



(21) 申请号 201310118499. 1

(22) 申请日 2013. 04. 08

(73) 专利权人 电子科技大学

地址 611731 四川省成都市高新西区西源大道 2006 号

(72) 发明人 唐耀 何为 王守绪 陶志华  
陈苑明

(74) 专利代理机构 电子科技大学专利中心  
51203

代理人 张杨

(51) Int. Cl.

C09D 11/52 (2014. 01)

审查员 赵琳

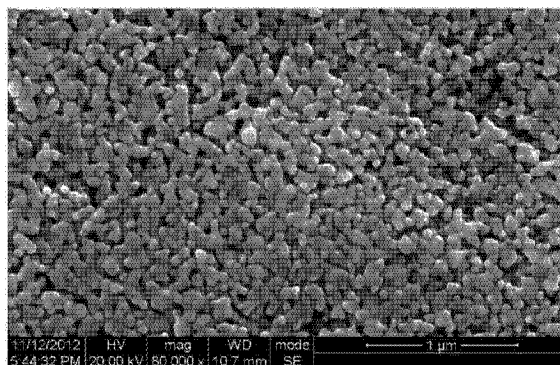
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种免烧结超细银纳米油墨的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明属于印制电子领域, 尤其涉及印制电子中的导电油墨。本发明提供一种免烧结超细银纳米导电油墨的制备方法, 该油墨使用后可在室温下经电解质处理而达到高温烧结的效果, 合理避免了高温处理, 有效防止了金属颗粒的氧化与基板的受热形变。其具体实施方案为: 将保护剂与银盐溶于低元醇→加入抑制剂并加热至 140℃~180℃ 反应得到银纳米颗粒→分离出银颗粒→将其按比例分散到含稳定剂的水溶液中配制成银油墨→将油墨印制的图样用以电解质溶液处理。整个发明操作简便、易于重复、成本低廉、能耗低、污染小; 获得的银颗粒尺寸小、分布均匀、利于分散; 用其制备的油墨稳定性高, 易于保存, 具有广阔的应用前景。



1. 一种免烧结超细银纳米油墨的制备方法,其特征在于包括下述步骤:

步骤 1:将含聚乙烯吡咯烷酮的表面活性剂与银盐溶于低元醇,且所述表面活性剂与银盐的摩尔比为 1:2 ~ 6:1,再加入与低元醇的体积比为 10:1 ~ 1:2 的高元醇和 / 或聚合醇,配成前驱体溶液,将所述前驱体溶液滴入还原剂中并在 140℃ -180℃ 的环境下反应 20 分钟 -1 小时,完成后将其冷却至室温;

步骤 2:待步骤 1 结束后,用去离子水、无水乙醇、丙酮的一种或几种稀释并分离得到银纳米颗粒;

步骤 3:将所述银纳米颗粒重新分散到含稳定剂的水溶液中配制成银纳米油墨。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述高元醇和聚合醇选自聚乙二醇 400、聚乙二醇 600 和丙三醇的一种或多种。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述稳定剂为羟乙基纤维素、聚乙烯醇或硬脂酸的一种或几种,稳定剂在水溶液中的浓度为 0.1mol/L ~ 1mol/L。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述低元醇为乙二醇和 / 或一缩二乙二醇和 / 或二缩三乙二醇。

5. 如权利要求 1 ~ 4 中任意一项所述方法制备的银纳米油墨的应用,其特征在于:

将所述银纳米油墨在基板上印制成目标图样,并在室温下自然固化,再将固化后的图样用电解质溶液处理;所述电解质溶液为含氯离子、氢氧根离子、硝酸根离子或氢硫酸根离子的水溶液,电解质的浓度为 0.5mol/L ~ 1mol/L。

