

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

(11) Nº de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**3 033 554**

(21) Nº d'enregistrement national :

**15 51931**

(51) Int Cl<sup>8</sup> : **C 01 B 31/04** (2015.01), B 82 Y 15/00, G 06 F 3/01

(12)

## BREVET D'INVENTION

**B1**

(54) PROCÉDÉ DE FORMATION D'UN DISPOSITIF EN GRAPHENE.

(22) Date de dépôt : 09.03.15.

(30) Priorité :

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

(71) Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE —FR et UNIVERSITE  
JOSEPH FOURIER Etablissement public — FR.

(43) Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 16.09.16 Bulletin 16/37.

(45) Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 31.01.20 Bulletin 20/05.

(72) Inventeur(s) : KALITA DIPANKAR, BOUCHIAT  
VINCENT, MARTY LAETITIA et BENDIAB NEDJMA.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

(73) Titulaire(s) : CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE, UNIVERSITE  
GRENOBLE ALPES Etablissement public.

(74) Mandataire(s) : IPAZ.

FR 3 033 554 - B1



**PROCEDE DE FORMATION D'UN DISPOSITIF EN GRAPHENE**

Domaine

La présente description concerne le domaine des dispositifs formés partiellement en graphène, et un procédé de formation d'un dispositif en graphène.

5 Exposé de l'art antérieur

Le graphène est une substance composée d'atomes de carbone formant un réseau cristallin d'un atome d'épaisseur. Diverses applications ont été proposées pour le graphène, comprenant son utilisation dans des transistors radiofréquence et 10 pour former des électrodes transparentes fortement conductrices et souples, comme pour des afficheurs. Il est particulièrement avantageux pour des applications où l'on souhaite des conducteurs à forte mobilité. La plupart des applications du graphène nécessitent une couche de graphène de taille macroscopique, 15 comprenant une seule ou quelques couches d'atomes de carbone, qui est transférée sur un substrat d'un matériau sélectionné en fonction de l'application particulière.

Le graphène est en général formé en utilisant un procédé de dépôt par vapeur chimique (CVD), dans lequel le graphène est 20 déposé sur un substrat de base comme une feuille de cuivre. Cependant, une difficulté est qu'il est relativement difficile de

retirer la couche de graphène du substrat de base sans endommager ou polluer la couche de graphène et/ou dégrader sa conductivité.

En outre dans certains modes de réalisation il serait souhaitable de disposer d'un procédé de formation d'un dispositif en graphène tridimensionnel (3D).

Il y a ainsi un besoin dans la technique d'un procédé amélioré de formation d'un dispositif en graphène, et d'un ou plusieurs dispositifs formés sur la base d'un tel procédé.

Résumé

Un objet de modes de réalisation de la présente description est de résoudre au moins partiellement un ou plusieurs besoins de l'art antérieur.

Selon un aspect, on prévoit un procédé de formation d'un dispositif en graphène, le procédé comprenant : former un film de graphène sur un substrat ; déposer, par dépôt en phase gazeuse, un matériau polymère couvrant une surface du film de graphène ; et enlever le substrat du film de graphène, le matériau polymère formant un support pour le film de graphène.

Selon un mode de réalisation, le matériau polymère comprend un polymère de la famille du n-xylylène.

Selon un mode de réalisation, le matériau polymère comprend du parylène.

Selon un mode de réalisation, la couche de polymère est déposée avec une épaisseur comprise entre 10 nm et 5 mm.

Selon un mode de réalisation, le film de graphène est formé sur une surface tridimensionnelle du substrat.

Selon un mode de réalisation, l'enlèvement du substrat à partir du film de graphène est réalisé par un procédé de délamination électrochimique ou en utilisant une attaque acide.

Selon un mode de réalisation, le procédé est destiné à former un dispositif de détection à placer sur une forme tridimensionnelle, dans lequel : le substrat sur lequel le film de graphène est formé comprend un moule ayant la forme de la forme tridimensionnelle.

Selon un mode de réalisation, le moule est constitué d'un premier matériau et d'au moins une zone d'un deuxième matériau ; pendant la formation du film de graphène, du graphène se forme sélectivement sur ladite au moins une zone du deuxième 5 matériau et pas sur le premier matériau ; et le matériau polymère est déposé sur le film de graphène et au moins une portion du premier matériau.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend en outre, après avoir enlevé le substrat à partir du film de graphène, 10 la réalisation d'un autre dépôt en phase gazeuse du matériau polymère pour encapsuler le film de graphène.

Selon un mode de réalisation, le film de graphène est déposé de façon à former une piste conductrice ayant une forme sinuueuse dans une zone de détection.

Selon un mode de réalisation, le film de graphène est déposé sous la forme d'une première plaque de graphène formée dans une zone de détection et connectée à une première piste conductrice, et le procédé comprend en outre : former un autre film de graphène recouvert d'un autre dépôt de matériau polymère, 20 l'autre film de graphène étant déposé sous la forme d'une deuxième plaque de graphène ; et assembler les premier et deuxième films de graphène de telle sorte que les première et deuxième plaques de graphène forment une interface capacitive dans la zone de détection, séparées par une couche du matériau polymère.

Selon un autre aspect on prévoit un dispositif de détection comprenant : un film de graphène recouvert sur au moins un côté par un matériau polymère comportant, sur une portion de sa surface intérieure, un élément de détection constitué d'un film de graphène, le matériau polymère contactant et supportant le film 30 de graphène.

Selon un mode de réalisation, l'élément de détection comprend une piste conductrice sinuueuse formée dans une zone de détection et connectant électriquement une première piste conductrice à une deuxième piste conductrice.

Selon un mode de réalisation, l'élément de détection comprend des première et deuxième plaques de graphène, se chevauchant au moins partiellement, la première plaque de graphène étant connectée à une première piste conductrice, et la deuxième plaque de graphène étant connectée à une deuxième piste conductrice.

Selon un mode de réalisation, le dispositif en graphène comprend un circuit de détection couplé aux première et deuxième pistes conductrices.

