



- (51) 국제특허분류:  
B82B 3/00 (2006.01) C01F 17/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/014425
- (22) 국제출원일: 2015년 12월 29일 (29.12.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2015-0133817 2015년 9월 22일 (22.09.2015) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145 고려대학교 (안암동 5가), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김웅 (KIM, Woong); 02477 서울시 동대문구 약령시로 25 벽산아파트 106동 1105호, Seoul (KR). 정진후 (JEONG, Jin Hoo); 02857 서울시 성북구 안암로 33, 102호, Seoul (KR). 김나연 (KIM, Na Yon); 02842 서울시 성북구 개운사 1길 21, Seoul (KR). 김명근 (KIM, Myeong Geun); 04426 서울시 용산구 이촌로 248, 한강맨션 32동 304호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 이동건 (LEE, Dong Gun); 06106 서울시 강남구 논현로 120길 7, 4층 402호, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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.

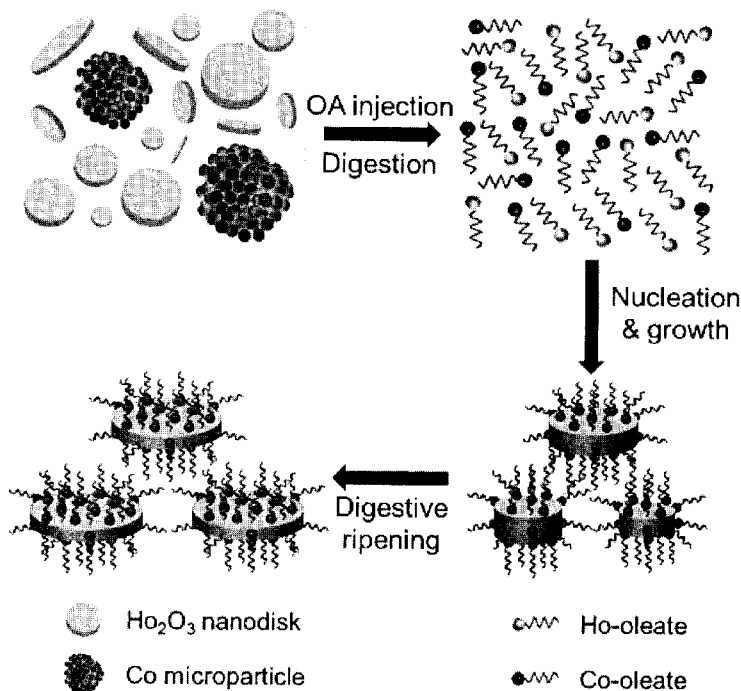
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,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

## 공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING LANTHANIDE OXIDE NANODISK

(54) 발명의 명칭: 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법



(57) Abstract: In a method for manufacturing a lanthanide oxide nanodisk, a preliminary lanthanide oxide nanodisk and a transition metal particle aggregate are respectively formed by pyrolyzing a lanthanide precursor and a transition metal precursor at a first temperature in a solvent. An etchant is supplied to the solvent such that the preliminary lanthanide oxide nanodisk and the transition metal particle aggregate are converted into a lanthanide oxide unit and a transition metal unit. Afterward, the transition metal unit is used as a size regulator so as to allow the lanthanide oxide unit to grow, thereby forming the lanthanide oxide nanodisk.

(57) 요약서: 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법에서, 란탄계 전구체 및 전이 금속 전구체를 용매 내에서 제 1 온도에서 열분해시켜, 예비 란탄계 산화물 나노 디스크 및 전이 금속 입자 응집체를 각각 형성한다. 상기 용매 내에 에천트를 공급하여 상기 예비 란탄계 산화물 나노 디스크 및 상기 전이 금속 입자 응집체로부터 란탄계 산화물 단위체 및 전이 금속 단위체로 변환시킨다. 이후, 상기 전이 금속 단위체를 크기 조절자로서 이용하여 상기 란탄계 산화물 단위체를 성장시켜 란탄계 산화물 나노 디스크를 형성한다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 여러 물질로 이루어진 란탄계 산화물 나노 디스크를 범용적으로 제조할 수 있는 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 균일한 나노입자 합성 방법 개발은 나노기술 분야에서 중요한 쟁점 중의 하나이다. 특히 특정 물질에 최적화된 합성방법이 아닌 동일한 합성 조건에서 간단하게 여러 종류의 물질을 합성할 수 있는 범용적인 방법의 개발에 대한 연구가 다양하게 진행 중에 있다.
- [3] 지금까지 균일한 나노입자의 합성을 위해 핫 인젝션 제조법(Hot-injection method)과 히트업 제조법(Heat-up method), 침지 숙성 제조법(Digestive-Ripening method)이 많이 이용되어 왔다.
- [4] 특히, 란탄족 산화물 나노 입자를 형성하는 경우, 지금까지 핫 인젝션 제조법(Hot-injection method)에 대하여 알려지지 않고 있다. 이는, 상기 핫 인젝션 제조법에서 사용되는 란탄계 산화물의 산소 소스로서 기능하는 전구체를 발견하는 데 어려움이 있기 때문이다.
- [5] 따라서, 란탄족 산화물 나노 입자를 형성하기 위한 히트업 제조법(Heat-up method)에 대한 연구가 진행되고 있다. 하지만, 나노 결정의 크기, 형태 및 분포를 조절하는 데 여전히 어려움이 있다. 이 또한, 적절한 반응성과 좁은 산포를 갖도록 적절한 전구체를 선택하는 것이 매우 복잡하기 때문이다.
- [6] 특히, 균일한 크기 및 형태를 갖는 란탄족 산화물 나노입자를 가지며, 여러 종류의 란탄계 산화물에 포괄적으로 적용될 수 있는 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법이 요구되고 있다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [7] 본 발명의 일 목적은 여러 종류의 란탄계 산화물에 범용적으로 적용될 수 있으며 균일한 크기 및 형태를 갖는 란탄계 산화물 나노 디스크를 제조할 수 있는 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법을 제공하는 것이다.

##### 과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 실시예들에 따른 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법에서, 란탄계 전구체 및 전이 금속 전구체를 용매 내에서 제1 온도에서 열분해시켜, 예비 란탄계 산화물 나노 디스크 및 전이 금속 입자 응집체를 각각 형성한다. 상기 용매 내에 에천트를 공급하여 상기 예비 란탄계 산화물 나노 디스크 및 상기 전이 금속 입자 응집체로부터 란탄계 산화물 단위체 및 전이 금속 단위체로

변환시킨다. 이후, 상기 전이 금속 단위체를 크기 조절자로서 이용하여 상기 란탄족 산화물 단위체를 성장시켜 란탄계 산화물 나노 디스크를 형성한다.

