

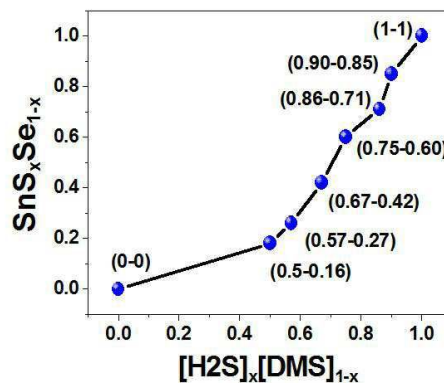
	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0038011 (43) 공개일자 2014년03월28일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B82B 3/00 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0103986 (22) 출원일자 2012년09월19일 심사청구일자 2012년10월10일		(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울시 성북구 안암로 145 (안암동) (72) 발명자 박정희 경기 성남시 분당구 판교로 430, 103동 703호 (이매동, 아름마을아파트) 김창현 경북 안동시 서경지길 19-4, (태화동) (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인무한
전체 청구항 수 : 총 20 항		

(54) 발명의 명칭 주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 가스상의 주석, 황, 셀레나이드 화합물 등의 광분해를 이용하여 나노 구조물의 조성을 용이하게 조절할 수 있는 주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법 및 그에 의한 주석 칼코제나이드 나노 구조물에 관한 것으로서, 본 발명의 주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법은, 하나 이상의 메틸기를 포함하는 주석 화합물 가스 및; 황 화합물 가스, 하나 이상의 메틸기를 포함하는 셀레나이드 화합물 가스, 또는 이 둘;을 포함하는 원료 가스에 레이저를 조사하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도9



(72) 발명자

김한성

경기 김포시 김포대로 1037-27, A동 301호 (북변동, 그루빌리지)

명윤

서울 서초구 강남대로8길 65-10, 3층 (양재동)

조용재

경기 의정부시 부용로 49, 103동 803호 (금오동, 주공그린빌)

정찬수

경기 광명시 서면로 74, B동 201호 (소하동, 신안아트빌리지)

임영록

서울 강북구 삼양로27길 95, 101동 303호 (미아동, 두산위브트레지움1단지아파트)

장동명

서울특별시 성북구 석관동 82-20 202호

백승혁

경기 의정부시 동일로 400, 105동 301호 (장암동, 장암우성아파트)

임형순

충북 제천시 죽하로 48, 205동 703호 (장락동, 장락주공아파트2단지)

특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 메틸기를 포함하는 주석 화합물 가스 및; 황 화합물 가스, 하나 이상의 메틸기를 포함하는 셀레나이드 화합물 가스, 또는 이 둘;을 포함하는 원료 가스에 레이저를 조사하는 단계를 포함하는,

주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 주석 칼코제나이드 나노 구조물은, 나노 입자 또는 나노 시트인 것인,

주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 주석 칼코제나이드 나노 구조물은, SnS, SnS₂, SnSe, SnSe₂ 및 SnSSe으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 나노 구조물인 것인,

주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 주석 화합물은, 메틸기, 클로린 계열기 및 아이오다이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 작용기를 포함하는 것인,

주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 주석 화합물은 테트라메틸틴이고, 상기 황 화합물은 황화수소 또는 디메틸설파이드이고, 상기 셀레나이드 화합물은 다이메틸셀레나이드인 것인,

주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 원료 가스의 증기압은 20 torr 내지 100 torr인 것인,

주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 레이저의 조사는, 2 Hz 내지 20 Hz로, 1 내지 3 시간 동안 수행하는 것인,
주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 레이저는, ND-YAG 펄스 레이저, ND-glass 펄스 레이저 또는 루비 레이저인 것인,
주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 레이저의 파장은 1064 nm, 532 nm 또는 355 nm인 것인,
주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 원료 가스 중의 주석 화합물 가스와, 황 화합물 가스, 셀레나이드 화합물 가스 또는 이 둘의 조성비를 조절하여, 상기 주석 칼코제나이드 나노 구조물 중주석과, 황, 셀레나이드 또는 이 둘의 조성비를 조절하는 것인,
주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 나노 입자 형상 또는 나노 시트 형상의 주석 칼코제나이드 나노 구조물.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 나노 입자는, 단결정 나노 입자인 것인,
주석 칼코제나이드 나노 구조물.

청구항 13

제11항에 있어서,
상기 나노 입자는 SnS, SnSe 또는 이 둘을 포함하는 사방결정계 나노 입자이고, 상기 나노 시트는 SnS₂, SnSe₂ 또는 이 둘을 포함하는 육방정계 나노 시트인 것인,

주석 칼코제나이드 나노 구조물.

청구항 14

제11항에 있어서,
상기 나노 입자의 직경은 10 내지 40 nm인 것인,
주석 칼코제나이드 나노 구조물.

청구항 15

제11항에 있어서,
상기 나노 입자는 탄소 보호층을 포함하는 것인,
주석 칼코제나이드 나노 구조물.

청구항 16

제15항에 있어서,
상기 나노 입자는, 주석 칼코제나이드를 포함하는 코어; 및 상기 탄소 보호층을 포함하는 셸;을 포함하는 코어-
셸 구조인 것인,
주석 칼코제나이드 나노 구조물.

청구항 17

제15항에 있어서,
상기 탄소 보호층은, 단일층 내지 다중층인 것인,
주석 칼코제나이드 나노 구조물.

청구항 18

제15항에 있어서,
상기 탄소 보호층의 두께는 0.35 nm 내지 3 nm인 것인,
주석 칼코제나이드 나노 구조물.

