

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-504404

(P2015-504404A)

(43) 公表日 平成27年2月12日(2015.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C03B 19/10 (2006.01)	C03B 19/10	4G062
C03C 12/00 (2006.01)	C03C 12/00	4K029
C23C 14/00 (2006.01)	C23C 14/00 A	
C23C 14/08 (2006.01)	C23C 14/08 K	
H05H 1/26 (2006.01)	H05H 1/26	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-536969 (P2014-536969)
 (86) (22) 出願日 平成24年6月8日 (2012.6.8)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年4月21日 (2014.4.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2012/004547
 (87) 国際公開番号 W02013/058458
 (87) 国際公開日 平成25年4月25日 (2013.4.25)
 (31) 優先権主張番号 10-2011-0107326
 (32) 優先日 平成23年10月20日 (2011.10.20)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 514100728
 イナーインダストリー パートナーシップ
 インスティテュート
 大韓民国, 402-752 インチョン,
 ナム-グ, イナーロ, 100, イナ ユニ
 バーシティ (ヨンヒョンードン)
 (74) 代理人 110000338
 特許業務法人HARAKENZO WOR
 LD PATENT & TRADEMA
 RK
 (72) 発明者 キム, ヒョン スン
 大韓民国, 135-970 ソウル, カン
 ナム-グ, テチ 2-ドン, ウンマ アパ
 ートメント 30-509

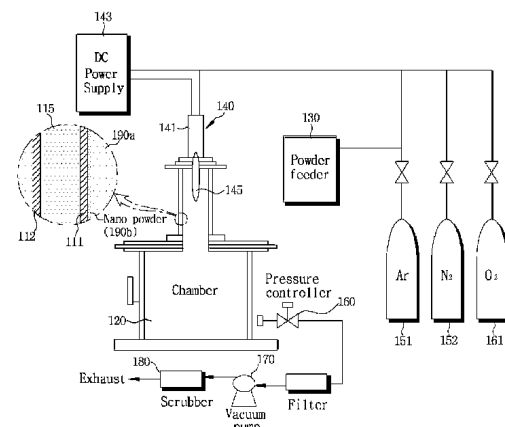
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低融点ナノガラス粉末の製造方法および製造装置

(57) 【要約】

本発明は、ナノガラス粉末の製造方法および製造装置に関し、直流電源による熱プラズマを用いることにより、既存の鉛 (Pb) に代わって、ビスマス (Bi) を主成分とするビスマス系ナノガラス粉末を、低い焼成温度ではいうまでもなく、安価で迅速、かつ環境汚染のおそれがないように製造することができるようにする。

かかる本発明は、ビスマス (Bi) を主成分とするマイクロサイズのビスマス系の低融点ガラス粉末前駆体を設けるステップと；ガラス粉末前駆体を、プラズマ処理装置の反応管の内部に注入するステップと；反応管の内部に注入されるガラス粉末前駆体に、直流電源による熱プラズマを加え、ガラス粉末前駆体を気化させるステップと；ガラス粉末前駆体が気化されて生成された気体を急冷させ、ナノサイズを有するナノガラス粉末を生成するステップと；を含む。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ビスマス (Bi) を主成分とするマイクロサイズのビスマス系の低融点ガラス粉末前駆体を設けるステップと；

前記ガラス粉末前駆体を、プラズマ処理装置の反応管の内部に注入するステップと；

前記反応管の内部に注入されるガラス粉末前駆体に、直流電源による熱プラズマを加え、前記ガラス粉末前駆体を気化させるステップと；

前記ガラス粉末前駆体が気化されて生成された気体を急冷させ、ナノサイズを有するナノガラス粉末を生成するステップと；を含むナノガラス粉末の製造方法。

【請求項 2】

前記熱プラズマを発生させるために印加する電力は、 $6 \sim 15 \text{ kW}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のナノガラス粉末の製造方法。

【請求項 3】

前記生成されたナノガラス粉末が還元され結晶化されないように抑制し、非晶質構造を保存する補助ガスを、前記反応管の内部に選択的に注入することを特徴とする請求項 1 に記載のナノガラス粉末の製造方法。

【請求項 4】

前記補助ガスは、酸素ガスであることを特徴とする請求項 3 に記載のナノガラス粉末の製造方法。

【請求項 5】

前記ガラス粉末前駆体は、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ホウ素 (B_2O_3) を含み、 RO (R は、アルカリ土金属) および MO (M は、遷移金属) のうち、少なくとも 1 種の成分をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のナノガラス粉末の製造方法。

【請求項 6】

前記反応管は、水冷式二重管に製作され、その内壁に、前記の気化されたガラス粉末前駆体の気体が接触して、急冷され、固形化されたナノガラス粉末が形成されるようにすることを特徴とする請求項 1 に記載のナノガラス粉末の製造方法。

【請求項 7】

前記熱プラズマを生成するためのプラズマ生成ガスとしてアルゴンガスを使用し、前記アルゴンガスの一部は、前記ガラス粉末前駆体を前記反応管に運搬するための運搬ガスとして使用することを特徴とする請求項 1 に記載のナノガラス粉末の製造方法。

【請求項 8】

前記アルゴンガスに窒素ガスを混合して使用することを特徴とする請求項 7 に記載のナノガラス粉末の製造方法。

【請求項 9】

前記生成されるナノガラス粉末のサイズは、 $10 \sim 60 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のナノガラス粉末の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 から請求項 9 のいずれか一項に記載の製造方法により製造されることを特徴とするナノガラス粉末。

【請求項 11】

内壁の表面を低温に維持することができるよう冷却機能を有する反応管と；

前記反応管に連設されるプロセスチャンバと；

前記反応管に連結され、その内部に、原料となるガラス粉末前駆体を供給するパウダー供給器と；

前記反応管の内部に供給され注入された原料に、熱プラズマを加えて気化させる熱プラズマ発生器と；を含み、

前記パウダー供給器が供給する原料は、ビスマス (Bi) を主成分とするマイクロサイズのビスマス系のガラス粉末前駆体であり、前記ガラス粉末前駆体は、熱プラズマにより

10

20

30

40

50

気体状態に気化された後、前記反応管の内壁に接触して、急冷され、固形化されたナノサイズのナノガラス粉末が生成されるようにすることを特徴とするナノガラス粉末の製造装置。

【請求項 1 2】

前記熱プラズマ発生器は、直流電源を使用することを特徴とする請求項 1 1 に記載のナノガラス粉末の製造装置。

【請求項 1 3】

前記熱プラズマを発生させるために印加する電力は、6 ~ 15 kWであることを特徴とする請求項 1 2 に記載のナノガラス粉末の製造装置。

【請求項 1 4】

前記ガラス粉末前駆体は、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ホウ素 (B_2O_3) を含み、RO (R は、アルカリ土金属) および MO (M は、遷移金属) のうち、少なくとも 1 種の成分をさらに含むことを特徴とする請求項 1 1 に記載のナノガラス粉末の製造装置。

【請求項 1 5】

前記生成されたナノガラス粉末が還元され結晶化されないように抑制し、非晶質構造を保存する補助ガスを、前記反応管に選択的に供給することができるようにする補助ガス供給器をさらに含むことを特徴とする請求項 1 1 に記載のナノガラス粉末の製造装置。

【請求項 1 6】

前記補助ガスは、酸素ガスであることを特徴とする請求項 1 5 に記載のナノガラス粉末の製造装置。

【請求項 1 7】

前記反応管は、前記冷却機能を有するため、内部に冷却水を循環させる水冷式二重管であることを特徴とする請求項 1 1 に記載のナノガラス粉末の製造装置。

【請求項 1 8】

一部は、前記熱プラズマを生成するためのプラズマ生成ガスとして使用し、一部は、前記ガラス粉末前駆体を運搬するための運搬ガスとして使用することができるように、前記熱プラズマ発生器およびパウダー供給器にそれぞれアルゴンガスを供給するアルゴンガス供給器を備えることを特徴とする請求項 1 1 に記載のナノガラス粉末の製造装置。

【請求項 1 9】

前記アルゴンガスに窒素ガスを混合して使用することができるように、窒素ガス供給器をさらに備えることを特徴とする請求項 1 8 に記載のナノガラス粉末の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノガラス粉末の製造方法および製造装置に関し、特に、直流電源による熱プラズマを用いることにより、既存の鉛 (Pb) に代わって、ビスマス (Bi) を主成分とするビスマス系ナノガラス粉末を、低い焼成温度で、安価で迅速、かつ環境汚染のおそれがないように製造できるようにした低融点ナノガラス粉末の製造方法および製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

