



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105382263 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 09

(21) 申请号 201510763385. 1

(22) 申请日 2015. 11. 11

(71) 申请人 东南大学

地址 210096 江苏省南京市四牌楼 2 号

(72) 发明人 陈锋 曾从远 余新泉 张友法

裴喜伟

(74) 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所

(普通合伙) 32204

代理人 柏尚春

(51) Int. Cl.

B22F 7/02(2006. 01)

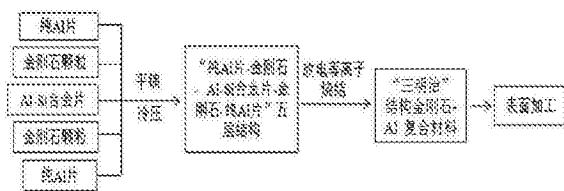
权利要求书1页 说明书5页 附图7页

(54) 发明名称

超高导热、表面可加工金刚石 -Al 复合材料  
的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种超高导热、表面可加工金刚石 -Al 复合材料的制备方法，具体步骤是：在石墨模具中自下而上依次放置纯 Al 片、金刚石颗粒、Al-Si 合金片、金刚石颗粒、纯 Al 片，对层叠体系进行冷压，之后放入放电等离子烧结炉 (SPS) 加温加压处理，使 Al-Si 合金片熔融并渗入金刚石颗粒间隙，获得三明治结构金刚石 -Al 复合材料。对该复合材料的表面铝层进行磨削、机械抛光或电解抛光加工，获得平整光滑表面。表面无镀层；Al-Si 合金相对于金刚石颗粒间隙体积稍过量；纯铝片厚度为 2-3mm。本发明的优点在于，结合了 SPS 与熔渗工艺的优点，能高效制备出超高热导率、表面可加工的金刚石 -Al 复合材料，满足电子封装材料表面平整度与粗糙度的要求。



1. 一种超高导热、表面可加工金刚石 -Al 复合材料的制备方法, 其特征在于 : 该方法包括以下步骤 :

第一步 : 在石墨模具中自下而上依次放入一片第二纯 Al 片 (10), 一层平整且厚度为 h 的第二金刚石颗粒层 (9), 一片厚度为 H 的 Al-Si 合金片 (8), 一层平整且厚度为 h 的第一金刚石颗粒层 (7), 一片第一纯 Al 片 (6), 形成 “ 纯 Al 片 - 金刚石颗粒层 -Al-Si 合金片 - 金刚石颗粒层 - 纯 Al 片 ” 的五层结构 ;

第二步 : 对形成的五层结构进行冷压, 压力为 15-20MPa, 使各层结构紧密接触 ;

第三步 : 将设有溢流槽 (2) 的上压头 (1) 装入石墨模具中, 将组合好的模具放入放电等离子烧结炉 ;

第四步 : 对五层结构进行加温加压处理 : 真空度为 5-10Pa, 以 50-100°C /min 从室温升到 580°C -620°C , 保温时间为 10-30min, 施加压力为 10-20MPa ; Al-Si 合金片在温度和压力的作用下逐步熔融, 并浸入金刚石颗粒间隙, 同时两层金刚石颗粒相互紧密接触形成一个整体, 而多余的合金熔体通过上层铝片与模具的间隙进入溢流槽 ; 试样冷却后, 得到表面可加工的三明治结构金刚石 -Al 复合材料。

2. 根据权利要求 1 所述的超高导热、表面可加工金刚石 -Al 复合材料的制备方法, 其特征在于 : 所述得到表面可加工的三明治结构金刚石 -Al 复合材料, 对复合材料采用磨削、机械抛光、电解抛光中的一种或两种进行表面加工, 得到表面平整度和粗糙度要求满足电子封装材料要求的金刚石 -Al 复合材料。

3. 根据权利要求 2 所述的超高导热、表面可加工金刚石 -Al 复合材料的制备方法, 其特征在于 : 所述电解抛光, 电解液配方为磷酸 75vol%, 聚乙二醇 PEG 25vol%, 电解抛光温度 80-90°C , 电流密度 15A/dm<sup>3</sup>, 抛光时间 5-30min 。

4. 根据权利要求 1 所述的超高导热、表面可加工金刚石 -Al 复合材料的制备方法, 其特征在于 : 所述模具包括上压头 (1) 、溢流槽 (2) 、石墨纸 (3) 、圆筒形石墨模腔 (4) 、下压头 (5) ; 上压头 (1) 位于圆筒形石墨模腔 (4) 内的上部, 下压头 (5) 位于圆筒形石墨模腔 (4) 内的下部, 衬在圆筒形石墨模腔 (4) 的内壁, 在上压头 (1) 下端的圆周上设有四个对称的缺口构成溢流槽 (2) , 用作多余熔融 Al 液的溢积处 ; 石墨纸 (3) 用于防止铝液与石墨模具粘连。

5. 根据权利要求 1 所述的超高导热、表面可加工金刚石 -Al 复合材料的制备方法, 其特征在于 : 所述金刚石颗粒为 MBD4 型, 粒径为 89-200 μ m 。

6. 根据权利要求 1 所述的超高导热、表面可加工金刚石 -Al 复合材料的制备方法, 其特征在于 : 所述纯 Al 片, 纯度为 99.5wt% 以上, 2-3mm 厚。

7. 根据权利要求 1 所述的超高导热、表面可加工金刚石 -Al 复合材料的制备方法, 其特征在于 : Al-Si 合金片的厚度 H 与金刚石堆积层的厚度 h 的关系为  $0.8h \leq H \leq 0.9h$  。

8. 根据权利要求 1 所述的超高导热、表面可加工金刚石 -Al 复合材料的制备方法, 其特征在于 : 所述 Al-Si 合金片, Si 的含量为 7wt% -12.5wt% 。

## 超高导热、表面可加工金刚石 -Al 复合材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种超高导热金属基复合材料,具体而言,涉及的是一种制备超高导热、表面可加工金刚石 -Al 基复合材料的方法。

