

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0110300

(43) 공개일자 2019년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/18 (2006.01) B05D 1/00 (2006.01)

B05D 3/00 (2006.01) B05D 7/24 (2006.01)

C08K 3/16 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01)

H01L 31/0256 (2006.01) H01L 31/032 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2013.01)

B05D 1/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0032096

(22) 출원일자 2018년03월20일

심사청구일자 2018년03월20일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박철민

서울특별시 서초구 서초중앙로24길 57, 101동 801호(서초동, 서초롯데캐슬 프레지던트)

정범진

서울특별시 서대문구 신촌로7안길 65, 201호(창천동)

(74) 대리인

김권석

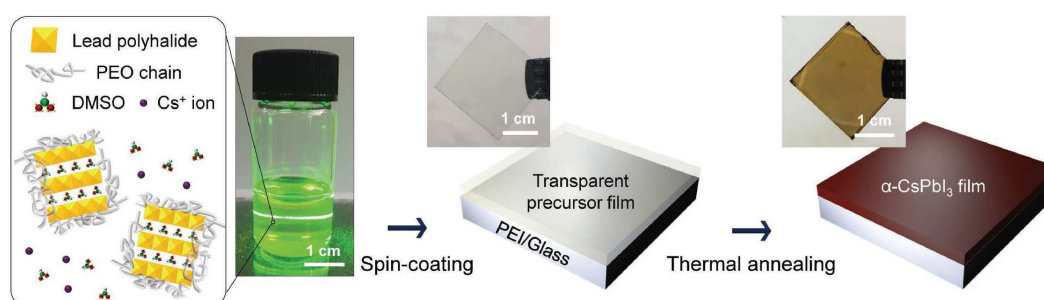
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 페로브스카이트 필름, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 광전자 소자

(57) 요약

본 발명은 광전자 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 100 nm 미만의 작고 균일한 크기의 페로브스카이트 결정 입자와 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)가 포함되고 막의 밀도가 치밀하고 핀 홀이 없는 페로브스카이트 필름과 이의 제조 방법 및 이를 이용한 광전자 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B05D 3/007 (2013.01)

B05D 7/24 (2013.01)

C08K 3/16 (2013.01)

C08L 71/02 (2013.01)

H01L 31/032 (2013.01)

B05D 2601/00 (2013.01)

H01L 2031/0344 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A2A1A05001160

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 사용자 상호작용 교류기반 디스플레이/센싱 소재 및 소자(1/3)(2017.03.01~2020.02.29)

기 여 율 1/1

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

나노 크기의 페로브스카이트 결정 입자와 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 포함하고 있는 페로브스카이트 필름.

청구항 2

금속 할라이드 페로브스카이트 전구체와 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)가 포함된 전구체 콜로이드 용액을 준비하는 단계;

기판 상부에, 준비된 전구체 콜로이드 용액을 코팅하는 단계; 및

코팅된 기판을 열처리하여 페로브스카이트 필름을 형성하는 단계;

를 포함하는 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 전구체 콜로이드 용액은 금속 할라이드 페로브스카이트 전구체 중량 대비하여 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 0.1 내지 5 중량% 포함하는 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 전구체 콜로이드 용액은 금속 할라이드 페로브스카이트 전구체 중량 대비하여 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 1 내지 3 중량% 포함하는 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 금속 할라이드 페로브스카이트 전구체는 AX 분말과 BX₂ 분말의 혼합물이고, 상기 A는 1가의 알칼리금속 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 B는 Pb, Mn, Cu, Ge, Sn, Ni, Co, Fe, Cr, Pd, Cd 및 Yb로 이루어진 군으로부터 선택된 전이금속이고, 상기 X는 할로젠 음이온을 포함하는 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 금속 할라이드 페로브스카이트 전구체는 AX 분말과 BX₂ 분말의 혼합물이고, 상기 A는 1가의 알칼리금속 양이온이고, 상기 B는 Pb이고, 상기 X는 할로젠 음이온을 포함하는 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 금속 할라이드 페로브스카이트 전구체는 CsI 분말과 PbI₂ 분말의 혼합물인 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서,

상기 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)는 중량평균분자량이 50 내지 200 kg/mol 범위인 페로브스카이트 필름의 제조 방

법.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

상기 전구체 콜로이드 용액은 비공유전자쌍을 포함하는 극성용매를 포함하는 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 용매는 디메틸설폭사이드 (DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), 테트라하이드로퓨란 (THF), 감마-부티로락톤 (GBL), 아세톤 및 아세토니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 11

제 2 항에 있어서,

상기 코팅은 20 °C 내지 30 °C 온도 범위에서 수행되는 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 코팅은 상온에서 수행되는 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 13

제 2 항에 있어서,

상기 코팅은 스핀 코팅법에 의해 수행되는 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 14

제 2 항에 있어서,

상기 박막 형성을 위한 열처리는 60 °C 내지 100 °C 범위에서 수행되는 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 15

제 2 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 필름은 나노 크기의 페로브스카이트 결정 입자와 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 포함하는 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 16

제 2 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 필름은 1 nm 내지 100 nm 크기의 α -상 CsPbI₃ 결정 입자와 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 포함하는 페로브스카이트 필름의 제조 방법.

청구항 17

나노 크기의 페로브스카이트 결정 입자와 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 포함하는 페로브스카이트 필름이 적층되어 있는 광전자 소자.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 페로브스카이트 필름은 1 nm 내지 100 nm 크기의 α -상 CsPbI₃ 결정 입자와 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 포함하는 광전자 소자.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

