

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 12월 23일 (23.12.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/194822 A1

- (51) 국제특허분류:
G03F 7/075 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
G03F 7/085 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/006059
- (22) 국제출원일: 2015년 6월 16일 (16.06.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0074503 2014년 6월 18일 (18.06.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMI-CHEM.CO.,LTD) [KR/KR]; 404-205 인천시 서구 백범로 644(가좌동), Incheon (KR).
- (72) 발명자: 윤주표 (YUN, Joo Pyo); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 윤혁민 (YOUN, Hyoc Min); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 정종호 (JEONG, Jong Ho); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 이자영 (LEE, Ja Young); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 한승진 (HAN, Seung Jin); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 박주형 (PARK, Ju Yeoung); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR).

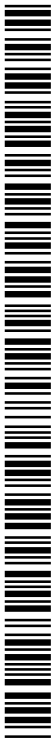
(74) 대리인: 원영호 (WON, Young Ho); 06126 서울시 강남구 테헤란로 25길 50 303호 (역삼동 오주빌딩), Seoul (KR).

(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, 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, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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 제 21 조(3))



WO 2015/194822 A1

(54) Title: NEGATIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION COMPRISING PHOTOREACTIVE SILANE COUPLING AGENT

(54) 발명의 명칭 : 광반응성 실란 커플링제를 포함하는 네거티브 감광성 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a negative photosensitive resin composition and, more specifically, to a negative photosensitive resin composition comprising a photoreactive silane coupling agent including a vinyl or an acrylic group. The composition of the present invention not only ensures a developing adhesive property, but also has superior prebake margin and hole pattern properties by comprising the photoreactive silane coupling agent, and thereby the composition is suitable to be used in a large area display which uses an insulating layer.

(57) 요약서: 본 발명은 네거티브 감광성 수지 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 비닐 또는 아크릴기를 포함하는 광반응성 실란 커플링제를 포함하는 네거티브 감광성 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 상기 광반응성 실란 커플링제를 포함함으로써 현상 접착성을 확보하면서도 프리베이크 마진 및 홀 패턴 특성이 우수하므로, 절연막을 사용하는 대면적 디스플레이에 사용하기 적합하다.

명세서

발명의 명칭: 광반응성 실란 커플링제를 포함하는 네거티브 감광성 수지 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 네거티브 감광성 수지 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 비닐 또는 아크릴기를 포함하는 광반응성 실란 커플링제를 포함함으로써 현상 접착성을 확보하면서도 프리베이크 마진 및 홀 패턴 특성이 우수한 네거티브 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] TFT형 액정표시소자나 집적회로소자에는 층간에 배치되는 배선의 사이를 절연하기 위한 패시베이션(Passivation) 절연막 및 게이트 절연막, 평탄화막 등 뿐만 아니라, 컬럼스페이서, 격벽, 오버코트, 컬러레지스트 형성을 위해 네거티브 감광성 수지 조성물이 주로 사용되어진다.
- [3] 상기 네거티브 감광성 수지 조성물은 미세패턴 및 하프톤패턴에서의 접착력을 확보하기 위하여 열가교제를 포함하는데, 기존의 에폭시기 또는 아민기를 포함하는 멜라민계 또는 실란계 열가교제를 반응시키기 위해서는, 프리베이크 공정을 높은 온도에서 진행을 하여야 하지만, 프리베이크 공정을 높은 온도에서 진행할 경우, 홀 패턴(Hole Pattern)의 해상도가 저하가 발생하며, 프리베이크 공정에서 사용되어지는 핫플레이트 위치별 온도 편차에 따른 접착력 편차와 홀 패턴 CD 편차가 발생하여 공정 마진이 떨어지는 문제가 발생한다.
- [4] 또한 멜라민계 가교제 또는 실란계 가교제를 포함하는 조성물을 이용하여 미세패턴을 형성하는 경우, 특히 하프톤 마스크를 사용하는 경우에는 막두께가 매우 얇아짐에 따라 접착력이 감소될 수 있으며, 이로 인해 미세화된 패턴의 현상공정시 유실이 발생하거나, 후공정시 패턴의 무너짐이 발생될 수 있으므로 hexamethyldisilazane(HMDS) 분무공정을 통해서 접착력을 확보해야만 했다.
- [5] 이에, HMDS 분무공정을 사용하지 않고, 높은 온도에서 프리베이크 공정을 수행하는 경우에도 현상 접착성을 확보하면서도 프리베이크 마진 및 홀 패턴 특성이 우수한 네거티브 감광성 수지 조성물이 절실히 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명의 목적은 비닐 또는 아크릴기를 포함하는 광반응성 실란 커플링제를 포함함으로써 현상 접착성을 확보하면서도 프리베이크 마진 및 홀 패턴 특성이 우수한 네거티브 감광성 수지 조성물을 제공하는 것이다.
- [7]
- [8] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 네거티브 감광성 수지 조성물을 이용한

디스플레이 소자의 패턴 형성방법을 제공하는 것이다.

[9]

[10] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 패턴 형성방법에 의하여 형성된 네거티브 감광성 수지 조성물 경화체를 포함하는 디스플레이 소자를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[11] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은

[12] a) 아크릴계 공중합체;

[13] b) 하기 화학식 1의 광반응성 실란 커플링제;

[14] c) 광개시제;

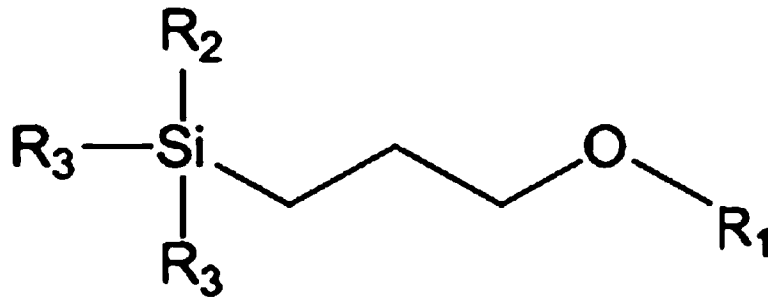
[15] d) 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 다관능성 모노머; 및

[16] e) 잔량의 용매

[17] 를 포함하는 네거티브 감광성 수지 조성물을 제공한다:

[18] [화학식 1]

[19]



[20] 상기 식에서,

[21] R₁은 아크릴, 메타아크릴 또는 비닐이고,

[22] R₂는 메톡시, 에톡시 또는 메틸이며,

[23] R₃는 메톡시 또는 에톡시이다.