### 背景技术

[0002] 随着集成电路技术的发展,芯片的集成度越来越高,电路工作时产生的热流密度相应急剧增加,部分芯片产生的热密度已达到  $150\text{W}/\text{cm}^2$ ,散热问题已成为芯片集成度继续提高的制约因素。例如,美国海军已将近期相控阵雷达中 T/R 组件的冷却目标定为  $1000\text{W}/\text{cm}^2$ ,只有热导率大于  $400\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  且与芯片半导体材料 (Si、GaAs) 热膨胀系数相匹配的新型封装材料才能满足上述高效散热要求。

[0003] 自然界物质中,金刚石具有最高的热导率数值,可达  $2000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,热膨胀系数可低至  $1.2\times 10^{-6}/\text{K}$ 。Al 的热导率为  $230\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,热膨胀系数值较大,为  $23\times 10^{-6}/\text{K}$ 。由金刚石颗粒与 Al 构成的复合材料具有高热导率、低热膨胀系数和低密度的特点,在电子封装材料领域具有重要的应用前景。

[0004] 由于金刚石的导热系数远高于纯铝,在金刚石 -Al 复合材料中,热量主要通过金刚石颗粒传导,因此,一方面要提高金刚石颗粒的体积分数,并减小金刚石 / 铝基体的界面热阻,另一方面要使金刚石颗粒可靠接触 (搭桥),使其构成热量快速传递的三维网络通道,以显著提高金刚石 -Al 复合材料的导热性能。

[0005] 目前制备金刚石 -Al 复合材料的方法主要有粉末烧结法与熔渗法两种。粉末烧结法主要有真空热压烧结法 (VHPS) 与放电等离子烧结法 (SPS) 等,主要制备工艺步骤有:金刚石颗粒与铝粉的混合、冷压制坯、真空热压烧结。实践证明,为保证复合材料有较高的致密度和热导率,金刚石的体积分数一般选为 50~55%。由于金刚石的体积分数较低,颗粒间难以搭桥,粉末烧结法所制备金刚石 -Al 复合材料的导热系数一般低于  $500\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。在各种粉末烧结工艺中,SPS 由于其特殊的放电等离子效应,加热速度快,制备效率最高 (仅需 1 小时),目前有较多的研究报道。

[0006] 熔体浸渗法包括压力浸渗 (气压浸渗及机械挤压浸渗) 和无压浸渗,主要制备工艺步骤有:①将金刚石颗粒在模具中自由堆积或用粘接剂制成多孔预制块,并在真空系统中加热;②使熔融铝液在保护气体压力 (气压浸渗)、机械挤压力 (挤压浸渗) 或毛细力 (无压浸渗法) 的作用下渗入金刚石颗粒堆积体的间隙,冷却后得到复合材料。由于金刚石颗粒堆积体的致密度达到 60~65%,铝液渗流后能有效填充金刚石颗粒的间隙,因此与粉末冶金法相比,熔体浸渗法所制备金刚石 -Al 复合材料的导热系数较高,可达  $670\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。目前熔体浸渗法存在的主要问题有:①样品制备所需时间一般长达十小时以上 (炉体体积庞大因而热惯性大,加热速度尤其是冷却速度很慢),制备效率很低;②采用预制块工艺时,金刚石颗粒间被粘接剂分隔,接触热阻大;③采用金刚石颗粒自由堆积体工艺时,一方面铝液的高压渗入会使颗粒堆积体位移和松动,另一方面在渗流完成后,金刚石颗粒在铝液中仅依靠重力沉降在模具底部 (金刚石与铝液的比重差仅约为  $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ ),颗粒间并不能可靠

紧密接触。上述因素削弱了金刚石颗粒的搭桥效应,从而影响复合材料的热导率。

[0007] 金刚石 -Al 复合材料要实现在电子元器件中的应用,不仅要满足高热导、低热膨胀的要求,还要满足表面极低粗糙度的要求,以确保焊接层的热阻小(焊层薄、无缺陷)、热疲劳寿命高。采用粉末烧结工艺时,由于冷却过程中 Al 基体的固相收缩要比金刚石颗粒大得多,会造成金刚石颗粒的浮凸,不能达到钎焊的要求(如图 1 所示)。采用熔渗工艺时,在冷却过程中铝基体要经历液相收缩、凝固收缩与固相收缩,复合材料表面的金刚石浮凸将更加严重(如图 2 所示)。由于金刚石是自然界中硬度最高的材料,因而无法用传统的机械加工方法将复合材料表面的浮凸磨平。此外,为实现钎焊,必须在复合材料表面镀覆一层金属(如金属 Ag)以对金刚石颗粒进行表面改性,但镀覆金属后往往使表面更加粗糙(金属优先在凸点处沉积),会使焊接质量变差,易形成虚焊、气孔等缺陷。

[0008] 日本的广津留秀树等人在专利“铝 - 金刚石类复合体的制备方法”(中国专利, CN102149655A, 2011-08-10) 中通过压力熔渗向放置了金刚石预制剂的模具中浸入铝合金液, 预制剂放置时与模具槽前后面留有一定间隙, 因而可在金刚石 -Al 复合材料表面形成铝合金层, 通过对复合材料表面进行加工, 可降低复合材料的表面粗糙度。但该种方法需要制备金刚石预制剂, 不仅工艺复杂, 粘结剂的添加还会在金刚石颗粒间引入热阻, 难以形成快速传热通道, 限制了复合材料热导率的提高。同时, 为保证金刚石预制剂前后面的平整度, 此发明还需要对预制剂前后面进行加工(带锯或切割机的裁切加工或者利用磨床的研磨加工), 但金刚石硬度很大, 易造成加工工具的磨损, 加工难度大, 无疑增加了材料的制备成本。

