



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0074662  
(43) 공개일자 2018년07월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/66 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
C09K 11/664 (2013.01)  
H01L 33/502 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-7005816  
(22) 출원일자(국제) 2016년07월27일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2018년02월27일  
(86) 국제출원번호 PCT/GB2016/052292  
(87) 국제공개번호 WO 2017/017441  
국제공개일자 2017년02월02일  
(30) 우선권주장  
1513272.3 2015년07월28일 영국(GB)

(71) 출원인  
캠브리지 엔터프라이즈 리미티드  
영국 씨비2 1티엔 캠브리지 트리니티 레인 더 올드 스쿨스  
(72) 발명자  
파탁, 산딕  
영국 옥스퍼드셔 옥스퍼드 오엑스1 3피유 파크 로드 옥스퍼드대학교 클라렌돈 연구소  
스나이드, 헨리 제임스  
영국 옥스퍼드셔 옥스퍼드 오엑스1 3피유 파크 로드 옥스퍼드대학교 클라렌돈 연구소  
프렌드, 리처드  
영국 캠브리지셔 캠브리지 씨비3 0에이치이 제이 제이 톰슨 에비뉴 캐번디시 연구소  
(74) 대리인  
박상열, 최내윤

전체 청구항 수 : 총 40 항

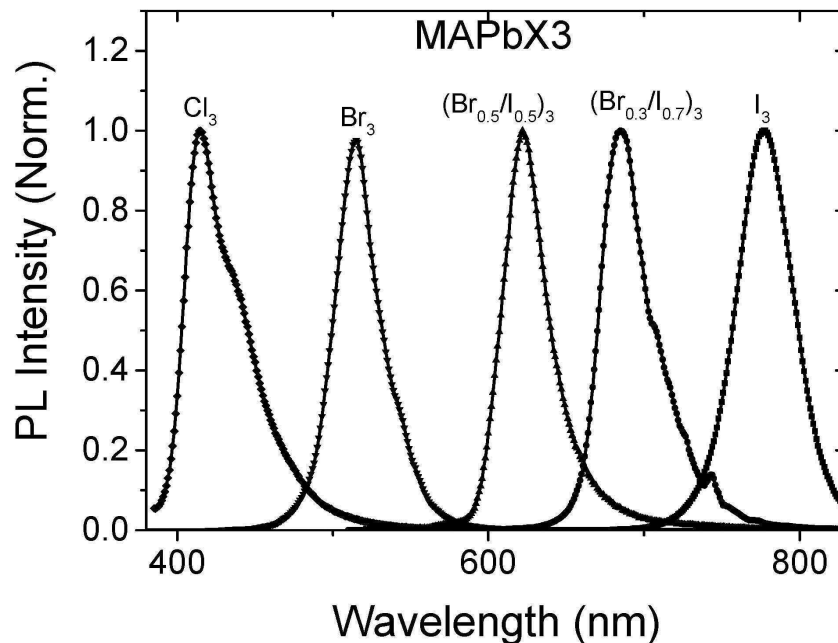
(54) 발명의 명칭 발광 물질로써 매트릭스-통합된 유기-무기 금속 할로겐화물 페로브스카이트 나노-입자들

### (57) 요약

본 발명은 광원 및 발광 물질을 포함하되, 상기 발광 물질은, 하나 이상의 매트릭스 물질, 및 상기 매트릭스 물질 내에 배치되고, 제1 결정성 화합물을 포함하는 제1 복수의 나노입자들, 및 제2 결정성 화합물을 포함하는 제2 복수의 나노입자들을 포함하되, 상기 제1 결정성 화합물 및 상기 제2 결정성 화합물은 화학식  $[A]_a[M]_b[X]_c$ 의 상

(뒷면에 계속)

대표도 - 도21



이한 화합물들이고, 여기서, [A]는 적어도 하나의 양이온이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 (metalloid) 양이온이고; [X]는 적어도 하나의 음이온이며; a는 1 내지 6의 정수이고; b는 1 내지 6의 정수이며; 그리고 c는 1 내지 18의 정수인 발광 소자를 제공한다. 또한, 본 발명은 발광 소자 내에서 발광 물질을 인광체로 이용함에 있어서, 상기 발광 물질은, 하나 이상의 매트릭스 물질, 및 상기 하나 이상의 매트릭스 물질 내에 배치된, (i) 제1 결정성 화합물을 포함하는 제1 복수의 나노입자들, 및 (ii) 제2 결정성 화합물을 포함하는 제2 복수의 나노입자들을 포함하되, 상기 제1 결정성 화합물 및 상기 제2 결정성 화합물은 화학식  $[A]_a[M]_b[X]_c$ 의 상이한 화합물들이고, 여기서, [A]는 적어도 하나의 양이온이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 양이온이고; [X]는 적어도 하나의 음이온이며; a는 1 내지 6의 정수이고, b는 1 내지 6의 정수이며; 그리고 c는 1 내지 18의 정수인, 인광체로서의 발광 물질의 이용을 제공한다. 또한, 인광체를 포함하는 발광 소자의 제조 방법 및 발광 물질의 제조 방법이 기재되어있다.

(52) CPC특허분류

*H01L 33/504* (2013.01)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

광원 및 발광 물질을 포함하되,

상기 발광 물질은,

하나 이상의 매트릭스 물질;

제1 결정성 화합물을 포함하는 제1 복수의 나노입자들; 및

제2 결정성 화합물을 포함하는 제2 복수의 나노입자들을 포함하되, 상기 제1 복수의 나노입자들 및 상기 제2 복수의 나노입자들은 상기 하나 이상의 매트릭스 물질 내에 배치되고,

상기 제1 결정성 화합물 및 상기 제2 결정성 화합물은 아래 화학식의 상이한 화합물들이고,



여기서, [A]는 적어도 하나의 양이온이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속(metalloid) 양이온이고; [X]는 적어도 하나의 음이온이며; a는 1 내지 6의 정수이고; b는 1 내지 6의 정수이며; 그리고 c는 1 내지 18의 정수인 발광 소자.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 광원은 400 nm 내지 500 nm의 피크 방출 파장을 갖는 발광 소자.

#### 청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 광원은 갈륨 질화물을 포함하는 발광 다이오드인 발광 소자.

#### 청구항 4

선행하는 청구항들 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 결정성 화합물 및/또는 상기 제2 결정성 화합물은 화학식  $[A]_a[M]_b[X]_c$ 의 화합물이되, 여기서, [A]는 적어도 하나의 1가 양이온(monocation)(monocation) 또는 2가 양이온(dication)(dication)이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 양이온이고; [X]는 적어도 하나의 할로젠화물의 음이온이고; a는 1 내지 3의 정수이고; b는 1 내지 3의 정수이며; 그리고 c는 1 내지 8의 정수인 발광 소자.

#### 청구항 5

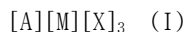
선행하는 청구항들 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 결정성 화합물 및/또는 상기 제2 결정성 화합물은, 적어도 하나의 1가 양이온(monocation), 적어도 하나의 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication) 및 적어도 하나의 할로젠화물 음이온을 포함하는 페로브스카이트(perovskite) 화합물인 발광 소자.

## 청구항 6

선행하는 청구항들 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 결정성 화합물 및/또는 상기 제2 결정성 화합물은 아래 화학식 (I)의 페로브스카이트 화합물이되,

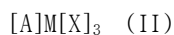


여기서, [A]는 적어도 하나의 1가 양이온(monocation)이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로젠화물 음이온인 발광 소자.

## 청구항 7

선행하는 청구항들 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 결정성 화합물 및/또는 상기 제2 결정성 화합물은 아래 화학식 (II)의 페로브스카이트 화합물이되,



여기서, [A]는 2개 이상의 1가 양이온(monocation)들이고; M은 단일의 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로젠화물 음이온인 발광 소자.

## 청구항 8

청구항 5 내지 7 중 어느 하나에 있어서,

각 1가 양이온(monocation)은  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $(NR^1R^2R^3R^4)^+$ ,  $(R^1R^2N=CR^3R^4)^+$ ,  $(R^1R^2N-C(R^5)=NR^3R^4)^+$ , 및  $(R^1R^2N-C(NR^5R^6)=NR^3R^4)^+$ 로부터 독립적으로 선택되고, 여기서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$ 의 각각은 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 아릴기이고; 또는

각 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)은  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$ , 및  $Eu^{2+}$ 로부터 독립적으로 선택되고; 또는

각 할로젠화물 음이온은  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ , 및  $I^-$ 로부터 독립적으로 선택되는 발광 소자.

## 청구항 9

선행하는 청구항들 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 결정성 화합물 및/또는 상기 제2 결정성 화합물은, 화학식  $CH_3NH_3MX_3$ ,  $CH_3NH_3MX_xX'^{3-x}$ ,  $(CH_3NH_3)_{1-y}(C_8H_{17}NH_3)_yMX_3$ , 및  $(CH_3NH_3)_{1-y}(C_8H_{17}NH_3)_yMX_xX'^{3-x}$ 의 페로브스카이트 화합물들로부터 선택되되,

여기서, M은  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ , 또는  $Sn^{2+}$ 이고; X는  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ , 또는  $I^-$ 인 할로젠화물 음이온이고; X'은 X와 다르고 그리고  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ , 또는  $I^-$ 인 할로젠화물 음이온이고; x는 0 내지 3이며; 그리고 y는 0 내지 1인 발광 소자.

## 청구항 10

선행하는 청구항들 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 결정성 화합물 및/또는 상기 제2 결정성 화합물은, 화학식  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-y}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_y\text{MX}_3$  또는  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-y}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_y\text{MX}_3\text{X}'_{3-x}$ 의 페로브스카이트 화합물이되,

여기서, M은  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ , 또는  $\text{Sn}^{2+}$ 이고; X는  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , 또는  $\text{I}^-$ 인 할로젠화물 음이온이고; X'은 X와 다르고 그리고  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , 또는  $\text{I}^-$ 인 할로젠화물 음이온이고; x는 0 내지 3이며; 그리고 y는 0.5 내지 0.7, 바람직하게는, 0.55 내지 0.65인 발광 소자.

#### 청구항 11

선행하는 청구항들 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 결정성 화합물 및/또는 상기 제2 결정성 화합물은 아래 화학식 (IIa)의 층상(layered) 페로브스카이트 화합물이되,



여기서, [A]는 적어도 하나의 1가 양이온(monocation)이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로젠화물 음이온인 발광 소자.

#### 청구항 12

청구항 4 내지 11 중 어느 하나에 있어서,

각 할로젠화물 음이온은 독립적으로  $\text{Br}^-$  또는  $\text{I}^-$  또는  $\text{Cl}^-$ 인 발광 소자.

#### 청구항 13

선행하는 청구항들 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 결정성 화합물 및/또는 상기 제2 결정성 화합물은, 적어도 하나의 1가 양이온(monocation), 적어도 하나의 금속 또는 준금속 4가 양이온(tetracation) 및 적어도 하나의 할로젠화물 음이온을 포함하는 헥사할로메탈레이트(hexahalometallate) 화합물인 발광 소자.

#### 청구항 14

선행하는 청구항들 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 결정성 화합물 및/또는 상기 제2 결정성 화합물은, 아래 화학식 (III)의 헥사할로메탈레이트 화합물이 되,



여기서, [A]는 적어도 하나의 1가 양이온(monocation)이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 4가 양이온(tetracation)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로젠화물 음이온인 발광 소자.

#### 청구항 15

청구항 13 또는 14에 있어서,

각 1가 양이온(monocation)은  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $(\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)^+$ ,  $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}=\text{CR}^3\text{R}^4)^+$ ,  $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{R}^5)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$ , 및  $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{NR}^5\text{R}^6)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$ 로부터 독립적으로 선택되고, 여기서,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  및  $\text{R}^6$ 의 각각은 독립적으로 H, 치환

또는 비치환된  $C_{1-20}$  알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 아릴기이고; 또는

각 금속 또는 준금속 4가 양이온(tetracation)은  $Sn^{4+}$ ,  $Pb^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$  및  $Te^{4+}$ 로부터 독립적으로 선택되고; 또는

각 할로젠화물 음이온은  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ , 및  $I^-$ 로부터 독립적으로 선택되는 발광 소자.

#### 청구항 16

선행하는 청구항들 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 복수의 나노입자들을 형성하는 상기 나노입자들은 비치환된  $C_{4-16}$  알킬 암모늄 할로젠화물을 더 포함하고, 그리고/또는 상기 제2 복수의 나노입자들을 형성하는 상기 나노입자들은 비치환된  $C_{4-16}$  알킬 암모늄 할로젠화물을 더 포함하는 발광 소자.

#### 청구항 17

선행하는 청구항들 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 복수의 나노입자들은 400 내지 800 nm, 바람직하게는 500 내지 700 nm의 최대 광발광성 방출(maximum photoluminescent emission)을 갖는 발광 소자.

#### 청구항 18

선행하는 청구항들 중 어느 하나에 있어서,

상기 하나 이상의 매트릭스 물질은 하나 이상의 폴리머 매트릭스 물질을 포함하는 발광 소자.

#### 청구항 19

선행하는 청구항들 중 어느 하나에 있어서,

상기 하나 이상의 매트릭스 물질은, 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리스티렌 (polystyrene), 폴리우레탄 (polyurethane), 폴리카보네이트 (polycarbonate) 또는 폴리이미드 (polyimide)로부터 선택된 폴리머 매트릭스 물질들인 발광 소자.

#### 청구항 20

선행하는 청구항들 중 어느 하나에 있어서,

상기 발광 물질은,

(a) 상기 제1 복수의 나노입자들의 60%를 초과하여 포함하는 제1 층; 및

(b) 상기 제2 복수의 나노입자들의 60%를 초과하여 포함하는 제2 층을 포함하는 발광 소자.

#### 청구항 21

선행하는 청구항들 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 복수의 나노입자들은 제1 층을 형성하고, 상기 제2 복수의 나노입자들은 제2 층을 형성하는 발광 소자.

## 청구항 22

청구항 1 내지 19 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 복수의 나노입자들 및 상기 제2 복수의 나노입자들은 상기 매트릭스 물질 내에서 상호간에 산재되어 있는 발광 소자.

## 청구항 23

청구항 1 내지 12 및 16 내지 22 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 결정성 화합물 및 상기 제2 결정성 화합물은 각각 아래 화학식 (I)의 상이한 페로브스카이트 화합물들이 되,

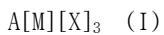


여기서, [A]는 적어도 하나의 1가 양이온(monocation)이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로겐화물 음이온인 발광 소자.

## 청구항 24

청구항 1 내지 12 및 16 내지 22 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 결정성 화합물 및 상기 제2 결정성 화합물은 각각 아래 화학식 (I)의 상이한 페로브스카이트 화합물들이 되,



여기서, A는  $Rb^+$  또는  $Cs^+$  이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로겐화물 음이온이며,

상기 제1 및 제2 결정성 화합물들의 상기 나노입자들은, 추가 유기 양이온, 예를 들어, 포름아미디늄(formamidinium), 구아니디늄(guanidinium), 비치환된  $C_{4-16}$  알킬 암모늄 할로겐화물, 또는 페닐에틸암모늄(phenylethylammonium)을 선택적으로 더 포함하는 발광 소자.

## 청구항 25

선행하는 청구항들 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 복수의 나노입자들의 최대 광발광성 방출의 파장 및 상기 제2 복수의 나노입자들의 최대 광발광성 방출의 파장 간의 차이는 50 nm 보다 크거나 같은 발광 소자.

## 청구항 26

선행하는 청구항들 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 복수의 나노입자들 및 상기 제2 복수의 나노입자들은 2 내지 50 nm의 평균 입자 크기를 갖는 발광 소자.

## 청구항 27

선행하는 청구항들 중 어느 하나에 있어서,

상기 매트릭스 물질 내에 배치된, 제3 결정성 화합물을 포함하는 제3 복수의 나노입자들을 더 포함하되, 상기 제3 결정성 화합물은 상기 제1 및 제2 결정성 화합물들과 다르고 그리고 화학식  $[A]_a[M]_b[X]_c$ 의 화합물이되, 여기서, [A]는 적어도 하나의 양이온이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 양이온이며; [X]는 적어도 하나의 음이온이고; a는 1 내지 6의 정수이고; b는 1 내지 6의 정수이며; 그리고 c는 1 내지 18의 정수인 발광 소자.

#### 청구항 28

청구항 27에 있어서,

상기 매트릭스 물질 내에 배치된, 제4 결정성 화합물을 포함하는 제4 복수의 나노입자들을 더 포함하되, 상기 제4 결정성 화합물은 상기 제1, 제2 및 제3 결정성 화합물들과 다르고 그리고 화학식  $[A]_a[M]_b[X]_c$ 의 화합물이 되, 여기서, [A]는 적어도 하나의 양이온이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 양이온이며; [X]는 적어도 하나의 음이온이고; a는 1 내지 6의 정수이고; b는 1 내지 6의 정수이며; 그리고 c는 1 내지 18의 정수인 발광 소자.

#### 청구항 29

청구항 27 또는 28에 있어서,

상기 제3 결정성 화합물 및/또는 상기 제4 결정성 화합물은 청구항 4 내지 17 중 어느 하나에서 상기 제1 결정성 화합물을 위해 정의된 것과 같고, 그리고, 상기 제1, 제2, 제3, 그리고 선택적으로 제4, 결정성 화합물들은 모두 상이한 결정성 화합물들인 발광 소자.

#### 청구항 30

청구항 27 내지 29 중 어느 하나에 있어서,

상기 발광 물질은,

(c) 상기 제3 복수의 나노입자들의 60%를 초과하여 포함하는 제3 층; 그리고 선택적으로,

(d) 상기 제4 복수의 나노입자들의 60%를 초과하여 포함하는 제4 층을 포함하는 발광 소자.

#### 청구항 31

청구항 27 내지 29 중 어느 하나에 있어서,

상기 제1 복수의 나노입자들, 상기 제2 복수의 나노입자들, 상기 제3 복수의 나노입자들, 그리고 선택적으로 상기 제4 복수의 나노입자들은 상기 매트릭스 물질 내에서 상호간에 산재되어 있는 발광 소자.

#### 청구항 32

발광 소자 내에서 발광 물질을 인광체로 이용함에 있어서,

상기 발광 물질은,

하나 이상의 매트릭스 물질; 및

상기 하나 이상의 매트릭스 물질 내에 배치된, 제1 결정성 화합물을 포함하는 제1 복수의 나노입자들을 포함하되,

상기 제1 결정성 화합물 및 제2 결정성 화합물은 아래 화학식의 상이한 화합물들이고,



여기서, [A]는 적어도 하나의 양이온이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 양이온이고; [X]는 적어도 하나의 음이온이며; a는 1 내지 6의 정수이고; b는 1 내지 6의 정수이며; 그리고 c는 1 내지 18의 정수인, 인광체로서의 발광 물질의 이용.

### 청구항 33

청구항 32에 있어서,

상기 발광 소자는 청구항 2 내지 31 중 어느 하나와 같이 더 정의되는, 인광체로서의 발광 물질의 이용.

### 청구항 34

하나 이상의 매트릭스 물질;

(i) 제1 결정성 화합물을 포함하는 제1 복수의 나노입자들; 및

(ii) 제2 결정성 화합물을 포함하는 제2 복수의 나노입자들을 포함하되, 상기 제1 복수의 나노입자들 및 상기 제2 복수의 나노입자들은 상기 하나 이상의 매트릭스 물질 내에 배치되고,

상기 제1 및 제2 결정성 화합물들은 아래 화학식의 상이한 화합물들이고,



여기서, [A]는 적어도 하나의 양이온이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 양이온이고; [X]는 적어도 하나의 음이온이며; a는 1 내지 6의 정수이고; b는 1 내지 6의 정수이며; 그리고 c는 1 내지 18의 정수인 발광 물질.

### 청구항 35

청구항 34에 있어서,

상기 발광 물질이 청구항 4 내지 31 중 어느 하나와 같이 더 정의되는 발광 물질.

### 청구항 36

청구항 1 또는 4 내지 31 중 어느 하나에서 정의된 발광 물질을 청구항 1 내지 3 중 어느 하나에서 정의된 광원 상에 배치시키는 것을 포함하는, 인광체를 포함하는 발광 소자의 제조 과정.

### 청구항 37

제1 결정성 화합물을 포함하는 제1 복수의 나노입자들, 제2 결정성 화합물을 포함하는 제2 복수의 나노입자들, 및 하나 이상의 매트릭스 물질을 결합시키는 것을 포함하되,

상기 제1 및 제2 결정성 화합물들은 화학식  $[A]_a[M]_b[X]_c$ 의 상이한 화합물들이고, 여기서, [A]는 적어도 하나의 양이온이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 양이온이고; [X]는 적어도 하나의 음이온이며; a는 1 내지 6의 정수이고; b는 1 내지 6의 정수이며; 그리고 c는 1 내지 18의 정수인, 발광 물질의 제조 과정.

### 청구항 38

청구항 37에 있어서,

- (a) 제1 결정성 화합물을 포함하는 상기 제1 복수의 나노입자들 및 제1 매트릭스 물질을 포함하는 제1 층을 제공하는 것; 및
- (b) 제2 결정성 화합물을 포함하는 상기 제2 복수의 나노입자들 및 제2 매트릭스 물질을 포함하는 제2 층을 상기 제1 층 상에 배치시키는 것을 포함하는, 발광 물질의 제조 과정.

### 청구항 39

청구항 38에 있어서,

- (c) 제3 결정성 화합물을 포함하는 제3 복수의 나노입자들 및 매트릭스 물질을 포함하는 제3 층을 상기 제2 층 상에 배치시키는 것; 및
- (d) 제4 결정성 화합물을 포함하는 제4 복수의 나노입자들 및 매트릭스 물질을 포함하는 제4 층을 상기 제3 층 상에 선택적으로(optionally) 배치시키는 것을 더 포함하되,

상기 제3 및 제4 결정성 화합물들은 화학식  $[A]_a[M]_b[X]_c$ 의 상이한 화합물들이고, 여기서, [A]는 적어도 하나의 양이온이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 양이온이고; [X]는 적어도 하나의 음이온이며; a는 1 내지 6의 정수이고; b는 1 내지 6의 정수이며; 그리고 c는 1 내지 18의 정수인, 발광 물질의 제조 과정.

### 청구항 40

청구항 37 내지 39 중 어느 하나에 있어서,

상기 발광 물질은 청구항 34 또는 35와 같이 더 정의되는, 발광 물질의 제조 과정.

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 발명은 광원 및 발광 물질을 포함하는 발광 소자에 관한 것이다. 또한 2 종 이상의 나노입자들을 포함하는 발광 물질과 발광 물질 및 발광 소자의 제조 과정에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 세계 전기 수요의 약 25 %가, 1.9 GT의 CO<sub>2</sub> 배출량을 차지하는 조명에 사용된다. 조명에 대한 에너지 수요를 줄이기 위해, 백열 전구 및 형광등 조명보다 훨씬 효율적인, 백색 발광 다이오드가 널리 보급되고 있다. 전 세계의 모든 종래 백색-광원이 에너지 효율이 높은 LED 광원으로 전환되면, 에너지 소비는, 온실 가스 방출을 약 2 억 톤까지 줄이는, 약 230 전형적인 500-MW 석탄 발전소에 해당하는, 약 1,000 TW h yr<sup>-1</sup>로 감소될 수 있다.

[0003] 표준 백색광 LED는 전형적으로 황록색 인광체 또는 적색 및 녹색 인광체의 조합 (다중 인광체 접근법)의 코팅을 갖는 청색 GaN LED (440-470 nm 방출)로 구성된다. 상기 인광체의 역할은 청색광의 특정 부분을 흡수하고, 가시광 스펙트럼에서 상기 광을 하향-전환 및 재방출하는 것이다. 대부분의 시판되는 단일-인광체 pc-LED들은 황색-발광 인광체 물질로써 Ce<sup>3+</sup> 도핑된 이트륨 알루미늄 가넷 (YAG:Ce: Y<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>Al<sub>5-y</sub>Ga<sub>y</sub>O<sub>12</sub>:Ce)을 기반으로 한다. 이것은 효과적임에도 불구하고, 녹색 영역과 비교하여 적색 스펙트럼 영역에서 제한된 방출로 인해, 차가운 백색광 (상관 색 온도 4000-8000K), 및 제한된 연색 지수 (CRI; 보통 <75)가 발생하는 문제가 있다. 실내 조명의 경우, 낮은 상관 색 온도 (<4000 K) 및 높은 CRIs (>80)가 요구된다. 간단히 말하자면, 대부분의 LED들에서 방출되는 빛은 자연광보다 훨씬 푸른 색이고, 따라서 최적이지 않다. 해결해야 할 문제는 백색 발광 다이오드 용 기존 인광체보다 더 적합한 발광 물질을 찾는 것이다.

[0004] 양자점들로 알려진 반도체 NCs는, 백색 LED들을 제조하는 대체 방법을 제공 할 수 있다. II-VI 반도체들에서 합

성 된 양자점들은, 일반적으로 2-10 nm인 점의 화학적 조성 및 물리적 크기를 변경하여 단순히 어떠한 색이라도 발산하도록 조정할 수 있기 때문에, 인광체 대신 사용할 수 있다. 반도체 양자점은 최근 디스플레이 분야에서 응용 분야를 발견했다. 반도체 양자점은 최근 디스플레이에서의 적용을 발견했다.

[0005] Papavassiliou, G. C. 등은, J. Mater. Chem. 22, 8271, 2012에 납 할로겐 화합물의 나노결정들의 합성을 기술한다. Protesescu, L. 등은, Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites ( $\text{CsPbX}_3$ ,  $X = \text{Cl, Br, and I}$ ): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut, Nano Lett., (2015)에 세슘 페로브스카이트들 를 포함하는 나노결정들을 기술한다. Schmidt, L. C. 등은, J. Am. Chem. Soc. 136, 850, 2014 (Nontemplate synthesis of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  perovskite nanoparticles)에 용액에서 페로브스카이트 나노결정들의 합성을 기술한다.

