基于紫外光/臭氧化学改性-选择性化学镀的 聚甲基丙烯酸甲酯表面区域金属化

胡贤巧 蒋艳 何巧红 施秧梦 胡辰辰 汤凝 陈恒武*

(浙江大学化学系 微分析系统研究所 杭州 310058)

摘要 研究以紫外光光化学反应为基础的在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)表面区域选择性金属化的方法. 通过对无臭氧紫外光、紫外光+臭氧(UV/O₃)、臭氧对 PMMA 表面亲水化改性效果的对比, 发现仅有 UV/O₃ 可有效地使 PMMA 表面亲水. 表面红外光谱表明, UV/O₃ 对 PMMA 表面协同作用的结果是在辐照区域生成了羧基等含氧活性基团. 以此含氧活性基团为基础, 经过胺化、氯金酸阴离子交换、NaBH₄ 还原等表面反应, 在 UV/O₃ 作用区域形成化学镀所必须的金纳米催化中心, 再将 PMMA 浸入镀金、镀铜等化学镀浴中, 即可实现 PMMA 表面的区域金属化. 以打印的菲林片为原始掩膜, 该方法分辨率可达 50 μm 或更小. 以该法制备了金和铜的薄膜微电极、金膜微加热器等金属微器件, 并表征了它们的物理化学性能.

关键词 聚甲基丙烯酸甲酯; 选择性金属化; 紫外光; 臭氧; 化学镀

Region-selective Metalization of Poly(methylmethacrylate) Surface Based on UV/ozone Surface Modification

Hu, Xianqiao Jiang, Yan He, Qiaohong Shi, Yangmeng
Hu, Chenchen Tang, Ning Chen, Hengwu*

(Department of Chemistry, Institute of Microanalytical Systems, Zhejiang University, Zijing'ang Campus, Hangzhou 310058)

Abstract Poly(methylmethacrylate) (PMMA) has been widely used in the fields of optical instruments, aviation and auto industry, construction industry, advertising and decoration industry due to its optical transparency, low cost, low toxicity, and less fragile property. Recently it has been exploited to fabricate microfluidic chips. Region-selective metallization of PMMA surfaces are frequently required to improve the surface properties of PMMA and to integrate micro metal devices in PMMA microfluidic chips. This article presents our recent study on region-selective metalization of PMMA by means of UV/O₃-based surface modification in combination of region-selective electroless plating. Deep UV-lights, ozone, and deep UV-lights in cooperation with ozone were compared with respect to the efficiency of hydrophilization of the PMMA surface. It was observed with water contact angle measurements that only synchronized deep UV and ozone treatment can turn the PMMA surface from hydrophobic to hydrophilic effectively. Attenuated total reflection fourier transform infrared spectra revealed that polar moieties such as carboxyl groups were generated on the UV/O₃ treated areas. These polar moieties served as the anchors for further chemical reactions including amination of the carboxyl groups with ethylenediamine, adsorption of chloraurate anion onto the amine groups, and reduction of the Au(III) in the chloraurate anion to Au(0) by borohydride. These reactions led to the formation of the catalysis center of gold nano-particles on the UV-irradiated areas, which is indispensable for region-selective electroless plating. After optimization of the experimental conditions, a novel method for preparation of micro metal devices on PMMA surface has been established. With the printed poly(ethylene terephthalate) (PET) film serving as the primary photo mask, the achievable resolution of the prepared micro metal patterns was 50 μm or less. The deposited metal films adhered to the PMMA surface so strongly that they could hardly be tore off with adhesive tapes. Micro gold electrodes, micro gold electric heaters, micro copper electrodes, etc. were demonstrated to be prepared on PMMA surfaces, and their physical and electro-chemical properties were characterized.

Keywords poly(methylmethacrylate); region-selective metalization; UV/O₃; electroless plating

* E-mail: hwchen@zju.edu.cn; Tel.: +0086-0571-88206773; Fax: +0086-0571-88273572

Received July 25, 2012; published September 21, 2012.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20890020) and Provincial Natural Science Foundation of Zhejiang (No. Y4100254).

项目受国家自然科学基金(No. 20890020)和浙江省自然科学基金(No. Y4100254)资助.

