

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101663249 B

(45) 授权公告日 2011.11.23

(21) 申请号 200780052518.8

US 5250322 A, 1993.10.05, 全文.

(22) 申请日 2007.12.11

JP 特开平 5-832 A, 1993.01.08, 全文.

(30) 优先权数据

10-2007-0033641 2007.04.05 KR

KR 1999-0054157 A, 1999.07.15, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.10.09

Jau-Ye shiu et.al.. Fabrication of Tunable Superhydrophobic Surfaces by Nanosphere Lithography. 《Chemistry of Materials》. 2004, 第 16 卷 (第 4 期), 561-564.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2007/006445 2007.12.11

Jau-Ye shiu et.al.. Fabrication of Tunable Superhydrophobic Surfaces by Nanosphere Lithography. 《Chemistry of Materials》. 2004, 第 16 卷 (第 4 期), 561-564.

(87) PCT申请的公布数据

W02008/123650 EN 2008.10.16

Didem Oner et.al.. Ultrahydrophobic Surfaces: Effects of Topography Length Scales on Wettability. 《Langmuir》. 2000, 第 16 卷 (第 20 期), 7777-7782.

(73) 专利权人 韩国机械研究院

地址 韩国大田广域市

审查员 陈胜尧

(72) 发明人 林弦仪 郑大焕 卢贞贤 金皖斗

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51) Int. Cl.

C03C 15/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1725306 A, 2006.01.25, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

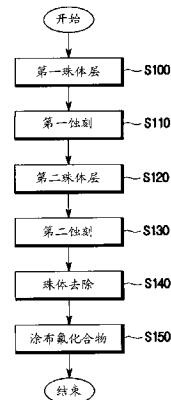
(54) 发明名称

超斥水表面的制备

(57) 摘要

本发明提供了一种超斥水表面的制备方法，所述方法包括下列步骤：将多个球形珠体安置于基体表面上以形成第 (N) 珠体层，以所述第 (N) 珠体层作为蚀刻掩模蚀刻所述基体表面，将多个直径大于所述第 (N) 珠体的球形珠体安置于所述基体表面上以形成第 (N+1) 珠体层，以所述第 (N+1) 珠体层作为蚀刻掩模蚀刻所述基体表面，从经蚀刻的所述基体表面除去所述珠体并在已形成有分层凹凸结构的所述基体表面上涂布氟化合物，其中将第 (N+1) 珠体层形成步骤和第 (N+1) 蚀刻步骤重复 N 次。

B
CN 101663249 B



1. 一种超斥水表面的制备方法,其中对基体表面进行蚀刻以形成精细凹凸结构,所述方法包括下列步骤:

将多个球形珠体安置于基体表面上以形成第(N)珠体层;

以所述第(N)珠体层作为蚀刻掩模蚀刻所述基体表面;

将多个直径大于所述第(N)珠体的球形珠体安置于所述基体表面上以形成第(N+1)珠体层;

以所述第(N+1)珠体层作为蚀刻掩模蚀刻所述基体表面;

从经蚀刻的所述基体表面除去所述珠体;和

在已形成有分层凹凸结构的所述基体表面上涂布氟化合物,

其中,将第(N+1)珠体层形成步骤和第(N+1)蚀刻步骤重复N次,N是等于或小于49的自然数。

2. 如权利要求1所述的超斥水表面的制备方法,其中,通过选自旋涂法、浸涂法、提升法、电泳沉积法、化学或电化学沉积法及电喷雾法、朗缪尔-布洛杰特(LB)法和使用印刷术将珠体单层转移至基体的至少一种方法在所述基体表面上形成所述第(N)珠体层。

3. 如权利要求1或权利要求2所述的超斥水表面的制备方法,其中,所述蚀刻通过使用蚀刻气体的干法蚀刻进行。

4. 如权利要求3所述的超斥水表面的制备方法,其中,所述基体选自玻璃、石英片、硅、塑料和高分子膜。

5. 如权利要求3所述的超斥水表面的制备方法,其中,所述蚀刻气体是选自CF₄、CHF₃、C₂F₆、C₃F₆、C₃F₈、C₄F₁₀、HF、HBr、SF₆、NF₃、SiCl₄、SiF₄、BCl₃、CCl₄、CClF₃、CCl₂F₂、C₂ClF₅和O₂的至少一种气体。

