



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0063256
(43) 공개일자 2020년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/42 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/42 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7014883(분할)
(22) 출원일자(국제) 2017년01월17일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2018-7019352
원출원일자(국제) 2017년01월17일
심사청구일자 2018년07월06일
(85) 번역문제출일자 2020년05월25일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2017/071351
(87) 국제공개번호 WO 2017/128987
국제공개일자 2017년08월03일
(30) 우선권주장
201610051400.4 2016년01월26일 중국(CN)

(71) 출원인
난징 테크 유니버시티
중국, 210009 지양수, 난징, 구러우 디스트릭트,
신모판 로드 넘버 5
(72) 발명자
왕, 지옌푸
중국, 210009 지양수, 난징, 구러우 디스트릭트,
신모판 로드 넘버 5
왕, 나나
중국, 210009 지양수, 난징, 구러우 디스트릭트,
신모판 로드 넘버 5
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
이정현

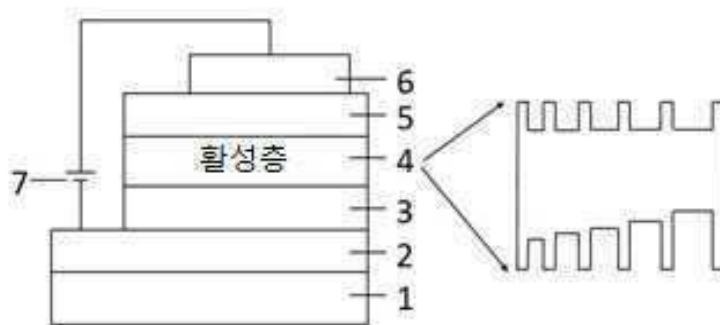
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 페로브스카이트 광전 소자, 제조 방법 및 페로브스카이트 재료

(57) 요약

본 발명은 페로브스카이트 광전 소자에 관한 것으로서, 기관(1), 전극층 및 기능층을 포함하고, 전극층은 기관 표면에 설치되고, 기능층은 전극층 사이에 설치되고, 기능층은 적어도 페로브스카이트층을 포함한다. 여기에서 페로브스카이트층은 자가 조립 다중 양자 우물 구조를 가진 페로브스카이트 재료이고, 재료 성분 조절을 통하여 다중 양자 우물 폭을 제어하고 다중 양자 우물 사이에 유효한 에너지 전이가 가능하게 만들 수 있으며, 발광색은 자외선광, 가시광 및 근적외선광일 수 있고 종래의 페로브스카이트 재료 박막의 불연속적이고 안정성이 떨어지는 문제 등을 효과적으로 해결할 수 있다. 페로브스카이트 광전 소자는 공정이 간단하고 비용이 저렴하며 대면적, 저비용, 플렉시블 기관 및 고성능 소자의 대량생산에 광범위하게 응용하기에 적합하다. 페로브스카이트 재료는 광발광, 전계발광, 광발전 및 박막 트랜지스터에 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
Y02P 70/521 (2015.11)
(72) 발명자

거, 루이

중국, 210009 지양수, 난징, 구러우 디스트릭트,
신모관 로드 넘버 5

황, 웨이

중국, 210009 지양수, 난징, 구러우 디스트릭트,
신모관 로드 넘버 5

명세서

청구범위

청구항 1

기관, 전극층 및 기능층을 포함하고, 상기 전극층은 기관 표면에 설치되고, 상기 기능층은 전극층 사이에 설치되고, 상기 기능층은 적어도 페로브스카이트층을 포함하고, 여기에서 상기 페로브스카이트층은 자가 조립 다중 양자 우물 구조를 가진 페로브스카이트 재료이고, 다중 양자 우물 간에는 에너지 전이가 가능한 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 자가 조립 다중 양자 우물 구조는 다중 에너지 갭의 양자 우물 구조를 포함하고, 그 에너지 갭은 넓다가 좁아지거나, 좁다가 넓어지거나, 또는 무작위로 분포하며, 밴드 갭은 0.1eV 내지 5eV인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 재료는 AX^1 , BX^2 및 MX_2^3 몰비 1 내지 100:1 내지 100:1 내지 100으로 제조하여 취득하는데,

A는 R^1-Y^+ 이고, R^1 은 1 내지 50개 탄소 원자를 가진 지방족 탄화수소(aliphatic hydrocarbon), 5 내지 100개 탄소 원자를 가진 지환식 탄화수소(alicyclic hydrocarbon), 6 내지 100개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 방향족기(aromatic group) 또는 3 내지 100개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 헤테로고리기(heterocyclic group)이고, Y^+ 는 아민(amine), 피리딘(pyridine) 또는 이미다졸(imidazole) 유기 양이온 중의 어느 하나이고;

B는 $R^2-NH_3^+$, 카르복사미딘(carboxamidine) 이온 또는 알칼리금속 이온이고, R^2 는 하나의 탄소 원자를 가진 기이고;

M은 금속 원소이고;

X^1 , X^2 및 X^3 은 각각 독립적으로 할로젠(halogen) 원소인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 A는 R^1-Y^+ 이고, 여기에서 R^1 은 1 내지 20개 탄소 원자를 가진 지방족 탄화수소, 5 내지 50개 탄소 원자를 가진 지환식 탄화수소, 6 내지 50개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 방향족기 또는 3 내지 50개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 헤테로고리기이고, Y^+ 는 아민, 피리딘 또는 이미다졸 유기 양이온 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자.

청구항 5

제4항에 있어서,

또는 몇 가지의 조합인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 금속원소 M은 제4주족 금속 Pb^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} 중 어느 하나이거나, 또는 전이금속 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} 중 어느 하나이거나, 또는 상기 금속원소 중 몇 가지의 조합인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자.

청구항 10

제3항에 있어서,

상기 X^1 , X^2 및 X^3 은 각각 독립적으로 Cl, Br 및 I에서 선택된 어느 하나 또는 몇 가지의 조합인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자.

청구항 11

제3항에 있어서,

상기 페로브스카이트 재료는 기관에서 스핀 코팅을 채택하여 AX^1 , BX^2 및 MX_2^3 에서 제조한 전구체 용액이며, 증착법을 채택하여 상기 전구체 재료를 증착하거나, 또는 증착법과 용액법을 결합하는 방법으로 제조하여 수득한 것으로서, 이는 자가 조립 다중 양자 우물 구조를 가지며 다중 양자 우물 간에 에너지 전이가 가능한 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 광전 소자.

청구항 12

순서대로 아세톤 용액, 에탄올 용액 및 탈이온수를 이용해 기관에 대해 초음파 세정을 진행하고, 세정 후 건조하는 단계 (1);

기관을 진공챔버에 보내 하나의 전극층 제조를 진행하는 단계 (2);

제조한 전극층의 기관을 진공챔버에 넣고 산소 플라즈마 사전처리를 진행하는 단계 (3);

처리한 기관을 소자 구조에 따라 용액법을 통하여 순서대로 기능층 박막의 제조를 진행하고, 상기 기능층은 적어도 페로브스카이트층을 포함하고, 선택적으로 전자 및/또는 정공수송층, 전자 및/또는 정공차단층 중 하나 이상을 포함하는 단계 (4);

기능층 박막 제조 종료 후 진공증발챔버에서 다른 하나의 전극층 제조를 진행하는 단계 (5);

제조한 소자를 글로브 상자(glove box)에서 패키징을 진행하고, 글로브 상자는 불활성 기체 분위기인 단계 (6)

을 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항의 상기 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 단계 (4)에서, 처리한 기관을 진공증발챔버에서 증착법을 채택해 기능층의 제조를 진행하고, 소자 구조에 따라 순서대로 기능층을 증착하거나; 또는 처리한 기관을 고진공챔버에서 증착법과 용액법을 결합한 방법을 채택해 소자 구조에 따라 순서대로 기능층을 제조하는 것을 특징으로 하는 상기 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법.

청구항 14

페로브스카이트 재료에 있어서, 상기 페로브스카이트 재료는 AX^1 , BX^2 및 MX_2^3 몰비 1 내지 100:1 내지 100:1 내지 100으로 제조하여 수득하고;

A는 R^1-Y^+ 이고, R^1 은 1 내지 50개 탄소 원자를 가진 지방족 탄화수소, 5 내지 100개 탄소 원자를 가진 지환식 탄

화수소, 6 내지 100개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 방향족기 또는 3 내지 100개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 헤테로고리기이고, Y^+ 는 아민, 피리딘 또는 이미다졸 유기 양이온 중의 어느 하나이고;

B는 $R^2-NH_3^+$, 카르복사미딘 이온 또는 알칼리금속 이온이고, R^2 는 하나의 탄소 원자를 가진 기이고;

M은 금속 원소이고;

X^1 , X^2 및 X^3 은 각각 독립적으로 할로젠 원소인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 재료.

청구항 15

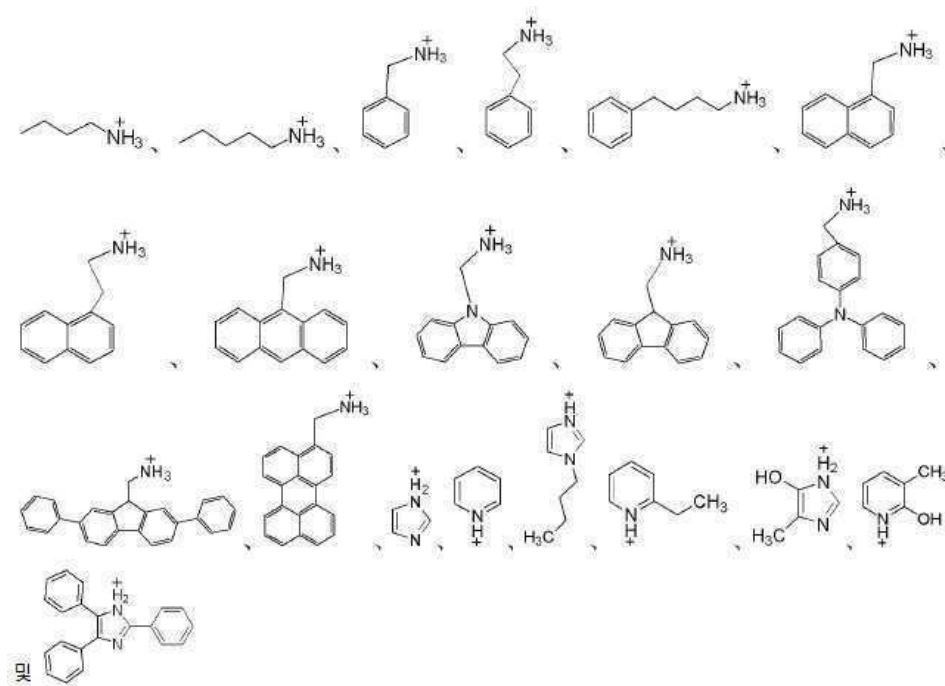
제14항에 있어서,

상기 A는 R^1-Y^+ 이고, 여기에서 R^1 은 1 내지 20개 탄소 원자를 가진 지방족 탄화수소, 5 내지 50개 탄소 원자를 가진 지환식 탄화수소, 6 내지 50개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 방향족기 또는 3 내지 50개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 헤테로고리기이고, Y^+ 는 아민, 피리딘 또는 이미다졸 유기 양이온 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 재료.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 A는 아래 유기기 중 어느 하나 이상에서 선택하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 재료.



청구항 17

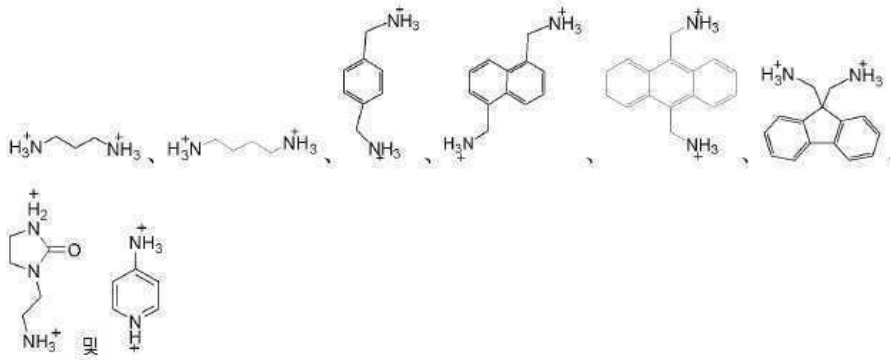
제14항에 있어서,

상기 A는 $R^1-(Y^+)_2$ 이고, 여기에서 R^1 은 1 내지 20개 탄소 원자를 가진 지방족 탄화수소, 5 내지 50개 탄소 원자를 가진 지환식 탄화수소, 6 내지 50개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 방향족기, 3 내지 50개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 헤테로고리기이고, Y^+ 는 아민, 피리딘 또는 이미다졸 유기 양이온 중의 어느 하나 또는 몇 가지의 조합인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 재료.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 A는 아래 유기기 중 어느 하나 이상에서 선택하는 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 재료.



