

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 11 月 16 日 (16.11.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/193412 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 21/06 (2006.01) **H01L 51/42** (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01) **H01L 51/44** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/082290

(22) 国际申请日: 2016 年 5 月 17 日 (17.05.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201610316877.0 2016年5月12日 (12.05.2016) CN

(71) 申请人: 江南大学(JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号石刚, Jiangsu 214122 (CN)。

(72) 发明人: 石刚(SHI, Gang); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号, Jiangsu 214122 (CN)。 李赢(LI,

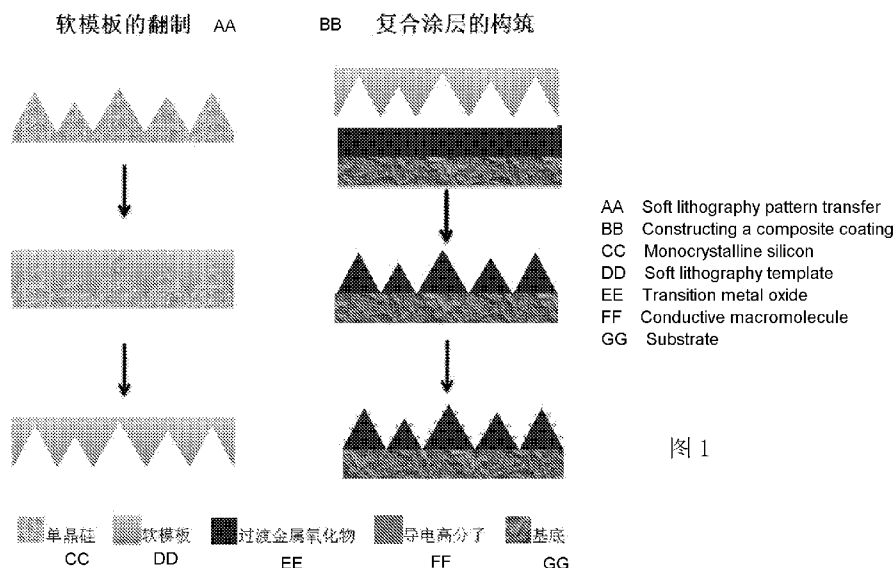
Ying); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号石刚, Jiangsu 214122 (CN)。 倪才华(NI, Caihua); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号石刚, Jiangsu 214122 (CN)。 东为富(DONG, Weifu); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号石刚, Jiangsu 214122 (CN)。 张胜文(ZHANG, Shengwen); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号石刚, Jiangsu 214122 (CN)。 白绘宇(BAI, Huiyu); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号石刚, Jiangsu 214122 (CN)。

(74) 代理人: 无锡华源专利商标事务所(普通合伙)(WUXI HUAYUAN PATENT AND TRADEMARK AGENCY(GENERAL PARTNERSHIP)); 中国江苏省无锡市滨湖区建筑路 599 号国家工业设计园 4 号楼 1216 室聂启新, Jiangsu 214072 (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,

(54) Title: ANTI-REFLECTION HETEROJUNCTION COMPOSITE COATING AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种消反射异质结复合涂层及其制备方法



(57) Abstract: An anti-reflection heterojunction composite coating and manufacturing method thereof. The method comprises: implementing anisotropic etching on a monocrystalline silicon using an alkaline solution to obtain a micrometer-scale conical structure; transferring, by using a soft lithography technique, the conical silicon structure to a surface of a rigid substrate, wherein the surface of the rigid substrate is coated with a transition metal oxide, so as to obtain a transition metal oxide conical structure; and growing, by means of an *in situ* oxidation method, a conductive macromolecule nanoparticle on the surface of the transition metal oxide conical structure to obtain, with the rigid substrate as a carrier, a transition metal oxide and a conductive macromolecule composite coating. The composite coating has a hierarchical micro- and nano-scale structure, and thereby provides excellent anti-reflection performance. A junction of the transition metal oxide and conductive macromolecule assembly is a p-n heterojunction, allowing the composite coating

BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 关于申请人有权申请并被授予专利 (细则4.17(ii))
- 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))。

effective photogenerated charge separation and improve photoelectric conversion efficiency. The composite coating provides a high utilization efficiency of incoming light and offers a better prospect of application in a photovoltaic material.

