

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 4월 18일 (18.04.2024)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/080811 A1

(51) 국제특허분류:

C01B 32/306 (2017.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C01B 32/372 (2017.01)

B01J 20/20 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/015797

(22) 국제출원일:

2023년 10월 13일 (13.10.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0131713 2022년 10월 13일 (13.10.2022) KR

(71) 출원인: 한화솔루션(주) (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION) [KR/KR]; 04541 서울특별시 중구 청계천로 86, Seoul (KR). 한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34141 대전광역시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 김도홍 (KIM, Do Heung); 04541 서울특별시 중구 청계천로 86, Seoul (KR). 전효진 (JEON, Hyojin); 04541 서울특별시 중구 청계천로 86, Seoul (KR). 김의덕 (KIM, Euiduk); 04541 서울특별시 중구 청계천로 86, Seoul (KR). 박사랑 (PARK, Sarang); 04541 서울특별시 중구 청계천로 86, Seoul (KR). 임성갑 (IM, Sung Gap); 04541 서울특별시 중구 청계천로 86, Seoul (KR). 최건우 (CHOI, Keonwoo); 04541 서울특별시 중구 청계천로 86, Seoul (KR).

Seoul (KR). 장원태 (JANG, Wontae); 04541 서울특별시 중구 청계천로 86, Seoul (KR).

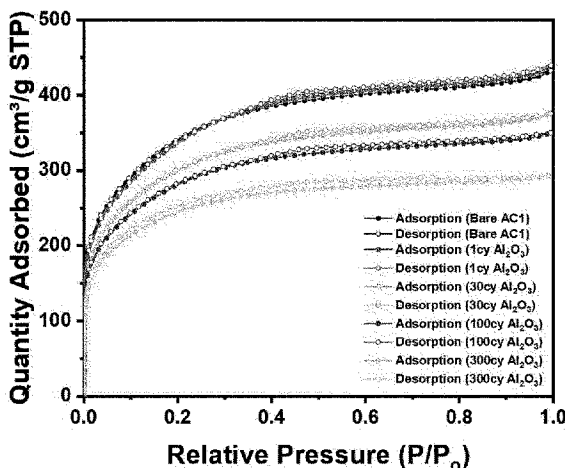
(74) 대리인: 특허법인 이룸리온 (ERUUM & LEEON INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 06575 서울특별시 서초구 사평대로 108, 3층 (반포동), Seoul (KR).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

(54) Title: METHOD FOR MODIFYING CARBON MOLECULAR SIEVE

(54) 발명의 명칭: 탄소분자체의 개질 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for modifying a carbon molecular sieve. The method for modifying a carbon molecular sieve, according to an embodiment of the present invention, may: introduce an effective inorganic thin film into the pores of the carbon molecular sieve; be performed under lower temperature conditions compared to a conventional CVD process while still uniformly forming a thin film; control changes in the amount of adsorption depending on the type of gas, through fine control of the pore sizes of the carbon molecular sieve; accordingly, increase the selectivity of separation that depends on the type of gas; and minimize the trade-off of significant reduction in the specific surface area, thereby maximizing the gas adsorption capacity even when the pore size of the carbon molecular sieve is reduced.

(57) 요약서: 본 발명은 탄소분자체의 개질법에 관한 것이다. 본 발명의 구현예에 따른 탄소분자체의 개질법은 탄소분자체의 기공에 효과적인 무기 박막을 도입할 수 있고, 기존 CVD 공정보다 낮은 온도 조건에서 수행할 수 있으면서도 균일하게 박막을 형성할 수 있으며, 탄소분자체 기공 크기의 미세 제어를 통하여 기체 종류에 따른 흡착량 변화를 조절할 수 있고, 이에 기체 종류에 따른 분리선택도가 증가할 수 있으며, 비표면적이 크게 감소하는 trade-off가 최소화되어 탄소분자체의 기공 크기가 감소하여도 기체 흡착 용량이 최대화될 수 있다.

[다음 쪽 계속]

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 탄소분자체의 개질 방법

기술분야

- [1] 본 개시는 탄소분자체를 개질하는 방법에 관한 것이다. 구체적으로 본 개시는 탄소분자체의 기공 크기를 제어하기 위하여 탄소분자체를 개질하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 활성탄(AC, activated carbon)의 특수 그레이드인 탄소분자체(CMS, carbon molecular sieve)는 수 또는 수십 Å 크기의 미세 기공을 가진 탄소 소재이다. 탄소분자체는 미세기공의 크기가 균일하면서도 좁은 분포를 나타내는 것이 특징인 미세 다공성 탄소 재료로, 높은 투과도와 선택도 성능을 나타내는 소재로 각광받고 있다. 탄소분자체는 주로 압력차 흡착법(PSA, pressure swing adsorption) 공정을 통한 기체 분리에 사용되고, 펠렛 혹은 파우더 형태의 흡착제로 사용된다. 이러한 탄소분자체의 기체 투과, 분리, 흡착 성능은 그 내부에 존재하는 미세 기공의 크기와 모양에 의해 결정된다.
- [3] 종래에는 탄소분자체 내에 존재하는 미세 기공을 제어하기 위해 벤젠, 메탄등을 사용하는 탄소 CVD를 이용한 다양한 시도들이 진행되어왔다. 하지만 탄소 CVD의 600 °C 이상이 요구되는 높은 공정 온도 조건에서 공정 변수 제어의 어려움으로 기공 내부로의 확산과 반응을 제어하기 어려우며, 그 기술적 난도가 매우 높은 문제가 있다. 이처럼 탄소분자체 내 미세 기공을 정밀하게 제어하는 것은 대단히 어려우며, 또한 기존 열 CVD의 공정의 경우 기공 크기 조절과 함께 비표면적이 크게 감소하는 trade-off를 최소화하는 것이 해결되어야 하는 문제로 남아 있다. 따라서, 이에, 상기 문제점을 해소하는 신개념의 기공 개질 기술에 대한 필요성이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 개시는 탄소분자체의 미세 기공 크기를 제어할 수 있는 개질 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [5] 본 발명은 탄소분자체와 제 1 전구체를 반응 챔버에 도입하여, 탄소분자체의 기공에 적어도 일부의 제 1 전구체가 흡착된 제 1 전구체 다중층을 형성하는 단계(단계 1), 반응 챔버 내부를 퍼징하여, 상기 제 1 전구체 다중층에서 미흡착된 제 1 전구체를 제거하여 제 1 전구체 단일층을 형성하는 단계(단계 2), 반응 챔버에 제 2 전구체를 도입하여, 상기 제 1 전구체 단일층과 적어도 일부의 제 2 전구체를 반응시켜서 복합층을 형성하는 단계(단계 3), 및 반응 챔버 내부를 퍼징하여, 상기 복합층에서 미반응된 제 2 전구체를 제거하여 무기 박막을 형성하는 단계

(단계 4)를 1 사이클로 하여, 상기 사이클을 2 사이클 이상 수행하는 탄소분자체의 개질 방법을 제공한다.

- [6] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 단계 1은, 탄소분자체와 제 1 전구체를 반응 챔버에 도입하는 단계(단계 1-1), 및 상기 탄소분자체에 제 1 전구체를 함침시켜서 적어도 일부의 제 1 전구체가 흡착된 제 1 전구체 다중층을 형성하는 단계(단계 1-2)를 포함할 수 있다.
- [7] 또한, 상기 단계 3은, 상기 반응 챔버에 제 2 전구체를 도입하는 단계(단계 3-1), 및 기공에 제 1 전구체 단일층이 형성된 탄소분자체에 제 2 전구체를 함침시켜서, 상기 제 1 전구체 단일층과 적어도 일부의 제 2 전구체가 반응된 복합층을 형성하는 단계(단계 3-2)를 포함할 수 있다.
- [8] 또한, 상기 단계 1-2에서 상기 제 1 전구체를 함침시키는 시간은 1 내지 630초일 수 있고 압력은 1 내지 10 torr일 수 있다.
- [9] 또한, 상기 단계 3-2에서 상기 제 2 전구체를 함침시키는 시간은 1 내지 630초일 수 있고 압력은 1 내지 10 torr일 수 있다.
- [10] 또한, 상기 단계 1에서 상기 제 1 전구체의 도입은 1 내지 600초 동안 수행될 수 있다.
- [11] 또한, 상기 단계 3에서 상기 제 2 전구체의 도입은 1 내지 600초 동안 수행될 수 있다.
- [12] 또한, 상기 단계 2 및 단계 4의 펄징은 각각 독립적으로 1 내지 600초 동안 수행될 수 있다.
- [13] 또한, 상기 사이클 동안 탄소분자체의 온도는 80 내지 300°C로 유지될 수 있다.
- [14] 또한, 상기 제 1 전구체는 트리메틸 알루미늄, 디에틸아연, 아연 아세테이트, 테트라키스(디메틸아미노)주석(IV), 부톡시 트리스(에틸메틸아미노)하프늄, 티타늄 이소프로폭사이드, 및 디이소프로필아미노실란으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [15] 또한, 상기 제 2 전구체는 H₂O, O₃, H₂O 플라즈마, O₃ 플라즈마 및 O₂ 플라즈마로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [16] 또한, 상기 단계 2 및 단계 4 중 어느 하나 이상에서 펄징시 사용하는 기체는 질소(N₂) 또는 아르곤(Ar)을 포함할 수 있다.
- [17] 또한, 상기 사이클을 2 내지 320 사이클 수행할 수 있다.

발명의 효과

- [18] 본 개시 일 구현예의 방법에 따라 개질된 탄소분자체는 기공 표면에 무기물질 박막이 형성될 수 있다.
- [19] 본 개시 일 구현예의 방법은, 기공 크기의 미세 제어를 통하여 기체 종류에 따른 흡착량 변화를 조절할 수 있고, 이에 기체 종류에 따른 분리선택도가 증가할 수 있다.

- [20] 본 개시 일 구현예의 방법은 기존 화학기상증착법(CVD)보다 낮은 온도 조건에서 수행될 수 있고, 정밀하게 공정을 제어할 수 있다.
- [21] 본 개시 일 구현예의 방법은 비표면적이 크게 감소하는 trade-off가 최소화되어 기공 크기가 감소하여도 기체 흡착 용량이 최대화될 수 있다.
- [22] 본 개시 일 구현예의 방법은 다양한 기체 분자들의 크기에 따라 효과적으로 체질하기 위한 탄소분자체의 기공 제어가 가능할 수 있다.
- [23] 본 개시 일 구현예의 방법은 탄소분자체의 기공 크기를 옹스트룀(Å) 수준으로 제어할 수 있고, 특히 마이크로포어 영역에서 기공 크기 분포를 제어할 수 있다.
- [24] 본 개시 일 구현예의 방법은, 탄소분자체의 기공에 효과적인 무기 박막을 도입할 수 있고, 기존 CVD 공정보다 균일하게 박막을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [25] 도 1은 실험예 1의 기체 흡착량을 측정하여 나타내었다.
- [26] 도 2는 H-K 모델을 사용하여 실험예 1의 기공 너비에 따른 기공 부피 분포도를 측정하여 나타내었다.
- [27] 도 3은 NLDFT 모델을 사용하여 실험예 1의 기공 너비에 따른 기공 부피 분포도를 측정하여 나타내었다.
- [28] 도 4는 실험예 1의 BET 표면적을 측정한 그래프를 나타내었다.
- [29] 도 5은 실험예 1의 H-K median pore width 그래프를 나타내었다.
- [30] 도 6은 실험예 2의 기체 흡착량을 측정하여 나타내었다.
- [31] 도 7은 H-K 모델을 사용하여 실험예 2의 기공 너비에 따른 기공 부피 분포도를 측정하여 나타내었다.
- [32] 도 8은 NLDFT 모델을 사용하여 실험예 2의 기공 너비에 따른 기공 부피 분포도를 측정하여 나타내었다.
- [33] 도 9는 실험예 2의 BET 표면적을 측정한 그래프를 나타내었다.
- [34] 도 10은 실험예 2의 H-K median pore width 그래프를 나타내었다.
- [35] 도 11은 실험예 3의 기체 흡착량을 측정하여 나타내었다.
- [36] 도 12는 H-K 모델을 사용하여 실험예 3의 기공 너비에 따른 기공 부피 분포도를 측정하여 나타내었다.
- [37] 도 13a 및 도 13b는 NLDFT 모델을 사용하여 실험예 3의 기공 너비에 따른 기공 부피 분포도를 측정하여 나타내었다.
- [38] 도 14는 실험예 3의 BET 표면적을 측정한 그래프를 나타내었다.
- [39] 도 15는 실험예 3의 H-K median pore width 그래프를 나타내었다.
- [40] 도 16은 실험예 4의 N₂ 기체 및 O₂ 기체의 흡착 선택도를 나타내었다.
- [41] 도 17은 실험예 4의 CO₂를 활용한 기체 흡착도 데이터를 나타내었다.
- [42] 도 18은 실험예 5의 기체 흡착량 그래프를 나타내었다.
- [43] 도 19는 실험예 5의 BET 표면적 그래프를 나타내었다.

- [44] 도 20은 NLDFIT 모델을 사용하여 실험예 5의 기공 너비에 따른 기공 부피 분포도를 측정하여 나타내었다.
- [45] 도 21은 H-K 모델을 사용하여 실험예 5의 기공 너비에 따른 기공 부피 분포도를 측정하여 나타내었다.
- [46] 도 22은 실험예 5의 H-K median pore width 그래프를 나타내었다.
- [47] 도 23은 실험예 6의 기체 흡착량 및 BET 표면적을 나타내었다.
- [48] 도 24는 NLDFIT 모델을 사용하여 실험예 6의 기공 너비에 따른 기공 부피 분포도를 측정하여 나타내었다.
- [49] 도 25은 H-K 모델을 사용하여 실험예 6의 기공 너비에 따른 기공 부피 분포도를 측정하여 나타내었다.
- [50] 도 26은 실험예 6의 H-K median pore width 그래프를 나타내었다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [51] 본 발명에서, 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [52] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [53] 또한 본 발명에 있어서, 각 층 또는 요소가 각 층들 또는 요소들의 "상에" 또는 "위에" 형성되는 것으로 언급되는 경우에는 각 층 또는 요소가 직접 각 층들 또는 요소들의 위에 형성되는 것을 의미하거나, 다른 층 또는 요소가 각 층 사이, 대상체, 기재 상에 추가적으로 형성될 수 있음을 의미한다.
- [54] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 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.
- [55]
- [56] 분자체(molecular sieve)라는 용어는 미국의 린데사(社)가 공업적으로 제조하고 있는 합성 제올라이트의 상품명이다. 분자체는 지름이 균일한 가느다란 기공을 다량으로 가져 우수한 흡착력을 보유하므로, 그 이름이 의미하는 바와 같이 분자를 체질하는 작용을 할 수 있다. 현재는, 분자체라는 용어는 관용명칭이 되었으며, 균일한 크기의 기공이 입체적으로 정렬된 다공성 물질을 지칭하는 과학기술

용어로 사용되고 있다. 분자체는 균일한 기공크기로 인하여 특정 크기의 분자들에 대한 선택성을 나타내므로, 촉매, 촉매담체, 흡착체 등으로서 광범위하게 적용될 수 있다.

