



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0003367

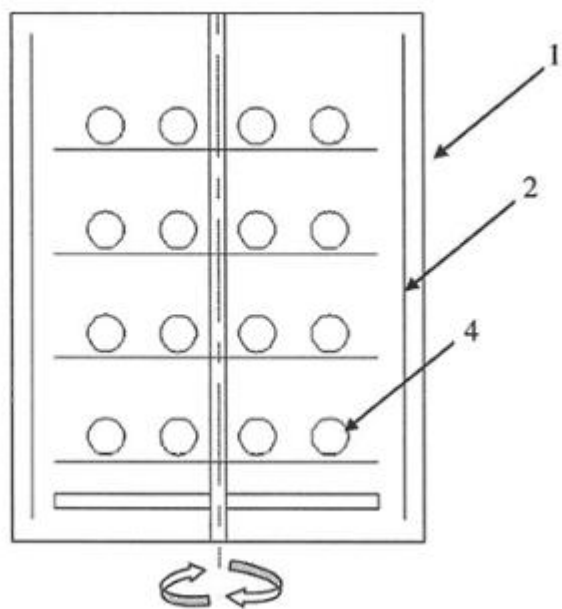
(51) **C23C 16/513; B82Y 40/00**
2022.01

(13) **Y**

(21) 2-2022-00490 (22) 27/11/2017
(67) 1-2019-06266
(86) PCT/CN2017/113194 27/11/2017 (87) WO2018/214452 29/11/2018
(30) 201710360380.3 21/05/2017 CN
(45) 25/10/2023 427 (43) 25/05/2020 386ASC
(73) JIANGSU FAVORED NANOTECHNOLOGY CO., LTD. (CN)
Donghuan Rd., Yuqi Industrial Park Wuxi, Jiangsu 214183, China
(72) ZONG, Jian (CN).
(74) Công ty TNHH Đại Tín và Liên Danh (DAITIN AND ASSOCIATES CO.,LTD)

(54) **THIẾT BỊ VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT LỚP PHỦ NANO BẰNG CÁCH PHÓNG
PLASMA VỚI NỀN CHUYỂN ĐỘNG**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến thiết bị và phương pháp sản xuất lớp phủ nano bằng cách phóng plasma với nền chuyển động, thuộc lĩnh vực công nghệ plasma. Thiết bị bao gồm các điện cực, thiết bị hút chân không, ống dẫn khí, và thiết bị cố định nền. Thiết bị cố định nền có thể chuyển động trong không gian được tạo bởi các điện cực theo cơ chế chuyển động. Hơi monome được đưa vào buồng phản ứng cho quá trình lắng đọng hơi hóa học, và quá trình lắng đọng bao gồm các giai đoạn tiền xử lý và phủ. Trong giai đoạn tiền xử lý, phóng plasma liên tục với công suất cao; trong quá trình phủ, phóng plasma liên tục với công suất thấp. Trong quá trình phủ, đặc tính động học của nền tương tác với năng lượng phóng plasma. Nền chuyển động tại thời điểm phóng plasma, làm tăng hiệu quả lắng đọng lớp phủ, đồng thời cải thiện tính đồng nhất về độ dày và độ nén của lớp phủ. Lớp phủ đặc trưng bởi khả năng kháng nước, ẩm, nấm, dung môi axit và kiềm, bụi muối axit và kiềm, và tương tự.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến lĩnh vực lắng đọng hơi hóa học plasma, cụ thể hơn đề cập đến thiết bị và phương pháp sản xuất lớp phủ nano.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Môi trường ăn mòn là yếu tố phổ biến gây thiệt hại cho các thiết bị điện tử. Ăn mòn do môi trường dẫn đến ăn mòn vật liệu rắn, làm suy giảm hiệu suất dẫn điện của chất dẫn điện/chất bán dẫn, và gây ra hiện tượng hư hỏng như ngắn mạch, hở mạch hoặc tiếp xúc kém trong các thiết bị điện tử. Hiện nay, trong các sản phẩm ngành công nghệ cao như quốc phòng và hàng không vũ trụ, các bộ phận điện tử chiếm tỷ lệ ngày càng lớn, các tính chất của các sản phẩm điện tử như kháng ẩm, kháng nấm và chống ăn mòn ngày càng yêu cầu nghiêm ngặt. Trong lĩnh vực truyền thông, sự tản nhiệt của các thiết bị truyền thông, độ ổn định và độ chính xác của việc truyền tín hiệu được yêu cầu cao hơn và nhiều hơn cùng với tiến bộ kỹ thuật và sự tăng tần số liên lạc. Vì vậy, phương pháp tối ưu là cần cung cấp các thiết bị bảo vệ cho các bảng mạch và các linh kiện điện tử, đồng thời không ảnh hưởng đến sự tản nhiệt và việc truyền tín hiệu.

Với đặc tính hiệu quả kinh tế, dễ dàng ứng dụng và nhiều ứng dụng, lớp phủ polyme được sử dụng rộng rãi để bảo vệ bề mặt vật liệu để cung cấp nhiều bề mặt vật liệu khác nhau có độ bền vật lý và hóa học tốt; dựa trên đặc tính rào cản của lớp phủ polyme, lớp màng bảo vệ được tạo thành trên bề mặt của các sản phẩm điện tử và bảng mạch có thể cách ly hiệu quả cho các bảng mạch và bảo vệ mạch khỏi bị ăn mòn và hư hỏng trong môi trường ăn mòn, do đó cải thiện được chất lượng các thiết bị điện tử, tăng cường độ an toàn, đảm bảo tuổi thọ của chúng. Do đó lớp phủ polyme được sử dụng làm lớp phủ chống ăn mòn.

Keo phủ là quy trình công nghệ trong đó vật liệu cụ thể được cung cấp PCB để tạo thành lớp bảo vệ cách điện có hình dạng giống như vật thể được phủ. Là phương pháp chống thấm phổ biến cho các bảng mạch, lớp keo phủ có thể cách ly hiệu quả các

bảng mạch và bảo vệ các mạch khỏi bị ăn mòn và hư hỏng trong môi trường không an toàn. Tuy nhiên có một số vấn đề và nhược điểm cần được giải quyết của lớp phủ hiện tại: dung môi trong phương pháp pha lỏng gây ra hỏng hóc các thiết bị bảng mạch; nhiệt độ cao trong quá trình gia nhiệt lớp phủ gây ra hỏng hóc các thiết bị; việc phủ hóa cứng bằng ánh sáng (photo-cured coating) khó có thể tiếp cận bên trong thiết bị kín. Công ty Union Carbide của Mỹ đã phát triển và ứng dụng vật liệu phủ mới. Lớp phủ parylen là polyme của p-xylen. Đặc trưng bởi tính thấm khí và độ ẩm thấp và hiệu ứng rào cản cao, nó có khả năng chống ẩm, chống thấm nước, chống gỉ, và chống ăn mòn axit, chống ăn mòn kiềm. Qua nghiên cứu người ta phát hiện ra rằng poly-p-xylylen được sản xuất nhờ phương pháp lắng đọng trong chân không và có thể ứng dụng trong nhiều lĩnh vực mà không thể sử dụng lớp phủ chất lỏng, như bảo vệ mạch tần số cao và hệ thống dòng cực yếu. Độ dày của lớp màng polyme là nguyên nhân chính khiến việc bảo vệ bởi lớp phủ được tạo thành do sự lắng đọng hơi của poly-p-xylylen không đạt, và trong trường hợp độ dày của lớp polyme phủ lên cụm bảng mạch đã in nằm trong khoảng từ 3-7 μm , rỉ sét cục bộ có thể xảy ra dẫn đến lớp phủ không hoàn thành chức năng bảo vệ. Độ dày của lớp phủ nên bằng hoặc lớn hơn 30 μm , trong điều kiện cung cấp chất điện môi tần số cao không bị ảnh hưởng. Lớp phủ parylen có yêu cầu tương đối cao về tiền xử lý bảng mạch in được bảo vệ. Để tiến hành lắp ráp, lắp ráp đường truyền tín hiệu, và lắp ráp tần số vô tuyến, việc tiền xử lý là cần thiết để thực hiện trên bảng mạch tại thời điểm xử lý hơi để tạo thành lớp phủ để tránh ảnh hưởng đến tính chất của cụm bảng mạch. Nhược điểm này gây ra hạn chế cho việc ứng dụng lớp phủ parylen. Việc ứng dụng rộng rãi lớp phủ parylen là khó vì giá thành nguyên vật liệu thô cao, điều kiện nghiêm ngặt về lớp phủ (yêu cầu nhiệt độ cao, chân không cao) và tốc độ tạo màng thấp. Hơn nữa, lớp phủ dày làm phát sinh các vấn đề như tản nhiệt kém, chặn tín hiệu, khiếm khuyết lớp phủ nhiều hơn.

Lắng đọng hơi hóa học plasma (PCVD) là công nghệ sử dụng plasma để kích hoạt khí phản ứng, tạo thuận lợi cho các phản ứng hóa học trên bề mặt nền hoặc trong không gian gần bề mặt và tạo màng rắn. Các lớp phủ được hình thành theo công nghệ PCVD có các ưu điểm sau:

- (1) Đây là quy trình khô, và lớp màng được hình thành thậm chí không có lỗ kim.

(2) Lớp màng polyme plasma có các tính chất hóa lý ổn định, như kháng dung môi, kháng hóa chất, chịu nhiệt và chống mài mòn.

(3) Màng polyme plasma có thể được gắn kết tốt với nền.

(4) Màng mỏng đồng nhất có thể được hình thành trên bề mặt không đồng đều và đồng đều.

(5) Nhiệt độ để phủ thấp, có thể thực hiện tại nhiệt độ thông thường, do đó tránh được thiệt hại cho các thiết bị nhạy cảm với nhiệt độ.

(6) Công nghệ plasma không chỉ sử dụng để chế tạo lớp phủ độ dày cỡ μm , mà còn có thể sử dụng để tạo ra lớp phủ nano siêu mỏng.

Bằng cách sử dụng công nghệ lắng đọng hơi hóa học, Công ty P2i tại Anh quốc đã phát triển lớp phủ nano polyme bằng cách sử dụng phương pháp dựa trên phóng xạ tỷ lệ thấp. Tuy nhiên, quy trình thực hiện theo phương pháp phóng xạ tỷ lệ thấp không thực hiện được sự kết hợp và kiểm soát hiệu quả giữa năng lượng được cung cấp và độ dài liên kết và năng lượng liên kết của các nhóm khác nhau về các vật liệu hóa học thô khác nhau hoặc trọng lượng phân tử của vật liệu. Ngoài ra, khả năng chống trầy xước và độ bền của lớp phủ không tốt. Do giới hạn về tính chất của lớp phủ này, chỉ có lớp phủ nano đông khô là có thể được hình thành trên thiết bị điện và thiết bị điện tử, dẫn đến không thể cung cấp khả năng chống lại môi trường ăn mòn hiệu quả. Hơn nữa, lớp phủ bảo vệ được tạo thành theo phương pháp dựa trên phóng xạ tỷ lệ thấp có những hạn chế sau: từ góc độ vi mô, mật độ năng lượng thấp trong quá trình phủ không tạo thành cấu trúc hoàn thiện và thậm chí có thể không hình thành cấu trúc màng ổn định; từ góc độ vĩ mô, mật độ năng lượng thấp khiến tốc độ sản xuất lớp phủ nhanh không được tạo thành, và hiệu suất sản xuất thấp, do đó hạn chế ứng dụng của lớp phủ.

