

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 1월 9일 (09.01.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/007500 A1

- (51) 국제특허분류:
B82B 3/00 (2006.01) C22B 41/00 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/005836
- (22) 국제출원일: 2013년 7월 2일 (02.07.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0072299 2012년 7월 3일 (03.07.2012) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 136-713 서울시 성북구 안암동 5가1 고려대학교, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박정희 (PARK, Jeung Hee); 463-060 경기도 성남시 분당구 이매동 건영아파트 103동 703호, Gyeonggi-do (KR). 김창현 (KIM, Chang Hyun); 760-904 경상북도 안동시 태화동 227-16, Gyeongsangbuk-do (KR). 김한성 (KIM, Han Sung); 415-831 경기도 김포시 북변동 134번지 그루빌라 A동 301호, Gyeonggi-do (KR). 명윤 (MYUNG, Yoon); 137-897 서울시 서초구 양재2동 334-10 3층, Seoul (KR). 조용재 (CHO, Yong Jae); 480-927 경기도 의정부시 금오동 주공그린빌아파트 103동 803호, Gyeonggi-do (KR). 장동

명 (JANG, Dong Myung); 136-816 서울시 성북구 석관동 82-20 202호, Seoul (KR). 임형순 (IM, Hyung Soon); 390-753 충청북도 제천시 장락동 주공아파트 2단지 205동 703호, Chungcheongbuk-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 무한 (MUHANN PATENT & LAW FIRM); 135-814 서울시 강남구 논현동 51-8 명림빌딩 2, 5, 6층, Seoul (KR).

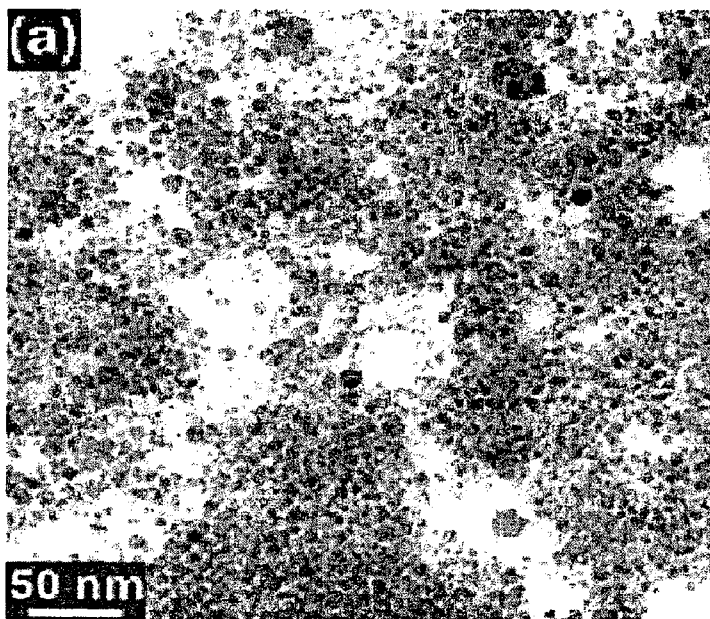
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING GERMANIUM NANOPARTICLES BY USING LASER PHOTOLYSIS OF GASEOUS MOLECULE

(54) 발명의 명칭 : 가스상 분자의 레이저 광분해를 이용한 저마늄 나노입자의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing germanium nanoparticles by using laser photolysis of gaseous tetramethyl-germanium. According to one aspect of the present invention, provided is a method for preparing germanium nanoparticles, comprising a step of irradiating pulsed lasers at tetramethyl-germanium gas so as to photolyze the same. According to the present invention, the method for preparing germanium nanoparticles can produce germanium nanoparticles in a mass quantity with a high purity by allowing atom generation and atom aggregation to simultaneously occur through the irradiation of high energy pulsed laser. In addition, it is possible to produce nanoparticles within a short amount of time in a high yield and at low cost by using a simple device, and the efficiency of a preparation process is excellent since there are no ligands in the prepared germanium nanoparticles so not to require post-processing.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, —
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

청구범위 보장 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를
접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙
48.2(h))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 가스상의 테트라메틸저마늄의 레이저 광분해를 이용한 저마늄 나노입자의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 측면에 따르면, 테트라메틸저마늄 가스에 펄스 레이저를 조사하여 광분해 하는 단계를 포함하는 저마늄 나노입자의 제조방법이 제공된다. 본 발명에 따른 저마늄 나노입자의 제조방법은, 고에너지 펄스 레이저 조사를 통해 원자 생성과 원자 응집과정을 동시에 일어나게 함으로써 저마늄 나노입자를 고순도로 대량 생산할 수 있다는 장점이 있다. 또한, 간단한 장치를 사용하여 고수율, 저비용으로 단시간 내에 나노입자를 생산할 수 있으며, 제조된 저마늄 나노입자는 리간드가 존재하지 않아 후처리 공정이 필요 없어 제조공정의 효율이 우수한 효과가 있다.

