하(negative charge)의 정도가 클수록 페로브스카이트 내의 undercoordinated 납 이온과의 친화도가 강한 것을 의미한다.

[0111] 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 각각의 ESP 이미지 결과를 도 3에 나타냈다. 도 3의 ESP 이미지 상으로 윗부분의 색($-3e^{-2}$ 부분을 의미함)이 짙게 표시될수록 ESP 값이 감소되는 것이고, 이는 음전하의 정도가 크며 친화도가 강하다는 것을 의미한다. 도 3의 ESP 이미지를 참조하면, 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4의 순서로 ESP 값이 감소하고, 친화도는 강해지는 것을 알 수 있다.

[0113] 실험예 2 : 개시 전압, 최고 휘도 및 최고 외부 양자 효율 측정

[0114] 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 페로브스카이트 발광 소자의 발광 성능을 평가하기 위해, 개시 전압, 최고 휘도 및 최고 외부 양자 효율을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타냈다.

표 1

[0116]	개시 전압	최고 휘도	최고 외부 양자 효율
실시예 1	2.5 V	2786 cd/m ²	5.74%
실시예 2	2.7 V	1923 cd/m ²	4.75%
실시예 3	3.1 V	1307 cd/m ²	4.21%
실시예 4	3.2 V	1155 cd/m ²	2.63%
비교예 1	3.4 V	1004 cd/m ²	2.20%

[0118] 상기 표 1에서 알 수 있는 것처럼, 실시예 1 내지 실시예 4는 비교예 1에 비하여 개시 전압이 낮고, 최고 휘도 및 최고 외부 양자 효율이 유의미하게 향상되었다.

[0120] 실험예 3 : 페로브스카이트 발광층의 X선 회절 패턴 관찰

[0121] 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 페로브스카이트 발광 소자의 유무기 하이브리드 페로브스카이트($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) 박막의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다.

[0122] 도 4a 및 도 4b를 참조하면, 큐빅(cubic) 구조의 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 결정이 형성된 것을 알 수 있으며, (100) 면의 피크가 비교예 1, 실시예 4(싸이오페놀), 실시예 3(시스테인), 실시예 2(4-아미노싸이오페놀), 실시예 1(4-메르캅토피리딘)으로 갈수록 우측으로 이동된 것을 통해 페로브스카이트의 원자간 간격을 수축했다는 것을 알 수 있으며, 해당 순으로 피크의 세기가 강해지는 것을 통해 페로브스카이트 결정의 품질(quality)이 좋다는 것도 알

수 있다.

[0123] 실험예 1의 결과를 참조하면, 자기 조립 단분자막의 유기 분자의 작용기가 undercoordinated 납 이온과 친화도가 좋을수록 이와 같이 경향성을 보였음을 알 수 있다. 또한, 자기 조립 단분자막이 형성되지 않은 비교예 1은 (100) 면의 피크가 가장 좌측에 위치하였으므로, 페로브스카이트 결정의 품질이 좋지 않다는 것을 알 수 있다.

[0125] 실험예 4 : 페로브스카이트 발광층의 단면 관찰

[0126] 도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 페로브스카이트 발광 소자의 유무기 하이브리드 페로브스카이트($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) 발광층을 주사 전자 현미경으로 관찰하여 촬영한 이미지이다. 발광층의 균일도가 좋을수록, 결정의 크기가 작아 표면의 결함이 적을수록, 두께가 얇을수록 소자의 성능이 향상된다.

[0127] 도 5a, 도 5b, 도 5c, 도 5d, 도 5e 및 도 5f를 참조하면, 자기 조립 단분자막의 유기 분자 작용기가 undercoordinated 납 이온과 친화도가 좋을수록(실험예 1의 결과로부터 알 수 있음), 유무기 하이브리드 페로브스카이트 박막의 균일도가 증가하고 결정의 크기가 작아지며 발광층의 두께 또한 얇아지는 것을 알 수 있었다. 또한, 자기 조립 단분자막이 형성되지 않은 비교예 1은 자기 조립 단분자막을 형성한 실시예 1 내지 실시예 4에 비하여 발광층의 균일도가 감소하고 결정의 크기가 큰 것을 알 수 있다.

[0129] 실험예 5 : 페로브스카이트 발광층의 접촉 전위차(CPD) 측정

[0130] 도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 페로브스카이트 발광 소자의 유무기 하이브리드 페로브스카이트($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) 발광층에 대하여 켈빈 탐침 현미경(Kelvin probe force microscopy; KPFM)으로 측정하여 얻은 접촉 전위차(contact potential difference; CPD) 값을 히스토그램(histogram)으로 도시한 것이다.

[0131] 도 6의 히스토그램에서 세로축(counts)은 세기(intensity), μCPD 는 평균값, σCPD 는 표준편차를 의미하며, 켈빈 탐침 현미경(KPFM)을 이용하여 페로브스카이트 발광층에 2V의 외부 전압을 가하여 접촉 전위차 데이터(CPD 값)를 측정하였다. 이 때 측정된 CPD 값으로부터 표면 전하 분포 정도를 알 수 있으며, CPD 값이 더 작다는 것은 엑시톤 분해 억제에 효과적이라는 것을 의미하며, 이는 페로브스카이트 발광 소자에서의 발광 재결합(radiative recombination)이 효과적이라는 것을 의미하는 것으로 해석된다.

