

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 46/00 (2006.01)

B01D 39/00 (2006.01)

C01B 31/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510079654.9

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100425321C

[22] 申请日 2005.6.23

[21] 申请号 200510079654.9

[30] 优先权

[32] 2004.11.19 [33] US [31] 10/904,633

[73] 专利权人 国际商业机器公司

地址 美国纽约阿芒克

[72] 发明人 史蒂文·J·霍姆斯

马克·C·黑基 戴维·V·霍勒克

詹姆斯·G·瑞安

[56] 参考文献

US2002/0090330A1 2002.7.11

CN1509794A 2004.7.7

US6232706B1 2001.5.15

US2003/0165418A1 2003.9.4

US2004/0223900A1 2004.11.11

审查员 郭彦华

[74] 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

代理人 朱海波

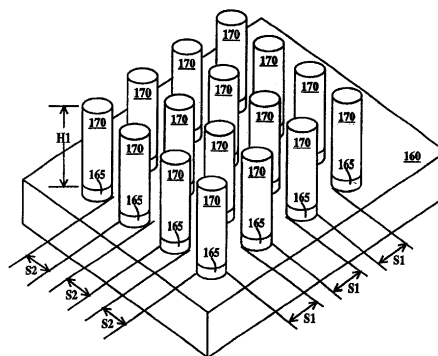
权利要求书 5 页 说明书 17 页 附图 10 页

[54] 发明名称

包含化学改良碳纳米管结构的化学微粒过滤器

[57] 摘要

本发明涉及一种碳纳米管过滤器、碳纳米管过滤器的应用，以及形成碳纳米管过滤器的方法。该方法包括：(a) 提供碳源和碳纳米管催化剂；(b) 通过使碳源与纳米管催化剂反应，生长碳纳米管；(c) 通过在碳纳米管上形成化学活性层或在碳纳米管的侧壁上形成化学反应基，形成化学活性碳纳米管；以及(d) 将化学活性纳米管放置在过滤器壳体内。



1. 一种形成碳纳米管过滤器的方法, 包括;

(a) 提供碳源和碳纳米管催化剂, 其中将碳纳米管催化剂提供为基板上或所述基板上的模板层上的一层所述碳纳米管催化剂;

(b) 通过使所述碳源与所述碳纳米管催化剂反应, 生长碳纳米管;

(c) 通过在所述碳纳米管上形成化学活性层或在所述碳纳米管的侧壁上形成化学反应基, 形成化学活性碳纳米管; 以及

(d) 将所述化学活性碳纳米管放置在过滤器壳体内。

2. 如权利要求 1 的方法, 其中步骤 (a) 还包括:

构图所述碳纳米管催化剂的所述层, 以形成碳纳米管催化剂的岛或形成包含所述碳纳米管催化剂层的所述模板层的岛。

3. 如权利要求 1 的方法, 其中所述基板是平面的, 并且所述碳纳米管生长在所述碳纳米管催化剂的所述层的顶面上, 所述碳纳米管催化剂层位于所述基板的顶面上; 或者所述基板是中空圆筒, 并且所述碳纳米管生长在所述碳纳米管催化剂层的所述顶面上, 所述碳纳米管催化剂层位于所述基板的内表面上。

4. 如权利要求 1 的方法, 其中在将所述碳纳米管附着在所述基板上时进行步骤 (c) 和 (d)。

5. 如权利要求 1 的方法, 其中所述基板包括选自下组的材料, 包括: 硅、陶瓷、玻璃、塑料、多晶硅、铜和金。

6. 如权利要求 1 的方法, 其中所述碳纳米管催化剂选自下组, 包括: 钴、镍和铁。

7. 如权利要求 1 的方法, 其中在步骤 (d) 中, 所述碳纳米管呈现碳纳米管垫的形式。

8. 如权利要求 1 的方法, 其中所述化学活性层包括氧化钨、铂、钛、镍、金、钇、铝、铁或氧化硅。

9. 如权利要求 1 的方法, 其中所述化学反应基选自下组, 包括: 烷

基、氟基、芳基、吡咯烷基、氢、氨基、醛基、羧基、酰氨基、亚氨基和磺基。

10. 如权利要求 1 的方法，其中所述碳纳米管是单壁碳纳米管或多壁碳纳米管。

11. 一种过滤器，包括：

过滤器壳体；和

位于所述过滤器壳体内部的化学活性碳纳米管，所述化学活性碳纳米管包括形成在碳纳米管上的化学活性层或者包括所述碳纳米管侧壁上的化学反应基；

基板，所述化学活性碳纳米管结合到所述基板或结合到所述基板上的模板层。

12. 如权利要求 11 的过滤器，其中所述基板是平面的，并且所述化学活性碳纳米管结合到催化剂层的顶面，所述催化剂层结合到所述基板的顶面；或者所述基板是中空圆筒，并且所述化学活性碳纳米管结合到催化剂层的所述顶面，所述催化剂层结合到所述基板的内表面。

13. 如权利要求 11 的过滤器，其中所述基板包括选自下组的材料，包括：硅、陶瓷、玻璃、塑料、多晶硅、铜和金。

14. 如权利要求 11 的过滤器，还包括：

基板，所述化学活性碳纳米管每一个的末端结合到所述基板上。

15. 如权利要求 11 的过滤器，还包括：

基板，所述化学活性碳纳米管每一个的末端结合到所述基板表面上的碳纳米管催化剂层上。

16. 如权利要求 15 的过滤器，其中所述基板包括二氧化硅、氮氧化硅、氧化铝、氧化镁或铟锡氧化物。

17. 如权利要求 11 的过滤器，其中所述化学活性碳纳米管呈现碳纳米管垫的形式。

18. 如权利要求 11 的过滤器，其中所述化学活性层包括氧化钼、铂、钛、镍、金、钯、铝、铁或氧化硅。

19. 如权利要求 11 的过滤器，其中所述化学反应基选自下组，包括：

烷基、氟基、芳基、吡咯烷基、氢、氨基、醛基、羧基、酰氨基、亚氨基和磺基。

20. 如权利要求 11 的过滤器，其中所述化学活性碳纳米管是单壁碳纳米管或多壁碳纳米管。

21. 一种过滤器，包括：

过滤器壳体；和

位于所述过滤器壳体内部的化学活性碳纳米管，所述化学活性碳纳米管包括形成在碳纳米管上的化学活性层或者包括所述碳纳米管侧壁上的化学反应基；以及

包含所述化学活性碳纳米管的介质，其中所述介质包括基板，所述化学活性碳纳米管每一个的末端结合到该基板上，或者包括多孔壁容器，以所述化学活性碳纳米管垫形式的所述化学活性碳纳米管容纳在该多孔壁容器之中。

22. 如权利要求 21 的过滤器，其中所述化学活性碳纳米管设置成与所述过滤器的进口面和出口面平行的两层或更多层。

23. 如权利要求 21 的过滤器，其中所述化学活性碳纳米管设置成与气体流过所述过滤器壳体的期望方向垂直的两层或更多层。

24. 如权利要求 21 的过滤器，其中所述化学活性碳纳米管设置成两层或更多层，所述两层或更多层中至少两个不同层内的化学活性碳纳米管具有彼此不同的化学活性层或不同的化学反应基。

25. 如权利要求 21 的过滤器，其中所述介质设置成两层或更多层，所述两层或更多层中至少两个不同层内的介质中的化学活性碳纳米管具有彼此不同的化学活性层或不同的化学反应基。

26. 如权利要求 21 的过滤器，其中所述介质是高效微粒空气过滤器，并且所述化学活性碳纳米管被成形为所述高效微粒空气过滤器表面上的垫。

27. 如权利要求 21 的过滤器，其中所述化学活性层包括氧化钨、铂、钛、镍、金、钯、铝、铁或氧化硅。

28. 如权利要求 21 的过滤器，其中所述化学反应基选自下组，包括：

烷基、氟基、芳基、吡咯烷基、氢、氨基、醛基、羧基、酰氨基，亚氨基和磺基。

29. 如权利要求 21 的过滤器，其中所述化学活性碳纳米管是单壁碳纳米管或多壁碳纳米管。

30. 一种用于将晶片顶面上的光致抗蚀剂层曝光的曝光系统，包括：

环境腔，包括光源、一个或多个聚焦透镜、掩模架、狭缝和晶片台，所述光源、所述一个或多个聚焦透镜、所述掩模架和所述狭缝与光轴排成一直线，所述晶片台可沿两个不同的正交方向移动，每个所述正交方向正交于所述光轴，所述掩模架和所述狭缝可沿所述两个正交方向中的一个方向移动；

位于所述环境腔侧壁中的过滤器，所述过滤器包括：

过滤器壳体；和

位于所述过滤器壳体内的化学活性碳纳米管，所述化学活性碳纳米管包括形成在碳纳米管上的化学活性层或者包括所述碳纳米管侧壁上的化学反应基，其中所述化学活性碳纳米管每一个的末端结合到基板上，或者以垫的形式被包含在多孔壁容器之内；

用于促使空气或惰性气体首先穿过所述过滤器然后进入所述环境腔再从所述环境腔出去的装置。

31. 如权利要求 30 的曝光系统，其中所述化学活性碳纳米管设置成与所述过滤器的进口面和出口面平行的两层或更多层。

32. 如权利要求 30 的曝光系统，其中所述化学活性碳纳米管设置成与气体流过所述过滤器壳体的预定方向垂直的两层或更多层。

33. 如权利要求 30 的曝光系统，其中所述化学活性碳纳米管设置成两层或更多层，所述两层或更多层中至少两个不同层内的化学活性碳纳米管具有彼此不同的化学活性层或不同的化学反应基。

34. 如权利要求 30 的曝光系统，其中所述化学活性碳纳米管被成形为所述高效微粒空气过滤器表面上的垫。

35. 如权利要求 30 的曝光系统，其中所述化学活性层包括氧化钪、铂、钛、镍、金、钯、铝、铁或氧化硅。

36. 如权利要求 30 的曝光系统，其中所述化学反应基选自下组，包括：烷基、氟基、芳基、吡咯烷基、氢、氨基、醛基、羧基、酰氨基、亚氨基和磺基。

37. 如权利要求 30 的曝光系统，其中所述化学活性碳纳米管是单壁碳纳米管或多壁碳纳米管。

38. 如权利要求 30 的曝光系统，还包括：

湿浸式机头，所述湿浸式机头具有一个腔体，该腔体具有顶部、侧壁和底部开口，所述顶部对所选择光的波长透明；以及
用来用湿浸液体填充所述湿浸式机头的所述腔体的装置，所述湿浸式机头的所述腔体与所述光轴排成一直线。

