

(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 5 月 7 日 (07.05.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/087429 A1

(51) 国际专利分类号:
C23C 16/27 (2006.01) *C30B 29/04* (2006.01)
C30B 25/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/113325

(22) 国际申请日: 2018 年 11 月 1 日 (01.11.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 深圳先进研究院 (SHENZHEN INSTITUTE 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: 唐永炳 (TANG, Yongbing); 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)。 陈波 (CHEN, Bo); 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)。 王陶 (WANG, Tao);

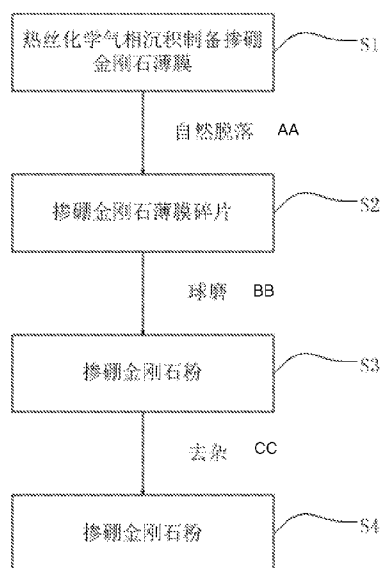
中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 欧学武 (OU, Xuewu); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 孟醒 (MENG, Xing); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市科进知识产权代理事务所 (普通合伙) (SHENZHEN KEJIN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国广东省深圳市南山区粤兴三道二号虚拟大学园产业化基地 A701室, Guangdong 518055 (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,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING DOPED DIAMOND POWDER

(54) 发明名称: 掺杂型金刚石粉的制备方法



S1 Prepare a boron-doped diamond thin film using hot filament chemical vapor deposition
S2 Boron-doped diamond thin film fragments
S3, S4 Boron-doped diamond powder
AA Natural detachment
BB Ball milling
CC Impurity removal

图 1

(57) Abstract: A method for preparing doped diamond powder, comprising the following steps: using a hot filament chemical vapor deposition method to deposit a doped diamond thin film on a substrate; during a cooling process, enabling the doped diamond thin film to naturally detach from the substrate; and then crushing and removing impurities from detached fragments of the doped diamond thin film to obtain doped diamond powder.

(57) 摘要: 一种掺杂型金刚石粉的制备方法, 包括以下步骤: 利用热丝化学气相沉积法在基体上沉积掺杂型金刚石薄膜, 在冷却过程中使掺杂型金刚石薄膜从基体上自然脱落, 然后对脱落的掺杂型金刚石薄膜碎片进行粉碎和去杂, 得到掺杂型金刚石粉。

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))。

掺杂型金刚石粉的制备方法

技术领域

本申请涉及金刚石制备技术领域，具体而言，涉及一种掺杂型金刚石粉的制备方法。

5 背景技术

金刚石虽然具有极为优异的性能，如具有很大的能隙，高的电子迁移率、空穴迁移率和高热导率，以及负的电子亲和势，但其本身并不导电，不能将它直接用于半导体材料，需要先进行金刚石的 P 型和 N 型掺杂。因此，研究金刚石的 P 型和 N 型掺杂具有重要的现实意义。在金刚石薄膜中掺杂时，一般是掺入硼原子以实现 P 型掺杂，掺入氮原子或磷原子以实现 N 型掺杂。掺杂不同元素的金刚石薄膜已经应用到不同领域中。

掺杂不同元素的金刚石薄膜在制备时需要将基体进行植晶，而市场上出售的一般是未掺杂的金刚石粉，因此在植晶工序中多用未掺杂的金刚石粉配制成植晶溶液进行植晶。这样植晶在后续的沉积过程中掺杂的金刚石会在未掺杂的品种上形核生长，这就导致基体与掺杂的金刚石薄膜之间会存在一层导电性较差的过渡层，降低基体与薄膜之间的导电性，影响产品的性能。

对于掺杂不同元素的金刚石粉的获得，如掺硼金刚石粉末，现有技术中如专利 CN106119807A 公开了一种制备掺硼金刚石粉末的方法，其中将一定浓度的硼粉的乙醇溶液分散液滴在钛片上，这种方法很难保证硼的均匀掺杂，由于在沉积过程中无法进行掺硼，无法保证进行较长时间的沉积时充足的硼源，因此单炉产量较低，并且需要进行高温退火来得到掺硼金刚石粉，能耗较大。文献 Toward Deep Blue Nano Hope Diamonds: Heavily Boron-Doped Diamond Nanoparticles.ACSNANO,2014,8(6):5757-5764 报道的方法包括由微波化学气相沉积设备在硅片上制得一定厚度的掺硼金刚石薄膜，然后将硅片溶解掉，得到掺硼金刚石薄膜，然后将掺硼金刚石薄膜进行破碎，研磨得到掺硼金刚石粉末，但此时得到的粉末由于在研磨的过程中产生了一些非晶碳 sp^2 键的含量较高，因此需要使用浓硫酸和硝酸（9:1）的热混合物处理来进行 sp^2 碳的氧化去除。该方法需要用含有氢氟酸的溶液溶解硅，操作危险性较大，此外需要用双氧水和氨水的水溶液对硅片进行前处理，操作繁琐。

因此，所期望的是提供一种新的制备掺杂型金刚石粉的方法，其能够解决上述问题中的至少一个。

有鉴于此，特提出本申请。

发明内容

本申请的目的在于提供一种掺杂型金刚石粉的制备方法，能够解决上述问题中的至少一个。

为了实现本申请的上述目的，特采用以下技术方案：

本申请提供了一种掺杂型金刚石粉的制备方法，包括以下步骤：

- 5 利用热丝化学气相沉积法在基体上沉积掺杂型金刚石薄膜，在冷却过程中使掺杂型金刚石薄膜从基体上自然脱落，然后对脱落的掺杂型金刚石薄膜碎片进行粉碎和去杂，得到掺杂型金刚石粉。

