

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

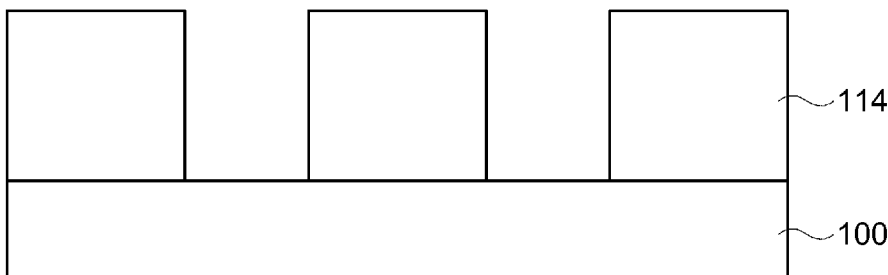
(43) 국제공개일
2019년 8월 29일 (29.08.2019) WIPO | PCT

WO 2019/164162 A1

- (51) 국제특허분류: *G03F 7/004* (2006.01) *H01L 21/31* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/001603
- (22) 국제출원일: 2019년 2월 11일 (11.02.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0021721 2018년 2월 23일 (23.02.2018) KR
- (71) 출원인: 동우화인켐 주식회사 (**DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.**) [KR/KR]; 54631 전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동), Jeollabuk-do (KR).
- (72) 발명자: 최한영 (**CHOI, Han Young**); 17834 경기도 평택시 세교공원로 33, 302동 402호 (세교동, 부영원앙아파트), Gyeonggi-do (KR). 고경준 (**KO, Kyung Jun**); 54637 전라북도 익산시 고봉로30길 51, 104동 1206호 (영등동, 비사벌아파트), Jeollabuk-do (KR). 김성식 (**KIM, Sung Sik**); 54956 전라북도 전주시 완산구 서곡로 67-1, 201호 (효자동3가), Jeollabuk-do (KR). 금중환 (**KUM, Joong Han**); 31733 충청남도 당진시 송악읍 반촌로 103, 104동 206호 (송악읍, 송악e편한세상), Chungcheongnam-do (KR). 김정현 (**KIM, Jeong Hyun**); 54590 전라북도 익산시 서동로 494, 1동 201호 (용제동, 동우화인켐사원아파트), Jeollabuk-do (KR). 양돈식 (**YANG, Don Sik**); 54544 전라북도 익산시 고봉로34길 35, 502동 301호 (영등동, 제일3차아파트), Jeollabuk-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인리채 (**LEECHAE INTELLECTUAL PROPERTY**); 06236 서울시 강남구 테헤란로26길12, 3층, 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, 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))

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND DIELECTRIC FILM FORMED THEREFROM

(54) 발명의 명칭: 감광성 수지 조성물 및 이로부터 형성된 절연막



(57) Abstract: A photosensitive resin composition of embodiments of the present invention comprises a polybenzoxazole precursor, a sensitizer and a solvent mixture. The solvent mixture comprises, on the basis of 100 parts by weight of the solvent mixture, 25-45 parts by weight of a first solvent having a boiling point of 100-140°C, 35-65 parts by weight of a second solvent having a boiling point of 140-160 °C, and 10-30 parts by weight of a third solvent having a boiling point of 160-200 °C. A dielectric film having reduced drying-induced stains can be formed by using the photosensitive resin composition.

(57) 요약서: 본 발명의 실시예들의 감광성 수지 조성물은 폴리벤조자솔 전구체, 감광제 및 용제 혼합물을 포함한다. 용제 혼합물은 용제 혼합물 100 중량부 중, 끓는 점 100 내지 140 °C의 제1 용제 25 내지 45 중량부, 끓는 점 140 내지 160 °C의 제2 용제 35 내지 65 중량부, 및 끓는 점 160 내지 200 °C의 제3 용제 10 내지 30 중량부를 포함한다. 감광성 수지 조성물을 사용하여 건조 얼룩이 개선된 절연막을 형성할 수 있다.



WO 2019/164162 A1

명세서

발명의 명칭: 감광성 수지 조성물 및 이로부터 형성된 절연막 기술분야

- [1] 본 발명은 감광성 수지 조성물 및 이로부터 형성된 절연막에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 수지 전구체 및 용제를 포함하는 감광성 수지 조성물 및 이로부터 형성된 절연막에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 반도체 소자, 디스플레이 장치 등의 전자 소자 분야에서, 패턴들의 임계 치수가 갈수록 감소하면서, 고해상도 구조가 구현되고 있다. 예를 들면, 반도체 소자에 포함되는 인터커넥션 라인, 비트 라인 등과 같은 배선들의 라인 앤 스페이스(L/S) 또는 피치가 감소하면서, 절연 구조물 역시 고해상도 및 미세 피치로 패터닝될 필요가 있다.
- [3] 또한, 최근 플렉시블 디스플레이 장치가 개발되면서 디스플레이 패널의 기관 또는 절연 구조 역시 유연성을 갖는 소재로 형성되고 있다.
- [4] 이에 따라, 노광 공정을 통해 경화가 가능하며 유연성을 갖는 유기 절연막이 반도체 또는 디스플레이 장치에 채용되고 있으며, 예를 들면 유연성 및 향상된 광경화성을 가지며 노광 공정을 통해 미세 패터닝이 구현될 수 있는 폴리이미드 또는 폴리벤족사졸이 유기 절연막 소재로서 각광받고 있다.
- [5] 예를 들면, 폴리이미드 또는 폴리벤족사졸, 혹은 이의 전구체를 용제에 용해시켜 조성물을 형성하고, 상기 조성물은 기관 상에 코팅, 건조 및 경화시켜 절연막을 형성할 수 있다.
- [6] 상기 용제는 상기 건조 또는 경화 공정 중에 기화되어 제거된다. 상기 조성물에 포함된 상기 전구체가 완전히 경화되어 안정화되기 전에 상기 용제는 먼저 휘발되어 제거될 수 있다. 이 경우, 상기 용제의 증발 속도를 적절히 제어하지 않는 경우, 패턴 불량, 막 균일성 불량, 버블 잔사 등을 야기할 수 있다.
- [7] 예를 들면, 한국공개특허 제10-2014-0133585호는 폴리이미드를 포함하는 수지 조성물을 개시하고 있으나, 용제의 특성 조절에 대해서는 개시하지 못하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 일 과제는 향상된 균일성 및 신뢰성을 갖는 절연막을 형성할 수 있는 감광성 수지 조성물을 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 일 과제는 상기 감광성 수지 조성물로부터 형성되며 향상된 균일성 및 신뢰성을 갖는 절연막을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 1. 폴리벤족사졸 전구체; 감광제; 및 용제 혼합물을 포함하며, 상기 용제 혼합물은 상기 용제 혼합물 100중량부 중, 끓는 점 100 내지 140°C의 제1 용제 25