[57] 탄소 분자체(carbon molecular sieve, CMS)는 주된 구성 물질이 탄소인 분자체이다. 탄소 분자체는 제올라이트와 같은 금속 산화물 계열의 분자체 물질에 비하여 높은 열안정성과 수열안정성, 내화학적 및 친유기성 등의 많은 장점을 가지고 있다. 탄소 분자체 역시 촉매 담체, 흡착체, 센서, 전극재료 등과 같은 다양한 용도로 적용될 수 있다. 탄소분자체의 기공 크기에 따라 체질 효과의 영향을 받는 기체와 그렇지 않은 기체로 분리된다. 예컨대, 메탄의 kinetic diameter는 3.8 Å(0.38nm)이고 질소의 kinetic diameter는 3.64 Å(0.364 nm)이므로, 기공 크기가 그 중간인 탄소분자체가 가장 효과적인 메탄/질소 분자체로 활용될 수 있는 것이다. 탄소 분자체를 합성하는 과정은 보통 열분해 과정을 포함하고 있고, 이때 열분해 온도 조절 및 산소 등에 의한 열분해 공정 후처리를 통해 기공 크기와 공극률을 증가시키는 방법이 고안되고 있으나, 그 증가에 한계가 있다.

[58] 이에 본 발명자들은 제조된 탄소분자체에 별도의 공정인 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD)을 적용하여 탄소분자체의 기공 크기를 미세하게 조정하면 서도, 비표면적이 유지되도록 하고자 하였다.

[59] 원자층 증착법(ALD)은 전통적인 증착 방법에 비하여 많은 이점을 제공한다. ALD는 자기-제한(self-limiting) 표면 반응에 의존하여 정확한 두께 제어, 우수한 등각성(conformality) 및 대면적에 걸친 균일성을 제공하는 이점이 있다. 원자층 증착법은 주로 반도체 웨이퍼 공정에서 사용되며, 이때 ALD 공정은 다음의 순차적인 단계를 포함하는 사이클을 포함한다: 1) 기판의 표면 상에 전구체를 흡착시키는 단계; 2) 기상에서 과잉의 전구체 분자를 퍼징하는 단계; 3) 기판 표면 상의 전구체와 반응하는 반응물을 도입하는 단계; 및 4) 과잉의 반응물을 퍼징하는 단계. 상기 단계를 하나의 사이클로 하여, 사이클 수를 계수하여 증착 두께를 정확하게 제어할 수 있다.

[60]

[61] 본 발명 일 구현예의 탄소분자체의 개질 방법은, 탄소분자체와 제 1 전구체를 반응 챔버에 도입하여, 탄소분자체의 기공에 적어도 일부의 제 1 전구체가 흡착된 제 1 전구체 다중층을 형성하는 단계(단계 1), 반응 챔버 내부를 퍼징하여, 상기 제 1 전구체 다중층에서 미흡착된 제 1 전구체를 제거하여 제 1 전구체 단일층을 형성하는 단계(단계 2), 반응 챔버에 제 2 전구체를 도입하여, 상기 제 1 전구체 단일층과 적어도 일부의 제 2 전구체를 반응시켜서 복합층을 형성하는 단계(단계 3), 및 반응 챔버 내부를 퍼징하여, 상기 복합층에서 미반응된 제 2 전구체를 제거하여 무기 박막을 형성하는 단계(단계 4)를 1 사이클로 하여, 상기 사이클을 2 사이클 이상 수행한다.

[62] 상기 단계 1에서는 제 1 전구체가 탄소분자체와 함께 반응 챔버에 도입되며, 도입된 상기 제 1 전구체 중 적어도 일부가 상기 탄소분자체의 기공에 흡착되고, 흡

착되지 않은 제 1 전구체는 다층으로 적층됨으로써 상기 제 1 전구체 다중층이 형성될 수 있다. 이후 단계 2에서 반응 챔버 내부를 퍼징함으로써 상기 제 1 전구체 다중층에서 미흡착된 제 1 전구체가 제거될 수 있고, 이에 따라 탄소분자체 기공 표면에 흡착된 제 1 전구체층만 잔존함으로써 제 1 전구체 단일층이 형성될 수 있다. 이어서 단계 3에서 반응 챔버에 제 2 전구체가 도입되며, 상기 제 1 전구체 단일층과 적어도 일부의 제 2 전구체가 반응되고, 상기 제 1 전구체 단일층과 반응되지 않은 제 2 전구체는 반응물 상에 배치됨으로써 상기 복합층이 형성될 수 있다. 이후 단계 4에서 반응 챔버 내부를 퍼징함으로써 상기 복합층에서 제 1 전구체 단일층과 반응하지 못한 미반응된 제 2 전구체가 제거될 수 있고, 이에 따라 탄소분자체 기공 표면에 무기 박막이 형성될 수 있다.

- [63] 또한 본 발명은 상기 단계 1 내지 단계 4를 하나의 사이클로 하여 해당 사이클을 2 사이클 이상 수행한다.
- [64] 한편, 바람직하게는 상기 사이클을 2 내지 320 사이클 수행할 수 있고, 보다 바람직하게는 상기 사이클을 2 내지 200 사이클 수행할 수 있다. 만일 상기 사이클을 2 사이클 미만으로 수행하면 충분하지 않은 증착으로 인해 탄소분자체 기공의 개질이 거의 이루어지지 않는 문제가 있을 수 있고, 상기 사이클을 320 사이클을 초과하여 수행하면 탄소분자체 기공 중 폐쇄되는 기공이 다수 발생하여 표면적이 매우 낮아져 흡착 효율이 낮아지는 문제가 있을 수 있다.
- [65] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 단계 1은, 탄소분자체와 제 1 전구체를 반응 챔버에 도입하는 단계(단계 1-1), 및 상기 탄소분자체에 제 1 전구체를 함침시켜서 적어도 일부의 제 1 전구체가 흡착된 제 1 전구체 다중층을 형성하는 단계(단계 1-2)를 포함할 수 있다.
- [66] 상기 단계 1-2에서의 함침은 상기 반응 챔버에 도입되는 제 1 전구체의 도입을 중단하고 소정의 시간 동안 상태를 유지하는 것으로서, 상기 함침 단계를 수행함에 따라 상기 탄소분자체의 기공에 상기 제 1 전구체 다중층이 균일하게 형성되면서도 탄소분자체 내부의 기공에도 상기 제 1 전구체 다중층이 형성될 수 있으며, 전구체가 탄소분자체 내부 미세기공으로 충분히 전달될 수 있는 시간을 주어, 탄소 분자체의 기공 크기를 보다 효과적으로, 그리고 균일하게 제어할 수 있다.
- [67] 이때, 상기 제 1 전구체를 함침시키는 시간은 1 내지 630초일 수 있고 압력은 1 내지 10 torr일 수 있으며, 바람직하게는 상기 제 1 전구체를 함침시키는 시간은 50 내지 600초일 수 있고 압력은 2 내지 8 torr일 수 있다. 상기 제 1 전구체를 함침시키는 시간 및 압력 범위를 만족함에 따라 상기 탄소분자체의 기공에 상기 제 1 전구체 다중층이 균일하게 형성되면서도 탄소분자체 내부의 기공에도 상기 제 1 전구체 다중층이 형성되며, 제 1 전구체가 탄소분자체 내부 미세기공으로 충분히 전달될 수 있는 시간을 주어, 탄소 분자체의 기공 크기를 보다 효과적으로, 그리고 균일하게 제어할 수 있는 측면에서 더욱 유리할 수 있다.

- [68] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 단계 3은, 상기 반응 챔버에 제 2 전구체를 도입하는 단계(단계 3-1), 및 기공에 제 1 전구체 단일층이 형성된 탄소분자체에 제 2 전구체를 함침시켜서, 상기 제 1 전구체 단일층과 적어도 일부의 제 2 전구체가 반응된 복합층을 형성하는 단계(단계 3-2)를 포함할 수 있다.
- [69] 상기 단계 3-2에서의 함침은 상기 반응 챔버에 도입되는 제 2 전구체의 도입을 중단하고 소정의 시간 동안 상태를 유지하는 것으로서, 상기 함침 단계를 수행함에 따라 상기 탄소분자체 기공 상의 제 1 전구체 단일층에 복합층이 균일하게 형성되면서도 탄소분자체 내부의 기공 상의 제 1 전구체 단일층 상에도 복합층이 형성될 수 있으며, 전구체가 탄소분자체 내부 미세기공으로 충분히 전달될 수 있는 시간을 주어, 탄소 분자체의 기공 크기를 보다 효과적으로, 그리고 균일하게 제어할 수 있다.
- [70] 이때, 상기 제 2 전구체를 함침시키는 시간은 1 내지 630초일 수 있고 압력은 1 내지 10 torr일 수 있으며, 바람직하게는 상기 제 2 전구체를 함침시키는 시간은 50 내지 600초일 수 있고 압력은 2 내지 8 torr일 수 있다. 상기 제 2 전구체를 함침시키는 시간 및 압력 범위를 만족함에 따라 상기 탄소분자체 기공 상의 제 1 전구체 단일층에 복합층이 균일하게 형성되면서도 탄소분자체 내부의 기공 상의 제 1 전구체 단일층 상에도 복합층이 형성되며, 제 2 전구체가 탄소분자체 내부 미세기공으로 충분히 전달될 수 있는 시간을 주어, 탄소 분자체의 기공 크기를 보다 효과적으로, 그리고 균일하게 제어할 수 있는 측면에서 더욱 유리할 수 있다.
- [71]
- [72] 한편, 상기 단계 1에서 제 1 전구체의 도입은 1 내지 600초 동안 수행될 수 있고, 상기 단계 3에서 제 2 전구체 도입은 1 내지 600초 동안 수행될 수 있다.
- [73] 구체적으로 상기 단계 1 및 단계 3의 전구체 도입 시간은 각각 독립적으로 1초 이상, 2초 이상, 5초 이상, 10초 이상, 또는 15초 이상 내지 600초 이하, 300초 이하, 100초 이하, 50초 이하 또는 20초 이하일 수 있다.
- [74] 상기 전구체 도입 시간을 상기 범위에서 제어하여 선택하고자 하는 기체 종류에 따라 탄소분자체의 기공 크기를 제어할 수 있다. 다만, 전구체 도입 시간이 1초 미만인 경우에는 불완전한 원자층 증착으로 기공제어가 효과적이지 못하거나, 600초를 초과하는 경우에는 탄소분자체 기공 중 폐쇄되는 기공이 다수 발생하여 표면적이 매우 낮아져 흡착 효율이 낮아지는 문제가 있을 수 있다.
- [75]
- [76] 상기 단계 2 및 단계 4의 퍼징 시간은 각각 독립적으로 1 내지 1000초일 수 있고, 일례로 상기 단계 2 및 단계 4의 퍼징 시간은 각각 독립적으로 1초 이상, 5초 이상, 10초 이상, 15초 이상, 30초 이상, 또는 60초 이상 내지 1000초 이하, 900초 이하, 800초 이하, 700초 이하 또는 600초 이하일 수 있다.
- [77] 퍼징 시간이 너무 짧은 경우 전구체의 잔여물이 남아 의도한 두께보다 더 두꺼운 무기산화물 박막이 증착될 수 있으며, 퍼징 시간이 상기 범위를 초과하는 경우 공정 효율의 하락을 야기할 수 있다.

[78]

[79] 상기 사이클 동안 탄소분자체의 온도는 80 내지 300°C로 유지될 수 있고, 바람직하게는 탄소분자체의 온도는 90 내지 190°C로 유지될 수 있다.

[80]

탄소분자체의 온도를 상기 범위에서 제어하여 선택하고자 하는 기체 종류에 따라 탄소분자체의 기공 크기를 제어할 수 있다. 만일 탄소분자체 온도가 80°C 미만이면 불완전한 반응으로 인하여 형성되는 무기 박막에 결함이 발생할 수 있고, 온도가 300°C를 초과하는 경우에는 탄소분자체의 기공에 무기 박막이 과도하게 형성되어 탄소분자체 표면적이 매우 낮아지고 흡착 효율이 낮아지는 문제가 있을 수 있다.

[81]

[82] 한편, 상기 사이클을 수행함에 따라 상기 탄소분자체의 기공에 형성되는 무기 박막은, 상기 제 1 전구체의 산화물 및 제 1 전구체의 질화물 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[83]

[84] 상기 제 1 전구체는 트리메틸 알루미늄, 디에틸아연, 아연 아세테이트, 테트라키스(디메틸아미노)주석(IV), 부톡시 트리스(에틸메틸아미노)하프늄, 티타늄 이소프로폭사이드, 및 디이소프로필아미노실란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 제 1 전구체가 트리메틸 알루미늄을 포함하는 것이 본 발명이 목적하는 효과 달성에 유리할 수 있다.

[85]

[86] 상기 제 2 전구체는 상술한 제 1 전구체와 반응하여 상기 제 1 전구체의 산화물 또는 질화물을 형성할 수 있는 소재라면 제한 없이 사용할 수 있으나, 바람직하게는 H₂O, O₃, H₂O 플라즈마, O₃ 플라즈마 및 O₂ 플라즈마로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 이에 따라 본 발명이 목적하는 효과 달성에 유리할 수 있다.

[87]

[88] 상기 단계 2 및 단계 4 중 어느 하나 이상에서 퍼징시 사용하는 기체는 당업계에 통상적으로 퍼징시 사용할 수 있는 기체라면 제한 없이 사용할 수 있으나, 바람직하게는 질소(N₂) 또는 아르곤(Ar)을 포함할 수 있다.

[89]

발명의 실시를 위한 형태

[90]

이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들이 제시된다. 그러나 하기의 실시예들은 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

[91]

[92] 이하 탄소분자체로 활성탄을 사용하고, 하기 실험예 사이클을 1회 사이클로 하여 다음의 실험예를 진행하였다.

[93]

[94] 실험예 사이클

[95] (1 단계)

[96] 반응 챔버의 기본 압력을 40 mTorr 이하로 하여 진공 상태를 유지시켰다. 해당 반응 챔버에 활성탄(탄소분자체) 기관 및 제 1 전구체인 트리메틸 알루미늄을 도입하였다. 이때 트리메틸 알루미늄은 반응 챔버 외부에서 기화시켜 기체 형태로 하여 반응 챔버 내부에 도입 (도입시간 2초)하여 탄소분자체의 기공에 적어도 일부의 제 1 전구체가 흡착된 제 1 전구체 다중층을 형성하였다.

[97] (단계 2)

[98] 이어서 반응 챔버 내부를 질소(N_2) 기체로 60초간 퍼징하여, 상기 제 1 전구체 다중층에서 미흡착된 제 1 전구체를 제거하여 탄소분자체 기공의 표면에 흡착된 제 1 전구체층만 잔존시켜서 제 1 전구체 단일층을 형성하였다.

[99] (단계 3)

[100] 이어서 반응 챔버에 제 2 전구체 H_2O 를 도입하여 제 1 전구체 단일층과 적어도 일부의 제 2 전구체를 반응시켜서 복합층을 형성하였다. 이때 제 2 전구체를 역시 챔버 외부에서 기화시켜 기체 형태로 도입하였고, 도입시간은 2초로 하였다. 이 과정에서 제 1 전구체 단일층과 맞닿은 제 2 전구체가 반응하였으며 미반응된 제 2 전구체가 반응물 상에 배치되어 복합층이 형성되었다.

