



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102832048 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201210273715. 5

CN 1813323 A, 2006. 08. 02,

(22) 申请日 2007. 08. 10

CN 101039769 A, 2007. 09. 19,

(30) 优先权数据

WO 2004103906 A2, 2004. 12. 02,

102006038502. 0 2006. 08. 16 DE

CN 1694973 A, 2005. 11. 09,

审查员 李瑞梅

(62) 分案原申请数据

200780030140. 1 2007. 08. 10

(73) 专利权人 H·C·施塔克有限公司

地址 德国高斯拉

(72) 发明人 M·斯坦佐 A·沙夫 H·哈斯

H·布鲁姆 T·朗格特普

C·施尼特

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 沙永生

(51) Int. Cl.

H01G 9/042(2006. 01)

H01G 9/052(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6226173 B1, 2001. 05. 01,

US 6226173 B1, 2001. 05. 01,

权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

具有结构化的烧结-活性表面的半成品以及
它们的制造方法

(57) 摘要

本发明包括具有结构化表面的半成品,所述
半成品包括经过氧化并且随后再还原的表面,所
述表面包含至少一种高熔点金属,本发明还包括
这些半成品的制造方法以及它们用于生产高电容
组件的应用。

1. 高电容组件,它包含具有结构化的烧结-活性表面的阳极,所述的阳极具有钛、钼、钨、铌、钽或包含一种或多种这些金属的合金的高熔点金属表面,所述的阳极具有经过氧化并且随后再还原的表面,所述阳极上烧结了另一种比表面积大于 0.3 平方米/克的高电容粉末。

2. 如权利要求 1 所述的高电容组件,其特征在于,所述阳极和/或其涂层掺杂有不同金属和/或金属离子、和/或掺杂有以下元素中的一种或多种:磷、氮、硅或硼。

3. 如权利要求 1 所述的高电容组件,其特征在于,所述结构化的烧结-活性表面的厚度为 50 纳米-50 微米。

4. 如权利要求 1 所述的高电容组件,其特征在于,所述阳极的比表面积在其氧化并随后还原之后比进行包括氧化和随后还原的处理之前的比表面积大了 10-100000 倍。

5. 如权利要求 1 所述的高电容组件,其特征在于,以 20 伏阳极氧化时,厚度为 50 纳米-10 微米的结构化表面的电容量为每平方厘米基底面积 1-50 微法。

6. 如权利要求 1 所述的高电容组件,其特征在于,所述另一种高电容粉末包含钛、钼、钨、铌、钽或包含一种或多种这些金属的合金的高熔点金属。

7. 制造如权利要求 1-6 中任一项所述的高电容组件的方法,其包括:

a) 氧化包含至少一种选自钛、钼、钨、铌、钽或包含一种或多种这些金属的合金的高熔点金属的表面,

b) 随后对经过氧化的表面还原,以提供结构化的烧结-活性表面;以及

c) 通过烧结方法把比表面积大于 0.3 平方米/克的高电容粉末粘结在所述的结构化的烧结-活性表面。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述阳极的表面在处理之前至少部分掩蔽,以使只有未掩蔽区域依据权利要求 7 进行处理。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的方法,其特征在于,所述氧化是热氧化、阳极氧化或化学氧化。

10. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述还原通过锂、镁、钙、钡、锶、铝、它们的氢化物、或氢的方式进行。

11. 如权利要求 10 所述的方法,其特征在于,所述还原通过锂、镁、钙、钡、锶、或铝蒸气的方式进行,所述还原进行时的温度为 650-3000℃,取决于所使用的金属。

12. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于,使用经过热处理的阳极。

13. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述高电容粉末包含至少一种高熔点金属,所述的烧结方法在低于 1500℃的温度进行,所述高熔点金属选自钛、钼、钨、铌、钽或包含一种或多种这些金属的合金。

14. 具有结构化的烧结-活性表面的阳极在通过与比表面积大于 0.3 平方米/克的高电容粉末烧结用于制造高电容组件方面的应用,所述的阳极具有钛、钼、钨、铌、钽或包含一种或多种这些金属的合金的高熔点金属表面,所述的阳极具有经过氧化并且随后再还原的表面。