내지 45중량부; 끓는 점 140 내지 160°C의 제2 용제 35 내지 65중량부; 및 끓는 점 160 내지 200°C의 제3 용제 10 내지 30중량부를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

[11] 2. 위 1에 있어서, 상기 용제 혼합물은 하기 수식 1로 계산되는 평균 끓는점이 135 내지 150°C인, 감광성 수지 조성물:

[12] [수식 1]

[13] 평균 끓는점 = [(제1 용제의 분율(중량%)×제1 용제의 끓는점(K))+ (제2 용제의 분율(중량%)×제2 용제의 끓는점(K))+ (제3 용제의 분율(중량%)×제3 용제의 끓는점(K))]- 273

[14] 3. 위 1에 있어서, 상기 제1 용제는 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 모노부틸 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 및 에틸렌글리콜 모노에틸에테르로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

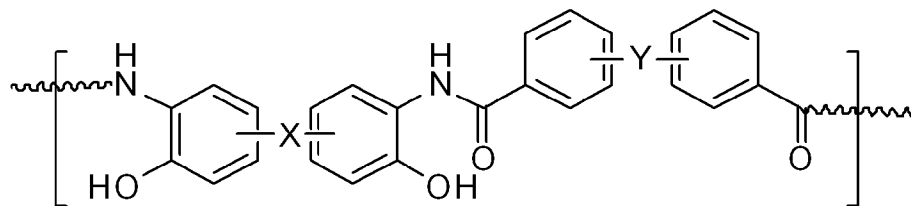
[15] 4. 위 1에 있어서, 상기 제2 용제는 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 이소프로필 에틸렌글리콜, 프로필 부티레이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트 및 에틸렌글리콜메틸에테르 아세테이트로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

[16] 5. 위 1에 있어서, 상기 제3 용제는 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디프로필렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 메틸에틸에테르 및 디에틸렌글리콜 디에틸에테르로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

[17] 6. 위 1에 있어서, 상기 폴리벤족사졸 전구체는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는, 감광성 수지 조성물:

[18] [화학식 1]

[19]

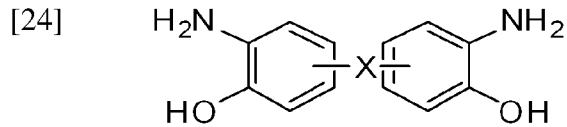


[20] (화학식 1 중, X 및 Y는 각각 독립적으로 직접 결합, 에테르기(-O-), 티오에테르기(-S-), -(NR₁)-, -(CR₂R₃)-, -(C=O)-, -(S=O)- 또는 -(SO₂)- 중에서 선택되며,

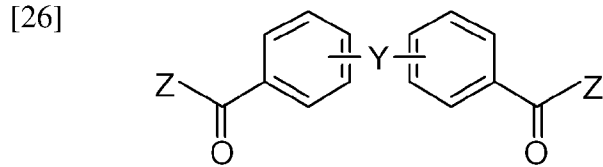
[21] R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 수소, 적어도 하나의 수소 원자가 불소로 치환가능한 탄소수 1 내지 12의 지방족 탄화수소그룹 또는 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소 그룹임).

[22] 7. 위 6에 있어서, 상기 폴리벤족사졸 전구체는 하기 화학식 2로 표시되는 디아미노 알코올 화합물 및 하기 화학식 3으로 표시되는 디아실 할라이드 화합물의 반응물인, 감광성 수지 조성물:

[23] [화학식 2]



[25] [화학식 3]



[27] (화학식 3 중, Z는 할로젠 원자를 나타냄).

[28] 8. 위 1에 있어서, 조성물 총 중량 중, 상기 폴리벤족사졸 전구체 20 내지 60중량%; 상기 감광제 1 내지 10중량%; 및 상기 용제 혼합물 30 내지 90중량%를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

[29] 9. 위 1 내지 8 중 어느 한 항의 감광성 수지 조성물로부터 형성된 절연막.

[30] 10. 위 9에 있어서, 반도체 장치 또는 디스플레이 장치의 절연 구조로 사용되는, 절연막.

발명의 효과

[31] 본 발명의 실시예들에 따른 감광성 수지 조성물은 예를 들면, 폴리벤족사졸 전구체 및 순차적인 끓는점 그래디언트를 형성하는 제1 내지 제3 용제를 포함할 수 있다. 이에 따라, 가열 공정에서 순차적으로 용제의 휘발이 유도되어 급격한 끓음 현상에 의한 버블 잔사가 방지되며, 절연막에 기공 또는 핀 홀과 같은 불량이 발생하는 것을 방지할 수 있다.

[32] 일부 실시예들에 있어서, 상기 용제의 전체 평균 끓는점을 소정의 범위로 조절하여 건조 얼룩 및 거품 얼룩의 발생을 함께 억제할 수 있다.

[33] 상기 감광성 수지 조성물을 사용하여 반도체 장치 또는 디스플레이 장치에 적용되며, 향상된 막 균일성 및 신뢰성을 갖는 절연막을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[34] 도 1 내지 도 3은 예시적인 실시예들에 따른 절연막 형성 방법을 설명하기 위한 개략적인 단면도들이다.

