



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0058480
(43) 공개일자 2025년04월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10N 70/00 (2024.01) C09K 11/66 (2006.01)

H10B 63/00 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10N 70/881 (2023.02)

C09K 11/664 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2023-0142223

(22) 출원일자 2023년10월23일

심사청구일자 2023년10월23일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

오승주

서울특별시 중구 청구로 64, 113동 104호(신당동, 청구e편한세상)

안준혁

서울특별시 강남구 개포로 408, 501호(개포동)

방준성

경기도 고양시 일산서구 먹절길 133-64(대화동)

(74) 대리인

김연권

전체 청구항 수 : 총 10 항

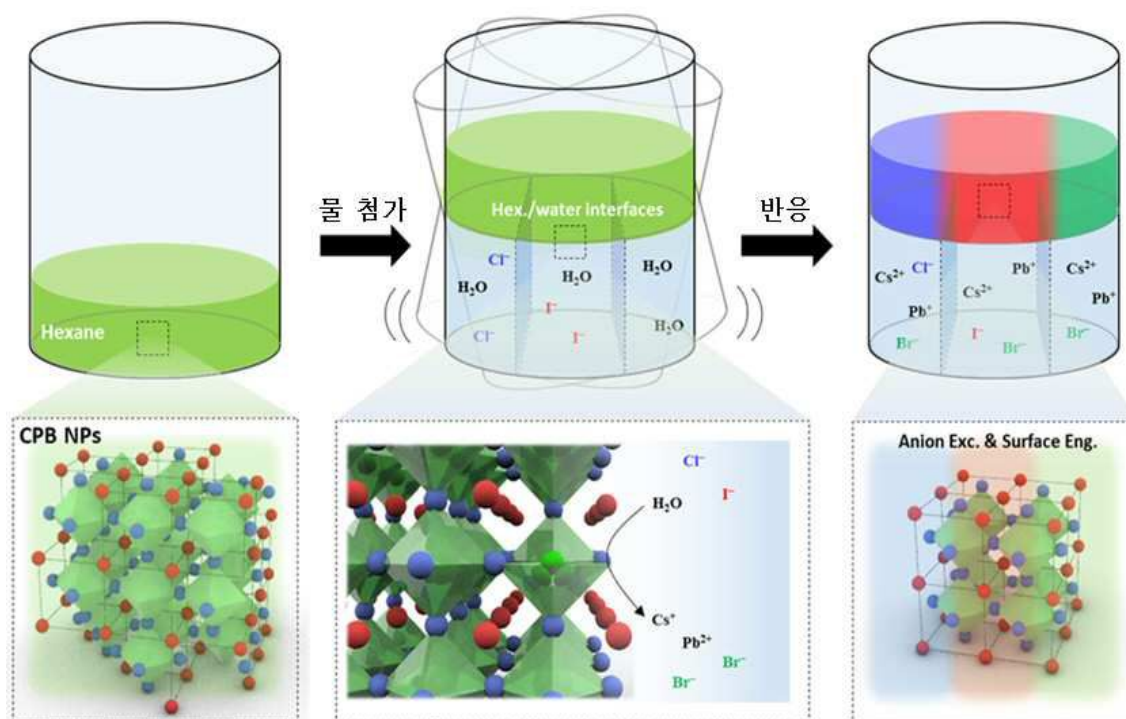
(54) 발명의 명칭 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 메모리 소자

(57) 요약

본 발명은 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 메모리 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액의 제조방법은 제1 전구체 및 제2 전구체를 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계, 상기 전구체 용액에 제1 리간드 및 제2 리간드를 첨가하여 전구체 혼합 용

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3



액을 제조하는 단계, 상기 전구체 혼합 용액을 무극성 용매에 분산시켜 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 나노 입자를 포함하는 페로브스카이트 나노 입자 용액을 합성하는 단계 및 상기 페로브스카이트 나노 입자 용액에 극성 용매를 첨가하여 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자를 포함하는 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액을 합성하는 단계를 포함한다.

[화학식 1]

ABX₃

(상기 화학식 1에서, A는 Cs⁺ 또는 CH₃NH₃⁺이고, B는 Pb²⁺이며, X는 할로젠 음이온이다.)

(52) CPC특허분류

C09K 11/665 (2013.01)

H10B 63/20 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711181946
과제번호	2018M3D1A1059001
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노 및 소재 기술개발사업[연구단]
연구과제명	Small form-factor용 초고효율 적외선 흡수 소재 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2023.01.16 ~ 2024.01.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711195446
과제번호	2020M3H4A3081791
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노 및 소재 기술개발 사업
연구과제명	페로브스카이트 양자점의 표면제어와 이중원소 도핑을 통한 안정성 향상 메커니즘

규명

기 여 율	1/3
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711190047
과제번호	2022R1A2C4001517
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	픽셀리스 적외선 이미지 센서 구현을 위한 광증폭 양자점 박막 소재 연구
기 여 율	1/3
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

페로브스카이트 전구체 용액에 제1 리간드 및 제2 리간드를 첨가하여 페로브스카이트 전구체 혼합 용액을 제조하는 단계;

상기 페로브스카이트 전구체 혼합 용액을 무극성 용매에 분산시켜 하기 화학식 1로 표시되고, 결함(defect)이 형성된 페로브스카이트 나노 입자를 포함하는 페로브스카이트 분산 용액을 합성하는 단계;

상기 페로브스카이트 분산 용액에 극성 용매를 첨가하고, 물리적으로 혼합하는 단계;

상기 혼합한 페로브스카이트 분산 용액 및 극성 용매를 방지하여 무극성 용매 층 및 극성 용매 층으로 분리시키는 단계; 및

상기 무극성 용매 층을 얻는 단계

를 포함하는 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, A는 Cs^+ 또는 $CH_3NH_3^+$ 이고, B는 Pb^{2+} 이며, X는 할로젠 음이온이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 분산 용액에 극성 용매를 첨가하고, 물리적으로 혼합하는 단계 및 상기 혼합한 페로브스카이트 분산 용액 및 극성 용매를 방지하는 단계에서,

상기 극성 용매와 상기 무극성 용매의 계면에서 표면개질 반응이 일어나 상기 페로브스카이트 나노 입자의 상기 결함(defect)이 제어되는 것을 특징으로 하는 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 극성 용매는 물인 것을 특징으로 하는 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 극성 용매는 상기 X와 상이한 할로젠 음이온인 X'를 포함하는 수용액인 것을 특징으로 하는 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 할로겐 음이온인 X' 를 포함하는 수용액은 상기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 나노 입자의 화학식을 하기 화학식 2로 변경시키는 것을 특징으로 하는 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액의 제조방법.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, A는 Cs^+ 또는 $CH_3NH_3^+$ 이고, B는 Pb^{2+} 이며, X' 는 할로겐 음이온이다.)

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액의 제조방법에서, 전체 단계는 10℃ 내지 50℃ 및 0.2atm 내지 2atm에서 진행하는 것을 특징으로 하는 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액의 제조방법.

청구항 7

제1항에 따라 제조되고,

표면개질된 페로브스카이트 나노 입자를 포함하는 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자의 크기는 상기 결함이 형성된 페로브스카이트 나노 입자의 크기 대비 1/2배 내지 1/3배로 감소되는 것을 특징으로 하는 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자는 상기 결함이 형성된 페로브스카이트 나노 입자로부터 음이온이 교환된 것을 특징으로 하는 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액.

청구항 10

기판;

상기 기판 상에 증착된 제1 금속 전극;

상기 제1 금속 전극 상에 형성된 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 박막;

상기 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 박막 상에 형성된 고분자 층; 및

상기 고분자 층 상에 증착된 제2 금속 전극

을 포함하고,

상기 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 박막은 제7항에 따른 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액을 이용하여 형성된 것을 특징으로 하는 메모리 소자.

발명의 설명

기술분야

- [0001] 본 발명은 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 메모리 소자에 관한 것이다. 보다 상세하게는 페로브스카이트 나노 입자를 표면개질시켜 초소형 저항 변화 메모리 소자에 적용하는 방법 및 이를 통해 제조된 초소형 저항 변화 메모리 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [0003] 최근 인공지능을 기반으로 한 다양한 분야에서의 기술 발전이 활발히 이루어지고 있다. 인공지능을 적극 활용하기 위해선 기기 내에 존재하는 회로에 다양한 기능을 포함해야 하는데, 이때 필수요소 중 가장 중요한 것은 얻은 정보를 저장할 수 있는 메모리 장치이다. 많은 종류의 메모리 소자 중, 얻어낸 정보를 전자 신호인 0(=OFF)과 1(=ON)의 저항 변화를 기반으로 뚜렷하게 나타낼 수 있는 저항 변화 메모리 소자(ReRAM)가 각광을 받고 있다. 특히, 페로브스카이트 기반의 ReRAM이 크게 주목을 받고 있는데, 이는 페로브스카이트의 우수한 특성인 빠른 이온 이동도 및 열 안정성에 기인한다.
- [0004] 페로브스카이트 기반 ReRAM은 전기화학적 금속화 메커니즘(electrochemical metalization mechanism; ECM)을 따르는데, 이동성이 높은(mobile) 금속인 은(Ag)과 비활성 금속(inactive metal)인 금(Au)을 이용하여 전도성 필라멘트(conductive filament; CF)를 형성하는 과정을 거친다. ECM은 보다 상세하게는, 금(Au)/페로브스카이트(perovskite)/은(Ag) 구조를 기반으로 하며, 은(Ag) 전극에 양의 전압이 걸리면 은(Ag)이 산화되어 은 양이온(Ag^+)이 되며, 페로브스카이트 층을 통해 확산(diffusion)되다가 금(Au) 전극에서 다시 환원되어 은(Ag^0)을 형성한다. 이러한 과정이 지속되며 은(Ag^0)이 쌓이게 되고, 은(Ag^0)은 전도성 필라멘트(CF)로 작용하여 금(Au)과 은(Ag) 전극의 사이를 연결함으로써 전류를 흐를 수 있게 한다. 이와 같은 낮은 저항 상태(Low resistance state; LRS)를 ON 상태라고 하며, 역전압을 걸어주면 줄 가열(Joule heating)을 통해 전도성 필라멘트(CF)가 끊어지면 다시 높은 저항을 갖는 상태(High resistance state; HRS)인 OFF 상태가 된다. 이러한 메커니즘으로 정보를 0과 1로 저장할 수 있게 된다.
- [0005] 이러한 메커니즘은 벌크(Bulk) 페로브스카이트에서는 잘 나타나게 되는데, 아주 작은 크기의 페로브스카이트 나노 입자 (<100nm)를 기반으로 한 메모리 소자는 아직 많이 보고가 되지 않았다. 이에 따라, 본 발명에서는 나노 입자 기반의 메모리 소자 제작을 위한 전략을 제시하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-2497052호, "할라이드 페로브스카이트를 포함하는 저항 스위칭 메모리 소자 및 그 제조 방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 일 목적은 페로브스카이트 나노 입자의 결함을 제어하여 페로브스카이트 나노 입자 기반 메모리 소자를 구현하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명에 따른 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액의 제조방법은 페로브스카이트 전구체 용액에 제1 리간드 및 제2 리간드를 첨가하여 페로브스카이트 전구체 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 페로브스카이트 전구체 혼합 용액을 무극성 용매에 분산시켜 하기 화학식 1로 표시되고, 결함(defect)이 형성된 페로브스카이트 나

노 입자를 포함하는 페로브스카이트 분산 용액을 합성하는 단계; 상기 페로브스카이트 분산 용액에 극성 용매를 첨가하고, 물리적으로 혼합하는 단계; 상기 혼합한 페로브스카이트 분산 용액 및 극성 용매를 방지하여 무극성 용매 층 및 극성 용매 층으로 분리시키는 단계; 및 상기 무극성 용매 층을 얻는 단계를 포함한다.

[0011] [화학식 1]

[0012] ABX_3

[0013] (상기 화학식 1에서, A는 Cs^+ 또는 $CH_3NH_3^+$ 이고, B는 Pb^{2+} 이며, X는 할로젠 음이온이다.)

