

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2021년 10월 14일 (14.10.2021) WIPO | PCT

WO 2021/206356 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)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2021/003976

(22) 국제출원일:

2021년 3월 31일 (31.03.2021)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2020-0042645 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).

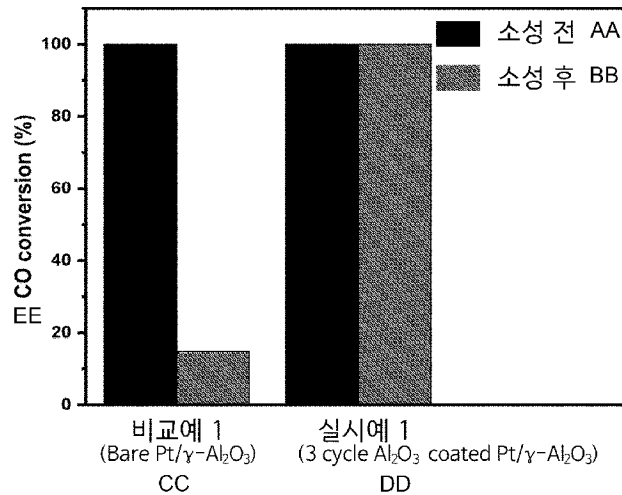
(72) 발명자: 조영진 (CHO, Young Jin); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 김도홍 (KIM, Do Heung); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 우은지 (WOO, Eun Ji); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 장원태 (JANG, Won Tae); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 최건우 (CHOI, Keon Woo); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 임성갑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

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING METAL CATALYST HAVING INORGANIC FILM DEPOSITED THEREON BY MEANS OF ALD PROCESS INTO WHICH MAINTENANCE STEP IS INTRODUCED, AND METAL CATALYST MANUFACTURED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 유지 과정이 도입된 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법 및 그에 따라 제조된 금속 촉매



AA ... Before firing

BB ... After firing

CC ... Comparative example 1 (Bare Pt/γ-Al₂O₃)

DD ... Example 1 (3 cycle Al₂O₃ coated Pt/γ-Al₂O₃)

EE ... CO conversion (%)

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a metal catalyst having an inorganic film deposited thereon using an atomic layer deposition (ALD) process. More specifically, it is desired to provide optimal process conditions by introducing a maintenance step into the ALD process. Accordingly, it is possible to uniformly deposit the inorganic layer even on the internal structure of a porous catalyst, and provide excellent catalyst activity and sintering preventive effect.

[다음 쪽 계속]

WO 2021/206356 A1

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))

(57) 요약서: 본 발명은 본 발명은 원자층 증착(ALD) 공정을 이용한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 ALD 공정에 유지 과정 (maintenance step)을 도입함으로써 최적 공정 조건을 제공하고자 한다. 이에 따라, 다공성 촉매 내부 구조까지 균일하게 무기막을 증착시킬 수 있고, 우수한 촉매 활성도와 소결 방지 효과를 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 유지 과정이 도입된 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법 및 그에 따라 제조된 금속 촉매 기술분야

- [1] 본 발명은 원자층 증착(ALD) 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 ALD 공정에 유지 과정 (maintenance step)을 도입함으로써 최적 공정 조건을 제공하고자 한다. 이에 따라, 다공성 촉매 내부 구조까지 균일하게 무기막을 증착시킬 수 있고, 우수한 촉매 활성도와 소결 방지 효과를 제공할 수 있다.

배경기술

- [2] 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD)이란, 얇은 박막을 원자층 단위로 성장하기 위한 증착방법을 의미한다. 일반적인 화학적 증착법의 경우, 각 반응체가 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 무기물의 원자층 증착은 기존의 전통적인 집적 회로 소자를 중심으로 연구되던 경향에서 벗어나 다양한 분야로의 응용이 최근 연구되고 있으며, 특히, 촉매 표면 코팅에 적용하려는 연구가 현재 활발하게 진행 중에 있다.
- [3] 예를 들어서, 일본 공개특허 제2014-522797호는 금속 촉매 조성물 및 그의 제조방법에 관한 것이다. (a) 담지된 금속 촉매 표면을 정해진 접촉 시간에 걸쳐서 배위자 함유 알루미나(alumina) 전구체와 접촉시켜, 담지된 금속 촉매 표면으로 화학 결합한 복수의 알루미늄을 가진 중간층을 형성하는 단계, 상기 중간층을 불활성 가스와 접촉시켜, 미반응의 배위자 함유 알루미나 전구체를 제거하는 단계; (b) 알루미늄을 산화제와 반응시켜, 배위자가 적어도 일부를 하이드록시(hydroxyl)로 변환하고, 그것에 따라, 담지된 금속 촉매 표면상 또는 이미 형성되어 있는 알루미나 코팅층에 알루미나 오버코팅층을 형성하는 단계; (c) (b)단계에서 형성된 알루미나 오버코팅층을 불활성 가스와 접촉시켜, 미반응의 산화제를 제거하고, 연속하는 단계(a~c)를 반복해, 알루미나(alumina) 오버코팅의 추가층을 형성하는 단계; 및 (d) 알루미나(alumina) 오버코트의 최종층이 형성된 후로, 알루미나 오버코팅층을 활성화 시키고 복수의 세공을 형성하는 단계;에 의해서, 제조할 수 있음을 언급하고 있다. 즉, ALD 공정을

이용하여 알루미나를 원자층 수준으로 촉매에 코팅할 수 있는 방법을 개시하고 있다. 이에 올레핀 제조 등에 적용이 가능하며, 소결(sintering) 현상 등을 방지하는 효과를 제공할 수 있다. 다만, 상기 제조방법에 따른 촉매의 경우, 고온에서도 촉매 활성과 소결 방지 효과를 유지할 수 있음에 대한 언급이 없는 점에서 다소 한계가 있다.

