



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월21일
(11) 등록번호 10-1746297
(24) 등록일자 2017년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/08 (2006.01) C01G 1/06 (2006.01)
H01L 33/50 (2010.01) H05B 33/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/08 (2013.01)
C01G 1/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0156179
(22) 출원일자 2015년11월06일
심사청구일자 2015년11월06일
(65) 공개번호 10-2016-0055094
(43) 공개일자 2016년05월17일
(30) 우선권주장
1020140153974 2014년11월06일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003309308 A
KR1020010015084 A
KR1020080040632 A
US20040095658 A1

(73) 특허권자
포항공과대학교 산학협력단
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)
(72) 발명자
이태우
경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 9동 1303호 (지곡동, 교수아파트)
임상혁
경기도 화성시 동탄반석로 16, 635동 402호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 16 항

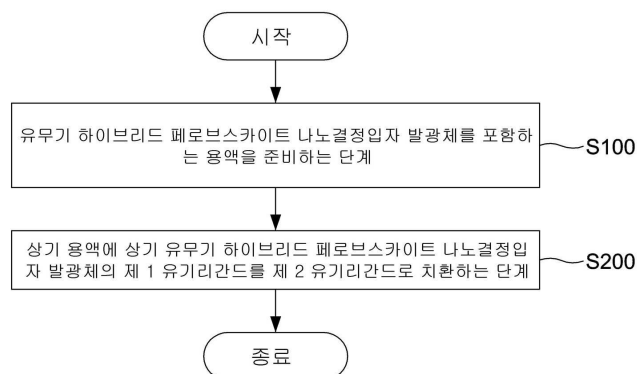
심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 유기 리간드가 치환된 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법, 이에 의해 제조된 나노결정입자 발광체 및 이를 이용한 발광소자

(57) 요약

유기 리간드가 치환된 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법, 이에 의해 제조된 발광체 및 이를 이용한 발광소자를 제공한다. 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법은 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조 및 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조를 둘러싸는 복수개의 제1 유기리간드들을 포함하는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 포함하는 용액을 준비하는 단계 및 상기 용액에 상기 제1 유기리간드보다 길이가 짧거나 폐닐기 또는 불소기를 포함하는 제2 유기리간드를 첨가하여 상기 제1 유기리간드를 상기 제2 유기리간드로 치환하는 단계를 포함할 수 있다. 따라서, 리간드 치환을 통해 나노결정구조 안으로 에너지 전이 혹은 전하 주입을 보다 증가시켜 발광 효율을 보다 증가시킬 뿐만 아니라 소수성 리간드에 의해 내구성-안정성도 증가시킬 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01L 33/50 (2013.01)

H05B 33/14 (2013.01)

(72) 발명자

김영훈

대전광역시 대덕구 계족로608번길 17 (법동)

조힘찬

대구광역시 달서구 상화로 86, 204동 303호

명세서

청구범위

청구항 1

유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조 및 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조 표면을 둘러싸는 복수개의 제1 유기리간드들을 포함하는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 포함하는 용액을 준비하는 단계;

상기 용액에 상기 제1 유기리간드보다 길이가 짧거나 페닐기 또는 불소기를 포함하는 제2 유기리간드를 첨가하는 단계; 및

상기 제1 유기리간드를 상기 제2 유기리간드로 치환하는 단계를 포함하는 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 유기리간드 및 상기 제2 유기리간드는 알킬할라이드를 포함하고,

상기 용액 내에서 상기 제2 유기리간드의 할로젠 이온의 크기는 상기 제1 유기리간드의 할로젠 이온의 크기보다 큰 것인, 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유무기 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 1 nm 내지 900 nm 이하인 것을 특징으로 하는 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 밴드갭 에너지는 입자크기에 의해서 의존하지 않고 결정의 구조에 의해서 결정되는 것을 특징으로 하는 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 포함하는 용액을 준비하는 단계는,

양성자성 용매에 유무기 하이브리드 페로브스카이트가 녹아있는 제1 용액 및 비양성자성 용매에 알킬 할라이드 계면활성제가 녹아있는 제2 용액을 준비하는 단계; 및

상기 제1 용액을 상기 제2 용액에 섞어 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 형성하는 단계를 포함하는, 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 ABX_3 , A_2BX_4 , ABX_4 또는 $A_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (n 은 2 내지 6사이의 정수)의 구조를 포함하고,

상기 A는 유기암모늄이고, 상기 B는 금속물질이고, 상기 X는 할로젠 원소인,

유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 A는 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_n$, $((\text{C}_x\text{H}_{2x+1})_n\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_n$, $(\text{RNH}_3)_2$, $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2$, (CF_3NH_3) , $(\text{CF}_3\text{NH}_3)_n$, $((\text{C}_x\text{F}_{2x+1})_n\text{NH}_3)_2(\text{CF}_3\text{NH}_3)_n$, $((\text{C}_x\text{F}_{2x+1})_n\text{NH}_3)_2$ 또는 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{NH}_3)_2$ 이고 (n 은 1이상인 정수, x 는 1이상인 정수),

상기 B는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi, Po, 또는 이들의 조합이고,

상기 X는 Cl, Br, I 또는 이들의 조합인,

유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조된 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체는 유기 용매에 분산이 가능한 것을 특징으로 하는 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 유기 용매는 양성자성 용매 또는 극성 비양성자성 용매를 포함하고,

상기 극성 비양성자성 용매는 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide), 감마 부티로락톤(gamma butyrolactone), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide), 다이클로로에틸렌, 트라이클로로에틸렌, 클로로포름, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 스타이렌, 자일렌, 톨루엔 및 사이클로헥센으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 것이고,

상기 양성자성 용매는 이소프로필알콜을 포함하는 것인, 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체.

청구항 11

제1 전극;

제2 전극; 및

상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 위치하되, 제8항의 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 포함하는 발광층을 포함하는 발광소자.

청구항 12

무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정구조 및 상기 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정구조 표면을 둘러싸는 복수개의 제1 유기리간드들을 포함하는 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 포함하는 용액을 준비하는 단계; 및

상기 용액에 상기 제1 유기리간드보다 길이가 짧거나 페닐기 또는 불소기를 포함하는 제2 유기리간드를 첨가하여 상기 제1 유기리간드를 상기 제2 유기리간드로 치환하는 단계를 포함하는 유기 리간드가 치환된 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 제1 유기리간드 및 상기 제2 유기리간드는 알킬할라이드를 포함하고,

상기 용액 내에서 상기 제2 유기리간드의 할로젠 이온의 크기는 상기 제1 유기리간드의 할로젠 이온의 크기보다 큰 것인, 유기 리간드가 치환된 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 무기금속할라이드 페로브스카이트는 ABX_3 , A_2BX_4 , ABX_4 또는 $A_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (n 은 2 내지 6사이의 정수)의 구조를 포함하고,

상기 A는 알칼리금속이고, 상기 B는 금속물질이고, 상기 X는 할로젠 원소인,

유기 리간드가 치환된 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 A는 Na, K, Rb, Cs 또는 Fr이고,

상기 B는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi, Po, 또는 이들의 조합이고,

상기 X는 Cl, Br, I 또는 이들의 조합인,

유기 리간드가 치환된 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법.

청구항 16

제1 전극;

제2 전극; 및

상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 위치하되, 제8항의 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 포함하는 광활성층을 포함하는 태양전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발광체 및 이를 이용한 발광소자에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법, 이에 의해 제조된 나노결정입자 발광체 및 이를 이용한 발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 디스플레이 시장의 메가 트렌드는 기존의 고효율 고휘상도 지향의 디스플레이에 더 나아가서 고색순도 천연색 구현을 지향하는 감성화질 디스플레이로 이동하고 있다. 이러한 관점에서 현재 유기 발광체 기반 유기 발광 다이오드 (OLED) 소자가 비약적인 발전을 이루었고 색순도가 향상된 무기 양자점 LED가 다른 대안으로 활발히 연구 개발되고 있다. 그러나, 유기 발광체와 무기 양자점 발광체 모두 재료적인 측면에서 본질적인 한계를 가지고 있다.

[0003] 기존의 유기 발광체는 효율이 높다는 장점은 있지만, 스펙트럼이 넓어서 색순도가 좋지 않다. 무기 양자점 발광체는 색순도가 좋다고 알려져 왔지만, 양자 사이즈 효과에 의한 발광이기 때문에 Blue 쪽으로 갈수록 양자점 크기가 균일하도록 제어하기가 어려워서 색순도가 떨어지는 문제점이 존재한다. 더욱이 무기 양자점은 매우 깊은 가전자대 (valence band)를 가지고 있어, 유기 정공 주입층에서의 정공주입 장벽이 매우 커 정공주입이 어렵다는 문제점이 존재한다. 또한 두 가지 발광체는 고가라는 단점이 있다. 따라서 이러한 유기와 무기 발광체의

단점을 보완하고 장점을 유지하는 새로운 방식의 유/무기 하이브리드 발광체가 필요하다.