具有结构化的烧结－活性表面的半成品以及它们的制造方法

[0001] 本申请是国际申请号为 PCT/EP2007/058293, 国际申请日为 2007 年 8 月 10 日的 PCT 国际专利申请进入中国阶段后的国家申请号为 200780030140.1, 发明名称为“具有结构化的烧结－活性表面的半成品以及它们的制造方法”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及半成品, 例如具有结构化的烧结－活性表面的高熔点金属的线或片, 涉及至少部分地具有这种表面的半成品, 还涉及它们的制造和应用。

背景技术

[0003] 电容器是电气工程中的重要组件。特别是对于日益增加的便携设备的数量和快速发展的计算机技术, 这些组件必须满足更高的要求。对于移动应用, 这些组件的整体尺寸变得越来越小, 而电参数(例如具体是电容量和介电强度)保持不变。处理器(CPU)不断缩短的周期时间也要求这些组件有相应的进步, 具有更低的电阻(等值串联电阻(ESR))或电感(ESL)。这对使用的材料和技术提出了很大的挑战。

[0004] 要增加电气组件的电容量, 通常要使用高电容粉末。这种情况下这些粉末的比电荷必须变得越来越大, 才能使小组件的电容量的体积得率增加。2000 年的上限为 70000 微库仑/克, 目前粉末的电容量约为 100000-200000 微库仑/克。通过增加比表面积, 就能显著提高粉末的电荷。

[0005] 要制造用于电容器的阳极, 通常将粉末压制成半成品(例如线)并在一般超过 1200℃ 的高温下在高真空中烧结。同时伴随有粉末比表面积的损失。

[0006] 随着粉末电荷的增加, 即比表面积的增加, 这种损失会变得越来越严重, 因为粉末会变得更易烧结－活性。为了在电容器中获得最高的可能电荷, 就要试图使烧结温度保持尽可能低, 以使这种损失最小化。另一方面, 粉末与阳极导体的粘结对电容器的品质具有决定性的重要意义。对于制造方法中进一步的加工性能、剩余电流行为、以及对于电流和电压峰值的稳定性, 良好的粘结很重要。尽可能大的粘结面积产生特别低的电阻, 并且由此产生低 ESR 值。

[0007] 因此, 使用特高电容的粉末制造高电容半成品时, 与阳极导体形成良好粘结是一个障碍, 因为这些粉末可能只是在较低温度下烧结。较高的温度会使表面积缩至太小, 所以无法获得要求的电荷。另外, 用于制造阳极导体的半成品(例如线或片)已经在生产过程中在高温下进行了处理(例如在铸块的熔体冶金生产过程中随后将铸块拉制成线或碾轧成片), 因此具有非常平滑的表面。因此在较低温度下, 这些半成品并不具有很强的烧结－活性, 只表现出较低的与粉末精细表面粘结的倾向。通过烧结粘结的高电容量粉末从半成品上脱离的作用力较低。

[0008] US6226173B1、US649021B2 和 W001/7928A1 描述了导电、海绵样结构的阳极的制造, 这种阳极通过氧化、随后还原、并且在基材上以树枝状形式定向应用导电物质而制造。

这种制造过程产生高电容组件。然后可以在这种海绵样表面上产生介电膜。但是,沉积过程比较繁冗。

[0009] 通过背景技术可知,高电容组件的生产需要能够用高电容材料烧结的半成品,这些组件由此具有充分的机械稳定性、以及对于电流和电压峰值的稳定性。

发明内容

[0010] 通过具有结构化表面的半成品实现了发明目的,所述半成品包括经过氧化、然后再次还原的表面,所述表面包含至少一种高熔点金属。由于这些半成品具有粗糙化的表面结构,它们特别适合用高电容材料通过烧结方式进行涂布。

