(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월28일
(11) 등록번호 10-2305769
(24) 등록일자 2021년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/48 (2006.01) *C08F 12/08* (2006.01)
C08F 2/01 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
C08F 20/14 (2006.01) *C08F 20/44* (2006.01)
C08F 6/00 (2006.01) *C09K 11/02* (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 2/48 (2013.01)
C08F 12/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0048231
(22) 출원일자 2020년04월21일
심사청구일자 2020년04월21일
(56) 선행기술조사문헌
WO2019177537 A1
CN110846028 A
CN209465034 U
KR101824679 B1

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
박범준
기도 수원시 영통구 봉영로 1526, 712동 303호(영통동, 살구골 진덕,서광,성지,동아 아파트)
임상혁
경기도 화성시 동탄순환대로21길 53, 1314동 301호(청계동, 롯데캐슬 알바트로스)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김연권

전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 하승규

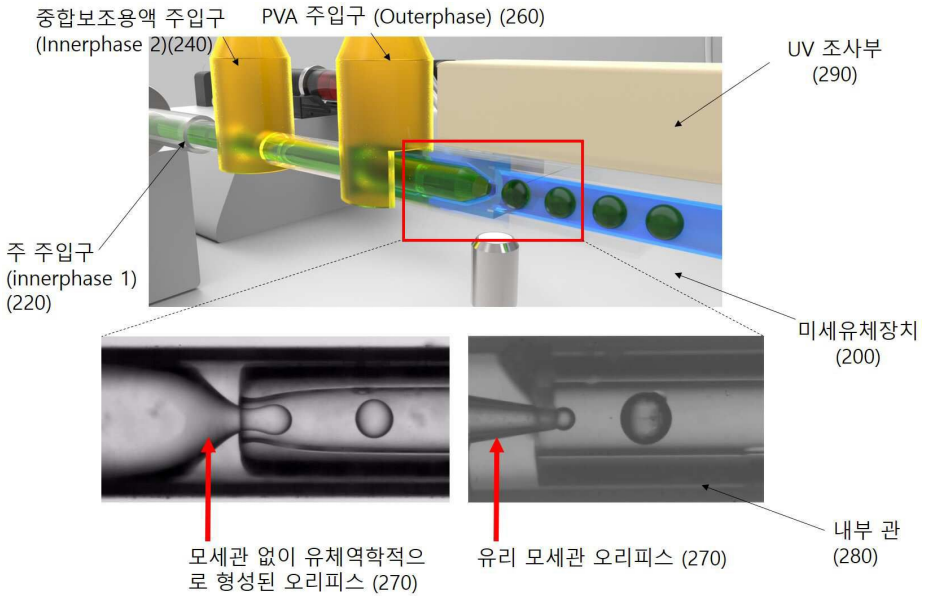
(54) 발명의 명칭 **페로브스카이트-고분자 복합체 및 미세유체장치를 활용한 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 페로브스카이트-복합체 및 이를 제조하는 방법에 대하여 개시한다. 본발명의 실시예에 따라 페로브스카이트 전구체, 광 중합 단량체 및 디메틸폼아미드(dimethylformamide, DMF)를 포함하는 페로브스카이트 용액을 준비하는 단계; 양이온 광 개시제를 포함하는 중합보조용액을 준비하는 단계; 폴리 비닐 알코올을 포함하는 폴리

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2b



비닐 알코올 용액을 준비하는 단계; 상기 페로브스카이트 용액, 상기 중합보조용액 및 상기 폴리 비닐 알코올 용액을 미세유체장치의 삽입부에 삽입하는 단계; 상기 미세유체장치에 삽입된 상기 폴리 비닐 알코올 용액은 상기 미세유체장치의 내부관으로 방출되는 단계; 상기 미세유체장치에 삽입된 상기 페로브스카이트 용액 및 상기 중합보조용액이 상기 미세유체장치의 오리피스부를 통해 상기 미세유체장치의 내부관으로 방출되면서 에멀젼을 생성하는 단계; 및 상기 미세유체장치의 내부관에 자외선을 조사하여 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류
C08F 2/01 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
C08F 20/14 (2013.01)
C08F 20/44 (2013.01)
C08F 6/006 (2013.01)
C09K 11/02 (2013.01)
C09K 11/08 (2013.01)

(72) 발명자
김경학
경기도 수원시 영통구 청명로59번길 7-1, 302호(영통동)

박종욱
서울특별시 강남구 남부순환로363길 30, 103동 1004호(도곡동, 도곡쌍용예가아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711115319
과제번호 NRF-2014R1A5A1009799
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공분야기초연구사업/선도연구센터지원사업/이공학분야(S/ERC)
연구과제명 ERC-결정기능화공정기술센터
기 여 율 33.4/100
과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
연구기간 2014.05.01 ~ 2021.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711092227
과제번호 NRF-2020M3A7B4002030
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발사업/나노소재원천기술개발사업
연구과제명 용액공정용 할라이드계 페로브스카이트 발광다이오드 소재 및 소자 개발
기 여 율 33.3/100
과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
연구기간 2017.06.01 ~ 2022.05.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711113222
과제번호 NRF-2020R1A2B5B01001949
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공분야기초연구사업/중견후속연구
연구과제명 상전이 촉매반응과 미세교반 시스템을 활용한 바이오 연료 업그레이드 반응 효율성 개선 연구
기 여 율 33.3/100
과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
연구기간 2020.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

오리피스부 및 내부관을 포함하는 미세유체장치를 활용하여 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 방법에 있어서,

디메틸폼아미드(dimethylformamide, DMF) 및 광 중합 단량체를 포함하는 페로브스카이트 용액을 준비하는 단계;

양이온 광 개시제 및 가교제를 포함하는 중합보조용액을 준비하는 단계;

폴리 비닐 알코올을 포함하는 폴리 비닐 알코올 용액을 준비하는 단계;

상기 페로브스카이트 용액, 상기 중합보조용액 및 상기 폴리 비닐 알코올 용액을 미세유체장치의 삽입부에 삽입하는 단계;

상기 미세유체장치에 삽입된 상기 폴리 비닐 알코올 용액은 상기 미세유체장치의 내부관으로 방출되는 단계;

상기 미세유체장치에 삽입된 상기 페로브스카이트 용액 및 상기 중합보조용액이 상기 미세유체장치의 오리피스부를 통해 상기 미세유체장치의 내부관으로 방출되면서 에멀젼을 생성하는 단계; 및

상기 미세유체장치의 내부관에 자외선을 조사하여 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 단계를 포함하고,

