



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월01일
(11) 등록번호 10-0842376
(24) 등록일자 2008년06월24일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01) C01G 9/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0022666
(22) 출원일자 2007년03월07일
심사청구일자 2007년03월07일

(56) 선행기술조사문헌
논문 2005
JP2002322468 A
JP10162957 A
논문 2003

(73) 특허권자

한빛 주식회사

경기 수원시 영통구 이의동 906-5 차세대융합기술
연구원 C동 4층

재단법인서울대학교산학협력재단

서울특별시 관악구 봉천7동 산4의 2번지

(72) 발명자

박병우

서울 관악구 신림동 산56-1 서울대학교 공과대학
재료공학부

손동연

서울 관악구 신림동 산56-1 서울대학교 공과대학
재료공학부

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다래

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김준규

(54) 망간 도핑된 황화아연 나노입자의 제조방법

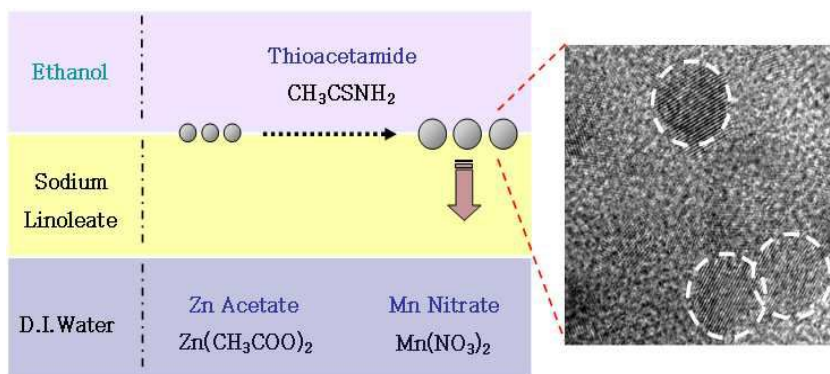
(57) 요약

본 발명은 액체-고체-액체 합성법을 이용하여 망간 도핑된 황화아연계 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 아연아세트산염 및 망간질산염을 증류수에 용해시켜 액상의 제1 층을 형성하는 제1단계; 상기 제1 층상에 리놀레이트 계열의 유기물을 첨가하여 제2 층을 형성하는 제2단계; 상기 제2 층상에 티오아세트아마이드를 에탄올에 용해시킨 용액 및 리놀레산을 첨가하여 액상의 제3 층을 형성하는 제3단계; 상기에서 형성된 제1 층, 제2 층 및 제3 층을 85~95°C에서 9~12시간 동안 처리하여 ZnS:Mn 나노입자를 형성하는 제4단계; 상기 제4 단계에서 형성된 ZnS:Mn 나노입자를 회수하여 세척하는 제5단계; 상기 제5단계에서 세척한 ZnS:Mn 나노입자를 건조하는 제6단계; 및 상기 제6단계에서 건조한 ZnS:Mn 나노입자를 실온~600°C에서 9~12 시간 동안 열처리하는 제7 단계를 포함하는 망간 도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법에 관한 것이다.

상기한 본 발명의 망간 도핑된 황화아연 나노입자의 제조방법은 최적의 화합물, 망간도핑농도 및 열처리온도 선택을 통해 비교적 저온에서 균일한 크기의 황화아연 나노입자를 효과적으로 제조할 수 있으므로 원가절감의 효과가 있고, 제조공정이 단순하여 기존의 공정에 쉽게 적용시킬 수 있다는 장점을 지닌다. 또한, 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 나노입자는 약 5~8 nm로 크기가 균일하게 제조되고 550 ~ 625 nm 영역에서 우수한 발광 스펙트럼을 나타낸다.

따라서 본 발명의 제조방법 및 이에 의해 제조된 나노입자는 PDP 등의 디스플레이 장치, LED 형광체, 고효율 램프 등에 우수한 적색 발광체로서 활용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정대룡

서울 관악구 신림동 산56-1 서울대학교 공과대학
재료공학부

김종민

서울 관악구 신림동 산56-1 서울대학교 공과대학
재료공학부

오병두

서울 강남구 대치동 511 한보미도맨션 207-605

이재승

경기 수원시 영통구 영통동 1053-2 황골마을2단지
풍림아파트234-903

특허청구의 범위

청구항 1

아연아세트산염 및 망간질산염을 증류수에 용해시켜 액상의 제1 층을 형성하는 제1단계;

상기 제1 층상에 리놀레이트 계열의 유기물을 첨가하여 제2 층을 형성하는 제2단계;

상기 제2 층상에 티오아세트아마이드를 에탄올에 용해시킨 용액 및 리놀레산을 첨가하여 액상의 제3 층을 형성하는 제3단계;

상기에서 형성된 제1 층, 제2 층 및 제3 층을 85~95℃에서 9~12시간 동안 처리하여 ZnS:Mn 나노입자를 형성하는 제4단계;

상기 제4단계에서 형성된 ZnS:Mn 나노입자를 회수하여 세척하는 제5단계;