一般的に、ナノ素材は、金属、セラミック高分子、生体物質などの特定物質の領域に限せず、様々な形態、物性を有しており、NT に直接・間接的に影響する媒体に該当する。ナノ粉末は、大別して、電子・光電子・磁気分野、バイオメディカル・医薬・化粧品分野、エネルギー・触媒・構造体などの産業分野への幅広い応用が期待されつつある。

【0003】

なお、様々な素材のうち、ガラス粉末は、電子およびエネルギー分野など、様々な産業において現在まで多用されており、適用分野により、その組成およびサイズは極めて多様である。たとえば、既存のブラウン管テレビを代替しながら、LCD TV とともに急

10

20

30

40

50

速に成長した P D P T V の隔壁、電極など、各種部品の素材などに活用されてきており、シリコン太陽電池の電極用焼結添加剤としても使用されている。現在までは、マイクロサイズのガラス粉末がよく使用されてきたが、電気・電子製品の小型化、および高効率、高性能化のためには、今後、ナノサイズを有するガラス粉末の開発が必要となる。とりわけ、低融点ガラスとは、作業温度が 500 以下のガラスをいい、電子製品の機能性部品の素材、および封着剤として使用されてきている。代表的な低融点ガラスとしては、鉛 (P b) 系ガラスがあるが、環境汚染問題による R o H S 認証によって使用が厳しく規制され、その代替物質として、B i 系のガラス組成の開発が活発に進行されてきている実情にある。

【0004】

このようなガラス粉末の製造工程は、伝統的にウェット工程とドライ工程とに分けられ、基本的には、原料の組成比を決め、その原料を測量して均一に混合し、混合した原料を溶融温度以上で加熱してガラス溶融物を作った後、該溶融物を急冷させ、小さなカレット (cullet) に作り、粉碎工程を行う。そうすると、数 mm ~ 数百 μ m サイズの粉末が得られる。このような粉碎工程は、ボールミールによってよく行われるが、ここで得た数 mm ~ 数百 μ m サイズの粉末を再度粉碎し、10 μ m 以内のサイズを有する粉末を得ることができる。

【0005】

ここで、ウェットミーリングの場合、粉碎効率はよいが、フリットの表面に異物や溶媒成分の残留により汚染に露出されるという短所があり、ドライミーリングの場合、ウェットミーリングの持つ問題点がないため、素材の産業において好まれているが、最初の設備構築の際、投資費用が多額であり、粉末の粒度のサイズを 1 μ m 以下に下げることが困難となるという不都合があった。

【0006】

一方、近年、プラズマを用いてナノガラス粉末を製造する技術が紹介されもした。このように、プラズマを用いてナノガラス粉末を製造する技術は、ドライで比較的簡易に球形のナノ粉末を大量に得ることができるのみならず、汚染の問題がないことが、大きな長所である。熱プラズマ工程についてさらに見てみると、プラズマ発生源により、直流または交流を用いる非移送式アーク (non-transferred arc) と移送式アーク (transferred arc) とを用いることができ、プラズマ発生ガスとしては、アルゴンまたは窒素ガスが主に用いられる。原料は、固体、液体、気体の形態でプラズマ中に注入され、プラズマの高温により瞬時に加熱され、溶融、蒸発過程を経た後、反応管を通りつつ、急な温度勾配により極めて速く冷却され、球形のナノ粉末を得ることができる。今、公知となっている技術として、韓国出願公開第 10 - 2009 - 0067830 号 (特許文献 1) には、R F 熱プラズマ工程を用い、B i₂O₃ および P b O が含有されない B a O 系誘電体用ナノガラス粉末を製造する技術が紹介されている。また、韓国出願公開第 10 - 2009 - 0075100 号 (特許文献 2) において、R F プラズマ工程を用い、S i O₂ を主成分とする比較的高融点のボロシリケート・ナノガラス粉末の製造工程が紹介されたこともある。

【0007】

このように、熱プラズマ工程を用い、ナノ粉末を大量、かつ連続的に比較的容易に得ることはできるが、それだけ多くの工程変数により、正確な工程変数を決めることが困難である。そのうち、組成の種類によっても工程条件が異なることがあり、工程前後の組成、および含量の変化の定量的な比較分析が重要だという点も求められた。

【0008】

しかも、既存の代表的な低融点ガラス粉末の組成物である P b O 系を代替することができる組成物として近年に注目されつつある B i 系ナノガラス粉末の製造技術は、まだ紹介されることがないので、これについて技術の開発が必要になった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

10

20

30

40

50

【特許文献 1】韓国出願公開第 10 - 2009 - 0067830 号

【特許文献 2】韓国出願公開第 10 - 2009 - 0075100 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

そこで、本発明は、上記のような従来の諸問題点を解決するためになされたものであって、本発明の目的は、直流電源による熱プラズマを用い、ビスマス (Bi) を主成分とするビスマス系ナノガラス粉末を製造することができるようにするナノガラス粉末の製造方法および製造装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

【0011】

上記のような目的を達成するために、本発明の技術的思想によるナノガラス粉末の製造方法は、ビスマス (Bi) を主成分とするマイクロサイズのビスマス系の低融点ガラス粉末前駆体を設けるステップと；前記ガラス粉末前駆体を、プラズマ処理装置の反応管の内部に注入するステップと；前記反応管の内部に注入されるガラス粉末前駆体に、直流電源による熱プラズマを加え、前記ガラス粉末前駆体を気化させるステップと；前記ガラス粉末前駆体が気化されて生成された気体を急冷させ、ナノサイズを有するナノガラス粉末を生成するステップと；を含むことを、その技術的構成上の特徴とする。

【0012】

ここで、前記熱プラズマを発生させるために印加する電力は、6 ~ 15 kW であることを特徴とする。

20

【0013】

また、前記の生成されたナノガラス粉末が還元され結晶化されないように抑制し、非晶質構造を保存する補助ガスを、前記反応管の内部に選択的に注入することを特徴とする。

【0014】

さらに、前記補助ガスは、酸素ガスであることを特徴とする。

【0015】

また、前記ガラス粉末前駆体は、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ホウ素 (B_2O_3)、RO、MOを含むことを特徴とする。

【0016】

30

さらに、前記反応管は、水冷式二重管に製作され、その内壁に、前記気化されたガラス粉末前駆体の気体が接触して、急冷され、固形化されたナノガラス粉末が形成されるようにすることを特徴とする。

【0017】

また、前記熱プラズマを生成するためのプラズマ生成ガスとしてアルゴンガスを使用し、前記アルゴンガスの一部は、前記ガラス粉末前駆体を前記反応管に運搬するための運搬ガスとして使用することを特徴とする。

【0018】

さらに、前記アルゴンガスに窒素ガスを混合して使用することを特徴とする。

【0019】

40

また、前記生成されるナノガラス粉末のサイズは、10 ~ 60 nm であることを特徴とする。

【0020】

なお、本発明によるナノガラス粉末の製造装置は、内壁の表面を低温に維持することができるように冷却機能を有する反応管と；前記反応管に連設されるプロセスチャンバと；前記反応管に連結され、その内部に、原料となるガラス粉末前駆体を供給するパウダー供給器と；前記反応管の内部に供給され注入された原料に、熱プラズマを加えて気化させる熱プラズマ発生器と；を含み、前記パウダー供給器が供給する原料は、ビスマス (Bi) を主成分とするマイクロサイズのビスマス系のガラス粉末前駆体であり、前記ガラス粉末前駆体は、熱プラズマにより気体状態に気化された後、前記反応管の内壁に接触して、急

50

冷され、固形化されたナノサイズのナノガラス粉末が生成されるようにすることを、その技術的構成上の特徴とする。

【0021】

ここで、前記熱プラズマ発生器は、直流電源を使用することを特徴とする。

【0022】

また、前記熱プラズマを発生させるために印加する電力は、6～15kwであることを特徴とする。

【0023】

さらに、前記ガラス粉末前駆体は、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化ホウ素(B_2O_3)、RO、MOを成分として含むことを特徴とする。

10

【0024】

また、前記生成されたナノガラス粉末が還元され結晶化されないように抑制し、非晶質構造を保存する補助ガスを、前記反応管に選択的に供給することができるようにする補助ガス供給器をさらに含むことを特徴とする。

【0025】

さらに、前記補助ガスは、酸素ガスであることを特徴とする。

【0026】

また、前記反応管は、前記冷却機能を有するため、内部に冷却水を循環させる水冷式二重管であることを特徴とする。

20

【0027】

さらに、一部は、前記熱プラズマを生成するためのプラズマ生成ガスとして使用し、一部は、前記ガラス粉末前駆体を運搬するための運搬ガスとして使用することができるように、前記熱プラズマ発生器およびパウダー供給器にそれぞれアルゴンガスを供給するアルゴンガス供給器を備えることを特徴とする。