- [9] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 란탄계 전구체는 Europium (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), dysprosium (III) acetylacetonate ( $\text{Dy}(\text{acac})_3$ ),  $\text{Ho}(\text{acac})_3$ , thulium (III) acetylacetonate ( $\text{Tm}(\text{acac})_3$ ), ytterbium (III) acetylacetonate ( $\text{Yb}(\text{acac})_3$ ), Lanthanum (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), gadolinium (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{Gd}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), erbium (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{Er}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 또는 terbium (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )을 포함할 수 있다.
- [10] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 전이 금속 전구체는  $\text{Co}(\text{acac})_3$ , manganese (III) acetylacetonate ( $\text{Mn}(\text{acac})_3$ ), cadmium acetylacetonate ( $\text{Cd}(\text{acac})_2$ ) 또는 zinc acetylacetonate ( $\text{Zn}(\text{acac})_2$ )를 포함할 수 있다.
- [11] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 온도는 260 내지 350°C의 범위일 수 있다.
- [12] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 에천트는 올레산 용액, Trioctylphosphine 용액, Lauric acid, Palmitic acid 또는 Stearic acid을 포함할 수 있다.
- [13] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 예비 란탄족 산화물 디스크 및 상기 전이 금속 입자 응집체로부터 란탄계 산화물 단위체 및 전이 금속 단위체로 변환시키는 단계는 상기 제1 온도와 동일한 온도에서 수행될 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 란탄족 산화물 나노 디스크는 7.0 nm 이하의 직경 및 1.1 nm 이하의 두께를 가질 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 란탄족 산화물 나노 디스크는  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , 또는  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 를 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

- [16] 상기와 같은 본 발명의 실시예들에 따른 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법에 따르면, 상대적으로 높은 고온에서 에천트를 주입하여 예비 란탄계 산화물 나노 디스크 및 전이 금속 입자들로 이루어진 응집체들 식각하면서 균일한 크기 및 형상의 란탄계 산화물 나노 디스크를 형성할 수 있다. 나아가, 여러 종류의 란탄계 산화물에 범용적으로 적용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [17] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법을 설명하기 위한 다이어그램이다.
- [18] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법에 따라 제조된 (a)  $\text{La}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , (d)  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ , (e)  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , (f)  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , (g)  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , (h)  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , 및 i)  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  나노 디스크를 촬상한 투과 전자 현미경 사진들이다.
- [19] 도 3은 침지 숙성 공정(a, c 및 e) 및 비교예인 히트업 공정(b, d 및 f)을 통하여 형성된 산화 홀륨( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ) 나노 디스크를 촬상한 투과 전자 현미경 사진들이다.

- [20] 도 4는 에천트로서 올레산 주입 전 및 주입 후 형성된 산화 홀몸( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ) 나노 디스크를 촬상한 투과 전자 현미경 사진들이다.
- [21] 도 5는 온도 변화에 따른 란탄계 산화물 나노 디스크의 자화 곡선을 나타낸 그래프들이다.
- [22] 도 6은 자기 조립된 산화 홀몸( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ) 나노 디스크를 촬상한 투과 전자 현미경 사진들이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [23] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 대상물들의 크기와 양은 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대 또는 축소하여 도시한 것이다.
- [24] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [25] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [26] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [27] 본 발명의 실시예들에 따른 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법에서, 란탄계 전구체 및 전이 금속 전구체를 용매 내에서 제1 온도에서 열분해시켜, 예비 란탄계 산화물 나노 디스크 및 전이 금속 입자 응집체를 각각 형성한다. 상기 용매 내에 에천트를 공급하여 상기 예비 란탄계 산화물 나노 디스크 및

상기 전이 금속 입자 응집체로부터 란탄계 산화물 단위체 및 전이 금속 단위체로 변환시킨다. 이후, 상기 전이 금속 단위체를 크기 조절자로서 이용하여 상기 란탄계 산화물 단위체를 성장시켜 란탄계 산화물 나노 디스크를 형성한다.

### 발명의 실시를 위한 형태

[28] 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법

[29] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법을 설명하기 위한 다이어그램이다.

[30] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법에 있어서, 란탄계 전구체 및 전이 금속 전구체를 용매 내에서 제1 온도에서 열분해시켜, 예비 란탄계 산화물 나노 디스크 및 전이 금속 입자 응집체를 각각 형성한다.

[31] 상기 란탄계 전구체의 예로는 Europium (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), dysprosium (III) acetylacetonate ( $\text{Dy}(\text{acac})_3$ ), Ho( $\text{acac}$ )<sub>3</sub>, thulium (III) acetylacetonate ( $\text{Tm}(\text{acac})_3$ ), ytterbium (III) acetylacetonate ( $\text{Yb}(\text{acac})_3$ ), Lanthanum (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), gadolinium (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{Gd}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), erbium (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{Er}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 또는 terbium (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )를 들 수 있다.

[32] 상기 전이 금속 전구체의 예로는 Co( $\text{acac}$ )<sub>3</sub>, manganese (III) acetylacetonate ( $\text{Mn}(\text{acac})_3$ ) cadmium acetylacetonate ( $\text{Cd}(\text{acac})_2$ ) 또는 zinc acetylacetonate ( $\text{Zn}(\text{acac})_2$ )를 들 수 있다.

[33] 상기 용매는 올레이라민(oleylamine)을 포함할 수 있다.

[34] 상기 란탄계 전구체 및 상기 전이 금속 전구체는 상기 용매 내에서 용해될 수 있다. 이로써, 상기 란탄계 전구체 및 상기 전이 금속 전구체로부터 예비 란탄계 산화물 나노 디스크 및 전이 금속 입자 응집체가 형성될 수 있다. 이때 상기 란탄계 전구체 및 상기 전이 금속 전구체는 상기 용매 내에서 용해시킬 때 상기 용매를 가열함으로써 보다 효과적으로 용해 공정이 수행될 수 있다.

[35] 또한, 상기 예비 란탄계 산화물은 불균일한 나노 디스크의 크기 또는 형상을 가질 수 있다. 또한, 상기 전이 금속 입자 응집체들은 상기 전이 금속 입자들이 상호 응집된 상태를 가질 수 있다.

[36] 이어서, 상기 용매 내에 에천트를 공급하여 상기 예비 란탄계 산화물 나노 디스크 및 상기 전이 금속 입자 응집체로부터 란탄계 산화물 단위체 및 전이 금속 단위체로 변환시킨다.