[0009] 综上所述, 实现表面可加工、具有超高导热金刚石 -Al 复合材料的高效简便制备工艺是当前亟待解决的问题。

## 发明内容

[0010] 技术问题:本发明的目的是提供一种超高导热、表面可加工金刚石 -Al 复合材料的制备方法, 有效结合了放电等离子烧结法和熔渗法的优点, 制备周期短, 与普通熔渗法相比所制备材料的热导率更高, 且能形成表面可加工的三明治结构, 能满足电子封装用散热片对表面粗糙度的严苛要求。同时, 由于样品表面无金刚石颗粒裸露, 能够省去镀 Ag 环节, 直接进行钎焊。

[0011] 技术方案:本发明的超高导热、表面可加工金刚石 -Al 复合材料的制备方法包括以下步骤:

[0012] 第一步:在石墨模具中自下而上依次放入一片第二纯 Al 片, 一层平整且厚度为 h 的第二金刚石颗粒层, 一片厚度为 H 的 Al-Si 合金片, 一层平整且厚度为 h 的第一金刚石颗粒层, 一片第一纯 Al 片, 形成“纯 Al 片 - 金刚石颗粒层 -Al-Si 合金片 - 金刚石颗粒层 - 纯 Al 片”的五层结构;

[0013] 第二步:对形成的五层结构进行冷压, 压力为 15-20MPa, 使各层结构紧密接触;

[0014] 第三步:将设有溢流槽的上压头装入石墨模具中, 将组合好的模具放入放电等离子烧结炉;

[0015] 第四步:对五层结构进行加温加压处理:真空度为 5-10Pa, 以 50-100°C /min 从室温升温到 580°C -620°C , 保温时间为 10-30min, 施加压力为 10-20MPa ;Al-Si 合金片在温度

和压力的作用下逐步熔融，并浸入金刚石颗粒间隙，同时两层金刚石颗粒相互紧密接触形成一个整体，而多余的合金熔体通过上层铝片与模具的间隙进入溢流槽；试样冷却后，得到表面可加工的三明治结构金刚石-Al 复合材料。

[0016] 所述得到表面可加工的三明治结构金刚石-Al 复合材料，对复合材料采用磨削、机械抛光、电解抛光中的一种或两种进行表面加工，得到表面平整度和粗糙度要求满足电子封装材料要求的金刚石-Al 复合材料。

[0017] 所述电解抛光，电解液配方为磷酸 75vol%，聚乙二醇 PEG25vol%，电解抛光温度 80–90℃，电流密度 15A/dm<sup>3</sup>，抛光时间 5–30min。

[0018] 所述模具包括上压头、溢流槽、石墨纸、圆筒形石墨模腔、下压头；上压头位于圆筒形石墨模腔内的上部，下压头位于圆筒形石墨模腔内的下部，衬在圆筒形石墨模腔的内壁，在上压头下端的圆周上设有四个对称的缺口构成溢流槽，用作多余熔融 Al 液的溢积处；石墨纸用于防止铝液与石墨模具粘连。

[0019] 所述金刚石颗粒为 MBD4 型，粒径为 89–200 μm。

[0020] 所述纯 Al 片，纯度为 99.5wt% 以上，2–3mm 厚。

[0021] Al-Si 合金片的厚度 H 与金刚石堆积层的厚度 h 的关系为 0.8h ≤ H ≤ 0.9h。

[0022] 所述 Al-Si 合金片，Si 的含量为 7wt% – 12.5wt%。

[0023] 有益效果：

[0024] 1) 高温高压下，纯 Al 片与 Al-Si 合金液接触形成冶金焊合，同时纯 Al 片 / 金刚石颗粒界面间形成微量的碳铝化合物，使得纯 Al 片与复合材料之间实现可靠的金属连接（如图 8、9 所示），有效降低了热阻。

[0025] 2) 由于在金刚石-Al 复合材料表面有一层铝，可以对制得的复合材料表面进行磨削、机械抛光或电解抛光，从而满足电子封装用散热片的对表面平整度和表面粗糙度的苛刻要求，同时可省去材料表面镀 Ag 或 Au 的工艺步骤，降低了成本，提高了效率。

[0026] 3) 在加压渗流过程中，将多余的铝液引入溢流槽，让压头直接作用在金刚石颗粒堆积体上，确保金刚石颗粒在铝液凝固和冷却过程中始终受压而相互紧密接触，从而构成复合材料热量快速传递的三维网络通道（如图 10 所示），显著提高了复合材料的热导率。

[0027] 4) 本发明有效结合了放电等离子烧结法和熔渗法的工艺特点，制备周期短（仅需 1 小时），与普通熔渗法相比所制备材料的热导率更高（金刚石颗粒受压而紧密接触），且能形成表面可加工的三明治结构。

[0028] 5) 该工艺制备材料所需压力低（10–20MPa），仅为粉末致密化烧结所需压力的 1/3，因而能制备更大直径的试样，可进一步提高生产效率。

## 附图说明

[0029] 图 1 和图 2 分别为 SPS（常规方法）和普通挤压浸渗制备得到的金刚石-Al 复合材料截面 SEM 图像，可见材料表面金刚石颗粒突起明显，粗糙度达到几十甚至上百微米。

[0030] 图 3 为本发明的工艺流程图。

[0031] 图 4 为本方法模具示意图，包括上压头 1、溢流槽 2、石墨纸 3、圆筒形石墨模腔 4、下压头 5。

[0032] 图 5 为带溢流槽的上压头三视图，溢流槽由上压头中的四个对称的缺口构成。

[0033] 图 6 为冷压后五层结构示意图,包括第一纯 Al 片 6、第一金刚石颗粒层 7、Al-Si 合金片 8、第二金刚石颗粒层 9、第二纯 Al 片 10。

[0034] 图 7 为本发明制备的三明治结构复合材料的示意图,包括第一纯 Al 层 11、金刚石 -Al 复合材料 12、第二纯 Al 层 13。

[0035] 图 8 和图 9 为本发明制备的三明治结构金刚石 -Al 复合材料截面的 SEM 图像(不同放大倍率),可见纯 Al 层与芯部的复合材料界面不存在缺陷,为可靠性的冶金结合。

