



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102482077 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201080039453. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 07. 07

B82B 3/00 (2006. 01)

B82B 1/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

10-2009-0062149 2009. 07. 08 KR

10-2010-0055436 2010. 06. 11 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 03. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2010/004413 2010. 07. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02011/005023 EN 2011. 01. 13

(71) 申请人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 张银珠 洪锡焕 田信爱 章效淑

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 金拟粲

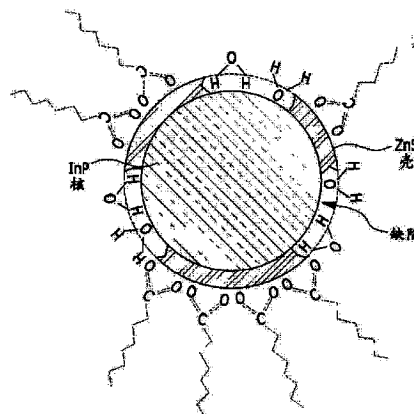
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 2 页

(54) 发明名称

半导体纳米晶体及其制备方法

(57) 摘要

半导体纳米晶体及其制备方法, 其中所述半导体纳米晶体包括裸半导体纳米晶体和直接结合到所述裸半导体纳米晶体的水分子。



1. 半导体纳米晶体,包括:裸半导体纳米晶体,和直接结合到所述裸半导体纳米晶体的水分子。
2. 权利要求 1 的半导体纳米晶体,其中所述水分子经由配位键、离子键、氢键或经由范德华力结合到所述裸半导体纳米晶体。
3. 权利要求 1 的半导体纳米晶体,进一步包括:结合到所述裸半导体纳米晶体的有机配体,其中所述有机配体由下面的化学式 1 表示:
4. 权利要求 1 的半导体纳米晶体,其中所述裸半导体纳米晶体具有核结构或核-壳结构。
5. 权利要求 4 的半导体纳米晶体,其中所述核或壳独立地包括 II-VI 族半导体材料、III-V 族半导体材料、IV 族半导体材料或 IV-VI 族半导体材料。
6. 权利要求 1 的半导体纳米晶体,其中所述裸半导体纳米晶体结合到 -OH、-O 或 -H 的一个或多个官能团。
7. 半导体纳米晶体,在核中包括 III-V 族半导体,其中所述半导体纳米晶体具有约 50%或更高的发光效率。
8. 权利要求 7 的半导体纳米晶体,其中所述发光效率为 70%或更高。
9. 权利要求 7 的半导体纳米晶体,其中所述半导体纳米晶体具有约 60nm或更小的半宽度。
10. 权利要求 7 的半导体纳米晶体,其中所述半导体纳米晶体具有约 70%或更高的发光效率、约 45nm 或更小的 FWHM 和约 510- 约 560nm 的发光峰波长。
11. 权利要求 7 的半导体纳米晶体,其中所述半导体纳米晶体具有约 70%或更高的发光效率、约 50nm 或更小的半宽度和约 560- 约 580nm 的发光峰波长。
12. 权利要求 7 的半导体纳米晶体,其中所述半导体纳米晶体具有约 70%或更高的发光效率、约 60nm 或更小的半宽度和约 580- 约 640nm 的发光峰波长。
13. 制备半导体纳米晶体的方法,包括:将第一半导体纳米晶体与水混合。
14. 权利要求 13 的方法,其中所述水与第一半导体纳米晶体的重量比为约 1 : 1- 约 100 : 1。
15. 权利要求 13 的方法,其中将第一半导体纳米晶体和水混合包括:制备包括有机溶剂和所述第一半导体纳米晶体的半导体纳米晶体溶液,和将水加入所述半导体纳米晶体溶液。
16. 权利要求 15 的方法,其中基于约 100 体积份的半导体纳米晶体溶液,以约 0.01 体积份到约 100 体积份的量加入水。
17. 权利要求 13 的方法,进一步包括:将所述第一半导体纳米晶体与极性化合物混合。
18. 权利要求 17 的方法,其中基于约 100 体积份的水,所述极性化合物以约 0.1- 约 10 体积份的量存在。
19. 权利要求 13 的方法,其中将第一半导体纳米晶体和水混合在惰性气氛下进行。
20. 权利要求 13 的方法,进一步包括向所述半导体纳米晶体溶液照射光。
21. 权利要求 20 的方法,其中所述光具有比所述半导体纳米晶体的能带隙高的能量。
22. 权利要求 20 的方法,其中所述光具有比所述半导体纳米晶体的发光波长短的波长。

23. 权利要求 13 的方法,其中所述第一半导体纳米晶体具有核结构或核-壳结构。

24. 权利要求 13 的方法,其中所述第一半导体纳米晶体结合到在所述第一半导体纳米晶体的表面上的由下面的化学式 1 表示的有机配体:

25. 半导体纳米晶体复合物,包括:基体和权利要求 1 的半导体纳米晶体。

26. 权利要求 25 的半导体纳米晶体复合物,其中所述基体包括聚(乙烯醇)、聚(乙烯基咪唑)、聚(氟化乙烯)、聚(甲基乙烯基醚)、聚(乙烯)、聚(丙烯)、聚(苯乙烯)、聚(乙烯基吡啶)、聚(氧化乙烯)、聚(丙烯酸烷基酯)、聚(硅烷)、聚(碳酸酯)、聚(硅氧烷)、(聚)丙烯酸酯、环氧树脂、二氧化钛、二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化铟锡或其混合物。

27. 发光装置,包括:权利要求 1 的半导体纳米晶体。

28. 权利要求 27 的发光装置,其中所述发光装置包括第一电极和第二电极,且所述半导体纳米晶体或半导体纳米晶体复合物设置在所述第一和第二电极之间。

29. 权利要求 27 的发光装置,其中所述发光装置包括光源,且所述半导体纳米晶体或半导体纳米晶体复合物设置在光源上。

半导体纳米晶体及其制备方法

技术领域

[0001] 本公开内容涉及半导体纳米晶体及其制备方法。

背景技术

[0002] 半导体纳米晶体（其也称为量子点）为具有纳米尺寸的晶体结构且包括成百上千的原子的半导体材料。由于半导体纳米晶体非常小，因此每单位体积的表面积非常高，导致量子限制效应。因此，半导体纳米晶体显示出与半导体材料的通常固有特性不同的独特生物化学特性

[0003] 特别地，通过调整纳米晶体的尺寸可控制半导体纳米晶体的某些特性例如光电子，使得半导体纳米晶体在显示装置或生物发光的发光装置中的利用正在被研究。此外，由于半导体纳米晶体不含有重金属，因此这些材料是环境友好的且是对人体安全的。