[24]

[25] 바람직하게는, 상기 네거티브 감광성 수지 조성물은

[26] a) 아크릴계 공중합체 100 중량부;

[27] b) 하기 화학식 1의 광반응성 실란 커플링제 0.1 내지 20 중량부;

[28] c) 광개시제 0.1 내지 30 중량부;

[29] d) 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 다관능성 모노머 10 내지 200 중량부; 및

[30] e) 용매 150 내지 800 중량부

[31] 를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[32]

[33] 또한 본 발명은 상기 네거티브 감광성 수지 조성물을 이용한 디스플레이 소자의 패턴 형성방법을 제공한다.

[34]

[35] 또한 본 발명은 상기 패턴 형성방법에 의하여 형성된 네거티브 감광성 수지 조성물 경화체를 포함하는 디스플레이 소자를 제공한다.

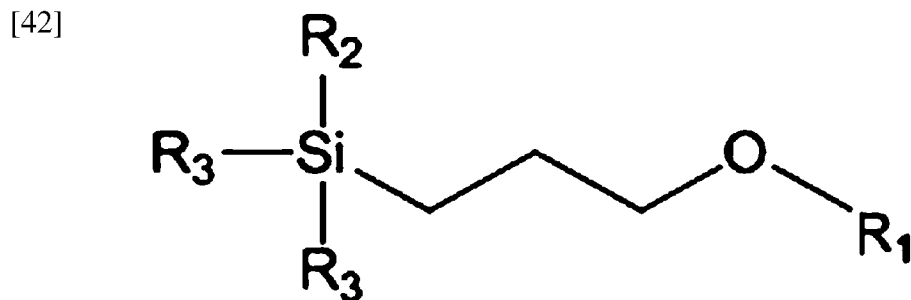
발명의 효과

- [36] 본 발명에 따른 네거티브 감광성 수지 조성물은 비닐기 또는 아크릴기를 포함하는 광반응성 실란 커플링제를 포함함으로써 HMDS 공정 없이도 하프톤 패턴에서 접착력이 우수하며, 프리베이크 공정을 80 내지 130°C 에서 진행하여도 홀 패턴 CD 감소가 기존 열가교제 대비 적으며, 핫플레이트 위치별 온도 편가에 따른 접착력 및 홀 패턴 CD 편차가 없어 공정 마진 확보가 가능하다. 또한 공정비용을 감소시켜서 패널의 제조비용 절감을 이룰 수 있다.
- [37] 따라서 본 발명의 네거티브 감광성 수지 조성물은 대면적 디스플레이 소자 및 다양한 디스플레이 소자, 예를 들어, TFT-LCD, TSP, OLED, 또는 O-TFT 등의 대면적 디스플레이의 절연막, 게이트 절연막, 평탄화막, 컬럼스페이서, 오버코트 또는 컬러레지스트의 형성에 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [38] 이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [39]
- [40] 본 발명의 네거티브 감광성 수지 조성물은 a) 아크릴계 공중합체; b) 하기 화학식 1의 광반응성 실란 커플링제; c) 광개시제; d) 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 다관능성 모노머; 및 e) 잔량의 용매를 포함하는 것을 특징으로 한다:

[41] [화학식 1]



- [43] 상기 식에서,
- [44] R₁은 아크릴, 메타아크릴 또는 비닐이고,
- [45] R₂는 메톡시, 에톡시 또는 메틸이며,
- [46] R₃는 메톡시 또는 에톡시이다.

[47]

[48] 본 발명에 사용되는 상기 a)의 아크릴계 공중합체는 현상할 때에 스컴이 발생하지 않는 소정의 패턴을 용이하게 형성할 수 있도록 하는 작용을 한다.

[49] 상기 a)의 아크릴계 공중합체로는 네가티브 감광성 수지 조성물에 사용되는 공지의 아크릴계 공중합체를 사용할 수 있으며, 조성물 총 중량에 대하여 100 중량부의 양으로 포함할 수 있다.

[50] 상기 a) 아크릴계 공중합체는 폴리스티렌 환산중량평균분자량(Mw)이 3,000 내지 30,000인 것이 바람직하다. 상기 폴리스티렌 환산중량평균분자량이 3,000 미만인 유기절연막의 경우 현상성, 잔막을 등이 저하되거나, 패턴 현상, 내열성

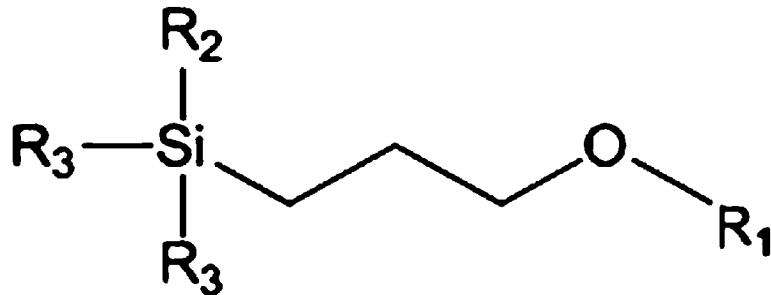
등이 뒤떨어진다는 문제점이 있으며, 상기 폴리스티렌 환산중량평균분자량이 30,000을 초과하는 층간절연막의 경우에는 패턴 현상이 뒤떨어진다는 문제점이 있다.

[51]

[52] 본 발명에 사용되는 상기 b)의 광반응성 실란 커플링제는 노광 공정의 UV광에 의해 가교반응이 가능하며, 하부 기판과의 접착력 향상을 위해 사용하며, 하기 화학식 1의 구조를 가질 수 있다:

[53] [화학식 1]

[54]



[55] 상기 식에서,

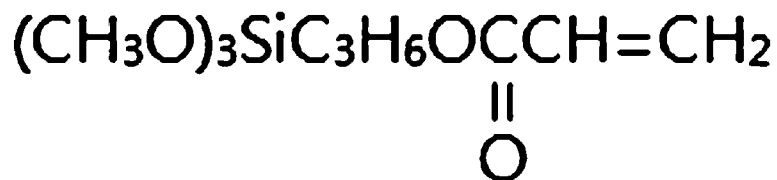
[56] R_1 은 아크릴, 메타아크릴 또는 비닐이고,[57] R_2 는 메톡시, 에톡시 또는 메틸이며,[58] R_3 는 메톡시 또는 에톡시이다.