청구항 19

제14항에 있어서,

상기 B는 유기 아민기 메틸아민, 카르복사미딘, K^+ , Rb^+ , Cs^+ 중 어느 하나 또는 몇 가지의 조합인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 재료.

청구항 20

제14항에 있어서,

상기 금속원소 M은 제4주족 금속 Pb^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} 중 어느 하나이거나, 또는 전이금속 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} 중 어느 하나이거나, 또는 상기 금속원소 중 몇 가지의 조합인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 재료.

청구항 21

제14항에 있어서,

상기 X^1 , X^2 및 X^3 은 각각 독립적으로 Cl, Br 및 I에서 선택된 어느 하나 또는 몇 가지의 조합인 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 재료.

청구항 22

제14항에 있어서,

상기 페로브스카이트 재료는 기관에서 스핀 코팅을 채택하여 AX^1 , BX^2 및 MX^3_2 에서 제조한 전구체 용액이며, 증착법을 채택하여 상기 전구체 재료를 증착하거나, 또는 증착법과 용액법을 결합하는 방법으로 제조하여 수득한 것으로서, 이는 자가 조립 다중 양자 우물 구조를 가지며 다중 양자 우물 간에 에너지 전이가 가능한 것을 특징으로 하는 페로브스카이트 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자가 조립 다중 양자 우물 구조를 가진 페로브스카이트 재료 기반의 소자, 제조 방법 및 자가 조립 다중 양자 우물 구조를 가진 페로브스카이트 재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 21세기에 들어선 이래, 인류사회가 발전하고 생활수준이 높아지면서 에너지와 환경이 심각한 도전에 직면했으며 이로 인해 에너지 소모가 낮고 녹색 친환경적인 새로운 설비를 개발하는 것이 시급하게 되었다. 최근 몇 년 동

안 물자가 풍부하고 저렴한 원료로서 극저온 유체 공정을 통해 저비용, 대면적 광전 소자 제조가 가능한 유기-무기 하이브리드 페로브스카이트 재료는 전 세계 관련 분야 연구원들의 관심을 불러일으켰다. 페로브스카이트 박막은 그 수가 많지 않은 전하 전송 성능이 우수한 트랜지스터 박막인 동시에, 결함 빈도가 낮은 직접 밴드갭 반도체 재료로서 우수한 발광 특성을 가지고 있으며 그 광발광 양자 효율은 최고 70%에 달하고, 발광 파장은 에너지 밴드 엔지니어링(energy band engineering)을 통해 조절할 수 있다. 그러나 현재 3차원 페로브스카이트 재료로 제작한 박막은 품질과 안정성이 떨어지는 문제를 가지고 있어 발광 소자와 광발전 소자 성능을 제한하는 중요한 요인이 되고 있다. 2차원 층상 페로브스카이트 박막이 비교적 우수한 막 형성력과 안정성을 가지고 있는 하나, 박막의 광발광 양자 효율이 낮아 소자는 저온 조건 하에서만 발광을 구현할 수 있다. 따라서 페로브스카이트 재료와 소자 구조를 더욱 최적화시켜 소자 성능과 안정성을 개선할 필요가 있다.

발명의 내용

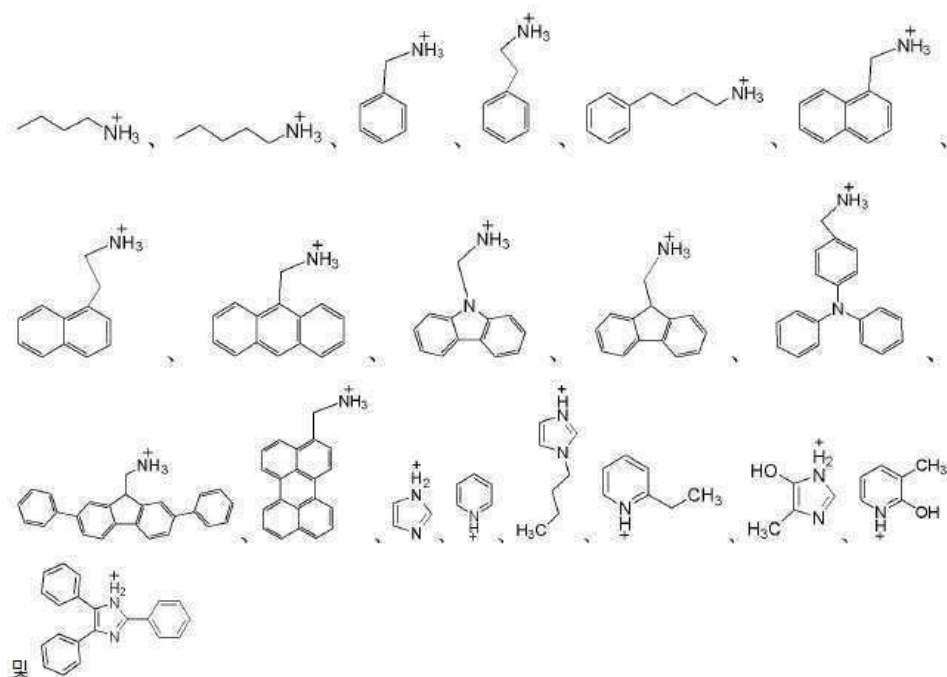
해결하려는 과제

- [0003] 본 발명의 목적은 발광 효율이 높고 자가 조립 다중 양자 우물 구조를 가진 페로브스카이트 재료 및 그 광전 소자를 제안함으로써 종래 기술에 존재하는 문제를 개선하는 데에 있다.
- [0004] 또한, 본 발명은 상기 페로브스카이트 재료의 응용 및 그 응용 방법에 존재하는 기술문제도 해결하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명의 페로브스카이트 광전 소자는 기판, 전극층 및 기능층을 포함하고, 전극층은 기판 표면에 설치되고, 기능층은 전극층 사이에 설치되고, 기능층은 적어도 페로브스카이트층을 포함하고, 여기에서 페로브스카이트층은 자가 조립 다중 양자 우물 구조를 가진 페로브스카이트 재료이고, 다중 양자 우물 간에는 에너지 전이가 가능하다.
- [0006] 더 나아가, 상기 자가 조립 다중 양자 우물 구조는 다중 에너지 갭의 양자 우물 구조를 포함하고, 그 에너지 갭은 넓다가 좁아지거나, 좁다가 넓어지거나, 또는 무작위로 분포하며, 밴드 갭은 0.1eV 내지 5eV이다.
- [0007] 더 나아가, 상기 페로브스카이트 재료는 AX^1 , BX^2 및 MX^3_2 몰비 1 내지 100:1 내지 100:1 내지 100으로 제조하여 수득하는데,
- [0008] A는 R^1-Y^+ 이고, R^1 은 1 내지 50개 탄소 원자를 가진 지방족 탄화수소(aliphatic hydrocarbon), 5 내지 100개 탄소 원자를 가진 지환식 탄화수소(alicyclic hydrocarbon), 6 내지 100개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 방향족기(aromatic group) 또는 3 내지 100개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 헤테로고리기(heterocyclic group)이고, Y^+ 는 아민(amine), 피리딘(pyridine) 또는 이미다졸(imidazole) 유기 양이온 중의 어느 하나이고;
- [0009] B는 $R^2-NH_3^+$, 카르복사미딘(carboxamidine) 이온 또는 알칼리금속 이온이고, R^2 는 1개 탄소 원자를 가진 기이고;
- [0010] M은 금속 원소이고;
- [0011] X^1 , X^2 및 X^3 은 각각 독립적으로 할로젠(halogen) 원소이다.
- [0012] 더 나아가, 상기 A는 R^1-Y^+ 이고, 여기에서 R^1 은 1 내지 20개 탄소 원자를 가진 지방족 탄화수소, 5 내지 50개 탄소 원자를 가진 지환식 탄화수소, 6 내지 50개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 방향족기 또는 3 내지 50개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 헤테로고리기이고, Y^+ 는 아민, 피리딘 또는 이미다졸 유기 양이온 중의 어느 하나이다.

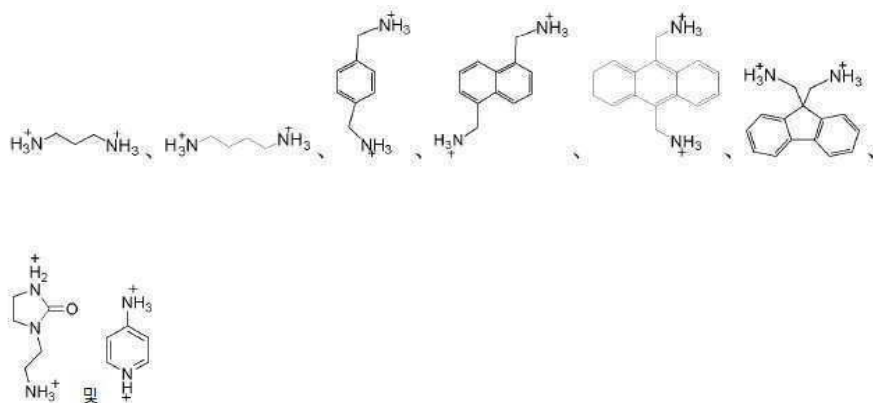
[0013] 더 나아가, 상기 A는 아래 유기기 중 어느 하나 이상에서 선택한다.



[0014]

[0015] 더 나아가, 상기 A는 $R^1-(Y^+)_2$ 이고, 여기에서 R^1 은 1 내지 20개 탄소 원자를 가진 지방족 탄화수소, 5 내지 50개 탄소 원자를 가진 지환식 탄화수소, 6 내지 50개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 방향족기, 3 내지 50개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 헤테로고리기이고, Y^+ 는 아민, 피리딘 또는 이미다졸 유기 양이온 중의 어느 하나 또는 몇 가지의 조합이다.

[0016] 더 나아가, 상기 A는 아래 유기기 중 어느 하나 이상에서 선택한다.



[0018]

[0019] 더 나아가, 상기 B는 유기 아민기(organic amine group) 메틸아민(methylamine), 카르복사미딘, K^+ , Rb^+ , Cs^+ 중 어느 하나 또는 몇 가지의 조합이다.

[0020] 더 나아가, 상기 금속원소 M은 제4주족 금속 Pb^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} 중 어느 하나이거나, 또는 전이금속 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} 중 어느 하나이거나, 또는 상기 금속원소 중 몇 가지의 조합이다.

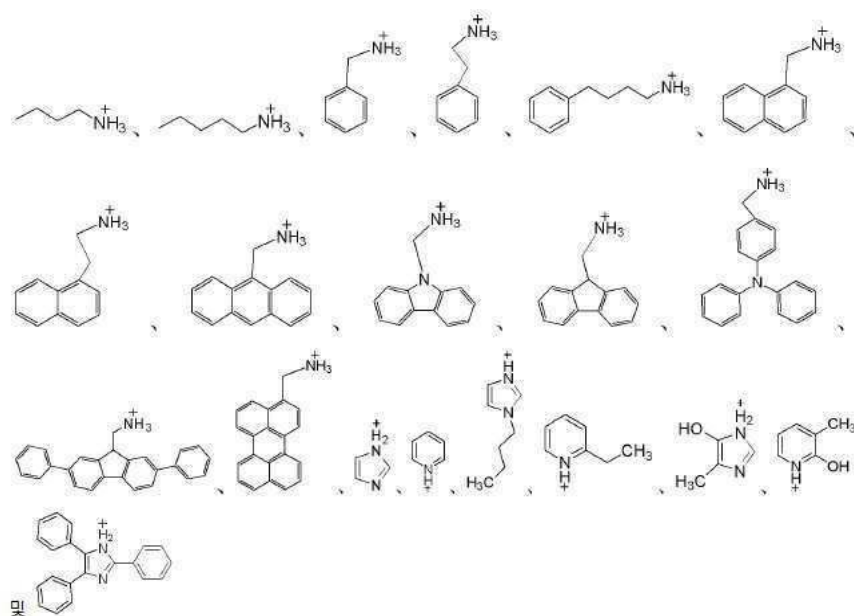
[0021] 더 나아가, 상기 X^1 , X^2 및 X^3 은 각각 독립적으로 Cl, Br 및 I에서 선택된 어느 하나 또는 몇 가지의 조합이다.

[0022] 더 나아가, 상기 페로브스카이트 재료는 기관에서 스핀 코팅을 채택하여 AX^1 , BX^2 및 MX_3^3 에서 제조한 전구체 용액이며, 증착법을 채택하여 상기 전구체 재료를 증착하거나, 또는 증착법과 용액법을 결합하는 방법으로 제조하

여 수득한 것으로서, 이는 자가 조립 다중 양자 우물 구조를 가지며 다중 양자 우물 간에 에너지 전이가 가능하다.