优选地，在本申请技术方案的基础上，所述粉碎包括研磨，优选为球磨；

优选地，球磨材料包括不锈钢球、玛瑙球或碳化钨球中的一种或几种；

- 10 优选地，球磨时间为 2-12h，优选为 3-7h，进一步优选为 5h。

优选地，在本申请技术方案的基础上，所述去杂包括酸洗和水洗，优选包括先酸洗再水洗；

优选地，酸洗包括先用无机酸清洗再用混合无机酸液清洗；

- 15 优选地，无机酸的质量分数为 3-8%，优选无机酸包括盐酸、硫酸或硝酸中的任意一种；

优选地，无机酸清洗时间为 5-15min；

优选地，混合无机酸液包括浓盐酸、浓硫酸或浓硝酸中的至少两种，优选为浓硫酸和浓硝酸的混合酸液，优选浓硫酸和浓硝酸的体积比为 8-10:1；

优选地，混合无机酸液清洗温度为 50-70℃，清洗时间为 20-40min；

- 20 优选地，水洗时间为 6-12h。

优选地，在本申请技术方案的基础上，所述方法还包括对脱落的掺杂型金刚石薄膜碎片进行粉碎和去杂后进行蒸馏除去溶剂，得到掺杂型金刚石粉的步骤。

优选地，在本申请技术方案的基础上，使用纳米金刚石粉悬浮液在基体上进行植晶，然后将植晶后的基体放入热丝化学气相沉积设备中进行沉积，得到掺杂型金刚石薄膜；

- 25 优选地，植晶的方式为将基体置于纳米金刚石粉悬浮液中超声吸附；

优选地，超声时间为 20-40min，超声功率为 3000-4000W；

优选地，纳米金刚石粉在纳米金刚石粉悬浮液中浓度为 0.005-0.5wt%。

优选地，在本申请技术方案的基础上，热丝化学气相沉积的工艺参数包括：

- 30 反应气体包括氢气、甲烷、含掺杂元素的气体和任选的惰性气体，其中甲烷气体流量占总气体流量的 2-8%；

优选地，真空室气压为 2-8Pa，灯丝温度为 1800-2800℃，基体温度为 600-900℃，

沉积时间为 1-7h。

优选地，在本申请技术方案的基础上，掺杂型金刚石薄膜的厚度为 2-12 μm ，优选为 5-12 μm ，进一步优选为 10-12 μm 。

5 优选地，在本申请技术方案的基础上，掺杂型金刚石粉掺杂的元素包括硼元素、I 族元素、V 族元素或 VI 族元素中的一种或几种，优选包括硼元素、锂元素、钠元素、氮元素、磷元素、氧元素或硫元素中的一种或几种，优选为硼元素。

优选地，在本申请技术方案的基础上，基体包括铜箔、铜合金箔或硬质合金箔中的任意一种，优选为铜箔。

10 优选地，在本申请技术方案的基础上，所述掺杂型金刚石粉为掺硼金刚石粉，包括以下步骤：

(a) 将铜箔用酒精超声清洗 20-30min 干燥备用；

(b) 将清洗后的铜箔置于纳米金刚石粉悬浮液中超声 20-40min；

15 (c) 将超声后的铜箔放入热丝化学气相沉积设备中，对热丝进行碳化，向设备中通入氢气、甲烷、硼烷和任选的惰性气体，甲烷气体流量占总气体流量的 2-8%，调节真空室气压为 2-8Pa，灯丝温度为 1800-2800 $^{\circ}\text{C}$ ，基体温度为 600-900 $^{\circ}\text{C}$ ，沉积时间为 1-7h，在铜箔表面形成一层厚度为 2-12 μm 的掺硼金刚石薄膜；

(d) 真空下随炉冷却，取出铜箔，掺硼金刚石薄膜从铜箔上自然脱落，将脱落的掺硼金刚石薄膜碎片装入球磨设备中球磨，球磨材料包括不锈钢球、玛瑙球或碳化钨球中的一种或几种，球磨时间为 3-7h；

20 (e) 将球磨后的掺硼金刚石粉先在质量分数为 3-8% 的稀硫酸中清洗 5-15min，然后在温度 50-70 $^{\circ}\text{C}$ 、体积比 8-10:1 的浓硫酸和浓硝酸的混合酸液中浸泡 20-40min，再将所得掺硼金刚石粉分散在水中，超声 6-12 小时，蒸馏后得到掺硼金刚石粉。

与已有技术相比，本申请具有如下有益效果：

25 本申请掺杂型金刚石粉的制备方法通过热丝化学气相沉积在基体上生长掺杂型金刚石薄膜，利用金刚石与基体之间具有较大的热膨胀系数差异，在冷却过程中由于较大热应力的作用，掺杂型金刚石薄膜会从基体上脱落，从而得到掺杂型金刚石薄膜碎片，将碎片进行粉碎和除杂得到掺杂型金刚石粉。该方法通过沉积掺杂型金刚石薄膜反向得到掺杂型金刚石粉，掺杂元素在沉积薄膜时可均匀掺入，最终得到的金刚石粉体中掺杂元素分布均匀。整个制备过程工艺简单，生产过程安全、无需采用氢氟酸腐蚀基体，生
30 产过程容易控制，通过沉积薄膜时控制掺杂气体量能够制备不同掺杂元素量的金刚石粉。

附图说明

图 1 为本申请一种实施方式的掺硼金刚石粉的制备方法流程图；

图 2 为实施例 1 沉积完毕后薄膜自然脱落图；

图 3 为实施例 1 沉积所得掺硼金刚石粉的拉曼图。

5 具体实施方式

下面将结合实施例对本申请的实施方案进行详细描述，但是本领域技术人员将会理解，下列实施例仅用于说明本申请，而不应视为限制本申请的范围。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

10 本申请提供了一种掺杂型金刚石粉的制备方法，包括以下步骤：利用热丝化学气相沉积法在基体上沉积掺杂型金刚石薄膜，在冷却过程中使掺杂型金刚石薄膜从基体上自然脱落，然后对脱落的掺杂型金刚石薄膜碎片进行粉碎和去杂，得到掺杂型金刚石粉。

对基体的种类和材质不作限定，只要基体能耐受热丝化学气相沉积时的高温、基体与金刚石之间存在热膨胀系数差异，基体热丝化学气相沉积掺杂型金刚石薄膜后冷却过程中薄膜能从基体上自然脱落即可。

