

# (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 2 月 15 日 (15.02.2018)



(10) 国际公布号  
**WO 2018/028244 A1**

(51) 国际专利分类号:  
*C23C 14/08* (2006.01) *H01B 1/08* (2006.01)  
*C23C 14/35* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/081648

(22) 国际申请日: 2017 年 4 月 24 日 (24.04.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
201610653622.3 2016年8月9日 (09.08.2016) CN

(71) 申请人: 北京大学深圳研究生院(PEKING UNIVERSITY SHENZHEN GRADUATE SCHOOL) [CN/CN]; 中国广东省深圳市

南山区西丽深圳大学城北大园区, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 潘锋(PAN, Feng); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区, Guangdong 518055 (CN)。 梁军(LIANG, Jun); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区, Guangdong 518055 (CN)。 杨晓杨(YANG, Xiaoyang); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区, Guangdong 518055 (CN)。 林海(LIN, Hai); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区, Guangdong 518055 (CN)。 吴忠振(WU, Zhongzhen); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区, Guangdong 518055 (CN)。 刘屹东(LIU, Yidong); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区, Guangdong 518055 (CN)。

(54) Title: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM, PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种透明导电薄膜及其制备方法和应用

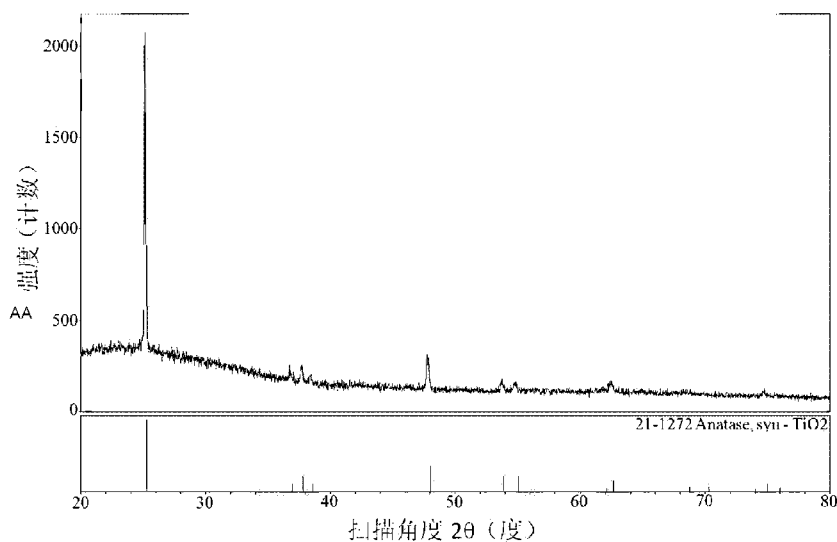


图 1

AA Strength (count)  
BB Scanning angle 2θ (degrees)

(57) Abstract: Disclosed are a transparent, conductive and doped titanium dioxide film, a preparation method therefor, and an application thereof. The transparent conductive film of the present application is a doped titanium dioxide film, wherein "doped" is ruthenium-doped as well as niobium- and/or tantalum-doped. According to the transparent conductive film of the present application, a titanium dioxide is doped with ruthenium, and is also doped with one or both of niobium and tantalum, so that the prepared doped titanium dioxide film has excellent electrical conductivity, good temperature resistance, and high light transmittance. Moreover, the transparent



WO 2018/028244 A1



(74) 代理人: 深圳鼎合诚知识产权代理有限公司 (DHC IP ATTORNEYS); 中国广东省深圳福田区金田路与福华路交汇处现代国际大厦2201, Guangdong 518048 (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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

conductive film of the present application has low raw material costs and rich resources, and the preparation method therefor is also simple and easy to operate, thereby meeting needs of large-scale batch production, and laying a foundation for spread, application and research of the transparent conductive film.

(57) 摘要: 本申请公开了一种掺杂二氧化钛透明导电薄膜及其制备方法和应用。本申请的透明导电薄膜为掺杂二氧化钛薄膜, 其中, 掺杂为钪掺杂, 以及铌和/或钽掺杂。本申请的透明导电薄膜, 在二氧化钛中掺杂钪, 同时掺杂铌和钽中的一种或两种, 使得制备的掺杂二氧化钛薄膜, 导电性能优良, 耐高温性好, 透光率高; 并且, 本申请的透明导电薄膜其原材料成本低廉资源丰富, 其制备方法也简单易操作, 能够满足大规模批量生产的需求, 为透明导电薄膜的推广应用和研究奠定了基础。

## 一种透明导电薄膜及其制备方法和应用

### 技术领域

本申请涉及透明导电薄膜领域，特别是涉及一种透明导电薄膜及其制备方法和应用。

### 背景技术

随着世界范围内柔性显示产业的迅猛发展，大面积的透明导电氧化物（缩写 TCO）玻璃基板的需求将长时间保持迅猛增长。据初步测算，到 2020 年世界范围内 TCO 玻璃基板的需求量将超过 12 亿平方米。现有产业界广泛应用的透明导电膜主要包括氧化铟锡（缩写 ITO），氧化锌铝（缩写 AZO）和氟掺杂氧化锡（缩写 FTO）三大类。其中 ITO 因大量使用昂贵的铟材料，使其应用受到极大限制。FTO 和 AZO 体系的光电性能接近 ITO 水平，在平板显示器中得到部分应用，但是 FTO 和 AZO 的制备过程中需要引入高温工艺，对生产条件要求比较高，因此对 FTO 和 AZO 的广泛应用造成了限制。

为了进一步降低成本，避免使用稀有金属铟，且不降低导电薄膜的性能，使 TCO 在生产中更具竞争优势，则需要把透明导电薄膜的材料作为关键问题来解决。二氧化钛基薄膜以其优异的光电性能及价廉且资源丰富而在光催化等应用上已经获得广泛的应用，但是，作为导电薄膜时，其导电性和透光性较差，无法取得良好的效果。

### 发明内容

本申请的目的是提供一种改进的新的透明导电薄膜及其制备方法和应用。

本申请采用了以下技术方案：

本申请的一方面公开了一种透明导电薄膜，该透明导电薄膜为掺杂二氧化钛薄膜，其中，掺杂为钪掺杂，以及铌和/或钽掺杂。

需要说明的是，本申请的关键在于创造性的在二氧化钛中进行钪掺杂，与此同时，将铌和钽中的一种或两种掺杂到二氧化碳中；使得制备的掺杂二氧化钛薄膜，在作为透明导电薄膜使用时，具备良好的导电性和透光性，其性能与目前主流的 ITO、FTO 和 AZO 相当，但是，掺杂二氧化钛其原材料成本和生产成本低很多，其制备方法简单易操作，能够满足大规模批量化生产的需求。本申请的透明导电薄膜，其导电性提高两倍以上，透光性提升 10%；在还原气氛和等离子气氛下有很高的耐温性，其稳定性远高于 ITO、AZO；避免了使用 F

源这一有毒物质；并且，在紫外-可见-红外光谱有很高的透过率，特别适合薄膜太阳能电池器件、平面显示器件、触摸屏器件及制备红外器件使用。

可以理解，本申请的关键在于创造性的发现，在二氧化钛薄膜中掺杂钕，以及铌和钽中的一种或两种，能够获得性能良好的透明导电薄膜；至于钕，铌和/或钽的具体掺杂量，可以根据不同的生产需求或产品需求而定，在此不做具体限定。但是，本申请优选的方案中，为了保障获得性能更稳定、良好的透明导电薄膜，对钕，铌和/或钽的掺杂量进行了特别限定，详细方案将在下文介绍。

优选的，钕掺杂的量为总重量的 0.1-5%，铌掺杂的量为总重量的 0.1-20%，钽掺杂的量为总重量的 0.1-20%。

优选的，二氧化钛的晶相为锐钛矿相。

本申请的另一面还公开了本申请的透明导电薄膜在显示屏、触摸屏、光伏器件或光电子器件中的应用。

可以理解，本申请的透明导电薄膜，其原材料二氧化钛、钕、铌、钽都是廉价且资源丰富的原材料，并且，其性能也与目前主流的 ITO、FTO 和 AZO 相当，因此，在没有成本顾虑的情况下，可以替换 ITO、FTO 和 AZO 的应用；尤其是在显示屏、触摸屏或光电子器件中的应用。

