

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 131 076**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **21 14282**

⑤1 Int Cl⁸ : **H 01 L 21/58 (2022.01), H 01 L 21/302, B 82 Y 15/00**

①2

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 PROCÉDE DE FORMATION D'UN DISPOSITIF COMPRENANT DU GRAPHENE.

②2 Date de dépôt : 22.12.21.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 23.06.23 Bulletin 23/25.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 19.04.24 Bulletin 24/16.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *GRAPHEAL Société par actions
simplifiée (SAS) — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Bouchiat Vincent, Djoharian Behnaz et
Othmen Riadh.

⑦3 Titulaire(s) : GRAPHEAL Société par actions
simplifiée (SAS).

⑦4 Mandataire(s) : REGIMBEAU.

FR 3 131 076 - B1



Description

Titre de l'invention : PROCÉDE DE FORMATION D'UN DISPOSITIF COMPRENANT DU GRAPHÈNE

DOMAINE DE L'INVENTION

[0001] L'invention concerne le domaine des procédés de formation de dispositifs comprenant du graphène. En particulier l'invention concerne les procédés de formation de dispositif incluant du graphène fonctionnalisé, par exemple par la mise en contact du graphène sur sa face arrière avec des objets permettant sa fonctionnalisation notamment par dopage.

ETAT DE LA TECHNIQUE

[0002] Le graphène est un matériau composé d'atomes de carbone formant un réseau cristallin présentant l'épaisseur d'un atome. Par extension et abus de langage, le graphène multicouche est constitué de deux à typiquement une dizaine de couches de graphène monocouche en empilement compact. Le graphène est particulièrement avantageux pour des applications où l'on souhaite des semiconducteurs à forte mobilité électronique pour la détection de mouvement de charges dans leur environnement et leur conversion en variation de conductivité électrique du plan de graphène. La plupart des applications en électronique appliquée du graphène nécessite une couche de graphène continue de taille macroscopique, comprenant une seule ou quelques couches d'atomes de carbone, couche qui est transférée sur un substrat d'un matériau sélectionné en fonction d'une application particulière. Le graphène continu est en général synthétisé en utilisant un procédé de dépôt par dépôt chimique en phase vapeur (technique également connue de l'homme du métier sous l'expression anglaise *chemical vapor deposition* ou CVD), dans lequel le graphène se cristallise à l'échelle d'une ou quelques couches atomiques sur un substrat de base à fonction catalytique comme une feuille de cuivre. Le carbone du graphène est sourcé à partir d'un gaz précurseur tel que le méthane ou d'autre hydrocarbure.

[0003] Il reste difficile de retirer ensuite la couche de graphène du substrat de base et de le transférer sur un substrat cible dont la surface est un isolant électrique sans endommager structurellement, sans contaminer les deux surfaces haute et basse (ou supérieure et inférieure) de la couche de graphène et/ou dégrader ses propriétés électroniques telles que sa conductivité ou la mobilité des porteurs de charge.

[0004] Il est également difficile de déposer sur l'une des faces du graphène des objets qui permettent de le fonctionnaliser, notamment par dopage ou par effet de proximité, sans endommager ou polluer la couche de graphène supérieure et/ou dégrader ses propriétés électroniques et notamment sa sensibilité à l'environnement.

[0005] Le graphène est fonctionnalisé par un matériau de fonctionnalisation si le matériau en contact ou à proximité du graphène modifie des propriétés physico chimiques (électronique, optique, mécanique, chimique, etc...) du film de graphène ou bien modifie l'environnement immédiat de ce film par un effet d'écrantage, de filtrage ou d'influence à distance.

[0006] Il existe donc un besoin d'un procédé de formation d'un dispositif comprenant du graphène fonctionnalisé qui permet de préserver les qualités tant structurales qu'électroniques de la couche de graphène, d'exposer à l'environnement sa surface la plus propre, à savoir celle en contact avec le substrat catalytique tout en réduisant son degré de contamination sur sa face exposée.

Exposé de l'invention

[0007] Un but de l'invention est de proposer un procédé de formation d'un dispositif comprenant du graphène fonctionnalisé qui dépasse les problèmes de l'art antérieur.

[0008] Le but est atteint dans le cadre de la présente invention grâce à un procédé de formation d'un dispositif comprenant du graphène, le procédé comprenant les étapes suivantes :

[0009] - une étape de formation d'un film de graphène sur un substrat ;

[0010] - une étape de dépôt sur le film de graphène d'un matériau de fonctionnalisation configuré pour modifier des propriétés physico chimiques du film de graphène, le dépôt de matériau de fonctionnalisation étant configuré pour couvrir partiellement le film de graphène ;

[0011] - une étape de dépôt en phase gazeuse d'un matériau polymère couvrant le film de graphène et le matériau de fonctionnalisation ; et

[0012] - une étape de retrait du substrat de sorte que le matériau polymère forme support pour le film de graphène.

[0013] Dans ce procédé, les différentes étapes de dépôt et de retrait ne dégradent pas l'intégrité du film de graphène. Une fois le substrat retiré, le graphène présente une surface exposée, cette surface étant originellement en contact avec le substrat et donc libre de toute contamination. Le matériau polymère est en contact direct avec la face postérieure du film de graphène de sorte à le fonctionnaliser. La surface exposée - ou libre - du graphène est propre et libre de toute contamination. Le problème de fonctionnaliser du graphène tout en préservant la qualité de la couche de graphène et l'absence de contamination surfacique sur une des deux faces est résolu. La fonctionnalisation réalisée permet directement une interaction avec des éléments à proximité du film de graphène dans un fluide déposé sur le graphène.

[0014] Un tel procédé est avantageusement et optionnellement complété par les différentes caractéristiques suivantes prises seules ou en combinaison :

