



(51) 국제특허분류:

B01J 23/08 (2006.01) B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01) B01J 32/00 (2006.01)
B01J 27/14 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) B01D 53/86 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/002169

(22) 국제출원일:

2017년 2월 27일 (27.02.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0022814 2016년 2월 25일 (25.02.2016) KR

(71) 출원인: 주식회사 에코프로 (ECOPRO CO. LTD.)
[KR/KR]; 28116 충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학
산업 2로 587-40, Chungcheongbuk-do (KR).(72) 발명자: 최상현 (CHOI, Sang Hyun); 28109 충청북도
청주시 청원구 오창읍 2산단 4로 60, 705 동 603 호,
Chungcheongbuk-do (KR). 박광희 (PARK, Kwang Hee);

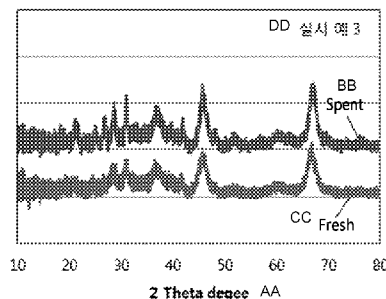
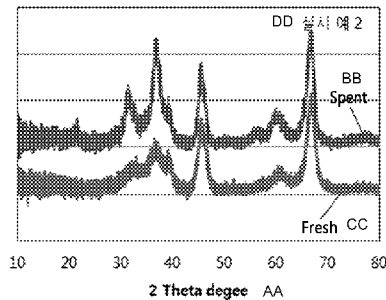
28109 충청북도 청주시 청원구 오창읍 2산단 4로 60, 712 동 202 호, Chungcheongbuk-do (KR). 김민지 (KIM, Min Ji); 34170 대전시 유성구 은천서로 36-19, 102 동 1401 호, Daejeon (KR). 민준석 (MIN, Joon Seok); 34049 대전시 유성구 엑스포로 448, 403 동 402 호, Daejeon (KR). 조성종 (CHO, Sung Jong); 28123 충청북도 청주시 청원구 오창읍 오창중앙로 105, 904 동 502 호, Chungcheongbuk-do (KR). 윤성진 (YOON, Sung Jin); 07434 서울시 영등포구 여의대방로 9길 5, 101 동 605 호, Seoul (KR). 이동채 (LEE, Dong-Che); 28118 충청북도 청주시 청원구 오창읍 양청송대길 116, Chungcheongbuk-do (KR).

(74) 대리인: 손민 (SON, Min); 06302 서울시 강남구 양재천
로 163 6층 한얼국제특허사무소, 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, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ACID-RESISTANT CATALYST FOR DECOMPOSING PERFLUORINATED COMPOUND AND USE THEREOF

(54) 발명의 명칭: 과불화 화합물 분해용 내산성 촉매 및 이의 용도



AA ... 2 Theta degree
BB ... Spent
CC ... Fresh
DD ... Example

(57) Abstract: The present invention provides a catalyst for decomposing a per-fluorinated compound, wherein the catalyst comprises an alumina and zirconia mixed catalyst support, which is prepared by mixing a raw material selected from the group consisting of aluminum trihydroxide, boehmite, and pseudo-boehmite with a zirconia (ZrO_2) or zirconia sol in a water-containing solvent, followed by drying and sintering, and preferably, zinc (Zn) as an active metal is supported on the alumina and zirconia mixed catalyst support. The catalyst for decomposing a perfluorinated compound according to the present invention, which is an acid-resistant catalyst, has durability against halogen group acidic gas contained in a perfluorinated compound or fluorine generated from the decomposition of a perfluorinated compound, and can promote reaction activity. Therefore, the present invention can be used for the purpose of decomposing a cleaning agent and an etching agent for a perfluorinated compound used in a semiconductor manufacturing process and a display manufacturing process, and especially, can be favorably used as a catalyst that decomposes a perfluorinated compound discharged in a process using a halogen acidic gas, such as F_2 , Cl_2 , or Br_2 .

(57) 요약서: 본 발명은 트리하이드록사이드(aluminum

[다음 쪽 계속]



ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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).

(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,

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

trihydroxide), 보에마이트(boehmite) 및 의보에마이트(pseudo-boehmite)로 구성된 군에서 선택된 원료와, 지르코니아(ZrO_2) 또는 지르코니아 졸을 물 함유 용매에서 혼합, 건조 및 소성하여 제조한, 알루미늄 및 지르코니아 혼합 촉매 지지체를 포함하되, 바람직하게는 알루미늄 및 지르코니아 혼합 촉매 지지체에 활성금속으로 아연(Zn)이 담지된 것이 특징인 과불화 화합물 분해용 촉매를 제공한다. 본 발명에 따른 과불화 화합물 분해용 촉매는 내산성 촉매로서, 과불화 화합물에 포함된 할로젠족 산성가스 또는 과불화화합물이 분해하여 생성된 불소에 대해 내구성을 가지며, 반응활성도 증진시킬 수 있다. 따라서, 반도체 제조공정 및 디스플레이 제조공정에서 사용되는 과불화 화합물의 세정제 및 에칭제를 분해하는 목적으로 사용이 가능하고, 특히 F_2 , Cl_2 , Br_2 등과 같은 할로젠 산성가스를 사용하는 공정에서 배출되는 과불화 화합물을 분해하는 촉매로 유용하게 사용할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 과불화 화합물 분해용 내산성 촉매 및 이의 용도 기술분야