基体典型但非限制性的例如为铜箔（或铜合金箔）或硬质合金箔。

掺杂型金刚石是对金刚石进行其他元素的掺杂，金刚石掺杂元素包括但不限于金刚石的 P 型和 N 型掺杂。P 型掺杂典型单非限制性的例如为掺杂硼（B）元素。N 型掺杂典型单非限制性的例如为掺杂 I 族元素（例如锂 Li 元素和钠 Na 元素）、V 族元素（例如氮 N 元素和磷 P 元素）、VI 族元素（例如氧 O 元素和硫 S 元素）或其他元素（例如氢 H 元素、钾 K 元素和砷 As 元素）等。掺杂可以是单掺杂（掺杂一种元素），也可以是共掺杂（掺杂多种元素），例如 B-O 掺杂、B-S 掺杂或 B-P 掺杂。

优选地，掺杂元素包括硼元素、锂元素、钠元素、氮元素、磷元素、氧元素或硫元素中的一种或几种，优选为硼元素。

25 掺杂型金刚石粉、掺杂型金刚石薄膜指具有对应掺杂元素的金刚石粉和金刚石薄膜。

热丝化学气相沉积法（热丝 CVD）是化学气相沉积法中的一种，对热丝化学气相沉积方式不作限定，可采用常规的热丝化学气相沉积装置和/或工艺进行，可以是普通热丝法，也可以是电子辅助等其他改进形式的热丝法。

30 化学气相沉积金刚石生长需要植入金刚石晶种，金刚石晶种吸附在基体上，然后在植入的晶种点进行外延生长，生长时掺入其他元素，形成掺杂型金刚石薄膜。

对植晶的方式不作限定，优选采用纳米金刚石粉悬浮液植入金刚石晶种。优选的植晶方式为将基体置于金刚石粉悬浮液中进行吸附。

沉积形成掺杂型金刚石薄膜后冷却过程中薄膜会从基体自然脱落，形成掺杂型金刚石薄膜碎片。

5 自然脱落指薄膜不借助外力，由于冷却过程温度下降而自由脱落。

对掺杂型金刚石薄膜碎片进行粉碎和去杂。

对粉碎的方式不作限定，通过粉碎将薄膜碎片研磨成粉状，典型但非限制性的粉碎方式例如为研磨（例如球磨）。

去杂是对去除粉碎时引入的杂质以及去除非晶碳等杂质。

10 对去杂的方式不作限定，包括但不限于使用酸、碱等进行处理。

本申请通过热丝化学气相沉积在基体上生长掺杂型金刚石薄膜，利用金刚石与基体之间具有较大的热膨胀系数差异，在冷却过程中由于较大热应力的作用，掺杂型金刚石薄膜会从基体上脱落，从而得到掺杂型金刚石薄膜碎片，将碎片进行粉碎和除杂得到掺杂型金刚石粉。该方法通过沉积掺杂型金刚石薄膜反向得到掺杂型金刚石粉，掺杂元素在沉积薄膜时可均匀掺入，最终得到的金刚石粉体中掺杂元素分布均匀。整个制备过程

15 工艺简单，生产过程安全、无需采用氢氟酸腐蚀基体，生产过程容易控制，通过沉积薄膜时控制掺杂气体量能够制备不同掺杂元素量的金刚石粉。

在一种优选的实施方式中，粉碎方式为球磨；

优选地，球磨材料包括不锈钢球、玛瑙球或碳化钨球中的一种或几种；

20 优选地，球磨时间为 2-12h，优选为 3-7h，进一步优选为 5h。

球磨时间典型但非限制性的例如为 2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、11h 或 12h。

通过球磨得到粒径分布均匀的掺杂型金刚石粉。

在一种优选的实施方式中，去杂包括酸洗和水洗，示例性去杂包括先酸洗再水洗；

25 优选地，酸洗包括先用无机酸清洗再用混合无机酸液清洗；

优选地，无机酸的质量分数为 3-8%，优选无机酸包括盐酸、硫酸或硝酸中的任意一种；

优选地，无机酸清洗时间为 5-15min；

无机酸典型但非限制性的质量分数例如为 3%、4%、5%、6%或 8%。

30 无机酸典型但非限制性的清洗时间例如为 5min、10min 或 15min。

采用稀酸进行清洗，去除球磨中不锈钢磨球的残留。

优选地，混合无机酸液包括浓盐酸、浓硫酸或浓硝酸中的至少两种。

浓盐酸一般是质量分数超过 20%的盐酸，典型的例如为浓度为 36~38%的盐酸。

浓硫酸一般是质量分数 $\geq 70\%$ 的硫酸。

浓硝酸一般是质量分数在 65~70%的硝酸。

- 5 优选为浓硫酸和浓硝酸的混合酸液，优选浓硫酸和浓硝酸的体积比为 8-10:1，例如为 8:1、9:1 或 10:1。

优选地，混合无机酸液清洗温度为 50-70℃，清洗时间为 20-40min；

混合无机酸液典型但非限制性的清洗温度例如为 50℃、55℃、60℃、65℃或 70℃。

混合无机酸液典型但非限制性的清洗时间例如为 20min、30min 或 40min。

- 10 通过采用浓酸进行清洗，去除粉末中的非晶碳。

优选地，水洗时间为 6-12h。

水洗时间典型但非限制性的例如为 6h、8h、10h 或 12h。

优选的水洗方式是将粉末分散于去离子水中，超声清洗去除残留。

- 15 在一种优选的实施方式中，方法还包括对脱落的掺杂型金刚石薄膜碎片进行粉碎和去杂后进行蒸馏除去溶剂，得到掺杂型金刚石粉的步骤。

优选地，水洗后将水蒸馏去除，得到掺杂型金刚石粉。

由于金刚石粉粒径在纳米级，蒸馏除溶剂获得高质量的粉体。

在一种优选的实施方式中，纳米金刚石粉悬浮液包括纳米金刚石粉、水和任选的分散剂。

- 20 优选地，纳米金刚石粉在纳米金刚石粉悬浮液中浓度为 0.005-0.5wt%。

纳米金刚石粉优选为爆轰纳米金刚石粉。

纳米金刚石粉在纳米金刚石粉悬浮液中的质量浓度例如为 0.005%、0.006%、0.007%、0.008%、0.009%、0.01%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%或 0.5%。

