

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2022년 4월 21일 (21.04.2022)



(10) 국제공개번호

WO 2022/080850 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 23/42 (2006.01)

C23C 16/455 (2006.01)

C23C 16/44 (2006.01)

C23C 16/40 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2021/014099

(22) 국제출원일:

2021년 10월 13일 (13.10.2021)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2020-0133723 2020년 10월 15일 (15.10.2020) 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). 오명석 (OH, Myung Seok); 34128 대전시 유성구 가정로 76, Daejeon (KR). 임성갑 (IM, Sung Gap); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 장원태 (JANG, Won Tae); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 최건우 (CHOI, Keonwoo); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 김창덕 (KIM, Chang Deok); 06131 서울시 강남구 논현로 522, 4층, 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, 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.

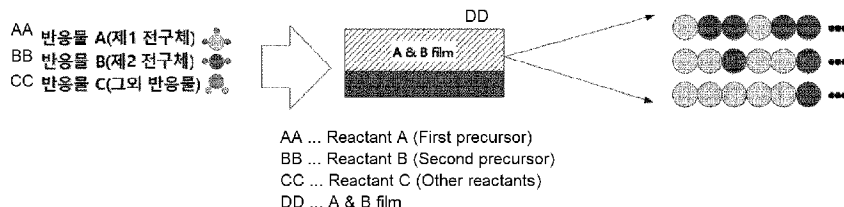
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,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

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

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



(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a metal catalyst having a composite film deposited thereon by means of an ALD process, and a metal catalyst according thereto. More specifically, in an ALD process, a composite film is deposited on the surface of a metal catalyst by alternately depositing mutually different inorganic films layer-by-layer, and thus activity reduction is prevented by inhibiting the sintering of particles of the catalyst, and the effect of stably maintaining a high level of activity, along with thermal stability are both provided.

(57) 요약서: 본 발명은 ALD 공정에 의한 복합막이 증착된 금속 촉매의 제조방법과 그에 따른 금속 촉매에 관한 것이다. 보다 자세하게는, ALD 공정에서 금속 촉매 표면에 서로 다른 무기막을 번갈아가면서 복합막을 layer-by-layer로 증착시켜 촉매의 입자의 소결(sintering)을 억제하여 활성 감소를 방지하고, 높은 활성을 안정적으로 유지하는 효과와 열 안정성을 함께 제공하고자 한다.



WO 2022/080850 A1

명세서

발명의 명칭: ALD 공정에 의한 복합막이 증착된 금속 촉매의 제조방법 및 그에 따른 금속 촉매

기술분야

- [1] 본 발명은 ALD 공정에 의한 복합막이 증착된 금속 촉매의 제조방법과 그에 따른 금속 촉매에 관한 것이다. 보다 자세하게는, ALD 공정에서 금속 촉매 표면에 서로 다른 무기막을 번갈아가면서 복합막을 layer-by-layer로 증착시켜 촉매의 입자의 소결(sintering)을 억제하여 활성 감소를 방지하고, 높은 활성을 안정적으로 유지하는 효과와 열 안정성을 함께 제공하고자 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. 따라서, 전체 증착되는 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.
- [3] 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 이를 적용하려는 다양하고 구체적인 연구가 현재 활발하게 진행 중에 있다.
- [4] 예를 들어서, 중국 등록특허 제102935378호 알데하이드-NH₃ 촉합반응에서 촉매로 개질된 분자체 촉매를 사용하며, 이 경우, 개질은 다양한 금속 원소를 사용 가능함을 개시한다. 또한, ALD 공정을 이용하여 촉매 표면을 Al₂O₃로 코팅하여, anti-coking 효과를 제공하는 촉매에 관하여 언급하고 있다.
- [5] 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 것으로, Au와 TiO₂의 접촉 면적(interface)이 늘어날수록 활성도가 증가한다고 언급하고 있다. 증착 공정 20 cycle까지는 interface가 늘어나면서 Au 촉매 활성도가 증가한다고 언급하면서 더 높은 증착 cycle에서는 Au 촉매의 활성도를 감소하는 결과에 대하여 언급하고 있다.
- [6] 마지막으로, 비특허문헌 논문인 ACS Catal. 2015. 5. 에서 언급하는 내용은 Pt 촉매에 담지체로 Al₂O₃/TiO₂ 혼합하여 사용하고 있다. Al₂O₃는 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 것에 대하여 언급하고 있다.

- [7] 전술한 바와 같이 ALD 공정을 이용하여 무기막이 코팅된 금속 촉매는 다양하게 연구 개발되고 있으며, 이러한 연구의 일환으로 본 발명은 ALD 공정에서 서로 다른 무기막을 번갈아가면서 복합막을 layer-by-layer로 증착시켜 기존에 비하여 촉매의 높은 활성과 열 안정성을 제공하고자 완성하였다.
- [8] [선행기술문헌]
- [9] [특허문헌]
- [10] (특허문헌 0001) 중국 등록특허 제102935378호 (2013.2.20)
- [11] (특허문헌 0002) (비특허문헌 2) J. Phys. Chem. C 2016, 120, no.1, 478486
- [12] (특허문헌 0003) (비특허문헌 3) ACS Catal. 2015, 5, 438-447 571-577

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명은 상술한 문제점을 모두 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [14] 본 발명의 목적은 원자층 증착(ALD) 공정을 통해 촉매 표면에 서로 다른 무기막을 layer-by-layer로 증착시켜 복합막이 증착된 촉매를 제공하는 것이다.
- [15] 본 발명의 목적은 우수한 소결(sintering) 방지 효과를 제공하여, 촉매 높은 활성을 제공하면서 동시에 높은 활성이 잘 유지되는 촉매를 제조하는 것이다.
- [16] 본 발명의 목적은 촉매의 높은 활성과 열 안정성을 동시에 제공하는 제조공정을 확보하는 것이다.