[0014] 일 실시형태에 따라서는, 상기 페로브스카이트 분산 용액에 극성 용매를 첨가하고, 물리적으로 혼합하는 단계 및 상기 혼합한 페로브스카이트 분산 용액 및 극성 용매를 방지하는 단계에서, 상기 극성 용매와 상기 무극성 용매의 계면에서 표면개질 반응이 일어나 상기 페로브스카이트 나노 입자의 결함(defect)이 제어될 수 있다.

[0015] 일 실시형태에 따라서는, 상기 극성 용매는 물일 수 있다.

[0016] 일 실시형태에 따라서는, 상기 극성 용매는 상기 X와 상이한 할로젠 음이온인 X'를 포함하는 수용액일 수 있다.

[0017] 일 실시형태에 따라서는, 상기 할로젠 음이온인 X'를 포함하는 수용액은 상기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 나노 입자의 화학식을 하기 화학식 2로 변경시킬 수 있다.

[0018] [화학식 2]

[0019] ABX'_3

[0020] (상기 화학식 2에서, A는 Cs^+ 또는 $CH_3NH_3^+$ 이고, B는 Pb^{2+} 이며, X'는 할로젠 음이온이다.)

[0021] 일 실시형태에 따라서는, 상기 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액의 제조방법에서, 전체 단계는 10℃ 내지 50℃ 및 0.2atm 내지 2atm에서 진행할 수 있다.

[0022] 본 발명에 따른 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액은 본 발명에 따른 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액의 제조방법에 따라 제조되고, 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자를 포함한다.

[0023] 일 실시형태에 따라서는, 상기 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자의 크기는 상기 결함이 형성된 페로브스카이트 나노 입자의 1/2배 내지 1/3배로 감소된 것일 수 있다.

[0024] 일 실시형태에 따라서는, 상기 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자는 상기 결함이 형성된 페로브스카이트 나노 입자로부터 음이온이 교환된 것일 수 있다.

[0025] 본 발명에 따른 메모리 소자는 기판, 상기 기판 상에 증착된 제1 금속 전극; 상기 제1 금속 전극 상에 형성된 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 박막; 상기 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 박막 상에 형성된 고분자 층; 및 상기 고분자 층 상에 증착된 제2 금속 전극을 포함하고, 상기 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 박막은 본 발명에 따른 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액을 이용하여 형성된다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 페로브스카이트 나노 입자의 구조는 유지한 채 표면 결함만을 제어할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1는 페로브스카이트 기반 저항 변화 메모리 소자(ReRAM)의 전기화학적 금속화 매커니즘(electrochemical metalization mechanism; ECM)을 나타낸 모식도이다.

도 2a는 $CsPbBr_3$ 페로브스카이트와 물을 혼합한 사진이다.

도 2b는 물과의 반응 시 나타나는 $CsPbBr_3$ 페로브스카이트 표면의 변화를 모식도로 나타낸 것이다.

도 3은 CsPbBr_3 나노 입자를 포함하는 용액에 물을 처리하는 과정 및 각 과정의 내부 모습을 확대한 모식도이다.

도 4a는 물 분자가 페로브스카이트의 결합에 접근한 순간을 나타낸 모식도이다. 도 4b는 합성 직후의 페로브스카이트에서 표면개질이 진행되는 동안 화학 결합의 변화를 시뮬레이션으로 나타낸 것이다.

도 5은 페로브스카이트 나노 입자 기반의 메모리 소자 모식도이다.

도 6a는 합성 직후의 CsPbBr_3 페로브스카이트의 TEM(transmission electron microscope) 이미지이다. 도 6b는 CsPbBr_3 페로브스카이트와 물을 혼합한 TEM 이미지이다. 그 도 6c는 CsPbBr_3 페로브스카이트와 NH_4Cl 을 포함하는 물을 혼합한 TEM 이미지이다. 도 6d는 CsPbBr_3 페로브스카이트와 NaI 를 포함하는 물을 혼합한 TEM 이미지이다.

도 7a 내지 도 7d는 각각 도 6a 내지 도 6d의 크기 분포도 그래프이다.

도 8a는 합성 직후 CsPbBr_3 페로브스카이트 나노 입자에서 물 처리에 의한 CsPbBr_3 페로브스카이트 나노 입자의 표면개질 및 밴드갭 변화를 나타낸 모식도이다.

도 8b는 물 처리에 따른 페로브스카이트 나노 입자의 수명(lifetime) 및 광발광 양자 효율 분석 그래프이다.

도 9a는 물 처리한 페로브스카이트의 에너지 분산형 X선 분광계(Energy dispersive X-ray spectrometer) 기반 조성 분석 결과이다.

도 9b는 합성 직후의 페로브스카이트 및 물 처리한 페로브스카이트의 X선 회절 스펙트럼(X-ray diffraction spectra)이다.

도 9c는 합성 직후의 페로브스카이트 및 물 처리한 페로브스카이트의 UV-vis 흡광도(UV-vis absorbance) 분석을 통한 타우크 플롯(Tauc plot)이다.

도 9d는 합성 직후의 페로브스카이트 및 물 처리한 페로브스카이트의 광발광 스펙트럼(Photoluminescence spectra)이다.

도 10는 서로 다른 용매를 처리한 페로브스카이트 나노 입자인 비교예 2-1 ~ 7-1 및 실시예 1-1를 비교한 사진이다.

도 11a는 합성 직후의 페로브스카이트 나노 입자 기반 메모리 소자의 특성을 분석한 그래프이다.

도 11b는 물 처리한 페로브스카이트 나노 입자 기반 메모리 소자의 특성을 분석한 그래프이다.

도 11c는 NH_4Cl 수용액을 처리한 페로브스카이트 나노 입자 기반 메모리 소자의 특성을 분석한 그래프이다.

도 11d는 NaI 수용액을 처리한 페로브스카이트 나노 입자 기반 메모리 소자의 특성을 분석한 그래프이다.

도 12은 최근 보고된 다른 연구들과 본 발명을 비교하여 페로브스카이트의 크기에 따른 메모리 소자의 ON/OFF ratio를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0031] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0032] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.

[0033] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.

- [0034] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0035] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0036] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하기로 한다.
- [0038] 인공지능 기술의 발전에 따라 인간의 뇌를 모방한 수준의 메모리 소자를 제작하고자 하는 연구가 다수 진행되고 있다. 메모리 소자 성능의 경우 이미 많은 연구팀에서 높은 ON/OFF ratio를 달성하였기 때문에 고무적이나, 아직 scale에 대한 연구는 미비한 상황이다.
- [0039] 일반적으로 페로브스카이트 기반의 메모리 소자는 100nm 이상 혹은 더 높은 수치인 마이크로 및 밀리(milli-)단위의 소재를 기반으로 제작이 이루어진다. 하지만 인간의 뇌 속에 있는 수십억 개의 시냅스 틈(synaptic cleft)은 약 20nm 내지 40nm의 간격을 갖는다. 따라서 인간의 뇌를 모방한 메모리 소자를 개발하기 위해서는 수십 나노미터 크기의 아주 작은 페로브스카이트가 필요하다.
- [0040] CsPbX₃ 페로브스카이트 나노 입자의 경우, 신속한 이온 이동성(Rapid ion migration), 조정 가능한 화학 조성, 높은 열 안정성(high thermal resistance)과 같이 메모리 소자로써 활용도가 높고 우수한 물성을 갖고 있음에도 불구하고 메모리 소자에 적극 활용되지 못하고 있다. 페로브스카이트 나노 입자 기반의 저항 변화 메모리 소자(ReRAM)를 개발하기 위해, 페로브스카이트 나노 입자의 메모리 소자화를 방해하는 요인은 다음과 같다.
- [0042] 수십 나노미터 크기의 페로브스카이트의 경우, 높은 결함 밀도로 인해 구조적 안정성이 낮고, 전기적 특성이 좋지 않고, 메모리 특성이 좋지 않다는 고질적인 문제가 있다. 도 1은 페로브스카이트 기반 저항 변화 메모리 소자(ReRAM)의 전기화학적 금속화 메커니즘(electrochemical metalization mechanism; ECM)을 나타낸 모식도이다. 도 1에서 가장 왼쪽 그림은 빈자리(vacancy)를 기반으로 형성되는 전도성 필라멘트(CF)에 관한 것이고, 나머지 set로 묶인 세 그림은 ECM을 기반으로 형성되는 전도성 필라멘트(CF)에 관한 것이다. 빈자리(vacancy)는 페로브스카이트 결함(defect)의 일종이다. 빈자리 결함은 외부 물질(H₂O나 O₂ 등)과의 결합을 통한 이온화, 빛 혹은 열에 의해 발생하는 고 에너지(high energy)로 인한 결합 파괴 등으로 인해, 일부 원자가 결정 격자의 규칙적인 위치를 벗어날 때 형성된다.
- [0043] 나노미터 수준의 페로브스카이트의 높은 결함 밀도는 빈자리에 의한 또 다른 전도성 필라멘트(CF) 메커니즘을 유도한다. 일반적으로 빈자리(vacancy)는 전기적으로 결합하고 있는 원소(element)에 비해 훨씬 높은 이동도를 갖고 있기 때문에 전도성 필라멘트(CF)를 형성하여도 쉽게 분산되어 전기적 물성이 사라지게 된다. 이에 따라 메모리 소자의 과정 중 하나인 기록(write) 과정이 사라지게 되어 메모리 소자로써의 기능을 할 수 없게 된다.
- [0044] 즉, 과도한 결함(빈자리)은 전도성 필라멘트의 형성을 방해한다. 따라서, 본 발명에서는 페로브스카이트 나노 입자의 구조는 유지한 채 페로브스카이트의 표면 결함만을 제어하여 메모리 소자가 정상적으로 기능할 수 있도록 구현하고자 한다.
- [0046] 도 2a는 CsPbBr₃ 페로브스카이트(CPB로 표기)와 물(water로 표기)을 혼합한 사진이다. 도 2a를 참고하면, 합성 직후의 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자의 경우, 헥세인(hexane으로 표기), 옥테인 및 톨루엔 등과 같은 비극성 용매에 분산되어 있기 때문에 극성 용매인 물(water)과는 물리적으로 섞이지 않음을 확인할 수 있다. 이때, 페로브스카이트의 표면에는 길이가 긴 유기 리간드인 올레산(OA로 표기) 및 올레일아민(OAm로 표기)이 둘러싸고 있는데, 이는 강하게 결합한 것이 아닌 동적(dynamic 또는 reversible)결합으로 이루어져 있기 때문에 때때로 표면이 노출되는 순간이 나타날 수 있고, 노출되는 시점에 비극성 용매와 물의 계면에서 반응이 발생할 수 있다.
- [0047] 도 2b는 물과의 반응 시 나타나는 CsPbBr₃ 페로브스카이트 표면의 변화를 모식도로 나타낸 것이다. 도 2b를 참고하면, 페로브스카이트가 가지고 있는 고유의 표면 결함(defect)은 높은 에너지를 갖고 있는데, 결함은 물과 같

은 극성 용매와의 반응을 촉진할 수 있다. 페로브스카이트 결함과 극성 용매와의 반응은 결합으로 인해 페로브스카이트의 전하 중성(charge neutralization)이 파괴되어 쌍극자(dipole)를 갖는 물분자와 쉽게 결합할 수 있다. 이러한 반응으로 인해 페로브스카이트 결함 부분에 물 분자가 선택적으로 상호작용하여 이온화가 되고, 이후 페로브스카이트의 표면 에칭(surface etching)이 발생하게 된다. 최종적으로 결함이 없는 깨끗한 표면(clean surface)이 나타나는 순간 다시 페로브스카이트는 전하 중성이 되어 물과의 반응이 낮아지고, 이에 따라 표면 에칭 반응이 종결된다. 이와 같은 과정을 통해 페로브스카이트의 결함이 제거될 수 있다.

[0048]

[0049] 할라이드계 페로브스카이트에 포함된 할라이드 외의 다른 할라이드 이온이 물 속에 포함되어 있을 경우, 페로브스카이트 내 화학 조성과 음이온 교환(anion exchange)을 통해 광학적 밴드갭(optical bandgap)이 달라지게 되어 흡수 및 발광하는 빛의 영역이 달라질 수 있다.

[0051] 본 발명에서는 열처리, 빛이나 화학물질을 이용하지 않으면서 페로브스카이트 나노 입자의 표면을 제어하는 방법으로 물을 이용한다. 즉, 페로브스카이트 나노 입자는 수분 및 산소와 쉽게 반응하는 성질을 역으로 이용하여 표면 결함을 선택적으로 제어하는 방식이다.