- [4] 다음으로 비특허문헌 논문인 Science 335 (6073)에서 언급하는 내용을 살펴보면, Pd/Al₂O₃ 촉매에 Al₂O₃ 박막을 증착하는 기술에 관한 것이다. ALD 공정에 따라 Al₂O₃ 45 cycle으로 박막을 증착하면, Pd 활성점을 모두 막기 때문에 활성도가 오히려 저하되고, 이는 CO chemisorption 값을 나타내는 Kubelka Munk peak로 확인할 수 있으며, 후처리 없이 단순히 증착 이후엔 peak이 없어지는 것이 확인 가능함을 개시하고 있다. 또한, 상기 공정에 따르면, 675 °C 이상의 고온으로 촉매를 열처리하면 Pd 활성점 위에 쌓인 Al₂O₃에 micropore가 형성되며, 이렇게 형성된 microporous한 Al₂O₃ 박막은 반응물이 쉽게 반응할 수 있지만 Pd metal 간의 상호 반응 또는 Pd metal과 carbon이 반응하는 것은 막아 소결 현상과 코킹(coking) 문제를 해결할 수 있다.
- [5] 마지막으로 비특허문헌 논문인 Chinese Journal of Chemical Physics 29, 571 (2016)에서 언급하는 내용은 Au/TiO₂ 위에 ALD 공정으로 각각 TiO₂와 Al₂O₃를 증착하는 기술에 관한 것이다. 최적의 ALD 공정 조건으로 증착된 촉매는 고온에서도 열 안정성을 보이며, bare 촉매와 비슷한 활성도를 가지며, ALD 공정 이후 증착된 박막에 의한 소결 방지 효과를 보이는 것을 확인가능함을 개시하고 있다.
- [6] 전술한 바와 같이 ALD 공정을 이용하여 박막 코팅된 촉매는 다양하게 연구 개발되고 있으며, 이러한 연구의 일환으로 본 발명에서는 ALD 공정에서 보다 높은 촉매 활성도 유지와 소결 방지 효과를 제공하기 위한 방법을 연구한 결과 본 발명을 완성하였다.
- [7] [선행기술문헌]
- [8] (특허문헌 1) 일본 공개특허 제 2014-522304호 (2012.12.06)
- [9] (비특허문헌 2) Science 335 (6073), 1205-1208.
- [10] (비특허문헌 3) Chinese Journal of Chemical Physics 29, 571 (2016), 571-577

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명은 상술한 문제점을 모두 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [12] 본 발명의 목적은 원자층 증착(ALD)공정에 유지 과정(maintenance step)을 도입하여, 최적의 공정 조건을 제공하는 것이다.
- [13] 본 발명의 목적은 촉매 내부로 충분히 반응물을 침투시켜 촉매의 활성도 유지와 소결 방지 효과를 동시에 제공하는 것이다.

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)에 따라 담지 촉매에 전구체를 주입하여, 촉매 표면에 상기 전구체를 증착시키는 단계; (b) 유지(maintenance)하는 단계; (c) 퍼지(purge)하는 단계; (d) 상기 담지 촉매에 산화제를 주입하여, 촉매 표면에 증착된 전구체와 반응시켜 촉매 표면에 무기막을 증착시키는 단계; (e) 유지(maintenance)하는 단계; 및 (f) 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 하나인 것을 특징으로 한다.
- [17] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 단계의 담지는 알루미늄, 실리카, 제올라이트, 티타니아, 지르코니아 및 탄소에서 선택되는 적어도 어느 하나를 담체로 제공하는 것을 특징으로 한다.
- [18] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 단계의 전구체는 알루미늄(Al_2O_3), 티타니아(TiO_2), 지르코니아(ZrO_2), 징크 옥사이드(ZnO_2), 갈륨 옥사이드(GaO_2) 및 세리아(CeO_2)에서 선택되는 적어도 어느 하나를 형성할 수 있는 반응물인 것을 특징으로 한다.
- [19] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (d) 단계의 산화제는 초순수정제수, 알코올, 오존, 아산화질소, 산소에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [20] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (d) 단계의 무기막은 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 징크 옥사이드, 갈륨 옥사이드 및 세리아에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [21] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 및 (d) 단계의 주입은 주입 시간이 0.5초 내지 30초로 제공되는 것을 특징으로 한다.
- [22] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 및 (d) 단계의 주입은 불활성 가스를 운반 기체로 주입하여 진행하는 것을 특징으로 한다.
- [23] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (b) 및 (e) 단계의 유지(maintenance)는 100초 내지 900초로 제공되는 것을 특징으로 한다.
- [24] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (b) 및 (e) 단계의 유지(maintenance)는 50°C 내지 300°C 의 온도에서 진행되는 것을 특징으로 한다.
- [25] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (b) 및 (e) 단계의 유지(maintenance)는 1 내지 10 torr의 압력에서 진행되는 것을 특징으로 한다.
- [26] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (b) 및 (e) 단계의 유지(maintenance)는 닫힌 공간에서 진행되는 것을 특징으로 한다.
- [27] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (c) 및 (f) 단계의 퍼지(purge)는 불활성

가스를 주입하여 진행하는 것을 특징으로 한다.

[28] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (c) 및 (f) 단계의 퍼지(purge)는 0.001 내지 1 torr의 압력에서 진행되는 것을 특징으로 한다.

[29] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무기막이 증착된 금속 촉매 제조방법은 1 내지 10 사이클 진행하여, 원자층을 증착하는 것으로 제공될 수 있다.

[30] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에 따라 제조된 금속 촉매가 제공된다. 이 경우, 상기 무기막의 두께는 0.1 nm 내지 2nm로 제공될 수 있다.

발명의 효과

[31] 본 발명에 따르면, ALD 공정에 유지 과정 (maintenance step)을 도입하여, 최적의 공정 조건을 제공할 수 있다. 특히, 유지 과정을 도입하는 경우, 반응물 주입 시간을 감소시키더라도 다공성 촉매 내부 구조까지 반응물이 침투하여 활성도와 소결 방지 효과에 영향을 미치는 부가적인 반응물 흡착을 억제할 수 있다.

[32] 본 발명에 따르면, ALD 공정 조건에 유지 과정 (maintenance step)을 도입하는 경우, ALD 공정 조건에 따라서 활성도 향상이 다르게 제공할 수 있으며, 특정 조건에서는 소성 이후에도 동일한 활성도를 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[33] 도 1은 본 발명의 실시예 1과 비교예 1의 촉매 활성을 측정한 결과이다.