과제 해결 수단

- [17] 상기한 바와 같은 본 발명의 목적을 달성하고, 후술하는 본 발명의 특징적인 효과를 실현하기 위한, 본 발명의 특징적인 구성은 하기와 같다.
- [18] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (a) 담지 촉매에 제1전구체를 주입하여 촉매 표면에 증착시킨 후, 퍼지하는 단계; (b) 산화제를 주입하여 촉매 표면에 증착된 상기 제1전구체와 반응시켜 무기막을 형성한 후, 퍼지하는 단계; (c) 제2전구체를 주입하여 상기 무기막에 제2전구체를 증착시킨 후, 퍼지하는 단계; 및 (d) 산화제를 주입하여 복합막을 형성한 후, 퍼지하는 단계;를 포함하는 ALD 공정에 의한 복합막이 증착된 금속 촉매의 제조방법이 제공된다.
- [19] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에 따라 제조된 복합막이 증착된 금속 촉매가 제공된다.

발명의 효과

- [20] 본 발명에 따르면, 기존의 두 반응물을 동시에 주입하여 복합막을 제조하는

co-injection 제조방법에 비하여 layer-by-layer 제조방법에 따라 복합막을 보다 성공적으로 형성할 수 있다.

[21] 본 발명에 따르면, 촉매 입자의 소결(sintering)을 억제하여 활성 감소를 방지하고, 높은 활성을 안정적으로 유지하는 효과를 제공할 수 있다.

[22] 본 발명에 따르면, 촉매의 높은 활성과 열 안정성을 동시에 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[23] 도 1은 co-injection 제조방법에 따른 기존의 ALD 공정을 나타내는 scheme이다.

[24] 도 2는 본 발명에 따라 layer-by-layer 제조방법에 따른 ALD 공정을 나타내는 scheme이다.

[25] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 촉매의 X-ray photoelectron spectroscopy를 분석한 결과이다.

[26] 도 4는 본 발명의 실시예 2에 따른 촉매의 X-ray photoelectron spectroscopy 결과이다.

[27] 도 5는 본 발명의 비교예에 따른 촉매의 X-ray photoelectron spectroscopy 결과이다.

[28] 도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 2와 비교예에 따른 촉매의 활성도를 나타내는 결과이다.

[29] 도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 2와 비교예에 따른 촉매의 열 안정도를 나타내는 결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

[30] 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.

[31] 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.

[32] 원자층 증착법(ALD)은 촉매 표면에 얇은 박막을 원자층 단위로 성장하기 위한 증착 방법을 의미한다. 여기서, 얇은 박막은 산화물(oxide)로 무기막을 의미하며 단일층 또는 레이어층으로 제공될 수 있으며, 본 발명에서는 바람직하게는

레이어층인 복합막으로 제공하고자 한다.

- [33] 도 1은 촉매 표면에 복합막을 증착하기 위하여, 반응물(전구체)를 동시에 주입하는 co-injection 제조방법에 따른 기존의 ALD 공정을 나타낸 scheme이다.
- [34] 도 2는 복합막을 증착하기 위하여, 반응물(전구체)을 단계적으로 주입하는 layer-by-layer 제조방법에 따른 ALD 공정을 나타내는 scheme이다.
- [35] 본 발명은 도 2와 같이 서로 다른 반응물(전구체)를 단계적으로 주입하는 layer-by-layer 제조방법에 따라 복합막을 증착시킨 촉매의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [36] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (a) 담지 촉매에 제1전구체를 주입하여 촉매 표면에 증착시킨 후, 퍼지하는 단계; (b) 산화제를 주입하여 촉매 표면에 증착된 상기 제1전구체와 반응시켜 무기막을 형성한 후, 퍼지하는 단계; (c) 제2전구체를 주입하여 상기 무기막에 제2전구체를 증착시킨 후, 퍼지하는 단계; 및 (d) 산화제를 주입하여 복합막을 형성한 후, 퍼지하는 단계;를 포함하는 ALD 공정에 의한 복합막이 증착된 금속 촉매의 제조방법이 제공된다.
- [37] 즉, 상기 (a) 내지 (b) 단계에 의해 형성된 무기막과 (c) 내지 (d) 단계에 의해 형성된 또 다른 무기막을 증착시켜 layer-by-layer인 복합막으로 제공된다. 이에, 기존 co-injection 제조방법에 비하여, 서로 다른 반응물(전구체)에 의한 무기막의 구별이 명확한 복합막을 제공할 수 있다.
- [38] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 내지 (b) 단계를 3 내지 10 사이클 반복한 후, 상기 (c) 내지 (d) 단계를 1 내지 3 사이클 반복하는 것을 특징으로 한다. 여기서, 1 사이클(cycle)은 상기 (a) 내지 (b) 단계 또는 (c) 내지 (d) 단계의 일련의 흐름을 의미한다.
- [39] 예를 들어서, 상기 (a) 내지 (b) 단계를 3 사이클 반복한 후, 상기 (c) 내지 (d) 단계를 1 사이클 진행하여, 레이어층인 복합막을 제조할 수 있다. 다른 예를 들어서, 상기 (a) 내지 (b) 단계를 10 사이클 반복한 후, 상기 (c) 내지 (d) 단계를 3 사이클 반복하여, 복합막을 제조할 수 있다. 이에, layer-by-layer 방법에 의한 ALD 공정을 통해 제1전구체에 의한 무기막을 형성한 후, 제2전구체를 증착시켜 다른 무기막을 형성하므로 레이어층의 구별이 명확한 복합막을 제공할 수 있다.
- [40] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 내지 (d) 단계를 적어도 2회(dyad) 이상 반복하는 것을 특징으로 한다. 상기 (a) 내지 (d) 단계를 1회 진행하여 증착하는 경우, 복합막의 두께는 0.02 내지 0.1 nm로 제공될 수 있다. 따라서, 필요에 따라 2회(dyad)이상 진행하여 복합막의 두께를 필요에 따라 당업자 수준에서 자유롭게 적절하게 변형할 수 있다.
- [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 (a) 단계의 제1전구체와 (c) 단계의 제2전구체는 서로 다른 전구체인 것을 특징으로 하며, 이 경우, 상기 제1전구체와 제2전구체는 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 징크(Zn), 지르코늄(Zr) 및 세슘(Ce)에서 선택되는 적어도 어느 하나가 제공될 수 있다.
- [46] 상기 제1전구체는 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. 예를 들어, 상기 티타늄 전구체는 티타늄 테트라이소프로폭사이드(Titanium tetraisopropoxide), 트라키스 다이메틸아미도 티타늄(tetrakis dimethylamido titanium), 트라키스 다이에틸아미도 티타늄(tetrakis diethylamido titanium), 트라키스 다이메틸아미도 티타늄(tetrakis dimethylamido titanium), 티타늄 테트라클로라이드(Titanium Tetrachloride), 티타늄 니트레이트(titanium nitrate), 티타늄 설페이트(titanium sulfate)등이 제공될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [47] 상기 제2전구체는 제1전구체에서 선택되지 않은 전구체로 제공하며, 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 징크(Zn), 지르코늄(Zr) 및 세슘(Ce)에서 선택되는 적어도 어느 하나가 제공될 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄(Al) 전구체가 제공될 수 있다. 예를 들어, 알루미나 전구체의 경우, 유기 알루미늄 화합물이 제공될 수 있고, 예를 들어, 트리 메틸 알루미늄, 트리 에틸 알루미늄, 트리 아이소 부틸 알루미늄, 아이소 부틸 알루미늄, 다이 메틸 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) 및 (c) 단계의 주입은 불활성 가스를 운반 기체로 주입하여 진행하는 것을 특징으로 한다. 제공되는 불활성 가스는 예를 들어, 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 등이 제공될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [49] 또한, 상기 (a) 및 (c) 단계의 주입은 0.5초 내지 30초로 제공되는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는 10초 내지 20초로 제공하여 주입하는 경우, 흡착에 충분한

