



(51) Classification internationale des brevets :  
C03C 17/22 (2006.01) H01L 21/20 (2006.01)  
C03C 17/23 (2006.01) H01L 23/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2016/051942

(22) Date de dépôt international :  
27 juillet 2016 (27.07.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1557308 30 juillet 2015 (30.07.2015) FR

(71) Déposants : UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS 6) [FR/FR]; 4, Place Jussieu, 75005 Paris (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, 75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs : SHUKLA, Abhay; 42 rue du Commandant l'Herminier, 94240 L'Haye les Roses (FR). BISCARAS, Johan; 29 rue Esquirol, 75013 Paris (FR). PARADISI, Andrea; 3 rue Arthur Auger, 92120 Montrouge (FR).

(74) Mandataires : FERAY, Valérie et al.; Ipsilon Feray Lenne Conseil, Le Centralis, 63 avenue du Général Leclerc, 92340 Bourg-la-Reine (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

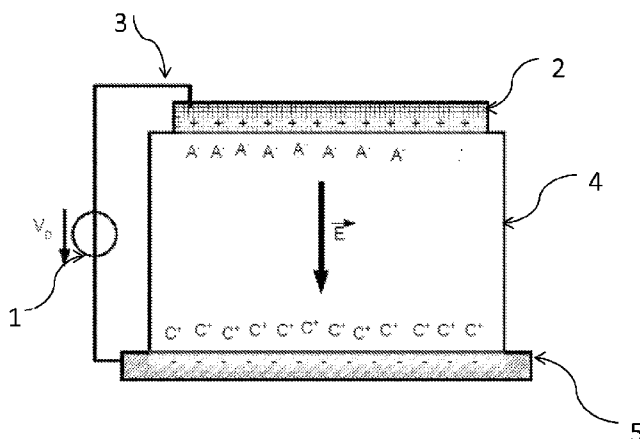
Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : ELECTROSTATIC DOPING OF A LAYER OF A CONDUCTIVE OR NON-CONDUCTIVE MATERIAL

(54) Titre : DOPAGE ÉLECTROSTATIQUE D'UNE COUCHE D'UN MATERIAU CONDUCTEUR OU NON-CONDUCTEUR

FIGURE 1



(57) Abstract : The invention relates to a method for the permanent electrostatic doping of a layer of a conductive or non-conductive material deposited on a solid substrate, to the doped material produced according to said method, and to the use of such a material.

(57) Abrégé : L'invention est relative à un procédé de dopage électrostatique permanent d'une couche d'un matériau conducteur ou non-conducteur déposée sur un substrat solide, au matériau dopé obtenu selon ce procédé, ainsi qu'à l'utilisation d'un tel matériau.

## DOPAGE ÉLECTROSTATIQUE D'UNE COUCHE D'UN MATÉRIAU CONDUCTEUR OU NON-CONDUCTEUR

L'invention est relative à un procédé de dopage électrostatique permanent d'une couche d'un matériau conducteur ou non-conducteur déposé  
5 sur un substrat solide, au matériau dopé obtenu selon ce procédé, ainsi qu'à l'utilisation d'un tel matériau.

Les couches transparentes conductrices sont utilisées dans de nombreux dispositifs comme les écrans tactiles, les verres électrochromes ou les cellules photovoltaïques. Ces couches conductrices sont réalisées dans des matériaux  
10 conducteurs ou non-conducteurs et sont généralement dopées afin de modifier leurs propriétés électroniques et augmenter leur conductivité.

Le dopage modifie la conductivité du matériau conducteur ou non-conducteur en modifiant la densité des porteurs de charges dans le matériau. Les porteurs de charges d'un matériau sont, d'une part, les électrons et,  
15 d'autre part, les trous, c'est-à-dire les zones de déficit électronique.

La méthode la plus courante pour modifier la densité des porteurs de charges d'un matériau conducteur ou non-conducteur est le dopage chimique qui consiste à introduire des impuretés, c'est-à-dire des atomes de la substance dopante, dans le matériau. Dans le cas où les impuretés sont riches  
20 en électrons, le dopage induit un excès d'électrons qui sont négativement chargés et est qualifié de dopage de type N. Dans le cas où les impuretés sont pauvres en électrons, le dopage induit un déficit d'électrons, c'est-à-dire un excès de trous considérés comme positivement chargés et est qualifié de dopage de type P. Cependant, le dopage chimique du matériau présente deux  
25 inconvénients majeurs. D'une part, cette technique n'est pas réversible et il est donc nécessaire de réaliser un nouvel échantillon si l'on veut modifier la nature ou l'intensité du dopage. D'autre part, la modification de la composition chimique peut entraîner une désorganisation du matériau dopé. Par ailleurs, le dopage chimique de certains matériaux comme le graphène n'est pas  
30 entièrement satisfaisant car il n'est pas stable dans le temps (Figure 2, Kim *et al.*, Nanotechnology, 2010, 21, 285205).

