

(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 8 月 16 日 (16.08.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/145331 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09K 11/02 (2006.01) *C23C 16/26* (2006.01)
C09K 11/59 (2006.01) *C25F 3/12* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/074496
- (22) 国际申请日: 2017 年 2 月 23 日 (23.02.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201710070580.5 2017年2月9日 (09.02.2017) CN
- (71) 申请人: 江苏大学 (JIANGSU UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。
- (72) 发明人: 葛道晗 (GE, Daohan); 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。张立强 (ZHANG, Liqiang); 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。钱栋梁 (QIAN, Dongliang); 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。程广贵 (CHENG, Guangui); 中国江苏省镇江市学府

路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。丁建宁 (DING, Jianning); 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。

- (74) 代理人: 北京德崇智捷知识产权代理有限公司 (JW IP LAW FIRM); 中国北京市朝阳区酒仙桥路 14 号 A5 楼 7 层 701, Beijing 100015 (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,

(54) Title: GRAPHENE-POROUS SILICON MATERIAL HAVING HIGH PHOTOLUMINESCENCE PROPERTY AND PREPARATION METHOD

(54) 发明名称: 一种高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料及制备方法

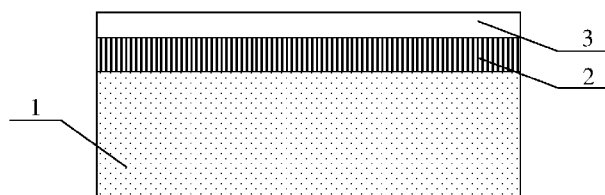


图 1

(57) Abstract: The invention provides a graphene-porous silicon material having high photoluminescence property and a preparation method. The preparation method comprises the following steps: 1, preparing a single layer of graphene on a copper foil by using a CVD method to obtain the copper foil covered by the graphene; 2, selecting an n-type monocrystalline silicon wafer, and polishing the two surfaces thereof; 3, performing an ultrasonic cleaning on the n-type monocrystalline silicon wafer, treated in step 2, sequentially in absolute ethyl alcohol and deionized water, and then blow-drying; electrochemically corroding the blow-dried n-type monocrystalline silicon wafer in a hydrofluoric acid/absolute ethyl alcohol mixed solution; and cleaning with deionized water after the electrochemical corrosion is finished, and blow-drying to obtain a porous silicon; 4, after the graphene is treated, recombining the surface of the porous silicon and the graphene; and finally, putting the graphene-porous silicon composite material into acetone for degumming to obtain the graphene-porous silicon material having high photoluminescence property. The graphene-porous silicon material prepared in the invention has advantages that the optical property index of the porous silicon is obviously improved and the optical application prospect of the porous silicon is widened.

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))。

(57) 摘要： 本发明提供了一种高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料及制备方法，制备步骤如下：1、通过CVD法在铜箔上制备单层石墨烯，得到有石墨烯覆盖的铜箔；2、选择n型单晶硅片，进行双面抛光；3、将步骤2中处理好的n型单晶硅片依次在无水乙醇、去离子水中超声清洗，清洗后吹干；将吹干的n型单晶硅片在氢氟酸/无水乙醇混合溶液中进行电化学腐蚀，电化学腐蚀完成后用去离子水清洗，并吹干得到多孔硅；4、将石墨烯处理后，使多孔硅表面与石墨烯复合；最后将石墨烯与多孔硅复合的材料置于丙酮中去胶，得到所述的高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料。本发明制备的石墨烯-多孔硅材料，显著提高了多孔硅的光学性能指标，拓宽了其光学应用前景。

一种高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料及制备方法

技术领域

本发明涉及纳米多孔硅材料在发光性能、发光材料、发光器件等相关应用领域，属于光致发光材料和材料复合技术领域，尤其涉及改善多孔硅的微结构增强其光致发光性能的方法，具体为一种高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料及制备方法。

