(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월30일
(11) 등록번호 10-1400517
(24) 등록일자 2014년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)
B01J 19/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0149441
(22) 출원일자 2012년12월20일
심사청구일자 2012년12월20일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020060005703 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
박정희
경기 성남시 분당구 판교로 430, 103동 703호 (이매동, 아름마을아파트)
김창현
경북 안동시 서경지길 19-4, (태화동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인무한

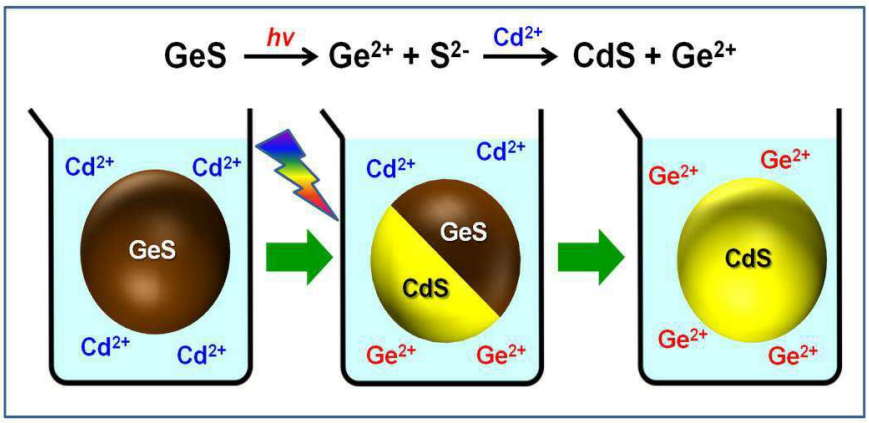
전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 **광 유도 양이온 치환반응을 이용한 칼코제나이드 나노입자의 제조방법**

(57) 요 약

칼코제나이드 나노입자의 제조방법 및 칼코제나이드 나노입자가 개시된다. 본 발명의 일 실시예에 따라, 수용액상의 칼코제나이드의 열역학적 이론을 기초로 한 용해도 차이를 적용하여, 반응물의 밴드캡 이상의 광에너지를 주입하여 칼코제나이드 나노입자의 양이온 치환반응의 가속화를 유도하여 단기간에 대량으로 칼코제나이드 나노입자를 제조할 수 있는 칼코제나이드 나노입자의 제조방법을 개시하는 것으로서, $M_{(1)}X$(상기 $M_{(1)}$는 금속 양이온이고, 상기 X는 S, Se 또는 SSe임) 수용액에 $M_{(2)}$(상기 $M_{(2)}$는 금속 양이온)를 포함하는 금속염을 투입하고, 광원을 조사하여 양이온 치환 반응을 유도하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(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

임형순

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

특허청구의 범위

청구항 1

$M_{(1)}X$ 수용액에 $M_{(2)}$를 포함하는 금속염을 투입하고, 근적외선, 가시광선 및 자외선 파장 광원으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나의 광원을 조사하여 양이온 치환 반응을 유도하는 것을 특징으로 하고,

상기 $M_{(2)}$는 Pb, Cu, Ag, Fe, Co, Ni 및 Au으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나이고,

상기 양이온 치환반응은 $M_{(1)}$ 및 $M_{(2)}$의 용해도곱 차이에 의한 것이고, 상기 광원 조사에 의하여 치환반응이 가속화되는 광 유도 양이온 치환반응인 것이고,

상기 광원의 조사 시간은, 상기 $M_{(1)}$ 및 $M_{(2)}$의 용해도곱 차이가 10^{-15} 내지 10^{-25}인 경우에는 10 분 내지 20분이고,

상기 $M_{(1)}$ 및 $M_{(2)}$의 용해도곱 차이가 10^{-25} 내지 10^{-40}인 경우에는 20 내지 40분이고,

상기 $M_{(1)}$ 및 $M_{(2)}$의 용해도곱 차이가 10^{-40} 내지 10^{-60}인 경우에는 40 내지 60분인 것인,

$M_{(2)}X$ (상기 $M_{(1)}$ 및 $M_{(2)}$는 금속 양이온이고, 상기 X는 SSe임)인 칼코제나이드 나노입자의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 $M_{(1)}$은 Ge, Zn, Cd, Pb, Cu, Ag, Fe, Co 및 Ni으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나이고,

상기 $M_{(1)}$의 용해도곱(solubility product, K_{sp})이 $M_{(2)}$의 용해도곱보다 큰, 칼코제나이드 나노입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 $M_{(2)}$를 포함하는 금속염은, $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $HAuCl_4$, $Fe(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, PbF_2, CuCl, $AgCH_3COO$, AuCl, $Fe(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_3$, $Ni(NO_3)_3$, $PbCl_2$, $CuCl_2$, Ag_2SO_4, $AuCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, PbI_2, $CuSO_4$, $AgBrO_3$, $FeCl_3$, $CoCl_3$ 및 $NiCl_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나인, 칼코제나이드 나노입자의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 따라 제조된, $M_{(2)}X$ (상기 $M_{(1)}$ 및 $M_{(2)}$는 금속 양이온이고, 상기 X는 SSe 임), 칼코제나이드 나노입자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 칼코제나이드 나노입자의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 칼코제나이드 나노입자를 용액상에서 광원을 조사하여 양이온 치환 반응을 유도하는 것을 특징으로 하는 아연, 카드뮴, 납, 구리, 은, 철, 코발트, 니켈, 금 등의 칼코제나이드 나노입자의 제조방법 및 그에 의한 칼코제나이드 나노입자가 개시된다.

배 경 기 술

[0002] 칼코제나이드 소재는 주기율표 6족의 칼코젠 원소로 구성되는 두 종류 이상의 화합물 반도체이자 반금속으로 분류되는 소재이다. 일반적으로 칼코제나이드 소재는 전기 및 열 에너지 자극에 의해 결정질에서 비정질, 반도체 내지 금속체, 이온 내지 전자전도체로 쉽게 변화하는 다양한 성질을 갖는다. 이러한 칼코제나이드 물질이 나노입자 형태가 되면 기존의 벌크 소재에서는 발견되지 않았던 양자 가둠 효과에 의한, 밴드갭 에너지변화, 전기전도도 변화 등 새로운 물리적, 화학적 특성이 나타나게 된다. 즉, 칼코제나이드 나노입자는 크기 및 형태에 따라 전자 및 광학적 특성이 변하게 되어 이를 이용한 반도체소자, 메모리소자, 광센서, 광 스위치등을 개발하여 에너지, 의료 및 정보산업 등 다양한 분야에 가능성을 열어 줄 유력한 소재로 주목 받고 있다.

