

(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
2018 年 7 月 5 日 (05.07.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/120334 A1

(51) 国际专利分类号:
H01B 13/00 (2006.01) **G02F 1/1343** (2006.01)
H01B 1/04 (2006.01) **C09K 19/52** (2006.01)
G02F 1/1337 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/071349

(22) 国际申请日: 2017 年 1 月 17 日 (17.01.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201611252503.3 2016 年 12 月 30 日 (30.12.2016) 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: 兰松 (LAN, Song); 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: 北京聿宏知识产权代理有限公司 (YUHONG INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国北京市西城区宣武门外大街 6 号庄胜广场第一座西翼 713 室吴大建 / 王浩, Beijing 100052 (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, 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, 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)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格 (细则 4.17 (iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) Title: GRAPHENE TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 石墨烯透明导电膜及其制备方法

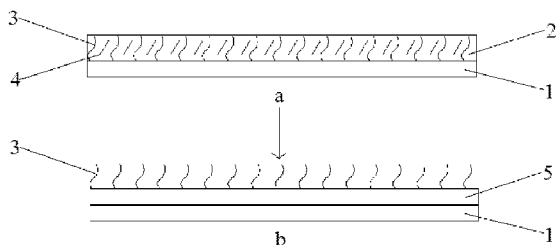


图 1

(57) Abstract: The invention discloses a graphene transparent conductive film, comprising graphene and a vertical aligning agent. The preparation method comprises the steps of mixing graphene, a surfactant and water to prepare a graphene solution; then adding the vertical aligning agent to prepare a graphene transparent conductive film solution; and coating a substrate with the graphene transparent conductive film solution and performing heating, thereby obtaining the graphene transparent conductive film. The vertical aligning agent can reduce a surface energy of liquid crystal molecules in a polymer matrix and increase a contact angle to cause the liquid crystal molecules to be arranged vertically.

(57) 摘要: 一种石墨烯透明导电膜, 包括石墨烯和垂直取向剂。其制备方法包括将石墨烯、表面活性剂和水混合制得石墨烯溶液; 然后加入垂直取向剂, 制得石墨烯透明导电膜液; 将膜液涂布在基板上, 加热即得。该垂直取向剂可降低液晶分子在聚合物基体中的表面能, 增加接触角, 使液晶分子垂直排列。

WO 2018/120334 A1

一种石墨烯透明导电膜及其制备方法

本申请要求享有 2016 年 12 月 30 日提交的名称为“一种石墨烯透明导电膜及其制备方法”的中国专利申请 CN201611252503.3 的优先权，其全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

本发明涉及一种石墨烯透明导电膜，还涉及一种石墨烯透明导电膜的制备方法，属于液晶显示器领域。

背景技术

在薄膜晶体管-液晶显示器（TFT-LCD）中，通常包括彩色滤光片（CF）基板、TFT 基板以及这两者之间的聚酰亚胺（PI）材料、液晶材料和框胶材料。针对常见的垂直配向（VA）显示模式而言，需要在CF基板、TFT基板上同时有一层透明导电膜，该透明导电膜的主要作用是在CF基板和TFT基板之间形成电场，驱动液晶分子偏转，从而实现亮暗的显示。

目前传统的透明导电膜使用的是由物理气相溅射（PVD）的方法制备出的氧化铟锡（ITO）薄膜。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。但是由于ITO的本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。另一方面，随着国家政策的导向，铟的成本也逐渐涨高。所以寻找高导电性和透光率、制备方法简单、资源丰富的ITO替代品具有很强的应用价值。

另外，在CF基板和TFT基板上，还分别有一层薄膜材料，其主要作用是使液晶分子按一定方向排列，我们称之为配向膜(常用PI材料)。这种配向膜主要分为摩擦配相型PI材料和光配相型PI材料，但是，无论那种配向材料都会有各自的缺点。首先摩擦配相向容易造成粉尘颗粒、静电残留、刷痕等问题降低工艺良率，而光配相材料虽然可以避免这些问题，但由于材料特性受限，耐热性和耐老化性不佳，同时锚定LC分子的能力也较弱，从而影响面板的品质；其次，PI材料本身就具有高极性和高吸水性，存储和运送容易造成变质而导致配相不均，并且PI材料价格昂贵，在TFT-LCD上成膜的工艺也较为复杂，导致面板成本提高。

石墨烯具有良好的导电导热性能，强度和韧性也较高，是ITO的理想替代材料，如果能够在石墨烯中添加一些特殊的材料，制备出既可以导电有具有配向效果的石墨烯材料，对显示器技术来说将具有重大的意义。

发明内容

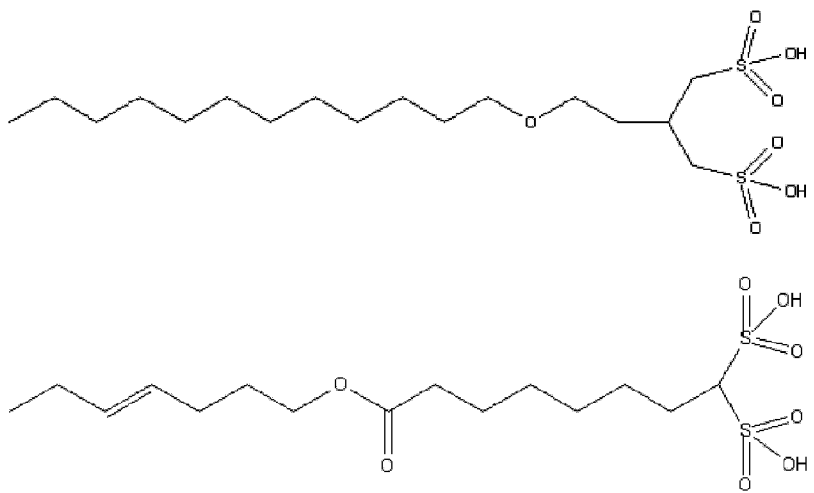
为了解决现有技术存在的问题，本申请提供一种具有导电性能和垂直取向性能的石墨烯透明导电膜，该石墨烯透明导电膜内添加有垂直取向剂，所述垂直取向剂可以降低液晶分子在聚合物基体中的表面能，增加接触角，使液晶分子垂直排列。

