

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101432224 B

(45) 授权公告日 2012.06.20

(21) 申请号 200780013749.8

B82B 1/00 (2006.01)

(22) 申请日 2007.04.04

B32B 3/14 (2006.01)

(30) 优先权数据

115562/2006 2006.04.19 JP

(56) 对比文件

JP 2001151834 A, 2001.06.05, 全文.

CN 1429119 A, 2003.07.09, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.10.17

JP 2004124088 A, 2004.04.22, 全文.

JP 2003318010 A, 2003.11.07, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/057565 2007.04.04

JP 2004500226 A, 2004.01.08, 说明书第

0010-0028 段.

(87) PCT申请的公布数据

W02007/122998 JA 2007.11.01

JP 2006088310 A, 2006.04.06, 说明书第

0002-0019 段、附图 1-3.

(73) 专利权人 独立行政法人科学技术振兴机构

地址 日本埼玉县

Joachim P. Spatz, et al..

Gold nanoparticles in micellar

poly(styrene)-b-poly(ethylene oxide)

films --size and interparticle distance

control in monoparticulate films.《Advanced

Materials》.1996, 第 8 卷 (第 4 期), 337-340.

(72) 发明人 渡边茂 李晶泽

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 陈建全

审查员 段珂瑜

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

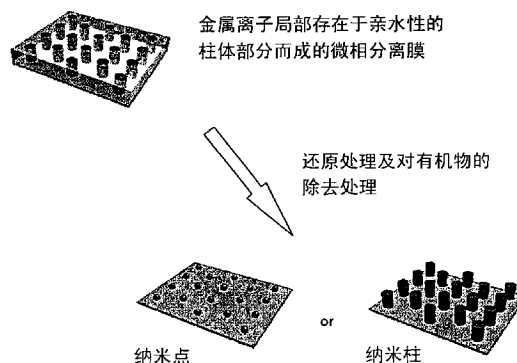
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 8 页

(54) 发明名称

表面排列有微细金属块的基板的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种在基板表面排列有大小及形状被控制的 0 价金属块而成的金属纳米结构体及其制造方法。包含两亲介质性嵌段共聚物的微相分离膜的形态是,在该膜内与膜表面垂直的方向上具有多个亲水性的微径柱体。利用含有两亲介质性嵌段共聚物和所期望的金属离子的溶液成膜、或者在制作两亲介质性嵌段共聚物的微相分离膜后使之与含金属离子的溶液接触,从而在亲水性的微径柱体中局部地存在金属离子。通过对该微相分离膜进行还原处理和有机物的除去处理,从而能够得到在基板上将多个大致圆柱状或大致呈圆球状或者将它们组合而成的形状的 0 价的金属块以一定间隔排列而成的基板。作为该处理,可以是紫外线或者电子束照射、等离子处理、化学还原法、或者电化学还原法。



CN 101432224 B

1. 一种在表面排列有微细金属块的基板的制造方法,具有如下阶段:(1) (a) 将含有两亲介质性嵌段共聚物和金属离子的溶液流延在基板上的阶段,或者 (b) 在基板上制作两亲介质性嵌段共聚物的微相分离膜之后,使该膜与含金属离子的溶液接触的阶段;(2) 通过使该基板干燥,从而形成金属离子局部地存在于亲水性部分而成的微相分离膜的阶段;及(3) 对该微相分离膜进行还原处理和对含该微相分离膜的有机物进行除去处理的阶段,其中,在所述基板表面上以 10 ~ 50nm 间隔排列有多个直径为 3 ~ 15nm 的大致圆柱状或大致球状或者它们组合而成的形状的 0 价的金属块,其中该圆柱相对于该表面在大致垂直方向上取向。

2. 如权利要求 1 所述的制造方法,其中,所述含有两亲介质性嵌段共聚物和金属离子的溶液是使两亲介质性嵌段共聚物溶解于溶剂、且使所述金属的盐溶解或分散于溶剂而成的溶液;所述含金属离子的溶液是使所述金属的盐溶解或分散于溶剂而成的溶液。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的制造方法,其中,所述金属为铜族金属或铂族过渡金属。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的制造方法,其中,所述微相分离膜的还原处理和含上述微相分离膜的有机物的除去处理是通过紫外线或电子束照射、等离子处理、化学还原法、或电化学还原法进行的。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的制造方法,其中,

所述两亲介质性嵌段共聚物由下述通式 (1) 表示,

通式 (1) : $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCOC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR})_n\text{-X}$,

式中 m 和 n 可以相同也可以不同,均为 5 ~ 500 的整数,R 为用下述通式 (2) 或 (3) 表示的取代基,X 为氢原子或卤素原子;

通式 (2) : $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_a\text{CH}_2\text{O-B-N} = \text{N-B-R}^1$,

式中, a 为 0 ~ 20 的整数, R^1 为氢或碳原子数为 1 ~ 22 的烷基, B 为 p- 亚苯基;

通式 (3) : $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_b\text{CH}_2\text{O-B-CH} = \text{CH-B-R}^2$,

式中, b 为 0 ~ 20 的整数, R^2 为氢或碳原子数为 1 ~ 22 的烷基, B 为 p- 亚苯基。

6. 如权利要求 3 所述的制造方法,其中,所述微相分离膜的还原处理和含上述微相分离膜的有机物的除去处理是通过紫外线或电子束照射、等离子处理、化学还原法、或电化学还原法进行的。

7. 如权利要求 3 所述的制造方法,其中,

所述两亲介质性嵌段共聚物由下述通式 (1) 表示,

通式 (1) : $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCOC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR})_n\text{-X}$,

式中 m 和 n 可以相同也可以不同,均为 5 ~ 500 的整数,R 为用下述通式 (2) 或 (3) 表示的取代基,X 为氢原子或卤素原子;

通式 (2) : $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_a\text{CH}_2\text{O-B-N} = \text{N-B-R}^1$,

式中, a 为 0 ~ 20 的整数, R^1 为氢或碳原子数为 1 ~ 22 的烷基, B 为 p- 亚苯基;

通式 (3) : $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_b\text{CH}_2\text{O-B-CH} = \text{CH-B-R}^2$,

式中, b 为 0 ~ 20 的整数, R^2 为氢或碳原子数为 1 ~ 22 的烷基, B 为 p- 亚苯基。

8. 如权利要求 4 所述的制造方法,其中,

所述两亲介质性嵌段共聚物由下述通式 (1) 表示,

通式 (1) : $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCOC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR})_n\text{-X}$,

式中 m 和 n 可以相同也可以不同, 均为 $5 \sim 500$ 的整数, R 为用下述通式 (2) 或 (3) 表示的取代基, X 为氢原子或卤素原子;

通式 (2) : $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_a\text{CH}_2\text{O}-\text{B}-\text{N}=\text{N}-\text{B}-\text{R}^1$,

式中, a 为 $0 \sim 20$ 的整数, R^1 为氢或碳原子数为 $1 \sim 22$ 的烷基, B 为 p -亚苯基;

通式 (3) : $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_b\text{CH}_2\text{O}-\text{B}-\text{CH}=\text{CH}-\text{B}-\text{R}^2$,

式中, b 为 $0 \sim 20$ 的整数, R^2 为氢或碳原子数为 $1 \sim 22$ 的烷基, B 为 p -亚苯基。

表面排列有微细金属块的基板的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在表面排列有大小及形状被控制的微细金属块的基板及其制造方法。

[0002] 背景技术

[0003] 粒径为数 nm ~ 数十 nm 的金属纳米粒子由于量子尺寸效果而具有体积大时无法呈现的特异的物理、化学性质。如果将这样的金属纳米粒子有规则地排列,则呈现单独粒子所不具有的作为集合体的新功能,其在以纳米光天线为首的纳米光电路等的等离子体光学(plasmonics)元件中的应用值得期待。即,制作大小及形状被控制的金属纳米结构体、并使之组织化的技术是纳米电子学(nanoelectronics)及等离子体光学(plasmonics)领域的基础技术。

[0004] 作为这种微细结构体的制作技术,例如采用光刻、电子束曝光、X 射线曝光等半导体加工技术自上而下地制作纳米结构体的方法和金属纳米粒子的自组织化法(参照专利文献 1、非专利文献 1)及将有机、无机材料自发形成的规则结构作为铸型的模板法等自下而上的制作技术。在后者的例子中,现报告有如将阳极氧化铝(参照专利文献 2、非专利文献 2、3)、非晶碳薄膜(参照非专利文献 4)、氯化钠单晶(参照专利文献 3、非专利文献 5)、生物高分子(参照非专利文献 6、7)等用于铸型的方法。

[0005] 专利文献 1:特开 JP2005-225887

[0006] 专利文献 2:特开 JP2005-195440

[0007] 专利文献 3:特开 JP2004-098246

[0008] 非专利文献 1:Adv. Mater. 2001, 13, 1699-1701.

[0009] 非专利文献 2:Chem. Eur. J. 1997, 3, 1951-1956.

[0010] 非专利文献 3:Chem. Lett. 2005, 34, 508-509.

