

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2021년 10월 14일 (14.10.2021) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2021/206357 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 37/02 (2006.01)

C23C 16/44 (2006.01)

B01J 23/42 (2006.01)

C23C 16/40 (2006.01)

C23C 16/455 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2021/003977

(22) 국제출원일:

2021년 3월 31일 (31.03.2021)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2020-0042648 2020년 4월 8일 (08.04.2020) KR

(71) 출원인: 한화솔루션 주식회사 (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) [KR/KR]; 04541 서울시 중구 청계천로 86, Seoul (KR). 한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND

TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).

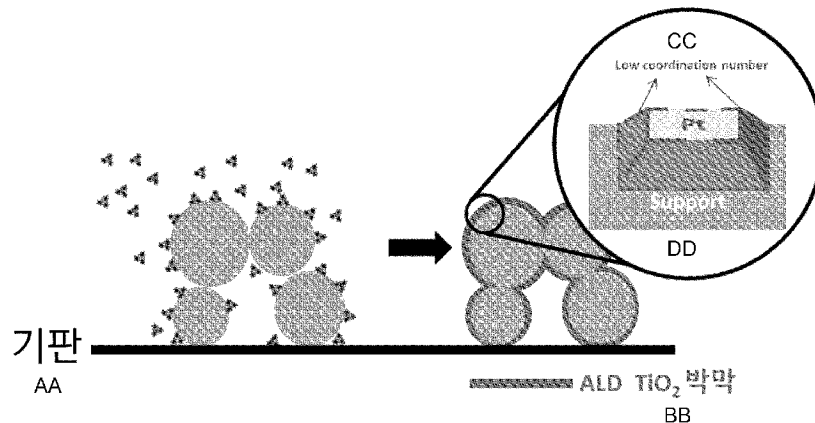
(72) 발명자: 조영진 (CHO, Young Jin); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 김도홍 (KIM, Do Heung); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 우은지 (WOO, Eun Ji); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 장원태 (JANG, Won Tae); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 최건우 (CHOI, Keon Woo); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 임성갑 (IM, Sung Gap); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 김창덕 (KIM, Chang Deok); 06131 서울시 강남구 테헤란로19길 14, 502호, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING METAL CATALYST HAVING INORGANIC FILM DEPOSITED THEREON BY MEANS OF ALD PROCESS, AND METAL CATALYST HAVING IMPROVED ACTIVITY ACCORDING THERETO

(54) 발명의 명칭: ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법 및 그에 따른 활성이 향상된 금속 촉매



AA ... Substrate
BB ... ALD TiO₂ thin film
CC ... Low coordination number
DD ... Support

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a metal catalyst having an inorganic film deposited thereon by means of an ALD process, and to a metal catalyst according thereto. More specifically, the method comprises a step of inducing selective adsorption of reactants to a portion having a low coordination number on a surface of the catalyst in the ALD process, thereby being intended to induce interaction between the catalyst and an inorganic film layer and secure active sites of the catalyst as much as possible.

(57) 요약서: 본 발명은 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법 및 그에 따른 금속 촉매에 관한 것이다. 보다 자세하게는, ALD 공정에서 촉매의 표면에서 낮은 배위수를 갖는 부분에 반응물의 선택적 흡착을 유도하는 단계를 포함하여, 무기막층과의 촉매 간의 상호작용을 유도하고 촉매의 활성점을 최대한 확보하고자 한다.

[다음 쪽 계속]



WO 2021/206357 A1



CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법 및 그에 따른 활성이 향상된 금속 촉매

기술분야

- [1] 본 발명은 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법과 그에 따른 활성이 향상된 금속 촉매에 관한 것이다. 보다 자세하게는, ALD 공정에서 촉매의 표면에서 낮은 배위수를 갖는 부분에 반응물의 선택적 흡착을 유도하는 단계를 포함하여, 무기막층과의 촉매 간의 상호작용을 유도하고 촉매의 활성점을 최대한 확보하고자 한다.

배경기술

- [2] 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD)이란, 얇은 박막을 원자층 단위로 성장하기 위한 증착방법을 의미한다. 일반적인 화학적 증착법의 경우, 각 전구체가 동시에 주입되어 기상 반응과 더불어 표면 반응이 함께 진행되는 반면, 원자층 증착의 경우는 순차적인 반응체의 주입을 통해 기상 반응을 억제하고 증착 대상 표면에 자기 제한적인 흡착 과정(self-limited adsorption)을 통한 표면 반응에 의해 증착이 진행된다. 전체 증착 되는 막의 두께는 증착 사이클의 수를 통해 조절되기 때문에 원자층 단위에서의 두께 조절이 용이한 장점이 있다. 또한, 다양한 종류와 좋은 박막 특성과 비교적 낮은 온도에서도 공정 등의 우수한 특성에 의하여, 주로 반도체 유전체, 자성체 등에 적용되어 발전되어 왔다. 그러나, 최근 나노 기술의 발전에 따라 산화물의 원자층 증착은 기존의 전통적인 집적 회로 소자를 중심으로 연구되던 경향에서 벗어나 다양한 분야로의 응용이 최근 연구되고 있으며, 특히, 촉매의 금속 박막 코팅에도 적용하려는 구체적인 연구가 현재 활발하게 진행 중에 있다.
- [3] 예를 들어서, 한국 공개특허 제10-2008-0057542호는 배가스에 함유된 일산화탄소의 제거방법에 사용되는 산화 촉매에 관한 것으로, 배가스를 분말 활성탄과 접촉시켜 배가스 중의 알칼리 성분을 제거하는 단계 및 상기 알칼리 성분이 제거된 배가스를 CO 산화 촉매와 접촉시켜 CO를 제거하는 단계를 포함한다. 이에 배가스중에 포함된 황산화물이나 알칼리 물질에 의한 촉매 피독 문제가 없어 일산화탄소를 보다 효과적으로 제거할 수 있음을 언급하고 있다.
- [4] 다음으로, 비특허문헌 논문인 J. Phys. Chem. C 2016. 120. No.1 에서 언급하는 내용을 살펴보면, ALD 공정에 따라 Au 촉매에 TiO₂ 박막을 증착하여 활성도를 향상시킨 기술에 관한 것이다. Au와 TiO₂의 접촉 면적(interface)이 늘어날 수록 활성도가 증가한다고 언급하고 있다. 20 cycle까지는 interface가 늘어나면서 활성도가 증가하고 더 높은 cycle에서는 Au의 활성도를 막으면서 감소하는 결과를 언급하고 있다.
- [5] 마지막으로, 비특허문헌 논문인 ACS Catal. 2015. 5. 에서 언급하는 내용은 Pt

촉매에 담지체로 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 혼합하여 사용하고 있다. Al_2O_3 는 열 안정성과 높은 표면적을 제공하고, TiO_2 는 SMSI(Strong-metal-support-interaction)를 통해 분산성을 높여준다고 설명하고 있다. 또한, TiO_2 가 Pt와 SMSI를 형성하여 Pt의 전자 밀도(electron density)를 증가시켜 프로페인(Propane)의 탈착을 쉽게 만들고 코킹 문제(coking issue)를 감소한다고 설명한다. 그러나, TiO_2 의 비율이 20%를 초과하면, 오히려 프로페인(propene)의 흡착량이 줄어들고, 활성도와 안정성 모두 감소하는 것을 보여주는 점을 확인하였다.

