

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 2월 14일 (14.02.2019)

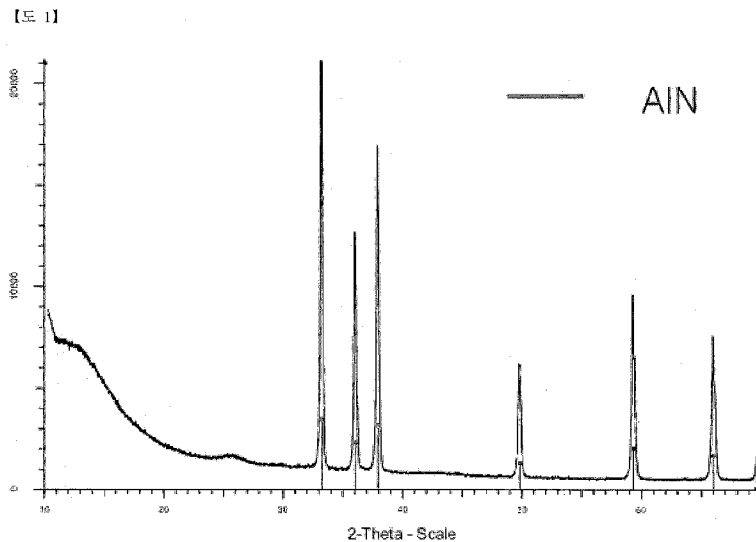


(10) 국제공개번호
WO 2019/031697 A1

- (51) 국제특허분류: C01B 21/072 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/006485
- (22) 국제출원일: 2018년 6월 7일 (07.06.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0102525 2017년 8월 11일 (11.08.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정한나 (JEONG, Han Nah); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김동환 (KIM, Donghwan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 전신희 (JUN, Shin Hee); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미 특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, 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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING SPHERICAL ALUMINUM NITRIDE POWDER

(54) 발명의 명칭: 구형의 질화알루미늄 분말을 제조하기 위한 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a spherical aluminum nitride powder, comprising the steps of: (i) preparing a mixture solution by mixing an Al precursor and a flux in the presence of a solvent; (ii) spray-drying the mixture solution prepared in step (i); (iii) mixing the dry powder, which has been spray-dried, with a carbon-based material; (iv) heat treating the mixture of step (iii) in a nitrogen atmosphere; and (v) decarbonizing the heat-treated compound of step (iv) under atmospheric conditions, wherein the flux is: one or more selected from the group consisting of Cu₂O, TiO₂, Bi₂O₃ and CuO; or a mixture of one or more selected from the group consisting of Cu₂O, TiO₂, Bi₂O₃ and CuO, and one or more selected from the group consisting



WO 2019/031697 A1

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.

- (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))

of CaF₂ and Y₂O₃.

(57) 요약서: 본 발명은 구형의 질화알루미늄 분말을 제조하기 위한 방법으로서, (i) A1-전구체, 및 플럭스 (Flux)를 용매 하에서 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 과정; (ii) 상기 과정 (i)에서 제조되는 혼합 용액을 분무건조하는 과정; (iii) 상기 분무건조된 건조분말을 카본계 물질과 혼합하는 과정; (iv) 상기 과정 (iii)의 혼합물을 질소 분위기 하에서 열처리하는 과정; 및 (v) 상기 과정 (iv)의 열처리 화합물을 공기 분위기 하에서 탈탄소 처리하는 과정;을 포함하고, 상기 플럭스는, Cu₂O, TiO₂, Bi₂O₃, 및 CuO로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상; 또는 Cu₂O, TiO₂, Bi₂O₃, 및 CuO로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상과 CaF₂, 및 Y₂O₃로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 혼합물인 구형의 질화알루미늄 분말의 제조방법을 제공한다.

【발명의 명칭】

구형의 질화알루미늄 분말을 제조하기 위한 방법

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

5 본 출원은 2017년 8월 11일자 한국 특허 출원 제10-2017-0102525호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

 본 발명은 구형의 질화알루미늄 분말을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

10 【발명의 배경이 되는 기술】

 질화 알루미늄은 높은 열전도성과 뛰어난 전기 절연성을 가지며, 고열전도성 기판, 방열 부품, 절연 방열용 필러 등으로 이용되고 있다. 최근, 노트북 컴퓨터 및 정보단말 등으로 대표되는 고성능 전자기기에 탑재되는 IC나 CPU 등의 반도체 전자부품은 점점 소형화나 고집적화가 진행되고 있어, 이에
15 따라 방열부재도 소형화가 필수가 되고 있다. 이들에 사용되는 방열부재로서는, 예를 들면 수지나 고무 등의 매트릭스에 고열전도 필러를 충전시킨 방열 시트나 필름형상 스페이서, 실리콘 오일에 고열전도 필러를 충전시켜서 유동성을 갖게 한 방열 그리스, 에폭시 수지에 고열전도 필러를 충전시킨 방열성 접착제 등을 들 수 있다.

20 여기서, 고열전도 필러로서는 질화 알루미늄, 질화 붕소, 알루미늄, 산화 마그네슘, 실리카, 그래파이트, 각종 금속 분말 등이 이용된다.

 그런데, 방열 재료의 열전도율을 향상시키기 위해서는 고열전도성을 갖는 필러를 고충전하는 것이 중요하며, 이 때문에 구상이고, 또한, 수 μm ~수십 μm 의 질화 알루미늄 입자로 이루어지는 질화 알루미늄 분말이
25 요구되고 있다.

 일반적인 질화 알루미늄 분말의 제조 방법으로는 알루미늄과 카본을 질소 분위기에서 소성하는 환원 질화법, 금속 알루미늄과 질소를 직접 반응시키는 직접 질화법, 알킬 알루미늄과 암모니아를 반응시킨 후, 가열하는 기상법 등이 알려져 있다.

