

(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
2017 年 1 月 26 日 (26.01.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/012162 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08J 3/03 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08J 3/09 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/087673
- (22) 国际申请日: 2015 年 8 月 20 日 (20.08.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510427292.1 2015 年 7 月 20 日 (20.07.2015) CN
- (71) 申请人: 深圳市华星光电技术有限公司 (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。
- (72) 发明人: 胡韬 (HU, Tao); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。 武岳 (WU, Yue); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市德力知识产权代理事务所 (COMIPS INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国广东省深圳市福田区上步中路深勘大厦 15E, Guangdong 518028 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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)。

[见续页]

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR FULLERENE/PEDOT:PSS MIXED SOLUTION AND PREPARATION METHOD FOR SUBSTRATE HAVING FULLERENE/PEDOT:PSS COMPOSITE TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(54) 发明名称: 富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液的制备方法及具有富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜的基板的制备方法

步骤1、采用富勒烯类分子与水或强极性溶剂配制富勒烯溶液;
所述富勒烯类分子为富勒烯或富勒烯衍生物, 所述富勒烯衍生物为水溶性富勒烯衍生物或非水溶性富勒烯衍生物;

步骤2、将所述富勒烯溶液与一定浓度的 PEDOT:PSS 稀释溶液按照质量比为 1: 100 至 100: 1 的比例进行混合, 机械搅拌或超声处理后, 得到分散均匀的富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液。

图1

- 1 STEP 1, PREPARE A FULLERENE SOLUTION FROM FULLERENE MOLECULES AND WATER OR A STRONGLY POLAR SOLVENT, THE FULLERENE MOLECULES BEING FULLERENE OR FULLERENE DERIVATIVES, AND THE FULLERENE DERIVATIVES BEING WATER-SOLUBLE FULLERENE DERIVATIVES OR WATER-INSOLUBLE FULLERENE DERIVATIVES
- 2 MIX THE FULLERENE SOLUTION WITH A PEDOT:PSS DILUTE SOLUTION HAVING A CERTAIN CONCENTRATION IN A MASS RATIO OF 1: 100 TO 100: 1, AND MECHANICALLY STIR OR ULTRASONICALLY PROCESS A MIXTURE TO OBTAIN A UNIFORMLY DISPERSED FULLERENE/PEDOT:PSS MIXED SOLUTION

(57) Abstract: A preparation method for a fullerene/PEDOT:PSS mixed solution comprises: preparing a fullerene solution from fullerene molecules (10) and water or a strongly polar solvent, the fullerene molecules (10) being fullerene or fullerene derivatives, and the fullerene derivatives being water-soluble fullerene derivatives or water-insoluble fullerene derivatives; and mixing the fullerene solution with a PEDOT:PSS dilute solution having a concentration in a mass ratio of 1:100 to 100:1, and mechanically stirring or ultrasonically processing a mixture to obtain a uniformly dispersed fullerene/PEDOT:PSS mixed solution. Also provided is a preparation method for a substrate having a fullerene/PEDOT:PSS composite transparent conductive film (100). The fullerene/PEDOT:PSS composite transparent conductive film (100) has high conductivity and high transparency, and can be used for replacing a commercial ITO film.

(57) 摘要: 一种富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液的制备方法, 采用富勒烯类分子 (10) 与水或强极性溶剂配制富勒烯溶液; 富勒烯类分子 (10) 为富勒烯或富勒烯衍生物, 富勒烯衍生物为水溶性富勒烯衍生物或非水溶性富勒烯衍生物; 将富勒烯溶液与一定浓度的 PEDOT:PSS 稀释溶液

按照质量比为 1: 100 至 100: 1 的比例进行混合, 机械搅拌或超声处理后, 得到分散均匀的富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液; 及一种具有富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜 (100) 的基板的制备方法, 该富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜 (100) 具有高导电性和高透光率, 可用于取代商用 ITO 膜。



WO 2017/012162 A1



本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液的制备方法及其具有富勒烯

/PEDOT:PSS 复合透明导电膜的基板的制备方法

技术领域

- 5 本发明涉及显示器制造领域，尤其涉及一种富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液的制备方法及其具有富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜的基板的制备方法。

背景技术

- 10 在显示技术领域，液晶显示器（Liquid Crystal Display，LCD）与有机发光二极管显示器（Organic Light Emitting Diode，OLED）等平板显示器已经逐步取代 CRT 显示器，广泛的应用于液晶电视、手机、个人数字助理、数码相机、计算机屏幕或笔记本电脑屏幕等。

- 显示面板是 LCD、OLED 的重要组成部分，以 LCD 的显示面板为例，
15 其主要是由一薄膜晶体管（Thin Film Transistor，TFT）基板、一彩色滤光片基板（Color Filter，CF）、以及配置于两基板间的液晶层（Liquid Crystal Layer）所构成，其工作原理是通过在 TFT 基板与 CF 基板上的透明导电电极上施加驱动电压来控制液晶层中液晶分子的旋转，将背光模组的光线折射出来产生画面，通过背光透过 CF 基板来提供不同的颜色；因此，透明导电电极材料的性能对显示效果有很大的影响。