- [1] 본 발명은 과불화 화합물을 분해할 수 있는 내산성 촉매 및 이의 제조방법 및 용도에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 반도체 제조공정에서 배출되는 유해 폐가스는 각 공정에 따라 매우 다양한 종류가 배출되고 있으며, 대부분 휘발성이 강하며 인체에 유해하거나 지구온난화 지수가 높은 성분들로 구성되어 있어 제거가 요구되고 있다. 그중 반도체 공정의 식각(etching) 및 증착(CVD) 공정에서 주로 배출되는 과불화 화합물인 PFC(perfluorocompound)는 매우 안정하여 제거가 용이하지 않다. PFC들은 냉매로 사용하는 CFC(chlorofluorocompound)보다도 안정하며, 지구온난화지수가 클 뿐만 아니라, 분해시간도 매우 길기 때문에 방출될 경우 대기 중에 축적되는 문제점을 갖고 있다. 반도체 공정에서 배출되는 PFC는 해마다 높은 증가율로 증가하고 있다. 따라서 PFC 발생이 지구온난화에 미치는 영향이 증가하고 있기 때문에, 각국에서는 PFC에 대한 규제를 점진적으로 강화하고 있다.
- [3] PFC 배출량을 감축하기 위하여 새로운 대체가스를 개발하려는 시도가 있어 왔으나, 아직까지 반도체 제조공정 중 실리콘기판 식각에 사용하는 가스로서 CF_4 보다 효율이 높고 제품성이 뛰어난 대체가스는 제시되지 않았다. 이에 따라 대부분의 반도체 제조공정에 CF_4 가 사용 중이다.
- [4]
- [5] PFC들, 특히 탄소계 PFC들을 제거하기 위한 여러 기술들이 개발 중에 있는데, PSA 및 분리막을 이용한 분리회수분야와 플라즈마, 연소 또는 촉매를 이용한 분해제거 분야로 나누어 볼 수 있다.
- [6] 촉매적 분해법은 난분해성인 PFC를 촉매 및 수증기를 사용하여 $800^{\circ}C$ 이하의 낮은 온도에서 분해하는 기술로서, 촉매적 방법을 사용하면 분해온도를 현격하게 낮출 수 있으므로, 많은 장점을 가져오게 된다. 예컨대, $800^{\circ}C$ 이하의 낮은 온도에서 분해를 하게 되면, 연속 운전에 따르는 운전비 감소 및 시스템의 내구성 확보가 용이해진다는 장점과 배가스 중에 존재하는 N_2 로부터 기인되는 열적(thermal) NO_x 의 발생을 억제하고 장치 부식을 크게 낮출 수 있다는 장점을 갖고 있다. 한편, 촉매의 반응활성을 높임으로 인하여 스크러버의 크기를 크게 줄여, 소형화 할 수 있는 장점이 있다.
- [7] 그러나, 촉매적 분해법은 반응 후에 생성되는 HF, F_2 등의 할로젠 화합물들이 촉매의 성능을 급격히 저하시키기 때문에 촉매를 주기적으로 교체해야 하는 문제점이 있고, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 할로젠 화합물에 의하여

비활성화된 촉매를 수증기와 접촉시켜 원래의 촉매상태로 되돌리거나, 촉매 표면에 피막을 형성시키는 등 다양한 연구가 진행되었다.

[8]

[9] 종래 일본특허공개 평11-70332 및 평10-46824에서는 알루미늄 산화물 내부에 Zn, Ni, Ti, Fe 등과 같은 여러 가지 전이금속을 적어도 한 가지 이상 포함하는 금속성분과 알루미늄의 복합 산화물 형태로 촉매를 제조하여 과불화 화합물을 분해할 수 있음을 개시하고 있고, 미국특허 제6,023,007호 및 제6,162,957호에서는 다양한 종류의 금속포스페이트 촉매가 과불화 화합물을 분해하는 촉매로 사용될 수 있음을 개시하고 있다. 그러나, 상기와 같이 금속 성분이 별도로 첨가된 다성분 복합산화물 형태의 알루미늄포스페이트는 제조 과정이 복잡할 뿐만 아니라 경제성 면에서도 불리하며 장기간의 사용 가능성도 불투명하여, 오랜시간 촉매 활성이 유지될 수 있는 내구성을 지닌 촉매를 간단하고, 경제적으로 제조할 수 있는 방법의 개발이 여전히 요구되고 있는 상황이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명은 반도체 제조 공정 또는 LCD와 같은 디스플레이 제조 공정에서 사용된 후 부산물로 산성 기체인 할로젠 화합물이 포함된 과불화 화합물을 완전히 분해할 수 있고 내구성이 우수하여 오랜시간 촉매 활성이 유지될 수 있는 과불화 화합물 분해용 촉매를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[11] 본 발명의 제1양태는 트리하이드록사이드(aluminum trihydroxide), 보에마이트(boehmite) 및 의보에마이트(pseudo-boehmite)로 구성된 군에서 선택된 원료와, 지르코니아(ZrO_2) 또는 지르코니아 졸을 물 함유 용매에서 혼합, 건조 및 소성하여 제조한, Al : Zr (질량) = 100 : 0.01 ~ 50인 알루미늄 및 지르코니아 혼합 촉매 지지체를 포함하는 과불화 화합물 분해용 촉매를 제공한다.

[12] 본 발명의 제2양태는 지르코니아 또는 지르코니아 졸을 녹인 수용액을, 트리하이드록사이드(aluminum trihydroxide), 보에마이트(boehmite) 및 의보에마이트(pseudo-boehmite)로 구성된 군에서 선택된 알루미늄 전구체와 혼합하는 단계(단계 1); 및 건조 및 소성하여 Al : Zr (질량) = 100 : 0.01 ~ 50인 Zr-알루미늄 산화물을 제조하는 단계(단계 2)를 포함하는, 제1항에 기재된 과불화 화합물 분해용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[13] 본 발명의 제3양태는 제1양태의 과불화 화합물 분해용 촉매를 사용하여, 과불화 화합물 함유 가스에서 과불화 화합물을 분해하는 단계를 포함하는 것이 특징인 과불화 화합물 처리 방법을 제공한다.

[14] 본 발명의 제4양태는 제1양태의 과불화 화합물 분해용 촉매를 사용하여,

과불화 화합물 함유 가스에서 과불화 화합물을 분해하는 단계를 포함하는 것이 특징인 반도체 제조공정 또는 디스플레이 제조공정을 제공한다.

