(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 4 月 23 日 (23.04.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/077879 A1

(51) 国际专利分类号:
C09D 11/52 (2014.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/125634

(22) 国际申请日: 2018 年 12 月 29 日 (29.12.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811210272.9 2018年10月17日 (17.10.2018) CN

(71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (**SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY**) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 李刚 (**LI, Gang**); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 胡新艳 (**HU, Xinyan**); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 朱朋莉 (**ZHU, Pengli**); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 赵涛 (**ZHAO, Tao**); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 孙蓉 (**SUN, Rong**); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 北京品源专利代理有限公司 (**BEYOND ATTORNEYS AT LAW**); 中国北京市海淀区莲花池东路39号西金大厦6层, Beijing 100036 (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。

(54) **Title:** SELF-ASSEMBLY COPPER BALL, CONDUCTIVE INK AS WELL AS PREPARATION METHOD AND APPLICATION OF SELF-ASSEMBLY COPPER BALL

(54) 发明名称: 一种自组装铜球、导电油墨及其制备方法和应用

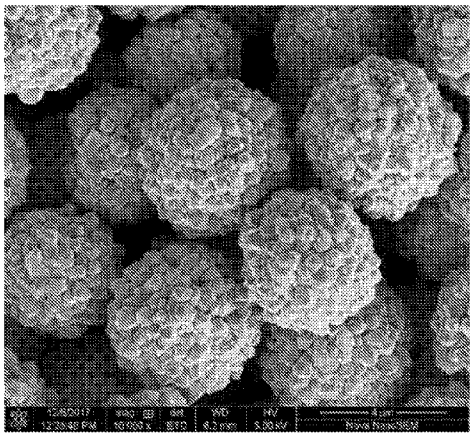

图 3

(57) **Abstract:** A self-assembly copper ball, conductive ink as well as a preparation method and application of the self-assembly copper ball. The self-assembly copper ball comprises a composite copper ball and a polymer coated on the surface of the composite copper ball, wherein the composite copper ball comprises a copper particle and an oxidation product of a reducing agent adsorbed on the surface of the copper particle.

(57) 摘要: 一种自组装铜球、导电油墨及其制备方法和应用, 所述自组装铜球包括复合铜球以及包覆在复合铜球表面的聚合物, 所述复合铜球包括铜颗粒以及吸附在铜颗粒表面的还原剂的氧化产物。

WO 2020/077879 A1

[见续页]

(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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种自组装铜球、导电油墨及其制备方法和应用

技术领域

本申请属于导电油墨技术领域，涉及一种自组装铜球、导电油墨及其制备方法和应用，例如涉及一种自组装铜球、其制备方法以及使用它的导电油墨、导电油墨的制备方法和导电油墨的应用。

背景技术

印刷电子具有工艺简单，产量高，成本低等优点，正慢慢取代传统的光刻方法。导电油墨作为印刷电子的功能材料，越来越受到人们的重视。其中，纳米银油墨因其高导电性和稳定性，已经广泛的应用于各大商业领域。但是其价格高，电子易迁移等特点，限制了其广泛应用。铜导电油墨由于价格低廉，导电性优异，被认为是金银导电油墨的最佳替代品。但是铜导电油墨的主要缺点是铜纳米颗粒易氧化，难以烧结，这可能降低电导率并提高烧结温度。对于塑料，聚酰亚胺（PI），纸等柔性基底，高温会破坏其基底。为了实现铜油墨的广泛商业应用，我们必须解决抗氧化性差和烧结性差的问题。

为了提高铜导电油墨的抗氧化性能，研究人员做了很多研究，分别是使用惰性气氛，聚合物涂层，碳/石墨烯涂层和金属外壳。然而，这些方法存在一些缺点，涂层工艺通常很繁琐且不完整。此外，氧化是不可避免的，并取决于周围的环境，表面的聚合物可能会影响其烧结。在所有的方法中，合成抗氧化性良好的铜颗粒是最佳选择。另外，可烧结性差也限制了铜油墨的应用。表面氧化层会严重降低铜基油墨的电导率并提高烧结温度，而且合成过程的有机物通常在高于250℃的烧结温度下才会分解。为了获得更好的烧结性能，研究人员尝试了不同的烧结技术，如光子烧结，激光烧结，闪光烧结，等离子工艺等，但

这些都需要复杂的烧结设备。因此目前实现铜油墨的低温烧结仍然是一个难题。

目前，解决纳米铜颗粒容易氧化以及低温下不易烧结的问题，主要是尝试对单独的纳米铜颗粒进行的表面功能化，而对铜颗粒的结构设计来调控这些性能很少有报道。近日，以色列 3D 打印电子公司 Nano Dimension 对外发布消息称，其子公司 Nano Dimension Technologies 已经成功开发出不仅具有抗氧化性，而且可以在低于 160℃的温度下烧结互联的铜纳米粒子。抗氧化铜纳米颗粒被构造成具有与核/壳结构相似性质的“独特的球形簇”。目前，Nano Dimension Technologies 已向美国专利商标局提交类似的铜粒子专利申请，但该公司还没有透露其正在申请专利的技术的细节。

CN104292983A 公开了一种导电油墨，所述导电油墨的组分及配方如下：石墨烯 5 份-30 份；炭黑 5 份-20 份；铜粉 5 份-20 份；树脂 5 份-30 份；溶剂 20 份-40 份；助剂 1 份-20 份；该发明制备的导电油墨电阻率较高，导电性能较差。

CN105458295A 公开了一种多孔铜球及其制备方法；该制备方法包括如下步骤：将铜源和有机酸络合剂、有机胺络合剂加入溶剂中，搅拌均匀后再加入还原剂水合肼进行反应，离心，取沉淀，洗涤后真空干燥，得到多孔铜球；该发明制备的多孔铜球未提及可应用于导电油墨中。

因此，开发一种新型的导电效果好的铜导电油墨非常有必要。

发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

本申请的目的在于提供一种自组装铜球、导电油墨及其制备方法和应用，特别是提供一种自组装铜球、其制备方法以及使用它的导电油墨及其制备方法和应用，该方法制备的自组装铜球具有较好的抗氧化性，且制备工艺简单，环

境友好，该自组装铜球制备的导电油墨具有较低的电阻率，较高的导电性能，且烧结温度较低，不会造成较高的能量损耗。

为达此目的，本申请采用以下技术方案：

本申请的目的之一在于提供一种自组装铜球，所述自组装铜球包括复合铜球以及包覆在复合铜球表面的聚合物，所述复合铜球包括铜颗粒以及吸附在铜颗粒表面的还原剂的氧化产物。

本申请制备的自组装铜球具有较好的抗氧化性，在空气中长久放置氧化不明显。

本申请制备的自组装铜球在外力诱导下可形成片状结构，能够实现低温互联。

本申请制备的自组装铜球中铜颗粒外面吸附还原剂的氧化产物，以及包覆聚合物，使自组装铜球具有良好的抗氧化性。

在本申请中，所述复合铜球还包括吸附在铜颗粒表面的还原剂。

在本申请中，所述聚合物为聚乙烯吡咯烷酮。

在本申请中，所述聚乙烯吡咯烷酮包括：聚乙烯吡咯烷酮 K13-K18、聚乙烯吡咯烷酮 K23-K27、聚乙烯吡咯烷酮 K29-K32 或聚乙烯吡咯烷酮 K88-K96 中的任意一种或至少两种的组合。

在本申请中，所述聚乙烯吡咯烷酮 K13-K18 的数均分子量为 0.8-1.2 万，例如 0.8 万、0.85 万、0.9 万、0.95 万、1.0 万、1.05 万、1.1 万、1.15 万、1.2 万等。

在本申请中，所述聚乙烯吡咯烷酮 K23-K27 的数均分子量为 2-2.8 万，例如 2 万、2.1 万、2.2 万、2.3 万、2.4 万、2.5 万、2.6 万、2.7 万、2.8 万等。

在本申请中，所述聚乙烯吡咯烷酮 K29-K32 的数均分子量为 5.5-6.5 万，例如 5.5 万、5.6 万、5.7 万、5.8 万、5.9 万、6.0 万、6.1 万、6.2 万、6.3 万、6.4

万、6.5 万等。

在本申请中，所述聚乙烯吡咯烷酮 K88-K96 的数均分子量为 120-140 万，例如 120 万、122 万、125 万、127 万、130 万、132 万、135 万、138 万、140 万等。