상기 제5단계에서 세척한 ZnS:Mn 나노입자를 건조하는 제6단계; 및

상기 제6단계에서 건조한 ZnS:Mn 나노입자를 실온~600℃에서 9~12 시간 동안 열처리하는 제7단계를 포함하는 망간 도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 제1단계의 아연아세트산염 및 제3단계의 티오아세트아마이드는 0.9~1.1 : 0.9~1.1의 몰비로 사용함을 특징으로 하는 망간 도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 제1단계의 망간질산염은 1~10 at.% 가 되도록 용해시킴을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 제1단계의 아연아세트산염 및 망간질산염의 몰비는 1 : 0.005~0.02 임을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 제1단계의 아연아세트산염 및 망간질산염의 몰비는 1.0 : 0.01 임을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 제2단계의 리놀레이트 계열의 유기물은 소듐 리놀레이트임을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 리놀레이트 계열의 유기물의 첨가량은 0.08~0.12 g 임을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 제3단계의 리놀레산의 첨가량은 0.01~0.5 mL임을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 제4단계에서 90℃에서 10시간 동안 처리함을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 제5단계에서 에탄올로 5회 ~ 9회 세척함을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 제6단계에서 57~63℃에서 4~6시간 동안 건조시킴을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법.

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 제7단계에서 300~500℃에서 열처리함을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 제7단계에서 430~470℃에서 열처리함을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법.

청구항 14

제 1항 내지 제 13항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조되고, 그 입경이 5~8 nm이고, 망간도핑량이 0.5~1.5 %이며, 550~625 nm 영역에서 발광 스펙트럼을 나타내는 것을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자.

청구항 15

제 1항 내지 제 13항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 망간도핑된 황화아연계 나노입자는 발광체로 사용되는 것을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <5> 본 발명은 망간 도핑된 황화아연계 나노입자의 제조방법 및 이로부터 제조된 망간도핑된 황화아연계 나노입자에 관한 것이다.
- <6> 기존에 보고된 발광체 제조기술은 주로 수 마이크로미터 크기의 벌크 파우더를 만드는 방법이었다. 이런 마이크로미터 크기의 발광체를 나노 크기로 제조함으로써 나노 크기에서 관찰되는 독특한 물성인 쿼텀 컨피인먼트(Quantum confinement)를 활용한 고효율 나노 발광체를 개발할 수 있는데, 이를 위해 나노미터 크기의 인광물질을 제조하는 것이 꾸준히 연구되어 왔으나 현재까지 알려진 방법은 합성법이 복잡한 문제점을 지니고 있었다. 특히 나노 크기의 반도체 발광체를 균일한 크기로 만드는 기술은 그 중요성에 비하여 연구 결과가 많이 보고되어 있지 못하고, 양질의 나노 발광체를 제조하는 것이 여전히 기술적 과제로 남아있다.
- <7> 한편, 황화 아연(ZnS)은 밴드갭 3.7eV인 중요한 발광재료로(J. X. Ding, et al., *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2361 (2004)), 평판 디스플레이, 적외선 윈도우즈 (infrared windows), 센서 등에 널리 사용되고 있다.
- <8> 망간 도핑된 황화아연 (ZnS:Mn) 나노입자에 대한 첫 연구가 1994년에 시작된 이래로(R. N. Bhargava and D. Gallagher, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 416 (1994)), 많은 연구자에 의해 합성 기술, 발광특성 및 적용법에 관하여 연구되어 왔다(A. A. Bol and A. Meijerink, *Phys. Rev.* **B 58**, R15997 (1998); N. Karar, et al., *J. Appl. Phys.* **95**, 656 (2004); H. S. Yang, et al., *J. Appl. Phys.* **93**, 586 (2003); L. Dloczik, R. et al., *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3687 (2001); J.