[37] 상기 에천트는 고온, 예를 들면 260 내지 350°C 범위의 제1 온도에서 공급될 수 있다. 상기 에천트는 올레인산(oleic acid), Lauric acid, Palmitic acid 및 Stearic acid과 같은 카르복시산을 포함할 수 있다. 이와 다르게, 상기 에천트는 Trioctylphosphine 용액을 포함할 수 있다. 이로써 상기 예비 란탄계 산화물 나노 디스크 및 전이 금속 입자 응집체 및 상기 에천트가 반응하는 침지 숙성 공정이

- 수행되어 란탄계 산화물 단위체 및 전이 금속 단위체로 변환될 수 있다.
- [38] 이어서, 상기 전이 금속 단위체를 크기 조절자로서 이용하여 상기 란탄계 산화물 단위체를 성장시키는 성장 공정이 수행된다. 이로써, 균일한 크기 및 형태를 갖는 란탄계 산화물 나노 디스크가 형성된다.
- [39] 상기 성장 공정은 약 1시간 동안 수행될 수 있다. 또한, 상기 성장 공정은 상기 제1 온도와 동일한 온도 즉, 260 내지 350°C 범위에서 수행될 수 있다. 이로써 상기 성장 공정을 통하여 란탄계 산화물 단위체가 급격하게 성장하여 란탄계 산화물 나노 디스크가 효과적으로 용이하게 형성될 수 있다.
- [40] 한편, 상기 성장 공정 중에, 상기 전이 금속 단위체는 크기 조절자로서 기능함으로써 상기 란탄계 산화물 나노 디스크의 크기 또는 형태가 조절됨으로써 균일한 크기 및 형태를 갖는 란탄계 산화물 나노 디스크가 형성될 수 있다.
- [41] 상기 전이 금속 단위체는 상기 란탄계 산화물 나노 디스크가 표면에 선택적으로 부착되어 상기 란탄계 산화물 나노 디스크의 표면 에너지를 감소시킬 수 있다.
- [42] 예를 들면, 상기 란탄계 산화물 나노 디스크는 7.0 nm 이하의 직경 및 1.1 nm 이하의 두께를 가질 수 있다. 또한, 상기 란탄계 산화물 나노 디스크는  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , 또는  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  를 포함할 수 있다.
- [43] 이어서, 상기 성장 공정 후, 상기 용매를 포함하는 용액은 상온으로 서냉된다. 상기 용액에 과량의 에탄올을 추가함으로써 반응물이 침전되며 침전물은 원심 분리에 의해 분리될 수 있다. 상기 침전물은 톨루엔과 같은 용액 내에 재분산되며 모든 부산물을 침전/원심 분리하여 란탄계 산화물 나노 디스크가 획득될 수 있다.
- [44] 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조
- [45] 제조예 1. 예비 란탄계 산화물 나노 디스크 및 전이 금속 입자 응집체의 제조
- [46] 먼저 란탄계 전구체( $\text{Ln}(\text{acac})_3$ )는 Europium (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), dysprosium (III) acetylacetonate ( $\text{Dy}(\text{acac})_3$ ), Ho(acac)<sub>3</sub>, thulium (III) acetylacetonate ( $\text{Tm}(\text{acac})_3$ ), ytterbium (III) acetylacetonate ( $\text{Yb}(\text{acac})_3$ ), Lanthanum (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), gadolinium (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{Gd}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), erbium (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{Er}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 및 terbium (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )를 준비하였다. 전이 금속 전구체는 Co(acac)<sub>3</sub>, manganese (III) acetylacetonate ( $\text{Mn}(\text{acac})_3$ ), cadmium acetylacetonate ( $\text{Cd}(\text{acac})_2$ ) 및 zinc acetylacetonate ( $\text{Zn}(\text{acac})_2$ )을 준비하였다. 또한, 용매는 올레이라민(oleylamine; OLA)을 준비하였다. 에천트는 올레산(Oleic Acid; OA)를 준비하였다.
- [47] 상기 란탄계 전구체, 상기 전이 금속 전구체, 상기 용매 및 상기 에천트는 모두 Sigma-Aldrich(社)로부터 구매하였다.
- [48] 상기 란탄계 전구체( $\text{Ln}(\text{acac})_3$ ) 0.2mmol을 OLA 용매 15mL에 용해시켰다. 상기

용액은 질소 분위기에서 가열되었다. 상기 용액의 온도가 280°에 이르도록 하였다.

[49] 제조예 2. 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조

[50] 상기 용액의 온도가 280°C로 유지된 상태에서 상기 용액 내에 상기 올레산을 주입하여 약 1시간 정도 반응이 이루어지도록 하였다. 상기 반응이 종료 후, 용액이 상온으로 서냉된다. 이후, 상기 용액에 추가적으로 에탄올을 공급하고 원심 분리시킴으로써 반응 생성물이 용액 내에 침전하도록 하였다.

[51] 이후, 상기 반응 생성물을 톨루엔 30 mL 내에 재분산시키고 원심분리함으로써 란탄계 산화물 나노 디스크를 포함하는 상청액(supernatant)을 획득하였다. 이로부터 상기 란탄계 산화물 나노 디스크를 제조하였다.

[52] <비교예>\_히트업 공정

[53] 란탄계 전구체, 상기 전이 금속 전구체 및 상기 용매로 이루어진 용액에 처음부터 상온에서 상기 에천트를 공급하였다. 이어서, 상기 에천트가 공급된 용액을 가열하면서 란탄계 산화물 나노 디스크를 제조하였다. 에천트의 공급 시점을 제외한 나머지 방법은 제조예 1 및 2와 동일하였다.

[54] 란탄계 산화물 나노 디스크에 대한 평가

[55] 란탄계 산화물 나노 디스크의 크기 및 표면 형상은 주사전자현미경(Tecnai, G2 F30)을 통하여 확인하였다. 상기 주사 전자 현미경에 사용된 시편은 탄소 코팅된 200 메쉬 구리 그리드를 이용하여 톨루엔에서 나노 디스크를 드롭 캐스팅하여 준비되었다.

[56] 상기 나노 디스크의 구조 분석을 위하여 X-선 회절분석기(Rigaku D, max-250 V/PC)가 이용되었다. 또한, 자외선-가시광선 분광광도계(Varian Cary 50)을 이용하여 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

[57] 나노 디스크의 자기적 특성을 확인하기 위하여, 초전자 양자간섭 소자(superconducting quantum interference device; SQUID) 마그네트론(Quantum Design, MPMS XL7)이 이용되었다. 란탄계 산화물 상에 코팅된 올레이트 리간드의 양은 열중량 분석기(thermogravimetric analysis; TGA, TA instruments, SDT Q600 V20.9 Build 20)를 이용하여 측정하였다. 상기 열중량 분석기를 이용한 분석은 10°C/min. 의 가열 온도로 공기 중에서 수행되었다. MRI 장비(Siemens, Magnetom Trio, A Tim System)를 이용하여 3 T 조건에서 MRI를 측정하였다.

[58] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법에 따라 제조된 (a)  $\text{La}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , (d)  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ , (e)  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , (f)  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , (g)  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , (h)  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , 및 i)  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  나노 디스크를 촬영한 투과 전자 현미경 사진들이다.

[59] 도 2를 참조하면, 9개의 종류의 란탄계 산화물 나노 디스크들 각각이 실질적으로 동일한 공정으로 용이하게 형성됨을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예들에 따른 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법은 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법으로서 범용적으로 적용될 수 있다.