- [0004] 유무기 하이브리드 소재는 제조 비용이 저렴하고, 제조 및 소자 제작 공정이 간단하며, 광학적, 전기적 성질을 조절하기 쉬운 유기 소재의 장점과 높은 전하 이동도 및 기계적, 열적 안정성을 가지는 무기 소재의 장점을 모두 가질 수 있어 학문적, 산업적으로 각광받고 있다.
- [0005] 그 중, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 소재는 높은 색순도를 가지고, 색 조절이 간단하며 합성 비용이 저렴하기 때문에 발광체로서의 발전 가능성이 매우 크다. 높은 색순도는 무기물의 2차원 평면(2D plane)이 유기물의 2차원 평면(2D plane) 사이에 끼어 있는 층상 구조를 가지고 있고, 무기물(inorganic)과 유기물(organic)의 유전율 차이가 크기 때문에 ($\epsilon_{\text{organic}} \approx 2.4$, $\epsilon_{\text{inorganic}} \approx 6.1$) 엑시톤이 무기층에 속박되고, 따라서 높은 색순도(Full width at half maximum (FWHM) ≈ 20 nm)를 가지기 때문에 형성된다.
- [0006] 종래 페로브스카이트 구조(ABX_3)를 가지는 물질은 무기금속산화물이다.
- [0007] 이러한 무기금속산화물은 일반적으로 산화물(oxide)로서, A, B site에 서로 다른 크기를 가지는 Ti, Sr, Ca, Cs, Ba, Y, Gd, La, Fe, Mn 등의 금속(알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속 및 란타넘 족 등) 양이온들이 위치하고 X site에는 산소(oxygen) 음이온이 위치하고, B site의 금속 양이온들이 X site의 oxygen 음이온들과 6-fold coordination의 corner-sharing octahedron 형태로서 결합되어 있는 물질이다. 그 예로서, SrFeO_3 , LaMnO_3 , CaFeO_3 등이 있다.
- [0008] 이에 반해, 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 ABX_3 구조에서 A site에 유기 암모늄(RNH_3) 양이온이 위치하게 되고, X site에는 halides(Cl, Br, I)가 위치하게 되어 유기 금속 할라이드 페로브스카이트 재료를 형성하게 되므로 그 조성이 무기금속산화물 페로브스카이트 재료와는 완전히 다르다.
- [0009] 또한, 이러한 구성 물질의 차이에 따라 물질의 특성도 달라지게 된다. 무기금속산화물 페로브스카이트는 대표적으로 초전도성(superconductivity), 강유전성(ferroelectricity), 거대한 자기저항(colossal magnetoresistance) 등의 특성을 보이며, 따라서 일반적으로 센서 및 연료 전지, 메모리 소자 등에 응용되어 연구가 진행되어 왔다. 그 예로, yttrium barium copper oxide는 oxygen contents에 따라 초전도성(superconducting) 또는 절연(insulating) 특성을 지니게 된다.
- [0010] 반면, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 (혹은 유기금속 할라이드 페로브스카이트)는 유기평면 (혹은 알칼리금속평면)과 무기평면이 교대로 적층이 되어 있어 라멜라 구조와 유사하여 무기평면 내에 엑시톤의 속박이 가능하기 때문에, 본질적으로 물질의 사이즈보다는 결정구조 자체에 의해서 매우 높은 색순도의 빛을 발광하는 이상적인 발광체가 될 수 있다.
- [0011] 만약, 유무기 하이브리드 페로브스카이트라도, 유기 암모늄이 중심금속과 할로젠 결정구조(BX_3)보다 밴드갭이 작은 발색단(chromophore)(주로 공액구조를 포함함)을 포함하는 경우에는 발광이 유기 암모늄에서 발생하기 때문에 높은 색순도의 빛을 내지 못하여 발광 스펙트럼의 반치폭이 50 nm보다 넓어져서 발광층으로서 적합하지 않게 된다. 그러므로 이런 경우 본 특허에서 강조하는 고색순도 발광체에는 매우 적합하지 않다. 그러므로, 고색순도 발광체를 만들기 위해서는 유기 암모늄이 발색단을 포함하지 않고 발광이 중심금속-할로젠 원소로 구성되어 있는 무기물 격자에서 일어나게 하는 것이 중요하다. 즉, 본 특허는 무기물 격자에서 발광이 일어나는 고색순도 고효율의 발광체 개발에 초점을 맞추고 있다. 예를 들어, 대한민국 공개특허 제10-2001-0015084호(2001.02.26.)에서는 염료-함유 유기-무기 혼성 물질을 입자가 아닌 박막형태로 형성하여 발광층으로 이용하는 전자발광소자에 대하여 개시되어 있지만 페로브스카이트 격자구조에서 발광이 나오는 것이 아니다.
- [0012] 그러나 유/무기 하이브리드 페로브스카이트는 작은 엑시톤 결합 에너지를 가지기 때문에, 저온에서는 발광이 가능하나 상온에서는 열적 이온화 및 전하 운반체의 비편재화에 의해서 엑시톤이 발광으로 가지 못하고 자유 전하로 분리되어 소멸되는 근본적인 문제가 있다. 또한, 자유 전하가 다시 재결합하여 엑시톤을 형성할 때 엑시톤이 주변의 높은 전도성을 가지는 층에 의해 소멸되어 발광이 일어나지 못하는 문제가 있다. 그러므로 유/무기 하이브리드 페로브스카이트 기반 LED의 발광 효율 및 휘도를 높이기 위해서는 엑시톤의 퀸칭(quenching)을 막는 것이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 열적 이온화, 전하 운반체의 비편재화 및 엑시톤의 켄칭을 방지하도록 유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 무기금속할라이드 페로브스카이트를 박막 대신 나노결정으로 합성하여 발광 효율 및 내구성-안정성이 향상된 나노결정입자 발광체 및 이를 이용한 발광소자를 제공함에 있다.

[0014] 나아가, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정구조를 감싸고 있는 유기 리간드를 길이가 짧은 리간드로 치환하거나 페닐기 혹은 불소기를 포함하고 있는 리간드로 치환하여 발광 효율이 보다 향상된 나노결정입자 발광체 및 이를 이용한 발광소자를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법을 제공한다. 상기 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법은 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조 및 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조를 둘러싸는 복수개의 제1 유기리간드들을 포함하는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 포함하는 용액을 준비하는 단계 및 상기 용액에 상기 제1 유기리간드보다 길이가 짧거나 페닐기 또는 불소기를 포함하는 제2 유기리간드를 첨가하여 상기 제1 유기리간드를 상기 제2 유기리간드로 치환하는 단계를 포함할 수 있다.

[0016] 또한, 상기 제1 유기리간드 및 상기 제2 유기리간드는 알킬할라이드를 포함하고, 상기 제2 유기리간드의 할로겐 원소는 상기 제1 유기리간드의 할로겐원소보다 상기 유무기 페로브스카이트 나노결정구조의 중심 금속과의 친화력이 높은 원소인 것을 특징으로 한다.

[0017] 또한, 상기 유무기 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 1 nm 내지 900 nm 이하인 것을 특징으로 한다.

[0018] 또한, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 밴드갭 에너지는 입자크기에 의해서 의존하지 않고 결정의 구조에 의해서 결정되는 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 포함하는 용액을 준비하는 단계는, 양성자성 용매에 유무기 하이브리드 페로브스카이트가 녹아있는 제1 용액 및 비양성자성 용매에 알킬 할라이드 계면활성제가 녹아있는 제2 용액을 준비하는 단계; 및 상기 제1 용액을 상기 제2 용액에 섞어 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0020] 또한, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 ABX_3 , A_2BX_4 , ABX_4 또는 $A_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (n 은 2 내지 6사이의 정수)의 구조이고, 상기 A는 유기암모늄이고, 상기 B는 금속물질을, 상기 X는 할로겐 원소일 수 있다. 이때의 상기 A는 $(CH_3NH_3)_n$, $((C_xH_{2x+1})_nNH_3)_2(CH_3NH_3)_n$, $(RNH_3)_2$, $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2$, $(CF_3NH_3)_n$, $(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2$ 또는 $(C_nF_{2n+1}NH_3)_2$ 이고 (n 은 1이상인 정수, x 는 1이상인 정수), 상기 B는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi, Po, 또는 이들의 조합이고, 상기 X는 Cl, Br, I 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0021] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 제공한다. 이러한 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체는 상술한 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

[0022] 상기 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체는 유기 용매에 분산이 가능한 것을 특징으로 한다.

상기 유기 용매는 양성자성 용매 또는 극성 비양성자성 용매를 포함하고,

[0023] 상기 극성 비양성자성 용매는, 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide), 감마 부티로락톤(gamma butyrolactone), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide), 다이클로로에틸렌, 트라이클로로에틸렌, 클로로포름, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 스타이렌, 자일렌, 톨루엔 및 사이클로헥센으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 것이고, 상기 양성자성 용매는 이소프로필알코올을 포함하는 것일 수 있다.

[0024] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 발광소자를 제공한다. 이러한 발광소자는 제1 전극, 제2 전극 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 위치하되, 상술한 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 포함하는 발광층을 포함할 수 있다.

- [0025] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 유기 리간드가 치환된 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법을 제공한다. 유기 리간드가 치환된 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법은 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정구조 및 상기 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정구조 표면을 둘러싸는 복수개의 제1 유기리간드들을 포함하는 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 포함하는 용액을 준비하는 단계 및 상기 용액에 상기 제1 유기리간드보다 길이가 짧거나 페닐기 또는 불소기를 포함하는 제2 유기리간드를 첨가하여 상기 제1 유기리간드를 상기 제2 유기리간드로 치환하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 태양전지를 제공한다. 이러한 태양전지는 제1 전극, 제2 전극 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 위치하되, 상술한 유기 리간드가 치환된 페로브스카이트 나노결정입자를 포함하는 광활성층을 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 제1 유기리간드 및 상기 제2 유기리간드는 알킬할라이드를 포함하고, 상기 제2 유기리간드의 할로겐원소는 상기 제1 유기리간드의 할로겐원소보다 상기 유무기 페로브스카이트 나노결정구조의 중심 금속과의 친화력이 높은 원소인 것을 특징으로 한다.
- [0028] 상기 무기금속할라이드 페로브스카이트는 ABX_3 , A_2BX_4 , ABX_4 또는 $A_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (n은 2 내지 6사이의 정수)의 구조를 포함하고, 상기 A는 알칼리금속이고, 상기 B는 금속물질이고, 상기 X는 할로겐 원소일 수 있다.
- [0029] 이때의 상기 A는 Na, K, Rb, Cs 또는 Fr이고, 상기 B는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi, Po, 또는 이들의 조합이고, 상기 X는 Cl, Br, I 또는 이들의 조합일 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 따른 유/무기 하이브리드 페로브스카이트 (혹은 유기금속 할라이드 페로브스카이트) 나노결정구조를 포함하는 나노결정입자 발광체는 나노결정입자 발광체 안에 FCC와 BCC를 합친 결정구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트가 형성되며, 유기평면과 무기평면이 교대로 적층이 되어있는 라멜라 구조를 형성하고 있으며, 무기평면에 엑시톤이 구속되어 높은 색순도를 낼 수 있다.
- [0031] 또한, 900 nm 크기 이내의 나노결정구조 안에서 엑시톤 확산거리(exciton diffusion length)가 감소할 뿐만 아니라 엑시톤 바인딩 에너지(exciton binding energy)가 증가하여 열적 이온화 및 전하 운반체의 비편재화에 의한 엑시톤 소멸을 막아 높은 상온에서 발광 효율을 가질 수 있다.
- [0032] 나아가, ABX_3 구조와 같은 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트에 비하여 A_2BX_4 , ABX_4 또는 $A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ 의 구조와 같은 이차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 나노결정을 합성함으로써, 엑시톤이 구속되는 무기평면 사이의 거리가 증가하여 엑시톤 바인딩 에너지를 증가시켜 발광 효율을 보다 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 및 내구성-안정성을 증가시킬 수 있다.
- [0033] 또한, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 밴드갭 에너지는 입자크기에 의해서 의존하지 않고 결정의 구조에 의해서 결정된다.
- [0034] 또한, 본 발명에 따라 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정구조를 둘러싸는 유기 리간드를 길이가 짧은 리간드로 치환하거나 페닐기 혹은 불소기를 포함하고 있는 리간드로 치환하여 나노결정구조 안으로 에너지 전이(energy transfer) 혹은 전하 주입(charge injection)을 보다 증가시켜 발광 효율을 보다 증가시킬 뿐만 아니라 소수성 리간드에 의해 내구성-안정성도 증가시킬 수 있다.
- [0035] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 나노결정구조의 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법을 나타낸 모식도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 및 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 나타낸 모식도이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법을 나타낸 모식도이다.