1 引言

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)无毒无臭、透光、不易破碎、价格便宜,被广泛用于光学仪器、航空与汽车、建筑、广告和装饰等行业.由于PMMA表面性能稳定,玻璃化温度较低(105 °C),易通过激光刻蚀、热压成型、热封等工艺进行微细加工,近年来,已经被广泛用于制备微流控芯片^[1-3].

在微流控分析系统中,经常需要在芯片上集成诸如电化学检测传感电极、热电偶、电热器等金属微器件.由于光胶溶剂会侵蚀高聚物,因此采用常规的蒸发沉积-光刻技术在高聚物芯片上制备金属微器件,有一定的困难^[4].在前期工作中,我们采用紫外光区域改性结合化学镀的方法在聚碳酸酯(PC)^[5]、聚苯乙烯(PS)^[6]、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)^[7]的微流控电泳芯片上成功制备了安培检测微电极.金永龙等^[8]、唐红肖等^[9]也采用紫外光改性结合化学镀法,分别在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PEN)上制备铜微电极^[8]和在PET上制备微银薄膜图形^[9].

本文研究基于紫外光区域改性的选择性化学镀技术使PMMA表面区域金属化的技术.研究发现,与PC, PS, PET等材料不同,PMMA只有在紫外光和由其产生的臭氧的协同作用(UV/O₃)下,其表面才能显著地转为亲水,生成为后续的区域化学镀所必须的活性基团.在此基础上,研究建立了以UV/O₃改性-区域化学镀技术在PMMA表面制备金属微器件的方法.

2 结果与讨论

2.1 PMMA表面活化改性

采用紫外光区域改性结合化学镀技术在高聚物表面局部区域化学镀金属薄膜,最为关键的是对拟镀的高聚物表面进行区域活化(紫外光照)处理,在该区域形成羧基等含氧亲水性活性基团,并通过后续的一系列化学反应,在其表面形成纳米金催化中心^[10],浸入镀浴后,镀浴中的金属离子在纳米金的催化下,还原成金属原子并定向沉积在拟镀区域,形成金属薄膜.整个过程的化学反应可参见支持信息1.

然而,当我们采用文献[6]所报道的无臭氧低压汞灯(简称为UV-254灯,主要辐射254 nm线)和类似的方法在PMMA表面进行区域改性和化学镀金时发现,在PMMA表面不能形成牢固的、具有光泽的金镀层.水接触角测量数据表明,在UV-254灯辐射2 h后(254 nm的辐照剂量为36 J/cm²),接触角仅仅从79°下降到约61°,见图1a.继续增长辐照时间,接触角变化很小.这表明UV-254灯的辐照不能显著地改善PMMA表面的亲水性.表面红外实验表明,UV-254灯辐射前后,PMMA的表面红外谱图除部分峰减弱外并未有新的峰产生(图2),即UV-254灯辐射并未在PMMA表面形成羧基等活性

基团,因而也就不能通过后续的胺化、离子交换、还原等步骤在光照区域形成化学镀所必须的纳米金催化中心.

有文献报道^[11],采用紫外光辐照结合由深紫外光诱导产生的O₃的作用,可显著改善PMMA表面的亲水性.于是,我们采用ZF-1型三用紫外线分析仪中能产生臭氧的低压汞灯(简称为UV/O₃灯)对PMMA表面进行光化学改性处理,效果如图1b所示:PMMA表面水的接触角随光照时间的增加而迅速降低,当光照时间达到2 h后,接触角已经减小到21°.低压汞灯的主射线为254 nm紫外光,但也辐射185 nm紫外光,当其穿过石英灯管进入空气后,能被空气中的氧气吸收后产生臭氧^[11,12].而无臭氧的UV-254灯由于在石英灯管中加入了足够数量的钛元素,使得200 nm以下的紫外线截止,所以UV-254灯的主要射线为254 nm,也不会产生臭氧.由于UV/O₃灯除辐射254和185 nm紫外光外,还有臭氧产生,为了检验是否由于臭氧的作用而导致PMMA表面亲水化,我们将UV/O₃灯的紫外光遮挡后,仅将PMMA表面暴露在紫外光所产生的O₃气氛中.实验结果显示,仅有O₃则完全不能使PMMA表面亲水化(图1c).因此,UV/O₃对PMMA表面的改性是紫外光和O₃的协同作用.通过比较PMMA表面红外图谱(图2)可以发现,UV/O₃处理后1725 cm⁻¹处的主羰基峰减弱,而主羰基峰两侧的1800~1750和1715~1670 cm⁻¹的峰有所增强,可以归属为UV/O₃处理所产生的新羰基峰与原羰基峰的边缘叠加引起;伴随着新羰基峰的产生,在3650~3100 cm⁻¹也出现比较明显的宽峰,可以归属为O—H的伸缩振动,表明了有—OH产生;2990 cm⁻¹和2950 cm⁻¹处的甲基和亚甲基的C—H伸缩振动峰有所减弱,表明部分甲基亚甲基断裂或者被氧化.据此我们