6. 如权利要求5所述的超斥水表面的制备方法,其中,所述蚀刻气体是包含H₂的混合物。

7. 如权利要求1或权利要求2所述的超斥水表面的制备方法,其中,已涂布有所述氟化合物的所述基体表面具有选自(CF₃)_n-(CF₂-CF₂)_m-(O(CF₂)_n)-((CF₂)_mO)_n-(OC(CF₃)FCF₂)_n和-(C(CF₃)FCF₂O)_n的至少一种基团,其中1≤m≤25且1≤n≤100。

8. 如权利要求7所述的超斥水表面的制备方法,其中,所述氟化合物的涂布可以通过选自浸涂法、旋涂法、喷雾法、氟硅烷类化合物的自组装单层处理、通过氟类单体的原子转移自由基聚合进行的表面聚合、氟类单体的接出表面聚合、氟类化合物的接入表面聚合、采用等离子体的氟类化合物的表面聚合和采用等离子体的氟化合物的表面改性的至少一种方法进行。

9. 如权利要求8所述的超斥水表面的制备方法,其中,所述方法通过辊对辊法在一条加工线上连续进行。

超斥水表面的制备

技术领域

[0001] 本发明涉及超斥水表面的制备方法,更具体而言涉及带有显著改善的斥水性的超斥水表面的制备方法。

背景技术

[0002] 通常,斥水性是指耐水性或被水润湿的难度。超斥水表面技术是一种控制表面的润湿的表面改性技术。通过对固体表面的物理或化学表面改性,该技术旨在将固体表面与水的接触角保持在 150° 以上。

[0003] 超斥水表面的代表模型是荷叶,其表面具有许多尺寸微小的纤毛并且涂布有蜡状物质。

[0004] 经鉴定,所述蜡涂层还具有规则的纳米结构。已知这种微米级 / 纳米级分层结构形成了超斥水表面并导致自我清洁效果。

[0005] 近来,与通过模拟自然界中存在的微米级 / 纳米级分层结构来制备具有更加改善的斥水性的超斥水表面有关的研究引起了关注。

[0006] 超斥水性研究不仅在科学领域得到关注,而且在与建筑材料、化妆品、纤维处理、电子 / 电学元件等有关的各种工业领域也得到了关注。

[0007] 通常,机动车和建筑物采用的玻璃表面与水具有约 20° ~ 40° 的小接触角。因而,在下雨时,水在玻璃表面上流动的同时形成了不均匀的水膜。

[0008] 这样的不均匀水膜引起机动车的窗玻璃上的光散射,从而尤其是在夜间和下雨时干扰驾驶员的视野。这也导致建筑物窗户的玻璃表面易受灰尘和黄沙等污染。

[0009] 通过显著降低玻璃表面的表面能,可能使水滴的形状成为球形,从而使水滴能从表面滚落并且玻璃很难被水润湿。

[0010] 这种玻璃被称作超斥水玻璃。当用于机动车时,超斥水玻璃能防止由不均匀水膜引起的视野变形并提供清晰的视野,从而预防车祸。

[0011] 如果超斥水玻璃用于难以清洁的大型高层建筑的窗户,由于球形水滴因低表面能而从玻璃表面滚落,因而易于将附着于超斥水玻璃上的杂质除去。这种自我清洁效果在建筑物的维护中非常有利。

[0012] 水滴在固体表面的接触角是斥水性的指标。通常,接触角为 90° 以上的表面称为斥水(疏水)表面。而接触角为 110° ~ 150° 的表面称为高度斥水表面。如果接触角为 150° 以上,则将该表面称为超斥水表面。

[0013] 此前,从 20 世纪 50 年代起,关于斥水技术开发的研究集中在开发具有引起低表面能的化学结构的材料上。在 20 世纪 80 年代,发现不仅表面化学性质是影响超斥水性的重要因素,而且几何空间结构也是影响超斥水性的重要因素。

[0014] 涂布有各种氟类材料的斥水膜是利用具有低表面能的材料的实例。但是,单凭低表面能难以获得 150° 以上的接触角。因此,需要控制表面微观结构以便获得具有 150° 以上的接触角的超斥水材料。

