

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 10월 26일 (26.10.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/144798 A2

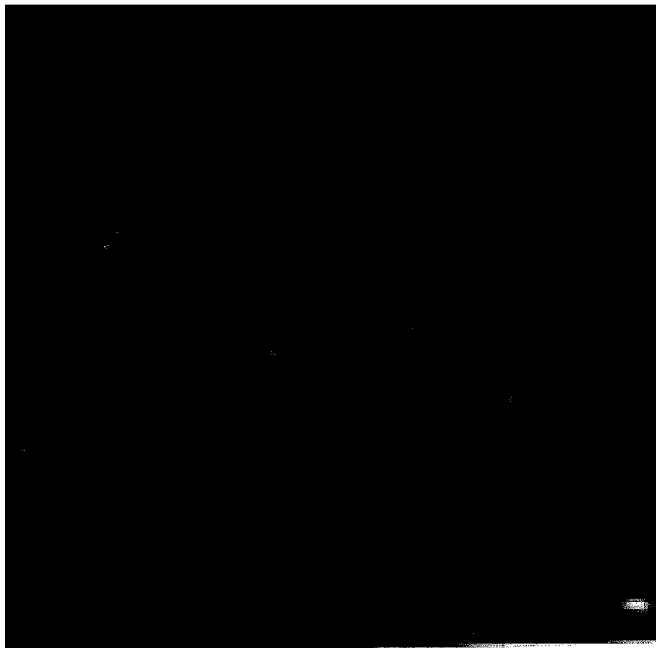
- (51) 국제특허분류: *C08F 20/06* (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01) *C08L 33/04* (2006.01)
C08F 22/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/002955
- (22) 국제출원일: 2012년 4월 18일 (18.04.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2011-0037474 2011년 4월 21일 (21.04.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **김선화 (KIM, Sunhwa)** [KR/KR]; 대전광역시 서구 둔산 1동 아너스빌 1102호, 302-121 Daejeon (KR). **지호찬 (JIL, Ho Chan)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 도룡동 엘지화학사원아파트 7동 302호, 305-340 Daejeon (KR). **최동창 (CHOI, Dongchang)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 102동 1506호, 305-345 Daejeon (KR). **김한수 (KIM, Han Soo)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 도룡동 LG화학 사택 7동 104호, 305-340 Daejeon (KR). **허윤희 (HEO, Yoon Hee)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 510동 1303호, 305-390 Daejeon (KR). **조창호 (CHO, Changho)** [KR/KR]; 경기도 안성시 당왕동 551-8, 456-360 Gyeonggi-do (KR). **정원진 (CHUNG, Won Jin)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 101동 603호, 305-390 Daejeon (KR).
- (74) 대리인: **정순성 (CHUNG, Soon-Sung)**; 서울시 강남구 역삼동 735-10 삼흥역삼빌딩 2층, 135-080 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NL, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POLYMER AND PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭 : 고분자 및 이를 포함하는 감광성 수지 조성물

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a polymer having a novel structure and photosensitive resin compositions containing the same. The photosensitive resin compositions containing the polymer according to the present invention are characterized with high taper angle and excellent adhesive strength. Thus, the photosensitive resin compositions containing the polymer according to the present invention can be applied to a variety of photosensitive materials, and especially applied preferably for manufacturing color filter patterns for LCD's.

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 구조의 고분자 및 이를 포함하는 감광성 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 고분자를 포함하는 감광성 수지 조성물은 테이퍼 각도가 높고 접착력이 우수한 특징이 있다. 따라서, 본 발명에 따른 고분자를 포함하는 감광성 수지 조성물은 다양한 감광재로 적용할 수 있으며, 특히 LCD용 컬러 필터 패턴의 제조시 바람직하게 적용할 수 있다.

WO 2012/144798 A2



SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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,

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 고분자 및 이를 포함하는 감광성 수지 조성물

기술분야

- [1] 본 출원은 2011년 4월 21일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2011-0037474호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 발명은 신규한 구조의 고분자 및 이를 포함하는 감광성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 감광성 수지 조성물의 감광도 및 현상성을 향상시킬 수 있는 고분자 및 이를 포함하는 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 감광성 수지 조성물은 기판상에 도포되어 도막을 형성하고, 이 도막의 특정 부분에 포토마스크 등을 이용하여 광조사에 의한 노광을 실시한 후, 비노광부를 현상 처리하여 제거함으로써 패턴을 형성하는데 사용될 수 있다.
- [4] 이러한 감광성 수지 조성물은 광을 조사하여 중합하고 경화시키는 것이 가능하므로, 광경화성 잉크, 감광성 인쇄판, 각종 포토레지스트, LCD용 컬러 필터 포토레지스트, 블랙 매트릭스용 포토레지스트, 투명 감광재 등에 이용되고 있다.

발명의 상세한 설명

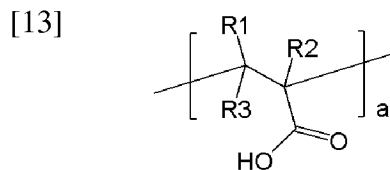
기술적 과제

- [5] 당 기술분야에서는 감광도 및 현상성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 기판과의 접착력이 우수하고 다양한 감광재로 적용할 수 있는 감광성 수지 조성물에 대한 연구가 필요하다.

과제 해결 수단

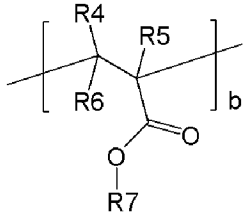
- [6] 본 발명은
- [7] 1) 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위;
- [8] 2) 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위;
- [9] 3) 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위; 및
- [10] 4) 하기 화학식 4, 화학식 5 및 화학식 6으로 표시되는 반복단위 중 1종 이상
- [11] 을 포함하는 고분자를 제공한다.

[12] [화학식 1]



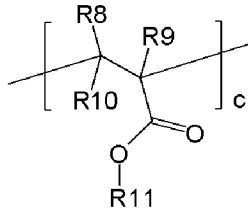
[14] [화학식 2]

[15]



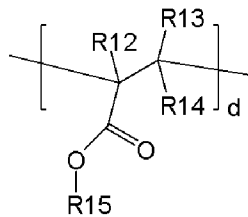
[16] [화학식 3]

[17]



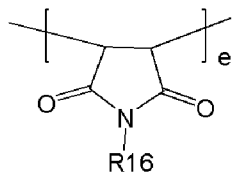
[18] [화학식 4]

[19]



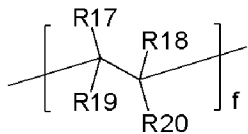
[20] [화학식 5]

[21]



[22] [화학식 6]

[23]



[24] 상기 화학식 1 내지 화학식 6에서,

[25] R1, R2, R3, R4, R5, R6, R8, R9, R10, R12, R13, R14, R17, R18 및 R19는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 C₁ ~ C₁₂의 알킬기이고,