[0052] 또한, 페로브스카이트 나노 입자 박막이나 파우더 등은 물과 직접 닿을 시 표면에 산화물 형성을 통해 빠르게 구조적 변형이 발생하는 것으로 알려져 있기 때문에, 본 발명에서는 유동적인 상황인 용액과 용액의 계면에서 반응이 일어나게 하여 구조적 파괴를 최소화하고자 한다.

[0054] 본 발명에 따른 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액의 제조방법은 페로브스카이트 전구체 용액에 제1 리간드 및 제2 리간드를 첨가하여 페로브스카이트 전구체 혼합 용액을 제조하는 단계, 상기 페로브스카이트 전구체 혼합 용액을 무극성 용매에 분산시켜 하기 화학식 1로 표시되고, 결함(defect)이 형성된 페로브스카이트 나노 입자를 포함하는 페로브스카이트 분산 용액을 합성하는 단계, 상기 페로브스카이트 분산 용액에 극성 용매를 첨가하고, 물리적으로 혼합하는 단계, 상기 혼합한 페로브스카이트 분산 용액 및 극성 용매를 방지하여 무극성 용매 층 및 극성 용매 층으로 분리시키는 단계 및 상기 무극성 용매 층을 얻는 단계를 포함한다.

[0055] [화학식 1]

[0056] ABX_3

[0057] (상기 화학식 1에서, A는 Cs^+ 또는 $CH_3NH_3^+$ 이고, B는 Pb^{2+} 이며, X는 할로젠 음이온이다.)

[0059] 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액의 제조방법의 첫번째 단계인 페로브스카이트 전구체 혼합 용액을 제조하는 단계에서, 페로브스카이트 전구체 용액은 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트를 얻기 위한 물질로, 제1 페로브스카이트 전구체 및 제2 페로브스카이트 전구체를 포함할 수 있다. 제1 전구체는 화학식 1의 A 및 X를 포함하는 화합물, 제2 전구체는 화학식 1의 B 및 X를 포함하는 화합물일 수 있다.

[0061] 이후, 전구체 용액에 제1 리간드 및 제2 리간드를 첨가하여 전구체 혼합 용액을 제조하는 단계에서, 제1 리간드 및 제2 리간드는 페로브스카이트 주위를 둘러싸는 리간드로 작용하며, 제1 리간드는 올레산(Oleic acid; OA), 제2 리간드는 올레일아민(oleylamine), 디도데실디메틸암모늄 브로마이드 (Didodecyldimethylammonium bromide)와 같이 아민기를 포함하는 화합물일 수 있다. 제2 리간드는 바람직하게는 올레일아민(oleylamine; OAm)일 수 있다.

[0063] 제2 리간드가 아민기를 포함하는 화합물일 경우 아민기가 페로브스카이트(ABX_3)에서 X의 표면에 결합할 뿐만 아니라 B의 빈자리(vacancy)를 채워줄 수 있다. 본 발명에서는 역으로 아민기를 포함하는 제2 리간드를 사용함으로써 B의 빈자리가 생성되도록 유도하고, 극성 용매의 처리에 의해 B의 빈자리를 채워 빈자리를 없앨 수 있다.

- [0065] 상기 전구체 혼합 용액을 무극성 용매에 분산시켜 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 나노 입자 용액을 합성하는 단계 전에, 전구체 혼합 용액을 톨루엔과 같은 용매 투입한 교반하여 페로브스카이트를 형성하고, 반응하지 못한 제1 리간드, 제2 리간드, 제1 전구체 및 제2 전구체를 제거하기 위해 정제하는 단계를 수행할 수 있다. 정제 단계는 반응이 완료된 전구체 혼합 용액을 원심분리한 후, 남은 용액을 무극성 용매에 분산시키고, 메틸 아세테이트(methyl acetate) 또는 에틸 아세테이트(ethyl acetate)를 투입한 후 원심분리하여 수행할 수 있다. 정제된 전구체 혼합 용액은 무극성 용매에 재분산한다. 이때 페로브스카이트 나노 입자는 콜로이드(colloidal) 상태일 수 있다.
- [0067] 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액의 제조방법의 두번째 단계인 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 나노 입자를 포함하는 페로브스카이트 분산 용액을 합성하는 단계에서, 페로브스카이트 나노 입자는 표면에 결함이 다수 형성된 형태로 합성된다.
- [0069] 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액의 제조방법의 세번째 단계인 페로브스카이트 분산 용액에 극성 용매를 첨가하고, 물리적으로 혼합하는 단계에서, 물리적인 혼합을 통해 무극성 용매 내에 분산된 더 많은 양의 페로브스카이트가 극성 용매와 접촉할 확률이 증가한다. 따라서, 물리적 혼합을 통해 무극성 용매와 극성 용매가 완전히 섞일 수는 없지만 극성 용매와 결함을 보유한 페로브스카이트 입자가 맞닿을 가능성을 높여 극성 용매를 처리한 효과를 극대화시킬 수 있다.
- [0071] 일 실시형태에 따라서는, 상기 페로브스카이트 분산 용액에 극성 용매를 첨가하고, 물리적으로 혼합하는 단계 및 상기 혼합한 페로브스카이트 분산 용액 및 극성 용매를 방치하는 단계에서, 극성 용매와 무극성 용매의 계면에서 표면개질 반응이 일어나 페로브스카이트 나노 입자의 결함(defect)이 제어될 수 있다.
- [0072] 상기 결함(defect)은 구체적으로는, 합성 직후의 페로브스카이트 나노 입자의 표면 결함이고, 결함을 제어한다는 것은 결함을 제거 또는 감소시킨다는 의미이다. 본 명세서에서는 페로브스카이트 나노 입자의 표면개질을 페로브스카이트의 표면 결함 제어의 의미로 사용하였으며, 표면개질은 또한 표면 에칭(Surface etching)을 통해 개질될 수 있다. 페로브스카이트의 표면 결함이 제거됨으로 인해 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자의 크기는 합성 직후의 페로브스카이트 나노 입자의 크기에 비해 확연히 감소될 수 있다.
- [0074] 일 실시형태에 따라서는, 상기 극성 용매는 물일 수 있다. 이때 물은 아무것도 포함되지 않은 순수한 물일 수 있다. 따라서 물 처리에 의해 페로브스카이트를 둘러싼 리간드의 조성 변화가 발생하지 않을 수 있다.
- [0076] 일 실시형태에 따라서는, 상기 극성 용매는 X와 상이한 할로젠 음이온인 X'를 포함하는 수용액일 수 있다.
- [0077] 일 실시형태에 따라서는, 페로브스카이트 나노 입자 용액에 극성 용매를 첨가하여 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자를 포함하는 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액을 합성하는 단계에서, 할로젠 음이온인 X'를 포함하는 수용액은 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 나노 입자의 화학식을 하기 화학식 2로 변경할 수 있다. 이때, 화학식 2의 A, B는 화학식 1의 A, B와 조성이 동일하고, 화학식 2의 X'는 화학식 1의 X와 조성이 상이하다.
- [0078] [화학식 2]
- [0079] ABX'_3
- [0080] (상기 화학식 2에서, A는 Cs^+ 또는 $CH_3NH_3^+$ 이고, B는 Pb^{2+} 이며, X'는 할로젠 음이온이다.)
- [0081] 즉, 합성 직후의 페로브스카이트 나노 입자 용액 내에서 페로브스카이트 나노 입자의 음이온 교환 또는 음이온 치환이 발생할 수 있다. 이 경우 페로브스카이트 나노 입자는 파괴되지 않고 화학 조성만이 변화될 수 있다. 동

시에 X'를 포함하는 수용액은 물을 포함하므로 페로브스카이트 나노 입자의 표면 결함도 제어될 수 있다.

- [0082] 할라이드계 페로브스카이트(halide perovskite)에서 할로젠 음이온을 치환할 경우 할라이드에 따라 특성이 변화될 수 있다.
- [0083] 예를 들어, 납 브로민계 페로브스카이트에서 납 아이오딘계 페로브스카이트로 치환하면, 페로브스카이트의 구조적 안정성이 변화됨에 따라 문턱 전압(turn-on voltage)이 달라질 수 있다. 서로 다른 문턱 전압을 갖는 메모리 소자를 하나의 회로에 넣게 되면 특정 자극에서만 on/off를 기록(write)하도록 할 수 있으므로 가변 메모리로 활용이 가능하다.
- [0084] 납 브로민계 페로브스카이트에서 납 염소계 페로브스카이트로 치환하면, 이 역시 구조적 안정성이 달라지게 되는데, 일례로 뇌의 가소성(plasticity) 현상이 나타날 수 있다. 메모리 소자의 가소성은 여러 번의 전압을 가하면 이에 비례하여 전류가 변화되는 것을 의미한다. 이는 인간이 여러 번의 반복 학습을 통해 기억력을 연장하고 향상시킬 수 있는 것처럼, 메모리 소자에서 여러 번의 자극을 통해 지속성(sustainability)이 향상되는 학습효과를 의미한다.
- [0086] 페로브스카이트 분산 용액에 극성 용매를 첨가하고, 물리적으로 혼합하는 단계에서 물리적으로 혼합하는 방법은 다양하게 수행할 수 있다. 페로브스카이트 분산 용액 및 극성 용매를 볼텍스(voltex)로 흔들어준 후, 상온·상압에 두어 거품을 가라앉힌 후 다시 볼텍싱하는 과정을 반복하는 방법이 있다. 이때 볼텍스를 이용하여 물리적 혼합하는 시간은 약 1분, 거품을 가라앉히는 시간은 5분 이상으로 진행할 수 있다.
- [0087] 또한, 페로브스카이트 분산 용액 및 극성 용매에 하이드록실기(hydroxyl group)를 포함하는 용매를 추가로 투입하고 볼텍싱하는 과정을 반복하는 방법이 있다. 이때 하이드록실기를 포함하는 용매로 이소프로판올(isopropanol) 또는 에탄올(ethanol)을 사용할 수 있다. 하이드록실기를 포함하는 용매는 페로브스카이트 분산 용액의 10 v/v% 내지 20 v/v%의 극소량(10 μ l 미만)을 사용할 수 있다. 이 방법을 통해 극성 용매가 페로브스카이트를 표면 에칭(surface etching)하는 시간을 단축시킬 수 있다. 하이드록실기를 포함하는 용매는 계면 활성제(surfactant)로 작용하여 페로브스카이트가 분산된 무극성 용매와 극성 용매의 경계면(interfacial layer)을 약간 허무는 역할을 할 수 있다. 계면의 구분이 약해짐에 따라 페로브스카이트 나노 입자가 극성 용매와 접촉할 확률이 크게 증가할 수 있다.
- [0088] 또한, 페로브스카이트 분산 용액을 극성 용매와 혼합한 후 원심분리하는 방법이 있다. 페로브스카이트는 무극성 용매에 분산되어 있고, 이때 무극성 용매가 헥산이고 극성 용매가 물인 경우에는 무극성 용매가 극성 용매보다 밀도가 낮아 페로브스카이트 분산 용액이 상층에 위치한다. 원심분리시에는 원심력으로 인해 페로브스카이트 나노 입자가 극성 용매와 접촉이 가능하다. 이때 원심분리는 5000 rpm에서 5분 간 진행할 수 있다.
- [0089] 또한, 자석 교반 막대(stirring magnetic bar)를 이용하여 매우 빠른 속도로 페로브스카이트 분산 용액 및 극성 용매를 교반시켜 소용돌이를 만들어 물리적으로 혼합시키는 방법이 있다.
- [0091] 일 실시형태에 따라서는, 물리적으로 혼합하는 단계에서 혼합은 1회당 10초에서 60초간 수행할 수 있다. 10초 미만으로 혼합하면 페로브스카이트 분산 용액과 극성 용매가 충분히 혼합되지 않아 크기 편차(size deviation)가 커지지 않을 수 있다. 이때 크기 편차가 커지지 않는다는 것은 결함이 있는 페로브스카이트 나노 입자가 결함이 제어되며 입자의 크기가 작아지는 반응이 적게 발생함을 의미한다. 반면, 60초를 초과하여 혼합하면 페로브스카이트 분산 용액과 극성 용매에 전체적으로 거품이 발생하며 페로브스카이트 나노 입자와 극성 용매가 맞닿을 수 있는 기회가 감소하므로 결함 제어 효과가 저하될 수 있다.
- [0093] 물리적 혼합은 3회 내지 10회 반복할 수 있다. 3회 미만으로 혼합하면 극성 용매 층과 무극성 용매층이 분리된 상태로 존재하기 때문에 결함 제어 효과가 거의 없다. 반면, 10회를 초과하여 혼합하더라도 극성 용매에 의한 표면 에칭 효과가 더 이상 증가하지 않아 시간 및 노동력이 낭비될 수 있다.
- [0095] 일 실시형태에 따라서는, 혼합한 페로브스카이트 분산 용액 및 극성 용매를 방치하는 단계는 8시간 내지 72시간 동안 수행할 수 있다. 8시간 미만 방치하면 극성 용매와 페로브스카이트 분산 용액이 미세하게 섞여있는 상태이

기에 결함 제어 효과가 나타나지 않을 수 있다. 반면, 72시간을 초과하여 방치하면 페로브스카이트 결함 근처에 위치하고 있는 페로브스카이트를 구성하는 원소들이 물에 이온화되어 페로브스카이트 나노 입자의 크기가 점점 감소하기 때문에 사용할 수 없게 된다.

