

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 avril 2010 (22.04.2010)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/043716 A2

- (51) Classification internationale des brevets :
C23C 16/02 (2006.01) C30B 25/18 (2006.01)
C23C 16/26 (2006.01) C30B 29/02 (2006.01)
C23C 16/56 (2006.01) C30B 1/10 (2006.01)
C30B 25/02 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01)
C30B 29/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2009/063617
- (22) Date de dépôt international :
16 octobre 2009 (16.10.2009)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0805769 17 octobre 2008 (17.10.2008) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
ECOLE POLYTECHNIQUE [FR/FR]; Etablissement Public Administratif, F-91128 Palaiseau Cedex (FR).
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
BARATON, Laurent [FR/FR]; 51, avenue d'Italie, F-75013 Paris (FR).
COJOCARU, Costel-Sorin [RO/FR]; 144, rue de Paris, F-91120 Palaiseau (FR).
PRIBAT, Didier [FR/FR]; 1, rue Léon Bourgeois, F-92310 Sèvres (FR).
- (74) Mandataires : ESSELIN, Sophie et al.; MARKS & CLERK France, Conseils en Propriété Industrielle, Immeuble VISIUM, 22, avenue Aristide Briand, F-94117 Arcueil Cedex (FR).
- (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR THE CONTROLLED GROWTH OF A GRAPHENE FILM

(54) Titre : PROCEDE DE CROISSANCE CONTROLEE DE FILM DE GRAPHENE

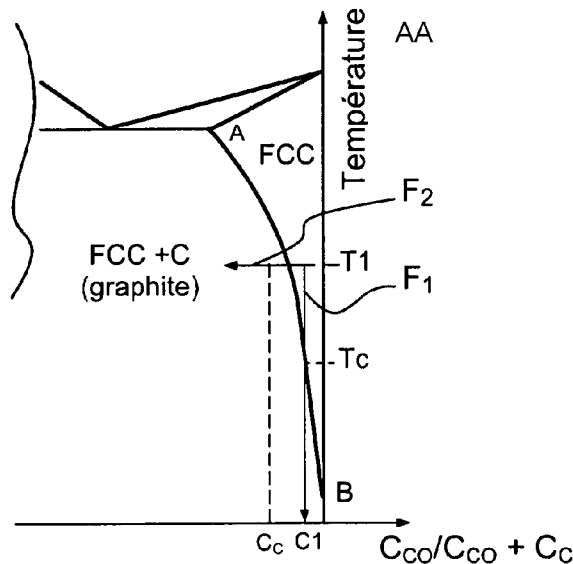


FIG.3

AA temperature

(57) Abstract : The invention relates to a method for the controlled growth of a graphene film, characterised in that said method comprises the following steps: forming, at the surface of a substrate (S₁), a layer of a metal having a phase diagram with carbon such that, beyond a threshold ratio of molar concentration C_M/C_M+C_C , with C_M being the molar concentration of the metal in the metal/carbon mixture and C_C being the molar concentration of carbon in said mixture, a solid homogenous composition can be obtained; exposing the metal layer to a controlled flow of carbon atoms or carbon radicals or carbon ions at a temperature such that the resultant molar concentration ratio is higher than the threshold ratio in order to obtain a solid solution of the carbon in the metal; an operation for modifying the phase of the mixture into two phases of metal and graphite, thus leading to the formation of at least one lower graphene film (31) at the interface of the metal layer including carbon atoms and the substrate, and the formation of an upper graphene film (30) at the surface of the metal layer.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2010/043716 A2



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

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

L'invention concerne un procédé de croissance contrôlée de film de graphène caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes : - la réalisation à la surface d'un substrat (S_1) d'une couche d'un métal présentant un diagramme de phase avec le carbone tel qu'au-delà d'un ratio seuil de concentration molaire C_M/C_{M+C_C} , avec C_M la concentration molaire de métal dans un mélange métal/carbone et C_C la concentration molaire du carbone dans ledit mélange, on obtient une solution solide homogène; - l'exposition de la couche de métal à un flux contrôlé d'atomes de carbone ou de radicaux carbonés ou d'ions carbonés à une température telle que le ratio obtenu de concentration molaire est supérieur au ratio seuil de façon à obtenir une solution solide du carbone dans le métal; - une opération permettant de modifier la phase du mélange en deux phases respectivement de métal et de graphite conduisant à la formation d'au moins un film inférieur (31) de graphène situé à l'interface : couche métal incorporant des atomes de carbone / substrat et d'un film supérieur de graphène (30) à la surface de la couche de métal.

Procédé de croissance contrôlée de film de graphène

Le domaine de l'invention est celui des procédés de fabrication de très fines couches conductrices en graphène présentant le grand intérêt
5 d'être transparentes et trouvant par conséquent de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de la visualisation en raison des excellentes propriétés en terme d'absorption et de conductivité électrique de ce type de matériau.

Le graphène est un cristal de carbone bidimensionnel formé d'une
10 couche monoatomique d'atomes de carbone hybridés sp² (structure d'un anneau benzénique correspondant à des cellules hexagonales), le graphite étant formé par des feuilles de graphène dont l'épaisseur correspond à la taille d'un atome de carbone.

Il est notamment montré dans l'article de A.K. Geim et K.S.
15 Novoselov (« the Rise of Graphene », Nature Materials, vol 6, p. 183, 2007) un plan atomique d'atomes de carbone hybridés sp² et les différentes structures qui peuvent en découler : fullerènes, nanotubes de carbone et graphite respectivement illustrés dans la présente demande par les figures 1a, 1b, 1c et 1d.

20 Bien qu'invoqué dans la construction des fullerènes, des nanotubes de carbone et du graphite, le graphène n'avait jamais été isolé et étudié. Sa stabilité même était contestée, tous les cristaux ayant tendance à être thermodynamiquement instables à faible épaisseur (les atomes de surface moins liés deviennent prédominants par rapport à ceux du volume).

25 Les premiers films de graphène ont été isolés en 2004 (K.S. Novoselov et collaborateurs, « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films », Science, Vol. 306, p.666, 2004) et se sont révélés remarquablement stables. Ces films sont obtenus par « exfoliation » de blocs de graphite dit HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite), matériau commercial. Le graphite
30 est un matériau lamellaire formé d'empilements de feuilles de graphène et les liaisons entre plans horizontaux sont faibles. L'exfoliation consiste à enlever des plans de graphène à l'aide de rubans de scotch. La méthode est simple et peu reproductible, mais elle permet d'obtenir des plaquettes de graphène mesurant de l'ordre de 10 à quelques dizaines de µm dans l'une
35 des dimensions.

L'obtention de ces premières feuilles de graphène a permis de les caractériser et de montrer qu'il s'agissait d'un matériau stable, très conducteur, ambipolaire (c'est-à-dire pouvant présenter deux types de conduction par trous ou par électrons ; il s'agit en fait d'un semiconducteur à gap nul) et présentant des mobilités de porteurs (électrons ou trous) élevées (de l'ordre de 10 000 à 100 000 cm²/Vs à basse température).