[0132] 도 6a, 도 6b, 도 6c, 도 6d, 도 6e 및 도 6f를 참조하면, 자기 조립 단분자막의 유기 분자 작용기가 undercoordinated 납 이온과 친화도가 좋을수록(실험예 1의 결과로부터 알 수 있음), CPD 값이 감소한다는 것을 알 수 있으며, 값이 작다는 것은 유무기 하이브리드 페로브스카이트 발광층 내의 전하가 균일하게 분포하고 있다는 것을 의미하며 이로 인해 엑시톤 분해가 효과적으로 억제되어 소자의 성능을 향상시키는 효과를 발휘할 수 있음을 알 수 있다.

[0133] 또한, 자가 조립 단분자막이 형성되지 않은 비교예 1의 히스토그램에서는 바이모달(bimodal) 분포가 관찰되었는데, 이는 표면에 전하가 불균일하게 분포되어 있다는 것을 의미한다. 반면에, 자가 조립 단분자막이 형성된 실시예 1 내지 실시예 4에서는 표면에 전하가 균일하다는 것을 알 수 있다. 이를 통해, 자기 조립 단분자막이 도입됨으로써, 표면의 전하 트랩(charge trap)이 감소한다는 것을 확인하였으며, 실시예 1의 경우가 표면 전하 가장 균일하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0135] 실험예 6 : 페로브스카이트 발광층의 XPS 스펙트럼 관찰

[0136] 도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 페로브스카이트 발광 소자의 유무기 하이브리드 페로브스카이트($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) 박막의 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)로 측정된 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0137] 도 7a를 참조하면, 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에 따른 각각의 Pb4f, Br3d XPS 피크(peak)를 확인할 수 있다. Pb에 해당하는 피크만 시프트(shift)된 것을 보아 자기 조립 단분자막의 작용기가 Br이 아닌 undercoordinated 납 이온과 배위결합을 형성하였음을 알 수 있다. 즉, 페로브스카이트 결정의 결함을 보완함으로써 비방사성 재결합(non-radiative recombination)을 억제하고 소자의 성능을 향상시키는 효과를 발휘할 수

있는 것이다. 한편, 비교예 1에서는 Pb4f 피크에서 작은 피크가 추가적으로 관찰되었는데, 이는 배위결합되지 못한, 즉, undercoordinated 납 이온에 해당하는 것이다.

[0138] 도 7b를 참조하면, 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에 따른 각각의 depth-profile XPS 측정을 통한 Pb^{2+} 및 Pb^0 의 존재 비율을 알 수 있다. 자기 조립 단분자막의 유기분자 작용기가 undercoordinated 납 이온과 친화도가 좋을수록(실험예 1의 결과로부터 알 수 있음), 효율적으로 undercoordinated 납 이온을 보완하여 Pb^{2+} 의 환원이 효과적으로 방지되었음을 알 수 있으며, 이로써 비방사성 재결합을 억제하고 소자의 성능을 향상시킬 수 있는 것을 의미하는 것이다.

[0140] 실험예 7: 광발광 세기 측정

[0141] 도 8에 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 페로브스카이트 발광 소자의 샘플들을 형광 분광광도계(fluorescence spectrophotometer) 기기를 사용하여 광발광 세기를 측정했다. 측정시 약 280 nm의 빛을 샘플 표면에 가하여 측정되는 빛의 파장대와 광발광 세기(PL intensity)를 나타냈다. 도 8에서 알 수 있는 것처럼, 실시예 1 내지 실시예 4의 페로브스카이트 발광 소자가 비교예 1의 페로브스카이트 발광 소자에 비하여 광발광 세기가 훨씬 향상된 것을 알 수 있다.

[0142] 또한, 실험예 1에서 확인한 바와 같이, 자기 조립 단분자막의 유기 분자의 작용기가 undercoordinated 납 이온과 친화도가 좋을수록, 광발광 세기도 증가하는 경향성을 보였다.

[0144] 실험예 8: 광발광 수명을 측정

[0145] 도 9는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 페로브스카이트 발광 소자의 유무기 하이브리드 페로브스카이트($CH_3NH_3PbBr_3$) 박막의 광발광 수명을 측정하여 얻은 그래프를 도시한 것이며, 광발광 수명 측정 방법은 다음과 같은 방법을 사용하였다.

[0146] 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 페로브스카이트 발광 소자의 샘플들에 대하여, 단광자계수법(time-correlated single-photon-counting; TCSPC)을 이용한 시분해 광발광 측정(time-resolved PL(TRPL) measurements) 기법을 통해 분석을 수행했다. TCSPC 광발광 측정의 광원으로서 펨토초(femtosecond) 325 nm 레이저 빔(조건: repetition rate: 400 kHz, pulse duration: ~250 fs)을 사용하였으며, 그 측정 결과를 도 9에 도시하였다.

[0147] 도 9를 참조하면, 자기 조립 단분자막의 유기분자 작용기가 undercoordinated 납 이온과 친화도가 좋을수록(실험예 1의 결과로부터 알 수 있음), 유무기 하이브리드 페로브스카이트 발광층의 수명이 길어지는 것을 알 수 있다.