시간을 제공할 수 있다.

- [50] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (b) 단계 및 (d) 단계의 산화제는 초순수정제수, 알코올, 오존, 아산화질소 및 산소에서 선택되는 적어도 어느 하나가 제공될 수 있으며, 바람직하게는 초순수정제수가 제공될 수 있다. 또한, 산화제 주입에 소요되는 시간은 0.5초 내지 30초로 제공된다.
- [51] 산화제를 제공하여, 촉매 표면에서 흡착된 제1전구체를 oxide인 무기막으로 증착시킬 수 있고, 이후 제2전구체를 oxide인 무기막으로 증착시켜 layer-by-layer로 복합막을 형성할 수 있다.
- [52] 상기 oxide는 예를 들어서, 알루미늄(Al_2O_3), 티타니아(TiO_2), 지르코니아(ZrO_2), 징크 옥사이드(ZnO_2), 갈륨 옥사이드(GaO_2) 및 세리아(CeO_2)가 제공될 수 있다. 바람직하게는 제1전구체 및 산화제에 의해 티타니아(TiO_2) 무기막이 형성될 수 있고, 이후, 제2전구체 및 산화제에 의해 알루미늄(Al_2O_3) 무기막이 형성된 복합막이 제공될 수 있다.
- [53] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a) 내지 (d) 단계의 퍼지는 불활성 가스를 주입하여 진행하는 것을 특징으로 한다. 퍼지(purge)의 경우, 정화 또는 제거를 의미한다. 예를 들어서, 불활성 가스를 주입하여 내부 압력을 0.001 내지 1 torr으로 제공될 수 있다. 압력이 0.001 torr 미만인 경우, 퍼지로 인한 효과를 기대하기 어렵고, 1 torr를 초과하는 경우, 반응 전구체나 퍼징 기체가 잔존함을 의미할 수 있으므로 제공되는 가스의 압력을 조절하여 부가적인 반응물의 흡착을 방지할 수 있다. 상기 불활성 가스는 예를 들어서, 질소, 헬륨, 네온, 아르곤 등이 제공될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [54]
- [55] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에 따라 제조된 ALD 공정에 의한 복합막이 증착된 금속 촉매가 제공된다. 이하에서는 전술한 금속 촉매의 제조방법과 동일한 내용이 적용될 수 있고, 중복되는 범위 내에서 설명은 생략하도록 한다.
- [56] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 복합막의 두께는 0.1 nm 내지 2 nm 로 증착될 수 있다. 전술한 바와 같이, 상기 (a) 내지 (d) 단계를 1회 진행하여 증착되는 두께는 0.02 내지 0.1 nm로 제공될 수 있다. 따라서, 필요에 따라 2회(dyad)이상 반복하여 필요에 따라 복합막의 두께는 당업자 수준에서 자유롭게 적절하게 변형할 수 있다.
- [57] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 금속 촉매는 분말, 입자, 과립 및 펠렛의 형태일 수 있으며, 바람직하게는 분말 또는 입자의 형태로 제공될 수 있다.
- [58] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매는 일산화탄소 산화반응에 적용될 수 있다. 특히, 100°C 내지 300°C의 고온에서 진행하는 일산화탄소 산화반응에 있어서 촉매의 높은 촉매활성과 소결 현상 방지 등의 효과를 제공할 수 있다.