[0011] 非专利文献 4:Chem. Commun. 1999, 2355-2356.

[0012] 非专利文献 5:J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 4210-4211.

[0013] 非专利文献 6:J. E. Adv. Mater. 2001, 13, 109-113.

[0014] 非专利文献 7:Angew. Chem Int. Ed. 2002, 38, 1034-1054.

[0015] 采用半导体加工技术等自上而下的微细加工技术来廉价地生产在基板上排列有具有十纳米区域尺寸的金属块的金属纳米结构体是困难的。另一方面,使分子或粒子聚集化的自下而上的制作技术由于能够廉价且大量地制作这样的结构体等而在制造成本上具有优势。但是,对于无机系模板来讲,其制作和利用后的分解去除不是很容易,而对于通用性好的有机系模板来讲,经常发生结构的错乱或缺陷等。从而导致可靠性欠佳。当务之急是开发一种利用了可靠性高的有机系模板的工业制造技术。

[0016] 本发明的目的在于提供一种将大小及形状被控制的 0 价金属块排列在基板表面上而成的金属纳米结构体及其制造方法。

[0017] 本发明者的团队开发的由两亲介质性嵌段共聚物形成的微相分离膜(专利文献 3)可以形成为在该膜内与膜的表面垂直的方向上具有多个亲水性微径柱体的形态。本发明者们发现,通过利用含有两亲介质性嵌段共聚物和所期望的金属离子的溶液成膜、或者在

制作两亲介质性嵌段共聚物的微相分离膜之后使之与含金属离子的溶液接触,从而使金属离子局部存在于微相分离膜的亲水性微径柱体中。如果对这样制作的微相分离膜进行还原处理和对含该微相分离膜的有机物进行去除处理,则局部存在于亲水性微径柱体中的金属离子被还原,微相分离膜被除去,在基板上形成点状或柱状的 0 价金属块(请参照后述的实施例)。这样,本发明者们发现,可以得到在基板上对大致圆柱状或大致球状或者将它们组合而成的形状的(其中,该圆柱为相对该表面以大致垂直的方向取向)0 价的金属块以一定间隔多数排列而成的基板,从而完成了本发明。

[0018] 即,本发明是包括下述阶段的制造方法:通过在基板上流延含有两亲介质性嵌段共聚物和金属离子的溶液的阶段,或者在基板上制作两亲介质性嵌段共聚物的微相分离膜之后,使该膜与含金属离子的溶液接触的阶段;通过使该基板干燥,从而形成金属离子局部存在于亲水性部分而成的微相分离膜的阶段;及对该微相分离膜的还原处理和含该微相分离膜的有机物的除去处理的阶段,得到表面排列有微细金属块的基板,其表面上对直径为 3 ~ 15nm 的大致圆柱状或大致球状或者它们组合而成的形状的(其中,该圆柱为相对该表面大致垂直方向地取向)0 价的金属块以 10 ~ 50nm 间隔呈多数排列。

[0019] 本发明的金属纳米结构体制成膜无需选择材质及形状而可在任意基板上横跨广阔区域形成金属纳米点、纳米柱,为纳米电子学及等离子体光学提供基础材料和基础技术。

[0020] 图 1 为表示本发明的表面上排列有微细金属块的基板的制作方法图。

[0021] 附图说明

[0022] 图 2 为表示微相分离膜形成的样式的图。

[0023] 图 3 为表示结合金属离子的微相分离膜的 AFM 形状像的图。

[0024] 图 4 为表示真空紫外光照射前和照射后的 FT-IR 谱线的图。

[0025] 图 5 为表示硅基板上形成的金纳米点的 AFM 形状像的图。

[0026] 图 6 为表示制成的 Ag 纳米点的 AFM 形状像的图。a 为 E0/Ag⁺ 的摩尔比为 20 的情况, b 为 E0/Ag⁺ 的摩尔比为 120 的情况。

[0027] 图 7 为表示形成于石英基板上的 Ag 纳米点 UV 谱线 (a) 和 XPS 谱线 (b) 的图。a) (A) 表示用 Ag⁺ 处理的膜, (B) 表示真空紫外光照射后的试料, b) (A) 表示用 Ag⁺ 处理的膜, (B) 表示真空紫外光照射后的试料, (C) 表示在 600°C 下氧化的试料。

[0028] 图 8 为表示 Ag 纳米点的 AFM 形状像的图。a) 表示处理前的膜, b) 表示用 Ag⁺ 处理之后的膜, c) 表示真空紫外光照射后的相位像, d) 表示高度像。

[0029] 图 9 为在两亲介质性嵌段共聚物 (PEO272-b-PMA(Az)74) 内使钯离子相互作用而成的纳米相分离膜的 AFM 高度像的图。(a) 为 E0/Pd = 16.36, (b) 为 E0/Pd = 5.54, (c) 为 E0/Pd = 3.27。

[0030] 图 10 为表示形成于硅基板上的钯纳米点的 AFM 高度像的图。

[0031] 图 11 表示实施例 5 中制成的微相分离膜的 AFM 形状像的图。

[0032] 图 12 表示实施例 5 的纳米相分离膜的透射型电子显微镜照片的图。

[0033] 图 13 为出实施例 6 中制成的微相分离膜的 AFM 形状像的图。

[0034] 图 14 为表示实施例 6 的纳米相分离膜的真空紫外光照射前和照射后的 FT-IR 谱线变化的图。

[0035] 图 15 为实施例 6 的金纳米点的 X 射线电子分光谱线。

具体实施方式

[0036] 本发明中使用的微相分离膜由在该膜内与膜的表面垂直的方向上,直径为 3 ~ 15nm 的大致呈圆形的亲水性的柱体以 10 ~ 50nm 间隔呈多数排列,金属离子局部地存在于亲水性部分而成的两亲介质性嵌段共聚物形成。

[0037] 该两亲介质性嵌段共聚物为通过亲水性聚合物成分 (A) 和疏水性聚合物成分 (B) 的互相非相容性的聚合物通过共价键而结合的嵌段共聚物,上述亲水性聚合物成分 (A) 和疏水性聚合物成分 (B) 的分子量分布 (Mw/Mn) 优选为 1.3 以下。

[0038] 从该亲水性成分和疏水性成分的关系上看,亲水性成分构成岛状区域(大致圆柱形的畴区),疏水性成分构成海状区域。形成的膜厚通常为 50nm ~ 1 μm 左右。

[0039] 分子量分布 (Mw/Mn) 指的是,采用凝胶渗透色谱法测定的以聚苯乙烯换算计的重量平均分子量 Mw 和数均分子量 Mn 而计算出的值。

[0040] 上述嵌段共聚物的分子量优选为 5000 ~ 100000,更优选为 10000 ~ 50000。

[0041] 作为上述亲水性聚合物成分 (A),例如可以是聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚酰胺、低聚环氧乙烷或冠醚或穴状配体或支链上具有糖链的聚甲基丙烯酸酯或聚丙烯酸酯等。

[0042] 另外,作为上述疏水性聚合物成分 (B),例如可以列举出具有介晶 (mesogen) 支链、长链烷基支链或疏水性支链的聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、乙烯基聚合物等。介晶支链指的是液晶性分子等取向性强的分子链。

[0043] 该两亲介质性嵌段共聚物优选由下述通式 (1) 表示。

[0044] 通式 (1) : $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCOC}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR})_n\text{-X}$

[0045] (式中 m 和 n 可以相同也可以不同,分别为 5 ~ 500 的整数, R 为用下述通式 (2) 或 (3) 表示的取代基, X 为氢原子或卤素原子。)

[0046] 通式 (2) : $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_a\text{CH}_2\text{O-B-N} = \text{N-B-R}^1$

[0047] (式中, a 为 0 ~ 20 的整数, R¹ 为氢或碳原子数为 1 ~ 22 的烷基, B 为 p- 亚苯基)

[0048] 通式 (3) : $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_b\text{CH}_2\text{O-B-CH} = \text{CH-B-R}^2$

[0049] (式中, b 为 0 ~ 20 的整数, R² 为氢或碳原子数为 1 ~ 22 的烷基, B 为 p- 亚苯基)

[0050] 本发明所用金属离子不做特别限定,但优选可以采用铜族金属或铂族金属的离子。作为铜族金属,例如可以列举出 Ag、Au,作为铂族金属,例如可以列举出 Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os 等。它们可以是一种或者它们的混合物。这些金属离子由于离子化趋势弱、化学稳定且容易被还原,所以适合本申请发明的目的。

[0051] 金属离子可以通过使金属离子的前体溶解于溶剂中而形成,作为前体,优选采用金属盐。

[0052] 这种金属盐的例子如下。

[0053] 作为金盐,例如为含 Au⁺、Au³⁺、或 Au⁴⁺ 的盐,可以采用由 Au^IX、Au^{III}X₃、M[Au^{IV}X₆] (式中, X 为阴离子 :Cl⁻、CN⁻, M 为一价阳离子 :Na⁺、K⁺、H⁺) 表示的盐,例如可以列举出 AuCN、AuCl₃、HAuCl₆、NaAuCl₆、KAuCl₆、Au₂O₃ 等。