[0148] 또한, 도 9를 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 4의 페로브스카이트 발광 소자가 비교예 1의 페로브스카이트 발광 소자에 비하여 광발광 수명이 훨씬 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0149] 나아가, 실험예 1에서 확인한 바와 같이, 자기 조립 단분자막의 유기 분자의 작용기가 undercoordinated 납 이온과 친화도가 좋을수록, 광발광 수명도 증가하는 경향성을 보였다.

[0151] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 명세서의 실시예들을 더욱 상세하게 설명하였으나, 본 명세서는 반드시 이러한 실시예로 국한되는 것은 아니고, 본 명세서의 기술사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양하게 변형 실시될 수 있다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 명세서의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 명세서의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 그러므로, 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 명세서의 보호 범위는 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 명세서의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

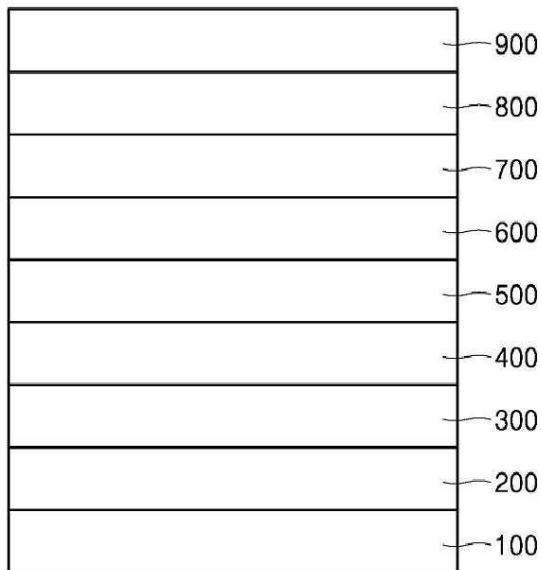
[0153]

- 1000 : 기관
- 100 : 제1전극
- 200 : 정공 주입층
- 300 : 정공 수송층
- 400 : 금속 박막
- 500 : 자기 조립 단분자막(SAM)
- 600 : 페로브스카이트 발광층
- 700 : 전자 수송층
- 800 : 전자 주입층
- 900 : 제2전극