[0015] 据报道,通过纳米球光刻和采用氧等离子体的干法蚀刻制备了水接触角为 $132^\circ \sim 170^\circ$ 的表面 (Peilin Chen 等, Chem. Mater. , vol. 16, no. 4, 561, 2004)。

[0016] 然而,该研究只是在金膜上组装单层或双层聚苯乙烯纳米球并用氧等离子体修饰聚苯乙烯纳米球的尺寸和形式而已。由于没有将固体表面本身蚀刻而形成凹凸结构,因而该研究没有提供令人满意的斥水性。

[0017] 根据韩国专利第 1997-007696 号公报“Preparation of water repellent glass and product prepared thereof”(“斥水玻璃的制备及由其制成的产品”),使含有硅醇盐类化合物和有机溶剂的溶液水解以形成二氧化硅膜并涂布斥水层以制备斥水玻璃。但是,水接触角仅为约 100° ,没有获得超斥水性。

[0018] 韩国专利 第 1999-0001695 号 公报“Concavo-convex silica film having superior durability and water repellent glass using the same”(“具有优异耐久性的凹凸二氧化硅膜和使用其的斥水玻璃”)提供了通过将斥水剂涂布在凹凸的二氧化硅膜表面上制备的斥水玻璃。然而,因为在表面上涂布了由硅烷化合物水解和缩聚得到的胶体二氧化硅以获得凹凸结构,因而无法获得想要的尺度的规则凹凸结构。

发明内容

[0019] 技术问题

[0020] 为了解决上述问题而完成本发明,本发明的目的是提供通过在表面上形成分层凹凸结构然后以氟化合物处理来制备具有突出的超斥水性和可控的透明度的超斥水表面的方法。

[0021] 技术方案

[0022] 为了达到上述目的,本发明提供了超斥水表面的制备方法,所述方法包括下列步骤:将多个球形珠体安置于基体表面上以形成第 (N) 珠体层;以所述第 (N) 珠体层作为蚀刻掩模蚀刻所述基体表面;将多个直径大于第 (N) 珠体的球形珠体安置于所述基体表面上以形成第 (N+1) 珠体层;以所述第 (N+1) 珠体层作为蚀刻掩模蚀刻所述基体表面;从经蚀刻的所述基体表面除去所述珠体;和在已形成有分层凹凸结构的所述基体表面上涂布氟化合物,其中将第 (N+1) 珠体层形成步骤和第 (N+1) 蚀刻步骤重复 N 次。

[0023] 并且,优选通过选自旋涂法、浸涂法、提升法 (lifting up)、电泳沉积法、化学或电化学沉积法及电喷雾法、朗缪尔 - 布洛杰特 (Langmuir-Blodgett (LB)) 法和使用印刷术将珠单层转移至基体的至少一种方法在基体表面形成第 (N) 珠体层。

[0024] 另外,可以通过采用蚀刻气体的干法蚀刻进行蚀刻。

[0025] 此外,所述基体优选选自玻璃、石英片、硅、塑料和高分子膜。

[0026] 并且所述蚀刻气体可以为选自 CF_4 、 CHF_3 、 C_2F_6 、 C_3F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 、 HF 、 HBr 、 SF_6 、 NF_3 、 SiCl_4 、 SiF_4 、 BCl_3 、 CCl_4 、 CClF_3 、 CCl_2F_2 、 C_2ClF_5 和 O_2 的至少一种气体。

[0027] 所述蚀刻气体优选为包含 H_2 的混合物。

[0028] 此外,已涂布有氟化合物的基体表面可以具有选自 $(\text{CF}_3)^-$ 、 $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n^-$ 、 $-(\text{O}(\text{CF}_2)_m)_n^-$ 、 $-((\text{CF}_2)_m\text{O})_n^-$ 、 $-(\text{OC}(\text{CF}_3)\text{FCF}_2)_n^-$ 和 $-(\text{C}(\text{CF}_3)\text{FCF}_2\text{O})_n^-$ 的至少一种基团 ($1 \leq m \leq 25$, $1 \leq n \leq 100$)。

[0029] 并且可以通过选自浸涂法、旋涂法、喷雾法、氟硅烷类化合物的自组装单层处理、

通过氟类单体的原子转移自由基聚合的表面聚合、氟类单体的接出 (grafting-from) 表面聚合、氟类化合物的接入 (grafting-to) 表面聚合、采用等离子体的氟类化合物的表面聚合和采用等离子体的氟化合物的表面改性的至少一种方法进行氟化合物涂布。