명세서

발명의 명칭: 가스상 분자의 레이저 광분해를 이용한 저마늄 나노입자의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 저마늄 나노입자의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 가스상의 테트라메틸저마늄의 레이저 광분해를 이용한 저마늄 나노입자의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 저마늄 나노입자는 실리콘 나노입자와 같이 4족 기반 광전자소자, 나노전자 소자 개발의 핵심 소재와 메모리 소자, 리튬 2차전지 응용에서의 전하 저장 물질로서 연구자들의 관심대상이 되고 있다.
- [3] 한편, 저마늄 복합체의 약 35 %는 광섬유 계통에, 30 %는 적외선 광학에, 15 %는 고분자 중합 촉매로, 15 %는 전자공학과 태양전지에, 그리고 5 %는 인광체, 의약품 등 기타 용도로 사용된다. 또한, SiO_2 에 GeO_2 를 첨가하면 유리의 점성도는 낮아지고 굴절율은 높아지며, TiO_2 를 첨가할 때에 비해 열처리 과정을 줄이는 효과를 가져온다. SiO_2 - GeO_2 유리는 광케이블의 중심을 이루는 광섬유와 광도파관 (optical waveguide: 빛을 매질 내에 가두어 놓고 축 방향으로 전파시키는 매질)으로 사용되어, 고속 통신선 등 여러 첨단 광통신 시설에 이용된다.
- [4] 또한, 단일결정의 저마늄은 민감한 근적외선 감지기의 중요한 물질로서 이용되고 있다. 그러나, 저마늄 감지기들이 비용 측면이나 암전류를 줄이기 위한 저온에서의 동작 등 제한된 사용이 단점으로 지적되었다. 아울러, 단일결정 합성은 합성방법이 까다롭기 때문에 저마늄의 우수한 특성을 이용할 수 있는 나노결정의 합성이 관심을 끌게 되었다.
- [5] 이러한 저마늄 나노입자 합성법 중 현재까지 보고된 것들은 크게 물리적 방법과 화학적 방법으로 나누어진다. 물리적 방법으로는 전자빔 증발법(electron beam evaporation), 이온 임플란테이션(ion implantation), RF-스퍼터링 (Radio frequency alternate sputtering) 등이 있고, 화학적 방법으로는 화학기상증착법(chemical vapor-deposition), 플라즈마 화학 기상 증착법(plasma chemical vapor-deposition), 졸-겔법(Sol-gel method), 용매열 반응법(Solvothermal method), CO_2 레이저를 이용한 열분해반응(CO_2 laser photolysis)이 있다. 이러한 방법들은 자가-조립 성장 기법(self-assemble growth method)을 기반으로 하며, 반응기의 압력, 온도, 플라즈마 조건 등의 성장조건 조절을 통해 저마늄 나노 구조물을 형성하는 것이다.
- [6] 저마늄 나노입자의 합성법 중 상술한 물리적 방법과, 화학기상증착법 및 플라즈마 화학기상증착법과 같은 화학적 방법은 주로 나노결정 박막제조에 활용되어 왔으나, 기판과의 격자 상수 불일치(lattice mismatch)로 인해 제조

효율이 낮은 편이고, 증착 공정이 비교적 높은 온도인 300 °C 이상에서 이루어지는 단점이 있었다. 특히, 실리콘에 비해 매우 낮은 저마늄의 녹는점은 전술한 화학기상증착법을 이용하여 다량의 균일하면서 불순물이 함유되지 않은 순수한 저마늄 나노입자 형성을 매우 어렵게 한다.

[7] 또한, 화학적 방법 중의 졸-겔, 용매반응법의 경우는 저마늄 나노입자의 표면에 리간드가 형성되어 이를 제거하기 위하여 다단계의 후처리가 필요하며, 용액의 양을 늘리면서 대량합성에 적용시키는 한계가 있다.

[8] 한편, CO₂ 레이저 열분해 반응은 반응 가스의 압력, 시료의 온도, 시료에 제공되는 전압 등 실험 조건들이 다양하고 복잡하여 나노미터 크기의 저마늄 나노입자 크기를 제어하기가 힘들고, 반응물을 진공장치로 연결하여 유량을 조절하므로 반응하지 않고 흘러나가는 양이 많아 수득률이 매우 낮다는 단점이 존재하는 실정이었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명은 가스상의 테트라메틸저마늄의 레이저 광분해를 이용하여 고순도, 고수율로 단시간 내에 다량의 저마늄 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

과제 해결 수단

[10] 본 발명의 일 측면에 따르면, 테트라메틸저마늄 가스에 펄스 레이저를 조사하여 광분해 하는 단계를 포함하는 저마늄 나노입자의 제조방법이 제공된다.

[11] 또한, 상기 펄스 레이저의 펄스는 10 Hz일 수 있으며, 펄스 레이저의 파장은 1064 nm, 532 nm, 및 355 nm 로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[12] 그리고, 펄스 레이저는 ND-YAG 펄스 레이저일 수 있다.

[13] 아울러, 펄스 레이저 조사시간은 1 내지 3시간일 수 있고, 상기 테트라메틸저마늄의 증기압은 20 내지 30 torr 일 수 있다.

[14] 또한, 상기 광분해 단계는 15 내지 25 °C에서 행해질 수 있다.

[15] 그리고, 상기 저마늄 나노입자의 수득률은 70 내지 80 %일 수 있다.

[16] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기에 따라 제조된 저마늄 나노입자가 제공된다.

[17] 그리고, 상기 저마늄 나노입자는 단결정으로 평균직경이 9 nm 일 수 있다.

[18] 또한, 상기 저마늄 나노입자는 표면에 리간드가 없을 수 있다.