유리 기판 상부에 인듐 주석 산화물 (ITO) / 산화아연 (ZnO) / 폴리(에틸렌이민) (PEI) / α -상 CsPbI₃ 필름/ 폴리(4-부틸페닐디페닐아민) (poly-TPD) / WO₃ / Al가 순차적으로 적층되어 있는 광전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 광전자 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 100 nm 미만의 작고 균일한 크기의 페로브스카이트 결정 입자와 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)가 동시에 포함되고 막의 밀도가 치밀하고 핀 홀이 없는 페로브스카이트 필름과 이의 제조 방법 및 이를 이용한 광전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 유기 및 무기 하이브리드 페로브스카이트 (perovskite)는 광학적, 전기적 특성이 우수하고, 가격이 저렴하며, 공정에서의 이용이 용이한 장점을 지닌 차세대 광전자 소자 재료이다. 특히, 금속 할라이드 페로브스카이트 재료는 단가가 낮고, 합성 방법이 매우 간단하고, 용액 공정이 가능하기 때문에 대면적 및 플렉서블 소자로의 다양한 활용이 가능하다. 또한, 금속 할라이드 페로브스카이트는 광 발광 (photoluminescence) 및 전계 발광 (electroluminescence) 특성을 가지고 있으므로 발광 다이오드와 같은 발광 전자 소자 재료로의 응용이 가능하다.
- [0004] 금속 할라이드 페로브스카이트는 ABX₃ 구조를 가지고 있으며, 면심 입방 구조 (face centered cubic, FCC)와 체심 입방 구조 (body centered cubic, BCC)가 합쳐진 형태이다. A 자리는 유기 암모늄 양이온 또는 1가의 알칼리 금속 양이온이 위치하고, B 자리는 Pb, Mn, Cu, Ge, Sn, Ni, Co, Fe, Cr, Pd, Cd 및 Yb로 이루어진 군으로부터 선택된 전이금속이 위치하고, X는 Cl⁻, Br⁻ 및 I⁻로 이루어진 군으로부터 선택된 할로젠 원소가 위치한다.
- [0005] 요오드화물 기반의 페로브스카이트 재료로서 A 자리에 흡습성 및 휘발성이 높은 유기 암모늄 양이온이 위치한 유기금속 할라이드 페로브스카이트 필름의 경우, 열적 및 습한 환경에 노출되어 필름 안정성이 불량해지는 것으로 지적되고 있다. 예컨대, CH₃NH₃PbI₃로 표시되는 유기금속 할라이드 페로브스카이트는 습도 조건 또는 고온 (85 °C 이상) 조건에서 쉽게 분해되어 메틸암모늄 (CH₃NH₃⁺) 양이온을 승화시킨다.
- [0006] 일반적으로 페로브스카이트 필름의 발광 효율을 높이기 위해서는 엑시톤 바인딩 에너지를 크게 해야 하고, 엑시톤 확산 거리를 작게 해야 한다. 그러나, 금속 할라이드 페로브스카이트 필름은 엑시톤 바인딩 에너지 (Exciton Binding Energy)가 작고 (<50 meV), 엑시톤 확산 거리 (Exciton Diffusion Length)가 아주 크다 (>100 nm)고 알려져 있다.
- [0007] 따라서, 고성능의 광전자 소자 개발을 위해서는 주변 환경 조건에서 상 안정성이 우수하면서 엑시톤 바인딩 에너지가 크고, 엑시톤 확산 거리가 작은 페로브스카이트 소재의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 10-1794735호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상술한 바와 같은 종래 기술에서의 문제점을 극복하고 고성능의 광전자 소자 개발에 유용한, 금속 할라이드 페로브스카이트 필름을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0010] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 100 nm 미만의 작고 균일한 크기의 페로브스카이트 결정 입자와 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)가 동시에 포함되어 있고, 막의 밀도가 치밀하고 핀 홀이 없는 페로브스카이트 필름을 제공하는 것이다.
- [0011] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 전술한 이점을 갖는 페로브스카이트 필름의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 전술한 이점을 갖는 페로브스카이트 필름을 포함하는 광전자 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 양태에 따르면, 나노 크기의 페로브스카이트 결정 입자와 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 동시에 포함하고 있는 페로브스카이트 필름을 제공할 수 있다. 하나의 실시예에 의하면, 상기 페로브스카이트 필름은 1 내지 100 nm 입자 크기를 가지는 α -상 CsPbI₃ 결정 입자와 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 동시에 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 나노 크기의 페로브스카이트 결정 입자와 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 동시에 포함하고 있는 페로브스카이트 필름의 제조 방법을 제공할 수 있다. 하나의 실시예에 의하면, 상기 페로브스카이트 필름의 제조 방법은 a) 금속 할라이드 페로브스카이트 전구체와 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)가 포함된 전구체 콜로이드 용액을 준비하는 단계; b) 기판 상부에, 준비된 전구체 콜로이드 용액을 코팅하는 단계; 및 c) 코팅된 기판을 열처리하여 페로브스카이트 필름을 형성하는 단계; 를 포함할 수 있다.
- [0016] 하나의 실시예에 의하면, 상기 페로브스카이트 필름의 제조 방법에 사용된 전구체 콜로이드 용액은 금속 할라이드 페로브스카이트 전구체 중량 대비하여 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 0.1 내지 5 중량% 포함할 수 있다. 구체적인 실시예에 의하면, 상기 전구체 콜로이드 용액은 금속 할라이드 페로브스카이트 전구체 중량 대비하여 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 1 내지 3 중량% 포함할 수 있다.
- [0017] 하나의 실시예에 의하면, 상기 페로브스카이트 필름의 제조 방법에 사용된 금속 할라이드 페로브스카이트 전구체는 AX 분말과 BX₂ 분말의 혼합물이고, 상기 A는 1가의 알칼리금속 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 B는 Pb, Mn, Cu, Ge, Sn, Ni, Co, Fe, Cr, Pd, Cd 및 Yb로 이루어진 군으로부터 선택된 전이금속이고, 상기 X는 할로젠 음이온일 수 있다. 구체적인 실시예에 의하면, 상기 금속 할라이드 페로브스카이트 전구체는 AX 분말과 BX₂ 분말의 혼합물이고, 상기 A는 1가의 알칼리금속 양이온이고, 상기 B는 Pb이고, 상기 X는 할로젠 음이온일 수 있다. 보다 구체적인 실시예에 의하면, 상기 금속 할라이드 페로브스카이트 전구체는 CsI 분말과 PbI₂ 분말의 혼합물일 수 있다.
- [0018] 하나의 실시예에 의하면, 상기 페로브스카이트 필름의 제조 방법에 사용된 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)는 중량평균 분자량이 50 내지 200 kg/mol 범위인 고분자일 수 있다.
- [0019] 하나의 실시예에 의하면, 상기 페로브스카이트 필름의 제조 방법에서 전구체 콜로이드 용액 준비를 위해 사용된 용매가 비공유전자쌍을 포함하는 극성용매일 수 있다. 구체적인 실시예에 의하면, 상기 용매는 디메틸설폭사이드 (DMSO), 디메틸포름아미드 (DMF), 테트라하이드로퓨란 (THF), 감마-부티로락톤 (GBL), 아세톤 및 아세토니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 용매일 수 있다.
- [0020] 하나의 실시예에 의하면, 상기 페로브스카이트 필름의 제조 방법에서 전구체 콜로이드 용액의 코팅온도는 20℃ 내지 30℃일 수 있다. 구체적인 실시예에 의하면, 전구체 콜로이드 용액의 코팅온도가 상온일 수 있다.
- [0021] 하나의 실시예에 의하면, 상기 페로브스카이트 필름의 제조 방법에서 전구체 콜로이드 용액의 코팅은 스핀 코팅 (spin coating), 스프레이 코팅 (spray coating), 나이프 코팅 (knife coating), 롤 코팅 (roll coating), 리버스 롤 코팅 (reverse roll coating), 캘린더 코팅 (calendar coating), 커튼 코팅 (curtain coating), 압출 코팅 (extrusion coating), 캐스트 코팅 (cast coating), 역 로드 코팅 (inverted rod coating), 조각 롤 코팅 (engraved roll coating), 침지 코팅 (dip coating), 에어 나이프 코팅 (air knife coating) 및 거품 코팅 (foam coating) 중 적어도 어느 하나의 방법에 의해 수행될 수 있다. 구체적인 실시예에 의하면, 전구체 콜로

이드 용액의 코팅은 스핀 코팅법을 이용할 수 있다.

[0022] 하나의 실시예에 의하면, 상기 페로브스카이트 필름의 제조 방법으로부터 제조된 필름은 나노 크기의 페로브스카이트 결정 입자와 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 동시에 포함하는 페로브스카이트 필름일 수 있다. 구체적인 실시예에 의하면, 상기 페로브스카이트 필름은 1 내지 100 nm 크기의 α -상 CsPbI₃ 결정 입자와 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 동시에 포함하는 CsPbI₃ 필름일 수 있다.

[0023] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 나노 크기의 페로브스카이트 결정 입자와 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 동시에 포함하고 있는 페로브스카이트 필름이 적층되어 있는 광전자 소자를 제공할 수 있다. 하나의 실시예에 의하면, 상기 광전자 소자에 적층되는 페로브스카이트 필름이 1 내지 100 nm 크기의 α -상 CsPbI₃ 결정 입자와 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 동시에 포함하는 CsPbI₃ 필름일 수 있다.

[0024] 하나의 실시예에 의하면, 상기 광전자 소자는 페로브스카이트 필름을 포함하는 다층 구조의 전자 발광(EL) 소자일 수 있다. 구체적인 실시예에 의하면, 상기 전자 발광(EL) 소자는 유리 기판 상부에 인듐 주석 산화물 (ITO) / 산화아연 (ZnO) / 폴리(에틸렌이민) (PEI) / α -상 CsPbI₃ 필름/ 폴리(4-부틸페닐디페닐아민) (poly-TPD) / WO₃ / Al가 순차적으로 적층될 수 있다. 이렇게 제조된 전자 발광(EL) 소자는 최대 밝기 101 cd/m², 외부 양자 효율 1.12 % 및 반치폭 (FWHM) 32 nm를 가지는 적색 파장을 방출할 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 실시예에 따르면, 전구체 콜로이드 용액에 포함된 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)는 전구체 이온과 함께 콜로이드성 착체를 형성함으로써 페로브스카이트 결정상을 제어할 수 있다. 예를 들면, CsPbI₃ 전구체에 추가된 PEO는 전구체 이온과 함께 콜로이드성 착체를 형성하여 상온에서 전구체 콜로이드 용액을 기판에 코팅하는 공정 중에 생성될 수 있는 바람직하지 않은 δ -상 CsPbI₃ 결정의 생성을 억제하여 고 순도의 α -상 CsPbI₃ 필름을 제조할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 전구체 콜로이드 용액이 코팅된 기판을 100°C 미만의 저온에서 열처리하는 필름화 공정을 통해 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)가 페로브스카이트 결정 입자 표면에 안정되게 보호막을 형성함으로써 비방사성 경로로 결정이 성장하는 것을 제어하여 100 nm 미만의 작고 일정한 결정상을 가지는 결정 입자로 성장할 수 있다. 예를 들면, CsPbI₃ 필름은 100 nm 미만의 작은 크기를 가지는 α -상 CsPbI₃ 결정 입자로 성장되어 있고, 막의 밀도가 치밀하고 핀 홀이 없는 페로브스카이트 필름을 제조할 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 제조된 페로브스카이트 필름은 페로브스카이트 결정 입자와 함께 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)가 공존하고 있으며, 페로브스카이트 필름내에 PEO가 공존함으로써 상대습도 20% 내지 35% 범위에서 24 시간 내지 60 시간동안 방치하더라도 안정된 결정상을 유지할 수 있다.

[0029] 본 발명의 실시예에 따르면, 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 포함하는 페로브스카이트 필름은 우수한 발광 특성을 가지는 효과가 있다. 본 발명의 구체적인 실시예에 따르면, 유리/ITO/ZnO/PEI/CsPbI₃ 필름/폴리-TPD/WO₃/Al이 차례로 적층된 LED의 경우, EL 방출 파장 695 nm, 최대 밝기 101 cd/m², 외부 양자 효율 1.12 % 및 반치폭 (FWHM) 32 nm를 방출할 수 있다.

[0030] 따라서 본 발명이 제공하는 폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 페로브스카이트 필름은 고성능 광전자 소재로 유용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 전구체 콜로이드 용액의 준비단계, 코팅 단계 및 저온 열처리하여 필름화하는 단계를 포함하는 페로브스카이트 필름의 제조 방법을 설명하기 위한 개략적인 공정도이다.

도 2는 전구체 콜로이드 용액의 FT-IR 분석한 것으로, (a)는 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)의 함량을 변화시켜 제조된 전구체 콜로이드 용액 각각에 대한 FT-IR 스펙트럼이고, (b)는 전구체 콜로이드 용액 내 폴리에틸렌옥사이드 (PEO) 함량에 따른 투과율 강도 변화를 비교한 그래프이다.

도 3은 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)가 포함 또는 비포함된 전구체 콜로이드 용액을 상온에서 스핀 코팅하여 얻은 전구체 필름에 대한 (a)HR-XRD 패턴 및 (b)UV-vis 흡광도 분석한 결과이다.

도 4는 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)가 3 중량% 포함된 전구체 콜로이드 용액을 상온에서 스핀 코팅 및 80 °C 열처리한 후에 얻은 전구체 필름에 대한 HR-XRD 패턴이다.

도 5는 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)가 포함 또는 비포함된 전구체 콜로이드 용액을 스핀 코팅 및 80°C 열처리한 후에 얻은 전구체 필름 각각에 대한 UV-vis 흡광도 스펙트럼이다.