[59]

[60] 바람직하기로, 상기 실란 커플링제는 하기 화학식 2 내지 6의 구조를 가질 수 있다:

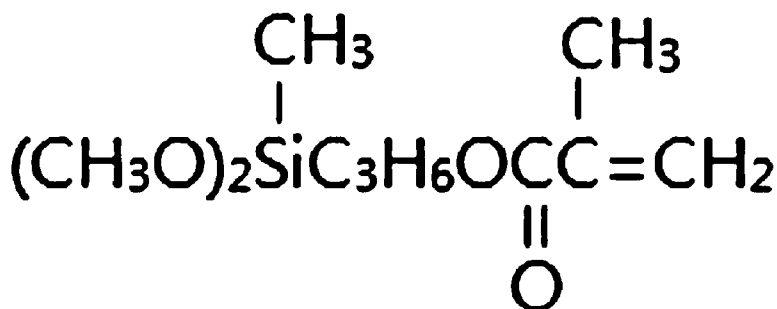
[61] [화학식 2]

[62]



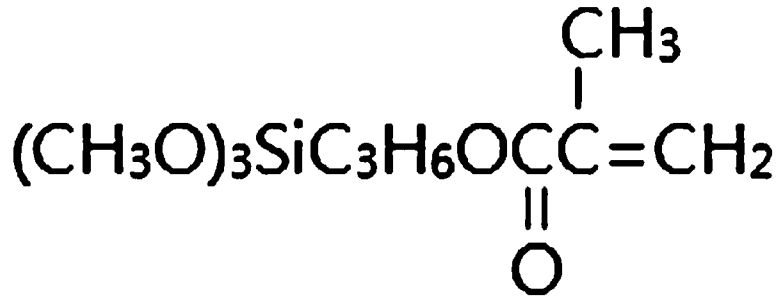
[63] [화학식 3]

[64]



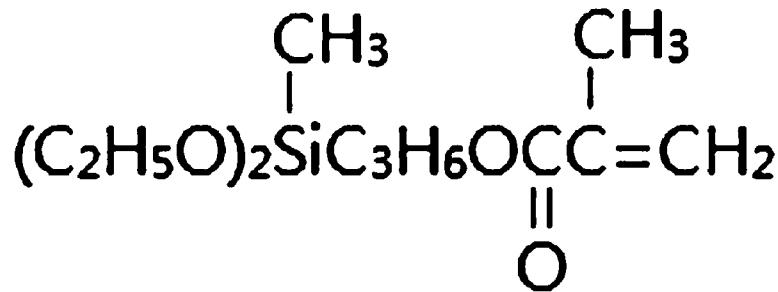
[65] [화학식 4]

[66]



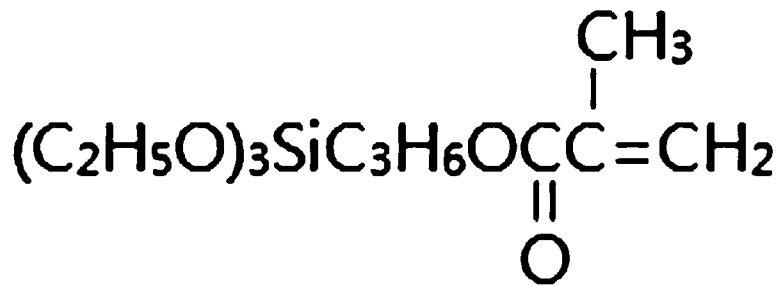
[67] [화학식 5]

[68]



[69] [화학식 6]

[70]



[71] 상기 실란 커플링제의 함량은 상기 a) 아크릴계 공중합체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 10 중량부로 포함하는 것이 좋다. 그 함량이 0.1 중량부 미만일 경우에는 하부 기판과의 접착력이 저하되고, 그 함량이 20 중량부를 초과할 경우에는, 저장안정성 및 현상성이 떨어지고, 해상도가 저하된다는 문제점이 있다.

[72]

[73] 본 발명에 사용되는 상기 c)의 광개시제는 네가티브 감광성 수지 조성물에 사용되는 공지의 광개시제가 사용될 수 있으며, 바람직하게는 옥심에스테르계 화합물을 사용 할 수 있다.

[74] 상기 광개시제의 함량은 상기 a) 아크릴계 공중합체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 30 중량부로 포함하는 것이 좋다. 그 함량이 0.1 중량부 미만일 경우에는 낮은 감도로 인해 잔막율이 나빠지게 된다는 문제점이 있으며, 그 함량이 30 중량부를 초과할 경우에는, 현상성이 떨어지고, 해상도가 저하된다는 문제점이 있다.

[75]

[76] 본 발명에 사용되는 상기 d)의 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 다관능성

모노머는 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 및
 펜타에리스리톨디아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트,
 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트, 프탈릭다이아크릴레이트,
 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트,
 트리사이클로데칸디메탄올디아크릴레이트, 트리글리세롤디아크릴레이트,
 트리스아크릴옥시에틸이소시아뉴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트
 유도체 및 이들의 메타크릴레이트류로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의
 모노머의 혼합물을 사용할 수 있다.

- [77] 상기 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 다관능성 모노머의 함량은 상기 a)
 아크릴계 공중합체 100 중량부에 대하여 1 내지 200 중량부로 포함하는 것이
 좋다. 그 함량이 1 중량부 미만일 경우에는 낮은 감도로 인해 잔막율이 나빠지게
 된다는 문제점이 있으며, 그 함량이 200 중량부를 초과할 경우에는, 현상성이
 떨어지고, 해상도가 저하된다는 문제점이 있다.

[78]

- [79] 본 발명에 사용되는 상기 e)의 용매는 중간점연막의 평탄성과 코팅얼룩을
 발생하지 않게 하여 균일한 패턴 프로파일(pattern profile)을 형성하게 한다.

- [80] 상기 용매로는 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 테트라히드로퓨란 등의
 에테르류; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의
 글리콜에테르류; 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의
 에틸렌글리콜알킬에테르 아세테이트류; 디에틸렌글리콜모노메틸에테르,
 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의
 디에틸렌글리콜류; 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜에틸에테르,
 프로필렌글리콜프로필에테르, 프로필렌글리콜부틸에테르 등의
 프로필렌글리콜모노알킬에테르류; 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트,
 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트,
 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트,
 프로필렌글리콜부틸에테르아세테이트 등의
 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트류;
 프로필렌글리콜메틸에테르프로피오네이트,
 프로필렌글리콜에틸에테르프로피오네이트,
 프로필렌글리콜프로필에테르프로피오네이트,
 프로필렌글리콜부틸에테르프로피오네이트 등의
 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족
 탄화수소류; 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 4-히드록시 4-메틸 2-펜타논 등의
 케톤류; 또는 초산메틸, 초산에틸, 초산프로필, 초산부틸, 2-히드록시 프로피온산
 에틸, 2-히드록시 2-메틸프로피온산 메틸, 2-히드록시 2-메틸프로피온산 에틸,
 히드록시초산메틸, 히드록시초산에틸, 히드록시초산부틸, 유산메틸, 유산에틸,
 유산프로필, 유산부틸, 3-히드록시프로피온산메틸, 3-히드록시프로피온산에틸,