[34] 도 2는 본 발명의 실시예 1과 비교예 1의 촉매 활성을 측정한 결과이다.

[35] 도 3은 본 발명의 비교예 1 내지 4의 촉매 활성을 측정한 결과이다.

[36] 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 2와 비교예 1의 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 촉매 표면에 얇은

박막을 원자층 단위로 성장하기 위한 증착법을 의미한다. 이에, 본 발명에서는 원자층 증착법(ALD)에 따라 제조되는 금속 박막이 코팅된 촉매의 제조방법이 제공된다.

- [40] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (a) 원자층 증착법(ALD)에 따라 담지 촉매에 전구체를 주입하여, 촉매 표면에 상기 전구체를 증착시키는 단계; (b) 유지(maintenance)하는 단계; (c) 퍼지(purge)하는 단계; (d) 상기 담지 촉매에 산화제를 주입하여, 촉매 표면에 증착된 전구체와 반응시켜 촉매 표면에 무기막을 증착시키는 단계; (e) 유지(maintenance)하는 단계; 및 (f) 퍼지(purge)하는 단계;를 포함하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법이 제공된다.
- [41] 먼저, 본 발명의 일 실시예에 따르면, (a) 원자층 증착법(ALD)에 따라 담지 촉매에 전구체를 주입하여, 촉매 표면에 상기 전구체를 증착시키는 단계가 제공된다. 이 경우, 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)가 제공될 수 있다.
- [42] 또한, 상기 (a) 단계의 담지에 제공되는 담체는 알루미늄(Al_2O_3), 실리카(SiO_2), 티타니아(TiO_2), 지르코니아(ZrO_2), 제올라이트 및 탄소에서 선택되는 적어도 어느 하나를 담체로 제공할 수 있고, 바람직하게는 알루미늄(Al_2O_3) 담체에 담지될 수 있다. 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.
- [43] 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.
- [44] 또한, 상기 담지 촉매에 주입되는 전구체는 알루미늄(Al_2O_3), 티타니아(TiO_2), 지르코니아(ZrO_2), 징크 옥사이드(ZnO_2), 갈륨 옥사이드(GaO_2) 및 세리아(CeO_2)에서 선택되는 적어도 어느 하나를 형성할 수 있는 반응물로, 바람직하게는 알루미늄(Al_2O_3)을 형성하는 트라이메틸알루미늄(TMA, trimethyl alumina)가 제공될 수 있다. 담지 촉매에 상기 전구체를 주입하면, 촉매 표면에 상기 전구체가 증착되기 시작한다.
- [45] 그 외에도 알루미늄을 형성할 수 있는 전구체의 경우, 유기 알루미늄 화합물이 제공될 수 있고, 예를 들어서, 아이소부틸알루미늄, 다이메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리메틸알루미늄, 트리아이서부틸 알루미늄 등이 제공될 수 있으며, 알루미늄 전구체가 수소화물과 착염의 형태로 제공될 수 있고, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [46] 또한, 상기 (a) 단계의 주입은 주입 시간이 0.5초 내지 30초로 제공되는 것을 특징으로 한다. 특히, 후술할 [도 4]의 결과를 살펴보면, 본 발명에 따른

유지(maintenance)하는 단계를 도입하는 경우, 반응물 주입 시간을 감소시키더라도 촉매의 활성도에는 영향이 없으며, 소결 방지 효과가 있음을 확인할 수 있다. 이는 ALD공정에서 반응물의 주입 시간 보다 유지 과정이 촉매 내부까지 균일하게 코팅할 수 있는 중요한 과정임을 확인하는 점에서 의미가 있다.

- [47] 또한, 상기 (a) 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.
- [48] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 단계 이후, (b) 유지(maintenance)하는 단계를 진행한다. 즉, 본 발명에서는 유지(maintenance)하는 단계를 거침으로써 다공성 촉매 내부에 전구체가 충분히 증착할 수 있도록 제공한다.
- [49] 이 경우, 유지(maintenance)하는 단계는 닫힌 공간에서 진행되는 것이 특징이다. 닫힌 공간이라 함은 closed batch 상태를 의미하며, 닫힌 공간에서 일정 시간 유지하는 것으로 제공된다. 이 경우, 일정 시간이라 함은 100초 내지 900초로 제공될 수 있다. 바람직하게는 400초 내지 800초 범위에서 제공될 수 있고, 더욱 바람직하게는 500초 내지 700초 범위에서 제공될 수 있다.
- [50] 상기 Closed batch 상태에서 상기 시간의 범위에서 유지하는 단계를 거치고 나면, 반응물이 다공성 촉매의 구조 내부까지 충분하게 침투되도록 유도 가능하며, 이에 촉매 내부까지 균일하게 증착할 수 있다. 또한, 반응물의 추가 주입이 필요 없으며, 이에 촉매 외부에서의 추가적인 반응물의 흡착을 방지할 수 있다.
- [51] 또한, 유지(maintenance)하는 단계는 50 °C 내지 300 °C의 온도에서 진행되는 것을 특징으로 한다. 압력의 경우, 1 내지 10 torr에서 진행되는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 온도는 150 °C, 압력은 3 torr가 제공될 수 있다. 이런 조건에서 본 발명이 추구하는 우수한 효과를 제공할 수 있다.
- [52] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (b) 단계 이후, (c) 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.
- [53] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (d) 상기 담지 촉매에 산화제를 주입하여, 촉매 표면에 증착된 전구체와 반응시켜 촉매 표면에 무기막을 증착시키는 단계가 제공된다. 이 경우, 제공되는 산화제는 초순수정제수, 알코올, 오존, 아산화질소, 산소 등이 제공될 수 있으며, 이에 제한되지 않는다. 바람직하게는 초순수정제수가 제공될 수 있다.
- [54] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (d) 단계에 따라 무기막이 증착되기

시작하면 (e) 유지(maintenance)하는 단계가 제공된다. 이 경우, 제공되는 조건은 상기 (b)의 유지 단계에서 언급하는 내용과 동일하게 적용될 수 있다. 즉, 유지하는 단계를 거쳐 다공성 촉매의 내부에 무기막이 충분히 증착될 수 있다. 이 경우, 증착되는 무기막은 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 징크 옥사이드, 갈륨 옥사이드 및 세리아에서 선택되는 적어도 어느 하나가 제공될 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄(Al_2O_3)일 수 있다.