- 目前，传统的透明导电膜是由物理气相溅射（PVD）的方法制备出的氧化铟锡（ITO）薄膜。具体制作过程为：在 PVD 装置中，强电流轰击 ITO 靶材，在基板上沉积得到透明导电 ITO 薄膜。该透明导电 ITO 薄膜的透光率好，导电性高，结构稳定。不过，因气相沉积制程耗时较长，制备的 ITO
25 薄膜面电阻值较大，并由于 ITO 自身氧化物的物理特性，ITO 薄膜并不能在一定外力作用下展现弯折特性，这也限制了其在柔性面板、可穿戴设备上的应用。所以寻找高导电性和透光率、制备方法简单、资源丰富的 ITO 替代品具有重要的意义和价值。

- 聚 3, 4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)是一种高分子聚合物，在有机太阳能电池（OPV），有机场效应晶体管（OFET），有机发光二
30 极管（OLED）以及柔性器件上均得到了广泛的应用，这种物质形成的薄膜稳定性高，透光率高，导电性好，其面电阻可通过成分配比调节，制成窗

口宽，也适于大规模柔性印刷。研究表明，在 PEDOT:PSS 中添加少量丙三醇或山梨醇，在不损失透过率的情况下导电率有明显的提升。富勒烯（Fullerene, C_{60} , C_{70} ）是单质碳的同素异形体，具有类似足球的形状，其上每个 C 原子采用 SP^2 杂化方式，实现了三维芳香性。虽然单纯的富勒烯溶解性很差，不过通过化学修饰的方法可在其上引入多种可溶性官能团，在不影响导电性的情况下增加这类分子在水溶液/有机溶液中的溶解性。作为一种优秀的载流子传输材料，其在 OPV, OFET, OLED 及柔性器件中也得到了很好的应用。

10 发明内容

本发明的目的在于提供一种富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液的制备方法，采用富勒烯类分子与 PEDOT:PSS 溶液来制备一种用于制备透明导电膜的富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液，所使用的材料来源广泛、价格低廉；所述富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液可用于进一步制作富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜。

本发明的目的在于还提供一种具有富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜的基板的制备方法，采用低成本、高效率的湿法涂布工艺来制备富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜，与 ITO 膜的制备方法相比省去了昂贵的 PVD 设备，降低了生产成本，同时制作方法简单，生产时间缩短，经济效益提高，并且该方法适用于大面积成膜。

为实现上述目的，本发明提供一种富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液的制备方法，包括以下步骤：

步骤 1、采用富勒烯类分子与水或强极性溶剂配制成富勒烯溶液；

所述富勒烯类分子为富勒烯或富勒烯衍生物，所述富勒烯衍生物为水溶性富勒烯衍生物或非水溶性富勒烯衍生物；

步骤 2、将所述富勒烯溶液与一定浓度的 PEDOT:PSS 稀释溶液按照质量比为 1: 100 至 100: 1 的比例进行混合，机械搅拌或超声处理后，得到分散均匀的富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液。

所述步骤 1 具体为：按照水溶性富勒烯衍生物与去离子水的质量比为 1: 100~10000 的比例将水溶性富勒烯衍生物投入去离子水中并进行超声分散或机械搅拌，使其分散均匀，得到富勒烯分散液，对所述富勒烯分散液进行离心或者过滤以除去大颗粒聚集体，得到富勒烯溶液，采用分光光度法测量其实际浓度。

所述步骤 1 具体为：按照富勒烯或非水溶性富勒烯衍生物、表面活性

剂、及去离子水的质量比为 1: 50~500: 50~10000 的比例将富勒烯或非水溶性富勒烯衍生物与表面活性剂投入去离子水中并进行超声分散或机械搅拌, 使其分散均匀, 得到富勒烯分散液, 对所述富勒烯分散液进行离心或者过滤以除去大颗粒聚集体, 得到富勒烯溶液, 采用分光光度法测量其实际浓度。

所述表面活性剂为十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸铵、十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠或十四烷基硫酸钠。

所述步骤 1 具体为: 按照富勒烯或非水溶性富勒烯衍生物与强极性溶剂的质量比为 1: 100~10000 的比例将富勒烯或非水溶性富勒烯衍生物投入到强极性溶剂中并进行超声分散或机械搅拌, 使其分散均匀, 得到富勒烯分散液, 对所述富勒烯分散液进行离心或者过滤以除去大颗粒聚集体, 得到富勒烯溶液, 采用分光光度法测量其实际浓度;

所述强极性溶剂为甲醇、*N,N'*-二甲基甲酰胺或者二甲基亚砷。

所述步骤 1 得到的富勒烯溶液中富勒烯类分子的浓度为 0.1~10mg/ml, 所述步骤 2 中所述 PEDOT:PSS 稀释溶液由去离子水与 PEDOT:PSS 溶液配制而成, 且所述 PEDOT:PSS 稀释溶液中 PEDOT:PSS 溶液的质量百分比为 1~100wt%。

本发明还提供一种具有富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜的基板的制备方法, 包括以下步骤:

步骤 10、采用如上所述的方法制备富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液;

步骤 20、提供基板, 采用湿法涂布工艺将所述富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液涂布于所述基板上, 进行成膜, 得到富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜;

步骤 30、将成膜后的基板放置于恒温加热板上加热, 以除去所述富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜内的溶剂并固化;

步骤 40、采用去离子水对固化后的富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜进行多次冲洗, 以除去薄膜中剩余的溶剂、表面活性剂以及杂质, 增加富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜的导电性;