3-히드록시프로피온산프로필, 3-히드록시프로피온산부틸, 2-히드록시
 3-메틸부탄산 메틸, 메톡시초산메틸, 메톡시초산에틸, 메톡시초산프로필,
 메톡시초산부틸, 에톡시초산메틸, 에톡시초산에틸, 에톡시초산프로필,
 에톡시초산부틸, 프로폭시초산메틸, 프로폭시초산에틸, 프로폭시초산프로필,
 프로폭시초산부틸, 부톡시초산메틸, 부톡시초산에틸, 부톡시초산프로필,
 부톡시초산부틸, 2-메톡시프로피온산메틸, 2-메톡시프로피온산에틸,
 2-메톡시프로피온산프로필, 2-메톡시프로피온산부틸, 2-에톡시프로피온산메틸,
 2-에톡시프로피온산에틸, 2-에톡시프로피온산프로필, 2-에톡시프로피온산부틸,
 2-부톡시프로피온산메틸, 2-부톡시프로피온산에틸, 2-부톡시프로피온산프로필,
 2-부톡시프로피온산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸 3-메톡시프로피온산에틸,
 3-메톡시프로피온산프로필, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸,
 3-에톡시프로피온산프로필, 3-에톡시프로피온산부틸,
 3-프로폭시프로피온산메틸, 3-프로폭시프로피온산에틸,
 3-프로폭시프로피온산프로필, 3-프로폭시프로피온산부틸,
 3-부톡시프로피온산메틸, 3-부톡시프로피온산에틸, 3-부톡시프로피온산프로필,
 3-부톡시프로피온산부틸 등의 에스테르류 등을 사용할 수 있으며, 이들은
 필요에 따라 1종 이상 혼합 사용이 가능하다.

[81] 특히, 상기 용매는 용해성, 각 성분과의 반응성, 및 도포막 형성이 용이한
 글리콜에테르류, 에틸렌알킬에테르아세테이트류, 및 디에틸렌글리콜류로
 이루어지는 군으로부터 1종 이상 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

[82] 상기 용매는 전체 네거티브 감광성 수지 조성물의 고형분 함량이 10 내지 50
 중량%가 되도록 포함되는 것이 바람직하며, 바람직하게는 상기 a)의 아크릴계
 공중합체 100 중량부에 대하여 150 내지 800 중량부의 양으로 포함될 수 있다.

[83] 본 발명의 감광성 조성물은 0.1 내지 0.2 μ m의 밀리포아필터 등으로 여과한 뒤
 사용하는 것이 좋다. 더욱 바람직하게는, 고형분 함량이 15 내지 40 중량%가
 되도록 용매를 포함시키는 것이 좋다. 상기 전체 네거티브 감광성 수지 조성물의
 고형분 함량이 10 중량% 미만일 경우에는 코팅두께가 얇게 되고, 코팅평판성이
 저하된다는 문제점이 있으며, 50 중량%를 초과할 경우에는 코팅두께가
 두꺼워지고, 코팅시 코팅장비에 무리를 줄 수 있다는 문제점이 있다.

[84]

[85] 본 발명은 또한 감광성 조성물의 도포성이나 현상성을 향상시키기 위해 다양한
 첨가제를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 상기 첨가제는 계면활성제일 수 있다.

[86] 상기 계면 활성제로는 실리콘계 또는 불소계 계면활성제를 사용할 수 있으며,
 바람직하게는 실리콘계 계면활성제를 사용할 수 있다. 상기 계면 활성제의
 사용량은 상기 a) 아크릴계 공중합체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부로
 사용하는 것이 바람직하다.

[87]

[88] 또한 본 발명은 상기와 같은 네거티브 감광성 수지 조성물을 이용한

디스플레이 소자의 패턴 형성방법을 제공한다.

- [89] 바람직하게, 본 발명은 기판 상에 본 발명의 네거티브 감광성 수지 조성물을 코팅하고 열처리 후, 현상하는 단계를 포함하는 디스플레이 소자의 패턴 형성방법을 제공한다.
- [90] 본 발명에 있어서, 상기 열처리는 네거티브 감광성 수지 조성물을 대상으로 하는 통상적인 온도에서 수행될 수 있다.
- [91] 상기 패턴은 TFT-LCD, TSP, OLED, 또는 O-TFT 등의 대면적 디스플레이의 절연막, 게이트 절연막, 평탄화막, 컬럼스페이서, 오버코트 또는 컬러레지스트로 사용할 수 있다.
- [92]
- [93] 또한 본 발명은 상기 디스플레이 소자의 패턴 형성방법에 의하여 형성된 네거티브 감광성 수지 조성물 경화체를 포함하는 디스플레이 소자를 제공할 수 있다.
- [94] 이때, 상기 방법으로 형성되는 패턴의 두께 및 각 조건 등은 특별히 한정되지 않고, 통상의 소자 제작에 사용되는 범위로 설정될 수 있다. 따라서 상기 네거티브 감광성 수지 조성물을 제외한 나머지 사항은 당업자가 공지된 방법을 적절히 이용할 수 선택하여 적용할 수 있음은 물론이다. 보다 구체적으로 디스플레이 소자에 있어서, 네거티브 감광성 수지 조성물을 이용하여 패턴을 형성하는 방법의 일예는 다음과 같다.
- [95] 먼저 본 발명의 네거티브 감광성 수지 조성물을 스프레이법, 롤코터법, 회전도포법 등으로 기판 표면에 도포하고, 프리베이크에 의해 용매를 제거하여 도포막을 형성한다. 이때, 상기 프리베이크는 80 내지 130°C의 온도에서 1 내지 5 분간 실시하는 것이 바람직하다.
- [96] 그 다음, 미리 준비된 패턴에 따라 자외선, 자외선, 원자외선, 전자선, 엑스선 등을 상기 형성된 도포막에 조사하고, 현상액으로 현상하여 불필요한 부분을 제거함으로써 소정의 패턴을 형성한다.
- [97] 상기 현상액은 알칼리 수용액을 사용하는 것이 좋으며, 구체적으로 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨 등의 무기 알칼리류; n-프로필아민 등의 1급 아민류; 디에틸아민, n-프로필아민 등의 2급 아민류; 트리메틸아민, 메틸디에틸아민, 디메틸에틸아민, 트리에틸아민 등의 3급 아민류; 디메틸에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알콜아민류; 또는 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드 등의 4급 암모늄염의 수용액 등을 사용할 수 있다. 이때, 상기 현상액은 알칼리성 화합물을 0.1 내지 10 중량%의 농도로 용해시켜 사용되며, 메탄올, 에탄올 등과 같은 수용성 유기용매 및 계면활성제를 적정량 첨가할 수도 있다.
- [98] 또한, 상기와 같은 현상액으로 현상한 후 초순수로 50 내지 180 초간 세정하여 불필요한 부분을 제거하고 건조하여 패턴을 형성하고, 선택적으로 상기 형성된 패턴에 자외선 등의 빛을 조사한 후, 패턴을 오븐 등의 가열장치에 의해 150 내지

250°C 의 온도에서 30 내지 90 분간 가열처리하여 최종 패턴을 얻을 수 있다.