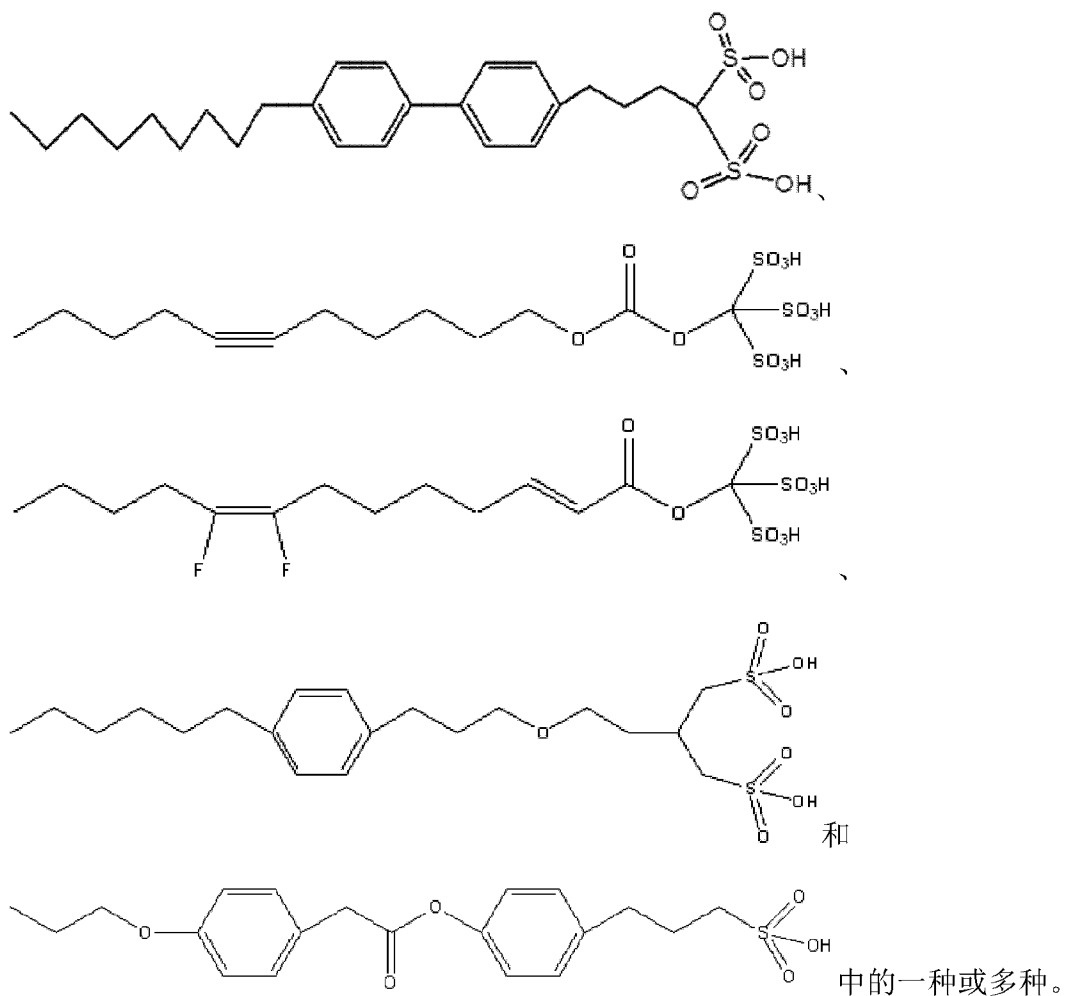
根据本发明的一个方面，提供一种石墨烯透明导电膜，包括：石墨烯和垂直取向剂；所述垂直取向剂的结构通式为： $R-S_p-Q_n$ ，其中，Q为磺酸基，n为1-3的整数； S_p 为连接基团，其结构通式为 $-(CH_2)_m-$ ，式中m为1-5的整数，其中的一个或多个 $-CH_2-$ 基团可任选地被亚苯基、芳香稠环、亚环烷基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 或 $-OCO-CH=CH-$ 基团取代；R选自取代或未取代的 C_{3-20} 的直链或支链烷基，其中一个或多个 $-CH_2-$ 基团可任选地被 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、或 $-CH=CH-$ 基团取代，其中一个或多个氢原子可任选地被氟原子或氯原子取代。

根据本发明的一个优选实施例，在所述结构通式 $R-S_p-Q_n$ 中，当n为1时，所述连接基团 S_p 中须含有至少两个苯环或芳香稠环结构。

本发明的垂直取向剂可依靠磺酸基吸附在石墨烯表面，依靠含有刚性基团的长链达到使得液晶垂直取向的目的；本发明人在研究中发现，垂直取向剂分子中苯环或芳香稠环的个数越多，其垂直取向效果越好。

在一些具体的实施例中，适用于本发明的具体的垂直取向剂选自





根据本发明的另一个方面，提供一种石墨烯透明导电膜的制备方法，包括：

S1：将石墨烯、表面活性剂和水混合，制得石墨烯溶液；

S2：向所述石墨烯溶液中加入垂直取向剂和 PEDOT-PSS，混合，制得石墨烯透明导电膜液；

S3：将所述石墨烯透明导电膜液涂布在基板上，去除膜液中的水分，即可制得石墨烯透明导电膜。

根据本发明的制备方法，对于步骤 S1 没有特别的限定，可按照本领域常用方法进行。例如，可将石墨烯、表面活性剂和水混合，对其进行超声处理以使其混合均匀，制得所述石墨烯溶液。