## 一种免烧结超细银纳米油墨的制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于印制电子领域,尤其是涉及印制电子中导电油墨的制备方法及应用。

### 背景技术

[0002] 随着现代科技的发展印制电子作为印制电路的一个新兴技术凭借其方便、低廉、环保的优越性已经在一些实际应用中开始取代传统的印制工艺。作为印制电子领域最基本的两个元素,即导电油墨和打印设备,引来了广泛的关注,能够成功开发出商用价值的导电油墨就能够带来巨大的经济利益,目前国内外已有大量的人力、物力、财力投入其中。

[0003] 作为导电油墨的最重要的组成元素——金属粒子,必须具备以下的性质才能被用于制备油墨。

[0004] 1) 导电性高:高电导率的金属依次有银、铜、金、铝等,同时兼顾成本,一般银和铜较为常用。

[0005] 2) 金属颗粒小:颗粒小有利于分散得到稳定性更高的油墨,更重要的是喷印图形的时候不会引起喷墨打印机等设备的堵塞。

[0006] 3) 不易被氧化:金属的导电率会随着金属被氧化会大幅度降低,众所周知银在空气中不容易被氧化,即使被氧化还是有较高的导电性;而铜在空气中易被氧化,且铜的氧化物不导电。因此银与铜相比更具优势。

[0007] 4) 烧结温度低:通过高温烧结可以使金属颗粒所在体系的有机成分氧化掉,而且可以使金属颗粒融合到一体,大大增强了整体的导电性。但是高温环境易引起金属的氧化,需要做特殊的处理,相对而言低的烧结温度不仅安全而且操作方便。

[0008] 目前市面上以韩国开发出的导电油墨最为广泛和成熟,韩国 ANP 公司的纳米型产品 DGP 与 DGH 的银固含量在 70wt% ~ 80wt% 之间,分别能够在 120°C ~ 150°C 与 230°C ~ 300°C 的时候完成烧结,烧结后电阻率为 2 ~ 10  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。韩国 Inktec 公司的网印系列、凹印系列和涂布系列产品分别能够在 120°C ~ 560°C、120°C ~ 170°C 与 120°C ~ 150°C 的环境下烧结,烧结过后电阻率达到 3 ~ 6  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。韩国 ABC 纳米技术公司的 NINK-Ag 喷墨导电墨水银固含量为 20wt%,需要在 150°C ~ 350°C 的环境下完成烧结,烧结后电阻率降至 10  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  以下。可以看出市面上存在的银导电油墨烧结温度的范围一般在 120°C ~ 300°C,烧结后的电阻率一般可以降至 10  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  以下,如此高的烧结温度很容易引起金属颗粒的氧化,甚至对部分基底材料会造成一定程度的破坏,尤其不利于用在一些廉价的基材上(如塑料和纸张)。与其他金属相比,银的优势在于导电性和稳定性很高,但其价格昂贵,用于大规模生产的银油墨成本不低,为了减少成本扩大应用范围,选用廉价的基底材料也成为了必然趋势和最有效的手段。

[0009] 由此可知,只要在廉价的基材上实现了银油墨的低温烧结或者通过其他方式来达到烧结的效果则能够带来巨大的经济利益。而银油墨的低温烧结一直是印制电子行业的一大难题,同时需要兼顾金属颗粒尺寸、导电性、烧结温度和抗氧化性四方面的因素。国内外大部分研究出的能够在低温下烧结的导电银油墨的烧结温度都在 100°C 以上。但是传统烧