[101] (단계 4)

[102] 이어서, 반응 챔버 내부를 질소(N_2) 기체로 60초간 퍼징하여 미반응된 제 2 전구체를 제거하여 무기 박막(제 1 전구체의 산화물)을 형성하였다.

[103] 상기 단계 1 내지 4 의 진행 동안 활성탄 온도를 $150^{\circ}C$ 로 유지시켰다.

[104]

[105] 또한 하기 실험예에서 기체 흡착량, 기공 너비에 따른 기공 부피 분포도, BET 표면적, H-K median pore width, 및 IAST 흡착 선택도는 공통적으로 하기 방법으로 진행하였다.

[106]

[107] 기체 흡착량

[108] 기체 흡착량 측정을 위하여 시료는 $300^{\circ}C$ 에서 6시간 이상 충분히 탈기 시킨 후, Micromeritics 사의 3 Flex 장비를 활용하여 N_2 , Ar 기체를 각각 약 $-195^{\circ}C$, $-185^{\circ}C$ 에서 상대압력(Relative pressure)을 1×10^{-7} 부터 1까지 변화시키며 기체 흡착을 진행하여 샘플에 흡착된 기체의 양을 부피로 측정하였다.

[109]

[110] 기공 너비에 따른 기공 부피 분포도

[111] 등은 흡착으로부터 nonlocal density functional theory(NLDFT) 및 Horvath-Kawazoe slit pore model을 이용하여 기공 크기 분포를 결정하였다.

[112]

[113] **BET 표면적**

[114] Brunauer-Emmett-Teller 식을 이용하여, 등은 흡착으로부터 BET 표면적을 계산하였다.

[115]

[116] **H-K median pore width**

[117] Horvath-Kawazoe slit pore model을 이용한 기공 크기 분포 결과로부터 중앙값을 계산하여 H-K median pore width 값을 결정하였다.

[118]

[119] **IAST 흡착 선택도**

[120] 하기 실험예에서 IAST 흡착 선택도는 N₂ 기체에 대한 O₂ 기체의 흡착 선택도이며, Belsorp HP 장비를 활용하여 120 kPa, 298.15 K 조건에서 측정된 O₂, N₂ 기체 흡착량을 측정하였다. 그 후 다음 식을 이용해 air separation (N₂ : O₂ = 79 : 21)에서의 단일 흡착 용액 이론 (Ideal adsorption solution theory, 이하 IAST)에서의 O₂, N₂ 선택도를 계산하였다.

[121]
$$\text{IAST 흡착 선택도}, S_{O_2/N_2} = \frac{Q_{O_2}/P_{O_2}}{Q_{N_2}/P_{N_2}}$$

[122] 상기 IAST 흡착 선택도 식에서 P_{O_2} 는 산소 기체 흡착 압력, Q_{O_2} 는 P_{O_2} 에서의 산소 기체 흡착량, P_{N_2} 는 질소 기체 흡착 압력, Q_{N_2} 는 P_{N_2} 에서 질소 기체 흡착 압력을 의미한

[123] 다

[124]

[125] **실험예 1 : 원자층 증착 사이클 수 변화에 따른 물성 확인**

[126] 상기 실험예 사이클을 각각 1회, 30회, 100회, 300회 진행하여 개질된 활성탄을 수득하였다. 개질된 활성탄의 기체 흡착량, 기공 너비에 따른 기공 부피 분포도, BET 표면적 및 H-K median pore width를 상기 방법으로 확인하였다.

[127]

[128] 도 1에 따르면 사이클이 더 많은 횟수로 진행되어 개질될 수록, 즉 활성탄의 기공에 전구체가 많이 증착될 수록 개질 전의 활성탄보다 흡착되는 기체의 양이 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

[129]

[130] H-K 모델을 통해 분석한 도 2 그래프를 통해 2 nm 이하의 micropore 영역대에서의 기공변화를 확인할 수 있었다. 특히 0.5 nm 이하의 영역대에서는 큰 변화 없지만, 그 이상 크기의 pore 영역대에서는 ALD 사이클 횟수의 증가에 따라 전반적인 기공 감소 양상을 확인할 수 있었다.

[131]

[132] 또한 NLDFT 모델을 통해 분석한 도 3 그래프를 보면 공정 사이클이 늘어남에 따라 micro 내지 mesopore 영역대 전반적으로 기공들이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 2 nm 이하의 micropore 영역을 확대한 그래프에서는 0.5 nm 이하의 ultra-micropore 에서는 큰 변화가 없었으나, 1 nm 내지 2 nm의 micropore는 확연한 감소를 보여 ALD 공정 적용에 따라 큰 크기의 기공들이 감소하고, 비교적 작은 크기의 기공의 비율이 증가한 것으로 파악되었다. 다만 300 사이클의 매우 두꺼운 ALD 공정을 적용하였을 때는 ultra-micropore 영역이 확연하게 감소하여, 과도한 Al_2O_3 막이 증착되어 전반적인 기공폐쇄가 일어난 것으로 파악되었다.

[133]

[134] 도 4의 BET 표면적을 확인하여 보아도 사이클이 더 많은 횟수로 진행되어 개질될 수록, 표면적이 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 도 5의 H-K median pore width 그래프 기준 기공 너비의 중앙값을 계산하였을 때 역시 ALD 사이클 증가에 따른 평균 너비 감소가 확인 가능하였다. 이때, 1 사이클을 수행하는 경우 사이클 미수행 시와의 비표면적 차이가 거의 없으나, 기공 너비 감소가 큰 것을 확인할 수 있었다.

[135]

[136] **실험예 2: 전구체 주입 시간에 따른 물성 확인**

[137] 상기 실험예 사이클에서 제 1 전구체 주입 시간을 15초로, 제 2 전구체 주입 시간을 15초로, 및 각 전구체 주입 사이 퍼징 시간을 각각 600초로 변경한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 실험예 사이클을 진행하였다. 실험예 사이클을 10회 진행하여 개질된 활성탄을 수득하였다. 즉, 전구체 주입 시간이 대폭 증가하였으나, 사이클 반복 횟수를 1/10으로 줄여 실험예 1의 100 사이클 실험과 전체적인 공정시간을 비슷하게 유지하였다.

[138] 개질된 활성탄의 기체 흡착량, 기공 너비에 따른 기공 부피 분포도, BET 표면적 및 H-K median pore width를 상기 방법으로 확인하였다.

[139]

[140] 실험예 1과 마찬가지로 10회 사이클을 진행하여 개질된 활성탄의 기체 흡착량이 개질되지 않은 활성탄보다 감소하는 것을 확인할 수 있었다 (도 6 참조). 또한, 총 공정 시간이 비슷하여 전체 주입된 전구체양이 비슷하더라도, 전구체 주입 시간을 길게 유지하는 것이 ALD 전구체를 복잡한 다공성 구조의 활성탄 내부에까지 침투시키는데 도움을 주어, 활성탄 내부의 기공까지 증착하는데 효과적임을 확인하였다.

[141]

[142] H-K 모델을 통해 분석한 도 7 그래프를 통해 2 nm 이하의 micropore 영역대에서의 기공변화를 확인할 수 있었다. 특히 0.4 nm 이하의 영역대에서는 큰 변화 없지만, 그 이상 크기의 pore 영역대에서는 ALD 사이클 횟수의 증가에 따라 전반적인 기공 감소 양상을 확인할 수 있었다. 이는 실험예 1 대비 좀 더 작은 크기의 기공

도, 크기가 큰 쪽으로 감소하는 것으로 전반적으로 더 넓은 범위에서 기공 조절이 가능한 것으로 보였다.

[143]

[144] 또한 NLDFT 모델을 통해 분석한 도 8 그래프에서, 0.5 nm 이상의 micropore, mesopore 들의 부피가 효과적으로 감소하고, 0.5 nm 이하의 ultra-micropore는 부피가 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[145]

[146] 도 9의 BET 표면적 역시 개질된 활성탄이 개질되지 않은 활성탄보다 표면적이 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

[147]

[148] 또한 도 10의 H-K median pore width 그래프 기준 기공 너비의 중앙값을 계산하였을 때, 10 사이클의 ALD 공정에도 실험예 1의 300 사이클 공정과 비슷한 정도의 평균 너비 감소를 확인하였다.

[149]

[150] 특히 실험예 1과 본 실험예 2를 비교하였을 때, 주입 시간 변화가 기체 흡착량 및 BET 표면적에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다. 이는 주입 시간이 길수록 탄소 전구체내에 보다 고르게 분포되어 증착되어 영향을 미치는 것으로 사료되었다.

[151]

[152] **실험예 3 : 전구체 함침 단계 포함여부에 따른 물성 확인**

[153] 먼저 개질되지 않은 활성탄과 실험예 사이클에 전구체 함침 단계를 더 포함하여 개질된 활성탄의 물성을 비교하였다.

[154] 본 실험의 전구체 함침 단계를 포함하여 개질하는 방법은 (단계 1)에서 제 1 전구체 도입한 후, 5 torr까지 챔버 압력이 도달하도록 24초간 압력을 증가시킨 후 600초간 함침하는 단계, (단계 3)에서 제 2 전구체 도입한 후, 5 torr까지 챔버 압력이 도달하도록 27초간 압력을 증가시킨 후 600초간 함침 하는 단계를 더 포함하였고, (단계 2) 및 (단계 4)의 퍼징 시간은 10초로 하고, 이후 퍼징 없이 60초간 반응 챔버를 진공으로 만드는 단계를 추가한 것을 제외하고는 실험예 사이클과 동일하게 진행하였다.

[155] 함침 단계를 포함하는 실험예 사이클을 5회 수행하여 활성탄을 개질하였다. 이후 개질된 활성탄의 기체 흡착량, 기공 너비에 따른 기공 부피 분포도, BET 표면적 및 H-K median pore width를 상기 방법으로 확인하였다.

[156] 또한, 상기 함침 압력을 5 torr에서 0.5 torr, 1 torr 및 3 torr로 각각 변경하여 제조한 후 물성을 측정하였으며, 상기 함침 시간을 600초에서 0.5초, 300초 및 1200초로 각각 변경하여 제조한 후 물성을 측정하였다.

[157]

[158] 그 결과, 도 11a 및 도 11b에 도시된 바와 같이 함침 단계를 포함하는 실험예 사이클을 진행하여 개질된 활성탄의 기체 흡착량이 개질되지 않은 활성탄보다 감

소하는 것을 확인할 수 있었고, 함침 압력이 높을 수록, 함침 시간이 길수록 흡착되는 기체의 양이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 함침 압력이 0.5 torr인 경우 및, 함침 시간이 0.5초인 경우에는 미수행 시와 흡착 기체 양의 차이가 미미한 것을 확인할 수 있었다.

[159]

[160] 실험에 2와 동일하게 H-K 모델을 통해 분석한 도 12a 및 도 12b 그래프를 통해 2 nm 이하의 micropore 영역대에서의 기공변화를 확인할 수 있었다. 특히 0.3 nm 이하의 영역대에서는 큰 변화 없지만, 그 이상 크기의 pore 영역대에서는 함침 압력과 함침 시간 증가에 따라 전반적인 기공 감소 양상을 확인할 수 있었다. 이는 실험에 2 대비 좀 더 작은 기공도 큰 폭으로 감소하는 것으로 전반적으로 더 넓은 범위에서 기공 조절이 가능한 것으로 확인되었다.

[161]

[162] 또한 NLDTF 모델을 통해 분석한 도 13a 및 도 13b 그래프에서, 0.45 nm 이상의 micropore, mesopore 들의 부피가 효과적으로 감소하고, 0.45 nm 이하의 ultra-micropore는 유지되는 것을 확인할 수 있다. 함침 과정 도입시 반응물 내부까지 효율적으로 주입할 수 있기 때문에 5 사이클의 더 적은 사이클 공정으로도 기공 크기 조절이 가능함을 알 수 있었고, 함침 압력과 함침 시간 변경에 따라 기공 크기 조절이 가능함을 알 수 있었다.

[163]

[164] 도 14a 및 도 14b의 BET 표면적 역시 개질된 활성탄이 개질되지 않은 활성탄보다 표면적이 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 함침 압력과 함침 시간이 증가할수록 표면적이 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

[165]

[166] 특히 실험에 2과 본 실험에 3을 비교하였을 때, 사이클 횟수가 줄었음에도 함침 단계를 포함하여 BET 표면적이 다소 감소하는 것을 확인할 수 있었다(도 15 참조). 또한, 함침 압력과 함침 시간이 증가함에 따라 기공 너비 감소가 관찰되었으며, 함침 시간이 0.5초인 경우 미수행(Bare AC1)과의 기공 너비 감소가 미미한 것을 확인할 수 있었다.

[167]

[168] **실험예 4 : 기체 흡착의 선택도 확인**

[169] 개질되지 않은 활성탄, 함침 단계를 포함하는 실험에 사이클을 5회 수행하여 개질된 활성탄 및 실험에 1의 함침 단계를 포함하지 않는 실험에 사이클을 100회 수행하여 개질된 활성탄의 흡착도, IAST 선택도, 즉 흡착 선택도 및 흡착량을 비교하였다. 본 실험에서는 N₂ 기체에 대한 O₂ 기체의 흡착 선택도를 도 16으로 확인하였다.

[170]

도 16에 따르면, 실험에 1의 함침 단계를 포함하지 않는 사이클을 100회 수행하여 개질된 활성탄의 흡착 선택도가 가장 높게 나타났고, 함침 단계를 포함하는

사이클을 5회 수행하여 개질된 활성탄은 흡착 선택도가 개질되지 않은 활성탄과 비슷한 수준으로 나타났다.

- [171] 또한 도 17의 CO₂를 활용한 BET 결과에서 보다 구체적으로 유추할 수 있었다. N₂, Ar 기체 분자의 크기로 인해 측정되지 않는 0.4 nm 이하의 ultra-micropore 영역대를 CO₂를 활용하면 관찰할 수 있다. ALD 100 사이클의 결과가 함침 과정을 포함한 5 사이클 보다 0.36 nm 크기의 micropore volume이 증가하는 것으로 보였다. 이는 함침 과정이 포함된 공정에서는 큰 기공들이 작아지면서 동시에 작은 기공들도 마찬가지로 작아지지만, 함침 과정이 포함되지 않은 공정에서는 큰 기공들이 작아지며 0.36 nm의 ultra-micropore 들이 생성되고, 기존의 ultra-micropore 들은 공정에 큰 영향을 받지 않기 때문으로 유추된다.

[172]

[173] 실험예 5 : 전구체 주입 시간 및 퍼징 시간 제어에 따른 물성 확인

- [174] (단계 1) 및 (단계 3)의 전구체 주입 시간 및 (단계 2) 및 (단계 4)의 퍼징 시간 하기 표와 같이 제어한 것을 제외하고는 상기 실험예 사이클과 동일하게 진행하였다. 전구체 주입 시간과 퍼징 시간을 제어한 사이클을 100회 진행하여 활성탄을 개질하여, 기체 흡착량, 기공 너비에 따른 기공 부피 분포도, BET 표면적 및 H-K median pore width를 확인하였다.