[26] R7은 C₈ ~ C₁₈의 알킬기이고,

[27] R11은 디시클로펜타닐기, 디시클로펜테닐기, 디시클로펜테닐옥시에틸기, 아다만틸기 또는 이소보닐기이며,

[28] R15는 할로젠, C₆ ~ C₂₀의 아릴기 또는 C₁ ~ C₁₂의 알콕시기로 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₁₂의 알킬기; C₁ ~ C₃의 알콕시 폴리(n=2~30)알킬렌글리콜기; 또는 할로젠, C₁ ~ C₁₂의 알킬기 또는 C₁ ~ C₁₂의 알콕시기로 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₂₀의 아릴기이고,

[29] R16은 할로젠, C₆ ~ C₂₀의 아릴기 또는 C₁ ~ C₁₂의 알콕시기로 치환 또는

비치환된 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬기; $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬에스테르기; 또는 할로젠, $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기 또는 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콕시기로 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기이며,

- [30] R20은 할로젠, $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기 또는 $C_1 \sim C_{12}$ 의 알콕시기로 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기이고,
- [31] a는 10 ~ 60, b는 10 ~ 60, c는 10 ~ 60, d는 0 ~ 90, e는 0 ~ 30, 및 f는 0 ~ 30 이고, d, e 및 f 중 적어도 하나는 0 초과이다.
- [32] 또한, 본 발명은 상기 고분자를 포함하는 바인더 수지, 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 중합성 화합물, 광개시제, 및 용매를 포함하는 감광성 수지 조성물을 제공한다.
- [33] 또한, 본 발명은 상기 감광성 수지 조성물을 포함하는 감광재를 제공한다.

발명의 효과

- [34] 본 발명의 일 실시상태에 따른 고분자를 포함하는 감광성 수지 조성물은 테이퍼 각도가 높고 접착력이 우수한 특징이 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시상태에 따른 고분자를 포함하는 감광성 수지 조성물은 다양한 감광재로 적용할 수 있으며, 특히 LCD용 컬러 필터 패턴의 제조시 바람직하게 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [35] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 필름의 접착력 테스트 결과를 나타낸 도이다.
- [36] 도 2는 본 발명의 실시예 2에 따른 필름의 접착력 테스트 결과를 나타낸 도이다.
- [37] 도 3은 본 발명의 실시예 3에 따른 필름의 접착력 테스트 결과를 나타낸 도이다.
- [38] 도 4는 본 발명의 실시예 4에 따른 필름의 접착력 테스트 결과를 나타낸 도이다.
- [39] 도 5는 본 발명의 비교예 1에 따른 필름의 접착력 테스트 결과를 나타낸 도이다.
- [40] 도 6은 본 발명의 비교예 2에 따른 필름의 접착력 테스트 결과를 나타낸 도이다.
- [41] 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따른 필름의 패턴의 형상을 나타낸 도이다.
- [42] 도 8은 본 발명의 실시예 2에 따른 필름의 패턴의 형상을 나타낸 도이다.
- [43] 도 9는 본 발명의 실시예 3에 따른 필름의 패턴의 형상을 나타낸 도이다.
- [44] 도 10은 본 발명의 실시예 4에 따른 필름의 패턴의 형상을 나타낸 도이다.
- [45] 도 11은 본 발명의 비교예 1에 따른 필름의 패턴의 형상을 나타낸 도이다.
- [46] 도 12는 본 발명의 비교예 2에 따른 필름의 패턴의 형상을 나타낸 도이다.

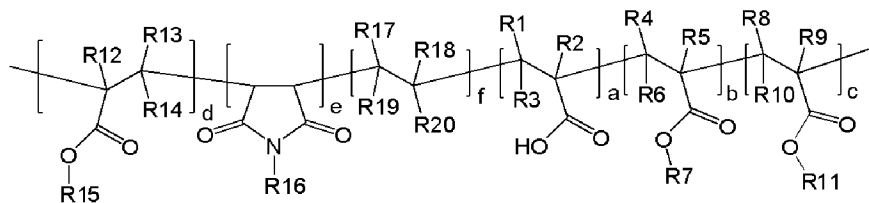
발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [47] 이하 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [48] 최근 개발되는 휴대용 LCD 디스플레이 제품의 경우 화질이 중요한 특성이다. 고해상도의 디스플레이를 위해서는 컬러필터가 구현해야 하는 패턴의 사이즈도 함께 작아져야 한다. 그런 경우 패턴이 탈락하기 쉬우며, 패턴의 끝단의 모양에 따라 공정에 의한 CD(critical dimension) 편차가 커지게 된다. 패턴 탈락이나 CD 편차는 불량품의 생산으로 이어진다.

- [49] 특히, 블랙 매트릭스의 경우 패턴의 테이퍼가 낮으면 하나의 패턴 안에서 두께차이가 심하게 되고 낮은 두께에서는 OD(optical density)가 작아져 빛의 차폐효과가 떨어지는 결과를 초래한다. 따라서 고해상도용 포토레지스트에서 패턴의 형태는 매우 중요한 요소이다.
- [50] 본 발명은 감광성 수지 조성물의 테이퍼 각도가 높고 접착력이 우수한 고분자 및 이를 포함하는 감광성 수지 조성물을 제공하고자 한다.
- [51] 본 발명에 따른 고분자는 1) 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위; 2) 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위; 3) 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위; 및 4) 상기 화학식 4, 화학식 5 및 화학식 6으로 표시되는 반복단위 중 1종 이상을 포함한다.
- [52] 본 발명에 따른 고분자에 있어서, 상기 화학식 1 내지 화학식 6의 치환기들을 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.
- [53] 상기 할로겐기로는 불소, 염소, 브롬, 요오드 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [54] 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, t-부틸기 등이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [55] 상기 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시기, 에톡시기, 이소프로필옥시기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [56] 상기 아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 6 내지 20인 것이 바람직하다. 단환식 아릴기의 예로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기, 스틸벤 등을 들 수 있고, 다환식 아릴기의 예로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페나트렌기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오렌기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [57] 본 발명에 따른 고분자는 하기 화학식 7로 표시될 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[58] [화학식 7]

[59]



- [60] 상기 화학식 7에서, R1 내지 R20, 및 a 내지 f는 상기 화학식 1 내지 화학식 6에서의 정의와 동일하다.
- [61] 본 발명에 따른 고분자는 상기 화학식 1 내지 6으로 표시되는 반복단위의 구조, 비율 등을 조절함으로써, 상용성, 내열성 등의 물성을 조절할 수 있다.
- [62] 상기 고분자의 산가는 약 30 ~ 300 KOH mg/g 범위일 수 있고, 약 50 ~ 120 KOH mg/g 범위일 수 있다. 또한, 상기 고분자의 중량 평균 분자량은 5,000 ~ 50,000의

범위일 수 있고, 7,000 ~ 30,000의 범위일 수 있다.