发明内容

[0004] 技术问题

[0005] 在实施方式中，本公开内容提供具有高发光效率的半导体纳米晶体。

[0006] 另一实施方式提供制备所述半导体纳米晶体的方法。

[0007] 本公开内容的又一实施方式提供半导体纳米晶体复合物。

[0008] 本公开内容的再一实施方式提供包括所述半导体纳米晶体的发光装置。

[0009] 技术方案

[0010] 根据本公开内容的一个实施方式，提供半导体纳米晶体，其包括裸（bare）半导体纳米晶体和直接结合到所述裸半导体纳米晶体的水分子。

[0011] 所述裸半导体纳米晶体可经由配位键、离子键、氢键、范德华力或者其组合结合到水分子。

[0012] 所述半导体纳米晶体可进一步包括结合到所述裸半导体纳米晶体且由下面的化学式 1 表示的有机配体。

[0013] 化学式 1

[0014] $X-(R)_n-Y_m$

[0015] 在化学式 1 中，R 选自 C1-C30 亚烷基；C6-C30 亚芳基；C6-C30 亚杂芳基；C3-C30 亚环烷基；C3-C30 亚杂环烷基；C2-C30 亚链烯基；C2-C30 亚炔基；在环中包括双键或三键的 C3-C30 脂环族基团；在环中包括双键或三键的 C3-C30 亚杂环烷基；用 C2-C30 链烯基或 C2-C30 炔基取代的 C3-C30 脂环族基团；或用 C2-C30 链烯基或 C2-C30 炔基取代的 C3-C30 亚杂环烷基；n 为 0、1 或大于 1 的整数，X 选自 S、SH、P、P=O、PO₃、NH、H₂N、CN、NCO、O、卤素、酰基卤、COO、COOH、H、OH 或其组合，Y 选自 SH、NH、H₂N、COO、H、OH 或 PO₃H，且 m 是 1 或更大的整数。

[0016] 在化学式 1 中，n 可为 0-5 的整数，且 m 可为 1-10 的整数。而且，在化学式 1 中，Y 可选自 SH、NH、H₂N 或其组合。

[0017] 在一些实施方式中,所述裸半导体纳米晶体可具有核结构或核-壳结构。

[0018] 所述核可包括 II-VI 族半导体材料、III-V 族半导体材料、IV 族半导体材料或 IV-VI 族半导体材料。所述壳可包括 II-VI 族半导体材料、III-V 族半导体材料、IV 族半导体材料或 IV-VI 族半导体材料。

[0019] 在一些实施方式中,-OH、-O 或 -H 的一个或多个官能团可与裸半导体纳米晶体结合。所述官能团可与包括在所述裸半导体纳米晶体中的金属原子结合。

[0020] 根据实施方式的半导体纳米晶体可在核中包括 III-V 族半导体。根据实施方式的半导体纳米晶体具有约 50% 或更高的发光效率,且在一个实施方式中,可具有约 70% 或更高的发光效率。

[0021] 所述半导体纳米晶体可具有约 60nm 或更小的半宽度 (“FWHM”),且在一个实施方式中,可具有约 55nm 或更小、约 50nm 或更小、或约 45nm 或更小的 FWHM。

[0022] 根据本公开内容的实施方式的半导体纳米晶体的制备方法可包括混合第一半导体纳米晶体和水。水和第一半导体纳米晶体的重量比可为约 1 : 1- 约 100 : 1。在一个实施方式中,水和第一半导体纳米晶体的重量比可为约 1 : 1- 约 10 : 1。

[0023] 混合第一半导体纳米晶体和水可包括:制备包括有机溶剂和第一半导体纳米晶体的半导体纳米晶体溶液,然后将水加入所述半导体纳米晶体溶液。基于约 100 体积份的半导体纳米晶体溶液,可以约 0.01 体积份到约 100 体积份的量加入水。

[0024] 混合第一半导体纳米晶体和水可在惰性气氛下进行。

[0025] 所述纳米晶体的制备方法可进一步包括向半导体纳米晶体溶液照射光。所述光可具有比所述半导体纳米晶体的能带隙高的能量。所述光可具有比所述半导体纳米晶体的光发射波长短的波长。

[0026] 所述纳米晶体的制备方法可进一步包括混合第一半导体纳米晶体和极性化合物。相对于所述水的量,可以约 0.1 : 1- 约 10 : 1 的体积比包括所述极性化合物。

[0027] 第一半导体纳米晶体可具有核结构或核壳结构。

[0028] 第一半导体纳米晶体可进一步结合到有机配体,所述有机配体由上述化学式 1 表示且在第一半导体纳米晶体上。

[0029] 根据另一实施方式的半导体纳米晶体复合物可包括基体和所述半导体纳米晶体。所述基体可包括聚(乙烯醇)、聚(乙烯基吡啶)、聚(氟化乙烯)、聚(甲基乙烯基醚)、聚乙烯、聚(丙烯)、聚(苯乙烯)、聚(乙烯基吡啶)、聚(氧化乙烯)、聚(丙烯酸烷基酯)例如聚(丙烯酸 C1-C6 烷基酯)、聚(硅烷)、(聚碳酸酯)、聚(硅氧烷)、聚(丙烯酸酯)、环氧聚合物、二氧化钛、二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化铟锡或其混合物。

[0030] 根据本公开内容的另一实施方式,发光装置包括所述半导体纳米晶体。所述发光装置可包括第一和第二电极、以及设置在所述电极之间的所述半导体纳米晶体或半导体纳米晶体复合物。所述发光装置可包括光源,且可将所述半导体纳米晶体或半导体纳米晶体复合物设置在光源上。

[0031] 发明的有益效果

[0032] 根据实施方式的半导体纳米晶体可改善发光效率。

附图说明

[0033] 图 1 是根据本公开内容的实施方式的半导体纳米晶体的示意性横截面图。

[0034] 图 2 是包括根据本公开内容的实施方式的半导体纳米晶体的电流驱动型发光装置的横截面图。

[0035] 图 3 是根据本公开内容的实施方式的光变换发射装置的横截面图。

[0036] 图 4 是根据本公开内容的实施例和比较例制备的半导体纳米晶体的发光光谱。

具体实施方式

[0037] 在下面的本发明的详细描述中且参考附图（其中显示一些但不是所有的本公开内容的实施方式）将更充分地描述本公开内容。然而，本公开内容可以许多不同的形式体现，而不应解释为限于本文中阐述的示例性实施方式；相反，提供这些实施方式使得本公开内容彻底和完整，并将本发明的教导充分传达给本领域技术人员。相同的附图标记和变量始终表示相同的元件。

[0038] 将理解，当一个元件或层被称为“在”另一元件或层“上”或与另一元件或层“连接”时，该元件或层可直接在所述另一元件或层上或与所述另一元件或层直接连接，或者可存在中间元件或层。相反，当一个元件被称为“直接在”另一元件或层“上”或与另一元件或层“直接连接”时，则不存在中间元件或层。如本文中使用的术语“和 / 或”包括相关列举项目的一个或多个的任何和全部组合。

[0039] 将理解，尽管术语第一、第二、第三等可用在本文中描述各种元件、组分、区域、层和 / 或部分，但这些元件、组分、区域、层和 / 或部分不应被这些术语限制。这些术语仅用来使一个元件、组分、区域、层或部分区别于另一区域、层或部分。因此，以下讨论的第一元件、组分、区域、层或部分可称为第二元件、组分、区域、层或部分，而不背离本发明的示例性实施方式的教导。

[0040] 为了便于描述，在本文中可使用空间相对术语如“在……之下”、“下部”、“上部”等来说明如图所示的一个元件或特征与另外的元件或特征的关系。将理解，除图中所示的方位以外，空间相对术语还意图包括在使用或操作中的设备的不同方位。例如，如果翻转图中的设备，则被描述为“在”其它元件或特征“下面”或“之下”的元件将被定向在相对于其它元件或特征的“上方”。因此，示例性术语“在……下面”可包括在……之上和在……下面两种方位。设备可以其它方式定向（旋转 90 度或在其它方位上），并且相应地解释本文中使用的空间相对描述词。