【0028】

また、前記アルゴンガスに窒素ガスを混合して使用することができるように、窒素ガス供給器をさらに備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0029】

本発明によるナノガラス粉末の製造方法および製造装置は、直流電源による熱プラズマを用いることにより、既存の鉛(Pb)に代わって、ビスマス(Bi)を主成分とするビスマス系のナノガラス粉末を、低い焼成温度で、安価で迅速、かつ環境汚染のおそれがないように製造することができる。

30

【0030】

また、本発明は、生成されるナノガラス粉末が、低い焼成温度のみならず、気孔度を減らすことができるので、均質で、かつさらに薄い膜を形成することができる。よって、シリコン太陽電池の電極用焼結添加剤、ディスプレイ電極の厚膜製造用ペースト、誘電体、またはインキジェットプリンティングインキの添加剤として使用することができ、PDP、OLED、燃料感応太陽電池(DSSC)などの封着剤としても使用することができる。

40

【0031】

さらに、本発明は、生成されるナノガラス粉末の組成が、原料として使用されるマイクロサイズのビスマス系の低融点粉末前駆体の組成に比べて、ほとんど変わらない程度に安定するので、所望の高品質な製品を得ることができる。

【0032】

また、本発明は、プラズマ生成ガスとして使用される不活性ガスを、ガラス粉末前駆体を運搬する運搬ガスとしても活用することにより、全体としての構成を簡易にすることができる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 3 3 】

【図 1】図 1 は、本発明の実施例によるナノガラス粉末の製造装置の構成を説明する構成図である。

【図 2】図 2 は、本発明の実施例によるナノガラス粉末の製造方法を説明する流れ図である。

【図 3】図 3 は、本発明の変形実施例によるナノガラス粉末の製造方法を説明する流れ図である。

【図 4】図 4 は、本発明において、ナノガラス粉末の製造のための原料として使用されるマイクロサイズのビスマス系のガラス粉末前駆体の S E M 写真である。

【図 5】図 5 は、本発明の実施例によるナノガラス粉末の製造方法によって製造した球形のナノガラス粉末の S E M 写真である。

10

【図 6】図 6 は、本発明の実施例によるナノガラス粉末の製造方法によって製造した球形のナノガラス粉末の S E M 写真である。

【図 7】図 7 は、本発明の実施例によるナノガラス粉末の製造方法において、プラズマ生成ガスおよび補助ガスの種類によって製造されるナノ粉末の X 線回折図である。

【図 8】図 8 は、本発明の実施例によるナノガラス粉末の製造方法において、I C P - O E S 分析により得た工程前後の粉末の組成変化を示す表である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 4 】

以下、上記のような本発明の技術的思想による実施例を、添付図面を参照して具体的に説明する。

20

【 0 0 3 5 】

本発明は、直流電源による熱プラズマを用いることにより、既存の鉛 (P b) に代わって、ビスマス (B i) を主成分とするビスマス系のナノガラス粉末を、低い焼成温度で生成することができることはいうまでもなく、安価で迅速、かつ環境汚染のおそれがないように製造することができるように構成される。

【 0 0 3 6 】

また、本発明は、補助ガスを選択的に使用することで生成されるビスマス系のナノガラス粉末を、結晶化するか、または、非晶質構造を有するようにするかを択一することができるように構成される。

30

【 0 0 3 7 】

以下、本発明の実施例によるナノガラス粉末の製造装置の構成について説明する。

【 0 0 3 8 】

図 1 は、本発明の実施例によるナノガラス粉末の製造装置の構成を説明する概略構成図である。

【 0 0 3 9 】

図示したように、本発明の実施例によるナノガラス粉末の製造装置は、反応管 1 1 0、プロセスチャンバ 1 2 0、パウダー供給器 1 3 0、熱プラズマ発生器 1 4 0、および補助ガス供給器 1 6 1 を基本的な構成要素として構成される。このような構成を有する本発明の製造装置は、低い焼成温度に適合した直流電源を使用しながら、原料として、ビスマス (B i) を主成分とするマイクロサイズのビスマス系のガラス粉末前駆体を気体状態に気化させた後、急冷させることにより、ナノサイズを有するガラス粉末を容易に生成する。

40

【 0 0 4 0 】

以下、上記各構成要素を中心に、本発明の実施例によるナノガラス粉末の製造装置の構成について、より詳述する。

【 0 0 4 1 】

まず、前記反応管 1 1 0 は、熱プラズマにより気化されたガラス粉末前駆体の気体を急冷させて固形化する役割を行う。このため、前記反応管 1 1 0 は、相互離隔した内壁 1 1 1 と外壁 1 1 2 との二重管であり、その離隔した空間を介して新鮮な冷却水 1 1 5 が供給され、循環させることができる水冷式構造を有する。これにより、前記反応管 1 1 0 の内

50

部において、プラズマ熱により急速気化されたガラス粉末前駆体の気体が、前記反応管 110 の内壁 111 の表面に接触する瞬間に急冷して固形化され、ナノサイズを有するナノガラス粉末の形態に蒸着される。図 1 の拡大部では、気化されたガラス粉末前駆体の気体 190a と、前記反応管 110 の内壁に固形化され蒸着されているナノガラス粉末 190b とが示されている。

【0042】

また、前記反応管 110 は、前記プロセスチャンバ 120 に比べて、相対的に小さな体積を有するように形成されるが、これは、内部空間を狭めることにより、ガラス粉末前駆体が、熱プラズマにより気化された直後、他のところに拡散されず前記反応管 110 の内壁 111 に向かって拡散され、できれば多くの量が接触することができるようにするためである。

10

【0043】

前記プロセスチャンバ 120 は、前記反応管 110 の下側に連設され、前記反応管 110 でナノガラス粉末を生成する過程において発生する反応副産物が外部に排出される前に、一時的に捕集する臨時貯蔵所の役割を行う。このため、前記プロセスチャンバ 120 は、その内部の圧力を真空引きするための真空ポンプ 170 (Vacuum pump)、および、前記プロセスチャンバ 120 から排出される反応副産物を浄化させた後、大気に放出するスクラバー 180 (Scrubber) に連結される。また、前記真空ポンプ 170 により造成されるプロセスチャンバ 120 の圧力を調節するために、圧力調節器 160 (Pressure controller) が設けられる。

20

【0044】

前記パウダー供給器 130 は、前記反応管 110 に連結され、その内部に、原料となるマイクロサイズのビスマス系のガラス粉末前駆体を注入する。ここで、前記パウダー供給器 130 は、アルゴンガス供給器 151 に連結され、アルゴンガスを、ガラス粉末前駆体を運搬する運搬ガスとして用いる。また、前記パウダー供給器 130 で供給するガラス粉末前駆体は、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ホウ素 (B_2O_3)、RO、MO からなる 5 成分系の粉末である (ただし、RO において、R は、アルカリ土金属を表し、MO において、M は、遷移金属を表す)。原料として使用される前記マイクロサイズのビスマス系のガラス粉末前駆体を設けるためには、現在商用中の製品を簡易に購入すればよい。

30

【0045】

前記熱プラズマ発生器 140 は、前記反応管 110 の内部に注入される原料に、熱プラズマを加え、瞬時に気化させる役割を行う。このため、前記熱プラズマ発生器 140 は、前記反応管 110 に設けられ、熱プラズマ炎 145 を発生するプラズマトーチ 141 (Plasma torch) と、前記プラズマトーチ 141 に直流電源を印加する直流パワーサプライ 143 (DC Power supply) とを含む。これにより、前記直流パワーサプライ 143 は、必要とする 6 ~ 15 kW の電力を前記プラズマトーチ 141 に印加し、前記プラズマトーチ 141 は、前記直流パワーサプライ 143 から電源が印加され、5000 ~ 10000 K の温度に達する熱プラズマ炎 145 を、反応管 110 の内部に発生させることができる。

40

【0046】

このように、本発明は、直流パワーサプライ 143 により発生する DC 熱プラズマを用いてなるが、これは、電磁波 (RF) プラズマ装置に比べて、工程コストが安価で、かつ、環境汚染を誘発する要素を発生しないため、親環境工程を可能にするという長所がある。

【0047】

前記補助ガス供給器 161 は、前記反応管 110 に連結され、前記反応管 110 の内部に酸素ガスを選択的に注入する。前記補助ガス供給器 161 が前記反応管 110 に選択的に注入する酸素ガスは、前記反応管 110 の内壁 111 で生成されるナノ粉末が還元され結晶化されないように抑制することにより、非晶質構造を有するように保存する。よって、前記反応管 110 の内壁 111 でナノ粉末が生成されるとき、前記補助ガス供給器 16

50

1 が前記反応管 110 の内部に酸素ガスを注入すれば、非晶質のナノ粉末を得る反面、酸素ガスを注入しないと、非晶質のナノ粉末に代わって、結晶相のナノ粉末が得られる。