발명의 효과

[19] 본 발명에 따른 저마늄 나노입자의 제조방법은, 고에너지 펄스 레이저 조사를 통해 원자생성과 원자 응집과정을 동시에 일어나게 함으로써 저마늄 나노입자를 고순도로 대량 생산할 수 있다는 장점이 있다. 또한, 간단한 장치를 사용하여 고수율, 저비용으로 단시간 내에 나노입자를 생산할 수 있으며, 제조된 저마늄 나노입자는 리간드가 존재하지 않아 후처리 공정이 필요 없어

제조공정의 효율이 우수한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은, 본 발명에 따른 저마늄 나노입자 제조장치의 전체 구성도이다.
- [21] 도 2는, 본 발명에 따른 저마늄 나노입자 제조장치의 반응기의 모식도이다.
- [22] 도 3a는, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 저마늄 나노입자의 고분해능 투과 전자 현미경 사진이다.
- [23] 도 3b는, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 저마늄 나노입자의 고분해능 투과 전자 현미경 사진이다.
- [24] 도 3c는, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 저마늄 나노입자의 입경 분포를 나타낸 그래프이다.
- [25] 도 4는, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 저마늄 나노입자의 Energy dispersive X-ray fluorescence (EDX) 스펙트럼이다.
- [26] 도 5는, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 저마늄 나노입자의 X-선 회절 (Xray diffraction, XRD) 패턴 그래프이다.
- [27] 도 6은, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 저마늄 나노입자의 마이크로 라만 스펙트럼 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [28] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [29] 본 발명의 일 측면에 따르면, 테트라메틸저마늄 가스에 펄스 레이저를 조사하여 광분해 하는 단계를 포함하는 저마늄 나노입자의 제조방법이 제공된다.
- [30] 이하, 본 발명에 따른 가스상 분자의 레이저 광분해를 이용한 저마늄 나노입자의 제조방법에 관하여 상세히 설명한다.
- [31] 본 발명에 따르면, 저마늄 나노입자의 원료 가스로써 상온에서 증기압을 가지는 테트라메틸저마늄 가스와 같은 간단한 화합물이 사용 가능하다.
- [32] 또한, 상기 펄스 레이저의 펄스는 10 Hz일 수 있으며, 펄스 레이저의 파장은 근적외선(1064 nm), 가시광선(532 nm), 및 자외선(355 nm) 파장으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [33] 펄스레이저로 10 Hz 펄스를 내는 경우, 1064 nm 의 경우 펄스당 200 mJ을 얻을 수 있다. 또한, 1064 nm 기본 파장을 조합하여 만들 수 있는 532 nm 또는 355 nm 파장을 사용할 수도 있다. 그리고, 펄스 레이저는 ND-YAG 펄스 레이저일 수

있다.

[34] 아울러, 펄스 레이저 조사시간은 1 내지 3시간일 수 있고, 상기 테트라메틸저마늄의 증기압은 20 내지 30 torr 일 수 있다.

[35] 상기에서, 증기압이 30 torr를 초과할 경우 반응기 표면에 저마늄 나노입자가 과도하게 생성되면서 레이저 빛을 흡수하여 오히려 수득률이 떨어지고, 증기압이 20 torr 미만일 경우는 저마늄 나노입자 생성이 너무 느린 문제점이 발생하였다.

[36] 또한, 상기 광분해 단계는 상온인 15 내지 25 °C에서 행해질 수 있다.

[37] 한편, 상기 광분해 반응 시 반응식은 하기와 같이 표현되며 생성물은 저마늄 원자 및 알킬기이다. 알킬기는 안정한 메탄이나 에탄 등의 탄화수소 화합물로 생성되며, 저마늄 원자는 나노사이즈 입자로 응집된다.

[38] $\text{Ge(R)}_4 + h\nu \text{ (레이저)} \rightarrow \text{Ge} + 4\text{R}$ (R은 알킬기) [광분해]

[39] $n\text{Ge} \rightarrow \text{Ge}$ 나노입자 [저마늄 나노입자 생성]

[40] $4\text{R} \rightarrow \text{CH}_4, \text{CH}_3\text{-CH}_3, \text{CH}_2\text{=CH}_2$ 등 [탄화수소화합물 생성]

[41] 상기에서 저마늄 나노입자 생성 반응은 펄스 레이저가 가스에 조사되는 순간부터 이루어지며, 반응기로 파이렉스 용기를 사용하는 경우 나노입자 생성량을 직접 눈으로 확인할 수 있다.

[42] 그리고, 상기 저마늄 나노입자의 수득률은 70 내지 80 %일 수 있다.

[43] 도 1은 본 발명에 따른 저마늄 나노입자 제조장치의 전체 구성도로, 이러한 장치로 하기와 같이 저마늄 나노입자를 제조할 수 있다.

[44] 테트라메틸저마늄 액체를 저마늄 원료 용기(1)에 담고, 반응기(5)가 연결된 테플론으로 만든 진공 라인(2~4)에 연결하였다. 진공 라인(2)은 밸브(2), 압력게이지(3), 및 진공펌프(4)로 구성된다. 반응기(5)를 열린 상태에서 밸브(2)를 열고 반응기(5) 안의 공기를 진공펌프(4)로 빼내어 매우 낮은 압력으로 유지할 수 있다. 그 후, 밸브(2)를 모두 열어 진공상태를 유지한 후, 진공펌프(4)를 잠근 뒤, 즉시 액체질소로 얼린 테트라메틸저마늄 액체를 실온까지 올려 가스를 반응기(5)에 채운 다음, 측정한 압력이 20 내지 30 Torr가 되면 반응기(5) 및 저마늄 원료용기(1)의 밸브(2)를 잠그고 진공라인(2~4)의 진공펌프(4)로 가스를 제거할 수 있다. 그 후, 반응기(5)에 펄스 레이저(6)를 집광렌즈(7)를 통과하여 입사시켜 저마늄 나노입자를 얻을 수 있다.