根据本发明的一个优选实施例，对所述石墨烯没有特别限定，优选所述石墨烯为粉状，其粒度为 0.5~50um。

根据本发明的一些优选实施例，对所述表面活性剂没有特别限定，选择本行业公知的表面活性剂即可。所述表面活性剂可以选择如阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂

和非离子表面活性剂等本行业公知的表面活性剂。所述表面活性剂包括含氟类硅烷活性剂、硬脂酸、十二烷基磺酸钠类表面活性剂、季铵类表面活性剂、氨基酸类表面活性剂、甜菜碱型表面活性剂、脂肪酸甘油酯类表面活性剂、脂肪酸山梨坦类表面活性剂、卵磷脂类表面活性剂和吐温系列表面活性剂中的至少一种。

在一些具体的实施例中，所述表面活性剂优选为十二烷基硫酸钠、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中的至少一种。

根据本发明的一些实施方式，所述石墨烯、表面活性剂和水的质量之比为 1:(50-500):(2000-10000)，优选为 1:(100-300):(3000-8000)。

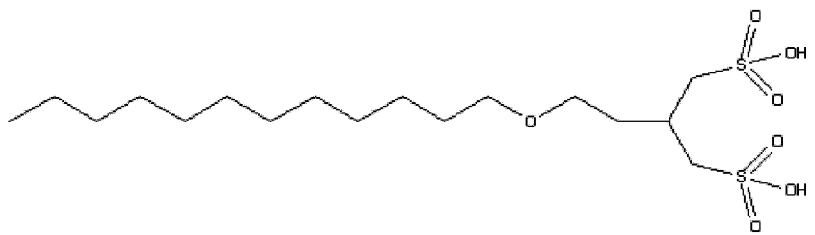
根据本发明的制备方法，所述步骤 S2 包括：向所述石墨烯溶液中加入垂直取向剂和 PEDOT-PSS，对其进行超声处理以使其混合均匀，制得石墨烯透明导电膜液。

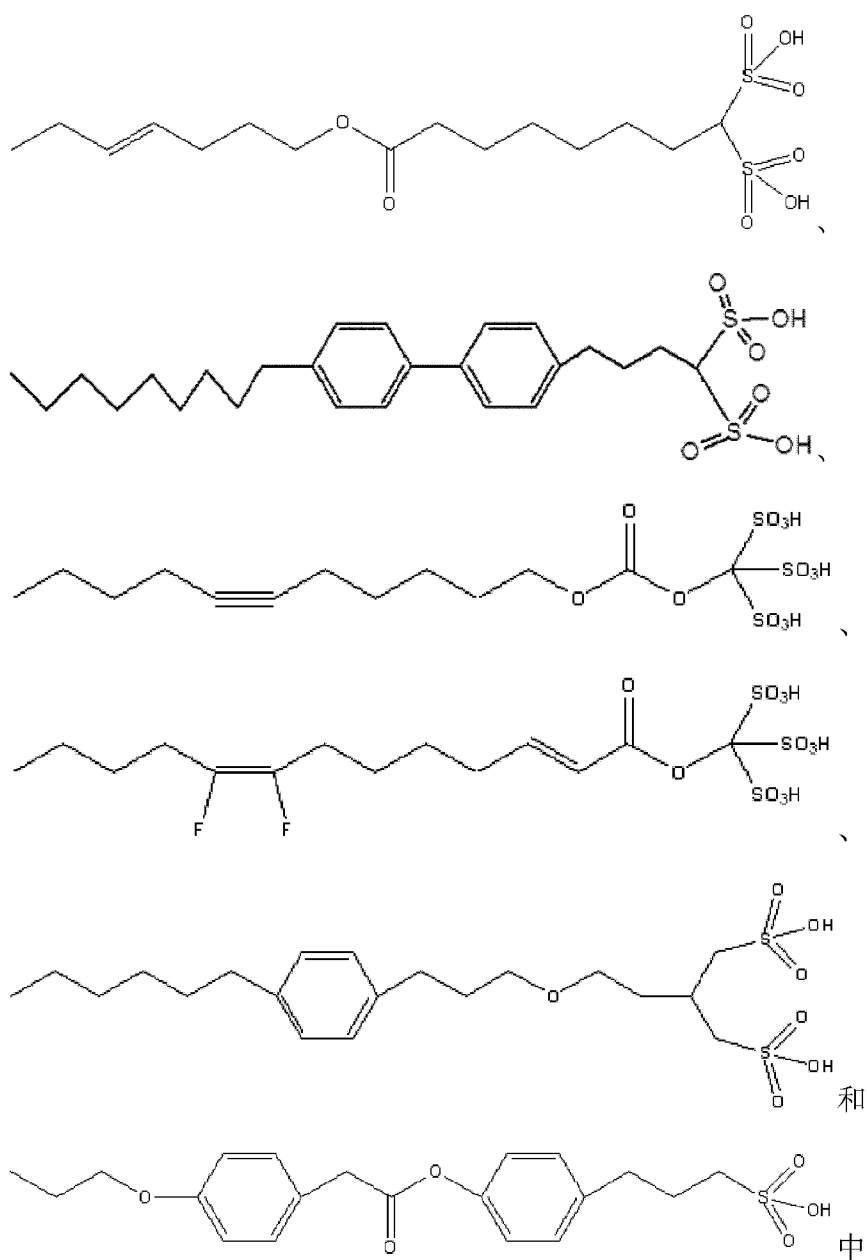
在一些具体实施例中，所述石墨烯溶液、垂直取向剂和 PEDOT-PSS 的质量之比为 1:(0.1-1):(50-100)，优选为 1:0.5:(60-80)。