- [0023] 본 발명의 페로브스카이트 광전 소자의 제조 방법은,
- [0024] 순서대로 아세톤 용액, 에탄올 용액 및 탈이온수를 이용해 기판에 대해 초음파 세정을 진행하고, 세정 후 건조하는 단계 (1);
- [0025] 기판을 진공챔버에 보내 하나의 전극층 제조를 진행하는 단계 (2);
- [0026] 제조한 전극층의 기판을 진공챔버에 넣고 산소 플라즈마 사전처리를 진행하는 단계 (3);
- [0027] 처리한 기판을 소자 구조에 따라 용액법을 통하여 순서대로 기능층 박막의 제조를 진행하고, 상기 기능층은 적어도 페로브스카이트층을 포함하고, 선택적으로 전자 및/또는 정공수송층, 전자 및/또는 정공차단층 중 하나 이상을 포함하는 단계 (4);
- [0028] 기능층 박막 제조 종료 후 진공증발챔버에서 다른 하나의 전극층 제조를 진행하는 단계 (5);
- [0029] 제조한 소자를 글로브 상자(glove box)에서 패키징을 진행하고, 글로브 상자는 불활성 기체 분위기인 단계 (6)을 포함한다.
- [0030] 더 나아가, 상기 단계 (4)에 있어서, 처리한 기판을 진공증발챔버에서 증착법을 채택해 기능층의 제조를 진행하고, 소자 구조에 따라 순서대로 기능층을 증착하거나; 또는 처리한 기판을 고진공챔버에서 증착법과 용액법을 결합한 방법을 채택해 소자 구조에 따라 순서대로 기능층을 제조한다.
- [0031] 본 발명의 페로브스카이트 재료는 AX^1 , BX^2 및 MX^3_2 몰비 1 내지 100:1 내지 100:1 내지 100으로 제조하여 수득하고;
- [0032] A는 R^1-Y^+ 이고, R^1 은 1 내지 50개 탄소 원자를 가진 지방족 탄화수소, 5 내지 100개 탄소 원자를 가진 지환식 탄화수소, 6 내지 100개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 방향족기 또는 3 내지 100개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 헤테로고리기이고, Y^+ 는 아민, 피리딘 또는 이미다졸 유기 양이온 중의 어느 하나이고;
- [0033] B는 $R^2-NH_3^+$, 카르복사미딘 이온 또는 알칼리금속 이온이고, R^2 는 하나의 탄소 원자를 가진 기이고;
- [0034] M은 금속 원소이고;
- [0035] X^1 , X^2 및 X^3 은 각각 독립적으로 할로젠 원소이다.
- [0036] 더 나아가, 상기 A는 R^1-Y^+ 이고, 여기에서 R^1 은 1 내지 20개 탄소 원자를 가진 지방족 탄화수소, 5 내지 50개 탄소 원자를 가진 지환식 탄화수소, 6 내지 50개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 방향족기 또는 3 내지 50개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 헤테로고리기이고, Y^+ 는 아민, 피리딘 또는 이미다졸 유기 양이온 중의 어느 하나이다.

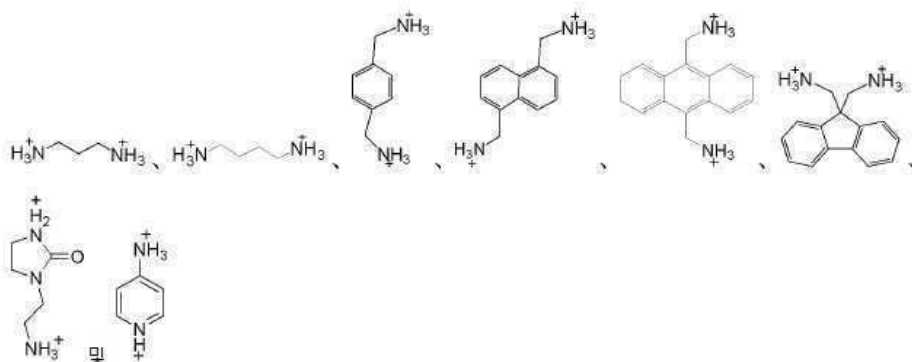
[0037] 더 나아가 상기 A는 아래 유기기 중 어느 하나 이상에서 선택한다.



[0038]

[0039] 더 나아가, 상기 A는 $R^1-(Y^+)_2$ 이고, 여기에서 R^1 은 1 내지 20개 탄소 원자를 가진 지방족 탄화수소, 5 내지 50개 탄소 원자를 가진 지환식 탄화수소, 6 내지 50개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 방향족기, 3 내지 50개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 헤테로고리기이고, Y^+ 는 아민, 페리딘 또는 이미다졸 유기 양이온 중의 어느 하나 또는 몇 가지의 조합이다.

[0040] 더 나아가, 상기 A는 아래 유기기 중 어느 하나 이상에서 선택한다.



[0041]

[0042] 더 나아가, 상기 B는 유기 아민기 메틸아민, 카르복사미딘, K^+ , Rb^+ , Cs^+ 중 어느 하나 또는 몇 가지의 조합이다.

[0043] 더 나아가, 상기 금속원소 M은 제4주족 금속 Pb^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} 중 어느 하나이거나, 또는 전이금속 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} 중 어느 하나이거나, 또는 상기 금속원소 중 몇 가지의 조합이다.

[0044] 더 나아가, 상기 X^1 , X^2 및 X^3 은 각각 독립적으로 Cl, Br 및 I에서 선택된 어느 하나 또는 몇 가지의 조합이다.

[0045] 더 나아가, 상기 페로브스카이트 재료는 기관에서 스핀 코팅을 채택하여 AX^1 , BX^2 및 MX_3 에서 제조한 전구체 용액이며, 증착법을 채택하여 상기 전구체 재료를 증착하거나, 또는 증착법과 용액법을 결합하는 방법으로 제조하여 수득한 것으로서, 이는 자가 조립 다중 양자 우물 구조를 가지며 다중 양자 우물 간에 에너지 전이가 가능하다.

발명의 효과

[0046]

본 발명의 유익한 효과는 다음과 같다. 즉, 종래기술과 비교할 때, 본 발명은 페로브스카이트 광전 소자에 관한 것으로서, 기관, 전극층 및 기능층을 포함하고, 상기 전극층은 기관 표면에 설치되고, 기능층은 전극층 사이에 설치되고, 기능층은 적어도 페로브스카이트층을 포함한다. 여기에서 페로브스카이트층은 자가 조립 다중 양자 우물 구조를 가진 페로브스카이트 재료이고, 재료 성분 조절을 통하여 페로브스카이트 양자 우물 폭을 제어하고 박막 밴드갭을 조절함으로써 다중 양자 우물 사이에 유효한 에너지 전이가 가능하게 만들 수 있으며, 박막 발광 색은 가시광, 근적외선광, 근자외선광일 수 있고 종래의 페로브스카이트 재료 박막의 불연속적이고 안정성이 떨어지는 문제 등을 효과적으로 해결할 수 있다. 상기 재료는 발광 재료에 적합하며, 소자의 발광 효율과 수명을 대폭 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 감광층으로서 광발전 소자에 응용할 수도 있다. 이는 소자의 개로전압과 광전변환효율을 효과적으로 향상시키는 동시에 상기 재료를 캐리어 수송층으로 사용하여 소자의 성능을 효과적으로 개선할 수 있다. 본 발명에서 제조하는 층상 페로브스카이트 재료는 용액법 또는 진공증착법을 사용하여 제조할 수 있으며, 공정이 간단하고 비용이 낮으며 면적이 큰 플렉시블 기관, 고성능 소자의 대량 생산에 상당히 적합하다.

도면의 간단한 설명

[0047]

- 도 1은 본 발명에 있어서 페로브스카이트형 소자의 구조도이고;
- 도 2는 본 발명에 있어서 페로브스카이트 재료의 구조도이고;
- 도 3은 본 발명 실시예 2에 있어서 페로브스카이트 재료의 흡수 및 광발광 스펙트로그램이고;
- 도 4는 본 발명 실시예 2에 있어서 페로브스카이트 박막의 광발광 스펙트럼이고;
- 도 5는 본 발명 실시예 2에 있어서 페로브스카이트 박막의 에너지 전이 과정도이고;
- 도 6은 본 발명 실시예 2에 있어서 페로브스카이트 박막의 AFM 이미지이고;
- 도 7은 본 발명 실시예 2에 있어서 페로브스카이트 박막의 시간 분해 과도 상태 PL 감쇠도이고;
- 도 8은 본 발명 실시예 3에 있어서 페로브스카이트 재료의 흡수 및 광발광 스펙트로그램이고;
- 도 9는 본 발명 실시예 3에 있어서 페로브스카이트 박막의 AFM 이미지이고;
- 도 10은 본 발명 실시예 3에 있어서 페로브스카이트 박막의 시간 분해 과도 상태 PL 감쇠도이고;
- 도 11은 본 발명 실시예 4에 있어서 페로브스카이트 재료의 흡수 및 광발광 스펙트로그램이고;
- 도 12는 본 발명 실시예 4에 있어서 페로브스카이트 박막의 AFM 이미지이고;
- 도 13은 본 발명 실시예 5에 있어서 페로브스카이트 재료의 흡수 및 광발광 스펙트로그램이고;
- 도 14는 본 발명 실시예 5에 있어서 페로브스카이트 박막의 AFM 이미지이고;
- 도 15는 본 발명 실시예 6에 있어서 페로브스카이트 재료의 광발광 스펙트로그램이고;
- 도 16은 본 발명 실시예 7에 있어서 MQW LED 소자 구조도이고;
- 도 17은 본 발명 실시예 7에 있어서 MQW LED 소자 에너지 준위 설계도이고;
- 도 18은 본 발명 실시예 7에 있어서 MQW LED 소자 중 페로브스카이트층의 원소 분포도이고;
- 도 19는 본 발명 실시예 7에 있어서 MQW LED 소자 중 페로브스카이트층의 HRTEM과 FFT도이고;
- 도 20은 본 발명 실시예 7에 있어서 MQW LED 소자의 발광 스펙트럼 및 MQW LED 소자 사진이고;
- 도 21은 본 발명 실시예 7에 있어서 MQW LED 소자 전류밀도-방사강도-전압 관계 곡선이고;
- 도 22는 본 발명 실시예 7에 있어서 MQW LED 소자의 외부 양자 효율-전광변환(electrical to optical conversion) 효율-전류밀도 관계 곡선이고;
- 도 23은 본 발명 실시예 7에 있어서 MQW LED 소자의 성능 통계도이고;
- 도 24는 본 발명 실시예 8에 있어서 MQW LED 소자의 발광 스펙트로그램 및 대면적 MQW LED 소자 사진이고;

- 도 25는 본 발명 실시예 8에 있어서 MQW LED 소자의 전류밀도-방사강도-전압관계 곡선이고;
- 도 26은 본 발명 실시예 8에 있어서 MQW LED 소자의 외부 양자 효율-전광변환 효율-전류밀도 관계 곡선이고;
- 도 27은 본 발명 실시예 8에 있어서 MQW LED 소자의 성능 통계도이고;
- 도 28은 본 발명 실시예 8에 있어서 MQW LED 소자의 안정성 설명도이고;
- 도 29는 본 발명 실시예 9에 있어서 MQW LED 소자의 발광 스펙트로그램이고;
- 도 30은 본 발명 실시예 10에 있어서 MQW LED 소자의 발광 스펙트럼이고;
- 도 31은 본 발명 실시예 10에 있어서 MQW LED 소자의 전류밀도-전압 관계 곡선이고;
- 도 32는 본 발명 실시예 10에 있어서 MQW LED 소자의 외부 양자 효율-전류밀도 관계 곡선이고;
- 도 33은 본 발명 실시예 11에 있어서 MQW LED 소자의 발광 스펙트럼이고;
- 도 34는 본 발명 실시예 11에 있어서 MQW LED 소자의 전류밀도-전압 관계 곡선이고;
- 도 35는 본 발명 실시예 11에 있어서 MQW LED 소자의 외부 양자 효율-전류밀도 관계 곡선이고;
- 도 36은 본 발명 실시예 12에 있어서 MQW LED 소자의 발광 스펙트럼이고;
- 도 37은 본 발명 실시예 12에 있어서 MQW LED 소자의 전류밀도-전압 관계 곡선이고;
- 도 38은 본 발명 실시예 12에 있어서 MQW LED 소자의 외부 양자 효율-전류밀도 관계 곡선이고;
- 도 39는 본 발명 실시예 13에 있어서 MQW LED 소자의 발광 스펙트럼이고;
- 도 40은 본 발명 실시예 13에 있어서 MQW LED 소자의 전류밀도-전압 관계 곡선이고;
- 도 41은 본 발명 실시예 13에 있어서 MQW LED 소자의 외부 양자 효율-전류밀도 관계 곡선이고;
- 도 42는 본 발명 실시예 14에 있어서 MQW LED 소자의 발광 스펙트럼이고;
- 도 43은 본 발명 실시예 14에 있어서 MQW LED 소자의 전류밀도-전압 관계 곡선이고;
- 도 44는 본 발명 실시예 14에 있어서 MQW LED 소자의 외부 양자 효율-전류밀도 관계 곡선이고;
- 도 45는 본 발명 실시예 15에 있어서 MQW LED 소자의 발광 스펙트럼이고;
- 도 46은 본 발명 실시예 15에 있어서 MQW LED 소자의 전류밀도-전압 관계 곡선이고;
- 도 47은 본 발명 실시예 15에 있어서 MQW LED 소자의 외부 양자 효율-전류밀도 관계 곡선이고;
- 도 48은 본 발명 실시예 16에 있어서 MQW LED 소자의 발광 스펙트럼이고;
- 도 49는 본 발명 실시예 16에 있어서 MQW LED 소자의 전류밀도-전압 관계 곡선이고;
- 도 50은 본 발명 실시예 16에 있어서 MQW LED 소자의 외부 양자 효율-전류밀도 관계 곡선이고;
- 도 51은 본 발명 실시예 17에 있어서 MQW LED 소자의 발광 스펙트럼이고;
- 도 52는 본 발명 실시예 17에 있어서 MQW LED 소자의 전류밀도-전압 관계 곡선이고;
- 도 53은 본 발명 실시예 17에 있어서 MQW LED 소자의 외부 양자 효율-전류밀도 관계 곡선이고;
- 도 54는 본 발명 실시예 18에 있어서 페로브스카이트 소자의 전압-전류밀도 관계 곡선이고;
- 도 55는 본 발명 실시예 19에 있어서 페로브스카이트 소자의 전압-전류밀도 관계 곡선이고;
- 도 56은 본 발명 실시예 20에 있어서 MQW LED 소자의 발광 스펙트럼이고; 및
- 도 57은 본 발명 실시예 20에 있어서 MQW LED 소자의 외부 양자 효율-전류밀도 관계 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 본 발명의 상기 목적, 특징 및 장점에 대한 더욱 명확한 이해를 돕기 위하여 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예를 상세하게 설명하기로 한다.