结方式在加热的时候不可避免会对一些基板的性能产生影响,而且能耗也比较大。为避免此情况的发生,又提出了新的局部烧结方式例如激光烧结、脉冲光烧结、微波烧结、电子烧结等,但这些烧结方式需要引入了一些价格昂贵的设备,而且处理过程也较为复杂,所以这些处理方式并非最佳手段。在此情况下由国外Mark Allen课题组发现可以将韩国Advanced Nano Products公司的银油墨产品(DGP-45LT-15C)在特定的基材上(日本Epson公司的Siena照相纸)印制成图样并保存在相对湿度为85%的环境中,图样的电阻率会自然降低(Nanotechnology2010Vol. 21Page475204)。该过程主要依赖于银纳米颗粒在潮湿环境下与基板表面附着物发生反应而使银颗粒融合在一起,从而起到烧结的效果。但将油墨印制在另一种基材上(日本Epson公司的透明薄膜)却未得到类似结果,可见该方法虽然能避开传统烧结过程,但却局限于基板材料的种类。而Shlomo Magdassi课题组提出了可以在室温下直接用特定电解质对银纳米颗粒处理即可达到烧结效果,该方法处理时间短;合理地避免了高温烧结;同时处理过程较为便捷;得到的银图样的电导率也较高,且对基板没有任何依赖性,是一种更低能耗绿色环保的新处理方式。其技术方案为:将聚丙烯酸盐、银盐溶解在水中→加入还原剂→在95℃的环境下反应得到银纳米颗粒→离心分离得到银纳米颗粒→将银颗粒分散到去离子水中配成银油墨。用该油墨印制图案时以氯化氢蒸汽或聚二甲基二烯丙基氯化铵溶液处理可以使银颗粒相互融合到一起,使整个印制的图样导电。本发明人在前期的研究工作中也得到了类似的结果,其技术方案为:将保护剂与银盐溶于低元醇→加热至160℃反应得到银纳米颗粒→分离出银纳米颗粒→将其按比例分散到去离子水中配制成银油墨。用该油墨印制的图样可用氯盐的水溶液处理而具有较好的导电性。虽然上述方案提供了免烧结银纳米油墨合成的新途径,但仍然存在一些技术问题,如:(1)银纳米颗粒的尺寸较大平均为90nm,不利于分散,制成油墨后容易沉降(其扫描电子显微镜照片如图2a所示);(2)银纳米颗粒的粒径分布范围较大,印制的图样微观排列不紧密,处理过程中易出现孔洞,使图样的最终电阻率较高(其扫描电子显微镜照片如图2b所示);(3)直接将银颗粒分散在去离子水中不稳定,容易沉降,不便于长期保存。

## 发明内容

[0010] 本发明的发明目的在于:针对上述存在的问题,提供了一种全新的银油墨制备方法,技术方案为:将保护剂与银盐溶于低元醇→加入抑制剂→将混合液滴入还原剂在140℃~180℃的环境下反应得到银纳米颗粒→分离出银颗粒→分散到含稳定剂的水溶液中配制成银油墨。该发明的巧妙之处在于:(1)前期引进反应控制步骤,从而获得尺寸更小且粒径均匀的银纳米颗粒。(2)后期分散液中加入了稳定剂,加强了银颗粒的分散。

[0011] 本发明中,银纳米颗粒的制备是将银盐溶解于低元醇体系中作为前驱体,加入含聚乙烯吡咯烷酮的保护剂,同时加入抑制剂,在140℃~180℃环境下还原得到。用该方法合成的银纳米颗粒尺寸在40~60nm,能够在含有稳定剂的水溶液中形成稳定的分散体系即为银油墨。该油墨中的银固含量为25wt%~35wt%,印制成图样后可在室温下自然固化,固化后的图样经电解质溶液处理而使银颗粒表面有机层脱落,进而使颗粒之间自发地融合到一起达到烧结的效果。该过程不仅可以使图样得到较高的导电性而且合理地避免了高温烧结,即可保护银纳米颗粒不受氧化也可保护基板不受热形变。该银油墨尤其可以用在一些廉价的挠性基板上(如塑料薄膜、纸张等),可以大幅度降低基材的成本。本发明中的银油

墨印制的图样在经过电解质处理后,电阻率可以降到  $8.7 \mu \Omega \cdot \text{cm}$  左右,导电性相当于块状银的 18%,与同类型的银导电油墨在高温烧结下得到的导电率相近。