- 25 分散剂优选为表面活性剂，包括非离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂或阴离子型表面活性剂，优选为碳酸二甲酯。

优选地，分散剂在纳米金刚石粉悬浮液中浓度为 10^{-7} - 10^{-4} mol/L，例如 10^{-7} mol/L、 10^{-6} mol/L、 10^{-5} mol/L 或 10^{-4} mol/L。

优选地，纳米金刚石粉悬浮液的 pH 为 2-8，例如 pH2、pH3、pH4、pH5、pH6、pH7 或 pH8。

- 30 优选地，植晶时的超声时间为 20-40min，例如 20min、30min 或 40min；超声功率为 3000-4000W，例如 3000W、3500W 或 4000W。

植晶处理后金刚石微粉的碎屑可以为热丝化学气相沉积法沉积金刚石薄膜提供成核核心，提高形核密度。

在一种优选的实施方式中，热丝化学气相沉积的工艺参数包括：

反应气体包括氢气、甲烷、含掺杂元素的气体和任选的惰性气体，其中甲烷气体流量占总气体流量的 2-8%，例如 2%、3%、4%、5%、6%、7%或 8%；

若掺杂元素为硼，含掺杂元素的气体是硼烷；若掺杂元素为磷，含掺杂元素的气体是磷化氢；若掺杂元素为氮，掺杂气体为一氧化二氮；若掺杂元素为硫，掺杂气体为硫化氢；

优选地，真空室气压为 2-8Pa，灯丝温度为 1800-2800℃，基体温度为 600-900℃，沉积时间为 1-7h。

真空室气压典型但非限制性的例如为 2 Pa、3 Pa、4 Pa、5 Pa、6 Pa、7 Pa 或 8 Pa。灯丝温度典型但非限制性的例如为 1800℃、2000℃、2200℃、2400℃、2600℃或 2800℃。基体温度典型但非限制性的例如为 600℃、650℃、700℃、750℃、800℃、850℃或 900℃。沉积时间典型但非限制性的例如为 1h、2h、3h、4h、5h、6h 或 7h。

通过控制甲烷气体和含掺杂元素的气体的流量，以控制气相掺杂原子与碳原子的比例，能够获得不同掺杂量的不同掺杂元素金刚石薄膜。

优选地，掺杂型金刚石薄膜的厚度为 2-12μm，优选为 5-12μm，进一步优选为 10-12μm。

掺杂型金刚石薄膜的厚度典型但非限制性的例如为 2μm、4μm、6μm、8μm、10μm 或 12μm。

通过控制掺杂型金刚石薄膜的厚度使薄膜更好地从基体上脱落下来，薄膜厚度过小，冷却后薄膜不容易脱离，薄膜厚度过大，容易导致金刚石晶粒粗化，后续研磨比较困难。

作为一种优选的实施方式，一种典型的掺硼金刚石粉的制备方法，如图 1 所示，包括以下步骤：

(a) 将铜箔用酒精超声清洗 20-30min 干燥备用；

(b) 将清洗后的铜箔置于纳米金刚石粉悬浮液中超声 20-40min；

(c) 将超声后的铜箔放入热丝化学气相沉积设备中，对热丝进行碳化，向设备中通入氢气、甲烷、硼烷和任选的惰性气体，甲烷气体流量占总气体流量的 2-8%，调节真空室气压为 2-8Pa，灯丝温度为 1800-2800℃，基体温度为 600-900℃，沉积时间为 1-7h，在铜箔表面形成一层厚度为 2-12μm 的掺硼金刚石薄膜 (S1)；

(d) 真空下随炉冷却，取出铜箔，掺硼金刚石薄膜从铜箔上自然脱落，将脱落的掺硼金刚石薄膜碎片(S2)装入球磨设备中球磨，球磨材料包括不锈钢球、玛瑙球或碳化钨球中的一种或几种，球磨时间为 3-7h；

(e) 将球磨后的掺硼金刚石粉(S3)先在质量分数为 3-8%的稀硫酸中清洗 5-15min，
5 然后在温度 50-70℃、体积比 8-10:1 的浓硫酸和浓硝酸的混合酸液中浸泡 20-40min，再将所得掺硼金刚石粉分散在水中，超声 6-12 小时，蒸馏后得到掺硼金刚石粉(S4)。

该掺硼金刚石粉的制备方法利用热丝化学气相沉积设备在铜箔上沉积掺硼金刚石薄膜，然后利用铜与金刚石薄膜之间较大的热膨胀系数差，在冷却过程中掺硼金刚石薄膜自然的从铜箔基体上脱落下来，然后球磨脱落下来的掺硼金刚石薄膜，得到掺硼金刚石粉半成品，然后对半成品进行去杂质工艺，得到掺硼金刚石粉成品。制备工艺简单、
10 安全环保，得到的掺硼金刚石粉纯度高，硼元素分布均匀。

下面通过具体的实施例和对比例进一步说明本申请，但是，应当理解为，这些实施例仅是用于更详细地说明之用，而不应理解为用于以任何形式限制本申请。本申请涉及
的各原料均可通过商购获取。

15 实施例和对比例采用的基体为硬质合金刀具。

实施例 1

一种掺硼金刚石粉的制备方法，包括以下步骤：

(1) 裁剪与样品台大小适应的铜箔，用酒精超声清洗 20min 吹干备用；

(2) 将清洗后的铜箔置于金刚石粉悬浮液中超声 30min，对其进行植晶处理；

20 (3) 将植晶处理后的样品放入化学气相沉积设备中，然后对热丝进行碳化，碳化完毕后将样平台升高至于热丝间距 15mm 处，通入氢气 800sccm，甲烷 32sccm，三甲基硼烷 160sccm；真空室气压 2kPa；灯丝温度 2200℃，基体温度 800℃；处理时间为 6h，在铜箔表面形成一层厚度为 10μm 的纳米金刚石薄膜；然后在真空下随炉冷却，取出铜箔，将铜箔上的掺硼金刚石薄膜碎片装入球磨罐中，如图 2；