[0054] 作为银盐,例如为含 Ag⁺ 的盐,可以为由 Au^IX₂ (式中, X 为阴离子 :F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、CN⁻、SCN⁻、NO³⁻、PF₆⁻、CO₃²⁻、ClO₄⁻、SO₄²⁻、acac⁻、CH₃CO²⁻、CF₃CO²⁻、CF₃SO³⁻、O⁻、O²⁻、S⁻、PO₄³⁻、IO₃⁻)

表示的盐,例如可以列举出 AgF、AgCl、AgBr、AgI、AgCN、AgSCN、AgNO₃、AgPF₆、Ag₂CO₃、AgClO₄、Ag₂SO₄、acacAg、CH₃CO₂Ag、CF₃CO₂Ag、CF₃SO₃Ag、Ag₂O、Ag₂O、Ag₂S、Ag₃PO₄、AgIO₃、AgSbF₆、AgAsF₆、Ag₈W₄O₁₆ 等。

[0055] 作为铂盐,例如为含 Pt²⁺、Pt³⁺、或 Pt⁴⁺ 的盐,可以采用由 PtX₂、PtX₃、PtX₄、[PtA₆]X₂、M₂¹[PtX₄]、M₂¹[PtX₂Y₂]、M¹[PtX₃Y]、M¹[PtX₂Y₂]、M₂¹[PtX₆] (式中, X 和 Y 均为 F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、OH⁻、CN⁻、NO³⁻、N³⁻、CH₃COO⁻、SCN⁻、乙酰丙酮基 (acac⁻)、1/2SO₄²⁻、1/2CO₃²⁻ 等阴离子、M¹ 为 K、Na 或 H 等一价阳离子, A 为 NH₃ 或胺类) 表示的盐,例如可以列举出 PtCl₂、PtBr₂、PtI₂、Pt(CN)₂、Pt(SCN)₂、PtCl₃、PtBr₃、PtI₃、PtF₄、PtCl₄、PtBr₄、PtI₄、K₂[PtCl₂(acac)₂]、H₂PtCl₆ 等。

[0056] 作为钌盐,例如为含 Ru²⁺、Ru³⁺、或 Ru⁴⁺ 的盐,可以采用由 RuX₂、RuX₃、RuX₄、[RuX₆]M₃¹、M¹[RuX₄] (式中, X 为 Cl、Br 等卤素、NO³⁻、SO₄ 等阴离子, M¹ 为 K、Na、Rb、Cs 或 H 等一价阳离子) 表示的盐,例如可以列举出 RuCl₃、(NH₄)₂RuCl₆、Ru(SO₄)₂、RuS₂、RuO₂、RuO₄、Na₂RuO₄、K₂RuO₄ 等。

[0057] 作为铱盐,例如为含 Ir⁺、Ir²⁺、Ir³⁺ 或 Ir⁴⁺ 的盐,可以采用由 IrX、IrX₂、IrX₃、IrX₄、[IrX₆]M₃¹、M¹[IrX₄] (式中, X 为 Cl、Br 等卤素、SO₄ 等阴离子, M¹ 为 K、Na、Rb、Cs 或 H 等一价阳离子) 表示的盐,例如可以列举出 KIr(SO₄)₂、Rb Ir(SO₄)₂、Cs Ir(SO₄)₂ 等。

[0058] 作为钯盐,例如为含 Pd²⁺ 的盐,可以采用由 Pd-Z₂ (式中, Z 为 Cl、Br、I 等卤素、醋酸盐、三氟醋酸盐、乙酰丙酮盐、碳酸盐、高氯酸盐、硝酸盐、硫酸盐、氧化物等的盐) 表示的盐,例如可以列举出 PdCl₂、PdBr₂、PdI₂、Pd(OCOCH₃)₂、Pd(OCOCF₃)₂、PdSO₄、Pd(NO₃)₂、PdO 等。

[0059] 作为锇盐,例如为含 Os⁺、Os²⁺、Os³⁺ 或 Os⁴⁺ 的盐,可以采用由 OsX、OsX₂、OsX₃、OsX₄、[OsX₆]M₃¹、M¹[Os X₄] (式中, X 为 Cl、Br 等卤素、SO₄ 等阴离子, M¹ 为 K、Na、Rb、Cs 或 H 等一价阳离子) 表示的盐,例如可以列举出 OsBr₄、OsO₄、OsCl₄、KOs(SO₄)₂、RbOs(SO₄)₂、CsOs(SO₄)₂ 等。

[0060] 作为铑盐,例如为含 Rh³⁺ 的盐,可以采用用 RhX₃、Rh₂X₆、[RhA₆]X₃、M₃¹[RhX₆]、M¹[RhX₄] (式中, X 为 F、Cl 等卤素、CN、SO₄ 等阴离子、M¹ 为 K、Na 或 H 等一价阳离子, A 为 NH₃ 或胺类) 表示的盐,例如可以列举出 Rh₂O₃、RhO₂、Rh₂(SO₄)₃、Rh(OH)₃、Rh(NO₃)₃、RhCl₃、RhF₃、RhCN₃、KRh(SO₄)₂、Na₂RhCl₄、NaRh(SO₄)₂、HRh(SO₄)₂ 等。

[0061] 接下来描述本发明的在表面上排列有微细金属块的基板的制法。可以是如下的两种方法。

[0062] 通常,为制成微相分离膜,仅仅是将上述的两亲介质性嵌段共聚物溶解于溶剂中成膜,但是,对于该方法,使上述金属离子的前体溶解于溶剂中,需要使用两亲介质性嵌段共聚物和金属离子溶解于溶剂中的溶液,以进行成膜。

[0063] 作为另一种方法,使用两亲介质性嵌段共聚物溶液在基板上成膜,制成微相分离膜。该膜例如在 140℃ 的真空下退火 24 小时,以制成高规则性的纳米相分离膜。通过将该膜浸渍于金属盐溶液中,从而制成金属离子局部含有在亲水性的柱体部分中的微相分离膜。

[0064] 作为能够溶解或分散金属盐的溶剂,例如可以列举出水或丙酮、甲乙酮这样的酮类、醋酸乙酯这样的酯类、甲醇、乙醇这样的醇类、二甲基甲酰胺、二甲亚砷、环丁砷、二甘醇二甲醚、六甲基磷酸三酰胺等这样的非质子性极性溶剂,除此之外,还可以列举出硝基甲烷、乙腈等,优选使用水或者混合了水的醇或酮这样的亲水性有机溶剂。

[0065] 在该溶液中,根据需要可以添加聚乙二醇(PEG)或聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)等。

[0066] 金属盐的浓度通常采用0.001%~盐的饱和溶液的浓度。在溶剂为水的场合下,优选为0.01~20%,更优选为0.1~5%。

[0067] 金属离子相对于嵌段共聚物的量被设定为:金属离子(M)相对于构成嵌段共聚物的聚氧化乙烯链的环氧乙烷单体(EO)的摩尔比(EO/M)为1~1000,优选设定为100~500。该比值如果在该范围内的话,可以适当地形成为点或者柱状。

[0068] 然后,采用该溶液成膜。如果采用本发明的两亲介质性嵌段共聚物的话,因为亲水性畴区和疏水性畴区会自聚集地分离,所以优选在溶液中自聚集或者通过加热来促进自聚集的配置。

[0069] 具体的,可以在基板上滴下含两亲介质性嵌段共聚物的溶液成膜,或者在模具中注入该溶液而成膜。作为具体的成膜方法,例如可以采用旋涂法、流延法、棒涂法、微观照相凹版法等。

[0070] 作为基板,优选采用平滑性高的基板,例如云母板、硅晶片等。

[0071] 在涂布之后在如下条件下对膜进行处理。在室温下常压或者减压下,将溶剂除去。进一步,在常压下,优选在减压下,通过在各向同性点温度+10°C以下的温度条件下退火数小时以上(通常为1~2天),从而能够制成更高规则性的纳米相分离膜。

[0072] 在采用通式(1)的两亲介质性嵌段共聚物的场合中,可以得到厚度为50nm~1 μ m左右的面积为数m²左右的膜或者薄膜。该样子如图2所示。

[0073] 其结果是,在微相分离膜的柱体部分(亲水性区域)局部地存在金属离子。这是通过范德华力、偶极子-偶极子相互作用、静电引力等非共价键而引起的。由于该结合力很弱,所以如果分散液的浓度过高的话,则金属离子有时不能选择性地结合在亲水性柱状区域,所以,要想得到期望的占有率(胶束结合在岛区域中的比例),最好将金属离子的浓度调整为合适的浓度。优选对其他的条件(浸渍时间、温度、旋转数等)也做同样的考虑。

[0074] 接下来,还可以将如上所述得到的微相分离膜取出后层叠于基板上。作为该基板,优选为不易被臭氧(O₃)氧化的基板,例如可以使用硅晶片、玻璃、金属等基板。在上述方法中,只要使用合适的基板,则还可以省略该环节。