- [0015] - le matériau de fonctionnalisation est déposé sur le film de graphène sous forme d'éléments présentant une épaisseur moyenne dans une direction perpendiculaire au film de graphène et une extension latérale moyenne dans un plan parallèle au film de graphène,
 le film de graphène comprenant à la fin de l'étape de retrait du substrat, une face avant et une face arrière opposée à la face avant,
 la face arrière étant en contact avec le matériau de fonctionnalisation et le matériau polymère,
 la face avant étant libre et présentant une rugosité inférieure à l'épaisseur moyenne, la rugosité étant déterminée par rapport à une surface plane, la rugosité étant égale à un écart-type d'une hauteur de la face avant dans la direction perpendiculaire en fonction d'une position dans un plan du film de graphène, la hauteur de la face avant étant définie sur des aires dans le plan d'une taille supérieure à l'extension latérale moyenne ;
- [0016] - la rugosité par rapport à un plan de référence est inférieure à 10% de l'épaisseur moyenne, et de préférence inférieure à 5% de l'épaisseur moyenne ;
- [0017] - le matériau polymère comprend du parylène ;
- [0018] - le matériau de fonctionnalisation est déposé sous la forme de nanofils métalliques, et/ou sous la forme de nanofils semiconducteurs ou de points quantiques semiconducteurs, et/ou sous la forme de nanoparticules métalliques magnétiques, et/ou sous la forme d'une couche mince métallique lithographiée, et/ou sous la forme d'une couche diélectrique déposée par dépôt de couches atomiques (ALD), et/ou sous la forme d'une couche de nitrure de bore déposée par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).
- [0019] L'invention porte également sur un dispositif comprenant du graphène, le dispositif comprenant un film de graphène couvert partiellement d'un matériau de fonctionnalisation configuré pour modifier des propriétés électriques ou magnétiques du film de graphène, le dispositif comprenant un matériau polymère couvrant le film de graphène et le matériau de fonctionnalisation.
- [0020] Un tel dispositif est avantageusement et optionnellement complété par les caractéristiques suivantes :
- [0021] - le matériau de fonctionnalisation est constitué d'éléments présentant une épaisseur moyenne dans une direction perpendiculaire au film de graphène et une extension latérale moyenne dans un plan parallèle au film de graphène,
 le film de graphène comprenant une face avant et une face arrière opposée à la face avant,
 la face arrière étant en contact avec le matériau de fonctionnalisation et le matériau polymère,
 la face avant étant libre et présentant une rugosité inférieure à l'épaisseur moyenne,

la rugosité étant déterminée par rapport à une surface plane, la rugosité étant égale à un écart-type d'une hauteur de la face avant dans la direction perpendiculaire en fonction d'une position dans un plan du film de graphène, la hauteur de la face avant étant définie sur des aires dans le plan d'une taille supérieure à l'extension latérale moyenne ;

[0022] - la rugosité par rapport à un plan de référence est inférieure à 10% de l'épaisseur moyenne, et de préférence inférieure à 5% de l'épaisseur moyenne ;

[0023] - le matériau polymère comprend du parylène ;

[0024] - le matériau de fonctionnalisation se présente sous la forme de nanofils métalliques, et/ou sous la forme de nanofils semiconducteurs ou de points quantiques semiconducteurs, et/ou sous la forme de nanoparticules métalliques magnétiques, et/ou sous la forme d'une couche mince métallique lithographiée, et/ou sous la forme d'une couche diélectrique déposée par dépôt de couches atomiques (ALD), et/ou sous la forme d'une couche de nitrure de bore déposée par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

DESCRIPTION DES FIGURES

[0025] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront encore de la description qui suit, laquelle est purement illustrative et non limitative, et doit être lue en regard des dessins annexés sur lesquels :

[0026] [Fig.1] la [Fig.1] est une représentation schématique du procédé de formation d'un dispositif comprenant du graphène selon un mode de réalisation de l'invention ;

[0027] [Fig.2]

[0028] [Fig.3A]

[0029] [Fig.3B]

[0030] [Fig.3C]

[0031] [Fig.3D]

[0032] [Fig.4]

[0033] [Fig.5]

[0034] les figures 2, 3A, 3B, 3C, 3D, 4 et 5 sont des représentations schématiques d'étapes du procédé de formation d'un dispositif selon des modes de réalisation de l'invention ;

[0035] [Fig.6] la [Fig.6] est une représentation schématique d'un dispositif obtenu par le procédé de formation selon un mode de réalisation de l'invention.

DESCRIPTION DETAILLÉE DE MODES DE RÉALISATION DE L'INVENTION

[0037] Procédé de formation d'un dispositif comprenant du graphène

[0038] En rapport avec la [Fig.1], un procédé de formation d'un dispositif comprenant du graphène est présenté. La [Fig.1] représente des vues en coupe d'un dispositif de graphène pendant sa fabrication.

- [0039] Dans une première étape S1, un film de graphène 1 est formé, par exemple par dépôt chimique en phase vapeur (technique également connue de l'homme du métier sous l'expression anglaise *chemical vapor deposition* ou CVD), sur un substrat 2 qui est par exemple du cuivre.
- [0040] Le substrat 2 joue ici un rôle de substrat de croissance.
- [0041] D'autres matériaux que le cuivre sont possibles pour former le substrat. Ces matériaux comprennent des métaux comme le nickel, le cobalt, ou le 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 nitrure de bore et l'oxyde d'aluminium.
- [0042] L'étape S1 peut notamment être mise en œuvre dans un four de croissance.
- [0043] Le substrat 2 peut se présenter sous la forme d'une feuille, comme illustré en [Fig.1]. L'épaisseur de la feuille est comprise entre 100 nm et 100µm, mais une épaisseur de l'ordre du centimètre voire de la dizaine de centimètres est également envisageable.
- [0044] Le substrat 2 peut également être constitué d'un empilement de couches dont certaines sont réactives (cuivre ou autre) et d'autres réfractaires (alumine). Un substrat sous forme de multicouche est nécessaire dans le cas où une couche de cuivre très fine (200 nm par exemple) est utilisée.
- [0045] Le film 1 de graphène a par exemple une épaisseur de seulement un atome, ou une épaisseur plus importante qui peut atteindre huit couches d'atomes. Cette épaisseur peut être adaptée en fonction de l'application et des propriétés électroniques souhaitées.
- [0046] La formation d'un film de graphène sur un substrat est décrite dans le document FR3033554A1.
- [0047] La face du film de graphène 1 côté substrat 2 est nommée face avant, et la face du film de graphène 1 opposée à la face avant, est la face arrière. La face arrière est libre – c'est-à-dire non recouverte – à l'issue de l'étape S1.
- [0048] Dans une deuxième étape S2, un matériau de fonctionnalisation 3 configuré pour modifier des propriétés physico-chimiques du film de graphène est déposé sur le film de graphène de sorte à couvrir partiellement le film de graphène.
- [0049] La fonctionnalisation peut être obtenue soit directement par couplage physique de contact entre le matériau fonctionnalisant et le graphène, soit indirectement par influence à distance (par exemple par un champ électrique ou magnétique).
- [0050] Le matériau de fonctionnalisation 3 est déposé sur la face arrière du film de graphène et est, en fin d'étape S2, directement en contact avec le film de graphène.
- [0051] Le matériau de fonctionnalisation 3 ne couvre que partiellement la face arrière du film de graphène, de sorte qu'au moins une partie de la face arrière du film de graphène 1 reste libre - c'est-à-dire qu'au moins une partie de la face arrière n'est pas recouverte par le matériau de fonctionnalisation. De préférence, au moins 5 % de la

face arrière du film de graphène est laissée libre lors du dépôt du matériau de fonctionnalisation. De manière encore préférée, au moins 10 % de la face arrière du film de graphène est laissée libre lors du dépôt du matériau de fonctionnalisation.

[0052] La couverture partielle du graphène par le matériau de fonctionnalisation permet, pour un dépôt ultérieur de polymère sur le matériau de fonctionnalisation et le graphène, de conserver les propriétés adhésives entre le graphène et le polymère.