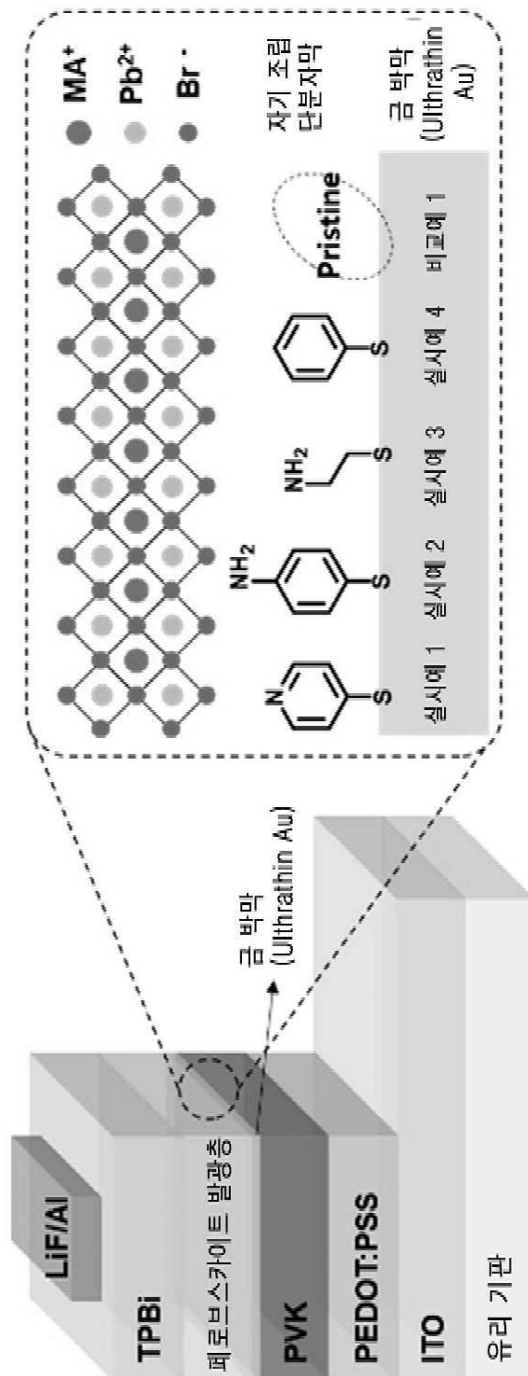
도면

도면1

1000

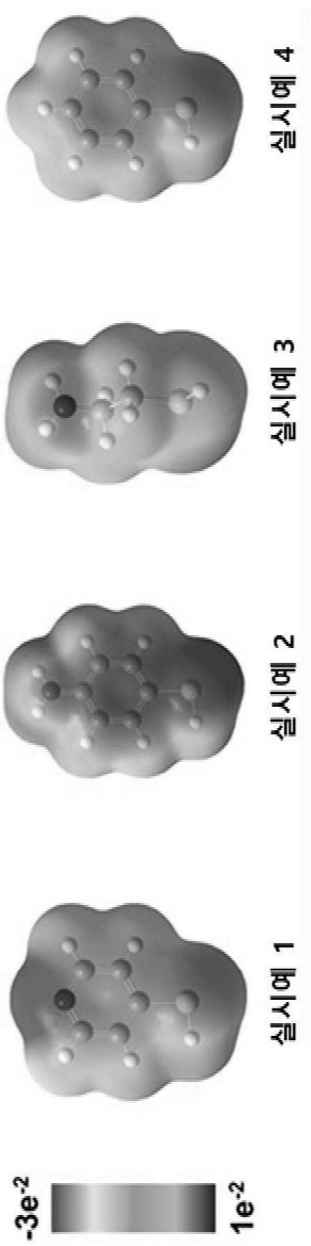


도면2

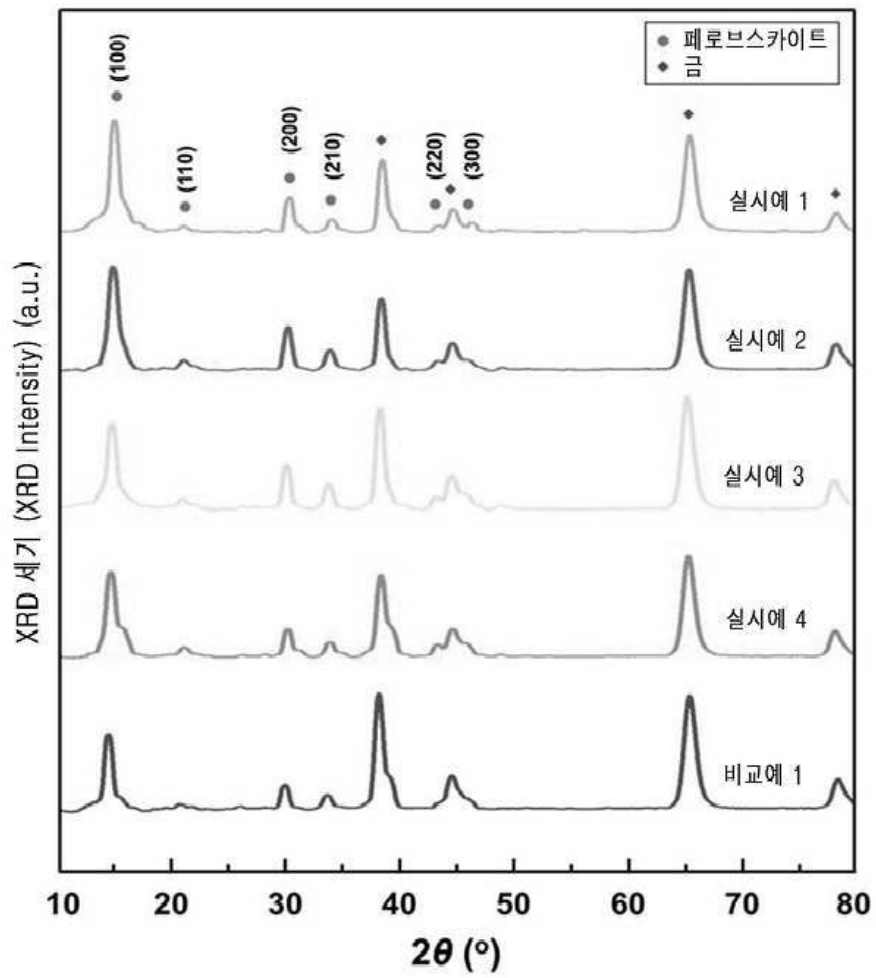


도면3

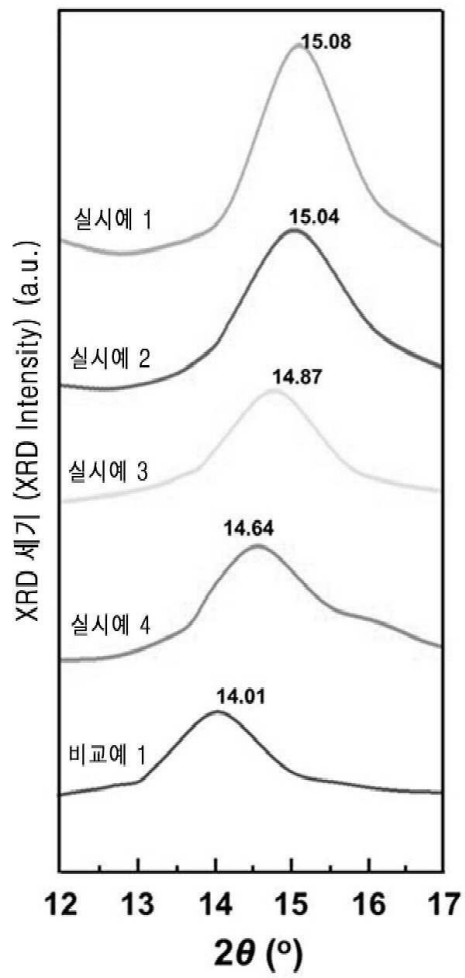