- [63] 본 발명에 따른 고분자의 제조방법은 후술하는 합성에 구체적으로 기재하였다.
- [64] 또한, 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물은 상기 고분자를 포함하는 바인더 수지, 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 중합성 화합물, 광개시제, 및 용매를 포함한다.
- [65] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물에 있어서, 상기 바인더 수지는 상기 고분자를 단독으로 포함할 수 있고, 당 기술분야에 알려진 알칼리 가용성 수지를 추가로 포함할 수 있다.
- [66] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물에 있어서, 상기 바인더 수지의 함량은 감광성 수지 조성물 총중량을 기준으로 1 ~ 20 중량%인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [67] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 중합성 화합물로는 에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 에틸렌기의 수가 2 ~ 14인 폴리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 프로필렌기의 수가 2 ~ 14인 프로필렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사(메타)아크릴레이트 등의 다가 알콜을 α , β -불포화 카르복실산으로 에스테르화하여 얻어지는 화합물; 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르아크릴산 부가물, 비스페놀 A 디글리시딜에테르아크릴산 부가물 등의 글리시딜기를 함유하는 화합물에 (메타)아크릴산을 부가하여 얻어지는 화합물; β -히드록시에틸(메타)아크릴레이트의 프탈산디에스테르, β -히드록시에틸(메타)아크릴레이트의 톨루엔 디이소시아네이트 부가물 등의 수산기 또는 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 화합물과 다가 카르복실산과의 에스테르 화합물, 또는 폴리이소시아네이트와의 부가물; 및 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산 알킬에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이들에만 한정되지 않고 당 기술분야에 알려져 있는 것들을 사용할 수도 있다.
- [68] 상기 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 중합성 화합물의 함량은 감광성 수지 조성물 총 중량을 기준으로 1 ~ 30 중량%인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [69] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물에 있어서, 상기 광개시제로는 2,4-트리클로로메틸-(4'-메톡시페닐)-6-트리아진, 2,4-트리클로로메틸-(4'-메톡시스티릴)-6-트리아진,

2,4-트리클로로메틸-(피플로닐)-6-트리아진,
 2,4-트리클로로메틸-(3',4'-디메톡시페닐)-6-트리아진,3-{4-[2,4-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진-6-일]페닐티오} 프로판산 등의 트리아진 화합물;
 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐 비이미다졸,
 2,2'-비스(2,3-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐비이미다졸 등의 비이미다졸 화합물; 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온,
 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온,
 4-(2-히드록시에톡시)-페닐 (2-히드록시)프로필 케톤, 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤, 벤조인메틸 에테르, 벤조인에틸 에테르, 벤조인이소부틸 에테르, 벤조인부틸 에테르, 2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논,
 2-메틸-(4-메틸티오페닐)-2-몰폴리노-1-프로판-1-온,
 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부탄-1-온 등의 아세토페논계 화합물; 벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논,
 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 2,4,6-트리메틸아미노벤조페논,
 메틸-o-벤조일벤조에이트, 3,3-디메틸-4-메톡시벤조페논,
 3,3',4,4'-테트라(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논 등의 벤조페논계 화합물;
 9-플로레논, 2-클로로-9-플로레논, 2-메틸-9-플로레논 등의 플로레논계 화합물;
 티옥산톤, 2,4-디에틸 티옥산톤, 2-클로로 티옥산톤,
 1-클로로-4-프로필옥시티옥산톤, 이소프로필 티옥산톤, 디이소프로필 티옥산톤 등의 티옥산톤계 화합물; 크산톤, 2-메틸크산톤 등의 크산톤계 화합물;
 안트라퀴논, 2-메틸 안트라퀴논, 2-에틸 안트라퀴논, t-부틸 안트라퀴논,
 2,6-디클로로-9,10-안트라퀴논 등의 안트라퀴논계 화합물; 9-페닐아크리딘,
 1,7-비스(9-아크리디닐)헵탄, 1,5-비스(9-아크리디닐)펜탄,
 1,3-비스(9-아크리디닐)프로판 등의 아크리딘계 화합물; 벤질,
 1,7,7-트리메틸-비스클로[2,2,1]헵탄-2,3-디온, 9,10-펜안트렌퀴논 등의 디카르보닐 화합물; 2,4,6-트리메틸벤조일 디페닐포스핀 옥사이드,
 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸 포스핀 옥사이드,
 비스(2,6-디클로로벤조일) 프로필 포스핀 옥사이드 등의 포스핀 옥사이드계 화합물; 메틸 4-(디메틸아미노)벤조에이트, 에틸-4-(디메틸아미노)벤조에이트,
 2-n-부톡시에틸 4-(디메틸아미노)벤조에이트,
 2,5-비스(4-디에틸아미노벤잘)시클로펜타논,
 2,6-비스(4-디에틸아미노벤잘)시클로헥사논, 2,6-비스(4-디에틸아미노벤잘)-4-메틸-시클로헥사논 등의 아민계 시너지스트;
 3,3'-카르보닐비닐-7-(디에틸아미노)쿠마린,
 3-(2-벤조티아졸일)-7-(디에틸아미노)쿠마린, 3-벤조일-7-(디에틸아미노)쿠마린,
 3-벤조일-7-메톡시-쿠마린,
 10,10'-카르보닐비스[1,1,7,7-테트라메틸-2,3,6,7-테트라하이드로-1H,5H,11H-CI]-벤조피라노[6,7,8-ij]-퀴놀리진-11-온 등의 쿠마린계 화합물; 4-디에틸아미노

칼콘, 4-아지드벤잘아세토페논 등의 칼콘 화합물; 2-벤조일메틸렌, 및 3-메틸- β -나프토티아졸린으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이들에만 한정되지 않고 당 기술분야에 알려져 있는 광개시제를 사용할 수도 있다.

[70] 상기 광개시제의 함량은 감광성 수지 조성물 총중량을 기준으로 0.1 ~ 5 중량%인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[71] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물에 있어서, 상기 용매로는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌글리콜 디에틸 에테르, 프로필렌글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜 메틸 에틸 에테르, 클로로포름, 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에텐, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 프로판올, 부탄올, t-부탄올, 2-에톡시 프로판올, 2-메톡시 프로판올, 3-메톡시 부탄올, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 에틸 에테르 아세테이트, 3-메톡시부틸 아세테이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 에틸 셀로솔브아세테이트, 메틸 셀로솔브아세테이트, 및 부틸 아세테이트, 디프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하나, 이들에만 한정되지 않고 당 기술분야에 알려져 있는 용매를 사용할 수도 있다.