包含化学改良碳纳米管结构的化学微粒过滤器

技术领域

本发明涉及化学微粒过滤器领域，具体地，本发明涉及包含化学改良碳纳米管结构的化学微粒过滤器及其制造方法。

背景技术

在高级半导体制造业中，空气污染物可以引起高级光刻系统例如浸入式光刻工具的光致抗蚀层和光学元件的恶化，其中空气分子在当曝光于高级光刻工具的极高能光束时可以发生聚合。合成的聚合物可能会覆盖光学元件，导致该工具图像质量的恶化，并且还可能覆盖加工工具，引起对准容差的恶化。另外，污染物分子可以被光致抗蚀层吸收，干扰光化学作用，并且导致光致抗蚀层产生缺陷。传统的过滤器不能去除大部分这些空气中的分子。从而，类似地，污染物分子可能存在于用来净化和操作工具内各种部件的气流之中。

因此，需要一种高级化学微粒过滤器，以用于在滤过的空气和/或气流中需要极低级污染物的应用。

发明内容

本发明利用具有化学活性层的碳纳米管或在碳纳米管侧壁上具有化学反应基的碳纳米管作为过滤介质。碳纳米管的小尺寸可以提供很大的表面面积，而且化学活性层或化学反应基可以提供位点，用以吸引、结合要过滤的空气或气流中的污染物分子或与这些污染物分子进行化学反应。

本发明的第一方面提供一种形成碳纳米管过滤器的方法，包括：

(a) 提供碳源和碳纳米管催化剂；(b) 通过使碳源与纳米管催化剂反应，生长碳纳米管；(c) 通过在碳纳米管上形成化学活性层或在碳纳

米管的侧壁上形成化学反应基，形成化学活性碳纳米管；以及(d)将化学活性纳米管放置在过滤器壳体内。

本发明的第二方面提供一种过滤器，包括：过滤器壳体；和位于过滤器壳体内的化学活性碳纳米管，化学活性碳纳米管包括形成在碳纳米管上的化学活性层或者包括碳纳米管侧壁上的化学反应基。

本发明的第三方面提供一种过滤器，包括：过滤器壳体；和位于过滤器壳体内的化学活性碳纳米管，化学活性碳纳米管包括形成在碳纳米管上的化学活性层或者包括碳纳米管侧壁上的化学反应基；以及包含化学活性碳纳米管的介质。

本发明的第四方面提供一种用于将晶片顶面上的光致抗蚀层曝光的湿浸式曝光系统，包括：环境腔，其包括光源、一个或多个聚焦透镜、掩模架、狭缝和晶片台，所述光源、所述一个或多个聚焦透镜、所述掩模架和所述狭缝与光轴排成一直线，所述晶片台可沿两个不同的正交方向移动，每个所述正交方向正交于所述光轴，所述掩模架和所述狭缝可沿所述两个正交方向中的一个方向移动；位于所述环境腔侧壁中的过滤器，所述过滤器包括过滤器壳体和位于所述过滤器壳体内的化学活性碳纳米管，所述化学活性碳纳米管包括形成在碳纳米管上的化学活性层或者包括所述碳纳米管侧壁上的化学反应基；用于促使空气或惰性气体首先穿过所述过滤器然后进入所述环境腔再从所述环境腔出去的装置。

附图说明

本发明的特征在所附的权利要求书中进行说明。然而，通过结合附图参看下面对说明性实施例的详细描述，可以最佳地理解本发明本身，其中：

图 1A 至图 1E 是示出制作碳纳米管的第一种方法的横截面图；

图 2A 至图 2E 是示出制作碳纳米管的第二种方法的横截面图；

图 3 是用图 1A 至图 1D 以及图 2A 至图 2D 所示方法制成的碳纳米管的等距视图；

图 4A 是示出制作碳纳米管的第三种方法的一个处理步骤的截面

图;

图 4B 是由制作碳纳米管的第三种方法所制造的碳纳米管的端视图, 并且图 4C 是沿图 4B 中线 4C-4C 所截的横截面图;

图 5 是用于依照第四种和第五种方法制作碳纳米管的装置的示意图;

图 6A 是依照本发明的第一种示例性化学活性纳米管过滤器的横截面图, 图 6B 是沿图 6A 的线 6B-6B 所截的横截面图;

图 7A 是依照本发明的第二种示例性化学活性纳米管过滤器的横截面图, 图 7B 是沿图 7A 的线 7B-7B 所截的横截面图;

图 8A 是依照本发明的第三种示例性化学活性纳米管过滤器的横截面图, 图 8B 是沿图 8A 的线 8B-8B 所截的横截面图;

图 8C 是图 8A 和图 8B 所示的第三种示例性化学活性纳米管过滤器的延长;

图 9A 是依照本发明的第四种示例性化学活性纳米管过滤器的横截面图, 图 9B 是沿图 9A 的线 9B-9B 所截的横截面图;

图 10A 是依照本发明的第五种示例性化学活性纳米过滤器的横截面图, 图 10B 是沿图 10A 的线 10B-10B 所截的横截面图。

图 11A 是依照本发明的第六种示例性化学活性纳米过滤器的横截面图, 图 11B 是沿图 11A 的线 11B-11B 所截的横截面图;

图 12 是依照本发明的改进型高效微粒空气过滤器的横截面图;

图 13 是依照本发明的制作化学活性纳米管过滤器的方法的流程图;

图 14 是结合有依照本发明的化学活性纳米管空气过滤器的示例性湿浸式光刻系统的图示说明。

具体实施方式

碳纳米管更准确地称作富勒碳 (carbon fullerence), 是由六边形和五边形排列的 sp^2 -混合碳原子构成的封闭笼状分子 (closed cage molecule)。有两种类型的富勒碳, 即封闭球形笼状富勒碳 (closed spheroid cage fullerence), 也称作“布基球 (bucky ball)”, 以及富勒管。

富勒管分为两类，类似中空管结构的单壁富勒管和/或多壁富勒管。多壁富勒管类似于多个同心圆筒组。本发明利用单壁富勒碳，以下称作单壁纳米管（SWNT），和多壁富勒碳，以下称作多壁纳米管（MWNT）。对本发明的目的而言，术语“碳纳米管（CNT）”既表示碳 SWNT 也表示碳 MWNT。

术语“化学活性纳米管过滤器”指的是含有具有化学活性层作为过滤介质的碳纳米管的过滤器，或者含有具有碳纳米管侧壁上的化学反应基作为过滤介质的碳纳米管的过滤器。

图 1A 至图 1E 是示出制作 CNT 的第一种方法的横截面图。在图 1A 中，提供基板 100。基板 100（或者基板的最上层）由不允许基板 100 表面上的催化层生长的材料形成，从而基板表面上不会出现 CNT 生长。注意，如下文所述，催化剂本身（在一个实例中，为 Fe（铁）原子）从气流供给。在一个实例中，基板 100 是硅基板。其他合适基板的例子包括由陶瓷、金属、玻璃、塑料形成的基板或者具有多晶硅、铜、金、玻璃或塑料的上层的基板。

在图 1B 中，模板（template）层 105 形成在基板 100 上。模板层 105 由允许在模板层 100 的表面上形成催化剂层的材料制成。正是该催化剂层在模板层表面上催化了纳米管的生长。在一个实例中，模板层 105 是二氧化硅。其他合适模板层的例子包括氮氧化硅、氧化铝、氧化镁和铟锡氧化物。

在图 1C 中，模板层 105（参看图 1B）被构图为模板岛（island）110。模板岛 110 也可以认为是被构图的催化层。这可以例如用光刻处理以在模板层 105 顶部形成保护性光致抗蚀剂来实现，即刻蚀掉模板层上未被光致抗蚀剂岛保护的模板层来曝光基板，然后去除保护性的光致抗蚀剂岛。

替代地，图 1B 和图 1C 所述的过程也可以通过借助于遮蔽掩模将模板岛 110 蒸发或沉积到基板 100 上来进行替代。荫罩板的一个例子是具有孔洞图案的金属掩模。蒸发或沉积的物质可以穿过孔洞而沉积在基板上。若没有孔洞，蒸发物质沉积在荫罩板上。

在另一种替代中，模板层并未被构图，模板层 105 的整个表面变成一个大的模板岛 110。

在图 1D 中，通过在高温下将基板 100 和模板岛 110 曝光于 CNT 前体和 CNT 催化剂的蒸汽混合物中，使得 CNT 束 115 生长在模板岛 110 上。在一个实例中，CNT 前体是二甲苯或二甲苯异构体混合物 (C_8H_{10})，CNT 催化剂是加热到约 $600^{\circ}C$ 与约 $1100^{\circ}C$ 之间的二茂铁 ($Fe(C_5H_5)_2$)。CNT 束 115 呈模板岛 110 的形状。若模板岛 110 是圆形，则产生圆柱形的 CNT 束（具有圆形横截面）。若模板岛 110 是矩形，则产生矩形的 CNT 束（具有矩形横截面）。CNT 束 115 具有 L1 的长度和 W1 的宽度。在一个实例中，L1 为约 100 微米至 500 微米之间，并且 W1 为约 10 微米至 50 微米之间。在一个实例中，由该第一种方法形成的每束 CNT 115 中的各个 CNT 主要是具有直径为约 10 埃至 2000 埃的 MWNT。

依照形成 CNT 的第一种方法形成 CNT 的更详细描述可以参看 Ajayan 等人于 2003 年 2 月 11 日申请的美国专利公开 US2003 / 0165418，该文献的全部在此引入作为参考。

在图 1E 中，化学活性层 120 形成在 CNT 束 115 上，然后粘附有 CNT 束的基板 100 封装为过滤器。化学活性层 120 的形成包括在每束 CNT 115 内的 CNT 上形成化学活性层，或者在每束 CNT 115 的 CNT 侧壁上形成化学反应基。化学活性层的例子包括含有二氧化锇 (OsO_2)、铂 (Pt)、钛 (Ti)、镍 (Ni)、金 (Au)、钯 (Pd)、铝 (Al) 层、Fe 或氧化硅 (SiO_x) 的层。化学反应基的例子包括烷基、芳基、氟基、吡咯烷基、氢、氨基、醛基、羧酸酯基、酰氨基、亚氨基和磺基。化学活性层 120 的形成将在下文中详细说明。

在上文所述形成 CNT 的第一种方法的一种替代方案中，不进行将模板层 105（参看图 1B）构图为模板岛的步骤，并且将生成无规则排列的 CNT。

图 2A 至图 2E 是示出制作 CNT 的第二种方法的横截面图。在图 2A 中，提供基板 125。基板 125（或基板的最上层）由可处理形成纳米多孔表面层 130 的材料形成。在一个实例中，基板 125 是硅基板，并且纳