[45] 그 후, 펄스 레이저 입사를 중단시키고 반응기(5)를 진공라인으로부터 분리하여, 반응기 안에 에탄올 등을 넣어 생성물을 분산한 후, 나노입자 분산 용액을 증발기를 이용하여 에탄올 등을 증발시키고 저마늄 나노입자를 수득할 수 있다.

[46] 아울러, 도 2는 본 발명에 따른 저마늄 나노입자의 제조에 사용할 수 있는 저마늄 나노입자 제조장치의 반응기의 모식도이다. 파이렉스로 만든 Erlenmeyer 플라스크를 개조한 반응용기(8)로써 입구부분에 규격화된 오링 파이렉스 조인트(9)를 접합하고, 측면에 테플론 재질로 된 코크를 이용한 진공밸브(12)를

접합하여 제작 하였다. 여기에 레이저용 광학 윈도우(10)를 클램프(11)로 고정시킬 수 있다.

[47] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기에 따라 제조된 저마늄 나노입자가 제공된다.

[48] 그리고, 상기 저마늄 나노입자는 단결정으로 직경이 3 내지 13 nm 에서 분포할 수 있으며, 평균 직경은 9 nm 일 수 있다.

[49] 또한, 상기 저마늄 나노입자는 졸-겔법, 용매열 반응법 등에서 나타나는 나노입자 표면의 리간드가 없어 후처리 공정이 별도로 필요하지 않다는 장점이 있다.

[50] 도 3a 및 3b는, 본 발명의 실시 예에 따라 제조된 저마늄 나노입자의 고분해능 투과 전자 현미경 이미지이다. 수득된 저마늄 나노입자의 입경이 3 내지 13 nm 분포를 가지며 평균값은 9 nm 이고, 저마늄이 큐빅 상의 결정임을 확인할 수 있었다. 결정면 (111) 사이의 간격이 3.2Å로써 벌크상의 저마늄 (Fd3m, a=5.6576 Å; JCPDS Card No. 04-0545)과 동일함을 알 수 있었다. 제한시야전자회절 (Selected Area Electron Diffraction) 모양을 통해서도 합성된 나노입자가 입방체의 단결정임을 확인할 수 있다.

[51] 도 4는, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 저마늄 나노입자의 Energy dispersive X-ray fluorescence (EDX) 스펙트럼으로, 생성물이 순수한 저마늄 성분임을 확인할 수 있었다.

[52] 도 5는, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 저마늄 나노입자의 X-선 회절 (Xray diffraction, XRD) 패턴 그래프이다. 그래프에서 볼 수 있듯이, 제조된 저마늄 나노입자는 결정성을 가진 나노입자로 생성된 것을 알 수 있었다. 이는 XRD 데이터 베이스인 JCPDS 번호 04-0545인 규빅상 저마늄과 피크가 일치하며, Aldrich 사에서 구매한 마이크로미터 이상 크기의 파우더의 데이터와도 일치함을 알 수 있었다.

[53] 도 6은, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 저마늄 나노입자의 마이크로 라만 스펙트럼 그래프로, 생성물이 저마늄임을 알 수 있다. 또한, Aldrich 사에서 구매한 마이크로미터 이상 크기의 파우더의 데이터와도 일치함을 알 수 있었다.

[54] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다

[55] 실시예 : 저마늄 나노입자의 제조

[56] 도 1은 본 발명에 따른 저마늄 나노입자 제조장치의 전체 구성도로, 이러한 장치로 하기와 같이 저마늄 나노입자를 제조하였다.

[57] 테트라메틸저마늄($\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$) 액체를 저마늄 원료 용기(1)에 담고, 반응기(5)가 연결된 테플론으로 만든 진공 라인(2~4)에 연결하였다. 반응기(5)를 액체질소(섭씨 -196)를 이용하여 얼린 상태에서 밸브(2)를 열고 반응기(5) 안의 공기를 진공펌프(4)로 빼내어 1 mTorr 이하 압력을 유지되게 하였다.