도 6은 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)가 포함 또는 비포함된 전구체 콜로이드 용액을 스핀 코팅 및 80°C 열처리하여 얻은 전구체 필름 각각을 습도 20 % 조건에서 24시간동안 노출시킨 후에 측정하여 비교한 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.

도 7은 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)가 포함 또는 비포함된 전구체 콜로이드 용액을 스핀 코팅 및 80°C 열처리하여 얻은 전구체 필름 각각에 대하여 다양한 습도 조건에서의 안정성을 비교한 그래프이다.

도 8은 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)의 함량을 변화시켜 제조된 CsPbI₃ 필름 각각에 대한 FE-SEM 이미지이다.

도 9는 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)의 함량을 변화시켜 제조된 CsPbI₃ 필름 각각에 대한 GIWAXS 패턴이다.

도 10은 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 포함 또는 비포함시켜 제조된 CsPbI₃ 필름의 광 물리 특성을 비교한 그래프로써, (a)는 정상 상태 및 정류 상태의 광 발광 (PL) 스펙트럼이고, (b)는 시간-분해 광 발광 (PL) 스펙트럼이다.

도 11은 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)가 포함된 페로브스카이트 필름을 사용한 LED 소자의 일 구현예를 나타내는 개략도이다.

도 12는 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)의 함량이 서로 다른 CsPbI₃ 필름을 각각 적층시켜 제조한 LED 소자에 대한 성능을 측정하여 비교한 그래프로써, (a)는 전하밀도/전압 곡선이고, (b)는 발광/전압 곡선이고, (c)는 외부양자효율(EQE)/전압 곡선이다.

도 13은 PEO 함량이 3 중량%인 CsPbI₃ LED 소자의 발광 성능을 확인한 결과로서, (a)는 CsPbI₃ LED 소자의 전계 발광 (EL) 세기 곡선이고, (b)는 EL 스펙트럼에 상응하는 CIE 색도분포표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하에서는, 본 발명의 실시예를 도면을 참조하여 설명한다. 이하의 설명에 있어서, 당업계에 이미 널리 알려진 기술적 구성에 대한 설명은 생략한다. 예컨대, 전자소자를 제조하는 프로세스 내지 그 구조 자체 등은 이미 널리 알려진 기술이므로, 그 설명은 생략한다. 이러한 설명을 생략하더라도, 당업자라면, 이하의 설명을 통해 본 발명의 특징적 구성을 쉽게 이해할 수 있을 것이다.

[0034] 또한, 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.

[0035] 또한, 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다. 또한, 본 명세서에서 단수로 기재되어 있다 하더라도, 문맥상 단수를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"이란 용어는 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다. 이하에서는, 도면을 참조하여 본 발명의 다양한 실시예들에 대해 설명하기로 한다.

[0036] 도 1은 전구체 콜로이드 용액을 사용하여 페로브스카이트 필름을 제조하는 방법을 설명하기 위한 개략적인 공정도이다. 구체적으로, 페로브스카이트 필름의 제조 방법은, 금속 할라이드 페로브스카이트 전구체와 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)가 포함된 전구체 콜로이드 용액을 준비하는 단계 (제 1과정); 기관 상부에, 준비된 전구체 콜로이드 용액을 코팅하는 단계 (제 2과정); 및 코팅된 기관을 저온 열처리하여 페로브스카이트 필름을 형성하는 단

계 (제 3과정); 를 포함한다.

- [0037] 본 발명이 제공하는 페로브스카이트 필름의 제조 방법은 전구체 콜로이드 용액에 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 포함함을 특징으로 한다. PEO는 전구체 콜로이드 용액을 기관에 코팅하는 제 2과정에서 전구체 이온의 확산을 효과적으로 느리게 조절하여, 페로브스카이트 결정 씨드 (seed)가 바람직하지 못한 결정상으로 전환되지 않도록 안정화하는 역할을 할 수 있다. 또한, PEO는 필름화하는 제 3과정에서 수많은 결정 씨드 (seed)의 표면에 보호막을 형성하여 이들 결정의 성장 속도를 제어하여, 100 nm 미만의 작은 결정을 가지는 얇은 페로브스카이트 필름의 형성이 가능하도록 하는 역할을 할 수 있다. 그 결과, 본 발명이 제공하는 페로브스카이트 필름은 100 nm 미만의 작은 결정이 고밀도로 포함되고 핀 홀이 없는 얇은 필름으로 제조될 수 있다. 또한, 본 발명이 제공하는 페로브스카이트 필름은 페로브스카이트 결정이 PEO 고분자 보호막에 의해 안정화되어 있으므로, 습도 변화에 매우 안정화될 수 있으며, 상온에서 24 시간 이상 보관하더라도 광 발광 특성이 우수하게 유지될 수 있다.
- [0038] 본 발명이 제공하는 페로브스카이트 필름의 제조 방법을 각 과정별로 구분하여 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.
- [0039] 제 1 과정은 전구체 콜로이드 용액을 준비하는 단계이다. 상기 전구체 콜로이드 용액은 페로브스카이트 전구체, PEO 및 용매를 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0040] 상기 페로브스카이트 전구체는 ABX_3 로 표시되는 금속 할라이드 페로브스카이트를 형성할 수 있는 전구물질로서, 대표적으로 AX 분말과 BX_2 분말의 혼합물이 포함될 수 있다. 이때, A는 유기 암모늄 양이온 및 1가의 알칼리금속 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택되고, B는 Pb, Mn, Cu, Ge, Sn, Ni, Co, Fe, Cr, Pd, Cd 및 Yb로 이루어진 군으로부터 선택된 전이금속이고, X는 할로젠 음이온일 수 있다. 구체적으로, 상기 페로브스카이트 전구체는 AX 분말 (이때, A는 1가의 알칼리금속 양이온이고, X는 할로젠 음이온일 수 있다)과 BX_2 분말 (이때, B는 Pb일 수 있고, X는 할로젠 음이온일 수 있다)의 혼합물일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 페로브스카이트 전구체는 CsI 분말과 PbI_2 분말의 혼합물일 수 있다.
- [0041] 상기 PEO는 에틸렌옥사이드 반복단위 구조를 가지는 고분자로서, 상기 PEO의 중량평균분자량은 50 내지 200 kg/mol 범위, 구체적으로는 70 내지 150 kg/mol 범위일 수 있다. 상기 PEO는 유기 고분자 물질로서 PEO 중의 산소원자가 가지는 비공유 전자쌍과 전구체 양이온 (대표적인 예로서, Cs^+ 및 Pb^{2+}) 사이에 루이스 산-염기 상호작용을 하여 착체를 형성할 수 있다. 이러한 PEO는 전구체 콜로이드 용액 중에 포함되어 전구체 이온의 확산속도를 제어하거나, 바람직하지 못한 결정상으로의 전환을 억제하거나, 결정상 표면에 보호막을 형성하여 결정상의 안정성을 부여하는 등의 각별한 역할을 하게 된다. 또한, 상기 PEO는 상온의 코팅 과정 중에 결정화되거나 저온의 열처리과정 중에 분해될 염려가 없으므로, 본 발명에 따른 일련의 필름 제조과정에 안정적으로 사용될 수 있다.
- [0042] 상기 PEO의 함량은 전구체 콜로이드 용액을 구성하는 전구체 중량 대비하여 0.1 내지 5 중량% 범위, 구체적으로는 1 내지 3 중량% 범위로 포함될 수 있다. 본 발명이 제안하는 함량범위로 PEO가 포함된 광전자 소자는, PEO 함량이 증가할수록 성능이 향상되는 경향을 나타내었다.
- [0043] 상기 전구체 콜로이드 용액은 전구체와 PEO의 고른 배합을 위하여 용매를 포함하는데, 상기 용매는 비공유전자쌍을 포함하는 극성용매를 사용하는 것이 코팅과정에서 PEO에 의한 전구체 이온의 확산 속도를 제어하는데 있어 보다 바람직한 영향을 줄 수 있다. 상기 용매는 구체적으로 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), 테트라하이드로퓨란(THF), 감마-부티로락톤(GBL), 아세톤 및 아세토니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0044] 제 2 과정은 준비된 전구체 콜로이드 용액을 기관에 코팅하는 과정이다.
- [0045] 상기 기관은 전자소자 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 어느 것을 사용해도 무방하며, 본 발명은 기관의 선택에 대하여 특별히 제한을 두지 않는다. 다만, 본 발명의 실시예에서는 페로브스카이트 막 제조에 사용되고 있는 PEI-코팅된 유리 기관을 구체적으로 예시하고 있으나, 이외에도 당 분야에서 사용되고 있는 통상의 기관을 대체 사용할 수도 있다.
- [0046] 상기에서 준비한 전구체 콜로이드 용액을 기관에 코팅하며, 코팅 온도는 20℃ 내지 30℃ 범위일 수 있으며, 구체적으로는 상온 주변의 온도를 유지할 수 있다. 상기 전구체 콜로이드 용액의 코팅 방법은 통상의 방법으로서 스핀 코팅 (spin coating), 스프레이 코팅 (spray coating), 나이프 코팅 (knife coating), 롤 코팅 (roll

coating), 리버스 롤 코팅 (reverse roll coating), 캘린더 코팅 (calendar coating), 커튼 코팅 (curtain coating), 압출 코팅 (extrusion coating), 캐스트 코팅 (cast coating), 역 로드 코팅 (inverted rod coating), 조각 롤 코팅 (engraved roll coating), 침지 코팅 (dip coating), 에어 나이프 코팅 (air knife coating) 및 거품 코팅 (foam coating) 중 적어도 어느 하나의 방법에 의해 수행될 수 있다. 본 발명의 구체적인 실시예에서는 전구체 콜로이드 용액의 코팅방법으로서 스핀 코팅법을 예시하고 있으나, 이에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0047] 제 3 과정은 코팅된 기판을 열처리하여 필름화하는 과정이다.