[0053] L'épaisseur du matériau de fonctionnalisation déposé en étape S2 est typiquement d'une dizaine de nanomètres.

[0054] L'épaisseur du matériau de fonctionnalisation peut être typiquement comprise 0.1 nm et 1 millimètre.

[0055] Les types et les formes de matériaux de fonctionnalisation qu'il est possible de déposer sont décrits plus en détail dans la suite du texte.

[0056] Afin de protéger la pièce d'une contamination de la face arrière du film de graphène et d'une oxydation du substrat, l'étape S2 peut être réalisée sous atmosphère protégée.

[0057] Dans le même objectif, il convient de réaliser rapidement l'étape S2 une fois l'étape S1 réalisée.

[0058] Dans une troisième étape S3, un matériau polymère 4 est déposé en phase gazeuse de sorte à couvrir le film de graphène 1 et le matériau de fonctionnalisation 3.

[0059] Le dépôt de matériau polymère s'effectue côté face arrière du film de graphène, c'est-à-dire que le matériau polymère est déposé sur les parties de la face arrière du film de graphène 1 non recouvertes par le matériau, et sur le matériau de fonctionnalisation déposé en étape S2. Une couche de matériau polymère est ainsi produite côté face arrière du film de graphène.

[0060] Le matériau polymère présente une surface intérieure qui est en contact avec la face arrière du graphène et le matériau de fonctionnalisation, et une surface extérieure opposée à la surface intérieure. La surface extérieure est libre.

[0061] Le dépôt de matériau polymère peut être configuré pour produire une épaisseur de couche de matériau polymère bien supérieure à l'épaisseur du matériau de fonctionnalisation tel que déposé en fin d'étape S2. De cette manière la forme de la surface extérieure du matériau polymère tel que déposé en fin d'étape S3 ne dépend pas de l'étape S2 et en particulier du relief irrégulier formé par la face arrière du graphène et le matériau de fonctionnalisation qui le recouvre partiellement.

[0062] L'étape S3 peut être configurée pour que la surface extérieure soit plane et parallèle au film de graphène.

[0063] L'épaisseur de couche de matériau polymère peut être comprise entre 100 nanomètres et 50 microns.

[0064] Le matériau polymère est par exemple le poly(para-xylylène), également désigné comme le n-xylylène ou parylène.

- [0065] Le parylène est un matériau biocompatible.
- [0066] Le parylène présente également l'avantage de pouvoir être évaporé en phase gazeuse en produisant une couche conforme sur les surfaces recouvertes quelle que soit l'orientation horizontale ou verticale de celles-ci.
- [0067] Par ailleurs, ce procédé de formation de la couche de parylène peut être mis en œuvre à température ambiante, c'est-à-dire comprise entre 20 et 30°C. Par conséquent, il n'engendre aucun risque d'endommagement du matériau de fonctionnalisation déposé sur le film de graphène. Cela permet d'encapsuler un matériau de fonctionnalisation sensible à la température, tel qu'un ou plusieurs objets biologiques par exemple.
- [0068] Le parylène présente de plus des fonctions aromatiques qui interagissent fortement avec le graphène, de sorte à produire d'importantes propriétés adhésives entre le graphène et le parylène.
- [0069] Enfin, le parylène a l'avantage 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 N présente un module de Young légèrement inférieur, et ainsi une élasticité supérieure par rapport au parylène C.
- [0070] Dans une quatrième étape S4, le substrat 2 est retiré. Une ébauche 5 d'un dispositif comprenant un film de graphène, un matériau de fonctionnalisation 3 et une couche de polymère 4 est ainsi obtenue.
- [0071] La face avant du film de graphène est exposée ou libre - c'est-à-dire non recouverte et directement en contact avec l'air extérieur - et peut être mise en contact avec des objets que l'on souhaite caractériser.
- [0072] La face arrière du film de graphène est en contact avec le matériau de fonctionnalisation qui procure des fonctions particulières au graphène.
- [0073] Le film de graphène et le matériau de fonctionnalisation sont tous les deux maintenus par la couche de matériau polymère.
- [0074] Le dépôt du matériau polymère piège le matériau de fonctionnalisation qui fonctionnalise le graphène, tout en conservant une excellente adhésion, une grande flexibilité de la surface du graphène, une continuité électronique du graphène à grande échelle. En particulier, la structure du film de graphène n'est pas endommagée au cours du procédé de sorte que la face avant du film de graphène est propre et libre de toute contamination. Ainsi, de manière surprenante, même si le matériau de fonctionnalisation ne possède pas de propriétés d'adhésion vis-à-vis du graphène et/ou du matériau polymère, la liaison entre le matériau polymère et le graphène dans les régions laissées libres par le dépôt du matériau de fonctionnalisation est suffisante pour assurer une bonne cohésion mécanique de l'empilement du film de graphène, du

matériau de fonctionnalisation et du matériau polymère.

- [0075] Le placement du matériau de fonctionnalisation contre le graphène est faite avec un meilleur couplage, le matériau de fonctionnalisation étant déposé sur un graphène propre avec un bon état de surface. Le dépôt du matériau de fonctionnalisation minimise le stress mécanique sur le graphène par rapport à d'autres techniques existantes.
- [0076] Un substrat 2 en cuivre peut être retiré par attaque chimique par Chlorure Ferrique ou Persulfate de Sodium, ou par délamination par oxydation du cuivre dans l'eau chaude, ou encore par délamination par action électrochimique et formation d'un film de gaz à l'interface Cuivre/graphène.
- [0077] La surface du graphène qui apparaît à la faveur du retrait du substrat est nettoyée pour retirer toute contamination, notamment une contamination liée à la gravure du cuivre.
- [0078] Un tel procédé présente l'avantage de pouvoir préparer des dispositifs à grande échelle en utilisant un spray sur le graphène sorti du four de croissance, c'est-à-dire le graphène en fin d'étape S1.
- [0079] Des étapes ultérieures à l'étape S4 peuvent être mises en œuvre pour finaliser le dispositif, notamment des étapes ultérieures d'intégration comme la fabrication de pistes électriques ou électroniques pour relier électriquement le graphène et/ou le matériau de fonctionnalisation à des bornes de connexion du dispositif.

Rugosité de la face avant du film de graphène

- [0080] Le matériau polymère utilisé dans le procédé, et en particulier le parylène, permet un dépôt conforme sur le matériau de fonctionnalisation déposé sur le graphène.
- [0081] De cette manière, le matériau polymère permet une encapsulation du matériau et des éléments qui composent ce matériau, même si ces éléments présentent une forte rugosité et ce tout en préservant la planéité initiale du graphène sur le substrat initial de croissance.
- [0082] La rugosité d'une surface est définie dans le cadre de cette invention par rapport à un plan de référence parfaitement plan.
- [0083] Le plan de référence comprend deux directions perpendiculaires X et Y – dites directions latérales – et on définit une troisième direction perpendiculaire Z au plan – dite direction d'épaisseur.
- [0084] Selon la direction perpendiculaire, on définit une hauteur (ou altitude) z de la surface par rapport au plan de référence.
- [0085] Cette hauteur $z(x,y)$ est une altitude moyenne par rapport au plan de référence de la surface sur une zone centrée en un point de coordonnées x, y du plan de référence, la zone présentant une taille latérale ΔX et une taille ΔY dans les directions latérales X et Y.