[0036] 图 10 为本发明制备的金刚石 -Al 复合材料中金刚石颗粒之间紧密搭桥的 SEM 图像。

[0037] 图 11 为本发明制备的金刚石 -Al 复合材料经表面加工后的截面 SEM 图像,可以看到复合材料表面有薄铝层覆盖,粗糙度明显下降。

[0038] 图 12 为本发明制备的三明治结构复合材料的实物图,可见纯 Al 层与复合材料熔合成为一体,两者的界面平整。

[0039] 图 13 为本发明制备的三明治结构复合材料经过磨削和抛光后的实物图,可见表面 Al 层很薄,表面光滑,呈现镜面效果。

## 具体实施方式

[0040] 本发明的一种超高导热、表面可加工金刚石 -Al 复合材料的制备方法包括以下步骤:

[0041] 第一步:在石墨模具中自下而上依次放入一片第二纯 Al 片 10,一层平整且厚度为 h 的第二金刚石颗粒层 9,一片厚度为 H 的 Al-Si 合金片 8,一层平整且厚度为 h 的第一金刚石颗粒层 7,一片第一纯 Al 片 6,形成“纯 Al 片 - 金刚石颗粒层 -Al-Si 合金片 - 金刚石颗粒层 - 纯 Al 片”的五层结构;

[0042] 第二步:对形成的五层结构进行冷压,压力为 15-20MPa,使各层结构紧密接触;

[0043] 第三步:将设有溢流槽 2 的上压头 1 装入石墨模具中,将组合好的模具放入放电等离子烧结炉;

[0044] 第四步:对五层结构进行加温加压处理:真空度为 5-10Pa,以 50-100°C /min 从室温升温到 580°C -620°C,保温时间为 10-30min,施加压力为 10-20MPa;Al-Si 合金片在温度和压力的作用下逐步熔融,并浸入金刚石颗粒间隙,同时两层金刚石颗粒相互紧密接触形成一个整体,而多余的合金熔体通过上层铝片与模具的间隙进入溢流槽;试样冷却后,得到表面可加工的三明治结构金刚石 -Al 复合材料。

[0045] 所述模具包括上压头 1、溢流槽 2、石墨纸 3、圆筒形石墨模腔 4、下压头 5;上压头 1 位于圆筒形石墨模腔 4 内的上部,下压头 5 位于圆筒形石墨模腔 4 内的下部,衬在圆筒形石墨模腔 4 的内壁,在上压头 1 下端的圆周上设有四个对称的缺口构成溢流槽 2,用作多余熔融 Al 液的溢积处;石墨纸 3 用于防止铝液与石墨模具粘连。

[0046] 为进一步理解本发明,下面结合具体实施例对本发明方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0047] 实施例 1:

[0048] 在内径为 20mm 的石墨模具中自下而上依次平铺纯度为 99.7% 的 2mm 厚纯 Al 片、1mm 厚 (0.69g) 平均粒径为 89 μm 的 MBD4 型金刚石堆积层、0.85mm 厚 (0.71g) Al-Si 合金

片 (Si 含量为 7wt%)、1mm 厚 (0.69g) 平均粒径为 89 μm 的 MBD4 型金刚石堆积层、纯度为 99.7% 的 2mm 厚纯 Al 片, 对堆积体系进行冷压, 冷压压力为 20MPa。将带有溢流槽的上压头装入模具, 而后将模具放入放电等离子烧结炉进行烧结, 烧结温度 620℃, 烧结压力 15MPa, 真空度为 10Pa, 保温保压 10min 后冷却, 一直保持压力到冷却结束, 得到三明治结构金刚石 -Al 复合材料 (复合材料截面见图 8 和 9)。对复合材料表面多余的 Al 依次用 400、800 和 1200 目砂纸进行预磨, 残留铝层厚度为 15 μm 左右, 之后进行机械抛光 (机械抛光所用抛光剂为直径为 0.5 μm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>悬浮液), 获得光滑表面。对经过表面加工的金刚石 /Al-Si 复合材料 (见图 13) 进行热导率测试, 其热导率为 814.5W/m·K。

[0049] 实施例 2 :

[0050] 在内径为 20mm 的石墨模具有中自下而上依次平铺纯度为 99.7% 的 2mm 厚纯 Al 片、1mm 厚 (0.69g) 平均粒径为 200 μm 的 MBD4 型金刚石堆积层 (金刚石颗粒密度为 3.5g/cm<sup>3</sup>, 堆积致密度为 63%)、0.8mm 厚 (0.66g) Al-Si 合金片 (Si 含量为 12.5wt%)、1mm 厚 (0.69g) 平均粒径为 200 μm 的 MBD4 型金刚石堆积层、纯度为 99.7% 的 2mm 厚纯 Al 片, 对堆积体系进行冷压, 冷压压力为 15MPa。将带有溢流槽的上压头装入模具, 而后将模具放入放电等离子烧结炉进行烧结, 烧结温度 580℃, 烧结压力 10MPa, 真空度为 5Pa, 保温保压 30min 后冷却, 一直保持压力到冷却结束, 得到三明治结构金刚石 -Al 复合材料。对复合材料表面多余的 Al 依次用 400、800 和 1200 目砂纸进行预磨, 残留铝层厚度为 15 μm 左右, 接着进行电解抛光, 电解液配方为磷酸体积分数 75%, 聚乙二醇 (PEG) 体积分数 25%, 电解抛光温度 95℃, 电流密度 15A/dm<sup>3</sup>, 抛光时间 20min, 获得光滑表面。对经过表面加工的金刚石 /Al-Si 复合材料进行热导率测试, 其热导率为 835.2W/m·K。

[0051] 实施例 3 :