30 그런데, 환원 질화법 및 기상법으로 얻어지는 질화 알루미늄 분말은

구상을 갖기 힘들뿐더러, 입경은 서브마이크론 정도에 머문다.

한편, 직접 질화법에서, 입경 제어는 비교적 용이하여 수 μm ~수십 μm 의 질화 알루미늄 입자를 얻을 수 있지만, 분쇄 공정을 필수로 하여, 이 때문에 얻어지는 질화 알루미늄 분말의 입자는 각형이거나 무정형의 형상이며,
5 유동성이 나쁘고, 필터로서 수지에 고충전하는 것이 어렵다.

그래서, 구상이고 원하는 평균 입경을 갖는 질화 알루미늄 분말을 얻는 방법으로서 다양한 검토가 이루어지고 있다.

예를 들면, 특허문헌 1(일본 특허 공개 (평)3-23206호)에서는 알루미늄나 분말과 탄소 분말의 혼합물을 불활성 분위기중에서 소성하여 산화 알루미늄을
10 생성시키는 것에 의해 입자성장(**grain growth**)시키고, 계속해서 질소를 포함하는 비산화성 분위기중에서 소성(질화)하는 것에 의해, 평균 입경 3 μm 이상의 동그란 형상을 갖는 질화 알루미늄 분말을 얻는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 방법으로 얻어진 질화 알루미늄 분말의 형상은 타원형으로
15 진구도(**sphericity**)가 낮고, 소성 분위기의 변환을 수반하기 때문에, 알루미늄나 입자의 성장을 제어하는 것, 즉 얻어지는 질화알루미늄 분말의 입도 분포를 제어하는 것이 어렵다는 문제가 있었다.

또한, 특허문헌 2(일본 특허 공개 (평)2005-162555호)에는 구상의 알루미늄나를 카본의 존재하에 질소 가스 또는 암모니아 가스에 의해 환원 질화시키고, 그 후 표면 산화시킴으로써, 평균 입경이 50 μm 이하, 진구도가 0.8
20 이상인 내수성이 우수한 구상 질화알루미늄 분말을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 상기 제조 방법은 원료가 되는 알루미늄나의 구상을 그대로 최종 제품의 질화알루미늄 분말의 형상으로 하기 때문에, 목적으로 하는 입경과 동등한, 큰 입경의 알루미늄나를 사용하는 것이 필요하다. 이러한 입경이 큰 알루미늄나에 대한 환원 질화에서는 그의 전환율을 향상시키기 위해 장시간의
25 반응이 필요해진다.

한편, 특허문헌 3(일본 특허 공개 (평)5-221618호)에는 산화 알루미늄 분말과 탄소 분말과 히토류 화합물의 혼합 분말을 출발 원료로서, 질소를 포함하는 비산화성 분위기 중에서 소성시켜 질화 알루미늄 분말을 제조하는
30 방법이 개시되어 있다. 이 방법은 알칼리 토류 금속 화합물이나 히토류 화합물이 반응을 촉진시키는 기능을 이용하여, 1500 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 저온에서

질화알루미늄을 생성시키고자 하는 것이다. 그러나, 이 방법으로 얻어지는 질화알루미늄 분말은 구체적으로 입경이 겨우 1 μm 정도로, 수 μm 오더의 비교적 큰 입경인 것은 얻어지고 있지 않다.

또한, 특허문헌 4(일본 특허 공개 (평)2002-179413호)에는 부정형의 질화 알루미늄 분말을 알칼리토류 금속, 희토류 금속 등의 화합물로 이루어지는 플럭스 중에서 소성하여 구상화시킨 후, 플럭스를 용해하여 단리하는 질화 알루미늄 분말의 제조법이 개시되어 있다. 이 방법으로는 유동성과 충전성이 뛰어난 질화 알루미늄 분말을 얻을 수 있지만, 열처리 공정에 있어서 산소 등의 불순물이 혼입되기 쉽다는 문제가 있다.

10 더욱이, 특허문헌 5(일본 특허 공개 (평)11-269302호)에는, 소정의 방법으로 제조된 AlN(Aluminum Nitride) 분말에 성형 보조제를 배합하여, 습식 분쇄하고, 계속하여 분무 건조기를 사용하여 조립하고, 얻어진 조립물(granule)에 BN 분말을 혼합하고, 상기 혼합물을 질소 분위기 하에, 고온에서 소성하여 소결시킴으로써 구형의 질화 알루미늄 분말을 제조하는
15 것이 개시되어 있다. 그러나, 이 방법에서는, 알루미늄의 질화를 위한 소성 외에, 얻어진 입자를 소결하기 위한 소성이 필요하여, 소결온도가 매우 높아 고온에서의 소성을 2회 행해야 하는 등 조립화가 쉽지 않다. 또한, AlN은 수분에 취약하여 물을 용매로 분무건조할 수 없어, 수계 분무건조를 위해서는 별도의 표면 개질이 필요하다.

20 이러한 문제의 해결을 위해, 수계에서 안정한 Al₂O₃, Al(OH)₃, boehmite 등의 전구체를 활용하여 분무 건조하고, 이를 카본과 혼합하여 질소 분위기 하에서 1200°C 내지 1800°C로 열처리하는 방법도 제안되어 있으나, α상의 Al₂O₃를 전구체로 사용할 경우 AlN 전환률이 100%이나, Al(OH)₃ 나 boehmite, 다른 상의 Al₂O₃를 전구체로 사용할 경우 AlN 전환률이 낮으며, 따라서 전구체
25 사용에 제한이 있는 문제가 있다.

따라서, 필러 용도에 최적인 구상의 형상을 갖고, 평균 입경이 수십 μm의 크기인 구형의 질화알루미늄 분말을 효율적으로 제조할 수 있는 제조방법에 대한 필요성이 큰 실정이다.