[0048] 상기 필름화를 위한 열처리는 60 °C 내지 100 °C의 비교적 낮은 온도 범위에서 수행할 수 있다. 상기 온도 범위로 열처리하게 되면 페로브스카이트 필름 내에서 결정 입자 표면에 PEO가 고분자 보호막을 형성하여, 결정 입자의 성장을 제어하고 결정상의 안정성을 높일 수 있다.

[0049] 하기에서는 도면을 근거로, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하도록 한다.

[0050] 도 1의 공정도에 의하면, 전구체 콜로이드 용액의 틴들 효과 (Tyndall effect)를 확인할 수 있고, 스핀 코팅에 의해 투명한 전구체 필름이 제조됨을 확인할 수 있고, 투명한 전구체 필름이 약 80 °C 열처리 후에는 갈색 필름으로 변화됨을 확인할 수 있다.

[0051] 또한, PEO와 전구체 양이온 간의 산-염기 상호 작용은 푸리에 변환 적외선 (FT-IR) 분광 분석으로 확인할 수 있다. 도 2의 (a)는 DMSO 용매에 페로브스카이트 전구체 (CsI 및 PbI₂)와 PEO (0, 1, 3, 5 중량%)를 녹인 전구체 콜로이드 용액에 대한 FT-IR 스펙트럼이다. 또한, 도 2의 (b)는 1020 cm⁻¹에서 FT-IR 투과율의 강도 변화를 비교한 그래프이다.

[0052] 도 2의 (b)에 의하면, 1020 cm⁻¹에서 관측된 투과율 피크는 DMSO의 S=O 결합에 기인된 것으로, 순수한 DMSO 용매는 1020 cm⁻¹에서 관측된 투과율 피크 강도가 57.5% 이었고, 전구체가 포함된 DMSO 용액은 투과율 피크 강도가 56.2로 낮아짐을 확인할 수 있다. 또한, DMSO에 전구체와 함께 PEO가 1 중량%, 3 중량% 및 5 중량%첨가된 용액은 1020 cm⁻¹에서 관측된 투과율 피크 강도가 53.7 %, 46 % 및 44 %로 보다 낮다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 전구체-DMSO 내의 전구체 양이온에 PEO 고분자 사슬이 배위되어 있음으로써, S=O 결합 세기를 약화시킨데 있다.

[0053] 또한, 전구체-DMSO 착체와 PEO 사슬의 배위는 동적 광 산란 실험에 의해 확인할 수 있으며, 납 폴리할라이드 [PbI_{2+x}]^{x-} (x= 1, 2)로부터 발생하는 메조 콜로이드의 크기로서 평가할 수 있다. 도 1로부터 용액에 분산된 메조 콜로이드에 의한 가시광선의 산란으로 인하여 틴들 효과 (Tyndall effect)가 나타남을 확인한 바 있다. 구체적으로, PEO가 첨가되지 않은 용액은 콜로이드 입자 크기가 151 nm 정도이었는데 반하여, PEO가 첨가된 용액은 콜로이드 입자 크기가 249 nm로 증가하였으며, 이러한 결과는 부유된 PEO 사슬이 콜로이드 표면에 배위되었음을 시사하는 것이다.

[0054] 또한, 본 발명에서는 PEO를 전구체 콜로이드 용액에 포함시킴으로써 바람직하지 못한 결정상으로의 전환을 제어하는 효과를 기대할 수 있다.

[0055] 도 1에 의하면, PEO가 포함된 전구체 콜로이드 용액을 기판 상부에 스핀 코팅하여 얻어진 필름은 투명하였지만, PEO가 포함되지 않은 전구체 콜로이드 용액을 기판 상부에 스핀 코팅하여 얻어진 필름은 노란색을 띄고 있음을 확인한 바 있다. 이때 노란색은 δ-상 CsPbI₃ 결정이 존재하고 있음을 의미한다. 이에 대해서는 고성능 X-선 회절 (HR-XRD) 분석을 통해 확인할 수 있다.

[0056] 도 3에는 DMSO 용매에 CsPbI₃ 전구체 (CsI + PbI₂, 1:1 몰비)와 PEO (CsPbI₃ 전구체 중량 대비 0 또는 3 중량%)를 녹인 전구체 콜로이드 용액을, PEI-코팅된 유리 기판에 스핀 코팅하여 얻은 전구체 필름의 HR-XRD 패턴 및 UV-vis 흡광도 스펙트럼이다.

[0057] 도 3의 (a)HR-XRD 패턴에 의하면, PEO가 첨가되지 않은 필름의 경우, δ-상 Pnma 결정 구조의 (0 1 1) 및 (0 1 2) 면에 대응하는 특정 피크가 9.8 ° 및 13.0 ° 에서 관측되었다. 이에 반하여, PEO가 첨가된 필름은 δ-상에 대응하는 회절 피크가 전혀 관측되고 있지 않았으며, DMSO-삼입된 납 폴리할로젠화물 ([PbI_{2+x}]X-) 구조의 결정면에 관측되는 피크가 6.9 ° 에서 관측되었다. 상기한 HR-XRD 분석에 의하면, PEO가 첨가된 전구체 콜로이드 용액은 페로브스카이트 결정화가 성공적으로 제어되었고, 전구체 콜로이드 용액에서 관찰된 콜로이드 구조가 필

름에 안정적으로 남아 있음을 확인할 수 있다.

- [0058] 또한, 도 3의 (b)UV-vis 흡광도 스펙트럼을 통해 PEO가 포함 또는 비포함된 필름의 상태를 비교할 수 있다. 두 필름은 공통적으로 383 nm에서 납 폴리할로젠화물의 존재에 기인된 특성 피크가 관측되었으며, 두 필름의 흡수 밴드 강도를 대비해 보면 PEO가 포함된 필름이 보다 강하다는 것을 확인할 수 있다. 보다 주목할만한 것은, δ -상 결정에 기인되는 특성 피크로서 430 nm 영역의 흡수 피크가 PEO가 포함된 필름에서는 관측되지 않은 반면에, PEO가 포함되지 않은 필름에서는 관측되고 있다는 것이다.
- [0059] 따라서 도 3에 나타난 HR-XRD 패턴 및 UV-vis 흡광도 스펙트럼에 의하면, PEO가 첨가된 전구체 콜로이드 용액의 경우 PEO가 전구체 콜로이드 표면을 둘러싸는 보호막을 형성함으로써 상온에서의 스핀 코팅하는 과정 중에 생성될 수도 있는 바람직하지 못한 결정상인 δ -상 결정의 생성을 효과적으로 제어하고 있음을 확인할 수 있다.
- [0060] 또한, 본 발명에서는 PEO를 전구체 콜로이드 용액에 포함시킴으로써 필름화를 위한 열처리에 의해서도 결정상이 안정적으로 존재할 수 있다. 이에 대해서는 고성능 X-선 회절 (HR-XRD) 분석 및 UV-vis 흡광도 분석을 통해 확인할 수 있다.
- [0061] 도 1에 의하면 투명한 전구체 필름을 80℃에서 열처리한 후에는 갈색 필름으로 변화됨을 확인할 수 있다. 열처리 후에 필름의 색깔이 갈색으로 변했다는 것은, 필름이 검은색의 α -상 페로브스카이트 결정으로 구성되어 있음을 확인한 것이라 할 수 있다.
- [0062] 도 4는 DMSO 용매에 페로브스카이트 전구체 (CsI 및 PbI_2)와 PEO (3 중량%)를 녹인 전구체 콜로이드 용액을 스핀 코팅 및 80℃ 열처리한 후에 얻은 전구체 필름의 HR-XRD 패턴이다. 도 4의 X-선 회절 스펙트럼에 의하면, 입방 결정 구조를 가지는 Pm-3m 상의 (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0) 및 (2 2 0) 면에 대응되는 특성 피크가 14.2°, 20.3°, 28.9° 및 41.2° 에서 각각 관측되었다. 하지만, PEO가 포함된 필름은 δ -상 결정 구조에서 관측되는 특성 피크는 거의 관찰되지 않았다.
- [0063] 도 5는 DMSO 용매에 페로브스카이트 전구체 (CsI 및 PbI_2)와 PEO (0, 3 중량%)를 녹인 전구체 콜로이드 용액을 스핀 코팅 및 80℃ 열처리한 후에 얻은 전구체 필름의 UV-vis 흡광도 스펙트럼이다. 도 5의 UV-vis 흡광도 스펙트럼에 의하면, PEO가 첨가된 필름은 검은색의 α -상 페로브스카이트 결정을 형성하고 있음을 재확인할 수 있다. 720 nm에서 관측되는 흡수밴드는 검은색의 α -상에 의한 것으로 PEO가 포함된 필름에서 상대적으로 강한 세기를 나타내었는데 반하여 420 nm에서 관측되는 흡수밴드는 노란색 δ -상에 의한 것으로 PEO가 포함되지 않은 필름에서 상대적으로 아주 강한 세기를 나타내고 있다.
- [0064] 따라서 HR-XRD 패턴 및 UV-vis 흡광도 스펙트럼에 의하면, PEO가 첨가된 필름은 열처리 과정을 수행한 후에도 δ -상 결정이 안정적으로 존재함을 확인할 수 있다.
- [0065] 또한, 본 발명에서는 PEO를 포함하는 페로브스카이트 필름은 습도 조건에서도 결정상이 안정적으로 존재할 수 있다. 이에 대해서는 UV-vis 흡광도 분석을 통해 확인할 수 있다.
- [0066] 도 6은 PEO 포함 (3 중량%) 또는 비포함된 전구체 콜로이드 용액을 스핀 코팅 및 열처리하여 제조한 필름을 습도 20% 조건에서 24시간동안 노출 시킨 후에, 필름의 습도 안정성을 확인하기 위한 UV-vis 흡수 스펙트럼이다. 또한, 사진은 PEO 포함 (3 중량%)된 필름을 상기의 습도 조건에 노출시킨 후에 촬영한 사진이다. 도 6에 의하면, PEO가 포함된 CsPbI_3 필름은 습도 20 % 조건에서 24 시간 동안 보관하였을 때 검정색 α -상 결정이 전혀 손상되지 않고 유지됨을 확인할 수 있다.
- [0067] 도 7은 PEO 포함 (3 중량%) 또는 비포함된 CsPbI_3 필름 각각에 대하여 다양한 습도 조건에서의 안정성을 비교한 그래프이다. 스핀코팅 및 열처리하여 제조한 CsPbI_3 필름 각각을 상온 및 특정 습도 조건으로 조절된 챔버에 넣고 보관하였다. α -상 페로브스카이트 결정의 유지 시간 (retention time)은 필름의 색이 검정색에서 노란색으로 완전히 변화된 때, 다시 설명하면 UV-vis 스펙트럼으로 확인하여 α -상 흡수 밴드가 완전히 소멸되는 때까지 소요된 시간이다. 도 7에 의하면, PEO가 포함된 CsPbI_3 필름은 습도 10%에서 7일, 20 %에서 60 시간, 35 %에서 24 시간, 50 %에서 6시간 동안 보관하더라도 검정색 α -상 결정은 손상되지 않음을 확인할 수 있다. 이에 반하여, PEO가 포함되지 않은 필름은 습도 20 % 조건에서도 쉽게 노란색 δ -상 결정으로 변화되었다.
- [0068] 따라서 UV-vis 흡광도 분석에 의하면, PEO가 포함된 페로브스카이트 필름은 주변 환경, 특히 습한 조건에서의 상 안정성이 크게 향상되었음을 알 수 있다.