[59] 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.

[60]

[61] 실시예 1

[62] 감마-알루미나(γ - Al_2O_3) 담지 백금(Pt) 촉매를 150°C의 기판에 담지 촉매를 올려 두었다. 제1전구체로 티타늄 테트라아이소프로포옥사이드(Titanium tetraisopropoxide, TTIP), 99.999%, EG Chem, Co. Ltd.)를 150°C, 1torr에서 질소 가스를 운반 기체로 15초간 주입 주입하여 촉매 표면에 증착시킨 후, 150°C 1 torr 조건에서 600초간 퍼지(purge)하였다. 이후, 산화제인 초순도 정제수를 150°C 1torr에서 15초간 주입하여, 150°C 1 torr 조건에서 600초간 퍼지하여 담지 촉매 표면에 TiO_2 무기막을 증착하였다((a) 내지 (b) 단계). 이 과정을 2 회 더 반복하여 TiO_2 무기막을 코팅하였다.

[63] 이후, 제2전구체로 트리메틸알루미늄(Trimethylaluminum, TMA) 150°C, 1torr에서 질소 가스를 운반 기체로 15초간 주입하여 촉매 표면에 증착시킨 후, closed batch에서 600초간 150°C 3 torr에서 유지(maintenance)하였다. 유지 이후 150°C 1 torr 조건에서 600초간 퍼지(purge)하였다 이후, 산화제인 초순도 정제수를 150°C 1torr에서 15초간 주입하여, closed batch에서 600초간 150°C 3 torr에서 유지(maintenance)하였다. 유지 이후 150°C 1 torr 조건에서 600초간 퍼지(purge)하여 담지 촉매 표면에 Al_2O_3 무기막을 증착하여 복합막을 코팅하였다((c) 내지 (d) 단계).

[64] 상기의 (a) 내지 (d) 과정을 1 dyad로 정의하였다. 이를 2 dyad 더 진행하여, 백금촉매(TiO_2 3 cycle- Al_2O_3 1 cycle-coated Pt/ γ - Al_2O_3)를 제조하였다.

[65] 실시예 2

[66] 상기 (a) 내지 (b) 단계를 10 사이클 진행하고, (c) 내지 (d) 단계를 3 사이클 진행하였다. (a) 내지 (d) 과정을 1 dyad 진행하여, 백금촉매(TiO_2 10 cycle- Al_2O_3 3 cycle-coated Pt/ γ - Al_2O_3)를 제조한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[67] 비교예 1

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

[69] 비교예 2

[70] 감마-알루미나(γ - Al_2O_3) 담지 백금(Pt) 촉매를 150°C의 기판에 담지 촉매를 올려 두었다. 제1전구체로 티타늄 테트라아이소프로포옥사이드(Titanium tetraisopropoxide, TTIP), 99.999%, EG Chem, Co. Ltd.)와 2전구체로 트리메틸알루미늄(Trimethylaluminum, TMA)을 동시에 제공하였다. 여기에,

150°C, 1 torr에서 질소 가스를 운반 기체로 15초간 주입하여 촉매 표면에 증착시킨 후, 150°C 1 torr 조건에서 600초간 퍼지(purge)하였다. 이후, 산화제인 초순도 정제수를 150°C 1torr에서 15초간 주입하여, 150°C 1 torr 조건에서 600초간 퍼지하여 담지 촉매 표면에 복합막을 증착하였다. 이를 150 사이클 진행하였다. (co-injection)

[71]

[72] **실험예 1: 촉매의 X-ray photoelectron spectroscopy 분석**

[73] 실시예 1 내지 2와 비교예에 따른 촉매의 각 원소별 정량을 확인하기 위하여 X-ray를 입사할 때 튀어나오는 광전자를 분석하여 시료 내 원소 종류, 화학상태 등이 분석가능한 X-ray photoelectron spectroscopy 분석을 진행하였고, 그 결과로도 3 및 도 4에 각각 나타내었다. 비교예 2에 따른 촉매도 동일하게 분석하여, 그 결과로도 5에 나타내었다.

[74] **실험예 2: 촉매의 활성화도 평가**

[75] 실시예 1 내지 2와 비교예에 따른 촉매의 활성화도를 확인하기 위하여, CO oxidation을 150°C에서 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% H₂(바탕 가스 N₂)를 사용하여 500°C에서 3시간 환원을 진행한 후 CO oxidation 반응을 진행하였다. 이에 대한 결과로도 6에 나타내었다.

[76] **실험예 3: 촉매의 열 안정성 평가**

[77] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1에 따른 촉매에 대한 열 안정성을 확인하기 위하여, 소성 공정(Calcination) 전후 활성화도 변화를 확인하였다. 소성 공정은 500°C에서 2시간 동안 공기 조건에서 진행하였다. 소성 공정 조건에서 활성화도를 평가하기 위하여, CO oxidation을 150°C에서 진행하여, 소성 전후의 CO conversion(%)를 각각 측정하여 비교하였다. 반응 기체는 5% CO (바탕가스 공기)를 40ml/min의 양으로 반응기에 흘려주었다. 또한, 반응 전에 3.9% H₂ (바탕 가스 N₂)를 사용하여 500°C에서 3시간 환원을 진행한 후 CO oxidation 반응을 진행하였다. 이에 대한 결과로도 7에 나타내었다.

[78]

[79] 도 3 내지 도 5는 X-ray photoelectron spectroscopy 분석 결과로 (A)는 Al, (B)는 Ti 분석 결과를 의미한다.

[80] 도 3은 실시예 1의 결과를 나타내며, At%를 분석한 결과값이 O1s 49.2%, Al2p 32.99%, Cls 15.51%, Ti2p 2.2%, Pt4d 0.1%로 측정되었다.