步骤 50、对所述富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜进行干燥处理, 将薄膜内的水分去除, 得到位于基板上的干燥且膜质均一的富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电薄膜。

所述步骤 20 中, 所述基板为玻璃基板、或者柔性基板; 所述湿法涂布工艺为喷涂、旋涂、辊涂、狭缝挤压涂布、浸涂、刮涂、凹版印刷、喷墨打印或者丝网印刷。

所述步骤 30 中, 恒温加热板的温度范围为 60-150℃, 烘烤时间为 3-10

min。

所述步骤 50 中的干燥处理工艺为自然干燥、氮气吹干或者在 80-120℃ 环境中快速烘干。

5 本发明还提供一种具有富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜的基板的制备方法，包括以下步骤：

步骤 10、采用如权利要求 1 所述的方法制备富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液；

步骤 20、提供基板，采用湿法涂布工艺将所述富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液涂布于所述基板上，进行成膜，得到富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜；

10 步骤 30、将成膜后的基板放置于恒温加热板上加热，以除去所述富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜内的溶剂并固化；

步骤 40、采用去离子水对固化后的富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜进行多次冲洗，以除去薄膜中剩余的溶剂、表面活性剂以及杂质，增加富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜的导电性；

15 步骤 50、对所述富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜进行干燥处理，将薄膜内的水分去除，得到位于基板上的干燥且膜质均一的富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电薄膜；

20 其中，所述步骤 20 中，所述基板为玻璃基板、或者柔性基板；所述湿法涂布工艺为喷涂、旋涂、辊涂、狭缝挤压涂布、浸涂、刮涂、凹版印刷、喷墨打印或者丝网印刷；

其中，所述步骤 30 中，恒温加热板的温度范围为 60-150℃，烘烤时间为 3-10 min；

其中，所述步骤 50 中的干燥处理工艺为自然干燥、氮气吹干或者在 80-120℃ 环境中快速烘干。

25 本发明的有益效果：本发明提供的一种富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液的制备方法，采用富勒烯类分子与 PEDOT:PSS 溶液来制备一种富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液，所使用的材料来源广泛、价格低廉，制得的富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液可用于进一步在基板或各种器件上制作富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜；本发明提供的一种具有富勒烯/PEDOT:PSS
30 复合透明导电膜的基板的制备方法，在制备富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜时采用低成本、高效率的湿法涂布工艺，与 ITO 膜的制备方法相比省去了昂贵的 PVD 设备，降低了生产成本，同时制作方法简单，生产时间缩短，经济效益提高，并且该方法适用于大面积成膜；本发明制备的一种富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜稳定性高，膜质均一，具有高导电性和高

透光率,可用于取代商用ITO膜,并且由于其机械性能优良,在柔性器件、可穿戴设备中也具有很大的应用潜力。

为了能更进一步了解本发明的特征以及技术内容,请参阅以下有关本发明的详细说明与附图,然而附图仅提供参考与说明用,并非用来对本发明加以限制。

附图说明

下面结合附图,通过对本发明的具体实施方式详细描述,将使本发明的技术方案及其它有益效果显而易见。

10 附图中,

图1为本发明的富勒烯/PEDOT:PSS混合溶液的制备方法的流程图;

图2为本发明的具有富勒烯/PEDOT:PSS复合透明导电膜的基板的制备方法所制得的富勒烯/PEDOT:PSS复合透明导电膜的结构示意图。

15 具体实施方式

为更进一步阐述本发明所采取的技术手段及其效果,以下结合本发明的优选实施例及其附图进行详细描述。

请参阅图1,本发明首先提供一种富勒烯/PEDOT:PSS混合溶液的制备方法,包括以下步骤:

20 步骤1、采用富勒烯类分子与水或强极性溶剂配制成富勒烯溶液;

所述富勒烯类分子为富勒烯或富勒烯衍生物;

具体的,所述富勒烯的结构式为 C_{28} 、 C_{32} 、 C_{50} 、 C_{60} 、或 C_{70} 等,所述富勒烯的性质为可溶于某些有机溶剂、难溶或不溶于水。

具体的,所述富勒烯衍生物按照在水中的溶解特性可以分为两类:

25 一类是非水溶性富勒烯衍生物,如富勒烯- Cl_x 、富勒烯- F_x 、富勒烯- Br_x 、富勒烯- H_x 等,其中, x 为大于0的自然数,所述非水溶性富勒烯衍生物与富勒烯的溶解特性相似,可溶于某些有机溶剂、难溶或不溶于水;

另一类是水溶性富勒烯衍生物,如富勒烯- $(OH)_x$ 、富勒烯- $(TEG)_x$ 、富勒烯- $(COOH)_x$,或者富勒烯- $(TEG)_x(COOH)_y$ 等,其中, x , y 表示在富勒烯分子中引入的羟基-OH、羧基-COOH、或聚乙二醇基团-TEG的数目,并且
30 x , y 均为大于0的自然数。优选的,当 $x \geq 20$ 时,所述富勒烯- $(OH)_x$ 具有较好的溶解性。所述水溶性富勒烯衍生物通过在富勒烯分子中引入各种亲水性基团,从而在水中具有较好的溶解性。