청구항 19

제11항의 주석 칼코제나이드 나노 구조물을 포함하는 나노 광전소재.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 나노 광전소재는 광전류 센서 또는 광 센서인 것인, 나노 광전소재.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 가스상의 주석, 황, 셀레나이드 화합물 등의 광분해를 이용하여 나노 구조물의 조성을 용이하게 조절할 수 있는 주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법 및 그에 의한 주석 칼코제나이드 나노 구조물에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 나노 일렉트로닉스 (나노 전자) 또는 나노 포토닉스 (나노 광전자) 기술의 핵심인 반도체 나노 소재에 있어서, 나노 구조물의 크기 및 성분에 따라 가변하는 물리적 특성, 특히 밴드 갭 에너지가 응용성을 결정하는데 가장 중요한 특성 중의 하나이다. IV족 Ge, Sn, Pb와 VI족 S, Se, Te가 결합된 화합물 반도체인 칼코제나이드 계열은 벌크 상태에서 0.5 - 1.5 eV 영역대의 낮은 밴드 갭 에너지를 갖고 있으며, 양자 효과를 일으킬 수 있는 보어 반경이 커서, 그 크기 및 형태 조절로 넓은 영역대로 밴드갭을 조절할 수 있어 태양전지 등에 사용할 수 있는 우수한 광전 소재로 주목을 받고 있다. 납 칼코제나이드 (예: PbS, PbSe) 나노 입자가 태양전지의 소재로서 활발히 연구가 진행되었지만, 납의 독성에 대한 우려로 인하여 낮은 독성과 친환경적 소재의 개발이 필요하게 되었다.
- [0003] 나노 구조물, 특히 나노 입자의 제조 방법은 크게 콜로이드상 합성법과 기판을 이용한 나노 입자 필름 또는 박막 제작으로 구분된다. 콜로이드상 합성은 용매열 반응, 졸-겔 반응 등을 주로 사용하고, 나노 입자 필름 합성은 화학기상증착법, 또는 플라즈마 화학기상증착법, 가스 소스-분자선 에피택시법 등이 개발되었다. 콜로이드상 합성법은 나노 입자 콜로이드 용액을 유연성 기판에 스핀 코팅을 이용하여 박막을 제조하여 플렉서블 태양전지를 개발하는데 유용하여 주목받고 있다. 그러나 용매열 반응 또는 졸-겔 반응으로 합성된 나노 입자는 표면에 분자량이 큰 유기 화합물 리간드가 형성되어 있어, 이들이 전도성을 떨어트려 태양전지 소자를 제작할 때 불리하게 작용한다. 따라서 히드라진과 같은 유해 물질을 사용한다거나, 장시간을 요하는 다단계의 용매세척 과정을 거쳐 리간드를 제거해야 하므로 대량합성에 적용시키는 한계가 있다. 또한, 나노 입자의 성분 조성비를 조절하는 것이 매우 어려운 문제점이 있다. 따라서 비용이 적게 들고, 용매 및 리간드 제거과정 없이, 양질의 나노 구조물, 특히 나노 입자를 대량으로 합성할 수 있으면서 그 구성성분의 조성비를 용이하게 조절할 수 있는 합성방법이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 발명의 목적은, 가스상 레이저 광분해 반응을 이용하여 나노 구조물 중의 성분 조성의 조절이 용이하고, 대량 생산이 가능한 주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0005] 본 발명의 다른 목적은, 산화하지 않는 안정한 SnS, SnS₂, SnSe, SnSe₂ 또는 SnSSe 주석 칼코제나이드 나노 구조물을 생성하는 효율적인 방법을 제공하고자 하는 것이다.
- [0006] 본 발명의 또 다른 목적은, 단결정의 주석 칼코제나이드 나노 입자의 제조방법 및 탄소 보호층이 형성된 주석 칼코제나이드 나노 입자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법은, 하나 이상의 메틸기를 포함하는 주석 화합물 가스 및; 황 화합물 가스, 하나 이상의 메틸기를 포함하는 셀레나이드 화합물 가스, 또는 이 둘;을 포함하는 원료 가스에 레이저를 조사하는 단계를 포함한다.
- [0008] 상기 주석 칼코제나이드 나노 구조물은, 나노 입자 또는 나노 시트일 수 있다.