[15]

[16] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[17]

[18] "과불화 화합물(Perfluoro compound : PFC)"에는 불소(F)를 2개 이상 함유하는 탄소함유 PFC(carbon-containing perfluoro compound), 질소함유 PFC(nitrogen-containing perfluoro compound), 황함유 PFC(sulfur-containing perfluoro compound)이 포함될 수 있다. 탄소함유 PFC에는 CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , C_2F_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_3F_6 , C_4F_8 , C_4F_{10} 등과 같은 포화 및 불포화 지방족(aliphatic) 성분들뿐만 아니라 사이클형 지방족 및 방향족(aromatic) 과불소탄소가 포함될 수 있다. 질소함유 PFC에는 NF_3 가 대표적으로 포함될 수 있으며, 황함유 PFC에는 SF_4 , SF_6 등이 포함될 수 있다. 그러나, 본 명세서에서 과불화 화합물(PFC)은 촉매에 의해 분해되어 HF와 같은 가스상의 생성물을 형성할 수 있는 화합물까지 확장될 수 있으며, 이 역시 본 발명의 범주에 속한다.

[19] 산성가스는 물과 접촉하게 되면 산성을 띠는 가스로서, 이의 비제한적인 예로는 할로젠, 할로젠화수소, 질소산화물(NO_x), 황산화물(SO_x), 아세트산, 승화수은, 황화수소, 이산화탄소 등이 있다. 산성가스는 부식을 야기할 뿐만 아니라, 촉매의 활성을 저하시킬 수 있다.

[20]

[21] PFC와 수분 사이에 진행되는 가수분해 반응은 흡열반응으로써 고온일수록 분해가 용이한 자발적 반응을 유도할 수 있으므로 PFC 분해가 빠르게 진행된다. 그러나, 고온은 촉매의 열적 안정성을 저하시킨다.

[22] 즉, 500~800°C의 운전조건은 촉매가 물리적 또는 화학적인 변화 없이 장시간 활성을 유지하기에는 높은 온도조건으로서 촉매의 내구성 확보가 가장 큰 걸림돌이다. 특히, 부산물로 생성되는 HF와 수증기가 동시에 존재하는 500~800°C의 반응 분위기 하에서 지속적으로 내구성을 갖는 촉매개발이 상업화의 관건이 되고 있다.

[23]

[24] 한편, 담지 촉매의 제법의 일종인 함침법은 담체를 활성 성분이 있는 수용액에 침적시켜 담체 표면에 활성 성분을 담지시키는 방법이다. 활성촉매를 담체에 분산시키면, 활성촉매의 소결현상을 방지하여 촉매를 안정시킬 수 있다.

[25]

[26] 할로젠족 산성가스에 대한 저항성을 높이기 위해 활성 성분을 고분산시키는 것이 바람직하나, 활성 성분의 고분산 기술이 용이하지 않아 결과적으로 분해 활성이 낮아지는 문제점이 있다. 따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위해, 본 발명에 따른 과불화 화합물 분해용 촉매는, 알루미나에 Zr 및/또는 그외 활성금속이 공침법으로 담지된 것이 아니라, Al : Zr (질량) = 100 : 0.01 ~ 50이

되도록 알루미나와 지르코니아를 균일하게 혼합한 다공성 촉매 지지체를 제조하는 것이 하나의 특징이고, 상기 알루미나 및 지르코니아 혼합 촉매 지지체를 먼저 제조한 후 그외 아연(Zn)과 같은 활성금속을 담지하는 것이 다른 특징이다. 이때, 촉매 지지체 제조시 지르코니아 또는 지르코니아 졸을 녹인 수용액을, 트리하이드록사이드(aluminum trihydroxide), 보에마이트(boehmite) 및 의보에마이트(pseudo-boehmite)로 구성된 군에서 선택된 알루미나 전구체와 혼합하는 것이 바람직하다.

[27]

[28] 따라서, 본 발명에 따른 과불화 화합물 분해용 촉매는 트리하이드록사이드(aluminum trihydroxide), 보에마이트(boehmite) 및 의보에마이트(pseudo-boehmite)로 구성된 군에서 선택된 원료와, 지르코니아(ZrO_2) 또는 지르코니아 졸을 물 함유 용매에서 혼합, 건조 및 소성하여 제조한, Al:Zr (질량) = 100:0.01 ~ 50인 알루미나 및 지르코니아 혼합 촉매 지지체를 포함하는 것이 특징이다.

[29] 과불화 화합물의 촉매분해 반응에서 적용 가능한 촉매는 대부분 고체산 촉매이며, 이 중에서도 Al_2O_3 촉매가 가장 많이 이용되고 있다. 따라서, 본 발명에 따른 과불화 화합물 분해용 촉매에서, 알루미나는 활성금속 담지 대상인 지지체 역할 뿐만 아니라, 과불화 화합물 분해활성이 있는 주촉매 역할을 한다. 촉매 활성면에서 α , γ , δ -알루미나 중 γ -알루미나가 바람직하다. 또한, γ -알루미나의 α 상으로의 전이를 억제할 수 있으면, PFC에 대한 높은 분해능을 장시간 유지시킬 수 있다.

[30] 촉매 지지체 제조시 트리하이드록사이드(aluminum trihydroxide), 보에마이트(boehmite) 및 의보에마이트(pseudo-boehmite)로 구성된 군에서 선택된 알루미나 전구체를 사용하는 것이 바람직하다.

[31]

[32] 알루미나 및 지르코니아 함유 촉매 지지체는 비표면적이 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것을 사용하는 것이 높은 분해활성을 유지하는데 바람직하다.