[72] 상기 용매의 함량은 감광성 수지 조성물 총 중량을 기준으로 45 ~ 95 중량%인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[73] 또한, 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물은 용도에 따라 착색제, 경화촉진제, 열중합억제제, 계면활성제, 광중감제, 가소제, 접착촉진제, 충전제 및 접착조제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[74] 상기 착색제로는 1종 이상의 안료, 염료 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적으로 예시하면, 흑색 안료로는 카본 블랙, 흑연, 티탄 블랙 등과 같은 금속 산화물 등을 사용할 수 있다. 카본 블랙의 예로는 시스토 5HIISAF-HS, 시스토 KH, 시스토 3HHAF-HS, 시스토 NH, 시스토 3M, 시스토 300HAF-LS, 시스토 116HMMAF-HS, 시스토 116MAF, 시스토 FMFEF-HS, 시스토 SOFEE, 시스토 VGPF, 시스토 SVHSRF-HS 및 시스토 SSRF(동해카본(주)); 다이어그램 블랙 II, 다이어그램 블랙 N339, 다이어그램 블랙 SH, 다이어그램 블랙 H, 다이어그램 LH, 다이어그램 HA, 다이어그램 SF, 다이어그램 N550M, 다이어그램 M, 다이어그램 E, 다이어그램 G, 다이어그램 R, 다이어그램 N760M, 다이어그램 LR, #2700, #2600, #2400, #2350, #2300, #2200, #1000, #980, #900, MCF88, #52, #50, #47, #45, #45L, #25, #CF9, #95, #3030, #3050, MA7, MA77, MA8, MA11, MA100, MA40, OIL7B, OIL9B, OIL11B, OIL30B 및 OIL31B(미쯔비시화학(주));

PRINTEX-U, PRINTEX-V, PRINTEX-140U, PRINTEX-140V, PRINTEX-95, PRINTEX-85, PRINTEX-75, PRINTEX-55, PRINTEX-45, PRINTEX-300, PRINTEX-35, PRINTEX-25, PRINTEX-200, PRINTEX-40, PRINTEX-30, PRINTEX-3, PRINTEX-A, SPECIAL BLACK-550, SPECIAL BLACK-350, SPECIAL BLACK-250, SPECIAL BLACK-100, 및 LAMP BLACK-101(대구사(주)); RAVEN-1100ULTRA, RAVEN-1080ULTRA, RAVEN-1060ULTRA, RAVEN-1040, RAVEN-1035, RAVEN-1020, RAVEN-1000, RAVEN-890H, RAVEN-890, RAVEN-880ULTRA, RAVEN-860ULTRA, RAVEN-850, RAVEN-820, RAVEN-790ULTRA, RAVEN-780ULTRA, RAVEN-760ULTRA, RAVEN-520, RAVEN-500, RAVEN-460, RAVEN-450, RAVEN-430ULTRA, RAVEN-420, RAVEN-410, RAVEN-2500ULTRA, RAVEN-2000, RAVEN-1500, RAVEN-1255, RAVEN-1250, RAVEN-1200, RAVEN-1190ULTRA, RAVEN-1170(콜롬비아 카본(주)) 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 또한, 색깔을 띄는 착색제의 예로는 카민 6B(C.I.12490), 프탈로시아닌 그린(C.I. 74260), 프탈로시아닌 블루(C.I. 74160), 페릴렌 블랙(BASF K0084, K0086), 시아닌 블랙, 리놀옐로우(C.I.21090), 리놀 옐로우GRO(C.I. 21090), 벤지딘 옐로우4T-564D, 빅토리아 푸어 블루(C.I.42595), C.I. PIGMENT RED 3, 23, 97, 108, 122, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 149, 166, 168, 175, 177, 180, 185, 189, 190, 192, 202, 214, 215, 220, 221, 224, 230, 235, 242, 254, 255, 260, 262, 264, 272; C.I. PIGMENT GREEN 7, 36; C.I. PIGMENT blue 15:1, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 28, 36, 60, 64; C.I. PIGMENT yellow 13, 14, 35, 53, 83, 93, 95, 110, 120, 138, 139, 150, 151, 154, 175, 180, 181, 185, 194, 213; C.I. PIGMENT VIOLET 15, 19, 23, 29, 32, 37 등이 있고, 이 밖에 백색 안료, 형광 안료 등도 이용할 수 있다. 안료로 사용되는 프탈로시아닌 계 착화합물로는 구리 외에 아연을 중심 금속으로 하는 물질도 사용 가능하다.

- [75] 상기 경화촉진제로는 예컨대 2-머캡토벤조이미다졸, 2-머캡토벤조티아졸, 2-머캡토벤조옥사졸, 2,5-디머캡토-1,3,4-티아디아졸, 2-머캡토-4,6-디메틸아미노피리딘, 펜타에리스리톨 테트라키스(3-머캡토프로피오네이트), 펜타에리스리톨 트리시(3-머캡토프로피오네이트), 펜타에리스리톨 테트라키스(2-머캡토아세테이트), 펜타에리스리톨 트리시(2-머캡토아세테이트), 트리메틸올프로판 트리시(2-머캡토아세테이트), 트리메틸올프로판 트리시(3-머캡토프로피오네이트), 트리메틸올에탄 트리시(2-머캡토아세테이트), 및 트리메틸올에탄 트리시(3-머캡토프로피오네이트)로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있으나, 이들로만 한정되는 것은 아니며 당 기술분야에 일반적으로 알려져 있는 것들을 포함할 수 있다.

- [76] 상기 열중합억제제로는 예컨대 p-아니솔, 히드로퀴논, 피로카테콜(pyrocatechol), t-부틸카테콜(t-butyl catechol),

N-니트로소페닐히드록시아민 암모늄염, N-니트로소페닐히드록시아민 알루미늄염 및 페노티아진(phenothiazine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있으나, 이들로만 한정되는 것은 아니며 당 기술분야에 일반적으로 알려져 있는 것들을 포함할 수 있다.

- [77] 상기 계면활성제, 광증감제, 가소제, 접착촉진제, 충전제 등도 종래의 감광성 수지 조성물에 포함될 수 있는 모든 화합물이 사용될 수 있다.
- [78] 상기 착색제의 함량은 감광성 수지 조성물 총 중량을 기준으로 1 ~ 20 중량%인 것이 바람직하고, 그 외 나머지 첨가제의 함량은 각각 독립적으로 감광성 수지 조성물 총 중량을 기준으로 0.01 ~ 5 중량%인 것이 바람직하나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [79] 한편, 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물은 롤 코터(roll coater), 커튼 코터(curtain coater), 스피ن 코터(spin coater), 슬롯 다이 코터, 각종 인쇄, 침적 등에 사용되며, 금속, 종이, 유리 플라스틱 기판 등의 지지체 상에 적용될 수 있다. 또한, 필름 등의 지지체 상에 도포한 후 기타 지지체 상에 전사하거나 제1의 지지체에 도포한 후 블랭킷 등에 전사, 다시 제2의 지지체에 전사하는 것도 가능하며, 그 적용방법은 특별히 한정되지 않는다.
- [80] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물을 경화시키기 위한 광원으로는, 예컨대 파장이 250 내지 450nm의 광을 발산하는 수은 증기 아크(arc), 탄소 아크, Xe 아크 등이 있으나 반드시 이에 국한되지는 않는다.
- [81] 본 발명에 따른 고분자를 포함하는 감광성 수지 조성물은 감광도 및 현상성이 우수할 뿐만 아니라, 테이퍼 각도가 높고 접착력이 우수한 특징이 있다. 따라서, 본 발명에 따른 고분자를 포함하는 감광성 수지 조성물은 다양한 감광제로 적용할 수 있으며, 특히 LCD용 컬러 필터 패턴의 제조시 바람직하게 적용할 수 있다.
- [82] 또한, 본 발명은 상기 감광성 수지 조성물을 포함하는 감광제를 제공한다.
- [83] 본 발명에 따른 감광성 수지 조성물은 TFT LCD 컬러필터 제조용 안료분산형 감광제, TFT LCD 혹은 유기 발광 다이오드의 블랙 매트릭스 형성용 감광제, 오버코트층 형성용 감광제, 컬럼 스페이서 감광제에 사용되는 것이 바람직하나, 광경화성 도료, 광경화성 잉크, 광경화성 접착제, 인쇄판, 인쇄배선반용 감광제, 기타 투명 감광제, 및 PDP 제조 등에도 사용할 수 있으며, 그 용도에 제한을 특별히 두지는 않는다.