(57) 摘要: 一种消反射异质结复合涂层及其制备方法, 首先以碱液各向异性刻蚀单晶硅, 得到微米尺寸的锥形结构; 然后, 通过软模板印刷技术, 将硅锥结构转移到表面附有过渡金属氧化物的刚性基底表面, 得到锥形过渡金属氧化物; 最后, 通过原位氧化法, 在锥形过渡金属氧化物表面生长导电高分子纳米粒子, 形成刚性基底为载体的过渡金属氧化物、导电高分子复合涂层。由于该复合涂层具有微纳多级结构, 因而具有优异消反射性能, 同时过渡金属氧化物和导电高分子组装的界面处形成p-n异质结, 赋予复合涂层高效分离光生电荷的能力, 提高光电转化效率。该复合涂层高效利用入射光, 作为光电材料具有较高的应用前景。

说明书

发明名称：一种消反射异质结复合涂层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光电材料技术领域，尤其涉及一种消反射异质结复合涂层及其制备方法。

背景技术

[0002] 由于光在界面反射的存在，大量入射到材料表面的太阳光被反射掉，一方面造成太阳能的损失，另一方面严重影响光电器件的使用效率。众所周知，高反射的根本原因为界面处折射率的突变。因此，为降低光在材料表面的反射，人们从减缓界面处折射率突变的相关工作入手。

技术问题

[0003] 目前，减缓折射率突变的手段主要由多层膜法和仿生法。虽然多层膜法易于制备，但是膜的成本和不同折射率膜的选择限制了其发展。仿生法是通过仿造自然界生物的特殊结构，进而达到生物所具有的某些特征。人们通过仿造飞蛾复眼，所构筑的结构具有折射率缓慢递变的特点，从而表现出优异的消反射性能。

[0004] 近年来，科学家们通过碱液各向异性刻蚀单晶硅，得到硅锥结构，与飞蛾复眼结构相似，具有比较优异的消反射效果。但是目前所构筑的仿生锥形结构主要集中在单晶硅材料，没有将其拓展到其他单一材料或复合材料中，不利于仿生锥形材料的多功能化，限制了其应用范围。

[0005] 为解决上述技术问题，本发明的目的是提供一种具有高光电转化效率的消反射异质结复合涂层及其制备方法。

问题的解决方案

技术解决方案

[0006] 本发明提供一种消反射异质结复合涂层，为层级有序复合涂层，由下至上依次为刚性基底、锥形过渡金属氧化物、导电高分子纳米粒子。其中所述的刚性基底包括：硅片、氧化硅片、载玻片、石英片、锗片、砷化镓片、蓝宝石片、氮

化铝陶瓷片、导电玻璃；过渡金属氧化物为n型半导体，包括：二氧化钛、氧化锌、氧化镉、二氧化锰、氧化镍、钴铁氧体；锥形结构为四棱锥，锥的侧面与底面夹角为 54° ，锥的高度为 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ ；导电高分子为p型半导体，包括：聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、聚苯撑、聚苯撑乙炔及其以上物质的衍生物；纳米粒子的粒径范围为 $5\sim 100\ \text{nm}$ 。三种材料在复合涂层中具有各自的作用：1) 刚性基底为微纳材料的有序组装提供的稳定的环境，起到负载复合涂层的作用；2) 过渡金属氧化物为微米尺寸的锥形结构，可以减缓空气到过渡金属氧化物表面的折射率变化，降低入射光在材料表面的反射率；3) 导电聚合物为纳米粒子形貌，在微米尺寸的过渡金属氧化物锥形表面组装，可以进一步降低入射光在材料表面的反射率，同时，所选导电聚合物为p型半导体，与n型半导体的过渡金属氧化物接触，形成p-n异质结，有效分离光生电荷。

[0007] 本发明还提供一种消反射异质结复合涂层的制备方法，依次包括以下步骤：

[0008] 1) 将单晶硅通过碱液刻蚀得到表面具有金字塔形貌的硅锥；

[0009] 2) 将聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的预聚物和固化剂浇铸在步骤1) 的硅锥表面，加热固化后剥离PDMS模板；

[0010] 3) 将过渡金属盐进行水解，得到过渡金属氧化物溶胶；

[0011] 4) 将步骤2) 的PDMS模板与表面附有过渡金属氧化物溶胶的基底紧密接触，待溶剂挥发后，剥离PDMS模板，经过高温煅烧，得到与模板互补的锥形过渡金属氧化物；

[0012] 5) 通过原位氧化法，在步骤4) 得到的锥形过渡金属氧化物表面自组装导电高分子纳米粒子，得到消反射异质结复合涂层。

[0013] 具体的，所述步骤1) 中，单晶硅的碱液刻蚀为在机械或磁力搅拌下 $30\sim 100^\circ\text{C}$ 水浴锅加热不少于5 min。

[0014] 具体的，所述步骤2) 中，预聚物和固化剂的质量比 $8:1\sim 12:1$ ，固化温度 $40\sim 90^\circ\text{C}$ ，固化时间 $0.5\sim 24\ \text{h}$ 。

[0015] 具体的，所述步骤3) 中，过渡金属盐包括 Ti^{4+} 盐、 Zn^{2+} 盐、 Cd^{2+} 盐、 Mn^{2+} 盐、 Ni^{2+} 盐、 Co^{2+} 和 Fe^{3+} 盐。

[0016] 软压印技术是软光刻技术中一种衍生技术，也是软光刻技术中工艺过程相对简

单适合应用到工业化大规模生产的一种生产工艺。通过软模板（PDMS）转移过渡金属氧化物锥形结构是典型的软压印过程。当PDMS软模板与表面附有过渡金属氧化物溶胶的刚性基底接触时，过渡金属氧化物溶胶就会充满模板结构的空隙中，待溶剂挥发后，得到与PDMS互补结构，即四棱锥结构。