图1 PMMA表面测得的水接触角与表面处理时间的关系 (a)无臭氧的低压汞灯辐照, 254 nm的辐射强度为5.08 mW/cm²; (b)能产生臭氧的低压汞灯(UV/O₃)辐照, 254 nm的辐射强度为2.10 mW/cm²; (c)仅用(b)灯所产生的臭氧处理

Figure 1 Water contact angles of PMMA surfaces after treated with different sources for varied times

(a) irradiated with O₃-free low pressure mercury lamp (the irradiation power was measured 5.08 mW/cm² at 254 nm); (b) irradiated with O₃-generating low pressure mercury lamp (the irradiation power was measured 2.10 mW/cm² at 254 nm); (c) treated only with O₃ generated by the source used in (b)

图2 紫外灯表面处理前后的PMMA表面衰减全反射红外图谱 (a)原始PMMA; (b)经无臭氧低压汞灯辐照后的PMMA; (c)经能产生臭氧的低压汞灯辐照后的PMMA

Figure 2 Attenuated total reflection Fourier transform infrared spectra of PMMA sheets before and after irradiated with UV lamps

(a) native PMMA, (b) PMMA irradiated with the O₃-free low pressure mercury lamp; (c) PMMA irradiated with the O₃-generating low pressure mercury lamp

认为, 在UV/O₃处理过程中, 254和185 nm紫外光具有很强的能量, 可被PMMA表面吸收, 从而使主链或者侧链甲基断裂并形成自由基^[13,14]; 另外, 产生的臭氧进一步吸收254 nm紫外光而解离产生氧自由基, 产生的氧自由基与PMMA表面的自由基进行反应, 从而在PMMA表面引入含氧的羰基、羧基、羟基等极性基团^[13], 使PMMA表面亲水性增强。所以, 对PMMA表面的紫外光化学改性, 需要紫外光和臭氧协同作用。

根据以上实验, 在后续的试验中均采用UV/O₃作为光源, 通过掩膜对PMMA进行区域改性。在使用掩膜的情况下, 掩膜与PMMA片之间残留空气是形成O₃的保障。

2.2 形成金纳米催化中心的实验条件优化

将经过光化学改性的PMMA片浸入到含有偶合剂EDC的乙二胺溶液进行胺化处理, PMMA表面生成的羧基与乙二胺的一个氨基反应生成酰胺, 而另一个氨基则暴露在PMMA表面, 可以通过离子交换作用与HAuCl₄溶液中的AuCl₄⁻结合, 经NaBH₄溶液处理后, 在紫外改性区域形成一层有催化活性的Au纳米粒子(可参见支持信息1)。

在文献[6]中, 胺化处理需要3 h, HAuCl₄处理时间需要2.5 h, 耗费的时间较长。本文对这两步的处理时间作进一步的优化。结果表明胺化时间从3 h缩短到2 h, 不影响胺化效果。图3是用UV/O₃通过条纹状掩膜光照处理、胺化后的PMMA表面, 再与荧光试剂异硫氰酸荧光素(FITC)反应后所得到的荧光显微图像, 其中亮条纹(曝光部分)与UV/O₃改性时所用的掩膜图形一致, 表明在PMMA表面由UV/O₃作用所生成的羧基已成功地实现胺化。另外, 将HAuCl₄处理时间从文献[6]的2.5 h缩短为30 min, 即能得到良好的化学镀金膜。