- [0086] Pour quantifier comment le matériau polymère permet l'encapsulation du matériau et des éléments qui composent ce matériau en préservant la planéité du graphène, on définit une rugosité du film de graphène (par exemple de la face avant) définie sur des aires présentant une taille latérale - ou une extension latérale - supérieure à l'extension latérale moyenne des éléments qui composent le matériau de fonctionnalisation déposé sur le graphène.
- [0087] L'extension latérale moyenne des éléments est la taille moyenne des éléments déposés sur le film de graphène mesurée dans les directions latérales X et Y.
- [0088] Par ailleurs, on définit la rugosité comme l'écart-type de la distribution des hauteurs z de la face avant en fonction d'une position sur le plan du film de graphène, cette distribution étant mesurée sur des aires qui présentent une extension latérale supérieure à l'extension latérale des objets déposés.
- [0089] Par exemple, on peut définir la rugosité sur des aires d'une taille deux fois ou trois fois supérieure à l'extension moyenne des éléments, pour obtenir l'augmentation de rugosité dans cette gamme de taille associée au dépôt du matériau de fonctionnalisation.
- [0090] Le procédé permet de préserver la planéité du graphène de sorte que la face avant du film de graphène présente une rugosité - par rapport à une surface sans la présence des éléments déposés - inférieure à l'épaisseur moyenne.
- [0091] De préférence, cette rugosité est inférieure à 10% de l'épaisseur moyenne, et de manière encore plus préférentielle inférieure à 1% de l'épaisseur moyenne.
- [0092] Par exemple si le matériau de fonctionnalisation est composé de billes sphériques, la rugosité de la surface définie par l'ensemble de la face arrière du film de graphène et du matériau de fonctionnalisation qui le recouvre – soit l'ensemble « face arrière + matériau de fonctionnalisation » - augmente d'une valeur de l'ordre du diamètre des billes sur un échantillonnage latéral supérieur à ce diamètre.
- [0093] Pour un diamètre de 4 micromètres des billes, la rugosité de cette surface est de l'ordre à 4 micromètres.
- [0094] La rugosité de la face avant du graphène obtenue à la fin du procédé reste faible et largement inférieure à la rugosité de la surface définie par l'ensemble « face arrière + matériau de fonctionnalisation ».
- [0095] Elle est de l'ordre de 1% de l'épaisseur des objets, inférieure à 5% de cette épaisseur et en tout état de cause toujours inférieure à 10% de cette épaisseur.
- [0096] La [Fig.6] illustre cet effet dans un dispositif issu du procédé tel que décrit précédemment. Le dispositif comprend un film de graphène 1, un matériau de fonctionnalisation sous la forme de bille 3 et un matériau polymère 4.
- [0097] Le film de graphène présente une face avant 1a libre et une face arrière 1b en contact avec le matériau de fonctionnalisation 3 et le matériau polymère 4.

- [0098] La rugosité est liée aux variations de hauteur mesurée dans la direction d'épaisseur Z, sur des zones transverses dont la taille est mesurée ici dans la direction latérale X.
- [0099] La bille 3 présente un diamètre T qui correspond à son épaisseur et sa taille latérale.
- [0100] T est la taille moyenne dans toutes les directions des éléments composant le matériau de fonctionnalisation.
- [0101] Le dépôt du matériau polymère étant conforme, l'épaisseur de la couche de matériau polymère présente une variation d'épaisseur e1 au niveau de la bille 3, cette variation étant égale ou de l'ordre de la taille moyenne T.
- [0102] La rugosité de la face avant 1a est liée aux variations de hauteur e2 mesurée dans la direction d'épaisseur Z, sur des zones transverses dont la taille est mesurée ici dans la direction latérale X.
- [0103] Cette variation e2 est au moins dix fois inférieure à la variation de hauteur e1, de sorte que la planéité du graphène est conservée au cours du procédé.
- [0104] A titre de comparaison, un procédé consistant à déposer sur un substrat le matériau fonctionnalisant de sorte à couvrir partiellement le substrat, puis ensuite à couvrir le substrat et le matériau fonctionnalisant d'un film de graphène (par exemple par dépôt en phase liquide), la rugosité du film de graphène – par exemple la rugosité de la face libre du film - est de l'ordre de l'épaisseur des objets que composent le matériau fonctionnalisant, car le dépôt du graphène est conforme.
- [0105] La préservation de la planéité du graphène rend le procédé très utile dans le cas où le matériau de fonctionnalisation est composé d'objets présentant un rapport d'aspect « épaisseur / taille latérale » supérieur ou égal à 1. C'est le cas notamment lorsque ces objets sont des nanoparticules sphériques, des nano cristaux ou des nanotubes.
- [0106] La préservation de la planéité du graphène permet d'éviter des contraintes mécaniques qui s'appliqueraient dans le film de graphène, et d'éviter tout déchirement.
- [0107] Le procédé permet à la fois un contact direct du graphène avec des objets fonctionnalisant présentant un rapport d'aspect « épaisseur / taille latérale » supérieur ou égal à 1, sans risque de déchirement.

Matériau de fonctionnalisation

- [0108] Il est possible de déposer différents types et différentes formes de matériaux de fonctionnalisation sur la face arrière du film de graphène.
- [0109] Dans un premier mode de réalisation, le matériau de fonctionnalisation est déposé sous la forme de nanofils métalliques.
- [0110] Ces nanofils métalliques peuvent notamment être déposés par Drop Casting (terme anglais désignant un procédé de formation d'une fine couche solide par dépôt d'une solution sur une surface plane puis évaporation des solvants de la solution) ou par Spin coating (terme anglais connue de l'homme du métier et désignant un procédé d'enduction d'une surface par centrifugation d'un liquide visqueux) sur le film de

graphène.

