



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111051237 A

(43)申请公布日 2020.04.21

(21)申请号 201880056665.0

(22)申请日 2018.08.31

(30)优先权数据

17306135.9 2017.09.01 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.02.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/073540 2018.08.31

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2019/043197 EN 2019.03.07

(71)申请人 汤姆逊许可公司

地址 法国瑟松塞维涅市

(72)发明人 阿尔乔姆·博里斯金 雷·基汀

贾斯汀·坎宁翰

(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

代理人 林强

(51)Int.Cl.

B81C 3/00(2006.01)

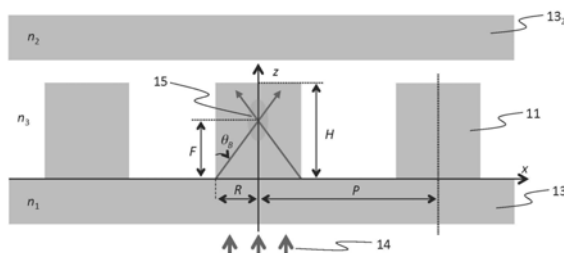
权利要求书2页 说明书19页 附图26页

(54)发明名称

使用纳米喷射微结构对电介质材料层的无
粘合剂粘合

(57)摘要

一种粘合两个电介质材料层的方法,包括:-
为所述层中的至少一层的表面提供(21)形成所
述层的接触点的微米级尺寸粘合元件和/或纳米
级尺寸粘合元件;-根据预期用途将所述层带入
(22)到相互位置中;-通过入射电磁波照射(23)
表面被设置有粘合元件的所述层,入射电磁波的
传播方向基本上垂直于所述层,并且入射电磁波
的波长是根据形成所述层的材料的吸收光谱来
选择的;-在所述粘合元件内或靠近所述粘合元
件的要与另一层接触的尖端处生成会聚光束;-
通过由所述生成的光束形成的高强度焦斑来加
热和熔化(24)所述粘合元件;-将所述层保持在
所述相互位置中,直到所述层粘合。



1. 一种粘合两个电介质材料的层(13₁, 13₂)的方法, 包括:
 - 为这些层中的至少一层的表面提供(21)微米级尺寸粘合元件和/或纳米级尺寸粘合元件(11, 12), 所述粘合元件形成这些层的接触点;
 - 根据预期用途将这些层带入(22)到相互位置中;
 - 用入射电磁波(14)照射(23)表面被提供了粘合元件的那个层, 所述入射电磁波的传播方向与所述层形成包括在70°和110°之间的角度, 并且所述入射电磁波的波长是根据形成这些层的材料中的至少一种材料的吸收光谱来选择的;
 - 在所述粘合元件内、或在所述粘合元件的要与另一层接触的尖端附近, 生成会聚光束;
 - 由所生成的光束形成的高强度焦斑(15)来加热和熔化(24)所述粘合元件和/或所述另一层;
 - 将这些层保持在所述相互位置, 直到这些层(13₁, 13₂)粘合。
2. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述粘合元件(11, 12)在那个层(13₁, 13₂)的表面上形成经图案化的微结构。
3. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中, 所述粘合元件具有柱(11)和/或肋(12)的形式。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述粘合元件在所述入射电磁波的方向上的尺寸被设定在所述入射电磁波的波长的一半和所述入射电磁波的波长的几倍之间。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 这些层(13₁, 13₂)由相同的材料制成。
6. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法, 其中, 这些层(13₁, 13₂)由不同的材料制成。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 表面被提供了粘合元件的那个层的材料属于包括塑料和热塑性塑料的组。
8. 根据权利要求7所述的方法, 其中, 所述两个层中的至少一层的材料包括吸收性染料或颜料。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述方法还包括为这些层中的至少一层的表面提供经雕刻的微流体通道(10)。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 根据预期用途将这些层带入(22)到相互位置中是在加热和熔化(34)所述粘合元件之后执行的。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 当根据预期用途将这些层带入(22)到相互位置中时, 这些层被放置为在两个光学透明板之间直接接触。
12. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述方法还包括: 冷却该层的、与提供了所述粘合元件的所述表面相反的表面。
13. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述方法还包括至少对提供了所述粘合元件的所述表面进行预加热。
14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 为这些层中的至少一层的表面提供微米级尺寸粘合元件和/或纳米级尺寸粘合元件是通过所述表面进行模制或湿压纹来执行的。
15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 所述粘合元件具有锥形形状, 其中,

它们的尺寸被选择为使得所述会聚光束被生成的位置靠近但高于所述粘合元件的要与所述另一层接触的尖端,并且其中,表面被提供了粘合元件的那个层由与所述另一层的材料相比具有更低损耗和/或更高熔化温度的材料制成。

使用纳米喷射微结构对电介质材料层的无粘合剂粘合

1. 技术领域

[0001] 本公开涉及一种用于将两个材料层粘合在一起的方法,该方法无粘合剂。对于需要将具有必须保持无污染物的一些表面区域的材料层焊接在一起的应用,是特别感兴趣的,尽管本公开不限于这种应用。

2. 背景技术

[0002] 本部分旨在向读者介绍可能与下面描述和/或要求保护的本发明的各个方面相关的技术的各个方面。相信该讨论有助于向读者提供背景信息,以便于更好地理解本发明的各个方面。因此,应当理解,这些陈述应就此而论来阅读,而不是作为对现有技术的承认。

[0003] 无粘合剂密封方法对于需要将微流体芯片的各层焊接在一起的应用可能是感兴趣的,所述微流体芯片包括雕刻在其中一层中的微流体通道的网络,用于在毛细力的控制下输送流体。对于这种应用,提供两层的气密密封以防止流体泄漏,并且同时防止任何胶水进入并且阻塞微通道是至关重要的。

[0004] 更一般地,许多实际应用需要相似或不相似材料(例如,塑料、玻璃、陶瓷、半导体、金属等)的层的气密密封。其中,显示器制造、OLED(即,有机发光二极管)封装、触摸屏和太阳能电池封装等,主要基于光学透明塑料和玻璃的使用。

[0005] 使用(任何类型的)胶水的已建立的密封方法对于这些应用并不总是可接受的,因为胶水可能进入要密封在一起的层的表面上的精细微结构中和/或改变夹层结构的光学性质。微流体通道的微观尺寸(具有约20至100微米的典型尺寸)以及相邻通道之间的密集间距使得密封问题非常具有挑战性。

[0006] 因此,已经研究了可选密封方法,其包括激光、红外和微波热密封,以及高密度等离子体密封。

[0007] 然而,目前,仍然存在与多层微流体(MF)芯片的大规模生产相关联的技术挑战。

[0008] 一种已建立的方法,其通常用于实验室条件下的微流体芯片制造,其基于将模制聚合物(例如,PDMS、聚二甲基硅氧烷)结构等离子体密封到玻璃衬底,如由G.D.Kipling等人在“芯片实验室制造的考虑方法(A Considered Approach to Lab-on-a-Chip Fabrication)”,第4章,Castillo-Leon,W.E.Svendsen(eds),芯片实验室设备和微全分析系统:实际指南,Springer 2015中所述。

[0009] 这种方法产生结构的非常强的气密密封,但是由于有机聚合物的复杂性和差的耐久性而不适于大量生产。实际上,等离子体密封工艺是基于对模制聚合物的表面的离子轰击的,这引起微通道的表面和侧壁上的材料的结构和化学变化。这些变化可以延伸到本体材料中,并且不可逆地改变其性质。此外,氧化表面应当在等离子体处理之后立即接触以获得最强的粘合(因为时间受到表面层上断裂化学键的重新结合时间的限制),这似乎难以大规模生产。

[0010] 这解释了对使用更实用的材料(例如,塑料)来开发MF芯片制造的新方法的兴趣。

[0011] 当需要沿着材料内部的粘合线控制加热非常薄的层(大约几微米厚)时,其他已知

的热密封方法,无论是基于使用可见光或红外激光或微波,都可能与某些困难相关联。值得注意的是,由于现有技术的方法的厚度小且材料的特性特殊,因此它们不能被直接应用于制造微流体芯片。实际上,这些方法中的每一种仅适用于某种类型的材料,并且可能不适用于密封广泛用于上述应用中的非导电性光学透明电介质材料,例如塑料。

[0012] 在这种情况下,开发一种将适合已经用于另一应用(例如,DVD制造)的现有制造工艺的方法可能是特别感兴趣的。

[0013] 更一般地,将期望提供一种在无粘合剂(或具有可选粘合剂)的情况下粘合两个电介质材料层的方法,其将克服这些缺点。值得注意的是,将期望提供一种新的无粘合剂的热密封方法,其将能够克服与如上所述的多层微流体芯片的制造相关联的困难。

3. 发明内容

[0014] 说明书中对“一个实施例”、“实施例”、“示例性实施例”的引用指示所描述的实施例可以包括特定特征、结构或特性,但是每个实施例可以不必包括特定特征、结构、或特征。此外,这种短语不一定指代相同的实施例。此外,当结合实施例来描述特定特征、结构或特性时,可以认为,无论是否明确描述,结合其他实施例来影响这种特征、结构或特性在本领域技术人员知识范围内。

[0015] 在一方面,提供了一种粘合两个电介质材料层的方法,包括:

[0016] -为所述层中的至少一层的表面提供形成所述层的接触点的微米级尺寸粘合元件和/或纳米级尺寸粘合元件;

[0017] -根据预期用途将所述层带入到相互位置中;

[0018] -通过入射电磁波照射表面被设置有粘合元件的所述层,入射电磁波的传播方向与所述层形成包括在 70° 和 110° 之间的角度,并且入射电磁波的波长是根据形成所述层的材料的吸收光谱来选择的;

[0019] -在所述粘合元件内或靠近所述粘合元件的要与另一层接触的尖端处生成会聚光束;

[0020] -通过由所述生成的光束形成的高强度焦斑来加热和熔化所述粘合元件和/或所述另一层;

[0021] -将所述层保持在所述相互位置中,直到所述层粘合。

[0022] 因此,本公开提出了纳米喷射聚光现象的新应用。实际上,它使得能够在多层电介质结构内部的薄层中实现高电磁(EM)场浓度,所述层包括各种纳米级尺寸粘合元件,其尺寸和形状根据入射EM波(例如,激光束)被优化。以这种方式,粘合元件可以被加热和熔化,从而提供用于密封两层材料的粘合。

[0023] 这种方法避免了使用胶水,并且因此防止了当胶水应用于制造微流体芯片时,该胶水偶尔进入雕刻在芯片对应部分的表面上的微观通道中的风险。

[0024] 本公开依赖于在至少一种待密封在一起的材料表面上使用粘合元件,而不是使用一些胶水。这种粘合元件可以以受控的方式被加热和熔化,以这种方式提供直接输送到需要彼此密封的两种材料的接触点的受控量的粘合。

[0025] 与其他热密封方法不同,本方法不需要添加任何热软化胶水、树脂或其他粘附材料。相反,它依赖于本体材料的表层的受控高度局部加热。这在需要密封在一起的材料已经

具有一些微米级表面图案的场景中提供了强大的优势,这些表面必须保持干净,没有任何杂质,例如微流体芯片。

[0026] 根据预期用途,必须将两个电介质材料层对齐,以便将粘合元件放置在正确的接触位置处。在粘合时,将两层放置为直接接触并且经受轻微的压力。轻微的压力在此是指不引起层的形状变形的压力,使得当压力关闭时没有来自密封结构内部的机械应力。

[0027] 当被入射EM波(例如,激光束)照射时,每个粘合元件均充当聚焦设备,即微透镜,其焦距由粘合元件尺寸和材料的折射率确定。对于特定尺寸和形状的粘合元件,纳米喷射聚焦现象导致在粘合元件内部(或在粘合元件与另一材料层之间的接触点处)形成焦斑,从而能够高度局部地加热粘合元件,并且在特定条件下熔化粘合元件。在冷却之后,沿着接触线产生了强粘合。对于其他粘合元件,纳米喷射聚焦现象使得焦斑形成为靠近但高于粘合元件的尖端,优选地形成在不承载粘合元件的层内。

[0028] 这种方法可以被用于提供几乎所有热塑性塑料材料的优良焊接。

[0029] 粘合元件的典型示例性尺寸为约1至5微米。

[0030] 根据本公开的实施例,用于焊接的激光源在近红外范围内操作。特别是2 μ m附近的波长是一个很好的选择,因为大多数塑料材料在该波长下是半透明的。

[0031] 根据本公开的实施例,使用脉冲激光来提供足够的功率以在一段时间内熔化粘合元件,该时间足够短以防止热量从两层之间的界面处的焊接区域传递。脉冲持续时间可以在0.01至几毫秒的范围内变化。

[0032] 根据另一实施例,使用具有连续或选通(调制)输出的连续波(CW)激光源。

[0033] 根据本公开的实施例,激光光斑尺寸与纳米喷射(NJ)纹理的尺寸不精确匹配。光斑可以大于纹理,而焊接工艺的参数(功率、脉冲持续时间、焊接速度等)以仅在NJ纹理区域内提供熔化条件的方式选择。以这种方式,焊缝宽度也受到NJ纹理的尺寸的限制。

[0034] 所提出的NJ辅助激光焊接方法可以被用于激光焊接几乎所有热塑性塑料材料,但前提是在激光波长下材料的吸收系数和覆盖的厚度具有适当值。

[0035] 根据本公开的实施例,粘合元件在层的表面上形成经图案化的微结构。

[0036] 这种经图案化的微结构定义了两层之间的接触点的图案特征,并且确保了适当的粘合。它允许精确控制粘合的位置(在粘合元件的熔化之后出现)。

[0037] 根据本公开的实施例,粘合元件具有柱和/或肋的形式。

[0038] 特别地,粘合元件可以具有以下形式:

[0039] -具有圆形、卵形/椭圆形、矩形、五边形、六边形、八边形等横截面的圆柱形柱或锥形柱,

[0040] -具有十字型横截面的柱,

[0041] -具有空心的上述柱,

[0042] -在垂直于肋的较长侧的切割平面中具有直的或曲线的边缘和/或对称或不对称的横截面的肋。

[0043] -其侧壁具有两个或多个台阶的上述柱和肋。

[0044] 因此,经图案化的表面的每个元件可以采取柱或肋的形式,其尺寸、间距和形状定义了每个粘合元件的聚焦能力和热传递条件。具有较大横截面的特征能够收集更多的光并且生成具有更高峰值强度的纳米喷射。这允许在纳米喷射附近更快地加热,而在给定体积

中的总体加热动力学是由特征的形状和尺寸以及NJ热光斑位置所确定的。换句话说,较大尺寸的柱将在柱内部产生更快的加热,然而,外表面将比较小柱的外表面保持更冷。因此,粘合元件的最佳拓扑结构是作为其EM聚焦能力和包括粘合元件及其周围环境的给定体积中的加热动力学之间的折衷而找到的。

[0045] 柱的形状可以相当任意地选择。例如,它们可以具有圆柱或棱柱(其具有圆形或矩形横截面)的形状。其他形状也是可能的,包括将用作二维(2D)纳米喷射微透镜的肋型柱。在一个实施例中,柱具有锥形形状(例如,截锥形)。锥形形状的优点在于,由于基部较大,它可以收集更多的入射光,并且由于其体积较小,提供尖端的更快熔化。

[0046] 根据本公开的实施例,粘合元件在入射电磁波的方向上的尺寸的目标是在主体介质中的入射电磁波的一半波长和入射电磁波的若干波长之间。

[0047] 在优选实施例中,这种尺寸在入射电磁波的一个波长和两个波长之间,这为加热和熔化提供了最佳尺寸。特别地,对于圆柱形柱,优选的高度与宽度的纵横比在2:1至5:1的范围内,并且对于锥形柱,则稍低。对于后者,它可以从1:1变化到5:1,这分别取决于在60到90度范围内变化的锥形基部(倾斜)角。光学现象当然将在更宽范围的柱尺寸下发生,使得在激光脉冲形状、强度和持续时间方面,也可以利用适当的照明条件实现较大柱的熔化。

[0048] 根据本公开的实施例,层由相同的材料制成。特别地,它可以被用于密封两层聚碳酸酯。

[0049] 该工艺还可以连接某些不同的材料,例如不同的塑料、玻璃等。

[0050] 根据本公开的实施例,表面被设置有粘合元件的层的材料属于包括塑料和热塑性塑料的组。

[0051] 例如,它可以是聚合物材料,例如PC(聚碳酸酯)、COC(环烯烃共聚物)、PMMA(聚(甲基丙烯酸甲酯))、PP(聚丙烯)、PE(聚乙烯)或聚四氟乙烯(聚四氟乙烯PTFE)。

[0052] 根据本公开的实施例,表面被设置有粘合元件的层的材料包括(例如,光致变色型或炭黑的)吸收性染料或颜料。

[0053] 通过直接在纳米喷射微透镜的焦斑中增加EM到热能转换的效率,本体材料的吸收性添加剂可以帮助进一步使得加热过程局部化。

[0054] 根据本公开的实施例,其还包括为所述层中的至少一层的表面提供经雕刻的压纹、浇铸、烧蚀或模制的微流体通道。

[0055] 根据本公开的实施例,根据预期用途将所述层带入到相互位置中是在加热和熔化所述粘合元件之后执行的。

[0056] 当两层均由有损耗(不透明)的材料制成时,这尤其令人感兴趣。例如,它可以是波长低于300nm的聚碳酸酯。在这种情况下,令人感兴趣的是,使得直接在经图案化的表面上由激光束从上方照射第一层,直到柱熔化。然后,将第二层放置在第一层的顶部上并向下压。