米多孔层 130 包括位于孔径尺寸约为 300nm 的下纳米多孔层之上的孔径尺寸约为 3nm 的上纳米多孔层。在一个实例中,当基板 125 包括具有 <100>晶面取向的硅时,纳米多孔层 130 可以通过在乙醇、氢氟酸的混合物内电化学刻蚀基板 125 表面形成。

在图 2B 中,模板岛 135 形成在纳米多孔层 130 上。在一个实例中,模板岛 135 通过借助于荫罩板蒸发由铁而形成。

在图 2C 中,基板 125、纳米多孔层 130 和模板岛 135 (参看图 2B) 被氧化,以由模板岛形成催化模板岛 140。纳米多孔层 135 表面上未被催化模板岛 140 保护的任何部分都被转化为二氧化硅层 145。在模板岛 135 (参看图 2B) 为铁的实例中,催化模板岛 140 包括氧化铁。氧化铁是一种允许(催化)纳米管在其表面上生长的材料。因此,催化模板岛 140 也可以认为是被构图的催化层。

在图 2D 中,通过将基板 125 和催化模板岛 140 在高温下曝光于 CNT 前体蒸汽之中,在催化模板岛 140 上生长 CNT 束 150 (每个 CNT 束包含大量的单个 CNT)。在一个实例中,CNT 前体是加热到约 700℃ 的乙烯。若催化模板岛 140 是圆形的,则形成圆柱形的 CNT 束(具有圆形横截面)。若催化模板岛 140 是矩形的,则形成具有矩形横截面的 CNT 束。CNT 束 150 具有 L2 的长度和 W2 的宽度。在一个实例中,L2 为约 30 微米至约 250 微米之间,W2 为约 2 微米至约 50 微米之间。

依照第二种方法形成 CNT 的更详细说明可以参看 1998 年 11 月 12 日申请的、Dai 等人的美国专利 6,232,706,该文献的全部作为参考被引入于此。

在图 2E 中,化学活性层 120 形成在每个 CNT 束 150 内的 CNT 上,然后,附着有 CNT 的基板 125 被封装成过滤器。再一次地,化学活性层 120 的形成在下文更加详细地说明。

在上文所述形成 CNT 的第二种方法的第一个替代方案中可以用沉积覆盖的铁层来代替借助于荫罩板沉积铁,从而产生无规则排列的 CNT 束。铁覆盖层可以通过蒸发或在基板上旋涂浓缩铁盐溶液并蒸发掉溶剂来进行沉积。

在上文所述形成 CNT 的第二种方法的第二个替代方案中，可以不使用多孔基板，而直接在诸如石英、陶瓷、氧化铝、蓝宝石和二氧化硅基板上形成催化剂层或被构图的催化剂层。

图 3 是用图 1A 至图 1D 以及图 2A 至图 2D 所示方法制成的 CNT 的等距视图。在图 3 中，形成在基板 160 上的是岛 165。生长在岛 165 上的是 CNT 170。基板 160 既表示模板 100（参看图 1A）又表示基板 125（参看图 2A）。岛 165 既表示模板岛 110（参看图 1C）又表示催化模板岛 140（参看图 2C）。CNT 170 表示 CNT 110（参看图 2C）或 CNT 束 150（参看图 2D）。CNT 170 成排成列地隔开，各排间隔开距离 S_1 ，各列间隔开距离 S_2 。CNT 170 具有的高度为 H_1 。因为间距 S_1 和 S_2 可以在制造过程中选择，并且高度 H_1 可以在制造工艺中进行控制，因此，间距 S_1 和 S_2 以及高度 H_1 可以选择得首先能够提供充足的空间以允许官能团附着在 CNT 170 上，其次，能够在附着有官能团的 CNT 之间提供最有效的间距，附着的官能团用来吸引并俘获空气中的污染物或气流中的污染物。

图 4A 是示出制作碳纳米管的第三种方法的一个处理步骤的截面图。本发明的第三种方法利用上文所述的本发明第一种和第二种方法的各个处理，但基板是中空圆筒而不是平面基板。在图 4A 中，圆筒形基板 175 具有延伸进并延伸出纸平面的纵轴 180。具有开口 190 图案的圆柱形荫罩板 185 位于纵轴 180 与基板 175 的内表面 195 之间，并且借助于荫罩板 185 内的开口 190 通过蒸发或沉积（例如化学气相沉积（CVD））形成催化岛 200。然后，去除荫罩板，并且采用上文所述的第一种或第二种方法或者现有技术已知的其他方法在催化岛 200 上生长 CNT。

图 4B 是用制作碳纳米管的第三种方法制得的 CNT 的端视图，图 4C 是穿过图 4B 的线 4C-4C、所截的横截面图。在图 4B 中，CNT 或 CNT 束 205 已经生长在催化岛 200 上并且具有如下文所述的化学活性，然后将其封装成过滤器。如图所示，CNT 或 CNT 束 205 已经在接触邻近的 CNT 或 CNT 束之前停止生长。在一种替代的操作法中，CNT 或 CNT 束 205 可以允许其生长为用一团 CNT 和 CNT 束充满圆筒基板 175 的内

部体积。

图 5 是用于依照第四种和第五种方法制作碳纳米管的装置的示意图。在图 5 中，靶 300 放置在管 305 内。靶 300 包括碳和一种或多种作为碳纳米管催化剂的金属，如钴（Co）、Ni 和 Fe。加热元件 310 环绕着管 305，在管 305 内产生加热带 315。冷却收集器（cooled collector）320 位于在加热带 315 外、管 305 的下游端 325。激光器（未示出）产生的第一激光束 330A 和可选的第二激光束 330B 允许从管 305 的上游端 335 入射到靶 300 上。可选的钨丝或网丝 340 铺设在靶 300 与收集器 320 之间的管 305 的直径上。金属丝或网丝 340 位于加热带 315 内。惰性残气如氩或氦从管的上游端 335 引入管 305 内。

操作时，靶 300 被加热到约 1100℃ 至约 1300℃。可选地，残气可以在进入管 305 之前加热。在一个实例中，残气可以加热到约 400℃ 至 1500℃ 的温度。收集器 320 保持在约 50℃ 至约 700℃ 的温度。激光束 330A（以及可选的激光束 330B）将部分靶 300 转化为碳蒸汽和 Co、Ni、Fe 中一种或多种金属蒸汽的混合物。残气清除了碳蒸汽和 Co、Ni、Fe 中一种或多种金属蒸汽的混合物，并在加热带 315 内形成 CNT，随后收集在收集器 320 上。因为 VI 或 VIII 族金属可以催化每个 CNT 的生长端，所以 CNT 生长。

若存在着金属丝或金属网丝 340，则生成的 CNT 会更长。这些 CNT 可以长至和钨丝或网丝与收集器 320 之间的距离一样。当使用金属丝或网丝时，在初始形成被捕获在金属丝或网丝上的“种子”CNT 之后，不再需要 VI 或 VIII 族金属蒸汽。因而，靶 300 可以替换为仅含碳的靶，或者靶 300 可以具有含有 VI 或 VIII 族金属的上游端而靶的大部分仅含碳。

在 VI 或 VIII 族金属存在于靶 300 内时生成的 CNT 主要是 SWNT。这些 SWNT 具有约 13.6 微米的直径和约 0.1 微米至约 1000 微米的长度。CNT 被收集在收集器 320 处，成为在一个垫内被粘接在一起的各个 CNT 的团状收集。

在上文所述形成 CNT 的第三种方法的第一个替代方案中，靶 300 内不存在 VI 或 VIII 族金属，而且不使用金属丝或网丝 340，从而生成

封闭球形笼状富勒碳，而不是 CNT。

在上文所述形成 CNT（利用金属丝或网丝 340）的第三种方法的第二个替代方案中，在“种子”CNT 已经形成之后关闭激光器，并且将碳氢化合物气体添加到残气中。可以使用的碳氢化合物包括甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、烯烃、环烃、芳烃，或者任何其他碳氢化合物。

由上文所述的第三种方法生成的 CNT 通常需要净化 VI 和 VIII 族金属、无定形碳以及其它污染物。现有技术中存在着许多这样的方法。在一个实例中，在酸性的氧化溶液中加热 CNT 垫。“洗过的”CNT 可以收集在多孔聚四氟乙烯过滤器内。

依照形成 CNT 的第三种方法来形成 CNT 的更详细说明可以参看 2001 年 12 月 28 日 Smalley 等人申请的美国专利公开 US2002/0090330，该文献的全部通过参考引入于此。

形成和清洁 CNT 的垫之后，如前所述，在被封装成过滤器之前，在 CNT 上形成化学活性层。

活性层（既为 CNT 上的化学活性层也为 CNT 侧壁上的化学反应基）的形成在形成到基板上的 CNT 上进行，同时 CNT 仍旧位于基板上，或者呈现 CNT 垫的形式。

在 CNT 上形成化学活性层的许多例子是已知的，现在将说明几个例子。

在第一个实例中，通过在使用波长 254nm 的光进行照射下，将 CNT 在甲苯内与四氧化锇（OsO₄）在 25℃ 下混合 2 小时，以在 CNT 表面上形成 OsO₂ 纳米晶体，来在 CNT 上形成二氧化锇层。

在第二个实例中，通过在氢气或氮气的气氛下，在 100℃ 下用硝酸和硫酸混合物预处理 CNT 30 分钟，并加热 CNT 到约 700℃ 约一个小时，将 CNT 与六氯铂酸的乙醇溶液反应，然后加热 CNT 到约 700℃，来在 CNT 上形成铂层。

在第三个实例中，通过将 Ti、Ni、Au、Pd、Al 或 Fe 分别蒸发到 CNT 上，来在 CNT 形成 Ti、Ni、Au、Pd、Al 或 Fe 层。金属厚度在约 0.5nm 到约 15nm 的范围。在 CNT 的表面上，Ti 形成 Ti 纳米金属线，

Ni 和 Pd 形成均匀覆层, Au、Al 和 Fe 形成精细颗粒。

在第四个实例中,通过浸入在约 0.25% 聚乙烯亚胺 (polyethylimine) 水溶液内,然后干燥,并在超声搅拌下与四乙氧基甲硅烷 (TEOS) 水溶液反应,来在 CNT 上形成 SiO_x 层。在约 25°C 下放置大约 96 小时后,终止 SiO_x 的沉积。在一个实例中, SiO_x 层大约是 3nm 厚。