因此,基于所述富勒烯、非水溶性富勒烯衍生物、及水溶性富勒烯衍

生物不同的溶解特性，所述步骤 1 可以通过以下 3 种具体方案来实现：

方案 1：按照水溶性富勒烯衍生物与去离子水的质量比为 1: 100~10000 的比例将水溶性富勒烯衍生物投入去离子水中并进行超声分散或机械搅拌，使其分散均匀，得到富勒烯分散液，对所述富勒烯分散液进行离心或者过滤以除去大颗粒聚集体，得到富勒烯溶液，采用分光光度法测量其实际浓度，所述富勒烯溶液中水溶性富勒烯衍生物的浓度为 0.1~10mg/ml。

方案 2：按照富勒烯或非水溶性富勒烯衍生物、表面活性剂、及去离子水的质量比为 1: 50~500: 50~10000 的比例将富勒烯或非水溶性富勒烯衍生物与表面活性剂投入去离子水中并进行超声分散或机械搅拌，使其分散均匀，得到富勒烯分散液，对所述富勒烯分散液进行离心或者过滤以除去大颗粒聚集体，得到富勒烯溶液，采用分光光度法测量其实际浓度，所述富勒烯溶液中富勒烯或非水溶性富勒烯衍生物的浓度为 0.1~10mg/ml；

具体的，所述方案 2 中，所述表面活性剂为十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸铵、十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠或十四烷基硫酸钠。

方案 3：按照富勒烯或非水溶性富勒烯衍生物与强极性溶剂的质量比为 1: 100~10000 的比例将富勒烯或非水溶性富勒烯衍生物投入到强极性溶剂中并进行超声分散或机械搅拌，使其分散均匀，得到富勒烯分散液，对所述富勒烯分散液进行离心或者过滤以除去大颗粒聚集体，得到富勒烯溶液，采用分光光度法测量其实际浓度，所述富勒烯溶液中富勒烯或非水溶性富勒烯衍生物的浓度为 0.1~10mg/ml；

具体的，所述方案 3 中，所述强极性溶剂为甲醇、*N,N'*-二甲基甲酰胺或者二甲基亚砷。

具体的，所述方案 1-3 中均采用高功率超声仪进行超声分散，超声功率为 500~900W，超声时间为 10~120min；采用离心的方法去除所述富勒烯分散液中的大颗粒聚集体时，离心机的转速为 2000~5000rpm，离心时间为 5~60min。

步骤 2、将所述富勒烯溶液与一定浓度的 PEDOT:PSS 稀释溶液按照质量比为 1: 100 至 100: 1 的比例进行混合，机械搅拌或超声处理后，得到分散均匀的富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液。

具体的，所述 PEDOT:PSS 稀释溶液由去离子水与 PEDOT:PSS 溶液配制而成，且所述 PEDOT:PSS 稀释溶液中 PEDOT:PSS 溶液的质量百分比为 1~100wt%；当所述 PEDOT:PSS 稀释溶液中 PEDOT:PSS 溶液的质量百分比为 100wt%时，所述 PEDOT:PSS 稀释溶液即为纯的 PEDOT:PSS 溶液。

具体的，所述 PEDOT:PSS 溶液为一种水溶液，由 PEDOT（聚（3,4-

亚乙二氧基噻吩)、PSS(聚(苯乙烯磺酸))、和水三种物质构成,其可以通过商业购买或者实验室配制获得,一般情况下,所述PEDOT:PSS溶液中PSS与PEDOT的质量比为1~5:1,且所述PEDOT与PSS两种物质的总量在所述PEDOT:PSS溶液中的质量百分比(即固含量)为1~6wt%。

5 本发明提供一种富勒烯/PEDOT:PSS混合溶液的制备方法,采用富勒烯类分子与PEDOT:PSS溶液来制备一种富勒烯/PEDOT:PSS混合溶液,所使用的材料来源广泛、价格低廉,制得的富勒烯/PEDOT:PSS混合溶液可用于进一步在基板或各种器件上制作富勒烯/PEDOT:PSS复合透明导电膜;

10 本发明采用的富勒烯类分子为球状分子,容易与PEDOT:PSS溶液共混形成均一体系,另外,球状结构不易聚集,共混溶液的稳定性可以得到提升,从而可保证采用本发明制备的富勒烯/PEDOT:PSS混合溶液进一步制备的富勒烯/PEDOT:PSS复合透明导电膜稳定性高,膜质均一性良好;

另外,富勒烯类分子作为一种良好的电子受体单元,掺入PEDOT:PSS中可有效提高其导电能力,并且富勒烯类分子在可见光范围内对光的吸收能力很差,不会降低富勒烯/PEDOT:PSS复合透明导电膜的透光率,从而使
15 得本发明所制备的富勒烯/PEDOT:PSS复合透明导电膜具有高导电性和高透光率。

进一步的,本发明还提供一种具有富勒烯/PEDOT:PSS复合透明导电膜的基板的制备方法,包括以下步骤:

20 步骤10、采用上述方法制备富勒烯/PEDOT:PSS混合溶液。

步骤20、提供基板,采用湿法涂布工艺将所述富勒烯/PEDOT:PSS混合溶液涂布于所述基板上,进行成膜,得到富勒烯/PEDOT:PSS薄膜;

具体地,所述基板可以为玻璃基板,也可以为PET等柔性基板;

所述湿法涂布工艺为喷涂、旋涂、辊涂、狭缝挤压涂布、浸涂、刮涂、
25 凹版印刷、喷墨打印或者丝网印刷等工艺。

步骤30、将成膜后的基板放置于恒温加热板上加热,以除去所述富勒烯/PEDOT:PSS薄膜内的溶剂并固化;