도 7은 제조예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 발광체에 자외선을 조사하여 발광 빛을 찍은 형광 이미지이다.

도 8은 제조예 1 및 비교예 1에 따른 발광체의 모식도이다.

도 9는 제조예 1 및 비교예 1에 따른 발광체의 광발광 (photoluminescence) 매트릭스(matrix)를 각각 상온과 저온에서 찍은 이미지이다.

도 10은 제조예 1 및 비교예 1에 따른 발광체의 광발광(photoluminescence)를 찍은 결과 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0038] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다.
- [0039] 층, 영역 또는 기판과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0040] 비록 제1, 제2 등의 용어가 여러 가지 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들을 설명하기 위해 사용될 수 있지만, 이러한 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들은 이러한 용어에 의해 한정되어서는 안 된다는 것을 이해할 것이다.
- [0042] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 페로브스카이트 나노결정구조의 모식도이다.
- [0043] 도 1에는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정 및 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정의 구조를 함께 도시하였다.
- [0044] 도 1을 참조하면, 본 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정은 중심 금속을 가운데에 두고, 면심입방구조(face centered cubic; FCC)로 무기할라이드 물질(X)이 육면체의 모든 표면에 6개가 위치하고, 체심입방구조(body centered cubic; BCC)로 유기 암모늄(organic ammonium, OA)이 육면체의 모든 꼭지점에 8개가 위치한 구조를 형성하고 있다. 이때의 중심 금속의 예로 Pb를 도시하였다.
- [0045] 또한, 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정은 중심 금속을 가운데에 두고, 면심입방구조(face centered cubic; FCC)로 무기할라이드 물질(X)이 육면체의 모든 표면에 6개가 위치하고, 체심입방구조(body centered cubic; BCC)로 알칼리 금속이 육면체의 모든 꼭지점에 8개가 위치한 구조를 형성하고 있다. 이때의 중심 금속의 예로 Pb를 도시하였다.
- [0046] 이때 육면체의 모든 면이 90°를 이루며, 가로길이와 세로길이 및 높이길이가 같은 정육면체(cubic) 구조뿐만 아니라 가로길이와 세로길이는 같으나 높이 길이가 다른 정방정계(tetragonal) 구조를 포함한다.
- [0047] 따라서, 본 발명에 따른 이차원적 구조는 중심 금속을 가운데에 두고, 면심입방구조로 무기할라이드 물질이 육면체의 모든 표면에 6개가 위치하고, 체심입방구조로 유기 암모늄이 육면체의 모든 꼭지점에 8개가 위치한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조로서, 가로길이와 세로길이는 같으나 높이길이가 상기 가로길이 및 세로길이보다 1.5배 이상 긴 구조로 정의한다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법을 설명한다.

- [0050] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- [0051] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법은 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 포함하는 용액을 준비하는 단계(S100) 및 상기 용액에 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체의 제1 유기리간드를 제2 유기리간드로 치환하는 단계(S200)를 포함한다.
- [0052] 보다 구체적으로 설명하면,
- [0053] 먼저, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 포함하는 용액을 준비(S100)한다. 이러한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조 및 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조를 둘러싸는 복수개의 제1 유기리간드들을 포함할 수 있다.
- [0054] 이러한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 포함하는 용액을 준비하는 단계는 이러한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 제조하여 준비하는 단계일 수 있다. 이에 대한 일 제조예로 도 3 내지 도 5를 참조로 설명한다.
- [0055] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- [0056] 도 3을 참조하면, 역 나노-에멀전(Inverse nano-emulsion) 법을 통하여 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 제조할 수 있다.
- [0057] 먼저, 양성자성(protic) 용매에 유무기 하이브리드 페로브스카이트가 녹아있는 제1 용액 및 비양성자성(aprotic) 용매에 알킬 할라이드 계면활성제가 녹아있는 제2 용액을 준비한다(S110).
- 또한, 이때의 용매는 양성자성 용매 또는 극성 비양성자성 용매를 포함하고,
- [0058] 상기 극성 비양성자성 용매는, 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide), 감마 부티로락톤(gamma butyrolactone), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide), 다이클로로에틸렌, 트라이클로로에틸렌, 클로로포름, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 스타이렌, 자일렌, 톨루엔 및 사이클로헥센으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 것이고, 상기 양성자성 용매는 이소프로필알코올을 포함하는 것일 수 있다.
- [0059] 또한, 이때의 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 이차원적인 결정구조 또는 삼차원적인 결정구조를 갖는 물질일 수 있다.
- [0060] 예를 들어, 삼차원적인 결정구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 ABX_3 구조일 수 있다. 또한, 이차원적인 결정구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 ABX_3 , A_2BX_4 , ABX_4 또는 $A_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (n은 2 내지 6사이의 정수)의 구조일 수 있다.
- [0061] 이때의 A는 유기암모늄 물질이고, 상기 B는 금속 물질이고, 상기 X는 할로젠 원소이다.
- [0062] 예를 들어, 상기 A는 $(CH_3NH_3)_n$, $((C_xH_{2x+1})_nNH_3)_2(CH_3NH_3)_n$, $(RNH_3)_2$, $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2$, $(CF_3NH_3)_n$, $(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2$ 또는 $(C_nF_{2n+1}NH_3)_2$ 이고 (n은 1이상인 정수, x는 1이상인 정수), 상기 B는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다. 이때의 희토류 금속은 예컨대 Ge, Sn, Pb, Eu 또는 Yb일 수 있다. 또한, 알칼리 토류 금속은 예컨대, Ca 또는 Sr일 수 있다. 또한, 상기 X는 Cl, Br, I 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0063] 한편, 이러한 페로브스카이트는 AX 및 BX_2 를 일정 비율로 조합하여 준비할 수 있다. 즉, 제1 용액은 양성자성 용매에 AX 및 BX_2 를 일정 비율로 녹여서 형성될 수 있다. 예를 들어, 양성자성 용매에 AX 및 BX_2 를 2:1 비율로 녹여서 A_2BX_3 유무기 하이브리드 페로브스카이트가 녹아있는 제1 용액을 준비할 수 있다.
- [0064] 또한, 이때의 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 삼차원적인 결정구조 보다 이차원적인 결정구조를 갖는 물질을 이용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0065] 이는 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 나노결정으로 형성하는 경우보다 이차원적 구

조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 나노결정으로 형성하는 것이 적층되어 있는 무기평면과 유기평면의 구분을 명확히 하여 유기평면에 의한 무기평면으로의 엑시톤 구속이 더 확실히 되어 엑시톤 바인딩 에너지를 증가시켜 발광 효율을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 및 내구성-안정성을 증가시킬 수 있으며, 더 높은 색순도를 낼 수 있다.

[0066] 또한, 이때의 비양성자성 용매는 다이클로로에틸렌, 트라이클로로에틸렌, 클로로포름, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 스타이렌, 다이메틸포름아마이드, 다이메틸설폭사이드, 자일렌, 톨루엔, 사이클로헥센 또는 이소프로필알콜을 포함할 수 있지만 이것으로 제한되는 것은 아니다.

[0067] 또한, 알킬 할라이드 계면활성제는 alkyl-X의 구조일 수 있다. 이때의 X에 해당하는 할로겐 원소는 Cl, Br 또는 I 등을 포함할 수 있다. 또한, 이때의 alkyl 구조에는 C_nH_{2n+1} 의 구조를 가지는 비고리형 알킬(acyclic alkyl), $C_nH_{2n+1}OH$ 등의 구조를 가지는 일차 알코올(primary alcohol), 이차 알코올(secondary alcohol), 삼차 알코올(tertiary alcohol), alkyl-N의 구조를 가지는 알킬아민(alkylamine) (ex. Hexadecyl amine, 9-Octadecenylamine 1-Amino-9-octadecene ($C_{19}H_{37}N$)), p-치환된 아닐린(p-substituted aniline), 페닐 암모늄(phenyl ammonium) 또는 플루오린 암모늄(fluorine ammonium)을 포함할 수 있지만 이것으로 제한되는 것은 아니다.

[0068] 한편, 알킬 할라이드 계면활성제 대신에 카르복실산 (COOH) 계면활성제를 사용할 수 있다.

[0069] 예를 들어, 계면활성제는 4,4'-아조비스(4-시아노팔레릭 에시드) (4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid)), 아세트 에시드(Acetic acid), 5-마이노살리실릭 에시드 (5-Aminosalicic acid), 아크리릭 에시드 (Acrylic acid), L-아스펜틱 에시드 (L-Aspentic acid), 6-브로헥사노익 에시드 (6-Bromohexanoic acid), 프로모아세트 에시드 (Bromoacetic acid), 다이클로로 아세트 에시드 (Dichloro acetic acid), 에틸렌디아민테트라아세트 에시드 (Ethylenediaminetetraacetic acid), 이소부티릭 에시드 (Isobutyric acid), 이타코닉 에시드 (Itaconic acid), 말레익 에시드 (Maleic acid), r-말레이미도부티릭 에시드 (r-Maleimidobutyric acid), L-말릭 에시드 (L-Malic acid), 4-나이트로벤조익 에시드 (4-Nitrobenzoic acid) 또는 1-파이렌카르복실릭 에시드 (1-Pyrenecarboxylic acid), 올레익 에시드 (oleic acid) 와 같이 카르복실산 (COOH)를 포함할 수 있지만 이것으로 제한되는 것은 아니다.

[0070] 그 다음에, 상기 제1 용액을 상기 제2 용액에 섞어 나노결정입자를 형성한다(S200).

[0071] 상기 제1 용액을 상기 제2 용액에 섞어 나노결정입자를 형성하는 단계는, 상기 제2 용액에 상기 제1 용액을 한 방울씩 떨어뜨려 섞는 것이 바람직하다. 또한, 이때의 제2 용액은 교반을 수행할 수 있다. 예를 들어, 강하게 교반중인 알킬 할라이드 계면활성제가 녹아 있는 제2 용액에 유무기 하이브리드 페로브스카이트(OIP)가 녹아 있는 제2 용액을 천천히 한방울씩 첨가하여 나노결정입자를 합성할 수 있다.

[0072] 이 경우, 제1 용액을 제2 용액에 떨어뜨려 섞게 되면 용해도 차이로 인해 제2 용액에서 유무기 하이브리드 페로브스카이트(OIP)가 석출(precipitation)된다. 그리고 제2 용액에서 석출된 유무기 하이브리드 페로브스카이트(OIP)를 알킬 할라이드 계면활성제가 표면을 안정화하면서 잘 분산된 유무기 페로브스카이트 나노결정(OIP-NC)을 생성하게 된다. 따라서, 유무기 페로브스카이트 나노결정구조 및 이를 둘러싸는 복수개의 알킬할라이드 유기리간드들을 포함하는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 제조할 수 있다.