[99]

[100] 본 발명의 실시예에 따르면, 노광 공정의 UV광에 의해 가교반응이 가능한 광반응성 실란커플링제를 통해 0.1 μm 내지 10 μm 의 미세패턴의 접착력 확보가 가능하고, 하프톤 패턴에서 마스크 투과도 5%~95%까지의 수준에서의 막두께 0.01 내지 50 μm 에서도 HMDS 공정의 유무와 상관없이 접착력이 확보가 가능하였다.

[101]

또한 프리베이크 공정에서 온도를 80 내지 130 °C로 공정을 진행하여도 홀 패턴 CD 감소가 기존 열가교제 대비 적으며, 핫플레이트 위치별 온도 편가에 따른 접착력 및 홀 패턴 CD 편차가 없어 공정 마진 확보가 가능하였다.

[102]

[103] 따라서 비닐 또는 아크릴기를 포함하는 광반응성 실란 커플링제를 포함하는 본 발명의 네거티브 감광성 수지 조성물은 상기 광반응성 실란 커플링제를 포함함으로써 현상 접착성을 확보하면서도 프리베이크 마진 및 홀 패턴 특성이 우수하므로, TFT-LCD, TSP, OLED, 또는 O-TFT 등의 대면적 디스플레이의 절연막, 게이트 절연막, 평탄화막, 컬럼스페이서, 오버코트 또는 컬러레지스트에 사용하기 적합하다.

[104]

[105] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[106]

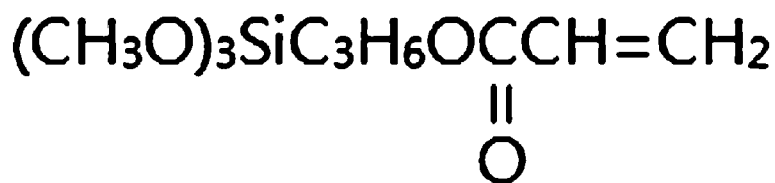
[107] 실시예 1 내지 15: 네거티브 감광성 수지 조성물의 제조

[108] 중량평균분자량(M_w)이 5000인 아크릴계 공중합체, 옥시메스테르계 광개시제, 에틸렌성 불포화 다관능 모노머로서 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트, 하기 화학식 2 내지 6으로 표시되는 본 발명의 광반응성 실란 커플링제 및 실리콘계 계면활성제를 하기 표 1에 기재된 조성에 따라 혼합한 다음, 상기 혼합물에 용매로서 프로필렌글리콜 모노에틸프로피오네이트를 가하여 용해시킨 후, 0.2 μm 의 밀리포아필터로 여과하여 네거티브 감광성 수지 조성물 코팅 용액을 제조하였다.

[109]

[화학식 2]

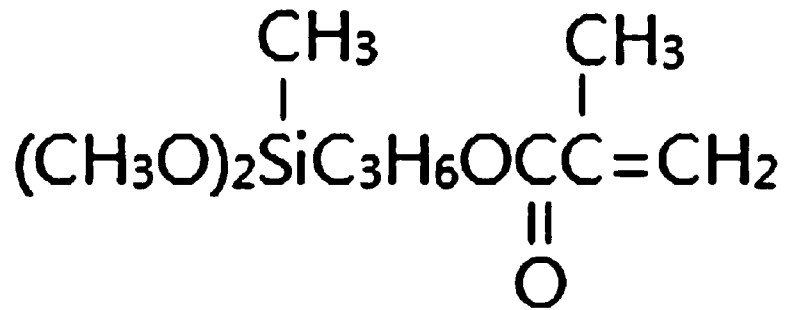
[110]



[111]

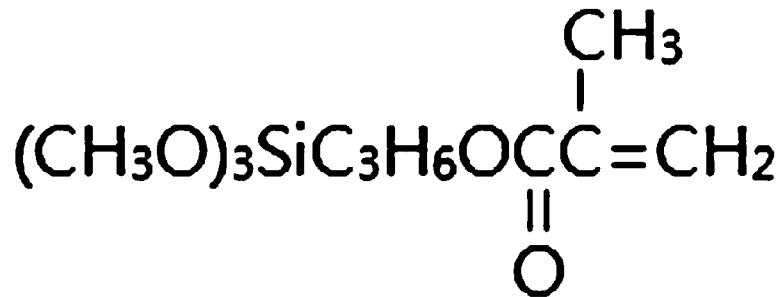
[화학식 3]

[112]



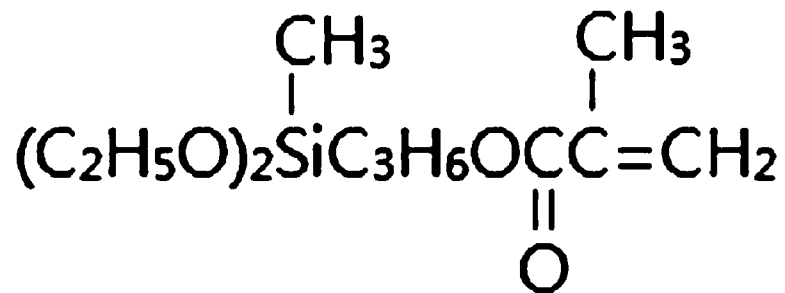
[113] [화학식 4]

[114]



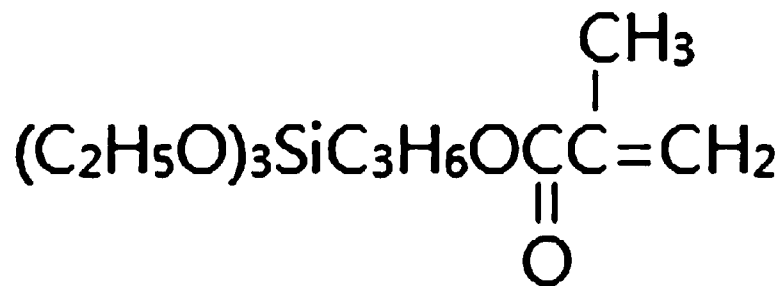
[115] [화학식 5]

[116]



[117] [화학식 6]

[118]