【0048】

なお、説明しない窒素ガス供給器 152 の場合、前記反応管 110 およびパウダー供給器 130 に窒素ガスを供給する役割を行い、前記窒素ガス供給器 152 で供給される窒素ガスは、アルゴンガス供給器 151 で供給されるアルゴンガスと混合され、プラズマ生成ガスおよび運搬ガスの用途として使用される。

【0049】

次いで、添付の図 2 を参照して、本発明の実施例によるナノガラス粉末の製造方法について説明する。ただし、図 2 は、本発明の実施例によるナノガラス粉末の製造方法を説明するための流れ図である。

10

【0050】

図示したように、本発明の実施例によるナノガラス粉末の製造方法は、ガラス粉末前駆体を設けるステップ S11 と、前駆体の反応管注入ステップ S12 と、熱プラズマによる前駆体の気化ステップ S13 と、前駆体の急冷ステップ S14 と、酸素ガス注入ステップ S15 と、非晶質のナノガラス粉末の捕集ステップ S16 とを含む。

【0051】

前記ガラス粉末前駆体を設けるステップ S11 では、ビスマス (Bi) を主成分とするマイクロサイズのビスマス系の低融点ガラス粉末前駆体を設ける。ここで、必要とする前記ガラス粉末前駆体は、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ホウ素 (B_2O_3)、RO、MO からなる 5 成分系の粉末であり (ただし、RO において、R は、アルカリ土金属を表し、MO において、M は、遷移金属を表す)、マイクロサイズを有するものは、ナノサイズのガラス粉末前駆体に比べ、比較的安く市中で購入することができるので、別途の製造過程を経ることなく、商用中の製品を簡易に購入すればよい。

20

【0052】

その後、前記前駆体の反応管注入ステップ S12 では、前記ガラス粉末前駆体をプラズマ処理装置の反応管 110 の内部に注入する。このため、前記パウダー供給器 130 が、アルゴンガスを運搬ガスとして用い、前段階で設けられたガラス粉末前駆体を前記反応管 110 に供給する。前記アルゴンガスは、不活性気体であって、反応に直接的な影響を与えないので、前記ガラス粉末前駆体の円滑な投入のために、運搬ガスとして使用される。また、前記運搬ガスとしては、アルゴンガスを代替するか、あるいは、部分的に混合する方式で、窒素ガスや他の不活性ガスをを用いることもできる。

30

【0053】

その後、前記熱プラズマによる前駆体の気化ステップ S13 では、前記反応管 110 の内部に注入されるガラス粉末前駆体に、高温の熱プラズマを加え、前記ガラス粉末前駆体を気化させる。このため、熱プラズマ発生器 140 が使用されるが、前記熱プラズマ発生器 140 の直流パワーサプライ 143 は、6 ~ 15 kW の電力をプラズマトーチ 141 に印加し、前記プラズマトーチ 141 は、前記直流パワーサプライ 143 から電源が印加され、5000 ~ 10000 K の温度に達する熱プラズマ炎 145 を、反応管 110 の内部に発生させる。この際に発生した熱プラズマ炎 145 により、前記ガラス粉末前駆体は、瞬時に溶融を経て気化され、気体状態に変化される。

40

【0054】

その後、前記前駆体の急冷ステップ S14 では、前記ガラス粉末前駆体が気化されて生成された気体を急冷させ、ナノサイズを有するナノガラス粉末を生成する。この過程において、内壁 111 と外壁 112 との間の隔離した空間に、新鮮な冷却水 115 が供給され循環させながら、前記内壁 111 を低温状態に維持する反応管 110 の水冷式構造が用いられる。すなわち、高温の熱プラズマにより気化されたガラス粉末前駆体の気体は、前記反応管 110 の内部空間で拡散され、大部分が前記反応管 110 の内壁 111 に接触するが、この際、ガラス粉末前駆体の気体は、低温の反応管 110 の内壁 111 に接触する瞬

50

間に急冷して固形化され、膜質化して蒸着される。これにより、ナノサイズを有するナノガラス粉末が、前記反応管 110 の内壁 111 に蒸着された形態に生成される。

【0055】

この際、生成されたナノガラス粉末を走査電子顕微鏡で観察してみると、そのサイズが 10 ~ 60 nm の範囲に亘って球形のナノガラス粉末が生成されたことが認められる。また、誘導結合プラズマ分光光度計 (ICP-OES) 分析でプラズマ処理前と後の組成の変化をみると、0.5 % 以内となり、原料として使用されるマイクロサイズのガラス粉末前駆体と、新たに生成されるナノガラス粉末との組成が、ほとんど変化がないことが認められる。

【0056】

前記前駆体の急冷ステップ S14 と同時に、酸素ガス注入ステップ S15 が進行される。前記酸素ガス注入ステップ S15 では、補助ガス供給器 161 により、補助ガスである酸素ガスを、前記反応管 110 に供給する。前記酸素ガスは、前記反応管 110 の内壁 111 で生成されたナノガラス粉末が還元され結晶化されないように抑制することにより、非晶質構造を有するように保存する。

【0057】

その後、非晶質のナノガラス粉末の捕集ステップ S16 では、全工程を終了した後、前記反応管 110 の内壁 111 に蒸着された固形のナノガラス粉末を捕集する。この際、前記反応管 110 の下部に連通されるプロセスチャンバ 120 内にも粉末が少量存在するものの、前記粉末は、未反応物、または、大きかったり小さかったりし、かつ、不規則な形態の粉末である。このように不規則な形態の粉末は、気化されたガラス粉末前駆体の気体が、反応管 110 で核生成した後、プロセスチャンバ 120 に移動する過程において成長するものであり、捕集の対象ではない。

【0058】

〔実験例 1：直流熱プラズマ装置を用いるナノガラス粉末の製造〕

図 1 に示される本発明の実施例によるナノガラス粉末の製造装置を用いて、ナノガラス粉末を製造した。

【0059】

このとき、全工程が 760 Torr の常圧で進行され、熱プラズマ炎 145 を発生させるために直流パワーサプライ 143 がプラズマトーチ 141 に印加する電力は 6 kW、電流は 300 A であった。また、プラズマ生成ガスおよび運搬ガスの役割を行えるように、アルゴンガスを 15 L/min の流量で一定に注入した。そして、反応管 110 の内部に、酸素ガスを 0.5 L/min の流量で供給した。

【0060】

なお、運転条件に僅かの変化を与えて実験を進行してみたが、このとき、直流パワーサプライ 143 がプラズマトーチ 141 に印加する電力は 6 kW から 11 kW に上昇させ、アルゴンガスに加えて、窒素ガスを 2 L/min の流量でさらに供給しながら混合した。しかしながら、酸素ガスは注入しなかった。

【0061】

上記実験例に適用される運転条件は、下表 1 のように比較して表す。

【0062】

表 1

【0063】

10

20

30

40

【表 1】

供給ガス	電力	流量	補助ガス
アルゴンガス	6 k w	1 5 L / m i n	酸素 0. 5 L / m i n
アルゴンと窒素 との混合ガス	1 1 k w	アルゴン 1 5 L / m i n 窒素 2 L / m i n	—

10

【 0 0 6 4 】

上記のような二つの運転条件が適用される全ての実験の場合、反応管 1 1 0 の内部に注入されたマイクロサイズのビスマス系のガラス粉末前駆体から気化された後、冷却され、固形化されて生成されたナノガラス粉末 1 9 0 b を、前記反応管 1 1 0 の内壁 1 1 1 に蒸着された形態で得ることができた。

【 0 0 6 5 】

このとき、前記反応管 1 1 0 に連通されるプロセスチャンバ 1 2 0 にも、少量の粉末が存在するものの、これは、未反応物、または、気化されたガラス粉末前駆体の気体 1 9 0 a が核生成した後、プロセスチャンバ 1 2 0 に移動しながら更なる成長が起るため、相対的に大きく、かつ不規則な形状に形成された粉末が大部分であるので、捕集の対象であるナノサイズのナノガラス粉末 1 9 0 b ではなかった。

20

【 0 0 6 6 】

〔実験例 2：ナノガラス粉末 1 9 0 b のサイズおよび形状の観察〕

前記反応管 1 1 0 の内部で生成され、その内壁 1 1 1 に蒸着されたナノガラス粉末 1 9 0 b を捕集した後、走査電子顕微鏡 (S E M) を用い、前記捕集されたナノガラス粉末 1 9 0 b のサイズおよび形状を観察して分析した。

【 0 0 6 7 】

これにより、図 4 に示されるように、ガラス粉末前駆体は、マイクロサイズの不規則な形状であったが、前述した実験例 1 により製造したナノガラス粉末 1 9 0 b は、図 5 および図 6 に示されるように、球形の形態を有するナノサイズの粉末であることが認められる。