[0006] Zhang F. 등은, ACS Nano, 9, 4, 4533-4542, 2015에 백색광을 제조하기 위한 인광체 대체물로써 단일 유기-무기 페로브스카이트의 양자점들의 사용을 기술한다. 그러나, 상이한 페로브스카이트 화합물의 둘 이상의 상이한 양자점들을 사용하여 발광 소자 에 대한 최적화 된 방출 프로파일을 제조할 수 있는 가능성에 대한 논의는 없다.

[0007] 금속-할로겐화물 페로브스카이트 물질들 내의 할로겐화물 이온이 상이한 페로브스카이트 화합물들 사이를 이동하고 상기 화합물들의 조성을 변화시킬 수 있다는 것은 이전에 확립되어있다. 이러한 할로겐화물 이온-교환은 Hoke 등이 저술한, Chem. Sci., 2015, 6, 613에 기술되어 있다. 발광 물질 및 인광체에 있어서, 방출 스펙트럼이 예측 가능하고 시간에 따라 변하지 않는 것은 매우 중요하다. 이전에는 상이한 페로브스카이트들 간의 할로겐화물 교환이 상기 페로브스카이트들의 광발광 특성의 변화 및 상기 페로브스카이트들의 광발광 스펙트럼의 불안정성을 야기할 것으로 예상되었다. 이로 인해 많은 응용 분야에서 둘 이상의 이러한 화합물이 동시에 사용되는 것을 방지하고 있다. 이전까지 금속 할로겐화물 페로브스카이트에 대한 상기 할로겐 교환 문제를 극복하는 방법에 대한 제안은 없었다.

[0008] 따뜻한 백색광을 제조하는 인광체로써 유용한 새로운 발광 물질을 개발할 필요가 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명자들은 결정성 화합물들, 예를 들어 유기-무기 금속 할로겐화물 페로브스카이트로부터 합성될 수 있는 스펙트럼으로(spectrally) 조정 가능한 나노결정들(NCs)을 개발 하였다. 이러한 물질 군의 조정 가능한 화학 물질 및 NCs의 양자 감금(quantumconfinement)은 높은 양자 효율로 410 내지 775 nm의 가시 스펙트럼의 전체 범위에서 방출 파장을 갖는, NCs를 합성하는 데 이용될 수 있다.

[0010] 본 발명자들은 놀랍게도 둘 이상의 상이한 페로브스카이트의 나노결정들이 절연 및 투명한 폴리머 매트릭스에 포함될 수 있고 이어서 페로브스카이트 NC/폴리머 복합 필름을 제조하는데 사용될 수 있음을 발견했다. 본 발명자들은 상이한 페로브스카이트 사이의 이온 교환으로 인한 백색 발광의 급속한 분해 없이 조정 가능한 색상을 갖는 백색 발광을 포함하는 필름을 제조하기 위해 방출 파장의 범위를 갖는 NC가 공통의 폴리머 호스트(common polymer host)에서 함께 혼합될 수 있다는 것을 발견했다. 본 발명자들은 또한 상이한 NCs를 포함하는 다중층이 서로의 상부에 적층될 수 있어 시간이 흐름에 따라 안정적인 진정한 백색 발광을 실현할 수 있음을 입증하였다. 마지막으로, 둘 이상의 페로브스카이트 NCs 방출 소자를 통합하는 백색 발광 다이오드에 대한 개념의 첫 번째 증명을 입증하는, 상업용 청색 LED로 상이한 페로브스카이트 나노결정들의 필름을 조명함으로써 완전히 작동 가능한 고체-상태 백색 LED가 발명자에 의해 개발되었다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 따라서, 본 발명은 광원 및 발광 물질을 포함하되, 상기 발광 물질은,

[0012] 하나 이상의 매트릭스 물질, 및 상기 매트릭스 물질 내에 배치되고,

[0013] 제1 결정성 화합물을 포함하는 제1 복수의 나노입자들, 및

[0014] 제2 결정성 화합물을 포함하는 제2 복수의 나노입자들을 포함하되,

[0015] 상기 제1 결정성 화합물 및 상기 제2 결정성 화합물은 아래 화학식의 상이한 화합물들이고,

- [0016]  $[A]_a[M]_b[X]_c$
- [0017] 여기서,
- [0018] [A]는 적어도 하나의 양이온이고;
- [0019] [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속(metalloid) 양이온이고;
- [0020] [X]는 적어도 하나의 음이온이며;
- [0021] a는 1 내지 6의 정수이고;
- [0022] b는 1 내지 6의 정수이며; 그리고
- [0023] c는 1 내지 18의 정수인 발광 소자를 제공한다.
- [0024] 또한, 본 발명은 발광 소자 내에서 발광 물질을 인광체로 이용함에 있어서, 상기 발광 물질은,
- [0025] 하나 이상의 매트릭스 물질, 및 상기 하나 이상의 매트릭스 물질 내에 배치된,
- [0026] 제1 결정성 화합물을 포함하는 제1 복수의 나노입자들, 및
- [0027] 제2 결정성 화합물을 포함하는 제2 복수의 나노입자들을 포함하되,
- [0028] 상기 제1 결정성 화합물 및 상기 제2 결정성 화합물은 아래 화학식의 상이한 화합물들이고,
- [0029]  $[A]_a[M]_b[X]_c$
- [0030] 여기서,
- [0031] [A]는 적어도 하나의 양이온이고;
- [0032] [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 양이온이고;
- [0033] [X]는 적어도 하나의 음이온이며;
- [0034] a는 1 내지 6의 정수이고, b는 1 내지 6의 정수이며; 그리고
- [0035] c는 1 내지 18의 정수인, 인광체로서의 발광 물질의 이용을 제공한다.
- [0036] 또한 본 발명에 의해 하나 이상의 매트릭스 물질,
- [0037] (i) 제1 결정성 화합물을 포함하는 제1 복수의 나노입자들; 및
- [0038] (ii) 제2 결정성 화합물을 포함하는 제2 복수의 나노입자들을 포함하되,
- [0039] 상기 제1 복수의 나노입자들 및 상기 제2 복수의 나노입자들은 상기 하나 이상의 매트릭스 물질 내에 배치되고, 상기 제1 및 제2 결정성 화합물들은 아래 화학식의 상이한 화합물들이고,
- [0040]  $[A]_a[M]_b[X]_c$
- [0041] 여기서,
- [0042] [A]는 적어도 하나의 양이온이고;
- [0043] [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 양이온이고;
- [0044] [X]는 적어도 하나의 음이온이며;
- [0045] a는 1 내지 6의 정수이고;
- [0046] b는 1 내지 6의 정수이며; 그리고
- [0047] c는 1 내지 18의 정수인 발광 물질이 제공된다.
- [0048] 본 발명은 추가로 본 명세서에서 정의된 바와 같은 발광 물질을 본 명세서에서 정의된 바와 같은 광원 상에 배치하는 단계를 포함하는, 인광체를 포함하는 발광 소자의 제조 방법을 제공한다.
- [0049] 또한, 본 발명은 제1 결정성 화합물을 포함하는 제1 복수의 나노 입자들, 제2 결정 성 화합물을 포함하는 제2

복수의 나노 입자들, 및 하나 이상의 매트릭스 물질을 결합시키는 것을 포함하되, 상기 제1 및 제2 결정성 화합물들은 화학식  $[A]_a[M]_b[X]_c$ 의 상이한 화합물들이고, 여기서, [A]는 적어도 하나의 양이온이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 양이온이고; [X]는 적어도 하나의 음이온이며; a는 1 내지 6의 정수이고; b는 1 내지 6의 정수이며; 그리고 c는 1 내지 18의 정수인, 발광 물질의 제조 과정을 제공한다.

### 도면의 간단한 설명

[0050]

도 1은 다양한  $OA^+/MA^+$  몰비에 따른 (MA/OA)  $PbBr_3$  페로브스카이트 NCs의 투과 전자 현미경 사진을 보여준다.

도 2는 상부에서부터 하부로, OABr,  $PbBr_2$ ,  $(OA)_2PbBr_4$ ,  $(0.1MA/0.9OA)PbBr_3$ ,  $(0.4MA/0.6OA)PbBr_3$  및  $MAPbBr_3$ 에 대한 x-선 분말 회절 패턴을 보여준다.

도 3은 옥틸암모늄 ( $OA^+$ ) 및 메틸암모늄 ( $MA^+$ ) 양이온 (즉,  $MA^+$  대  $OA^+$ )의 다양한 비율을 포함하는 페로브스카이트 NCs에 대한 광발광 강도 (점선) 및 UV-Vis 흡광도 (실선)를 보여준다.

도 4는 다양한  $OA^+/MA^+$  몰비에 따른 페로브스카이트 NCs의 405 nm에서 여기 되었을 때의 PLQE 측정 값을 보여준다.

도 5는 옥틸암모늄 ( $OA^+$ ) 및 메틸암모늄 ( $MA^+$ ) 양이온 (즉,  $MA^+$  대  $OA^+$ )의 다양한 비율을 포함하는 페로브스카이트 NCs의 시간-분해 된 광발광 (PL) 붕괴를 보여준다.

도 6은 7000 rpm에서 다양한 기간 동안 원심 분리에 의해 분리 된 90 % OA로 합성된 NCs의 PL 강도 및 흡광도를 보여준다.

도 7은 옥틸암모늄 양이온이 있는 페로브스카이트 (즉,  $(0.6MA/0.4OA)PbCl_3$ ) 및 옥틸암모늄 양이온이 없는 페로브스카이트의 X-회절 패턴을 보여준다.

도 8은 상이한 할로겐화물의 다양한 양을 포함하는 혼합 된 할로겐화물 NCs의 분말 X-선 회절 패턴을 보여준다. (101), (040) 및 (141)에서 반사는 점선으로 표시된다.

도 9는 다양한 혼합 할로겐화물  $(0.3MA/0.7OA)PbX_3$  ( $X = I, Br$  및  $Cl$ ) NCs의 PL 방출 (여기 파장 = 360 nm)을 보여준다.

도 10은 다양한 혼합 할로겐화물 페로브스카이트 NCs에서 할로겐화물 이온의 밴드 갭 대 화학양론적 비율을 보여준다.

도 11은 MA/OAPbI<sub>3</sub> (753nm) 및 MA/OAPbBr<sub>3</sub> (520nm) NCs (점선) 및 각각의 혼합된 분산액 (551 및 704nm)의 콜로이드 용액에서의 연속 PL 방출 ( $\lambda_{exc} = 425nm$ )을 보여준다.

도 12는 매트릭스 물질 내에 혼합 된 MA/OAPbI<sub>3</sub> (753 nm) 및 MA/OAPbBr<sub>3</sub> (520 nm) NCs (점선)의 연속 PL 방출 ( $\lambda_{exc} = 425 nm$ )을 보여준다.

도 13은 단일 폴리머 매트릭스 내에 모두 포함된 상이한 혼합 할로겐화물 페로브스카이트 NCs의 범위를 포함하는 발광 물질의 광범위한 스펙트럼 PL 방출을 보여준다. 배경에는 대기 질량 1.5 태양 스펙트럼이 보여진다. 점선은 대기 질량 1.5 자연 일광 스펙트럼과 가깝게 맞추기 위해 각 개별 방출 스펙트럼에 대해 서로 다른 가중치를 사용하여 도 10에 나타난 방출 스펙트럼을 합산하여 계산 된 반 경험적 스펙트럼이다.

도 14는 셋의 상이한 페로브스카이트 NC를 포함하는 필름들의 방출 파장을 보여준다.

도 15는 도 14에서 사용된 셋의 페로브스카이트 NC 필름들의 적층물에 청색 LED에 의해 제조된 백색광 스펙트럼을 보여준다. 도 15는 도 14에서 사용된 셋의 페로브스카이트 NC 필름들과 함께 청색 LED에 의해 제조된 백색광 스펙트럼을 보여준다.

도 16은 대응하는 페로브스카이트 NCs 방출로부터 도출된 색도 색좌표 (CIE)를 보여준다.

도 17의 상부, 중간 및 하부는 폴리머 매트릭스 (즉, NC/폴리머 필름)에서의 페로브스카이트 NC 혼합의 3 가지 광범위 스펙트럼 PL 방출 스펙트럼을 보여준다.

도 18은 톨루엔에 현탁된 페로브스카이트 나노결정들 간의 할로겐화물 이온 교환을 나타내는 PL 방출을 보여준다.

도 19는 용액에서 수 분 후 및 용액에서 수 개월 후에 나노결정들 간의 지속적인 이온 교환을 보여준다.

도 20은 다양한 혼합 할로겐화물 MAPbX<sub>3</sub> 페로브스카이트에 대한 PL 강도 ((a) 및 (b)) 및 흡광도 ((c) 및 (d))를 보여준다.

도 21은 다양한 혼합 할로겐화물 MAPbX<sub>3</sub> 페로브스카이트의 PL 강도를 보여준다.

도 22는 다양한 OA/MA 비율에서 MA(OA)PbI<sub>3</sub> 페로브스카이트의 PL 강도를 보여준다.

도 23은 다양한 OA/MA 비율에서 MA(OA)PbCl<sub>3</sub> 페로브스카이트의 PL 강도를 보여준다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

정의

본 명세서에서 사용된 용어 "페로브스카이트"는, CaTiO<sub>3</sub>의 결정 구조와 관련된 결정 구조를 갖는 물질 또는 CaTiO<sub>3</sub>의 구조와 관련된 구조를 갖는 물질 층을 포함하는 물질을 지칭한다. CaTiO<sub>3</sub>의 구조는 A 및 B가 상이한 크기의 양이온들이고 X가 음이온인 화학식 ABX<sub>3</sub>로 나타낼 수 있다. 단위 셀에서, A 양이온들은 (0,0,0)에 있고, B 양이온들은 (1/2, 1/2, 1/2)에 있고, X 음이온들은 (1/2, 1/2, 0)에 있다. 당업자는 A, B 및 X가 변화될 때, 상이한 이온 크기는 페로브스카이트 물질의 구조가 CaTiO<sub>3</sub>에 의해 채택된 구조로부터 더 낮은-대칭 왜곡 구조로 왜곡될 수 있음을 인식할 것이다. 물질이 CaTiO<sub>3</sub>의 구조와 관련된 구조를 갖는 층을 포함하면 대칭 또한 더 낮을 것이다. 페로브스카이트 물질의 층을 포함하는 물질은 잘 알려져 있다. 예를 들어, K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>형 구조를 채택하는 물질의 구조는 페로브스카이트 물질의 층을 포함한다. 당업자는 페로브스카이트 물질이 화학식 [A][B][X]<sub>3</sub>로 나타낼 수 있고, 여기서 [A]는 적어도 하나의 양이온이고, [B]는 적어도 하나의 양이온이며, 그리고 [X]는 적어도 하나의 음이온인 것을 인식할 것이다. 페로브스카이트가 하나 이상의 A 양이온을 포함 할 때, 상이한 A 양이온들은 규칙적이거나 또는 무질서한 방식으로 A 자리에 분포될 수 있다. 페로브스카이트가 하나 이상의 B 양이온을 포함 할 때, 상이한 B 양이온들은 규칙적이거나 또는 무질서한 방식으로 B 자리에 분포될 수 있다. 페로브스카이트가 하나 이상의 X 음이온을 포함 할 때, 상이한 X 음이온들은 규칙적이거나 또는 무질서한 방식으로 X 자리에 분포될 수 있다. 하나 이상의 A 양이온, 하나 이상의 B 양이온 또는 하나 이상의 X 양이온을 포함하는 페로브스카이트의 대칭성은 CaTiO<sub>3</sub> 보다 낮을 것이다.

본 명세서에 사용된 용어 "금속 할로겐화물 페로브스카이트"는 페로브스카이트를 지칭하며, 상기 페로브스카이트의 화학식은 적어도 하나의 금속 양이온 및 적어도 하나의 할로겐화물 음이온을 포함한다. 본 명세서에서 사용된 용어 "유기-무기 금속 할로겐화물 페로브스카이트"는 그 화학식이 적어도 하나의 유기 양이온을 포함하는 금속 할로겐화물 페로브스카이트를 지칭한다.

본 명세서에서 사용된 용어 "헥사히드로메탈레이트"는 M이 금속 원자이고, 각각의 X가 독립적으로 할로겐화물 음이온이며, 그리고 n이 1 내지 4의 정수인 화학식 [MX<sub>6</sub>]<sup>n-</sup>의 음이온을 포함하는 화합물을 지칭한다.

용어 "칼코겐화물"은 16 족 원소의 음이온, 예를 들어 O<sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, Se<sup>2-</sup>, 또는 Te<sup>2-</sup>를 지칭한다. 일반적으로, 칼코겐화물은 S<sup>2-</sup>, Se<sup>2-</sup>, 및 Te<sup>2-</sup>로 취해진다.

본 명세서에서 사용된 용어 "1가 양이온(monocation)"은 단일 양전하를 갖는 임의의 양이온, 즉 A가 임의의 잔기, 예를 들어 금속 원자 또는 유기 잔기인 화학식 A<sup>+</sup>의 양이온을 나타낸다. 본 명세서에서 사용된 용어 "2가 양이온(dication)"은 이중 양전하를 갖는 임의의 양이온, 즉 A가 임의의 잔기, 예를 들어 금속 원자 또는 유기 잔기인 화학식 A<sup>2+</sup>의 양이온을 나타낸다. 본 명세서에서 사용된 용어 "4가 양이온(tetracation)"은 4중 양전하를 갖는 임의의 양이온, 즉 A가 임의의 잔기, 예를 들어 금속 원자 인 화학식 A<sup>4+</sup>의 양이온을 나타낸다.

본 명세서에서 사용된 용어 "알킬(alkyl)"은 선형 또는 분지형 사슬 포화 탄화수소 라디칼을 지칭한다. 알킬기

는 C<sub>1-20</sub> 알킬기, C<sub>1-14</sub> 알킬기, C<sub>1-10</sub> 알킬기, C<sub>1-6</sub> 알킬기 또는 C<sub>1-4</sub> 알킬기일 수 있다. C<sub>1-10</sub> 알킬기의 예로는, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 또는 데실이 있다. C<sub>1-6</sub> 알킬기의 예로는, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실이 있다. C<sub>1-4</sub> 알킬기의 예로는, 메틸(methyl), 에틸(ethyl), i-프로필(i-propyl), n-프로필(n-propyl), t-부틸(t-butyl), s-부틸(s-butyl) 또는 n-부틸(n-butyl)이 있다. 용어 "알킬" 이 본 명세서의 임의의 위치에 탄소의 수를 지정하는 접두사 없이 사용되는 경우, 이는 1 내지 6 개의 탄소들을 갖는다 (그리고 이는 본 명세서에서 언급된 임의의 유기 그룹에도 적용된다). 알킬기는 통상적으로 치환되지 않는다.

[0058] 본 명세서에서 사용 된 용어 "아릴(aryl)"은, 고리 부분에 6 내지 14의 탄소 원자들, 전형적으로는 6 내지 10 개의 탄소 원자들을 함유하는 단일고리, 이중고리, 또는 다고리 방향족 고리를 나타낸다. 그 예에 페닐(phenyl), 나프틸(naphthyl), 인데닐(indenyl), 인다닐(indanyl), 안트라세닐(anthracenyl) 및 피레닐(pyrenyl)기가 포함된다.

[0059] 본 명세서의 치환된 유기기의 문맥에서 사용된 용어 "치환된"은, C<sub>1-10</sub> 알킬, 아릴 (본 명세서에서 정의된 바와 같음), 시아노(cyano), 아미노(amino), 니트로(nitro), C<sub>1-10</sub> 알킬아미노(C<sub>1-10</sub> alkylamino), 디(C<sub>1-10</sub>)알킬아미노(di(C<sub>1-10</sub>)alkylamino), 아릴아미노(arylamino), 디아릴아미노(diarylamino), 아릴(C<sub>1-10</sub>)알킬아미노(aryl(C<sub>1-10</sub>)alkylamino), 아미도(amido), 아실아미도(acylamido), 하이드록시(hydroxy), 옥소(oxo), 할로(halo), 카복시(carboxy), 에스테르(ester), 아실(acyl), 아실옥시(acyloxy), C<sub>1-10</sub> 알콕시(C<sub>1-10</sub> alkoxy), 아릴옥시(aryloxy), 할로(C<sub>1-10</sub>)알킬(halo(C<sub>1-10</sub>)alkyl), 술폰산(sulfonic acid), 티올(thiol), C<sub>1-10</sub> 알킬티오(C<sub>1-10</sub> alkylthio), 아릴티오(arylthio), 설포닐(sulfonyl), 인산(phosphoric acid), 포스페이트 에스테르(phosphate ester), 포스포산(phosphonic acid) 및 포스포네이트 에스테르(phosphonate ester)를 포함한다. 치환된 알킬기의 예로는 할로알킬(haloalkyl), 퍼할로알킬(perhaloalkyl) 하이드록시알킬(hydroxyalkyl), 아미노알킬(aminoalkyl), 알콕시알킬(alkoxyalkyl) 및 알카릴(alkaryl)기를 포함한다. 기(group)가 치환된 경우, 하나, 둘 또는 셋의 치환기를 가질 수 있다. 예를 들어, 치환기는 하나 또는 둘의 치환기를 가질 수 있다.

[0060] 발광 소자

[0061] 본 발명은 광원 및 발광 물질을 포함하되, 상기 발광 물질은, 하나 이상의 매트릭스 물질, 제1 결정성 화합물을 포함하는 제1 복수의 나노입자들, 및 제2 결정성 화합물을 포함하는 제2 복수의 나노입자들을 포함하되, 상기 제1 복수의 나노입자들 및 상기 제2 복수의 나노입자들은 상기 하나 이상의 매트릭스 물질 내에 배치되고, 상기 제1 결정성 화합물 및 상기 제2 결정성 화합물은 화학식 [A]<sub>a</sub>[M]<sub>b</sub>[X]<sub>c</sub>의 상이한 화합물들이고, 여기서, [A]는 적어도 하나의 양이온이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속(metalloid) 양이온이고; [X]는 적어도 하나의 음이온이며; a는 1 내지 6의 정수이고; b는 1 내지 6의 정수이며; 그리고 c는 1 내지 18의 정수인 발광 소자를 제공한다.

[0062] [X]는 전형적으로 S<sup>2-</sup>, Se<sup>2-</sup> 및 Te<sup>2-</sup>로부터 선택된 적어도 하나의 할로젠화물 음이온 또는 칼코겐화물 이온이다. 바람직하게는, [X]는 전형적으로 적어도 하나의 할로젠화물 음이온이다.

[0063] 발광 소자는 빛을 방출하는 전자 소자이다. 발광 소자의 예로는 발광 다이오드(LED), 유기 발광 다이오드(OLED), 발광 전기화학 셀, 백열 전구, 할로겐 전구, 비활성 기체 광 (예를 들어, 네온, 아르곤 또는 크립톤 광), 음극선 관, 탄소 아크 램프 및 레이저를 포함한다. 발광 소자는 전형적으로 발광 다이오드를 포함한다.

[0064] 상기 광원은 300 nm 내지 800 nm의 피크 방출 파장을 가질 수 있다. 상술된 바와 같이, 본 발명의 발광 물질은 청색광으로부터 백색광을 제조하는데 유용하다. 따라서, 광원은 종종 350 nm 내지 600 nm 또는 400 nm 내지 500 nm의 피크 방출 파장을 갖는다. 예를 들어, 상기 광원은 450 nm 내지 500 nm의 피크 방출 파장을 가질 수 있다. 광원의 피크 방출 파장은 당업자가 용이하게 이용할 수 있다.

[0065] 광원은 발광 소자로부터 발산하는 빛을 방출하는 물질 또는 물품이다. 전형적으로, 상기 광원은 발광 다이오드이다. 따라서, 발광 소자는 광원으로써의 상기 발광 다이오드 및 상기 발광 물질을 포함하는 발광 다이오드일 수 있다. 상기 광원은 예를 들어 무기 LED 또는 유기 LED일 수 있다. LED는 반도체로써, 질화 갈륨(III)(GaN), 인화 갈륨(III)(GaP), 알루미늄 갈륨 인듐 인화물(AlGaInP), 알루미늄 갈륨 인화물(AlGaP), 인듐 갈륨 질화물(InGaN) 또는 실리콘(Si)을 포함할 수 있다. 일반적으로, 상기 광원은 질화 갈륨을 포함하는 발광 다이오드

이다.

