

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/077158 A1

(43) Date de la publication internationale
25 avril 2019 (25.04.2019)

(51) Classification internationale des brevets :

C23C 14/48 (2006.01) H01L 29/66 (2006.01)
C23C 14/58 (2006.01) H01L 29/24 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
C23C 14/00 (2006.01) H01L 21/3115 (2006.01)
C23C 14/02 (2006.01) H01J 37/317 (2006.01)

(71) **Déposant** : THALES [FR/FR] ; TOUR CARPE DIEM, Place des Corolles, Esplanade Nord, 92400 COURBEVOIE (FR).

(72) **Inventeurs** : LEGAGNEUX, Pierre ; Thales Research and Technology, Campus Polytechnique, 1 avenue Augustin Fresnel, 91767 Palaiseau (FR). PRIBAT, Didier ; PICM Ecole Polytechnique, Route de Saclay, 91128 Palaiseau Cedex (FR). COJOCARU, Costel-Sorin ; PICM Ecole Polytechnique, Route de Saclay, 91128 Palaiseau Cedex (FR). SERVET, Bernard ; Thales Research and Technology, Campus Polytechnique, 1 avenue Augustin Fresnel, 91767 Palaiseau (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2018/078840

(22) Date de dépôt international :

22 octobre 2018 (22.10.2018)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

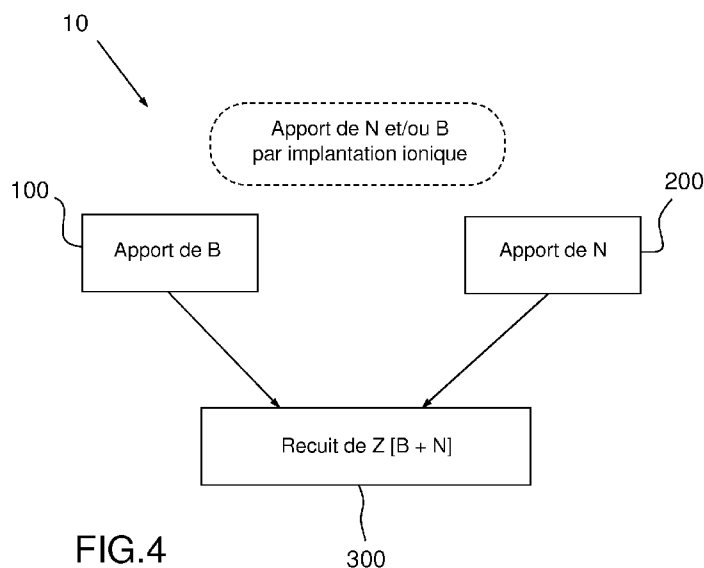
(30) Données relatives à la priorité :

1701097 20 octobre 2017 (20.10.2017) FR

(74) **Mandataire** : JOUBERT, Cécile ; Immeuble "Visium", 22, avenue Aristide Briand, 94117 ARCUEIL Cedex (FR).

(54) **Title**: METHOD FOR SYNTHESISING A TWO-DIMENSIONAL BN MATERIAL

(54) **Titre** : MÉTHODE DE SYNTHÈSE D'UN MATÉRIAU BIDIMENSIONNEL BN



- FIG.4
- 10 Supplying N and/or B by means of ion implantation
 - 100 B supply
 - 200 N supply
 - 300 Annealing Z[B+N]

(57) **Abstract**: The invention relates to a method for producing at least one monolayer (L) of a two-dimensional material (Mat2D), said two-dimensional material consisting of an element B and an element N, which are boron and nitrogen respectively, and said method comprising: - a step (100) of supplying element B and a step (200) of supplying element N so as to form, in a substrate (L_B , Sub, L_{met}), a zone (Z[B+N]) which comprises atoms of element B and atoms of element N, and - an annealing step (300) for forming the at least one monolayer (L) of two-dimensional material (mat2D) by means of diffusing the aforementioned atoms in said substrate, wherein at least one supply step out of the step (100) for supplying element B and the step (200) for supplying element N occurs by

WO 2019/077158 A1

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : 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.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (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).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

means of ion implantation.

(57) **Abrégé** : Procédé de réalisation d'au moins une monocouche (L) d'un matériau bidimensionnel (Mat2D), ledit matériau bidimensionnel étant constitué d'un élément B et d'un élément N étant respectivement du bore et de l'azote, le procédé comprenant : -une étape (100) d'apport de l'élément B et une étape (200) d'apport de l'élément N de manière à former, dans un substrat (L_B , Sub, L_{met}), une zone (Z[B+N]) comprenant des atomes de l'élément B et des atomes de l'élément N, -une étape de recuit (300) de manière à former l'au moins une monocouche (L) de matériau bidimensionnel (mat2D) par diffusion desdits atomes dans ledit substrat, et dans lequel au moins une étape d'apport parmi l'étape (100) d'apport de l'élément B et l'étape (200) d'apport de l'élément N est réalisée par implantation ionique.

Méthode de synthèse d'un matériau bidimensionnel BN

DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention concerne le domaine de la synthèse de couches homogènes et
5 sur de grandes surfaces de matériaux bidimensionnels, dits matériaux 2D,
constitués d'au moins deux atomes différents, et plus particulièrement la
synthèse du nitrure de bore hexagonal h-BN.

10 ETAT DE LA TECHNIQUE

Les matériaux bidimensionnels Mat2D ont été développés récemment. Ils
présentent une structure planaire et sont composés de une à quelques
dizaines, voire une centaine de monocouches L, chaque monocouche
15 comprenant quelques plans atomiques (typiquement 1 à 5), le nombre de
plans étant fonction de la structure atomique. Les liaisons chimiques à
l'intérieur d'une monocouche sont de type covalentes.

Un exemple bien connu de ce type de matériau sont les dichalcogénures de
métaux de transition DCMT de formule chimique générale MX, MX₂ ou MX₃
20 avec M métal et X chalcogène tels que S, Te ou Se, présentant une structure
2D. Chaque monocouche de MX₂ est constituée de trois plans atomiques.

Un autre exemple bien connu est le nitrure de bore BN et plus
particulièrement sa variété hexagonale h-BN, tel qu'illustré figure 1.

La figure 1A illustre un empilement de deux couches de la variété
25 hexagonale de h-BN vu en perspective, la figure 1B une monocouche vue
de dessus et la figure 1C l'empilement de deux monocouches L vu de
dessus.

La structure du h-BN est similaire à celle du graphène, avec un réseau
bidimensionnel en nid d'abeille. Pour le h-BN massif, la distance B-N est de
30 0.1446 nm et la distance inter-plans est de 0,33 nm. La maille élémentaire
2D de h-BN comprend un atome de B et un atome de N. Chaque
monocouche ou feuillet élémentaire de h-BN est constituée d'un plan

2

atomique. Lors de l'empilement, pour former un cristal multicouches, un atome de bore d'une couche est superposé à un atome d'azote de la couche superposée et réciproquement.

- 5 Les matériaux bidimensionnels ont la particularité de présenter une surface stable. Ces matériaux 2D se différencient des matériaux massifs 3D usuels pour lesquels, à la surface, les atomes présentent des liaisons chimiques non satisfaites, dénommées liaisons pendantes. De manière classique les propriétés de la surface des matériaux 2D sont différentes des propriétés de
- 10 surface des matériaux massifs. Pour les matériaux 2D sans défauts cristallins déposés sur une surface plane, tous les atomes d'une monocouche sont reliés entre eux par des liaisons covalentes, il n'y a pas de liaisons pendantes à sa surface.
- Pour les matériaux multi-couches, les monocouches s'empilent et sont liées
- 15 par des forces de van der Waals.

Les propriétés électroniques des DCMT dépendent de leur formule chimique et du nombre de couches, ils peuvent être métalliques ou semiconducteurs. Le matériau h-BN est lui isolant quel que soit le nombre de couches.

20

Ces matériaux sont utilisés pour la réalisation de dispositifs électroniques. Quelques couches de h-BN peuvent être utilisées comme barrière tunnel. Les propriétés électroniques et optiques des couches 2D (graphene et DCMT) sont bien meilleures lorsque ces couches reposent sur un

25 multicouche h-BN ou/et sont recouvertes de multicouches de h-BN.

- Par exemple les propriétés électroniques d'une couche de MoS₂, telle la mobilité électronique des porteurs de charge, sont nettement améliorées par encapsulation entre deux couches de h-BN, hBN(Top) et hBN(Bot) tel que décrit dans la publication « Multi-terminal transport measurement of MoS₂ using Van der Waals heterostructure device platform » de Xu Cui et al, NATURE NANOTECHNOLOGY, VOL 10, Juin 2015 (DOI: 10.1038/NNANO.2015.70) et illustré figure 2. La mesure de la mobilité électronique de la couche de MoS₂ est réalisée en prenant les contacts
- 30 via une électrode de graphène Graph reliée à un métal M. Le dispositif est
- 35 réalisé sur un substrat de silicium oxydé SiO₂ sur Si.

3

Une utilisation de h-BN dans un dispositif électronique requiert typiquement la réalisation, sur une grande surface, d'un matériau 2D constitué de 20 à une centaine de monocouches de BN.

Pour la réalisation de composants de laboratoire, la méthode utilisée pour obtenir un multicouche h-BN est l'exfoliation à partir de h-BN massif à l'aide d'un film adhérent (voir par exemple Pizzocchero et al., Nature Communications volume 7, N°11894 (2016)).

Pour la croissance de multicouches de h-BN, plusieurs méthodes sont étudiées. Un exemple est l'épitaxie par jets moléculaires intégrant une cellule à effusion rempli de B_2O_3 comme source de bore et une source plasma utilisant de l'ammoniac comme source d'azote (Xu et al., Scientific Reports 7, N°43100 (2017)). Un autre exemple est la croissance par décomposition en phase vapeur (CVD) à partir de diborane (B_2H_6) et d'ammoniac (NH_3).

Les atomes de B et N peuvent aussi provenir d'un seul précurseur liquide : la borazine : $B_3H_6N_3$. Pour toutes ces méthodes, il reste difficile d'obtenir des multicouches uniformes d'épaisseur contrôlée (voir Sun et al., Chem. Soc. Rev., 2018,47, 4242-4257, pour la méthode CVD).

Très récemment Uchida et al. (ACS Nano 12, 6236 (2018)) ont démontré la croissance de plusieurs couches de h-BN d'épaisseur 2-5 nm. Ils ont du utiliser un catalyseur bimétallique Ni-Fe qui présente une structure fcc stable et qui présente un taux de solubilité équilibré pour les atomes de B et N (contrairement à un film pur de Fe). Ils ont ainsi pu obtenir la ségrégation d'un multicouche h-BN.

Cette méthode ne permet cependant pas d'obtenir des couches épaisses (10-30 nm) et sont de plus synthétisés sur une couche NiFe obtenue par pulvérisation cathodique. Comme une telle couche est polycristalline, la ségrégation à l'intérieur des grains s'effectue différemment de celle qui s'opère au niveau des joints de grain. La croissance du multicouche h-BN est alors non uniforme à l'échelle de la taille des grains.

Un but de la présente invention est de remédier aux inconvénients précités en proposant une méthode de synthèse de matériaux 2D de type BN à la fois

rapide et permettant l'obtention de couches homogènes et épaisses (10-30 nm) sur de grandes surfaces.

5 DESCRIPTION DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet un procédé de réalisation d'au moins une monocouche d'un matériau bidimensionnel, ledit matériau bidimensionnel étant constitué d'un élément B et d'un élément N étant respectivement du bore et de l'azote, le procédé comprenant :

10 -une étape d'apport de l'élément B et une étape d'apport de l'élément N de manière à former, dans un substrat une zone comprenant des atomes de l'élément B et des atomes de l'élément N,
-une étape de recuit de manière à former l'au moins une monocouche de
15 matériau bidimensionnel par diffusion desdits atomes dans ledit substrat,
et dans lequel au moins une étape d'apport parmi l'étape d'apport de l'élément B et l'étape d'apport de l'élément N est réalisée par implantation ionique.

20 Préférentiellement l'étape de recuit s'effectue à une température comprise entre 600° et 1000°.

Selon un mode de réalisation l'étape de recuit est précédée par une étape d'encapsulation dudit substrat comprenant ladite zone.

Préférentiellement un nombre total d'atomes implantés par unité de surface
25 de l'au moins un élément implanté est supérieure ou égal au produit du nombre de monocouches à réaliser par une densité atomique par unité de surface dudit élément implanté dans une monocouche dudit matériau bidimensionnel.

Préférentiellement une température et une durée du recuit sont déterminés
30 de sorte qu'une longueur de diffusion des atomes du ou des éléments implantés soit comprise entre 5 et 10 nm.

Selon une première variante une seule étape d'apport d'élément est réalisée par implantation ionique, ledit élément implanté étant l'azote N, l'étape d'apport de l'élément B consistant en un dépôt d'une couche monocristalline
35 dudit élément B sur un premier support chimiquement inerte, la couche étant

dénommée couche déposée et l'élément B étant dénommé élément déposé, la couche déposée constituant ledit substrat.

Préférentiellement lequel une énergie d'implantation de l'élément implanté N est déterminée de sorte que l'implantation ionique de l'élément implanté N s'effectue dans ladite couche déposée.

Selon un mode de réalisation le premier support est monocristallin et la couche déposée est réalisée par épitaxie sur ledit premier support.

10 Selon un mode de réalisation une partie de la couche déposée non transformée en matériau bidimensionnel après recuit est dénommée substrat résiduel, et le procédé comprend, après l'étape de recuit, une étape de séparation de l'au moins une monocouche de matériau bidimensionnel dudit substrat résiduel et une étape de transfert de ladite au moins une
15 monocouche de matériau bidimensionnel sur un substrat de destination.

Selon un mode de réalisation l'étape de séparation comprend une sous étape de décollement du substrat résiduel du premier support à l'aide d'un laser, et d'une sous étape d'attaque sélective dudit substrat résiduel.

20 Selon une deuxième variante les deux étapes d'apport sont réalisées par implantation ionique dans le substrat.

Selon un mode de réalisation le substrat est isolant et monocristallin.

25 Selon un autre mode de réalisation le substrat est constitué d'une couche de métal monocristalline déposée sur un deuxième support monocristallin, l'élément N et l'élément B étant implantés dans ladite couche de métal.

Selon un mode de réalisation 1 partie du substrat non transformée en
30 matériau bidimensionnel après recuit est dénommée substrat résiduel, et le procédé comprend, après l'étape de recuit, une étape de séparation de l'au moins une monocouche de matériau bidimensionnel dudit substrat résiduel et une étape de transfert de ladite au moins une monocouche de matériau bidimensionnel sur un substrat de destination.

6

Selon un mode de réalisation l'étape de séparation comprend une sous étape de décollement dudit substrat résiduel du deuxième support à l'aide d'un laser, et une sous étape d'attaque sélective dudit substrat résiduel.

5

D'autres caractéristiques, buts et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre et en regard des dessins annexés donnés à titre d'exemples non limitatifs et sur lesquels :

10 La figure 1, déjà citée, illustre un exemple de matériau h-BN. La figure 1A illustre un empilement de deux couches de la variété hexagonale de h-BN vu en perspective, la figure 1B une monocouche vue de dessus et la figure 1C l'empilement de deux monocouche L vu de dessus.

15 La figure 2, déjà citée, illustre un dispositif utilisant des couches de h-BN

La figure 3 illustre un profil de concentration type des atomes introduits par implantation ionique dans un substrat donné à une énergie d'implantation donnée E, mesurée en keV.

20

La figure 4 illustre le procédé selon l'invention.

La figure 5 illustre la diffusion surfacique des atomes de bore et d'azote lors de l'utilisation de précurseurs gazeux selon l'état actuel de la technique.