- [0009] 상기 주석 칼코제나이드 나노 구조물은, SnS, SnS₂, SnSe, SnSe₂ 및 SnSSe으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0010] 상기 주석 화합물은, 에틸기, 클로린 계열기 및 아이오다이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 작용기를 포함할 수 있다.
- [0011] 상기 주석 화합물은 테트라메틸티이고, 상기 황 화합물은 황화수소 또는 디메틸설파이드이고, 상기 셀레나이드 화합물은 다이메틸셀레나이드일 수 있다.
- [0012] 상기 원료 가스의 증기압은 20 torr 내지 100 torr일 수 있다.
- [0013] 상기 레이저의 조사는, 2 Hz 내지 20 Hz로, 1 내지 3 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0014] 상기 레이저는, ND-YAG 펄스 레이저, ND-glass 펄스 레이저 또는 루비 레이저일 수 있다.
- [0015] 상기 레이저의 파장은 1064 nm, 532 nm 또는 355 nm일 수 있다.
- [0016] 상기 원료 가스 중의 주석 화합물 가스와, 황 화합물 가스, 셀레나이드 화합물 가스 또는 이 둘의 조성비를 조절하여, 상기 주석 칼코제나이드 나노 구조물 중주석과, 황, 셀레나이드 또는 이 둘의 조성비를 조절할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 주석 칼코제나이드 나노 구조물은 상기의 방법으로 제조된 나노 입자 형상 또는 나노 시트 형상일 수 있다.
- [0018] 상기 나노 입자는, 단결정 나노 입자일 수 있다.
- [0019] 상기 나노 입자는 SnS, SnSe 또는 이 둘을 포함하는 사방결정계 나노 입자이고, 상기 나노 시트는 SnS₂, SnSe₂ 또는 이 둘을 포함하는 육방정계 나노 시트일 수 있다.
- [0020] 상기 나노 입자의 직경은 10 내지 40 nm일 수 있다.
- [0021] 상기 나노 입자는 탄소 보호층을 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 나노 입자는, 주석 칼코제나이드를 포함하는 코어; 및 상기 탄소 보호층을 포함하는 셸;을 포함하는 코어-셸 구조일 수 있다.
- [0023] 상기 탄소 보호층은, 단일층 내지 다중층일 수 있다.
- [0024] 상기 탄소 보호층의 두께는 0.35 nm 내지 3 nm일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 나노 광전소재는 상기의 주석 칼코제나이드 나노 구조물을 포함하고, 상기 나노 광전소재는 광전류 센서 또는 광 센서일 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법은 원료 가스에 레이저를 조사함으로써 고순도 고수율로 주석 칼코제나이드 나노 구조물을 제조하는 방법을 제공하고, 특히 원료 가스 중의 성분비 조절을 통하여 주석 칼코제나이드 나노 구조물의 성분 조성비를 용이하게 조절하는 주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법을 제공한다.
- [0027] 또한, 본 발명의 주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법은, 단결정의 주석 칼코제나이드 나노 구조물을 제공함으로써, 구성 성분의 순도가 높고 결정 결함 밀도가 낮은 특징을 가지게 되어, 높은 반도체적 효율을 달성할 수 있고, 열 및 전기 전도도의 향상을 기대할 수 있는 주석 칼코제나이드 나노 구조물을 제공할 수 있고, 밴드 갭의 변화를 이용하여 이를 포함하는 광전자 소재 및 광학 소재를 제공할 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명의 주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법은, 나노 입자를 둘러싸는 탄소 보호층이 형성된 코어-셸 형태의 주석 칼코제나이드 나노 입자를 제공함으로써, 산화 방지 효과에 의한 전기 전도도가 향상된 주석 칼코제나이드 나노 입자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 SnSe 나노 입자의 고분해능 투과전자 현미경 사진과 전자 회절 패턴, 분산형 X-선 형광 분광기 (Energy dispersive X-ray fluorescence, EDX) 스펙트럼이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 SnS 나노 입자의 전자 회절 패턴 및 EDX 스펙트럼이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 $\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 나노 입자의 전자 회절 패턴 및 EDX 스펙트럼이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 SnSe_2 나노 구조물의 XRD 패턴이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 SnSe_2 나노 구조물의 전자 회절 패턴 및 EDX 스펙트럼이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 5에 따라 제조된 SnS_2 나노 구조물의 XRD 패턴이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 5에 따라 제조된 SnS_2 나노 구조물의 전자 회절 패턴 및 EDX 스펙트럼이다.
- 도 8은 여러 실시예를 통하여 얻은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 다양한 조성의 주석 칼코제나이드 ($\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x}$) 나노 구조물의 XRD 패턴이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예 6에 따라 제조된 주석 칼코제나이드 ($\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x}$) 나노 구조물의 혼합 가스 조성비 변화에 따른 성분 변화 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 납 칼코제나이드 (예: PbS, PbSe) 나노 입자가 태양전지의 소재로서 활발히 연구가 진행되었지만, 납의 독성에 대한 우려로 인하여 낮은 독성과 친환경적 소재의 개발이 필요하게 되었다. 따라서 납 칼코제나이드와 비슷한 성질을 가지며 지구상에서 풍부한 원소로 구성되어 있는 원소가 포함된 주석 칼코제나이드, 즉 SnS, SnSe, SnTe 등이 최근에는 많은 관심을 받게 되었다.
- [0031] 주석 칼코제나이드 나노 입자는 납 칼코제나이드처럼 크기를 조절하여 밴드갭 에너지를 변화시킬 수 있다. 납 칼코제나이드는 +2 산화수만이 허용되나 주석 칼코제나이드는 산화수가 +2, +4 상태로 다양한 성분비의 화합물을 만들어 존재한다. 황과 결합된 황화주석은 SnS, SnS_2 뿐만 아니라 Sn_2S_3 , Sn_3S_4 , Sn_4S_5 그리고 수많은 종류의 음이온 형태 (예: SnS_6^{4-}) 가 존재할 수 있다. 대표적인 SnS (II), SnS_2 (IV) 는 밴드 갭 에너지 (Eg) 가 각각 1.3, 2.2 eV를 가지므로 이들 두 상을 조절한다면 1.3~2.2 eV 영역대의 밴드 갭 에너지를 얻어낼 수 있다. 또한 SnSe는 $E_g = 1.1$ eV이므로 SnS와 합금형태로 만든다면 S, Se 성분비에 따라 1.1~1.3 eV 영역대를 가변할 수 있다. 따라서 주석 칼코제나이드 나노 구조물은 사이즈 및 구성 성분비를 조정함으로써 인하여 밴드 갭을 광범위하게 변화시킬 수 있는 획기적인 소재이다. 따라서 성분 조절이 용이한 주석 칼코제나이드 나노 구조물의 합성법 개발은 차세대 나노전자, 나노광학소재 개발 요구를 충족시킬 수 있는 기술이 될 것이다.
- [0032] 본 발명의 주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법은, 하나 이상의 메틸기를 포함하는 주석 화합물 가스 및; 황 화합물 가스, 하나 이상의 메틸기를 포함하는 셀레나이드 화합물 가스, 또는 이 둘;을 포함하는 원료 가스에 레이저를 조사하는 단계를 포함한다. 상기 레이저 조사를 통하여 광분해 반응이 유발되어 주석 칼코제나이드 나노 구조물이 형성된다.
- [0033] 상기 주석 칼코제나이드 나노 구조물은, 나노 입자 또는 나노 시트일 수 있다. 주석 칼코제나이드 나노 구조물 중의 주석과 그 외의 성분 즉, 황, 셀레나이드의 성분비가 변함에 따라 최종 형태가 나노 입자 또는 나노 시트로 결정된다. 예를 들어, 주석과 그 외 성분 (황, 셀레나이드)의 비율이 1:1인 경우에는 사방결정계 (Orthorhombic) 구조를 가지는 나노 입자가 형성되고, 주석과 그 외 성분의 비율이 1:2인 경우에는 육방정계 (Hexagonal) 구조를 가지는 나노 시트가 형성될 수 있다. 또한 이러한 구조의 변화는 밴드 갭 에너지의 변화도 유발할 수 있다.
- [0034] 상기 주석 칼코제나이드 나노 구조물은, SnS, SnS_2 , SnSe, SnSe_2 및 SnSSe 으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0035] 상기 주석 화합물은, 메틸기, 클로린 계열기 및 아이오다이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의