[81] 도 4는 실시예 2의 결과를 나타내며, At%를 분석한 결과값이 O1s 50.31%, Al2p 30.56%, Ti2p 2.7%, Cls 16.43%로 측정되었다.

[82] 도 5는 비교예 2의 결과를 나타내며, At%를 분석한 결과값은 O1s 56.54%, Al2p 42.8%, Ti2p가 0.19%, Cls 0.47%로 측정되었다.

[83] 즉, At%를 분석한 결과값에서 비교예 2의 경우, 실시예들 값에 비하여 Al값이

다소 높고 Ti 값이 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이는 TiO_2 전구체(TTIP)는 Al_2O_3 전구체(TMA)에 비해 낮은 흡착 정도와 낮은 반응성을 가지고 있으므로 두 반응물이 동시에 주입되는 경우, 복합막이 아닌 Al_2O_3 단일막이 주로 형성되는 것을 의미함을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 경우, 실험예 1의 분석을 통해 layer-by-layer 복합막이 성공적으로 형성함을 확인할 수 있다.

[84] 또한, 본 발명에 따른 도 6의 결과를 살펴보면, 실시예 1 내지 2의 경우 비교예에 비하여 활성도가 현저하게 향상된 것을 확인하였다.

[85] 마지막으로 본 발명에 따른 도 7의 결과를 살펴보면, 실시예 1 내지 2의 경우, 500°C 에서 2시간의 열처리 소성 조건에서 촉매의 높은 활성도가 유지되고, 뚜렷한 소결 방지 효과를 확인할 수 있었다. 반면, 비교예 1의 경우, 장시간 고온에서 진행되는 소성 이후 촉매 활성도가 현저하게 감소된 것을 확인할 수 있었다.

[86] 따라서, 본 발명에 따른 ALD 공정에 의한 복합막은 촉매 표면에 layer-by-layer로 증착시켜 성공적으로 제조할 수 있고, 이에 촉매 입자의 소결(sintering)을 억제하여 활성 감소를 방지하고, 높은 활성을 안정적으로 유지하는 효과를 제공할 수 있다. 또한, 촉매의 높은 활성과 열 안정성을 동시에 제공할 수 있다.

[87] 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.

[88] 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

[89] 본 발명에 따르면, 기존의 두 반응물을 동시에 주입하여 복합막을 제조하는 co-injection 제조방법에 비하여 layer-by-layer 제조방법에 따라 복합막을 보다 성공적으로 형성할 수 있다.

[90] 본 발명에 따르면, 촉매 입자의 소결(sintering)을 억제하여 활성 감소를 방지하고, 높은 활성을 안정적으로 유지하는 효과를 제공할 수 있다.

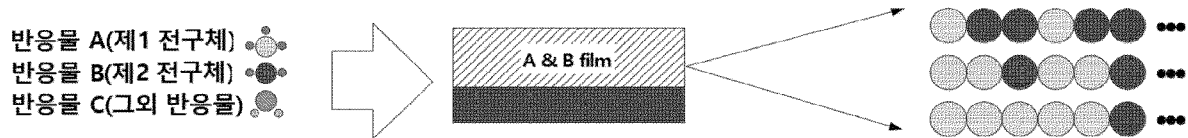
[91] 본 발명에 따르면, 촉매의 높은 활성과 열 안정성을 동시에 제공할 수 있다.

청구범위

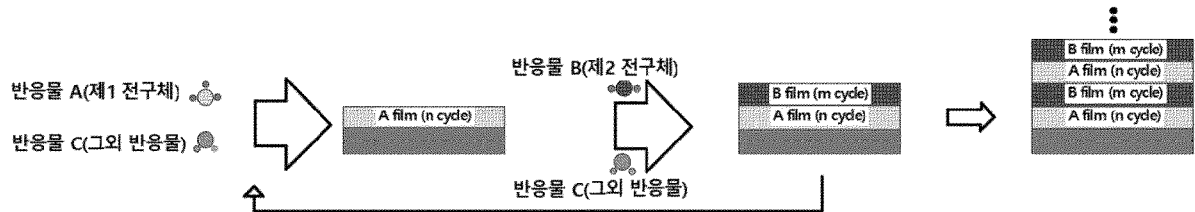
- [청구항 1] (a) 담지 촉매에 제1전구체를 주입하여 촉매 표면에 증착시킨 후, 퍼지하는 단계;
 (b) 산화제를 주입하여 촉매 표면에 증착된 상기 제1전구체와 반응시켜 무기막을 형성한 후, 퍼지하는 단계;
 (c) 제2전구체를 주입하여 상기 무기막에 제2전구체를 증착시킨 후, 퍼지하는 단계; 및
 (d) 산화제를 주입하여 복합막을 형성한 후, 퍼지하는 단계;를 포함하는 ALD 공정에 의한 복합막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 (a) 내지 (b) 단계를 3 내지 10 사이클 반복한 후, 상기 (c) 내지 (d) 단계를 1 내지 3 사이클 반복하는 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 복합막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 (a) 내지 (d) 단계를 적어도 2회(dyad) 이상 반복하는 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 복합막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 4] 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 어느 하나인 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 복합막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 5] 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 복합막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 (a) 단계의 제1전구체와 (c) 단계의 제2전구체는 서로 다른 전구체인 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 복합막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 (a) 단계의 제1전구체와 (c) 단계의 제2전구체는 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 징크(Zn), 지르코늄(Zr) 및 세슘(Ce)에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 복합막이 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 복합막이 증착된 금속