具体地,所述恒温加热板的温度范围为60-150℃,烘烤时间为3-10min。

步骤40、采用去离子水对固化后的富勒烯/PEDOT:PSS薄膜进行多次
30 冲洗,以除去薄膜中剩余的溶剂、表面活性剂以及杂质,增加富勒烯/PEDOT:PSS薄膜的导电性。

步骤50、对所述富勒烯/PEDOT:PSS薄膜进行干燥处理,将薄膜内的水分去除,得到位于基板上的干燥且膜质均一的富勒烯/PEDOT:PSS复合透明导电薄膜;

具体的，所述干燥处理的方法可以为自然干燥、氮气吹干或者在 80-140℃ 环境中快速烘干等。

如附图 2 所示，所述步骤 50 制备得到的富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜 100 中，富勒烯类分子 10(富勒烯或者富勒烯衍生物)与 PEDOT:PSS 聚合物 20 在膜中均匀分散，使得该富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜 100 的膜质均一，稳定性高，且具有高导电性和高透光率。

本发明提供的一种具有富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜的基板的制备方法，在制备富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜时采用低成本、高效率的湿法涂布工艺，与 ITO 膜的制备方法相比省去了昂贵的 PVD 设备，降低了生产成本，同时制作方法简单，生产时间缩短，经济效益提高，并且该方法适用于大面积成膜；本发明制备的一种富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜稳定性高，膜质均一，具有高导电性和高透光率，可用于取代商用 ITO 膜，并且由于其机械性能优良，在柔性器件、可穿戴设备中也具有很大的应用潜力。

本发明的具有富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜的基板的制备方法的具体实施例 1：

步骤 1、按照水溶性富勒烯衍生物 $C_{60}(OH)_{24}$ 与去离子水的质量比为 1: 100 的比例将水溶性富勒烯衍生物 $C_{60}(OH)_{24}$ 投入去离子水中并进行超声分散，超声功率为 500 W，超声时间为 120 min，使其分散均匀，得到富勒烯分散液，对所述富勒烯分散液进行过滤以除去大颗粒聚集体，得到富勒烯溶液，采用分光光度法测量其实际浓度，所述富勒烯溶液中水溶性富勒烯衍生物 $C_{60}(OH)_{24}$ 的浓度为 6mg/ml；

步骤 2、将所述富勒烯溶液与一定浓度的 PEDOT:PSS 稀释溶液按照质量比为 1: 100 的比例进行混合，机械搅拌或超声处理后，得到分散均匀的富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液；

所述 PEDOT:PSS 稀释溶液中 PEDOT:PSS 溶液的质量百分比为 50wt%，所述 PEDOT:PSS 溶液中 PEDOT、PSS、及水的质量百分比分别为 0.5wt%、1wt%、98.5wt%；

步骤 3、提供玻璃基板，采用喷涂工艺将所述富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液涂布于玻璃基板上，进行成膜，得到富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜；

步骤 4、将成膜后的基板放置于 60℃ 恒温加热板上加热 10min，以除去所述富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜内的溶剂并固化；

步骤 5、采用去离子水对固化后的富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜进行多次冲洗，以除去薄膜中的杂质，增加富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜的导电性；

步骤 6、对所述富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜进行自然干燥处理，将薄膜内的水分去除，得到位于基板上的干燥且膜质均一的富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电薄膜。

5 本发明的具有富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜的基板的制备方法的具体实施例 2:

步骤 1、按照非水溶性富勒烯衍生物 $C_{60}Br_{24}$ 、十二烷基苯磺酸钠、及去离子水的质量比为 1: 50: 9050 的比例将非水溶性富勒烯衍生物 $C_{60}Br_{24}$ 与十二烷基苯磺酸钠投入去离子水中并进行机械搅拌，使其分散均匀，得到富勒烯分散液，对所述富勒烯分散液进行离心以除去大颗粒聚集体，离心机转速为 5000rpm，离心时间为 5min，得到非水溶性富勒烯溶液，采用分光光度法测量其实际浓度，所述富勒烯溶液中非水溶性富勒烯衍生物 $C_{60}Br_{24}$ 的浓度为 0.05mg/ml;

步骤 2、将所述富勒烯溶液与一定浓度的 PEDOT:PSS 稀释溶液按照质量比为 1: 1 的比例进行混合，机械搅拌或超声处理后，得到分散均匀的富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液;

所述 PEDOT:PSS 稀释溶液中 PEDOT:PSS 溶液的质量百分比为 50wt%，所述 PEDOT:PSS 溶液中 PEDOT、PSS、及水的质量百分比分别为 0.5wt%、1.5wt%、98wt%;

步骤 3、提供玻璃基板，采用旋涂工艺将所述富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液涂布于玻璃基板上，进行成膜，得到富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜;

步骤 4、将成膜后的基板放置于 150℃ 恒温加热板上加热 3min，以除去所述富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜内的溶剂并固化;

步骤 5、采用去离子水对固化后的富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜进行多次冲洗，以除去薄膜中剩余的十二烷基苯磺酸钠以及杂质，增加富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜的导电性;

步骤 6、对所述富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜采用氮气吹干，将薄膜内的水分去除，得到位于基板上的干燥且膜质均一的富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电薄膜。

30 本发明的具有富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜的基板的制备方法的具体实施例 3:

步骤 1、按照富勒烯 C_{60} 与强极性溶剂的质量比为 1: 200 的比例将富勒烯 C_{60} 投入 N,N' -二甲基甲酰胺中并进行超声分散，超声功率为 900W，超声时间为 10min; 使其分散均匀，得到富勒烯分散液，对所述富勒烯分散液进行离心以除去大颗粒聚集体，离心机转速为 2000rpm，离心时间为

60min, 得到富勒烯溶液, 采用分光光度法测量其实际浓度, 所述富勒烯溶液中富勒烯 C₆₀ 的浓度为 3mg/ml;

步骤 2、将所述富勒烯溶液与一定浓度的 PEDOT:PSS 溶液按照质量比为 100: 1 的比例进行混合, 机械搅拌或超声处理后, 得到分散均匀的富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液;

所述 PEDOT:PSS 溶液中 PEDOT、PSS、及水的质量百分比分别为 0.5wt%、2.5wt%、97wt%;

步骤 3、提供玻璃基板, 采用喷涂工艺将所述富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液涂布于玻璃基板上, 进行成膜, 得到富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜;

步骤 4、将成膜后的基板放置于 100℃ 恒温加热板上加热 5min, 以除去所述富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜内的溶剂并固化;

步骤 5、采用去离子水对固化后的富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜进行多次冲洗, 以除去薄膜中剩余的溶剂、及杂质, 增加富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜的导电性;

步骤 6、将所述富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜放在 100℃ 烘箱中烘干, 将薄膜内的水分去除, 得到位于基板上的干燥且膜质均一的富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电薄膜。

综上所述, 本发明提供一种富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液的制备方法, 采用富勒烯类分子与 PEDOT:PSS 溶液来制备一种富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液, 所使用的材料来源广泛、价格低廉, 制得的富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液可用于进一步在基板或各种器件上制作富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜; 本发明提供一种具有富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜的基板的制备方法, 在制备富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜时采用低成本、高效率的湿法涂布工艺, 与 ITO 膜的制备方法相比省去了昂贵的 PVD 设备, 降低了生产成本, 同时制作方法简单, 生产时间缩短, 经济效益提高, 并且该方法适用于大面积成膜; 本发明制备的一种富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜稳定性高, 膜质均一, 具有高导电性和高透光率, 可用于取代商用 ITO 膜, 并且由于其机械性能优良, 在柔性器件、可穿戴设备中也具有很大的应用潜力。

以上所述, 对于本领域的普通技术人员来说, 可以根据本发明的技术方案和技术构思作出其他各种相应的改变和变形, 而所有这些改变和变形都应属于本发明权利要求的保护范围。

权 利 要 求

1、一种富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液的制备方法，包括以下步骤：

步骤 1、采用富勒烯类分子与水或强极性溶剂配制成富勒烯溶液；

5 所述富勒烯类分子为富勒烯或富勒烯衍生物，所述富勒烯衍生物为水溶性富勒烯衍生物或非水溶性富勒烯衍生物；

步骤 2、将所述富勒烯溶液与一定浓度的 PEDOT:PSS 稀释溶液按照质量比为 1: 100 至 100: 1 的比例进行混合，机械搅拌或超声处理后，得到分散均匀的富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液。

10 2、如权利要求 1 所述的富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液的制备方法，其中，所述步骤 1 具体为：按照水溶性富勒烯衍生物与去离子水的质量比为 1: 100~10000 的比例将水溶性富勒烯衍生物投入去离子水中并进行超声分散或机械搅拌，使其分散均匀，得到富勒烯分散液，对所述富勒烯分散液进行离心或者过滤以除去大颗粒聚集体，得到富勒烯溶液，采用分光光度法
15 测量其实际浓度。

3、如权利要求 1 所述的富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液的制备方法，其中，所述步骤 1 具体为：按照富勒烯或非水溶性富勒烯衍生物、表面活性剂、及去离子水的质量比为 1: 50~500: 50~10000 的比例将富勒烯或非水溶性富勒烯衍生物与表面活性剂投入去离子水中并进行超声分散或机械搅
20 拌，使其分散均匀，得到富勒烯分散液，对所述富勒烯分散液进行离心或者过滤以除去大颗粒聚集体，得到富勒烯溶液，采用分光光度法测量其实际浓度。

4、如权利要求 3 所述的富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液的制备方法，其中，所述表面活性剂为十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸铵、十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠或十四烷基硫酸钠。
25

5、如权利要求 1 所述的富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液的制备方法，其中，所述步骤 1 具体为：按照富勒烯或非水溶性富勒烯衍生物与强极性溶剂的质量比为 1: 100~10000 的比例将富勒烯或非水溶性富勒烯衍生物投入到强极性溶剂中并进行超声分散或机械搅拌，使其分散均匀，得到富勒烯
30 分散液，对所述富勒烯分散液进行离心或者过滤以除去大颗粒聚集体，得到富勒烯溶液，采用分光光度法测量其实际浓度；

所述强极性溶剂为甲醇、*N,N'*-二甲基甲酰胺或者二甲基亚砷。

6、如权利要求 1 所述的富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液的制备方法，其

中, 所述步骤 1 得到的富勒烯溶液中富勒烯类分子的浓度为 0.1~10mg/ml, 所述步骤 2 中所述 PEDOT:PSS 稀释溶液由去离子水与 PEDOT:PSS 溶液配制而成, 且所述 PEDOT:PSS 稀释溶液中 PEDOT:PSS 溶液的质量百分比为 1~100wt%。

