

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2020년 9월 17일 (17.09.2020) WIPO | PCT

WO 2020/184846 A1

- (51) 국제특허분류: *CIID 1/825* (2006.01) *B08B 3/12* (2006.01)
CIID 3/04 (2006.01) *B08B 3/08* (2006.01)
CIID 3/20 (2006.01) *H01L 21/02* (2006.01)
CIID 11/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/001802
- (22) 국제출원일: 2020년 2월 10일 (10.02.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2019-0026849 2019년 3월 8일 (08.03.2019) KR 공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- (71) 출원인: 영창케미칼 주식회사 (YOUNG CHANG CHEMICAL CO., LTD) [KR/KR]; 40046 경상북도 성주군 선남면 유서리길 174-12, 365동 12호, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 이승훈 (LEE, Seung Hun); 42918 대구시 달성군 다사읍 죽곡1길 42, 103동 1805호, Daegu (KR). 이승현 (LEE, Seung Hyun); 42747 대구시 서구 학산남로 90, 111동 1902호, Daegu (KR). 김승환 (KIM, Seong Hwan); 42073 대구시 수성구 교학로 11길46, 112동 1301호, Daegu (KR). 진승오 (JIN, Seung Oh); 42914 대구시 달성군 다사읍 왕선로 26, 106동 306호, Daegu (KR).
- (74) 대리인: 특허법인(유한) 해담 (HAEDAM IP GROUP); 06132 서울시 강남구 논현로 503, 송촌빌딩 1601호, 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, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).



WO 2020/184846 A1

(54) Title: CLEANING LIQUID COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR WAFER AND CLEANING METHOD USING SAME

(54) 발명의 명칭: 반도체 웨이퍼 세정액 조성물 및 그를 이용한 세정방법

(57) Abstract: The present invention relates to: a composition for cleaning a semiconductor wafer used in the manufacture of semiconductor devices; and a semiconductor wafer cleaning method using same. The composition for cleaning a semiconductor wafer of the present invention comprises: a surfactant composed of chemical formula 1 and chemical formula 2; an inorganic acid or an organic acid; and the residual water. In the semiconductor wafer cleaning method of the present invention, the semiconductor wafer is immersed in the cleaning composition for 100-500 seconds. The cleaning composition and the cleaning method according to the present invention offer significantly increased removal efficiency and effective cleaning capability on contaminants, particularly organic wax, in the process of polishing the surface of a wafer for manufacturing a semiconductor device, thereby highly cleaning the wafer surface, with the result that a highly reliable semiconductor device can be manufactured.

(57) 요약서: 본원발명은 반도체 디바이스 제조에 사용되는 반도체 웨이퍼 세정용 조성물 및 그를 이용하는 반도체 웨이퍼 세정 방법에 관한 것으로서, 본원발명의 반도체 웨이퍼 세정용 조성물은 화학식 1 및 화학식 2로 이루어지는 계면활성제와, 무기산 또는 유기산과, 잔량의 물로 이루어지는 것이며, 본원발명의 반도체 웨이퍼 세정 방법은 반도체 웨이퍼를 세정용 조성물에 100 내지 500초 침지시키는 방법이다. 본원발명에 따른 세정용 조성물 및 세정 방법은 반도체 디바이스 제조용 웨이퍼 표면의 연마 공정에서 오염물질 특히, 유기박스에 대해 현저히 증대된 제거효율 및 효과적인 세정력을 제공함으로써 웨이퍼 표면을 고도로 청정화 하여, 신뢰도 높은 반도체 소자를 제조할 수 있도록 하는 효과를 나타내는 것이다.

명세서

발명의 명칭: 반도체 웨이퍼 세정액 조성물 및 그를 이용한 세정방법

기술분야

- [1] 본원발명은 반도체 웨이퍼의 세정 단계에서 적용되는 세정액 조성물 및 그를 이용한 반도체 웨이퍼의 세정 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 반도체 디바이스의 진보 및 발전에 따라 디바이스의 가장 기초가 되는 웨이퍼에 대한 결함과 유기물 및 금속과 같은 오염원의 제거가 중요시 되고 있다.
- [3] 다결정 실리콘을 원재료로 하여 만들어진 웨이퍼(wafer)는 반도체 디바이스 제조용 재료로 광범위하게 사용되며, 일반적으로 잉곳이라 불리는 단결정 성장, 절단, 래핑, 식각, 연마, 그리고 세정 공정 등을 거쳐 제조된다.
- [4] 웨이퍼 일면을 연마하는 폴리싱 공정에서 화학적 기계적 연마 장치를 이용한 연마 방법은 대개 캐리어에 접착제의 일종인 유기 왁스(지용성 왁스, 수용성 왁스)를 이용하여 웨이퍼를 부착시키고 일정 압력으로 연마 패드의 상부에 대해 가압하여 밀착시킨다. 이 상태에서 캐리어와 턴 테이블은 각자의 구동축을 중심으로 서로 회전한다. 캐리어에 부착된 웨이퍼의 연마면은 연마 패드와 마찰됨으로써 경면으로 연마된다.
- [5] 이러한 연마 공정을 거친 웨이퍼 표면에는 접착제로 사용된 왁스 및 공정 중에 발생된 오염물질들이 다량 부착되어 있으므로 세정 공정을 통해 완전하게 제거되어야 하는 것으로서, 완전하게 제거되지 않을 경우에는 반도체 디바이스 제조 시 수율 저하의 원인이 된다.
- [6] (특허문헌 1) 대한민국등록특허공보 제10-0725891호
- [7] (특허문헌 2) 대한민국등록특허공보 제10-1799282호
- [8] (특허문헌 3) 대한민국공개특허공보 제10-2017-0095537호
- [9] (특허문헌 4) 대한민국공개특허공보 제10-2017-0105549호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본원발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본원발명이 해결하고자 하는 과제는 유기물, 특히 연마 공정에서 사용되는 유기 왁스를 효과적으로 제거할 수 있는 반도체 웨이퍼 세정용 조성물을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본원발명은 아래의 화학식 1 및 화학식 2로 이루어지는 비이온성 계면활성제; 무기산 또는 유기산; 탈이온수를 포함하는