[0073] 한편, 이러한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 알킬 할라이드 계면활성제의 길이 또는 모양 요소(shape factor) 조절을 통해 제어할 수 있다. 예컨대, shape factor 조절은 선형, tapered 또는 역삼각 모양의 surfactant를 통해 크기를 제어할 수 있다.

[0074] 한편, 이와 같이 생성되는 유무기 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 1 nm 내지 900 nm인 것이 바람직하다. 한편, 이때의 나노결정입자의 크기는 후술하는 리간드의 길이를 고려하지 않은 크기 즉, 이러한 리간드를 제외한 나머지 부분의 크기를 의미한다.

[0075] 만일 유무기 페로브스카이트 나노결정입자의 크기를 900 nm를 초과하여 형성할 경우 큰 나노결정입자 안에서 열적 이온화 및 전하 운반체의 비편재화에 의해서 엑시톤이 발광으로 가지 못하고 자유 전하로 분리되어 소멸되는 근본적인 문제가 있을 수 있다.

[0077] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법을 나타낸 모식도이다.

- [0078] 도 4(a)를 참조하면, 비양성자성 용매에 알킬 할라이드 계면활성제가 녹아있는 제2 용액에 양성자성 용매에 유기 하이브리드 페로브스카이트가 녹아있는 제1 용액을 한방울씩 첨가한다.
- [0079] 도 4(b)를 참조하면, 제2 용액에 제1 용액을 첨가하면, 용해도 차이로 인해 제2 용액에서 유기 하이브리드 페로브스카이트가 석출되고, 이러한 석출된 유기 하이브리드 페로브스카이트를 알킬 할라이드 계면활성제가 둘러싸면서 표면을 안정화하면서 잘 분산된 유기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체(100)를 생성하게 된다. 이때 유기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조의 표면은 알킬 할라이드인 유기 리간드들이 둘러싸이게 된다.
- [0080] 이후, 알킬 할라이드 계면활성제가 녹아있는 비양성자성 용매에 분산되어있는 유기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 포함한 양성자성 용매를 열을 가해 선택적으로 증발 시키거나, 양성자성 용매와 비양성자성 용매와 모두 녹을 수 있는 코솔벤트(co-solvent)를 첨가하여 나노결정입자를 포함한 양성자성 용매를 선택적으로 비양성자성 용매로 추출하여 유기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 얻을 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차원적 구조를 갖는 유기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 설명한다.
- [0083] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차원적 구조를 갖는 유기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체는 유기 용매에 분산이 가능한 이차원적 구조를 갖는 유기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조를 포함할 수 있다. 이때의 용매는 양성자성 용매 또는 극성 비양성자성 용매를 포함하고, 상기 극성 비양성자성 용매는, 디메틸폼아마이드(dimethylformamide), 감마 부티로락톤(gamma butyrolactone), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide), 다이클로로에틸렌, 트라이클로로에틸렌, 클로로포름, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 스타이렌, 자일렌, 톨루엔 및 사이클로헥센으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 것이고, 상기 양성자성 용매는 이소프로필알콜을 포함하는 것일 수 있다.
- [0084] 또한, 이때의 나노결정입자는 구형, 원기둥, 타원기둥 또는 다각기둥 형태일 수 있다.
- [0085] 또한, 이러한 나노결정입자의 크기는 1 nm 내지 900 nm일 수 있다. 한편, 이때의 나노결정입자의 크기는 후술하는 리간드의 길이를 고려하지 않은 크기 즉, 이러한 리간드를 제외한 나머지 부분의 크기를 의미한다. 예컨대 나노결정입자가 구형인 경우, 나노결정입자의 지름은 1 nm 내지 900 nm일 수 있다.
- [0086] 또한, 이러한 나노결정입자의 밴드갭 에너지는 1 eV 내지 5 eV일 수 있다. 따라서, 나노결정입자의 구성물질 또는 결정구조에 따라 에너지 밴드갭이 정해지므로, 나노결정입자의 구성물질을 조절함으로써, 예컨대 200 nm 내지 1300 nm의 파장을 갖는 빛을 방출할 수 있다.
- [0087] 또한, 이러한 유기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조를 둘러싸는 복수개의 유기리간드들을 더 포함할 수 있다.
- [0089] 이하, 도 5를 참조하여 보다 구체적으로 설명한다.
- [0090] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 및 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 나타낸 모식도이다.
- [0091] 이때 도 5는 유기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체로 도시하였는데, 도 5의 유기 하이브리드 페로브스카이트를 무기금속할라이드 페로브스카이트로 변경하면 무기금속할라이드 나노결정입자 발광체이므로 설명은 동일하다.
- [0092] 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 발광체는 유기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 또는 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체로서, 유기 용매에 분산이 가능한 유기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조 또는 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정구조 (110)를 포함한다.
- [0093] 이차원적 구조를 갖는 유기 하이브리드 페로브스카이트는 A_2BX_4 , ABX_4 또는 $A_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (n은 2 내지 6사이의 정수)의 구조를 포함할 수 있다.
- [0094] 이때의 A는 유기암모늄 물질이고, 상기 B는 금속 물질이고, 상기 X는 할로젠 원소이다. 예를 들어, 상기 A는 $(CH_3NH_3)_n$, $((C_xH_{2x+1})_nNH_3)_2(CH_3NH_3)_n$, $(RNH_3)_2$, $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2$, $(CF_3NH_3)_n$, $(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2(CF_3NH_3)_n$, $((C_xF_{2x+1})_nNH_3)_2$ 또는 $(C_nF_{2n+1}NH_3)_2$ 이고 (n은 1이상인 정수, x는 1이상인 정수), 상기 B는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다. 이때의 희토

류 금속은 예컨대 Ge, Sn, Pb, Eu 또는 Yb일 수 있다. 또한, 알칼리 토류 금속은 예컨대, Ca 또는 Sr일 수 있다. 또한, 상기 X는 Cl, Br, I 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0095] 한편, 본 발명에 따른 이차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체(100)는 상술한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조(110)를 둘러싸는 복수개의 유기리간드들(120)을 더 포함할 수 있다. 이러한 유기리간드(120)는 알킬할라이드를 포함할 수 있다.

[0096] 또한, 알킬 할라이드 계면활성제는 alkyl-X의 구조일 수 있다. 이때의 X에 해당하는 할로젠 원소는 Cl, Br 또는 I 등을 포함할 수 있다. 또한, 이때의 alkyl 구조에는 C_nH_{2n+1} 의 구조를 가지는 비고리형 알킬(acyclic alkyl), $C_nH_{2n+1}OH$ 등의 구조를 가지는 일차 알코올(primary alcohol), 이차 알코올(secondary alcohol), 삼차 알코올(tertiary alcohol), alkyl-N의 구조를 가지는 알킬아민(alkylamine) (ex. Hexadecyl amine, 9-Octadecenylamine 1-Amino-9-octadecene ($C_{19}H_{37}N$)), p-치환된 아닐린(p-substituted aniline), 페닐 암모늄(phenyl ammonium) 또는 플루오린 암모늄(fluorine ammonium)을 포함할 수 있지만 이것으로 제한되는 것은 아니다.

[0097] 또한, 이차원적인 결정구조를 갖는 무기금속할라이드 페로브스카이트는 A_2BX_4 , ABX_4 또는 $A_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (n은 2 내지 6사이의 정수)의 구조일 수 있다.

[0098] 이때, 상기 A는 알칼리 금속, 상기 B는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi, Po 또는 이들의 조합이고, 상기 X는 Cl, Br, I 또는 이들의 조합일 수 있다. 이때의 희토류 금속은 예컨대 Ge, Sn, Pb, Eu 또는 Yb일 수 있다. 또한, 알칼리 토류 금속은 예컨대, Ca 또는 Sr일 수 있다.

[0099] 또한, 본 발명에 따른 이차원적 구조를 갖는 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체는 상술한 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정구조를 둘러싸는 복수개의 유기리간드들을 더 포함할 수 있다. 이러한 유기리간드는 알킬할라이드를 포함할 수 있다.

[0101] 다시 도 2를 참조하면, 상기 용액에 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체의 제1 유기리간드를 제2 유기리간드로 치환한다(S200).

[0102] 이 때, 상기 용액에 상기 제1 유기리간드보다 길이가 짧거나 페닐기 또는 불소기를 포함하는 제2 유기리간드를 첨가하여 상기 제1 유기리간드를 상기 제2 유기리간드로 치환할 수 있다. 이때 일정한 열을 가하여 치환반응을 수행할 수 있다.

[0103] 이때의 제2 유기리간드는 알킬할라이드를 포함할 수 있다. 예를 들어, 제2 유기리간드는 alkyl-X'의 구조일 수 있다. 이때의 X'에 해당하는 할로젠 원소는 Cl, Br 또는 I 등을 포함할 수 있다. 또한, 이때의 alkyl 구조에는 C_nH_{2n+1} 의 구조를 가지는 비고리형 알킬(acyclic alkyl), $C_nH_{2n+1}OH$ 등의 구조를 가지는 일차 알코올(primary alcohol), 이차 알코올(secondary alcohol), 삼차 알코올(tertiary alcohol), alkyl-N의 구조를 가지는 알킬아민(alkylamine) (ex. Hexadecyl amine, 9-Octadecenylamine 1-Amino-9-octadecene ($C_{19}H_{37}N$)), p-치환된 아닐린(p-substituted aniline), 페닐 암모늄(phenyl ammonium) 또는 플루오린 암모늄(fluorine ammonium)을 포함할 수 있지만 이것으로 제한되는 것은 아니다.

[0104] 또한, 이때의 제2 유기리간드는 알킬할라이드를 포함하고, 상기 제2 유기리간드의 할로젠원소는 상기 제1 유기리간드의 할로젠원소보다 상기 유무기 페로브스카이트 나노결정구조의 중심 금속과의 친화력이 높은 원소인 것을 특징으로 한다.

[0105] 예를 들어, 제1 유기 리간드가 $CH_3(CH_2)_{17}NH_3Br$ 인 경우, 상기 제1 유기 리간드보다 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조의 중심 금속과 친화성이 큰 할로젠 원소를 갖고 있는 길이가 짧은 알킬할라이드 계면활성제로 $CH_3(CH_2)_8NH_3I$ 를 넣고 열을 가하여 유기 리간드 치환을 수행할 수 있다. 따라서, $CH_3(CH_2)_8NH_3I$ 가 나노결정구조를 둘러싸는 제2 유기 리간드가 될 것이고, 결국 나노결정입자 발광체의 유기 리간드 길이를 줄일 수 있다.