-P. Ge, et al., *Adv. Funct. Mater.* **15**, 303 (2005); B. Xia, et al., *Chem. Mater.* **14**, 4969 (2002); M. A. Malik, et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **536**, 353 (1999); J. Leeb, et al., *J. Phys. Chem.* **B 103**, 7839 (1999); W. Chen, et al., *J. Appl. Phys.* **89**, 1120 (2001)). 그러나, 위의 공지된 ZnS:Mn 나노입자의 합성법 역시 복잡한 문제점을 지니고 있어 단순하며 경제적으로 ZnS:Mn 나노입자를 생산할 수 있는 제조공정의 개발이 요구되어 왔다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <9> 이에 본 발명자는 단순한 제조공정을 통해 우수한 인광 특성을 나타내는 균일 크기의 ZnS:Mn 나노입자를 제조하기 위해 꾸준히 연구한 결과, 액체-고체-액체(Liquid-solid-solution) 합성법을 응용한 ZnS:Mn 합성시 최적의 화합물, 최적의 도판트 농도 및 최적의 열처리 온도를 찾아내고 이를 선택하여 적용함으로써 간단하게 우수한 발광특성을 갖는 단분산된 ZnS:Mn 나노입자를 합성하여 본 발명을 완성하였다.
- <10> 본 발명의 목적은 액체-고체-액체 합성법을 이용하여 우수한 인광 특성을 나타내며 균일한 크기로 제조되는 망간 도핑된 황화아연 나노입자의 제조방법을 제공하는 것이다.
- <11> 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 의해 제조된 나노입자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <12> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 액체-고체-액체 합성법을 이용하여 망간 도핑된 황화아연(ZnS:Mn)계 나노입자를 제조하는 방법을 제공한다.
- <13> 더욱 상세하게는, 망간 도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법에 있어서,
- <14> 아연아세트산염 및 망간질산염을 증류수에 용해시켜 액상의 제1 층을 형성하는 제1단계;
- <15> 상기 제1 층상에 리놀레이트 계열의 유기물을 첨가하여 제2 층을 형성하는 제2단계;
- <16> 상기 제2 층상에 티오아세트아마이드를 에탄올에 용해시킨 용액 및 리놀레산을 첨가하여 액상의 제3 층을 형성하는 제3단계;
- <17> 상기에서 형성된 제1 층, 제2 층 및 제3 층을 85~95℃에서 9~12시간 동안 처리하여 ZnS:Mn 나노입자를 형성하는 제4단계;
- <18> 상기 제4단계에서 형성된 ZnS:Mn 나노입자를 회수하여 세척하는 제5단계;
- <19> 상기 제5단계에서 세척한 ZnS:Mn 나노입자를 건조하는 제6단계; 및
- <20> 상기 제6단계에서 건조한 ZnS:Mn 나노입자를 실온~600℃에서 9~12 시간 동안 열처리하는 제7단계를 포함하는 망간 도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법을 제공한다.
- <21> 본 발명은 또한, 상기 제1단계의 아연아세트산염 및 제3단계의 티오아세트아마이드를 0.9~1.1 : 0.9~1.1의 몰비로 사용함을 특징으로 하는 망간 도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법을 제공한다.
- <22> 또한, 본 발명은 상기 제1단계의 망간질산염을 1~10 at.% 가 되도록 용해시킴을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법을 제공한다.
- <23> 또한, 본 발명은 상기 제1단계의 아연아세트산염 및 망간질산염을 1 : 0.005~0.02 의 몰비로 사용함을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법을 제공한다.
- <24> 또한, 본 발명은 상기 제1단계의 아연아세트산염 및 망간질산염을 1.0 : 0.01 의 몰비로 사용함을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법을 제공한다.
- <25> 또한, 본 발명은 상기 제2단계의 리놀레이트 계열의 유기물은 소듐 리놀레이트임을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법을 제공한다.
- <26> 또한, 본 발명은 상기 제2단계의 리놀레이트 계열의 유기물인 소듐 리놀레이트첨가량은 0.08~0.12g임을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법을 제공한다.
- <27> 또한, 본 발명은 상기 제3단계의 리놀레산 첨가량은 0.15~0.25 mL임을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법을 제공한다.
- <28> 또한, 본 발명은 상기 제4단계에서 90℃에서 10시간 동안 처리함을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법을 제공한다.
- <29> 또한, 본 발명은 상기 제5단계에서 에탄올로 5회 이상 세척함을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법을 제공한다.