[0041] 本文中参照横截面图描述本发明实施方式，所述横截面图是本发明的理想化实施方式（和中间结构）的示意图。因而，预期有由于例如制造技术和 / 或公差导致的图示形状的变化。因此，本发明的实施方式不应解释为限于本文图示的区域的特定形状，而是包括由于例如制造导致的形状上的偏差。

[0042] 本文中所用的术语仅用于描述具体实施方式的目的，而非意图为限制性的。除非上下文清楚地另作说明，如本文使用的单数形式“一个（种）(a, an)”和“该 (the)”也意图包括复数形式。当用在本说明书中时，术语“包含”和 / 或“包括”表示存在所述特征、区域、整体、步骤、操作、元件和 / 或组分，但不排除存在或添加一种或多种其它的特征、区域、整体、步骤、操作、元件、组分和 / 或其集合。

[0043] 除非另外定义，在本文中使用的的所有术语（包括技术和科学术语）的含义与本发

明所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同。本文描述的所有方法可以任何适宜的顺序进行,除非另有说明或上下文明显矛盾。任何和所有实例或示例性语言(如“例如”)的使用仅用来更好地说明本发明,而不是对本发明的范围施加限制,除非另有说明。

[0044] 如本文中使用的“亚烷基”指的是二价直链或支链饱和脂族烃。亚烷基包括例如具有 1-15 个碳原子的基团(C1-C15 烷基)。“亚链烯基”指的是包括至少一个碳碳双键的二价直链或支链烃;且“亚炔基”指的是具有一个或多个不饱和碳-碳键(其至少一个为三键)的二价直链或支链烃。

[0045] 如本文中使用的“亚环烷基”指的是包括一个或多个饱和环(其中所有环成员为碳)的二价基团,例如亚环丙基、亚环丁基、亚环戊基、亚环己基、亚环庚基、亚环辛基和亚金刚烷基。亚环烷基不包括芳族环或杂环。当陈述碳原子的数目时(如 C1-C10 环烷基),这些数目表示环成员的数目。

[0046] 如本文中使用的“胺基”是式 $-N(R_w)(R_z)$ 的基团,其中 R_w 和 R_z 各自独立为氢、C1-C15 烷基、C1-C15 链烯基、C1-C15 炔基、C3-C15 环烷基或 C6-C15 芳基。

[0047] 如本文中使用的“亚芳基”为二价环部分,其中所有的环成员为碳且至少一个环是芳族的。可存在多于一个的环,且任何额外的环可独立地为芳族的、饱和的或部分不饱和的,且可为稠合的、悬垂的、螺环的或其组合。

[0048] 在本公开内容中,提及各种杂环基团。在这些基团中,术语“杂”指的是包括至少一个为杂原子的环成员(如独立地为 N、O、S、P 或 Si 的 1、2 或 3 个杂原子)的基团。“亚杂环烷”基团包括含有杂原子环成员的至少一个亚环烷基环。非芳族环和/或碳环也可存在于亚杂芳基中,条件是至少一个环是芳族的且含有为杂原子的环成员。图 1 是根据本公开内容的实施方式的半导体纳米晶体的示意图。

[0049] 根据本公开内容的实施方式的半导体纳米晶体可包括裸半导体纳米晶体和直接地连接到所述裸半导体纳米晶体的水分子。这里,所述裸半导体纳米晶体为具有约 1-约 20nm 直径的半导体材料晶体。

[0050] 所述水分子可经由配位键、离子键、氢键或者通过范德华力结合到所述半导体纳米晶体的表面或内部。例如,所述裸半导体纳米晶体可具有缺陷且所述裸半导体纳米晶体可经由所述缺陷中的配位键结合到水分子。所述水分子可钝化所述半导体纳米晶体并因此保护所述半导体纳米晶体,这可改善所述半导体纳米晶体的量子效率。

[0051] 源自所述水分子的官能团可结合到所述半导体纳米晶体。例如, $-OH$ 、 $-O$ 或 $-H$ 的一个或多个官能团可结合到裸半导体纳米晶体。例如,当所述半导体纳米晶体包括作为金属原子的 Zn 时,多个 Zn 元素的没有与有机材料或者任何其它金属原子结合的至少一些可通过与 $-OH$ 、 $-O$ 或 $-H$ 结合形成 Zn-O 或 Zn-H 键。

[0052] 所述裸半导体纳米晶体可具有核结构或核壳结构。这里,术语“核结构”指的是仅由核形成而没有壳的结构,而“核壳”结构指的是包括核和一个或多个围绕所述核的壳的结构。所述核可为合金,且所述壳的至少一个可为合金层。

[0053] 所述裸半导体纳米晶体核可包括 II-VI 族半导体、III-V 族半导体、IV 族半导体或 IV-VI 族半导体。在图 1 中图示的核包括 InP。

[0054] II 族元素可选自 Zn、Cd、Hg 以及其组合,且 III 族元素可选自 Al、Ga、In、Tl 以及其组合。IV 族元素可选自 Si、Ge、Sn、Pb 以及其组合,且 V 族元素可选自 P、As、Sb、Bi 以及

其组合。VI 族元素可选自 O、S、Se、Te 以及其组合。

[0055] 所述裸半导体纳米晶体壳可包括 II-VI 族半导体、III-V 族半导体、IV 族半导体或 IV-VI 族半导体。在图 1 中图示的壳包括 ZnS。在壳缺陷中,所述半导体纳米晶体核的表面或内部可结合到水分子。或者,所述壳的表面或者内部可与水分子结合。

[0056] 当所述裸半导体纳米晶体具有核-壳结构时,所述裸半导体纳米晶体壳和水分子可密集地围绕所述裸半导体纳米晶体核,且因此,可增强所述半导体纳米晶体的量子效率。

[0057] 所述半导体纳米晶体可进一步包括结合到所述裸半导体纳米晶体的表面或者内部的有机配体。所述有机配体能够物理地或化学地结合到所述裸半导体纳米晶体。所述有机配体可为包括非共享电子对的材料、或具有用于与金属材料形成络合物的官能团的材料。例如,所述官能团可选自硫醇基、胺基、羧基、膦基、氧化膦基以及其组合。所述有机配体可为具有约 10 到约 100,000 道尔顿或约 100 到约 1,000 道尔顿的重均分子量的取代或未取代的烃化合物。例如,所述烃化合物可包括烷烃、烯烃、炔、芳族烃、包括 N、O、S 或其组合的杂环化合物。所述有机配体可由下面的化学式 1 表示。

[0058] 化学式 1

[0059] $X-(R)_n-Y_m$

[0060] 在化学式 1 中,R 选自 C1-C30 亚烷基;C6-C30 亚芳基;C6-C30 亚杂芳基;C3-C30 亚环烷基;C3-C30 亚杂环烷基;C2-C30 亚链烯基;C2-C30 亚炔基;在环中包括双键或三键的 C3-C30 脂环族基团;在环中包括双键或三键的 C3-C30 亚杂环烷基;用 C2-C30 链烯基或 C2-C30 炔基取代的 C3-C30 脂环族基团;或用 C2-C30 链烯基或 C2-C30 炔基取代的 C3-C30 亚杂环烷基;n 为 0、1 或更大的整数,X 选自 S、SH、P、P=O、PO₃、NH、H₂N、CN、NCO、O、卤素、酰基卤、COO、COOH、H、OH 或其组合,Y 选自 SH、NH、H₂N、COO、H、OH 或 PO₃H,且 m 是 1 或更大的整数。