- 촉매의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 (b) 단계 및 (d) 단계의 산화제는 초순수정제수, 알코올, 오존,
아산화질소 및 산소에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로
하는 ALD 공정에 의한 복합막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 (a) 내지 (d) 단계의 퍼지는 불활성 가스를 주입하여 진행하는 것을
특징으로 하는 ALD 공정에 의한 복합막이 증착된 금속 촉매의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 (a) 내지 (d) 단계의 퍼지는 0.001 내지 1 torr의 압력에서 진행되는
것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 무기막이 증착된 금속 촉매의
제조방법.
- [청구항 12] 제1항 내지 제11항에 따라 제조된 ALD 공정에 의한 복합막이 증착된
금속 촉매.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 복합막은 0.1 nm 내지 2 nm인 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한
복합막이 증착된 금속 촉매.
- [청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 금속 촉매는 분말, 입자, 과립 및 펠릿에서 선택되는 적어도 어느
하나의 형태로 제공되는 것을 특징으로 하는 ALD 공정에 의한 복합막이
증착된 금속 촉매.
- [청구항 15] 제12항에 있어서,
상기 금속 촉매는 일산화탄소 산화 반응에 제공되는 것을 특징으로 하는
ALD 공정에 의한 복합막이 증착된 금속 촉매.

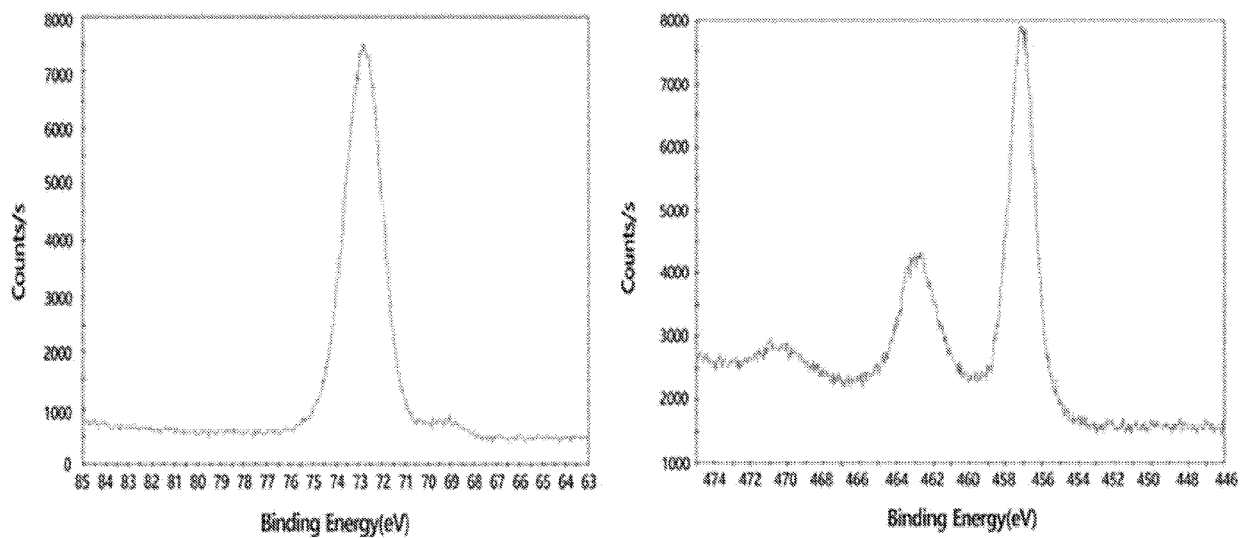
[도1]



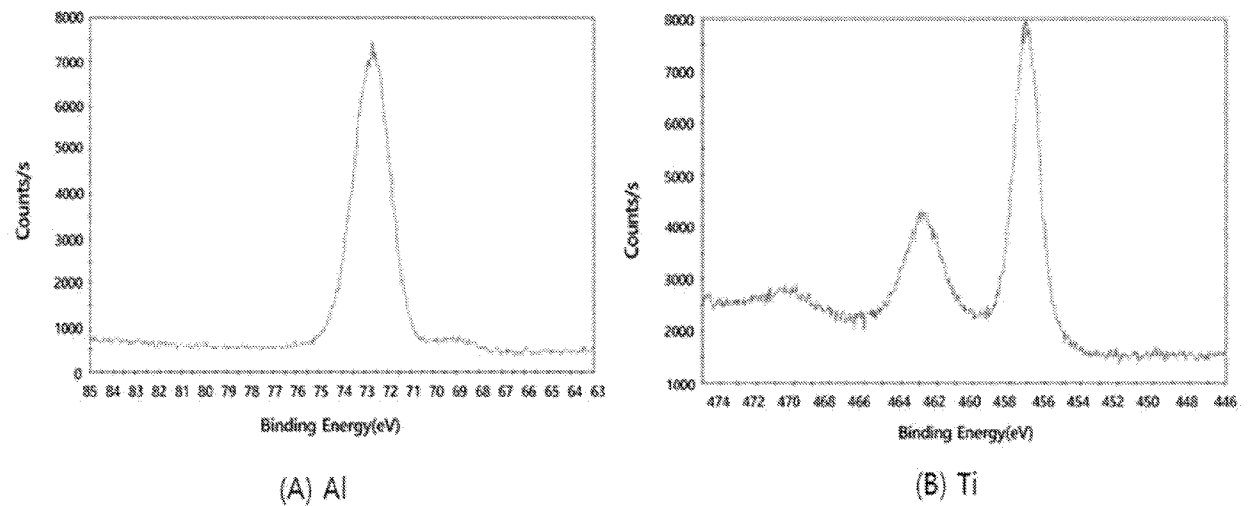
[도2]