- [0066] 발광 물질은 광자들, 즉 인광 또는 형광 물질의 흡수 후에 광을 방출하는 물질이다. 본 발명의 소자에 사용되는 발광 물질은 형광, 인광 또는 둘 모두일 수 있다. 상기 발광 물질은 층 또는 코팅의 형태일 수 있다. 상기 발광 물질은 광원으로부터 방출된 광을 흡수하고 상이한 파장의 광을 재 방출함으로써 형광체로서 작용한다. 따라서, 상기 발광 물질은 일반적으로 광원과 발광 소자의 외부 표면 사이에 위치한다. 예를 들어, 발광 소자가 발광 다이오드 인 경우, 발광 물질은 전형적으로 상기 발광 다이오드의 투명한 하우징 상에 코팅으로써 존재한다.
- [0067] 발광 물질은 100 nm 내지 4 μm, 예를 들어 1 μm 내지 1000 μm 또는 50 μm 내지 500 μm의 두께를 갖는 층으로써 존재할 수 있다. 경우에 따라서는, 예를 들어 독립 층 (free-standing layer)이 구성될 경우, 상기 층은 1 내지 4 μm의 두께를 가질 수 있다. 발광 물질이 각각 상이한 나노입자들을 각각 포함하는 둘 이상의 층들을 포함하는 경우, 각 층의 두께는 100 nm 내지 4 μm, 예를 들어 1 μm 내지 1000 μm 또는 50 μm 내지 500 μm일 수 있다.
- [0068] 발광 물질의 제1 및 제2 결정성 화합물은 임의의 적합한 발광 결정성 화합물일 수 있다. 결정성 화합물은 확장된 3차원 결정 구조를 갖는 화합물이다. 결정성 화합물은 전형적으로 결정 또는 미세 결정 (즉, 1 μm 이하의 입자 크기를 갖는 복수의 결정들) 형태이다. 본 명세서에 정의된 나노입자들은, 전형적으로 1 내지 1000 nm, 예를 들어 1 내지 500 nm, 또는 5 내지 100 nm의 입자 크기를 갖는 입자들이다. 입자 크기는 해당 입자와 동일한 부피를 갖는 구형 입자의 직경이다.
- [0069] 제1 결정성 화합물 및/또는 제2 결정성 화합물은 일반적으로 화학식  $[A]_a[M]_b[X]_c$ 의 화합물이며, 여기서 [A]는 적어도 하나의 1가 양이온(monocation) 또는 2가 양이온이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 양이온이고; [X]는 적어도 하나의 할로젠화물 음이온이고; a는 1 내지 3의 정수이고, b는 1 내지 3의 정수이며, 그리고 c는 1 내지 8의 정수이다. a는 종종 1 또는 2이다. b는 종종 1 또는 2이다. c는 종종 3 내지 6이다.
- [0070] 예를 들어, [A]가 양이온 (A)이고, [M]이 양이온 ( $M^1$  및  $M^2$ )이고, [X]가 하나의 음이온 (X)인 경우, 결정성 물질은 화학식  $A_a(M^1, M^2)_bX_c$ 의 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, [A]가 하나의 양이온 (A)이고 [M]이 하나의 양이온 (M)이고 [X]가 두 음이온들 ( $X^1$  및  $X^2$ )인 경우, 결정성 물질은 화학식  $A_aM_b(X^1, X^2)_c$ 의 화합물을 포함할 수 있다. [X]는 하나, 둘 또는 그 이상의 X 이온들을 나타낼 수 있다. [A], [M] 또는 [X]가 하나 이상의 이온인 경우, 이러한 이온들은 어떠한 비율로 존재할 수 있다. 예를 들어,  $A_a(M^1, M^2)_bX_c$ 는 화학식  $A_a(M^1_{by}, M^2_{b(1-y)})X_c$ 의 모든 화합물들을 포함하며, 여기서 y는 0 내지 1, 예를 들어 0.05 내지 0.95이다. 이러한 물질들은 혼합된 이온 물질들로 언급될 수 있다.
- [0071] 제1 결정성 화합물은 예를 들어 아래 화학식을 포함하되,
- [0072]  $[A]_a[M]_b[X]_c$
- [0073] 여기서, [A]는 명세서에 기재된 것과 같은 하나 이상의 양이온들, 예를 들어 하나 이상의 유기 1가 양이온(monocation)들이고;
- [0074] [M]은 하나 이상의 제1 양이온들,  $Pd^{4+}$ ,  $W^{4+}$ ,  $Re^{4+}$ ,  $Os^{4+}$ ,  $Ir^{4+}$ ,  $Pt^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Pb^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Te^{4+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$  및  $Ni^{2+}$ 로부터 선택되는 금속 또는 준금속 양이온들이고;
- [0075] [X]는  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ , 및  $Te^{2-}$ 로부터 선택되는 하나 이상의 제2 음이온들이고;
- [0076] a는 1 내지 3의 정수이고;
- [0077] b는 1 내지 3의 정수이며; 그리고
- [0078] c는 1 내지 8의 정수이다.
- [0079] 전형적으로, 제1 결정성 화합물 및/또는 상기 제2 결정성 화합물은 적어도 하나의 1가 양이온(monocation), 적어도 하나의 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication) 및 적어도 하나의 할로젠화물 음이온을 포함하는 페로브스카이트 화합물이다. 제1 결정성 화합물 및/또는 상기 제2 결정성 화합물은 종종 금속 할로젠화물 페로브스카이트이고, 바람직하게는 유기-무기 금속 할로젠화물 페로브스카이트이다. 예를 들어, 발광 물질은 (제1) 금속 할로젠화물 페로브스카이트를 포함하는 제1 복수의 나노입자들 및 (제2) 금속 할로젠화물 페로브스카이트를 포함

하는 제2 복수의 나노입자들을 포함할 수 있다.

[0080] 바람직하게는, 제1 결정성 화합물은 아래 화학식 (I)의 페로브스카이트 화합물이고,

[0081]  $[A][M][X]_3$  (I)

[0082] 여기서, [A]는 적어도 하나의 1가 양이온(monocation)이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로겐화물 음이온이다. 제2 결정성 화합물은 또한 바람직하게는 아래 화학식 (I)의 상이한 페로브스카이트 화합물이고,

[0083]  $[A][M][X]_3$  (I)

[0084] 여기서, [A]는 적어도 하나의 1가 양이온(monocation)이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로겐화물 음이온이다.

[0085] 제1 결정성 화합물 및/또는 상기 제2 결정성 화합물은 종종 아래 화학식 (II)의 페로브스카이트 화합물이고,

[0086]  $[A]M[X]_3$  (II)

[0087] 여기서, [A]는 둘 이상의 1가 양이온(monocation)이고; [M]은 단일 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로겐화물 음이온이다.

[0088] 종종, 제1 결정성 화합물 및/또는 제2 결정성 화합물은 아래 화학식 (IIa)의 층상 페로브스카이트 화합물이고,

[0089]  $[A]_2[M][X]_4$  (IIa)

[0090] 여기서, [A]는 적어도 하나의 1가 양이온(monocation)이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로겐화물 음이온이다. 예를 들어, 제1 결정성 화합물 및 제2 결정성 화합물은 아래 화학식 (IIb)의 층상 페로브스카이트 화합물일 수 있고,

[0091]  $[A]_2M[X]_4$  (IIb)

[0092] 여기서, [A]는 적어도 하나의 1가 양이온(monocation)이고; M은 단일 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로겐화물 음이온이다. 예를 들어, 제1 결정성 화합물 및/또는 제2 결정성 화합물은 아래 화학식 (IIb)의 상이한 층상 페로브스카이트 화합물일 수 있다.

[0093] 전형적으로, 각 1가 양이온(monocation)은  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $(NR^1R^2R^3R^4)^+$ ,  $(R^1R^2N=CR^3R^4)^+$ ,  $(R^1R^2N-C(R^5)=NR^3R^4)^+$ , 및  $(R^1R^2N-C(NR^5R^6)=NR^3R^4)^+$ 로부터 독립적으로 선택되고, 여기서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$ 의 각각은 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된  $C_{1-20}$  알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 아릴기이다, 전형적으로,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$ 의 각각은 독립적으로 H, 비치환된  $C_{1-10}$  알킬기 또는 페닐기이다.

[0094] 따라서, [A]는 에이는 무기 양이온들 (예를 들어,  $Rb^+$  및  $Cs^+$ )로부터 선택되는 하나 이상의 양이온들 및/또는 무기 양이온들 (예를 들어,  $(NR^1R^2R^3R^4)^+$ ,  $(R^1R^2N=CR^3R^4)^+$ ,  $(R^1R^2N-C(R^5)=NR^3R^4)^+$  및  $(R^1R^2N-C(NR^5R^6)=NR^3R^4)^+$ )로부터 선택되는 하나 이상의 양이온들이다. [A]는 종종  $(CH_3NH_3)^+$ ,  $(CH_3(CH_2)_7NH_3)^+$ ,  $(H_2N-CH=NH_2)^+$  및  $(H_2N-C(NH_2)=NH_2)^+$ 로부터 선택되는 하나 이상의 유기 양이온들이다.

[0095] 예를 들어, 각각의 1가 양이온(monocation)은  $R^1$ 이 치환 또는 비치환된  $C_{1-10}$  알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 벤질 또는 페닐에틸인 화학식  $(R^1NH_3)^+$ 의 양이온들로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 바람직하게는, 각각의 1가 양이온(monocation)은 화학식  $(R^1NH_3)^+$ 의 양이온들로부터 독립적으로 선택되고, 여기서  $R^1$ 은 비치환된  $C_{1-10}$  알킬이다. 보다 바람직하게는, 각각의 1가 양이온(monocation)은 화학식  $(R^1NH_3)^+$ 의 양이온들로부터 독립적으로 선택되고, 여기서  $R^1$ 은 비치환된 메틸 또는 에틸이다. 층상 페로브스카이트에서, 각각의 1가 양이온(monocation)은 종종 화학식  $(R^1NH_3)^+$ 의 양이온들로부터 독립적으로 선택되며, 여기서  $R^1$ 은 비치환된

C<sub>4-20</sub> 알킬, 예를 들어 비치환된 C<sub>1-18</sub> 알킬이다.

- [0096] 제1 결정성 화합물 및/또는 제2 결정성 화합물은 예를 들어 아래 화학식 (II)의 혼합된 양이온 페로브스카이트 화합물이고,
- [0097]  $[A]M[X]_3$  (II)
- [0098] 여기서, [A]는 화학식  $(R^1NH_3)^+$ 의 둘 이상의 유기 양이온들이고, 여기서 R<sup>1</sup>은 치환 또는 비치환된 C<sub>1-10</sub> 알킬이고; M은 단일 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로젠화물 음이온이다. R<sup>1</sup>은 메틸, 에틸, 헥실, 헵틸 옥틸로부터 선택될 수 있다.
- [0099] 제1 결정성 화합물 및/또는 제2 결정성 화합물은 아래 화학식 (II)의 상이한 무기 페로브스카이트 화합물일 수 있고,
- [0100]  $[A]M[X]_3$  (II)
- [0101] 여기서, [A]는 하나 이상의 무기 양이온들 (예를 들어, Cs<sup>+</sup> 또는 Rb<sup>+</sup>)이고; M은 단일 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로젠화물 음이온이다.
- [0102] 전형적으로, 각각의 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)은 Ca, Sr, Cd, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Ge<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Yb<sup>2+</sup> 및 Eu<sup>2+</sup>로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, 각각의 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)은 Ge<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> 및 Cu<sup>2+</sup>로부터 독립적으로 선택된다. 보다 바람직하게는, 금속 또는 준금속 양이온은 Pb<sup>2+</sup>이다.
- [0103] 전형적으로, 각각의 할로젠화물 음이온은 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> 및 I<sup>-</sup>로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, 각각의 할로젠화물 음이온은 Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> 및 I<sup>-</sup>, 예를 들어 Cl<sup>-</sup> 또는 Br<sup>-</sup>로부터 독립적으로 선택된다.
- [0104] 일부 바람직한 실시 예에서, 제1 결정성 화합물 및/또는 제2 결정성 화합물은 화학식 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>MX<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>MX<sub>x</sub>X'<sub>3-x</sub>, (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>1-y</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>y</sub>MX<sub>3</sub> 및 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>1-y</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>y</sub>MX<sub>x</sub>X'<sub>3-x</sub>의 페로브스카이트 화합물로부터 선택되고, 여기서
- [0105] M은 Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ge<sup>2+</sup> 또는 Sn<sup>2+</sup>이고,
- [0106] X는 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> 또는 I<sup>-</sup>인 할로젠화물 음이온이고,
- [0107] X'은 X와 상이하며 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> 또는 I<sup>-</sup>인 할로젠화물 음이온이고,
- [0108] x는 0 내지 3이고,
- [0109] y는 0 내지 1이다.
- [0110] y는 예를 들어 0.2 내지 0.8일 수 있다. x는 전형적으로 0, 3 또는 0.5 내지 2.5이다.
- [0111] 예를 들어, 제1 결정성 화합물 및/또는 제2 결정성 화합물은 화학식 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>1-y</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>y</sub>MX<sub>3</sub> 또는 (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>1-y</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>y</sub>MX<sub>x</sub>X'<sub>3-x</sub>의 페로브스카이트 화합물일 수 있고, 여기서
- [0112] M은 Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ge<sup>2+</sup> 또는 Sn<sup>2+</sup>이고,
- [0113] X는 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> 또는 I<sup>-</sup>인 할로젠화물 음이온이고,
- [0114] X'은 X와 상이하며 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> 또는 I<sup>-</sup>인 할로젠화물 음이온이고,
- [0115] x는 0 내지 3이고,
- [0116] y는 0.5 내지 0.7이며, 바람직하게는 0.55 내지 0.65이다.

- [0117] 전형적으로 결정성 화합물에서 각각의 할로젠화물 음이온은 독립적으로  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  또는  $\text{Cl}^-$ 이다.
- [0118] 예를 들어, 제1 결정성 화합물 및/또는 제2 결정성 화합물은  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_x\text{I}_{3-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_x\text{Br}_{3-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_{3-x}\text{Br}_x$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_x\text{Br}_{3-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_x\text{Cl}_{3-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_{3-x}\text{I}_x$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_x\text{Br}_{3-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{3-x}\text{Cl}_x$  및  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_{3-x}\text{Cl}_x$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuI}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuBr}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuBrI}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuBr}_x\text{I}_{3-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuF}_{3-x}\text{Br}_x$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuI}_x\text{Br}_{3-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuI}_x\text{Cl}_{3-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuF}_{3-x}\text{I}_x$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuCl}_x\text{Br}_{3-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuI}_{3-x}\text{Cl}_x$  및  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{CuF}_{3-x}\text{Cl}_x$ 로부터 선택되는 페로브스카이트 화합물일 수 있고, 여기서  $x$ 는 0 내지 3이다.  $x$ 는 0.05 내지 2.95일 수 있다. 예를 들어,  $x$ 는 0.1 내지 2.9, 또는 0.5 내지 2.5일 수 있다. 일부 경우에,  $x$ 는 0.75 내지 2.25 또는 1 내지 2이다. 제1 결정성 화합물은 예를 들어  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbIBr}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClI}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnIBr}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnClBr}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$  및  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$ 로부터 선택되는 페로브스카이트 화합물일 수 있다.
- [0119] 예를 들어, 제1 결정성 화합물 및/또는 제2 결정성 화합물은  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-y}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_y\text{PbI}_3$ ,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-y}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_y\text{PbBr}_3$ ,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-y}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_y\text{PbCl}_3$ ,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-y}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_y\text{PbF}_3$ ,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-y}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_y\text{PbBr}_x\text{I}_{3-x}$ ,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-y}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_y\text{PbBr}_x\text{Cl}_{3-x}$ ,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-y}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_y\text{PbI}_x\text{Br}_{3-x}$ ,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-y}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_y\text{PbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ ,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-y}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_y\text{PbCl}_x\text{Br}_{3-x}$  및  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-y}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_y\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 로부터 선택되는 페로브스카이트 화합물일 수 있고, 여기서  $y$ 는 0.01 내지 0.9, 예를 들어 0.3 내지 0.7이다.
- [0120] 일부 실시 예에서, 제1 결정성 화합물 및/또는 제2 결정성 화합물은 헥사할로메탈레이트(hexahalometallate) 화합물이다. 따라서, 제1 결정성 화합물 및/또는 제2 결정성 화합물은 예를 들어, 적어도 하나의 1가 양이온(monocation), 적어도 하나의 금속 또는 준금속 4가 양이온(tetracation) 및 적어도 하나의 할로젠화물 음이온을 포함하는 헥사할로메탈레이트(hexahalometallate) 화합물일 수 있다.
- [0121] 제1 결정성 화합물 및/또는 제2 결정성 화합물은 예를 들어 아래 화학식 (III)의 헥사할로메탈레이트(hexahalometallate) 화합물일 수 있고,
- [0122] 
$$[\text{A}]_2[\text{M}][\text{X}]_6 \quad (\text{III})$$
- [0123] 여기서, [A]는 적어도 하나의 1가 양이온(monocation)이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 4가 양이온(tetracation)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로젠화물 음이온이다.
- [0124] 전형적으로, 각 1가 양이온(monocation)은  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $(\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)^+$ ,  $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}=\text{CR}^3\text{R}^4)^+$ ,  $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{R}^5)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$ , 및  $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{C}(\text{NR}^5\text{R}^6)=\text{NR}^3\text{R}^4)^+$ 로부터 독립적으로 선택되고, 여기서,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  및  $\text{R}^6$ 의 각각은 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-20}$  알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 아릴기이다.  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  및  $\text{R}^6$ 의 각각은 전형적으로 독립적인 H, 비치환된  $\text{C}_{1-10}$  알킬기 또는 페닐기이다. 바람직하게는, 각각의 1가 양이온(monocation)은 화학식  $(\text{NR}^1_4)^+$  및  $(\text{R}^1\text{NH}_3)^+$ 의 양이온들로부터 독립적으로 선택되고, 여기서  $\text{R}^1$ 은 비치환된  $\text{C}_{1-10}$  알킬이다. 예를 들어, 헥사할로메탈레이트(hexahalometallate)에서 [A]는  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  또는  $\text{NH}_3(\text{CH}_3)^+$ 인 단일 1가 양이온(monocation)일 수 있다.
- [0125] 전형적으로, 각각의 금속 또는 준금속 4가 양이온(tetracation)은  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$ ,  $\text{Rh}^{4+}$ ,  $\text{Pd}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Ta}^{4+}$ ,  $\text{Re}^{4+}$ ,  $\text{Os}^{4+}$ ,  $\text{Ir}^{4+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Po}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  및  $\text{Te}^{4+}$ 로부터 선택된다. 보다 전형적으로, 각각의 금속 또는 준금속 4가 양이온(tetracation)은  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  및  $\text{Te}^{4+}$ 로부터 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, 금속 또는 준금속 4가 양이온(tetracation)은  $\text{Sn}^{4+}$  또는  $\text{Pb}^{4+}$ 이다.

- [0126] 헥사할로메탈레이트(hexahalometallate)에서, 각각의 할로겐화물 음이온은 전형적으로  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  및  $\text{I}^-$ 로부터 독립적으로 선택된다.
- [0127] 긴 사슬의 알킬아민 또는 알킬암모늄 할로겐화물을 첨가함으로써 나노입자들의 특성이 향상될 수 있음이 밝혀졌다. 따라서, 나노입자들은  $\text{C}_{4-16}$  알킬 아민 또는  $\text{C}_{4-16}$  알킬 암모늄 할로겐화물을 추가로 포함할 수 있다. 일부 경우에, 제1 복수의 나노 입자들 및/또는 제2 복수의 나노입자들을 형성하는 나노입자들은 비치환된  $\text{C}_{4-16}$  알킬 암모늄 할로겐화물을 추가로 포함한다. 비치환된  $\text{C}_{4-16}$  알킬 암모늄 할로겐화물은 종종 옥틸암모늄할로겐화물, 예를 들어 옥틸암모늄요오다이드, 브로마이드 또는 클로라이드이다.  $\text{C}_{4-16}$  알킬 암모늄 할로겐화물의 양은 결정성 화합물 중의 적어도 하나의 양이온 (예를 들어,  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$ )에 대해 전형적으로 0.1 내지 1.0 몰%, 예를 들어 0.4 내지 0.8 몰%이다. 바람직하게는,  $\text{C}_{4-16}$  알킬 암모늄의 양은 결정성 화합물 중의 적어도 하나의 양이온 10 내지 90 몰%, 예를 들어 30 내지 90 몰%, 40 내지 80 몰%, 또는 50 내지 70 몰% 일 수 있다. 긴 사슬의 알킬아민 또는 알킬암모늄 할로겐화물은 나노입자들 내에 분산될 수 있거나 또는, 바람직하게는, 상기 나노입자들 주위에 셸(shell)을 형성할 수 있다.
- [0128] 제2 결정성 화합물은 제1 결정성 화합물에 대해 본 명세서에서 정의된 바와 같을 수 있다. 따라서, 제2 결정성 화합물은 종종 아래 화학식 (I)의 페로브스카이트 화합물이고,
- [0129] 
$$[\text{A}][\text{M}][\text{X}]_3 \quad (\text{I})$$
- [0130] 여기서, [A]는 적어도 하나의 1가 양이온(monocation)이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로겐화물 음이온이다.
- [0131] 제2 결정성 화합물은 종종 아래 화학식 (II)의 페로브스카이트 화합물이고,
- [0132] 
$$[\text{A}]\text{M}[\text{X}]_3 \quad (\text{II})$$
- [0133] 여기서, [A]는 둘 이상의 1가 양이온(monocation)이고; [M]은 단일 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로겐화물 음이온이다.
- [0134] 종종, 제2 결정성 화합물은 아래 화학식 (IIa)의 층상 페로브스카이트 화합물이고,
- [0135] 
$$[\text{A}]_2[\text{M}][\text{X}]_4 \quad (\text{IIa})$$
- [0136] 여기서, [A]는 적어도 하나의 1가 양이온(monocation)이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로겐화물 음이온이다. 예를 들어, 제2 결정성 화합물은 아래 화학식 (IIb)의 층상 페로브스카이트 화합물일 수 있고,
- [0137] 
$$[\text{A}]_2\text{M}[\text{X}]_4 \quad (\text{IIb})$$
- [0138] 여기서, [A]는 적어도 하나의 1가 양이온(monocation)이고; M은 단일 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로겐화물 음이온이다.
- [0139] 예를 들어, 제1 결정성 화합물 및 제2 결정성 화합물은 종종 아래 화학식 (D)의 상이한 혼합 양이온 페로브스카이트 화합물일 수 있다.
- [0140] 
$$[\text{A}]\text{M}[\text{X}]_3 \quad (\text{II})$$
- [0141] 여기서, [A]는 화학식  $(\text{R}^1\text{NH}_3)^+$ 의 둘 이상의 유기 양이온들이고, 여기서  $\text{R}^1$ 은 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-10}$  알킬이고; M은 단일 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로겐화물 음이온이다.  $\text{R}^1$ 은 메틸, 에틸, 헥실, 헵틸 옥틸로부터 선택될 수 있다.
- [0142] 바람직하게는, 제1 결정성 화합물 및 제2 결정성 화합물은 아래 화학식 (I)의 상이한 페로브스카이트 화합물이고,
- [0143] 
$$[\text{A}][\text{M}][\text{X}]_3 \quad (\text{I})$$

- [0144] 여기서, [A]는 적어도 하나의 유기 1가 양이온(monocation)이고; M은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로젠화물 음이온이고, 제1 결정성 화합물 및 제2 결정성 화합물의 나노입자들은 C<sub>4-16</sub> 알킬 아민 또는 C<sub>4-16</sub> 알킬 암모늄 할로젠화물을 추가로 포함한다. 상기 C<sub>4-16</sub> 알킬 아민 또는 C<sub>4-16</sub> 알킬 암모늄 할로젠화물을 전형적으로 리간드(ligand)로써 작용하고 나노입자들 상에 코팅을 형성한다.
- [0145] 나노입자들은 전형적으로 1 내지 500 nm의 입자 크기를 갖는다. 바람직하게는, 나노입자들은 2 내지 150 nm, 보다 바람직하게는 4 내지 50 nm의 입자 크기를 갖는다. 예를 들어, 제1 복수의 나노입자들 및 제2 복수의 나노입자들은 5 내지 30 nm의 입자 크기를 가질 수 있다. 입자 크기는 (i) 구형 입자의 경우, 상기 구형 입자의 직경 및 (ii) 비구형 입자의 경우, 상기 비구형 입자와 동일한 직경을 갖는 구형 입자의 지름으로 잘 알려져 있다.
- [0146] 제1 복수의 나노입자들 및 제2 복수의 나노입자들은 복수의 상이한 형상을 취할 수 있다. 종종, 일부 나노입자들 (예를 들어, 전체 나노 입자들의 50 중량% 초과)는 긴 형상, 예를 들어 편평한 직사각형 또는 막대의 형상을 갖는다. 따라서, 일부 입자들은 최소 폭보다 50% 큰 최대 길이를 가질 수 있다. 예를 들어, 제1 복수의 나노입자들 및/또는 제2 복수의 나노입자들에서, 상기 나노 입자들은 200 nm 내지 800 nm의 길이 및 40 nm 내지 200 nm의 폭을 가질 수 있다. 예를 들어, 제1 복수의 나노입자들 및 제2 복수의 나노입자들은 0.8 이하, 또는 0.6 이하의 구형도를 가질 수 있다.
- [0147] 전형적으로, 제1 복수의 나노입자들은 400 내지 800 nm, 바람직하게는 500 내지 700 nm의 최대 광 발광을 갖는다. 제1 복수의 나노입자들은 예를 들어 500 내지 575 nm의 최대 광 발광을 가질 수 있고, 제2 복수의 나노입자들은 575 내지 650 nm의 최대 광 발광을 가질 수 있다.
- [0148] 제1 (및 제2) 복수의 나노입자들은 하나 이상의 매트릭스 물질내에 배치된다. 매트릭스 물질은 복수의 나노입자들이 현탁될 수 있는 임의의 적합한 물질이다. 상기 매트릭스 물질은 전형적으로 고체이다. 상기 매트릭스 물질은 전형적으로 나노입자들 또는 발광 소자의 임의의 다른 부분 (예를 들어, 금속 성분)과 화학 반응을 일으키지 않는 비반응성 물질이다. 상기 매트릭스 물질은 전형적으로 가시 광선 스펙트럼의 많은 부분에 걸쳐 빛에 대한 높은 투명성을 갖는다.
- [0149] 매트릭스 물질은 무기 물질 또는 유기 물질일 수 있다. 매트릭스 물질은 일반적으로 최대 150 ° C 또는 최대 100 ° C의 온도까지 안정적이다. 전형적으로, 매트릭스 물질은 폴리머 매트릭스 물질을 포함한다. 폴리머 매트릭스 물질은 폴리머를 포함하는 매트릭스 물질이다. 폴리머 매트릭스 물질은 전형적으로 폴리알켄 (예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로펜, 폴리부텐, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 폴리스티렌), 폴리에스테르 (예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리히드록시부티레이트 또는 폴리에틸렌 아피데이트(polyethylene apidate), 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리아미드 (예를 들어, 폴리아미드 6 또는 폴리아미드 66), 또는 에폭시 수지인 폴리머를 포함한다. 바람직하게는, 폴리머 매트릭스 물질은 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리 카보네이트 및 폴리이미드로부터 선택된 폴리머를 포함한다.
- [0150] 매트릭스 물질 내에서 제1 (제2) 복수의 나노입자들의 농도는 매트릭스 물질과 제1 (제2) 복수의 나노입자들의 조합된 중량에 대해 전형적으로 0.1 내지 80 중량%이다. 농도는 예를 들어 1 내지 40 중량%, 또는 5 내지 30 중량%일 수 있다.
- [0151] 상술된 바와 같이, 결정성 물질의 나노입자들의 사용은 특히 복수의 상이한 유형의 결정성 화합물이 사용되는 경우 광범위한 방출 스펙트럼을 갖는 발광 물질의 제조를 가능하게 한다. 예를 들어, 발광 소자에서, 발광 물질은 본 명세서에서 정의된 바와 같이 둘 내지 열의 상이한 결정성 화합물들, 예를 들어 셋, 넷 또는 다섯의 상이한 결정성 화합물의 나노입자들을 포함할 수 있다.
- [0152] 하나 이상의 매트릭스 물질은 동일하거나 상이할 수 있다. 전형적으로, 하나 이상의 매트릭스 물질은 하나 이상의 폴리머 매트릭스 물질을 포함하며, 선택적으로 상기 하나 이상의 폴리머 매트릭스 물질은 상기 정의된 바와 같거나 또는 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리아미드 또는 에폭시 수지로부터 선택된다.
- [0153] 둘 이상의 복수의 나노입자들을 포함하는 발광 물질은 둘 이상의 복수의 나노입자들이 서로 혼합되거나 또는 하나 이상의 유형의 나노입자들이 내부에 배치된 매트릭스 물질의 층을 포함하는 적층 구조를 가질 수 있다는 점에서 본질적으로 균질할 수 있다.
- [0154] 전형적으로, 발광 물질은 (a) 제1 복수의 나노입자들의 60 중량%를 초과하여 포함하는 제1 층; 및 (b) 제 2 복

수의 나노입자들의 60 중량%를 초과하여 포함하는 제2 층을 포함한다. 따라서, 상기 발광 물질은 제1 층으로 정의하는 영역을 포함할 수 있고, 상기 영역은 발광 물질 내에 존재하는 제1 복수의 나노입자들의 총 수의 60 중량%를 포함하고 상기 발광물질은 제2 층으로 정의하는 영역을 포함할 수 있고, 상기 영역은 발광 물질 내에 존재하는 제2 복수의 나노입자들의 총 수의 60 중량%를 포함한다. 일부 경우에, 발광 물질은 (a) 제1 복수의 나노입자들의 80 중량%를 초과하여 포함하는 제1 층; 및 (b) 제2 복수의 나노입자들의 80 중량%를 초과하여 포함하는 제2층을 포함한다.