PEDOT-PSS 即聚(3,4-亚乙氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)，PEDOT-PSS 具有高导电率、高机械强度、高可见光透射率和稳定性好的特点，将其加入透明导电膜中，可显著提高透明导电膜的导电性能。

根据本发明的一些优选实施例，所述垂直取向剂的结构通式为： $R-S_p-Q_n$ ，其中，Q 为磺酸基，n 为 1-3 的整数； S_p 为连接基团，其结构通式为 $-(CH_2)_m-$ ，式中 m 为 1-5 的整数，其中的一个或多个 $-CH_2-$ 基团可任选地被亚苯基、芳香稠环、亚环烷基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 或 $-OCO-CH=CH-$ 基团取代；R 选自取代或未取代的 C_{3-20} 的直链或支链烷基，其中一个或多个 $-CH_2-$ 基团可任选地被 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、或 $-CH=CH-$ 基团取代，其中一个或多个氢原子可任选地被氟原子或氯原子取代；其中，当 n 为 1 时，所述连接基团 S_p 中须含有至少两个苯环结构或芳香稠环结构。

在一些具体的实施例中，适用于本发明的具体的垂直取向剂可选自





根据本发明的一些优选实施例，对于步骤 S3 没有特别的限定，可按照本领域的常规技术进行。例如，将所述石墨烯透明导电膜液涂布在基板上，对其进行加热处理以去除膜液中的水分，即可制得石墨烯透明导电膜。

根据本发明的一个实施方式，所述加热处理的处理温度为 80-140℃，处理时间为 3-10min。

通过热处理以去除了石墨烯透明导电膜内的水分，同时垂直取向剂会在石墨烯溶液 中发生相分离，磺酸基吸附在石墨烯中，疏水性链扩散到石墨烯表面，即可制备出具有 垂直取向效果的石墨烯透明导电膜。

根据本发明的再一个方面，提供一种薄膜晶体管-液晶显示器，包括：第一基板、第二基板和位于所述第一基板和第二基板之间的液晶材料；其中，所述第一基板和第二基板上涂布有上述石墨烯透明导电膜或上述方法制备的石墨烯透明导电膜。

本发明石墨烯透明导电膜内含有垂直取向剂，垂直取向剂可以降低液晶分子在聚合物基体中的表面能，增加接触角，使得液晶分子垂直排列；同时该石墨烯透明导电膜内还含有石墨烯和 PEDOT-PSS，保证了导电膜具有很好的导电性能，因此本发明的石墨烯透明导电膜同时具有导电性能和垂直取向性能。

附图说明

附图用来提供对本发明的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与本发明的实施例共同用于解释本发明，并不构成对本发明的限制。在附图中：

图 1 为本发明石墨烯透明导电膜的制备过程示意图；

图 2 为本发明液晶显示器结构示意图。

具体实施方式

以下结合具体的实施例对本发明的技术方案作进一步的说明。

实施例 1

(1) 按照如下质量份备料：

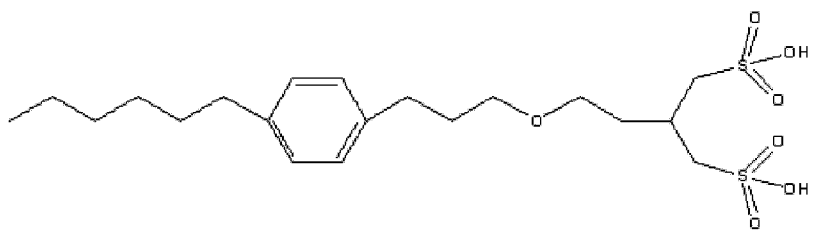
石墨烯粉	1
表面活性剂	200
水	5000

将石墨烯粉、表面活性剂和水混合，对其进行超声处理以使其混合均匀，制得所述石墨烯溶液；其中，表面活性剂为十二烷基磺酸钠；

(2) 按照如下质量份备料：

石墨烯溶液	1
垂直取向剂	0.5
PEDOT-PSS	60

将垂直取向剂和 PEDOT-PSS 加入石墨烯溶液中，对其进行超声处理以使其混合均匀，制得石墨烯透明导电膜液；其中，垂直取向剂为：



(3)将上述石墨烯透明导电膜液涂布在 TFT 基板和 CF 基板上，然后加热至 120℃，烘烤 3min，以去除石墨烯膜内的水分，即可制备出具有垂直取向效果的石墨烯透明导电膜；

(4) 在真空环境下，将 CF 基板和 TFT 基板材料贴合在一起，以密封胶密封，通过紫外照射的方式对密封胶进行固化，得到液晶盒；对液晶盒进行紫外照射处理，即得到薄膜晶体管-液晶显示器。

实施例 2

(1) 按照如下质量份备料：

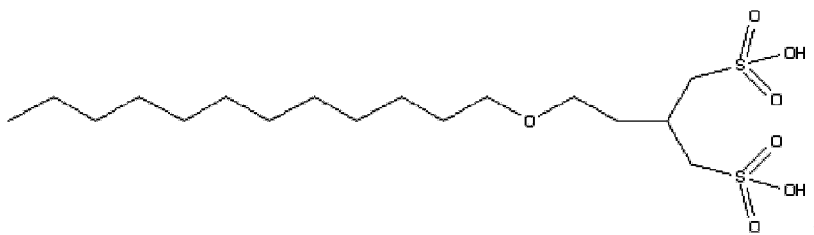
石墨烯粉	1
表面活性剂	100
水	8000

将石墨烯粉、表面活性剂和水混合，对其进行超声处理以使其混合均匀，制得所述石墨烯溶液；其中，表面活性剂为十二烷基硫酸钠；

(2) 按照如下质量份备料：

石墨烯溶液	1
垂直取向剂	0.1
PEDOT-PSS	80

将垂直取向剂和 PEDOT-PSS 加入石墨烯溶液中，对其进行超声处理以使其混合均匀，制得石墨烯透明导电膜液；其中，垂直取向剂为：



(3)将上述石墨烯透明导电膜液涂布在 TFT 基板和 CF 基板上，然后加热至 100℃，烘烤 5 min，以去除石墨烯膜内的水分，即可制备出具有垂直取向效果的石墨烯透明导电