【발명의 내용】

30 **【해결하고자 하는 과제】**

본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

구체적으로, 본 발명의 목적은, 수계의 분무 건조법을 사용하여 일반적인 분무건조 장비를 사용하면서도 수계에서 안정한 출발 물질로부터 AIN으로의 변환율이 매우 높고, AIN을 합성하는데 비교적 낮은 온도영역에서 가능하며, 필터 용도로서 최적의 구상의 형상을 가지면서도, 평균 입경이 수십 μm 의 크기인 구형의 질화알루미늄 분말을 효율적으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

10 이러한 목적을 달성하기 위한 구형의 질화알루미늄 분말을 제조하기 위한 방법은,

(i) Al-전구체, 및 플럭스(Flux)를 용매 하에서 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 과정;

(ii) 상기 과정(i)에서 제조되는 혼합 용액을 분무건조하는 과정;

15 (iii) 상기 분무건조된 건조분말을 카본계 물질과 혼합하는 과정;

(iv) 상기 과정(iii)의 혼합물을 질소 분위기 하에서 열처리하는 과정; 및

(v) 상기 과정(iv)의 열처리 화합물을 공기 분위기 하에서 탈탄소 처리하는 과정;

을 포함하고,

20 상기 플럭스는,

Cu_2O , TiO_2 , Bi_2O_3 , 및 CuO 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상; 또는 Cu_2O , TiO_2 , Bi_2O_3 , 및 CuO 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상과 CaF_2 , 및 Y_2O_3 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 한다.

즉, 본 발명에 따르면, Al-전구체를 상기와 같은 플럭스와 함께 혼합하여 25 분무 건조하고, 이를 카본계 물질과 혼합하여 열처리하는 경우, Al-전구체와 플럭스의 낮은 공용점으로 인해, 비교적 낮은 온도영역에서 AIN 합성이 가능할 뿐 아니라, 전환율이 99.5% 이상으로 매우 높은 전환율을 가지는 바, 필터 용도로서 최적의 구상의 형상을 가지면서도, 평균 입경이 수십 μm 의 크기인 구형의 질화알루미늄 분말을 효율적으로 수득할 수 있는 효과가 있다.

30 이때, 상기 Al-전구체는, $\text{Al}(\text{OH})_3$, boehmite($\text{AlO}(\text{OH})$), 및 Al_2O_3 로

이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 이와 같은 전구체들은 수분 안정성이 높아, 이후 설명하는 바와 같이 분무 건조시 전처리가 불필요하여, 공정 단계를 줄일 수 있는 바, 공정 효율면에서 바람직하다.

5 상기 Al_2O_3 는 α , γ , θ , δ , η , κ , χ 등의 결정 구조를 가지는 것을 포함하여 한정되지 아니한다.

10 이러한 Al-전구체는 평균 입경(D50)이 환원 질화를 위해 5 마이크로미터 이하, 상세하게는 0.1 마이크로미터 내지 2 마이크로미터일 수 있다. 만일 상기 범위를 벗어나, 너무 큰 경우에는 입자 내부까지 환원 질화 반응이 진행되기 어렵고, 내부에 알루미나가 잔존되는 경우가 있다. 또한,

15 액상(液相)을 통한 물질 이동의 비율이 감소하기 때문에, 얻어지는 질화 알루미늄 입자의 진구도가 저하된다. 한편, 상기 평균 입경이 너무 작으면 저온, 단시간에 환원 질화 반응이 완결되는 경향이 있으며, 입자성장, 물질 이동이 어렵고, 대입경의 질화알루미늄 분말을 얻는 것이 어렵게 될 수 있다.

20 상기 플럭스는, Al-전구체와의 낮은 공용점(섭씨 1200도 내지 1800도)으로 공용 액상이 형성될 수 있는 것이 바람직하므로, 상기와 같은 플럭스를 사용할 수 있다. 다만, CaF_2 , 또는 Y_2O_3 를 단독으로 사용할 경우, 합성 전환율이 떨어지는 바, 상기와 같이, Cu_2O , TiO_2 , Bi_2O_3 , 및 CuO 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 플럭스를 사용하거나, 상기 물질들과, CaF_2 , 및 Y_2O_3 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 혼합물이 사용될 수 있고, 더욱

25 상세하게는, Cu_2O 와 그 밖의 물질 중 1종이 함께 사용될 수 있다.

 이때, 상기 플럭스는 입상이며, 입경이 한정되지 아니하나, 평균 입경이 0.01 내지 50 마이크로미터일 수 있고, BET 비표면적 또한 특별히 한정되지 아니하나, 0.01 내지 $500\text{ m}^2/\text{g}$, 상세하게는 0.1 내지 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.

30 이러한 상기 Al-전구체와 플럭스는 용매 하에서 혼합될 수 있는데, 이때 상기 용매는 극성 용매일 수 있으며, 상세하게는 물일 수 있다.

 상기 용매가 톨루엔과 같은 비극성 용매의 경우, 방폭 설비 등의 특수한 설비가 되어 있는 분무 건조 장비에서만 사용가능 하므로, 생산 및 비용 효율면에서 바람직하지 않다.

30 반면에, 본원발명은 물을 용매로 사용하므로, 일반적인 분무 건조 장비에서도 쉽게 사용할 수 있어 매우 효율적이다.

상기 용매 하에서 혼합은, 각 원료가 균일하게 혼합될 수 있는 방법이라면 한정되지 아니하나, 일반적으로 고상의 물질을 혼합할 때 사용할 수 있는 것으로, 예를 들어, 블렌더, 믹서, 또는 불밀에 의해 행해질 수 있다.

이때, AI-전구체와 플릭스의 혼합량은 상기 AI-전구체 중량을 100%로 할 때, AI-전구체 중량을 기준으로, 플릭스가 0.1 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.