[0049] 본 발명은 페로브스카이트 광전 소자에 관한 것으로서, 도 1에서 도시하는 바와 같이, 소자는 아래에서 위 방향 순서대로 투명 기관(1), 음극층(2), 전자수송층(3), 발광층(4), 정공수송층(5) 및 양극층(6)을 포함하고, 음극층(2)은 투명 기관(1) 표면에 위치하고, 소자는 외장 전원(7)의 구동 하에서 작동한다. 도 2에서 페로브스카이트층은 층상 페로브스카이트 재료이며 AX^1 , BX^2 및 MX^3 몰비 a:b:c로 제조하고, 여기에서 a:b:c는 (1 내지 100):(1 내지 100):(1 내지 100)이고, 여기에서 A는 R^1-Y^+ 이고, R^1 은 1 내지 50개 탄소 원자를 가진 지방족 탄화수소, 5 내지 100개 탄소 원자를 가진 지환식 탄화수소, 6 내지 100개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 방향족기 또는 3 내지 100개 탄소 원자를 가진 임의 치환의 헤테로고리기이고, Y^+ 는 아민, 피리딘 또는 이미다졸 유기 양이온 중의 어느 하나이고; B는 $R^2-NH_3^+$, 카르복사미딘 이온 또는 알칼리금속 이온이고, R^2 는 하나의 탄소 원자를 가진 기이고; M은 금속 원소이고; X^1 , X^2 및 X^3 은 각각 독립적으로 할로젠 원소이다. X^1 , X^2 및 X^3 을 통일해 X로 표시할 경우, 그 구조식은 $A_2B_{N-1}M_NX_{3N+1}$ 로 표시할 수 있고, 여기에서 N은 상기 페로브스카이트 재료 무기 골격의 층수이다. AX^1 , BX^2 및 MX^3 의 구성 조절을 통하여 다른 성분의 자기 조립 다중 양자 우물 구조를 가진 층상 페로브스카이트 재료를 구현할 수 있다. 사용하는 대표적 재료 AX^1 는 $C_{10}H_7CH_2NH_3I$, $C_{10}H_7CH_2NH_3Br$, $C_6H_5CH_2NH_3I$, $C_6H_5(CH_2)_2NH_3I$, $C_6H_5(CH_2)_4NH_3I$ 이고, BX^2 는 CH_3NH_3I , $NH_2CH=NH_2I$, $NH_2CH=NH_2Br$, $NH_2CH=NH_2Cl$, CsI, CsBr, CsCl이고, MX^3 는 PbI_2 , $PbBr_2$, $PbCl_2$ 이나, 이에만 한정되지 않는다.

[0050] 상기 내용은 본 발명의 핵심 사항이며, 이하에서는 도면과 실시예를 통해 본 발명 실시예 중의 기술방안을 명확하고 완전하게 설명하기로 한다. 상기 실시예는 본 발명의 일부 실시예에 불과하며 본 발명은 이러한 실시예에 한정되지 않는다. 본 발명이 속한 기술분야의 당업자가 본 발명의 실시예를 기반으로 창조적 노동 없이 획득한 기타 실시예는 모두 본 발명의 보호범위에 속한다.

[0051] 실시예 1 AX^1 의 제조

[0052] AX^1 의 제조 방법: A를 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran)에 용해시킨 후 요오드화수소산(hydroiodic acid)을 첨가하여 60분간 반응시킨다. 반응액의 pH값은 4로 만들고, 회전증발을 통해 용매를 제거한 후 고체 분말을 수득하며, 에테르로 수득한 분말을 3회 세정 및 추출한다. 아래 $C_{10}H_7CH_2NH_3I$ 의 합성 방법을 예로 들면, 먼저 방향족 아민 $C_{10}H_7CH_2NH_2$ 를 테트라히드로푸란에 용해시킨 후 요오드화수소산을 첨가해 60분간 반응시키며, 반응액의 pH값은 4로 만들고, 회전증발을 통해 용매를 제거한 후 고체 분말을 수득하며, 에테르로 수득한 분말을 3회 세정 및 추출하여 백색의 $C_{10}H_7CH_2NH_3I$ 분말을 얻는다. 상기 방법에 따라 각각 $C_{10}H_7CH_2NH_3Br$, $C_{10}H_7CH_2NH_3Cl$, $C_6H_5CH_2NH_3I$, $C_6H_5(CH_2)_2NH_3I$, $C_6H_5(CH_2)_4NH_3I$ 를 합성한다.

[0053] 실시예 2 층상 페로브스카이트 재료의 제조

[0054] $C_{10}H_7CH_2NH_3I$, $NH_2CH=NH_2I$ 및 PbI_2 를 몰비 2:1:2로 전구체 용액으로 배합하고, 기관에서 상기 전구체 용액에 대해 스핀코팅과 어닐링(annealing)을 진행하여 다중 양자 우물 구조를 가진 층상 페로브스카이트 박막을 수득한다(약칭 NFPI₇).

[0055] 도 3에서 도시하는 바와 같이, NFPI₇ 박막은 569nm 지점에서 현저한 엑시톤(exciton) 흡수 피크가 나타났는데, 이는 페로브스카이트 재료 중 주로 존재하는 것이 N=2인 재료($(C_{10}H_7CH_2NH_3)_2(NH_2CH=NH_2)[Pb_2I_7]$)이며, 동시에 NFPI₇ 박막 중 N=1($(C_{10}H_7CH_2NH_3)_2PbI_4$)과 N=4($(C_{10}H_7CH_2NH_3)_2(NH_2CH=NH_2)_3[Pb_4I_{13}]$)인 재료를 볼 수 있다는 것을 말해 준다(X. Hong *et al.*, Dielectric Confinement Effect on Excitons in PbI_4 -Based Layered Semiconductors. *Phys. Rev. B.* 45, 6961~6964(1992); K. Tanaka *et al.*, Bandgap and exciton binding energies in lead-iodide-based natural quantum-well crystals. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 4, 599~604(2003)). 도 3은 박막의 광발광 피크가 주로 765nm에 위치하여 3차원 페로브스카이트 재료의 발광 피크 위치에 인접하며, 동시에 박막 중에도 N=1, N=2, N=4의 페로브스카이트 재료의 발광이 존재한다는 것을 말해준다. 박막의 흡광 스펙트럼과 발광 스펙트럼에서 NFPI₇ 박막 중에 비교적 큰 엑시톤 에너지 양자 우물에서 비교적

작은 엑시톤 에너지 양자 우물로의 에너지 전이가 존재한다는 것을 알 수 있다. 도 4는 NFPI₇ 박막의 여기 스펙트럼을 도시한 것으로서, 다른 발광 피크 위치를 확인할 수 있는데, 그 여기 피크는 모두 569nm에서 유래하므로, NFPI₇ 박막 중에 N=2의 에너지 양자에서 저에너지 발광으로의 에너지 전이를 더 확인할 수 있다. 도 5는 다중 양자 우물 구조를 가진 NFPI₇ 박막 중에 존재하는 "계단식" 에너지 전이를 보이는 것에 대한 설명도이다. 도 6은 NFPI₇ 박막의 표면 형상(AFM)으로서 NFPI₇ 박막에 비교적 우수한 막 형성력이 있으며, 표면의 평균 조도(surface RMS roughness)가 2.6nm에 불과하다는 것을 보여준다. 도 7은 TCSPC(Time correlated single photon counting)에서 측정한 NFPI₇ 박막의 과도 상태 발광(PL) 감쇠도이며, 여기에서 박막이 짧은 과장 발광 지점에서의 수명이 비교적 짧고 765nm 지점에서 비교적 긴 PL 수명(10ns)이 나타나는데, 이는 NFPI₇ 박막 중 N이 비교적 큰 양자 우물 재료가 아주 낮은 결합 빈도를 가진다는 것을 설명해 준다.

[0056] **실시예 3 층상 페로브스카이트 재료의 제조**

[0057] C₁₀H₇CH₂NH₃I, NH₂CH=NH₂Br 및 PbI₂를 몰비 2:1:2로 전구체 용액으로 배합하고, 기관에서 상기 전구체 용액에 대해 스핀코팅과 어닐링을 진행하여 다중 양자 우물 구조를 가진 층상 페로브스카이트 박막을 수득한다(약칭 NFPI₆B).

[0058] 도 8에서 도시하는 바와 같이, NFPI₆B 박막은 557nm 지점에서 현저한 흡수 피크가 나타나고, 광발광 피크는 주로 750nm에 위치하는 것으로 나타났는데 이는 실시예 2의 NFPI₇ 박막과 유사하였다. 도 9는 NFPI₆B 박막의 표면 형상을 도시한 것으로서, NFPI₆B 박막에 비교적 우수한 막 형성력이 있고 표면 평균 조도가 2.6nm에 불과하다는 것을 보여준다. 도 10은 NFPI₆B 박막의 TCSPC 테스트 결과를 도시한 것으로서, 박막이 750nm 지점에서 PL 수명이 30ns로 비교적 길다는 것을 알 수 있다.

[0059] **실시예 4 층상 페로브스카이트 재료의 제조**

[0060] C₁₀H₇CH₂NH₃I, CsI 및 PbI₂를 몰비 2:1:2로 전구체 용액으로 배합하고, 기관에서 상기 전구체 용액에 대해 스핀코팅과 어닐링을 진행하여 다중 양자 우물 구조를 가진 층상 페로브스카이트 박막을 수득한다(약칭 NCsPI₇).

[0061] 도 11에서 도시하는 바와 같이, NCsPI₇ 박막은 509nm, 554nm 지점에서 현저한 흡수 피크가 나타나고, 광발광 피크는 주로 681nm에 위치하는 것으로 나타났는데 이는 실시예 2의 NFPI₇ 박막과 유사하였다. 도 12는 NCsPI₇ 박막의 표면 형상을 도시한 것으로서, NCsPI₇ 박막에 비교적 우수한 막 형성력이 있고 표면 평균 조도가 2.1nm에 불과하다는 것을 보여준다.

[0062] **실시예 5 층상 페로브스카이트 재료의 제조**

[0063] C₁₀H₇CH₂NH₃I, CsCl 및 PbI₂를 몰비 2:1:2로 전구체 용액으로 배합하고, 기관에서 상기 전구체 용액에 대해 스핀코팅과 어닐링을 진행하여 다중 양자 우물 구조를 가진 층상 페로브스카이트 박막을 수득한다(약칭 NCsPI₆C).

[0064] 도 13에서 도시하는 바와 같이, NCsPI₆C 박막은 506nm, 551nm 지점에서 현저한 흡수 피크가 나타나고, 광발광 피크는 주로 692nm에 위치하는 것으로 나타났는데 이는 실시예 2의 NFPI₇ 박막과 유사하였다. 도 14는 NCsPI₆C 박막의 표면 형상을 도시한 것으로서, NCsPI₆C 박막에 비교적 우수한 막 형성력이 있고 표면 평균 조도가 2.2nm에 불과하다는 것을 보여준다.