背景技术

多孔硅(Porous Silicon)是硅片经电化学腐蚀而形成的一种具有纳米结构的多孔硅材料。多孔硅具有高电阻率、很大的比表面积及很高的化学活性，多孔硅发光不断有新的进展。但多孔硅一直存在发光效率低的问题。如何提高多孔硅的光致发光特性成为人们迫切关注的问题之一。为克服这这一缺点，人们已经尝试了各种办法，通过对单晶硅表面进行脉冲处理(专利号: CN102260496A); 通过烯氢和烯酸对多孔硅进行表面改性处理(专利号: CN103288087A); 将多孔硅制备成胶态光致发光非晶形多孔硅粒子悬浮液的方法(专利号: CN104428394A), 等等。但一直未发现一种合适的方法或者新型结构来增强多孔硅的光致发光性能。

因此，寻找一种能够简单、高效的多孔硅微结构或者制备工艺，来增强多孔硅光致发光性能的方法，成为目前人们的研究热点。

发明内容

针对现有技术存在的不足，本发明的目的在于，提高多孔硅的光致发光性能。本发明为解决多孔硅光致发光性能低的问题而采用的技术方案为：

将石墨烯转移覆盖于多孔硅之上，形成复合结构；增强其光致发光性能。其本质特征在于：将石墨烯与多孔硅进行复合，形成石墨烯-多孔硅复合微结构，利用石墨烯优异的光、电学特性，对多孔硅进行改性。

本发明选用 n 型硅片，分别将其在无水乙醇溶液、去离子水中超声清洗 20 分钟，然后用氮气枪吹干。再对硅片进行电化学腐蚀，之后将制备好的复合材料放在丙酮溶液中去胶，最终得具有石墨烯的多孔硅复合材料。

具体技术方案如下：

一种高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料，所述石墨烯-多孔硅中，石墨烯覆盖于多孔硅之上，形成复合结构；所述石墨烯-多孔硅的光致发光性能是所述多孔硅单体的 7.9 倍。

一种高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料的制备方法，步骤如下：

步骤 1、通过化学气相沉积法（CVD）在铜箔上制备单层石墨烯，得到有石墨烯覆盖的铜箔；

步骤 2、选择材料：选择 n 型单晶硅片，进行双面抛光；

步骤 3、多孔硅的制备：将步骤 2 中处理好的 n 型单晶硅片依次在无水乙醇、去离子水中超声清洗，清洗后吹干；将吹干的 n 型单晶硅片在氢氟酸/无水乙醇混合溶液中进行电化学腐蚀，电化学腐蚀完成后用去离子水清洗，并吹干得到多孔硅；

步骤 4、石墨烯转移：裁剪步骤 1 得到的有石墨烯覆盖的铜箔，使其尺寸与所述多孔硅的尺寸相当，裁剪完成后，将铜箔放置在玻璃片上；将所述玻璃片其转移到匀胶机上并点上 PMMA 胶，完成涂胶后转移到烘胶台上烘烤；将烘烤后的玻璃片置于过硫酸铵溶液中腐蚀铜箔衬底，每间隔 10 分钟用去离子水清洗一次，直至铜箔完全消失，再用步骤 3 得到的多孔硅表面接触浮在过硫酸铵溶液表面的石墨烯，使多孔硅表面与石墨烯复合；最后将石墨烯与多孔硅复合的材料置于丙酮中去胶，间隔 10 分钟换一次丙酮；去胶完成后，得到所述的高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料。

步骤 2 中，所述 n 型双抛硅片电阻为 $3\sim 8\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，厚度为 $450\ \mu\text{m}$ 。