상기 범위를 벗어나, 플릭스의 함량이 상기 범위를 벗어나 너무 적은 경우에는, 열처리 중 충분한 양의 공융 액상이 형성되지 않아, 결과적인 질화알루미늄 상으로의 전환율이 감소하며, 소망하는 정도의 입경을 가지는 분말들이 얻어지지 않는 문제가 있고, 반대로 플릭스의 함량이 너무 많으면, 플릭스가 불순물로서 잔존할 수 있어, 열전도도 저하의 원인이 될 수 있다.

한편, 상기 AI-전구체와 플릭스의 혼합 용액에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 필요에 따라, 바인더, 분산제, 또는 바인더 및 분산제를 추가로 포함할 수 있으나, 필수적인 것은 아니다.

상기 바인더는, 분무 건조시 입자의 형상 유지를 용이하게 하기 위해 사용될 수 있으며, 혼합 용액 전체 중량을 기준으로, 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 사용되는 바인더로는, 예를 들어, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐 알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체, 고분자 고검화 폴리비닐 알코올 등일 수 있다.

상기 분산제는, AI-전구체 및 플릭스가 용매 하에서 균일하게 혼합되는 것을 보다 용이하게 하기 위해 사용될 수 있으며, 혼합 용액 전체 중량을 기준으로, 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 상기 분산제는, 예를 들어, 양이온성 계면 활성제, 음이온성 계면 활성제, 비이온성 계면 활성제, 또는 고분자 물질 등일 수 있다.

이러한 혼합 용액은 구형의 건조분말로 제조하기 위해 다양한 방법을 수행할 수 있으나, 건조분말 입경의 조절 용이성, 및 경제성의 관점에서 분무건조법에 의해 수행될 수 있다. 이때, 건조분말의 입경이나 비표면적 등은

혼합 용액의 고형분 농도를 조절하거나, 분무 건조의 조건을 조절함으로써 조절될 수 있다.

상기 분무건조의 방식으로는 노즐식, 디스크식 등이 가능하며, 분무건조의 조건은 사용되는 건조기의 크기, 종류, 혼합용액의 농도, 점도 등에 따라 적절히 선택될 수 있다.

이와 같이 형성된 건조분말은 이후 행해지는 열처리에서 환원되기 위해, 환원제로서 카본계 물질과 혼합되는데, 이때, 상기 카본계 물질은 카본 블랙, 흑연 분말 등을 사용할 수 있고, 상세하게는 카본 블랙일 수 있다. 카본 블랙의 예로서는, 퍼니스 블랙, 채널 블랙, 케첸 블랙, 및 아세틸렌 블랙 등이 있다.

상기 카본계 물질의 BET 비표면적은 0.01 내지 500 m²/g일 수 있다.

이러한 카본계 물질은 Al-전구체 중량을 기준으로, 30 내지 70 중량%로 포함될 수 있고, 상세하게는 40 내지 60 중량%로 포함될 수 있다.

상기 범위를 벗어나, 카본계 물질이 너무 적게 포함되는 경우에는, 충분한 환원이 일어날 수 없어, 소망하는 정도의 질화알루미늄을 수득할 수 없고, 즉, 전환율이 저하되고, 너무 많이 포함되는 경우에는 제조 비용이 상승하여 효율적이지 못하다.

상기 카본계 물질과의 혼합은 환원제로서의 역할 이외에도 건조분말과의 혼합으로 건조 분말들을 서로 분리시켜, 열처리 이후에도 분말들끼리 서로 결합하지 않게 하는 효과도 발휘할 수 있다.

카본계 물질과 건조분말의 혼합 역시, 교반기, 블렌더, 믹서, 볼 밀 등에 의해 구형의 건조분말이 유지되는 조건 하에서 양자를 건식 혼합하여 행해질 수 있다.

한편, 이와 같이 건조분말과 카본계 물질의 혼합물은 질소 분위기 하에서 열처리됨으로써, 환원 질화된다.

이때, 반응 용기 내의 질소 분위기는, 원료로서 사용되는 건조분말의 질화 반응이 충분히 진행할 만큼의 양의 질소 가스를, 연속적 또는 간헐적으로 공급함으로써 형성될 수 있다.

또한, 상기 열처리는 예를 들어, 본래의 질화알루미늄의 소성온도보다 낮은 온도인 예를 들어, 섭씨 1200 내지 1900도, 상세하게는 섭씨 1300 내지

1900도의 온도에서, 1 내지 10시간동안 수행될 수 있다. 이 소성 온도는, 상기 온도 범위보다도 낮은 경우에는, 질화 반응이 충분히 진행되지 않아, 목적으로 하는 질화 알루미늄 분말이 얻어지지 않는 경우가 있다.

상기 열처리 온도가 상기 범위를 벗어나, 너무 높을 경우에는, 질화 반응은 충분히 진행되지만, 종종 열전도율이 낮은 산질화물(AION)이 생성되기 쉽고, 또한, 입자의 응집이 일어나기 쉬워져, 목적으로 하는 입경의 질화알루미늄 분말을 얻기가 곤란해질 우려가 있다. 또한, 열처리 온도가 너무 낮은 경우에는 질화알루미늄으로의 전환율이 낮아 얻어지는 분말 자체의 열전도율이 낮아질 수 있다.

또한, 열처리 시간이 1시간 미만이면 질화 반응이 완결되지 않을 수 있고, 열처리 시간이 10시간을 초과하여 너무 길면, 형성되는 질화알루미늄 분말끼리 응집될 수 있어 바람직하지 않다.

본 발명에 있어서는, 상기의 열처리 후 얻어지는 질화알루미늄 분말에 존재하는 잉여의 카본계 물질을 제거하기 위해서 탈탄소 처리를 수행할 수 있다.

이러한 탈탄소 처리는 카본을 산화시켜 제거하는 것이며, 산화성 가스를 이용하여 행해지므로, 상세하게는 공기 분위기 하에서 행해질 수 있고, 이때, 탈탄소 처리는, 섭씨 600 내지 800도에서 1 내지 3시간 동안 행해질 수 있다.