- [0111] La [Fig.2] est une image par microscopie à balayage d'un dispositif comprenant une couche de polymère, en l'occurrence du parylène, et un film de graphène. Entre la couche de parylène et le graphène, des nanofils d'argent 6 ont été déposés par spin-coating. La couche de graphène est si fine qu'elle n'apparaît pas sur l'image, de sorte que le fond gris 8 de la figure correspond à la couche de polymère qui maintient les nanofils d'argent 6 et la couche de graphène.
- [0112] Les nanofils d'argent ont été déposés durant l'étape S2 par Drop Casting sur le film de graphène.
- [0113] Le dispositif a été produit selon le procédé décrit plus haut avec un substrat de cuivre. Le substrat de cuivre a été retiré au cours de l'étape S4.
- [0114] La présence des nanofils d'argent permet de renforcer la conduction de la couche de graphène.
- [0115] Un tel dispositif peut servir notamment à élaborer des électrodes et des couches minces conductrices.
- [0116] Dans un deuxième mode de réalisation, le matériau de fonctionnalisation est déposé sous la forme de nanofils semiconducteurs ou métalliques ou de points quantiques semiconducteurs
- [0117] Ces nanofils métalliques peuvent notamment être déposés par Drop Casting, Spin coating, simple trempage ou encore spray sur le film de graphène.
- [0118] La présence de nanofils semiconducteurs ou de points quantiques semiconducteurs permet de mettre en œuvre une transduction de lumière en charge électrique. Un flux lumineuse incident sur le nanofil ou le point quantique peut ainsi y être converti en un flux de charges électriques. Ces nanofils semiconducteurs ou ces points quantiques semiconducteurs sont bien protégés de l'effet de l'environnement puisqu'ils sont encapsulés par le graphène et le parylène.
- [0119] Un tel dispositif peut servir notamment pour élaborer des photocapteurs, des capteurs de lumière souples, ou des détecteurs de saturation en oxygène (couramment désignés sous l'appellation « capteurs SpO2 »).
- [0120] Dans un troisième mode de réalisation, le matériau de fonctionnalisation est déposé sous la forme de nanoparticules métalliques magnétiques.
- [0121] Ces nanoparticules métalliques magnétiques peuvent notamment être déposées par Drop Casting ou Spin coating sur le film de graphène.
- [0122] La présence de nanoparticules métalliques magnétiques permet de mettre en œuvre la génération d'un champ magnétique local.
- [0123] Un tel dispositif peut servir notamment pour élaborer des capteurs magnétiques ou des biocapteurs.
- [0124] Par effet à longue distance à travers le graphène – le graphène ne fait pas écran à

certaines interactions notamment électromagnétiques – un tel dispositif permet que l'objet que l'on souhaite caractériser et que l'on place sur la face avant du graphène interagisse avec le milieu de fonctionnalisation que sont les nanoparticules métalliques. Cela permet une sélectivité du capteur par interaction à longue distance avec l'objet.

- [0125] En variante, une couche ferromagnétique discontinue peut remplacer les nanoparticules magnétiques.
- [0126] Il est à noter que l'interaction à travers le graphène peut être mesurée par le graphène lui-même. Par exemple si le matériau de fonctionnalisation comprend un nano-aimant intercalé entre le graphène et le matériau polymère, une particule magnétique présente proche de la face avant du graphène sera attirée vers la face avant et il est possible de détecter cette attraction au niveau du graphène.
- [0127] Dans un quatrième mode de réalisation, le matériau de fonctionnalisation est déposé sous la forme d'une couche mince métallique lithographiée.
- [0128] Cette couche mince métallique lithographiée peut notamment être déposée par dépôt physique en phase vapeur (terme également connu sous l'appellation anglaise *physical vapor deposition* ou l'acronyme PVD) comme par exemple par évaporation sous vide - ou bien par dépôt d'encre par jet d'encre - sur le film de graphène.
- [0129] Les figures 3A, 3B, 3C et 3D sont des images de différentes étapes d'un exemple de réalisation du quatrième mode.
- [0130] La [Fig.3A] représente un dépôt d'encre à l'argent par jet d'encre, ce qui correspond à l'étape S2 du procédé dans le cas de cet exemple de quatrième mode. Le dépôt s'effectue sur le graphène recouvrant le substrat en cuivre. Le graphène étant très fin, c'est le cuivre qui est visible en transparence sur la [Fig.3A].
- [0131] La [Fig.3B] représente le graphène recouvrant le substrat en cuivre, une fois la lithographie par jet d'encre terminée.
- [0132] La [Fig.3C] représente l'étape S4 de retrait du substrat cuivre.
- [0133] La [Fig.3D] représente le dispositif comprenant du graphène à la fin de l'étape de retrait du substrat cuivre.
- [0134] La présence de la couche mince métallique lithographiée permet de mettre en œuvre une connectique sous-jacente sur graphène, comme par exemple un ensemble de circuits électriques ou électroniques de connexion entre la couche de graphène et le reste d'un dispositif plus large.
- [0135] Un tel dispositif peut servir notamment pour élaborer des circuits imprimés souples ou des capteurs embarqués, par exemple des capteurs placés sur la peau des photodétecteurs à base d'effet plasmonique.
- [0136] Dans un cinquième mode de réalisation, le matériau de fonctionnalisation est déposé sous la forme d'une couche diélectrique par *Atomic Layer Deposition* (terme anglais signifiant « dépôt de couches atomiques » également connu sous l'acronyme ALD). Il

est à noter que la technique de dépôt de couches atomiques nécessite une montée de température à 200°C ce qui réduit le type de matériau fonctionnalisant que l'on peut déposer sans être endommagé.

- [0137] La [Fig.4] est une image par microscopie à balayage d'un dispositif comprenant une couche de polymère, en l'occurrence du parylène, et un film de graphène entre lesquels une couche diélectrique d'alumine (Al_2O_3) est disposée.
- [0138] La couche diélectrique d'alumine présente une épaisseur d'environ 10 nanomètres.
- [0139] La couche de graphène est fine de sorte qu'elle n'apparaît pas sur l'image, la couche d'alumine apparaît par transparence.
- [0140] Le dispositif a été produit selon le procédé décrit plus haut avec un substrat de cuivre. Le substrat de cuivre a été retiré au cours de l'étape S4.
- [0141] La présence de la couche diélectrique permet d'effectuer une préparation de la surface du graphène.
- [0142] Un tel dispositif peut servir notamment pour élaborer des améliorations de performances électroniques du graphène.
- [0143] Dans un sixième mode de réalisation, le matériau de fonctionnalisation est déposé sous la forme d'une couche de nitrure de Bore. Cette couche diélectrique peut être déposée par CVD.
- [0144] La présence de la couche de nitrure de Bore permet de placer une couche électriquement isolante en contact avec le graphène.
- [0145] Un tel dispositif peut servir notamment pour élaborer des améliorations de performances électroniques du graphène.
- [0146] Dans un septième mode de réalisation, le matériau de fonctionnalisation est déposé sous la forme d'atomes, d'ions ou de molécules. A titre d'exemple en rapport avec les molécules, le viologène peut être déposé. Ces matériaux peuvent être déposés par spin coating.
- [0147] La [Fig.5] comprend deux images par microscopie à balayage d'un dispositif comprenant une couche de polymère, en l'occurrence du parylène, et un film de graphène entre lesquels des molécules de viologène sont disposées.
- [0148] Le dispositif a été produit selon le procédé décrit plus haut avec un substrat de cuivre. Le substrat de cuivre a été retiré au cours de l'étape S4.
- [0149] La présence de viologène permet de réaliser un dopage n de la couche de graphène.
- [0150] Un tel dispositif peut servir notamment à réaliser tout dispositif électrique utilisant des zones de dopage n à partir d'une organisation spatiale entre d'une part des zones de graphène non dopé au viologène et d'autre part des zones de graphène dopé au viologène.
- [0151] Le procédé présenté plus haut permet de créer des dispositifs comprenant du graphène, le dispositif comprenant un film de graphène, couvert partiellement d'un

matériau de fonctionnalisation configuré pour modifier des propriétés physico-chimiques du film de graphène, le dispositif comprenant un matériau polymère couvrant le film de graphène et le matériau de fonctionnalisation.