[0030] 并且 N 可以是等于或小于 49 的自然数。

[0031] 有利效果

[0032] 本发明的超斥水表面的制备方法的优点在于：可以通过在基体表面上容易地形成分层凹凸结构然后以氟化合物对其进行处理而在基体表面上提供超斥水性。

[0033] 此外，通过控制凹凸结构的尺度，可以随意控制透明基体的透明度。

[0034] 除此以外，由超斥水性引起的自我清洁效果能使表面保持清洁、不带灰尘或其它杂质。

附图说明

[0035] 图 1 是说明根据本发明的实施方式的超斥水表面的制备方法的流程图。

[0036] 图 2 是图 1 的方法中的第 (N) 珠体层形成步骤的示意图。

[0037] 图 3 是图 1 的方法中的第 (N) 蚀刻步骤的示意图。

[0038] 图 4 是图 1 的方法中的第 (N+1) 珠体层形成步骤的示意图。

[0039] 图 5 是图 1 的方法中的第 (N+1) 蚀刻步骤的示意图。

[0040] 图 6 是图 1 的方法中的除去珠体步骤的示意图。

[0041] 图 7 是图 1 的方法中的涂布氟化合物步骤的示意图。

具体实施方式

[0042] 图 1 是说明根据本发明的实施方式的超斥水表面的制备方法的流程图。参考图 1，根据本发明的实施方式的超斥水表面的制备方法包括下列步骤：形成第 (N) 珠体层 (S100)、第 (N) 蚀刻 (S110)、形成第 (N+1) 珠体层 (S120)、第 (N+1) 蚀刻 (S130)、除去珠体 (S140) 和涂布氟化合物 (S150)。

[0043] 图 2 是第 (N) 珠体层形成步骤 (S100) 的示意图。参考图 2，在第 (N) 珠体层形成步骤 (S100) 中，将球形珠体安置于基体 100 表面上以形成第 (N) 珠体层 200。

[0044] 在本发明的实施方式中，将玻璃用作基体 100。然而，基体 100 不限于玻璃，也可以使用石英片、硅、塑料等。

[0045] 在形成第一珠体层 200 之前，优选如下对基体 100 进行清洁。

[0046] 将 1% 表面活性剂溶解于 5% KOH 溶液中并加热至 60℃。将基体 100 浸入所制备的溶液中。经 10 分钟超声或搅拌后，用蒸馏水洗涤基体 5 次。然后，将经清洁的基体 100 干燥并在 UV0 清洗剂中处理约 3 分钟。

[0047] 在清洁基体 100 上形成第 (N) 珠体层 200。第 (N) 珠体层 200 优选通过旋涂法形成，从而使珠体可在基体 100 表面上均匀排列。

[0048] 所述珠体优选但不限于由聚苯乙烯制成，也可以使用高分子材料或无机材料。

[0049] 旋涂法的具体过程如下。首先，将浓度为 2.5% 的分散有珠体的溶液用含 0.25% 表面活性剂的甲醇稀释。然后，优选在 3000rpm 进行 1 分钟的旋涂。

[0050] 第 (N) 珠体层 200 的形成方法不限于旋涂法，也可以采用浸涂法、提升法、电泳沉

积法、化学或电化学沉积法等。

[0051] 图 3 是第 (N) 蚀刻步骤 (S110) 的示意图。参考图 3, 在第 (N) 蚀刻步骤 (S110) 中, 对其上形成有第 (N) 珠体层 200 的基体 100 进行干法蚀刻, 从而将第 (N) 珠体层 200 的排列形式转录至基体 100。

[0052] 优选采用对于第 (N) 珠体层 200 的珠体和基体 100 具有良好蚀刻选择性的蚀刻气体进行干法蚀刻。

[0053] 如果第 (N) 珠体层 200 的珠体由聚苯乙烯制成而基体 100 由玻璃制成, 则对珠体具有极低蚀刻速率而对基体具有极高蚀刻速率的蚀刻气体优选为 CF_4 。另外, CHF_3 、 C_2F_6 、 C_3F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 、 HF 、 HBr 、 SF_6 、 NF_3 、 SiCl_4 、 SiF_4 、 BCl_3 、 CCl_4 、 CClF_3 、 CCl_2F_2 、 C_2ClF_5 等都可用作蚀刻气体。