발명의 실시를 위한 형태

- [84] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [85] <실시예>
- [86] <합성예 1>

- [87] 벤질 메타아크릴레이트 18g, N-페닐 말레이미드 3g, 스티렌 2g, 메타아크릴산 7g, n-데실 메타아크릴레이트 9g, 1-아다만틸 메타아크릴레이트 10g, 사슬 이동제인 3-머캡토프로피온산 0.3g, 용매인 아세트산 3-메톡시 에스테르 137g을 기계적 교반기(mechanical stirrer)로 질소 분위기 하에서 30분간 혼합하였다. 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 70°C로 높이고 혼합물의 온도가 70°C가 되었을 때 열중합 개시제인 AIBN 1.3g을 넣고 15시간 동안 교반하였다(Mw: 19,000 g/mol, Av: 100 mgKOH/g).
- [88] <합성 예 2>
- [89] 벤질 메타아크릴레이트 18g, N-페닐 말레이미드 3g, 스티렌 2g, 메타아크릴산 7g, n-옥틸 메타아크릴레이트 9g, 디시클로펜테닐옥시에틸 메타아크릴레이트 10g, 사슬 이동제인 3-머캡토프로피온산 0.3g, 용매인 아세트산 3-메톡시 에스테르 137g을 기계적 교반기(mechanical stirrer)로 질소 분위기 하에서 30분간 혼합하였다. 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 70°C로 높이고 혼합물의 온도가 70°C가 되었을 때 열중합 개시제인 AIBN 1.3g을 넣고 15시간 동안 교반하였다(Mw: 21,000 g/mol, Av: 100 mgKOH/g)
- [90] <합성 예 3>
- [91] 벤질 메타아크릴레이트 18g, N-페닐 말레이미드 3g, 메틸스티렌 2g, 아크릴산 7g, n-라우릴 메타아크릴레이트 9g, 아다만틸 메타아크릴레이트 10g, 사슬 이동제인 3-머캡토프로피온산 0.3g, 용매인 아세트산 3-메톡시 에스테르 137g을 기계적 교반기(mechanical stirrer)로 질소 분위기 하에서 30분간 혼합하였다. 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 70°C로 높이고 혼합물의 온도가 70°C가 되었을 때 열중합 개시제인 AIBN 1.3g을 넣고 15시간 동안 교반하였다(Mw: 21,000 g/mol, Av: 100 mgKOH/g).
- [92] <합성 예 4>
- [93] 벤질 메타아크릴레이트 18g, N-페닐 말레이미드 3g, 메틸스티렌 2g, 아크릴산 7g, n-라우릴 메타아크릴레이트 9g, 디시클로펜테닐 메타아크릴레이트 10g, 사슬 이동제인 3-머캡토프로피온산 0.3g, 용매인 아세트산 3-메톡시 에스테르 137g을 기계적 교반기(mechanical stirrer)로 질소 분위기 하에서 30분간 혼합하였다. 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 70°C로 높이고 혼합물의 온도가 70°C가 되었을 때 열중합 개시제인 AIBN 1.3g을 넣고 15시간 동안 교반하였다(Mw: 21,000 g/mol, Av: 100 mgKOH/g).
- [94] <비교합성 예 1>
- [95] 벤질 메타아크릴레이트 28g, N-페닐 말레이미드 5g, 스티렌 3g, 메타아크릴산 7g, 사슬 이동제인 3-머캡토프로피온산 0.3g, 용매인 아세트산 3-메톡시 에스테르 137g을 기계적 교반기(mechanical stirrer)로 질소 분위기 하에서 30분간 혼합하였다. 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 70°C로 높이고 혼합물의 온도가 70°C가 되었을 때 열중합 개시제인 AIBN 1.3g을 넣고 15시간 동안 교반하였다(Mw: 15,000 g/mol, Av: 100 mgKOH/g).

[96] <비교합성예 2>

[97] 벤질 메타아크릴레이트 31g, 메타아크릴산 18g, 사슬 이동제인 3-메르캅토프로피온산 0.3g, 용매인 아세트산 3-메톡시 에스테르 137g을 기계적 교반기(mechanical stirrer)로 질소 분위기 하에서 30분간 혼합하였다. 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 70°C로 높이고 혼합물의 온도가 70°C가 되었을 때 열중합 개시제인 AIBN 1.3g을 넣고 15시간 동안 교반하였다. 상기 고분자를 중합한 반응기의 온도를 80°C로 높이고, 테트라부틸암모늄 브로마이드 0.1g과 열중합 금지제인 MEHQ 0.05g을 넣고 30분간 교반한 후, 고분자 용액에 10g의 글리시딜 메타아크릴레이트를 넣고 120°C에서 12시간 추가로 교반하여 원하는 수지의 합성을 완결하였다(Mw: 17,000 g/mol, Av: 70 mgKOH/g).

[98] <실시예 1>

[99] 바인더 수지의 특성 평가를 위해서 블랙 매트릭스(Black matrix)용 밀베이스 53 중량부, 바인더로서 합성예 1의 아크릴계 수지 3 중량부, 중합성 화합물로 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트 3 중량부, 광중합 개시제로 총 1 중량부 및 유기 용매로 PGMEA 40 중량부를 셰이커를 이용하여 3시간 동안 혼합시켰다.

[100] <실시예 2>

[101] 실시예 1에서, 바인더로서 합성예 1의 아크릴계 수지 대신 합성예 2의 아크릴계 수지를 이용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[102] <실시예 3>

[103] 실시예 1에서, 바인더로서 합성예 1의 아크릴계 수지 대신 합성예 3의 아크릴계 수지를 이용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[104] <실시예 4>

[105] 실시예 1에서, 바인더로서 합성예 1의 아크릴계 수지 대신 합성예 4의 아크릴계 수지를 이용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[106] <비교예 1>

[107] 바인더 수지의 특성 평가를 위해서 블랙 매트릭스(Black matrix)용 밀베이스 53 중량부, 바인더로서 비교합성예 1의 아크릴계 수지 3 중량부, 중합성 화합물로 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트 3 중량부, 광중합 개시제로 총 1 중량부 및 유기 용매로 PGMEA 40 중량부를 셰이커를 이용하여 3시간 동안 혼합시켰다.