Le graphène peut ainsi très avantageusement d'une part être appliqué à la fabrication de transistors en couche mince (sous réserve de contrôler précisément la largeur des rubans, de manière à ouvrir un gap énergétique dans la structure de bandes du matériau) et d'autre part il permet de disposer de couches minces métalliques transparentes en remplacement des oxydes transparents conducteur (i.e. l'ITO ou oxyde d'indium et d'étain) dans les écrans plats, dans les cellules solaires et de façon générale dans toutes les applications nécessitant un conducteur transparent. L'intérêt de ce matériau est avéré pour des films présentant jusqu'à environ quatre monocouches de graphène (matériau dénommé FLG, pour « few layers graphene »). Cet avantage est un avantage majeur, dans un contexte où l'on cherche à remplacer l'ITO en raison de la rareté et donc de la cherté de l'indium.

Cependant, pour une utilisation pratique, il semble difficile de recourir à la méthode d'exfoliation, cette dernière ne permettant pas de contrôler précisément l'épaisseur (c'est-à-dire le nombre de couches de graphène) ni même la géométrie du dépôt.

Différentes méthodes de préparation ont vu le jour, comme par exemple l'oxydation partielle du graphite en milieu acide, qui permet son exfoliation en milieu liquide. Il convient ensuite de mettre le graphène en suspension aqueuse et de le déposer par exemple par filtration, par « spray » ou spin coating, avec le problème que les couches obtenues ne sont pas uniformes en épaisseur.

Afin d'obtenir des valeurs de conductivité électrique acceptables il faut alors pratiquer une réduction chimique (pour enlever l'oxygène intercalé). Un procédé de ce type néanmoins fort complexe est décrit dans l'article de G. Eda et collaborateurs, Nature Nanotechnology, vol 3, p. 270, mai 2008.

Dans ce contexte, la présente invention propose un procédé de synthèse simple et reproductible de film de graphène, permettant de disposer de film de graphène pouvant atteindre des dimensions importantes.

Plus précisément, l'invention a pour objet un procédé de croissance
5 contrôlée de film de graphène caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- la réalisation à la surface d'un substrat d'une couche d'un métal présentant un diagramme de phase avec le carbone tel qu'au-delà d'un ratio seuil de concentration molaire C_M/C_M+C_C , avec C_M la concentration molaire
10 de métal dans un mélange métal/carbone et C_C la concentration molaire du carbone dans ledit mélange, on obtient une solution solide homogène ;

- l'exposition de la couche de métal à un flux contrôlé d'atomes de carbone ou de radicaux carbonés ou d'ions carbonés à une température telle que le ratio obtenu de concentration molaire est supérieur au ratio seuil de
15 façon à obtenir une solution solide du carbone dans le métal ;

- une opération permettant de modifier la phase du mélange en deux phases respectivement de métal et de graphite conduisant à la formation d'au moins un film inférieur de graphène situé à l'interface : couche métal incorporant des atomes de carbone / substrat et d'un film supérieur de
20 graphène à la surface de la couche de métal.

Selon une variante de l'invention, le procédé comprend une étape d'élimination du film supérieur de graphène et une étape d'élimination de la couche de métal incorporant des atomes de carbone située entre les deux films de graphène, pouvant être une opération de gravure chimique de la
25 couche de métal.

Selon une variante de l'invention, le procédé comporte en outre :

- une opération d'attaque chimique de la couche de métal permettant de détacher le film supérieur et de dégager le film de graphène inférieur ;

30 - une étape de transfert sur un second substrat du film supérieur de graphène.

Selon une variante de l'invention, le procédé comprend :

- la mise en place dans une enceinte du substrat comportant le film inférieur de graphène, la couche métal et le film supérieur de graphène
35 en présence d'une solution de gravure chimique de la couche de métal ;

- le positionnement d'un second substrat en regard de l'ensemble constitué par les deux films de graphène et la couche de métal ;

- la circulation d'un flux d'une solution de manière à amener en contact le film supérieur de graphène avec le second substrat après attaque chimique de la couche de métal.

Selon une variante de l'invention, le second substrat est en matériau non réfractaire pouvant être de type verre ou polymère.

Selon une variante de l'invention, l'opération permettant de modifier la phase du mélange en deux phases dont une de graphite comprend le refroidissement de la solution solide de carbone dans le métal de manière à faire précipiter le carbone et former au moins un film de graphène.

Selon une variante de l'invention, l'opération permettant de modifier la phase du mélange en deux phases dont une de graphite comprend l'augmentation de la concentration de carbone dans la solution solide de carbone dans le métal.

La modification de phase en deux phases a notamment été explicitée dans l'article de Sutter *et coll.* Nature Materials, Vol 7, May 2008, page 406).

Selon une variante de l'invention, le procédé comporte en outre une étape d'exposition à un plasma oxydant de manière à éliminer le film supérieur de graphène.

Selon une variante de l'invention, le procédé comporte en outre une étape d'élimination de la couche de métal incorporant des atomes de carbone de manière à dégager le film inférieur de graphène.

Ainsi selon l'invention, il devient possible de disposer d'un film de grande qualité, supérieure à celle du film supérieur.

Selon une variante de l'invention, l'élimination de la couche de métal incorporant des atomes de carbone est effectuée par dissolution chimique.

Selon une variante de l'invention, l'exposition à un flux contrôlé d'atomes de carbone, de radicaux ou d'ions carbonés est réalisée dans un réacteur en utilisant un précurseur gazeux de type CH₄, C₂H₂, C₆H₆ à titre d'exemple, à une température comprise entre environ 450°C et 900°C.

Selon une variante de l'invention, l'exposition à un flux contrôlé d'atomes de carbone, de radicaux ou d'ions carbonés est réalisée par implantation ionique.

Selon une variante de l'invention, le procédé comporte en outre une étape de recuit postérieure à l'opération d'implantation ionique permettant d'homogénéiser les atomes de carbone au sein de la couche de métal, suivie d'une étape de refroidissement, de manière à permettre la précipitation du carbone.

Selon une variante de l'invention, la réalisation de la couche de métal est effectuée par épitaxie, le substrat étant un substrat inerte monocristallin pouvant être de type saphir ou quartz ou en oxyde de magnésium.

Selon, une variante de l'invention, l'étape de recuit postérieure est réalisée par laser.

Selon une variante de l'invention, le laser est balayé dans un plan parallèle au plan du substrat de manière à faire précipiter le graphène et favoriser la nucléation des atomes de graphène, après passage dudit laser.

Selon une variante de l'invention, le métal est de type cobalt ou nickel et de manière générale tout type de métal de transition (Ir, Ru...).