[0012] 聚乙烯吡咯烷酮等保护剂在其间不参与反应,吸附在银颗粒表面抑制其在溶液中发生团聚现象,后期经电解质处理后可从银颗粒表面脱附。反应过程中加入了抑制剂,其作用在于增加了体系黏度,从动力学角度会阻碍银晶粒的长大,导致了银颗粒会向着数量更多、尺寸更小的趋势生长。用上述方法制得的银纳米颗粒尺寸在  $40 \sim 60$  纳米,表面会附着一层有机保护层,可以防止在空气中被氧化,同时也可以使银纳米颗粒稳定地分散在溶液中。固化后该有机层被保留,需要用有效的手段除去,可以是高温或其他特殊处理方式,当有机层被剥离后银纳米颗粒之间才能有接触,才有可能导电。而本发明中用到的方法是以电解质溶液(含氯离子、氢氧根离子、氢硫酸根离子、硝酸根离子的一种或几种)对其处理,其处理时间对应电阻率影响如图 3 所示。作用机理为:保护剂依靠其表面活性基团吸附在银颗粒表面,而电解质溶液含有大量与银的结合力更好的阴离子,其可以直接取代银表面的活性基团,从而使整个有机层从银颗粒表面脱附。没有保护层的银颗粒表面活性相当高,极易团聚到一起。团聚之后的银颗粒之间继而会产生被称为“奥斯特瓦尔德熟化”的一个物质转移过程。该过程可发生在固体非均匀体系,其中小的晶体微粒因曲率较大,能量较高,所以会逐渐溶解到周围的介质中,然后会在较大的晶体微粒的表面重新析出,其结果使得大的晶体可以靠摄取周围小的晶体而继续生长。本发明正是利用了此过程使得团聚后的银颗粒相互融合并继续生长成一个整体,其结果类似于高温烧结。该过程宏观上能够使印制的整个图样的导电性大大增强。

[0013] 本发明的有益效果是:(1)获得的银纳米颗粒尺寸较小平均为  $50\text{nm}$ ,更利于后期的分散,活性更高更易于用电解质溶液处理,且处理后导电性更好;(2)银纳米颗粒粒径更均匀,使得印制图样的微观排布更紧密,处理后不易出现孔洞,大大提高了最终图样的导电性;(3)银油墨中加入了稳定剂,大幅度提高了油墨的稳定性,使得产品保存时间更长久,且能够增所印图样与基板间的结合力。

#### 附图说明

[0014] 本发明将通过例子并参照附图的方式说明,其中:

[0015] 图 1 为制备的银纳米颗粒的 X 射线衍射图。

[0016] 图 2 油墨印制图样的扫描电子显微镜照片对比图;

[0017] 图 2-a 为发明人前期制备的油墨未经电解质溶液处理时印制图样的扫描电子显微镜照片;

[0018] 图 2-b 为发明人前期制备的油墨经电解质溶液处理后印制图样的扫描电子显微镜照片;

[0019] 图 2-c 为本发明制备油墨未经电解质溶液处理时印制图样的扫描电子显微镜照片;

[0020] 图 2-d 为本发明制备油墨经电解质溶液处理后印制图样的扫描电子显微镜照片。

[0021] 图 3 为印制图样电阻率与电解质溶液处理时间的关系曲线。

#### 具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施案例对本发明做进一步阐明。应理解,本实施案例仅用于说明本发明的操作流程与实施方式而并不用于限制本发明的范围。同时若对本发明的内容作各种等价形式的改动或是修改,同样也落于本申请所附权利要求书的限定范围。

[0023] 本发明的超细银纳米油墨的制备方法,主要是通过液相还原银的方式实现的,其中所用原料为硝酸银、乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇 400、聚乙二醇 600、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、丙三醇等高元醇和 / 或聚合醇,氯盐、硫化物、硝酸盐、硬脂酸、聚乙烯醇、羟乙基纤维素及去离子水。

[0024] 具体制备过程为:

[0025] 首先将硝酸银与聚乙烯吡咯烷酮以 1:6 的摩尔比溶解于一定量的乙二醇中,然后加入高元醇(如丙三醇等)和 / 或聚合醇(聚乙二醇 400、聚乙二醇 600、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇等)的一种或几种配制成溶液前驱体;其次将低元醇在有氧环境中加热至 140℃~180℃产生强还原性的醛类作为还原剂;再将制备好的前驱体滴入还原剂中,在聚乙烯吡咯烷酮的保护作用与高元醇和 / 或聚合醇的抑制作用下可还原得到直径大概在 40~60 纳米的类球状银颗粒,并将银颗粒分离洗净备用,其数据见图 1;最后将分离出的银纳米颗粒分散在硬脂酸、聚乙烯醇和羟乙基纤维素一种或几种的水溶液中配制成银纳米油墨。

[0026] 当抑制剂为高元醇和聚合醇时,两者的比例任意均可实现本发明的制备方法。

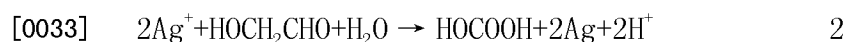
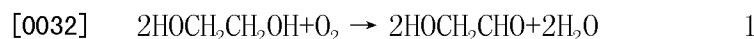
[0027] 使用时,将通过本发明的制备方法获取的免烧结超细银纳米油墨以喷印、网印或者其他方式在基底上面印制目标图案,完成后在室温下自然固化(其电子显微镜扫描照片如图 2c 所示),再将固化后的图样以电解质溶液进行处理,使其导电(其电子显微镜扫描照片如图 2d 所示)。

[0028] 上述超细银纳米油墨的制备及使其印制图样导电的实现包括以下步骤:

[0029] 步骤 1:将银盐与含聚乙烯吡咯烷酮的保护剂(保护剂可以是聚乙烯吡咯烷酮与十二烷基苯磺酸钠或十六烷基苯磺酸钠等表面活性剂的一种或几种构成)溶于低元醇(低元醇可以是乙二醇、一缩二乙二醇或二缩三乙二醇的一种或几种)配成前驱体溶液,再向其中加入抑制剂(抑制剂可以是高元醇和 / 或聚合醇的一种或几种)再将以上混合液滴入还原剂中(还原剂是以乙二醇、一缩二乙二醇或二缩三乙二醇的一种或几种在 140℃~180℃高温环境下与空气中的氧反应的产物醛类)在 140℃~180℃的环境下持续搅拌,反应 20 分钟~1 小时,完成后将其冷却至室温,得到中间产物。

[0030] 步骤 2:对步骤 1 所得到的中间产物用去离子水、无水乙醇或丙酮的一种或几种稀释后再分离得到纯度较高的银纳米颗粒。

[0031] 步骤 3:将所述的银纳米颗粒分散到含稳定剂的水溶液中(稳定剂可以是羟乙基纤维素、聚乙烯醇和硬脂酸的一种或几种),即配成银纳米油墨。步骤 4:将油墨在基板上印制成目标图样,并在室温下自然固化。步骤 5:将印好的图案在室温下用电解质溶液处理即可导电。上述方法中涉及的化学还原过程以乙二醇作为代表其反应方程式为:



[0034] 方程式 1 为乙二醇在有氧环境下被氧化成乙醇醛的过程,乙醇醛的还原性较强,可以把银离子还原成银,此过程可参照方程式 2。

[0035] 本发明的实施,具备以下有益效果:

[0036] (1) 本发明所用的材料成本低廉、银纳米颗粒的产率高、浪费小、工艺流程简单易于重复,具备很大的应用前景;

[0037] (2) 本发明合成银纳米颗粒尺寸小、粒径分布均匀、易分散、稳定性高不易被氧化;

[0038] (3) 本发明的免烧结超细银纳米油墨可以在室温下用电解质处理而达到高温烧结的效果,处理过程简单易操作,污染小,能耗低;