상기 자외선 조사로 상기 중합보조용액의 양이온 광 개시제가 상기 페로브스카이트 용액의 광 중합 단량체와 반응하여 고분자 중합체를 생성하고,

상기 생성된 고분자 중합체가 혐수성 또는 소수성 물성을 가지고 있어, 상기 페로브스카이트에 물 분자의 유입을 차단하여 수분 저항성을 가지는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 용액은, 디메틸폼아미드(dimethylformamide, DMF)와 페로브스카이트 전구체를 포함하는 제1 용액 및 광 중합 단량체와 올레익산(oleic acid)을 포함하는 제2 용액이 혼합된 것을 특징으로 하는 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 디메틸폼아미드(dimethylformamide, DMF)와 상기 광 중합 단량체는 1:3 내지 0.5:10의 부피%로 혼합되는 것을 특징으로 하는 하는 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 미세유체장치의 내부관에서 상기 폴리 비닐 알코올 용액은 상기 에멀젼에 존재하는 상기 디메틸폼아미드(dimethylformamide, DMF)를 제거하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 미세유체장치의 내부관에 자외선을 조사하는 단계에서

상기 자외선 조사하는 광원의 출력은 2W 내지 8W 인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 용액 및 상기 중합보조용액의 미세유체장치 삽입 비율은 2:8~3:7의 부피비 인 것을 특징으로 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 광 중합 단량체는 아크릴로니트릴(Acrylonitrile), 메틸아크릴로나이트릴 (methylacrylonitrile), 에틸 메타아크릴레이트(Ethyl methacrylate) 및 스타일렌(Styrene)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트-고분자 복합체에 포함된 페로브스카이트 화합물은 아래의 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 제조방법.

[화학식]

AMX_3

(여기서 A는 1가의 양이온으로 메틸암모늄(Methylammonium, MA), 세슘(Cesium, Cs) 또는 포름아미디늄(Formamidinum, FA)이고, M은 2가 금속 양이온이며, X는 1가 음이온의 할라이드(halide) 이다.)

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수분 저항성을 가지는 페로브스카이트-고분자 복합체 및 미세유체장치를 활용한 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 유기-무기 또는 무기 할라이드 페로브스카이트는 태양 전지에 적용되면서 상용 태양 전지만큼 광전 변환 효율을 가지도록 발전해왔다.

[0004] 이는 페로브스카이트 물질이 직접 밴드 갭에 의한 높은 흡수 계수, 긴 수명에 따른 전하 캐리어의 긴 확산 길이, 작은 엑시톤 결합 에너지에 의한 높은 개방 회로 전압, 저온 용액 가공성 등과 같은 광기 전 특성이 적합하기 때문이다.

[0005] 이러한 특성으로 인해 나노 크기의 페로브스카이트는 발광소자, 광 탐지 센서 및 광전자 장치에서 매우 매력적인 물질이다.

[0006] 다만, 페로브스카이트는 수분에 취약하여 공기 중의 미량의 수분이라도 존재할 경우 광전변화효율이 급격히 감소해 안정성이 떨어진다. 따라서 태양전지뿐만 아니라 광 전자공학, 생의학 및 촉매 분야 등 다양한 분야에서 페로브스카이트를 사용하려면 물이 있는 환경에서도 안정한 성질을 유지하는 게 중요하다.

[0007] 상기와 같은 수분에 대한 안정성을 가지는 종래의 제안된 방법들 중에서, 가장 최신 방법으로는 페로브스카이트 표면의 수산화기(OH-)가 증발된 메틸아민과 만나 표면에 수산화납 보호막을 형성하여 내수성을 가지는 페로브스카이트 물질을 합성하는 방법이 있다.

[0008] 그러나 상기의 방법은 10일 정도의 합성 기간을 가진다는 단점을 가지고 있어 많은 양을 빠르게 대량 생산할 수 없다는 점에 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2020-001443호, "잉크 조성물, 필름 및 디스플레이"

(특허문헌 0002) 한국 등록특허공보 제10-1746296호, "코어-쉘 구조의 페로브스카이트 나노결정입자 발광체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 발광소자"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 수분 저항성을 가지는 페로브스카이트-고분자 복합체 및 미세유체장치를 활용한 이의 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 미세유체장치를 활용하여 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 방법에서, 상기 미세유체장치는 오리피스부 및 내부관을 포함하고, 디메틸폼아미드(dimethylformamide, DMF) 및 광 중합 단량체를 포함하는 페로브스카이트 용액을 준비하는 단계; 양이온 광 개시제를 포함하는 중합보조용액을 준비하는 단계; 폴리 비닐 알코올을 포함하는 폴리 비닐 알코올 용액을 준비하는 단계; 상기 페로브스카이트 용액, 상기 중합보조용액 및 상기 폴리 비닐 알코올 용액을 미세유체장치의 삽입부에 삽입하는 단계; 상기 미세유체장치에 삽입된 상기 폴리 비닐 알코올 용액은 상기 미세유체장치의 내부관으로 방출되는 단계; 상기 미세유체장치에 삽입된 상기 페로브스카이트 용액 및 상기 중합보조용액이 상기 미세유체장치의 오리피스부를 통해 상기 미세유체장치의 내부관으로 방출되면서 에멀젼을 생성하는 단계; 및 상기 미세유체장치의 내부관에 자외선을 조사하여 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 단계를 포함한다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 미세유체장치를 활용하여 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 방법에서, 상기 페로브스카이트 용액은, 디메틸폼아미드(dimethylformamide, DMF)와 페로브스카이트 전구체를 포함하는 제1 용액 및 광 중합 단량체와 올레익산(oleic acid)을 포함하는 제2 용액이 혼합된 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 미세유체장치를 활용하여 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 방법에서, 상기 디메틸폼아미드(dimethylformamide, DMF)와 상기 광 중합 단량체는 1:3 내지 0.5:10의 부피%로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 미세유체장치를 활용하여 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 방법에서, 상기 미세유체장치의 내부관에서 상기 폴리 비닐 알코올 용액은 상기 에멀젼에 존재하는 상기 디메틸폼아미드(dimethylformamide, DMF)를 제거하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 미세유체장치를 활용하여 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 방법에서, 상기 미세유체장치의 내부관에 자외선을 조사하는 단계에서 상기 자외선 조사하는 광원의 출력은 2W 내지 8W 인 것을 특징으로 한다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 미세유체장치를 활용하여 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 방법에서, 상기 페로브스카이트 용액 및 상기 중합보조용액의 미세유체장치 삽입 비율은 2:8 내지 3:7의 부피비 인 것을 특

징으로 한다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 미세유체장치를 활용하여 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 방법에서, 상기 광 중합 단량체는 아크릴로니트릴(Acrylonitrile), 메틸아크릴로나이트릴 (methylacrylonitrile), 에틸 메타아크릴레이트(Ethyl methacrylate) 및 스타일렌(Styrene)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 미세유체장치를 활용하여 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하는 방법에서, 상기 페로브스카이트-고분자 복합체에 포함된 페로브스카이트 화합물은 아래의 화학식 1로 표시된다.

[0022] [화학식]

[0023] AMX_3

[0024] (여기서 A는 1가의 양이온으로 메틸암모늄(Methylammonium, MA), 세슘(Cesium, Cs) 또는 포름아미디늄(Formamidinum, FA)이고, M은 2가 금속 양이온이며, X는 1가 음이온의 할라이드(halide) 이다.)

