

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025 年 2 月 20 日 (20.02.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/035779 A1

- (51) 国际专利分类号:
H10K 71/20 (2023.01) **H10K 85/60** (2023.01)
H10K 50/115 (2023.01) **G03F 7/00** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2024/084578
- (22) 国际申请日: 2024 年 3 月 28 日 (28.03.2024)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202311027394.5 2023年8月15日 (15.08.2023) CN
- (71) 申请人: 清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园,
Beijing 100084 (CN)。
- (72) 发明人: 张昊 (ZHANG, Hao); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。付钟 (FU, Zhong); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。
- (74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市西城区金融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层, Beijing 100033 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,

(54) Title: QUANTUM DOT THIN FILM PATTERNING METHOD AND USE

(54) 发明名称: 一种量子点薄膜图案化方法与应用

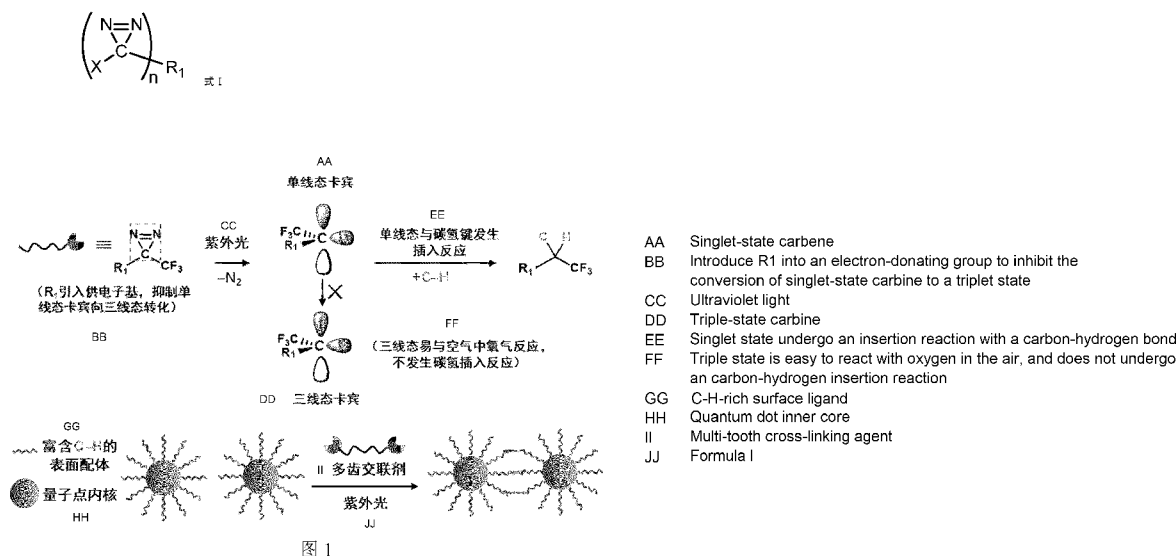


图 1

(57) Abstract: Provided in the present invention are a quantum dot thin film patterning method and the use. The quantum dot thin film patterning method comprises the following steps: (1) mixing quantum dots with a photosensitive cross-linking agent to form a thin layer; and (2) subjecting the thin layer to a patterning exposure treatment, so as to obtain a patterned quantum dot thin film, wherein the surface of the quantum dots is provided with a ligand containing a carbon-hydrogen bond, and the photosensitive cross-linking agent has a structure as represented by formula I. In formula I, R₁ is an electron-donating group, n ≥ 2, and X is a group which does not affect the generation of a singlet-state intermediate. The quantum dot thin film patterning method can achieve efficient patterning of different types of quantum dots having different compositions in the air, has the advantages of a high resolution, high universality and being suitable for large-scale industrial production, can be used

PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

for preparing photoelectric devices, such as quantum dot LEDs, and can maintain the photoelectric performance of the quantum dot material itself to a relatively large extent.

(57) 摘要: 本发明提供了一种量子点薄膜图案化方法与应用。该量子点薄膜图案化方法包括以下步骤: (1) 将量子点与光敏交联剂混合后形成一薄层; (2) 对所述薄层进行图案化曝光处理, 得到图案化的量子点薄膜; 其中, 所述量子点的表面具有含有碳氢键的配体; 所述光敏交联剂具有式 I 所示的结构, 式 I 中, R_1 为供电子基团; $n \geq 2$; X 为不影响单线态中间体生成的基团。该量子点薄膜图案化方法能在空气中实现不同种类、组成的量子点的高效图案化, 具有分辨率高、普适性强、适用于大规模工业化生产的优点, 可用于制备量子点 LEDs 等光电器件, 能较大程度维持量子点材料本身的光电性能。

一种量子点薄膜图案化方法与应用

技术领域

本发明属于光电技术领域，具体涉及一种图案化量子点薄膜的制备方法和发光显示器件的构筑。

5 背景技术

量子点(Quantum dots, QDs)，即尺寸小于玻尔半径的半导体纳米晶体，常见尺寸在2-20 nm，由无机半导体核和表面配体构成，具有明显的体积效应、表面效应、尺寸效应等特性，其发光波长可根据尺寸可控调节，发射半峰宽窄，色域广，同时相比于传统硅等半导体材料，量子点可形成稳定的胶体溶液，以溶液法构筑低成本、大面积、高效率的光电器件。

在光电器件领域，量子点通常以薄膜形式作为光电活性层，图案化方法可以实现微米尺度分辨率的量子点阵列构筑，在高清多彩的平板显示或照明、传感成像、光电刺激等领域具有更广泛的应用前景。常规的量子点薄膜图案化方法存在缺陷，例如光刻技术难以保证量子点和光刻胶的兼容性，喷墨打印技术实现的图案分辨率有限(>50 微米)，电子束或激光直写等技术对量子点本身光电性能存在损伤。

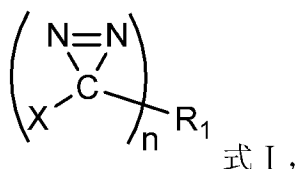
近些年，基于量子点表面化学的新型图案化方法可高效实现高分辨率(<5 微米)的图案化量子点薄膜。但是，目前报道的这类方法大部分是在惰性气体下实施，当在空气中进行量子点图案化时，可能会存在无法形成图案或者降低量子点薄膜的光电性能等问题。CN114839835A 利用含有双吡丙啶基团的光敏交联分子(即卡宾交联分子)实现了量子点薄膜的图案化，在氮气环境下，该交联分子光照产生的单线态卡宾中间体与量子点表面配体中的碳氢键进行插入反应，从而将量子点交联而实现图案化，但是具有较高能量的单线态卡宾中间体(分子中电子净自旋 $S=0$)易转变为三线态(分子中电子净自旋 $S=1$)，暴露在空气中时，所产生的三线态卡宾与空气中的氧气迅速反应，这一副反应使单线态卡宾耗尽，不能将量子点交联形成图案。此外，图案化过程中空气环境对量子点光电性能的影响常被忽视，尤其是无镉等重金属组分的 III-V 族量子点，其光电性质更易受氧气等因素的影响。这些问题都制约着量子点薄膜图案化方法在大规模、低成本生产中的实际发展与应用。因此亟需开发出可在空气中实施且对量子点性能无损的量子点薄膜图案方法。

发明内容

为了解决上述问题，本发明的目的在于提供一种量子点薄膜图案化方法与应用，该量子点薄膜图案化方法能在空气中实现不同种类、组成的量子点的高效图案化，具有分辨率高、普适性强、适用于大规模工业化生产的优点。

为了达到上述目的，本发明提供了一种量子点薄膜图案化方法，其包括以下步骤：

- 5 (1) 将量子点与光敏交联剂混合后形成一薄层；(2) 对所述薄层进行图案化曝光处理，得到图案化的量子点薄膜；其中，所述量子点的表面具有含有碳氢键的配体；所述光敏交联剂具有式 I 所示的结构：



式 I 中， R_1 为供电子基团； $n \geq 2$ ；X 为不影响单线态中间体生成的基团。

- 10 在式 I 中，光敏交联剂在紫外光照下，失去 N_2 分子，得到含有电中性二价碳原子的卡宾中间体，在曝光过程中单线态中间体与量子点表面配体中的碳氢键发生插入反应，使得量子点之间相互交联。X 在不影响中间体生成的条件下可以是任意官能团； R_1 为在空气中能稳定单线态卡宾中间体的基团， R_1 设计为供电子基团（即对外表现负电场的基团，供电子基团是当取代基取代苯环上的氢后，能使苯环上电子云密度升高的基团）， R_1 的引入用于抑制卡宾中间体从单线态向三线态转换，提高单线态中间体对空气中氧气的稳定性，以使所述曝光过程中的配体充分交联。

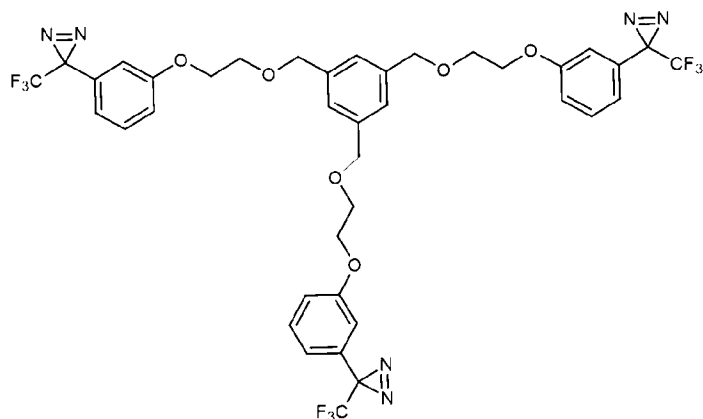
- 20 根据本发明的具体实施方案，优选地，式 I 中， R_1 含有烷基氨基、烷氧基、醚基、酰氧基、酰胺基、烷基、亚烷基、羧基甲基、苯基中的一种或两种以上的结构；所述 n 为 2、3 或 4；X 选自 H、卤素、羟基、烷基及其衍生物、烷氧基及其衍生物、氨基、腈基。

根据本发明的具体实施方案，优选地，X 选自 -Cl、-F、-OH、-H、-CH₃、-CF₃、-OCH₃、-NH₂ 或 -CN，优选为 -CF₃，利于提高反应活性。

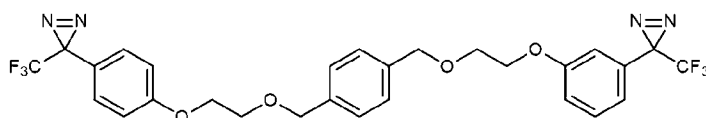
根据本发明的具体实施方案，优选地， R_1 含有苯基、醚基、亚烷基中的一种或两种以上的结构；n 为 2、3 或 4；X 选自 -CF₃。

- 25 根据本发明的具体实施方案，优选地，所述光敏交联剂的碳原子数为 1-100，分子量为 100-10000；从分子安全性和合成简易性考虑，分子量更优选为 500-2000。

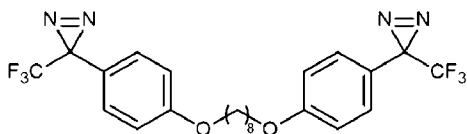
根据本发明的具体实施方案，优选地，所述光敏交联剂选自



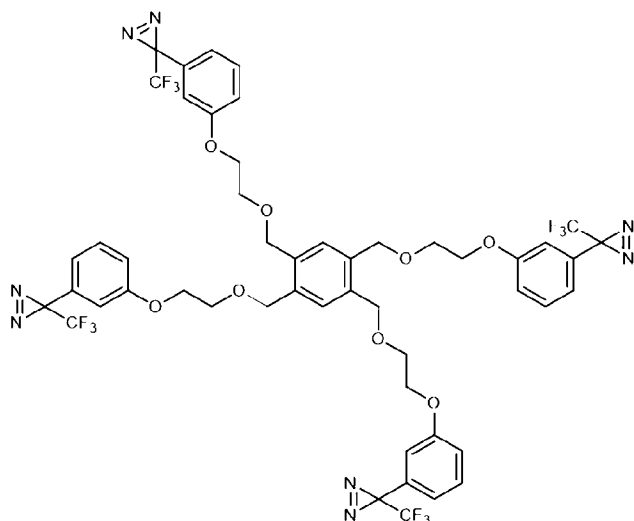
(1,3,5-tris((2-(3-(3-(trifluoromethyl)-3H-diazirin-3-yl)phenoxy)ethoxy)methyl)benzene, 光敏交联剂 A)、