[60] 도 3은 침지 숙성 공정(a, c 및 e) 및 비교예인 히트업 공정(b, d 및 f)을 통하여

- 형성된 산화 홀름( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ) 나노 디스크를 촬상한 투과 전자 현미경 사진들이다.
- [61] 도 3의 (a), (c) 및 (e)의 경우 모두 침지 숙성 공정을 통하여 나노 디스크를 제조하였으며, 고온에서 올레산의 주입할 경우 핵성장 및 나노 디스크의 단분산성(monodispersity)이 개선될 수 있다. 이로써, 나노 디스크가 자기 조립되어 1차원 구조를 가질 수 있다. 반면에, 비교예인 히트업 공정을 통하여 형성된 (b), (d) 및 (f)의 경우, 불균일한 형상 및 넓은 산포를 가짐을 확인할 수 있다.
- [62] 한편, 전이 금속 이온인  $\text{Co}^{3+}$  이 존재할 경우(c), 나노 디스크의 크기 및 형상이 전이 금속 이온이 없는 경우(a)와 비교할 때 균일함을 확인할 수 있다. 또한, 전이 금속 이온인  $\text{Cd}^{2+}$  이 존재할 경우(e)에도 균일한 크기 및 형상의 나노 디스크가 제조됨을 확인할 수 있다.
- [63] 도 4는 에천트로서 올레산 주입 전 및 주입 후 형성된 산화 홀름( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ) 나노 디스크를 촬상한 투과 전자 현미경 사진들이다.
- [64] 도 4의 (a)의 경우, 예비 산화 홀름 나노 디스크 및 코발트 나노 입자들로 이루어진 응집체가  $280^\circ\text{C}$ 의 온도까지 용액 내에서 잔류함으로 확인할 수 있다.
- [65] (b) 에천트로서 올레산(OA)이 상기 용액 내에 공급된 시점에서는 예비 산화 홀름 나노 디스크 및 응집체의 크기가 감소되기 시작함을 알 수 있다.
- [66] (c)의 경우 올레산(OA)이 주입된지 10분이 경과되어 에칭 반응이 진행된 경우, 용액의 색깔이 흐린 흑색에서 맑은 황색으로 바뀔 수 있다. 이는, 예비 산화 홀름 나노 디스크 및 코발트 나노 입자들로 이루어진 응집체가 각각 홀름 올레이트 및 코발트 올레이트로 용해되어, 산화 홀름 단위체 및 코발트 단위체로서 기능함을 알 수 있다.
- [67] (c) 및 (d)를 비교할 때 공정 시간이 경과(10분  $\rightarrow$  60분)함에 따라 두께가 얇아지고 직경은 커짐을 확인할 수 있다. 이로써, 두께 분포 및 직경 분포가 균일하게 됨을 알 수 있다. 결과적으로 균일한 크기를 갖는 나노 디스크가 제조될 수 있음을 알 수 있다.
- [68] 이로써 상대적으로 고온의 상태에서 에천트로서 올레산을 용액에 공급함으로써 침지 숙성 공정이 보다 효과적으로 수행됨을 확인할 수 있다. 즉, 고온에서 올레산이 주입됨에 따라 빠른 식각 공정이 진행되어 단위체들이 과량으로 생성됨에 따라 급격한 핵생성이 발생하게 된다. 이때 핵생성으로 인한 단위체들이 소모되어 단위체들의 농도가 감소함으로써 더 이상 핵생성이 발생하지 않게 된다.
- [69] 한편, 전이 금속 입자들로 이루어진 응집체가 식각되어 전이 금속 이온으로 이온화되고 상기 전이 금속 이온들이, 란타네 산화물이 결정화되는 동안 나노 디스크의 크기/형태 조절자로서 기능하게 된다.
- [70] 도 5는 온도 변화에 따른 란타네 산화물 나노 디스크의 자화 곡선을 나타낸 그래프들이다.
- [71] (a)의 경우 300K의 온도에서 측정된 자화 곡선으로서, 3가지 종류의 란타네

산화물( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) 나노 디스크에 대한 자화 곡선이 선형적으로 증가함을 알 수 있다.

[72] (b)의 경우 5K의 온도에서 측정된 자화 곡선으로서,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 의 경우는 포화되나,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 의 경우는 포화되지 않음을 확인할 수 있다.

[73] (c)의 영자기장 냉각(zero-field cooled; ZFC) 자화 곡선 경우, 란탄계 산화물 나노 디스크는 상자성체 특성을 가지며, 냉각됨에 따라 자화 정도가 높아짐을 확인할 수 있다.

[74] 도 6은 자기 조립된 산화 홀뮴( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ) 나노 디스크를 촬상한 투과 전자 현미경 사진들이다.

[75] 도 6을 참조하면, 면대면으로 나노 디스크들이 스택되어 긴 선형 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다. 이들은 정형성을 가지며, 자기 조립 구조를 가짐을 확인할 수 있다. 나아가 (100)/(200)패턴들로부터 재구성된 이미지로 보아 상기 패턴들이 컬럼들 사이에는 일정한 거리를 유지할 수 있도록 함을 알 수 있다. 이로써 스택형 자기 조립 구조를 형성함으로써, 상기 나노 디스크들은 그들 사이의 계면 에너지들 감소시킬 수 있으며, 나아가 컬럼 대 컬럼 스택킹을 통하여 계면 에너지를 감소시킬 수 있다.