발명의 효과

[0026] 본 발명의 실시예에 따르면 고분자가 페로브스카이트 화합물을 감싸는 구조의 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하여 제공함으로써 페로브스카이트 화합물에 수분 저항성을 부여할 수 있다.

[0027] 또한 본 발명의 실시예에 따르면 수분 저항성이 부여된 페로브스카이트 화합물을 제공함으로써 물속에서도 발광 효과를 가질 수 있다. 즉, 종래의 페로브스카이트 화합물은 수분에 취약하여 물속에 들어가면 그 구조가 깨져서 본래의 기능을 발휘 할 수 없는 상태가 되지만, 본 발명의 실시예에 따르면 그러한 수분 취약성을 극복하고, 더 나아가 물속에서도 본래의 기능을 할 수 있는 페로브스카이트 화합물을 제공할 수 있다.

[0028] 또한 본 발명의 실시예에 따르면 미세유체장치를 이용하여 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조함으로써 기존의 제조방법에 비해 빠른 속도로 수분 저항성이 부여된 페로브스카이트 화합물을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트-고분자 복합체의 단면도이다.

도 2a는 는 본 발명의 실시예에 따라 제조되는 페로브스카이트-고분자 복합체 제조에 이용하는 미세유체장치의 모식도이며, 도 2b는 본 발명의 실시예에 따라 제조되는 페로브스카이트-고분자 복합체 제조에 이용하는 미세유체장치의 단면도이다.

도 3는 본 발명의 실시예 따라 제조된 페로브스카이트-복합체의 최초 명도와 최종 명도의 결과 그래프이다.

도 4은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트-복합체를 광학 현미경, 형광 현미경 및 주사전사현미경(SEM)으로 촬영한 이미지이다.

도 5 본 발명의 비교예에 따라 제조된 페로브스카이트-복합체의 발광 결과를 도시한 이미지이다.

도 6은 본 발명에 실시예에 따라 제조되는 페로브스카이트-복합체의 실제 제조 과정을 도시한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0032] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0033] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0034] 또한, '또는' 이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현

은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

[0035] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0036] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

[0037] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트-복합체 및 이의 제조방법에 대하여 설명하기로 한다.

[0039] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트-고분자 복합체를 나타낸 도면이다.

[0040] 도 1을 참조하면 본 발명의 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트-고분자 복합체(100)는 페로브스카이트 화합물(110) 및 페로브스카이트 화합물(110)을 감싸고 있는 고분자(120)를 포함한다.

[0041] 페로브스카이트 화합물(110)은 AMX_3의 구조를 가지며 이때 A는 1가의 양이온으로 메틸암모늄(Methylammonium, MA), 세슘(Cesium, Cs) 또는 포름아미디늄(Formamidinum, FA)이고, M은 2가 금속 양이온이며, X는 1가 음이온의 할라이드(halide)를 포함한다.

[0042] 또한 페로브스카이트 화합물(110)은 나노 입자 일 수 있다.

[0043] 고분자(120)는 단량체(monomer)가 중합되서 만들어질 수 있으며, 상기 단량체는 광 중합하여 고분자가 형성되는 단량체를 사용할 수 있다. 구체적으로 고분자(120)는 아크릴로니트릴(Acrylonitrile), 메틸아크릴로나이트릴(methylacrylonitrile) 등의 니트릴 계열, 에틸 메타아크릴레이트(Ethyl methacrylate) 등의 아크릴계열 및 스타일렌(Styrene)으로 이루어진 광 중합 단량체 그룹으로부터 선택되는 어느 하나 이상 일수 있다.

[0045] 페로브스카이트-고분자 복합체(100)는 플라스틱 소재가 물에 안 젖는 것과 같은 고분자(120)의 특성인 혐수성, 또는 소수성(hydrophobic)으로 표현되는 표면 물성을 페로브스카이트 화합물(110)에 적용한 것으로, 상기 폴리스타이렌과 같은 중합체가 물 분자의 유입을 차단하여 내부 포함된 페로브스카이트에 물 분자에 닿지 않도록 하여 수분 저항성을 가지게 되는 것이다.

[0046] 도 2a는 본 발명의 실시예에 따라 페로브스카이트-고분자 복합체가 제조되는 미세유체장치의 모식도이다.

[0047] 도 2a를 참조하면, 상기 페로브스카이트 용액과 중합 보조 용액이 서로 만나서 내상 용액이 되고, 상기 내상 용액이 오리피스로 방출로 방출되면서 상기 폴리 비닐 알코올 용액(PVA)과 만나 내부관을 흘러가면서 UV조사되는 것을 모식화한 도면이다.

[0049] 도 2b는 본 발명의 실시예에 따라 페로브스카이트-고분자 복합체가 제조되는 미세유체장치(200)의 단면도이며 상기 도2a를 보다 자세히 설명한다.

[0050] 도 2b를 참조하면, 미세유체장치(200)는 상기 페로브스카이트 용액(Perovskite 입자용액, styrene/DMF)이 주입되는 주 주입구(Innerphase1)(220), 상기 중합보조용액이 주입되는 보조 주입구(Innerphase2)(240), 상기 폴리 비닐 알코올 용액이 주입되는 외부 주입구(Outerphase)(260)를 가지고, 주 주입구(220)과 보조 주입구(240)에서 들어온 상기 페로브스카이트 용액 및 상기 중합보조용액이 함께 방출되는 오리피스(270), 오리피스(270)와 연결되면서 외부 주입구(260)에서 들어오는 상기 폴리 비닐 알코올 용액이 가득 차는 내부관(280), 내부관(280)의 상부에서 자외선을 조사하는 조사부(290)를 가진다.

[0051] 미세유체 장치(200)는 내부관(280)에 내상 용액을 흘려주면, 내부관(280)의 끝단에 형성된 오리피스(270)에서 내상 용액이 방출된다. 방출된 내상 용액은 외상 용액과 서로 다른 상(phase)을 갖기 때문에 두 용액이 섞이지 않고 구형의 에멀젼 액적(emulsion droplet)을 생성할 수 있다. 이렇게 형성된 구형의 에멀젼 액적은 그릇(dish)에 수집될 수 있다. 이때 오리피스(270)는 유리 모세관으로 구성된 오리피스일 수도 있고, 또는 모세관 없이 유체역학적으로 만들어진 기둥 모양의 오리피스일 수도 있다.

[0052] 상기 내상 용액은 주 주입구(220)와 보조 주입구(240)으로 주입되는 용액을 의미하며, 상기 외상 용액은 외부 주입구(260)으로 주입되는 용액을 의미한다.

[0053] 상기 페로브스카이트 용액은, 상기 광 중합 단량체(Photo-monomers)와 상기 올레익산(oleic acid)을 포함하는 제1 용액 및 디메틸폼아미드(dimethylformamide, DMF)와 상기 페로브스카이트 전구체를 포함하는 제2 용액을 혼

합하여 제조된다.