在本申请中，所述还原剂为抗坏血酸和/或偏硼酸钠。

在本申请中，所述还原剂的氧化产物为脱氢抗坏血酸和/或偏硼酸钠。

在本申请中，所述自组装铜球的粒径为 2-10 μm，例如 2 μm、3 μm、4 μm、5 μm、6 μm、7 μm、8 μm、9 μm、10 μm 等。

本申请的目的之二在于提供一种自组装铜球的制备方法，所述制备方法包括：将铜前驱体、结合物和还原剂在溶剂中混合，反应，得到所述自组装铜球，其中铜前驱体包括氢氧化铜、乙酰丙酮铜或柠檬酸铜中的任意一种或至少两种的组合。

本申请选用液相还原法制备自组装铜球，制备工艺简单，无需在惰性环境中进行，原料易得，对环境友好，可进行大批量生产。

本申请所述的制备方法制备得到的自组装微米铜球具有尺寸均匀，粒径可控，且表面有机物含量较少。

在本申请中，所述铜颗粒和还原剂的氧化产物是通过铜前驱体与还原剂反应制备得到铜颗粒和还原剂的氧化产物。

本申请选用的铜前驱体为氢氧化铜、乙酰丙酮铜、柠檬酸铜、三水合硝酸铜或五水硫酸铜中的任意一种或至少两种的组合，若选用硝酸铜、硫酸铜或氯化铜等强酸性金属铜盐，则在较低温度下不能与抗坏血酸反应生成金属铜颗粒；若选用甲酸铜、乙酸铜等金属铜盐，则会生成铜粉，而非本申请所述的自组装铜微米颗粒。

在本申请中，所述还原剂包括抗坏血酸和/或硼氢化钠。

本申请中抗坏血酸与铜前驱体中的铜离子进行反应，反应方程式为$Cu^{2+}+C_6H_8O_6=Cu+C_6H_6O_6+2H^+$，反应生成的脱氢抗坏血酸吸附在铜颗粒的表面，导致铜颗粒带负电，在聚乙烯吡咯烷酮的正电基团的静电作用力下，团簇慢慢生长，形成均匀稳定、表面粗糙的自组装结构。

本申请的硼氢化钠与铜前驱体中的铜离子发生反应，反应方程式为：$4Cu^{2+}+NaBH_4+8OH^-=4Cu+NaBO_2+6H_2O$，在反应过程中会产生羟基，羟基会吸附在铜颗粒的表面，使铜颗粒带负电，在聚乙烯吡咯烷酮的正电基团的静电作用力下，团簇慢慢生长，形成均匀稳定、表面粗糙的自组装结构。

在本申请中，所述溶剂为水和/或醇。

在本申请中，所述醇为乙醇、乙二醇或丙三醇中的其中一种或至少两种的组合。

在本申请中，所述铜前驱体和聚合物的质量比为 1:(0.05-2)，例如 1:0.05、1:0.1、1:0.2、1:0.3、1:0.4、1:0.5、1:0.6、1:0.7、1:0.8、1:0.9、1:1、1:1.1、1:1.2、1:1.3、1:1.4、1:1.5、1:1.6、1:1.7、1:1.8、1:1.9、1:2 等。

本申请选用铜前驱体和聚合物的质量比为 1:(0.05-2)，在该比例范围内，既能确保聚合物能够将铜前驱体形成的小颗粒包覆完全，又不会造成原料的浪费；当二者的质量比高于 1:0.05，则聚合物的量过少，不能将铜前驱体形成的小颗粒包覆完全，造成生成的自组装铜球易被氧化；当二者的质量比低于 1:2 时，虽然会加速铜颗粒的聚集，但是会造成原料的浪费。

在本申请中，所述铜的前躯体和还原剂的质量比为 1:(1-50)，例如 1:1、1:5、1:10、1:15、1:20、1:25、1:30、1:35、1:40、1:45、1:50 等。

本申请选用铜的前躯体和还原剂的质量比为 1:(1-50)，在该范围内，既能保

证反应顺利进行，又不会造成原料的浪费；当铜的前躯体和还原剂的质量比高于 1:1 时，则会有部分的铜前驱体不能反应或者生成一价铜离子；当铜的前躯体和还原剂的质量比低于 1:50 时，虽然会加速反应的进行，但会造成原料的浪费。

在本申请中，所述反应温度为 40-150℃，例如 40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃等。

在本申请中，所述反应时间为 10-180 min，例如 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min、70 min、80 min、90 min、100 min、110 min、120 min、130 min、140 min、150 min、160 min、170 min、180 min 等。

在本申请中，所述制备方法还包括将得到的自组装铜球进行后处理。

在本申请中，所述后处理包括固液分离、清洗以及真空干燥。

在本申请中，所述固液分离为离心。

在本申请中，所述清洗所用的溶剂为水和/或乙醇。

本申请制备的铜颗粒经过离心洗涤之后，表面的有机物残留较少，便于进行后续应用。

在本申请中，所述制备方法包括：将铜前驱体、保护剂聚乙烯吡咯烷酮和还原剂按照质量比 1:(0.05-2):(1-50)在水和/或醇中混合，40-150℃反应 10-180 min，而后离心、用水和/或醇清洗，真空干燥，得到所述粒径为 2-10 μm 自组装铜球。

本申请的目的之三在于提供一种导电油墨，所述导电油墨包括如目的之一所述的自组装铜球。

本申请的目的之四在于提供一种目的之三所述的导电油墨的制备方法，所述制备方法包括：将自组装铜球分散于有机溶剂中，得到所述导电油墨。

在本申请中，所述有机溶剂为乙醇、乙二醇、丙三醇、三乙二醇单甲醚、

松油醇或乙二醇丁醚中的任意一种或至少两种的组合。

在本申请中，所述混合为球磨。

本申请的目的之五在于提供一种如目的之三所述的导电油墨作为印刷电子功能材料的应用。

相对于相关技术，本申请具有以下有益效果：

本申请提供的自组装铜球具有较好的抗氧化能力，在空气中长久放置也不会出现氧化现象；制备的自组装球很容易受外力而破碎为柱状小颗粒，颗粒与颗粒之间更容易实现互联，表现出很好的烧结性能，烧结温度可低至180℃；采用液相还原法制备，制备工艺简单，无需在惰性环境中进行，制备原料易得，对环境友好，可用于工业生产，大批量制备自组装铜球；自组装球制备的导电油墨具有较低的电阻率，电阻率可低至 5×10^{-6} Ω·m，表现出较好的导电性能。

在阅读并理解了详细描述和附图后，可以明白其他方面。

附图说明

图 1 是本申请实施例 1 制备的自组装铜球和将其在空气中放置三个月后的XRD 图；

图 2 为本申请实施例 1 制备的自组装铜球和将其在空气中放置三个月后的XPS 图；

图 3 为本申请实施例 1 制备的自组装铜球的 SEM 图，标尺为 4 μm；

图 4（a）为本申请实施例 1 制备的导电油墨在 25℃烧结后的 SEM 图，标尺为 10 μm；

图 4（b）为本申请实施例 1 制备的导电油墨在 150℃烧结后的 SEM 图，标尺为 10 μm；

图 4（c）为本申请实施例 1 制备的导电油墨在 200℃烧结后的 SEM 图，标尺为 10 μm；

图 4（d）为本申请实施例 1 制备的导电油墨在 250℃烧结后的 SEM 图，标尺为 10 μm；

图 4（e）为本申请实施例 1 制备的导电油墨在 300℃烧结后的 SEM 图，标尺为 10 μm；

图 4（f）为本申请实施例 1 制备的导电油墨在 350℃烧结后的 SEM 图，标尺为 10 μm；

图 5 为本申请实施例 2 制备的自组装铜球的 SEM 图，标尺为 4 μm；

图 6 为本申请实施例 3 制备的自组装铜球的 SEM 图，标尺为 4 μm；

图 7 为本申请实施例 4 制备的自组装铜球的 SEM 图，标尺为 4 μm；

图 8 为本申请实施例 5 制备的自组装铜球的 SEM 图，标尺为 4 μm；

图 9 为本申请实施例 6 制备的自组装铜球的 SEM 图，标尺为 4 μm。

具体实施方式

下面通过具体实施方式来进一步说明本申请的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本申请，不应视为对本申请的具体限制。

实施例 1

在本实施例中，提供一种自组装铜球，所述自组装铜球包括复合铜球以及包覆在复合铜球表面的聚合物，所述复合铜球包括铜颗粒以及吸附在铜颗粒表面的还原剂的氧化产物；其中聚合物为聚乙烯吡咯烷 K29-K32，其数均分子量为 5.8 万，所述还原剂的氧化产物为脱氢抗坏血酸。

所述自组装铜球的制备方法如下：

将氢氧化铜、聚乙烯吡咯烷酮 K29-K32 和 L-抗坏血酸按照质量比 1:0.26:12 在水中混合，其中氢氧化铜的质量为 3.92 g，聚乙烯吡咯烷酮 K29-K32 的质量为 1 g，L-抗坏血酸的质量为 12 g，40℃反应 90 min，而后离心、将得到的固体用乙醇离心清洗，真空干燥，得到所述粒径为 3-10 μm 的自组装铜球。