[0003] 칼코제나이드 나노입자의 응용을 위해서는 먼저 대량합성이 선행되어야 하며 따라서 이에 따른 많은 연구가 진행되었다. 칼코제나이드 나노입자의 합성방법으로 스퍼터링법, 화학기상증착법, 원자층 증착법, 전자빔 증발법 등의 나노박막 합성방법과 용매열 반응이나 졸-겔 반응등의 콜로이드 상 합성법이 연구되었다. 나노 박막 합성방법은 고온, 고압의 조건에서 공정이 일어나며, 불순물로 인하여 결정성이 떨어지는 문제와 나노입자의 조성변화가 어려운 점, 0.3Å/cycle 정도로 증착 속도가 낮아 생산성이 매우 낮다. 콜로이드 상 합성법의 경우 합성된 콜로이드 나노입자를 용액에 분산시켜 플렉서블 기판위에 직접 코팅을 할 수 있기 때문에 많은 관심을 가지게 되었지만, 나노입자 표면에 유기화학물 리간드가 형성되고, 공정과정이 복잡하고 반응시간이 길다. 이렇듯 많은 합성방법이 있지만 여전히 칼코제나이드 나노입자의 대량합성과 성분 조절에 상당한 어려움이 남아 있었다. 이를 해결한 새로운 합성법으로 칼코제나이드 나노입자의 용액상 양이온 교환반응이 제기되었다. 칼코제나이드 나노입자의 용액상 양이온 교환반응은 대량 합성을 할 수 있는 동시에 다양한 칼코제나이드의 합성이 가능하다는 점에서 고효율, 저비용의 매우 효과적인 합성방법이다. 대량으로 합성이 가능한 칼코제나이드 나노입자를 합성하고 이것을 다른 양이온 용액에서 반응시켜 양이온을 교환, 다양한 칼코제나이드 나노입자를 합성하는 방식이다. 그러나 지금까지 칼코제나이드 양이온 교환반응은 타겟이 되는 칼코제나이드 나노입자를 합성한 이후 필수적으로 여러 단계 공정을 거쳐 양이온을 교환해야만 하는 한계가 있었다. 즉 용액상에서 활발한 양이온 교환반응을 위하여 양이온의 종류에 따라 용매, 온도, pH 등의 조건을 바꿔주어야 하고 최적의 조건하에서도 반응시간이 1 시간 이상 길므로 대량생산에 용이한 방법이 요구되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 광 유도 양이온 치환반응을 이용한 공정으로 짧은 시간 내에 양이온 치환반응이 일어나게 하여 다양한 칼코제나이드 나노입자를 대량 합성하는 칼코제나이드 나노입자의 제조방법이 제공된다.

[0005] 광 유도 양이온 치환반응을 이용한 공정으로 짧은 시간 내에 양이온 치환반응이 일어나게 하여 대량 합성된 다양한 칼코제나이드 나노입자가 제공된다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 실시예에 따른 $M_{(2)}X$ (상기 $M_{(1)}$ 및 $M_{(2)}$는 금속 양이온이고, 상기 X는 S, Se 또는 SSe임) 칼코제나

이드 나노입자의 제조방법은, $M_{(1)}X$ 수용액에 $M_{(2)}$를 포함하는 금속염을 투입하고, 광원을 조사하여 양이온 치환 반응을 유도하는 것을 특징으로 한다.

[0007] 상기 광원은 근적외선, 가시광선 및 자외선 파장 광원으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0008] 상기 $M_{(1)}$은 Ge, Zn, Cd, Pb, Cu, Ag, Fe, Co 및 Ni으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 일 수 있고, 상기 $M_{(2)}$는 Zn, Cd, Pb, Cu, Ag, Fe, Co, Ni 및 Au으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 일 수 있고, 상기 $M_{(1)}$의 용해도곱(solubility product, K_{sp})이 $M_{(2)}$의 용해도곱보다 큰 것일 수 있다.

[0009] 상기 $M_{(2)}$를 포함하는 금속염은, $Zn(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $HAuCl_4$, $Fe(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, ZnF_2, CdF_2, PbF_2, CuCl, $AgCH_3COO$, AuCl, $Fe(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_3$, $Ni(NO_3)_3$, $Zn(IO_3)_2$, $Cd(IO_3)_2$, $PbCl_2$, $CuCl_2$, Ag_2SO_4, $AuCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCO_3$, $CdCO_3$, PbI_2, $CuSO_4$, $AgBrO_3$, $FeCl_3$, $CoCl_3$ 및 $NiCl_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 일 수 있다.

[0010] 상기 양이온 치환반응은 $M_{(1)}$ 및 $M_{(2)}$의 용해도곱 차이에 의한 것 일 수 있고, 상기 광원 조사에 의하여 치환반응이 가속화되는 광 유도 양이온 치환반응인 것 일 수 있다.

[0011] 상기 광원의 조사 시간은, 상기 $M_{(1)}$ 및 $M_{(2)}$의 용해도곱 차이가 10^{-15} 내지 10^{-25}인 경우에는 10 분 내지 20분 일 수 있고, 상기 $M_{(1)}$ 및 $M_{(2)}$의 용해도곱 차이가 10^{-25} 내지 10^{-40}인 경우, 20 내지 40분 일 수 있고, 상기 $M_{(1)}$ 및 $M_{(2)}$의 용해도곱 차이가 10^{-40} 내지 10^{-60}인 경우에는 40 내지 60분인 것 일 수 있다.

[0012] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 칼코제나이드 나노입자는 상기의 방법에 따라 제조된 $M_{(2)}X$ (상기 $M_{(1)}$ 및 $M_{(2)}$는 금속 양이온이고, 상기 X는 S, Se 또는 SSe임) 칼코제나이드 나노입자이다.

발명의 효과

[0013] 수용액상의 칼코제나이드의 열역학적 이론을 기초로 한 용해도 차이를 적용하여, 반응물의 밴드캡 이상의 광에너지를 주입하여 칼코제나이드 나노입자의 양이온 치환반응의 가속화를 유도하여 단기간에 대량으로 칼코제나이드 나노입자를 제조하는 방법을 제공한다.

[0014] 또한, 양이온의 종류를 달리하여 광에너지를 주입하여 칼코제나이드 나노입자의 양이온 치환반응의 가속화를 유도하여 다양한 칼코제나이드 나노입자를 제조함으로써 저비용, 고수득률의 다양한 칼코제나이드 나노입자를 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1 은 저마늄 칼코제나이드(GeS)를 Cd^{2+}를 포함하는 수용액에 투입하고 광원을 조사하여 양이온 치환 반응이 유도됨으로써 CdS(카드뮴 칼코제나이드)가 생성됨을 나타내는 모식도이다.