- [55] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (e)의 유지하는 단계 이후, (f) 퍼지(purge)하는 단계가 제공될 수 있다. 이 경우, 제공되는 조건은 상기 (c)의 퍼지 단계에서 언급하는 내용과 동일하게 적용될 수 있다.
- [56] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매의 제조방법은 1 내지 10 사이클 진행하여 원자층을 증착하는 것으로 제공될 수 있다. 바람직하게는 3 내지 5 사이클으로 제공될 수 있다. 여기서, 1 사이클이라 함은 상기 (a) 내지 (f) 공정의 일련의 흐름을 의미한다. 특히, 본 발명의 경우, 유지(maintenance)하는 단계를 포함함으로써 사이클을 10 이하로 제공함에도 균일한 무기막을 제공할 수 있으며, 다공성 촉매 내부까지 균일한 코팅을 제공할 수 있으므로 효율적인 생산 공정을 제공할 수 있다.
- [57] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에 따라 제조된 무기막이 증착된 금속 촉매가 제공된다. 이하에서는 전술한 촉매의 제조방법과 동일한 내용이 적용될 수 있고, 중복되는 범위 내에서 설명은 생략하도록 한다.
- [58] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 무기막이 증착된 금속 촉매의 무기막의 두께는 0.1 내지 2 nm로 증착될 수 있다. 예를 들어서, 유지 과정을 통해 다공성 촉매 내부에 무기막으로 알루미늄(Al_2O_3)이 0.1 내지 2 nm의 두께로 균일하게 증착된 금속 촉매를 제공할 수 있다.
- [59] 또한, 1 사이클에 의하여 증착되는 두께는 0.02 내지 0.1 nm로 제공될 수 있으므로 사이클 수를 조절하거나 반복하여 필요에 따라 금속 박막의 두께는 당업자 수준에서 자유롭게 적절하게 변형할 수 있다.
- [60] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 무기막이 증착된 금속 촉매는 분말, 입자, 과립 및 펠렛의 형태일 수 있으며, 바람직하게는 분말 또는 입자의 형태로 제공될 수 있다.
- [61] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무기막이 증착된 금속 촉매는 일산화탄소 산화반응에 적용될 수 있다. 특히, 100 °C 내지 300 °C의 고온에서 진행되는 일산화탄소 산화반응에 있어서 촉매의 높은 촉매활성과 소결 현상 방지를 동시에 제공할 수 있다.
- [62] 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.

[63] 실시예 1

[64] 알루미늄(Al_2O_3) 담지 백금(Pt) 촉매에 알루미늄 전구체인 트라이메틸알루미늄(Trimethyl alumina, TMA, 99.999%, EG chem. Co. Ltd)를 150 °C, 1 torr에서 질소 가스를 운반 기체로 15초간 주입하였다. 이후, closed batch에서 600초간 150 °C, 3 torr에서 유지(maintenance)하였다. 유지 이후 150 °C, 1 torr 조건에서 600초간 퍼지(purge)하였다.

[65] 다음으로 상기 알루미늄(Al_2O_3) 담지 백금 촉매에 산화제인 초순수 정제수를 150 °C, 1 torr에서 15 초간 주입하였다. 이후, closed batch에서 600초간 150 °C, 3 torr에서 유지(maintenance)하였다. 유지 이후 150°C, 1 torr 조건에서 600초간 퍼지(purge)하였다. 이를 본 발명의 ALD 공정의 1 사이클로 정의하였다.

[66] 상기 과정을 2 사이클 더 반복하여 최종적으로 0.3 nm 두께로 Al_2O_3 으로 코팅된 무기막이 증착된 백금 촉매(3 cycle Al_2O_3 coated Pt/ γ - Al_2O_3)를 제조하였다.

[67] 실시예 2

[68] 알루미늄 전구체와 산화제의 주입 시간을 1초로 제공한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[69] 비교예 1

[70] ALD 공정을 진행하지 않고 알루미늄 담지체에 담지된 백금 촉매 (Bare Pt/ γ - Al_2O_3)를 준비하였다.

[71] 비교예 2

[72] 알루미늄(Al_2O_3) 담지 백금(Pt) 촉매에 알루미늄 전구체인 트라이메틸알루미늄(Trimethyl alumina, TMA, 99.999%, EG chem. Co. Ltd)를 150 °C, 1 torr에서 15초간 주입하였다. 이후, 150 °C, 1 torr 조건에서 600초간 퍼지(purge)하였다.

[73] 다음으로 상기 알루미늄(Al_2O_3) 담지 백금 촉매에 산화제인 초순수 정제수를 150 °C, 1 torr에서 15초간 주입하였다. 이후 150 °C, 1 torr 조건에서 600초간 퍼지(purge)하였다. 이를 비교예에 따른 ALD 공정의 1 사이클로 정의하였다.

[74] 상기 과정을 4 사이클 더 반복하여 최종적으로 Al_2O_3 으로 코팅된 백금 촉매(5 cycle Al_2O_3 coated Pt/ γ - Al_2O_3)를 제조하였다.

[75] 비교예 3

[76] ALD 공정의 사이클을 10 회로 진행하여 제조하는 점(10 cycle Al_2O_3 coated Pt/ γ - Al_2O_3)을 제외하고는 비교예 2와 동일하게 제조하였다.

[77] 비교예 4

[78] ALD 공정의 사이클을 20 회로 진행하여 제조하는 점(20 cycle Al_2O_3 coated Pt/ γ - Al_2O_3)을 제외하고는 비교예 2와 동일하게 제조하였다.