ESP 분석 결과



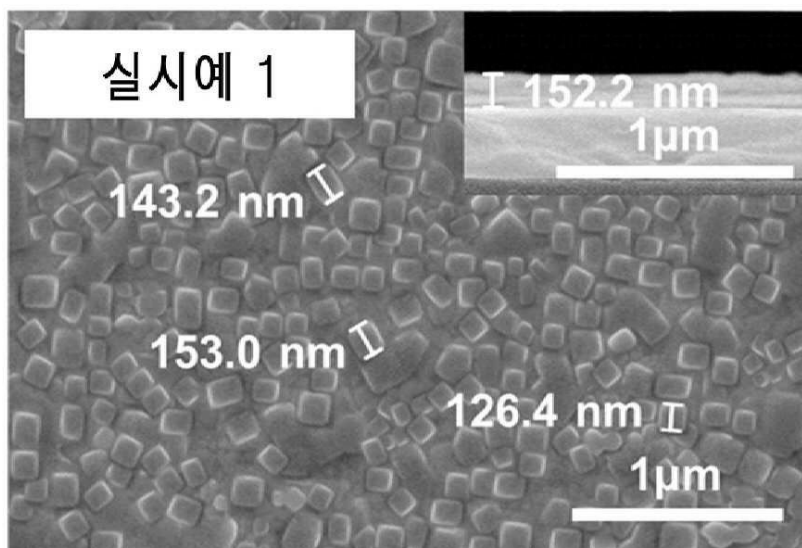
도면4a



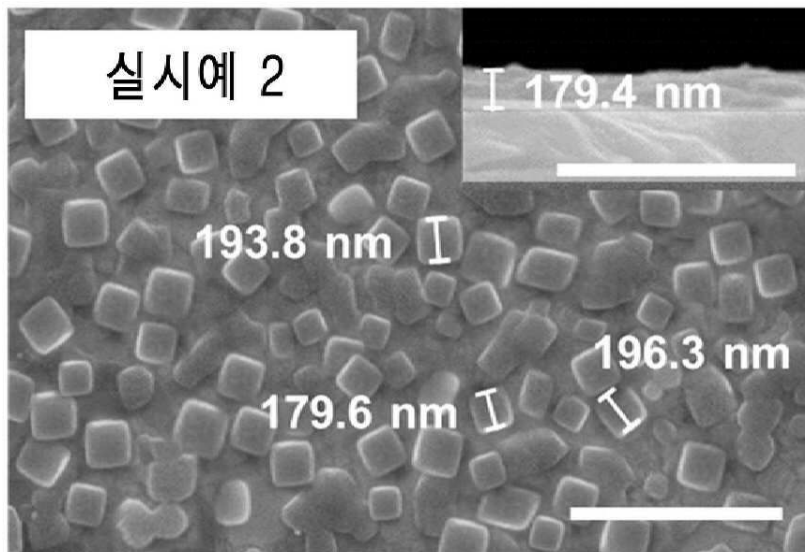
도면4b



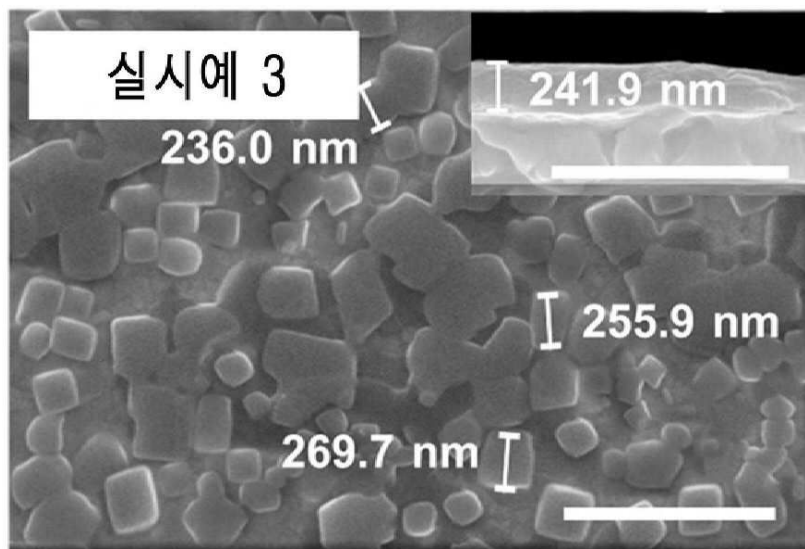
도면5a



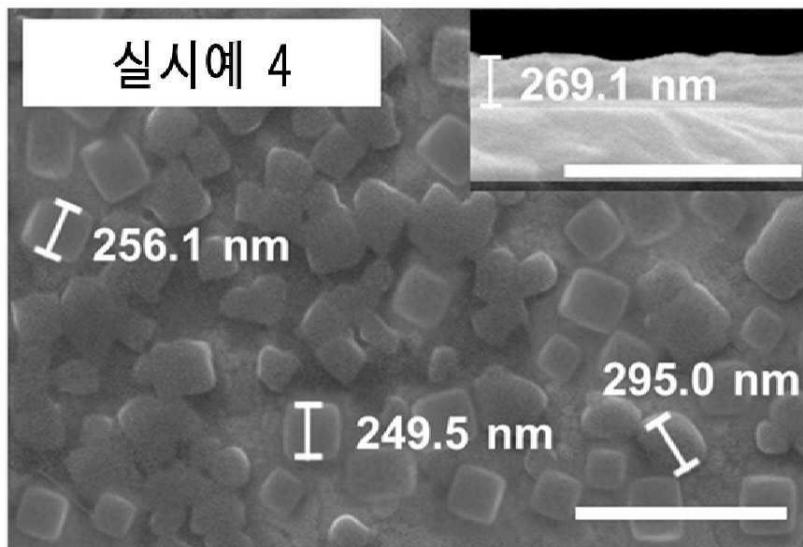