[0057] 根据本公开的实施例,当根据预期用途将所述层带入到相互位置中时,所述层被放置为在两个光学透明板之间直接接触。这可以帮助在层上施加轻微的压力。

[0058] 根据本公开的实施例,其还包括冷却层的与设置有粘合元件的表面相对的表面。

[0059] 为了防止层的过早熔化,这可以通过空气冷却(即,通风)或通过接触冷却(即,将层放置为与玻璃衬底接触)来完成。对于厚层可能特别感兴趣。

[0060] 根据本公开的实施例,其还包括至少对设置有粘合元件的表面进行预加热。这可以帮助使用较低功率的激光源来实现形成粘合元件的一些材料的温度熔点。

[0061] 根据本公开的实施例,为所述层中的至少一层的表面提供微米级尺寸粘合元件和/或纳米级尺寸粘合元件是通过模制或湿压纹所述表面来执行的,这是已经在大规模生产中使用的已知技术。

[0062] 根据本公开的实施例,所述粘合元件具有锥形形状,它们的尺寸被选择为使得会聚光束被生成在靠近但高于所述粘合元件的要与另一层接触的尖端,并且表面被设置有粘合元件的所述层由与另一层的材料相比具有更低损耗的材料制成。可选地或附加地,表面被设置有粘合元件的层由与另一层的材料相比具有更高熔化温度的材料制成。

[0063] 这种实施例提供了三重优点,即:

[0064] -由于其锥形形状(没有尖锐的边缘和垂直的斜度),使得粘合元件的制造简单;

[0065] -由于其锥形形状,使得具有尖锐尖端的粘合元件的加热均匀;

[0066] -由于粘合元件渗透到另一层中,因此提高了密封结构的机械刚度。

4. 附图说明

[0067] 参考以下描述和附图,可以更好地理解本公开,以下描述和附图以示例的方式给出并且不限制保护范围,并且在附图中:

[0068] -图1提供了在微流体芯片的特定上下文中根据本公开的实施例的方法的示意图;

[0069] -图2描述了根据本公开的实施例的粘合层的工艺的主要步骤;

[0070] -图3是在图1A-图1C中所示的结构内部的光传播的示意图;

[0071] -图4提供了示出根据本公开的实施例的待粘合的层的临界厚度与针对形成该层的本体材料的吸收系数 α 的不同值的强度放大倍数 M 的函数关系的曲线;

[0072] -图5呈现了反射因子 P 和反射损耗 $L_r = (1-P) * 100\%$ 与本体材料折射率的函数关系;

[0073] -图6呈现了电介质板的吸收系数 α 和临界厚度 T_c 与本体材料透射率 τ 的函数关系;

[0074] -图7提供了根据本公开的实施例的柱内部的激光加热工艺的示意图;

[0075] -图8提供了根据本公开的实施例的用于在方法中使用多层结构的一些符号;

[0076] -图9A和图9B示出了根据本公开的实施例的表示周期性结构的单位单元的两个半无限电介质板之间的圆形柱和矩形柱的CAD模型;

[0077] -图10A和图10B报告了与柱内第一场强最大值相对应的场强放大倍数,其被表示为柱尺寸的函数;

[0078] -图11A和图11B示出了在柱内沿 z 轴的第一场强最大值的位置与柱尺寸的关系;

[0079] -图12A和图12B分别示出了圆形柱和矩形柱沿 x 轴的归一化强度曲线;

[0080] -图13A和图13B分别示出了在 xz 平面(图13A)和 xy 平面(图13B)中具有由平面波从下方照射的圆形柱的结构内部的归一化场强图案;

[0081] -图14A和图14B分别示出了在 xz 平面(图14A)和 xy 平面, $z = 1000\text{nm}$ (图14B)中具有由平面波从下方照射的矩形柱的结构内部的归一化场强曲线;

[0082] -图15(a)至图15(f)示出了在根据本公开的实施例的方法中使用多层结构的可能实施例;

[0083] -图16示出了根据本发明的可选实施例的电介质衬底的表面上的锥形柱的几何形状和符号;

[0084] -图17(a)提供了由EM波从下方照射的图16的结构中的EM波聚焦和局部加热现象的示意图;图17(b)示出了由平面波从下方照射的相同结构的功率损耗密度分布;图17(c)提供了结构内部在某一时刻处的热图;

[0085] -图18提供了根据图16和图17的可选实施例的包括彼此密封的两层的微流体芯片的示意图:(A)包括与窄微通道连接的两个腔的示例性微流体结构的俯视图,(B)结构的垂直截面图;

[0086] -图19至图23报告了根据图16至图18的可选实施例的仿真数据,该模拟数据描述了柱形状和材料损耗对柱的聚焦能力和结构内部的温度模式的影响。

[0087] -图24至图33报告了根据图24和图25的可选实施例的仿真数据,该模拟数据描述了柱形状对柱的聚焦能力和结构内部的温度模式的影响。

[0088] 附图中的组件不一定是按比例,相反重点在于说明本发明的原理。

5. 具体实施方式

[0089] 本公开的一般原理依赖于电介质材料的电磁(EM)加热,以及所谓的纳米喷射(NJ)聚焦现象,其提供对材料内部的EM场强分布的控制。更具体地,NJ现象能够高度局部地加热和熔化沿着两种材料的界面上的粘合线以受控方式分布的微结构元件。

[0090] 贯穿下文,粘合元件被描述为纳米级尺寸粘合元件。必须注意,这也包括微米级尺寸粘合元件,记住,在一些实施例中,粘合元件的典型尺寸为约1至5微米(即,1000至5000nm)。

[0091] 5.1第一实施例和一般特征

[0092] 图1提供了在微流体芯片的特定上下文中根据本公开的实施例的方法的示意图。更精确地,图1A提供了包括一个微流体通道10和在层13₁的表面上创建的呈圆柱体11和肋12形式的多个柱的微流体结构的俯视图。图1B示出了结构的与由图1A上的虚线突出显示的横截面相对应的侧视图。图1C示出了当由激光束14从下方照射时结构内部的归一化场强分布。如可以观察到的,纳米喷射聚焦现象使得能够在柱11内创建产生热光斑15,该热光斑15提供了柱11的高度局部加热和熔化。

[0093] 图2描述了根据本公开的实施例的粘合层的工艺的主要步骤。

[0094] 首先,在步骤21处,材料的第一层13₁被设置有纳米级尺寸粘合元件,其可以采取肋12或柱11的形式。在图1B的实施例中,层13₁的上表面包括多个不同尺寸和形状的柱11以及附加特征,例如微流体通道10的网络。该经图案化的微结构的制造方法可以是例如模制或湿压纹。

[0095] 还制造第二层13₂,其可以是与用于层13₁的材料相似(或不相似)的材料的薄层。

[0096] 在步骤22处,根据预期用途,该第一层13₁和必须粘合到第一层13₁的第二层13₂,被带入到相互位置中。例如,层13₁和13₂被放置为彼此直接接触,并且它们的外线对齐。

[0097] 两个材料层在轻微的压力下被连接在例如两个光学透明的板(例如,由玻璃制成)之间。然后,在步骤23处,如图1C和图3A所示,在加热和熔化柱所必需的给定波长、强度和脉冲持续时间下,利用激光束14从下方对柱进行曝光。根据材料的吸收光谱来选择激光波长。

吸收越高,电磁波和热能之间的传递效率越好。然而,对于有损耗的材料(具有低光学透明度),本体材料中的传播损耗可能会过大,从而导致大部分EM能量在到达微结构之前耗散。因此,层1的最佳厚度将是以下各项的函数:(i)本体材料的物理(例如,复折射率)和热(例如,热导率)参数以及(ii)层13₁的上表面上的微观特征(用作NJ微透镜)的聚焦能力。

[0098] 在步骤24处,纳米喷射束在柱11的内部或尖端处的形成引起粘合元件11、12的加热和熔化。(必须注意,在第5.2节中描述的可选实施例中,在步骤24处,纳米喷射束在柱11的尖端上方的形成引起第二层13₂的加热和熔化,而不是粘合元件11、12的加热和熔化)。

[0099] 然后将结构置于压力下直到其冷却(步骤25)。

[0100] 如在该文档的稍后部分将显而易见的,图2描述了根据本公开的方法的可能的实施例。根据其他实施例,可能需要一些附加步骤,特别是取决于所选择的制造方法和材料的特性。步骤的顺序也可能会更改。

[0101] 图3是在图1A-图1C中所示的结构内部的光传播的示意图。图3A提供了将在整个文档中使用的模型和符号,而图3B示出了在图1A-图1C的结构内部沿着z轴的EM波的典型强度曲线。

[0102] 5.1.1电磁(EM)模型

[0103] 现在,当没有考虑热传递效果时,我们描述维持根据本公开的实施例的方法的电磁模型。

[0104] 让我们假设,在正z方向上传播的强度为 I_0 的光束14从下面入射到两个材料层13₁和13₂的堆叠件上,如图3A所示。这种结构内部的典型功率密度分布如图3B所示。强度值沿着z轴的变化通过以下各项进行解释:(i)由于在空气/电介质边界处的反射而在 $z=z_1$ 处的反射损耗,(ii)EM能量在本体材料内沿着传播路径的耗散 $z \in (z_1, z_2)$,以及(iii)场强在柱11内的局部增大 $z \in (z_2, z_3)$,这是由于NJ聚焦效应发生的。下面提供了描述光束强度在结构内部的衰减的基本公式。

[0105] 在 $z=z_1$ 处穿透板内部的光束强度:

$$[0106] \quad I_e = I_0(1-r) \quad (1)$$

[0107] 其中, I_0 是入射光束的强度, r 是板本体材料的反射率,其可以从菲涅耳公式中导出,作为材料折射率 n 的函数:

$$[0108] \quad r = \left[\frac{n-1}{n+1} \right]^2 \quad (2)$$

[0109] 在层13₁的上表面处的光束强度($z=z_2$)被定义为:

$$[0110] \quad I_d = I_e \exp(-\alpha T) \quad (3)$$

[0111] 其中, $T=z_2-z_1$ 是层13₁的厚度,并且 α 是吸收(或衰减)系数,被定义为:

$$[0112] \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda_0} \quad \text{通常定义为} [\text{cm}^{-1}] \quad (4)$$

[0113] 其中, k 是消光系数,该消光系数是本体材料的复折射率的虚部:

$$[0114] \quad n^* = n + ik \quad (5)$$

[0115] 图1C所示的NJ聚焦效应解释了柱11内部的场强的快速增加。为了简单起见,可以使用强度放大倍数 M 来表征NJ透镜的聚焦能力,该强度放大倍数 M 被定义为柱11的底部处的场强($z=z_2$)与柱11内部的峰值强度之比:

[0116] $I_m = M \cdot I_d = M \cdot I_e \exp(-\alpha T)$ (6)

[0117] 其中, M 是 NJ 透镜强度放大倍数。

[0118] 注意, 在柱 11 内传播的光束经历了与层 13₁ 中相同的 EM 波强度的指数衰减, 这被由于 NJ 透镜聚焦现象 (此处我们假设本体材料是线性的, 并且因此其吸收系数与场强无关) 引起的场强增加所补偿 (并且超过)。然而, 如果入射光束强度和曝光时间足够用于将柱加热到熔化温度, 则一部分 EM 能量在柱 11 内部 (主要在其焦斑区域附近) 耗散并且转化为热能, 从而导致柱 11 的局部加热并最终熔化。

[0119] 从电磁的角度来看, 根据本公开实施例的方法的可行性条件可以被表述为:

[0120] $I_e < I_c \leq I_m$ (7)

[0121] 其中, I_c 是临界光束强度, 即熔化本体材料所需的最小强度。该条件将被理解为: (i) 入射光束强度必须低于临界, 以防止层 13₁ 的底表面处的本体材料的熔化 (在 $z = z_1$ 处), 以及 (ii) NJ 透镜聚焦能力必须足够高以使 NJ 透镜焦斑区域附近的材料能够熔化。

[0122] 参考等式 (1-6), 等式 (7) 给出的可行性条件可以被写为:

[0123] $M \cdot \exp(-\alpha T) > 1$ (8)

[0124] 其使得能够确定层 1 的临界厚度:

[0125] $T_c = -\frac{1}{\alpha} \cdot \ln \frac{1}{M}$ (9)

[0126] 其中, T_c 是与条件 $I_e = I_c = I_m$ 相对应的层 1 的最大允许厚度。对于固定的 α 和 M 值, 较厚的层将导致层 13₁ 的底表面处的材料的过早熔化。图 4 中示出了 $T_c = T_c(M, \alpha)$ 的参考数据, 其提供了如下曲线: 该曲线示出了针对形成层 13₁ 的本体材料的吸收系数 α 的不同值, 以毫米 {对数标度} 表示的层 13₁ 的临界厚度 T_c 与强度放大倍数 M 的函数关系, 为每条曲线提供的 α 的值以 $[\text{cm}^{-1}]$ 表示。请注意, 该分析未考虑可能影响在柱的底表面处和内部 EM 到热能转换的热传递效果, 从而改变了 T_c 值 (更多细节, 请参见第 5.3 节)。

[0127] 从等式 (9) 可知, 将确定每种材料的临界厚度和 NJ 透镜聚焦能力。

[0128] 后者使用 NJ 透镜强度放大倍数 M 表示, 这取决于透镜形状和尺寸。如专利申请 PCT/EP17/057130 (在提交本申请时尚未公开) 中所解释的, 其典型值在 5 至 50 之间变化 (更多细节参见 5.4 节)。

[0129] 可以通过以下方式来确定材料吸收系数 α : (i) 使用等式 (4) 进行分析, 假设本体材料的消光系数 (或者更一般地复折射率) 是已知的, 或者 (ii) 由制造商提供的或使用分光光度计测量的本体材料的透射率, 如例如由 B. Neuroth 在 “光学玻璃的光学性质 (The optical properties of optical glass)” Springer, 1995, pp 82-83 中所描述的。

[0130] 后一定义是基于入射到板上的光束的光强度与透射通过板的光束的光强度之间的比率的 (在该定义中, 板具有给定厚度 d 的平面电介质层的形式):

[0131] $\tau = \frac{I_t}{I_0} = \frac{I_0 (1-r)^2 \exp(-\alpha d)}{I_0} = P \tau_i$ (10)

[0132] 其中, τ 是给定厚度 d 的电介质板的透射率, I_0 和 I_t 是入射透射光束的强度, $\tau_i = I_d/I_e$ 是描述板内部传播损耗的内部透射率, 并且 P 是描述空气/电介质边界 (包括可能的多次内部反射) 二者上的反射损耗的反射因子。

$$[0133] \quad P \approx \frac{(1-r)^2}{1-r^2} = \frac{2n}{1+n^2} \quad [\text{无量纲}] \quad (11)$$

[0134] 知道本体材料材料折射率和透射率(通常由制造商提供—例如,参见Ref.COVESTRO Deutschland AG,“用于非成像光学器件的模克隆和Apec的光学性质(Optical properties of Makrolon and Apec for non-imaging optics)”,2016),可以计算出吸收系数为:

$$[0135] \quad \alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{P}{\tau} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (12)$$

[0136] 其中,d是电介质板的厚度(由制造商提供;通常在1与4mm之间变化)。

[0137] 图5呈现了反射因子P和反射损耗 $L_r = (1-P) \cdot 100\%$ 与本体材料折射率的函数关系。注意,材料的折射率可能强烈取决于波长。作为参考值,提供了聚碳酸酯模克隆OD2015在550nm下的折射率—参见图5中的三角形标记,其中参考指数值 $n=1.584$,反射因子 $P=0.93$,其对应于反射损耗 $L_r=9.7\%$ 。与COVESTRO Deutschland AG,“用于非成像光学器件的模克隆和Apec的光学性质(Optical properties of Makrolon and Apec for non-imaging optics)”2016中提供的聚碳酸酯的典型透射率的值比较,表明这种光学透明材料的损耗很大程度上与反射率(即 $\sim 10\%$)相关联,而传播损耗通常不超过1%。

[0138] 最后,图6呈现了电介质板的吸收系数 α (cm^{-1})和临界厚度 T_c [mm]与以[%]定义的本体材料透射率 τ 的函数关系,其值通常在制造商数据表中提供。在这里,我们假设反射损耗等于 $L_r=10\%$,其相当于折射率 $n \approx 1.6$ (参见图5)。

[0139] 对于光学透明材料,例如在可见光范围内的聚碳酸酯,透射率接近90%,这意味着损耗主要是由于反射而不是吸收。因此,对于接近90%的透射率,吸收系数趋于零。在材料内部的传播损耗非常低的情况下,即使由柱11提供的较小的强度放大(例如, $M=5$)也使得其能够满足等式(7)中定义的熔化可行性条件,即使是厚的电介质板。

