



등록특허 10-2664720



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년05월24일

(11) 등록번호 10-2664720

(24) 등록일자 2024년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/02 (2006.01) C08F 292/00 (2006.01)

C08G 83/00 (2006.01) C08L 33/12 (2006.01)

C09K 11/66 (2006.01) H10K 50/00 (2023.01)

B82Y 20/00 (2017.01) B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/025 (2021.01)

C08F 292/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0120814

(22) 출원일자 2021년09월10일

심사청구일자 2021년09월10일

(65) 공개번호 10-2022-0034695

(43) 공개일자 2022년03월18일

(30) 우선권주장

1020200116546 2020년09월11일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020180057198 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 23 항

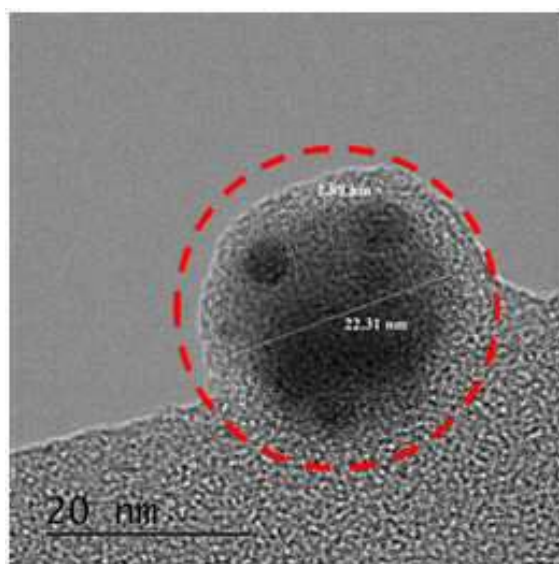
심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 화합물 기반 전기발광층 및 이를 포함하는 발광 소자

## (57) 요약

본 발명에 따른 전기발광층은 페로브스카이트 결정 코어 및 유전성 중합체의 셀을 포함하는 코어셀 입자를 포함하며, 상기 유전성 중합체의 유전 파괴(dielectric breakdown)에 의해 상기 페로브스카이트 결정 코어로의 전하이동경로가 형성된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C08G 83/001* (2013.01)  
*C08L 33/12* (2013.01)  
*C09K 11/665* (2013.01)  
*H10K 50/11* (2023.02)  
*B82Y 20/00* (2013.01)  
*B82Y 40/00* (2013.01)  
*C01P 2002/34* (2013.01)

(72) 발명자

**오서예**

경기도 부천시 신흥로86번길 13

**박지현**

인천광역시 연수구 원인재로 81

**김건호**

전라북도 전주시 덕진구 진버들6길 7-5

**이지연**

충청북도 청주시 청원구 오창읍 구룡3길 13

**윤서영**

충청남도 천안시 서북구 불당17길 14

(56) 선행기술조사문헌

KR1020180074662 A

KR1020180094280 A

Ning You 외 8인, Scientific Reports 2019, 9권, 1869쪽

ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9권, 18417-18422쪽

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2020110213
과제번호	2019R1A2C4069922
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	[통합이지바로]독립적인 다중 자극 반응성 나노복합소재의 개발 및 응용(2/3)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415174552
과제번호	G032516112
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지기술개발사업
연구과제명	[RCMS](주)큐라캡/중수로 해체폐기물내 C-14 활용 첨단 기능성재료 제조 기술개발(2/4)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	(주)큐라캡
연구기간	2021.04.01 ~ 2021.12.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

페로브스카이트 결정 코어 및 유전성 중합체의 셀을 포함하는 코어셀 입자를 포함하며, 상기 유전성 중합체의 유전 파괴(dielectric breakdown)에 의해 상기 페로브스카이트 결정 코어로의 전하이동경로가 형성되는, 전기발광층.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,  
서로 인접하는 코어셀 입자는 서로 결합된 전기발광층.

#### 청구항 3

제 2항에 있어서,  
상기 코어셀 입자는 최밀충진된 전기발광층.

#### 청구항 4

유전성 중합체의 매트릭스; 상기 유전성 중합체의 매트릭스에 이격 함입되되, 최밀충진 구조를 갖는 페로브스카이트 결정; 및 유전성 중합체의 유전파괴에 의해 형성되어 페로브스카이트 결정간의 잇는 전하이동경로;를 포함하는 전기발광층.

#### 청구항 5

제 1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,  
페로브스카이트 결정 간의 간격은 10nm 이하인 전기발광층.

#### 청구항 6

제 1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 유전성 중합체의 유전상수는 2 이상인 전기발광층.

#### 청구항 7

제 1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 유전성 중합체는 양친매성 블록 공중합체를 포함하는 전기발광층.

#### 청구항 8

제 1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 전하이동경로는 유전파괴에 의해 생성된 탄소 채널인 전기발광층.

#### 청구항 9

제 1항에 있어서,  
서로 인접하는 코어셀 입자는 셀간의 중합에 의해 일체로 연결된 전기발광층.

#### 청구항 10

제 1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 결정의 직경은 10 내지 300nm인 전기발광층.

#### 청구항 11

제 1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 결정은 하기 화학식 1 내지 4를 만족하는 전기발광층.

(화학식 1)



(화학식 2)



(화학식 3)



(화학식 4)



(화학식 1 내지 4에서, A는 알칼리금속, M은 2가의 금속, X는 할로젠이다)

#### 청구항 12

제1전극;

제1전극 상에 위치하는 정공 수송층;

상기 정공 수송층 상에 위치하며 제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 따른 전기발광층;

상기 전기발광층 상에 위치하는 전자 수송층; 및

상기 전자 수송층 상에 위치하는 제2전극;을 포함하는 발광소자.

#### 청구항 13

페로브스카이트 결정이 유전성 중합체에 갇힌 전구 필름에 전압을 인가하여 상기 유전성 중합체를 유전 파괴 (dielectric breakdown)시키는 단계;를 포함하는 전기발광층의 제조방법.

#### 청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 전압 인가 전,

a) 알칼리금속할라이드, 2가금속의 할라이드, 계면활성제 및 제1중합성 모노머를 함유하는 페로브스카이트 용액을 비양성자성 용매에 주입하여 중합성 모노머로 수식된 페로브스카이트 결정을 제조하는 단계;

b) 상기 중합성 모노머로 수식된 페로브스카이트 결정, 제2중합성 모노머 및 개시제를 포함하는 중합 용액을 이용하여, 상기 페로브스카이트 결정 표면에서 제2중합성 모노머가 중합되어 형성된 유전성 중합체의 셀을 갖는 코어셀 입자를 제조하는 단계; 및

c) 상기 코어셀 입자의 필름을 제조하는 단계;

를 더 포함하는 전기발광층의 제조방법.

#### 청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 c) 단계 후 및 전압 인가 전,

d) 상기 코어셀 입자의 필름에 개시제 및 유기 용매를 포함하는 개시제 용액을 분사하고 개시제를 활성화시켜 서로 인접하는 코어셀 입자간의 셀을 서로 결합시키는 단계;를 더 포함하는 전기발광층의 제조방법.

#### 청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 d) 단계에서 상기 유기 용매는 상기 유전성 중합체를 용해하는 용매인 전기발광층의 제조방법.

#### 청구항 17

제 14항에 있어서,

상기 d) 단계에서 개시제 용액은 제3중합성 모노머를 더 포함하는 전기발광층의 제조방법.

#### 청구항 18

제 14항에 있어서,

상기 제1중합성 모노머 및 제2중합성 모노머는 서로 독립적으로 아크릴레이트계 모노머, 메타크릴레이트계 모노머, 스티렌계 모노머 및 실록산계 모노머에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 전기발광층의 제조방법.

#### 청구항 19

제 13항에 있어서,

상기 전압 인가 전,

I) 양친매성 블록 공중합체를 용매에 용해하여 양친매성 블록 공중합체의 마이셀 용액을 제조하는 단계;

II) 상기 마이셀 용액에 2가금속의 할라이드를 첨가하고 교반하는 단계;

III) 상기 2가금속의 할라이드가 첨가된 마이셀 용액에 알칼리금속 할라이드를 첨가하고 교반하여 페로브스카이트 결정 코어 및 유전성 중합체의 셀인 양친매성 블록 공중합체 셀을 갖는 코어셀 입자를 제조하는 단계; 및

IV) 상기 코어셀 입자의 필름을 제조하는 단계;

를 더 포함하는 전기발광층의 제조방법.