도 2 는 비정질 GeS 나노입자의 투과전자현미경 이미지와 각각의 GeS, GeSe 나노입자의 EDX 스펙트럼이다.

도 3 은 비정질 GeS, GeSe 나노입자의 X-선 회절 패턴 (X-ray diffraction, XRD) 이다.

도 4 는 GeS 나노입자의 UV-Vis 흡수 스펙트럼 이다.

도 5 는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 GeS-PbS 나노입자의 투과전자현미경 이미지, 전자회절패턴 및 EDX (energy-dispersive X-ray fluorescence) 스펙트럼이다.

도 6a 는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 ZnS, ZnSe 나노입자의 투과전자 현미경 이미지이고, 도 6b 는 실시예에 따라 제조된 CdS, CdSe 나노입자의 고분해능 투과전자 현미경 이미지이고, 도 6c 는 실시예에 따라 제조된 PbS, PbSe 나노입자의 고분해능 투과전자 현미경 이미지이고, 도 6d는 실시예에 따라 제조된 CuS, CuSe 나노입

자의 고분해능 투과전자 현미경 이미지이고, 도 6e 는 실시예에 따라 제조된 Ag_2S, Ag_2Se 나노입자의 고분해능 투과전자 현미경 이미지이다.

도 7 은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 칼코제나이드 $M_{(2)}X$ ($M_{(2)}$=Cd, Zn, Pb, Cu Ag_2; X= S, Se)의 XRD 패턴이다.

도 8 은 본 발명의 실시예에 따라 각각 제조된 세 성분 칼코제나이드 CdS_xSe_{1-x} 및 PbS_xSe_{1-x} (x=0, 0.4, 0.7, 1) 나노입자의 XRD 패턴이다.

도 9은 본 발명의 실시예에 따라 각각 제조된 세 성분 카드늄 칼코제나이드 CdS_xSe_{1-x} (x=0, 0.4, 0.7, 1) 나노입자 콜로이드 용액이 S, Se 성분비에 따라 색상 차이가 있음을 보여주는 사진이다.

도 10 은 본 발명의 실시예에 따라 GeS 나노입자로부터 광원 조사하여 ZnS 나노입자를 합성하고, ZnS 나노입자로부터 광원 조사하여 CdS 나노입자를 합성하고, CdS 나노입자로부터 광원 조사하여 PbS 나노입자를 합성할 수 있음을 간단히 확인할 수 있는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코제나이드 나노입자의 제조방법은, $M_{(1)}X$ 수용액에 $M_{(2)}$를 포함하는 금속염을 투입하고, 광원을 조사하여 양이온 치환 반응을 유도하는 것을 특징으로 한다. 상기 광원 조사를 통하여 양이온 치환 반응이 유발되어 $M_{(2)}X$ (상기 $M_{(1)}$ 및 $M_{(2)}$는 금속 양이온이고, 상기 X는 S, Se 또는 SSe임)인 칼코제나이드 나노입자가 형성된다. $M_{(1)}X$가 용해도가 높아 수용액 중에서 해리된 상태에서 상대적으로 용해도가 낮은 $M_{(2)}$가 X에 결합함으로써 양이온 치환 반응이 이루어져 $M_{(2)}X$를 형성하게 되는 것이다. 이러한 양이온 치환 반응에 광원 조사를 통하여 에너지를 공급함으로써 양이온 치환 반응을 가속화하는 것이다.

[0017] 도 1 은 저마늄 칼코제나이드(GeS)를 Cd^{2+}를 포함하는 수용액에 투입하고 광원을 조사하여 양이온 치환 반응이 유도됨으로써 CdS(카드뮴 칼코제나이드)가 생성됨을 나타내는 모식도이다. 도 1은 $M_{(1)}X$인 GeS($M_{(1)}$=Ge, X= S)를 Cd^{2+}를 포함하는 금속염($M_{(2)}$=Cd^{2+})이 해리되어 있는 용액에 투입하고, 광원을 조사하여 양이온 치환반응을 유도시킴으로써 카드뮴 칼코제나이드 나노입자(CdS)가 생성됨을 나타내는 것이다.

[0018] 도 2는 비정질 GeX (X=S, Se) 칼코제나이드 나노입자의 고분해능 투과전자현미경 이미지를 나타낸 것으로서, 구형의 나노입자로 이루어져 있으며 직경이 평균적으로 약 10 nm 임을 알 수 있고, EDX 스펙트럼을 통하여, 합성된 칼코제나이드 나노입자의 성분이 Ge과 S, Ge과 Se의 성분비가 약 1:1 인 것을 확인할 수 있다.

[0019] 또한 도 3은 저마늄 칼코제나이드(GeS, GeSe) 나노입자의 XRD 패턴 그래프로서, XRD 피크가 넓게 분포되어 있어 비정질 결정으로 이루어져 있음을 확인할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 광원은 근적외선, 가시광선 및 자외선 파장 광원으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나인 것일 수 있다. 상기 근적외선 광원은 Xe 램프일 수 있다. 양이온 치환 반응을 가속화할 수 있는 에너지를 공급할 수 있는 광원이라면 특별히 특정 광원에 제한되지 않는다.

[0021] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 $M_{(1)}$은 Ge, Zn, Cd, Pb, Cu, Ag, Fe, Co 및 Ni으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 일 수 있고, 상기 $M_{(2)}$는 Zn, Cd, Pb, Cu, Ag, Fe, Co, Ni 및 Au으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있고, 상기 $M_{(1)}$의 용해도곱(solubility product, K_{sp})이 $M_{(2)}$의 용해도곱보다 큰 것 일 수 있다. Ge, Zn, Cd, Pb, Cu, Ag, Fe, Co, Ni, Au 중 용해도곱이 가장 큰 Ge는 $M_{(2)}$일 수 없고, 용해도곱이 가장 작은 Au는 $M_{(1)}$일 수 없다. $M_{(1)}$의 용해도곱(solubility product, K_{sp})이 $M_{(2)}$의 용해도곱보다 크면 본 발명의 양이온 치환 반응이 일어날 수 있으나, 특히 Ge와 Au처럼 용해도곱의 차이가 클수록 양이온 치환 반응은 더욱 급격히 일어날 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 측면에 따르면, 치환될 양이온을 제공하는 상기 $M_{(2)}$를 포함하는 금속염은, $Zn(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $HAuCl_4$, $Fe(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, ZnF_2, CdF_2, PbF_2, CuCl, $AgCH_3COO$, AuCl, $Fe(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_3$, $Ni(NO_3)_3$, $Zn(IO_3)_2$, $Cd(IO_3)_2$, $PbCl_2$, $CuCl_2$, Ag_2SO_4, $AuCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCO_3$,

$CdCO_3$, PbI_2, $CuSO_4$, $AgBrO_3$, $FeCl_3$, $CoCl_3$ 및 $NiCl_3$로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다. 질산염의 경우, 해리가 원활하여 양이온 제공에 유리하나, 이에 한정되는 것은 아니고, 양이온을 제공할 수 있는 다양한 금속염일 수 있다. 질산염이 아닌 경우에도 도입 농도를 높임으로써 반응에 충분한 양이온을 제공할 수 있기 때문이다.