[0065] **실시예 6 층상 페로브스카이트 재료의 제조**

[0066] C₁₀H₇CH₂NH₃I, NH₂CH=NH₂I 및 PbI₂를 몰비 6:2:5, 10:4:9, 2:1:2, 2:2:3, 2:3:4, 2:4:5, 2:5:6, 2:6:7, 2:7:8로 전구체 용액으로 배합하고, 기관에서 상기 전구체 용액에 대해 스핀코팅과 어닐링을 진행하여 다중 양자 우물 구조를 가진 층상 페로브스카이트 박막을 수득한다.

[0067] 도 15에서 도시하는 바와 같이, NH₂CH=NH₂I 함량 증가에 따라 페로브스카이트 박막의 발광 피크가 점점 730nm에서 789nm으로 이동하였다.

[0068] **실시예 7 층상 페로브스카이트 재료 기반의 발광 소자(MQW LED)**

- [0069] 도 16 및 17에서 도시하는 바와 같이, 기판은 유리-ITO 조합이고, 전자수송-정공차단층은 ZnO/PEIE이고, 발광층은 NFPI₇이고, 정공수송-전자차단층은 TFB이고, 상부 전극은 MoO_x/Au이고, 전체 소자 구조는 유리기판/ITO/ZnO-PEIE(20nm)/NFPI₇(30nm)/TFB(40nm)/MoO_x(7nm)/Au(100nm)이다.
- [0070] 제조 방법은 이하와 같다.
- [0071] ① 아세톤 용액, 에탄올 용액 및 탈이온수를 이용하여 투명 전도성 시트 ITO 유리에 대해 초음파 세정을 진행하고, 세정 후 건조 질소를 이용해 건조시킨다. 여기에서 유리 기판 상면의 ITO 막은 소자의 양극층으로 삼고, ITO 막의 시트 저항은 15Ω/□이다.
- [0072] ② 건조한 시트를 진공챔버에 넣고, 산소 기압 환경에서 ITO 유리에 대해 자외선/오존 사전처리를 10분간 진행한다.
- [0073] ③ 처리한 기판에 각각 ZnO와 PEIE를 스퍼코팅하여 어닐링 처리를 진행한 후, 질소 글로브 상자로 전이시키고, 기판에서 C₁₀H₇CH₂NH₃I, NH₂CH=NH₂I 및 PbI₂ 몰비 2:1:2의 전구체 용액을 스퍼코팅하여 어닐링 처리를 진행한 후 다중 양자 우물 구조를 가진 페로브스카이트 박막 NFPI₇을 얻고, TFB 용액은 스퍼코팅을 통하여 발광층 상방에 덮어 정공수송층으로 삼는다.
- [0074] ④ 각 기능층 제조 종료 후 MoO_x/Au 복합 전극의 제조를 진행하고, 기압은 6X10⁻⁷ Torr이고, 증착 속도는 0.1nm/s이고, 증착 속도 및 두께는 막 두께 검출기에서 모니터링한다.
- [0075] ⑤ 제조한 소자를 글로브 상자에서 패키징을 진행하고, 글로브 상자는 99.9% 질소 분위기이다.
- [0076] ⑥ 소자의 전류-전압-방사강도 특성을 측정하고, 동시에 소자의 발광 스펙트럼 계수를 측정한다.
- [0077] 도 16 소자의 STEM 도에서 알 수 있듯이, NFPI₇ 박막 중 NFPI₇/TFB 계면 지점에 비교적 밝은 부분이 존재하는데, 이는 비교적 큰 N값의 페로브스카이트 재료가 NFPI₇ 박막의 표면에 응집되어 있기 때문이며, 도 18의 STEM 원소 분포도와 일치한다. 또한 고해상도 전자현미경(HRTEM)과 고속 푸리에 변환(FFT) 분석에서, NFPI₇/TFB 계면 지점의 페로브스카이트 재료가 N값이 아주 큰 입방 구조의 3차원 페로브스카이트 재료를 가지는 것으로 나타났으며, 이는 도 19에서 도시하는 바와 같다.
- [0078] 도 20은 소자의 전계발광 스펙트럼과 소자 사진을 도시한 것으로서, 근적외선광 소자의 발광 피크값은 786nm이다. 소자의 전류밀도-전압-방사강도 특성 곡선은 도 21에서 도시하는 바와 같다. 근적외선 발광의 페로브스카이트형 LED는 1.5V의 낮은 임계 전압을 구현할 수 있으며, 구동 전압은 3.6V일 때 소자가 최대 방사강도 55W/(sr·m²)에 도달한다. 최대 외부 양자 효율은 9.6%이며 이는 도 22의 소자 외부 양자 효율-전광변환효율-전류밀도 관계 곡선에서 도시하는 바와 같다. 소자 성능은 아주 우수한 균일성을 나타내며 이는 도 23의 소자 성능 통계도에서 도시하는 바와 같다.
- [0079] **실시예 8 층상 페로브스카이트 재료 기반의 발광 소자**
- [0080] 소자는 실시예 7과 동일한 소자 구조를 채택하며, 발광층은 NFPI₆B이고, 전체소자구조는 유리기판/ITO/ZnO-PEIE(20nm)/NFPI₆B(30nm)/TFB(40nm)/MoO_x(7nm)/Au(100nm)이다.
- [0081] 제조 방법은 실시예 7과 유사하며, 기판에 C₁₀H₇CH₂NH₃I, NH₂CH=NH₂Br 및 PbI₂ 몰비 2:1:2의 전구체 용액을 스퍼코팅하여 어닐링 처리를 진행한 후 페로브스카이트 구조를 가진 NFPI₆B 박막을 얻는다.
- [0082] 도 24는 소자의 전계발광 스펙트럼과 소자 사진을 도시한 것으로서, 근적외선광 소자의 발광 피크값은 763nm이고, 동시에 상기 소자는 대면적 8mm x 8mm의 소자를 제조할 수 있다. 소자의 전류밀도-전압-방사강도 특성 곡선은 도 25에서 도시하는 바와 같다. 근적외선 발광의 페로브스카이트형 LED는 1.3V의 낮은 임계 전압을 구현할 수 있으며, 구동 전압은 3.6V일 때 소자가 최대 방사강도 82W/(sr·m²)에 도달한다. 최대 외부 양자 효율은 11.7%이고, 내부 양자 효율은 52%이며, 전류밀도가 100mA/cm²일 때 대응 전광변환효율은 5.5%에 달하는데 이는 도 26의 소자 외부 양자 효율-전광변환효율-전류밀도 관계 곡선에서 도시하는 바와 같다. 소자 성능은 아주 우수한 균일성을 나타내며 이는 도 27의 소자 성능 통계도에서 도시하는 바와 같다. 동시에 상기 소자는 안정성이

아주 우수하며 이는 도 28의 소자에서 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 전류 구동 하의 외부 양자 효율의 시간에 따른 변화 곡선에서 도시하는 바와 같다.

[0083] **실시예 9 층상 페로브스카이트 재료 기반의 발광 소자**

[0084] 소자는 실시예 7과 동일한 소자 구조를 채택하며, 발광층은 NFPI_5B_2 , NFPI_4B_3 , NFPI_3B_4 , NFPI_2B_5 , NFPB_7 이고, 전체 소자 구조는 유리기판/ITO/ZnO-PEIE(20nm)/발광층(30nm)/TFB(40nm)/ MoO_x (8nm)/Au(100nm)이다.

[0085] 제조 방법은 실시예 7과 유사하며, 기판에 몰비 2:1:2의 전구체 용액 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Br}$, $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ 과 PbI_2 , $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Br}$, $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{Br}$ 과 PbI_2 , $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$, $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{I}$ 과 PbBr_2 , $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Br}$, $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{Br}$ 과 PbBr_2 및 몰비 2:1:1:1의 전구체 용액 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Br}$, $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{Br}$ 과 PbBr_2 과 PbI_2 를 스핀코팅하여 어닐링 처리를 진행한 후 자가 조립 양자 우물 구조의 NFPI_5B_2 , NFPI_4B_3 , NFPI_3B_4 , NFPB_7 과 NFPI_2B_5 페로브스카이트 박막을 얻는다.

[0086] 도 29는 소자의 전계발광 스펙트럼을 도시한 것으로서, 페로브스카이트 재료 중의 X 성분 조절을 통하여 786nm, 763nm, 736nm, 685nm, 664nm, 611nm, 518nm의 발광 소자를 구현할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0087] **실시예 10 층상 페로브스카이트 재료 기반의 발광 소자**

[0088] 소자는 실시예 7과 동일한 소자 구조를 채택하며, 발광층은 NFPI_6C 이고, 전체 소자 구조는 유리기판/ITO/ZnO-PEIE(20nm)/ NFPI_6C (30nm)/TFB(40nm)/ MoO_x (7nm)/Au(100nm)이다.

[0089] 제조 방법은 실시예 7과 유사하며, 기판에 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$, $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{Cl}$ 과 PbI_2 몰비 2:1:2의 전구체 용액을 스핀코팅하여 어닐링 처리를 진행한 후 페로브스카이트 구조를 가진 NFPI_6C 박막을 얻는다.

[0090] 도 30은 소자의 전계발광 스펙트럼을 도시한 것으로서, 근적외선광 소자의 발광 피크값은 786nm이다. 소자의 전류밀도-전압 특성 곡선은 도 31에서 도시하는 바와 같다. 근적외선 발광의 페로브스카이트형 LED는 1.3V의 낮은 임계 전압을 구현할 수 있으며, 최대 외부 양자 효율은 5.6%인데 이는 도 32의 소자 외부 양자 효율-전류밀도 관계 곡선에서 도시하는 바와 같다.

[0091] **실시예 11 층상 페로브스카이트 재료 기반의 발광 소자**

[0092] 소자는 실시예 7과 동일한 소자 구조를 채택하며, 발광층은 NMPI_7 이고, 전체 소자 구조는 유리기판/ITO/ZnO-PEIE(20nm)/ NMPI_7 (30nm)/TFB(40nm)/ MoO_x (7nm)/Au(100nm)이다.

[0093] 제조 방법은 실시예 7과 유사하며, 기판 상에 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 와 PbI_2 몰비 2:1:2의 전구체 용액을 스핀코팅하여 어닐링 처리를 진행한 후 페로브스카이트 구조를 가진 NMPI_7 박막을 얻는다.

[0094] 도 33은 소자의 전계발광 스펙트럼을 도시한 것으로서, 근적외선광 소자의 발광 피크값은 784nm이다. 소자의 전류밀도-전압 특성 곡선은 도 34에서 도시하는 바와 같다. 근적외선 발광의 페로브스카이트형 LED는 1.4V의 낮은 임계 전압을 구현할 수 있으며, 최대 외부 양자 효율은 4.1%인데 이는 도 35의 소자 외부 양자 효율-전류밀도 관계 곡선에서 도시하는 바와 같다.

[0095] **실시예 12 층상 페로브스카이트 재료 기반의 발광 소자**

[0096] 소자는 실시예 7과 동일한 소자 구조를 채택하며, 발광층은 PFPI_6B 이고, 전체 소자 구조는 유리기판/ITO/ZnO-PEIE(20nm)/ PFPI_6B (30nm)/TFB(40nm)/ MoO_x (7nm)/Au(100nm)이다.

[0097] 제조 방법은 실시예 7과 유사하며, 기판 상에 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3\text{I}$, $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{Br}$ 과 PbI_2 몰비 2:1:2의 전구체 용액을 스핀코팅하여 어닐링 처리를 진행한 후 페로브스카이트 구조를 가진 PFPI_6B 박막을 얻는다.

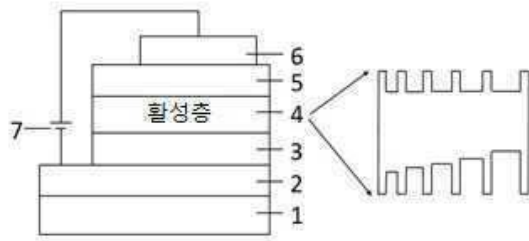
[0098] 도 36은 소자의 전계발광 스펙트럼을 도시한 것으로서, 근적외선광 소자의 발광 피크값은 785nm이다. 소자의 전류밀도-전압 특성 곡선은 도 37에서 도시하는 바와 같다. 근적외선 발광의 페로브스카이트형 LED는 1.5V의 낮은 임계 전압을 구현할 수 있으며, 최대 외부 양자 효율은 2.0%인데 이는 도 38의 소자 외부 양자 효율-전류밀도 관계 곡선에서 도시하는 바와 같다.