#### 청구항 20

제 19항에 있어서,

상기 양친매성 블록 공중합체는 폴리비닐피리딘계 고분자 블록을 포함하는 전기발광층의 제조방법.

#### 청구항 21

제 20항에 있어서,

상기 폴리비닐피리딘계 고분자 블록은 폴리(2-비닐피리딘) 또는 폴리(4-비닐피리딘)인 전기발광층의 제조방법.

#### 청구항 22

제 20항에 있어서,

상기 양친매성 블록 공중합체에서 소수성 고분자 블록 : 폴리비닐피리딘계 고분자 블록의 중량비는 1 : 0.8 내지 1.2인 전기발광층의 제조방법.

#### 청구항 23

제 20항에 있어서,

상기 I) 단계의 용매는 페로브스카이트 결정의 비용매이며, II) 단계 후, 및 III) 단계 전, 고상으로 잔류하는 2가금속의 할라이드를 제거하는 단계를 더 포함하는 전기발광층의 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 페로브스카이트 화합물 기반 전기발광층에 관한 것으로, 상세하게, 우수한 안정성 및 향상된 발광 효율을 갖는 페로브스카이트 화합물 기반 전기발광층 및 이를 포함하는 발광 소자에 관한 것에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 유/무기 할라이드 페로브스카이트 화합물은 양자 크기 효과, 할라이드 조성등을 제어하여 밴드갭 조절이 용이하고, CdSe나 CdS등과 같은 종래 무기 양자점에 비해 90% 이상의 높은 광발광 양자수율을 가지며, 색 순도가 우수하여 디스플레이 장치, 레이저, 발광 다이오드등 광 전자 분야에서 큰 주목을 받고 있다.

[0003] 그러나, 페로브스카이트 화합물은 습기 및 산소와 같은 외부 요인에 매우 쉽게 열화되어 광발광 특성이 급격하게 감소되는 문제점이 있어, 페로브스카이트 화합물의 안정성을 향상시키는 연구가 수행되고 있다.

[0004] 안정성 향상을 위해, 크게 페로브스카이트 화합물 조성을 제어하여 물질 자체의 안정성을 향상시키는 기술과 페로브스카이트 결정을 고분자 매트릭스에 함입시키거나 고분자로 코팅시켜 외부 환경으로부터 보호하는 기술이 개발되고 있다.

[0005] 그러나, 고분자 매트릭스에 분산 함입시키거나 고분자로 코팅시켜 안정성을 향상시키는 경우, 페로브스카이트 결정으로 전하 전달과 주입이 어려워 발광효율이 크게 저하되는 문제점이 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2016-0055092호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 향상된 안정성 및 향상된 전하 전달 및 주입 효율을 갖는 페로브스카이트 화합물 기반 전기발광층 및 이를 포함하는 발광 소자를 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 양태에 따른 전기발광층(I)은 페로브스카이트 결정 코어 및 유전성 중합체의 셸을 포함하는 코어 셸 입자를 포함하며, 상기 유전성 중합체의 유전 파괴(dielectric breakdown)에 의해 상기 페로브스카이트 결정 코어로의 전하이동경로가 형성된다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기발광층(I)에 있어, 서로 인접하는 코어셸 입자는 서로 결착된 상태일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기발광층(I)에 있어, 상기 코어셸 입자는 최밀충진된 상태일 수 있다.

[0011] 본 발명의 다른 일 양태에 따른 전기발광층(II)은 유전성 중합체의 매트릭스; 상기 유전성 중합체의 매트릭스에 이격 함입되되, 최밀충진 구조를 갖는 페로브스카이트 결정; 및 유전성 중합체의 유전파괴에 의해 형성되어 페로브스카이트 결정간의 잇는 전하이동경로;를 포함한다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기발광층(I, II)에 있어, 페로브스카이트 결정 간의 간격은 10nm 이하일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기발광층(I, II)에 있어, 상기 유전성 중합체의 유전상수는 2 이상일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기발광층(I, II)에 있어, 상기 유전성 중합체는 양친매성 블록 공중합체를 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기발광층(I, II)에 있어, 상기 전하이동경로는 유전파괴에 의해 생성된 탄소 채

널일 수 있다.

- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기발광층(I)에 있어, 서로 인접하는 코어셸 입자는 셸간의 중합에 의해 일체로 연결된 상태일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기발광층(I, II)에 있어, 상기 페로브스카이트 결정의 직경은 10 내지 300nm일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기발광층(I, II)에 있어, 상기 페로브스카이트 결정은 하기 화학식 1 내지 4를 만족할 수 있다.
- [0019] (화학식 1)
- [0020]  $AMX_3$
- [0021] (화학식 2)
- [0022]  $A_2MX_4$
- [0023] (화학식 3)
- [0024]  $AMX_4$
- [0025] (화학식 4)
- [0026]  $A_3MX_5$
- [0027] 화학식 1 내지 4에서, A는 알칼리금속, M은 2가의 금속, X는 할로젠이다.
- [0028] 본 발명은 상술한 전기발광층을 포함하는 발광소자를 포함한다.
- [0029] 상세하게, 본 발명에 따른 발광소자는 제1전극; 제1전극 상에 위치하는 정공 수송층; 상기 정공 수송층 상에 위치하는 상술한 전기발광층; 상기 전기발광층 상에 위치하는 전자 수송층; 및 상기 전자 수송층 상에 위치하는 제2전극;을 포함한다.
- [0030] 본 발명은 상술한 전기발광층의 제조방법을 포함한다.
- [0031] 본 발명에 따른 전기발광층의 제조방법은 페로브스카이트 결정이 유전성 중합체에 감싸인 전구 필름에 전압을 인가하여 상기 유전성 중합체를 유전 파괴(dielectric breakdown)시키는 단계;를 포함한다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기발광층의 제조방법은 상기 전압 인가 전, a) 알칼리금속할라이드, 2가금속의 할라이드, 계면활성제 및 제1중합성 모노머를 함유하는 페로브스카이트 용액을 비양성자성 용매에 주입하여 중합성 모노머로 수식된 페로브스카이트 결정을 제조하는 단계; b) 상기 중합성 모노머로 수식된 페로브스카이트 결정, 제2중합성 모노머 및 개시제를 포함하는 중합 용액을 이용하여, 상기 페로브스카이트 결정 표면에서 제2중합성 모노머가 중합되어 형성된 유전성 중합체의 셸을 갖는 코어셸 입자를 제조하는 단계; 및 c) 상기 코어셸 입자의 필름을 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기발광층의 제조방법은 상기 c) 단계 후 및 전압 인가 전, d) 상기 코어셸 입자의 필름에 개시제 및 유기 용매를 포함하는 개시제 용액을 분사하고 개시제를 활성화시켜 서로 인접하는 코어셸 입자간의 셸을 서로 결합시키는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기발광층의 제조방법에 있어, 상기 d) 단계에서 상기 유기 용매는 상기 유전성 중합체를 용해하는 용매일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기발광층의 제조방법에 있어, 상기 d) 단계에서 개시제 용액은 제3중합성 모노머를 더 포함할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기발광층의 제조방법에 있어, 상기 제1중합성 모노머 및 제2중합성 모노머는 서로 독립적으로 아크릴레이트계 모노머, 메타크릴레이트계 모노머, 스티렌계 모노머 및 실록산계 모노머에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기발광층의 제조방법은, 상기 전압 인가 전, I) 양친매성 블록 공중합체를 용매

에 용해하여 양친매성 블록 공중합체의 마이셀 용액을 제조하는 단계; II) 상기 마이셀 용액에 2가금속의 할라이드를 첨가하고 교반하는 단계; III) 상기 2가금속의 할라이드가 첨가된 마이셀 용액에 알칼리금속 할라이드를 첨가하고 교반하여 페로브스카이트 결정 코어 및 유전성 중합체의 셀인 양친매성 블록 공중합체 셀을 갖는 코어셀 입자를 제조하는 단계; 및 IV) 상기 코어셀 입자의 필름을 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기발광층의 제조방법에 있어, 상기 양친매성 블록 공중합체는 폴리비닐피리딘계 고분자 블록을 포함할 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기발광층의 제조방법에 있어, 상기 폴리비닐피리딘계 고분자 블록은 폴리(2-비닐피리딘) 또는 폴리(4-비닐피리딘)일 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기발광층의 제조방법에 있어, 상기 양친매성 블록 공중합체에서 소수성 고분자 블록 : 폴리비닐피리딘계 고분자 블록의 중량비는 1 : 0.8 내지 1.2일 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기발광층의 제조방법에 있어, 상기 I) 단계의 용매는 페로브스카이트 결정의 용매이며, II) 단계 후, 및 III) 단계 전, 고상으로 잔류하는 2가금속의 할라이드를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

[0042] 본 발명에 따른 전기발광층은 페로브스카이트 결정 코어가 유전성 중합체에 의해 감싸여 보호됨에 따라 페로브스카이트 결정이 외부 수분이나 산소등에 의해 열화되는 것을 방지할 수 있으며, 유전성 중합체가 유전 파괴(dielectric breakdown)되며 생성되는 전하이동경로를 통해 페로브스카이트 결정에 직접적으로 전하가 전달 및 주입됨에 따라, 향상된 전하 전달 및 주입 효율을 가질 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 일 실시예에서 제조된 MMA 리간드로 수식된 페로브스카이트 결정을 관찰한 투과전자현미경 사진이다.