[108] <비교예 2>

[109] 비교예 1에서, 바인더로서 비교합성예 1의 아크릴계 수지 대신 비교합성예 2의 아크릴계 수지를 이용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[110] <실험예>

[111] 1) PCT 접착력

[112] 글래스(glass) 위에 포토레지스트를 코팅, VCD, 프리베이킹(prebake), 노광, 포스트베이킹(postbake) 통해 블랙 매트릭스 필름을 제조하였다. 제작된 필름을 HASTEST PC-III에 넣고 120°C 100%의 습도, 2기압의 압력 하에서 8시간 처리한 후, 테이프 필링 테스트(필름에 격자무늬의 스크레치를 만든 후 24mm 니치방

- 테이프를 붙였다가 일정 각도로 떼어냄)를 통해 고온 다습한 환경에서 필름의 접착력을 확인하였다. 상기 접착력 테스트 결과를 하기도 1~6에 나타내었다.
- [113] 상기 실험을 통해 실시예 1~4가 비교예 1~2보다 고온 다습한 환경에서의 접착력이 훨씬 뛰어난 것을 확인할 수 있다.
- [114] **2) 패턴 형태-테이프 각도**
- [115] 글래스(glass) 위에 포토레지스트를 코팅, VCD, 프리베이크, 노광을 한 후 현상시간을 달리하여 패턴을 형성하고, 포스트베이크 통해 블랙 매트릭스 패턴을 제조하였다. 이 패턴의 형상을 SEM을 이용하여 측정하고, 그 결과를 하기도 7~12에 나타내었다.
- [116] 실시예 1~4는 패턴의 형상이 우수하였으나, 비교예 1은 55초 이후에 패턴이 떨어져나갔으며, 비교예 2는 50초 이후에 패턴이 떨어져나가는 문제점이 있었다.
- [117] 상기 결과를 통하여, 본 발명에 따른 고분자를 포함하는 감광성 수지 조성물을 사용할 경우, 현상마진이 넓어지며 곧게 서는 형태의 패턴이 만들어짐을 확인할 수 있다.

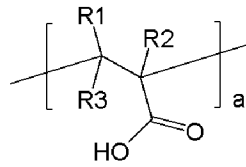
청구범위

[청구항 1]

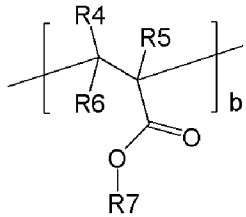
- 1) 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위;
- 2) 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위;
- 3) 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위; 및
- 4) 하기 화학식 4, 화학식 5 및 화학식 6으로 표시되는 반복단위 중 1종 이상

을 포함하는 고분자:

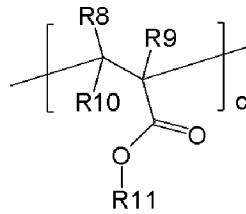
[화학식 1]



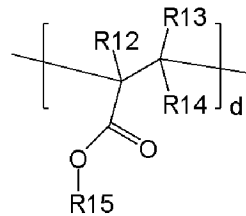
[화학식 2]



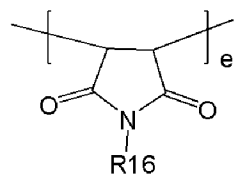
[화학식 3]



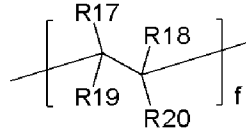
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



상기 화학식 1 내지 화학식 6에서,

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R8, R9, R10, R12, R13, R14, R17, R18 및 R19는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 C₁ ~ C₁₂의 알킬기이고,

R7은 C₈ ~ C₁₈의 알킬기이고,

R11은 디시클로펜타닐기, 디시클로펜테닐기,

디시클로펜테닐옥시에틸기, 아다만틸기 또는 이소보닐기이며,

R15는 할로젠, C₆ ~ C₂₀의 아릴기 또는 C₁ ~ C₁₂의 알콕시기로 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₁₂의 알킬기; C₁ ~ C₃의 알콕시

폴리(n=2~30)알킬렌글리콜기; 또는 할로젠, C₁ ~ C₁₂의 알킬기 또는 C₁ ~ C₁₂의 알콕시기로 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₂₀의 아릴기이고,

R16은 할로젠, C₆ ~ C₂₀의 아릴기 또는 C₁ ~ C₁₂의 알콕시기로 치환 또는 비치환된 C₁ ~ C₁₂의 알킬기; C₁ ~ C₁₂의 알킬에스테르기; 또는 할로젠, C₁ ~ C₁₂의 알킬기, C₆ ~ C₂₀의 아릴기 또는 C₁ ~ C₁₂의 알콕시기로 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₂₀의 아릴기이며,

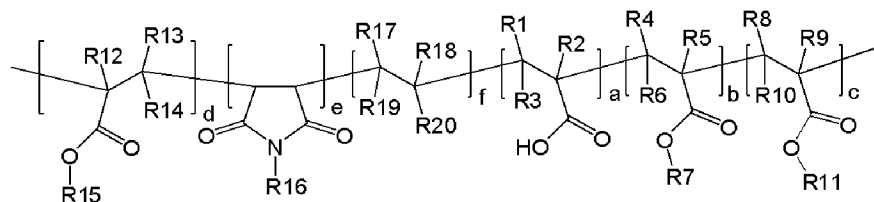
R20은 할로젠, C₁ ~ C₁₂의 알킬기, C₆ ~ C₂₀의 아릴기 또는 C₁ ~ C₁₂의 알콕시기로 치환 또는 비치환된 C₆ ~ C₂₀의 아릴기이고,

a는 10 ~ 60, b는 10 ~ 60, c는 10 ~ 60, d는 0 ~ 90, e는 0 ~ 30, 및 f는 0 ~ 30 이고, d, e 및 f 중 적어도 하나는 0초과이다.

[청구항 2]

청구항 1에 있어서, 상기 고분자는 하기 화학식 7로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자:

[화학식 7]



상기 화학식 7에서, R1 내지 R20, 및 a 내지 f는 상기 화학식 1 내지 화학식 6에서의 정의와 동일하다.

[청구항 3]

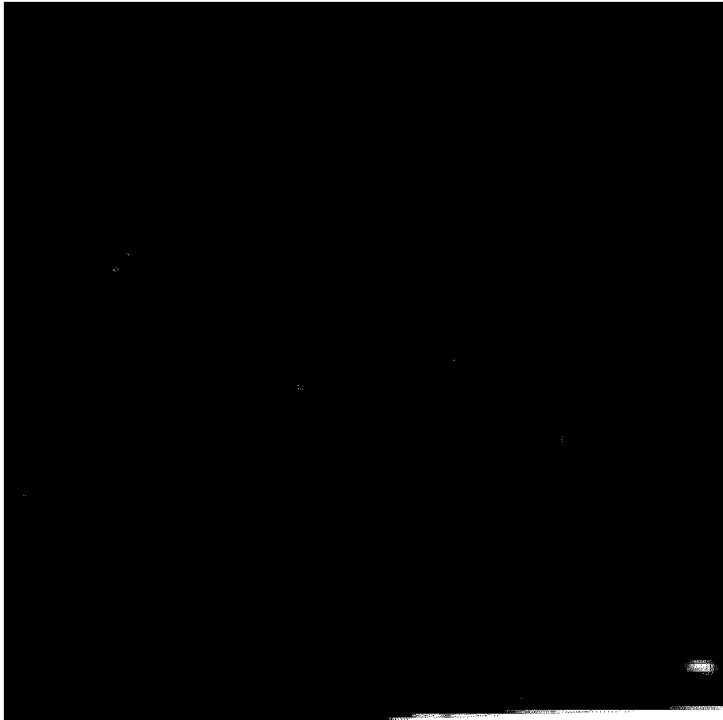
청구항 1에 있어서, 상기 고분자의 산가는 30 ~ 300 KOH mg/g 범위인 것을 특징으로 하는 고분자.