[0152] L'invention porte donc également sur de tels dispositifs dont l'état de surface de la face avant du film de graphène ne peut pas être obtenu par des techniques existantes dans l'art antérieur.

[0153] En particulier, l'invention porte sur de tels dispositifs dans lequel le matériau polymère est le parylène.

[0154] Le procédé permet de produire également des transistors à effet de champ qui sont flexibles et dont le canal est en graphène. La zone sensible d'un tel transistor peut correspondre à une interruption dans un ruban de matériau de fonctionnalisation séparant le graphène et le polymère.

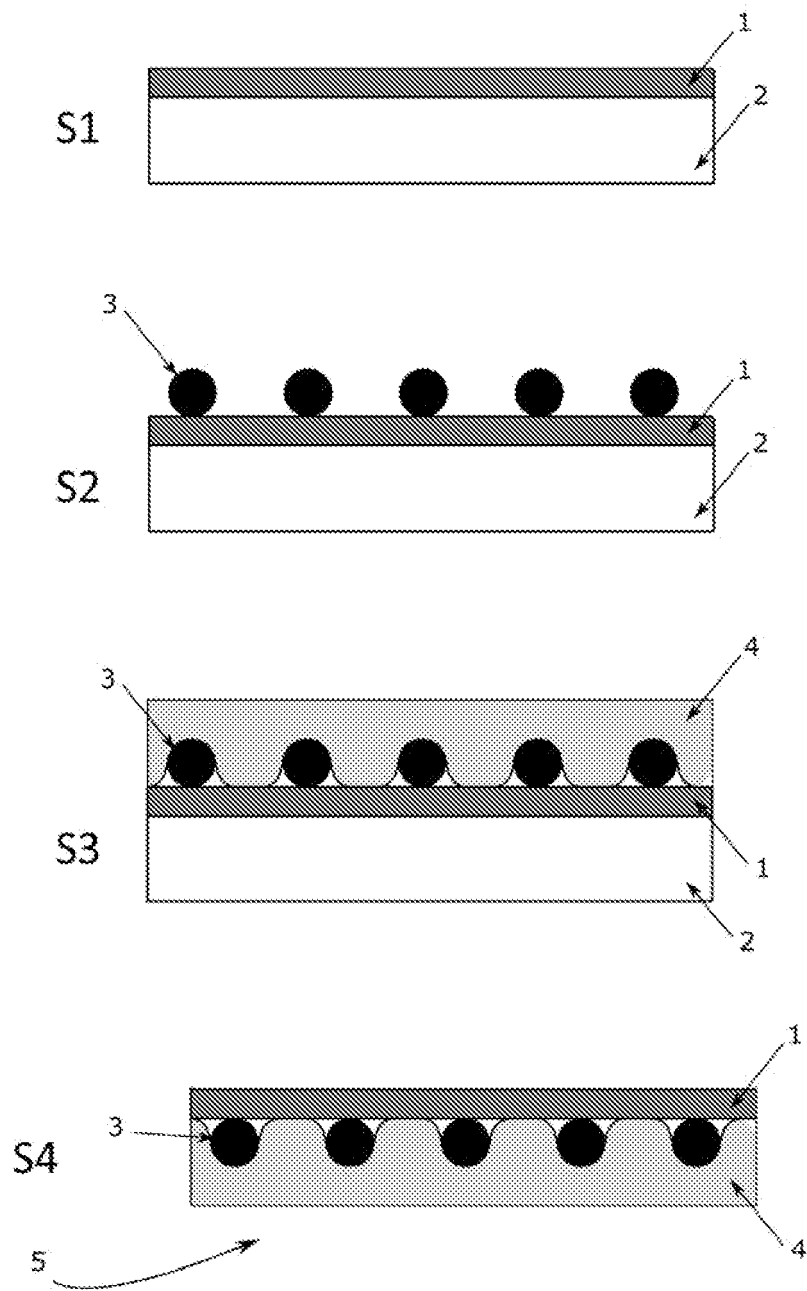
Revendications

- [Revendication 1] Procédé de formation d'un dispositif (5) comprenant du graphène, le procédé comprenant les étapes suivantes :
- une étape S1 de formation d'un film de graphène (1) sur un substrat (2);
 - une étape S2 de dépôt sur le film de graphène (1) d'un matériau de fonctionnalisation (3) configuré pour modifier des propriétés physico-chimiques du film de graphène (1), le dépôt de matériau de fonctionnalisation étant configuré pour couvrir partiellement le film de graphène (1) de sorte qu'au moins une partie du film de graphène (1) n'est pas recouverte par le matériau de fonctionnalisation ;
 - une étape S3 de dépôt en phase gazeuse d'un matériau polymère (4) couvrant le film de graphène (1) et le matériau de fonctionnalisation (3) de sorte que le matériau polymère (4) est en contact avec l'au moins une partie du film de graphène (1) qui n'est pas recouverte par le matériau de fonctionnalisation ; et
 - une étape S4 de retrait du substrat (2) de sorte que le matériau polymère (4) forme un support pour le film de graphène (1).
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le matériau de fonctionnalisation (3) est déposé sur le film de graphène (1) durant l'étape S2 sous forme d'éléments présentant une épaisseur moyenne dans une direction perpendiculaire au film de graphène (1) et une extension latérale moyenne dans un plan parallèle au film de graphène, le film de graphène comprenant à la fin de l'étape S4 de retrait du substrat, une face avant et une face arrière opposée à la face avant, la face arrière étant en contact avec le matériau de fonctionnalisation et le matériau polymère, la face avant étant libre et présentant une rugosité inférieure à l'épaisseur moyenne des éléments du matériau de fonctionnalisation (3), la rugosité étant déterminée par rapport à une surface plane, la rugosité étant égale à un écart-type d'une hauteur de la face avant dans la direction perpendiculaire en fonction d'une position dans un plan du film de graphène, la hauteur de la face avant étant définie sur des aires dans le plan d'une taille supérieure à l'extension latérale moyenne.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 2, dans lequel la rugosité par rapport à un plan de référence est inférieure à 10% de l'épaisseur moyenne, et de préférence inférieure à 5% de l'épaisseur moyenne.