5 (3-(trifluoromethyl)-3-(3-(2-((4-((2-(4-(3-(trifluoromethyl)-3H-diazirin-3-yl)phenoxy)ethoxy)methyl)benzyl)oxy)ethoxy)phenyl)-3H-diazirine, 光敏交联剂 B)、



(bis(4-(3-(trifluoromethyl)-3H-diazirin-3-yl)phenoxy)octane, 光敏交联剂 C)、



10 (1,2,4,5-tetrakis((2-(3-(3-(trifluoromethyl)-3H-diazirin-3-yl)phenoxy)ethoxy)methyl)benzene, 光敏交联剂 D) 中的一种或两种以上的组合。

根据本发明的具体实施方案, 优选地, 所述量子点的材料(单一组分量子点的材料、

核壳量子点的核或壳的材料) 包括 II-VI 族化合物、III-V 族化合物、IV-VI 族化合物、I-III-VI 族化合物、钙钛矿纳米晶体中的一种或两种以上的组合。

根据本发明的具体实施方案, 优选地, 所述量子点为核壳结构的量子点。

根据本发明的具体实施方案, 优选地, 所述 II-VI 族化合物包括 CdSe、CdS、CdTe、
5 Cd_xSe_{1-x}S、Cd_xSe_{1-x}Te、ZnO、ZnSe、ZnS、ZnTe、Zn_xSe_{1-x}S、Zn_xSe_{1-x}Te、Cd_xZn_{1-x}Se、
Cd_xZn_{1-x}S、Cd_xZn_{1-x}Te、HgSe、HgS、HgTe、Hg_xCd_{1-x}Se、Hg_xCd_{1-x}S、Hg_xCd_{1-x}Te 中的
一种或两种以上的组合, 其中, $0 < x < 1$ 。

根据本发明的具体实施方案, 优选地, 所述 III-V 族化合物包括 InP、InAs、InSb、
InN、GaP、GaAs、GaSb、GaN、AlP、AlAs、AlSb、AlN 中的一种或两种以上的组合。

10 根据本发明的具体实施方案, 优选地, 所述 IV-VI 族化合物包括 PbS、PbSe、PbTe、
Pb_xSe_{1-x}S、Pb_xSe_{1-x}Te、SnS、SnSe、SnTe、Sn_xSe_{1-x}S、Sn_xSe_{1-x}Te 中的一种或两种以上
的组合, 其中, $0 < x < 1$ 。

根据本发明的具体实施方案, 优选地, 所述 I-III-VI 族化合物包括 CuInS₂、CuInSe₂、
AgInS₂ 中的一种或两种以上的组合。

15 根据本发明的具体实施方案, 优选地, 所述钙钛矿纳米晶体包括 CsPbY₃、
CH₃NH₃PbY₃、FAPbY₃、MAPbY₃ 中的一种或两种以上的组合, 其中, Y 选自 Cl、Br
或 I, MA 和 FA 分别代表甲基铵和甲酰胺。

根据本发明的具体实施方案, 优选地, 所述量子点的表面配体的碳原子数为 3-30。

根据本发明的具体实施方案, 优选地, 所述量子点的表面配体含有碳氢链。

20 根据本发明的具体实施方案, 优选地, 所述量子点的表面配体的主链含有碳氢键。

根据本发明的具体实施方案, 优选地, 所述量子点的表面配体含有硫醇、羧酸、胺、
膦、膦酸中的一种或两种以上的结构。

根据本发明的具体实施方案, 优选地, 所述量子点的表面配体包括油胺、油酸、十
八胺、1-十二烷硫醇、三辛基膦、十八烷基膦酸中的一种或两种以上的组合。

25 根据本发明的具体实施方案, 优选地, 步骤 (1) 中, 将量子点与光敏交联剂混合
于溶剂中得到溶液, 将该溶液形成一薄层; 其中, 所述溶液中的量子点的浓度为 5-1000
mg/ml, 量子点与添加的光敏交联剂的质量浓度比为 1: (0.01-1)。

根据本发明的具体实施方案, 优选地, 所述溶液的溶剂选自甲苯、氯苯、正己烷、
正辛烷、正庚烷、环己烷、二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃中的一种或两种以上的组合。

30 根据本发明的具体实施方案, 优选地, 所述光敏交联剂在曝光处理波长下的摩尔吸

光系数为 $10 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 至 $10^6 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 。

根据本发明的具体实施方案，优选地，所述量子点薄膜图案化方法的各个步骤分别在空气、氮气、氩气或其他惰性气体中进行实施。

根据本发明的具体实施方案，优选地，步骤(2)中，所述曝光处理的波长为 100-500 nm（更优选为 200-500nm），光照剂量为 $1\text{-}5000 \text{ mJ/cm}^2$ 。

根据本发明的具体实施方案，优选地，在对所述薄层进行曝光处理后，采用洗脱溶剂去除未发生交联的原料（去除未曝光量子点区域），所述洗脱溶剂为非极性溶剂（介电常数小于 10），更优选包括甲苯、氯苯、正己烷、正辛烷、正庚烷、环己烷、二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃中的一种或两种以上的组合。

10 根据本发明的具体实施方案，上述方法包括以下具体步骤：

- (1) 在基底的一侧形成量子点与光敏交联剂均匀分散的薄膜层；
- (2) 对上述量子点薄膜层进行特定区域曝光处理，曝光部分发生配体交联反应；
- (3) 接着利用溶剂洗脱，去除未曝光的部分，从而获得图案化的量子点薄膜。

本发明还提供了上述量子点薄膜图案化方法制得的图案化的量子点薄膜。

15 本发明还提供了一种光电器件，其结构组成包含阳极、阴极、量子点发光层，其中，所述量子点发光层为上述图案化的量子点薄膜或者由上述量子点薄膜图案化方法制得。

根据本发明的具体实施方案，优选地，所述量子点发光层位于阴极与阳极之间，所述阳极和所述阴极的材料各自独立地选自金属或碳材料；所述金属选自 Al、Ag、Au、Cu、Mo、Mg、Ba、Ca 中的一种或两种以上的组合，所述碳材料选自碳纳米管、石墨、石墨烯、碳纤维中的一种或两种以上的组合。

25 根据本发明的具体实施方案，优选地，所述光电器件的结构组成还包含电子注入层、空穴注入层、电子传输层、空穴传输层，所述电子注入层和电子传输层位于阴极与所述量子点发光层之间，所述电子注入层靠近阴极的一侧，所述电子传输层靠近所述量子点发光层；所述空穴注入层和空穴传输层位于阳极和所述量子点发光层之间，所述空穴注入层靠近阳极的一侧，所述空穴传输层靠近所述量子点发光层的一侧。

根据本发明的具体实施方案，优选地，所述电子注入层的材料包括碱金属卤化物、碱金属有机络合物、有机氧化磷、有机硫代（或硒代）膦化合物中的一种或两种以上的组合。

30 根据本发明的具体实施方案，优选地，所述电子传输层的材料包括单一金属氧化物和/或掺杂金属氧化物，所述单一金属氧化物选自 ZnO 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 BaO 、 TiO_2 、 Ta_2O_3

中的一种或两种以上的组合；所述掺杂金属氧化物为上述单一金属氧化物掺杂一定比例的 Al、Li、Ga、Mg、Sn、In、F、Cl 等中的一种或两种以上的元素。

根据本发明的具体实施方案，优选地，所述空穴注入层的材料选自聚(3,4-乙烯二氧基噻吩)、聚(苯乙烯磺酸)、4,4',4'-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺、4,4',4'-三(2-萘基苯基氨基)三苯胺、1,4,5,8,9,12-六氮杂三苯-2,3,6,7,10,11-六腈、2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰二甲基对苯醌，NiO、MoO₂、WO₃、CrO₃、CuO 等金属氧化物、MoS₂、MoSe₂、WS₂、CuS、WS₂ 等过渡金属硫系化合物中的一种或两种以上的组合。

根据本发明的具体实施方案，优选地，所述空穴传输层的材料选自聚(3-己基噻吩-2,5-二基)、聚(9-乙烯咔唑)、聚[(2,4-二甲基苯基)亚氨基]-1,4-亚苯基(9,9-二辛基-9H-芴-2,7-二基)-1,4-亚苯基]、聚(9,9-二辛基芴-2,7-二基)、聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺]、聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-co-(4,4'-(N-(4-叔丁基苯基)二苯胺))、聚[9,9-二辛基芴-双-N,N-(4-丁基苯基)-双-N,N-苯基-1,4-苯二胺]、三[4-(咔唑-9-基)苯基]胺、4,4'-二(9-咔唑)联苯、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、聚(3,4-乙烯二氧基噻吩)、聚(苯乙烯磺酸)、石墨烯、NiO、WO₃、CuI、CuSCN、CuO、CuInS₂、GaN、C60、MoO₃、V₂O₅、CrO₃ 中的一种或两种以上的组合。

根据本发明的具体实施方案，优选地，上述光电器件为阵列式光电器件。

本发明通过交联分子的化学设计，提供一种可在空气中实施且无损量子点光电性质的量子点图案化方法，在卡宾交联分子中引入供电子基团，使单线态卡宾中间体的能量显著低于三线态，在空气中，单线态卡宾不转变为三线态与氧气反应，而可以通过交联量子点表面配体实现量子点薄膜图案化。本发明具有以下有益效果：

1、该方法不仅在氮气、氩气等惰性气体氛围中可行，在空气中也可以实现不同种类和组成的量子点材料的高效图案化，所得图案分辨率可达 2 微米，接近所采用的紫外光刻机的极限分辨率，操作简单易行，适用于低成本、大规模的实际生产与应用；

2、在空气条件下，设计的卡宾单线态中间体性质稳定，交联反应温和，对不同种类的量子点光学性质无损；

3、本发明提供的量子点发光显示器件发光层的构筑方法，可以应用在实际的 QLEDs（量子点发光二极管）中，在发光亮度、电流密度等方面展现了与普通薄膜器件相当的水平，能保持量子点材料本身的电学性质，空气中高效稳定的图案化方法为开发基于量子点的全色发光显示器开辟了重要途径。

附图说明

图 1 为量子点与卡宾交联剂交联机理图；

图 2 为量子点薄膜图案化的流程示意图；

图 3 为实施例 1 中基于光敏交联剂 A，三种不同发光颜色的无镉量子点图案在荧光显微镜下的光学照片；

5 图 4 为实施例 2 中基于光敏交联剂 A，一种不同配体的 ZnSe/ZnS 量子点图案在荧光显微镜下的光学照片；

图 5 为实施例 3 中基于光敏交联剂 B，一种 InP/ZnS 量子点图案在荧光显微镜下的光学照片；

10 图 6 为实施例 4 中基于光敏交联剂 C，一种 InP/ZnS 量子点图案在荧光显微镜下的光学照片；

图 7 为实施例 5 中基于光敏交联剂 A，三种不同发光颜色的镉基量子点图案在荧光显微镜下的光学照片；

图 8 为实施例 6 中基于光敏交联剂 B、C，一种镉基 CdSe/Cd_{1-x}Zn_xSe/ZnSe 量子点图案在荧光显微镜下的光学照片；

15 图 9 为实施例 7 中三种量子点多色图案在荧光显微镜下的光学照片；

图 10 为三种光敏交联剂 A、B、C 的摩尔吸光系数图；

图 11 为两种不同颜色 InP/ZnS 量子点薄膜图案化前后荧光量子产率变化图；

图 12 为一种 InP/ZnS 量子点薄膜图案化前后荧光寿命变化图；

20 图 13 为一种镉基 CdSe/Cd_{1-x}Zn_xSe/ZnSe 量子点薄膜图案化前后荧光量子产率变化图；

图 14 为构筑的镉基和 InP 基 QLEDs 器件图，其中，A 为镉基和 InP 基 QLEDs 具体结构图、B 为镉基 QLEDs 电致发光图案照片、C 为镉基 QLEDs 电流密度和发光亮度与电压关系图、D 为镉基 QLEDs 不同电压下发光波长图和 QLEDs 实际测试点亮的单元像素图、E 为 InP 基 QLEDs 电流密度和发光亮度与电压关系图、F 为 InP 基 QLEDs 不同电压下发光波长图；

图 15 为一种 InP/ZnS 量子点薄膜图案化前后荧光量子产率变化图；

图 16 为一种 InP/ZnS 量子点薄膜图案化前后荧光寿命变化图；

图 17 为一种 InP/ZnS 量子点图案化在荧光显微镜下的效果照片；

图 18 为一种 InP/ZnS 量子点图案化在荧光显微镜下的效果照片。

30 具体实施方式

为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解，现对本发明的技术方案进行以下详细说明，但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