[0039] (4) 本发明所用原料均无毒,有害废弃物产生少,实现了“节能环保、绿色生产”。

[0040] 实例 1

[0041] 将 1 份硝酸银与 3 ~ 6 份聚乙烯吡咯烷酮溶于乙二醇,加入体积为乙二醇 0.5 ~ 2 倍的聚乙二醇 400 增加其黏度。再将其滴入已经在 140℃ ~ 180℃ 下加热一小时以上的乙二醇中,反应 20 分钟 ~ 60 分钟,将混合液冷却至室温,加入无水乙醇或丙酮稀释于高速离心机分离得到的沉淀物为尺寸在 40nm ~ 60nm 的银纳米颗粒。将分离出的银纳米颗粒以 25wt% ~ 35wt% 的质量比分散在 0.1M ~ 1M 羟乙基纤维的水溶液中制备出银纳米油墨。将该油墨网印或喷印于基底上,室温下自然固化后放入氯盐(氯化钠、氯化钾、氯化铜等)的水溶液中超声处理 15 分钟 ~ 1 小时,取出洗净干燥。处理后样品电阻率约为  $8.7 \mu \Omega \cdot \text{cm} \pm 0.5 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0042] 实例 2

[0043] 将 1 份硝酸银与 3 份聚乙烯吡咯烷酮与 3 份十六烷基苯磺酸钠溶于乙二醇,加入体积为乙二醇 0.1 ~ 1 倍的丙三醇增加其黏度。再将其倒入已经在 140℃ ~ 180℃ 下加热一小时以上的乙二醇中,反应 20 分钟 ~ 60 分钟,却至室温,加入无水乙醇或丙酮稀释于高速离心机分离得到的沉淀物为尺寸在 40nm ~ 60nm 的银纳米颗粒。将分离出的银纳米颗粒以 25wt% ~ 35wt% 的质量比分散在 0.1M ~ 1M 聚乙烯醇的水溶液中得到银纳米油墨。将该油墨网印或喷印于基底上,室温下自然固化后放入硫化物(硫化钠、硫化钾等)的水溶液中超声处理 15 分钟 ~ 1 小时,取出洗净干燥。处理后样品电阻率约为  $9 \mu \Omega \cdot \text{cm} \pm 0.5 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0044] 实例 3

[0045] 将 1 份硝酸银与 3 ~ 6 份聚乙烯吡咯烷酮溶于一缩二乙二醇,加入体积为一缩二乙二醇 0.4 ~ 1.5 倍的聚乙二醇 400 增加其黏度。再将其倒入已经在 140℃ ~ 180℃ 下加热一小时以上的乙二醇中,反应 20 分钟 ~ 60 分钟,冷却至室温,加入无水乙醇或丙酮稀释于高速离心机分离得到的沉淀物为尺寸在 40nm ~ 70nm 的银纳米颗粒。将分离出的银纳米颗粒以 25wt% ~ 35wt% 的质量比分散在 0.1M ~ 1M 羟乙基纤维水溶液中得到银纳米油墨。将该油墨网印或喷印于基底上,室温下自然固化后将氯盐的水溶液喷涂在其上,待水液挥发后用去离子水洗净干燥,此步骤可多次重复。处理后样品电阻率约为  $8.9 \mu \Omega \cdot \text{cm} \pm 0.5 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0046] 实例 4

[0047] 将 1 份醋酸银与 3 ~ 6 份聚乙烯吡咯烷酮溶于二缩三乙二醇,加入体积为二缩三乙二醇 0.1 ~ 1 倍的聚乙二醇 400 增加其黏度。再将其倒入已经在 140℃ ~ 180℃ 下加热一小时以上的乙二醇中,反应 20 分钟 ~ 60 分钟,然后冷却至室温,加入无水乙醇或丙酮稀释于高速离心机分离得到的沉淀物为尺寸为 30nm ~ 70nm 的银纳米颗粒。将分离出的银纳米颗粒以 25wt% ~ 35wt% 的质量比分散在 0.1M ~ 1M 的硬脂酸与羟乙基纤维素的混合溶液

中得到银纳米油墨。将该油墨网印或喷印于基底上,室温下自然固化后将硝酸盐(硝酸钠、硝酸钾等)的水溶液喷涂在其上,待水液挥发后用去离子水洗净干燥,此步骤可多次重复。处理后样品电阻率约为  $8.7 \mu \Omega \cdot \text{cm} \pm 0.5 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0048] 实例 5

