

公告本

申請日期	88.12.15
案 號	88121P60
類 別	BOSD 7/8v. 6027 1/25

(以上各欄由本局填註)

A4
C4

457135

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	非線性光學聚合物的製法
	英 文	Method of Making Non-Linear Optical Polymer
二、發明人 創作	姓 名	約翰 D. 阿非尼托
	國 籍	美 國
	住、居所	美國.華盛頓州 99338,肯尼維克,凱爾路 2718 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	巴特爾紀念機構
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國.華盛頓州 99352,理奇地,巴特爾大道 902 號
	代 表 人 姓 名	史帝芬 R. 梅

裝

訂

線

457135

(由本局填寫)

承辦人代碼：

大類：

I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：1998.12.16 案號：09/212,977 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

發明領域

本發明一般而言是關於一種非線性光學聚合物膜之製造方法。在真空的條件下亦可增加額外的聚合物層或金屬層。

在本說明書中，“(甲基)丙烯酸”一詞係用以代表“丙烯酸”或“甲基丙烯酸”。另外，“(甲基)丙烯酸酯”一詞係用以代表“丙烯酸酯”或“甲基丙烯酸酯”。

在說明書中所用之名詞“低溫凝結(cryocondense)”代表當一氣體碰上一溫度較其露點為低的表面時，由氣相轉變成液相的物理現象。

在此處所用之名詞“共軛(conjugated)”指的是在碳鏈中碳原子間做單、雙鍵變換之化學結構。

發明背景

電漿增強化學氣相沉積(plasma enhanced chemical vapor deposition; PECVD)之基本製程描述於 THIN FILM PROCESSES, J. L. Vossen, W. Kern, editors, Academic Press, 1978, Part IV, Chapter IV-1 Plasma Deposition of Inorganic Compounds, Chapter IV-2 Glow Discharge Polymerization, 在此做為一參考文獻。簡言之，輝光放電電漿產生於可能平滑或具有尖銳凸出物的電極上。傳統上，進氣口導入高蒸氣壓單體氣體進入電漿區域，在電漿區域中形成自由基，所以在後續與基板產生碰撞時，單體中某些自由基化學鍵結或交聯(固化)於基板之上。此高蒸氣

五、發明說明()

壓單體氣體包含 CH_4 、 SiH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_2 或產生自高蒸氣壓液體的氣體，例如苯乙烯(10 托耳在溫度 87.4°F 或 30.8°C)、己烷(100 托耳在溫度 60.4°F 或 15.8°C)，四甲基二矽氧烷(10 托耳在溫度 82.9°F 或 28.3°C ，1,3-二氯四甲基二矽氧烷)，以及上述之組合，上述者可以溫和控制加熱而蒸發。因為這些高蒸氣壓單體氣體不容易在環境下或升高溫度下低溫凝結，所以沉積速率頗低(最高每分鐘數十微米)，依賴化學鍵結至有興趣之基板表面的自由基而定，而非低溫凝結。由於不會電漿蝕刻有興趣的表面，而能與反應性沉積相抗衡。低蒸氣壓物種尚未使用於 PECVD，因為加熱高分子量單體至足夠使得它們蒸發的溫度，通常造成在蒸發前產生反應，或造成氣體量變成不易控制，不論是何者均不適合於操作生產。

瞬間蒸發的基本製程揭露於美國專利 4,954,371 號，在此做為一參考資料。此基本製程也可以稱為聚合物多層(polymer multi-layer; PML)瞬間蒸發。簡言之，輻射可聚合的及 / 或可交聯的材料，在低於其分解溫度以及聚合溫度下供應。此材料被微粒化成小微粒，小微粒之尺寸範圍介於約 1 至約 50 微米。通常使用一超音波微粒化機。然後，在真空下藉由接觸高於材料沸點但低於會造成熱解溫度的加熱表面，此微粒被瞬間蒸發。此蒸氣低溫凝結於基板上，然後輻射聚合或交聯形成非常薄之聚合物層。

依據電漿聚合膜之最新製作技術，PECVD 以及瞬間蒸發或輝光放電電漿沉積以及瞬間蒸發尚未被組合使用。然

五、發明說明(→)