[0140] 在透射率 $\tau \leq 5\%$ 的几乎不透明的材料的情况下,对于厚度为约1至2mm的板已经达到了可行性条件(等式7),这意味着使用有损耗的材料可能会导致板的底表面过热的问题。例如,对于由波长 $\lambda < 300\text{nm}$ 的UV光照射的聚碳酸酯,可能发生这种情况。

[0141] 因此,对于在约20%至70%之间变化的本体材料的透射率,可以实现最佳的实验条件。对于聚碳酸酯,所需的透射率可以被实现在UV范围($\lambda \sim 300\text{-}350\text{nm}$)或IR范围($\lambda \sim 1650\text{nm}$)内。可以使用一些添加剂来改变材料的透射光谱。

[0142] 注意,材料中的较高传播损耗(针对较低透射率观察到)导致入射功率的较快耗散,并且因此导致较高加热速率,这是由于EM能量到热能的更有效转换而实现的。影响这种转换效率的因子将在5.4节中讨论。

[0143] 5.1.2热传递分析

[0144] 在本节中,我们提出了一些关于与图3A-图3C中所示结构中的温度升高有关的过程的考虑。假设加热效应是由于在无界介质内的小体积中的光吸收。

[0145] 根据E.J.G.Peterman等人,在“光阱中的激光诱导加热(Laser-induced heating in optical traps)”,Biophysical J.,vol.84,pp.1308-1316,2003,通过在介质中沿着z方向传输强度为I的平面光波,每次生成的单位体积热量Q为:

$$[0146] \quad \frac{dQ}{dt} = -\frac{dI}{dz} = \alpha I, \quad (13)$$

[0147] 其中, α 是吸收系数, 定义为 $I(z) = I \exp(-\alpha z)$ 。

[0148] 由吸收生成的热量将耗散。耗散热流 $J(\vec{r})$ 服从局部微分等式

$$[0149] \quad J(\vec{r}) = -C \cdot \nabla(\Delta T(\vec{r})) \quad (14)$$

[0150] 其中, C 是热导率, 并且 $\Delta T(\vec{r})$ 是由于位置 $\vec{r}$ 处的加热导致的与环境温度的温度偏差。在稳态下, 耗散的热量等于生成的热量:

$$[0151] \quad \nabla J(\vec{r}) = \frac{\delta Q}{\delta t} \quad (15)$$

[0152] 使用等式 (13) 和 (14), 则变为:

$$[0153] \quad \nabla^2(\Delta T(\vec{r})) = -\frac{\alpha}{C} I(\vec{r}) \quad (16)$$

[0154] 一般等式 (16) 表明, 介质内部的局部温度升高与入射光的强度和介质的吸收系数成比例, 这表明使用具有最高可能吸收系数的材料, 这是可行性条件等式 (7) 所允许的。

[0155] 5.1.3 根据本公开的实施例的方法的控制参数

[0156] 在零热传递 ($C=0$) 的情况下, 从不达到稳态条件 (等式 15), 这意味着介质可以被连续地加热到任何温度 (这解释了图 5 中针对 $\tau \rightarrow 90\%$, T_c 的指数增加)。实际上, 介质可以被加热到的最高温度 T_m 取决于介质的热导率和加热速率, 其与入射波的强度和介质的吸收系数有关 (等式 16)。针对缓慢加热 (利用低强度激光), 在低于材料熔化温度 $T_m < T_{\text{熔化}}$ 的温度下可以达到稳态。相反, 高强度激光的使用可能引起整个材料层的熔化。因此, 激光束 14 的最佳强度可以在试错实验中以数值方式 (例如, 使用全波 EM/热仿真软件) 或经验方式来定义。

[0157] 存在可以控制根据本公开的实施例的材料的粘合层的方法的若干参数, 其中:

[0158] -材料吸收系数, 与材料的组成和激光波长有关,

[0159] -层的厚度, 与可行性条件等式 (7) 和热通量条件有关,

[0160] -激光强度和曝光时间, 与熔化和稳态温度有关,

[0161] -热传递条件, 与材料热导率 C 和热通量边界条件有关,

[0162] -NJ 透镜聚焦能力, 与表面图案特征的形状和尺寸有关。

[0163] 5.1.3.1 吸收系数

[0164] 吸收系数取决于材料的组成, 并且更具体地, 取决于其原子和化学结构。因此, 吸收系数强烈地取决于入射波的波长。将聚碳酸酯 (PC) 的已知分散特性 (参见例如 COVESTRO Deutschland AG, “用于非成像光学器件的模克隆和 Apec 的光学性质 (Optical properties of Makrolon and Apec for non-imaging optics)”, 2016) 与现有激光器的列表 (参见例如 Weber, Marvin J. 《激光波长的手册》, CRC 出版社, 1999) 相匹配, 可以选择将提供本体材料的期望透射率的波长, 该期望透射率的范围为针对 DUV 范围观察到的小于 5% 并且高达针对可见光和 NIR 范围观察到的 ~90%。PC 的透射率/吸收光谱也可以使用一些添加剂来改变, 这些添加剂通常用于使本体材料着色。

[0165] 此外, 吸收系数也可以作为 EM 波强度 (非线性效应) 和材料温度的函数而变化: $\alpha = \alpha(I, T)$ 。

[0166] 前一非线性效应 $\alpha=\alpha(I)$ 是光致变色玻璃所固有的,当被明亮的太阳光照射时,该光致变色玻璃改变颜色(即变暗)。通过直接在NJ微透镜的焦斑中增加EM到热能转换的效率,本体材料的光致变色类型的添加剂可以帮助进一步使得加热过程局部化。

[0167] 后一效应 $\alpha=\alpha(T)$ 与材料物理性质在其温度接近熔点时的变化有关。

[0168] 5.1.3.2层的厚度

[0169] 如果可行性条件等式(7)被满足,则层的厚度可以相当任意地选择。

[0170] 用于选择层厚度的其他考虑因素可以包括评估结构内部的热通量,包括其底表面和具有经图案化的微结构的上表面。对于厚层,可以冷却层13₁的底表面以防止其过早熔化。这可以通过空气冷却(即,通风)或通过接触冷却来完成。从实际的观点来看,后一种选择可能是有利的。表1提供了与本公开相关的一些材料的热导率和折射率的典型的、非特定的值。我们可以看出,玻璃的热导率比聚碳酸酯的热导率高约七倍。因此,如果将该结构放置在玻璃衬底上,则可以预期实现图3A-图3B所示结构的层13₁的底表面的接触冷却效应。然而,应当记住,对于非常薄的层,接触冷却效应可能冷却整个结构,也影响层13₁的上表面处的加热/熔化条件。因此,最小推荐厚度将被定义。该值应该小于在等式(9)中定义的临界厚度,并且还考虑了材料内部的热通量。

[0171] 使用玻璃衬底可以获得两个附加优点如下:

[0172] -玻璃衬底可以被用作支撑和机械工具,用于在加热过程的某一阶段中(例如,在熔化顶层之后)将结构的两层压在一起,

[0173] -玻璃的较低折射率将略微降低(~2%)在空气/电介质边界处的反射损耗(参见图6),从而增加穿透到结构内部的EM能量。使用具有抗反射涂层的玻璃可以进一步降低反射损耗,这可以将第一表面上的透射提高到高达99%。

	材料	热导率 C (W/(M·K))	折射率 n
[0174]	空气	0.025	1
	聚碳酸酯	0.2	1.6
	玻璃	1.4	1.5

[0175] 表1. 针对一些材料的典型的、非特定的值 C 和 n

[0176] 5.1.3.3激光强度和曝光时间

[0177] 激光强度的最佳值取决于许多因子,包括本体材料的物理特性(即,折射率、吸收系数和热传递系数以及它们与波长、入射波强度和温度的函数关系的变化)以及在本公开中按照强度放大倍数 M 定义的NJ微透镜的聚焦能力。这些参数定义了与稳态相对应的加热速率和最高加热温度。两种极端情况是:(i)强度太低,并且对于 $T_m < T_{\text{熔化}}$ 观察到稳态,以及(ii)强度太高,其中整个层熔化。对于材料的厚层可能发生第三种不利情况,即在熔化两层13₁和13₂之间的接触区域中的微结构元件之前底表面的熔化。

[0178] 在确定了正确的激光强度之后,可以凭经验找到最佳曝光时间,这保证熔化条件 $T_m \geq T_{\text{熔化}}$ 。

[0179] 5.1.3.4热传递条件

[0180] 可以通过以下方式来控制热传递条件:改变材料的成分,从而改变其热导率和/或改变热通量边界条件。前者可以使用一些添加剂来完成,后者可以经由在层13₁的底表面处引入冷却机制来完成。

[0181] 5.1.3.5微结构的参数

[0182] 层13₁的经图案化的上表面处的微观特征的特征参数(即,柱11之间的形状、大小和间距)将定义每个纳米级尺寸粘合元件的聚焦能力和热传递条件。请注意,焦斑尺寸总是与激光波长成比例,而峰值强度是特征尺寸(例如,柱11的半径)的函数。较大尺寸的柱11将引起柱11内部更快的加热,然而,外表面将保持比较小柱11的外表面更冷。因此,柱11的最佳尺寸将作为焦斑区域中的EM/热加热和从热区域朝向外围的热通量之间的折衷而找到。这在图7中示出,其提供了柱11内部的激光加热工艺的示意图。箭头示出了EM波71(即,源自柱11的边缘的所谓的NJ束)的传播方向以及热通量方向70,其取向为向外朝向焦斑区域15。

[0183] 柱11之间的间距可以改变柱的热通量边界条件,从而影响加热速率以及当柱熔化时可用的熔化(粘附)材料的量。可以提供可靠密封、足够强以在机械变形下不破裂的方式来选择柱之间的形态和距离。

[0184] 5.1.4纳米级尺寸粘合元件的特性

[0185] 纳米喷射(NJ)微透镜的基本理论已经在PCT专利申请PCT/EP17/057130和PCT/EP17/057131中报告(在提交本专利申请时尚未公开)。这两个文件示出了:

[0186] 1.如何通过入射电磁波在电介质粒子(在自由空间中)或空腔(在电介质主体介质中)的附近区域中产生场强图案,

[0187] 2.如何通过与所述电介质粒子或空腔的边缘相关联的阶跃折射率(step index)不连续性产生作为EM波的衍射结果的聚焦会聚光束(所谓的纳米喷射(NJ)),以及

[0188] 3.如何通过与电介质介质内部的电介质粒子或空腔的基部边缘线的不同分段相关联的基本NJ光束的重组来产生高强度NJ光束。

[0189] 下面回顾与根据本公开的实施例的热密封方法相关的NJ光束的特性。

[0190] 根据专利申请PCT/EP17/057130,通过以下等式来预测相对于柱11的基部(基部根据入射波到达方向定义-参见图8)的热光斑位置(即,焦距):

$$[0191] \quad F \approx R / \tan(\theta_B) \quad (17)$$

[0192] 其中,R是圆柱形柱11的半径,并且 θ_B 是纳米喷射辐射角,被定义为:

$$[0193] \quad \theta_B \approx \left(\frac{\pi}{2} - \theta_{TIR} \right) / 2 \quad (18)$$

$$[0194] \quad \theta_{TIR} = \sin^{-1}(n_3/n_1) \quad (19)$$

[0195] 这里, n_1 和 n_3 ($n_3 < n_1$) 分别是材料和主体介质(例如,空气)的折射率。为了简单起见,我们在此假设层13₁和13₂二者均由相同的材料($n_1 = n_2$)制成。图8中给出了符号。

[0196] 使用商业软件CST-v16,基于3D-FDTD全波EM解算器,来获得相应EM问题的可靠解决方案。研究了两种模型,即(i)具有圆柱形柱和(ii)矩形柱,分别在图9A和图9B中示出。在两种情况下,我们认为该结构沿着x轴和y轴是周期性的。因此,图9A和图9B示出了表示周期性结构的单位单元的两个半无限电介质板之间的柱的CAD模型。图9A考虑了半径为R的圆形柱,而图9B考虑了宽度为 $W_x = W_y = 2R$ 的矩形柱。

[0197] 顶部和底部衬底是无限厚的,并且由具有与聚碳酸酯的折射率相似的折射率的均

匀同质电介质材料制成,即 $n_1=n_2=1.58$ 。在该分析中,我们假设材料是无损的,即吸收系数 $\alpha=0$ 。因此,我们的分析限于EM波传播和聚焦现象,而不考虑热效应。对三个波长(即 $\lambda=405\text{nm}$ 、 $\lambda=532\text{nm}$ 、 $\lambda=650\text{nm}$)执行分析。

[0198] 柱11的高度被选择为 $H=2F$,目的在于在柱的中间产生热光斑,并且因此为整个柱提供均匀的加热。在聚碳酸酯($n=1.58$)的情况下,它代表 $H\approx 4.5R$ 。

[0199] 图10A和图10B报告了场强放大倍数,其被定义为入射波与在柱内传播的波之间的比率, $M=I_m/I_0$ 对应于柱内的第一场强最大值,其被表示为柱尺寸(即,在圆形柱的情况下(图10A)为半径 R ,并且在矩形柱的情况下(图10B)为一半的宽度 $R=W/2$)的函数。该结构的参数为 $n_1=1.58$, $P_x=P_y=5000\text{nm}$, $W_x=W_y=2R$, $H=4.5R$ 。三条曲线的族对应于图例中给出的入射场的三个不同波长。如可以观察到的,对于所有三个波长,对于在400和600nm之间变化的柱的半径,达到 M 的最大值。对于矩形柱和圆形柱,其分别在22至30之间变化。

[0200] 场强最大值的 z 坐标在图11A-图11B中报告,其分别示出了圆形(图11A)柱和矩形(图11B)柱11的柱内部沿 z 轴的第一场强最大值的位置与柱尺寸的关系。结构的参数与图10中的相同。

[0201] 这里,由灰线表示的参考解决方案对应于等式(17)。对于在300和600nm(即,在自由空间中约1到2个波长)(其对应于NJ现象占优势的范围)之间变化的 R ,观察到参考解决方案和从全波仿真提取的数据之间的良好一致。对于较大的尺寸,来自多次内反射的贡献变得强烈显著地影响场分布。

[0202] 图12A和图12B分别示出了 $z=900\text{nm}$ 处的圆形柱11(图12A)和 $z=1000\text{nm}$ 处的矩形柱11(图12B)的沿 x 轴的归一化强度曲线。结构的参数与图10中的相同。

[0203] 最后,图13和图14示出了在结构的不同平面中的场强曲线。更准确地说,图13A和图13B分别示出了在 xz 平面(图13A)和 xy 平面, $z=900\text{nm}$ (图13B)中具有由平面波从下方照射的圆形柱11的结构内部的归一化场强图案。图14A和图14B分别示出了在 xz 平面(图14A)和 xy 平面, $z=1000\text{nm}$ (图14B)中具有由平面波从下方照射的矩形柱11的结构内部的归一化场强曲线。结构的参数与图10中的相同。

[0204] 如我们可以看到的,NJ现象导致场在位于接近 $z=F$ 的 z 轴上的焦斑中的强局域化。当 $z\sim F$ 时,将出现最大粘合。典型的光斑宽度为约200至300nm。这种亚波长聚焦解释了焦点中的高场强增强。

[0205] 图15A至图15F示出了在根据本公开的实施例的方法中使用的多层结构的可能实施例。

[0206] 在一个实施例中,层13₁和13₂两者均可以由相同的电介质材料(例如,塑料或聚合物)制成。例如,它可以是光学透明的塑料材料,如聚碳酸酯,其熔化温度为约150℃。聚碳酸酯通常用于CD和DVD制造。聚碳酸酯可以容易地经由湿压纹方法来处理,该湿压纹方法允许人们产生具有任意表面微结构(其可以包括具有不同尺寸和形状的多个粘合元件)的聚碳酸酯材料层。特别地,这种微结构可以包括微流体通道10以及充当NJ微透镜的柱11和肋12,如图15A所示。图1A中示出了肋12的使用。

[0207] 在另一实施例中,柱11可以在第二(顶部)层13₂的表面上产生。它们可以覆盖整个表面(图15B)或者仅覆盖与另一层直接接触的区域(图15C)。后一种选择需要在图2所示的步骤22处更精确地对齐层13₁和13₂两者。

[0208] 在由图15D所示的另一实施例中,这些层可以由不同的材料(在图片上由不同的灰色阴影示出)制成,例如两种不同的塑料或具有不同添加剂的相同塑料材料。在图15D所示的实施例中,柱11被形成在底层13₁上;然而,它们也可以如图15B和图15C的示例中那样被形成在顶层13₂上。

[0209] 在又一实施例中,光聚合物或热塑性塑料的薄层13₃可以被沉积在由光学透明电介质材料(例如,玻璃)制成的层13₂的表面上,并且附着到由另一电介质材料制成的层13₁(图15E、15F)。在图15E的示例性实施例中,被沉积在层13₂的表面的薄层13₃仅包括柱11,其用作待密封在一起的层13₁和13₂两者之间的接触点。

[0210] 根据本公开的实施例提出的热密封方法不限于光学透明材料。它实际上可以在任何其他波长(例如,THz或微波)下使用,并且被用于密封在光学范围内可能不透明的材料。