도면5b



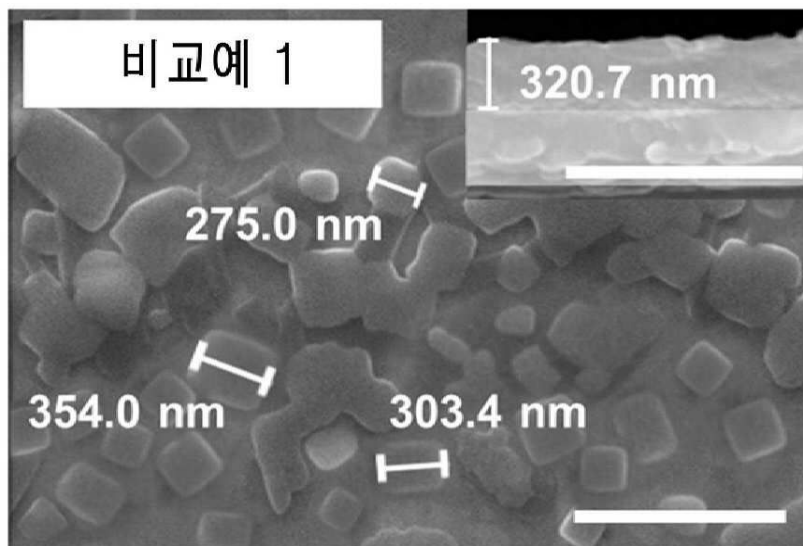
도면5c



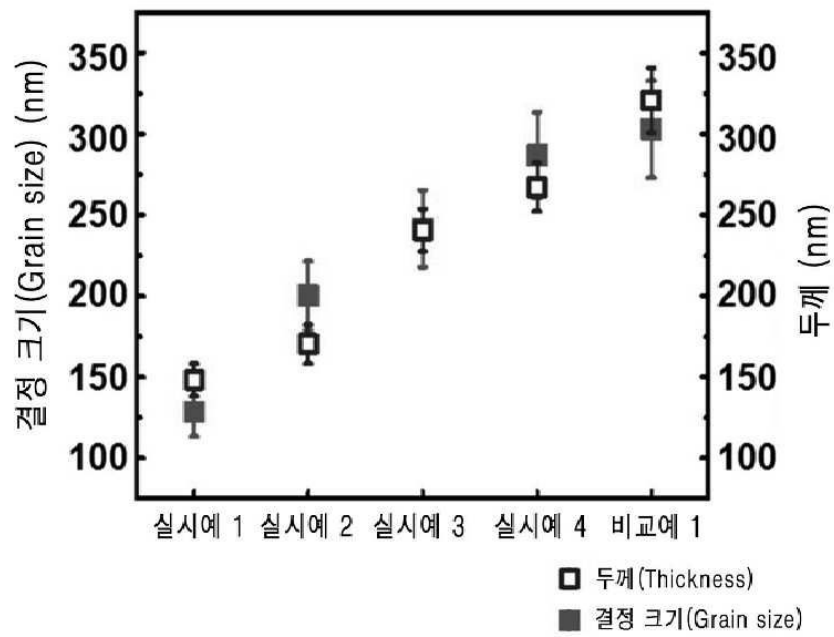
도면5d



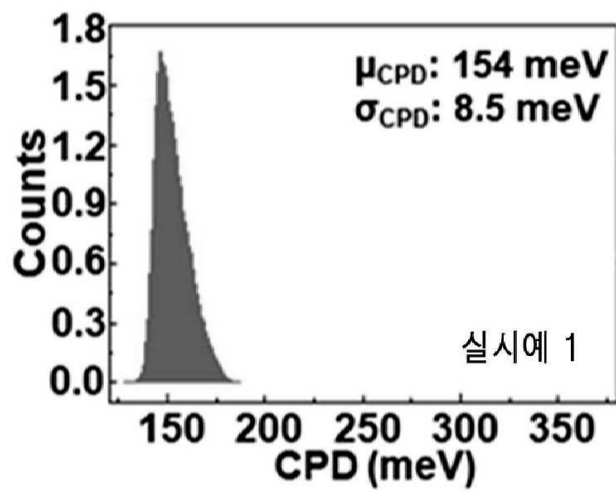
도면5e



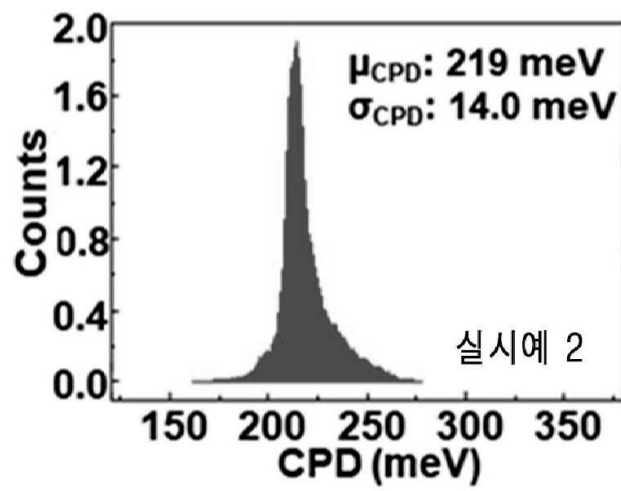