도 2는 일 실시예에 따른 제조과정에서 중간 산물인 2가금속의 할로겐화물 코어와 양친매성 블록 공중합체 셀의 코어셀 전구 입자를 관찰한 관찰한 투과전자현미경 사진이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 전기발광층 및 이를 포함하는 발광소자를 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0045] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0046] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.

[0047] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성 요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

[0048] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역, 구성 요소 등의 부분이 다른 부분 위에 또는 상에 있다고 할 때, 다른 부분과 접하여 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막(층), 다른 영역, 다른 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.

[0049] 본 발명에 따른 전기발광층은 페로브스카이트 결정 코어 및 유전성 중합체의 셀을 포함하는 코어셀 입자를 포함하며, 유전성 중합체의 유전 파괴(dielectric breakdown)에 의해 페로브스카이트 결정 코어로의 전하이동경로가 형성된다.



- [0050] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 전기발광층은 페로브스카이트 결정이 유전성 중합체로 감싸인 코어셀 구조를 가짐에 따라, 페로브스카이트 결정이 수분이나 산소등과 같은 외부 자극으로부터 보호되어 페로브스카이트 화합물의 안정성을 향상시킬 수 있다. 이러한 안정성 향상과 함께 유전성 중합체인 셀을 유전 파괴시켜 형성된 전하이동경로를 통해 페로브스카이트 코어로 전하가 이동 및 주입됨에 따라, 절연체인 셀에 의해 전하주입효율이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0051] 본 발명에서 페로브스카이트 결정 또는 페로브스카이트 화합물은 페로브스카이트 구조를 갖는 무기 금속 할라이드를 의미한다. 대표적으로, 페로브스카이트 화합물은 1가 무기 양이온(A), 구체예로 알칼리금속(A), 2가 금속 양이온(M) 및 할로젠 음이온(X) 기준  $AMX_3$ 의 화학식을 만족할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며,  $AMX_4$ ,  $A_2MX_4$ ,  $A_3MX_5$  등의 화학식을 만족할 수 있다. 또한, 페로브스카이트 화합물은 A가  $AX_{12}$ 로 12개의 X와 결합하여 입방 팔면체 구조를 형성하고 M은  $MX_6$ 로 X와 팔면체 구조로 결합한 3차원 구조를 가질 수 있으나, 2차원 구조를 배제하는 것은 아니다.
- [0052] 일 구체예로, 할로젠 음이온은  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $F^-$  및  $Cl^-$ 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다. 2가의 금속 이온의 예로,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  및  $Yb^{2+}$ 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 1가 무기 양이온의 예로,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  및  $Fr^+$ 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 페로브스카이트 결정의 직경은 10 내지 300nm, 10 내지 250nm, 10 내지 200nm, 10 내지 100nm, 10 내지 50nm 또는 10 내지 30nm일 수 있다. 이에, 코어셀 입자는 페로브스카이트 양자점이나 페로브스카이트 나노결정을 코어로, 유전성 중합체를 셀로 포함하는 코어셀 입자일 수 있다. 특히 10nm 내지 30nm 수준의 페로브스카이트 양자점을 코어로 갖는 경우, 페로브스카이트 화합물의 조성 뿐만 양자구속효과에 의해서도 발광 파장을 제어할 수 있어 유리하다. 또한 10 내지 30nm 수준의 페로브스카이트 양자점을 코어로 갖는 경우 동일 디멘전 기준 전기발광층이 보다 다량의 발광원(페로브스카이트 화합물)을 함유할 수 있어 유리하다.
- [0054] 일 구체예에서, 전기발광층은 코어셀 입자가 팩킹(packaging)된 입자층일 수 있다. 이때, 입자층은 단일층 또는 둘 이상의 입자가 적층된 다층 구조일 수 있다. 입자층이 다층 구조일 때, 입자층은 2 내지 100 수준의 단일층이 적층된 것일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 코어셀 입자의 팩킹 구조는 최밀충진구조를 포함할 수 있으며, 일 예로, 전기발광층이 코어셀 입자의 단일층인 경우, 최인접 코어셀 입자(nearest neighbor)의 수가 5 내지 6, 실질적으로 6인 최밀충진구조를 가질 수 있다. 다른 일 예로, 전기 발광층이 코어셀 입자의 층이 다층으로 적층된 다층 구조인 경우, 최인접 코어셀 입자(nearest neighbor)의 수가 11 내지 12, 실질적으로 12인 FCC(face centered cubic)나 HCP(hexagonal closed packed)의 최밀충진구조를 가질 수 있다.
- [0056] 일 구체예에서, 전기발광층에 함유된 코어셀 입자는 서로 결합된 상태일 수 있다. 상세하게, 임의의 일 코어셀 입자는 인접하는 다른 코어셀 입자와 서로 결합되어 물리적으로 일체로 연결된 상태일 수 있다. 상세하게, 서로 인접하는 코어셀 입자는 유전성 중합체인 셀간의 결합에 의해 일체로 연결된 상태일 수 있으며, 셀간의 결합은 각 셀의 유전성 중합체간의 중합에 의한 것일 수 있다. 서로 접촉하는 셀 영역이 중합되어 코어셀 입자간의 결합이 이루어짐에 따라, 실질적으로, 서로 인접하는 코어셀 입자는 점 접촉이 아닌 면 접촉(셀에 의한 면접촉)된 상태일 수 있다.
- [0057] 방법적으로, 서로 인접한 코어셀 입자의 접촉영역에서 셀간의 중합에 의한 결합은, 코어셀 입자가 팩킹된 입자층에 개시제 및 유기 용매를 포함하는 개시제 용액을 분사하고 개시제를 활성화시켜 중합 반응을 야기함으로써 이루어질 수 있다.
- [0058] 나아가, 셀간의 중합에 의한 결합시 코어셀 입자간 빈 공간 없이 입자간 밀착되어 결합될 수 있도록, 개시제 용액은 중합성 모노머(제3중합성 모노머)를 더 함유할 수 있으며, 이러한 제3중합성 모노머가 중합되며 원치않는 입자간 빈 공간이 채워질 수 있다.
- [0059] 그러나, 이러한 제3중합성 모노머는 필요시 선택적으로 채택될 수 있는 것으로, 페로브스카이트 결정이 수 내지 수십 나노미터 수준으로 매우 미세한 경우, 일 예로, 페로브스카이트 양자점인 경우, 팩킹된 입자층에 개시제 및 유기 용매를 포함하는 개시제 용액을 다량 분사하고 개시제를 활성화시켜 중합반응을 야기함으로써, 입자간 빈 공간에 실질적으로 거의 잔류하지 않도록 셀간의 중합을 유도할 수 있기 때문이다.