制备例 1

本制备例提供一种光敏交联剂分子 A，其合成方法如下（参照专利
5 PCT/CA2022/050293）：

氩气气氛下，在无水四氢呋喃（10 mL）中加入 NaH（60%在矿物油中的分散体，632 mg），在 0℃下逐滴加入 2-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二吡啶-3-基)苯氧基)乙烷-1-醇（3.26 g）的四氢呋喃无水溶液（5 mL），搅拌反应 10 分钟。然后在 0℃下滴加 1,3,5-三(溴甲基)苯（1.52 g）的无水四氢呋喃溶液（10 mL），并将反应物在室温下搅拌过夜。将有
10 色混合物过滤处理，并用二氯甲烷溶液洗涤，使用己烷与二氯甲烷作为洗脱剂通过硅胶柱色谱法纯化，得到黄色油状的光敏交联剂 A。

制备例 2

本制备例提供一种光敏交联剂分子 B，其合成方法如下（参照专利
PCT/CA2022/050293）：

15 氩气气氛下，在无水四氢呋喃（30 mL）中加入 NaH（60%在矿物油中的分散体，1.68 g），在 0℃下逐滴加入 2-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二吡啶-3-基)苯氧基)乙烷-1-醇（8.28 g）的四氢呋喃无水溶液（15 mL），搅拌反应 10 分钟。然后在 0℃下逐滴加入 1,4-双(溴甲基)苯（4.44 g）的无水四氢呋喃（20 mL），并将反应物在室温下搅拌过夜。将有色
20 混合物过滤并用二氯甲烷洗涤，进一步通过硅胶柱色谱法纯化，使用戊烷与乙醚作为洗脱剂，得到光敏交联剂 B。

制备例 3

本制备例提供一种光敏交联剂分子 C，其合成方法如下（参照文献“Stefania F. Musolino, et al. Structure–function relationships in aryl diazirines reveal optimal design features to maximize C–H insertion, Chem. Sci., 2021, 12, 12138–12148”）：

25 将三乙胺（6.8 mL）和碘单质（4.52 g）在 0℃下依次加入 1,8-双(4-(3-(三氟甲基)二氮杂环丁烷-3-基)苯氧基)辛烷（4.2 g）的二氯甲烷溶液中（41 mL）。将有色混合物在 0℃下搅拌 1 小时，用二氯甲烷溶液稀释混合物，并用饱和硫代硫酸钠水溶液洗涤。用二氯甲烷溶液萃取 3 次后用盐水洗涤有机提取物，用硫酸镁干燥，过滤并浓缩，产物
30 通过硅胶柱色谱法进行纯化，使用戊烷与乙醚作为洗脱剂，得到浅黄色固体光敏交联剂 C。

制备例 4

本制备例提供一种光敏交联剂分子 D，其合成方法如下（参照专利 PCT/CA2022/050293）：

氩气气氛下，在无水四氢呋喃（30 mL）中加入 NaH（60%在矿物油中的分散体，632 mg），在 0℃下逐滴加入 2-(4-(3-(三氟甲基)-3H-二吡啶-3-基)苯氧基)乙烷-1-醇（3.26 g）的四氢呋喃无水溶液（15 mL），搅拌反应 10 分钟。然后在 0℃下滴加 1, 2,4,5-四(溴甲基)苯的无水四氢呋喃溶液（20 mL），并将反应物在室温下搅拌过夜。将有色混合物过滤、洗涤处理，通过硅胶柱色谱法纯化得到黄色油状的光敏交联剂 D。

实施例 1

本实施例提供了基于光敏交联剂分子 A 的量子点图案化方法和三种无镉量子点的图案化薄膜；其中，图案化使用的量子点包括红色和绿色的 InP（核）/ZnS（壳）量子点，表面配体主要为油酸。红色和绿色量子点合成参考文献(Bing Chen, et al. InP Quantum Dots: Synthesis and Lighting Applications, Small, 2020, 16, 2002454)；包括 ZnSe（核）/ZnS（壳）蓝色量子点，表面配体主要为油胺与油酸，蓝色量子点合成参考文献(Min Gao, et al. Bulk-like ZnSe Quantum Dots Enabling Efficient Ultra-narrow Blue Light-Emitting Diodes, Nano Lett., 2021, 21, 7252–7260)。具体实施步骤如下：

（1）在空气氛围中，取硅片作为基底，使用有机溶剂甲苯、丙酮、甲醇与异丙醇分别超声清洗 15 min；在硅片一侧以 1500 rpm 转速旋涂某一种颜色量子点和光敏交联剂 A 的溶液，溶剂为甲苯。对于红色量子点，溶液中 InP/ZnS 红色量子点的浓度为 30 mg/mL，光敏交联剂 A 的浓度为 1 mg/mL；对于绿色量子点，溶液中 InP/ZnS 绿色量子点的浓度为 30 mg/mL，光敏交联剂 A 的浓度为 2 mg/mL，对于蓝色量子点，溶液中 ZnSe/ZnS 蓝色量子点的浓度为 20 mg/mL，光敏交联剂 A 的浓度为 1 mg/mL；

（2）利用掩模版对一种颜色的量子点薄膜进行选择曝光，曝光光源为 365 nm，光照剂量为 50 mJ/cm²，光照时间 5 s，曝光部分光敏交联剂 A 与量子点表面油胺或油酸配体交联，改变了量子点在甲苯中的溶解度，区别于未曝光部分；

（3）将上述量子点薄膜浸泡在甲苯中，未曝光部分量子点从硅片上脱落，选择性曝光的部分显现出图案。

本发明量子点图案化方法中量子点与卡宾交联剂交联机理如图 1 所示，量子点薄膜图案化的流程如图 2 所示。

本实施例分别制得的红色、绿色与蓝色图案的光学显微镜照片如图 3 所示，图 3 中 A 为红色量子点圆形阵列图案，圆形的直径为 30 微米；图 3 中 B 为绿色量子点形成的“动物狗”图案；图 3 中 C 为蓝色量子点形成的“清华校徽”图案，展现出本方法构筑

复杂图案的能力。

实施例 2

本实施例提供了基于光敏交联剂 A 的量子点图案化方法和一种不同配体量子点的图案化薄膜。本实施例选用的量子点为 ZnSe/ZnS 蓝色量子点，表面配体主要为 1-十二
5 烷硫醇，量子点相关制备方法参照文献 Jeehye Yang, et al. Nondestructive Photopatterning of Heavy-Metal-Free Quantum Dots, Adv. Mater., 2022, 34, 2205504。

相较于实施例 1 中蓝色 ZnSe/ZnS 量子点图案化薄膜的制备方法，本实施例与实施例 1 的区别在于：将 ZnSe/ZnS 蓝色量子点的表面配体油胺与油酸替换为 1-十二烷硫醇，获得如图 4 所示的线宽为 2 微米的蓝色量子点阵列。

10 实施例 3

本实施例提供了基于光敏交联剂 B 的量子点图案化方法和一种量子点的图案化薄膜。选用的 InP/ZnS 红色量子点与实施例 1 中相同，表面配体为油胺或油酸。具体实施步骤如下：

(1) 在空气氛围中，取商用硅片作为基底，使用有机溶剂甲苯、丙酮、甲醇与异
15 丙醇分别超声清洗 15 分钟；在硅片一侧以 1500 rpm 转速旋涂红色 InP/ZnS 量子点和光敏交联剂 B 的溶液，溶剂为甲苯，溶液中 InP/ZnS 红色量子点的浓度为 30 mg/mL，光敏交联剂 B 的浓度为 2 mg/mL；

(2) 利用掩模版对红色量子点薄膜进行选择曝光，在空气氛围中，曝光光源为 365 nm，光照剂量为 200 mJ/cm²，光照时间 20 s，曝光部分光敏交联剂 B 与量子点表面
20 配体交联，改变了红色量子点在甲苯中的溶解度，区别于未曝光部分；

(3) 将上述量子点薄膜浸泡在甲苯中，未曝光部分量子点从硅片上脱落，选择性曝光的部分显现出如图 5 所示的红色量子点菱形阵列图案，菱形边长为 50 微米。

实施例 4

本实施例提供了基于光敏交联剂 C 的量子点图案化方法和一种量子点的图案化薄
25 膜。选用与实施例 1 中相同的 InP/ZnS 红色量子点。具体实施步骤如下：

(1) 在空气氛围中，取商用硅片作为基底，使用有机溶剂甲苯、丙酮、甲醇与异丙醇分别超声清洗 15 分钟；在硅片一侧以 1500 rpm 转速旋涂红色 InP/ZnS 量子点和光敏交联剂 C 的溶液，溶剂为甲苯，溶液中 InP/ZnS 红色量子点的浓度为 30 mg/mL，光敏交联剂 C 的浓度为 2 mg/mL；

30 (2) 利用掩模版对红色量子点薄膜进行选择曝光，在空气氛围中，曝光光源为

365 nm, 光照剂量为 300 mJ/cm^2 , 光照时间 30 s, 曝光部分光敏交联剂 C 与量子点表面配体交联, 改变了红色量子点在甲苯中的溶解度, 区别于未曝光部分;

(3) 将上述量子点薄膜浸泡在甲苯中, 未曝光部分量子点从硅片上脱落, 选择性曝光的部分显现出如图 6 所示的红色量子点正方形阵列图案, 正方形边长为 60 微米。

5 实施例 5

本实施例提供了基于光敏交联剂 A 的量子点图案化方法和三种镉基量子点的图案化薄膜。选用镉基红色量子点 CdSe/CdS, 表面配体为油胺, 制备方法参照文献(Chaodan Pu, et al. Electrochemically-stable ligands bridge the photoluminescence-electroluminescence gap of quantum dots. Nat. Commun., 2020, 11(1): 937), 选用的镉基绿色量子点 CdSe/Cd_{1-x}Zn_xSe_{1-y}S_y/ZnS, 表面配体为油酸, 该量子点制备方法参考文献(Himchan Cho, et al. Direct Optical Patterning of Quantum Dot Light-Emitting Diodes via In Situ Ligand Exchange. Adv. Mater., 2020, 32, 2003805), 选用的镉基蓝色量子点 Cd_{1-x}Zn_xS/ZnS, 表面配体为油酸。量子点制备方法参考文献 (Wan Ki Bae, et al. Gram-Scale One-Pot Synthesis of Highly Luminescent Blue Emitting Cd_{1-x}Zn_xS/ZnS Nanocrystals. Chem. Mater., 2008, 20, 5307-5313)。具体实施步骤如下:

(1) 在空气氛围中, 取商用硅片作为基底, 使用有机溶剂甲苯、丙酮、甲醇与异丙醇分别超声清洗 15 分钟; 在硅片一侧以 1500 rpm 转速旋涂镉基量子点和光敏交联剂 A 的溶液, 溶剂为甲苯。对于红色量子点, 溶液中 CdSe/CdS 红色量子点的浓度为 30 mg/mL, 光敏交联剂 A 的浓度为 1 mg/mL; 对于绿色量子点, 溶液中 CdSe/Cd_{1-x}Zn_xSe_{1-y}S_y/ZnS 量子点浓度为 30 mg/mL, 光敏交联剂 A 的浓度为 2 mg/mL; 对于蓝色量子点, 溶液中 Cd_{1-x}Zn_xS/ZnS 蓝色量子点的浓度为 20 mg/mL, 光敏交联剂 A 的浓度为 1 mg/mL;

(2) 利用掩模版对镉基量子点薄膜进行选择曝光, 在空气氛围中, 曝光光源为 365 nm, 光照剂量为 50 mJ/cm^2 , 光照时间 5 s, 曝光部分光敏交联剂 A 与量子点表面配体交联, 改变了量子点在甲苯中的溶解度, 区别于未曝光部分;

(3) 将上述量子点薄膜浸泡在甲苯中, 未曝光部分量子点从硅片上脱落, 选择性曝光的部分显现出如图 7 所示的图案。图 7 中的 A 至 C 分别为红色、绿色、蓝色的图案;

实施例 6

本实施例提供了基于光敏交联剂 B 和 C 的量子点图案化方法和一种镉基量子点的图案化薄膜。选用的 CdSe/Cd_{1-x}Zn_xSe/ZnSe 红色量子点, 配体主要为油酸, 量子点制备