在 CNT 侧壁上形成化学反应基的许多例子是已知的,现在将说明几个实例。

在第一个实例中,通过使烷基锂或烷基镁 (格氏) 试剂与氟化 CNT 反应 (参看下文中氟化 CNT 的制备),烷基可以附着到 CNT 的侧壁上。在利用烷基锂试剂的情形中,与氟化 CNT 的反应是在大约 25°C 下在己烷内进行大约 5 至 10 分钟。在利用烷基镁试剂的情形中,与氟化 CNT 的反应是在大约 25°C 下在四氢呋喃 (THF) 内进行大约 4 小时。在与烷化剂反应之后 CNT 上存在的残留氟可以用肼、THF 和异丙醇的混合物在大约 25°C 下放置约 30 分钟去除。

在第二个实例中,通过在大约 150°C 至大约 60°C 的温度下,使 CNT 与用诸如 He 或 Ar 的惰性气体稀释的 F_2 气反应大约 1 至 4 个小时,氟基可以附着到 CNT 的侧壁上。

在第三个实例中,通过在约 25°C 下在乙腈中使 CNT 与重氮盐反应,其中 CNT 中 5% 的碳原子被芳基化,芳基可以附着到 CNT 的侧壁上。替代地,利用芳基胺和亚硝酸异戊酯作为重氮盐的原位 (in situ) 源,该反应可以在邻二氯苯和 THF 的 5:1 混合物内在大约 55°C 至大约 60°C 下进行约 48 小时。附着到 CNT 侧壁上的芳基本身可以使用具有官能酯、硝基、烷基、羧基、烷基醚以及乙炔部分的重氮盐来取代。

在第四个实例中,通过使 CNT 和醛并与 N-取代甘氨酸衍生物一起在约 130°C 下在二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂内反应大约 48 小时,吡咯烷基和取代的吡咯烷基例如烷基、烷基醚以及芳基取代的吡咯烷可以附着到 CNT 的侧壁上。

在第五个实例中,通过在液态氨中与锂金属反应, CNT 内大约 10% 的碳原子被氢化,氢可以附着到 CNT 的侧壁上。

在第六个实例中, 通过将 CNT 暴露于低压氨等离子 (plasma) 或低压乙二胺等离子, 氨基可以附着在 CNT 的侧壁上。示例性的等离子条件为: 大约 0.3 托的压力, 大约 200kHz 的 RF 频率, 大约 20 瓦特的 RF 功率, 在约 25°C 下进行约 1 分钟。胺也可以通过例如将氰基硼氢化钠用作还原剂、化学还原附着的亚胺基 (下文中说明) 来在 CNT 上生成。

在第七个实例中, 通过将 CNT 暴露于低压乙醛等离子, 醛基可以附着在 CNT 的侧壁上。示例性的等离子条件为: 大约 0.3 托的压力, 大约 200kHz 的 RF 频率, 大约 20 瓦特的 RF 功率, 在约 25°C 下进行约 1 分钟。

在第八个实例中, 通过将 CNT 暴露于低压醋酸等离子, 羧基可以附着在 CNT 的侧壁上。示例性的等离子条件: 为大约 0.3 托的压力, 大约 200kHz 的 RF 频率, 大约 20 瓦特的 RF 功率, 在约 25°C 下进行约 1 分钟。

在第九个实例中, 借助于酰胺功能性, 酰氨基可以附着在 CNT 的侧壁上, 酰胺功能性可以通过在 EDC (1-乙基-3-(二甲基氨基丙基)碳二亚胺) 偶联剂存在的情况下、在大约 25°C 下用胺与 CNT 的羧酸衍生物 (参看上文) 进行水溶液反应而生成。

在第十个实例中, 通过与烷基胺蒸气或氨蒸气反应, 将附着的醛基 (参看上文) 转化成亚氨基, 亚氨基可以附着在 CNT 的侧壁上。同时, 附着的亚氨基可以通过使胺功能化的 CNT (参看上文) 与酮或醛反应而生成。在一个实例中, 这些反应在大约 25°C 下在 pH 值约为 6 至 8 的水溶液内进行大约 24 小时的时间段。

在第十一个实例中, 通过在约 25°C 下用 N₂ 中约 1 重量% 的 SO₃ 的混合物气相磺化大约 2 至 5 分钟, 磺基可以附着在 CNT 的侧壁上。首先, 进行乙醛等离子处理或链烷等离子处理 (甲烷、乙烷、丙烷、己烷等), 在 CNT 表面上形成碳氢化合物。

接下来的步骤是将具有化学活性层的 CNT 或在侧壁上具有化学反应基的 CNT 封装成过滤器。

图 6A 是依照本发明第一种示例性化学活性纳米管过滤器的横截面图,图 6B 是沿图 6A 的线 6B-6B 所截的横截面图。在图 6A 和图 6B 中,具有大量的 CNT 405 的单个基板 400 已经被封装在具有进口 415 和出口 420 的过滤器壳体 410 之中。CNT 405 或者具有在 CNT 上的化学活性层,或者具有在 CNT 侧壁上的化学反应基。

图 7A 是依照本发明第二种示例性化学活性纳米管过滤器的横截面图,图 7B 是沿图 7A 的线 7B-7B 所截的横截面图。在图 7A 和 7B 中,每个都具有大量的 CNT 405A 的多个基板 400A 和每个都具有大量的 CNT 405B 的多个基板 400B 已经被封装在具有进口 430 和出口 435 的过滤器壳体 425 之中。CNT 405A 或者具有在 CNT 上的化学活性层,或者具有在 CNT 侧壁上的化学反应基。CNT 405B 或者具有在 CNT 上的化学活性层,或者具有在 CNT 的侧壁上的化学反应基。CNT 405A 和 405B 上的化学活性层或化学反应基可以相同,或者 CNT 405A 上的化学活性层或化学反应基可以不同于 CNT 405B 上的化学活性层或化学反应基。基板组 400A / CNT 405A 和 400B / CNT 405B 数目的增加可以提高被过滤的空气或气体的流动速率和 / 或延长过滤器的寿命。通过使 CNT 405A 和 405B 上具有不同的化学活性层或化学反应基,可以从空气去除多种不同的污染物。有多少种所需的具体过滤应用,就有多少种基板 / CNT 组合,其中每种组合具有不同的化学活性层或化学反应基。

图 8A 是依照本发明第三种示例性化学活性纳米管过滤器的横截面图,图 8B 是沿图 8A 的线 8B-8B 所截的横截面图。在图 8A 和图 8B 中,具有大量的 CNT 445 的单个中空圆筒基板 440 已经被封装在具有进口 455 和出口 460 的中空圆筒过滤器壳体 450 之中。CNT 440 或者具有在 CNT 上的化学活性层,或者具有在 CNT 的侧壁上的化学反应基。

图 8C 是图 8A 和图 8B 所示的第三种示例性化学活性纳米管过滤器的延长。在图 8C 中,具有大量的 CNT 445A 的中空圆筒基板 440A 和具有大量的 CNT 445B 的中空圆筒基板 440B 已经被封装在具有进口 470 和出口 475 的中空圆筒过滤器壳体 465 之中。CNT 445A 或者具有在 CNT 上的化学活性层,或者具有在 CNT 的侧壁上的化学反应基。CNT 445B

或者具有在 CNT 上的化学活性层,或者具有在 CNT 的侧壁上的化学反应基。CNT 445A 和 445B 上的化学活性层或化学反应基可以相同,或者 CNT 445A 上的化学活性层或化学反应基可以不同于 CNT 445B 上的化学活性层或化学反应基。在一个过滤器壳体内,也可以连续设置多于两个的中空圆筒基板,每个中空圆筒基板都具有大量的 CNT。

图 9A 是依照本发明第四种示例性化学活性纳米管过滤器的横截面图,图 9B 是沿图 9A 的线 9B-9B 所截的横截面图。在图 9A 和图 9B 中,具有大量的 CNT 490A 的中空圆筒基板 485A 的第一层 480A,具有大量的 CNT 490B 的中空圆筒基板 485B 的第二层 480B 以及具有大量的 CNT 490C 的中空圆筒基板 485C 的第三层 480C 已经被封装在具有进口面 500 和出口面 505 的过滤器壳体 495。层 480B 设置在层 480A 和 480C 之间。单个中空圆筒基板 485A、485B 和 485C 设置得使从进口面 500 进入过滤器壳体 495 的空气或气体可以穿过大量的各个 CNT 490A、490B 和 490C,并从出口面 505 离开过滤器壳体。密封剂 510 在相对于过滤器壳体 495 并且相对于其彼此的适当位置处固定单个中空圆筒基板 485A、485B 和 485C。基板 485A、485B 和 485C 之间的空间填满密封剂,促使空气或气体穿过基板 485A、485B 和 485C 内的 CNT。CNT 490A、490B 和 490C 或者具有在 CNT 上的化学活性层,或者具有在 CNT 侧壁上的化学反应基。CNT 490A、490B 和 490C 上的化学活性层或化学反应基可以相同,或者 CNT 490A、490B 和 490C 上的化学活性层或化学反应基可以彼此不同。虽然示出的是三个层 480A、480B 和 480C,但是少至一个层、多至所需数目的层可以以图 9A 和 9B 所示的方式封装在一起。

图 10A 是依照本发明第五种示例性化学活性纳米过滤器的横截面图,图 10B 是沿图 10A 的线 10B-10B 所截的横截面图。在图 10A 和图 10B 中,具有大量的 CNT 525A 的基板 520A 的第一层 515A,具有大量的 CNT 525B 的基板 520B 的第二层 515B 以及具有大量的 CNT 525C 的基板 520C 的第三层 515C 已经被封装在具有进口面 530 和出口面 535 的过滤器壳体 540。层 515B 设置在层 515A 和 515C 之间。单个基板

520A、520B 和 520C 设置得使从进口面 530 进入过滤器壳体 540 的空气或气体可以穿过大量的各个 CNT 525A、525B 和 525C，并从出口面 535 离开过滤器壳体。密封剂 545 在相对于过滤器壳体 540 并且相对于其彼此的适当位置处固定单个中空圆筒基板 520A、520B 和 520C。可选的护套 550 设置在层 515A、515B 和 515C 周围，以防止密封剂阻塞外围基板 520A、520B 和 520C 上的 CNT。CNT 525A、525B 和 525C 或者具有在 CNT 上的化学活性层，或者具有在 CNT 侧壁上的化学反应基。CNT 525A、525B 和 525C 上的化学活性层或化学反应基可以相同，或者 CNT 525A、525B 和 525C 上的化学活性层或化学反应基可以彼此不同。虽然示出的是三个层 515A、515B 和 515C，但是少至一个层、多至所需数目的层可以以图 10A 和 10B 所示的方式封装在一起。