膜；

(4) 在真空环境下，将 CF 基板和 TFT 基板材料贴合在一起，以密封胶密封，通过紫外照射的方式对密封胶进行固化，得到液晶盒；对液晶盒进行紫外照射处理，即得到薄膜晶体管-液晶显示器。

实施例 3

(1) 按照如下质量份备料：

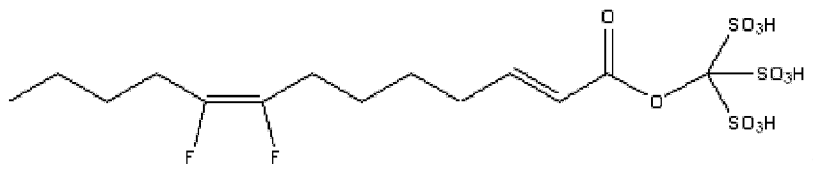
石墨烯粉	1
表面活性剂	500
水	2000

将将石墨烯粉、表面活性剂和水混合，对其进行超声处理以使其混合均匀，制得所述石墨烯溶液；其中，表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠；

(2) 按照如下质量份备料：

石墨烯溶液	1
垂直取向剂	0.3
PEDOT-PSS	75

将垂直取向剂和 PEDOT-PSS 加入石墨烯溶液中，对其进行超声处理以使其混合均匀，制得石墨烯透明导电膜液；其中，垂直取向剂为：



(3) 将上述石墨烯透明导电膜液涂布在 TFT 基板和 CF 基板上，然后加热至 80℃，烘烤 10min，以去除石墨烯膜内的水分，即可制备出具有垂直取向效果的石墨烯透明导电膜；

(4) 在真空环境下，将 CF 基板和 TFT 基板材料贴合在一起，以密封胶密封，通过紫外照射的方式对密封胶进行固化，得到液晶盒；对液晶盒进行紫外照射处理，即得到薄膜晶体管-液晶显示器。

实施例 4

(1) 按照如下质量份备料：

石墨烯粉	1
------	---

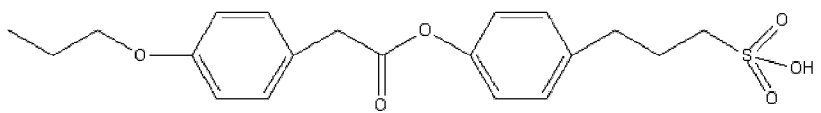
表面活性剂	50
水	10000

将将石墨烯粉、表面活性剂和水混合，对其进行超声处理以使其混合均匀，制得所述石墨烯溶液；其中，表面活性剂为十二烷基硫酸铵；

(2) 按照如下质量份备料：

石墨烯溶液	1
垂直取向剂	0.8
PEDOT-PSS	100

将垂直取向剂和 PEDOT-PSS 加入石墨烯溶液中，对其进行超声处理以使其混合均匀，制得石墨烯透明导电膜液；其中，垂直取向剂为：



(3) 将上述石墨烯透明导电膜液涂布在 TFT 基板和 CF 基板上，然后加热至 90℃，烘烤 8 min，以去除石墨烯膜内的水分，即可制备出具有垂直取向效果的石墨烯透明导电膜；

(4) 在真空环境下，将 CF 基板和 TFT 基板材料贴合在一起，以密封胶密封，通过紫外照射的方式对密封胶进行固化，得到液晶盒；对液晶盒进行紫外照射处理，即得到薄膜晶体管-液晶显示器。

实施例 5

(1) 按照如下质量份备料：

石墨烯粉	1
表面活性剂	300
水	3000

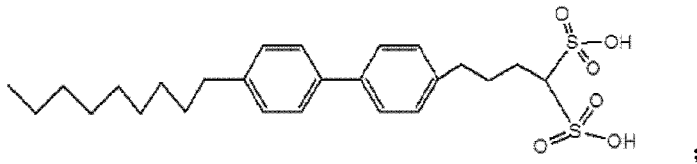
将将石墨烯粉、表面活性剂和水混合，对其进行超声处理以使其混合均匀，制得所述石墨烯溶液；其中，表面活性剂为十四烷基硫酸钠；

(2) 按照如下质量份备料：

石墨烯溶液	1
垂直取向剂	1
PEDOT-PSS	50

将垂直取向剂和 PEDOT-PSS 加入石墨烯溶液中，对其进行超声处理以使其混合均

匀，制得石墨烯透明导电膜液；其中，垂直取向剂为：



(3)将上述石墨烯透明导电膜液涂布在 TFT 基板和 CF 基板上，然后加热至 140℃，烘烤 6 min，以去除石墨烯膜内的水分，即可制备出具有垂直取向效果的石墨烯透明导电膜；

(4) 在真空环境下，将 CF 基板和 TFT 基板材料贴合在一起，以密封胶密封，通过紫外照射的方式对密封胶进行固化，得到液晶盒；对液晶盒进行紫外照射处理，即得到薄膜晶体管-液晶显示器。

对实施例 1-5 制备的薄膜晶体管-液晶显示器进行显示效果检测，结果见表 1。由表 1 结果可知，本发明制备的液晶显示器在不加电的情况下显黑色，预倾角为 88.5-89.2°，暗态效果好。