步骤 2 中，所述 n 型双抛硅片的尺寸为 $1.6\text{cm}\times 1.6\text{cm}$ 。

步骤 3 中，所述超声清洗的时间为 20min。

步骤 3 中，所述氢氟酸/无水乙醇的混合溶液中，氢氟酸与无水乙醇的体积比为 1:1。

步骤 3 中，所述电化学腐蚀的电流为 $10\sim 30\text{mA}$ ，腐蚀时间为 10min。

步骤 4 中，所述匀胶机的转速为 4000r/min。

步骤 4 中，所述烘烤温度为 150°C ，烘烤时间为 5min。

步骤 4 中，所述过硫酸铵溶液浓度为 $10\text{mg}\sim 50\text{mg/mL}$ 。

有益效果：

（1）本发明中使用的衬底材料相对简单，在制备过程中使用的仪器设备简单，容易操作。在整个制备过程中材料使用相对合理，不产生浪费。对多孔硅表面进行处理的过程简单，而且现在石墨烯制备工艺日益成熟，可以得到质量较高的石墨烯。整个复合材料的制备过程时间较短，整体的工艺步骤容易操作，采用的化学试剂较少，对环境无污染。相比于纯多孔硅的光致发光性能，这种复合结构可以将多孔硅的光致发光性能提高数倍（约 7.9 倍），并且不影响多孔硅其他的性能。

（2）提出了一种石墨烯-多孔硅材料，显著提高了多孔硅的光学性能指标，拓宽了

其光学应用前景。

(3) 针对提出的复合结构，给出了相关的制备工艺流程及关键工艺参数，该方法步骤简单易行，成本低廉，具有很好的工程应用前景。

附图说明

图 1 为石墨烯-多孔硅结构示意图；

图 2 为多孔硅微结构 SEM 图；

图 3 为石墨烯-多孔硅材料的光致发光性能结果。

图中：1-单晶硅片，2-多孔硅，3-石墨烯

具体实施方式

实施例 1~5 中，在制备石墨烯时，均通过传统的化学气相沉积法（CVD）在铜箔上制备单层石墨烯，得到有石墨烯覆盖的铜箔。

实施例 1：

1. 选择材料：选择电阻为 $3\sim 8\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 、厚度为 $450\ \mu\text{m}$ 且晶向为 [100] 的 n 型单晶硅片（双面抛光），尺寸为 $1.6\text{cm}\times 1.6\text{cm}$ 。

2. 多孔硅的制备：将上述选好的样品依次在无水乙醇、去离子水中超声清洗 20 分钟。此后用镊子取出并用氮气枪吹干备用。将准备好的硅片在体积比为 1:1 的氢氟酸/无水乙醇的混合溶液进行电化学腐蚀，电流设置为 10mA、腐蚀时间为 10 分钟，腐蚀完成后用去离子水清洗，并用氮气枪吹干，如图 2 所示。

3. 石墨烯的转移：裁剪有石墨烯覆盖的铜箔，使其尺寸与所述多孔硅的尺寸相当，裁剪完成后，将铜箔放置在玻璃片上，将其转移到匀胶机上并点上 PMMA 胶，启动匀胶机将转速设置为 4000 转每分钟；涂胶完成后转移至烘胶台烘烤，温度设置为 150°C ，时间为 5 分钟；此后将其放入浓度为 10mg/ml 的过硫酸铵溶液中腐蚀铜箔衬底，每间隔 10 分钟将样品取出并用去离子水清洗，直至铜箔完全消失；再用多孔硅表面接触浮在过硫酸铵溶液表面的石墨烯，使多孔硅表面与石墨烯复合；最后将多孔硅和石墨烯复合的材料放于丙酮中去胶，每隔 10 分钟换一次丙酮。去胶完成后，将具有石墨烯的多孔硅取出，得到所述的高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料，如图 1 所示。

制备出的石墨烯-多孔硅材料，利用荧光分光光度计进行测试发现，其光致发光性能是单纯多孔硅结构的 7.9 倍，如图 3 所示。

实施例 2：

1. 选择材料：选择电阻为 $3\sim 8\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 、厚度为 $450\ \mu\text{m}$ 且晶向为 [100] 的 n 型单晶硅