25

La figure 6 montre la croissance de couches BN selon l'invention, dans l'exemple où les deux éléments B et N sont implantés. La figure 6a illustre le substrat implanté et la figure 6b illustre la couche de matériau 2D obtenue dans le substrat après recuit.

30

La figure 7 illustre une première variante du procédé selon l'invention dans laquelle l'étape d'apport de l'élément B s'effectue par dépôt d'une couche mince de Bore sur un premier support chimiquement inerte.

La figure 8 illustre un exemple de la première variante dans lequel un élément N implanté dans une couche de matériau B.

La figure 9 illustre un mode de réalisation du procédé selon la première variante comprenant, après l'étape de recuit, une étape de séparation du matériau bidimensionnel mat2D de la couche résiduelle et une étape de transfert du matériau mat2D sur un substrat de destination.

La figure 10 illustre un exemple de mise en œuvre du procédé décrit figure 9.

La figure 11 illustre un autre exemple de mise en œuvre du procédé décrit figure 9, avec une étape de séparation comprenant une sous étape de décollement laser et une sous étape d'attaque sélective du substrat résiduel.

La figure 12 illustre une deuxième variante du procédé selon l'invention pour laquelle l'étape d'apport de l'élément N et l'étape d'apport de l'élément B consistent chacune en une implantation ionique dans un substrat chimiquement inerte.

La figure 13 illustre une première option pour effectuer la double implantation, dans laquelle les énergies d'implantation des éléments B et N sont déterminées de manière à présenter leur maximum de concentration R_{p_N} et R_{p_B} à une même profondeur.

La figure 14 illustre la position du maximum de la gaussienne d'implantation du bore R_{p_B} et de l'azote R_{p_N} dans un substrat de SiO_2 (Silice) en fonction respectivement de l'énergie d'implantation E_B des ions B et E_N des ions N, pour la réalisation de h-BN.

La figure 15 reprend différentes manières, dans le cas d'une double implantation, de tenir compte de l'exo-diffusion de N.

La figure 16 illustre les différentes étapes de la deuxième variante du procédé selon un premier mode de réalisation selon lequel le substrat,

chimiquement inerte vis-à-vis de N et B, est préférentiellement monocristallin et isolant.

La figure 17 illustre une option du procédé tel que décrit figure 16 dans laquelle on se contente d'éliminer sélectivement la partie supérieure du substrat par dissolution sélective, pour obtenir une couche de h-BN à nu sur la partie inférieure du substrat résiduel.

La figure 18 illustre une autre option du procédé selon l'invention, qui comprend une étape de séparation du matériau bidimensionnel mat2D du substrat résiduel, et une étape de récupération de mat2D sur un substrat de destination.

La figure 19 illustre les différentes étapes de la deuxième variante du procédé selon l'invention et selon un deuxième mode de réalisation, dans lequel les éléments N et B sont implantés dans un substrat chimiquement inerte qui est une mince couche de métal.

20 DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

Les inventeurs ont déduit de leur expérimentations sur la synthèse du hBN que la non homogénéité des couches obtenues par les méthodes précédemment citées est dûe, entre autre, au fait que ces méthodes sont toutes basées sur des précurseurs gazeux qui, au contact du substrat, induisent la formation d'adsorbats qui diffusent en surface sur de « grandes » distances, supérieures ou égales à 1 micron en début de croissance, ces adsorbats libérant ensuite les atomes permettant la croissance latérale des cristaux du matériau 2D (voir plus loin figure 5). Dans le cas de la croissance sur substrat métallique catalyseur, il n'a pas été possible d'obtenir une couche mince monocristalline présentant un taux de solubilité élevé et équilibré à la fois pour les atomes de N et de B et permettant d'obtenir, après recuit et ségrégation lors du refroidissement, un multicouche épais (20 à 100 monocouches) et uniforme de h-BN.

Afin d'effectuer un apport homogène des atomes et de réduire sensiblement cette longueur de diffusion latérale, la méthode de synthèse de matériaux 2D hBN selon l'invention est basée sur une implantation ionique d'au moins un des éléments (ou atomes) composant le matériau 2D, avec un recuit de la zone comprenant les différents éléments. On notera que l'implantation ionique est la seule méthode qui permette l'intégration contrôlée d'atomes dans un substrat et ceci quel que soit la solubilité de ces atomes dans le substrat.

Pour une même température, la longueur de diffusion d'un atome préalablement implanté dans un solide est beaucoup plus faible (< 10 nm) que la longueur de diffusion des adsorbats générés sur un substrat à l'aide des méthodes de croissance de l'état de l'art décrites précédemment (voir plus loin).

La méthode selon l'invention s'applique particulièrement à la réalisation de matériaux 2D de type h-BN comprenant deux éléments, un élément B (Bore) et un élément N (azote).

Avant de détailler l'invention, le principe de l'implantation ionique est rappelé. L'implantation ionique est un procédé d'ingénierie des matériaux. Comme son nom l'indique, il est utilisé pour implanter les ions d'un élément chimique dans un matériau solide (cible) changeant de ce fait certaines des propriétés physico-chimiques de ce solide, particulièrement en surface. L'implantation ionique est utilisée dans la fabrication des dispositifs à semi-conducteurs, pour le traitement de surface des métaux, ainsi que pour la recherche en science des matériaux. Les ions permettent à la fois de changer les propriétés physico-chimiques de la cible, mais également les propriétés structurales car la structure cristalline de la cible peut être modifiée, voire endommagée ou même détruite (amorphisation).

30

Un équipement d'implantation ionique se compose en règle générale :
- d'une source de production d'ions contenant l'atome à implanter (gazeuse, solide ou liquide). Typiquement un plasma est créé, et un champ électrique appliqué à la sortie de cette source permet l'extraction des ions. Ce faisceau

ionique traverse ensuite un champ magnétique ou l'on sélectionne l'ion à implanter en fonction de sa masse atomique et de sa charge.

-d'un accélérateur de particules qui utilise les propriétés électrostatiques de l'ion pour augmenter son énergie.

5 -d'une chambre pour la cible.

La quantité d'atomes implantés par unité de surface, appelée la dose, est égale à l'intégrale sur le temps d'implantation du courant ionique. La dose est la quantité d'atomes incidents sur la cible par unité de surface, et s'exprime
10 en nombre d'atomes/cm².

Les flux d'atomes obtenus ne permettent d'implanter qu'une faible quantité d'ions, c'est la raison principale pour laquelle cette technique n'est utilisée que dans les domaines où la modification qui est recherchée est faible ou bien superficielle.

15 L'accélération des ions atteint typiquement des énergies allant de 1 à 500 keV, voire plus.

L'introduction de dopants dans un semi-conducteur est l'application la plus commune de l'implantation ionique. Les ions utilisés pour le dopage, tels que
20 le bore, le phosphore ou l'arsenic, sont généralement produits à partir d'une source gazeuse, garantissant une grande pureté de la source. Lorsqu'ils sont implantés dans un semi-conducteur, chaque atome dopant crée typiquement un porteur de charge modifiant ainsi localement la conductivité du semi-conducteur.

25

La répartition des atomes implantés dans le matériau cible supposé amorphe (ou bien légèrement désorienté par rapport à ses directions de haute symétrie dans le cas d'un cristal) s'exprime par une concentration d'atomes par cm³ C(p), p étant la profondeur dans le matériau cible. La concentration
30 C(p) est fonction de l'énergie des ions E, mesurée en keV, et prend typiquement la forme d'une gaussienne, illustrée figure 3, de centre Rp et de largeur à mi-hauteur FWHM (full-width at half-maximum), tous deux fonction de l'énergie E. Plus l'énergie des ions est importante, plus Rp est élevé, c'est-à-dire que les atomes pénètrent plus profondément dans le matériau
35 cible d'épaisseur Th, et plus l'étalement FWHM est important. L'intégrale de

C(p) correspond à la Dose d'atomes implantés, exprimée en nombre d'atomes/cm².

De manière générale on dénomme profondeur de pénétration la profondeur moyenne d'implantation des atomes. Pour le cas d'une répartition
5 gaussienne, la profondeur de pénétration correspond à Rp.

Un équipement d'implantation ionique reçoit en paramètres d'entrée la dose d'atomes à implanter (en nombre d'atomes/cm²) et l'énergie des ions (en keV), et calcule alors le temps t_{imp} nécessaire à l'implantation en fonction du
10 courant ionique qu'il est possible de générer.

Les inventeurs ont remarqué que les densités atomiques des monocouches de matériaux 2D, dépendant de la dimension de la maille élémentaire et du nombre d'atome de chaque élément dans celles –ci, sont très bien adaptées
15 à l'utilisation d'une implantation ionique. Ces densités sont typiquement de quelques 10¹⁵ atomes/cm² par monocouche

La méthode selon l'invention, schématisée figure 4 est un procédé de réalisation d'au moins une monocouche L d'un matériau bidimensionnel
20 mat2D comprenant un élément B et un élément N. Le procédé est particulièrement adapté pour la réalisation de h-BN (h faisant référence à la structure hexagonale de la maille élémentaire).

Dans la suite de l'exposé on entend par monocouche L un feuillet
25 élémentaire tel que définit précédemment. On dénomme mat2D ou matériau h-BN le matériau obtenu par le procédé selon l'invention et constitué d'une monocouche ou d'un empilement d'une pluralité de monocouches L. L'empilement est également dénommé couche. L'utilisation d'une couche de matériau h-BN dans un dispositif implique typiquement de réaliser un
30 matériau constitué d'au moins une vingtaine de monocouches (jusqu'à une centaine environ).

Le procédé 10 selon l'invention comprend une étape 100 d'apport de l'élément B et une étape 200 d'apport de l'élément N de manière à former,
35 dans un substrat, une zone Z[M+X] comprenant des atomes de l'élément B

et des atomes de l'élément N. Dans le procédé selon l'invention, au moins une étape d'apport est réalisée par implantation ionique.

Puis une étape de recuit 300 permet de former l'au moins une monocouche L de matériau bidimensionnel mat2D par diffusion des dits atomes dans le
5 substrat.

Il existe deux variantes du procédé 10 selon l'invention.

Selon une première variante une seule étape d'apport est réalisée par
10 implantation ionique, et c'est l'élément N qui est implanté.

L'étape d'apport de B consiste en un dépôt d'une couche de Bore sur un support (substrat) chimiquement inerte. Le bore étant un métalloïde, la couche de bore peut être assimilée à une couche métallique. Préférentiellement la couche de bore est monocristalline, obtenue par
15 épitaxie sur un substrat adapté.

On dénomme B l'élément déposé, et L_B la couche déposée. On incorpore ainsi l'élément N dans une couche mince de l'élément B de manière uniforme par implantation ionique. L'étape de dépôt de B est donc réalisée avant l'étape d'implantation de N. Le « substrat » Sub dans lequel l'élément
20 implanté est implanté est ici constitué essentiellement de la couche L_B (des atomes de l'élément N peuvent aussi pénétrer dans le substrat sur lequel est déposée la couche L_B . La zone $Z[B+N]$ est constituée de la partie de la couche L_B qui comprend des atomes implantés.

25 Selon une deuxième variante les deux étapes d'apport sont réalisées par implantation ionique dans un même substrat Sub chimiquement inerte et stable à haute température. L'ordre d'implantation, d'abord N ou d'abord B, est indifférent. La zone $Z[B+N]$ est constituée de la partie de ce substrat Sub qui comprend des atomes N et des atomes B implantés.

30 On entend par substrat chimiquement inerte un substrat dont les éléments le constituant ne forment pas de composés parasites avec les éléments B ou N du matériau 2D lors du recuit.

Ces deux variantes sont décrites plus en détail plus loin dans l'exposé.

Préférentiellement le substrat dans lequel a lieu l'implantation est monocristallin. La formation du matériau 2D après implantation ionique du ou des éléments dans le substrat (qui peut être une couche mince) requiert un recuit à haute température afin d'activer la diffusion de l'espèce (ou des espèces) implantées. De façon à former une couche uniforme de matériau 2D à l'intérieur du substrat (de la couche mince le cas échéant), il faut des coefficients de diffusion bien définis (pour la ou les espèces implantées). Or dans une couche mince ou dans un substrat polycristallin, il existe des joints de grains, qui court-circuitent la diffusion classique, conduisant à des concentrations non homogènes des espèces implantées. En d'autres termes, lorsqu'un germe critique du matériau 2D a été formé, ce dernier a tendance à « pomper » les constituants (M et X ou B et N) nécessaires à sa croissance (et ce, en utilisant la diffusion le long des joints de grains), ce qui déséquilibre l'uniformité de concentration des espèces implantées et conduit à la formation de précipités (non jointifs) du matériau 2D. Il est donc plus difficile d'obtenir une couche implantée d'épaisseur uniforme après recuit si l'on est en présence d'une couche mince ou d'un substrat polycristallin.

Lorsqu'un atome N est implanté dans le métalloïde B il forme avec ce métalloïde une structure désordonnée hors équilibre thermodynamique. Si l'on pratique un recuit post-implantation à suffisamment haute température, les atomes N vont avoir tendance à se combiner aux atomes B afin d'abaisser l'énergie totale du système et d'arriver à l'équilibre thermodynamique. On observe donc une cristallisation du composé BN qui démarre là où il y a le plus d'atomes de N, c'est-à-dire dans la région correspondant au maximum de la gaussienne d'implantation. Lors du recuit les atomes de N qui sont étalés en profondeur dans la couche de B selon un profil gaussien diffusent donc vers le pic pour participer à la formation du composé BN et faire évoluer le système vers un état d'équilibre thermodynamique.

La couche de h-BN ainsi réalisée, constituée d'une ou de plusieurs monocouches de matériau bidimensionnel selon la dose implantée, est homogène et cristalline.

Le même type de raisonnement s'applique à la formation d'un composé de BN à partir de la co-implantation d'éléments B et N dans un substrat

chimiquement inerte, qui peut être de deux types, isolant (saphir) ou métallique (voir plus loin).

5 Ainsi, une fois la zone Z[B+N] comprenant des atomes B et N constituée dans un substrat Sub selon l'une des variantes du procédé, le recuit est effectué dans des conditions appropriées, correspondant principalement à une température, une atmosphère et une durée adaptées. Préférentiellement pour obtenir une meilleure qualité cristalline le recuit s'effectue à « haute » température, typiquement entre 600°C et 1200°C.

10

Selon un mode de réalisation le recuit s'effectue sous vide ou sous gaz neutre.

15 Mais l'élément N a tendance à exo-diffuser, c'est-à-dire à quitter le substrat lors du recuit vers l'atmosphère du four. Cette exo-diffusion est d'autant plus marquée que la zone Z[B+N] est plus proche de la surface. Pour limiter cette exo-diffusion selon un mode de réalisation le recuit s'effectue sous pression partielle d'azote.

20 Selon un autre mode de réalisation le recuit est réalisé par illumination de la zone Z[B+N] avec un laser pulsé qui permet d'obtenir des températures de recuit élevées (pour une meilleure cristallisation) et une très faible durée de recuit (pour limiter l'exo-diffusion des atomes N). On peut utiliser un laser à excimère (par exemple XeCl pour une longueur d'onde 308 nm) ou un laser
25 état solide (par exemple un laser Nd:YAG doublé ou triplé en fréquence) avec des impulsions de durée qq ns à quelques dizaines de ns. La fluence utilisée est de 0,1 à 1 Joule par cm² avec l'utilisation de 1 à 10 impulsions. On notera que même si la durée de recuit est généralement très supérieure (1 à qq µs) à la durée de l'impulsion laser, les durées de recuit sont très
30 inférieures aux durées de recuit dans un four (minimum 1 minute pour un four de recuit rapide). Ce type de recuit peut aussi être réalisé sous pression partielle d'azote.

