

# (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  
2020 年 7 月 2 日 (02.07.2020)



(10) 国际公布号  
**WO 2020/134146 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
**G03F 7/027** (2006.01) **C09K 11/02** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/103430
- (22) 国际申请日: 2019 年 8 月 29 日 (29.08.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201811593535.9 2018 年 12 月 25 日 (25.12.2018) CN
- (71) 申请人: **TCL 科技集团股份有限公司 (TCL TECHNOLOGY GROUP CORPORATION)** [CN/CN]; 中国广东省惠州市仲恺高新区惠风三路 17 号 TCL 科技大厦, Guangdong 516006 (CN)。
- (72) 发明人: **聂志文 (NIE, Zhiwen)**; 中国广东省惠州市仲恺高新区惠风三路 17 号 TCL 科技大厦, Guangdong 516006 (CN)。 **杨一行 (YANG, Yixing)**; 中国广东省惠州市仲恺高新区惠风三路 17 号 TCL 科技大厦, Guangdong 516006 (CN)。
- (74) 代理人: 深圳市君胜知识产权代理事务所 (普通合伙) (**JOHNSON INTELLECTUAL PROPERTY**

**AGENCY (SHENZHEN)**); 中国广东省深圳市南山区粤海街道高新区社区高新南七道 20 号深圳国家工程实验室大楼 A503, Guangdong 518000 (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) **Title:** COMPLEX AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种复合物及其制备方法

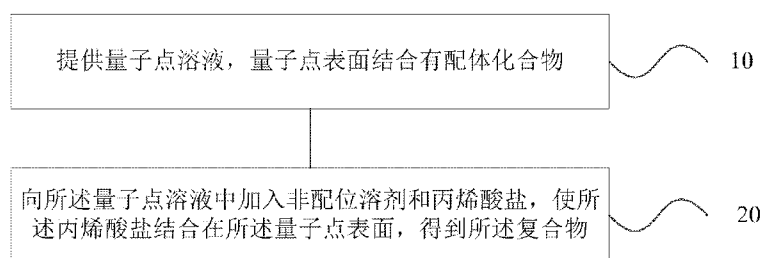


图 1

- 10 Provide a quantum dot solution, wherein the surface of a quantum dot is bound with a ligand compound
- 20 Add a non-coordination solvent and an acrylate into the quantum dot solution, such that the acrylate is bound to the surface of the quantum dot to obtain a complex

(57) **Abstract:** Disclosed are a complex and a preparation method therefor. The complex comprises: quantum dots, a ligand compound bound to the surface of the quantum dots, and an acrylate. The stability of the quantum dots bound with the ligand compound is improved by binding the acrylate, which acts as an auxiliary ligand, on the surface thereof.

(57) **摘要:** 一种复合物及其制备方法, 所述复合物包括: 量子点、结合在所述量子点表面的配体化合物和丙烯酸盐。通过在结合有配体化合物的量子点表面结合丙烯酸盐作为辅助配体来提高其稳定性。



WO 2020/134146 A1

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))。

# 一种复合物及其制备方法

## 技术领域

本公开涉及量子点技术领域，尤其涉及一种复合物及其制备方法。

## 背景技术

自 2015 年推出国内第一台量子点电视以来，这一重要里程碑时刻正式标志着量子点技术在新型显示技术实现真正商业化应用迈进了一大步。作为全新一代高色域、低成本量子点发光二极管显示技术的核心关键材料，量子点由于具有显著的量子尺寸效应和优异的光学性能，不仅可以显著改善显示效果，提高色彩鲜艳度、色域和显色指数。同时，也是突破现有显示技术的关键。

量子点在新型显示领域实现规模化应用前需重点解决的问题如下：（1）高发光效率；（2）热稳定性高；（3）水、氧和光照下荧光稳定性佳。量子点由于尺寸分布在 0~10 nm，故其每单位体积具有较大的表面积。因此，量子点表面本身就可以看作是一种缺陷。为了稳定量子点的表面，研究者采用了各种各样的方法对其表面进行修饰。经过表面修饰后不仅可以提高量子点的稳定性，而且可以改善量子点与基体材料的相容性，提高量子点材料的光、电学性能。目前，最有效的方式是采用具有特定官能团的目标配体（如：巯基化合物、氨基化合物、羧基化合物等）对量子点表面进行交换。

## 发明内容

发明人发现，现有技术采用目标配体接枝后的量子点在热处理或者空气接触等过程中容易造成表面配体发生部分脱落，使量子点表面的部分原子暴露出来，导致量子点表面被大幅度氧化，从而显著降低其发光效率。除上述特定官能团的目标配体修饰外， $\text{SiO}_2$  被视为一种优良的无机物被广泛应用于量子点表面包覆领域。但是，其制备过程复杂，同时包覆过程中使用的极性溶剂非常容易引起量子点的氧化，这极大的限制了量子点的应用。