### 산업상 이용가능성

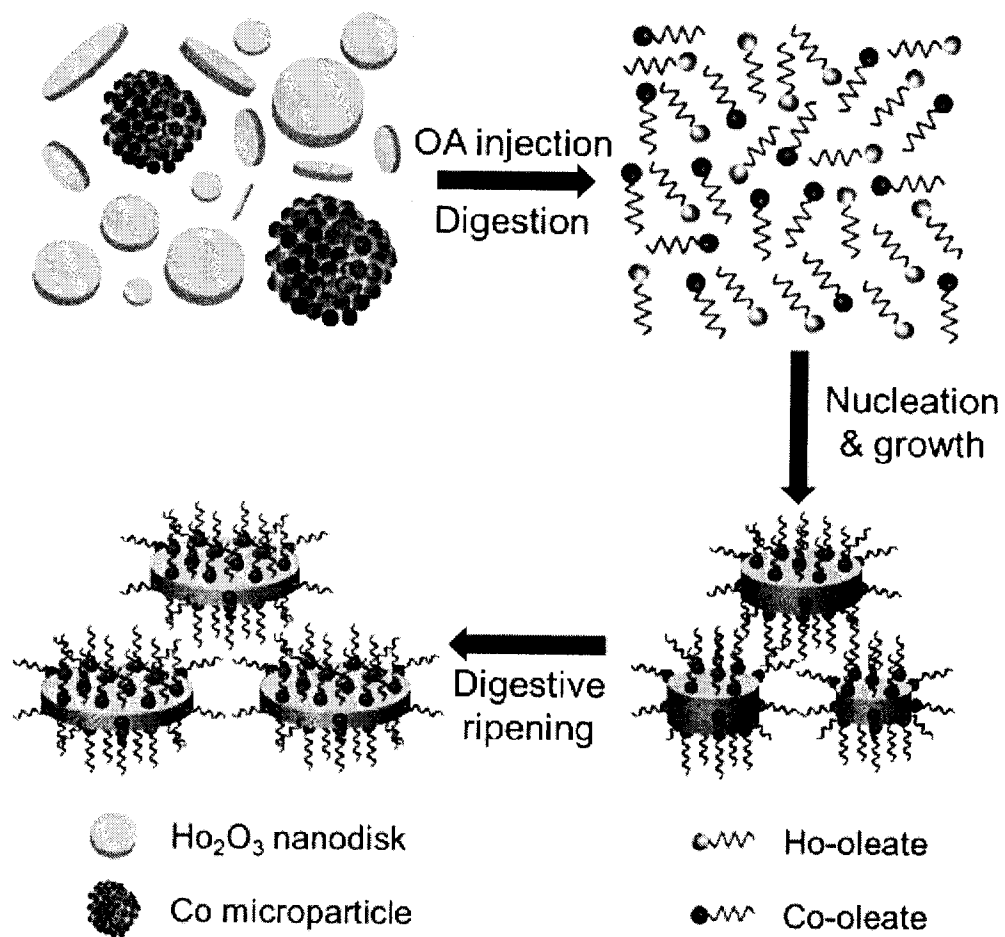
[76] 이러한 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법으로 제조된 나노 디스크는 초고밀도 자기 데이터 저장 매체, 생물 의학적 표지 시약, 약물 전달 물질, 나노규모 전자공학, 매우 효율이 높은 레이저 빔을 위한 소스 물질(source material) 및 광학 장치, 및 MRI 조영제(enhancing agents)와 같은 분야에서 유용하게 활용될 수 있다.

[77] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

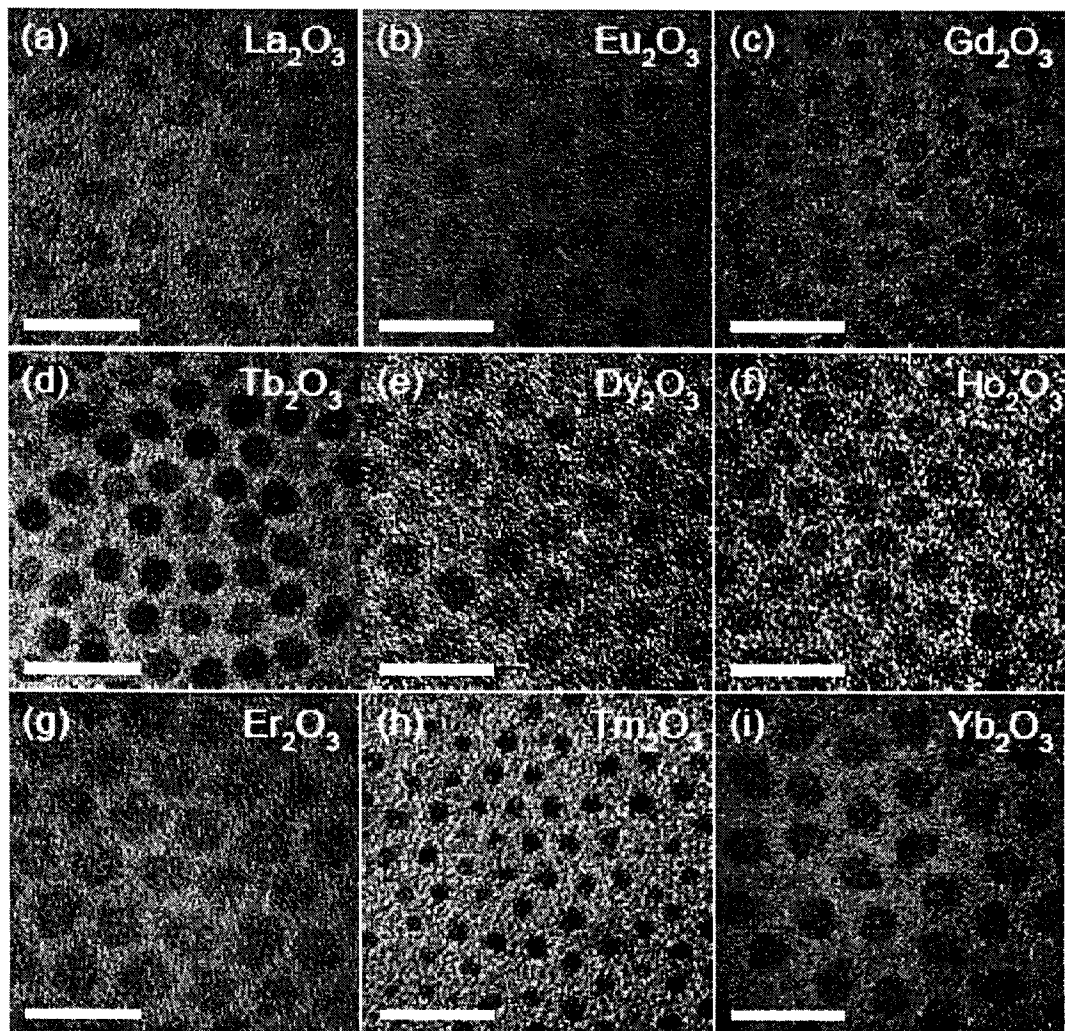
## 청구범위

- [청구항 1] 란탄계 전구체 및 전이 금속 전구체를 용매 내에서 제1 온도에서 열분해시켜, 예비 란탄계 산화물 나노 디스크 및 전이 금속 입자 응집체를 각각 형성하는 단계;  
상기 용매 내에 에천트를 공급하여 상기 예비 란탄족 산화물 나노 디스크 및 상기 전이 금속 입자 응집체로부터 란탄계 산화물 단위체 및 전이 금속 단위체로 변환시키는 단계; 및  
상기 전이 금속 단위체를 크기 조절자로서 이용하여 상기 란탄족 산화물 단위체를 성장시켜 란탄계 산화물 나노 디스크를 형성하는 단계를 포함하는 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 란탄계 전구체는 Europium (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), dysprosium (III) acetylacetonate ( $\text{Dy}(\text{acac})_3$ ), Ho( $\text{acac}$ )<sub>3</sub>, thulium (III) acetylacetonate ( $\text{Tm}(\text{acac})_3$ ), ytterbium (III) acetylacetonate ( $\text{Yb}(\text{acac})_3$ ), Lanthanum (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), gadolinium (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{Gd}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), erbium (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{Er}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 또는 terbium (III) acetylacetonate hydrate ( $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )을 포함하는 것을 특징으로 하는 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 전이 금속 전구체는 Co( $\text{acac}$ )<sub>3</sub>, manganese (III) acetylacetonate ( $\text{Mn}(\text{acac})_3$ ), cadmium acetylacetonate ( $\text{Cd}(\text{acac})_2$ ) 또는 zinc acetylacetonate ( $\text{Zn}(\text{acac})_2$ )를 포함하는 것을 특징으로 하는 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 제1 온도는 260 내지 350°C의 온도 범위인 것을 특징으로 하는 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 에천트는 올레산 용액, Trioctylphosphine 용액, Lauric acid, Palmitic acid 또는 Stearic acid을 포함하는 것을 특징으로 하는 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 예비 란탄족 산화물 디스크 및 상기 전이 금속 입자 응집체로부터 란탄계 산화물 단위체 및 전이 금속 단위체로 변환시키는 단계는 상기 제1 온도와 동일한 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 란탄족 산화물 나노 디스크는 7.0 nm 이하의 직경 및 1.1 nm 이하의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 란탄족 산화물 나노 디스크는  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , 또는  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 를 포함하는 것을 특징으로 하는 란탄계 산화물 나노 디스크의 제조 방법.