[0155] 따라서, 제 1 복수의 나노입자들의 전체 질량 (즉, 100 중량%) 중, 이들 복수의 제1 나노입자들의 60 중량%가 제1 층에 존재할 수 있다. 이것은 제1 층이 60 중량% 이상의 나노 입자들 및 40 중량% 이하의 매트릭스 물질을 포함하는 것을 의미하는 것이 아니라, 전체적으로 발광 물질에서 제1 복수의 나노 입자들의 전체 질량의 양보다는 오히려, 이들 제1 나노 입자들의 적어도 60 중량%가 제1 층에 존재한다는 것을 의미한다 (결과적으로 이들 제1 나노 입자들의 많으면 40 %가 제2 층에 존재한다).

[0156] 일부 실시 예에서, 발광 물질은 복수의 층으로 형성된다. 따라서, 제1 복수의 나노입자들은 제1 층을 형성할 수 있고 제2 복수의 나노입자들은 제2 층을 형성할 수 있다. 예를 들어, 발광 물질은 (a) 매트릭스 물질을 포함하고, 상기 매트릭스 물질 내에 배치된 제1 층, 제1 복수의 나노입자들 그리고 (b) 매트릭스 물질을 포함하고, 상기 매트릭스 물질 내에 배치된 제2 층, 제2 복수의 나노입자들을 포함할 수 있다. 종종, 제1 층은 제2 복수의 나노입자들을 5 중량% 미만, 또는 2 중량% 미만으로 포함하고, 제2 층은 제1 복수의 나노입자들을 5 중량% 미만, 또는 2 중량% 미만으로 포함한다.

[0157] 발광 물질이 제1 층 및 제2 층을 포함하는 경우에, 상기 제1 층 및 제2 층은 직접 접촉하거나 또는 이들 사이에 보조층, 예를 들어 매트릭스 물질로 실질적으로 이루어진 층 또는 접착제를 포함하는 층이 있을 수 있다. 종종, 제1 층 및 제2 층은 직접 접촉하여 형성된다.

[0158] 대안적으로, 제1 복수의 나노입자들 및 제2 복수의 나노입자들은 매트릭스 물질 내에서 상호간에 산재되어있다. 따라서, 발광 물질은 제1 복수의 나노입자들 및 제2 복수의 나노입자들을 하나 이상의 매트릭스 물질에 혼합함으로써 형성될 수 있다.

[0159] 제2 결정성 화합물은 본 명세서에서 제1 결정성 화합물에 대해 정의된 바와 같을 수 있다. 제1 결정성 화합물 및 제2 결정성 화합물은 상이한 결정성 화합물이다.

[0160] 바람직하게는, 제1 결정성 화합물 및 제2 결정성 화합물은 아래 화학식 (I)의 상이한 페로브스카이트 화합물이고,

[0161]  $[A][M][X]_3$  (I)

[0162] 여기서, [A]는 적어도 하나의 1가 양이온(monocation)이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이며; 그리고 [X]는 적어도 하나의 할로젠화물 음이온이다.

[0163] [A], [M] 및 [X]는 상술된 정의와 같을 수 있다. 종종, 제1 결정성 화합물 및 제2 결정성 화합물은 각각 상이한 화학식 (I)의 유기-무기 금속 할로젠화물 페로브스카이트 화합물이다.

[0164] 예를 들어, 제1 결정성 화합물 및 제2 결정성 화합물은  $CH_3NH_3PbI_3$ ,  $CH_3NH_3PbBr_3$ ,  $CH_3NH_3PbCl_3$ ,  $CH_3NH_3PbF_3$ ,  $CH_3NH_3PbBr_{x-1}I_{3-x}$ ,  $CH_3NH_3PbBr_{x-1}Cl_{3-x}$ ,  $CH_3NH_3PbI_{x-1}Br_{3-x}$ ,  $CH_3NH_3PbI_{x-1}Cl_{3-x}$ ,  $CH_3NH_3PbCl_{x-1}Br_{3-x}$ ,  $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ ,  $CH_3NH_3SnI_3$ ,  $CH_3NH_3SnBr_3$ ,  $CH_3NH_3SnCl_3$ ,  $CH_3NH_3SnF_3$ ,  $CH_3NH_3SnBrI_2$ ,  $CH_3NH_3SnBr_{x-1}I_{3-x}$ ,  $CH_3NH_3SnBr_{x-1}Cl_{3-x}$ ,  $CH_3NH_3SnF_{3-x}Br_x$ ,  $CH_3NH_3SnI_{x-1}Br_{3-x}$ ,  $CH_3NH_3SnI_{x-1}Cl_{3-x}$ ,  $CH_3NH_3SnF_{3-x}I_x$ ,  $CH_3NH_3SnCl_{x-1}Br_{3-x}$ ,  $CH_3NH_3SnI_{3-x}Cl_x$  및  $CH_3NH_3SnF_{3-x}Cl_x$ ,  $CH_3NH_3CuI_3$ ,  $CH_3NH_3CuBr_3$ ,  $CH_3NH_3CuCl_3$ ,  $CH_3NH_3CuF_3$ ,  $CH_3NH_3CuBrI_2$ ,  $CH_3NH_3CuBr_{x-1}I_{3-x}$ ,  $CH_3NH_3CuBr_{x-1}Cl_{3-x}$ ,  $CH_3NH_3CuF_{3-x}Br_x$ ,  $CH_3NH_3CuI_{x-1}Br_{3-x}$ ,  $CH_3NH_3CuI_{x-1}Cl_{3-x}$ ,  $CH_3NH_3CuF_{3-x}I_x$ ,  $CH_3NH_3CuCl_{x-1}Br_{3-x}$ ,  $CH_3NH_3CuI_{3-x}Cl_x$  및  $CH_3NH_3CuF_{3-x}Cl_x$ 로부터 선택되는 페로브스카이트 화합물일 수 있고, 여기서 x는 0 내지 3이다. x는 0.05 내지 2.95일 수 있다. 예를 들어, x는 0.1 내지 2.9, 또는 0.5 내지 2.5일 수 있다. 일부 경우에, x는 0.75 내지 2.25 또는 1 내지 2이다.

[0165] 종종, 제1 결정성 화합물 및 제2 결정성 화합물은  $CH_3NH_3PbI_3$ ,  $CH_3NH_3PbBr_3$ ,  $CH_3NH_3PbCl_3$ ,  $CH_3NH_3PbF_3$ ,  $CH_3NH_3PbBrI_2$ ,  $CH_3NH_3PbBrCl_2$ ,  $CH_3NH_3PbIBr_2$ ,  $CH_3NH_3PbCl_2$ ,  $CH_3NH_3PbBr_2$ ,  $CH_3NH_3PbCl$ ,  $CH_3NH_3SnI_3$ ,  $CH_3NH_3SnBr_3$ ,  $CH_3NH_3SnCl_3$ ,  $CH_3NH_3SnF_3$ ,  $CH_3NH_3SnBrI_2$ ,  $CH_3NH_3SnBrCl_2$ ,  $CH_3NH_3SnF_2Br$ ,  $CH_3NH_3SnIBr_2$ ,  $CH_3NH_3SnICl_2$ ,  $CH_3NH_3SnF_2I$ ,

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnClBr}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$  및  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$ 로부터 선택되는 각각 상이한 페로브스카이트 화합물들일 수 있다. 제1 복수의 나노입자들 및/또는 제2 복수의 나노입자들은 비치환된  $\text{C}_{4-16}$  알킬 암모늄 할로겐화물을 추가로 포함한다. 상기 비치환된  $\text{C}_{4-16}$  알킬 암모늄 할로겐화물은 종종 옥틸암모늄 할로겐화물이고, 예를 들어 옥틸암모늄 이오다이드, 브로마이드 또는 클로라이드이다. 알킬암모늄 할로겐화물은 각각의 나노입자들 주위에 셸(shell)을 형성하는 리간드(ligand)로써 작용할 수 있다.

[0166] 제1 결정성 화합물은  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 일 수 있고 제2 결정성 화합물은  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$  또는  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 일 수 있다.

[0167] 일부 실시 예에서, 제1 결정성 화합물 및 제2 결정성 화합물은 화학식  $\text{Cs}[\text{M}][\text{X}]_3$  또는  $\text{Rb}[\text{M}][\text{X}]_3$ 의 상이한 페로브스카이트 화합물이고, 여기서  $[\text{M}]$ 은 본 명세서에서 정의된 바와 같이 적어도 하나의 금속 또는 준금속 2가 양이온(dication)이고;  $[\text{X}]$ 는 본 명세서에서 정의된 바와 같이 적어도 하나의 할로겐화물 음이온이다. 예를 들어, 제1 결정성 화합물 및 제2 결정성 화합물은 화학식  $\text{CsPbX}_3$  또는  $\text{RbPbX}_3$ 의 상이한 페로브스카이트 화합물이다. 이러한 경우, 나노입자들은 전형적으로 추가의 유기 양이온, 예를 들어 포름아미디니움, 구아니 디늄, 비치환된  $\text{C}_{4-16}$  알킬 암모늄 할로겐화물 또는 페닐에틸암모늄을 추가로 포함한다. 치환되지 않은  $\text{C}_{4-16}$  알킬 암모늄 할로겐화물은 종종 옥틸암모늄할로겐화물, 예를 들어 옥틸암모늄 요오다이드, 브로마이드 또는 클로라이드이다. 알킬 암모늄 할로겐화물은 각각의 나노입자들 주위에 셸(shell)을 형성하는 리간드(ligand)로써 작용할 수 있다.

[0168] 넓은 방출 스펙트럼을 얻기 위해서는, 일반적으로 둘 이상의 결정성 화합물이 상이한 최대 광발광 파장을 가질 필요가 있다. 종종, 제1 복수의 나노입자들의 최대 광발광의 파장과 제2 복수의 나노입자들의 최대 광발광의 파장 사이의 차이는 50 nm 이상이다. 상기 차이는 100 nm 이상 또는 150 nm 이상일 수 있다.

[0169] 복수의 나노입자들의 최대 광발광 방출 파장은 예를 들어, 광발광 분광 분석(photoluminescent emission spectroscopy)을 수행함으로써 당업자에 의해 용이하게 측정될 수 있다.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 의 나노입자들은 약 520 nm에서 최대 방출을 가지고,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ 의 나노입자들은 약 678 nm에서 최대 방출을 가지며,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 나노입자들은 약 775 nm에서 최대 방출을 갖는다.

[0170] 예를 들어, 제1 복수의 나노입자들은 500 내지 600 nm의 최대 광 발광 파장을 가질 수 있고 제2 복수의 나노입자들은 600 내지 800 nm, 예를 들어 600 내지 650 nm의 최대 광발광 파장을 가질 수 있다.

[0171] 전형적으로, 제1 복수의 나노입자들 및 제2 복수의 나노입자들은 2 내지 100 nm, 예를 들어 5 내지 50 nm의 평균 입자 크기를 갖는다. 제1 복수 나노입자들 및 제2 복수의 나노입자들이 존재하는 경우, 평균 입자 크기는 10 내지 30 nm 일 수 있다. 나노입자의 입자 크기는 나노입자와 동일한 체적을 갖는 구형 입자의 직경이다. 복수의 나노입자들의 평균 입자 크기는 전형적으로 질량 평균 입자 크기이고, 예를 들어 레이저 회절에 의해 측정될 수 있다.

[0172] 일부 실시 예에서, 발광 물질은 매트릭스 물질 내에 배치된 제3 결정성 화합물을 포함하는 제3 복수의 나노입자들을 더 포함하되, 상기 제3 결정성 화합물은 화학식  $[\text{A}]_a[\text{M}]_b[\text{X}]_c$ 의 화합물이고, 여기서,  $[\text{A}]$ 는 적어도 하나의 양이온이고;  $[\text{M}]$ 은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 양이온이며; 그리고  $[\text{X}]$ 는 적어도 하나의 음이온이고; a는 1 내지 6의 정수이고; b는 1 내지 6의 정수이며; 그리고 c는 1 내지 18의 정수이다.

[0173] 추가 실시 예에서, 발광 물질은 매트릭스 물질 내에 배치된 제4 결정성 화합물을 포함하는 제4 복수의 나노입자들을 더 포함하되, 상기 제4 결정성 화합물은 화학식  $[\text{A}]_a[\text{M}]_b[\text{X}]_c$ 의 화합물이고, 여기서,  $[\text{A}]$ 는 적어도 하나의 양이온이고;  $[\text{M}]$ 은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 양이온이며; 그리고  $[\text{X}]$ 는 적어도 하나의 음이온이고; a는 1 내지 6의 정수이고; b는 1 내지 6의 정수이고; c는 1 내지 18의 정수이다.

[0174] 상기 제3 결정성 화합물 및/또는 상기 제4 결정성 화합물은 상기 제1 결정성 화합물에 대해 본 명세서에서 정의된 바와 같을 수 있다. 상기 제1, 제2, 제3 및 선택적으로 제4 결정성 화합물은 모두 상이한 결정성 화합물이다.

[0175] 예를 들어, 상기 제1, 제2, 제3 및 선택적으로 제4 결정성 화합물은  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_x\text{I}_{2-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_x\text{Cl}_{2-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Br}_{2-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_{2-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_x\text{Br}_{2-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBrI}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{Cl}_{2-x}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnIBr}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnICl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnClBr}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_2\text{Cl}$  및  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnF}_2\text{Cl}$ 로부터 선택되는 페로브스카이트 화합물

일 수 있다.

[0176] 예를 들어, 상기 제1 결정성 화합물은  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 일 수 있고, 상기 제2 결정성 화합물은  $\text{CH}_3\text{H}_3\text{PbBrI}_2$ 일 수 있으며, 그리고 상기 제3 결정성 화합물은  $\text{CH}_3\text{H}_3\text{PbI}_3$ 일 수 있다.

[0177] 제3 복수 나노입자들 및 제4 복수의 나노입자들이 존재하는 경우, 발광 물질 내에 추가되는 층으로써 존재할 수 있거나 또는 다른 나노입자들과 혼합될 수 있다.

[0178] 전형적으로, 발광 물질은, (c) 제3 복수의 나노입자들의 60 %를 초과하여 포함하는 제3 층; 및 선택적으로 (d) 제4 복수의 나노입자들의 60 %를 초과하여 포함하는 제4 층을 포함한다. 상기 제3 층은 상기 제3 복수의 나노입자들의 80 %를 초과하여 포함할 수 있다. 상기 제4 층은 상기 제4 복수의 나노입자들의 80 %를 초과하여 포함할 수 있다. 상기 제3 층 및 제4 층은 상기 제1 층 및 제2 층에 대해 정의된 바와 같을 수 있다.

[0179] 대안적으로, 몇몇의 경우, 상기 제1 복수의 나노입자들, 상기 제2 복수의 나노입자들, 상기 제3 복수의 나노입자들 및 선택적으로 상기 제4 복수의 나노입자들은 매트릭스 물질 내에서 상호간에 산재되어있다.

[0180] 본 발명에서 유용한 상기 나노입자들은 임의의 적합한 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 제1 전구체 화합물 및 제2 전구체 화합물을 포함하는 전구체 용액을 용매 (즉, 톨루엔과 같은 비-배위 용매)에 주입하여 결정성 물질의 NCs를 침전시킬 수 있다. 페로브스카이트 NCs는  $\text{MACl}$ ,  $\text{MABr}$  또는  $\text{MAI}$  (여기서, MA는 메틸암모늄이다)와 같은 제1 전구체 화합물 및  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$  또는  $\text{PbI}_2$ 와 같은 제2 전구체를 사용하여 제조될 수 있다. 전구체 용액은 격렬하게 교반하면서 무수 톨루엔에 5 분 간격으로 주입될 수 있다. 전구체 용액이 비배위 용매 (예를 들어, 톨루엔)에 주입되자마자, 페로브스카이트는 나노-결정들 (NCs)로 침전된다.

[0181] 결정성 화합물 NCs의 안정성을 향상시키기 위해, 또한 올레산이 용매 (예를 들어, 톨루엔)에 첨가될 수 있다. 전형적으로 20 mg 내지 60 mg의 올레산이 전구체 용액의 주입 이전에 10 ml의 용매 (예를 들어, 톨루엔)에 첨가된다.

[0182] 혼합된 알킬 납 할로겐화물 페로브스카이트 (예를 들어,  $\text{MA(OA)PbX}_3$ ) NCs는 하기 방법에 의해 제조될 수 있다. 보다 긴 사슬 길이의 알킬기가 전구체 용액에 첨가된다. 그 다음에 이것을 톨루엔과 같은 용매에 주입하여 NCs의 침전을 유도한다.

[0183] 전구체 용액을 톨루엔-폴리머 매트릭스에 주입하면 콜로이드성 NCs의 단일-분산(mono-dispersion) 및 안정성이 현저하게 향상된다.

[0184] NCs는 또한 고체 상태 반응에 의해 합성될 수 있다. 제1 전구체 화합물 및 제2 전구체 화합물을 혼합하고, 혼합물을 분쇄한 다음, 예를 들어 100 °C에서 20 분 동안 어닐링한다. 연삭(grinding) 및 어닐링(annealing) 과정은 NCs의 균일한 혼합물을 얻기 위해 5-6 회 반복될 수 있다. 그 다음, 합성된 NCs는 톨루엔/또는 톨루엔-폴리머에 분산될 수 있다.

[0185] 용매/폴리머 혼합물 중에 분산된 NCs는 표면 상에 배치될 수 있고, 용매를 제거하고 NCs가 배치된 폴리머 매트릭스를 포함하는 발광 물질을 만들기 위해 가열될 수 있다.

[0186] *이용*

[0187] 또한, 본 발명은 발광 소자 내에서 발광 물질을 인광체로 이용함에 있어서, 상기 발광 물질은, 하나 이상의 매트릭스 물질, 및, 상기 하나 이상의 매트릭스 물질 내에 배치된, 제1 결정성 화합물을 포함하는 제1 복수의 나노입자들을 포함하되, 상기 제1 결정성 화합물 및 제2 결정성 화합물은 화학식  $[\text{A}]_a[\text{M}]_b[\text{X}]_c$ 의 상이한 화합물들이고, 여기서, [A]는 적어도 하나의 양이온이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 양이온이고; [X]는 적어도 하나의 음이온이며; a는 1 내지 6의 정수이고; b는 1 내지 6의 정수이며; 그리고 c는 1 내지 18의 정수인, 인광체로서의 발광 물질의 이용을 제공한다.

[0188] 인광 물질은 인광 또는 형광 물질으로써, 발광 소자에서 방출되는 빛의 균형을 맞추거나 색을 변화시키기 위해 사용된다.

[0189] 본 발명의 이용에서, 발광 소자는 본 명세서에서 추가로 정의될 수 있다.

[0190] *발광 물질*

- [0191] 본 발명은 하나 이상의 매트릭스 물질;
- [0192] (i) 제1 결정성 화합물을 포함하는 제1 복수의 나노입자들; 및
- [0193] (ii) 제2 결정성 화합물을 포함하는 제2 복수의 나노입자들을 포함하되, 상기 제1 복수의 나노입자들 및 상기 제2 복수의 나노입자들은 상기 하나 이상의 매트릭스 물질 내에 배치되고, 상기 제1 및 제2 결정성 화합물들은 화학식  $[A]_a[M]_b[X]_c$ 의 상이한 화합물들이고, 여기서, [A]는 적어도 하나의 양이온이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 양이온이고; [X]는 적어도 하나의 음이온이며; a는 1 내지 6의 정수이고; b는 1 내지 6의 정수이며; 그리고 c는 1 내지 18의 정수인 발광 물질을 제공한다.
- [0194] 발광 물질은 본 명세서에서 추가로 정의될 수 있다. 전형적으로, 제1 복수의 나노입자들은 제1 층을 형성하고, 제2 복수의 나노입자들은 제2 층을 형성한다. 예를 들어, 발광 물질은 (a) 매트릭스 물질을 포함하고, 상기 매트릭스 물질 내에 배치된 제1 층, 제1 복수의 나노입자들 그리고 (b) 매트릭스 물질을 포함하고, 상기 매트릭스 물질 내에 배치된 제2 층, 제2 복수의 나노입자들을 포함할 수 있다. 종종, 제1 층은 제2 복수의 나노입자들을 5 중량% 미만, 또는 2 중량% 미만으로 포함하고, 제2 층은 제1 복수의 나노입자들을 5 중량% 미만, 또는 2 중량% 미만으로 포함한다.
- [0195] *발광 소자의 제조 방법*
- [0196] 본 발명은 본 명세서에서 정의된 바와 같은 발광 물질을 본 명세서에서 정의된 바와 같은 광원 상에 배치시키는 것을 포함하는, 인광체를 포함하는 발광 소자의 제조 과정을 제공한다. 따라서, 발광 물질은 전형적으로 인광체를 형성한다.
- [0197] 발광 물질을 배치시키는 것은 발광 물질을 포함하는 전구체 용액을 배치시키거나 또는 전구체 물질의 고형 층을 배치시키는 것을 포함할 수 있다.
- [0198] 전형적으로, 상기 과정은 제1 결정성 화합물을 포함하는 제1 복수의 나노입자들, 제2 결정성 화합물을 포함하는 제2 복수의 나노입자들, 및 하나 이상의 매트릭스 물질을 결합시키는 것을 포함하되, 상기 제1 및 제2 결정성 화합물들은 화학식  $[A]_a[M]_b[X]_c$ 의 상이한 화합물들이고, 여기서, [A]는 적어도 하나의 양이온이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 양이온이고; [X]는 적어도 하나의 음이온이며; a는 1 내지 6의 정수이고; b는 1 내지 6의 정수이며; 그리고 c는 1 내지 18의 정수인 것을 포함한다.
- [0199] 종종, 발광 물질은 복수의 층을 포함하는 라미네이트 물질(laminate material)이다. 따라서, 상기 과정은 전형적으로 (a) 제1 결정성 화합물을 포함하는 상기 제1 복수의 나노입자들 및 제1 매트릭스 물질을 포함하는 제1 층을 제공하는 것; 및 (b) 제2 결정성 화합물을 포함하는 상기 제2 복수의 나노입자들 및 제2 매트릭스 물질을 포함하는 제2 층을 상기 제1 층 상에 배치시키는 것을 포함한다.
- [0200] 제1 매트릭스 물질 및 제2 매트릭스 물질은 동일하거나 상이할 수 있으며, 본 명세서에서 정의된 바와 같을 수 있다.
- [0201] 매트릭스 물질을 포함하는 층 및 결정성 화합물을 포함하는 복수의 나노입자들을 배치하는 것은 전형적으로 용매, 복수의 나노입자들 및 매트릭스 물질을 포함하는 조성물을 배치하고 상기 용매를 제거하는 것을 포함한다
- [0202] 용매는 전형적으로 아세토 니트릴, 톨루엔, DMSO 또는 아세톤과 같은 유기 용매이다. 용매를 제거하는 것은 전형적으로 조성물을 가열하여 용매를 제거하는 것을 포함한다. 매트릭스 물질이 열경화성 폴리머 또는 경화성 폴리머인 경우, 층을 배치하는 것은 복수의 나노입자들 및 전구체를 포함하는 조성물을 매트릭스 물질에 단순히 배치하고, 상기 전구체를 상기 매트릭스 물질에 경화시키는 것을 포함할 수 있다. 매트릭스 물질의 전구체는 단량체들의 혼합물 또는 가교제와 폴리머의 혼합물일 수 있다.
- [0203] 일부 실시 예에서, 상기 과정은, (c) 제3 결정성 화합물을 포함하는 제3 복수의 나노입자들 및 매트릭스 물질을 포함하는 제3 층을 상기 제2 층 상에 배치시키는 것; 및 (d) 제4 결정성 화합물을 포함하는 제4 복수의 나노입자들 및 매트릭스 물질을 포함하는 제4 층을 상기 제3 층 상에 선택적으로(optionally) 배치시키는 것을 더 포함하되, 상기 제3 및 제4 결정성 화합물들은 화학식  $[A]_a[M]_b[X]_c$ 의 상이한 화합물들이고, 여기서, [A]는 적어도 하나의 양이온이고; [M]은 적어도 하나의 금속 또는 준금속 양이온이고; [X]는 적어도 하나의 음이온이며; a는 1 내지 6의 정수이고; b는 1 내지 6의 정수이며; 그리고 c는 1 내지 18의 정수인 것을 더 포함할 수 있다.
- [0204] 발광 물질은 본 명세서에서 추가로 정의될 수 있다.