- <30> 또한, 본 발명은 상기 제6단계에서 57~63℃에서 4-6시간 동안 건조시킴을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법을 제공한다.
- <31> 또한, 본 발명은 상기 제7단계에서 300~500℃에서 열처리함을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법을 제공한다.
- <32> 또한, 본 발명은 상기 제7단계에서 430~470℃에서 열처리함을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법을 제공한다.
- <33> 또한, 본 발명은 상기 망간도핑된 황화아연계 나노입자 제조방법으로 제조되고, 그 입경이 5~8 nm이고, 망간도핑량이 0.5~1.5 % 이며, 550~625 nm 영역에서 발광 스펙트럼을 나타내는 것을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자 및 이를 발광체로 사용함을 특징으로 하는 망간도핑된 황화아연계 나노입자를 제공한다.
- <34> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- <35> 상기 본 발명에서 이용한 액체-고체-액체 합성법(Liquid-solid-solution, LSS)은 밀도차이 및 리놀레이트 유기물을 이용함으로써 아래층에 존재하는 양이온과 위층에 존재하는 음이온 간의 반응이 계면에서 일어나도록 조절함으로써, 계면에서 형성되는 입자는 중력과 계면장력의 영향을 동시에 받으면서 서서히 크기가 커지게 되고 결국 특정 크기 이상으로 입자가 커지게 되면 중력의 영향이 우세해지면서 결국 입자는 아래로 가라앉게 되어 균일한 크기의 입자를 얻을 수 있도록 하는 나노 크리스탈의 일반적 합성방법이다(X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, and Y. Li, Nature 437, 121 (2005)).
- <36> 이러한 원리를 이용하여 망간 도핑된 황화아연계 나노입자를 제조하는 본 발명의 제조방법 제1단계에서는 먼저, 아연아세트산염 및 망간질산염을 증류수에 용해시켜 액상의 제 1층(하층)을 제조한다.
- <37> 상기 아연아세트산염은 아연 양이온(Zn^{2+})을 제공하기 위한 최적의 전구체이고, 망간질산염은 도판트인 망간 양이온(Mn^{2+})을 제공하기 위한 최적의 전구체로서 본 발명에 사용된다.
- <38> 아연 양이온과 망간 양이온을 공급하기 위해 다른 조합을 사용하는 경우 망간의 도핑양이 제한되는 경향을 보이므로, 본 발명의 제조방법에서는 상기 아연아세트산염과 망간질산염의 조합이 바람직하다.
- <39> 본 발명의 제조방법에서 아연의 전구체로 공지의 디메틸 아연(dimethyl zinc), 디에틸 아연(diethyl zinc), 아연 아세틸아세토네이트(zinc acetylacetonate), 요오드화 아연(zinc iodide), 브롬화 아연(zinc bromide), 염화 아연(zinc chloride), 불화 아연(zinc fluoride), 탄산 아연(zinc carbonate), 시안화 아연(zinc cyanide), 질산 아연(zinc nitrate), 산화 아연 (zinc oxide), 과산화 아연(zinc peroxide), 과염화 아연(zinc perchlorate) 및 황산 아연(zinc sulfate)과 같은 아연을 포함하는 유기금속화합물과 그 염을 사용할 경우 균일상의 황화아연이외에 다른 상(phase)이 형성될 가능성이 있으므로 바람직하지 못하고,
- <40> 망간의 전구체로서 공지의 아세트산 망간(manganese acetate), 망간 아세틸아세토네이트(manganese acetylacetonate), 탄산 망간(manganese carbonate), 브롬화 망간(manganese bromide), 염화 망간(manganese chloride), 불화 망간(manganese fluoride), 산화 망간(manganese oxide), 황산 망간(manganese sulfate) 및 과염화 망간(manganese perchlorate)과 같은 망간을 포함하는 유기금속화합물과 그 염을 사용하는 경우 망간 도핑이 원활하지 않게 되는 문제점이 발생하여 바람직하지 못하다.
- <41> 본 발명의 제조방법 제1단계의 아연아세트산염은 하기 제3단계의 티오아세트아마이드와 몰비 0.9~1.1 : 0.9~1.1 이 되도록 용해시킴을 특징으로 한다.
- <42> 본 발명의 제조방법 제1단계의 망간질산염은 1~10 at.% (atomic percent, 몰농도)가 되도록 용해시킴을 특징으로 한다.
- <43> 이 때, 아연아세트산염 및 망간질산염의 몰비는 1.0 : 0.005~0.02 가 되도록 혼합, 용해시키는 것이 바람직하고, 이 범위 중 가장 바람직한 몰비는 1.0 : 0.01 이다.
- <44> 이 범위는 최종 나노입자에서 망간 도핑된 농도가 약 0.2~1.5 at.%, 특히 약 0.5~1 at.%가 되도록 하고, 이에 따라 최종 나노입자의 인광특성이 우수하게 된다.
- <45> 이러한 아연아세트산염 및 망간질산염의 수용액을 오토클레이브 내열용기에 넣어 하층을 형성한다.
- <46> 본 발명의 제조방법 제2단계에서는 상기 제1 층상에 리놀레이트 계열의 유기물을 첨가하여 제2 층(중층)을 형성