[79] 실험예 1-1: 촉매의 열 안정성 평가

[80] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 촉매에 대한 열 안정성을 확인하기 위하여, 소성 공정(Calcination) 전후 활성도 변화를 확인하였다. 소성 공정은 500 °C에서 2 시간 동안 공기 조건에서 진행하였다. 소성 공정 조건에서 활성도를 평가하기

위하여, CO oxidation을 170 °C에서 진행하여, 소성 전후의 CO conversion(%)를 각각 측정하여 비교하였다. 반응 기체는 5 % CO (바탕가스 공기)를 40 ml/min의 양으로 반응기에 흘려주었다. 또한, 반응 전에 3.9 % H₂(바탕 가스 N₂)를 사용하여 500 °C에서 3 시간 환원을 진행한 후 CO oxidation 반응을 진행하였다. 이에 대한 결과를 [도 1]에 나타내었다.

[81] 또한, 추가적으로 온도에 따른 CO conversion(%)을 측정하여 그 결과를 [도 2]에 나타내었다.

[82] **실험예 1-2: 촉매의 열 안정성 평가**

[83] 비교예 1 내지 4에 따른 촉매에 대한 열 안정성을 확인하기 위하여, 소성 공정(Calcination) 전후 활성도 변화를 확인하였다. 소성 공정은 500 °C에서 2 시간 동안 공기 조건에서 진행하였다. 소성 공정 조건에서 활성도를 평가하기 위하여, CO oxidation을 180 °C에서 진행하여, 소성 전 후의 CO conversion(%)를 측정하였다. 그 결과는 [도 3]에 나타내었다.

[84] **실험예 1-3: 촉매의 열 안정성 평가**

[85] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1에 따른 촉매에 대한 열 안정성을 확인하기 위하여, 소성 공정(Calcination) 전후 활성도 변화를 확인하였다. 소성 공정은 500 °C에서 2 시간 동안 공기 조건에서 진행하였다. 소성 공정 조건에서 활성도를 평가하기 위하여, CO oxidation을 170 °C에서 진행하여, 소성 전 후의 CO conversion(%)를 측정하였다. 그 결과는 [도 4]에 나타내었다.

[86]

[87] 본 발명에 따른 [도 1]의 결과를 살펴보면, 실시예 1의 경우, CO oxidation을 진행한 CO conversion(%)값이 소성 전후 동일하게 유지됨을 확인하였다. 반면, ALD 공정으로 진행하지 않은 Bare Pt/ γ -Al₂O₃인 비교예 1의 경우, 장시간 고온에서 진행되는 소성 이후 활성도가 현저하게 감소된 것을 확인하였다.

[88] 같은 맥락으로 본 발명에 따른 [도 2]의 결과를 살펴보면, 500 °C에서 2 시간의 열처리 소성 조건에서 실시예 1에 따른 촉매의 경우, 활성도가 유지되고 뚜렷한 소결 방지 효과를 확인할 수 있었다. 반면, 비교예 1의 경우, 소성 이후 활성도가 현저하게 감소된 것을 확인할 수 있었다. 동일한 온도에서 CO conversion(%)이 급격하게 감소한 것이 관찰되었다.

[89] 본 발명에 따른 [도 3]의 결과를 살펴보면, ALD 공정을 제공하지 않은 비교예 1과 유지 과정을 제공하지 않은 비교예 2 내지 4의 경우, 소성 이후 활성도가 현저하게 감소된 것을 확인하였다. 따라서, ALD 공정에 유지(maintenance) 단계를 도입하는 경우, 활성도 유지에 큰 영향을 주는 것을 확인할 수 있다.

[90] 본 발명에 따른 [도 4]의 결과를 살펴보면, 실시예 1와 2를 비교하면, ALD 공정에 유지 과정 도입 시 반응물 주입 시간을 감소시킬 수 있는 것을 확인하였다. 특히, 반응물 주입 시간을 1 초까지 감소시키더라도 활성도에는 영향이 없으며, 소결 방지 효과가 있음을 확인할 수 있었다. 이는 반응물의 주입 시간 보다 유지 과정이 촉매 내부까지 코팅함에 중요한 과정임을 시사하는

점에서 의미가 있다.

- [91] 따라서, 본 발명에 따른 촉매는 ALD 공정에 유지 과정 (maintenance step)을 도입하여, 최적의 공정 조건을 제공할 수 있다. 특히, 유지 과정을 도입하는 경우, 반응물 주입 시간을 감소시키더라도 다공성 촉매 내부 구조까지 반응물이 침투하여 활성도와 소결 방지 효과에 영향을 미치는 부가적인 반응물 흡착을 억제할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [92] 나아가, ALD 공정에 유지 과정 (maintenance step)을 도입하는 경우, ALD 공정 조건에 따라서 활성도 향상이 다르게 제공할 수 있으며, 특정 조건에서는 소성 이후에도 동일한 활성도를 제공할 수 있음을 확인할 가능하다.
- [93] 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.
- [94] 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