Une autre méthode de modification de la densité des porteurs de charges est le dopage électrostatique. Cette méthode consiste à appliquer un champ électrique à une surface, en créant une différence de potentiel entre

une électrode et la surface, séparées par un isolant. C'est le principe du transistor à effet de champ qui a été utilisé avec succès pour doper les matériaux ultras minces (Ahn *et al. Rev. Mod. Phys.*, **2006**, *78*, p1185-1212). Cependant le dopage est limité à des valeurs faibles en utilisant cette méthode  
5 car l'isolant, interface entre l'électrode et la surface à doper, a tendance à se dégrader au-delà de sa rigidité diélectrique quand le champ électrique augmente pour augmenter le dopage (création d'arc électrique dans le matériau : claquage).

Pour contourner cette limitation le dopage électrostatique a aussi été  
10 développé avec des procédés réalisés dans des liquides ioniques (voir par exemple Misra, R. *et al.*, App. Phys. Lett., 2007, **90**, 052905). Dans ce cas, le champ électrique est créé entre une couche d'ions dans l'électrolyte et la surface de l'électrode immergée dans l'électrolyte, qui est aussi la surface à doper. Bien que de tels procédés permettent d'atteindre des niveaux de  
15 dopage très haut, ils sont complexes à mettre en œuvre et ne peuvent pas être appliqués à tout type de matériau conducteur ou non-conducteur, car ils présupposent toujours un dispositif de type cellule électrochimique. De même la mise en œuvre de ces procédés peut générer des réactions électrochimiques qui transformeraient le caractère électrostatique du dispositif. De plus, ces  
20 procédés ne permettent pas de réaliser un dopage parfaitement contrôlé et réversible du matériau.

Il n'existe donc pas dans l'art antérieur de procédé permettant de doper de façon contrôlée et réversible une couche d'un matériau conducteur ou non-conducteur déposée sur un substrat et ce, à de très hauts niveaux de dopage.

En revanche, des méthodes de collage d'un matériau conducteur ou  
25 non-conducteur sur une matrice vitreuse sous l'influence d'un champ électrique sont décrites dans l'art antérieur. Ces méthodes utilisent les propriétés particulières des matrices vitreuses (ou verres). Les verres sont constitués d'oxydes « formateurs » formant à eux-seuls le squelette de la  
30 matrice vitreuse et d'oxydes « modificateurs » (ou « non-formateurs ») qui ne peuvent pas former de matrice vitreuse à eux-seuls. Parmi les oxydes formateurs figurent l'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) qui est le constituant majoritaire des matrices vitreuses, ainsi que d'autres oxydes tels que l'oxyde de bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde de phosphore ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) et l'oxyde de germanium ( $\text{GeO}_2$ ). Les  
35 oxydes modificateurs sont essentiellement les oxydes alcalins, alcalino-terreux

et dans une moindre mesure certains oxydes d'éléments de transition ou de terres rares. Les oxydes alcalins, également appelés « fondants », sont utilisés pour abaisser la température de fusion de la matrice vitreuse. Ils comprennent notamment l'oxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), l'oxyde de potassium ( $\text{K}_2\text{O}$ ), et l'oxyde de lithium ( $\text{Li}_2\text{O}$ ). D'autres oxydes, également appelés « stabilisants » sont utilisés pour modifier les propriétés physiques et/ou mécaniques de la matrice vitreuse généralement atténuées par l'adjonction des fondants. Ils comprennent les oxydes alcalino-terreux comme l'oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ) qui augmente la résistance chimique du verre, l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) qui augmente l'éclat et l'élasticité du verre, l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) qui est la fois un stabilisant et un colorant et l'oxyde de plomb ( $\text{PbO}$ ) qui entre dans la composition du cristal et qui abaisse également le point de fusion en stabilisant la composition vitreuse.

Le verre est un isolant à une température dite d'utilisation et peut devenir conducteur à une température plus élevée. En effet, alors que les atomes constituant les oxydes formateurs sont liés entre eux pour former le squelette de la matrice vitreuse, les oxydes modificateurs sont quant à eux répartis au sein de la matrice vitreuse sans être liés aux oxydes formateurs. Ainsi, lors d'une élévation de la température de la matrice vitreuse les ions des oxydes modificateurs présents dans la matrice vitreuse ont la particularité de devenir mobiles, la matrice vitreuse devenant alors ioniquement conductrice.

Ainsi, Wallis *et al.* décrivent la fixation d'une couche d'un matériau tel que le silicium sur une matrice vitreuse selon un procédé consistant à soumettre l'ensemble matrice vitreuse/matériau à une température de 300°C à 600°C puis à appliquer un champ électrique de 200 V à 2000 V, entraînant la création d'une liaison anodique entre la couche de silicium et la matrice vitreuse par des interactions électrostatiques (Wallis, G., *et al.*, I. J. Appl. Phys., 1969, **40**(10), p 3946-3949).