10 Brève description des dessins

Les caractéristiques et avantages susmentionnés, et d'autres, apparaîtront clairement à la lecture de la description détaillée suivante de modes de réalisation, donnée à titre d'illustration et non de limitation en référence aux dessins joints dans lesquels :

la figure 1 est une vue en coupe d'un dispositif en graphène selon un exemple de réalisation de la présente description ;

20 la figure 2 illustre schématiquement un appareil pour former un dispositif en graphène selon un exemple de réalisation de la présente description ;

les figures 3A à 3C sont des vues en coupe de la formation d'un dispositif en graphène selon un mode réalisation de la présente description ;

25 les figures 4A à 4C sont des vues en coupe de la formation d'un dispositif 3D en graphène selon un mode de réalisation de la présente description ;

la figure 5A illustre un dispositif de détection comprenant du graphène selon un exemple de réalisation de la présente description ;

30 les figures 5B à 5D sont des vues en coupe représentant des étapes d'un procédé de formation d'un dispositif de détection de la figure 5A selon un exemple de réalisation ;

la figure 6 illustre un élément de détection du dispositif de détection de la figure 5A plus en détail selon un exemple de réalisation ;

5 la figure 7 illustre un agencement de clavier virtuel selon un exemple de réalisation ;

la figure 8A illustre dans une vue à plat un élément de détection du dispositif de détection de la figure 5A plus en détail selon une variante de réalisation ; et

10 la figure 8B est une vue en coupe du dispositif de détection de la figure 5A comprenant l'élément de détection de la figure 8A selon un exemple de réalisation de la présente description.

Afin de faciliter l'illustration, les diverses figures ne sont pas dessinées à l'échelle.

15 Description détaillée

Dans la présente description, le terme "connecté" est utilisé pour désigner une connexion électrique directe entre deux éléments, alors que le terme "couplé" est utilisé pour désigner une connexion électrique entre deux éléments, qui peut être directe, ou se faire par l'intermédiaire d'un ou plusieurs autres composants comme des résistances, des condensateurs ou des transistors. En outre, tel qu'il est utilisé ici, le terme "sensiblement" est utilisé pour désigner une plage de +/- 10 % de la valeur en question.

25 La figure 1 est une vue en coupe d'un dispositif en graphène comprenant un film 100 de graphène, qui a par exemple une épaisseur de seulement un atome, ou qui peut avoir une épaisseur allant jusqu'à 8 couches d'atomes dans certains mode de réalisation, en fonction de l'application et de la conductivité électrique souhaitée. En particulier, le film de graphène 100 est par exemple constitué d'une pluralité de monocouches de graphène attachées ensemble. Dans certains modes de réalisation, le film de graphène 100 est dopé afin de réduire sa résistance surfacique, par exemple en utilisant des dopants P comme  $\text{AuCl}_3$  et/ou  $\text{HNO}_3$ . En 30 plus ou à la place, des couches d'un ou plusieurs dopants comme 35

du FeCl<sub>3</sub> peuvent être intercalées entre une ou plusieurs des couches de graphène pour réduire la résistance de l'élément. Par exemple, une telle technique est décrite plus en détail dans la publication intitulée "Novel Highly Conductive and Transparent Graphene-Based Conductors", I. Khrapach et al., Advanced Materials 5 2012, 24, 2844-2849.

Dans une vue de dessus (non représentée en figure 1) le film de graphène 100 peut avoir une forme quelconque, et a par exemple une surface comprise entre 1 μm<sup>2</sup> et 10 cm<sup>2</sup>, en fonction 10 de l'application.

Le film de graphène 100 est recouvert d'un support 102 sous la forme d'une couche d'un matériau polymère. Le matériau polymère est par exemple choisi dans la famille des n-xylylènes, et dans un exemple comprend du parylène. Le parylène a l'avantage 15 de pouvoir être étiré jusqu'à 200% avant de rompre, et est capable de rester souple sur une plage de températures relativement grande. Dans un exemple, le matériau polymère comprend du parylène C ou du parylène N. Le parylène C et le parylène N ont tous deux l'avantage d'être relativement élastiques, alors que le parylène 20 N a un module de Young légèrement inférieur, et ainsi une élasticité supérieure par rapport au parylène C.

Comme on va le décrire plus en détail ci-après, le support en polymère 102 a par exemple été formé par une technique de dépôt en phase gazeuse ou par une technique de dépôt à la 25 tournette. Le support en polymère 102 a par exemple une épaisseur comprise entre 10 nm et quelques dizaines ou centaines de μm, ou allant jusqu'à 5 mm, en fonction d l'application.

Bien que dans l'exemple de la figure 1, le support en polymère ait la forme d'une couche ayant une épaisseur 30 sensiblement uniforme, comme cela apparaîtra clairement à partir des modes de réalisation décrits ci-après, le support en polymère pourrait prendre d'autres formes, en fonction des applications particulières.

La combinaison d'un film de graphène 100 et d'un support en polymère 102 assure une multicoche qui peut avoir une conductivité électrique relativement élevée tout en restant souple et forte. Bien sûr, alors que dans la multicoche de la figure 1 il n'y a que deux couches, la couche de graphène et la couche de parylène qui forment une bicouche, dans des variantes de réalisation il pourrait y avoir une ou plusieurs autres couches. Par exemple, la couche de graphène pourrait être prise en sandwich entre des couches de parylène de chaque côté, et/ou une ou plusieurs couches d'autres matériaux pourraient être formées en contact avec la couche de graphène ou de parylène.

En outre, l'utilisation d'un polymère tel que le parylène conduit à un dispositif qui est biocompatible, rendant le dispositif approprié pour diverses applications dans lesquelles il peut par exemple contacter des tissus humains ou animaux.

La figure 2 illustre un appareil 200 pour former un dispositif en graphène comme le dispositif de la figure 1 selon un exemple de réalisation.

L'étape de formation du film de graphène 100 implique par exemple la formation de monocouches de graphène en utilisant l'appareil 200. Un appareil similaire est décrit dans la publication intitulée "Homogeneous Optical and Electronic Properties of Graphene Due to the Suppression of Multilayer Patches During CVD on Copper Foils", Z. Han et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2013, DOI:10.1002/adfm.201301732.