Trong các quy trình phủ lắng đọng hơi hóa học hiện nay, nền luôn được cố định, không có sự liên hệ giữa trạng thái chuyển động của nền và năng lượng phóng điện plasma; phương pháp phóng xạ liên tục được sử dụng để xử lý nền tĩnh trong buồng, dưới tác động của sự phóng xạ liên tục, các chuỗi bị phá vỡ đã kích hoạt trong monome thường kết hợp với màng thông qua sự chồng chất. Lớp phủ thu được thường có cấu trúc lỏng lẻo và độ nghiền hóa cao, không tạo thành lớp phủ với cấu trúc siêu nhỏ. Do

đó, lớp phủ có đặc tính bảo vệ kém, ví dụ như chống thấm nước, chống ẩm, chống ăn mòn và kháng dung môi.

Do tia plasma và vật liệu hóa học thô có mật độ khác nhau ở các vùng khác nhau trong buồng phản ứng, nên vẫn duy trì chuyển động nhỏ, tốc độ lắng đọng của lớp phủ là thấp tại một số khu vực, dẫn đến hiệu suất sản xuất thấp. Hơn nữa, có hiện tượng sự đồng nhất và độ nén khác nhau đáng kể.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Để giải quyết các vấn đề tồn đọng nêu trên, giải pháp hữu ích đề xuất thiết bị và phương pháp sản xuất lớp phủ nano bằng cách phóng plasma với nền (substrate) chuyển động. Trong quy trình sản xuất lớp phủ, nền chuyển động tịnh tiến trong mặt phẳng hoặc trong không gian ba chiều, chuyển động tịnh tiến trong mặt phẳng, chuyển động tròn, chuyển động elip, chuyển động hình cầu, chuyển động hành tinh hoặc chuyển động theo quỹ đạo không đều khác so với buồng phản ứng và điện cực.

Cùng lúc đó, phóng liên tục, phóng xung tỷ lệ cao hoặc phóng điện luân phiên định kỳ của plasma với công suất tương ứng được tiến hành. Các điểm liên kết ngang bổ sung được đưa vào để tạo thành cấu trúc liên kết ngang bằng cách đưa các thành phần monome khác với cấu trúc liên kết ngang trùng hợp nhờ năng lượng plasma. Plasma được tạo ra thông qua quá trình phóng plasma, và thông qua sự kiểm soát toàn bộ mối quan hệ giữa năng lượng giải phóng plasma và năng lượng liên kết các monome, plasma nhiệt độ thấp có thể kích hoạt hiệu quả các nhóm với năng lượng cao trong các thành phần monome để thu được các vị trí hoạt động; và trong cùng lúc đó, các vị trí hoạt động bổ sung đã đưa vào được liên kết ngang và trùng hợp với nhau trong môi trường plasma để tạo thành cấu trúc lưới tổng thể.

Giải pháp hữu ích được mô tả như sau:

Thiết bị để sản xuất lớp phủ nano bằng cách phóng plasma với nền chuyển động, bao gồm buồng phản ứng, ngoài ra còn bao gồm:

các điện cực được cấu hình để phóng plasma và được đặt bên trong không gian được hình thành bởi buồng phản ứng;

thiết bị hút chân không kiểu bơm không khí để tạo môi trường chân không, trong đó thiết bị hút chân không được kết nối với buồng phản ứng, thiết bị hút chân không bao gồm ống xả, bơm chân không giai đoạn thứ nhất và bơm chân không giai đoạn thứ hai; ống xả được kết nối với buồng phản ứng, và ống xả được kết nối theo thứ tự lần lượt với bơm chân không giai đoạn thứ hai và bơm chân không giai đoạn thứ nhất;

ống dẫn khí được sử dụng để dẫn khí và hơi monome;

thiết bị cố định nền để gắn nền trên đó, trong đó thiết bị cố định nền được đặt bên trong không gian được hình thành bởi các điện cực;

thiết bị cố định nền được đặt trong không gian được hình thành bởi các điện cực theo phương thức không cố định, nền được gắn cố định trên thiết bị cố định nền. Thiết bị cố định nền hoạt động theo cơ chế chuyển động. Các kiểu chuyển động bao gồm: chuyển động tịnh tiến trong không gian; chuyển động tịnh tiến trong mặt phẳng; chuyển động tròn, chuyển động elip, chuyển động hình cầu, chuyển động hành tinh và chuyển động theo quỹ đạo không đều khác.

Thể tích của buồng phản ứng trong khoảng từ 50-1000 L, buồng phản ứng là buồng quay hoặc buồng hình khối.

Chế độ phóng plasma là phóng tần số vô tuyến, phóng vi sóng, phóng tần số trung gian, phóng tần số cao, và phóng tia lửa điện, và dạng sóng của phóng tần số cao và phóng tần số trung gian là dạng hình sin hoặc xung lưỡng cực.

Phương pháp sản xuất lớp phủ nano nhờ phóng plasma với nền chuyển động sử dụng thiết bị đã nêu ở trên, bao gồm các bước sau:

(1) Đặt nền vào trong buồng phản ứng của thiết bị sản xuất lớp phủ nano theo điểm 1, hút chân không buồng phản ứng liên tục cho đến khi mức chân không trong buồng phản ứng đạt từ 10-200 mTorr (1,33322-26,6644 Pa), sau đó đưa khí trơ (He hoặc Ar) vào, và bật cơ chế chuyển động để nền có thể di chuyển trong buồng phản ứng;

(2) Đưa hơi monome vào buồng phản ứng cho đến khi mức chân không đạt từ 30-300 mTorr (3,99966-39,9966 Pa), phóng plasma, và thực hiện lắng đọng hơi hóa học. Quy trình lắng đọng hơi hóa học bao gồm giai đoạn tiền xử lý và giai đoạn phủ. Trong

giai đoạn tiền xử lý công suất phóng plasma từ 120-400 W, và phóng liên tục trong khoảng thời gian từ 60-900 giây; tiếp theo đến giai đoạn phủ, công suất phóng plasma được điều chỉnh trong khoảng từ 10-75 W, phóng liên tục trong khoảng thời gian từ 600-7200 giây, và lớp phủ nano đa chức năng được tạo thành nhờ lắng đọng hơi hóa học trên bề mặt nền.

Các thành phần của hơi monome là:

hỗn hợp của ít nhất một nhựa flocacbon chưa bão hòa đơn chức và ít nhất một dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức, trong đó tỷ lệ khối lượng của dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức trong khoảng từ 15-65%.

(3) Dừng cung cấp hơi monome, đồng thời dừng phóng plasma, tiếp tục hút chân không để giữ mức chân không trong buồng phản ứng từ 10-200 mTorr (1,33322-26,6644 Pa) trong khoảng từ 1-5 phút, sau đó đưa không khí vào để nén khí, dừng chuyển động nền, và lấy nền ra.

Nền trong bước (1) là vật liệu rắn, vật liệu rắn có thể là sản phẩm điện tử, các linh kiện điện, bán thành phẩm điện tử lắp ráp, bảng PCB, tấm kim loại, tấm nhựa teflon hoặc các linh kiện và bộ phận điện tử, và khi bề mặt nền được cung cấp lớp phủ nano đa chức năng, bất kỳ bề mặt nào cũng có thể tiếp xúc được với môi trường nước, nấm, dung môi axit hoặc kiềm, bụi muối axit hoặc kiềm, mưa axit, ngâm trong dung môi hữu cơ, mỹ phẩm, mồ hôi, tác động nhiệt theo chu kỳ hoặc thay đổi độ ẩm và nhiệt độ.

Trong bước (1), nhiệt độ của buồng phản ứng được kiểm soát trong khoảng từ 30-60 °C, lưu lượng khí trơ trong khoảng từ 5-300 sccm (5-300 mL/điều kiện tiêu chuẩn (đktc)/phút).

Trong bước (2), việc đưa hơi monome là để nguyên tử hóa và làm bay hơi monome thông qua bơm cấp, đưa monome vào buồng phản ứng tại áp suất thấp từ 10-200 mTorr (1,33322-26,6644 Pa), và lưu lượng dòng chảy monome là từ 10-1000 µL/phút;

nhựa flocacbon chưa bão hòa đơn chức bao gồm:

3-(perflo-5-metylhexyl)-2-hydroxypropyl metacrylat, 2-(perflođoxy)etyl metacrylat, 2-(perflohexyl)etyl metacrylat, 2-(perflođodexyl)etyl acrylat, 2-

(perflooctyl)ethyl acrylat, 1H,1H,2H,2H-perflooctyl acrylat, 2-(perfloobutyl)ethyl acrylat, (2H-perflopropyl)-2-acrylat, (perfloxylohexyl)methyl acrylat, 3,3,3-triflo-1-propyn, 1-ethynyl-3,5-diflobenzen hoặc 4-ethynyl triflotoluen;

dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức bao gồm:

etoxylat trimetylolpropan triacrylat, tripropylen glycol diacrylat, poly(ethylen glycol) diacrylat, 1,6-hexanediol diacrylat, este diacrylicglycol, ete dietylen glycol divinyl, hoặc neopentyl glycol diacrylat.

Mục đích của giai đoạn tiền xử lý là để kích hoạt bề mặt nền và hình thành nhiều vị trí hoạt động trên bề mặt nền. Tiền xử lý bắn phá không chỉ loại bỏ tạp chất khỏi bề mặt nền, mà còn kích hoạt bề mặt nền, dẫn đến sự lắng đọng lớp phủ và cải thiện lực liên kết giữa lớp phủ và nền.

Trong giai đoạn tiền xử lý, chế độ phóng plasma là phóng liên tục với công suất cao (từ 120-400 W), trong khi ở giai đoạn phủ, chế độ phóng plasma là phóng liên tục với công suất thấp từ 10-75 W. Plasma được tạo ra trong quá trình phóng plasma liên tục và lắng đọng plasma liên tục có ảnh hưởng đến màng lắng đọng; trong giai đoạn phủ, phóng liên tục với công suất thấp kết hợp với đặc tính động học của nền có tác dụng tăng tốc độ lắng đọng hóa học, so với công nghệ phóng xung tỷ lệ thấp trước đây, phóng liên tục có thể tạo ra các lớp màng dày hơn và hoàn thiện hơn trong khoảng thời gian nhất định, và hiệu suất phủ cao hơn. Do đó, đã giải quyết nhược điểm của lớp phủ do Công ty P2i sản xuất tại Anh Quốc theo phương pháp phóng xung tỷ lệ thấp.