- [0060] 셀간 중합에 의해 입자간 빈 공간이 실질적으로 거의 잔류하지 경우, 셀간 중합에 의해 서로 결합된 셀 영역은 유전성 중합체의 매트릭스에 상응할 수 있으며, 전기발광층은 전압 인가에 의해 유도되는 유전성 중합체(매트릭스)의 유전과피에 의해 전기발광층 내부에 전하이동경로가 형성될 수 있다. 전하이동경로는 유전성 중합체가 유전과피되어 생성된 탄소 채널일 수 있다.
- [0061] 이에 상술한 바와 같이, 일 측면에 따른 전기발광층은 페로브스카이트 결정 코어; 페로브스카이트 결정 코어를 감싸는 유전성 중합체의 셀; 및 유전성 중합체의 셀을 관통하는 탄소 채널인 전하이동경로를 포함할 수 있다.
- [0062] 또한, 다른 일 측면에 따른 전기 발광층은 유전성 중합체의 고분자 매트릭스 및 고분자 매트릭스에 분산 함입된 페로브스카이트 결정 및 유전성 중합체의 매트릭스를 관통하는 탄소채널인 전하이동경로를 포함할 수 있다. 즉, 본 발명의 다른 일 양태에 따른 전기발광층은, 유전성 중합체의 매트릭스; 유전성 중합체의 매트릭스에 이격 함입되, 최밀충진 구조를 갖는 페로브스카이트 결정; 및 유전성 중합체의 유전과피에 의해 형성되어 페로브스카이트 결정간을 잇는 전하이동경로;를 포함할 수 있다.
- [0063] 이때, 최밀충진 구조는 유전성 중합체의 매트릭스에 이격 함입된 페로브스카이트 결정을 기준한 것일 수 있으며, 페로브스카이트 결정의 단일층 또는 둘 이상의 페로브스카이트 결정의 층이 적층된 다층 구조일 수 있다. 다층 구조일 때, 2 내지 100 개 수준의 페로브스카이트 결정의 층이 적층된 것일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 페로브스카이트 결정의 단일층인 경우, 최인접 페로브스카이트 결정의 수가 5 내지 6, 실질적으로 6인 최밀충진구조를 가질 수 있다. 다른 일 예로, 전기 발광층 내 페로브스카이트 결정의 층이 다층인 다층 구조인 경우, 최인접 페로브스카이트 결정의 수가 11 내지 12, 실질적으로 12인 FCC(face centered cubic)나 HCP(hexagonal closed packed)의 최밀충진구조를 가질 수 있다. 이때, 페로브스카이트 결정의 층은, 가상의 일 평면 상 다수개의 페로브스카이트 결정이 서로 이격 배열된 층을 의미하는 것이며, 페로브스카이트 결정이 서로 연속적으로 이어진 물리적 층으로 해석 될 수 없음은 물론이다.
- [0064] 상술한 바와 같이, 전기발광층은 전압 인가에 의해 유도되는 유전성 중합체의 유전과피에 의해 전기발광층 내부에 전하이동경로가 형성될 수 있다. 전하이동경로는 유전성 중합체가 유전과피되어 생성된 탄소 채널일 수 있으며, 구체적으로 유전과피에 의해 생성된 탄소나노파이버일 수 있다. 이에, 전기발광층은 페로브스카이트 결정; 페로브스카이트 결정을 감싸는 유전성 중합체; 및 유전성 중합체의 셀을 관통하여 페로브스카이트 결정간을 잇는 탄소 채널, 일 예로, 탄소나노파이버인 전하이동경로를 포함할 수 있다. 유전성 중합체가 유전과피되며 생성되는 탄소나노파이버는 전하를 손실없이 페로브스카이트 코어에 전달할 수 있어 유리하며, 나아가, 발광 소자의 정공수송층이나 전자수송층과 양자점간의 띠틈(bandgap) 매칭을 통해 전하 주입효율을 향상시킬 수 있어 유리하다.
- [0065] 일 구체예에 있어, 전기발광층에서 페로브스카이트 결정 간의 간격(최단 이격 거리)은 10nm 이하, 구체적으로 1 내지 10nm, 보다 구체적으로 2 내지 8nm, 보다 구체적으로 2 내지 6nm 수준일 수 있다. 셀간의 중합에 의해 코어셀 입자의 형상을 잃지 않는 다공성 전기발광층을 기준으로 상술하면 페로브스카이트 결정 코어를 감싸는 유전성 중합체 셀의 두께는 0.5 내지 5nm 수준, 구체적으로 1 내지 5nm 수준, 보다 더 구체적으로 1 내지 4nm 수준일 수 있다. 이러한 미세한 페로브스카이트 결정간 간격에 의해, 낮은 과피 전압에서 페로브스카이트 결정 코어 사이에 위치하는 유전성 중합체가 보다 용이하게 유전 과피되며 안정적인 전류이동경로가 생성될 수 있어 유리하다.
- [0066] 일 구체예에서, 유전성 중합체의 유전상수는 2 이상, 구체적으로 2 내지 10, 보다 구체적으로 2 내지 5, 보다 더 구체적으로 2.2 내지 4일 수 있다. 얇은 페로브스카이트 결정간 간격과 함께, 유전성 중합체의 이러한 높은 유전상수 또한 전류이동경로 형성에 요구되는 과피 전압을 크게 낮출 수 있어 유리하다.
- [0067] 유전성 중합체는 상술한 유전상수를 만족하는 고유전율의 절연성 중합체이면 무방하다. 일 예로, 유전성 중합체는 아크릴레이트계 중합체, 실록산계 중합체, 스티렌계 중합체, 양친매성 블록 공중합체등일 수 있다. 실질적인 일 예로, 유전성 중합체는 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴레이트-co-스티렌, 폴리메틸아크릴레이트-co-스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트-co-스티렌, 폴리디메틸실록산, 폴리디에틸실록산, 폴리메틸에틸실록산, 폴리디메틸실록산-co-디에틸실록산, 폴리디메틸실록산-co-에틸메틸실록산, 폴리메틸히드록시실록산, 폴리메틸프로필실록산, 폴리메틸부틸실록산, 폴리디페닐실록산, 폴리메틸페닐실록산, 폴리에틸페닐실록산, 폴리(디메틸실록산-co-디페닐실록산) 또는 이들의 혼합물 또는 이들의 공중합체등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 다른 일 예로, 유전성 중합체는 친수성 고분자 블록과 소수성 고분자 블록의 양친매성 블록 공중합체일 수 있으며, 폴리비닐피리딘계 고분자 블록을 친수성 고분자 블록으로 포함하는 양친매성 블록 공중합체일 수 있다. 폴리비닐피리딘계 고분자 블록은 폴리(2-비닐피리딘) 또는 폴리(4-

비닐피리딘)을 포함할 수 있으며, 소수성 고분자 블록은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리알킬(메타)아크릴레이트 및 폴리에스테르를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 양친매성 블록 공중합체에서 소수성 고분자 블록 : 친수성 고분자 블록의 중량비는, 합성 과정에서 안정적으로 마이셀을 형성함과 동시에 생성되는 페로브스카이트 결정 코어를 안정적으로 감쌀 수 있도록, 1 : 0.8 내지 1.2 수준인 것이 좋으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 페로브스카이트 결정을 감싸는 유전성 중합체의 수평균 분자량은 5000 내지 500000 g/mol 수준일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0068] 일 구체예에서, 유전성 중합체는 페로브스카이트 결정 표면에서 표면 중합되어, 페로브스카이트 결정을 감싼 것일 수 있다. 이러한 페로브스카이트 결정 표면에서의 표면 중합에 의해 페로브스카이트 결정의 표면 결합이 치유되며 발광 효율을 증가시킬 수 있다. 제조방법적으로, 이러한 표면 중합은 중합성 모노머(제1중합성 모노머)를 표면 리간드로 갖는 페로브스카이트 결정과 개시제 및 중합성 모노머(제2중합성 모노머)를 혼합하고 개시제를 활성화시켜 중합 반응을 야기함으로써 이루어질 수 있다.

[0069] 다른 구체예에서, 유전성 중합체는 양친매성 블록 공중합체이며, 페로브스카이트 결정은 양친매성 블록 공중합체의 친수성 고분자 블록과 결합된 상태일 수 있다. 이는, 제조방법적으로, 양친매성 블록 공중합체의 마이셀에서, 친수성 고분자 블록이 페로브스카이트 결정의 전구 물질을 흡수하고, 흡수된 전구 물질이 페로브스카이트 결정으로 전환되며 코어셀 입자가 제조될 수 있기 때문이다.

[0070] 본 발명은 상술한 전기발광층이 구비된 발광소자를 포함한다.

[0071] 상세하게, 본 발명에 따른 발광 소자는 제1전극; 제1전극 상에 위치하는 정공 수송층; 정공 수송층 상에 위치하는 상술한 전기발광층; 전기발광층 상에 위치하는 전자 수송층; 및 전자 수송층 상에 위치하는 제2전극;을 포함한다.