[청구항 4]

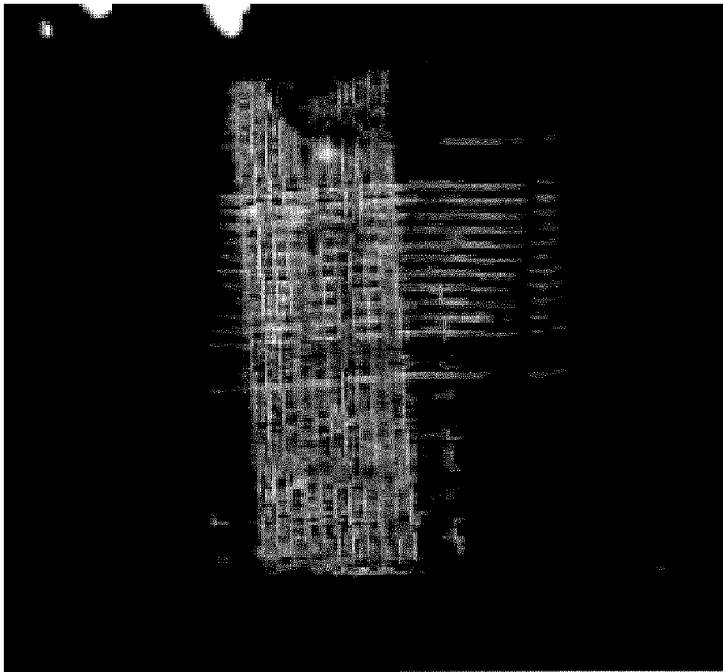
청구항 1에 있어서, 상기 고분자의 중량 평균 분자량은 5,000 ~ 50,000의 범위인 것을 특징으로 하는 고분자.

- [청구항 5] 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항의 고분자를 포함하는 바인더 수지, 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 중합성 화합물, 광개시제, 및 용매를 포함하는 감광성 수지 조성물.
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서, 상기 바인더 수지의 함량은 감광성 수지 조성물 총중량을 기준으로 1 내지 20 중량%인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.
- [청구항 7] 청구항 5에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물 총중량을 기준으로, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 중합성 화합물의 함량은 1 ~ 30 중량%, 상기 광개시제의 함량은 0.1 ~ 5 중량%, 및 상기 용매의 함량은 45 ~ 95 중량%인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.
- [청구항 8] 청구항 5에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물은 착색제, 경화촉진제, 열중합억제제, 계면활성제, 광증감제, 가소제, 접착촉진제, 충전제 및 접착조제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.
- [청구항 9] 청구항 5의 감광성 수지 조성물을 포함하는 감광재.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서, 상기 감광재는 컬러필터 제조용 안료분산형 감광재, 블랙 매트릭스 형성용 감광재, 오버코트층 형성용 감광재, 컬럼 스페이서 감광재 및 인쇄배선반용 감광재로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 감광재.

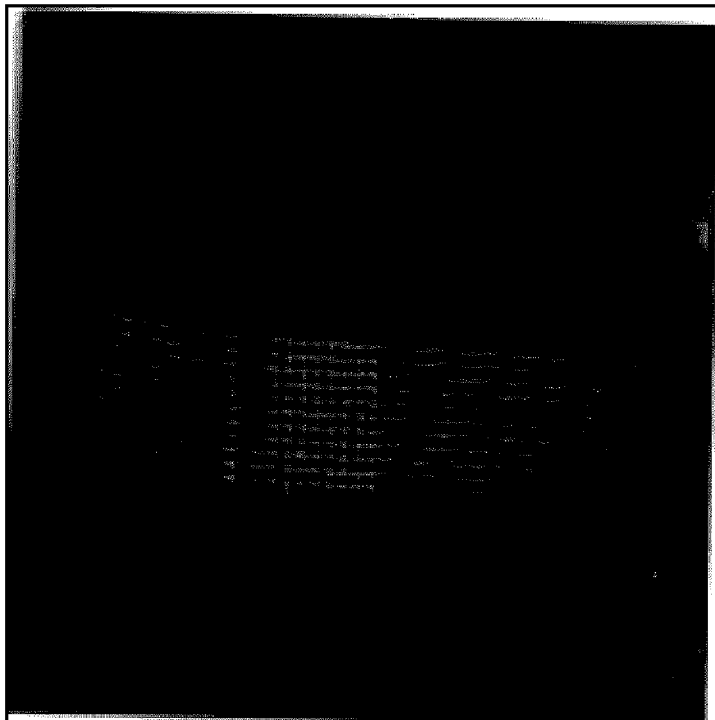
[Fig. 1]



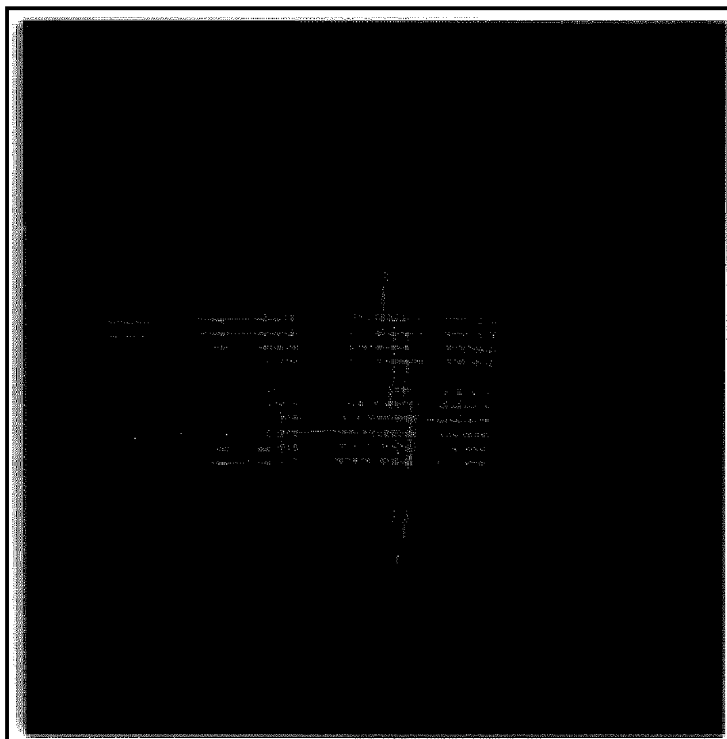
[Fig. 2]