[0011] “半成品”应理解为优选表示阳极或阳极导体,例如为线、片、条或其他模制部件形式。这些阳极导体可以用高熔点金属涂布,所述高熔点金属优选自下组:钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、和/或钨,或者直接由这些材料构成。优选的耐火材料是钛、钨和钼,特别是铌和钽。而且,还可以使用包含这些高熔点金属的合金,具体是与铝、硅、锌、镉、镓、锗、铟、锡、锑、碲、铊、铅、铋、铈、或稀土元素或所述这些高熔点金属的合金,例如 Ta-Ti、Nb-Ti、Nb-V、或 Ta-Nb 合金。

[0012] 阳极导体和/或涂料中可以另外掺杂有不同金属和/或金属离子或磷、氮或硼。掺杂这些元素在原理上是已知的,通常情况下,氮的掺杂量为 10-10000ppm,磷的掺杂量为 10-1000ppm,硼的掺杂量为 10-1000ppm。对于经过涂布的阳极导体,所述高熔点金属可以施加在另一种导电金属上,例如银、铜或铝。具有高熔点金属的阳极导体的涂层厚度优选为 10 纳米-1 毫米,更优选为 100 微米,具体为 10 纳米-50 微米,特别优选为 100 纳米-10 微米。

[0013] 依据本发明的半成品还包括结构化的表面,所述表面是通过氧化、并对经过氧化的表面进行还原而产生的层。所述表面的特征是具有粗糙化的结构,优选为开孔的结构。

[0014] 在一个优选的实施方式中,依据本发明的半成品的区别特征是,进行依据本发明的处理之后的半成品的比表面积与进行依据本发明的处理之前的比表面积相比大了 10-100000、或 10-10000、或 10-1000、或 10-100、或 100-10000、或 100-1000 倍。依据本发明的处理包括对半成品氧化、以及随后进行的还原。

[0015] 优选半成品的表面在使用 20 伏形成时,其电容量超过每平方厘米基底面积 100 纳法,优选为 1-50 微法,特别优选为 2-10 微法。“基底面积”理解为氧化/还原处理之前半成品的面积。优选电容量值与厚度为 50 纳米-100 微米(1-50 微法(用 20 伏形成))或 100 纳米-1 微米(2-10 微法(用 20 伏形成))的经过处理的层相关。电容量的测量值与通过氧化/还原处理制成的半成品的比表面积增加量成正比。

[0016] 未依据本发明进行处理的半成品的电容量小于 200 纳法/平方厘米,具体是 10 纳法/平方厘米。经过处理的半成品的电容量大于 1 微法/平方厘米。因此,优选的电容量值指示了结构化表面,所述表面一方面本身具有高电容量,另一方面特别适合通过烧结方式稳定地粘结高电容材料。

[0017] 依据本发明,对具有高比表面积的材料使用术语“高电容量”。例如,比表面积大于 0.3 平方米/克的材料可以称为高电容量。电容器等式显示电容量 C 与比表面积 A 成正比,与介电厚度 d 成反比。比例因子 ϵ 定义为介电常数, $C = \epsilon \times A/d$ 。

[0018] 对微观表面积与宏观表面积的比值或结构化表面积与非结构化表面积的比值至少为 10 的半成品使用术语“高电容半成品”。未经处理的宏观表面积(例如 1 平方厘米)在进行依据本发明的处理之后,微观表面积至少为 10 平方厘米。

[0019] 通过上述电容器等式可以计算依据本发明对半成品的表面进行阳极化之后的微观表面积,并且确定其电容量。因此,由此测得的电容量是微观表面面积的变量,可以用作为对微观表面面积的量度。

[0020] 因为阳极化影响了实际微观表面,部分表面可能与其余部分的半成品绝缘,所以这些部分表面不会对测得的电容量作出贡献。结果是,半成品的实际微观表面远大于用这种方法测得的微观表面。

[0021] 通过扫描电子显微照片可以显示,结构化表面具有不同形式的开口,这些开口中主要是平均壁间距离为 10 纳米-10 微米的开口。

[0022] 根据半成品的预期应用,并不绝对要求半成品的整个表面通过随后的烧结而活化。在制造高电容组件时,通常有 0.2 平方毫米-1 平方厘米的表面积涂布有高电容材料,因此,对半成品进行的相应部分表面处理可能是充分的。为了实现本发明的目的,包含经过氧化并随后再次还原的表面、包含高熔点金属的半成品是完全表面处理和部分地经过表面处理的半成品。