- [0099] **실시예 13 층상 페로브스카이트 재료 기반의 발광 소자**
- [0100] 소자는 실시예 7과 동일한 소자 구조를 채택하며, 발광층은 PEA₂FPI₆B이고, 전체 소자 구조는 유리기판/ITO/ZnO-PEIE(20nm)/PEAFPI₆B(30nm)/TFB(40nm)/ MoO_x(7nm)/Au(100nm)이다.
- [0101] 제조 방법은 실시예 7과 유사하며, 기판 상에 C₆H₅(CH₂)₂NH₃I, NH₂CH=NH₂Br 과 PbI₂ 몰비 2:1:2의 전구체 용액을 스핀코팅하여 어닐링 처리를 진행한 후 페로브스카이트 구조를 가진 PEA₂FPI₆B 박막을 얻는다.
- [0102] 도 39는 소자의 전계발광 스펙트럼을 도시한 것으로서, 근적외선광 소자의 발광 피크값은 785nm이다. 소자의 전류밀도-전압 특성 곡선은 도 40에서 도시하는 바와 같다. 근적외선 발광의 페로브스카이트형 LED는 1.5V의 낮은 임계 전압을 구현할 수 있으며, 최대 외부 양자 효율은 2.9%인데 이는 도 41의 소자 외부 양자 효율-전류밀도 관계 곡선에서 도시하는 바와 같다.
- [0103] **실시예 14 층상 페로브스카이트 재료 기반의 발광 소자**
- [0104] 소자는 실시예 7과 동일한 소자 구조를 채택하며, 발광층은 PBAFPI₆B이고, 전체 소자 구조는 유리기판/ITO/ZnO-PEIE(20nm)/PBAFPI₆B(30nm)/TFB(40nm)/ MoO_x(7nm)/Au(100nm)이다.
- [0105] 제조 방법은 실시예 7과 유사하며, 기판 상에 C₆H₅(CH₂)₄NH₃I, NH₂CH=NH₂Br 과 PbI₂ 몰비 2:1:2의 전구체 용액을 스핀코팅하여 어닐링 처리를 진행한 후 페로브스카이트 구조를 가진 PBAFPI₆B 박막을 얻는다.
- [0106] 도 42는 소자의 전계발광 스펙트럼을 도시한 것으로서, 근적외선광 소자의 발광 피크값은 777nm이다. 소자의 전류밀도-전압 특성 곡선은 도 43에서 도시하는 바와 같다. 근적외선 발광의 페로브스카이트형 LED는 1.7V의 낮은 임계 전압을 구현할 수 있으며, 최대 외부 양자 효율은 0.6%인데 이는 도 44의 소자 외부 양자 효율-전류밀도 관계 곡선에서 도시하는 바와 같다.
- [0107] **실시예 15 층상 페로브스카이트 재료 기반의 발광 소자**
- [0108] 소자는 실시예 7과 동일한 소자 구조를 채택하며, 발광층은 실시예 4의 NCsPI₇를 채택하고, 전체 소자 구조는 유리기판/ITO/ZnO-PEIE(20nm)/NCsPI₇ (30nm)/TFB(40nm)/MoO_x(7nm)/Au(100nm)이고, 제조 방법은 실시예 7과 유사하다.
- [0109] 도 45는 소자의 전계발광 스펙트럼을 도시한 것으로서, 적색광 소자의 발광 피크값은 686nm이다. 소자의 전류밀도-전압 특성 곡선은 도 46에서 도시하는 바와 같다. 적색광의 페로브스카이트형 LED는 1.8V의 낮은 임계 전압을 구현할 수 있으며, 최대 외부 양자 효율은 2.0%인데 이는 도 47의 소자 외부 양자 효율-전류밀도 관계 곡선에서 도시하는 바와 같다.
- [0110] **실시예 16 층상 페로브스카이트 재료 기반의 발광 소자**
- [0111] 소자는 실시예 7과 동일한 소자 구조를 채택하며, 발광층은 실시예 5의 NCsPI₆C를 채택하고, 전체 소자 구조는 유리기판/ITO/ZnO-PEIE(20nm)/NCsPI₆C (30nm)/TFB(40nm)/MoO_x(7nm)/Au(100nm)이고, 제조 방법은 실시예 7과 유사하다.
- [0112] 도 48은 소자의 전계발광 스펙트럼을 도시한 것으로서, 적색광 소자의 발광 피크값은 686nm이다. 소자의 전류밀도-전압 특성 곡선은 도 49에서 도시하는 바와 같다. 적색광의 페로브스카이트형 LED는 1.8V의 낮은 임계 전압을 구현할 수 있으며, 최대 외부 양자 효율은 2.7%인데 이는 도 50의 소자 외부 양자 효율-전류밀도 관계 곡선에서 도시하는 바와 같다.
- [0113] **실시예 17 층상 페로브스카이트 재료 기반의 발광 소자**
- [0114] 소자는 실시예 7과 동일한 소자 구조를 채택하며, 발광층은 NFCsPI₆B이고, 전체 소자 구조는 유리기판/ITO/ZnO-PEIE(20nm)/NFCsPI₆B(30nm)/TFB(40nm) /MoO_x(7nm)/Au(100nm)이다.
- [0115] 제조 방법은 실시예 7과 유사하며, 기판에 C₁₀H₇CH₂NH₃I, NH₂CH=NH₂Br, CsBr 과 PbI₂ 몰비 2:0.9:0.1:2의 전구체 용액을 스핀코팅하여 어닐링 처리를 진행한 후 페로브스카이트 구조를 가진 NFCsPI₆B 박막을 얻는다.

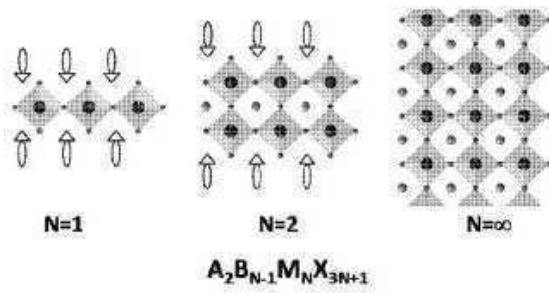
- [0116] 도 51은 소자의 전계발광 스펙트럼을 도시한 것으로서, 소자의 발광 피크값은 738nm이다. 소자의 전류밀도-전압 특성 곡선은 도 52에서 도시하는 바와 같다. 근적외선광의 페로브스카이트형 LED는 1.7V의 낮은 임계 전압을 구현할 수 있으며, 최대 외부 양자 효율은 5.4%인데 이는 도 53의 소자 외부 양자 효율-전류밀도 관계 곡선에서 도시하는 바와 같다.
- [0117] **실시예 18 층상 페로브스카이트 재료 기반의 발광 소자**
- [0118] 소자는 NFPI₇을 발광층으로 삼고, 전체 소자 구조는 유리기판/ITO/PEDOT:PSS(40nm)/NFPI₇(100nm)/PCBM(40nm)/Al(100nm)이다.
- [0119] 도 54는 상기 페로브스카이트 소자의 빛 조사 조건 하에서의 전류-전압 곡선을 도시한 것으로서, 소자의 개로전압은 $V_{oc}=1.2V$ 이고, 단락 전류 밀도는 $J_{sc}=3.7mA/cm^2$ 이고, 충전율은 $FF=0.46$ 이고, 효율은 2%이다.
- [0120] **실시예 19 층상 페로브스카이트 재료 기반의 발광 소자**
- [0121] 소자는 NFPI₇을 발광층으로 삼고, 전체 소자 구조는 유리기판/ITO/c-TiO_x(40nm)/m-TiO_x(100nm)/NFPI₇(100nm)/Spiro-OMeTAD(110nm)/Al(100nm)이다.
- [0122] 도 55는 상기 페로브스카이트 소자의 빛 조사 조건 하에서의 전류-전압 곡선을 도시한 것으로서, 소자의 개로전압은 $V_{oc}=0.5V$ 이고, 단락 전류 밀도는 $J_{sc}=1.7mA/cm^2$ 이고, 충전율은 $FF=0.33$ 이고, 효율은 0.3%이다.
- [0123] **실시예 20 층상 페로브스카이트 재료 기반의 발광 소자**
- [0124] 소자는 실시예 7과 동일한 소자 구조를 채택하며, 발광층은 BmzFPB이고, 전체 소자 구조는 유리기판/ITO/ZnO-PEIE/BmzFPB/TFB/MoO_x/Al이다.
- [0125] 제조 방법은 실시예 7과 유사하며, 기판에 벤조이미다졸 브롬(C₉H₇N₂Br), NH₂CH=NH₂Br과 PbBr₂ 물비 0.34:1.0:0.92의 전구체 용액을 스핀코팅하여 어닐링 처리를 진행한 후 페로브스카이트 구조를 가진 BmzFPB 박막을 얻는다.
- [0126] 도 56은 소자의 전계발광 스펙트럼을 도시한 것으로서, 소자의 발광 피크값은 530nm이다. 녹색광의 페로브스카이트형 LED는 2.1V의 낮은 임계 전압을 구현할 수 있으며, 최대 외부 양자 효율은 1.5%인데 이는 도 57의 소자 외부 양자 효율-전류밀도 관계 곡선에서 도시하는 바와 같다.
- [0127] 상기에서 설명하는 것은 자가 조립 다중 양자 우물 구조를 가진 층상 페로브스카이트 재료는 제조 공정이 간단하고 막 형성력 품질이 높으며 성능이 안정적인 뿐만 아니라, 저비용, 대면적 및 플렉시블 기판 소자의 대량 생산에 상당히 적합하다. 본 발명의 재료로 제조한 소자는 각종 다양한 소비제품에 결합시킬 수 있으며, 여기에는 태양광 전지, 평면 디스플레이 설비, 전면 투명 디스플레이 설비, 플렉시블 디스플레이 설비, 내부 또는 외부 조명/신호 발송 광원, 레이저 프린터, 이동전화, 차량 등이 포함된다.
- [0128] 본 발명의 설명 중 각 실시예는 점진적인 방식으로 설명하였으며, 각 실시예에서 중점적으로 설명한 것은 다른 실시예와의 차이점이고, 각 실시예 간의 같거나 유사한 부분은 서로 참조하면 된다. 공개된 실시예의 상기 설명을 기반으로 본 발명이 속한 기술분야의 당업자는 본 출원을 구현하거나 사용할 수 있다. 본 발명이 속한 기술분야의 당업자는 상기 실시예를 다양하게 수정할 수 있으며, 본문에서 정의하는 일반 원리는 본 출원의 정신 또는 범위를 벗어나지 않는 상황에서 다른 실시예를 통하여 구현할 수 있는데, 여기에는 본 발명의 설계와 사상과 유사한 레이저 소자가 포함된다. 본문에서 공개한 원리, 신규 특성과 일치하는 모든 것과 이에 대하여 동등한 수준의 변환 또는 대체를 진행하여 얻은 기술방법은 모두 본 발명의 보호범위 내에 속한다.