반도체 웨이퍼 세정용 조성물을 제공한다.

- [12] [화학식 1]
- [13] $R1-(AO)_n-R2$
- [14] (상기 식에서 R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소원자(-H), 수산기(-OH), 탄소수가 1 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 또는 탄소수가 1 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알케닐기이고, A는 탄소 원자수 2 내지 4의 알킬렌기이며, n은 1 내지 20범위의 정수이다.)
- [15] [화학식 2]
- [16] $R3-(AO)_m-R4$
- [17] (상기 식에서 R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소원자(-H), 수산기(-OH), 탄소수가 1 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 또는 탄소수가 1 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알케닐기이고, A는 탄소 원자수 2 내지 4의 알킬렌기이며, m은 5 내지 25범위의 정수이다.)
- [18] 본원발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 비이온성 계면활성제는 세정용 조성물 총 중량 중 0.1 내지 40 중량%로 포함되는 반도체 웨이퍼 세정용 조성물이며, 비이온성 계면활성제 화학식 1과 화학식 2의 중량비는 3:1 내지 1:3의 범위 내인 웨이퍼 세정용 조성물이다.
- [19] 본원발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 유기산은 술폰산, 카르복실산 등을 들 수 있으며, 술폰산으로는 메탄술폰산 및 파라톨루엔술폰산을 예로 들 수 있고, 카르복실산으로는 길초산, 글리콜산, 글루타르산, 낙산, 말레산, 말론산, 말산, 벤조산, 살리실산, 숙신산, 시트르산, 아니스산, 아세트산, 옥살산, 젯산, 포름산, 푸마르산, 프로판산, 프탈산 등으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [20] 본원발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 무기산은 염산, 인산, 질산 및 황산으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [21] 본원발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 유기산 및 무기산은 세정용 조성물 총 중량 중 0.01 내지 5중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [22] 본원발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 웨이퍼 세정용 조성물을 사용하는 반도체 웨이퍼 세정 방법은, 반도체 웨이퍼를 세정용 조성물에 100 내지 500초 침지시키는 반도체 웨이퍼 세정 방법일 수 있다.
- [23] 본원발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 웨이퍼 세정용 조성물을 사용하는 반도체 웨이퍼 세정 방법은, 반도체 웨이퍼를 세정용 조성물에 침지시키는 공정에서 초음파를 적용하면서 웨이퍼를 세정용 용액에 침지시키는 시키는 반도체 웨이퍼 세정 방법일 수 있다.
- [24] 본원발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 웨이퍼 세정용 조성물을 사용하는 반도체 웨이퍼 세정 방법은, 반도체 웨이퍼를 세정용 조성물에 침지시켜 세정한 후 탈이온수로 1 내지 5회 세척하는 반도체 웨이퍼 세정 방법일 수 있다.
- [25] 본원발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 웨이퍼 세정용 조성물을 사용하는

반도체 웨이퍼 세정 방법은, 반도체 웨이퍼를 세정용 조성물에 침지시켜 세정하는 공정의 세정 온도가 40°C 내지 80°C인 반도체 웨이퍼 세정 방법일 수 있다.