而，使用含有無機化合物之輝光放電電漿產生器以電漿處理基板，已經與在低壓(真空)下之瞬間蒸發組合使用，如 J. D. Affinito, M. E. Gross, C.A. Coronado 以及 P. M. Martin, A Vacuum Deposition Of Polymer Electrolytes On Flexible Substrate. "Paper for Plenary talk in A Proceedings of the Ninth International Conference on Vacuum Web Coating", November 1995 ed R. Bakish, Bakish Press 1995, pg 20-36 所報導，且圖示於圖 1a。在此系統之中，電漿產生器 100 用來蝕刻移動的基板 104 之表面 102，以準備接收由瞬間蒸發裝置 106 輸出之單體氣體，氣體低溫凝結於蝕刻過之表面 102，然後通過第一固化機台(未圖示)，例如電子束或紫外線輻射，以起始交聯以及固化反應。電漿產生器 100 具有一殼體 108，其具有一氣體輸入部 110。氣體可以為氧、氮、水或惰性氣體，例如氬氣，或上述氣體之任意組合。在裡面，一平滑或具有一或多個尖銳凸出物 114 之電極 112 產生輝光放電，並產生蝕刻表面 102 的氣體之電漿。瞬間蒸發裝置 106 具有一殼體 116、一氣體輸入部 118 以及一微粒化噴嘴 120，如超音波微粒化機。流經噴嘴 120 則微粒化成粒子或微粒 122，其撞擊加熱之表面 124，在其上，微粒或粒子 122 被瞬間蒸發形成氣體，而流經一連串之隔板 126(選擇性配件)至輸出口 128，以及低溫凝結於表面之上 102。雖然已使用其他的氣流分布安排，但發現隔板 126 提供適當之氣流分佈或均勻性，同時允許容易加大至大表面 102。一固化機台(未圖示)配置於瞬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(4)

間蒸發裝置 106 之下游。所述的單體可以為(甲基)丙烯酸酯(圖 1b)。

對於非線性光學聚合物而言，傳統技藝使用旋轉塗佈法。在其中一種旋轉塗佈的過程中，非線性光學分子附著在聚合物主幹，藉由加熱至玻璃轉換溫度之上，使得非線性光學基對齊排列而達成極化。然而聚合物主幹並未對齊排列，上述極化的基在經過長時間後會回復至非極化的狀態，因此這不適於長時效的元件。在另一種旋轉塗佈的過程中，非線性光學基係單純與單體混合而無附著。然其在經過長時間後極化的基依然會回復至非極化的狀態。另一項缺點是在製作多層結構的非線性光學聚合物部分，其中非線性光學聚合物必須物理性地移動或轉移至施加額外層的區域，例如利用真空沉積。

因此，需要一種高沉積速率之非線性光學聚合物的製造方法，其不會回復至未極化的狀態、且於形成多層物件時不需轉移。

發明之概述

本發明係一種非線性光學聚合物層的製法。本方法包含的步驟有：(a)將具有複數個非線性光學分子的披覆單體瞬間蒸發，以形成蒸氣；(b)使所述蒸氣低溫凝結於一表面上；及(c)交聯低溫凝結的蒸氣。或者是說，在進行低溫凝結之前，讓所述蒸氣通過一輝光放電電極，而由蒸氣產生輝光放電單體電漿，而輝光放電所產生的自由基觸發自我

五、發明說明(5)

固化，使得本發明即使在沒有輻射固化的情況之下亦能自我固化。

因此，本發明之目的為提供一種藉由瞬間蒸發以形成非線性光學聚合物的製法。

本發明的一項優點是在固化的過程中可以保留共軛性(如果有的話)。另外一個優點為可以結合多層材料。例如描述於美國專利 5,547,508、5,395,644、5,260,095，在此加入當作參考文獻，其中多重聚合物層、聚合物和金屬之交錯層以及其他層可以在真空環境中利用本發明來加以製作。

本發明採用電漿固化的優點在於本發明對於基板之運動方向不敏感，因為沉積的單體層為自我固化。本發明的另一優點是可以做保形披覆。因為快速自我固化的緣故，單體來不及流動，因此厚度比較均勻。

本發明之主體已特別地指出以及明顯地請求於本說明書之結論部分。然而，組織與操作之方法兩者以及額外之優點及其目的，可以藉由參考下列詳細說明結合圖式得到更充分的瞭解，其中相似參考標號代表相似元件。

圖式的簡要說明

圖 1a 為習知技術結合輝光放電電漿產生器以及無機化合物以及瞬間蒸發裝置之截面圖。

圖 1b 為(甲基)丙烯酸酯的化學結構式。

圖 2 為本發明中，將輝光放電電漿產生器與瞬間蒸發機結合之裝置的剖面示意圖。

五、發明說明 (6)

圖 2a 為本發明結合瞬間蒸發以及輝光放電電漿沉積之裝置的截面圖。

圖 3 為本發明之裝置之截面圖，其中基板為電極。

圖 4 為包含苯乙炔的化學結構式。

圖 5a 為 DANS 的化學結構式。

圖 5b 為 MNA 的化學結構式。

圖 5c 為尿素的化學結構式。

圖式元件符號說明

100	電漿產生器
102	表面
104	基板
106	瞬間蒸發裝置
108	殼體
110	氣體輸入部
112	電極
114	凸出物
116	殼體
118	單體輸入部
120	微粒化噴嘴
122	粒子或微粒
124	加熱之表面
126	隔板
128	蒸氣輸出部