35 Pour éviter l'exo-diffusion de N, selon un autre mode de réalisation l'étape de recuit du procédé 10 selon l'invention est précédée par d'une étape

d'encapsulation du substrat comprenant la zone Z avec un matériau stable à haute température qui est soit un diélectrique chimiquement inerte tel que SiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 , Si_3N_4 ... soit un métal tel que Mo, W, Ni. Avec l'encapsulation l'atmosphère de l'étape de recuit peut s'effectuer sous
5 atmosphère neutre.

Le procédé selon l'invention permet, du fait de l'utilisation d'au moins une étape d'implantation ionique, de réaliser une couche de h-BN de matériau bidimensionnel homogène sur de grandes surfaces.

10

Avec l'utilisation de précurseurs gazeux selon l'état actuel de la technique les molécules qui arrivent sur la surface diffusent latéralement sur cette dernière jusqu'à rencontrer un germe de cristal, interagissent avec lui et contribuent à le faire croître. Les adsorbats parcourent typiquement plusieurs microns en
15 début de croissance et la nucléation est aléatoire, ce qui a pour conséquence la création de couches empilées, conduisant à des dépôts inhomogènes (mélange de zones constituées de monocouches et multicouches) tel qu'illustré figure 5. Avec ces techniques, le flux des atomes/molécules impactant le substrat est homogène mais leur diffusion surfacique sur de
20 grandes distances (jusqu'à quelques dizaines de microns) combinée à la nucléation aléatoire, induisent la croissance de zones monocouche et multicouches. A titre d'exemple la figure 5 montre la nucléation d'une deuxième monocouche L2 de BN par-dessus la première monocouche L1, et également la présence de zones sans aucune monocouche.

25 Pour pallier cette difficulté, l'homme de l'art utilise des procédés de croissance extrêmement lents (par exemple 26 heures pour une monocouche) qui permettent d'obtenir une croissance homogène. Un tel procédé est beaucoup trop long pour être industrialisé.

Cet exemple montre un flux d'atomes B et N mais peut être généralisé. La
30 technique d'épitaxie par jet moléculaire (EJM ou MBE en anglais) utilise généralement un flux d'atomes B et de molécules N. La formation de N est favorisée par un craquage des molécules à haute température (par exemple 900°C).

La CVD utilise un flux de molécules gazeuses qui se dissocient au contact de la surface, formant un composé intermédiaire diffusant sur la surface puis libérant les atomes de B et N au niveau du germe cristallin BN.

5 La figure 6 montre la croissance de couches h-BN selon l'invention, dans l'exemple où les deux éléments B et N sont implantés, mais le raisonnement ci-dessous est aussi applicable pour le cas d'un seul élément implanté.

Avec le procédé selon l'invention les atomes implantés dans la zone Z[B+N] sont présents dans cette zone de manière très homogène sur une grande
10 surface. En outre ils ne sont pas localisés à la surface mais dans le substrat et n'ont pas besoin de se déplacer sur de grandes distances pour précipiter sous la forme h-BN tel qu'illustré figure 6a.

La longueur de diffusion des atomes implantés lors du recuit doit être supérieure ou égale à la distance entre la position de l'atome implanté et la
15 position de l'atome dans la/les monocouches cristallisées. Cette distance est au maximum égale à la distance que doit parcourir un atome implanté localisé à l'extrémité de la gaussienne pour rejoindre l'endroit où démarre la cristallisation (typiquement le pic d'implantation).

Une longueur de diffusion très supérieure à cette distance n'est pas
20 souhaitable, et donc préférentiellement on cherche à obtenir une longueur de diffusion sensiblement égale à cette distance maximum de parcours, qui correspond typiquement à quelques largeurs de gaussienne à mi-hauteur FWHM. Par exemple 99,7% des atomes implantés le sont sur une distance 2,55xFWHM. La distance maximum que doivent parcourir les atomes
25 implantés afin d'intégrer la zone cristalline BN est donc de l'ordre de 3xFWHM.

L'utilisation d'un recuit (choix température et durée de recuit) autorisant des longueurs de diffusion de sensiblement 3xFWHM favorise ainsi la croissance de zones cristallines monocouche (le nombre de monocouches est fonction
30 de la dose implantée) au cours du recuit. Le résultat obtenu après le recuit est illustré figure 6b pour le cas d'une dose correspondant à une monocouche L.

Préférentiellement on choisit des paramètres d'implantation ionique permettant d'obtenir une valeur de FWHM de 2-3 nm. Par conséquent la

longueur de diffusion nécessaire à la cristallisation de couches BN est de 5-10 nm.

Lorsque les deux éléments B et N sont implantés les paramètres du recuit sont choisis par rapport à l'élément présentant la plus grande valeur de FWHM.

Ainsi avec une distance de diffusion des atomes implantés lors du recuit typiquement de l'ordre de quelques nm à 10 nm, (obtenue en maîtrisant les paramètres du recuit tels que température, atmosphère et durée), les atomes effectuent un faible déplacement comparé aux longueurs de diffusion observée pour les méthodes de croissance de l'homme de l'art (jusqu'à qq dizaines de microns). On évite ainsi empilements locaux et trous dans la couche hBN. L'utilisation de l'implantation ionique et d'un recuit adapté favorisent donc la cristallisation de couches hBN homogènes.

On a vu que l'implantation ionique permet de maîtriser avec une grande précision la dose d'atomes implantés (typiquement 1.5% avec la règle des 3σ). L'implantation d'un nombre précis d'atomes dans le substrat permet d'obtenir de façon prédictive et déterministe après le recuit une ou plusieurs monocouches cristallines de mat2D de manière maîtrisée, car le nombre d'atomes présents dans la zone Z[B+N] est sensiblement le bon nombre pour former le nombre correspondant de monocouches souhaitées.

Les densités atomiques par unité de surface des éléments B et N pour une monocouche de matériau 2D sont typiquement de l'ordre de un à quelques 10^{15} atomes/cm². Cet ordre de grandeur est bien adapté aux doses d'atomes accessibles par implantation ionique.

On dénomme D_0N la densité atomique par unité de surface de l'élément N dans une monocouche de matériau mat2D et D_0B la densité atomique par unité de surface de l'élément B dans une monocouche de matériau mat2D.

Pour obtenir le bon nombre d'atomes implantés, avantageusement le nombre total d'atomes implantés par unité de surface DN et/ou DB , correspondant à la dose telle que définie plus haut, est supérieure ou égale au produit du nombre de monocouches n à réaliser par la densité atomique par unité de

surface de l'élément implanté dans une monocouche du matériau bidimensionnel.

Lorsque N est implanté on a donc $DN \geq n \cdot D_0N$

- 5 Il a été vu plus haut que N a tendance à exo-diffuser. Pour compenser cette exo-diffusion on plante typiquement DN tel que :

$$n \cdot D_0N + 10 \% \leq DN \leq n \cdot D_0N + 100 \%$$

Lorsque B est implanté on a $DB \geq n \cdot D_0B$ et on plante DB tel que :

- 10 $n \cdot D_0B \leq DB \leq n \cdot D_0B + 5\%$

Les atomes B n'exo-diffusent pas comme les atomes N, la dose de B à implanter est proche du nombre final atomes B dans le matériau mat2D.

- 15 La densité atomique par unité de surface D_0N de l'élément N dans une monocouche du matériau bidimensionnel est égale à :

$$D_0N = k D_0B,$$

(D_0B densité atomique par unité de surface de l'élément B dans une monocouche du matériau mat2D)

- 20 Avec k facteur stœchiométrique égal au nombre d'atomes de N pour un atome de B dans une maille élémentaire du matériau bidimensionnel.

Pour le hBN le facteur k vaut 1.

Une couche élémentaire comprend $D_0B = 1.84 \times 10^{15}$ atomes/cm² de bore, et donc la même quantité d'azote D_0N (k=1).

Si on souhaite réaliser 3 couches de hBN, on a donc

- 25 $3D_0N = 3 \times 1.84 \times 10^{15} = 5.52 \times 10^{15}$ atomes /cm².

Il faut donc implanter une dose d'azote supérieure ou égale à cette valeur.

- 30 Pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention, il convient de choisir d'abord l'énergie d'implantation E_N et/ou E_B en fonction de la profondeur de pénétration souhaitée, elle-même fonction de l'application ciblée. Puis dans un deuxième temps on détermine les paramètres du recuit, principalement température T et durée t de manière à ce que la diffusion s'opère dans de bonnes conditions.

Soit D_T le coefficient de diffusion d'atomes à une température T . La longueur de diffusion L_d des atomes lors du recuit est approximativement donnée par la formule :

$$L_d = (D_T \cdot t)^{1/2} \text{ avec } t \text{ durée du recuit.}$$

- 5 On détermine T et t de sorte que lors du recuit (voir ci-dessus) :
 $L_d \sim 3 \times \text{FWHM}$.
avec FWHM étant la largeur à mi-hauteur de la concentration de l'élément implanté en fonction de la profondeur.
- 10 Lorsque seul l'élément N est implanté, on détermine T et t de sorte que, lors du recuit : $L_{dN} \sim 3 \times \text{FWHM}_N$
Lorsque les deux éléments B et N sont implantés, on détermine T et t de sorte que L_{dN} et L_{dB} soient faibles tout en respectant :
 $L_{dN} \geq 3 \times \text{FWHM}_N$ et $L_{dB} \geq 3 \times \text{FWHM}_B$.
- 15 En outre il convient de limiter la température et la durée de recuit de façon à permettre aux atomes B et N de réagir entre eux et de former le composé BN voulu tout en évitant l'exo-diffusion. Il existe également d'autres options pour limiter l'exo-diffusion (voir plus loin figure 15).
- 20 Une fois la diffusion effectuée dans le substrat et le matériau mat2D constitué, on dénomme Sub^r le substrat résiduel c'est-à-dire la partie du substrat non cristallisée en matériau hBN. Pour certaines applications selon un mode de réalisation le procédé selon l'invention comprend, après l'étape de recuit, une étape de séparation de mat2D du substrat résiduel Sub^r et une
25 étape de transfert de mat2D sur un substrat de destination Sub_d . Des exemples sont donnés plus loin.

Selon un mode de réalisation le procédé selon l'invention comprend en outre après l'étape de recuit, une étape 370 de dissolution sélective de la partie
30 supérieure du substrat résiduel de manière à mettre à nu le matériau bidimensionnel mat2D. L'intérêt est alors que l'on peut déposer directement sur le h-BN une couche d'un matériau semiconducteur 2D tel que MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 etc...

Nous allons à présent décrire plus précisément la première variante, illustrée figure 7. Selon cette variante, l'étape d'apport de l'élément déposé B consiste en un dépôt d'une couche mince préférentiellement monocristalline L_B de B sur un premier support (substrat) Sub1 chimiquement inerte. On emploie ici le terme « support » de manière artificielle pour ne pas créer de confusion avec le « substrat » au sens de l'implantation, et le support Sub1 est un substrat, au sens commun du terme. L'élément N est implanté dans L_B , la couche L_B une fois implantée étant dénommée L_B^i . C'est dans cette couche L_B^i qu'est située $Z[B+N]$. Ici le substrat Sub dans lequel est implanté l'élément N est constitué de la couche L_B . Dans ce cas on peut considérer que seul l'élément implanté N diffuse lors du recuit.

Suite au recuit à haute température T une couche de matériau mat 2D est formée. La couche peut être formée proche de la surface de L_B (la couche L_B est mince), à l'intérieur de celle-ci ou à l'interface avec Sub1, en fonction des paramètres d'implantation, du recuit et du mécanisme de diffusion. Le substrat résiduel est ici une couche résiduelle L_B^r correspondant à la partie restante de L_B , non transformée en mat2D.

Préférentiellement la couche L_B est déposée sur un premier support/substrat Sub1 qui est monocristallin, tel que Al_2O_3 , MgO , Quartz... .

Selon la méthode et les conditions de dépôt, la couche L_B est de nature polycristalline ou monocristalline.

Selon une option préférée la couche L_B est réalisée par épitaxie sur le premier substrat Sub1 (par « MBE » pour Molecular beam Epitaxy ou « CVD » pour Chemical Vapor Deposition) qui est alors nécessairement monocristallin. Sub1 sert alors de germe de croissance. L'arrangement monocristallin de la couche L_B favorise la synthèse organisée de mat2D, c'est-à-dire une croissance monocristalline (voir plus haut).

Selon une autre option, le dépôt de la couche L_B est réalisé par évaporation ou pulvérisation cathodique.

Selon encore une autre option l'étape de dépôt de la couche L_B est réalisée par une méthode de dépôt de couches atomiques dénommé ALD pour « Atomic Layer deposition » en anglais.

Préférentiellement l'énergie d'implantation $E(N)$ de l'élément implanté N est déterminée de sorte que la localisation de l'élément implanté N s'effectue dans la couche déposée L_B . La figure 8 illustre l'exemple d'un élément N implanté dans L_M .

L'élément N implanté présente, dans la zone dans laquelle il est localisé, une concentration $C_N(p)$ en fonction de la profondeur p de pénétration. Cette courbe a classiquement la forme d'une gaussienne, dont le maximum R_{p_N} et la largeur à mi-hauteur $FWHM_N$ est fonction de E_N , comme expliqué plus haut.

L'énergie d'implantation E_N de l'élément N est déterminée de sorte que le maximum R_{p_N} de $C_N(p)$ soit situé dans la couche métalloïde L_B .

Pour certaines applications il convient de séparer mat2D de la couche résiduelle L_B^r . La figure 9 illustre un mode de réalisation du procédé selon la première variante comprenant, après l'étape de recuit, une étape 310 de séparation du matériau bidimensionnel mat2D de la couche résiduelle L_B^r et une étape 320 de transfert du matériau mat2D sur un substrat de destination Subd.

Pour effectuer la séparation, selon un mode de réalisation on effectue une attaque chimique sélective du matériau résiduel n'ayant pas réagi avec l'élément N . La couche de h-BN mat2D flotte alors par capillarité à la surface du bain d'attaque du Bore, et on la transfère sur le substrat de destination Subd selon une des méthodes connus de l'homme de l'art, identique à la méthode de transfert du graphène, tel qu'illustré figure 10.

Cependant lorsqu'il existe une fraction de L_B^r entre la couche hBN et Sub1 cette méthode pourrait s'avérer lente car L_B^r ne peut être séparé de Sub que par une attaque latérale sur une faible surface.

Ainsi selon un autre mode de réalisation, l'étape de séparation 310 comprend une sous étape de décollement du substrat résiduel L_B^r (intégrant la couche hBN) du premier support Sub1 à l'aide d'un laser et d'une sous étape d'attaque sélective du substrat résiduel pour isoler la couche hBN, tel qu'illustré figure 11.

En 11-1 est représenté l'empilement initial constitué ici d'une couche de hBN encapsulée dans une couche de PMMA qui servira de support intermédiaire et localisée sur la couche résiduelle L_B^r , elle-même déposée sur Sub1.

En 11-2 est représentée la sous étape de décollement à l'aide d'un faisceau laser 50 (« laser lift off » en anglais). Ce procédé de laser lift-off est basé sur la différence d'absorption optique entre le substrat (transparent) et la couche L_B^r ; on utilise typiquement des lasers excimères (longueur d'onde proche UV) de quelques ns de durée d'impulsion. L'énergie du laser est absorbée par la couche L_B^r , ce qui produit une élévation locale importante de la température, conduisant au décollement de cette couche.

Selon une variante, du fait que le h-BN est un isolant avec un gap de l'ordre de 5eV, le laser peut être incident « par le haut » et être ainsi directement focalisé sur le dessus de la couche h-BN (sans traverser le substrat), de façon à directement la décoller.

En 11-3 est représentée la sous-étape d'attaque sélective de L_B^r par trempage de l'empilement L_B^r /h-BN/PMMA dans un bain 51 attaquant sélectivement le Bore, tel qu'un mélange $\text{HNO}_3 + \text{HF}$.

En 11-4 est représenté l'empilement h-BN/PMMA une fois l'attaque sélective arrivée à son terme.