- [0205] 하기 실시 예는 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 실시 예는 본 발명을 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다.
- [0206] [실시 예]
- [0207] **실시 예 1 - 조정 가능한 백색 발광**
- [0208] **전구체 물질:**
- [0209] 상업적으로 이용 가능한 납 소스 화합물 (즉, PbCb, PbBr<sub>2</sub> 및 PbI<sub>2</sub>) 및 할로젠화수소산 (HQ, HBr 및 HI)은 Sigma Aldrich로부터 구입 하였다. 메틸아민 (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> 41 %) 및 옥틸아민 (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>2</sub>)도 Sigma Aldrich에서 구입하여 더 이상 변경하지 않고 사용 하였다.
- [0210] **알킬-암모늄 할로젠화물의 합성:** 알킬 암모늄 할로젠화물은 실험실에서 알킬 아민 (R=CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> 및/또는 C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>2</sub>)과 HX (즉, HI, HBr 및 HCl)를 반응시킴으로써 수행된다. 메틸 암모늄 요오다이드는 전형적으로 에탄올 중의 메틸아민 33 중량%의 24 ml를 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 100 ml 중의 히드리오딕 산(Hydriiodic acid) (H<sub>2</sub>O 중 57 %) 10 ml와 반응시킴으로써 합성하였다. 상기 반응은 30-60 분 동안 대기 조건 하에서 격렬히 교반하면서 수행되었다. 반응 혼합물을 60 °C에서 회전 증발기로 처리하여 용매를 제거하고, 백색/황색의 착색된 메틸암모늄 요오다이드 (MAI) 분말을 침전시켰다. 이어서, 생성된 생성물을 디에틸에테르로 수 차례 세척하여 미반응 시약을 제거 하였다. 이어서, 합성된 화합물을 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 또는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> 용매로 재결정화되고 60 °C에서 4 시간 동안 진공로에서 건조시켜 정제된 백색 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I (MAI) 분말을 얻었다. 그 흡습성 때문에 정제된 MAI는 건조한 상태로 저장되었다. MABr 및 MACl을 합성하기 위해, HBr 및 HCl을 각각 사용하는, 할로젠화물 음이온의 공급원을 제외하고, 유사한 절차가 수행되었다. MAI에 대해 기술된 것과 유사한 방법으로 각각의 알킬 아민 (즉, 옥틸-아민)과 할로젠화 수소산(hydrogen halide acid) (즉, HI, HBr 및 HCl)을 반응시켜 OAI (옥틸-암모늄요오드화물), OABr (옥틸-암모늄브로마이드) 및 OACl (옥틸-암모늄-클로라이드)가 합성되었다.
- [0211] **페로브스카이트 나노-결정 합성:**
- [0212] 알킬암모늄 납 할로젠화물 페로브스카이트는 다음 반응에서 알킬-암모늄 할로젠화물과 납 할로젠화물을 반응시킴으로써 합성된다; RNH<sub>3</sub>X + PbX<sub>2</sub> → RNH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (R = 알킬기). 알킬기 및 할라이드기의 길이는 다양한 크기 및 광-물리적 특성을 갖는 결정들을 얻기 위해 요구되는 화학양론 비를 유지하면서 변화시킬 수 있다.
- [0213] CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (MAPbX<sub>3</sub>) (여기서; X = Br, I 및 Cl): MAPbX<sub>3</sub>; 메틸-암모늄-할로젠화물 (MACl, MABr 및 MAI) 및 납 할로젠화물 (PbCl<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub> 및 PbI<sub>2</sub>) 전구체를 사용하여 메틸 암모늄 납 할로젠화물 (여기서 X = Cl, Br 또는 I) 페로브스카이트 결정들을 합성하였다. MAPbBr<sub>3</sub>를 합성하기 위해, 등몰 MABr 및 PbBr<sub>2</sub>를 전형적으로, 0.0112 gm의 MABr 및 0.0367 gm의 PbBr<sub>2</sub>를 7 ml의 무수 디메틸 포름아미드 (DMF)에 용해시켰다. 준비된 전구체 용액 10 μl을 격렬하게 교반하면서 무수 톨루엔 10 ml에 5 분 간격으로 주입 하였다. 전구체 용액이 비배위 용매 (예를 들어, 톨루엔)에 주입되자마자, MAPbBr은 나노-결정들 (NCs)로써 침전된다. MAPbCb를 합성하기 위해 MAPbBr<sub>3</sub>와 유사한 방법이 사용되었다. 그러나, MAPbI<sub>3</sub> 페로브스카이트 나노결정들은 순수한 DMF 대신에 DMF 및 ACN 용액 혼합물이 사용되는 전구체 용액 제조에 사용된 용매를 제외하고는 유사한 방법으로 제조하였다. 등몰량의 MAI (0.0159 gm) 및 PbI<sub>2</sub> (0.0416 gm)를 DMF 200 μl에 먼저 용해시킨 다음 ACN 6.8 ml를 첨가하였다. 전구체 용액을 전술 한 바와 유사하게 톨루엔에 주입 하였다. 아세토니트릴 (ACN)에서의 PbI<sub>2</sub>의 용해도가 훨씬 낮지만, 우리는 또한 사용될 수 있음을 주목한다. 톨루엔에서의 페로브스카이트 결정의 안정성을 향상시키기 위해 올레산을 톨루엔 용액에 첨가할 수 있다. 전형적으로 약 40mg의 올레산을 전구체 용액의 주입 전에 톨루엔 10ml에 첨가 하였다.
- [0214] CH<sub>3</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> [MA(OA)PbX<sub>3</sub>] (여기서; X = Br, I 및 Cl): 여기서, 혼합된 알킬 납 할로젠화물 페로브스카이트 (즉, MA(OA)PbX<sub>3</sub>)의 합성을 설명할 수 있다. 나노결정 합성의 전체 과정은 전구체 용액에 보다 긴 사슬 길이의 알킬기를 첨가하는 것을 제외하고는 MAPbX<sub>3</sub>에 대해 상술된 바와 같다. 알킬 암모늄 할로젠화물의 일정 총 몰 농도를 유지하면서, 메틸 암모늄 할로젠화물 (MAX) 및 옥틸 암모늄 (OAX)의 몰비를 각각 1 : 0, 0.7 : 0.3 및 0.4 : 0.6으로 다양하게 하였다. 전형적으로, MA(OA)PbBr<sub>3</sub> 나노-결정들을 합성하기 위해, 적절한 양의 옥틸-암모늄-

브로마이드 (OABr), 메틸-암모늄-브로마이드 (MABr) 및  $\text{PbBr}_2$ 를 7 ml의 무수 DMF에 혼합하여 페로브스카이트 전구체 용액을 할로젠화물과 등몰량의 알킬-할로젠화물 암모늄의 총 농도를 유지한다. 이어서, 각각의 전구체 용액 200  $\mu\text{l}$ 를 5 분 간격으로 10 ml 톨루엔/또는 톨루엔-폴리머 매트릭스 용액에 주입 하였다 (매회 5-10  $\mu\text{l}$ ).

[0215] 전구체 용액을 톨루엔-폴리머 매트릭스에 주입하면 콜로이드성 NCS의 단일-분산(mono-dispersion) 및 안정성이 현저하게 향상된다. PMMA, 폴리스티렌 또는 폴리카보네이트가 이러한 목적으로 사용될 수 있다. 본 연구에서, 우리는 4 중량%의 폴리머 (즉, PMMA)를 톨루엔에 용해시켜 투명한 용액을 제조하였다. 이어서, 안정한 페로브스카이트를 수득하기 위해 원하는 페로브스카이트 전구체 용액을 폴리머-톨루엔 용액 내에서 5 분 간격으로 작은 비율 (5-10  $\mu\text{l}$ )로 주입 되었다.

[0216] 고체 상태 합성 경로 ( $\text{MAPbX}_3$ ,  $X = \text{Br}$ ,  $\text{I}$  및  $\text{Cl}$ ): 유기-무기 페로브스카이트는 또한 고체 상태 반응에 의해 합성될 수 있다. 등몰 비율의 알킬-암모늄 할로젠화물 분말 및 납 할로젠화물 분말을 불활성 분위기 하에서 완전히 혼합 하였다. 혼합물을 분쇄한 다음 100  $^{\circ}\text{C}$ 에서 20 분 동안 어닐링시켰다. 연마(grinding) 및 어닐링 (annealing) 과정을 5-6 회 반복하여 균일한 혼합물을 수득하였다. 페로브 스카이트는 어닐링 없이 반응물을 혼합함으로써 이미 형성되기 시작한다. 그러나 어닐링 과정은 페로브스카이트 결정들의 안정성을 형성하고 향상시키는 데에 도움이 된다. 합성된 페로브스카이트 미세 결정들을 톨루엔/또는 톨루엔-폴리머에 분산시킨다.

[0217] 나노-결정/폴리머 필름 제조:

[0218] 폴리머들 (즉, PMMA)의 혼합에 의해 나노-결정 (NCs)의 필름을 제조하였다. 페로브스카이트 NCs-폴리머 필름을 제조하기 위해, 합성된 페로브스카이트 NCs (용액 중)가 7000 rpm에서 1 시간 동안 원심 분리 (Fisher Scientific, AccuSpin 400) 되고 원하는 양의 폴리머와 혼합되었다. 나노-결정 및 고분자 농도는 특정 레벨의 흡광도 및 PLQE를 획득하기 위해 변화될 수 있어 원하는 스펙트럼 영역 및 최종 PL 방출 강도를 조정할 때 절대적인 유연성을 제공한다.

[0219] NCs의 특성:

[0220] NCs/톨루엔의 광-물리적 특성 (예를 들어, UV-V 는 흡수, PL 방출 및 양자 수율)은 큐벳 (cuvettes)을 사용하여 수행되었다. 나노-결정 필름의 X-선 회절 측정은 위치 감지기 (LynxEye)와 함께 Bruker D8 theta/theta (즉, 고정 샘플) 분광계를 사용하고 자동 흡수기 및 흑연 제2 빔 모노크로미터 (Bragg Brentano para focusing geometry, 반사 모드)와 함께 표준 검출기 (SC) 를 사용하여 측정되었다.

[0221] 투과 전자 현미경 (TEM)은 Jeol 4000EX (400 kV) 고해상도 현미경을 사용하여 수행되었다. 상업용 분광 광도계 (Varian Cary 300 UV-Vis, USA)를 사용하여 대기 중 NCs/톨루엔 분산액에서 UV-vis 흡수를 측정 하였다. 정상 상태 PL은 고해상도 모노-크로미터 및 하이브리드 광전자 증 배관 검출기 어셈블리 (PMA Hybrid 40, PicoQuant GmbH)를 사용하여 수집되었다. 시간-상관 PL 측정은 시간 상관 단일 광자 카운팅 (TCSPC) 설정 (FluoTime 300, PicoQuant GmbH)을 사용하여 수행되었다. 펄스 지속 시간 117 ps 및  $\sim 300 \text{ nJ/cm}^2$ 의 플루언스(fluence)로, 1 MHz의 주파수에서 펄스된 405 nm (Br/I 기반 페로브스카이트 및 Cl 기반 페로브스카이트의 경우) 레이저 헤드 (LDH-PC-510, PicoQuant GmbH)를 사용하여, NCs/톨루엔 분산액이 광-여기되었다. 적분 구(integrating sphere) (Oriel Instruments 70682NS)에서 회석된 NC 콜로이드성 샘플을 조사하기 위해 405nm CW 레이저 여기 소스 (Suwtech LDC-800)를 사용하고, 광섬유 결합 검출기 (Ocean Optics MayaPro)를 사용하여 레이저 산란 및 PL을 수집하여, 광 발광 양자 효율 (PLQE) 측정이 수행되었다. 회석 용액이  $<0.1$ 의 여기 파장에서 OD를 가졌다. 광섬유 결합 검출기 설정의 스펙트럼 반응은 스펙트럼 조도 표준 (Oriel Instruments 63358)을 사용하여 보정되었다. 여기 강도는 광학 밀도 필터를 사용하여 조정하였다.

[0222] 결과 및 토론:

[0223] 짧고 긴 알킬 사슬을 포함하는 페로브스카이트 NCs:

[0224] Papavassiliou 등(J. Mater. Chem. 2012, 22, 8271-8280)의 경로에 따라 비배위 용매 (예를 들어, 톨루엔)에  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  및  $\text{X}^-$ 를 적절하게 침전시켜  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  및  $\text{I}$ ) 페로브스카이트 NCs를 합성했다.  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  및  $\text{X}^-$  이온을 제공하기 위해, 각각의 이온 염 (즉, 메틸암모늄 (I) 할로젠화물 및 납 (II) 할로젠화물)을 디메틸포름아미드 (DMF) 및/또는 아세토 니트릴 (ACN)과 같은 극성 용매에 용해시킨 다음, 이 혼합물을 무수 톨루엔에 주입하여  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  NCs의 현탁액을 형성시켰다. 보다 느리고 (예를 들어, 5-10 분 간격) 더 작은 양

(즉, 0.2-0.5  $\mu\text{mol}$ )으로 전구체를 톨루엔으로 주입하는 것이 훨씬 안정한 NC를 제공한다는 것을 관찰하였다. 올레산을 톨루엔에 첨가하는 것은 또한 NCs를 안정화시키는데 도움을 준다. DMF는  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  (MAPbBr<sub>3</sub>) 및  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  (MAPbCl<sub>3</sub>) NCs에 대한 전구체 용액을 제조하는데 사용될 수 있다. 그러나,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (MAPbI<sub>3</sub>) NCs를 합성하기 위해서 DMF/ACN 혼합물 전구체 용액을 준비했다.

[0225] 합성된 NCs의 결정 구조를 확인하기 위해, 합성된 NCs를 원심 분리하여 페로브스카이트 NCs 분말에 대해 X-선 회절을 수행했다. X-선 회절 패턴은 상온에서 MAPbCl<sub>3</sub>와 MAPbBr<sub>3</sub>의 공간 그룹으로써 Pm-3m (번호 221)을 사용한 입방 구조(cubic structure)를 확인했다. 그러나, MAPbI<sub>3</sub>는 상온에서 I4/mcm 공간 그룹 (번호 140)을 갖는 정방 결정 대칭성으로 결정화된다. 우리의 결정학적인 관측은 큰 결정들에 관한 문헌과 잘 일치한다.

[0226] 긴 알킬 사슬에 의해 본질적으로 안정화 된 페로브스카이트 NCs를 제조하기 위해, 알킬 암모늄 양이온의 전체 물비를 무기 화합물에 대해 일정하게 유지하면서 메틸 암모늄 양이온 ( $\text{MA}^+$ )과 함께 긴 알킬기로써 옥틸 암모늄 양이온 ( $\text{OA}^+$ )을 혼합하였다. NCs 격자에 더 긴 알킬 암모늄 양이온 (예를 들어,  $\text{OA}^+$ ) 결합의 영향을 조사하기 위해, 각각 0.0 / 1.0, 0.3 / 0.7, 0.6 / 0.4 및 0.9 / 0.1의 다양한 (즉,  $\text{OA}^+ / \text{MA}^+$ ) 물비로 ( $\text{OA}/\text{MA}$ )PbBr<sub>3</sub> NCs를 합성했다. XRD 스펙트럼으로부터 순수한  $\text{MA}^+$  (즉, MAPbBr<sub>3</sub>)를 갖는 NC가 격자 파라미터  $a=b=c$  5.9495 Å를 갖는 공간 그룹 Pm-3m (번호 221)를 갖는 입방 결정 구조에서 결정화됨을 확인했다. 또한, 순수한  $\text{OA}^+$  기반의 페로브스카이트 NCs는 층상 결정 구조를 갖는 ( $\text{OA}$ )<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub>로써 결정화된다.

[0227] 흥미롭게도 0.60 $\text{OA}^+ / 0.4\text{MA}^+$ 의 물비 성분으로 혼합된  $\text{OA}^+ / \text{MA}^+$ 는, 층상 페로브스카이트 ( $\text{OA}$ )<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub>의 식별 가능한 흔적을 관찰할 수 없고 MAPbBr<sub>3</sub>와 유사한 격자 파라미터를 가진 단일-상 입방 결정 구조만이 관측된다.  $\text{OA}^+$  물비, 즉 0.90 $\text{OA}^+ / 0.1\text{MA}^+$ 를 추가로 증가시키면, 혼합된 상, 또는 NC 또는 콜로이드의 상이한 계열의 혼합물로 보이는 것을 관찰할 수 있고, 도 2에서 ( $\text{OA}$ )<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub>, OABr 및 PbBr<sub>2</sub>와 함께 MAPbBr<sub>3</sub>로 구성된 x-선 회절 패턴을 식별 할 수 있다.

[0228] 도 1의 강조부분의 TEM 이미지는 다양한  $\text{OA}^+ / \text{MA}^+$  구성에 따른 NCs의 모양과 치수를 보여준다. 순수한  $\text{MA}^+$  (즉, MAPbBr<sub>3</sub>)를 갖는 NCs는 입방 모양(cubic shape)을 형성한다 (도 1a). 흥미롭게도,  $\text{OA}^+$  그룹 (예를 들어, 0.60 $\text{OA}^+ / 0.4\text{MA}^+$ )의 첨가로, 시트(sheets) 또는 플레이트(plates) (도 1b)의 형성 및  $\text{OA}^+$  함량을 0.90 $\text{OA}^+ / 0.1\text{MA}^+$ 로 더 증가시키면, 기하학(geometry)과 같은 더 많은 막대를 관찰할 수 있다. 플레이트와 막대의 평균 폭은 약 50 nm이고, 0.60 $\text{OA}^+ / 0.4\text{MA}^+$ 의 경우 길이는 약 100 nm에서, 0.90 $\text{OA}^+ / 0.1\text{MA}^+$ 의 경우 길이는 수 백 nm까지 다양하다. 이러한 TEM 이미지에 기초하여,  $\text{OA}^+$  함량의 상대적 분율을 변화시키는 것은 최종 형상에 영향을 미치는 결정의 성장 조건을 변화시킨다. 하부 패널 (도 1)에서  $\text{MA}^+$  및 0.90 $\text{OA}^+ / 0.1\text{MA}^+$ 를 가진 NCs의 HRTEM 이미지가 명확하게 정렬된 결정 구조를 표시한다 (삽입된 부분에 Fast Fourier Transform으로 확인 됨). 두 결정들의 FFT에서, 영역 축 근처에 이미징된 결정 격자는 NCs의 X-선 회절 패턴에서 관찰된 것을 더욱 뒷받침하는 입방 구조 (예를 들어, Pm-3m)와 일치하는 것으로 나타난다.

[0229] XRD 데이터와 TEM 분석을 모두 고려할 때, 결정의 대부분은 MAPbBr<sub>3</sub>로부터 형성되며 OA 함유량이 60 % 이상일 때만 층상 페로브스카이트 단계의 존재에 대한 증거를 관찰할 수 있다. 따라서 OA의 존재는 대부분 나노결정들의 형태에 영향을 미치는 것으로 보인다.  $\text{OA}^+$  양이온은 특정 결정면에 우선적으로 흡착되어 그 방향으로의 성장이 억제된다. 그러므로 우리는  $\text{OA}^+$ 가 격자에 통합되기보다는 MAPbBr<sub>3</sub> 결정의 표면에 부여된다고 가정한다. 이러한 의미에서,  $\text{OA}^+$ 는 III-V 나노결정들의 성장에서 포스 폰 산(phosphonic acids)의 기능과 유사한 리간드로써 작용하는 것으로 간주될 수 있다.

[0230] 도 1의 상단 패널에서  $\text{MA}^+$ , 0.60 $\text{OA}^+ / 0.4\text{MA}^+$  및 0.90 $\text{OA}^+ / 0.1\text{MA}^+$  구성에 대한 3D 구, 나노-플레이트 및 나노-막대기 있는 NCs의 다른 형상을 각각 보여준다. 나노-플레이트와 나노-막대의 두께는 <10 크리스탈 범위이다. 하단 패

널에서  $MA^+$  및  $0.90A^+/0.1MA^+$ 만 있는 NCs의 HRTEM 이미지를 보여주며, 삽입(inset)은 각각의 NCs의 고속푸리에변환(Fast Fourier Transform)을 보여준다. 두 조성의 FFT에서 결정 격자는, 영역 축 근처에서 볼 때, 더 낮은 대칭 입방 구조 (예를 들어, Pm-3m)와 일치 할 수 있다.

[0231] NC's의 광 물리 특성에 대한 후속 효과를 조사하기 위해, 톨루엔에 현탁된 NCS에 대해 UV-vis 흡수, 정상 상태 및 시간 분해 광 발광 (PL) 측정을 수행했다. 도 3에서 볼 수 있듯이, OA/MAPbBr<sub>3</sub> NCS에서  $OA^+$ 의 몰비가 증가함에 따라, 정상 상태 PL 방출 피크 (410 nm 여기)가 더 높은 에너지 (즉, 청색 이동)로 이동하는 것을 관찰했다. PL 방출 최대 값을 531 nm (순수한  $MA^+$ , 즉, MAPbBr<sub>3</sub>을 가진 NCs의 경우)에서 485 nm ( $0.90A^+/0.1MA^+$  몰비의 결정체의 경우)까지 조정할 수 있다. 흥미롭게도, MAPbBr<sub>3</sub> 결정들 (즉, 순수한  $MA^+$ 를 갖는)의 PL 스펙트럼은 약 531 nm를 중심으로 벌크 MAPbBr<sub>3</sub> 필름에 유사한 PL 피크 최대를 나타낸다. PL 방출 피크의 체계적인 청색 이동은 결정 구조에서  $OA^+$ 의 혼입과 함께 나노구조의 양자 한정 효과에 의해 설명될 수 있다. 그러나 결정 크기의 최소 크기는 50 nm 정도이다. 이전 연구들에서 MAPbBr<sub>3</sub>의 엑시톤 보어(exciton Bohr) 반경이 2-6nm라고 추정했다. 이와 같이 보어 반경이 작으면, NCs의 형상 변화로 인한 양자 구속은 PL 방출에서 관찰된 청색 이동에 대한 원인과 같지 않다. 결정의 주변부에 OA가 존재하면 어떤 형태의 변형을 유도하며, 이로 인해 MAPbBr<sub>3</sub>에서  $0.60A^+/0.4MAPbBr_3$ 으로 방출에서 이동하는 작은 청색 이동이 일어난다고 가정한다. 그러나 이러한 관찰을 완전히 이해하기 위해서는 더 많은 연구가 필요하다.  $OA^+$ 의 몰비가 상당히 증가하면 (즉,  $0.90A^+/0.1MA^+$ ), 방출 스펙트럼에서 다중의 더 높은 에너지 피크를 관찰 할 수 있다. 이러한 고에너지 피크는 OA 평면이 산재된 다른 단위 셀 두께를 갖는 MAPbBr<sub>3</sub>의 평면을 갖는 층상 페로브스카이트에 상응 할 가능성이 있다.

[0232] 이전 연구에서, 더 높은 에너지에서의 흡수 피크는, 각각 433, 451, 471 및 525 nm에서 두드러진 흡수 피크를 갖는  $n = 1, 3, 4$  및  $\infty$ 의 단위 셀층의 상이한 수를 가진 층상 페로브스카이트 층상 결정에 할당되었다. 도 6에서, 다양한 기간 동안 7000 rpm에서 원심 분리에 의해 90 % OA로 함성된 NCs를 분리할 수 있다. 따라서 이것은 "청색" 용액으로부터의 매우 넓은 방출이 결정의 이질성에 기인하는 것을 정당화한다.

[0233] 도 2에서 볼 수 있듯이, 혼합된  $MA^+$ 와  $OA^+$  양이온으로 합성된 결정에 대한 스토크스 이동(stokes shift) (즉, 흡수와 방출 파장 간의 에너지 차이)은 LED 어플리케이션에서 방출된 광의 자기-재흡수를 감소 시키는데 유용할 것이다.