La demande internationale WO2009/074755 décrit également un procédé de fixation d'un matériau lamellaire au moins partiellement conducteur, en particulier le graphène, sur un substrat de type verre par l'utilisation des propriétés de conduction ionique du verre. Une électrode est placée sur le substrat de verre et une deuxième électrode est placée sur le matériau lamellaire. Le procédé est réalisé à l'air, à pression atmosphérique et à des températures élevées allant de 150°C à 350°C. L'application d'un champ

électrique de 1,2 kV à 2 kV entre les deux électrodes conduit à la fixation du matériau lamellaire sur le substrat de verre. La surface de matériau lamellaire fixée est de l'ordre de  $5000 \mu\text{m}^2$  dans le cas du graphène. Selon ce procédé, seules les lamelles directement en contact avec le substrat, c'est à dire d'une  
5 épaisseur de quelques atomes, sont collées. Les lamelles qui ne sont pas en contact direct avec le substrat peuvent être éliminées, par exemple par pelage. Cependant, ce procédé ne permet pas le dopage du matériau fixé et encore moins un dopage contrôlé et réversible.

La demande de brevet US 2009/032873 décrit également un procédé de  
10 collage d'une couche ultra-mince d'un matériau semi-conducteur monocristallin sur une matrice vitreuse mettant en œuvre une étape d'électrolyse combinée à une exfoliation liée à l'implantation d'ions préalables. Cette méthode repose sur la présence d'une zone de déplétion d'ions alcalins pour former une liaison entre ledit matériau semi-conducteur et la matrice  
15 vitreuse. Ce procédé de collage ne permet cependant pas de modifier le degré de dopage intrinsèque du matériau semi-conducteur.

Il existe donc un besoin pour un procédé simple à mettre en œuvre et permettant de doper un matériau conducteur ou non-conducteur de façon permanente, contrôlée et réversible.

20 L'invention a donc pour premier objet un procédé de dopage électrostatique contrôlé et réversible d'un matériau conducteur ou non-conducteur déposé sous forme d'une couche sur un substrat solide, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il est réalisé sous vide, que ledit substrat est une matrice vitreuse, et en ce qu'il comprend au moins les étapes  
25 suivantes :

- porter ladite matrice vitreuse comportant ladite couche de matériau conducteur ou non-conducteur à une température de dopage ( $T_D$ ) allant de  $50^\circ\text{C}$  à  $130^\circ\text{C}$ ,
- appliquer un champ électrique entre ladite matrice vitreuse et ledit  
30 matériau conducteur ou non-conducteur à une tension allant de  $-300 \text{ V}$  à  $+300 \text{ V}$ , tout en maintenant la température à la température de dopage,

- porter ladite matrice vitreuse comportant ladite couche de matériau conducteur ou non-conducteur à une température d'utilisation ( $T_U$ ), ladite température d'utilisation étant inférieure à 50°C,

ledit procédé étant réalisé sur au moins une partie de la surface dudit  
5 matériau conducteur ou non-conducteur.

La matrice vitreuse utilisée à titre de substrat solide selon le procédé de l'invention peut être choisie parmi les verres inorganiques tels que les verres sodocalciques, les verres borosilicatés ou tout autre verre pourvu de conductivité ionique

10 Selon un mode de réalisation préféré, la matrice vitreuse utilisée est une matrice en verre sodocalcique ou borosilicaté.

Le matériau à doper est un matériau conducteur ou non-conducteur dont la conductivité est augmentée par le dopage c'est-à-dire sous l'effet du champ électrique appliqué entre le matériau conducteur ou non-conducteur et  
15 une électrode placée sur l'autre surface du substrat que constitue la matrice vitreuse.

Le matériau conducteur ou non-conducteur doit être déposé sur la matrice vitreuse et peut notamment être choisi dans le groupe comprenant le graphène, les matériaux lamellaires comme le disulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ),  
20 le disulfure de tungstène ( $\text{WS}_2$ ), le séléniure d'indium ( $\text{InSe}$ ), le sulfure de gallium ( $\text{GaS}$ ) et le séléniure de gallium ( $\text{GaSe}$ ) ou encore des oxydes métalliques comme l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) ou les cuprates supraconducteurs.

Selon un mode de réalisation préféré, le matériau conducteur ou non-  
25 conducteur est choisi parmi le graphène, le disulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ) et l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ).

L'épaisseur de la couche du matériau conducteur ou non-conducteur déposé sur la matrice vitreuse peut être quelconque mais l'épaisseur du matériau dopé à l'interface matériau-verre varie entre l'épaisseur atomique et  
30 quelques nanomètres.

Selon l'invention, l'expression « une épaisseur de quelques nanomètres » signifie une épaisseur de 1 à 100 nanomètres environ, et encore plus préférentiellement de 1 à 10 nm environ.

La surface de la matrice vitreuse est de préférence polie et propre pour assurer un bon contact avec la couche de matériau conducteur ou non-conducteur à déposer.

Le procédé de dopage électrostatique est réalisé sous vide, de  
5 préférence à une pression inférieure à  $10^{-3}$  mbar environ. En effet, les conditions atmosphériques peuvent avoir une influence sur la qualité du dopage et en particulier, les molécules de gaz environnant peuvent entraîner une dépolarisation du matériau dopé.