발명의 효과

- [26] 본원발명에 따른 세정용 조성물은 반도체 디바이스 제작용 웨이퍼 표면의 오염물질 특히, 유기왁스에 대해 현저히 증대된 제거효율 및 효과적인 세정력을 제공한다. 이에 따라 웨이퍼 표면을 고도로 청정화 하여, 신뢰도 높은 반도체 소자를 제조할 수 있도록 하는 효과를 나타내는 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [27] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본원발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [28] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [29] 본원발명에 따른 세정액 조성물은 반도체 웨이퍼를 세정하는 데 사용하는 용액으로, 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 비이온성 계면활성제, 유기산 또는 무기산과 탈이온수를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [30] 이러한 세정액 조성물을 웨이퍼 표면의 오염물질 특히, 유기왁스를 제거하기 위한 세정 공정에 이용할 경우 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 비이온성 계면활성제에 의해 웨이퍼 표면의 표면 장력이 낮아짐에 따라 젖음성이 향상되어 유기왁스를 제거하기 용이하고, 또한 제거된 왁스 입자가 웨이퍼 표면에 재부착되는 것을 방지할 있기 때문에 세정 효과가 현저히 증대되고 그로 인해 신뢰도 높은 반도체 소자를 제조할 수 있다.
- [31] 본원발명의 반도체 웨이퍼 세정용 조성물은 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 비이온성 계면활성제를 포함한다.
- [32] [화학식 1]
- [33] $R1-(AO)_n-R2$
- [34] 상기 식에서 R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소원자(-H), 수산기(-OH), 탄소수가 1 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 또는 탄소수가 1 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알케닐기이고, A는 탄소 원자수 2 내지 4의 알킬렌기이며, n은 1 내지 25범위의 정수이다.
- [35] [화학식 2]
- [36] $R3-(AO)_m-R4$
- [37] (상기 식에서 R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소원자(-H), 수산기(-OH), 탄소수가 1 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 또는 탄소수가 1 내지 20의

- 직쇄상 또는 분지상의 알케닐기이고, A는 탄소 원자수 2 내지 4의 알킬렌기이며, m은 5 내지 25범위의 정수이다.)
- [38] 본원발명에 따른 계면활성제는 제거 대상인 왁스의 용해도를 개선하기 위해 첨가되고, 적절한 계면활성제가 제거 대상인 왁스에 따라 선택될 수 있으며, 예를 들면 비이온성 계면활성제 단독으로 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다.
- [39] 본원발명에 따른 비이온성 계면활성제는 함량을 특별히 한정하지 않으나, 예를 들면 세정용 조성물 총 중량 중 0.01 내지 40중량%로 포함될 수 있다.
- [40] 비이온성 계면활성제의 함량이 0.01중량% 미만인 경우에는 오염물질 제거 효과가 작을 수 있으며, 40중량% 초과인 경우에는 물에 용해되지 않을 수 있어 오염물질 제거 효과가 작을 수 있다.
- [41] 그러한 측면에서 바람직하게는 0.1중량% 내지 40중량%로 포함될 수 있다.
- [42] 본원발명의 반도체 웨이퍼 세정용 조성물은 산성화합물을 포함한다.
- [43] 산성화합물은 세정 대상인 웨이퍼 표면에 잔류하는 불순물들을 분해 및 용해시키며, 세정액에 용해된 왁스 입자들 간의 전기적 반발력을 일으켜 분산성을 향상시킴으로써 세정력 개선 효과가 있다.
- [44] 산성화합물은 산성이라면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 무기산, 유기산 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 또한 적절한 pH를 유지시키는 pH 조절제로도 작용한다.
- [45] 무기산의 보다 구체적인 예로는 인산, 질산 및 황산으로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 2종이상의 혼합물일 수 있다.
- [46] 유기산의 보다 구체적인 예로는 카르복실산, 술폰산 등을 들 수 있으며, 카르복실산은 포름산, 아세트산, 프로판산, 낙산, 길초산, 벤초산, 아니스산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 살리실산, 글리코산, 젖산, 말산, 시트르산 등을 예로 들 수 있고, 술폰산으로는 메탄술폰산 및 파라톨루엔술폰산 등을 예로 들 수 있다. 이들은 각각 단독 또는 2종이상의 혼합물일 수 있다.
- [47] 무기산, 유기산의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 세정용 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 5중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 범위에서 세정력이 가장 우수하게 나타날 수 있다.
- [48] 무기산 또는 유기산의 함량이 0.01중량% 미만인 경우에는 세정효과가 미미할 수 있다. 또한 5중량% 초과인 경우에는 적정 pH 범위를 초과함으로써 세정효과가 미미할 수 있다.
- [49] 본원발명에 따른 물은 각 성분을 용해하고 전체 조성을 조절하며, 전체 조성물의 잔량은 물이 차지한다. 바람직하게는 상기 성분들이 전술한 함량 범위를 갖도록 조절한다.
- [50] 물은 특별히 한정되는 것은 아니나, 반도체 공정용의 물로서 비저항값이 18M Ω cm 이상인 탈이온수를 사용하는 것이 바람직하다.