[0023] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 양이온 치환반응은 $M_{(1)}$ 및 $M_{(2)}$의 용해도곱 차이에 의한 것이고, 상기 광원 조사에 의하여 치환반응이 가속화되는 광 유도 양이온 치환반응인 것일 수 있다. 이는 수용액상의 칼코제나이드의 열역학적 이론을 기초로 한 용해도 차이를 적용하여, 반응물의 밴드캡 이상의 광에너지를 주입하여 칼코제나이드 나노입자의 양이온 치환반응의 가속화를 유도하여 단기간에 대량으로 칼코제나이드 나노입자를 제조할 수 있다. 상기 광원의 조사시간은 1시간일 수도 있고, 광 유도에 의하여 양이온 치환반응을 10배 내지 20배 정도로 가속화할 수 있다. 상기 금속염 $M_{(1)}X$의 농도는 칼코제나이드 나노입자에 대해 1:1 ~ 1:10 몰 비율로 0.01M~1M 일 수 있다. 또한, 용해도 차이 GeX>ZnX>FeX>CdX>CoX>NiX>PbX>CuX>AgX>AuX(X= S, Se, SSe)에 의해 다양한 칼코제나이드 나노입자를 합성할 수 있다.

[0024] 도 4는 GeS 나노입자의 UV-Vis 흡수 스펙트럼으로서, 이 그래프를 통하여 비정질 GeS 나노입자가 약 1.6 eV (800 nm) 의 밴드 갭 에너지를 갖는 것을 확인할 수 있다. 즉 800 nm보다 짧은 파장의 빛을 흡수할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 광원의 조사 시간은, 상기 $M_{(1)}$ 및 $M_{(2)}$의 용해도곱 차이가 10^{-15} 내지 10^{-25}인 경우에는 10 분 내지 20분일 수 있고, 상기 $M_{(1)}$ 및 $M_{(2)}$의 용해도곱 차이가 10^{-25} 내지 10^{-40}인 경우, 20 내지 40 분일 수 있고, 상기 $M_{(1)}$ 및 $M_{(2)}$의 용해도곱 차이가 10^{-40} 내지 10^{-60}인 경우에는 40 내지 60분일 수 있다. 용해도곱 차이가 클수록 반응이 원활하게 이루어지므로 이 경우 보다 짧은 광원 조사시간만을 필요로 하지만, 용해도곱 차이가 작을수록 반응이 원활하게 이루어지지 않으므로, 상대적으로 긴 광원 조사시간을 필요로 한다.

[0026] 본 발명의 다른 실시예에 따른 칼코제나이드 나노입자는, 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 칼코제나이드 나노입자의 제조방법에 따라 제조된 $M_{(2)}X$ (상기 $M_{(1)}$ 및 $M_{(2)}$는 금속 양이온이고, 상기 X는 S, Se 또는 SSe임)이다. 상기 칼코제나이드 나노입자는, 아연 칼코제나이드(ZnS, ZnSe 및 ZnSSe) 나노입자, 카드뮴 칼코제나이드 나노입자(CdS, CdSe 및 CdSSe), 납 칼코제나이드 나노입자(PbS, PbSe 및 PbSSe), 구리 칼코제나이드 나노입자(CuS, CuSe 및 CuSSe), 은 칼코제나이드 나노입자(AgS, AgSe 및 AgSSe), 철 칼코제나이드 나노입자(FeS, FeSe 및 FeSSe), 코발트 칼코제나이드 나노입자(CoS, CoSe 및 CoSSe), 니켈 칼코제나이드 나노입자(NiS, NiSe 및 NiSSe) 및 금 칼코제나이드 나노입자(AuS, AuSe 및 AuSSe)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0027] 이하 몇 가지 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다, 다만, 이는 본 발명의 구체적인 설명을 위한 예시일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0028] **실시예 : 광 유도 양이온 치환반응을 이용한 칼코제나이드 나노입자의 제조**

[0029] 양이온의 용해도가 가장 큰 저마늄 칼코제나이드 나노입자를 수용액상에 분산시켜 반응기에 담고, 치환반응이 일어날 수 있는 용해도가 작은 칼코제나이드 화합물을 양이온을 포함하는 금속염 ($Zn(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $AgNO_3$ 등)과 혼합한다. 각각은 저마늄 칼코제나이드 나노입자에 대해 1:1 ~ 1:10 몰 비율로 조절하여 혼합하게 된다. 보통은 저마늄 칼코제나이드 나노입자 0.01 M 에 대해 0.1 M 농도의 금속염 농도를 사용하였다. 용액 반응기에 Xe 램프를 광원으로 하여 빛을 조사한다. 이때 조사되는 시간은 1시간 내외로 한다. 반응은 실온에서 진행되며, 반응이 시작되면 수용액의 색이 짙은 갈색에서 양이온의 종류에 따라 황색, 주황, 빨강, 옅은 회색 등으로 변함을 알 수 있다. 반응 종료 후, 칼코제나이드 나노입자 분산 용액을 증발기를 이용하여 수용액을 증발시키고 나노입자를 수득하였다. 이와 같은 광 유도 양이온 치환반응은 양이온의 용해도 차이에 의하여 발생하는 것으로 다양한 칼코제나이드 나노입자에 대하여 적용될 수 있다.

[0030] 도 5는 본 발명의 상기 실시예에 따라 제조된 비정질 GeS나노입자 콜로이드 용액에 자외선-가시광선 영역의 빛

을 낼 수 있는 Xe램프를 쪼여, 광에너지 흡수를 유도하여 Pb 양이온으로 치환반응을 일으킴에 따라 GeS 나노입자가 부분적으로 PbS로 바뀐 GeS-PbS 성분의 중간물질의 투과전자현미경 이미지, 전자회절 패턴 및 EDX 스펙트럼이다. 투과전자 현미경 이미지로 GeS가 PbS로 효과적으로 치환되는 것을 확인할 수 있다. 전자회절 패턴으로 치환된 PbS 나노입자가 결정성을 가지는 것을 확인할 수 있으며, EDX 스펙트럼으로 Ge, Pb, S의 각 성분을 확인할 수 있다.