表 1

显示模式	暗态效果	预倾角
实施例 1	好	89.0°
实施例 2	好	88.6°
实施例 3	好	88.5°
实施例 4	好	89.2°
实施例 5	好	89.1°

在本发明中的提到的任何数值，如果在任何最低值和任何最高值之间只是有两个单位的间隔，则包括从最低值到最高值的每次增加一个单位的所有值。例如，如果声明一种组分的量，或诸如温度、压力、时间等工艺变量的值为 50-90，在本说明书中它的意思是具体列举了 51-89、52-88……以及 69-71 以及 70-71 等数值。对于非整数的值，可以适当考虑以 0.1、0.01、0.001 或 0.0001 为一单位。这仅是一些特殊指明的例子。在本申请中，以相似方式，所列举的最低值和最高值之间的数值的所有可能组合都被认为已经公开。

应当注意的是，以上所述的实施例仅用于解释本发明，并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述，但应当理解为其中所用的词语为描述性

和解释性词汇，而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改，以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例，但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例，相反，本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。

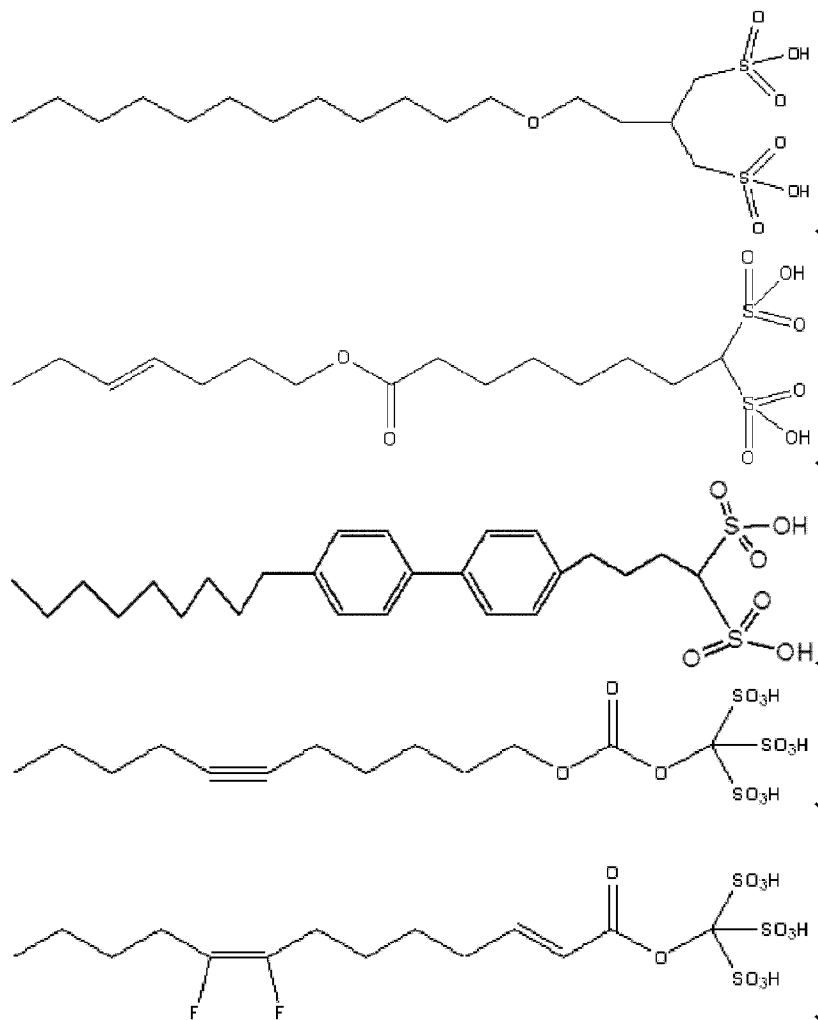
附图标记说明

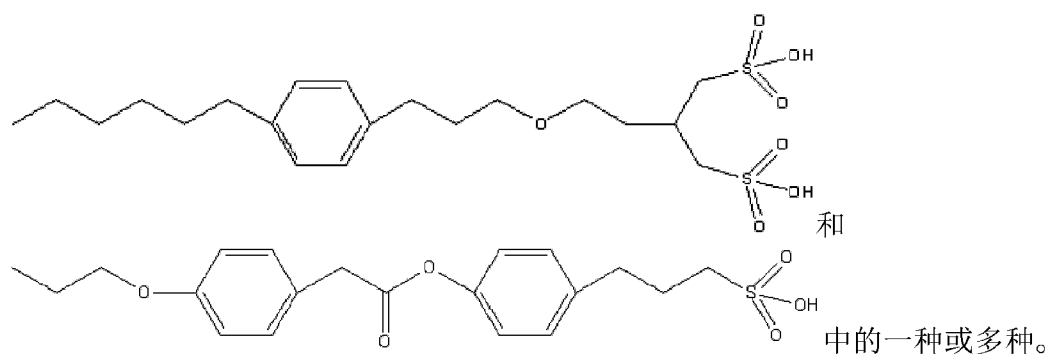
1	基板
2	石墨烯透明导电膜液
3	垂直取向剂
4	表面活性剂
5	石墨烯
6	液晶分子

1. 一种石墨烯透明导电膜, 包括: 石墨烯和垂直取向剂; 所述垂直取向剂的结构通式为: $R-S_p-Q_n$; 其中, Q 为磺酸基, n 为 1-3 的整数; S_p 为连接基团, 其结构通式为 $-(CH_2)_m-$, 式中 m 为 1-5 的整数, 其中的一个或多个 $-CH_2-$ 基团可任选地被亚苯基、芳香稠环基、亚环烷基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 或 $-OCO-CH=CH-$ 基团取代; R 选自取代或未取代的 C_{3-20} 的直链或支链烷基, 其中一个或多个 CH_2 基团可任选地被 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、或 $-CH=CH-$ 基团取代, 其中一个或多个氢原子可任选地被氟原子或氯原子取代。