[0017] 本发明还提供一种消反射异质结复合涂层，在光催化降解有机染料中的应用。有机染料污染是典型的工业污染，过渡金属氧化物及导电高分子的光催化降解有机染料是解决污染的一种有效手段。一种消反射异质结复合涂层中微米尺寸的锥形过渡金属氧化物和纳米尺寸的导电高分子粒子所构成的微纳复合结构，可以有效的降低入射光在复合涂层表面的反射率，增加入射光的吸收，提高光催化降解有机染料的效率；同时，一种消反射异质结复合涂层中过渡金属氧化物和导电高分子组装界面处可以形成有效的p-n异质结，增加光生电荷的分离效率，可以进一步提高光催化降解有机染料的效率。

发明的有益效果

有益效果

[0018] 借由上述方案，本发明至少具有以下优点：

- [0019] 1.由于该复合涂层中同时含有微米尺寸的锥形过渡金属氧化物、纳米尺度的导电高分子粒子，因而具有优异的消反射性能，可以有效的增加光的吸收；
- [0020] 2. 复合涂层中过渡金属氧化物和导电高分子接触界面处形成p-n异质结，赋予复合涂层高效分离光生电荷的能力，因而复合涂层具有高效光电转化效率；
- [0021] 3. 软压印技术用于转移锥形结构，拓宽了锥形结构的使用范围，方法简便，条件温和，不需要高温和高压，成本低廉，适合大规模生产；
- [0022] 4. 复合涂层实在消反射结构和p-n异质结协同作用下，充分利用入射光，提高涂层的光电转化效率，因此该复合涂层可以作为光电材料应用到光催化降解污染物、太阳能电池、光电器件中，具有实际的应用价值。

[0023] 上述说明仅是本发明技术方案的概述，为了能够更清楚了解本发明的技术手段，并可依照说明书的内容予以实施，以下以本发明的较佳实施例并配合附图详细说明如后。

对附图的简要说明

附图说明

- [0024] 图1 为本发明中消反射异质结复合涂层的制备示意图；
- [0025] 图2 为本发明中表面具有锥形结构单晶硅的扫描电镜图片；
- [0026] 图3为本发明中表面具有锥形结构 TiO_2 的扫描电子显微镜照片；
- [0027] 图4为本发明中消反射异质结复合涂层 $\text{PANI}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ 的扫描电子显微镜照片；
- [0028] 图5为本发明中消反射异质结复合涂层 $\text{PANI}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ 与 TiO_2/Si 、 $\text{F-TiO}_2/\text{Si}$ 样品的漫反射光谱对比图；
- [0029] 图6为本发明中消反射异质结复合涂层 $\text{PANI}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ 与 TiO_2/Si 样品的线性扫描伏安曲线对比图，
- [0030] 图中， $\text{PANI}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ (dark)和 $\text{PANI}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ (dark)为样品在暗处的线性扫描伏安曲线， $\text{PANI}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$)和 $\text{PANI}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$)为样品在光强为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的线性扫描伏安曲线；
- [0031] 图7为本发明中消反射异质结复合涂层 $\text{PANI}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ 与 TiO_2/Si 、 $\text{F-TiO}_2/\text{Si}$ 样品的光催化降解亚甲基蓝的效率对比图，
- [0032] 图中， C_0 和 C 分别为亚甲基蓝被催化降解过程中的初始浓度和某一时刻的浓度。

发明实施例

本发明的实施方式

- [0033] 下面结合附图和实施例，对本发明的具体实施方式作进一步详细描述。以下实施例用于说明本发明，但不用来限制本发明的范围。
- [0034] 实施例1
- [0035] 1) 微米尺寸硅锥的制备：
- [0036] 将100型单晶硅片切割成 $1.5 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$ ，分别在丙酮、氯仿、乙醇和水中超声清洗5 min，除去硅片表面的污染；然后将清洁后的硅片置于浓度为 1 mol/L 氢氧化钾的异丙醇溶液中，在机械搅拌的条件下， 50°C 的水浴中刻蚀30 min，得到平均高度为 $3 \mu\text{m}$ 的硅锥，如图2所示。
- [0037] 2) PDMS软模板的制备：
- [0038] 将PDMS的预聚物与固化剂按10:1的质量比进行混合，浇筑在硅锥结构上，放

在烘箱中75 °C下固化2 h，冷却后从刚性模板上剥离，得到与硅锥模板结构互补的PDMS软模板。

[0039] 3) TiO_2 溶胶的制备:

[0040] 首先，取5 mL的钛酸正四丁酯与25 mL的无水乙醇混合均匀；其次，将5 mL的无水乙醇、5 mL的水以及1.0 mL的盐酸（37%）加入到上述溶液中；最后，在水浴温度为40°C的条件下搅拌1 h，使其充分反应，得到二氧化钛（ TiO_2 ）溶胶。

