(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114502709 B
(45)授权公告日 2024.09.13

(21)申请号 202080068714.X
(22)申请日 2020.10.08
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114502709 A
(43)申请公布日 2022.05.13
(30)优先权数据
62/923,835 2019.10.21 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.03.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2020/059479 2020.10.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/079223 EN 2021.04.29
(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州
(72)发明人 肖恩·M·史密斯
戴维·J·伦德伯格 裘再明
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 王旭 李博
(51)Int.Cl.
C11D 7/50(2006.01)
C11D 7/34(2006.01)
C11D 11/00(2006.01)
C07C 323/03(2006.01)
C07D 339/06(2006.01)
C07D 339/08(2006.01)
C07D 327/04(2006.01)
C07D 327/06(2006.01)
(56)对比文件
US 3476812 A,1969.11.04
US 5925611 A,1999.07.20
审查员 胡志全
权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

从基底去除电致发光材料

(57)摘要

本发明公开了一种组合物,其包含由以下结构式(I)表示的氢氟硫醚:Rf-S-Rh(I),Rf是具有2至9个碳原子的氟化或全氟化基团并且任选地包含一个或多个链中杂原子或氯原子,并且Rh是具有1至3个碳原子的非氟化烃基团。该组合物还包含电致发光材料。

CN 114502709 B

1.一种组合物,所述组合物包含:

由以下结构式(I)表示的氢氟硫醚:

Rf-S-Rh(I)

其中Rf是具有2至9个碳原子的氟化或全氟化基团并且任选地包含一个或多个链中杂原子或氯原子,并且Rh是具有1至3个碳原子的非氟化烃基团,其中所述链中杂原子为仲O杂原子,其中O键合到两个碳原子上,或者所述链中杂原子为叔N杂原子,其中N键合至三个碳原子;和

电致发光材料,所述电致发光材料是用于有机发光二极管的染料。

2.根据权利要求1所述的组合物,其中Rf是具有2至5个碳原子的全氟化饱和基团。

3.根据权利要求1或2所述的组合物,其中Rh为CH_3或CH_3CH_2。

4.根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述电致发光材料包含酞菁铜(II)、铱或铂。

5.根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述电致发光材料溶解于所述组合物中。

6.根据权利要求1或2所述的组合物,其中基于所述组合物的总重量计,具有结构式(I)的所述化合物以至少50重量%的量存在于所述组合物中。

7.一种用于从基底去除电致发光材料的方法,所述方法包括以下步骤:

使所述基底与具有以下结构式(I)的氢氟硫醚接触:

Rf-S-Rh(I)

其中Rf是具有2至9个碳原子的氟化或全氟化基团并且任选地包含一个或多个链中杂原子,并且Rh是具有1至3个碳原子的非氟化烃基团,其中所述链中杂原子为仲O杂原子,其中O键合到两个碳原子上,或者所述链中杂原子为叔N杂原子,其中N键合至三个碳原子,并且

其中所述电致发光材料是用于有机发光二极管的染料。

8.根据权利要求7所述的方法,其中Rf是具有2至5个碳原子的全氟化饱和基团。

9.根据权利要求7或8所述的方法,其中Rh为CH_3或CH_3CH_2。

10.根据权利要求7或8所述的方法,其中所述电致发光材料包含酞菁铜(II)、铱或铂。

11.根据权利要求7或8所述的方法,其中所述基底包含金属。

12.根据权利要求11所述的方法,其中所述电致发光材料设置在所述金属的外表面上。

13.一种用于从基底去除电致发光材料的方法,所述方法包括以下步骤:

使所述基底与选自由以下项组成的组的溶剂接触:NMP、NBP、环己酮和IPA;以及

使所述基底与具有以下结构式(I)的氢氟硫醚接触:

Rf-S-Rh(I)

其中Rf是具有2至9个碳原子的氟化或全氟化基团并且任选地包含一个或多个链中杂原子,并且Rh是具有1至3个碳原子的非氟化烃基团,其中所述链中杂原子为仲O杂原子,其中O键合到两个碳原子上,或者所述链中杂原子为叔N杂原子,其中N键合至三个碳原子,并且