[0023] 本发明进一步的主题是制造表面结构化的半成品的的方法,所述半成品的表面包含至少一种耐火材料,所述表面经过氧化、并且随后对获得的氧化层进行再次还原。

[0024] 具体通过对表面进行氧化/还原处理,使得在热处理条件下商业化制造的半成品(例如通过熔体冶金方法拉制成的线或轧制的片)能够转变成烧结-活性的半成品。

[0025] 要制造表面结构化的半成品,对所述半成品的至少部分表面进行氧化。所述氧化可以是例如热氧化、化学氧化或阳极氧化,半成品上制造的氧化层的优选厚度为 10 纳米-1 毫米,更优选为 100 微米,具体为 50 纳米-10 微米,特别优选为 100 纳米-1 微米。优选在 1-50000 伏、特别优选在 5-1000 伏的条件下在电解质中进行阳极氧化,优选电解质是酸溶液,例如稀磷酸或高氯酸(0.01-10%)。对于半成品的钽表面的情况,氧化层生长率预期约为 2 纳米/伏,对于铌表面,约为 4 纳米/伏。

[0026] 如果适当的话,可以用合适的溶剂(例如水或乙醇)对半成品氧化所得的表面进行清洁,然后干燥。

[0027] 在进一步的步骤中,然后用还原剂对半成品的经过氧化的表面进行再还原。例如可以使用锂、镁、钙、钡、锶、铝、它们的氢化物或合金、或氢作为还原剂。这种情况下优选还原剂是液体或气态。优选使用金属还原剂的蒸气,根据所使用的金属,可以在 200-3000℃ 的温度下进行还原,优选为 650-1500℃。已经发现特别优选使用 650-1500℃ 温度的镁蒸气,半成品经过氧化的表面发生再次还原,形成氧化镁。这种方式留下的烧结-活性金属表面的特征是,与初始材料相比,比表面积增加。

[0028] 如果适当的话,通过溶剂(例如稀酸)去除还原期间产生的还原剂的氧化物,然后干燥。

[0029] 如果对形成的二维半成品(例如膜或片)进行上述过程,则也可以对部分表面进行目标处理。在这里,半成品的表面在处理之前至少部分地掩蔽,所以只有未掩蔽的区域发生氧化、还原、并且以上述方式发生结构化。为此,例如用光刻胶涂布钽或铌片的表面。所述光

刻胶通过掩模曝光,所述掩模具有的孔隙对应于将要发生结构化的区域。曝光之后,对光刻胶进行显影,去除光刻胶的已曝光部分。根据光刻胶的种类,在原则上也可以使用逆过程。采用这种方式,使部分半成品仍然涂布有光刻胶。在氧化期间,只有未经涂布的部分发生氧化,并且在随后的还原期间发生结构化。只有这部分具有表面积增加(例如可以通过 BET 方法确定)或其他特征性质的所需表面结构。

[0030] 半成品上保留的光刻胶可以在氧化之后除去,因为还原期间不需要光刻胶。所述方法的这个实施方式是有利的。但是,只能在还原之后进行去除。

[0031] 为了实现本发明的目的,“氧化”优选理解为将要发生氧化的表面的氧化程度超过 50 重量%,优选超过 80 重量%,特别优选为 90-100 重量%。为了实现本发明的目的,“还原”优选理解为已经发生氧化的表面层的还原程度超过 50 重量%,优选超过 80 重量%,特别优选为 90-100 重量%。

[0032] 所述方法的效果是,在半成品先前的致密表面上形成具有明显更高比表面积的紧密贴合层。在这种情况下,半成品的烧结-活性表面的结构受到还原温度和氧化层厚度的影响,因此会发生表面结构适应将要烧结的各高电容材料的情况。