2. 根据权利要求 1 所述的石墨烯透明导电膜, 其中, 在所述结构通式 $R-S_p-Q_n$ 中, 当 n 为 1 时, 所述连接基团 S_p 中含有至少两个苯环或芳香稠环结构。

3. 根据权利要求 1 所述的石墨烯透明导电膜, 其中, 所述垂直取向剂选自





4. 一种石墨烯透明导电膜的制备方法，包括：

S1：将石墨烯、表面活性剂和水混合，制得石墨烯溶液；

S2：向所述石墨烯溶液中加入垂直取向剂和 PEDOT-PSS，混合制得石墨烯透明导电膜液；

S3：将所述石墨烯透明导电膜液涂布在基板上，去除膜液中的水分，即可制得石墨烯透明导电膜。

5. 根据权利要求 4 所述的制备方法，其中，所述步骤 S1 包括：将石墨烯、表面活性剂和水混合，对其进行超声处理以使其混合，制得所述石墨烯溶液。

6. 根据权利要求 5 中所述的制备方法，其中，所述石墨烯、表面活性剂和水的质量之比为 1:(50-500):(2000-10000)。

7. 根据权利要求 4 所述的制备方法，其中，所述步骤 S2 包括：向所述石墨烯溶液中加入垂直取向剂和 PEDOT-PSS，对其进行超声处理以使其混合，制得石墨烯透明导电膜液。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法，其中，所述石墨烯溶液、垂直取向剂和 PEDOT-PSS 的质量之比为 1:(0.1-1):(50-100)。

9. 根据权利要求 7 所述的制备方法，其中，所述垂直取向剂的结构通式为： $R-S_p-Q_n$ ，其中，Q 为磺酸基，n 为 1-3 的整数； S_p 为连接基团，其结构通式为 $-(CH_2)_m-$ ，式中 m 为 1-5 的整数，其中的一个或多个 $-CH_2-$ 基团可任选地被亚苯基、芳香稠环、亚环烷基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 或 $-OCO-CH=CH-$ 基团取代；R 选自取代或未取代的 C_{3-20} 的直链或支链烷基，其中一个或多个 $-CH_2-$ 基团可任选地被 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、或 $-CH=CH-$ 基团取代，其中一个或多个氢原子可任选地被氟原子或氯原子取代。

10. 根据权利要求 9 所述的制备方法，其中，在所述结构通式 $R-S_p-Q_n$ 中，当 n 为 1 时，所述连接基团 S_p 中须含有至少两个苯环结构或芳香稠环结构。

11. 根据权利要求 4 所述的制备方法，其中，所述步骤 S3 包括：将所述石墨烯透明

导电膜液涂布在基板上，对其进行加热处理以去除膜液中的水分，即可制得石墨烯透明导电膜。

12. 根据权利要求 11 所述的制备方法，其中，所述加热处理的处理温度为 80-140℃，处理时间为 3-10min。

13. 一种液晶显示器，包括：第一基板、第二基板和位于所述第一基板和第二基板之间的液晶材料；其中，所述第一基板和第二基板上涂布有石墨烯透明导电膜；

其中，所述石墨烯透明导电膜包括石墨烯和垂直取向剂；所述垂直取向剂的结构通式为： $R-S_p-Q_n$ ；其中，Q 为磺酸基，n 为 1-3 的整数； S_p 为连接基团，其结构通式为： $-(CH_2)_m-$ ，式中 m 为 1-5 的整数，其中的一个或多个 $-CH_2-$ 基团可任选地被亚苯基、芳香稠环基、亚环烷基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 或 $-OCO-CH=CH-$ 基团取代；R 选自取代或未取代的 C_{3-20} 的直链或支链烷基，其中一个或多个 $-CH_2-$ 基团可任选地被 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、或 $-CH=CH-$ 基团取代，其中一个或多个氢原子可任选地被氟原子或氯原子取代。

14. 根据权利要求 13 所述的液晶显示器，其中，在所述结构通式 $R-S_p-Q_n$ 中，当 n 为 1 时，所述连接基团 S_p 中含有至少两个苯环或芳香稠环结构。