[0211] 因此,当层13₁和层13₂两者均由有损耗(不透明)的材料制成时,也存在一个实施例。例如,它可以是波长低于300nm的聚碳酸酯。在这种情况下,图1C或图3A中所示的曝光方法(其中激光束14从下面通过层13₁),将由于层13₁的介质内部的高传播损耗而不起作用。因此,图2处提出的制造步骤的顺序可能需要修改。可能的可选方法可以预见直接在经图案化的表面上由激光束14从上方暴露层13₁,直到柱11被熔化。然后,层13₂将被放置在层13₁的顶部上并且被压下。换句话说,步骤22必须在步骤24之后发生。

[0212] 如5.1.4节中所解释的,可以相当任意地选择柱11的形状。例如,它们可以具有圆柱形或棱柱形(其具有圆形或矩形横截面)的形状。其他形状也是可能的,包括将充当二维(2D)纳米喷射微透镜的肋型柱。在肋12的情况下,其横截面将遵循与下面示出的3D圆柱形或金字塔形柱11相同的规则来定义。然而,3D粘合元件的主要优点在于它们更好的聚集光的能力,这导致更快的加热。

[0213] 必须根据激光束14的波长和焦斑15的期望位置来选择粘合元件11的尺寸。在不同的实施例中,将焦斑15设置在柱的内部(例如,在柱的一半高度处)或柱的顶部尖端处可能是有利的。前者的选择使得柱的加热更加均匀,而后者可以使得同时加热底层13₁上的柱11及其与顶层13₂的接触区域,从而潜在地产生层之间的更好的粘附。

[0214] 下面将结合可选实施例更详细地描述。

[0215] 5.2可选实施例

[0216] 该可选实施例在于选择微结构元件(即,柱)的特定形状和彼此密封的两层的独特材料特性。与第一实施例的不同之处在于,提出了使用柱的聚光能力来加热和局部地熔化第二层,而不是粘合元件本身。相同的柱被用作穿透第二层的“热钉”,并且因此提高了密封结构的机械刚度。

[0217] 将关于图16至图23来描述特定方面。然而,关于第一实施例描述的一些一般特征也适用于该可选实施例,并且因此下面不再赘述。

[0218] 该可选实施例的特定特征可以被总结为如下:

[0219] 1.微结构元件(即,柱)的形状被选择为锥形,如图16所示。

[0220] 2.锥形的尺寸将被选择,使得焦斑出现在锥形柱的尖端附近,最好是在尖端正上方的层13₂的内部,如图17所示。

[0221] 3.层13₂的材料(由复折射率 $n_2^* = n_2 + ik_2$ 表征)必须具有比层13₁的材料(由复

折射率 $n_1^* = n_1 + ik_1$ 表征) 更高的损耗, 即 $k_2 > k_1$, 其中 k_1 和 k_2 分别是层 13₁ 和层 13₂ 的材料 的消光系数。

[0222] 图16示出了电介质衬底的表面上的锥形柱的几何形状和符号。粘合元件或柱11是 具有基部半径 R_1 、顶部半径 R_2 、高度 H 和基部角度 α 的截锥形。它被形成在具有复折射率 n_1^* 的 层 13₁ 的表面上。在图16上, 入射的电磁波来自下方, 并且其方向垂直于层 13₁ 的底部。交叉箭 头表示 EM 波 71 (即, 源自锥形 11 的基部边缘的所谓 NJ 光束, 与 EM 入射波的方向形成角度 θ) 的 传播方向。NJ 光束在高度 F 处相互交叉, 该高度 F 接近但高于锥形 11 的尖端。 F 对应于由锥形 11 形成的 NJ 微透镜的焦距。这也在图17中示出, 图17提供了在柱11上方的激光加热工艺的 示意图。箭头说明了 EM 波 71 (即, 源自柱 11 的边缘的所谓 NJ 光束) 的传播方向和取向为向外 朝向焦斑区域 15 的热通量方向 70。

[0223] 更准确地说, 图17 (a) 提供了包括在层 13₁ 的表面上由 EM 波从下方照射的至少一个 锥形柱 11 的结构中的 EM 波聚焦和局部加热现象的示意图; 图17 (b) 示出了由平面波从下方 照射的相同结构的功率损耗密度分布; 图17 (c) 提供了结构内部在某一时刻处的热图。

[0224] 5.2.1 设计准则

[0225] 纳米喷射微透镜的焦斑尺寸约为介质中的波长的一半。因此, 创建具有相同半径 (即, $R_2 \sim \lambda_0/n_1$) 的尖端的锥形 11 可能是有利的。这将确保尖端均匀受热。从现有技术中知 道, NJ 光束的强度与基部边缘线的长度 $L = 2\pi R_1$ 成比例。增大锥形基部的半径可以被用于增 强 NJ 光束的强度, 并且因此在 NJ 焦斑附近提供较快的材料加热。基部半径的推荐值为约锥 形材料中的一个波长和若干波长。锥形 NJ 微透镜的焦距可以被估算为

[0226] $F \approx R_1 / \tan(\theta)$ (20)

[0227] 其中, θ 是基部角度 $\alpha < 90^\circ$ 的台阶的 NJ 偏角。

[0228] 根据专利文档 PCT/EP17/057131, 其可以被推导为:

[0229] $\theta \approx \theta_B + (90^\circ - \alpha) / 3$ (21)

[0230] 其中, $\theta_B \approx (\frac{\pi}{2} - \theta_{TIR}) / 2$

[0231] 其中, $\theta_{TIR} = \sin^{-1}(n_3/n_1)$ 是指数为 n_1 和 n_3 ($n_1 > n_3$) 的屈光度的临界角, n_3 是主体介 质的折射率。该经验等式至少针对 $\alpha = 90^\circ \pm 30^\circ$ 是有效的。

[0232] 锥形柱 11 的推荐高度等于 (或略小于) 焦距:

[0233] $H \approx F$ (22)

[0234] 优选地, 它还应该大于锥形材料中的波长的至少一半。基部角度可以相当任意地 选择 (例如, 在 45 到 90 度的区间内)。

[0235] 5.2.2 材料与方法

[0236] 为了实现所需的性能, 层 13₁ 和其表面上的 NJ 微结构最好应当由低损耗材料制成 (在入射 EM 波的波长处), 而层 13₂ 的损耗应当高于层 13₁ 的损耗 (即 $k_2 > k_1$, 其中 k_i 是相应材料 的消光系数)。

[0237] 层 13₂ 的材料中的较高损耗将产生层 13₂ 中的 EM 辐射的更强吸收, 该层 13₂ 将在充当 聚光元件的柱 11 正上方被加热和熔化。请注意, 与第 5.1 节的第一实施例不同, 柱 11 本身将 不会熔化, 而是将充当一种最终将渗入到层 13₂ 的熔化材料中的“热钉”。根据层 13₁ 和 13₂ 的 材料选择 (并且尤其是根据它们的熔化温度), 柱在渗入到上层 13₂ 中之后可以至少部分地

熔化。

[0238] 像在第一实施例中一样,该可选实施例提供了一种无粘合剂的热密封方法,该方法可以被用于在非电离电磁(EM)辐射(例如,激光束)的照射下连接两种相似或不相似的材料。

[0239] 与其他热密封方法不同,该方法不需要添加任何热软化胶水、树脂或其他粘附材料。相反,它依赖于本体材料的表层的受控高度局部加热。这在需要密封在一起的材料已经具有一些微米级表面图案的场景中提供了强大的优势,这些表面必须保持干净,没有任何杂质,例如在微流体芯片的情况下,如图18所示,下面将详细描述。

[0240] 5.2.3工作原理

[0241] 图18A提供了包括一个微流体通道10和形成在层13₁的表面上的呈截锥形11和肋12形式的多个柱的微流体结构的俯视图。图18B示出了与由图18A上的虚线突出显示的横截面相对应的结构的侧视图。

[0242] 如图17所示,当通过入射EM波(例如,激光束)照射时,层13₁的表面上的微图案的每个元件(具有柱或肋的形式)均充当微透镜,从而在距离柱的基部一定距离处产生会聚光束(所谓的纳米喷射)。根据现有技术,圆柱形NJ微透镜的焦距由柱形状、尺寸及其材料的折射率确定。在锥形柱的情况下,则可以通过等式(19)进行预测。所提出的方法的思想是设计NJ元件,使得焦斑在(附着到层13₁的)柱的尖端正上方产生,但在被放置为与层13₁直接接触的层13₂内部产生。

[0243] 在某些条件下,其可以包括对两层材料的适当选择,对NJ聚焦元件的正确设计以及某些曝光条件,可以在柱11的尖端正上方提供高度局部加热,从而产生层13₂的熔化(或软化)。可以施加轻微的压力,以将层彼此压在一起,使得层13₁的NJ元件渗透到层13₂的熔化(软化)材料中。在冷却之后,沿着接触线将形成牢固的粘合。

[0244] 所提出的方法可以被用于密封各种热塑性塑料材料,例如ABS、PLA、PMMA、PTFE、聚碳酸酯、COC等。

[0245] 在一个实施例中,可以使用添加到相同的本体材料(例如,聚碳酸酯,如先前关于第一实施例所描述的)中的化学添加剂(例如,光致变色型、炭黑、吸收性染料或颜料)来修改(即,增加)用于层13₂的材料中的损耗。

[0246] 请注意,一些聚合物材料(例如,PC)在该术语的真正意义上并没有熔点。相反,它具有玻璃转变温度,在该温度下材料从玻璃转变为橡胶。当达到该玻璃转变温度时,材料变得柔软和柔韧。例如,在聚碳酸酯(PC)的情况下,玻璃转变温度为约147℃,而其可以被用于注射模制的温度为约230℃至300℃。两层聚碳酸酯的密封可以在150℃和230℃之间的温度下进行。在较高的温度下,它将变成液体,并且可能填充和阻塞微通道。

[0247] 在一个实施例中,所提出的方法的主要步骤可以为如下(注意,如已经提到的,它们仅与图2的实施例略有不同):

[0248] -使用已建立的微制造方法(例如,注射模制、湿压纹、纳米压印或UV/DUV直接写入)在层13₁的顶表面上以具有微图案的衬底的形式来形成层13₁。图案可以包括至少一个(通常多得多)具有圆柱形或锥形形状的(一个或多个)NJ聚焦元件11。在需要多个密封点的情况下,可以形成多个均匀(或非均匀)分布的柱(图2的步骤21)。

[0249] -以具有光滑表面的衬底的形式来形成层13₂。

[0250] -这两层被放置为直接接触,以使微结构沿着接触表面出现并且根据预期用途对齐(图2的步骤22)

[0251] -将结构置于轻微的压力下,例如被压在两个板之间,例如由玻璃或石英制成的第一板,用作层13₁的支撑,以及由玻璃或塑料制成的第二板,放置在层13₂的顶部上,并且用作压机。

[0252] -如图18所示,利用具有一定波长和曝光参数(例如,强度和脉冲持续时间)的激光束从下面照射该结构(图2的步骤23)。

[0253] -将结构置于压力下直到硬化发生(通常是在冷却时)(图2的步骤25)。

[0254] 请注意

[0255] -层的材料将被选择为使得 $k_2 > k_1$,其中 k_1 和 k_2 分别是层13₁和层13₂的材料的消光系数。

[0256] -优选地, k_1 应当尽可能小(例如, $k_1 < 10^{-5}$),以便大部分功率损耗发生在层13₂中。在一个实施例中,两层可以由相同的本体材料(例如,PC)制成,其中一些添加剂用于层13₂。

[0257] -激光的波长是根据材料的吸收光谱而选择的,以便达到层13₁和13₂的材料的消光系数的期望值。

[0258] -NJ聚焦元件11的形状和尺寸将根据入射EM波的波长和材料的折射率来定义,以使焦斑出现在层13₂内部、柱的尖端上方。

[0259] 请注意,与第一实施例不同,可以任意地选择层的厚度。这是因为损耗(以及因此的加热)将主要在由NJ聚焦元件11产生的焦斑附近的层13₂的表层中发生。

[0260] 5.2.4仿真数据

[0261] 图19至图23报告了仿真数据,这些仿真数据描述了柱形状和材料损耗对柱的聚焦能力和结构内部的温度模式的影响。

[0262] 图19-图21示出了对于三个不同的 k_2 值(即,描述了层13₂中的损耗的消光系数)具有不同半径和基部角度的锥形和圆柱形柱的归一化场强(顶部)、功率损耗(中部)和温度(底部)模式。为由平面波从下方照射的结构获得数据,其中特征为 $\lambda = 405\text{nm}$, $H = 500\text{nm}$, $n_1 = n_2 = 1.58$, $k_1 = 10^{-5}$, $k_2 = 10^{-5}$ 。更确切地说,图19A对应于基部半径 $R_1 = 500\text{nm}$,和顶部半径 $R_2 = 250\text{nm}$,和基部角度 $\alpha \approx 63^\circ$ 的锥形柱11;图19B对应于基部半径 $R_1 = 500\text{nm}$,和顶部半径 $R_2 = 100\text{nm}$,和基部角度 $\alpha \approx 51^\circ$ 的锥形柱11;图19C对应于半径为 $R_1 = R_2 = 500\text{nm}$ 的圆柱形柱11,并且图19D对应于半径为 $R_1 = R_2 = 300\text{nm}$ 的圆柱形柱11。

[0263] 图20A-图20D与图19A-图19D的不同之处仅在于 $k_2 = 10^{-4}$,所有其他特征均保持不变。图21A-图21D与图19A-图19D的不同之处仅在于 $k_2 = 10^{-3}$,所有其他特征均保持不变。

[0264] 图22提供了对于不同形状的柱,沿着柱的轴的温度曲线,其从图19-图21中报告的温度模式中提取。

[0265] 图23提供了三个不同的 k_2 值的锥形柱的温度曲线。

[0266] 根据图19a,基部半径 R_1 和基部角度 α 的变化使得人们能够改变焦斑的位置和尺寸。在低损耗材料($k_1 = k_2 = 10^{-5}$)的情况下,在层13₁和层13₂中的柱的附近发生功率损耗并且因此发生加热(图19b、图19c)。

[0267] 在层13₂由具有更高损耗的材料制成的情况下(图20、图21),在柱11的尖端正上方的层13₂中发生功率损耗和加热,这是优选的场景。

[0268] 比较图22中报告的温度曲线,发现使用具有尖锐尖端的锥形柱有助于在层的界面处实现较大的温度梯度,这可能有利于实现高度局部的加热和熔化层13₂,而不会过度加热柱本身。

[0269] 如图23所示,可以通过增加层13₂的材料中的损耗来进一步扩大温度梯度。

[0270] 与第5.1节中所述的第一实施例相比较,该可选实施例的优势在于,它对于激光功率和曝光条件的精确校准没有那么苛刻。在第一实施例中,错误的曝光条件可能导致整个层(或其底表面)而不是微结构元件的过早熔化。由于第5.2节的可选实施例,避免了这种缺陷。

[0271] 与第一实施例相比较,该可选实施例在与如下各项相关联的各方面中被简化:(a) 粘合元件的微结构的制造以及(b) 曝光条件的校准。此外,该方法更通用并且更容易适用于不同材料的密封。它还提高了密封结构的机械刚度。

[0272] 5.3圆柱形粘合元件和锥形粘合元件的聚焦能力的比较

[0273] 图24A示出了包括多个圆柱形柱的NJ的拓扑结构的整体图。图24B呈现了使用3D-FDTD方法、针对由从下方入射的平面波照射的周期性布置中的单个柱计算的近场强图案,并且图24C呈现了包括多个圆柱形柱的NJ的符号。柱和入射波的参数:高度 $H=3000\text{nm}$,半径 $R_1=R_2=500\text{nm}$,间距 $P=3000\text{nm}$,聚碳酸酯材料,激光波长 $=2000\text{nm}$ 。

[0274] 针对具有如下尺寸的锥形柱,图25A、图25B和图25C分别与图24A、图24B和图24C相同:高度 $H=3000\text{nm}$,半径 $R_1=800\text{nm}$, $R_2=400\text{nm}$,间距 $P=3000\text{nm}$ 。

[0275] 图26表示沿着圆柱形($H=P=3000\text{nm}$, $R_1=R_2=500\text{nm}$)和锥形柱($H=P=3000\text{nm}$, $R_1=800\text{nm}$, $R_2=400\text{nm}$)的轴的场强分布,该场强分布由在具有相同折射率的无界介质中沿着正 z 方向传播的、波长为 2000nm 的平面波的强度进行归一化。结构的参数分别与图24B和图25B中的相同。

[0276] 图27A表示根据在相同的无界介质中传播的入射平面波计算出的柱的横截面(切面 $z=H$)中的功率密度增强,并且图27B表示柱的耦合效率,其被计算为通过柱引导的功率与入射在包括该柱的NJ的单位单元的表面上的功率之比。

[0277] NJ激光焊接方法是基于柱及其周围的局部加热的。因此,与传播通过覆盖层(其厚度足够大以被视为无界介质)的EM波的功率密度相比较,在柱内具有最大功率密度增强(PDE)是有利的。柱中的功率密度增强导致柱的过早加热,并且与均匀介质相比较,柱附近的温度上升更快。如在图27A中可以看到,对于接近于激光波长的一半的柱直径实现了最大PDE,这对应于约60%的耦合效率。