[175] [표1]

구분	(단계 1) 제 1 전구체 주입 시간	(단계 2) 퍼징 시간	(단계 3) 제 2 전구체 주입 시간	(단계 4) 퍼징 시간
2-60-2-60(실험예 사이클)	2초	60초	2초	60초
0.5-30-0.5-30	0.5초	30초	0.5초	30초
1-30-1-30	1초	30초	1초	30초
2-30-2-30	2초	30초	2초	30초
5-30-5-30	5초	30초	5초	30초

- [176] 상기 표 1의 구분은 하기 그래프에서 동일하게 사용하였다.

- [177] 도 18에 따르면 제1전구체 및 제2전구체의 도입시간이 증가함에 따라 흡착되는 기체의 양이 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 이때, 전구체 도입시간이 0.5초인 경우 미수행 시(Bare AC1)와의 흡착되는 기체의 양 차이가 미미하였다.

[178]

- [179] 도 19의 BET 표면적 그래프를 살펴보면, 퍼징 시간이 증가하는 것에 의하여는 표면적이 영향을 거의 받지 않으나, 전구체가 일정 시간 이상 도입되는 경우 표면적이 급감하며, 이에 따라 기체 흡착량이 감소하는 것(5-30-5-30)을 확인할 수

있었다. 그리고, 전구체 도입시간이 0.5초인 경우 미수행 시(Bare AC1)와의 표면적 차이가 미미하였다.

[180]

[181] 또한 기공 width의 변화 역시 BET 와 마찬가지로 퍼징시간의 변경에 따른 큰 영향을 받지 않는았다. 도 20a 및 도 20b의 결과를 보았을 때, 기존 2-60-2-60 사이클 대비 30초로 퍼징시간을 짧게 하였을 때 좀 더 잔여 전구체로 인한 기공 크기의 작아짐이 관찰되었다. 또한 전구체 주입시간을 0.5초고 줄였을 때는 Bare AC1와의 차이가 미미하였고 전구체 주입시간을 5초로 늘렸을 때는 보다 큰 기공 크기 작아짐이 관찰되어 전구체 주입시간이 증착 양상에 더욱 큰 효과를 보이는 것을 확인 하였다.

[182]

[183] 도 21 그래프의 H-K 모델 기반한 결과 분석 역시, 상기 NLDFT 결과와 마찬가지로 퍼징시간의 변화에 따른 영향보다 전구체 주입 시간 증가에 따라 더욱 많은 ALD 막 증착이 되는 것을 확인 하였다.

[184]

[185] 도 22의 H-K median pore width 계산 결과, 퍼징시간의 감소, 전구체 주입 시간의 증가에 따라 평균 기공이 감소하는 것으로 보였으나, 5-30-5-30 의 경우 과한 증착에 따라 0.5 nm 이하의 기공들도 크기가 감소되어 기공들의 전체적인 down shift 양상으로 기공 크기 감소 효과가 감소하였다. 또한, 0.5-30-0.5-30의 경우 Bare AC1와의 차이가 미미하였다.

[186]

[187] 실험예 6 : 기관 온도에 따른 물성 확인

[188] 상기 실험예 사이클과 동일한 방법으로 수행하되 기관 온도를 90°C, 150°C, 210°C로 달리하였다. 이 사이클을 각각 100회 수행하여 개질된 활성탄의 기체 흡착량, 기공 너비에 따른 기공 부피 분포도, BET 표면적 및 H-K median pore width 를 확인하였다.

[189]

[190] 도 23의 BET 표면적 그래프를 살펴보면, 기관 온도가 증가함에 따라 표면적이 감소하는 경향을 나타내었고, 마찬가지로 기체 흡착량이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[191]

[192] NLDFT 모델 (도 24)과 H-K 모델(도 25)을 기반으로 한 기공 크기 분석 결과에서 모두 기관 온도가 증가함에 따라 기공 크기의 감소를 확연하게 확인할 수 있었으며, 특히 210°C의 실험 조건에서 실시한 경우 micropore의 극명한 감소를 확인하였다.

[193]

[194] 도 26의 H-K median pore width 계산 결과, 150°C 까지는 온도 증가에 따라 기공 크기의 전반적인 감소를 확인하였으나, 210°C의 경우 과한 증착에 따라 0.5 nm

이하의 기공들도 크기가 작아져 기공들의 전체적인 down shift 양상으로 기공 크기 감소 효과가 감소하였다.

청구범위

- [청구항 1] 탄소분자체와 제 1 전구체를 반응 챔버에 도입하여, 탄소분자체의 기공에 적어도 일부의 제 1 전구체가 흡착된 제 1 전구체 다중층을 형성하는 단계(단계 1);
반응 챔버 내부를 퍼징하여, 상기 제 1 전구체 다중층에서 미흡착된 제 1 전구체를 제거하여 제 1 전구체 단일층을 형성하는 단계(단계 2);
반응 챔버에 제 2 전구체를 도입하여, 상기 제 1 전구체 단일층과 적어도 일부의 제 2 전구체를 반응시켜서 복합층을 형성하는 단계(단계 3); 및
반응 챔버 내부를 퍼징하여, 상기 복합층에서 미반응된 제 2 전구체를 제거하여 무기 박막을 형성하는 단계(단계 4);를 1 사이클로 하여, 상기 사이클을 2 사이클 이상 수행하는 탄소분자체의 개질 방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 단계 1은,
탄소분자체와 제 1 전구체를 반응 챔버에 도입하는 단계(단계 1-1); 및
상기 탄소분자체에 제 1 전구체를 함침시켜서 적어도 일부의 제 1 전구체가 흡착된 제 1 전구체 다중층을 형성하는 단계(단계 1-2);를 포함하는,
탄소분자체의 개질 방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 단계 3은,
상기 반응 챔버에 제 2 전구체를 도입하는 단계(단계 3-1); 및
기공에 제 1 전구체 단일층이 형성된 탄소분자체에 제 2 전구체를 함침시켜서, 상기 제 1 전구체 단일층과 적어도 일부의 제 2 전구체가 반응된 복합층을 형성하는 단계(단계 3-2);를 포함하는,
탄소분자체의 개질 방법.
- [청구항 4] 제 2 항에 있어서,
상기 단계 1-2에서 상기 제 1 전구체를 함침시키는 시간은 1 내지 630초이고 압력은 1 내지 10 torr인,
탄소분자체의 개질 방법.
- [청구항 5] 제 3 항에 있어서,
상기 단계 3-2에서 상기 제 2 전구체를 함침시키는 시간은 1 내지 630초이고 압력은 1 내지 10 torr인,
탄소분자체의 개질 방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 단계 1에서 상기 제 1 전구체의 도입은 1 내지 600초 동안 수행되는,
탄소분자체의 개질 방법.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 단계 3에서 상기 제 2 전구체의 도입은 1 내지 600초 동안 수행되는,
탄소분자체의 개질 방법.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,

상기 단계 2 및 단계 4의 펄징은 각각 독립적으로 1 내지 600초 동안 수행되는,

탄소분자체의 개질 방법.

[청구항 9] 제 1 항에 있어서,
상기 사이클 동안 탄소분자체의 온도는 80 내지 300°C로 유지되는,
탄소분자체의 개질 방법.

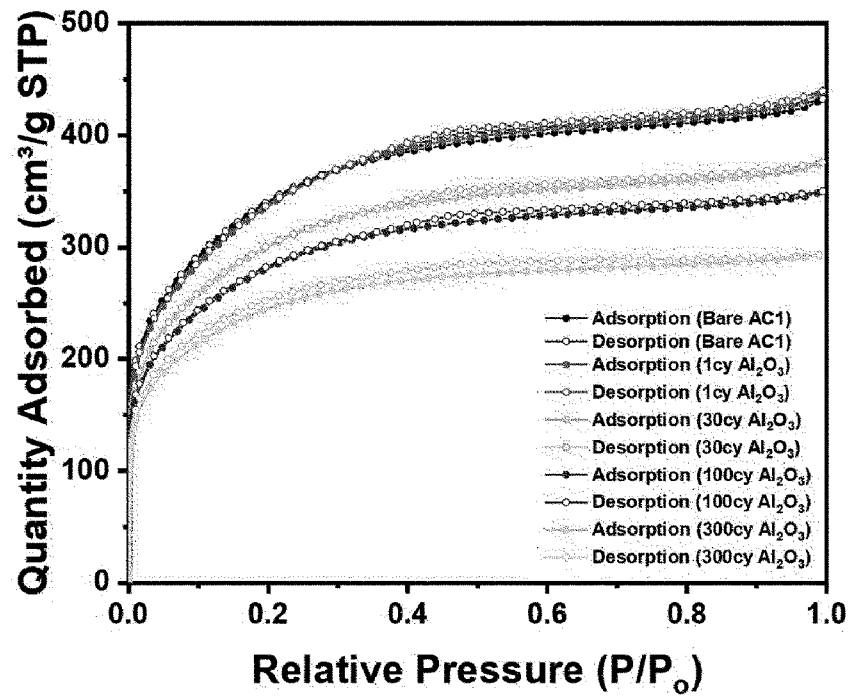
[청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 제 1 전구체는 트리메틸 알루미늄, 디에틸아연, 아연 아세테이트, 테트라키스(디메틸아미노)주석(IV), 부톡시 트리스(에틸메틸아미노)하프늄, 티타늄 이소프로폭사이드, 및 디이소프로필아미노실란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는,
탄소분자체의 개질 방법.

[청구항 11] 제 1 항에 있어서,
상기 제 2 전구체는 H₂O, O₃, H₂O 플라즈마, O₃ 플라즈마 및 O₂ 플라즈마로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는,
탄소분자체의 개질 방법.

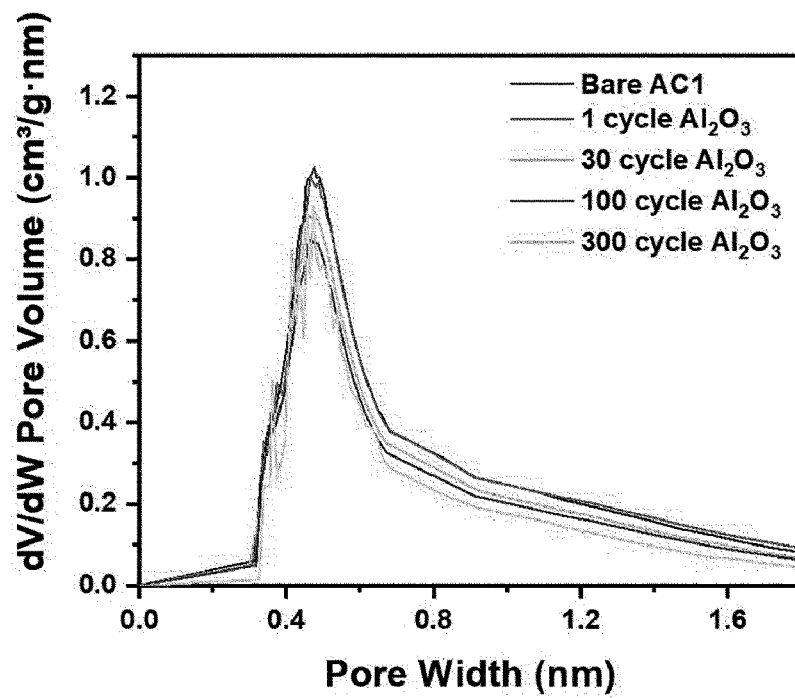
[청구항 12] 제 1 항에 있어서,
상기 단계 2 및 단계 4 중 어느 하나 이상에서 펄징시 사용하는 기체는 질소(N₂) 또는 아르곤(Ar)을 포함하는,
탄소분자체의 개질 방법.

[청구항 13] 제 1 항에 있어서,
상기 사이클을 2 내지 320 사이클 수행하는,
탄소분자체의 개질 방법.

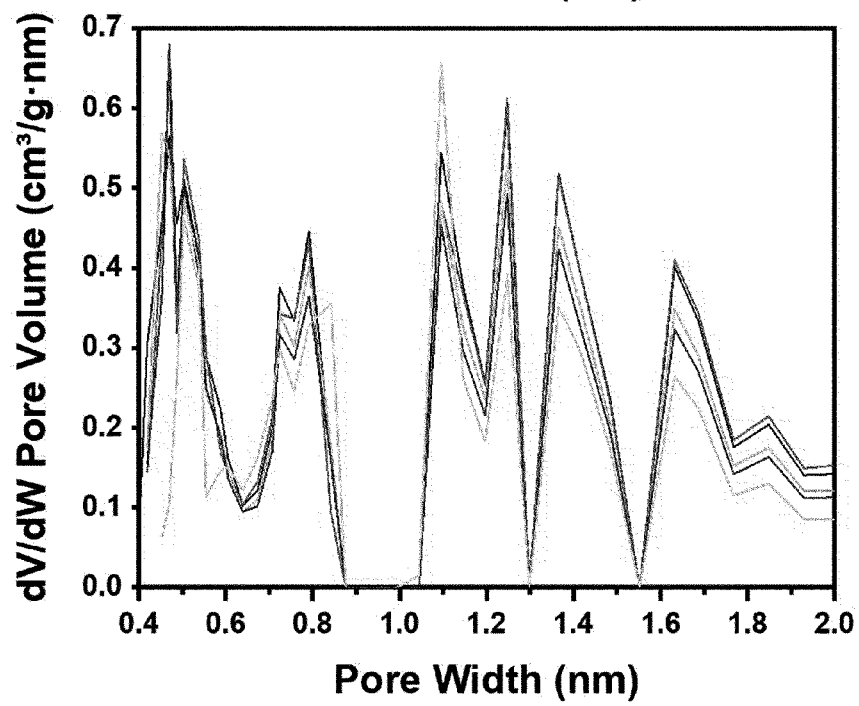
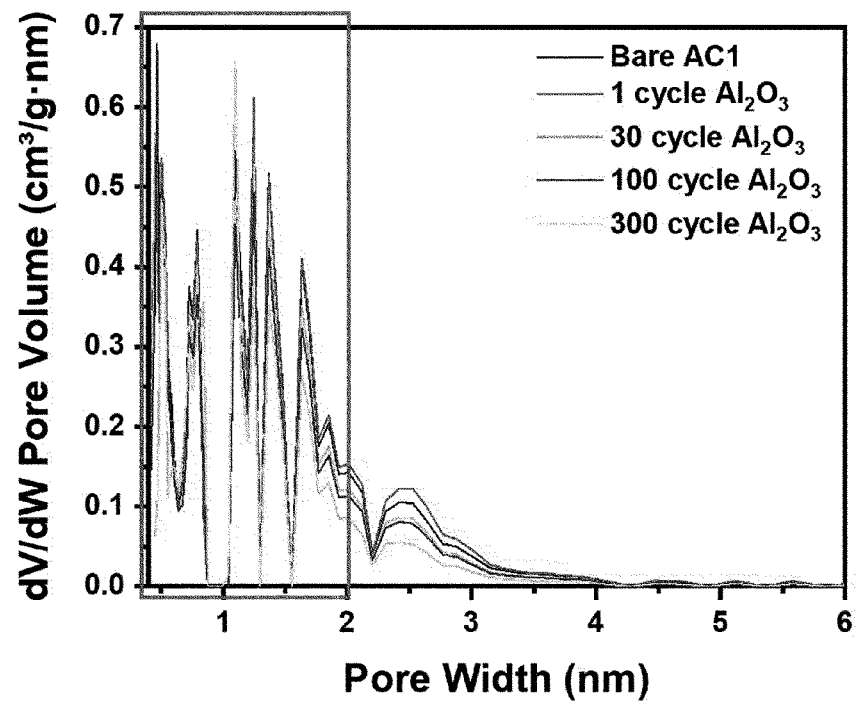
[도1]