[0041] 4) 锥形 TiO_2 的制备:

[0042] 首先将 TiO_2 溶胶置于刚性基底表面；然后将上述制备的PDMS软模板与表面附有 TiO_2 溶胶的硅片基底进行紧密接触，水平静置一定时间后在70 °C的烘箱中干燥12

h；待溶剂挥发完全之后，将PDMS软模板从基底上剥离，得到了锥形的 TiO_2 结构，如图3所示；最后，在马弗炉中500 °C煅烧3 h除去烷氧基以及结构中的羟基。

[0043] 5) 消反射异质结复合涂层的制备:

[0044] 配制2 mol/L苯胺盐酸盐 50 mL，称量过硫酸铵5.711 g溶解于50 mL蒸馏水中，称量聚乙烯吡咯烷酮k-30（PVP）4 g溶解于上述两种溶液的混合液中，将 TiO_2 锥形结构置于此混合液中，短暂搅拌后在20 °C下反应4 h后取出，用蒸馏水冲洗再用氮气吹干，得硅片为刚性基底，表面附有聚苯胺（PANI）纳米粒子的 TiO_2 锥形阵列，即消反射异质结复合涂层(PANI/ TiO_2 /Si)，如图4所示。

[0045]

[0046] 实施例2

[0047] 消反射异质结复合涂层的表面反射率:

[0048] 将实施例1中所得PANI/ TiO_2 /Si进行消反射性能检测，利用积分球收集其在紫外、可见、近红外的反射光谱，结果见图5，其中表面无PANI纳米粒子的锥形 TiO_2 （ TiO_2 /Si）及平面 TiO_2 作为对比样品（F- TiO_2 /Si）。PANI/ TiO_2 /Si中的微米尺寸的锥体和纳米尺寸的粒子能够同时在长波和短波波段范围内实现好的消反射，反射率最低可达3%，远低于 TiO_2 /Si及F- TiO_2 /Si样品的反射率。

[0049]

[0050] 实施例3

[0051] 消反射异质结复合涂层的光电性能:

[0052] 将实施例1中所得PANI/TiO₂/Si进行光电流检测, 结果见图6, 其中表面无聚苯胺纳米粒子的锥形TiO₂ (TiO₂/Si) 作为对比样品。测试过程中以待测样品作为工作电极, 表面镀铂的导电玻璃作为对电极, Ag/AgCl作为参比电极, 0.3 mol/L的Na₂SO₄作为电解液, 氙灯为模拟太阳光光源。在无光的条件下, 半导体中的电子被限制在价带中, 因此回路中没有电子定向运动, 无电流产生。当在工作电极上进行光照后, 电子被激发从价带跃迁到导带, 回路中有电流产生。在相同的光照条件下, 随着电压的增加, PANI/TiO₂/Si的光电流密度也随之增大, 且始终大于TiO₂/Si样品的光电流密度, 具有优异的光电转化效率。

[0053]

[0054] 实施例4

[0055] 消反射异质结复合涂层光催化降解有机染料:

[0056] 将实施例1中所得PANI/TiO₂/Si作为光催化剂, 在模拟太阳光条件下, 催化降解亚甲基蓝溶液, 结果见图7, 其中表面无聚苯胺纳米粒子的锥形TiO₂ (TiO₂/Si) 及平面TiO₂ (F-TiO₂/Si) 作为对比样品。催化实验过程如下: 配制浓度为 1.0×10^{-5} mol/L的亚甲基蓝溶液, 将制备好的1.5 cm×1.0 cm的样品放置于石英烧杯中, 加入染料5 mL, 然后将其置于暗处1 h让其达到吸附-解吸平衡, 之后用氙灯对暗置后的溶液在水浴下进行光照。每隔1 h用紫外-可见光谱仪对样品进行一次检测, 记录亚甲基蓝分子在663 nm处吸收峰的最大值, 通过不同时间下染料浓度的变化来表征样品的光催化性能, PANI/TiO₂/Si复合涂层能在6 h内将染料亚甲基蓝完全降解, 且降解效率高于TiO₂/Si及F-TiO₂/Si样品。