L'appareil 200 comprend une chambre de réaction 202 dans laquelle le film de graphène est formé. Par exemple, la chambre de réaction 202 est un four tubulaire ou un autre type de chambre qui peut être chauffé.

Un substrat 204, constitué par exemple d'une feuille de cuivre ayant une épaisseur comprise entre 0,1 et 100 µm, est placé dans la chambre 202. Le substrat 204 fournit une surface appropriée pour la formation de graphène. En particulier, le matériau du substrat 204 est par exemple sélectionné de manière à

assurer un catalyseur pour la formation du graphène, et a par exemple une solubilité du carbone relativement faible. Par exemple, d'autres matériaux possibles pour former le substrat 204 comprennent d'autres métaux comme le nickel, le cobalt, ou le 5 ruthénium, ou des alliages de cuivre comme des alliages de cuivre et de nickel, de cuivre et de cobalt, de cuivre et de ruthénium, ou des matériaux diélectriques, comme le dioxyde de zirconium, l'oxyde d'hafnium, le nitride de bore et l'oxyde d'aluminium. Dans certains modes de réalisation, plutôt que d'être sous forme d'une 10 feuille, le substrat de 204 pourrait avoir une forme tri-dimensionnelle 3D. Les dimensions d'un tel substrat 204 pourraient être comprises entre 0,1 µm et plusieurs cm ou plus. En outre, le substrat 204 pourrait être formé sur une surface plane ou 3D d'un autre substrat, par exemple en cuivre ou un autre matériau comme 15 du saphir.

Une entrée 206 de la chambre de réaction 202 permet d'introduire des gaz dans la chambre, et une sortie 208 permet d'extraire les gaz de la chambre. L'entrée 206 est par exemple alimentée en gaz par trois réservoirs de gaz 210A, 210B et 210C, 20 qui dans l'exemple de la figure 2 contiennent respectivement de l'hydrogène ( $H_2$ ), de l'argon (Ar), et du méthane ( $CH_4$ ). Dans des variantes de réalisation décrites plus en détail ci-après, on pourrait utiliser des gaz différents. En particulier, plutôt que de l'hydrogène, on pourrait utiliser un gaz d'attaque différent, 25 en d'autre terme un gaz qui est réactif ou qui réagit avec le carbone, comme l'oxygène. Plutôt que de l'argon, on pourrait utiliser un autre gaz inerte comme de l'hélium. Ce gaz est par exemple utilisé pour contrôler la pression globale dans la chambre de réaction 202, et pourrait être omis complètement dans certains 30 modes de réalisation. Plutôt que du méthane, on pourrait utiliser un gaz composé organique différent, comme du butane, de l'éthylène ou de l'acétylène.

L'entrée 206 est couplée : au réservoir 210A par l'intermédiaire d'un tube 212A comprenant une vanne 214A ; au 35 réservoir 210B par l'intermédiaire d'un tube 212B comprenant une

vanne 214B ; et au réservoir 210C par l'intermédiaire d'un tube 212C comprenant une vanne 214C. Les vannes 214A à 214C contrôlent les débits des gaz respectifs dans la chambre.

Les vannes 214A à 214C sont par exemple contrôlées de façon électronique par un dispositif informatique 216. Le dispositif informatique 216 comprend par exemple un dispositif de traitement 218, sous le contrôle d'une mémoire d'instructions 220 mémorisant du code de programme pour contrôler au moins une partie du processus de formation de graphène.

La sortie 208 est par exemple couplée par intermédiaire d'un tube 222 à une pompe d'évacuation 224 pour évacuer des gaz de la chambre de la réaction 202. Le débit d'évacuation par la pompe 224 est par exemple aussi contrôlé par le dispositif informatique 216. Comme cela est représenté par une flèche 226, le dispositif de calcul peut aussi contrôler un ou plusieurs éléments chauffants de la chambre de réaction 202 pour chauffer l'intérieur de la chambre pendant le processus de formation du graphène.

Un procédé de formation d'un film de graphène utilisant l'appareil décrit précédemment est par exemple décrit plus en détail dans la demande de brevet US publié sous la référence US2014/0326700, dont le contenu est considéré comme inclus ici.

En outre, une chambre de dépôt 228 est par exemple prévue pour déposer la couche de polymère sur le film de graphène. Dans le mode de réalisation de la figure 2, une trappe 230, dans une paroi de la chambre 202, et un passage 231 entre les chambres 202 et 228, permettent au substrat 204 muni du film de graphène d'être transféré entrer les chambres 202 et 228 sans être exposé à l'atmosphère. Dans des variantes de réalisation, les chambres de dépôt 202 et 228 pourraient être séparées l'une de l'autre, et le substrat 204 muni du film de graphène pourrait être transféré sans utiliser de passage.

La chambre de dépôt 228 comprend par exemple une entrée 232 couplée par l'intermédiaire d'une autre vanne 214D à une chambre d'alimentation 234 destinée à fournir un précurseur pour

déposer le matériau polymère pour recouvrir le film de graphène. La vanne est par exemple contrôlée par le dispositif informatique 216. Comme cela a été mentionné précédemment, le matériau polymère est par exemple déposé en utilisant un dépôt en phase gazeuse. Le 5 terme "dépôt en phase gazeuse" est considéré ici comme comprenant le dépôt par vapeur physique (PVD), le dépôt par vapeur chimique (CVD) et dépôt de couche atomique (ALD). Le précurseur est par exemple chauffé dans la chambre d'alimentation 234 à une température comprise entre 100°C et 500°C avant d'être introduit 10 sous forme de phase vapeur dans la chambre 228 par intermédiaire de la vanne 214D.

Les figures 3A à 3C sont des vues en coupe d'un dispositif en graphène pendant sa fabrication, par exemple en utilisant l'appareil de la figure 2.

15 Comme cela est représenté en figure 3A, initialement on suppose qu'un film de graphène 100 a été formé par CVD sur un substrat 204, qui est par exemple une feuille de cuivre.