하는데, 상기 리놀레이트 계열의 유기물은 본 발명에서 밀도차를 이용하여 반응속도를 조절하는 역할을 하여 균일한 나노입자를 만드는데 기여한다.

- <47> 본 발명의 제조방법에서 리놀레이트 계열의 유기물로는 메탈리놀레이트가 될 수 있고, 바람직하게는 소듐 리놀레이트가 될 수 있다.
- <48> 제2단계에서의 소듐 리놀레이트와 같은 리놀레이트 계열 유기물의 사용량은 0.01~0.5 g 이며, 특히 0.08~0.12 g 을 사용하는 것이 바람직하며, 가장 바람직한 사용량은 0.1 g 이다.
- <49> 본 발명의 제조방법 제3단계에서는, 상기 제2 층상에 티오아세트아마이드를 에탄올에 용해시킨 용액 및 리놀레산을 첨가하여 액상의 제3 층을 형성한다.
- <50> 상기 티오아세트아마이드는 황을 제공하는 전구체 화합물로서 작용하고 이 대신으로 기존에 알려진 황화물 전구체를 사용할 수 있으나, 본 발명의 티오아세트아마이드가 황화아연을 안정적으로 만들 수 있는 전구체이다. 또한, 상기 리놀레산은 초기 반응속도를 조절하는 역할로서 작용한다.
- <51> 본 발명의 제조방법 제3단계에서 티오아세트아마이드는 상기 제1단계의 아연아세트산염 사용량에 맞추어 0.9~1.1 : 0.9~1.1의 몰비로 사용하는 것이 바람직하다.
- <52> 또한, 제 3층을 형성하는 리놀레산의 첨가량은 0.01~0.5 mL 이며, 특히 0.15~0.25 mL 을 사용하는 것이 바람직하며, 가장 바람직한 사용량은 0.1 mL 이다.
- <53> 티오아세트아마이드 및 리놀레산이 상기 범위로 사용될 때 망간 도핑 농도가 최적화되어 우수한 발광특성을 나타내는 나노 입자를 제조할 수 있다. 최적화된 농도 범위를 벗어나는 경우, 망간 도핑이 저하되거나 또는 망간의 응집현상이 발생하여 발광특성이 나빠진다.
- <54> 위의 본 발명의 제조방법 제3단계까지 수행하게 되면, 제 1층(액체)-제2 층(고체)-제 3층(액체)의 구조가 형성되는데, 이는 층별 사용 용매의 밀도차이 및 리놀레이트계 유기물의 사용으로 가능하다. 본 발명의 제조방법 제1단계 및 제3단계에서 사용가능한 용매는 증류수 및 에탄올뿐만 아니라 밀도차이를 줄 수 있는 다양한 유기물이 될 수 있다.
- <55> 본 발명의 제조방법 제4단계에서는 상기 제3단계에서 형성한 제1 층, 제2 층 및 제3 층을 85~95℃에서 9~12시간, 바람직하게는 90℃에서 10시간 동안 처리하여 ZnS:Mn 나노입자를 형성한다.
- <56> 이때 밀도차이 및 리놀레이트 유기물을 이용함으로써 아래층에 존재하는 양이온 (Zn^{2+} , Mn^{2+})과 위층에 존재하는 음이온 (S^{2-})간의 반응이 계면에서 일어나, 계면에서 본 발명의 ZnS:Mn 나노입자가 생성되며, 생성되는 입자는 중력과 계면장력의 영향을 동시에 받으면서 서서히 크기가 커지게 된다. 결국 특정 크기 이상으로 입자가 커지게 되면 중력의 영향이 우세해지면서 결국 본 발명의 망간 도핑된 황화아연 나노입자는 아래로 가라앉게 된다(도 1 참조).
- <57> 이럼으로써 본 발명의 나노입자는 입경 약 5~8 nm 의 입자로 생성된다.
- <58> 본 발명의 제조방법 제5단계에서는 상기 제4단계에서 형성된 ZnS:Mn 나노입자를 회수하여 부산물과 유기물을 제거하기 위해 에탄올을 이용하여 세척하고 원심분리하여 침전물을 얻는다. 다시 회수한 나노입자에 상기와 같은 세척과정을 1~9회 시행하며, 총 5회 이상 세척과정을 수행하는 것이 바람직하다.
- <59> 본 발명의 제조방법 제6단계에서는 상기 제5단계에서 세척한 ZnS:Mn 나노입자를 50~70℃에서 1~12시간 동안, 바람직하게는 58~63 ℃에서 4~6시간 동안 건조하여 망간도핑된 황화아연 나노입자를 회수하게 된다.
- <60> 본 발명의 제7단계에서는 상기 제6단계에서 건조한 ZnS:Mn 나노입자의 우수한 인광특성을 얻기 위하여 열처리를 시행한다.
- <61> 본 발명의 나노입자의 광특성은 열처리 온도에 의해 많은 영향을 받는데, 열처리 온도는 실온~600℃, 특히 300~500℃가 바람직하며, 430~470℃가 가장 바람직하다. 본 발명의 바람직한 일 실시예에서 약 450℃로 열처리시 가장 우수한 발광특성을 나타냄을 확인할 수 있다.
- <62> 이러한 본 발명의 망간도핑된 황화아연 나노입자의 제조방법은 최적의 화합물, 망간도핑농도 및 열처리온도 선택을 통해 비교적 저온에서 균일한 크기의 황화아연 나노입자를 효과적으로 제조할 수 있으므로 원가절감의 효과가 있고, 제조공정이 단순하여 기존의 공정에 쉽게 적용시킬 수 있다는 장점을 지닌다. 또한, 본 발명의 제

조방법에 의해 제조된 나노입자는 약 5~8 nm의 크기의 나노입자로 크기가 균일하게 제조되고 550~625 nm 영역에서 우수한 발광 스펙트럼을 나타내어 붉은색 영역의 안정적인 인광특징을 나타낸다.

<63> 상기 본 발명의 제조방법으로 제조된 망간 도핑된 황화아연계 나노입자는 그 입경이 약 5~8 nm이고, 망간 도핑된 양이 0.5~1.5 % 이며, 550 ~ 625 nm 영역에서 발광 스펙트럼을 나타내는 것을 특징으로 한다.

<64> 또한 상기 본 발명의 제조방법으로 제조된 망간 도핑된 황화아연계 나노입자는 발광체로 사용되는 것을 특징으로 한다.