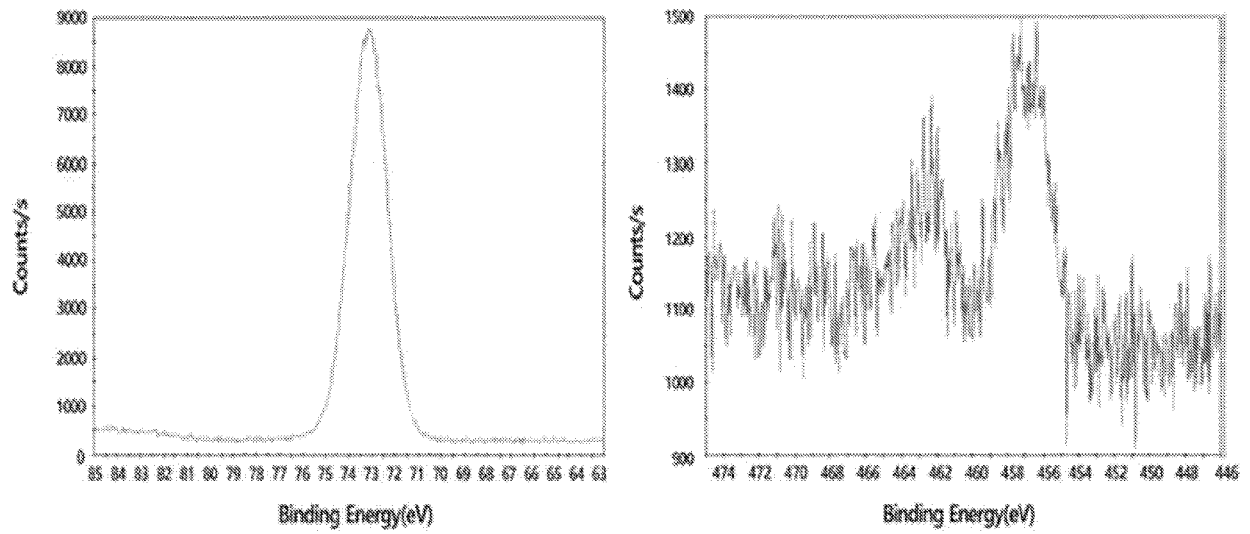
[도3]



[도4]



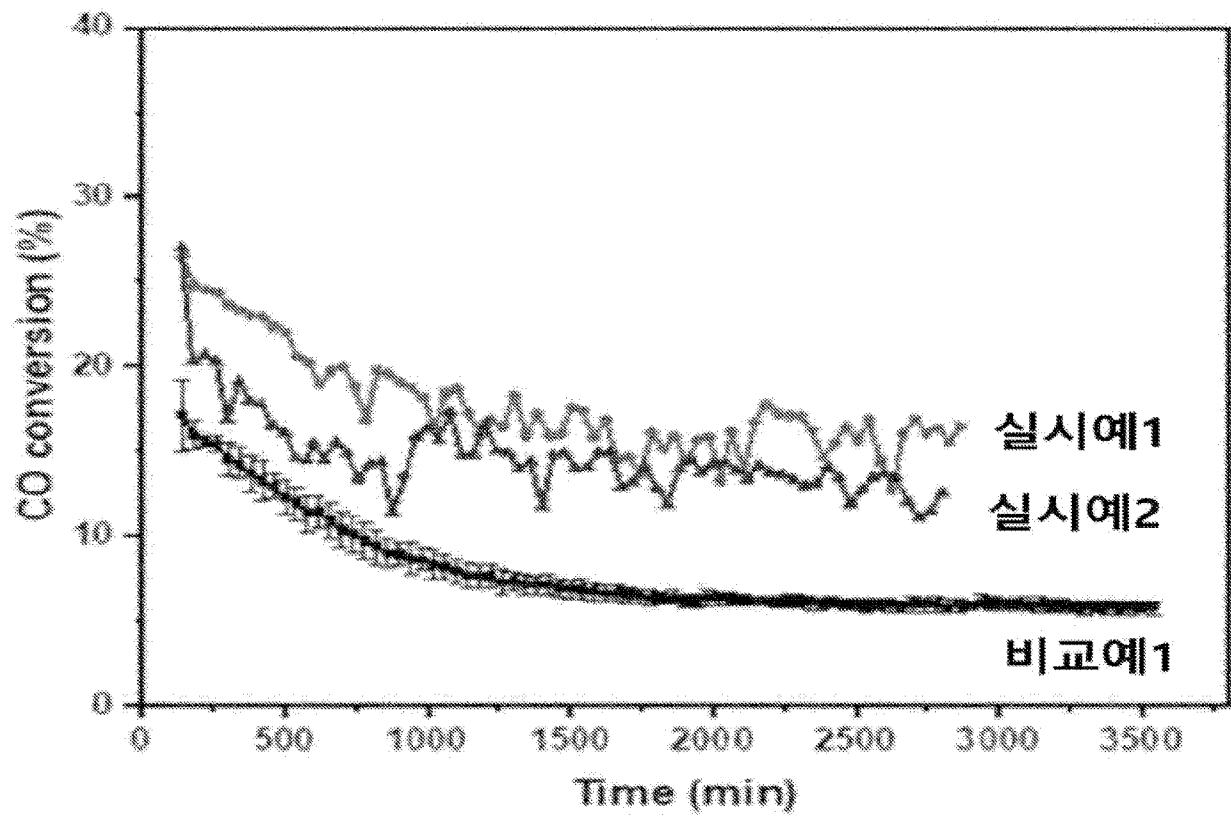
[도5]