- [51] 본원발명의 반도체 웨이퍼 세정용 조성물은 그 자체로 이용될 수 있고, 또한 탈이온수를 이용하여 본원발명의 세정용 조성물을 10배 내지 100배로 희석하여 이용될 수 있다.
- [52] 본원발명의 반도체 웨이퍼 세정용 조성물을 사용하는 반도체 웨이퍼 세정 방법은, 반도체 웨이퍼를 세정용 조성물에 100 내지 500초 침지시키는 것일 수 있다.
- [53] 본원발명의 반도체 웨이퍼 세정용 조성물을 사용하는 반도체 웨이퍼 세정 방법은, 세정 시 초음파를 적용함으로써 우수한 세정 효과를 나타낼 수 있다.
- [54] 본원발명의 반도체 웨이퍼 세정용 조성물을 사용하는 반도체 웨이퍼 세정 방법은, 본원발명의 반도체 웨이퍼 세정용 조성물을 상온에서뿐만 아니라 세정용 조성물의 온도가 40°C 내지 80°C가 되도록 가열 하에서 사용 시 우수한 세정 효과를 나타낼 수 있다.
- [55] 본원발명의 반도체 웨이퍼 세정용 조성물을 사용하는 반도체 웨이퍼 세정 방법은, 본원발명의 반도체 웨이퍼 세정용 조성물로 세정한 후 탈이온수로 1 내지 5회 세척함으로써 우수한 세정 효과를 나타낼 수 있다.
- [56] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본원발명의 반도체 웨이퍼 세정액 조성물을 더욱 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 오로지 본원발명을 예시하기 위한 것으로, 본원발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[57] 실시예 및 비교예

- [58] 하기 표 1에 기재된 조성성분 및 조성비율에 따라 실시예 1 내지 15 및 비교예 1 내지 7의 반도체 웨이퍼 세정용 조성물을 제조하였다.

[59] [Table 1]

| 구분 | 계면활성제 | | | | | 산 | | 탈이온수 | |
|---|----------|------|----------|------|-------|----|-----|------|-----|
| | A(화학식 1) | | B(화학식 2) | | A : B | C | | | D |
| | 성분 | 중량% | 성분 | 중량% | | 성분 | 중량% | | 중량% |
| 실시예 1 | a1 | 7.5 | b1 | 22.5 | 1:3 | c1 | 0.5 | 69.5 | |
| 실시예 2 | a1 | 10.0 | b1 | 20.0 | 1:2 | c1 | 0.5 | 69.5 | |
| 실시예 3 | a1 | 15.0 | b1 | 15.0 | 1:1 | c2 | 0.5 | 69.5 | |
| 실시예 4 | a1 | 20.0 | b1 | 10.0 | 2:1 | c3 | 0.5 | 69.5 | |
| 실시예 5 | a1 | 22.5 | b1 | 7.5 | 3:1 | c4 | 0.5 | 69.5 | |
| 실시예 6 | a2 | 7.5 | b1 | 22.5 | 1:3 | c1 | 0.5 | 69.5 | |
| 실시예 7 | a2 | 10.0 | b1 | 20.0 | 1:2 | c1 | 0.5 | 69.5 | |
| 실시예 8 | a2 | 15.0 | b1 | 15.0 | 1:1 | c4 | 0.5 | 69.5 | |
| 실시예 9 | a2 | 20.0 | b1 | 10.0 | 2:1 | c4 | 0.5 | 69.5 | |
| 실시예 10 | a2 | 22.5 | b1 | 7.5 | 3:1 | c5 | 0.5 | 69.5 | |
| 실시예 11 | a1 | 15.0 | b2 | 15.0 | 1:1 | c1 | 0.5 | 69.5 | |
| 실시예 12 | a1 | 20.0 | b2 | 10.0 | 2:1 | c1 | 0.5 | 69.5 | |
| 실시예 13 | a1 | 22.5 | b2 | 7.5 | 3:1 | c5 | 0.5 | 69.5 | |
| 실시예 14 | a2 | 15.0 | b2 | 15.0 | 1:1 | c5 | 0.1 | 69.5 | |
| 실시예 15 | a2 | 22.5 | b2 | 7.5 | 3:1 | c6 | 1.0 | 69.5 | |
| 비교예 1 | a3 | 22.5 | b3 | 7.5 | 3:1 | c1 | 0.5 | 69.5 | |
| 비교예 2 | a3 | 20.0 | b3 | 10.0 | 2:1 | c1 | 0.5 | 69.5 | |
| 비교예 3 | a3 | 22.5 | b4 | 7.5 | 3:1 | c1 | 0.5 | 69.5 | |
| 비교예 4 | a3 | 20.0 | b4 | 10.0 | 2:1 | c1 | 0.5 | 69.5 | |
| 비교예 5 | a4 | 22.5 | b3 | 7.5 | 3:1 | c1 | 0.5 | 69.5 | |
| 비교예 6 | a4 | 15.0 | b3 | 15.0 | 1:1 | c1 | 0.5 | 69.5 | |
| 비교예 7 | a4 | 22.5 | b4 | 7.5 | 3:1 | c1 | 0.5 | 69.5 | |
| a1 $C_nH_{2n+1}-O-(EO)_x-H(n=2, x=12, EO=\text{옥시에틸렌기})$ a2 $C_nH_{2n+1}-O-(EO)_x-H(n=16, x=12)$ a3 $C_nH_{2n+1}-(\text{Phenyl})-O-(EO)_x-H(n=2, x=10)$ a4 $C_nH_{2n+1}-(\text{Phenyl})-O-(EO)_x-H(n=15, x=10)$ b1 $C_nH_{2n+1}-(EO)_x-H(n=10, x=8)$ b2 $C_nH_{2n+1}-(EO)_x-H(n=13, x=8)$ b3 $C_nH_{2n+1}-O-(EO)_x(PO)_y-H(n=9, x=10, y=5)$ b4 | | | | | | | | | |