<65>

<66> 따라서 본 발명의 제조방법 및 이에 의해 제조된 나노입자는 PDP 등의 디스플레이 장치, LED 형광체, 고효율 램프 등에 우수한 적색 발광체로서 활용될 수 있다.

<67> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

<68> **실시예 1 : 본 발명의 나노입자의 제조 및 구조 확인**

<69> (1) 본 발명의 나노입자의 제조

<70> 증류수 10 mL에 아연아세트산염 ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Mw 220) 0.66 g를 넣고 교반하여 충분히 용해시켰다. 망간의 전구물질로서의 망간질산염 ($Mn(NO_3)_2$, Mw 179) 0.05 g 은 증류수 2 mL에 첨가하여 충분히 용해시켰다.

이때 아연아세트산염은 황화아연 화합물의 양이온을 공급해주는 물질이고, 망간질산염은 도핑물질인 망간 이온을 제공하는 역할을 한다.

<71> 상기 아연아세트산염 용액 및 망간질산염 용액을 혼합한 것을 오토클레이브(autoclave) 내열용기에 가하여 하층의 제1 층을 형성시켰다.

<72> 상기 제1 층상에 소듐 리놀레이트(sodium linoleate, $(C_{17}H_{31})COONa$) 0.1 g를 넣어주었고, 이는 밀도차에 의해 중간층인 제2 층을 이루게 된다.

<73> 그 다음, 황(S)의 소스로 사용되는 티오아세타마이드(CH_3CSNH_2 , Mw 75) 0.225 g를 에탄올 10 mL에 용해시켜 상기 제 2층상에 가하였고, 리놀레산(linoleic acid, $(C_{17}H_{31})COOH$) 0.2 mL을 다시 가하여 상층인 제3 층을 형성하였다(도 1 참조)

<74> 상기에서 형성한 제1 층, 제2 층 및 제3 층을 포함하는 오토클레이브 내열용기를 잘 밀봉하여 90 °C에서 10시간 동안 반응시켰다. 이 반응에서 망간도핑된 황화아연 나노입자가 형성된다.

<75> 그 후, 상기와 같이 제조된 나노입자는 에탄올을 사용한 5회 이상의 원심분리 과정을 통해 부산물과 유기물을 제거하였고, 60 °C에서 5시간 동안 건조시킴으로써 망간 도핑된 황화아연 나노입자를 제조하였다.

<76> 상기 실시예 1)에서 제조한 망간 도핑된 황화아연 나노입자를 가지고, 효과적인 인광특성을 얻기 위하여 450°C에서 10시간 동안 열처리(어닐링)함으로써 최종 본 발명의 나노입자를 수득하였다.

<77> (2) 상기 나노입자의 구조 분석

<78> 본원 실시예 1에서 얻어진 나노입자의 나노 구조를 분석하기 위해 고해상도의 투과전자현미경 (HRTEM: JEM-3000F, JEOL사)을 사용하여 관찰하였다. X-선 회절 분석은 $CuK\alpha$ 라디에이션으로 측정하였고, 유도결합플라즈마 (inductively coupled plasma, ICP-1000IV, Shimadzu사) 분석은 시료의 화학적 조성을 결정하기 위해 수행되었다.

<79> X-선 회절의 결과(도 2)를 통해서, 약 7 nm의 크기를 가지는 황화아연 나노입자가 형성되었음을 확인할 수 있었고, 다른 결정상이 존재하지 않음을 알 수 있었다. 모든 시료에서 징크 블렌드 구조를 가지는 나노입자가 얻어졌다. 또한, 도 2의 111, 220 및 311 는 회절 피크로서 잘 인텍스팅되었음을 알 수 있었다.

<80> 또한 투과전자 현미경 분석(도 3)을 통해서, 액체-고체-액체 합성법에 의해 제조된 나노 반도체 입자가 비교적 균일한 크기(약 7nm)를 가지면서, 회절 패턴으로 보아 징크 블렌드 구조임을 다시 한번 확인할 수 있었다.

<81> **비교예 1.**

<82> 상기 실시예1과 동일한 방법으로 본 발명의 나노 발광체를 제조하되, 아연 아세트산염 대신 염화 아연 또는 질화 아연을 사용하여 제조하였다. 염화 아연과 질화 아연을 이용하여 합성을 진행한 결과, 망간 도핑이 저하되는 것을 관찰하였다. 따라서 아연 아세트산염이 가장 효과적인 아연 전구체임을 알 수 있었다.

<83> **비교예 2.**

<84> 상기 실시예1과 동일한 방법으로 본 발명의 나노 발광체를 제조하되, 망간질산염 대신 망간염화염 또는 망간아세트산염을 사용하여 제조하였다. 각각의 화합물들은 망간 도핑을 위한 전구체로 사용되지만, 실제 도핑되는 특성은 큰 차이를 보였다. 특히 망간질산염은 다른 전구체와 비교하였을 때, 우수한 망간 도핑 특성을 보였다. 따라서 망간질산염이 최적화된 전구체라고 할 수 있다.