方法参考文献“Chaoyu Xiang, et al. High efficiency and stability of ink-jet printed quantum dot light emitting diodes. Nat Commun., 2020, 11(1): 1646”，具体的图案化实施步骤与实施例 5 相同，图案化效果图如图 8 所示，图 8 中 A 为基于光敏交联剂 B 获得的线宽为 50 微米的红色量子点阵列，实施过程中溶液中量子点的浓度为 30 mg/mL，光敏交联剂 B 的浓度为 1 mg/mL，光照剂量为 200 mJ/cm²，图 8 中 B 为基于光敏交联剂 C 获得的线宽为 10 微米的红色量子点阵列。实施过程中溶液中量子点的浓度为 30 mg/mL，光敏交联剂 C 的浓度为 1 mg/mL，光照剂量为 300 mJ/cm²。

实施例 7

本实施例提供了基于光敏交联剂 A 的量子点图案化方法和三色量子点的多色图案化薄膜。选用的红色、绿色、蓝色量子点与实施例 1 中相同。具体实施步骤如下：

(1) 在空气氛围中，取商用硅片作为基底，使用有机溶剂甲苯、丙酮、甲醇与异丙醇分别超声清洗 15 分钟；在硅片一侧以 1500 rpm 首先转速旋涂红色 InP/ZnS 量子点和光敏交联剂 A 的溶液，溶剂为甲苯，溶液中 InP/ZnS 红色量子点的浓度为 30 mg/mL，光敏交联剂 A 的浓度为 1 mg/mL；

(2) 利用掩模版对红色量子点薄膜进行选择曝光，曝光光源为 365 nm，光照剂量为 100 mJ/cm²，光照时间 10 s；

(3) 将上述量子点薄膜浸泡在甲苯中，未曝光部分量子点从硅片上脱落，选择性曝光的部分显现，得到不再溶解于甲苯的红色阵列图案；

(4) 在显现出红色图案的基底上，继续以 1500 rpm 旋涂绿色 InP/ZnS 量子点和光敏交联剂 A 的溶液，溶剂为甲苯，溶液中 InP/ZnS 绿色量子点的浓度为 30 mg/mL，光敏交联剂 A 的浓度为 2 mg/mL；

(5) 利用掩模版对绿色量子点薄膜进行选择曝光，曝光光源为 365 nm，光照剂量为 100 mJ/cm²，光照时间 10 s；

(6) 将上述量子点薄膜浸泡在甲苯中，未曝光部分量子点从硅片上脱落，选择性曝光的绿色部分显现；

(7) 在显现出红色和绿色阵列图案的基底上，继续以 1000 rpm 旋涂蓝色 ZnSe/ZnS 量子点和光敏交联剂 A 的溶液，溶剂为甲苯，溶液中 ZnSe/ZnS 蓝色量子点的浓度为 40 mg/mL，光敏交联剂 A 的浓度为 2 mg/mL；

(8) 利用掩模版对蓝色量子点薄膜进行选择曝光，曝光光源为 365 nm，光照剂量为 100 mJ/cm²，光照时间 10 s；

(9) 将上述量子点薄膜浸泡在甲苯中，未曝光部分蓝色量子点从硅片上脱落，选择性曝光的蓝色部分显现，与之前已经交联的红色、绿色阵列图案平行交错排列，如图 9 所示，单一阵列尺寸为 10 微米×50 微米。

测试例 1 光敏交联分子的摩尔吸光系数测定

本测试例提供了三种光敏交联剂 A、B、C 的摩尔吸光系数曲线，如图 10 所示，三种光敏交联剂分别配置约 6×10^{-4} mol/L 的溶液，溶剂为甲苯，使用 Cary 5000 UV-Vis-NIR 光谱仪测试相应的紫外吸收度 A，利用朗伯比尔定律 $A = Kbc$ 计算出摩尔吸光系数 K，c 为光敏交联剂的浓度，单位为 mol/L，b 为吸收层厚度 1 cm，参考此方法依次获得三种光敏交联剂在紫外波段的摩尔吸光系数，量化三种光敏交联剂对紫外波段的吸收能力。

测试例 2 量子点图案化前后荧光量子产率的比较

本测试例对无镉红色和绿色量子点图案化前后荧光量子产率进行比较。在空气中制备样品，选用的 InP/ZnS 红色量子点和 InP/ZnS 绿色量子点与实施例 1 中相同。具体实施步骤如下：

(1) 在 2 cm×2 cm 石英片上，以 1500 rpm 转速旋涂红色量子点溶液，溶剂为甲苯，溶液中 InP/ZnS 红色量子点的浓度为 30 mg/mL，利用 Horiba FluoroMax Plus 光谱仪测试此未经过图案化步骤处理的薄膜的荧光量子产率；

(2) 在 2 cm×2 cm 石英片上，以 1500 rpm 转速旋涂红色量子点和光敏交联剂 A 的溶液，溶剂为甲苯，溶液中 InP/ZnS 红色量子点的浓度为 30 mg/mL，光敏交联剂 A 的浓度为 1 mg/mL，利用 Horiba FluoroMax Plus 光谱仪测试此薄膜的荧光量子产率；

(3) 将依照上述步骤 (2) 方法制得的薄膜进行紫外曝光，光照波长为 365 nm，光照剂量为 200 mJ/cm^2 ，光照时间 20 s，利用 Horiba FluoroMax Plus 光谱仪测试经过曝光步骤后薄膜的荧光量子产率；

(4) 将曝光后的薄膜浸泡在甲苯溶剂中洗脱，用氮气吹干薄膜表面，利用 Horiba FluoroMax Plus 光谱仪测试经过洗脱步骤后薄膜的荧光量子产率；

类似的，对于绿色 InP/ZnS 量子点，测试图案化每一个步骤后薄膜的发光量子产率，旋涂溶液中绿色量子点的浓度为 30 mg/mL，光敏交联剂 A 的浓度为 2 mg/mL，光照波长为 365 nm，光照剂量为 200 mJ/cm^2 ，光照时间 20 s。

结果如图 11 所示，无论是对于红色还是绿色的 InP/ZnS 量子点，均能有较好的荧光量子产率保持，将量子点未经处理的初始薄膜量子产率归一化为 100%，在空气中图案化后，红色与绿色 InP/ZnS 量子点均具有 90% 的荧光量子产率保持。

测试例 3 量子点图案化前后荧光寿命的变化

本测试例考察了量子点图案化前后荧光寿命的变化，在空气中制备样品，选用实施例 1 中 InP/ZnS 红色量子点。具体实施步骤如下：

(1) 同样选取 2 cm×2 cm 石英片作为基底，以 1500 rpm 转速旋涂 InP/ZnS 红色量子点溶液，溶剂为甲苯，溶液中 InP/ZnS 红色量子点的浓度为 30 mg/mL，利用 Horiba FluoroMax Plus with time-correlated single photon counting (TCSPC) system 测试此未经过图案化步骤处理的薄膜的平均荧光寿命；

(2) 选取 2 cm×2 cm 石英片，以 1500 rpm 转速旋涂红色量子点和光敏交联剂 A 的溶液，溶剂为甲苯，溶液中 InP/ZnS 红色量子点的浓度为 30 mg/mL，光敏交联剂 A 的浓度为 1 mg/mL，利用 Horiba FluoroMax Plus with time-correlated single photon counting (TCSPC) system 测试此薄膜的平均荧光寿命；

(3) 将步骤 (2) 制得的薄膜进行紫外曝光，光照波长为 365 nm，光照剂量为 200 mJ/cm²，光照时间 20 s，利用 Horiba FluoroMax Plus with time-correlated single photon counting (TCSPC) system 测试经过曝光步骤后薄膜的平均荧光寿命；

(4) 将曝光后的薄膜浸泡在甲苯溶剂中洗脱，用氮气吹干薄膜表面，利用 Horiba FluoroMax Plus with time-correlated single photon counting (TCSPC) system 测试经过洗脱步骤后薄膜的平均荧光寿命；

结果如图 12 所示，对于红色 InP/ZnS 量子点经图案化后能有较好的平均荧光寿命保持，量子点未经处理的初始薄膜平均荧光寿命为 31.12 ns，在混合形成量子点与光敏交联剂薄膜后，平均荧光寿命为 31.00 ns，紫外曝光后薄膜平均荧光寿命为 28.98 ns，经过洗脱后薄膜平均荧光寿命为 30.59 ns。

测试例 4 镉基量子点图案化前后荧光量子产率的比较

本测试例对一种镉基量子点图案化前后荧光量子产率进行比较，结果如图 13 所示，量子点选用实施例 6 中的红色 CdSe/Cd_{1-x}Zn_xSe/ZnSe 量子点，具体实施步骤与测试例 2 中红色 InP/ZnS 量子点相同，在空气中图案化后，红色 CdSe/Cd_{1-x}Zn_xSe/ZnSe 量子点相比初始薄膜具有 80% 的荧光产率保持。

测试例 5 图案化镉基-QLEDs 发光显示器件的构筑和相应电学性能评估

本测试例提供了一种图案化镉基-QLEDs 发光显示器件的构筑和相应电学性能评估，选用实施例 6 中的 CdSe/Cd_{1-x}Zn_xSe/ZnSe 红色量子点，发光显示器件参照文献 Chaoyu Xiang, et al. High efficiency and stability of ink-jet printed quantum dot light emitting diodes. Nat Commun., 2020, 11(1): 1646 所提供的 ITO/ poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

polystyrene

sulfonate

(PEDOT:PSS)/Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt(4,4'-(N-(4-butylphenyl)))](TFB)/QDs/ZnO/Al 结构, 如图 14 中 A 所示。具体实施步骤如下:

(1) 取干净的 ITO 基底, 采用商业玻璃碱性洗液超声洗涤 15 min, 再用去离子水
5 超声清洗 15 min, 重复两次后用无水乙醇超声清洗 15 min, 氮气吹干备用;

(2) 将洗净的 ITO 基底用 plasma 进行表面处理 6 min; 之后固定在旋涂仪上, 在
转速 4000 rpm 下旋涂 PEDOT: PSS 溶液 40 s, 150 °C加热退火 15 min;

(3) 在上述基底上旋涂配置好的 TFB 溶液, 2000 rpm 下旋涂 40 s, 150 °C加热退
火 10 min;

10 (4) 在上述基底上继续构筑量子点层 (QDs), 配置红色量子点和光敏交联剂 A
的混合溶液, 溶剂为氯苯, 溶液中 CdSe/Cd_{1-x}Zn_xSe/ZnSe 红色量子点的浓度为 10 mg/mL,
光敏交联剂 A 的浓度为 1 mg/mL, 在 2000 rpm 转速下旋涂 60 s, 之后利用掩模版对该
薄膜进行选择性的 365 nm 紫外光照, 光照剂量为 300 mJ/cm², 使量子点表面配体充分交
联, 利用氯苯溶剂对未发生交联反应的区域进行动态洗脱 (2000 rpm 转速下, 在片子上
15 方滴涂 50-100 μL 氯苯), 得到图案化薄膜, 在 80 °C加热退火 10 min; 在进行电学性
能测试评估时, 发光层构筑的区别在于不使用掩模版, 对整个薄膜进行光照处理, 避免
过大漏电流的影响, 从而更好反映此交联图案化方法对器件光电性能的影响。

(5) ZnO 的乙醇溶液在 2000 rpm 转速下旋涂 40 s, 在 80 °C加热退火 20 min;

20 (6) 将上述器件放置在高真空蒸镀室 (压力 ≤ 1 × 10⁻⁶ mbar) 中, 热沉积 80 nm 金
属 Al 电极;

(7) 利用电源连接器件正负极, 点亮实际的 QLEDs 图案, 如图 14 中 B 所示的长
方形阵列, 尺寸为 10 微米 × 50 微米。

25 (8) 对器件进行电学性能评估, 利用紫外线固化树脂对器件进行封装, 在空气气
氛下使用 QE-PRO 光谱仪、Keithley 2400 等组合, 测试 QLEDs 亮度、电流密度与发光
波长等器件参数与性能。图 14 中 C 为构筑的图案化红色 QLEDs 器件的电流密度和发光
亮度与电压曲线图; 电流密度约为 700 mA/cm², 发光亮度达到 12000 cd/m²; 图 14 中 D
为该图案化 QLEDs 在不同电压 2、3、4、5V 下的发光波长, 均在 620 nm 处, 实际测
试点亮发光的 QLEDs 正方形像素 (见图 14 中 D 的左下方), 面积为 7.25 mm²。

测试例 6 InP 基-QLEDs 发光显示器件的构筑和相应电学性能评估

30 本测试例提供了一种图案化 InP 基-QLEDs 发光显示器件的构筑和相应电学性能评
估, 选用实施例 1 中的 InP/ZnS 红色量子点, 发光显示器件结构与测试例 5 中相同,