En 11-5 l'empilement h-BN/PMMA est transféré sur le substrat de destination Subd constitué ici de silicium oxydé (SiO_2 sur Si) et en 11-6 on a enlevé la couche de PMMA et on obtient une couche de matériau h-BN sur le substrat en silicium oxydé.

Lorsque la couche de matériau 2D (mat2D) se forme à l'interface avec Sub1, la couche résiduelle L_B^r se retrouve au-dessus de mat2D très proche de la surface supérieure et peut alors être attaquée chimiquement. On obtient alors directement (sans transfert) la couche mat2D sur son substrat d'origine isolant.

30

Nous allons à présent décrire plus précisément la **deuxième variante**, illustrée figure 12. Selon cette variante, l'étape 100 d'apport de l'élément N et l'étape 200 d'apport de l'élément B consistent en une implantation ionique dans un substrat Sub chimiquement inerte, c'est-à-dire ne réagissant pas

35 chimiquement avec N ou B.

Selon une première option pour effectuer la double implantation, l'énergie E_B d'implantation de l'élément B et l'énergie E_N d'implantation de l'élément N sont déterminées de manière à présenter respectivement un maximum R_{pB} et R_{pN} de concentration $C_B(p)$ et $C_N(p)$ sensiblement égaux à la profondeur p_0 , tel qu'illustré figure 13.

A titre d'exemple la figure 14 illustre la position du maximum de la gaussienne d'implantation du bore R_{pB} et de l'azote R_{pN} dans un substrat Sub de SiO_2 (Silice) isolant en fonction respectivement de l'énergie d'implantation E_B des ions B et E_N des ions N, pour la réalisation de h-BN. On voit par exemple que pour positionner le maximum des 2 gaussiennes à $p_0 = 65$ nm sous la surface du SiO_2 , il faut implanter B à ~ 16 keV et N à ~ 23 keV. Si l'on veut positionner le maximum des 2 gaussiennes à $p_0 = 100$ nm, on implantera le B à ~ 25 keV et le N à 36 keV (pointillés simple sur la figure 14).

Pour limiter le phénomène d'exodiffusion de X, selon une deuxième option l'élément N est implanté à une profondeur supérieure à la profondeur d'implémentation de l'élément B dans le substrat Sub (voir figure 15c). Rappelons que la profondeur est fonction de l'énergie d'implantation. La zone Z[B+N] est ici constituée d'atomes de N et B spatialement séparés avant le recuit.

La figure 15 reprend différentes manières, dans le cas d'une double implantation, de tenir compte de l'exo-diffusion de N. Le noir correspond à l'élément N et le gris foncé à l'élément B. La figure 15a illustre le recuit sous atmosphère de N_2 , la figure 15b illustre l'augmentation de la dose de N, la figure 15c illustre l'implantation à une profondeur différente de N et B (N plus profond), la figure 15d illustre l'encapsulation (avant recuit) avec une fine couche d'isolant (SiO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 ...) ou même de métal, (Mo, W, Ni ...) et la figure 15e l'encapsulation avec un « top substrat ».

La figure 16 illustre les différentes étapes de la deuxième variante du procédé 10 selon un premier mode de réalisation selon lequel le substrat

Sub (substrat au sens de l'implantation), chimiquement inerte et préférentiellement monocristallin, est isolant. Le substrat Sub est typiquement choisi parmi Al_2O_3 , MgO , Quartz,...

Selon une option illustrée figure 16 le substrat Sub est une couche épitaxiée sur un substrat Sub0.

De manière générale le substrat d'implantation Sub est un matériau pour lequel les atomes B présentent une faible solubilité et qui ne forme pas de composés avec N et est stable à haute température (600-1000°C).

10 Sur la figure 16a à l'étape 100 des atomes de Bore sont implantés dans Sub à une profondeur moyenne p_0 . Sur la figure 16b à l'étape 200 des atomes d'azote sont implantés dans le substrat Sub sensiblement à la même profondeur p_0 .

On a vu que DN est supérieur à $n \cdot D_0N$, n étant le nombre de monocouches souhaitées. On a DB , dose d'ions B à planter, légèrement supérieur ou égal à $n \cdot D_0B$. En effet, les atomes B n'ayant pas tendance à exo-diffuser comme les atomes N, la dose DB à planter est préférentiellement égale ou très légèrement supérieure à $n \cdot D_0N$ (voir plus haut).

Les doses respectives d'ions B DB et d'ions N DN sont déterminées de manière à respecter la stœchiométrie de la maille élémentaire du matériau mat2D et le nombre de couche n désiré. L'ordre d'implantation entre N et B est indifférent.

Une zone $Z[B+N]$ présentant des atomes N et des atomes B implantés est créée au voisinage de la profondeur p_0 dans le substrat Sub.

25 Après l'étape de recuit 300 illustrée figure 16c une couche de h-BN mat2D est obtenue.

On synthétise ainsi du BN par co-implantation d'ions B et N dans une couche de SiO_2 .

30 La distance B-N est de 0.1446 nm. Une monocouche de h-BN compte $1.84 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ atomes de B et N. En co-implantant B et N dans une couche inerte de SiO_2 , à des doses de $n \times 1.84 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ pour chacune des espèces, on obtient n couches de h-BN après recuit dans des conditions appropriées.

Une fois le recuit d'implantation effectué, il suffit de dissoudre sélectivement la silice (*e.g.*, avec une solution de HF tamponné) pour obtenir le h-BN, qui peut être transféré sur son substrat de destination. On peut aussi dissoudre sélectivement la partie supérieure de la silice et obtenir ainsi du h-BN
5 directement sur SiO₂.

L'énergie d'implantation est déterminée avec l'aide de la figure 14 en fonction de la profondeur souhaitée pour chaque élément.

Selon une option on se contente d'éliminer sélectivement la partie supérieure
10 de Sub dans une étape 370 comme illustré figure 17, par exemple par dissolution sélective, pour obtenir une couche de h-BN à nu sur la partie inférieure Sub^r_{inf} du substrat résiduel.

Selon une autre option illustrée figure 18 le procédé 10 comprend en outre
15 une étape de séparation 350 du matériau bidimensionnel mat2D du substrat résiduel Sub^r inférieur et supérieur, et une étape 360 de transfert de mat2D sur un substrat de destination Subd.

La figure 19 illustre les différentes étapes de la deuxième variante du
20 procédé selon un deuxième mode de réalisation dans lequel les éléments N et B sont implantés dans un substrat Sub chimiquement inerte qui est une mince couche de métal L_{met} préférentiellement monocristalline. Typiquement le métal est choisi parmi ceux dans lequel le Bore est très peu soluble: l'or, le cuivre, le platine, mais l'implantation peut aussi être effectuée dans une
25 couche de Ni, Fe, ... ou dans un alliage de ces matériaux (par exemple Ni-Fe).

Une implantation d'éléments B et N dans une couche métallique est possible car les métaux précités ne constituent pas de composés chimiques avec l'azote à haute température. Une couche métallique constitue donc un
30 substrat chimiquement inerte tel que défini plus haut.

Sur la figure 19a à l'étape 100 des atomes de B sont implantés dans la mince couche métallique L_{met}, à une profondeur p₀ comprise dans l'épaisseur de la couche métallique. Typiquement L_{met} présente une épaisseur comprise entre quelques nm et quelques dizaines de nanomètres.

La couche L_{met} est elle-même déposée sur un deuxième support/substrat Sub2 chimiquement inerte, et préférentiellement isolant et monocristallin.

Selon un mode préféré la couche L_{met} est réalisée par épitaxie sur Sub2.

5 Sur la figure 19b à l'étape 200 des atomes de X sont implantés dans la couche métallique L_{met} sensiblement à la même profondeur p_0 .

Lors de l'étape de recuit 300 illustrée figure 19c, une couche de mat2D se constitue soit à l'interface avec l'air, en surface de la couche métallique, soit à l'intérieur de la couche soit à l'interface avec Sub2. Dans les deux premiers cas il reste donc, après recuit et cristallisation de la couche mat2D, une
10 partie L_{met}^r de la couche métallique localisée entre la couche mat2D et le substrat Sub2.

Lorsque l'on souhaite séparer mat2D du substrat résiduel L_{met}^r , cette étape n'est pas aisée à réaliser par attaque chimique car le point d'entrée du liquide de l'attaque est uniquement la tranche de L_{met}^r .

15 Une séparation tel qu'illustrée figure 11 comprenant une sous étape de décollement laser pour rendre accessible L_{met}^r et une sous étape d'attaque sélective de L_{met}^r (par dissolution du métal), permet de résoudre ce problème.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de réalisation d'au moins une monocouche (L) d'un matériau bidimensionnel (Mat2D), ledit matériau bidimensionnel étant constitué d'un élément B et d'un élément N étant respectivement du bore et de l'azote, le
- 5 procédé comprenant :
- une étape (100) d'apport de l'élément B et une étape (200) d'apport de l'élément N de manière à former, dans un substrat (L_B , Sub, L_{met}), une zone ($Z[B+N]$) comprenant des atomes de l'élément B et des atomes de l'élément N,
 - 10 -une étape de recuit (300) de manière à former l'au moins une monocouche (L) de matériau bidimensionnel (mat2D) par diffusion desdits atomes dans ledit substrat,
et dans lequel au moins une étape d'apport parmi l'étape (100) d'apport de l'élément B et l'étape (200) d'apport de l'élément N est réalisée par
 - 15 implantation ionique.
2. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape de recuit s'effectue à une température comprise entre 600° et 1000°.
- 20 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape de recuit est précédée par une étape d'encapsulation dudit substrat (Sub) comprenant ladite zone ($Z[B+N]$).
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel un
- 25 nombre total (DN , DB) d'atomes implantés par unité de surface de l'au moins un élément implanté (N, B) est supérieure ou égal au produit du nombre de monocouches à réaliser (n) par une densité atomique par unité de surface (D_0N , D_0B) dudit élément implanté (N, B) dans une monocouche dudit matériau bidimensionnel.
- 30 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel une température (T) et une durée (t) du recuit sont déterminés de sorte qu'une longueur de diffusion des atomes du ou des éléments implantés soit comprise entre 5 et 10 nm.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel une seule étape d'apport d'élément est réalisée par implantation ionique, ledit élément implanté étant l'azote N, l'étape d'apport de l'élément B consistant
5 en un dépôt d'une couche monocristalline dudit élément B sur un premier support (Sub1) chimiquement inerte, la couche étant dénommée couche déposée (L_B) et l'élément B étant dénommé élément déposé, la couche déposée (L_B) constituant ledit substrat.
- 10 7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel une énergie d'implantation ($E(N)$) de l'élément implanté N est déterminée de sorte que l'implantation ionique de l'élément implanté N s'effectue dans ladite couche déposée (L_B).
8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7 dans lequel le premier
15 support (Sub1) est monocristallin et dans lequel la couche déposée (L_B) est réalisée par épitaxie sur ledit premier support (Sub1).
9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8 dans lequel une partie de la couche déposée (L_B) non transformée en matériau bidimensionnel après recuit est dénommée substrat résiduel (L_B^r), et comprenant, après l'étape de recuit, une étape de séparation (310) de l'au moins une monocouche de matériau bidimensionnel (mat2D) dudit substrat résiduel et une étape (320) de transfert de ladite au moins une monocouche de matériau bidimensionnel (mat2D) sur un substrat de destination (Subd).
25
10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel l'étape de séparation (310) comprend une sous étape de décollement dudit substrat résiduel (L_B^r) du premier support à l'aide d'un laser et une sous étape d'attaque sélective dudit substrat résiduel.
30
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel les deux étapes d'apport sont réalisées par implantation ionique dans ledit substrat (Sub).
12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel le substrat (Sub) est
35 isolant et monocristallin.

13. Procédé selon la revendication 11 dans lequel le substrat est constitué d'une couche de métal (L_{met}) monocristalline déposée sur un deuxième support (Sub2) monocristallin, l'élément N et l'élément B étant implantés dans ladite couche de métal (L_{met}).

14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13 dans lequel une partie du substrat non transformée en matériau bidimensionnel après recuit est dénommée substrat résiduel (Sub^r , L_{met}^r), et comprenant, après l'étape de recuit, une étape de séparation (350) de l'au moins une monocouche de matériau bidimensionnel (mat2D) dudit substrat résiduel et une étape (360) de transfert de ladite au moins une monocouche de matériau bidimensionnel (mat2D) sur un substrat de destination (Subd).

15. Procédé selon la revendication 14 dans lequel l'étape de séparation (350) comprend une sous étape de décollement dudit substrat résiduel (L_{met}^r) du deuxième support (Sub2) à l'aide d'un laser, et une sous étape d'attaque sélective dudit substrat résiduel.