[0061] 在化学式 1 中,n 可为 0-5 的整数,m 可为 1-10 的整数。而且,在化学式 1 中,Y 可选自 SH、NH、H₂N 或其组合。

[0062] X 可为物理地或化学地结合到所述裸半导体纳米晶体的官能团。

[0063] 所述有机配体的非限制实例可包括,但不限于:硫醇例如甲硫醇、乙硫醇、丙硫醇、丁硫醇、戊硫醇、己硫醇、辛硫醇、十二硫醇、十六硫醇、十八硫醇、苄硫醇等;巯基间隔体醇例如巯基甲醇、巯基乙醇、巯基丙醇、巯基丁醇、巯基戊醇、巯基己醇等;巯基间隔体碳酸例如巯基乙酸、巯基丙酸、巯基丁酸、巯基己酸、巯基庚烷等;巯基间隔体磺酸例如巯基甲磺酸、巯基乙磺酸、巯基丙磺酸、巯基苯磺酸等;巯基间隔体胺例如巯基甲胺、巯基乙胺、巯基丙胺、巯基丁胺、巯基戊胺、巯基己胺、巯基吡啶等;巯基间隔体硫醇例如巯基甲硫醇、巯基乙硫醇、巯基丙硫醇、巯基丁硫醇、巯基戊硫醇等;胺例如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、辛胺、十二胺、十六胺、十八胺、二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺等;氨基间隔体醇例如氨基甲醇、氨基乙醇、氨基丙醇、氨基丁醇、氨基戊醇、氨基己醇等;氨基间隔体碳酸例如氨基乙酸、氨基丙酸、氨基丁酸、氨基己酸、氨基庚烷等;氨基间隔体磺酸例如氨基甲磺酸、氨基乙磺酸、氨基丙磺酸、氨基苯磺酸等;氨基间隔体胺或二胺例如氨基甲胺、氨基乙胺、氨基丙胺、氨基丁胺、氨基戊胺、氨基己胺、氨基苯胺、氨基吡啶等;羧酸例如甲酸(蚁酸)、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、十二酸、十六酸、十八酸、油酸、苯甲酸等;羧酸间隔体醇例如羧酸甲醇(即通过 -CH₂- 基团与醇基分离的羧酸基、或或 2-羟基乙酸)、羧酸乙醇(即

3-羟基丙酸)、羧酸丙醇、羧酸丁醇、羧酸戊醇、羧酸己醇等;羧酸间隔体磺酸例如羧酸甲磺酸、羧酸乙磺酸、羧酸丙磺酸、羧酸苯磺酸等;羧酸间隔体羧酸例如羧酸甲烷羧酸(即丙二酸)、羧酸乙烷羧酸(即丁二酸)、羧酸丙烷羧酸、羧酸丙烷羧酸、羧酸苯羧酸等;膦例如甲基膦、乙基膦、丙基膦、丁基膦、戊基膦等;膦间隔体醇例如膦甲醇、膦乙醇、膦丙醇、膦丁醇、膦戊烯醇、膦己醇等;膦间隔体磺酸例如膦甲磺酸、膦乙磺酸、膦丙磺酸、膦苯磺酸等;膦间隔体羧酸例如膦甲烷羧酸、膦乙烷羧酸、膦丙烷羧酸、膦苯羧酸等;膦间隔体胺例如膦甲胺、膦乙胺、膦丙胺、膦苯胺等;膦氧化物例如甲基膦氧化物、乙基膦氧化物、丙基膦氧化物、丁基膦氧化物等;膦氧化物醇例如膦氧化物甲醇、膦氧化物乙醇、膦氧化物丙醇、膦氧化物丁醇、膦氧化物戊烯醇、膦氧化物己醇等;膦氧化物间隔体磺酸例如膦氧化物甲磺酸、膦氧化物乙磺酸、膦氧化物丙磺酸、膦氧化物苯磺酸等;膦氧化物间隔体羧酸例如膦氧化物甲烷羧酸、膦氧化物乙烷羧酸、膦氧化物丙烷羧酸、膦氧化物苯羧酸等;以及膦氧化物间隔体胺例如膦氧化物甲胺、膦氧化物乙胺、膦氧化物丙胺、膦氧化物苯胺等。间隔体的非限制实例可包括 C1-C16 亚烷基和 C6-C24 亚芳基。

[0064] 在本公开内容的实施方式中,所述半导体纳米晶体可包括作为核的 III-V 族半导体,其可具有约 50%或更高的发光效率。在一个实施方式中,其可具有约 60%或更高、或约 70%或更高的发光效率,且在另一实施方式中,可具有约 80%或更高的发光效率。所述半导体纳米晶体可具有约 60nm 或更小、约 55nm 或更小、或约 50nm 或更小的半宽度(FWHM)。在一个实施方式中,其可具有约 45nm 或更小的 FWHM,且在另一实施方式中,其可具有约 40nm 或更小的 FWHM。当 FWHM 更小时,色纯度增加。例如,包括 III-V 族半导体的半导体纳米晶体可具有在约 510-560nm 波长范围的发光峰、约 70%或更高的发光效率以及约 45nm 或更小的 FWHM。在一个实施方式中,所述发光峰波长可在约 560-580nm 的范围内,所述发光效率可为约 70%或更高,且 FWHM 可为约 50nm 或更小。在另一实施方式中,所述发光峰波长可为约 580-640nm,所述发光效率可为约 70%或更高,且 FWHM 可为约 60nm 或更小。

[0065] 下面,将描述根据本公开内容的实施方式的半导体纳米晶体的制备方法。在下文中将省略在以上的半导体纳米晶体的上述描述的重复。

[0066] 所述纳米晶体的制备方法可包括混合第一半导体纳米晶体和水。在混合过程中,所述水可通过第一半导体纳米晶体的水合而结合。

[0067] 第一半导体纳米晶体是不具有与水的结合的半导体纳米晶体,且可在有机溶剂下通过普通的湿(溶剂)法制备。第一半导体纳米晶体可具有核结构或核-壳结构。这里,所述核或壳可独立地以 II-VI 族半导体材料、III-V 族半导体材料、IV 族半导体材料或 IV-VI 族半导体材料形成。此外,第一半导体纳米晶体可为上述的裸半导体纳米晶体,或在所述裸半导体纳米晶体的表面或内部结合有有机配体的裸半导体纳米晶体。所述有机配体可由上述化学式 1 表示。

[0068] 所述水可以相对于第一半导体纳米晶体的约 1-约 100 的重量比使用,即每 1 重量份的第一半导体纳米晶体约 1-约 100 重量份的水。所述水可以基于第一半导体纳米晶体的量的少量使用,且例如可以相对于第一半导体纳米晶体的约 1-约 10 的重量比使用。