其中所述电致发光材料是用于有机发光二极管的染料。

14.根据权利要求13所述的方法,其中在使所述基底与所述溶剂接触的步骤之后进行使所述基底与氢氟硫醚接触的步骤。

15.根据权利要求13或14所述的方法,其中Rf是具有2至5个碳原子的全氟化饱和基团。

16.根据权利要求13或14所述的方法,其中Rh为CH_3或CH_3CH_2。

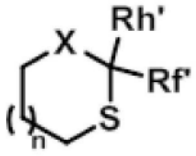
17.根据权利要求13或14所述的方法,其中所述电致发光材料包含酞菁铜(II)、铱或铂。

18.根据权利要求13或14所述的方法,其中所述基底包含金属。

19.根据权利要求18所述的方法,其中所述电致发光材料设置在所述金属的外表面上。

20.一种组合物,所述组合物包含:

由以下结构式(II)表示的氢氟硫醚:



(II)

其中n为0或1;

X为氧原子或硫原子;并且

(I)Rh'是具有1至4个碳原子和至少1个氢原子的部分氟化的烷基基团,并且任选地包含一个或多个链中杂原子或氯原子;并且Rf'是具有1至4个碳原子的全氟烷基基团,并且任选地包含一个或多个链中杂原子或氯原子;或

(ii)Rh'和Rf'结合在一起以形成具有至少一个氢原子并且任选地包含一个或多个链中杂原子或氯原子的5元或6元氟化环,

其中所述链中杂原子为仲O杂原子,其中O键合到两个碳原子上,或者所述链中杂原子为叔N杂原子,其中N键合至三个碳原子;和

电致发光材料,所述电致发光材料是用于有机发光二极管的染料。

从基底去除电致发光材料

技术领域

[0001] 本公开涉及用于从基底去除电致发光材料的组合物和方法。

背景技术

[0002] 用于从金属基底去除电致发光材料的各种组合物描述于例如美国专利7,073,518中。

发明内容

[0003] 在一些实施方案中,组合物包含由以下结构式(I)表示的氢氟硫醚:

[0004] Rf-S-Rh (I)

[0005] 其中Rf是具有2至9个碳原子的氟化或全氟化基团并且任选地包含一个或多个链中杂原子或氯原子,并且Rh是具有1至3个碳原子的非氟化烃基团。该组合物还包含电致发光材料。

[0006] 本公开的以上概述不旨在描述本公开的每个实施方案。本公开中的一个或多个实施方案的细节也阐述在以下说明中。依据说明书和权利要求书,本公开的其它特征、目标和优点将显而易见。

具体实施方式

[0007] 在有机发光二极管(OLED)制造工艺中,电致发光材料通常沉积到金属掩模上(或以其他方式存在于金属掩模上)。为了再利用这些金属掩模,必须去除电致发光材料。某些溶剂,诸如N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),N-2-丁基吡咯烷酮(NBP)、环己酮或异丙醇(IPA)可用于从金属掩模中去除电致发光材料。在去除电致发光材料之后,则必须使用附加溶剂(例如,氢氟醚流体)将溶剂从金属掩模中去除(例如,冲洗掉),因为此类初始溶剂的干燥时间由于其高沸点而无法接受地高。此外,这些溶剂的使用通常是不期望的,因为其不利的环境特征(例如,高GWP)、毒性特征或闪点(即,安全问题)。

[0008] 最近,已经开发了有利于单步电致发光材料去除的组合物。然而,该组合物是形成共沸物的氢氟化合物和有机溶剂(例如,反式-二氯乙烯)的共沸共混物。这类多组分组合物不太理想,因为针对可接受的清洁性能它们包括含氯材料(例如,反式-二氯乙烯),这是工业优选避免的。

[0009] 因此,可能期望的是用于从金属掩模去除电致发光材料的组合物和方法,该组合物和方法(i)可使用单组分组合物(与共混物相反)在单步方法(即,可不需要附加冲洗步骤的方法)中实施;和/或(ii)采用具有更加有利毒性特征和/或无闪点的材料。

[0010] 通常,本公开涉及用于从金属掩模中去除电致发光材料的组合物和方法,该组合物和方法包括某些氢氟硫醚。令人惊讶地,这些氢氟硫醚表现出清洁性能和加速干燥时间的独特组合(即,启用一步方法),同时还提供有利的毒性、不易燃性和环境特征。