[0072] 제1전극과 제2전극에 전압이 인가되는 경우, 제1전극으로부터 주입된 정공이 정공 수송층을 경유하여 전기발광층으로 이동하고, 제2전극으로부터 주입된 전자가 전자 수송층을 경유하여 전기발광층으로 이동하며, 전기발광층에 주입된 정공과 전자가 유전성 중합체에 형성된 탄소 채널, 구체적으로 탄소나노파이버를 통해 페로브스카이트 결정으로 이동 및 주입되고 재결합하여 엑시톤을 생성할 수 있으며, 이러한 엑시톤이 여기 상태에서 기저 상태로 변하면서 광이 생성될 수 있다.

[0073] 제1전극, 제2전극, 정공수송층 및 전자수송층은 각각, 페로브스카이트 화합물을 발광 물질로 사용하는 페로브스카이트계 발광소자에서 통상적으로 사용하는 물질 및 두께(일 예로, 10Å 내지 10000Å)이면 족하다.

[0074] 일 예로, 제1전극은 전도성 고분자; 인듐주석산화물(Indium Tin Oxide, ITO) 또는 불소산화주석(Fluorine-doped Tin Oxide, FTO)등과 같은 전도성 금속산화물; 그래핀, 탄소나노튜브, 환원된 산화그래핀, 금속 나노와이어등과 같은 전도성 나노구조체의 네트워크; 또는 금속 그리드등일 수 있으며, 제2전극은 낮은 일함수를 가지는 금속, 일 예로, 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0075] 일 예로, 정공수송층은 정공 수송 물질로서 통상적으로 사용되는 소재면 족하며, 일 예로, mCP (N,N-dicarbazoyl-3,5-benzene); PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate); NPD (N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine); TPD (N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine); DNTPD (N4,N4'-Bis[4-[bis(3-methylphenyl)amino]phenyl]-N4,N4'-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine); N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐; N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐; N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐; 코퍼(II)1,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포피린 등과 같은 포피린(porphyrin) 화합물 유도체; TAPC(1,1-Bis[4-[N,N'-Di(p-tolyl)Amino]Phenyl]Cyclohexane); N,N,N'-트라이(p-톨릴)아민, 4,4', 4'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트라이페닐아민과 같은 트리아릴아민 유도체; N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸과 같은 카르바졸 유도체; 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌과 같은 프탈로시아닌 유도체; 스타버스트 아민 유도체; 엔아민스틸벤젠 유도체; 방향족 삼급아민과 스티릴 아민 화합물의 유도체; 및 폴리실란등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 정공전도성을 갖는 금속 산화물, 일 예로, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 산화니켈(NiO), 산화구리(Copper(II) Oxide: CuO), 산화구리알루미늄(Copper Aluminium Oxide:CAO, CuAlO<sub>2</sub>), 산화아연로듐(Zinc Rhodium Oxide: ZRO, ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), GaSnO, 및 금속-황화물(FeS, ZnS 또는 CuS)로 도핑된 GaSnO등의 무기물일 수 있다.

[0076] 일 구체예로, 전자 수송층은 Alq<sub>3</sub> (Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium), TAZ (3-(Biphenyl-4-yl)-5-(4-

tert-butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole), BA1q (Bis(8-hydroxy-2-methylquinoline)-(4-phenylphenoxy)aluminum), BeBq<sub>2</sub> (bis(10-hydroxybenzo [h] quinolinato)-beryllium), BCP (Bathocuproine), Bphen (Bathophenanthroline), TBPI (2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)), TmPyPB (1,3,5-Tri(m-pyridin-3-ylphenyl)benzene), 3TPYMB (Tris(2,4,6-trimethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)borane) 또는 TpPyPB (1,3,5-tri(p-pyrid-3-yl-phenyl)benzene Basic information) 등일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0077] 또한, 필요시, 제1전극과 정공수송층 사이에 정공주입층이 더 구비될 수 있으며, 제2전극과 전자수송층 사이에 전자주입층이 더 구비될 수 있음은 물론이다. 이때, 전자주입층은 LiF, NaCl, CsF, Li<sub>2</sub>O, BaO, BaF<sub>2</sub>, 또는 Liq (리튬 퀴놀레이트)등과 같이 주지의 물질일 수 있으며, 정공주입층은 Fullerene(C60), HAT-CN, F16CuPC, CuPC, m-MTDATA [4,4',4''-tris (3-methylphenylphenylamino) triphenylamine], NPB [N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine], TDATA, 2T-NATA, Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠술포산), PEDOT/PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonicacid:폴리아닐린/캄페솔폰산), PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린)/폴리(4-스티렌술포네이트)등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0078] 본 발명은 상술한 전기발광층의 제조방법을 포함한다.

[0079] 본 발명에 따른 전기발광층의 제조방법은 페로브스카이트 결정이 유전성 중합체에 감싸인 전구 필름에 전압을 인가하여 유전성 중합체를 유전 파괴(dielectric breakdown)시키는 단계;를 포함한다. 이때, 절연 파괴는 전구 필름의 두 대향면 각각에 전극을 위치시킨 후 파괴 전압 이상의 전압을 인가하여 수행될 수 있다. 일 예로, 10 내지 500V의 전압을 0.1 내지 10 초간 인가하여 유전성 중합체를 절연 파괴시켜 유전성 중합체 내에 탄소 채널, 구체적으로 탄소나노파이버를 생성시킬 수 있다.

[0080] 전구필름은 상술한 페로브스카이트 결정인 코어와 유전성 중합체의 셸을 갖는 코어셸 입자가 층 형태로 팩킹(최밀충진 구조의 팩킹을 포함함)되되 셸을 통해 서로 결합된 필름일 수 있다. 이때, 전구필름은 입자간 빈 공간을 갖는 다공성 전구필름일 수 있으며, 이와 달리 입자간 공간이 셸의 유전성 중합체 물질에 의해 채워진 필름, 즉, 유전성 중합체의 매트릭스에 페로브스카이트 결정이 이격 배열되어 함입된 필름일 수 있다. 이에, 전구필름은 전압 인가에 의한 전하이동경로가 미 형성된 상태의 전기발광층에 상응할 수 있다.

[0081] 일 구체예에서, 전기발광층의 제조방법은 a) 알칼리금속할라이드, 2가금속의 할라이드, 계면활성제 및 제1중합성 모노머를 함유하는 페로브스카이트 용액을 비양성자성 용매에 주입하여 중합성 모노머로 수식된(중합성 모노머를 리간드로 갖는) 페로브스카이트 결정을 제조하는 단계; b) 상기 중합성 모노머로 수식된 페로브스카이트 결정, 제2중합성 모노머 및 개시제를 포함하는 중합 용액을 이용하여, 상기 페로브스카이트 결정 표면에 제2 중합성 모노머가 중합되어 형성된 유전성 중합체의 셸을 갖는 코어셸 입자를 제조하는 단계; 및 c) 상기 코어셸 입자의 필름을 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0082] 상세하게, 알칼리금속할라이드는 AX(A=Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> 및 Fr<sup>+</sup>에서 선택되는 1종 또는 2종 이상, X=I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> 및 Cl<sup>-</sup>에서 선택되는 1종 또는 2종 이상)을 만족할 수 있으며, 2가 금속의 할라이드는 MX<sub>2</sub>(M=Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ge<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> 및 Yb<sup>2+</sup>에서 선택되는 1종 또는 2종 이상, X=I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> 및 Cl<sup>-</sup>에서 선택되는 1종 또는 2종 이상)을 만족할 수 있다. 페로브스카이트 용액 내 알칼리금속할라이드 : 2가 금속의 할라이드의 몰비는 1 : 1 내지 3, 구체적으로 1 : 1.5 내지 2.5 수준일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0083] 계면활성제는 C1-C18 카르복실산, C1-C18 알킬아민 또는 C1-C18 카르복실산과 C1-C18 알킬아민일 수 있다. C1-C18 카르복실산은 스테아릭 에시드(stearic acid), 데카노익 에시드(decanoic acid) 4,4'-아조비스(4-시아노팔레릭 에시드) (4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid)), 아세트 에시드(Acetic acid), 5-마이너살리실릭 에시드(5-Aminosalicylic acid), 아크릴릭 에시드 (Acrylic acid), L-아스펜틱 에시드 (L-Aspentic 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) 및 올레익 에시드 (oleic acid)으