所述导电油墨的制备方法如下：

将 1.6 g 上述制备的自组装铜球溶于 0.4 g 松油醇中，球磨，得到所述导电油墨。

图 1 为本实施例制备的自组装铜球和将制备的自组装铜球在空气中放置三个月的 XRD 图，从图 1 可知，将制备的自组装铜球放置在空气中三个月后，并未发生明显的氧化。

图 2 为本实施例制备的自组装铜球和将制备的自组装铜球在空气中放置三个月的 XPS 图，从图 2 可知，将制备的自组装铜球放置在空气中三个月后，并未发生明显的氧化。

图 3 为本实施例制备的自组装铜球的 SEM 图，标尺为 4 μm，说明该制备方法制备得到均匀稳定、表面粗糙的自组装结构。

图 4(a)为本实施例制备的导电油墨在 25℃烧结后的 SEM 图，标尺为 10 μm，说明导电油墨在 25℃不能进行烧结。

图 4(b)为本实施例制备的导电油墨在 150℃烧结的 SEM 图，标尺为 10 μm，说明导电油墨在 150℃不能进行烧结。

图 4(c)为本实施例制备的导电油墨在 200℃烧结的 SEM 图，标尺为 10 μm，说明导电油墨在 200℃可以进行烧结。

图 4(d)为本实施例制备的导电油墨在 250℃烧结的 SEM 图，标尺为 10 μm，

说明导电油墨在250℃可以进行烧结。

图4(e)为本实施例制备的导电油墨在300℃烧结的SEM图，标尺为10 μm，说明导电油墨在300℃可以进行烧结。

图4(f)为本实施例制备的导电油墨在350℃烧结的SEM图，标尺为10 μm，说明导电油墨在350℃可以进行烧结。

本实施例制备的导电油墨在烧结温度为250℃下烧结1 h，导电通路的电阻率为5×10^{-6} Ω•m。

本实施例制备的导电油墨烧结温度较低，电阻率较低，导电性能较好。

实施例2

在本实施例中，提供一种自组装铜球，所述自组装铜球包括复合铜球以及包覆在复合铜球表面的聚合物，所述复合铜球包括铜颗粒以及吸附在铜颗粒表面的还原剂的氧化产物；其中聚合物为聚乙烯吡咯烷 K29-K32，其数均分子量为5.8万，所述还原剂的氧化产物为脱氢抗坏血酸。

所述自组装铜球的制备方法如下：

将氢氧化铜、聚乙烯吡咯烷酮K29-K32和L-抗坏血酸按照质量比1:0.26:12在200 mL水和200 ml乙醇的混合溶液中混合，其中氢氧化铜的质量为3.92 g，聚乙烯吡咯烷酮K29-K32的质量为1 g，L-抗坏血酸的质量为12 g，80℃反应30 min，而后离心、将得到的固体用乙醇离心清洗，真空干燥，得到所述粒径为4 μm自组装铜球。

所述导电油墨的制备方法如下：

将1.6 g上述制备的自组装铜球溶于0.4 g三乙二醇单甲醚中，球磨，得到所述导电油墨。

图 5 为本实施例制备的自组装铜球的 SEM 图，标尺为 4 μm，说明该制备方法制备得到均匀稳定、表面粗糙的自组装结构。

将制备的自组装铜球放置在空气中三个月后，并未发生明显的氧化。

本实施例制备的导电油墨在烧结温度为 250℃下烧结 1 h，导电通路的电阻率为 $5.5\times10^{-6}\ \Omega\cdot m$。

本实施例制备的导电油墨烧结温度较低，电阻率较低，导电性能较好。

实施例 3

在本实施例中，提供一种自组装铜球，所述自组装铜球包括复合铜球以及包覆在复合铜球表面的聚合物，所述复合铜球包括铜颗粒以及吸附在铜颗粒表面的还原剂的氧化产物；其中聚合物为聚乙烯吡咯烷 K88-K96，其数均分子量为 13 万，所述还原剂的氧化产物为脱氢抗坏血酸。

所述自组装铜球的制备方法如下：

将氢氧化铜、聚乙烯吡咯烷酮 K88-K96 和 L-抗坏血酸按照质量比 1:0.26:12 在 200 mL 水和 200 ml 乙醇的混合溶液中混合，其中氢氧化铜的质量为 3.92 g，聚乙烯吡咯烷酮 K88-K96 的质量为 1 g，L-抗坏血酸的质量为 12 g，60℃反应 60 min，而后离心、将得到的固体用乙醇离心清洗，真空干燥，得到所述粒径为 3 μm 自组装铜球。

所述导电油墨的制备方法如下：

将 1.6 g 上述制备的自组装铜球溶于 0.4 g 乙二醇中，球磨，得到所述导电油墨。

图 6 为本实施例制备的自组装铜球的 SEM 图，标尺为 4 μm，说明该制备方法制备得到均匀稳定、表面粗糙的自组装结构。

将制备的自组装铜球放置在空气中三个月后，并未发生明显的氧化。

本实施例制备的导电油墨在烧结温度为250℃下烧结1 h，导电通路的电阻率为$6\times10^{-6}\ \Omega\cdot m$。

本实施例制备的导电油墨烧结温度较低，电阻率较低，导电性能较好。

实施例4

在本实施例中，提供一种自组装铜球，所述自组装铜球包括复合铜球以及包覆在复合铜球表面的聚合物，所述复合铜球包括铜颗粒以及吸附在铜颗粒表面的还原剂的氧化产物；其中聚合物为聚乙烯吡咯烷 K29-K32（数均分子量为5.8 万）和聚乙烯吡咯烷酮 K88-K96（数均分子量为 13 万）的混合物，所述还原剂的氧化产物为脱氢抗坏血酸。

所述自组装铜球的制备方法如下：

将氢氧化铜、聚乙烯吡咯烷酮和L-抗坏血酸按照质量比1:0.52:6在400 mL水中混合，其中氢氧化铜的质量为3.92 g，聚乙烯吡咯烷酮为1 g聚乙烯吡咯烷酮-K29-K32和1 g聚乙烯吡咯烷酮K88-K96的混合物，L-抗坏血酸的质量为12 g，80℃反应30 min，而后离心、将得到的固体用乙醇离心清洗，真空干燥，得到所述粒径为6 μm自组装铜球。

所述导电油墨的制备方法如下：

将1.6 g上述制备的自组装铜球溶于0.4 g丙三醇中，球磨，得到所述导电油墨。

图7为本实施例制备的自组装铜球的SEM图，标尺为4 μm，说明该制备方法制备得到均匀稳定、表面粗糙的自组装结构。将制备的自组装铜球放置在空气中三个月后，并未发生明显的氧化。

本实施例制备的导电油墨在烧结温度为250℃下烧结 1 h，导电通路的电阻率为 $6\times10^{-6}\ \Omega\cdot m$。

实施例 5

在本实施例中，提供一种自组装铜球，所述自组装铜球包括复合铜球以及包覆在复合铜球表面的聚合物，所述复合铜球包括铜颗粒以及吸附在铜颗粒表面的还原剂的氧化产物；其中聚合物为聚乙烯吡咯烷 K13-K18（数均分子量为 1 万）和聚乙烯吡咯烷酮 K88-K96（数均分子量为 13 万）的混合物，所述还原剂的氧化产物为脱氢抗坏血酸。

所述自组装铜球的制备方法如下：

将氢氧化铜、聚乙烯吡咯烷酮和 L-抗坏血酸按照质量比 1:0.52:6 在 400 mL 水中混合，其中氢氧化铜的质量为 3.92 g，聚乙烯吡咯烷酮为 1 g 聚乙烯吡咯烷酮-K88-K96 和 1 g 聚乙烯吡咯烷酮 K13-K18 的混合物，L-抗坏血酸的质量为 12 g，80℃反应 30 min，而后离心、将得到的固体用乙醇离心清洗，真空干燥，得到所述粒径为 5 μm 自组装铜球。

所述导电油墨的制备方法如下：

将 1.6 g 上述制备的自组装铜球溶于 0.4 g 乙二醇丁醚中，球磨，得到所述导电油墨。

图 8 为本实施例制备的自组装铜球的 SEM 图，标尺为 4 μm，说明该制备方法制备得到均匀稳定、表面粗糙的自组装结构。

将制备的自组装铜球放置在空气中三个月后，并未发生明显的氧化。

本实施例制备的导电油墨在烧结温度为250℃下烧结 1 h，导电通路的电阻率为 $5.5\times10^{-6}\ \Omega\cdot m$。

实施例 6

在本实施例中，提供一种自组装铜球，所述自组装铜球包括复合铜球以及包覆在复合铜球表面的聚合物，所述复合铜球包括铜颗粒以及吸附在铜颗粒表面的还原剂的氧化产物；其中聚合物为聚乙烯吡咯烷 K29-K32，其数均分子量为 5.8 万，所述还原剂的氧化产物为脱氢抗坏血酸。