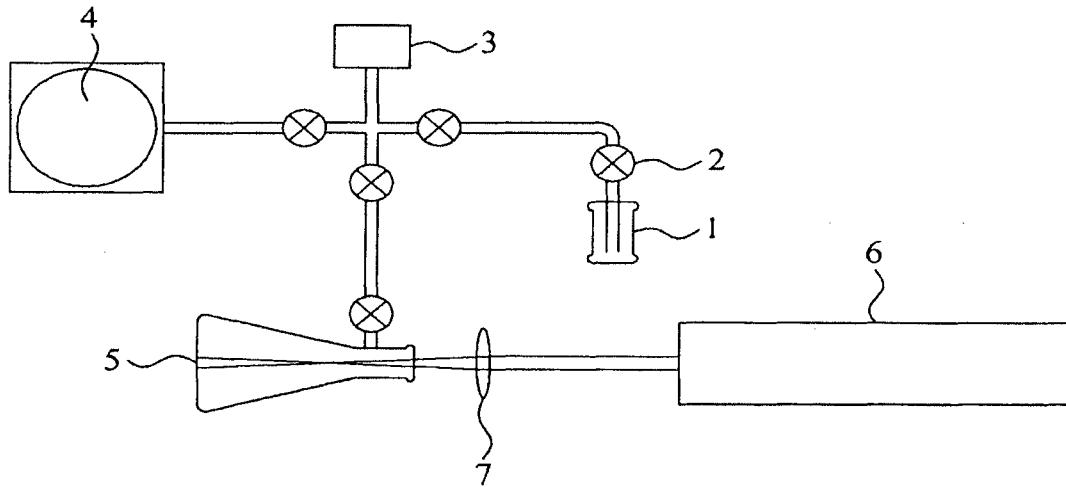
- [58] 그 후, 밸브(2)를 모두 열어 30분 이상 진공상태를 유지한 후, 진공펌프(4)를 잠근 뒤, 즉시 액체질소로 얼린 원료를 실온까지 올려 가스를 반응기(5)에 원료의 증기압을 채운 다음, 압력게이지(3)로 압력을 측정하였다.
- [59] 측정된 압력이 25 Torr가 되면 반응기(5) 및 저마늄 원료용기(1)의 밸브(2)를 잠그고 진공라인(2~4)의 진공펌프(4)로 가스를 제거하였다. 그 후, 반응기(5)에 펄스 레이저(6)를 집광렌즈(7)를 통과하여 3시간 동안 입사시켜 검은 갈색 파우더인 저마늄 나노입자를 얻을 수 있었다.
- [60] 펄스 레이저 입사를 중단시키고 반응기를 진공라인으로부터 분리하여, 반응기 안에 에탄올을 넣어 생성물을 분산한 후, 나노입자 분산 용액을 증발기를 이용하여 에탄올을 증발시키고 저마늄 나노입자를 수득하였다.
- [61] 상기에서 합성된 저마늄 나노입자의 양은 약 70 mg으로 확인되었으며, 이상 기체법칙 $PV = nRT$ 에 따라, $V = 1 \text{ L}$, $P = 25 \text{ Torr} = 0.033 \text{ atm}$, $R = 0.0821 \text{ atm L/mol K}$, $T = 298 \text{ K}$ 를 대입하면 사용한 반응물의 몰 수가 1.35 mmol 임을 알 수 있고, 합성된 저마늄 나노입자 70 mg은 0.97 (=70/원자량 (72.6 g))mmol 이므로, 수득률은 72 %가 됨을 알 수 있었다.
- [62] 상기와 같이 본 발명에 따른 저마늄 나노입자의 제조방법은, 고에너지 펄스 레이저 조사를 통해 원자생성과 원자 응집과정을 동시에 일어나게 함으로써 저마늄 나노입자를 고순도로 대량 생산할 수 있고, 간단한 장치를 사용하여 고수율, 저비용으로 단시간 내에 나노입자를 생산할 수 있으며, 제조된 저마늄 나노입자는 리간드가 존재하지 않아 후처리 공정이 필요 없어 제조공정의 효율이 우수한 효과가 있다는 것을 알 수 있었다.
- [63] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

청구범위

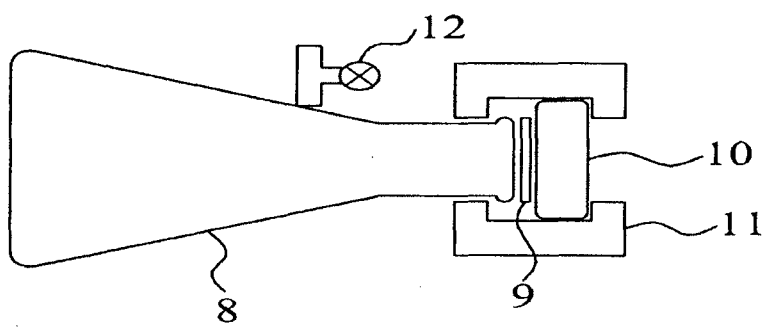
- [청구항 1] 테트라메틸저마늄 가스에 펄스 레이저를 조사하여 광분해 하는 단계를 포함하는 저마늄 나노입자의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 펄스 레이저의 펄스는 10 Hz인 저마늄 나노입자의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 펄스 레이저의 파장은 1064 nm, 532 nm, 및 355 nm 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 저마늄 나노입자의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 펄스 레이저는 ND-YAG 펄스 레이저인 저마늄 나노입자의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 펄스 레이저 조사시간은 1 내지 3시간인 저마늄 나노입자의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 테트라메틸저마늄의 증기압은 20 내지 30 torr 인 저마늄 나노입자의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 광분해 단계는 15 내지 25 °C에서 행해지는 저마늄 나노입자의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 저마늄 나노입자의 수득률은 70 내지 80 %인 저마늄 나노입자의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 저마늄 나노입자.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 저마늄 나노입자는 단결정으로 평균직경이 9 nm 인 저마늄 나노입자.
- [청구항 11] 제9항에 있어서, 상기 저마늄 나노입자는 표면에 리간드가 없는 저마늄 나노입자.