작용기를 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 주석 화합물은 테트라메틸틴이고, 상기 황 화합물은 황화수소 또는 디메틸설파이드이고, 상기 셀레나이드 화합물은 다이메틸셀레나이드일 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0036] 상기 원료 가스의 증기압은 20 torr 내지 100 torr일 수 있다. 20 torr 미만인 경우에는 광분해 반응이 충분히 일어나지 않을 수 있고, 100 torr를 초과하는 경우에는 광분해 반응 중에 폭발의 위험이 있을 수 있다.
- [0037] 상기 레이저의 조사는, 2 Hz 내지 20 Hz로, 1 내지 3 시간 동안 수행할 수 있다. 레이저 조사의 주파수가 2 Hz 보다 낮거나 조사 시간이 1 시간 미만인 경우에는 충분한 광분해 반응이 일어나지 않을 수 있고, 레이저 조사의 주파수가 20 Hz 보다 높거나 조사 시간이 3 시간을 초과하는 경우에는 광분해 반응 중 폭발의 위험이 있을 수 있다.
- [0038] 상기 레이저는, ND-YAG 펄스 레이저, ND-glass 펄스 레이저 또는 루비 레이저일 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 상기 레이저의 파장은 근적외선의 파장 1064 nm, 가시광선의 파장 532 nm 또는 자외선의 파장 355 nm일 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니고 상기 파장을 갖는 레이저들의 조합에 의한 다양한 파장의 레이저를 이용할 수 있다.
- [0040] 상기 원료 가스 중의 주석 화합물 가스와, 황 화합물 가스, 셀레나이드 화합물 가스 또는 이 둘의 조성비를 조절하여, 상기 주석 칼코제나이드 나노 구조물 중 주석과, 황, 셀레나이드 또는 이 둘의 조성비를 조절할 수 있다. 종래의 합금 나노 구조물, 특히 나노 입자의 제조방법은 나노 입자 중의 성분의 조성비를 조절하는 것이 용이하지 않았으나, 본 발명의 주석 칼코제나이드 나노 구조물의 제조방법은 가스상의 원료 가스 중의 주석 화합물 가스, 황 화합물 가스 및 셀레나이드 화합물 가스의 비율을 조절하여 나노 구조물 중의 성분의 조성비를 용이하게 조절할 수 있다. 특히 가스상 원료 가스를 이용함으로써 각 원료 가스의 증기압비를 조절함으로써 용이하게 나노 구조물 중의 성분비를 조절할 수 있는 것이다. 이는 아래의 실시예를 통하여도 확인하였다.
- [0041] 본 발명의 주석 칼코제나이드 나노 구조물은 상기의 방법으로 제조된 나노 입자 형상 또는 나노 시트 형상일 수 있다. 상술하였듯이, 주석 칼코제나이드 나노 구조물 중의 주석과 그 외의 성분 즉, 황, 셀레나이드의 성분비가 변함에 따라 최종 형태가 나노 입자 또는 나노 시트로 결정된다.
- [0042] 상기 나노 입자는 SnS, SnSe 또는 이 둘을 포함하는 사방결정계 나노 입자이고, 상기 나노 시트는 SnS₂, SnSe₂ 또는 이 둘을 포함하는 육방정계 나노 시트일 수 있다.
- [0043] 상기 나노 입자는, 단결정 나노 입자일 수 있다. 단결정 나노 입자는 구성 성분의 순도가 높고 결정 결합 밀도가 낮은 특징을 가지게 되어, 높은 반도체적 효율을 달성할 수 있고, 양자 가둠 효과에 의한 밴드갭 에너지의 변화, 열 및 전기 전도도의 향상 효과를 가지게 된다.
- [0044] 상기 나노 입자의 직경은 10 내지 40 nm일 수 있다. 나노 입자의 직경은 구성 성분에 따라 결정된다. 구체적으로는, SnS 나노 입자인 경우에는 10 nm 내지 30 nm일 수 있고, SnSe 나노 입자인 경우에는 10 nm 내지 30 nm일 수 있고, SnSSe 나노 입자인 경우에는 20 nm 내지 40 nm일 수 있다. 상기 나노 입자의 직경은 구성 성분 원자들 자체의 직경과 구성 성분 원자들의 결합 관계에 따라 결정된다.
- [0045] 상기 나노 입자는 탄소 보호층을 포함할 수 있다. 이는 원료 가스 중의 화합물에 포함된 메틸기 등의 탄소 성분이 광분해 과정에서 탄소를 형성한 것으로서, 탄소가 나노 입자를 둘러싸는 탄소 보호층을 형성하여 주석 칼코제나이드를 포함하는 코어와 탄소 보호층을 포함하는 셸을 포함하는 코어-셸 구조일 수 있다. 탄소층은 나노 입자의 산화를 방지하는 탄소 보호층 역할을 할 수 있고, 이러한 산화 방지 효과에 의하여 전기 전도도가 향상될 수 있다.
- [0046] 상기 탄소 보호층은, 단일층 내지 다중층일 수 있다. 상기 탄소 보호층의 두께는 0.35 nm 내지 3 nm일 수 있는데, 단일층인 경우 단일 탄소층, 즉 그래핀의 두께에 해당하는 0.35 nm일 수 있고, 이중층, 3중층으로 늘어가면서 0.35 nm의 배수에 해당하는 두께가 될 수 있다. 다만, 복수 개의 층을 형성하면서 상호 작용에 의하여 정확히 0.35 nm의 배수에 해당하는 두께가 아닐 수 있다.
- [0047] 본 발명의 나노 광전소재는 상기의 주석 칼코제나이드 나노 구조물을 포함하고, 상기 나노 광전소재는 광전류 센서 또는 광 센서일 수 있다.
- [0048] 이하 몇 가지 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 이는 본 발명의 구체적인 설명을 위

한 예시일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0049] 실시예 1 : SnSe 나노 입자의 제조

[0050] 주석 화합물 가스로 테트라메틸틴을, 셀레나이드 화합물로 다이메틸셀레나이드를 사용하였고, 1:1 조성비를 가지는 혼합기체에 레이저 (파장 : 1064 nm)를 2시간 동안 조사하여 광분해 반응을 유도하여 주석 셀레나이드 나노 입자를 제조하였다.

[0051] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 SnSe 나노 입자의 고분해능 투과전자 현미경 사진과 전자 회절 패턴, 분산형 X-선 형광 분광기 (Energy dispersive X-ray fluorescence, EDX) 스펙트럼이다.

[0052] 도 1a를 통하여, 형성된 나노 입자가 구형의 나노 입자인 것을 확인할 수 있고, 도 1b를 통하여, 전자 회절 패턴을 통하여 단결정인 것을 확인할 수 있고, 사방결정계 (Orthorhombic) 구조임을 확인할 수 있다. 도 1c를 통하여, 형성된 나노 입자의 성분이 주석과 셀레늄인 것을 확인할 수 있다.

[0053] 실시예 2 : SnS 나노 입자의 제조

[0054] 다른 조건은 실시예 1과 동일하되, 셀레나이드 화합물 대신에 황 화합물 가스를 도입하였다. 황 화합물 가스로는 하이드로젠설파이드를 사용하였다.