로 이루어진 군으로부터 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. C1-C18 알킬아민은 에틸아민 (ethylamine), 프로필아민 (propylamine), 부틸아민 (butylamine), 펜틸아민 (pentylamine), 헥실아민 (hexylamine), 옥틸아민 (octylamine), 데실아민 (decylamine), 헥사데실아민 (Hexadecylamine), 옥타데실아민 (octadecylamine), 올레일아민 (oleylamine) 및 트리옥틸아민(tri-n-octylamine)으로 이루어진 군으로부터 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 페로브스카이트 용액 내 알칼리금속할라이드 : 계면활성제의 몰비는 100 : 0.05 내지 1몰 수준일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0084] 제1중합성 모노머는 목적하는 유전성 중합체의 반복단위에 속하는 모노머일 수 있다. 일 예로, 유전성 중합체가 아크릴레이트계 중합체, 스티렌계 중합체 또는 실록산계 중합체인 경우, 제1중합성 모노머는 아크릴레이트계 모노머, 스티렌계 모노머 또는 실록산계 모노머일 수 있다. 페로브스카이트 용액 내 알칼리금속할라이드 : 제1중합성 모노머의 몰비는 100 : 1 내지 10몰 수준일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0085] 페로브스카이트 용액의 용매는 극성 유기 용매일 수 있으며, 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 감마 부티로락톤(gamma butyrolactone), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone) 및 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide)등에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 용매를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 페로브스카이트 용액 내 알칼리금속할라이드의 몰농도는 5 내지 30M 수준일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0086] 비양성자성 용매는 다이클로로에틸렌, 트라이클로로에틸렌, 클로로포름, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 스타이렌, 자일렌, 톨루엔 및 사이클로헥센에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 용매를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0087] 페로브스카이트 용액의 주입시 비양성자성 용매를 격렬히 교반하며, 주입이 이루어질 수 있음은 물론이며, 이러한 교반 및 주입(점적을 포함)은 통상의 페로브스카이트 화합물 양자점 제조시 사용되는 조건에 따르면 족하다.

[0088] a) 단계를 통해 제1중합성 모노머의 표면 리간드를 갖는 페로브스카이트 결정이 제조될 수 있으며, 필요시 원심분리등을 통해 목적하는 크기를 갖는 페로브스카이트 결정을 선별 회수하는 단계가 더 수행될 수 있다.

[0089] b) 단계는 제1중합성 모노머인 표면 리간드에 의한 표면 중합 반응에 의해 페로브스카이트 결정에 유전성 중합체 셀을 형성하는 단계일 수 있다.

[0090] 제2중합성 모노머(또는 중합성 올리고머나 프리폴리머) 또한 유전성 중합체의 반복단위에 속하는(반복단위를 이룰 수 있는) 모노머일 수 있으며, 유전성 중합체의 구체 물질에 따라, 제1중합성 모노머와 동종 또는 이종의 모노머일 수 있다.

[0091] 상세하게, 유전성 중합체가 아크릴레이트계 중합체인 경우, 제1중합성 모노머와 제2중합성 모노머는 서로 독립적으로, 아크릴레이트계 단량체, 일 예로, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 에틸렌글리콜 메틸에테르아크릴레이트, 에틸렌글리콜 메틸에테르메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리메타크릴레이트, 비스페놀에이에톡시레이트 디아크릴레이트 및 비스페놀에이에톡시레이트 디메타크릴레이트등에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 유전성 중합체가 실록산계 중합체인 경우, 제1중합성 모노머와 제2중합성 모노머는 서로 독립적으로, 실록산계 단량체, 일 예로, 디메틸실록산, 디에틸실록산, 메틸에틸실록산, 디페닐실록산, 메틸페닐실록산 및 에틸페닐실록산에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 일 예로, 제1중합성 모노머 대신 말단기로 실란올기를 함유하는 실록산계 프리폴리머가 사용될 수도 있다. 중합체가 스티렌계 중합체인 경우, 제1중합성 모노머와 제2중합성 모노머는 서로 독립적으로, 스티렌계 단량체, 일 예로, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌,  $\beta$ -메틸스티렌, o-, m-, 또는 p-메틸스티렌, o-, m-, 또는 p-에틸스티렌 및 o-, m-, 또는 p-t-부틸스티렌에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 유전성 중합체가 공중합체인 경우, 제2모노머는 중합에 의해 해당 공중합체가 제조될 수 있는 기타 다른 중합성 모노머를 더 포함할 수 있음은 물론이다.

[0092] 개시제는 제1중합성 모노머와 제2중합성 모노머의 구체 물질을 고려하여, 해당 모노머의 중합 반응을 개시하는데 통상적으로 사용되는 물질이면 족하다. 개시제의 일 예로, 벤조일 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 디라우릴 퍼옥사이드, 디-tert-부틸 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시-2-에틸-헥사노에이트, 큐밀 하이드로퍼옥사이드, 하이드

로젠 퍼옥사이드, 2,2'-아조비스(2-시아노부탄), 2,2'-아조비스(메틸부티로니트릴), AIBN(2,2'-Azobis(isobutyronitrile)) 또는 AMVN(2,2'-Azobisdimethyl-Valeronitrile)등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0093] 중합 용액의 용매는 제1중합성 모노머의 리간드가 형성된 페로브스카이트 결정이 안정적으로 분산되는 용매이면 무방하다. 일 예로, 용매는 카보네이트계 용매, 니트릴계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 글림계 용매, 알코올계 용매 및 비양자성 용매 등과 같은 유기용매일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0094] 중합 용액은 페로브스카이트 결정 100 중량부 대비 10 내지 100 중량부의 제2모노머를 함유할 수 있다. 이러한 페로브스카이트 결정 대비 제2모노머의 함량은 결정 표면에서의 중합 반응에 의해 두께가 수 나노미터 수준의 중합체 코팅층이 형성될 수 있는 함량이다. 이때, 개시제의 함량은 제1모노머와 제2모노머의 중합을 개시할 수 있는 정도이면 무방하며, 일 예로, 제2모노머 100 중량부 기준 1 내지 20 중량부 수준일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0095] 유전성 중합체의 셀은 중합 용액을 가열하여 개시제에 의해 모노머(제1모노머 및 제2모노머)의 중합 반응을 야기함으로써 형성될 수 있다. 가열 온도는 구체 모노머 및 개시제의 물질을 고려하여 해당 물질들의 중합 반응이 원활히 발생하는 온도이면 족하다. 일 예로, 모노머가 아크릴레이트계, 스티렌계 및/또는 실록산계 모노머인 경우, 중합 용액은 50 내지 90℃의 온도로 가열될 수 있으며, 5 내지 12시간 동안 중합이 수행될 수 있다. 중합 반응이 완료된 후, 원심분리등을 통해 페로브스카이트 결정 코어 및 유전성 중합체의 셀을 갖는 코어셀 입자를 분리 회수하는 단계가 더 수행될 수 있음은 물론이다.

[0096] c) 단계의 코어셀 입자의 필름은 스핀코팅등을 이용하여 코어셀 입자의 분산액을 도포하거나 랑뮤어-블라젯(Langmuir-Blodgett)법을 이용하여 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0097] c) 단계에서 획득되는 코어셀 입자의 필름에 파괴 전압을 인가하여 유전성 중합체의 셀을 관통하여 페로브스카이트 결정으로의 전류이동경로를 형성하여도 무방하나, 코어셀 입자의 필름에 개시제 및 유기 용매를 포함하는 개시제 용액을 분사하고 개시제를 활성화시켜 서로 인접하는 코어셀 입자간의 셀을 서로 결착시키는 단계;를 통해 필름내 코어셀 입자를 서로 결착시켜 일체화하는 것이 기계적 물성을 향상시킬 수 있어 유리하며, 또한, 필요시 입자간의 기공을 제거할 수 있어 유리하다.