L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre donnée à titre non limitatif et grâce aux figures annexées parmi lesquelles :

- 20 - les figures 1a, 1b, 1c et 1d représentent respectivement un plan atomique d'atomes de carbone hybridés sp^2 correspondant à une structure de graphène et différentes structures qui peuvent en découler : fullerènes, nanotubes de carbone et graphite ;
- la figure 2 illustre le diagramme de phases du système cobalt-carbone ;
- 25 - la figure 3 illustre les chemins réactionnels susceptibles d'être utilisés pour la synthèse de graphène dans un procédé selon l'invention ;
- les figures 4a et 4b illustrent les premières étapes du procédé de l'invention, de dépôt de la couche de métal à la surface d'un substrat correspondant respectivement à une vue en coupe et à une vue de dessus
- 30 dans le cas d'une couche mince métallique gravée ;
- la figure 5 illustre l'étape d'exposition à un flux d'atomes, de radicaux ou d'ions carbonés au sein de la couche de métal dans le procédé de l'invention ;

- les figures 6a et 6b illustrent deux vues en coupe et de dessus une étape d'obtention de deux couches de graphène dans le procédé de l'invention ;
- la figure 7 illustre une étape d'exposition à un plasma oxydant dans le procédé de l'invention,
- les figures 8a et 8b illustrent une étape d'élimination de la couche de métal en fin de procédé de l'invention permettant de dégager la couche d'interface de graphène ;
- les figures 9a à 9e illustrent les différentes étapes d'un exemple de procédé de l'invention comprenant une étape de transfert permettant d'isoler chacun des films de graphène ;
- les figures 10a à 10d illustrent une variante de l'invention, dans laquelle on utilise un laser et respectivement l'implantation des atomes de carbone dans la couche, l'illumination de la couche de métal implanté par un laser en déplacement, le gradient de température obtenu au sein de la couche de métal lors du déplacement du faisceau laser et la forme typique du faisceau laser focalisé par une lentille cylindrique.

Le procédé de croissance de film de graphène selon l'invention consiste à utiliser une couche métallique intermédiaire déposée à la surface d'un substrat, le métal choisi présentant un domaine de solubilité limité avec le carbone.

Il peut s'agir de différents types de métal, notamment de cobalt, ou de fer, de nickel, de ruthénium, d'iridium, etc ... De manière générale de tout type de métal pouvant dissoudre le carbone dans un domaine limité du diagramme de phases. Un exemple typique de diagramme de phases est illustré en figure 2 et concerne le diagramme de phases du système cobalt-carbone, cet exemple n'est pas limitatif, le nickel ainsi que d'autres métaux présentant des diagrammes de phases similaires à celui obtenu avec le cobalt.

Il apparaît sur la figure 2 que du côté riche en métal, soit typiquement pour un ratio de concentration molaire $C_{Co}/(C_{Co}+C_C)$ supérieur à 0,95, le carbone forme une solution solide homogène FCC avec le métal quelle que soit la température, (C désignant le graphite, HPC désignant Co dans une phase hexagonal compact). Le cobalt est cubique face centrée au dessus

d'une température de l'ordre de 700°C et hexagonal compact à des températures inférieures à cette température.

Par contre, lorsque la concentration en carbone augmente, typiquement pour un ratio en concentration molaire $C_{co}/(C_{co}+C_c)$ inférieur à 0,95 (en dessous de l'ordre de 1500°C), la solution solide se transforme en un mélange de métal et de graphite, sous la forme de deux phases distinctes (le carbone précipite sous forme de graphite).

La limite entre la solution solide homogène et le mélange des deux phases métal + graphite est schématiquement matérialisée par la courbe AB sur la figure 3 qui représente un agrandissement d'une partie du diagramme de phases illustré en figure 2.

A partir de ces constatations, deux chemins réactionnels sont possibles pour synthétiser du graphite et donc par voie de conséquence du graphène.

15

Premier chemin réactionnel :

On introduit dans le métal à la température T1 (comme illustré en figure 3) une certaine quantité de carbone inférieure à une concentration C_c (C_c représente la limite de solubilité du carbone dans le métal à la température T1) et on abaisse lentement la température, chemin réactionnel représenté par la flèche F_1 . Lorsque la température atteint une température seuil T_c indiquée en figure 3, le carbone commence à précipiter sous forme de graphite.

25

Deuxième chemin réactionnel :

On se place par exemple à la température T1 illustrée en figure 3 et on fait évoluer la concentration en carbone, chemin réactionnel illustré par la flèche F_2 . Ceci peut s'effectuer par exemple par dépôt continu de carbone à la surface du métal, suivi d'une diffusion en volume (des exemples de méthodes seront donnés dans la demande ci-après). Lorsque la concentration de carbone dans le métal atteint la valeur de concentration C_c , le carbone précipite sous forme de graphite.

35

Lorsque le métal est sous forme d'une couche mince déposée sur un substrat inerte, le graphite précipite en surface et à l'interface lorsque l'un des deux schémas réactionnels décrits ci-dessus est appliqué.

Afin d'obtenir du graphène (constitué rappelons le d'un ou de quelques plans atomiques de graphite), il suffit de contrôler précisément la quantité de carbone injectée dans le métal. Par exemple, si la solubilité du carbone dans le métal est faible à température ambiante, typiquement de l'ordre de 10^{15} à $10^{16}/\text{cm}^3$, il suffit d'introduire 8×10^{15} atomes de carbone/ cm^2 à la surface de la couche de métal à la température de travail (une monocouche de carbone graphite équivaut à environ $3,71 \cdot 10^{15}/\text{cm}^2$ atomes de carbone) et de refroidir l'échantillon (conformément au chemin réactionnel F1 illustré en figure 3). L'épaisseur du métal sera adaptée à la concentration limite du diagramme de phases, compte tenu de la température de travail. Par exemple, si l'on travaille à 500°C et que l'on utilise un métal dans lequel la solubilité limite du carbone à 500°C est de 8×10^{20} atomes/ cm^3 , (et négligeable à l'ambiante, soit inférieure à $10^{15} - 10^{16}/\text{cm}^3$) il faut une épaisseur minimale de 100 nm de métal pour dissoudre intégralement une dose de 8×10^{15} atomes de carbone/ cm^2 à la surface du métal. De manière générale, l'épaisseur minimale, e_{\min} , de métal permettant d'obtenir une monocouche de graphène à l'interface et à la surface du métal (soit $2 \times 3,71 \cdot 10^{15}$ atomes/ cm^2) est de : $e_{\min} = 7,42 \cdot 10^{15}/C_c$, où C_c est la limite de solubilité du carbone dans le métal à la température considérée. Si l'on veut utiliser une épaisseur de métal plus faible, il est nécessaire de travailler à plus haute température, la solubilité du carbone augmentant avec la température (comme illustré en figure 3).

Premier exemple de procédé de l'invention :

Le procédé consiste ainsi à utiliser une couche mince d'un métal adapté, c'est-à-dire présentant une forme du diagramme de phases du coté métal telle que représentée schématiquement en figure 3, à l'exposer, à haute température (typiquement de 400°C à 1000°C), à un flux contrôlé de carbone ou de précurseur du carbone (par exemple, radicaux actifs dans un réacteur plasma ou dans un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur - CVD en anglais) et à abaisser lentement la température, de façon à précipiter le graphène à la surface du métal et à l'interface avec le substrat.