발명의 실시를 위한 형태

[35] 본 발명의 실시예들은, 폴리벤족사졸 전구체, 감광제 및 순차적으로 증가하는 서로 다른 끓는점을 갖는 용제 혼합물을 포함하는 감광성 수지 조성물을 제공한다. 또한, 상기 감광성 수지 조성물로부터 형성된 절연막이 제공된다.

[36] 이하, 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다.

[37] <감광성 수지 조성물>

[38] 폴리벤족사졸 전구체

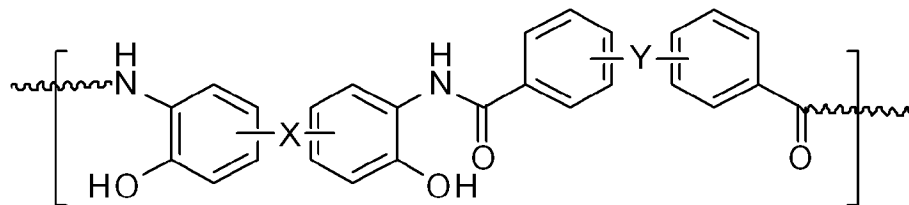
[39] 예시적인 실시예들에 따른 감광성 수지 조성물은 베이스 성분으로서 폴리벤족사졸 전구체를 포함할 수 있다. 상기 폴리벤족사졸 전구체는 예를 들면,

노광 공정을 통한 경화에 의해 탈수반응 또는 옥사졸화 반응이 유도되어 폴리벤족사졸로 변환될 수 있다.

[40] 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 폴리벤족사졸 전구체는 하기의 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[41] [화학식 1]

[42]

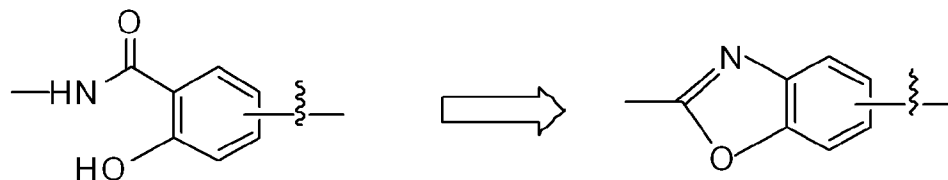


[43] 화학식 1 중, X 및 Y는 각각 독립적으로 직접 결합, 에테르기(-O-), 티오에테르기(-S-), -(NR₁)-, -(CR₂R₃)-, -(C=O)-, -(S=O)- 또는 -(SO₂)- 중에서 선택될 수 있다. R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 수소, 적어도 하나의 수소 원자가 불소로 치환가능한 탄소수 1 내지 12의 지방족 탄화수소그룹(예를 들면, 알킬기) 또는 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소 그룹(예를 들면, 아릴기)일 수 있다.

[44] 화학식 1로 표시되는 단위의 인접하는 아마이드기 및 히드록실기가 절연막 형성을 위한 베이킹 공정을 통한 탈수 반응(아래 반응식 1 참조)에 의해 폴리벤족사졸 구조가 생성되면서 원하는 경화도를 갖는 수지 구조가 생성될 수 있다.

[45] [반응식 1]

[46]

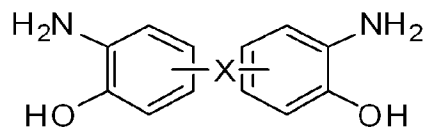


[47] 상기 폴리벤족사졸 전구체는 디아미노 알코올 화합물, 및 디아실 할라이드 화합물을 반응시켜 합성될 수 있다.

[48] 상기 디아미노 알코올 화합물은 하기의 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[49] [화학식 2]

[50]

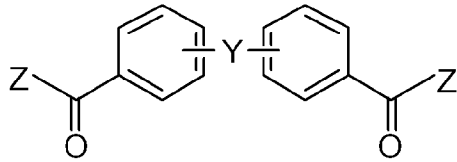


[51] 화학식 2 중, X는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[52] 상기 디아실 할라이드 화합물은 하기의 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[53] [화학식 3]

[54]



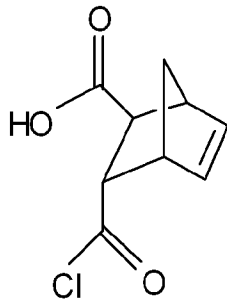
[55] 화학식 3 중, Z는 할로젠 원자(예를 들면, Cl)를 나타내며, Y는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[56] 일부 실시예들에 있어서, 상기 폴리벤족사졸 전구체는 말단 캡핑제를 통해 사슬 연장이 종료될 수 있다. 예를 들면, 상기 말단 캡핑제는 말단에 히드록실기, 카르복실기, 술폰산기 또는 티올기를 갖는 모노 아민, 모노 아실 할라이드, 모노 카르복실산 화합물 등을 포함할 수 있다.

[57] 예를 들면, 상기 말단 캡핑제로서 하기의 화학식 4로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

[58] [화학식 4]

[59]



[60] 상기 폴리벤족사졸 전구체의 중량 평균 분자량은 약 1,000 내지 50,000 범위일 수 있다. 상기 폴리벤족사졸 전구체의 중량 평균 분자량이 약 1,000 미만인 경우, 충분한 두께의 절연막이 형성되지 않을 수 있다. 또한, 절연막의 내화학적성 또는 내열성이 열화될 수 있다. 상기 폴리벤족사졸 전구체의 중량 평균 분자량이 약 50,000을 초과하는 경우 조성물 점도가 지나치게 증가하여 균일한 프로파일의 절연막이 형성되지 않을 수 있다.

[61] 상기 폴리벤족사졸 전구체의 함량은 조성물 총 중량 중 약 20 내지 60중량%일 수 있다. 상기 폴리벤족사졸 전구체의 함량이 약 20중량% 미만인 경우, 원하는 패턴 형상의 구현이 곤란해질 수 있다. 상기 폴리벤족사졸 전구체의 함량이 약 60중량%를 초과하는 경우 조성물 점도가 지나치게 증가하여 막 균일성이 감소될 수 있다.