[0234] 도 5는 405 nm에서의 펄스 여기 후의 샘플의 시간-분해 PL 측정을 보여준다 (용액 시료는 펄스 여기 (405 nm, 1 MHz 반복 속도, 117 ps 펄스 길이, 300 nJ/cm<sup>2</sup>/펄스)로 광 여기시키고 피크 파장에서 방출이 검출되었다.) OA/MAPbBr<sub>3</sub> NC의 PL 수명이  $OA^+$  함유량이  $0.60A^+/0.4MA^+$  몰 비율까지 증가함에 따라 점진적으로 증가한다는 것을 발견했다. 그러나,  $0.90A^+/0.1MA^+$  로의 몰비의 추가 증가는 PL 수명의 실질적 감소를 초래한다. 도 4와 같이,  $MA^+$ ,  $0.30A^+/0.7MA^+$ ,  $0.60A^+/0.4MA^+$  및  $0.90A^+/0.1MA^+$  포함하는 NCs에 대해 각각 20 %, 35 %, 52 % 및 18 %를 측정한 NC에서 희석된 콜로이드 용액의 PL 양자 수율 (QY)에서 유사한 경향을 관찰하였다.  $OA^+$ 의 증가에 따른 PL 수명 및 PLQE의 증가는 NCs에서의 비방출 손실 감소를 나타내며, 이는 전자 트랩(electronic traps)의 밀도가 낮아지는 것에 기인한다. 이것이  $MA^+$  양이온보다 더 완벽한 방식으로 NC의 표면에  $OA^+$ 를 부여하기 때문이다. 그러나, 유도된 변형이 있는 경우, 이것은 또한 결정들의 발광 특성에 영향을 줄 수 있다.

[0235] UV 광 하에서, NC의  $OA^+$  함량이 증가함에 따라 녹색에서 청색으로의 방출 색의 점진적인 변화가 PL 방출 피크 이동에서 관찰된 청색 이동을 뒷받침하는 것은 명백하다. 흥미로운 전망은 OA/MAPbBr<sub>3</sub> 기반의 결정들로부터 청색 방출을 얻을 수 있고, OA/MAPbCl<sub>3</sub>쪽으로 이동하지 않아도 된다는 것이다. 이는 Br 염이 Cl 염보다 덜 휘발성일 뿐만 아니라 층상 페로브스카이트는 태양 전지 응용에서 MAPbX<sub>3</sub> 페로브스카이트보다 향상된 수분 탄성을 나타내기 때문에 장기 안정성에 크게 유리할 수 있다.

[0236]  $OA^+$ 가 첨가된 NCs의 개선된 광학 특성 외에도, 결정의 주변부에서 더 긴 알킬 사슬은 응집을 방지하고 장기간 안정한 콜로이드성 용액을 제공한다.

[0237] **혼합 할로젠화물 페로브스카이트 NCs로 PL 방출을 조정:**

[0238] 가능한 스펙트럼 대역폭과 가능한 분해능을 조사하기 위해, 0에서 3까지의 범위에서 다양한  $\text{MAPbCl}_{3-x}\text{Br}_x$  부터  $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 에 대해, 일련의 순수한 할로젠화물 페로브스카이트 및 혼합된 할로젠화물 페로브스카이트를 합성하였다. 이 연구를 위해 0.7/0.3에서 고정 된  $\text{OA}^+/\text{MA}^+$  양이온 비율을 유지하였다. 도 8에서 단일 할로젠화물 페로브스카이트 NC 및 혼합 할로젠화물 페로브스카이트NCs의 X-선 회절 패턴을 보여준다. 순수한 염화물 기반의 페로브스카이트 NCs에 대한  $\text{Br}^-$  음이온의 도핑 농도가 증가함에 따라, (101), (040) 및 (141) 피크가 하이라이트 된 경우보다 낮은  $2\theta$ 로 점차적으로 이동하는 것이 관찰된다. 순수한 브로마이드-기반 페로브스카이트에  $\text{I}^-$  음이온들이 첨가될 때 유사한 경향이 관찰된다.  $2\theta$  위치의 변화 및 2 차상이 나타나지 않는 것을 통해 혼합 된 할로젠화물 격자를 갖는 단일 상 NC의 형성을 확인할 수 있다. 상온에서 순수한 요오다이드-기반 페로브스카이트는 정방 대칭(tetragonal symmetry)인 반면 순수한 염화물-기반 페로브스카이트 및 브롬화물-기반 페로브스카이트는 입방 대칭(cubic symmetry)을 이룬다.

[0239] 도 9에서 콜로이드성 혼합 할로젠화물  $\text{OA}/\text{MAPbX}_3$  ( $x = \text{Cl}^-/\text{Br}^-/\text{I}^-$ ) NC의 방출 스펙트라 ( $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$ )는 할로젠화 조성 (혼합 할로젠화물 NCs에서 할로젠화물의 비율)을 조정하여 가시 스펙트럼 전체에 걸쳐 조정할 수 있습니다.  $\text{OA}/\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{OA}/\text{MABr}_3$  및  $\text{OA}/\text{MAPbCl}_3$ 에 대한 PL 방출 피크는 각각 770nm, 522nm 및 385nm이다. 중간 PL 방출은 페로브스카이트 NCs에서  $\text{I}^-/\text{Br}^-$  및  $\text{Br}^-/\text{Cl}^-$  할로젠화물을 혼합함으로써 수득될 수 있다. 흥미롭게도, 혼합 할로젠화물-기반의 NCs에서도 날카로운 단일의 PL 방출 피크가 관찰된다.

[0240] PL 방출 스펙트럼의 관찰된 경향은 혼합된 할로젠화물 페로브스카이트 NCs의 X-선 회절 데이터와 잘 일치한다. 예상된 바와 같이,  $\text{I}^-/\text{Cl}^-$  할로젠화물을 혼합하면 이온 반경의 차이가 크기 때문에 안정한 페로브스카이트 NCs를 형성하지 못한다는 것을 발견했다. 도 10은 밴드 갭 (band gap)을 보여 주며, 이는 각각의 출발 용액의 화학양론에 대한 피크인 PL 방출로부터 추정한다. 정방형(tetragonal phase)에서 입방형(cubic phase)으로의 전이 영역에서의 작은 범프(bump) 이외에도, 밴드 갭은 조성물 전체에 걸쳐 선형적으로 변화하며, 이 전체 범위에 걸쳐 페로브스카이트 결정 내에 형성되는 혼합된 할로젠화물의 고용체를 나타낸다.

[0241] 음이온이 변화함에 따라, 결정 격자 파라미터, 팔면체 경사각 및 에너지 밴드에 기여하는 할로젠화물의 궤도가 변경되어, 광-물리적 특성이 변화하는 것을 관찰할 수 있다.

[0242] **백색광 방출을 위한 페로브스카이트 NC/폴리머 복합 필름 제작:**

[0243] 페로브스카이트 나노-결정들의 콜로이드 용액은 상이한 할로젠화물 음이온을 갖는 다른 NCs와 혼합될 때 조성 불안정성을 나타낸다. 그러므로 넓은 PL 방출을 달성하기 위해 명확한 PL 방출 (여기 파장 425 nm)을 갖는 NC를 혼합하려는 시도는 바람직한 결과를 제공하지 못할 수 있다. 도 5 (상단 패널)에서 순수한  $\text{Br}(\text{MAPbBr}_3)$  및  $\text{I}(\text{MAPbI}_3)$  기반의 페로브스카이트 콜로이드 용액의 PL 방출 스펙트라 및 두 (즉,  $\text{MA}(0.30\text{A})\text{PbBr}_3$  및  $\text{MA}(0.30\text{A})\text{PbI}_3$ ) NCs의 혼합된 콜로이드 용액 (V/V)의 PL 방출 스펙트라를 볼 수 있다. 합리적으로 유사한 PL 강도를 얻는 방법으로 두 가지의 콜로이드성 용액을 혼합 하였다. 순수한 Br 및 I 기반 NCs는 각각 520 및 753 nm에서 단일 PL 방출 피크를 갖는다.

[0244] 그러나, 혼합된 콜로이드 용액은 두 가지의 PL 방출 스펙트럼을 나타내지만, Br 기반 NC 및 I 기반 NC 모두에 속하나 각각의 최대 피크 위치 (각각 551 및 704 nm에서)가 다르다. PL 방출 스펙트럼에서 변화의 분명한 효과는 혼합된 콜로이드 용액의 명백한 색상 변화에 반영된다.

[0245] 또한, 혼합 콜로이드 용액의 조성 안정성을 조사하기 위해, 일정한 여기 425 nm에서 PL 방출을 연속적으로 측정했다. 도 11은  $\text{MA}/\text{OAPbI}_3$  (753 nm) 및  $\text{MA}/\text{OAPbBr}_3$  (520 nm) NCs (점선) 및 각각의 혼합된 분산액 (551 및 704 nm)의 콜로이드 용액에서의 PL 방출 ( $\lambda_{\text{exc}} = 425 \text{ nm}$ )을 보여준다. 혼합된 콜로이드 분산 물이 수 시간 동안 연속적으로 여기 ( $\lambda_{\text{exc}} = 425 \text{ nm}$ )될 때, 그 방출 스펙트럼은 NCs에서 가능한 이온 교환을 통한 조성 불안정성을 나타내는 시간에 따라 과감한 변화를 나타낸다. 도 12는 ( $\text{MA}/\text{OAPbI}_3$ ) 및 ( $\text{MA}/\text{OAPbBr}_3$ ) 폴리머 필름이 각각 753 및 520 nm에서 발광하는 (점선) NC/폴리머 필름의 방출 스펙트라를 보여준다. 폴리머 매트릭스에서 두 NCs를 혼합해도 각각의 방출 피크에 어떠한 변화도 나타나지 않는다. 수 시간 동안의 연속 여기 ( $\lambda_{\text{exc}} = 425 \text{ nm}$ )는 PL

피크 위치가 일정 시간 동안 변함없이 유지되므로 이온 교환이 일어나지 않는 것을 보여준다.

[0246] 혼합된 콜로이드 용액은 빛의 여기와 함께 조성 변동을 겪는다는 것은 분명하다 (도 12). 그러나, 상이한 결정 격자로부터의 할로겐화물 음이온이 상호간에 교환되는지 또는 콜로이드 용액에 이미 존재하는 불순물 상 할로겐 화물 음이온과 교환되는지 여부는 아직 명확하지 않다. 이러한 이온 교환은 실시 예 3에서 더 논의된다.

[0247] 또한 NC/폴리머 필름을 절연 매트릭스 및 투명 매트릭스 (즉, PMMA/폴리스티렌)에 혼합하여 제조하였으며, 순수 할로겐 필름의 PL 방출 스펙트럼과 각각의 혼합물의 필름도 측정했다, 도 12 참조. 흥미롭게도, 순수한 할로겐 화물 페로브스카이트 NCs 및 각각의 혼합물의 PL 방출 최대 값의 변화를 관찰되지 않는다. 이것은 폴리머 매트릭스에 NCs를 혼합하는 것이 NCs 사이 또는 NC/폴리머 필름의 잔류 불순물에서 가능한 이온 이동을 억제할 수 있다는 것을 의미한다.

[0248] 선택적/광범위한 방출은 혼합된 NCs/폴리머 복합체의 필름을 제조하거나 각각의 선택적 방출로 서로 다른 NCs의 개별 필름을 제조한 다음 함께 적층하여 구현할 수 있다. 도 13에서 청색, 녹색, 적색 및 중간 방출 NCs를 폴리머 매트릭스에 혼합하여 제작한 필름에서 410 내지 770 nm의 가시 광선 영역 전체를 커버하는 넓은 PL 방사를 보여준다. 도 13에서, 필름 내에서 혼합된 페로브스카이트 나노결정들의 조성은 다음과 같다:  $(MA_{0.7}OA_{0.3})PbCl_3$  = 20 %;  $(MA_{0.7}OA_{0.3})Pb(Cl_{0.4}Br_{0.6})_3$  = 25 %;  $(MA_{0.7}OA_{0.3})Pb(Br)_3$  = 10 %;  $(MA_{0.7}OA_{0.3})Pb(Br_{0.5}I_{0.5})_3$  = 25 %;  $(MA_{0.7}OA_{0.3})PbI_3$  = 20 %.

[0249] 이 광범위한 PL 방출은 페로브스카이트 NC/폴리머 복합 필름으로부터 효율적이고 조정 가능한 백색 발광을 생성하기 위한 완벽한 전구체이다. 도 13의 배경에서 공기 질량 (AM) 1.5 태양 스펙트럼을 보여준다. 또한,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  및 할로겐화기를 각각 가진 페로브스카이트 NCs를 사용하여 청색, 녹색 및 적색의 개별 발광 필름을 제작하였다. OA/MAPbI<sub>3</sub>, OA/MAPbBr<sub>3</sub> 및 OA/MAPbCl<sub>3</sub> 필름의 PLQE는 각각 15, 25 및 10 %였다. 선택적인 스펙트라 영역에서 빛을 방출하는 이러한 유연한 필름들의 용이성은 적용 가능성을 넓힐 수 있는 충분한 기회를 제공한다. 상술된 바와 같이, 고체-상태 조명을 위한 상용 백색 LED는 전형적으로 황-방출  $Ce^{3+}$ -도핑 된  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG:Ce) 인광체를 갖는 GaN 청색 LED에 기초한다. 본 명세서에서 기존의 형광체가 폴리머 매트릭스에 매립된 청색/녹색/적색-방출 페로브스카이트 NCs로 대체될 수 있음을 보여준다. 녹색 및 적색 방출 NC/폴리머 필름을 상용 청색 GaN LED 전면에 배치했다. NCs에 의해 흡수된 청색광은 녹색 및 적색 스펙트럼 영역에서 하향 변환되고 재 방출되어 원하는 백색광을 발생시키는 동안, 페로브스카이트 NC 박막의 광학 밀도는 GaN LED로부터의 청색광의 일부가 청색 방출 (450 nm)을주는 NC 폴리머 필름을 통해 투과될 수 있도록 충분히 낮아진다. 도 14는 MAPbBr<sub>3</sub> (520 nm에서의 방출), MAPb(I<sub>0.66</sub>Br<sub>0.34</sub>)<sub>3</sub> (678 nm) 및 MAPbI<sub>3</sub> (775 nm) NC 박막을 청색 LED 전면에 개별적으로 배치하여 청색-녹색, 청색-적색 및 청색-근 적외선 방출(near IR emission)이 분리되어 생성된 것을 보여준다. 이 NC 필름들을 청색 LED 위에 서로 쌓아 올리면 흰색의 빛 방출이 관찰되고, 그 스펙트럼은 도 15에서 확인할 수 있다. 450 nm 방출은 여전히 청색 LED에서 비롯된 것으로 볼 수 있으며 나머지는 페로브스카이트 NCs로부터 비롯된 것임을 알 수 있다.

[0250] 상기 NCs의 특정 조합에서 약 0.4120 및 0.4120 x-y 좌표에 위치한 색도 색좌표 (CIE)를 사용하여 흰색 발광을 선택적으로 시연했으며 도 16에서 점선 원 기호로 나타냈다. 원칙적으로 이들 페로브스카이트 NCs로부터 임의의 색조, 색상 및 스펙트럼 조성을 얻을 수 있다. 도 16에서 보여준 모든 PL 스펙트럼으로부터 개별 NC 방출의 CIE 좌표를 보여줌으로써 이것을 설명한다. 특히, 이러한 NCs의 적절한 비율을 단일 필름 또는 적층된 필름들에 결합하면 광범위한 스펙트럼 범위로 CIE를 차트 상의 어느 위치에나 배치할 수 있다. 상이한 페로브스카이트 나노입자들의 혼합물을 포함하는 본 발명에 따른 다른 발광 물질의 스펙트라를 도 17에 나타냈다.

# [0251] 실시 예 2 - 페로브스카이트 나노-결정들에서 이온 교환

[0252] 용액 내에 분산 된 페로브스카이트 나노결정들 (나노입자들)은 상이한 할로겐화물 이온을 함유하는 페로브스카이트 나노결정들과 혼합되거나 다른 소스를 통해 할로겐화물 이온을 도입함으로써 조성 불안정성을 나타낸다. 나노결정은 다른 할로겐화물 이온의 존재하에 원래의 조성을 유지하지 않고 오히려 상이한 할로겐화물 조성물을 갖는 완전히 새로운 조성물을 형성하게 하는 결정에서 이온 교환을 겪는 강한 경향을 나타낸다. 따라서 넓은 PL 방출을 달성하기 위해 상이한 PL 방출을 갖는 나노결정들을 혼합하려는 시도는 모체 나노-결정들(parent nanocrystals)의 중간 범위에서 완전히 새로운 PL 방출을 형성할 수 있다.

[0253] 톨루엔에 현탁된 MAPbI<sub>3</sub> 및 MAPbBr<sub>3</sub> (MA = 메틸암모늄) 나노결정을 50:50 부피비로 혼합하면 모체 나노-결정들

(parent nano-crystals) 보다 완전히 새로운 PL 방출 파장을 제공한다는 것이 증명되었다. 혼합할 경우에 MAPbI<sub>3</sub> 및 MAPbBr<sub>3</sub>는 완전히 새로운 어두운-적색 페로브스카이트 결정을 생성한다는 것을 발견하였다. 각각의 나노결정의 PL 방출은 도 18에 나타나 있으며, 이는 다양한 할로젠화물 성분을 갖는 나노결정이 현탁액에서 혼합될 때 할로젠화물 교환을 겪고 그 기간 동안 모체 물질과는 완전히 다른 PL 방출을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0254] 톨루엔에서의 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (780 nm) 및 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> (520 nm) 나노결정들의 PL 방출은 톨루엔 (605 및 760 nm)에서의 그들의 50:50 V/V 혼합 분산과 상당히 상이하다. 다른 페로브스카이트 나노결정들 (흑색 및 황색)을 혼합하면 가시적인 두 피크가 있는 할로젠화물 교환에 의해 완전히 다른 PL 방출 (깊은 적색)이 얻어지는 것을 분명히 알 수 있다. 할로젠화물 교환이 있고 혼합된 할로젠화물 나노결정들이 현저한 두 가지 조성으로 현탁액에 형성될 가능성이 있다. 하나는 더 높은 농도의 요오드가 있으며 760 nm 에서 PL 피크를 나타내고, 다른 하나는 요오드 농도가 더 낮고 605 nm에서 PL 피크를 나타낸다.

[0255] **실시 예 3 - 페로브스카이트 나노-결정들의 이온-교환**

[0256] 상술된 바와 같이, 도 11은 용액 중의 순수한 MA<sub>0.7</sub>OA<sub>0.3</sub>PbBr<sub>3</sub> 및 MA<sub>0.7</sub>OA<sub>0.3</sub>PbI<sub>3</sub> 페로브스카이트 나노결정들의 PL 방출 스펙트럼 및 MA<sub>0.7</sub>OA<sub>0.3</sub>PbBr<sub>3</sub> 대 MA<sub>0.7</sub>OA<sub>0.3</sub>PbI<sub>3</sub> 용액 각각의 대략 0.4 : 0.6 부피비 대 부피비로 두 가지로부터의 혼합물을 함유하는 혼합된 NC 용액으로부터의 PL 방출을 나타낸다. 부피비는 두 가지의 피크로부터 합리적으로 유사한 PL 강도를 달성하도록 선택되었다. 순수한 MA<sub>0.7</sub>OA<sub>0.3</sub>PbBr<sub>3</sub> 및 MA<sub>0.7</sub>OA<sub>0.3</sub>PbI<sub>3</sub> NC 용액들은 각각 520 및 753 nm에서 단일 PL 방출 피크를 갖는다. 그러나, 두 가지의 NC 용액의 혼합물들은 이들 동일한 파장에서 두 개의 PL 방출 스펙트럼을 나타내지 만, 551 및 704 nm에서 상이한 PL 피크 위치 최대 값을 나타낸다. 용액을 혼합한 후 10 분 동안 측정을 수행하였다. 이러한 결과는 혼합 후에 용액에서 일어나는 신속한 Br/I 이온 교환이 있는 것과 일치한다. 혼합 용액으로부터의 PL 방출 피크는 551 nm에서 방출하는 NCs에서 보다 704 nm에서 방출하는 NCs에서 I의 상대적 농도가 더 높은 혼합된 할로젠화물 조성을 갖는 NC와 일치한다. 도 18에 나타난 혼합 할로젠화물 NCs의 개별 용액에서 얻은 PL 방출의 측정에 기초하여 551 및 704 nm에서 방출하는 NC의 Br/I 비율은 각각 약 0.8/0.2 Br/I 및 0.2/0.8 Br/I이다. 혼합 용액에 대한 PL 피크의 이동 이외에도 551 nm 피크의 강도는 시간이 지남에 따라 급속히 감소한다. 이는 혼합 솔루션에서 녹색 방출 NCs의 안정성이 일반적으로 부족함을 나타낸다.

[0257] 명백하게, 이러한 유형의 이온 교환은 혼합된 페로브스카이트 나노결정들로부터의 안정되고 제어된 백색 발광의 전망에 해로울 수 있다. 따라서 이러한 관찰은 당업자가 복수의 페로브스카이트 NCs를 단일 층에 통합하는 것을 막을 것이다. 그럼에도 불구하고, 본 발명자들은 절연 캡슐화 매트릭스(insulating encapsulating matrix)에 매립된 혼합 페로브스카이트 NCs를 유지하고 추가로 조사 하였다. MA<sub>0.7</sub>OA<sub>0.3</sub>PbBr<sub>3</sub> 및 MA<sub>0.7</sub>OA<sub>0.3</sub>PbI<sub>3</sub>의 혼합물을 절연 및 투명한 폴리스티렌 매트릭스에서 0.4:0.6 부피비로 혼합하여 NC/폴리머 박막을 제조하였다. 폴리스티렌 비드 (Acros Organics-178890250)를 220 mg/ml의 농도로 각각의 NC 용액에 직접 첨가한 다음 두 용액을 함께 혼합하고 소량의 혼합 용액을 유리 기판 및 스핀-코팅을 사용하여 건조 필름을 형성한다. 순수한 할로젠화물 필름의 PL 방출 스펙트럼과 혼합된 NC 블렌드 필름의 PL 방출 스펙트럼이 도 12에 보여진다. 놀랍게도, 525 nm 피크 또는 750 nm 피크의 파장 위치에 중요한 변화가 없다. 이것은 폴리머 매트릭스에 NCs를 삽입하면 Br/I 이온 교환을 억제하므로 방출 파장을 안정화 시킨다는 것을 강력하게 나타낸다. 본 발명자들은 이온 교환 이외의 일부 형태의 분해를 나타내는 750 nm에서의 MA<sub>0.7</sub>OA<sub>0.3</sub>PbI<sub>3</sub> 피크의 방출 강도의 느린 감소를 관찰했다. 따라서 장기간 광 출력에 대한 방출의 전체 안정성을 달성하기 위해서는 NC 및 매트릭스의 추가 개발이 필요할 수 있지만 절연 매트릭스에 NCs를 내장하는 것은 이온 교환의 문제를 해결하는 것으로 보인다.

[0258] 도 19는 수 개월 후에 혼합된 콜로이드성 NC 용액의 PL 방출 스펙트럼에서 추가 변화를 보여준다. 이것은 이온 교환이 상당한 시간 동안 계속됨을 나타낸다.

[0259] **실시 예 4 - 혼합 할로젠화 페로브스카이트 NCs의 광발광 방출 스펙트럼**

[0260] 광범위의 다른 페로브스카이트 나노입자들의 PL 방출 스펙트럼을 측정하여 상이한 방출 파장에 대한 가능성을 입증하였다.

[0261] 도 20은 다양한 혼합 할로젠화물 MAPbX<sub>3</sub> 페로브스카이트에 대한 PL 강도 ((a) 및 (b)) 및 흡광도 ((c) 및 (d))를 보여준다. 도 21은 다양한 혼합 할로젠화물 MAPbX<sub>3</sub> 페로브스카이트의 PL 강도를 보여준다. 도 22는 다양한

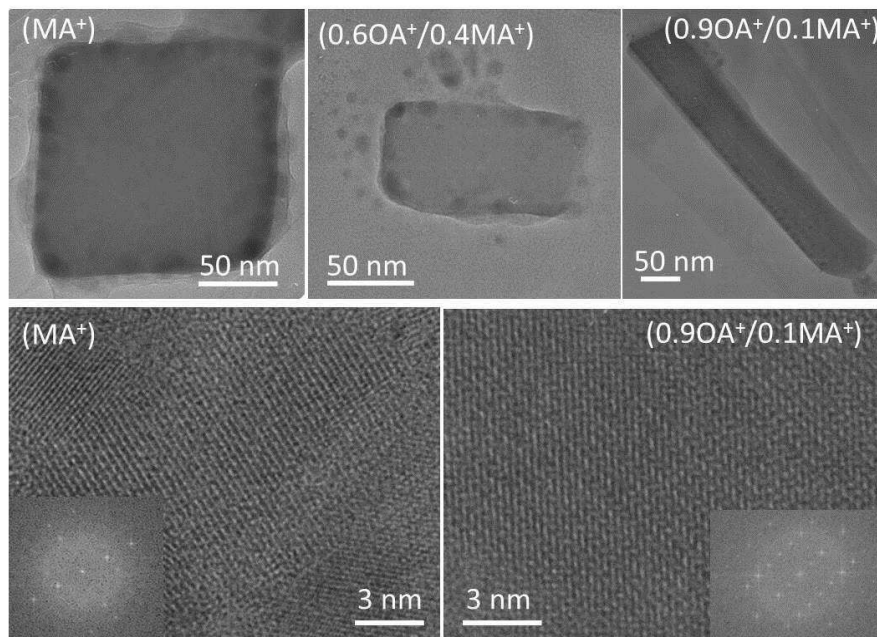
OA/MA 비율에서 MA(OA)PbI<sub>3</sub> 페로브스카이트의 PL 강도를 보여준다. 도 23은 다양한 OA/MA 비율에서 MA(OA)PbCl<sub>3</sub> 페로브스카이트의 PL강도를 보여준다.