[0097] 또한, 혼합한 페로브스카이트 분산 용액 및 극성 용매를 방치하는 단계는 태양광 또는 암전 상태가 아닌 환경에 방치할 수 있다. 바람직하게는 실내의 형광등 아래에 방치할 수 있다. 태양광처럼 너무 강한 빛은 페로브스카이트 나노 입자의 구조를 파괴할 수 있다. 반면, 빛이 너무 없으면 극성 용매에 의한 표면 개질 반응이 너무 느리게 발생하고, ABX_3 구조의 페로브스카이트의 표면에서 A 자리의 결함 또는 X 자리의 결함으로 인해 노출된 B(원자 또는 이온)가 산소 및 수분에 존재하는 이온(H^+ , OH^-)과 쉽게 반응하여 표면에 산화물이 생성되면, 해당 물질은 전자기적, 광학적, 광전기적 물성을 저해하는 요소로 작용하여 메모리 소자에 활용하기 적합하지 않다.

[0099] 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액의 제조방법의 다섯번째 단계인 상기 무극성 용매 층을 얻는 단계에서, 분리된 무극성 용매 층과 극성 용매 층에서 무극성 용매 층만을 수득할 수 있다. 방치 시간이 경과함에 따라 두 용매의 경계면에는 벌크(bulk)화된 즉, 입자의 크기가 증가된 페로브스카이트 나노 입자가 많이 생성될 수 있고, 이 때문에 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자를 수득 시 무극성 용매 층과 극성 용매 층의 경계면을 제외한 무극성 용매 층만을 수득할 수 있다.

[0100] 페로브스카이트 분산 용액과 극성 용매를 혼합시 표면 결함이 미처 제거되지 못한 페로브스카이트 나노 입자들이 존재한다. 이때 초기 이온화되었던 페로브스카이트 전구체들이 페로브스카이트의 표면 결함에 전기적 상호작용을 통해 다시 결합할 수 있다. 이로 인해 ABX_3 와 같이 입방체(cubic) 구조가 아닌 상을 갖는 열역학적으로 안정한 페로브스카이트(AB_2X_5 , A_4BX_6 등)가 생성될 수 있으며, 이들은 ABX_3 의 판상구조(2D) 및 나노선(1D)으로 성장하여 공존하기 때문에 페로브스카이트 입자가 벌크화될 수 있다.

[0102] 페로브스카이트 나노 입자 용액은 리간드를 이용한 재결정화 방법(Ligand-assisted recrystallization method)으로 합성할 수 있다.

[0103] 일 실시형태에 따라서는, 상기 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액의 제조방법의 전단계(all steps)는 10℃ 내지 50℃ 및 0.2atm 내지 2atm에서 진행할 수 있다. 즉, 상온, 상압의 공정 조건에서 제1 전구체(precursor) 및 제2 전구체를 단순히 혼합하는 것만으로 간단히 페로브스카이트 나노 입자를 합성을 완료할 수 있다. 전구체의 톨루엔과 같은 무극성 용매 내 용해도를 활용하는 공정이므로 용해도가 변화되지 않는 상기 온도 및 압력 조건에서 진행할 수 있다.

[0104] 또한, 상온 및 상압에서 진행하는 리간드를 이용한 재결정화 방법(ligand-assisted recrystallization method)은 120℃ 이상의 고온에서 페로브스카이트를 합성하는 고온주입법(hot-injection method)과 비교하여 합성된 페로브스카이트 나노 입자의 안정성이 낮다. 따라서 본 발명에 따르면, 구조적 안정성 및 콜로이드 안정성이 낮은 페로브스카이트 나노 소재로도 메모리 소자의 구현이 가능하다.

[0106] 상기 화학식 1의 페로브스카이트 나노 입자는 $CsPbBr_3$ 일 수 있다.

[0107] 상기 극성 용매는 NH_4Cl , 테트라부틸암모늄 클로라이드(tetrabutylammonium chloride), NaI 및 KI로 이루어진 군에서 어느 하나를 포함하는 수용액일 수 있다. 또한, 극성 용매에는 이소프로판올(iso-propanol) 또는 에탄올(ethanol)을 10 μl 미만으로 미량 첨가하여 표면 에칭(surface etching) 시간을 단축시킬 수 있다.

[0109] 상기 무극성 용매는 헥산(hexane), 클로로포름(chloroform), 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 사이클로헥센(cyclohexene), 다이클로로에틸렌(dichlorethylene), 트라이클로로 에틸렌(trichlorethylene), 클로로벤젠(Chlorobenzene), 다이클로로벤젠(dichlorobenzene), 디에틸 에테르(diethyl ether), 아이소옥탄(isooctane), 아이소프로필 에테르(isopropyl ether) 및 디클로로메탄(dichloromethane)이루어진 군에서 선택되는 어느 하나

일 수 있다.

- [0111] 본 발명에서 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액은 본 발명에 따른 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액의 제조방법에 따라 제조되고, 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자를 포함한다.
- [0113] 일 실시형태에 따라서는, 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자는 결함(defect)이 형성된 페로브스카이트 나노 입자에서 결함(defect)이 제어된 것일 수 있다.
- [0114] 일 실시형태에 따라서는, 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자의 크기는 상기 결함이 형성된 페로브스카이트 나노 입자의 1/2배 내지 1/3배로 감소된 것일 수 있다. 즉, 극성 용매가 첨가되어 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자의 크기는 극성 용매가 첨가되기 전인 합성 직후의 페로브스카이트 나노 입자의 크기와 비교하여 1/2배 내지 1/3배로 감소할 수 있다. 합성 직후 페로브스카이트 나노 입자 용액 속의 페로브스카이트 나노 입자의 크기는 20nm 내지 60nm일 수 있고, 극성 용매를 첨가한 후 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자의 크기는 15nm 내지 30nm일 수 있다.
- [0116] 일 실시형태에 따라서는, 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자는 상기 결함이 형성된 페로브스카이트 나노 입자로부터 음이온이 교환된 것일 수 있다. 동시에 표면 결함도 제어될 수 있다. 이때 음이온은 할로겐 음이온을 의미한다.
- [0118] 일 실시형태에 따라서는, 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자는 밴드갭(bandgap)이 조절된 것일 수 있다. 보다 상세하게는 밴드갭이 증가될 수 있다. 일반적으로 페로브스카이트의 결함은 밴드갭 내에 트랩 사이트(trap site)를 형성하는데, 극성 용매 처리로 인해 트랩 사이트(trap site)가 감소하면 광학 밴드갭이 증가하게 된다.
- [0120] 도 3은 CsPbBr₃ 나노 입자(CPB NPs로 표기)를 포함하는 용액에 물을 처리하는 과정 및 각 과정의 내부 모습을 확대한 모식도이다. 핵산과 물의 경계면에서 표면 에칭(Surface etching) 반응이 발생하고, 페로브스카이트의 결함이 제거된다. 물에 NaI 및 NH₄Cl을 함께 투입하면 표면 에칭이 되며, 동시에 밴드갭 조정(bandgap tuning)이 발생된다.
- [0122] 페로브스카이트의 표면 결함은 쌍극자(dipole)를 형성하여 물 분자가 결함에 쉽게 접근할 수 있게 한다. 물 분자는 표면 결함과 결함시 결함 에너지를 감소시킬 수 있고, 이로 인해 빛이나 물에 의해 쉽게 결함이 분해될 수 있다. 방치한 동안 물 분자에 의한 표면개질이 지속적으로 발생하다가 깨끗한 표면(clean surface)이 나타나면 표면개질 반응이 종결된다. 이때 깨끗한 표면은 표면의 결함이 모두 사라진, 즉 쌍극자가 사라진 상태, 젖음성(wettability)이 낮아진 상태 및 결함 에너지가 높아진 상태를 의미한다.
- [0124] 도 4a는 물 분자(H₂O로 표기)가 페로브스카이트의 결함에 접근한 순간을 나타낸 모식도이다. 도 4b는 합성 직후의 페로브스카이트에서 표면개질이 진행되는 동안 화학 결함의 변화를 시뮬레이션으로 나타낸 것이다. State II는 합성 직후의 페로브스카이트의 상태, State III 및 State IV는 표면 에칭 중인 상태, State I는 깨끗한 표면을 가진 페로브스카이트의 상태이다.
- [0126] 물 또는 음이온 수용액을 처리하면 합성 직후의 페로브스카이트에 비해 페로브스카이트의 크기 분포가 작아지고, 페로브스카이트의 크기가 작아지고, 입방체(Cubic) 형태는 증가한다. 이는 표면개질을 통해 결함이 제거되어 나타나는 결과이다.

- [0128] 본 발명에 따른 메모리 소자는 기판, 기판 상에 증착된 제1 금속 전극, 제1 금속 전극 상에 형성된 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 박막, 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 박막 상에 형성된 고분자 층; 및 고분자 층 상에 증착된 제2 금속 전극을 포함하고, 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 박막은 본 발명에 따른 표면 개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액을 이용하여 형성된다.
- [0130] 도 5는 페로브스카이트 나노 입자 기반의 메모리 소자 모식도이다. 도 5를 참고하면, 메모리 소자는 SiO_2 또는 유리 기판, 금 전극(Au로 표기), CsPbBr_3 페로브스카이트 나노 입자 박막(CPB PNP로 표기), PMMA, 은 전극(Ag로 표기)으로 구성하였다. 메모리 소자를 제작하기 위해 열 증발기(thermal evaporator)를 통해 전극 증착(electrode deposition)을 한 후, 스핀 코팅을 통해 페로브스카이트 및 폴리(메틸 메타크릴레이트)(poly(methyl methacrylate); PMMA)를 코팅하였다.
- [0132] 메모리 소자의 제1 금속은 금(Au), 백금(Pt), 알루미늄(Al), ITO(인듐 주석 산화물) 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 제1 금속으로 금(Au)을 사용할 수 있다. 금은 백금 및 알루미늄 대비 산화에 덜 취약하기 때문에 N_2 환경에서 증착 공정을 진행하지 않아도 된다. 제1 전극(Au electrode)은 먼저 제1 금속과 상이한 금속을 증착한 후 제1 금속을 증착할 수 있다.
- [0134] 메모리 소자의 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 박막은 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자 용액을 스핀 코팅 등을 통해 형성될 수 있다.
- [0136] 상기 고분자 층은 스핀코팅 등을 통해 형성될 수 있다. 고분자는 PMMA를 사용할 수 있다. 고분자는 제2 금속의 확산(diffusion)을 방지하기 위해 사용할 수 있다.
- [0138] 메모리 소자의 제2 전극은 제1 전극과 90° 교차각을 갖는 방향으로 증착될 수 있다. 제2 금속은 은(Ag)을 사용할 수 있다. 은(Ag)은 이동성이 좋고(mobile), 페로브스카이트 나노 입자 역시 높은 이온 이동도(ion mobility)를 가지며, 페로브스카이트 나노 입자는 은(Ag)과의 친화력이 높기 때문에 고분자가 없으면 은(Ag)이 페로브스카이트 내부로 쉽게 확산될 수 있다. 따라서 이를 방지하기 위해 고분자를 사용할 수 있다. 한편, 산화된 이온(Ag^+)은 전기적 힘에 의해 고분자를 통과할 수 있기 때문에 전기화학적 금속화 메커니즘(ECM)은 정상적으로 수행될 수 있다.
- [0140] 메모리 소자에서, 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자는 전도성 필라멘트(CF)를 유지시켜 저항 스위칭 동작을 수행하도록 할 수 있다. 보다 상세하게는, 페로브스카이트의 결함이 전도성 필라멘트를 형성하는데, 전도성 필라멘트의 형성과 파괴에 의하여 저항 스위칭 동작이 수행되고, 메모리 소자로서 기능을 할 수 있다. 하지만 페로브스카이트에 결함이 너무 많을 경우 형성된 전도성 필라멘트가 유지되지 못하고 빠르게 분산되어 버리기 때문에 메모리 소자로서 기능을 할 수 없다. 따라서 표면개질된 페로브스카이트 나노 입자는 결함이 감소된 상태이므로 전도성 필라멘트를 형성하고 어느 정도 낮은 저항 상태(LRS)를 유지하다가 파괴된 후 다시 높은 저항 상태(HRS)를 반복하며 저항 변화 메모리 소자가 작동될 수 있다.
- [0142] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0144] **[비교예 1-1] 페로브스카이트 나노 입자 용액**
- [0145] 삼각 플라스크에 CsBr 272.7 mg, PbBr_2 59.0 mg 및 n,n-dimethylformamide 4 mL을 투입하고 자석 교반 막대를