本申请的另一面还公开了一种透明导电玻璃，包括衬底和导电薄膜，其导电薄膜为本申请的透明导电薄膜，衬底为玻璃、石英、蓝宝石和有机薄膜中的至少一种。

本申请的另一面还公开了一种含有本申请的透明导电薄膜的复合电极。

本申请的另一面还公开了本申请的透明导电薄膜的一种制备方法，包括采用磁控溅射法制备铌和/或钽掺杂二氧化钛膜，然后对铌和/或钽掺杂二氧化钛膜进行钕化合物处理；磁控溅射法包括，将铌源粉末和/或钽源粉末，与二氧化钛粉末按化学计量比混合，研磨均匀，然后高温煅烧压制成掺杂二氧化钛靶材，采用磁控溅射制成铌和/或钽掺杂二氧化钛膜；钕化合物处理包括，将铌和/或钽掺杂二氧化钛膜浸泡到钕化合物溶液中，在 10~150℃反应 10~120min，然后将铌和/或钽掺杂二氧化钛膜置于真空或惰性气氛或还原气氛中，在 100~650℃保温 0-10h，冷却到室温，即获得钕掺杂，以及铌和/或钽掺杂，的二氧化钛薄膜。

需要说明的是，本申请的磁控溅射法是在真空下进行的，因此又称为真空制备掺杂二氧化钛薄膜。其中，靶材的制备可以参照一般的磁控溅射靶材的制备，在此不累述；至于靶材中铌源粉末、钽源粉末，二氧化钛粉末的用量，可以根据不同的生产需求和产品需求进行调控，在此不累述。“和/或”的意思是，可以是铌掺杂和钽掺杂一起，也可以是铌掺杂或者钽掺杂。磁控溅射的具体条

件也可以参考常规的磁控溅射方法，根据所需要的铌和/或钽掺杂二氧化钛膜的厚度而定，在本申请的优选方案中，对磁控溅射条件进行了特别限定。此外，钽化合物溶液的浓度，以及具体处理时间和温度等，可以根据需要的钽掺杂量进行调控；可以理解，如果需要掺杂的钽量越大，则在化学剂量允许的条件下，可以采用更高浓度的钽化合物，处理时间长些、温度高些，反之则反；在此不做具体限定。

优选的，钽化合物为卤素钽、氧化钽、钽盐和钽有机化合物中的至少一种。

优选的，铌源粉末为纳米铌粉和/或五氧化二铌；所述钽源粉末为纳米钽粉和/或五氧化二钽。

优选的，磁控溅射制成所述铌和/或钽掺杂二氧化钛膜的具体条件为，溅射腔压强 0.1~10 Pa，溅射腔气氛为氩气或氮气或氩氮混合气，衬底为玻璃、石英片、蓝宝石或有机衬底，衬底温度为 10~500°C，溅射功率为 0.01~10W/cm<sup>2</sup>，沉积速率为 0.1~500 nm/min，溅射时间为 0.01~5h。

本申请的另一面还公开了本申请的透明导电薄膜的另一种制备方法，包括将铌源和/或钽源，与钽源和钛源一起按化学计量比分散到溶剂中，在空气或惰性气氛下进行热反应，将反应产物涂覆在基底上，烘干溶剂，即获得钽掺杂，以及铌和/或钽掺杂，的二氧化钛薄膜。

需要说明的是，本申请的一种实现方式中，在将反应产物涂覆到基底上之前，根据具体试验需求，还预先对反应产物进行了稀释。在本申请的另外一种实现方式中，在将反应产物涂覆到基底上之前，还对反应产物溶液进行了浓缩，然后置于反应釜中高温高压处理，然后离心获取沉底，采用溶剂对沉淀进行分散后作为涂覆液，涂覆到基底上。也就是说，根据不同的生产条件，或具体生产情况，在反应产物涂覆到基底上之前，还可以包含对反应产物溶液进行各种处理的步骤，在此不做具体限定。

本申请的另一面还公开了本申请的透明导电薄膜的再一种制备方法，包括将铌源和/或钽源，与钛源一起按化学计量比分散到溶剂中，在空气或惰性气氛下进行热反应，将反应产物涂覆在基底上，烘干溶剂，即获得铌和/或钽掺杂二氧化钛膜；将铌和/或钽掺杂二氧化钛膜浸泡到钽化合物溶液中，在 10~150°C 反应 10~120min，然后将铌和/或钽掺杂二氧化钛膜置于真空或惰性气氛或还原气氛中，在 100~650°C 保温 0-10h，冷却到室温，即获得钽掺杂，以及铌和/或钽掺杂，的二氧化钛薄膜。

需要说明的是，以上两种制备方法的区别在于，在反应液中是否有加入钽源，如果有加入钽源，则可以直接制备出钽掺杂，以及铌和/或钽掺杂的二氧化

钛薄膜；如果没有加钌源，则需要对制备的铌和/或钽掺杂二氧化钛膜进行钌化合物处理。

优选的，热反应的条件为，在 30-300°C 下反应 0.1-6h。

优选的，铌源为氯化铌、乙醇铌、纳米铌粉和五氧化二铌中的至少一种；钽源为氯化钽、乙醇钽、纳米钽粉、五氧化二钽和甲醇钽中的至少一种；钛源为钛酸正丁酯、钛酸异丙酯和钛酸四乙酯中的至少一种。

优选的，溶剂为蒸馏水、乙醇、正丁醇、乙腈、甲醇、2-甲氧基乙醇、异丙醇、乙二醇、N,N-二甲基甲酰胺和四氢呋喃中的至少一种。

优选的，钌化合物为卤素钌，氧化钌，钌盐和钌有机化合物中的至少一种。

本申请的有益效果在于：

本申请的透明导电薄膜，在二氧化钛中掺杂钌，同时掺杂铌和钽中的一种或两种，使得制备的掺杂二氧化钛薄膜，导电性能优良，耐温性好，透光率高；并且，本申请的透明导电薄膜其原材料成本低廉资源丰富，其制备方法也简单易操作，能够满足大规模批量生产的需求，为透明导电薄膜的推广应用和研究奠定了基础。

## 附图说明

图 1 是本申请实施例中透明导电薄膜的 X 射线衍射图；

图 2 是本申请另一实施例中透明导电薄膜的 X 射线衍射图；

图 3 是本申请另一实施例中透明导电薄膜的透过谱，其中小图是实物图；

图 4 是本申请另一实施例中透明导电薄膜的 X 射线衍射图；

图 5 是本申请另一实施例中透明导电薄膜与 ITO 及 FTO 的紫外-可见-红外的透过谱对比图；

图 6 是本申请另一实施例中透明导电薄膜作为电极在有机薄膜太阳能电池中应用的 J-V 曲线及光电转换效率；

图 7 是本申请另一实施例中透明导电薄膜作为电极在碲化镉薄膜太阳能电池中应用的 J-V 曲线及光电转换效率。

## 具体实施方式

下面通过具体实施例对本申请作进一步详细说明。以下实施例仅对本申请进行进一步说明，不应理解为对本申请的限制。

### 实施例一

本例的透明导电薄膜，采用磁控溅射法制备铌掺杂二氧化钛膜，然后进行氯化钌处理，获得钌掺杂和铌掺杂的二氧化钛薄膜。具体如下：

(1) 以二氧化钛粉和五氧化二铌粉末为主要原料，纯度为 4N~5N，按照 Ti: Nb 摩尔比为 9: 1 配料，混合后经过研磨，使之混合均匀。而后放入高温硅钼炉中在 820°C 下预烧 3h；完成后加入聚合剂聚乙烯醇 5 mL，用粉末压片机压制成 4.5 mm 厚、直径 5 cm 的圆形靶材，然后放入高温硅钼炉中以 5 °C/min 升至 1350°C 烧结 5h，冷却后，固定 0.5 mm 厚的铜背底，即制得铌掺杂二氧化钛靶材。(2) 得到的铌掺杂二氧化钛靶材采用磁控溅射工艺，制备铌掺杂二氧化钛膜，其中溅射腔压强为 0.3 Pa，溅射腔气氛为氩气，衬底为钠钙硅玻璃，衬底温度为 25 °C，溅射功率为 0.5 W/cm<sup>2</sup>，沉积速率为 10 nm/min，溅射时间为 1h，制备出 600 nm 厚度的铌掺杂二氧化钛膜。(3) 铌掺杂二氧化钛膜的氯化钌处理，将铌掺杂二氧化钛膜浸泡在氯化钌溶液中 50°C 下处理 10 min，然后取出于惰性气氛下加热至 450°C，保温 30min，冷却到室温，得到钌掺杂和铌掺杂的二氧化钛薄膜，即本例的透明导电薄膜。

采用 X 射线衍射对本例制备的透明导电薄膜进行检测，结果如图 1 所示，本例制备的透明导电薄膜中，其晶型主要为锐钛矿。结晶性良好的掺杂二氧化钛择优性能好，晶粒大。通过霍尔测试仪获得大于 10 cm<sup>2</sup>/Vs 的载流子迁移率，载流子浓度接近 10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>，可见本例制备的透明导电薄膜导电性良好。另外，通过透射光谱仪测试，获得大于 80% 的透光率。