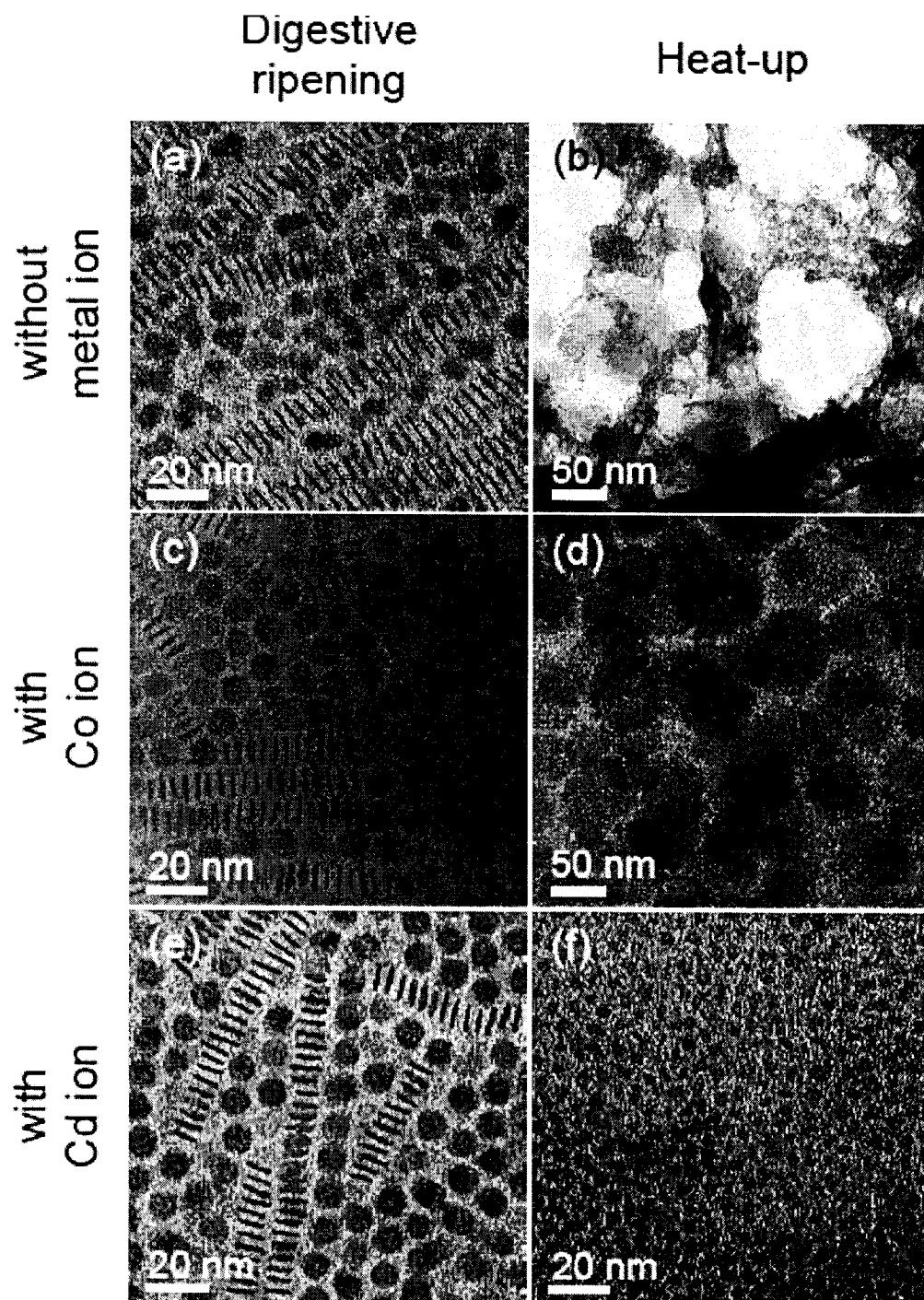
[도1]



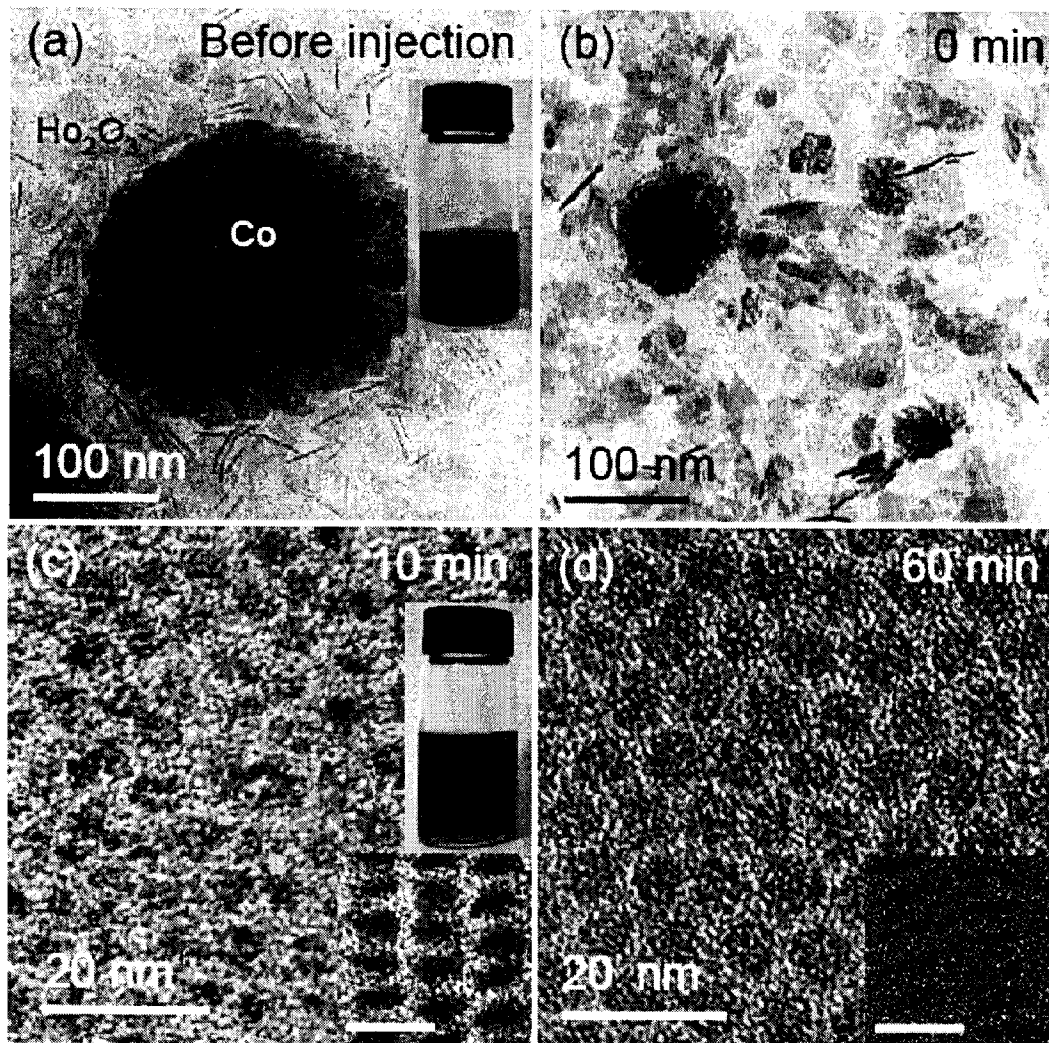
[도2]