사용하여 혼합하였다. 이후 OA 0.2 mL와 OAm 0.1 mL를 투입하여 전구체 용액을 제조하였다. 전구체 용액을 톨루엔 50 mL에 넣은 후 약 2분 간 교반하여 CsPbBr₃를 형성하였다. 반응하지 못한 OA 및 OAm, CsBr 및 PbBr₂를 제거하기 위해 다음과 같이 정제하였다. 우선 반응이 완료된 전구체 용액을 8000 rpm으로 1분간 원심분리한 후, 남은 용액을 헥산에 분산시켰다. 이후 메틸 아세테이트(methyl acetate) 또는 에틸 아세테이트(ethyl acetate)와 혼합한 후 8000 rpm으로 3분간 원심분리하였다. 이후 용액을 10 mg/mL으로 헥산에 재분산하여 CsPbBr₃ 나노입자 용액의 합성을 완료하였다. 모든 과정은 상온 (25 °C) 및 상압 (1 atm) 에서 진행하였다.

[비교예 1-2] 페로브스카이트 나노 입자 기반 메모리 소자

유리 기판 상에 크롬(Cr)을 3 nm 두께로 증착 후 금(Au) 전극을 80 nm의 두께로 증착하였다. 그 위에 1000 rpm으로 비교예 1-1의 CsPbBr₃ 나노 입자 용액을 1000rpm 내지 3000rpm으로 스핀코팅하였다. 그 위에 MICROCHEM사의 950 PMMA C4 제품을 사용하여 PMMA를 3000 rpm으로 스핀코팅하였다. 마지막으로 PMMA 위에 금(Au) 전극과 90° 교차각을 갖는 방향으로 은(Ag)을 100 nm 두께로 증착하였다.

[실시에 1-1] 물 처리한 페로브스카이트 나노 입자 용액

비교예 1-1에서 합성한 CsPbBr₃ 나노 입자 용액에 물을 첨가한 후 삼각 플라스크를 손으로 잡고 30초간 흔들었다. 이후 거품이 가라앉으면 다시 30초간 흔드는 과정을 3번 반복하고, 12시간 동안 용액을 방치하였다. 이후 표면 결함이 제어된 CsPbBr₃ 나노 입자를 포함하는 CsPbBr₃ 나노 입자 용액을 얻기 위해 헥산과 물의 경계면 부분을 제외하고 헥산층만을 취하였다.

[실시에 1-2] 물 처리한 페로브스카이트 나노 입자 기반 메모리 소자

비교예 1-1의 CsPbBr₃ 나노 입자 용액 대신 실시에 1-1의 표면 결함이 제어된 CsPbBr₃ 나노 입자 용액을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1-2와 동일하게 메모리 소자를 제작하였다.

[비교예 2-1] 메탄올 처리한 페로브스카이트 나노 입자 용액

실시에 1-1에서 물 대신 메탄올(methanol; MeOH)을 처리한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 수행하였다.

[비교예 3-1] 에탄올 처리한 페로브스카이트 나노 입자 용액

실시에 1-1에서 물 대신 에탄올(ethanol; EtOH)을 처리한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 수행하였다.

[비교예 4-1] IPA 처리한 페로브스카이트 나노 입자 용액

실시에 1-1에서 물 대신 IPA(iso-propanol)을 처리한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 수행하였다.

[비교예 5-1] 아세톤 처리한 페로브스카이트 나노 입자 용액

실시에 1-1에서 물 대신 아세톤(acetone)을 처리한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 수행하였다.

[비교예 6-1] 에틸렌글리콜 처리한 페로브스카이트 나노 입자 용액

실시에 1-1에서 물 대신 에틸렌글리콜(ethylene glycol; EG)을 처리한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 수행하였다.

- [0171] **[비교예 7-1] DMF 처리한 페로브스카이트 나노 입자 용액**
- [0172] 실시예 1-1에서 물 대신 DMF(n,n-dimethylformamide)를 처리한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 수행하였다.
- [0174] 이하, 도면들에서는 합성 직후의 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자 용액을 "As-syn."로 표기, CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자 용액에 물을 혼합한 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자 용액을 "WT"로 표기, CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자 용액에 NH₄Cl 수용액을 혼합한 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자 용액을 "WT-NH₄Cl"로 표기, CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자 용액에 NaI 수용액을 혼합한 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자 용액을 "WT-NaI"로 표기하였다.
- [0176] 도 6a는 합성 직후의 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자 용액의 TEM(transmission electron microscope) 이미지이다. 도 6b는 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자 용액에 물을 혼합한 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자 용액의 TEM 이미지이다. 그 도 6c는 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자 용액에 NH₄Cl 수용액을 혼합한 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자 용액의 TEM 이미지이다. 도 6d는 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자 용액에 NaI 수용액을 혼합한 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자 용액의 TEM 이미지이다. 도 7a 내지 도 7d는 각각 도 6a 내지 도 6d의 크기 분포도(size distribution) 그래프이다.
- [0177] 도 6a 내지 도 6d를 비교하면, 도 6b 내지 도 6d에서는 합성 직후의 페로브스카이트의 도 6a와 비교하여 크기가 약 1/2배 내지 1/3배로 감소하였다. 또한, 도 7a 내지 도 7d를 비교하면, 도 7b 내지 도 7d의 크기 분포 또한 도 6a와 비교하여 크게 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 물 처리는 크기가 큰 페로브스카이트 나노 입자를 제거함을 확인할 수 있다.
- [0178] 한편, 도 6b를 참고하면, 물 처리 시 도 6a에 비해 전반적으로 입방체(cubic) 형태의 페로브스카이트가 많이 존재하는 것을 관찰할 수 있었으며, 도 6c 및 도 6d와 같이 다른 음이온이 포함된 물을 처리하여도 물에 의한 표면개질 효과에 의해 페로브스카이트의 입방체 형태의 테두리가 선명해진 것을 관찰할 수 있었다. 즉, 입방체 구조의 페로브스카이트가 증가한 결과는 표면 에칭이 발생했다는 것을 의미한다.
- [0180] 도 8a는 비교예 1-1에 따른 합성 직후 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자에서 실시예 1-1에 따른 물 처리에 의한 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자의 표면개질 및 밴드갭 변화를 나타낸 모식도이다. 일반적으로 페로브스카이트의 결함은 밴드갭 내에 트랩 사이트(trap site)를 형성하는데, 물 처리로 인해 트랩 사이트(trap site)가 감소하여 광학 밴드갭이 증가하게 된다.
- [0182] 도 8b는 실시예 1-1의 물 처리에 따른 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자의 수명(lifetime) 및 광발광 양자 효율(Photoluminescence quantum efficiency; PLQE로 표기) 분석 그래프이다. 즉, 시간 분해 광발광(Time-resolved photoluminescence; TR-PL)을 통해 수명(lifetime)을 분석하였다. 물 처리 전에 비해 물 처리, NaI 수용액 처리 및 NH₄Cl 수용액 처리한 모든 경우에서 수명이 크게 증가한 것을 확인할 수 있다. 광발광 양자 효율 역시 페로브스카이트 합성 직후에 비해 월등히 높아진 것을 확인할 수 있다. 이는 페로브스카이트의 표면에 있는 결함이 제거됨으로 인해 나타나는 결과이다.
- [0184] 도 9a는 실시예 1-1의 물 처리한 CsPbBr₃ 페로브스카이트의 에너지 분산형 X선 분광계(Energy dispersive X-ray spectrometer) 기반 조성 분석 결과이다. 음이온(Cl⁻ 및 I⁻) 수용액의 경우, 도 9a에서 보이는 바와 같이 페로브스카이트를 구성하는 화학 조성이 변화된 것을 확인할 수 있다.

- [0185] 동시에 음이온 수용액을 처리한 페로브스카이트는 조성 변화가 일어난다. 이때 조성 변화로 인한 격자 응력(lattice stress)이 변화하여 격자 매개변수(Lattice parameter)가 달라지지만, 상전이(phase transition) 및 입방체 구조는 유지된다.
- [0187] 도 9b는 합성 직후의 CsPbBr₃ 페로브스카이트 및 물 처리한 CsPbBr₃ 페로브스카이트의 X선 회절 스펙트럼(X-ray diffraction spectra)이다. 도 9b를 참고하면, Br에서 Cl 및 I로 음이온 교환이 진행됨에 따라 격자 매개변수(Lattice parameter)가 조금씩 변화하여 더 높은 각도(2θ) 및 낮은 각도로 각각 시프트되는 것을 확인할 수 있다.
- [0189] 도 9c는 비교예 1-1에 따른 합성 직후의 CsPbBr₃ 페로브스카이트 및 실시예 1-1에 따른 물 처리한 CsPbBr₃ 페로브스카이트의 UV-vis 흡광도(UV-vis absorbance) 분석을 통한 타우크 플롯(Tauc plot)이다. 도 9d는 비교예 1-1에 따른 합성 직후의 CsPbBr₃ 페로브스카이트 및 실시예 1-1에 따른 물 처리한 CsPbBr₃ 페로브스카이트의 광발광 스펙트럼(Photoluminescence spectra)이다. 도 8a에서 확인하였듯이 물 처리로 인해 페로브스카이트의 광학 밴드갭이 증가하게 되고, 이로 인해 도 9c 및 도 9d와 같은 결과가 나타나게 된다. 도 9c를 참고하면, As-syn.와 비교하여 WT는 밴드갭이 약간 커졌으며, WT-NaI는 밴드갭이 작아졌고, WT-NH₄Cl은 밴드갭이 커졌다. 물 처리시 페로브스카이트의 밴드갭이 향상된 이유는 내부 트랩 사이트(trap site)가 줄어들기 때문이다.
- [0190] 통상적으로 트랩 제거에 의한 밴드갭 에너지(bandgap energy) 변화보다, 조성 변화에 의한 밴드갭 에너지 변화가 훨씬 크다. 이에 WT-NaI는 물 처리에도 불구하고 밴드갭이 작아지는 결과가 나타났지만, 도 8b의 수명 및 광발광 양자 효율이 향상된 결과를 통해 트랩이 제어된 것을 확인할 수 있다.
- [0191] 도 9d를 참고하면, 도 9c의 결과와 마찬가지로 As-syn.와 비교하여 WT-CPB는 광발광 피크가 나타나는 파장이 작아졌고, WT-NaI는 파장이 커졌고, WT-NH₄Cl은 파장이 작아졌다.
- [0193] 도 10는 서로 다른 용매를 처리한 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자인 비교예 2-1 ~ 7-1 및 실시예 1-1를 비교한 사진이다. 도 10에서 "Just adding"은 용매를 단순 첨가한 것이다. 비교예 2-1(MeOH), 비교예 3-1(EtOH), 비교예 4-1(IPA), 비교예 5-1(acetone), 비교예 7-1(DMF)를 보면, 용매와 핵산의 계면이 어두운 것을 확인할 수 있다. 계면의 어두운 부분은 구조가 파괴된 페로브스카이트가 모여 있는 것이다. 물보다 낮은 극성을 갖는 대부분의 극성 용매는 올레인산(oleic acid) 및 올레일아민(oleylamine)과도 높은 친화력을 갖기 때문에 페로브스카이트로 접근이 쉬운 뿐만 아니라, 페로브스카이트와의 반응성이 매우 높아 구조적 파괴를 쉽게 발생시킨다.
- [0194] "After mixing"은 용매를 첨가 후 혼합한 것이다. 표면 결함을 제어하기 위해서는 격렬한 물리적 혼합이 수반되어야 한다. 혼돈 후에도 페로브스카이트의 발광 특성이 유지되는 것은 비교예 6-1(EG) 및 실시예 1-1(Water) 밖에 없었다. 하지만 비교예 6-1(EG)의 경우, 페로브스카이트의 성장이 발생하고, 이로 인해 광발광 양자 효율이 크게 감소하기 때문에 결함이 제거되었다고 볼 수 없다. 비교예 5-1(acetone)은 2번째 줄의 사진에서 발광하는 듯이 보이지만, 3번째 줄을 보면 페로브스카이트 입자들이 대부분 파괴되어 가라 앉은 상태이다. 아세톤을 첨가할 경우 페로브스카이트 입자(발광 물질)가 입방체 구조가 아닌 다른 구조로 변형되기 때문으로, 어느 정도 시간이 흐르면 발광 특성이 사라지게 된다.
- [0196] 도 11a는 합성 직후의 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자 기반 메모리 소자의 특성을 분석한 그래프이다. 물 처리를 하지 않은 페로브스카이트 나노 입자에는 Cs, Pb 및 Br 빈자리(vacancy)이 모두 존재하고, 이들이 모두 전도성 필라멘트(CF)의 역할을 하게된다. 도 11a를 참고하면, 전압별로 서로 다른 빈자리(vacancy)가 끌려오기 때문에 양방향(positive bias, negative bias)에서 전도성 필라멘트(CF)가 형성이 된다. 이는 결국 전도성 필라멘트(CF)가 잘 유지되지 않았음을 의미한다.
- [0197] 도 11b는 물 처리한 CsPbBr₃ 페로브스카이트 나노 입자 기반 메모리 소자의 특성을 분석한 그래프이다. 도 11b를 참고하면, 물 처리를 한 페로브스카이트 나노 입자 기반 메모리 소자의 경우, 결함이 제어되기 때문에 메모리