[119] 표 1

[표1]

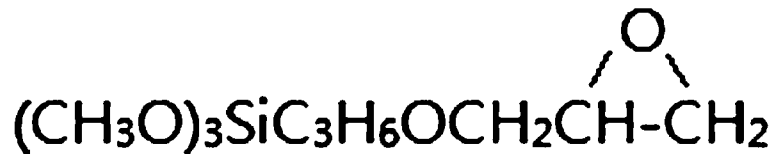
	아크릴공 중합체(중 량부)	광개시제(중량부)	다관능모 노머(중량 부)	실란커플링 제(중량부)	계면활성 제(중량부)	용매(중량 부)
실시예 1	100	10	100	1(화학식 2)	1	250
실시예 2	100	10	100	5(화학식 2)	1	250
실시예 3	100	10	100	10(화학식 2)	1	250
실시예 4	100	10	100	1(화학식 3)	1	250
실시예 5	100	10	100	5(화학식 3)	1	250
실시예 6	100	10	100	10(화학식 3)	1	250
실시예 7	100	10	100	1(화학식 4)	1	250
실시예 8	100	10	100	5(화학식 4)	1	250
실시예 9	100	10	100	10(화학식 4)	1	250
실시예 10	100	10	100	1(화학식 5)	1	250
실시예 11	100	10	100	5(화학식 5)	1	250
실시예 12	100	10	100	10(화학식 5)	1	250
실시예 13	100	10	100	1(화학식 6)	1	250
실시예 14	100	10	100	5(화학식 6)	1	250
실시예 15	100	10	100	10(화학식 6)	1	250
비교예 1	100	10	100	1(화학식 7)	1	250
비교예 2	100	10	100	5(화학식 7)	1	250
비교예 3	100	10	100	10(화학식 7)	1	250
비교예 4	100	10	100	1(화학식 8)	1	250
비교예 5	100	10	100	5(화학식 8)	1	250
비교예 6	100	10	100	10(화학식 8)	1	250

[120] 비교예 1 내지 6: 네거티브 감광성 수지 조성물의 제조

[121] 하기 화학식 7 및 8로 표시되는 종래의 광반응성 실란 커플링제를 사용한 것을 제외하고는 상기 표 1에 기재된 조성에 따라 상기 실시예 1 내지 15와 동일한 방법으로 네거티브 감광성 수지 조성물 코팅 용액을 제조하였다.

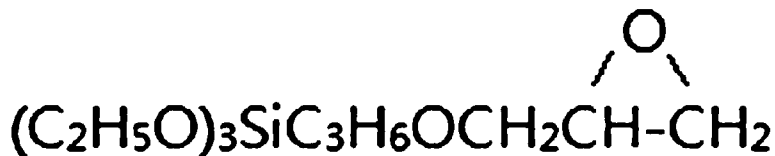
[122] [화학식 7]

[123]



[124] [화학식 8]

[125]



[126]

[127] 시험예 1

[128] 상기 실시예 1 내지 15 및 비교예 1 내지 6에서 제조된 네거티브 감광성 수지 조성물 코팅용액을 이용하여 하기와 같은 방법으로 물성을 평가한 후, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[129] 네거티브 감광성 수지 조성물 코팅액을 이용하여 글래스(glass) 기판 상에 스핀코팅 후 100°C 로 2분간 핫플레이트 상에서 프리베이크하여 막을 형성하였다. 상기에서 얻어진 막에 접착성 평가용 패턴 마스크를 사용하여 365-405 nm의 복합파장 노광기를 이용하여 패턴 노광을 하였다. 이후 테트라메틸암모늄히드록시드 2.38 중량부의 수용액으로 100초간 현상 후 초순수로 60초간 세정 및 건조 하였다. 패턴이 형성된 기판을 오븐속에서 230°C 로 30분간 가열하여 경화시켜 최종 패턴 막을 얻었다.

[130]

[131] 패턴 접착성과 하프톤 접착성 확보 두께 측정은 다음 방법에 의해 측정을 진행하였다.

[132] 1) 패턴 접착성 : 1-50 um 패턴 마스크를 사용하여 최종 패턴 막을 형성 후 광학현미경(OLS 3000, 올림푸스社)을 통해 뜯김이 발생하지 않은 패턴 사이즈를 측정하였다.

[133] 2) 하프톤 접착성 확보 두께 : 5-95 % 까지 5% 단위로 split된 하프톤用 Mask를 이용하여 최종 패턴 막을 형성 후 두께 측정장비인 나노스펙(나노 매트릭스社)을 이용하여 뜯김이 발생하지 않은 패턴의 두께를 측정하였다.

[134]

[135] 네거티브 감광성 수지 조성물 코팅액을 이용하여 글래스(glass) 기판 상에 스핀코팅 후 핫플레이트 상에서 100°C , 120°C 의 온도에서 각각 2분간

프리베이크를 진행하여 막을 형성 하였다. 상기에서 얻어진 막에 10 μm 홀 패턴 마스크를 사용하여 상기의 방법으로 최종 패턴 막을 얻었다.

- [136] 3) 프리베이크 구간 홀 패턴 CD 변화 : 100°C 프리베이크와 120°C 프리베이크 공정 진행 후 최종 패턴 막에서 주사전자현미경(SEM, Nova 400)을 통해 프리베이크 온도 증가에 따른 홀 패턴 CD를 감소를 측정하였다.

- [137] 표 2

[표2]

평가항목	패턴 접착성	하프톤 접착성 확보 두께	프리베이크 100~120°C 구간 홀 패턴 CD 변화
측정장비	OLS3000(올림푸스)	Nano Spec(나노메트릭스)	Nova 400(FEI)
실시예 1	6 μm 이하 뜯김	10,000 Å 이하 뜯김	2 μm 감소
실시예 2	5 μm 이하 뜯김	9,000 Å 이하 뜯김	2 μm 감소
실시예 3	4 μm 이하 뜯김	6,500 Å 이하 뜯김	2 μm 감소
실시예 4	11 μm 이하 뜯김	20,000 Å 이하 뜯김	2 μm 감소
실시예 5	10 μm 이하 뜯김	18,000 Å 이하 뜯김	2 μm 감소
실시예 6	9 μm 이하 뜯김	16,500 Å 이하 뜯김	2 μm 감소
실시예 7	5 μm 이하 뜯김	8,000 Å 이하 뜯김	2 μm 감소
실시예 8	4 μm 이하 뜯김	6,500 Å 이하 뜯김	2 μm 감소
실시예 9	3 μm 이하 뜯김	5,000 Å 이하 뜯김	2 μm 감소
실시예 10	15 μm 이하 뜯김	24,500 Å 이하 뜯김	2 μm 감소
실시예 11	13 μm 이하 뜯김	23,000 Å 이하 뜯김	2 μm 감소
실시예 12	11 μm 이하 뜯김	20,000 Å 이하 뜯김	2 μm 감소
실시예 13	8 μm 이하 뜯김	15,000 Å 이하 뜯김	2 μm 감소
실시예 14	7 μm 이하 뜯김	13,000 Å 이하 뜯김	2 μm 감소
실시예 15	5 μm 이하 뜯김	9,000 Å 이하 뜯김	2 μm 감소
비교예 1	20 μm 이하 뜯김	35,000 Å 이하 뜯김	2 μm 감소
비교예 2	20 μm 이하 뜯김	30,000 Å 이하 뜯김	3 μm 감소
비교예 3	15 μm 이하 뜯김	25,000 Å 이하 뜯김	5 μm 감소
비교예 4	30 μm 이하 뜯김	40,000 Å 이하 뜯김	2 μm 감소
비교예 5	30 μm 이하 뜯김	40,000 Å 이하 뜯김	3 μm 감소
비교예 6	30 μm 이하 뜯김	40,000 Å 이하 뜯김	4 μm 감소