五、發明說明(7)

130	氣體輸入部
200	輝光放電殼體
202	蒸氣輸入部
204	輝光放電電極
206	電極開孔
300	部分(基板)

較佳具體實施例之說明

根據本發明，一種非線性光學聚合物層係以下列步驟來製作：

- (a)提供一種具複數個非線性光學分子的液態單體；
- (b)將所述液態單體瞬間蒸發，以形成複合蒸氣；以及
- (c)使所述複合蒸氣在一冷基板上連續低溫凝結，並交聯低溫凝結的單體層，藉此形成非線性光學聚合物層。

上述交聯的步驟可運用輻射固化法或自我固化法而製出聚合物層。在輻射固化法中(如圖 1)，單體液體可以包含一光起始劑。在自我固化法中，係使用瞬間蒸發器和輝光放電電漿產生器的組合，而不需電子束槍或紫外光。

瞬間蒸發具有以下步驟：

- (a)提供一連續之液態單體流進一真空環境，其溫度低於液態單體之分解溫度及聚合溫度；
- (b)連續微粒化液態單體成為一微粒之連續性流體；
- (c)藉由連續接觸此微粒於一加熱表面上而連續地蒸發此微粒，此加熱表面之溫度在該液態單體和非線性光學分

五、發明說明(8)

子粒子之沸點或以上，但是低於熱解溫度，藉以形成複合蒸氣。

藉由使用瞬間蒸發，具非線性光學分子的液態單體很快地蒸發，以致通常因加熱液體材料至一蒸發溫度的反應，通常都不會發生。此外，藉由嚴格地控制傳到瞬間蒸發裝置 106 輸入部 118 之材料傳遞速率，以控制蒸氣傳遞之速率。

液態單體可單純地為複數個非線性光學分子，更可能是複數個非線性光學分子混以基底單體。複數個非線性光學分子可以是液態或固態(例如固體微粒)。

基底單體可以是任何有用於藉由瞬間蒸發形成聚合物膜的單體。基底單體包括但非限於烯丙基類、炔類、苯乙炔(如圖 4)、丙烯酸酯單體，例如三丙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇單丙烯酸酯、己內酯丙烯酸酯以及上述之組合；甲基丙烯酸酯單體；以及上述之組合。此(甲基)丙烯酸酯單體特別有用於瞬間蒸發。基底單體在常溫下最好擁有低蒸氣壓，如此可容易地進行低溫凝結。在 83°F(28.3°C)的條件之下，基底單體的蒸氣壓最好低於 10 托耳，更佳則低於 1 托耳，最佳則低於 10 毫托耳。

非線性光學分子包括但非限於二甲基胺硝基二苯乙烯(DANS；圖 5a)、甲基硝基苯胺(MNA；圖 5b)、以及尿素(圖 5c)以及其組合。

在瞬間蒸發的過程中，非線性光學分子在凝結之前有機會附著於基底單體之主幹上。在凝結和交聯時，所形成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

的聚合物層是一非線性光學聚合物層。此外，如果在沉積過程(凝結和交聯)中在基板上施加一電場，主幹以及附於其上的非線性光學分子都會被極化而對齊排列，此極化可永久存在而不會消失。

當非線性光學分子與基底單體相混合，該非線性光學分子可以是粒子的形式，所述粒子可為可溶或不可溶於基底單體。粒子較佳具有的體積遠小於約 5000 立方微米(直徑約 21 微米)或相等尺寸，較佳為小於或等於約 4 立方微米(直徑約 2 微米)。在一較佳實施例中，粒子相對於粒子密度以及液體單體密度以及黏滯度為夠小，使得位於基底單體中之粒子沉澱速率乃數倍大於由儲存槽傳輸一部分之粒子基底單體混合物至微粒化噴嘴的時間。必須注意的是可能需要攪拌儲存槽中之粒子基底單體混合物，以維持粒子之懸浮，防止沉澱。

基底單體與粒子之混合物可以認為是一種漿液、懸浮物或乳液，以及粒子可能為固態或液態。此混合物可能藉由數種方法得到。其中一種方法為混合特定大小之粒子於單體之中。特定大小之固態粒子可能直接購得，或以任何一種標準技術製作，此包含但不限制於由較大粒子磨粉而來、由溶液沉澱、在控制之氣氛下熔化/噴灑、快速熱分解來自溶液的前導物質，如描述於美國專利 5,652,192 號中之方法，附加於此當作參考文獻。美國專利 5,652,192 號之步驟為製作一在溶劑中可溶解之前導物質之溶液以及將此溶液流經一反應容器、加壓以及加熱這流動之溶液以及

五、發明說明 (10)