[0075] 然后,将局部地存在于微相分离膜的柱体部分的金属离子还原,除去含该微相分离膜的有机物。该还原处理和有机物的除去处理最好在一个阶段中进行处理,也可以组合多个阶段的处理来进行。

[0076] 作为该处理,可以列举出例如紫外线或者电子束照射、等离子处理、化学还原法、或者电化学还原法,这些方法中,优选为紫外线照射,特别优选为真空紫外线照射。下面将对该例子作出说明。

[0077] (1) 紫外线照射

[0078] 通过对置于常压下的试料(含金属离子的微相分离膜)照射紫外线(波长:约1~400nm),从而使膜中的金属离子被激发,通过周边的膜成分而被还原。

[0079] 作为紫外线,由于可以将还原处理和有机物的除去处理在一个阶段中进行,所以优选采用真空紫外光(波长:约200nm以下)。被真空紫外光激发的金属阳离子增强了氧化力,其结果是可以认为,从周边部的膜成分中得到电子而被还原、或者在真空紫外线光照射下使膜分解,从该分解生成物中得到电子而被还原成0价的金属块。作为该光源,优选

为受激准分子灯光或者受激准分子激光,其波长范围为 170 ~ 260nm 左右。

[0080] 被照射体和光源置于常压下或者真空 (120 ~ 1200Pa) 状态下,或者通过真空紫外光的照射将含微相分离膜的有机物除去。有机物或者其分解物因为气化,所以优选以 1 ~ 100l/min 的速度进行排气,以确保其真空度维持为 120 ~ 1200Pa 左右。

[0081] 在采用波长为 200 ~ 400nm 的紫外线的场合中,同样地金属离子被还原,但是有必要另外进行除去有机物的蚀刻处理。作为该蚀刻处理,例如在紫外线照射后,采用水或者乙醇、甲苯、二氯甲烷等溶剂将该膜溶解。此时,作为紫外光源,可以使用高压汞灯或氙气灯等。

[0082] (2) 电子束照射

[0083] 对放置于常压 (氮气等不活泼性气体环境下) 或者真空状态下的试料 (含金属离子的微相分离膜) 照射低加速电压 (75kV 以下) 的电子束,通过金属离子和膜成分的相互作用 (电离、激发),促进金属离子的还原和膜的分解,在基板上形成点或柱状。

[0084] (3) 等离子处理

[0085] 在设置有试料 (含金属离子的微相分离膜) 的减压反应室内导入 O_2 、 N_2 、 H_2 、 CF_4 、 CHF_3 、 BCl_3 、 $SiCl_3$ 、 SF_6 等反应气体,施加高频电场等而产生等离子。反应气体通过等离子中电子的非弹性碰撞,被激发、离解、或者电离而活性化,生成的游离基或者离子等到达试料,在试料内扩散,从而金属离子被还原,形成为点状或柱状。同时,膜变成挥发性高的反应生成物而飞散。

[0086] 作为等离子源,可以采用平行平板型、利用双频波的平行平板型、磁控管型、电子回旋加速器等离子 (ECR)、电感耦合等离子 (ICP) 及表面波等离子 (SWP) 型等。

[0087] 另外,还利用主动产生活性离子的反应性离子束 (RIB)、聚焦离子束 (FIB) 法。

[0088] (4) 化学还原法

[0089] 将含金属离子的微相分离膜在室温下浸渍于硼氢化钠 ($NaBH_4$) 或者硫 氰酸钠 ($NaSCN$) 等还原剂的溶液中。这些还原剂浸透于膜的亲水部,在亲水部内的金属离子被还原。之后,膜慢慢地溶解,在基板上形成点状或柱状。

[0090] (5) 电化学还原法

[0091] 在阴极上形成含金属离子的微相分离膜的膜之后,在溶解有碱金属或者碱土金属的盐、及四烷基铵的盐等在施加电位下不发生电分解的导电性盐的电解液中施加电场。微相分离膜内的金属离子被还原,在电极上形成点状或柱状。

[0092] 另外,在上述金属离子的前体中,有时包含 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 N_3^- 、 SCN^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、醋酸盐、三氟醋酸盐、乙酰丙酮盐、碳酸盐、高氯酸盐、硝酸盐、硫酸盐、氧化物等无机阴离子、或 K^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 等无机阳离子,但可以认为它们在有机物除去工序中变成挥发性高的化合物而自然地飞散掉,或者溶解于还原液中而被除去,如果残留在基板上,可以通过之后的清洗处理而除去。

[0093] 这样,如图 1 所示,基板上的相当于微相分离膜的柱体部分的地方只剩下 0 价的金属。剩下的金属块的形状与微相分离膜中的亲水性柱体为同样的形状,或者随着微相分离膜的分解除去,其形状呈收缩或者变形了的形状。另外,其形状可以根据柱体部分存在的金属浓度的不同而不同,浓度高时呈圆柱体 (柱体状),而浓度低时呈球状 (点状)。

[0094] 其结果是,能够得到表面排列有微细金属块的基板,其中,在表面上以 10 ~ 50nm

酸镁,放置 1 小时使其干燥。对干燥后的氯仿溶液进行过滤,除去硫酸镁。此时,用氯仿对硫酸镁进行洗净直到变白,对滤液用蒸发器馏去溶剂。对得到的白色固体用沸腾的己烷进行洗净,除去未反应的单体。沸腾的己烷的洗净重复操作直到 GPC 测定中来自单体的峰消失。然后,在干燥器中进行干燥,得到两亲介质性嵌段共聚物。得到的共聚物的数均分子量为 62200, $M_w/M_n = 1.10$, 聚甲基丙烯酸酯 (MA) 含量为 75 重量%, 熔点约为 120°C (下称“PEO272-b-PMA(Az)102”)。

[0108] 制造例 4

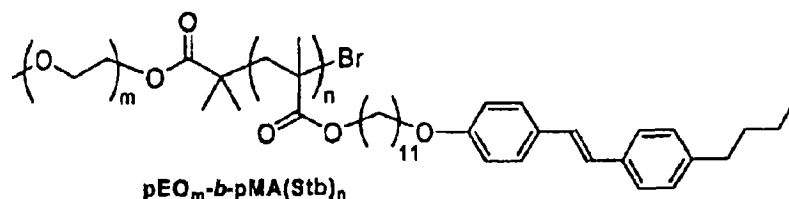
[0109] 向 100ml 的通用磨口的梨形瓶中装入 MA(11Stb4) 491mg (10mmol) 和作为聚合引发剂的 714.3mg (0.143mmol) 的 PEO_{114} -BMP 和氟系树脂制搅拌子,与装入样品瓶中的 84.9mg (0.857mmol) 的 Cu(I)Cl 一起,在真空手套箱的入口中通过氮气气体重复进行 3 次置换和脱气,并装入手套箱中。量取在箱中脱气了的苯甲醚 40ml ($[M_0] = 0.25\text{M}$)。在样品瓶中的 Cu(I)Cl 中,用微量注射器加入 $233\ \mu\text{l}$ (197mg, 0.857mmol) 脱气过的 HMTETA, 向其中少量加入所量取的苯甲醚并使其溶解,形成淡绿色的铜络合物。将该铜络合物溶液和残留的苯甲醚放入梨形瓶中,在磨口上涂上真空脂,用通用磨口瓶塞密封。从手套箱中取出梨形瓶,在 190°C 下进行 60 小时的聚合。

[0110] 打开梨形瓶的瓶塞,通过放置于空气中使络合体失去活性,使聚合结束。由于 MA(Stb) 在常温下对溶剂的溶解性很低,因此将得到的溶液使用保温为 40°C 的中性氧化铝柱 ($\phi = 30\text{mm}$, $L = 100\text{mm}$, 展开溶剂: THF) 除去铜络合物,使用蒸发器将溶剂馏去。将得到的白色固体用沸腾的己烷洗净,除去未反应的单体。通过沸腾的己烷洗净重复操作直到 GPC 测定中来自单体的峰消失,然后,在干燥器中干燥,得到两亲介质性嵌段共聚物 (下称“ PEO_{114} -b-PMA(Stb)₅₂”) (2.36g, 收率 70%, $M_n = 30500$, $M_w/M_n = 1.26$ (由 GPC 测定), 单体转化率 (由 $^1\text{HNMR}$ 测定) = 54%)。

[0111] 得到的两亲介质性嵌段共聚物用下述通式 (化 2) 表示。

[0112] [化 2]

[0113]



[0114] 实施例 1

[0115] 在本实施例中,使用金离子 (HAuCl_4),在硅基板上形成由 0 价金形成的柱体。

[0116] 在制造例 1 中得到的两亲介质性嵌段共聚物 (PEO_{114} -b-PMA(Az)51) 的 3wt% 的四氢呋喃溶液 (50mg, $1820\ \mu\text{l}$) 中加入氯化金酸 (HAuCl_4) (和光纯药工业) 调整为混合液。此时金离子被调整为相对于构成嵌段共聚物的环氧乙烷 (EO) 为 $\text{EO}/\text{Au} = 120$ 。