[0106] 본 발명에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체는 상술한 바와 같이 석출되는 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 표면을 안정화하기 위하여 계면활성제로 사용된 알킬할라이드(제 1 유기리간드)가 유무기 하이브리드 페로브스카이트의 표면을 둘러싸며 나노결정구조를 형성하게 된다.

[0107] 한편, 만일, 이러한 알킬할라이드 계면활성제의 길이가 짧을 경우, 형성되는 나노결정입자의 크기가 커지게 되므로 900 nm를 초과하여 형성될 수 있고, 이 경우 큰 나노결정입자 안에서 열적 이온화 및 전하 운반체의 비편

재화에 의해서 엑시톤이 발광으로 가지 못하고 자유 전하로 분리되어 소멸되는 근본적인 문제가 있을 수 있다.

- [0108] 즉, 형성되는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기와 이러한 나노결정입자를 형성하기 위해 사용되는 알킬 할라이드 계면활성제의 길이는 반비례한다.
- [0109] 따라서, 일정 길이 이상의 알킬할라이드를 계면활성제로 사용함으로써 형성되는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기를 일정 크기 이하로 제어할 수 있다. 예를 들어, 알킬할라이드 계면활성제로 옥타데실암모늄 브로마이드(octadecyl-ammonium bromide)를 사용하여 900 nm 이하의 크기를 가진 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 형성할 수 있다.
- [0110] 따라서, 이렇게 일정 크기 이하의 나노결정입자를 형성하기 위하여 일정 길이 이상의 알킬 할라이드(제1 유기 리간드)를 사용하고, 그 다음에 이러한 제1 유기 리간드를 길이가 짧거나 페닐기 혹은 불소기를 포함하는 제2 리간드로 치환하여 나노결정구조 안으로 에너지 전이(energy transfer) 혹은 전하 주입(charge injection)을 보다 증가시켜 발광 효율을 증가시킬 수 있다. 나아가, 치환된 소수성 리간드에 의해 내구성-안정성도 증가시킬 수 있다.
- [0112] 이러한 치환 단계(S200)와 관련하여 도 6을 참조하여 보다 구체적으로 설명한다.
- [0113] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법을 나타낸 모식도이다.
- [0114] 도 6(a)를 참조하면, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조(110) 및 이러한 나노결정구조(110)을 둘러싸는 제1 유기리간드(120)를 포함하는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체(100)를 준비한다. 이러한 나노결정입자 발광체(100)는 용액 내에 포함된 상태(용액상태)로 준비될 수 있다. 한편, 도시된 바와 같이 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조(110)의 중심금속은 Pb인 것을 예로 한다.
- [0115] 그 다음에, 이러한 나노결정입자 발광체(100)가 포함된 용액에 제2 유기리간드(130)를 첨가한다.
- [0116] 도 6(b)를 참조하면, 제2 유기리간드(130)의 첨가에 의해 제1 유기리간드(120)가 제2 유기리간드(130)로 치환된다. 이러한 유기 리간드 치환은 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조(110)의 중심금속과 할로젠 원소간의 친화력 세기 차이를 이용하여 수행될 수 있다. 예컨대, $Cl < Br < I$ 의 순서로 중심금속과의 친화력이 더 강하다.
- [0117] 따라서, 제1 유기리간드(120)의 할로젠원소(X)가 Cl일 경우, 제2 유기리간드(130)의 할로젠원소(X')를 Br 또는 I로 사용하여 리간드 치환을 수행할 수 있다.
- [0118] 따라서, 이러한 제1 유기리간드(120)를 길이가 짧거나 페닐기 또는 불소기를 포함하는 제2 유기리간드(130)로 치환하여 발광효율이 보다 향상된 유기 리간드 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체(100')를 형성할 수 있다.
- [0120] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 리간드가 치환된 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법을 설명한다.
- [0121] 유기 리간드가 치환된 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법은 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정구조 및 상기 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정구조 표면을 둘러싸는 복수개의 제1 유기리간드들을 포함하는 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 포함하는 용액을 준비하는 단계 및 상기 용액에 상기 제1 유기리간드보다 길이가 짧거나 페닐기 또는 불소기를 포함하는 제2 유기리간드를 첨가하여 상기 제1 유기리간드를 상기 제2 유기리간드로 치환하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0122] 상기 제1 유기리간드 및 상기 제2 유기리간드는 알킬할라이드를 포함하고, 상기 제2 유기리간드의 할로젠원소는 상기 제1 유기리간드의 할로젠원소보다 상기 유무기 페로브스카이트 나노결정구조의 중심 금속과의 친화력이 높은 원소인 것을 특징으로 한다.
- [0123] 상기 무기금속할라이드 페로브스카이트는 ABX_3 , A_2BX_4 , ABX_4 또는 $A_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ (n은 2 내지 6사이의 정수)의 구조를 포함하고, 상기 A는 알칼리금속이고, 상기 B는 금속물질이고, 상기 X는 할로젠 원소일 수 있다.
- [0124] 이때의 상기 A는 Na, K, Rb, Cs 또는 Fr이고, 상기 B는 2가의 전이 금속, 희토류 금속, 알칼리 토류 금속, Pb, Sn, Ge, Ga, In, Al, Sb, Bi, Po, 또는 이들의 조합이고, 상기 X는 Cl, Br, I 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0125] 이러한 "무기금속할라이드" 페로브스카이트 나노결정입자는 A site 물질이 알칼리 금속이고, "유무기 하이브리

드" 페로브스카이트 나노결정입자는 A site 물질이 유기암모늄 물질인 점만 다르고 나머지는 동일하다. 따라서, 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자의 유기 리간드를 치환하는 방법은 상술한 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 제조방법과 동일한 바 자세한 설명은 생략한다.

[0127] 본 발명의 일 실시예에 따른 발광소자를 설명한다.

[0128] 본 발명의 일 실시예에 따른 발광소자는 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 또는 유기 리간드가 치환된 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 포함하는 발광층을 이용한 소자일 수 있다. 이때의 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 또는 유기 리간드가 치환된 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체는 상술한 제조방법에 의해 제조된 것일 수 있다.

[0129] 예를 들어, 본 발명에 따른 발광소자는 제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 위치하되, 상술한 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체 또는 유기 리간드가 치환된 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 포함하는 발광층을 포함할 수 있다.

[0130] 또 다른 예로 상술한 유기 리간드가 치환된 유무기 페로브스카이트 나노결정입자 또는 유기 리간드가 치환된 무기금속 할라이드 페로브스카이트 나노결정입자를 포함하는 광활성층을 이용하여 태양전지에 적용할 수도 있다. 이러한 태양전지는 제1 전극, 제2 전극 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 위치하되, 상술한 페로브스카이트 나노결정입자를 포함하는 광활성층을 포함할 수 있다.

[0132] 제조예 1

[0133] 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 형성하였다. Inverse nano-emulsion 법을 통하여 형성하였다.

[0134] 구체적으로, 양성자성 용매에 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 녹여 제1 용액을 준비하였다. 이때의 양성자성 용매로 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide)를 사용하고, 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 과 PbBr_2 를 1:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.

[0135] 그리고 비양성자성 용매에 알킬 할라이드 계면활성제가 녹아있는 제2 용액을 준비하였다. 이때의 비양성자성 용매는 톨루엔(Toluene)을 사용하였고, 알킬 할라이드 계면활성제는 옥타데실암모늄 브로마이드(octadecylammonium bromide, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3\text{Br}$)를 사용하였다.

[0136] 그 다음에, 강하게 교반중인 제2 용액에 제1 용액을 천천히 한방울씩 떨어뜨려 첨가하여 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 형성하였다.

[0137] 그 다음에, 이러한 용액상태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 유리 기판 상에 스핀코팅하여 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 박막(OIP-NP film)을 형성하였다.

[0138] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 약 20nm 이다.

[0139]

[0140] 제조예 2

[0141] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 알킬할라이드 계면활성제를 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{NH}_3\text{Br}$ 를 사용하여 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 형성하였다.

[0142] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 약 100nm 이다.

[0144] 제조예 3

[0145] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 알킬할라이드 계면활성제를 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_3\text{Br}$ 를 사용하여 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 형성하였다.

[0146] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 약 300nm 이다.

[0148] 제조예 4

[0149] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 알킬할라이드 계면활성제를 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_3\text{Br}$ 를 사용하여 본 발명의 일 실시예에

따른 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 형성하였다.

[0150] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 약 500nm 이다.

[0152] **제조예 5**

[0153] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 알킬할라이드 계면활성제를 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3\text{Br}$ 를 사용하여 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 형성하였다.

[0154] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 약 700nm 이다.

[0156] **제조예 6**

[0157] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 알킬할라이드 계면활성제를 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Br}$ 를 사용하여 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 형성하였다.

[0158] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 약 800nm 이다.

[0160] **제조예 7**

[0161] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 알킬할라이드 계면활성제를 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 를 사용하여 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 형성하였다.

[0162] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 약 900nm 이다.

[0164] **제조예 8**

[0165] 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 형성하였다. Inverse nano-emulsion 법을 통하여 형성하였다.

[0166] 구체적으로, 양성자성 용매에 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 녹여 제1 용액을 준비하였다. 이때의 양성자성 용매로 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide)를 사용하고, 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_3$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 과 PbBr_2 를 1:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.

[0167] 그리고 비양성자성 용매에 알킬 할라이드 계면활성제가 녹아있는 제2 용액을 준비하였다. 이때의 비양성자성 용매는 톨루엔(Toluene)을 사용하였고, 알킬 할라이드 계면활성제는 옥타데실암모늄 브로마이드(octadecylammonium bromide, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3\text{Br}$)를 사용하였다.

[0168] 그 다음에, 강하게 교반중인 제2 용액에 제1 용액을 천천히 한방울씩 떨어뜨려 첨가하여 이차원적 구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 형성하였다. 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 약 20 nm 이다.

[0169] 그 다음에, 제2 용액에 알킬할라이드 계면활성제로 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{NH}_3\text{I}$ 를 넣고 열을 가하여 유기 리간드 치환을 수행할 수 있다. 따라서, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{NH}_3\text{I}$ 가 나노결정구조를 둘러싸는 제2 유기 리간드가 된다. 따라서, 약 20 nm 크기의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조 및 이러한 나노결정구조를 둘러싸는 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{NH}_3\text{I}$ 유기 리간드를 포함하는, 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 제조하였다.

[0171] **제조예 9**

[0172] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbCl}_4$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbCl}_4$ 은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 과 PbCl_2 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.

[0173] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자는 자외선 혹은 파란색 근처의 빛을 발광한다. 발광 스펙트럼은 약 380 nm에 위치한다.

[0175] **제조예 10**

[0176] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 과 PbI_2 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.