鉴于上述现有技术的不足，本公开的目的在于提供一种复合物及其制备方法，旨在常规量子点由于配体部分脱落，导致量子点表面被氧化而降低其发光效率的

问题。

本公开的技术方案如下：

一种复合物，其中，所述复合物包括：量子点、结合在所述量子点表面的配体化合物和丙烯酸盐。

一种复合物的制备方法，其中，包括步骤：

提供量子点溶液，量子点表面结合有配体化合物；

向所述量子点溶液中加入非配位溶剂和丙烯酸盐，使所述丙烯酸盐结合在所述量子点表面，得到所述复合物。

有益效果：本公开通过在结合有配体化合物的量子点表面结合丙烯酸盐作为辅助配体来提高其稳定性。丙烯酸盐具有小的空间位阻，丙烯酸盐中的羧基具有较强的电负性，能更容易与量子点表面的金属离子之间形成强的偶极作用，使丙烯酸盐更容易结合在量子点表面的阴离子空位（即量子点表面的存在“阴离子缺陷”金属元素，在量子点表面这些金属元素没有与量子点结构中的非金属元素结合）上，从而减少量子点表面缺陷，抑制非辐射跃迁的产生，保持量子点发光效率和提高量子点的稳定性。

## 附图说明

图 1 为本公开实施例提供的一种复合物的制备方法的流程示意图。

## 具体实施方式

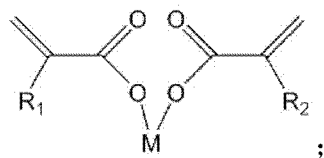
本公开提供一种复合物及其制备方法，为使本公开的目的、技术方案及效果更加清楚、明确，以下对本公开进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本公开，并不用于限定本公开。

本公开实施例提供一种复合物，其中，所述复合物包括：量子点、结合在所述量子点表面的配体化合物和丙烯酸盐。

量子点表面经过配体化合物修饰后，一定程度上可以钝化量子点表面，从而提高其稳定性。然而，结合有配体化合物的量子点表面由于配体化合物通常具有较大空间位阻，较难实现量子点的完全包覆，量子点易受外界水、氧等环境的影响，容易造成表面配体化合物部分脱附而在表面上留下了大量空隙。空隙的存在

不仅可能会导致量子点发生聚集、沉淀。同时，容易引发量子点的非辐射跃迁，从而显著降低其发光效率。本公开实施例通过在结合有配体化合物的量子点表面结合丙烯酸盐作为辅助配体来提高其稳定性。丙烯酸盐具有小的空间位阻，丙烯酸盐中的羧基具有较强的电负性，能更容易与量子点表面的金属离子之间形成强的偶极作用，使丙烯酸盐更容易结合在量子点表面的阴离子空位（即量子点表面的存在“阴离子缺陷”金属元素，在量子点表面这些金属元素没有与量子点结构中的非金属元素结合）上，从而减少量子点表面缺陷，抑制非辐射跃迁的产生，保持量子点发光效率和提高量子点的稳定性。

在一些实施方式中，所述丙烯酸盐具有如下结构通式：



其中， $R_1$  和  $R_2$  独立地选自氢或甲基， $M$  为金属元素。

进一步在一些实施方式中，所述丙烯酸盐选自丙烯酸锂、丙烯酸钠、丙烯酸钾、丙烯酸锌、丙烯酸镁、丙烯酸钡、丙烯酸锆、丙烯酸铝、丙烯酸铜、丙烯酸铁、丙烯酸锰、丙烯酸铈、甲基丙烯酸锂、甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸钾、单甲基丙烯酸锌、甲基丙烯酸镁、甲基丙烯酸锌、四甲基丙烯酸锆和甲基丙烯酸钙中的一种或多种。再进一步在一些实施方式中，所述丙烯酸盐选自甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸镁、甲基丙烯酸锌和丙烯酸锌中的一种或多种。

在一些实施方式中，所述配体化合物选自含巯基的有机配体和有机胺等中的一种或多种。

在一些实施方式中，所述含巯基的有机配体选自 3-巯基丙酸、巯基乙醇、巯基己醇、丙二硫醇、2-巯基-3 丁醇、1, 2-乙烷二硫醇、辛基硫醇、正辛硫醇、十二烷基硫醇、叔-十二硫醇、1,8-辛二硫醇、1,6-己二硫醇、1, 4-二巯基-2, 3-丁二醇、6-巯基己醇、2-巯基乙基硫化物、11-巯基十一醇、半胱氨酸、11-巯基十一烷酸、1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、丙烷-1,2,3-三硫醇、6, 8-二巯基辛酸、2, 3-二巯基-1-丙硫醇、十二烷基硫醇锌聚合物、三聚硫氰酸、苯硫醇、1, 2-苯二硫醇、1, 3-苯二硫醇和 1, 4-苯二硫醇中的一种或多种。