EO/PO block copolymer (EO:PO=1:1, Mw=2,500, PO=옥시프로필렌기)c1
시트르산c2 글루타르산c3 옥살산c4 인산c5 황산c6 술폰산

[60] **[실험예 1] 왁스 제거력 평가**

[61] 4인치 P-type 실리콘 웨이퍼를 준비하여 초기 무게 측정 후 스핀 코터(제조사: TEL, 모델명: Mark-VZ)에 실리콘 웨이퍼 경면을 위로 향하게 하여 왁스(제조사: Nikka Seiko Co. Ltd., 모델명: Skyliquid) 3cc 주입 후 2,500rpm으로 30초간 도포하고 100°C에서 60초 가열 한 후 23°C에서 30초간 식힌 다음 웨이퍼 무게를 측정하였다.

[62] 이후 표 1에 기재된 실시예 및 비교예의 세정용 조성물 약액을 제조하여 65°C로 가온 후 300초 동안 상기 웨이퍼를 침지시킨 후, 웨이퍼를 꺼내어 탈이온수가 담긴 세정조에서 10초씩 3회 세척하고, 고순도 질소가스로 웨이퍼 표면을 건조시켰다.

[63] 건조된 웨이퍼의 무게를 측정한 후, 아래 계산식에 따라 세정용 조성물의 wax 제거율(세정력)을 구하였다.

[64] $\text{왁스 제거율(\%)} = 100 \times [(\text{왁스 코팅 후 웨이퍼 무게} - \text{세정 후 웨이퍼 무게}) / (\text{왁스 코팅 후 웨이퍼 무게} - \text{왁스 코팅 전 웨이퍼 무게})]$

[65] 결과는 아래 표 2에 나타내었다.

[66] [Table 2]

| No. | Wax 제거율(%) | No. | Wax 제거율(%) |
|--------|------------|--------|------------|
| 실시예 1 | 94.5 | 실시예 12 | 97.5 |
| 실시예 2 | 95.0 | 실시예 13 | 98.0 |
| 실시예 3 | 95.0 | 실시예 14 | 97.0 |
| 실시예 4 | 95.5 | 실시예 15 | 98.5 |
| 실시예 5 | 95.5 | 비교예 1 | 89.5 |
| 실시예 6 | 95.5 | 비교예 2 | 87.5 |
| 실시예 7 | 96.0 | 비교예 3 | 86.5 |
| 실시예 8 | 96.0 | 비교예 4 | 87.5 |
| 실시예 9 | 96.5 | 비교예 5 | 89.0 |
| 실시예 10 | 99.4 | 비교예 6 | 86.9 |
| 실시예 11 | 97.0 | 비교예 7 | 88.0 |

[67] 상기 표 2를 참고하면, 실시예 1 내지 15의 세정액 조성물은 94.5% 내지 99.4%의 우수한 세정력을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[68] 이에 비하여, 비교예 1 내지 7의 세정용 조성물은 86.5% 내지 89.5%의 세정력을 나타내는 것이어서 세정력이 크게 떨어져 wax 성분이 다량 남아 있는 것을

확인할 수 있었다.

[69] **[실험예 2] 오염원 재부착성 평가**

[70] 4인치 P-type 실리콘 웨이퍼를 준비하여 스핀 코터(제조사: TEL, 모델명: Mark-VZ)에 실리콘 웨이퍼 경면을 위로 향하게 하여 왁스(제조사: Nikka Seiko Co. Ltd., 모델명: Skyliquid) 3cc를 주입하여 2,500rpm으로 30초간 도포하고 100°C에서 60초 가열 한 후 30초간 상온에서 방치한다.

[71] 이후 표 1에 기재된 실시예 및 비교예의 세정용 조성물 약액을 제조하고, 왁스가 도포된 4인치 웨이퍼를 세정용 조성물이 담긴 세정조에 각 300초 동안 65°C로 유지하면서 다량의 웨이퍼를 침지시켜 다량의 왁스 성분이 세정용 조성물 약액에 용해시킨 후, 웨이퍼를 꺼내어 탈이온수가 담긴 세정조에서 10초씩 3회 세척하고, 고순도 질소가스로 웨이퍼 표면을 건조시켰다.

[72] 건조된 웨이퍼는 광학 현미경을 통해 표면을 관찰하였다.

[73] 결과는 아래 표 3에 나타내었다.