图 11A 是依照本发明第六种示例性化学活性纳米过滤器的横截面图，图 11B 是沿图 11A 的线 11B-11B 所截的横截面图。在图 11A 和图 11B 中，填充了化学活性 CNT 垫的多孔壁容器 565A 的第一层 560A，填充了化学活性 CNT 垫的多孔壁容器 565B 的第二层 560B，填充了化学活性 CNT 垫的多孔壁容器 565C 的第三层 560C，填充了化学活性 CNT 垫的多孔壁容器 565D 的第四层 560D，以及填充了化学活性 CNT 垫的多孔壁容器 565E 的第五层 560E 已经被封装在具有进口面 575 和出口面 580 的过滤器壳体 570 之中。层 560C 为最内层，设置在层 560B 和 560D 之间。层 560B 设置在层 560A 和 560C 之间。层 560D 设置在层 560C 和 560E 之间。从进口面 575 进入过滤器壳体 570 的空气或气体穿过各个多孔容器 565A、565B、565C、565D 和 565E 的每层 560A、560B、560C、560D 和 560E，并从出口面 580 离开过滤器壳体。多孔容器 565A、565B、565C、565D 和 565E 内的 CNT 垫或者具有在 CNT 上的化学活性层，或者具有在 CNT 侧壁上的化学反应基。多孔容器 565A、565B、565C、565D 和 565E 内的 CNT 垫上的化学活性层或化学反应基可以相同，或者多孔容器 565A、565B、565C、565D 和 565E 的所有或一些之中的化学活性层或化学反应基可以彼此不同。虽然示出的是五个层 560A、560B、560C、560D 和 560E，但是少至一个层、多至所需数目

的层可以以图 11A 和 11B 所示的方式封装在一起。

图 12 是依照本发明的改进型高效微粒空气 (HEPA) 过滤器的横截面图。在图 12 中, 过滤器组件 580 包括位于 HEPA 过滤器 590 和可选的前置过滤器 595 之间的化学活性 CNT 过滤器 585。化学活性 CNT 过滤器可以是如图 9A 和图 9B, 图 10A 和图 10B, 或图 11A 和图 11B 所述的过滤器, 或者是化学活性 CNT 垫或一组化学活性 CNT 垫, 其中 CNT 或者具有化学活性涂层或者具有 CNT 侧壁上的化学反应基。

图 13 是制作依照本发明的化学活性纳米管过滤器的流程图。在步骤 600, 提供基板。在步骤 605, 在基板上形成催化层。可选地, 该催化层可以被构图。在步骤 610, 在催化层上形成 CNT。作为对步骤 600、605 和 610 的替代, 可以进行步骤 645 和 620。在步骤 615, 提供 CNT 前体和 CNT 催化剂。在步骤 620, 形成 CNT 垫。在步骤 615, 或者通过在 CNT 上形成反应层或者在 CNT 的侧壁上形成反应基来化学活化由步骤 610 在基板上形成的 CNT 或由步骤 620 在 CNT 垫上形成的 CNT。在步骤 630, 将具有化学活性 CNT 或化学活性 CNT 垫的基板放置在过滤器壳体内。

图 14 是结合有本发明的化学活性纳米管空气过滤器的示例性湿浸式光刻系统的图示说明。在图 14 中, 湿浸式光刻系统 700 包括可控环境腔 705 和控制器 710。可控环境腔 705 内容纳有聚焦反射镜 715, 光源 750, 第一聚焦透镜 (或透镜组) 725, 掩模 730, 曝光狭缝 735, 第二聚焦透镜 (或透镜组) 740, 最后聚焦透镜 745, 湿浸式机头 750 和晶片夹 755。湿浸式机头 750 包括透明窗口 760, 中央腔体部分 765, 环绕板部分 770, 湿浸液体进口 755A 和湿浸液体出口 755B。湿浸液体 785 填充中央腔体部分 765 并接触晶片 790 顶面 788 上的光致抗蚀剂层 786。板部分 770 设置得足够靠近光致抗蚀剂层 786, 以在板部分 770 之下形成弯月面 (液体) 792。窗口 760 必须对选择来曝光光致抗蚀剂层 786 的光的波长透明。在一个实例中, 窗口 760 对于约 190nm 或更短的波长透明。

聚焦反射镜 715, 光源 720, 第一聚焦透镜 725, 掩模 730, 曝光狭

缝 735, 第二聚焦透镜 740, 最后聚焦透镜 745 以及湿浸式机头 750 都沿定义为 Z 方向的光轴 800 排列。X 方向定义为正交于 Z 方向且位于附图的平面内的方向。Y 方向定义为同时正交于 X 和 Z 方向的方向。晶片夹 755 在控制器 710 的方向下可以沿 X 和 Y 方向移动, 以允许在光致抗蚀剂层 786 内形成曝光光致抗蚀剂区和未曝光光致抗蚀剂层。随着 XY 台的移动, 光致抗蚀层 786 内新的部分接触湿浸液体 785, 并且通过与湿浸液体相接触去除了光致抗蚀层先浸入的部分。掩模 730 和狭缝 735 在控制器 710 的控制下可以沿 Y 方向移动, 以扫描光致抗蚀层 786 之上的掩模 730 的图像 (未示出)。在一个实例中, 掩模 730 上的图像是要印刷图案的 1X 至 10X 放大型式, 并且包括一个或多个集成电路芯片图案。

当曝光完成时, 晶片 790 必须从可控环境腔 705 移出, 而不溢出湿浸液体 785。为此, 可控环境腔 705 还包括盖板 795, 该盖板 795 可以移动, 以便首先与晶片夹 755 邻接, 然后随着晶片夹移出湿浸式机头 750 下方的位置, 该盖板 795 可以随晶片夹一起移动, 从而盖板在湿浸式机头 750 的下方替代了晶片夹。

可控环境腔 705 包括供气集气室 805 和排气集气室 810。空气或惰性气体从供气集气室 805 穿过过滤器 815 和可控环境腔 705 进入排气集气室 810。因为湿浸式光刻系统 700 所用的高能量和高强度的光可以与流动穿过可控环境腔 705 的空气或惰性气体内的污染物引起各种反应, 反应物会沉积在工具部件和晶片 790 上成为不需要的聚合物, 所以过滤器 815 包含了 CNT 侧壁上具有化学反应层或具有化学反应基的化学活性 CNT, 这些 CNT 的制备在上文中已经描述。图 9A 和图 9B、图 10A 和图 10B、图 11A 和图 11B 或图 12 所示的任一种过滤器可以用作过滤器 815。

尽管在图 14 中已经示出一种湿浸式曝光系统, 但是本发明可以应用于任何光刻系统。

因此, 本发明提供一种改良的化学和微粒过滤器, 用于在滤过的空气和 / 或气体流中需要极低级污染物的应用中。

以上为了理解本发明已经给出本发明各种实施例的描述。应当理解,本发明并不限于在此描述的特定实施例,只要不脱离本发明的范围,各种修改、重新设置以及替代对于本领域的熟练人员都是显然的。例如,虽然已经给出形成 CNT 的多种方法,但是本领域已知的其它方法可以进行替代。类似地,虽然已经给出向 CNT 增加功能性的多种实例,但是本领域已知的向 CNT 增加功能性的其它方法也可以进行替代。另外, CNT 或 CNT 束可以形成在多孔基板上,即过滤的流体可以穿过的基板上,在这种情况下,基板可以安装在垂直于过滤器的流体流的过滤器支架内,从而 CNT 或 CNT 束位于流体流的上游侧。因此,下面的权利要求旨在涵盖落入本发明实质精神和范围内的所有这些修改和变化。