- [6] 전술한 바와 같이 ALD 공정을 이용하여 박막 코팅된 금속 촉매는 다양하게 연구 개발되고 있으며, 이러한 연구의 일환으로 본 발명에서는 ALD 공정에서 촉매의 낮은 배위수를 갖는 부분에 반응물을 선택적 흡착을 유도하여 촉매 활성도를 증가시키기 위하여 연구한 끝에 본 발명을 완성하였다.

[7] [선행기술문헌]

[8] (특허문헌 1) 한국 공개특허공보 제10-2008-0057542호 (2012.12.06)

[9] (비특허문헌 2) J. Phys. Chem. C 2016, 120, no.1, 478-486

[10] (비특허문헌 3) ACS Catal. 2015, 5, 438-447 571-577

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명은 상술한 문제점을 모두 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [12] 본 발명의 목적은 원자층 증착(ALD)공정을 통해 촉매 표면에 배위수가 낮은 부분에 선택적으로 무기막을 증착하여, 촉매 활성도 향상 시키는 것에 있다.
- [13] 본 발명의 목적은 특히, 촉매의 활성점을 최대한 확보하면서 촉매와 무기막층의 상호작용을 유도하는 공정 조건을 확보하는 것에 있다.

기술적 해결방법

- [14] 상기한 바와 같은 본 발명의 목적을 달성하고, 후술하는 본 발명의 특징적인 효과를 실현하기 위한, 본 발명의 특징적인 구성은 하기와 같다.
- [15] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (a) 원자층 증착법(ALD)을 이용하여 담지 촉매에 전구체를 주입하여, 촉매 표면의 낮은 배위수를 갖는 부분에 전구체의 선택적 흡착을 유도하는 단계; (b) 퍼지(purge)하는 단계; (c) 산화제를 주입하고, 이를 촉매 표면에서 선택적으로 흡착된 전구체와 반응하여 무기막을 증착시키는 단계; 및 (d) 퍼지(purge)하는 단계;를 포함하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법이 제공된다.
- [16] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 단계의 촉매는 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh) 및 루테튬(Ru)에서 선택되는 적어도 어느 하나가 제공된다.
- [17] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 단계의 담지는 알루미나, 실리카, 제올라이트, 티타니아, 지르코니아 및 탄소에서 선택되는 적어도 어느 하나를 담체로 제공한다.

- [18] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 단계의 전구체는 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 징크(Zn), 지르코늄(Zr) 및 세슘(Ce)에서 선택되는 적어도 어느 하나의 전구체가 제공될 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 단계의 선택적 흡착을 유도하는 것은 주입 시간, 기판 온도 및 공정 사이클을 조절하여 제어하는 것을 특징으로 한다.
- [20] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (c) 단계의 산화제는 초순수정제수, 알코올, 오존, 아산화질소 및 산소에서 선택되는 적어도 어느 하나가 제공될 수 있다.
- [21] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (c) 단계의 산화제 주입에 소요되는 시간은 0.5초 내지 30초로 제공된다.
- [22] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 및 (c) 단계의 주입은 주입 시간이 0.5초 내지 30초로 제공된다.
- [23] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 및 (c) 단계의 주입은 불활성 가스를 운반 기체로 주입하여 진행된다.
- [24] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (b) 및 (d) 단계의 퍼지(purge)는 불활성 가스를 주입하여 진행한다.
- [25] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (b) 및 (d) 단계의 퍼지(purge)는 0.001 내지 1 torr의 압력으로 제공된다.
- [26] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매의 제조방법은 1 내지 100 사이클 진행하여, 원자층을 증착할 수 있다.
- [27] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에 따라 제조된 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매가 제공되고, 이 경우, 무기막의 두께는 0.1 nm 내지 2 nm로 제공될 수 있다.
- [28] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매는 일산화탄소 산화 반응에 제공된다.

발명의 효과

- [29] 본 발명에 따르면, 원자층 증착(ALD)공정에 따라 무기막을 증착하여, 촉매의 활성도를 향상시킬 수 있다.
- [30] 특히, 촉매에서 낮은 배위수를 가지는 부분에 전구체의 선택적 흡착을 유도하여, 촉매표면과의 접촉 면적을 향상시킬 수 있고 이에 활성도를 향상시킬 수 있다.
- [31] 본 발명에 따르면, ALD 공정 조건에 따라 활성도 향상 정도를 다르게 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [32] 도 1은 본 발명에 따른 원자층 증착(ALD)공정 중 (a) 및 (c) 단계를 나타내는 것이다.
- [33] 도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 2와 비교예에 따라 150 °C에서 촉매 활성을

측정한 결과이다.

[34] 도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 2와 비교예에 따라 160 °C에서 촉매 활성을 측정한 결과이다.

[35] 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 2와 비교예에 따라 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 담지체로 사용한 금속 촉매의 온도에 따른 촉매 활성을 측정한 결과이다.

[36] 도 5는 본 발명의 실시예 4 내지 7과 비교예에 따라 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 담지체로 사용한 금속 촉매의 온도에 따른 촉매 활성을 측정한 결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

[37] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다.

[38] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[39] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 원자층 증착법(ALD)은 촉매표면에 얇은 박막을 원자층 단위로 성장하기 위한 증착 방법을 의미한다. 이에, 원자층 증착법(ALD)에 따라 제조되는 무기막이 코팅된 촉매의 제조방법이 제공된다.

[40] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (a) 원자층 증착법(ALD)을 이용하여 담지 촉매에 전구체를 주입하여, 촉매 표면에 낮은 배위수를 갖는 부분에 전구체의 선택적 흡착을 유도하는 단계; (b) 퍼지(purge)하는 단계; (c) 산화제를 주입하고, 이를 촉매 표면에서 선택적으로 흡착된 전구체와 반응하여 무기막을 증착시키는 단계; 및 (d) 퍼지(purge)하는 단계;를 포함하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법이 제공된다.

[41] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 단계의 촉매는 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh) 및 루테튬(Ru)에서 선택되는 적어도 어느 하나가 제공될 수 있으며, 바람직하게는 백금(Pt)이 제공될 수 있다.

[42] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 단계의 담지에 제공되는 담체는 알루미나(Al_2O_3), 실리카(SiO_2), 티타니아(TiO_2), 지르코니아(ZrO_2), 제올라이트 및 탄소에서 선택되는 적어도 어느 하나가 담체로 제공될 수 있으며, 바람직하게는

알루미나(Al_2O_3) 담체에 담지될 수 있다. 이 경우, 제공되는 알루미나(Al_2O_3) 담체는 알파-알루미나($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 또는 감마-알루미나($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)가 제공될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[43] 상기 탄소 담체의 경우는 특별히 제한되는 것은 아니나, 활성 탄소, 카본블랙, 흑연, 그래핀, OMC(ordered mesoporous carbon) 및 탄소나노튜브에서 선택된 적어도 하나를 사용할 수 있다.

[44] 상기 담지의 경우, 함침 또는 침지를 포함한다. 제공되는 담체의 비표면적은 통상적으로 사용되는 BET법에 의하여 측정될 수 있고, 비표면적이 5 내지 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 제공될 수 있다. 이에 열 안정성을 확보할 수 있고, 충분한 분산과 촉매 활성을 제공할 수 있다.

[45] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전구체는 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 징크(Zn), 지르코늄(Zr) 및 세슘(Ce)에서 선택되는 적어도 어느 하나의 전구체가 제공될 수 있으며, 바람직하게는 티타늄(Ti) 전구체가 제공될 수 있다.

[46] 예를 들어, 상기 티타늄 전구체는 트라키스 다이메틸아미도 티타늄(tetrakis dimethylamido titanium), 트라키스 다이에틸아미도 티타늄(tetrakis diethylamido titanium), 트라키스 다이메틸아미도 티타늄(tetrakis dimethylamido titanium), 티타늄 테트라이소프로폭사이드(Titanium tetraisopropoxide), 티타늄 테트라클로라이드(Titanium Tetrachloride), 티타늄 니트레이트(titanium nitrate), 티타늄 설페이트(titanium sulfate)등이 제공될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[47] 다른 예를 들어서, 알루미나 전구체의 경우, 유기 알루미늄 화합물이 제공될 수 있고, 예를 들어서, 아이소 부틸 알루미늄, 다이 메틸 알루미늄, 트리 에틸 알루미늄, 트리 메틸 알루미늄, 트리 아이소 부틸 알루미늄 등이 제공될 수 있으며, 알루미늄 전구체가 수소화물과 착염의 형태로 제공될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[48] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 단계의 선택적 흡착을 유도하는 것은 주입 시간, 기판 온도 및 공정 사이클을 조절하여 제어하는 것을 특징으로 한다.

[49] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 선택적 흡착을 유도하기 위하여, 상기 (a) 단계의 주입은 0.5초 내지 30초로 제공되는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 10초 내지 20초로 제공하여 주입되는 전구체와 촉매와의 반응 시간을 충분히 제공할 수 있고, 선택적으로 흡착되는 효과를 제공할 수 있다.

[50] 상기 주입 이후, 촉매 표면의 낮은 배위수를 갖는 부분에 전구체의 선택적 흡착을 유도하는 단계가 진행된다. 여기서 낮은 배위수(low coordination number)라 함은 금속 촉매에서 흡착이 잘 일어나는 부분을 의미한다. 예를 들어서, 담체(support)에 담지된 백금(Pt) 촉매에서 낮은 배위수를 가진 부분에만 티타니아 전구체의 선택적 흡착을 유도하여 접촉 면적(interface)을 증가시킬 수 있고, 이에 촉매의 활성도를 향상시킬 수 있다. 이는 [도 1]을 참고할 수 있다.

[51] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 선택적 흡착을 유도하기 위하여, 기판의 온도는

100 내지 200 °C로 제공된다. 여기서 기판이라 함은 증착하고자 하는 촉매가 올라간 반응 기판을 의미한다. 상기 온도를 제공하여 선택적 흡착이 일어나도록 낮은 배위수에 흡착하도록 유도하고, 이에 접촉 면적(interface)를 충분히 확보할 수 있으며 충분한 활성점을 확보할 수 있다. 공정의 사이클에 대해서는 후술하기로 한다.

- [52] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 및 (c) 단계의 주입은 불활성 가스를 운반 기체로 주입하여 진행하는 것을 특징으로 한다. 제공되는 불활성 가스는 예를 들어서, 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 등이 제공될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [53] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 단계 이후, (b) 퍼지(purge)하는 단계가 제공된다. 퍼지(purge)의 경우, 정화 또는 제거를 의미한다. 예를 들어서, 불활성 가스를 주입하여 내부 압력을 0.001 내지 1 torr으로 제공될 수 있다. 압력이 1 torr를 초과하는 경우, 반응 전구체나 퍼징 기체가 잔존함을 의미할 수 있으므로 제공되는 가스의 압력을 조절하여 부가적인 반응물의 흡착을 방지 할 수 있다. 상기 불활성 가스는 예를 들어서, 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 등이 제공될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [54] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (c) 산화제를 주입하고, 이를 촉매 표면에서 선택적으로 흡착된 전구체와 반응하여 무기막을 증착시키는 단계가 제공된다. 이는 [도 1]을 참고할 수 있다. 이 경우, 제공되는 산화제는 초순수정제수, 알코올, 오존, 아산화질소 및 산소에서 선택되는 적어도 어느 하나가 제공될 수 있으며, 바람직하게는 초순수정제수가 제공될 수 있다.
- [55] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (c) 단계의 산화제 주입에 소요되는 시간은 0.5초 내지 30초로 제공된다. 주입 시간을 상기 범위로 제공하여, 촉매 표면에서 선택적으로 흡착된 전구체와 반응하여 최종적으로 촉매 표면에 선택적으로 무기막을 증착시켜 촉매의 활성을 향상시킬 수 있다.
- [56] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (c) 단계 이후, (d) 퍼지(purge)하는 단계가 제공된다. 이 경우는 전술한 (b)에서 제공되는 내용과 동일하다.
- [57] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매의 제조방법은 1 내지 100 사이클 진행하여, 원자층을 증착할 수 있다. 바람직하게는 10 내지 50 사이클로 제공될 수 있다. 여기서, 1 사이클이라 함은 상기 (a) 내지 (d) 공정의 일련의 흐름을 의미한다.
- [58] 사이클 공정의 경우, 담지 촉매의 종류에 따라 약간은 달라질 수 있다. 예를 들어서, Pt/ γ -Al₂O₃의 경우, 10 사이클로 제공되는 경우 높은 활성도를 보이고, Pt/ α -Al₂O₃의 경우, 50 사이클로 제공되는 경우 높은 활성도를 보일 수 있다. 따라서, 담지 촉매에 따라 공정 조건은 적절하게 조절될 수 있고, 또한, 이를 통해서 선택적 흡착을 유도하여 활성도 향상 효과가 달라지므로 필요에 따라 활성도 조절이 가능하다. 이는 [도 4] 및 [도 5]에서 확인이 가능하다.

[59]

- [60] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에 따라 제조된 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매가 제공된다. 이하에서는 전술한 촉매의 제조방법과 동일한 내용이 적용될 수 있고, 중복되는 범위 내에서 설명은 생략하도록 한다.
- [61] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무기막의 두께는 0.1 nm 내지 2 nm 로 증착될 수 있다. 보다 자세하게는 1 사이클에 의하여 증착되는 두께는 0.02 내지 0.1 nm로 제공될 수 있다. 따라서, 사이클 수를 조절하거나 반복하여 필요에 따라 무기막의 두께는 당업자 수준에서 자유롭게 적절하게 변형할 수 있다.
- [62] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 촉매는 분말, 입자, 과립 및 펠렛의 형태일 수 있으며, 바람직하게는 분말 또는 입자의 형태로 제공될 수 있다.
- [63] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매는 일산화탄소 산화반응에 적용될 수 있다. 특히, 100 °C 내지 300 °C의 고온에서 진행되는 일산화탄소 산화반응에 있어서 촉매의 높은 촉매활성과 소결 현상 방지 등의 효과를 제공할 수 있다.
- [64] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다. 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.
- [65] **실시예 1**
- [66] 촉매의 표면 증착을 위해 150 °C의 기판에 담지 촉매를 올려 두었다. 상기 담지 촉매는 감마-알루미나(γ - Al_2O_3) 담지 백금(Pt) 촉매를 사용하였다. 여기에, 전구체인 티타늄 테트라아이스프로포옥사이드(Titanium tetraisopropoxide(TTIP), 99.999%, EG Chem, Co. Ltd.)를 제공하여, 촉매 표면에 낮은 배위수를 갖는 부분에 선택적 흡착을 유도한 다음 150 °C, 1 torr 조건에서 600초 간 퍼지(purge)하였다.
- [67] 이후, 산화제인 초순도 정제수를 150 °C, 1 torr에서 15초간 주입하였다. 150 °C, 1 torr 조건에서 600초 간 퍼지(purge)하여 담지 촉매 표면에 TiO_2 를 0.1 nm 두께로 증착 하였다. 이를 ALD 공정의 1 사이클로 정의하였다.
- [68] 상기 과정을 4 사이클 더 반복하여 최종적으로 TiO_2 로 코팅된 무기막이 증착된 백금 촉매(5 cycle TiO_2 coated Pt/ γ - Al_2O_3)를 제조하였다.
- [69] **실시예 2**
- [70] ALD 공정을 10 사이클 진행하여 TiO_2 로 코팅된 무기막이 증착된 백금 촉매(10 cycle TiO_2 coated Pt/ γ - Al_2O_3)를 제조한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [71] **실시예 3**
- [72] ALD 공정을 50 사이클 진행하여 TiO_2 로 코팅된 무기막이 증착된 백금 촉매(50

cycle TiO_2 coated $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)를 제조한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[73] **실시예 4**

[74] 촉매의 표면 증착을 위해 150°C 의 기판에 담지 촉매를 올려 두었다. 상기 담지 촉매는 알파-알루미나($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 담지 백금(Pt) 촉매를 사용하였다. 여기에, 티타니아 전구체인 TTIP를 제공하여, 산화제인 초순도 정제수를 150°C , 1 torr에서 15초간 주입하였다. 촉매 표면에 낮은 배위수를 갖는 부분에 선택적 흡착을 유도한 다음 150°C , 1 torr 조건에서 600초 간 퍼지(purge)하였다.

[75] 이후, 산화제인 초순도 정제수를 150°C , 1 torr에서 15초간 주입하였다. 150°C , 1 torr 조건에서 600초 간 퍼지(purge)하여 담지 촉매 표면에 TiO_2 를 0.1 nm 두께로 증착 하였다. 이를 ALD 공정의 1 사이클로 정의하였다.

[76] 상기 과정을 9 사이클 더 반복하여 최종적으로 TiO_2 로 코팅된 무기막이 증착된 백금 촉매 (10 cycle TiO_2 coated $\text{Pt}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)를 제조하였다.

[77] **실시예 5**

[78] ALD 공정을 30 사이클 진행하여 TiO_2 로 코팅된 무기막이 증착된 백금 촉매 (30 cycle TiO_2 coated $\text{Pt}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)를 제조한 점을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 제조하였다.

[79] **실시예 6**

[80] ALD 공정을 50 사이클 진행하여 TiO_2 로 코팅된 무기막이 증착된 백금 촉매 (50 cycle TiO_2 coated $\text{Pt}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)를 제조한 점을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 제조하였다.

[81] **실시예 7**

[82] ALD 공정을 100 사이클 진행하여 TiO_2 로 코팅된 무기막이 증착된 백금 촉매 (100 cycle TiO_2 coated $\text{Pt}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)를 제조한 점을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 제조하였다.

[83] **비교예**

[84] ALD 공정을 진행하지 않고 알루미나 담지체에 담지된 백금 촉매 (Bare $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)를 준비하였다.

[85] **실험예 1-1: 촉매의 활성도 평가**

[86] 실시예 1 내지 2와 비교예에 따른 촉매의 활성도를 확인하기 위하여, CO oxidation을 150°C 에서 진행하여, 시간에 따른 CO conversion(%)를 각각 측정하여 비교하였다. 반응 기체는 5 % CO(바탕가스 공기)를 40 ml/min의 양으로 반응기에 흘려주었다. 또한 반응 전에 3.9 % H_2 (바탕 가스 N_2)를 사용하여 500°C 에서 3시간 환원을 진행한 후 CO oxidation 반응을 진행하였다. 이에 대한 결과를 [도 2]에 나타내었다.

[87] **실험예 1-2: 촉매의 활성도 평가**

[88] 실시예 1 내지 2와 비교예에 따른 촉매의 활성도를 확인하기 위하여, CO oxidation(%)을 160°C 에서 진행하여, 시간에 따른 CO conversion(%)를 각각

측정하여 비교하였다. 이에 대한 결과를 [도 3]에 나타내었다.

[89] **실험예 1-3: 촉매의 활성화도 평가**

[90] 실시예 2 내지 3과 비교예에 따른 촉매의 활성화도를 확인하기 위하여, 온도에 따른 CO conversion(%)를 측정하였다. 이에 대한 결과를 [도 4]에 나타내었다.

[91] **실험예 1-4: 촉매의 활성화도 평가**

[92] 실시예 4 내지 7과 비교예에 따른 촉매의 활성화도를 확인하기 위하여, 온도에 따른 CO conversion(%)를 측정하였다. 이에 대한 결과를 [도 5]에 나타내었다.

[93]

[94] 본 발명에 따른 [도 2]의 결과를 살펴보면, 10 사이클의 TiO_2 무기막을 적용한 실시예 2의 경우, 150°C 에서 활성화도를 확인할 결과, 활성화도가 향상된 것을 확인하였다.

[95] 또한, 160°C 인 [도 3]의 결과를 살펴보면, 동일하게 활성화도가 향상된 것을 확인하였다. 즉, Bare Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 인 비교예에 비하여 활성화도가 현저하게 향상된 것을 확인하였다.

[96] 본 발명에 따른 [도 4]의 결과를 살펴보면, 10 사이클의 TiO_2 무기막을 적용한 실시예 2의 경우 비교예에 비하여 높은 활성화도를 보이고, 50 사이클을 초과하면 비교예 수준의 활성화도를 제공함을 알 수 있다.

[97] 본 발명에 따른 [도 5]의 결과를 살펴보면, 10 사이클 내지 100 사이클의 TiO_2 무기막을 적용한 경우, 비교적 높은 활성화도를 보이고 있음을 확인하였다. 특히, Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우, 50 사이클에서 활성화도가 가장 높음을 확인하였다.

[98] 따라서, 본 발명에 금속 촉매에 따르면, 원자층 증착(ALD)공정의 조절하여 무기막을 증착함으로써 향상된 촉매의 활성화도를 제공할 수 있다. 특히, 촉매의 표면에서 낮은 배위수를 갖는 부분에 반응물의 선택적 흡착을 유도하는 단계를 포함함으로써, 촉매와 반응물의 접촉 면적을 최대한 확보할 수 있고, 이는 활성화도 향상을 기대할 수 있다.

[99] 즉, 백금(Pt) 촉매의 활성화점을 최대한 확보하면서 증착된 무기막인 티타니아(TiO_2)와의 상호작용을 유도하는 ALD 공정 조건을 통하여, 높은 촉매 활성을 제공할 수 있다. 더불어, ALD 공정 조건을 필요에 따라 조절하여 촉매 활성화도 향상 정도를 다르게 제공할 수 있는 효과 역시 제공할 수 있다.

[100] 이상에서 본 발명이 구체적인 구성요소 등과 같은 특정 사항들과 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명이 상기 실시예들에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형을 꾀할 수 있다.

[101] 따라서, 본 발명의 사상은 상기 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하게 또는 등가적으로 변형된 모든 것들은 본 발명의 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

산업상 이용가능성

- [102] 본 발명에 따르면, 원자층 증착(ALD)공정에 따라 무기막을 증착하여, 촉매의 활성도를 향상시킬 수 있다.
- [103] 특히, 촉매에서 낮은 배위수를 가지는 부분에 전구체의 선택적 흡착을 유도하여, 촉매표면과의 접촉 면적을 향상시킬 수 있고 이에 활성도를 향상시킬 수 있다.
- [104] 본 발명에 따르면, ALD 공정 조건에 따라 활성도 향상 정도를 다르게 제공할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] (a) 원자층 증착법(ALD)을 이용하여 담지 촉매에 전구체를 주입하여, 촉매 표면의 낮은 배위수를 갖는 부분에 전구체의 선택적 흡착을 유도하는 단계;
(b) 퍼지(purge)하는 단계;
(c) 산화제를 주입하고, 이를 촉매 표면에서 선택적으로 흡착된 전구체와 반응하여 무기막을 증착시키는 단계; 및
(d) 퍼지(purge)하는 단계;를 포함하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 (a) 단계의 촉매는 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh) 및 루테튬(Ru)에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 (a) 단계의 담지는 알루미나, 실리카, 제올라이트, 티타니아, 지르코니아 및 탄소에서 선택되는 적어도 어느 하나를 담체로 제공하는 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 (a) 단계의 전구체는 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 징크(Zn), 지르코늄(Zr) 및 세슘(Ce)에서 선택되는 적어도 어느 하나의 전구체인 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 (a) 단계의 선택적 흡착을 유도하는 것은 주입 시간, 기판 온도 및 공정 사이클을 조절하여 제어하는 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 (c) 단계의 산화제는 초순수정제수, 알코올, 오존, 아산화질소 및 산소에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 (a) 및 (c) 단계의 주입은 주입 시간이 0.5초 내지 30초인 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 (a) 및 (c) 단계의 주입은 불활성 가스를 운반 기체로 주입하여

진행하는 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 (b) 및 (d) 단계의 퍼지(purge)는 불활성 가스를 주입하여 진행하는 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 (b) 및 (d) 단계의 퍼지(purge)는 0.001 내지 1 torr의 압력에서 진행되는 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.

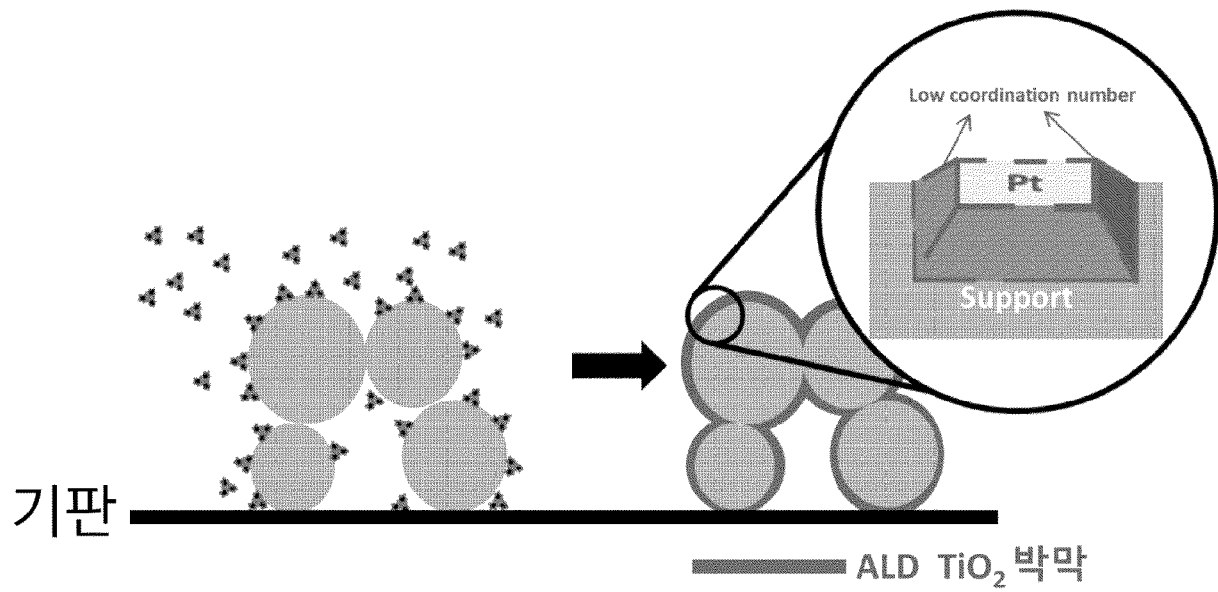
[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 금속 촉매의 제조방법은 1 내지 100 사이클 진행하여 원자층을 증착하는 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.

[청구항 12] 제1항 내지 제11항중 어느 한 항에 따라 제조된 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매.

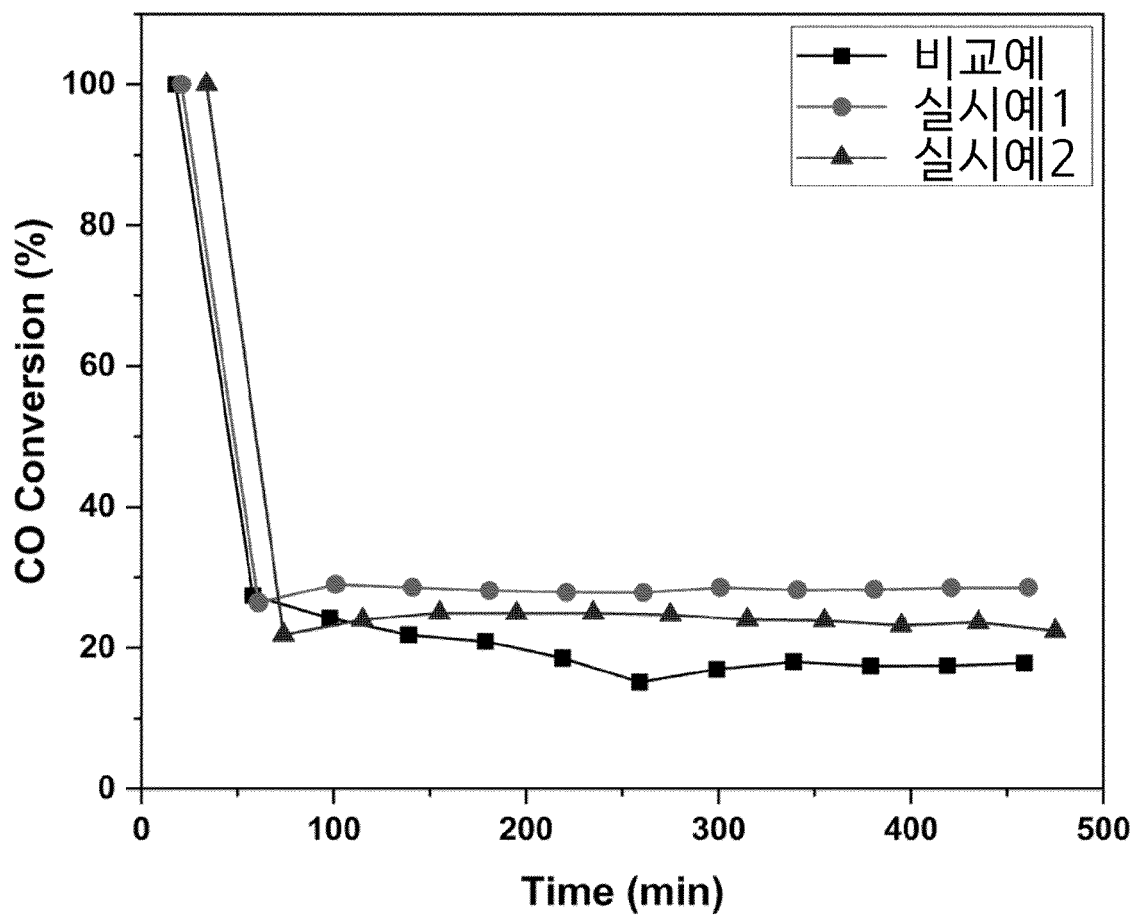
[청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 무기막의 두께는 0.1 nm 내지 2 nm 인 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매.

[청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 금속 촉매는 일산화탄소 산화 반응에 제공되는 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매.

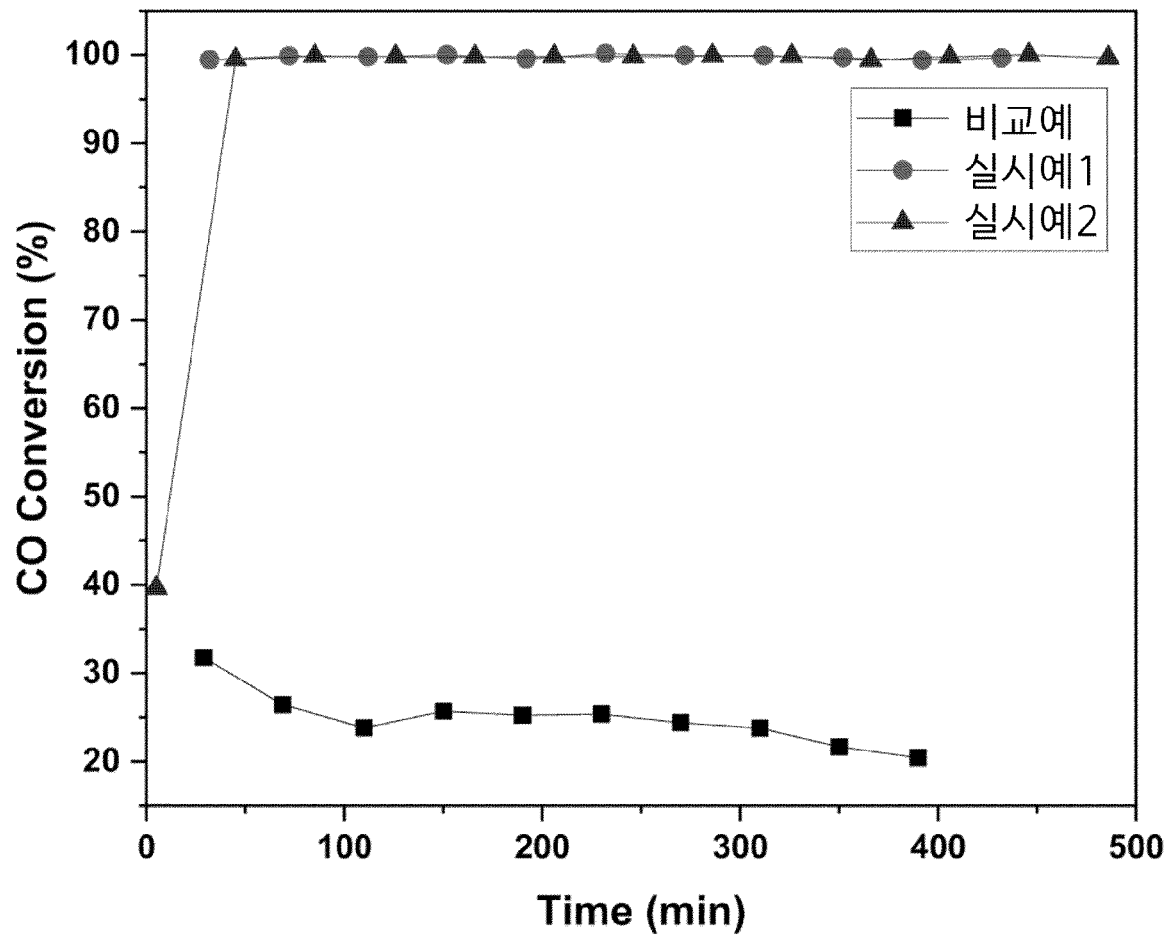
[도1]



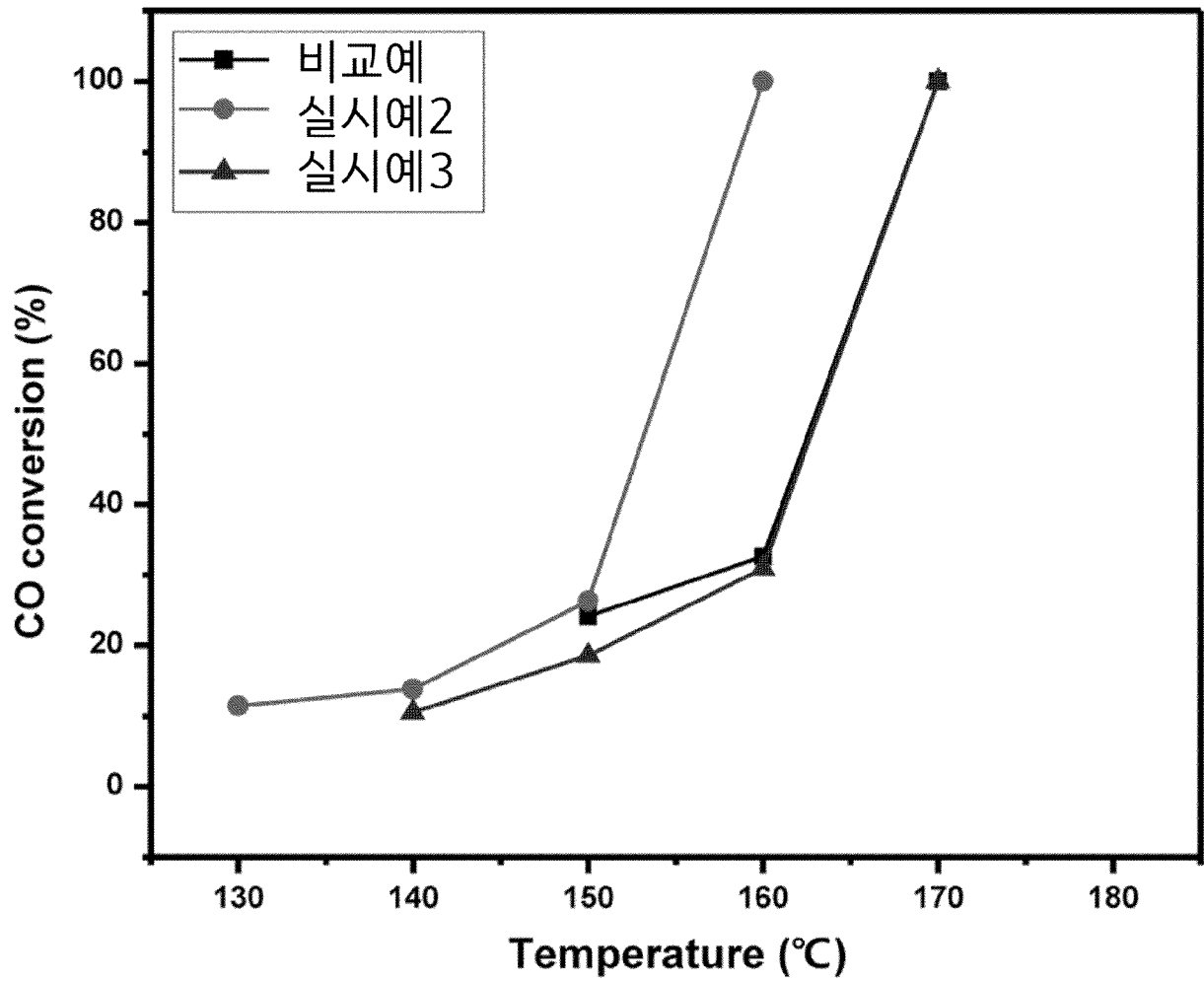
[도2]



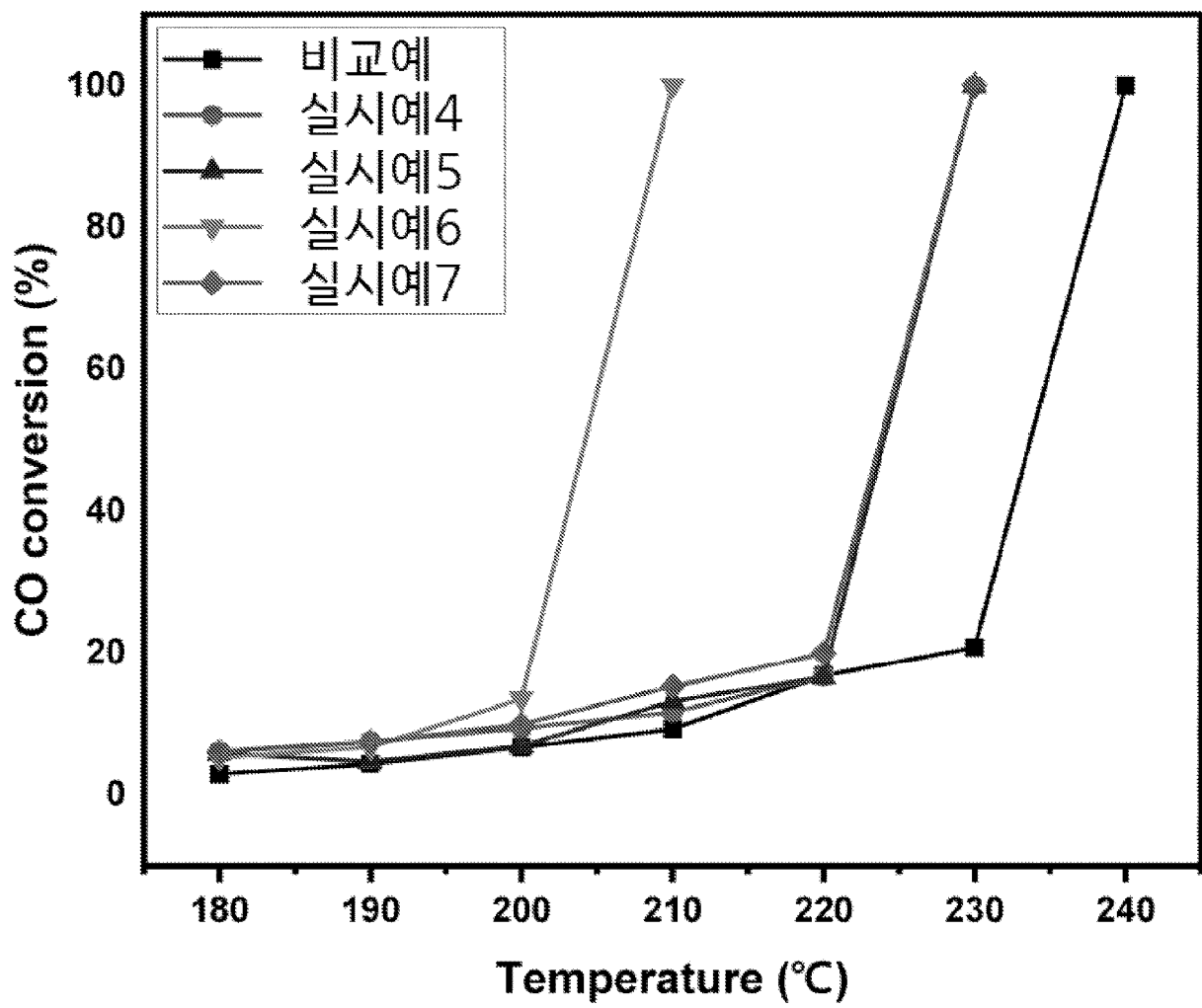
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/003977

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 37/02(2006.01)i; B01J 23/42(2006.01)i; C23C 16/455(2006.01)i; C23C 16/44(2006.01)i; C23C 16/40(2006.01)i; B01D 53/86(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) B01J 37/02(2006.01); B01J 23/44(2006.01); B01J 23/755(2006.01); B01J 29/072(2006.01); C23C 16/40(2006.01); C23C 16/455(2006.01) 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: ALD(Atomic Layer Deposition), 담지 촉매(supported catalyst), 산화제(oxidizer), 퍼지(purge), 낮은 배위자(low-coordinated)																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>DX</td> <td>WANG, C. et al. Precisely applying TiO₂ overcoat on supported Au catalysts using atomic layer deposition for understanding the reaction mechanism and improved activity in CO oxidation. The Journal of Physical Chemistry C. 2016, vol. 120, no. 1, pp. 478-486. See pages 479-482.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-522304 A (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 04 September 2014 (2014-09-04) See entire document.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2013-0017536 A (S-OIL CORPORATION et al.) 20 February 2013 (2013-02-20) See entire document.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2013-0094129 A (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 23 August 2013 (2013-08-23) See entire document.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020-033172 A1 (LAM RESEARCH CORPORATION) 13 February 2020 (2020-02-13) See entire document.</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	DX	WANG, C. et al. Precisely applying TiO ₂ overcoat on supported Au catalysts using atomic layer deposition for understanding the reaction mechanism and improved activity in CO oxidation. The Journal of Physical Chemistry C. 2016, vol. 120, no. 1, pp. 478-486. See pages 479-482.	1-14	A	JP 2014-522304 A (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 04 September 2014 (2014-09-04) See entire document.	1-14	A	KR 10-2013-0017536 A (S-OIL CORPORATION et al.) 20 February 2013 (2013-02-20) See entire document.	1-14	A	KR 10-2013-0094129 A (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 23 August 2013 (2013-08-23) See entire document.	1-14	A	WO 2020-033172 A1 (LAM RESEARCH CORPORATION) 13 February 2020 (2020-02-13) See entire document.	1-14
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
DX	WANG, C. et al. Precisely applying TiO ₂ overcoat on supported Au catalysts using atomic layer deposition for understanding the reaction mechanism and improved activity in CO oxidation. The Journal of Physical Chemistry C. 2016, vol. 120, no. 1, pp. 478-486. See pages 479-482.	1-14																		
A	JP 2014-522304 A (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 04 September 2014 (2014-09-04) See entire document.	1-14																		
A	KR 10-2013-0017536 A (S-OIL CORPORATION et al.) 20 February 2013 (2013-02-20) See entire document.	1-14																		
A	KR 10-2013-0094129 A (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 23 August 2013 (2013-08-23) See entire document.	1-14																		
A	WO 2020-033172 A1 (LAM RESEARCH CORPORATION) 13 February 2020 (2020-02-13) See entire document.	1-14																		
☐ 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 05 July 2021		Date of mailing of the international search report 05 July 2021																		
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/003977

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2014-522304	A	04 September 2014	EP	2714263	A1	09 April 2014
				EP	2714263	B1	01 January 2020
				US	2014-0094635	A1	03 April 2014
				US	9403150	B2	02 August 2016
				WO	2012-166514	A1	06 December 2012
KR	10-2013-0017536	A	20 February 2013	KR	10-1321100	B1	22 October 2013
KR	10-2013-0094129	A	23 August 2013	KR	10-1368569	B1	03 March 2014
WO	2020-033172	A1	13 February 2020	CN	112567071	A	26 March 2021
				KR	10-2021-0030992	A	18 March 2021
				US	2020-0040454	A1	06 February 2020

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01J 37/02(2006.01)i; B01J 23/42(2006.01)i; C23C 16/455(2006.01)i; C23C 16/44(2006.01)i; C23C 16/40(2006.01)i; B01D 53/86(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 37/02(2006.01); B01J 23/44(2006.01); B01J 23/755(2006.01); B01J 29/072(2006.01); C23C 16/40(2006.01); C23C 16/455(2006.01) 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: ALD(Atomic Layer Deposition), 담지 촉매(supported catalyst), 산화제(oxidizer), 퍼지(purge), 낮은 배위자(low-coordinated)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
DX	WANG, C. 등, 'Precisely applying TiO ₂ overcoat on supported Au catalysts using atomic layer deposition for understanding the reaction mechanism and improved activity in CO oxidation.', The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 제120권, 제1호, 페이지 478-486 페이지 479-482	1-14
A	JP 2014-522304 A (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 2014.09.04 전문	1-14
A	KR 10-2013-0017536 A (에쓰대시오일 주식회사 등) 2013.02.20 전문	1-14
A	KR 10-2013-0094129 A (성균관대학교산학협력단) 2013.08.23 전문	1-14
A	WO 2020-033172 A1 (LAM RESEARCH CORPORATION) 2020.02.13 전문	1-14
☐ 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 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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		
국제조사의 실제 완료일 2021년07월05일(05.07.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년07월05일(05.07.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2014-522304 A	2014/09/04	EP 2714263 A1	2014/04/09
		EP 2714263 B1	2020/01/01
		US 2014-0094635 A1	2014/04/03
		US 9403150 B2	2016/08/02
		WO 2012-166514 A1	2012/12/06
KR 10-2013-0017536 A	2013/02/20	KR 10-1321100 B1	2013/10/22
KR 10-2013-0094129 A	2013/08/23	KR 10-1368569 B1	2014/03/03
WO 2020-033172 A1	2020/02/13	CN 112567071 A	2021/03/26
		KR 10-2021-0030992 A	2021/03/18
		US 2020-0040454 A1	2020/02/06