[0054] 并且为了进一步增加蚀刻选择性, 蚀刻气体可以是与 H_2 的混合物。

[0055] 通过第 (N) 蚀刻步骤 (S110) 在基体 100 的表面上形成了第 (N) 粗糙表面 110。如此可以通过干法蚀刻容易地在基体 100 的表面上形成凹凸结构。

[0056] 图 4 是第 (N+1) 珠体层形成步骤 (S120) 的示意图。参考图 4, 在第 (N+1) 珠体层形成步骤 (S120) 中, 将球形珠体 210 安置于其上已形成有第 (N) 粗糙表面 110 的基体 100 的表面上。

[0057] 第 (N+1) 珠体层的珠体 210 的直径大于第 (N) 珠体层的珠体 200 的直径, 并且优选如第 (N) 珠体层形成步骤 (S100) 中那样通过旋涂法安置珠体 210。

[0058] 图 5 是第 (N+1) 蚀刻步骤 (S130) 的示意图。在第 (N+1) 蚀刻步骤 (S130) 中, 如第 (N) 蚀刻步骤 (S110) 中那样在其上已形成有第 (N+1) 珠体层 210 的基体 100 的表面上进行干法蚀刻, 从而将第 (N+1) 珠体层 210 的排列形式转录至基体 100。

[0059] 由于第 (N+1) 珠体层 210 的珠体的直径大于第 (N) 珠体层 200 的珠体的直径, 因此第 (N+1) 粗糙表面 120 的尺度也大于第 (N) 粗糙表面 110 的尺度。

[0060] 图 6 是除去珠体步骤 (S140) 的示意图。参考图 6, 将第 (N) 珠体层 200 的珠体和第 (N+1) 珠体层 210 的珠体从基体 100 表面除去以形成其中在第 (N) 粗糙表面 110 下方形成了第 (N+1) 粗糙表面 120 的二级分层凹凸结构。

[0061] 将第 (N+1) 珠体层形成步骤和第 (N+1) 蚀刻步骤重复进行 N 次。即进行 N 次蚀刻以获得 N 级分层结构。

[0062] 在本发明的优选实施方式中, 数字 N 为等于或小于 49 的自然数。即, 优选进行 50 次以下的蚀刻以提供 50 级以下的分层结构。考虑到制备所需的时间和能量消耗, 51 级以上的分层结构不具有明显改善的斥水性。

[0063] 第 (N) 珠体层 200 和第 (N+1) 珠体层 210 的去除优选通过半导体制造中常用的灰化 (ashing) 来进行。

[0064] 具体而言, 可以采用 O_2 等离子体灰化。作为另一种选择, 也可以采用食人鱼洗液 (piranha solution)、有机溶剂、稀释 HF 溶液及蒸汽、超声清洗等。

[0065] 并且可以在第 (N) 蚀刻步骤 (S120) 之后和第 (N+1) 珠体层 210 形成之前除去第 (N) 珠体层 200。

[0066] 在本发明的实施方式中, 采用第一珠体层 200 和第二珠体层 210 并进行 2 次蚀刻获得了二级分层凹凸结构。然而, 不受其限制, 可以使用 N 种珠体并进行 N 次蚀刻以便获得

N 级分层凹凸结构。

[0067] 即使基体 100 由透明材料制成,如果形成于基体 100 表面上的凹凸结构的尺度为 400nm 以上,基体 100 也会变得不透明。

[0068] 这是因为人眼可见的光的波长为 400nm ~ 700nm。因此,为了获得透明的超斥水表面,第 (N+1) 珠体层 210 的珠体的尺寸优选为 400nm 以下。

[0069] 然而,由于可能存在需要不透明表面的情况,因此根据本发明的超斥水表面的制备方法的一方面的优点是可以用尺寸为 400nm 以上的珠体随意控制基体 100 的透明度。

[0070] 图 7 是图 1 的方法中的涂布氟化合物步骤的示意图。参考图 7,在除去第 (N) 珠体层 200 和第 (N+1) 珠体层 210 后,将氟化合物 300 涂布于基体 100 的表面上 (S150),以便为基体 100 的表面提供斥水性。