图 1A



图 1B

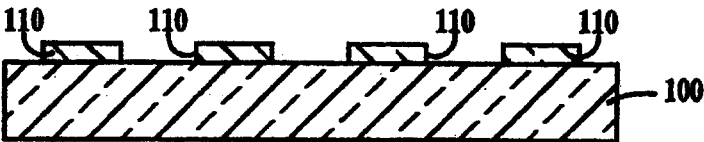


图 1C

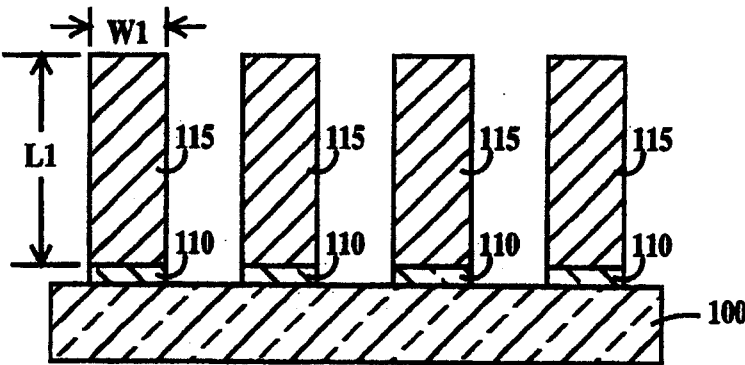


图 1D

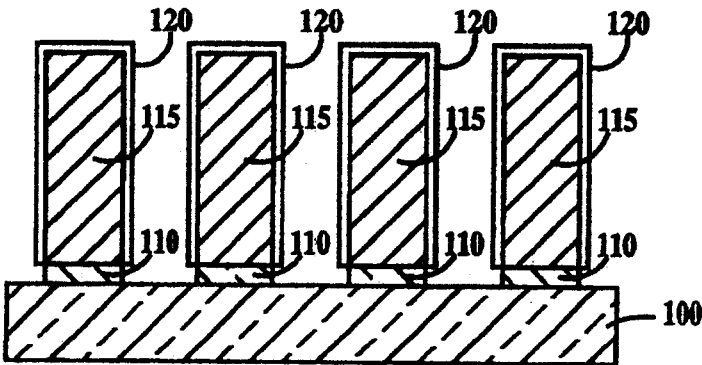


图 1E

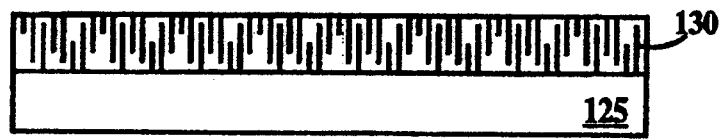


图 2A

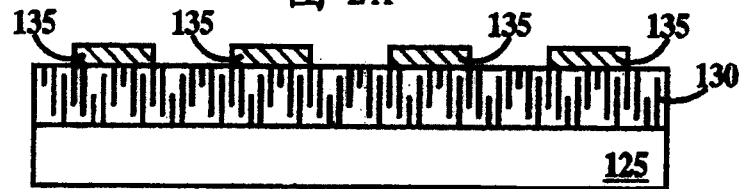


图 2B

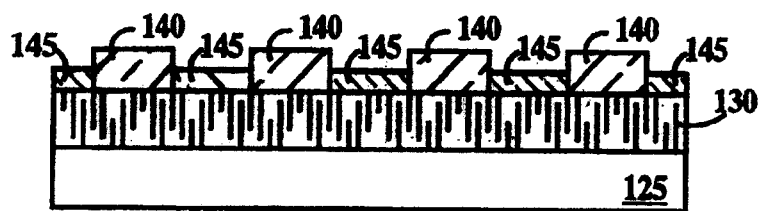


图 2C

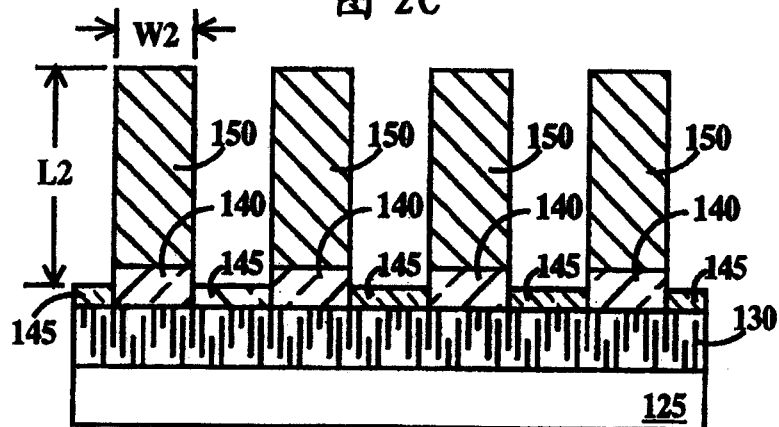


图 2D

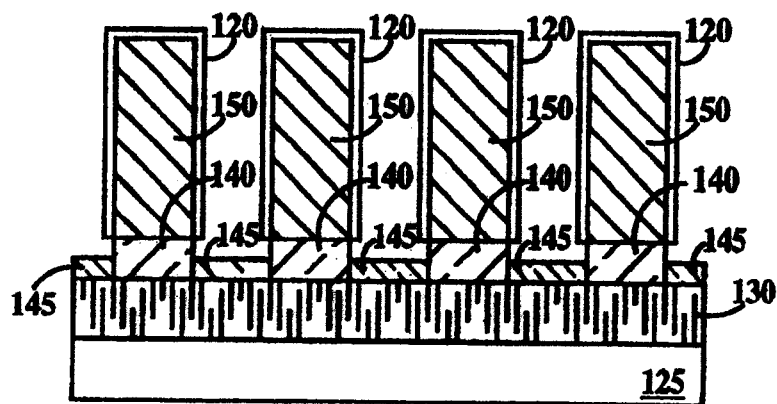


图 2E

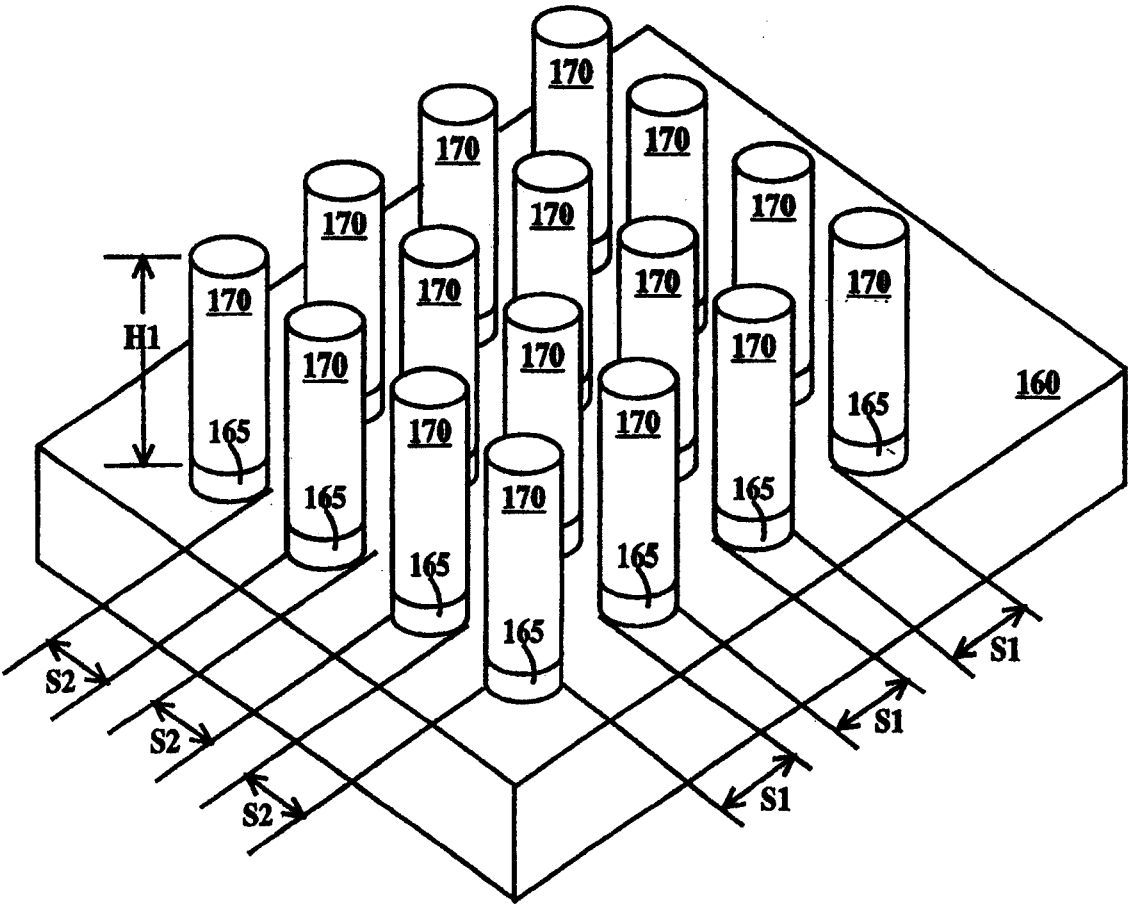


图 3

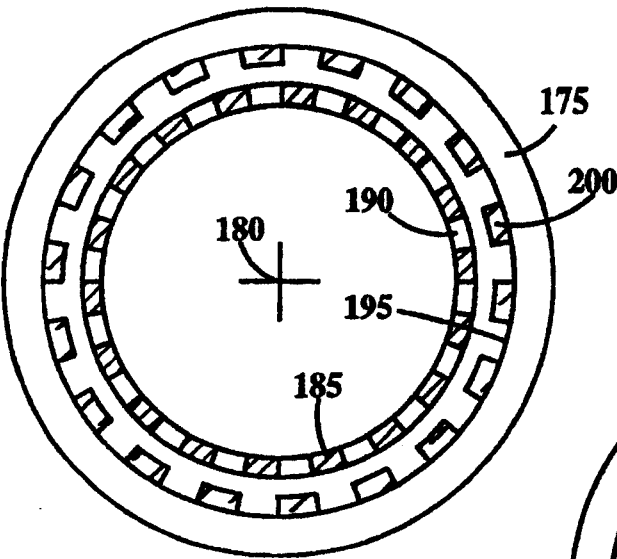