[62] 용제 혼합물

[63] 예시적인 실시예들에 따르는 감광성 수지 조성물은 제1 용제, 제2 용제 및 제3 용제를 포함하는 용제 혼합물이 유기 용제로서 사용될 수 있다. 상기 제1 용제, 제2 용제 및 제3 용제는 서로 다른 끓는 점을 가지며, 순차적으로 증가하는 끓는 점을 가질 수 있다. 따라서, 예시적인 실시예들에 따른 상기 용제 혼합물 내에서 끓는 점 그래디언트가 형성될 수 있다.

[64] 상기 제1 용제의 끓는 점은 약 100 내지 140°C일 수 있다. 상기 제1 용제는 감압

건조 혹은 가열 건조 공정과 같은 건조 공정에서 먼저 휘발되어 제거되면서 휘발 개시 용제로서 기능할 수 있다. 따라서, 상기 제1 용제를 통해 건조 공정의 속도가 향상될 수 있다.

- [65] 상기 제1 용제의 끓는 점이 약 100°C 미만인 경우, 휘발 개시 온도가 지나치게 낮아져 휘발 속도의 편차가 발생되고, 절연막 내에 버블 얼룩이 초래될 수 있다. 상기 제1 용제의 끓는 점이 약 140°C를 초과하는 경우 휘발 개시 온도가 상승하여 건조 공정 시간이 지나치게 증가하며 건조 공정시 조성물 안정성이 열화될 수 있다.
- [66] 상기 제1 용제의 예로서 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르(120°C), 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르(120°C), 모노부틸 아세테이트(126°C), 에틸렌글리콜 모노메틸에테르(124°C), 에틸렌글리콜 모노에틸에테르(135°C) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2 이상이 조합되어 사용될 수 있다.
- [67] 상기 제1 용제의 함량은 상기 용제 혼합물 100중량부 중 약 25 내지 45중량부일 수 있다. 상기 제1 용제의 함량이 약 25중량부 미만인 경우 건조 공정 시간이 지나치게 증가할 수 있다. 상기 제1 용제의 함량이 약 45중량부를 초과하는 경우, 휘발 속도가 지나치게 증가하여 절연막에 기공과 같은 불량이 초래될 수 있다.
- [68] 상기 제2 용제의 끓는 점은 약 140 내지 160°C일 수 있다. 상기 제2 용제는 전술한 상기 제1 용제 및 후술하는 제3 용제 사이의 휘발 완충 용제로서 제공될 수 있다. 상기 제2 용제에 의해 급격한 휘발 속도 편차가 방지되어 절연막의 영역별 막질 편차 및 휘발 얼룩 생성이 억제될 수 있다.
- [69] 상기 제2 용제의 예로서, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(146°C), 이소프로필 에틸렌글리콜(143°C), 프로필 부티레이트(143°C), 메틸 락테이트(145°C), 에틸 락테이트(153°C), 에틸렌글리콜메틸에테르 아세테이트(145°C) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2 이상이 조합되어 사용될 수 있다.
- [70] 상기 제2 용제의 함량은 상기 용제 혼합물 100중량부 중 약 35 내지 65중량부일 수 있다. 상기 제2 용제의 함량이 약 35중량부 미만인 경우 상술한 휘발 완충 효과가 유효하게 구현되지 않을 수 있다. 상기 제2 용제의 함량이 약 65중량부를 초과하는 경우, 상기 제2 용제의 끓는 점 구간에서의 기공 불량이 초래될 수도 있다.
- [71] 상기 제3 용제는 건조 공정의 후반 단계에서 휘발되어 제거될 수 있으며, 상기 제3 용제의 끓는점은 약 160 내지 200°C일 수 있다. 상기 제3 용제의 끓는 점이 200°C를 초과하는 경우, 건조 공정 시간이 지나치게 증가하여 건조 얼룩이 급격히 증가하며, 공정 생산성이 열화될 수 있다.
- [72] 상기 제3 용제의 예로서, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르(162°C), 디프로필렌글리콜 디메틸에테르(194°C), 디에틸렌글리콜 메틸에틸에테르(179°C), 디에틸렌글리콜 디에틸에테르(189°C) 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2 이상이 조합되어 사용될 수 있다.

- [73] 상기 제3 용제의 함량은 상기 용제 혼합물 100중량부 중 약 10 내지 30중량부일 수 있다. 상기 제3 용제의 함량이 약 10중량부 미만인 경우, 상기 제1 용제 및 상기 제2 용제와 조합에 의한 휘발 속도 편차 감소 효과가 충분히 구현되기 어렵다. 상기 제3 용제의 함량이 약 30중량부를 초과하는 경우, 잔존 용매에 의한 공정 불량률이 초래되고 공정 생산성이 저해될 수 있다.
- [74] 상술한 바와 같이, 순차적인 끓는점 그래디언트를 형성하는 제1 내지 제3 용제들을 사용함으로써, 급격한 기화, 휘발에 의한 건조 얼룩 현상이 방지되며, 절연막 내 핀 홀(pin hole) 생성을 억제할 수 있다.
- [75] 상술한, 끓는 점 세팅 및 각 용제의 조성을 통해 순차적인 휘발을 통한 건조 공정의 신뢰성 및 효율성이 현저히 향상될 수 있다.
- [76] 일부 실시예들에 있어서, 상기 용제 혼합물의 평균 끓는점은 약 135 내지 150°C로 조절될 수 있다. 상기 평균 끓는 점은 하기의 수식 1을 통해 산출될 수 있다.
- [77] [수식 1]
- [78]
$$\text{평균 끓는점} = [(\text{제1 용제의 분율(중량\%)} \times \text{제1 용제의 끓는점(K)}) + (\text{제2 용제의 분율(중량\%)} \times \text{제2 용제의 끓는점(K)}) + (\text{제3 용제의 분율(중량\%)} \times \text{제3 용제의 끓는점(K)})] - 273$$
- [79] 상기 용제 혼합물의 평균 끓는 점이 약 135°C 미만인 경우, 기화 혹은 휘발 속도가 전체적으로 지나치게 증가하여 건조 공정 시 거품 또는 버블에 의한 얼룩 현상이 초래될 수 있다. 상기 용제 혼합물의 평균 끓는 점이 약 150°C를 초과하는 경우, 절연막 엷지부에서의 얼룩이 심화되고, 이에 따라 무라(Mura) 시인이 증가될 수 있다.
- [80] 상술한 바와 같이, 상기 용제 혼합물에 포함된 각 용제들의 끓는점 구간을 세팅하고, 또한 전체 평균 끓는점을 조절함으로써, 휘발에 의한 얼룩, 기공 초래 현상을 실질적으로 원천적으로 차단할 수 있다.
- [81] 일부 실시예들에 있어서, 상기 용제 혼합물은 점도 상승 및 상술한 용제 혼합물의 휘발 메커니즘의 교란을 방지하기 위해 예를 들면, 락톤, 피롤리돈 계열의 용제들은 포함하지 않을 수 있다.
- [82] 일부 실시예들에 있어서, 상기 용제 혼합물은 상기 제1 용제, 제2 용제 및 제3 용제의 범주의 용제로 실질적으로 구성될 수 있다.
- [83] 상기 용제 혼합물은 조성물 총 중량 중 약 30 내지 90중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 범위 내에서 조성물의 적절한 점도를 유지하며 얼룩 불량률이 감소된 고신뢰성 절연막이 형성될 수 있다.
- [84] **감광제**
- [85] 상기 감광제는 상기 감광성 수지 조성물에 광반응성을 부여하여 패턴 형성을 촉진하기 위한 성분으로서 포함될 수 있다.
- [86] 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 감광제는 퀴논(diazo naphta quinone; DNQ) 혹은 나프토퀴논 디아자이드(naphtoquinone diazaide; NQD) 계열의 광활성