[0071] 当涂布于表面上时,氟化合物 300 降低表面能并提供斥水性。目前,它常常被用作涂布材料以提供斥水性。

[0072] 其上涂布有氟化合物 300 的基体 100 的表面优选具有选自 $(CF_3)_-$ 、 $-(CF_2-CF_2)_n-$ 、 $-(O(CF_2)_m)_n-$ 、 $-((CF_2)_mO)_n-$ 、 $-(OC(CF_3)FCF_2)_n-$ 和 $-(C(CF_3)FCF_2O)_n-$ 的至少一种基团(其中 $1 \leq m \leq 25$ 且 $1 \leq n \leq 100$)。

[0073] 例如,可以通过下述方法将氟化合物 300 涂布于基体 100 的表面上:制备具有选自 $(CF_3)_-$ 、 $-(CF_2-CF_2)_n-$ 、 $-(O(CF_2)_m)_n-$ 、 $-((CF_2)_mO)_n-$ 、 $-(OC(CF_3)FCF_2)_n-$ 和 $-(C(CF_3)FCF_2O)_n-$ 的至少一种基团的氟化合物 300,将基体 100 浸入其中溶有氟化合物 300 的溶液中,然后以 10mm/ 分钟的速率提出(浸涂法);或将所述溶液滴于基体 100 上然后以 3000rpm 的转动速率旋转基体 100(旋涂法)。

[0074] 作为另一种选择,可以通过使用如(十三氟 -1,1,2,2- 四氢辛基)三氯硅烷、(十三氟 -1,1,2,2- 四氢辛基)三甲氧基硅烷、(十三氟 -1,1,2,2- 四氢辛基)三乙氧基硅烷、(十七氟 -1,1,2,2- 四氢癸基)三甲氧基硅烷和(十七氟 -1,1,2,2- 四氢癸基)三乙氧基硅烷等氟烷基硅烷的自组装单层处理来将氟化合物 300 涂布于基体 100 的表面上。

[0075] 另外,可以通过其中发生过渡金属介导的卤素转移反应的原子转移自由基聚合将氟化合物 300 涂布于基体 100 的表面上。此处,对于氟单体而言,优选可以使用全氟烷基丙烯酸酯,更优选可以使用全氟己基乙基丙烯酸酯。

[0076] 作为另一种选择,可以通过采用偶氮类热引发剂和光引发剂的接出表面聚合将氟化合物 300 涂布于基体 100 的表面上。此处,对于氟单体而言,优选可以使用全氟烷基丙烯酸酯,更优选可以使用全氟己基乙基丙烯酸酯。

[0077] 此外,可以通过氟类化合物的接入表面聚合将氟化合物 300 涂布于基体 100 的表面上,所述氟类化合物具有能与暴露于基体 100 上的官能团形成共价键的官能团。

[0078] 并且还可以通过下述方法将氟化合物 300 涂布于基体 100 的表面上:将具有选自 $(CF_3)_-$ 、 $-(CF_2-CF_2)_n-$ 、 $-(O(CF_2)_m)_n-$ 、 $-((CF_2)_mO)_n-$ 、 $-(OC(CF_3)FCF_2)_n-$ 和 $-(C(CF_3)FCF_2O)_n-$ 的至少一种基团的氟化合物 300 在等离子体室中蒸发以形成等离子态,然后通过暴露于基体 100 来使形成于氟化合物 300 表面上的自由基接枝聚合。

[0079] 另外,这些过程也使用辊对辊 (roll-to-roll) 法在一条加工线上连续进行。

[0080] 对于本领域技术人员显而易见的是,可以在不背离本发明的范围或主旨的情况下对本发明进行各种修改和变化。考虑到本文公开的本发明的说明和实践,本发明的其它实