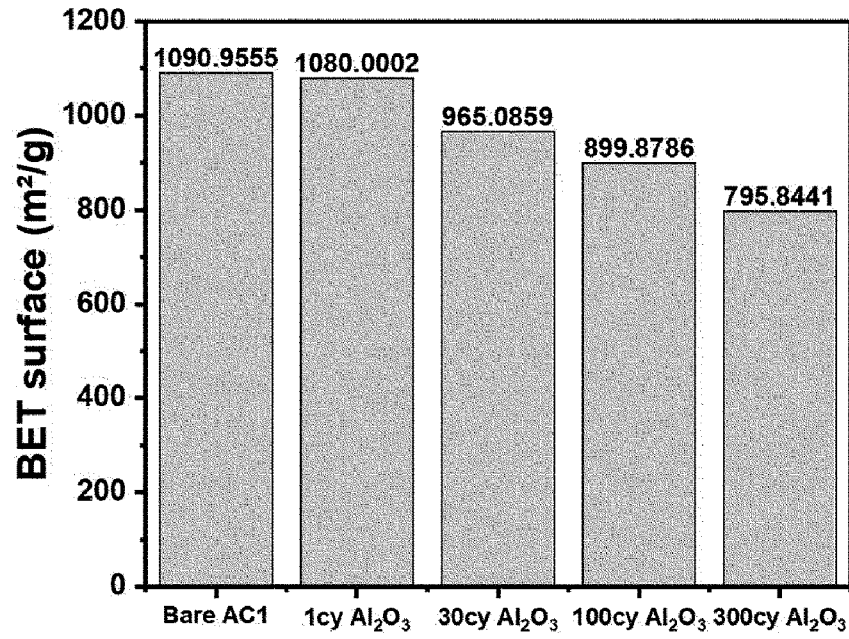
[도2]



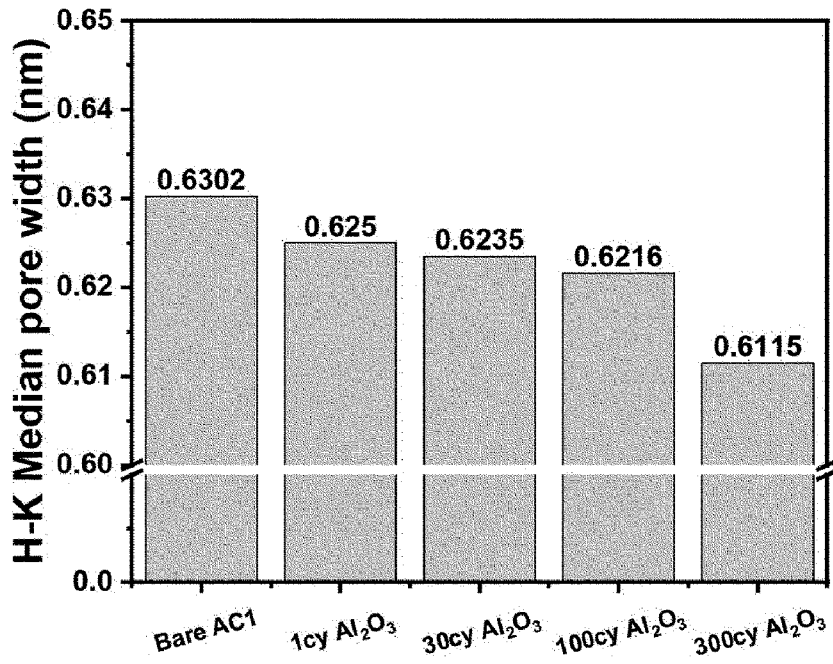
[도3]



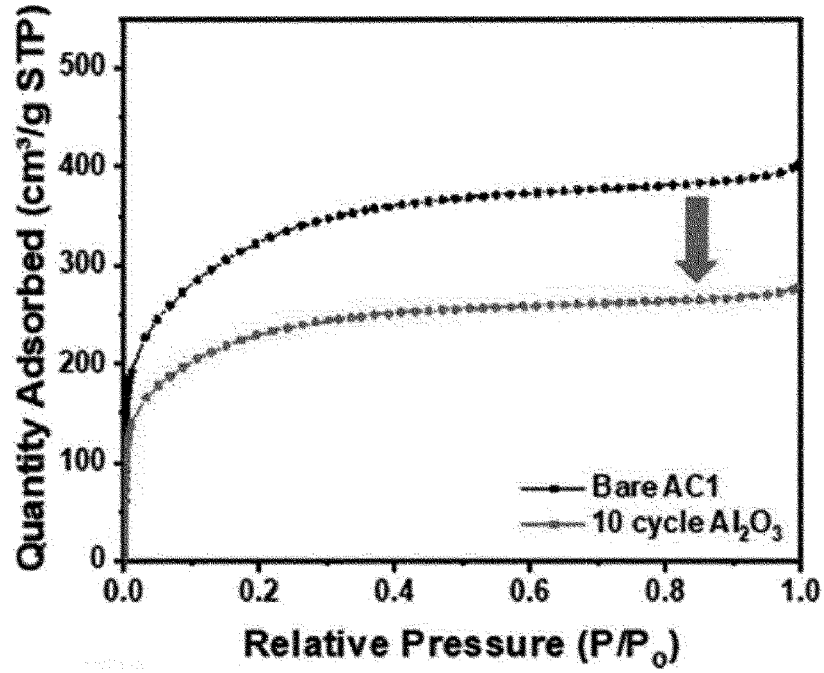
[도4]



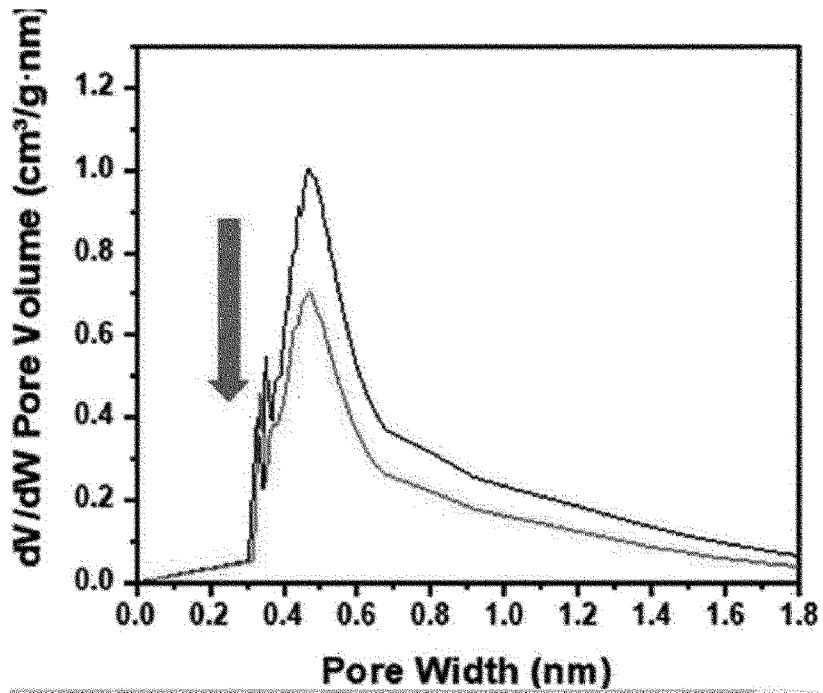
[도5]



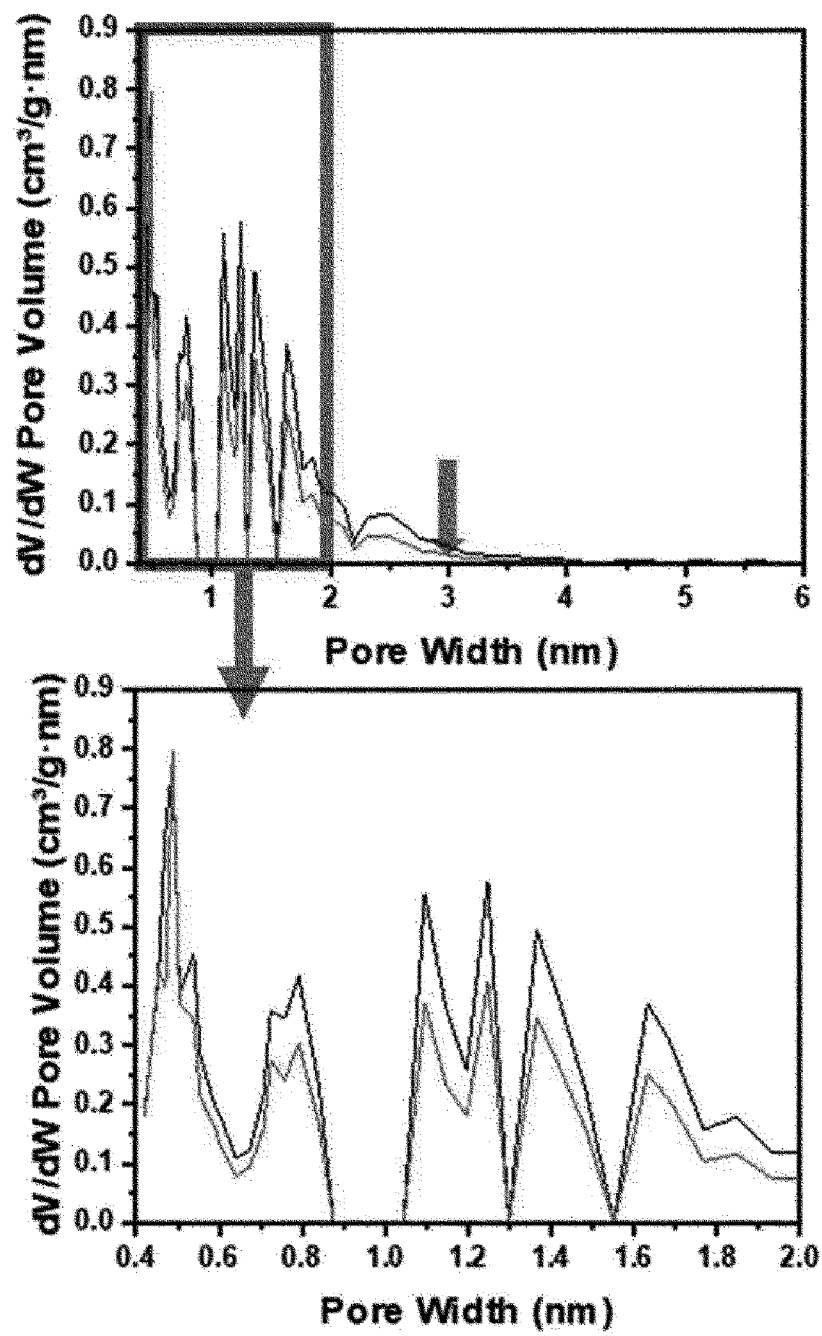
[도6]



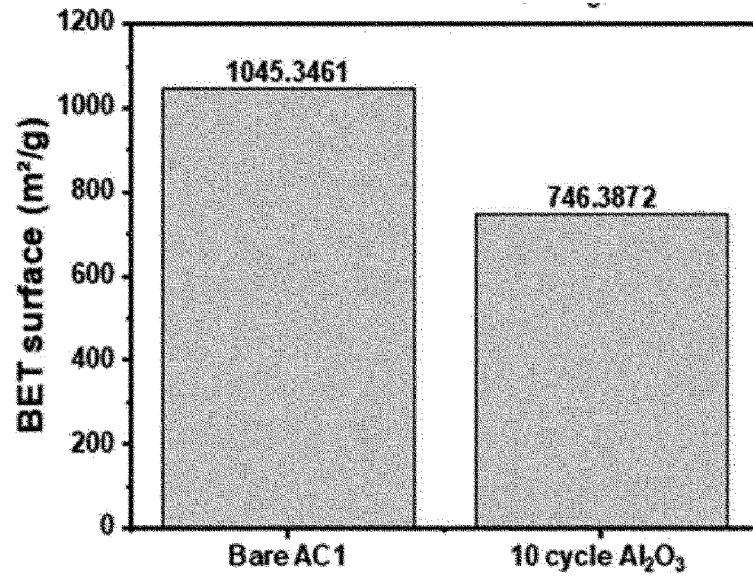
[도7]



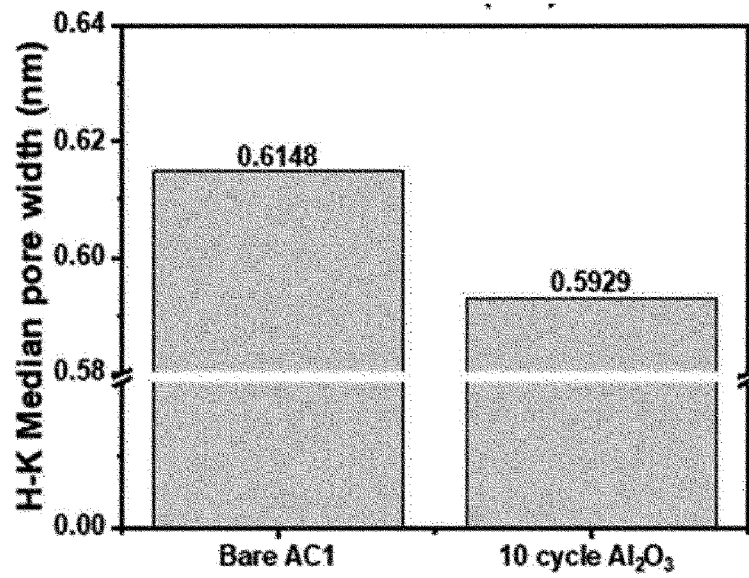
[도8]