[0069] 所述水可作为液体或蒸汽存在。

[0070] 第一半导体纳米晶体和所述水的混合过程可包括:制备包括有机溶剂和第一半导体纳米晶体的半导体纳米晶体溶液,然后将水加入所述半导体纳米晶体溶液。

[0071] 所述有机溶剂可包括一种或多种芳族溶剂例如氯苯；烷烃溶剂例如己烷或辛烷；非极性溶剂例如氯甲烷；极性溶剂例如二甲基甲酰胺或四氢呋喃等。

[0072] 基于 100 体积份的所述半导体纳米晶体溶液，可以约 0.01 体积份到约 100 体积份、约 0.1 体积份到约 30 体积份、或约 1 体积份到约 10 体积份的量加入水。当基于溶剂以约 1 重量%包括第一半导体纳米晶体时，所述半导体纳米晶体溶液可具有约 0.01- 约 2 的光密度。所述光密度指的是在相对于具有约 300nm- 约 1200nm 波长的激发源的第一吸收最大波长处的吸光率。

[0073] 或者，第一半导体纳米晶体和水的混合过程可包括将水喷到包括第一半导体纳米晶体的分散体 (dispersion body) 例如粉末或层上的过程。

[0074] 第一半导体纳米晶体和水的混合过程可在约 10°C -150°C 下进行。当反应温度升高时，可实现所述半导体纳米晶体的发光效率的增长率。

[0075] 第一半导体纳米晶体和水的混合过程可在惰性气氛下进行。因此，通过防止第一半导体纳米晶体的快速氧化，第一半导体纳米晶体可保持其物理和化学特性。惰性气体的实例可包括氮气、氩气等。

[0076] 可将极性化合物可进一步加入到具有水的第一半导体纳米晶体。所述极性化合物可帮助第一半导体纳米晶体和水分子之间的结合的形成，且可增加水分子在半导体纳米晶体溶液中的溶解性。

[0077] 所述极性化合物的实例可包括极性溶剂。极性溶剂的非限制实例包括基于酰胺的极性溶剂例如二甲基甲酰胺；基于醚的极性溶剂例如四氢呋喃；醇例如乙醇、丙醇、戊烯醇、己醇等；以及其混合物。

[0078] 所述极性化合物可以少量使用。可以约 1 : 约 0.1- 约 1 : 约 10 的体积比使用水和极性化合物。在一个实施方式中，可以约 1 : 约 0.5- 约 1 : 约 5 的体积比使用水和极性化合物。基于约 100 体积份的半导体纳米晶体溶液，可以约 0.1 体积份到约 100 体积份的量加入极性化合物。在一个实施方式中，基于约 100 体积份的半导体纳米晶体溶液，可以约 0.5 体积份到约 50 体积份的量加入极性化合物溶液。

[0079] 在将水加入第一半导体纳米晶体后，可如下面进一步详细描述地用波长的光照射得到的混合物。例如，光照射可进行约 1 分钟到约 500 小时，取决于半导体纳米晶体的发光波长。当通过光照射加速在第一半导体的表面或者内部上配位的有机材料的可逆解吸或配位时，水分子可经由配位键在缺陷中与第一半导体纳米晶体结合，或者第一半导体纳米晶体的表面或者内部的一部分可被氧化，因此，第一半导体纳米晶体结构的一部分可改变且发光效率可改善。此外，可通过照射或者通过位于第一半导体纳米晶体的表面或者内部的电子或空穴将水分子分解。替代地或另外地，可引起（促进）有机溶剂或有机配体的光聚合聚合物反应。例如，通过水、有机溶剂或有机配体的光聚合可产生源自丙烯酸酯、烯炔等的聚合物，且这样的聚合物可围绕所述半导体纳米晶体。通过所述半导体纳米晶体的钝化，所述半导体纳米晶体可具有增加的发光效率和使用寿命。

[0080] 所述照射光可具有对应于大于所述半导体纳米晶体的能带隙的能量。所述照射光可具有比第一半导体纳米晶体的发光波长短的波长，且可使用紫外 (UV) 线区域的光。例如，对于发射具有比约 600nm 长的波长的光的红色半导体纳米晶体，所述照射光可具有约 300nm 到约 590nm 的波长。对于发射具有约 570nm 到约 590nm 的波长的光的黄色半导体纳

米晶体,所述照射光可具有约 300nm 到约 560nm 的波长。对于发射具有约 520nm 到约 565nm 的波长的光的绿色半导体纳米晶体,所述照射光可具有约 300nm 到约 510nm 的波长。

[0081] 根据从半导体纳米晶体发射的光的波长调节光照射时间,且例如,所述半导体纳米晶体可用光照射约 1 分钟到 500 小时。

[0082] 本公开内容的实施方式提供包括半导体纳米晶体、有机溶剂和水的组合物,其中基于 100 体积份的有机溶剂,以约 0.01 体积份或更大至约 100 体积份的量包括水。

[0083] 基于 100 体积份的有机溶剂,可以约 0.1 体积份到约 30 体积份的量包括水,且在一个实施方式中,可以约 1 体积份到约 10 体积份的量加入水。在所述组合物中,相对于半导体纳米晶体,可以约 1 到约 100 重量份的量加入水。此外,所述组合物的半导体纳米晶体可为在裸半导体纳米晶体的表面或内部结合有有机配体的裸半导体纳米晶体。而且,所述半导体纳米晶体可为结合有水分子的裸半导体纳米晶体。

[0084] 接下来将描述半导体纳米晶体复合物。

[0085] 半导体纳米晶体复合物包括基体和根据本公开内容的示例性实施方式制备的半导体纳米晶体。所述半导体纳米晶体复合物可为分散在基体中的半导体纳米晶体、或分散在基体中的簇型半导体纳米晶体。所述半导体纳米晶体的至少一些可设置在基体表面上。所述半导体纳米晶体可在通过聚合物钝化后引入到基体中。

[0086] 所述基体可为有机材料、无机材料或其混合物。为了利用所述半导体纳米晶体的发光特性,可使用具有透明性的基体。如果使用阻挡氧气和 / 或水的传输的基体,将是更有利的。为了加工成膜或片,可使用具有可加工性(向膜或片的现成加工性)的基体。所述基体的实例可包括:聚合物例如聚(乙烯醇)、聚(乙烯基吡啶)、聚(氟化乙烯)、聚(甲基乙烯基醚)、聚(乙烯)、聚丙烯、聚苯乙烯、聚(乙烯基吡啶)、聚(氧化乙烯)、聚(丙烯酸烷基酯)例如聚(丙烯酸 C1-C6 烷基酯)、聚(硅烷)、聚(碳酸酯)、聚(硅氧烷)、聚(丙烯酸酯)、环氧树脂等;无机材料例如二氧化钛、二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化铟锡等;或其混合物。

[0087] 在下文中,将描述根据本公开内容的实施方式的发光装置。参考图 2,下文将描述包括所述半导体纳米晶体作为发光材料的电流驱动发光装置

[0088] 图 2 是包括根据本公开内容的实施方式的半导体纳米晶体的发光装置的横截面图。

[0089] 通过如下制造电流驱动发光装置:在第一和第二电极之间形成发射层,并将电子和空穴从所述第一和第二电极注入光发射层中从而基于所述电子和空穴之间结合产生激子。当所述激子从激发态落到基态时,产生光。

[0090] 例如,如图 2 中所示,电流驱动发光装置设置成在基底 10 上的阳极 20。阳极 20 可由具有高功函的材料形成,使得可注入空穴。用于形成阳极 20 的材料的非限制性实例包括氧化铟锡(ITO)、和氧化铟的透明氧化物。

[0091] 在阳极 20 之上,顺次形成空穴传输层(HTL)30、发射层(EL)40 和电子传输层(ETL)50。空穴传输层 30 可包括 p- 型半导体,且电子传输层 50 可包括 n- 型半导体或金属氧化物。发射层 40 包括根据本公开内容的实施方式制备的纳米晶体。