所述自组装铜球的制备方法如下：将氢氧化铜、聚乙烯吡咯烷酮 K29-K32 和 L-抗坏血酸按照质量比 1:0.72:4 在 400 mL 水中混合，其中氢氧化铜的质量为 3.92 g，聚乙烯吡咯烷酮 K29-K32 的质量为 3 g，L-抗坏血酸的质量为 12 g，80℃反应 30 min，而后离心、将得到的固体用乙醇离心清洗，真空干燥，得到所述粒径为 2 μm 自组装铜球。

所述导电油墨的制备方法如下：

将 1.6 g 上述制备的自组装铜球溶于 0.2 g 三乙二醇单甲醚中，球磨，得到所述导电油墨。

图 9 为本实施例制备的自组装铜球的 SEM 图，标尺为 4 μm，说明该制备方法制备得到均匀稳定、表面粗糙的自组装结构。

将制备的自组装铜球放置在空气中三个月后，并未发生明显的氧化。

本实施例制备的导电油墨在烧结温度为 250℃下烧结 1 h，导电通路的电阻率为 $6.5\times10^{-6}\ \Omega\cdot m$。

实施例 7

在本实施例中，提供一种自组装铜球，所述自组装铜球包括复合铜球以及包覆在复合铜球表面的聚合物，所述复合铜球包括铜颗粒以及吸附在铜颗粒表面的还原剂的氧化产物；其中聚合物为聚乙烯吡咯烷 K29-K32，其数均分子量

为 5.8 万，所述还原剂的氧化产物为偏硼酸钠。

所述自组装铜球的制备方法如下：

将氢氧化铜、聚乙烯吡咯烷酮 K29-K32 和硼氢化钠按照质量比 1:0.05:1 在水中混合，其中氢氧化铜的质量为 4 g，聚乙烯吡咯烷酮 K29-K32 的质量为 0.8 g，硼氢化钠的质量为 4 g，150℃反应 10 min，而后离心、将得到的固体用乙醇离心清洗，真空干燥，得到所述粒径为 3 μm 自组装铜球。

本实施例提供一种导电油墨的制备方法，所述制备方法包括：

将 1.6 g 上述制备的自组装铜球溶于 0.2 g 三乙二醇单甲醚中，球磨，得到所述导电油墨。

将制备的自组装铜球放置在空气中三个月后，并未发生明显的氧化。

本实施例制备的导电油墨在烧结温度为 180℃下烧结 1 h，导电通路的电阻率为 5×10^{-6} Ω•m。

实施例 8

在本实施例中，提供一种自组装铜球，所述自组装铜球包括复合铜球以及包覆在复合铜球表面的聚合物，所述复合铜球包括铜颗粒以及吸附在铜颗粒表面的还原剂的氧化产物；其中聚合物为聚乙烯吡咯烷 K29-K32，其数均分子量为 5.8 万，所述还原剂的氧化产物为偏硼酸钠。

所述自组装铜球的制备方法如下：将氢氧化铜、聚乙烯吡咯烷酮 K29-K32 和硼氢化钠按照质量比 1:2:50 在水中混合，其中氢氧化铜的质量为 1 g，聚乙烯吡咯烷酮 K29-K32 的质量为 2 g，硼氢化钠的质量为 50 g，40℃反应 180 min，而后离心、将得到的固体用乙醇离心清洗，真空干燥，得到所述粒径为 6 μm 自组装铜球。

本实施例提供一种导电油墨的制备方法，所述制备方法包括：

将 1.6 g 上述制备的自组装铜球溶于 0.2 g 三乙二醇单甲醚中，球磨，得到所述导电油墨。

将制备的自组装铜球放置在空气中三个月后，并未发生明显的氧化。

本实施例制备的导电油墨在烧结温度为 200℃下烧结 1 h，导电通路的电阻率为 $5\times10^{-6}\ \Omega\cdot m$。

实施例 9

本实施例与实施例 1 的区别仅在于氢氧化铜和聚乙烯吡咯烷酮的质量比为 1:0.01，其余组分与组分配比以及制备方法均与实施例 1 相同。

本实施例制备的自组装铜球在空气中放置 3 个月，发现自组装铜球部分被氧化。

本实施例制备的导电油墨在烧结温度为 250℃下烧结 1 h，导电通路的电阻率为 $8\times10^{-6}\ \Omega\cdot m$。

实施例 10

本实施例与实施例 1 的区别仅在于氢氧化铜和 L 抗坏血酸的质量比为 1:0.5，其余组分与组分配比以及制备方法均与实施例 1 相同。

本实施例制备的自组装铜球，二价铜离子被还原成铜，而部分被还原成一价铜离子，将其放置在空气中三个月，发现自组装铜球部分被氧化。

本实施例制备的导电油墨在烧结温度为 250℃下烧结 1 h，导电通路的电阻率为 $8.5\times10^{-6}\ \Omega\cdot m$。

对比例 1

本对比例与实施例的区别仅在于不添加聚乙烯吡咯烷酮，其余组分与组分

配比以及制备方法均与实施例 1 相同。

本对比例不能制备得到自组装铜球，且放置在空气中易被氧化。

本对比例制备的导电油墨在烧结温度为 200℃下烧结 1 h，导电通路的电阻率为 $10\times10^{-6}\ \Omega\cdot m$。

对比例 2

本对比例与实施例的区别仅在于不添加还原剂，其余组分与组分配比以及制备方法均与实施例 1 相同。

本对比例不能制备得到自组装铜球。

本对比例制备的导电油墨在烧结温度为 200℃下烧结 1 h，导电通路的电阻率为 $3.5\times10^{-4}\ \Omega\cdot m$。

对比例 3

本对比例与实施例 1 的区别仅在于铜前驱体为硝酸铜，其余组分与组分配比以及制备方法均与实施例 1 相同。

本对比例不能制备得到自组装铜球。

本对比例制备的导电油墨在烧结温度为 200℃下烧结 1 h，导电通路的电阻率为 $12\times10^{-6}\ \Omega\cdot m$。

对比例 4

本对比例与实施例 1 的区别仅在于铜前驱体为硫酸铜，其余组分与组分配比以及制备方法均与实施例 1 相同。

本对比例不能制备得到自组装铜球。

本对比例制备的导电油墨在烧结温度为 200℃下烧结 1 h，导电通路的电阻

率为 $20\times10^{-6}\ \Omega\cdot m$。

对比例 5

本对比例与实施例 1 的区别仅在于铜前驱体为乙酸铜，其余组分与组分配比以及制备方法均与实施例 1 相同。

本对比例不能制备得到自组装铜球。

本对比例制备的导电油墨在烧结温度为 200℃下烧结 1 h，导电通路的电阻率为 $15\times10^{-6}\ \Omega\cdot m$。

申请人声明，以上所述仅为本申请的具体实施方式，但本申请的保护范围并不局限于此。

权 利 要 求 书

1、一种自组装铜球，其中，所述自组装铜球包括复合铜球以及包覆在复合铜球表面的聚合物，所述复合铜球包括铜颗粒以及吸附在铜颗粒表面的还原剂的氧化产物。

2、根据权利要求 1 所述的自组装铜球，其中，所述聚合物为聚乙烯吡咯烷酮。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的自组装铜球，其中，所述还原剂的氧化产物为脱氢抗坏血酸和/或偏硼酸钠；

可选地，所述复合铜球还包括吸附在铜颗粒表面的还原剂；

可选地，所述聚乙烯吡咯烷酮包括聚乙烯吡咯烷酮 K13-K18、聚乙烯吡咯烷酮 K23-K27、聚乙烯吡咯烷酮 K29-K32 或聚乙烯吡咯烷酮 K88-K96 中的任意一种或至少两种的组合；

可选地，所述聚乙烯吡咯烷酮 K13-K18 的数均分子量为 0.8-1.2 万；

可选地，所述聚乙烯吡咯烷酮 K23-K27 的数均分子量为 2-2.8 万；

可选地，所述聚乙烯吡咯烷酮 K29-K32 的数均分子量为 5.5-6.5 万；

可选地，所述聚乙烯吡咯烷酮 K88-K96 的数均分子量为 120-140 万；

可选地，所述还原剂包括抗坏血酸和/或硼氢化钠；

可选地，所述自组装铜球的粒径为 2-10 μm。

4、根据权利要求 1-3 任一项所述的自组装铜球的制备方法，其中，所述制备方法包括：将铜前驱体、聚合物和还原剂在溶剂中混合，反应，得到所述自组装铜球；其中铜前驱体为氢氧化铜、乙酰丙酮铜或柠檬酸铜中的任意一种或至少两种的组合。