进一步在一些实施方式中，所述配体化合物为硫醇。这是因为硫醇与量子点表面的金属离子结合能力较强，丙烯酸盐中的阴离子与量子点的配位能力相对较

弱。故而，丙烯酸盐不能直接与量子点表面的硫醇发生配位交换。由于丙烯酸盐具有小的空间位阻，且羧基与金属离子之间具有强的偶极作用，使丙烯酸盐更容易结合在量子点表面的阴离子空位上，从而减少量子点表面缺陷，抑制非辐射跃迁的产生，保持量子点发光效率和提高量子点的稳定性。所述硫醇化合物选自 1, 2-乙烷二硫醇、辛基硫醇、正辛硫醇、十二烷基硫醇、叔-十二硫醇、1,8-辛二硫醇、1,6-己二硫醇、苯硫醇、1, 2-苯二硫醇、1, 3-苯二硫醇和 1, 4-苯二硫醇中的一种或多种。

在一些实施方式中，所述有机胺选自丙胺、正丁胺、正己胺、正庚胺、二丙胺、二正庚胺、叔丁胺、正辛胺、癸胺、十一胺、十二胺、十六胺、十八胺、1, 2-乙二胺、二乙氨基乙醇、三己胺、三辛胺、三壬胺、甲酰胺、乙酰胺、丁酰胺、丙烯酰胺、二苯胺、联苯胺、邻苯二胺、对苯二胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺、对甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺、2,4-二甲基苯胺、2,5-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺、3,4-二甲基苯胺、3,5-二甲基苯胺、2,4,6-三甲基苯胺、对丁基苯胺、3-甲氧基苯胺、邻氯苯胺、间氯苯胺和对氯苯胺中的一种或多种。

本实施例中，所述量子点选自 II-VI 族化合物、II-V 族化合物、IV-VI 族化合物、III-V 族化合物、I-III-VI 族化合物、I-II-IV-VI 族化合物等中的一种或多种。在一些实施方式中，III-V 族化合物选自 II 族金属和 IV 族金属等中的一种或两种。

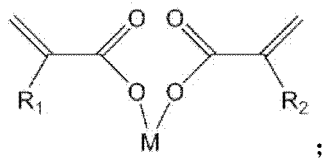
图 1 为本公开实施例提供的一种复合物的制备方法的流程示意图，如图 1 所示，其包括步骤：

S10、提供量子点溶液，量子点表面结合有配体化合物；

S20、向所述量子点溶液中加入非配位溶剂和丙烯酸盐，使所述丙烯酸盐结合在所述量子点表面，得到所述复合物。

本实施例通过在结合有配体化合物的量子点表面结合丙烯酸盐作为辅助配体来提高其稳定性。丙烯酸盐具有小的空间位阻，且羧基与金属离子之间具有强的偶极作用，使丙烯酸盐更容易结合在量子点表面的阴离子空位上，从而减少量子点表面缺陷，抑制非辐射跃迁的产生，保持量子点发光效率和提高量子点的稳定性。

在一些实施方式中，所述丙烯酸盐具有如下结构通式：



其中， $R_1$  和  $R_2$  独立地选自氢或甲基， $M$  为金属元素。

进一步在一些实施方式中，所述丙烯酸盐选自丙烯酸锂、丙烯酸钠、丙烯酸钾、丙烯酸锌、丙烯酸镁、丙烯酸钡、丙烯酸锶、丙烯酸铝、丙烯酸铜、丙烯酸铁、丙烯酸锰、丙烯酸铈、甲基丙烯酸锂、甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸钾、单甲基丙烯酸锌、甲基丙烯酸镁、甲基丙烯酸锌、四甲基丙烯酸锆和甲基丙烯酸钙中的一种或多种。再进一步在一些实施方式中，所述丙烯酸盐选自甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸镁、甲基丙烯酸锌和丙烯酸锌中的一种或多种。

在一些实施方式中，所述配体化合物选自含巯基的有机配体和有机胺等中的一种或多种。

在一些实施方式中，所述含巯基的有机配体选自 3-巯基丙酸、巯基乙醇、巯基己醇、丙二硫醇、2-巯基-3-丁醇、1, 2-乙烷二硫醇、辛基硫醇、正辛硫醇、十二烷基硫醇、叔-十二硫醇、1,8-辛二硫醇、1,6-己二硫醇、1, 4-二巯基-2, 3-丁二醇、6-巯基己醇、2-巯基乙基硫化物、11-巯基十一醇、半胱氨酸、11-巯基十一烷酸、1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、丙烷-1,2,3-三硫醇、6, 8-二巯基辛酸、2, 3-二巯基-1-丙硫醇、十二烷基硫醇锌聚合物、三聚硫氰酸、苯硫醇、1, 2-苯二硫醇、1, 3-苯二硫醇和 1, 4-苯二硫醇中的一种或多种。