소자의 특성이 잘 나타났다. 보다 상세하게는, 양의 바이어스(positive bias)에서 전도성 필라멘트(CF)가 형성이 되어 낮은 저항 상태(LRS)가 되었다가, 음의 바이어스(negative bias)에서도 어느 정도 낮은 저항 상태(LRS)를 유지하다가 끊긴 뒤 다시 높은 저항 상태(HRS)가 되는 것을 관찰할 수 있다.

[0198] 도 11c는 NH_4Cl 수용액을 처리한 CsPbBr_3 페로브스카이트 나노 입자 기반 메모리 소자의 특성을 분석한 그래프이다. 도 11c를 참고하면, 메모리 소자는 가소성(plasticity)을 보였다. 도 11d는 NaI 수용액을 처리한 CsPbBr_3 페로브스카이트 나노 입자 기반 메모리 소자의 특성을 분석한 그래프이다. 도 11d를 참고하면, 메모리 소자는 상대적으로 높은 전압에서 턴온(turn-on)되었다.

[0199] 도 11c 및 도 11d에서 페로브스카이트는 결함이 제어되어 메모리 특성을 나타낼 수 있다. 더불어, 페로브스카이트 조성 변화에 따른 구조적 안정성의 변화는 메모리 소자에서 가소성을 발생시키거나 턴온 전압을 변화시켰다. 물 처리로 인해 페로브스카이트 입자의 결함이 제어되고, 동시에 페로브스카이트 조성 변화로 인해 가소성을 갖는 메모리 소자는 인간 뉴로모픽 시스템을 구현한 학습용 메모리 소자로 활용할 수 있다. 물 처리로 인해 페로브스카이트 입자의 결함이 제어되고, 동시에 페로브스카이트 조성 변화를 통해 턴온 전압을 조절한 메모리 소자는 각 턴온 전압에 적합한 분야에 활용할 수 있다.

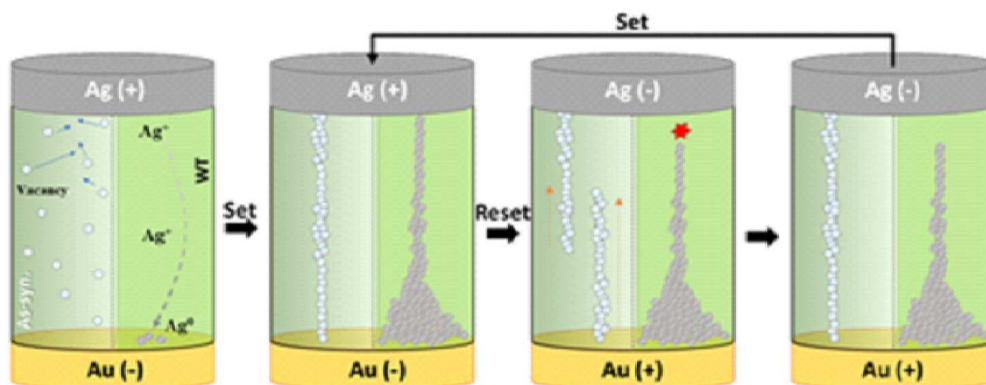
[0201] 도 12은 최근 보고된 다른 연구들과 본 발명을 비교하여 페로브스카이트의 크기에 따른 메모리 소자의 ON/OFF ratio를 나타낸 그래프이다. 도 12에 따른 본 발명(This study로 표기)은 다른 연구들에 비해 작은 크기(smaller) 및 높은 성능(Higher Performance)을 갖는다는 것을 확인할 수 있다.

[0203] 결과적으로, 페로브스카이트 나노 입자 기반의 메모리 소자를 제작하기 위해서는 빈자리(vacancy)를 제어하는 전략이 필요하며, 본 발명에서는 빈자리(vacancy)를 제어함과 동시에 페로브스카이트의 구조적 변성을 일으키지 않는 방법으로 물을 이용하였다.

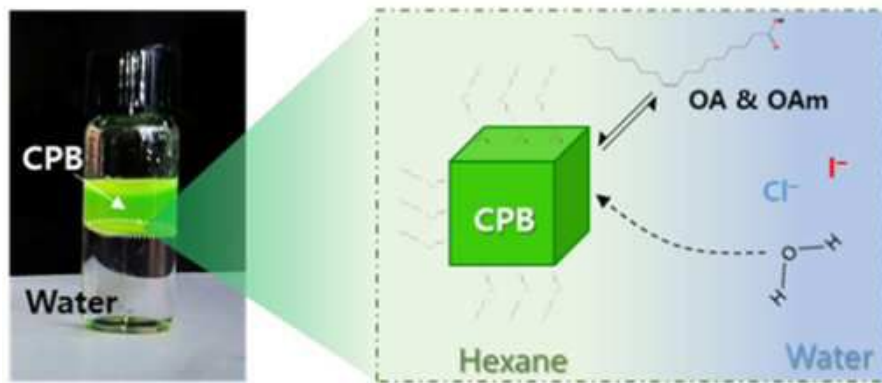
[0205] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