[0117] 在将上述准备的混合溶液用注射器过滤器 (Whatman 公司制,网眼 $0.45\ \mu\text{m}$) 过滤之后,在 $1\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的硅基板上滴下 $100\ \mu\text{l}$,采用旋涂器 (MIKASA 公司制,1H-D7) 以旋转速度 2000rpm 涂布 10 秒。

[0118] 涂布有嵌段共聚物的硅基板在减压 ($6.7 \times 10^{-2}\text{Pa}$) 下在 120°C 下进行 24 小时退火,形成纳米相分离结构。退火后,将得到的纳米相分离膜利用原子间力显微镜 (Seiko

Instruments 公司制、SPA400) 进行观察,结果如图 3 所示。

[0119] 将使金离子相互作用而得到的纳米相分离膜在室温下在减压 ($1.2 \times 10^3 \text{Pa}$) 下,采用真空紫外光照射装置 (Ushio Denki 公司制、UEM20-172) 以 2mm 的照射距离照射 60 分钟 172nm 的真空紫外光。照射后,用二氯甲烷 (和光纯药工业) 之后接着用超纯水 ($18.2 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$) 洗净。用 FT-IR 分光仪 (日本分光公司制、FT/IR-5300) 观察照射真空紫外光前后的基板的 IR 谱线。该结果如图 4 所示。

[0120] 在膜的分解除去之后,将形成于基板上的金纳米点利用原子间力显微镜 (AFM) (Seiko Instruments 公司制、SPA400) 进行观察,该结果如图 5 所示。得到反映了周期约 30nm,直径 10nm,高度 4nm 的 PE0114-b-PMA (Az)51 结构的高规则性的 Au 的纳米点。

[0121] 在基板表面的 X 射线光电子分光 (XPS) 测定中,Au4f 电子峰在 84eV 被观察到。

[0122] 从这些数据可以看出,通过真空紫外光的照射,产生的臭氧不但将位于基板上的有机物分解除去,而且金离子还被还原成金属金 (0 价)。

[0123] 实施例 2

[0124] 在本实施例中,使用银离子 (AgNO_3),在硅基板上形成由 0 价银形成的柱体。

[0125] 以 EO/Ag^+ 的摩尔比为 20、120 的方式,将制造例 1 中得到的 PE0114-b-PMA (Az)51 和 AgNO_3 (和光纯药工业) 在甲苯中进行混合。将该 2w/w% 甲苯溶液旋涂在基板上,制作大约 100nm 厚的膜。在热处理 (退火) 之后,照射 30 分钟的真空紫外光。结果如图 6 所示。

[0126] 对于 EO/Ag^+ 的摩尔比为 20 的场合,如 a) 所示,为纳米粒子,表示为类似 6 方晶状。粒子尺寸为 10nm,高度为 3nm。在 EO/Ag^+ 的摩尔比为 120 这样少的场合,如 b) 所示,粒子尺寸为 6nm,高度为 2nm。这表示通过改变浓度,可以任意控制点的尺寸。

[0127] 石英玻璃上所生成的 Ag 粒子的特性的调查结果如图 7 所示。如 a) 所示,在 UV 中归属于 PE0114-b-PMA (Az)51 的峰 (A) 如果照射真空紫外光则消失,变为可以看到 450nm 处的 Ag 粒子的等离子吸收 (plasmonabsorption) (B)。

[0128] 然后,为了确认 Ag 为被还原的 0 价的 Ag,进行 XPS 测定 (b)。相比照射真空紫外光之前的试料 (A),如果照射则结合能增加一些 (B)。如果将该试料在大气中在 600°C 下进行热处理氧化,则结合能降低变成原来的值 (C)。这表示通过真空紫外光的照射, Ag^+ 被还原生成 0 价的 Ag。

[0129] 实施例 3

[0130] 在本实施例中,使用银离子 (AgNO_3),在硅基板上形成由 0 价银形成的柱体。

[0131] 以 2w/w % (重量比) (摩尔比 6.6×10^{-5}) 将制造例 1 中得到的 PE0114-b-PMA (Az)51 溶解于甲苯中,将该溶液旋涂在石英或 Si (100) 上,制作大约 100nm 厚的膜。将该膜在 140°C 下在真空 (25Pa) 条件下热处理 (退火) 24 小时。在该膜上滴下浓度为 1.0M 的 AgNO_3 水溶液,在室温下放置 30 分钟。之后,用蒸馏水洗净,在真空 (100Pa) 下干燥。这样得到的试料在减压 (50Pa) 下照射 30 分钟的 172nm 的真空紫外光。

[0132] 用硅作为基板,在 AMF 下观察的结果如图 8 所示。a) 为处理前的膜, b) 为用 Ag^+ 处理过的膜。c) 对该膜照射真空紫外光之后的相位像, d) 为高度像。由 a) 可看出,该嵌段共聚物的周期为 20nm、PEO 柱体直径为 10nm,由 b) 可看出, Ag^+ 选择地在 PEO 部位进行配位结合,即使进行处理其结构也不改变。在照射真空紫外光之后, PE0114-b-PMA (Az)51 完全被除去 (通过红外分光器确认),得到反映了周期约 18nm,粒子径 8nm,高度 3nm 的

PEO114-b-PMA(Az)51 结构的高规则性的 Ag0 的纳米点。

[0133] 实施例 4

[0134] 在本实施例中,使用钯离子(醋酸钯),在硅基板上形成由 0 价钯形成的柱体。

[0135] 配制了制造例 2 得到的两亲介质性嵌段共聚物(PEO272-b-PMA(Az)74)的 3.0wt% 甲苯溶液和醋酸钯($\text{Pd}(\text{acac})_2$)的 0.5wt% 甲苯溶液,将两溶液混合,在室温下搅拌 3 小时。此时的钯离子相对于构成嵌段共聚物的环氧乙烷(EO)被调整为 $\text{EO}/\text{Pd} = 16.36/5.54/3.27$ 。

[0136] 然后,在减压(170Pa)下,使用真空紫外光照射装置(Ushio Denki 公司制、UEM20-172))以 2mm 的照射距离照射 90 分钟 172nm 的真空紫外光,另外准备一块将表面亲水化过的硅基板(Fujimi Fine Technology 公司制,方位 100 面、厚度 $525 \pm 25 \mu\text{m}$)。

[0137] 将上述准备的混合溶液用注射器过滤器(Whatman 公司制,网眼 $0.45 \mu\text{m}$)过滤之后,在 $1\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的亲水化硅基板上滴下 $100 \mu\text{l}$,采用旋涂器(MIKASA 公司制、1H-D7)以旋转速度 2000rpm 涂布 10 秒。涂布有嵌段共聚物的硅基板在减压($6.7 \times 10^{-2}\text{Pa}$)下在 140°C 下进行 12 小时退火,退火后,将得到的纳米相分离膜在原子间力显微镜(Seiko Instruments 公司制、SPA400)下观察,结果如图 9 所示。由该数据看出形成了纳米相分离结构。

[0138] 将使 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 相互作用而得到的纳米相分离膜在室温下在减压(170Pa)下,采用真空紫外光照射装置(Ushio Denki 公司制、UEM20-172)以 2mm 的照射距离照射 90 分钟 172nm 的真空紫外光。在膜的分解除去之后,在用二氯甲烷(和光纯药工业)之后接着用超纯水($18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)洗净,将形成于基板上的钯纳米点利用原子间力显微镜(Seiko Instruments 公司制、SPA400)进行观察,该结果如图 10 所示。得到反映了周期约为 40nm,直径 17nm,高度 3nm 的 PEO272-b-PMA(Az)74 结构的高规则性的 Pd 的纳米点。形成的柱体(或点)的中心间距离为 35nm。

[0139] 在基板表面的 X 射线光电子分光测定中, $\text{Pd}4f$ 电子峰在 335eV 被观察到。从这些数据看出,通过真空紫外光的照射,产生的臭氧不但分解除去基板上的有机物,而且钯离子被还原成金属钯(0 价)。

[0140] 实施例 5

[0141] 在制造例 3 中得到的两亲介质性嵌段共聚物(PEO272-b-PMA(Az)102)的 3wt% 的甲苯溶液($50\text{mg}, 1884 \mu\text{l}$)中加入氯化金酸(HAuCl_4),调整为 $\text{EO}/\text{Au} = 200$ 的混合液。另外准备一块硅基板(Fujimi Fine Technology 公司制、方位 100 面、厚度 $525 \pm 25 \mu\text{m}$),将混合溶液用注射器过滤器(Whatman 公司制,网眼 $0.45 \mu\text{m}$)过滤之后,在 $1\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的硅基板上滴下 $100 \mu\text{l}$,采用旋涂器(MIKASA 公司制、1H-D7)以旋转速度 2000rpm 涂布 10 秒。涂布有嵌段共聚物的硅基板在减压下在 140°C 下进行 24 小时退火,形成纳米相分离结构。

[0142] 然后,在 0.1M 硼氢化钠水溶液(NaBH_4)中将使该金离子相互作用而形成的纳米相分离膜浸渍数十秒,以还原金离子并将膜除去。

[0143] 将得到的纳米相分离膜在原子间力显微镜(Seiko Instruments 公司制、SPA400)下观察,结果如图 11 所示。其中表示, a) 为掺杂金离子的纳米相分离膜, b) 为在硼氢化钠水溶液中暴露 60 秒后的膜。

[0144] 进而,在硼氢化钠水溶液中暴露 60 秒后,利用透射型电子显微镜(日立公司制、Hitachi H-800)进行观察的结果如图 12 所示。看起来是黑色的金属金呈六方晶状扩展,其

间隔与作为模板而使用的纳米相分离膜 (PEO₂₇₂-b-PMA (Az)₁₀₂) 的柱体周期 $d_{\text{PEO}} = 38\text{nm}$ 很好地一致, 在 PEO 柱体内部嵌入的金离子在柱体内被还原成金属金。

[0145] 另外, 对于残留的嵌段共聚物, 采用受激准分子 VUV/O₃ 洗净装置 (Ushio Denki 公司制、UEM20-172) 将其完全除去。膜除去之后的原子间力显微镜像如图 11c 所示。可看出, 得到了反映出两亲介质性嵌段共聚物 (PEO₂₇₂-b-PMA (Az)₁₀₂) 的结构的高规则性 Au 的纳米点。

[0146] 实施例 6

[0147] 在制造例 4 中得到的两亲介质性嵌段共聚物 (PEO₁₁₄-b-PMA (Stb)₅₂) 的 2wt% 的甲苯溶液 (50mg, 2826 μl) 中加入氯化金酸 (HAuCl₄), 调整为 EO/Au = 200 的混合液。将混合溶液用注射器过滤器 (Whatman 公司制, 网眼 0.45 μm) 过滤之后, 在 1cm \times 2cm 的亲水化硅基板上滴下 100 μl , 采用旋涂器 (MIKASA 公司制、1H-D7) 以旋转速度 2000rpm 涂布 10 秒。涂布有嵌段共聚物的硅基板在减压下在 190 $^{\circ}\text{C}$ 下进行 2 小时退火, 得到纳米相分离结构。退火后, 将得到的纳米相分离膜在原子间力显微镜 (Seiko Instruments 公司制、SPA400) 下观察, 结果如图 13a 所示。

[0148] 其次, 将使金离子相互作用而得到的纳米相分离膜在室温下在减压 ($1.2 \times 10^3\text{Pa}$) 下, 采用真空紫外光照射装置 (Ushio Denki 公司制、UEM20-172) 以 20mm 的照射距离照射 60 分钟 172nm 的真空紫外光, 利用在照射中产生的臭氧使基板上的有机物分解除去并且将金离子还原成金属金。用 FT-IR 分光仪 (日本分光公司制、FT/IR-5300) 观察了照射真空紫外光前后的基板的 IR 谱线。该结果如图 14 所示。另外, 基板表面的 X 射线光电子分光测定结果如图 15 所示。Au4f 电子峰在 84eV 被观察到。从这些数据可以看出, 通过真空紫外光的照射, 产生的臭氧不但将位于基板上的有机物分解除去, 而且金离子被还原成金属金 (0 价)。

[0149] 在膜的分解除去之后, 将形成于基板上的金纳米点利用原子间力显微镜 (Seiko Instruments 公司制、SPA400) 进行观察, 该结果如图 13b 所示。可知得到了反映了两亲介质性嵌段共聚物 (PEO₁₁₄-b-PMA (Stb)₅₂) 结构的高规则性的 Au 的纳米点。

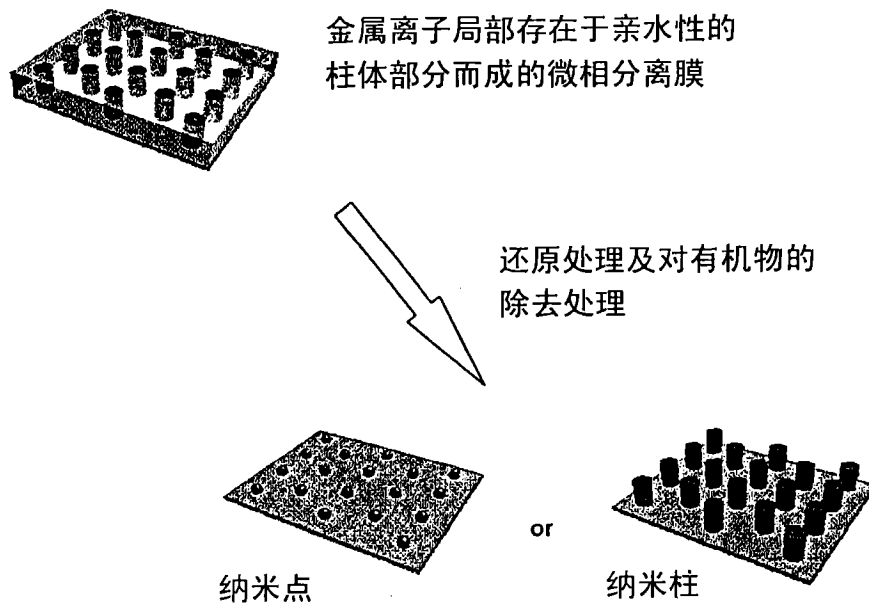


图 1

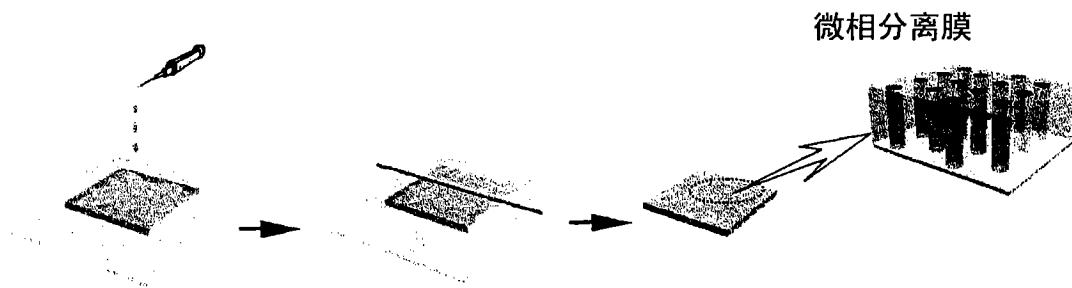


图 2

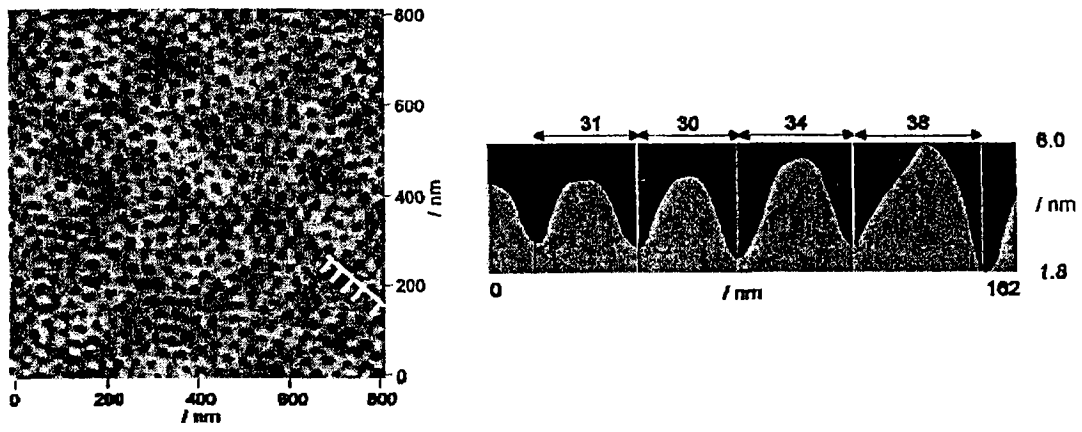


图 3

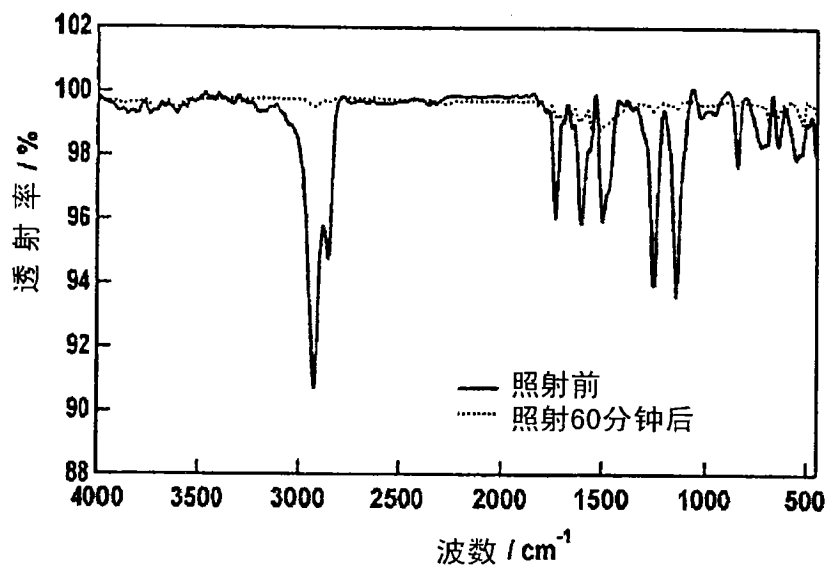


图4

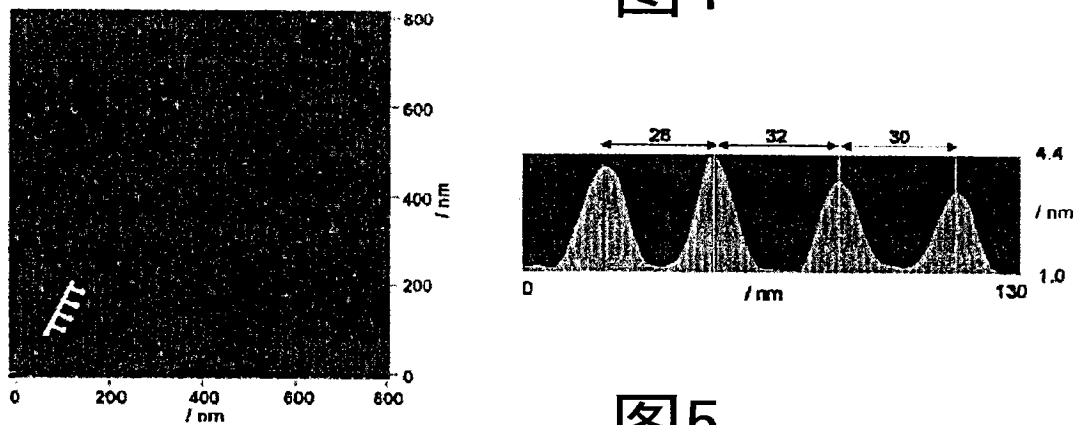


图5

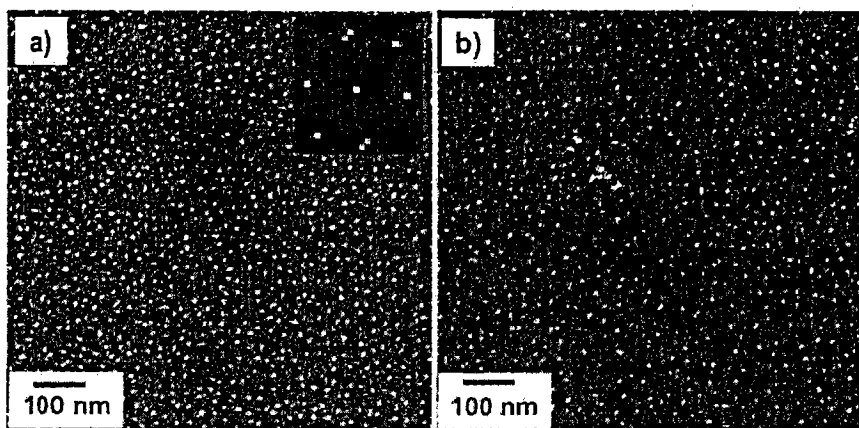


图6

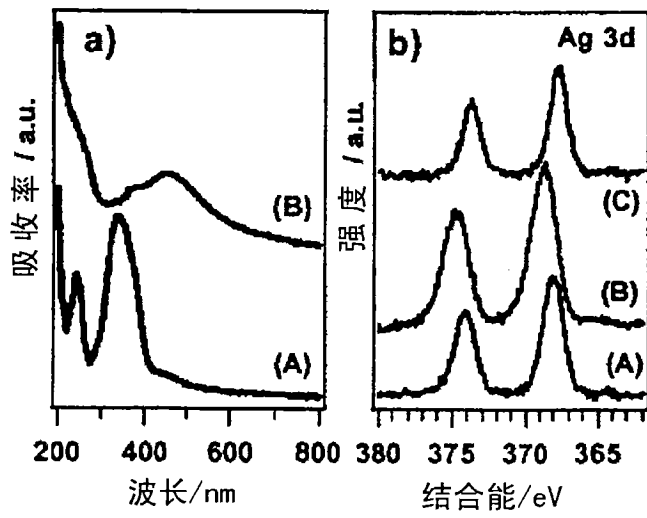


图 7

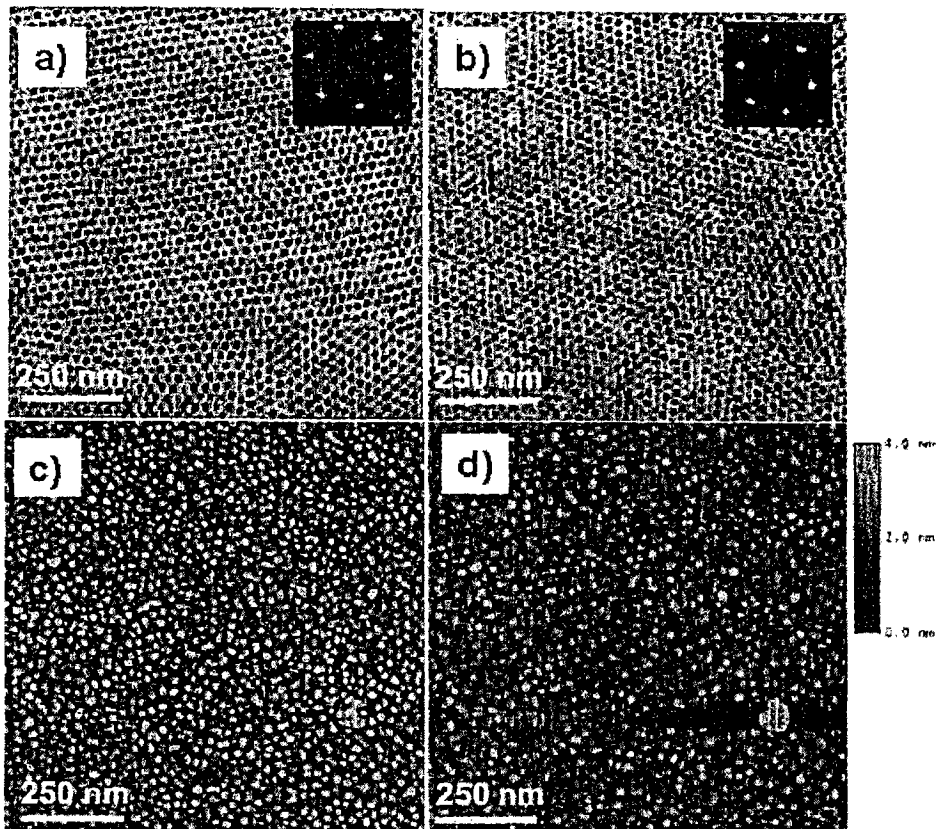


图 8

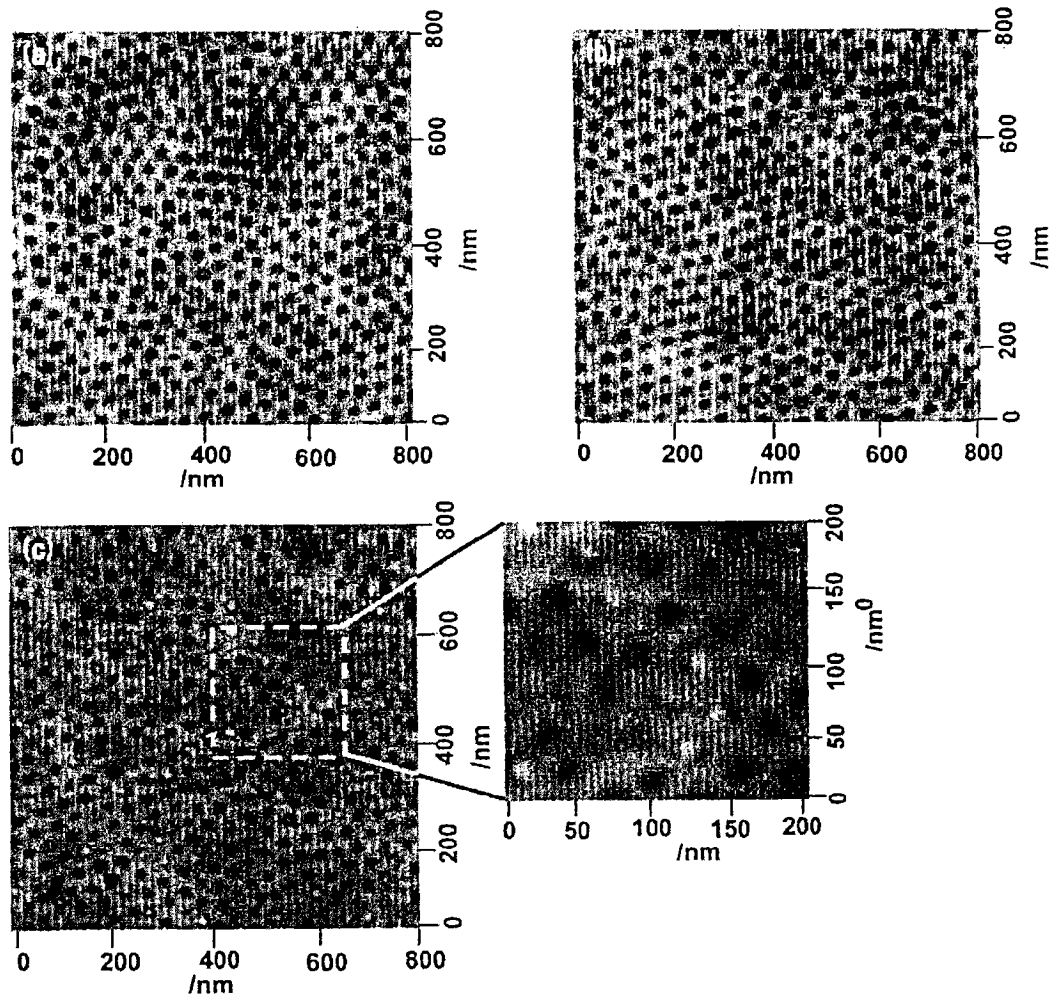


图 9

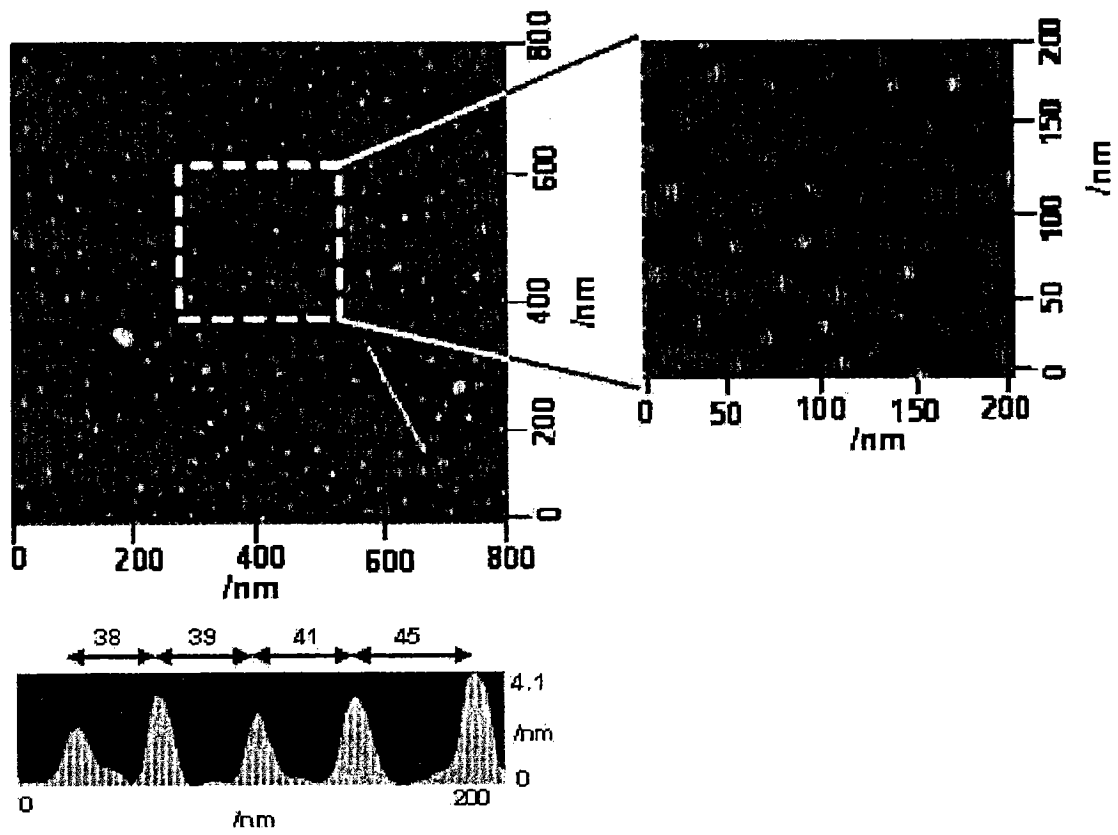


图 10

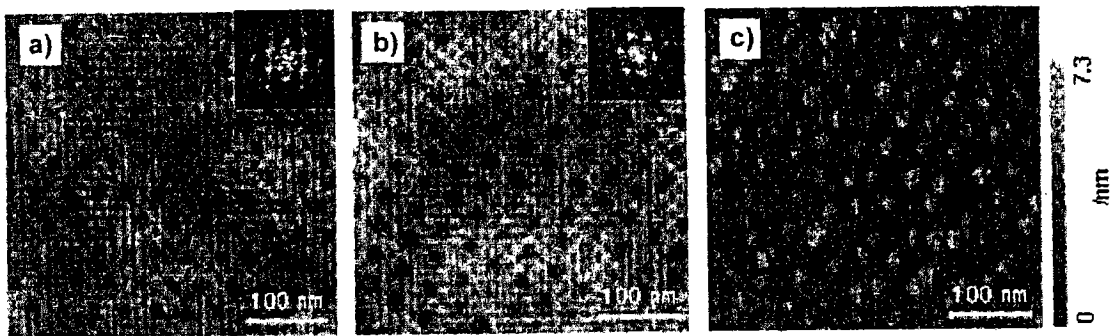


图 11

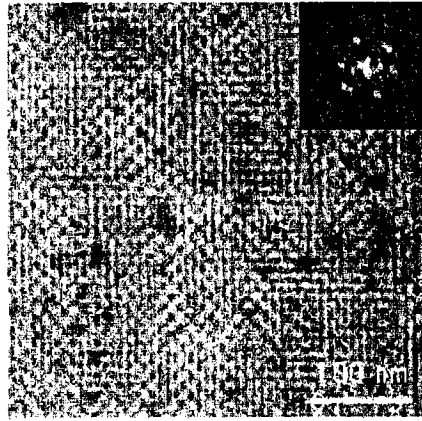


图 12

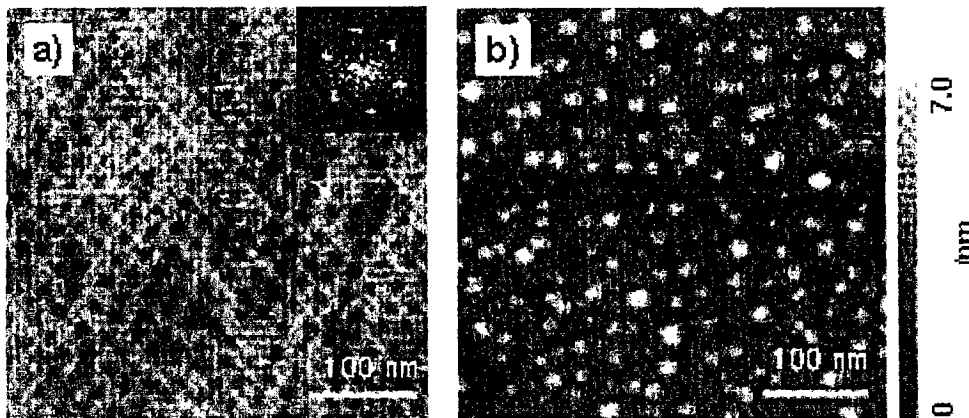


图 13

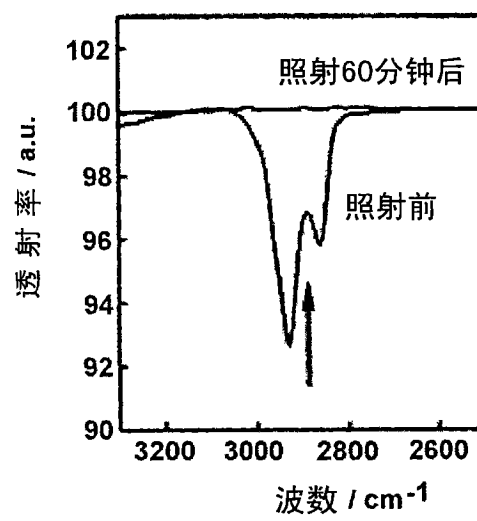


图 14

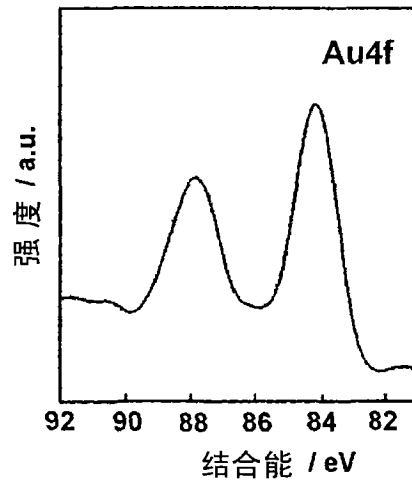


图 15