25 (4) 采用不锈钢小球球磨步骤(3)所得的掺硼金刚石薄膜碎片，球磨机转速 500 转每分钟球磨时间为 5h；

(5) 将球磨得到的掺硼金刚石粉在 5%的稀硫酸中清洗 10min，去除不锈钢磨球的残留；

(6) 将用稀硫酸清洗后的金刚石在温度为 60℃的浓硫酸和浓硝酸(v:v=9:1)中浸泡 30min，以去除非晶碳，得到掺硼金刚石粉；

(7) 将(6)中所得的掺硼金刚石粉分散在去离子水中，然后蒸馏得到高质量掺硼

金刚石粉，如图 3 所示，硼与纯金刚石的峰位不同，说明硼成功掺杂进去。

实施例 2

一种掺硼金刚石粉的制备方法，包括以下步骤：

(1) 裁剪与样品台大小适应的铜箔，用酒精超声清洗 20min 吹干备用；

5 (2) 将清洗后的铜箔置于金刚石粉悬浮液中超声 30min，对其进行植晶处理；

(3) 将植晶处理后的样品放入化学气相沉积设备中，然后对热丝进行碳化，碳化
10 完毕后将样平台升高至于热丝间距 15mm 处，通入氢气 800sccm，甲烷 32sccm，三甲基
硼烷 320sccm；真空室气压 3kPa；灯丝温度 2600℃，基体温度 850℃；沉积时间为 7h，
在铜箔表面形成一层厚度为 12μm 的纳米金刚石薄膜；然后在真空下随炉冷却，取出铜
箔，将铜箔上的掺硼金刚石薄膜碎片装入球磨罐中；

(4) 采用不锈钢小球球磨步骤 (3) 所得的掺硼金刚石碎片，球磨机转速 500 转每
分钟球磨时间为 5h；

(5) 将球磨得到的掺硼金刚石粉在 5% 的稀硫酸中清洗 10min，去除不锈钢磨球的
残留；

15 (6) 将用稀硫酸清洗后的金刚石在温度为 60℃ 的浓硫酸和浓硝酸 (v:v=9:1) 中浸
泡 30min，以去除非晶碳，得到掺硼金刚石粉；

(7) 将 (6) 中所得的掺硼金刚石粉分散在去离子水中，然后蒸馏得到高质量掺硼
金刚石粉。

实施例 3

20 一种掺磷金刚石粉的制备方法，包括以下步骤：

(1) 裁剪与样品台大小适应的铜箔，用酒精超声清洗 20min 吹干备用；

(2) 将清洗后的铜箔置于金刚石粉悬浮液中超声 30min，对其进行植晶处理；

(3) 将植晶处理后的样品放入化学气相沉积设备中，然后对热丝进行碳化，碳化
25 完毕后将样品台升高至离热丝间距 12mm 处，通入氢气 800sccm，甲烷 32sccm，磷化氢
32sccm；腔体气压 2kPa；灯丝温度 2400℃，基体温度 800℃；沉积时间为 5h，在铜箔
表面形成一层厚度为 10μm 的纳米金刚石薄膜；然后在真空下随炉冷却，取出铜箔，将
铜箔上的掺磷金刚石薄膜碎片装入球磨罐中；

(4) 采用不锈钢小球球磨步骤 (3) 所得的掺磷金刚石碎片，球磨机转速 500 转每
分钟球磨时间为 5h；

30 (5) 将球磨得到的掺磷金刚石粉在 5% 的稀硫酸中清洗 10min，去除不锈钢磨球的
残留；

(6) 将用稀硫酸清洗后的金刚石在温度为 60℃ 的浓硫酸和浓硝酸 (v:v=9:1) 中浸泡 30min, 以去除非晶碳, 得到掺磷金刚石粉;

(7) 将 (6) 中所得的掺磷金刚石粉分散在去离子水中, 然后蒸馏得到高质量掺磷金刚石粉。

5 实施例 4

一种掺氮金刚石粉的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 裁剪与样品台大小适应的铜箔, 用酒精超声清洗 20min 吹干备用;

(2) 将清洗后的铜箔置于金刚石粉悬浮液中超声 30min, 对其进行植晶处理;

(3) 将植晶处理后的样品放入化学气相沉积设备中, 然后对热丝进行碳化, 碳化
10 完将样品台升高至于热丝间距 10mm 处, 通入氢气 800sccm, 甲烷 32sccm, 一氧化
二氮 64sccm; 真空室气压 4kPa; 灯丝温度 2200℃, 基体温度 800℃; 沉积时间为 8h,
在铜箔表面形成一层厚度为 14μm 的纳米金刚石薄膜; 然后在真空下随炉冷却, 取出铜
箔, 将铜箔上的掺氮金刚石薄膜碎片装入球磨罐中;

(4) 采用不锈钢小球球磨步骤 (3) 所得的掺氮金刚石碎片, 球磨机转速 500 转每
15 分钟球磨时间为 5h;

(5) 将球磨得到的掺氮金刚石粉在 5% 的稀硫酸中清洗 10min, 去除不锈钢磨球的
残留;

(6) 将用稀硫酸清洗后的金刚石在温度为 60℃ 的浓硫酸和浓硝酸 (v:v=9:1) 中浸
泡 30min, 以去除非晶碳, 得到掺氮金刚石粉;

(7) 将 (6) 中所得的掺氮金刚石粉分散在去离子水中, 然后蒸馏得到高质量掺氮
20 金刚石粉。

实施例 5

一种掺硫金刚石粉的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 裁剪与样品台大小适应的铜箔, 用酒精超声清洗 20min 吹干备用;

25 (2) 将清洗后的铜箔置于金刚石粉悬浮液中超声 30min, 对其进行植晶处理;

(3) 将植晶处理后的样品放入化学气相沉积设备中, 然后对热丝进行碳化, 碳化
完将样品台升高至离热丝间距 12mm 处, 通入氢气 800sccm, 甲烷 32sccm, 硫化氢
32sccm; 腔体气压 2kPa; 灯丝温度 2400℃, 基体温度 800℃; 沉积时间为 5h, 在铜箔
表面形成一层厚度为 10μm 的纳米金刚石薄膜; 然后在真空下随炉冷却, 取出铜箔, 将
30 铜箔上的掺硫金刚石薄膜碎片装入球磨罐中;