- [0069] 또한, 본 발명자들은 추가 실험을 통하여 PEO가 포함된 CsPbI₃ 필름은 불활성 조건 하에서 4 개월 동안 실온에서 보관하더라도, 검정색 α-상 결정을 유지함을 확인할 수 있었다.
- [0070] 또한, 본 발명자들은 비교실험으로서, 종래 기술에서 제안하고 있는 바와 같이 PEO가 포함되지 전구체 콜로이드 용액을 스핀 코팅하고, 330 °C 고온에서 열처리하여 검정색 α-상 결정을 주성분으로 하는 CsPbI₃ 필름을 제조한 후에, 실온으로 급냉시켜 검정색 α-상 CsPbI₃ 필름을 제조하였다. 그리고, 제조된 검정색 α-상 CsPbI₃ 필름을 습도 35 %의 대기 조건에 노출시켜 주변 환경 안정성을 평가하였다. 상기 비교실험에 의하면, PEO가 포함되지 않은 CsPbI₃ 필름은 습도 35 % 조건에서 신속하게 노란색 δ-상 결정으로 변화되었다. 결과적으로, PEO의 첨가는 상온에서도 검정색 α-상 CsPbI₃ 필름을 제조하는 효과이외에도, 검정색 α-상 결정이 습한 조건에서도 안정적으로 유지되도록 하는 상 안정성 향상 효과도 있음을 알 수 있다.
- [0071] 본 발명자들의 실험에 의하면, 수분(moisture)은 α-상 CsPbI₃ 결정을 δ-상 결정으로 변환시키는 에너지 장벽을 낮추는 촉매 효과를 나타낸다. 또한, CsPbI₃ 결정상에 있어, α-상 결정은 이온 확산을 통해 응집하는 경향이 있고, 결정이 성장하면서 δ-상 결정으로 변화되는 특성이 있다. 따라서 CsPbI₃ 필름을 제조하는 과정 및 제조된 CsPbI₃ 필름을 보관하는 과정에서 수분은 가능한 배제시키는 것이 바람직하다는 것을 확인할 수 있었다.
- [0072] 도 8 및 도 9는 CsPbI₃ 필름의 표면 형태를 보여주는 FE-SEM 이미지 및 GIWAXS 패턴이다.
- [0073] 도 8의 전계 방출 주사 전자 현미경 (FE-SEM) 사진에 의하면, PEO를 포함하지 않은 CsPbI₃ 필름은 결정 크기가 상대적으로 큰 δ-상이 존재하는데 반하여, PEO를 포함하는 CsPbI₃ 필름은 결정 크기가 상대적으로 작은 α-상이 존재하는 것으로 확인되고 있다. 또한, PEO를 포함하는 CsPbI₃ 필름은 작은 α-상 결정 입자가 존재하면서 고밀도의 핀 홀(pin-hole)이 없는 필름을 형성하고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 사실은 도 5의 UV-vis 흡수 스펙트럼에서도 확인된 바 있다.
- [0074] 또한, 도 9에는 PEO를 포함하지 않은 CsPbI₃ 필름과 PEO를 다양한 함량으로 포함하는 CsPbI₃ 필름 각각에 대하여 입사각 광각 X-선 산란 (GIWAXS) 분석에 의해 분자 구조를 조사한 결과를 나타내었다. GIWAXS 패턴에 의하면, PEO 함량이 증가됨에 따라 δ-상은 급속하게 감소된 반면에, α-상의 증가가 뚜렷하게 나타남을 확인할 수 있다.
- [0075] 도 9의 GIWAXS 패턴을 통해 확인되고 있듯이 PEO를 포함하지 않은 CsPbI₃ 필름과 PEO를 포함하는 CsPbI₃ 필름 각각은 서로 다른 결정 구조를 포함하고 있음을 확인할 수 있다. 예를 들면, 도 9의 (a)에 의하면, PEO를 포함하지 않은 CsPbI₃ 필름의 경우는 사방정계 δ-상 결정 구조의 (0 1 1), (0 1 2), (0 1 5), (1 3 3) 평면에 상응하는 회절 피크가 각각 $q = 0.71, 0.94, 1.60$ 및 1.85 nm^{-1} 에서 관측되었다. 회절 패턴에서 Debye-cherrer 고리의 형성으로 입증된 것처럼 특별한 결정 방향은 관찰되지 않았다. 이에 반하여, 도 9의 (b)에 나타난 PEO가 0.5 중량% 포함된 CsPbI₃ 필름의 경우는 사방정계 δ-상 결정 구조에서 확인되는 특성 피크의 강도가 현저하게 감소하는 대신에, 입방정계 α-상 결정구조에서 확인되는 특성 피크가 확인되었다. 도 9의 (c) 및 (d)에 의하면, PEO가 1 중량% 포함된 CsPbI₃ 필름의 경우는 사방정계 δ-상 결정 구조가 완전히 사라졌고, 입방정계 α-상 결정구조의 (1 0 0), (1 1 0) 및 (2 0 0) 평면에 상응하는 회절 피크가 $q = 10.2, 14.3$ 및 20.1 nm^{-1} 에서 현저하게 증가된 세기로 관찰 되었다.
- [0076] 상술한 바와 같이, 본 발명에서 제조한 페로브스카이트 필름은 나노 크기의 페로브스카이트 결정 입자와 PEO를 동시에 포함하고 있다. 상기 PEO는 전구체 이온과 착체를 형성하도록 함으로써 페로브스카이트 결정의 생성 및 성장 과정에서 전구체 이온의 빠른 확산을 방해하여 결정 입자 크기를 작게 제어하고, 바람직한 결정상의 생성에 유리한 결정방위를 제공하게 된다. 또한, 상기 PEO는 페로브스카이트 필름에 잔류하고 있으며, 필름 내에 잔류하는 PEO는 페로브스카이트 결정 입자 표면을 둘러싸는 고분자 보호막을 형성하고 있음으로써 수분이 존재하는 가혹한 조건에서도 페로브스카이트 결정상이 안정적으로 유지되도록 함으로써 고성능 광전자 소자를 제공하게 된다.