Le procédé de dopage électrostatique est basé sur la mobilité des ions  
10 présents dans la matrice vitreuse, en particulier des cations tels que  $\text{Na}^+$  et  $\text{Li}^+$ , sous l'effet du champ électrique appliqué entre la matrice vitreuse et la couche de matériau conducteur ou non-conducteur, à une température donnée. En effet, lorsque la température de la matrice vitreuse est supérieure ou égale à  $50^\circ\text{C}$ , les ions présents dans la matrice vitreuse sont mobiles et  
15 peuvent migrer sous l'effet du champ électrique. D'une manière générale, la mobilité des ions augmente en fonction de la température. Ainsi, dans la gamme de température de dopage ( $T_D$ ), les ions sont mobiles et migrent sous l'effet du champ électrique. Au contraire, à la température d'utilisation ( $T_U$ ), les ions présents dans la matrice vitreuse ne sont plus mobiles même en  
20 présence d'un champ électrique. Les matrices vitreuses utilisées selon le procédé conforme à l'invention ont une température d'utilisation inférieure à la température de dopage.

Selon une forme de réalisation préférée du procédé conforme à l'invention, la température de dopage varie de  $65^\circ\text{C}$  à  $130^\circ\text{C}$  environ, et  
25 encore plus préférentiellement de  $80^\circ\text{C}$  à  $130^\circ\text{C}$  environ.

L'application du champ électrique peut être obtenue en connectant d'une part ladite couche de matériau conducteur ou non-conducteur et d'autre part la matrice vitreuse à une source de tension électrique, respectivement au moyen d'une première et d'une deuxième électrodes, par exemple selon le  
30 schéma présenté à la figure 1. Sur cette figure, la source de tension électrique 1 est connectée, d'une part, au matériau conducteur ou non-conducteur 2 par l'intermédiaire d'une première électrode 3 et, d'autre part, à la matrice vitreuse 4 par l'intermédiaire d'une deuxième électrode 5.

La source de tension électrique est connectée d'une part à la face dite « avant » de l'ensemble matrice vitreuse/matériau conducteur qui est la face comportant la couche de matériau à doper déposé sur la matrice vitreuse et, d'autre part, à la face dite « arrière » dudit ensemble, qui est la face opposée de la matrice vitreuse.

Selon un premier mode de réalisation, le matériau conducteur ou non-conducteur est dit fin et/ou lamellaire avec une épaisseur inférieure à 100 nanomètres. Dans ce cas, la connexion de la face avant est de préférence réalisée par l'intermédiaire d'un circuit métallique déposé en partie sur le matériau à doper et en partie sur la matrice vitreuse. Un matériau fin peut être par exemple choisi parmi les matériaux lamellaires comme le graphène ou le MoS<sub>2</sub>. Selon ce mode de réalisation, des méthodes conventionnelles de création d'un circuit métallique peuvent être utilisées comme par exemple la lithographie optique ou électronique ou la technique d'évaporation à travers un masque. Dans ce mode de réalisation, le circuit métallique est constitué d'un ou plusieurs métal(aux) qui peu(ven)t être choisi(s) en fonction du matériau à doper, comme le chrome et l'or pour le graphène ou le titane et l'or pour le MoS<sub>2</sub>.

Selon un second mode de réalisation, le matériau conducteur ou non-conducteur est épais et/ou polycristallin, c'est à dire qu'il a une épaisseur supérieure à 100 nm, et peut être constitué de plusieurs cristaux. Dans ce cas, la connexion de la face avant peut être réalisée plus simplement en plaçant une pointe métallique connectée à la source de tension directement sur le matériau conducteur ou non-conducteur. La connexion peut, par exemple, se faire grâce à une pointe de microscope en champ proche dans le cas du dopage local invoqué ci-dessous. Selon ce mode de réalisation, le matériau à doper épais et polycristallin peut être choisi parmi les oxydes de métaux comme le ZnO ou le TiO<sub>2</sub>.

La source de tension est également connectée à la face arrière de la matrice vitreuse à l'aide, par exemple, d'une électrode métallique. Le contact entre la face arrière de la matrice vitreuse et l'électrode peut se faire en posant directement la matrice vitreuse sur l'électrode ou en maintenant la matrice vitreuse contre l'électrode par une cale. Le contact peut également être réalisé en utilisant un adhésif conducteur, par exemple de la laque d'argent, ou par évaporation d'un métal.

Selon un mode de réalisation, la connexion entre la source de tension électrique et l'ensemble matrice vitreuse/matériau est réalisée à la température d'utilisation et l'ensemble matrice vitreuse/matériau à doper/circuit électrique est ensuite porté à la température de dopage.

- 5            Selon un autre mode de réalisation, l'ensemble matrice vitreuse/matériau est porté à la température de dopage puis le circuit électrique est mis en place.

Par convention, le matériau conducteur ou non-conducteur est considéré comme ayant un potentiel nul. Un potentiel électrique de dopage  
10 ( $V_D$ ) est appliqué entre l'électrode en contact avec le matériau conducteur ou non-conducteur (première électrode) et l'électrode en contact avec la face arrière de la matrice vitreuse (deuxième électrode).

Selon un premier mode de réalisation particulier, le potentiel électrique appliqué sur la deuxième électrode est positif par rapport au potentiel de la  
15 première électrode. Dans ce cas, la deuxième électrode est alors l'électrode à plus haut potentiel et les cations de la matrice vitreuse migrent en direction de la première électrode, s'accumulant ainsi près de l'interface entre la matrice vitreuse et le matériau conducteur ou non-conducteur. La proximité des charges positives près de l'interface entraîne la migration des électrons du  
20 matériau conducteur ou non-conducteur vers l'interface. Selon ce mode de réalisation, le procédé de dopage de l'invention est un procédé de dopage de type N.