以上测试结果显示，本例的透明导电薄膜，能够达到市面成熟产品，如 ITO、AZO 和 FTO 的性能指标。但是，本例的透明导电薄膜为钌和铌掺杂的二氧化钛薄膜，其原材料成本低廉资源丰富，具有更大的成本和资源优势，并且，本例的制备方法简单易操作，生产成本低，更适合于大规模生产。

## 实施例二

本例的透明导电薄膜，采用磁控溅射法制备钽掺杂二氧化钛膜，然后进行氯化钌处理，获得钌掺杂和钽掺杂的二氧化钛薄膜。具体如下：

(1) 本例的钽源采用五氧化二钽，纯度为 4N~5N，按照 Ti: Ta 摩尔比为 19: 1 配料，采用与实施例一相同的方法制备钽掺杂二氧化钛靶材。(2) 然后对钽掺杂二氧化钛靶材进行磁控溅射，制备钽掺杂二氧化钛膜，磁控溅射条件为：溅射腔压强为 1.0 Pa，溅射腔气氛为氩气，衬底为钠钙硅玻璃，衬底温度为 50°C，溅射功率为 0.3 W/cm<sup>2</sup>，沉积速率为 8 nm/min，溅射时间为 1h，制备出 400 nm 厚度的钽掺杂二氧化钛膜。(3) 得到的钽掺杂二氧化钛膜进行氯化钌处理，将

钽掺杂二氧化钛膜浸泡在氯化钨溶液中 60°C 下处理 10 min, 然后取出于惰性气氛下加热至 500°C, 保温 30min, 冷却到室温, 得到钨掺杂和钽掺杂的二氧化钛薄膜, 即本例的透明导电薄膜。

采用实施例一相同的方法, 对本例制备的透明导电薄膜进行检测。结果如图 2 所示, 显示 X 射线衍射测定其晶型主要为锐钛矿。霍尔测试仪获得大于  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  的载流子迁移率, 载流子浓度接近  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 并且, 方块电阻  $10\sim 100 \Omega/\text{sq}$ , 透明导电薄膜导电性良好。此外, 可见光范围内透光率高达 80%, 如图 3 所示, 图 3 分别显示了经退火处理和没有经退火处理的透明导电薄膜的透光率, 没有经退火处理即氯化钨浸泡后不进行惰性气氛 500°C 加热保温 30min; 图中, 曲线 1 为经过退火处理的透明导电薄膜的透光率, 曲线 2 为没有经过退火处理的透明导电薄膜的透光率, 可见, 经过退火处理后的本例的透明导电薄膜, 其透光率明显提高。

可见, 本例的透明导电薄膜, 与实施例一的透明导电薄膜性能相当, 能够达到市面成熟产品。并且, 同样的, 本例的透明导电薄膜为钨和钽掺杂的二氧化钛薄膜, 原材料成本低廉资源丰富, 具有更大的成本和资源优势, 制备方法简单易操作, 生产成本低, 更适合于大规模生产。

### 实施例三

本例的透明导电薄膜, 采用磁控溅射法制备铌和钽掺杂二氧化钛膜, 然后进行氯化钨处理, 获得钨掺杂、铌掺杂和钽掺杂的二氧化钛薄膜。具体如下:

(1) 本例的铌源采用五氧化二铌, 钽源采用五氧化二钽, 纯度为 4N~5N, 按照 Ti: Nb: Ta 摩尔比为 18: 1: 1 配料, 采用与实施例一相同的方法制备铌和钽掺杂二氧化钛靶材。(2) 然后对铌和钽掺杂二氧化钛靶材进行磁控溅射, 制备钽掺杂二氧化钛膜, 磁控溅射条件为: 溅射腔压强为 1.0 Pa, 溅射腔气氛为氩气, 衬底为钠钙硅玻璃, 衬底温度为 200°C, 溅射功率为  $0.3 \text{ W/cm}^2$ , 沉积速率为  $8 \text{ nm/min}$ , 溅射时间为 1 h, 制备出 400 nm 厚度的铌和钽掺杂二氧化钛膜。

(3) 得到的铌和钽掺杂二氧化钛膜进行氯化钨处理, 将铌掺杂二氧化钛膜浸泡在氯化钨溶液中 40°C 下处理 60 min, 然后取出于惰性气氛下加热至 500°C, 保温 30min, 冷却到室温, 得到钨掺杂、铌和钽掺杂的二氧化钛薄膜, 即本例的透明导电薄膜。

采用实施例一相同的方法, 对本例制备的透明导电薄膜进行检测。结果显示, X 射线衍射测定其晶型主要为锐钛矿。霍尔测试仪获得大于  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  的载流子迁移率, 载流子浓度接近  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 并且, 方块电阻  $100\sim 300 \Omega/\text{sq}$ , 透明导

电薄膜导电性良好。此外，可见光范围内透光率高达 80%。

可见，本例的透明导电薄膜，与实施例一的透明导电薄膜性能相当，能够达到市面成熟产品。并且，同样的，本例的透明导电薄膜为钕、铈和钽掺杂的二氧化钛薄膜，原材料成本低廉资源丰富，具有更大的成本和资源优势，制备方法简单易操作，生产成本低，更适合于大规模生产。

#### 实施例四

本例的透明导电薄膜，采用溶液涂覆法制备铈掺杂二氧化钛膜，然后进行氯化钕处理，获得钕掺杂和铈掺杂的二氧化钛薄膜。具体如下：

(1) 涂覆液的制备：以钛酸正丁酯分析纯试剂为钛源，五氯化铈为铈源，按照钛源和铈源的摩尔比例 90:10，即钛酸四丁酯为 1.531g，五氯化铈为 0.135g，加入到乙醇溶液中，搅拌均匀，在空气气氛下加热 80℃，搅拌 1h，制备得到有颜色的凝胶，对凝胶进行浓缩，并转移到水热釜中，进行 210℃处理 4h 后，离心得到产物粉体，将产物粉末重新分散到乙醇中获得涂覆液 B。(2) 成膜：将涂覆液 B 刮涂在白玻璃基底上，然后在 120℃下烘干溶剂，得到铈掺杂二氧化钛膜。

(3) 氯化钕处理：对步骤 (2) 的铈掺杂二氧化钛膜进行表面清理，本例采用 UV 辐照 30 min 进行表面清理，然后置于氯化钕溶液中 70℃浸泡 15 min，取出浸泡后的薄膜，在氮气气氛下加热至 450℃，保温 0.5 h，冷却到室温，即得到 800nm 厚的钕掺杂和铈掺杂二氧化钛薄膜，即本例的透明导电薄膜。

对本例的透明导电薄膜进行导电性和透光性测试，结果显示，本例的透明导电薄膜，其可见光范围内透过率为 75%，方块电阻 100~500  $\Omega/\text{sq}$ ，并且，X 衍射测试其晶型主要为锐钛矿，如图 4 所示。可见，本例的透明导电薄膜，同样具有良好的光电性能。

#### 实施例五

本例的透明导电薄膜，采用溶液涂覆法制备铈掺杂二氧化钛膜，然后进行氯化钕处理，获得钕掺杂和铈掺杂的二氧化钛薄膜。具体如下：

(1) 涂覆液的制备：以钛酸异丙酯分析纯试剂为钛源，五氯化铈为铈源，按照钛源和铈源的摩尔比例 95:5，即钛酸四丁酯为 1.35g，五氯化铈为 0.068g，加入到乙醇溶液中，搅拌均匀，在空气气氛下加热 80℃，搅拌 1h，制备得到有颜色的凝胶，采用乙醇对凝胶进行稀释，即获得涂覆液。(2) 成膜：将涂覆液旋涂在白玻璃基底上，旋涂方式为 1.5k rpm，涂 5 次，然后在 120℃下烘干溶剂，得到铈掺杂二氧化钛膜。(3) 氯化钕处理：对步骤 (2) 的铈掺杂二氧化钛膜进

行表面清理，本例采用 UV 辐照 30 min 进行表面清理，然后置于氯化钽溶液中 70°C 浸泡 15 min，取出浸泡后的薄膜，在氮气气氛下加热至 450°C，保温 0.5 h，冷却到室温，即得到 500nm 厚的钽掺杂和铌掺杂二氧化钛薄膜，即本例的透明导电薄膜。

对本例的透明导电薄膜进行导电性和透光性测试，结果显示，本例的透明导电薄膜，其可见光范围内透过率为 75%，方块电阻 100~500  $\Omega/\text{sq}$ ，并且，X 衍射测试其晶型主要为锐钛矿。可见，本例的透明导电薄膜，同样具有良好的光电性能。