[0054] 상기 제1 용액의 상기 광 중합 단량체와 상기 올레익산의 부피비는 1:0.1 내지 1:0.02 일수 있다. 이때 상기 광 중합 단량체 1에 대한 상기 올레익산의 부피가 0.004 미만일 경우 생성된 페로브스카이트 화합물이 안정되지 못하며, 상기 광 중합 단량체 1에 대한 상기 올레익산의 부피가 0.1을 초과하는 경우에는 상기 올레익산에 상기 페로브스카이트 전구체가 녹아서 페로브스카이트 화합물 형성이 어려워진다.

[0055] 상기 제2 용액의 상기 페로브스카이트 전구체는 헥실아민(상기 Hexylamine), 브롬화납(Lead(II) bromide, $PbBr_2$), 브롬화메틸암모늄(Methylammonium bromide, MABr), 브롬화세슘(Cesium bromide, CsBr), 요오드화메틸암모늄(Methylammonium iodide, MAI), 염화메틸암모늄(Methylammonium chloride, MACl), 염화납((Lead chloride, $PbCl_2$), 요오드화납(Lead chloride, PbI_2)등 일수 있고, 바람직하게는 헥실아민(상기 Hexylamine), 브롬화납(Lead(II) bromide, 상기 $PbBr_2$), 브롬화메틸암모늄(Methylammonium bromide, 상기 MABr) 일 수 있다.

[0056] 상기 제2 용액은 상기 디메틸폼아미드(dimethylformamide, DMF) 20mL를 기준으로 할 때 상기 Hexylamine은 60 내지 500 uL, 상기 $PbBr_2$은 0.2 내지 0.45mmol, 상기 MABr은 0.2 내지 0.45 mmol의 비율로 혼합하여 준비할 수 있다. 이때 상기 Hexylamine 양이 60 uL 미만일 경우 생성된 페로브스카이트 화합물이 안정되지 못하고, 상기 Hexylamine 양이 500 uL를 초과하는 경우에는 상기 올레익산에 상기 페로브스카이트 전구체가 녹아서 페로브스카이트 화합물 형성이 어려워진다.

[0057] 그리고 상기 $PbBr_2$ 또는 MABr의 양이 0.2mmol 미만일 경우 생성된 페로브스카이트 화합물의 양이 매우 적어서 비효율 적이며, 상기 $PbBr_2$의 양이 0.45mmol을 초과하는 경우에는 DMF에 녹이기 어렵다.

[0058] 상기 제2 용액은 제조에 있어서만 상기와 같은 비율을 적용하고, 상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 혼합하여 제조하는 상기 페로브스카이트 용액은 상기 디메틸폼아미드(dimethylformamide, DMF)와 상기 광 중합 단량체가 1:3 내지 0.5:10의 부피비를 가지도록 혼합하고, 바람직하게는 1:3 내지 1:6의 부피비로 상기 페로브스카이트 용액에 존재할 수 있도록 혼합한다. 이때 상기 디메틸폼아미드(dimethylformamide, DMF)와 상기 광 중합 단량체의 부피비율이 1:2와 같은 높은 비율에서는 페로브스카이트 화합물의 안정성이 떨어지거나 생성되지 않고, 반대로 1:7 이상, 예를 들어 1:10 또는 1:20의 경우에는 페로브스카이트 화합물의 결정 구조가 바뀌어서 수분취약성이 극대화되어 도 1의 최종 생성된 페로브스카이트-복합체(100)에서 페로브스카이트 화합물(120)이 남아있지 않게 된다.

[0059] 상기 중합보조용액은 광 개시제, 가교제 및 상기 광 중합 단량체를 포함한다. 이때 상기 중합보조용액에 첨가되는 상기 광 중합 단량체는 상기 중합보조용액의 농도 조절을 위해 사용되는 것으로 상기 페로브스카이트 용액에 첨가되는 상기 광 중합 단량체와 동일하거나 유사한 성질의 상기 광 중합 단량체를 사용할 수 있다.

[0060] 상기 광 개시제는 과산화물계열의 과산화수소(H202), 과산화벤조일(Benzoyl peroxide) 등이 사용가능하고, 페논계열의 벤조페논(benzophenone), 알파 아미노 아세트아미노펜(amino-acetophene, Irgacure-907), 1-페닐-2-하이드록시-2-메틸프로페인-1-원(1-phenyl-2-hydroxy-2-methylpropan-1-one, Irgacure1173), 클로로아세토페논(chloro acetonphenone), DEAP(Diethoxy acetophenone) 등이 있으며, 벤조인 에테르 (Benzoin ether), 1-하이드록시 시클로헥실페닐 케톤 (1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, Irgacure 184), 벤질 디메틸 케탈(Benzyl dimethyl ketal, Irgacure-651), 티오크산톤(Thioxanthone), 아조비스이소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile, AIBN), 황산암모늄(NH_3SO_4) 등 일 수 있으며, 바람직하게는 1-페닐-2-하이드록시-2-메틸프로페인-1-원(1-phenyl-2-hydroxy-2-methylpropan-1-one, Irgacure1173)일 수 있다.

[0061] 상기 광 개시제는 광을 조사하면 대상물에 특정 반응이 일어나게 하거나 혹은 특정 반응을 촉진시키는 역할을 하는 것으로 상기 광 개시제는 상기 광 중합 단량체(monomer)가 광을 통해 고분자(polymer) 중합체로 반응할 수 있게 한다.

[0062] 상기 가교제는 아이소보닐 아크릴레이트(Isobonyl acrylate, IBOA), 1-6-핵산디올 디아크릴레이트(1,6-Hexanediol diacrylate, HDDA), 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(Triethylene glycol diacrylate, TEGDA), 트리메티올 프로판 트리아크릴레이트(Trimethylol propane triacrylate, TMPTA), 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(Tetraethylene glycol diacrylate, TEGDA), 1,3 부탄디올 디아크릴레이트(1,3 Butanediol diacrylate, BUDA), 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(Diethylene glycol diacrylate, DEGDA), 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트(Neopenthyl glycol diacrylate, NPGDA), 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트(Pentaerythritol

triacrylate, PETA), 및 디펜타에리쓰리톨 하이드록시 펜타아크릴레이트(Dipentaerythritol Hydroxy pentacrylate, DPHA) 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트(pentaerythritol triacrylate, PETA)일 수 있다.

[0063] 상기 가교제는 상기 광 중합 단량체(monomer)를 고분자(polymer) 중합체로 연결하는 역할을 한다.

[0064] 상기 중합보조용액은 상기 광 개시제 1 내지 2mL를 기준으로 상기 광 중합 단량체는 1 내지 4 mL, 가교제는 3.5 내지 5mL의 부피비를 가진다.

[0065] 상기 중합보조용액에서 상기 광 중합 단량체를 1 mL 미만으로 사용시 완성된 중합보조용액의 점도가 너무 높아서 가공 및 활용이 어렵고, 상기 중합보조용액에서 상기 광 중합 단량체를 4 mL 초과하여 사용하는 경우에는 최종 혼합 용액의 비중이 낮아져서 중합이 어려워진다.