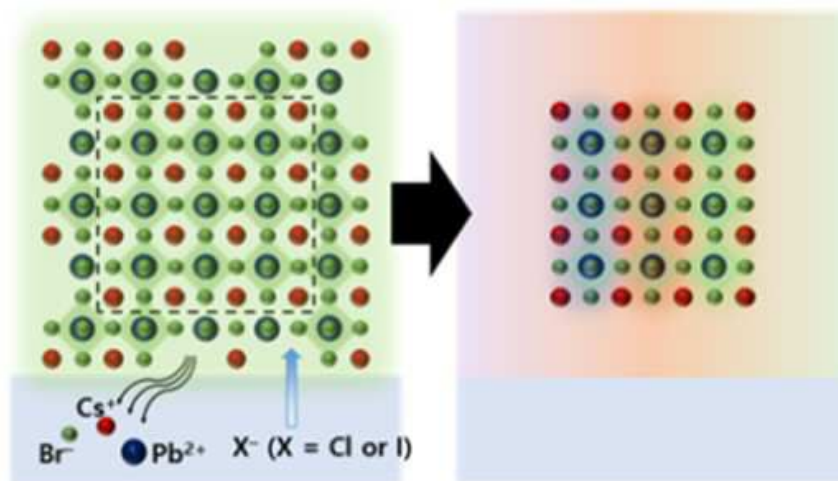
도면1



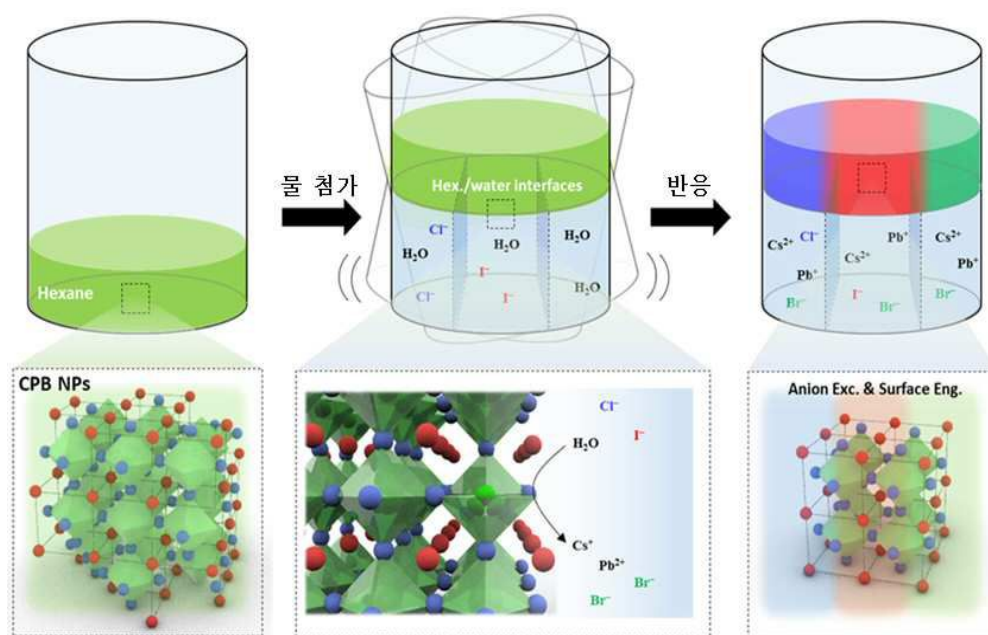
도면2a



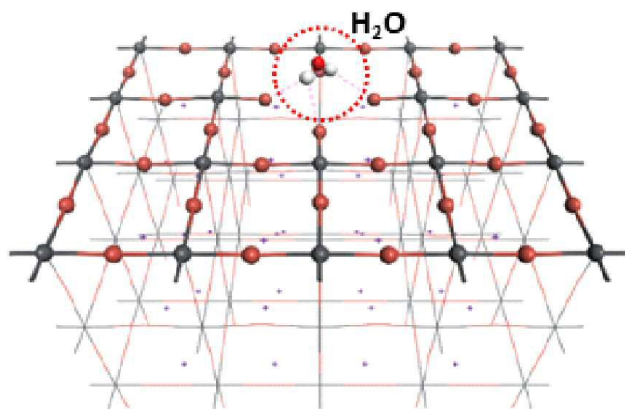
도면2b



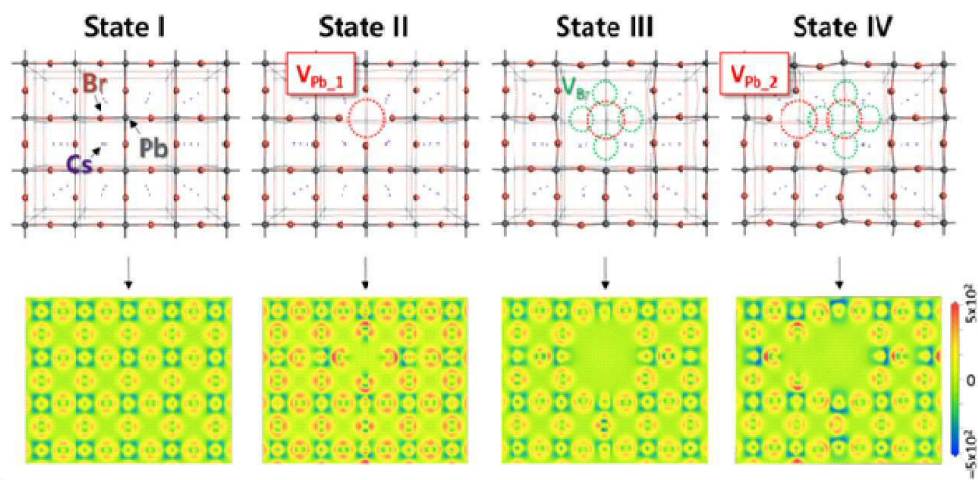
도면3



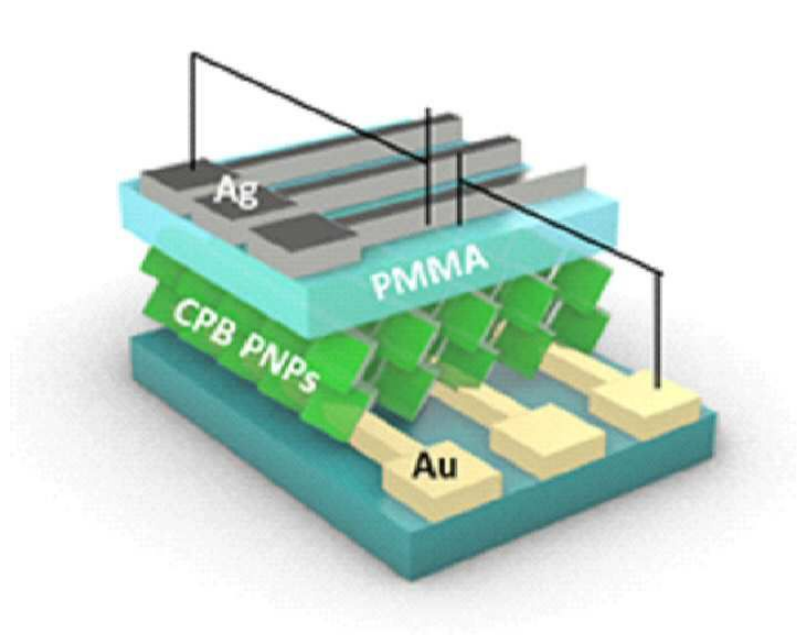
도면4a



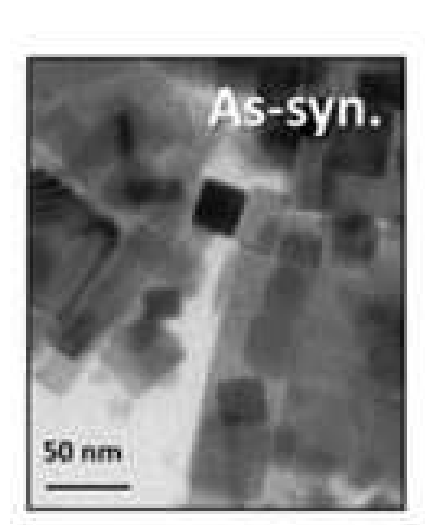
도면4b



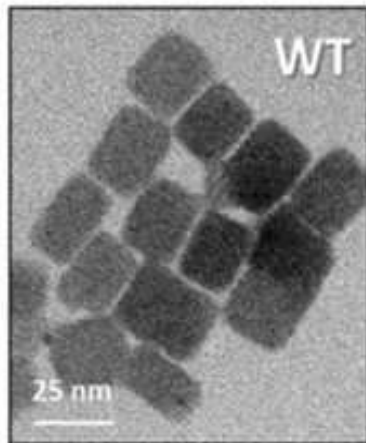
도면5



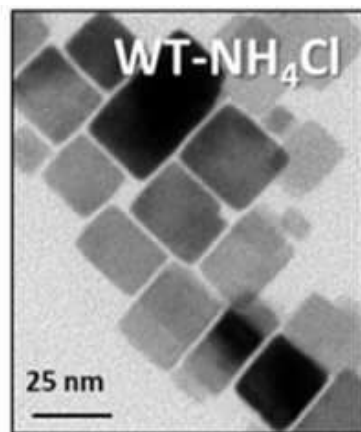
도면6a



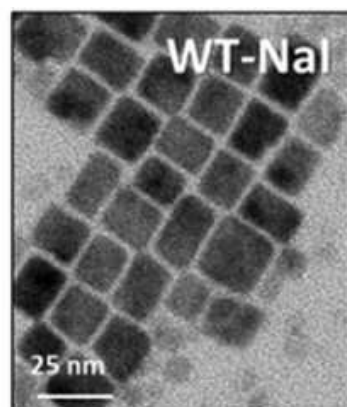
도면6b



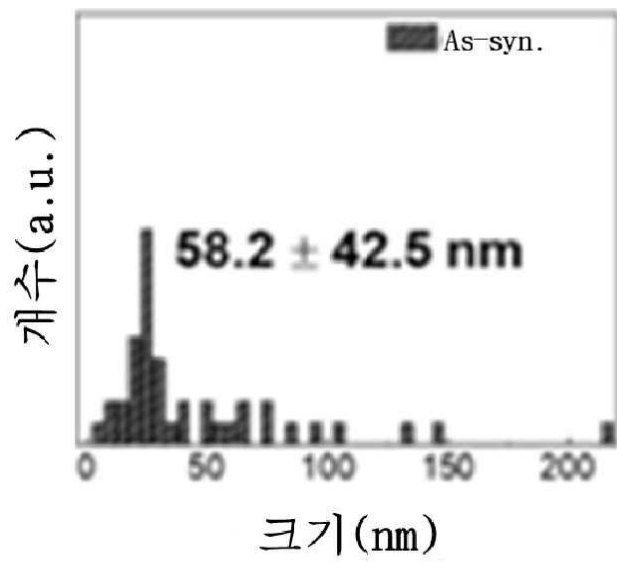
도면6c



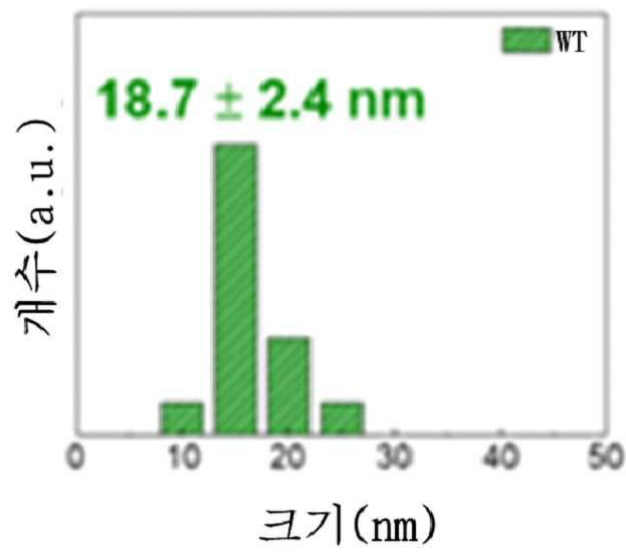
도면6d



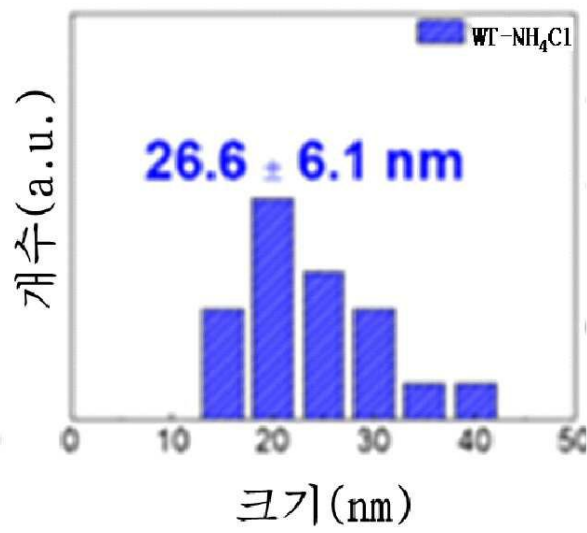
도면7a