### 实施例六

本例的透明导电薄膜，采用溶液涂覆法制备钽和铌掺杂二氧化钛薄膜。具体如下：

(1) 涂覆液的制备：以钛酸四乙酯分析纯试剂为钛源，五氯化铌为铌源，氯化钽为钽源，按照钛源：五氯化铌和氯化钽的摩尔比例 96:4，即钛酸四乙酯为 1.095 g，五氯化铌为 0.041 g，氯化钽为 0.010 g，加入到乙醇溶液中，搅拌均匀，在氮气气氛下加热 80°C，搅拌 1h，再升温至 120°C，搅拌 1h，制备得到深棕色的溶液 A，采用乙醇对溶液 A 进行稀释，制备成涂覆液。(2) 成膜：将涂覆液旋涂在白玻璃基底上，旋涂方式为 1.5k rpm，涂 2 次，然后在 120°C 下烘干溶剂，冷却到室温，即得到 450nm 厚的钽掺杂和铌掺杂二氧化钛薄膜，即本例的透明导电薄膜。

对本例的透明导电薄膜进行导电性和透光性测试，结果显示，本例的透明导电薄膜，其可见光范围内透过率为 75%，方块电阻 100~500  $\Omega/\text{sq}$ ，并且，X 衍射测试其晶型主要为锐钛矿。可见，本例的透明导电薄膜，同样具有良好的光电性能。

### 实施例七

本例的透明导电薄膜，采用溶液涂覆法制备铌和钽掺杂二氧化钛膜，然后进行氯化钽处理，获得钽掺杂、铌和钽掺杂的二氧化钛薄膜。具体如下：

(1) 涂覆液的制备：以钛酸四乙酯分析纯试剂为钛源，五氯化铌为铌源，氯化钽为钽源，按照钛源：五氯化铌和氯化钽的摩尔比例 97:3，即钛酸四乙酯为 g，五氯化铌为 0.027 g，氯化钽为 0.018 g，加入到乙醇溶液中，搅拌均匀，在空气气氛下加热 80°C，搅拌 1h，再升温至 120°C，搅拌 1h，制备得到深棕色的溶液 A，对溶液 A 进行稀释，制备成涂覆液。(2) 成膜：将涂覆液喷涂到白

玻璃基底上，喷雾喷涂 20min，基底的温度保持为 120℃，喷雾喷涂完成后直接获得铌和钽掺杂二氧化钛膜。(3) 氯化钨处理：对步骤(2)的铌和钽掺杂二氧化钛膜进行表面清理，本例采用 UV 辐照 5 min 进行表面清理，然后置于氯化钨溶液中 70℃浸泡 15 min，取出浸泡后的薄膜，在氮气气氛下加热至 350℃，保温 1 h，冷却到室温，即得到 600nm 厚的钨掺杂、铌和钽掺杂二氧化钛薄膜，即本例的透明导电薄膜。

同样的，对本例的透明导电薄膜进行导电性和透光性测试，结果显示，本例的透明导电薄膜，其可见光范围内透过率为 75%，方块电阻 100~500  $\Omega/\text{sq}$ ，并且，X 衍射测试其晶型主要为锐钛矿。可见，本例的透明导电薄膜，同样具有良好的光电性能。

### 实施例八

本例采用实施例一相同的方法，通过磁控溅射法制备铌掺杂二氧化钛膜，然后进行氯化钨处理，获得钨掺杂和铌掺杂的二氧化钛薄膜。对本例制备的透明导电薄膜进行检测。结果显示，X 射线衍射测定其晶型主要为锐钛矿。霍尔测试仪获得 3-10  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  的载流子迁移率，载流子浓度在  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  量级，并且，方块电阻 5~20  $\Omega/\text{sq}$ ，透明导电薄膜导电性良好。

此外，对本例制备的透明导电薄膜进行紫外-可见-红外透光率测试，并采用传统的 ITO 和 FTO 作对比测试。结果显示，本例的透明导电薄膜紫外-可见-红外范围内透光率高达 70-80%，如图 5 所示，特别是在 1200nm 以上的透光率良好，而传统的 ITO 或 FTO 对 1200nm 光波的透光率明显锐减。可见，本例的透明导电薄膜，在红外器件的电极应用上具有优异的性能。图 5 中，曲线 1 为本例的透明导电薄膜的透光率测试曲线，曲线 2 为 ITO 的测试曲线，曲线 3 为 FTO 的测试曲线。

### 实施例九

本例有机太阳能电池中的透明导电薄膜，采用实施例一相同的方法，通过磁控溅射法制备铌掺杂二氧化钛膜，然后进行氯化钨处理，获得钨掺杂和铌掺杂的二氧化钛薄膜。对本例制备的透明导电薄膜进行检测。结果显示，X 射线衍射测定其晶型主要为锐钛矿。霍尔测试仪获得 3-10  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  的载流子迁移率，载流子浓度在  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  量级，并且，方块电阻 10~20  $\Omega/\text{sq}$ ，透明导电薄膜导电性良好。此外，可见光范围内透光率高达 80%。该导电薄膜经清洗后，依次沉积 ZnO（约 30 nm）、P3HT: PCBM（约 200 nm）、MoO<sub>3</sub>（约 5-10 nm）和 Ag

(约 150 nm)。具体如下：

(1) 以二氧化钛粉和五氧化二铌粉末为主要原料，纯度为 4N~5N，按照 Ti: Nb 摩尔比为 19: 1 配料，混合后经过研磨，使之混合均匀。而后放入高温硅钼炉中在 820°C 下预烧 3h；完成后加入聚合剂聚乙烯醇 5 mL，用粉末压片机压制成 4.5 mm 厚、直径 5 cm 的圆形靶材，然后放入高温硅钼炉中以 5 °C/min 升至 1350°C 烧结 5h，冷却后，固定 0.5 mm 厚的铜背底，即制得铌掺杂二氧化钛靶材。(2) 得到的铌掺杂二氧化钛靶材采用磁控溅射工艺，制备铌掺杂二氧化钛膜，其中溅射腔压强为 0.3 Pa，溅射腔气氛为氩气，衬底为钠钙硅玻璃，衬底温度为 25 °C，溅射功率为 0.5 W/cm<sup>2</sup>，沉积速率为 4nm/min，溅射时间为 1.5h，制备出 360 nm 厚度的铌掺杂二氧化钛膜。(3) 铌掺杂二氧化钛膜的氯化钨处理，将铌掺杂二氧化钛膜浸泡在氯化钨溶液中 50°C 下处理 10 min，然后取出于惰性气氛下加热至 450°C，保温 30min，冷却到室温，得到钨掺杂和铌掺杂的二氧化钛薄膜，即本例的透明导电薄膜。(4) 得到的导电膜，经洗涤剂、蒸馏水、丙酮和异丙醇超声清洗后，在 80°C 下烘干。(5) 导电膜表面经 UV/臭氧处理后，旋涂 ZnO 的前驱液，在 200°C 下处理 1 h，然后旋涂 P3HT:PCBM (1:1)，在 150°C 下烘干溶剂后，蒸镀 5nm MoO<sub>3</sub>，最后蒸镀 150nm Ag，得到本例中的有机太阳能电池。

在 AM 1.5G 环境下 (100 mW cm<sup>-2</sup>)，对所得的太阳能电池进行测试，结果如图 6 所示，图中曲线 1 为采用本申请透明导电薄膜的测试曲线，曲线 2 为采用 ITO 的测试曲线。得到电池的开路电压为 0.557 V，短路电流为 8.21 mA/cm<sup>2</sup>，填充因子为 49.73%，光电转换效率为 2.27%。对比样品以 ITO 为导电膜，得到电池的开路电压为 0.572 V，短路电流为 6.42 mA/cm<sup>2</sup>，填充因子为 63.89%，光电转换效率为 2.35%。可见，本例的透明导电薄膜，在光电器件应用中具有优异的性能。

## 实施例十

本例碲化镉薄膜太阳能电池中的透明导电薄膜，采用实施例一相同的方法，通过磁控溅射法制备铌掺杂二氧化钛膜，然后进行氯化钨处理，获得钨掺杂和铌掺杂的二氧化钛薄膜。对本例制备的透明导电薄膜进行检测。结果显示，X 射线衍射测定其晶型主要为锐钛矿。霍尔测试仪获得 3-10 cm<sup>2</sup>/Vs 的载流子迁移率，载流子浓度在 10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup> 量级，并且，方块电阻 10~20 Ω/sq，透明导电薄膜导电性良好。此外，可见光范围内透光率高达 80%。该导电薄膜经清洗后，依次沉积 CdS (约 150 nm)、CdTe (4-5 μm)、Cu (约 1-5nm) 和 Au (约 80 nm)。