30

【 0 0 6 8 】

〔実験例 3：結晶構造の分析〕

マイクロサイズのガラス粉末前駆体と、前述した実験例 1 により製造したナノガラス粉末 1 9 0 b との結晶構造を比較するために、粉末 X 線回折分析器 (P X R D) を用いて分析した。

【 0 0 6 9 】

その分析結果を、図 7 のグラフに示す。図 7 のグラフをみると、補助ガスである酸素ガスを反応管 1 1 0 の内部に注入しない二つのケース (下側の二つの線図) はいずれも、ナノガラス粉末 1 9 0 b が還元されることが認められた。このグラフから、Scherrer's 公式を用いて還元されたナノガラス粉末 1 9 0 b のサイズを測定してみると、1 0 ~ 2 0 n m であることが認められた。

40

【 0 0 7 0 】

逆に、補助ガスである酸素ガスを、反応管 1 1 0 の内部に注入した場合 (最上側の線図) 、ナノガラス粉末 1 9 0 b の還元還元されことなく非晶質構造が保存されることが認められた。

【 0 0 7 1 】

50

〔実験例 4：組成および成分の変化の分析〕

ガラス粉末前駆体と、実験例 1 により製造したナノガラス粉末 190b との組成および成分の変化を比較するために、誘導結合プラズマ分光光度計 (ICP-OES) を用いて分析した。

【0072】

分析の結果、図 8 の比較表に示すように、ビスマス (Bi) を主成分とするマイクロサイズのビスマス系の低融点ガラス粉末前駆体の 5 成分がいずれも、新たに生成されたナノサイズのナノガラス粉末 190b に比べて、単に 0.5% 以内の極微な重量% の変化のみが発生したことが認められた。この実験から確認できるように、マイクロサイズのビスマス系の低融点ガラス粉末前駆体を原料として使用し、高品質なナノガラス粉末 190b を安定して得ることができる。

10

【0073】

〔発明の実施のための形態〕

続いて、他の観点から進行することができる本発明の変形実施例によるナノガラス粉末の製造方法について、添付の図 3 を参照して説明する。添付の図 3 は、本発明の変形実施例によるナノガラス粉末の製造方法を説明するための流れである。

【0074】

図示したように、本発明の変形実施例によるナノガラス粉末の製造方法は、ガラス粉末前駆体を設けるステップ S11 と、前駆体の反応管注入ステップ S12 と、熱プラズマによる前駆体の気化ステップ S13 と、前駆体の急冷ステップ S14 と、結晶相のナノガラス粉末の捕集ステップ S17 とを含む。これを変形前の実施例と比較すると、ナノガラス粉末の生成時、補助ガスである酸素ガスを注入する酸素ガス注入ステップ S15 が除外され、結晶相のナノガラス粉末の捕集ステップ S17 を通じて、非晶質のナノガラス粉末に代わって結晶相のナノガラス粉末が生成されることを特徴とする。

20

【0075】

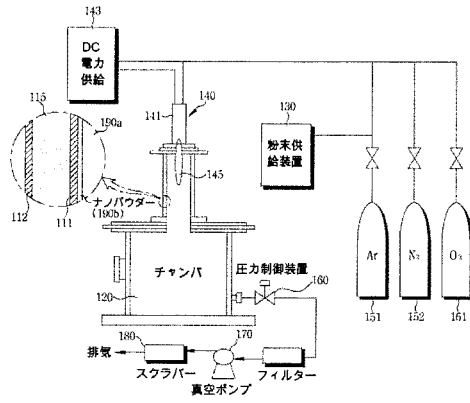
本発明は、このように結晶化を抑制する補助ガスである酸素ガスを、無条件的に注入することに代わって、選択的に注入することにより、結晶相還元、あるいは、非晶質に制御が可能である。よって、ここで得られるナノガラス粉末は、結晶相と非晶質の形態でシリコン太陽電池内の電極と基板との間の接合、および、電子移動路をはじめとして、ディスプレイおよび電気・電子の分野における様々な製品のための素材として幅広く使用されることができ

30

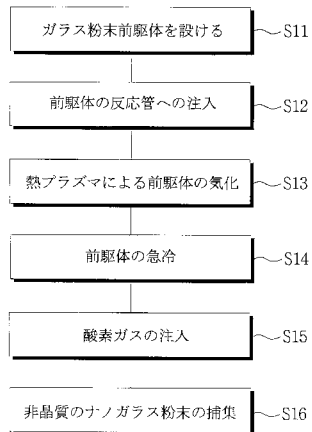
【0076】

以上、本発明の好ましい実施例を説明したが、本発明は、様々な変化、変更及び均等物を使用することができる。本発明は、上記実施例を適宜変形し、同様に応用することができることが明確である。よって、上記記載内容は、以下のような特許請求の範囲の限界により決まる本発明の範囲を限定するものではない。

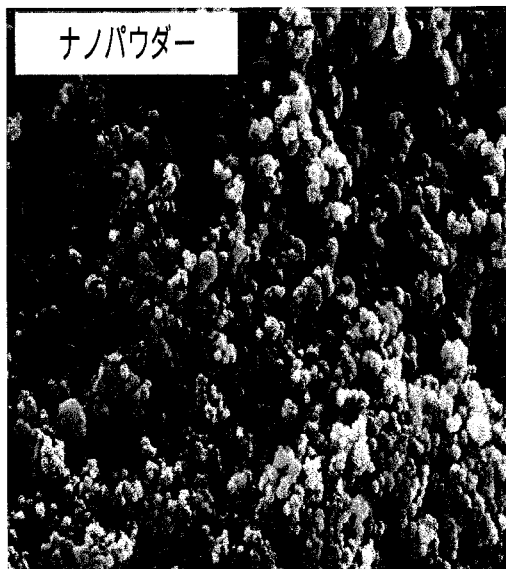
【図 1】



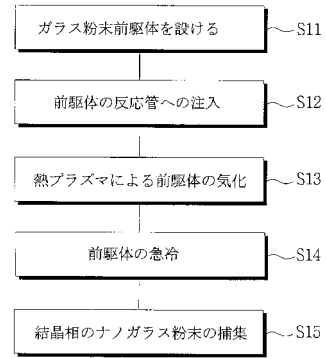
【図 2】



【図 5】



【図 3】



【図 4】

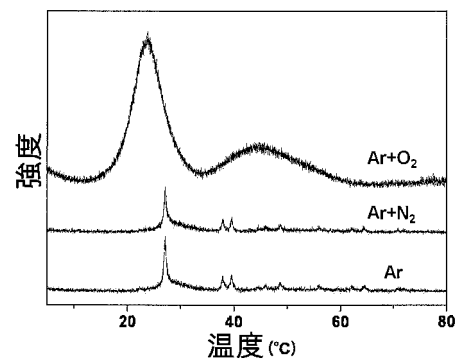


【図 6】

[Fig. 6]



【図 7】



【 図 8 】

成分	RO	MO	Bi ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
プラズマ処理前 (wt%)	2.6	11.8	78.1	6.9	0.3
プラズマ処理後 (wt%)	2.5	11.6	78.6	6.9	0.3
差 (wt%)	0.1	0.2	0.5	0.0	0.0

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/004547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C03B 19/10(2006.01)i, C03B 19/14(2006.01)i, C03B 20/00(2006.01)i, C03C 12/00(2006.01)i</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) C03B 19/10; B05D 003/02; H05H 1/46; B82Y 40/00; C03C 12/00; B82B 3/00; C23C 016/00; C01B 35/00; C01F 11/02 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: glass powder, nano, bismuth, thermal plasma, evaporation, cooling		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2008-0110223 A (KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORP) 18 December 2008 See the entire document.	1-19
A	US 2005-0147752 A1 (TOIVO T. KODAS et al.) 07 July 2005 See the entire document.	1-19
A	KR 10-2009-0067830 A (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY et al.) 25 June 2009 See the entire document.	1-19
A	KR 10-2009-0075100 A (SEO, JUN-HO) 08 July 2009 See the entire document.	1-19
A	KR 10-2003-0080521 A (NANOTEC CO.,LTD. et al.) 17 October 2003 See the entire document.	1-19
A	WO 98-19965 A1 (MATERIALS MODIFICATION, INC.) 14 May 1998 See the entire document.	1-19
☐ 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 12 DECEMBER 2012 (12.12.2012)		Date of mailing of the international search report 12 DECEMBER 2012 (12.12.2012)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 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/KR2012/004547