Trong môi trường phóng plasma chân không thấp, các liên kết hóa học của các monome có cấu trúc phân tử hoạt động bị phá vỡ do tác động của năng lượng, các gốc tự do hoạt động nhiều được hình thành, và sau đó các gốc tự do ở trạng thái kích thích và kích hoạt các nhóm trên bề mặt điện thoại di động và các sản phẩm khác bắt đầu trùng hợp theo phương thức kết hợp liên kết hóa học để tạo thành màng chống thấm nano và lớp phủ nano đa chức năng trên bề mặt chất nền.

Nền trong bước (1) là vật liệu rắn, vật liệu rắn có thể là sản phẩm điện tử, các linh kiện điện, bán thành phẩm điện tử lắp ráp, bảng PCB, tấm kim loại, tấm nhựa teflon hoặc các linh kiện và bộ phận điện tử, và khi bề mặt nền được cung cấp lớp phủ nano

đa chức năng, bất kỳ bề mặt nào cũng có thể tiếp xúc được với môi trường nước, nấm, dung môi axit hoặc kiềm, bụi muối axit hoặc kiềm, mưa axit, ngâm trong dung môi hữu cơ, mỹ phẩm, mồ hôi, tác động nhiệt theo chu kỳ hoặc thay đổi độ ẩm và nhiệt độ.

Trong bước (1), nhiệt độ của buồng phản ứng được kiểm soát trong khoảng từ 30-60 °C, lưu lượng khí trơ trong khoảng từ 5-300 sccm (5-300 mL_{đktc}/phút).

Trong bước (2), phóng plasma là phóng với tần số vô tuyến, phóng vi sóng, phóng tần số trung gian, phóng tần số cao, và phóng tia lửa điện, và dạng sóng của phóng tần số cao và phóng tần số trung gian có dạng hình sin hoặc xung lưỡng cực. Plasma tần số vô tuyến là các plasma được tạo ra từ việc phóng điện trong trường điện từ tần số cao. Phương pháp vi sóng sử dụng năng lượng vi sóng để kích hoạt plasma và có lợi thế trong việc sử dụng năng lượng cao, trong khi đó, plasma sinh ra do phóng điện, hiện tại là phương pháp tối ưu đạt chất lượng cao, tốc độ cao và diện tích lớn.

Trong quá trình sản xuất lớp phủ, đặc tính động học của nền tương tác với năng lượng phóng plasma, và lắng đọng lớp phủ không đồng đều và không nén chặt được giải quyết bằng cách kết hợp cấu hình của các thông số chuyển động và năng lượng phóng plasma. Trong quá trình sản xuất, nền chuyển động tại thời điểm phóng plasma, làm tăng hiệu quả lắng đọng lớp phủ, đồng thời cải thiện tính đồng nhất và khả năng nén của độ dày lớp phủ.

Lớp phủ đặc trưng bởi khả năng kháng nước, ẩm, nấm, dung môi axit và kiềm, bụi muối axit và kiềm, mưa axit, ngâm trong dung môi hữu cơ, mỹ phẩm, mồ hôi, tác động nhiệt theo chu kỳ (-40 °C – +75 °C) và thay đổi độ ẩm và nhiệt độ (độ ẩm: 75-95%). Tại thời điểm có các đặc tính kể trên, ảnh hưởng của lớp phủ vào tín hiệu truyền thông tần số vô tuyến nằm trong khoảng từ 10 M đến 8 G là thấp hơn 5% khi độ dày lớp phủ từ 1-1000 nm.

Giải pháp hữu ích có những ưu điểm hơn so với trước đây:

1. Phóng năng lượng thấp liên tục được đưa vào giai đoạn phủ, trong khi phóng liên tục, hai quy trình bao gồm trùng hợp và ăn mòn sẽ xảy ra tại cùng thời điểm. Một mặt, điểm cuối của chuỗi phân tử trong trạng thái kích thích bị phá vỡ bởi các liên kết plasma với vị trí hoạt động trên bề mặt nền nhờ các liên kết hóa học; mặt khác, các

plasma sẽ khắc các chuỗi phân tử có năng lượng liên kết hóa học thấp trên bề mặt sau khi trùng hợp và đóng vai trò kích hoạt, hoạt động xen kẽ của hai quá trình làm cho lớp phủ nano đã được trùng hợp trở nên chắc chắn.

2. Trong các giai đoạn tiền xử lý và phủ, nền chuyển động trong buồng phản ứng, làm cho độ dày lớp phủ tại các vị trí khác nhau của nền có xu hướng đồng đều và giải quyết vấn đề độ dày lớp phủ không đồng đều trên bề mặt nền do mật độ monome khác nhau tại các vùng khác nhau trong buồng phản ứng.

3. Trong quá trình sản xuất, đặc tính động học của nền tương tác với năng lượng phóng plasma. Nền chuyển động tại thời điểm xuất năng lượng phóng plasma, làm tăng hiệu quả lắng đọng và cải tiến đáng kể độ nén của lớp phủ nano đa chức năng thu được. Do hiệu quả lắng đọng được cải thiện, lượng nguyên liệu thô monome hóa học trong hơi monome chỉ bằng từ 10-15% lượng đã sử dụng theo các kỹ thuật trước đó, do đó giảm lượng khí và khí thải sinh ra và thân thiện với môi trường hơn. Giải pháp hữu ích có ý nghĩa lớn trong việc cải thiện hiệu quả sản xuất thực tế.

4. Sự ra đời của cấu trúc liên kết ngang đa chức trong các vật liệu monome được đẩy mạnh, về mặt vi cấu trúc, hình thành cấu trúc lưới chắc chắn của lớp phủ, cải thiện khả năng chống ăn mòn axit/kiềm của lớp phủ trong các môi trường khác nhau trong khi vẫn đảm bảo tính chống thấm nước.

Các monome đơn chức được lựa chọn cho phản ứng trùng hợp plasma thông thường để thu được lớp phủ với cấu trúc liên kết ngang. Cấu trúc liên kết ngang được hình thành bởi sự liên kết ngang của nhiều vị trí hoạt động mà được sinh ra từ chuỗi monome bị phá vỡ tại thời điểm phóng plasma. Tuy nhiên, các cấu trúc liên kết ngang như vậy tương đối lỏng lẻo và có nhiều thành phần tuyến tính, do đó khả năng chống thấm dung dịch và độ hòa tan kém. Thông qua việc tạo ra các thành phần monome khác của cấu trúc liên kết ngang đa chức, giải pháp hữu ích đề cập thêm các điểm liên kết ngang để tạo thành liên kết ngang. Tại thời điểm phóng plasma, các nhóm hoạt động có năng lượng cao trong các thành phần monome sẽ bị phá vỡ nhờ việc điều khiển hiệu quả năng lượng đầu ra và dưới tác động của các plasma nhiệt độ thấp, hình thành các vị trí hoạt động. Các vị trí hoạt động bổ sung thực hiện liên kết ngang và trùng hợp với nhau trong môi trường plasma, do đó hình thành cấu trúc lưới chắc chắn.

So với cấu trúc lớp phủ của nhiều thành phần tuyến tính lỏng lẻo, cấu trúc lưới có độ nén tốt hơn và có thể cải thiện hiệu quả khả năng chống ăn mòn của lớp màng. Trong môi trường plasma, bề mặt của nền đã phủ được kích hoạt để thu được nhiều vị trí hoạt động, các vị trí hoạt động đó sẽ, thông qua các liên kết hóa học lớn, liên kết với các gốc tự do hoạt động của vật liệu monome được kích hoạt bởi plasma, dẫn đến các phản ứng sơ cấp của các dạng sao cho màng nano của vật liệu nền có lực liên kết và độ bền cơ học tốt. Có thể thực hiện kiểm soát và điều chỉnh hiệu quả về khả năng chống ăn mòn trên bề mặt vật liệu bằng cách kiểm soát sự kết hợp của các monome khác nhau và các điều kiện quy trình khác nhau, và cấu trúc có vi cấu trúc đặc biệt, lớp nền chắc chắn và bề mặt nhám có thể thu được. Tính toàn diện về khả năng chống ăn mòn tăng từ 20-35%.

5. Lớp phủ nano polyme của hợp chất và cấu trúc thay đổi từ từ thu được nhờ đưa thêm các thành phần monome có cấu trúc liên kết ngang khác, kiểm soát tỷ lệ monome, cung cấp năng lượng tương ứng và thay đổi hiệu quả các tham số để tạo sự khác biệt giữa các năng lượng liên kết phân tử, độ dài liên kết và nhiệt độ bay hơi của các monome khác nhau, không chỉ đảm bảo tính chất chống thấm nước của lớp màng mà còn cải thiện khả năng chống lại tác nhân ăn mòn do môi trường của sản phẩm điện tử và các sản phẩm khác.

Trong cuộc sống hàng ngày, các thiết bị điện tử có khả năng bị hư hỏng do ăn mòn của môi trường gây nên. Vì chúng được sử dụng chủ yếu trong môi trường ăn mòn nên thiệt hại không thể khắc phục được đối với các thiết bị điện tử sau thời gian dài. Phương pháp phủ theo giải pháp hữu ích là giúp công nghệ nano hữu ích hơn trong việc cải thiện hiệu quả sản xuất. Nhờ tuổi thọ của lớp phủ trong môi trường ăn mòn, tác dụng bảo vệ các sản phẩm đã được cải thiện rõ rệt. Chủ yếu được áp dụng cho các sản phẩm sau:

(1) Bàn phím di động: Bàn phím di động nhỏ và nhẹ thường được sử dụng cho máy tính, điện thoại di động và các thiết bị khác. Các thiết bị tạo điều kiện cho người dùng làm việc trong các chuyến đi. Tuy nhiên, khi chúng bị làm hư hại bởi các chất lỏng thông thường, ví dụ như nước trong cốc mà không may bị ngấm và nhiễm nước mưa hoặc mồ hôi, bên trong bàn phím có thể dễ dàng bị ngắn mạch và hỏng hóc. Khi lớp phủ nano được đưa vào bàn phím, có thể đảm bảo việc dễ dàng lau chùi, bàn phím không bị hỏng khi tiếp xúc với nước và bàn phím có thể thích nghi với môi trường khắc nghiệt hơn.