- [0078] 한편, 본 발명은 상술한 바와 같은 이점을 갖는 페로브스카이트 필름을 포함하는 광전자 소자를 제공한다.
- [0079] 본 발명이 제공하는 CsPbI₃ 필름이 고성능 광전자 소자 재료로 유용한지를 확인하기 위하여, 420 nm 광 여기로 정상 상태 및 시간-분해 광 발광 (PL)을 조사하였다. 도 10은 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)를 포함 또는 비포함시켜 제조된 CsPbI₃ 필름의 광 물리 특성을 비교한 결과로서, (a)는 정상 상태 및 정규 상태의 광 발광 (PL) 스펙트럼이고, (b)는 시간-분해 광 발광 (PL) 스펙트럼이다.
- [0080] 도 10의 (a)에 의하면, PEO가 3 중량% 포함된 CsPbI₃ 필름은 PEO가 포함되지 않은 필름에 대비하여 PL 강도가 현저히 강하다는 것을 확인할 수 있다. 그 이유는 PEO 고분자의 함유로 인하여 결정 입자의 안정성이 향상되고 입자 표면의 고분자 보호막이 형성된데 있다. 보다 구체적으로 살펴보면, PEO가 포함 또는 비포함된 CsPbI₃ 필름은 정상 상태에서 λ_{\max} 700 nm 및 반치폭 (FWHM) 34 nm로서 서로 동일한데, 이러한 결과에 의하면 두 필름에서 성장된 결정은 CsPbI₃의 보어 반경보다 훨씬 크기 때문에 가둠 효과 (confinement effect)를 무시할 수 있음을 알 수 있다.
- [0081] 또한, 도 10의 (b)는 TCSPC 방식을 이용하여 700 nm PL 피크에서 측정된 PL 소멸 프로파일을 비교한 그래프로서, 필름 내에 PEO의 포함 여부에 따라 전하 캐리어 재결합 거동에서는 커다란 차이가 있음을 알 수 있다.
- [0082] PEO가 포함되지 않은 CsPbI₃ 필름의 소멸 거동을 살펴보면, 하나의 빠른 소멸 요소 ($\tau_1 = 1.4 \pm 0.5$ ns)와 2개의 느린 소멸 요소 ($\tau_2 = 4\text{--}6.25$ ns 및 $\tau_3 > 20$ ns)를 가지고 있고, 매우 낮은 여기 전력 (<1 nJ)에서도 다중 지수 감쇠를 나타낸다. 빠른 소멸 요소 (τ_1)는 표면에서의 결함에 의한 캐리어의 트래핑과 관련이 있는데, 이는 본 발명에서 α - 및 δ -상 결정이 혼합된 입자의 표면에 보호막이 형성되지 않은 것과 관련이 있다. 소멸 요소 τ_3 은 벌크 (bulk) 페로브스카이트에서 자유 캐리어의 NGR (nongeminate recombination)에 의해 기인한 것이고, τ_2 성분은 필름의 다중 결정과 관련이 있다. 이에 반하여, PEO가 3 중량% 포함된 CsPbI₃ 필름은 PEO 고분자 보호막이 형성되어 있어 트래핑과 관련된 τ_1 요소가 0.1% 미만으로 충분히 완화됨으로써, 도 10의 (a)에서 확인되고 있듯이 PL 강도 세기가 현격하게 높았다. 상술한 도 10의 (a) 및 (b)의 결과에 의하면, CsPbI₃ 양자점으로 만들어진 필름에 대비하여 본 발명이 제공하는 페로브스카이트 필름을 사용한 광 발광(PL) 소자는 수명이 더 길다는 것을 알 수 있다. 즉, 본 발명이 제공하는 페로브스카이트 필름은 PEO에 의해 결정 입자의 표면이 보호되어 있어 전하의 손실이 최소화되므로, 결국엔 광 발광(PL) 소자의 수명을 연장시킬 수 있는 것이다.
- [0083] 도 11은 본 발명이 제공하는 폴리에틸렌옥사이드 (PEO)가 포함된 페로브스카이트 필름을 사용한 LED 소자의 일 구현예를 나타내는 개략도이다. 구체적으로, 후술하는 실시예 2에서 제시하는 방법으로 제조된 것으로, 유기/ITO/ ZnO/ PEI/ α -CsPbI₃ 필름/ Poly-TPD/ WO₃/ Al가 순차적으로 적층되어 있다.
- [0084] LED 소자 제조를 위해 유리/ITO 기판을 사용하였다. ZnO/PEI는 전자 수송층으로서, 하부 ITO 전극으로부터 α -CsPbI₃ 방출층으로 전자를 용이하게 주입하는 역할을 한다. Poly-TPD 및 WO₃ 층은 각각 정공 수송층 및 정공 주입층으로서, 상부 Al 전극으로부터 정공 주입을 용이하도록 하는 역할을 한다.
- [0085] 도 12는 PEO 함량이 0, 0.5, 1 및 3 중량%인 α -CsPbI₃ 필름을 각각 적층시켜 제조한 LED 소자에 대한 성능을 비교한 그래프이다.
- [0086] 도 12의 (a)전하밀도/전압 곡선 및 (b)발광/전압 곡선을 비교하면, 전류밀도는 PEO 함량에 관계없이 유사한 수준을 보이고 있지만, 밝기는 PEO 함량이 증가함에 따라 향상되었다. PEO 함량이 3 중량%인 LED 소자가 가장 성능이 우수하였는데, 구동 전압 4.7 V에서 최대 휘도 101 cd/m²로 적색 발광 하였다. 또한, 도 12의 (c)외부양자효율(EQE)/전압 곡선을 비교하더라도 PEO 함량이 증가함에 따라 소자의 성능도 유의성 있게 향상되었으며, PEO 함량이 3 중량%인 CsPbI₃ LED 소자의 경우 5.5 V에서 외부양자효율 (EQE) 값이 최고 1.12 %에 도달하였다. 이처럼 LED 소자의 외부양자효율 (EQE) 값이 향상된 데는 PEO 고분자에 의해 페로브스카이트 결정이 나노미터 크기의 작은 입자로 안정화된데 그 이유가 있다. 상기한 실험결과에 의하면, 본 발명이 제공하는 페로브스카이트 필름이 종래의 CsPbI₃ 양자점 기반 소재에 대비하여 액상 공정으로 진행되는 공정상의 단순성이 있다는 장점 이외에도, LED 소자로 적용되어 휘도 값 및 외부양자효율 (EQE)이 보다 더 높다는 우수성이 있다.

- [0087] 도 13은 PEO 함량이 3 중량%인 CsPbI₃ LED 소자에 대한 (a)전계 발광 (EL) 스펙트럼 및 (b)EL 스펙트럼에 상응하는 CIE 색도분포표이다. 또한, 도 13의 (a)에는 구현된 CsPbI₃ LED 소자 사진을 함께 첨부하였으며, 사진에서 스케일 바는 1 cm이다. 도 13의 (a)EL 스펙트럼에 의하면, 695 nm의 파장에서 반치폭 (FWHM) 32 nm인 순수한 적색 파장이 방출됨을 확인할 수 있는데, 이로부터 페로브스카이트 필름은 α -상 CsPbI₃ 결정이 δ -상으로 전이되지 않고 순수하게 존재함을 알 수 있다. 또한, 도 13의 (b)에 의하면 CsPbI₃ LED 소자는 CIE (Commission Internationale del'Enclairage) 좌표 값이 (0.7255, 0.2698)인 매우 순수한 붉은 색을 발광함을 알 수 있다.
- [0088] 상술한 바와 같이, 본 발명에서 제공하는 페로브스카이트 필름은 우수한 광 물리학적 특성을 가지고 있으므로, 고성능 광전자 소자 재료로 유용할 수 있다.
- [0089] 이상에서 설명한 본 발명은 후술의 실시예에 의해 보다 구체적으로 설명하겠는데, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0091] 실시예 1. CsPbI₃ 필름의 제조
- [0092] 전구체 콜로이드 용액을 스핀 코팅법에 의하여 PEI 코팅된 유리 기판 상부에 코팅한 후에, 불활성 조건에서 열처리하여 CsPbI₃ 필름을 제조하였다.
- [0093] 기판은 유리 기판 또는 유리/ITO 기판을 사용하였다. 상기 기판은 소니케이터에서 아세톤 및 2-프로판올을 세척 용매로 사용하여 각각 15분 동안 세척한 후에 15분 동안 UV-O3로 처리하여 기판을 친수화하였다. 친수화된 기판 표면에 PEI를 5,000 rpm 속도로 스핀 코팅하여 소자용 기판을 준비하였다.
- [0094] CsPbI₃ 전구체로서 1:1 중량비의 CsI 분말과 PbI₂ 분말을 준비하였다. 70℃에서 DMSO 용매에 CsPbI₃ 전구체를 200 mg/mL 농도로 투입하고 격렬하게 교반하였다. 그런 다음, PEO (중량평균분자량 100 kg/mol)를 CsPbI₃ 전구체의 중량대비 0, 0.5, 1, 3, 5 중량%의 함량으로 투입하고 충분히 교반한 후에 25 ℃로 냉각하여 전구체 콜로이드 용액을 준비하였다.
- [0095] 질소 가스로 충전된 그로브 박스(H₂O 및 O₂는 1 ppm 미만 포함)에서, 기판 상부에 상기 전구체 콜로이드 용액을 3,000 rpm 속도로 30초 동안 스핀 코팅하여 투명한 필름을 제조하였다. 투명한 필름은 빠른 증발을 통해 얇은 고체상 필름으로 전환되었다. 그리고, 상기 투명 필름을 80 ℃ 온도에서 5분 동안 열처리하여 DMSO 용매를 제거하였다.
- [0097] 실시예 2. 적색 발광 다이오드의 제조
- [0098] 유리/ITO/ZnO/PEI/CsPbI₃/폴리-TPD/WO₃/Al이 차례로 적층된 적색 발광 다이오드는 하기의 방법으로 제작하였다.
- [0099] 기판은 유리/ITO 기판 (80 nm, 30 Ω/cm²)을 사용하였다. 상기 기판은 소니케이터에서 아세톤 및 2-프로판올을 세척 용매로 사용하여 각각 15분 동안 세척한 후에 15분 동안 UV-O3로 처리하여 기판을 친수화하였다. 친수화된 기판 표면에 PEI를 5,000 rpm 속도로 스핀 코팅하여 소자용 기판을 준비하였다. 그리고, 준비된 유리/ITO 기판 상부에 ZnO, PEI, CsPbI₃, 폴리-TPD, WO₃ 및 Al을 순차적으로 적층하여 적색 발광 소자를 제조하였다.
- [0100] 유리/ITO 기판 상부에서의 적층 과정을 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다. 하기의 적층 과정을 본 발명을 구현하기 위한 일례에 불과하며, 본 발명의 적층이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0101] ZnO 층의 적층과정은 하기와 같다: 상온에서 아연 아세틸아세토네이트 (Zn(acac)₂) 수화물 분말을 25 mg/mL 농도로 에탄올에 녹인 다음, 폴리(테트라플루오로에틸렌) 필터를 사용하여 여과하여 줌으로써 Zn(acac)₂ 용액을 준비하였다. 질소 가스로 충전되고 50℃ 온도로 조절된 그로브 박스에서 유리/ITO 기판 상부에 Zn(acac)₂ 용액을 스핀 코팅하고, 이어서 공기 분위기 조건 및 120℃ 온도에서 30초 동안 열처리하였다.
- [0102] PEI 층의 적층과정은 하기와 같다: 2-메톡시에탄올 용매에 0.4 중량% 농도로 PEI를 용해하여 줌으로써 PEI 용액을 준비하였다. 질소 가스로 충전되고 50℃ 온도로 조절된 그로브 박스에서 유리/ITO/ZnO의 상부 층에 PEI

용액을 5,000 rpm 속도로 스핀 코팅하고, 이어서 공기 분위기 조건 및 100℃ 온도에서 10분 동안 열처리하였다.