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2008-0110223 A	18.12.2008	NONE	
US 2005-0147752 A1	07.07.2005	AU 1999-29734 A1	06.09.1999
		AU 1999-60212 A1	21.03.2000
		AU 1999-61310 A1	21.03.2000
		AU 2000-20200 A1	03.04.2000
		AU 2001-26352 A1	16.07.2001
		AU 2001-269765 A8	17.12.2001
		AU 2001-47725 A1	03.10.2001
		AU 2001-69765 A1	17.12.2001
		AU 2002-15644 A1	29.08.2002
		AU 2002-15644 B2	06.07.2006
		AU 2002-337822 A8	22.04.2003
		AU 2002-362087 A1	23.06.2003
		AU 2002-362087 A8	23.06.2003
		AU 2003-267265 A1	08.04.2004
		AU 2003-301638 A1	13.05.2004
		AU 2003-301638 A8	13.05.2004
		CA 2280865 A1	27.08.1998
		CA 2280865 C	12.08.2008
		CA 2345300 A1	09.03.2000
		CA 2345300 C	24.01.2012
		CA 2345463 A1	23.03.2000
		CA 2345463 C	18.11.2008
		CA 2373569 A1	28.08.2002
		CA 2402552 A1	27.09.2001
		CA 2402552 C	02.10.2007
		CA 2412426 A1	13.12.2001
		CA 2412426 C	04.09.2007
		CA 2461338 A1	17.04.2003
		CA 2461338 C	20.12.2011
		CA 2469001 A1	19.06.2003
		CA 2469001 C	17.06.2008
		CA 2499993 A1	01.04.2004
		CA 2521079 A1	04.11.2004
		CA 2762083 A1	09.03.2000
		CN 100472856 C0	25.03.2009
		CN 100487678 C	13.05.2009
		CN 100501702 C	17.06.2009
		CN 101097551 A	02.01.2008
		CN 101097551 C0	02.01.2008
		CN 101118783 A	06.02.2008
		CN 101118783 C0	06.02.2008
		CN 101122865 A	13.02.2008
		CN 101122865 B	14.07.2010
		CN 101122865 C0	13.02.2008
		CN 101122887 A	13.02.2008
		CN 101122887 C0	13.02.2008
		CN 101398764 A	01.04.2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/004547

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		CN 101398785 A	01.04.2009
		CN 101399075 A	01.04.2009
		CN 101399076 A	01.04.2009
		CN 101409111 A	15.04.2009
		CN 101425324 A	06.05.2009
		CN 101630375 A	20.01.2010
		CN 101644995 A	10.02.2010
		CN 101644995 B	28.12.2011
		CN 101727976 A	09.06.2010
		CN 101923512 A	22.12.2010
		CN 102469715 A	23.05.2012
		CN 1325584 C0	11.07.2007
		CN 1373166 A0	09.10.2002
		CN 1806356 A	19.07.2006
		EP 0937764 A1	25.08.1999
		EP 0985007 A1	15.03.2000
		EP 0985007 B1	17.05.2006
		EP 0985007 B2	03.11.2010
		EP 1007308 A1	14.06.2000
		EP 1007308 B1	12.11.2003
		EP 1127098 A1	29.08.2001
		EP 1236776 A1	04.09.2002
		EP 1236776 B1	21.12.2005
		EP 1236776 B2	25.11.2009
		EP 1268054 A1	02.01.2003
		EP 1309396 A2	14.05.2003
		EP 1309396 B1	21.09.2011
		EP 1358124 A2	05.11.2003
		EP 1358124 B1	11.03.2009
		EP 1386708 A2	04.02.2004
		EP 1386708 A3	04.06.2008
		EP 1448725 A2	25.08.2004
		EP 1450725 A2	01.09.2004
		EP 1542592 A1	22.06.2005
		EP 1559165 A2	03.08.2005
		EP 1629549 A2	01.03.2006
		EP 1629549 B1	26.10.2011
		EP 1889970 A1	20.02.2008
		JP 04-097944 B2	11.06.2008
		JP 04-178170 B2	12.11.2008
		JP 04-471342 B2	12.03.2010
		JP 11-335658 A	07.12.1999
		JP 2001-005945 A	12.01.2001
		JP 2001-118046 A	27.04.2001
		JP 2001-513697 A	04.09.2001
		JP 2001-513828 A	04.09.2001
		JP 2002-309151 A	23.10.2002
		JP 2002-523610 A	30.07.2002
		JP 2003-527735 A	16.09.2003
		JP 2003-528419 A	24.09.2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/004547

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		JP 2004-507341 A	11.03.2004
		JP 2005-511186 A	28.04.2005
		JP 2005-537386 A	08.12.2005
		JP 2006-508501 A	09.03.2006
		JP 2006-524898 A	02.11.2006
		JP 2007-332523 A	27.12.2007
		JP 2008-173635 A	31.07.2008
		JP 2009-084577 A	23.04.2009
		JP 2010-272544 A	02.12.2010
		JP 3274433 B2	15.04.2002
		JP 3338417 B2	28.10.2002
		JP 4704563 B2	15.06.2011
		KR 10-0797125 B1	22.01.2008
		KR 10-0893564 B1	17.04.2009
		KR 10-0988295 B1	18.10.2010
		TW 200813713 A	16.03.2008
		TW 200842887 A	01.11.2008
		TW 200915080 A	01.04.2009
		TW 200917017 A	16.04.2009
		TW 200926394 A	16.06.2009
		TW 201005652 A	01.02.2010
		US 06103393 A	15.08.2000
		US 06153123 A	28.11.2000
		US 06159267 A	12.12.2000
		US 6168731 B1	02.01.2001
		US 6180029 B1	30.01.2001
		US 6193908 B1	27.02.2001
		US 6197218 B1	06.03.2001
		US 6210604 B1	03.04.2001
		US 6277169 B1	21.08.2001
		US 6316100 B1	13.11.2001
		US 6338809 B1	15.01.2002
		US 6360562 B1	26.03.2002
		US 6507349 B1	14.01.2003
		US 6547130 B1	15.04.2003
		US 6555022 B2	29.04.2003
		US 6592608 B2	15.07.2003
		US 6602439 B1	05.08.2003
		US 6623856 B1	23.09.2003
		US 6627115 B2	30.09.2003
		US 6635348 B1	21.10.2003
		US 6645398 B1	11.11.2003
		US 6660185 B2	09.12.2003
		US 6660680 B1	09.12.2003
		US 6679937 B1	20.01.2004
		US 6685727 B2	03.02.2004
		US 6689186 B1	10.02.2004
		US 6699304 B1	02.03.2004
		US 6709408 B2	23.03.2004
		US 6730245 B2	04.05.2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/004547

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 6753108 B1	22.06.2004
		US 6770226 B2	03.08.2004
		US 6780350 B1	24.08.2004
		US 6854984 B1	15.02.2005
		US 6866929 B2	15.03.2005
		US 6872185 B2	29.03.2005
		US 6874044 B1	29.03.2005
		US 6875372 B1	05.04.2005
		US 6890309 B2	10.05.2005
		US 6899329 B2	31.05.2005
		US 6908440 B2	21.06.2005
		US 6911412 B2	28.06.2005
		US 6955601 B2	18.10.2005
		US 6967183 B2	22.11.2005
		US 6991754 B2	31.01.2006
		US 6993934 B2	07.02.2006
		US 6994802 B2	07.02.2006
		US 7001410 B2	21.02.2006
		US 7004794 B2	28.02.2006
		US 7004994 B2	28.02.2006
		US 7005085 B2	28.02.2006
		US 7021971 B2	04.04.2006
		US 7022261 B2	04.04.2006
		US 7035110 B1	25.04.2006
		US 7037451 B2	02.05.2006
		US 7066976 B2	27.06.2006
		US 7067070 B2	27.06.2006
		US 7073010 B2	04.07.2006
		US 7082056 B2	25.07.2006
		US 7083747 B2	01.08.2006
		US 7087198 B2	08.08.2006
		US 7087341 B2	08.08.2006
		US 7094074 B2	22.08.2006
		US 7094370 B2	22.08.2006
		US 7095617 B1	22.08.2006
		US 7097686 B2	29.08.2006
		US 7098163 B2	29.08.2006
		US 7103684 B2	05.09.2006
		US 7103765 B2	05.09.2006
		US 7104848 B1	12.09.2006
		US 7108560 B1	19.09.2006
		US 7125287 B1	24.10.2006
		US 7125919 B2	24.10.2006
		US 7128852 B2	31.10.2006
		US 7130958 B2	31.10.2006
		US 7138159 B2	21.11.2006
		US 7138354 B2	21.11.2006
		US 7141528 B2	28.11.2006
		US 7150920 B2	19.12.2006
		US 7172663 B2	06.02.2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2012/004547