形成實質不溶解之粒子、然後快速冷卻此加熱之流動溶液以抑制粒子之成長。或者是說，較大尺寸之固態材料可以混入於液態單體中，然後攪動，例如利用超音波，以將固態材料打碎為足夠尺寸之粒子。

可以藉由將不可混合之液體與單體液體混合，以及利用超音波或機械攪動，以產生位於液態單體中之液態粒子，而得到液態粒子。不可混合之液體例如包含炔類和/或烯丙基類。

其他不可溶或部分不可溶的粒子，且其沸點較瞬間蒸發中加熱的表面溫度為低，亦可加入基底單體中。所述不可溶的粒子包含有但不限定於 MNA、DANS 和尿素。

在噴灑時，微粒可以只有粒子、粒子被液態單體所環繞以及只有液態單體。因為液態單體以及粒子兩者均被蒸發，所以沒有其他之結果。然而，重要的是微粒夠小，所以它們完全被蒸發。據此，在一較佳實施例中，微粒之尺寸範圍可以由約 1 微米至約 50 微米。

在進行瞬間蒸發時，液態單體被蒸發。若液態單體是由基底單體和非線性光學分子所組成，則在低溫凝結之前，非線性光學分子可結合於氣相中的基底單體。請參考圖 2，為本發明製作非線性光學聚合物層之裝置。本發明之裝置和方法最好是於低壓(真空)環境或反應室中。壓力較佳之範圍介於約 10^{-1} 托耳到 10^{-6} 托耳之間。瞬間蒸發裝置 106 具有一殼體 116，其具有一單體輸入部 118 以及一微粒化噴嘴 120。流經噴嘴 120 而微粒化為粒子或微粒 122，其

五、發明說明 (11)

撞擊加熱之表面 124，在其上，微粒或粒子 122 被瞬間蒸發形成氣體或蒸氣，其流經一連串之隔板 126 至蒸氣輸出部 128，以及低溫凝結於表面 102 之上。可以把隔板 126 以及其他表面加熱至一溫度超過低溫凝結溫度或凝結點，來防止低溫凝結於隔板 126 和其他內部表面上。雖然也使用其他氣流分布安排，但已發現隔板 126 提供適當之氣流分佈或均勻性，同時允許容易放大至大表面 102。

對於自我固化或電漿固化而言，一輝光放電電極 204 可以位於蒸氣輸出部 128 的附近，以從蒸氣中產生輝光放電電漿。在圖 2 所示之實施例中，輝光放電電極 204 置於輝光放電殼體 200 中，後者具有蒸氣輸入部 202 接近蒸氣輸出部 128。在此實施例中，輝光放電殼體 200 以及輝光放電電極 204 維持在一溫度高於蒸氣之露點。此輝光放電電漿排出輝光放電殼體 200，以及凝結於基板 104 之表面 102。基板 104 較佳維持在一低於蒸氣之露點之下，較佳為環境溫度或冷卻至低於環境溫度，以加強低溫凝結之速率。

在較佳實施例中，基板 104 保持移動並且電性接地，呈電性懸浮狀態、或者加上一偏壓，以極化低溫凝結物。

當使用輝光放電電漿時，外加一電壓可以從輝光放電電漿中牽引出帶電物種。假如基板 104 是電性偏壓，其甚至可以取代電極 204 以及本身當作電極，而由單體氣體產生輝光放電電漿。實質未電性偏壓意指雖然也可以因為靜電或因為與電漿產生交互反應而建立電荷，但是沒有施加

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (13)

電壓。一較佳的輝光放電電極 204 形狀顯示於圖 2a。在此實施例中，輝光放電電極 204 與基板 104 分離，以及塑造成由蒸氣輸入部 202 流入之蒸氣實質地流過電極開口 206。任何電極形狀皆可以用來產生輝光放電，然而，電極 204 之較佳形狀不可遮住來自輸出部 202 的蒸氣之電漿，並且其相對於單體出口狹縫 202 以及基板 104 的對稱性，能提供均勻的蒸氣流到橫越基板寬度之電漿，同時從基板的運動均勻地流過寬度。

由基板 104 到電極 204 之間距為一狹縫或一距離，其允許電漿衝擊基板 104 之上。電漿由電極延伸出之距離依標準方法蒸氣之物種、電極 204/基板 104 之幾何形狀、電位以及頻率、以及氣壓所決定，其標準方式如詳細揭露於下述文獻中：ELECTRICAL DISCHARGES IN GASSES, F. M. Penning, Gordon and Breach Science Publishers, 1965，以及綜述於 THIN FILM PROCESSES, J. L. Vossen, W. Kern, editors, Academic Press. 1978, Part II, Chapter II-1, Glow Discharge Sputter Deposition，上述兩者在此當作參考文獻。