(4) 采用不锈钢小球球磨步骤 (3) 所得的掺硫金刚石碎片, 球磨机转速 500 转每

分钟球磨时间为 5h;

(5) 将球磨得到的掺硫金刚石粉在 5% 的稀硫酸中清洗 10min, 去除不锈钢磨球的残留;

(6) 将球磨得到的金刚石粉在温度为 60℃ 的浓硫酸和浓硝酸 (v:v=9:1) 中浸泡 30min, 以去除非晶碳, 得到掺硫金刚石粉;

(7) 将 (6) 中所得的掺硫金刚石粉分散在去离子水中, 然后蒸馏得到高质量掺硫金刚石粉。

实施例 6

一种掺硼金刚石粉的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 裁剪与样品台大小适应的铜箔, 用酒精超声清洗 20min 吹干备用;

(2) 将清洗后的铜箔置于金刚石粉悬浮液中超声 30min, 对其进行植晶处理;

(3) 将植晶处理后的样品放入化学气相沉积设备中, 然后对热丝进行碳化, 碳化完毕后将样品台升高至于热丝间距 15mm 处, 通入氢气 800sccm, 甲烷 32sccm, 三甲基硼烷 16sccm; 真空室气压 2kPa; 灯丝温度 2200℃, 基体温度 800℃; 处理时间为 6h, 在铜箔表面形成一层厚度为 10μm 的纳米金刚石薄膜; 然后在真空下随炉冷却, 取出铜箔, 将铜箔上的掺硼金刚石薄膜碎片装入球磨罐中;

(4) 采用不锈钢小球球磨步骤 (3) 所得的掺硼金刚石薄膜碎片, 球磨机转速 500 转每分钟球磨时间为 5h;

(5) 将球磨得到的掺硼金刚石粉在 5% 的稀硫酸中清洗 10min, 去除不锈钢磨球的残留;

(6) 将球磨得到的金刚石粉在温度为 60℃ 的浓硫酸和浓硝酸 (v:v=9:1) 中浸泡 30min, 以去除非晶碳, 得到掺硼金刚石粉;

(7) 将 (6) 中所得的掺硼金刚石粉分散在去离子水中, 然后蒸馏得到高质量掺硼金刚石粉。

本实施例和实施例 1 的区别在于, 掺硼量不同, 本实施例的掺硼量为实施例 1 的十分之一。

表 1 列出了实施例和对比例得到的掺杂的金刚石粉的掺杂量和导电性。其中掺杂量由气体的量计算得到, 导电性在同炉所放硅片表面沉积的金刚石薄膜上测得, 测量方法为用万用表测量硅片表面薄膜均匀处距离为一厘米的两点之间的电阻。

表 1

实施例	掺杂量	导电性
-----	-----	-----

实施例 1	5000ppm	15.3K Ω
实施例 2	10000ppm	10.5K Ω
实施例 3	1000ppm	23.1K Ω
实施例 4	2000ppm	18.3K Ω
实施例 5	5000ppm	12.3K Ω
实施例 6	500ppm	绝缘

由表 1 可以看出，本申请实施例方法通过沉积掺杂型金刚石薄膜反向得到掺杂型金刚石粉，在沉积薄膜时可掺入不同掺杂元素，通过控制掺杂气体量控制金刚石粉体中元素的掺杂量，制备过程简单、容易控制。此外，通过控制掺杂气体量来调节金刚石粉的掺杂量，从而可获得不同导电性的掺杂金刚石粉。

尽管已用具体实施例来说明和描述了本申请，然而应意识到，在不背离本申请的精神和范围的情况下可作出许多其它的更改和修改。因此，这意味着在所附权利要求中包括属于本申请范围内的所有这些变化和修改。

权利要求书

1、一种掺杂型金刚石粉的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

利用热丝化学气相沉积法在基体上沉积掺杂型金刚石薄膜，在冷却过程中使掺杂型金刚石薄膜从基体上自然脱落，然后对脱落的掺杂型金刚石薄膜碎片进行粉碎和去杂，得到掺杂型金刚石粉。

2、按照权利要求 1 所述的掺杂型金刚石粉的制备方法，其特征在于，所述粉碎包括研磨，优选为球磨；

优选地，球磨材料包括不锈钢球、玛瑙球或碳化钨球中的一种或几种；

优选地，球磨时间为 2-12h，优选为 3-7h，进一步优选为 5h。

3、按照权利要求 1 所述的掺杂型金刚石粉的制备方法，其特征在于，所述去杂包括酸洗和水洗，优选包括先酸洗再水洗；

优选地，酸洗包括先用无机酸清洗再用混合无机酸液清洗；

优选地，无机酸的质量分数为 3-8%，优选无机酸包括盐酸、硫酸或硝酸中的任意一种；

优选地，无机酸清洗时间为 5-15min；

优选地，混合无机酸液包括浓盐酸、浓硫酸或浓硝酸中的至少两种，优选为浓硫酸和浓硝酸的混合酸液，优选浓硫酸和浓硝酸的体积比为 8-10:1；

优选地，混合无机酸液清洗温度为 50-70℃，清洗时间为 20-40min；

优选地，水洗时间为 6-12h。

4、按照权利要求 1-3 任一项所述的掺杂型金刚石粉的制备方法，其特征在于，所述方法还包括对脱落的掺杂型金刚石薄膜碎片进行粉碎和去杂后进行蒸馏除去溶剂，得到掺杂型金刚石粉的步骤。

5、按照权利要求 1-3 任一项所述的掺杂型金刚石粉的制备方法，其特征在于，使用纳米金刚石粉悬浮液在基体上进行植晶，然后将植晶后的基体放入热丝化学气相沉积设备中进行沉积，得到掺杂型金刚石薄膜；