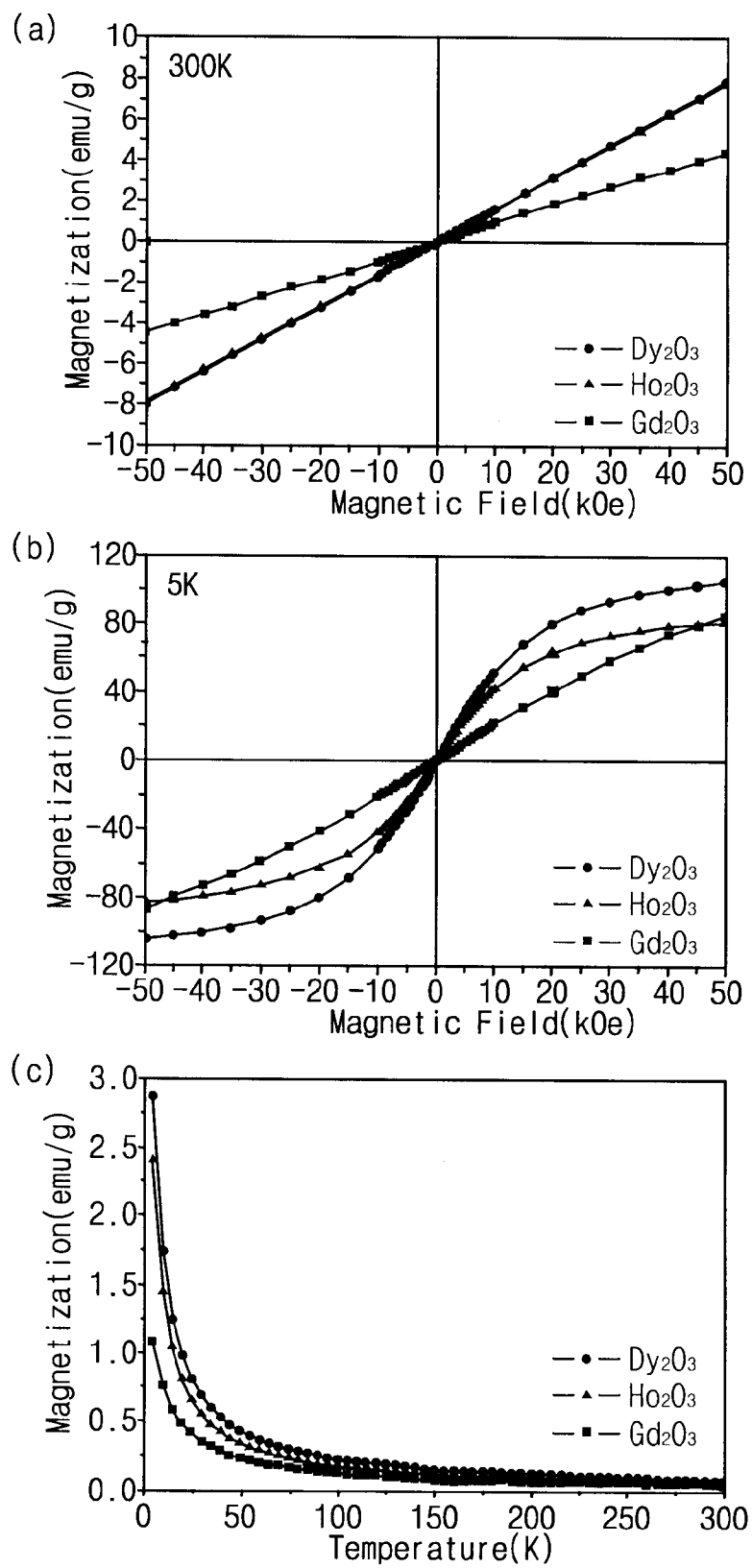
[도3]