[0066] 상기 광 개시제가 1mL 미만인 경우 중합개시가 잘 안되며, 2mL 초과하는 경우 최종 혼합용액의 비중이 낮아져서 중합이 어려워진다.

[0067] 상기 폴리 비닐 알코올 용액은 폴리 비닐 알코올을 물에 녹여서 제조하는 용액이다. 상기 물은 초순수(ultrapure water), n차 증류수(Distilled water), 정수된 물(Purified water)일 수 있다.

[0068] 이때 상기 폴리 비닐 알코올 용액의 폴리 비닐 알코올의 농도는 2 내지 7 wt%이다. 상기 폴리 비닐 알코올의 농도가 2wt% 미만이면 에멀젼의 형성이 원할하지 않으며, 상기 폴리 비닐 알코올의 농도가 7wt%를 초과하면 입자 세척 횟수가 증가하여 효율이 떨어진다.

[0069] 상기 오리피스(270)는 내부관(280)에 연결되어 있으며, 내부관(280)는 외부 주입구(260)에서 들어오는 상기 폴리 비닐 알코올 용액이 방출되고, 주 주입구(220)에서 삽입되는 상기 페로브스카이트 용액 및 보조 주입구(240)에서 삽입되는 상기 중합보조용액은 오리피스(270)을 통해 함께 방출되며 에멀젼(Perovskite-monomer composite emulsion)을 형성한다.

[0070] 주 주입구(220)에서 삽입되는 상기 페로브스카이트 용액, 보조 주입구(240)에서 삽입되는 상기 중합보조용액 및 외부 주입구(260)에서 삽입되는 상기 폴리 비닐 알코올 용액의 주입 비율은 2:8:110 일수 있다.

[0071] 주 주입구(220)에서 삽입되는 상기 페로브스카이트 용액, 보조 주입구(240)에서 삽입되는 상기 중합보조용액의 주입 비율은 1:9~4:6까지 변경 가능하다. 바람직하게는 2:8 내지 3:7까지 제시된 실시예의 용액조성에서 변경없이 조절 가능하며, 그 외의 조건에선 에멀젼 또는 입자의 생성이 원활하지 못할 수 있다. 또한 외부 주입구(260)에서 삽입되는 상기 폴리 비닐 알코올 용액의 주입 비율은 50 내지 150으로 변경 가능하며, 외부 주입구(260)에서 삽입되는 상기 폴리 비닐 알코올 용액의 주입 비율이 50미만일 경우 내부 유로가 막히는 문제가 발생하고, 150이상일 경우 빠른 유속으로 인해 오리피스로부터 중합용액이 에멀젼을 형성하는 것이 아닌 물기등 형태로 발사되면서, 미세유체 장치 끝에서 에멀젼이 형성되거나 채널을 막는 현상 등으로 에멀젼이 불안정해진다.

[0072] 이때 상기 페로브스카이트 용액과 상기 중합보조용액이 함께 방출되면서 혼합된다. 또한 상기 에멀젼은 생성과 동시에 상기 미세유체장치의 내부관(280)에 존재하는 상기 폴리 비닐 알코올 용액과 접촉하게 되는데, 이때 에멀젼은 유성의 성질을 가지고 있어, 수성의 성질을 지닌 폴리 비닐 알코올 용액에 대한 표면장력으로 구(球)에 가까운 형태의 에멀젼을 형성한다.

[0073] 미세유체장치(200)의 내부관(280)에서 상기 폴리 비닐 알코올 용액은 상기 에멀젼에 존재하는 상기 디메틸폼아미드(dimethylformamide, DMF)를 제거한다. 이는 상기 디메틸폼아미드(dimethylformamide, DMF)가 상기 폴리 비닐 알코올 용액에 존재하는 물에 잘 녹기 때문이다.

[0074] 상기 DMF는 상기 페로브스카이트 전구체 물질들을 용해하여 결정 형성 반응을 진행하기 위해 사용된 용매이다. 상기 에멀젼을 형성하기 위해 본 발명의 일 실시예에 사용된 Styrene(중합단량체)은 anti-solvent로 페로브스카이트 전구체가 녹지 못한다. 페로브스카이트 결정의 형성하기 위해서는 침전법을 활용하는데 이때 페로브스타이트 전구체 물질을 녹이기 위한 용매로 DMF를 이용한 것이다. 그러나 이러한 DMF는 상기 Styrene과 같은 중합단량체의 중합저해를 하여 DMF 존재하에서 중합이 되지 않는다. 그러므로 반드시 물로 확산되어 제거되어야 한다.

[0075] 조사부(290)은 자외선을 조사하는 것으로 내부관(280)를 향하여 자외선을 조사한다. 내부관(280)를 따라 흐르는 상기 폴리 비닐 알코올 용액을 타고 상기 에멀젼이 내부관(280)를 따라 흘러갈 때 조사부(290)에서 내부관(280)에 자외선을 조사하여 상기 에멀젼 내에 상기 광 중합 단량체를 고분자(Perovskite-monomer composite particle)로 중합한다. 이때 조사부(290)에서 조사하는 자외선으로 인해 상기 광 중합 단량체가 고분자로 중합

및 경화되면서 구(球)에 가까운 형태를 가지는 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조할 수 있다.

[0076] 조사부(290)의 자외선 광원은 메탈 할라이드 램프, 고압 수은 램프, 저압 수은 램프, 크세논 아크 램프, 카본 아크 램프, 엑시머 램프 또는 UV 램프일 수 있고, 상기 자외선 광원의 출력은 2 내지 100W일 수 있으며, 바람직하게는 2 내지 8W일 수 있다. 이때 상기 자외선 광원의 출력이 2W 미만이면 중합이 원할하지 않고, 100W를 초과하면 너무 강한 에너지로 페로브스카이트 결정이 파괴된다.

[0077] 또한 상기 자외선 광원의 노광시간은 5분 내지 30분이 적당하며, 5분 미만의 노광시간에서는 에멀젼 입자가 제대로 굳지 않는 문제가 발견되며, 30분을 초과하는 경우에서는 약간의 변색이 관찰된다. 다만 변색 외에는 물질 자체의 기능이나 효과에는 변함이 없어 노광시간에는 상한을 설정하지 않고, 충분한 시간의 노광시간을 가질 수 있도록 미세유체장치 유로를 충분히 길게 하여 유로내부에서 중합을 끝내는 것이 가장 바람직하다. 그러나 유로 내부 길이가 충분치 못한 경우 유로외부에서라도 노광시간을 충족하여 중합을 완료 할 수 있도록 하는 것이 중요하다.

[0079] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0081] **페로브스카이트 용액의 제조**

[0082] **준비예 1.**

[0083] <용액 1>

[0084] 5mL styrene에 500uL 의 Oleic acid 를 녹여서 준비한다.