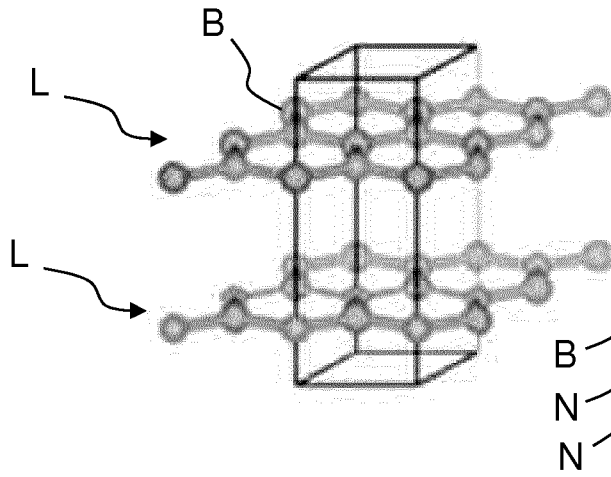


FIG.1A

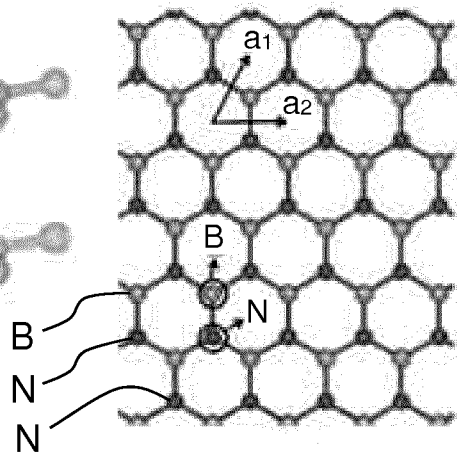


FIG.1B

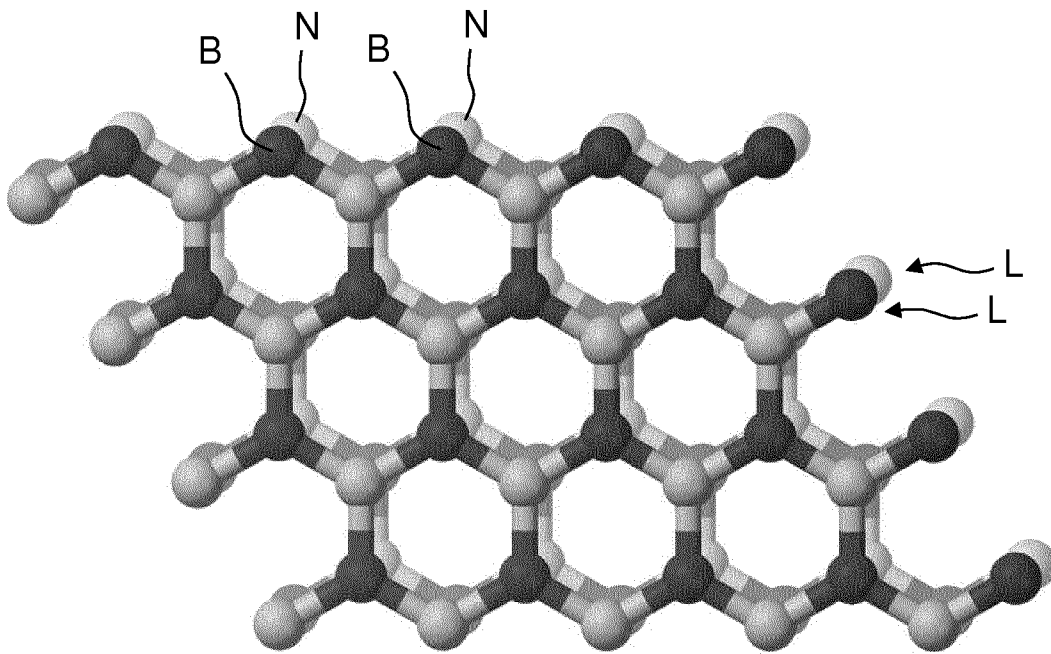


FIG.1C

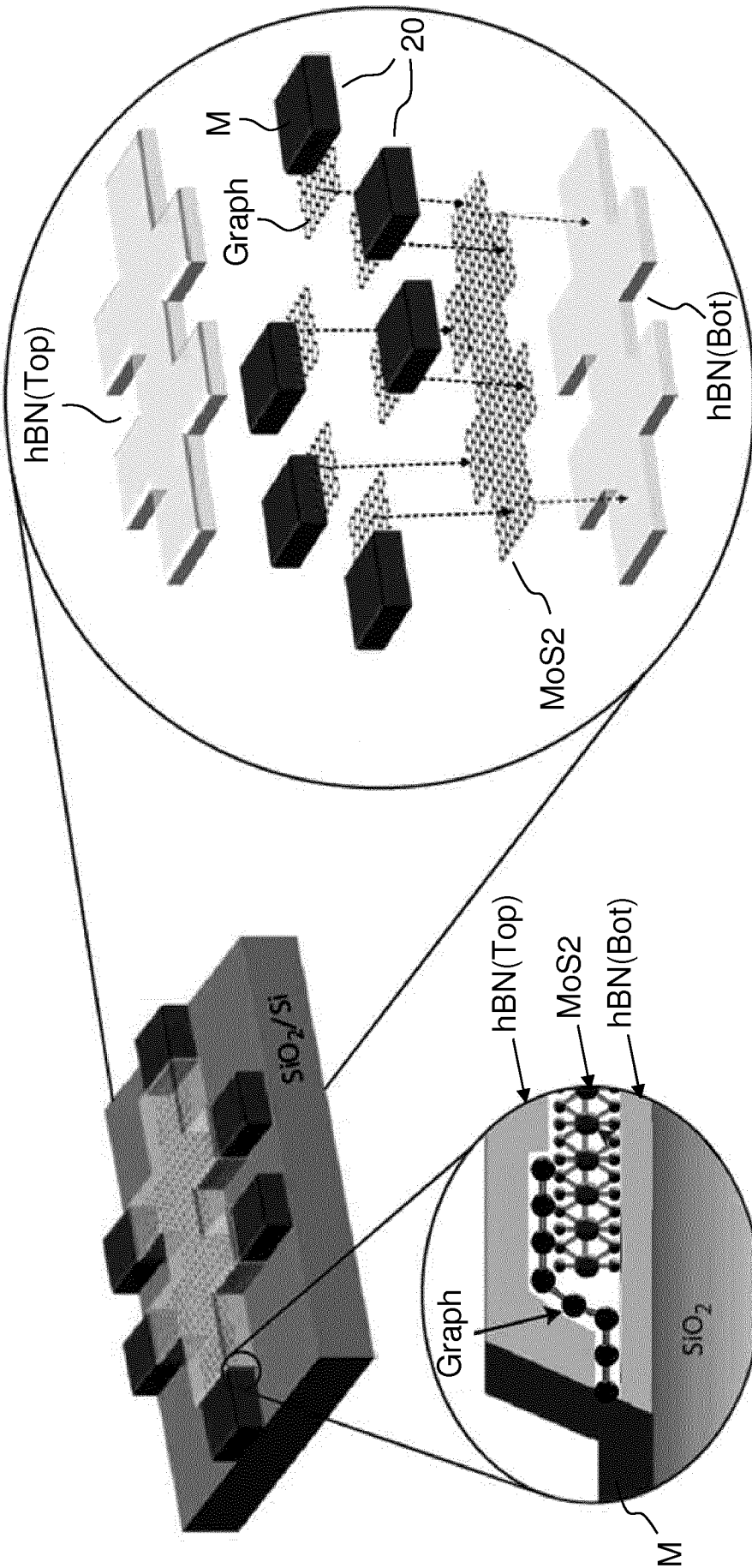


FIG.2

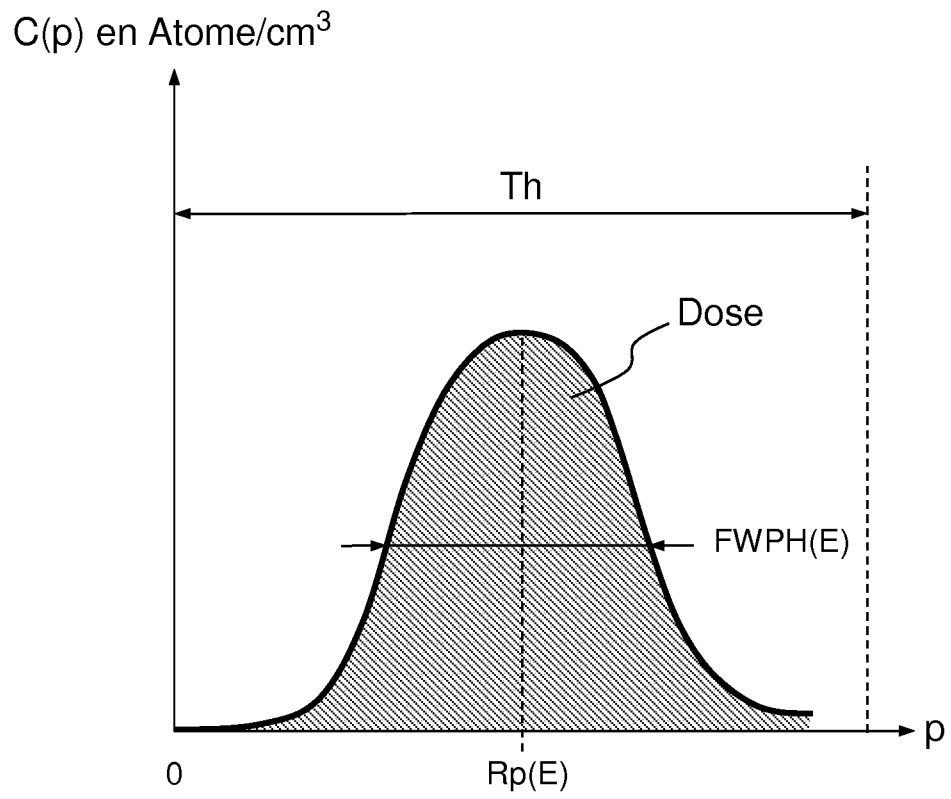


FIG.3

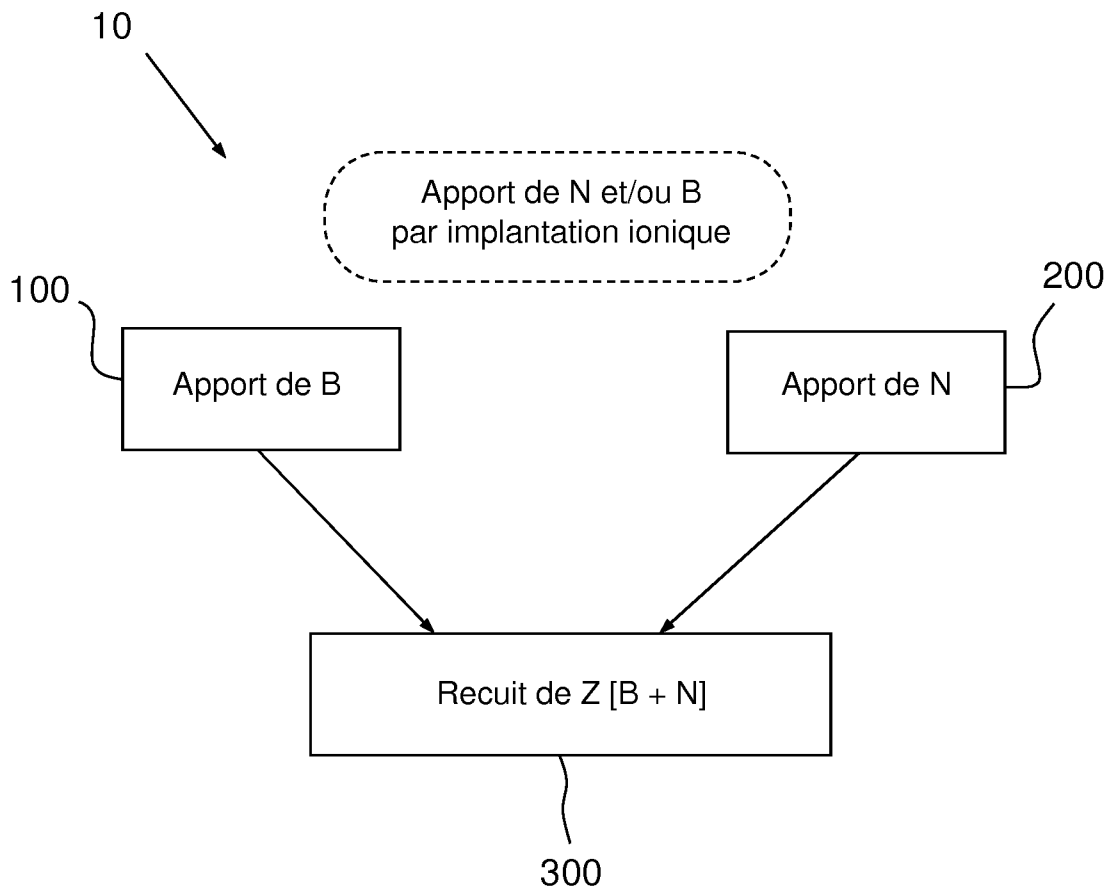


FIG.4

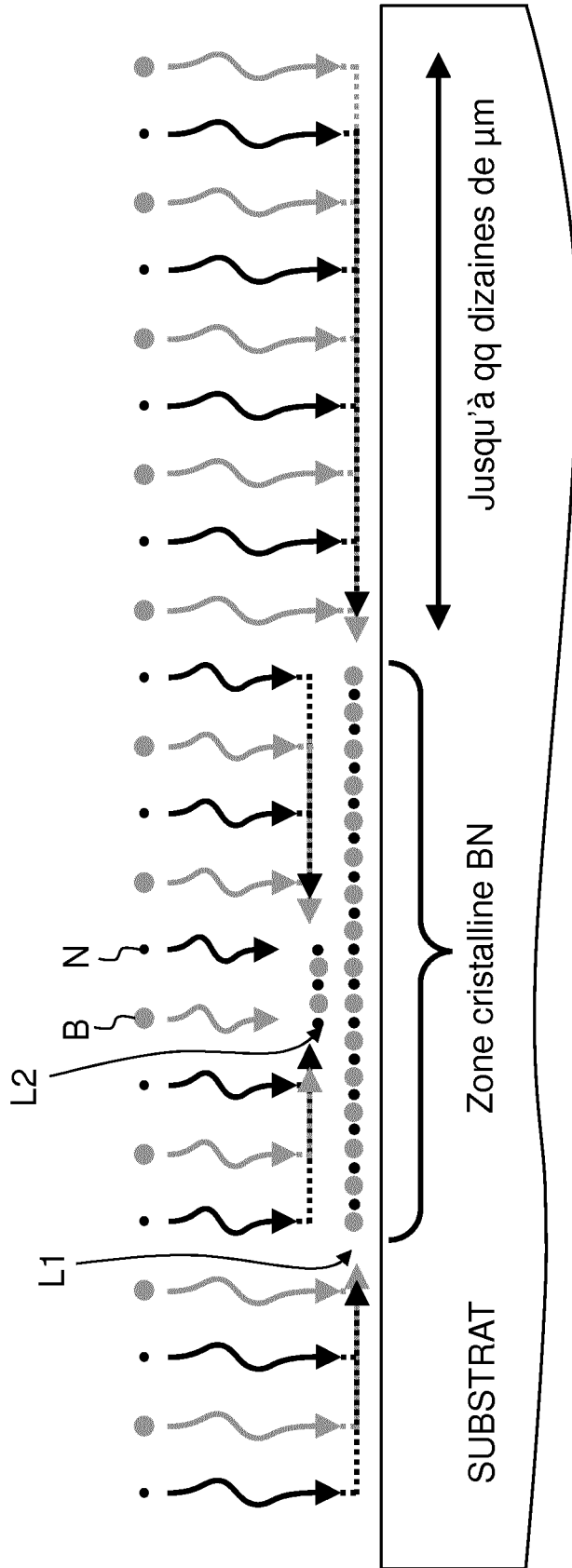


FIG.5

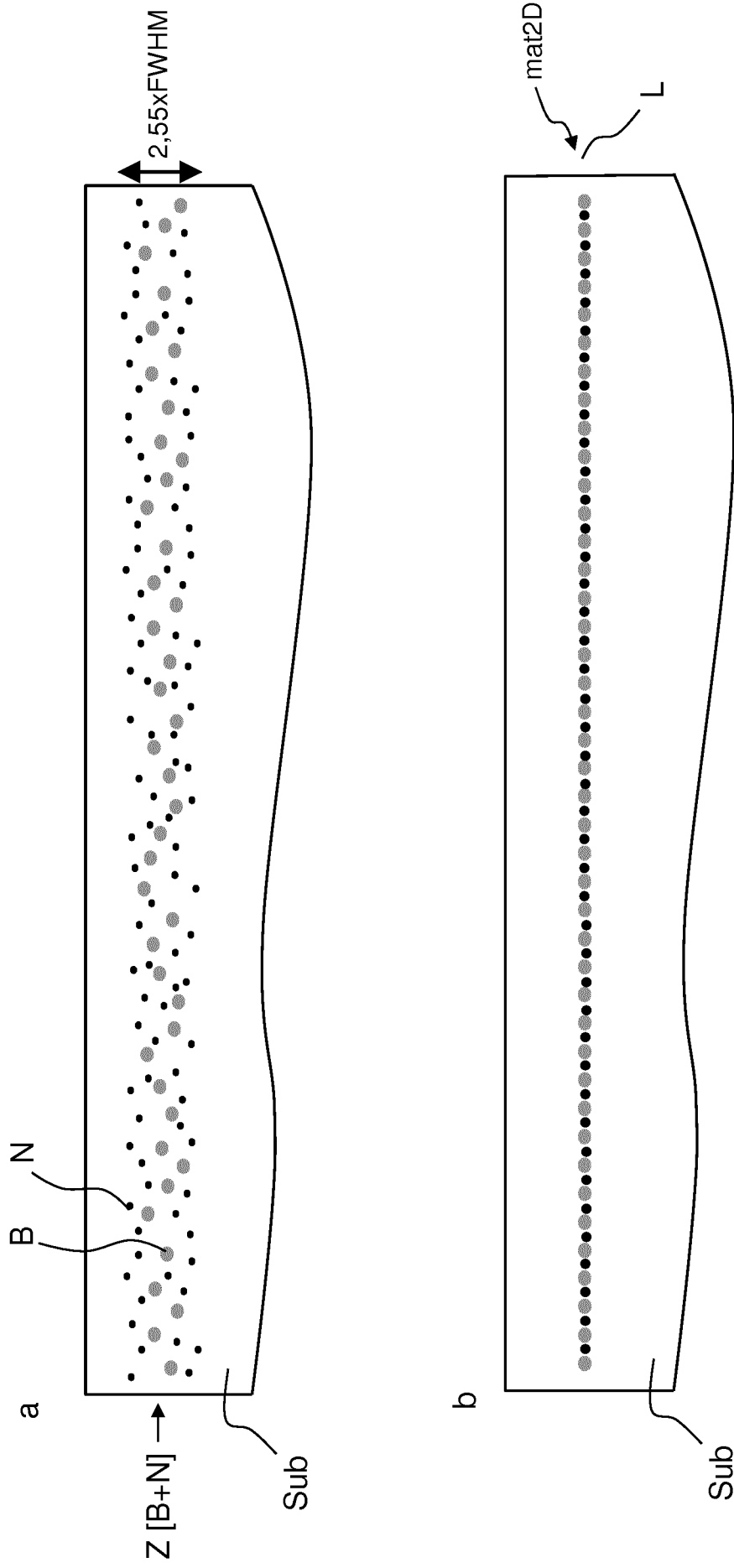


FIG.6

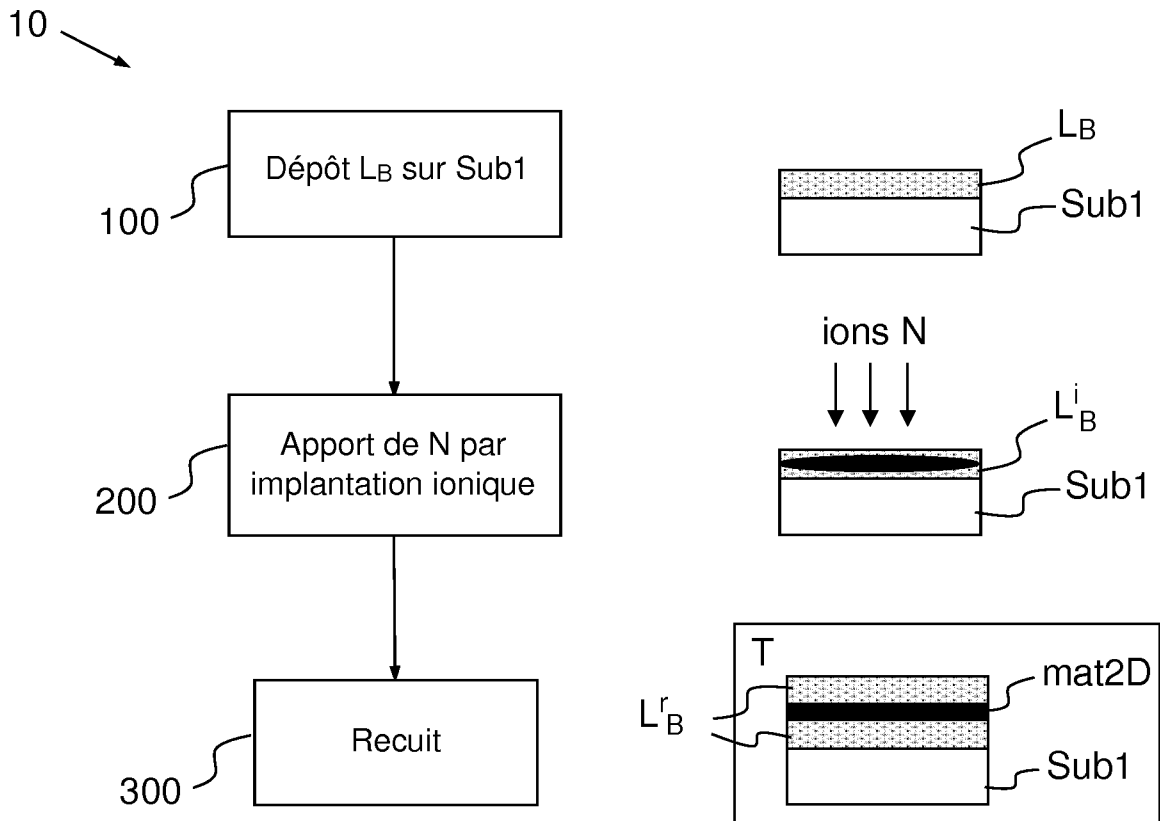


FIG.7

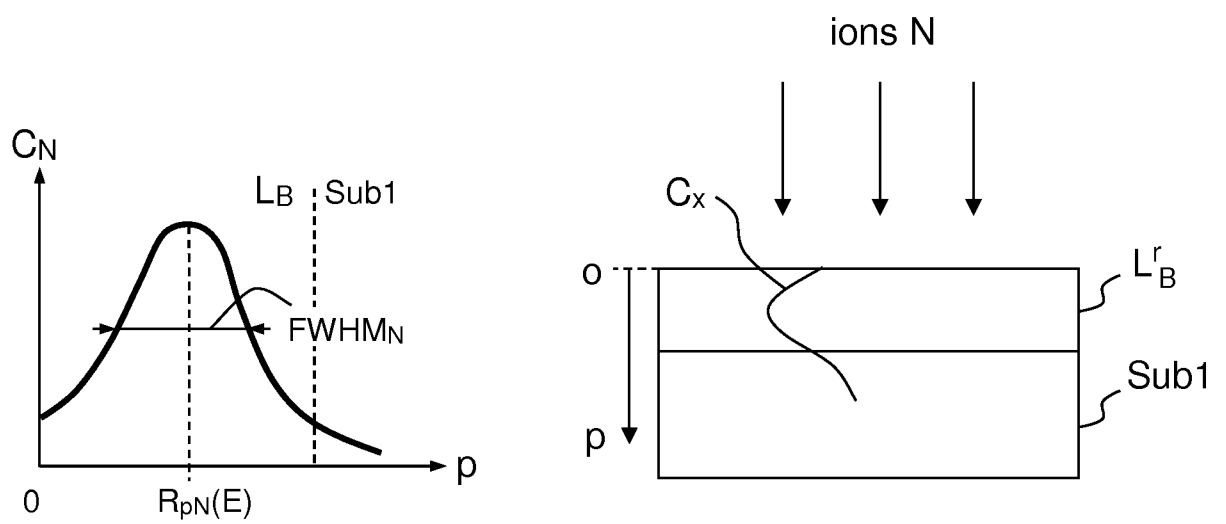


FIG.8

10 →

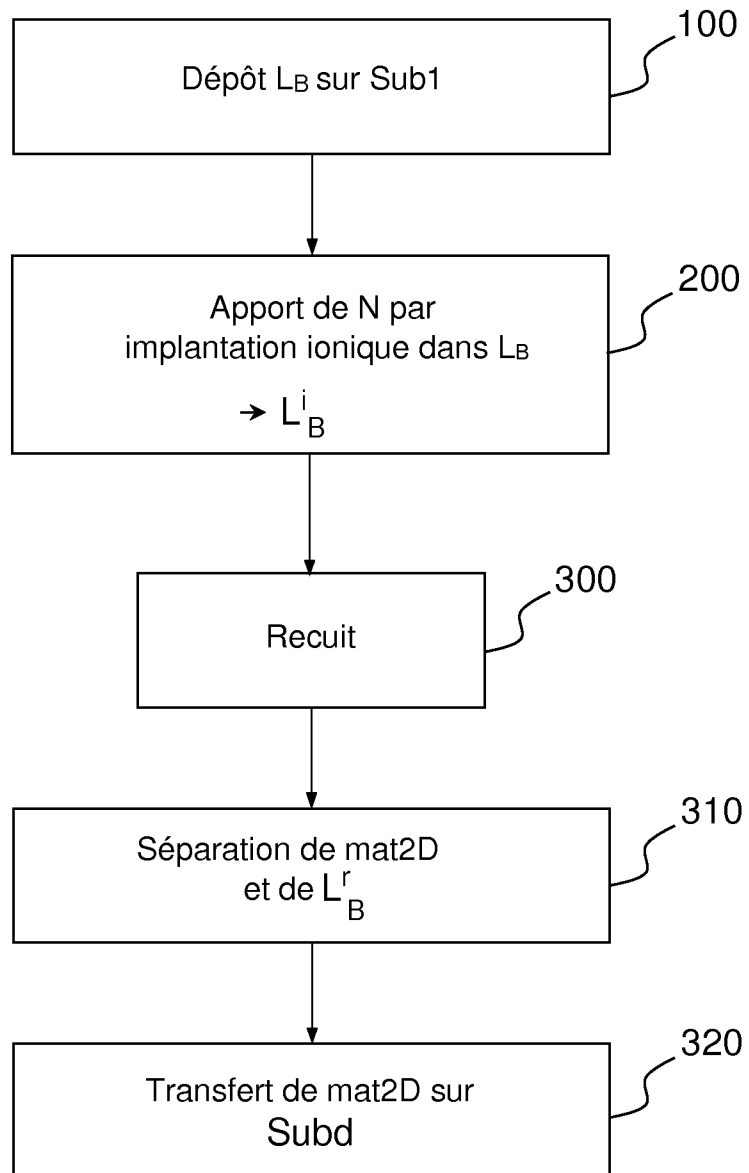


FIG.9

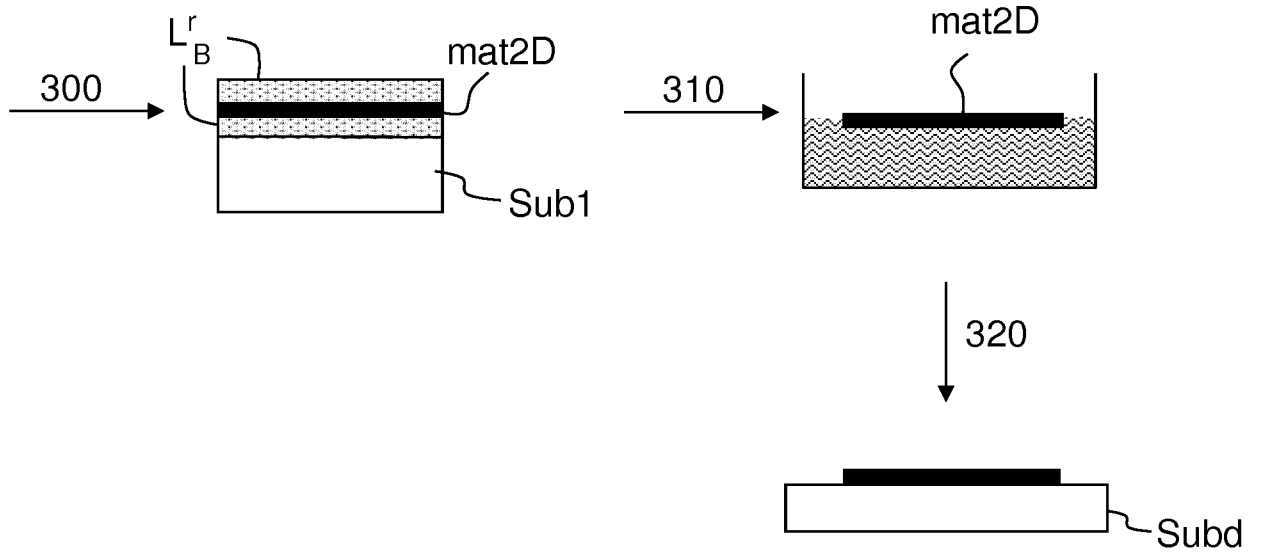


FIG.10

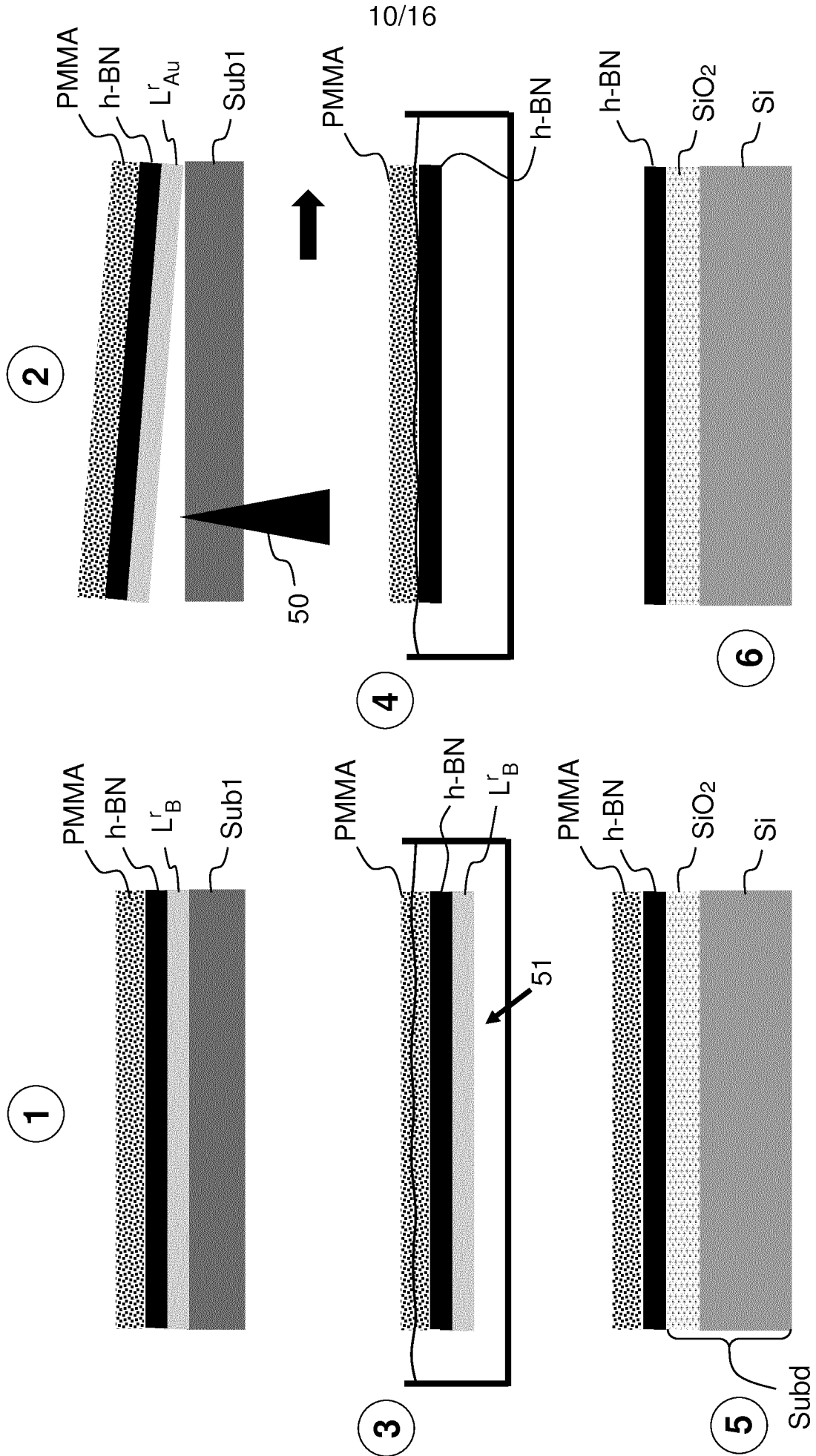


FIG.11

10

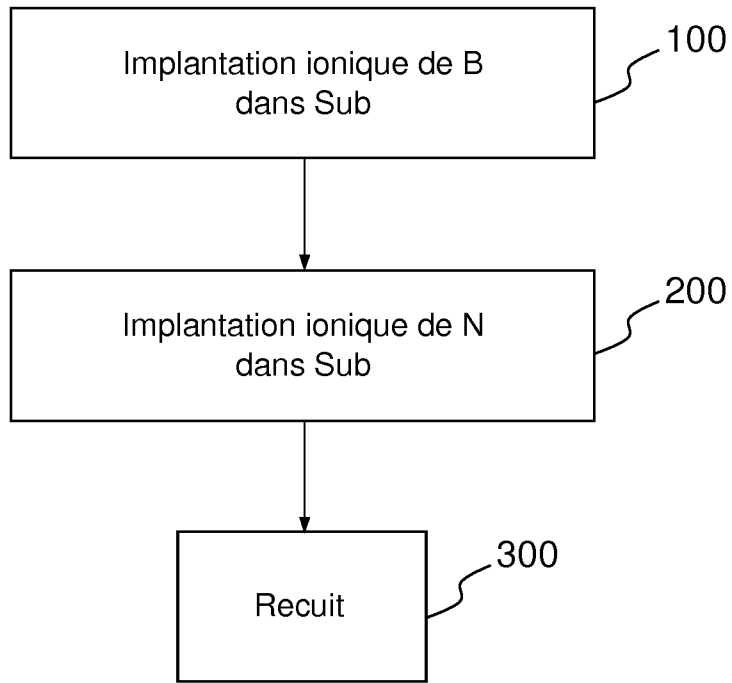


FIG.12

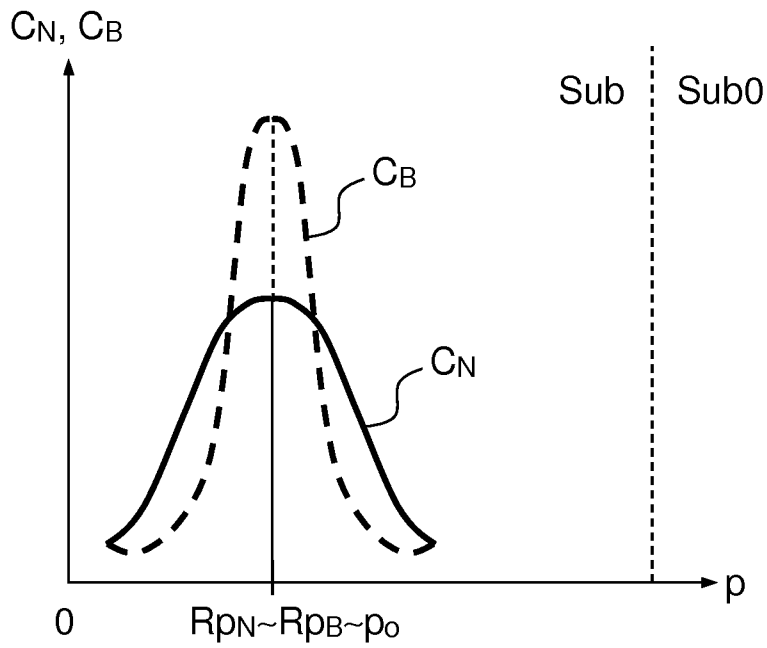


FIG.13

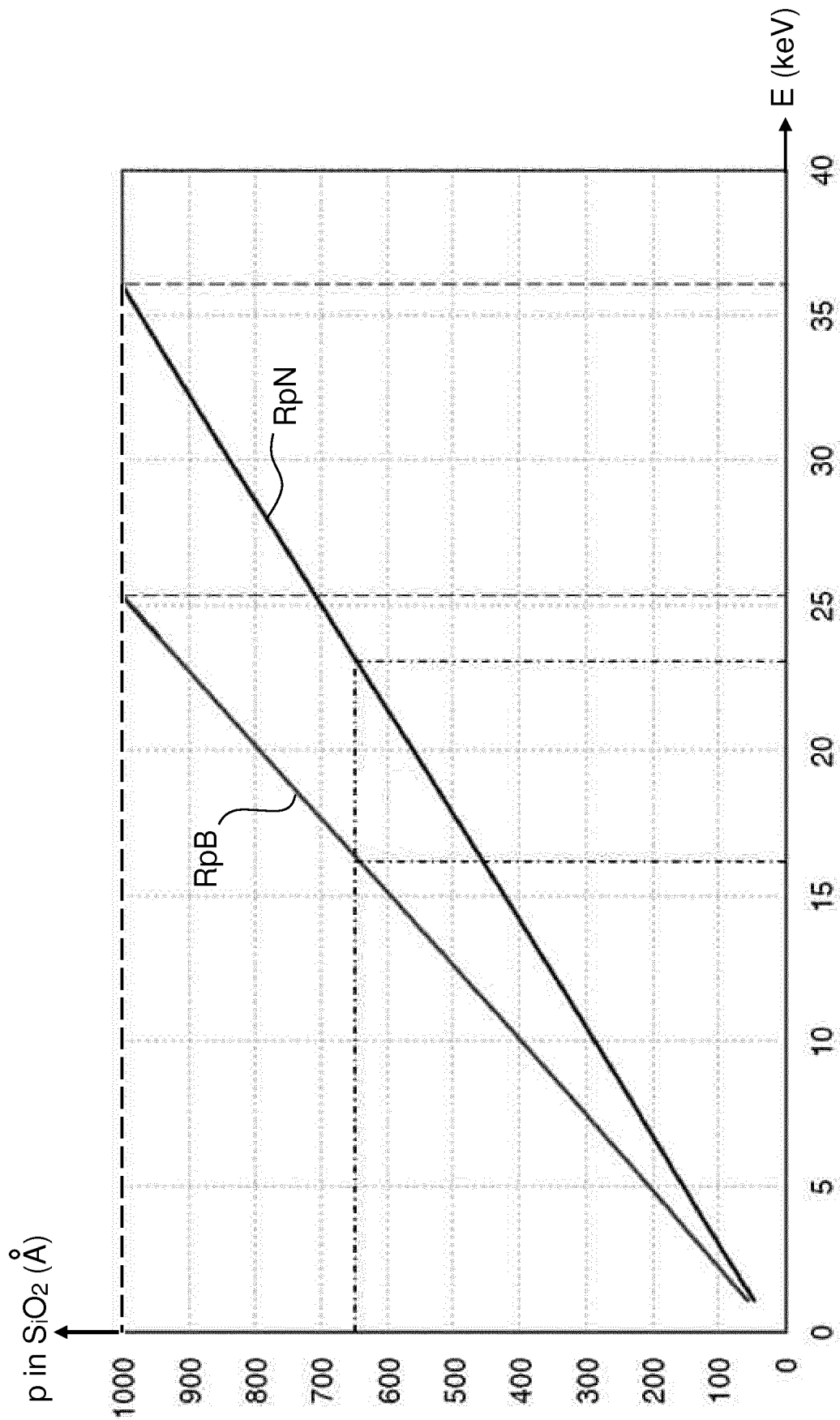


FIG.14

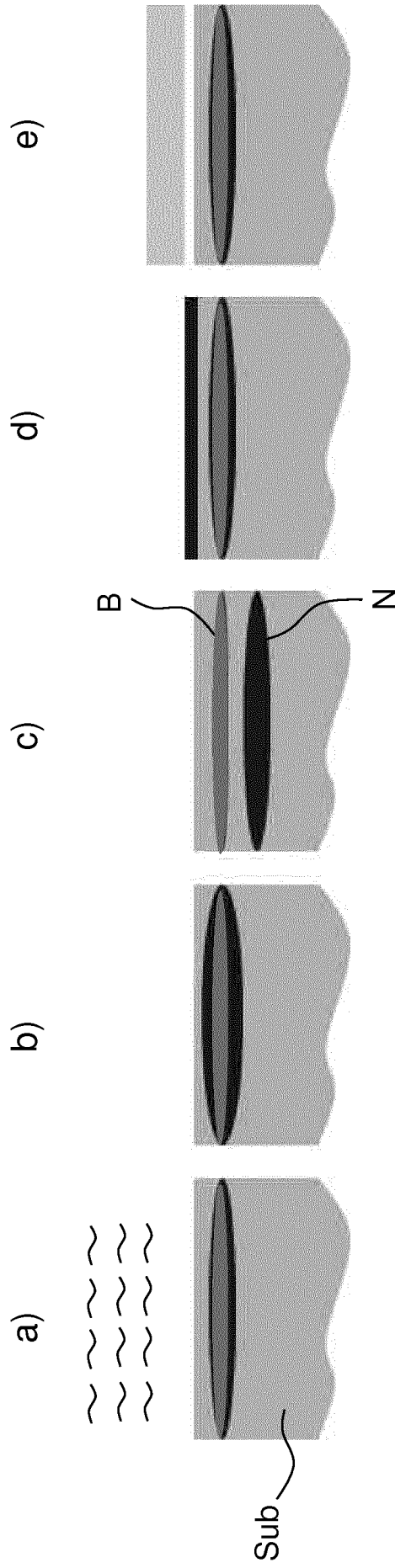


FIG.15

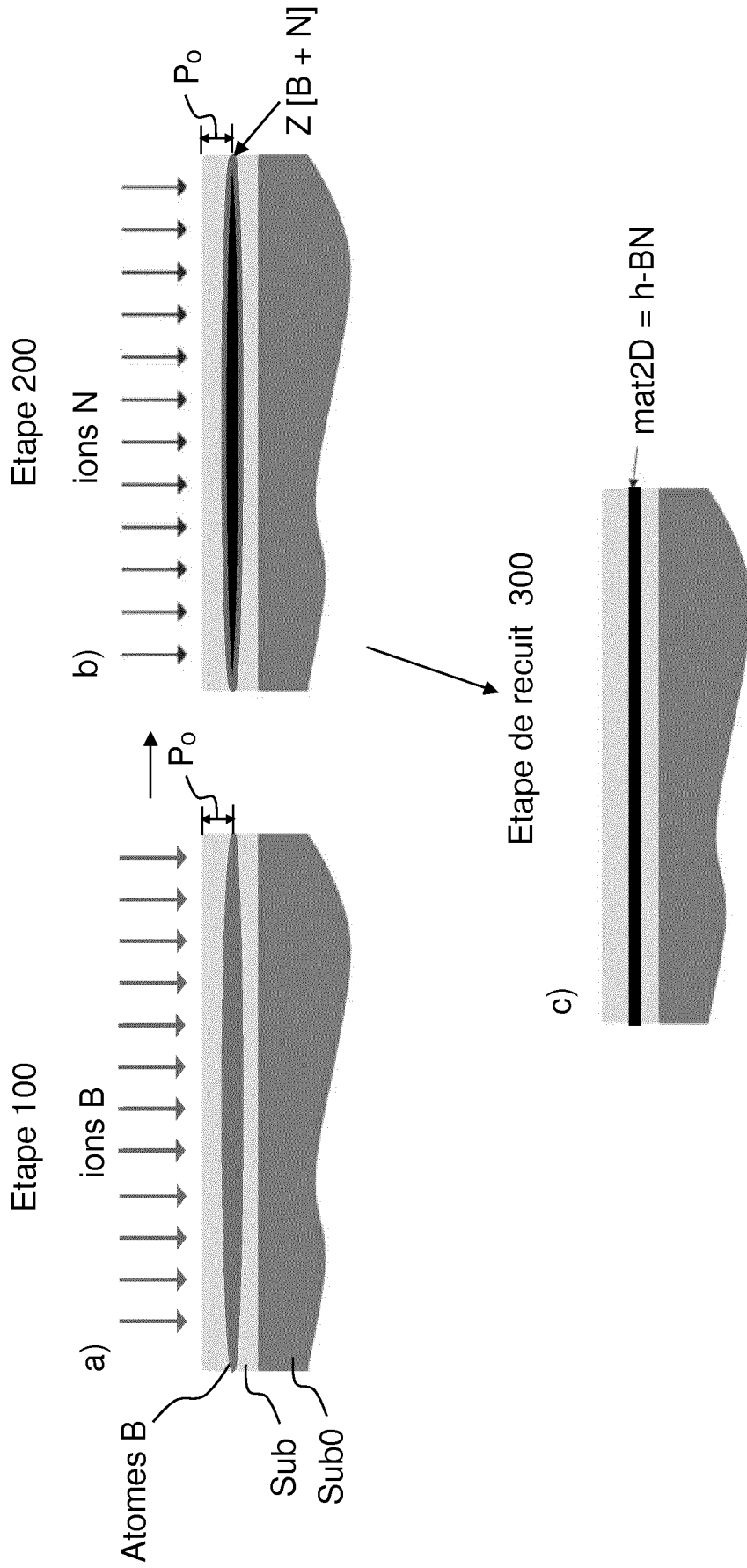


FIG.16

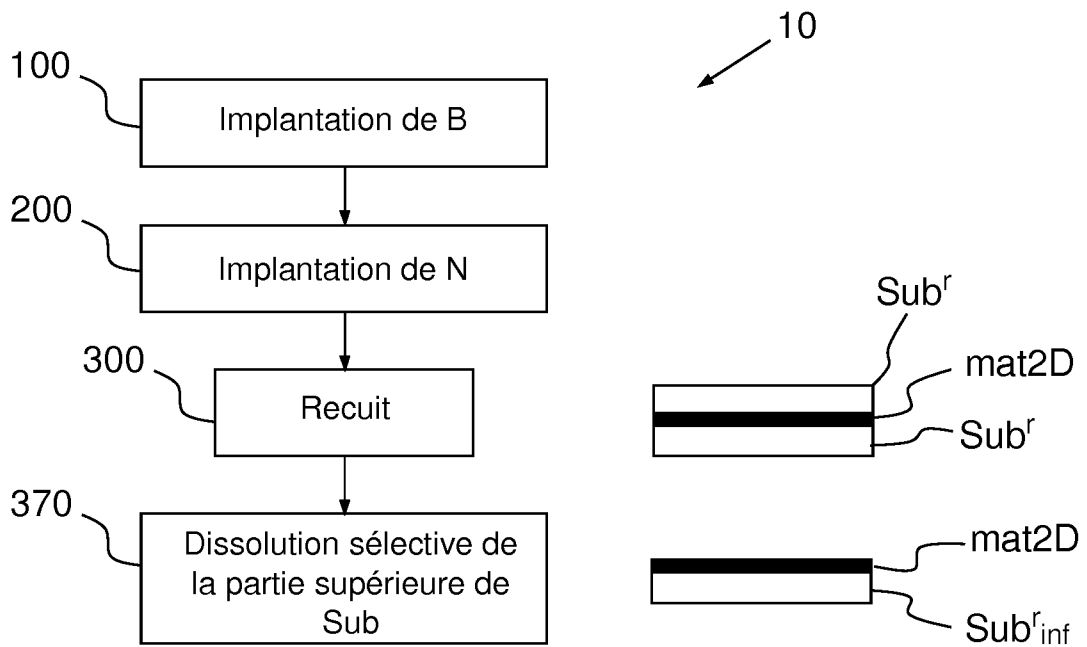


FIG.17

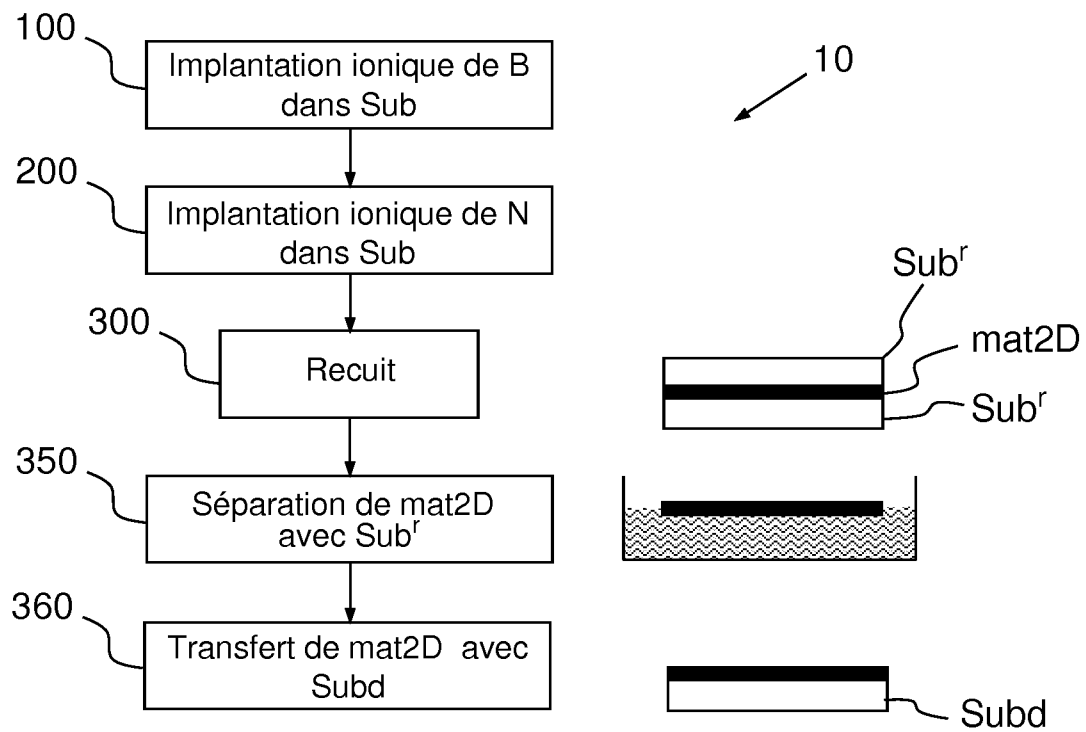


FIG.18

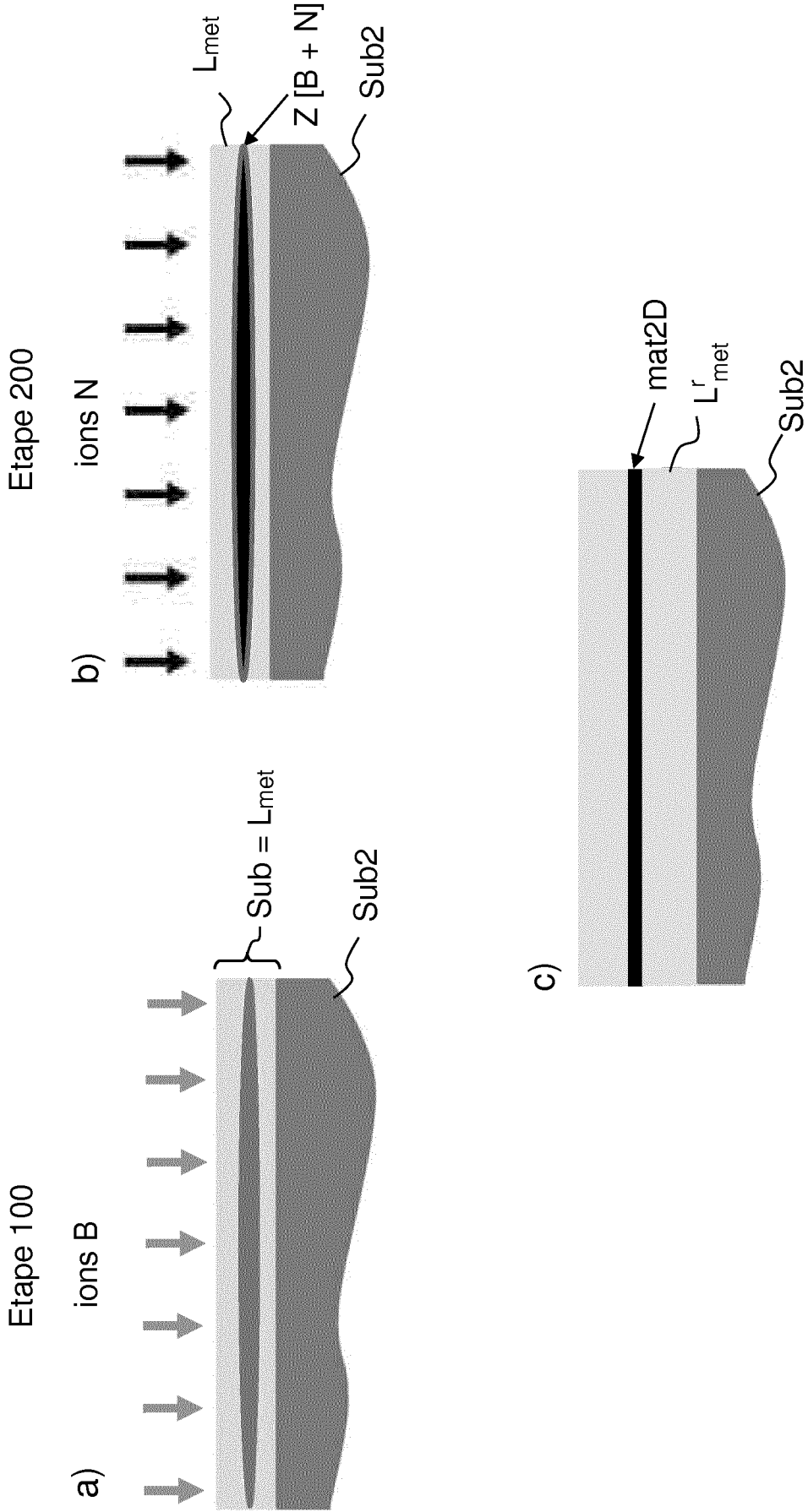


FIG.19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/078840

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
INV.	C23C14/48	C23C14/58	C23C14/06	C23C14/00	C23C14/02
	H01L29/66	H01L29/24	H01L21/02	H01L21/3115	H01J37/317
ADD.					
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 H01L H01J

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)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ROBERT R. REEBER ET AL: "Formation of a solid lubricant in boron carbide by nitrogen ion implantation and laser annealing", APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 56, no. 11, 12 March 1990 (1990-03-12), pages 1075-1077, XP055536537, US	1,4
A	ISSN: 0003-6951, DOI: 10.1063/1.102570 Le résumé, pg. 1075 le deuxième paragraphe - pg. 1076 le premier paragraphe, Fig. 1-4, pg. 1076 la deuxième phrase de la colonne droite, pg. 1075 le premier paragraphe en combinaison avec pg. 1077 le deuxième paragraphe ----- -/--	2,3,5-15

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 18 January 2019	Date of mailing of the international search report 31/01/2019
----------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Abrasonis, Gintautas
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/078840

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CERVERA M ET AL: "Blue-cathodoluminescent layers synthesis by high-dose N<+>, C<+> and B<+> SiO2 implantation", JOURNAL OF LUMINESCENCE, ELSEVIER BV NORTH-HOLLAND, NL, vol. 117, no. 1, 1 March 2006 (2006-03-01), pages 95-100, XP028045132, ISSN: 0022-2313, DOI: 10.1016/J.JLUMIN.2005.03.015 [retrieved on 2006-03-01]	1,4,11
A	la section "2. Experimental", Fig. 4, la colonne gauche pg. 98	2,3, 5-10, 12-15
X	----- GUZMAN L ET AL: "Formation of BN by nitrogen ion implantation of boron deposits", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 117, no. 1, 6 July 1984 (1984-07-06), pages L63-L66, XP025730285, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/0040-6090(84)90194-9 [retrieved on 1984-07-06]	1,2,4