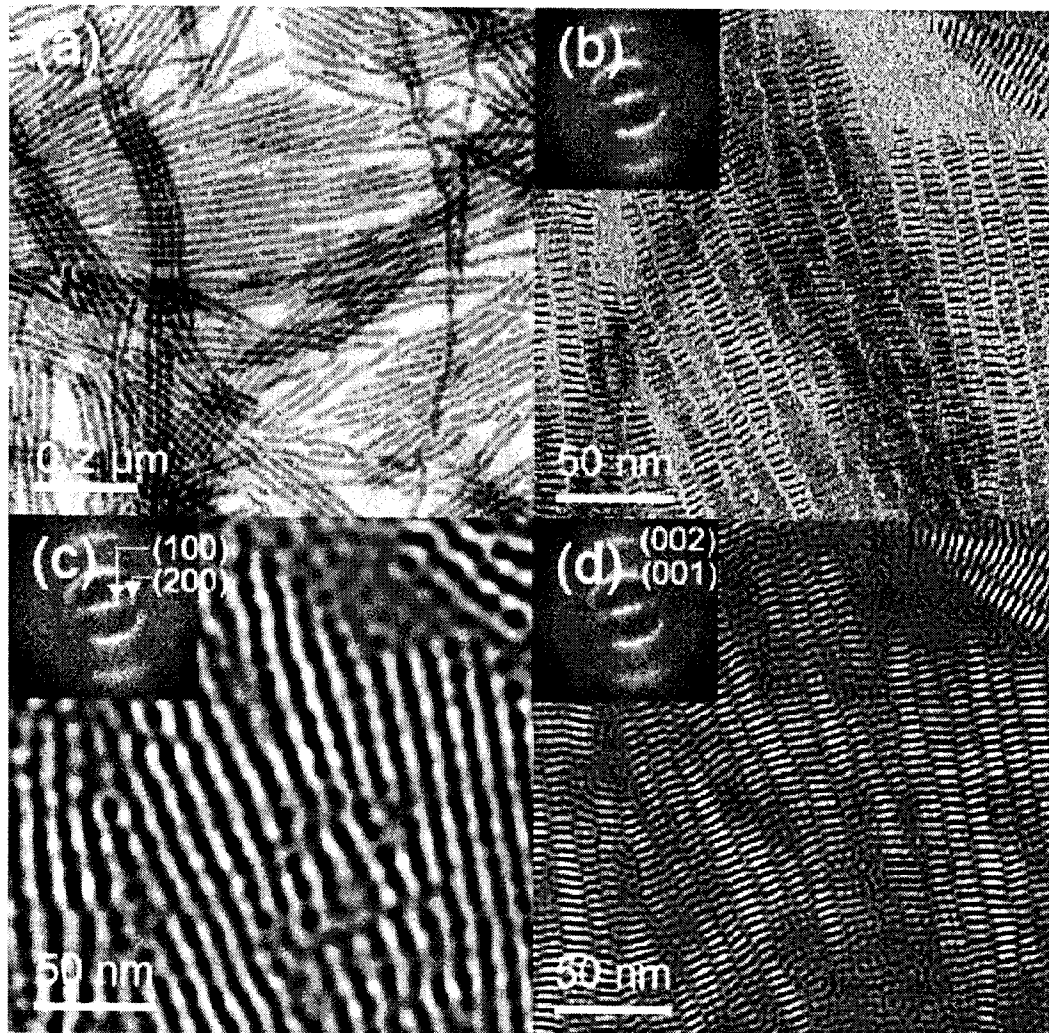
[도4]



[도5]



[도6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/014425

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**B82B 3/00(2006.01)i, C01F 17/00(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; C08L 71/02; C01F 17/00

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) &amp; Keywords: lanthan precursor, transition metal precursor, lanthanide oxide nano disc, transition metal particle, aggregation, etchant

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | SI, R. et al., "Controlled-Synthesis, Self-Assembly Behavior, and Surface Dependent Optical Properties of High-Quality Rare-Earth Oxide Nanocrystals", Chem. Mater., [e-pub.] 05 December 2006, vol. 19, no. 1, pages 18-27<br>See abstract, page 19, diagram 1. | 1-8                   |
| A         | BAO, Y. et al., "The Critical Role of Surfactants in the Growth of Cobalt Nanoparticles", Langmuir, [e-pub.] 10 September 2009, vol. 26, no. 1, pages 478-483<br>See the entire document.                                                                        | 1-8                   |
| A         | KR 10-2012-0021528 A (KOREA INSTITUTE OF CERAMIC ENGINEERING AND TECHNOLOGY) 09 March 2012<br>See paragraph [0020]; and claim 1.                                                                                                                                 | 1-8                   |
| A         | PAEK, J. et al., "Gadolinium Oxide Nanoring and Nanoplate: Anisotropic Shape Control", Crystal Growth & Design, [e-pub.] 18 July 2007, vol. 7, no. 8, pages 1378-1380<br>See the entire document.                                                                | 1-8                   |
| A         | PAIK, T. et al., "Designing Tripodal and Triangular Gadolinium Oxide Nanoplates and Self-Assembled Nanofibrils as Potential Multimodal Bioimaging Probes", ACS Nano, [e-pub.] 22 February 2013, vol. 7, no. 3, pages 2850-2859<br>See the entire document.       | 1-8                   |



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 AUGUST 2016 (22.08.2016)

Date of mailing of the international search report

22 AUGUST 2016 (22.08.2016)

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

International application No.

**PCT/KR2015/014425**

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                            |                       |
|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                             | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                         | Relevant to claim No. |
| A                                                     | <p>SAMIA, A. C. S. et al., "Effect of Ligand-Metal Interactions on the Growth of Transition-Metal and Alloy Nanoparticles", Chem. Mater., [e-pub.] 27 September 2006, vol. 18, no. 22, pages 5203-5212</p> <p>See the entire document.</p> | 1-8                   |

### Information on patent family members

PCT/KR2015/014425

29/10/2013

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))****B82B 3/00(2006.01)i, C01F 17/00(2006.01)i****B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B82B 3/00; C08L 71/02; C01F 17/00

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) &amp; 키워드: 란탄 전구체, 전이 금속 전구체, 란탄계 산화물 나노 디스크, 전이금속 입자, 응집체, 에천트

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                                                                                                                                | 관련 청구항 |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| A     | SI, R. 등, "Controlled-Synthesis, Self-Assembly Behavior, and Surface-Dependent Optical Properties of High-Quality Rare-Earth Oxide Nanocrystals", Chem. Mater. [전자공개] 2006.12.05, 19권, 1호, 18-27 페이지 초록, 19 페이지, 도식 1 참조. | 1-8    |
| A     | BAO, Y. 등, "The Critical Role of Surfactants in the Growth of Cobalt Nanoparticles", Langmuir, [전자공개] 2009.09.10, 26권, 1호, 478-483 페이지 전체 문헌 참조.                                                                          | 1-8    |
| A     | KR 10-2012-0021528 A (한국세라믹기술원) 2012.03.09 단락 [0020]; 및 청구항 1 참조.                                                                                                                                                         | 1-8    |
| A     | PAEK, J. 등, "Gadolinium Oxide Nanoring and Nanoplate: Anisotropic Shape Control", Crystal Growth & Design, [전자공개] 2007.07.18, 7권, 8호, 1378-1380 페이지 전체 문헌 참조.                                                             | 1-8    |
| A     | PAIK, T. 등, "Designing Tripodal and Triangular Gadolinium Oxide Nanoplates and Self-Assembled Nanofibrils as Potential Multimodal Bioimaging Probes", ACS Nano, [전자공개] 2013.02.22, 7권, 3호, 2850-2859 페이지 전체 문헌 참조.        | 1-8    |

☒ 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

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&amp;" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 08월 22일 (22.08.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 08월 22일 (22.08.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청  
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

박정민

전화번호 +82-42-481-3516



| C(계속). 관련 문헌 |                                                                                                                                                                                              |        |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 카테고리*        | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                                                                                                   | 관련 청구항 |
| A            | SAMIA, A. C. S. 등, “Effect of Ligand-Metal Interactions on the Growth of Transition-Metal and Alloy Nanoparticles”, Chem. Mater.,<br>[전자공개] 2006.09.27, 18권, 22호, 5203-5212 페이지<br>전체 문헌 참조. | 1-8    |

국제조사보고서에서  
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2012-0021528 A

2012/03/09

KR 10-1323053 B1

2013/10/29