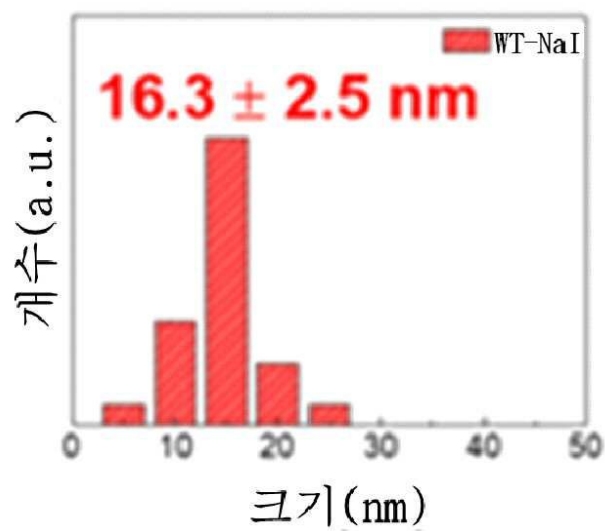
도면7b



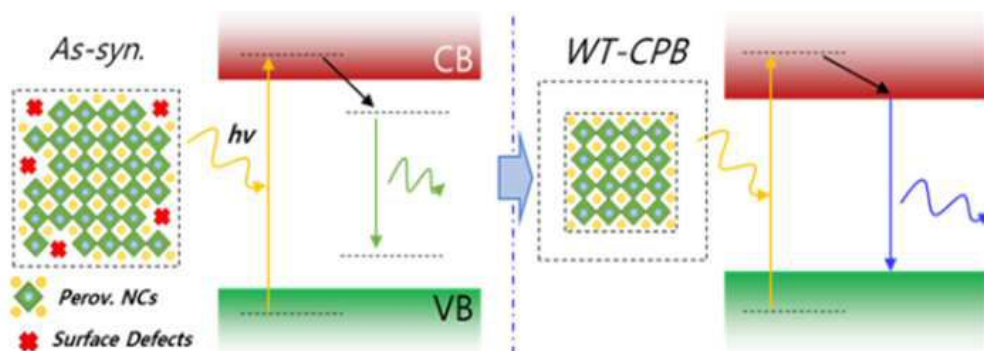
도면7c



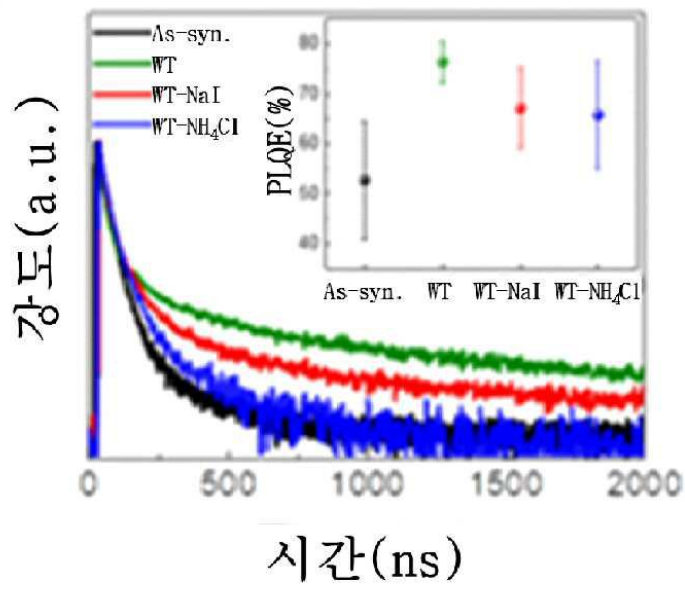
도면7d



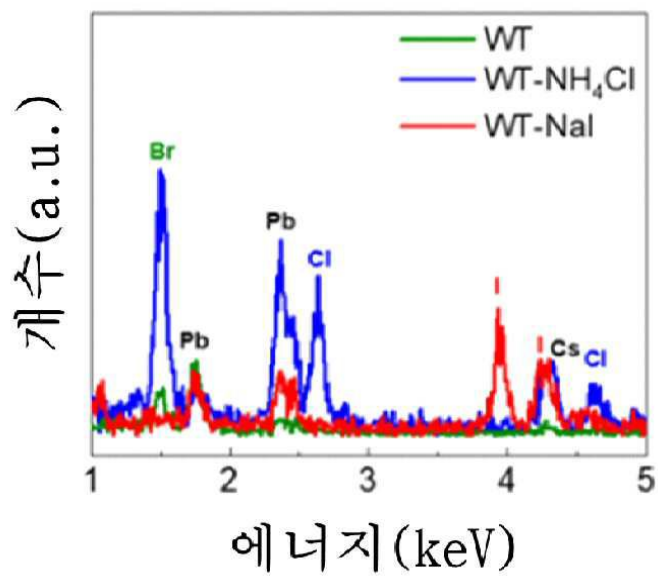
도면8a



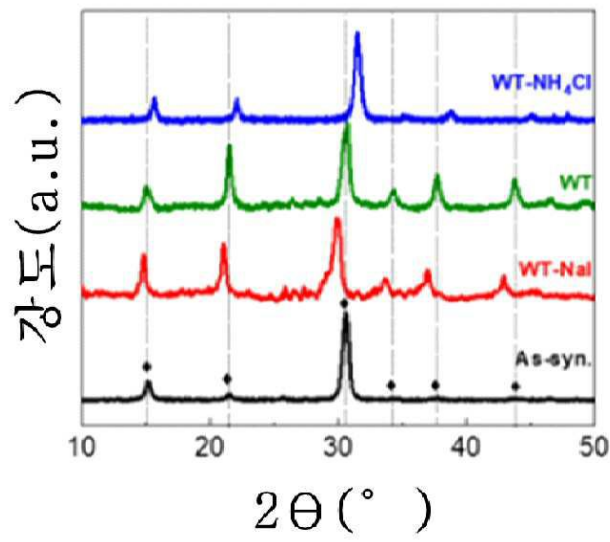
도면8b



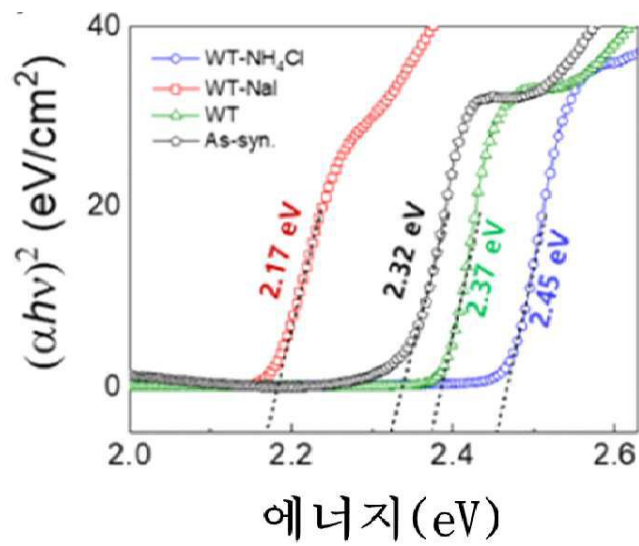
도면9a



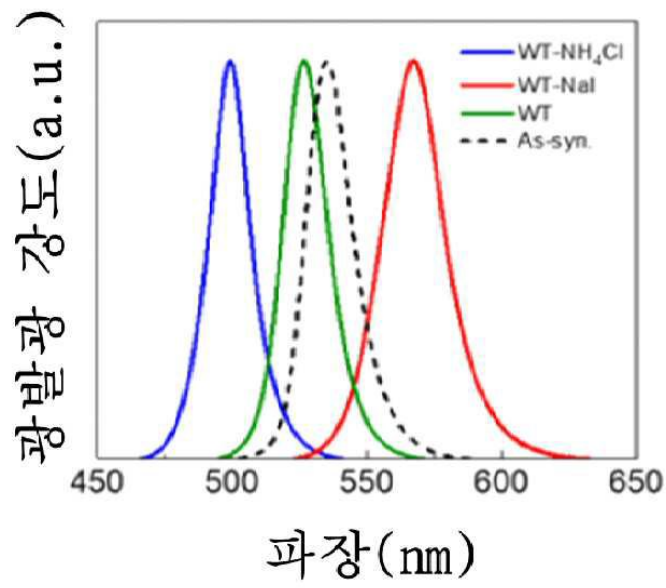
도면9b



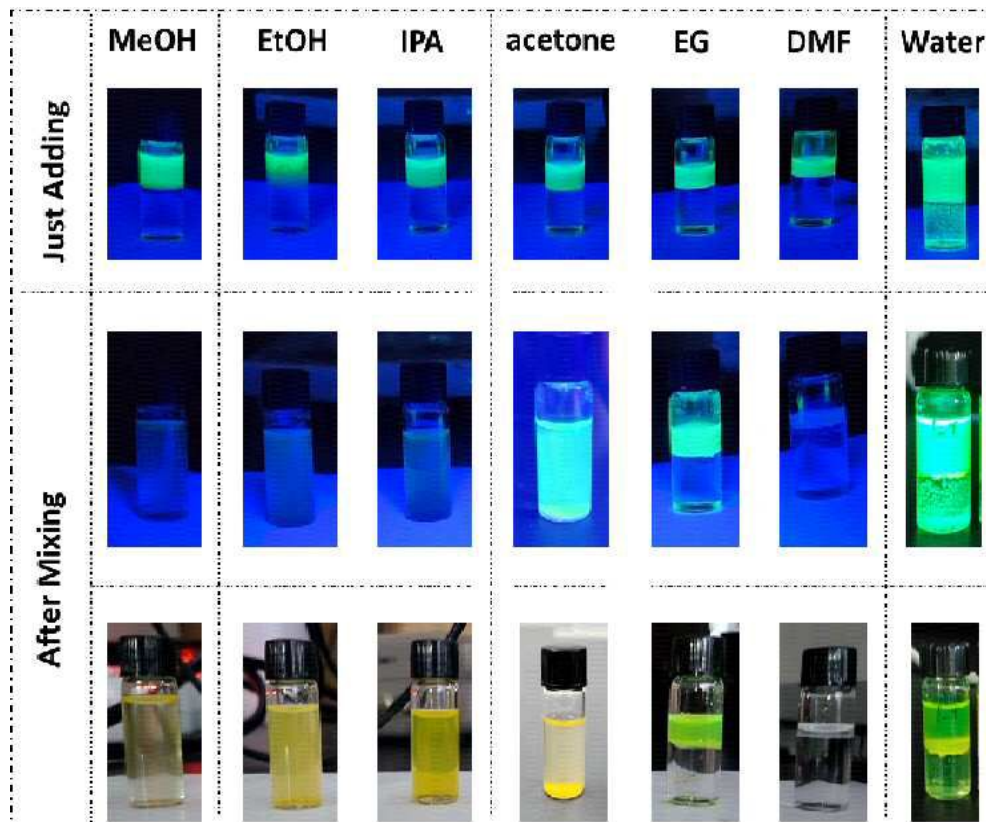
도면9c



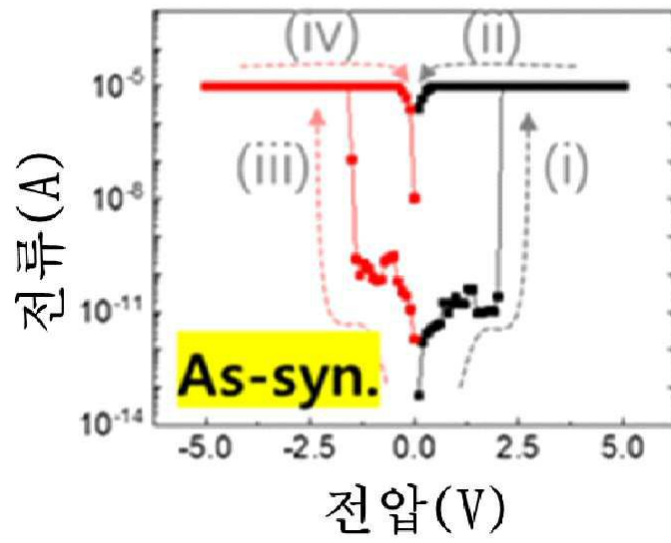
도면9d



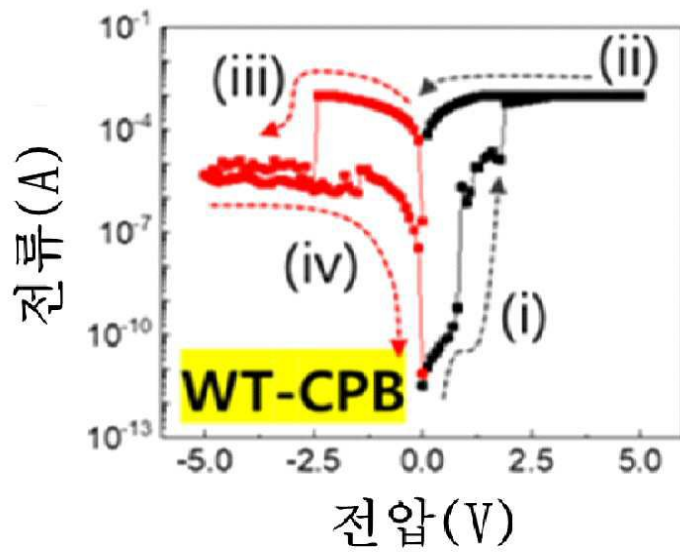
도면10



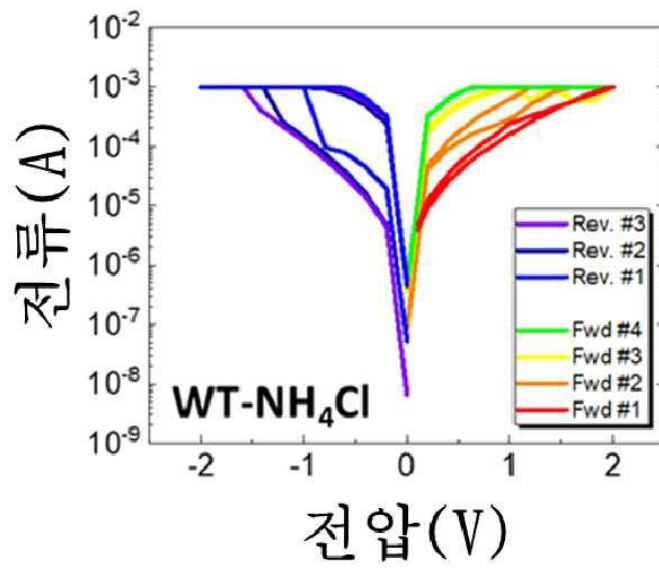
도면11a



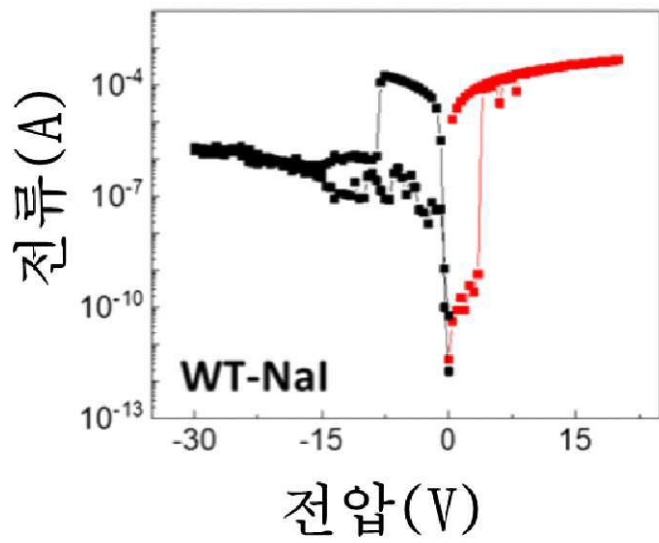
도면11b



도면11c



도면11d



도면12