- [0177] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자는 적외선 혹은 붉은색 근처의 빛을 발광한다. 발광 스펙트럼은 약 780 nm에 위치한다.
- [0179] **제조예 11**
- [0180] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbCl}_x\text{Br}_{4-x}$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbCl}_x\text{Br}_{4-x}$ 은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 과 PbBr_2 를 일정 비율로 섞은 것을 사용하였다.
- [0181] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 발광 스펙트럼은 380 nm와 520 nm 사이에 위치한다.
- [0183] **제조예 12**
- [0184] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_x\text{Br}_{4-x}$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_x\text{Br}_{4-x}$ 은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 과 PbBr_2 를 일정 비율로 섞은 것을 사용하였다.
- [0185] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 발광 스펙트럼은 520 nm와 780 nm 사이에 위치한다.
- [0187] **제조예 13**
- [0188] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_2\text{PbI}_4$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)_2\text{PbI}_4$ 은 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I}$ 과 PbI_2 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.
- [0189] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자는 적외선의 빛을 내며 발광 스펙트럼은 약 800 nm에 위치한다.
- [0191] **제조예 14**
- [0192] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_4$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_4$ 은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 과 $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{I}_2$ 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.
- [0193] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 발광 스펙트럼은 820 nm와 1120 nm 에 위치한다.
- [0195] **제조예 15**
- [0196] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_4$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_4$ 은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 과 $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Br}_2$ 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.
- [0197] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 발광 스펙트럼은 540 nm와 650 nm 에 위치한다.
- [0199] **제조예 16**
- [0200] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Cl}_4$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Cl}_4$ 은 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 과 $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Cl}_2$ 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.
- [0201] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 발광 스펙트럼은 400 nm와 460 nm 에 위치한다.
- [0203] **제조예 17**
- [0204] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)\text{PbBr}_4$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)\text{PbBr}_4$ 은 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)\text{Br}$ 과 PbBr_2 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.
- [0205] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 발광 스펙트럼은 약 411 nm 에 위치한다.
- [0207] **제조예 18**

- [0208] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(C_5H_{11}NH_3)PbBr_4$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(C_5H_{11}NH_3)PbBr_4$ 은 $(C_5H_{11}NH_3)Br$ 과 $PbBr_2$ 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.
- [0209] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 발광 스펙트럼은 약 405 nm 에 위치한다.
- [0211] **제조예 19**
- [0212] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(C_7H_{15}NH_3)PbBr_4$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(C_7H_{15}NH_3)PbBr_4$ 은 $(C_7H_{15}NH_3)Br$ 과 $PbBr_2$ 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.
- [0213] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 발광 스펙트럼은 약 401 nm 에 위치한다.
- [0215] **제조예 20**
- [0216] 제조예 1과 동일하게 수행하되, 유무기 하이브리드 페로브스카이트로 $(C_{12}H_{25}NH_3)PbBr_4$ 를 사용하였다. 이때 사용한 $(C_{12}H_{25}NH_3)PbBr_4$ 은 $(C_{12}H_{25}NH_3)Br$ 과 $PbBr_2$ 를 2:1 비율로 섞은 것을 사용하였다.
- [0217] 이때의 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 발광 스펙트럼은 약 388 nm 에 위치한다.
- [0219] **제조예 21**
- [0220] 본 발명의 일 실시예에 따른 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 형성하였다. Inverse nano-emulsion 법을 통하여 형성하였다.
- [0221] 구체적으로, 비양자성 용매인 Octadecene (ODE)에 세슘 카보네이트 (Cs_2CO_3)와 올레익 에시드 (oleic acid)를 넣고 고온에서 반응시켜 제 3 용액을 준비하였다. 비양자성 용매에 $PbBr_2$ 와 올레익 에시드 (oleic acid) 그리고 올레라민 (oleylamine)을 넣고 고온 (120 °C)에서 한시간 동안 반응을 한 제 4 용액을 준비한다.
- [0222] 그 다음에, 강하게 교반중인 제4 용액에 제3 용액을 천천히 한방울씩 떨어뜨려 첨가하여 삼차원적 구조를 갖는 무기금속할라이드 페로브스카이트($CsPbBr_3$) 나노결정입자 발광체를 형성하였다.
- [0223] 그 다음에, 이러한 용액에 분산된 상태의 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자를 유리 기판 상에 스핀코팅하여 무기할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 박막(OIP-NP film)을 형성하였다.
- [0224] 이때의 형성된 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자의 크기는 약 20nm이다.
- [0226] **제조예 22**
- [0227] 제조예 21에 따른 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자의 유기리간드를 치환하였다.
- [0228] 먼저 제조예 21에 따른 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자가 분산된 제4 용액을 준비하였다.
- [0229] 그 다음에, 제4 용액에 알킬할라이드 계면활성제로 $CH_3(CH_2)_8NH_3I$ 를 넣고 열을 가하여 유기 리간드 치환을 수행할 수 있다. 따라서, $CH_3(CH_2)_8NH_3I$ 가 나노결정구조를 둘러싸는 제2 유기 리간드가 된다. 따라서, 약 20 nm 크기의 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정구조 및 이러한 나노결정구조를 둘러싸는 $CH_3(CH_2)_8NH_3I$ 유기 리간드를 포함하는, 유기 리간드가 치환된 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 제조하였다.
- [0231] **제조예 23**
- [0232] 본 발명의 일 실시예에 따른 발광 소자를 제조하였다.
- [0233] 먼저 ITO 기판(ITO 양극이 코팅된 유리 기판)을 준비한 후, ITO 양극 상에 전도성 물질인 PEDOT:PSS(Heraeus社의 AI4083)을 스핀 코팅한 후 150 °C에서 30분 동안 열처리하여 40nm 두께의 정공 주입층을 형성하였다.
- [0234] 상기 정공 주입층 상에 제조예 8에 따른 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체가 분산된 용액을 스핀 코팅하고 80 °C에서 20분간 열처리 하여 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광층을 형성한다.
- [0235] 이 후, 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광층 상에 50nm 두께의 1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene (TPBI)를 1×10^{-7} Torr 이하의 높은 진공에서 증착하여 전자수송층을 형성하고, 그

위에 1nm 두께의 LiF를 증착하여 전자주입층을 형성하고, 그 위에 100nm 두께의 알루미늄을 증착하여 음전극을 형성하여 유/무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광 소자를 제작하였다.

[0237] 제조예 24

[0238] 본 발명의 일 실시예에 따른 태양전지를 제조하였다.

[0239] 먼저 ITO 기판(ITO 양극이 코팅된 유리 기판)을 준비한 후, ITO 양극 상에 전도성 물질인 PEDOT:PSS(Heraeus社의 CLEVIOS PH)을 스핀 코팅한 후 150에서 30분 동안 열처리하여 40nm 두께의 정공 추출층을 형성하였다.

[0240] 상기 정공 추출층 상에 제조예 1에 따른 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자를 Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)과 섞어서 코팅하여 광활성층을 형성하고, 광활성층 위에 바로 100 nm 두께의 Al을 증착하여 페로브스카이트 나노결정입자 태양전지를 제조하였다.

[0242] 비교예 1

[0243] 양성자성 용매인 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide)에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 를 녹여 제1 용액을 제조하였다.

[0244] 그 다음에, 상기 제1 용액을 유리 기판 상에 스핀 코팅하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 박막(OIP film)을 제조하였다.

[0246] 비교예 2

[0247] 양성자성 용매인 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide)에 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 를 녹여 제1 용액을 제조하였다.

[0248] 그 다음에, 상기 제1 용액을 유리 기판 상에 스핀 코팅하여 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 박막(OIP film)을 제조하였다.

[0250] 실험예

[0251] 도 7은 제조예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 발광체에 자외선을 조사하여 발광 빛을 찍은 형광 이미지이다.

[0252] 도 7을 참조하면, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 나노결정 형태가 아닌 벌크(bulk) 형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트 용액은 어두운 빛을 발광하는 반면 제조예 1에 따른 나노결정 형태의 발광체는 매우 밝은 초록색 빛을 내는 것을 확인 할 수 있다.

[0253] 또한, 절대발광효율(photoluminescence quantum yield, PLQY)을 측정한 결과 제조예 1에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체는 52%의 매우 높은 수치를 보이는 것을 확인 할 수 있었다.

[0254] 이에 반하여, 비교예 1 및 비교예 2에서, 유리 기판에 스핀 코팅하여 만든 박막형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 1% 내외의 낮은 PLQY 수치를 보였다.

[0256] 도 8은 제조예 1 및 비교예 1에 따른 발광체의 모식도이다.

[0257] 도 8(a)는 비교예 1에 따른 발광체 박막(OIP film)의 모식도이고, 도 8(b)는 제조예 1에 따른 발광체 박막(OIP-NP film)의 모식도이다. 도 8(a)를 참조하면, 비교예 1은 제1 용액을 유리 기판에 스핀 코팅하여 만든 박막 형태이고, 도 8(b)를 참조하면, 제조예 1에 따른 발광체는 나노결정구조(110) 형태이다.

[0259] 도 9는 제조예 1 및 비교예 1에 따른 발광체의 광발광 (photoluminescence) 매트릭스(matrix)를 각각 상온과 저온에서 찍은 이미지이다.

[0260] 도 9(a)는 비교예 1에 따른 박막 형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트(OIP film)의 광발광 매트릭스를 저온(70 K)에서 찍은 이미지이고, 도 9(b)는 비교예 1에 따른 박막 형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트(OIP film)의 광발광 매트릭스를 상온(room temperature)에서 찍은 이미지이다.

[0261] 도 9(c)는 제조예 1에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 포함하는 박막(OIP-NP film)의 광발광 매트릭스를 저온(70 K)에서 찍은 이미지이고, 도 9(d)는 제조예 1에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 포함하는 박막(OIP-NP film)의 광발광 매트릭스를 상온(room temperature)에서 찍은 이미지이다.

[0262] 도 9(a) 내지 도 9(d)를 참조하면, 제조예 1에 따른 OIP-NP film의 경우 비교예 1에 따른 OIP film과 같은 위치의 광발광을 보여주며, 좀더 높은 색순도를 보이는 것을 알 수 있다. 또한 제조예 1에 따른 OIP-NP film의 경우 상온에서 저온과 동일한 위치의 높은 색순도의 광발광을 보여주며, 발광 세기 또한 감소하지 않는 것을 알 수 있다. 반면에 비교예 1에 따른 박막 형태의 유무기 하이브리드 페로브스카이트는 상온과 저온에서 색순도 및

발광 위치가 다를 뿐만 아니라, 상온에서 열적 이온화 및 전하 운반체의 비편재화에 의해서 엑시톤이 발광으로 가지 못하고 자유 전하로 분리되어 소멸되어 낮은 발광 세기를 보인다.