片（双面抛光），尺寸为 $1.6\text{cm} \times 1.6\text{cm}$ 。

2. 多孔硅的制备：将上述选好的样品依次在无水乙醇、去离子水中超声清洗 20 分钟。此后用镊子取出并用氮气枪吹干备用。将准备好的硅片在体积比为 1:1 的氢氟酸/无水乙醇的混合溶液进行电化学腐蚀，电流设置为 30mA、腐蚀时间为 10 分钟，腐蚀完成后用去离子水清洗，并用氮气枪吹干。

3. 石墨烯的转移：裁剪有石墨烯覆盖的铜箔，使其尺寸与所述多孔硅的尺寸相当，裁剪完成后，将铜箔放置在玻璃片上，将其转移到匀胶机上并点上 PMMA 胶，启动匀胶机将转速设置为 4000 转每分钟；涂胶完成后转移至烘胶台烘烤，温度设置为 150°C ，时间为 5 分钟；此后将其放入浓度为 20mg/ml 的过硫酸铵溶液中腐蚀铜箔衬底，每间隔 10 分钟将样品取出并用去离子水清洗，直至铜箔完全消失；再用多孔硅表面接触浮在过硫酸铵溶液表面的石墨烯，使多孔硅表面与石墨烯复合；最后将多孔硅和石墨烯复合的材料放于丙酮中去胶，每隔 10 分钟换一次丙酮。去胶完成后，将具有石墨烯的多孔硅取出，得到所述的高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料。

实施例 3:

1. 选择材料：选择电阻为 $3 \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、厚度为 $450 \mu\text{m}$ 且晶向为 [100] 的 n 型单晶硅片（双面抛光），尺寸为 $1.6\text{cm} \times 1.6\text{cm}$ 。

2. 多孔硅的制备：将上述选好的样品依次在无水乙醇、去离子水中超声清洗 20 分钟。此后用镊子取出并用氮气枪吹干备用。将准备好的硅片在体积比为 1:1 的氢氟酸/无水乙醇的混合溶液进行电化学腐蚀，电流设置为 30mA、时间为 10 分钟，腐蚀完成后用去离子水清洗，并用氮气枪吹干。

3. 石墨烯的转移：裁剪有石墨烯覆盖的铜箔，使其尺寸与所述多孔硅的尺寸相当，裁剪完成后，将铜箔放置在玻璃片上，将其转移到匀胶机上并点上 PMMA 胶，启动匀胶机将转速设置为 4000 转每分钟；涂胶完成后转移至烘胶台烘烤，温度设置为 150°C ，时间为 5 分钟；此后将其放入浓度为 30mg/ml 的过硫酸铵溶液中腐蚀铜箔衬底，每间隔 10 分钟将样品取出并用去离子水清洗，直至铜箔完全消失；再用多孔硅表面接触浮在过硫酸铵溶液表面的石墨烯，使多孔硅表面与石墨烯复合；最后将多孔硅和石墨烯复合的材料放于丙酮中去胶，每隔 10 分钟换一次丙酮。去胶完成后，将具有石墨烯的多孔硅取出，得到所述的高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料。

实施例 4:

1. 选择材料：选择电阻为 $3 \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、厚度为 $450 \mu\text{m}$ 且晶向为 [100] 的 n 型单晶硅

片（双面抛光），尺寸为 $1.6\text{cm} \times 1.6\text{cm}$ 。

2. 多孔硅的制备：将上述选好的样品依次在无水乙醇、去离子水中超声清洗 20 分钟。此后用镊子取出并用氮气枪吹干备用。将准备好的硅片在体积比为 1:1 的氢氟酸/无水乙醇的混合溶液进行电化学腐蚀，电流设置为 10mA、时间为 10 分钟，腐蚀完成后用去离子水清洗，并用氮气枪吹干。