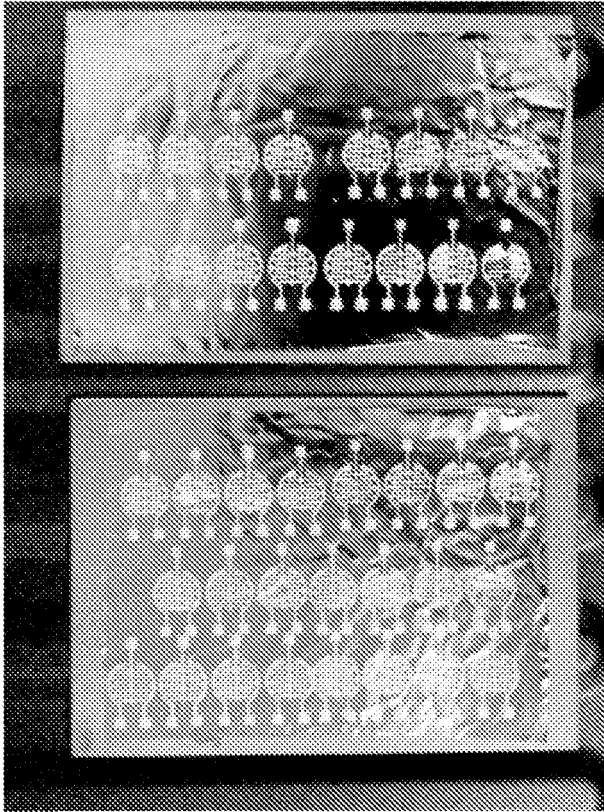
- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le matériau polymère (4) comprend du parylène.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le matériau de fonctionnalisation (3) est déposé sous au moins une des formes suivantes : nanofils métalliques, nanofils semiconducteurs ou de points quantiques semiconducteurs, nanoparticules métalliques magnétiques, une couche mince métallique lithographiée, une couche diélectrique déposée par dépôt de couches atomiques (ALD), une couche de nitrure de bore déposée par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).
- [Revendication 6] Dispositif (5) comprenant du graphène, le dispositif comprenant un film de graphène (1), couvert partiellement d'un matériau de fonctionnalisation (3) configuré pour modifier des propriétés électriques ou magnétiques du film de graphène (1), le dispositif (5) comprenant un matériau polymère (4) couvrant le film de graphène (1) et le matériau de fonctionnalisation (3) de sorte que le matériau polymère (4) est en contact avec au moins une partie du film de graphène (1) qui n'est pas recouverte par le matériau de fonctionnalisation.
- [Revendication 7] Dispositif selon la revendication 6 dans lequel le matériau de fonctionnalisation (3) est constitué d'éléments présentant une épaisseur moyenne dans une direction perpendiculaire au film de graphène (1) et une extension latérale moyenne dans un plan parallèle au film de graphène, le film de graphène comprenant une face avant et une face arrière opposée à la face avant, la face arrière étant en contact avec le matériau de fonctionnalisation et le matériau polymère, la face avant étant libre et présentant une rugosité inférieure à l'épaisseur moyenne des éléments du matériau de fonctionnalisation (3), la rugosité étant déterminée par rapport à une surface plane, la rugosité étant égale à un écart-type d'une hauteur de la face avant dans la direction perpendiculaire en fonction d'une position dans un plan du film de graphène, la hauteur de la face avant étant définie sur des aires dans le plan d'une taille supérieure à l'extension latérale moyenne.
- [Revendication 8] Dispositif selon l'une des revendications 6 ou 7 dans lequel la rugosité par rapport à un plan de référence est inférieure à 10% de l'épaisseur moyenne, et de préférence inférieure à 5% de l'épaisseur moyenne.
- [Revendication 9] Dispositif selon l'une des revendications 6 à 8, dans lequel le matériau polymère (4) comprend du parylène.
- [Revendication 10] Dispositif selon l'une des revendications 6 à 9, dans lequel le matériau

de fonctionnalisation (3) se présente sous au moins une des formes suivantes : nanofils métalliques, nanofils semiconducteurs ou de points quantiques semiconducteurs, nanoparticules métalliques magnétiques, une couche mince métallique lithographiée, une couche diélectrique déposée par dépôt de couches atomiques (ALD), une couche de nitrure de bore déposée par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

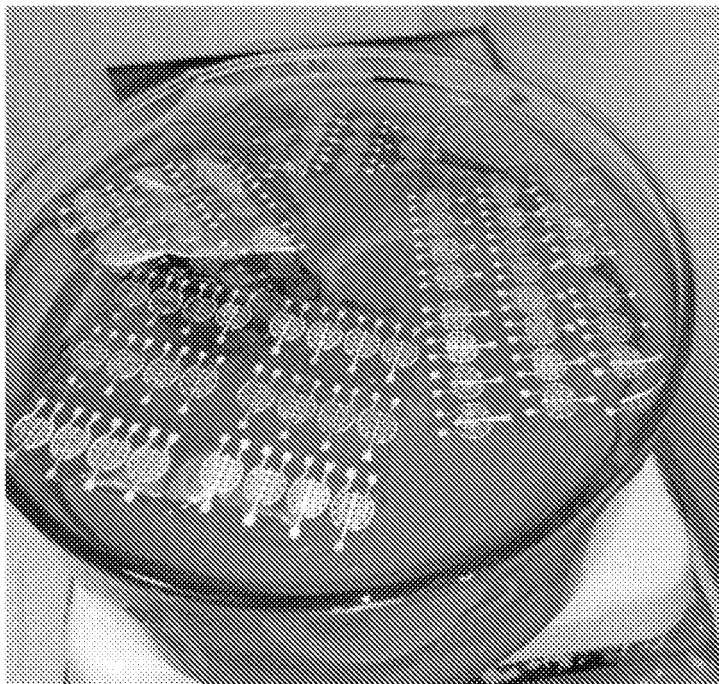
[Fig. 1]



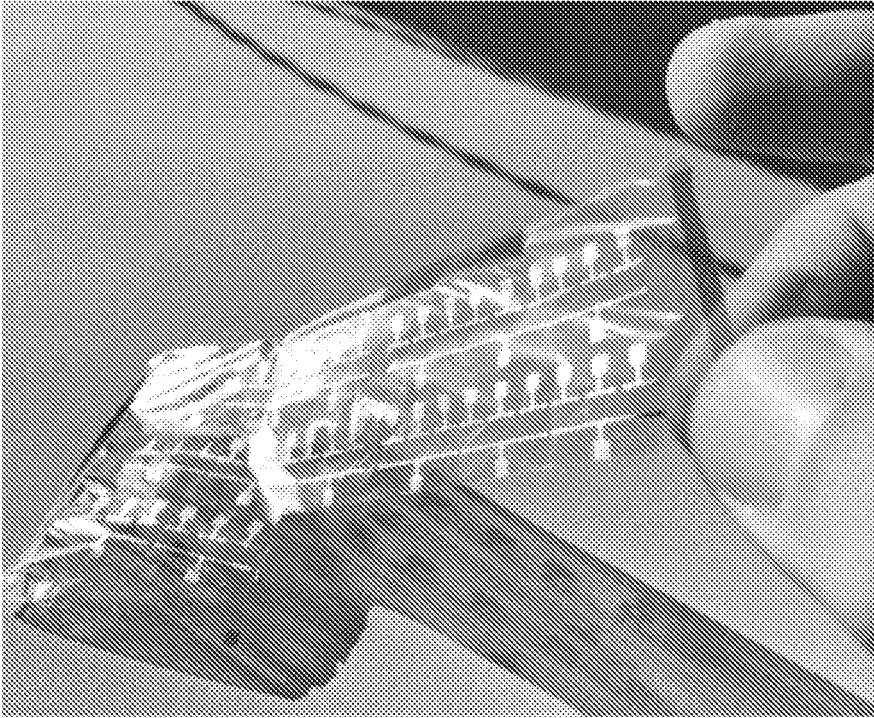
[Fig. 3B]