ITO/PEDOT:PSS/TFB/QDs /ZnO/Al 结构，具体实施步骤如下：

(1) 取干净的 ITO 基底，采用商业玻璃碱性洗液超声洗涤 15 min，再用去离子水超声清洗 15 min，重复两次后用无水乙醇超声清洗 15 min，氮气吹干备用；

(2) 将洗净的 ITO 基底用 plasma 进行表面处理 20 min；之后固定在旋涂仪上，在 5 转速 3000 rpm 下旋涂 PEDOT: PSS 溶液 30 s，150 °C加热退火 15 min；

(3) 在上述基底上旋涂配置好的 TFB 溶液，3000 rpm 下旋涂 40 s，150 °C加热退火 10 min；

(4) 在上述基底上继续构筑量子点层 (QDs)，配置红色量子点和光敏交联剂 A 的混合溶液，溶剂为辛烷，溶液中红色量子点的浓度为 20 mg/mL，光敏交联剂 A 的浓 10 度为 1 mg/mL，在 2000 rpm 转速下旋涂 60 s，对整个薄膜进行 365 nm 紫外光照交联，光照剂量为 100 mJ/cm²，利用辛烷溶剂对进行动态洗脱，在 80 °C加热退火 10 min；

(5) ZnO 的乙醇溶液在 2000 rpm 转速下旋涂 40 s，在 80 °C加热退火 20 min；

(6) 将上述器件放置在高真空蒸镀室 (压力 $\leq 1 \times 10^{-6}$ mbar) 中，热沉积 100 nm 金属 Al 电极；

15 (7) 对器件进行电学性能评估，利用紫外线固化树脂对器件进行封装，在空气气氛下使用 QE-PRO 光谱仪、Keithley 2400 等组合，测试 QLEDs 亮度、电流密度与发光波长等器件参数与性能。图 14 中 E 为构筑的图案化红色 InP 基 QLEDs 器件的电流密度和发光亮度与电压曲线图；电流密度约为 600 mA/cm²，发光亮度达到 35000 cd/m²；图 14 中 F 为该图案化 QLEDs 在不同电压 2、3、4、5V 下的发光波长，均在 620 nm 处。

20 测试例 7 图案化前后荧光量子产率的变化

本测试例考察了一种量子点在一种光敏交联剂作用下图案化前后荧光量子产率的变化，相比于测试例 2 中，将光敏交联剂 A 更改为 C，将图案化条件更改为溶液中 InP/ZnS 红色量子点的浓度为 30 mg/mL，光敏交联剂 C 的浓度为 2 mg/mL，光照剂量为 300 mJ/cm²，光照时间 30 s，结果如图 15 所示，将量子点未经处理的初始薄膜量子产率归 25 一化 100%，在空气中利用光敏交联剂 C 图案化后，红色 InP/ZnS 量子点具有较好的 80% 的产率保持。

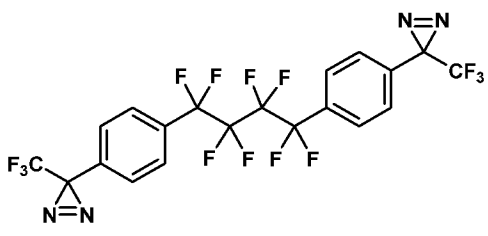
测试例 8 图案化前后荧光寿命的变化

本测试例考察了一种量子点在一种光敏交联剂作用下图案化前后荧光寿命的变化，相比于测试例 3 中，将光敏交联剂 A 更改为 C，将图案化条件更改为溶液中 InP/ZnS 红 30 色量子点的浓度为 30 mg/mL，光敏交联剂 C 的浓度为 2 mg/mL，光照剂量为 300 mJ/cm²，

光照时间 30 s, 结果如图 16 所示, 图案化步骤不会降低量子点本身的平均荧光寿命, 量子点未经处理的初始薄膜平均荧光寿命为 31.12 ns, 图案化最终薄膜平均荧光寿命为 28.83 ns。

对比例 1

- 5 本对比例提供了一种图案化量子点薄膜的制备方法, 相较于实施例 1、3、4 中的量子点图案化方法, 本对比例区别之处在于: 将光敏交联剂由提供的 A、B、C 替换为 3,3'-(4,4'-全氟丁烷-1,4-二基)双(4,1-亚苯基)双(3-三氟甲基)-3H-二吡啶, 分子式如下:



- 10 该分子合成方法参考已有文献 “Shaoyong Lu, et al. Beyond a Linker: The Role of Photochemistry of Crosslinkers in the Direct Optical Patterning of Colloidal Nanocrystals. Angew. Chem. Int. Ed., 2022, 61, e202202633”, 其制备方法包括以下步骤:

- 在 0℃, 氩气条件下, 在 3,3'-((全氟丁烷-1,4-二基)双(4,1-亚苯基))双(3-(三氟甲基)二氮丙啶)(2.1 g)的二氯甲烷溶液(21 mL)中 10 分钟内逐滴滴加三乙胺溶液(3.06 mL), 向所得混合物中分三次加入碘单质(2.04 g), 并在 0℃下继续搅拌 2 小时, 将反应混合
15 物用二氯甲烷(60 mL)稀释并转移到分液漏斗中, 有机层用水、饱和硫代硫酸钠溶液、水和盐水洗涤, 并用硫酸钠干燥。对于该有机层通过硅胶柱色谱法进行纯化, 得到所需的亮白色晶体交联分子。

- 同样在空气中实施, 在本对比例中, 将部分曝光处理后的 InP/ZnS 量子点薄膜浸泡于甲苯中, 但并无图案显现(如图 17 所示), 原因在于: 3,3'-(4,4'-全氟丁烷-1,4-二基)双(4,1-
20 亚苯基)双(3-三氟甲基)-3H-二吡啶分子在经过紫外光曝光后产生单线态卡宾中间体, 在空气中单线态卡宾易转为三线态并与氧气反应, 消耗生成的中间体, 未能通过量子点表面配体发生交联作用, 而本发明设计的 A、B、C 分子, 由于供电子基团的引入使得中间体单线态向三线态的过程被抑制, 即使在空气中, 单线态中间体与表面配体也能高效地发生交联作用, 实现量子点材料的图案化。

25 对比例 2

本对比例提供了一种量子点在不同光敏交联剂作用下图案化效果, 相较于实施例 4 中的量子点图案化条件, 在空气中使用光敏交联剂 C, 区别在于将紫外光照剂量从 300

mJ/cm^2 替换为 $50 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ，将部分曝光处理后的红色 InP/ZnS 量子点薄膜浸泡于甲苯中，但并无图案显现（如图 18 所示），与实施例 1 中光敏交联剂 A 在 $50 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 即可实现图案化相比，原因在于光敏交联剂 A 在 365 nm 波长下摩尔吸光系数大，具有更高的紫外光利用率，光敏交联剂 A 内存在的三齿交联位点也使交联反应更加高效。

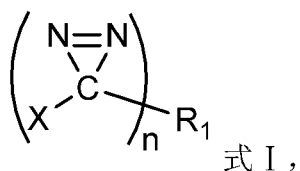
权利要求书

1. 一种量子点薄膜图案化方法，其包括以下步骤：

- (1) 将量子点与光敏交联剂混合后形成一薄层；
- (2) 对所述薄层进行图案化曝光处理，得到图案化的量子点薄膜；

5 其中，所述量子点的表面具有含有碳氢键的配体；

所述光敏交联剂具有式 I 所示的结构：



式 I 中， R_1 为供电子基团； $n \geq 2$ ；X 为不影响单线态中间体生成的基团。

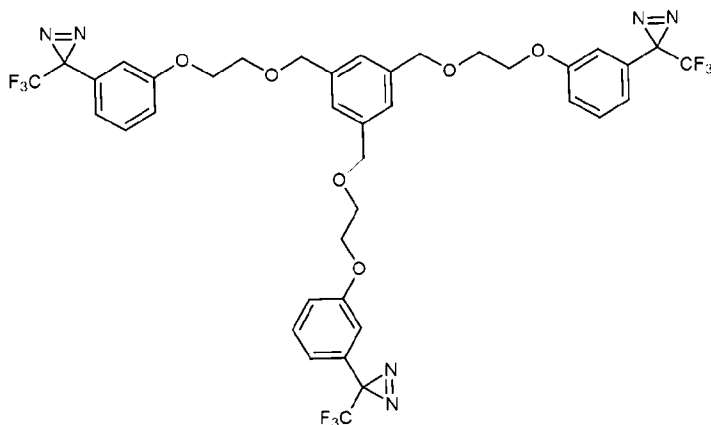
2. 根据权利要求 1 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，式 I 中， R_1 含有烷基氨基、烷氧基、醚基、酰氧基、酰胺基、烷基、亚烷基、羧基甲基、苯基中的一种或两种
10 以上的结构；所述 n 为 2、3 或 4；X 选自 H、卤素、羟基、烷基及其衍生物、烷氧基及其衍生物、氨基、腈基。

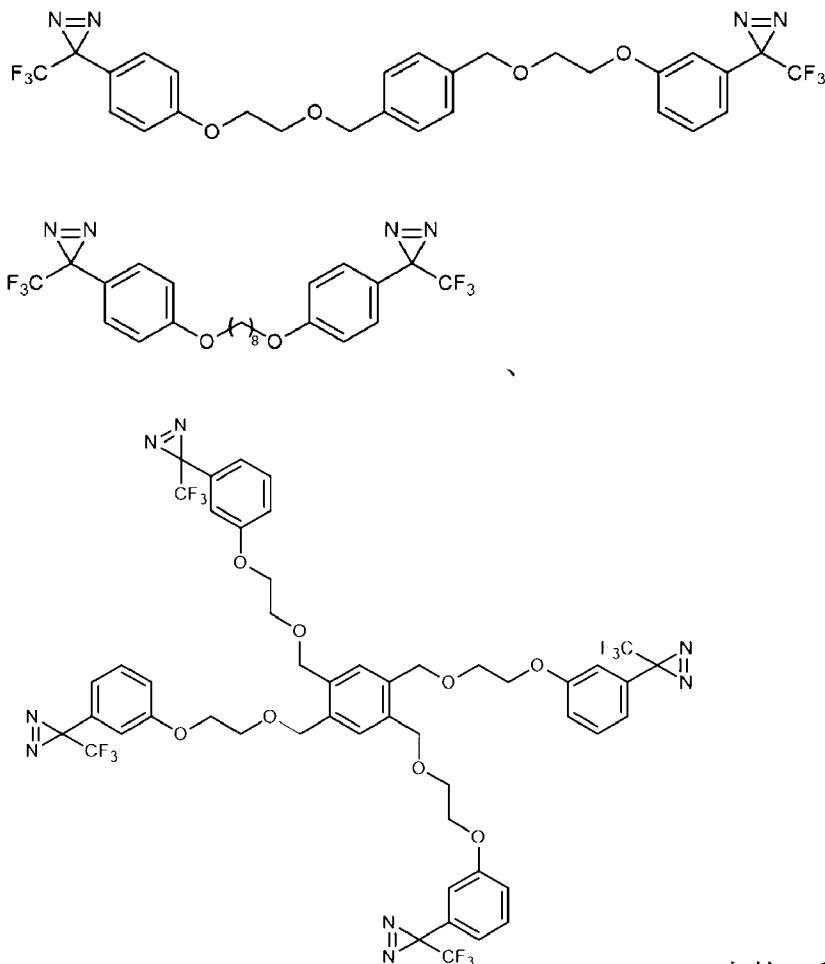
3. 根据权利要求 2 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，X 选自 -Cl、-F、-OH、-H、-CH₃、-CF₃、-OCH₃、-NH₂ 或 -CN。

15 4. 根据权利要求 2 所述的量子点薄膜图案化方法，其中， R_1 含有苯基、醚基、亚烷基中的一种或两种以上的结构； n 为 2、3 或 4；X 选自 -CF₃。

5. 根据权利要求 2 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，所述光敏交联剂的碳原子数为 1-100，分子量为 100-10000。

6. 根据权利要求 2 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，所述光敏交联剂选自





中的一种或两种以上的组合。

7. 根据权利要求 1 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，所述量子点的材料包括
5 II-VI 族化合物、III-V 族化合物、IV-VI 族化合物、I-III-VI 族化合物、钙钛矿纳米晶体中的一种或两种以上的组合。

8. 根据权利要求 7 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，所述量子点为核壳结构的量子点。

9. 根据权利要求 7 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，所述 II-VI 族化合物包括
10 CdSe、CdS、CdTe、 $\text{Cd}_x\text{Se}_{1-x}\text{S}$ 、 $\text{Cd}_x\text{Se}_{1-x}\text{Te}$ 、ZnO、ZnSe、ZnS、ZnTe、 $\text{Zn}_x\text{Se}_{1-x}\text{S}$ 、 $\text{Zn}_x\text{Se}_{1-x}\text{Te}$ 、 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ 、 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 、 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ 、HgSe、HgS、HgTe、 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ 、 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ 、 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 中的一种或两种以上的组合，其中， $0 < x < 1$ 。