[0262] [요약]

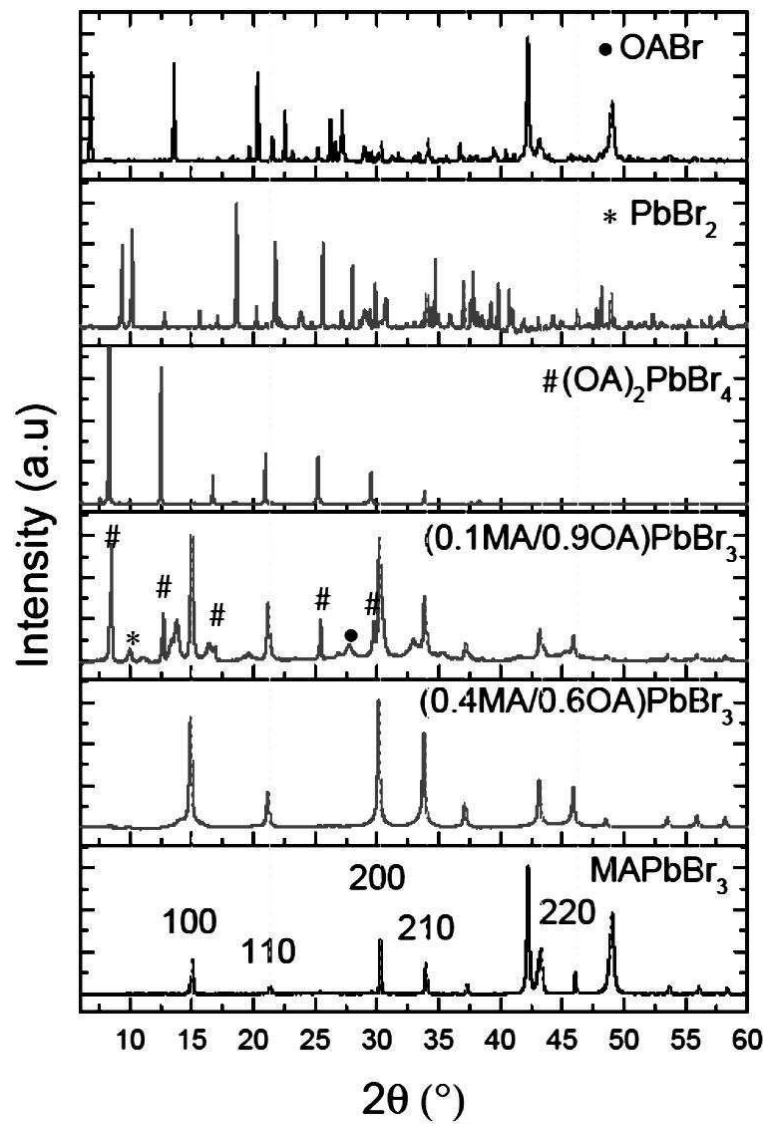
[0263] 우리는 전체 가시 범위 (390-775 nm)에 걸쳐 강하고 넓은 광 발광을 갖는 유기-무기 페로브스카이트 나노결정들을 합성하기 위한 다양한 합성 경로를 시연했다. 3D 페로브스카이트 NC에서 메틸암모늄 (MA<sup>+</sup>) 양이온의 일부가 더 큰 옥틸암모늄 (OA<sup>+</sup>) 양이온으로 대체될 때, 결정 크기의 양자 감금(quantum confinement)을 나타낼 수 있고 또한 수 개월 동안 톨루엔에서 NC 현탁액을 안정화시킬 수 있는 2D 나노 플레이트의 형성을 보여 준다. 또한, 옥틸암모늄기의 혼입은 PL 수명 및 양자 수율 (PLQY)을 실질적으로 향상 시킨다는 것을 보여 주었다. 할로젠화물 (X<sup>-</sup>) 음이온을 변화시키고 이들을 상이한 비율로 혼합함으로써 UV-Vis 스펙트럼에서 원하는 PL 방출을 달성할 수 있는 유연성을 제공한다. 용매에 현탁된 NCs를 혼합하여 광범위의 PL 방출을 달성하려는 시도는 조성 불안정성과 별개의 PL 방출의 손실을 초래했다. 그럼에도 불구하고, 우리는 폴리머 매트릭스에 매립된 페로브스카이트 NCs이 그러한 조성 불안정성을 제거할 수 있고 따라서 개별 NCs의 유망한 광-물리적 특성을 유지하는 NCs의 안정적인 혼합물을 제공 할 수 있음을 입증한다. 마지막으로, 상업용 청색 LED 상에 NC/폴리머 필름을 적용하여 백색광 (및 기타 원하는 색상 혼합물)의 방출을 입증한다.