La figure 3B illustre une opération dans laquelle le support en polymère est déposé en recouvrant le film de graphène 100. Dans l'exemple de la figure 3B, le graphène est déposé sur un substrat relativement plat 204, et le matériau polymère est déposé sous forme d'une couche conforme 302 et d'épaisseur sensiblement uniforme qui encapsule le dispositif, y compris le substrat 204. Par exemple, le dispositif est suspendu de tel sorte 25 que le polymère est déposé sur toutes les faces du dispositif. En variante le dispositif pourrait être retourné pendant le processus de dépôt. Dans encore d'autres variantes de réalisation, le matériau polymère pourrait être déposé seulement sur le film de graphène 100. En outre, plutôt que d'être déposé sous la forme 30 d'une couche, le matériau polymère pourrait être déposé sous d'autres formes, comme on va le décrire plus en détail ci-après.

La figure 3C illustre une opération ultérieure dans laquelle le substrat 204 est retiré, par exemple par une étape de gravure ou par un délaminage de la couche de polymère munie du 35 film de graphène 100 à partir du substrat 204. Par exemple, l'étape

de gravure implique le retrait du revêtement polymère couvrant le substrat 204, par exemple en utilisant une gravure au plasma, ou en raclant avec une lame affutée, afin d'exposer la surface du substrat. Le substrat est ensuite retiré, par exemple en utilisant 5 une gravure appropriée, comme une attaque acide ou en utilisant une technique d'électrolyse. Par exemple, un procédé de délamination électrochimique peut être réalisé comme cela est décrit plus en détail dans la publication intitulée "Electrochemical delamination of CVD-Grown Graphene Film: Toward the Recyclable Use of 10 Copper Catalyst", Yu Wang et al..

Cela laisse le film de graphène 100 avec le support polymère 102. Les présents inventeurs ont trouvé que ce support polymère 102 non seulement répare dans certaines limites tous les défauts dans le film de graphène 100, mais limite aussi une dégradation supplémentaire du film de graphène 100 pendant la 15 séparation du film de graphène 100 du substrat 204.

Un avantage du procédé décrit ici est qu'aucune opération de transfert n'est nécessaire, ce qui réduit le risque que les propriétés du film de graphène soient dégradées.

En effet le graphène est en général formé en utilisant 20 un processus de dépôt par vapeur chimique (CVD), dans lequel du graphène est formé sur un substrat de base comme une feuille de cuivre. Toutefois, une difficulté est qu'il est relativement difficile de retirer la couche de graphène du substrat de base 25 sans endommager ou polluer la couche de graphène et/ou dégrader sa conductivité.

En déposant un matériau polymère par dépôt en phase gazeuse au contact du film de graphène, le polymère peut rester attaché au graphène pendant que le substrat est retiré, par 30 exemple par gravure ou par un procédé de délamination, sans étape de transfert.

Le procédé de formation d'un dispositif en graphène tel que décrit en relation avec les figures 3A à 3C peut être adapté pour former un certain nombre de dispositifs en graphène

particuliers comme on va le décrire maintenant en référence aux figures 4 à 8.

Les figures 4A à 4C sont des vues en coupe représentant des étapes dans un procédé de formation d'un dispositif en graphène comprenant un film de graphène tridimensionnel selon un exemple de réalisation. Par exemple, un tel dispositif est approprié pour être placé sur ou par-dessus une forme 3D, comme un membre d'un humain ou d'un animal, ou un dispositif ou une partie d'un dispositif, et assure par exemple une fonction de capteur, ou de barrière de protection, ou similaire.

La figure 4A illustre un exemple de coupe d'un moule 402 sur lequel le dispositif en graphène doit être formé. La forme 3D de ce moule 402 représentée en figure 4A n'est qu'un exemple utilisé pour l'illustration, et de nombreuses formes différentes seraient possibles en fonction de l'application particulière. Le moule est constitué d'un matériau supportant la croissance de graphène, comme le cuivre.

La figure 4B illustre des opérations dans lesquelles un film de graphène 100 est formé sur le moule 402, et un revêtement de polymère, comme du parylène, est ensuite déposé sur le film de graphène 100.

La figure 4C illustre une opération suivante dans laquelle le moule est retiré, par exemple par une étape de gravure ou en réalisant un délamination de la couche de polymère munie du film de graphène 100 à partir du substrat 204, par exemple en utilisant une opération de délamination comme cela a été décrit précédemment.

La figure 5A illustre un dispositif de détection 500, qui dans cette exemple est conçu pour être porté par un utilisateur par-dessus son index ou une autre partie du corps. Bien sûr, la technique qui va être représentée en relation avec la figure 5A pourrait être appliquée à divers types différents de capteurs comportant un ou plusieurs manchons ou tubes adaptés à s'ajuster autour d'une partie du corps d'un humain ou d'un animal. Par exemple, le capteur pourrait avoir la forme d'un gant muni d'un

capteur dans chaque doigt du gant afin de détecter des mouvements des doigts.

Le dispositif de détection 500 de la figure 5A comprend une couche d'un polymère comme du parylène sous la forme d'un manchon ou d'un tube 502 qui a des dimensions qui épousent celles de l'index d'un utilisateur. Dans l'exemple de la figure 5A, le manchon 502 est fermé à une extrémité pour former un doigt. Un film de graphène est formé sur une portion de la surface intérieure du manchon 502, et fournit une électrode 504 et une piste conductrice 506. L'électrode 504 est positionnée de façon à contacter une portion du dessous d'un doigt à proximité de l'extrémité du doigt. L'électrode 504 est couplée par l'intermédiaire de la piste conductrice 506 à une extrémité 508 du manchon 502 opposée à l'extrémité du doigt. Bien que cela ne soit pas représenté en figure 5A, l'extrémité de la piste conductrice peut être couplée par un fil à un équipement de surveillance, ou bien un dispositif de surveillance pourrait être mis en œuvre par un circuit intégré monté sur un côté du manchon 502.