[0049] 将 1 份醋酸银与 3 ~ 4 份聚乙烯吡咯烷酮和 3 ~ 4 份十二烷基苯磺酸钠溶于乙二醇,同时加入体积为乙二醇 0.1 ~ 1 倍的一缩二乙二醇与聚乙二醇 400 增加其黏度。直接将该溶液加热至  $140^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ ,反应 30 分钟 ~ 60 分钟,然后冷却至室温,加入无水乙醇或丙酮稀释于高速离心机分离得到的沉淀物为尺寸在 30nm ~ 70nm 的银纳米颗粒。将分离出的银纳米颗粒以 25wt% ~ 35wt% 的质量比分散在 0.1M ~ 1M 的羟乙基纤维素与聚乙烯醇的混合溶液中得到银纳米油墨。将该油墨网印或喷印于基底上,室温下自然固化后将含氯盐或硫化物(氯化钠、硫化钠等)的水溶液喷涂在其上,待水液挥发后用去离子水洗净干燥,此步骤可多次重复。处理后样品电阻率约为  $8.8 \mu \Omega \cdot \text{cm} \pm 0.5 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0050] 本发明并不局限于前述的具体实施方式。本发明扩展到任何在本说明书中披露的新特征或任何新的组合,以及披露的任一新的方法或过程的步骤或任何新的组合。