一適合批次操作之輝光放電裝置示於圖 3。在此實施例中，輝光放電電極 204 充分地鄰近一部分(基板)300，此部分 300 為電極 204 之一部分或延伸。再者，此部分低於露點，使得輝光放電電漿低溫凝結於該部分 300 上，藉此將該部分 300 塗佈以單體凝結物，且自我固化成聚合物層。充分地鄰近可以是連接至、停於其上、直接接觸或以一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

縫隙或距離分離，而允許電漿撞擊於基板上。電漿由電極延伸之距離依蒸發物種、電極 204/基板 104 幾何形狀、電位以及頻率、以及氣壓所決定，其標準方式如詳細揭露於下述文獻中：ELECTRICAL DISCHARGES IN GASSES, F. M. Penning, Gordon and Breach Science Publishers, 1965，上述文獻在此當作參考資料。基板 300 在低溫凝結過程中可以靜止或運動。運動包含轉動與移動，以及可以用來控制形成於其上之單體層低溫凝結的厚度與均勻性。因為低溫凝結發生得很快，在數毫秒至數秒之間，該部分可以在塗佈後和在超過塗佈溫度限制前移開。

除了來自材料的蒸氣之外，額外之氣體可以經由蒸氣輸出部 128 上游之氣體輸入部 130 加入於瞬間蒸發裝置 106 中，較佳為經由介於加熱表面 124 以及最接近加熱表面 124 之第一隔板 126 之間。額外之氣體也許可以為有機或無機，目的包含但不限於穩定、反應以及上述組合。上述之穩定指的是提供足夠的分子，以維持電漿在低蒸氣流率之狀態下。上述之反應指的是用以形成不同於蒸氣之化合物的化學反應。額外之氣體包含但不限於週期表之 VIII 族、氫氣、氧氣、氮氣、氯氣、溴氣、多原子氣體(例如包含二氧化碳、一氧化碳、水蒸氣)以及上述之組合。

結語

本發明之較佳實施例已闡述如上，而熟悉此領域之技藝者，在不脫離本發明之較廣範圍內，當明白可做許多更

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

動和潤飾。因此所附的申請專利範圍是要涵蓋落於本發明真正精義和範圍的此種更動和潤飾。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

）

非線性光學聚合物的製法

本發明之非線性光學聚合物層的製法，包含的步驟有：
(a)將具有複數個非線性光學分子的披覆材料單體瞬間蒸發，以形成蒸氣；(b)使所述蒸氣低溫凝結於一表面上；及
(c)交聯低溫凝結的蒸氣。交聯期間該表面可以做電性偏壓，以供極化。

英文發明摘要（發明之名稱：Method of Making Non-Linear Optical Polymer）

The method of the present invention for making a non-linear optical polymer layer has the steps of (a) flash evaporating a coating material monomer having a plurality of non-linear optical molecules as an evaporate; (b) cryocondensing the evaporate on a surface; and (c) crosslinking the cryocondensed evaporate. The surface may be electrically biased for poling during crosslinking.

六、申請專利範圍

1. 一種非線性光學聚合物層的製法，包含下列步驟：

(a) 提供一種具複數個非線性光學分子的液態單體；

(b) 將所述液態單體瞬間蒸發以形成蒸氣；

(c) 使所述蒸氣在一冷基板上連續地低溫凝結，並交聯低溫凝結的單體層，藉此形成非線性光學聚合物層。

2. 如申請專利範圍第 1 項的製法，其中瞬間蒸發具有以下步驟：

(a) 提供粒子基底單體混合物的連續液體流進一真空環境，其溫度低於粒子基底單體混合物之分解溫度及聚合溫度；

(b) 連續微粒化粒子基底單體混合物成為微粒之連續性流體；

(c) 藉由連續接觸此微粒於一加熱表面上而連續地蒸發此微粒，此加熱表面之溫度在該液態單體和粒子之沸點或以上，但是低於熱解溫度，藉以形成該蒸氣。

3. 如申請專利範圍第 1 項的製法，其中所述交聯是一種輻射交聯。

4. 如申請專利範圍第 1 項的製法，更包含一在低溫凝結之前，讓複合蒸氣通過一輝光放電電極的步驟，其中所述交聯是自我固化。

5. 如申請專利範圍第 1 項的製法，其中所述液態單體係選自烯丙基類、炔類、苯乙炔、(甲基)丙烯酸酯單體及其組合。

6. 如申請專利範圍第 5 項的製法，其中(甲基)丙烯酸

六、申請專利範圍

酯單體係選自三丙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇單丙烯酸酯、己內酯丙烯酸酯以及上述之組合。