화합물(Photo-active Compound: PAC)를 포함할 수 있다.

- [87] 예를 들면, 상기 광활성 화합물은 상기 폴리벤족사졸 전구체에 포함된 히드록실기와 연결될 수 있다. 상기 광활성 화합물에 의한 결합은 G-라인 레이, I-라인 레이 등과 같은 광의 조사에 의하여 깨질 수 있다. 따라서, 상기 감광성 수지 조성물을 사용하여 도막을 형성한 경우, 예를 들면, 알칼리성 현상액을 사용하여 노광부의 절연막을 선택적으로 제거할 수 있다.

- [88] 상기 감광제는 조성물 총 중량 중 약 1 내지 10중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 감광제의 함량이 약 1중량% 미만인 경우, 충분한 현상성 확보가 곤란할 수 있다. 상기 감광제의 함량이 약 10중량% 이상인 경우 광흡수성이 지나치게 증가하여 노광 공정을 통해 옥사졸화 반응을 통한 충분한 정도가 구현되지 않을 수 있다.

- [89] 첨가제

- [90] 일부 실시예들에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물은 상기 폴리벤족사졸 전구체 및 용제 혼합물의 작용을 저해하지 않는 범위 내에서 첨가제를 더 포함할 수도 있다.

- [91] 상기 첨가제는 예를 들면, 가교제, 증감제, 분산제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 계면 활성제, 레벨링제 등을 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 수지 조성물 분야에 공지된 제제들 중 본 발명의 실시예들에 따른 감광성 수지 조성물의 용도를 고려하여 적절히 선택될 수 있다.

- [92] <절연막 및 절연막의 형성 방법>

- [93] 본 발명의 실시예들은 상술한 감광성 수지 조성물을 사용하여 형성된 절연막 및 절연막의 형성 방법을 제공한다.

- [94] 본 출원에 사용된 용어 "절연막"은 층 구조뿐만 아니라, 예를 들면 노광 및 현상 공정을 통해 형성된 절연 패턴, 절연 기판을 포괄하는 의미로 사용된다.

- [95] 도 1 내지 도 3은 예시적인 실시예들에 따른 절연막 형성 방법을 설명하기 위한 개략적인 단면도들이다.

- [96] 예시적인 실시예들에 따르면, 기판(100) 상에 상기 감광성 수지 조성물을 도포하고 건조 공정을 통해 예비 절연막(110)을 형성할 수 있다.

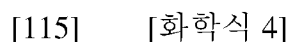
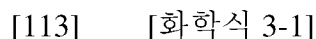
- [97] 예를 들면, 상기 감광성 수지 조성물은 스핀 코팅 공정과 같은 코팅 공정을 통해 기판(100) 상에 도포 될 수 있다. 이후, 상기 건조 공정을 통해 기판(100)과 접착력이 증가되어 예비 절연막(110)이 형성될 수 있다.

- [98] 상기 건조 공정은 예를 들면, 감압 건조 또는 가열 건조 공정을 포함할 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기 감광성 수지 조성물에 포함된 용제 혼합물은 순차적인 끓는 점 그래디언트를 형성하는 제1 내지 제3 용제들을 포함할 수 있다. 이에 따라, 건조 공정 시 지나친 버블 현상이 억제되어 건조 얼룩 발생을 방지할 수 있다.

- [99] 또한, 상기 용제 혼합물은 상술한 전체 평균 끓는 점 범위를 갖도록 설계되어 엷지 부에서의 얼룩에 의한 무라 시인 현상이 억제될 수 있다.