도면5f



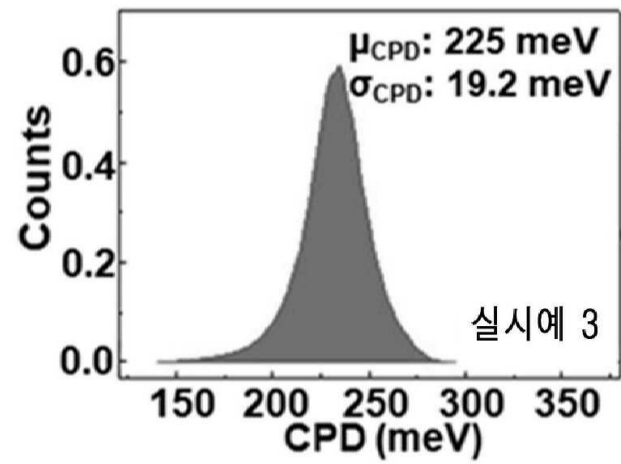
도면6a



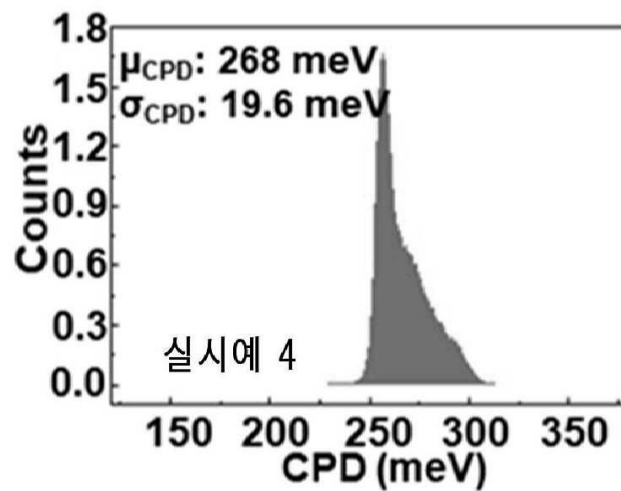
도면6b



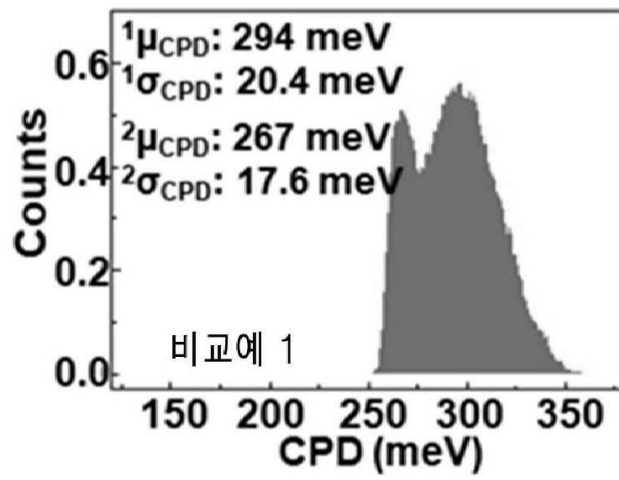
도면6c



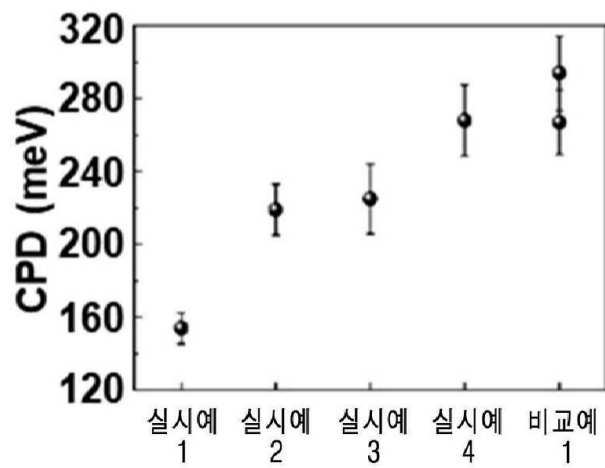
도면6d



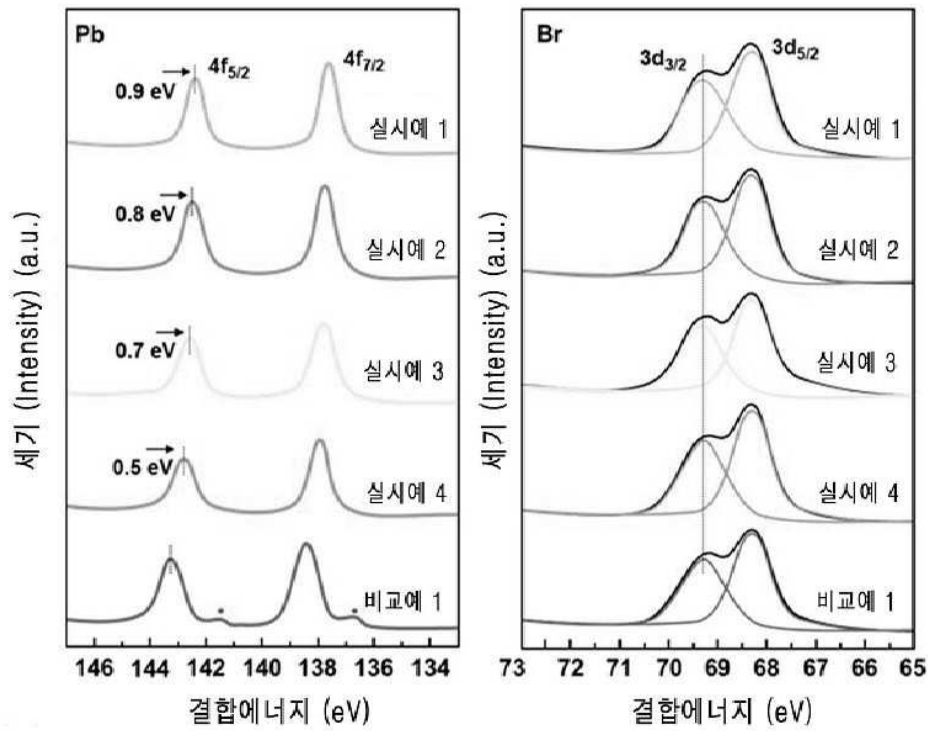
도면6e



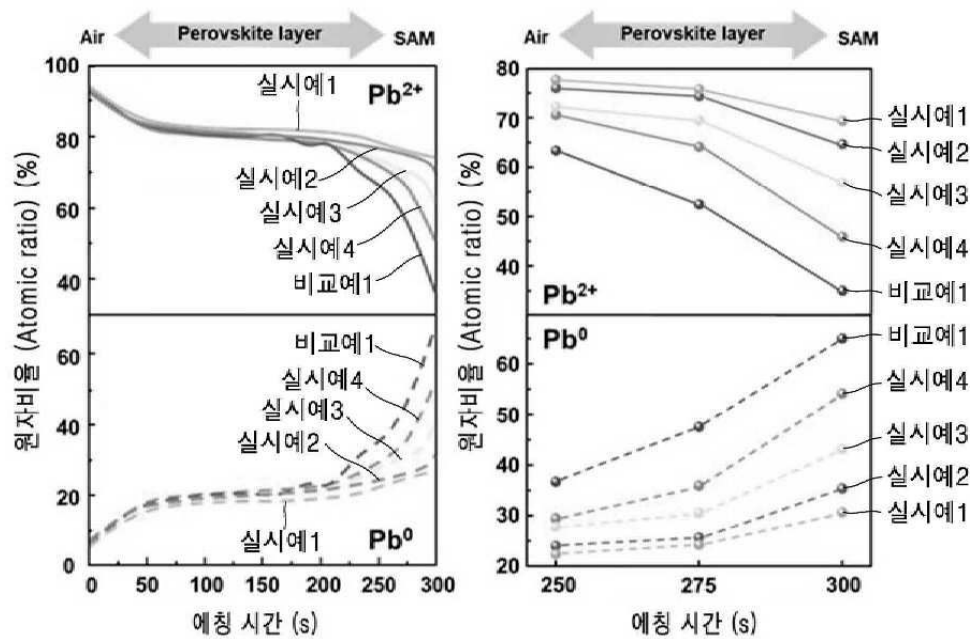
도면6f



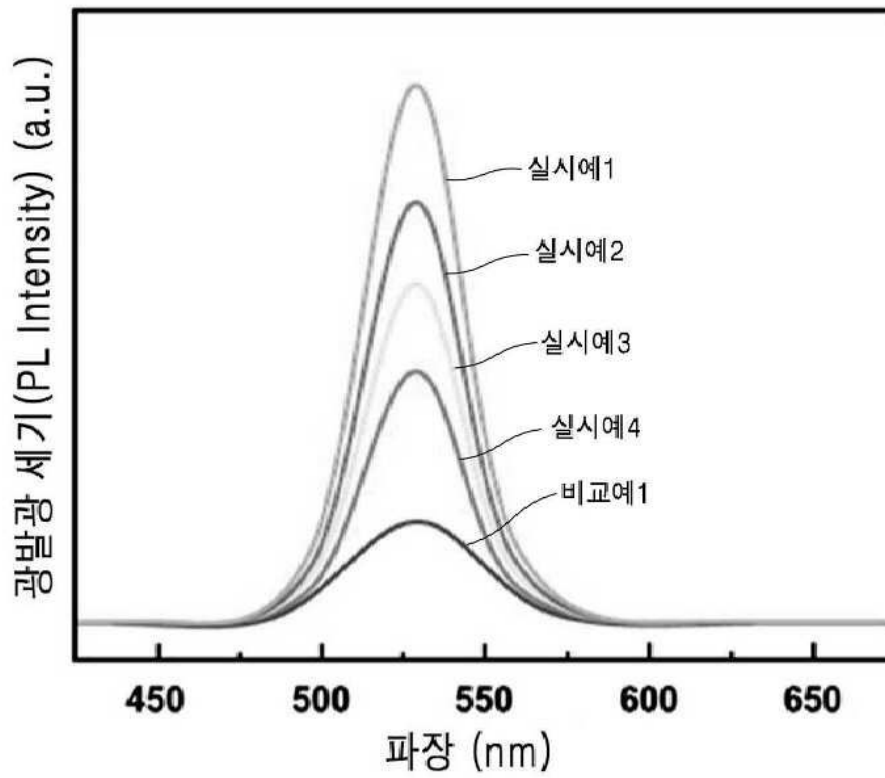
도면7a



도면7b



도면8



도면9