[0033] 所以,本发明进一步的主题是,表面结构化的半成品在采用烧结方式将高电容材料粘结至所述半成品上从而制造高电容组件方面的应用。

[0034] 高电容材料例如是高电容量金属粉末,但是还包括具有高电容表面的半成品。

[0035] 例如,可以使用包含高熔点金属的高电容金属粉末进行烧结,所述高熔点金属优选是钛、钼、钨、钎、钨、铌、或钽,或者是这些金属的合金,或者是这些粉末的混合物。这些高电容金属粉末可以通过例如以下方式获得,使用还原剂在上述温度下对相应的金属氧化物粉末进行还原而获得,所述还原剂优选是蒸发的锂、镁、钙、钡、锶、或铝,或者是它们的金属氢化物,或者是氢。为了实现更好的还原,还可以在粉末形式的金属氧化物中添加粉末形式的还原剂。W000/67936 中描述了制造合适的高电容粉末的特别优选的方法。

[0036] 通过上述依据本发明的方法,可以制造将要烧结的高电容半成品。

[0037] 为了使高电容材料与半成品的粘结具有足够的稳定性,在半成品上施加或压制的高电容材料可以例如在保护性气体或在真空条件下在升高的温度下固结(烧结)。为了使高电容材料与传统半成品获得充分的固结,通常在超过 1500℃ 的温度下进行烧结,这取决于所使用的高电容材料。本领域技术人员通过少量定向性试验可以迅速建立最优化的烧结条件。如果使用钽粉末作为高电容材料,则通常在 900-5000℃ 进行烧结,优选在 1000-1300℃,特别优选在 1000-1200℃。如果使用铌粉末作为高电容材料,则通常在 800-1400℃ 进行烧结,优选在 100-1300℃,特别优选在 900-1200℃。

[0038] 采用前述的对半成品进行表面处理的方法来增加烧结活性,与未经处理的半成品相比,能使烧结过程在较低温度下进行。所以可以将依据本发明的半成品称为“更高烧结活性”。将术语“更高烧结活性”用于那些与在较高温度下烧结-活性较低的材料相比,在相同温度下烧结程度更高或者在较低温度下烧结程度同样高的材料。

[0039] 因此,依据本发明进行处理产生以下效果,经过处理的半成品的烧结温度低于未经处理的半成品的烧结温度。处理造成的烧结温度的降低程度可以等于或大于 50℃。经过处理的半成品的烧结温度比未经处理的半成品的烧结温度可以甚至低 100℃ 或甚至 150℃。在极端情况下,烧结温度也可能降低约 200-500℃。

[0040] 依据本发明的处理(即对半成品氧化随后还原)使得半成品具有烧结-活性的表面。除了影响烧结温度之外,这种表面的特征还包括可以通过相应的测量方法清楚验证的泡沫样结构。所述泡沫样结构主要通过所谓“初级颗粒”形成,“初级颗粒”也称为“初级晶粒”。

[0041] 与依据本发明的处理相比,其他表面处理方法(例如蚀刻)不会导致泡沫样表面结构,而是形成沟槽(channel)样表面结构,这些沟槽也可能形成带角度的通路。

[0042] 通过这种方式获得稳定的高电容组件,而不需要延长烧结时间。结果,通过烧结使高电容材料的表面积减小的作用最小化,而不需要接受机械稳定性、或对于电流和电压峰值的稳定性方面的不利后果。

[0043] 如果与阳极接触的半成品为线形式,则所述线的脱离阻力(pull-off resistance)(用 Chatillon DFGS50 拉伸-压缩测量仪器测量)增加 1.1-5 倍。

[0044] 优选使用的半成品的结构化表面由与用于烧结的高电容的相同材料构成。特别是,对于包含至少一种高熔点金属的高电容粉末,例如钛、钼、钨、铌或钽的粉末,或者对于包含至少一种这些金属的合金的粉末,当其平均初级颗粒直径为 50 纳米-10 微米、特别优选为 100 纳米-1 微米时,当其二次凝聚体的粒径分布为 1-300 微米时,适合于在低于 1500°C、优选低于 1300°C、特别优选在 1200°C 的温度下烧结,所述半成品具有烧结-活性表面。使用高电容半成品通过烧结与上述表面结构化的半成品熔合具有特别的益处。优选将要进行熔合的半成品由相同材料通过相同工艺条件制造,它们由此具有均匀的表面结构。