[0057] 以上所述仅是本发明的优选实施方式, 并不用于限制本发明, 应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明技术原理的前提下, 还可以做出若干改进和变型, 这些改进和变型也应视为本发明的保护范围。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种消反射异质结复合涂层，其特征在于：消反射异质结复合涂层为层级有序结构，由下到上分别为刚性基底、锥形过渡金属氧化物、导电高分子纳米粒子，复合涂层整体为微纳多级结构。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的一种消反射异质结复合涂层，其特征在于：所述刚性基底包括硅片、氧化硅片、载玻片、石英片、锗片、砷化镓片、蓝宝石片、氮化铝陶瓷片、导电玻璃。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的一种消反射异质结复合涂层，其特征在于：所述锥形为四棱锥结构，锥的侧面与底面夹角为 54° ，锥的高度为1-10 μm 。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述的一种消反射异质结复合涂层，其特征在于：所述过渡金属氧化物为n型半导体，包括二氧化钛、氧化锌、氧化镉、二氧化锰、氧化镍、钴铁氧体。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述的一种消反射异质结复合涂层，其特征在于：所述导电高分子纳米粒子为p型半导体，包括聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、聚苯撑、聚苯撑乙炔及其以上物质的衍生物，纳米粒子的粒径范围为5~100 nm。
- [权利要求 6] 制备权利要求1所述的一种消反射异质结复合涂层的方法，其特征在于：包括以下步骤：
- 1) 将单晶硅通过碱液刻蚀得到表面具有金字塔形貌的硅锥；
 - 2) 将聚二甲基硅氧烷（PDMS）的预聚物和固化剂浇铸在步骤1) 的硅锥表面，加热固化后剥离PDMS模板；
 - 3) 将过渡金属盐进行水解，得到过渡金属氧化物的溶胶；
 - 4) 将步骤2) 的PDMS模板与表面附有过渡金属氧化物溶胶的基底紧密接触，待溶剂挥发后，剥离PDMS模板，经过高温煅烧，得到与模板互补的锥形过渡金属氧化物；
 - 5) 通过原位氧化法，在步骤4) 得到的锥形过渡金属氧化物表面自组装导电高分子纳米粒子，得到消反射异质结复合涂层。

- [权利要求 7] 根据权利要求7所述的一种消反射异质结复合涂层的制备方法，其特征在于：
所述步骤1) 中，单晶硅的碱液刻蚀为在机械或磁力搅拌下30~100 °C水浴锅加热不少于5 min。
- [权利要求 8] 根据权利要求7所述的一种消反射异质结复合涂层的制备方法，其特征在于：所述步骤2) 中，预聚物和固化剂的质量比8:1~12:1，固化温度40~90 °C，固化时间0.5~24 h。
- [权利要求 9] 根据权利要求7所述的一种消反射异质结复合涂层的制备方法，其特征在于：所述步骤3) 中，过渡金属盐包括Ti⁴⁺盐、Zn²⁺盐、Cd²⁺盐、Mn²⁺盐、Ni²⁺盐、Co²⁺和Fe³⁺盐。
- [权利要求 10] 根据权利要求1或7任一项所述的一种消反射异质结复合涂层及其制备方法，在光电材料中的应用。