[0278] 图28表示锥形柱的聚光能力与其尖端半径的关系。四个曲线族对应于不同的基部半径。对于约400至500nm的尖端半径,实现了最大PDE。与圆柱形柱相比较,在锥形柱的情况下,PDE的绝对值更高,这通过其提供更大有效孔径的更大基部来解释。

[0279] 图29表示圆柱形柱和锥形柱的PDE与柱的高度的关系。根据图28来选择尺寸。正如人们可以看到的,对于圆柱形柱,PDE随着高度的增加而单调增长,而锥形柱的PDE在 $H=3500\text{nm}$ 附近表现出最大值。因此,如果出于某些实际原因限制柱的高度(例如, $H \leq 1.5\lambda$),则在较小高度的情况下使用锥形柱来提供较高PDE可能是有益的。而当其高度可以增加到 $H > 1.5\lambda$ 以上时,使用圆柱形柱可能是有益的。

[0280] 图30表示圆柱形柱和锥形柱的PDE与柱的周期性阵列的间距的关系。对于具有选

定的高度和半径以及给定照明条件的两种类型的柱,约 1.5λ 的间距尺寸是最佳的。

[0281] 图31A-图31D表示由沿着正 z 方向传播的平面波($\lambda=2000\text{nm}$)照射的圆柱形柱($H=P=3000\text{nm}$, $R1=R2=500\text{nm}$)的两层之间的界面处的NJ纹理的EM和热分析结果。NJ纹理位于两个 $150\mu\text{m}$ 厚的聚碳酸酯材料层的界面处。图31A表示在柱的 x - z 横截面中的功率密度和损耗分布。图31B表示在不同时间间隔处在纹理附近的柱的横截面中的温度上升曲线。色标对应于相对于初始温度的温度升高, $\Delta T=T-T_0$ 。在每个时间间隔处,温度曲线都通过其最大值被归一化,其中色标被定义为使得在数字310下引用的颜色对应于最大温度上升,并且在数字311下引用的颜色对应于最大值的80%。图31C表示在时间 $t=0.1$ 毫秒处沿着 z 轴的温度曲线。温度上升对应于参考激光功率和焦斑尺寸。图31D表示针对不同时刻沿着 z 轴的温度曲线。NJ纹理附近的相应温度曲线如图31B所示。

[0282] 如可以在图31中看到的,在 1ms 的时间段之后的初始时刻,温度曲线与功率和损耗曲线非常相似。然而,由于热传递,不能及时保留局部加热效果。因此,使用脉冲激光器可能是有益的,该脉冲激光器具有 1ms 或甚至更短的脉冲持续时间量级以及足以用单个脉冲或短脉冲序列、利用至少部分重叠的焦斑来熔化粘合元件的相对高的峰值功率。

[0283] 图32A-图32D表示NJ纹理的不同实施例,其中柱型和肋型粘合元件围绕设置在覆盖层或基部层的表面上的微流体通道。这些粘合元件的形式为图32A柱、图32B柱和与微流体通道对齐的肋、与通道正交对齐的图32C肋、与微流体通道平行对齐的图32D肋。粘合元件。

[0284] 图33A-图33F表示方法的不同实施例,其中NJ纹理和微流体通道被设置在相同或不同部分上。在图33A中,纹理和微流体通道在基部层上;在图33B中,纹理在覆盖层上并且微流体通道在底层上;在图33C中,纹理和微流体通道两者都在覆盖层上;在图33D中,纹理覆盖了覆盖层的整个表面;在图33E中,纹理在NJ柱交错的两层上;在图33F中,纹理在具有叠置的NJ柱的两层上。

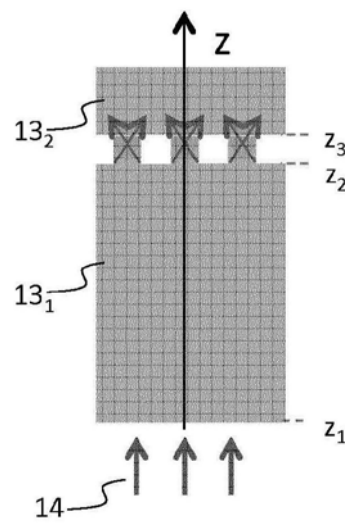
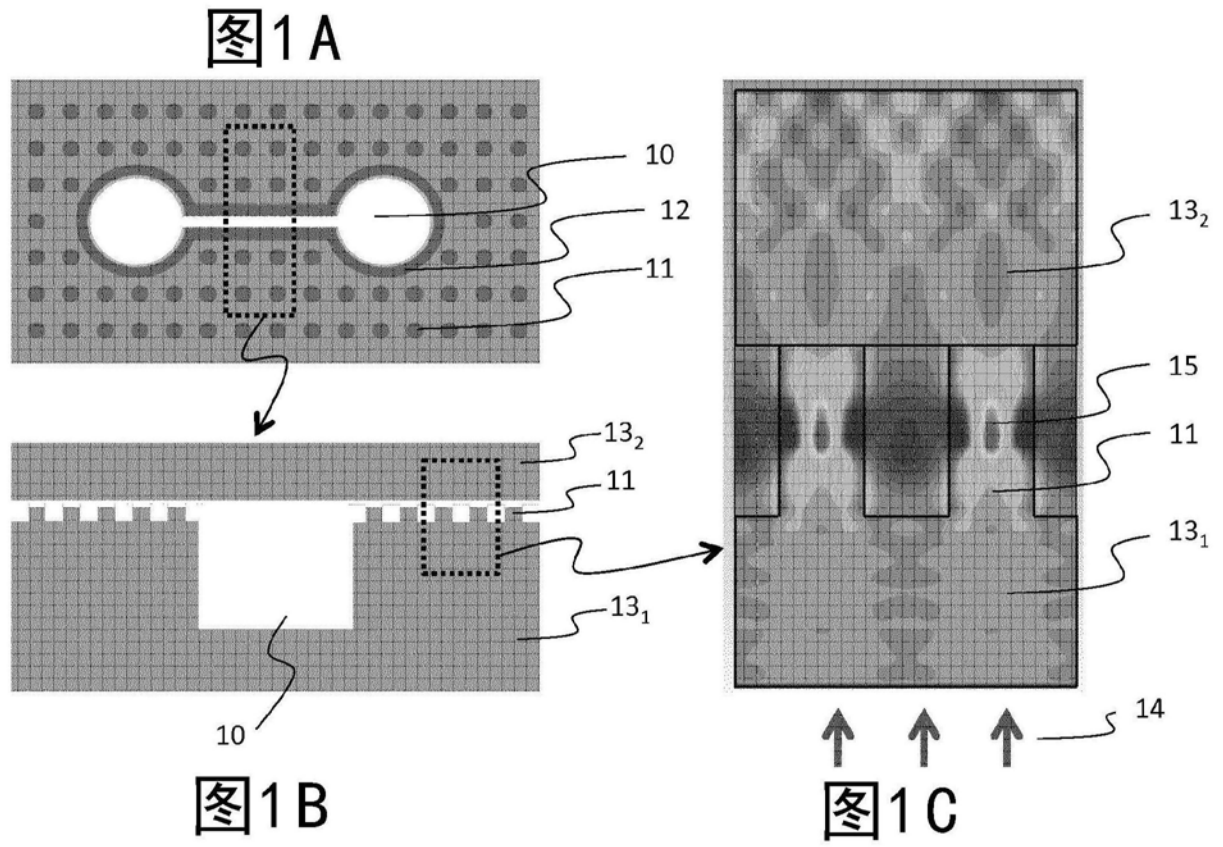