[0052] 在内径为 20mm 的石墨模具有中自下而上依次平铺纯度为 99.7% 的 2mm 厚纯 Al 片、1mm 厚 (0.69g) 平均粒径为 165 μm 的 MBD4 型金刚石堆积层、0.9mm 厚 (0.75g) Al-Si 合金片 (Si 含量为 9wt%)、1mm 厚 (0.69g) 平均粒径为 165 μm 的 MBD4 型金刚石堆积层、纯度为 99.7% 的 2mm 厚纯 Al 片, 对堆积体系进行冷压, 冷压压力为 20MPa。将带有溢流槽的上压头装入模具, 而后将模具放入放电等离子烧结炉进行烧结, 烧结温度 610℃, 烧结压力 20MPa, 真空度为 5Pa, 保温保压 15min 后冷却, 一直保持压力到冷却结束, 得到三明治结构金刚石 -Al 复合材料。对复合材料表面多余的 Al 依次用 400、800 和 1200 目砂纸进行预磨, 残留铝层厚度为 15 μm 左右, 之后进行机械抛光 (机械抛光所用抛光剂为直径为 0.5 μm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>悬浮液), 获得光滑表面。对经过表面加工的金刚石 /Al-Si 复合材料进行热导率测试, 其热导率为 856.7W/m·K。