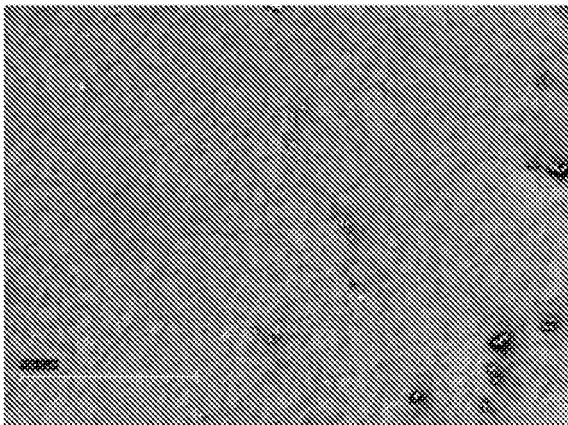
[Fig. 3C]



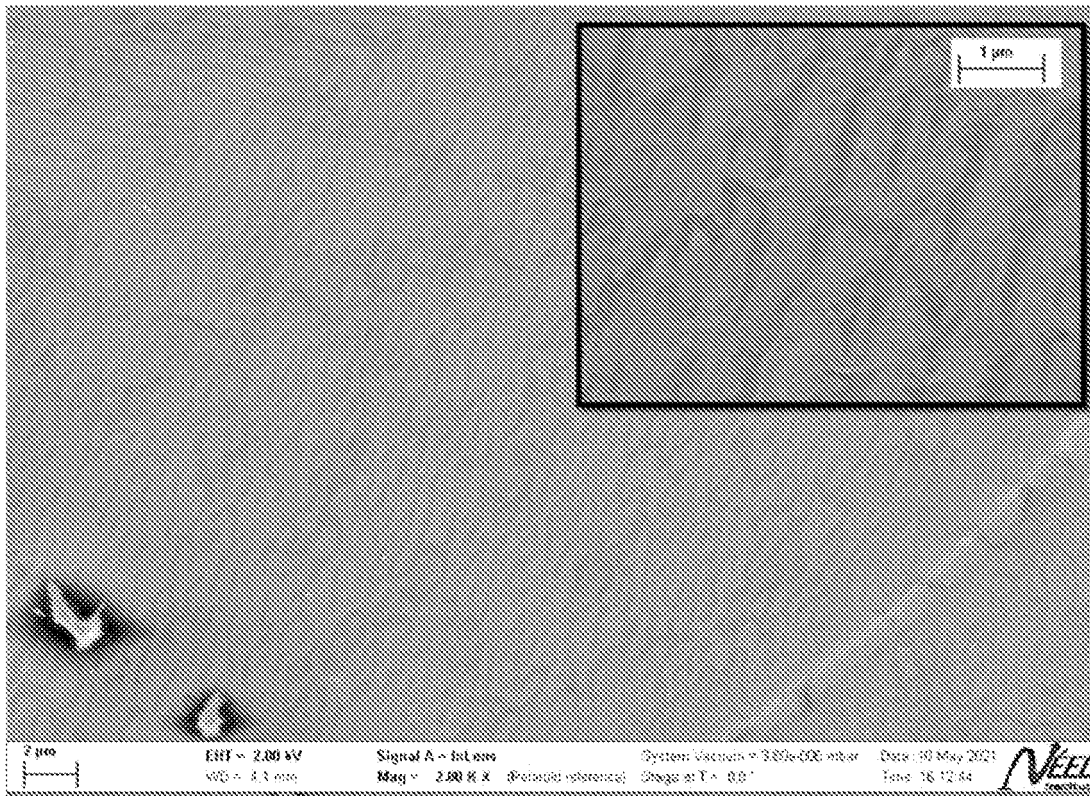
[Fig. 3D]



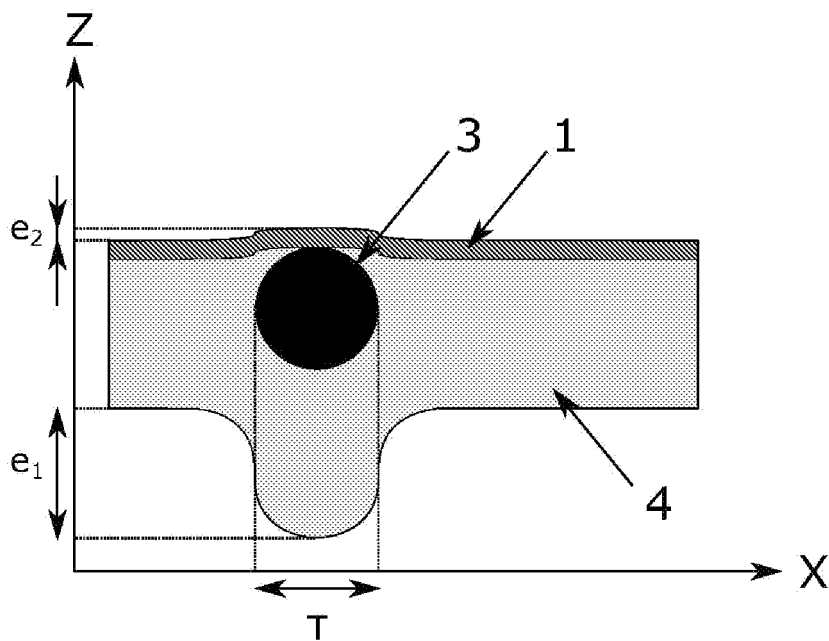
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



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 (nouveau) 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

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

Le demandeur a maintenu les revendications.

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.

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

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.

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

CN 108 101 027 B (CHONGQING GRAPHENE TECH CO LTD) 31 janvier 2020 (2020-01-31)

KIM MARIA ET AL: "Direct transfer of wafer-scale graphene films",
2D MATERIALS,
vol. 4, no. 3, 22 juin 2017 (2017-06-22),
pages 0355004-1, XP055931941,
DOI: 10.1088/2053-1583/aa780d
Extrait de l'Internet:
URL:<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/aa780d/pdf>

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

NEANT

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

NEANT