[0098] 상제하게, 개시제 용액에 함유되는 유기 용매는 유전성 중합체인 셀을 강하게 용해할 수 있는 유전성 중합체의 용제(good solvent)일 수 있다. 일 예로, 개시제 용액에 함유되는 유기 용매는 클로로포름, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 스타이렌, 자일렌, 톨루엔, 사이클로헥센 또는 이들의 혼합용매를 포함할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 개시제는 b) 단계에서 유전성 중합체 셀을 중합하는데 사용된 개시제와 동종의 물질일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 유전성 중합체 형성시 사용된 모노머의 중합을 개시할 수 있는 물질이면 족하다. 개시제 용액 내 개시제의 농도는 0.1 내지 1 중량% 수준일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0099] 개시제 용액을 코어셀 입자의 필름에 분사(스프레이 도포)함으로써, 코어셀 입자의 셀 표면이 개시제 용액의 유기용매에 의해 부분적으로 용해되며 활성화된 개시제에 의해 제공되는 라디칼에 의해 화학 결합이 끊어져 셀의 표면 영역이 해중합될 수 있다. 이에, 개시제 용액을 코어셀 입자의 필름에 분사하고 코어셀 입자의 필름을 개시제가 활성화되고 중합 반응이 원활히 발생하는 온도, 일 예로, 50 내지 90℃의 온도로 가열함으로써, 셀간 중합에 의해 필름 내 코어셀 입자를 서로 결착시킬 수 있다. 이때, 분무되는 개시제 용액의 양을 조절하거나 제3중합성 모노머를 더 포함하는 개시제 용액을 이용하여 셀간 중합과 제3중합성 모노머의 중합을 발생시켜 입자간 빈 공간이 사라진 치밀한 유전성 중합체 매트릭스에 페로브스카이트 코어가 규칙적으로 이격 배열되어 함입된 전구 필름(비다공성 전구 필름)을 제조할 수 있다. 당업자는 실질적으로 페로브스카이트 코어 크기에 의해 결정되는 빈 공간의 크기등을 고려하여 다양하게 분사되는 개시제 용액의 양과 제3모노머의 사용 여부 및 첨가량등을 변경함으로써 비다공성 전구필름을 용이하게 제조할 수 있다. 실질적인 일 예로, 페로브스카이트 코어가 수 내지 수십 나노미터 수준의 양자점인 경우 코어셀 입자의 필름 단위 면적 당 0.1 내지 0.5mL의 개시제 용액이 분사되도록 함으로써 입자간 빈 공간이 실질적으로 사라진 비다공성 전구필름을 제조할 수 있으며, 이와 함께 또는 이와 독립적으로 0.01 내지 5중량%로 제3중합성 모노머를 더 함유하는 개시제 용액을 이용하여 비다공성 전구필름을 제조할 수 있다. 이때, 제3중합성 모노머는 제2중합성 모노머와 동일하거나 상이할 수 있으며, 아크릴계 단량체, 실록산계 단량체 및 스티렌계 단량체 군에서 선택된 하나 이상의 단량체일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0100] 다른 일 구체예에서, 전기발광층의 제조방법은 I) 양친매성 블록 공중합체를 용매에 용해하여 양친매성 블록 공

중합체의 마이셀 용액을 제조하는 단계; II) 상기 마이셀 용액에 2가금속의 할라이드를 첨가하고 교반하는 단계; III) 상기 2가금속의 할라이드가 첨가된 마이셀 용액에 알칼리금속 할라이드를 첨가하고 교반하여 페로브스카이트 결정 코어 및 유전성 중합체의 셀인 양친매성 블록 공중합체 셀을 갖는 코어셀 입자를 제조하는 단계; 및 IV) 상기 코어셀 입자의 필름을 제조하는 단계;을 포함할 수 있다.

[0101] I) 단계는 양친매성 블록 공중합체의 마이셀을 형성하는 단계로, 양친매성 블록 공중합체는 친수성 고분자 블록과 소수성 고분자 블록을 포함할 수 있다. 친수성 고분자 블록은 비공유전자를 갖는 질소를 포함할 수 있으며, 이러한 비공유전자를 갖는 질소에 의해 첨가되는 2가금속의 할라이드가 흡수(결합)될 수 있다. 유리한 일 예로, 비공유전자를 갖는 질소를 포함하는 친수성 고분자 블록은 폴리비닐피리딘계 고분자 블록을 포함할 수 있으며, 폴리비닐피리딘계 고분자 블록은 폴리(2-비닐피리딘) 또는 폴리(4-비닐피리딘)을 포함할 수 있다. 소수성 고분자 블록은 폴리비닐피리딘계 고분자 블록과 함께 공중합되어, I) 단계에서 안정적으로 마이셀을 형성할 수 있는 물질이면 족하며, 일 예로, 소수성 고분자 블록은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리알킬(메타)아크릴레이트 및 폴리에스테르를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 양친매성 블록 공중합체에서 소수성 고분자 블록 : 친수성 고분자 블록의 중량비는, 합성 과정에서 안정적으로 마이셀을 형성함과 동시에 생성되는 페로브스카이트 결정 코어를 안정적으로 감쌀 수 있도록, 1 : 0.8 내지 1.2 수준인 것이 좋으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0102] I) 단계의 용매는 페로브스카이트 결정의 비용매일 수 있다. 이러한 경우 II) 단계에서 투입되는 2가금속의 할라이드 중 친수성 고분자 블록에 흡수된 물질들(2가 금속의 할라이드)이 페로브스카이트 결정으로 전환될 수 있어, 매우 균일하고 작은 크기의 코어셀 입자가 제조될 수 있어 유리하다. 페로브스카이트 결정의 비용매는 앞서 상술한 비양성자성 용매에 상응할 수 있으며, 구체적으로 다이클로로에틸렌, 트라이클로로에틸렌, 클로로포름, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 스타이렌, 자일렌, 톨루엔 및 사이클로헥센에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 용매일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0103] I) 단계에서 용매에 양친매성 블록 공중합체를 투입하고 교반하여 양친매성 블록 공중합체의 마이셀이 형성된 용액(이하, 마이셀 용액)이 제조될 수 있으며, 용액 내 양친매성 블록 공중합체의 농도는 1 내지 10 mg/mL 수준, 구체적으로 2 내지 6mg/mL일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0104] I) 단계 후, 마이셀 용액에 2가금속의 할라이드를 첨가하고 교반하여 2가금속의 할라이드를 양친매성 블록 공중합체에 흡수시키는 단계가 수행될 수 있다. 2가금속의 할라이드는 입자상(분말상)으로 투입될 수 있다. 후술하는 바와 같이 흡수되지 못하고 고상(또는 입자)으로 잔류하는 2가금속의 할라이드가 제거될 수 있음에 따라, 양친매성 블록 공중합체, 구체적으로 양친매성 블록 공중합체의 친수성 고분자 블록에 충분히 2가금속의 할라이드가 흡수될 수 있을 정도로 과량의 2가금속의 할라이드를 투입하면 족하다. 실질적인 일 예로, 마이셀 용액 내 양친매성 블록 공중합체의 질량을 기준으로, 5 내지 30 배 질량의 2가 금속의 할라이드가 투입될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0105] 2가금속의 할라이드는  $MX_2$ 를 만족할 수 있다. 이때, M은 2가 금속으로,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  및  $Yb^{2+}$ 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이며 X는 할로겐으로  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $F^-$  및  $Cl^-$ 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

[0106] 2가금속의 할라이드의 첨가 및 교반은 상온에서 수행될 수 있으며, 양친매성 블록 공중합체, 구체적으로 친수성 고분자 블록에 2가금속의 할라이드가 완전히 흡수되어 더 이상의 흡수가 발생하지 않을 정도의 시간동안 교반이 수행될 수 있다. 실질적인 일 예로, 교반은 1일 내지 4주, 구체적으로 1주 내지 2주 동안 수행될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0107] 이후, 용해되지 않은, 즉, 양친매성 블록 공중합체의 친수성 블록에 흡수되지 못한 잔류 2가금속의 할라이드를 제거하는 단계가 추가적으로 수행될 수 있다. 잔류 2가금속의 할라이드는 침전이나 원심분리등과 같은 통상의 고액분리를 이용하여 분리 제거될 수 있다.

[0108] II) 단계 후, 종계는 잔류 2가금속의 할라이드 제거 후, III) 2가금속의 할라이드가 첨가된 마이셀 용액에 알칼리금속 할라이드를 첨가하고 교반하여 페로브스카이트 결정 코어 및 유전성 중합체의 셀인 양친매성 블록 공중합체 셀을 갖는 코어셀 입자를 제조하는 단계가 수행될 수 있다.