图3A

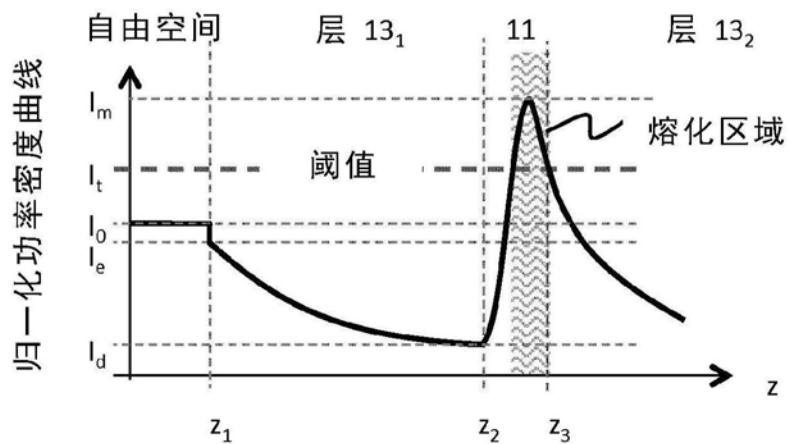


图3B

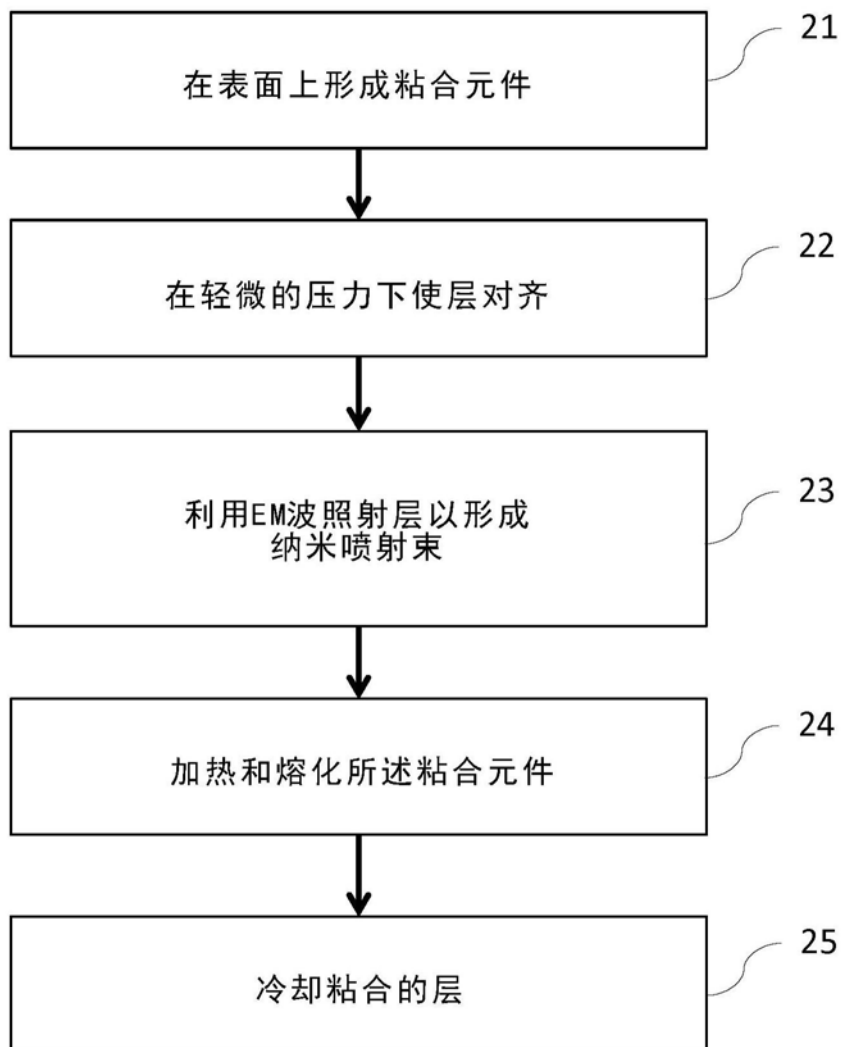


图2

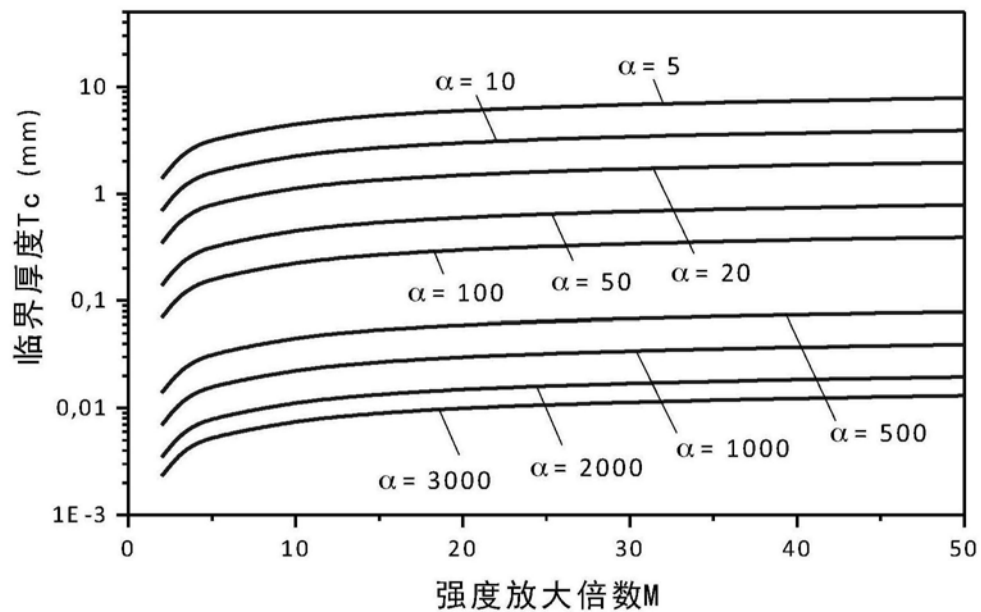


图4

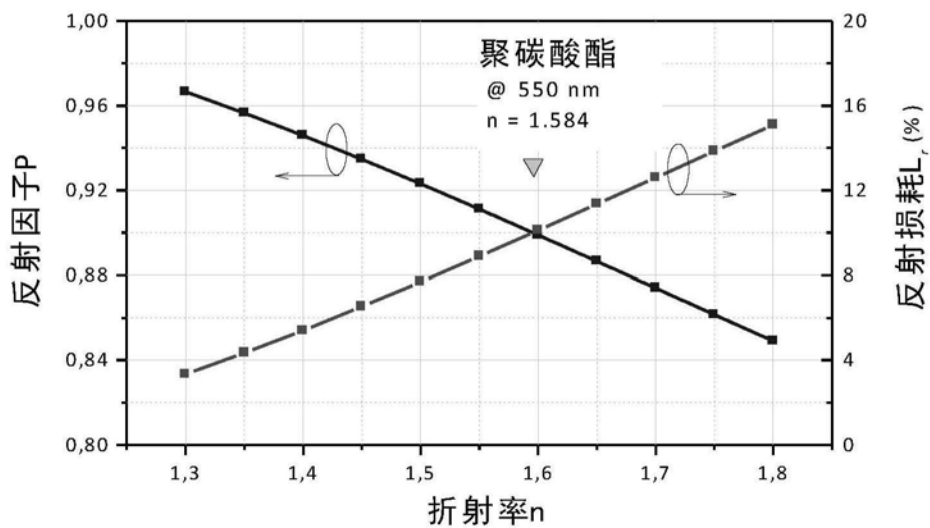


图5

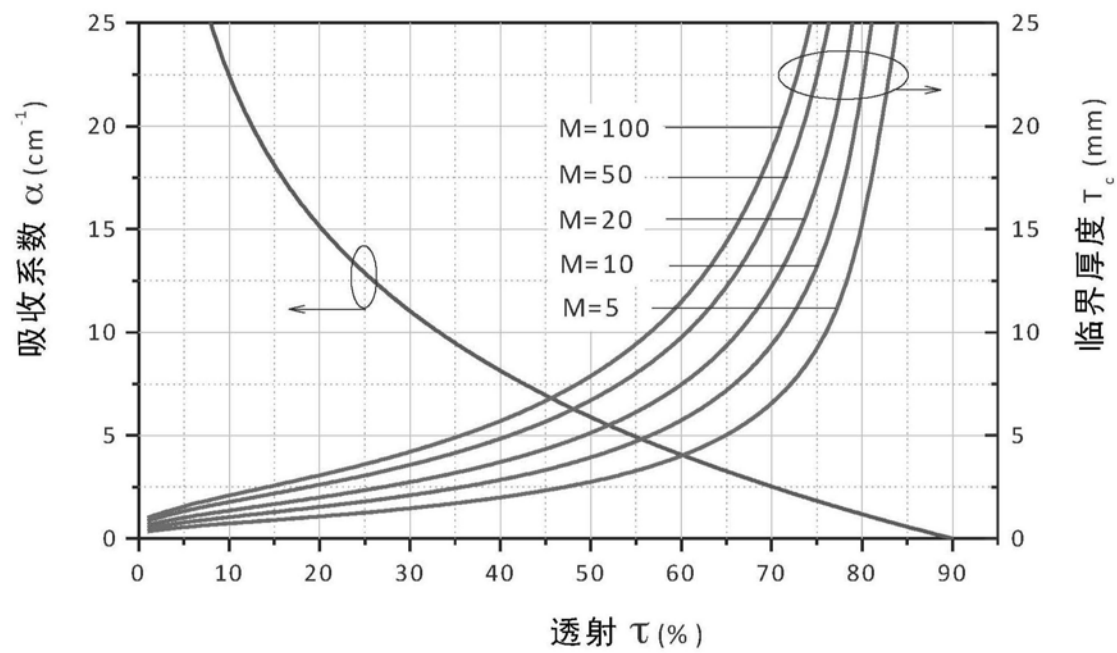


图6

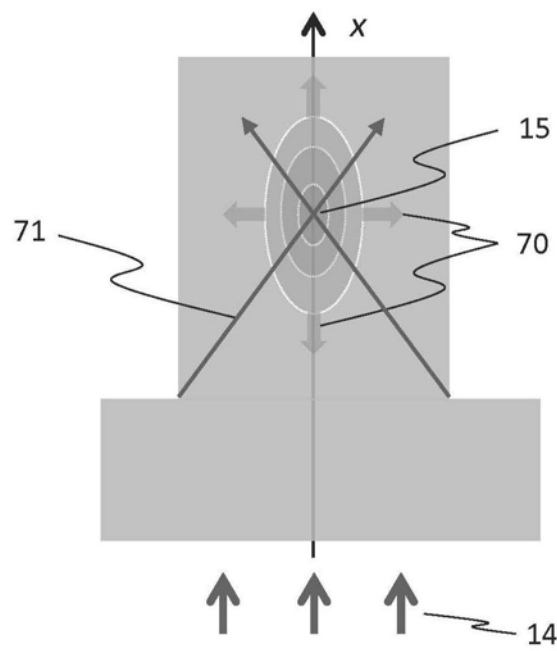


图7

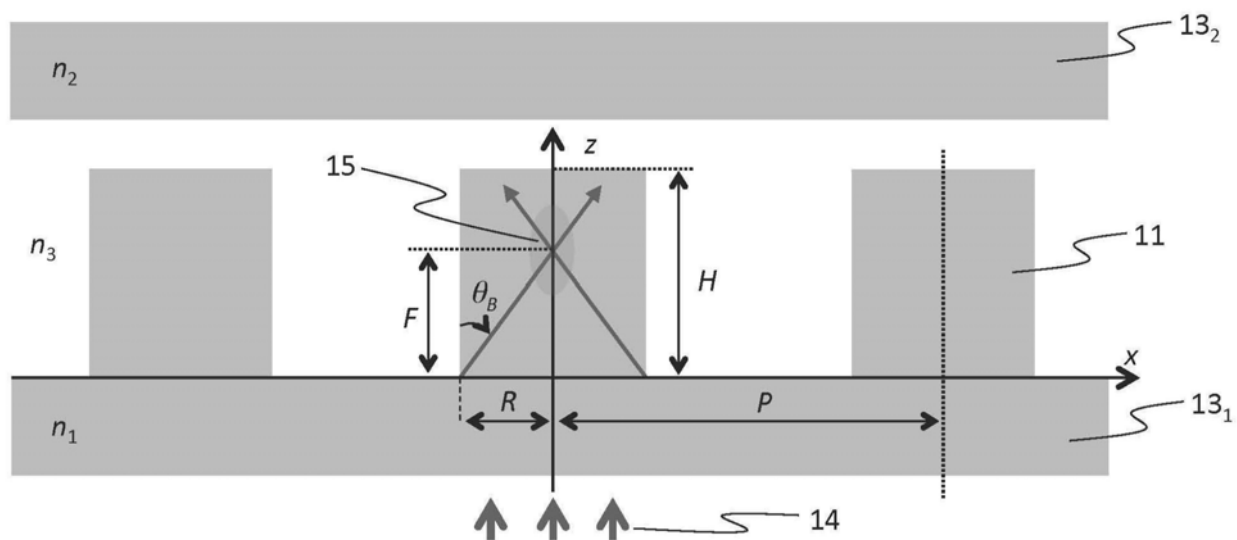


图8

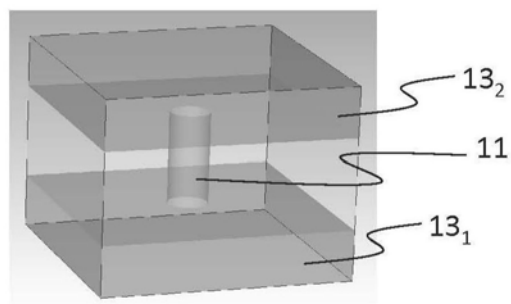


图9A

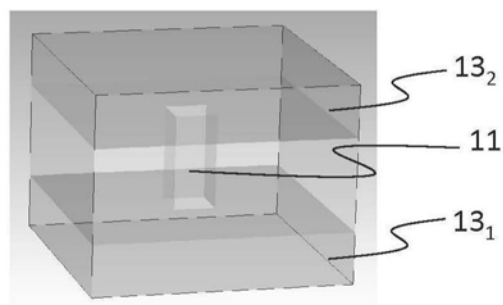


图9B

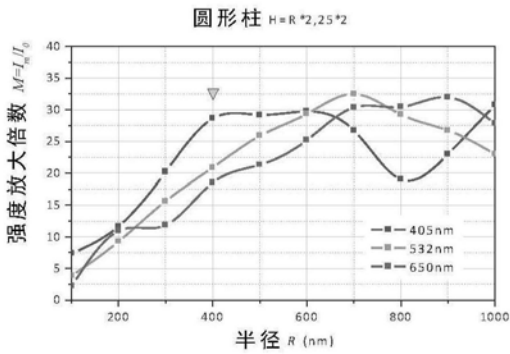


图10A

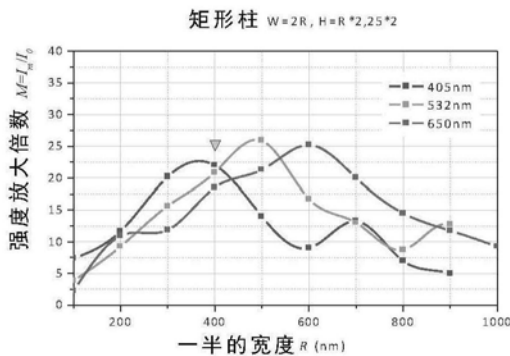


图10B

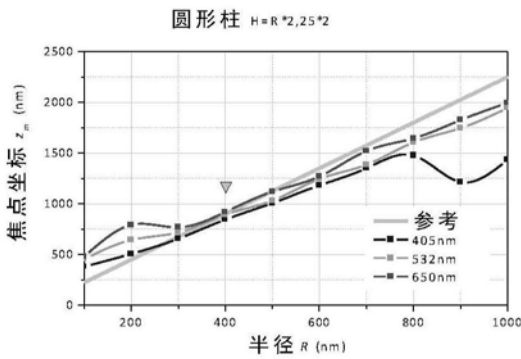


图11A

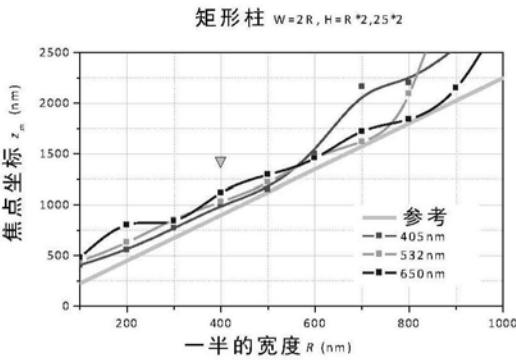


图11B

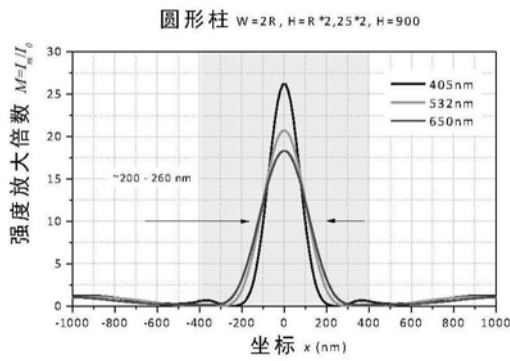


图12A

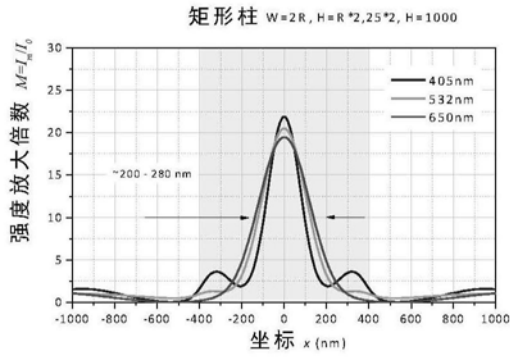


图12B

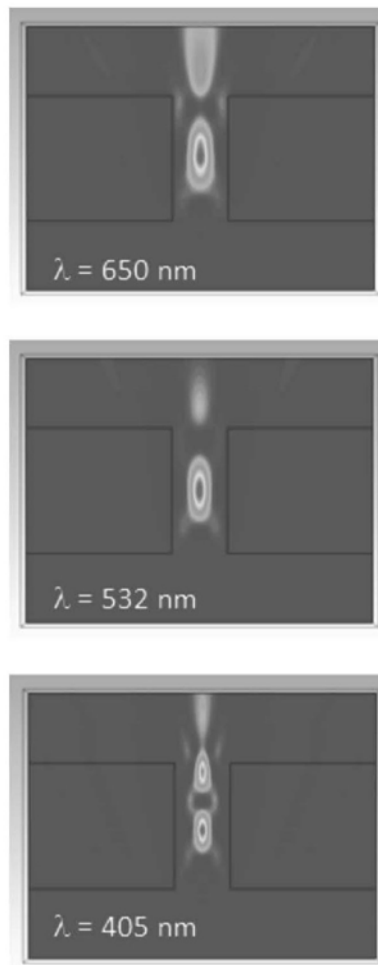


图13A



图13B

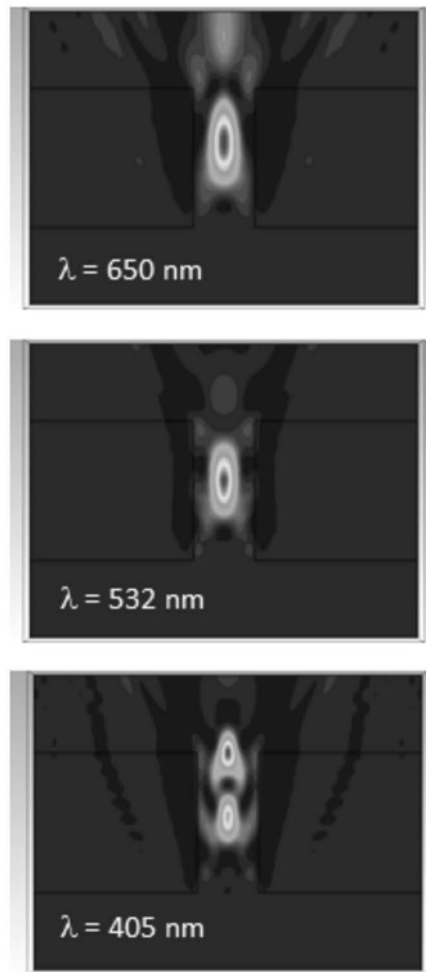


图14A



图14B