5、根据权利要求 4 所述的制备方法，其中，所述铜前驱体和聚合物的质量

比为 1:(0.05-2)。

6、根据权利要求 4 或 5 所述的制备方法，其中，所述铜的前躯体和还原剂的质量比为 1:(1-50)。

7、根据权利要求 4-6 任一项所述的制备方法，其中，所述溶剂为水和/或醇；

可选地，所述醇为乙醇、乙二醇或丙三醇中的任意一种或至少两种的组合。

8、根据权利要求 4-7 任一项所述的制备方法，其中，所述反应温度为 40-150℃；

可选地，所述反应时间为 10-180 min。

可选地，所述制备方法还包括将得到的自组装铜球进行后处理；

可选地，所述后处理包括固液分离、清洗以及真空干燥；

可选地，所述固液分离为离心；

可选地，所述清洗所用的溶剂为水和/或乙醇；

可选地，所述清洗为离心清洗。

9、根据权利要求 4-8 任一项所述的制备方法，其中，所述制备方法包括：将铜前驱体、聚乙烯吡咯烷酮和还原剂按照质量比 1:(0.05-2):(1-50)在水和/或醇中混合，40-150℃反应 10-180 min，而后离心、将得到的固体用水和/或醇离心清洗，真空干燥，得到所述粒径为 2-10 μm 自组装铜球。

10、一种导电油墨，其中，所述导电油墨包括如权利要求 1-3 任一项所述的自组装铜球。

11、根据权利要求 10 所述的导电油墨的制备方法，其中，所述制备方法包括：将自组装铜球溶于有机溶剂中，混合，得到所述导电油墨。

12、根据权利要求 11 所述的导电油墨的制备方法，其中，所述有机溶剂为乙醇、乙二醇、丙三醇、三乙二醇单甲醚、松油醇或乙二醇丁醚中的任意一种

或至少两种的组合。

13、根据权利要求 11 或 12 所述的导电油墨的制备方法，其中，所述混合为球磨。

14、根据权利要求 10 所述的导电油墨作为印刷电子功能材料的应用。

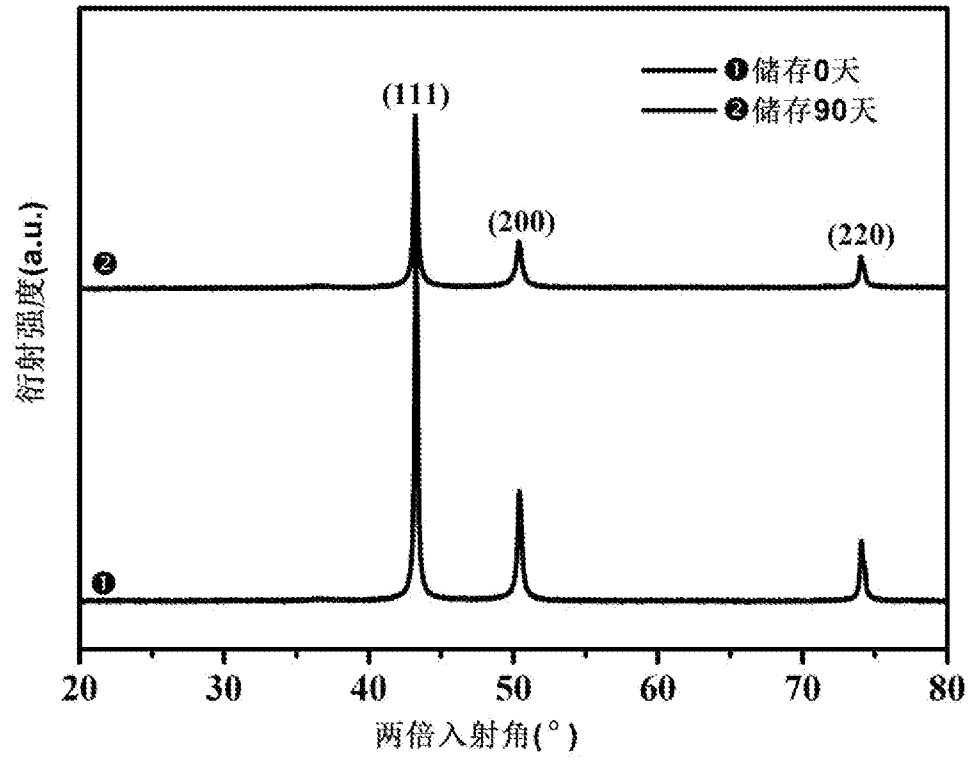
❶储存0天
❷储存90天
(111)
(200)
(220)
❷
❶
衍射强度(a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
两倍入射角(°)

图 1

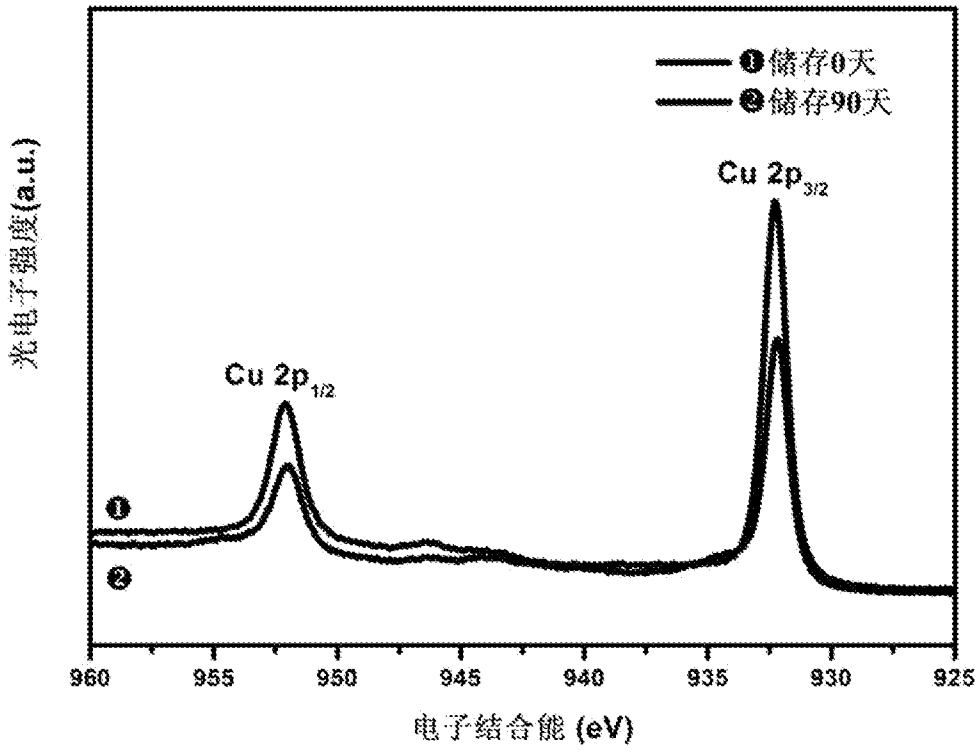
❶储存0天
❷储存90天
Cu 2p3/2
Cu 2p1/2
❶
❷
光电子强度(a.u.)
960
955
950
945
940
935
930
925
电子结合能 (eV)