图3 UV/O₃图案化PMMA表面的荧光显微CCD图像

PMMA片用UV/O₃灯经直条纹状掩膜光照2 h、胺化2 h后, 浸入到FITC的硼砂溶液(pH=9)中反应20 h。荧光CCD图像由配置有CCD相机的倒置荧光显微镜摄取

Figure 3 Fluorescence CCD image of UV/O₃ patterned and aminated PMMA surface

A PMMA sheet was subjected to 2 h UV/O₃ treatment through a photomask with straight lines, followed by amination with ethylenediamine for 2 h. Afterwards, the aminated PMMA was immersed into a FITC solution buffered with sodium tetraborate (pH=9) for 20 h. The fluorescence image was taken with an inverted fluorescence microscopy equipped with a CCD camera

2.3 PMMA上化学镀金膜的性能

按4.1节的方法, 在PMMA表面化学镀金所得到的金膜微电极阵列见图4。为了测试该方法制备的金膜微器件的附着牢度, 在PMMA片上用上述方法镀上23×29个直径为0.5 mm的金膜点阵, 用3M胶带纸(3M公司, 美国)试验测试其附着牢度^[15]。结果表明, 刚镀好的金膜附着力欠强, 只有85%的金膜点阵能够通过胶带纸试验(不为胶带纸所剥离, 图5a)。在90 °C的烘箱中褪火3 h后, 99%以上的点阵可通过胶带纸试验(图5b)。

图4 所制备的金膜微电极阵列(a, b)和金膜微加热器(c, d)的照片

(a)和(b)中三个金电极的传感部分宽度分别为100, 250, 250 μm, 间隔250 μm; (c)和(d)电热器金膜线的宽度为200 μm, 间隔500 μm。(a)和(c), 从正面看; (b)和(d), 从反面看

Figure 4 Photo pictures of micro gold film electrode array (a, b) and of an electric heater (c, d) prepared on PMMA sheets with the developed method

The widths of the sensing parts of the three micro gold electrodes in (a) and (b) are 100, 250, 250 μm, respectively, the between-spacing is 250 μm. The line-width of the micro gold electric heater in (c) and (d) is 200 μm, and the between-spacing is 500 μm. (a) and (c), front-side view, (b) and (d) back-side view

图5 PMMA 上化学镀金点阵的附着牢度试验结果
退火前(a)和退火后(b)的 23×29 个化学镀金点阵经胶带纸粘合-剥离试验后的情况. 退火条件, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3 h

Figure 5 The electrolessly plated gold dots remained on PMMA surface after the tape-test

Totally 23×29 dots were subjected to the tape-test (a) before and (b) after annealing at $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 3 h

用循环伏安法表征金膜微电极的电化学性质, 并且与标准金圆盘电极的电化学性质进行对比. 结果(图 6)表明, PMMA 片上金膜微电极的电化学性质与金圆盘电极非常相似: 两者的循环伏安图中的氧化峰电位、还原峰电位以及氧化还原峰电位之差都很相近; 同批制备的金膜电极片, 峰电位完全一致, 氧化峰峰值电流的 RSD 为 3.8% ($n=3$). 表明该法制作的金膜微电极的电化学性能良好, 且方法具有较好的重现性.

采用该方法制备了微加热器, 其欧姆曲线和电压-温度曲线见图 7. 随着所加电压的增加, 温度大致成指数上升, 符合焦耳-楞次定律. 根据欧姆曲线的斜率, 得到图 4c 加热器的电阻为 $2.8\text{ k}\Omega$. 通过改变施加的电压和加热器的电阻(即金膜导线的长度)可以调节加热温度和加热区域, 以满足不同的需要.