도면

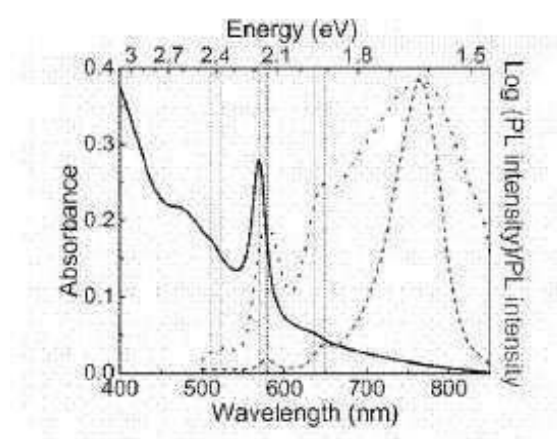
도면1



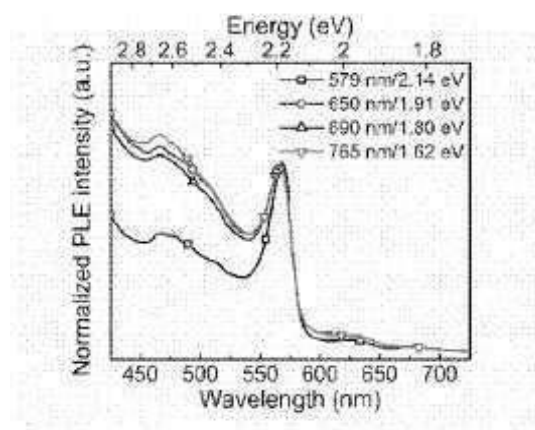
도면2



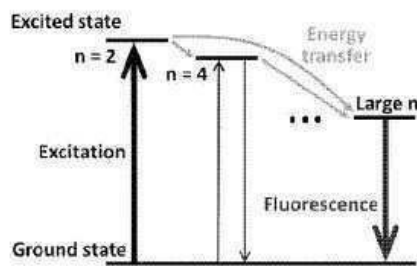
도면3



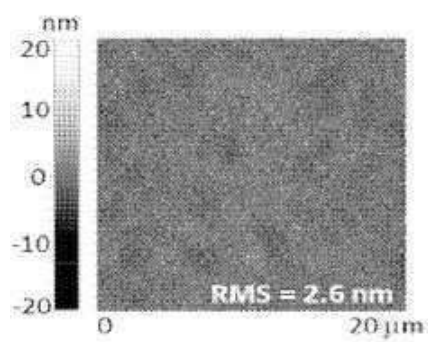
도면4



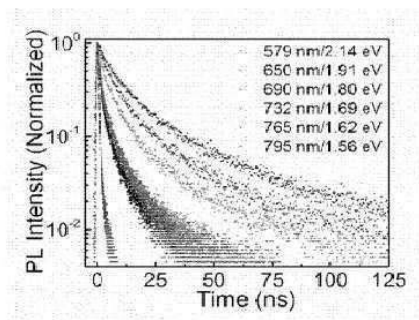
도면5



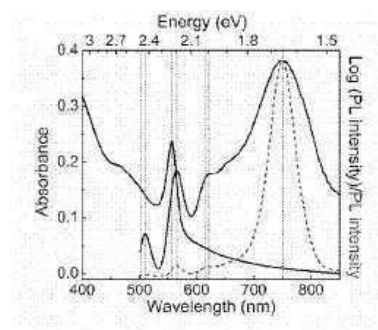
도면6



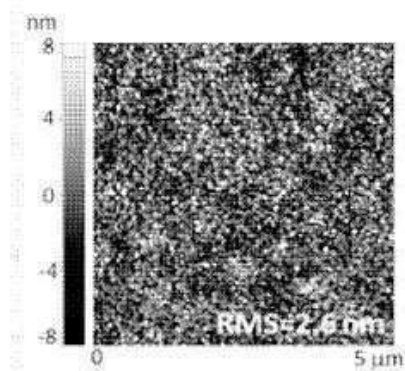
도면7



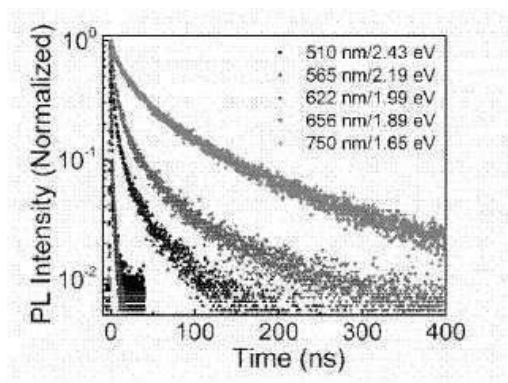
도면8



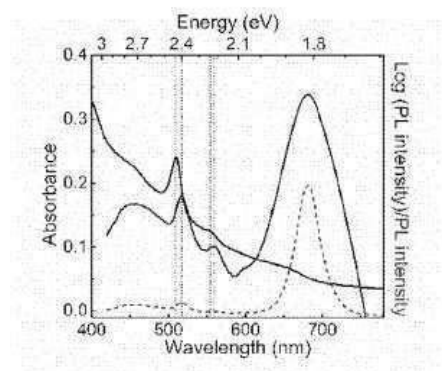
도면9



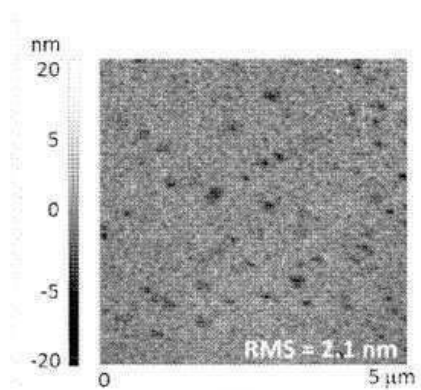
도면10



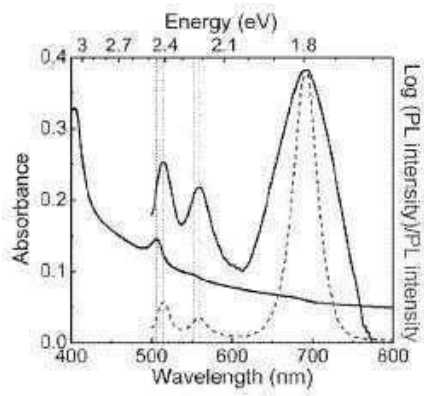
도면11



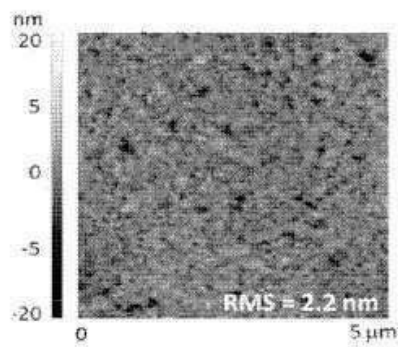
도면12



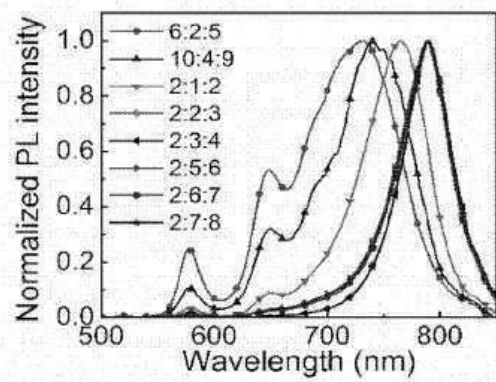
도면13



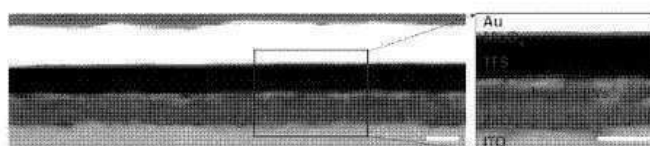
도면14



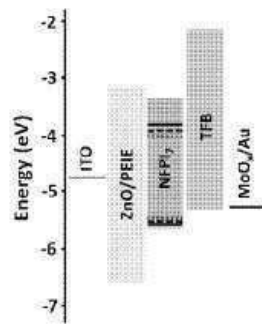
도면15



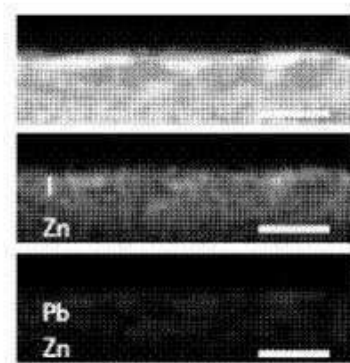
도면16



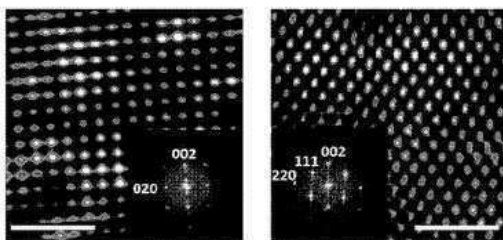
도면17



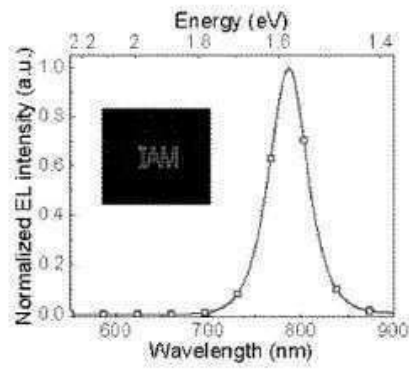
도면18



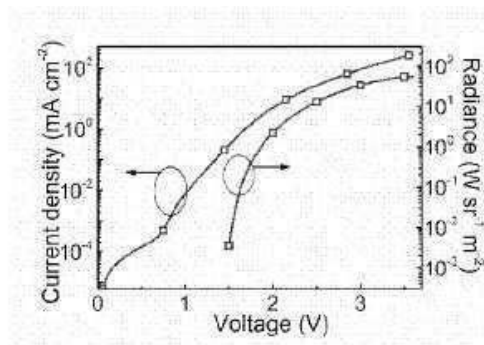
도면19



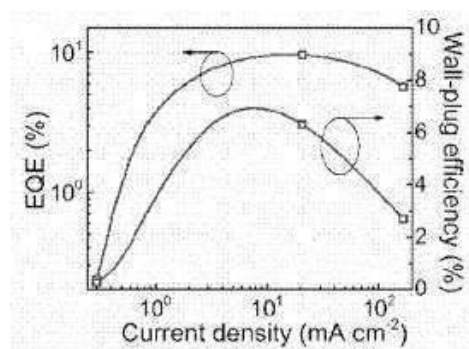
도면20



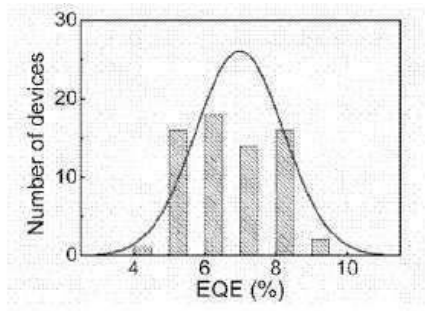
도면21



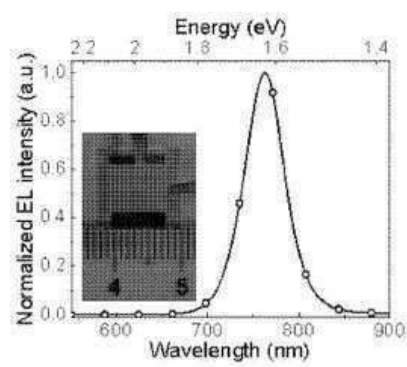
도면22



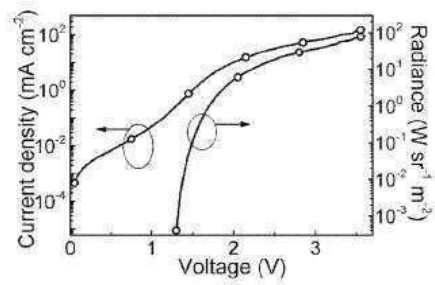
도면23



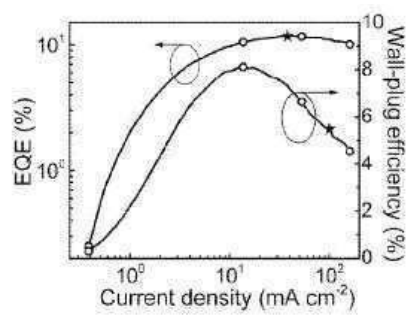
도면24



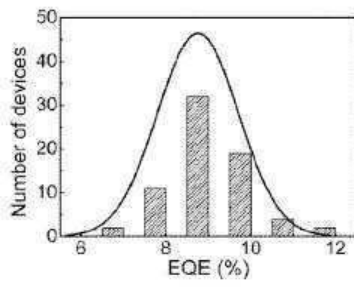
도면25



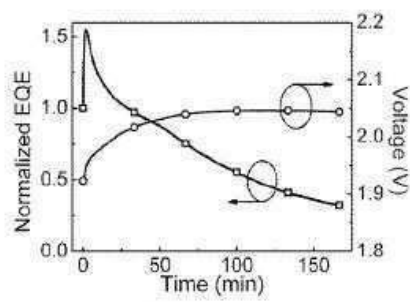
도면26



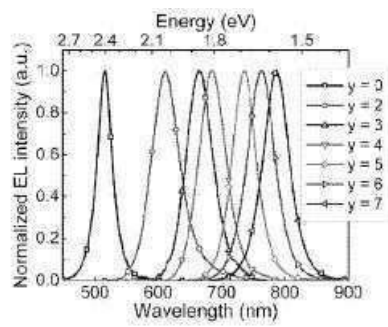
도면27



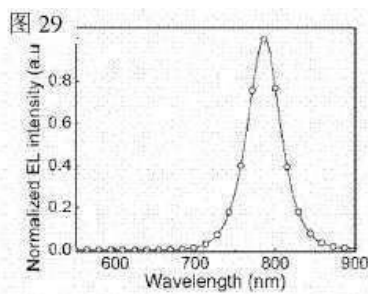
도면28



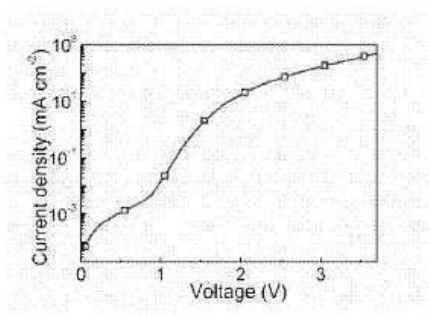
도면29



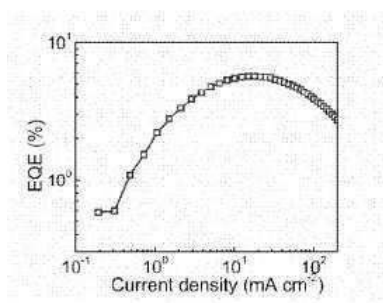
도면30



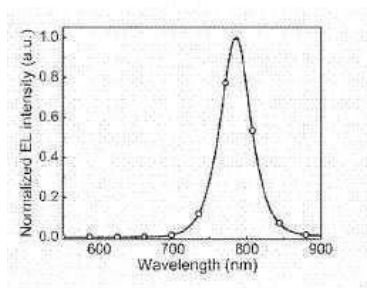
도면31



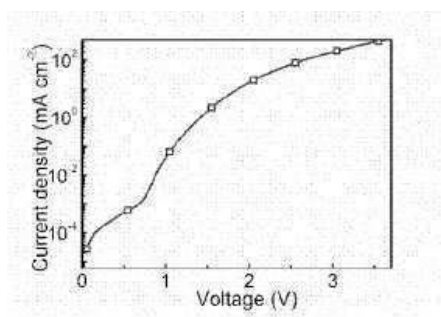
도면32



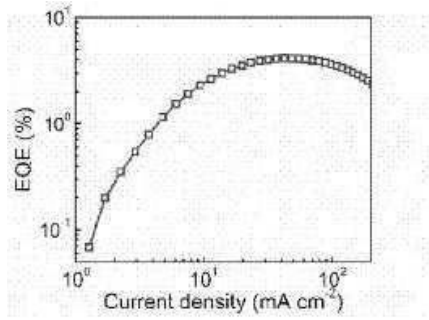
도면33



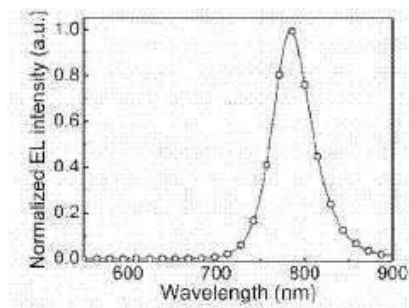
도면34



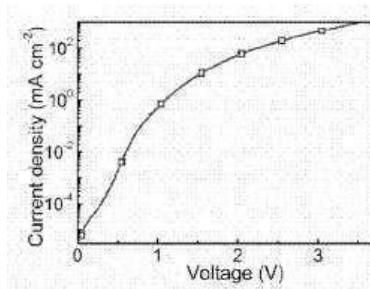
도면35



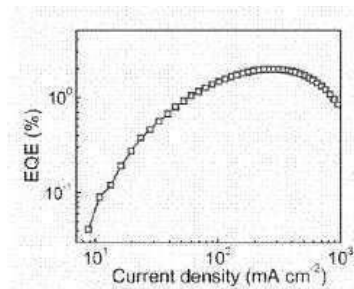
도면36



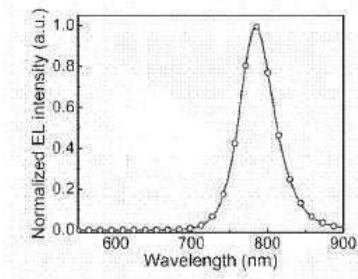