[0103] CsPbI₃ 발광층의 적층과정은 하기와 같다: 70℃에서 DMSO 용매에 CsPbI₃ 전구체를 200 mg/mL 농도로 투입하고 격렬하게 교반한 다음, PEO를 CsPbI₃ 전구체의 중량대비 0, 0.5, 1, 3, 5 중량%의 함량으로 투입하고 충분히 교반한 후에 25℃로 냉각하여 전구체 콜로이드 용액을 준비하였다. 질소 가스로 충전된 그로브 박스에서 유리/ITO/ZnO/PEI의 상부 층에 CsPbI₃ 전구체 콜로이드 용액을 3,000 rpm 속도로 스핀 코팅하고, 이어서 80℃ 온도에서 5분 동안 열처리하였다.

[0104] 폴리-TPD 층의 적층과정은 하기와 같다: 클로로벤젠 용매에 15 mg/mL 농도로 폴리-TPD를 용해하여 줌으로써 폴리-TPD 용액을 준비하였다. 질소 가스로 충전된 그로브 박스에서 유리/ITO/ZnO/PEI/CsPbI₃의 발광층 상부에 폴리-TPD 용액을 1,500 rpm 속도로 스핀 코팅하였다.

[0105] WO₃ 층 및 Al 층의 적층과정은 하기와 같다: 유리/ITO/ZnO/PEI/ α-상 CsPbI₃ 필름/폴리-TPD의 상부 층에 초(sec)당 0.2 속도로 열 증발하여 15 nm 두께의 WO₃ 층을 적층한 후에 초(sec)당 1.0 속도로 열 증발하여 Al 층을 차례로 적층하였다.

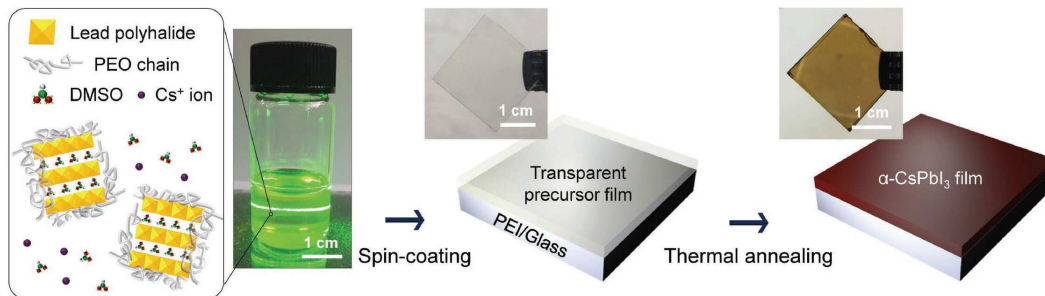
[0106] 상기한 소자 제조를 위한 전 과정은 상온에서 그리고 측정용 글러브 박스 내에서 수행하였다.

[0108] 본 발명이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

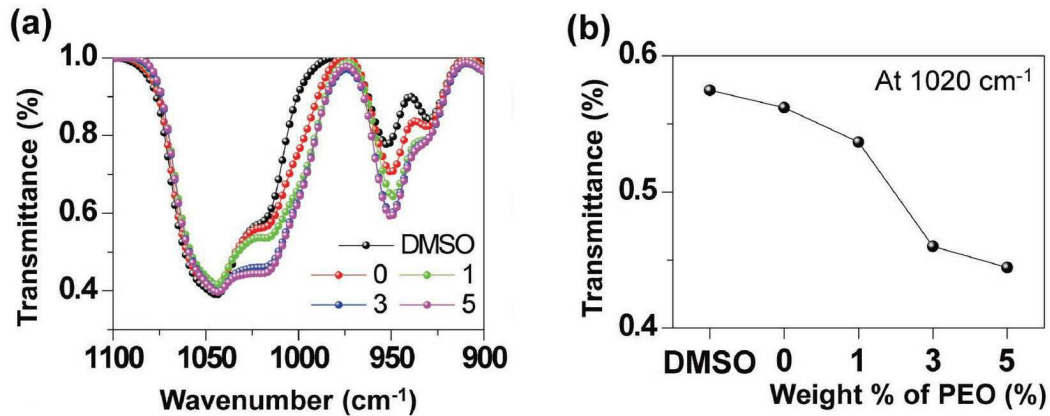
[0109]