- [100] 일부 실시예들에 있어서, 상기 건조 공정 이후 프리 베이킹(Pre Baking) 공정을 더 수행할 수 있다. 예를 들면, 상기 프리 베이킹 공정은 약 50 내지 150°C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [101] 도 2를 참조하면, 예비 절연막(110)에 대해 마스크(120)를 사용하여 선택적으로 노광 공정을 수행할 수 있다. 이에 따라, 예비 절연막(110)은 노광부(112) 및 비노광부(114)로 구분될 수 있다.
- [102] 예를 들면, 상기 감광성 수지 조성물에 기판(100) 상에 도포되면, 폴리벤족사졸 전구체 및 감광제의 상호작용에 의해 현상액에 대해 불용성을 가질 수 있다. 노광부(112)에서는 상기 폴리벤족사졸 전구체 및 감광제 사이의 결합이 깨지면서 현상액에 대해 불용성을 갖도록 변환될 수 있다.
- [103] 상기 노광 공정은 예를 들면, I-라인, G-라인 등의 광원을 사용하여 수행될 수 있다.
- [104] 도 3을 참조하면, 현상 공정을 통해 노광부(112)를 선택적으로 제거할 수 있다. 상기 현상액은 예를 들면, 암모늄 히드록사이드 계열의 알칼리 용액을 포함할 수 있다. 이에 따라, 기판(100) 상에는 비노광부(114)가 잔류할 수 있다.
- [105] 이후, 잔류하는 비노광부(114)에 대해 베이킹 공정을 수행할 수 있다. 상기 베이킹 공정은 포스트 베이킹(Post Baking) 공정 또는 하드 베이킹(Hard Baking) 공정을 포함할 수 있다. 상기 베이킹 공정은 예를 들면, 150 내지 350°C 범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- [106] 예를 들면, 상기 베이킹 공정을 통해 상기 폴리벤족사졸 전구체 내에서 탈수 반응을 통한 고리화가 진행되어 폴리벤족사졸 구조가 생성될 수 있다. 이에 따라, 비노광부(114)로부터 원하는 정도를 갖는 절연막 또는 절연 패턴이 형성될 수 있다.
- [107] 상기 절연막은 예를 들면, 반도체 장치 또는 디스플레이 장치의 배선 보호막, 층간 절연막, 스페이서, 오버 코팅막 등과 같은 각종 절연 구조로 적용될 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 절연막은 디스플레이 장치의 플렉시블 베이스 기판으로 적용될 수도 있다.
- [108] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들 및 비교예를 포함하는 실험예를 제시하나, 이들 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 첨부된 특허청구범위를 제한하는 것이 아니며, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [109] 폴리벤족사졸 전구체의 제조예
- [110] 100ml 플라스크에 하기 화학식 2-1로 표시되는 디아미노 알코올 화합물 12.1g 및 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 30g을 순차적으로 투입하고 천천히 교반하여 완전히 용해시킨 후 반응기 온도를 5°C로 유지하면서 화학식 3-1로 표시되는 디아실 할라이드 화합물 6.7g을 30g의 NMP에 용해하여 천천히 첨가하면서

[111] [화학식 2-1]



[119] 상기 용제 또는 용제 혼합물의 성분 및 함량(중량부)를 변경하면서 하기 표 1에 기재된 바와 같이, 실시예 및 비교예의 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[120] [표1]

	제1 용제	제2 용제	제3 용제	기타 용제	평균 끓는점 (°C)
실시예 1	PGME (35)	IPEG (45)	MEDG (20)	-	142.2
실시예 2	PGME (25)	IPEG (65)	MEDG (10)	-	140.9
실시예 3	PGME (25)	IPEG (45)	MEDG (30)	-	148.1
실시예 4	PGME (40)	IPEG (50)	MEDG (10)	-	137.4
실시예 5	PGME (55)	IPEG (35)	MEDG (10)		134.0
실시예 6	PGME (10)	IPEG (55)	MEDG (0.35)		153.3
비교예 1	PGME (80)	-	MEDG (20)	-	131.8
비교예 2	PGME (70)	-	MEDG (30)	-	137.7
비교예 3	-	-	-	EL (100)	153.0
비교예 4	-	-	-	GBL (100)	204.0

[121] 표 1에 기재된 구체적인 성분은 아래와 같다.

[122] 1) PGME: 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르(끓는 점: 120°C, 393K)

[123] 2) IPEG: 이소프로필 에틸렌글리콜(끓는 점: 143°C, 416K)

[124] 3) MEDG: 디에틸렌글리콜 메틸에틸에테르(끓는 점: 179°C, 452K)

[125] 4) EL: 에틸 락테이드(끓는 점: 153°C, 426K)

[126] 5) GBL: 감마부티로락톤(끓는 점: 204°C, 477K)

[127] 실험예[128] 실시예 및 비교예들에 따른 감광성 수지 조성물을 SiO₂ 막이 형성된 50mm*50mm 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코터(Mikasa Spin Coate)를 이용하여 도포하여 7μm 두께의 도막을 형성하였다.

[129] 이후, 상기 도막이 형성된 웨이퍼를 진공 챔버에 투입하여 약 22초간 감압 건조를 수행하였다. 22초 후, 상기 챔버 내 압력을 66Pa로 조절하고, 핫 플레이트 상에서 90°C로 90초간 프리베이킹하여 절연막을 형성하였다.

[130] (1) 무라 시인성 평가

[131] 실시예 및 비교예들의 조성물을 사용하여 형성된 절연막을 할로겐 램프 아래에서 목시 관찰하여 무라 시인 발생 여부를 관찰하였다. 평가기준은 아래와 같다.

[132] <무라 시인성 판정>

- [133] ◎: 절연막 전면에서 얼룩 미관찰
 [134] ○: 절연막 엇지부에서 미세 얼룩 관찰
 [135] △: 절연막 전면에서 미세 얼룩 관찰
 [136] ×: 절연막 전면에서 얼룩이 명확히 관찰

[137] **(2) 거품 얼룩 평가**

- [138] 실시예 및 비교예들의 조성물을 사용하여 형성된 절연막 표면을 3D 광학현미경(Keyence, VK-X200 series)의 High Dynamic Range 방식으로 관찰하여 거품 얼룩 발생 여부를 평가하였다. 평가기준은 아래와 같다.

- [139] <무라 시인성 판정>
 [140] ◎: 거품 얼룩 2개 이하
 [141] ○: 거품 얼룩 2개 초과 및 5개 이하
 [142] △: 거품 얼룩 5개 초과 및 10개 이하
 [143] ×: 거품 얼룩 10개 초과
 [144] 평가 결과는 하기 표 2에 나타낸다.