3. 石墨烯的转移：裁剪有石墨烯覆盖的铜箔，使其尺寸与所述多孔硅的尺寸相当，裁剪完成后，将铜箔放置在玻璃片上，将其转移到匀胶机上并点上 PMMA 胶，启动匀胶机将转速设置为 4000 转每分钟；涂胶完成后转移至烘胶台烘烤，温度设置为 150°C ，时间为 5 分钟；此后将其放入浓度为 40mg/ml 的过硫酸铵溶液中腐蚀铜箔衬底，每间隔 10 分钟将样品取出并用去离子水清洗，直至铜箔完全消失；再用多孔硅表面接触浮在过硫酸铵溶液表面的石墨烯，使多孔硅表面与石墨烯复合；最后将多孔硅和石墨烯复合的材料放于丙酮中去胶，每隔 10 分钟换一次丙酮。去胶完成后，将具有石墨烯的多孔硅取出，得到所述的高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料。

实施例 5：

1. 选择材料：选择电阻为 $3 \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、厚度为 $450 \mu\text{m}$ 且晶向为 [100] 的 n 型单晶硅片（双面抛光），尺寸为 $1.6\text{cm} \times 1.6\text{cm}$ 。

2. 多孔硅的制备：将上述选好的样品依次在无水乙醇、去离子水中超声清洗 20 分钟。此后用镊子取出并用氮气枪吹干备用。将准备好的硅片在体积比为 1:1 的氢氟酸/无水乙醇的混合溶液进行电化学腐蚀，电流设置为 30mA、时间为 10 分钟，腐蚀完成后用去离子水清洗，并用氮气枪吹干。

3. 石墨烯的转移：裁剪有石墨烯覆盖的铜箔，使其尺寸与所述多孔硅的尺寸相当，裁剪完成后，将铜箔放置在玻璃片上，将其转移到匀胶机上并点上 PMMA 胶，启动匀胶机将转速设置为 4000 转每分钟；涂胶完成后转移至烘胶台烘烤，温度设置为 150°C ，时间为 5 分钟；此后将其放入浓度为 50mg/ml 的过硫酸铵溶液中腐蚀铜箔衬底，每间隔 10 分钟将样品取出并用去离子水清洗，直至铜箔完全消失；再用多孔硅表面接触浮在过硫酸铵溶液表面的石墨烯，使多孔硅表面与石墨烯复合；最后将多孔硅和石墨烯复合的材料放于丙酮中去胶，每隔 10 分钟换一次丙酮。去胶完成后，将具有石墨烯的多孔硅取出，得到所述的高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料。

权利要求书

1.一种高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料，其特征在于，所述石墨烯-多孔硅中，石墨烯覆盖于多孔硅之上，形成复合结构；所述石墨烯-多孔硅的光致发光性能是所述多孔硅单体的 7.9 倍。

2.一种高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料的制备方法，其特征在于，步骤如下：

步骤 1、通过化学气相沉积法在铜箔上制备单层石墨烯，得到有石墨烯覆盖的铜箔；

步骤 2、选择材料：选择 n 型单晶硅片，进行双面抛光；

步骤 3、多孔硅的制备：将步骤 2 中处理好的 n 型单晶硅片依次在无水乙醇、去离子水中超声清洗，清洗后吹干；将吹干的 n 型单晶硅片在氢氟酸/无水乙醇混合溶液中进行电化学腐蚀，电化学腐蚀完成后用去离子水清洗，并吹干得到多孔硅；

步骤 4、石墨烯转移：裁剪步骤 1 得到的有石墨烯覆盖的铜箔，使其尺寸与所述多孔硅的尺寸相当，裁剪完成后，将铜箔放置在玻璃片上；将所述玻璃片其转移到匀胶机上并点上 PMMA 胶，完成涂胶后转移到烘胶台上烘烤；将烘烤后的玻璃片置于过硫酸铵溶液中腐蚀铜箔衬底，每间隔 10 分钟用去离子水清洗一次，直至铜箔完全消失，再用步骤 3 得到的多孔硅表面接触浮在过硫酸铵溶液表面的石墨烯，使多孔硅表面与石墨烯复合；最后将石墨烯与多孔硅复合的材料置于丙酮中去胶，间隔 10 分钟换一次丙酮；去胶完成后，得到所述的高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料。