[0092] 在电子传输层 50 之上形成阴极 60。阴极 60 可由具有低功函的材料形成,使得电子可容易地注入电子传输层 50。用于形成阴极 60 的材料的非限制性实例包括选自镁、钙、钠、

钾、铟、镉、铊、铋、铷、铯、钡以及其合金的金属；以及多层结构材料例如 LiF/Al、LiO₂/Al、LiF/Ca、LiF/Al 和 BaF₂/Ca，但是本公开内容不限于此。

[0093] 所述发射层可包括根据本公开内容的实施方式制备的所述半导体纳米晶体或所述半导体纳米晶体复合物。

[0094] 因为用于制造阳极 20、空穴传输层 30、发射层 40、电子传输层 50 以及阴极 60 的方法以及用于装配它们的方法是本领域技术人员公知的，这些方法在本说明书中不详细描述。

[0095] 参考图 3，将描述作为发光装置的实例的包括所述半导体纳米晶体作为发光材料的光变换发光装置。

[0096] 所述光变换发光装置可包括光源和设置在光源上的光变换发射层。所述发射层可包括本公开内容的示例性实施方式的半导体纳米晶体或半导体纳米晶体复合物，且所述光可为发光二极管片。

[0097] 图 3 为根据本公开内容的实施方式的光变换发射装置的横截面图。

[0098] 制备由 Ag 形成的基底 4。基底 4 包括凹进部分。在基底 4 上形成发射对应于蓝色或紫外 (UV) 区域的光的发光二极管片 3。

[0099] 在发光二极管片 3 上形成包括半导体纳米晶体 2 的基体 1。半导体纳米晶体 3 可为红色、绿色或蓝色纳米晶体。而且，基体 1 可为如上所述的有机材料或无机材料。半导体纳米晶体 2 可嵌入基体 1 中，且覆盖基底 4 的凹进部分，从而覆盖发光二极管片 3。

[0100] 半导体纳米晶体 2 可吸收发光二极管片 3 的发光能量并输出另一波长的激发能（其为光）。半导体纳米晶体 2 的发光波长可宽泛地调节，且半导体纳米晶体 2 具有优异的色纯度。例如，当将红色纳米晶体和绿色纳米晶体与蓝色发光二极管片组合时，可制造白色发光二极管。而且，当将红色、绿色和蓝色纳米晶体与紫外 (UV) 发光二极管片组合时，可制造白色发光二极管。另外，当将能够发射不同波长的光的纳米晶体与发光二极管片组合时，可制造发射不同波长的光的发光二极管。

[0101] 下面，将通过下列实施例详细描述本公开内容。下列实施例仅为说明性的且是非限制性的。

[0102] 制备实施例 1：黄色发光纳米晶体的制备

[0103] 将醋酸铟 (0.2mmol) 加入到棕榈酸 (0.6mmol) 和十八烯 (10mL) 的混合物中，在真空下加热到约 120°C 并在该温度下保持约 10 分钟。同时，将约 0.075mmol 三甲基甲硅烷基-3-膦和约 0.45mmol 三辛基膦与约 0.78mL 的十八烯混合，从而制备注射溶液。将保持在真空条件的所述混合物在氮气气氛下加热到约 280°C，并将所述注射溶液注入经加热的混合物。在注入后反应进行约一小时，然后将所述混合物淬火（骤冷，quench）到室温。随后，将丙酮注入经淬火的混合物中，从而沉淀 InP 纳米晶体。将所述沉淀溶解在约 1mL 甲苯中，从而制备 InP 纳米晶体溶液。

[0104] 将醋酸锌 (0.3mmol) 加入到油酸 (0.6mmol) 和十八烯 (10mL) 的混合物中，并在真空条件下加热到约 120°C。随后，将所述混合物在氮气气氛下加热到约 220°C，并将约 1.5mL 的约 0.4M 硫 / 三辛基膦溶液和约 1mL 的具有约 0.2 的光密度的 InP 纳米晶体溶液注入所述混合物中。随后，将所述混合物加热到约 300°C 并反应约 1 小时，且淬火到室温。将丙酮注入经淬火的混合物中，从而沉淀 InP/ZnS 纳米晶体。将所述沉淀溶解在约 2mL 甲苯，从而

制备 InP/ZnS 纳米晶体溶液。

[0105] 根据制备实施例 2 制备的 InP/ZnS 纳米晶体的发光效率为约 63%，且发光峰波长为约 573nm，而 FWHM 为约 46nm。所述发光峰波长为说明最高强度峰的波长。

[0106] 实施例 1-1

[0107] 将约 0.02mL 的水在氮气气氛下在约 25°C 加入到约 0.3mL 的根据制备实施例 1 制备的 InP/ZnS 纳米晶体溶液中并保持。

[0108] 实施例 1-2

[0109] 将约 0.02mL 的水在氮气气氛下在约 25°C 加入到约 0.3mL 的根据制备实施例 1 制备的 InP/ZnS 纳米晶体溶液中。随后，用约 450nm 的光照射并保持。

[0110] 比较例 1-1

[0111] 容许根据制备实施例 1 制备的 InP/ZnS 纳米晶体溶液在空气气氛下在约 25°C 下放置，而不加入水。

[0112] 比较例 1-2

[0113] 容许根据制备实施例 1 制备的 InP/ZnS 纳米晶体溶液在空气气氛下在约 25°C 下放置，而不加入水，同时照射约 450nm 的光。

[0114] 在 3 小时和 6 小时后，测量根据实施例 1-1 和 1-2 以及比较例 1-1 到 1-3 制备的溶液的发光效率、发光光谱中最大峰的波长以及发光光谱的半宽度 (FWHM)。结果如下表 1 中所述。这里，在分别保持 3 小时和 6 小时后测量实施例和比较例。

[0115] 表 1

[0116]

	发光效率 (%)			发光峰波长(nm)			FWHM (nm)		
	0 小时	3 小时	6 小时	0 小时	3 小时	6 小时	0 小时	3 小时	6 小时
实施例 1-1	63	75	79	573	575	575	46	45	46
实施例 1-2	63	73	98	573	574	574	46	45	45
比较例 1-1	63	62	60	573	573	580	46	45	52
比较例 1-2	63	52	36	573	576	574	46	46	47

[0117] 如表 1 中所示，在惰性气氛下向其加入水的半导体纳米晶体可保持所述半导体纳米晶体的 FWHM 和发光波长（例如发光峰波长），且随着时间经过具有更高的发光效率。而且，用光照射的半导体纳米晶体溶液（其为实施例 1-2 的溶液）的发光效率最高。

[0118] 制备实施例 2：红色纳米晶体的制备

[0119] 将醋酸铟 (0.5mmol) 加入到棕榈酸 (1.5mmol) 和十八烯 (10mL) 的混合物中，在真空下加热到约 120°C 并在该温度下保持约 1 小时。同时，将约 0.25mmol 三甲基甲硅烷基 -3- 膦和约 0.75mmol 三辛基膦与约 0.8mL 十八烯混合，从而制备注射溶液。将在真空条件下的混合物在氮气气氛下淬火到约 48°C，并将所述注射溶液注入所述经淬火的混合物中，从而产生 InP 反应中间体。