[33] 지르코니아는 알루미나를 안정화시킬 수 있다. 표 2에 나타난 바와 같이, PFC 촉매분해 반응시 발생하는 HF에 대한 촉매 내구성 측면에서, 알루미나 전구체로부터 소성에 의해 알루미나 촉매 지지체 제조시 알루미나 전구체 함유 수용액에 지르코니아를 혼합하는 것이 바람직하고(실시예 1~3, 비교예 1, 비교예 2), 아연(Zn)은 알루미나 촉매 지지체 제조시 혼합되는 것 보다 제조된 지르코니아/알루미나 촉매 지지체 상에 함침에 의해 담지되는 것이 바람직하다(실시예 1~3, 비교예 2). Zr, Zn 동시 적용 시 alpha phase 상 변이는 나타나지 않았으나 반응 후 촉매 결정화도가 증가됨에 따라 내구성이 저하되었다. 반면, 실시예 3과 같이 Zr-알루미나 산화물에 Zn과 같은 금속 물질을 적용하였을 경우 Zr, Zn를 동시 적용하여 적용한 금속산화물 촉매(실시예 2)와 비교하여 반응 전 후 촉매의 결정화도 변화가 적음을 알 수 있다(실시예 2~3, 도

1).

[34]

[35] 한편, 본 발명에 따른 과불화 화합물 분해용 촉매의 제조 방법은

[36] 지르코니아 또는 지르코니아 졸을 녹인 수용액을,

트리하이드록사이드(aluminum trihydroxide), 보에마이트(boehmite) 및
의보에마이트(pseudo-boehmite)로 구성된 군에서 선택된 알루미늄 전구체와
혼합하는 단계(단계 1);

[37] 여과 후 건조 및 소성하여 Al : Zr (질량) = 100 : 0.01 ~ 50인 Zr-알루미나
산화물을 제조하는 단계(단계 2)를 포함할 수 있다.

[38]

[39] 또한, 활성금속 함유 수용액으로 Zr-알루미나 산화물 지지체를 습윤함침하고
건조 및 소성하는 단계(단계 3)를 더 포함할 수 있다.

[40] 활성금속은 zinc, gallium, Cerium, Phosphorus, Ruthenium, 및 cobalt로 구성된
군에서 하나 이상 선택될 수 있으며, 촉매 지지체 100 중량부 대비 활성금속을
0.01 ~ 20중량부로 포함할 수 있다.

[41] 활성금속으로서 아연(Zn)이 담지되면, PFC 촉매분해 반응시 발생하는 HF에
대한 촉매 효율향상 측면에서 바람직한 결과를 부여할 수 있다.

[42] 활성금속으로서 루테튬(Ru)이 담지되면, 할로젠족 산성가스에 대한 저항성을
높일 수 있다.

[43] 활성금속으로서 인(P)은 촉매 열안정성을 높일 수 있고 가수분해 반응을
촉진시킬 수 있으나 과량 사용되거나 고분산되지 아니하면, 촉매 활성을
떨어뜨린다. 촉매 표면에 존재하는 P 성분에 의해 생성된 -OH 기와 촉매
표면에서 형성된 Cat.-F가 서로 반응하여 HF가 발생하여 배출됨으로써 촉매에
F가 축적되지 않는다.

[44] $\text{Cat.} + \text{HF} \rightarrow \text{Cat.-F}$

[45] $\text{Cat.-F} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cat.} + \text{HF}$

[46] (Cat. = PFC 분해촉매)

[47]

[48] 활성금속으로서 코발트(Co)가 담지되면, 촉매 활성면에서 바람직한 결과를
부여할 수 있다.

[49] 활성금속으로서 갈륨이 담지되면, PFC 가스 분해효율 증가시킬 수 있다.

[50]

[51] 활성금속은 습윤 함침법(wet-incipient method)으로 상기 촉매 지지체에 담지될
수 있다.

[52] 활성금속 함유 수용액 중 활성금속 전구체는 인의 경우

디아모늄하이드로포스페이트((NH₄)₂HPO₄), 암모늄디하이드로포스페이트(NH₄H
₂PO₄), 인산(H₃PO₄) 또는 이의 혼합물일 수 있으며, 인 이외의 활성 금속의
전구체는 해당 금속의 아세틸아세테이트, 염화물, 클로로오드화물,

나이트로실나이트레이트, 산화물, 또는 이의 혼합물일 수 있다.

[53]

[54] 단계 2 및 단계 3에서 각각 독립적으로 건조 및 소성은 40°C의 항온 항습조에서 1차 건조, 100 °C이상에서 2차 건조 및 400 ~ 800 °C 공기 분위기 하에서 소성하여 3차 건조시켜 수행할 수 있다.

[55]

[56] 촉매의 최종 형상은 구, 펠릿, 링과 같은 입상일 수도 있고, 벌집형상 등으로 성형할 수도 있다. 촉매 성형법으로서는 압출 성형법, 타정 성형법, 전동 조립법 등의 임의의 방법을 사용할 수 있다. 또한, 세라믹제 또는 금속제의 벌집형 또는 판에 본 발명의 촉매를 코팅하여 사용할 수도 있다.

[57]

[58] 본 발명에 따른 과불화 화합물 분해용 촉매는 할로젠족 산성가스를 함유하는 과불화 화합물을 분해 제거함에 있어 우수한 분해 효과 및 내구성을 나타내므로, 할로젠족 산성가스가 함유된 공정, 특히, 반도체 제조 산업에서부터 LCD 공정 현장에 이르기까지 사용되는 세정제, 에칭제 및 용매 등에 있는 과불화 화합물을 분해하는 목적으로 사용될 수 있고, 또한, F₂, Cl₂, Br₂ 등과 같은 할로젠족 산성 가스를 사용하는 공정에서 배출되는 과불화 화합물을 분해 제거하는데 유용하게 사용될 수 있다.

[59]

본 발명에 따른 과불화 화합물 처리 방법은 본 발명에 따른 과불화 화합물 분해용 촉매를 사용하여, 과불화 화합물 함유 가스에서 과불화 화합물을 분해하는 단계를 포함할 수 있다.

[60]

또한, 본 발명에 따른 반도체 제조공정 또는 디스플레이 제조공정은 본 발명에 따른 과불화 화합물 분해용 촉매를 사용하여, 과불화 화합물 함유 가스에서 과불화 화합물을 분해하는 단계를 포함할 수 있다.