A	le quatrième paragraphe pg. L63, Fig. 3 et 4, pg. L65 le premier et le dernier paragraphe, pg. L66 le deuxième paragraphe	3,5-15
X	----- BARBADILLO L ET AL: "Cathodoluminescence from BN buried layers by high-dose ion implantation", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, US, vol. 91, no. 9, 1 May 2002 (2002-05-01), pages 6209-6211, XP012056411, ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.1462840	1,2,4,11
A	le résumé, pg. 6029 le quatrième et le cinquième paragraphe, Fig. 1 et 2, pg. 6210 la colonne gauche le premier paragraphe, pg. 6211 la colonne droite le troisième paragraphe	3,5-10, 12-15
A	----- HSU-SHENG TSAI ET AL: "Vertical Al 2 Se 3 /MoSe 2 heterojunction on sapphire synthesized using ion beam", RSC ADVANCES, vol. 7, no. 17, 1 January 2017 (2017-01-01), pages 10154-10157, XP055506370, DOI: 10.1039/C6RA28273C the whole document	1-15
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/078840

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LI ZIQI ET AL: "Ion beam modification of two-dimensional materials: Characterization, properties, and applications", APPLIED PHYSICS REVIEWS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, 2 HUNTINGTON QUADRANGLE, MELVILLE, NY 11747, vol. 4, no. 1, 27 February 2017 (2017-02-27), XP012216326, DOI: 10.1063/1.4977087 the whole document	1-15
A	JANGHYUK KIM ET AL: "Wafer-scale synthesis of multi-layer graphene by high-temperature carbon ion implantation", APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 107, no. 3, 20 July 2015 (2015-07-20), page 033104, XP055536801, US ISSN: 0003-6951, DOI: 10.1063/1.4926605 the whole document	1-15
A	CN 105 779 961 A (XU MINGSHENG) 20 July 2016 (2016-07-20) the whole document	1-15
A	HAOLIN WANG ET AL: "Recent progress in synthesis of two-dimensional hexagonal boron nitride", JOURNAL OF SEMICONDUCTORS, vol. 38, no. 3, 1 March 2017 (2017-03-01), page 031003, XP055536526, GB; CN ISSN: 1674-4926, DOI: 10.1088/1674-4926/38/3/031003 the whole document	1-15
A	ARIEL ISMACH ET AL: "Toward the Controlled Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Films", ACS NANO, vol. 6, no. 7, 24 July 2012 (2012-07-24), pages 6378-6385, XP055536778, US ISSN: 1936-0851, DOI: 10.1021/nn301940k the whole document	1-15
A	US 8 592 291 B2 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY [US]) 26 November 2013 (2013-11-26) the whole document	1-15
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/078840

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>BAAZI T ET AL: "Hexagonal boron nitride synthesis by nitrogen ion implantation of boron films", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 232, no. 2, 25 September 1993 (1993-09-25), pages 185-193, XP025732680, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/0040-6090(93)90007-C [retrieved on 1993-09-25] the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15