图6 标准金圆盘电极(黑实线)和 PMMA 片上的金膜微电极(红虚线)的循环伏安图

电解质溶液: $5\text{ mmol/L K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1\text{ mol/L KCl}$ 溶液; 扫描速度: 50 mV/s ; 响应面积: 标准金电极 3.14 mm^2 , 金膜微电极 3.24 mm^2 . 循环伏安实验采用了三电极体系, 金膜微电极或金圆盘电极为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, 铂丝为对电极

Figure 6 Cyclic voltammetry graphs obtained with a commercial micro gold disk electrode (black solid line) and a micro gold film electrode prepared on a PMMA sheet (red dash line)

Electrolyte solution, $5\text{ mmol/L K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ prepared in 1 mol/L KCl solution; scanning rate, 50 mV/s ; the exposure area of the electrodes, 3.14 mm^2 for micro gold disk electrode and 3.24 mm^2 for micro electrolessly plated gold film electrode; Three electrode systems, either a micro gold disk electrode or a micro electroless gold film electrode cooperated with a Ag/AgCl wire reference electrode and a platinum wire counter electrode

图7 所制备的金微加热器的欧姆曲线和电压-温度曲线
30 V 为所用直流电源的最高输出电压

Figure 7 An Ohm curve and a voltage-temperature curve obtained by application of varied voltages to the micro film gold electric heater prepared on a PMMA sheet

30 V was the highest output of the employed DC voltage supplier

2.4 PMMA 上化学镀铜

按 4.2 节的方法在 PMMA 上区域化学镀铜所得到的图案和微电极阵列见图 8.

图8 所制备的铜膜校徽图形(a)和铜膜微电极阵列(b)的照片
(b)中铜电极传感部分的宽度分别为以电极附近的镀铜数字标注; (a)从铜膜背面看, (b)从铜膜正面看

Figure 8 Photo pictures of a copper-film school-badge pattern (a) and a micro copper film electrode array (b) prepared with the developed method. The widths of the sensing parts of the micro copper electrodes in (b) are plated out with the numbers located near the electrodes. (a) back-side view, (b) front-side view

3 结论

本文研究表明, 分别采用深紫外光或 O_3 对 PMMA 表面进行改性, 并不能有效地在 PMMA 表面形成亲水的羟基基等活性基团; 只有深紫外光与由其在空气中所生成的 O_3 协同作用(UV/ O_3)下, 才能使 PMMA 表面产生羟基基等活性基团. 采用 UV/ O_3 作为表面活化改性方法, 对 PMMA 进行了选择性区域改性, 然后经过胺化、 HAuCl_4 离子交换、 NaBH_4 还原等步骤, 可在紫外光照后 PMMA 的表面形成区域选择性化学镀所需的纳米金催化中心, 浸入适当的化学镀浴中即可在光照区选择性沉积金、铜等金属薄膜. 用这种选择性化学镀制备的

金膜和铜膜微器件尺寸精确(受菲林掩膜打印精度的限制,分辨率可达 50 μm 或更小),电学和电化学性能良好,有较强的附着强度.使用该法在 PMMA 上制备金属微薄膜器件无需真空蒸发仪或磁控溅射机等特殊设备,也无须考虑光胶及溶剂对其的腐蚀作用,简单易行,在普通实验室即可实现.通过更改化学镀浴,本法也可拓展到在 PMMA 表面区域选择性化学镀 Ni, Ag, Pt 等金属薄膜.

4 实验部分

4.1 金膜微器件

PMMA 上制作金属器件的步骤如图 9 所示.

图 9 PMMA 上金属器件的制作步骤

Figure 9 The procedure for preparing micro metal devices on PMMA surface

取 4 cm $\times$ 6 cm 的 PMMA 一片,将其与石英掩膜^[16]贴合,夹紧后置于 ZF-1 型三用紫外线分析仪(移去灯罩下的滤光板)的紫外灯管下,使其与灯管的距离约为 3 cm (254 nm 的辐照强度为 2.10 mW/cm²),辐照 2 h 后取出.将光照后的 PMMA 片浸入到 0.36 mol/L 的乙二胺溶液中(用 pH=7.0 的 100 mmol/L 磷酸缓冲液配制,含 50 mmol/L 的 EDC),室温下反应 2 h.取出后用水冲洗,吹干,浸入到 1 mmol/L 的氯金酸溶液中反应 30 min.水洗后,用 0.1 mol/L 的硼氢化钠溶液处理 10 min.取出,水洗,吹干.为了消除非光照区由于非选择性吸附所引起的过镀现象,在化学镀之前,把 PMMA 片浸到 0.5

mol/L 的硫氰酸钾溶液中,超声清洗 10 min.最后将活化后的 PMMA 浸入到化学镀金液(含有 0.125 mol/L 亚硫酸钠,0.6 mol/L 甲醛和 8 mmol/L 的亚硫酸金钠溶液)中,室温反应 40 min,PMMA 表面光照区形成光亮的金膜.将镀有金膜的 PMMA 片置于两片厚玻璃之间,放入干燥箱中,升温至 90 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 h 后,降至室温,取出片子.

