



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0047571
(43) 공개일자 2025년04월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C30B 29/12 (2006.01) A61K 49/08 (2006.01)
C01G 49/10 (2006.01) C30B 11/00 (2006.01)
H01F 1/00 (2025.01)
- (52) CPC특허분류
C30B 29/12 (2013.01)
A61K 49/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-0092916
(22) 출원일자 2024년07월15일
심사청구일자 2024년07월15일
- (30) 우선권주장
1020230130430 2023년09월27일 대한민국(KR)
- (71) 출원인
한양대학교 산학협력단
서울특별시 성동구 왕십리로 222(행당동, 한양대 학교내)
충남대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
- (72) 발명자
김영훈
서울특별시 송파구 잠실동 백제고분로 7길 16-19 402호
남상현
서울특별시 광진구 광나루로 410, 714호 (화양동 KCC파크타운)
- (74) 대리인
특허법인 이상

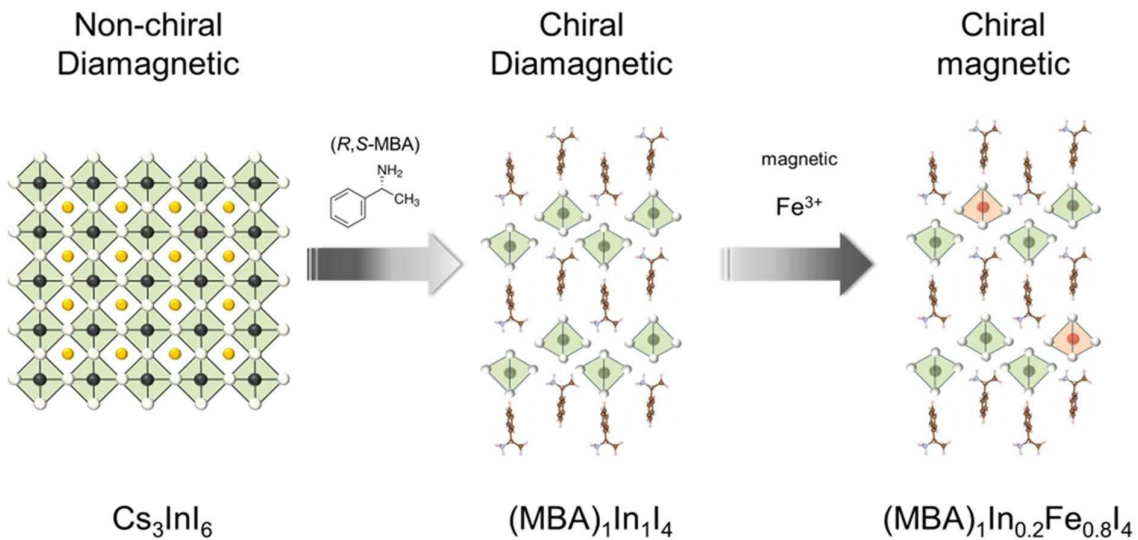
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트

(57) 요약

본 발명은 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트에 관한 것으로, 본 발명에 따르면, 카이랄 유기 양이온과 금속 이온 및 할라이드 이온을 포함하는 페로브스카이트에 자성을 가지는 금속 원소를 특정 함량으로 도핑함으로써 카이랄 특성과 함께 극저온에서만 아니라 상온 및 고온에서도 자성을 가지며, 독성을 갖는 Pb를 포함하지 않으므로, 환경친화적인 물질로서 스핀트로닉스 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 49/10 (2013.01)

C30B 11/003 (2013.01)

H01F 1/0018 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711191699
과제번호	2022R1C1C100828212(202300000000572)
부처명	과학기술정보통신부(2017Y)
과제관리(전문)기관명	(재)한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업 / 신진연구지원사업 / 신진연구(우수신진연구)
연구과제명	카이랄 페로브스카이트를 이용한 신개념 스핀 광센서 소자
과제수행기관명	한양대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	미부여
과제번호	RS-2023-00283597(202300000003406)
부처명	과학기술정보통신부(2017Y)
과제관리(전문)기관명	(재)한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업 / 디지털연구혁신 선도기관 육성사업 / 디지털연구혁신 선도기관 육성사업
연구과제명	인공지능 디지털 트윈 기반 고효율 적층형 반도체 소자 개발 자동화 연구실
과제수행기관명	한양대학교
연구기간	2024.03.01 ~ 2025.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

ABX_3 , $A'_2A_{n-1}BX_{3n+1}$, ABX_4 , A_2BX_4 , A_2BX_5 , A_3BX_5 , $A_4B_2X_{10}$, ABX_5 , $A_3B_2X_9$, AB_2X_{10} 또는 $A_2B_1B'X_6$ 의 화학식을 갖는 페로브스카이트이되,

A는 카이랄 유기 양이온 또는 서로 다른 카이랄 유기 양이온의 조합이고,

A'는 A와 다른 카이랄 유기 양이온이거나, 비카이랄 유기 양이온이고,

B는 자성을 가진 금속 이온 또는 서로 다른 자성을 가진 금속 이온들의 조합을 함유하고,

B'는 B와 다른 자성을 가진 금속 이온이거나, Pb를 제외한 자성을 갖지 않은 금속 이온, 유기 양이온, 무기 양이온, 암모늄 이온 또는 이들의 조합이고,

X는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- 또는 이들의 조합이고,

n은 1 내지 10의 정수인 것을 특징으로 하는,

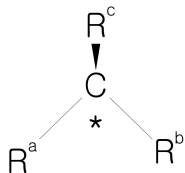
자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트.

청구항 2

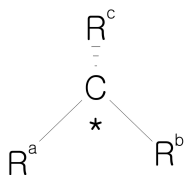
제1항에 있어서,

상기 카이랄 유기 양이온은 하기 화학식 A 또는 화학식 B로 나타내는 양이온인 것을 특징으로 하는, 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트.

[화학식 A]



[화학식 B]



(상기 화학식 A 및 B에서,

R^a 및 R^b 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환 $C_1\sim C_4$ 알킬, $C_3\sim C_8$ 시클로알킬, $C_3\sim C_8$ 헤테로시클로알킬, $C_6\sim C_{12}$ 아릴, $C_6\sim C_{12}$ 헤테로아릴 또는 $C_6\sim C_{12}$ 헤테로아릴- $C_1\sim C_2$ 알킬이고, 상기 헤테로시클로알킬 또는 헤테로아릴은 고리 내 N, O, S, P 또는 Se를 포함하고,

상기 R^a 와 R^b 는 상이하고,

상기 R^a 와 R^b 는 서로 결합되어 고리를 형성할 수 있고,

R^c 는 NH_3^+ , RNH_3^+ , $(CH_2)_nNH_3^+$, $COOH$, $(CH_2)_nCOOH$, OH 또는 CH_3 이고,

상기 R^c 가 $COOH$, $(CH_2)_nCOOH$, OH 또는 CH_3 인 경우, R^a 는 RNH_3^+ , $(CH_2)_nNH_3^+$ 또는 NH_3^+ 로 치환되며,

여기서 R은 치환 또는 비치환 $C_1\sim C_{10}$ 알킬, $C_3\sim C_{10}$ 시클로알킬, $C_3\sim C_{10}$ 헤테로시클로알킬, $C_6\sim C_{12}$ 아릴, $C_6\sim C_{12}$ 헤테로아릴 또는 $C_6\sim C_{12}$ 헤테로아릴- $C_1\sim C_{10}$ 알킬이고, 상기 헤테로시클로알킬 또는 헤테로아릴은 고리 내 N, O, S, P 또는 Se를 포함하고, n은 1 내지 10의 정수이고,

*는 카이랄 중심탄소이다.)

청구항 3

제2항에 있어서,

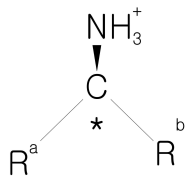
상기 R^a 및 R^b 에서, 상기 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴은 할로젠, $C_1\sim C_2$ 알킬 또는 $C_1\sim C_2$ 알콕시로 치환되는 것을 특징으로 하는, 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트.

청구항 4

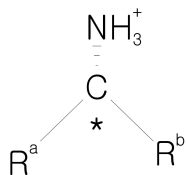
제2항에 있어서,

상기 카이랄 유기 양이온은 하기 화학식 A-1 또는 화학식 B-1로 나타내는 양이온인 것을 특징으로 하는, 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트.

[화학식 A-1]



[화학식 B-1]



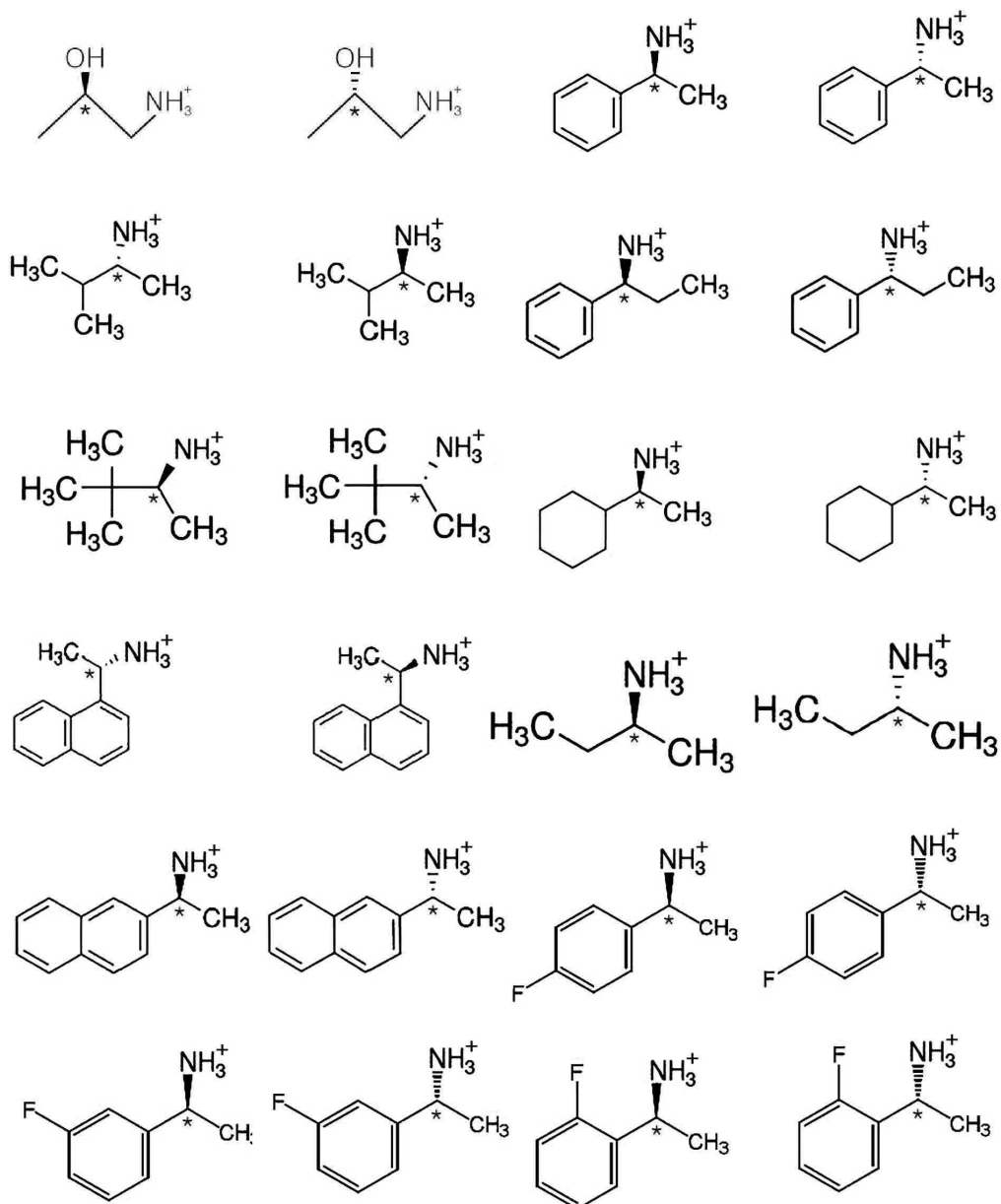
(상기 화학식 A-1 및 B-1에서,

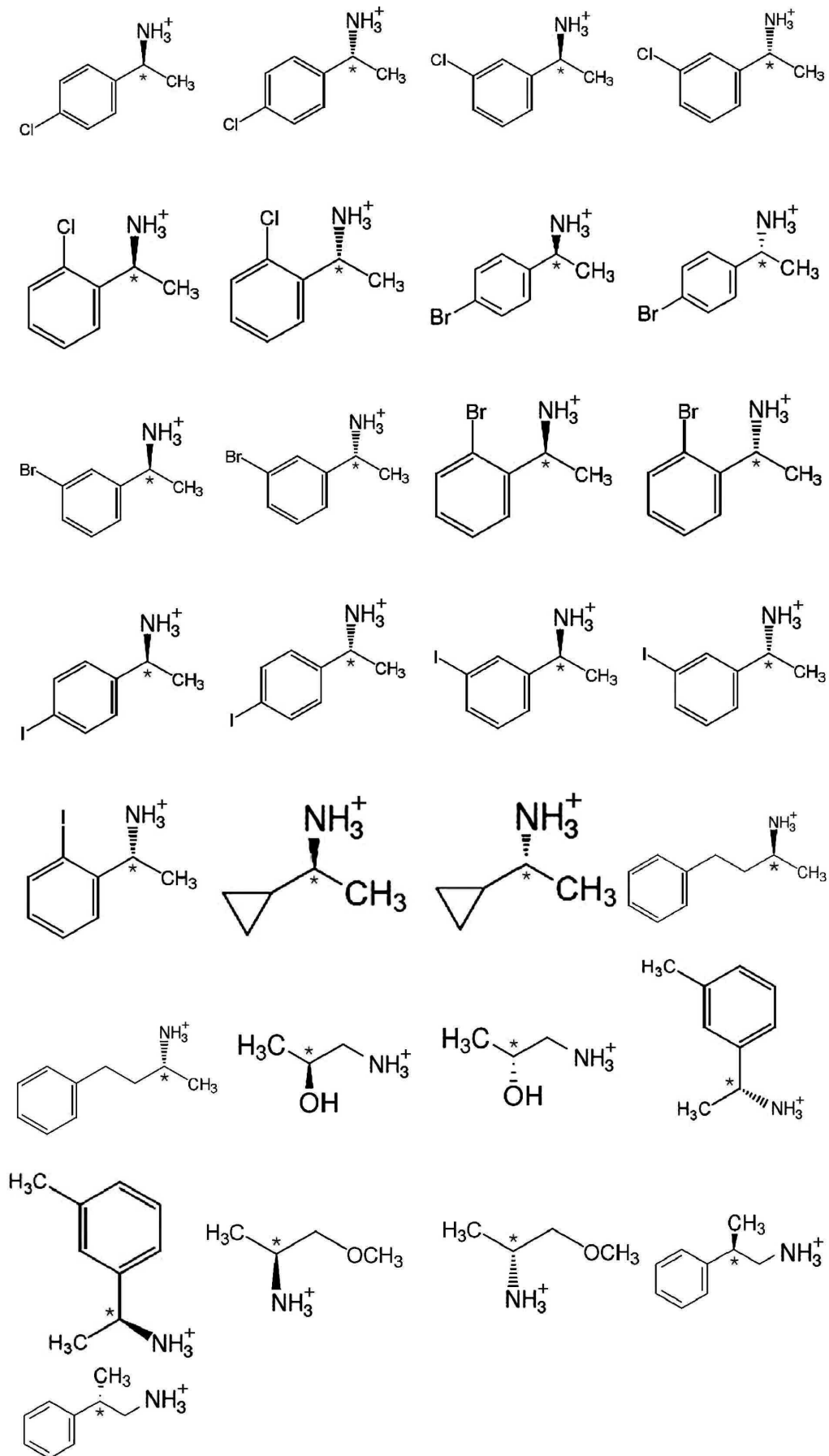
상기 R^a , R^b 및 *은 상기 화학식 A 및 B에서 정의된 바와 같다.)

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 카이랄 유기 양이온은 하기 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트.



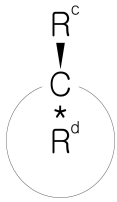


청구항 6

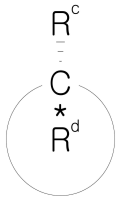
제1항에 있어서,

상기 카이랄 유기 양이온은 하기 화학식 A-2 또는 화학식 B-2로 나타내는 양이온인 것을 특징으로 하는, 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트.