<85> **비교예 3-7.**

<86> 상기 실시예1과 동일한 방법으로 본 발명의 나노 발광체를 제조하되, 망간 질산염을 0-10 at.%로 다양하게 사용하여 나노 발광체를 제조하였다(표 1).

표 1

	첨가농도(at. %)
비교예 3	0
비교예 4	1
비교예 5	2
비교예 6	8
비교예 7	10

<88> **비교예 8-10 : 나노입자 제조시 열처리 온도 변화**

<89> 상기 실시예1과 동일한 방법으로 본 발명의 나노입자를 제조하되, 열처리 온도 150~600℃로 다양하게 처리하여 나노입자를 제조하였다(표 2).

표 2

	열처리(어닐링)온도 (℃)
비교예 8	150
비교예 9	300
비교예 10	600

<91> **실례 1 : 본 발명의 나노입자 제조시 망간 농도 영향 확인**

<92> 본 발명의 나노입자 제조시, 도판트인 망간의 양을 조절하여 그에 따라 본 발명의 나노입자의 특성에 미치는 영향을 확인하였다.

<93> 상기 실시예1 및 비교예 3-7과 같이, 망간 농도를 0 ~ 10 %까지 변화시켜 제조하여 그 영향을 살펴보았다. 분석은 X 선 회절 분석 방법 및 PL 스펙트럼 분석방법을 사용하였는데, X-선 회절 분석은 CuK α 라디에이션으로 측정하였고, PL 스펙트럼 분석에서 UV 스펙트로미터는 자외선 영역의 제논 램프를 사용하였고, 방출 스펙트럼은 스펙트로플루오로메터(FP-6500, JASCO)로 측정하였다.

<94> 도 3은 다양한 농도로 망간을 도핑하여 합성된 황화아연 반도체 나노입자에 대한 X 선 회절 분석결과이다. 도 3에서 앞에 표기된 숫자는 합성시 넣어준 망간의 농도를 나타내고, 괄호 안에 표기된 숫자는 ICP 분석을 통해 구해진 실제 망간 도핑 농도이다(표 3 참고). 모든 시료에서 징크 블렌드 구조를 가지는 나노입자가 얻어졌다.

표 3

	망간첨가농도(at. %)	실제 도핑된 망간 농도 (at.%)
비교예 3	0	0

비교예 4	1	0.2
비교예 5	2	0.3
실시예1	5	1.0
비교예 6	8	0.6
비교예 7	10	0.5

<96> 또한, 망간농도에 따라 광특성을 PL 스펙트럼 분석한 결과(도 4(a) 참고), PL의 강도는 실제 망간 도핑된 농도에 비례하였고, 실시예 1과 같이 ICP로 측정시 실제 도핑된 양이 1 at.%인 ZnS:Mn 나노입자가 가장 우수한 발광 특성을 보였다.

<97> 본 발명의 액체-고체-액체 합성법에 의해 생산된 ZnS:Mn 나노입자에서 실제 도핑된 망간 농도는 Mn 전구물질(예, 망간질산염)의 첨가량과 직접 비례하지 않음을 알 수 있는데, 이것은 계면에서의 도핑 메커니즘과 연관이 있다.

<98> 특히 나노 입자의 발광특성은 도핑된 망간양과 밀접한 연관이 있고, 그 결과 망간 5 at.% 농도로 첨가하여 제조한 황화아연(망간 도핑량이 약 1.0 at.%)이 가장 우수한 발광특성을 가지므로 최적의 망간농도조건임을 알 수 있었다.

<99> **실험예 2 : 나노입자 제조시 열처리 단계에서의 온도 영향 확인**

<100> 본 발명의 나노입자 제조시, 다양한 온도의 열처리에 따라 본 발명의 나노입자의 광특성에 미치는 영향을 확인하였다.

<101> 상기 실시예 1 및 비교예 8-10에서와 같이 열처리 단계에서 어닐링 온도를 150~600 °C로 다양하게 처리하여 본 발명의 나노입자를 제조한 후, 발광광도계에서 325nm 의 파장으로 여기시킨 후에 PL 스펙트럼으로 발광특성을 확인하였다.

<102> 열처리 온도는 발광체의 표면 특성과 밀접한 연관이 있다. 열처리 온도가 증가함에 따라서 계면에 존재하는 유기물과 하이드록실(hydroxyl) 그룹이 제거되어 표면 특성이 향상된다. 또한 결정성이 또한 향상됨으로써 발광특성은 향상된다.

<103> 도 4의 (b)를 보면, ZnS:Mn 나노입자는 550~625 nm 영역에서 우수한 발광특성을 나타내었고, 열처리 온도(어닐링 온도)가 150 °C에서 450 °C로 상승함에 따라 ZnS:Mn 나노입자의 발광 강도는 향상됨을 알 수 있었다.

<104> 본 발명의 제조방법을 통해서 합성하였을 때는 450 °C 열처리가 가장 효과적인 것으로 확인되었다.