在一些实施方式中，配体化合物为硫醇。所述硫醇选自 1, 2-乙烷二硫醇、辛基硫醇、正辛硫醇、十二烷基硫醇、叔-十二硫醇、1,8-辛二硫醇、1,6-己二硫醇、苯硫醇、1, 2-苯二硫醇、1, 3-苯二硫醇和 1, 4-苯二硫醇中的一种或多种。选择硫醇的目的，在于硫醇与量子点表面的金属离子结合能力较强，加入的丙烯酸盐中，阴离子与量子点的配位能力相对较弱。故而，加入丙烯酸盐后，丙烯酸盐不能直接与量子点表面的硫醇发生配位交换。丙烯酸盐具有小的空间位阻，丙烯酸盐中的羧基具有较强的电负性，能更容易与量子点表面的金属离子之间形成强的偶极作用，使丙烯酸盐更容易结合在量子点表面的阴离子空位（即量子点表面的存在“阴离子缺陷”金属元素，在量子点表面这些金属元素没有与量子点结构中的非金属元素结合）上，从而减少量子点表面缺陷，抑制非辐射跃迁的产生，保持量子点发光效率和提高量子点的稳定性。

本实施例中，所述量子点溶液通过将量子点溶解在非极性溶剂中配制得到。所述量子点溶液的质量浓度为 1-50 mg/ml。所述非极性溶剂选自氯仿、四氢呋喃、氯苯、乙腈、环己烷和甲苯等中的一种或多种。

在一些实施方式中，按照丙烯酸盐与量子点的质量比为 0.1:1~1:1，向所述量子点溶液中加入丙烯酸盐。在一些实施方式中，按照丙烯酸盐与量子点的质量比为 0.2:1~0.5:1，向所述量子点溶液中加入丙烯酸盐。

在一些实施方式中，所述非配位溶剂选自烯烃、烷烃、醚烃和芳香族化合物等中的一种或多种。

在一些实施方式中，所述非配位溶剂与非极性溶剂的体积比为 1-20:1。

在一些实施方式中，在 80-250℃ 的条件下，使所述丙烯酸盐结合在所述量子点表面。在一些实施方式中，在 80-250℃ 的条件下，保持 20 mins~2 h，使所述丙烯酸盐结合在所述量子点表面。

下面通过具体实施例对本公开实施例进一步说明。

#### 实施例 1

本具体实施例中复合物的制备方法如下：

1. 室温下，取经过干燥后的 CdSe/CdS 量子点粉末 30 mg（表面配体化合物为油酸），将其置于 50 ml 三口烧瓶中，然后加入 5 ml 的正己烷进行溶解，形成量子点溶液；

2. 向上述量子点溶液中加入 10 ml 十八烯和 10 mg 的甲基丙烯酸锌，然后通入氩气，并置于 80℃ 下反应 30 min。待反应完成后，将产物进行沉淀、离心分离，即可得到复合物。

#### 实施例 2

本具体实施例中复合物的制备方法如下：

1. 室温下，取经过干燥后的 InP/ZnSeS 量子点粉末 30 mg（表面配体化合物为油酸），将其置于 50 ml 三口烧瓶中，然后加入 5 ml 的正己烷进行溶解，形成量子点溶液；

2. 向上述量子点溶液中加入 10 ml 十八烯和 10 mg 的甲基丙烯酸锌，然后通入氩气，并置于 80℃ 下反应 30 min。待反应完成后，将产物进行沉淀、离心分离，即可得到复合物。

### 实施例 3

本具体实施例中复合物的制备方法如下：

1. 室温下，取经过干燥后的 CdSe/CdS 量子点粉末 30 mg（表面配体化合物为正辛硫醇），将其置于 50 ml 三口烧瓶中，然后加入 5 ml 的正己烷进行溶解，形成量子点溶液；

2. 向上述量子点溶液中加入 10 ml 十八烯和 10 mg 的甲基丙烯酸锌，然后通入氩气，并置于 80℃ 下反应 30 min。待反应完成后，将产物进行沉淀、离心分离，即可得到复合物。

### 实施例 4

本具体实施例中复合物的制备方法如下：

1. 室温下，取经过干燥后的 InP/ZnSeS 量子点粉末 30 mg（表面配体化合物为正辛硫醇），将其置于 50 ml 三口烧瓶中，然后加入 5 ml 的正己烷进行溶解，形成量子点溶液；

2. 向上述量子点溶液中加入 10 ml 十八烯和 10 mg 的甲基丙烯酸锌，然后通入氩气，并置于 80℃ 下反应 30 min。待反应完成后，将产物进行沉淀、离心分离，即可得到复合物。

### 实施例 5

本具体实施例中复合物的制备方法如下：

1. 室温下，取经过干燥后的 CdSe/CdS 量子点粉末 30 mg（表面配体化合物为油酸），将其置于 50 ml 三口烧瓶中，然后加入 5 ml 的正己烷进行溶解，形成量子点溶液；