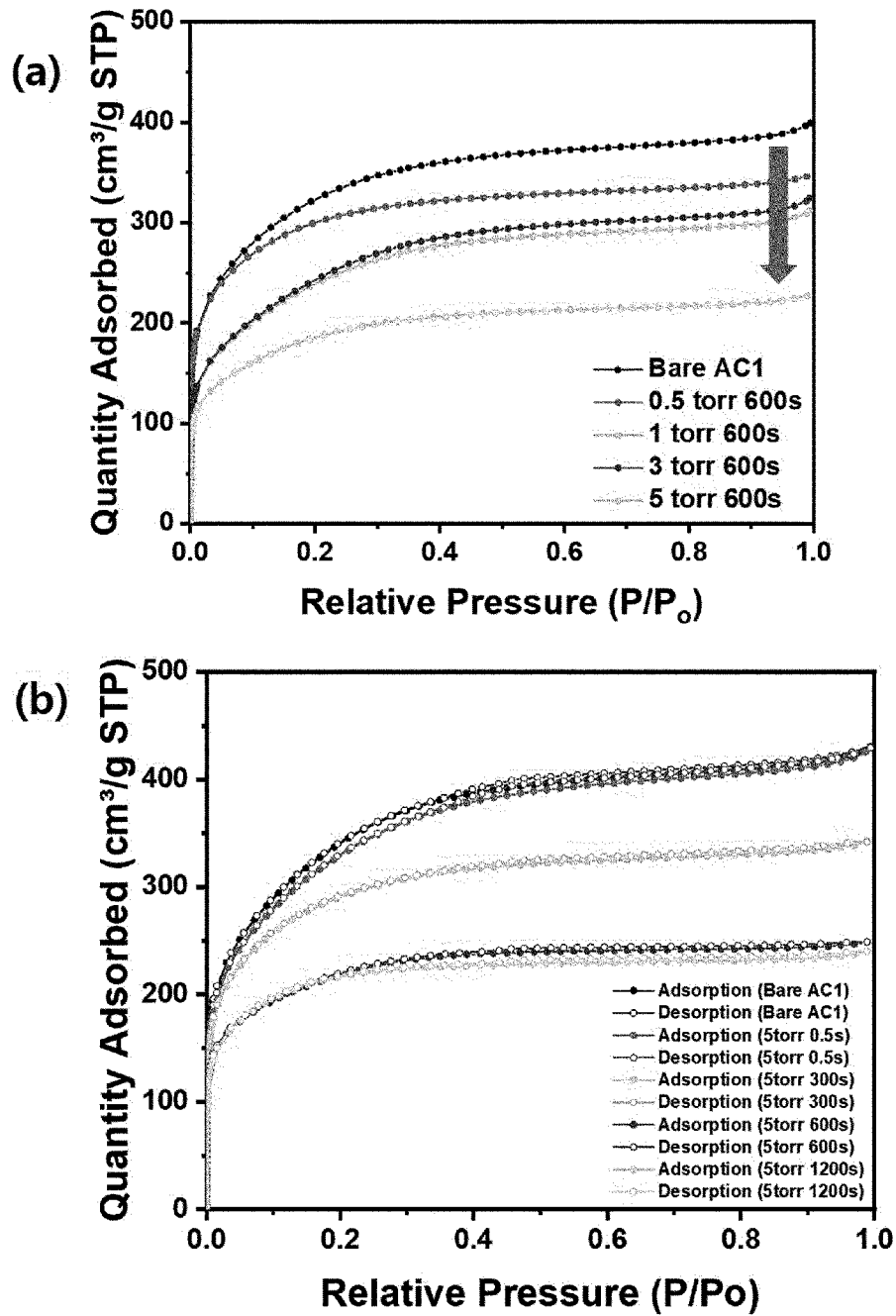
[도9]



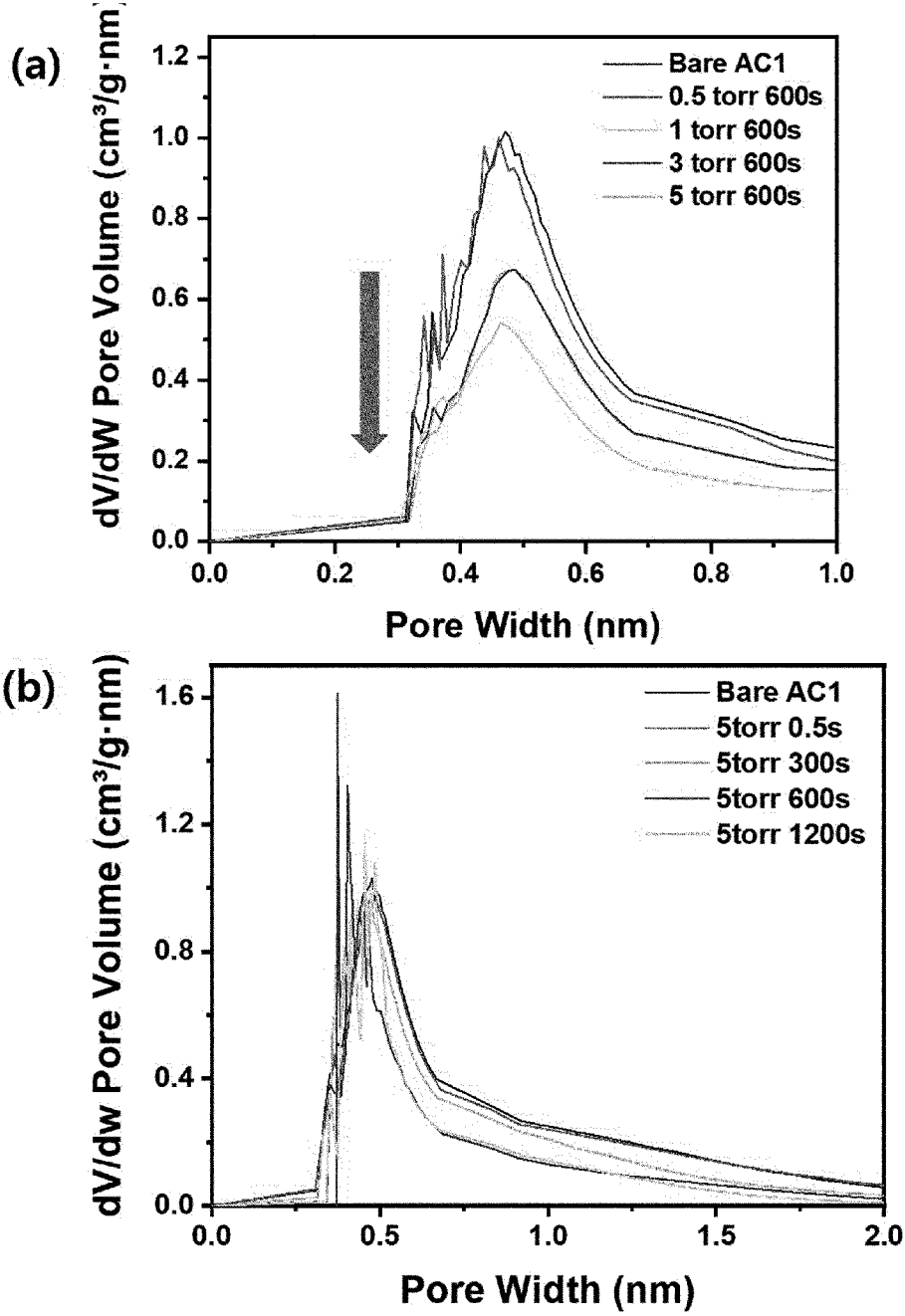
[도10]



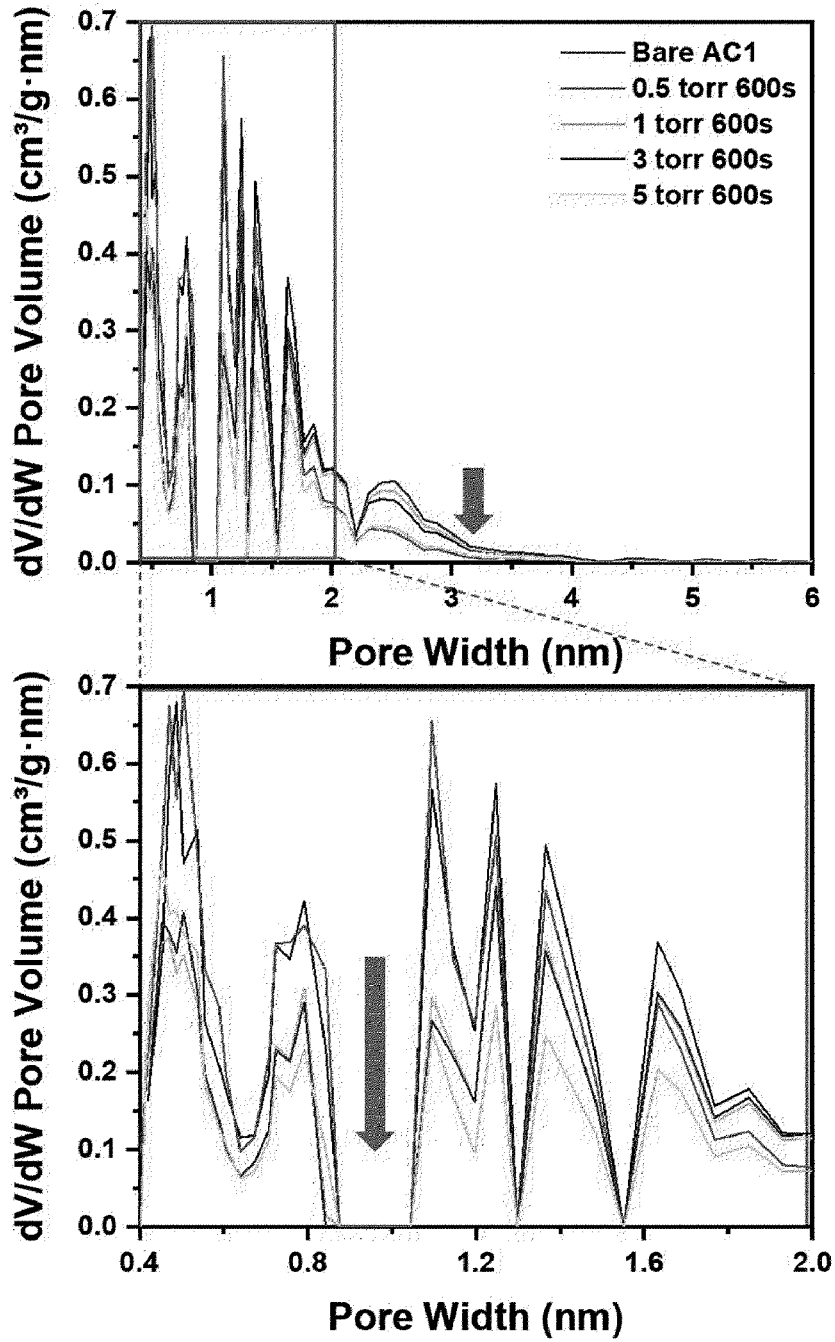
[도11]



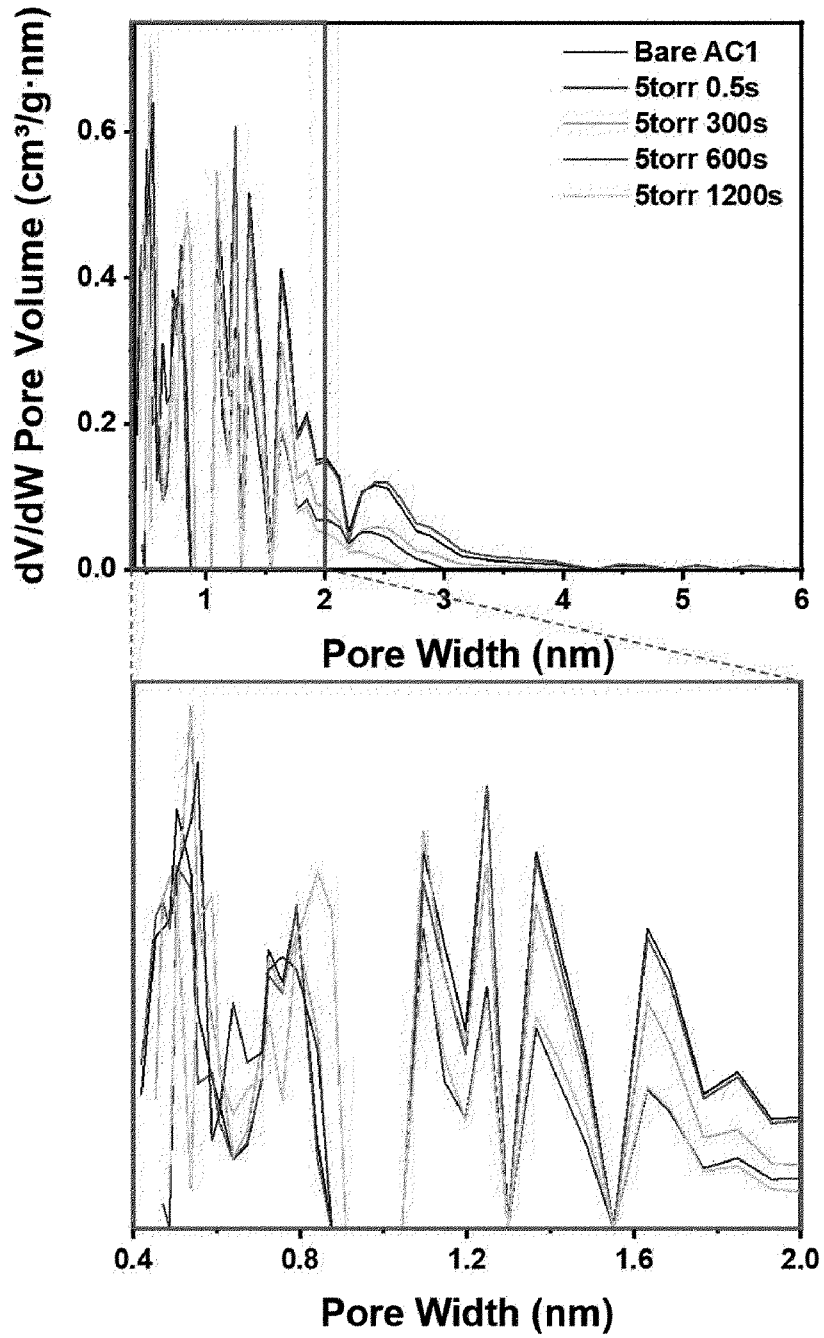
[도 12]



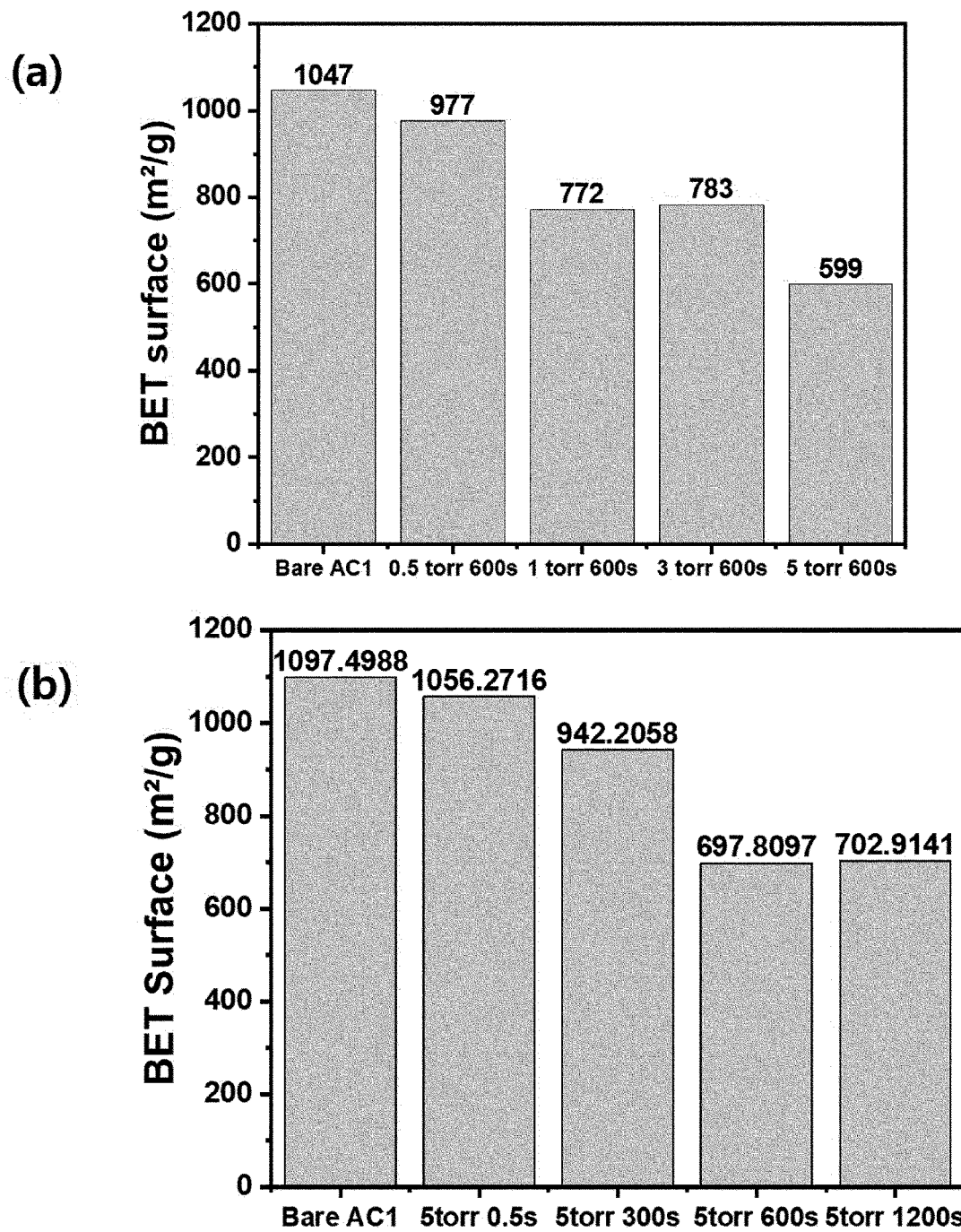
[도 13a]