(2) Màn hình hiển thị LED: Màn hình hiển thị LED được sử dụng trong việc quảng cáo hàng hóa, trang trí cửa hàng, chiếu sáng, cảnh báo và các mục đích khác. Trong một số trường hợp, màn hình hiển thị LED có thể tiếp xúc với nước mưa, bụi nặng, hoặc môi trường khắc nghiệt khác. Ví dụ, khi trời mưa, đối với màn hình hiển thị LED ngoài trời của trung tâm mua sắm, đèn cảnh báo trên đường và bảng điều khiển màn hình LED trong xưởng thường có xu hướng bị hỏng do môi trường khắc nghiệt như vậy. Hơn nữa, bụi có thể dễ dàng tích tụ trên màn hình hiển thị LED và không dễ dàng làm sạch; tuy nhiên, sau khi lớp phủ nano được áp dụng, các vấn đề nêu trên được giải quyết một cách hiệu quả.

(3) Khóa vân tay thông minh: khóa vân tay là khóa thông minh. Nó kết hợp các công nghệ thông tin máy tính, công nghệ điện tử, công nghệ cơ khí và công nghệ phân cứng, và được áp dụng rộng rãi cho các lĩnh vực điều tra và tư pháp hình sự. Tuy nhiên, khi tiếp xúc với nước, mạch bên trong có thể bị ngắn mạch. Khóa như vậy rất khó sửa chữa do đó có thể phải phá bỏ. Sau khi lớp phủ được ứng dụng, vấn đề này sẽ được giải quyết.

(4) Máy trợ thính và tai nghe bluetooth: không phải máy trợ thính hay tai nghe bluetooth đều có đường truyền. Sau khi sử dụng lớp phủ, người dùng có thể sử dụng các thiết bị như vậy trong môi trường nước, chẳng hạn như mưa rào và gặp ngày mưa, trong khoảng thời gian nhất định, các thiết bị sẽ không bị hỏng hóc do ngâm trong nước mưa.

(5) Một số cảm biến: một số cảm biến cần được sử dụng trong môi trường chất lỏng, như cảm biến áp suất nước, áp suất dầu, cảm biến được sử dụng dưới nước và cảm biến thường tiếp xúc với nước trong môi trường làm việc. Sau khi cảm biến được ứng dụng lớp phủ, chúng sẽ không bị hỏng hóc bởi sự xâm nhập của chất lỏng vào cấu trúc bên trong của các thiết bị cơ khí.

(6) Phần lớn các sản phẩm 3C: điện thoại di động, máy tính xách tay, PSP v.v.

(7) Các thiết bị khác cần chống thấm: bao gồm các thiết bị hoạt động trong môi trường ẩm ướt hoặc có thể gặp phải các tình huống khó lường, như sự cố tràn chất lỏng thông thường, sẽ ảnh hưởng đến hoạt động bình thường của mạch điện yếu bên trong.

Lớp phủ nano đa chức năng được sản xuất theo phương pháp này có thể ứng dụng trong nhiều môi trường khác nhau và các sản phẩm liên quan:

Chống thấm nước, kháng ẩm và kháng nấm:

1. Trang trí nội thất nhà ở: trần nhà, giấy dán tường, đèn trần, rèm cửa sổ và tấm chắn trong phòng tắm; 2. Các vật phẩm sử dụng hàng ngày: màn chống muỗi, vỏ đèn bàn, giá đỡ đĩa và gương chiếu hậu ô tô; 3. Di tích văn hóa và tác phẩm nghệ thuật: sách sao chép thư pháp, đồ cổ, chạm khắc gỗ, da, đồ đồng, lụa, trang phục cổ và sách cổ; 4. Linh kiện điện tử và các sản phẩm điện tử: cảm biến (làm việc trong môi trường ẩm ướt hoặc nhiều bụi), chip của các sản phẩm điện tử khác nhau (máy đo huyết áp và đồng hồ thông minh), bảng mạch, điện thoại di động, màn hình hiển thị LED và máy trợ thính; 5. Dụng cụ chính xác và thiết bị quang học: đồng hồ cơ và kính hiển vi.

Khả năng kháng dung môi axit và kiềm, kháng bụi muối axit và kiềm, và khả năng chống lại môi trường axit:

1. Phần trang trí nội thất của ngôi nhà: giấy dán tường và gạch men; 2. Thiết bị bảo hộ: Găng tay chống axit (kiềm) và quần áo bảo hộ chống axit (kiềm); 3. Thiết bị cơ khí và đường ống: thiết bị khử lưu huỳnh khí thải, các bộ phận làm kín (dầu bôi trơn axit/kiềm), đường ống, van, lớp lót của đường ống vận chuyển hàng hải đường kính lớn; 4. Bình phản ứng và lò phản ứng khác nhau; 5. Sản xuất và lưu trữ hóa chất, xử lý nước thải và bể sục khí; 6. Lĩnh vực khác: xường axit và kiềm, hàng không vũ trụ kháng kiềm, năng lượng và điện, luyện kim màu, hóa dầu, xử lý y tế và các ngành công nghiệp khác, thùng lưu trữ, tượng (để giảm ăn mòn do mưa axit) và cảm biến (trong môi trường axit/kiềm).

Khả năng kháng khi ngâm trong dung môi hữu cơ, kháng mỹ phẩm và kháng mồ hôi:

1. Alkan, alken, rượu, aldehyt, amin, este, ete, xeton, hydrocarbon thơm, hydrocarbon hydro hóa, hydrocarbon terpen, halohydrocarbon, hợp chất dị vòng, hợp chất chứa nitơ và các dung môi chứa hợp chất lưu huỳnh; 2. Hộp đựng mỹ phẩm; 3. Khóa vân tay và tai nghe.

Khả năng chống tác động của chu kỳ nhiệt ($-40^{\circ}\text{C} - +75^{\circ}\text{C}$), khả năng chống ẩm và nhiệt xen kẽ (độ ẩm: 75-95%): kỹ thuật điện, điện tử và ô tô, như các thiết bị trong lĩnh vực hàng không vũ trụ, máy tự động, thiết bị gia dụng và nghiên cứu khoa học.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ kèm theo

Các các đặc tính trên đây cũng như các đặc tính khác, tính năng và ưu điểm của giải pháp hữu ích sẽ được hiểu rõ hơn từ các mô tả chi tiết sau đây kèm với việc tham khảo các hình vẽ trong đó:

Fig.1 là hình vẽ nhìn từ phía trước minh họa cấu trúc thiết bị sản xuất lớp phủ nano bằng cách phóng plasma với nền chuyển động tròn;

Fig.2 là hình vẽ nhìn từ trên xuống của Fig.1;

Fig.3 là hình vẽ nhìn từ phía trước minh họa cấu trúc thiết bị sản xuất lớp phủ nano bằng cách phóng plasma với nền chuyển động hành tinh;

Fig.4 là hình vẽ nhìn từ trên xuống của Fig.3.

Fig.5 là hình vẽ nhìn từ phía trước minh họa cấu trúc thiết bị sản xuất lớp phủ nano bằng cách phóng plasma với nền chuyển động tịnh tiến trong không gian;

Fig.6 là hình vẽ nhìn từ trên xuống của Fig.5;

Fig.7 là hình vẽ nhìn từ phía trước minh họa cấu trúc thiết bị sản xuất lớp phủ nano bằng cách phóng plasma với nền chuyển động tịnh tiến trong mặt phẳng; và

Fig.8 là hình vẽ nhìn từ trên xuống của Fig.7.

Trong đó: 1. Buồng phản ứng, 2. Điện cực, 3. Giá xoay tròn, 4. Vật chưa thành phẩm, 5. Giá quay theo quỹ đạo, 6. Bàn quay theo quỹ đạo, 7. Bàn chuyển động qua lại trong không gian ba chiều, 8. Bàn chuyển động tịnh tiến qua lại trong mặt phẳng.

Mô tả chi tiết phương án thực hiện ưu tiên giải pháp hữu ích

Sau đây, hình vẽ và các phương án thực hiện theo giải pháp hữu ích sẽ được mô tả chi tiết, tuy nhiên giải pháp hữu ích không bị giới hạn bởi các phương án thực hiện.

Phương án 1:

Như được minh họa trên Fig.1 và Fig.2, thiết bị sản xuất lớp phủ nano bằng cách phóng plasma với nền chuyển động bao gồm buồng phản ứng 1, ngoài ra còn bao gồm:

điện cực 2 được cấu hình để phóng plasma và được đặt bên trong không gian được hình thành bởi buồng phản ứng;

thiết bị hút chân không kiểu bơm không khí để tạo môi trường chân không, trong đó thiết bị hút chân không được kết nối với buồng phản ứng, thiết bị hút chân không bao gồm ống xả; bơm chân không giai đoạn thứ nhất, bơm chân không giai đoạn thứ hai, ống xả kết nối với buồng phản ứng, ống xả được kết nối lần lượt theo thứ tự với bơm chân không giai đoạn thứ hai và bơm chân không giai đoạn thứ nhất;

đường ống dẫn khí được sử dụng để dẫn khí và hơi monome;

thiết bị cố định nền để gắn nền trên đó, trong đó thiết bị cố định nền được đặt bên trong không gian được hình thành bởi các điện cực;

thiết bị cố định nền được đặt trong không gian được hình thành bởi các điện cực theo cách không cố định; và nền được gắn cố định trên thiết bị cố định nền. Thiết bị cố định nền được cung cấp cơ chế chuyển động và thiết bị cố định nền có thể di chuyển trong không gian được hình thành bởi các điện cực theo cơ chế chuyển động. Chuyển động ở đây là chuyển động tròn. Giá xoay tròn được đặt trong không gian được hình thành bởi các điện cực, và vật chưa thành phẩm (phôi) được cố định trên giá xoay tròn;

thể tích của buồng phản ứng là 50 L, và buồng phản ứng là buồng quay.

Chế độ phóng plasma là phóng tần số vô tuyến liên tục.

Phương pháp sản xuất lớp phủ nano bằng cách phóng plasma với nền chuyển động, bao gồm các bước sau:

(1) Đặt nền vào trong buồng phản ứng của thiết bị sản xuất lớp phủ nano, đóng buồng phản ứng và hút chân không buồng phản ứng liên tục cho đến khi mức chân không trong buồng phản ứng đạt 10 mTorr (1,33322 Pa), sau đó đưa khí trơ (Ar) vào, bật cơ chế chuyển động để nền có thể chuyển động trong buồng phản ứng; nền sử dụng

trong bước (1) là vật liệu rắn, và vật liệu rắn là khối của tấm teflon. Khi bề mặt nền được phủ lớp phủ nano kháng nấm, bất kỳ bề mặt nào cũng có thể tiếp xúc được với môi trường kiểm tra nấm theo tiêu chuẩn GJB150.10A-2009.

Thể tích của buồng phản ứng trong bước (1) là 50 L, nhiệt độ trong buồng phản ứng được kiểm soát ở 30 °C, và lưu lượng dòng chảy vào của khí trơ là 5 sccm (5 mL_{đktc}/phút).