Les figures 5B à 5D sont des vues en coupe du dispositif de détection 500 de la figure 5A pendant des étapes d'un procédé pour former le dispositif de détection de la figure 5A. Les coupes de la figure 5B à 5D correspondent par exemple à une ligne A-A représentée en figure 5A, qui passe par une portion du manchon 502 proche de l'extrémité du doigt et passant à travers l'électrode 504.

Comme cela est représenté en figure 5B, le moule en forme de doigt 510 qui a les mêmes dimensions, ou à peu près, que l'index à utiliser dans le dispositif de détection 500, est formé, par exemple en un matériau qui ne supporte pas la croissance du graphène, comme de l'oxyde d'aluminium. Un dépôt mince 512 d'un matériau tel que du cuivre, qui supporte la croissance du graphène, est formé dans la zone dans laquelle l'électrode 504 et la piste conductrice 506 doivent être formées.

Par exemple, afin de former le matériau déposé 508 en cuivre ou un autre matériau, un ou deux procédés doivent être utilisés.

Un premier procédé est par exemple décrit plus en détail  
5 dans la publication de J. Zhang et al. intitulée "Electron Beam Lithography on Irregular Surfaces Using an Evaporated Resist", ACS Nano 2014, 8(4), pp 3483-3489. Selon un tel procédé de lithographie, une résine sensible aux électrons ou aux photons est vaporisée en fonction du type de lithographie à utiliser et  
10 de la résolution souhaitée. Une telle résine peut être appliquée à des surfaces non planes avec un motif souhaité, suivi d'une opération de lithographie.

Un deuxième procédé est par exemple décrit plus en détail dans la publication J. Chang et al. intitulée "Facile electron-beam lithography technique for irregular and fragile substrates", Applied Physics Letters 105, 173109 (2014). Selon cette technique, un film de résine est préparé à l'avance par un dépôt à la tournette et un recuit. Après ce recuit, le film de résine devient solide et souple, et peut être transféré vers la surface non plane et il va suivre sa forme 3D. Une étape de lithographie peut alors être réalisée.  
15

Comme cela est représenté en figure 5C, le moule est ensuite par exemple placé dans une chambre CVD telle que la chambre 202 de l'appareil de la figure 2, et un film de graphène 100 est formé sélectivement sur le dépôt 512. La couche de polymère ayant la forme du manchon 502 est ensuite formée en déposant une couche de polymère sur le moule, y compris par-dessus le film de graphène 100. Le revêtement polymère a par exemple une épaisseur comprise entre 50 et 500 µm. Là où ce dépôt polymère contacte le film de graphène 100, il assure le support en polymère pour le film de graphène 100.  
25 30

Comme cela est représenté en figure 5D, le manchon en polymère 502, et le film de graphène 100, sont par exemple retirés

du moule, par exemple par un procédé de délaminage ou un procédé de délaminage électrochimique comme cela a été décrit précédemment.

Bien que dans l'exemple de la figure 5A le dispositif de détection 500 comprenne une seule piste conductrice 506 en graphène conduisant à une plaque de graphène formant l'électrode 504, de nombreux autres agencements seraient possibles, comme on va le décrire maintenant en faisant référence à la figure 6.

La figure 6 illustre la forme d'un film de graphène 100 du dispositif de détection 500 de la figure 5A, selon un exemple dans lequel deux pistes conductrices 602, 604 sont prévues, conduisant à l'électrode, et l'électrode est mise œuvre sous la forme d'une piste sinuuse connectant électriquement la piste 602 à la piste 604 et munie d'une zone de détection 606. Les pistes 602, 604 et la piste sinuuse sont par exemple formées en utilisant le procédé de lithographie ou de dépôt à la tournette décrit précédemment en relation avec la figure 5B.

Les pistes conductrices 602, 604 sont par exemple couplées à un circuit de détection 608 pour détecter un changement dans la résistance de la piste conductrice formée dans la zone de détection. Par exemple, le circuit 608 est adapté à appliquer un courant sensiblement constant dans les pistes conductrices 602, 604 et à surveiller la chute de tension entre les pistes conductrices 602, 604. La pression appliquée au film de graphène dans la zone 606 provoque par exemple un changement dans la résistance du film de graphène en déformant le film de graphène et/ou en provoquant un court-circuit entre des sections de la piste conductrice sinuuse. Un tel changement dans la résistance provoque un changement correspondant dans la tension aux bornes des pistes conductrices, changement qui est détecté par le circuit de détection 608.

Dans un mode de réalisation, le dispositif de détection de la figure 6 est utilisé dans un système de détection de frappe de touches, comme on va le décrire maintenant plus en détail en référence à la figure 7.

La figure 7 illustre un système de clavier virtuel dans lequel est prévu un projecteur 702, dans cet exemple monté au-dessus d'un afficheur 704. Le projecteur 702 projette une image 706 d'une interface utilisateur sur une surface. Dans l'exemple 5 de la figure 7, l'interface utilisateur est un clavier, mais dans des variantes de réalisation, on pourrait projeter d'autres types d'interface utilisateur. Par exemple, l'image sur l'écran pourrait être projetée afin d'assurer la fonctionnalité d'un écran tactile. Dans un tel cas, l'afficheur 704 pourrait être omis.

Le système comprend aussi par exemple une caméra de mesure de distance 3D pour détecter des événements de frappe de touche effectués par un utilisateur sur l'image projetée du clavier. Un tel système de clavier virtuel est par exemple décrit dans la publication de Huan Du et al., intitulée "A Virtual 15 Keyboard Based on True-3D Optical Ranging", Proceedings of the British Machine Vision Conference, vol. 1, p. 220 - 229.

Une difficulté dans un tel système de clavier virtuel est de confirmer un événement de frappe qui a été détecté visuellement. Par exemple, un utilisateur peut déplacer un doigt 20 en direction d'une position de touche avec l'intention de réaliser une frappe de touche, mais ensuite se retirer juste avant de toucher la position de la touche. Une telle frappe de touche non achevée peut être interprétée comme une frappe de touche réelle si on se base seulement sur des informations ou des données 25 visuelles.