3.根据权利要求 2 所述的一种高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料的制备方法，其特征在于，步骤 2 中，所述 n 型双抛硅片电阻为 $3\sim 8\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，厚度为 $450\mu\text{m}$ 。

4.根据权利要求 2 所述的一种高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料的制备方法，其特征在于，步骤 2 中，所述 n 型双抛硅片的尺寸为 $1.6\text{cm}\times 1.6\text{cm}$ 。

5.根据权利要求 2 所述的一种高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料的制备方法，其特征在于，步骤 3 中，所述超声清洗的时间为 20min。

6.根据权利要求 2 所述的一种高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料的制备方法，其特征在于，步骤 3 中，所述氢氟酸/无水乙醇的混合溶液中，氢氟酸与无水乙醇的体积比为 1:1。

7.根据权利要求 2 所述的一种高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料的制备方法，其特征在于，步骤 3 中，所述电化学腐蚀的电流为 $10\sim 30\text{mA}$ ，腐蚀时间为 10min。

8.根据权利要求 2 所述的一种高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料的制备方法，其特征在于，步骤 4 中，所述匀胶机的转速为 4000r/min。

9.根据权利要求 2 所述的一种高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料的制备方法，其特征在于，步骤 4 中，所述烘烤温度为 150℃，烘烤时间为 5min。