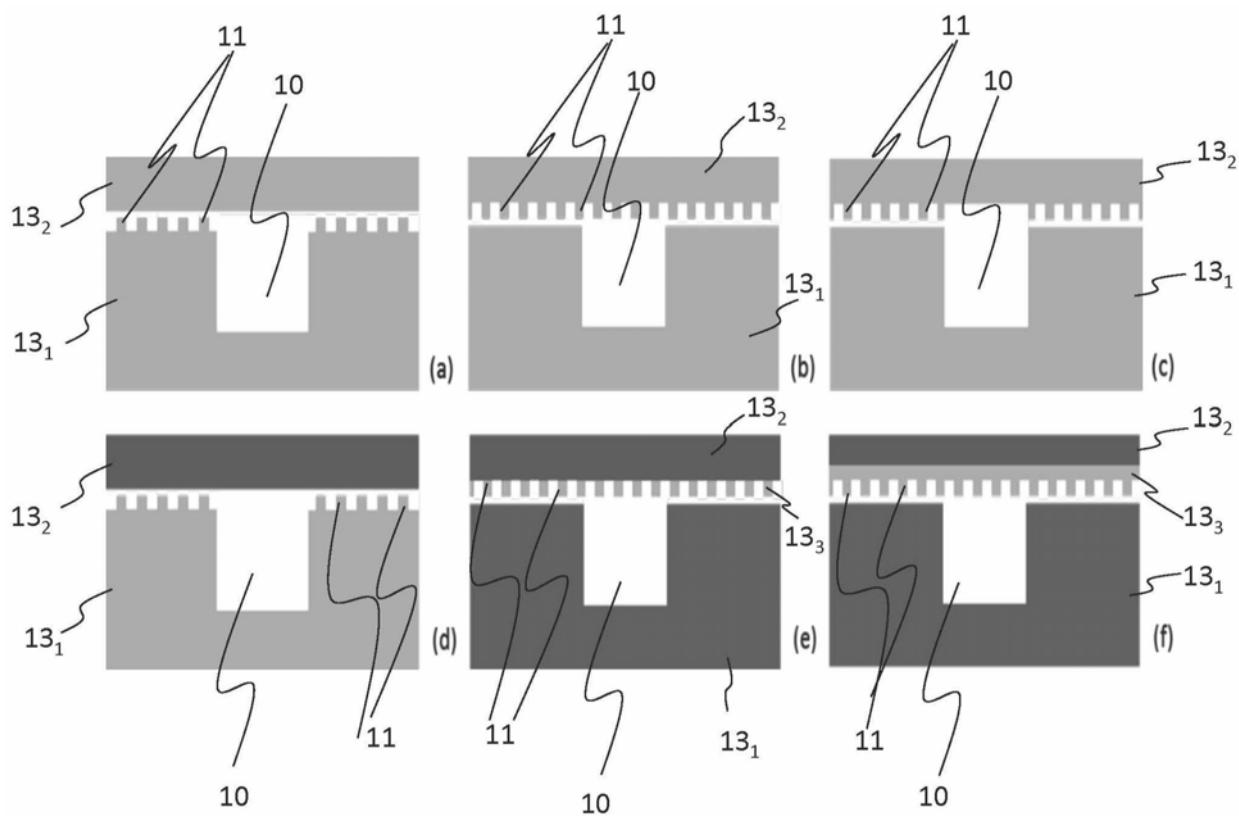


图15

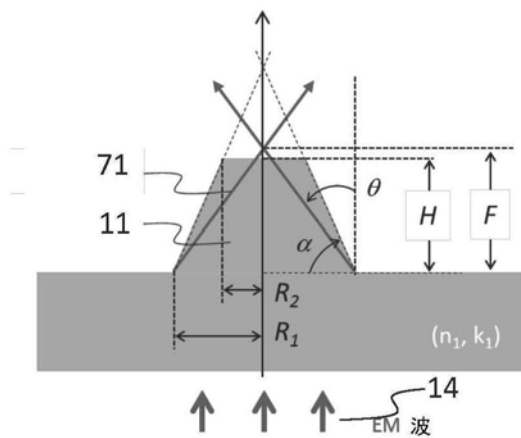


图16

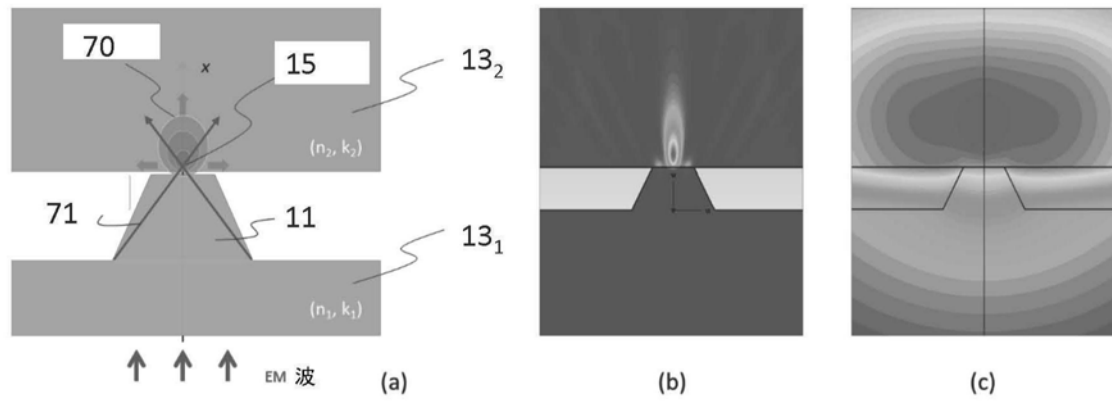


图17

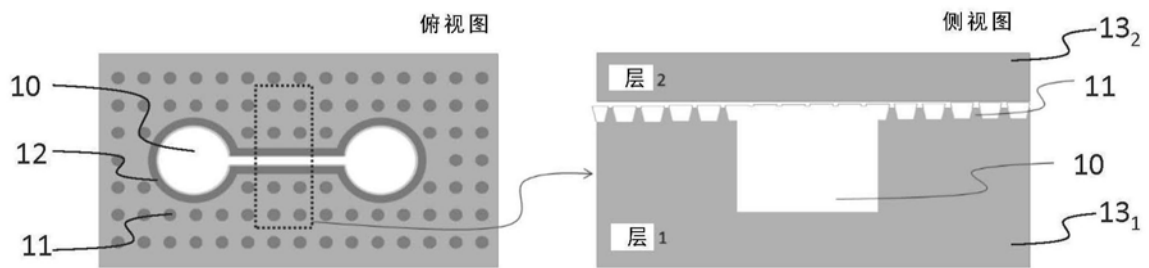


图18A

图18B

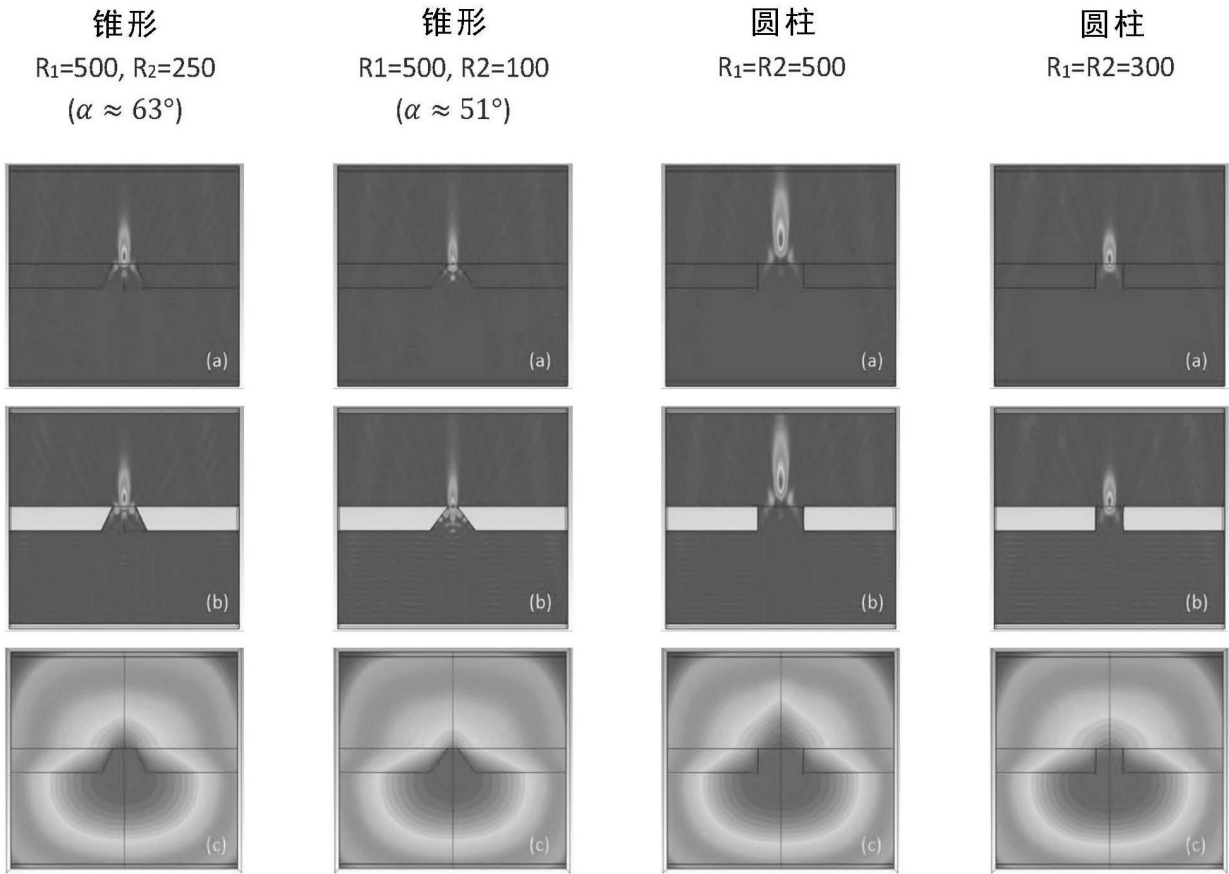


图19

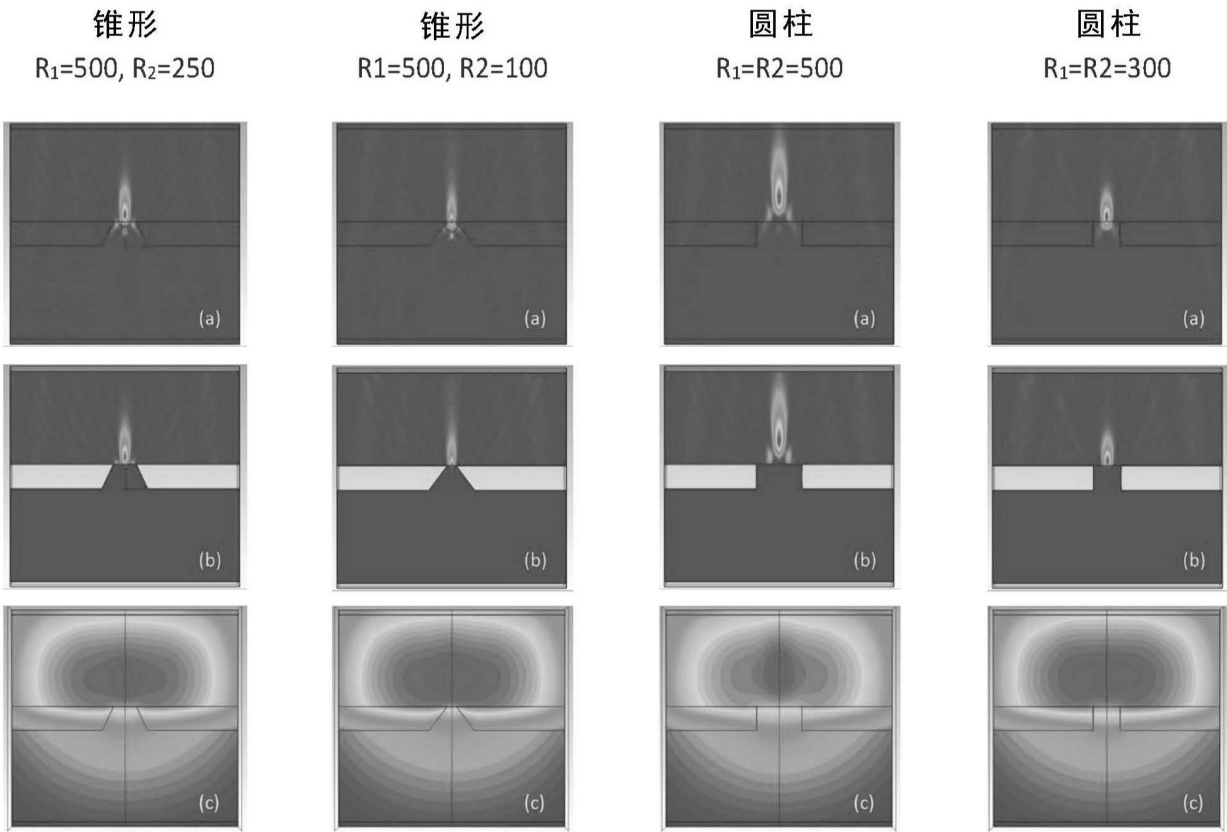


图20

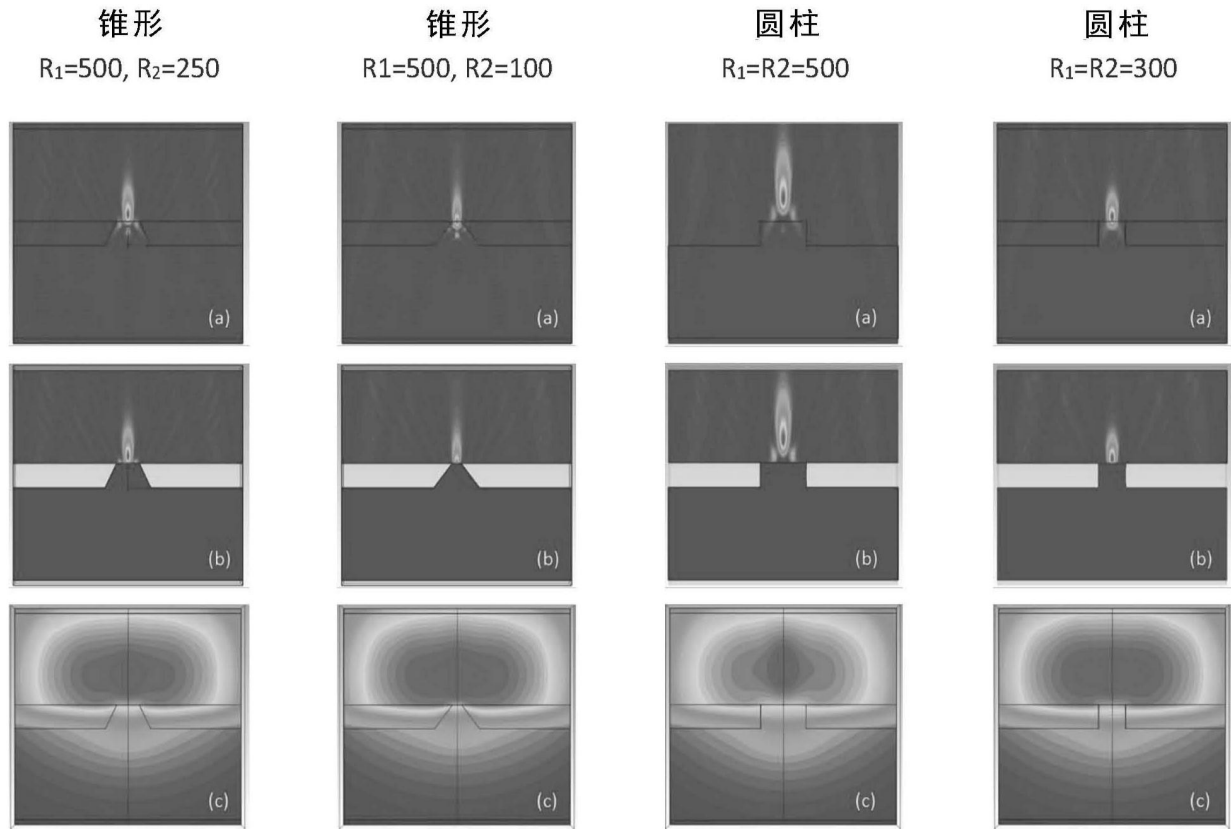


图21

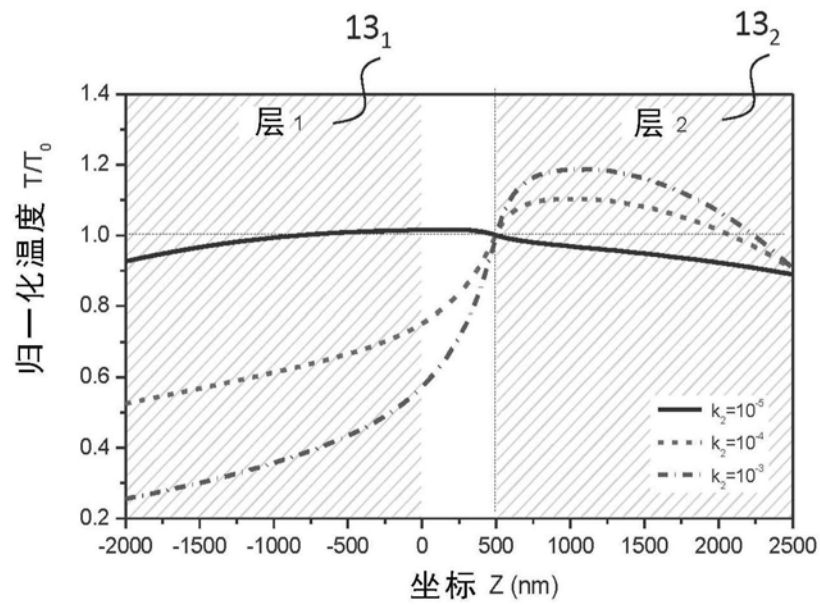


图22

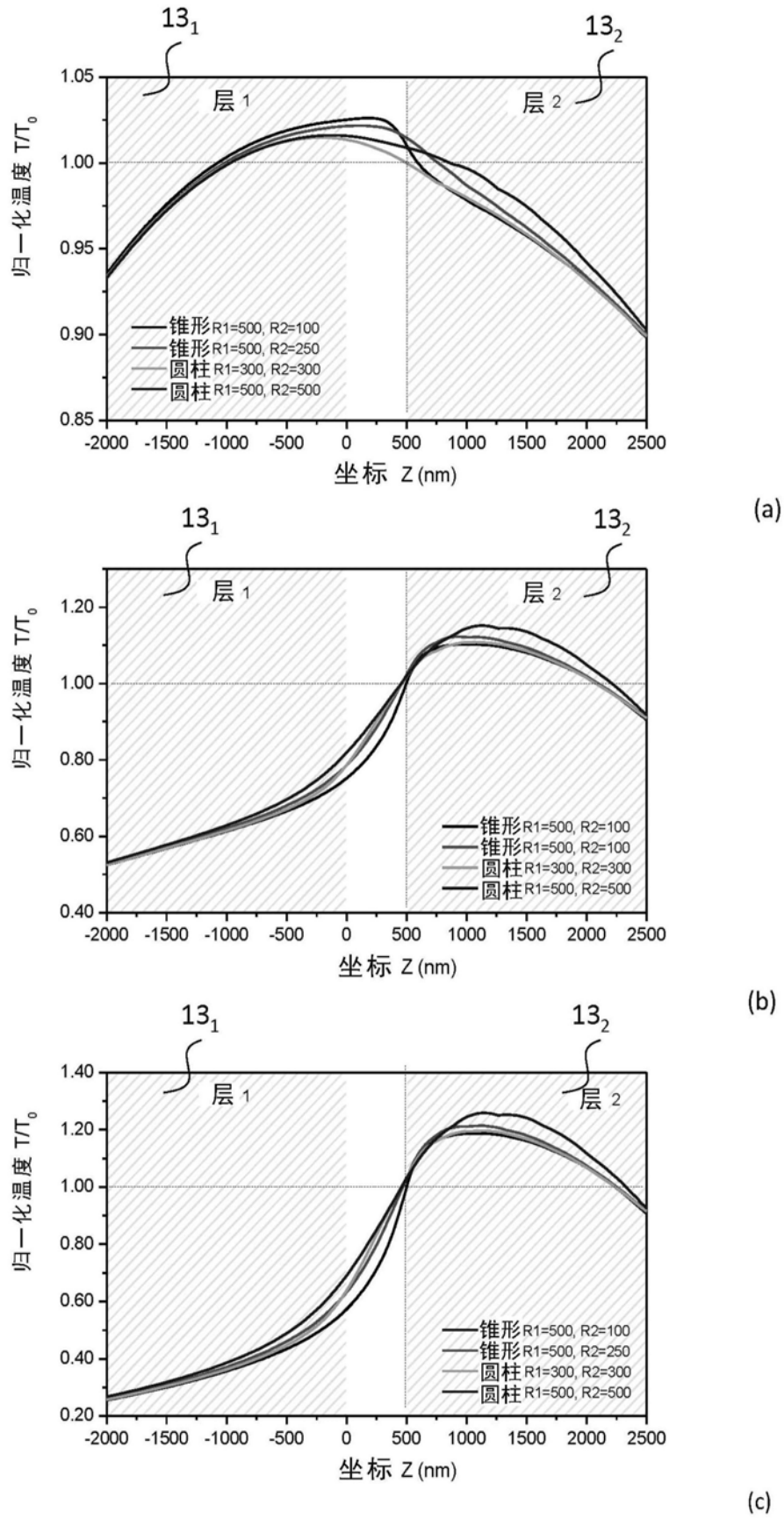


图23

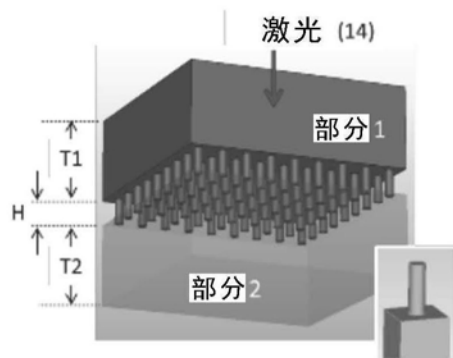


图24A

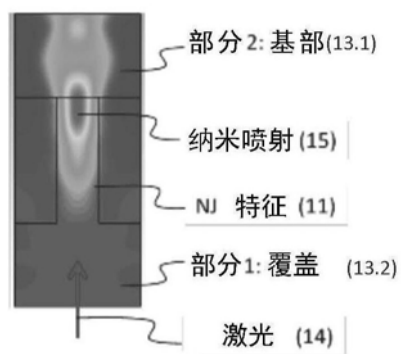


图24B

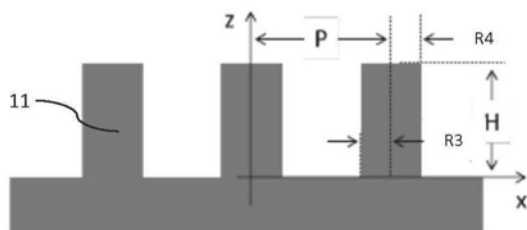


图24C

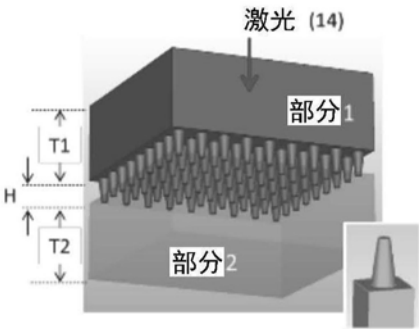


图25A

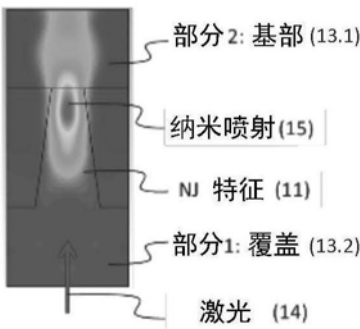


图25B

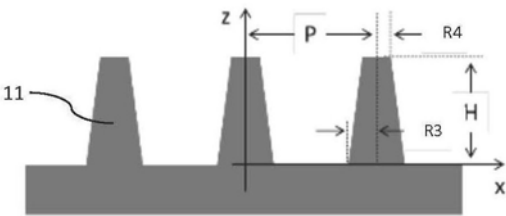


图25C

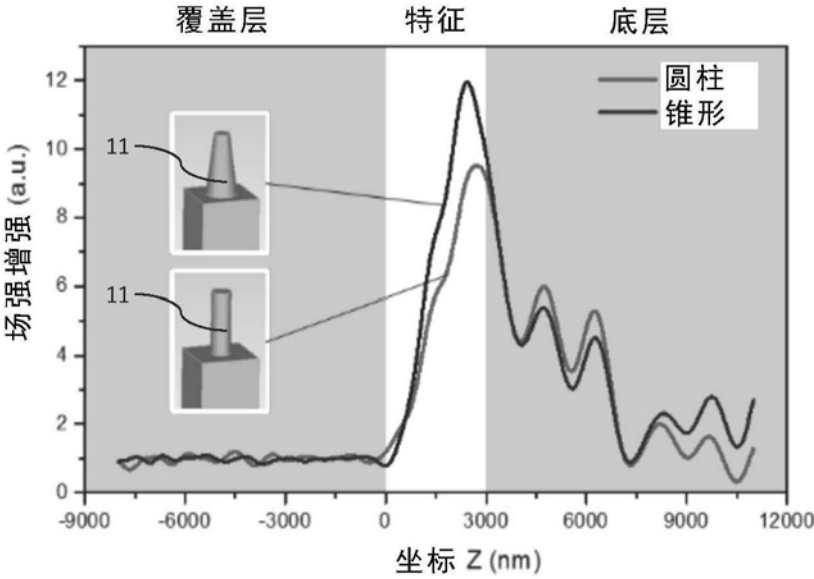


图26

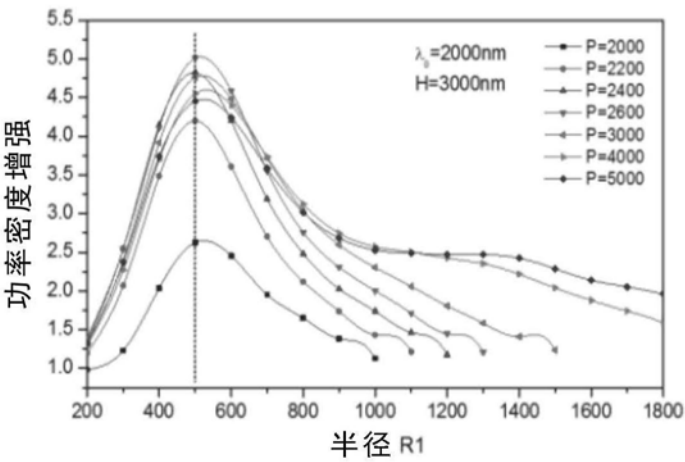


图27A

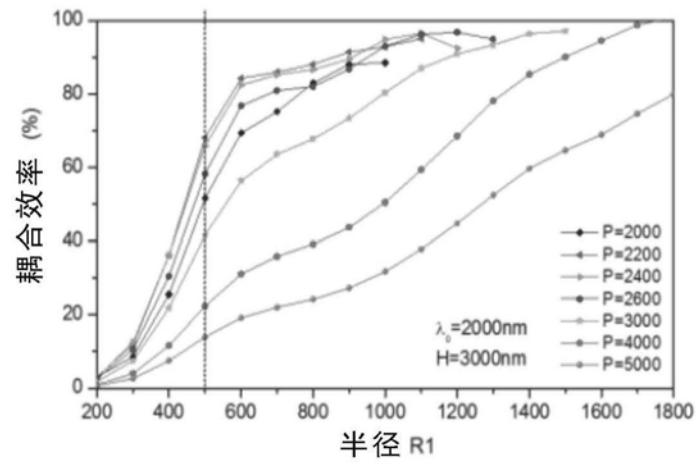