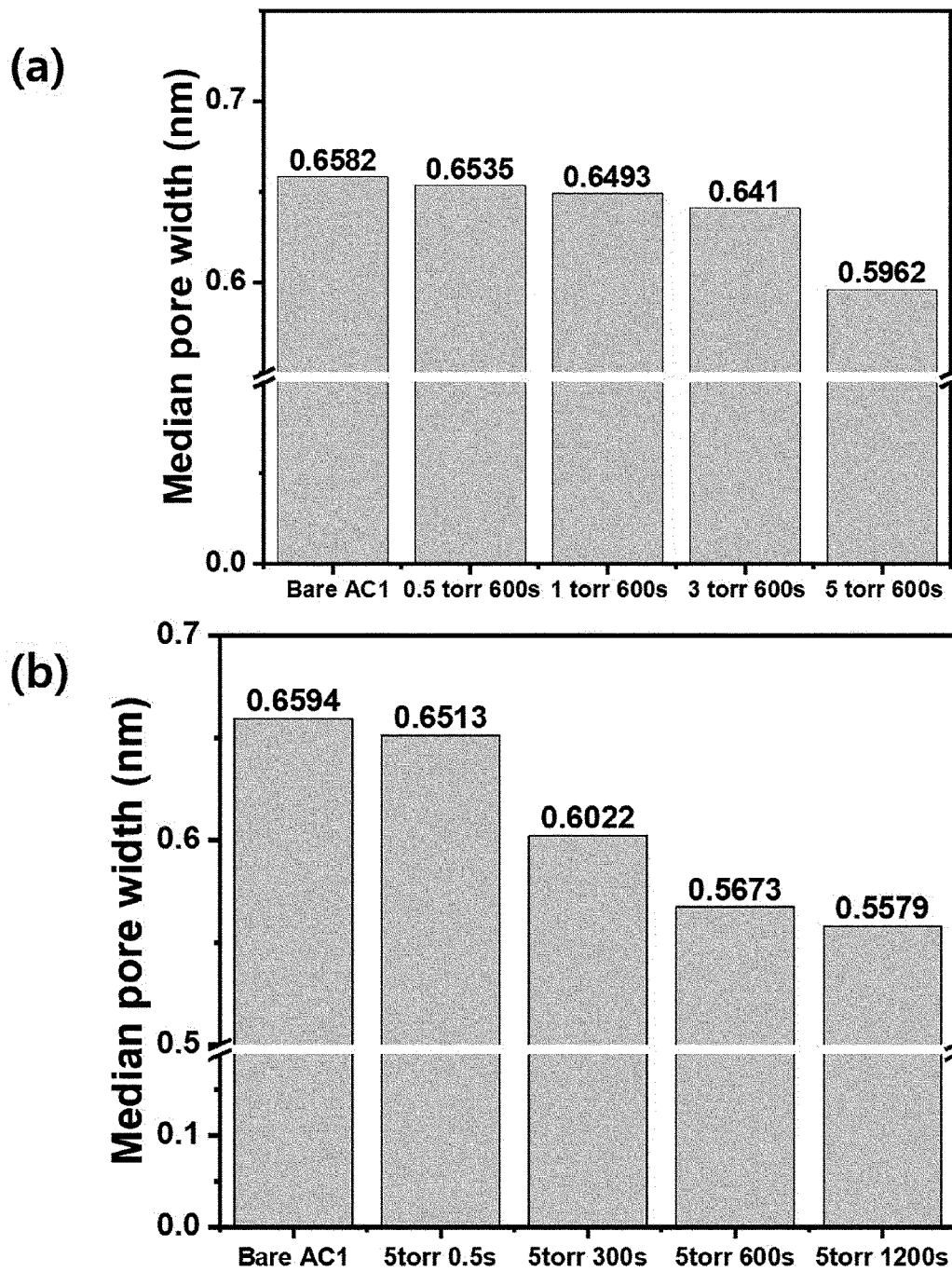
[도 13b]



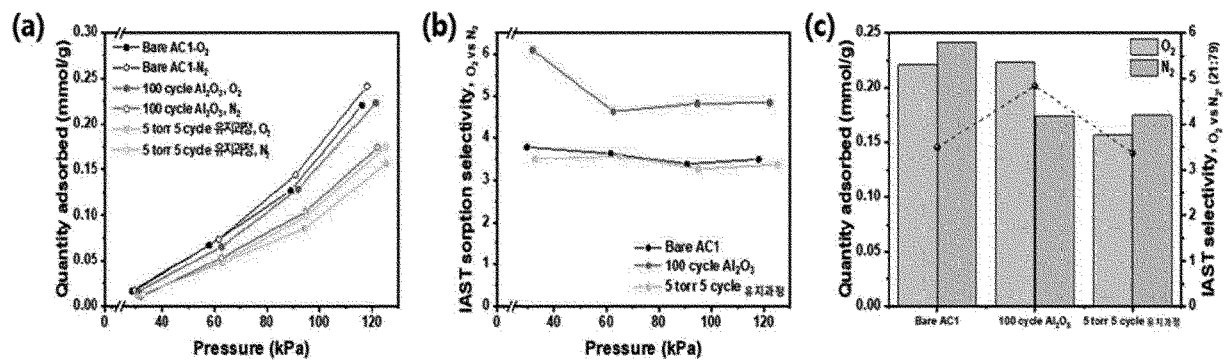
[도14]



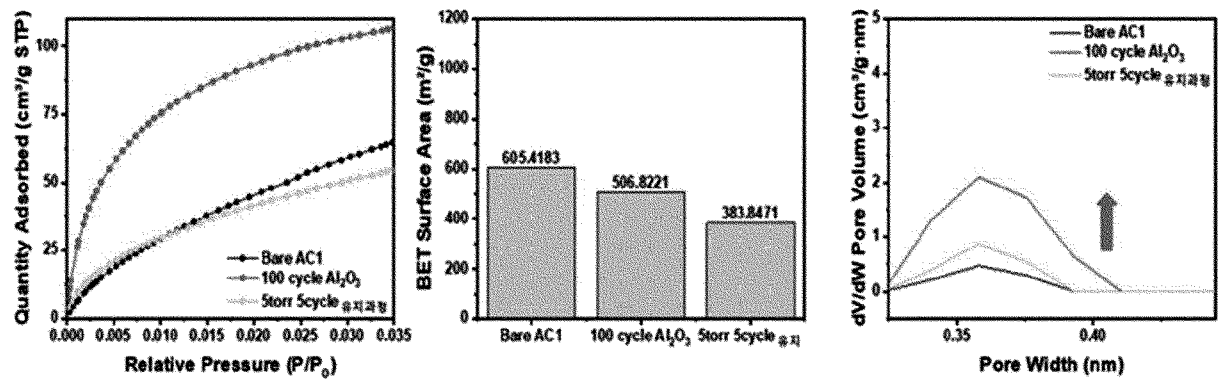
[도15]



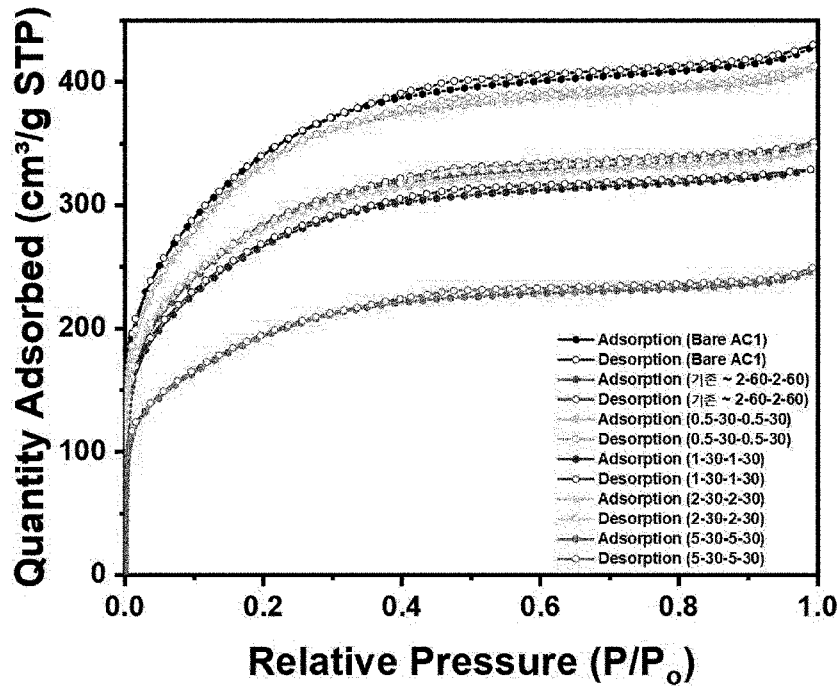
[도16]



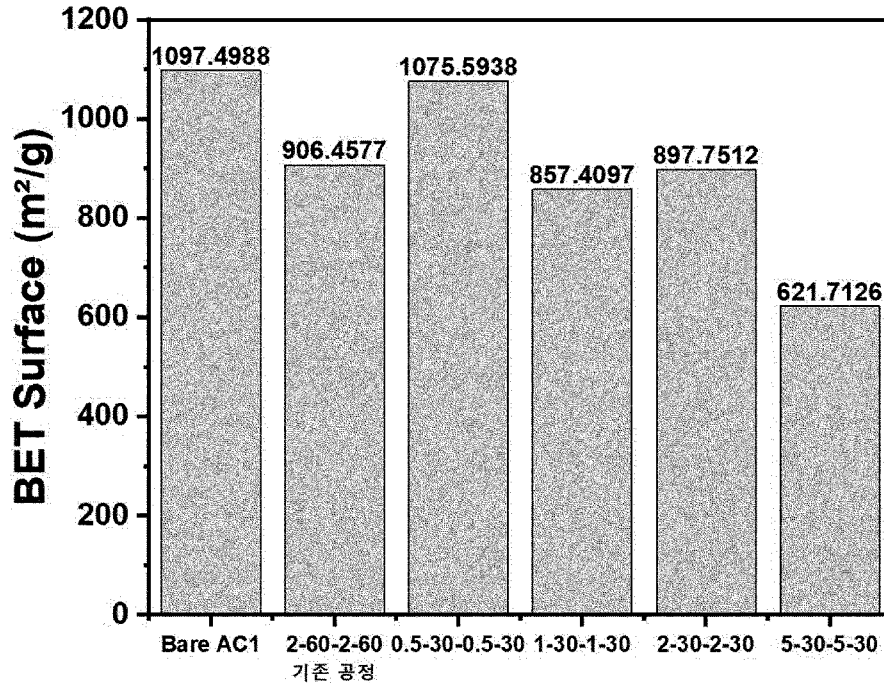
[도17]



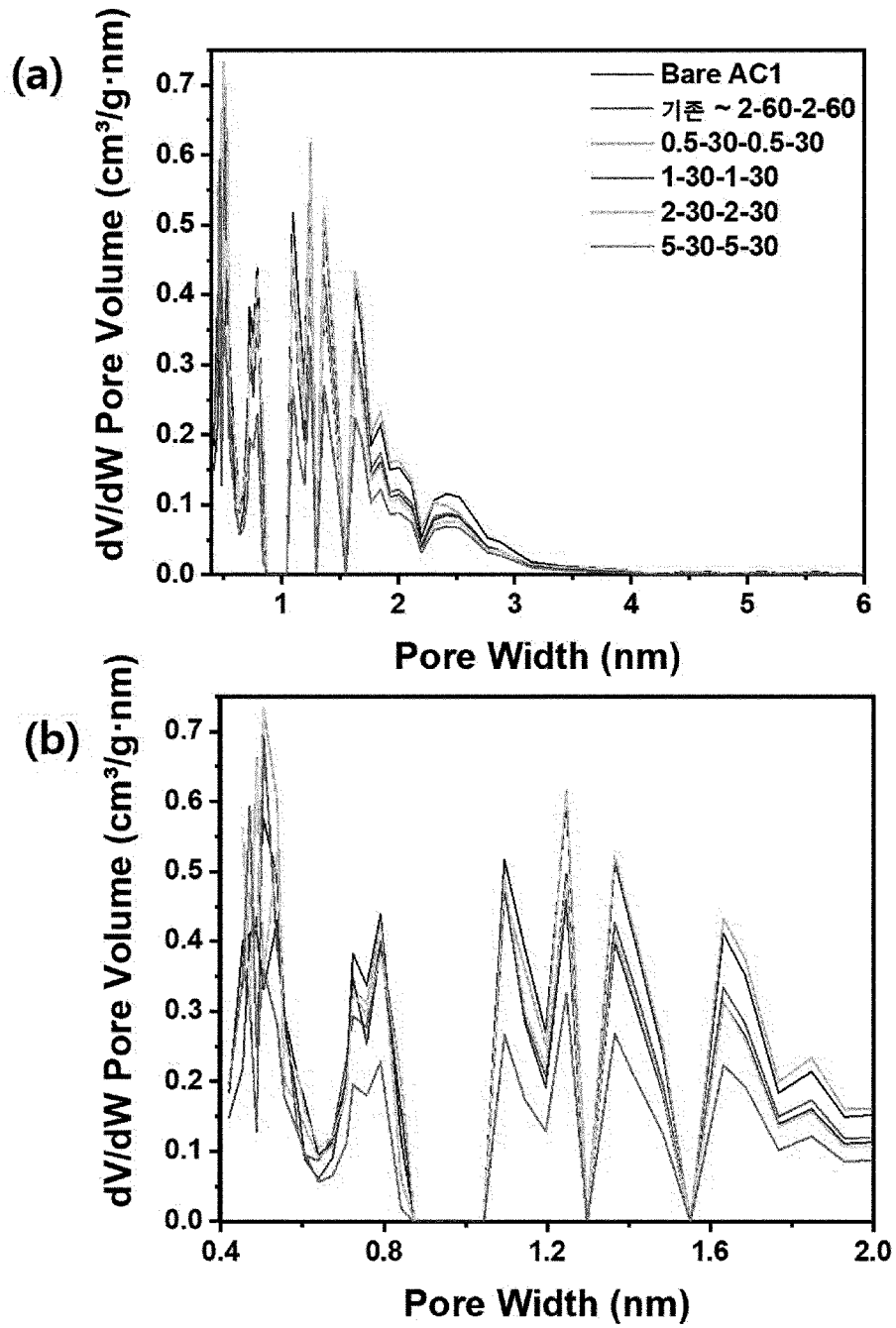
[도18]