[145] [표2]

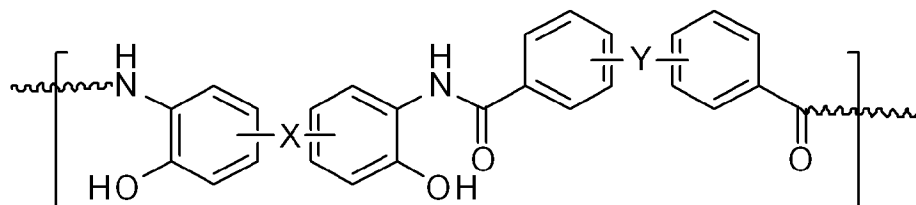
	무라 시인성	거품 얼룩
실시예 1	◎	◎
실시예 2	◎	◎
실시예 3	◎	◎
실시예 4	◎	◎
실시예 5	◎	○
실시예 6	○	◎
비교예 1	○	○
비교예 2	○	○
비교예 3	△	△
비교예 4	×	×

- [146] 표 2를 참조하면, 제1 내지 제3 용제의 혼합물이 사용된 실시예들의 경우, 비교예들에 비해 얼룩 특성이 현저히 개선되었다. 한편, 평균 끓는점이 135 내지 150°C로 조절된 실시예 1 내지 4의 경우, 실질적으로 실질적으로 무라 시인 및 얼룩이 발생하지 않았다.

[147]

청구범위

- [청구항 1] 폴리벤족사졸 전구체;
감광제; 및
용제 혼합물을 포함하며, 상기 용제 혼합물은 상기 용제 혼합물
100중량부 중,
끓는 점 100 내지 140°C의 제1 용제 25 내지 45중량부;
끓는 점 140 내지 160°C의 제2 용제 35 내지 65중량부; 및
끓는 점 160 내지 200°C의 제3 용제 10 내지 30중량부를 포함하는, 감광성
수지 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 용제 혼합물은 하기 수식 1로 계산되는 평균
끓는점이 135 내지 150°C인, 감광성 수지 조성물:
[수식 1]
평균 끓는점 = [(제1 용제의 분율(중량%)×제1 용제의 끓는점(K)) + (제2
용제의 분율(중량%)×제2 용제의 끓는점(K)) + (제3 용제의
분율(중량%)×제3 용제의 끓는점(K))] - 273
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 제1 용제는 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르,
프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 모노부틸 아세테이트, 에틸렌글리콜
모노메틸에테르 및 에틸렌글리콜 모노에틸에테르로 구성된
그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는, 감광성 수지 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 제2 용제는 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르
아세테이트, 이소프로필 에틸렌글리콜, 프로필 부티레이트, 메틸
락테이트, 에틸 락테이트 및 에틸렌글리콜메틸에테르 아세테이트로
구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는, 감광성 수지
조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 제3 용제는 디에틸렌글리콜 디메틸에테르,
디프로필렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 메틸에틸에테르 및
디에틸렌글리콜 디에틸에테르로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도
하나를 포함하는, 감광성 수지 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 폴리벤족사졸 전구체는 하기 화학식 1로
표시되는 반복단위를 포함하는, 감광성 수지 조성물:
[화학식 1]



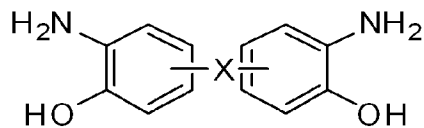
(화학식 1 중, X 및 Y는 각각 독립적으로 직접 결합, 에테르기(-O-),

티오에테르기(-S-), -(NR₁)-, -(CR₂R₃)-, -(C=O)-, -(S=O)- 또는 -(SO₂)- 중에서 선택되며,

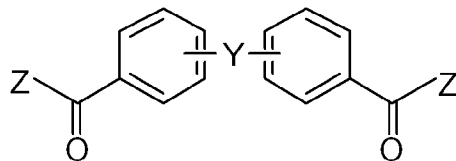
R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 수소, 적어도 하나의 수소 원자가 불소로 치환가능한 탄소수 1 내지 12의 지방족 탄화수소그룹 또는 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소 그룹임).

[청구항 7] 청구항 6에 있어서, 상기 폴리벤족사졸 전구체는 하기 화학식 2로 표시되는 디아미노 알코올 화합물 및 하기 화학식 3으로 표시되는 디아실 할라이드 화합물의 반응물인, 감광성 수지 조성물:

[화학식 2]



[화학식 3]



(화학식 3 중, Z는 할로젠 원자를 나타냄).

[청구항 8] 청구항 1에 있어서, 조성물 총 중량 중,
상기 폴리벤족사졸 전구체 20 내지 60중량%;
상기 감광제 1 내지 10중량%; 및
상기 용제 혼합물 30 내지 90중량%를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

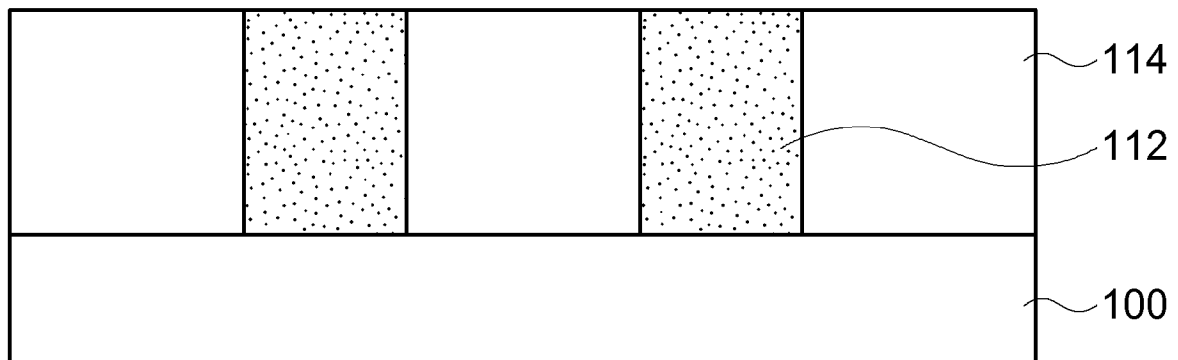
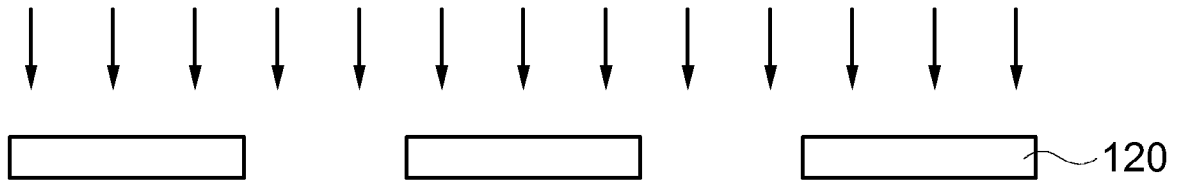
[청구항 9] 청구항 1 내지 8 중 어느 한 항의 감광성 수지 조성물로부터 형성된 절연막.