상기 탈탄소 처리 온도가 너무 높거나, 긴 시간 행해지면 질화알루미늄 분말의 표면이 지나치게 산화되어 열전도율이 하락하는 등 적절하지 않으며, 너무 낮거나, 짧은 시간 행해지는 경우에는 잉여 카본계 물질이 완전하게 제거되지 못하고, 불순물로 잔존해지는 바, 바람직하지 않다.

이와 같은 방법으로 제조하는 경우, Al-전구체에서 질화알루미늄 분말로의 전환율이 90% 이상, 상세하게는 99% 이상, 더욱 상세하게는 99.5% 이상일 수 있다.

제조된 질화알루미늄 분말은, 평균 입경이 5 마이크로미터 내지 200 마이크로미터일 수 있고, 상세하게는 10 마이크로미터 내지 100 마이크로미터일 수 있으며, 더욱 상세하게는 10 내지 70 마이크로미터일 수 있다.

상기 범위를 벗어나는 경우에는 필터로서 사용되기에 적합하지 않으므로,

상기 범위를 만족하는 것이 바람직하고, 상기 범위 내에서 필요에 따라 크기를 적절히 조절하여 사용할 수 있다.

또한, 본 발명에 따라 제조되는 상기 질화알루미늄 분말의 구형화도는 0.98 이상으로 매우 높고, 수지와 혼합에서의 열전도도 역시 2.7W/m·K로

5 높은 열전도도를 가질 수 있다.

【발명의 효과】

이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법은, 수계에서 안정한 Al-전구체를 플릭스와 함께 혼합하여 수계 분무건조하여 건조분말을 제조하고, 이를 카본계 물질과 혼합하여 열처리함으로써, 구형화 조립을 위해
10 분무건조법을 사용할 때, 물을 용매로 사용하여 효율적이면서도, 99.5% 이상의 높은 AIN 전환률을 나타내는 바, 필터 용도에 최적인 구상의 형상을 갖고, 평균 입경이 수십 μm의 크기인 구형의 질화알루미늄 분말을 효율적으로 제조할 수 있는 효과가 있다.

【도면의 간단한 설명】

15 도 1은 실시예 1에 따라 제조된 질화알루미늄 분말(AIN powder)의 XRD 그래프이다;

도 2는 실시예 1에 따라 제조된 질화알루미늄 분말의 SEM 사진이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하에서는, 본 발명에 따른 실시예를 참조하여 설명하지만, 이는 본 발명의 더욱 용이한 이해를 위한 것으로, 본 발명의 범주가 그것에 의해
20 한정되는 것은 아니다.

본 발명에 있어서, 비표면적은 BET 일점법으로 측정하였고, 평균 입경은 시료를 에탄올 중에 분산시켜, 레이저 회절 입자도 분포 장치(Horiba LA-960)로
25 평균 입경(D50)을 측정했다.

AIN 변환율은 Reitveld refinement 법으로 계산하였다.

본 발명에 따른 구형화도는 SEM 사진에서의 임의의 한 입자의 가장 긴 직경 대 가장 짧은 직경의 비율로 계산하였다.

열전도도는 실리콘 고무와 각 경우의 AIN을 혼합하여 100x60x3으로

성형 후, 섭씨 150도에서 1시간 열처리한 후 측정하였다.

<실시예 1>

10g의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (평균 입경: $1\mu\text{m}$)와 0.3g의 Cu_2O (평균 입경: $1\mu\text{m}$)을
 5 지르코니아 볼을 이용하여 물을 용매로 24시간 혼합하였다. 이후, 볼을
 분리하고 inlet 230°C , outlet 60°C 의 조건으로 분무건조하여 건조분말을 얻었다.
 얻어진 건조분말과 카본 블랙(비표면적: $70\text{m}^2/\text{g}$) 4g을 막자 사발로 혼합하고,
 혼합물을 N_2 분위기 하에서 1600°C 로 3시간동안 열처리하였다. 이후 열처리된
 10 질화알루미늄 열처리 화합물을 공기 분위기 하에서 700°C 로 2시간 동안 탈탄소
 처리하여, 구형의 질화알루미늄 분말을 얻었다.

이와 같이 얻어진 질화알루미늄 분말의 XRD 그래프를 도 1에 도시하고,
 SEM 사진을 도 2에 도시하였다.

도 1 및 도 2를 참조하면, 순도의 AlN을 얻었을 뿐 아니라, 그 형상
 또한 구형으로서, 평균 입경이 약 $20\mu\text{m}$ 정도임을 확인할 수 있다.

15

<실시예 2>

실시예 1에서 10g의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (평균 입경: $1\mu\text{m}$)와 0.3g의 Cu_2O (평균 입경:
 $1\mu\text{m}$)와 함께, 0.2g의 TiO_2 (평균 입경: $1\mu\text{m}$)를 더 첨가하여 혼합한 것을
 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 구형의 질화알루미늄 분말을 얻었다.

20

<실시예 3>

실시예 1에서 0.3g의 Cu_2O (평균 입경: $1\mu\text{m}$) 대신 0.3g의 TiO_2 (평균 입경:
 $1\mu\text{m}$)와 0.2g의 Bi_2O_3 (평균 입경: $1\mu\text{m}$)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과
 동일한 방법으로, 구형의 질화알루미늄 분말을 얻었다.

25

<실시예 4>

실시예 1에서 10g의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (평균 입경: $1\mu\text{m}$) 대신, 10g의 Boehmite(평균
 입경: $1\mu\text{m}$)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 구형의
 질화알루미늄 분말을 얻었다.

30

<실시예 5>

실시예 1에서 10g의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (평균 입경: $1\mu\text{m}$) 대신, 10g의 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (평균 입경: $1\mu\text{m}$)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 구형의 질화알루미늄 분말을 얻었다.