Selon un deuxième mode de réalisation particulier, le potentiel électrique appliqué sur la deuxième électrode est négatif par rapport au  
25 potentiel de la première électrode. Dans ce cas, la première électrode est l'électrode à plus haut potentiel et les cations de la matrice vitreuse migrent vers la face arrière de la matrice vitreuse, à l'opposé du matériau conducteur ou non-conducteur. Une zone de déplétion de cations, appelée zone de charge d'espace, est donc créée dans la matrice vitreuse à proximité de l'interface  
30 avec le matériau conducteur ou non-conducteur, entraînant la migration des électrons du matériau conducteur ou non-conducteur à l'opposé de l'interface. Selon ce mode de réalisation, une zone de trous est donc créée dans le matériau à proximité de l'interface. Selon ce mode de réalisation, le procédé de dopage de l'invention est un procédé de dopage de type P. La vitesse de  
35 migration des ions dépend de la valeur absolue de la tension appliquée. La

durée pendant laquelle on applique la tension détermine la quantité de charges qui migrent et ainsi le niveau de dopage induit.

Selon un autre mode de réalisation, la matrice vitreuse contient des ions positifs et négatifs qui migrent dans des directions opposées sous l'effet du champ électrique. Selon ce mode de réalisation, la zone de charge d'espace est créée au niveau de l'interface matrice vitreuse/matériau conducteur ou non-conducteur soit par l'accumulation des charges négatives, soit par l'accumulation des charges positives.

D'une manière générale, une tension  $V_D$  positive crée une zone de charge d'espace positive qui dope le matériau en électrons (dopage de type N). Une tension  $V_D$  négative crée une zone de charge d'espace négative qui dope le matériau en trous (dopage de type P).

Selon le procédé de l'invention, la tension peut être appliquée à une valeur constante ou, au contraire, de façon progressive. La façon d'appliquer la tension dépend du niveau de dopage souhaité et la variation en cours du dopage, des propriétés diélectriques du matériau à doper.

La tension du champ électrique appliqué pour effectuer le dopage selon le procédé de l'invention varie de préférence de -100 V à +100 V, environ.

Lorsque le matériau à doper a atteint le niveau de dopage voulu, la polarisation est figée par un refroidissement rapide de l'ensemble matrice vitreuse/matériau conducteur ou non-conducteur à la température  $T_U$ , soit par simple arrêt de chauffage, soit par l'arrêt de chauffage combiné avec refroidissement par fluide cryogénique. A cette température d'utilisation, la mobilité des ions est considérée comme nulle et les ions sont donc figés. La zone de charge d'espace dopant le matériau est donc également figée. A la température d'utilisation, la tension de dopage et les électrodes métalliques peuvent être enlevées sans que les ions ne migrent. Le dopage électrostatique est donc permanent à condition que la couche dopée ne subisse pas de processus de dépolarisation, par exemple par contact avec des molécules polarisables.

La durée d'application du champ électrique varie en fonction de l'intensité du dopage souhaité qui lui-même dépend du type de verre utilisé (teneur en ions), de la température et de la valeur absolue du champ. Typiquement, la durée d'application du champ électrique peut varier de

1 minute à quelques heures, et par exemple 2 heures pour atteindre le niveau de dopage maximal dans le graphène (Figure 4).

De façon avantageuse, le dopage est modifiable. En effet, il suffit de remplacer l'ensemble matrice vitreuse/matériau dopé à la température de dopage afin de rendre les ions mobiles et d'appliquer une tension pour, par exemple, renforcer le dopage, l'inverser ou l'annuler.

Le dépôt de la couche de matériau conducteur ou non-conducteur sur la matrice vitreuse peut être réalisé par des méthodes connues de l'art antérieur comme les dépôts par voie chimique, par voie physique, par le dépôt de cristaux fraîchement clivés, ou par collage anodique. Dans le cas où le matériau à doper est le graphène ou le MoS<sub>2</sub>, le dépôt peut, par exemple, être réalisé par la méthode d'exfoliation au ruban adhésif, par méthode CVD (« *chemical vapor deposition* »), par transfert en voie humide ou voie sèche (« *wedging* » ou « *dry transfer* ») ou par liaison anodique. Lorsque le matériau à doper est un oxyde tel que l'oxyde de zinc (ZnO), le dépôt peut, par exemple, être réalisé par un procédé sol-gel, par évaporation thermique, par méthode CVD, ablation laser pulsé (PLD) ou pulvérisation.

Selon un mode de réalisation préféré, la matrice vitreuse est du verre borosilicaté et le matériau conducteur ou non-conducteur est le graphène.

Selon un autre mode de réalisation préféré, la matrice vitreuse est du verre borosilicaté et le matériau conducteur ou non-conducteur est le disulfure de molybdène.

Selon un autre mode de réalisation préféré, la matrice vitreuse est du verre sodocalcique et le matériau conducteur ou non-conducteur est l'oxyde de zinc.