[74] [Table 3]

| No. | 재부착 방지성 | No. | 재부착 방지성 |
|--------|---------|--------|---------|
| 실시예 1 | ○ | 실시예 12 | ○ |
| 실시예 2 | ○ | 실시예 13 | ◎ |
| 실시예 3 | ○ | 실시예 14 | ◎ |
| 실시예 4 | ○ | 실시예 15 | ○ |
| 실시예 5 | ◎ | 비교예 1 | X |
| 실시예 6 | ○ | 비교예 2 | △ |
| 실시예 7 | ○ | 비교예 3 | △ |
| 실시예 8 | ○ | 비교예 4 | X |
| 실시예 9 | ◎ | 비교예 5 | △ |
| 실시예 10 | ◎ | 비교예 6 | X |
| 실시예 11 | ○ | 비교예 7 | X |

◎: 세정 후 웨이퍼 표면에 오염원의 재부착이 전혀 없고, 매우 양호 ○: 세정 후 웨이퍼 표면에 오염원의 재부착이 없고, 양호 △: 세정 후 웨이퍼 표면에 오염원의 재부착이 있고, 나쁨 X: 세정 후 웨이퍼 표면에 오염원의 재부착이 많이 있고, 매우 나쁨

[75] 상기 표 3을 참고하면, 실시예 1 내지 15의 세정액 조성물은 세정 후 웨이퍼 표면에 오염물의 재부착이 전혀 없거나 없어서, 대부분 매우 양호 또는 양호한 결과를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[76] 이에 비하여 비교예 1 내지 7의 세정용 조성물은 세정 후 웨이퍼 표면에

오염물의 재부착이 있거나 많이 있어서, 대부분 나쁨 또는 매우 나쁨인 결과를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[77] **[실험예 3] 금속 불순물 제거력 평가**

[78] 실리콘 웨이퍼를 가로×세로, 30mm×30mm 크기로 준비한 후, 실리콘 웨이퍼를 암모니아수-과산화수소 혼합용액과 1% 불산을 포함하는 용액으로 세정하고, spin coater를 이용하여 철, 구리, 니켈, 알루미늄 및 납을 1.0×10^{13} atoms/cm²의 표면 농도가 되도록 오염시켰다.

[79] 이후 표 1에 기재된 실시예 및 비교예의 세정용 조성물 약액을 제조하고, 오염 처리가 된 웨이퍼를 각 세정액에 60°C에서 300초 동안 무교반 침지한 후, 웨이퍼를 꺼내어 탈이온수가 담긴 세정조에서 10초씩 3회 세척하고, 고순도 질소가스로 웨이퍼 표면을 건조시켰다.

[80] 건조된 웨이퍼를 이차이온질량분석장치(Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)로 웨이퍼 표면의 금속 농도를 측정하고, 금속 불순물 제거 능력을 평가하였다.

[81] 결과를 표 4에 나타내었다.

[82] [Table 4]

| 구분 | 표면 금속 이온 농도 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²) | | | | |
|--------|--|------------|------------|-------|-------|
| | Fe | Cu | Ni | Al | Pb |
| 세정전 | 3,300 | 5,100 | 3,800 | 2,500 | 2,100 |
| 실시예 1 | 0.4 | 0.5 | 0.1 | 0.2 | 0.4 |
| 실시예 2 | 1.4 | 1.8 | 0.4 | 1.3 | 2.5 |
| 실시예 3 | 0.5 | 0.6 | 측정한계 이하 | 0.3 | 0.8 |
| 실시예 4 | 0.9 | 1.2 | 0.1 | 0.2 | 0.4 |
| 실시예 5 | 2.1 | 2.5 | 0.1 | 1.6 | 2.3 |
| 실시예 6 | 1.7 | 1.9 | 0.5 | 0.5 | 1.2 |
| 실시예 7 | 0.5 | 0.6 | 0.2 | 0.4 | 0.9 |
| 실시예 8 | 1.2 | 1.5 | 0.1 | 1.3 | 3.3 |
| 실시예 9 | 1.1 | 1.3 | 0.4 | 0.2 | 0.6 |
| 실시예 10 | 0.3 | 측정한계 이하 | 0.1 | 0.2 | 0.2 |
| 실시예 11 | 0.4 | 0.5 | 0.2 | 0.5 | 1.2 |
| 실시예 12 | 0.6 | 0.6 | 0.2 | 0.7 | 1.7 |
| 실시예 13 | 0.6 | 0.7 | 0.1 | 0.2 | 0.8 |
| 실시예 14 | 2.3 | 2.9 | 0.6 | 1.9 | 4.9 |
| 실시예 15 | 0.5 | 0.6 | 0.2 | 0.5 | 1.4 |
| 비교예 1 | 47.0 | 17.9 | 12.1 | 152 | 3.5 |
| 비교예 2 | 21.8 | 68.2 | 45.1 | 55.8 | 13.1 |
| 비교예 3 | 6.7 | 34.2 | 54.7 | 12.0 | 1.3 |
| 비교예 4 | 18.1 | 33.4 | 23.6 | 30.6 | 7.9 |
| 비교예 5 | 17.9 | 26.7 | 17.1 | 20.5 | 3.7 |
| 비교예 6 | 14.7 | 12.8 | 7.7 | 10.7 | 3.5 |
| 비교예 7 | 24.4 | 24.8 | 15.8 | 18.8 | 5.3 |