- 5 7、一种具有富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜的基板的制备方法, 包括以下步骤:

步骤 10、采用如权利要求 1 所述的方法制备富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液;

- 10 步骤 20、提供基板, 采用湿法涂布工艺将所述富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液涂布于所述基板上, 进行成膜, 得到富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜;

步骤 30、将成膜后的基板放置于恒温加热板上加热, 以除去所述富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜内的溶剂并固化;

- 15 步骤 40、采用去离子水对固化后的富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜进行多次冲洗, 以除去薄膜中剩余的溶剂、表面活性剂以及杂质, 增加富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜的导电性;

步骤 50、对所述富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜进行干燥处理, 将薄膜内的水分去除, 得到位于基板上的干燥且膜质均一的富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电薄膜。

- 20 8、如权利要求 7 所述的具有富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜的基板的制备方法, 其中, 所述步骤 20 中, 所述基板为玻璃基板、或者柔性基板; 所述湿法涂布工艺为喷涂、旋涂、辊涂、狭缝挤压涂布、浸涂、刮涂、凹版印刷、喷墨打印或者丝网印刷。

- 25 9、如权利要求 7 所述的具有富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜的基板的制备方法, 其中, 所述步骤 30 中, 恒温加热板的温度范围为 60-150℃, 烘烤时间为 3-10 min。

10、如权利要求 7 所述的具有富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜的基板的制备方法, 其中, 所述步骤 50 中的干燥处理工艺为自然干燥、氮气吹干或者在 80-120℃环境中快速烘干。

- 30 11、一种具有富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电膜的基板的制备方法, 包括以下步骤:

步骤 10、采用如权利要求 1 所述的方法制备富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液;

步骤 20、提供基板, 采用湿法涂布工艺将所述富勒烯/PEDOT:PSS 混合溶液涂布于所述基板上, 进行成膜, 得到富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜;

步骤 30、将成膜后的基板放置于恒温加热板上加热，以除去所述富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜内的溶剂并固化；

步骤 40、采用去离子水对固化后的富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜进行多次冲洗，以除去薄膜中剩余的溶剂、表面活性剂以及杂质，增加富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜的导电性；

步骤 50、对所述富勒烯/PEDOT:PSS 薄膜进行干燥处理，将薄膜内的水分去除，得到位于基板上的干燥且膜质均一的富勒烯/PEDOT:PSS 复合透明导电薄膜；

其中，所述步骤 20 中，所述基板为玻璃基板、或者柔性基板；所述湿法涂布工艺为喷涂、旋涂、辊涂、狭缝挤压涂布、浸涂、刮涂、凹版印刷、喷墨打印或者丝网印刷；

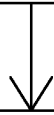
其中，所述步骤 30 中，恒温加热板的温度范围为 60-150℃，烘烤时间为 3-10 min；

其中，所述步骤 50 中的干燥处理工艺为自然干燥、氮气吹干或者在 80-120℃环境中快速烘干。

步骤1、采用富勒烯类分子与水或强极性溶剂配制成富勒烯溶液；

所述富勒烯类分子为富勒烯或富勒烯衍生物，所述富勒烯衍生物为水溶性富勒烯衍生物或非水溶性富勒烯衍生物；

1



步骤2、将所述富勒烯溶液与一定浓度的PEDOT:PSS稀释溶液按照质量比为1：100至100：1的比例进行混合，机械搅拌或超声处理后，得到分散均匀的富勒烯/PEDOT:PSS混合溶液。