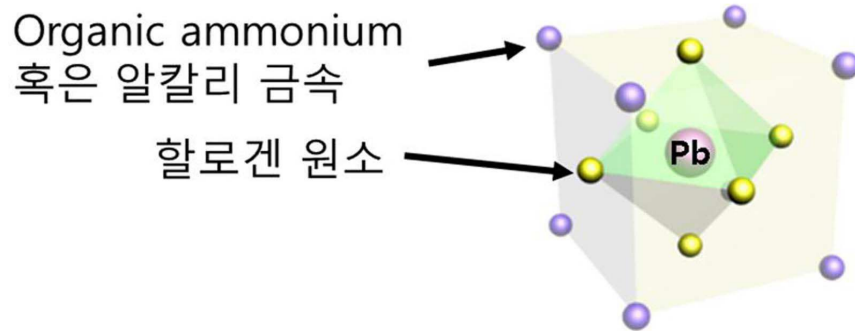
- [0264] 도 10은 제조예 1 및 비교예 1에 따른 발광체의 광발광(photoluminescence)를 찍은 결과 그래프이다.
- [0265] 도 10을 참조하면, 제조예 1에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 용액내에 위치시킨 용액상태와 이러한 나노결정입자 발광체를 이용하여 박막층을 형성한 박막상태로 있는 경우 모두 비교예 1에 따른 유무기 하이브리드 페로브스카이트와 같은 위치의 광발광을 보여주며, 좀더 높은 색순도를 보이는 것을 알 수 있다.
- [0267] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체를 나타낸 모식도이다.
- [0268] 도 11을 참조하면, 본 발명에 따른 제조방법에 의해 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체(100)를 소수성 페닐(phenyl)기 또는 불소기 예컨대, 플루오린 암모늄을 포함하고 있는 유기 리간드로 치환할 수 있다. 따라서, 이러한 종류의 리간드로 치환함으로써, 제조된 유기 리간드 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체(100')의 내구성-안정성을 보다 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [0270] 본 발명에 따른 유/무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조를 포함하는 나노결정입자 발광체는 나노결정입자 발광체 안에 FCC와 BCC를 합친 결정구조를 갖는 유무기 하이브리드 페로브스카이트가 형성되며, 유기평면과 무기평면이 교대로 적층이 되어있는 라멜라 구조를 형성하고 있으며, 무기평면에 엑시톤이 구속되어 높은 색순도를 낼 수 있다.
- [0271] 또한, 900 nm 크기 이내의 나노결정 안에서 엑시톤 확산거리(exciton diffusion length)가 감소할 뿐만 아니라 엑시톤 바인딩 에너지(exciton binding energy)가 증가하여 열적 이온화 및 전하 운반체의 비편재화에 의한 엑시톤 소멸을 막아 높은 상온에서 발광 효율을 가질 수 있다.
- [0272] 또한, 상기 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자의 밴드갭 에너지는 입자크기에 의해서 의존하지 않고 결정의 구조에 의해서 결정된다.
- [0273] 나아가, 삼차원 유무기 하이브리드 페로브스카이트에 비하여 이차원 유무기 하이브리드 페로브스카이트를 나노결정으로 합성함으로써, 엑시톤 바인딩 에너지를 증가시켜 발광 효율을 보다 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 및 내구성-안정성을 증가시킬 수 있다.
- [0274] 또한, 본 발명에 따라 형성된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 또는 무기금속할라이드 페로브스카이트 나노결정을 둘러싸는 유기 리간드를 길이가 짧은 리간드로 치환하거나 페닐기 혹은 불소기를 포함하고 있는 리간드로 치환하여 나노결정구조 안으로 에너지 전이(energy transfer) 혹은 전하 주입(charge injection)을 보다 증가시켜 발광 효율을 보다 증가시킬 뿐만 아니라 소수성 리간드에 의해 내구성-안정성도 증가시킬 수 있다.
- [0276] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

부호의 설명

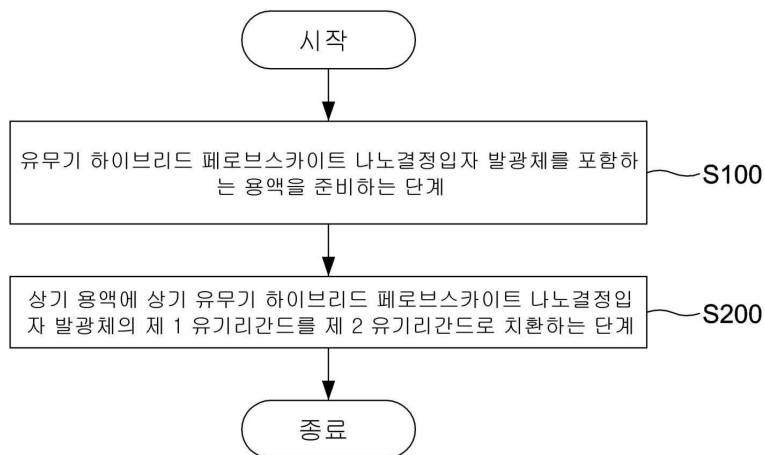
- [0277] 100: 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체
 100': 유기 리간드가 치환된 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정입자 발광체
 110: 유무기 하이브리드 페로브스카이트 나노결정구조
 120: 제1 유기 리간드 130: 제2 유기 리간드