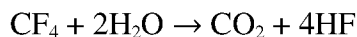
[61]

[62] CF₄를 분해하는 촉매는 폐가스에 포함된 PFC를 대부분 분해시킬 수 있으며, 과불화 화합물을 이루는 탄소를 CO₂로 전환시킬 수 있어서, 반도체 공정에서 발생된 폐가스 처리에 주로 사용할 수 있지만, 반도체 공정이 아니라도 PFC를 세정제, 에칭제, 용매, 반응원료 등의 목적으로 사용하거나 제조하는 공정이나 작업장에서도 유용하게 사용할 수 있다.

[63]

[64] 일례로 본 발명에 따른 촉매를 사용한 PFC 처리공정은 PFC 수집 덕트(PFC collection duct)에서 배출되는 각종의 가스류를 알칼리 스크러버(Alkali Scrubber)를 거쳐 산성가스들을 처리한 후 RCS(Regenerative Catalytic System)에서 하기 식으로 표현되는 가수분해반응을 거쳐 PFC를 제거할 수 있다.

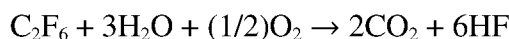
[65]



[66]



[67]



[68] $\text{SF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_3 + 6\text{HF}$

[69]

[70] 불산(HF)을 포함한 산성가스들은 산 가스 스크러버(acid gas scrubber)를 거쳐 제거한 후 배출한다. 그러나, 가수분해에서 발생하는 불산은 RCS를 비롯하여 후단 공정에 심각한 부식 문제를 야기할 뿐만 아니라, PFC 분해 촉매의 활성에도 영향을 미친다.

[71] 따라서, 본 발명에 따른 과불화 화합물 분해용 촉매는 할로젠 산성가스에 내구성이 있으므로, 할로젠 산성가스를 함유하는 과불화 화합물 함유 가스를 처리하는데 특히 적합하다.

[72] 본 발명에서 PFC의 촉매 분해반응 시 온도는 500~800 °C, 바람직하기로 600 내지 750°C, 더욱 바람직하기로 600 내지 700°C이다.

[73] 본 발명에 따른 촉매는, 폐가스 중의 과불화화합물을 분해제거하기 위해 제조된 입자 그대로 또는 구, 펠릿, 링과 같은 형태로 필요한 크기로 성형한 후 촉매 반응기 내부에 층(bed)을 이루게 하여 사용할 수 있다. 촉매 반응기 내부에 형성되는 촉매층은 충전층(또는 고정층)이나 유동층 형태로 운용될 수 있다.

[74] 촉매 반응기에서 가수분해 반응을 수행하기 위하여 외부로부터 물이 반응기 내부로 유입될 수 있다. 물은 반응기 외부에 별도로 구비된 공급원을 통해 공급될 수 있으며, 반응기 내부로 유입되기 전에 열교환기를 거쳐 가열되어 수증기 형태로 공급될 수 있다. 바람직하기로, 상기 반응기 내부에 공급되는 물은 순수를 사용하고, 가수분해 반응식을 고려하여 공급량을 조절할 수 있다.

[75] 상기 수증기는 수증기/PFC의 몰비가 1 ~ 100 범위로 포함되며, 수증기와 함께 산소를 0 ~ 50% 농도범위로 사용하여 촉매의 비활성화 없이 PFC를 분해할 수 있다. 수증기의 함유량이 상기 범위를 벗어나면 반응활성이 떨어진다.

발명의 효과

[76] 본 발명에 따른 과불화 화합물 분해용 촉매는 내산성 촉매로서, 과불화 화합물에 포함된 할로젠족 산성가스 또는 과불화화합물이 분해하여 생성된 불소에 대해 내구성을 가지며, 반응활성도 증진시킬 수 있다. 따라서, 반도체 제조공정 및 디스플레이제조공정에서 사용되는 세정제 및 에칭제 중 과불화 화합물을 분해하는 목적으로 사용이 가능하고, 특히 F_2 , Cl_2 , Br_2 등과 같은 할로젠 산성가스를 사용하는 공정에서 배출되는 과불화 화합물을 분해하는 촉매로 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[77] 도 1은 실시예 2 및 실시예 3의 각 촉매를 사용하여 CF_4 분해 반응 전,후 촉매의 결정상 변화를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[78] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가

이들 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[79]

[80] 실시예 1. Zr/알루미나 산화물 촉매의 제조

[81] 지르코니아를 증류수에 녹인 용액을 150g의 보헤마이트와 함께 교반기에 넣고 8시간 동안 혼합하였다. 여과 후 40°C에서 1차 건조하고 110°C에서 8시간 동안 2차 건조하였다. 이어서, 2°C/min의 승온 조건 하에 650°C에서 6시간 소성하여, Zr-알루미나 산화물을 제조하였다. 이때 지르코늄의 양은 지지체로 사용된 보헤마이트의 Al 대비 20%의 무게 비로 적용하였다.

[82]

[83] 실시예 2. Zn/Zr/알루미나 산화물 촉매의 제조

[84] 100g의 증류수에 활성금속 Zr 10wt%, Zn 10wt% 를 넣은 후 3g 의 질산을 첨가한 후 완전히 용해시켰다. 용해된 혼합액에 보헤마이트 150g을 넣고 1시간 동안 교반하였다. 여과 후 110°C에서 8시간 동안 건조하였다. 2°C/min의 승온 조건 하에 650°C에서 6시간 소성하였다.

[85]

[86] 실시예 3. 습윤 함침법을 적용한 Zn - Zr/알루미나 산화물 촉매의 제조

[87] Zr 양이 20wt% 대신 10wt인 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 Zr-알루미나 산화물을 제조하였다.

[88] 80g의 증류수에 활성금속 Zn 10wt%을 넣은 후 완전히 용해시켰다. 상기 혼합용액을, 제조한 Zr-알루미나 산화물 100g에 3회에 걸쳐 적용하였다. 이어서 40°C에서 1차 건조하고 110°C에서 8시간 동안 2차 건조하였다. 건조 후 2°C/min의 승온 조건 하에 700°C에서 6시간 소성하였다.

[89] 도 1에 도시된 바와 같이, 실시예 3의 경우 48시간 동안 CF₄ 분해 반응 후 촉매의 결정상 변화가 실시예 2과 비교하여 적었다.