1/4

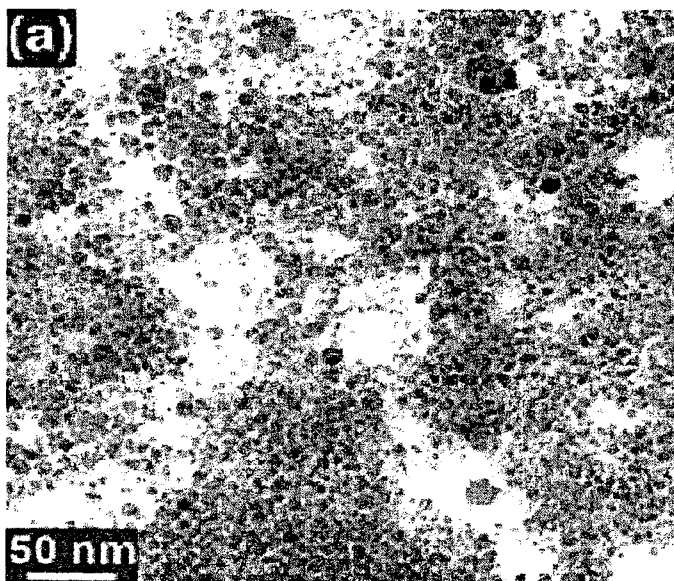
【Fig. 1】



【 Fig. 2】

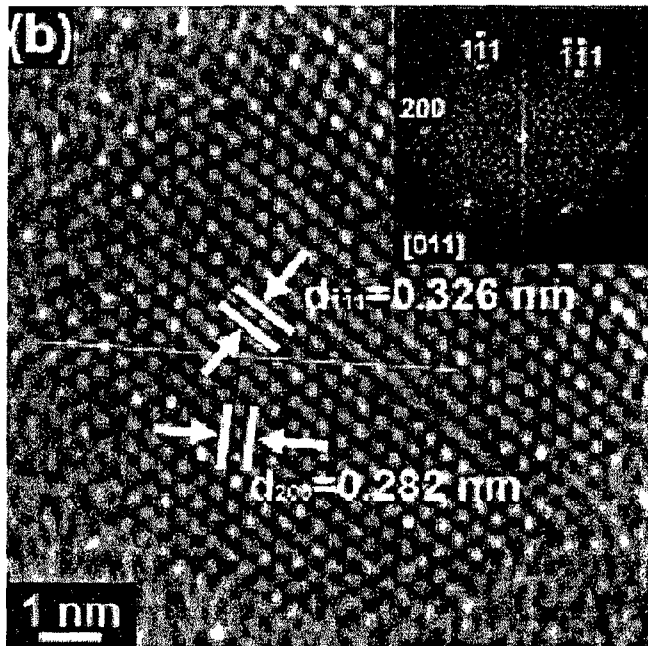


【Fig. 3a】

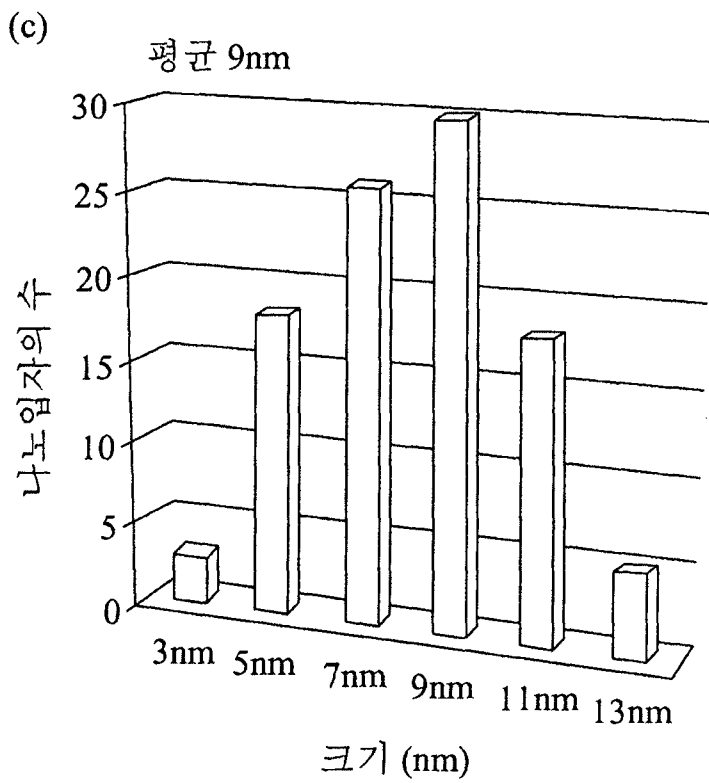


【Fig. 3b】

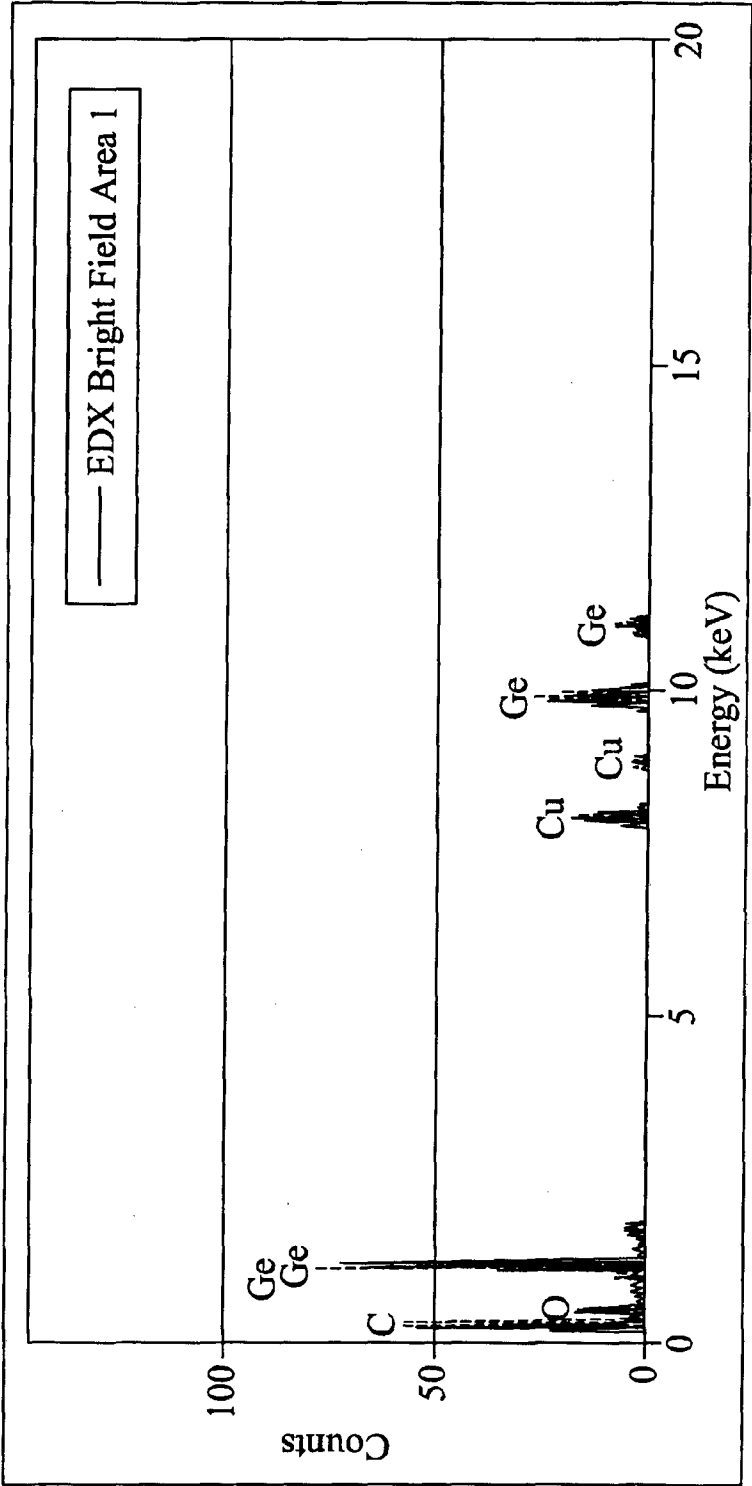
2/4



【Fig. 3c】

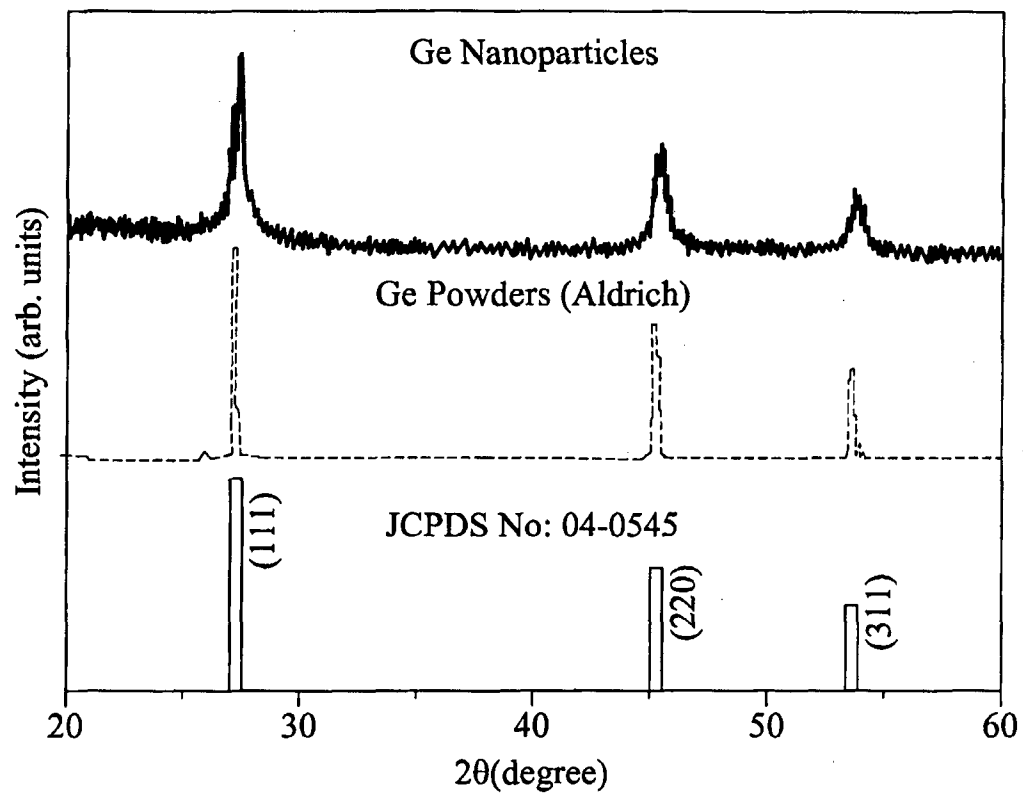


【Fig. 4】

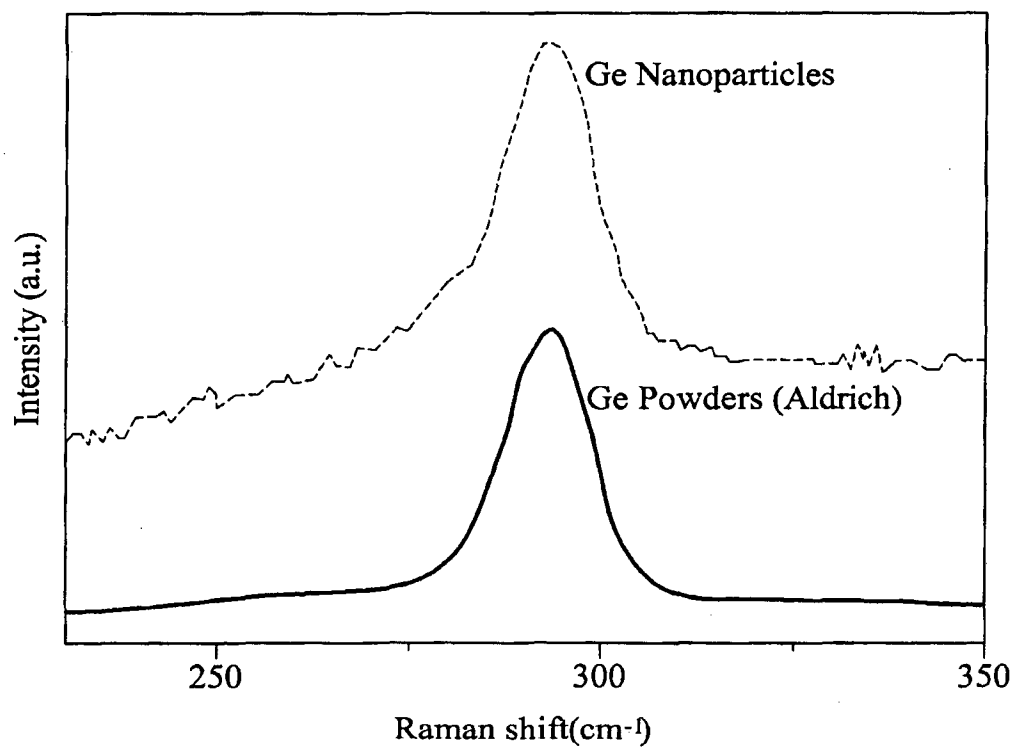


4/4

【Fig. 5】



【Fig. 6】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/005836**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B82B 3/00(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i, C22B 41/00(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B82B 3/00; C12B 15/00; B82Y 40/00; H01L 21/20; H01L 31/04; C01B 53/00; B82B 1/00; C22B 41/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: germanium;germanium; pulse laser; pulse laser

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 05850064 A (GOLDSTEIN, Avery Nathan) 15 December 1998	1,9-11
A	See abstract, column 4: lines 62-66, column 5: lines 27-30, column 8: lines 38-40, claim 16	2-8