Trong bước (1), nền chuyển động trong buồng phản ứng và chuyển động của nền là chuyển động tròn trong buồng phản ứng với tốc độ 1 vòng/phút.

(2) Đưa hơi monome vào buồng phản ứng cho đến khi mức chân không đạt 30 mTorr (3,99966 Pa), có thể phóng plasma, và thực hiện lắng đọng hơi hóa học. Quá trình lắng đọng bao gồm giai đoạn tiền xử lý và giai đoạn phủ. Trong giai đoạn tiền xử lý, công suất phóng plasma là 120 W trong 900 giây; tiếp theo trong giai đoạn phủ, công suất phóng plasma là 10 W trong 7200 giây; và sau đó lớp phủ nano kháng nấm được tạo thành nhờ lắng đọng hơi hóa học trên bề mặt nền.

Trong bước (2):

việc đưa hơi monome là để nguyên tử hóa và làm bay hơi monome thông qua bơm cấp nhiên liệu, và đưa monome vào buồng phản ứng tại áp suất thấp 10 mTorr (1,33322 Pa), và lưu lượng dòng chảy monome là 1000 µL/phút;

các thành phần của hơi monome bao gồm:

hỗn hợp hai nhựa flocacbon chưa bão hòa đơn chức và hai dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức, trong đó khối lượng của các dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức trong hơi monome là 15%;

nhựa flocacbon chưa bão hòa đơn chức là: 2-(perflooctyl)ethyl acrylat và 2-(perflohexyl)ethyl metacrylat;

dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức là: este diacrylicglycol và 1,6-hexandiol diacrylat;

(3) Khi quá trình phủ hoàn thành, dừng cung cấp hơi monome ở dạng vật liệu thô, đồng thời dừng phóng plasma; tiếp tục hút chân không để giữ mức chân không trong buồng phản ứng là 10mTorr (1,33322 Pa) trong 1 phút, sau đó đưa không khí vào để nén khí, lấy nền ra.

Kết quả kiểm tra hiệu suất của tấm teflon thu được được lắng đọng với lớp phủ chống bám được trình bày trên bảng sau:

Tấm teflon – Kiểm tra hiệu suất					
Độ dày	Góc tiếp xúc với nước	Góc tiếp xúc với dầu	Độ bám dính	Mức kháng bám	Mức độ bám bề mặt
356 nm	135°	93°	Bám dính kém, các giọt nước dễ dàng trượt trên đó	Mức 2	4%
347 nm	133°	98°		Mức 2	4%
351 nm	133°	96°		Mức 2	4%

Phương án 2:

Như được minh họa trên Fig.3 và Fig.4, thiết bị sản xuất lớp phủ nano bằng cách phóng plasma với nền chuyển động bao gồm buồng phản ứng 1, ngoài ra còn bao gồm:

điện cực 2 được cấu hình để phóng plasma và được đặt bên trong không gian được hình thành bởi buồng phản ứng;

thiết bị hút chân không kiểu bơm không khí để tạo môi trường chân không, trong đó thiết bị hút chân không được kết nối với buồng phản ứng, thiết bị hút chân không bao gồm ống xả; bơm chân không giai đoạn thứ nhất, bơm chân không giai đoạn thứ hai, ống xả kết nối với buồng phản ứng, ống xả được kết nối theo thứ tự lần lượt với bơm chân không giai đoạn thứ hai và bơm chân không giai đoạn thứ nhất;

đường ống dẫn khí được sử dụng để dẫn khí và hơi monome;

thiết bị cố định nền để gắn nền trên đó, trong đó thiết bị cố định nền được đặt bên trong không gian được hình thành bởi các điện cực;

thiết bị cố định nền được đặt trong không gian được hình thành bởi các điện cực theo cách không cố định; và nền được gắn cố định trên thiết bị cố định nền. Thiết bị cố

định nền được cung cấp cơ chế chuyển động và thiết bị cố định nền có thể di chuyển trong không gian được hình thành bởi các điện cực theo cơ chế chuyển động. Chuyển động ở đây là chuyển động tịnh tiến trong không gian. Giá quay theo quỹ đạo 5 được đặt trong không gian được hình thành bởi các điện cực, bàn quay theo quỹ đạo 6 được đặt trên giá quay theo quỹ đạo 5, và vật chưa thành phẩm (phôi) 4 được cố định trên bàn quay theo quỹ đạo;

thể tích của buồng phản ứng là 250 L, và buồng phản ứng là buồng quay.

Chế độ phóng plasma là phóng tần số trung gian liên tục và dạng sóng của chế độ phóng tần số trung gian là hình sin.

Phương pháp sản xuất lớp phủ nano bằng cách phóng plasma với nền chuyển động, bao gồm các bước sau:

(1) Đặt nền vào trong buồng phản ứng của thiết bị sản xuất lớp phủ nano, đóng buồng phản ứng và hút chân không buồng phản ứng liên tục cho đến khi mức chân không trong buồng phản ứng đạt 60 mTorr (7,99932 Pa), sau đó đưa khí trơ (Ar) vào, bật cơ chế chuyển động để nền có thể chuyển động trong buồng phản ứng;

nền sử dụng trong bước (1) là vật liệu rắn, và vật liệu rắn là hợp kim nhôm; khi bề mặt nền được phủ lớp phủ nano kháng axit và kiềm, bất kỳ bề mặt nào cũng có thể tiếp xúc được với môi trường axit và kiềm.

Thể tích của buồng phản ứng trong bước (1) là 250 L, nhiệt độ trong buồng phản ứng được kiểm soát ở 40 °C, và lưu lượng dòng chảy vào của khí trơ là 15 sccm (15 mL_{đktc}/phút).

Trong bước (1), chuyển động của nền là chuyển động theo hành tinh, tốc độ vòng quay là 1 vòng/phút, tốc độ quay tự động là 1,5 vòng/phút.

(2) Đưa hơi monome vào buồng phản ứng cho đến khi mức chân không đạt 90 mTorr (11,99898 Pa), có thể phóng plasma, thực hiện lắng đọng hơi hóa học. Trong giai đoạn tiền xử lý, công suất phóng plasma là 200 W trong 700 giây; tiếp theo trong giai đoạn phủ, công suất phóng plasma là 30 W trong 600 giây; và sau đó lớp phủ nano kháng axit và kiềm được tạo thành nhờ lắng đọng hơi hóa học trên bề mặt nền.

Trong bước (2):

việc đưa hơi monome là để nguyên tử hóa và làm bay hơi monome thông qua bơm cấp nhiên liệu, và đưa monome vào buồng phản ứng tại áp suất thấp 60 mTorr (7,99932 Pa), và lưu lượng dòng chảy monome là 700 μL /phút;

các thành phần của hơi monome bao gồm:

hỗn hợp hai nhựa flocacbon chưa bão hòa đơn chức và hai dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức, trong đó khối lượng của các dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức trong hơi đơn thể là 35%;

nhựa flocacbon chưa bão hòa đơn chức là: 2-(perflodexyl)etyl metacrylat, 2-(perflododexyl)etyl acrylat, và (perflxcyclohexyl)metyl acrylat;

dẫn xuất hydro cacbon chưa bão hòa đa chức là: tripropylen glycol diacrylat và poly(etylen glycol) diacrylat;

(3) Khi quá trình phủ hoàn thành, dừng cung cấp hơi monome ở dạng vật liệu thô, đồng thời dừng phóng plasma; tiếp tục hút chân không để giữ mức chân không trong buồng phản ứng là 80 mTorr (10,66576 Pa) trong 2 phút, sau đó đưa không khí vào để nén khí, lấy nền ra.

Kết quả kiểm tra tính axit và kiềm của hợp kim nhôm trình bày trên bảng sau:

Vật liệu	Thuốc thử axit/kiềm	Thời gian			
		48h	96h	144h	192h
Hợp kim nhôm	Bụi muối axit	Đạt	Đạt	Đạt	Đạt
	Bụi muối trung tính	Đạt	Đạt	Đạt	Đạt
	Bụi muối kiềm	Đạt	Đạt	Đạt	Đạt
	Dung dịch axit axetic 5%	Đạt	Đạt	Đạt	Đạt
	Dung dịch NaOH 5%	Đạt	Đạt	Đạt	Đạt

Phương án 3:

Như được minh họa trên Fig.5 và Fig.6, thiết bị sản xuất lớp phủ nano bằng cách phóng plasma với nền chuyển động bao gồm buồng phản ứng 1, ngoài ra còn bao gồm:

điện cực 2 được cấu hình để phóng plasma và được đặt bên trong không gian được hình thành bởi buồng phản ứng;

thiết bị hút chân không kiểu bơm không khí để tạo môi trường chân không, trong đó thiết bị hút chân không được kết nối với buồng phản ứng, thiết bị hút chân không bao gồm ống xả; bơm chân không giai đoạn thứ nhất, bơm chân không giai đoạn thứ hai, ống xả kết nối với buồng phản ứng, ống xả được kết nối theo thứ tự lần lượt với bơm chân không giai đoạn thứ hai và bơm chân không giai đoạn thứ nhất;

đường ống dẫn khí được sử dụng để dẫn khí và hơi monome;

thiết bị cố định nền để gắn nền trên đó, trong đó thiết bị cố định nền được đặt bên trong không gian được hình thành bởi các điện cực;

thiết bị cố định chất nền được đặt trong không gian được hình thành bởi các điện cực theo cách không cố định; và nền được gắn cố định trên thiết bị cố định nền. Thiết bị cố định nền được cung cấp cơ chế chuyển động và thiết bị cố định nền có thể di chuyển trong không gian được hình thành bởi các điện cực theo cơ chế chuyển động. Chuyển động ở đây là chuyển động tịnh tiến trong không gian. Bàn chuyển động tịnh tiến trong không gian 7 được đặt bên trong không gian được hình thành bởi các điện cực.

Thể tích của buồng phản ứng là 480 L, và buồng phản ứng là buồng hình khối.

Chế độ phóng plasma là phóng tần số cao liên tục và dạng sóng của chế độ phóng tần số cao là các xung lưỡng cực.

Phương pháp sản xuất lớp phủ nano bằng cách phóng plasma với nền chuyển động, bao gồm các bước sau:

(1) Đặt nền vào trong buồng phản ứng của thiết bị sản xuất lớp phủ nano, đóng buồng phản ứng và hút chân không buồng phản ứng liên tục cho đến khi mức chân không trong buồng phản ứng đạt 130 mTorr (17,33186 Pa), sau đó đưa khí trơ (Ar) vào, bật cơ chế chuyển động để nền có thể chuyển động trong buồng phản ứng;

nền sử dụng trong bước (1) là vật liệu rắn, vật liệu rắn là tấm thép hợp kim. Khi bề mặt nền được phủ lớp phủ nano kháng dung môi hữu cơ, mỹ phẩm, bất kỳ bề mặt nào cũng có thể tiếp xúc được với môi trường dung môi hữu cơ.