[0031] 도 6a는 본 발명의 실시예에 따라 광 유도 치환반응으로 합성된 ZnS와 ZnSe 나노입자의 투과전자현미경 이미지로서, 격자간의 거리를 통하여 합성된 나노입자가 순수한 ZnS와 ZnSe으로 완전히 치환되었음을 알 수 있다. 도 6b는 실시예에 따라 합성된 CdS와 CdSe 나노입자의 투과전자현미경 이미지로서, 격자간의 거리를 통하여 합성된 나노입자가 순수한 CdS와 CdSe으로 완전히 치환되었음을 알 수 있다. 도 6c는 실시예에 따라 합성된 PbS와 PbSe 나노입자의 투과전자현미경 이미지로서, 격자간의 거리를 통하여 합성된 나노입자가 순수한 PbS와 PbSe으로 완전히 치환되었음을 알 수 있다. 도 6d는 실시예에 따라 합성된 CuS와 CuSe 나노입자의 투과전자현미경 이미지로서, 격자간의 거리를 통하여 합성된 나노입자가 순수한 CuS와 CuSe으로 완전히 치환되었음을 알 수 있다. 도 6e는 실시예에 따라 합성된 Ag_2S와 Ag_2Se 나노입자의 투과전자현미경 이미지로서, 격자간의 거리를 통하여 합성된 나노입자가 순수한 Ag_2S와 Ag_2Se 으로 완전히 치환되었음을 알 수 있다.

[0032] 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 광 유도 양이온 치환반응으로 제조된 다양한 칼코제나이드$M_{(2)}S$, $M_{(2)}Se$ ($M_{(2)}$ = Zn, Cd, Pb, Cu, Ag) 나노입자의 XRD 패턴 그래프이다. 각각의 XRD 그래프를 통하여 합성된 칼코제나이드 나노입자가 결정성을 가지며, 불순물이 없는 순수한 칼코제나이드 나노입자로 치환되었음을 확인할 수 있다.

[0033] 도 8 은 본 발명의 실시예에 따라 각각 제조된 세 성분 칼코제나이드 나노입자의XRD 패턴이다. S, Se 성분비를 조절한 GeS_xSe_{1-x} (x = 0, 0.4, 0.7, 1) 나노입자를 합성하고, 양이온 치환반응으로 합성한 CdS_xSe_{1-x} 및 PbS_xSe_{1-x} 나노입자의 XRD 패턴이다. 나노입자는 S_xSe_{1-x} 성분이 그대로 유지되면서 양이온만 치환 됨을 알 수 있다. 즉 광 유도 양이온 치환반응을 통하여 세 성분 합금 나노입자도 합성할 수 있음을 알 수 있다.

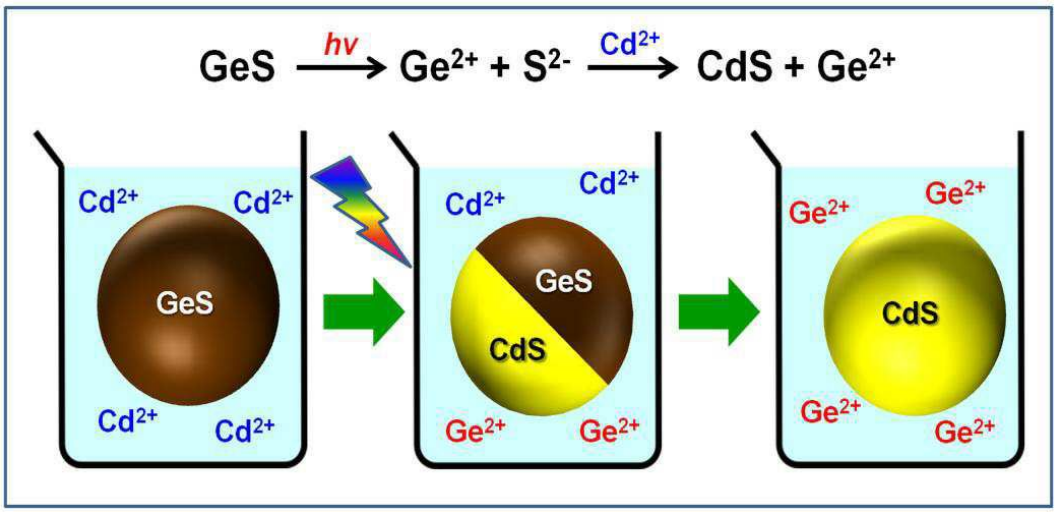
[0034] 도 9는 본 발명의 실시예에 따라 각각 제조된 세 성분 칼코제나이드 나노입자 콜로이드 용액이 S, Se 성분비에 따라 색상 차이가 있음을 보여주는 사진이다. 즉 Se 성분이 많을수록 황색(CdS)에서 주황, 빨강색 (CdSe)으로 바뀌므로, 색 차이로부터 S, Se 성분비 조절이 가능함을 알 수 있다.

[0035] 도 10은 본 발명의 실시예에 따라 GeS 나노입자를 $Zn(NO_3)_2$ 용액에 분산시켜 광 유도 양이온 치환 반응으로 ZnS 나노입자를 합성하고, ZnS 나노입자를$Cd(NO_3)_2$ 용액에 분산시켜 광 유도 양이온 치환 반응으로 CdS 나노입자를 합성하고, CdS 나노입자를$Pb(NO_3)_2$ 용액에 분산시켜 광 유도 양이온 치환 반응으로 PbS 나노입자를 합성할 수 있음을 나타내지만, 이는 단지 예로서 나타낸 것 일뿐 이로 반응이 순차적으로 일어나는 것을 나타내는 것은 아니다. 각 나노입자의 고유 색상인 갈색 (GeS), 흰색 (ZnS), 황색 (CdS), 짙은 갈색 (PbS) 로 합성됨을 간단히 확인할 수 있는 사진이다.