[0055] 도 2는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 SnS 나노 입자의 전자 회절 패턴 및 EDX 스펙트럼이다.

[0056] 도 2a를 통하여, 형성된 나노 입자가 결정성을 띄며 주석 셀레나이드 나노 입자와 마찬가지로 사방결정계 구조의 단일 결정임을 확인할 수 있고, 도 2b를 통하여, 형성된 나노 입자의 성분이 주석과 황인 것을 확인할 수 있다.

[0057] 실시예 3 : $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 나노 입자의 제조

[0058] 다른 조건은 실시예 1과 동일하되, 셀레나이드 화합물에 더하여 황 화합물 가스를 같이 도입하였다. 셀레나이드 화합물로는 다이메틸셀레나이드를 사용하고, 황 화합물로는 하이드로젠설파이드를 사용하였다. 도입 가스의 압력은 다이메틸셀레나이드 가스와 하이드로젠설파이드 가스의 압력이 각각 테트라메틸틴 가스 압력의 50%가 되도록 하였다.

[0059] 도 3은 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 나노 입자의 전자 회절 패턴 및 EDX 스펙트럼이다. 특히 도 3b의 EDX 스펙트럼은 다성분의 분석을 위하여 실시예 3에 따라 제조된 $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 나노 입자를 투과전자현미경을 사용하여 횡단면을 라인-스캔 (line-scan)한 것이다.

[0060] 도 3a를 통하여 형성된 나노 입자가 결정성을 띄며, 주석 셀레나이드 나노 입자와 마찬가지로 사방결정계 구조의 단일 결정임을 확인할 수 있고, 도 3b를 통하여, 형성된 나노 입자의 성분이 주석과 황 및 셀레늄인 것을 확인할 수 있다.

[0061] 실시예 4 : SnSe_2 나노 구조물의 제조

[0062] 다른 조건은 실시예 1과 동일하게 하되, 다이메틸셀레나이드 가스의 압력이 테트라메틸틴 가스 압력의 2배가 되도록 도입하였다.

[0063] 도 4는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 SnSe_2 나노 구조물의 XRD 패턴이다. 상기 나노 구조물은 나노 시트 형태일 수 있다. XRD 패턴을 통하여 미루어 제조된 SnSe_2 나노 구조물이 결정성을 가짐을 알 수 있다. 순수한 SnSe_2 는 XRD 데이터 베이스인 JCPDS 번호 23-0622인 육방정계 SnSe_2 와 일치함을 알 수 있으며, 피크 위치는 구성성분의 조성비 따라 이동함을 알 수 있다.

[0064] 도 5는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 SnSe_2 나노 구조물의 전자 회절 패턴 및 EDX 스펙트럼이다. 형성된

나노 구조물은 결정성을 띄며, 사방결정계 구조의 1:1 조성의 주석 셀레나이드 나노 입자와는 달리 육방정계 구조로 변화되었음을 확인할 수 있고, 형성된 나노 구조물의 성분이 주석과 셀레늄인 것을 확인할 수 있다.

[0065] 실시예 5 : SnS_2 나노 구조물의 제조

[0066] 다른 조건은 실시예 2와 동일하게 하되, 하이드로젠설파이드 가스의 압력이 트라메틸틴 가스 압력의 2배가 되도록 도입하였다.

[0067] 도 6은 본 발명의 실시예 5에 따라 제조된 SnS_2 나노 구조물의 XRD 패턴이다. 상기 나노 구조물은 나노 시트 형태일 수 있다. XRD 패턴을 통하여 미루어 제조된 SnS_2 나노 구조물 역시 결정성을 가지고, 순수한 SnS_2 는 XRD 데이터 베이스인 JCPDS 번호 23-0677인 육방정계 SnS_2 와 일치함을 알 수 있으며, 피크 위치는 구성성분의 조성비 따라 이동함을 알 수 있다.

[0068] 도 7은 본 발명의 실시예 5에 따라 제조된 SnS_2 나노 구조물의 전자 회절 패턴 및 EDX 스펙트럼이다. 형성된 나노 구조물이 결정성을 띄며, 사방결정계 구조의 1:1 조성의 황화주석 나노 입자와는 달리 육방정계 구조로 변화되었음을 확인할 수 있고, 형성된 나노 구조물의 성분이 주석과 황인 것을 확인할 수 있다.

[0069] 실시예 6 : 나노 구조물의 성분 조절

[0070] 원료 가스의 성분비 조절에 의하여 형성되는 나노 구조물 중의 조성비가 조절되는 것을 확인하였다.

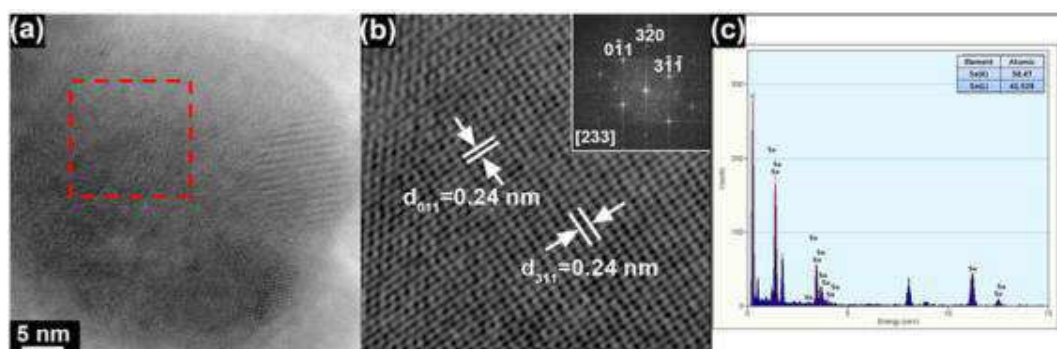
[0071] 도 8은 상기의 여러 실시예 등을 통하여 얻은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 다양한 조성의 주석 칼코제나이드 ($\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x}$) 나노 구조물의 XRD 패턴이고, 도 9는 본 발명의 실시예 6에 따라 제조된 주석 칼코제나이드 ($\text{SnS}_x\text{Se}_{1-x}$) 나노 구조물의 혼합 가스 조성비 변화에 따른 성분 변화 그래프이다.