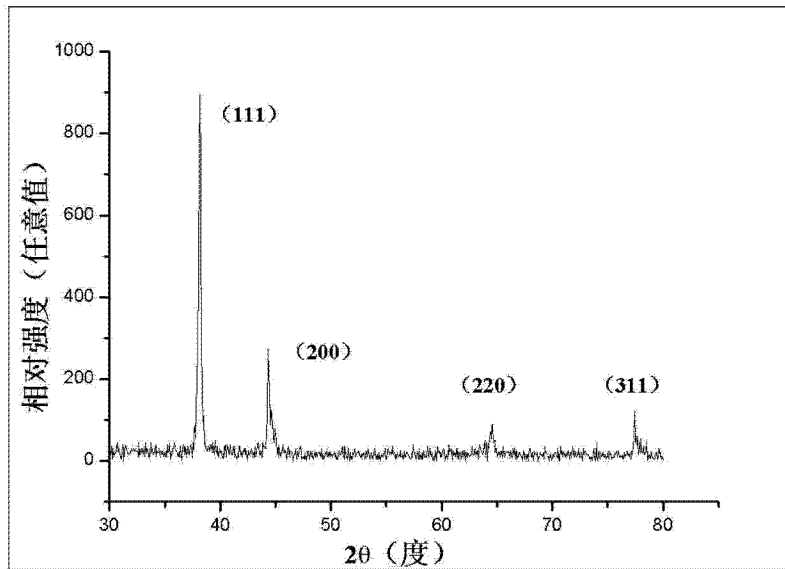


图 1

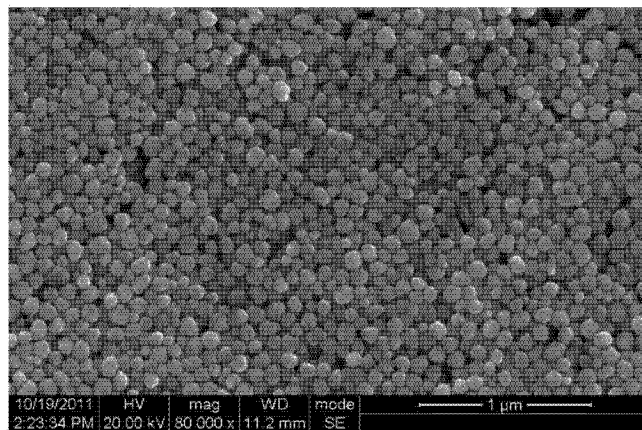


图 2-a

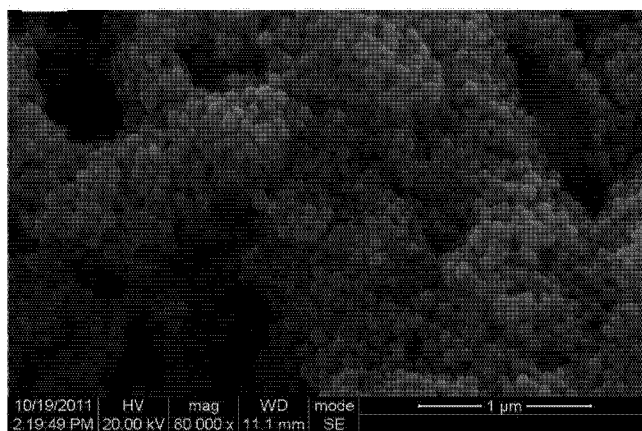


图 2-b

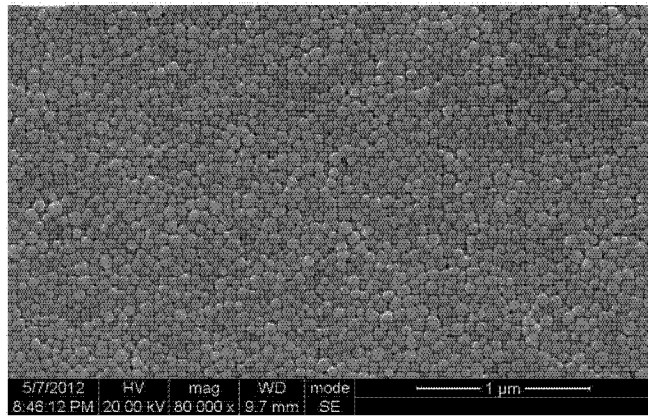


图 2-c

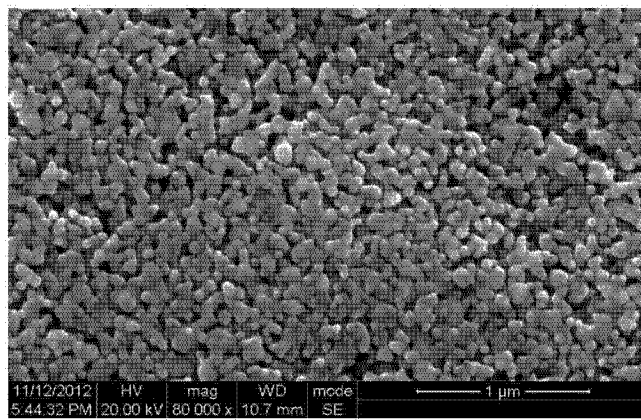


图 2-d

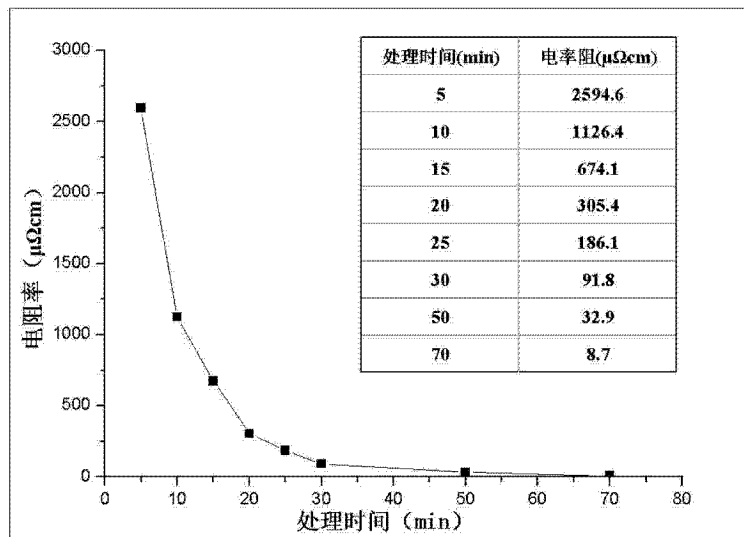


图 3