[90]

[91] 비교예 1. 알루미나 촉매의 제조

[92] 400g의 증류수에 질산 및 인을 첨가하여 pH1의 산성용액을 제조한 후 500g의 보헤마이트를 첨가하여 1시간 동안 혼합한 후 1차 건조 후 650°C 공기 분위기하에서 6시간 소성하여 제조하였다. 비교예 1의 경우 시간이 경과됨에 따라 CF₄ 분해효율이 저감되었다(표 2).

[93]

[94] 비교예 2. Zn/알루미나 산화물 촉매의 제조

[95] 100g의 증류수에 Zn를 20wt% (108g) 넣은 후 완전히 용해시켰다. 여기에 보헤마이트 150g을 넣고 1시간 동안 교반하였다. 여과 후 110°C에서 8시간 동안 건조하였다. 2/min의 승온 조건 하에 650°C에서 6시간 소성하였다.

[96]

[97] 실험예 1.과불화 화합물 제거율 측정 및 비교

[98] 실시예 1~3의 촉매와 대조군으로써 비교예 1의 방법으로 제조한

알루미늄포스페이트 촉매의 과불화 화합물(CF₄)의 제거율을 비교하기 위하여 하기 실험을 수행하였다.

- [99] 실시예 1~3 및 비교예 1에서 제조된 촉매를 각각 7.6 g씩 취하여 3/4 inch 인코넬(Inconel) 반응관에 채우고, 외부히터를 사용하여 반응온도를 650~800°C로 조절하여, SV 2000 h⁻¹의 조건에서 테트라플루오로메탄(CF₄) 3000 ppm, 공기(Air) 368 ml/min 및 증류수 0.04 ml/min을 공급하면서 테트라플루오로메탄을 분해하였다. 테트라 플루오로메탄 전환률은 하기 수식 1로 계산하였고, 반응물은 FT-IR을 이용하여 분석하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

- [100] [수식1]

$$CF_4\text{전환률}(\%) = \left(1 - \frac{\text{반응기출구 } CF_4\text{농도}}{\text{반응기입구 } CF_4\text{농도}}\right) \times 100$$

- [101] [표1]

	제거율(%)			
반응온도(°C)	650°C	700°C	750°C	800°C
실시예 1	80	93	98.0	99
실시예 2	85.9	95	99.5	99.9
실시예 3	89.0	100	99.9	100
비교예 1	72.6	91	98.2	99.8
비교예 2	86.1	98	99.8	99.9

- [102] 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 3의 방법으로 제조한 촉매의 테트라플루오로메탄의 제거율은 700도 이상의 온도 조건하에서 99.5%인 반면, 대조군의 알루미늄포스페이트 촉매(비교예 1)의 테트라플루오로메탄의 제거율은 700도 조건 하에서 91%의 테트라플루오로메탄의 제거효율을 보였다.

- [103]

- [104] 실험예 2. 장기 평가

- [105] 실시예 1~3 및 비교예 1~2에서 제조된 각 촉매의 시간에 따른 과불화 화합물(CF₄)의 제거율을 비교하기 위하여 하기 실험을 수행하였다.

- [106] 상기 실험예 1에서 반응온도를 700도로 고정하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 수행하였으며 시간이 지남에 따른 테트라플루오로메탄 화합물의 제거율을 측정하였다. 그 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[107] [표2]

	제거율(%)	
시간	초기 효율	400(h)
실시예 1	93	88
실시예 2	95	88
실시예 3	100	95
비교예 1	91	80
비교예 2	98	83

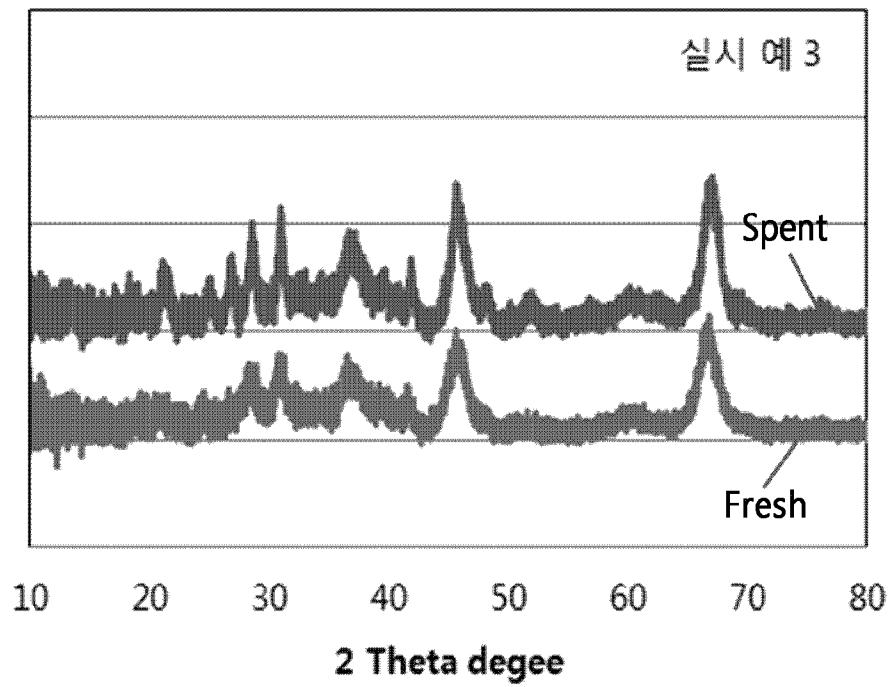
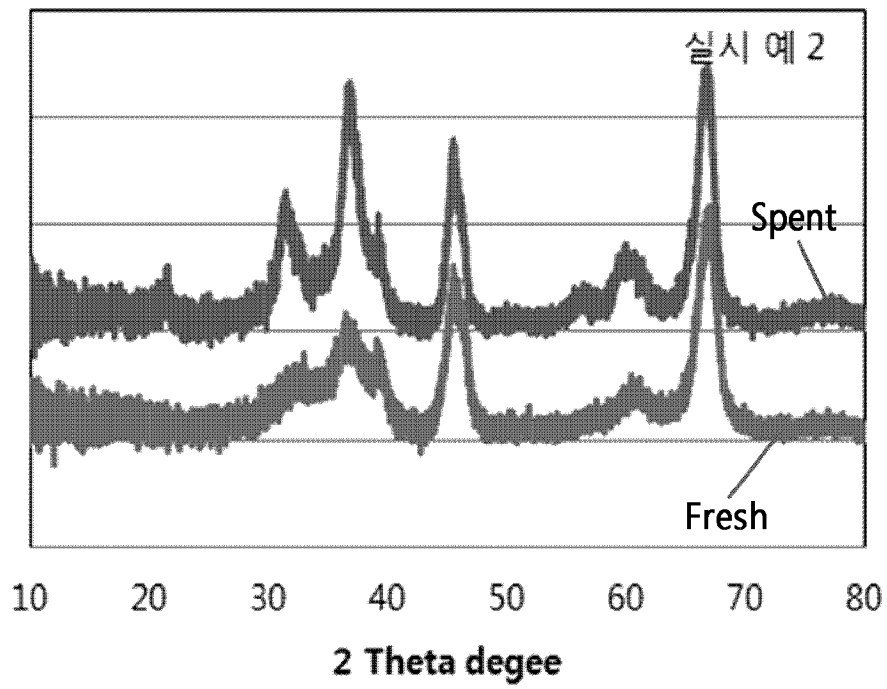
[108] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 3의 산화촉매의 과불화합물의 제거율은 97.0-95%로 나타났고, 17일간 지속한 후에도 95%이상 전환율로 유지되는 것으로 확인되었다.