7. 如申請專利範圍第 1 項的製法，其中所述非線性光學分子係選自二甲基胺硝基二苯乙烯、甲基硝基苯胺、尿素以及其組合。

8. 如申請專利範圍第 1 項的製法，其中所述液態單體係基底單體和所述複數個非線性光學分子的混合物。

9. 如申請專利範圍第 1 項的製法，其中所述基板乃施加一電性偏壓，藉以將所述低溫凝結的液態單體在交聯之前極化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

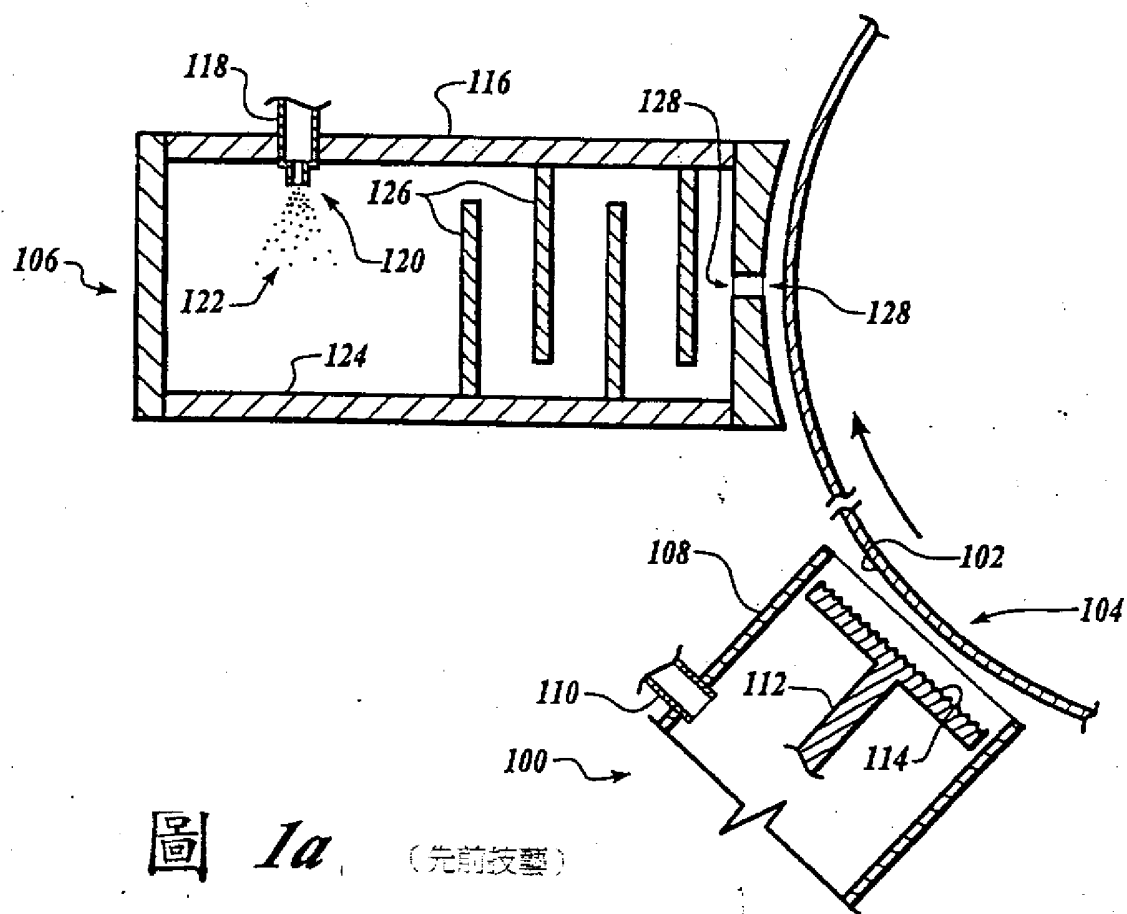


圖 1a (先前技藝)

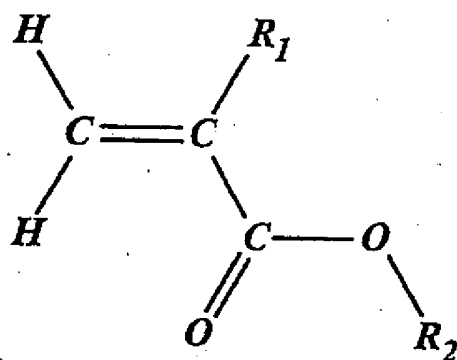


圖 1b (先前技藝)