10.根据权利要求 2 所述的一种高光致发光性能的石墨烯-多孔硅材料的制备方法，其特征在于，步骤 4 中，所述过硫酸铵溶液浓度为 10mg~50mg/mL。

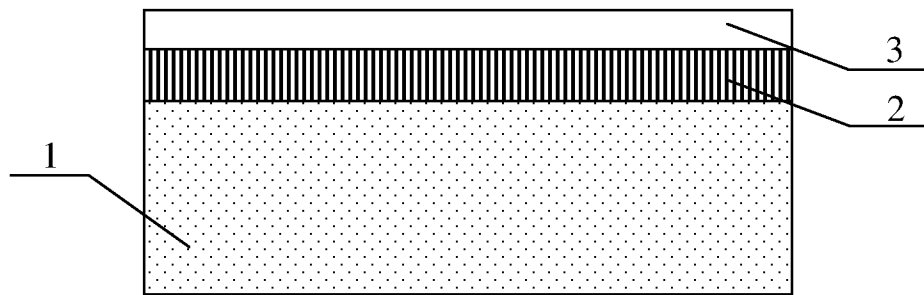


图 1

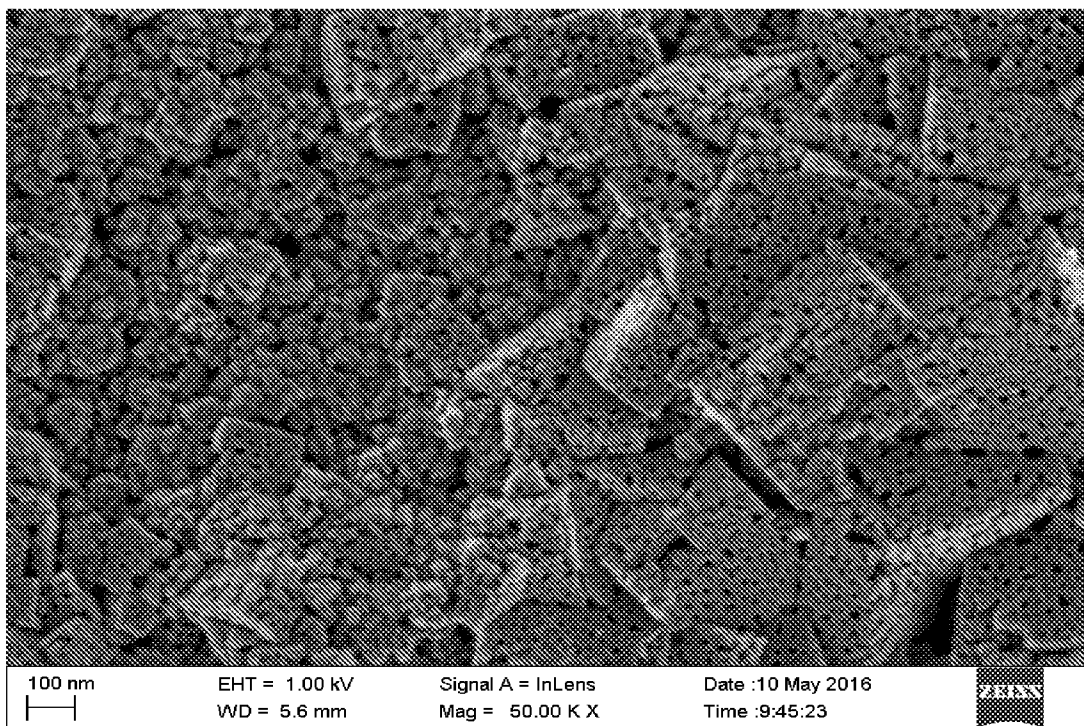


图 2

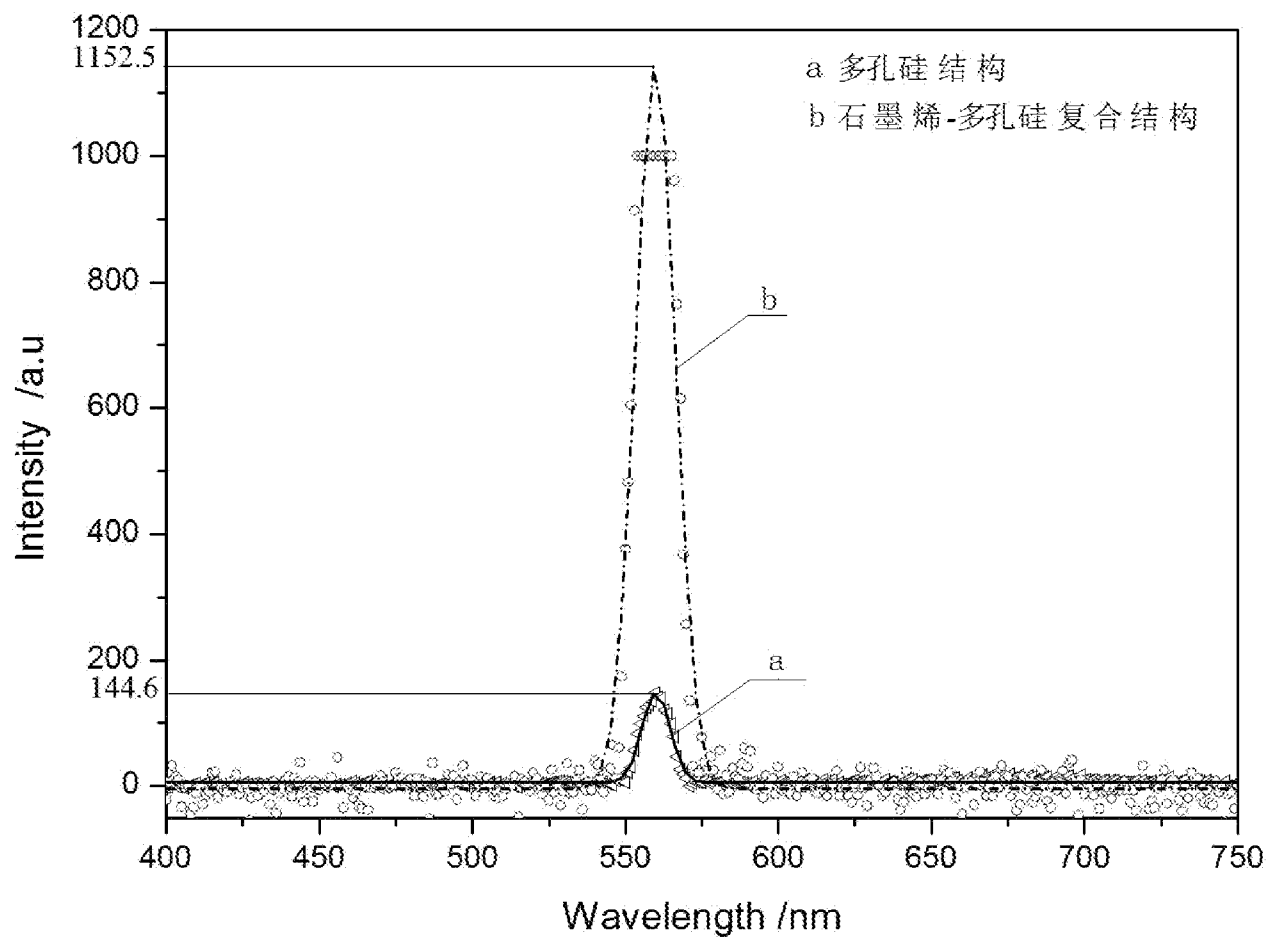


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/074496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/02 (2006.01) i; C09K 11/59 (2006.01) i; C23C 16/26 (2006.01) i; C25F 3/12 (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)

C09K 11/-; C23C; C25F

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; VEN; CNKI: 发光, 光致, 多孔硅, 石墨烯, 复合, luminescent, porous silicon, graphene, composite

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 20150142744 A (UNIV KYUNGHEE IND COOP), 23 December 2015 (23.12.2015), description, paragraphs [0014]-[0055], and figure 1	1
Y	钱栋梁等, “一种新型石墨烯/多孔氮化硅复合材料的制备及性能研究”, 电子元件与材料, 36(1), 30 December 2016 (30.12.2016), ISSN: 1001-2028, page 33, column 1, paragraph 1-page 34, column 2, paragraph 1, (QIAN, Dongliang et al., Fabrication and properties of a novel graphene/porous silicon nitride composite material, ELECTRONIC COMPONENTS & MATERIALS)	2-10
Y	CN 103087710 A (KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 08 May 2013 (08.05.2013), description, paragraphs [0004]-[0021]	2-10
A	WO 2016178452 A1 (UNIV KYUNGHEE IND COOP), 10 November 2016 (10.11.2016), entire 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 26 October 2017	Date of mailing of the international search report 16 November 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer XUE, Fei Telephone No. (86-10) 62089126