La valeur du dopage peut être mesurée durant le procédé de dopage ou, à la température d'utilisation, une fois le dopage effectué. Durant le dopage, la mesure peut être réalisée directement en fonction de la tension délivrée qui est proportionnelle à la quantité de charges qui se déplacent dans la matrice vitreuse et, donc, à la valeur du dopage induit dans le matériau. La valeur du dopage peut également être évaluée par des méthodes de spectroscopies optiques infra-rouge ou Raman qui permettent de quantifier le dopage en fonction de variation de certaines lignes spectrales. Dans le cas où plusieurs contacts électriques sont disposés sur le matériau conducteur ou

non-conducteur, en géométrie de barre de Hall ou Van der Pauw par exemple, le dopage peut être mesuré par effet Hall en appliquant un champ magnétique.

5 Selon un mode de réalisation, il est possible de réaliser un dopage localisé en appliquant un ou plusieurs point(s) de tension sur la surface du matériau. En effet, si le matériau est non-conducteur, une pointe fine en contact avec une région localisée dans le matériau induira un changement de dopage seulement au voisinage de la pointe.

10 Selon un autre mode de réalisation et par extension du dopage local envisagé ci-dessus, il est possible de créer un gradient de dopage en appliquant des points de tensions différentes à différents endroits de la surface du matériau non-conducteur. Un gradient peut, par exemple, être réalisé pour créer une jonction entre une zone dopée en électrons et une zone dopée en trous.

15 Une fois le dopage effectué, différents paramètres peuvent être mesurés, en particulier, la densité des porteurs de charges dans la couche de matériau conducteur ou non-conducteur, la différence entre la résistance surfacique du matériau avant et après dopage ( $\Delta R_s$ ), la transparence du matériau dopé en pourcentage par rapport à la transparence du matériau  
20 avant dopage.

La densité des porteurs de charges et le type de dopage (N ou P) peuvent être mesurés grâce aux techniques citées ci-dessus et notamment grâce aux mesures de l'effet Hall. La densité des porteurs de charges induites peut atteindre jusqu'à  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  environ.

25 La différence de résistance surfacique du matériau ( $\Delta R_s$ ) et la transparence du matériau dopé avant et après dopage peuvent être mesurée par des techniques appropriées et bien connues de l'homme du métier. Ces valeurs dépendent clairement du matériau et du niveau de dopage. Pour la monocouche de graphène CVD, le procédé conforme à l'invention permet  
30 d'atteindre des résistances surfaciques inférieures à 200 Ohms/carrée avec une transparence non dégradée par rapport au matériau non-dopé, c'est à dire de 97% pour un niveau de dopage de  $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ .

Un contrôle par spectroscopie optique Raman permet également de vérifier que le dopage n'a pas introduit de défaut dans le matériau conducteur ou non-conducteur.

Un deuxième objet de l'invention est le matériau conducteur ou non-conducteur dopé obtenu selon le procédé tel que défini dans le premier objet de l'invention, ledit matériau étant caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une couche d'un matériau conducteur ou non-conducteur dopé supporté par une matrice vitreuse et en ce qu'une zone de charges d'espace est présente sur au moins une partie de l'interface matrice vitreuse/matériau conducteur ou non-conducteur dopé.

Les caractéristiques du matériau conducteur ou non-conducteur dopé obtenu selon le procédé de l'invention, et, notamment, celles de la matrice vitreuse utilisée, du matériau conducteur ou non-conducteur utilisé, l'épaisseur et la surface du matériau conducteur ou non-conducteur, les associations préférées de matrice vitreuse et matériau conducteur ou non-conducteur, ainsi que les paramètres de densité de porteurs de charges, de différence de résistance surfacique du matériau avant et après dopage ( $\Delta R_s$ ), la transparence et les défauts du matériau, sont telles que définies dans le premier objet de l'invention.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la densité des porteurs de charges dans la zone de charges d'espaces à l'interface matrice vitreuse/matériau conducteur ou non-conducteur dopé varie de  $- 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  à  $+ 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

Selon l'invention, ledit matériau conducteur ou non-conducteur obtenu à l'issue du procédé de dopage faisant le premier objet de l'invention, est donc un matériau dopé exclusivement par action électrostatique de la zone de charges d'espace résultant d'une accumulation des cations présents dans la matrice vitreuse (zone de charges positives) ou d'une déplétion en lesdits cations (zone de charges négatives) au niveau d'au moins une partie de l'interface matrice vitreuse/matériau conducteur ou non conducteur.