도면37



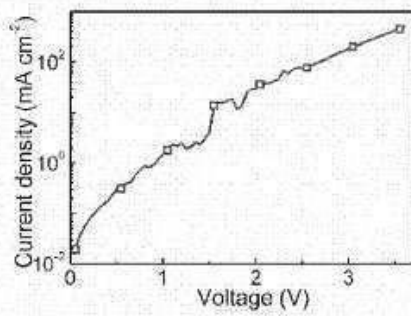
도면38



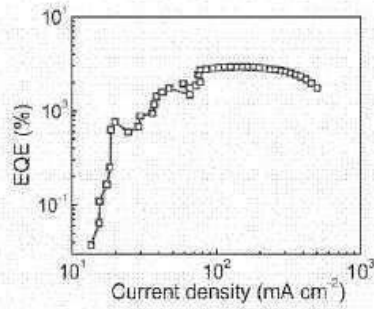
도면39



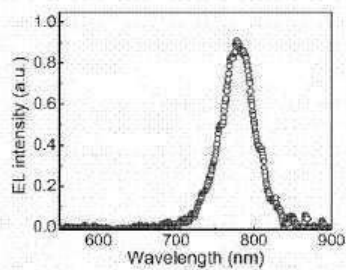
도면40



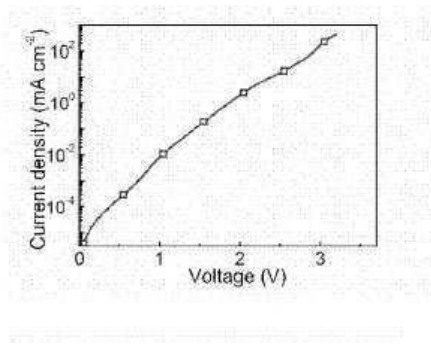
도면41



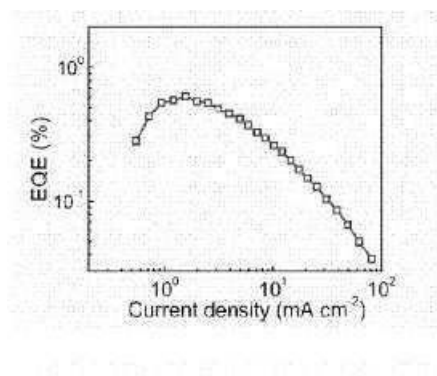
도면42



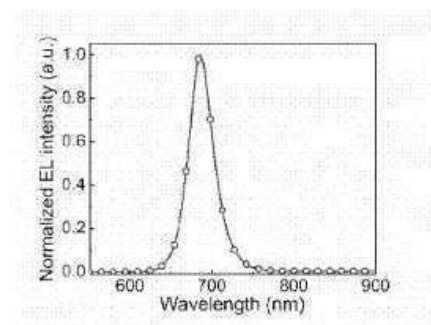
도면43



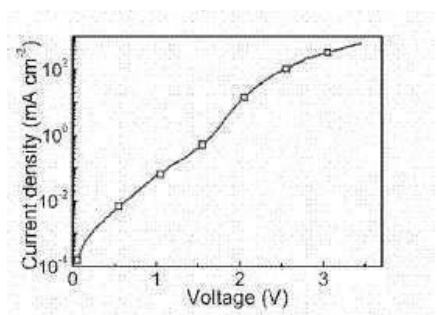
도면44



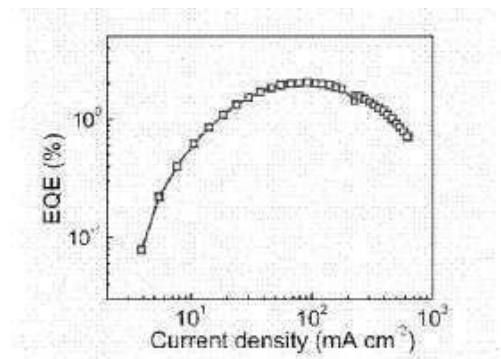
도면45



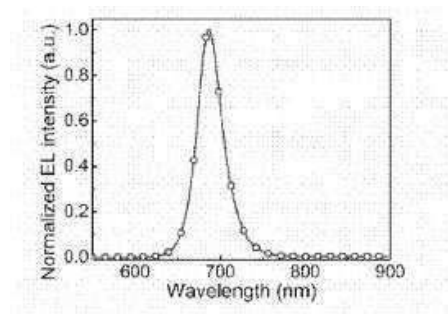
도면46



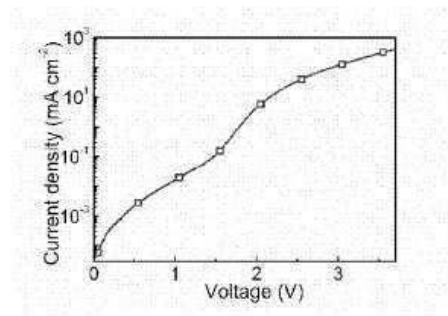
도면47



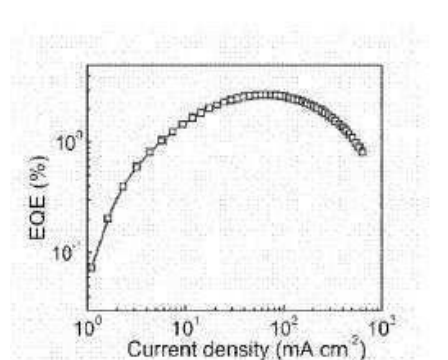
도면48



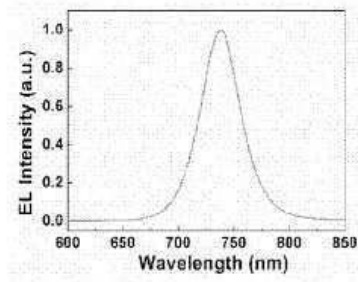
도면49



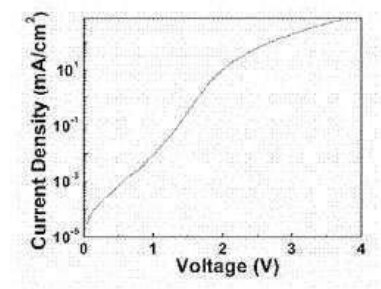
도면50



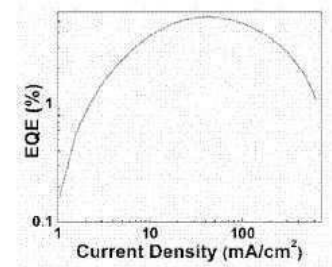
도면51



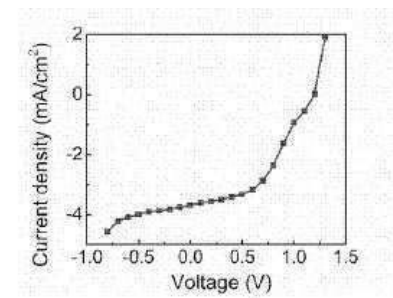
도면52



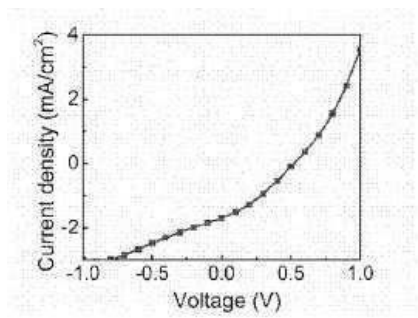
도면53



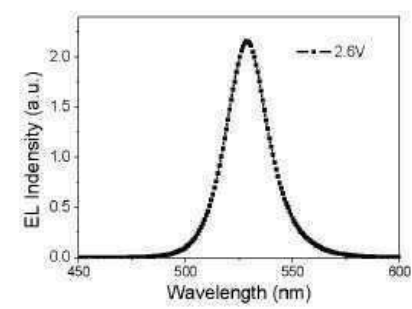
도면54



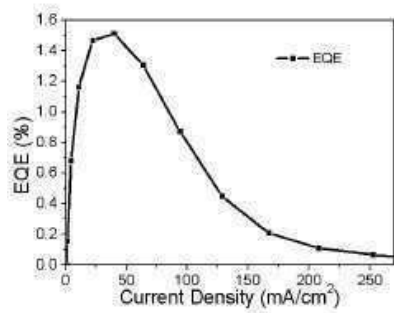
도면55



도면56



도면57



专利名称(译)	钙钛矿光电器件，制造方法和钙钛矿材料		
公开(公告)号	KR1020200063256A	公开(公告)日	2020-06-04
申请号	KR1020207014883	申请日	2017-01-17
[标]申请(专利权)人(译)	南京工业大学		
发明人	왕, 지엔푸 왕, 나나 거, 루이 황, 웨이		
IPC分类号	H01L51/42		
CPC分类号	H01L51/42 Y02E10/549 Y02P70/521 B82Y30/00 B82Y40/00 H01L51/001 H01L51/0077 H01L51/4253 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/56 H01L51/0037 H01L51/005 H01L51/4226 H01L51/424 H01L2251/308 H01L51/0051 H01L51/0055 H01L51/0064 H01L51/0067 H01L51/4213 H01L51/441 H01L51/5203 H01S5/36		
代理人(译)	李贞贤		
优先权	201610051400.4 2016-01-26 CN		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明公开了一种钙钛矿光电器件，其包括衬底，电极层和功能层。电极层沉积在基板上，功能层沉积在电极层之间，并且功能层至少包括钙钛矿层，其中钙钛矿层是具有自组织多量子阱结构的钙钛矿材料。通过调整材料成分，可以实现对多个量子阱的结构的可控调整以及在多个量子阱之间的有效能量转移，并且发光颜色可以是近紫外光，可见光和近红外光。此外，可以有效解决现有钙钛矿薄膜覆盖率低，稳定性差的问题。根据本发明制备的钙钛矿光电器件具有工艺简单，成本低廉的优点，适用于大面积，低成本，柔性基板，高效率的工业化生产。本发明还公开了一种钙钛矿材料，其可以用于光致发光，电致发光，光伏和薄膜晶体管器件中。