图 2

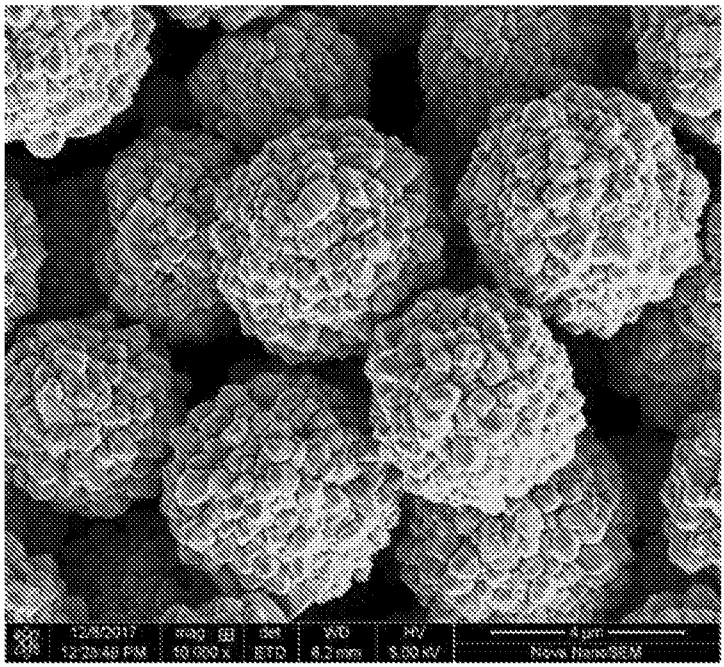

图 3

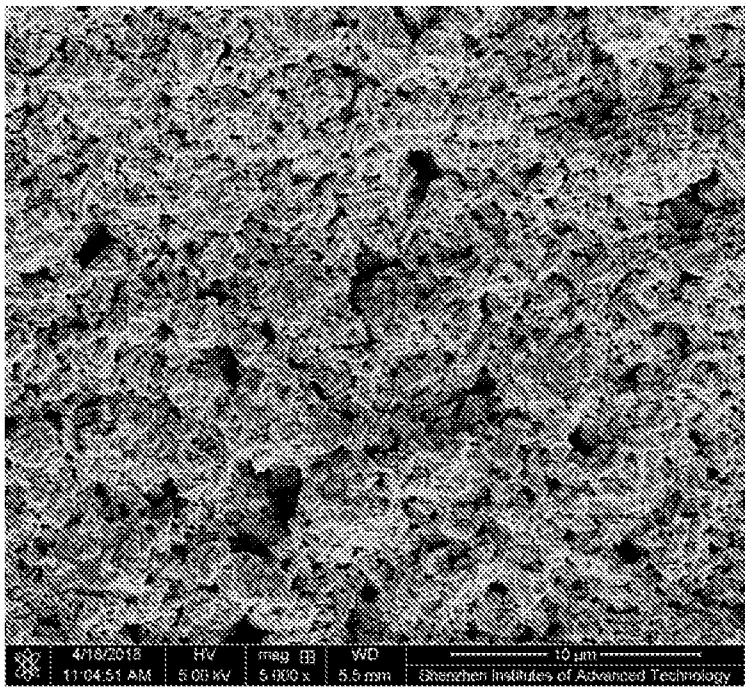
4/18/2018
11:04:51 AM
HV
5.00 kV
mag
5,000 x
WD
5.5 mm
10 µm
Shenzhen Institutes of Advanced Technology

图 4（a）

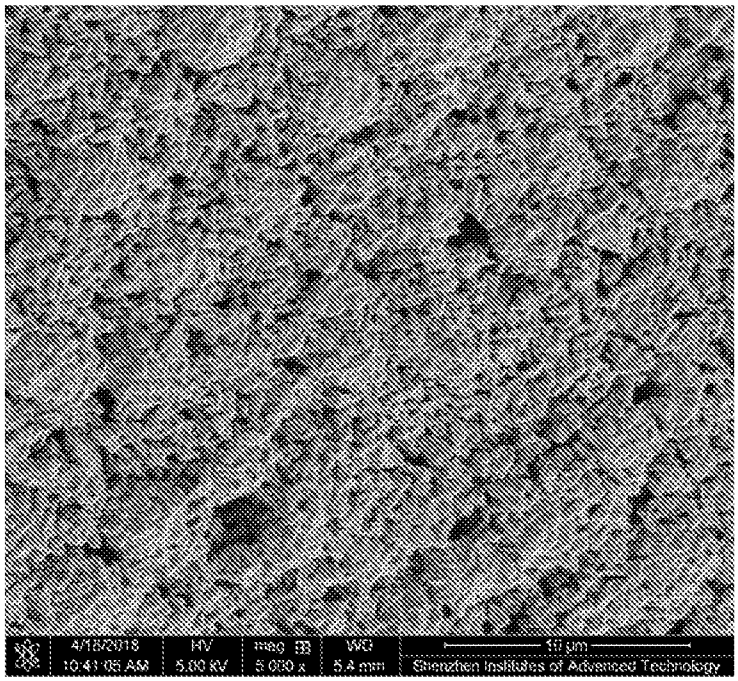
4/18/2018
10:41:05 AM
HV
5.00 kV
mag
5,000 x
WD
5.4 mm
10 µm
Shenzhen Institutes of Advanced Technology

图 4（b）

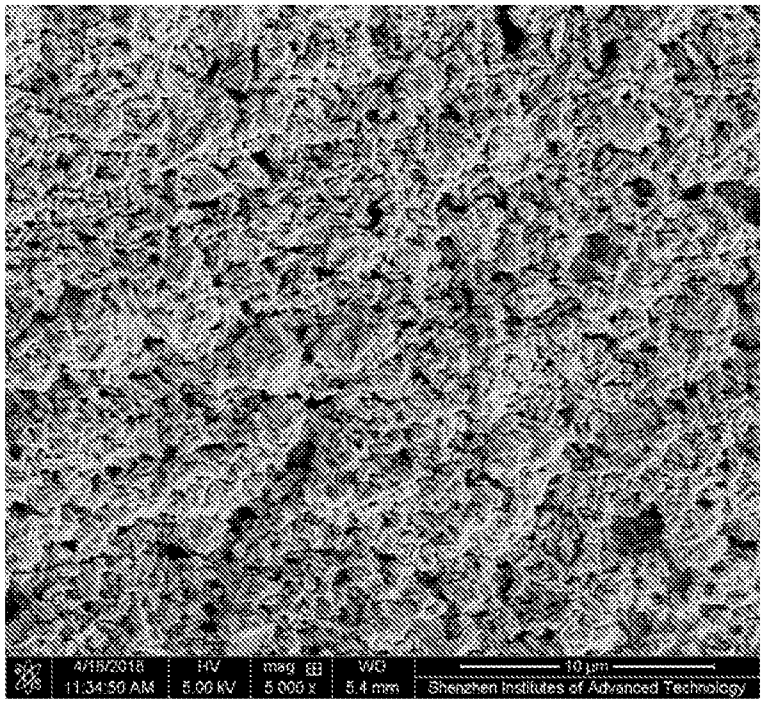
4/18/2018
11:34:50 AM
HV
5.00 kV
mag
5,000 x
WD
5.4 mm
10 µm
Shenzhen Institutes of Advanced Technology

图 4（c）

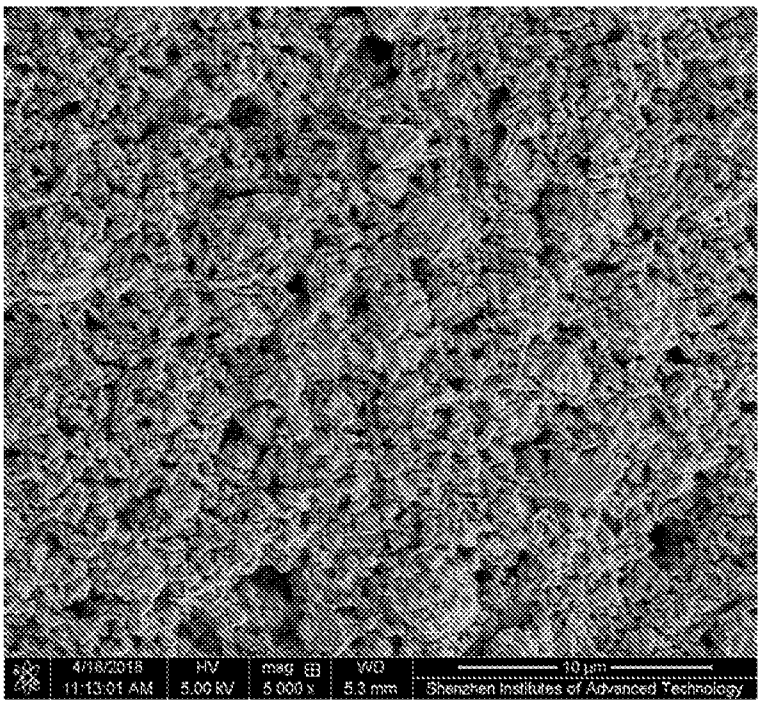
4/10/2018
11:13:01 AM
HV
5.00 kV
mag
5,000 x
WD
5.3 mm
10 µm
Shenzhen Institutes of Advanced Technology