图 4A

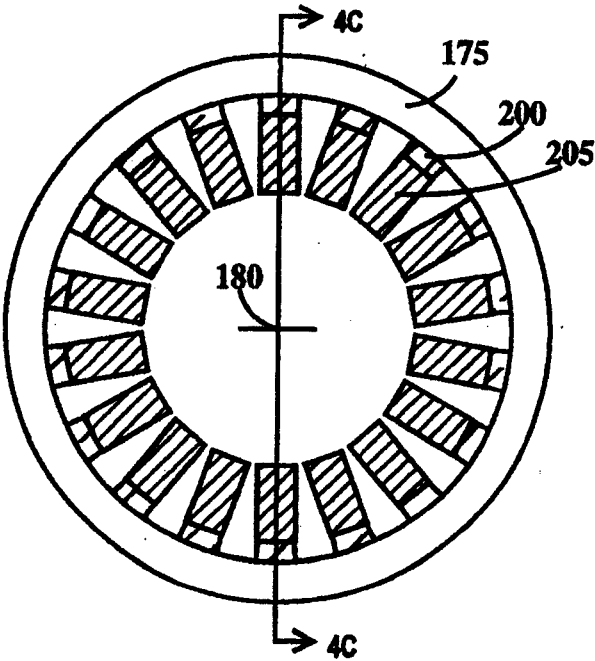


图 4B

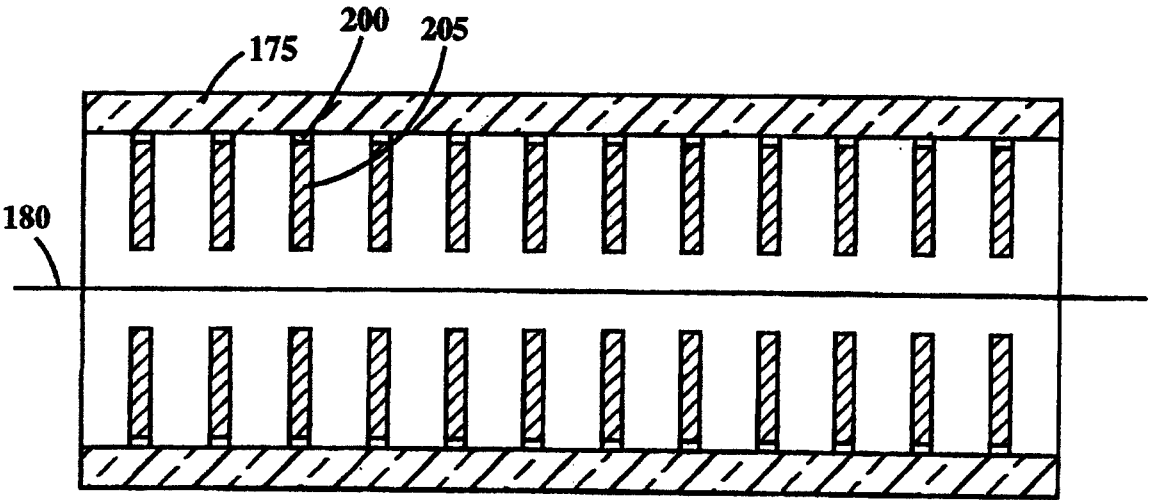


图 4C

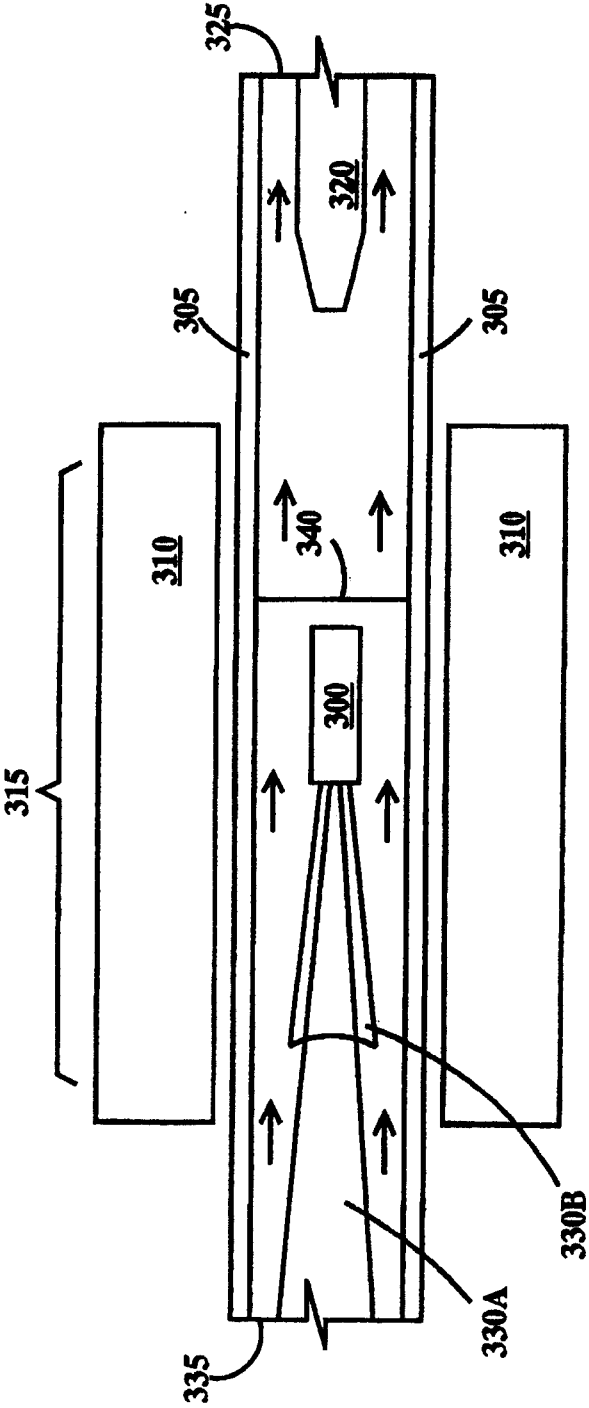


图 5

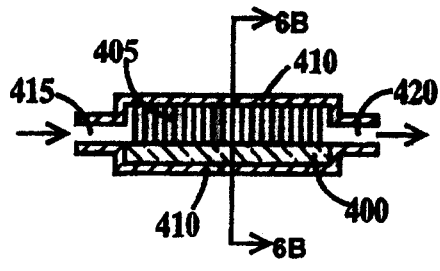


图 6A

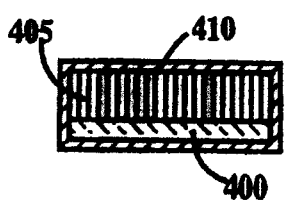


图 6B

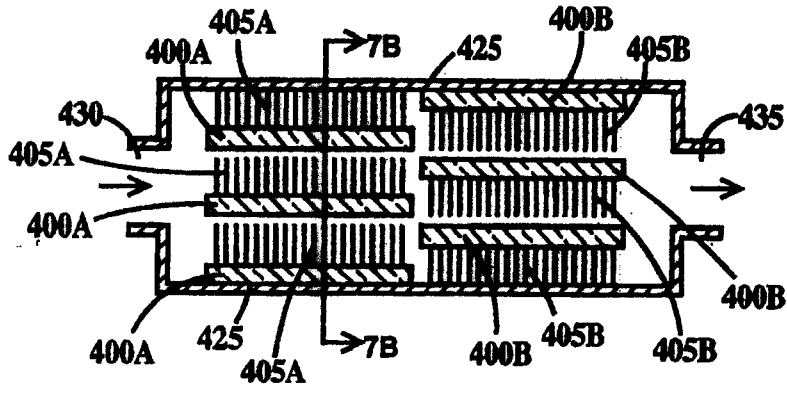


图 7A

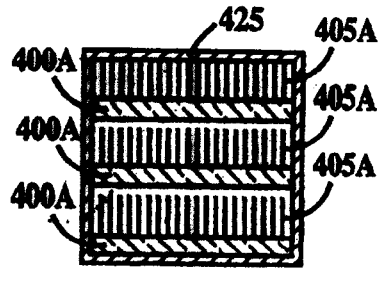


图 7B

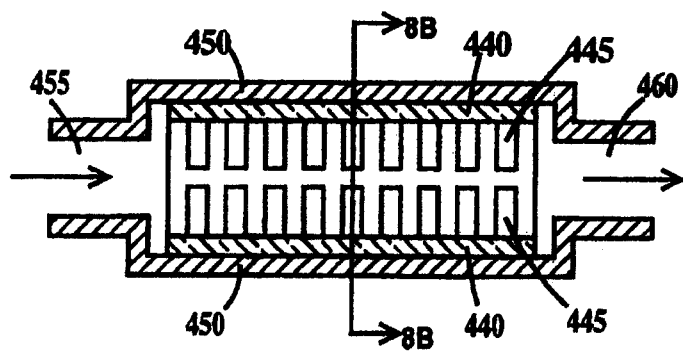


图 8A

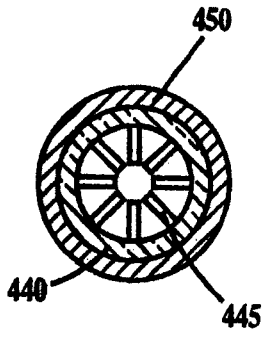


图 8B