Thể tích của buồng phản ứng trong bước (1) là 480 L, nhiệt độ trong buồng phản ứng được kiểm soát ở 50 °C, và lưu lượng dòng chảy vào của khí trơ là 60 sccm (60 mL_{đktc}/phút).

Trong bước (1), nền chuyển động tịnh tiến trong không gian, tốc độ chuyển động lên xuống là 5 mm/phút, tốc độ chuyển động qua lại là 3 mm/phút, và tốc độ chuyển động quay từ trước ra sau là 6 mm/phút.

(2) Đưa hơi monome vào buồng phản ứng cho đến khi mức chân không đạt 150mTorr (19,9983 Pa), có thể phóng plasma, thực hiện lắng đọng hơi hóa học. Trong giai đoạn tiền xử lý, công suất phóng plasma là 250 W trong 580 giây; tiếp theo trong giai đoạn phủ, công suất phóng plasma là 45 W trong 4000 giây; và sau đó lớp phủ nano kháng dung môi hữu cơ và mỹ phẩm được tạo thành nhờ lắng đọng hơi hóa học trên bề mặt nền.

Trong bước (2):

việc đưa hơi monome là để nguyên tử hóa và làm bay hơi monome thông qua bơm cấp nhiên liệu, và đưa monome vào buồng phản ứng tại áp suất thấp 10 mTorr (1,33322 Pa), lưu lượng dòng chảy monome là 550 µL/phút;

các thành phần của hơi monome bao gồm:

hỗn hợp hai nhựa flocacbon chưa bão hòa đơn chức và hai dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức, trong đó khối lượng của các dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức trong hơi monome là 38%;

nhựa flocacbon chưa bão hòa đơn chức là: (perflorocyclohexyl)methyl acrylat và 2-(perflohexyl)ethyl metacrylat;

dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức là: etoxylat trimetylolpropan triacrylat, và ete dietylen glycol đivinyl;

(3) Khi quá trình phủ hoàn thành, dừng cung cấp hơi monome ở dạng vật liệu thô, đồng thời dừng phóng plasma; tiếp tục hút chân không để giữ mức chân không trong buồng phản ứng là 130 mTorr (17,33186 Pa) trong 3 phút, sau đó đưa không khí vào để nén khí, lấy nền ra.

Sau khi tẩy thép hợp kim được phủ, kết quả kiểm tra khả năng kháng dung môi hữu cơ trình bày trên bảng sau:

Vật liệu chất nền	Thuốc thử hóa học	Thời gian			
		48h	96h	144h	192h
Tẩy thép hợp kim	Axeton	Đạt	Đạt	Đạt	Đạt
	Cyclohexan	Đạt	Đạt	Đạt	Đạt
	Dầu khí ete	Đạt	Đạt	Đạt	Đạt
	Xylen	Đạt	Đạt	Đạt	Đạt
	1-Propanol	Đạt	Đạt	Đạt	Đạt

Phương án 4:

Như được minh họa trên Fig.7 và Fig.8, thiết bị sản xuất lớp phủ nano bằng cách phóng plasma với nền chuyển động bao gồm buồng phản ứng 1, ngoài ra còn bao gồm:

điện cực 2 được cấu hình để phóng plasma và được đặt bên trong không gian được hình thành bởi buồng phản ứng;

thiết bị hút chân không kiểu bơm không khí để tạo môi trường chân không, trong đó thiết bị hút chân không được kết nối với buồng phản ứng, thiết bị hút chân không bao gồm ống xả; bơm chân không giai đoạn thứ nhất, bơm chân không giai đoạn thứ hai, ống xả kết nối với buồng phản ứng, ống xả được kết nối theo thứ tự lần lượt với bơm chân không giai đoạn thứ hai và bơm chân không giai đoạn thứ nhất;

đường ống dẫn khí được sử dụng để dẫn khí và hơi monome;

thiết bị cố định nền để gắn nền trên đó, trong đó thiết bị cố định nền được đặt bên trong không gian được hình thành bởi các điện cực;

thiết bị cố định nền được đặt trong không gian được hình thành bởi các điện cực theo cách không cố định; và nền được gắn cố định trên thiết bị cố định nền. Thiết bị cố định nền được cung cấp cơ chế chuyển động và thiết bị cố định nền có thể di chuyển trong không gian được hình thành bởi các điện cực theo cơ chế chuyển động. Chuyển động ở đây là chuyển động tịnh tiến trong mặt phẳng. Bàn chuyển động tịnh tiến trong mặt phẳng 7 được đặt bên trong không gian được hình thành bởi các điện cực;

Thể tích của buồng phản ứng là 680 L, và buồng phản ứng là buồng hình khối.

Chế độ phóng plasma là phóng vi tần liên tục.

Phương pháp sản xuất lớp phủ nano bằng cách phóng plasma với nền chuyển động, bao gồm các bước sau:

(1) Đặt nền vào trong buồng phản ứng của thiết bị sản xuất lớp phủ nano, đóng buồng phản ứng và hút chân không buồng phản ứng liên tục cho đến khi mức chân không trong buồng phản ứng đạt 160 mTorr (21,33152 Pa), sau đó đưa khí trơ (He) vào, bật cơ chế chuyển động để nền có thể chuyển động trong buồng phản ứng;

nền sử dụng trong bước (1) là vật liệu rắn, vật liệu rắn là tấm nhôm và bảng mạch PCB. Khi bề mặt nền được phủ lớp phủ nano chống tác động nhiệt theo chu kỳ, bất kỳ bề mặt nào cũng có thể tiếp xúc được với môi trường kiểm tra chu kỳ nhiệt.

Thể tích của buồng phản ứng trong bước (1) là 680 L, nhiệt độ trong buồng phản ứng được kiểm soát ở 50 °C, và lưu lượng dòng chảy vào của khí trơ là 160 sccm (160 mL_{đktc}/phút).

Trong bước (1), nền chuyển động tịnh tiến trong mặt phẳng, tốc độ chuyển động qua lại là 6 mm/phút, tốc độ chuyển động từ trước ra sau là 9 mm/phút.

(2) Đưa hơi monome vào buồng phản ứng cho đến khi mức chân không đạt 190 mTorr (25,33118 Pa), có thể phóng plasma, thực hiện lắng đọng hơi hóa học. Trong giai đoạn tiền xử lý, công suất phóng plasma là 300 W trong 350 giây; tiếp theo trong giai đoạn phủ, công suất phóng plasma là 55 W trong 2200 giây; và sau đó lớp phủ nano kháng dung môi hữu cơ và mỹ phẩm được tạo thành nhờ lắng đọng hơi hóa học trên bề mặt nền.

Trong bước (2):

việc đưa hơi monome là để nguyên tử hóa và làm bay hơi monome thông qua bơm cấp nhiên liệu, và đưa monome vào buồng phản ứng tại áp suất thấp 16 mTorr (21,33152 Pa), lưu lượng dòng chảy monome là 220 µL/phút;

các thành phần của hơi monome bao gồm:

hỗn hợp hai nhựa flocacbon chưa bão hòa đơn chức và hai dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức, trong đó khối lượng của các dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức trong hơi đơn thể là 52%;

nhựa flocacbon chưa bão hòa đơn chức là: 3,3,3-triflo-1-propyn, 3-(perflo-5-methylhexyl)-2-hydroxypropyl metacrylate, và 1H,1H,2H,2H-perflooctyl acrylat;

dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức là: etoxylat trimetylolpropan triacrylat, este diacrylicglycol, và 1, 6-hexandi-ol diacrylat;

(3) Khi quá trình phủ hoàn thành, dừng cung cấp hơi monome ở dạng vật liệu thô, đồng thời dừng phóng plasma; tiếp tục hút chân không để giữ mức chân không trong buồng phản ứng là 160 mTorr (21,33152 Pa) trong 4 phút, sau đó đưa không khí vào để nén khí, lấy nền ra.

Sau khi tấm nhôm và bảng mạch PCB được phủ, kết quả kiểm tra tác động bởi chu kỳ nhiệt trình bày trên bảng sau:

Chất nền để kiểm tra	Điều kiện kiểm tra	Số lượng chu kỳ	Thời gian kiểm tra	Kết quả thu được
Tấm nhôm	-40 °C – +75 °C	25	2h	Không ảnh hưởng đến hình dạng bên ngoài Hiệu suất tốt
Bảng mạch PCB	-40 °C – +75 °C	25	2h	Không ảnh hưởng đến hình dạng bên ngoài Hiệu suất tốt

Phương án 5:

Như được minh họa trên Fig.1 và Fig.2, thiết bị sản xuất lớp phủ nano bằng cách phóng plasma với nền chuyển động bao gồm buồng phản ứng 1, ngoài ra còn bao gồm:

điện cực 2 được cấu hình để phóng plasma và được đặt bên trong không gian được hình thành bởi buồng phản ứng;

thiết bị hút chân không kiểu bơm không khí để tạo môi trường chân không, trong đó thiết bị hút chân không được kết nối với buồng phản ứng, thiết bị hút chân không bao gồm ống xả; bơm chân không giai đoạn thứ nhất, bơm chân không giai đoạn thứ hai,

ống xả kết nối với buồng phản ứng, ống xả được kết nối theo thứ tự lần lượt với bơm chân không giai đoạn thứ hai và bơm chân không giai đoạn thứ nhất;

đường ống dẫn khí được sử dụng để dẫn khí và hơi monome;

thiết bị cố định nền để gắn nền trên đó, trong đó thiết bị cố định nền được đặt bên trong không gian được hình thành bởi các điện cực;

thiết bị cố định nền được đặt trong không gian được hình thành bởi các điện cực theo cách không cố định; và nền được gắn cố định trên thiết bị cố định nền. Thiết bị cố định nền được cung cấp cơ chế chuyển động và thiết bị cố định nền có thể di chuyển trong không gian được hình thành bởi các điện cực theo cơ chế chuyển động. Chuyển động ở đây là chuyển động tròn. Giá xoay tròn được đặt trong không gian được xác định bởi các điện cực, vật chưa thành phẩm (phôi) được cố định trên giá xoay tròn;

Thể tích của buồng phản ứng là 580 L, và buồng phản ứng là buồng quay.

Chế độ phóng plasma là phóng tần số vô tuyến liên tục.