도면

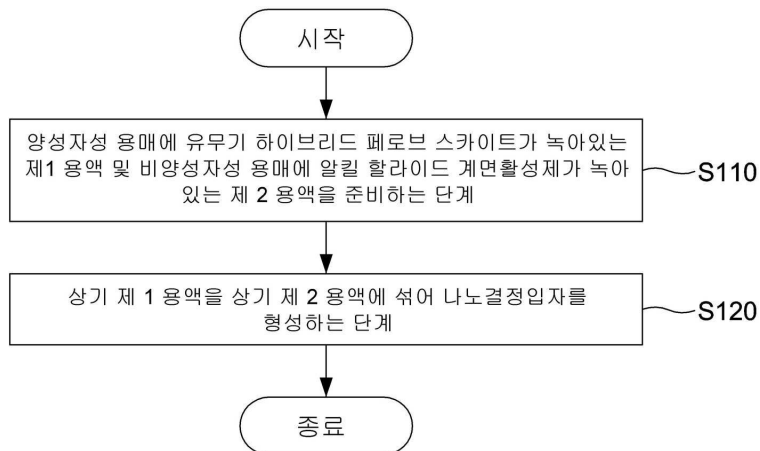
도면1



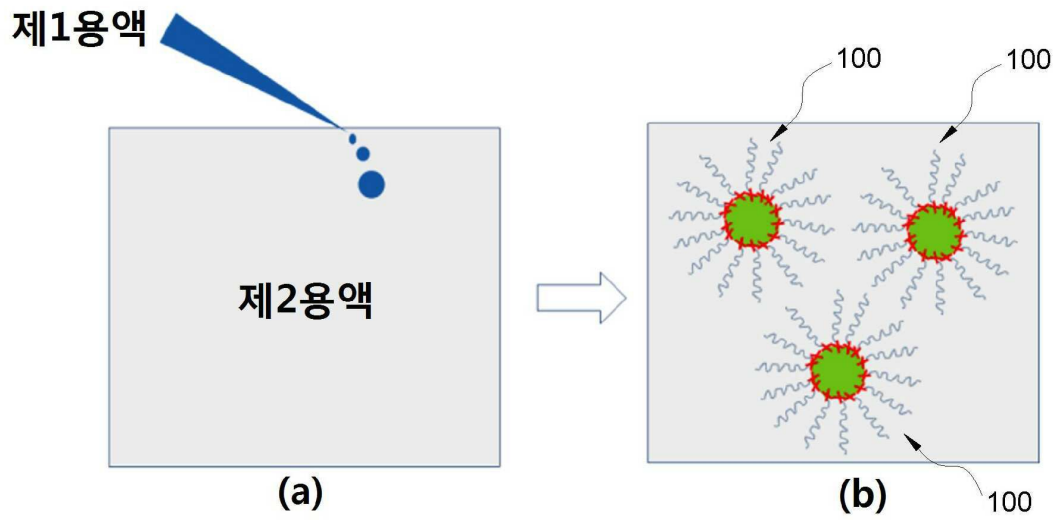
도면2



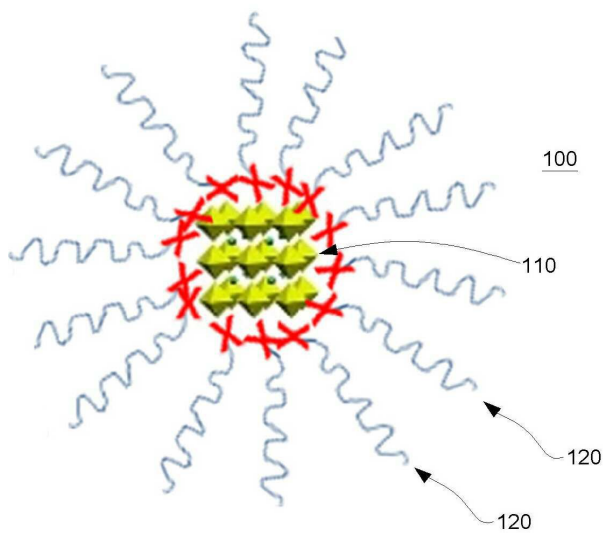
도면3



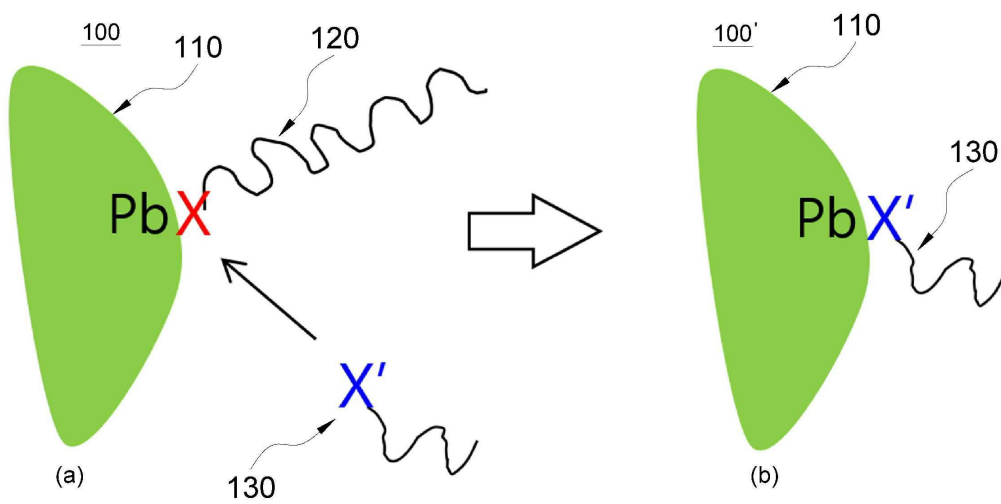
도면4



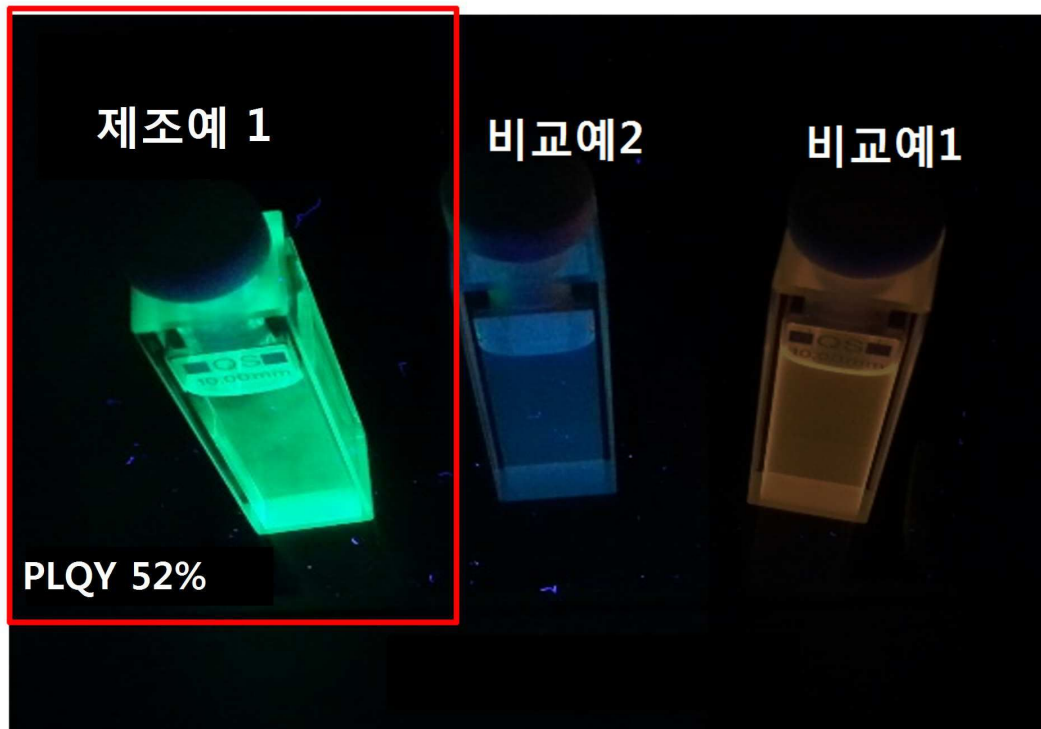
도면5



도면6

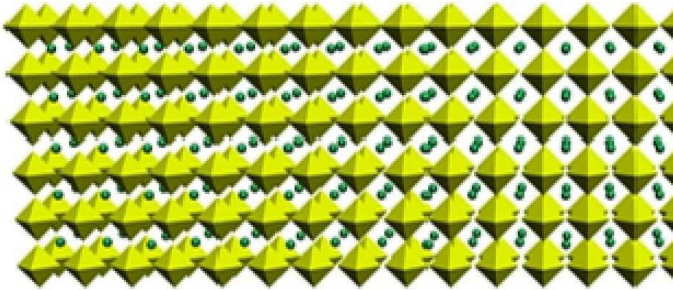


도면7

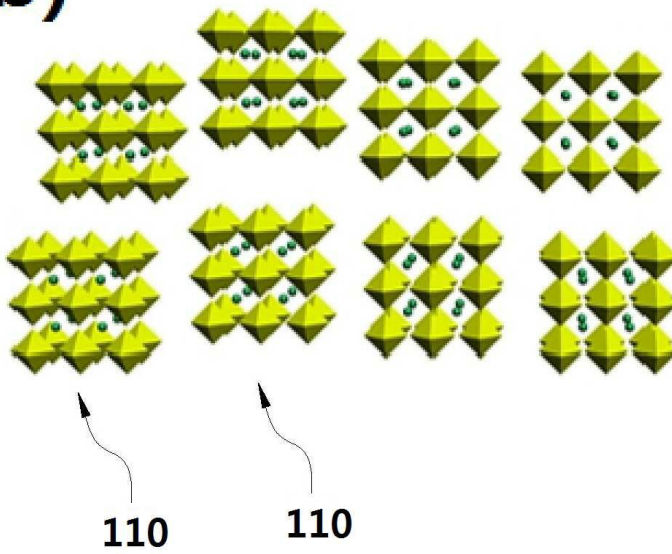


도면8

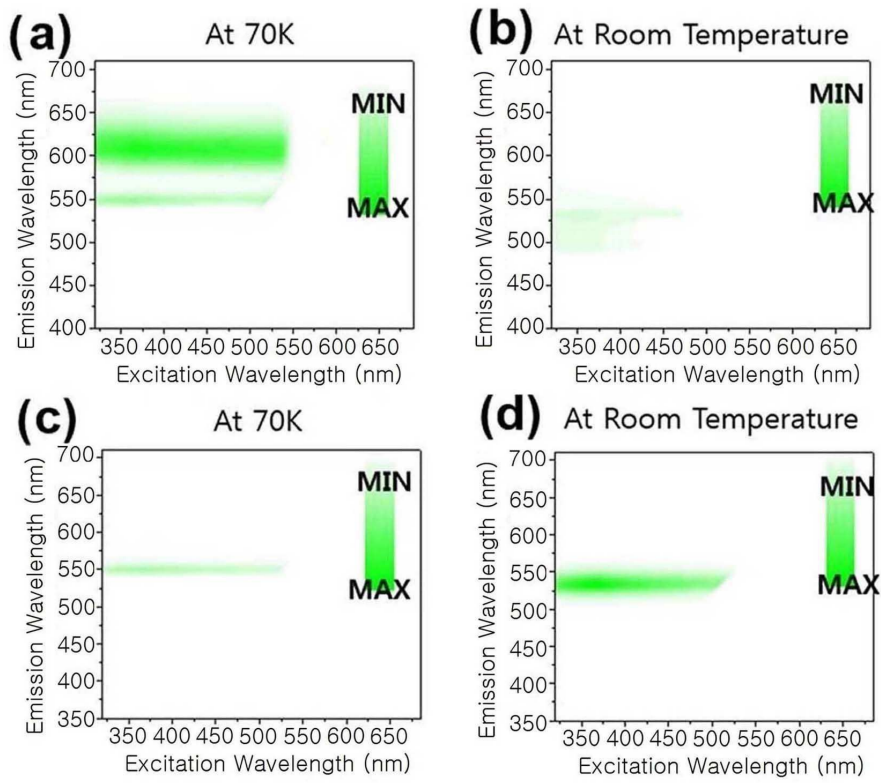
(a)



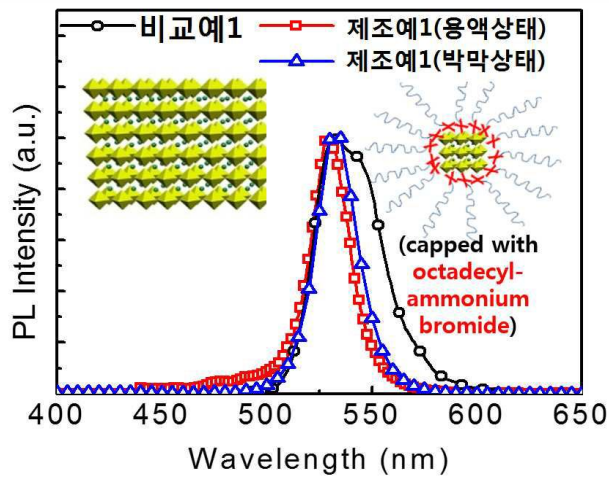
(b)



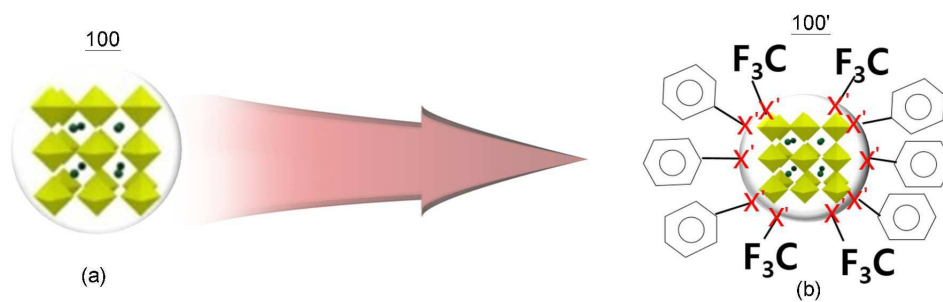
도면9



도면10



도면11



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제15항

【변경전】

제12항에 있어서, 상기 A는 Na, K, Rb, Cs 또는 Fr이고,

【변경후】

제14항에 있어서, 상기 A는 Na, K, Rb, Cs 또는 Fr이고,

专利名称(译)	标题：用有机配体取代的钙钛矿纳米晶颗粒发光材料的制备方法，		
公开(公告)号	KR101746297B1	公开(公告)日	2017-06-21
申请号	KR1020150156179	申请日	2015-11-06
[标]申请(专利权)人(译)	浦项工科大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	科学浦项科技大学的学术合作		
当前申请(专利权)人(译)	科学浦项科技大学的学术合作		
[标]发明人	LEE TAE WOO 이태우 IM SANG HYUK 임상혁 KIM YOUNG HOON 김영훈 CHO HIM CHAN 조힘찬		
发明人	이태우 임상혁 김영훈 조힘찬		
IPC分类号	C09K11/08 C01G1/06 H01L33/50 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/08 C01G1/06 H01L33/50 H05B33/14 C09K11/025 C09K11/06 C09K2211/188 H01L51/4253 H01L51/5012 H01G9/2004 H01L51/0003 H01L51/0077 H01L51/5032		
优先权	1020140153974 2014-11-06 KR		
其他公开文献	KR1020160055094A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了一种有机配体，取代的钙钛矿纳米晶体颗粒的发光材料的制造方法，其中所述光发射器和光通过使用相同的制造发光元件。有机配体取代的有机 - 无机混合钙钛矿纳米晶体颗粒光源方法隐喻无机混合钙钛矿纳米晶结构和有机 - 无机混合钙钛矿多个围绕所述纳米晶体结构的第一有机配体的包括有机 - 无机混合钙钛矿的纳米晶体，其包括：制备含有粒子发射器和长度比所述第一有机配体到该溶液中的溶液是短期的，或添加第二有机配体，其包括一个苯基基团或氟，其中第一有机配体可包含代替第二有机配体的步骤。因此，除了一个纳米晶体结构的唯一的增加，以增加通过配体取代由疏水性配体不耐用能量转移或发光效率比电荷注入 - 这是可能以增加稳定性。 第二十强大