Y	KR 10-2005-0104770 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF STANDARDS AND SCIENCE et al.) 03 November 2005	1,9-11
A	See claims 1, 5 and 6	2-8
A	KR 10-0840622 B1 (EWhA UNIVERSITY - INDUSTRY COLLABORATION FOUNDATION) 24 June 2008	1-11
A	See paragraphs 48, 74, claims 1, 2, 16 and 17	
A	JP 2012-059871 A (TOHOKU UNIV) 22 March 2012	1-11
A	See paragraphs 65, 69, claims 1, 2 and 5	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 OCTOBER 2013 (30.10.2013)

Date of mailing of the international search report

01 NOVEMBER 2013 (01.11.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/005836

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 05850064 A	15/12/1998	US 6268041 B1 WO 98-46799 A1	31/07/2001 22/10/1998
KR 10-2005-0104770 A	03/11/2005	US 2005-0247923 A1	10/11/2005
KR 10-0840622 B1	24/06/2008	NONE	
JP 2012-059871 A	22/03/2012	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B82B 3/00(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i, C22B 41/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B82B 3/00; C21B 15/00; B82Y 40/00; H01L 21/20; H01L 31/04; C01B 53/00; B82B 1/00; C22B 41/00 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 게르마늄;germanium;펄스레이저;pulse laser		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 05850064 A (GOLDSTEIN; AVERY NATHAN) 1998.12.15 초록, 컬럼 4: 라인 62-66, 컬럼 5: 라인 27-30, 컬럼 8: 라인 38-40, 청구항 16 참조	1,9-11
A		2-8
Y	KR 10-2005-0104770 A (한국표준과학연구원 외 2명) 2005.11.03 청구항 1, 5, 6 참조	1,9-11
A		2-8
A	KR 10-0840622 B1 (이화여자대학교 산학협력단) 2008.06.24 단락 48, 74, 청구항 1, 2, 16, 17 참조	1-11
A	JP 2012-059871 A (TOHOKU UNIV) 2012.03.22 단락 65, 69, 청구항 1, 2, 5 참조	1-11
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 10월 30일 (30.10.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 11월 01일 (01.11.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 정명주 전화번호 +82-42-481-5584 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 05850064 A	1998/12/15	US 6268041 B1 WO 98-46799 A1	2001/07/31 1998/10/22
KR 10-2005-0104770 A	2005/11/03	US 2005-0247923 A1	2005/11/10
KR 10-0840622 B1	2008/06/24	없음	
JP 2012-059871 A	2012/03/22	없음	