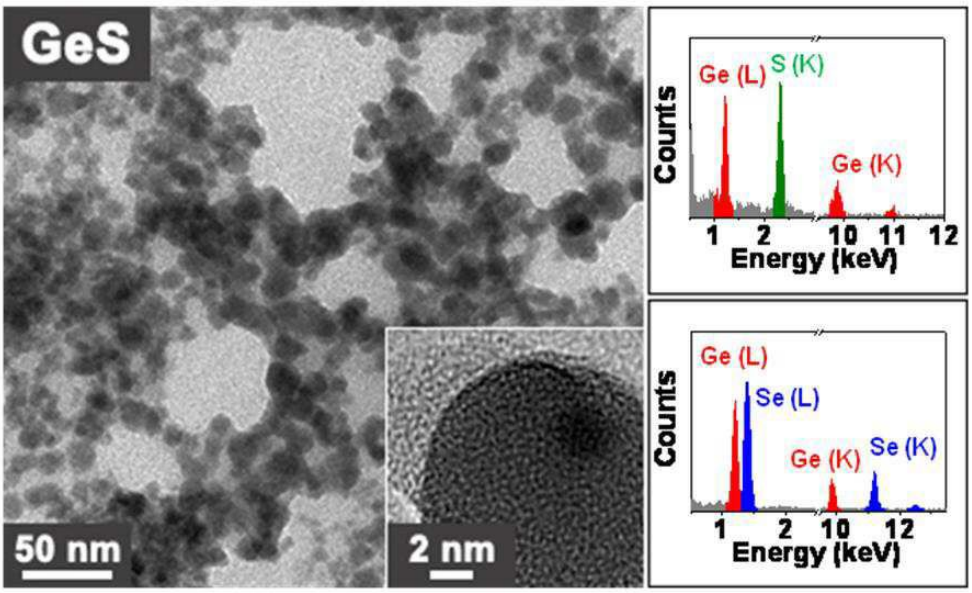
[0036] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당 업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구 항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

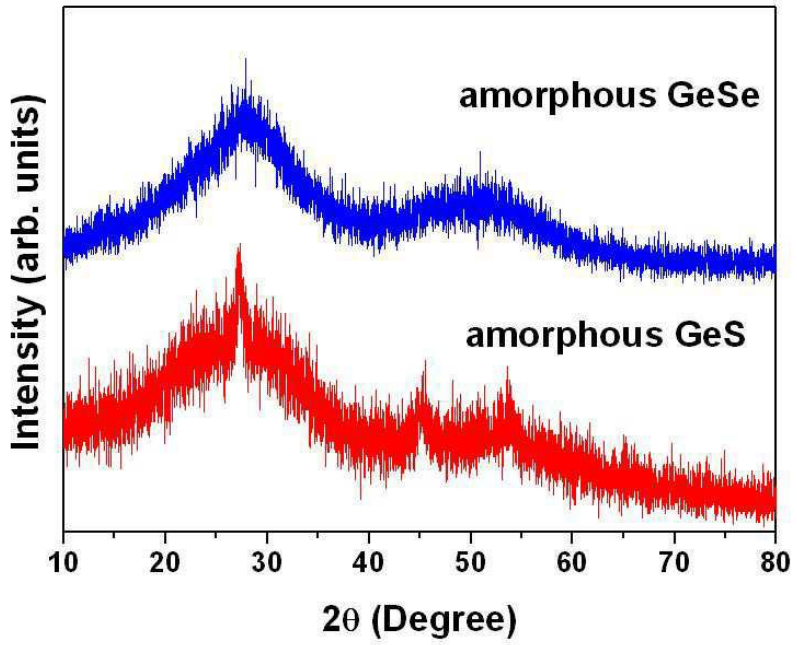
도면1


GeS
hv
Ge2+ + S2-
Cd2+
CdS + Ge2+
Cd2+
Cd2+
Cd2+
Cd2+
GeS
Cd2+
Cd2+
Cd2+
Cd2+
GeS
CdS
Ge2+
Ge2+
Ge2+
Ge2+
CdS
Ge2+
Ge2+

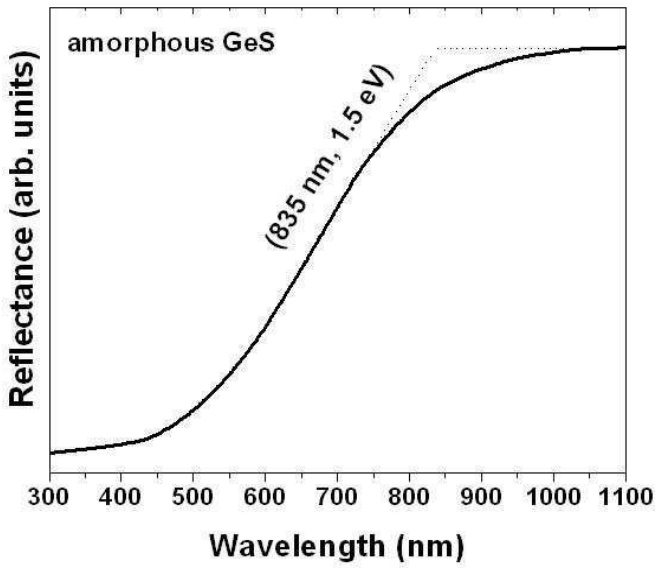
도면2


GeS
50 nm
2 nm
Counts
Ge (L)
S (K)
Ge (K)
1
2
10
11
12
Energy (keV)
Counts
Ge (L)
Se (L)
Ge (K)
Se (K)
1
2
10
12
Energy (keV)

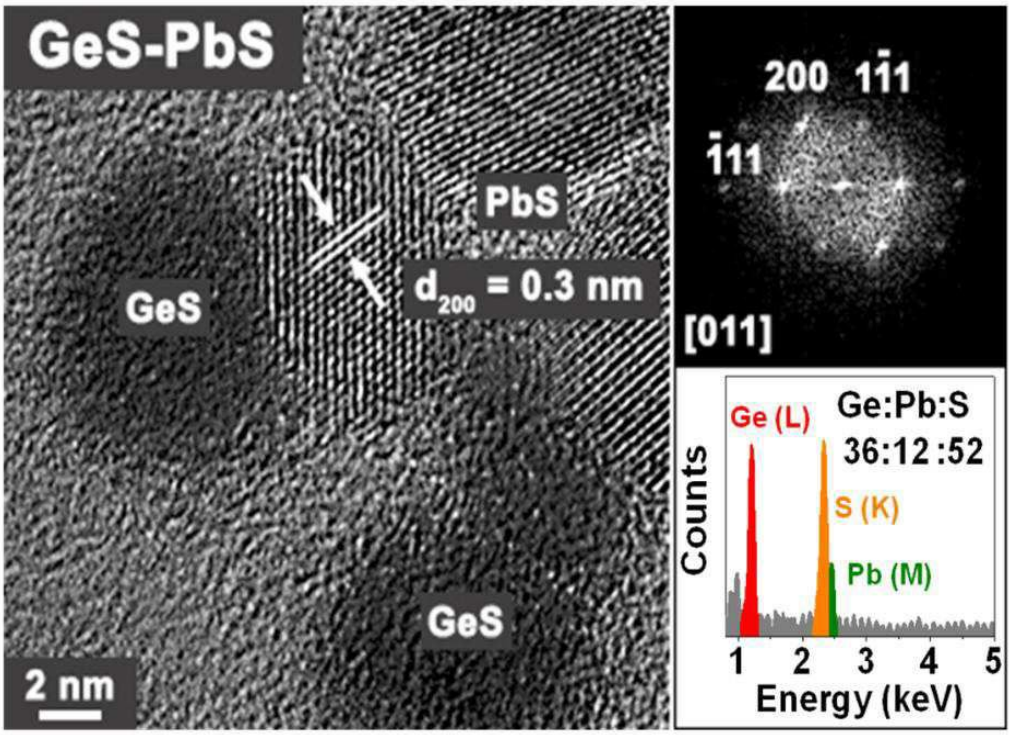
도면3


amorphous GeSe
amorphous GeS
Intensity (arb. units)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (Degree)