2

图1

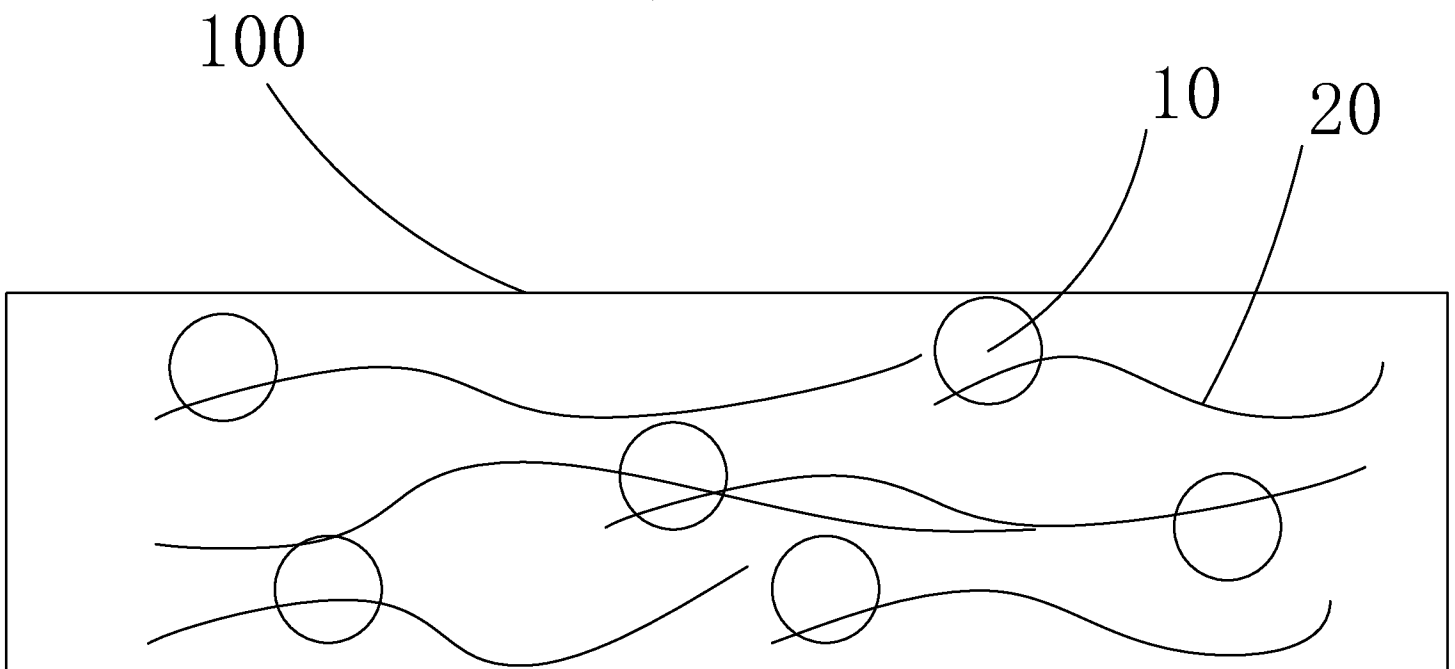


图2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/087673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/03 (2006.01) i; C08J 3/09 (2006.01) i; C08L 65/00 (2006.01) i; C08K 3/04 (2006.01) i; C08J 5/18 (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)

C08J; C08L; C08K

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)

CPRSABS, DWPI: fullerene, PEDOT:PSS, c28, c32, c70, c60, c50, solution, conduct, substrate, electric conduction

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103440896 A (NANJING UNIVERSITY OF POSTS AND TELECOMMUNICATIONS), 11 December 2013 (11.12.2013), description, paragraphs [0019]-[0199], and figures 1-3	1-11
Y	CN 102386333 A (WUXI XINYI MICROELECTRONICS CO., LTD.), 21 March 2012 (21.03.2012), description, paragraphs [0005]-[0023], and figures 1-3	1-11
Y	CN 102674312 A (SHENZHEN BEAUTY STAR CO., LTD.), 19 September 2012 (19.09.2012), description, paragraphs [0036]-[0051], and figures 1a-5c	1-11
A	CN 102621206 A (JIANGXI SCIENCE&TECHNOLOGY NORMAL UNIVERSITY), 01 August 2012 (01.08.2012), the whole document	1-11
A	US 2014225091 A1 (O'CARROLL et al.), 14 August 2014 (14.08.2014), the whole document	1-11
A	CN 102157659 A (BEIJING JIAOTONG UNIVERSITY), 17 August 2011 (17.08.2011), the whole document	1-11
A	CN 103421280 A (YULIANG OPTOELECTRONICS CO., LTD.), 04 December 2013 (04.12.2013), the whole document	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 22 March 2016 (22.03.2016)	Date of mailing of the international search report 13 April 2016 (13.04.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer YAN, Dong Telephone No.: (86-10) 62411789

International application No.
PCT/CN2015/087673

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/087673

A. 主题的分类		
C08J 3/03(2006.01)i; C08J 3/09(2006.01)i; C08L 65/00(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08J 5/18(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)		
C08J; C08L; C08K		
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))		
CPRSABS, DWPI: fullerene, 富勒烯, P E D O T: P S S, c28, c32, c70, c60, c50, 溶液, 导电, 基板, 基底, 衬底, solution, conduct, substrate		
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 103440896 A (南京邮电大学) 2013年 12月 11日 (2013 - 12 - 11) 说明书第【0019】-【0199】段, 图1-3	1-11
Y	CN 102386333 A (无锡信怡微电子有限公司) 2012年 3月 21日 (2012 - 03 - 21) 说明书第【0005】-【0023】段, 图1-3	1-11
Y	CN 102674312 A (深圳市通产丽星股份有限公司) 2012年 9月 19日 (2012 - 09 - 19) 说明书第【0036】-【0051】段, 图1a-5c	1-11
A	CN 102621206 A (江西科技师范学院) 2012年 8月 1日 (2012 - 08 - 01) 全文	1-11
A	US 2014225091 A1 (O'CARROLL 等) 2014年 8月 14日 (2014 - 08 - 14) 全文	1-11
A	CN 102157659 A (北京交通大学) 2011年 8月 17日 (2011 - 08 - 17) 全文	1-11
A	CN 103421280 A (宇亮光电股份有限公司) 2013年 12月 4日 (2013 - 12 - 04) 全文	1-11
☐ 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 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2016年 3月 22日		2016年 4月 13日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		闫东
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62411789

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/087673

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	103440896	A	2013年 12月 11日	无	
CN	102386333	A	2012年 3月 21日	CN 102386333	B 2014年 7月 16日
CN	102674312	A	2012年 9月 19日	CN 102674312	B 2014年 12月 10日
CN	102621206	A	2012年 8月 1日	无	
US	2014225091	A1	2014年 8月 14日	US 9263689	B2 2016年 2月 16日
CN	102157659	A	2011年 8月 17日	无	
CN	103421280	A	2013年 12月 4日	CN 103421280	B 2016年 1月 27日