5

<비교예 1>

실시예 1에서 10g의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (평균 입경: $1\mu\text{m}$) 대신, 10g의 Boehmite(평균 입경: $1\mu\text{m}$)를 사용하고, 0.3g의 Cu_2O 를 사용하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로, 구형의 질화알루미늄 분말을 얻었다.

10

<비교예 2>

실시예 1에서 10g의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (평균 입경: $1\mu\text{m}$) 대신, 10g의 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (평균 입경: $1\mu\text{m}$)를 사용하고, 0.3g의 Cu_2O 를 사용하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로, 구형의 질화알루미늄 분말을 얻었다.

15

<비교예 3>

실시예 1에서 0.3g의 Cu_2O (평균 입경: $1\mu\text{m}$) 대신 0.3g의 Y_2O_3 (평균 입경: $1\mu\text{m}$)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 구형의 질화알루미늄 분말을 얻었다.

20

<비교예 4>

10g의 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (평균 입경: $1\mu\text{m}$)와 4g의 카본 블랙(비표면적: $70\text{m}^2/\text{g}$), 0.3g의 Y_2O_3 (평균 입경: $1\mu\text{m}$)를 혼합하였다. 상기 혼합 분말을 N_2 분위기 하에서 1700°C 로 10시간동안 열처리하였다. 이후 열처리된 질화알루미늄 열처리 화합물을 공기 분위기 하에서 700°C 로 10시간 동안 탈탄소 처리하여, 질화알루미늄 분말을 얻었다.

25

<비교예 5>

비교예 4에서 0.3g의 Y_2O_3 (평균 입경: $1\mu\text{m}$) 대신, 0.3g의 Cu_2O (평균 입경: $1\mu\text{m}$)를 사용한 것을 제외하고, 비교예 4과 동일한 방법으로, 질화알루미늄

30

분말을 얻었다.

<실험예>

실시예 1 내지 5, 비교예 1 내지 5에서 제조된 질화알루미늄 분말의 AIN 변환율, 구형화도, 및 열전도도를 측정하여 하기 표 1에 도시하였다.

【표 1】

	AIN 변환율(%)	구형화도	열전도도 (W/m·K)
실시예1	100	0.99	2.8
실시예2	100	0.98	2.9
실시예3	100	0.99	2.8
실시예4	100	0.98	2.7
실시예5	100	0.99	2.8
비교예1	52	0.98	1.4
비교예2	78	0.97	2.7
비교예3	86	0.98	1.8
비교예4	82	0.99	-
비교예5	100	0.98	-

상기 표 1을 참조하면, 실시예 1 내지 5와 같이 본원발명에 따라 제조되는 경우, 높은 구형화도와 열전도도를 가지면서도, AIN 변환율이 매우 높은 반면에, 비교예 1 내지 4는, AIN 변환율이 매우 저하됨을 확인할 수 있다, 한편, 비교예 4 및 5는 탈탄소 과정에서 AIN 내부에 있던 카본 블랙이 제거되면서 구상의 입형을 유지하지 못하여 열전도도를 측정할 수가 없었다.

【청구범위】

【청구항 1】

구형의 질화알루미늄 분말을 제조하기 위한 방법으로서,

- (i) Al-전구체, 및 플럭스(Flux)를 용매 하에서 혼합하여 혼합 용액을
5 제조하는 과정;
- (ii) 상기 과정(i)에서 제조되는 혼합 용액을 분무건조하는 과정;
- (iii) 상기 분무건조된 건조분말을 카본계 물질과 혼합하는 과정;
- (iv) 상기 과정(iii)의 혼합물을 질소 분위기 하에서 열처리하는 과정; 및
- (v) 상기 과정(iv)의 열처리 화합물을 공기 분위기 하에서 탈탄소
10 처리하는 과정;
- 을 포함하고,
상기 플럭스는,
Cu₂O, TiO₂, Bi₂O₃, 및 CuO로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상; 또는
Cu₂O, TiO₂, Bi₂O₃, 및 CuO로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상과 CaF₂, 및
15 Y₂O₃로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 혼합물인 구형의 질화알루미늄
분말의 제조방법.

【청구항 2】

- 제 1 항에 있어서, Al-전구체는,
20 Al(OH)₃, boehmite(AlO(OH)), 및 Al₂O₃로 이루어진 군에서 선택되는 1종
이상인 구형의 질화알루미늄 분말의 제조방법.

【청구항 3】

- 제 1 항에 있어서,
25 상기 용매는 물인 구형의 질화알루미늄 분말의 제조방법.

【청구항 4】

- 제 1 항에 있어서, 상기 혼합 용액은,
바인더, 분산제, 또는 바인더 및 분산제를 추가로 포함하는 구형의
30 질화알루미늄 분말의 제조방법.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 플럭스의 함량은,
Al-전구체 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%로 포함되는 구형의
5 질화알루미늄 분말의 제조방법.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,
상기 카본계 물질은, 카본 블랙인 구형의 질화알루미늄 분말의 제조방법.
10

【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 상기 카본계 물질은,
Al-전구체 중량을 기준으로 30 내지 70 중량%로 혼합되는 구형의
질화알루미늄 분말의 제조방법.
15

【청구항 8】

제 1 항에 있어서, 상기 과정(iv)의 열처리는,
섭씨 1200도 내지 1900도에서 1 내지 10시간동안 수행되는 구형의
질화알루미늄 분말의 제조방법.
20