2. 向上述量子点溶液中加入 10 ml 十八烯和 10 mg 的甲基丙烯酸镁，然后通入氩气，并置于 80℃ 下反应 30 min。待反应完成后，将产物进行沉淀、离心分离，即可得到复合物。

### 实施例 6

本具体实施例中复合物的制备方法如下：

1. 室温下，取经过干燥后的 InP/ZnSeS 量子点粉末 30 mg（表面配体化合物为油酸），将其置于 50 ml 三口烧瓶中，然后加入 5 ml 的正己烷进行溶解，形成量子点溶液；

2. 向上述量子点溶液中加入 10 ml 十八烯和 10 mg 的甲基丙烯酸镁, 然后通入氩气, 并置于 80℃ 下反应 30 min。待反应完成后, 将产物进行沉淀、离心分离, 即可得到复合物。

综上所述, 本公开通过在结合有配体化合物的量子点表面结合丙烯酸盐作为辅助配体来提高其稳定性。丙烯酸盐具有小的空间位阻, 且羧基与金属离子之间具有强的偶极作用, 使丙烯酸盐更容易结合在量子点表面的阴离子空位上, 从而减少量子点表面缺陷, 抑制非辐射跃迁的产生, 保持量子点发光效率和提高量子点的稳定性。

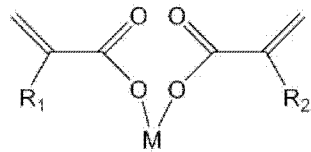
应当理解的是, 本公开的应用不限于上述的举例, 对本领域普通技术人员来说, 可以根据上述说明加以改进或变换, 所有这些改进和变换都应属于本公开所附权利要求的保护范围。

## 权利要求书

1、一种复合物，其特征在于，所述复合物包括：量子点、结合在所述量子点表面的配体化合物和丙烯酸盐。

2、根据权利要求1所述的复合物，其特征在于，所述丙烯酸盐中的羧基与量子点表面的阴离子空位结合。

3、根据权利要求1所述的复合物，其特征在于，所述丙烯酸盐具有如下结构通式：



；其中，R1和R2独立地选自氢或甲基，M为金属元素。

4、根据权利要求3所述的复合物，其特征在于，所述丙烯酸盐选自丙烯酸锂、丙烯酸钠、丙烯酸钾、丙烯酸锌、丙烯酸镁、丙烯酸钡、丙烯酸锆、丙烯酸铝、丙烯酸铜、丙烯酸铁、丙烯酸锰、丙烯酸铈、甲基丙烯酸锂、甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸钾、单甲基丙烯酸锌、甲基丙烯酸镁、甲基丙烯酸锌、四甲基丙烯酸锆和甲基丙烯酸钙中的一种或多种。

5、根据权利要求4所述的复合物，其特征在于，所述丙烯酸盐选自甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸镁、甲基丙烯酸锌和丙烯酸锌中的一种或多种。

6、根据权利要求1所述的复合物，其特征在于，所述配体化合物选自含巯基的有机配体和有机胺中的一种或多种。

7、根据权利要求6所述的复合物，其特征在于，所述含巯基的有机配体选自3-巯基丙酸、巯基乙醇、巯基己醇、丙二硫醇、2-巯基-3-丁醇、1,2-乙烷二硫醇、辛基硫醇、正辛硫醇、十二烷基硫醇、叔-十二硫醇、1,8-辛二硫醇、1,6-己二硫醇、1,4-二巯基-2,3-丁二醇、6-巯基己醇、2-巯基乙基硫化物、11-巯基十一醇、半胱氨酸、11-巯基十一烷酸、1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、丙烷-1,2,3-三硫醇、6,8-二巯基辛酸、2,3-二巯基-1-丙硫醇、十二烷基硫醇锌聚合物、三聚硫氰酸、苯硫醇、1,2-苯二硫醇、1,3-苯二硫醇和1,4-苯二硫醇中的一种或多种；和/或

所述有机胺选自丙胺、正丁胺、正己胺、正庚胺、二丙胺、二正庚胺、叔丁胺、正辛胺、癸胺、十一胺、十二胺、十六胺、十八胺、1,2-乙二胺、二乙氨基乙醇、三己胺、三辛胺、三壬胺、甲酰胺、乙酰胺、丁酰胺、丙烯酰胺、二

苯胺、联苯胺、邻苯二胺、对苯二胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺、对甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺、2,4-二甲基苯胺、2,5-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺、3,4-二甲基苯胺、3,5-二甲基苯胺、2,4,6-三甲基苯胺、对丁基苯胺、3-甲氧基苯胺、邻氯苯胺、间氯苯胺和对氯苯胺中的一种或多种。

8、根据权利要求7所述的复合物，其特征在于，所述配体化合物选自1，2-乙烷二硫醇、辛基硫醇、正辛硫醇、十二烷基硫醇、叔-十二硫醇、1,8-辛二硫醇、1,6-己二硫醇、苯硫醇、1，2-苯二硫醇、1，3-苯二硫醇和1，4-苯二硫醇中的一种或多种。