[0011] 如本文所用,“氟-”(例如,涉及基团或部分,诸如就“氟代亚烷基”或“氟代烷基”或

“氟碳化合物”而言)或“氟化的”意指部分地氟化,使得存在至少一个键合碳的氢原子。

[0012] 如本文所用,“全氟-”(例如,涉及基团或部分,诸如“全氟亚烷基”或“全氟烷基”或“全氟烃”)或“全氟化的”意指完全地氟化,使得除非另外表明,否则不存在可被氟替换的键合碳的氢原子。

[0013] 如本文所用,单数形式“一个”、“一种”和“所述”包括复数指代,除非内容清楚指示其它含义。如本说明书和所附实施方案中所用的,除非所述内容明确地另有规定,否则术语“或”通常以其包括“和/或”的含义使用。

[0014] 如本文所用,通过端点表述的数值范围包括该范围内所包含的所有数值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.8、4和5)。

[0015] 除非另外指明,否则本说明书和实施方案中所使用的表达量或成分、特性测量等的所有数字在所有情况下均应理解成由术语“约”来修饰。因此,除非有相反的说明,否则在上述说明书和所附实施方案列表中示出的数值参数可根据本领域的技术人员利用本公开的教导内容寻求获得的期望特性而变化。最低程度上说,并且在不试图将等同原则的应用限制到受权利要求书保护的实施方案的范围内的情况下,每个数值参数应至少根据所报告的有效位数并通过应用惯常的四舍五入法来解释。

[0016] 在一些实施方案中,本公开涉及用于从基底(例如,常用于OLED制造工艺中的类型的金属掩模)去除电致发光材料的组合物。组合物可以包含一种或多种氢氟硫醚化合物。

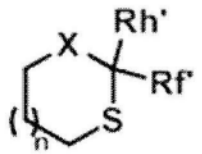
[0017] 在一些实施方案中,合适的氢氟硫醚由以下结构式(I)表示:

[0018] Rf-S-Rh (I)

[0019] 在一些实施方案中,Rf为具有2至9个、2至6个、2至5个、或2至4个碳原子的部分氟化或全氟化基团,其为饱和或不饱和的、直链或支链的、无环或环状的,且任选地包含一个或多个链中杂原子、氯原子或溴原子。在一些实施方案中,Rf为部分氟化的。在一些实施方案中,Rf具有不超过两个氢原子。在一些实施方案中,Rf为全氟化的。在一些实施方案中,Rf是具有3至6个碳原子的全氟化、饱和的支链基团。

[0020] 在一些实施方案中,Rh为具有1-3个或1-2个碳原子的非氟化烃基团,其为饱和或不饱和的、直链或支链的,且任选地包含一个或多个链中杂原子。在一些实施方案中,Rh为CH_3或CH_3CH2。在一些实施方案中,Rh为CH_3。

[0021] 在一些实施方案中,合适的氢氟硫醚由以下结构式(II)表示:

[0022] 

(II)

[0023] 在一些实施方案中,n为0或1;X为氧原子或硫原子;并且(i)Rh′是具有1至4个或1至3个碳原子和至少1个氢原子的部分氟化的烷基基团,并且任选地包含一个或多个链中杂原子、氯原子或溴原子;并且Rf是具有1至4个或1至3个碳原子的全氟烷基基团,并且任选地包含一个或多个链中杂原子、氯原子或溴原子;或(ii)Rh′和Rf′结合在一起以形成具有至少一个氢原子并且任选地包含一个或多个链中杂原子、氯原子或溴原子的5元或6元氟化环。

[0024] 在一些实施方案中,上述链中杂原子中的任一者可为仲O杂原子,其中O键合到两

个碳原子上。在一些实施方案中,任何上述链中杂原子均可为叔N杂原子,其中N键合至三个碳原子。

[0025] 在一些实施方案中,根据ASTM D-3278-96 e-1测试方法(“通过小型闭杯装置测定液体闪点(Flash Point of Liquids by Small Scale Closed Cup Apparatus)”),本公开的氢氟硫醚化合物中的氟含量可足以使化合物不可燃。

[0026] 在各种实施方案中,通式(I)的化合物的代表性示例包括下列化合物:

[0027] CF_3CF_2-S-CH_3,

[0028] HCF_2CF_2-S-CH_3,

[0029] $HCFClCF_2$-S-CH_3,

[0030] CF_2ClCF_2-S-CH_3,

[0031] CF_3CFCl-S-CH_3,

[0032] $CF_3CF_2CF_2$-S-CH_3,

[0033] $CF_3OCF_2CF_2$-S-CH_3,

[0034] CF_3CHFCF_2-S-CH_3,

[0035] $(CF_3)_2CF$-S-CH_3,

[0036] $(CF_3)_2CF$-S-CH_2Cl,

[0037] CF_3CHFCF_2-S-CH_3,

[0038] $CF_3CF_2CF_2CF_2$-S-CH_3,

[0039] $(CF_3)_2CFCF_2$-S-CH_3,

[0040] $CF_3CF(CF_3)CF_2$-S-CH_3,

[0041] $CF_3CF_2CF(CF_3)$-S-CH_3,

[0042] $CF_3OCF_2CF_2CF_2$-S-CH_3,

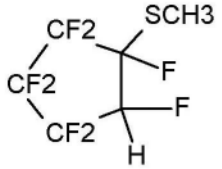
[0043] $CF_3CF_2CF_2CF_2$-S-CH_2CH_3,

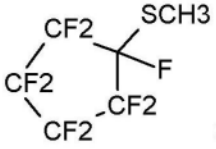
[0044] $CF_3CF_2CF_2CF_2$-S-CH_2OCH_3,

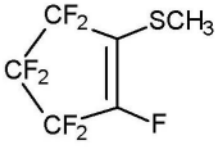
[0045] $CF_3CF_2CF(CF_3)$-S-CH_2CH_3,

[0046] $CF_3CF_2CF_2CF_2$-S-CH_2CH_3,

[0047] $(CF_3)_2NCF_2$-S-CH_3,

[0048] 

、

和

。

[0049] 在一些实施方案中,本公开涉及一种用于从基底去除电致发光材料的工作流体。基于组合物的总重量计,工作流体可以包含至少50重量%、至少70重量%、至少90重量%、至少95重量%或至少99重量%的量的上述氢氟硫醚化合物。在一些实施方案中,工作流体可以基本上由本公开的氢氟硫醚组成。在一些实施方案中,此类工作流体还可以包含一种或多种附加溶剂(例如,NMP、NBP、环己酮或IPA)。例如,此类附加溶剂可以存在于工作流体中,但是基于工作流体的总重量计,其可以以小于10重量%、小于5重量%或小于1重量的量存在。

[0050] 应当理解,已发现本公开的组合物从金属基底的表面充分去除电致发光材料(例

如,OLED染料),并且与相对于金属掩模清洁过程中常规采用的材料(例如,NMP、环己酮和IPA)显著更短的干燥时间相关联。

[0051] 在一些实施方案中,本公开还涉及处于其清洁后状态的上述组合物。就这一点而言,本公开涉及上述清洁组合物中的任一种,该清洁组合物包含溶解、分散或以其它方式包含于其中的一种或多种电致发光材料。在一些实施方案中,电致发光材料可包含响应电刺激的任何高共轭染料(诸如通常用于OLED制造过程中的那些)。在一些实施方案中,电致发光材料可包含酞菁铜(II)、铱或铂。在一些实施方案中,基于后清洁组合物的总重量计,电致发光材料可以以至少0.001重量%或至少0.01重量%的量存在于后清洁组合物中。

[0052] 在一些实施方案中,本公开的组合物具有有利的毒性特征。更具体地讲,本公开的组合物可具有比常用于从金属掩模(例如NMP)清洁电致发光材料的那些材料更有利的毒性特征。

[0053] 在一些实施方案中,本公开还涉及清洁金属基底的方法。更具体地讲,在一些实施方案中,本公开还涉及从金属掩模(诸如通常用于OLED制造工艺中的那些)去除电致发光材料的方法。在一些实施方案中,该方法首先包括提供金属基底(例如,金属掩模),该金属基底具有设置在基底的外表面上的电致发光材料。电致发光材料可设置在外表面上的厚度为至少10,000埃、至少15,000埃或至少20,000埃的层中。