Selon un mode de réalisation, la zone de charges d'espace présente sur au moins une partie de l'interface matrice vitreuse/matériau conducteur ou non-conducteur dopé est positive (zone d'accumulation en cations), et le dopage est de type N. Dans ce cas, la densité des porteurs de charge varie de

préférence de  $-10^{10} \text{ cm}^{-2}$  à  $-10^{15} \text{ cm}^{-2}$  environ, et encore plus préférentiellement de  $-10^{12} \text{ cm}^{-2}$  à  $-10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

Selon un autre mode de réalisation, la zone de charges d'espace présente sur au moins une partie de l'interface matrice vitreuse/matériau conducteur ou non-conducteur dopé est négative (zone de déplétion en cations), et le dopage est dit de type P. Dans ce cas, la densité des porteurs de charge varie de préférence de  $+10^{10} \text{ cm}^{-2}$  à  $+10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , et encore plus préférentiellement de  $+10^{12} \text{ cm}^{-2}$  à  $+10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

Un troisième objet de l'invention est l'utilisation du matériau conducteur ou non-conducteur dopé obtenu selon le procédé de l'invention et tel que défini selon le deuxième objet de l'invention, dans des systèmes requérant une électrode transparente, des dispositifs à base de semi-conducteurs ou des dispositifs contenant un supraconducteur induit par dopage.

Selon un mode de réalisation préféré, le matériau conducteur ou non-conducteur est du graphène, la matrice vitreuse est du verre borosilicaté ou sodocalcique et le matériau conducteur ou non-conducteur dopé obtenu selon le procédé de l'invention peut être utilisé pour la fabrication d'écrans tactiles ou de cellules photovoltaïques.

Selon un autre mode de réalisation préféré, le matériau conducteur ou non-conducteur est du ZnO, la matrice vitreuse est du verre sodocalcique et le matériau conducteur ou non-conducteur dopé obtenu selon le procédé de l'invention peut être utilisé pour la fabrication de verres électrochromes.

Les exemples et figures suivants illustrent l'invention plus en détails sans toutefois en limiter la portée.

- La figure 1 représente le dispositif pour doper un matériau conducteur ou non conducteur (2) déposé sur une face d'un substrat de verre inorganique (4), une source de tension (1) connectée au matériau conducteur ou non-conducteur par une électrode (3) et à la matrice vitreuse sur l'autre face par une autre électrode (5).

- La figure 2 représente le dopage d'une couche de graphène en fonction du temps vu à travers la variation de sa résistance surfacique;

- La figure 3 représente le dopage d'une couche de disulfure de molybdène en fonction du temps vu à travers la variation de sa résistance surfacique;

- La figure 4 représente le dopage d'une couche d'oxyde de zinc en fonction du temps vu à travers la variation de sa résistance surfacique;

- La figure 5 représente un exemple comparatif d'un dopage effectué sous vide avec un dopage effectué à l'air, vu à travers la variation de la résistance surfacique.

### EXEMPLES

#### 10 **EXEMPLE 1 : Dopage d'une couche de graphène sur du verre borosilicate selon le procédé conforme à l'invention**

Le procédé de dopage a été réalisé en utilisant une monocouche de graphène CVD (« *chemical vapor deposition* ») sur feuille de cuivre commerciale (Graphene Supermarket, graphene-supermarket.com) déposée sur du verre borosilicate d'une épaisseur de 0,5 mm. Le dépôt a été réalisé par la méthode de transfert par poly-méthylméthacrylate (d'après la méthode explicitée par X. Li *et al.* Nano Lett., 2009, **9**, 4359). L'ensemble a été relié à une source de tension par des électrodes, l'une étant en contact avec le graphène (Chrome/Or ; épaisseurs respectives 2 nm / 70 nm, évaporées thermiquement à travers un masque) et l'autre étant en contact avec la matrice vitreuse (laque d'argent). L'ensemble a alors été placé sous vide poussé à une pression inférieure à  $10^{-6}$  mbar et a été porté à une température de 142°C. Une tension de 285 V a été appliquée durant 100 min. La méthode de Van der Pauw (van der Pauw, L.J. (1958) *Philips Research Reports* 13: 1-9) a été utilisée pour mesurer la résistivité du matériau, le type de dopage (N ou P) et la densité de porteurs de charges.

- Changement de résistance surfacique du matériau,  $\Delta R_s = -609 \text{ } \Omega/\text{carré}$  (figure 2)

- Densité de porteurs de charge :  $N = 4,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$

30 - Transparence = 97 % à 550 nm

**EXEMPLE 2 : Dopage d'une couche de disulfure de molybdène sur du verre borosilicaté selon le procédé conforme à l'invention**

Le dopage a été réalisé selon le procédé de l'exemple 1, sur un échantillon de MoS<sub>2</sub> de 2 nm d'épaisseur déposé par collage anodique en utilisant un échantillon comprenant une couche de disulfure de molybdène, d'une surface de 50 µm<sup>2</sup>, déposée sur une matrice de verre borosilicaté d'une épaisseur de 0,5 mm. L'échantillon a été placé sous vide à une pression de 10<sup>-6</sup> mbar puis porté à une température de 130°C. Une tension de +4 V a été appliquée durant 30 minutes.

- 10           - Changement de résistance surfacique du matériau, ΔRs = -5 kΩ/carré (figure 3)  
              - Densité de porteurs de charge : N = 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup>

**EXEMPLE 3 : Dopage d'une couche d'oxyde de zinc sur du verre selon le procédé conforme à l'invention.**

- 15           Le dopage a été réalisé en utilisant un échantillon comprenant une couche d'oxyde de zinc de 25 nm d'épaisseur, d'une surface de 1 mm<sup>2</sup> déposée par pulvérisation RF (Radio Fréquence) sur une matrice de verre sodocalcique d'une épaisseur de 0,5 mm. L'échantillon a été placé sous vide à une pression de 10<sup>-6</sup> mbar puis porté à une température de 130°C. Une  
20   tension de +35 V a été appliquée durant 70 minutes.