[0045] 在高电容材料上烧结之后,也可以用介电层例如氧化层涂布获得的组件,从而为组件设定电气性质。

[0046] 获得的高电容组件可以安装在例如电容器或存储单元中。

[0047] 方法:

[0048] 除非在实施例中另有描述,以下实施例中所述的阳极的还原、形成和测量以以下参数为基础进行。

[0049] 测量比表面积:

[0050] 通过 BET 测量方式进行比表面积的测量,即通过依据 Braunauer、Emmett 和 Teller 的气体吸附,采用来自 Micromeritics 的 Tristar 型仪器。

[0051] 阳极氧化:

[0052] 形成电压 20 伏

[0053] 形成电流 1 毫安/克

[0054] 最终形成时间 2 小时

[0055] 电解质 0.1% H_3PO_4

[0056] 温度 85°C

[0057] 测量电容量

[0058] 电解质 10% H_3PO_4

[0059] 温度 23°C

[0060] 频率 120 赫兹

[0061] 计算微观表面积:

[0062] 根据等式 $C = \epsilon \times A/d$ 由测得的电容量计算微观表面积,其中 C 是测得的电容量, ϵ

是金属氧化物的介电常数(在此为五氧化钽, ϵ 为 27×10^{12} 法 / 米), d 是介电氧化层的厚度, 由阳极化电压计算, 假设每伏形成电压对应 2 纳米厚度 (20 伏阳极化电压对应 40 纳米), A 是要计算的微观表面积。

[0063] 还原:

[0064] 随后将经过氧化的半成品置于带细孔的格栅上, 格栅下放置坩埚。坩埚中放置为氧含量的两倍化学计量的镁。然后在氩气气氛中加热到 950℃ 保持 1 小时。从而蒸发镁, 并与放置在上方的半成品的氧化物层反应。金属表面冷却之后, 缓慢添加空气进行钝化。用硫酸清洗还原材料, 随后用完全脱矿物水 (FD 水) 清洗至中性并干燥。

[0065] 通过以下实施例和附图说明本发明, 这些实施例和附图只是用来详细说明本发明而不是对其进行限制。

[0066] 附图简要说明

[0067] 图 1 显示阳极氧化并且随后用 Mg 蒸气还原后的半成品的表面(层厚度 300 纳米)。

[0068] 图 2 显示阳极氧化并且随后用 Mg 蒸气还原后的半成品的表面(层厚度 800 纳米)。

[0069] 图 3 显示相应截面的表面。

[0070] 图 4 显示阳极氧化并且随后用 Mg 蒸气还原之的半成品的表面(层厚度 400 纳米)。

[0071] 示范实施方式:

[0072] 实施例 1

[0073] 于 85℃, 在 0.1% 磷酸中以 150 伏以恒电流法 (galvanostatically) 形成 Ta 片 (1 厘米 × 1 厘米), 并以恒电势法 (potentiostatically) 再形成 2 小时。在所述片上形成约 300 纳米厚度的氧化物层。用 FD 水清洗所形成的片并干燥。随后按照上文所述对产品进行还原。

[0074] 在以下图 1 的扫描电子显微照片中可以看到结构化的表面。随后以 20 伏对该片进行阳极化, 产生 3.45 微法的电容量, 这对应于 51 平方厘米的微观表面。如果没有结构化的表面, 则该片的电容量低于 500 纳法的检测限。

[0075] 实施例 2

[0076] 于 85℃, 在 0.1% 磷酸中以 400 伏以恒电流法形成 Ta 片 (1 厘米 × 1 厘米), 并以恒电势法再阳极化 2 小时。在所述片上形成约 800 纳米厚度的氧化物层。用 FD 水清洗所形成的片并干燥。随后按照上文所述对产品进行还原。