[0072] 테트라메틸틴 (Tetramethyotin, TMT), 하이드로젠 설파이드 (Hydrogen sulfide, H_2S), 다이메틸셀레나이드 (Dimethyl selenide, DMS) 가스의 혼합비율에 따라 나노 구조물의 성분이 결정되는 것을 알 수 있다. 즉, 각 가스 압력으로 저절되는 원료 가스의 혼합 비율에 따라 형성된 나노 구조물 중의 성분이 비례하여 결정되는 것을 알 수 있고, 이러한 관계로부터 원료 가스의 증기압을 조절하여 주석 칼코제나이드 나노 구조물의 조성비를 용이하게 조절할 수 있는 것이다.

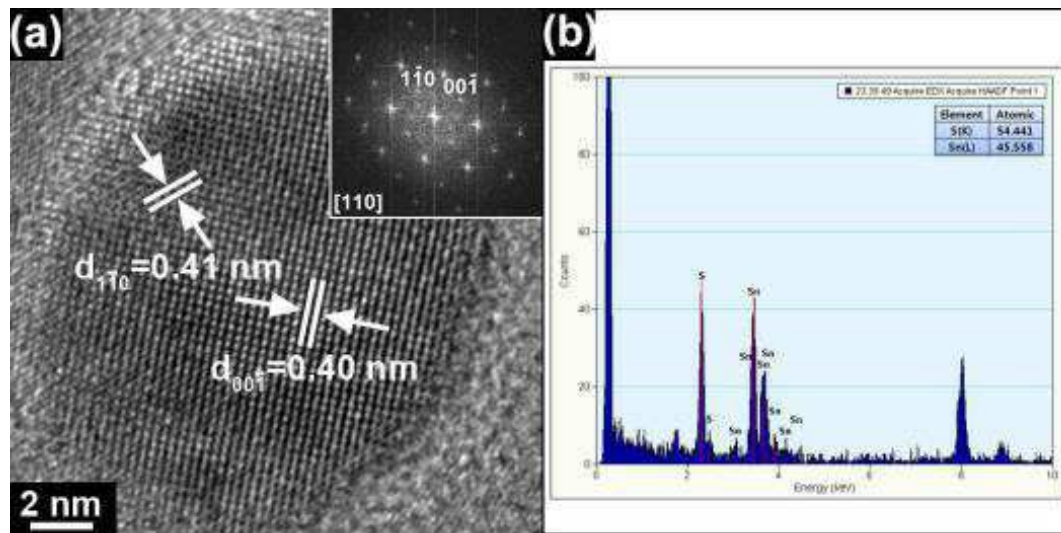
[0073] 상기의 실시예는 상술하였듯이, 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐, 이에 본 발명이 한정되는 것은 아니고, 다양한 변형 및 적용은 해당 분야의 통상의 기술자에게 자명한 사항에 의한다 할 것이고, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항에 기재된 사항에 의하는 것이다.