10. 根据权利要求 7 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，所述 III-V 族化合物包
15 括 InP、InAs、InSb、InN、GaP、GaAs、GaSb、GaN、AlP、AlAs、AlSb、AlN 中的一种或两种以上的组合。

11. 根据权利要求 7 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，所述 IV-VI 族化合物包
括 PbS、PbSe、PbTe、 $\text{Pb}_x\text{Se}_{1-x}\text{S}$ 、 $\text{Pb}_x\text{Se}_{1-x}\text{Te}$ 、SnS、SnSe、SnTe、 $\text{Sn}_x\text{Se}_{1-x}\text{S}$ 、 $\text{Sn}_x\text{Se}_{1-x}\text{Te}$

中的一种或两种以上的组合，其中， $0 < x < 1$ 。

12. 根据权利要求 7 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，所述 I-III-VI 族化合物包括 CuInS_2 、 CuInSe_2 、 AgInS_2 中的一种或两种以上的组合。

13. 根据权利要求 7 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，所述钙钛矿纳米晶体包
5 括 CsPbY_3 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbY}_3$ 、 FAPbY_3 、 MAPbY_3 中的一种或两种以上的组合，其中，Y 选自 Cl、Br 或 I。

14. 根据权利要求 1 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，所述量子点的表面配体的碳原子数为 3-30。

15. 根据权利要求 1 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，所述量子点的表面配体的主链含有碳氢键。
10

16. 根据权利要求 1 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，所述量子点的表面配体含有硫醇、羧酸、胺、膦、膦酸中的一种或两种以上的结构。

17. 根据权利要求 1 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，所述量子点的表面配体包括油胺、油酸、十八胺、1-十二烷硫醇、三辛基膦、十八烷基膦酸中的一种或两种以
15 上的组合。

18. 根据权利要求 1 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，步骤（1）中，将量子点与光敏交联剂混合于溶剂中得到溶液，将该溶液形成一薄层；其中，所述溶液中的量子点的浓度为 5-1000 mg/ml，量子点与添加的光敏交联剂的质量浓度比为 1: (0.01-1)。

19. 根据权利要求 18 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，所述溶液的溶剂选自甲苯、氯苯、正己烷、正辛烷、正庚烷、环己烷、二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃中的一种或
20 两种以上的组合。

20. 根据权利要求 1 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，所述光敏交联剂在曝光处理波长下的摩尔吸光系数为 $10 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 至 $10^6 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 。

21. 根据权利要求 1 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，所述量子点薄膜图案化
25 方法的各个步骤分别在空气、氮气或氩气中进行实施。

22. 根据权利要求 1 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，步骤（2）中，所述曝光处理的波长为 100-500 nm，光照剂量为 $1\text{-}5000 \text{ mJ/cm}^2$ 。

23. 根据权利要求 1 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，在对所述薄层进行曝光处理后，采用洗脱溶剂去除未发生交联的原料，所述洗脱溶剂为非极性溶剂。

30 24. 根据权利要求 23 所述的量子点薄膜图案化方法，其中，所述非极性溶剂包括甲

苯、氯苯、正己烷、正辛烷、正庚烷、环己烷、二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃中的一种或两种以上的组合。

25. 由权利要求 1-24 任一项所述的量子点薄膜图案化方法制得的图案化的量子点薄膜。

5 26. 一种光电器件，其结构组成包含阳极、阴极、量子点发光层，其中，所述量子点发光层为权利要求 25 所述的图案化的量子点薄膜或者由权利要求 1-24 任一项所述的量子点薄膜图案化方法制得。

27. 根据权利要求 26 所述的光电器件，其中，所述量子点发光层位于阴极与阳极之间，所述阳极和所述阴极的材料各自独立地选自金属或碳材料；所述金属选自 Al、Ag、
10 Au、Cu、Mo、Mg、Ba、Ca 中的一种或两种以上的组合，所述碳材料选自碳纳米管、石墨、石墨烯、碳纤维中的一种或两种以上的组合。

28. 根据权利要求 27 所述的光电器件，其中，所述光电器件的结构组成还包含电子注入层、空穴注入层、电子传输层、空穴传输层，所述电子注入层和电子传输层位于阴极与
15 所述量子点发光层之间，所述电子注入层靠近阴极的一侧，所述电子传输层靠近所述量子点发光层；所述空穴注入层和空穴传输层位于阳极和所述量子点发光层之间，所述空穴注入层靠近阳极的一侧，所述空穴传输层靠近所述量子点发光层的一侧。

29. 根据权利要求 28 所述的光电器件，其中，所述电子注入层的材料包括碱金属卤化物、碱金属有机络合物、有机氧化磷、有机硫代膦化合物、有机硒代膦化合物中的一种或两种以上的组合。

20 30. 根据权利要求 28 所述的光电器件，其中，所述电子传输层的材料包括单一金属氧化物和/或掺杂金属氧化物，所述单一金属氧化物选自 ZnO、ZrO₂、SnO₂、BaO、TiO₂、Ta₂O₃ 中的一种或两种以上的组合；所述掺杂金属氧化物为所述单一金属氧化物掺杂 Al、Li、Ga、Mg、Sn、In、F、Cl 中的一种或两种以上的元素。

31. 根据权利要求 28 所述的光电器件，其中，所述空穴注入层的材料选自聚(3,4-
25 乙烯二氧基噻吩)、聚(苯乙烯磺酸)、4,4',4'-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺、4,4',4'-三(2-萘基苯基氨基)三苯胺、1,4,5,8,9,12-六氮杂三苯-2,3,6,7,10,11-六腈、2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰二甲基对苯醌、NiO、MoO₂、WO₃、CrO₃、CuO、MoS₂、MoSe₂、WS₂、CuS、WS₂ 中的一种或两种以上的组合。

32. 根据权利要求 28 所述的光电器件，其中，所述空穴传输层的材料选自聚(3-己
30 基噻吩-2,5-二基)、聚(9-乙烯咔唑)、聚[(2,4-二甲基苯基)亚氨基]-1,4-亚苯基(9,9-二辛基

- 9H-芴-2,7-二基)-1,4-亚苯基]、聚(9,9-二辛基芴-2,7-二基)、聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺]、聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-co-(4,4'-(N-(4-叔丁基苯基)二苯胺)]、聚[9,9-二辛基芴-双-N,N-(4-丁基苯基)-双-N,N-苯基-1,4-苯二胺]、三[4-(咪唑-9-基)苯基]胺、4,4'-二(9-咪唑)联苯、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、聚(3,4-乙烯二氧基噻吩)、
- 5 聚(苯乙烯磺酸)、石墨烯、NiO、WO₃、CuI、CuSCN、CuO、CuInS₂、GaN、C₆₀、MoO₃、V₂O₅、CrO₃中的一种或两种以上的组合。