[83] 상기 표 4에 의하면, 실시예 1 내지 15의 세정액 조성물은 세정 후 웨이퍼 표면의 금속 이온이 1.0×10^{10} atoms/cm² 이하로 잔류하고 있어서, 우수한 결과를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

- [84] 이에 비하여 비교예 1 내지 7의 세정용 조성물은 세정 후 웨이퍼 표면의 금속 이온이 $1.0 \times 10^{10} \text{atoms/cm}^2$ 수준을 초과하여 잔류하고 있어서, 불량한 결과를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.
- [85] 이상과 같이 본원발명은 한정된 실시예로 설명되었으나, 본원발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본원발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [86] 그러므로, 본원발명의 범위는 설명된 실시예에 제한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 청구범위뿐 아니라 이 청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 하는 것이다.
- [87]

청구범위

- [청구항 1] a) 하기 화학식 1 및 화학식 2로 이루어지는 비이온성 계면활성제;
 b) 무기산 또는 유기산; 및
 c) 물;로
 이루어지는 반도체 웨이퍼 세정용 조성물.
 [화학식 1]
 $R1-(AO)_n-R2$
 (상기 식에서 R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소원자(-H), 수산기(-OH), 탄소수가 1 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 또는 탄소수가 1 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알케닐기이고, A는 탄소 원자수 2 내지 4의 알킬렌기이며, n은 1 내지 20범위의 정수이다.)
 [화학식 2]
 $R3-(A2O)_m-R4$
 (상기 식에서 R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소원자(-H), 수산기(-OH), 탄소수가 1 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 또는 탄소수가 1 내지 20의 직쇄상 또는 분지상의 알케닐기이고, A는 탄소 원자수 2 내지 4의 알킬렌기이며, m은 5 내지 25범위의 정수이다.)
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 반도체 웨이퍼 세정용 조성물은, 비이온성 계면활성제 3 내지 50 중량%; 무기산 또는 유기산 0.01 내지 2중량%; 및 잔량의 물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼 세정용 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 비이온성 계면활성제인 화학식 1과 화학식 2의 중량비는 3:1 내지 1:3인 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼 세정용 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 무기산은 인산, 질산 또는 황산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼 세정용 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 유기산은 포름산, 아세트산, 프로판산, 낙산, 길초산, 벤초산, 아니스산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 살리실산, 글리코산, 젯산, 말산, 시트르산, 메탄술폰산 또는 파라톨루엔술폰산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼 세정용 조성물.
- [청구항 6] a) 반도체 웨이퍼를 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 반도체 웨이퍼 세정용 조성물에 100초 내지 500초 침지시켜 세정하는

단계; 및

b) 탈이온수로 1 내지 5회 세척하는 단계;로 이루어지는 반도체 웨이퍼 세정 방법.

[청구항 7]

제6항에 있어서, 상기 a) 단계에서 반도체 웨이퍼를 세정용 조성물에 침지시켜 세정하면서 초음파를 적용하는 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼 세정 방법.

[청구항 8]

제6항에 있어서, a) 단계에서 반도체 웨이퍼를 세정용 조성물에 침지시켜 세정하는 온도는 40°C 내지 80°C인 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼 세정 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/001802

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11D 1/825(2006.01)i, C11D 3/04(2006.01)i, C11D 3/20(2006.01)i, C11D 11/00(2006.01)i, B08B 3/12(2006.01)i, B08B 3/08(2006.01)i, H01L 21/02(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)

C11D 1/825; B08B 3/08; C11D 1/34; C11D 1/72; C11D 11/00; C11D 3/00; C11D 3/37; C23G 1/12; H01L 21/205; H01L 21/304; C11D 3/04; C11D 3/20; B08B 3/12; H01L 21/02

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: wafer, cleaning agent, surfactant

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | KR 10-2004-0077805 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 06 September 2004 See pages 1-5, 8. | 1-8 |
| A | JP 2009-215620 A (TOSOH CORP.) 24 September 2009 See the entire document. | 1-8 |
| A | KR 10-2019-0015412 A (FUJIFILM CORPORATION) 13 February 2019 See the entire document. | 1-8 |
| A | KR 10-2015-0017154 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 16 February 2015 See the entire document. | 1-8 |
| A | KR 10-2017-0001122 A (POONG WON CHEMICAL CO., LTD.) 04 January 2017 See the entire document. | 1-8 |
| PX | KR 10-2062342 B1 (YOUNG CHANG CHEMICAL CO., LTD.) 03 January 2020 See claims 1, 4, 6-8. [*The above document is the registered document for the priority of the present PCT application.] | 1-8 |



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 considered 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