[청구항 10] 청구항 9에 있어서, 반도체 장치 또는 디스플레이 장치의 절연 구조로 사용되는, 절연막.

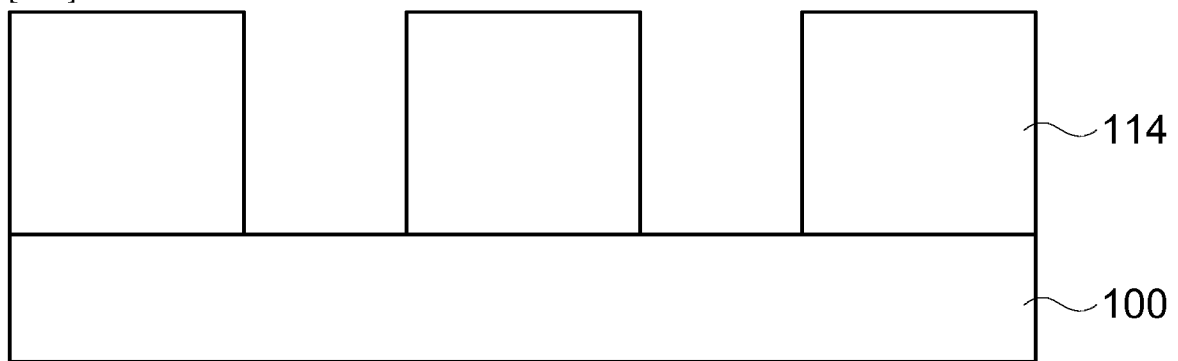
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/001603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/004(2006.01)i, H01L 21/31(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 7/004; C08L 79/08; G02F 1/1333; G03F 7/023; G03F 7/027; G03F 7/037; G03F 7/039; H01L 21/31

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), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: polybenzoxazole precursor, photosensitizer, boiling point, solvent, photosensitivity, insulating film

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-162818 A (TORAY IND., INC.) 08 September 2014 See abstract; claims 1, 2; and paragraphs [0015], [0018]-[0020], [0042]-[0047], [0050], [0057], [0104].	1-10
X	KR 10-2015-0037400 A (LG CHEM, LTD.) 08 April 2015 See claims 1-4; paragraphs [0041]-[0044], [0116], [0117]; and table 1, manufacturing example 4.	1-10
X	KR 10-2012-0028406 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 22 March 2012 See claims 1-5; and paragraphs [0048]-[0053].	1-10
A	JP 2017-040760 A (FUJIFILM CORP.) 23 February 2017 See the entire document.	1-10
A	WO 2015-087832 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 18 June 2015 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

“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

29 MAY 2019 (29.05.2019)

Date of mailing of the international search report

29 MAY 2019 (29.05.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-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/KR2019/001603

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2014-162818 A	08/09/2014	JP 6286834 B2	07/03/2018
KR 10-2015-0037400 A	08/04/2015	KR 10-1696963 B1	16/01/2017
KR 10-2012-0028406 A	22/03/2012	CN 102549497 A	04/07/2012
		CN 102549497 B	31/07/2013
		JP 4911248 B2	04/04/2012
		SG 179087 A1	27/04/2012
		TW 201116930 A	16/05/2011
		TW 1461846 B	21/11/2014
		WO 2011-030744 A1	17/03/2011
JP 2017-040760 A	23/02/2017	JP 6453186 B2	16/01/2019
WO 2015-087832 A1	18/06/2015	TW 201525612 A	01/07/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G03F 7/004(2006.01)i, H01L 21/31(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G03F 7/004; C08L 79/08; G02F 1/1333; G03F 7/023; G03F 7/027; G03F 7/037; G03F 7/039; H01L 21/31

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), STN (Registry, Caplus), 구글 & 키워드:폴리벤족사졸 전구체, 감광제, 끓는점, 용제, 감광성, 절연막

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2014-162818 A (TORAY IND., INC.) 2014.09.08 요약; 청구항 1, 2; 및 단락 [0015], [0018]-[0020], [0042]-[0047], [0050], [0057], [0104] 참조.	1-10
X	KR 10-2015-0037400 A (주식회사 엘지화학) 2015.04.08 청구항 1-4; 단락 [0041]-[0044], [0116], [0117]; 및 표 1, 제조에 4 참조.	1-10
X	KR 10-2012-0028406 A (도레이 카부시키가이샤) 2012.03.22 청구항 1-5; 및 단락 [0048]-[0053] 참조.	1-10
A	JP 2017-040760 A (FUJIFILM CORP.) 2017.02.23 전체 문헌 참조.	1-10
A	WO 2015-087832 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 2015.06.18 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

“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

2019년 05월 29일 (29.05.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 05월 29일 (29.05.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이기철

전화번호 +82-42-481-3353



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2014-162818 A	2014/09/08	JP 6286834 B2	2018/03/07
KR 10-2015-0037400 A	2015/04/08	KR 10-1696963 B1	2017/01/16
KR 10-2012-0028406 A	2012/03/22	CN 102549497 A	2012/07/04
		CN 102549497 B	2013/07/31
		JP 4911248 B2	2012/04/04
		SG 179087 A1	2012/04/27
		TW 201116930 A	2011/05/16
		TW 1461846 B	2014/11/21
		WO 2011-030744 A1	2011/03/17
JP 2017-040760 A	2017/02/23	JP 6453186 B2	2019/01/16
WO 2015-087832 A1	2015/06/18	TW 201525612 A	2015/07/01