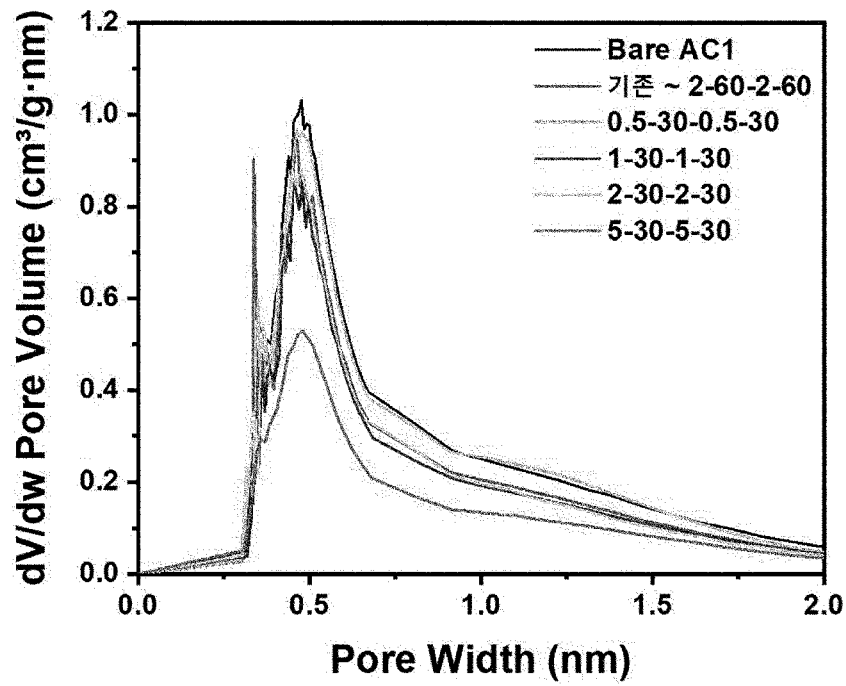
[도19]



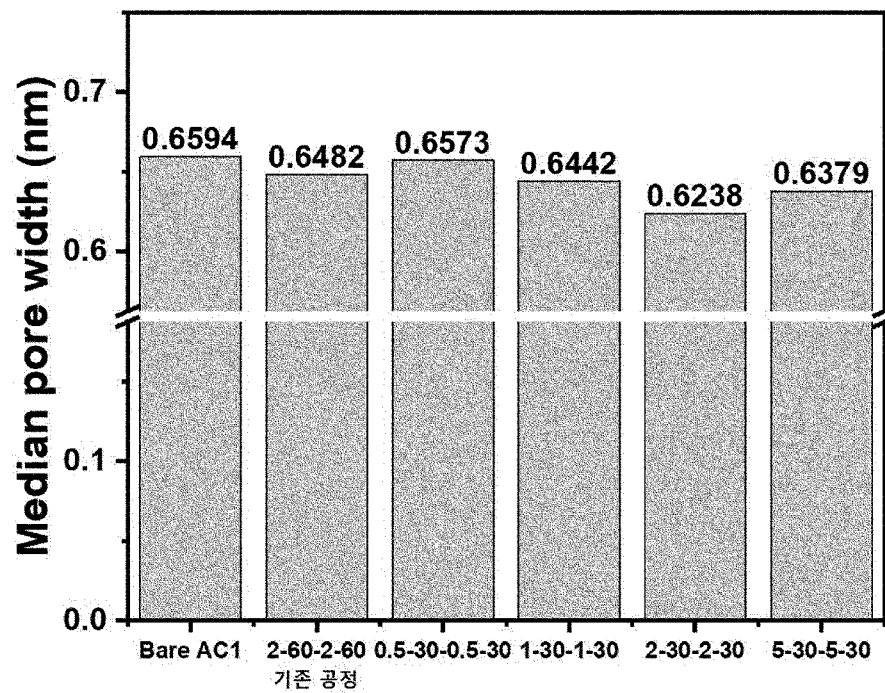
[도20]



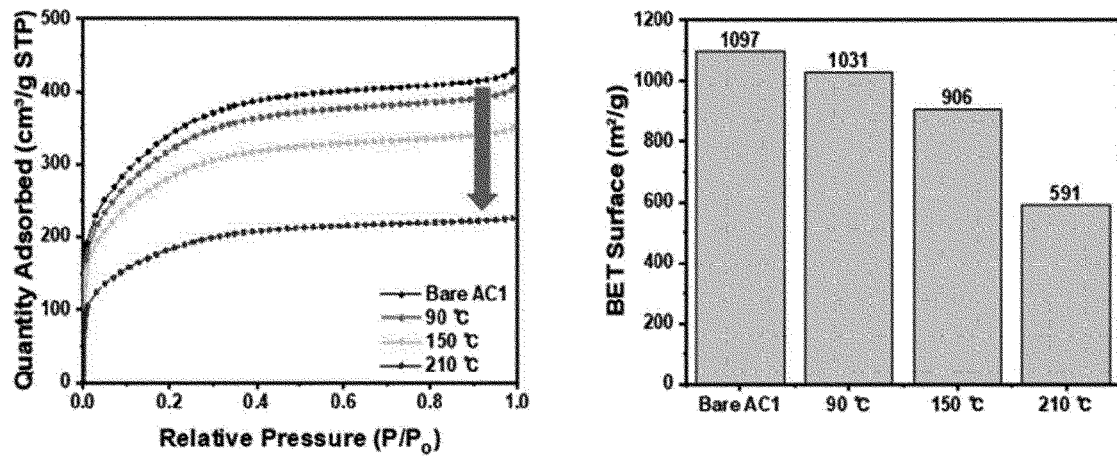
[도21]



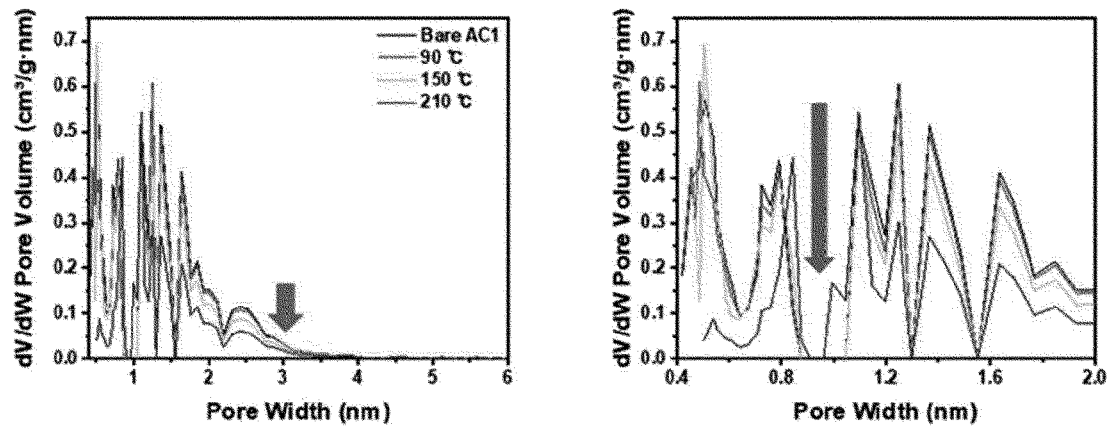
[도22]



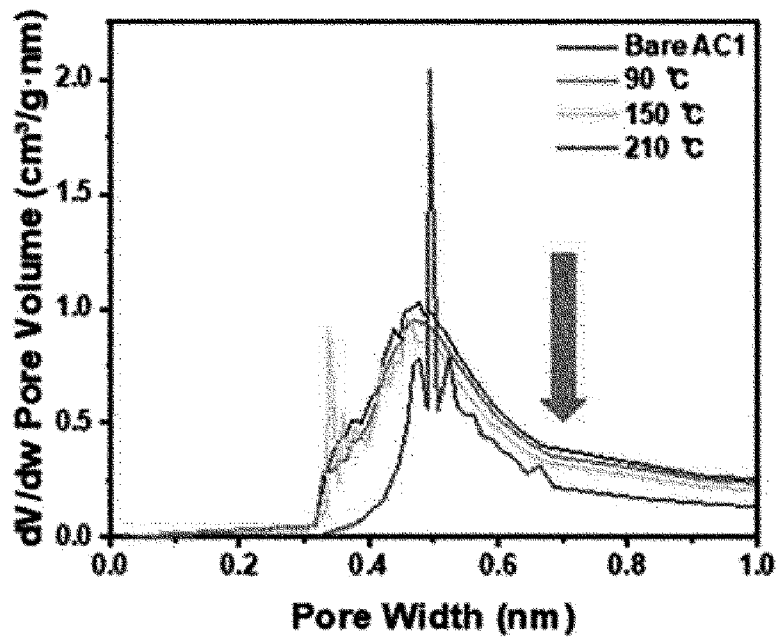
[도23]



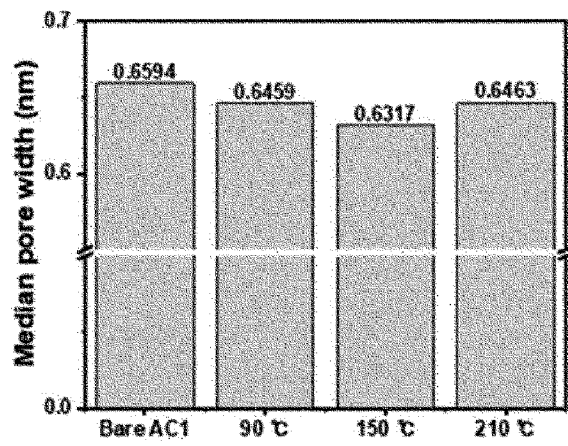
[도24]



[도25]



[도26]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/015797

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/306(2017.01)i; C01B 32/372(2017.01)i; B01J 20/30(2006.01)i; B01J 20/20(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)

C01B 32/306(2017.01); B01J 20/28(2006.01); B01J 23/42(2006.01); B01J 37/02(2006.01); B22F 9/24(2006.01);
B22F 9/30(2006.01); B27K 3/02(2006.01); B27K 3/16(2006.01); C23C 16/04(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: 탄소분자체(carbon molecular sieve), 전구체(precursor), 기공(pore), 무기 박막
(inorganic thin film), 개질(modify)**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2021-0381103 A1 (INGEVITY SOUTH CAROLINA, LLC) 09 December 2021 (2021-12-09) See claims 22-29; and paragraphs [0077]-[0088].	1-3,10-13
Y		4-9
Y	KR 10-2021-0125226 A (HANWHA SOLUTIONS CORPORATION et al.) 18 October 2021 (2021-10-18) See claims 1-11; and paragraphs [0044]-[0061].	4-9
A	KR 10-2020-0025722 A (INDUSTRIAL COOPERATION FOUNDATION JEONBUK NATIONAL UNIVERSITY et al.) 10 March 2020 (2020-03-10) See entire document.	1-13
A	KR 10-2014-0102356 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 22 August 2014 (2014-08-22) See entire document.	1-13



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

22 January 2024

Date of mailing of the international search report

22 January 2024

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/KR2023/015797

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2012-0058723 A (KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORP. et al.) 08 June 2012 (2012-06-08) See entire document.	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/015797

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2021-0381103	A1	09 December 2021	BR	112022024821	A2	21 March 2023
				CA	3181437	A1	09 December 2021
				CN	116157201	A	23 May 2023
				EP	4162097	A1	12 April 2023
				JP	2023-528480	A	04 July 2023
				KR	10-2023-0022430	A	15 February 2023
				WO	2021-248069	A1	09 December 2021
KR	10-2021-0125226	A	18 October 2021	EP	4134162	A1	15 February 2023
				KR	10-2522111	B1	14 April 2023
				WO	2021-206356	A1	14 October 2021
KR	10-2020-0025722	A	10 March 2020	KR	10-2097549	B1	07 April 2020
KR	10-2014-0102356	A	22 August 2014	KR	10-1675457	B1	14 November 2016
				WO	2014-126296	A1	21 August 2014
KR	10-2012-0058723	A	08 June 2012	KR	10-1230951	B1	07 February 2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01B 32/306(2017.01)i; C01B 32/372(2017.01)i; B01J 20/30(2006.01)i; B01J 20/20(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01B 32/306(2017.01); B01J 20/28(2006.01); B01J 23/42(2006.01); B01J 37/02(2006.01); B22F 9/24(2006.01); B22F 9/30(2006.01); B27K 3/02(2006.01); B27K 3/16(2006.01); C23C 16/04(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: 탄소분자체(carbon molecular sieve), 전구체(precursor), 기공(pore), 무기 박막(inorganic thin film), 개질(modify)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2021-0381103 A1 (INGEVITY SOUTH CAROLINA, LLC) 2021.12.09 청구항 22-29; 단락 [0077]-[0088]	1-3,10-13
Y		4-9
Y	KR 10-2021-0125226 A (한화솔루션 주식회사 등) 2021.10.18 청구항 1-11; 단락 [0044]-[0061]	4-9
A	KR 10-2020-0025722 A (전북대학교산학협력단 등) 2020.03.10 전문	1-13
A	KR 10-2014-0102356 A (한국화학연구원) 2014.08.22 전문	1-13
A	KR 10-2012-0058723 A (건국대학교 산학협력단 등) 2012.06.08 전문	1-13
☐ 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 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2024년01월22일(22.01.2024)	국제조사보고서 발송일 2024년01월22일(22.01.2024)	
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	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2021-0381103 A1	2021/12/09	BR 112022024821 A2	2023/03/21
		CA 3181437 A1	2021/12/09
		CN 116157201 A	2023/05/23
		EP 4162097 A1	2023/04/12
		JP 2023-528480 A	2023/07/04
		KR 10-2023-0022430 A	2023/02/15
		WO 2021-248069 A1	2021/12/09
-----	-----	-----	-----
KR 10-2021-0125226 A	2021/10/18	EP 4134162 A1	2023/02/15
		KR 10-2522111 B1	2023/04/14
		WO 2021-206356 A1	2021/10/14
-----	-----	-----	-----
KR 10-2020-0025722 A	2020/03/10	KR 10-2097549 B1	2020/04/07
-----	-----	-----	-----
KR 10-2014-0102356 A	2014/08/22	KR 10-1675457 B1	2016/11/14
		WO 2014-126296 A1	2014/08/21
-----	-----	-----	-----
KR 10-2012-0058723 A	2012/06/08	KR 10-1230951 B1	2013/02/07
-----	-----	-----	-----