Plus précisément, à partir d'un substrat 1, on procède au dépôt d'une couche de métal choisi 2, comme illustré en figure 4a. Selon les applications, il est possible de graver la couche de métal comme représenté en figure 4b, pour ne laisser à la surface qu'un élément métallique 20 voire plusieurs éléments « patternés » dont les motifs peuvent être définis par des opérations classiques et non plus une couche entière.

On procède alors comme illustré en figure 5, à une exposition de la couche de métal ou uniquement de l'élément métallique par un flux F1c de carbone ou de radicaux ou d'ions carbonés.

10 Le carbone peut être introduit à une température comprise typiquement entre 450°C et 1000°C, dans un réacteur de type CVD ou PECVD (Plasma-Enhanced CVD) et en utilisant un précurseur gazeux tel que CH₄, C₂H₂, C₆H₆, etc... Le temps d'exposition est adapté en fonction de la pression partielle du précurseur gazeux, de son taux de dissociation (donc
15 de la température, de la puissance du plasma, etc...).

On peut alors procéder à une étape de refroidissement contrôlé précisément, conformément au chemin réactionnel illustré par la flèche F1.

Comme illustré en figure 6a et 6b, on obtient lors de cette dernière opération, la formation d'une couche supérieure de graphène 30 et d'une
20 couche d'interface de graphène 31.

En fait, la couche de graphène d'interface 31 est de meilleure qualité cristalline que celle de surface supérieure 30 ou d'éléments métalliques de surface « patternés » 301 dont les défauts Zc sont représentés en figure 6b.

Il est donc particulièrement avantageux d'exploiter préférentiellement
25 cette couche d'interface 31.

Pour cela on procède comme illustré en figure 7 au retrait de la couche supérieure 30 de graphène par exposition par un plasma oxydant Poxy pouvant typiquement être de type flux d'oxygène ou de vapeur d'eau. Cette opération élimine aussi le carbone amorphe qui se sera déposé sur le
30 substrat, sur les surfaces où le métal a été enlevé (cas où le métal a été préalablement « patterné »).

Le métal est ensuite éliminé (par exemple par dissolution chimique), laissant sur le substrat le film de graphène 31 originellement présent à l'interface comme illustré en figure 8a et 8b dans le cas où le métal a été

préalablement « patterné » par lithographie, le graphène sera « patterné » de la même manière sur le substrat.

Deuxième exemple de procédé de l'invention :

5 Alternativement, le carbone peut être introduit par implantation ionique entre la température ambiante et 600°C, ce qui permet de bien contrôler la dose incorporée dans le métal. Le procédé est alors un peu différent, dans la mesure où un recuit est nécessaire afin d'homogénéiser le carbone implanté dans le film métallique. Typiquement, le film métallique
10 implanté au carbone est chauffé à une température comprise entre 450 et 900°C avant l'étape de refroidissement contrôlé qui permet d'obtenir le graphène par précipitation.

Le chemin réactionnel est celui illustré en figure 3 par la flèche F2 si la dose implantée est supérieure à la solubilité limite du carbone dans le
15 métal à la température de traitement. Dans le cas contraire, le chemin réactionnel est aussi F1. Si la limite de solubilité à haute température est dépassée, il peut y avoir précipitation de couches graphitiques supplémentaires au cours du refroidissement et il peut être difficile d'obtenir un faible nombre de couches de graphène aux interfaces supérieures et
20 inférieures du métal. Pour cela, on peut pratiquer une trempe, afin de « geler » le nombre de couches de graphène en surface du métal et à l'interface avec le substrat.

Afin d'améliorer la qualité cristalline du graphène à l'interface, on
25 peut avantageusement utiliser une couche de métal épitaxiée sur un substrat inerte monocristallin (Saphir, quartz, MgO, spinelle...).

Troisième exemple de procédé de l'invention :

Il peut être également très intéressant d'utiliser une technique de
30 transfert pour récupérer les deux films inférieur et supérieur de graphène préalablement obtenus.

A l'heure actuelle la littérature propose uniquement des méthodes de transfert du film supérieur pour lesquelles il est nécessaire de déposer sur le film de graphène supérieur une couche polymère servant support de
35 transfert. Les deux supports de transferts présenter sont le PMMA comme

décrit dans les références : Alfonso Reina, Hyungbin Son, Liying Jiao, Ben Fan, Mildred S. Dresselhaus, ZhongFan Liu, and Jing Kong, The Journal of Physical Chemistry C 112, 17741-17744 (2008), Alfonso Reina, Xiaoting Jia, John Ho, Daniel Nezich, Hyungbin Son, Vladimir Bulovic, Mildred S. Dresselhaus, and Jing Kong, Nano Letters 9, 30-35 (2009) ou L.G. De Arco, Yi Zhang, A. Kumar, and Chongwu Zhou, Nanotechnology, IEEE Transactions On 8, 135-138 (2009) et le PDMS : Keun Soo Kim, Yue Zhao, Houk Jang, Sang Yoon Lee, Jong Min Kim, Kwang S. Kim, Jong-Hyun Ahn, Philip Kim, Jae-Young Choi, and Byung Hee Hong, Nature 457, 706-710 (2009).

Ces procédés décrits peuvent être décomposés selon les étapes suivantes :

- le dépôt de la couche polymère par moulage ou spincoating ;
- la gravure humide de la couche de métal intermédiaire ;
- 15 - le dépôt du film polymère + le graphène sur le substrat d'accueil.

Dans le cas du PMMA, le film polymère est finalement dissout dans un solvant. Dans le cas du PDMS, soit le polymère est le substrat d'accueil, soit il est utilisé comme tampon (méthode de nano-imprint).

A noter qu'il a également été décrit dans l'article de L.G. De Arco, Yi Zhang, A. Kumar, and Chongwu Zhou, Nanotechnology, IEEE Transactions On 8, 135-138 (2009) une simple gravure humide du substrat et un dépôt du film sur le substrat de croissance.

Selon la présente invention, il est proposé la méthode de transfert, t
25 suivante illustrées grâce aux figures 9a à 9e.

Comme illustré en figure 9a, l'ensemble du tricouche 30/2/31 à la surface du substrat 1 est placé dans une enceinte E et positionné sur un premier support S_1 et mis en présence d'une solution Fluide₁ de gravure de la couche de métal 2, typiquement il peut s'agir d'une solution aqueuse ou
30 alcoolique de gravure spécifique au métal employé (à titre d'exemple si le métal est du nickel la solution Fluide₁ peut être de l'acide chlorhydrique dilué).

Lorsque la couche de métal est éliminée, le substrat et la couche supérieure sont séparées par une légère pression sur le substrat de

croissance. La couche de graphène étant hydrophobe, elle reste à flotter sur la solution de gravure. Le substrat de croissance coule.