[0120] 将醋酸铟 (0.2mmol) 加入到棕榈酸 (0.6mmol) 和十八烯 (10mL) 的混合物中，在真空条件下加热到约 120°C 并在该温度下保持约 1 小时。同时，将约 0.1mmol 三甲基甲硅烷

基-3-膦和约 0.6mmol 三辛基膦与约 0.703mL 十八烯混合,从而制备注射溶液。将保持在真空条件的所述混合物在氮气气氛下加热到约 280℃,并将所述注射溶液注入经加热的混合物。在注入后引起反应约 40 分钟。随后,将如上制备的约 4.4mL 的 InP 反应中间体加入到经历反应 40 分钟的混合物以制备 InP/InP 纳米晶体溶液。

[0121] 将醋酸锌 (0.3mmol) 加入到油酸 (0.6mmol) 和十八烯 (10mL) 的混合物,并在真空条件加热到约 120℃。随后,将所述混合物在氮气气氛下加热到约 300℃,并淬火到约 220℃。将约 1.5mL 的约 0.4M 硫 / 三辛基膦溶液和约 1mL 的上面制备的具有 0.1 的光密度的 InP/InP 纳米晶体溶液注入所述混合物中。随后,将得到的混合物淬火到约 300℃,反应约 1 小时,并淬火到室温。然后,将丙酮加入到经淬火的混合物,从而沉淀 InP/InP/ZnS 纳米晶体。将所述沉淀溶解在约 2mL 甲苯中,从而制备 InP/InP/ZnS 纳米晶体溶液。

[0122] 根据制备实施例 2 制备的 InP/ZnS 纳米晶体的发光效率为约 63%,且发光峰波长为约 615nm,而 FWHM 为约 50nm。

[0123] 实施例 2-1

[0124] 将约 0.02mL 的水在约 25℃在氮气气氛下加入到约 0.3mL 在制备实施例 2 中制备的 InP/InP/ZnS 纳米晶体溶液并保持。

[0125] 实施例 2-2

[0126] 将约 0.02mL 的水和约 0.04mL 的丁醇在约 25℃在氮气气氛下加入到约 0.3mL 在制备实施例 2 中制备的 InP/InP/ZnS 纳米晶体溶液并保持。

[0127] 比较例 2-1

[0128] 将在制备实施例 1 中制备的 InP/InP/ZnS 纳米晶体溶液保持在约 25℃在空气气氛中,而没有水。

[0129] 24 小时之后,测量在实施例 2-1 和 2-2 以及比较例 2-1 中制备的溶液的发光效率、发光光谱中最大峰的波长以及发光光谱的 FWHM。结果显示在下表 2 和图 4 中。

[0130] 表 2

	发光效率 (%)		发光峰波长(nm)		FWHM (nm)	
	0 小时	24 小时	0 小时	24 小时	0 小时	24 小时
[0131] 实施例 2-1	63	72	615	614	50	51
实施例 2-2	63	87	615	612	50	50
比较例 2-1	63	63	615	615	50	50

[0132] 如表 2 中所示,在惰性气氛下向其加入水的半导体纳米晶体可保持 FWHM 和发光波长(例如发光峰波长),且具有更高的发光效率。在惰性气氛下向其加入水和加入丁醇的实施例 2-2 半导体纳米晶体可保持半导体纳米晶体的 FWHM 和发光波长(例如发光峰波长),且随着时间经过具有更高的发光效率。

[0133] 制备实施例 3:绿色纳米晶体的制备

[0134] 将醋酸铟 (0.2mmol) 加入到棕榈酸 (0.6mmol) 和十八烯 10mL 的混合物中,在真空下加热到约 120℃且淬火到室温。同时,将约 0.2mmol 三甲基甲硅烷基-3-膦和约 1.2mmol 三辛基膦与约 0.6mL 十八烯混合,从而制备注射溶液。将所述注射溶液在氮气气氛下注入

所述混合物中。注入后,将得到的溶液加热到约 320℃并淬火到室温。随后,将丙酮加入到经淬火的混合物溶液,从而沉淀 InP 纳米晶体。将所述沉淀溶解在约 2mL 甲苯中,从而制备 InP 纳米晶体溶液。

[0135] 将醋酸锌 (0.3mmol) 加入到油酸 (0.6mmol) 和十八烯 (10mL) 的混合物中并在真空下加热到约 120℃。将所述混合物在氮气气氛下加热到约 300℃并淬火到约 220℃。然后,将约 1.5mL 的约 0.4M 硫 / 三辛基磷溶液和约 1mL 的上面制备的具有约 0.1 的光密度的 InP/InP 纳米晶体溶液注入所述混合物。随后,将得到的混合物溶液加热到约 300℃,且将反应继续约 1 小时,随后将其淬火到室温。将丙酮加入到经淬火的混合物,从而沉淀 InP/ZnS 纳米晶体。将所述沉淀溶解在约 2mL 甲苯中,从而制备 InP/ZnS 纳米晶体溶液。

[0136] 根据制备实施例 3 制备的 InP/ZnS 纳米晶体的发光效率为约 75%,且发光峰波长为约 558nm,而 FWHM 为约 40nm。

[0137] 实施例 3-1

[0138] 将约 0.02mL 的水在约 25℃在氮气气氛下加入到约 0.3mL 在制备实施例 3 中制备的 InP/ZnS 纳米晶体溶液中。随后,将混合物溶液用具有约 450nm 波长的光照射并保持。

[0139] 比较例 3-1

[0140] 将在制备实施例 3 中制备的 InP/ZnS 纳米晶体溶液保持在约 25℃在空气气氛中,而不加入水和照射光。

[0141] 2 天和 5 天之后,测量在实施例 3-1 以及比较例 3-1 中制备的溶液的发光效率、发光光谱中最大峰的波长以及发光光谱的 FWHM。结果显示在下表 3 中。

[0142] 表 3

	发光效率 (%)			发光峰波长(nm)			FWHM (nm)		
	0 天	2 天	5 天	0 天	2 天	5 天	0 天	2 天	5 天
[0143] 实施例 3-1	75	82	91	558	558	556	40	40	40
比较例 3-1	75	69	64	558	558	556	40	40	40

[0144] 如表 3 中所示,在惰性气氛下向其加入水的实施例 3-1 的半导体纳米晶体可保持半导体纳米晶体的 FWHM 和发光波长(例如发光峰波长),且具有增加的发光效率。

[0145] 虽然已结合目前认为是实践的示例性实施方式描述了本发明,但将理解本发明不限于所公开的实施方式,而是相反,本发明旨在覆盖包括在所附权利要求的精神和范围内的各种改变和等效布置。