9、一种复合物的制备方法，其特征在于，包括步骤：

提供量子点溶液，量子点表面结合有配体化合物；

向所述量子点溶液中加入非配位溶剂和丙烯酸盐，使所述丙烯酸盐结合在所述量子点表面，得到所述复合物。

10、根据权利要求9所述的复合物的制备方法，其特征在于，在80-250℃的条件下，使所述丙烯酸盐结合在所述量子点表面。

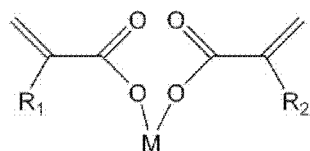
11、根据权利要求10所述的复合物的制备方法，其特征在于，在80-250℃的条件下，保持20 mins~2 h，使所述丙烯酸盐结合在所述量子点表面。

12、根据权利要求9所述的复合物的制备方法，其特征在于，按照丙烯酸盐与量子点的质量比为0.1:1~1:1，向所述量子点溶液中加入丙烯酸盐。

13、根据权利要求12所述的复合物的制备方法，其特征在于，按照丙烯酸盐与量子点的质量比为0.2:1~0.5:1，向所述量子点溶液中加入丙烯酸盐。

14、根据权利要求9所述的复合物的制备方法，其特征在于，所述非配位溶剂选自烯烃、烷烃、醚烃和芳香族化合物中的一种或多种。

15、根据权利要求9所述的复合物的制备方法，其特征在于，所述丙烯酸盐具有如下结构通式：



；其中，R1和R2独立地选自氢或甲基，M为金属元素。

16、根据权利要求9所述的复合物的制备方法，其特征在于，所述丙烯酸盐选自丙烯酸锂、丙烯酸钠、丙烯酸钾、丙烯酸锌、丙烯酸镁、丙烯酸钡、丙烯酸

钴、丙烯酸铝、丙烯酸铜、丙烯酸铁、丙烯酸锰、丙烯酸铈、甲基丙烯酸锂、甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸钾、单甲基丙烯酸锌、甲基丙烯酸镁、甲基丙烯酸锌、四甲基丙烯酸钴和甲基丙烯酸钙中的一种或多种。

17、根据权利要求9所述的复合物的制备方法，其特征在于，所述丙烯酸盐选自甲基丙烯酸钠、甲基丙烯酸镁、甲基丙烯酸锌和丙烯酸锌中的一种或多种。

18、根据权利要求9所述的复合物的制备方法，其特征在于，所述配体化合物选自含巯基的有机配体和有机胺中的一种或多种。

19、根据权利要求18所述的复合物的制备方法，其特征在于，所述含巯基的有机配体选自3-巯基丙酸、巯基乙醇、巯基己醇、丙二硫醇、2-巯基-3-丁醇、1,2-乙烷二硫醇、辛基硫醇、正辛硫醇、十二烷基硫醇、叔-十二硫醇、1,8-辛二硫醇、1,6-己二硫醇、1,4-二巯基-2,3-丁二醇、6-巯基己醇、2-巯基乙基硫化物、11-巯基十一醇、半胱氨酸、11-巯基十一烷酸、1,8-二巯基-3,6-二硫杂辛烷、丙烷-1,2,3-三硫醇、6,8-二巯基辛酸、2,3-二巯基-1-丙硫醇、十二烷基硫醇锌聚合物、三聚硫氰酸、苯硫醇、1,2-苯二硫醇、1,3-苯二硫醇和1,4-苯二硫醇中的一种或多种；和/或

所述有机胺选自丙胺、正丁胺、正己胺、正庚胺、二丙胺、二正庚胺、叔丁胺、正辛胺、癸胺、十一胺、十二胺、十六胺、十八胺、1,2-乙二胺、二乙氨基乙醇、三己胺、三辛胺、三壬胺、甲酰胺、乙酰胺、丁酰胺、丙烯酰胺、二苯胺、联苯胺、邻苯二胺、对苯二胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺、对甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺、2,4-二甲基苯胺、2,5-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺、3,4-二甲基苯胺、3,5-二甲基苯胺、2,4,6-三甲基苯胺、对丁基苯胺、3-甲氧基苯胺、邻氯苯胺、间氯苯胺和对氯苯胺中的一种或多种。

20、根据权利要求9所述的复合物的制备方法，其特征在于，所述配体化合物选自1,2-乙烷二硫醇、辛基硫醇、正辛硫醇、十二烷基硫醇、叔-十二硫醇、1,8-辛二硫醇、1,6-己二硫醇、苯硫醇、1,2-苯二硫醇、1,3-苯二硫醇和1,4-苯二硫醇中的一种或多种。