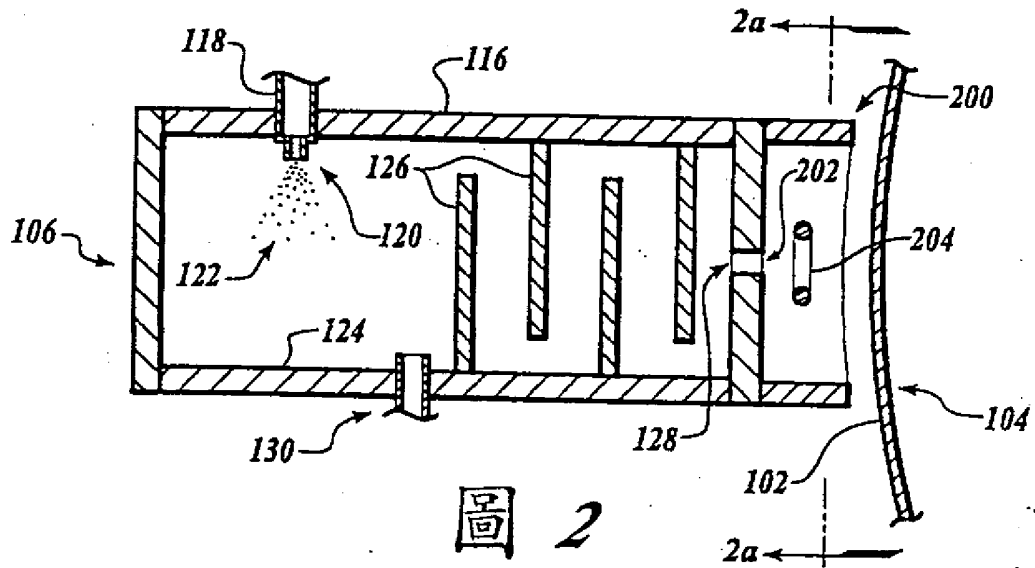


圖 2

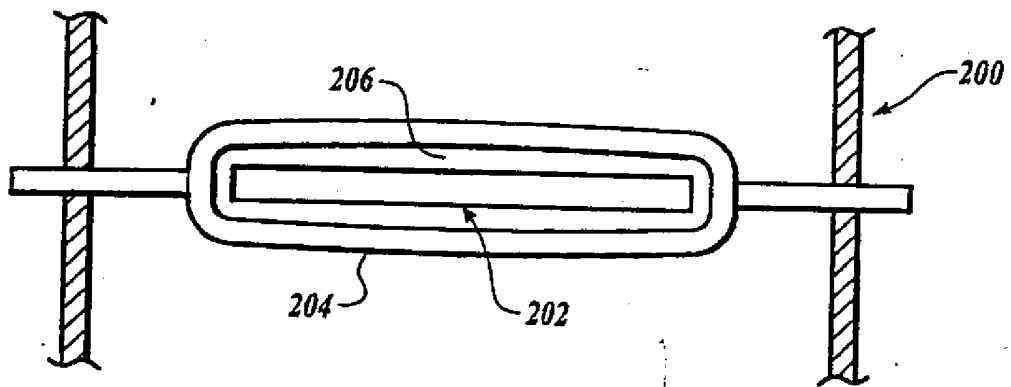


圖 2a

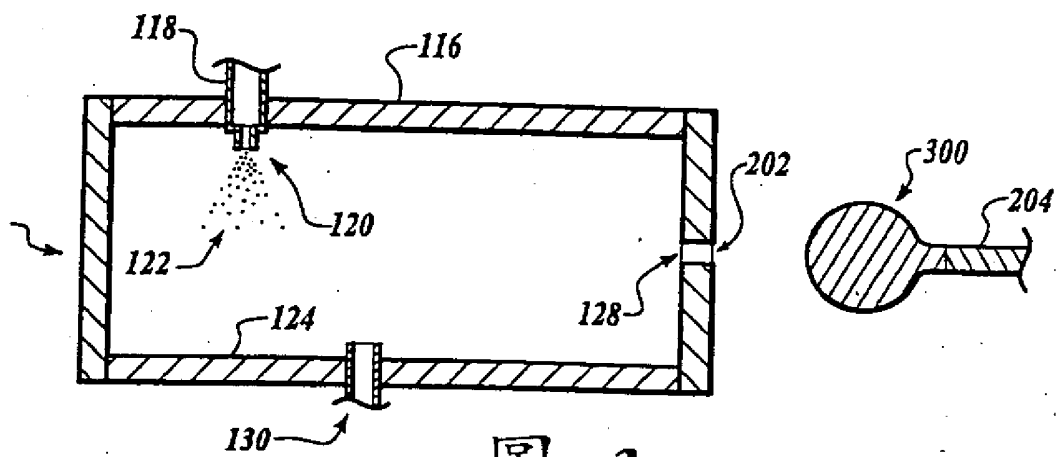


圖 3

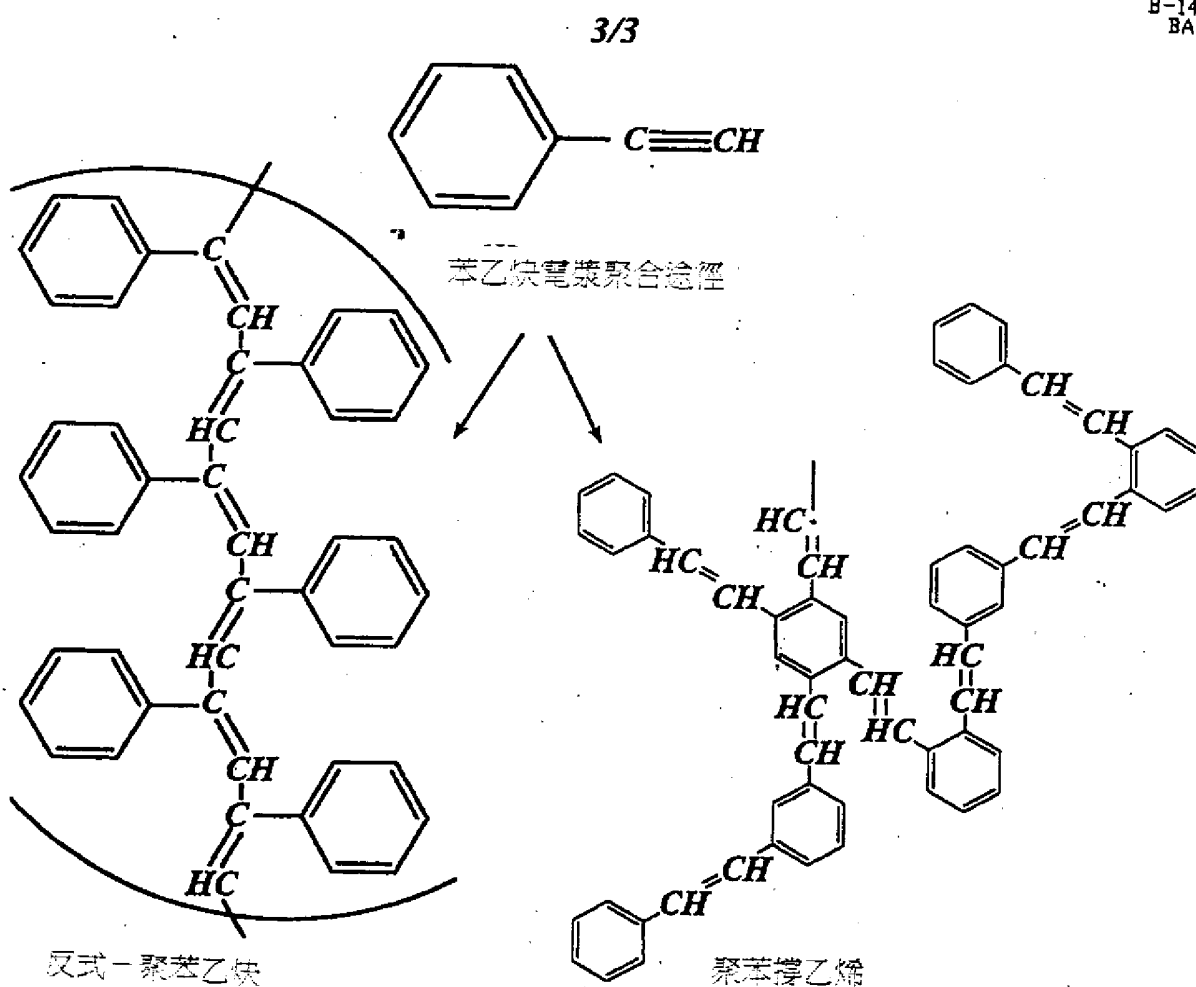


圖 4

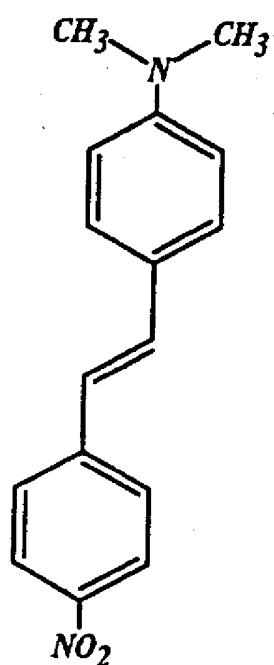


圖 5a

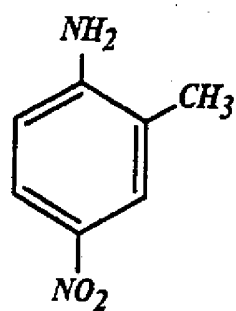


圖 5b

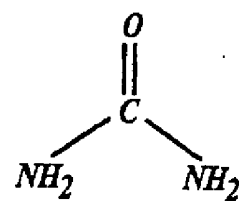


圖 5c