도면

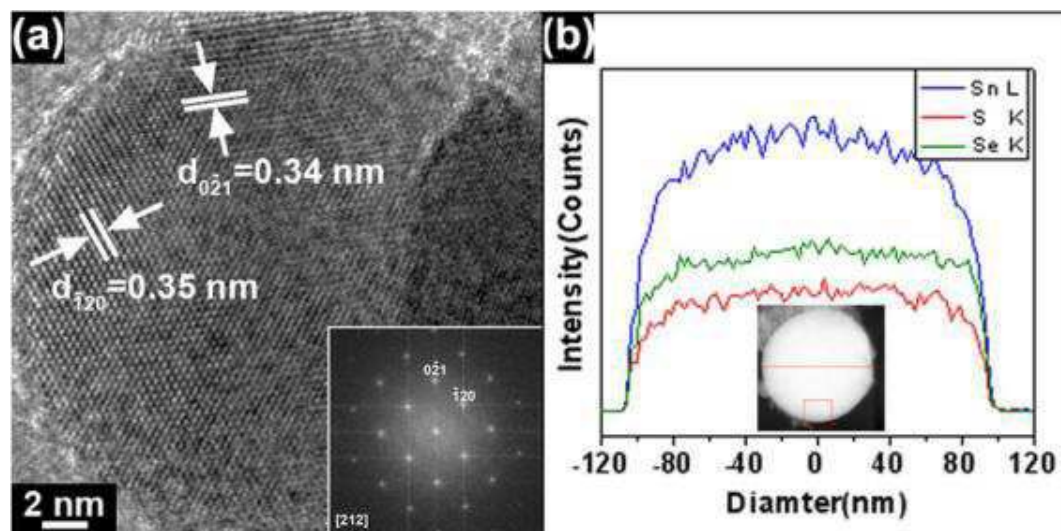
도면1



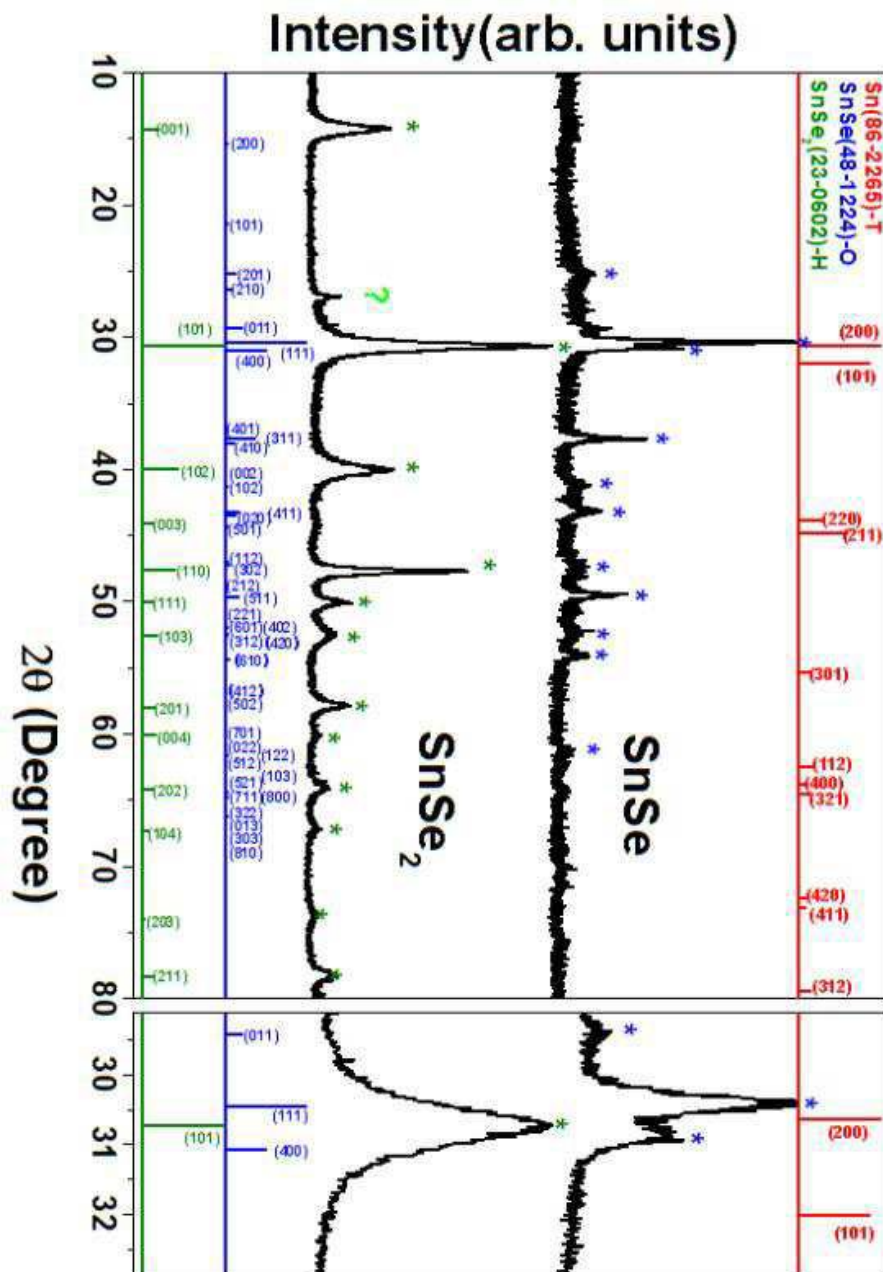
도면2



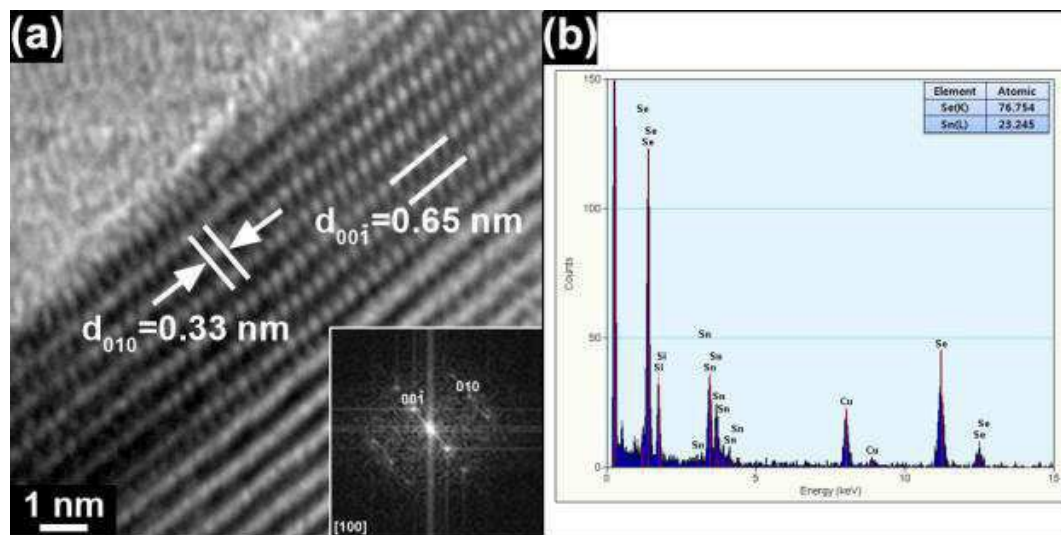
도면3