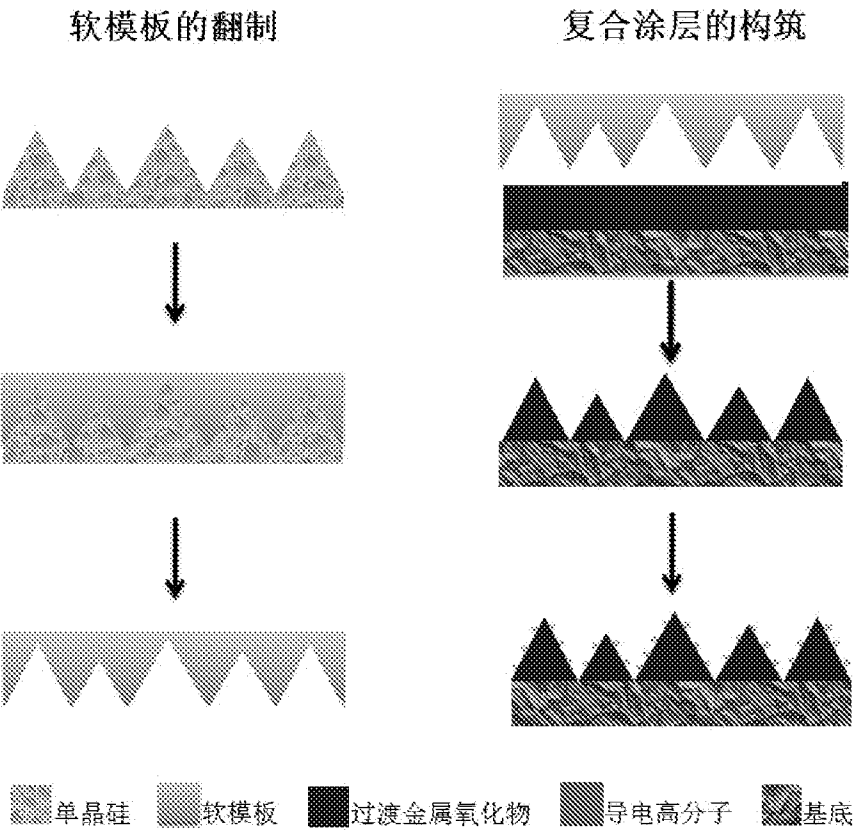


图 1

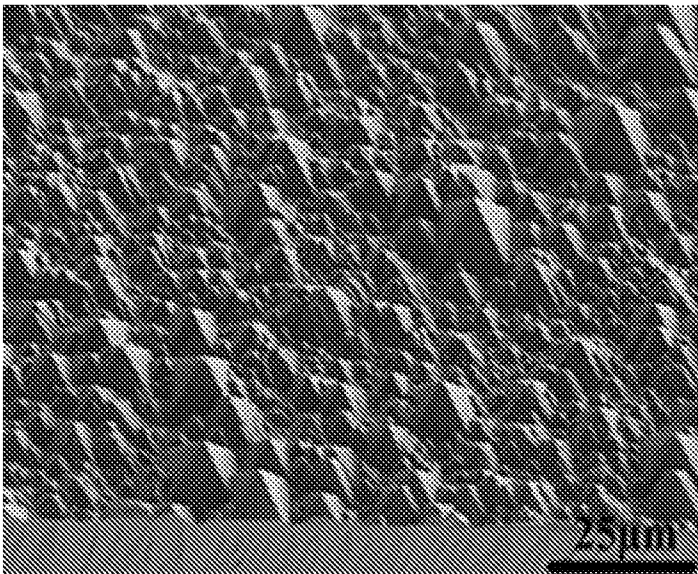


图 2

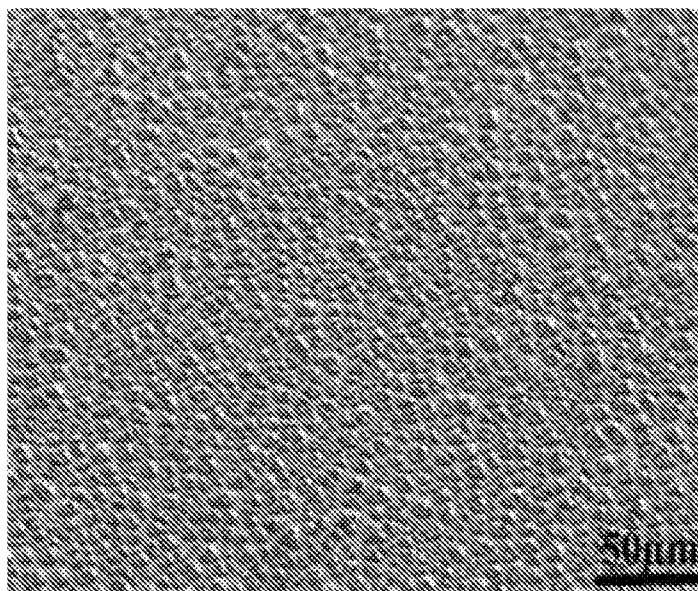


图 3

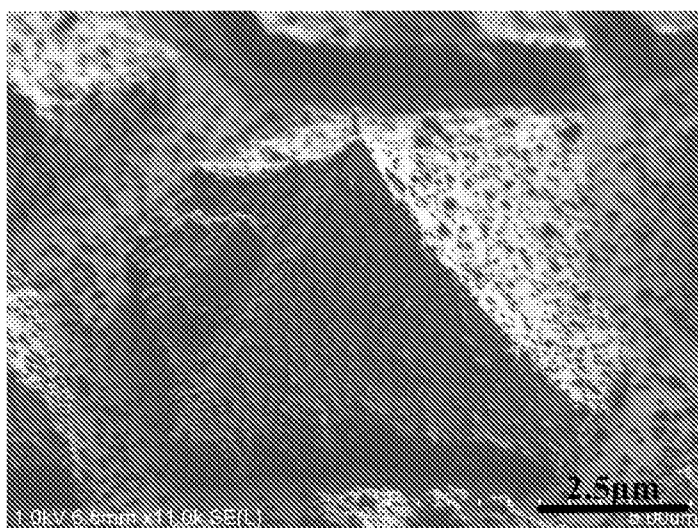


图 4

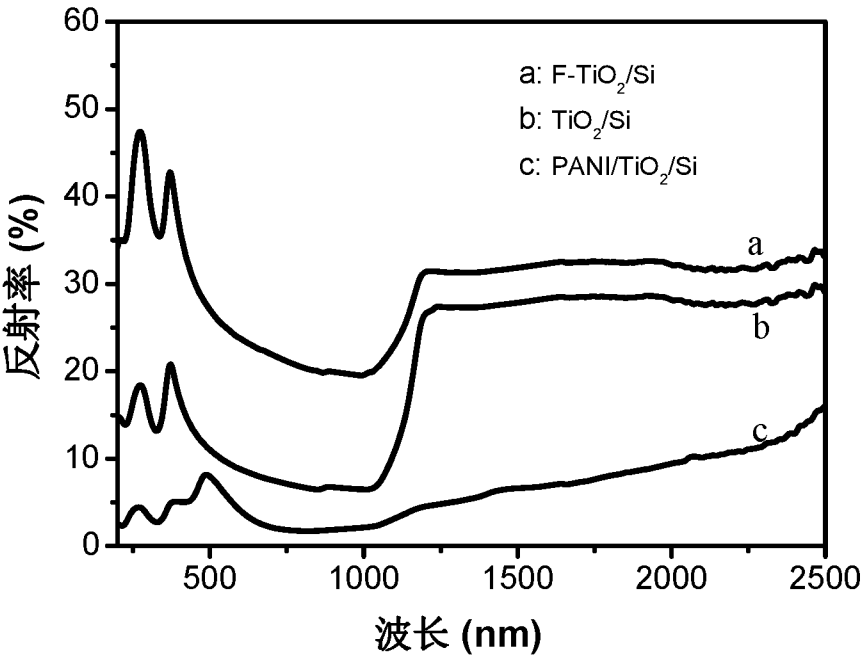


图 5

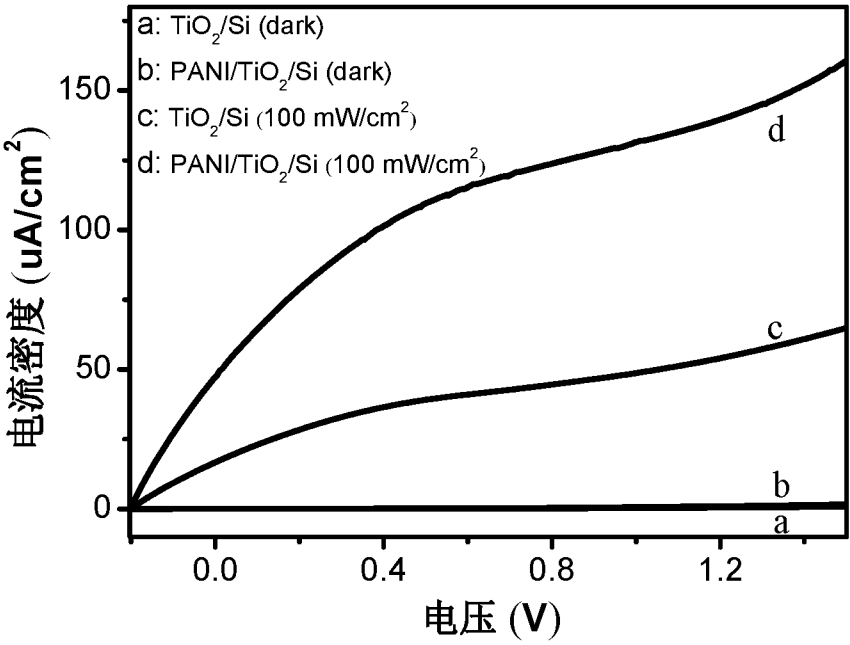


图 6

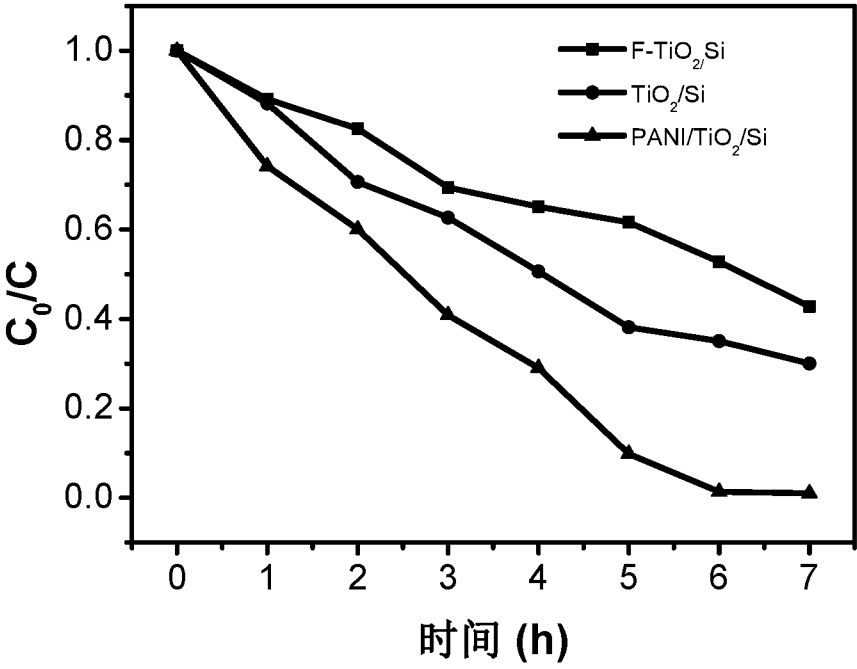


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/082290

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 21/06 (2006.01) i; B01J 35/02 (2006.01) i; H01L 51/42 (2006.01) i; H01L 51/44 (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)

B01J; H01L

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)