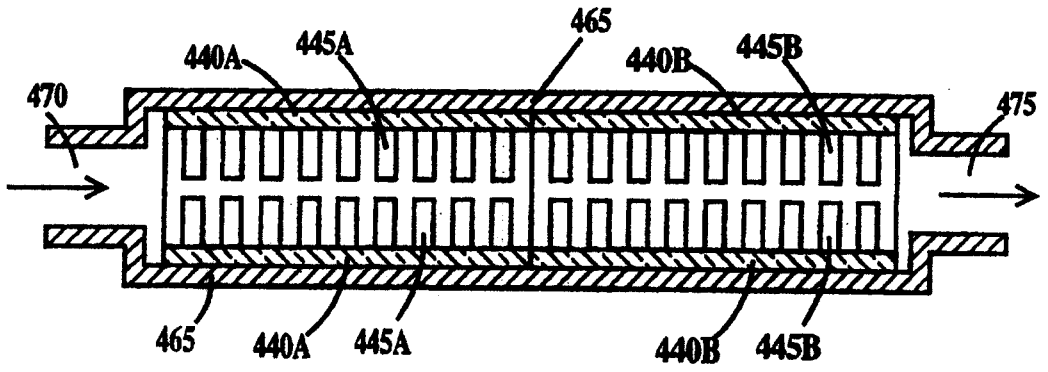


图 8C

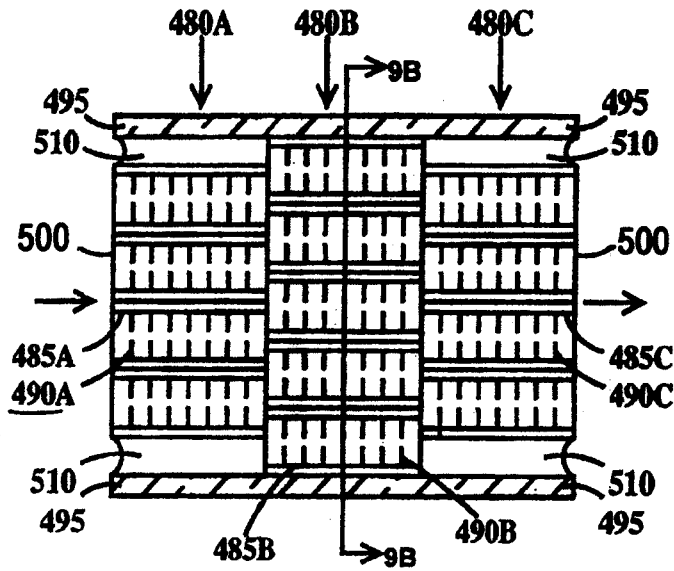


图 9A

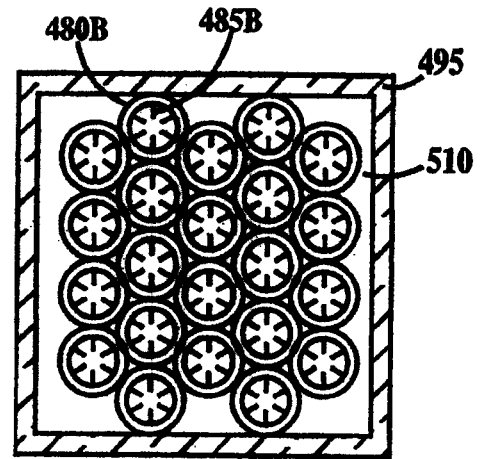


图 9B

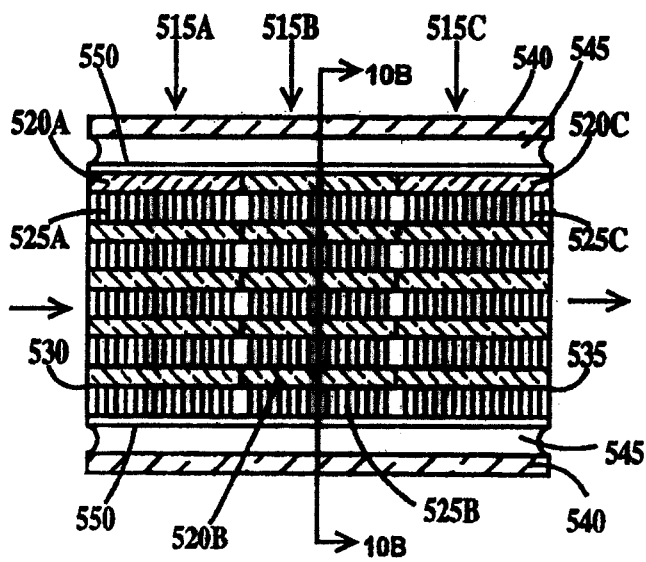


图 10A

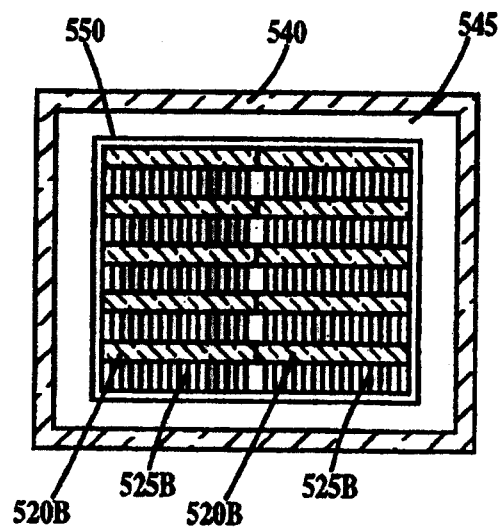


图 10B

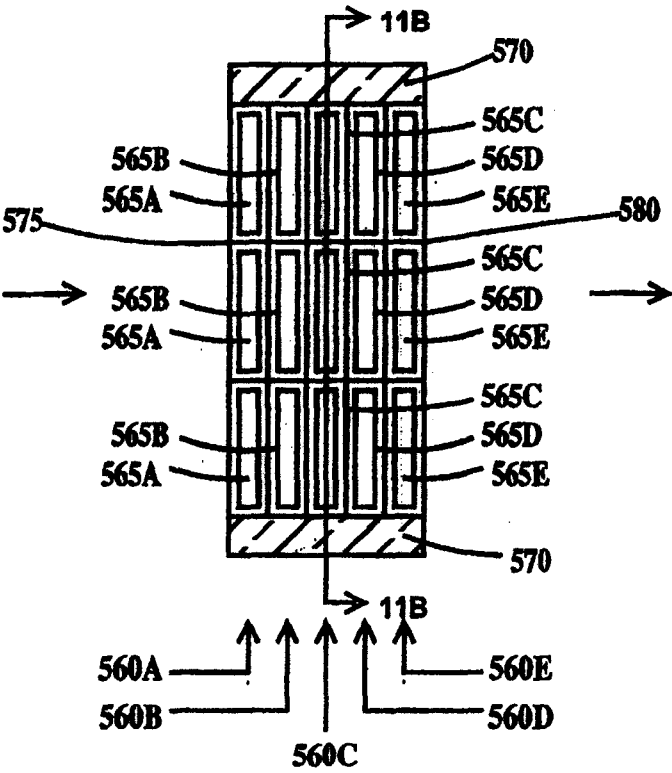


图 11A

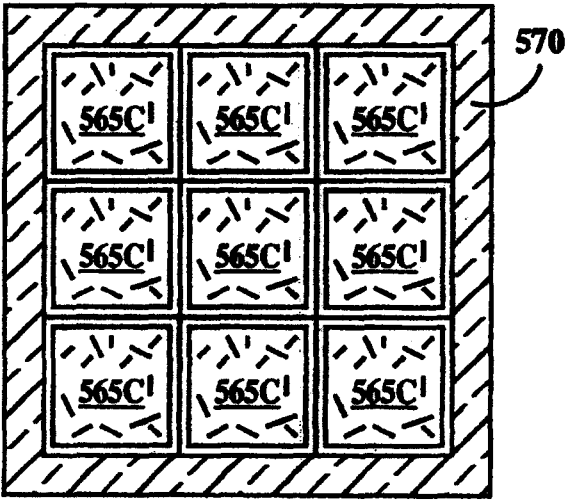


图 11B

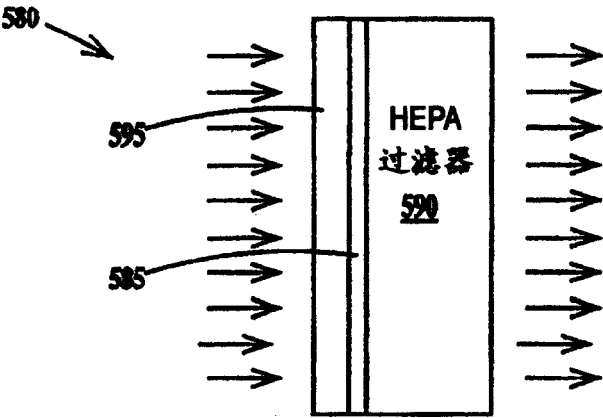


图 12

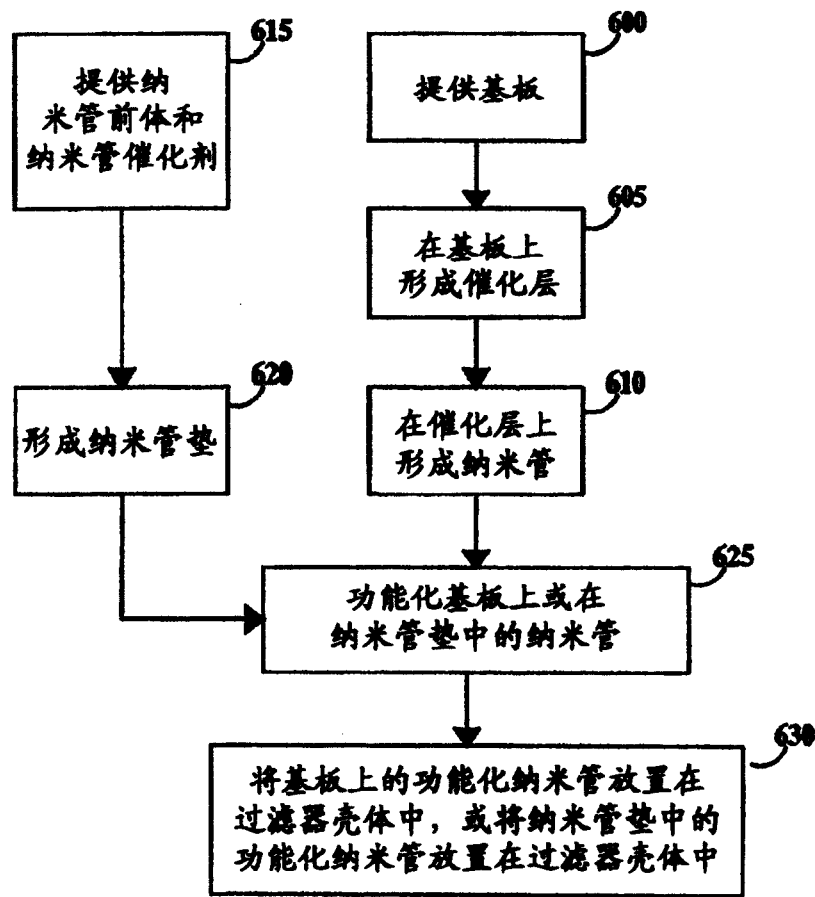


图 13

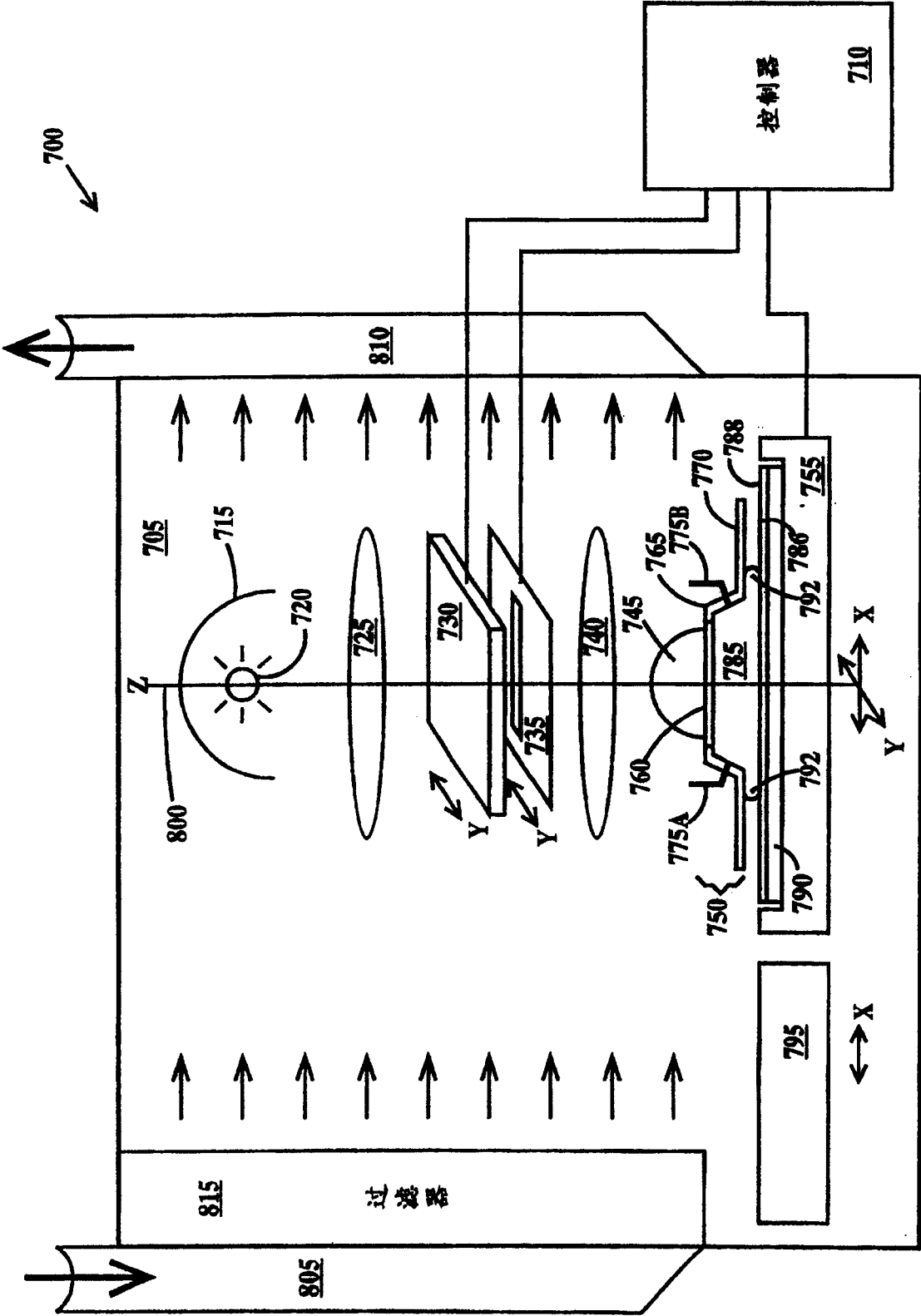


图 14