- [138] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실란 커플링제를 포함하여 제조된 실시예 1 내지 15의 감광성 수지 조성물은 종래의 실란 커플링제를 포함하여 제조된 비교예 1 내지 6의 조성물 대비 패턴 접착성이 매우 우수하고, 고온에서의 프리베이크 후에도 홀 패턴의 CD 변화가 매우 적음을 확인할 수 있었다.

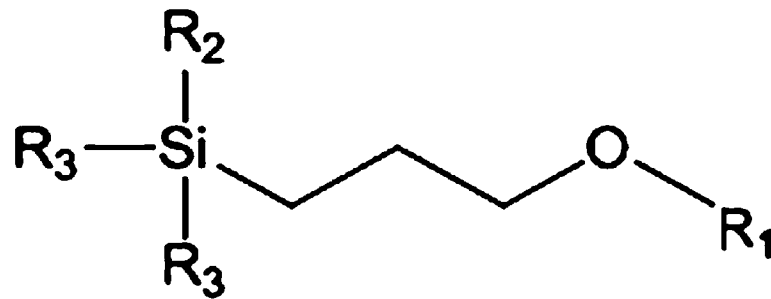
산업상 이용가능성

- [139] 본 발명에 따른 네거티브 감광성 수지 조성물은 비닐기 또는 아크릴기를 포함하는 광반응성 실란 커플링제를 포함함으로써 HMDS 공정 없이도 하프톤 패턴에서 접착력이 우수하며, 프리베이크 공정을 80 내지 130 °C에서 진행하여도 홀 패턴 CD 감소가 기존 열가교제 대비 적으며, 핫플레이트 위치별 온도 편가에 따른 접착력 및 홀 패턴 CD 편차가 없어 공정 마진 확보가 가능하다. 또한 공정비용을 감소시켜서 패널의 제조비용 절감을 이룰 수 있다.
- [140] 따라서 본 발명의 네거티브 감광성 수지 조성물은 대면적 디스플레이 소자 및 다양한 디스플레이 소자, 예를 들어, TFT-LCD, TSP, OLED, 또는 O-TFT 등의 대면적 디스플레이의 절연막, 게이트 절연막, 평탄화막, 컬럼스페이서, 오버코트 또는 컬러레지스트의 형성에 사용할 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

- a) 아크릴계 공중합체;
 b) 하기 화학식 1의 광반응성 실란 커플링제;
 c) 광개시제;
 d) 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 다관능성 모노머;
 e) 첨가제; 및
 f) 잔량의 용매
 를 포함하는 네거티브 감광성 수지 조성물:
 [화학식 1]



상기 식에서,
 R_1 은 아크릴, 메타아크릴 또는 비닐이고,
 R_2 는 메톡시, 에톡시 또는 메틸이며,
 R_3 는 메톡시 또는 에톡시이다.

[청구항 2]

- 제1항에 있어서,
 a) 아크릴계 공중합체 100 중량부;
 b) 하기 화학식 1의 광반응성 실란 커플링제 0.1 내지 20 중량부;
 c) 광개시제 0.1 내지 30 중량부;
 d) 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 다관능성 모노머 10 내지 200 중량부;
 e) 첨가제 0.01 내지 5 중량부; 및
 f) 용매 150 내지 800 중량부
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 네거티브 감광성 수지 조성물.

[청구항 3]

제1항에 있어서,
 상기 광반응성 실란 커플링제의 함량이 1 내지 10 중량부인 것을
 특징으로 하는 네거티브 감광성 수지 조성물.

[청구항 4]

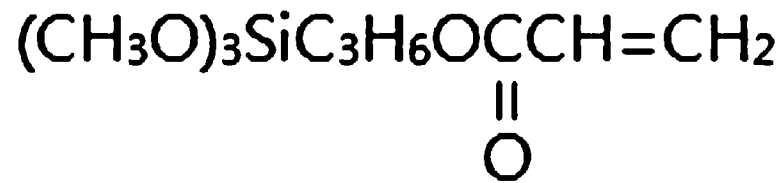
제1항에 있어서,
 상기 아크릴계 공중합체의 폴리스티렌
 환산중량평균분자량(M_w)이 3,000 내지 30,000인 것을 특징으로
 하는 네거티브 감광성 수지 조성물

[청구항 5]

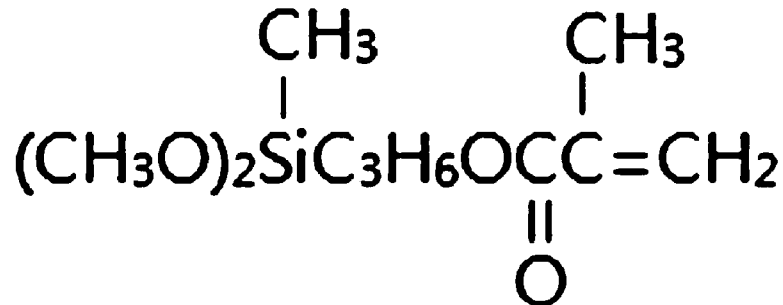
제1항에 있어서,

상기 광반응성 실란 커플링제가 하기 화학식 2 내지 6의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 네거티브 감광성 수지 조성물:

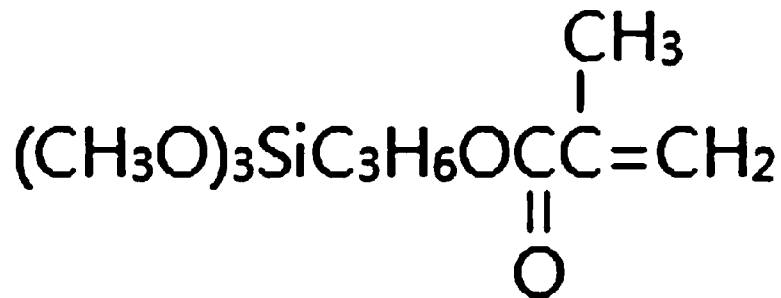
[화학식 2]



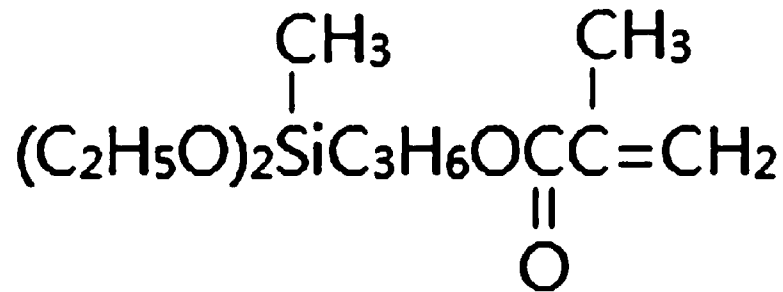
[화학식 3]



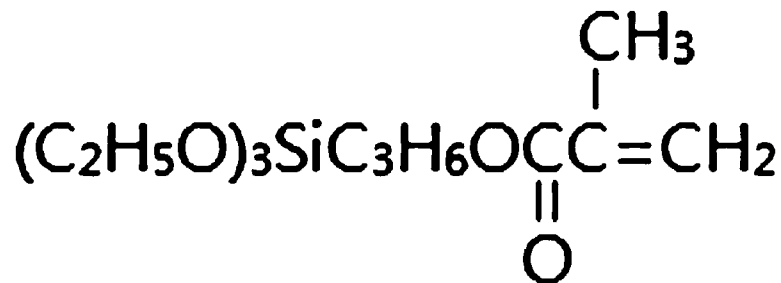
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 광개시제가 옥심에스테르계 화합물인 것을 특징으로 하는
네거티브 감광성 수지 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 용매가 고형분 함량이 10 내지 50 중량%가 되도록 포함하는
것을 특징으로 하는 네거티브 감광성 수지 조성물.
- [청구항 8] 기판 상에 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 네거티브 감광성 수지
조성물을 코팅하고 프리베이크 후, 노광 및 현상하는 단계를
포함하는 디스플레이 소자의 패턴 형성방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 패턴이 TFT-LCD, TSP(Touch Screen Panel), OLED, 또는 EPD,
EWD, O-TFT의 대면적 디스플레이 절연막, 게이트 절연막,
평탄화막, 컬럼스페이서, 격벽, 오버코트 또는 컬러레지스트로
사용되는 것을 특징으로 하는 디스플레이 소자의 패턴 형성방법.
- [청구항 10] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 네거티브 감광성 수지 조성물의
경화체를 포함하는 디스플레이 소자.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/006059**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****G03F 7/075(2006.01)i, G03F 7/085(2006.01)i, G03F 7/027(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)

G03F 7/075; G03F 7/028; G03F 7/031; C08F 290/00; G02F 1/1337; G03F 7/004; G02B 5/20; G03F 7/027; B32B 27/18; G03F 7/085

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: silane coupling agent, dipentaerythritol hexa acrylate, acryl

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-304544 A (SEKISUI CHEM. CO., LTD.) 22 November 2007 See paragraphs [0077]-[0078], [0094]-[0096].	1-10
A	JP 2012-093395 A (FUJIFILM CORP.) 17 May 2012 See the entire document.	1-10
A	WO 2014-069478 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED et al.) 08 May 2014 See the entire document.	1-10
A	KR 10-2011-0078779 A (SAMYANG CORPORATION) 07 July 2011 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:

"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

"I" 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

10 AUGUST 2015 (10.08.2015)

Date of mailing of the international search report

10 AUGUST 2015 (10.08.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

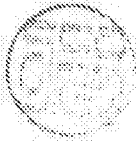
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/006059

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2007-304544 A	22/11/2007	NONE	
JP 2012-093395 A	17/05/2012	JP 5606868 B2	15/10/2014
WO 2014-069478 A1	08/05/2014	KR 10-2015-0082192 A TW 201426192 A	15/07/2015 01/07/2014
KR 10-2011-0078779 A	07/07/2011	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) G03F 7/075(2006.01)i, G03F 7/085(2006.01)i, G03F 7/027(2006.01)i																	
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) G03F 7/075; G03F 7/028; G03F 7/031; C08F 290/00; G02F 1/1337; G03F 7/004; G02B 5/20; G03F 7/027; B32B 27/18; G03F 7/085 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: 실란 커플링제, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 아크릴																	
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2007-304544 A (SEKISUI CHEM CO LTD) 2007.11.22 단락 77-78, 94-96 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-093395 A (FUJIFILM CORP) 2012.05.17 전체 문헌 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2014-069478 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED 등) 2014.05.08 전체 문헌 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2011-0078779 A (주식회사 삼양사) 2011.07.07 전체 문헌 참조.</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	JP 2007-304544 A (SEKISUI CHEM CO LTD) 2007.11.22 단락 77-78, 94-96 참조.	1-10	A	JP 2012-093395 A (FUJIFILM CORP) 2012.05.17 전체 문헌 참조.	1-10	A	WO 2014-069478 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED 등) 2014.05.08 전체 문헌 참조.	1-10	A	KR 10-2011-0078779 A (주식회사 삼양사) 2011.07.07 전체 문헌 참조.	1-10
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항															
X	JP 2007-304544 A (SEKISUI CHEM CO LTD) 2007.11.22 단락 77-78, 94-96 참조.	1-10															
A	JP 2012-093395 A (FUJIFILM CORP) 2012.05.17 전체 문헌 참조.	1-10															
A	WO 2014-069478 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED 등) 2014.05.08 전체 문헌 참조.	1-10															
A	KR 10-2011-0078779 A (주식회사 삼양사) 2011.07.07 전체 문헌 참조.	1-10															
☐ 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 “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 신구성 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 2015년 08월 10일 (10.08.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 08월 10일 (10.08.2015)															
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163 															

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2015/006059

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2007-304544 A	2007/11/22	없음	
JP 2012-093395 A	2012/05/17	JP 5606868 B2	2014/10/15
WO 2014-069478 A1	2014/05/08	KR 10-2015-0082192 A	2015/07/15
		TW 201426192 A	2014/07/01
KR 10-2011-0078779 A	2011/07/07	없음	