具体如下：

(1) 以二氧化钛粉和五氧化二钽粉末为主要原料，纯度为 4N~5N，按照 Ti: Ta 摩尔比为 19: 1 配料，混合后经过研磨，使之混合均匀。而后放入高温硅钼炉中在 820°C 下预烧 3h；完成后加入聚合剂聚乙烯醇 5 mL，用粉末压片机压制成 4.5 mm 厚、直径 5 cm 的圆形靶材，然后放入高温硅钼炉中以 5 °C/min 升至 1350°C 烧结 5h，冷却后，固定 0.5 mm 厚的铜背底，即制得钽掺杂二氧化钛靶材。(2) 得到的钽掺杂二氧化钛靶材采用磁控溅射工艺，制备钽掺杂二氧化钛膜，其中溅射腔压强为 0.3 Pa，溅射腔气氛为氩气，衬底为钠钙硅玻璃，衬底温度为 25 °C，溅射功率为 0.5 W/cm<sup>2</sup>，沉积速率为 4nm/min，溅射时间为 1.5h，制备出 360 nm 厚度的钽掺杂二氧化钛膜。(3) 钽掺杂二氧化钛膜的氯化钨处理，将钽掺杂二氧化钛膜浸泡在氯化钨溶液中 50°C 下处理 10 min，然后取出于惰性气氛下加热至 450°C，保温 30min，冷却到室温，得到钨掺杂和钽掺杂的二氧化钛薄膜，即本例的透明导电薄膜。(4) 得到的导电膜，经洗涤剂、蒸馏水、丙酮和异丙醇超声清洗后，在 80°C 下烘干。(5) 导电膜表面经 UV/臭氧处理后，溅射 150 nm CdS 层，然后通过近空间升华法沉积 4-5 μm CdTe，经 CdCl<sub>2</sub> 退火处理和酸刻蚀后，蒸镀 1-3 nm Cu，最后蒸镀 80nm Au，经 180°C 退火，得到本例中的碲化镉薄膜太阳能电池。

在 AM 1.5G 环境下 (100 mW cm<sup>-2</sup>)，对所得的太阳能电池进行测试，结果如图 7 所示，图中曲线 1 为采用本申请透明导电薄膜的测试曲线，曲线 2 为采用 FTO 的测试曲线。得到电池的开路电压为 0.753 V，短路电流为 22.64 mA/cm<sup>2</sup>，填充因子为 60.65%，光电转换效率为 10.34%。对比样品以 FTO 为导电膜，得到电池的开路电压为 0.772 V，短路电流为 21.33 mA/cm<sup>2</sup>，填充因子为 67.90%，光电转换效率为 11.18%。可见，本例的透明导电薄膜，在光电器件应用中具有优异的性能。

以上内容是结合具体的实施方式对本申请所作的进一步详细说明，不能认定本申请的具体实施只局限于这些说明。对于本申请所属技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本申请构思的前提下，还可以做出若干简单推演或替换，都应当视为属于本申请的保护范围。

## 权 利 要 求 书

1.一种透明导电薄膜,其特征在于:所述透明导电薄膜为掺杂二氧化钛薄膜,所述掺杂为钕掺杂,以及铈和/或钽掺杂。

2.根据权利要求1所述的透明导电薄膜,其特征在于:所述钕掺杂的量为总重量的 0.1-5%, 铈掺杂的量为总重量的 0.1-20%, 钽掺杂的量为总重量的 0.1-20%。

3.根据权利要求1或2所述的透明导电薄膜,其特征在于:所述二氧化钛的晶相为锐钛矿相。

4.根据权利要求1-3 任一项所述的透明导电薄膜在显示屏、触摸屏、光伏器件或光电子器件中的应用。

5.一种透明导电玻璃,包括衬底和导电薄膜,其特征在于:所述导电薄膜为权利要求1-3 任一项所述的透明导电薄膜,所述衬底为玻璃、石英、蓝宝石和有机薄膜中的至少一种。

6.一种含有权利要求1-3 任一项所述的透明导电薄膜的复合电极。

7.根据权利要求1-3 所述的透明导电薄膜的制备方法,其特征在于:包括采用磁控溅射法制备铈和/或钽掺杂二氧化钛膜,然后对铈和/或钽掺杂二氧化钛膜进行钕化合物处理;

所述磁控溅射法包括,将铈源粉末和/或钽源粉末,与二氧化钛粉末按化学计量比混合,研磨均匀,然后高温煅烧压制成掺杂二氧化钛靶材,采用磁控溅射制成所述铈和/或钽掺杂二氧化钛膜;

所述钕化合物处理包括,将所述铈和/或钽掺杂二氧化钛膜浸泡到钕化合物溶液中,在 10~150°C反应 10~120min,然后将铈和/或钽掺杂二氧化钛膜置于真空或惰性气氛或还原气氛中,在 100~650°C保温 0-10h,冷却到室温,即获得钕掺杂,以及铈和/或钽掺杂,的二氧化钛薄膜。

8.根据权利要求1-3 任一项所述的透明导电薄膜的制备方法,其特征在于:包括将铈源和/或钽源,与钕源和钛源一起按化学计量比分散到溶剂中,在空气或惰性气氛下进行热反应,将反应产物涂覆在基底上,烘干溶剂,即获得钕掺杂,以及铈和/或钽掺杂,的二氧化钛薄膜。

9.根据权利要求1-3 任一项所述的透明导电薄膜的制备方法,其特征在于:包括将铈源和/或钽源,与钛源一起按化学计量比分散到溶剂中,在空气或惰性气氛下进行热反应,将反应产物涂覆在基底上,烘干溶剂,即获得所述铈和/或钽掺杂二氧化钛膜;将所述铈和/或钽掺杂二氧化钛膜浸泡到钕化合物溶液中,在 10~150°C反应 10~120min,然后将铈和/或钽掺杂二氧化钛膜置于真空或惰性

气氛或还原气氛中，在 100~650℃保温 0-10h，冷却到室温，即获得钕掺杂，以及铈和/或钐掺杂，的二氧化钛薄膜。

10.根据权利要求 8 或 9 所述的制备方法，其特征在于：所述铈源为氯化铈、乙醇铈、纳米铈粉和五氧化二铈中的至少一种；所述钐源为氯化钐、乙醇钐、纳米钐粉、五氧化二钐和甲醇钐中的至少一种；所述钛源为钛酸正丁酯、钛酸异丙酯和钛酸四乙酯中的至少一种；所述溶剂为蒸馏水、乙醇、正丁醇、乙腈、甲醇、2-甲氧基乙醇、异丙醇、乙二醇、N,N-二甲基甲酰胺和四氢呋喃中的至少一种；钕化合物为卤素钕，氧化钕，钕盐和钕有机化合物中的至少一种。