발명의 효과

<105> 위에서 살펴본 바와 같이, 상기한 본 발명의 망간도핑된 황화아연 나노입자의 제조방법은 최적의 화합물, 망간 도핑농도 및 열처리온도 선택을 통해 비교적 저온에서 균일한 크기의 황화아연 나노입자를 효과적으로 제조할 수 있으므로 원가절감의 효과가 있고, 제조공정이 단순하여 기존의 공정에 쉽게 적용시킬 수 있다는 장점을 지닌다. 또한, 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 나노입자는 약 5~8 nm의 크기의 나노입자로 크기가 균일하게 제조되고 550~625 nm 영역에서 우수한 발광 스펙트럼을 나타내어 붉은색 영역의 안정적인 인광특성을 나타낸다.

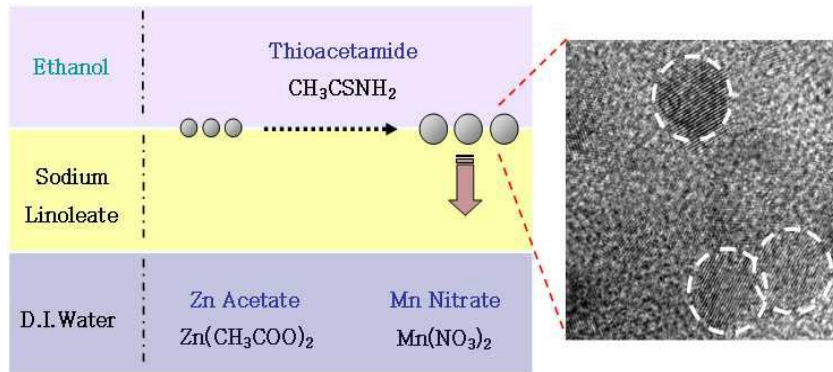
<106> 따라서 본 발명의 제조방법 및 이에 의해 제조된 나노입자는 PDP 등의 디스플레이 장치, LED 형광체, 고효율 램프 등에 우수한 적색 발광체로서 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

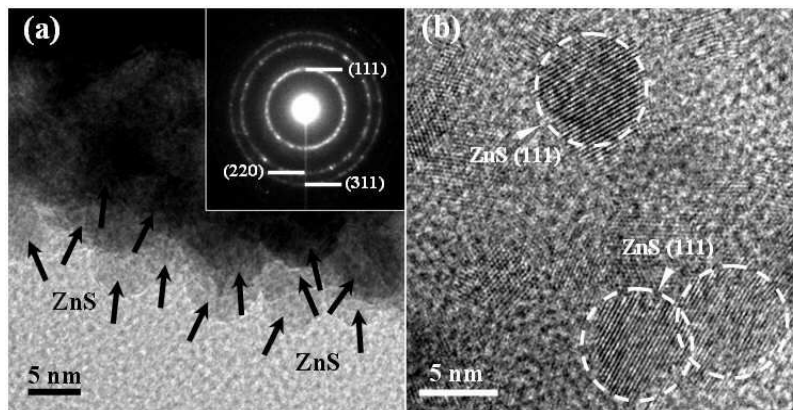
- <1> 도 1은 본 발명의 나노입자의 제조방법을 보여주는 모식도이다.
- <2> 도 2는 본 발명의 ZnS:Mn 나노입자를 투과전자현미경으로 관찰한 사진으로, (a)는 합성된 나노입자의 회절 패턴 및 전반적인 입자의 분포를 보여주는 사진이고, (b)는 고배율에서 개개의 입자를 관찰한 사진이다.
- <3> 도 3은 본 발명의 ZnS:Mn 나노입자에 대한 X-선 회절분석 결과도이다.
- <4> 도 4는 본 발명에서 제조된 ZnS:Mn 나노입자에 대하여 (a)망간농도 및 (b) 열처리온도에 따른 인광특성을 형광 분석기기로 분석한 결과도이다.

도면

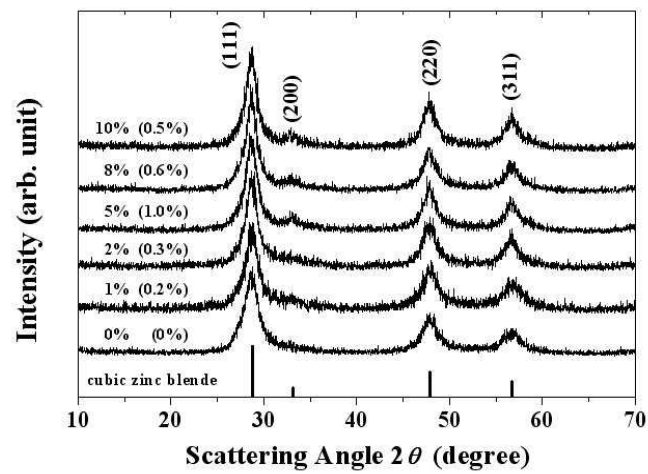
도면1



도면2



도면3



도면4