Phương pháp sản xuất lớp phủ nano bằng cách phóng plasma với nền chuyển động, bao gồm các bước sau:

(1) Đặt nền vào trong buồng phản ứng của thiết bị sản xuất lớp phủ nano, đóng buồng phản ứng và hút chân không buồng phản ứng liên tục cho đến khi mức chân không trong buồng phản ứng đạt 200 mTorr (26,6644 Pa), sau đó đưa khí trơ (Ar) vào, bật cơ chế chuyển động để nền có thể chuyển động trong buồng phản ứng;

nền sử dụng trong bước (1) là vật liệu rắn, vật liệu rắn là thành phần điện tử; khi bề mặt nền được phủ lớp phủ nano chống ẩm và nhiệt xen kẽ, bất kỳ bề mặt nào cũng có thể tiếp xúc được với môi trường kiểm tra độ ẩm và nhiệt.

Thể tích của buồng phản ứng trong bước (1) là 1000 L, nhiệt độ trong buồng phản ứng được kiểm soát ở 60 °C, và lưu lượng dòng chảy vào của khí trơ là 300 sccm (300 mL_{đktc}/phút).

Trong bước (1), nền chuyển động trong buồng phản ứng và chuyển động của nền là chuyển động tròn trong buồng phản ứng với tốc độ 1 vòng/phút.

(2) Đưa hơi monome vào buồng phản ứng cho đến khi mức chân không đạt 300 mTorr (39,9966 Pa), có thể phóng plasma, thực hiện lắng đọng hơi hóa học. Trong giai đoạn tiền xử lý, công suất phóng plasma là 400 W trong 60 giây; tiếp theo trong giai đoạn phủ, công suất phóng plasma là 75 W trong 600 giây; và sau đó lớp phủ nano chống ẩm và nhiệt xen kẽ được tạo thành nhờ lắng đọng hơi hóa học trên bề mặt nền.

Trong bước (2):

việc đưa hơi monome là để nguyên tử hóa và làm bay hơi monome thông qua bơm cấp nhiên liệu, và đưa monome vào buồng phản ứng tại áp suất thấp 20 mTorr (2,66644 Pa), lưu lượng dòng chảy monome là 10 μ L/phút;

các thành phần của hơi monome bao gồm:

hỗn hợp hai nhựa flocacbon chưa bão hòa đơn chức và hai dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức, trong đó khối lượng của các dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức trong hơi monome là 65%;

nhựa flocacbon chưa bão hòa đơn chức là: 1H,1H,2H,2H-perflooctyl acrylat, 3,3,3-triflo-1-propyn, và 2-(perflohexyl)ethyl metacrylat;

dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức là: tripropylen glycol diacrylat và este diacrylicglycol;

trong bước (2) phóng plasma là phóng tia lửa điện.

(3) Khi quá trình phủ hoàn thành, dừng cung cấp hơi monome ở dạng vật liệu thô, đồng thời dừng phóng plasma; tiếp tục hút chân không để giữ mức chân không trong buồng phản ứng là 200 mTorr (26,6644 Pa) trong 5 phút, sau đó đưa không khí vào để nén khí, lấy nền ra.

Kết quả kiểm tra độ ẩm và nhiệt xen kẽ của thành phần điện tử trình bày trên bảng sau:

Nền để kiểm tra	Điều kiện và kết quả kiểm tra						
Thành phần điện tử	Nhiệt độ		25 °C				
	Độ ẩm		75	80	85	90	95
	Thời gian	12h	Đạt	Đạt	Đạt	Đạt	Đạt
	Thời gian	24h	Đạt	Đạt	Đạt	Đạt	Đạt
	Thời gian	36h	Đạt	Đạt	Đạt	Đạt	Đạt
	Thời gian	48h	Đạt	Đạt	Đạt	Đạt	Đạt

Yêu cầu bảo hộ

1. Thiết bị sản xuất lớp phủ nano bằng cách phóng plasma với nền chuyển động, bao gồm buồng phản ứng (1), ngoài ra còn bao gồm:

điện cực (2) được cấu hình để phóng plasma và được đặt bên trong không gian được hình thành bởi buồng phản ứng;

thiết bị hút chân không kiểu bơm không khí để tạo môi trường chân không, trong đó thiết bị hút chân không được kết nối với buồng phản ứng, thiết bị hút chân không bao gồm ống xả, bơm chân không giai đoạn thứ nhất, bơm chân không giai đoạn thứ hai, ống xả kết nối với buồng phản ứng, và ống xả được kết nối lần lượt với bơm chân không giai đoạn thứ hai và bơm chân không giai đoạn thứ nhất;

đường ống dẫn khí được sử dụng để dẫn khí và hơi monome;

thiết bị cố định nền để gắn nền trên đó, trong đó thiết bị cố định nền được đặt bên trong không gian được hình thành bởi các điện cực;

thiết bị cố định nền được đặt trong không gian được hình thành bởi các điện cực theo cách không cố định; và nền được gắn cố định trên thiết bị cố định nền; thiết bị cố định nền được cung cấp cơ chế chuyển động và thiết bị cố định nền có thể di chuyển trong không gian được hình thành bởi các điện cực theo cơ chế chuyển động; các loại chuyển động của cơ chế chuyển động bao gồm: chuyển động tịnh tiến trong không gian, chuyển động tịnh tiến trong mặt phẳng, chuyển động tròn, chuyển động elip, chuyển động hình cầu, chuyển động hành tinh và chuyển động theo quỹ đạo không đều khác.

2. Thiết bị theo điểm 1, trong đó thể tích của buồng phản ứng nằm trong khoảng từ 50-1000 L, và buồng phản ứng là buồng quay hoặc buồng hình khối.

3. Thiết bị theo điểm 1, trong đó quy trình phóng plasma là phóng tần số vô tuyến, phóng vi tần, phóng tần số trung gian, phóng tần số cao và phóng tia lửa điện, và dạng sóng của phóng tần số cao và phóng tần số trung gian là dạng hình sin hoặc các xung lưỡng cực.

4. Phương pháp sản xuất lớp phủ nano bằng cách phóng plasma với nền chuyển động sử dụng thiết bị theo điểm 1, phương pháp bao gồm các bước sau:

(1) đặt nền vào trong buồng phản ứng của thiết bị sản xuất lớp phủ nano theo điểm 1, hút chân không buồng phản ứng liên tục cho đến khi mức chân không trong buồng phản ứng đạt từ 10-200 mTorr (1,33322-26,6644 Pa), sau đó đưa khí trơ (He hoặc Ar) vào, bật cơ chế chuyển động để nền có thể chuyển động trong buồng phản ứng;

(2) đưa hơi monome vào buồng phản ứng cho đến khi mức chân không đạt từ 30-300 mTorr (3,99966-39,9966 Pa), có thể phóng plasma, và thực hiện lắng đọng hơi hóa học; quá trình lắng đọng có hai giai đoạn là giai đoạn tiền xử lý và giai đoạn phủ; trong giai đoạn tiền xử lý, công suất phóng plasma từ 120-400 W, thời gian phóng liên tục từ 60-900 giây; sau đó trong giai đoạn phủ, công suất phóng plasma được điều chỉnh đạt từ 10-75 W, thời gian phóng liên tục từ 600-4200 giây; và lớp phủ nano đa chức năng được tạo thành nhờ lắng đọng hơi hóa học trên bề mặt nền;

trong đó các thành phần của hơi monome là:

hỗn hợp của ít nhất một nhựa flocacbon chưa bão hòa đơn chức và ít nhất một dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức, trong đó khối lượng của các dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức trong hơi monome là 15-65%;

(3) dừng cung cấp hơi monome, đồng thời dừng phóng plasma; tiếp tục hút chân không để giữ mức chân không trong buồng phản ứng từ 10-200 mTorr (1,33322-26,6644 Pa) trong khoảng từ 1-5 phút, sau đó đưa không khí vào để nén khí, dừng chuyển động nền, lấy nền ra.

5. Phương pháp theo điểm 4, trong đó nền trong bước (1) là vật liệu rắn, vật liệu rắn có thể là sản phẩm điện tử, linh kiện điện, bán thành phẩm điện tử lắp ráp, bảng mạch PCB, tấm kim loại, tấm teflon hoặc các bộ phận và linh kiện điện tử; khi bề mặt nền được phủ lớp phủ nano đa chức năng, bất kỳ bề mặt nào cũng có thể tiếp xúc được với môi trường nước, nấm, dung môi axit hoặc kiềm, bụi muối axit hoặc kiềm, mưa axit, ngâm trong dung môi hữu cơ, mỹ phẩm, mồ hôi, tác động nhiệt theo chu kỳ hoặc sự thay đổi độ ẩm và nhiệt.

6. Phương pháp theo điểm 4, trong đó trong bước (1), nhiệt độ của buồng phản ứng được kiểm soát trong khoảng từ 30-60 °C, lưu lượng dòng chảy khí trơ từ 5-300 sccm (5-300 mL_{đktc}/phút).

7. Phương pháp theo điểm 4, trong đó trong bước (2), việc đưa hơi monome là để nguyên tử hóa và làm bay hơi monome thông qua bơm cấp nhiên liệu, việc đưa monome vào buồng phản ứng dưới áp suất thấp từ 10-200 mTorr (1,33322-26,6644 Pa), và lưu lượng dòng chảy monome là từ 10-1000 μL /phút.

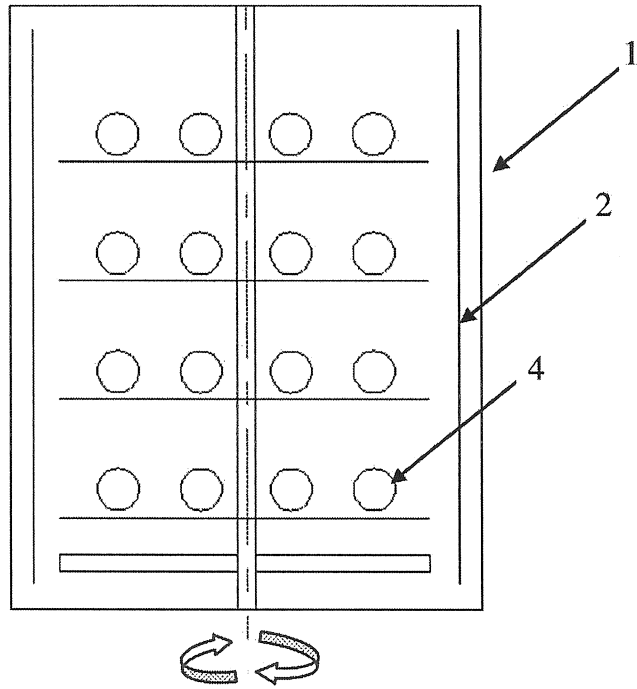
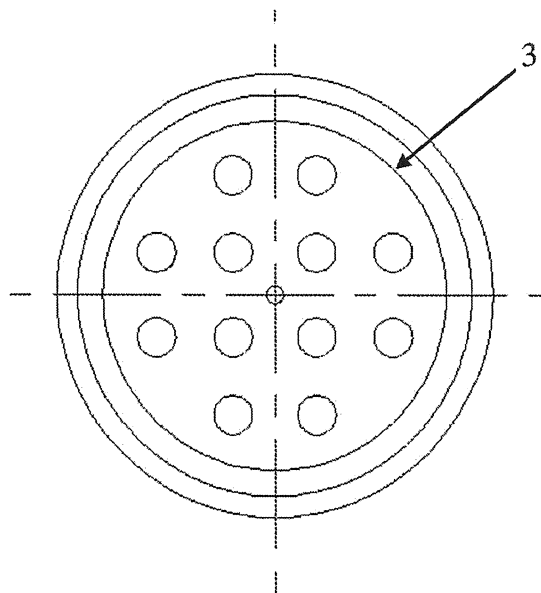
8. Phương pháp theo điểm 4, trong đó:

nhựa flocacbon chưa bão hòa đơn chức được lựa chọn trong số:

3-(perflo-5-metylhexyl)-2-hydroxypropyl metacrylat, 2-(perflodexyl)etyl metacrylat, 2-(perflohexyl)ethyl metacrylat, 2-(perflododexyl)etyl acrylat, 2-(perflooctyl)etyl acrylat, 1H,1H,2H,2H-perflooctyl acrylat, 2-(perflobutyl)etyl acrylat, (2H-perflopopyl)-2-acrylat, (perfloxylohexyl)metyl acrylat, 3,3,3-triflo-1-propyn, 1-ethinyl-3,5-diflobenzen hoặc 4-ethinyl triflotoluen;

dẫn xuất hydrocacbon chưa bão hòa đa chức được lựa chọn trong số:

etoxylat trimetylolpropan triacrylat, tripropylen glycol điacrylat, poly(etylen glycol) điacrylat, 1,6-hexandiol điacrylat, este điacrylicglycol, ete dietylen glycol đivinyl, hoặc neopentyl glycol điacrylat.

**Fig.1****Fig.2**

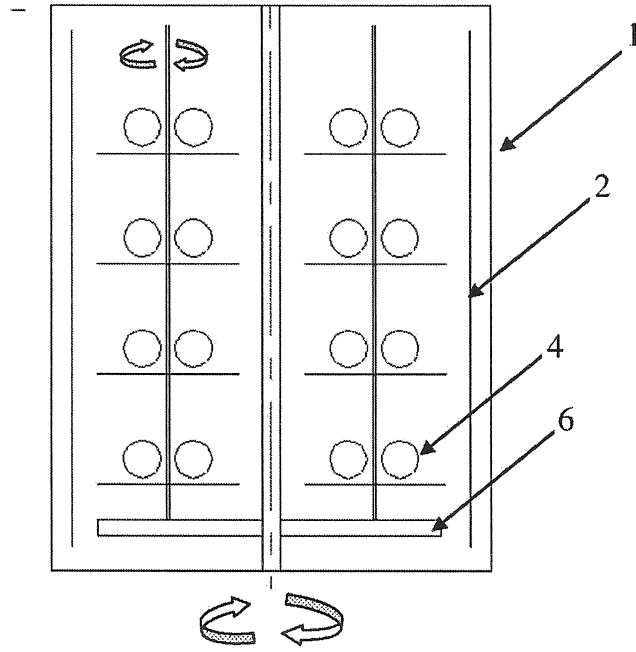


Fig.3

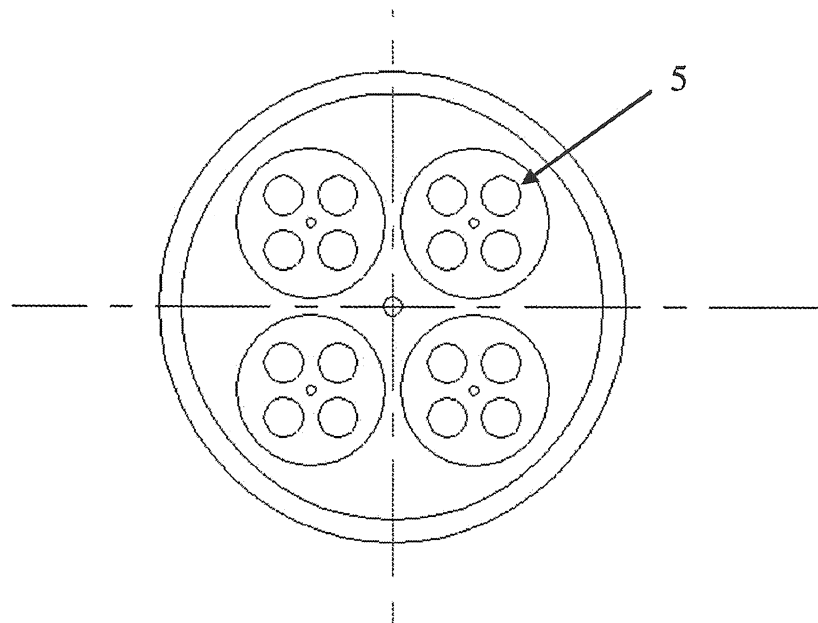
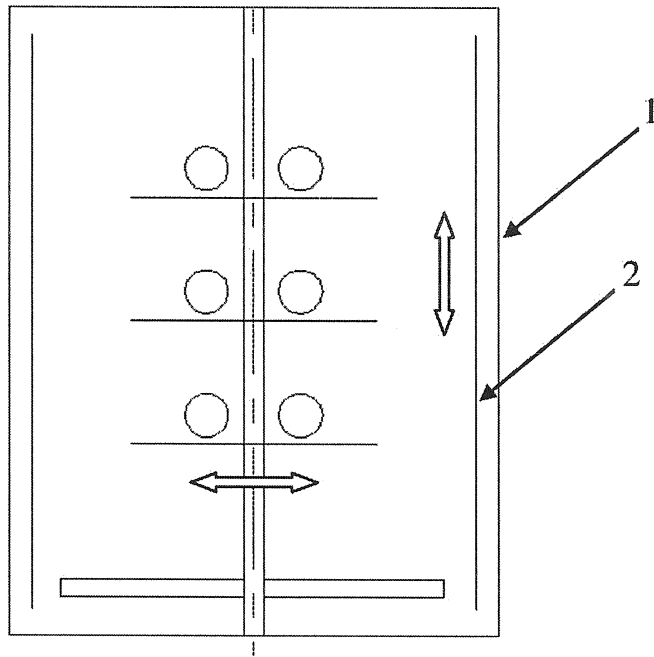
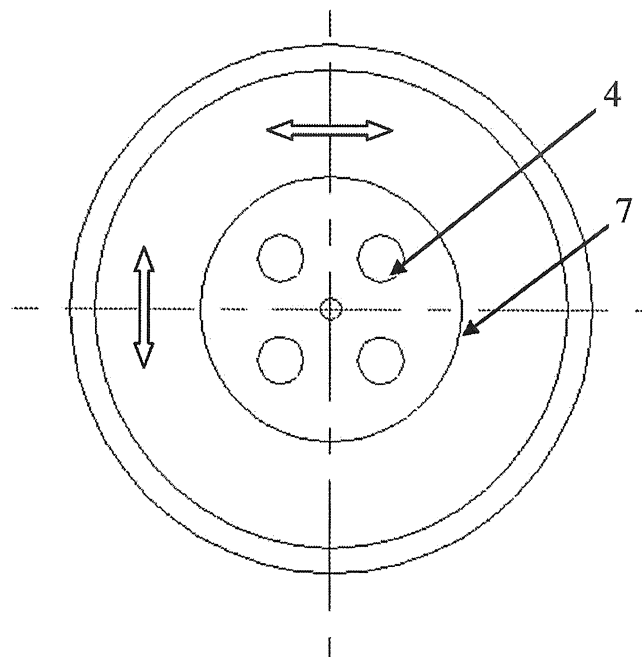


Fig.4

**Fig.5****Fig.6**

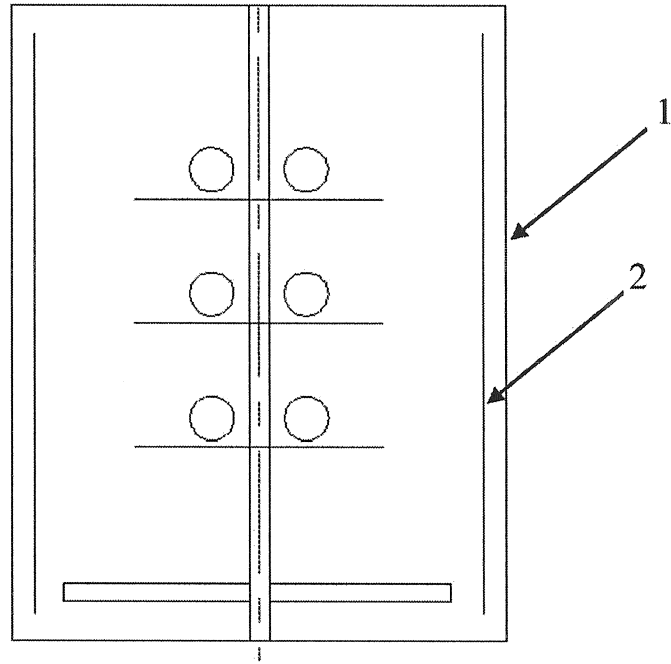


Fig.7

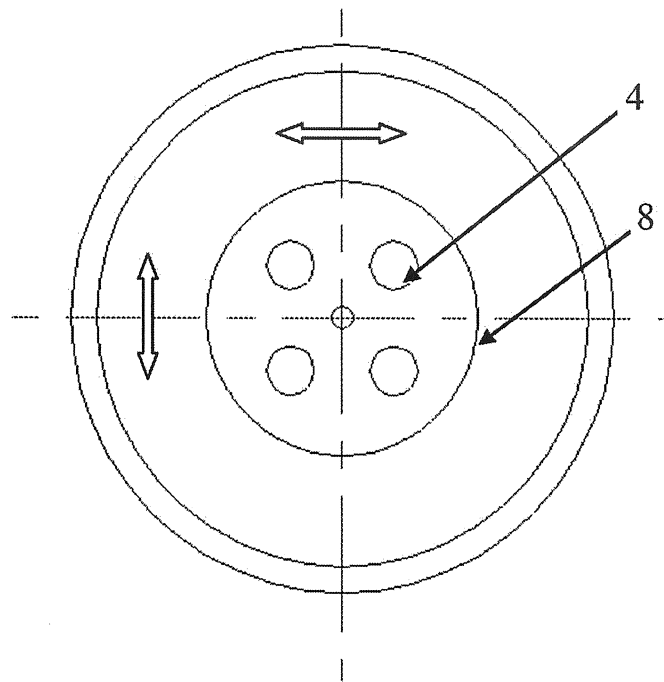


Fig.8