[0085] 상기Oleic acid의 바람직한 첨가 범위는 100 내지 500uL 이다. 이때 Oleic acid 양이 20uL 미만일 경우 생성된 페로브스카이트 물질이 안정되지 못하고, 500uL 를 초과하는 경우 oleic acid에 페로브스카이트 전구체가 녹아서 페로브스카이트 물질 형성이 어려워진다.

[0087] <용액 2>

[0088] 20mL DMF (Dimethylformamide)에 460uL hexylamine(60~500uL), 0.6 mmol $PbBr_2$(0.2~0.6mmol), 0.6 mmol MABr (0.2~0.6mmol) 을 녹여서 준비한다.

[0089] 상기 Hexylamine의 바람직한 첨가 범위는 60~500uL, 상기 $PbBr_2$의 바람직한 첨가 범위는 0.2~0.6mmol, 상기 MABr의 바람직한 첨가 범위는 0.2~0.6mmol 이다.

[0091] 상기 준비한 용액 1과 용액 2를 혼합하되 상기 제1 용액은 5mL, 제2 용액은 1mL를 혼합하여 Styrene과 DMF의 비율이 5:1 이 되도록 페로브스카이트 용액을 제조한다.

[0092] 이렇게 제조된 페로브스카이트 용액에는 AMX_3구조의 페로브스카이트 화합물이 형성되어 있으며, 최종 형성물은 $MAPbBr_3$이다.

[0094] **중합보조용액의 제조**

[0095] **준비예 2.**

[0096] Styrene 3mL, PETA(pentaerythritol triacrylate) 4mL, Irgacure1173 (2-Hydroxy-2-methylpropiophenone) 1mL 을 섞어 준비한다.

[0097] 상기 Styrene의 바람직한 첨가 범위는 1~4mL, 상기 PETA(pentaerythritol triacrylate)의 바람직한 첨가 범위는 3.5~5mL이다.

[0099] **PVA 용액의 제조**

[0100] **준비예 3.**

[0101] 물 1L 에 PVA(Polyvinyl alcohol, MW~23,000)을 50g 녹여서 5wt% PVA 용액을 준비한다.

[0103] **페로브스카이트-고분자 복합체의 제조**

[0104] **실시예 1.**

[0105] [준비예1]의 페로브스카이트 용액, [준비예2]의 중합보조용액, [준비예3]의 PVA용액을 각각 주사기에 담아서 미세유체장치에 주입한다.

[0106] 이때, 페로브스카이트 용액은 Innerphase 1 (주 주입구)로 넣어주고, 중합보조용액은 Innerphase2 (보조 주입구)로 넣어주며, PVA용액은 Outerphase 주입구로 넣어준다.

[0107] 주입비율은 Innerphase 1: Innerphase 2: Outerphase = 2:8:110으로 한다. 더 적절히는 Innerphase 1의 유속은 9uL/min, Innerphase 2의 유속은 21uL/min, Outerphase의 유속은 330 uL/min으로 한다.

[0108] 방출된 혼합에멀젼은 UV lamp 를 통한 UV 조사를 통해 광 중합되며, UV lamp의 출력은 2~8W까지 사용이 가능하다. 또한 상기 UV lamp의 에멀젼에 대한 노광시간은 5분 내지 30분 동안 조사할 수 있도록 한다.

[0110] **실시예 2.**

[0111] 준비예 2에 Styrene의 첨가량을 2mL로 변경하고, Innerphase 1과 Innerphase 2의 주입 비율을 3:7로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하였다.

[0113] **실시예 3.**

[0114] 준비예 2에 Styrene의 첨가량을 1mL로 변경하고, Innerphase 1과 Innerphase 2의 주입 비율을 4:6으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하였다.

[0116] **실시예 4.**

[0117] 준비예 1의 Styrene과 DMF의 비율을 10mL : 0.5mL 로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하였다.

[0119] **실시예 5.**

[0120] 준비예 2에 Styrene의 첨가량을 2mL로 변경하고, Innerphase 1과 Innerphase 2의 주입 비율을 3:7로 변경한 것 이외에는 실시예 4과 동일한 방법으로 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하였다.

[0122] **실시예 6.**

[0123] 준비예 2에 Styrene의 첨가량을 1mL로 변경하고, Innerphase 1과 Innerphase 2의 주입 비율을 4:6으로 변경한 것 이외에는 실시예 4과 동일한 방법으로 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하였다.

[0125] **실시예 7.**

[0126] 준비예 2에 Styrene의 첨가량을 0mL로 변경하고, Innerphase 1과 Innerphase 2의 주입 비율을 5:5으로 변경한 것 이외에는 실시예 4과 동일한 방법으로 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하였다.

[0128] **실시예 8.**

[0129] 준비예 1의 Styrene과 DMF의 비율을 4mL : 1mL 로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하였다.

[0131] **실시예 9.**

[0132] 준비예 2에 Styrene의 첨가량을 2mL로 변경하고, Innerphase 1과 Innerphase 2의 주입 비율을 3:7로 변경한 것 이외에는 실시예 8과 동일한 방법으로 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하였다.

[0134] **실시예 10.**

[0135] 준비예 2에 Styrene의 첨가량을 1mL로 변경하고, Innerphase 1과 Innerphase 2의 주입 비율을 4:6으로 변경한 것 이외에는 실시예 8과 동일한 방법으로 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하였다.

[0137] **실시예 11.**

[0138] 준비예 2에 Styrene의 첨가량을 0mL로 변경하고, Innerphase 1과 Innerphase 2의 주입 비율을 5:5으로 변경한 것 이외에는 실시예 8과 동일한 방법으로 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하였다.

[0140] **실시예 12.**

[0141] 준비예 1의 Styrene과 DMF의 비율을 3mL : 1mL 로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하였다.

[0143] **실시예 13.**

[0144] 준비예 2에 Styrene의 첨가량을 2mL로 변경하고, Innerphase 1과 Innerphase 2의 주입 비율을 3:7로 변경한 것 이외에는 실시예 12과 동일한 방법으로 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하였다.

[0146] **실시예 14.**

[0147] 준비예 2에 Styrene의 첨가량을 1mL로 변경하고, Innerphase 1과 Innerphase 2의 주입비율은 4:6으로 변경한 것 이외에는 실시예 12과 동일한 방법으로 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하였다.

[0149] **실시예 15.**

[0150] 준비예 2에 Styrene의 첨가량을 0mL로 변경하고, Innerphase 1과 Innerphase 2의 주입비율은 5:5으로 변경한 것 이외에는 실시예 12과 동일한 방법으로 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하였다.

[0151] 아래의 표 1과 같이 실시예 1 내지 15의 실험 조건을 정리하여 도시하였다.