[0054] 在一些实施方案中,方法然后可以包括使任何上述氢氟硫醚或工作流体与携带电致发光材料的金属掩模接触。氢氟硫醚或工作流体可以气体状态或液体状态(或这两者)中任一种形式使用,以及可使用任何已知或未来的“接触”基底的技术。例如,可将液体组合物喷洒或刷涂到基底上,可将气体组合物吹过基底,或者可将基底浸入(部分地或完全地)气体或液体组合物中。高温、超声能量和/或搅拌可有利于清洁。在一些实施方案中,本公开的方法在室温下进行。各种不同的清洁技术已在B.N.Ellis in Cleaning and Contamination of Electronics Components and Assemblies,Electrochemical Publications Limited,Ayr,Scotland,pages 182-94(1986)(B.N.Ellis,“电子元件和组件的清洁和污染”,电化学出版有限公司,苏格兰艾尔,第182-194页,1986年)中有所描述,该文献全文以引用方式并入本文。然后,方法可以包括从金属掩模中去除氢氟硫醚或工作流体。此类去除可以通过简单蒸发进行,因为发现本公开的氢氟硫醚易于蒸发,从而留下清洁和干燥的金属掩模表面。

[0055] 在一些实施方案中,本公开的氢氟硫醚(或含有氢氟硫醚的工作流体)也可以与一种或多种常用溶剂组合使用,以从金属掩模(例如,NMP、NBP、环己酮或IPA)中去除电致发光材料。在此类实施方案中,方法可以包括首先使携带电致发光材料的金属掩模与任何一种或多种常用溶剂接触。在这些实施方案中,常用的溶剂可以表征为用于使电致发光材料从金属掩模置换的主要机制。应当理解,在电致发光材料的置换之后,一定量的溶剂将保留在金属掩模上。如先前所提及的,大部分由于其高沸点,这种溶剂的干燥时间无法接受地高。为了有利于更快的干燥,在一些实施方案中,本公开的方法然后可包括通过使携带溶剂的金属掩模与任何上述氢氟硫醚或工作流体接触来去除溶剂。就这一点而言,发现本公开的氢氟硫醚有效润湿并置换常用溶剂,并且快速蒸发。进一步发现,氢氟硫醚在含胺溶剂(NMP和NBP)存在下表现出出色的稳定性。在此实施方案中,这种稳定性可能是重要的,因为不稳定性将导致氟化物产生,这显著降低氟化溶剂用于清洁的功效。不稳定性还可以导致氟化

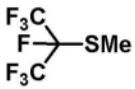
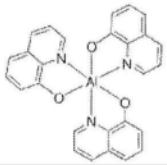
氢的形成,这将导致不需要的硬件蚀刻。与先前的实施方案一样,然后方法可以包括从金属掩模中去除氢氟硫醚或工作流体(例如,通过蒸发)。

[0056] 实施例

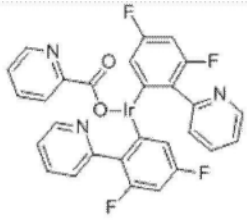
[0057] 本公开的目的和优点通过以下比较性和例示性实施例进一步说明。除非另外指明,否则实施例和说明书的其余部分中使用的所有份数、百分比、比例等均按重量计,并且实施例中使用的所有试剂均得自或可得自一般化学品供应商,诸如例如美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corp.,Saint Louis,MO,US),或者可通过常规的方法合成。

[0058] 表1.所用材料

[0059]

材料	说明	来源
NMP	N-甲基-2-吡咯烷酮	美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corp., Saint Louis, MO, US)
NBP	N-丁基-2-吡咯烷酮	美国田纳西州金斯波特的伊士曼化工公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, USA)
CHO	环己酮	美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corp., Saint Louis, MO, US)
NOVEC 73DE	$C_2F_5CF(OCH_3)CF(CF_3)_2$/反式-1,2-二氯乙烯流体共混物	美国明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN, US)
HFTE 1	氢氟硫醚 	如下所述制备
HFP	六氟丙烯	美国南卡罗来纳州埃斯蒂尔的奥克伍德化学公司(Oakwood Chemicals, Estill, SC, US)
硫	硫粉末	美国马萨诸塞州黑弗里尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Haverhill, MA, US)
KF	氟化钾	美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corp., Saint Louis, MO, US)
DMF	*N*,*N*-二甲基甲酰胺	美国马萨诸塞州黑弗里尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Haverhill, MA, US)
DMS	硫酸二甲酯	美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corp., Saint Louis, MO, US)
ALQ3	8-羟基喹啉铝 	德国沃尔芬的森馨成像技术公司(Sensient Imaging Technologies Gmgh, Wolfen, Germany)