International application No.
PCT/CN2017/074496

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

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/074496

A. 主题的分类 C09K 11/02 (2006.01) i; C09K 11/59 (2006.01) i; C23C 16/26 (2006.01) i; C25F 3/12 (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) C09K11/-; C23C; C25F 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; VEN; CNKI: 发光, 光致, 多孔硅, 石墨烯, 复合, luminescent, porous silicon, graphene, composite		
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	KR 20150142744 A (UNIV KYUNGHEE IND COOP) 2015年 12月 23日 (2015 - 12 - 23) 说明书第[0014]-[0055]段, 图1	1
Y	钱栋梁等. “一种新型石墨烯/多孔氮化硅复合材料的制备及性能研究” 电子元件与材料, 第36卷, 第1期, 2016年 12月 30日 (2016 - 12 - 30), ISSN: 1001-2028, 第33页第1栏第1段-第34页第2栏第1段	2-10
Y	CN 103087710 A (昆明理工大学) 2013年 5月 8日 (2013 - 05 - 08) 说明书第[0004]-[0021]段	2-10
A	WO 2016178452 A1 (UNIV KYUNGHEE IND COOP) 2016年 11月 10日 (2016 - 11 - 10) 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		国际检索报告邮寄日期
2017年 10月 26日		2017年 11月 16日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
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		薛霏
		电话号码 (86-10) 62089126

国际申请号
PCT/CN2017/074496

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)	
KR	20150142744	A	2015年 12月 23日	KR	101580740 B1	2015年 12月 29日
CN	103087710	A	2013年 5月 8日	CN	103087710 B	2014年 12月 31日
WO	2016178452	A1	2016年 11月 10日	KR	101671627 B1	2016年 11月 1日