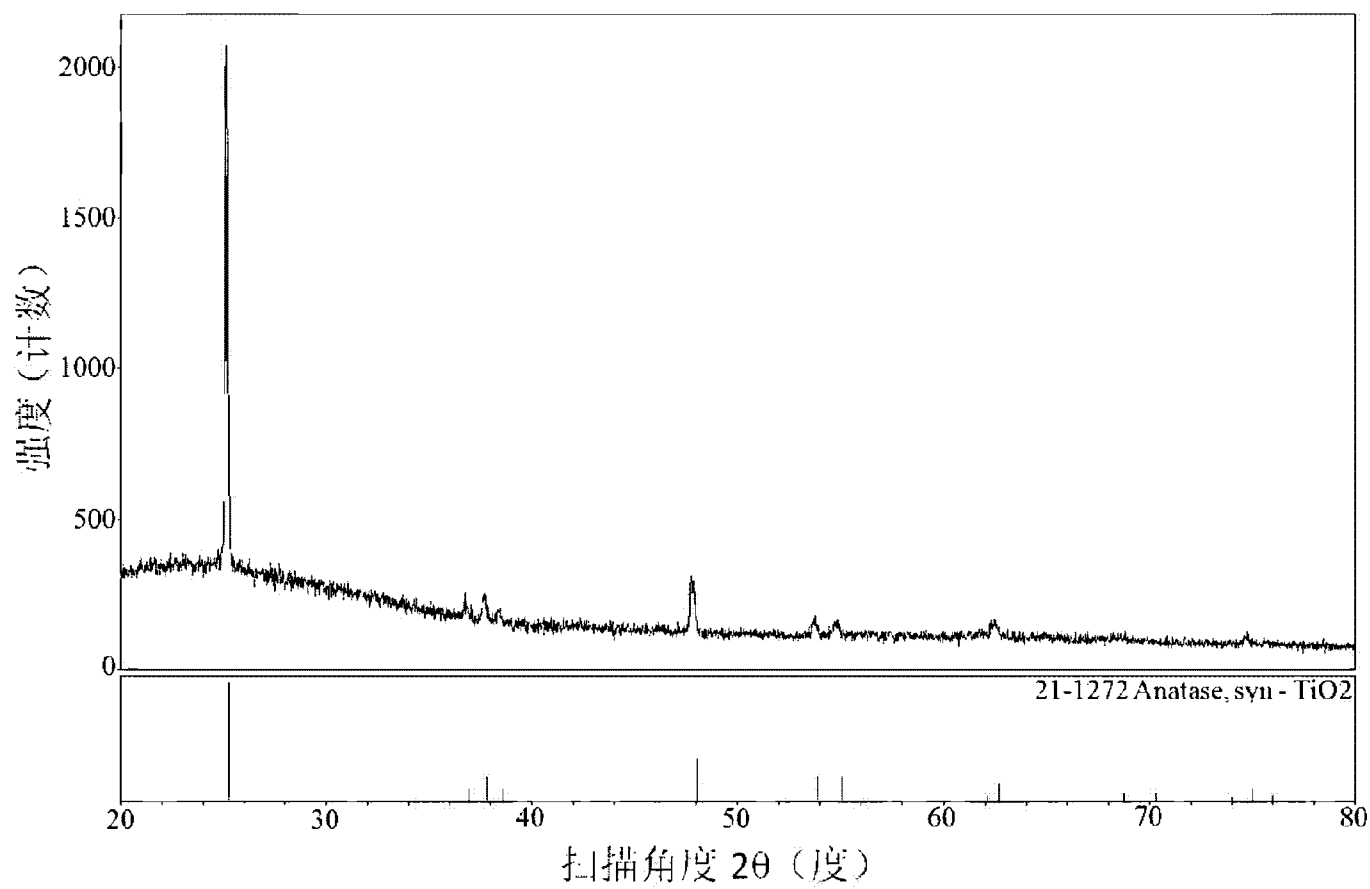


图 1

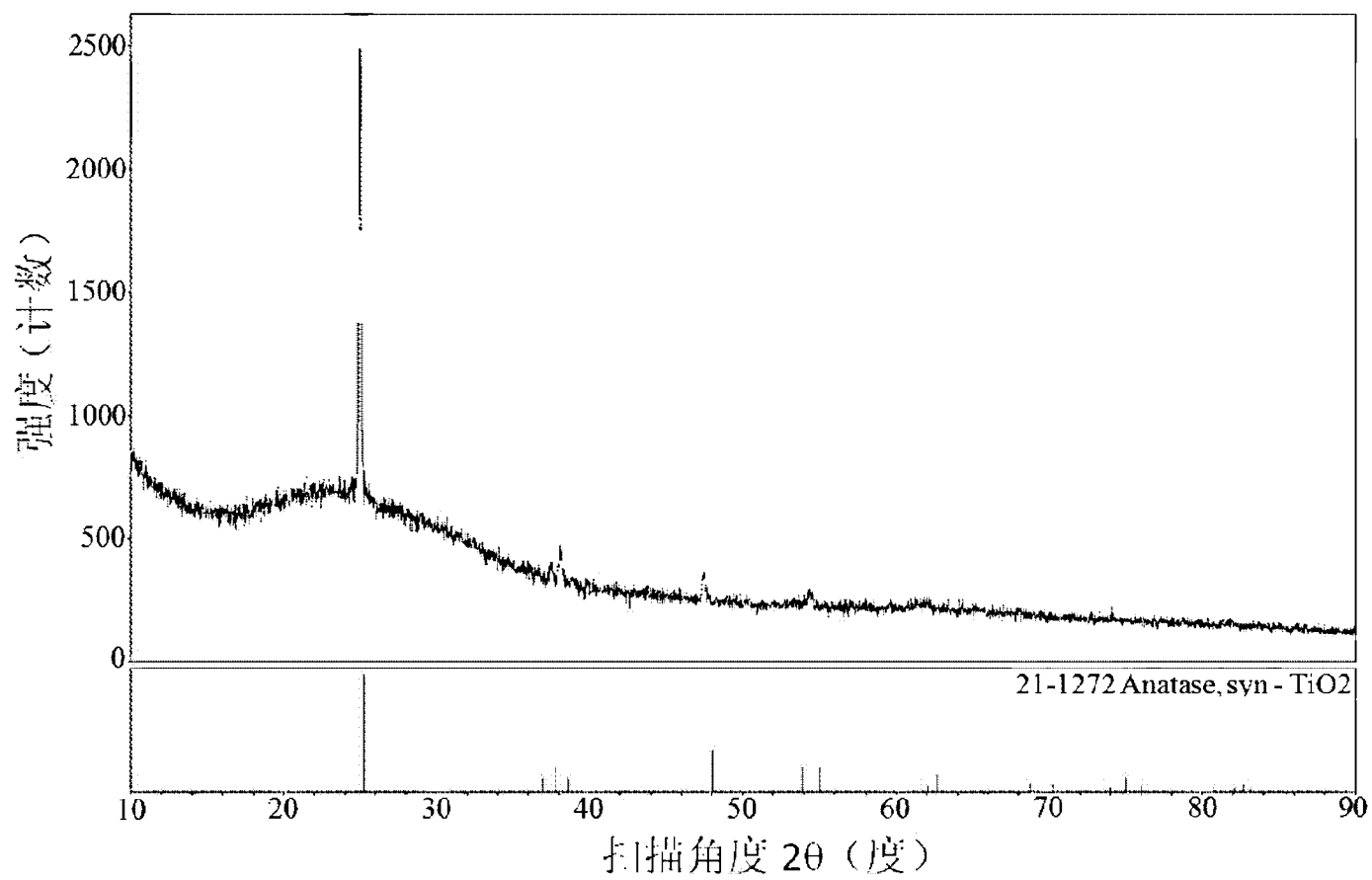


图 2

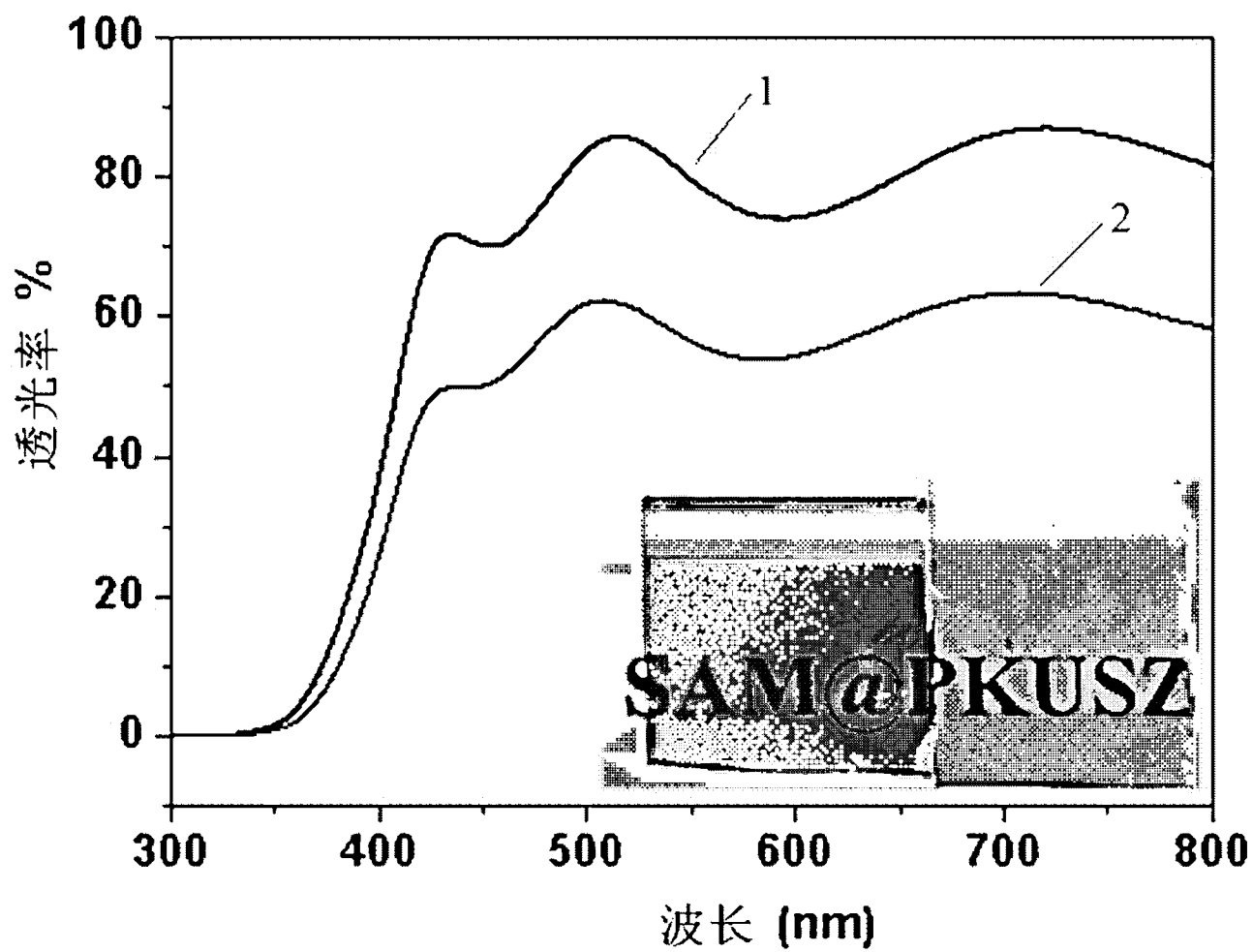


图 3

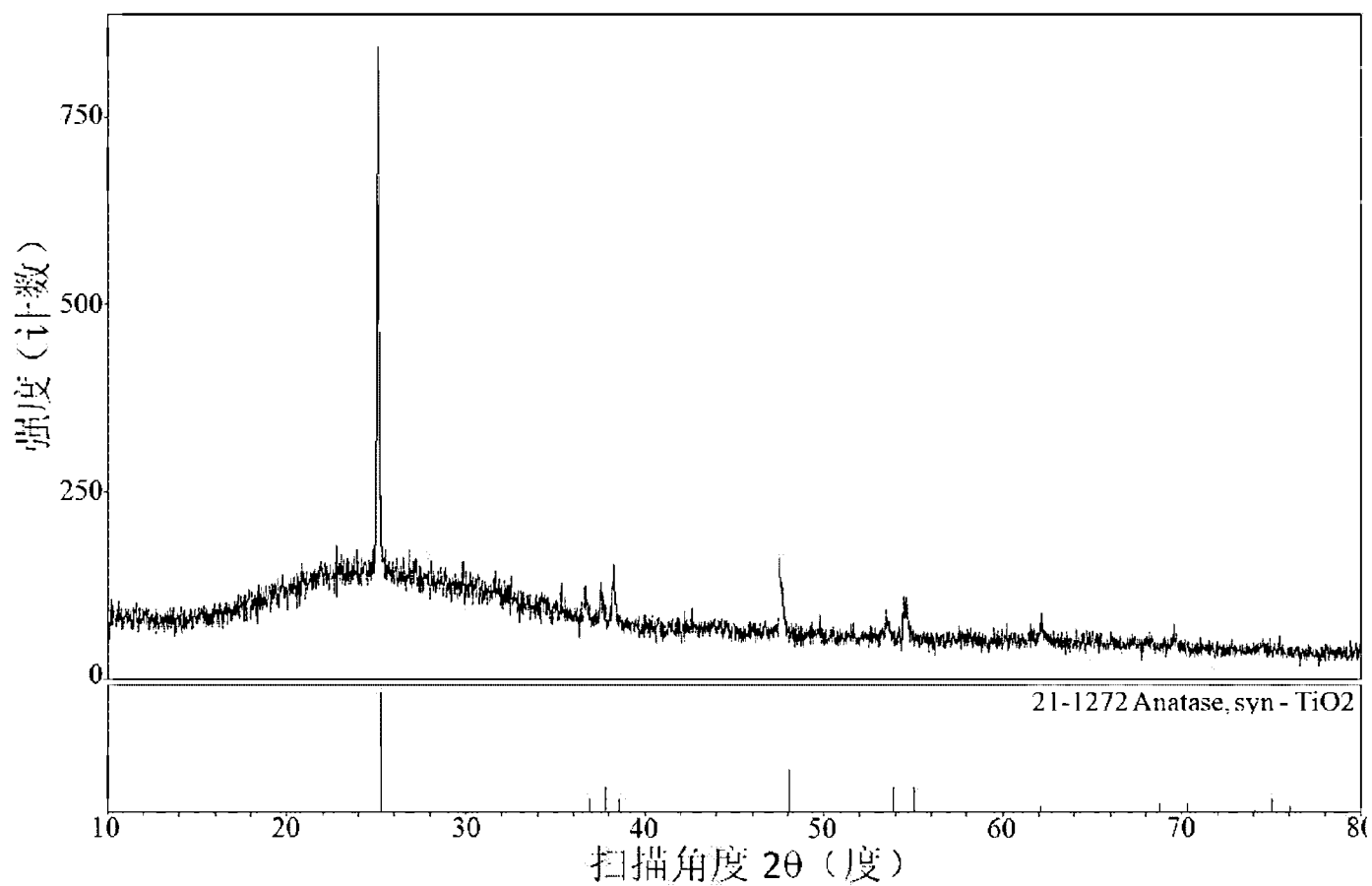


图 4

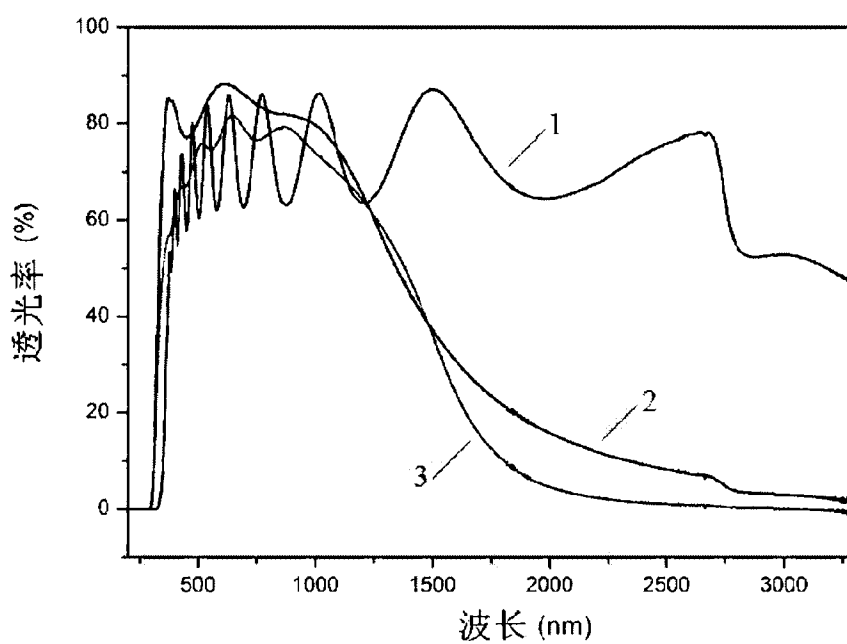


图 5

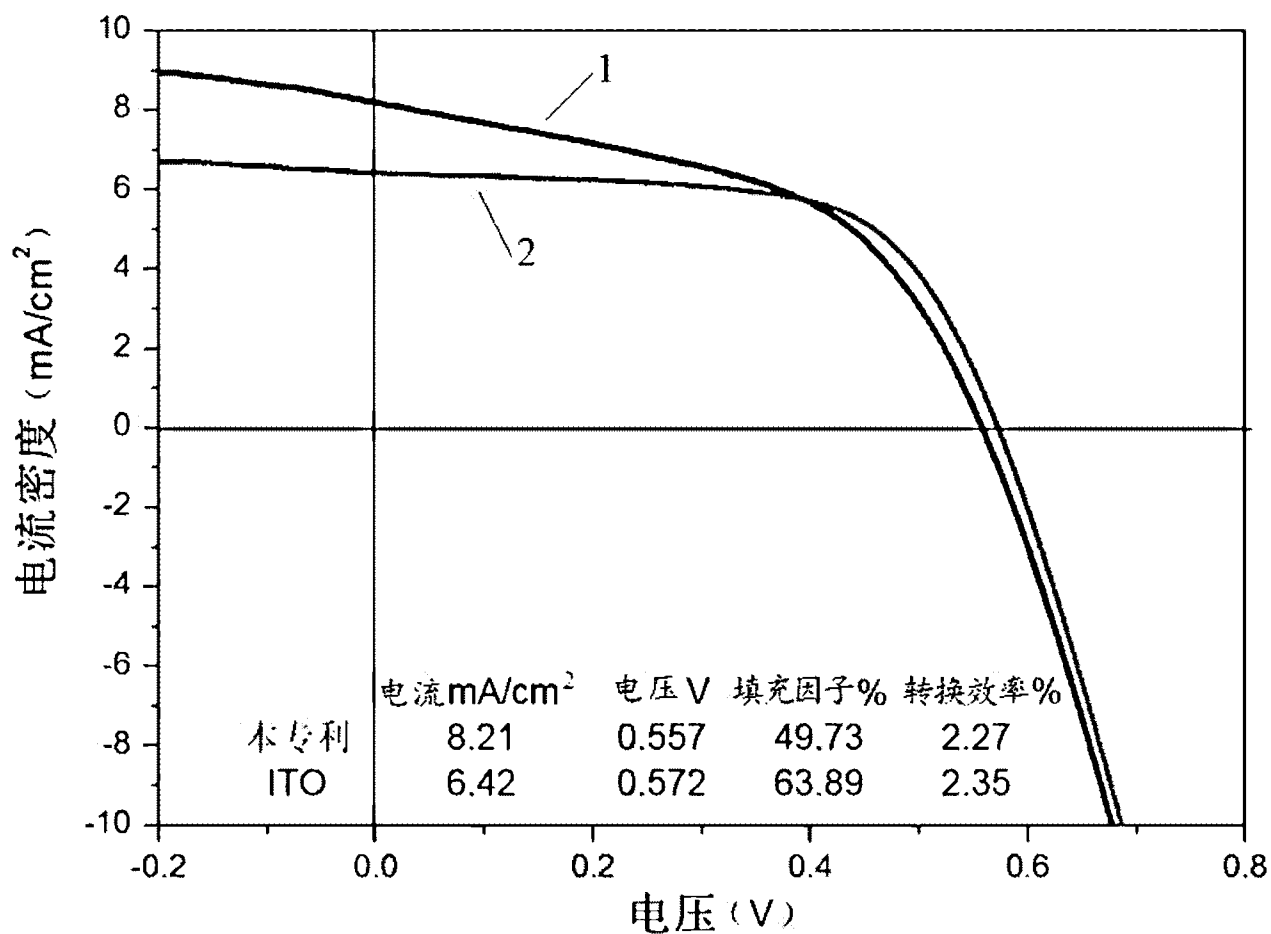


图 6

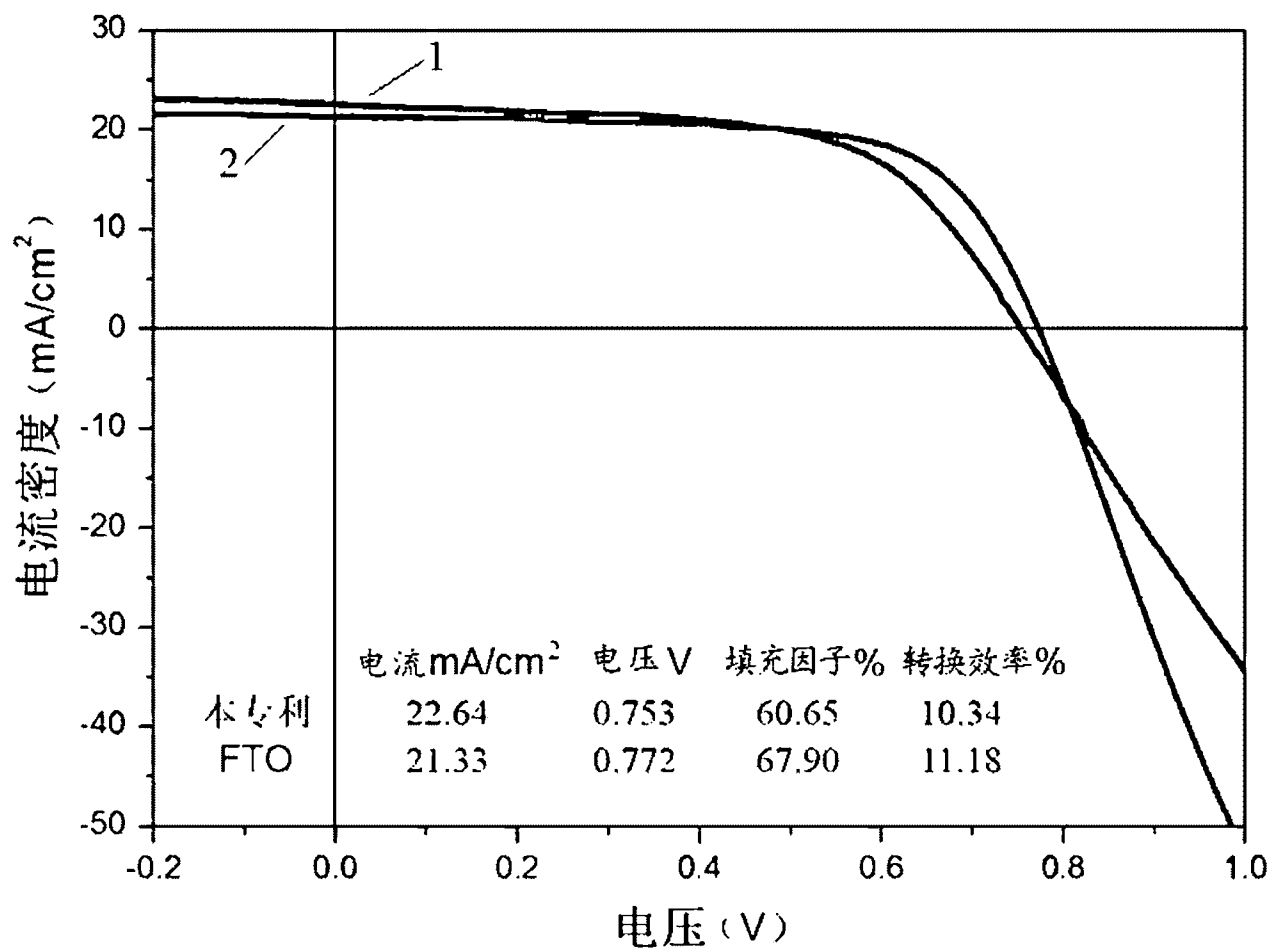


图 7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2017/081648**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 14/08 (2006.01) i; C23C 14/35 (2006.01) i; H01B 1/08 (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)

C23C 14/-; H01B 1/-

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, CNKI, EPODOC, WPI: transparent conductive film, TiO<sub>2</sub>, titanium oxide, titanium dioxide, ruthenium, Ru, niobium, Nb, tantalum, Ta, dop+

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| PX        | CN 106191775 A (PEKING UNIVERSITY SHENZHEN GRADUATE SCHOOL), 07 December 2016 (07.12.2016), claims 1-10                                        | 1-10                  |
| X         | WO 2011034132 A1 (SHOWA DENKO KK), 24 March 2011 (24.03.2011), description, paragraphs [0018]-[0021], [0032], [0051], [0056]-[0061] and [0078] | 1-6                   |
| Y         | WO 2011034132 A1 (SHOWA DENKO KK), 24 March 2011 (24.03.2011), description, paragraphs [0018]-[0021], [0032], [0051], [0056]-[0061] and [0078] | 7-10                  |
| Y         | CN 101354971 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 28 January 2009 (28.01.5009), claims 1 and 8-9                            | 7-10                  |