Comme illustré en figure 9b, un second substrat d'accueil S_2 est placé au dessus de la solution de gravure, face d'accueil vers le bas.

5 Du liquide $Fluide_2$ par exemple de l'eau ou de l'ethanol est ajouté jusqu'à amener en contact la couche de graphène supérieure 30 surnageante et le substrat d'accueil S_2 comme illustré en figure 9d.

Le liquide $Fluide_2$ est ensuite soutiré, laissant la couche de graphène supérieure 30 à la surface du substrat d'accueil S_2 .

10 Avantageusement, il est ainsi possible de récupérer d'une part le film de graphène 31 sur le substrat de croissance et d'autre part le film de graphène 30 sur un substrat non réfractaire.

15 Quatrième exemple de procédé de l'invention :

Pour améliorer davantage la qualité cristalline du graphène, il peut être intéressant dans le procédé de l'invention, d'utiliser un laser permettant d'induire un profil de température particulier au sein de la couche de métal dans laquelle on a implanté des atomes de carbone.

20 Comme illustré en figure 10a, si le film métallique constitué par la couche de métal a été implanté avec du carbone dans une zone Z, le métal est chauffé localement à l'aide d'un laser L qui peut être déplacé lentement sur le substrat par un mouvement de balayage comme représenté en figure 10b conduisant, au cours du refroidissement, à la formation des couches
25 supérieure 30 et inférieure 31 de graphène.

Sous l'action du faisceau laser, la température augmente suffisamment pour induire une solubilisation complète du carbone dans le métal. Au cours du refroidissement (le laser est balayé), la température décroît jusqu'à une température seuil T_c telle que celle illustrée en figure 3
30 en deçà de laquelle le carbone commence à précipiter sous forme de graphène. De cette manière, le graphène précipite au fur et à mesure que le laser avance et sa nucléation s'effectue à partir de graphène ayant déjà précipité. Le procédé s'apparente à une épitaxie latérale et la qualité cristalline du graphène obtenu est meilleure que lors de la précipitation
35 directe. Sous le faisceau laser, la température est suffisamment élevée pour

induire une solubilisation complète du carbone dans le métal. Au cours du refroidissement, le carbone précipite, conduisant à la formation des couches de graphène, en surface et à l'interface.

Si le faisceau laser est mis en forme sous forme d'un pinceau
5 linéaire comme représenté en figure 10c grâce à l'emploi par exemple d'une
lentille cylindrique permettant la focalisation, un ruban de graphène de
largeur L (correspondant à la longueur du pinceau, voir figure 10d qui illustre
la forme typique du faisceau laser après focalisation par une lentille
cylindrique) est ainsi généré à la surface du métal et à l'interface avec le
10 substrat.

Alternativement, le laser peut tout aussi bien être focalisé sur une
tâche circulaire, et être balayé très rapidement dans une direction y
perpendiculaire à une direction x dans le plan du substrat et lentement dans
la direction x. Une fois le graphène obtenu en surface et à l'interface, on peut
15 comme précédemment l'éliminer par gravure en surface et éliminer le métal
pour révéler le graphène d'interface.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène
5 caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :
- la réalisation à la surface d'un substrat (S_1) d'une couche d'un métal présentant un diagramme de phase avec le carbone tel qu'au-delà d'un ratio seuil de concentration molaire C_M/C_{M+C_C} , avec C_M la concentration molaire de métal dans un mélange métal/carbone et C_C la
10 concentration molaire du carbone dans ledit mélange, on obtient une solution solide homogène ;
 - l'exposition de la couche de métal à un flux contrôlé d'atomes de carbone ou de radicaux carbonés ou d'ions carbonés à une température telle que le ratio obtenu de concentration molaire est supérieur au ratio seuil de
15 façon à obtenir une solution solide du carbone dans le métal ;
 - une opération permettant de modifier la phase du mélange en deux phases respectivement de métal et de graphite conduisant à la formation d'au moins un film inférieur (31) de graphène situé à l'interface : couche métal incorporant des atomes de carbone / substrat et d'un film
20 supérieur de graphène (30) à la surface de la couche de métal.

2. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'élimination
25 du film supérieur de graphène et une étape d'élimination de la couche de métal incorporant des atomes de carbone située entre les deux films de graphène.

3. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comprend une opération de gravure
30 chimique de la couche de métal.

4. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte en outre :

- une opération d'attaque chimique de la couche de métal (2) de manière à détacher le film de graphène supérieur et dégager le film de graphène inférieur ;
- une étape de transfert sur un second substrat (S_2) du film supérieur de graphène (30) ;

5
10 5. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend :

- la mise en place dans une enceinte du substrat comportant le film inférieur (31) de graphène, la couche métal (2) et le film supérieur de graphène (30) en présence d'une solution de gravure chimique de la couche de métal (Fluide1) ;
- le positionnement d'un second substrat (S_2) en regard de l'ensemble constitué par les deux films de graphène et la couche de métal ;
- la circulation d'un flux d'une seconde solution (Fluide2) de manière à amener en contact le film supérieur de graphène avec le second substrat après attaque chimique de la couche de métal (2).

15
20 6. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que le second substrat est en matériau non réfractaire pouvant être de type verre ou polymère.

25 7. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'opération permettant de modifier la phase du mélange en deux phases respectivement de métal et de graphite comprend le refroidissement de la solution solide de carbone dans le métal de manière à faire précipiter le carbone et former au moins un film de graphène.

30
35 8. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'opération permettant de modifier la phase du mélange en deux phases respectivement de métal et de graphite comprend l'augmentation de la concentration de carbone dans la solution solide de carbone dans le métal.

9. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape d'exposition à un plasma oxydant de manière à éliminer le film supérieur de graphène.

10. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'exposition à un flux contrôlé d'atomes de carbone ou de radicaux carbonés ou d'ions carbonés est réalisée dans un réacteur en utilisant un précurseur gazeux de type CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6 à une température comprise entre environ 450°C et 900°C .

11. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'exposition à un flux contrôlé d'atomes de carbone ou de radicaux carbonés ou d'ions carbonés est réalisée par implantation ionique.

12. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape de recuit postérieur à l'opération d'implantation ionique permettant d'homogénéiser les atomes de carbone au sein de la couche de métal, suivie d'une étape de refroidissement contrôlé, de manière à permettre la précipitation du carbone, permettant d'homogénéiser les atomes de carbone au sein de la couche de métal.

13. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la réalisation de la couche de métal est effectuée par épitaxie, le substrat étant un substrat inerte monocristallin pouvant être de type saphir ou quartz ou en oxyde de magnésium ou spinel.

14. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que l'étape de recuit postérieur est réalisée par laser.