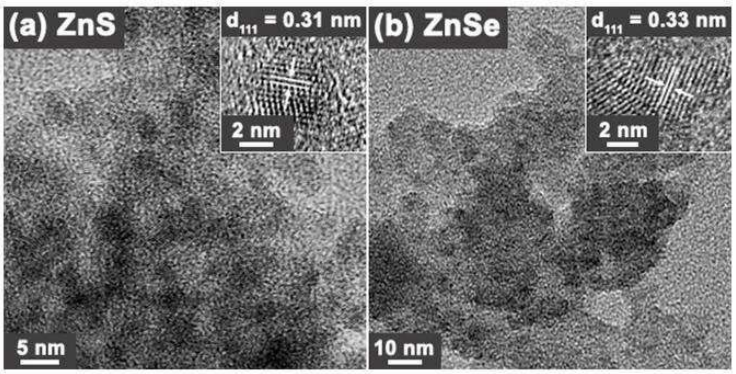
도면4


amorphous GeS
(835 nm, 1.5 eV)
Reflectance (arb. units)
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
Wavelength (nm)

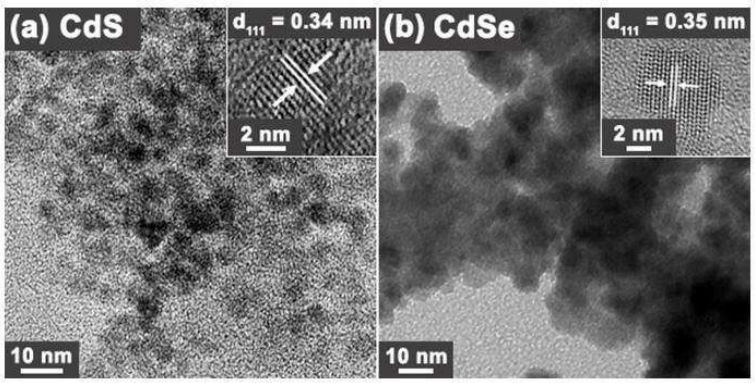
도면5



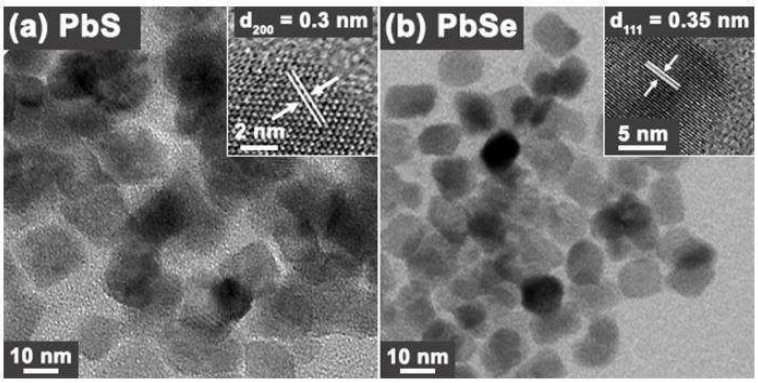
도면6a



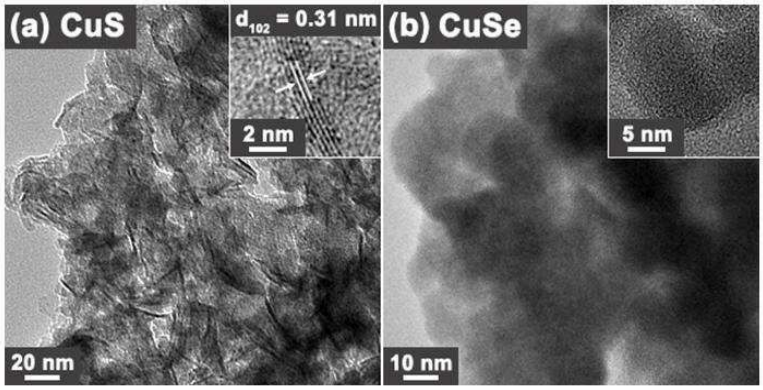
도면6b



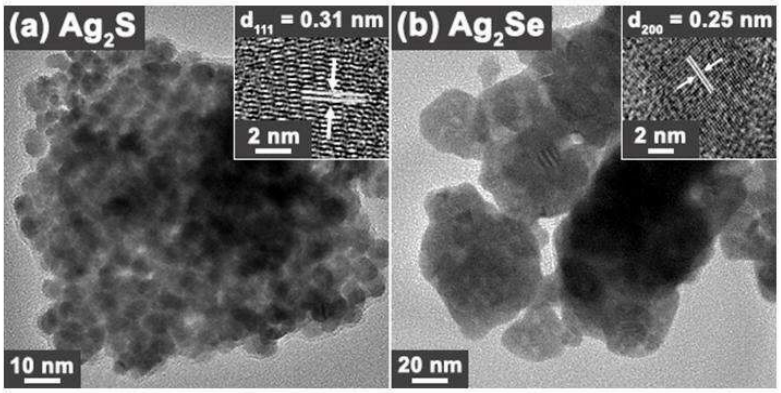
도면6c



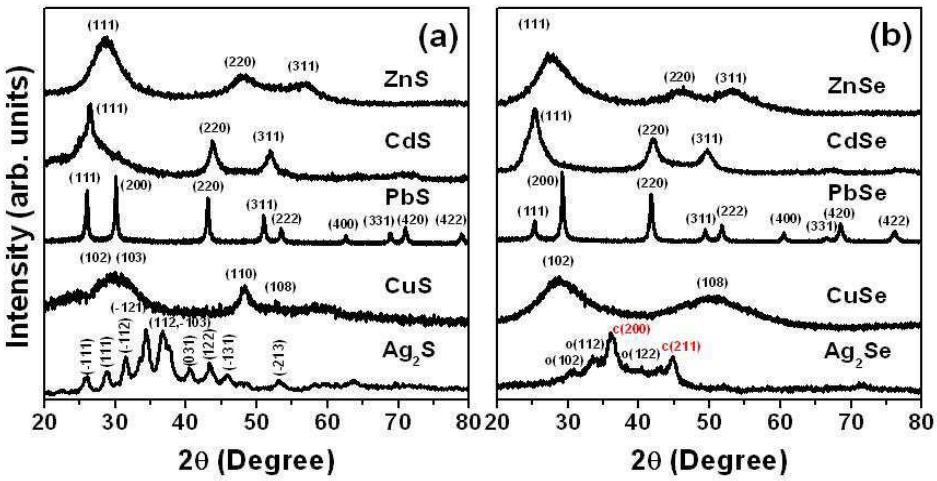
도면6d



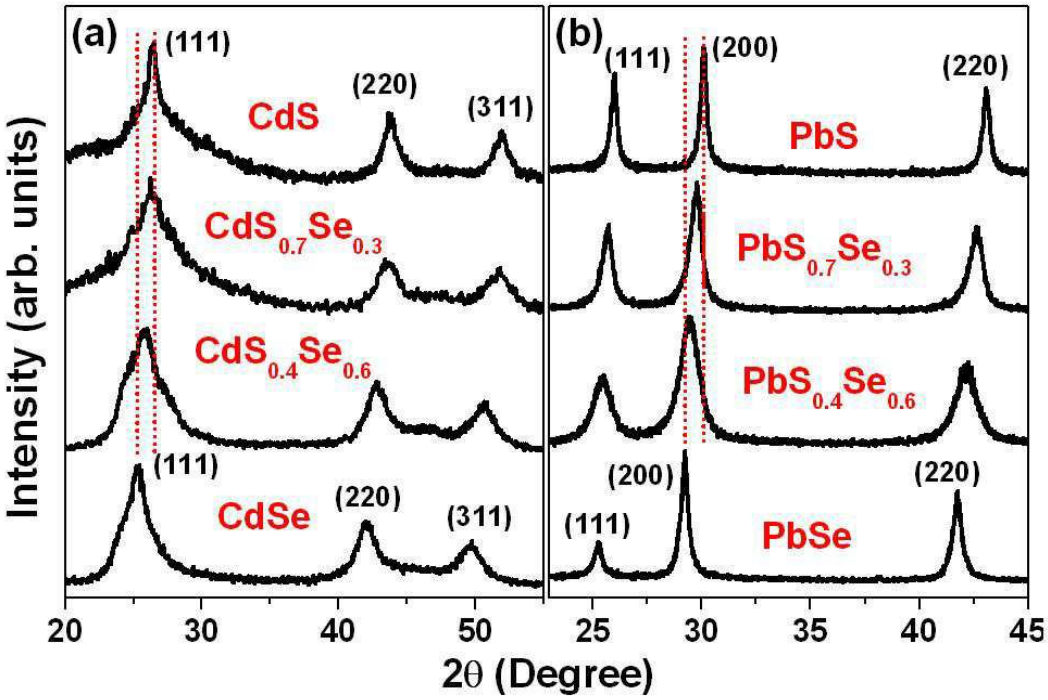
도면6e