| A         | US 2015072852 A1 (UNIVERSITY NORTH CAROLINA et al.), 12 March 2015 (12.03.2015), the whole document                                            | 1-10                  |

☐ 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<br>28 June 2017 (28.06.2017)                                                                                                                             | Date of mailing of the international search report<br><b>14 July 2017 (14.07.2017)</b> |
| Name and mailing address of the ISA/CN:<br>State Intellectual Property Office of the P. R. China<br>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao<br>Haidian District, Beijing 100088, China<br>Facsimile No.: (86-10) 62019451 | Authorized officer<br><b>ZHOU, Qian</b><br>Telephone No.: (86-10) <b>010-62084039</b>  |

International application No.  
**PCT/CN2017/081648**

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

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/081648

## A. 主题的分类

C23C 14/08(2006.01)i; C23C 14/35(2006.01)i; H01B 1/08(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)

C23C 14/-; H01B 1/-

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, CNKI, EPODOC, WPI:透明导电薄膜, 二氧化钛, 钌, 铌, 钽, 掺, transparent conductive film, TiO<sub>2</sub>, titanium oxide, titanium dioxide, ruthenium, Ru, niobium, Nb, tantalum, Ta, dop+

## 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 |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| PX   | CN 106191775 A (北京大学深圳研究生院) 2016年 12月 7日 (2016 - 12 - 07)<br>权利要求1-10                                                    | 1-10    |
| X    | WO 2011034132 A1 (SHOWA DENKO KK) 2011年 3月 24日 (2011 - 03 - 24)<br>说明书第[0018]-[0021]、[0032]、[0051]、[0056]-[0061]、[0078]段 | 1-6     |
| Y    | WO 2011034132 A1 (SHOWA DENKO KK) 2011年 3月 24日 (2011 - 03 - 24)<br>说明书第[0018]-[0021]、[0032]、[0051]、[0056]-[0061]、[0078]段 | 7-10    |
| Y    | CN 101354971 A (中国科学院化学研究所) 2009年 1月 28日 (2009 - 01 - 28)<br>权利要求1, 8-9                                                  | 7-10    |
| A    | US 2015072852 A1 (UNIVERSITY NORTH CAROLINA等) 2015年 3月 12日 (2015 - 03 - 12)<br>全文                                        | 1-10    |

☐ 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

2017年 6月 28日

国际检索报告邮寄日期

2017年 7月 14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

周倩

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)010-62084039

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/081648

| 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          | 106191775  | A  | 2016年 12月 7日   | 无    |            |   |                |
| WO          | 2011034132 | A1 | 2011年 3月 24日   | JP   | 2011086613 | A | 2011年 4月 28日   |
| CN          | 101354971  | A  | 2009年 1月 28日   | CN   | 101354971  | B | 2011年 4月 6日    |
| US          | 2015072852 | A1 | 2015年 3月 12日   | 无    |            |   |                |