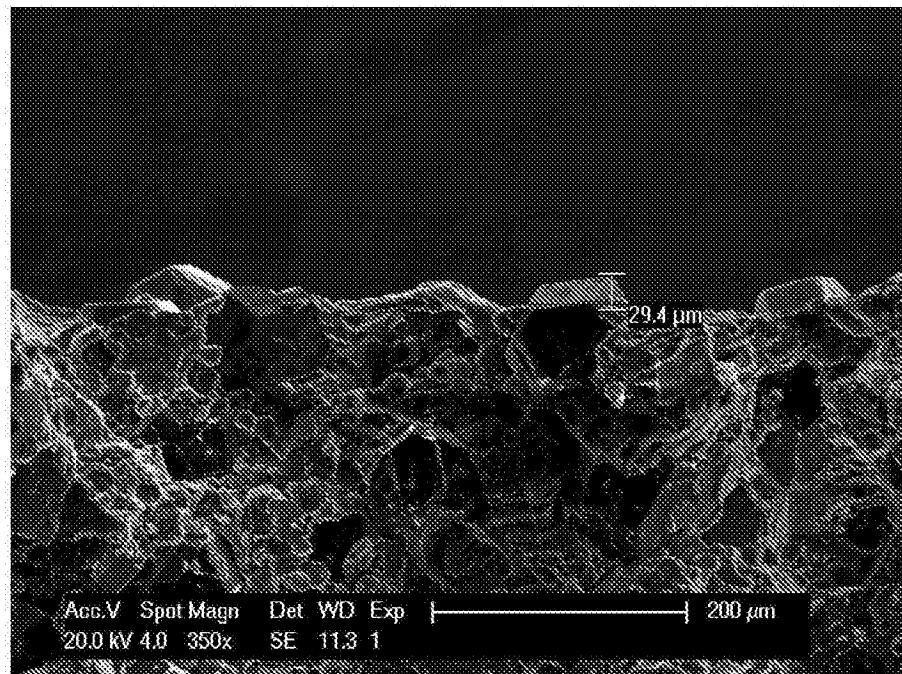


图 1

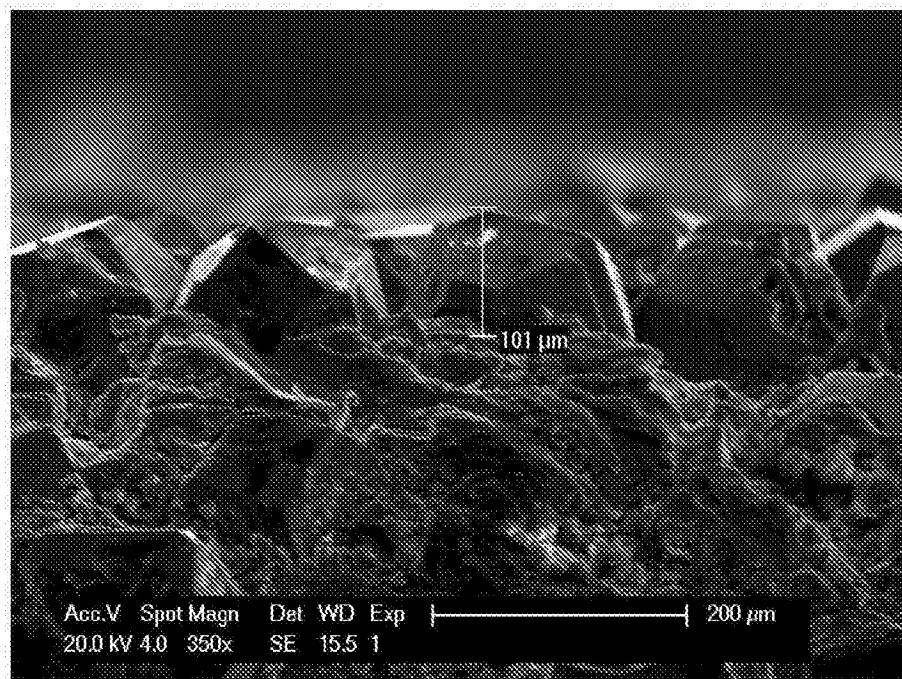


图 2

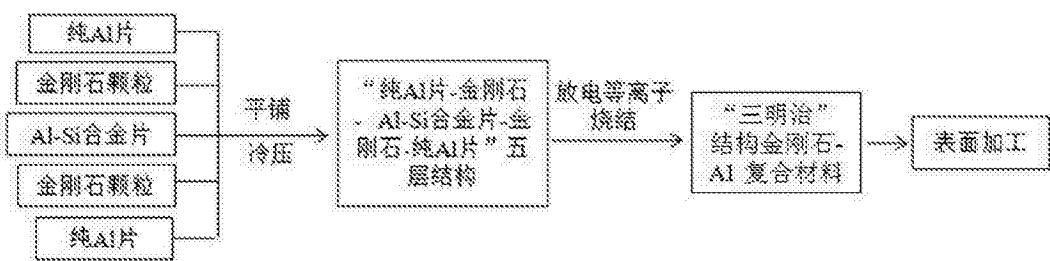


图 3

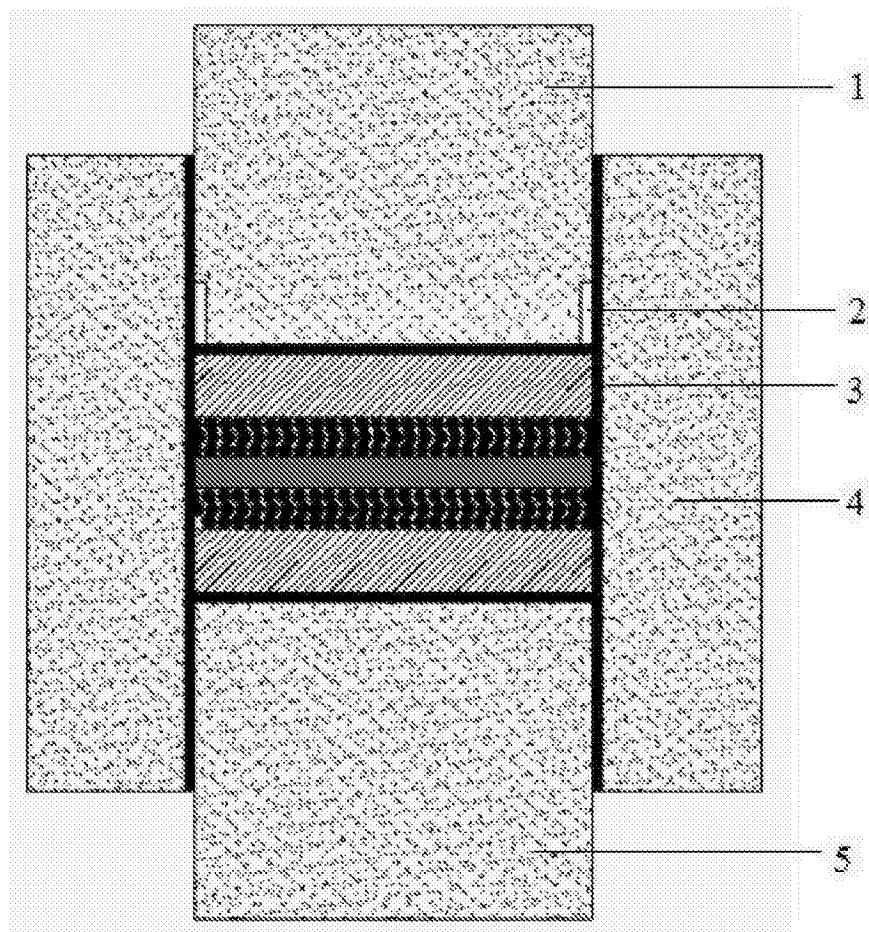


图 4