35

15. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon la revendication 14, caractérisé en ce que le laser est balayé dans un plan parallèle au plan du substrat de manière à faire précipiter le graphène et favoriser la nucléation des atomes de graphène, après passage dudit laser

5

16. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le métal est de type cobalt ou nickel ou or ou cuivre tout type de métal de transition (Ir, Ru...) ou des métaux nobles.

10

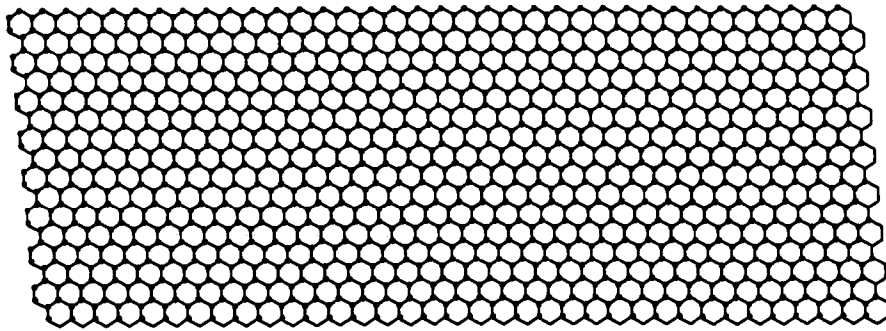