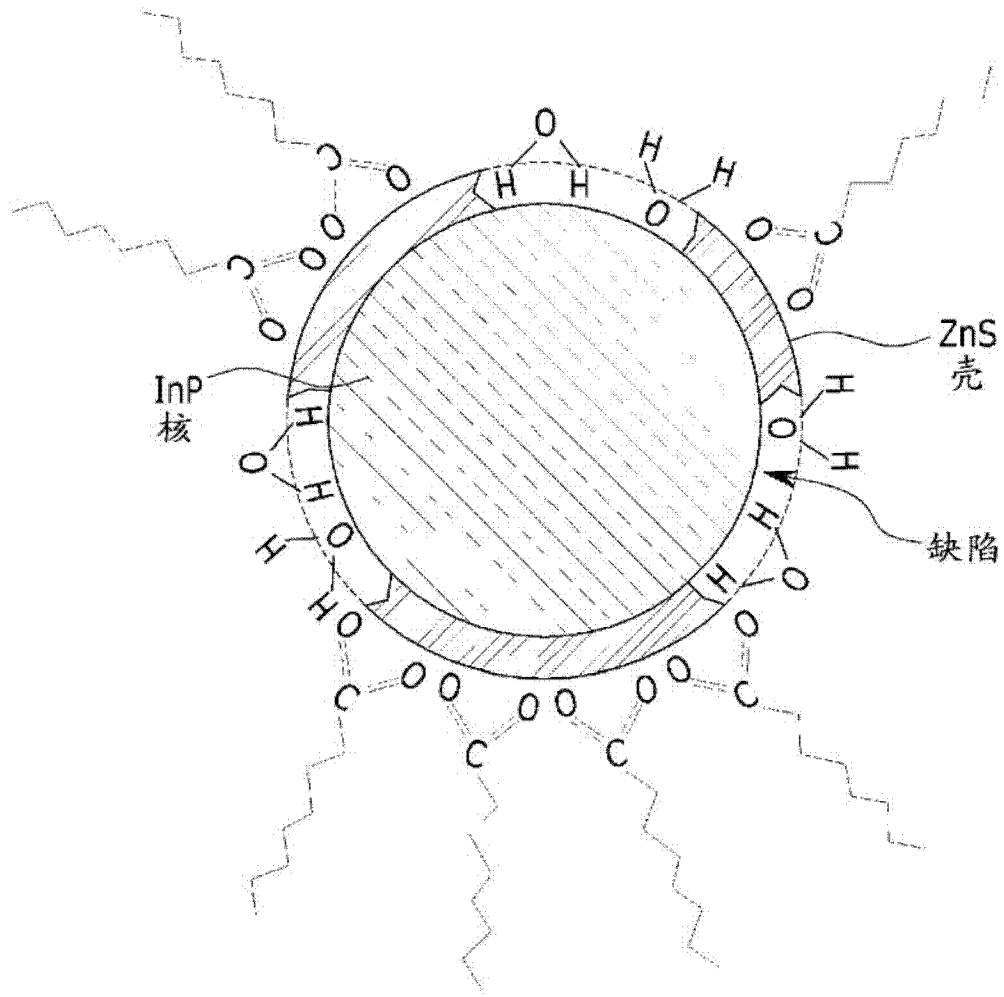


图 1

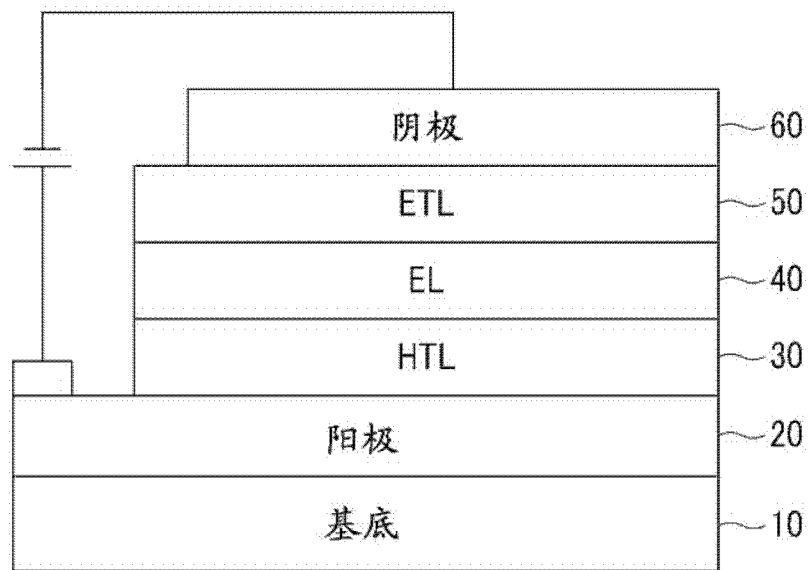


图 2

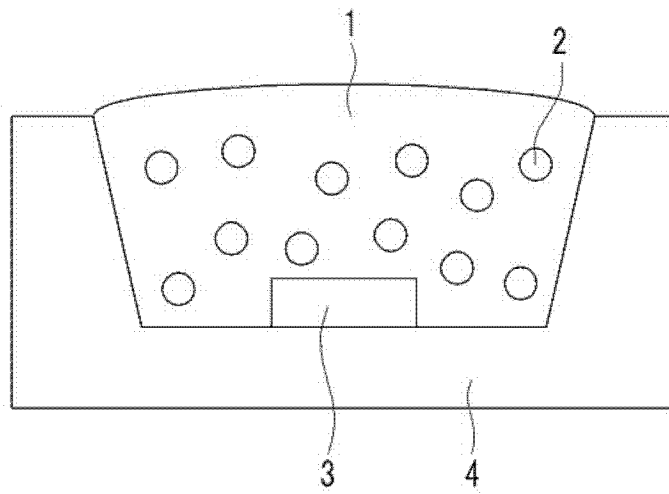


图 3

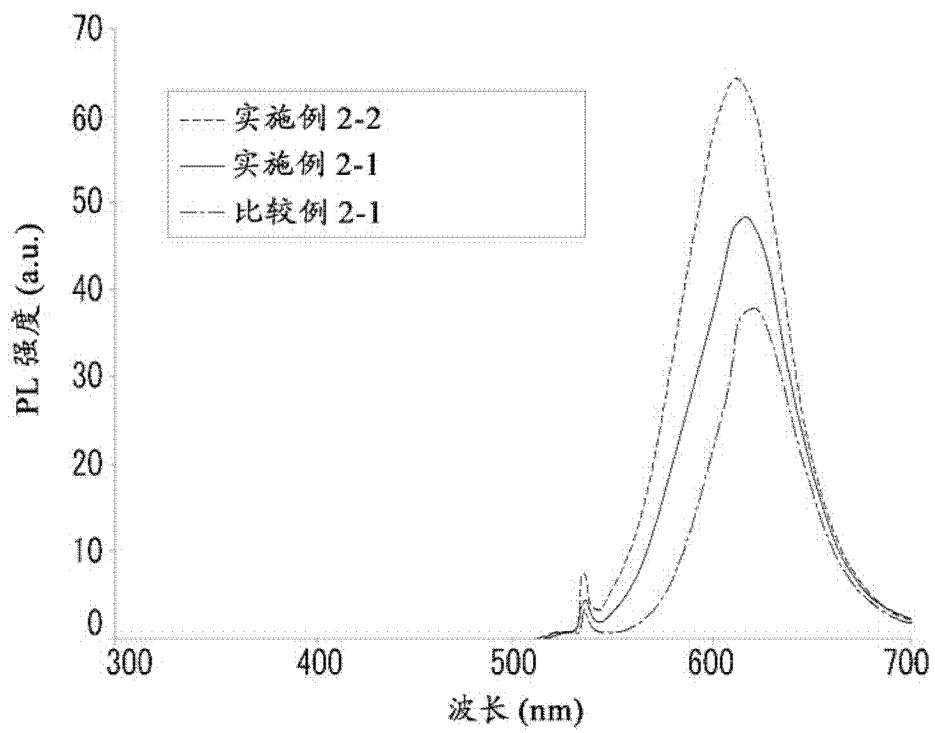


图 4