图 4（d）

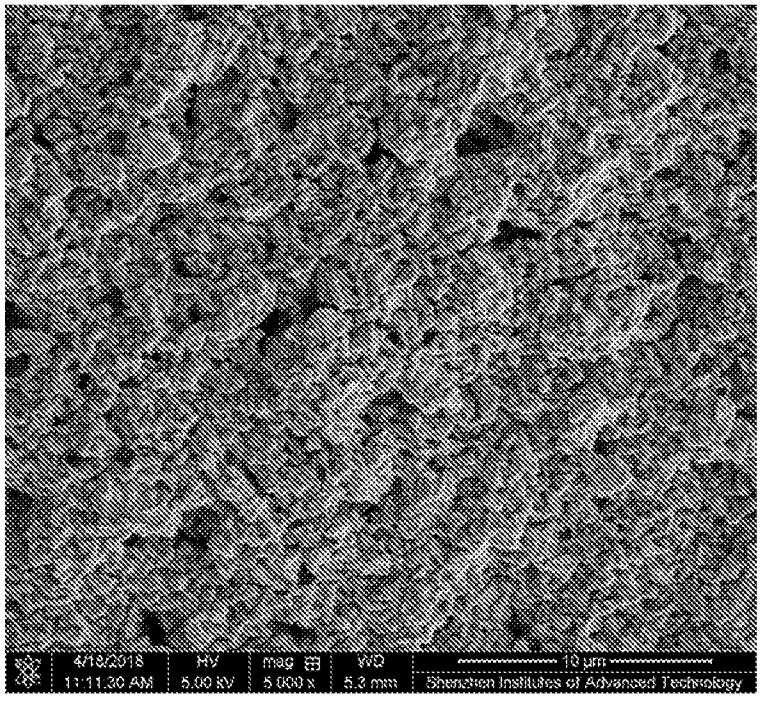
4/10/2018
11:11:30 AM
HV
5.00 kV
mag
5,000 x
WD
5.3 mm
10 µm
Shenzhen Institutes of Advanced Technology

图 4（e）

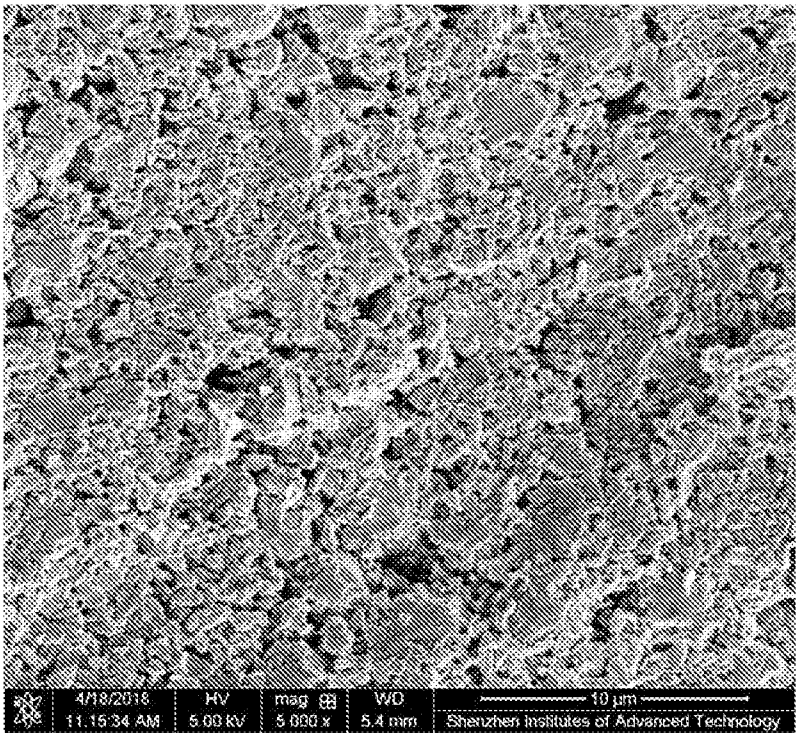
4/18/2018
11:15:34 AM
HV
5.00 kV
mag
5,000 x
WD
5.4 mm
10 µm
Shenzhen Institutes of Advanced Technology

图 4（f）

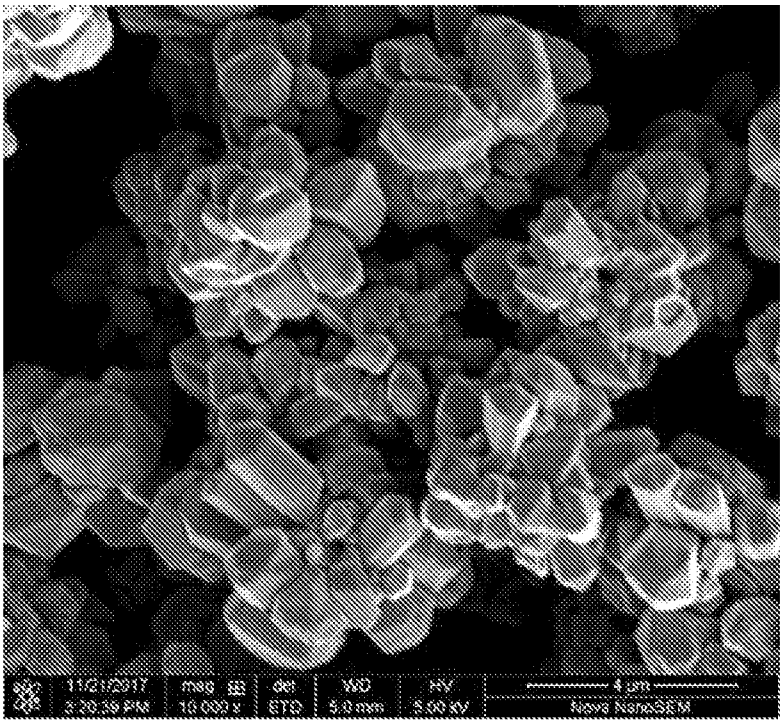
11/21/2017
mag
det
WD
HV
4 µm
Nova NanoSEM