Pour résoudre ce problème, l'utilisateur dispose par exemple d'un ou plusieurs dispositifs de détection similaires à ceux des figures 5 et 6 fixés à un ou plusieurs doigts. Par exemple, l'utilisateur porte des gants 708, 710 sur sa main droite et sa main gauche respectivement, comprenant un tel dispositif de détection sur l'un, sur plusieurs ou sur la totalité de ses doigts.

Bien que la piste sinuuse en graphène de la figure 6 procure un moyen possible pour détecter une pression exercée dans

la zone de détection 606, d'autres techniques peuvent être utilisées, comme on va le décrire maintenant en référence aux figures 8A et 8B.

La figure 8A est une vue de dessus d'un dispositif de détection comprenant deux films en graphène, comprenant respectivement des pistes conductrices 802 et 804. La piste conductrice 802 est connectée à une extrémité d'une plaque de graphène 806, tandis que la piste conductrice 804 est connectée à une extrémité d'une plaque de graphène 808. Les plaques de graphène 806, 808 sont agencées de telles sorte qu'elles se chevauchent, et sont séparées par une couche isolante déformable (non illustrée en figure 8A) de sorte qu'elles ont une capacité associée. Une force de compression externe appliquée aux plaques 806, 808, provoquée par exemple par un doigt qui frappe une surface, va ainsi changer la distance entre les plaques et provoquer un changement dans leur capacité, qui peut être détecté par un circuit de détection 809 couplé aux pistes conductrices 802, 804.

La figure 8B est une vue en coupe d'un dispositif de détection 800 similaire au dispositif 500 de la figure 5A, mais adapté pour inclure le dispositif de détection de la figure 8A.

Le dispositif 800 comprend par exemple un manchon polymère extérieur 810, comportant formé sur lui la plaque 808 et la piste conductrice 804 (non illustrée en figure 8B) courant suivant la longueur du manchon. Une telle structure est par exemple formée par le procédé décrit en référence aux figures 5B à 5D. Le dispositif 800 comprend aussi par exemple un manchon polymère intérieur 812, comportant formé sur une surface extérieure, la plaque de graphène 806, disposée adjacente à la plaque de graphène 808, et la piste conductrice 802 (non illustrée en figure 8B). Cette structure peut aussi être formée par le procédé des figures 5B à 5D, puis en faisant tourner le doigt de l'intérieur vers l'extérieur de telle sorte que la plaque de graphène 806 soit sur le côté extérieur du manchon polymère intérieur 812. Le manchon polymère 812 est ensuite positionné comme une doublure intérieure du manchon polymère 810 pour obtenir

la structure de la figure 8B. Les plaques de graphène 806, 808 sont séparées par une couche isolante 814, constituée par exemple de polymère, et qui peut comprendre un revêtement polymère formé sur la plaque de graphène 806 et/ou un revêtement polymère formé 5 sur la plaque de graphène 808.

En utilisation, le dispositif de détection 800 est placé sur un doigt ou une autre partie du corps. Une charge est ensuite par exemple stockée sur l'une des plaques 806, 808 en appliquant une tension entre les pistes conductrices 802, 804, par exemple 10 par le circuit de détection 809. Les plaques de graphène 806, 808 forment alors une zone de détection telle que si une pression est appliquée à cette zone, la capacité des plaques 806, 808 va changer, entraînant un changement dans la tension sur les pistes conductrices 802, 804. Ce changement de tension peut être détecté 15 par le circuit de détection 809.

Un avantage du dispositif en graphène décrit ici est que la couche de polymère supporte le film de graphène 100, aidant à maintenir des propriétés relatives fortement conductrices du film de graphène 100 lorsqu'il est retiré du moule.

20 Un avantage du dispositif de détection décrit ici est que le revêtement polymère assure une couche support qui reste souple tout en maintenant une électrode de graphène dans une position appropriée pour détecter un événement comme une frappe de touche.

25 Avec la description ainsi faite d'au moins un mode de réalisation illustratif, diverses altérations, modifications et améliorations apparaîtront facilement à l'homme de l'art.

Par exemple, il apparaîtra clairement à l'homme de l'art que bien qu'on ait décrit ici et représenté dans les figures 30 divers dispositifs comprenant du graphène, il existe de nombreuses variantes d'application du procédé de formation de la multicoCouche de graphène et de polymère tel que décrit ici.

En outre, les différents éléments décrits en relation avec les divers modes de réalisation pourraient être combinés

selon des combinaisons quelconques dans des variantes de réalisation.

De telles altérations, modifications et améliorations sont destinées à être englobées dans la portée de l'invention. En 5 conséquence, la description précédente est donnée seulement à titre d'exemple et n'est pas destinée à être limitative. L'invention n'est limitée que par les revendications suivantes et leurs équivalents.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de formation d'un dispositif en graphène, le procédé comprenant  
5 :

- former un film de graphène (100) sur un substrat (204) ;
- déposer, par dépôt en phase gazeuse, un matériau polymère couvrant une surface du film de graphène (100) ; et
- enlever le substrat (204) du film de graphène (100), le matériau polymère formant un support (102) pour le film de graphène (100).

10

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le matériau polymère comprend un polymère de la famille du n-xylylène.

15

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le matériau polymère comprend du parylène.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la couche de polymère est déposée avec une épaisseur comprise entre 10 nm et 5 mm.

20

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le film de graphène (100) est formé sur une surface tridimensionnelle du substrat (204).

25

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'enlèvement du substrat (204) à partir du film de graphène (100) est réalisé par un procédé de délamination électrochimique ou en utilisant une attaque acide.