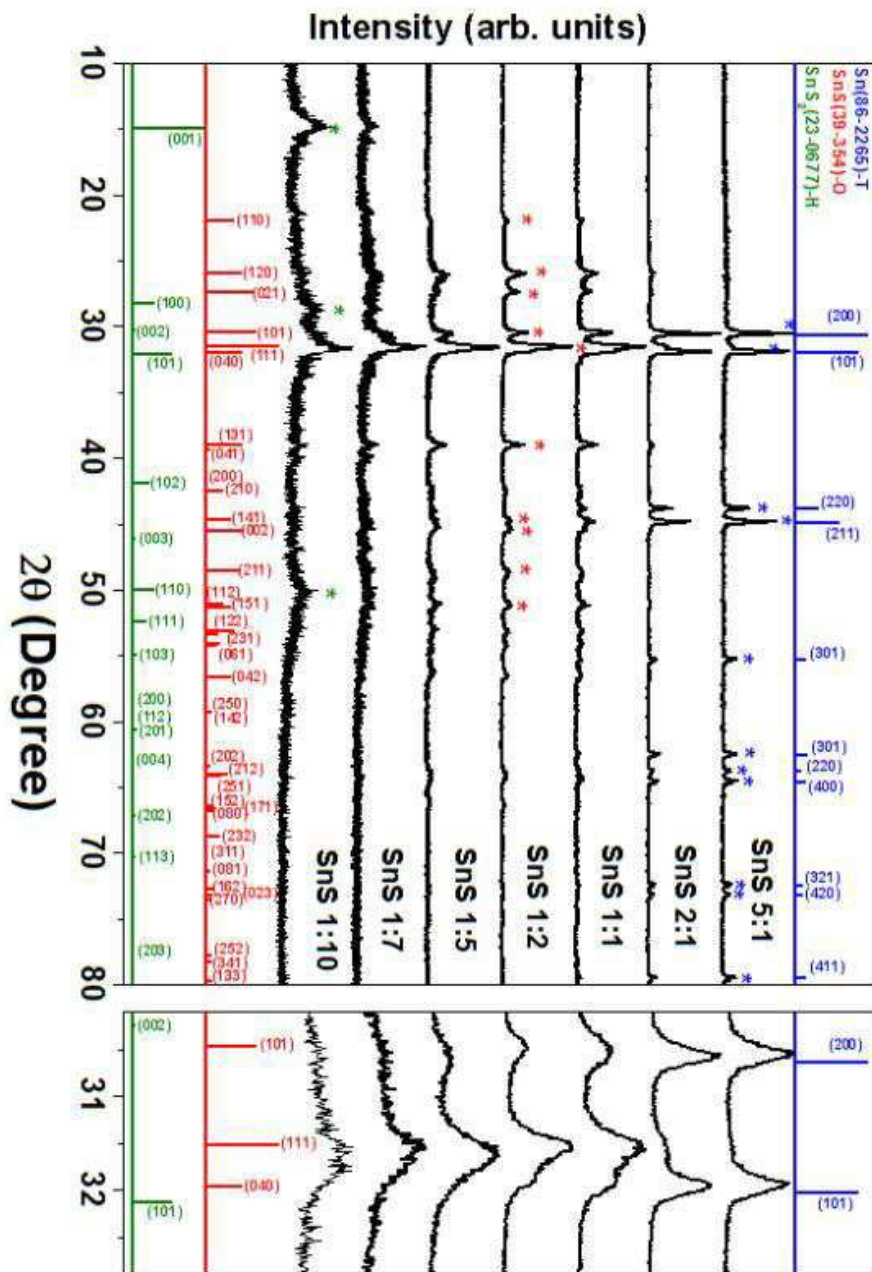
도면4



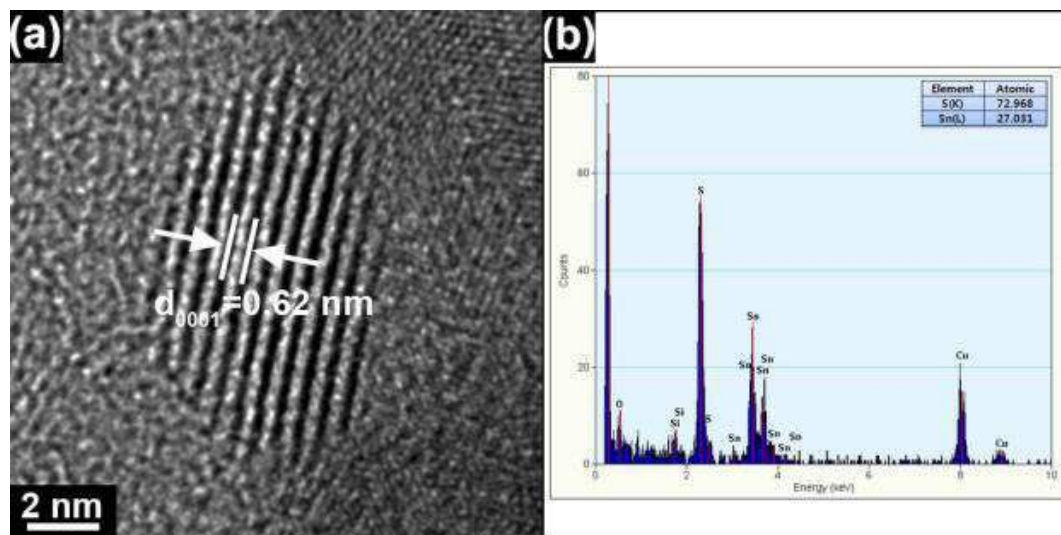
도면5



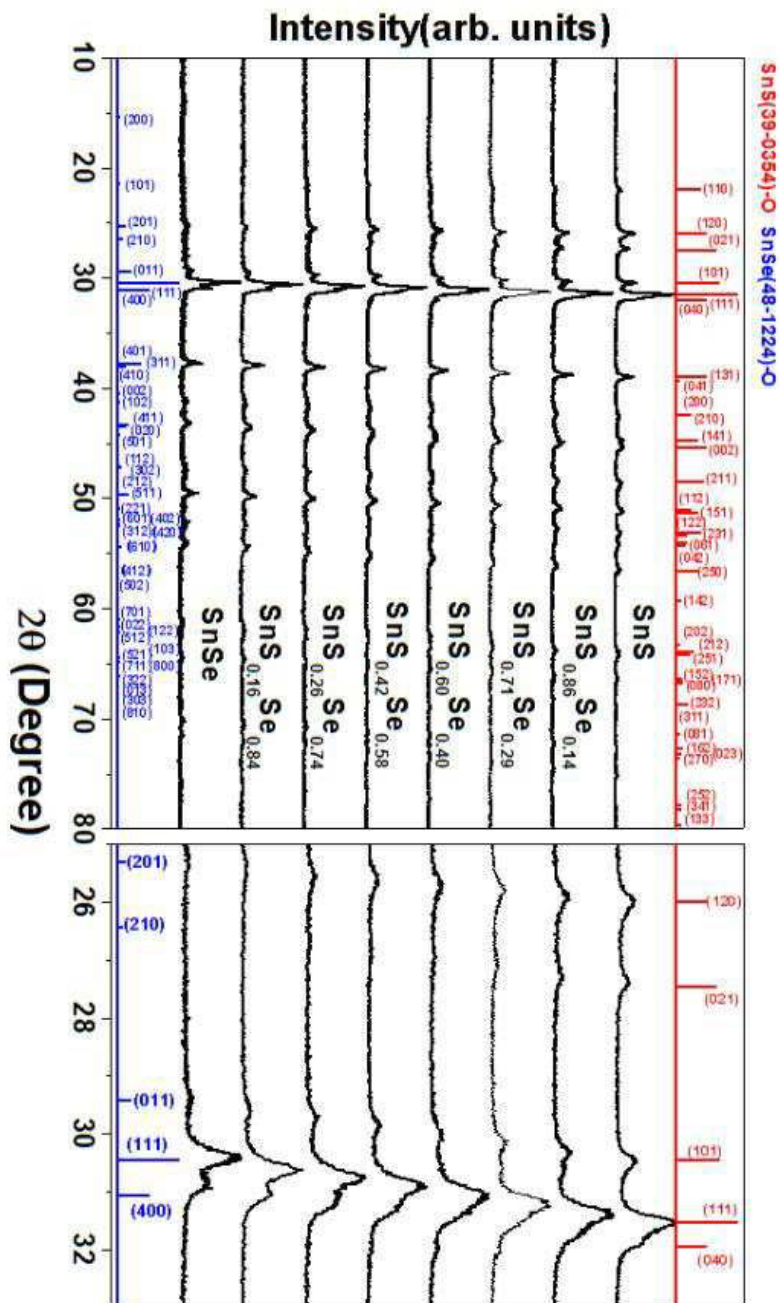
도면6



도면7



도면8



도면9