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 7174628 B1	13.02.2007
		US 7182646 B1	27.02.2007
		US 7186147 B1	06.03.2007
		US 7211345 B2	01.05.2007
		US 7226547 B2	05.06.2007
		US 7229572 B2	12.06.2007
		US 7243185 B2	10.07.2007
		US 7249978 B1	31.07.2007
		US 7255954 B2	14.08.2007
		US 7257714 B1	14.08.2007
		US 7259967 B2	21.08.2007
		US 7264992 B2	04.09.2007
		US 7269004 B1	11.09.2007
		US 7296345 B1	20.11.2007
		US 7297024 B2	20.11.2007
		US 7299316 B2	20.11.2007
		US 7301776 B1	27.11.2007
		US 7316725 B2	08.01.2008
		US 7316790 B2	08.01.2008
		US 7318117 B2	08.01.2008
		US 7333364 B2	19.02.2008
		US 7347736 B2	25.03.2008
		US 7354471 B2	08.04.2008
		US 7381136 B2	03.06.2008
		US 7383362 B2	03.06.2008
		US 7384447 B2	10.06.2008
		US 7394661 B2	01.07.2008
		US 7407393 B2	05.08.2008
		US 7427217 B2	23.09.2008
		US 7428605 B2	23.09.2008
		US 7438562 B2	21.10.2008
		US 7440286 B2	21.10.2008
		US 7447037 B2	04.11.2008
		US 7457897 B1	25.11.2008
		US 7466556 B2	16.12.2008
		US 7467290 B2	16.12.2008
		US 7471556 B2	30.12.2008
		US 7475174 B2	06.01.2009
		US 7476105 B2	13.01.2009
		US 7479039 B2	20.01.2009
		US 7507119 B2	24.03.2009
		US 7517606 B2	14.04.2009
		US 7524198 B2	28.04.2009
		US 7535088 B2	19.05.2009
		US 7535719 B2	19.05.2009
		US 7544073 B2	09.06.2009
		US 7576990 B2	18.08.2009
KR 10-2009-0067830 A	25.06.2009	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2012/004547

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0075100 A	08.07.2009	NONE	
KR 10-2003-0080521 A	17.10.2003	NONE	
WO 98-19965 A1	14.05.1998	AT 298728 T	15.07.2005
		DE 69733660 01	04.08.2005
		DE 69733660 T2	18.05.2006
		EP 0946414 A1	06.10.1999
		EP 0946414 A4	02.02.2000
		EP 0946414 B1	29.06.2005
		JP 2001-504753 A	10.04.2001
		US 2002-0112794 A1	22.08.2002
		US 2003-0172772 A1	18.09.2003
		US 6409851 B1	25.06.2002
		WO 98-19965 A1	14.05.1998

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2012/004547

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))		
C03B 19/10(2006.01)i, C03B 19/14(2006.01)i, C03B 20/00(2006.01)i, C03C 12/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C03B 19/10; B05D 003/02; H05H 1/46; B82Y 40/00; C03C 12/00; B82B 3/00; C23C 016/00; C01B 35/00; C01F 11/02		
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: 유리분말, 나노, 비스무스, 열플라즈마, 기화, 냉각		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2008-0110223 A (건국대학교 산학협력단) 2008.12.18. 문헌 전체 참조.	1-19
A	US 2005-0147752 A1 (TOIVO T. KODAS 외 4명) 2005.07.07. 문헌 전체 참조.	1-19
A	KR 10-2009-0067830 A (재단법인 포항산업과학연구원 외 2명) 2009.06.25. 문헌 전체 참조.	1-19
A	KR 10-2009-0075100 A (서준호) 2009.07.08. 문헌 전체 참조.	1-19
A	KR 10-2003-0080521 A ((주) 나노텍 외 1명) 2003.10.17. 문헌 전체 참조.	1-19
A	WO 98-19965 A1 (MATERIALS MODIFICATION, INC.) 1998.05.14. 문헌 전체 참조.	1-19
☐ 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 가진 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 외문을 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 2012년 12월 12일 (12.12.2012)	국제조사보고서 발송일 2012년 12월 12일 (12.12.2012)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (문산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 장봉호 전화번호 82-42-481-3353 	

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2012/004547

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2008-0110223 A	2008.12.18	없음	
US 2005-0147752 A1	2005.07.07	AU 1999-29734 A1	1999.09.06
		AU 1999-60212 A1	2000.03.21
		AU 1999-61310 A1	2000.03.21
		AU 2000-20200 A1	2000.04.03
		AU 2001-26352 A1	2001.07.16
		AU 2001-269765 A8	2001.12.17
		AU 2001-47725 A1	2001.10.03
		AU 2001-69765 A1	2001.12.17
		AU 2002-15644 A1	2002.08.29
		AU 2002-15644 B2	2006.07.06
		AU 2002-337822 A8	2003.04.22
		AU 2002-362087 A1	2003.06.23
		AU 2002-362087 A8	2003.06.23
		AU 2003-267265 A1	2004.04.08
		AU 2003-301638 A1	2004.05.13
		AU 2003-301638 A8	2004.05.13
		CA 2280865 A1	1998.08.27
		CA 2280865 C	2008.08.12
		CA 2345300 A1	2000.03.09
		CA 2345300 C	2012.01.24
		CA 2345463 A1	2000.03.23
		CA 2345463 C	2008.11.18
		CA 2373569 A1	2002.08.28
		CA 2402552 A1	2001.09.27
		CA 2402552 C	2007.10.02
		CA 2412426 A1	2001.12.13
		CA 2412426 C	2007.09.04
		CA 2461338 A1	2003.04.17
		CA 2461338 C	2011.12.20
		CA 2469001 A1	2003.06.19
		CA 2469001 C	2008.06.17
		CA 2499993 A1	2004.04.01
		CA 2521079 A1	2004.11.04
		CA 2762083 A1	2000.03.09
		CN 100472856 C0	2009.03.25
		CN 100487678 C	2009.05.13
		CN 100501702 C	2009.06.17
		CN 101097551 A	2008.01.02
		CN 101097551 C0	2008.01.02
		CN 101118783 A	2008.02.06
		CN 101118783 C0	2008.02.06
		CN 101122865 A	2008.02.13
		CN 101122865 B	2010.07.14
		CN 101122865 C0	2008.02.13
		CN 101122887 A	2008.02.13
		CN 101122887 C0	2008.02.13
		CN 101398764 A	2009.04.01

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2012/004547

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		CN 101398785 A	2009.04.01
		CN 101399075 A	2009.04.01
		CN 101399076 A	2009.04.01
		CN 101409111 A	2009.04.15
		CN 101425324 A	2009.05.06
		CN 101630375 A	2010.01.20
		CN 101644995 A	2010.02.10
		CN 101644995 B	2011.12.28
		CN 101727976 A	2010.06.09
		CN 101923512 A	2010.12.22
		CN 102469715 A	2012.05.23
		CN 1325584 C0	2007.07.11
		CN 1373166 A0	2002.10.09
		CN 1806356 A	2006.07.19
		EP 0937764 A1	1999.08.25
		EP 0985007 A1	2000.03.15
		EP 0985007 B1	2006.05.17
		EP 0985007 B2	2010.11.03
		EP 1007308 A1	2000.06.14
		EP 1007308 B1	2003.11.12
		EP 1127098 A1	2001.08.29
		EP 1236776 A1	2002.09.04
		EP 1236776 B1	2005.12.21
		EP 1236776 B2	2009.11.25
		EP 1268054 A1	2003.01.02
		EP 1309396 A2	2003.05.14
		EP 1309396 B1	2011.09.21
		EP 1358124 A2	2003.11.05
		EP 1358124 B1	2009.03.11
		EP 1386708 A2	2004.02.04
		EP 1386708 A3	2008.06.04
		EP 1448725 A2	2004.08.25
		EP 1450725 A2	2004.09.01
		EP 1542592 A1	2005.06.22
		EP 1559165 A2	2005.08.03
		EP 1629549 A2	2006.03.01
		EP 1629549 B1	2011.10.26
		EP 1889970 A1	2008.02.20
		JP 04-097944 B2	2008.06.11
		JP 04-178170 B2	2008.11.12
		JP 04-471342 B2	2010.03.12
		JP 11-335658 A	1999.12.07
		JP 2001-005945 A	2001.01.12
		JP 2001-118046 A	2001.04.27
		JP 2001-513697 A	2001.09.04
		JP 2001-513828 A	2001.09.04
		JP 2002-309151 A	2002.10.23
		JP 2002-523610 A	2002.07.30
		JP 2003-527735 A	2003.09.16
		JP 2003-528419 A	2003.09.24