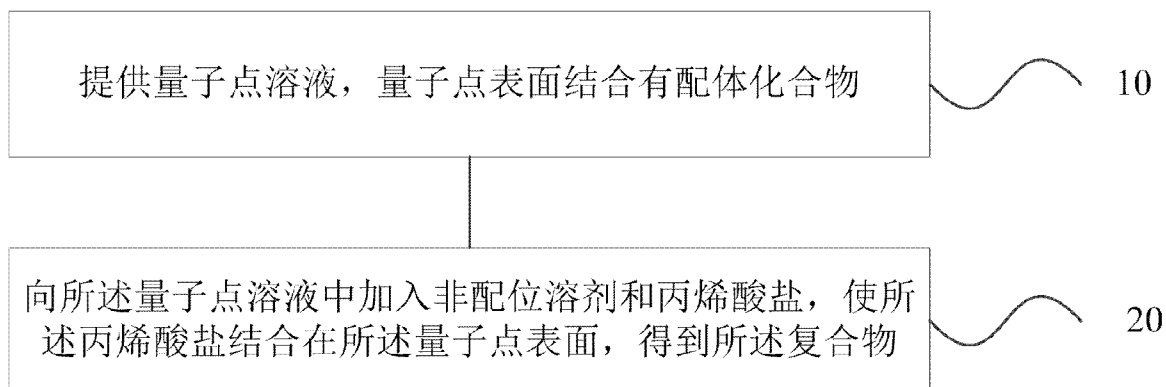


图 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/103430

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

G03F 7/027(2006.01)i; C09K 11/02(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)

G03F; C09K

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)

CNPAT, WPI, REGISTRY, CAPLUS, MAPAT, GOOGLE SCHOLAR: 丙烯酸盐, 丙烯酸镁, 丙烯酸钡, 丙烯酸钙, 丙烯酸锌, 丙烯酸锂, 羧酸, 氨基, 复合物, 羧基, 巯基, 硫醇, 酰胺, 空位配合, 量子点, 胺, 配体, quantum dot, acrylic acid, ligand

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | CN 107966878 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 27 April 2018 (2018-04-27)<br>description, paragraphs [0004]-[0017] and [0068], and embodiments 1-1, 1-2, and 1-5 | 1-8                   |
| Y         | CN 107966878 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 27 April 2018 (2018-04-27)<br>description, paragraphs [0004]-[0017] and [0068], and embodiments 1-1, 1-2, and 1-5 | 9-20                  |
| Y         | CN 103772872 A (TCL CORPORATION) 07 May 2014 (2014-05-07)<br>description, paragraphs [0004]-[0017]                                                               | 9-20                  |
| A         | CN 108102640 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 01 June 2018 (2018-06-01)<br>description, paragraphs [0008], [0026]-[0040], and [0150]-[0166]                     | 1-20                  |
| A         | CN 106468856 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 01 March 2017 (2017-03-01)<br>entire document                                                                     | 1-20                  |
| A         | CN 105399080 A (NANJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 16 March 2016 (2016-03-16)<br>entire document                                                                  | 1-20                  |
| A         | CN 107663452 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 06 February 2018 (2018-02-06)<br>entire document                                                                  | 1-20                  |



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

“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

16 November 2019

Date of mailing of the international search report

28 November 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2019/103430**

| Patent document<br>cited in search report |           |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |             |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-----------|---|--------------------------------------|-------------------------|-------------|----|--------------------------------------|
| CN                                        | 107966878 | A | 27 April 2018                        | KR                      | 20180043748 | A  | 30 April 2018                        |
|                                           |           |   |                                      | EP                      | 3323870     | A1 | 23 May 2018                          |
|                                           |           |   |                                      | US                      | 2018105739  | A1 | 19 April 2018                        |
| CN                                        | 103772872 | A | 07 May 2014                          | CN                      | 103772872   | B  | 01 June 2016                         |
| CN                                        | 108102640 | A | 01 June 2018                         | KR                      | 20180059363 | A  | 04 June 2018                         |
|                                           |           |   |                                      | US                      | 2018151817  | A1 | 31 May 2018                          |
|                                           |           |   |                                      | CN                      | 108110144   | A  | 01 June 2018                         |
|                                           |           |   |                                      | US                      | 2018148638  | A1 | 31 May 2018                          |
|                                           |           |   |                                      | KR                      | 20180059724 | A  | 05 June 2018                         |
|                                           |           |   |                                      | EP                      | 3327813     | A1 | 30 May 2018                          |
|                                           |           |   |                                      | EP                      | 3327814     | A1 | 30 May 2018                          |
| CN                                        | 106468856 | A | 01 March 2017                        | EP                      | 3136174     | B1 | 26 June 2019                         |
|                                           |           |   |                                      | US                      | 2017052444  | A1 | 23 February 2017                     |
|                                           |           |   |                                      | EP                      | 3136174     | A1 | 01 March 2017                        |
|                                           |           |   |                                      | KR                      | 20170022951 | A  | 02 March 2017                        |
| CN                                        | 105399080 | A | 16 March 2016                        | CN                      | 105399080   | B  | 29 June 2018                         |
| CN                                        | 107663452 | A | 06 February 2018                     | KR                      | 101993922   | B1 | 27 June 2019                         |
|                                           |           |   |                                      | KR                      | 20190080836 | A  | 08 July 2019                         |
|                                           |           |   |                                      | US                      | 2018033856  | A1 | 01 February 2018                     |
|                                           |           |   |                                      | EP                      | 3275967     | A1 | 31 January 2018                      |
|                                           |           |   |                                      | KR                      | 20180013801 | A  | 07 February 2018                     |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/103430