[0109] 알칼리금속 할라이드는  $AX$ 를 만족할 수 있으며, 이때, A는 알칼리 금속으로  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  및  $Fr^+$ 에서 선택되

는 1종 또는 2종 이상일 수 있고, X는 할로겐으로  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $F^-$  및  $Cl^-$ 에서 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0110] 투입되는 알칼리금속 할라이드는 양친매성 블록 공중합체에 흡수된 2가금속의 할라이드가 페로브스카이트 결정으로 온전히 전환되기에 충분한 양이 투입되면 족하다. 일 예로, 마이셀 용액의 양친매성 블록 공중합체의 질량을 기준(1)으로 0.01 내지 0.1 중량부가 되도록 알칼리금속 할라이드가 투입될 수 있다. 알칼리금속 할라이드는 용액상으로 투입될 수 있으며, 알칼리금속 할라이드 용액의 용매는 알칼리금속 할라이드가 용해되며 마이셀 용액의 용매와 혼화성을 갖는 물질이면 족하다. 일 예로, 마이셀 용액의 용매가 비양성자성 용매인 경우 알칼리금속 할라이드 용액의 용매는 아세톤, 메탄올, 에탄올등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0111] III) 단계에서 마이셀을 형성하는 양친매성 블록 공중합체의 친수성 고분자 블록에 2가금속의 할라이드를 흡수시킨 후, 알칼리금속 할라이드를 첨가하면 페로브스카이트 화합물의 자기 조립 특성에 의해 흡수된 2가금속 할라이드가 페로브스카이트 결정 코어로 전환될 수 있다. 이에, III) 단계에서 알칼리금속 할라이드를 첨가하고 교반하는 것으로, 페로브스카이트 결정 코어 및 유전성 중합체의 셀인 양친매성 블록 공중합체 셀을 갖는 코어셀 입자가 제조될 수 있다. 이후, 원심분리등과 같은 통상의 고액 분리를 통해 합성된 코어셀 입자를 회수할 수 있으며, 미반응 잔류물인 알칼리금속 할라이드를 제거할 수 있다.

[0112] 제조된 코어셀 입자를 필름화하는 IV) 단계는 앞서 상술한 c) 단계에 상응할 수 있으며, 코어셀 입자의 필름은 스핀코팅등을 이용하여 코어셀 입자의 분산액을 도포하거나 랑뮤어-블라젯(Langmuir-Blodgett)법을 이용하여 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0113] IV) 단계 또는 c) 단계에 의해 코어셀 입자의 필름을 제조한 후, 앞서 상술한 바와 같이, 제조된 전구필름에 파괴 전압을 인가하여 유전성 중합체를 관통하여 페로브스카이트 결정간을 잇는 전하이동경로, 일 예로, 탄소 채널을 형성함으로써 상술한 전기발광층이 제조될 수 있다.

[0114] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 전기발광층의 제조방법은, 페로브스카이트 결정 코어 및 유전성 중합체셀의 코어셀 입자의 제조 단계를 포함한다. 이에, 본 발명은 상술한 a) 내지 b) 단계를 포함하는 코어셀 입자의 제조 방법 또는 상술한 I) 내지 III) 단계를 포함하는 코어셀 입자의 제조방법을 포함한다.

[0115] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 전기발광층의 제조방법은, 페로브스카이트 결정 코어 및 유전성 중합체셀의 코어셀 입자를 필름화하는 제조 단계를 포함한다. 이에, 본 발명은 상술한 a) 내지 c) 단계를 포함하는 페로브스카이트 필름의 제조방법 또는 상술한 I) 내지 IV) 단계를 포함하는 페로브스카이트 필름의 제조방법을 포함한다.

[0116] (실시예 1)

[0117] 브롬화세슘(CsBr) 42 mg과 브롬화납( $PbBr_2$ ) 146.8 mg을 10 ml의 디메틸포름아마이드(DMF) 용매에 용해시킨 후, 올레일아민(oleylamine) 160  $\mu$ L와 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate; MMA) 300  $\mu$ L를 추가해 세슘납브로마이드( $CsPbBr_3$ ) 전구체 용액을 제조하였다. 전구체 용액 150  $\mu$ L를 격렬한 교반 하의 톨루엔 용액에 주입해 세슘납브로마이드 입자를 제조하였다. 이후 원심분리를 통해 15-25 nm의 직경을 가지는 MMA- $CsPbBr_3$  양자점만을 분리회수하였다. 도 1은 제조된 MMA 리간드로 수식된 페로브스카이트 결정을 관찰한 투과전자현미경 사진이다.

[0118] 0.5중량%로 페로브스카이트 결정을 함유하는 양자점 용액(용매=노말 헥세인(n-hexane)) 4 mL에 메틸메타크릴레이트 10  $\mu$ L, 표면안정화제인 methacryloxypropyl-terminated polydimethylsiloxane 1  $\mu$ L 및 중합반응 개시제인 AIBN(azobisisobutyronitrile) 1 mg 용해시킨 후 70°C에서 12시간동안 반응시켜  $CsPbBr_3$ /PMMA(polymethyl methacrylate)의 코어셀 입자를 제조한 후, 원심분리를 통해 제조된 코어셀 입자를 회수하였다. 이때, PMMA 코팅층의 두께는 약 3nm이었다.

[0119]  $CsPbBr_3$ /PMMA 코어셀 입자 분산액을 기판상 스핀코팅하여  $CsPbBr_3$ /PMMA 코어셀 입자가 팩킹된 필름을 제조하였다.

[0120] 제조된 코어셀 입자의 필름에 중합반응 개시제인 AIBN(azobisisobutyronitrile)이 1중량%로 톨루엔에 용해된 개시제 용액을 필름의 단위 면적당 0.1ml가 되도록 분사하고 70°C에서 반응시켜 셀간 중합된 전구 필름을 제조하였다.

[0121] 제조된 전구 필름 양면의 전극을 위치시키고 10V 전압을 1sec 동안 인가해 PMMA를 절연파괴(dielectric



breakdown)시켜 전도경로를 형성하였다.

(실시예 2)

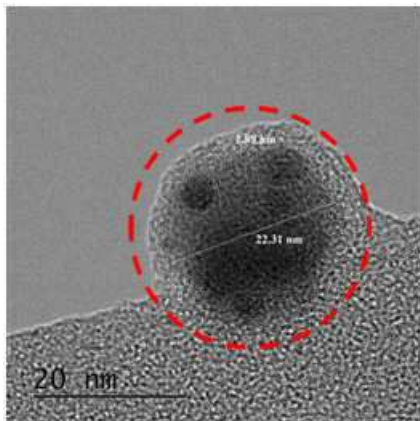
PS-b-P2VP(polystyrene-block-poly-2-vinylpyridine, PS block  $57.0 \times 10^3$  g/mol, P2VP block  $57.0 \times 10^3$  g/mol, PDI = 1.05) 47.5 mg을 실온에서 10 mL 톨루엔에 용해시켜 마이셀 용액을 제조하였다. 제조된 마이셀 용액에 829 mg의 브롬화납( $\text{PbBr}_2$ )을 첨가하고 P2VP 블록에  $\text{PbBr}_2$ 가 완전히 흡수될 때까지 2주에 걸쳐 교반하였다. 2주 간의 교반 후, 과량의 용해되지 않은  $\text{PbBr}_2$ 은 12시간동안 침전시켜 용액에서 제거한 다음 1000rpm에서 5분 동안 원심분리하여  $\text{PbBr}_2$ 가 흡수된 마이셀 용액을 제조하였다. 브롬화세슘( $\text{CsBr}$ )을 메탄올에 용해시켜 15mg/mL의 농도로 브롬화세슘 용액을 제조한 후,  $\text{PbBr}_2$ 가 흡수된 마이셀 용액에 브롬화세슘 용액 0.2mL를 주입 및 교반하여 페로브스카이트( $\text{CsPbBr}_3$ ) 결정 코어가 PS-b-P2VP로 감싸인 코어셀 입자를 제조하였으며, 원심분리(1000rpm, 5분)를 통해 제조된 코어셀 입자를 회수하였다. 도 2는 P2VP 블록에  $\text{PbBr}_2$ 를 흡수시킨 중간 단계( $\text{CsBr}$  투입 전) 생성물을 관찰한 투과전자현미경 관찰 사진으로, 양친매성 블록 공중합체의 마이셀 및 P2VP 블록에 의한  $\text{PbBr}_2$  흡수에 의해  $\text{PbBr}_2$  코어/PS-b-P2VP 셀이 제조됨을 확인할 수 있으며, 매우 미세하고 균일하게  $\text{PbBr}_2$  코어/PS-b-P2VP 셀이 제조됨을 알 수 있다. 이러한 2가금속 할라이드의 코어 및 양친매성 블록 공중합체 셀의 코어셀 전구 입자는 알칼리금속 할라이드를 투입 및 교반하는 것으로, 페로브스카이트 결정 코어 및 양친매성 블록 공중합체 셀의 코어셀 입자로 용이하게 전환되었다.

이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

## 도면

### 도면1



도면2