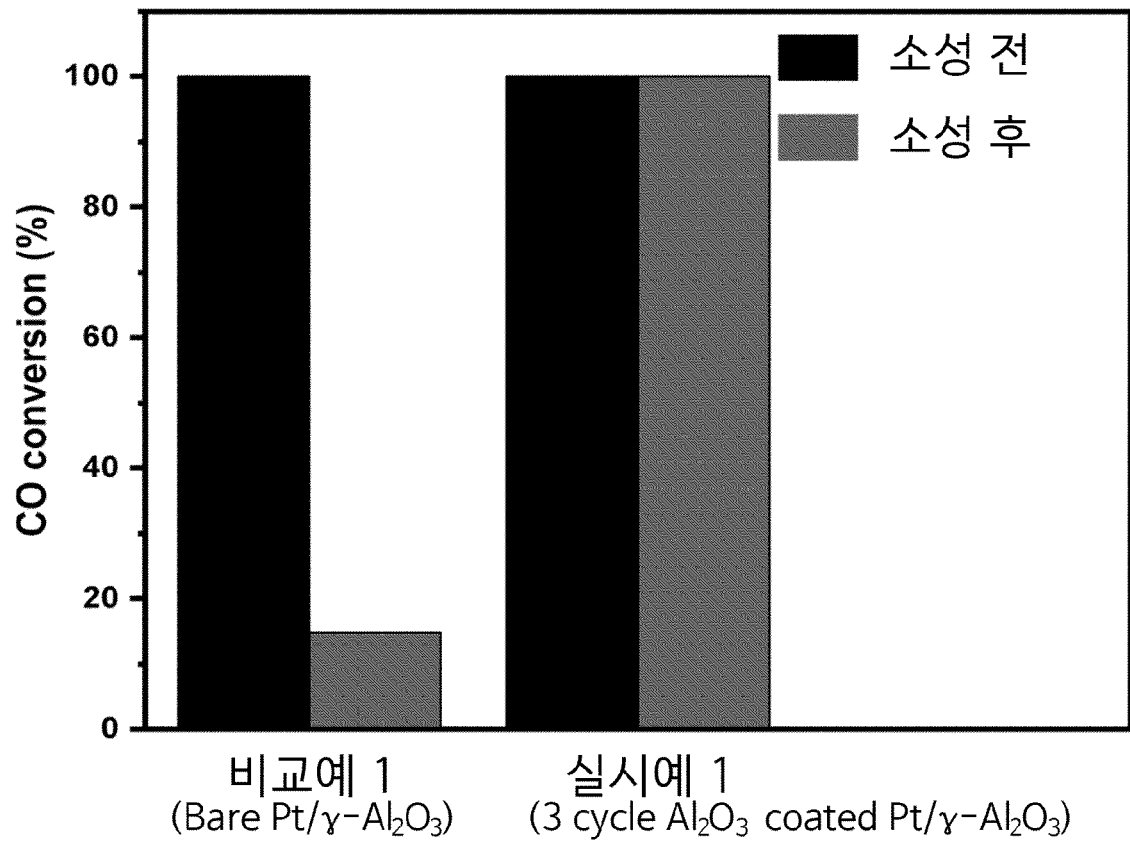
- [95] 본 발명에 따르면, ALD 공정에 유지 과정 (maintenance step)을 도입하여, 최적의 공정 조건을 제공할 수 있다. 특히, 유지 과정을 도입하는 경우, 반응물 주입 시간을 감소시키더라도 다공성 촉매 내부 구조까지 반응물이 침투하여 활성도와 소결 방지 효과에 영향을 미치는 부가적인 반응물 흡착을 억제할 수 있다.
- [96] 본 발명에 따르면, ALD 공정 조건에 유지 과정 (maintenance step)을 도입하는 경우, ALD 공정 조건에 따라서 활성도 향상이 다르게 제공할 수 있으며, 특정 조건에서는 소성 이후에도 동일한 활성도를 유지할 수 있다.

청구범위

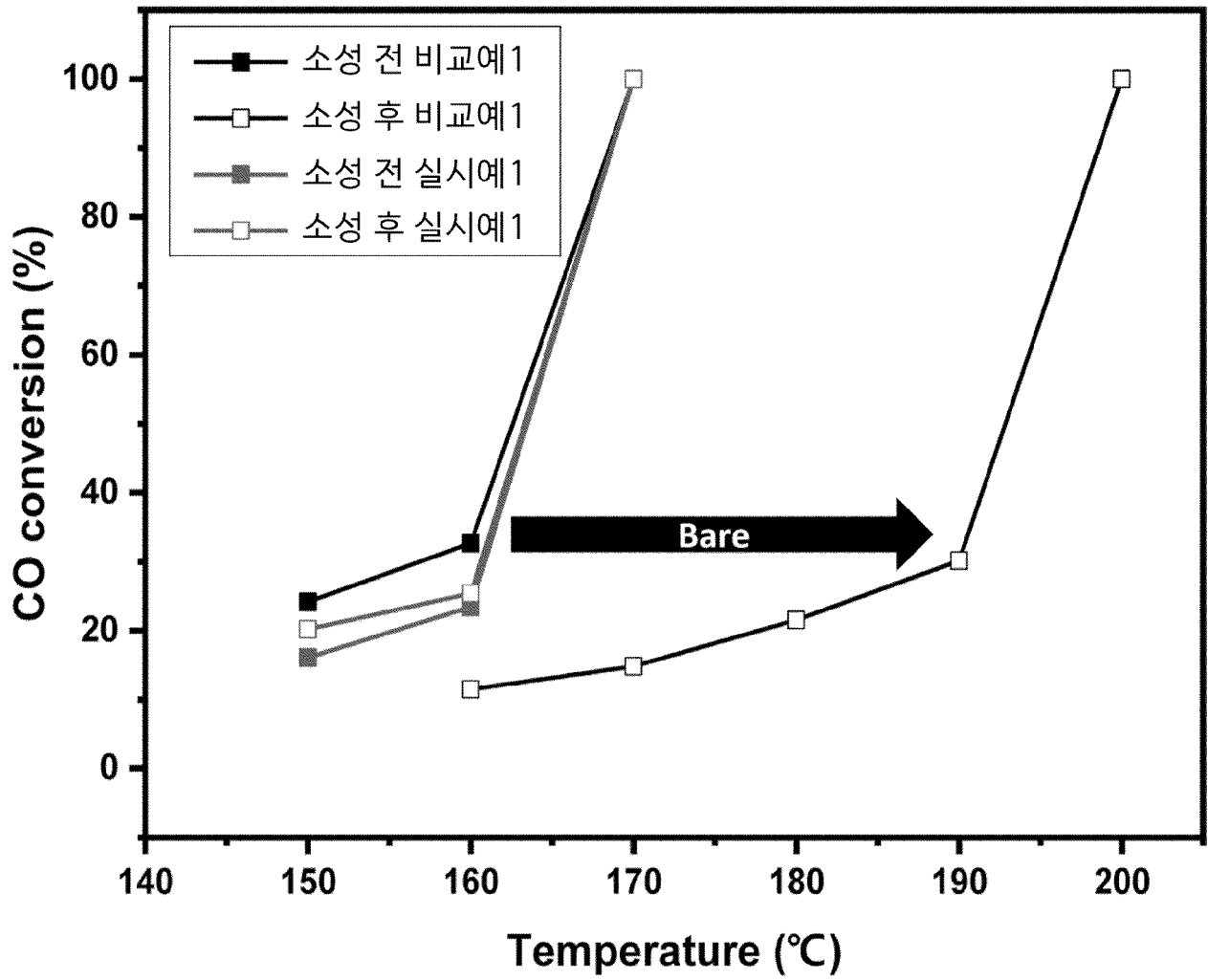
- [청구항 1] (a) 원자층 증착법(ALD)에 따라 담지 촉매에 전구체를 주입하여, 촉매 표면에 상기 전구체를 증착시키는 단계;
 (b) 유지(maintenance)하는 단계;
 (c) 퍼지(purge)하는 단계;
 (d) 상기 담지 촉매에 산화제를 주입하여, 촉매 표면에 증착된 전구체와 반응시켜 촉매 표면에 무기막을 증착시키는 단계;
 (e) 유지(maintenance)하는 단계; 및
 (f) 퍼지(purge)하는 단계;를 포함하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 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 알루미늄, 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 알루미늄(Al_2O_3), 티타니아(TiO_2), 지르코니아(ZrO_2), 징크 옥사이드(ZnO_2), 갈륨 옥사이드(GaO_2) 및 세리아(CeO_2)에서 선택되는 적어도 어느 하나를 형성할 수 있는 전구체인 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 (d) 단계의 산화제는 초순수정제수, 알코올, 오존, 아산화질소, 산소에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 (d) 단계의 무기막은 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 징크 옥사이드, 갈륨 옥사이드 및 세리아에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 (a) 및 (d) 단계의 주입은 주입 시간이 0.5초 내지 30초로 제공되는