30

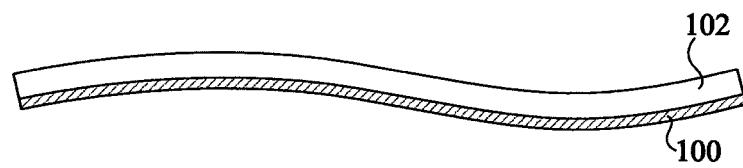


Fig 1

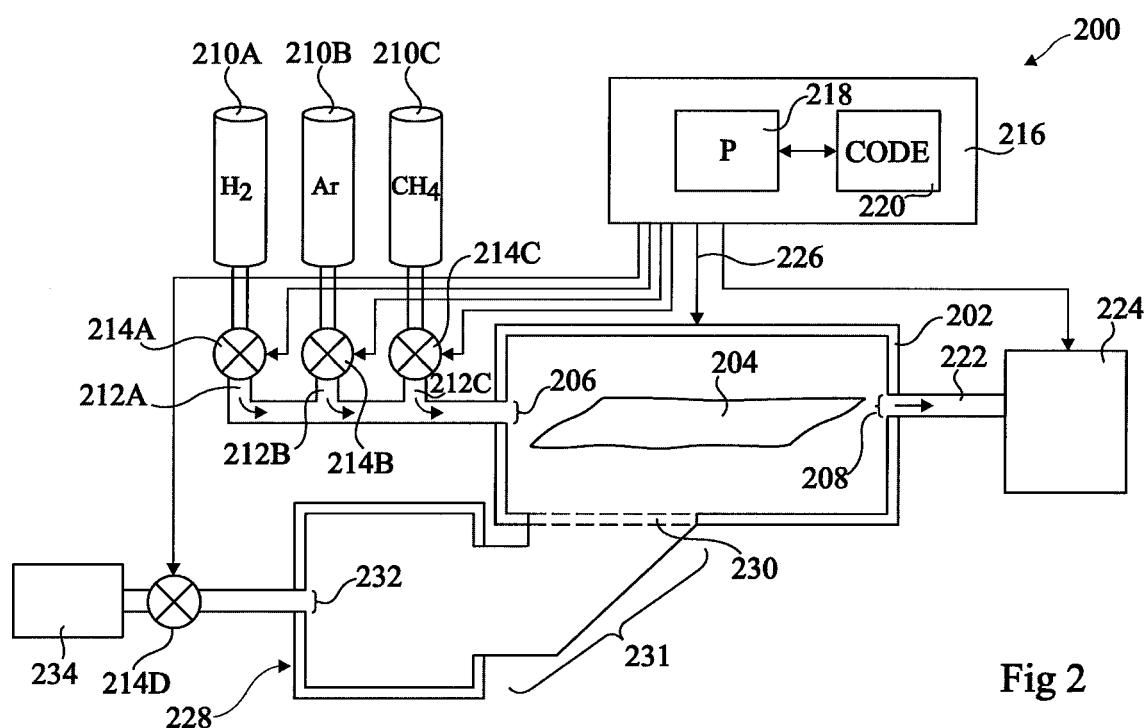


Fig 2

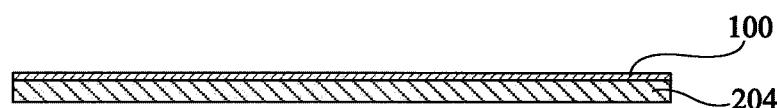


Fig 3A

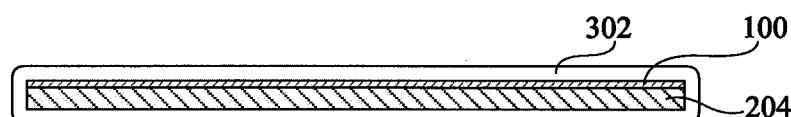


Fig 3B

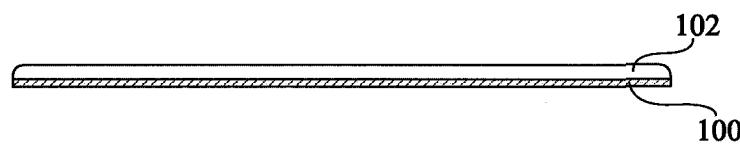


Fig 3C

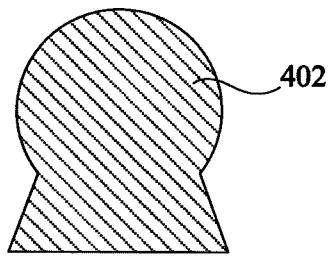


Fig 4A

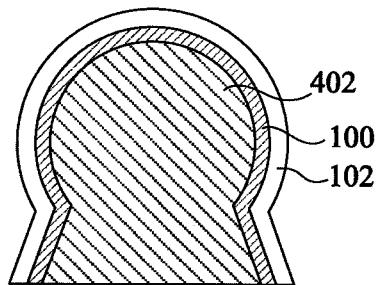


Fig 4B

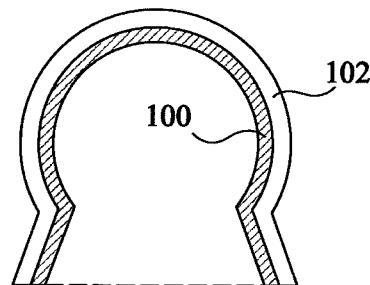


Fig 4C

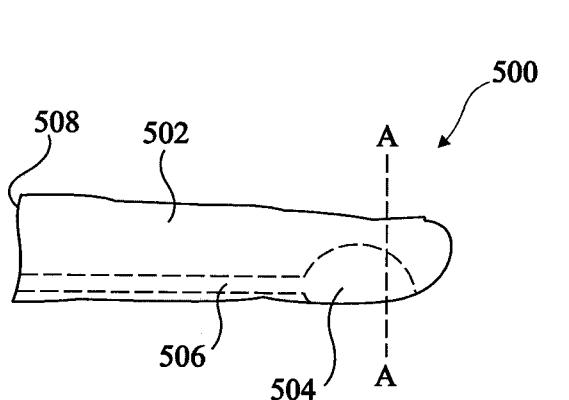


Fig 5A

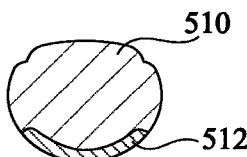


Fig 5B

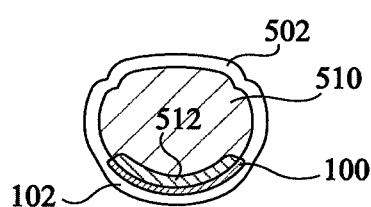


Fig 5C

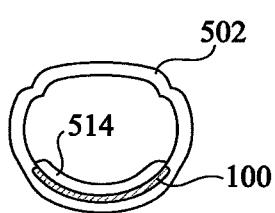


Fig 5D

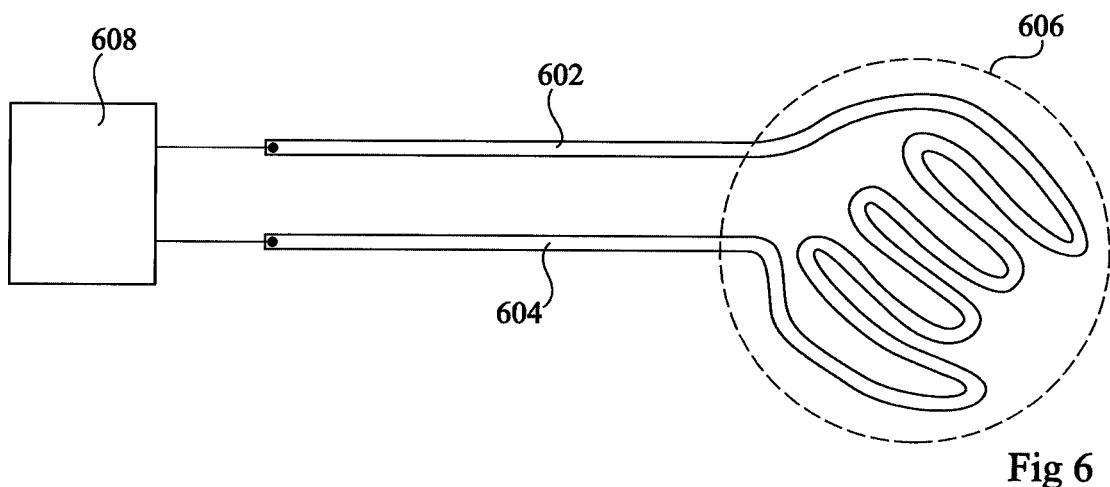


Fig 6

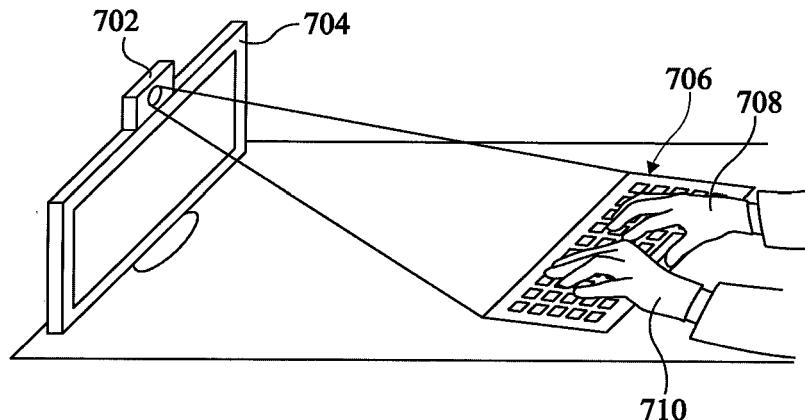


Fig 7

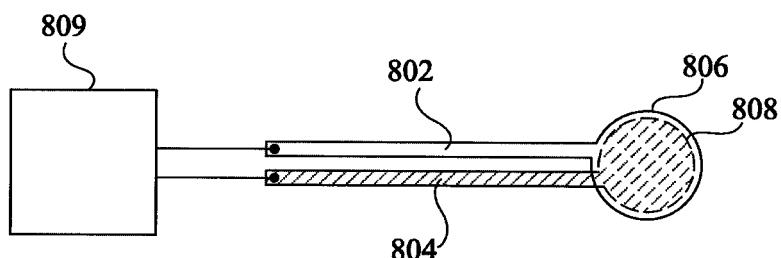


Fig 8A

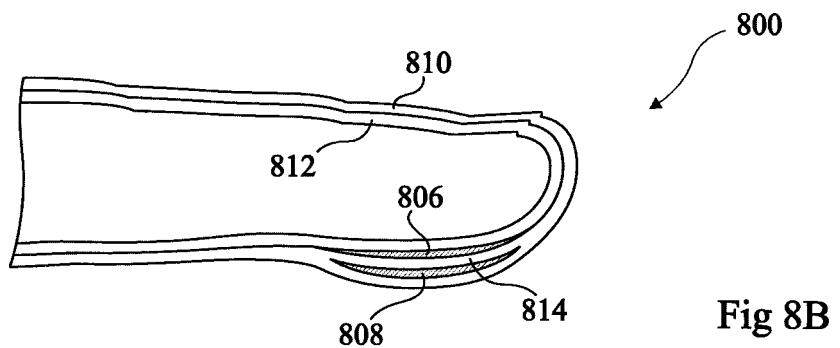


Fig 8B

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

[x] Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

□ Le demandeur a maintenu les revendications.

[x] Le demandeur a modifié les revendications.

□ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

□ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

□ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

[x] Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

[x] Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

□ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

□ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

N° d'enregistrement national : FR1551931

N° de publication : FR3033554

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN  
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

EP 2 747 158 A1 (UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE PARIS 6 [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT) 25 juin 2014 (2014-06-25)

KR 2014 0015927 A (YOULCHON CHEMICAL CO LTD [KR]) 7 février 2014 (2014-02-07)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIÈRE-PLAN  
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

WO 2015/020610 A1 (UNIV SINGAPORE [SG]) 12 février 2015 (2015-02-12)

US 2014/145139 A1 (HUANG RU [CN] ET AL) 29 mai 2014 (2014-05-29)

WANG Y ET AL: "Electrochemical delamination of CVD-grown graphene film: Toward the recyclable use of copper catalyst", ACS NANO, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 5, no. 12, 27 décembre 2011 (2011-12-27), pages 9927-9933, XP002716759, ISSN: 1936-0851, DOI: 10.1021/NN203700W [extrait le 2011-11-04]

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND  
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT