(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0155058
(43) 공개일자 2022년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) *C07F 7/24* (2006.01)
C09K 11/66 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0007 (2013.01)
C07F 7/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0062824
(22) 출원일자 2021년05월14일
심사청구일자 2021년05월14일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
김동하
서울특별시 마포구 서강로9길 45, 101동 703호 (창전동, 태영아파트)
나윤서
인천광역시 남동구 논현로 45, 316동 906호 (논현동, 논현휴먼시아하늘마을3단지아파트)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

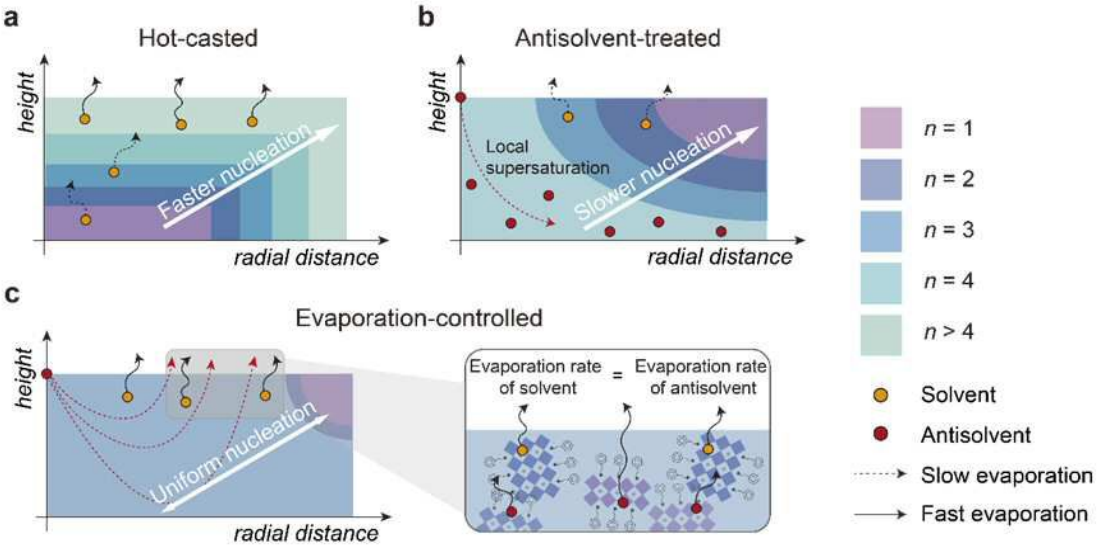
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **반용매 증발 제어법을 이용한 페로브스카이트 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 페로브스카이트**

(57) 요 약

본원은 반용매 증발 제어법을 이용한 페로브스카이트 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 페로브스카이트에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09K 11/665 (2013.01)
H01L 51/0026 (2013.01)
H01L 51/0032 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)
H01L 51/5056 (2013.01)
H01L 51/5072 (2013.01)
H01L 51/5088 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711129871
과제번호 2020R1A2C3003958
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 융복합 키랄 플라즈모닉스 기반 새로운 패러다임의 빛-물질 상호작용 시스템 개발 연구
기 여 율 1/1
과제수행기관명 이화여자대학교
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판 상에 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하는 전구체 용액 도포 단계; 및

상기 도포된 페로브스카이트 전구체 용액 상에 반용매를 도포하는 반용매 도포 단계

를 포함하는, 반용매 증발 제어법을 이용한 페로브스카이트 제조 방법으로서,

상기 전구체 용액 도포 단계에서 상기 기판 및 상기 페로브스카이트 전구체 용액의 온도는 상기 반용매의 끓는점의 ±20℃ 온도 범위인,

페로브스카이트 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 반용매는 톨루엔, 클로로벤젠 및 클로로포름 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 페로브스카이트 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 기판 및 상기 페로브스카이트 전구체 용액의 온도를 상기 반용매의 끓는점의 ±20℃ 온도 범위로 함으로써, 상기 도포된 페로브스카이트 전구체 용액 상의 상기 반용매의 증발 속도가 균일하게 제어되는 것인, 페로브스카이트 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 전구체 용액 도포 단계는 스핀 코팅법, 스프레이법 및 침지법 중에서 선택되는 하나 이상으로 수행되는 것인, 페로브스카이트 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 반용매 도포 단계 후 어닐링 단계를 추가 포함하는 것인, 페로브스카이트 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 제조 방법을 통해, 격자 단위(n)가 1 내지 3의 정수인 유사-이차원의 페로브스카이트 결정이 전체 결정의 95% 이상의 비율로 수득되는 것인, 페로브스카이트 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 따른 방법으로 제조된 페로브스카이트로서,

하기 화학식 1로서 표시되는, 페로브스카이트:

[화학식 1]

$(ANH_3)_2B_{(m-1)}C_mX_{3m+1}$

상기 화학식 1에서 A는 아릴-알킬(arylalkyl)기 또는 탄소수 1 내지 10의 선형 알킬기를 포함하는 것이고,

B는 RNH_3 및 Cs 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, R은 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형 알킬기를 포함하는 것이고,

C는 Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{2+}, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Yb^{2+}, Sn^{2+} 및 Ge^{2+} 중에서 선택되는 하나 이상의 금속 양이온을 포함하는 것이고,

X는 Cl^-, Br^- 및 I^- 중에서 선택되는 하나 이상의 할라이드 음이온을 포함하는 것이고,

m은 2 이상의 정수임.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 페로브스카이트는 격자 단위(n)가 1 내지 3의 정수인 유사-이차원인 것인, 페로브스카이트.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 페로브스카이트는 최대 발광 피크의 파장이 440 nm 내지 500 nm인 것인, 페로브스카이트.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 페로브스카이트는 최대 발광 피크의 반치폭이 20 nm 이하인 것인, 페로브스카이트.

청구항 11

제 7 항에 따른 페로브스카이트를 발광층으로서 포함하는, 발광 다이오드.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 발광 다이오드는 기판, 상기 기판 상에 형성된 제 1 전극층, 상기 제 1 전극층 상에 형성된 정공주입층, 상기 정공주입층 상에 형성된 상기 페로브스카이트를 포함하는 발광층, 상기 발광층 상에 형성된 전자수송층, 및 상기 전자수송층 상에 형성된 제 2 전극층을 포함하는 것인, 발광 다이오드.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 반용매 증발 제어법을 이용한 페로브스카이트 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 페로브스카이트에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기-무기 금속 할라이드 페로브스카이트 물질은 가시 광선 영역을 포함하는 넓은 파장 대역을 흡수하고, 우수한 전하 이동도 및 낮은 트랩 밀도를 가지므로 고효율 태양전지를 비롯한 전자 소자의 소재로서 각광받아 왔다. 예를 들어, 메틸암모늄 (MA, CH_3NH_3) 요오드화 납 ($MAPbI_3$) 페로브스카이트는 적절한 밴드갭 에너지, 큰 흡수 계수 및 장거리 양극성 광캐리어(photocarrier) 확산 등의 고효율 태양전지의 흡수층으로서 작용될 수 있는 장점을 갖는다. 또한, 유기-무기 금속 할라이드 페로브스카이트는 자기-조립하여 결정화 되는 특성을 가지므로, 저비용의 용액 공정으로 제조될 수 있는 장점이 있다. 그러나, 용액 공정으로 유기-무기 금속 할라이드 페로브스카이트를 제조할 때, 결정화 속도가 매우 빠르므로 균일한 막을 형성하는 것이 어렵고, 형성된 상의 분포가 넓은 문제점이 발생한다.

[0003] 한편, 균일한 막의 페로브스카이트를 형성하기 위한 방법으로, 용액 공정 시 페로브스카이트는 녹이지 않고 전구체 용액의 용매만을 선택적으로 녹이는 반용매(anti-solvent)를 도포하는 방법이 알려져 있다. 그러나, 반용매 처리법은 국소적인 영역에서 페로브스카이트의 결정화를 가속시키므로, 최종 합성된 페로브스카이트 물질이 넓은 상 분포를 지니는 문제점이 있는 것으로 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제 10-2018-0096044 호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본원은 반용매 증발 제어법을 이용한 페로브스카이트 제조 방법 및 이를 이용하여 제조된 페로브스카이트에 관한 것이다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본원의 제 1 측면은, 기판 상에 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하는 전구체 용액 도포 단계; 및 상기 도포된 페로브스카이트 전구체 용액 상에 반용매를 도포하는 반용매 도포 단계를 포함하는, 반용매 증발 제어법을 이용한 페로브스카이트 제조 방법으로서, 상기 전구체 용액 도포 단계에서 상기 기판 및 상기 페로브스카이트 전구체 용액의 온도는 상기 반용매의 끓는점의 ±20℃ 온도 범위인, 페로브스카이트 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 방법으로 제조된 페로브스카이트를 제공한다.

[0009] 본원의 제 3 측면은, 제 2 측면에 따른 페로브스카이트를 발광층으로서 포함하는, 발광 다이오드를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본원의 구현예들에 따른 반용매 증발 제어법을 이용한 페로브스카이트 제조 방법은, 기판 및 페로브스카이트 전구체 용액의 온도를 상기 반용매의 끓는점의 ±20℃ 온도 범위로 함으로써, 상기 도포된 페로브스카이트 전구체 용액 상의 상기 반용매의 증발 속도가 균일하게 제어되고 상기 도포된 페로브스카이트 전구체 용액의 전 범위에서 결정화 속도가 균일하게 제어되는 특징이 있다.

[0011] 본원의 구현예들에 따른 반용매 증발 제어법으로 제조된 페로브스카이트는, 기판 및 페로브스카이트 전구체 용

액의 온도를 상기 반용매의 끓는점의 ±20℃ 온도 범위로 함으로써, 좁은 상 분포를 갖는 유사-이차원으로 구현되고 매끄러운 표면 형태(morphology)를 갖는 특징이 있다.

[0012] 본원의 구현예들에 따른 반용매 증발 제어법으로 제조된 페로브스카이트는, 물질의 종류의 관계없이, 반용매 증발 제어법으로 인하여 좁은 상 분포를 갖는 유사-이차원으로 구현되는 특징이 있다.

[0013] 본원의 구현예들에 따른 반용매 증발 제어법으로 제조된 페로브스카이트는, 좁은 상 분포를 갖는 유사-이차원의 특성으로 인하여, 발광 다이오드로 응용되었을 때 고효율의 선명한 청색 발광을 구현하는 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 반용매 증발 속도 제어법을 이용한 페로브스카이트 형성 과정의 모식도이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 따른 반용매 증발 속도 제어법으로 제작된 페로브스카이트 및 일 비교예에 따른 열간경화법 및 반용매법으로 제작된 페로브스카이트 기반 발광 다이오드(light emitting diode, LED)의 구조이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 반용매 증발 속도 제어법으로 합성된 페로브스카이트의 전구체 용액 및 기판의 온도별 흡광 및 발광 스펙트럼이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 따른 반용매 증발 속도 제어법으로 제작된 페로브스카이트 및 일 비교예에 따른 열간경화법 및 반용매법으로 제작된 페로브스카이트의 흡광 및 발광 스펙트럼이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 반용매 증발 속도 제어법으로 합성된 페로브스카이트의 물질 별 흡광 및 발광 스펙트럼이다.

도 6는, 본원의 일 실시예에 따른 반용매 증발 속도 제어법으로 제작된 페로브스카이트 및 일 비교예에 따른 열간경화법 및 반용매법으로 제작된 페로브스카이트의 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 그래프이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 따른 반용매 증발 속도 제어법으로 제작된 페로브스카이트 및 일 비교예에 따른 열간경화법 및 반용매법으로 제작된 페로브스카이트의 원자힘현미경(atomic force microscope, AFM) 사진이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 따른 반용매 증발 속도 제어법으로 제작된 페로브스카이트 및 일 비교예에 따른 열간경화법 및 반용매법으로 제작된 페로브스카이트 기반 발광 다이오드의 전류 밀도 그래프(a), 외부 양자 효율 그래프(b) 및 전계 발광 스펙트럼(c 및 d)이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 따른 반용매 증발 속도 제어법으로 제작된 $BA_2CsPb_2Br_7$ 페로브스카이트 기반 발광 다이오드의 전계 발광 스펙트럼(a), 외부 양자 효율 그래프(b) 및 전류 밀도 그래프(c)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0019] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0020] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하

지 않는다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0023] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬" 또는 "알킬기"는, 1 내지 12 개의 탄소 원자, 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 8 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기 및 이들의 모든 가능한 이성질체를 포함한다. 예를 들어, 상기 알킬 또는 알킬기는 메틸기(Me), 에틸기(Et), n-프로필기(^{n}Pr), iso-프로필기(^{i}Pr), n-부틸기(^{n}Bu), iso-부틸기(^{i}Bu), tert-부틸기(tert-Bu, ^{t}Bu), sec-부틸기(sec-Bu, ^{sec}Bu), n-펜틸기(^{n}Pe), iso-펜틸기(^{iso}Pe), sec-펜틸기(^{sec}Pe), tert-펜틸기(^{t}Pe), neo-펜틸기(^{neo}Pe), 3-펜틸기, n-헥실기, iso-헥실기, 헵틸기, 4,4-디메틸펜틸기, 옥틸기, 2,2,4-트리메틸펜틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 및 이들의 이성질체들 등을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0025] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0027] 본원의 제 1 측면은, 기판 상에 페로브스카이트 전구체 용액을 도포하는 전구체 용액 도포 단계; 및 상기 도포된 페로브스카이트 전구체 용액 상에 반용매를 도포하는 반용매 도포 단계를 포함하는, 반용매 증발 제어법을 이용한 페로브스카이트 제조 방법으로서, 상기 전구체 용액 도포 단계에서 상기 기판 및 상기 페로브스카이트 전구체 용액의 온도는 상기 반용매의 끓는점의 ±20℃ 온도 범위인, 페로브스카이트 제조 방법을 제공한다.

[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반용매는 톨루엔, 클로로벤젠 및 클로로포름 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반용매는 상기 전구체 용액과 접촉되어 상기 전구체 용액의 용해도를 감소시킴으로써 페로브스카이트로의 결정화가 빠르게 일어나도록 하는 역할을 할 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기판 및 상기 페로브스카이트 전구체 용액의 온도를 상기 반용매의 끓는점의 ±20℃ 온도 범위로 함으로써, 상기 도포된 페로브스카이트 전구체 용액 상의 상기 반용매의 증발 속도가 균일하게 제어될 수 있다. 구체적으로, 상기 기판 및 전구체 용액의 온도는 반용매 끓는점의 약 ±20℃, 약 ±18℃, 약 ±16℃, 약 ±14℃, 약 ±12℃, 약 ±10℃, 약 ±9℃, 약 ±8℃, 약 ±7℃, 약 ±6℃, 약 ±5℃, 약 ±4℃, 약 ±3℃, 약 ±2℃, 약 ±1℃, 또는 약 ±0.5℃ 온도 범위일 수 있다. 일례로서, 상기 반용매가 톨루엔인 경우, 상기 기판 및 전구체 용액의 온도는 약 130℃ 내지 약 90℃, 약 128℃ 내지 약 92℃, 약 126℃ 내지 약 94℃, 약 124℃ 내지 약 96℃, 약 122℃ 내지 약 98℃, 약 120℃ 내지 약 100℃, 약 119℃ 내지 약 101℃, 약 118℃ 내지 약 102℃, 약 117℃ 내지 약 103℃, 약 116℃ 내지 약 104℃, 약 115℃ 내지 약 105℃, 약 114℃ 내지 약 106℃, 약 113℃ 내지 약 107℃, 약 112℃ 내지 약 108℃, 약 111℃ 내지 약 109℃, 또는 약 110.5℃ 내지 약 109.5℃일 수 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전구체 용액 상에 도포된 상기 반용매의 증발 속도가 균일하게 제어됨으로써 상기 도포된 페로브스카이트 전구체 용액의 전 범위에서 결정화 속도가 균일하게 제어될 수 있다. 상기 도포된 페로브스카이트 전구체 용액 표면에서의 결정화 속도와 상기 도포된 페로브스카이트와 기판 계면에서의 결정화 속도가 일치하는 것일 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전구체 용액 도포 단계는 스핀 코팅법, 스프레이법 및 침지법 중에서 선택되는 하나 이상으로 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예 있어서, 상기 반용매 도포 단계는 스핀 코팅법, 스프레이 법 및 침지법 중에서 선택되는 하나 이상으로 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 일례로서, 상기 전구체 용액 도포 단계 및 상기 반용매 도포 단계가 스핀 코팅을 이용하여 수행되는 경우, 전구체 용액이 기판 상에 도포된 후 스핀 코팅되고, 상기 스핀 코팅이 완료되기 전 전구체 용액 상에 반용매가 도포되어 스핀 코팅이 완료되는 일련의 단계를 거치는 것일 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반용매 도포 단계 후 어닐링 단계를 추가 포함할 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트 제조 방법을 통해, 격자 단위(n)가 1 내지 3의 정수인 유사-이차원의 페로브스카이트 결정이 전체 결정의 약 95% 이상의 비율로 수득되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 페로브스카이트 제조 방법을 통해, 격자 단위(n)가 1 내지 3의 정수인 유사-이차원의 페로브스카이트 결정이 전체 결정의 약 95% 이상, 약 96% 이상, 약 97% 이상, 약 98% 이상, 또는 약 99% 이상의 비율로 수득되는 것일 수 있다. 종래의 페로브스카이트 전구체 용액 상에 반용매를 단순히 도포하는 기술은, 전구체 용액 상의 국소적인 영역에서 페로브스카이트의 결정화를 가속시키므로, 최종 합성된 페로브스카이트 물질이 넓은 상 분포를 지니는 문제점이 있을 수 있다. 이에 반해, 본원은 상기 반용매 증발 제어법을 이용한 페로브스카이트 제조 방법을 통해, 상기 전구체 용액 상에 도포된 상기 반용매의 증발 속도가 균일하게 제어됨으로써 상기 도포된 페로브스카이트 전구체 용액의 전 범위에서 결정화 속도가 균일하게 제어될 수 있다. 이를 통해, 격자 단위(n)가 1 내지 3의 정수인 유사-이차원의 페로브스카이트 결정이 전체 결정의 약 95% 이상, 약 96% 이상, 약 97% 이상, 약 98% 이상, 또는 약 99% 이상의 비율로 수득될 수 있다.

[0037] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 방법으로 제조된 페로브스카이트를 제공한다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트는 하기 화학식 1로서 표시되는 것일 수 있다:

[0039] [화학식 1]

[0040] $(ANH_3)_2B_{(m-1)}C_mX_{3m+1}$

[0041] 상기 화학식 1에서 A는 아릴-알킬(arylalkyl)기 또는 탄소수 1 내지 10의 선형 알킬기를 포함하는 것이고, B는 RNH_3 및 Cs 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, R은 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형 알킬기를 포함하는 것이고, C는 Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{2+}, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Yb^{2+}, Sn^{2+}, 및 Ge^{2+} 중에서 선택되는 하나 이상의 금속 양이온을 포함하는 것이고, X는 Cl^-, Br^- 및 I^- 중에서 선택되는 하나 이상의 할라이드 음이온을 포함하는 것이고, m은 2 이상의 정수임.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트는 하기 화학식 2로서 표시되는 것일 수 있다:

[0043] [화학식 2]

[0044] $(ANH_3)_2B_{(m-1)}Pb_mX_{3m+1}$

[0045] 상기 화학식 2에서 A는 아릴-알킬(arylalkyl)기 또는 탄소수 1 내지 10의 선형 알킬기를 포함하는 것이고, B는 RNH_3 및 Cs 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, R은 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지형 알킬기를 포함하는 것이고, X는 Cl^-, Br^- 및 I^- 중에서 선택되는 하나 이상의 할라이드 음이온을 포함하는 이고, m은 2 이상의 정수임.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트는 $PEA_2CsPb_2Br_7$(PEA: phenethyl ammonium), $BA_2CsPb_2Br_7$(BA: benzyl ammonium), $nHA_2CsPb_2Br_7$(nHA: n-hexyl ammonium), $PEA_2CsPb_2I_7$, $PEA_2MAPb_2Br_7$(MA: methyl ammonium) 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트는 상기 페로브스카이트 전구체 용액 상의 전 범위에서 균일한 속도로 결정화됨으로써, 매끄러운 표면 형태(morphology) 및 좁은 상분포를 갖는 유사-이차원의 특성을 갖는 것일 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트는 격자 단위(n)가 1 내지 3의 정수인 유사-이차원인 것일 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트는 최대 발광 피크의 파장이 약 440 nm 내지 약 500 nm인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 페로브스카이트는 최대 발광 피크의 파장이 약 440 nm 내지 약 500 nm, 약 445 nm 내지 약 500 nm, 약 450 nm 내지 약 500 nm, 약 455 nm 내지 약 500 nm, 약 460 nm 내지 약 500 nm, 약 465 nm 내지 약 500 nm, 약 440 nm 내지 약 490 nm, 약 445 nm 내지 약 490 nm, 약 450 nm 내지 약 490 nm, 약 455 nm 내지 약 490 nm, 약 460 nm 내지 약 490 nm, 약 465 nm 내지 약 490 nm, 약 440 nm 내지 약 480 nm, 약 445 nm

내지 약 480 nm, 약 450 nm 내지 약 480 nm, 약 455 nm 내지 약 480 nm, 약 460 nm 내지 약 480 nm, 약 465 nm 내지 약 480 nm, 약 440 nm 내지 약 475 nm, 약 445 nm 내지 약 475 nm, 약 450 nm 내지 약 475 nm, 약 455 nm 내지 약 475 nm, 약 460 nm 내지 약 475 nm, 약 465 nm 내지 약 475 nm, 약 440 nm 내지 약 470 nm, 약 445 nm 내지 약 470 nm, 약 450 nm 내지 약 470 nm, 약 455 nm 내지 약 470 nm, 약 460 nm 내지 약 470 nm, 약 465 nm 내지 약 470 nm, 약 440 nm 내지 약 467 nm, 약 445 nm 내지 약 467 nm, 약 450 nm 내지 약 467 nm,약 455 nm 내지 약 467 nm, 약 460 nm 내지 약 467 nm, 또는 약 465 nm 내지 약 467 nm인 것일 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 페로브스카이트는 최대 발광 피크의 반치폭이 20 nm 이하인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 페로브스카이트는 최대 발광 피크의 반치폭이 20 nm 이하, 19 nm 이하, 18 nm 이하, 17 nm 이하, 16 nm 이하, 15 nm 이하, 또는 14 nm 이하인 것일 수 있다.

[0052] 본원의 제 3 측면은, 제 2 측면에 따른 페로브스카이트를 발광층으로서 포함하는, 발광 다이오드를 제공한다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 발광 다이오드는 기판, 상기 기판 상에 형성된 제 1 전극층, 상기 제 1 전극층 상에 형성된 정공주입층, 상기 정공주입층 상에 형성된 상기 페로브스카이트를 포함하는 발광층, 상기 발광층 상에 형성된 전자수송층, 및 상기 전자수송층 상에 형성된 제 2 전극층을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 발광 다이오드는, 일례로서, 인듐틴옥사이드(indium tin oxide, ITO) 기판, 상기 ITO 기판 상에 형성된 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜) 폴리스티렌 설포네이트(poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate, PEDOT:PSS) 층, 상기 PEDOT:PSS 층 상에 형성된 폴리비닐카르바졸(poly(9-vinylcarbazole), PVK) 층, 상기 PVK 층 상에 형성된 페로브스카이트 층, 상기 페로브스카이트 층 상에 형성된 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA) 층, 상기 PMMA 층 상에 형성된 티피비아이(2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole, TPBi) 층, 및 상기 TPBi 층 상에 형성된 LiF/Al 층을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 발광다이오드는 상기 반용매 제어법으로 제조된 페로브스카이트 층으로 인하여, 안정적인 발광 특성을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 상기 발광다이오드의 안정적인 발광 특성은, 전계 발광 스펙트럼(electroluminescence spectrum, EL spectrum)의 피크가 일정한 파장 대역에서 나타나는 것으로 증명되는 것일 수 있다.

[0056] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면 및 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0058] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀 더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0060] **[실시예]**

[0061] **<실시예 1: 반용매 증발 속도 제어법을 이용한 페로브스카이트 박막 및 발광 다이오드(light emitting diode, LED) 제작>**

[0062] 1) 페로브스카이트($PEA_2CsPb_2Br_7$) 전구체 용액의 제작

[0063] 화학양론적 양의 리드브로마이드(lead(II) bromide, $PbBr_2$), 페닐에틸암모늄 브로마이드(2-phenylethylammonium bromide, PEABr), 및 세슘 브로마이드(cesium bromide, CsBr)를 다이메틸 설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO) 용매에 용해시켜, 페로브스카이트 전구체 용액을 제조하였다. 상기 전구체 용액의 $PbBr_2$의 몰 농도(molar concentration)는 0.03 M이었다. 페로브스카이트 박막의 결정도를 향상시키기 위하여, 상기 전구체 용액에 20 mg/mL의 프로필암모늄 브로마이드(n-propylammonium bromide, nPABr)가 첨가되었다. 상기 전구체 용액은 110℃에서 20 분 동안 격렬하게 교반된 후, 시린지 필터(polytetrafluoroethylene syringe filter, 0.2 μm)로 여과되었다.

[0064] 2) 반용매 증발 속도 제어법을 이용한 페로브스카이트 박막의 제작

[0065] 상기 페로브스카이트 전구체 용액을 110℃로 가열한 후, 110℃로 가열된 기판 위에 떨어트리고 즉시 스핀 코팅(4000 rpm, 20 초) 하였다. 상기 스핀 코팅 중에 톨루엔 반용매(150 μL)를 떨어트렸다. 스핀 코팅이 완료된 후, 박막을 어닐링(100℃, 4 분)하였다. 더하여, 상기 전구체 용액 및 기판의 온도가 반용매 증발 속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 상기 전구체 용액 및 기판의 온도를 20℃, 65℃, 및 155℃로 하여 페로브스카이트 박막을 추가로 제작하였다.

[0066] 3) 발광 다이오드 제작

[0067] 미리 세정된 ITO(indium tin oxide) 기판 상에 PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate)을 스핀 코팅(5000 rpm, 40 초)한 후, 어닐링(150℃, 20 분) 하였다. 상기 PEDOT:PSS 층 위에, 클로로벤젠(chlorobenzene)에 용해된 폴리비닐카르바졸(poly(9-vinylcarbazole), PVK)(3 mg/mL)을 스핀 코팅(4000 rpm, 35 초)하고, 어닐링(100℃ , 20 분)한 후, 정공(hole) 주입 장벽을 줄이기 위하여, 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)과 혼합된 과불화수지용액(perfluorinated resin solution, PFI)(0.1 wt%)을 스핀 코팅(4000 rpm, 30 초)하여, PVK:PFI 층을 형성하였다. 그 후, 상기 반용매 증발 속도 제어법을 이용하여 페로브스카이트 박막을 형성하였다. 페로브스카이트 층 위에 BCP(bathocuproine) 층(10 nm), TPBi(2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)) 층(40 nm), LiF 층(2 nm) 및 Al 층(70 nm)을 열증발법(압력 $<1.0\times10^{-6}$ torr)을 사용하여 순차적으로 증착하였다 (도 2). 유기물층 및 금속 층의 증착 속도는 각각 0.1 nm/s 및 0.3 nm/s 이었다.

[0069] **<실시예 2: 반용매 증발 속도 제어법을 이용한 여러 물질의 페로브스카이트 박막의 제작>**

[0070] 실시예 1과 동일한 방법으로 반용매 증발 속도 제어법을 이용한 페로브스카이트 박막을 제작하되, 페로브스카이트 물질의 종류를 $BA_2CsPb_2Br_7$, $nHA_2CsPb_2Br_7$ 및 $PEA_2CsPb_2I_7$로 하여 페로브스카이트 박막을 제작하였다. 또한, 실시예 1의 발광 다이오드 제작 방법과 동일하게 하되, 페로브스카이트 층을 상기 $BA_2CsPb_2Br_7$ 페로브스카이트로 하여, 발광 다이오드를 제작하였다.

[0072] **<비교예 1: 열간경화(hot-casting)법을 이용한 페로브스카이트 박막 및 발광 다이오드 제작>**

[0073] 1) 열간경화(hot-casting)법을 이용한 페로브스카이트 박막의 제작

[0074] 실시예 1의 페로브스카이트($PEA_2CsPb_2Br_7$) 전구체 용액을 가열한 후, 110℃로 가열된 기판 위에 떨어트리고 즉시 스핀 코팅(4000 rpm, 20 초) 하여, 열간경화법을 이용한 페로브스카이트 박막을 제작하였다.

[0075] 2) 발광 다이오드 제작

[0076] 실시예 1의 LED제작 방법과 동일한 방법을 사용하되, 페로브스카이트 층은 열간경화법을 이용하여 제작하여, 열간경화법을 이용한 페로브스카이트 LED를 제작하였다.

[0078] **<비교예 2: 반용매(anti-solvent)법을 이용한 페로브스카이트 박막 및 발광 다이오드 제작>**

[0079] 1) 반용매(anti-solvent)법을 이용한 페로브스카이트 박막의 제작

[0080] 실시예 1의 페로브스카이트($PEA_2CsPb_2Br_7$) 전구체 용액을 상온으로 식힌 후, 스핀 코팅(4000 rpm, 20 초) 하고, 스핀 코팅 중에 톨루엔 반용매(150 μL)를 떨어트려 반용매법을 이용한 페로브스카이트 박막을 제작하였다.

[0081] 2) 발광 다이오드의 제작

[0082] 실시예 1의 LED 제작 방법과 동일한 방법을 사용하되, 페로브스카이트 층은 반용매법 이용하여 제작하여, 반용매법을 이용한 페로브스카이트 LED를 제작하였다.

[0084] **<실험예 1: 흡광 및 발광 특성 측정>**

[0085] 1) 상기 실시예 1의 전구체 용액 및 기판의 온도를 다르게 하여 제조된 페로브스카이트 박막의 흡광 및 발광 스펙트럼 측정 결과로부터, 반용매 증발 제어법을 이용하여 페로브스카이트 박막을 제작할 때, 전구체 용액 및 기판의 온도가 반용매의 끓는점(톨루엔, 끓는점 110℃)과 차이가 클수록 페로브스카이트의 상 분포가 넓어짐을 확인하였다 (도 3).

[0086] 2) 상기 실시예 1(반용매 증발 속도 제어법), 비교예 1(열간경화법) 및 비교예 2(반용매법)에서 제조된 페로브스카이트 박막의 흡광 및 발광 스펙트럼 측정 결과로부터, 반용매 증발 속도 제어법으로 합성된 페로브스카이트가 가장 좁은 상 분포를 갖는 것을 확인하였다 (도 4). 도 4의 b는, 열간경화법으로 합성된 페로브스카이트의 흡광 및 발광 스펙트럼으로서, 흡광 스펙트럼을 통해 단층(n=1) 페로브스카이트부터 유사-삼차원(n>3) 페로브스카이트까지 넓은 상 분포를 지님을 확인하였고, 이러한 넓은 상 분포로 인하여 발광 스펙트럼에서 여러 개의 피크가 나타난 것을 확인하였다. 도 4의 c는, 반용매법으로 합성된 페로브스카이트의 흡광 및 발광 스펙트럼으로서, 유사-삼차원(n>3) 페로브스카이트로 인하여 발광 스펙트럼의 폭이 넓어진 것을 확인하였다. 반면, 도 4의 a는, 반용매 증발 속도 제어법으로 합성된 페로브스카이트의 흡광 및 발광 스펙트럼으로서, 유사-삼차원(n>3)에 해당하는 피크가 나타나지 않고, n=3의 페로브스카이트에서 최종 발광(진청색)이 이루어지는 것을 통해 가장 좁은 상 분포를 지님을 확인하였다.

[0087] 3) 실시예 2에서 제조된 반용매 증발 속도 제어법을 이용한 $BA_2CsPb_2Br_7$, $nHA_2CsPb_2Br_7$ 및 $PEACsPb_2I_7$ 페로브스카이트 박막의 흡광 및 발광 스펙트럼을 측정하였다 (도 5). $BA_2CsPb_2Br_7$, $nHA_2CsPb_2Br_7$ 및 $PEACsPb_2I_7$ 페로브스카이트 모두, 반용매 증발 속도 제어법을 이용하여 합성되었을 때, 가장 좁은 상 분포를 갖는 것을 확인하였다.

[0089] **<실험예 2: X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석>**

[0090] 상기 실시예 1(반용매 증발 속도 제어법), 비교예 1(열간경화법) 및 비교예 2(반용매법)에서 제조된 페로브스카이트 박막의 XRD를 측정하였다 (도 6). 알간경화법 및 반용매법으로 합성된 페로브스카이트 모두 유사-삼차원(n>3)에 해당하는 회절 피크를 나타낸 반면, 반용매 증발 속도 제어법으로 합성된 페로브스카이트는 유사-이차원(n=1, 2, 3)에 해당하는 회절 피크만을 나타내는 것을 확인하였다.

[0092] **<실험예 3: 표면 형태(morphology) 분석>**

[0093] 상기 실시예 1(반용매 증발 속도 제어법), 비교예 1(열간경화법) 및 비교예 2(반용매법)에서 제조된 페로브스카이트 박막의 원자힘현미경(atomic force microscope, AFM)을 측정하여 표면 이미지와 상 대조 이미지를 수득하였다 (도 7). 반용매 증발 속도 제어법으로 합성된 페로브스카이트가 가장 균일한 표면 형태(morphology) 및 가장 낮은 상 대비를 갖는 것을 확인하였다.

[0095] **<실험예 4: 발광 다이오드 특성 분석>**

[0096] 1) 상기 실시예 1(반용매 증발 속도 제어법), 비교예 1(열간경화법) 및 비교예 2(반용매법)에서 제조된 페로브스카이트 기반 발광 다이오드의 특성을 분석하였다 (도 8). 도 8의 a는 발광 다이오드의 전류밀도(좌측) 및 휘도(우측) 그래프, 도 8의 b는 발광 다이오드의 전류 밀도에 따른 외부 양자 효율 그래프로서, 반용매 증발 속도 제어법으로 합성된 페로브스카이트 기반 발광 다이오드의 외부 양자 효율의 감소(roll-off)가 약 126.7 mA/cm^2의 전류 밀도 범위에서 관측되는 것을 확인하였으며, 반용매 증발 속도 제어법으로 합성된 페로브스카이트 기반 소자가 가장 안정적인 발광 특성을 나타내는 것을 확인하였다. 도 8의 c 및 도 8의 d는 발광 다이오드의 전계발광 스펙트럼으로서, 반용매 증발 속도 제어법으로 합성된 유사-이차원 페로브스카이트가 가장 좁은 상 분포를 지니기 때문에 청색 발광(피크 466 nm, FWHM 14 nm)을 내는 것을 확인하였고, 전압 및 전류 밀도의 값과 관계없이 전계 발광 스펙트럼의 피크가 일정한 파장 대역 범위에서 나타나는 것으로부터 광안정성(spectral stability)을 확인하였다.

[0097] 2) 실시예 2에서 제조된 $BA_2CsPb_2Br_7$ 페로브스카이트 기반 발광 다이오드의 특성을 분석하였다 (도 9). 도 9의 b는 발광 다이오드의 전류 밀도에 따른 외부 양자 효율 그래프로서, 외부 양자 효율의 감소(roll-off)가 약

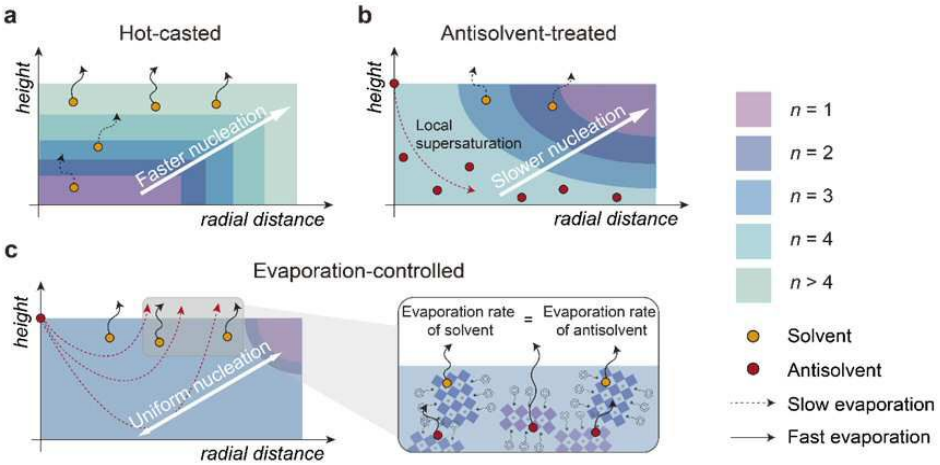
151.6 mA/cm^2 의 전류 밀도 범위에서 관측되는 것을 확인하였으며, 반용매 증발 속도 제어법으로 합성된 페로브스카이트 기반 발광 다이오드는 물질의 종류에 관계없이 안정적인 발광 특성을 나타내는 것을 확인하였다.

[0099] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

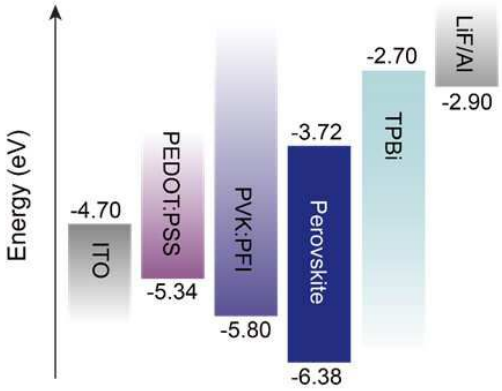
[0100] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

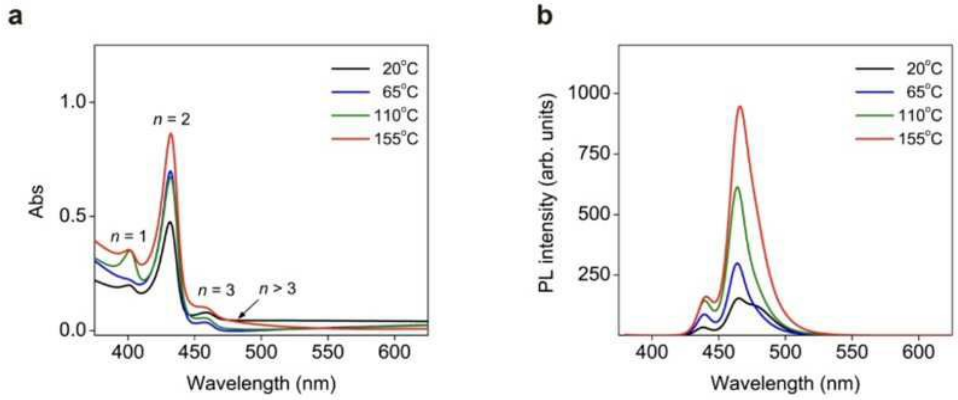
도면1



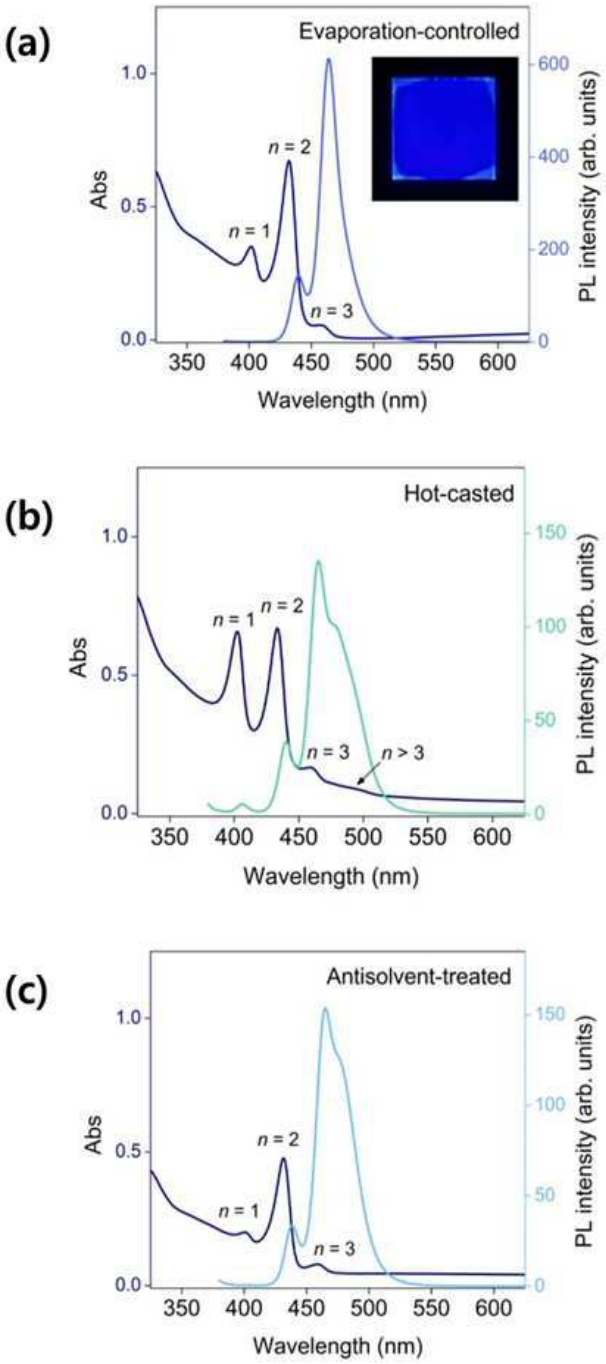
도면2



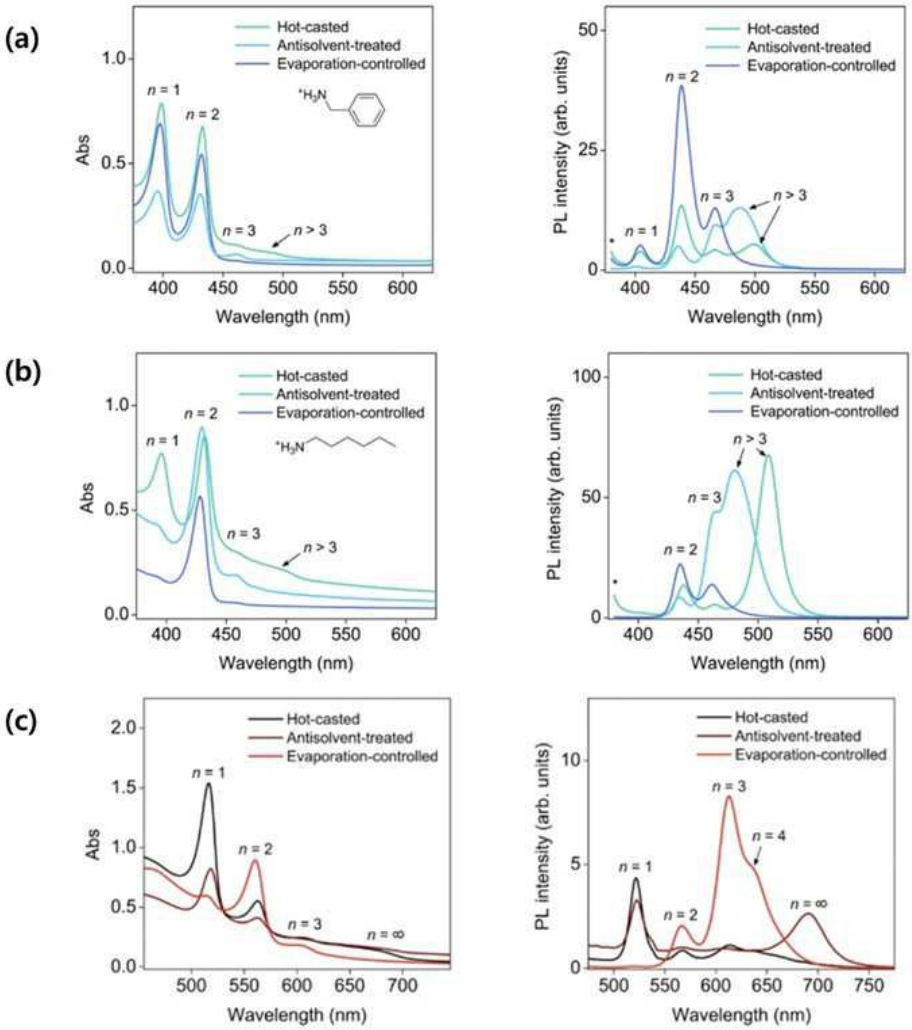
도면3


a
Abs
1.0
0.5
0.0
n = 1
n = 2
n = 3
n > 3
20°C
65°C
110°C
155°C
400
450
500
550
600
Wavelength (nm)
b
PL intensity (arb. units)
1000
750
500
250
20°C
65°C
110°C
155°C
400
450
500
550
600
Wavelength (nm)

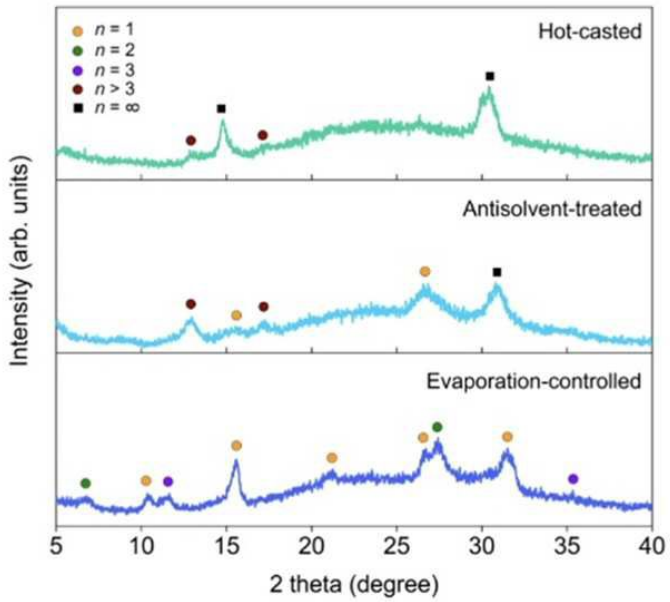
도면4


(a)
Evaporation-controlled
n = 1
n = 2
n = 3
Abs
PL intensity (arb. units)
Wavelength (nm)
(b)
Hot-casted
n = 1
n = 2
n = 3
n > 3
Abs
PL intensity (arb. units)
Wavelength (nm)
(c)
Antisolvent-treated
n = 1
n = 2
n = 3
Abs
PL intensity (arb. units)
Wavelength (nm)

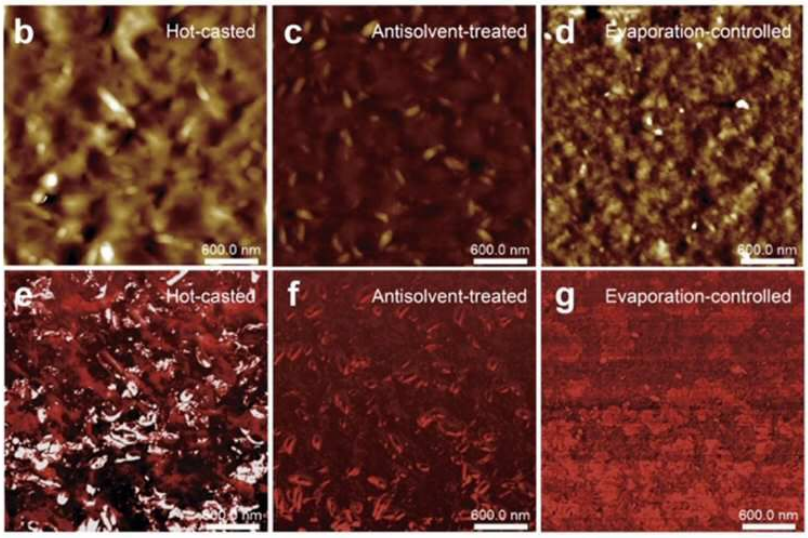
도면5


(a)
Hot-casted
Antisolvent-treated
Evaporation-controlled
Abs
Wavelength (nm)
PL intensity (arb. units)
n = 1
n = 2
n = 3
n > 3
(b)
(c)
n = ∞
n = 4

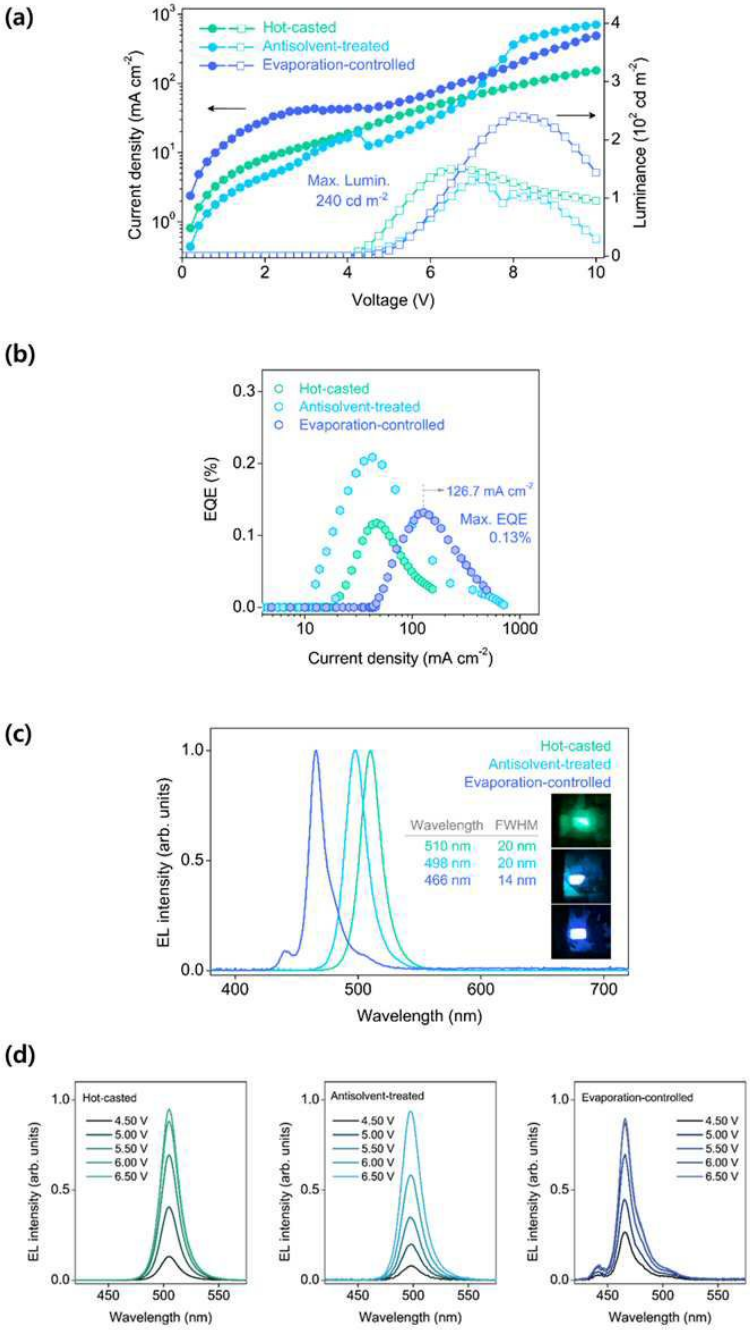
도면6


n = 1
n = 2
n = 3
n > 3
n = ∞
Hot-casted
Antisolvent-treated
Evaporation-controlled
Intensity (arb. units)
5
10
15
20
25
30
35
40
2 theta (degree)

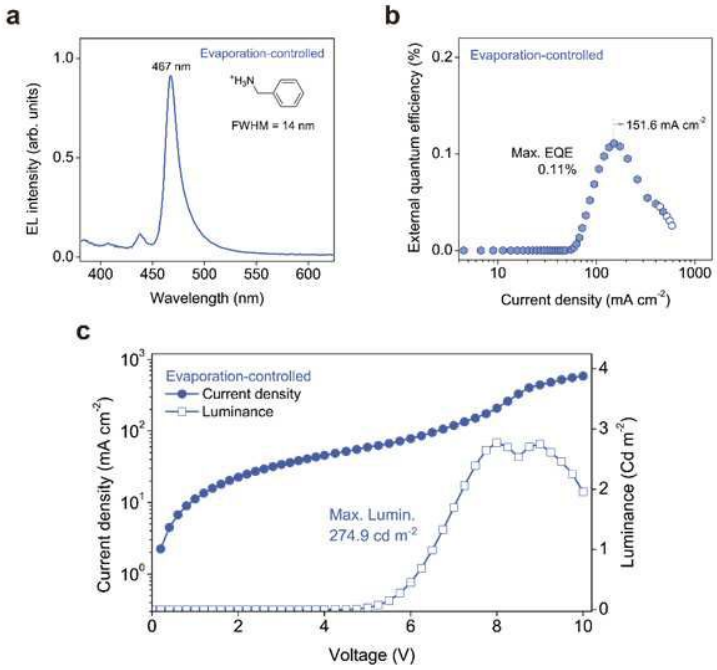
도면7


b
Hot-casted
c
Antisolvent-treated
d
Evaporation-controlled
e
Hot-casted
f
Antisolvent-treated
g
Evaporation-controlled
600.0 nm

도면8


(a)
Hot-casted
Antisolvent-treated
Evaporation-controlled
Max. Lumin.
240 cd m-2
Current density (mA cm-2)
Luminance (10² cd m-2)
Voltage (V)
(b)
Hot-casted
Antisolvent-treated
Evaporation-controlled
126.7 mA cm-2
Max. EQE
0.13%
EQE (%)
Current density (mA cm-2)
(c)
Hot-casted
Antisolvent-treated
Evaporation-controlled
Wavelength FWHM
510 nm 20 nm
498 nm 20 nm
466 nm 14 nm
EL intensity (arb. units)
Wavelength (nm)
(d)
Hot-casted
Antisolvent-treated
Evaporation-controlled
4.50 V
5.00 V
5.50 V
6.00 V
6.50 V
EL intensity (arb. units)
Wavelength (nm)

도면9


a
Evaporation-controlled
467 nm
FWHM = 14 nm
EL intensity (arb. units)
Wavelength (nm)
b
Evaporation-controlled
151.6 mA cm-2
Max. EQE
0.11%
External quantum efficiency (%)
Current density (mA cm-2)
c
Evaporation-controlled
Current density
Luminance
Max. Lumin.
274.9 cd m-2
Current density (mA cm-2)
Luminance (Cd m-2)
Voltage (V)