33. 根据权利要求 26-32 任一项所述的光电器件，其中，所述光电器件为阵列式光电器件。

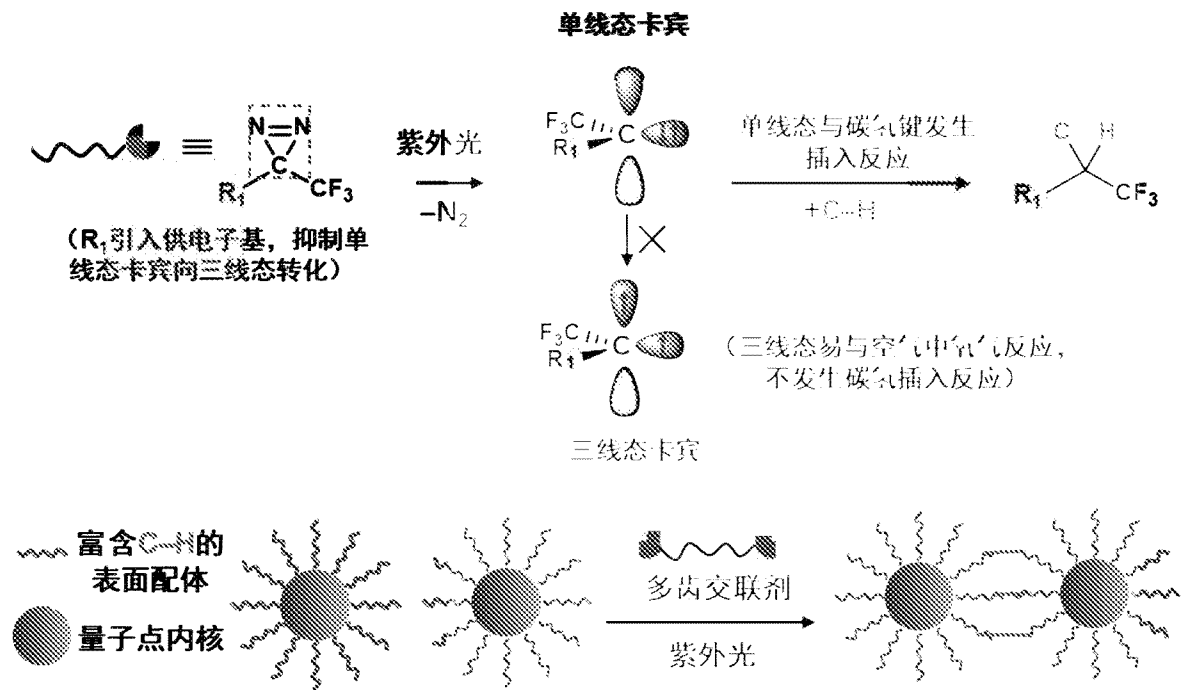


图 1

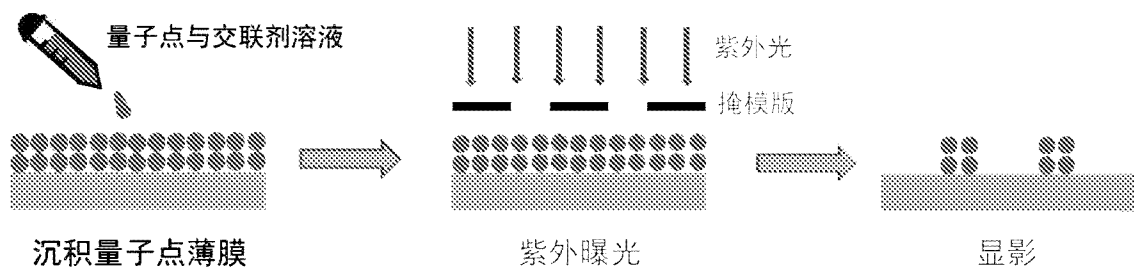


图 2

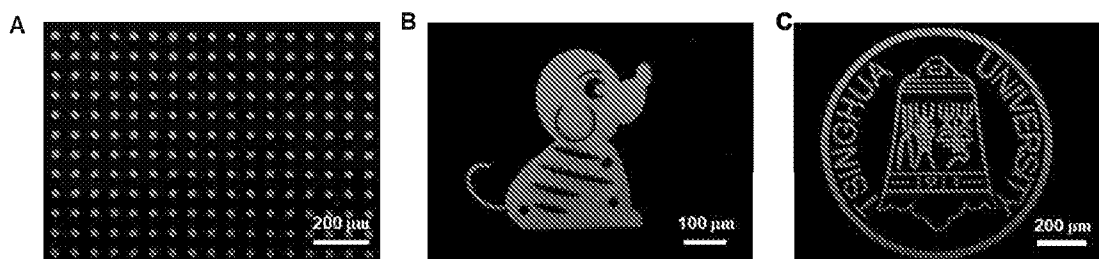


图 3

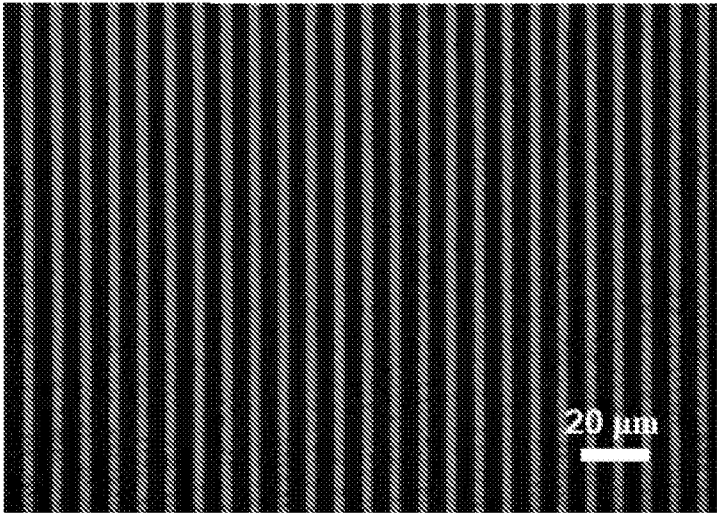


图 4

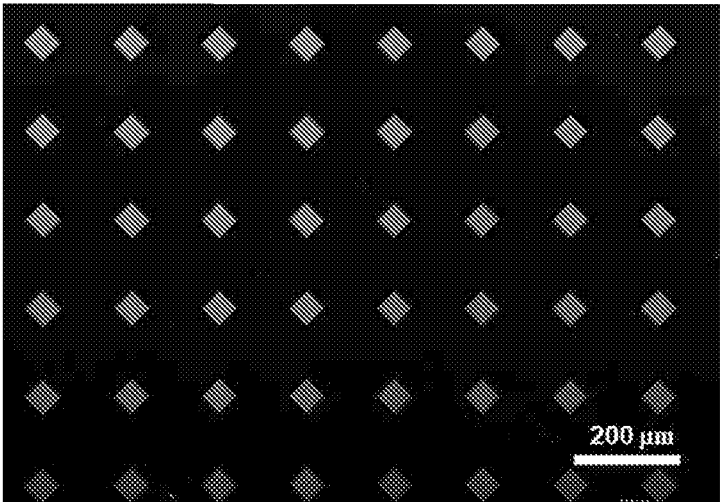


图 5

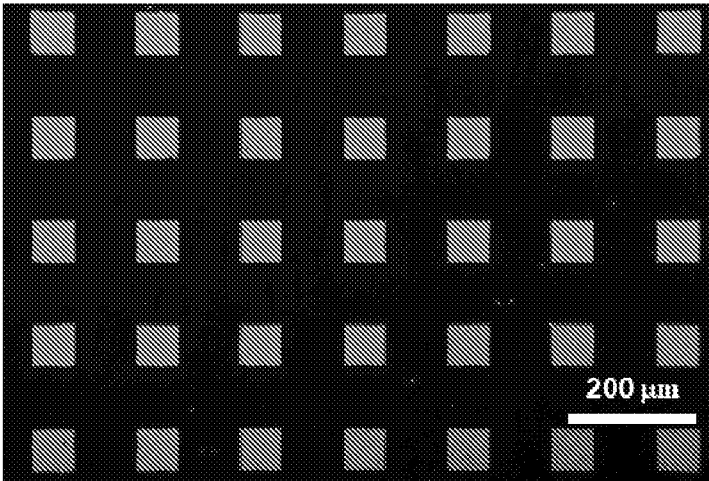


图 6

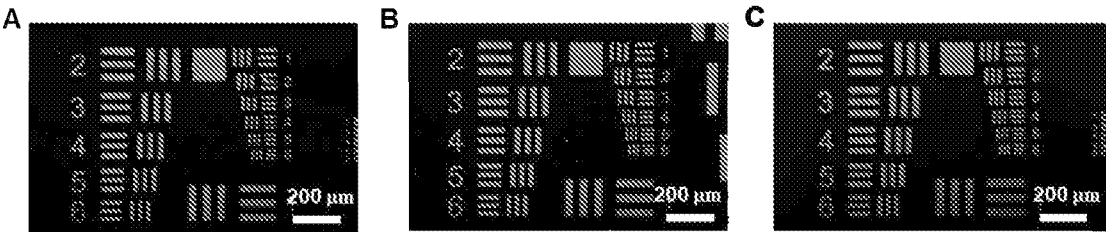


图 7

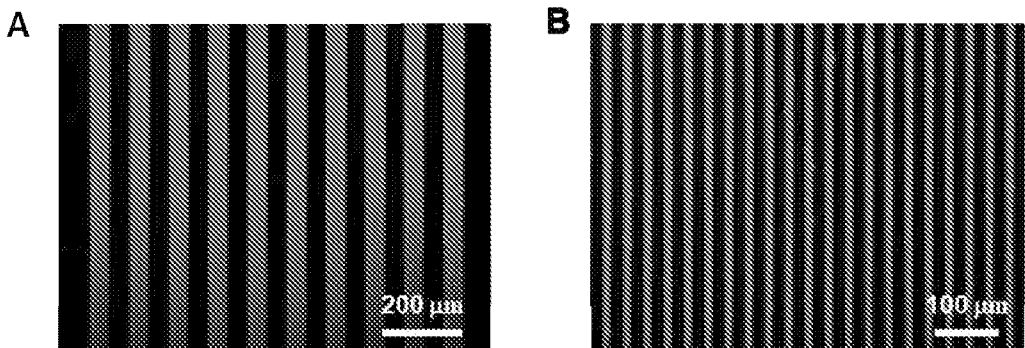


图 8

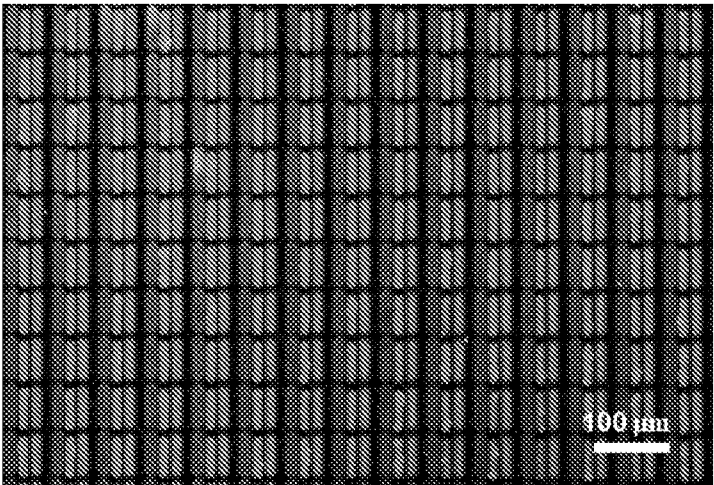


图 9

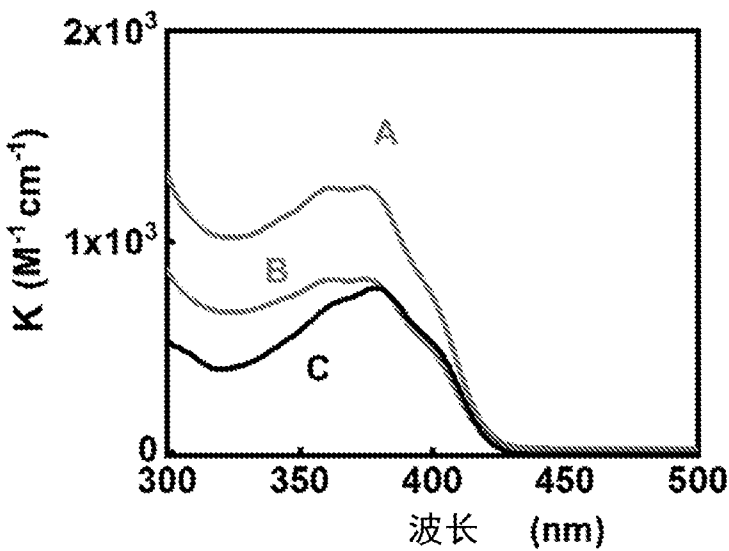


图 10

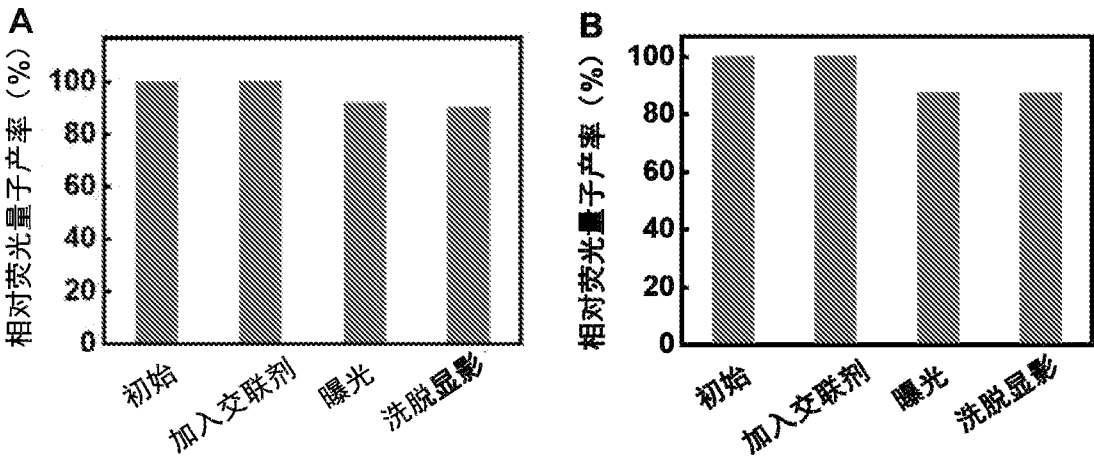


图 11

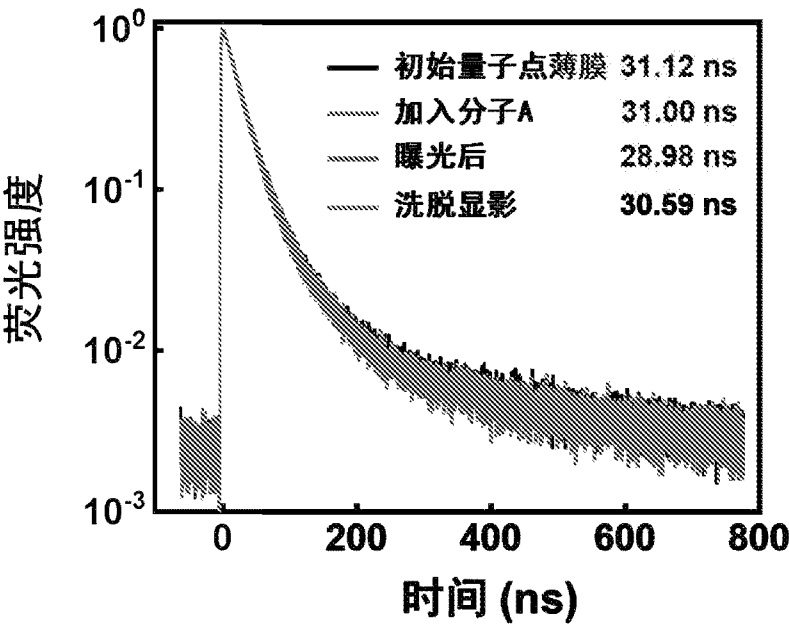


图 12

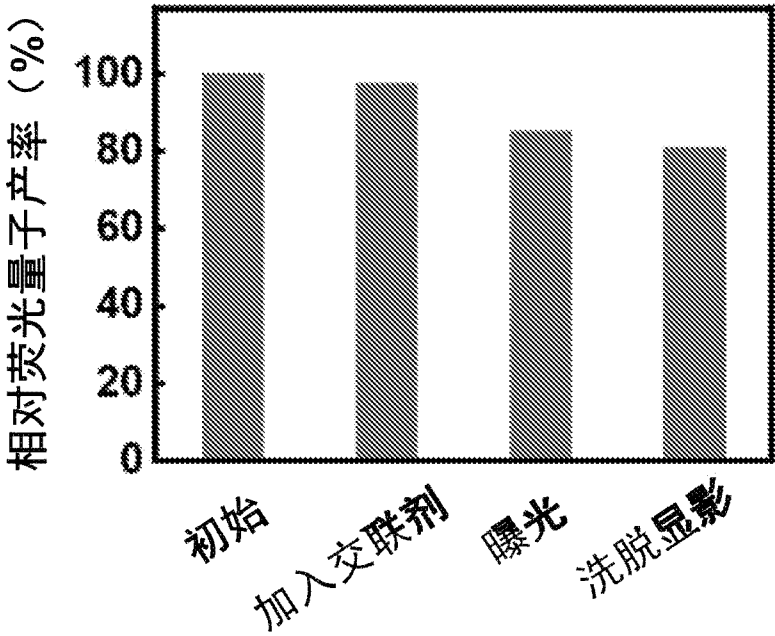


图 13

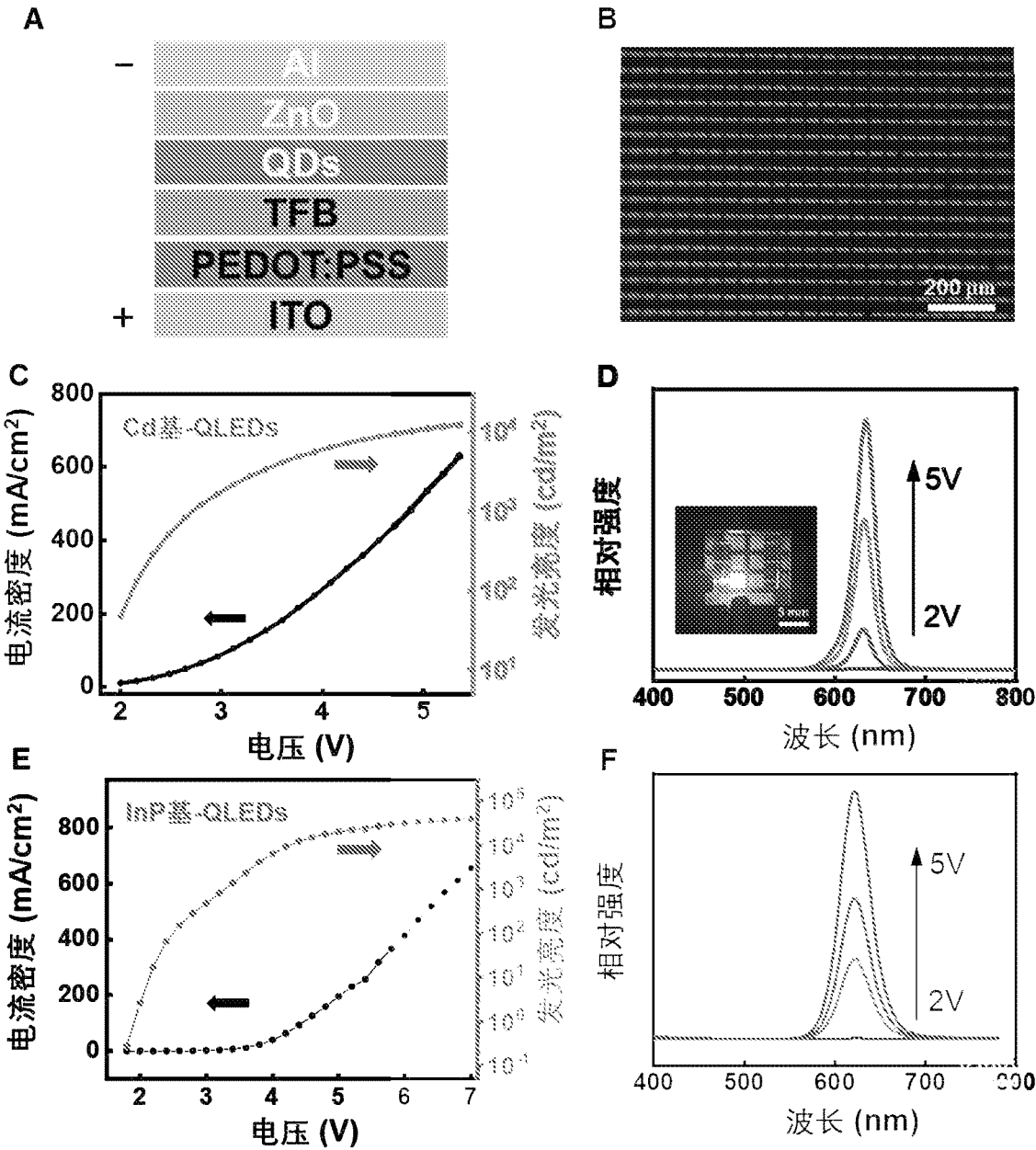


图 14

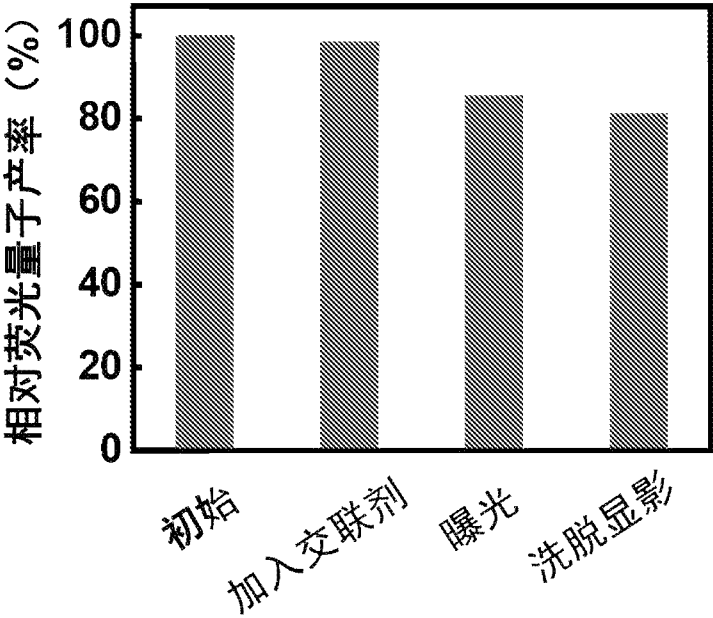


图 15

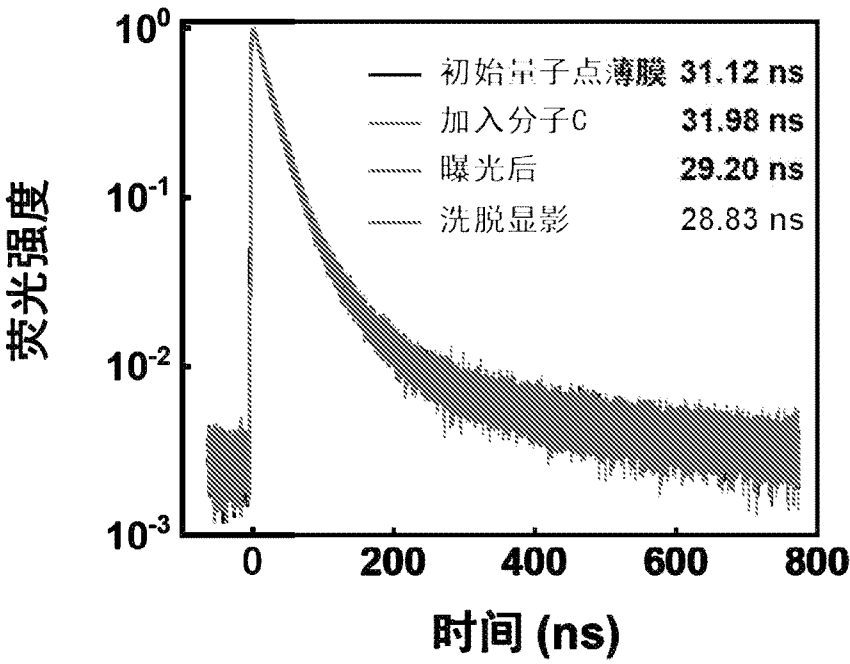


图 16

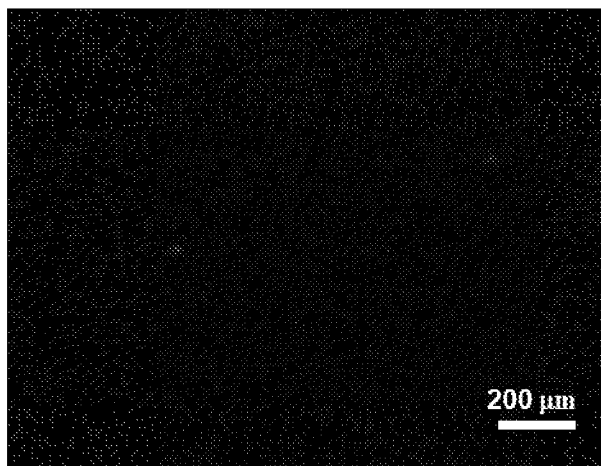


图 17



图 18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/084578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H10K71/20(2023.01)i; H10K50/115(2023.01)i; H10K85/60(2023.01)i; G03F7/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: H10K G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; USTXT; WOTXT; EPTXT; WEB OF SCIENCE; STN: 双吡丙啉, 二氮杂环丙烯, 卡宾, 富电子, 供电子, 交联, 量子点, 图案化, diazirine, carbene, electron rich, electron donat+, crosslink+, quantum dot, pattern+, EDG

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 114839835 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 02 August 2022 (2022-08-02) description, paragraphs 0004-0078, and figures 1-9	1-33
Y	MUSOLINO, S. F. et al. "Structure-Function Relationships in Aryl Diazirines Reveal Optimal Design Features to Maximize C-H Insertion" <i>Chemical Science</i> , Vol. 12, No. 36, 28 September 2021 (2021-09-28), ISSN: 2041-6520, pages 12138-12148	1-33
Y	WO 2022187932 A1 (XLYNX MATERIALS INC.) 15 September 2022 (2022-09-15) description, page 6, line 11 to page 25, line 10	1-33
A	CN 106715399 A (PROMERUS, LLC) 24 May 2017 (2017-05-24) entire document	1-33
A	LU, Shaoyong et al. "Beyond a Linker: The Role of Photochemistry of Crosslinkers in the Direct Optical Patterning of Colloidal Nanocrystals" <i>Angewandte Chemie International Edition</i> , Vol. 61, No. 23, 07 June 2022 (2022-06-07), ISSN: 1433-7851, pages 1-9	1-33



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"D" document cited by the applicant in the international application

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 May 2024

Date of mailing of the international search report

28 May 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2024/084578