优选地，植晶的方式为将基体置于纳米金刚石粉悬浮液中超声吸附；

优选地，超声时间为 20-40min，超声功率为 3000-4000W；

优选地，纳米金刚石粉在纳米金刚石粉悬浮液中浓度为 0.005-0.5wt%。

6、按照权利要求 5 所述的掺杂型金刚石粉的制备方法，其特征在于，热丝化学气相沉积的工艺参数包括：

反应气体包括氢气、甲烷、含掺杂元素的气体和任选的惰性气体，其中甲烷气体流量占总气体流量的 2-8%；

优选地，真空室气压为 2-8Pa，灯丝温度为 1800-2800℃，基体温度为 600-900℃，沉积时间为 1-7h。

5 7、按照权利要求 1-3 任一项所述的掺杂型金刚石粉的制备方法，其特征在于，掺杂型金刚石薄膜的厚度为 2-12 μm ，优选为 5-12 μm ，进一步优选为 10-12 μm 。

8、按照权利要求 1-3 任一项所述的掺杂型金刚石粉的制备方法，其特征在于，掺杂型金刚石粉掺杂的元素包括硼元素、I 族元素、V 族元素或 VI 族元素中的一种或几种，优选包括硼元素、锂元素、钠元素、氮元素、磷元素、氧元素或硫元素中
10 的一种或几种，优选为硼元素。

9、按照权利要求 1-3 任一项所述的掺杂型金刚石粉的制备方法，其特征在于，基体包括铜箔、铜合金箔或硬质合金箔中的任意一种，优选为铜箔。

10、按照权利要求 1-3 任一项所述的掺杂型金刚石粉的制备方法，其特征在于，所述掺杂型金刚石粉为掺硼金刚石粉，包括以下步骤：

15 (a) 将铜箔用酒精超声清洗 20-30min 干燥备用；

(b) 将清洗后的铜箔置于纳米金刚石粉悬浮液中超声 20-40min；

(c) 将超声后的铜箔放入热丝化学气相沉积设备中，对热丝进行碳化，向设备中通入氢气、甲烷、硼烷和任选的惰性气体，甲烷气体流量占总气体流量的 2-8%，调节真空室气压为 2-8Pa，灯丝温度为 1800-2800℃，基体温度为 600-900℃，沉积
20 时间为 1-7h，在铜箔表面形成一层厚度为 2-12 μm 的掺硼金刚石薄膜；

(d) 真空下随炉冷却，取出铜箔，掺硼金刚石薄膜从铜箔上自然脱落，将脱落的掺硼金刚石薄膜碎片装入球磨设备中球磨，球磨材料包括不锈钢球、玛瑙球或碳化钨球中的一种或几种，球磨时间为 3-7h；

(e) 将球磨后的掺硼金刚石粉先在质量分数为 3-8% 的稀硫酸中清洗 5-15min，
25 然后在温度 50-70℃、体积比 8-10:1 的浓硫酸和浓硝酸的混合酸液中浸泡 20-40min，再将所得掺硼金刚石粉分散在水中，超声 6-12 小时，蒸馏后得到掺硼金刚石粉。