- 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 (a) 및 (d) 단계의 주입은 불활성 가스를 운반 기체로 주입하여 진행되는 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 (a) 및 (d) 단계의 주입은 불활성 가스를 운반 기체로 주입하여 진행되는 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 (b) 및 (e) 단계의 유지(maintenance)는 50°C 내지 300°C의 온도에서 진행되는 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 (b) 및 (e) 단계의 유지(maintenance)는 1 내지 10 torr의 압력에서 진행되는 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 (b) 및 (e) 단계의 유지(maintenance)는 닫힌 공간에서 진행되는 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 (c) 및 (f) 단계의 퍼지(purge)는 불활성 가스를 주입하여 진행되는 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 (c) 및 (f) 단계의 퍼지(purge)는 0.001 내지 1 torr의 압력에서 진행되는 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 제조방법은 1 내지 10 사이클 진행하여 원자층을 증착하는 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 16] 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따라 제조된 무기막이 증착된 금속 촉매.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 무기막의 두께는 0.1 내지 2nm 인 것을 특징으로 하는 무기막이 증착된 금속 촉매.

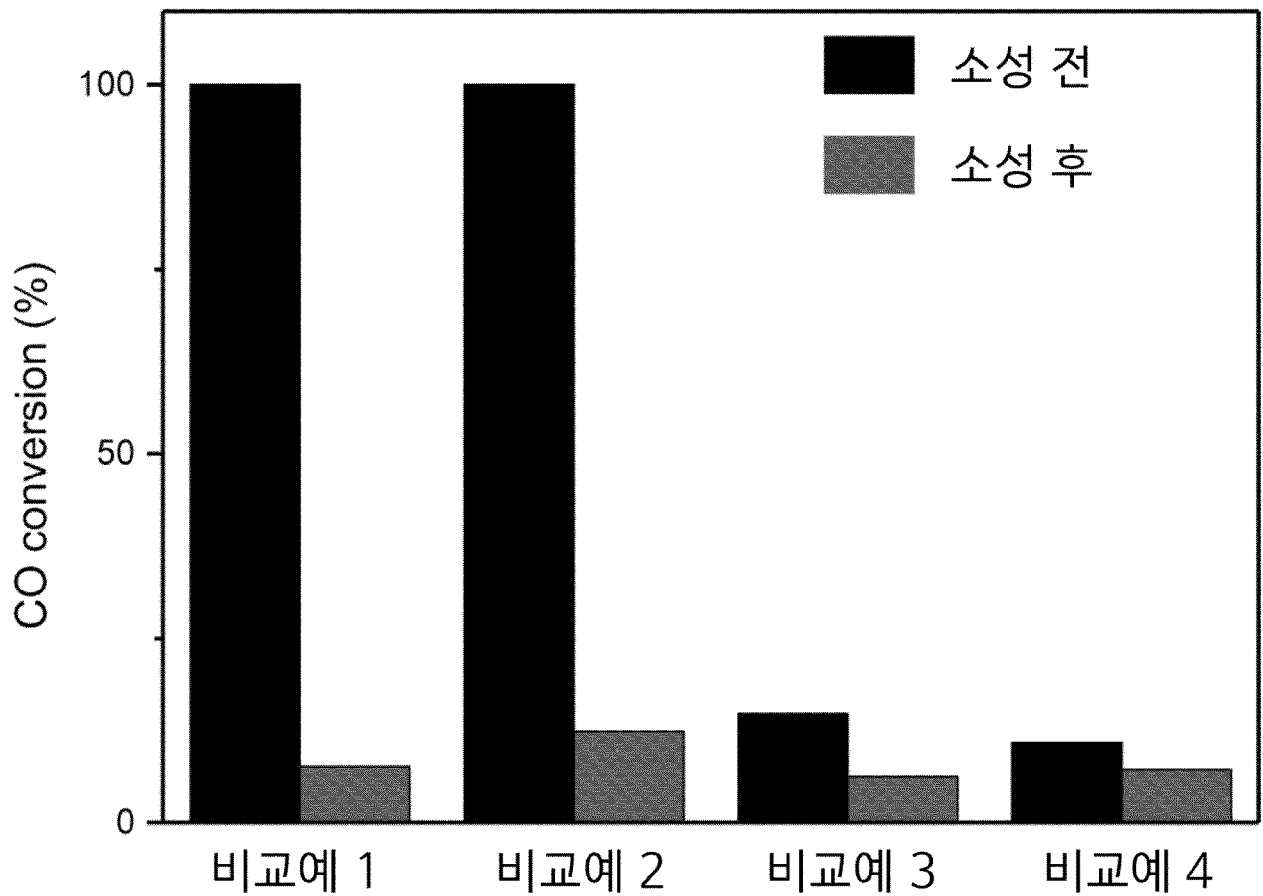
[도1]



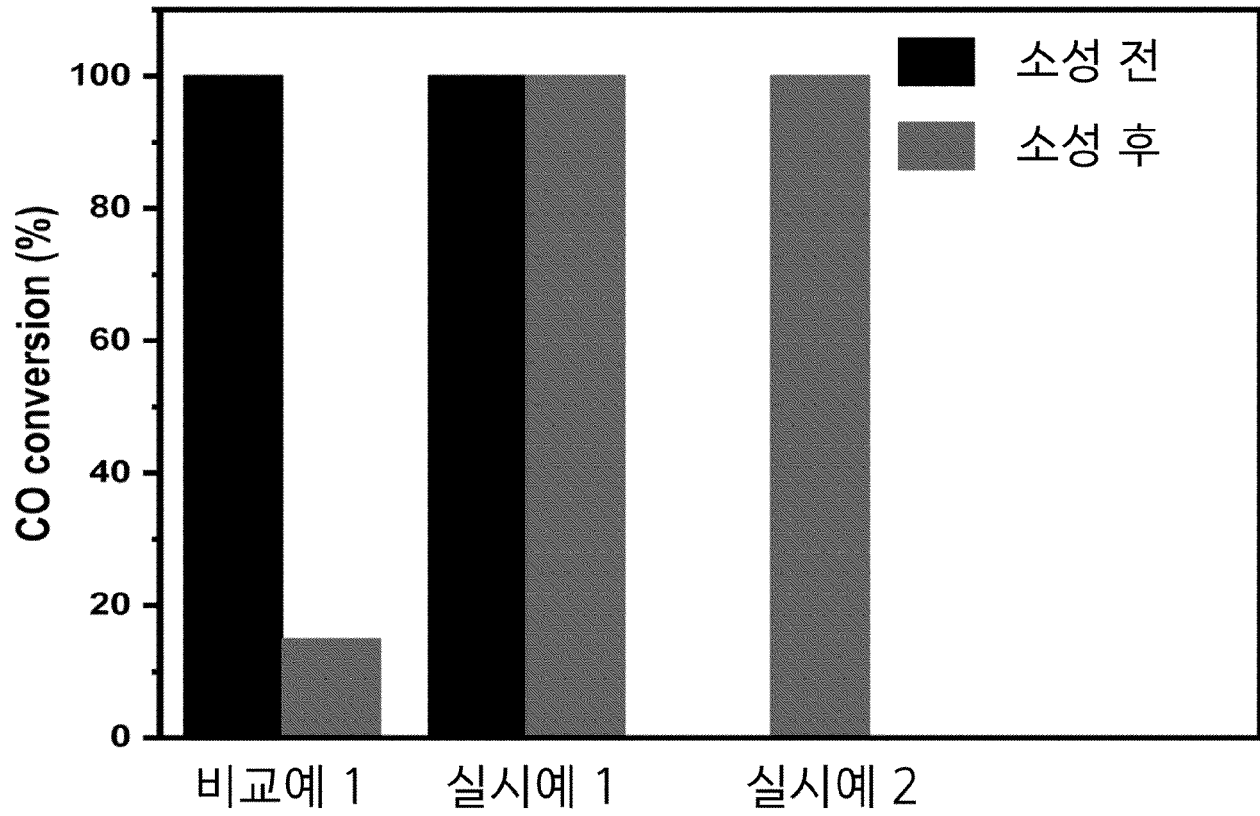
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/003976

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 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 16/16(2006.01); C23C 16/44(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 Depositio), 담지 촉매(supported catalyst), 산화제(oxidizer), 퍼지(purge), 유지(maintenance)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	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 479-480.	1-17
Y	KR 10-2012-0058723 A (KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORP et al.) 08 June 2012 (2012-06-08) See claims 1 and 7; and paragraphs [0025]-[0027] and [0058].	1-17
Y	JP 2014-522304 A (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 04 September 2014 (2014-09-04) See claims 1-5; and paragraphs [0026]-[0045].	1-17
Y	KR 10-2013-0094129 A (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 23 August 2013 (2013-08-23) See claims 1-15; and paragraphs [0018]-[0040] and [0062]-[0068].	1-17
☒ 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 02 July 2021		Date of mailing of the international search report 02 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

International application No.

PCT/KR2021/003976**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0017536 A (S-OIL CORPORATION et al.) 20 February 2013 (2013-02-20) See entire document.	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/003976

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2012-0058723	A	08 June 2012	KR	10-1230951	B1	07 February 2013
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	10-2013-0094129	A	23 August 2013	KR	10-1368569	B1	03 March 2014
KR	10-2013-0017536	A	20 February 2013	KR	10-1321100	B1	22 October 2013

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		
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 16/16(2006.01); C23C 16/44(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 Depositi), 담지 촉매(supported catalyst), 산화제(oxidizer), 퍼지(purge), 유지(maintenance)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	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 479-480	1-17
Y	KR 10-2012-0058723 A (건국대학교 산학협력단 등) 2012.06.08 청구항 1, 7; 단락 [0025]-[0027], [0058]	1-17
Y	JP 2014-522304 A (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 2014.09.04 청구항 1-5; 단락 [0026]-[0045]	1-17
Y	KR 10-2013-0094129 A (성균관대학교산학협력단) 2013.08.23 청구항 1-15; 단락 [0018]-[0040], [0062]-[0068]	1-17
A	KR 10-2013-0017536 A (에쓰대시오일 주식회사 등) 2013.02.20 전문	1-17
☐ 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 2021년07월02일(02.07.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년07월02일(02.07.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 정다원 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0058723 A	2012/06/08	KR 10-1230951 B1	2013/02/07
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 10-2013-0094129 A	2013/08/23	KR 10-1368569 B1	2014/03/03
KR 10-2013-0017536 A	2013/02/20	KR 10-1321100 B1	2013/10/22