## A. 主题的分类

G03F 7/027 (2006.01) i; C09K 11/02 (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)

G03F; C09K

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))

CNPAT, WPI, REGISTRY, CAPLUS, MAPAT, GOOGLE SCHOLAR: 丙烯酸盐, 丙烯酸镁, 丙烯酸钡, 丙烯酸钙, 丙烯酸锂, 羧酸, 氨基, 复合物, 羧基, 巯基, 硫醇, 酰胺, 空位配合, 量子点, 胺, 配体, quantum dot, acrylic acid, ligand

## 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 |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| X    | CN 107966878 A (三星电子株式会社) 2018年 4月 27日 (2018 - 04 - 27)<br>说明书第[0004]至[0017], [0068]段, 实施例1-1, 1-2, 1-5 | 1-8     |
| Y    | CN 107966878 A (三星电子株式会社) 2018年 4月 27日 (2018 - 04 - 27)<br>说明书第[0004]至[0017], [0068]段, 实施例1-1, 1-2, 1-5 | 9-20    |
| Y    | CN 103772872 A (TCL集团股份有限公司) 2014年 5月 7日 (2014 - 05 - 07)<br>说明书第[0004]至[0017]段                         | 9-20    |
| A    | CN 108102640 A (三星电子株式会社) 2018年 6月 1日 (2018 - 06 - 01)<br>说明书第[0008], [0026]至[0040]段, [0150]至[0166]段    | 1-20    |
| A    | CN 106468856 A (三星电子株式会社) 2017年 3月 1日 (2017 - 03 - 01)<br>全文                                            | 1-20    |
| A    | CN 105399080 A (南京工业大学) 2016年 3月 16日 (2016 - 03 - 16)<br>全文                                             | 1-20    |
| A    | CN 107663452 A (三星电子株式会社) 2018年 2月 6日 (2018 - 02 - 06)<br>全文                                            | 1-20    |

☐ 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

“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

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 11月 16日

国际检索报告邮寄日期

2019年 11月 28日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

何奕秋

电话号码 86-(10)-53962317

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/103430

| 检索报告引用的专利文件 |           |   | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 |             |    | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|-----------|---|----------------|------|-------------|----|----------------|
| CN          | 107966878 | A | 2018年 4月 27日   | KR   | 20180043748 | A  | 2018年 4月 30日   |
|             |           |   |                | EP   | 3323870     | A1 | 2018年 5月 23日   |
|             |           |   |                | US   | 2018105739  | A1 | 2018年 4月 19日   |
| CN          | 103772872 | A | 2014年 5月 7日    | CN   | 103772872   | B  | 2016年 6月 1日    |
| CN          | 108102640 | A | 2018年 6月 1日    | KR   | 20180059363 | A  | 2018年 6月 4日    |
|             |           |   |                | US   | 2018151817  | A1 | 2018年 5月 31日   |
|             |           |   |                | CN   | 108110144   | A  | 2018年 6月 1日    |
|             |           |   |                | US   | 2018148638  | A1 | 2018年 5月 31日   |
|             |           |   |                | KR   | 20180059724 | A  | 2018年 6月 5日    |
|             |           |   |                | EP   | 3327813     | A1 | 2018年 5月 30日   |
|             |           |   |                | EP   | 3327814     | A1 | 2018年 5月 30日   |
| CN          | 106468856 | A | 2017年 3月 1日    | EP   | 3136174     | B1 | 2019年 6月 26日   |
|             |           |   |                | US   | 2017052444  | A1 | 2017年 2月 23日   |
|             |           |   |                | EP   | 3136174     | A1 | 2017年 3月 1日    |
|             |           |   |                | KR   | 20170022951 | A  | 2017年 3月 2日    |
| CN          | 105399080 | A | 2016年 3月 16日   | CN   | 105399080   | B  | 2018年 6月 29日   |
| CN          | 107663452 | A | 2018年 2月 6日    | KR   | 101993922   | B1 | 2019年 6月 27日   |
|             |           |   |                | KR   | 20190080836 | A  | 2019年 7月 8日    |
|             |           |   |                | US   | 2018033856  | A1 | 2018年 2月 1日    |
|             |           |   |                | EP   | 3275967     | A1 | 2018年 1月 31日   |
|             |           |   |                | KR   | 20180013801 | A  | 2018年 2月 7日    |