施方式对于本领域技术人员将变得显而易见。认为所述说明和实例仅为示例性，而通过下列权利要求指出本发明的真正范围和主旨。

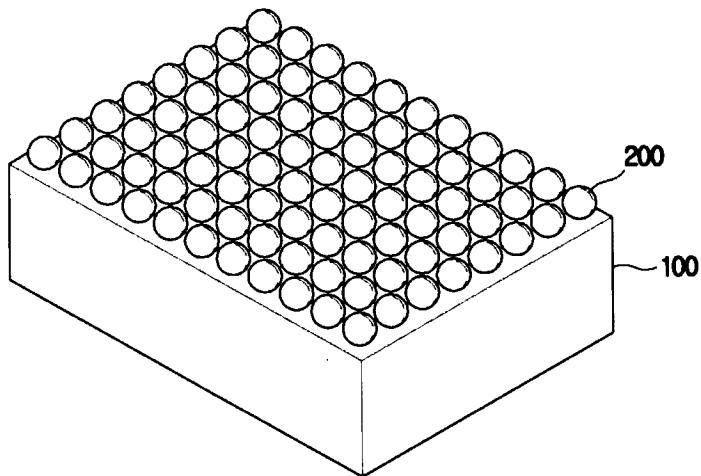
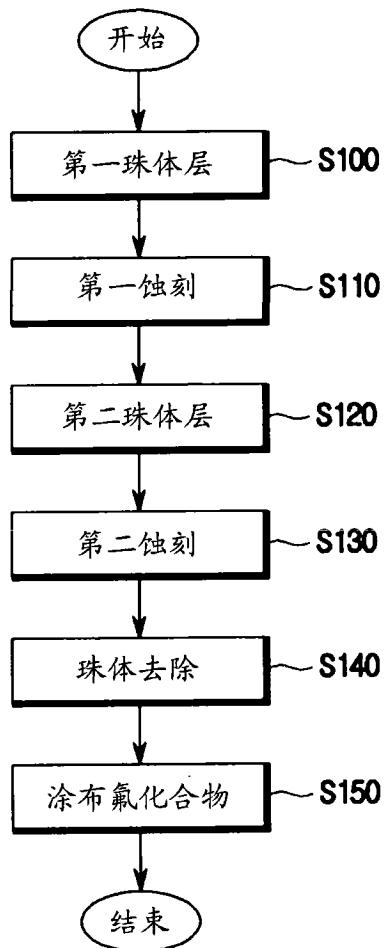