FIG.1a

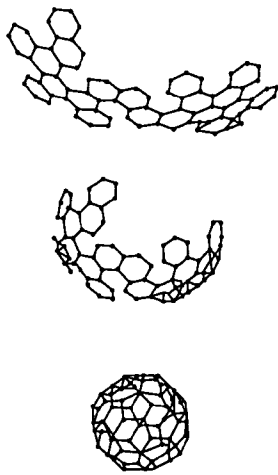


FIG.1b

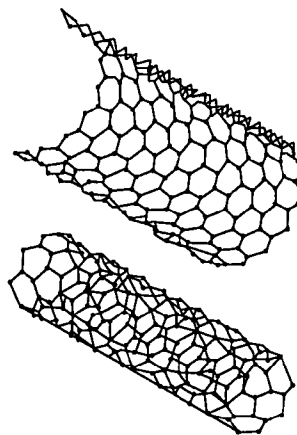


FIG.1c

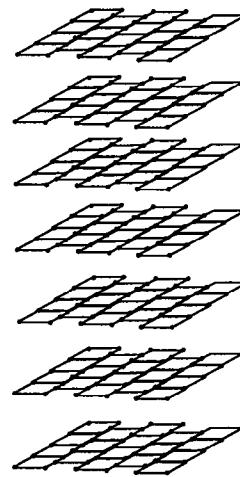


FIG.1d

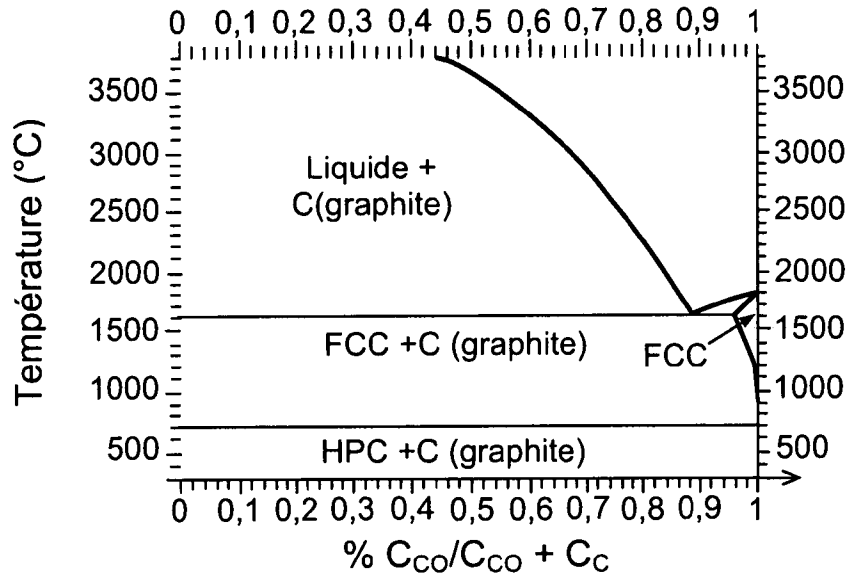


FIG.2

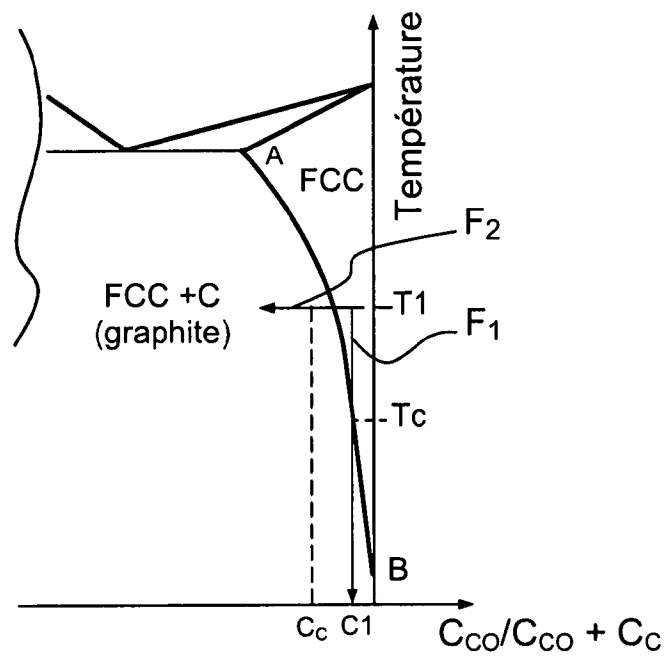


FIG.3

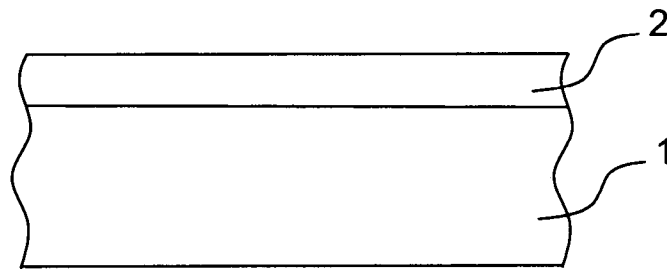


FIG. 4a

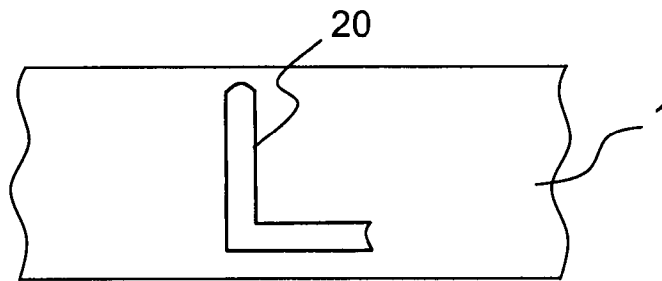


FIG. 4b

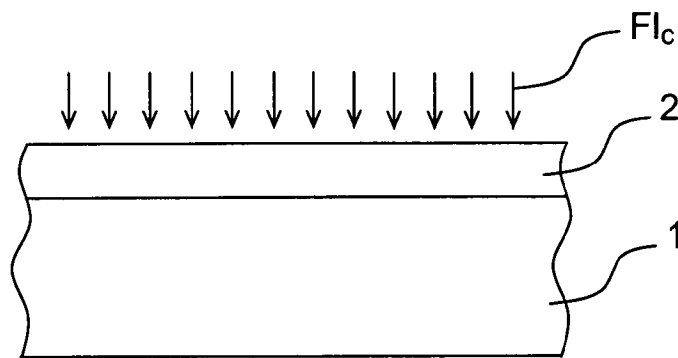


FIG. 5

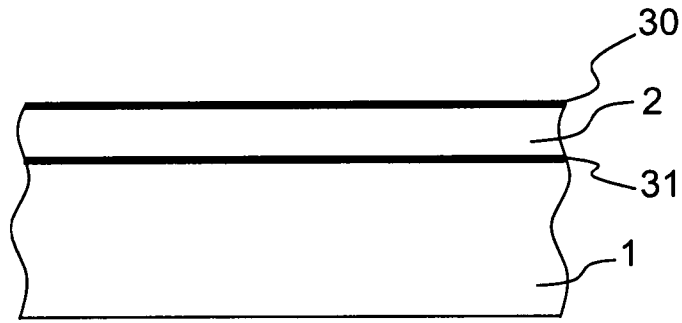


FIG.6a

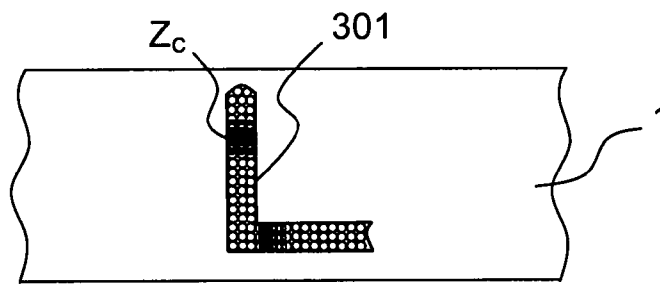