[0060]

FIrPic	铱络合物蓝色掺杂剂染料 	美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corp., Saint Louis, MO, US)

[0061] 氢氟醚HTFE1的制备:$(CF_3)_2CFSCH_3$

[0062] 向干燥的600mL Hastalloy Parr反应器中,添加升华的硫(36g,1.1mol)、无水喷雾干燥的氟化钾(15g,260mmol)和无水N,N-二甲基甲酰胺(300mL)。将该反应器密封并在搅拌下将内容物加热至60℃。一旦反应器在该温度下稳定,就以6g/min的速率添加六氟丙烯(150g,1.0mol),从而保持温度低于65℃。当添加完成时,将反应在60℃下搅拌1h,然后冷却至环境温度。将所得浆液转移到2L圆底烧瓶中以适应剩余试剂的添加。一次性添加氟化钾(116g,2.0mol),然后添加硫酸二甲酯(104mL,1.1mol),其经由加料漏斗以一定的速率添加,以保持内部反应温度低于45℃。一旦添加完成,就将所得反应在环境温度下搅拌12小时。然后过滤异质溶液以去除固体,然后用等体积的水洗涤3次。收集下层相,经硫酸镁干燥并过滤。收集浅黄色油状粗料(117g,通过GC-fid获得93%的期望产物)。通过在环境压力下蒸馏来纯化该材料,以得到全氟异丙基甲基硫醚(98g,45%收率,沸点(b.p.)65℃)。

[0063] 有机发光材料在氢氟醚和比较溶剂中的溶解度

[0064] 通过将0.01g(克)的电致发光材料(ALQ3或FIrPic)中的一种添加到3g的流体(NMP、NBP、CHO、NOVEC 73DE或HFTE1)中的一种中来制备测试混合物。将每种混合物搅拌5分钟,并且针对混浊度和未溶解的颗粒物质用肉眼观察所得材料。如表2中所述,将定性溶解度评级分配给每种混合物。结果在表3中。溶解度等级为1或2被解释为意味着流体将适用于从基底诸如金属网清洁电致发光材料。

[0065] 表2:溶解度的定性评级

[0066]

速率	混合物的描述	溶解度的定性评估
1	透明液体没有危险，可以观察到一些颜色	可溶

[0067]

2	混浊液体，可以观察到一些小颗粒	部分可溶
3	不透明液体，许多颗粒	不可溶

[0068] 表3:溶解度结果

[0069]

	电致发光材料	溶剂	速率
CE1	FIrPic	NMP	1
CE2	ALQ3	NMP	1
CE3	FIrPic	NBP	1
CE4	ALQ3	NBP	1
CE5	FIrPic	CHO	1
CE6	ALQ3	CHO	2
CE7	FIrPic	NOVEC 73DE	2
CE8	ALQ3	NOVEC 73DE	2
实施例1	FIrPic	HTFE1	2
实施例2	ALQ3	HTFE1	2

[0070] 沸点

[0071] 单组分流体溶剂的沸点总结在表4中。相对较低的沸点被解释为相对较低的干燥时间的指示。HFTE1的沸点比NMP、NBP和CHO的沸点低得多,表明HFTE1将比比较化合物更快地干燥。

[0072] 表4:沸点

[0073]

材料	HFTE1	NMP	NBP	CHO
沸点,℃	62	202	244	156

[0074] 在不脱离本公开的范围和实质的情况下,对本公开进行的各种变型和更改对于本领域的技术人员而言将变得显而易见。应当理解,本公开并不旨在受本文中示出的例示性实施方案和实施例的不当限制,并且此类实施例和实施方案仅以举例的方式呈现,本公开的范围旨在仅受本文中如下示出的权利要求书的限制。在本公开中引用的所有参考文献都以引用的方式全文并入本申请。