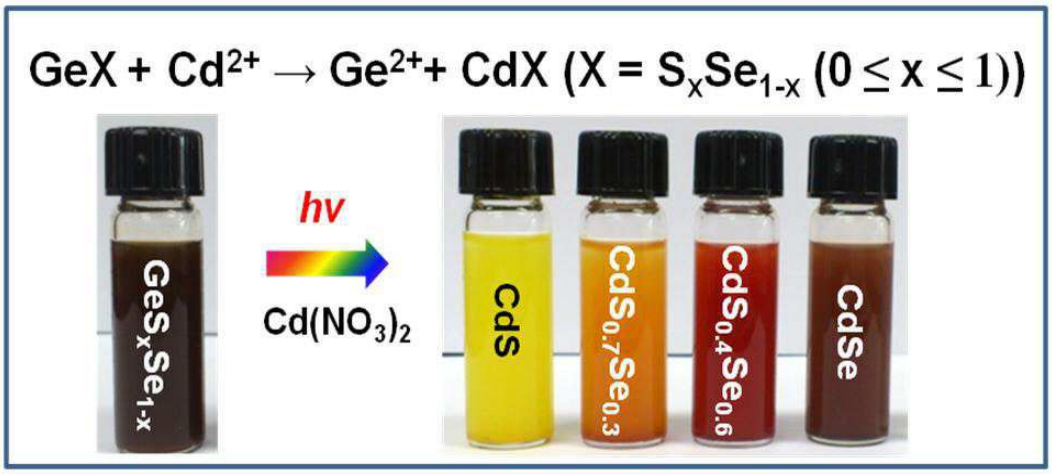
도면7


(a)
(b)
ZnS
CdS
PbS
CuS
Ag2S
ZnSe
CdSe
PbSe
CuSe
Ag2Se
Intensity (arb. units)
2θ (Degree)
2θ (Degree)

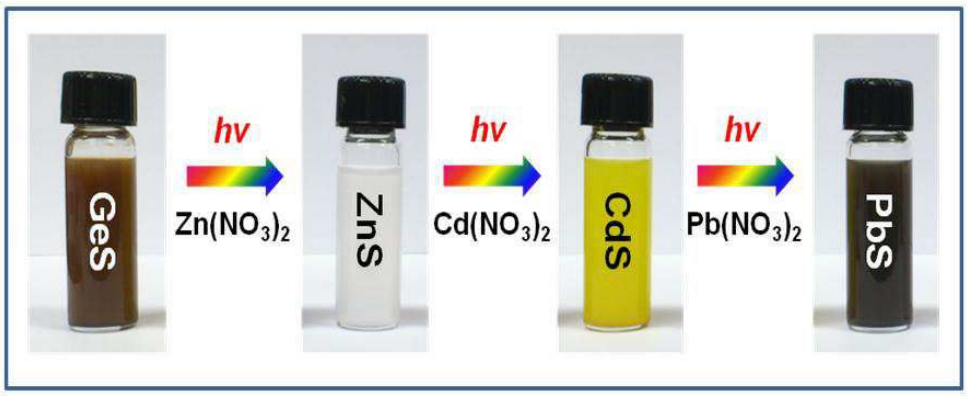
도면8


(a)
(b)
CdS
CdS0.7Se0.3
CdS0.4Se0.6
CdSe
PbS
PbS0.7Se0.3
PbS0.4Se0.6
PbSe
Intensity (arb. units)
2θ (Degree)

도면9


GeX + Cd2+ → Ge2+ + CdX (X = SxSe1-x (0 ≤ x ≤ 1))
GeSxSe1-x
hv
Cd(NO3)2
CdS
CdS0.7Se0.3
CdS0.4Se0.6
CdSe

도면10


GeS
hv
Zn(NO3)2
ZnS
hv
Cd(NO3)2
CdS
hv
Pb(NO3)2
PbS