표 1

[0152]

실시예 No.	1. Perovskite (Styrene+DMF) (mL)	1.Styrene (mL)	1. DMF	2. Photo-monomers (irgacure+PETA +styrene) (mL)	2. Irgacure 1173 (mL)	2. PETA (mL)	2. Styrene (mL)	Total (1+2) (mL)	Final DMF conc (%)
1	2	5	1	8	1	4	3	10	3.333333
2	3	5	1	7	1	4	2	10	5
3	4	5	1	6	1	4	1	10	6.666667
4	2	10	0.5	8	1	4	3	10	0.952381
5	3	10	0.5	7	1	4	2	10	1.428571
6	4	10	0.5	6	1	4	1	10	1.904762
7	5	10	0.5	5	1	4	0	10	2.380952
8	2	4	1	8	1	4	3	10	4
9	3	4	1	7	1	4	2	10	6
10	4	4	1	6	1	4	1	10	8
11	5	4	1	5	1	4	0	10	10
12	2	3	1	8	1	4	3	10	5
13	3	3	1	7	1	4	2	10	705
14	4	3	1	6	1	4	1	10	10
15	5	3	1	5	1	4	0	10	12.5

[0154] **비교예 1.**

[0155] 준비예 1 내지 3을 이용하여 Batch중합(회분식 중합)하고 일반 건조하여 페로브스카이트-고분자 복합체를 제조하였다.

[0157] **특성평가 1.**

[0158] 실시예 1 내지 15에 따라 제조된 페로브스카이트-고분자 복합체의 최초 명도와 21일간 물속에서 보관한 후 최종 명도를 측정하였으며, 실시예 1와 실시예 15의 페로브스카이트-고분자 복합체를 주사전사현미경(SEM)으로 촬영하였다.

[0159] 측정결과는 아래 표 2에 도시하였으며, 명도 측정 결과 그래프는 도 3a 및 도 3b에 도시하고, SEM 촬영 결과는 도 3c 및 도 3d에 도시하였다.

표 2

실시예 NO.	Initial gray scale	std	Final Gray Scale	Std	ΔB	err. (brightness)
1	33.88333	14.89905	88.46	5.135017	54.57667	20.03407
2	16.98361	4.851002	53.55172	24.03602	36.56812	28.88702
3	21.6	7.320519	69.60976	25.20925	48.00976	32.52977
4	96.23256	1.59705	99	0	2.767442	1.59705
5	87.48276	6.53733	98	0	10.51724	6.53733
6	41.46939	16.34463	95	0	53.53061	16.34463
7	37.88636	13.1335	99	0	61.11364	13.1335
8	7.615385	4.023109	38.80263	16.57044	31.18725	20.59335
9	6.785714	3.931168	48.5873	20.02588	41.80159	23.95705
10	11.37778	8.01745	67	24.39454	55.62222	32.4119
11	1.872727	2.240573	7.245614	4.974605	5.372887	7.215177
12	1.672414	2.269649	15.64384	7.843276	13.97142	10.11293
13	9.347826	4.253987	22.46988	15.56745	13.12205	19.82144
14	2.857143	2.82987	14	6.483826	11.14286	9.313696
15	3.47619	2.888714	14.23913	5.890983	10.76294	8.779698

[0160]

[0161] 도 3a는 생성 초기의 밝기 그래프이고, 도 3b는 물속에서 21일을 보관 후 변화한 밝기 값 그래프이다. 도 3a와 도3b의 결과를 참조하면 Styrene과 DMF의 비율이 3:1 일때 명도의 변화량이 가장 적고, Styrene과 DMF의 비율이 10:1 때 변화량이 가장 큰것을 알 수 있다.

[0162] 도 3c는 실시예 15의 SEM 촬영이미지 이고, 도 3d는 실시예 1의 SEM촬영이미지 이다. 상기 도 3c 및 도 3d를 참조하면 실시예 1은 Styrene : DMF 비가 10:1 이상이 될 때 perovskite 나노 결정의 구조가 plate하게 형성되었음을 확인 할 수 있다 이에 반해 styrene : DMF 비가 3:1 일 때는 구형에 가까운 perovskite 나노 결정의 구조를 확인 할 수 있다. 이를 통해 나노 결정의 구조가 plate한 경우에는 수분에 취약함을 알 수 있고, 이러한 구조는 좋은 밝기를 얻기 어려울 수 있음을 알 수 있다.

[0164] **특성평가 2.**

[0165] 실시예 15에 따라 제조된 페로브스카이트-고분자 복합체를 생성 직후 광학 현미경, 형광 현미경으로 촬영하고, 상기 페로브스카이트-고분자 복합체를 물속에서 21일간 보관 후 말려서 광학 현미경, 형광 현미경 및 주사전사현미경(SEM)으로 촬영하였다.

[0166] 촬영 결과는 도 4a 내지 도 4c에 도시하였다.

[0167] 상기 도 4a는 실시예 15에 따라 제조된 페로브스카이트-고분자 복합체의 생성 직후 광학 및 형광 현미경으로 촬영한 결과이다.

[0168] 상기 도 4b는 실시예 15에 따라 제조된 페로브스카이트-고분자 복합체의 물속에서 21일간 보관 후 말려서 광학 및 형광 현미경으로 촬영한 결과이다.

[0169] 상기 도 4c는 실시예 15에 따라 제조된 페로브스카이트-고분자 복합체의 주사전사현미경(SEM) 촬영 결과이다.

[0170] 상기 도 4a와 도 4b를 참조하면 물속에서 21일 동안 방치 후 건조하여도 발광효과가 유지됨을 알 수 있다.

[0171] 상기 도 4c를 참조하면 완전 건조된 페로브스카이트-고분자 복합체 입자의 크기, 형태 및 균일도를 확인할 수 있다.

[0173] **특성평가 3.**

[0174] 상기 비교예 1에 따라 제조된 페로브스카이트-고분자 복합체의 발광 여부를 확인 하였다. 확인 결과는 도 5에 이미지로 도시하였다.

[0175] 도 5를 참조하면, 비교예 1과 같이 회분식 중합으로 하였을 경우 DMF제거가 안된 상태에서 중합 단량체가 중합되어 고체가 되므로, 액상 중 DMF 비율이 높아져 페로브스카이트 결정이 재용해되었다. 결과적으로 중합도 단시간에 완료되지 않으며, 페로브스카이트 화합물의 발광이 나타나지 않았다.