## 도면

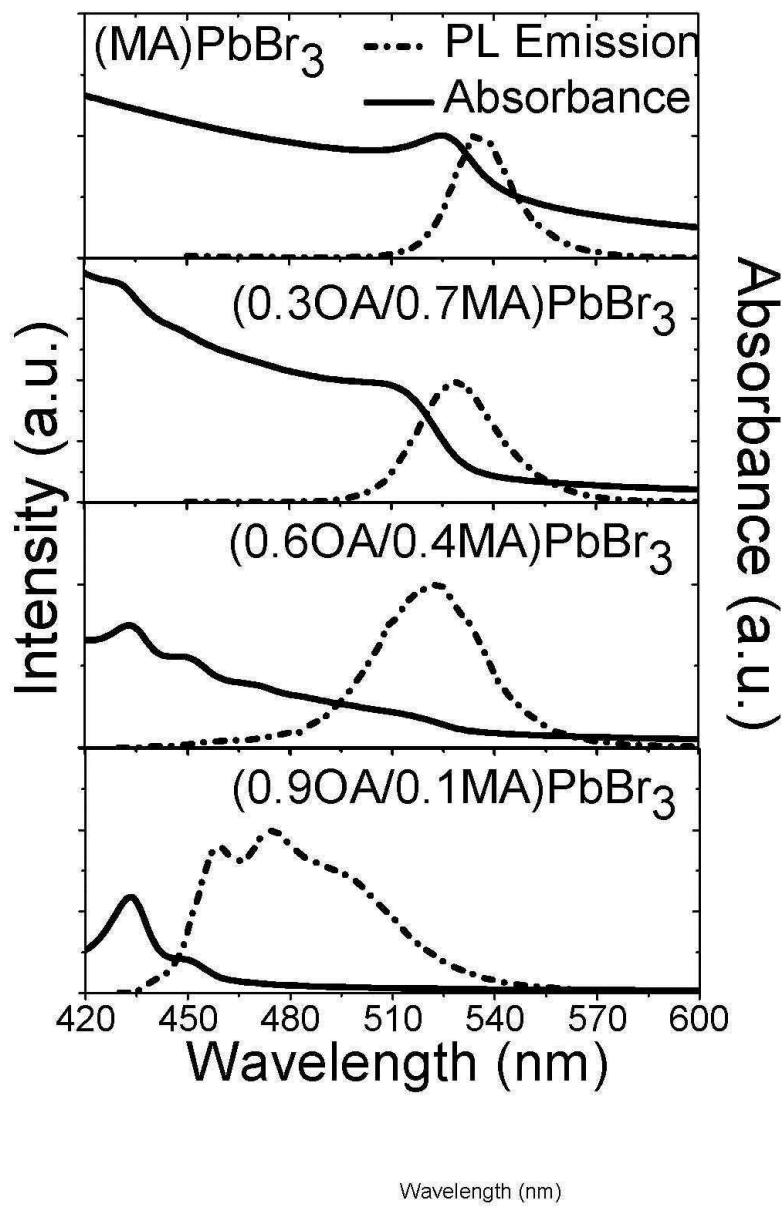
### 도면1



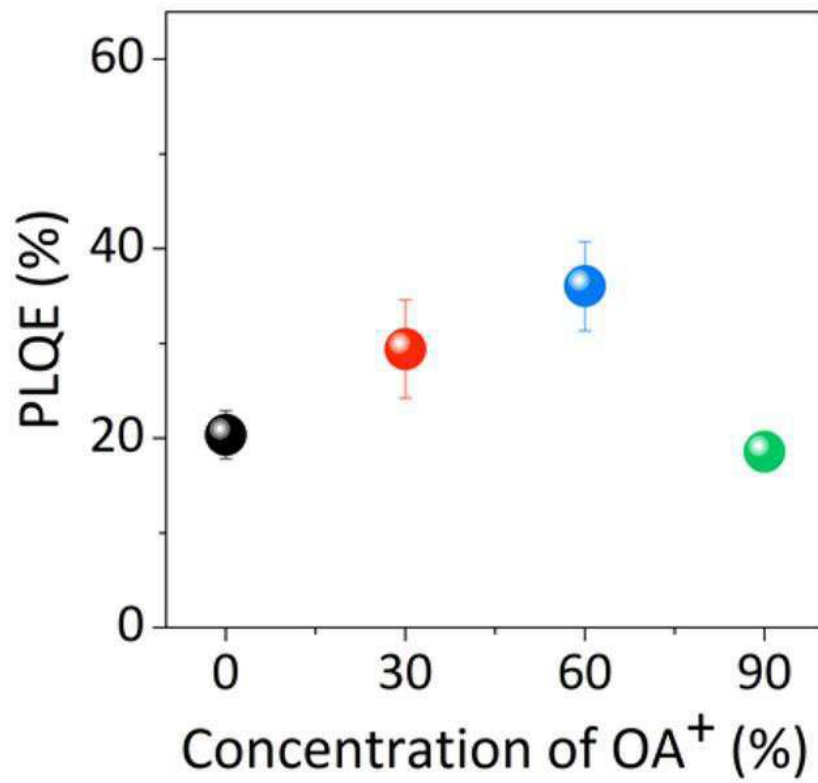
도면2



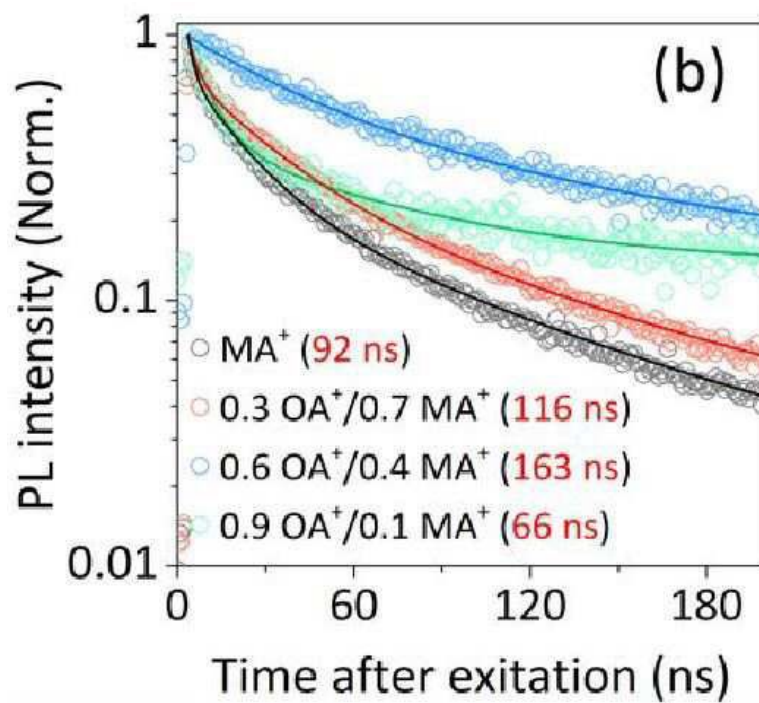
도면3



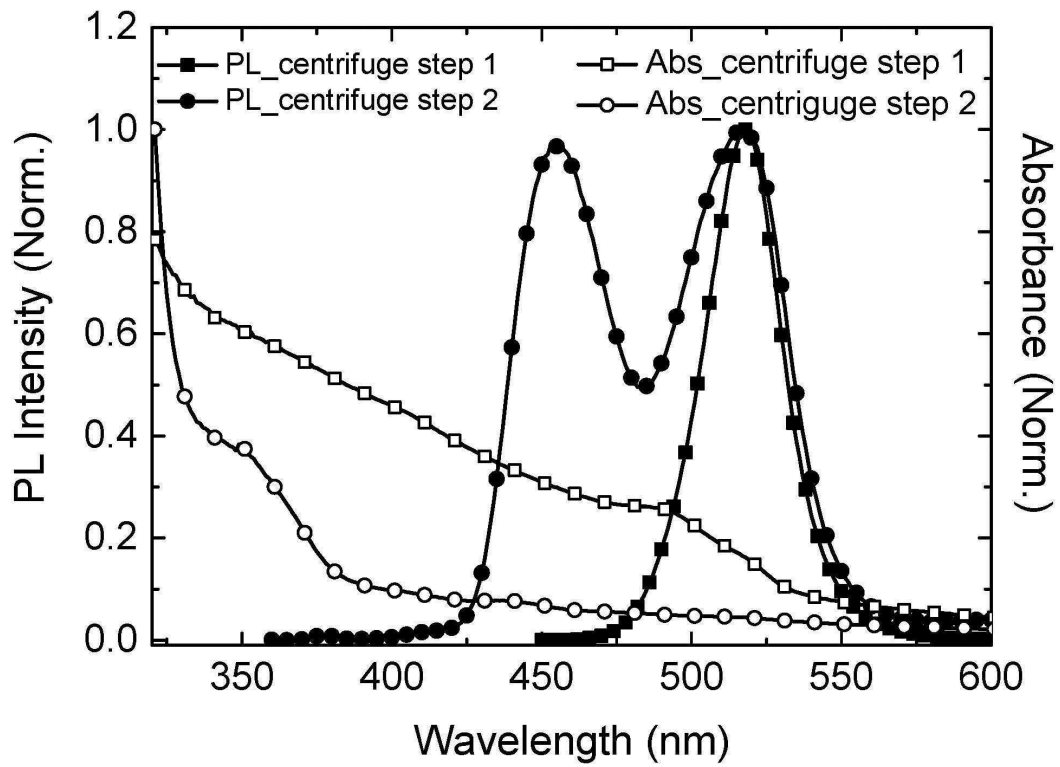
도면4



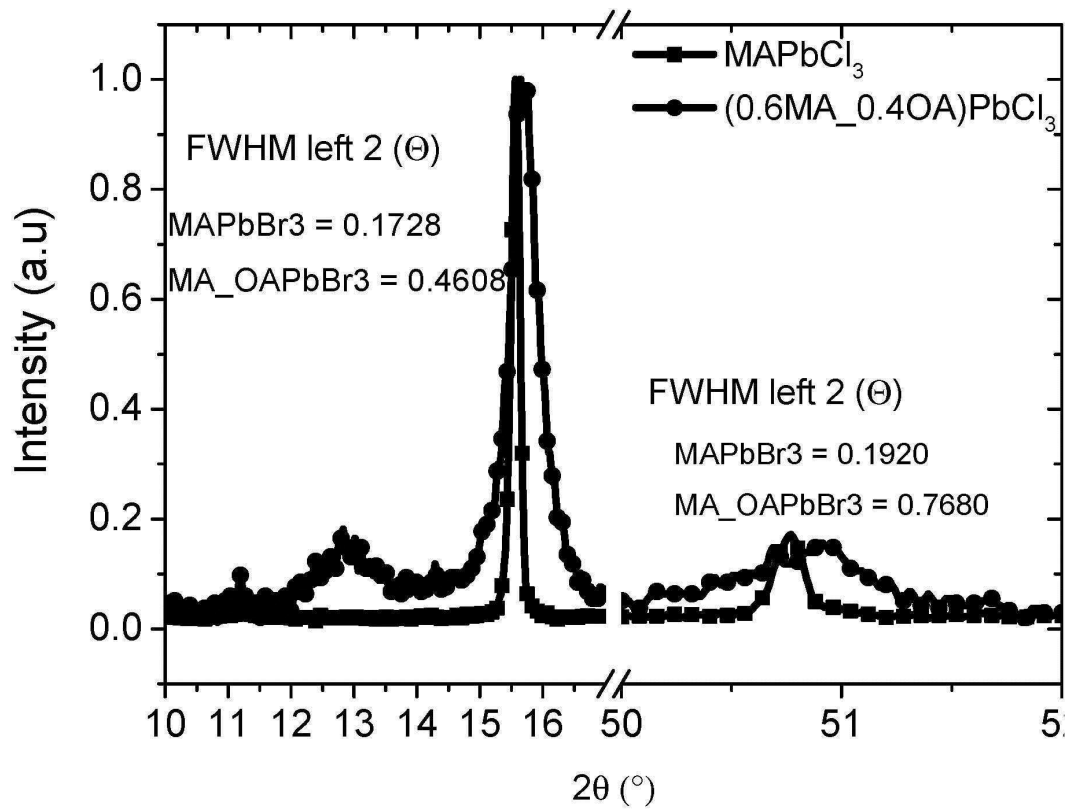
도면5



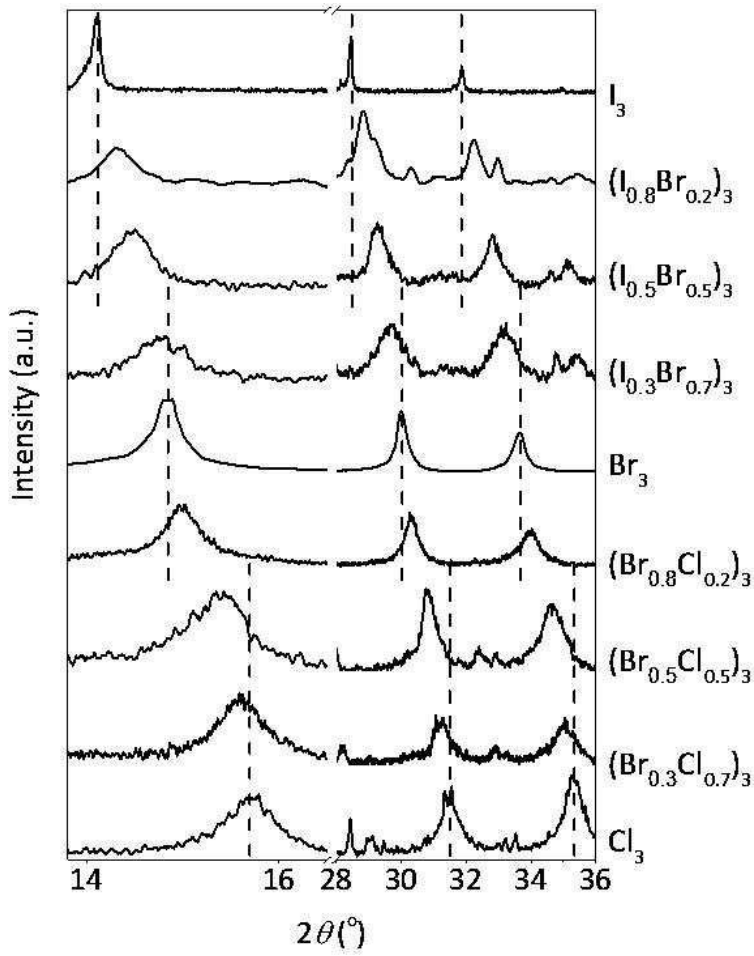
도면6



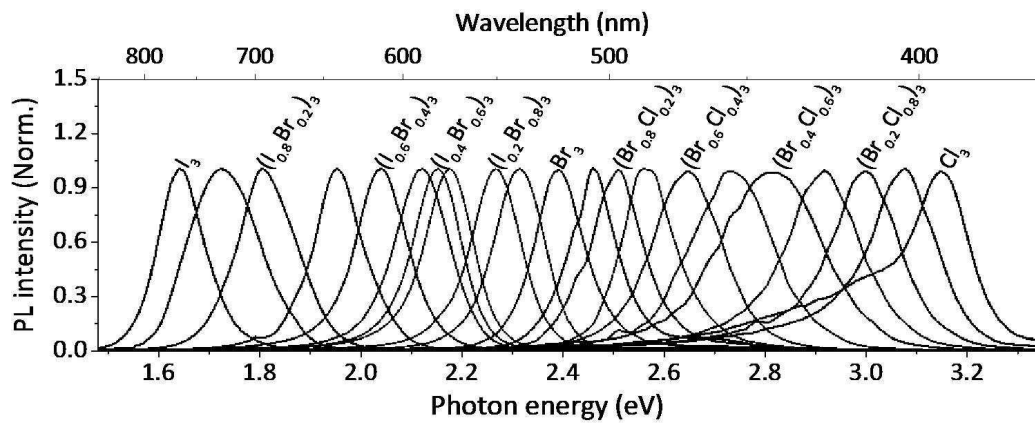
도면7



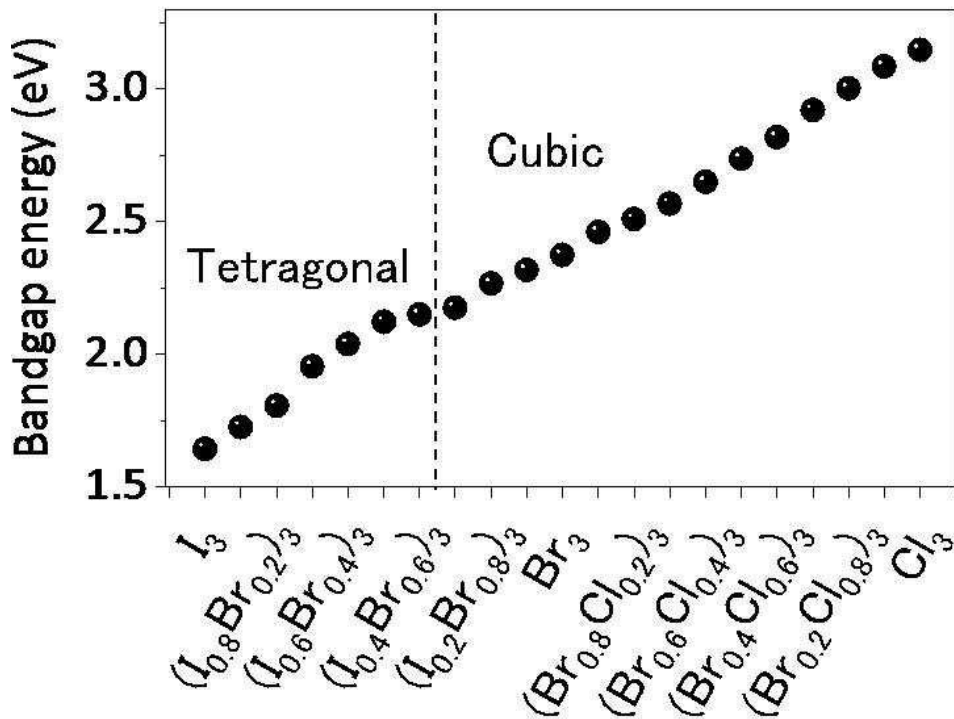
도면8



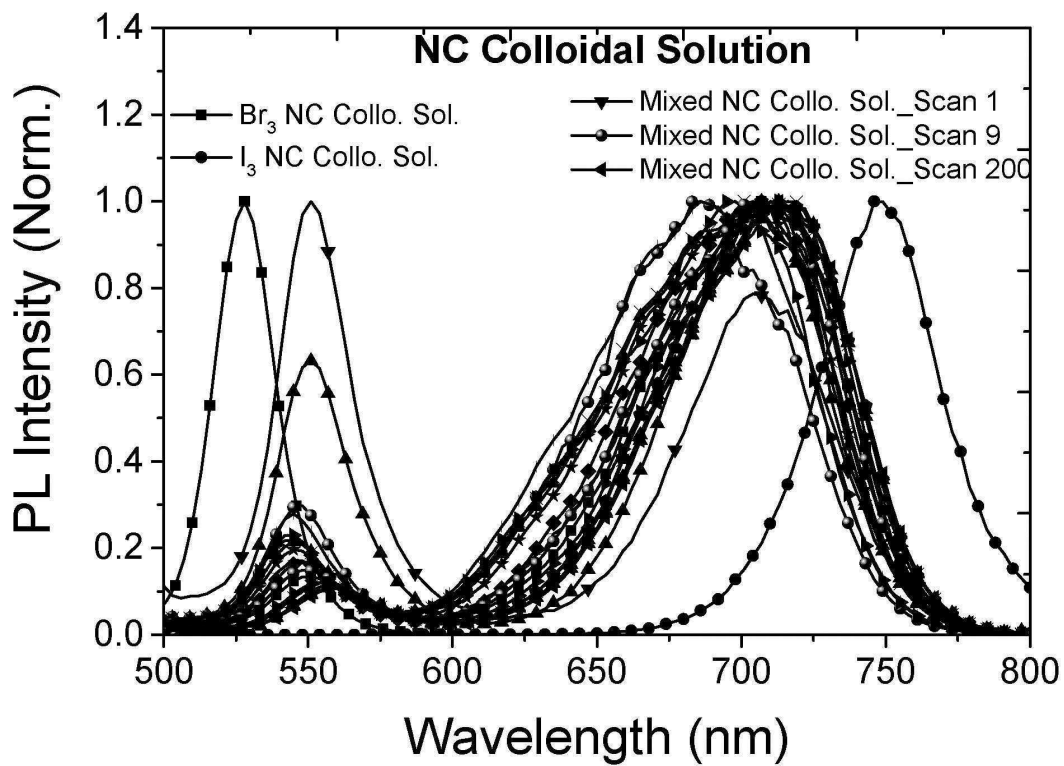
도면9



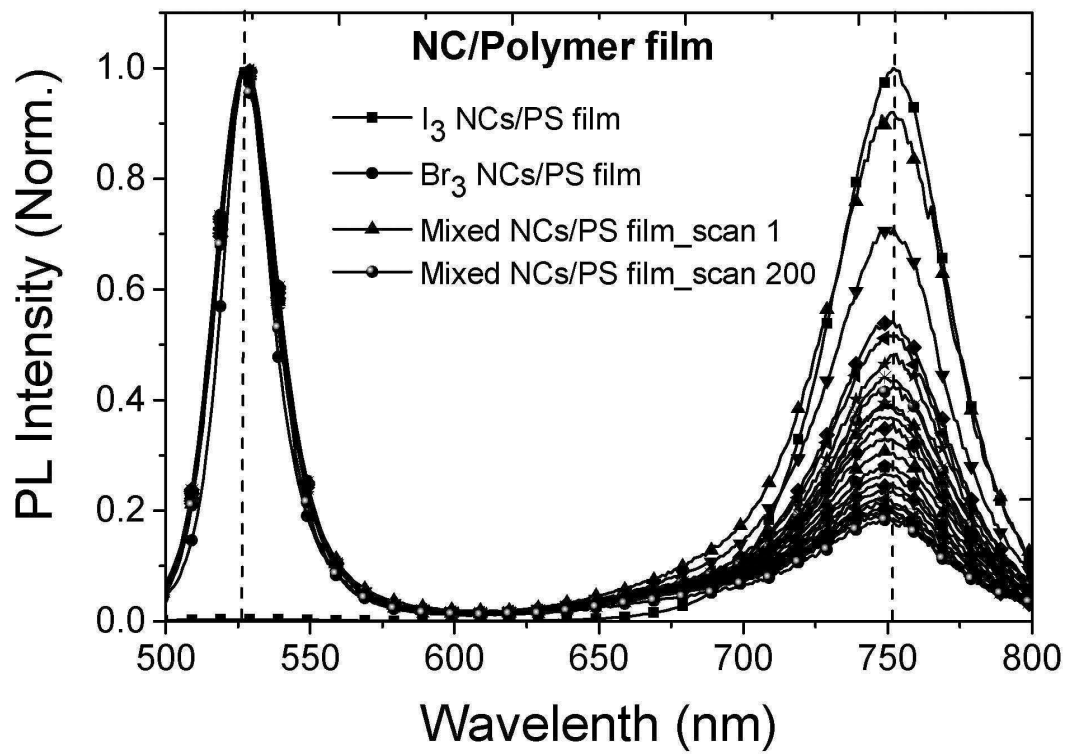
도면10



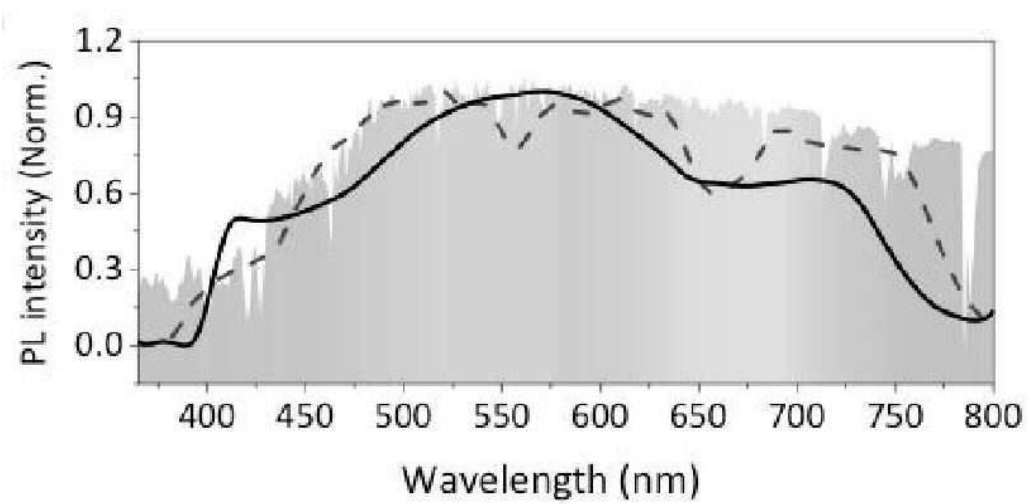
도면11



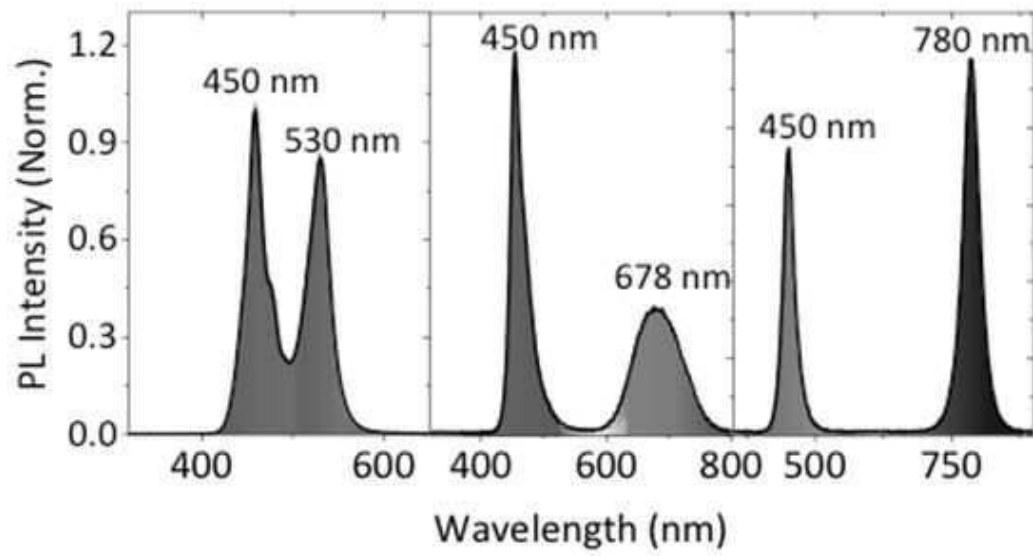
도면12



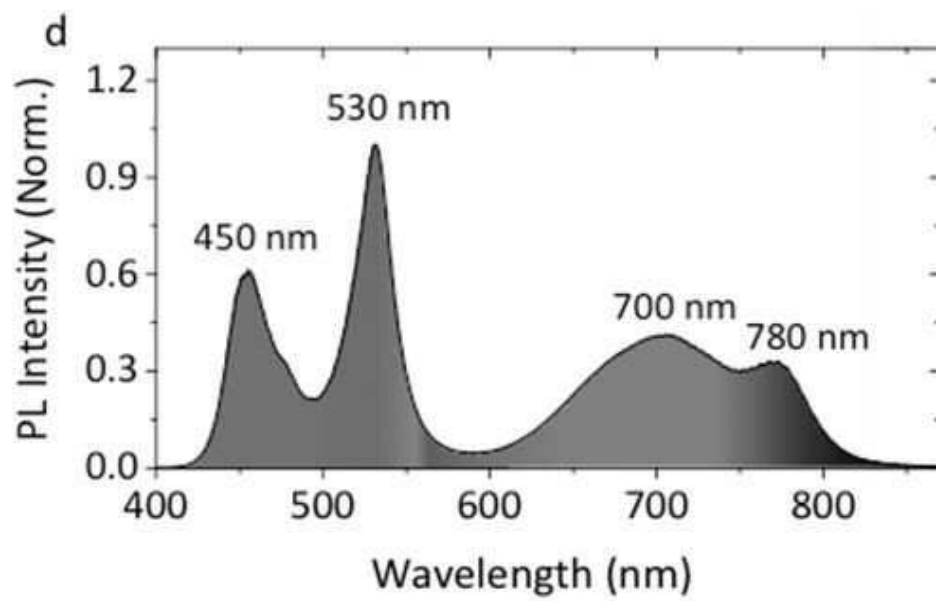
도면13



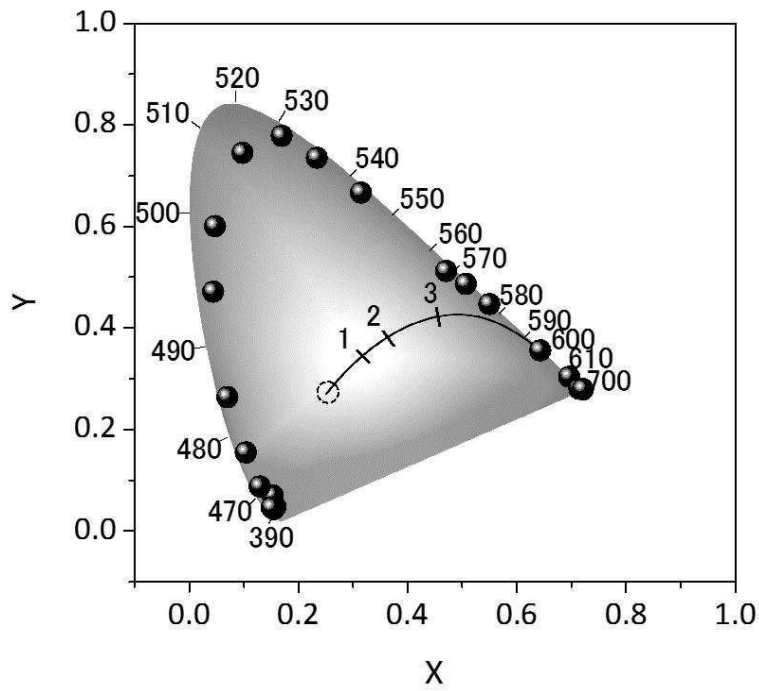
도면14



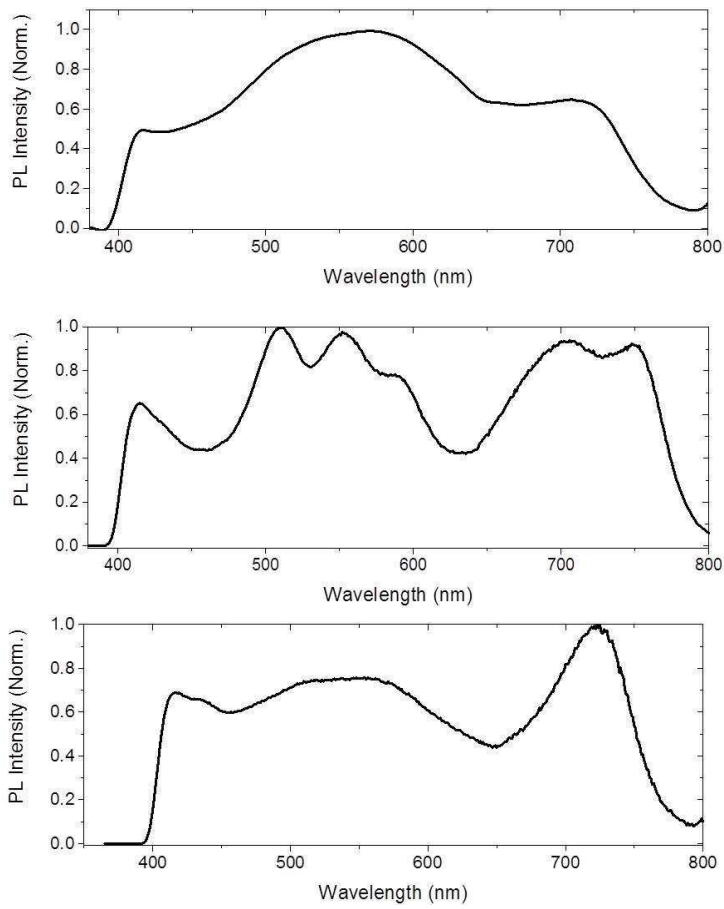
도면15



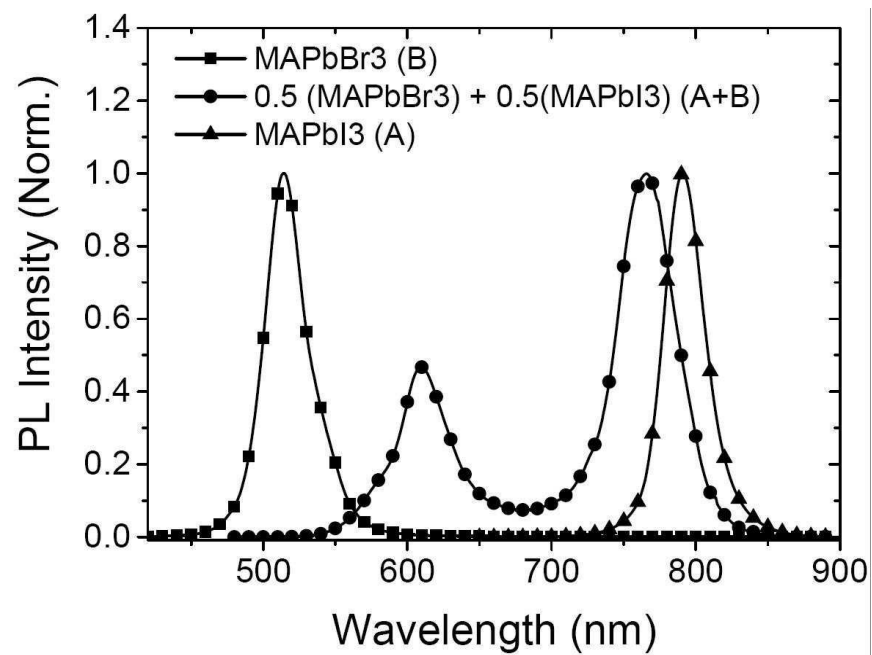
도면16



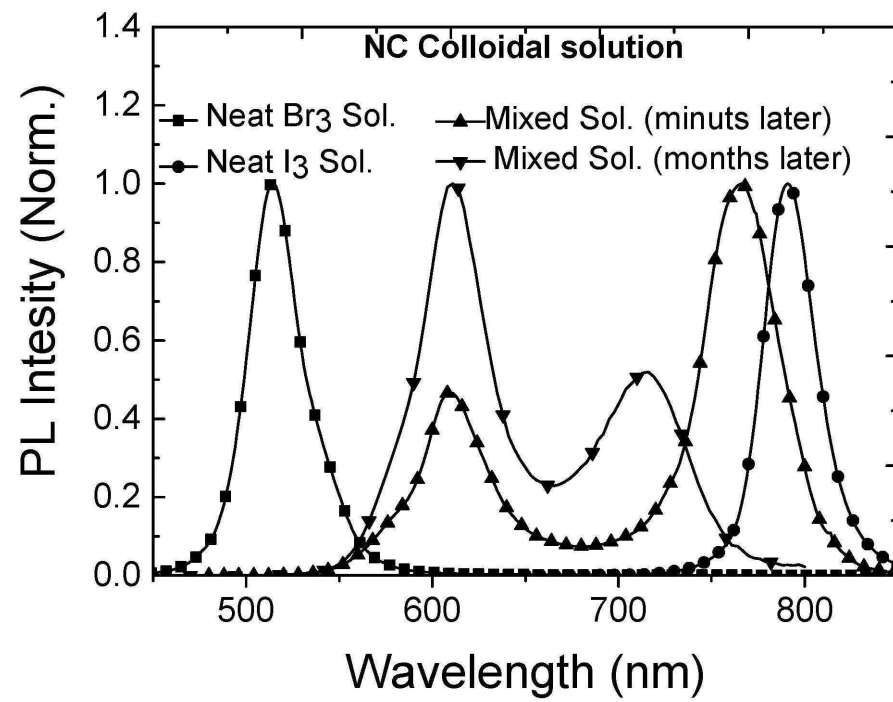
도면17



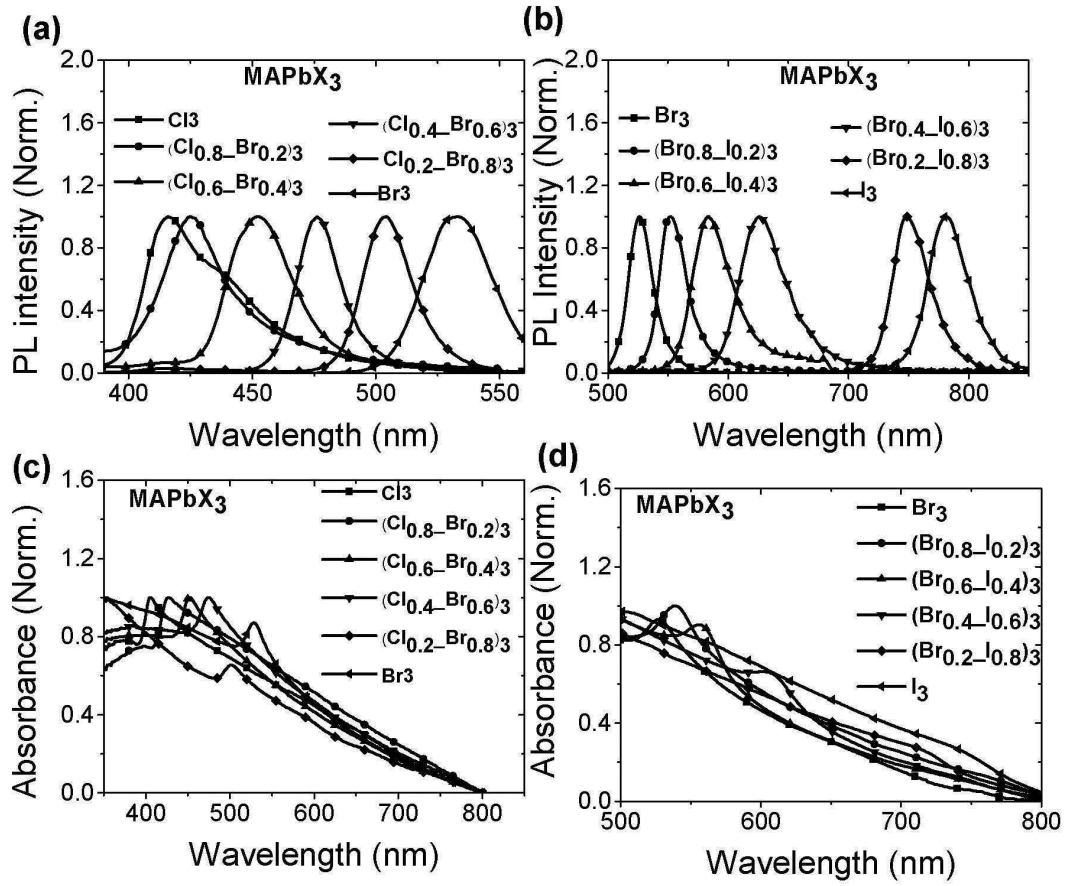
도면18



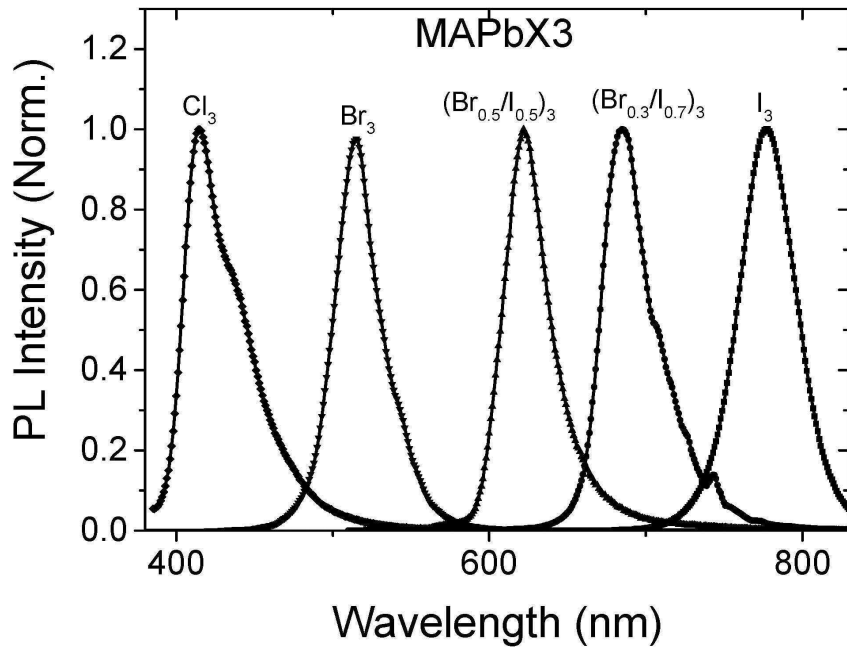
도면19



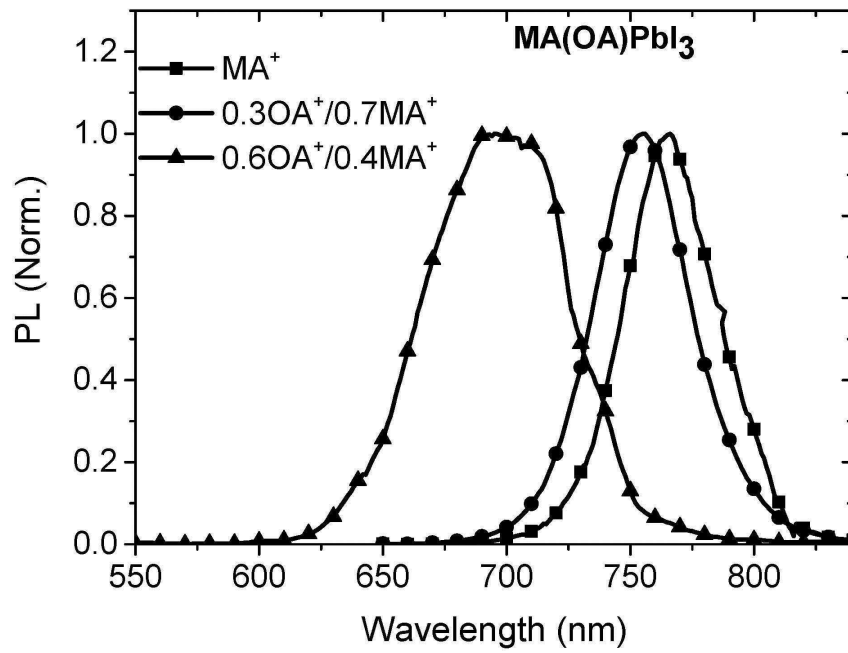
도면20



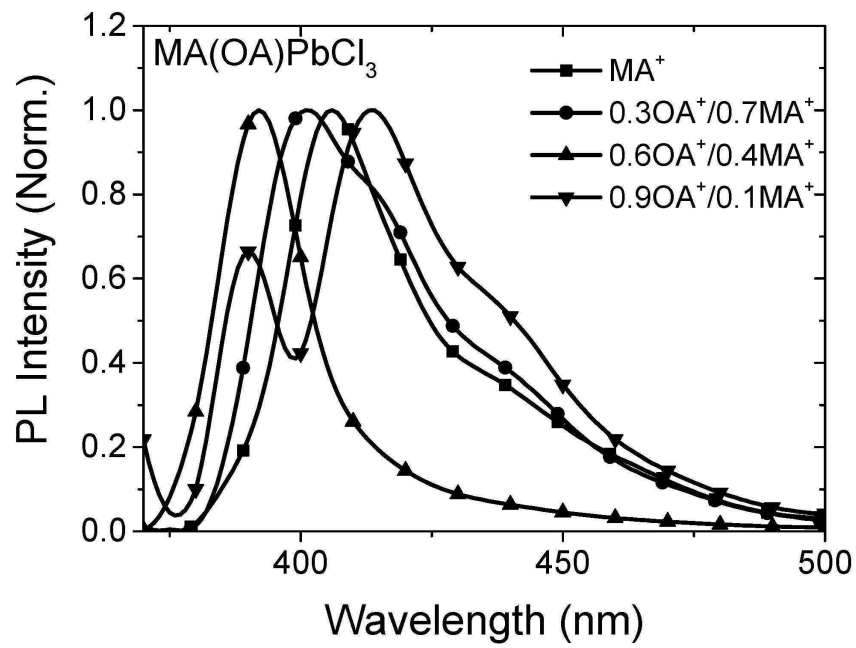
도면21



도면22



도면23



|                |                                                                                       |         |            |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 基质整合的有机 - 无机金属卤化物钙钛矿纳米粒子                                                              |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">KR1020180074662A</a>                                                      | 公开(公告)日 | 2018-07-03 |
| 申请号            | KR1020187005816                                                                       | 申请日     | 2016-07-27 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 剑桥企业有限公司                                                                              |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 剑桥企业有限公司                                                                              |         |            |
| [标]发明人         | PATHAK SANDEEP<br>파탁산딕<br>SNAITH HENRY JAMES<br>스나이드헨리제임스<br>FRIEND RICHARD<br>프렌드리처드 |         |            |
| 发明人            | 파탁,산딕<br>스나이드,헨리제임스<br>프렌드,리처드                                                        |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/66 H01L33/50                                                                   |         |            |
| CPC分类号         | C09K11/664 H01L33/502 H01L33/504 C09K11/06 H01L33/0075                                |         |            |
| 代理人(译)         | 박상열<br>我是最好的                                                                          |         |            |
| 优先权            | 2015013272 2015-07-28 GB                                                              |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                             |         |            |

#### 摘要(译)

本发明提供一种发光装置，其中，所述发光装置包含含有所述第一多个纳米粒子和所述第二多个第二结晶化合物的纳米粒子。第一决定化合物和第二结晶化合物是化学式[A] a [M] b [X] c的不同化合物；[A]为至少一个阳离子，[M]为至少一种金属或半金属（准金属）阳离子，[X]为至少一个阴离子，a为1~6的整数，b为这里，1至6的整数，并且，c是包含发光材料的1至18的整数，是至少一种基质材料，并且第一决定化合物在基质材料内排列，包括光源和发光材料。此外，本发明提供并且，c是1至18的整数磷，并且作为荧光体的发光材料的用途，b为1~6的整数，包含第一多个纳米粒子的纳米粒子和（ii）第二多个的第二结晶化合物。第一决定化合物和第二结晶化合物是化学式[A] a [M] b [X] c的不同化合物；[A]为至少一种阳离子，[M]为至少一种金属或半金属阳离子，[X]为至少一种阴离子，此处a为包含发光材料的1至6的整数，至少一种基质材料和（i）布置在至少一种基质材料内的第一决定化合物，发光材料用作发光器件中的磷光体。此外，发光材料的制造方法和制造包括荧光体的发光元件的方法是书面。