A	<p>P. MEZENTZEFF ET AL: "BN formation from bombardment of boron with N2+", NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH. SECTION B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, vol. 44, no. 3, 1 January 1990 (1990-01-01), pages 289-295, XP055536539, NL ISSN: 0168-583X, DOI: 10.1016/0168-583X(90)90641-7 the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/078840

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 105779961	A	20-07-2016	NONE

US 8592291	B2	26-11-2013	US 2011256386 A1 20-10-2011
			WO 2011127258 A1 13-10-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2018/078840

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C23C14/48 C23C14/58 C23C14/06 C23C14/00 C23C14/02 H01L29/66 H01L29/24 H01L21/02 H01L21/3115 H01J37/317 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C23C H01L H01J				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	ROBERT R. REEBER ET AL: "Formation of a solid lubricant in boron carbide by nitrogen ion implantation and laser annealing", APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 56, no. 11, 12 mars 1990 (1990-03-12), pages 1075-1077, XP055536537, US	1,4		
A	ISSN: 0003-6951, DOI: 10.1063/1.102570 Le résumé, pg. 1075 le deuxième paragraphe - pg. 1076 le premier paragraphe, Fig. 1-4, pg. 1076 la deuxième phrase de la colonne droite, pg. 1075 le premier paragraphe en combinaison avec pg. 1077 le deuxième paragraphe ----- -/--	2,3,5-15		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 18 janvier 2019		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 31/01/2019		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Abrasonis, Gintautas		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CERVERA M ET AL: "Blue-cathodoluminescent layers synthesis by high-dose N<+>, C<+> and B<+> SiO2 implantation", JOURNAL OF LUMINESCENCE, ELSEVIER BV NORTH-HOLLAND, NL, vol. 117, no. 1, 1 mars 2006 (2006-03-01), pages 95-100, XP028045132, ISSN: 0022-2313, DOI: 10.1016/J.JLUMIN.2005.03.015 [extrait le 2006-03-01]	1,4,11
A	la section "2. Experimental", Fig. 4, la colonne gauche pg. 98	2,3, 5-10, 12-15

X	GUZMAN L ET AL: "Formation of BN by nitrogen ion implantation of boron deposits", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 117, no. 1, 6 juillet 1984 (1984-07-06), pages L63-L66, XP025730285, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/0040-6090(84)90194-9 [extrait le 1984-07-06]	1,2,4
A	le quatrième paragraphe pg. L63, Fig. 3 et 4, pg. L65 le premier et le dernier paragraphe, pg. L66 le deuxième paragraphe	3,5-15

X	BARBADILLO L ET AL: "Cathodoluminescence from BN buried layers by high-dose ion implantation", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, US, vol. 91, no. 9, 1 mai 2002 (2002-05-01), pages 6209-6211, XP012056411, ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.1462840	1,2,4,11