【청구항 9】

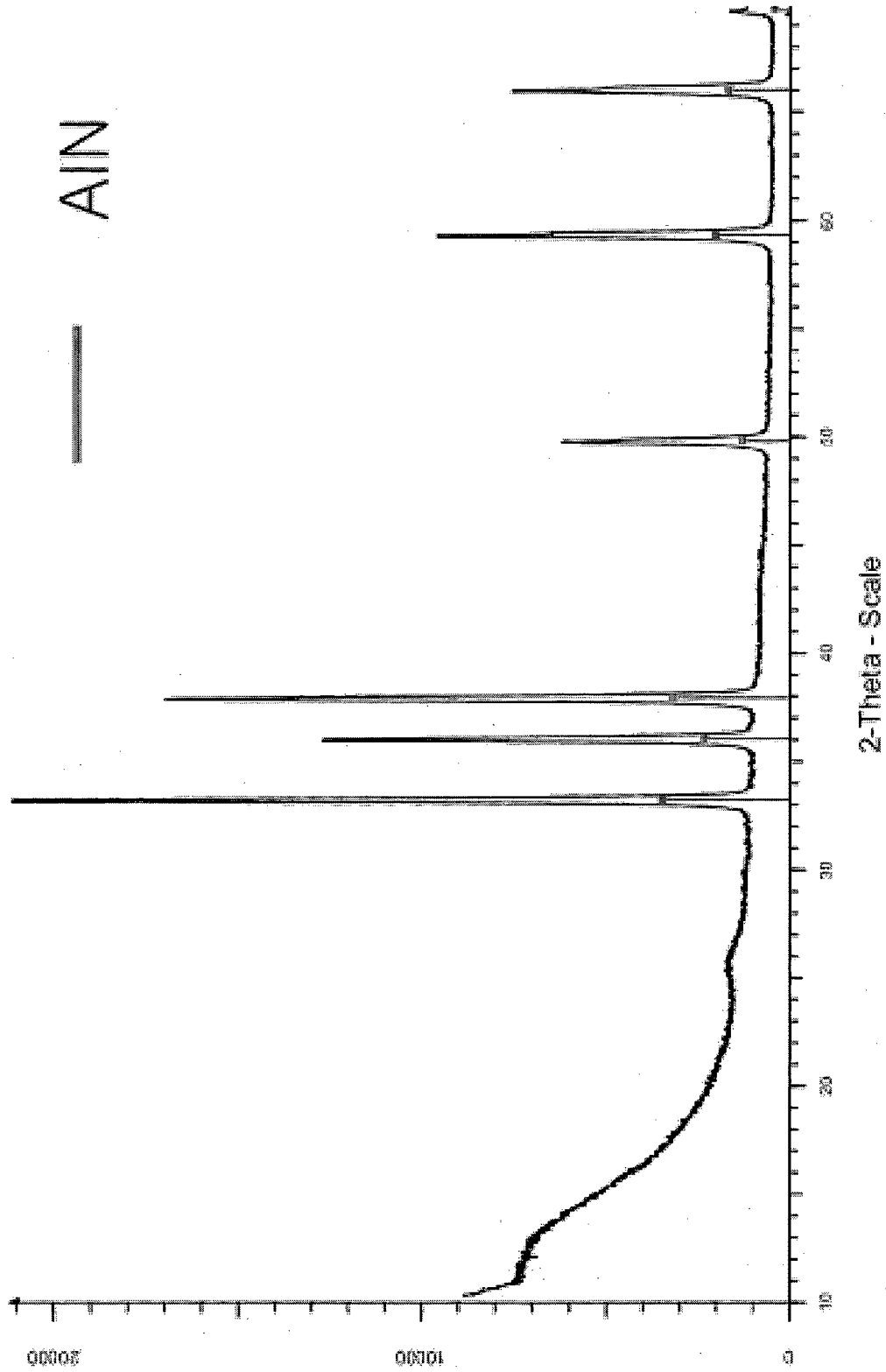
제 1 항에 있어서, 상기 과정(v)의 탈탄소 처리는,
섭씨 600도 내지 800도에서 1 내지 3시간동안 수행되는 구형의
질화알루미늄 분말의 제조방법.
25

【청구항 10】

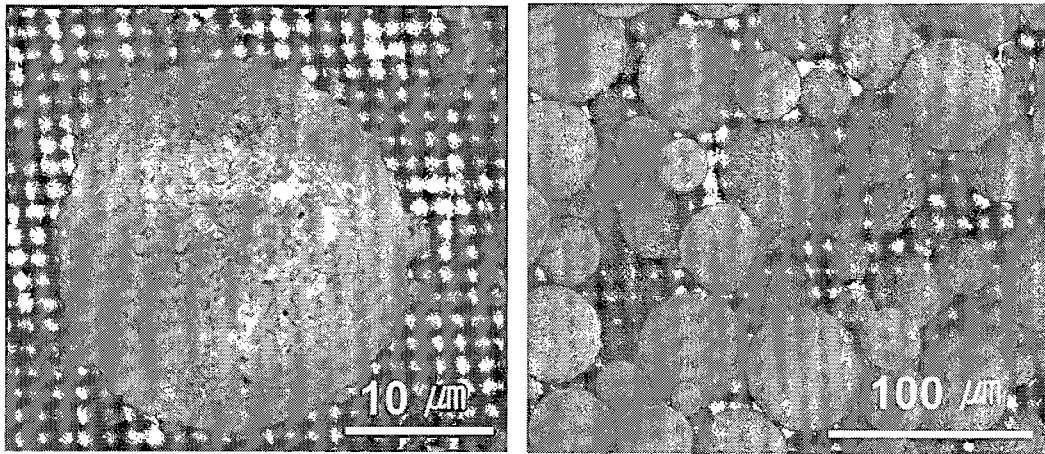
제 1 항에 있어서, 상기 질화알루미늄 분말은,
5 마이크로미터 내지 200 마이크로미터의 평균 입경(D50)을 가지는
구형의 질화알루미늄 분말의 제조방법.
30

【도면】

【도 1】



【도 2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/006485

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 21/072(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 21/072; B22F 9/18; C04B 35/581; C23C 8/60