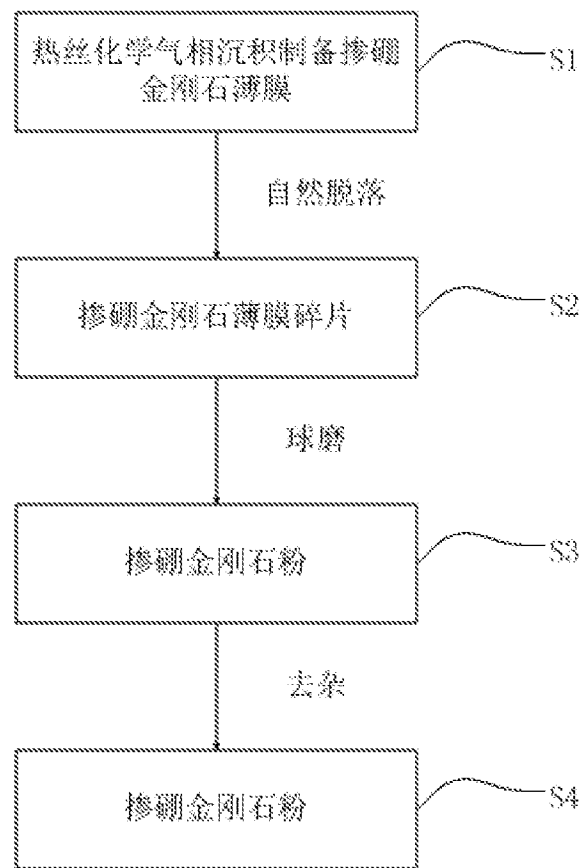


图 1

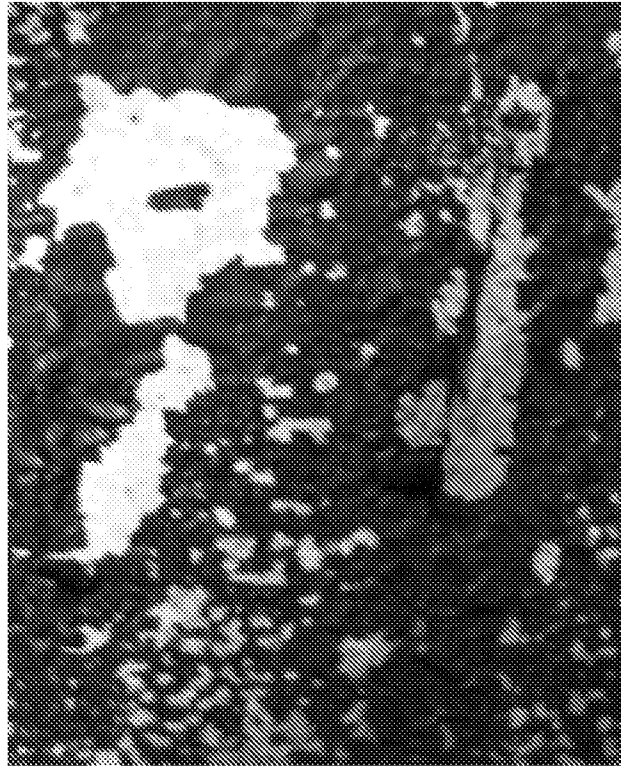


图 2

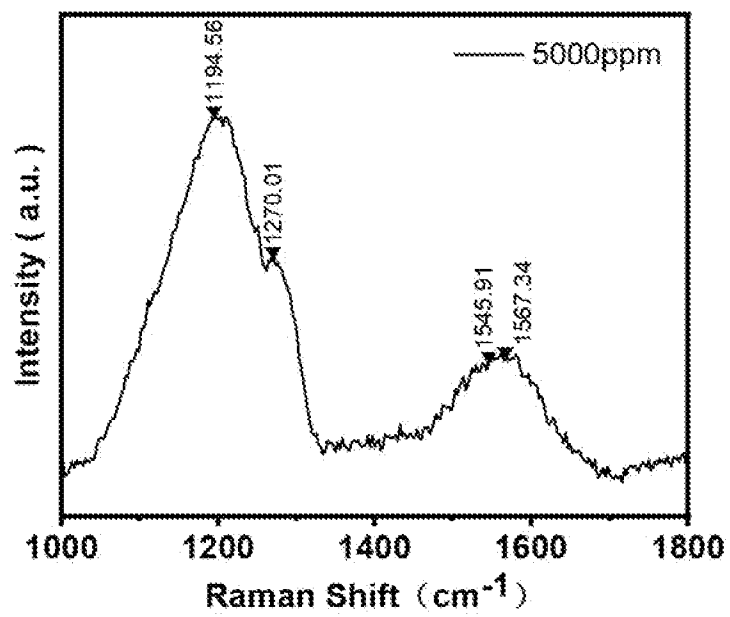


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/113325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 16/27(2006.01)i; C30B 25/00(2006.01)i; C30B 29/04(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)

C23C16; C30B25; C30B29

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)

CNABS; CNTXT; VEN; CNKI; ISI Web of Science; USTXT; EPTXT; WOTXT: 金刚石, 掺杂, 掺, 硼, B, 粉, 颗粒, 微粒, 纳米, 磨粒, 细粒, 铜, Cu, 基体, 衬底, 热丝化学气相沉积, 膜, 粉碎, 研磨, 球磨, 碾磨, 辗磨, 超声, 悬浮, diamond?, adamas??. adamant?, dopant+, doping, dope??. boron, powder?, particle?, granul??. grain?, copper?, cuprum?, substrate+, ??CVD, Chemical Vapor Deposit+, smash??. pulver+, grind+, crush+, milling, film?, membran??. ultrasonic+, suspen+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101481792 A (INSTITUTE OF PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 15 July 2009 (2009-07-15) claims 1-5	1-10
Y	任义方 (REN, Yifang). "生产金刚石磨粒的新方法 (Non-official translation: A New Method for Producing Diamond Grains)" 磨料磨具与磨削 (Non-official translation: Abrasives and Grinding), No. no. 2, 30 April 1992 (1992-04-30), ISSN: 1006-852X, p. 45, main body	1-10
Y	申笑天 等 (SHEN, Xiaotian et al.). "铜基体表面CVD单晶金刚石微粉的制备 (Preparation of CVD Microcrystalline Diamond Powders on Cu Substrates)" 金刚石与磨料磨具工程 (Diamond & Abrasives Engineering), Vol. 36, No. (6), 31 December 2016 (2016-12-31), ISSN: 1006-852X, page 23, left column, paragraph 1	1-10



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
 "D" document cited by the applicant in the international application
 "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

22 January 2019

Date of mailing of the international search report

04 July 2019

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

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/113325**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 20140072300 A (KOREA INST SCI & TECH) 13 June 2014 (2014-06-13) abstract	1-10
A	CN 104164702 A (SHANGHAI JIAOTONG UNIVERSITY et al.) 26 November 2014 (2014-11-26) entire document	1-10
A	CN 106119807 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 16 November 2016 (2016-11-16) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/113325

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101481792	A	15 July 2009	CN	101481792	B	08 December 2010
KR	20140072300	A	13 June 2014	KR	101427710	B1	13 August 2014
CN	104164702	A	26 November 2014	None			
CN	106119807	A	16 November 2016	CN	106119807	B	10 April 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/113325

A. 主题的分类

C23C 16/27(2006.01)i; C30B 25/00(2006.01)i; C30B 29/04(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)

C23C16; C30B25; C30B29

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))

CNABS;CNTXT;VEN;CNKI;ISI_Web of Science;USTXT;EPTXT;WOTXT: 金刚石, 掺杂, 掺, 硼, B, 粉, 颗粒, 微粒, 纳米, 磨粒, 细粒, 铜, Cu, 基体, 衬底, 热丝化学气相沉积, 膜, 粉碎, 研磨, 球磨, 碾磨, 辗磨, 超声, 悬浮, diamond?, adamas??. adamant?, dopant+, doping, dope??. boron, powder?, particle?, granul??. grain?, copper?, cuprum?, substrate+, ??CVD, Chemical Vapor Deposit+, smash??. pulver+, grind+, crush+, milling, film?, membran??. ultrasonic+, suspen+

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 101481792 A (中国科学院物理研究所) 2009年 7月 15日 (2009 - 07 - 15) 权利要求1-5	1-10
Y	任义方. "生产金刚石磨粒的新方法" 磨料磨具与磨削, 第2期, 1992年 4月 30日 (1992 - 04 - 30), ISSN: 1006-852X, 第45页正文	1-10
Y	申笑天 等. "铜基体表面CVD单晶金刚石微粉的制备" 金刚石与磨料磨具工程, 第36卷, 第6期, 2016年 12月 31日 (2016 - 12 - 31), ISSN: 1006-852X, 第23页左栏第1段	1-10
A	KR 20140072300 A (KOREA INST SCI & TECH) 2014年 6月 13日 (2014 - 06 - 13) 摘要	1-10
A	CN 104164702 A (上海交通大学 等) 2014年 11月 26日 (2014 - 11 - 26) 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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 1月 22日

国际检索报告邮寄日期

2019年 7月 4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

曹猛猛

电话号码 (86-512)88996864

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	CN 106119807 A (大连理工大学) 2016年 11月 16日 (2016 - 11 - 16) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/113325

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	101481792	A	2009年 7月 15日	CN 101481792 B	2010年 12月 8日
KR	20140072300	A	2014年 6月 13日	KR 101427710 B1	2014年 8月 13日
CN	104164702	A	2014年 11月 26日	无	
CN	106119807	A	2016年 11月 16日	CN 106119807 B	2018年 4月 10日