14 MAY 2020 (14.05.2020)

Date of mailing of the international search report

14 MAY 2020 (14.05.2020)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/001802

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date | | |
|--|------------------|----------------------|------------------|---------------|------------|
| KR 10-2004-0077805 A | 06/09/2004 | AU 2003-238580 A1 | 02/09/2003 | | |
| | | CN 1639846 A | 13/07/2005 | | |
| | | JP 2003-289060 A | 10/10/2003 | | |
| | | JP 4304988 B2 | 29/07/2009 | | |
| | | KR 10-0913557 B1 | 21/08/2009 | | |
| | | TW 200304962 A | 16/10/2003 | | |
| | | TW 1302950 B | 11/11/2008 | | |
| | | US 2005-0020463 A1 | 27/01/2005 | | |
| | | US 2008-0011321 A1 | 17/01/2008 | | |
| | | US 7621281 B2 | 24/11/2009 | | |
| | | WO 03-065433 A1 | 07/08/2003 | | |
| | | JP 2009-215620 A | 24/09/2009 | JP 5365031 B2 | 11/12/2013 |
| | | KR 10-2019-0015412 A | 13/02/2019 | JP 6663498 B2 | 11/03/2020 |
| KR 10-2055154 B1 | 12/12/2019 | | | | |
| TW 201809249 A | 16/03/2018 | | | | |
| US 10626356 B2 | 21/04/2020 | | | | |
| US 2019-0136161 A1 | 09/05/2019 | | | | |
| WO 2018-021038 A1 | 01/02/2018 | | | | |
| KR 10-2015-0017154 A | 16/02/2015 | KR 10-2008881 B1 | 08/08/2019 | | |
| KR 10-2017-0001122 A | 04/01/2017 | KR 10-1758766 B1 | 17/07/2017 | | |
| KR 10-2062342 B1 | 03/01/2020 | None | | | |

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C11D 1/825(2006.01)i, C11D 3/04(2006.01)i, C11D 3/20(2006.01)i, C11D 11/00(2006.01)i, B08B 3/12(2006.01)i, B08B 3/08(2006.01)i, H01L 21/02(2006.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 C11D 1/825; B08B 3/08; C11D 1/34; C11D 1/72; C11D 11/00; C11D 3/00; C11D 3/37; C23G 1/12; H01L 21/205; H01L 21/304; C11D 3/04; C11D 3/20; B08B 3/12; H01L 21/02

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: 웨이퍼(wafer), 세정액(cleaning agent), 계면활성제(surfactant)

C. 관련 문헌

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|-------|--|--------|
| X | KR 10-2004-0077805 A (미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤) 2004.09.06 페이지 1-5, 8 | 1-8 |
| A | JP 2009-215620 A (TOSOH CORP.) 2009.09.24 전체 문헌 | 1-8 |
| A | KR 10-2019-0015412 A (후지필름 가부시키가이샤) 2019.02.13 전체 문헌 | 1-8 |
| A | KR 10-2015-0017154 A (동우 화인켐 주식회사) 2015.02.16 전체 문헌 | 1-8 |
| A | KR 10-2017-0001122 A (풍원화학(주)) 2017.01.04 전체 문헌 | 1-8 |
| PX | KR 10-2062342 B1 (영창케미칼 주식회사) 2020.01.03 청구항 1, 4, 6-8 [*본 PCT 출원의 우선권 출원의 등록 공보임] | 1-8 |

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 이후 “X”에 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 2020년 05월 14일 (14.05.2020) | 국제조사보고서 발송일 2020년 05월 14일 (14.05.2020) |
|--|---|

| | |
|---|------------------------------------|
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578 | 심사관 민인규 전화번호 +82-42-481-3326 |
|---|------------------------------------|

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|-----------------------|------------|--|--|
| KR 10-2004-0077805 A | 2004/09/06 | AU 2003-238580 A1 CN 1639846 A JP 2003-289060 A JP 4304988 B2 KR 10-0913557 B1 TW 200304962 A TW I302950 B US 2005-0020463 A1 US 2008-0011321 A1 US 7621281 B2 WO 03-065433 A1 | 2003/09/02 2005/07/13 2003/10/10 2009/07/29 2009/08/21 2003/10/16 2008/11/11 2005/01/27 2008/01/17 2009/11/24 2003/08/07 |
| JP 2009-215620 A | 2009/09/24 | JP 5365031 B2 | 2013/12/11 |
| KR 10-2019-0015412 A | 2019/02/13 | JP 6663498 B2 KR 10-2055154 B1 TW 201809249 A US 10626356 B2 US 2019-0136161 A1 WO 2018-021038 A1 | 2020/03/11 2019/12/12 2018/03/16 2020/04/21 2019/05/09 2018/02/01 |
| KR 10-2015-0017154 A | 2015/02/16 | KR 10-2008881 B1 | 2019/08/08 |
| KR 10-2017-0001122 A | 2017/01/04 | KR 10-1758766 B1 | 2017/07/17 |
| KR 10-2062342 B1 | 2020/01/03 | 없음 | |