청구범위

- [청구항 1] 트리하이드록사이드(aluminum trihydroxide), 보에마이트(boehmite) 및 의보에마이트(pseudo-boehmite)로 구성된 군에서 선택된 원료와, 지르코니아(ZrO_2) 또는 지르코니아 졸을 물 함유 용매에서 혼합, 건조 및 소성하여 제조한, Al : Zr (질량) = 100 : 0.01 ~ 50인 알루미늄 및 지르코니아 혼합 촉매 지지체를 포함하는 과불화 화합물 분해용 촉매.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 알루미늄 및 지르코니아 혼합 촉매 지지체에 활성금속으로 아연(Zn)이 촉매지지체 100 중량부 대비 0.01 ~ 20 중량부로 담지된 것이 특징인 과불화 화합물 분해용 촉매.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 알루미늄 및 지르코니아 혼합 촉매 지지체에, gallium, Cerium, Phosphorus, Ruthenium, 및 cobalt로 구성된 군에서 하나 이상 선택된 활성금속이 촉매지지체 100 중량부 대비 0.01 ~ 20 중량부로 담지된 것이 특징인 과불화 화합물 분해용 촉매.
- [청구항 4] 제2항 또는 제3항에 있어서, 활성금속은 습윤 함침법(wet-incipient method)으로 알루미늄 및 지르코니아 혼합 촉매 지지체에 담지된 것이 특징인 과불화 화합물 분해용 촉매.
- [청구항 5] 지르코니아 또는 지르코니아 졸을 녹인 수용액을, 트리하이드록사이드(aluminum trihydroxide), 보에마이트(boehmite) 및 의보에마이트(pseudo-boehmite)로 구성된 군에서 선택된 알루미늄 전구체와 혼합하는 단계(단계 1); 및 건조 및 소성하여 Al : Zr (질량) = 100 : 0.01 ~ 50인 Zr-알루미늄 산화물을 제조하는 단계(단계 2)를 포함하는, 제1항에 기재된 과불화 화합물 분해용 촉매의 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 아연(Zn) 함유 수용액으로 Zr-알루미늄 산화물 지지체를 습윤함침하고 건조 및 소성하는 단계(단계 3)를 더 포함하는 것이 특징인, 과불화 화합물 분해용 촉매의 제조방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서, zinc, gallium, Cerium, Phosphorus, Ruthenium, 및 cobalt로 구성된 군에서 하나 이상 선택된 활성금속을 촉매 지지체 100중량부 대비 활성금속을 0.01 ~ 20중량부로 함유하는 수용액으로 Zr-알루미늄 산화물 지지체를 습윤함침하고 건조 및 소성하는 단계(단계 3)를 더 포함하는 것이 특징인, 과불화 화합물 분해용 촉매의 제조방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 활성금속 함유 수용액 중 활성금속 전구체는 인의 경우 디암모늄하이드로포스페이트($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), 암모늄디하이드로포스페이트($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), 인산(H_3PO_4) 또는 이의 혼합물이고, 인 이외의 활성 금속의 전구체는 해당 금속의 아세틸아세테이트, 염화물, 클로로오드화물, 나이트로실나이트레이트, 산화물, 또는 이의 혼합물인

- 것이 특징인 과불화 화합물 분해용 촉매의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 과불화 화합물 분해용 촉매를 사용하여, 과불화 화합물 함유 가스에서 과불화 화합물을 분해하는 단계를 포함하는 것이 특징인 과불화 화합물 처리 방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 과불화 화합물 함유 가스는 할로젠 산성가스를 함유하는 것이 특징인 과불화 화합물 처리 방법.
- [청구항 11] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 과불화 화합물 분해용 촉매를 사용하여, 과불화 화합물 함유 가스에서 과불화 화합물을 분해하는 단계를 포함하는 것이 특징인 반도체 제조공정 또는 디스플레이 제조공정.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 과불화 화합물 함유 가스는 반도체 제조공정 또는 디스플레이 제조공정에서 배출되는 유해 폐가스인 것이 특징인 반도체 제조공정 또는 디스플레이 제조공정.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/002169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/08(2006.01)i, B01J 23/10(2006.01)i, B01J 27/14(2006.01)i, B01J 27/24(2006.01)i, B01J 23/46(2006.01)i, B01J 23/75(2006.01)i, B01J 32/00(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01D 53/86(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 23/08; B01J 23/46; B01D 53/86; B01J 23/06; B01J 23/80; B01J 23/00; B01J 23/24; A62D 3/00; B01J 21/04; B01J 23/10; B01J 27/14; B01J 27/24; B01J 23/75; B01J 32/00; B01J 37/00; B01J 37/02