图27B

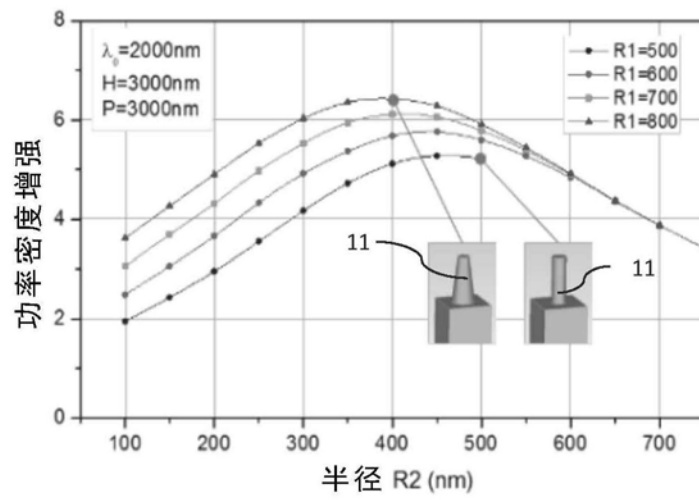


图28

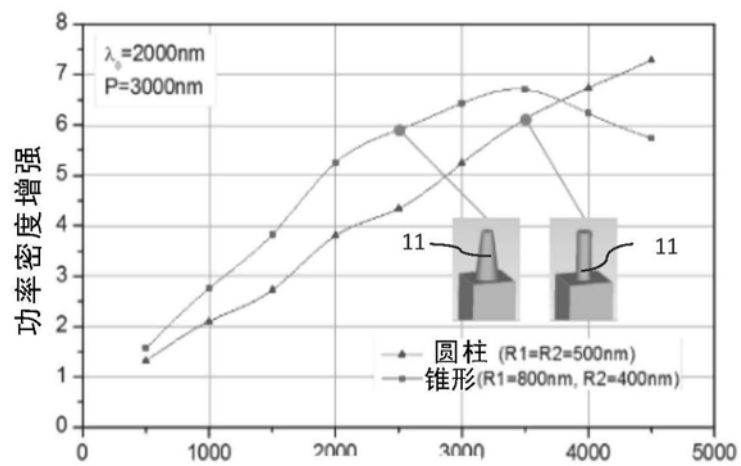


图29

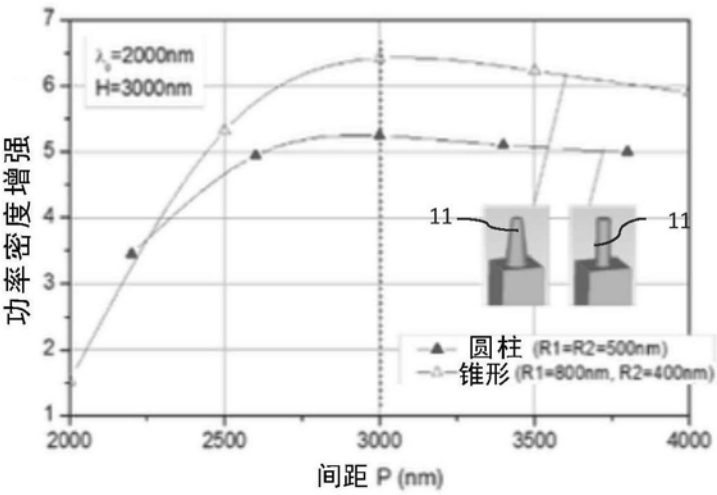


图30

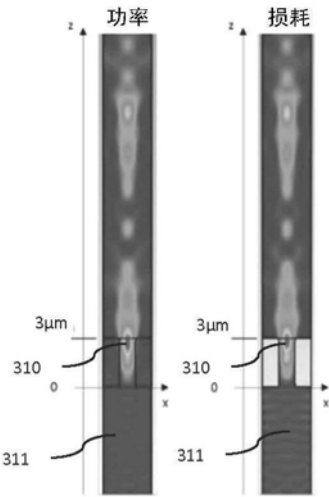


图31A

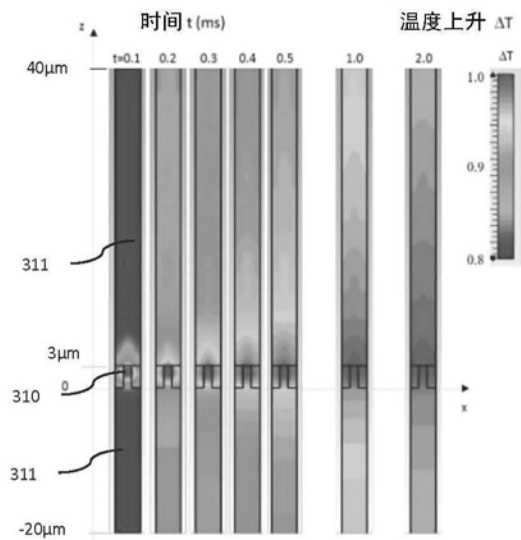


图31B

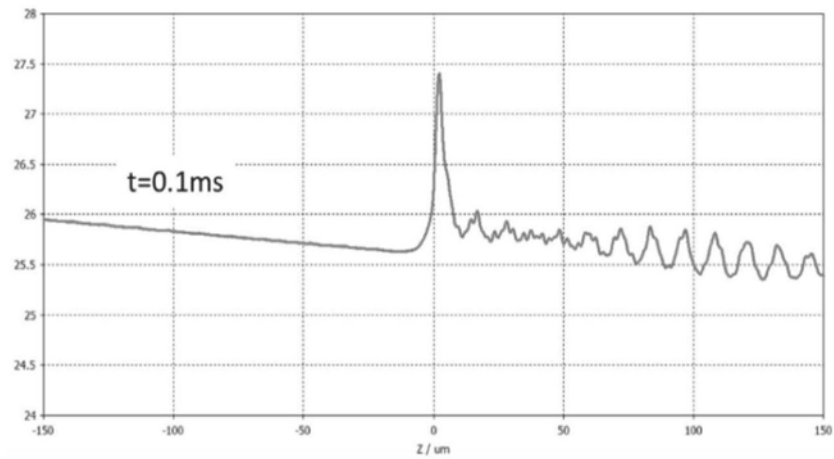


图31C

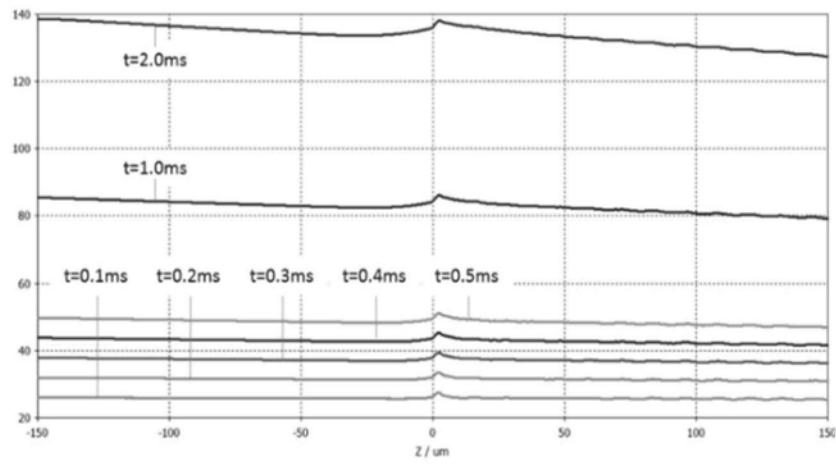


图31D

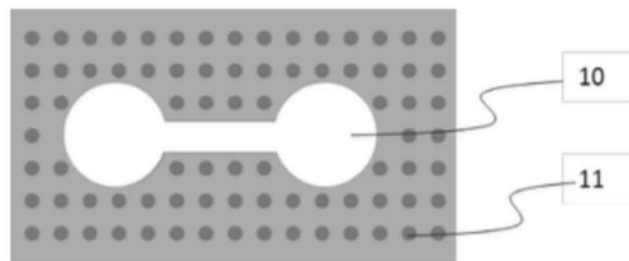


图32A

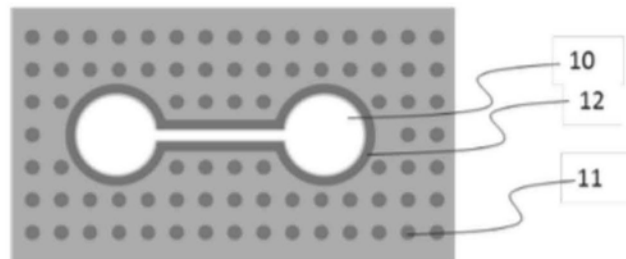


图32B

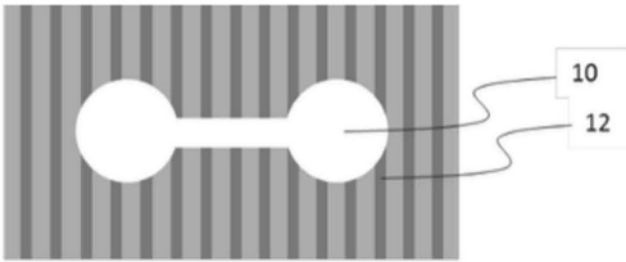


图32C

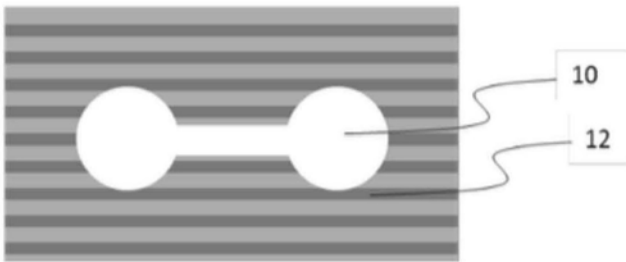


图32D

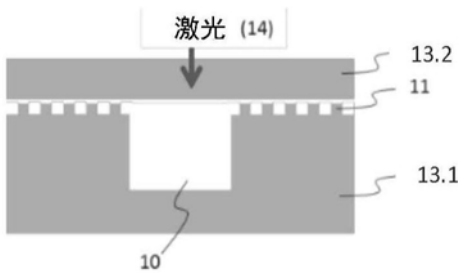


图33A

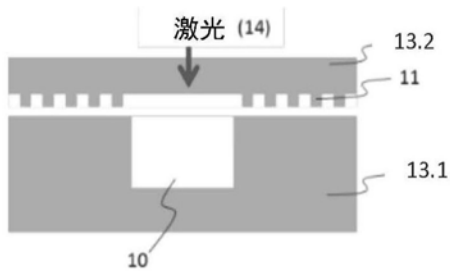


图33B

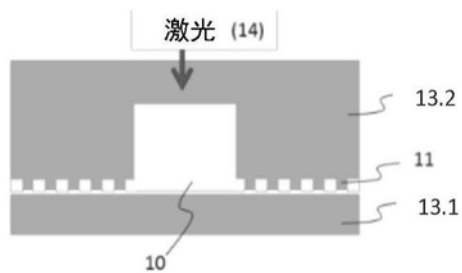


图33C

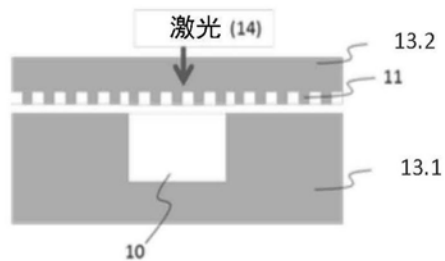


图33D

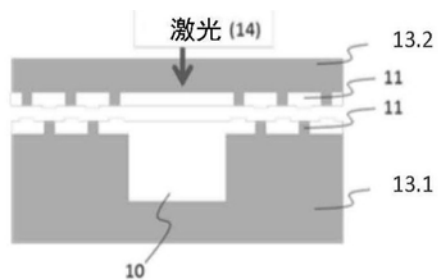


图33E

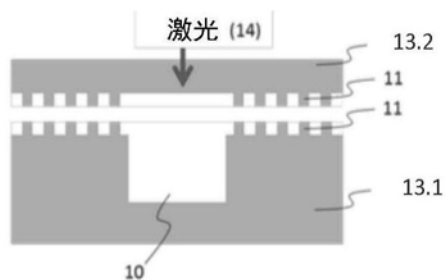


图33F