CNKI, CNPAT, EPODOC, WPI: JIANGNAN UNIVERSITY; SHI, Gang; LI, Ying; NI, Caihua; DONG, Weifu; ZHANG, Shengwen; BAI, Huiyu; silicon, cone, V, titanium, zinc, cadmium, manganese, nickel, iron, cobalt, macromolecule, polyaniline, polypyrrole, polythiophene, polyacetylene, polyphenylene, polydimethylsiloxane, pre-polymerization, press, composite, PN, heterojunction, Si, oxide, dioxide, poly+, conduct+, nano, print, template, PDMS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 105542456 A (JIANGNAN UNIVERSITY), 04 May 2016 (04.05.2016), description, paragraph [0004]	1-10
Y	CN 102320653 A (NANJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 18 January 2012 (18.01.2012), description, paragraphs [0006], [0010] and [0015], and figure 2	1-10
Y	CN 101891144 A (SICHUAN UNIVERSITY), 24 November 2010 (24.11.2010), description, paragraphs [0010]-[0014], [0028] and [0030]	6-10
A	CN 101465214 A (TSINGHUA UNIVERSITY), 24 June 2009 (24.06.2009), the whole document	1-10
A	KR 20050111037 A (KWANGJU INST. SCIENCE & TECHNOLOGY), 24 November 2005 (24.11.2005), 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 19 January 2017 (19.01.2017)	Date of mailing of the international search report 26 January 2017 (26.01.2017)
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 CHEN, Lin Telephone No.: (86-10) 62413561

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/082290

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105542456 A	04 May 2016	None	
CN 102320653 A	18 January 2012	CN 102320653 B	14 May 2014
CN 101891144 A	24 November 2010	None	
CN 101465214 A	24 June 2009	CN 101465214 B	30 March 2011
KR 20050111037 A	24 November 2005	JP 2005331910 A	02 December 2005
		JP 4263683 B2	13 May 2009
		KR 100577693 B1	10 May 2006

A. 主题的分类 B01J 21/06(2006.01)i; B01J 35/02(2006.01)i; H01L 51/42(2006.01)i; H01L 51/44(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) B01J, ; H01L 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)) CNKI, CNPAT, EPODOC, WPI: 江南大学, 石刚, 李赢, 倪才华, 东为富, 张胜文, 白绘宇, 复合, 异质结, 硅, 锥, V, 氧化, 钛, 锌, 镉, 锰, 镍, 铁, 钴, 导电, 聚合物, 高分子, 聚苯胺, 聚吡咯, 聚噻吩, 聚乙炔, 聚苯撑, 聚二甲基硅氧烷, 预聚, 模板, 印, 压, composite, PN, heterojunction, Si, oxide, dioxide, poly+, conduct+, nano, print, template, PDMS.																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105542456 A (江南大学) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 说明书[0004]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102320653 A (南京工业大学) 2012年 1月 18日 (2012 - 01 - 18) 说明书第[0006], [0010], [0015]段、附图2</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101891144 A (四川大学) 2010年 11月 24日 (2010 - 11 - 24) 说明书第[0010]-[0014], [0028], [0030]段</td> <td>6-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101465214 A (清华大学) 2009年 6月 24日 (2009 - 06 - 24) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 20050111037 A (KWANGJU INST. SCIENCE & TECHNOLOGY) 2005年 11月 24日 (2005 - 11 - 24) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 105542456 A (江南大学) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 说明书[0004]段	1-10	Y	CN 102320653 A (南京工业大学) 2012年 1月 18日 (2012 - 01 - 18) 说明书第[0006], [0010], [0015]段、附图2	1-10	Y	CN 101891144 A (四川大学) 2010年 11月 24日 (2010 - 11 - 24) 说明书第[0010]-[0014], [0028], [0030]段	6-10	A	CN 101465214 A (清华大学) 2009年 6月 24日 (2009 - 06 - 24) 全文	1-10	A	KR 20050111037 A (KWANGJU INST. SCIENCE & TECHNOLOGY) 2005年 11月 24日 (2005 - 11 - 24) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
Y	CN 105542456 A (江南大学) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 说明书[0004]段	1-10																		
Y	CN 102320653 A (南京工业大学) 2012年 1月 18日 (2012 - 01 - 18) 说明书第[0006], [0010], [0015]段、附图2	1-10																		
Y	CN 101891144 A (四川大学) 2010年 11月 24日 (2010 - 11 - 24) 说明书第[0010]-[0014], [0028], [0030]段	6-10																		
A	CN 101465214 A (清华大学) 2009年 6月 24日 (2009 - 06 - 24) 全文	1-10																		
A	KR 20050111037 A (KWANGJU INST. SCIENCE & TECHNOLOGY) 2005年 11月 24日 (2005 - 11 - 24) 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 2017年 1月 19日		国际检索报告邮寄日期 2017年 1月 26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 传真号 (86-10)62019451		受权官员 陈琳 电话号码 (86-10)62413561																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/082290

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	105542456	A	2016年 5月 4日	无	
CN	102320653	A	2012年 1月 18日	CN	102320653 B 2014年 5月 14日
CN	101891144	A	2010年 11月 24日	无	
CN	101465214	A	2009年 6月 24日	CN	101465214 B 2011年 3月 30日
KR	20050111037	A	2005年 11月 24日	JP	2005331910 A 2005年 12月 2日
				JP	4263683 B2 2009年 5月 13日
				KR	100577693 B1 2006年 5月 10日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)