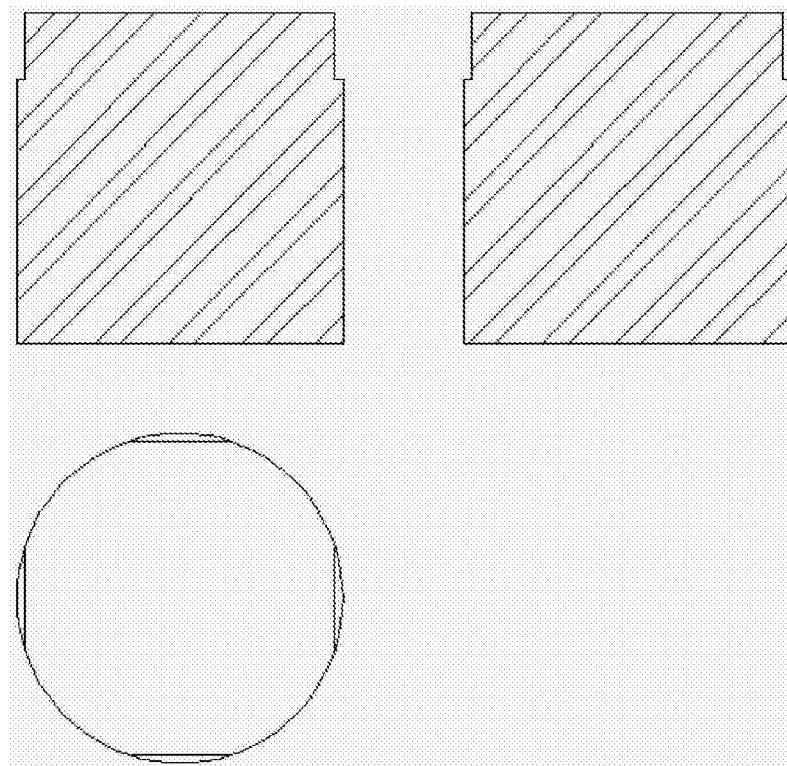


图 5

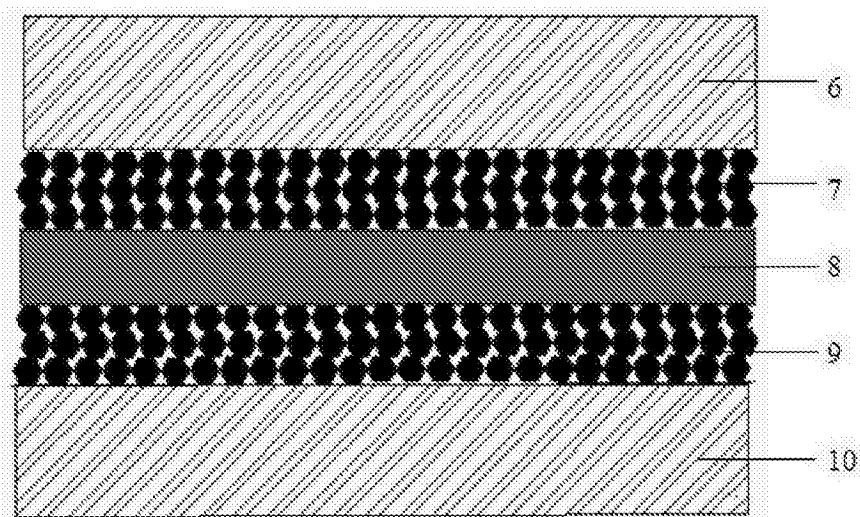


图 6

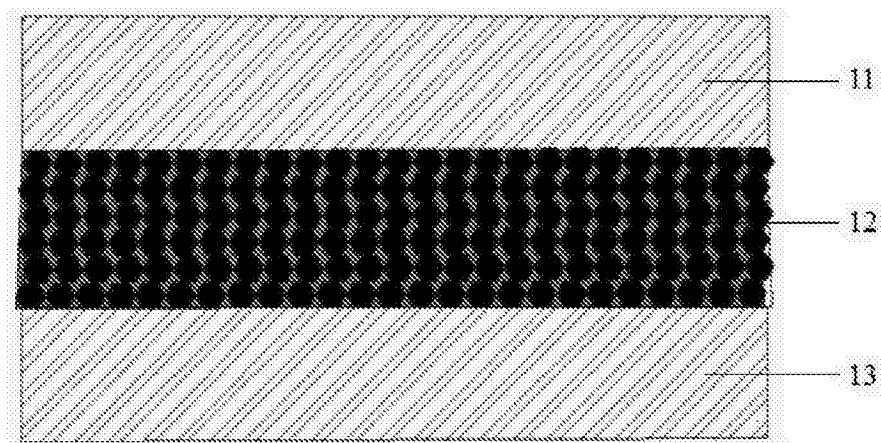


图 7

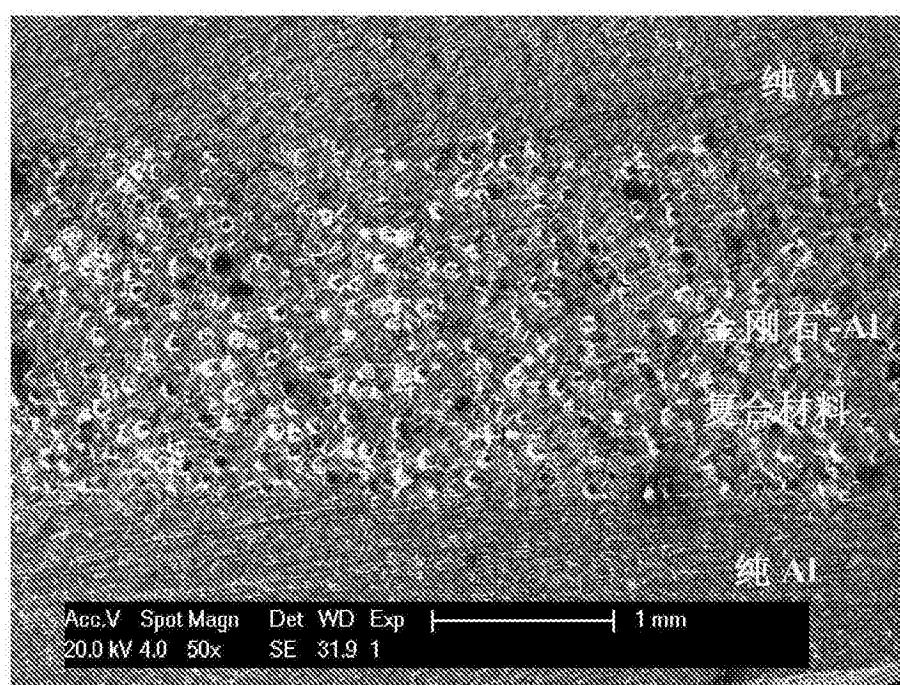


图 8

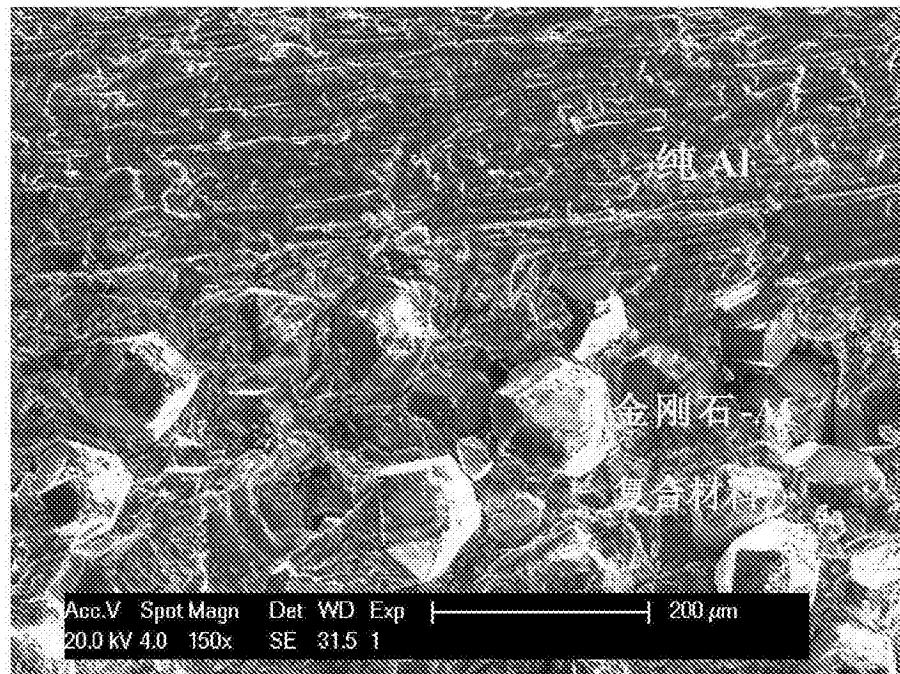