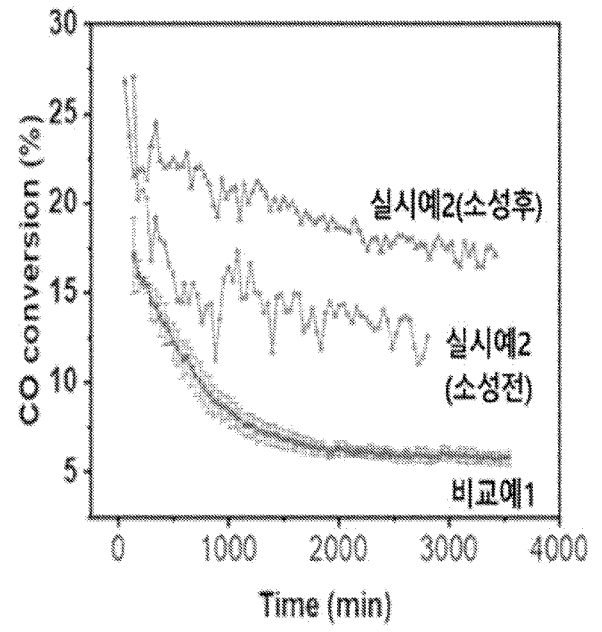
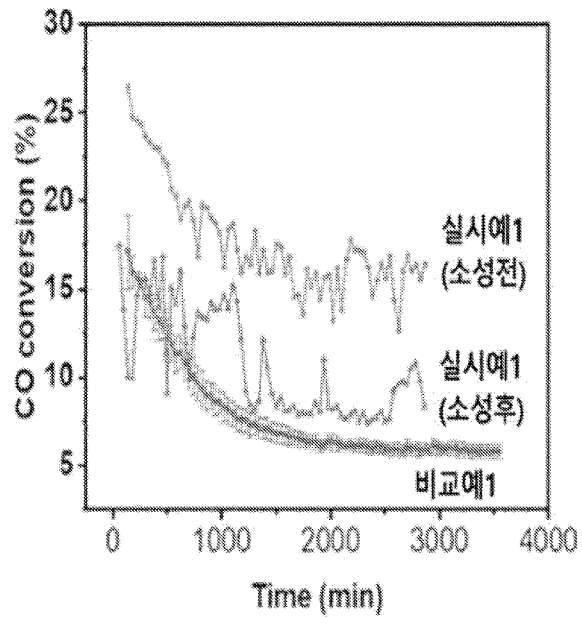
(A) Al

(B) Ti

[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/014099

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 8/24(2006.01); C07F 7/02(2006.01); C07F 7/10(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 공정(ALD process), 금속 촉매(metal catalyst), 전구체(precursor), 산화제(oxidant), 퍼지(purging)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
DY	WANG, Chunlei 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. 16 December 2015, vol. 120, pp. 478-486. See abstract; and page 479.	1-11
Y	O'NEILL, Brandon J. et al. Catalyst Design with Atomic Layer Deposition. ACS Catalysis. 06 February 2015, vol. 5, pp. 1804-1825. See pages 1807-1808; and figure 2.	1-11
A	KR 10-2017-0059742 A (HANSOL CHEMICAL CO., LTD.) 31 May 2017 (2017-05-31) See entire document.	1-11
A	KR 10-2020-0112214 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 05 October 2020 (2020-10-05) See entire document.	1-11
A	US 2002-0122884 A1 (CHEN, Ling et al.) 05 September 2002 (2002-09-05) See entire document.	1-11
☐ 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 20 January 2022		Date of mailing of the international search report 20 January 2022
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/KR2021/014099

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **13-15**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 13-15 refer to claims violating PCT Rule 6.4(a), and thus are unclear.

3. ☒ Claims Nos.: **12**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/014099

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2017-0059742	A	31 May 2017	KR	10-1787204	B1	18 October 2017
				WO	2017-090854	A1	01 June 2017
KR	10-2020-0112214	A	05 October 2020	CN	111725522	A	29 September 2020
				US	2020-0298221	A1	24 September 2020
US	2002-0122884	A1	05 September 2002	US	2002-0127336	A1	12 September 2002
				US	6811814	B2	02 November 2004

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 8/24(2006.01); C07F 7/02(2006.01); C07F 7/10(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 공정(ALD process), 금속 촉매(metal catalyst), 전구체(precursor), 산화제(oxidant), 퍼지(purging)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
DY	WANG, CHUNLEI 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, 2015.12.16, 120권, 페이지 478-486 요약; 페이지 479 참조.	1-11
Y	O'NEILL, BRANDON J. 등, 'Catalyst Design with Atomic Layer Deposition', ACS Catalysis, 2015.02.06, 5권, 페이지 1804-1825 페이지 1807-1808; 도면 2 참조.	1-11
A	KR 10-2017-0059742 A (주식회사 한솔케미칼) 2017.05.31 전체 문헌 참조.	1-11
A	KR 10-2020-0112214 A (현대자동차주식회사 등) 2020.10.05 전체 문헌 참조.	1-11
A	US 2002-0122884 A1 (CHEN, LING 등) 2002.09.05 전체 문헌 참조.	1-11
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "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 2022년01월20일(20.01.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년01월20일(20.01.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

2. ☒ 청구항: **13-15**
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 13-15는, PCT 규칙 제6.4(a)조를 위반한 청구항을 인용하고 있기 때문에 불명료합니다.

3. ☒ 청구항: **12**
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2021/014099

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0059742 A	2017/05/31	KR 10-1787204 B1	2017/10/18
		WO 2017-090854 A1	2017/06/01
KR 10-2020-0112214 A	2020/10/05	CN 111725522 A	2020/09/29
		US 2020-0298221 A1	2020/09/24
US 2002-0122884 A1	2002/09/05	US 2002-0127336 A1	2002/09/12
		US 6811814 B2	2004/11/02