图 2

图 1

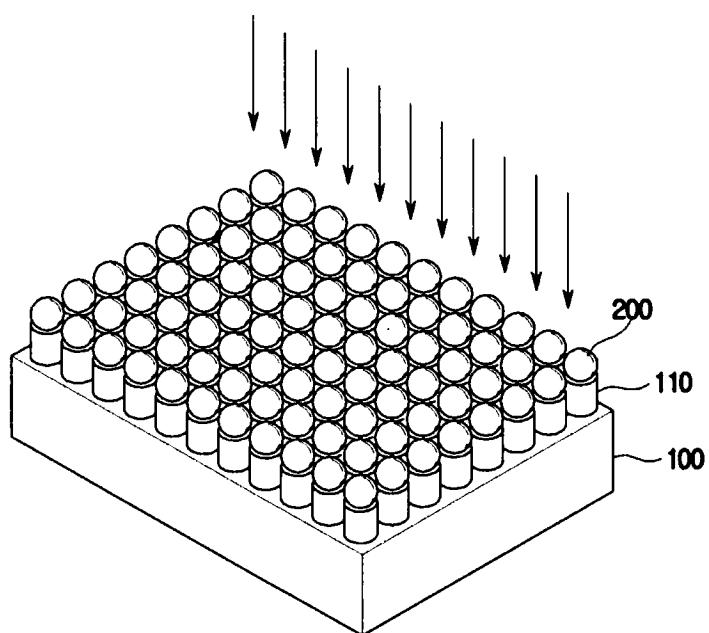


图 3

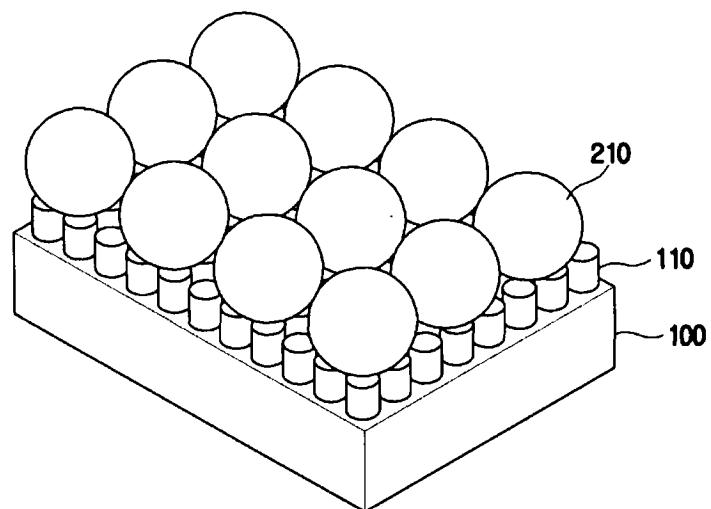


图 4

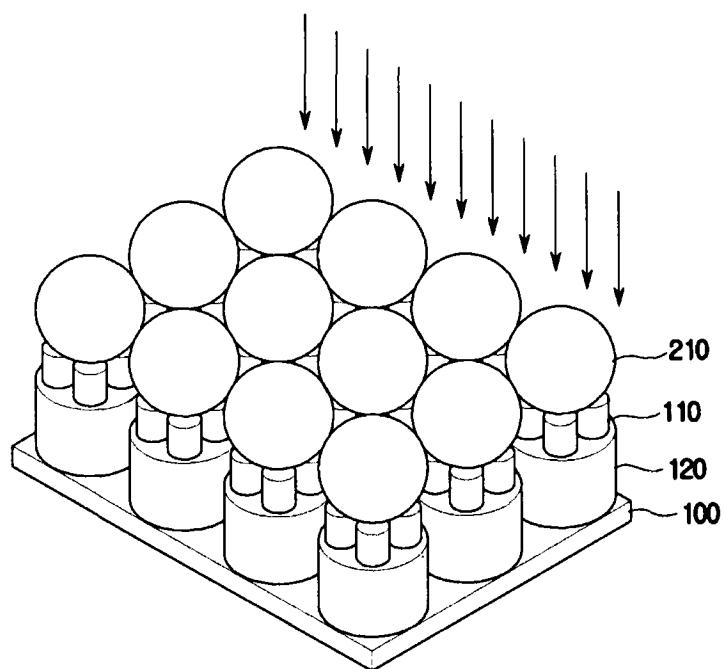


图 5

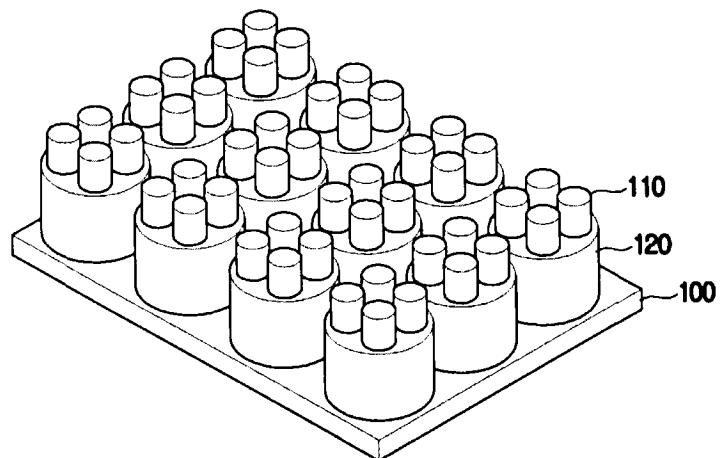


图 6

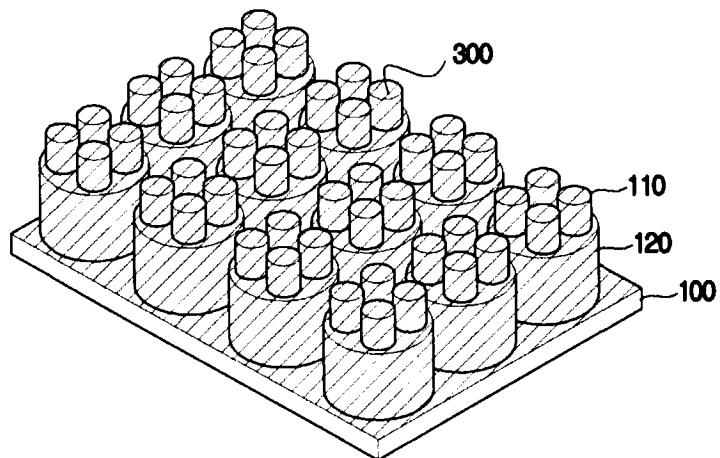


图 7