도면

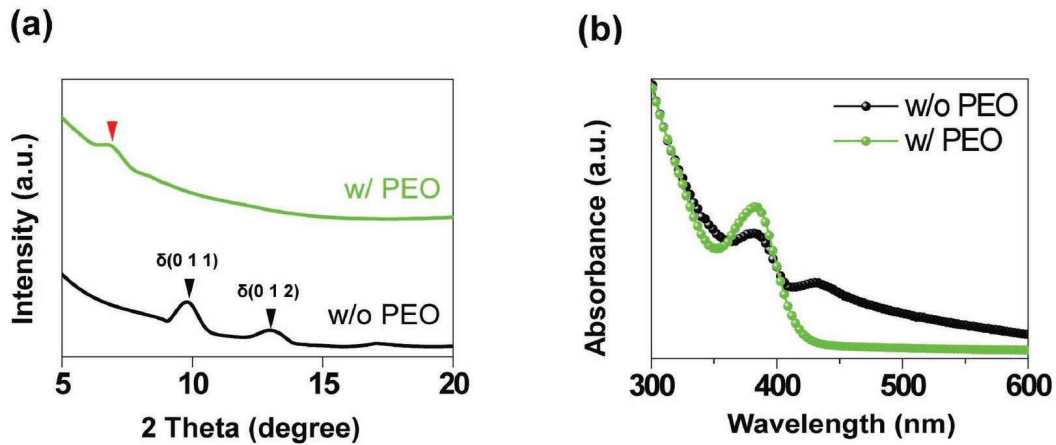
도면1



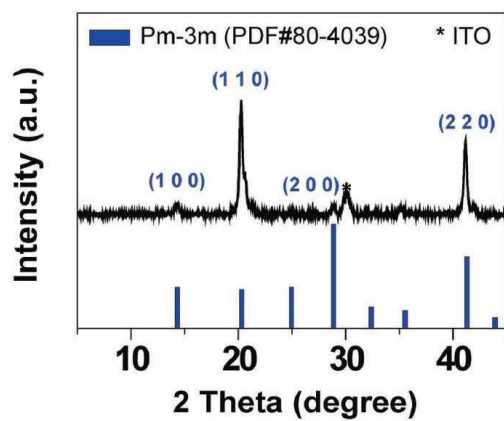
도면2



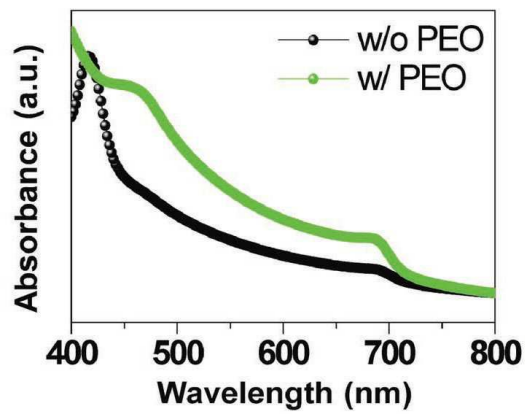
도면3



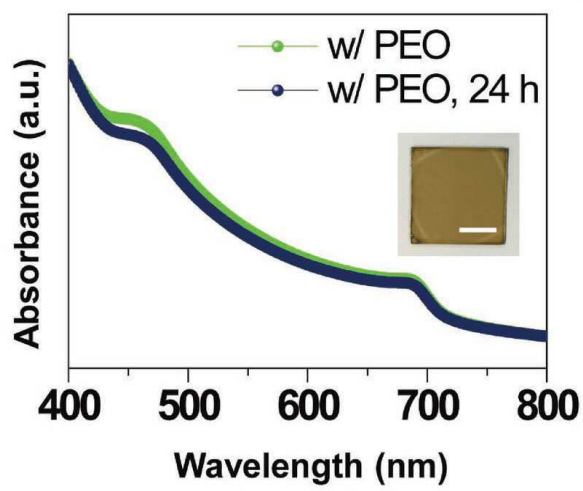
도면4



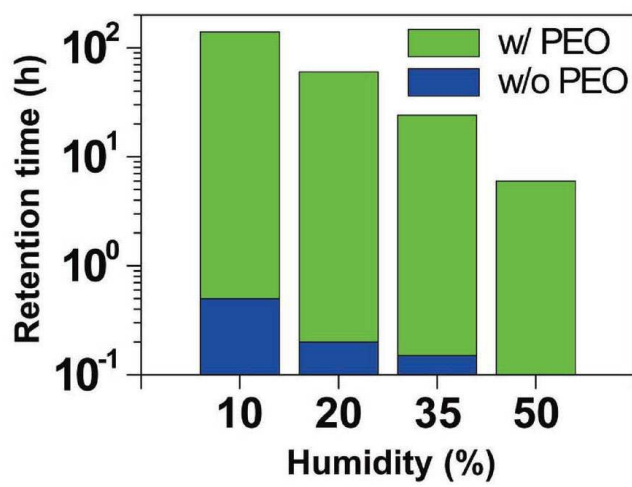
도면5



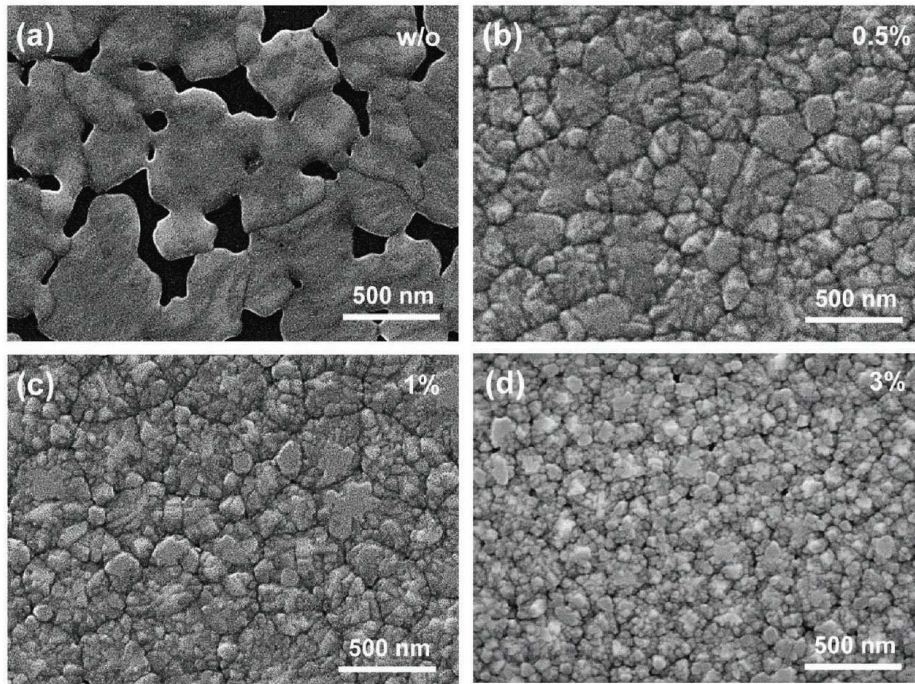
도면6



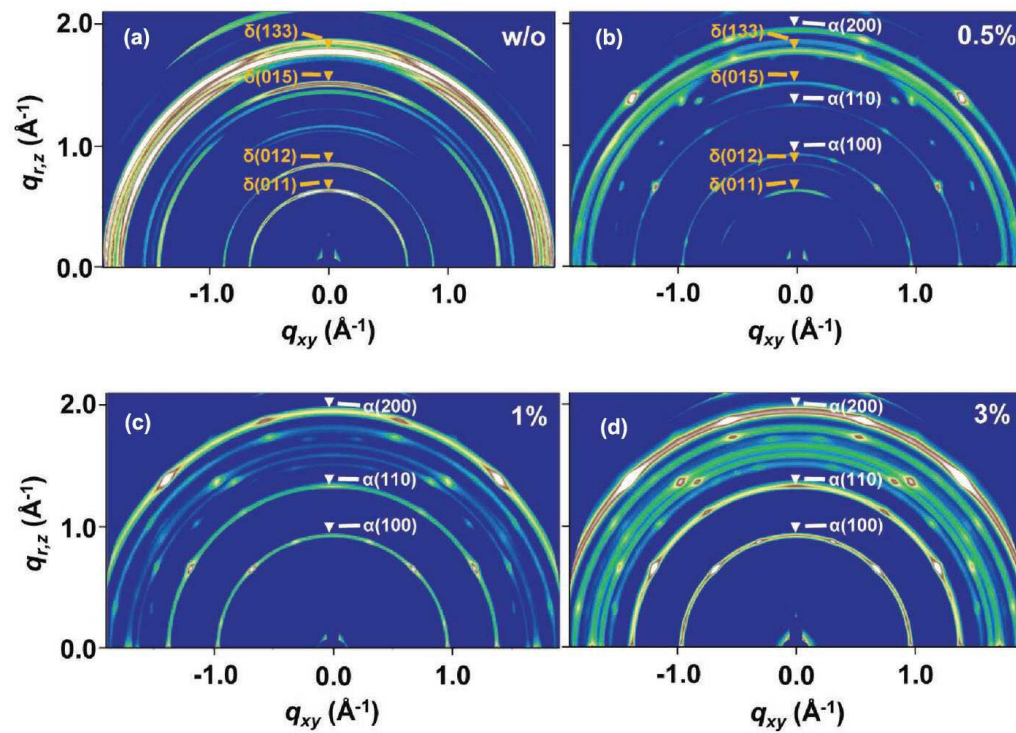
도면7



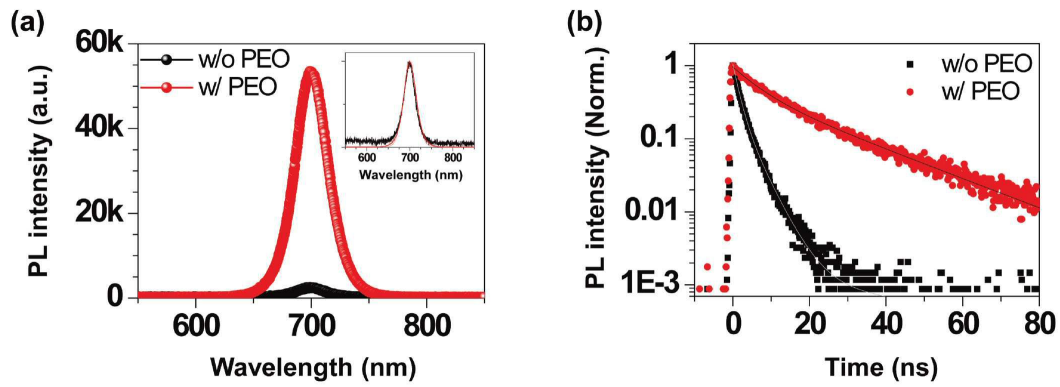
도면8



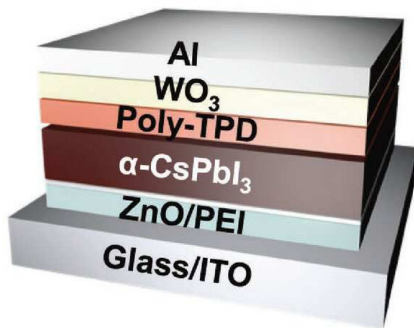
도면9



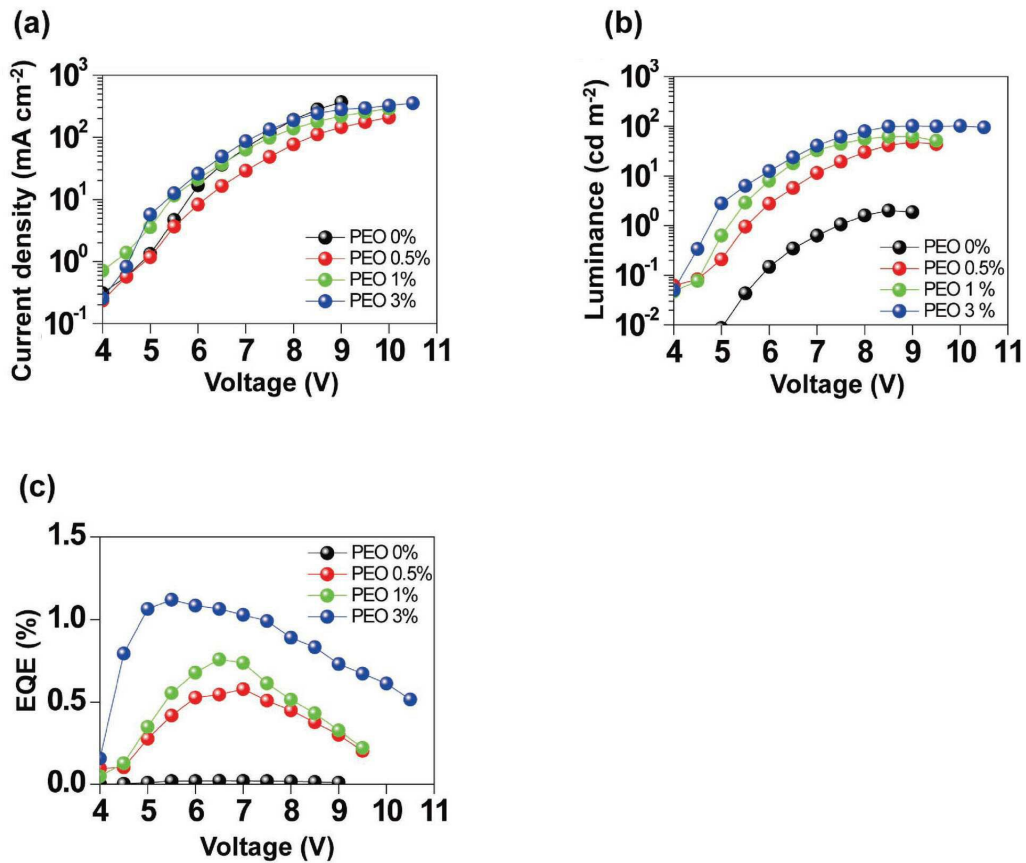
도면10



도면11



도면12



도면13