부호의 설명

[0177] 100 : 페로브스카이트-고분자 복합체

110 : 페로브스카이트 화합물 120 : 고분자

200 : 미세유체장치 220 : 주 주입구

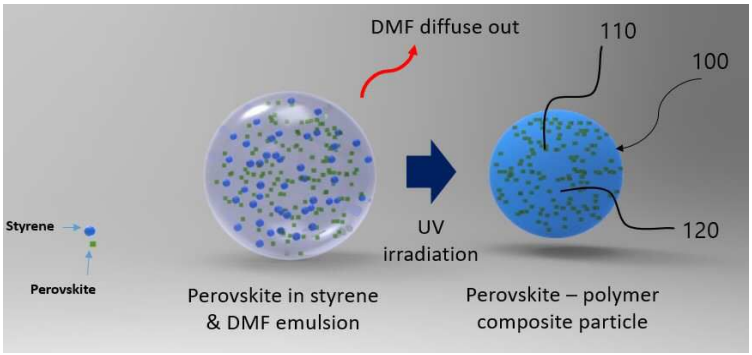
240 : 보조 주입구 260 : 외부 주입구

270 : 오리피스 280 :내부관

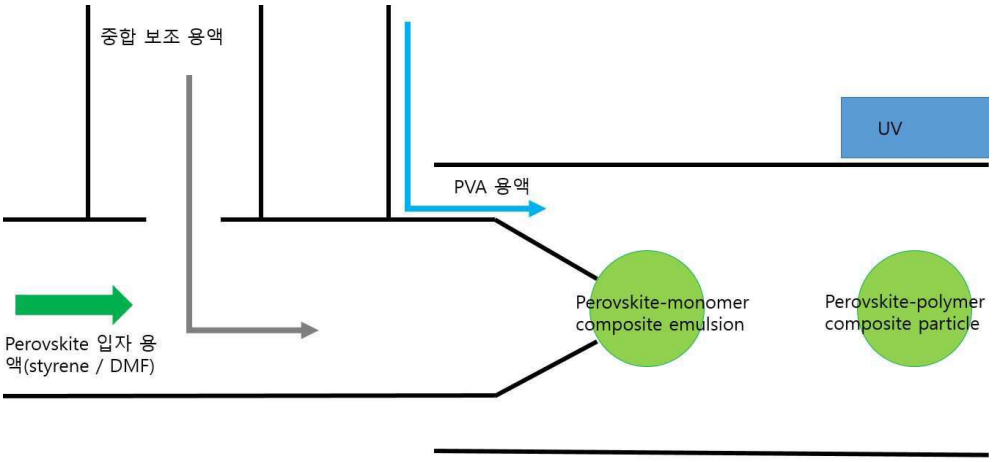
290 : 조사부

도면

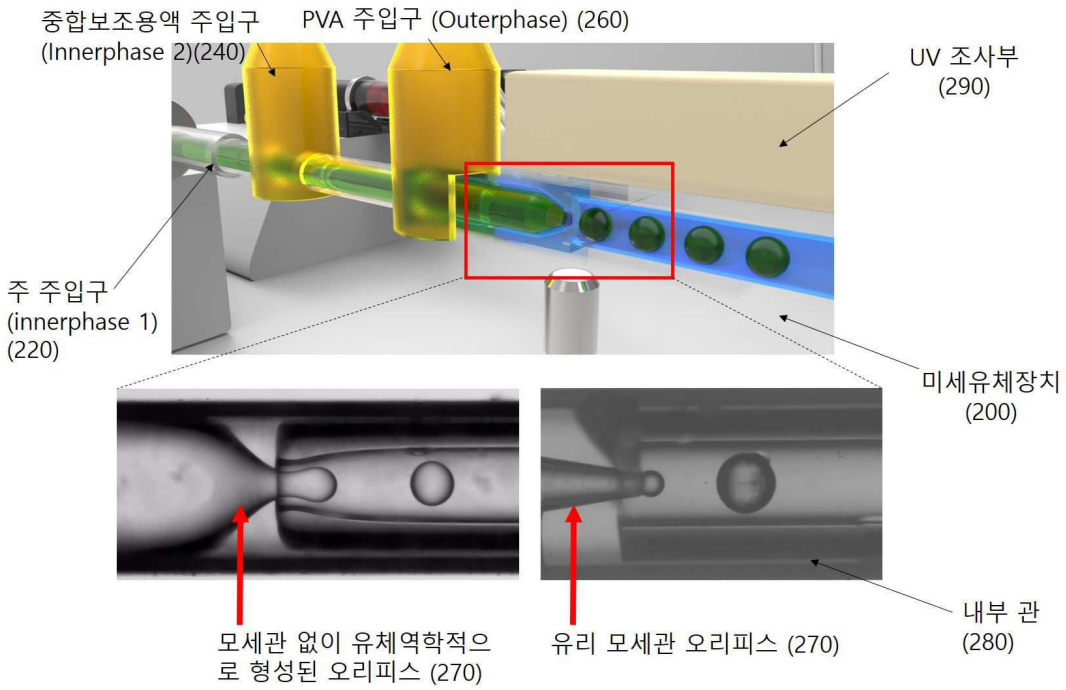
도면1



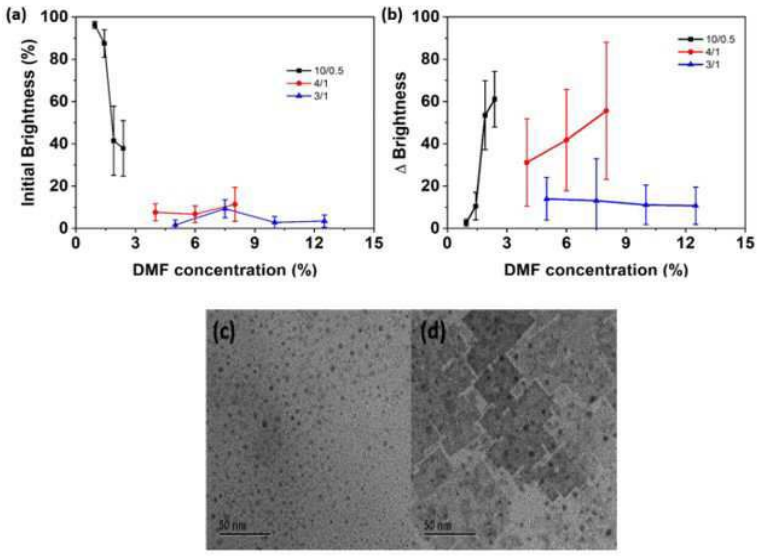
도면2a


중합 보조 용액
UV
PVA 용액
Perovskite-monomer composite emulsion
Perovskite-polymer composite particle
Perovskite 입자 용액(styrene / DMF)

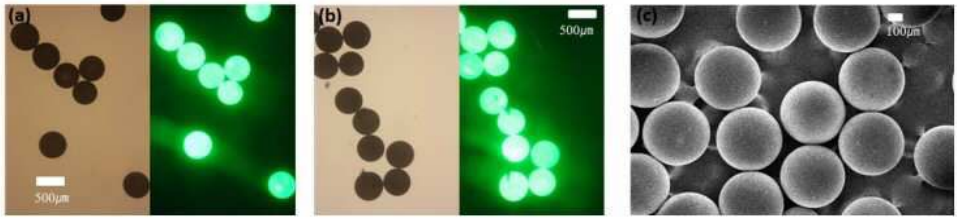
도면2b


중합보조용액 주입구 (Innerphase 2)(240)
PVA 주입구 (Outerphase) (260)
UV 조사부 (290)
주 주입구 (innerphase 1) (220)
미세유체장치 (200)
모세관 없이 유체역학적으로 형성된 오리피스 (270)
유리 모세관 오리피스 (270)
내부 관 (280)

도면3



도면4



도면5



도면6