4.2 铜膜微器件

紫外光照和活化处理同 4.1 节.经 0.5 mol/L 的硫氰酸钾溶液超声清洗 10 min 后,将活化后的 PMMA 浸入到化学镀铜液(0.5 g 五水硫酸铜、2.5 g 酒石酸钾钠、0.5 g 氢氧化钠、1 mL 甲醛配于 100 mL 去离子水中)中,室温反应 90 min 左右,在 PMMA 的光照区可得到光亮的紫红色铜膜.

References

- [1] Chen, Y.; Zhang, L. Y.; Chen, G. *Electrophoresis* **2008**, *29*, 1801.
- [2] Jubery, T. Z.; Hossain, M. R.; Bottenus, D. R.; Ivory, C. F.; Dong, W. J.; Dutta, P. *Biomicrofluidics* **2012**, *6*, 016503.
- [3] Henry, A. C.; Tutt, T. J.; Galloway, M.; Davidson, Y. Y.; McWhorter, C. S.; Soper, S. A.; McCarley, R. L. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 5331.
- [4] Liu, J. S.; Luo, Y.; Du, Y.; Liu, C.; Wang, L. D.; Zhou, W. H.; Yang, X. R. *Chin. J. Anal. Chem.* **2005**, *33*, 584. (刘军山, 罗怡, 杜艳, 刘冲, 王立鼎, 周伟红, 杨秀荣, 分析化学, **2005**, *33*, 584.)
- [5] Kong, Y.; Chen, H. W.; Wang, Y. R.; Soper, S. A. *Electrophoresis* **2006**, *27*, 2940.
- [6] Hu, X. Q.; He, Q. H.; Lu, H.; Chen, H. W. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *638*, 21.
- [7] Hao, Z. X.; Chen, H. W.; Zhu, X. Y.; Li, J. M.; Liu, C. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1209*, 246.
- [8] Jin, Y. L.; Zhang, Y.; Gu, N. *Chem. J. Chin. Univ.* **2008**, *29*, 1859. (金永龙, 张宇, 顾宁, 高等学校化学学报, **2008**, *29*, 1859.)
- [9] Tang, H. X.; Wu, Z. K.; Yang, J.; Li, S. Y. *China Surface Engineering* **2012**, *25*, 99. (唐红肖, 吴仲焄, 杨军, 李少英, 中国表面工程, **2012**, *25*, 99.)
- [10] Kong, Y. *Ph.D. Dissertation*, Zhejiang University, Hangzhou, **2006**. (孔泳, 博士论文, 浙江大学, 杭州, **2006**.)
- [11] Tsao, C. W.; Hromada, L.; Liu, J.; Kumar, P.; DeVoe, D. L. *Lab Chip* **2007**, *7*, 499.
- [12] Vig, J. R. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1985**, *3*, 1027.
- [13] Fan, Y. Q.; Liu, Y.; Li, H. W.; Foulds, I. G. *J. Micromech. Microeng.* **2012**, *22*, 027001.
- [14] Hozumi, A.; Inagaki, H.; Kameyama, T. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *278*, 383.
- [15] Baker, L. A.; Zamborini, F. P.; Sun, L.; Crooks, R. M. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 4403.
- [16] Kong, Y.; Chen, H. W.; Yun, X.; Hao, Z. X.; Fang, Z. L. *Chin. J. Anal. Chem.* **2007**, *35*, 623. (孔泳, 陈恒武, 云晓, 郝振霞, 方肇伦, 分析化学, **2007**, *35*, 623.)

(Lu, Y.)