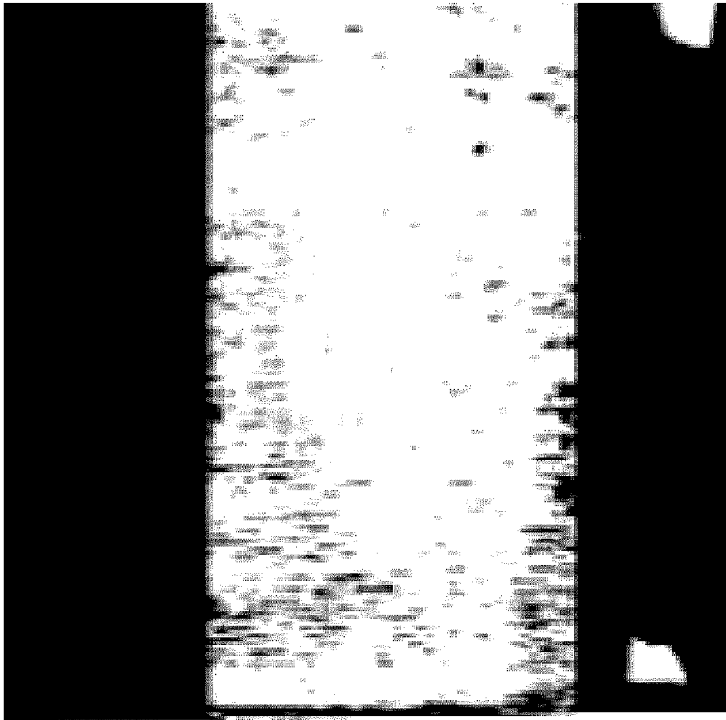
[Fig. 3]



[Fig. 4]



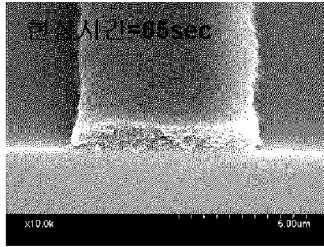
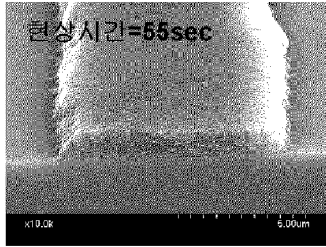
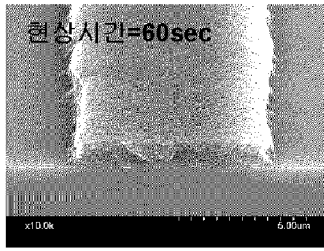
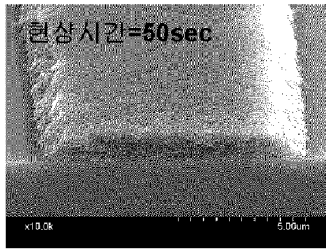
[Fig. 5]



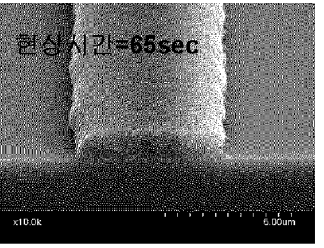
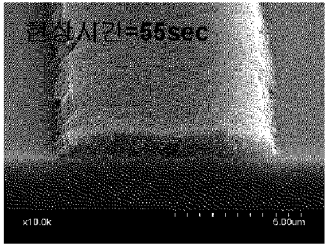
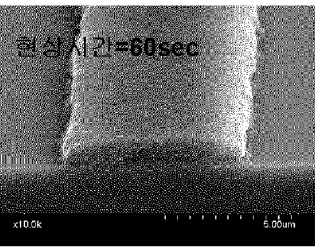
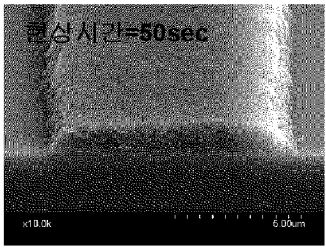
[Fig. 6]



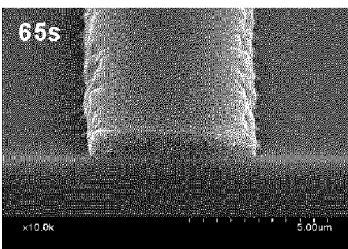
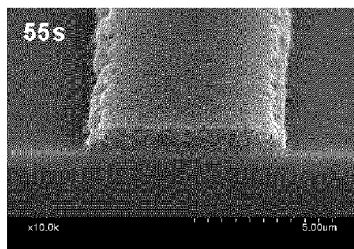
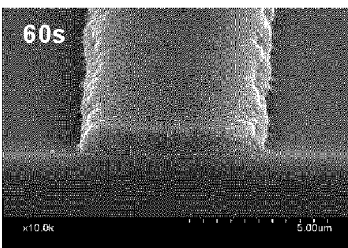
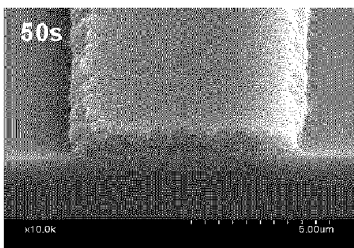
[Fig. 7]



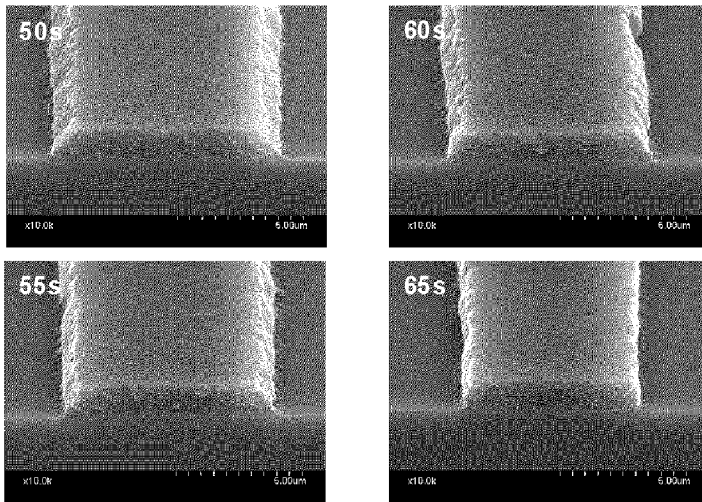
[Fig. 8]



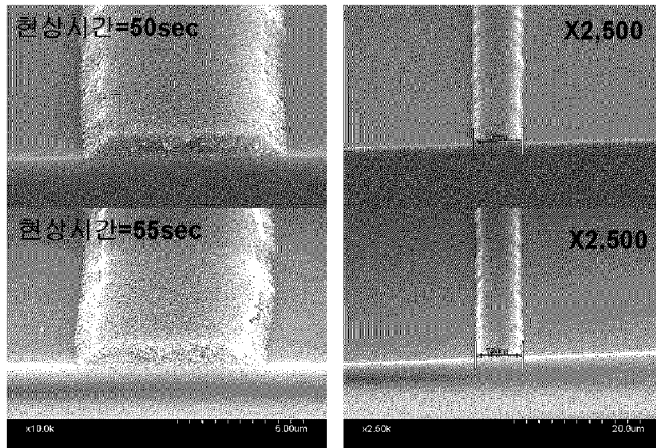
[Fig. 9]



[Fig. 10]



[Fig. 11]



[Fig. 12]