[0077] 随后以 20 伏形成该片, 产生 5.52 微法的电容量, 这对应于 81.7 平方厘米的微观表面。如果没有结构化的表面, 则该片的电容量低于 500 纳法。

[0078] 图 2 和图 3 的扫描电子显微照片显示了结构化表面的平面图和截面图(显微照片)。

[0079] 实施例 3

[0080] 于 85℃, 在 0.1% 磷酸中以 400 伏以恒电流法形成 Ta 线 (直径为 0.49 毫米), 并以恒电势法再形成 2 小时。在所述线上形成约 800 纳米厚度的氧化物层。用 FD 水清洗所形成的线并干燥。随后按照上文所述对产品进行还原。

[0081] 扫描电子显微照片(参见图 4) 显示了结构化表面的平面图。

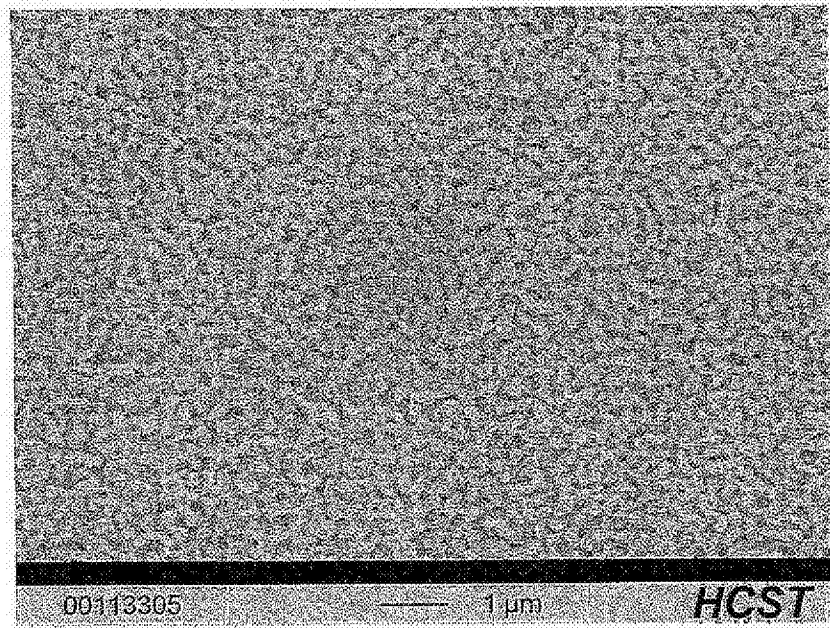


图 1

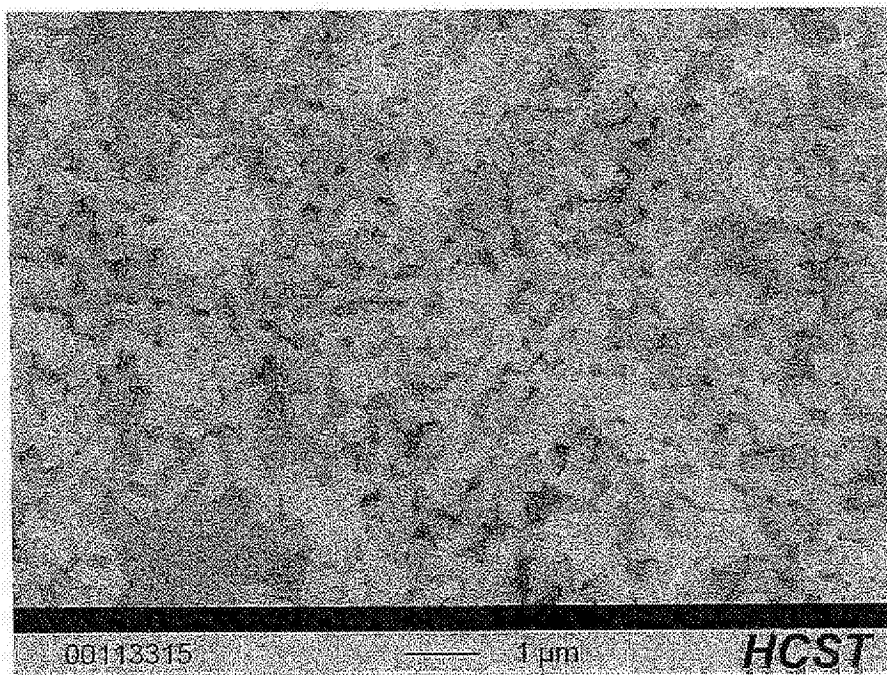


图 2

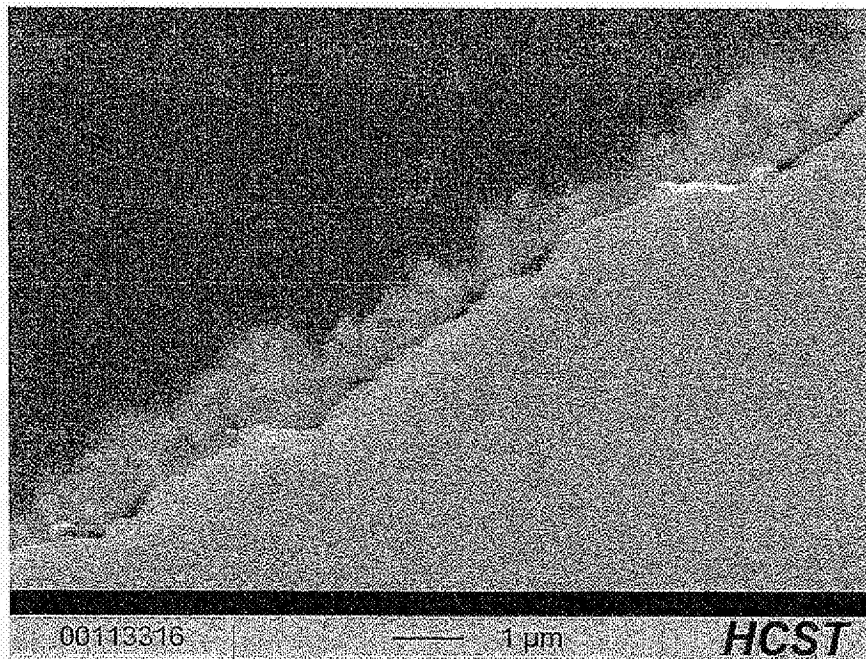


图 3

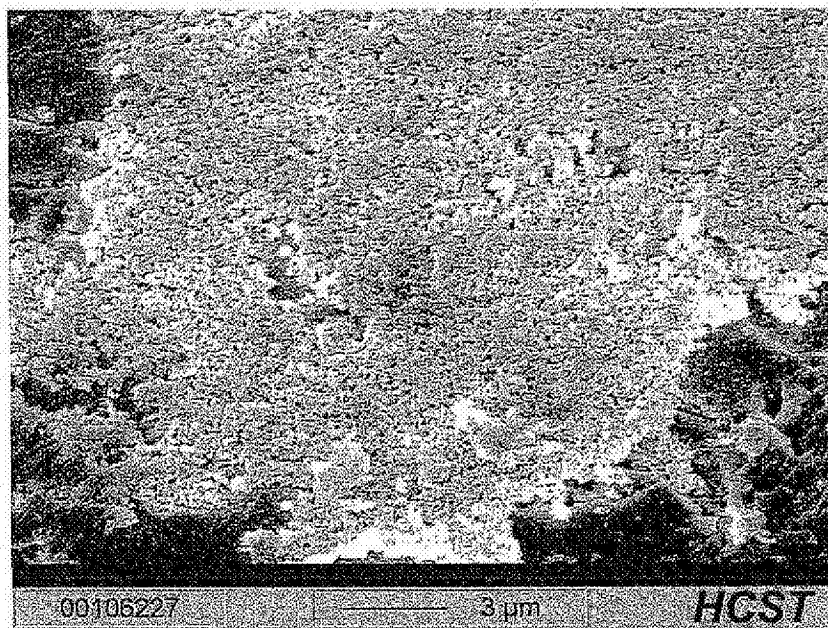


图 4