A	le résumé, pg. 6029 le quatrième et le cinquième paragraphe, Fig. 1 et 2, pg. 6210 la colonne gauche le premier paragraphe, pg. 6211 la colonne droite le troisième paragraphe	3,5-10, 12-15

A	HSU-SHENG TSAI ET AL: "Vertical Al 2 Se 3 /MoSe 2 heterojunction on sapphire synthesized using ion beam", RSC ADVANCES, vol. 7, no. 17, 1 janvier 2017 (2017-01-01), pages 10154-10157, XP055506370, DOI: 10.1039/C6RA28273C le document en entier	1-15

-/--		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>LI ZIQI ET AL: "Ion beam modification of two-dimensional materials: Characterization, properties, and applications", APPLIED PHYSICS REVIEWS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, 2 HUNTINGTON QUADRANGLE, MELVILLE, NY 11747, vol. 4, no. 1, 27 février 2017 (2017-02-27), XP012216326, DOI: 10.1063/1.4977087 le document en entier</p>	1-15
A	<p>JANGHYUK KIM ET AL: "Wafer-scale synthesis of multi-layer graphene by high-temperature carbon ion implantation", APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 107, no. 3, 20 juillet 2015 (2015-07-20), page 033104, XP055536801, US ISSN: 0003-6951, DOI: 10.1063/1.4926605 le document en entier</p>	1-15
A	<p>CN 105 779 961 A (XU MINGSHENG) 20 juillet 2016 (2016-07-20) le document en entier</p>	1-15
A	<p>HAOLIN WANG ET AL: "Recent progress in synthesis of two-dimensional hexagonal boron nitride", JOURNAL OF SEMICONDUCTORS, vol. 38, no. 3, 1 mars 2017 (2017-03-01), page 031003, XP055536526, GB; CN ISSN: 1674-4926, DOI: 10.1088/1674-4926/38/3/031003 le document en entier</p>	1-15
A	<p>ARIEL ISMACH ET AL: "Toward the Controlled Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Films", ACS NANO, vol. 6, no. 7, 24 juillet 2012 (2012-07-24), pages 6378-6385, XP055536778, US ISSN: 1936-0851, DOI: 10.1021/nm301940k le document en entier</p>	1-15
A	<p>US 8 592 291 B2 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY [US]) 26 novembre 2013 (2013-11-26) le document en entier</p>	1-15
	----- -/--	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>BAAZI T ET AL: "Hexagonal boron nitride synthesis by nitrogen ion implantation of boron films", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 232, no. 2, 25 septembre 1993 (1993-09-25), pages 185-193, XP025732680, ISSN: 0040-6090, DOI: 10.1016/0040-6090(93)90007-C [extrait le 1993-09-25] le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15
A	<p>P. MEZENTZEFF ET AL: "BN formation from bombardment of boron with N2+", NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH. SECTION B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, vol. 44, no. 3, 1 janvier 1990 (1990-01-01), pages 289-295, XP055536539, NL ISSN: 0168-583X, DOI: 10.1016/0168-583X(90)90641-7 le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2018/078840

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 105779961	A	20-07-2016	AUCUN

US 8592291	B2	26-11-2013	US 2011256386 A1 20-10-2011
			WO 201127258 A1 13-10-2011