图 9

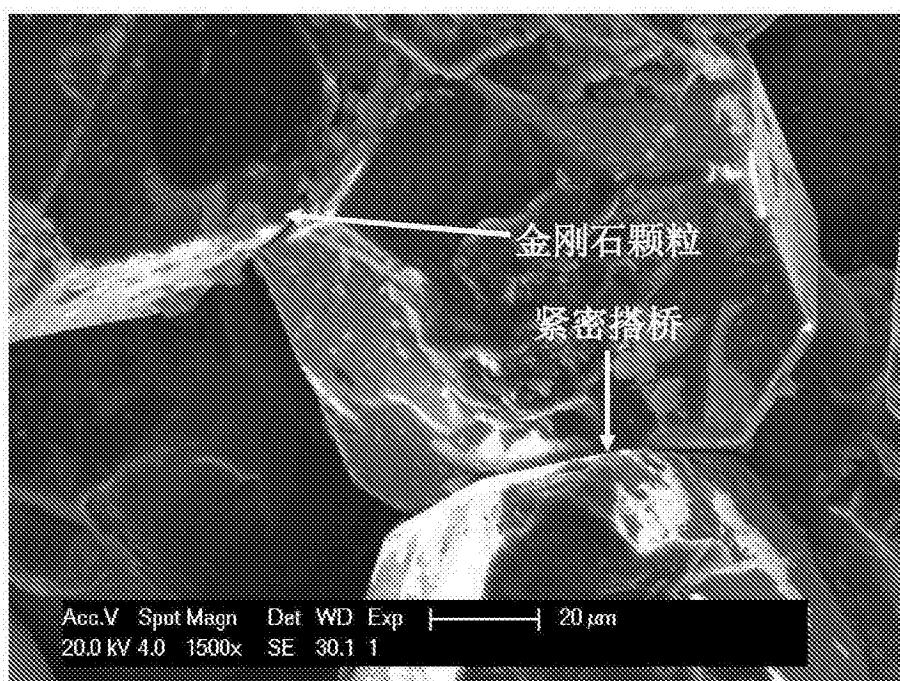


图 10

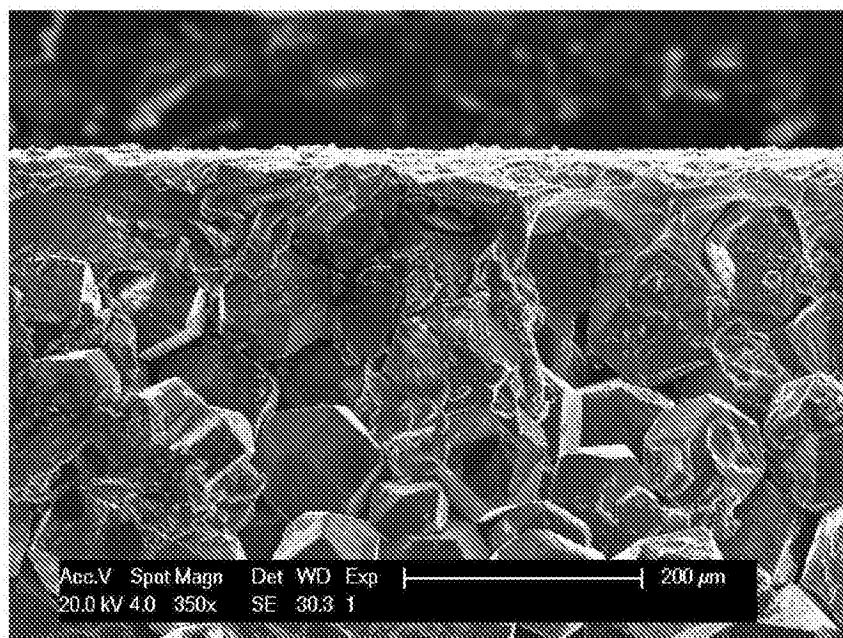


图 11

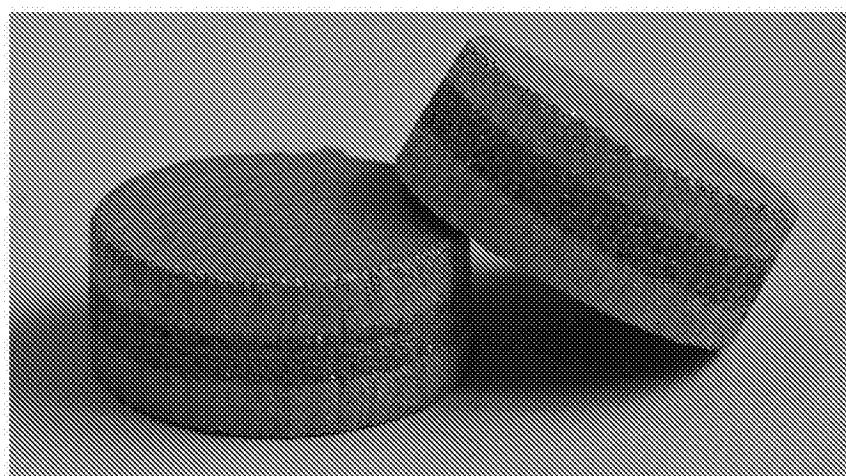


图 12

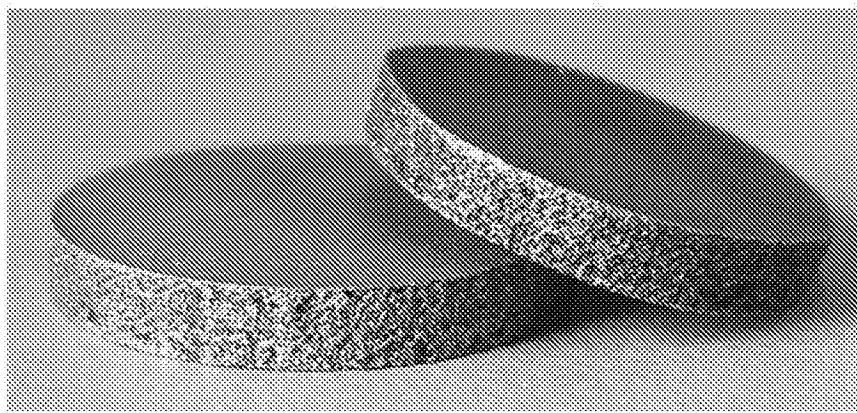


图 13