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: perfluoro compound, catalyst, alumina, zirconia, boehmite, zirconia sol, wet immersion, sintering, zinc, cobalt, ammonium phosphate, LCD, semiconductor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2569421 B2 (KYUSHU UNIV.) 08 January 1997 See paragraphs [0008], [0009], [0016], [0022], [0024], [0025], [0033]; table 1; and claims 1, 3, 4, 6.	1-5,9,10
Y		6-8,11,12
Y	KR 10-2013-0051191 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY et al.) 20 May 2013 See paragraphs [0010], [0018], [0032], [0034]-[0036]; example 1; and claims 1-10.	6-8,11,12
X	US 2003-0125203 A1 (ROSSIN, Joseph Anthony) 03 July 2003 See paragraphs [0029], [0030], [0044]-[0046], [0048]-[0050], [0057]-[0059].	1,3-5,7,9-12
A		2,6,8
A	KR 10-0939307 B1 (EBARA CORPORATION) 28 January 2010 See paragraph [0009]; example 1; and claim 1.	1-12
A	JP 2011-045832 A (HITACHI LTD.) 10 March 2011 See example 1; and claims 1-6.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 MAY 2017 (15.05.2017)

Date of mailing of the international search report

15 MAY 2017 (15.05.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/002169

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2569421 B2	08/01/1997	JP 07-080303 A	28/03/1995
KR 10-2013-0051191 A	20/05/2013	KR 10-1325211 B1	04/11/2013
		US 2014-0329667 A1	06/11/2014
		US 9321039 B2	26/04/2016
		WO 2013-069880 A1	16/05/2013
		WO 2013-069880 A8	15/05/2014
US 2003-0125203 A1	03/07/2003	US 2002-0150527 A1	17/10/2002
		US 6069291 A	30/05/2000
		US 6426443 B1	30/07/2002
		US 6509511 B1	21/01/2003
		US 6676913 B2	13/01/2004
KR 10-0939307 B1	28/01/2010	EP 1434644 A1	07/07/2004
		EP 1434644 B1	09/08/2006
		EP 1609520 A1	28/12/2005
		JP 2003-117350 A	22/04/2003
		JP 4065672 B2	26/03/2008
		TW 200539933 A	16/12/2005
		TW 1306776 B	01/03/2009
		US 2004-0191147 A1	30/09/2004
		US 7556787 B2	07/07/2009
JP 2011-045832 A	10/03/2011	WO 03-033116 A1	24/04/2003
		NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 23/08(2006.01)i, B01J 23/10(2006.01)i, B01J 27/14(2006.01)i, B01J 27/24(2006.01)i, B01J 23/46(2006.01)i, B01J 23/75(2006.01)i, B01J 32/00(2006.01)i, B01J 37/00(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01D 53/86(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 23/08; B01J 23/46; B01D 53/86; B01J 23/06; B01J 23/80; B01J 23/00; B01J 23/24; A62D 3/00; B01J 21/04; B01J 23/10; B01J 27/14; B01J 27/24; B01J 23/75; B01J 32/00; B01J 37/00; B01J 37/02

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: 과불화 화합물, 촉매, 알루미늄, 지르코니아, 보에마이트, 지르코니아 졸, 습윤침지, 소성, 아연, 코발트, 인산암모늄, LCD, 반도체

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2569421 B2 (KYUSHU UNIV.) 1997.01.08 단락 [0008], [0009], [0016], [0022], [0024], [0025], [0033]; 표 1; 및 청구항 1, 3, 4, 6 참조.	1-5, 9, 10
Y		6-8, 11, 12
Y	KR 10-2013-0051191 A (한국화학연구원 등) 2013.05.20 단락 [0010], [0018], [0032], [0034]-[0036]; 실시예 1; 및 청구항 1-10 참조.	6-8, 11, 12
X	US 2003-0125203 A1 (ROSSIN, JOSEPH ANTHONY) 2003.07.03 단락 [0029], [0030], [0044]-[0046], [0048]-[0050], [0057]-[0059] 참조.	1, 3-5, 7, 9-12
A		2, 6, 8
A	KR 10-0939307 B1 (가부시기가이샤 에바라 세이사꾸쇼) 2010.01.28 단락 [0009]; 실시예 1; 및 청구항 1 참조.	1-12
A	JP 2011-045832 A (HITACHI LTD.) 2011.03.10 실시예 1; 및 청구항 1-6 참조.	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 05월 15일 (15.05.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 05월 15일 (15.05.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



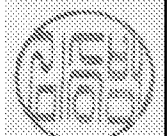
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김승범

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2569421 B2	1997/01/08	JP 07-080303 A	1995/03/28
KR 10-2013-0051191 A	2013/05/20	KR 10-1325211 B1	2013/11/04
		US 2014-0329667 A1	2014/11/06
		US 9321039 B2	2016/04/26
		WO 2013-069880 A1	2013/05/16
		WO 2013-069880 A8	2014/05/15
US 2003-0125203 A1	2003/07/03	US 2002-0150527 A1	2002/10/17
		US 6069291 A	2000/05/30
		US 6426443 B1	2002/07/30
		US 6509511 B1	2003/01/21
		US 6676913 B2	2004/01/13
KR 10-0939307 B1	2010/01/28	EP 1434644 A1	2004/07/07
		EP 1434644 B1	2006/08/09
		EP 1609520 A1	2005/12/28
		JP 2003-117350 A	2003/04/22
		JP 4065672 B2	2008/03/26
		TW 200539933 A	2005/12/16
		TW I306776 B	2009/03/01
		US 2004-0191147 A1	2004/09/30
		US 7556787 B2	2009/07/07
		WO 03-033116 A1	2003/04/24
JP 2011-045832 A	2011/03/10	없음	