图 5

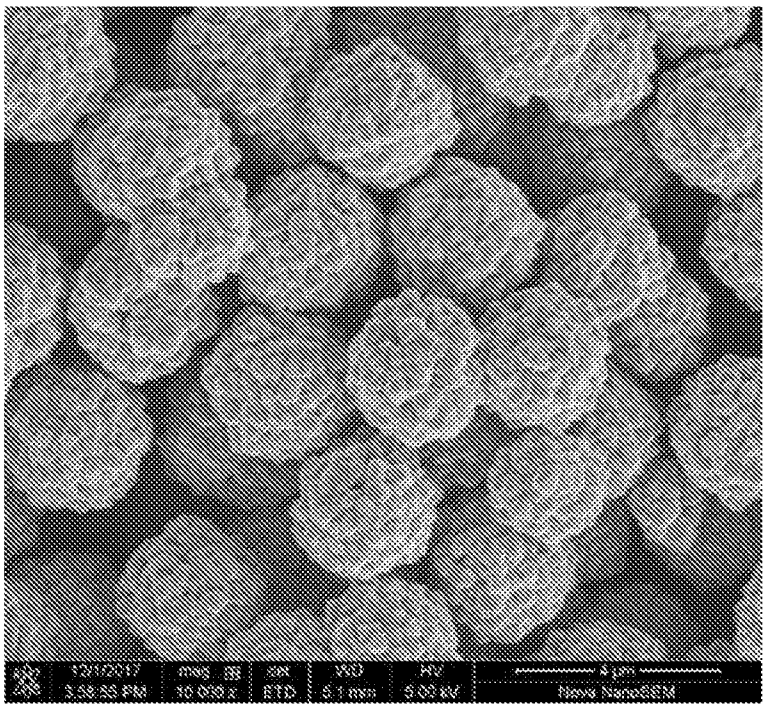

图 6

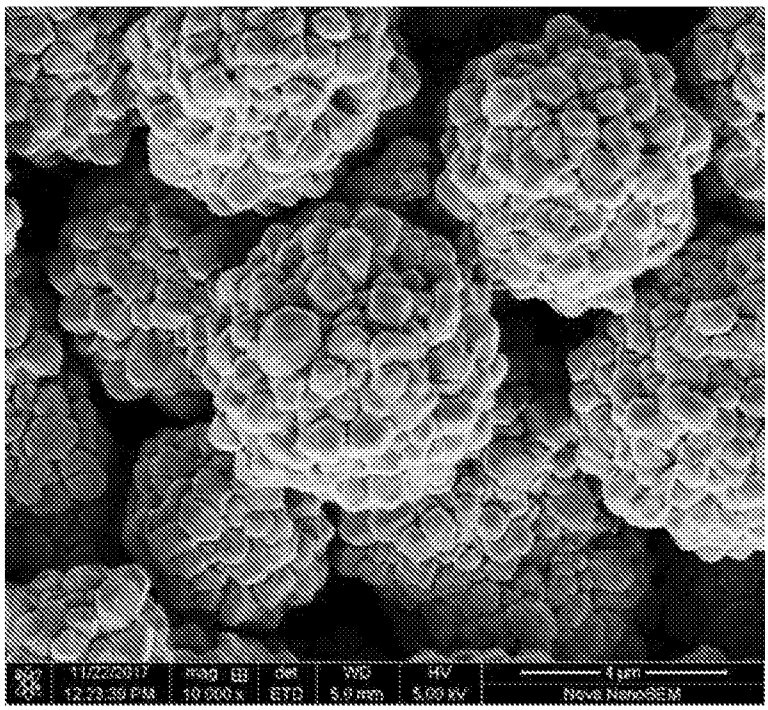

图 7

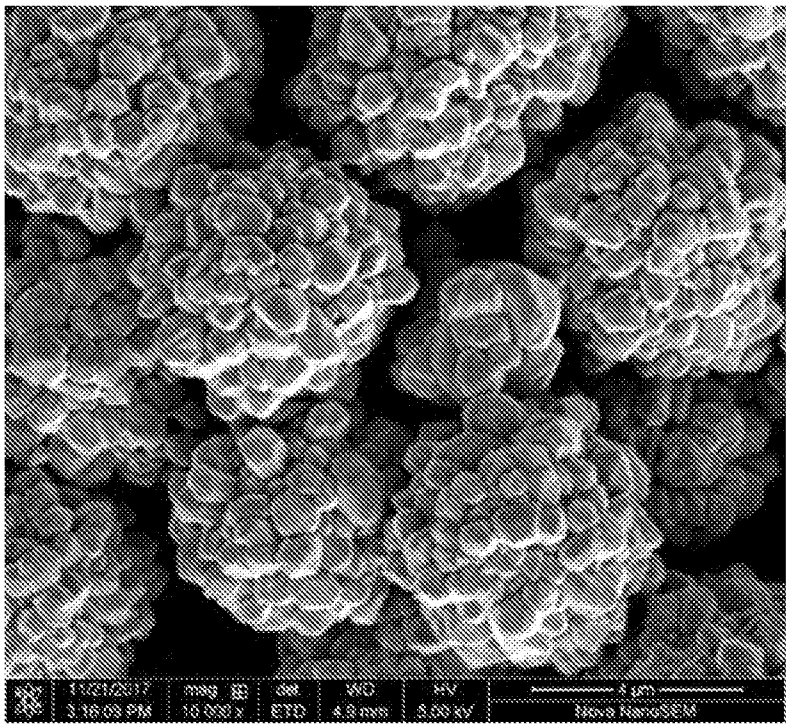

图 8

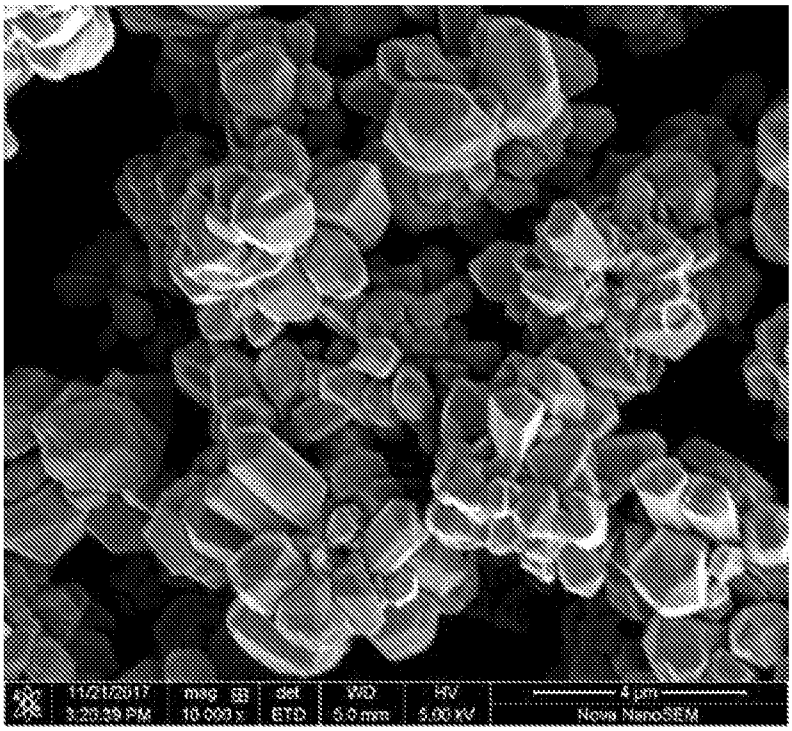

图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/125634

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 11/52(2014.01)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)

C09D11/-

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)

CNTXT; CNABS; 中国期刊网全文数据库, CHINA JOURNAL FULL-TEXT DATABASE; DWPI: 油墨, 墨水, ink, 抗坏血酸, vitamin C, 铜, 铜球, 铜颗粒, copper, 还原剂, reduc+, 聚合物, polymer, 偏硼酸钠, 聚乙烯吡咯烷酮, 自组装, self, assembly, 乙酰丙酮铜, 氢氧化铜, 柠檬酸铜, cupric, citrate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101880493 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIAL TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CAS) 10 November 2010 (2010-11-10) description, paragraphs 7-22	1-14
Y	CN 101880493 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIAL TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CAS) 10 November 2010 (2010-11-10) description, paragraphs 7-22	4-9
Y	CN 107460459 A (SHENZHEN ANDE WANSI NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 December 2017 (2017-12-12) description, paragraphs 4-21	4-9
A	CN 103862039 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 18 June 2014 (2014-06-18) description, paragraphs 5-18	1-14
A	CN 103736996 A (YUNNAN UNIVERSITY) 23 April 2014 (2014-04-23) description, paragraphs 5-15	1-14

☑ 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	Date of mailing of the international search report
01 July 2019	**12 July 2019**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
State Intellectual Property Office of the P. R. China **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102205422 A (SHENZHEN SENLONT ELECTRONIC CO., LTD.) 05 October 2011 (2011-10-05) description, paragraphs 6-22	1-14
A	WO 2017115330 A1 (UNIV. CHILE) 06 July 2017 (2017-07-06) abstract	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/125634

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 101880493 A	10 November 2010	CN 101880493 B	20 March 2013
CN 107460459 A	12 December 2017	None	
CN 103862039 A	18 June 2014	CN 103862039 B	30 December 2015
CN 103736996 A	23 April 2014	CN 103736996 B	30 March 2016
CN 102205422 A	05 October 2011	None	
WO 2017115330 A1	06 July 2017	CN 108778569 A	09 November 2018
		EP 3398700 A1	07 November 2018
		CL 2015003794 A1	29 July 2016
		US 2018297121 A1	18 October 2018

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2018/125634

A. 主题的分类

C09D 11/52(2014.01)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)

C09D11/-

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））

CNTXT;CNABS;中国期刊网全文数据库;DWPI:油墨，墨水，ink，抗坏血酸，vitamin C，铜，铜球，铜颗粒，copper,还原剂，reduc+，聚合物，polymer，偏硼酸钠，聚乙烯吡咯烷酮，自组装，self,assembly,乙酰丙酮铜，氢氧化铜，柠檬酸铜,cupric,citrate,

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 101880493 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2010年 11月 10日 (2010-11-10) 说明书第7-22段	1-14
Y	CN 101880493 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2010年 11月 10日 (2010-11-10) 说明书第7-22段	4-9
Y	CN 107460459 A (深圳安德万斯新材料科技有限公司) 2017年 12月 12日 (2017-12-12) 说明书第4-21段	4-9
A	CN 103862039 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2014年 6月 18日 (2014-06-18) 说明书第5-18段	1-14
A	CN 103736996 A (云南大学) 2014年 4月 23日 (2014-04-23) 说明书第5-15段	1-14
A	CN 102205422 A (深圳市圣龙特电子有限公司) 2011年 10月 5日 (2011-10-05) 说明书第6-22段	1-14

☑ 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
2019年 7月 1日	2019年 7月 12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 夏瑞临 电话号码 86-(10)-53962702

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2018/125634

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	WO 2017115330 A1 (UNIV. CHILE) 2017年 7月 6日 (2017-07-06) 摘要	1-14

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2018/125634

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	101880493	A	2010年 11月 10日	CN	101880493	B	2013年 3月 20日
CN	107460459	A	2017年 12月 12日		无		
CN	103862039	A	2014年 6月 18日	CN	103862039	B	2015年 12月 30日
CN	103736996	A	2014年 4月 23日	CN	103736996	B	2016年 3月 30日
CN	102205422	A	2011年 10月 5日		无		
WO	2017115330	A1	2017年 7月 6日	CN	108778569	A	2018年 11月 9日
				EP	3398700	A1	2018年 11月 7日
				CL	2015003794	A1	2016年 7月 29日
				US	2018297121	A1	2018年 10月 18日