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2012/004547

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		JP 2004-507341 A	2004.03.11
		JP 2005-511186 A	2005.04.28
		JP 2005-537386 A	2005.12.08
		JP 2006-508501 A	2006.03.09
		JP 2006-524898 A	2006.11.02
		JP 2007-332523 A	2007.12.27
		JP 2008-173635 A	2008.07.31
		JP 2009-084577 A	2009.04.23
		JP 2010-272544 A	2010.12.02
		JP 3274433 B2	2002.04.15
		JP 3338417 B2	2002.10.28
		JP 4704563 B2	2011.06.15
		KR 10-0797125 B1	2008.01.22
		KR 10-0893564 B1	2009.04.17
		KR 10-0988295 B1	2010.10.18
		TW 200813713 A	2008.03.16
		TW 200842887 A	2008.11.01
		TW 200915080 A	2009.04.01
		TW 200917017 A	2009.04.16
		TW 200926394 A	2009.06.16
		TW 201005652 A	2010.02.01
		US 06103393 A	2000.08.15
		US 06153123 A	2000.11.28
		US 06159267 A	2000.12.12
		US 6168731 B1	2001.01.02
		US 6180029 B1	2001.01.30
		US 6193908 B1	2001.02.27
		US 6197218 B1	2001.03.06
		US 6210604 B1	2001.04.03
		US 6277169 B1	2001.08.21
		US 6316100 B1	2001.11.13
		US 6338809 B1	2002.01.15
		US 6360562 B1	2002.03.26
		US 6507349 B1	2003.01.14
		US 6547130 B1	2003.04.15
		US 6555022 B2	2003.04.29
		US 6592608 B2	2003.07.15
		US 6602439 B1	2003.08.05
		US 6623856 B1	2003.09.23
		US 6627115 B2	2003.09.30
		US 6635348 B1	2003.10.21
		US 6645398 B1	2003.11.11
		US 6660185 B2	2003.12.09
		US 6660680 B1	2003.12.09
		US 6679937 B1	2004.01.20
		US 6685727 B2	2004.02.03
		US 6689186 B1	2004.02.10
		US 6699304 B1	2004.03.02
		US 6709408 B2	2004.03.23
		US 6730245 B2	2004.05.04

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2012/004547

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 6753108 B1	2004.06.22
		US 6770226 B2	2004.08.03
		US 6780350 B1	2004.08.24
		US 6854984 B1	2005.02.15
		US 6866929 B2	2005.03.15
		US 6872185 B2	2005.03.29
		US 6874044 B1	2005.03.29
		US 6875372 B1	2005.04.05
		US 6890309 B2	2005.05.10
		US 6899329 B2	2005.05.31
		US 6908440 B2	2005.06.21
		US 6911412 B2	2005.06.28
		US 6955601 B2	2005.10.18
		US 6967183 B2	2005.11.22
		US 6991754 B2	2006.01.31
		US 6993934 B2	2006.02.07
		US 6994802 B2	2006.02.07
		US 7001410 B2	2006.02.21
		US 7004794 B2	2006.02.28
		US 7004994 B2	2006.02.28
		US 7005085 B2	2006.02.28
		US 7021971 B2	2006.04.04
		US 7022261 B2	2006.04.04
		US 7035110 B1	2006.04.25
		US 7037451 B2	2006.05.02
		US 7066976 B2	2006.06.27
		US 7067070 B2	2006.06.27
		US 7073010 B2	2006.07.04
		US 7082056 B2	2006.07.25
		US 7083747 B2	2006.08.01
		US 7087198 B2	2006.08.08
		US 7087341 B2	2006.08.08
		US 7094074 B2	2006.08.22
		US 7094370 B2	2006.08.22
		US 7095617 B1	2006.08.22
		US 7097686 B2	2006.08.29
		US 7098163 B2	2006.08.29
		US 7103684 B2	2006.09.05
		US 7103765 B2	2006.09.05
		US 7104848 B1	2006.09.12
		US 7108560 B1	2006.09.19
		US 7125287 B1	2006.10.24
		US 7125919 B2	2006.10.24
		US 7128852 B2	2006.10.31
		US 7130958 B2	2006.10.31
		US 7138159 B2	2006.11.21
		US 7138354 B2	2006.11.21
		US 7141528 B2	2006.11.28
		US 7150920 B2	2006.12.19
		US 7172663 B2	2007.02.06

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2012/004547

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 7174628 B1	2007.02.13
		US 7182646 B1	2007.02.27
		US 7186147 B1	2007.03.06
		US 7211345 B2	2007.05.01
		US 7226547 B2	2007.06.05
		US 7229572 B2	2007.06.12
		US 7243185 B2	2007.07.10
		US 7249978 B1	2007.07.31
		US 7255954 B2	2007.08.14
		US 7257714 B1	2007.08.14
		US 7259967 B2	2007.08.21
		US 7264992 B2	2007.09.04
		US 7269004 B1	2007.09.11
		US 7296345 B1	2007.11.20
		US 7297024 B2	2007.11.20
		US 7299316 B2	2007.11.20
		US 7301776 B1	2007.11.27
		US 7316725 B2	2008.01.08
		US 7316790 B2	2008.01.08
		US 7318117 B2	2008.01.08
		US 7333364 B2	2008.02.19
		US 7347736 B2	2008.03.25
		US 7354471 B2	2008.04.08
		US 7381136 B2	2008.06.03
		US 7383362 B2	2008.06.03
		US 7384447 B2	2008.06.10
		US 7394661 B2	2008.07.01
		US 7407393 B2	2008.08.05
		US 7427217 B2	2008.09.23
		US 7428605 B2	2008.09.23
		US 7438562 B2	2008.10.21
		US 7440286 B2	2008.10.21
		US 7447037 B2	2008.11.04
		US 7457897 B1	2008.11.25
		US 7466556 B2	2008.12.16
		US 7467290 B2	2008.12.16
		US 7471556 B2	2008.12.30
		US 7475174 B2	2009.01.06
		US 7476105 B2	2009.01.13
		US 7479039 B2	2009.01.20
		US 7507119 B2	2009.03.24
		US 7517606 B2	2009.04.14
		US 7524198 B2	2009.04.28
		US 7535088 B2	2009.05.19
		US 7535719 B2	2009.05.19
		US 7544073 B2	2009.06.09
		US 7576990 B2	2009.08.18
KR 10-2009-0067830 A	2009.06.25	없음	

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2012/004547

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0075100 A	2009.07.08	없음	
KR 10-2003-0080521 A	2003.10.17	없음	
WO 98-19965 A1	1998.05.14	AT 298728 T	2005.07.15
		OE 69733660 01	2005.08.04
		DE 69733660 T2	2006.05.18
		EP 0946414 A1	1999.10.06
		EP 0946414 A4	2000.02.02
		EP 0946414 B1	2005.06.29
		JP 2001-504753 A	2001.04.10
		US 2002-0112794 A1	2002.08.22
		US 2003-0172772 A1	2003.09.18
		US 6409851 B1	2002.06.25
		WO 98-19965 A1	1998.05.14

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2009년 7월)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 5 H 1/42 (2006.01) H 0 5 H 1/42

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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

(72)発明者 パク, トン ファ
 大韓民国, 1 3 7 - 0 3 0 ソウル, ソチョ - グ, チャムオン - ドン 6 5 - 3 2, シンバンボ
 7 - チャ アパートメント 3 0 3 ドン 2 0 4 ホ

(72)発明者 チョ, ソン ファン
 大韓民国, 3 9 0 - 7 6 0 チュンブク, チェチョン - シ, コアム - ドン, トウジン ペンノ ア
 パートメント 1 0 5 - 7 0 6 ホ

(72)発明者 キム, ソン イル
 大韓民国, 3 3 1 - 0 9 0 チュンナム, チョナン - シ, ソブク - ク, サンヨン - ドン, シンソン
 ウナス アパートメント 1 0 4 ドン 1 0 0 2 ホ

(72)発明者 イ, ウォン ギョン
 大韓民国, 4 0 4 - 2 3 0 インチョン, ソ - グ, カジヨン - ドン 5 1 6 - 2 5

(72)発明者 シム, ヒョン ジン
 大韓民国, 4 1 0 - 7 5 9 キョンギ - ド, コヤン - シ, イルサンドン - グ, チョンパルサン - ド
 ン, パムカシ コニョン ヴィラ 3 ダンジ 3 0 6 ドン 3 0 3 ホ

F ターム(参考) 4G062 AA10 BB07 DA01 DB02 DC02 DC03 DD01 DE01 DF01 EA01
 EB01 EC01 ED01 ED02 EE01 EE02 EF01 EF02 EG01 EG02
 FA01 FA10 FB01 FC01 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01
 FK01 FL01 GA07 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05
 HH07 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05
 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM13
 4K029 BA50 BB07 BB10 CA01 DB17