15. 根据权利要求 13 所述的液晶显示器，其中，所述石墨烯透明导电膜通过如下方法制备：

S1：将石墨烯、表面活性剂和水混合，制得石墨烯溶液；

S2：向所述石墨烯溶液中加入垂直取向剂和 PEDOT-PSS，混合制得石墨烯透明导电膜液；

S3：将所述石墨烯透明导电膜液涂布在基板上，去除膜液中的水分，即可制得石墨烯透明导电膜。

16. 根据权利要求 15 所述的液晶显示器，其中，所述石墨烯、表面活性剂和水的质量之比为 1:(50-500):(2000-10000)。

17. 根据权利要求 15 所述的液晶显示器，其中，所述石墨烯溶液、垂直取向剂和 PEDOT-PSS 的质量之比为 1:(0.1-1):(50-100)。

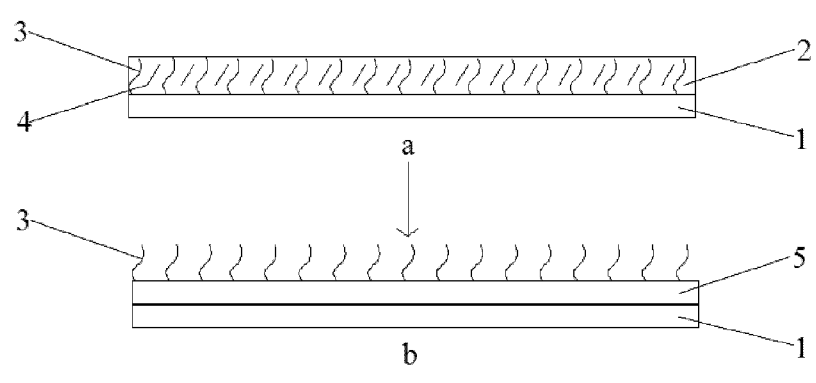


图 1

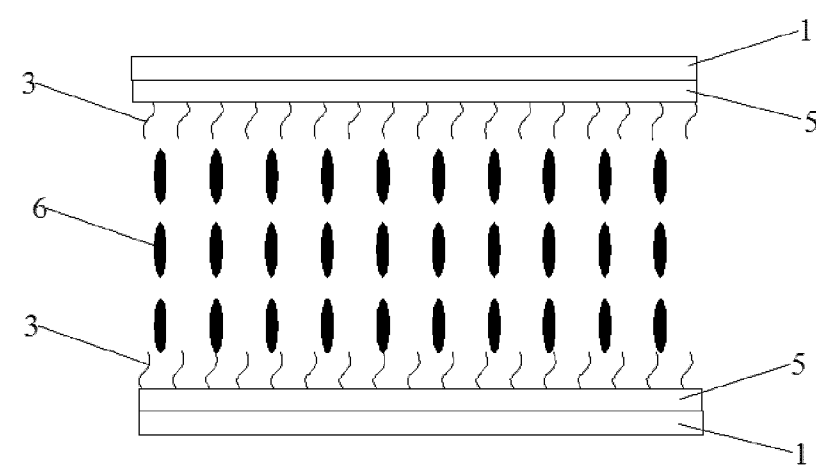


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/071349

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 13/00 (2006.01) i; H01B 1/04 (2006.01) i; G02F 1/1337 (2006.01) i; G02F 1/1343 (2006.01) i; C09K 19/52 (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)

H01B 13/-; H01B 1/-; G02F1/-; C09K 19/-

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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, STN: 石墨烯, 透明, 导电, 膜, 垂直定向剂, 磺酸, 液晶, 表面活性剂, PEDOT-PSS, graphene, transparent, conductive, vertical alignment agent, sulfonic acid, liquid crystal, film, liquid crystal display, surfactant, CAS No.: 1034343-98-0, 50851-57-5, 126213-51-2

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105733260 A (LIAO, Caifen), 06 July 2016 (06.07.2016), claims 1 and 6	1
X	CN 105566861 A (LIAO, Caifen), 11 May 2016 (11.05.2016), claims 1-3	1
Y	CN 105527757 A (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.), 27 April 2016 (27.04.2016), description, paragraphs 0020-0031	4-8, 11-12
Y	CN 105974683 A (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.), 28 September 2016 (28.09.2016), description, paragraphs 0080-0130	4-8, 11-12
A	CN 105733608 A (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.), 06 July 2016 (06.07.2016), claims 1-10	1-17
A	US 2005179004 A1 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.), 18 August 2005 (18.08.2005), description, paragraphs 0007-0252	1-17

☐ 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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 August 2017

Date of mailing of the international search report
30 September 2017

Name and mailing address of the ISA
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
LI, Weiwei
Telephone No. (86-10) 61648309

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2017/071349

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105733260 A	06 July 2016	None	
CN 105566861 A	11 May 2016	None	
CN 105527757 A	27 April 2016	None	
CN 105974683 A	28 September 2016	None	
CN 105733608 A	06 July 2016	None	
US 2005179004 A1	18 August 2005	JP 2005194451 A	21 July 2005
		US 7311950 B2	25 December 2007

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/071349

A. 主题的分类

H01B 13/00(2006.01)i; H01B 1/04(2006.01)i; G02F 1/1337(2006.01)i; G02F 1/1343(2006.01)i; C09K 19/52(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)

H01B13/-; H01B1/-; G02F1/-; C09K19/-

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))

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, STN: 石墨烯, 透明, 导电, 膜, 垂直定向剂, 磺酸, 液晶, 表面活性剂, PEDOT-PSS, graphene, transparent, conductive, vertical alignment agent, sulfonic acid, liquid crystal, film, liquid crystal display, surfactant, CAS No.: 1034343-98-0, 50851-57-5, 126213-51-2

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 105733260 A (廖彩芬) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1, 6	1
X	CN 105566861 A (廖彩芬) 2016年 5月 11日 (2016 - 05 - 11) 权利要求1-3	1
Y	CN 105527757 A (深圳市华星光电技术有限公司) 2016年 4月 27日 (2016 - 04 - 27) 说明书第0020-0031段	4-8, 11-12
Y	CN 105974683 A (深圳市华星光电技术有限公司) 2016年 9月 28日 (2016 - 09 - 28) 说明书第0080-0130段	4-8, 11-12
A	CN 105733608 A (深圳市华星光电技术有限公司) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1-10	1-17
A	US 2005179004 A1 (FUJI PHOTO FILM CO. LTD.) 2005年 8月 18日 (2005 - 08 - 18) 说明书第0007-0252段	1-17

☐ 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

2017年 8月 23日

国际检索报告邮寄日期

2017年 9月 30日

ISA/CN的名称和邮寄地址

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

受权官员

李蔚慰

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)61648309

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/071349

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	105733260	A	2016年 7月 6日	无			
CN	105566861	A	2016年 5月 11日	无			
CN	105527757	A	2016年 4月 27日	无			
CN	105974683	A	2016年 9月 28日	无			
CN	105733608	A	2016年 7月 6日	无			
US	2005179004	A1	2005年 8月 18日	JP	2005194451	A	2005年 7月 21日
				US	7311950	B2	2007年 12月 25日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)