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	114839835	A	02 August 2022	WO	2023174195	A1	21 September 2023
WO	2022187932	A1	15 September 2022	KR	20230154882	A	09 November 2023
				CA	3210146	A1	15 September 2022
CN	106715399	A	24 May 2017	JP	6479171	B2	06 March 2019
				US	2016083352	A1	24 March 2016
				US	9938241	B2	10 April 2018
				EP	3197881	A1	02 August 2017
				EP	3197881	B1	29 April 2020
				WO	2016049123	A1	31 March 2016
				TW	201613899	A	16 April 2016
				KR	20170058377	A	26 May 2017
				KR	102172938	B1	02 November 2020

A. 主题的分类

H10K71/20(2023.01)i; H10K50/115(2023.01)i; H10K85/60(2023.01)i; G03F7/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: H10K G03F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;CNTXT;CNKI;VEN;USTXT;WOTXT;EPTXT;WEB OF SCIENCE;STN: 双吡丙啶, 二氮杂环丙烯, 卡宾, 富电子, 供电子, 交联, 量子点, 图案化, diazirine, carbene, electron rich, electron donat+, crosslink+, quantum dot, pattern+, EDG

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 114839835 A (清华大学) 2022年8月2日 (2022 - 08 - 02) 说明书第0004-0078段, 附图1-9	1-33
Y	Stefania F. Musolino等. "Structure - function relationships in aryl diazirines reveal optimal design features to maximize C - H insertion" 《Chemical Science》, 第12卷, 第36期, 2021年9月28日 (2021 - 09 - 28), ISSN: 2041-6520, 第12138 - 12148页	1-33
Y	WO 2022187932 A1 (XLYNX MAT INC) 2022年9月15日 (2022 - 09 - 15) 说明书第6页第11行-第25页第10行	1-33
A	CN 106715399 A (普罗米鲁斯有限责任公司) 2017年5月24日 (2017 - 05 - 24) 全文	1-33

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"D" 申请人在国际申请中引证的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年5月7日

国际检索报告邮寄日期

2024年5月28日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

郭冰冰

电话号码 (+86) 0512-88995686

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	Shaoyong Lu等. "Beyond a Linker: The Role of Photochemistry of Crosslinkers in the Direct Optical Patterning of Colloidal Nanocrystals" 《ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION》， 第61卷，第23期，2022年6月7日 (2022 - 06 - 07)， ISSN： 1433-7851， 第1-9页	1-33

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/084578

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	114839835	A	2022年8月2日	WO	2023174195	A1	2023年9月21日
WO	2022187932	A1	2022年9月15日	KR	20230154882	A	2023年11月9日
				CA	3210146	A1	2022年9月15日
CN	106715399	A	2017年5月24日	JP	6479171	B2	2019年3月6日
				US	2016083352	A1	2016年3月24日
				US	9938241	B2	2018年4月10日
				EP	3197881	A1	2017年8月2日
				EP	3197881	B1	2020年4月29日
				WO	2016049123	A1	2016年3月31日
				TW	201613899	A	2016年4月16日
				KR	20170058377	A	2017年5月26日
				KR	102172938	B1	2020年11月2日