FIG.6b

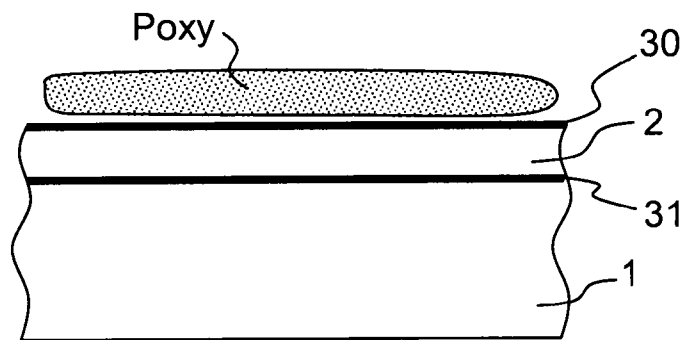


FIG.7

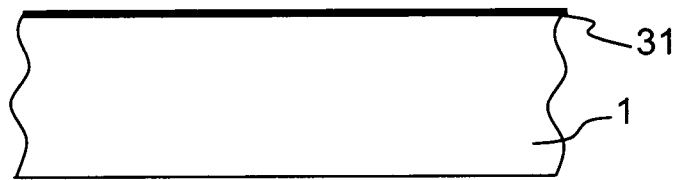


FIG. 8a

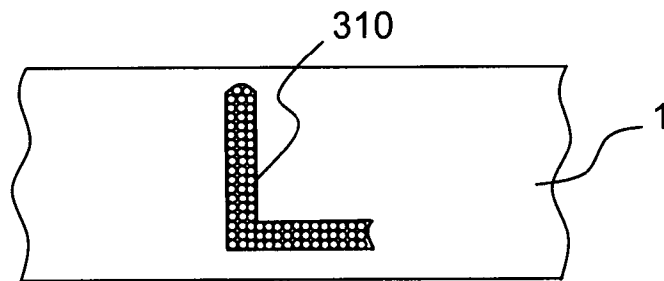


FIG. 8b

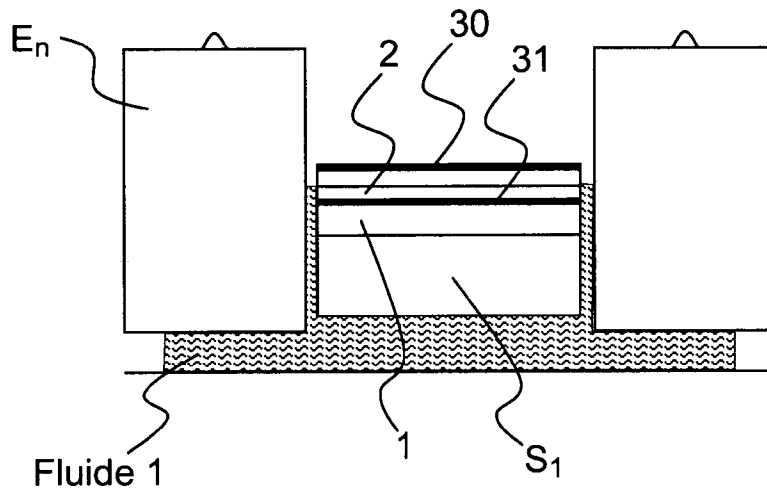


FIG.9a

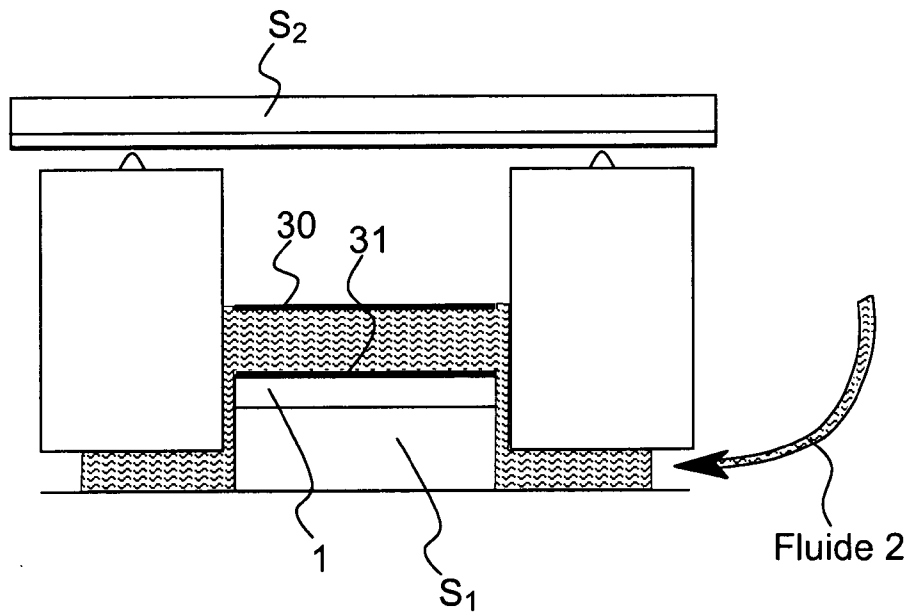
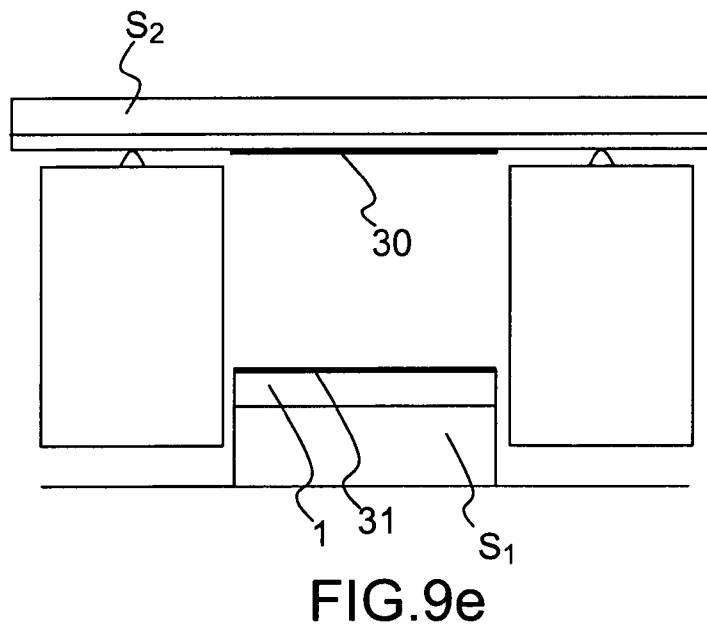
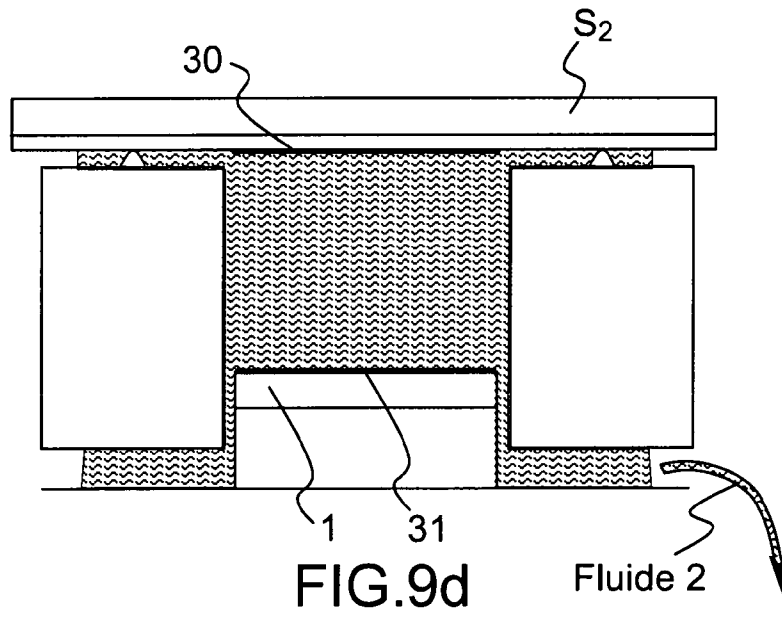
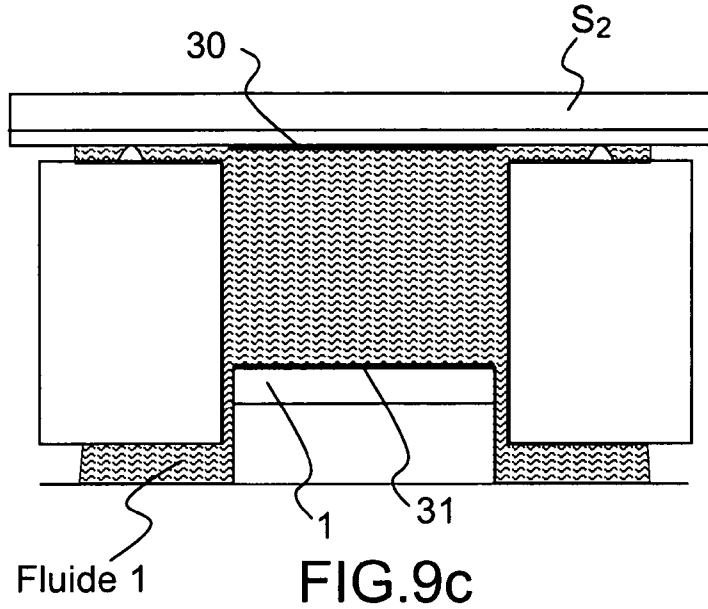


FIG.9b



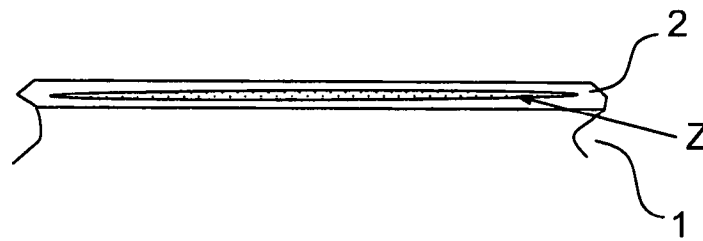


FIG. 10a

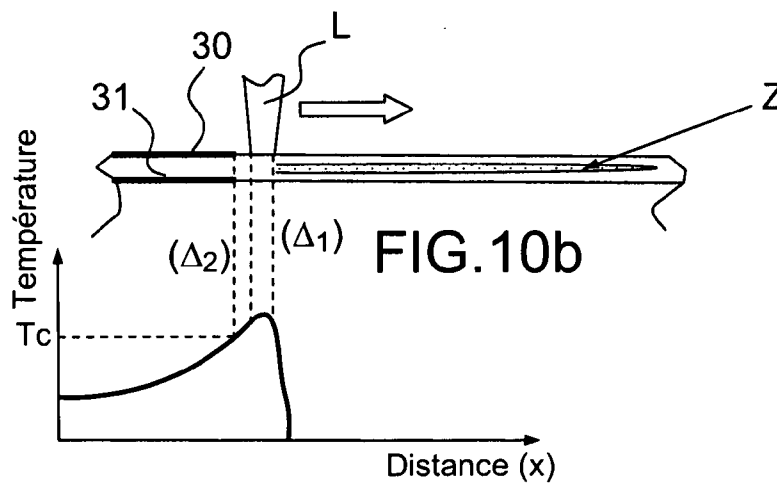


FIG. 10b

FIG. 10c



FIG. 10d