[화학식 A-2]



[화학식 B-2]



(상기 화학식 A-2 및 B-2에서,

R^c 는 NH_3^+ , RNH_3^+ , $(CH_2)_nNH_3^+$, $COOH$, $(CH_2)_nCOOH$, OH 또는 CH_3 이고,

R^d 는 카이랄 중심 탄소를 기준으로 대칭면을 가지지 않는 $C_5\sim C_{12}$ 시클로알킬 또는 $C_5\sim C_{12}$ 헤테로시클로알킬이고, 상기 헤테로시클로알킬은 고리 내 N, O, S, P 또는 Se를 포함하고,

상기 시클로알킬 또는 상기 헤테로시클로알킬은 $C_6\sim C_{12}$ 아릴과 융합될 수 있고,

상기 R^c 가 $COOH$, $(CH_2)_nCOOH$, OH 또는 CH_3 인 경우, 상기 R^d 는 고리 내에서 NH^+ 또는 NH_2^+ 로 치환되거나, 고리에 결합된 치환기로서 RNH_3^+ , $(CH_2)_nNH_3^+$ 또는 NH_3^+ 치환기를 가지며,

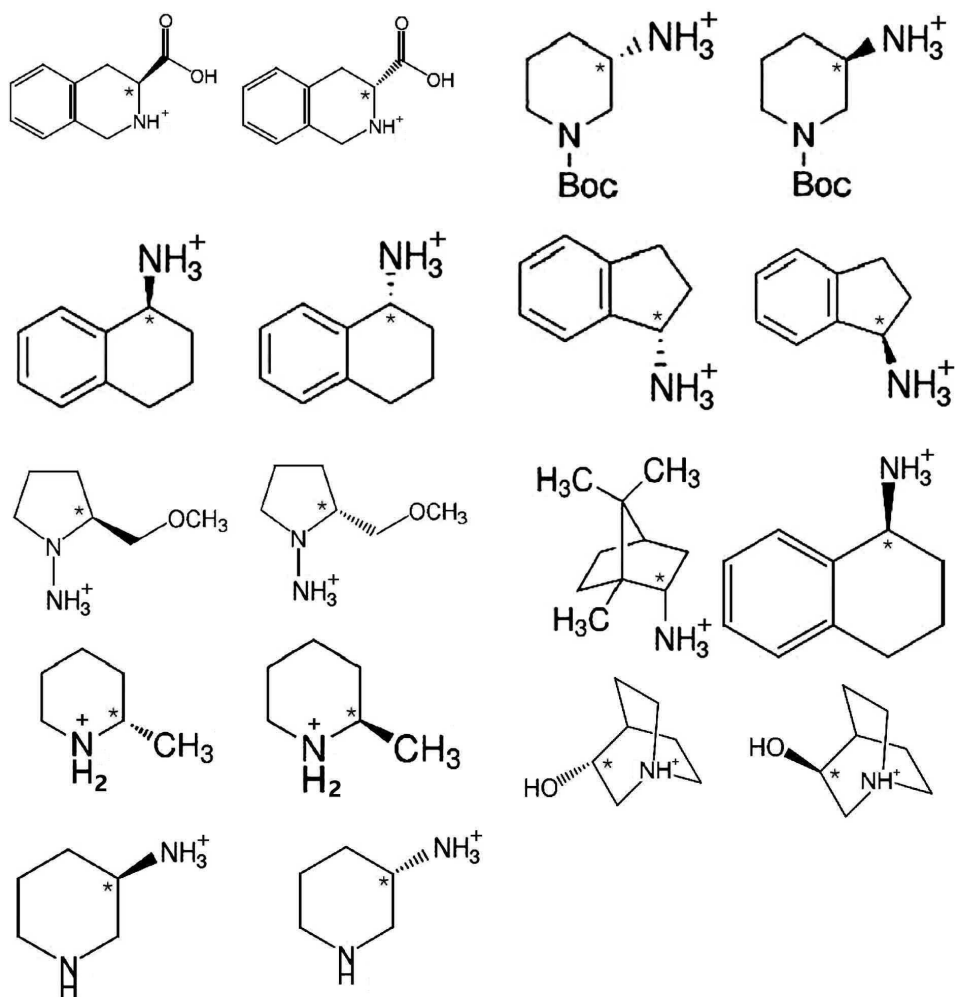
여기서 R은 치환 또는 비치환 $C_1\sim C_{10}$ 알킬, $C_3\sim C_{10}$ 시클로알킬, $C_3\sim C_{10}$ 헤테로시클로알킬, $C_6\sim C_{12}$ 아릴, $C_6\sim C_{12}$ 헤테로아릴 또는 $C_6\sim C_{12}$ 헤테로아릴- $C_1\sim C_{10}$ 알킬이고, 상기 헤테로시클로알킬 또는 헤테로아릴은 고리 내 N, O, S, P 또는 Se를 포함하고, n은 1 내지 10의 정수이고,

*은 카이랄 중심탄소이다.)

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 카이랄 유기 양이온은 하기 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트.



청구항 8

제1항에 있어서,

상기 비카이랄 유기 양이온은 $R^eNH_3^+$ 이고,

R^e 는 $C_1\sim C_6$ 알킬 또는 $C_1\sim C_6$ 할로알킬인 것을 특징으로 하는,

자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 B는 $B_x^1B_{(1-x)}^2$ 이며,

이때, B^1 은 자성을 갖는 금속 이온이고,

B^2 는 Pb를 제외한 자성을 갖지 않은 금속 이온, 유기 양이온, 무기 양이온, 암모늄 이온 또는 이들의 조합이고,

$0.2 < x \leq 1$ 인 것을 특징으로 하는,

자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 B¹은 Sc³⁺, Ti³⁺, V²⁺, Cr²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Rb⁺, Sr²⁺, Y³⁺, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺, Mo⁴⁺, Tc⁴⁺, Ru²⁺, Rh²⁺, Pd³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺, Hf⁴⁺, Ta⁵⁺, W¹⁺, Re²⁺, Os⁸⁺, Ir⁶⁺, Pt²⁺, Th⁴⁺, Pa³⁺, U⁴⁺, Pu⁴⁺, Gd³⁺ 및 Am³⁺로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

상기 B²는 Si⁴⁺, Zn²⁺, Ga³⁺, As⁵⁺, Se²⁺, Ag¹⁺, Cd²⁺, In³⁺, Sn²⁺, Sb³⁺, Te⁴⁺, Au³⁺, Hg²⁺, Tl³⁺, Bi³⁺, 유기 양이온, 무기 양이온 및 암모늄 이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 결정의 크기가 1nm 내지 500nm인 것을 특징으로 하는, 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 3차원 (3D), 2차원 (2D), 1차원 (1D) 또는 0차원 (0D)의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는, 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 200nm 내지 1000nm에서 원편광 이색성 (Circular dichroism)을 나타내는 것을 특징으로 하는, 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 자성은 상자성, 강자성, 반강자성 또는 이들의 공존으로 나타나는 것을 특징으로 하는, 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 C₁, P 1, C₂, P 121, P 1211, C 121, D₂, P 222, P 222₁, P 212₁, P 212₁, C 222₁, C 222, F 222, I 222, I 212₁, C₄, P 4, P 4₁, P 4₂, P 4₃, I 4, I 4₁, D₄, P 422, P 42₁, P 4122, P 412₁, P 422, P 4212, P 4322, P 4321, I 422, I 4122, C₃, P 3, P 3₁, P 3₂, R 3, D₃, P 312, P 321, P 312, P 312₁, P 3212, P 321, R 32, C₆, P 6, P 6₁, P 6₅, P 6₂, P 6₄, P 6₃, D₆, P 622, P 6122, P 6522, P 622, P 6422, P 6322, T, P 23, F 23, I 23, P 213, I 213, O, P 432, P 4232, F 432, F 4132, I 432, P 4332, P 4132 또는 I 4132의 점군 또는 공간군을 갖는 것을 특징으로 하는, 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 용매 증발법(solvent evaporation method), 반용매 결정화 방법(antisolvent vapor-assisted method), 역 온도 결정화 방법(inverse temperature crystallization method), 브리지만 방법(bridgman method), 수열합성법(hydrothermal method), 기계화학적 합성법(mechanochemical reaction method), 용매 매개 성장법(solvent-mediated method), 용액 온도 저하 성장법

(solution temperature-lowering method) 또는 공간 제한 성장법(space-confined method)을 통해 결정이 형성되는 것을 특징으로 하는, 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 자기 공명 영상(MRI) 신호를 나타내는 것을 특징으로 하는, 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트.

청구항 18

코너를 공유하는 BX_6 팔면체, BX_5 사각형 피라미드, BX_4 사면체 또는 BX_4 평면 사각형 단위층과, X에 정전기적 인력에 의해 결합된 A 단위층이 교호 배치되는 페로브스카이트 결정이되,

A는 카이랄 유기 양이온이고,

B는 Pb를 제외한 자성을 갖는 금속 이온이고,

X는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- 또는 이들의 조합이고,

A의 카이랄성은 상기 정전기적 인력에 의해 BX_6 팔면체, BX_5 사각형 피라미드, BX_4 사면체 또는 BX_4 평면 사각형 단위층에 전이하고,

자성을 갖는 것을 특징으로 하는 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트 결정.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 상온에서 자기장 인가 후 잔류 자화가 남아 히스테리시스를 나타내어 강자성의 특성을 가지는 것을 특징으로 하는,

자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 온도가 감소할수록 자성이 온도에 반비례하여 변곡점 없이 점진적으로 증가하는 특성인 상자성(Paramagnetic)의 특성을 나타내어, 강자성과 상자성의 특성을 복합적으로 가지는 것을 특징으로 하는,

자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트.

청구항 21

ABX_3 , $A'_2A_{n-1}BX_{3n+1}$, ABX_4 , A_2BX_4 , A_2BX_5 , A_3BX_5 , $A_4B_2X_{10}$, ABX_5 , $A_3B_2X_9$, AB_2X_{10} 또는 $A_2B_1B'X_6$ 의 화학식을 갖는 페로브스카이트이되,

A는 카이랄 유기 양이온 또는 서로 다른 카이랄 유기 양이온의 조합이고,

A'는 A와 다른 카이랄 유기 양이온이거나, 비카이랄 유기 양이온이고,

B는 자성을 가진 금속 이온 또는 서로 다른 자성을 가진 금속 이온들의 조합을 함유하고,

B'는 B와 다른 자성을 가진 금속 이온이거나, Pb를 제외한 자성을 갖지 않은 금속 이온, 유기 양이온, 무기 양이온, 암모늄 이온 또는 이들의 조합이고,

X는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- 또는 이들의 조합이고,

n은 1 내지 10의 정수인, 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트를 유효성분으로 포함하는 MRI의 음성 조영제.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 자기장 인가 하에서 방사주파수(Radio frequency)를 순간적으로 가해주면,

가해진 자기장에 의해 z축으로 배열된 ^1H 양성자 스핀(spin)의 자화성분이 방사 주파수 흡수 이후 X-Y 평면의 Y 축에 정렬한 후 스스로 에너지가 감쇠하거나 주변 스핀들에게 에너지를 방출하며, 자기장에 의해 배열되었을 때의 z축 자화성분(Mz) 값으로 돌아오는 과정에서 Mz가 처음값의 63%로 돌아올 때까지의 이완시간을 나타내는 T_1

과, 가해진 자기장에 의해 z축으로 배열된 ^1H 양성자 스핀의 자화성분이 방사 주파수 흡수 이후 X-Y 평면의 Y 축에 정렬한 후 스스로 에너지가 감쇠하거나 주변 스핀들에게 에너지를 방출하며 스핀(spin)의 y축 방향의 자화성분(My)이 방사 주파수 흡수 후 처음 My값의 37%로 지수 함수적으로 감쇠 할 때까지의 이완시간인 T_2 를 보이는 것을 특징으로 하는, MRI의 음성 조영제.

청구항 23

제22항에 있어서,

$r_1=1/T_1$ 이고, $r_2=1/T_2$ 일 때,

상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 r_1 과 r_2 의 비율 (r_1 / r_2)이 2 초과인 값을 가지는 것을 특징으로 하는, MRI의 음성 조영제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비납계 할라이드 페로브스카이트에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 페로브스카이트(perovskite) 소재는 할로젠족 원소 조절을 통한 다양한 밴드갭 및 그에 따른 색 조절, 높은 광발광효율(photoluminescence quantum yield, PLQY) 과 ~20nm의 좁은 반치폭(full width at half maximum, FWHM)을 가진다. 이를 LCD의 컬러필터에 적용하여 고색순도, 고색재현성 LCD를 구현할 수 있다고 알려져 있다.

[0003] 하지만, 높은 성능을 갖는 페로브스카이트는 금속 양이온으로 납(Pb)을 포함하고 있다. 유럽연합에서는 전자소자에 납을 포함한 유해 중금속 사용이 유해물질 제한지침(restriction of hazardous substances directive, RoHS)로 규제되어 있고 점차 다른 국가들도 이러한 규제를 도입할 것으로 예상된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2021-00805701호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 제1 목적은 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트를 제공하는 것이다.

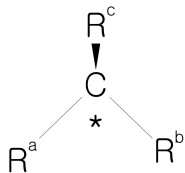
[0006] 본 발명의 제2 목적은 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면은 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트를 제공한다. 상기 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 ABX_3 , $A'_{2n-1}BX_{3n+1}$, ABX_4 , A_2BX_4 , A_2BX_5 , A_3BX_5 , $A_4B_2X_{10}$, ABX_5 , $A_3B_2X_9$, AB_2X_{10} 또는 $A_2B_1B'X_6$ 의 화학식을 갖는 페로브스카이트이되, A는 카이랄 유기 양이온 또는 서로 다른 카이랄 유기 양이온의 조합이고, A'는 A와 다른 카이랄 유기 양이온이거나, 비카이랄 유기 양이온이고, B는 자성을 가진 금속 이온 또는 서로 다른 자성을 가진 금속 이온들의 조합을 함유하고, B'는 B와 다른 자성을 가진 금속 이온이거나, Pb를 제외한 자성을 갖지 않은 금속 이온, 유기 양이온, 무기 양이온, 암모늄 이온 또는 이들의 조합이고, X는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- 또는 이들의 조합이고, n은 1 내지 10의 정수인 것을 특징으로 한다.

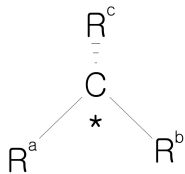
[0008] 상기 카이랄 유기 양이온은 하기 화학식 A 또는 화학식 B로 나타내는 양이온일 수 있다.

[0009] [화학식 A]



[0010]

[0011] [화학식 B]



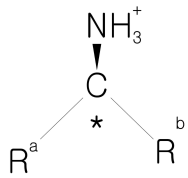
[0012]

[0013] (상기 화학식 A 및 B에서, R^a 및 R^b 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환 $C_1\sim C_4$ 알킬, $C_3\sim C_8$ 시클로알킬, $C_3\sim C_8$ 헤테로시클로알킬, $C_6\sim C_{12}$ 아릴, $C_6\sim C_{12}$ 헤테로아릴 또는 $C_6\sim C_{12}$ 헤테로아릴- $C_1\sim C_2$ 알킬이고, 상기 헤테로시클로알킬 또는 헤테로아릴은 고리 내 N, O, S, P 또는 Se를 포함하고, 상기 R^a 와 R^b 는 상이하고, 상기 R^a 와 R^b 는 서로 결합되어 고리를 형성할 수 있고, R^c 는 NH_3^+ , RNH_3^+ , $(CH_2)_nNH_3^+$, $COOH$, $(CH_2)_nCOOH$, OH 또는 CH_3 이고, 상기 R^c 가 $COOH$, $(CH_2)_nCOOH$, OH 또는 CH_3 인 경우, R^a 는 RNH_3^+ , $(CH_2)_nNH_3^+$ 또는 NH_3^+ 로 치환되며, 여기서 R은 치환 또는 비치환 $C_1\sim C_{10}$ 알킬, $C_3\sim C_{10}$ 시클로알킬, $C_3\sim C_{10}$ 헤테로시클로알킬, $C_6\sim C_{12}$ 아릴, $C_6\sim C_{12}$ 헤테로아릴 또는 $C_6\sim C_{12}$ 헤테로아릴- $C_1\sim C_{10}$ 알킬이고, 상기 헤테로시클로알킬 또는 헤테로아릴은 고리 내 N, O, S, P 또는 Se를 포함하고, n은 1 내지 10의 정수이고, *는 카이랄 중심탄소이다.)

[0014] 상기 R^a 및 R^b 에서, 상기 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴은 할로젠, $C_1\sim C_2$ 알킬 또는 $C_1\sim C_2$ 알콕시로 치환될 수 있다.

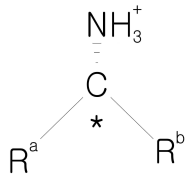
[0015] 상기 카이랄 유기 양이온은 하기 화학식 A-1 또는 화학식 B-1로 나타내는 양이온일 수 있다.

[0016] [화학식 A-1]



[0017]

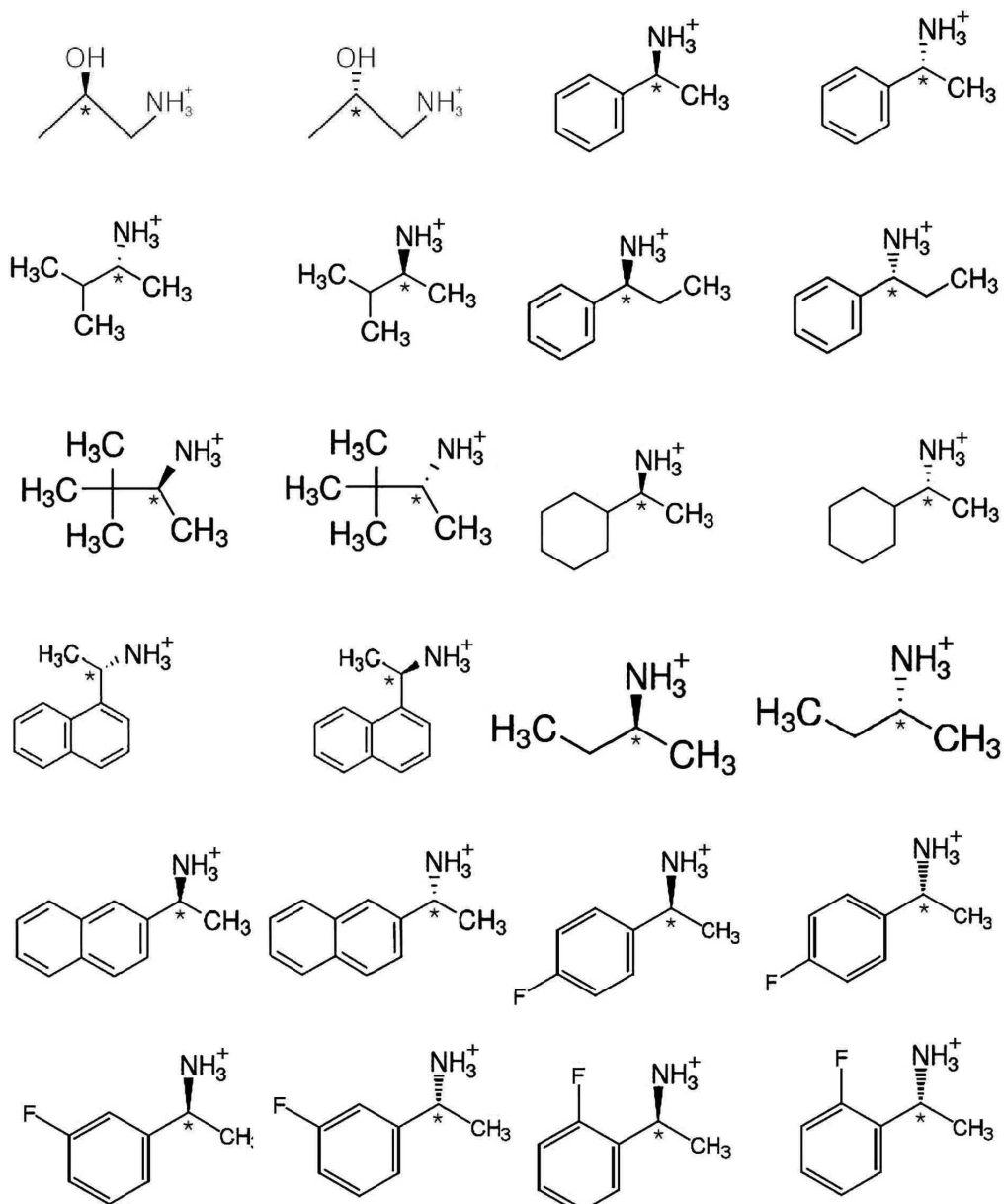
[0018] [화학식 B-1]



[0019]

[0020] (상기 화학식 A-1 및 B-1에서, 상기 R^a, R^b 및 *은 상기 화학식 A 및 B에서 정의된 바와 같다.)

[0021] 상기 카이랄 유기 양이온은 하기 군으로부터 선택될 수 있다.



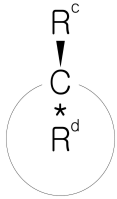
[0022]

The image displays five chemical structures, each with a stereocenter marked by an asterisk (*):

- Top left:** A chiral molecule with a benzene ring substituted with a methyl group (H_3C) and a $1\text{-amino-1-phenylethyl}$ group. The stereocenter is marked with an asterisk and has a methyl group (H_3C) and an ammonium group (NH_3^+) attached.
- Top middle:** A chiral molecule with a $1\text{-amino-2-methoxypropane}$ structure. The stereocenter is marked with an asterisk and has a methyl group (H_3C) and an ammonium group (NH_3^+) attached.
- Top right:** A chiral molecule with a $1\text{-amino-2-methoxypropane}$ structure. The stereocenter is marked with an asterisk and has a methyl group (H_3C) and an ammonium group (NH_3^+) attached.
- Bottom left:** A chiral molecule with a $1\text{-amino-2-methoxypropane}$ structure. The stereocenter is marked with an asterisk and has a methyl group (CH_3) and an ammonium group (NH_3^+) attached.
- Bottom right:** A chiral molecule with a $1\text{-amino-2-methoxypropane}$ structure. The stereocenter is marked with an asterisk and has a methyl group (CH_3) and an ammonium group (NH_3^+) attached.

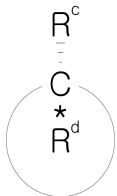
[0025] 상기 카이랄 유기 양이온은 하기 화학식 A-2 또는 화학식 B-2로 나타내는 양이온일 수 있다.

[0026] [화학식 A-2]



[0027]

[0028] [화학식 B-2]

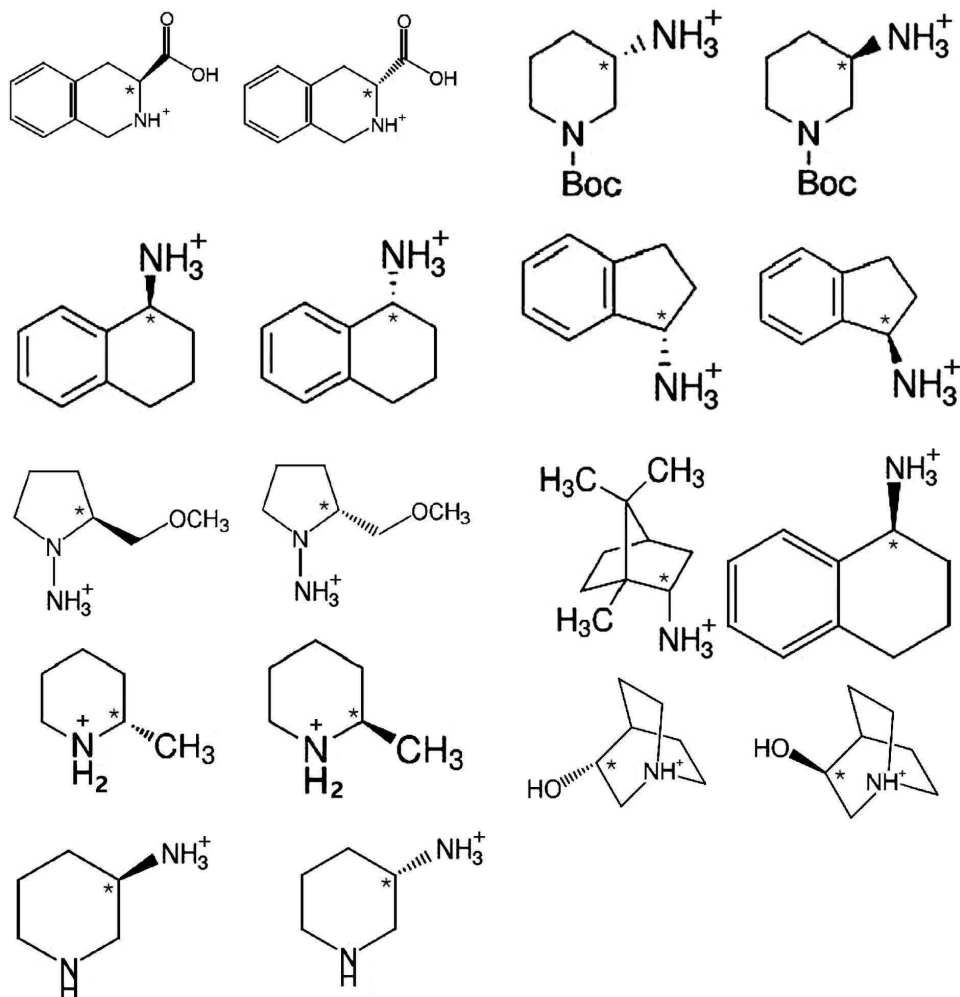


[0029]

[0030] (상기 화학식 A-2 및 B-2에서,

[0031] R^c 는 NH_3^+ , RNH_3^+ , $(CH_2)_nNH_3^+$, $COOH$, $(CH_2)_nCOOH$, OH 또는 CH_3 이고, R^d 는 카이랄 중심 탄소를 기준으로 대칭면을 가지지 않는 $C_5\sim C_{12}$ 시클로알킬 또는 $C_5\sim C_{12}$ 헤테로시클로알킬이고, 상기 헤테로시클로알킬은 고리 내 N, O, S, P 또는 Se를 포함하고, 상기 시클로알킬 또는 상기 헤테로시클로알킬은 $C_6\sim C_{12}$ 아릴과 융합될 수 있고, 상기 R^c 가 $COOH$, $(CH_2)_nCOOH$, OH 또는 CH_3 인 경우, 상기 R^d 는 고리 내에서 NH^+ 또는 NH_2^+ 로 치환되거나, 고리에 결합된 치환기로서 RNH_3^+ , $(CH_2)_nNH_3^+$ 또는 NH_3^+ 치환기를 가지며, 여기서 R은 치환 또는 비치환 $C_1\sim C_{10}$ 알킬, $C_3\sim C_{10}$ 시클로알킬, $C_3\sim C_{10}$ 헤테로시클로알킬, $C_6\sim C_{12}$ 아릴, $C_6\sim C_{12}$ 헤테로아릴 또는 $C_6\sim C_{12}$ 헤테로아릴- $C_1\sim C_{10}$ 알킬이고, 상기 헤테로시클로알킬 또는 헤테로아릴은 고리 내 N, O, S, P 또는 Se를 포함하고, n은 1 내지 10의 정수이고, *은 카이랄 중심탄소이다.)

[0032] 상기 카이랄 유기 양이온은 하기 군으로부터 선택될 수 있다.



[0033]

[0034] 상기 비카이랄 유기 양이온은 $R^cNH_3^+$ 이고, R^c 는 $C_1\sim C_6$ 알킬 또는 $C_1\sim C_6$ 할로알킬일 수 있다.

[0035] 상기 B는 $B_x^1B_{(1-x)}^2$ 이며, 이때, B^1 은 자성을 갖는 금속 이온이고, B^2 는 Pb를 제외한 자성을 갖지 않은 금속 이온, 유기 양이온, 무기 양이온, 암모늄 이온 또는 이들의 조합이고, $0.2 < x \leq 1$ 일 수 있다.

[0036] 상기 B^1 은 Sc^{3+} , Ti^{3+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Rb^+ , Sr^{2+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Mo^{4+} , Tc^{4+} , Ru^{2+} , Rh^{2+} , Pd^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , Hf^{4+} , Ta^{5+} , W^{1+} , Re^{2+} , Os^{8+} , Ir^{6+} , Pt^{2+} , Th^{4+} , Pa^{3+} , U^{4+} , Pu^{4+} , Gd^{3+} 및 Am^{3+} 로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 B^2 는 Si^{4+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} , As^{5+} , Se^{2+} , Ag^{1+} , Cd^{2+} , In^{3+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Te^{4+} , Au^{3+} , Hg^{2+} , Tl^{3+} , Bi^{3+} , 유기 양이온, 무기 양이온 및 암모늄 이온으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0037] 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 결정의 크기가 1nm 내지 500nm일 수 있다.

[0038] 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 3차원 (3D), 2차원 (2D), 1차원 (1D) 또는 0차원 (0D)의 구조를 가질 수 있다.

[0039] 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 200nm 내지 1000nm에서 원편광 이색성 (Circular dichroism)을 나타낼 수 있다.

[0040] 상기 자성은 상자성, 강자성, 반강자성 또는 이들의 공존으로 나타날 수 있다.

[0041] 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 C_1 , $P 1$, C_2 , $P 121$, $P 12_11$, $C 121$, D_2 , P

222, P_{222_1} , $P_{2_12_12}$, $P_{2_12_12_1}$, C_{222_1} , C_{222} , F_{222} , I_{222} , $I_{2_12_12_1}$, C_4 , P_4 , P_{4_1} , P_{4_2} , P_{4_3} , I_4 , I_{4_1} , D_4 , P_{422} , P_{42_12} , P_{4_122} , $P_{4_12_12}$, P_{4_222} , P_{4_2212} , P_{4_322} , $P_{4_32_12}$, I_{422} , I_{4_122} , C_3 , P_3 , P_{3_1} , P_{3_2} , R_3 , D_3 , P_{312} , P_{321} , P_{3_112} , P_{3_121} , P_{3_212} , P_{3_221} , R_{32} , C_6 , P_6 , P_{6_1} , P_{6_5} , P_{6_2} , P_{6_4} , P_{6_3} , D_6 , P_{622} , P_{6_122} , P_{6_522} , P_{6_222} , P_{6_422} , P_{6_322} , T , P_{23} , F_{23} , I_{23} , P_{2_13} , I_{2_13} , O , P_{4_32} , P_{4_232} , F_{432} , F_{4_132} , I_{432} , P_{4_332} , P_{4_132} 또는 I_{4_132} 의 점군 또는 공간군을 가질 수 있다.

[0042] 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 용매 증발법(solvent evaporation method), 반용매 결정화 방법(antisolvent vapor-assisted method), 역 온도 결정화 방법(inverse temperature crystallization method), 브리지만 방법(bridgman method), 수열합성법(hydrothermal method), 기계화학적 합성법(mechanochemical reaction method), 용매 매개 성장법(solvent-mediated method), 용액 온도 저하 성장법(solution temperature-lowering method) 또는 공간 제한 성장법(space-confined method)을 통해 결정이 형성될 수 있다.

[0043] 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 자기 공명 영상(MRI) 신호를 나타낼 수 있다.

[0044] 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 상온에서 자기장 인가 후 잔류 자화가 남아 히스테리시스를 나타내어 강자성의 특성을 가질 수 있다.

[0045] 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 온도가 감소할수록 자성이 온도에 반비례하여 변곡점 없이 점진적으로 증가하는 특성인 상자성(Paramagnetic)의 특성을 나타내어, 강자성과 상자성의 특성을 복합적으로 가질 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명의 다른 측면은, 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트 결정을 제공한다. 상기 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트 결정은 코너를 공유하는 BX_6 팔면체, BX_5 사각형 피라미드, BX_4 사면체 또는 BX_4 평면 사각형 단위층과, X에 정전기적 인력에 의해 결합된 A 단위층이 교호 배치되는 페로브스카이트 결정이 되, A는 카이랄 유기 양이온이고, B는 Pb를 제외한 자성을 갖는 금속 이온이고, X는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- 또는 이들의 조합이고, A의 카이랄성은 상기 정전기적 인력에 의해 BX_6 팔면체, BX_5 사각형 피라미드, BX_4 사면체 또는 BX_4 평면 사각형 단위층에 전이하고, 자성을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0047] 또한, 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트를 유효성분으로 포함하는 MRI의 음성 조영제를 제공한다.

[0048] 상기 MRI의 음성 조영제에 있어서, 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 자기장 인가 하에서 방사주파수(Radio frequency)를 순간적으로 가해주면, 가해진 자기장에 의해 z축으로 배열된 1H 양성자 스핀(spin)의 자화성분이 방사 주파수 흡수 이후 X-Y 평면의 Y 축에 정렬한 후 스스로 에너지가 감쇠하거나 주변 스핀들에게 에너지를 방출하며, 자기장에 의해 배열되었을 때의 z축 자화성분(M_z) 값으로 돌아오는 과정에서 M_z 가 처음값의 63%로 돌아올 때까지의 이완시간을 나타내는 T_1 과, 가해진 자기장에 의해 z축으로 배열된 1H 양성자 스핀의 자화성분이 방사 주파수 흡수 이후 X-Y 평면의 Y 축에 정렬한 후 스스로 에너지가 감쇠하거나 주변 스핀들에게 에너지를 방출하며 스핀(spin)의 y축 방향의 자화성분(M_y)이 방사 주파수 흡수 후 처음 M_y 값의 37%로 지수 함수적으로 감쇠 할 때까지의 이완시간인 T_2 를 보이는 것을 특징으로 한다.

[0049] 상기 MRI의 음성 조영제에 있어서, $r_1=1/T_1$ 이고, $r_2=1/T_2$ 일 때, 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 r_1 과 r_2 의 비율 (r_1 / r_2)이 2 초과인 값을 가질 수 있다.

발명의 효과

[0050] 본 발명에 따르면, 카이랄 유기 양이온과 금속 이온 및 할라이드 이온을 포함하는 페로브스카이트에 자성을 가지는 금속 원소를 특정 함량으로 도핑함으로써 카이랄 특성과 함께 극저온에서 뿐만 아니라 상온 및 고온에서도 자성을 가지며, 독성을 갖는 Pb를 포함하지 않으므로, 환경 친화적인 물질로서 스핀트로닉스 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0051]

도 1은 본 발명의 일 비교예에 따른 금속 할라이드 페로브스카이트 결정 구조와, 카이랄 금속 할라이드 페로브스카이트 결정 구조와, 일 실시예에 따른 자성을 갖는 카이랄 금속 할라이드 페로브스카이트 결정 구조를 나타낸다.

도 2는 카이랄 물질의 화학구조를 나타낸다.

도 3은 원편광의 두가지 방향을 나타내는 도면이다.

도 4는 카이랄 물질의 원편광 방향에 따른 흡수의 차이를 나타내는 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 자성을 갖는 카이랄 금속 할라이드 페로브스카이트의 원편광 이색성 특징을 나타낸 그래프와 자외선-가시광선(UV-Vis) 분광 광도계 측정 데이터이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 $(R-/S-MBA)_1In_{1-x}Fe_xI_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$ 및 0.8) 결정들의 사진이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 $(R-/S-MBA)_1In_{1-x}Fe_xI_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$ 및 0.8)의 결정구조를 나타낸다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 $(R-/S-MBA)_1In_{1.0}I_4$, $(R-/S-MBA)_1In_{0.6}Fe_{0.4}I_4$ 및 $(R-/S-MBA)_1In_{0.2}Fe_{0.8}I_4$ 결정들의 열중량 분석 데이터이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 $(R-/S-MBA)_1In_{1.0}I_4$ 과 $(R-/S-MBA)_1In_{0.2}Fe_{0.8}I_4$ 결정들의 자성을 측정한 전자 스핀 공명기 데이터이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 $(R-/S-MBA)_1In_{1-x}Fe_xI_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$ 및 0.8) 결정들의 시료진동식 자속계 측정 데이터이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 $(R-/S-MBA)_1In_{0.2}Fe_{0.8}I_4$ 결정의 자기장 세기에 따른 자화율을 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 $(R-/S-MBA)_1In_{0.2}Fe_{0.8}I_4$ 결정의 온도에 따른 자화율을 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 $(R-/S-MBA)_1In_{0.2}Fe_{0.8}I_4$ 결정의 자화율을 브릴루앙 식을 통해 피팅한 그래프이다.

도 14은 자기장의 인가에 따른 1H 양성자의 배열을 나타내는 도면이다.

도 15는 자기장에 의해 배열된 1H 양성자의 방사 주파수 흡수에 따른 자화벡터의 변화와 이완을 나타낸다.

도 16은 MRI 측정에 사용되는 T_1 이완시간의 측정방법을 나타내는 도면이다.

도 17은 MRI 측정에 사용되는 T_2 이완시간의 측정방법을 나타내는 도면이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 $(R-/S-MBA)_1In_{0.2}Fe_{0.8}I_4$ 결정의 자기 공명 이미지이다.

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 $(R-/S-MBA)_1In_{0.2}Fe_{0.8}I_4$ 결정의 농도에 따른 $1/T_1$ 과 $1/T_2$ 를 플로팅한 그래프이다.

도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 $(R-/S-MBA)_1In_{0.2}Fe_{0.8}I_4$ 결정의 원소 분포를 측정한 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] [자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트]

[0058] 본 발명의 일 측면은 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트를 제공한다.

[0059] 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 단결정, 다결정 또는 콜로이드 나노결정 입자를 포함할 수 있으며, 이에 본 명세서에서 페로브스카이트와 페로브스카이트 결정을 혼용하여 사용할 수 있다.

[0060] 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 ABX_3 , $A'_{2n-1}BX_{3n+1}$, ABX_4 , A_2BX_4 , A_2BX_5 , A_3BX_5 , $A_4B_2X_{10}$, ABX_5 , $A_3B_2X_9$, AB_2X_{10} 또는 $A_2B_1B'X_6$ 의 화학식(n은 1 내지 10의 정수)을 가지며, 페로브스카이트 결정의 구성성분(A, B 또는 X)의 조성을 변화시켜 카이랄 특성과 자성을 모두 갖는 조성으로 최적화시키는 것을 특징으로 한다.

[0061] 도 1은 본 발명의 일 비교예에 따른 금속 할라이드 페로브스카이트 결정 구조와, 카이랄 금속 할라이드 페로브스카이트 결정 구조와, 일 실시예에 따른 자성을 갖는 카이랄 금속 할라이드 페로브스카이트 결정 구조를 나타낸다.

[0062] 상기 페로브스카이트의 결정 구조는 도 1에 나타난 바와 같이, 중심 금속 이온(B)을 가운데에 두고, 면심입방구조(face centered cubic; FCC)로 할라이드 이온(X)이 육면체의 모든 표면에 6개가 위치하고, 체심입방구조(body centered cubic; BCC)로 A가 육면체의 모든 꼭짓점에 8개가 위치한 구조를 형성하되, 상기 A는 카이랄 물질, 특히 카이랄 유기 양이온인 것을 특징으로 한다.

[0063] 도 2는 카이랄 물질의 화학구조를 나타낸다.

[0064] 도 2를 참조하면, 상기 카이랄 물질은 분자량, 물질을 이루는 성분이 같으나, 배열이 거울상 대칭을 이루기 때문에 서로 겹쳐질 수 없는 이성질체 물질을 말한다.

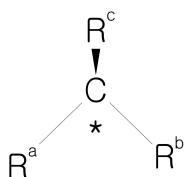
[0065] 상기 카이랄 물질은 R-form과 S-form으로 나누어지며, 이러한 카이랄 물질은 분자구조를 가지는 유기물에서 나타날 수 있다.

[0066] 구체적으로, 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트에 있어서, A 및 A'는 카이랄 유기 양이온일 수 있다. 상기 카이랄 유기 양이온은 페로브스카이트 격자 내로 들어가, 코너를 공유하는 금속 할라이드(BX_6 팔면체, BX_5 사각형 피라미드, BX_4 사면체 또는 BX_4 평면 사각형) 단위층의 X에 정전기적 인력에 의해 결합하며, 이 때, 카이랄 유기 양이온과 할라이드 음이온 간의 뒤틀린 정전기적 인력으로 이러한 뒤틀림이 전달되어 금속 할라이드의 팔면체, 사각형 피라미드, 사면체 또는 사각평면이 뒤틀리게 되어 결합각도, 결합거리 등이 비대칭적으로 변하게 된다. 이에, 카이랄 유기 양이온을 갖는 페로브스카이트는 카이랄 유기 양이온과 같이 카이랄 특성을 가질 수 있다.

[0067] 더욱 구체적으로, A는 카이랄 유기 양이온 또는 서로 다른 카이랄 유기 양이온의 조합이고, A'는 A와 다른 카이랄 유기 양이온이거나, 비카이랄 유기 양이온일 수 있다.

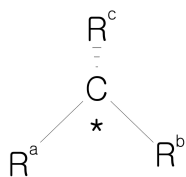
[0068] 상기 카이랄 유기 양이온은 하기 화학식 A 또는 화학식 B로 나타내는 양이온일 수 있다.

[0069] [화학식 A]



[0070]

[0071] [화학식 B]



[0072]

[0073] (상기 화학식 A 및 B에서,

[0074] R^a 및 R^b 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환 $C_1\sim C_{10}$ 알킬, $C_3\sim C_{10}$ 시클로알킬, $C_3\sim C_{10}$ 헤테로시클로알킬, $C_6\sim C_{12}$ 아릴, $C_6\sim C_{12}$ 헤테로아릴 또는 $C_6\sim C_{12}$ 헤테로아릴- $C_1\sim C_{10}$ 알킬이고, 상기 헤테로시클로알킬 또는 헤테로아릴은 고리 내 N, O, S, P 또는 Se를 포함하고,

[0075] 상기 R^a 와 R^b 는 상이하고,

[0076] 상기 R^a 와 R^b 는 서로 결합되어 고리를 형성할 수 있고, R^c 는 NH_3^+ , RNH_3^+ , $(CH_2)_nNH_3^+$, $COOH$, $(CH_2)_nCOOH$, OH 또는 CH_3 이고,

[0077] 상기 R^c 가 $COOH$, $(CH_2)_nCOOH$, OH 또는 CH_3 인 경우, R^a 는 RNH_3^+ , $(CH_2)_nNH_3^+$ 또는 NH_3^+ 로 치환되며,

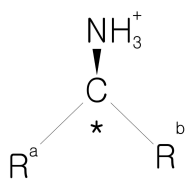
[0078] 여기서 R은 치환 또는 비치환 $C_1\sim C_{10}$ 알킬, $C_3\sim C_{10}$ 시클로알킬, $C_3\sim C_{10}$ 헤테로시클로알킬, $C_6\sim C_{12}$ 아릴, $C_6\sim C_{12}$ 헤테로아릴 또는 $C_6\sim C_{12}$ 헤테로아릴- $C_1\sim C_{10}$ 알킬이고, 상기 헤테로시클로알킬 또는 헤테로아릴은 고리 내 N, O, S, P 또는 Se를 포함하고, n은 1 내지 10의 정수이고,

[0079] *는 카이랄 중심탄소이다.)

[0080] 상기 R^a 및 R^b 에서, 상기 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴은 할로젠, $C_1\sim C_2$ 알킬 또는 $C_1\sim C_2$ 알콕시로 치환될 수 있다.

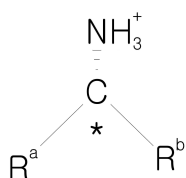
[0081] 일례로서, 상기 카이랄 유기 양이온은 하기 화학식 A-1 또는 화학식 B-1로 나타내는 양이온일 수 있다.

[0082] [화학식 A-1]



[0083]

[0084] [화학식 B-1]



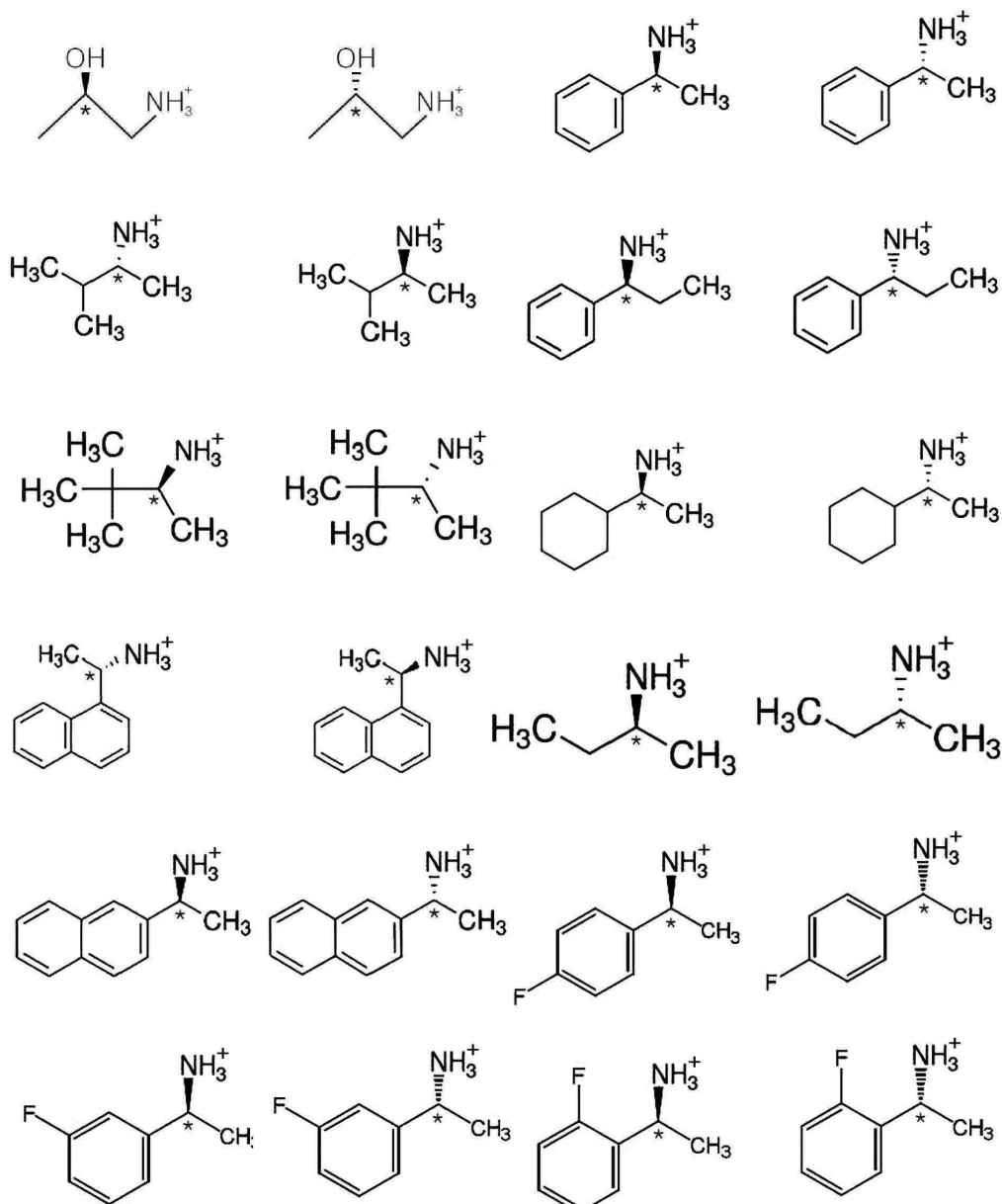
[0085]

[0086] (상기 화학식 A-1 및 B-1에서,

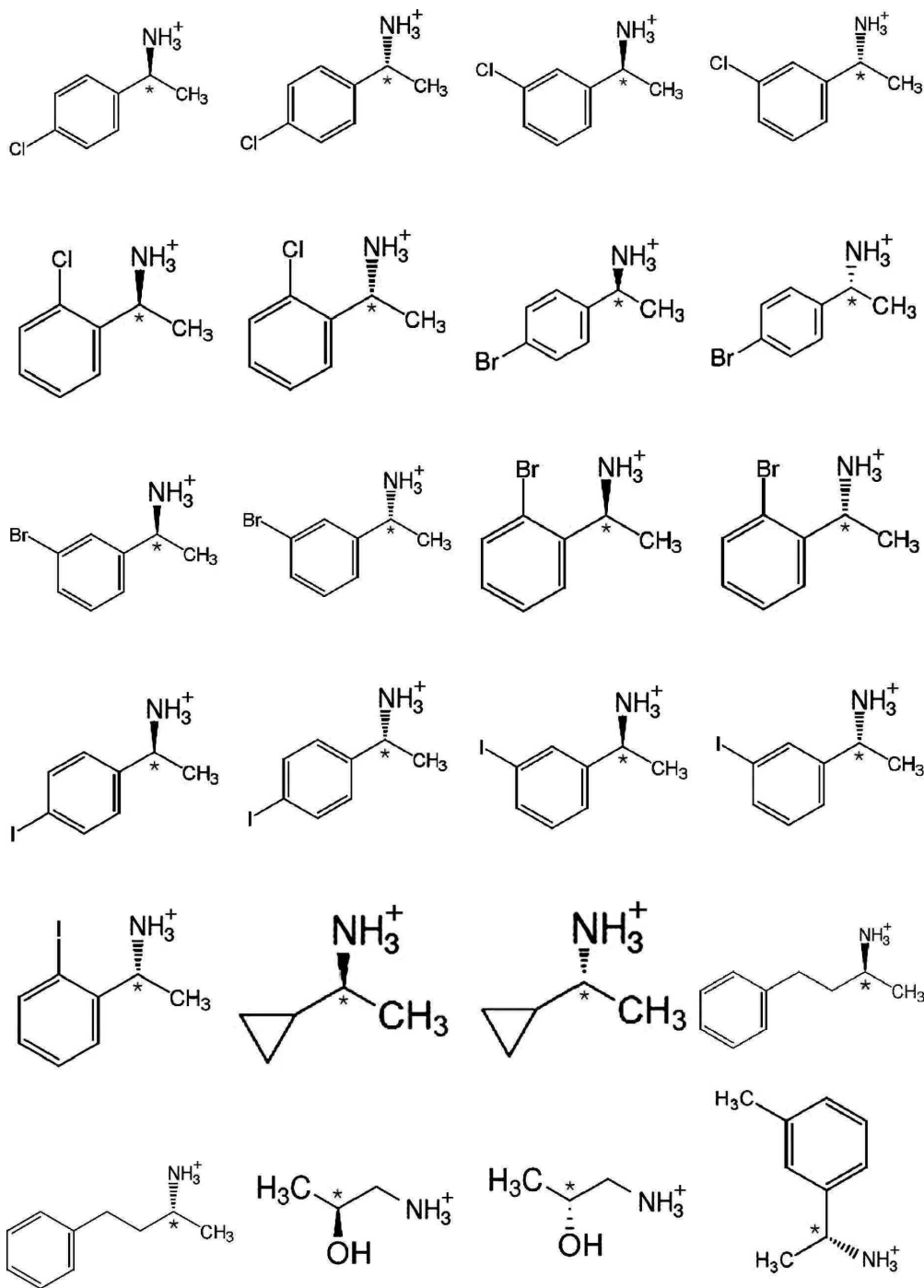
[0087] 상기 R^a , R^b 및 *은 상기 화학식 A 및 B에서 정의된 바와 같다.)

[0088]

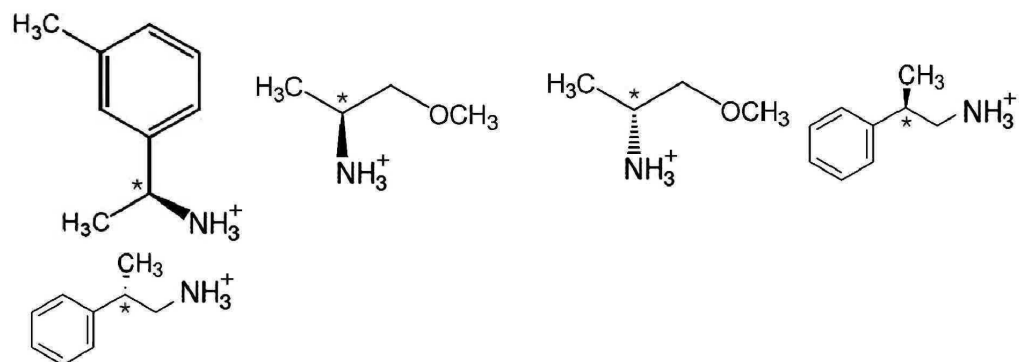
상기 카이랄 유기 양이온은 하기 군으로부터 선택되는 적어도 하나 또는 이들의 조합일 수 있다.



[0089]



[0090]

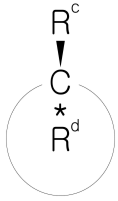


[0091]

[0092]

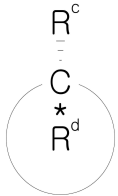
또한, 일례로서, 상기 카이랄 유기 양이온은 하기 화학식 A-2 또는 화학식 B-2로 나타내는 양이온일 수 있다.

[0093] [화학식 A-2]



[0094]

[0095] [화학식 B-2]



[0096]

[0097] (상기 화학식 A-2 및 B-2에서,

[0098] R^c 는 NH_3^+ , RNH_3^+ , $(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$, COOH , $(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, OH 또는 CH_3 이고,

[0099] R^d 는 카이랄 중심 탄소를 기준으로 대칭면을 가지지 않는 $\text{C}_5\sim\text{C}_{12}$ 시클로알킬 또는 $\text{C}_5\sim\text{C}_{12}$ 헤테로시클로알킬이고, 상기 헤테로시클로알킬은 고리 내 N, O, S, P 또는 Se를 포함하고,

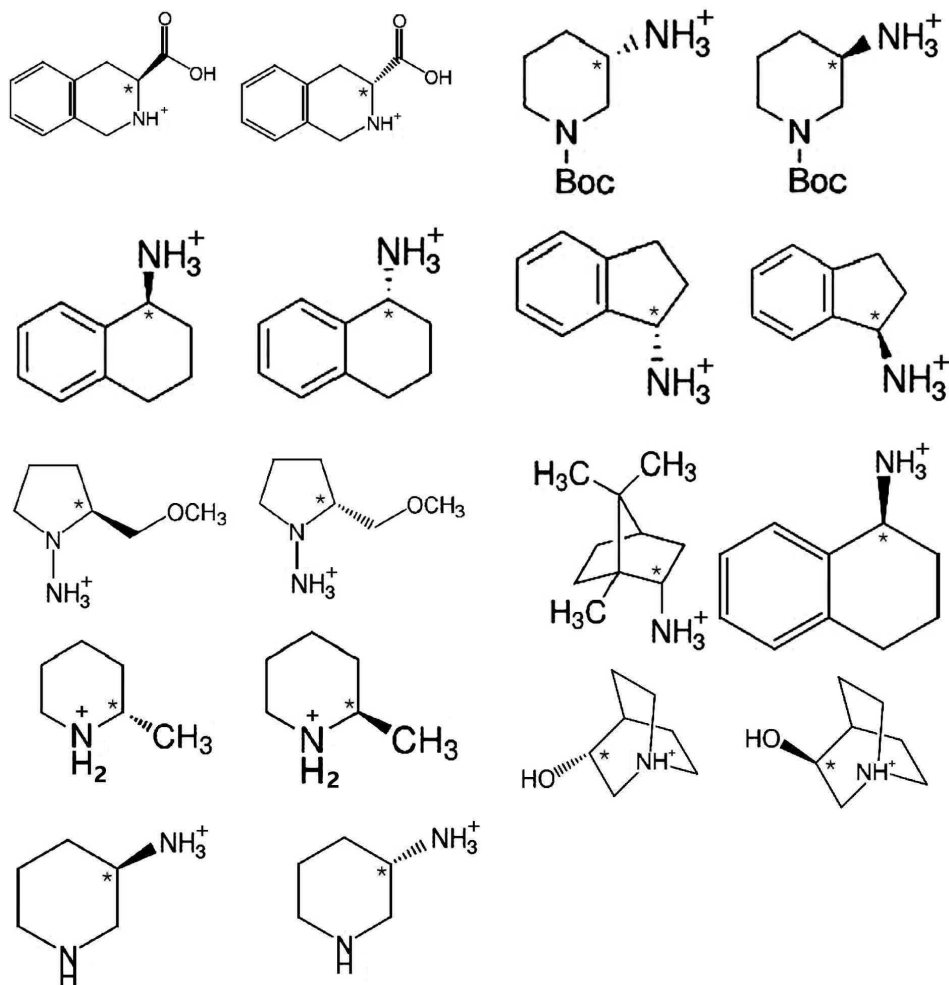
[0100] 상기 시클로알킬 또는 상기 헤테로시클로알킬은 $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ 아릴과 융합될 수 있고,

[0101] 상기 R^c 가 COOH , $(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, OH 또는 CH_3 인 경우, 상기 R^d 는 고리 내에서 NH^+ 또는 NH_2^+ 로 치환되거나, 고리에 결합된 치환기로서 RNH_3^+ , $(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$ 또는 NH_3^+ 치환기를 가지며,

[0102] 여기서 R은 치환 또는 비치환 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 알킬, $\text{C}_3\sim\text{C}_{10}$ 시클로알킬, $\text{C}_3\sim\text{C}_{10}$ 헤테로시클로알킬, $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ 아릴, $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ 헤테로아릴 또는 $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ 헤테로아릴- $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 알킬이고, 상기 헤테로시클로알킬 또는 헤테로아릴은 고리 내 N, O, S, P 또는 Se를 포함하고, n은 1 내지 10의 정수이고,

[0103] *은 카이랄 중심탄소이다.)

[0104] 상기 카이랄 유기 양이온은 하기 군으로부터 선택되는 적어도 하나 또는 이들의 조합일 수 있다.



[0105]

[0106] 상기 비카이랄 유기 양이온은 $R^cNH_3^+$ 이고, R^c 는 $C_1\sim C_6$ 알킬 또는 $C_1\sim C_6$ 할로알킬일 수 있다.

[0107] 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트에 있어서, B는 자성을 가진 금속 이온 또는 서로 다른 자성을 가진 금속 이온들의 조합을 함유하고, B'는 B와 다른 자성을 가진 금속 이온이거나, Pb를 제외한 자성을 갖지 않은 금속 이온, 유기 양이온, 무기 양이온, 암모늄 이온 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0108] 본 발명에 따른 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 A에 카이랄 유기 양이온을 사용하고, B 자리에 자성을 가진 금속 이온이 도핑되어 카이랄 특성과 자성 특성을 동시에 나타낼 수 있다. 상기 자성은 상자성, 강자성, 반강자성 또는 이들의 공존으로 나타날 수 있다.

[0109] 구체적으로, 상기 B는 $B_x^{1+}B_{(1-x)}^{2+}$ 이며, 이때, B^1 은 자성을 갖는 금속 이온이고, B^2 는 Pb를 제외한 자성을 갖지 않은 금속 이온, 유기 양이온, 무기 양이온, 암모늄 이온 또는 이들의 조합이고, $0.2 < x \leq 1$ 일 수 있다.

[0110] 상기 B^1 은 Sc^{3+} , Ti^{3+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Rb^+ , Sr^{2+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Mo^{4+} , Tc^{4+} , Ru^{2+} , Rh^{2+} , Pd^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , Hf^{4+} , Ta^{5+} , W^{1+} , Re^{2+} , Os^{8+} , Ir^{6+} , Pt^{2+} , Th^{4+} , Pa^{3+} , U^{4+} , Pu^{4+} , Gd^{3+} 및 Am^{3+} 로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 B^2 는 Si^{4+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} , As^{5+} , Se^{2+} , Ag^{1+} , Cd^{2+} , In^{3+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Te^{4+} , Au^{3+} , Hg^{2+} , Tl^{3+} , Bi^{3+} , 유기 양이온, 무기 양이온 및 암모늄 이온으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 본 실시예에서는 상기 B^1 로서 Fe^{3+} 를 사용하고, 상기 B^2 로서 In^{3+} 를 사용하였으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0111] X는 할라이드 이온이고, 구체적으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- 또는 이들의 조합일 수 있다.

- [0113] 상기 자성을 갖는 카이랄 금속 할라이드 페로브스카이트에 있어서, A의 일부가 다른 A로 치환되거나, 상기 B의 일부가 다른 B로 치환되거나, 상기 X의 일부가 다른 X로 치환될 수 있다. 즉, 상기 A는 $A_{(1-\alpha)}^a A_{\alpha}^b$ 이고, 상기 B는 $B_{(1-\beta)}^a B_{\beta}^b$ 이고, 상기 X는 $X_{(1-\gamma)}^a X_{\gamma}^b$ 이고, 이때, 상기 A^a 와 A^b 는 A의 범위에 포함되되 서로 다르고, B^a 와 B^b 는 B의 범위에 포함되되 서로 다르고, X^a 와 X^b 는 X의 범위에 포함되되 서로 다를 수 있다.
- [0114] 상기 A의 일부가 다른 A로 치환되거나, 상기 B의 일부가 다른 B로 치환되거나, 상기 X의 일부가 다른 X로 치환될 때, 치환된 비율은 0.1 몰% 내지 99.9 몰%일 수 있다. 즉, $0.1 \leq \alpha \leq 99.9$, $0.1 \leq \beta \leq 99.9$ 및 $0.1 \leq \gamma \leq 99.9$ 일 수 있다.
- [0116] 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 결정의 크기가 1nm 내지 500nm일 수 있다.
- [0117] 또한, 상기 페로브스카이트 결정은 구형, 원기둥, 타원기둥 또는 다각기둥 형태일 수 있다.
- [0118] 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 3차원 (3D), 2차원 (2D), 1차원 (1D) 또는 0차원 (0D)의 구조를 가질 수 있다.
- [0119] 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 C_1 , $P 1$, C_2 , $P 121$, $P 12_11$, $C 121$, D_2 , $P 222$, $P 22_11$, $P 2_12_12$, $P 2_12_11$, $C 22_11$, $C 222$, $F 222$, $I 222$, $I 2_12_12$, C_4 , $P 4$, $P 4_1$, $P 4_2$, $P 4_3$, $I 4$, $I 4_1$, D_4 , $P 422$, $P 4_212$, $P 4_122$, $P 4_12_12$, $P 4_222$, $P 4_212_12$, $P 4_322$, $P 4_32_12$, $I 422$, $I 4_122$, C_3 , $P 3$, $P 3_1$, $P 3_2$, $R 3$, D_3 , $P 312$, $P 321$, $P 3_112$, $P 3_121$, $P 3_212$, $P 3_211$, $R 32$, C_6 , $P 6$, $P 6_1$, $P 6_5$, $P 6_2$, $P 6_4$, $P 6_3$, D_6 , $P 622$, $P 6_122$, $P 6_522$, $P 6_222$, $P 6_422$, $P 6_322$, T , $P 23$, $F 23$, $I 23$, $P 2_13$, $I 2_13$, O , $P 4_32$, $P 4_232$, $F 432$, $F 4_132$, $I 432$, $P 4_132$ 또는 $I 4_132$ 의 점군 또는 공간군을 가질 수 있다.
- [0120] 또한, 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 200nm 내지 1000nm에서 원편광 이색성 (Circular dichroism)을 나타낼 수 있다.
- [0121] 도 3은 원편광의 두가지 방향을 나타내며, 도 4는 카이랄 물질의 원편광 방향에 따른 흡수의 차이를 나타낸다.
- [0122] 도 3을 참조하면, 원편광에는 왼쪽방향 원편광(LCP)와 오른쪽 방향 원편광(RCP)가 존재하며, 카이랄 물질은 이러한 원편광의 방향 중 한쪽 방향의 원편광만을 선택적으로 흡수할 수 있는 특징을 가진다.
- [0123] 따라서, 도 4에 나타난 바와 같이, 카이랄 물질에 두가지의 원편광을 모두 쪼여주면 한쪽 방향을 많이 흡수하게 되고 이러한 카이랄 특징은 원편광 이색성(circular dichroism, CD)을 통해 확인할 수 있다.
- [0124] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 자성을 갖는 카이랄 금속 할라이드 페로브스카이트의 원편광 이색성 특징을 나타낸 그래프이다. 도 5를 참조하면, 본 발명에 따른 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 격자 내에 R-/S-카이랄 유기 양이온을 함유함으로써, 상기 카이랄 유기 양이온이 300 nm 이하의 파장, 예컨대 200 nm 내지 300 nm의 파장에서 원편광을 선택적으로 흡수하고, 상기 카이랄 유기 양이온에서 금속 할라이드 팔면체의 할라이드 음이온으로 카이랄 전이가 발생하면 금속 할라이드 팔면체가 흡수하는 파장대(300 nm 내지 1000 nm)에서 시그널을 나타냄으로써, 원편광 이색성의 파장대가 이동함을 알 수 있다. 이러한 원편광 이색성을 통하여 본 발명의 카이랄 금속 할라이드 페로브스카이트가 카이랄 특성을 나타냄을 알 수 있으며, 상기 원편광 이색성의 파장의 이동을 통하여 카이랄 유기 양이온의 카이랄 특성이 금속 할라이드 팔면체의 할라이드 음이온으로 전이되는 특징을 가진다.
- [0126] 또한, 본 발명에 따른 카이랄 금속 할라이드 페로브스카이트는 도 8에 나타난 바와 같이, 자성을 갖는 금속 이온(B)을 도핑함으로써 물질의 열에 대한 안정성이 향상되고, 페로브스카이트 내의 결함 세기가 증가한다.
- [0127] 상기 자성을 갖는 금속 이온(B)은 도 10에 나타난 바와 같이 자성을 나타내지 않는 금속 이온과 함께 존재할 때, 전체 B 내에 20%를 초과하여 함유하면 자성 특성을 나타내되, 도 11 및 도 12에 나타난 바와 같이 극저온 뿐만 아니라 상온 및 380K의 고온에서도 자성을 가짐을 확인하였고, 자기장에 반응하여 결정의 운동량이 변화될 수 있다.
- [0128] 또한, 본 발명에 따른 자성을 갖는 카이랄 금속 할라이드 페로브스카이트는 상온에서 카이랄과 자성을 동시에 가짐으로써 도 18에 나타난 바와 같이 MRI(자기 공명 이미지) 신호를 나타낼 수 있다.

- [0130] 상기 페로브스카이트 결정은 유기 용매에 용해 또는 분산이 가능하며, 이때의 유기 용매는 양성자성 용매 또는 비양성자성 용매일 수 있다. 예를 들어, 상기 양성자성 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜, tert-부탄올 및 포름산 중에서 선택될 수 있고, 상기 비양성자성 용매는 다이메틸포름아마이드, 다이메틸설폭사이드, 자일렌, 톨루엔, 헥산, 사이클로헥센, 감마 부티로락톤, N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone) 및 다이클로로에틸렌, 트라이클로로에틸렌, 클로로포름, 클로로벤젠 및 다이클로로벤젠 중에서 선택될 수 있다.
- [0132] 한편, 상기 페로브스카이트 결정은 표면을 둘러싸는 복수개의 유기리간드들(미도시)을 더 포함하는 나노결정입자일 수 있다.
- [0133] 상기 유기리간드는 알킬할라이드 또는 유기산을 포함할 수 있다.
- [0134] 상기 알킬할라이드는 알킬(alkyl)-X의 구조일 수 있다. 이때의 X에 해당하는 할로겐 원소는 Cl, Br 또는 I 등을 포함할 수 있다. 또한, 이때의 알킬 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.
- [0135] 상기 유기산은 4,4'-아조비스(4-시아노팔레릭 에시드) (4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid)), 아세트 에시드(Acetic acid), 5-마이너살리클릭 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)를 포함할 수 있다.
- [0137] 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 용매 증발법(solvent evaporation method), 반응매 결정화 방법(antisolvent vapor-assisted method), 역 온도 결정화 방법(inverse temperature crystallization method), 브리지만 방법(bridgman method), 수열합성법(hydrothermal method), 기계화학적 합성법(mechanochemical reaction method), 용매 매개 성장법(solvent-mediated method), 용액 온도 저하 성장법(solution temperature-lowering method) 또는 공간 제한 성장법(space-confined method)을 통해 결정을 제조할 수 있다.
- [0138] 일례로서, 상기 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 용액 온도 저하 성장법(solution temperature-lowering method)에 의해 제조될 수 있으며, 이하에는 용액 온도 저하 성장법을 통한 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트의 제조방법을 설명한다.
- [0139] 먼저 페로브스카이트 전구체 용액을 준비한다.
- [0140] 상기 페로브스카이트 전구체 용액은, 금속 할라이드가 녹아있는 제1 용액과 카이랄 유기 양이온이 녹아있는 제2 용액을 혼합하여 제조할 수 있다.
- [0141] 상기 제1 용액은 산 용매에 금속 할라이드를 일정 비율로 녹이거나, 할라이드 수소산에 산화금속 분말을 녹여 형성할 수 있다.
- [0142] 상기 제2 용액은 산 용매에, 카이랄 유기 양이온의 재료인 카이랄 유기물을 일정 비율로 녹여 형성할 수 있으며, 이때 산 용매는 할라이드 수소산일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0143] 상기 제1 용액과 제2 용액의 혼합은 먼저 상기 제1 용액을 가열한 다음 제2 용액을 천천히 넣어서 용해시킴으로써 수행할 수 있다. 제조된 페로브스카이트 전구체 용액은 냉각시켜 결정을 석출시키며, 석출된 결정을 용매로부터 꺼내 반응매로 세척하여 불순물을 제거해준 후 진공에서 건조시킴으로써 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트 결정을 얻을 수 있다.
- [0144] 이때, 상기 반응매는 상기 페로브스카이트 구조를 용해시키지 않는 용매를 사용하는 것이 바람직하며, 이러한 반응매로는 클로로포름, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌, 아세톤, 시클로헥세인, 벤젠, 메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜, 2-프로판올, 테트라하이드로퓨란, 아세트나이트릴, 벤조나이트릴 또는 이들의 조합을

사용할 수 있다.

[0146] 본 발명에 따르면, 카이랄 유기 양이온과 금속 이온 및 할라이드 이온을 포함하는 페로브스카이트에 자성을 가지는 금속 이온을 특정 함량으로 도핑함으로써 카이랄 특성과 함께 극저온에서 뿐만 아니라 상온 및 고온에서도 자성을 가지며, 독성을 갖는 Pb를 포함하지 않으므로, 환경 친화적인 물질로서 MRI를 포함하는 스핀트로닉스 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

[0148] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 제조예(example) 및 실험예를 제시한다. 다만, 하기의 제조예 및 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 제조예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0150] **제조예 1-5: 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트 결정의 제조**

[0151] **[제조예 1: (R-/S-MBA)₁In₁I₄ 결정의 제조]**

[0152] 용액 온도 저하 성장법(solution temperature-lowering method)을 통해 (R-/S-MBA)₁In₁I₄ 결정을 합성하였다.

[0153] 구체적으로, 산 용매에 금속 할라이드를 녹여 제1 용액을 준비하였다. 이 때 산 용매로서 아이오딘화 수소산(HI)을 사용하고, 금속 할라이드로서 인듐 옥사이드(In₂O₃) 분말을 사용하였다.

[0154] 그리고 상기 산 용매에 카이랄 유기물이 녹아있는 제2 용액을 준비하였다. 이 때의 산 용매는 아이오딘화 수소산(HI)을 사용하였고, 상기 카이랄 유기물은 R-/S-메틸벤질아민(R-/S-methylbenzylamine)을 사용하였다.

[0155] 다음으로, 가열된 채로 충분히 교반하여 불순물이 남아있지 않은 제1 용액에 제2 용액을 천천히 넣어주어 금속 할라이드 페로브스카이트의 전구체 용액을 완성하였다. 그 다음에, 상기 전구체 용액을 교반을 멈춘 상태로 온도를 실온으로 냉각하여 결정을 석출시켰다. 석출된 결정을 용매로부터 꺼내 반응매인 클로로벤젠으로 씻어 불순물을 제거해준 후 진공에서 6시간 동안 건조시켜 (R-/S-MBA)₁In₁I₄ 결정을 얻었다. 이때 얻어진 (R-/S-MBA)₁In₁I₄ 결정의 크기는 약 1~500 mm이다.

[0157] **[제조예 2: (R-/S-MBA)₁In_{0.8}Fe_{0.2}I₄ 결정의 제조]**

[0158] 제조예 1에 있어서, 상기 제1 용액에서, 산 용매로서 아이오딘화 수소산(HI)을 사용하고, 금속 할라이드로서 인듐 옥사이드(In₂O₃) 분말과 산화 철(Fe₂O₃) 분말의 몰비를 0.8:0.2로 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 수행하여 (R-/S-MBA)₁In_{0.8}Fe_{0.2}I₄ 결정을 얻었다.

[0160] **[제조예 3: (R-/S-MBA)₁In_{0.6}Fe_{0.4}I₄ 결정의 제조]**

[0161] 제조예 2에 있어서, 상기 금속 할라이드로서 인듐 옥사이드(In₂O₃) 분말과 산화 철(Fe₂O₃) 분말의 몰비를 0.6:0.4로 사용한 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 수행하여 (R-/S-MBA)₁In_{0.6}Fe_{0.4}I₄ 결정을 얻었다.

[0163] **[제조예 4: (R-/S-MBA)₁In_{0.4}Fe_{0.6}I₄ 결정의 제조]**

[0164] 제조예 2에 있어서, 상기 금속 할라이드로서 인듐 옥사이드(In₂O₃) 분말과 산화 철(Fe₂O₃) 분말의 몰비를 0.4:0.6으로 사용한 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 수행하여 (R-/S-MBA)₁In_{0.4}Fe_{0.6}I₄ 결정을 얻었다.

[0166] **[제조예 5: (R-/S-MBA)₁In_{0.2}Fe_{0.8}I₄ 결정의 제조]**

[0167] 제조예 2에 있어서, 상기 금속 할라이드로서 인듐 옥사이드(In₂O₃) 분말과 산화 철(Fe₂O₃) 분말의 몰비를 0.2:0.8로 사용한 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 수행하여 (R-/S-MBA)₁In_{0.2}Fe_{0.8}I₄ 결정을 얻었다.

[0169] <분석>

[0170] 도 6은 본 발명의 제조예 1 내지 5에 따른 (R-/S-MBA)₁In_{1-x}Fe_xI₄ (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6 및 0.8) 결정들의 사진을 나타낸다.

[0171] 도 6에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법에 의해 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트 결정

이 제조됨을 확인하였다. 상기 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트 결정은 바늘의 형태를 나타내었고, 철의 비율이 증가할수록 결정의 색깔이 진한 갈색으로 변화함을 확인하였다.

[0173] 도 7은 본 발명의 제조예 1 내지 5에 따른 $(R-/S-MBA)_1In_{1-x}Fe_xI_4$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$ 및 0.8)의 결정구조를 나타낸다. 상기 결정구조는 상기 제조예 1 내지 5에서 제조된 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트 결정들을 단결정 x-선 회절 분석기의 중앙에 위치시키고 각도를 돌려가며 측정하였다.

[0174] 도 7에 나타난 바와 같이, 상기 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트 결정은 0차원의 격자 형태를 가지는 것을 확인하였다.

[0176] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 $(R-/S-MBA)_1In_{1.0}I_4$, $(R-/S-MBA)_1In_{0.6}Fe_{0.4}I_4$ 및 $(R-/S-MBA)_1In_{0.2}Fe_{0.8}I_4$ 결정들의 열중량 분석 데이터이다. 상기 열중량 분석은 상기 제조예 1 내지 5에서 제조된 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트 결정들을 은(Ag) 쟁반위에 놓고 열중량분석기의 설정 온도를 상온에서부터 700 섭씨온도까지로 설정하여 무게의 감소를 측정하였다.

[0177] 도 8에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 자성을 갖는 금속 이온, 예컨대 Fe 이온을 도핑함으로써 물질의 열에 대한 안정성이 향상되었으며, 카이랄 페로브스카이트의 결합 세기가 증가함을 확인하였다.

[0179] [실험예 1 : 페로브스카이트 결정의 카이랄 특성 측정]

[0180] 본 발명에 따른 페로브스카이트 결정의 카이랄 특성을 알아보기 위하여, 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0181] 구체적으로, 상기 제조예 1 내지 5에서 제조된 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트 결정들을 메탄올에 녹인 후 스핀코팅을 이용하여 기판 상에 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트 박막을 제조하였다. 이후, 상기 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트 박막을 원편광 이색성 기계에 위치시킨후 측정 범위를 250~600nm로 설정하여 광학적 특성을 측정하여 도 5에 나타내었다.

[0182] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 $(R-/S-MBA)_1In_{1.0}I_4$, $(R-/S-MBA)_1In_{0.6}Fe_{0.4}I_4$ 및 $(R-/S-MBA)_1In_{0.2}Fe_{0.8}I_4$ 결정들의 원편광 이색성 특징을 나타낸 그래프와 자외선-가시광선(UV-Vis) 분광 광도계 측정 데이터이다.

[0183] 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 자성을 갖는 금속 이온, 예컨대 Fe 이온의 도핑과 상관없이 카이랄 유기 양이온이 흡수하는 300 nm 이하의 파장뿐만 아니라 300 nm 이상의 파장에서 원편광의 흡수 및 원편광 이색성이 나타남으로써 페로브스카이트 내에 카이랄 전이가 일어남을 확인함으로써, 카이랄 특성이 유지됨을 확인할 수 있다.

[0185] [실험예 2 : 페로브스카이트 결정의 자성 특성 측정]

[0186] 본 발명에 따른 페로브스카이트 결정의 자성 특성을 알아보기 위하여, 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0187] 구체적으로, 상기 제조예 1 내지 5에서 제조된 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트 결정들을 전자 스핀 공명기 안에 넣고 자기장을 연속적으로 변화시켜주며 전자 스핀 공명기 데이터를 측정하여 도 9에 나타내었다.

[0188] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 $(R-/S-MBA)_1In_{1.0}I_4$ 과 $(R-/S-MBA)_1In_{0.2}Fe_{0.8}I_4$ 결정들의 자성을 측정한 전자 스핀 공명기 데이터이다.

[0189] 도 9에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 자성을 갖는 금속 이온, 예컨대 Fe 이온을 도핑시, 홀전자를 가지는 Fe 이온이 기존 금속 이온인 In 이온 자리를 대체해 들어가 자성 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0191] 다음으로, 상기 제조예 1 내지 5에서 제조된 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트 결정들을 시료진동식 자속계에 넣고 데이터를 측정하여 도 10에 나타내었다.

[0192] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 $(R-/S-MBA)_1In_{1-x}Fe_xI_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ 및 0.8) 결정들의 시료진동식 자속계 측정 데이터이다.

[0193] 도 10에 나타난 바와 같이, 자성 금속 이온, 예컨대 Fe 이온의 도핑 함량이 20%($x=0.2$) 이상에서 도핑 함량이 높을수록 자속계의 수치가 증가함으로써 자성 특성이 나타남을 확인하였다.

- [0194] 따라서, 본 발명에 따른 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 자성 금속 이온을 20% 이상 함유함으로써 자성 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0196] 다음으로, 상기 제조예에서 제조된 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트 결정 중에서 철 함량이 가장 높은 제조예 5에서 제조된 (R-/S-MBA)₁In_{0.2}Fe_{0.8}I₄ 결정을 자화율 측정 시스템 기계 가운데에 위치시킨 후 자기장의 세기 및 온도를 변화시키며 자화율을 측정하여 각각 도 11 및 도 12에 나타내었으며, 브릴루앙 식을 통해 피팅하여 도 13에 나타내었다.
- [0197] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 (R-/S-MBA)₁In_{0.2}Fe_{0.8}I₄ 결정에 대하여 300K에서 자기장을 -10,000 Oe에서 10,000 Oe로 연속적으로 변화를 주며의 자기장 세기에 따른 자화율의 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0198] 도 11에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 상온에서도 히스테리시스를 나타내며 복합적인 자성을 가지는 것을 확인하였다.
- [0199] 구체적으로, 도 11에 나타난 바와 같이 (R-/S-MBA)₁In_{0.2}Fe_{0.8}I₄ 결정은 자기장의 인가 후, 제거하여도 잔류 자화가 남아 H=0에서 자기 모멘트(magnetic moment)가 0이 아님을 나타내는 히스테리시스를 가지는 강자성(Ferromagnetic)의 특성을 가지는 것을 확인하였다.
- [0200] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 (R-/S-MBA)₁In_{0.2}Fe_{0.8}I₄ 결정에 대하여 자기장을 500 Oe로 고정시킨 후 380K부터 4K까지 온도 변화를 주며 온도에 따른 자화율의 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0201] 도 12에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 380K부터 4K까지 모든 측정온도 범위에서 자성을 가지고, 온도가 감소할수록 자성이 온도에 반비례하여 변곡점 없이 점진적으로 증가하는 특성인 상자성(Paramagnetic)의 특성을 가짐을 확인함으로써, 상기 도 11에서 확인한 강자성의 특성에 추가로 상자성 특성까지 가지고 있는 복합적인 자성을 가지는 것을 확인하였다.
- [0202] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 (R-/S-MBA)₁In_{0.2}Fe_{0.8}I₄ 결정의 자화율을 브릴루앙 식을 통해 피팅한 그래프이다. 구체적으로, 제조예 5에서 제조된 (R-/S-MBA)₁In_{0.2}Fe_{0.8}I₄ 결정을 자화율 측정 시스템 기계 가운데에 위치시킨 후 2, 4, 6, 8, 10, 15K로 각각 온도를 고정시킨 후 2T에서 6.5T 까지 자기장의 변화를 주며 자화율을 측정하였다.
- [0203] 그 결과, 도 13에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 자기장에 반응하여 온도가 내려감에 따라 결정의 총 각 운동량이 2.5에서 1.5로 변화하는 것을 확인함으로써, 자성을 가지는 것을 확인하였다.
- [0205] **[실험예 3 : 페로브스카이트 결정의 MRI (magnetic resonance imaging) 신호 측정]**
- [0206] 본 발명에 따른 페로브스카이트 결정의 MRI 조영제로서의 적용가능성을 알아보기 위하여, 다음과 같은 실험을 수행하였다.
- [0207] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 (R-/S-MBA)₁In_{0.2}Fe_{0.8}I₄를 6.25, 12.5, 25, 50 mg/ml로 시험셀에 넣은 후, 이를 MRI 장비의 머리 코일에 넣고 도 14에 나타난 바와 같이 7T의 자기장을 걸어주어 무질서하게 배열된 ¹H 양성자의 스핀(spin)들을 자기장에 평행한 방향으로 배열을 시켜주었다.
- [0208] 다음으로, 도 15에 나타낸 바와 같이, 자기장에 평행한 방향으로 배열된 ¹H 양성자의 스핀들에 방사주파수(Radio frequency)를 순간적으로 가해주어, 가해주었던 자기장에 의해 z축으로 배열된 ¹H 양성자 스핀들의 자화성분을 X-Y 평면의 Y 축에 정렬시켜주었다.
- [0209] 다음으로, 도 16, 17과 18에 나타낸 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 (R-/S-MBA)₁In_{0.2}Fe_{0.8}I₄ 결정의 T₁ 이완시간과 T₂ 이완시간을 측정하였다.
- [0210] 구체적으로, 방사 주파수 흡수 이후 X-Y 평면의 Y 축에 정렬한 후 스스로 에너지가 감쇠하거나 주변 스핀들에게 에너지를 방출하며, 자기장에 의해 배열되었을 때의 z축 자화성분(Mz) 값으로 돌아오는 과정에서 Mz가 처음값의 63%로 돌아올 때까지 걸리는 시간을 통해 T₁ 이완시간을 측정하였으며, 가해진 자기장에 의해 z축으로 배열된 ¹H 양성자 스핀의 자화성분이 방사 주파수 흡수 이후 X-Y 평면의 Y 축에 정렬한 후 스스로 에너지가 감쇠하거나 주

변 스핀들에게 에너지를 방출하며 스핀(spin)의 y축 방향의 자화성분 (My)이 방사 주파수 흡수 후 처음 My값의 37%로 지수 함수적으로 감소 할 때까지 걸리는 시간을 통해 T₂ 이완시간을 측정하였다.

[0211] 그 결과, 본 발명의 일 실시예에 따른 (R-/S-MBA)₁In_{0.2}Fe_{0.8}I₄ 결정의 T₁ 이완시간과 T₂ 이완시간을 측정한 자기 공명 이미지를 도 18에 나타내었고, T₁과 T₂를 역수를 취하여 r₁=1/T₁ 과 r₂=1/T₂ 로 플로팅한 이완율 (relaxation rate)을 도 19에 나타내었다.

[0212] 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 (R-/S-MBA)₁In_{0.2}Fe_{0.8}I₄ 결정의 자기 공명 이미지의 T₁ 강조영상과 T₂ 강조 영상이고, 도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 (R-/S-MBA)₁In_{0.2}Fe_{0.8}I₄ 결정의 농도에 따른 r₁=1/T₁ 과 r₂=1/T₂ 를 플로팅한 그래프이다.

[0213] 도 18에서 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트는 T₁ 강조영상과 T₂ 강조영상에서 모두 신호를 나타냄으로써 MRI 측정에서 감지 가능한 신호가 나타남을 확인하였다.

[0214] MRI 조영제는 목표로 하는 특정 조직의 신호강도에 변화를 주어 명확하게 보이게 하는 역할을 한다. 조영제의 종류로는 2가지로, 첫번째는 양성 조영제 (positive contrast agent)이며 특정 조직을 물과 비교하여 더 밝게 신호를 나타나게 하고, 두 번째로는 음성 조영제(negative contrast agent)이며 특정 조직을 물과 비교하여 더 어둡게 신호를 나타나게 한다. 양성 조영제는 MRI 영상에서 신호를 증가시켜야 하기 때문에 T₁ 시간이 짧아, r₁ 값이 커야하며 결론적으로는 조영제의 r₂/r₁이 1과 2 사이의 값을 나타내야한다. 이와 반대로, 음성 조영제 (negative contrast agent)는 MRI 영상에서 신호를 감소시켜야 하므로 T₂ 시간이 짧아 r₂ 값이 커야 하며 결론적으로는 조영제의 r₂/r₁이 2 초과인 값을 나타내야 한다.

[0215] 따라서, 도 19의 r₁과 r₂를 플로팅한 그래프의 결과로써 r₂/r₁의 값이 2.0 초과인 값을 나타내어 본 발명에 따른 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트가 음성 조영제로써 적용가능함을 확인하였다.

[0216] 도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 (R-/S-MBA)₁In_{0.2}Fe_{0.8}I₄ 결정의 원소 분포를 측정한 데이터이다. 결정 내부에 MBA 유기 암모늄의 N 원소와, 중심 금속인 In 및 Fe, 그리고 I가 균일하게 분포되어 있다. 이를 통해, Fe이 In 자리에 잘 도핑되어 있는 것을 알 수 있다.

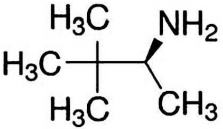
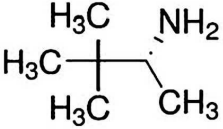
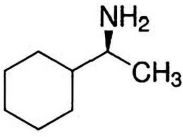
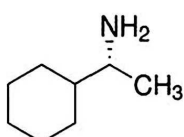
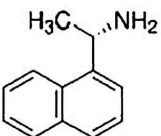
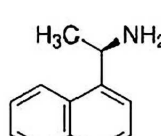
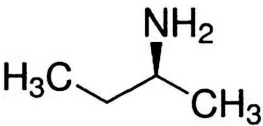
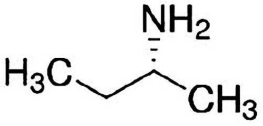
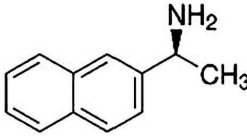
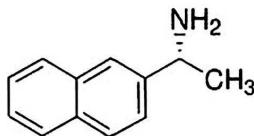
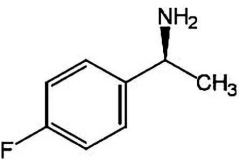
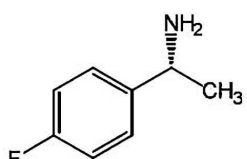
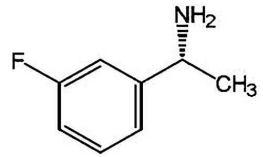
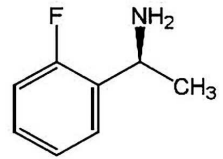
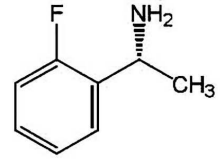
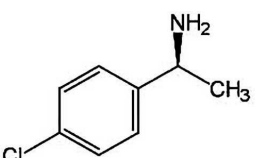
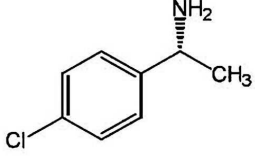
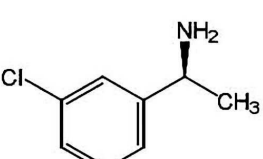
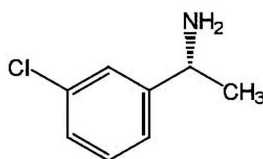
[0218] [제조예 6~41]

[0219] 제조예 1에 있어서, 상기 제2 용액에서, 상기 카이랄 유기 양이온의 재료인 카이랄 유기물로서 하기 표 1 및 표 2에 개시된 카이랄 유기물을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 수행하여 자성을 갖는 카이랄 비납계 금속 할라이드 페로브스카이트 결정을 얻었다.

표 1

[0220]

구분	카이랄 유기물	
	(S)-form	(R)-form
제조예 6		
제조예 7		
제조예 8		

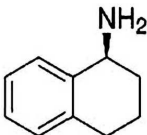
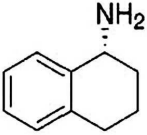
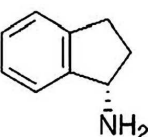
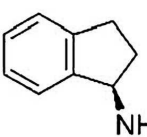
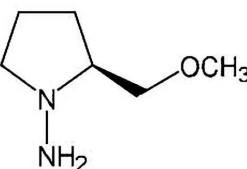
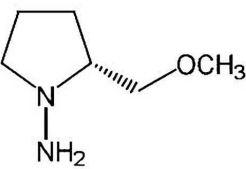
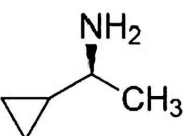
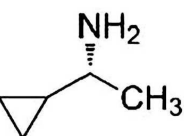
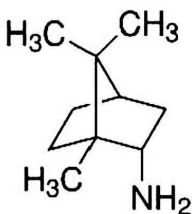
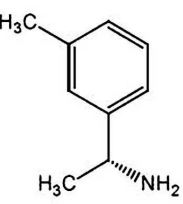
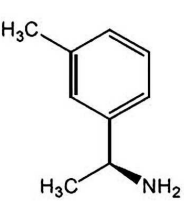
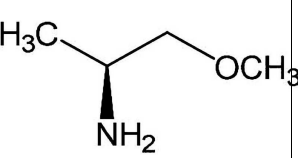
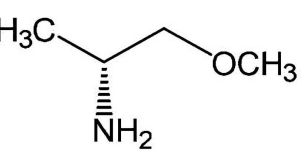
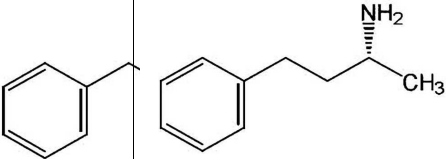
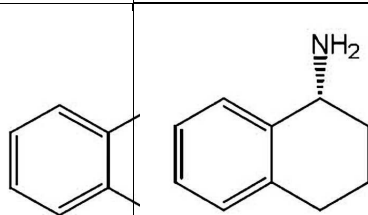
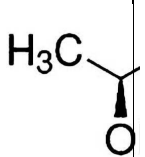
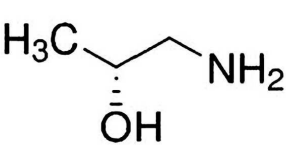
제조예 9		
제조예 10		
제조예 11		
제조예 12		
제조예 13		
제조예 14		
제조예 15		
제조예 16		
제조예 17		
제조예 18		

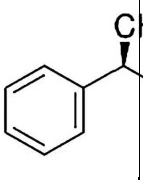
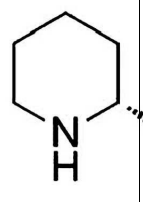
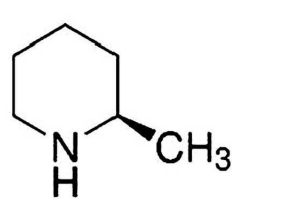
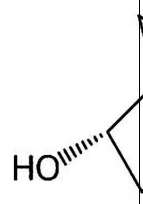
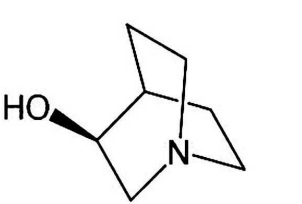
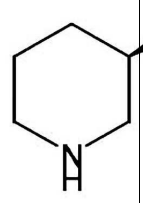
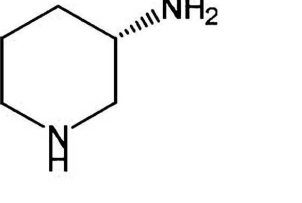
제조예 19		
제조예 20		
제조예 21		
제조예 22		
제조예 23		
제조예 24		
제조예 25		

표 2

구분	카이랄 유기물	
	(S)-form	(R)-form
제조예 26		
제조예 27		

[0221]

제조예 28		
제조예 29		
제조예 30		
제조예 31		
제조예 32		
제조예 33		
제조예 34		
제조예 35		
제조예 36		
제조예 37		

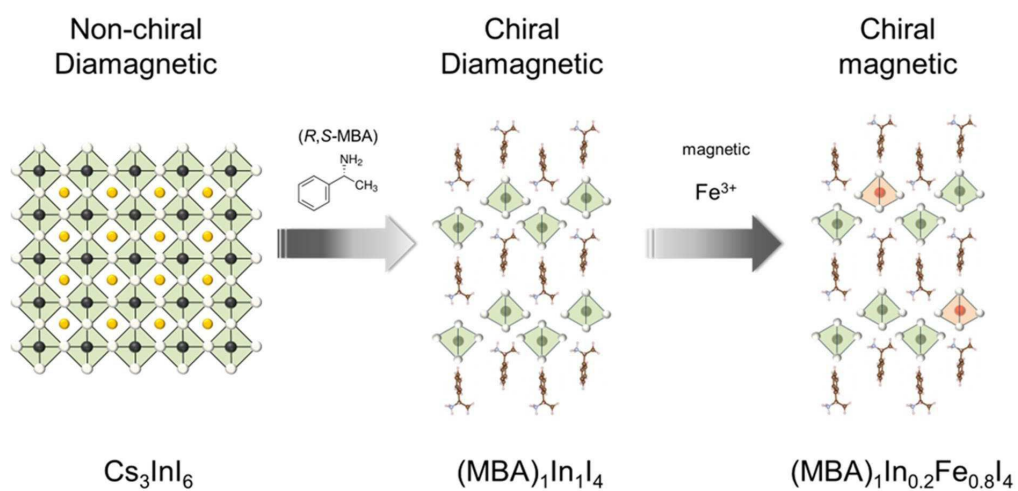
제조예 38		
제조예 39		
제조예 40		
제조예 41		

[0222]

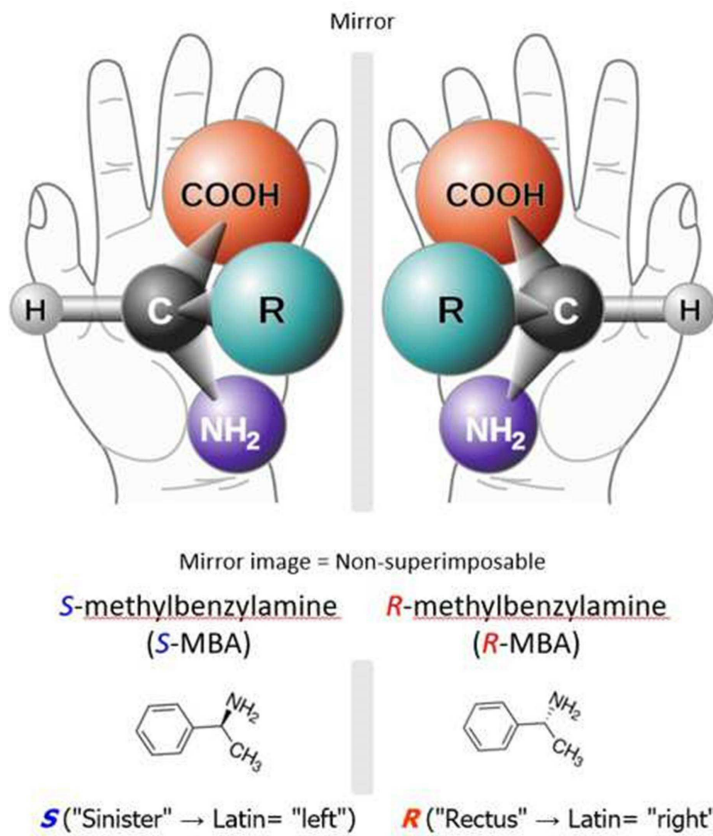
이상 본 발명을 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 본 발명은 상기 실시예에 제한되지 않는다는 것을 이해하여야 한다. 본 발명은 후술하는 특허청구범위 내에서 상기 실시예를 다양하게 변형 및 수정할 수 있으며, 이들은 모두 본 발명의 범위 내에 속하는 것이다. 따라서, 본 발명은 특허청구범위 및 그 균등물에 의해서만 제한된다.

도면

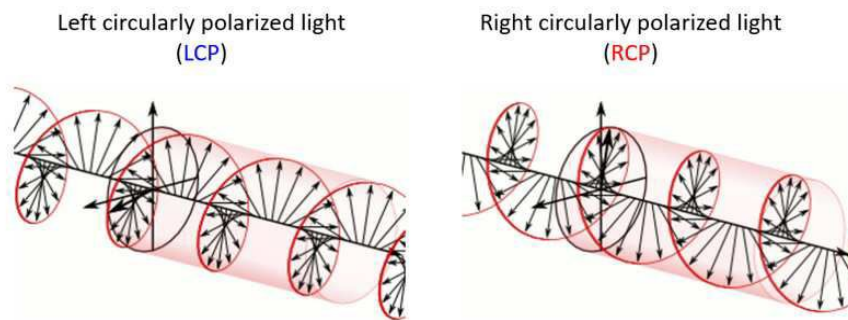
도면1



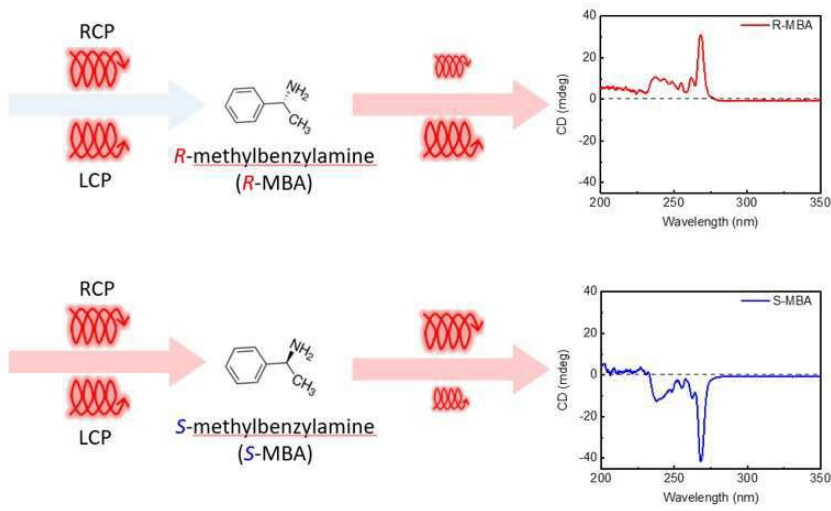
도면2



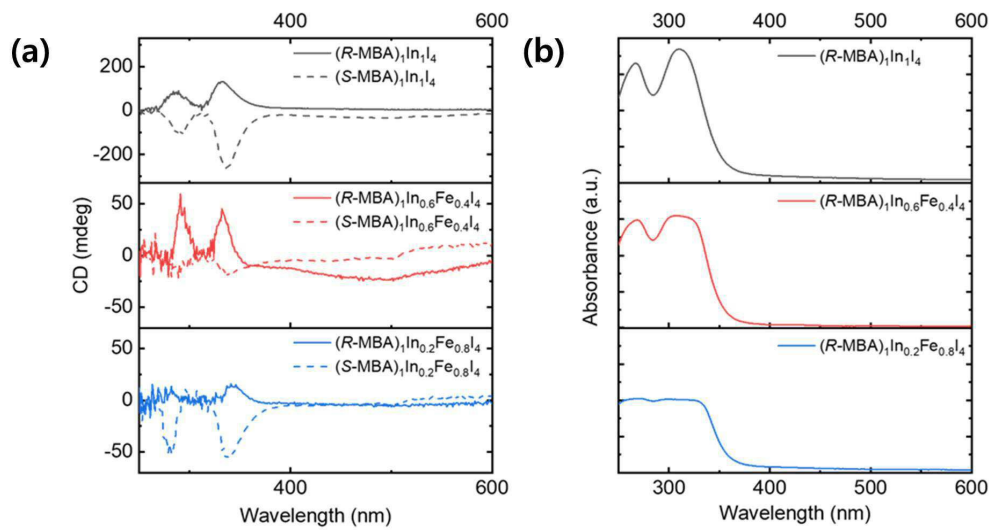
도면3



도면4



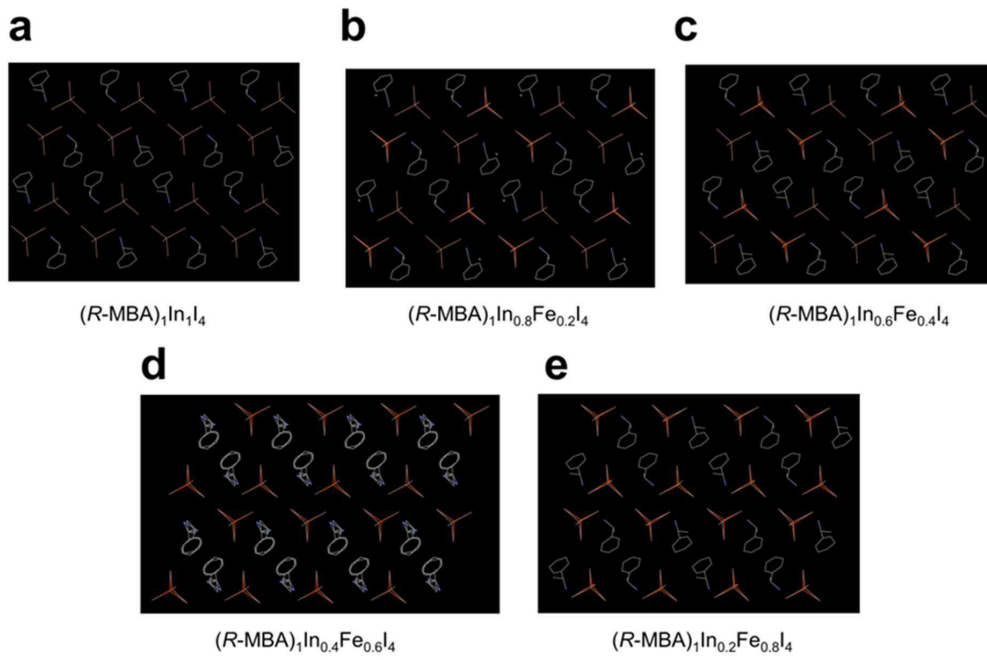
도면5



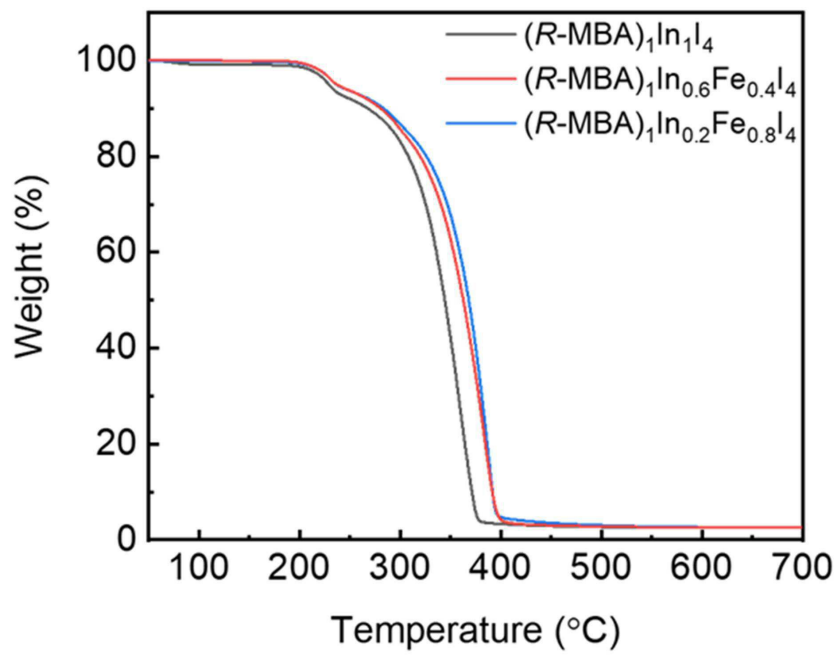
도면6



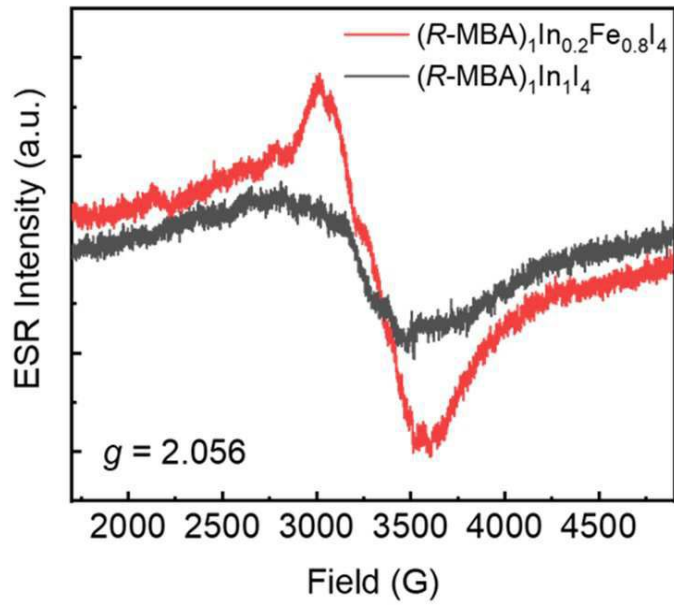
도면7



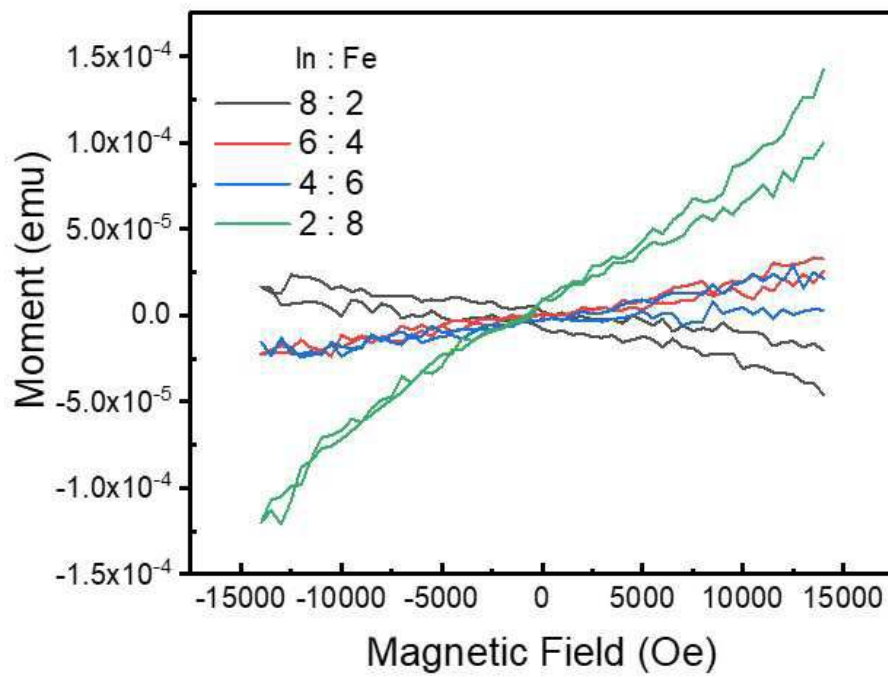
도면8



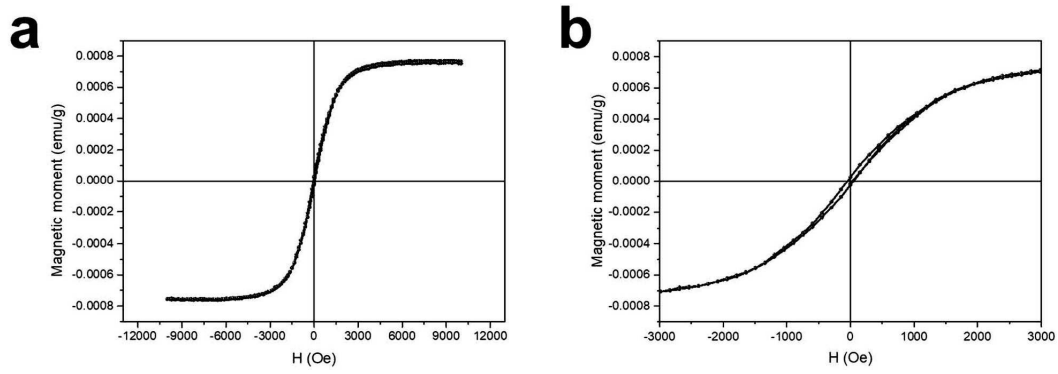
도면9



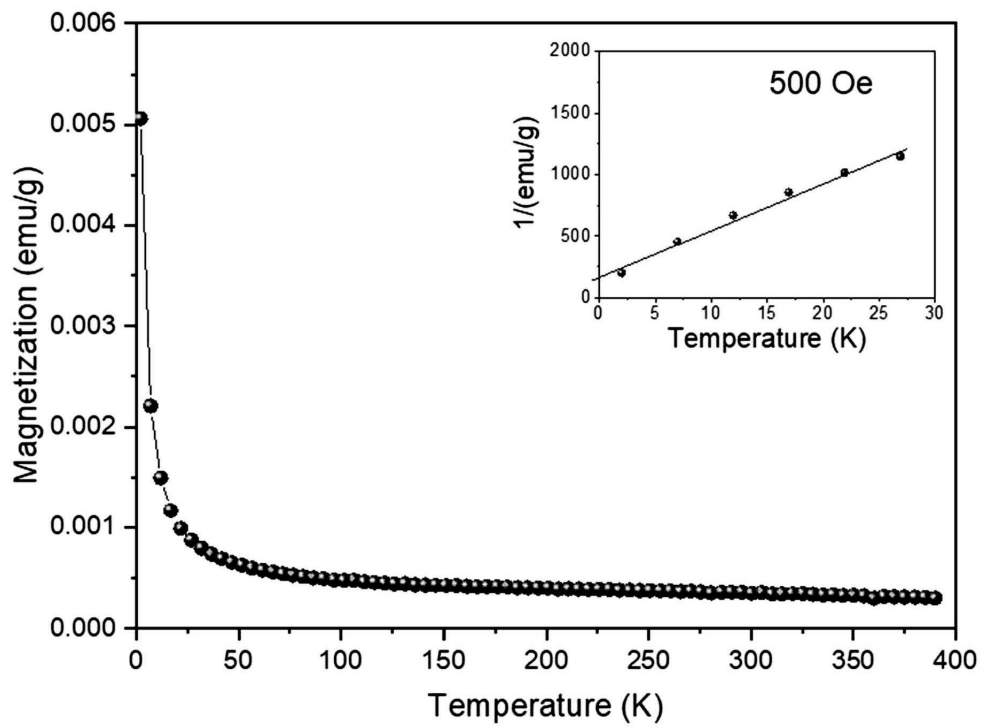
도면10



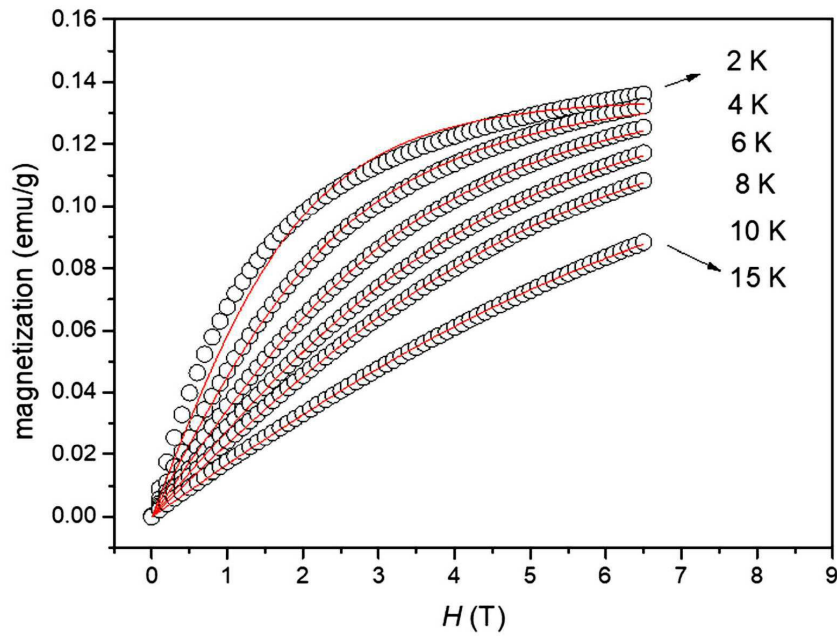
도면11



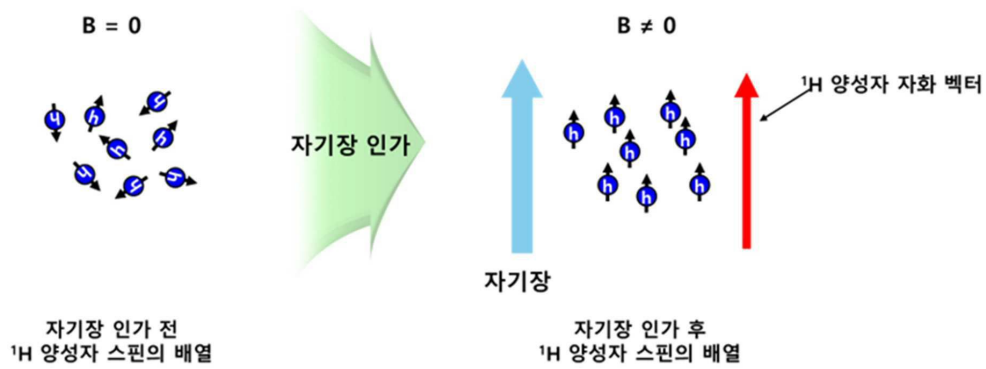
도면12



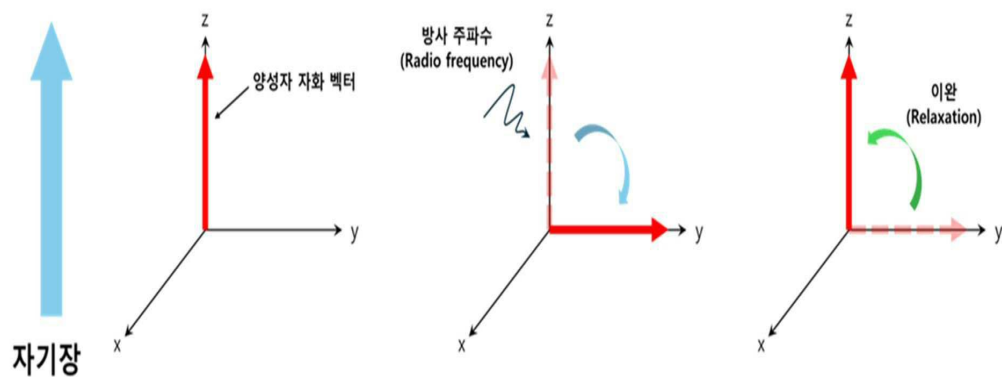
도면13



도면14

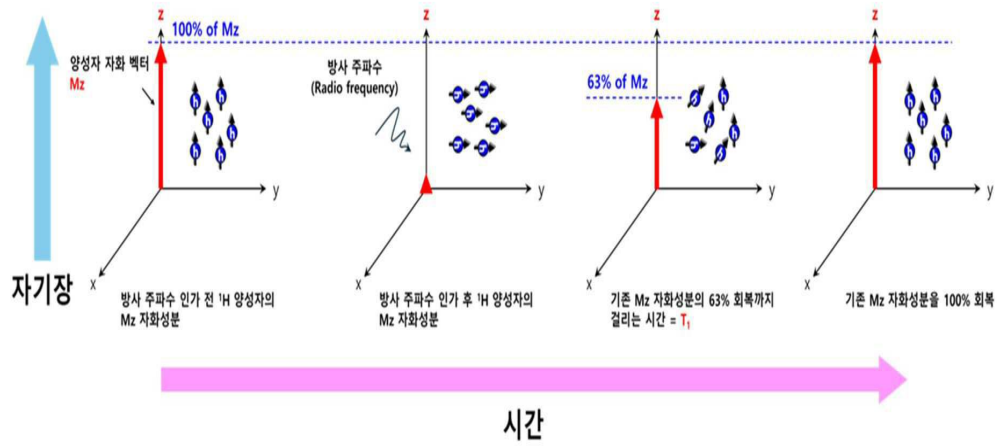


도면15



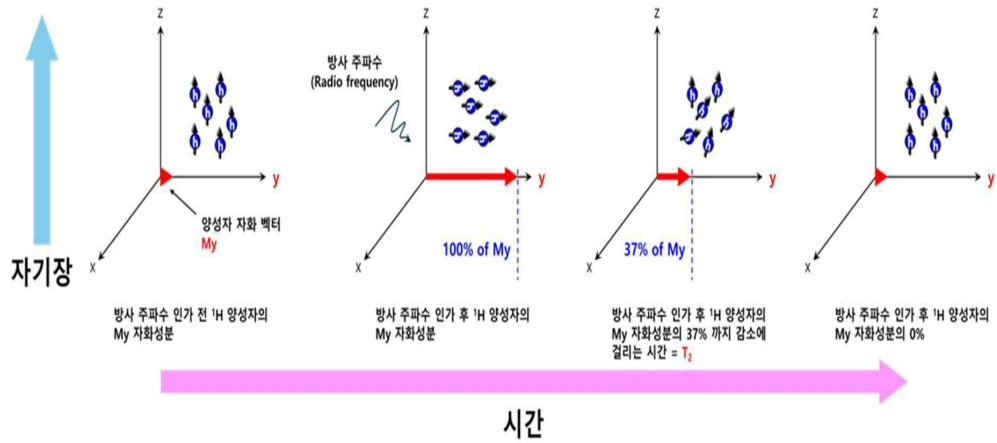
도면16

T₁ 이완시간

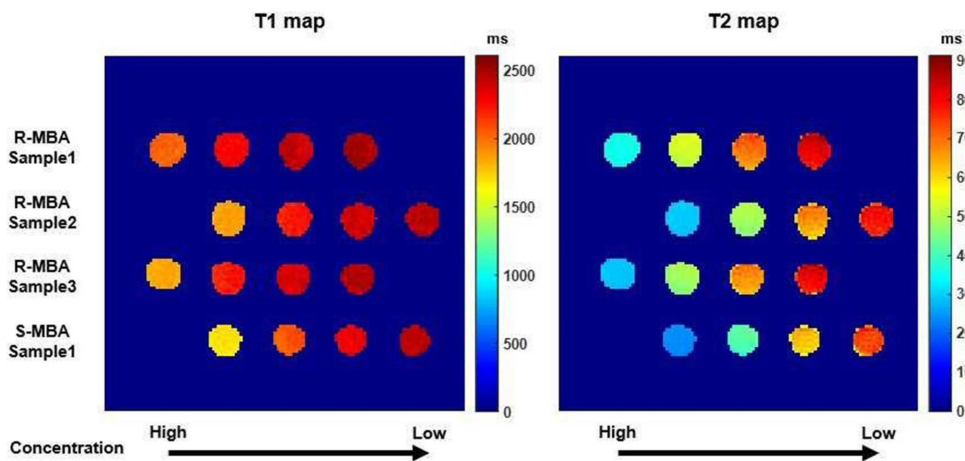


도면17

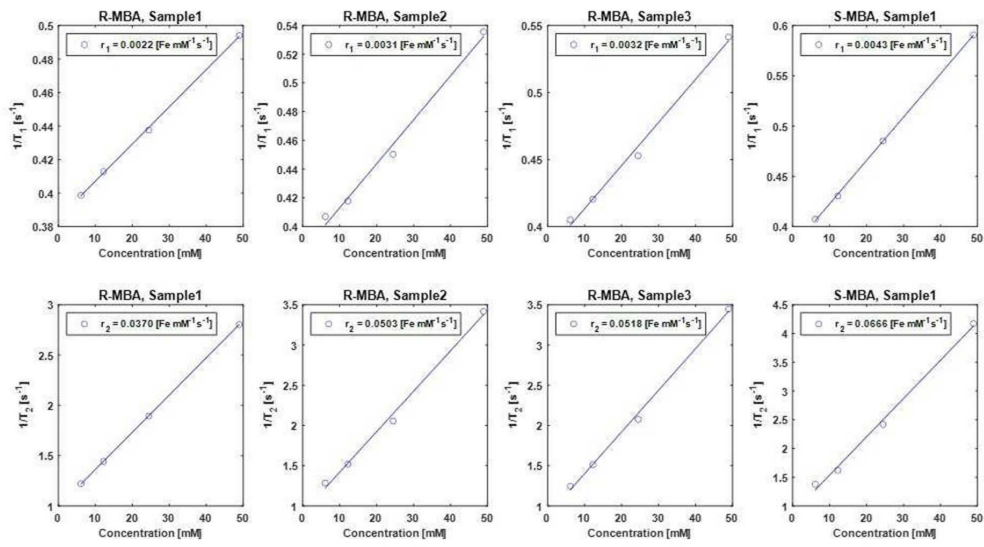
T₂ 이완시간



도면18



도면19



도면20