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: aluminum nitride, spherical, flux, eutectic, reduction nitrification, spray drying, Cu₂O, TiO₂, Bi₂O₃, CuO, decarbonization, carbon black, AlN conversion rate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1545776 B1 (TOKUYAMA CORPORATION) 19 August 2015 See claim 5; and paragraphs [0036]-[0038], [0046], [0049], [0058], [0059], [0061], [0067], [0069], [0070], [0122]-[0131].	1-10
A	JP 3290686 B2 (YONEYA, Katsutoshi et al.) 10 June 2002 See claims 1-4; and paragraphs [0011], [0012], [0016], [0019], [0020], [0022], [0032], [0033].	1-10
A	KR 10-2013-0102042 A (TOKUYAMA CORPORATION) 16 September 2013 See claim 2; and paragraphs [0049]-[0052], [0056]-[0061], [0106]-[0109].	1-10
A	JP 2012-121742 A (TOKUYAMA CORP.) 28 June 2012 See claim 1; and paragraphs [0070]-[0072].	1-10
A	WANG, Qi et al., "Hydrolysis Control of AlN Powders for the Aqueous Processing of Spherical AlN Granules", Journal of the American Ceramic Society, 2013, vol. 96, no. 5, pages 1383-1389 See the entire document.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search

10 OCTOBER 2018 (10.10.2018)

Date of mailing of the international search report

10 OCTOBER 2018 (10.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/006485

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BIAN, Han-Min et al., "Preparation of Nanostructured Alumina-titania Composite Powders by Spray Drying, Heat Treatment and Plasma Treatment", Powder Technology, 2012, vol. 219, pages 257-263 See the entire document.	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/006485

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
KR 10-1545776 B1	19/08/2015	CN 102686511 A	19/09/2012		
		CN 102686511 B	19/11/2014		
		EP 2530049 A1	05/12/2012		
		EP 2530049 B1	20/07/2016		
		JP 5686748 B2	18/03/2015		
		KR 10-2012-0120268 A	01/11/2012		
		TW 201132579 A	01/10/2011		
		TW 1573758 B	11/03/2017		
		US 2012-0258310 A1	11/10/2012		
		US 9199848 B2	01/12/2015		
		WO 2011-093488 A1	04/08/2011		
		JP 3290686 B2	10/06/2002	JP 05-221618 A	31/08/1993
		KR 10-2013-0102042 A	16/09/2013	CN 103079995 A	01/05/2013
CN 103079995 B	02/09/2015				
EP 2612838 A1	10/07/2013				
JP 2012-056774 A	22/03/2012				
JP 5645559 B2	24/12/2014				
KR 10-1845106 B1	03/04/2018				
TW 201217261 A	01/05/2012				
TW 1507350 B	11/11/2015				
US 2013-0164534 A1	27/06/2013				
US 9073755 B2	07/07/2015				
WO 2012-029868 A1	08/03/2012				
JP 2012-121742 A	28/06/2012	NONE			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01B 21/072(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01B 21/072; B22F 9/18; C04B 35/581; C23C 8/60 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: 질화알루미늄, 구형, 플럭스, 공융, 환원 질화, 분무 건조, Cu ₂ O, TiO ₂ , Bi ₂ O ₃ , CuO, 탈탄소, 카본 블랙, AlN 전환율		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-1545776 B1 (가부시끼가이샤 도꾸야마) 2015.08.19 청구항 5; 및 단락 [0036]-[0038], [0046], [0049], [0058], [0059], [0061], [0067], [0069], [0070], [0122]-[0131] 참조.	1-10
A	JP 3290686 B2 (YONEYA, KATSUTOSHI 등) 2002.06.10 청구항 1-4; 및 단락 [0011], [0012], [0016], [0019], [0020], [0022], [0032], [0033] 참조.	1-10
A	KR 10-2013-0102042 A (가부시끼가이샤 도꾸야마) 2013.09.16 청구항 2; 및 단락 [0049]-[0052], [0056]-[0061], [0106]-[0109] 참조.	1-10
A	JP 2012-121742 A (TOKUYAMA CORP.) 2012.06.28 청구항 1; 및 단락 [0070]-[0072] 참조.	1-10
A	WANG, QI 등, 'Hydrolysis control of AlN powders for the aqueous processing of spherical AlN granules', Journal of the American Ceramic Society, 2013, 제96권, 제5호, 페이지 1383-1389 전문 참조.	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 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 2018년 10월 10일 (10.10.2018)	국제조사보고서 발송일 2018년 10월 10일 (10.10.2018)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 남의호 전화번호 +82-42-481-5580	

C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	<p>BIAN, HAN-MIN 등, 'Preparation of nanostructured alumina-titania composite powders by spray drying, heat treatment and plasma treatment' , Powder Technology, 2012, 제219권, 페이지 257-263 전문 참조.</p>	1-10

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일		
KR 10-1545776 B1	2015/08/19	CN 102686511 A	2012/09/19		
		CN 102686511 B	2014/11/19		
		EP 2530049 A1	2012/12/05		
		EP 2530049 B1	2016/07/20		
		JP 5686748 B2	2015/03/18		
		KR 10-2012-0120268 A	2012/11/01		
		TW 201132579 A	2011/10/01		
		TW I573758 B	2017/03/11		
		US 2012-0258310 A1	2012/10/11		
		US 9199848 B2	2015/12/01		
		WO 2011-093488 A1	2011/08/04		
		JP 3290686 B2	2002/06/10	JP 05-221618 A	1993/08/31
		KR 10-2013-0102042 A	2013/09/16	CN 103079995 A	2013/05/01
CN 103079995 B	2015/09/02				
EP 2612838 A1	2013/07/10				
JP 2012-056774 A	2012/03/22				
JP 5645559 B2	2014/12/24				
KR 10-1845106 B1	2018/04/03				
TW 201217261 A	2012/05/01				
TW I507350 B	2015/11/11				
US 2013-0164534 A1	2013/06/27				
US 9073755 B2	2015/07/07				
WO 2012-029868 A1	2012/03/08				
JP 2012-121742 A	2012/06/28	없음			