- Changement de résistance surfacique du matériau, ΔRs diminue de quatre ordres de grandeur, de 10<sup>8</sup> à 10<sup>4</sup> kΩ/carrée (figure 4)
- Densité de porteurs de charge : N = 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>
- Transparence = 92 % à 550 nm

**Exemple 4 : Exemple comparatif entre un procédé effectué à l'air et un dopage effectué sous vide**

Dans cet exemple, le procédé a réalisé en utilisant deux échantillons identiques 1 et 2 comprenant une couche de graphène de 0,4 nm d'épaisseur sur une matrice de verre borosilicaté d'une épaisseur de 0,5 mm. L'échantillon 1 a été placé sous vide à une pression de  $10^{-6}$  mbar puis porté à une température de 71°C. Une tension de -190 V a été appliquée durant 120 minutes. L'échantillon 2 a été laissé à l'air puis porté à une température de 145°C. Une tension de -200V a été appliquée durant 120 minutes.

- 10        - Changement de résistance surfacique de l'échantillon 1,  $\Delta R_s = 0,65 \text{ k}\Omega/\text{carrée}$  (courbe sensiblement horizontale, figure 5)
- Changement de résistance surfacique de l'échantillon 2,  $\Delta R_s = -0,06 \text{ k}\Omega/\text{carrée}$  (courbe incurvée, figure 5)

15        Les résultats de dopage obtenus pour chacun des échantillons 1 et 2 comparatifs sont donnés dans la figure 5 annexée. Ces résultats montrent que lorsque le procédé est réalisé à l'air à pression atmosphérique (Echantillon 1 : courbe sensiblement horizontale) et non sous vide (Echantillon 2 : courbe incurvée), aucun dopage n'est obtenu.

## **REVENDICATIONS**

1. Procédé de dopage électrostatique contrôlé et réversible d'un matériau conducteur ou non-conducteur déposé sous forme de couche sur un substrat solide, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il est réalisé sous vide, que ledit substrat est une matrice vitreuse, et en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes :

- porter ladite matrice vitreuse comportant ladite couche de matériau conducteur ou non-conducteur à une température de dopage ( $T_D$ ) allant de 50°C à 130°C,
- appliquer un champ électrique entre ladite matrice vitreuse et ledit matériau conducteur ou non-conducteur à une tension allant de - 300 V à +300 V, tout en maintenant la température à la température de dopage,
- porter ladite matrice vitreuse comportant ladite couche de matériau conducteur ou non-conducteur à une température d'utilisation ( $T_U$ ), ladite température d'utilisation étant inférieure à 50°C,

ledit procédé étant réalisé sur au moins une partie de la surface dudit matériau conducteur ou non-conducteur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau conducteur ou non-conducteur est choisi parmi le graphène, le disulfure de molybdène et l'oxyde de zinc.

3 Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que l'épaisseur du matériau dopé à l'interface matériau-verre varie entre l'épaisseur atomique et quelques nanomètres.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est réalisé à une pression inférieure à  $10^{-3}$  mbar.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température de dopage varie de 65°C à 130°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'application du champ électrique est obtenue en connectant d'une part ladite couche de matériau conducteur ou non-conducteur et d'autre part la matrice vitreuse à une source de tension électrique, respectivement au moyen d'une première et d'une deuxième électrode.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le dopage est un dopage de type N et que le potentiel électrique appliqué sur la deuxième électrode est positif par rapport au potentiel de la première électrode.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le dopage est un dopage de type P et que le potentiel électrique appliqué sur la deuxième électrode est négatif par rapport au potentiel de la première électrode.

9. Matériau conducteur ou non-conducteur dopé obtenu par le procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications précédentes, ledit matériau étant caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une couche de matériau conducteur ou non-conducteur dopé supporté par une matrice vitreuse et en ce qu'une zone de charges d'espace est présente sur au moins une partie de l'interface matrice vitreuse/matériau conducteur ou non-conducteur dopé.

10. Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que la densité des porteurs de charges dans la zone de charges d'espaces à l'interface matrice vitreuse/matériau conducteur ou non-conducteur dopé varie de  $-10^{15} \text{ cm}^{-2}$  à  $+10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

11. Matériau selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que la zone de charges d'espace présente sur au moins une partie de l'interface matrice vitreuse/matériau conducteur ou non-conducteur dopé est positive, et en ce que le dopage est de type N.

12. Matériau selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que la zone de charges d'espace présente sur au moins une partie de l'interface matrice vitreuse/matériau conducteur ou non-conducteur dopé est négative, et en ce que le dopage est de type P.

13. Utilisation d'un matériau conducteur ou non-conducteur dopé tel que défini à l'une quelconque des revendications 9 à 12, dans des systèmes requérant une électrode transparente, des dispositifs à base de semi-conducteurs ou des dispositifs contenant un supraconducteur induit par dopage.
- 5

1 / 3

FIGURE 1

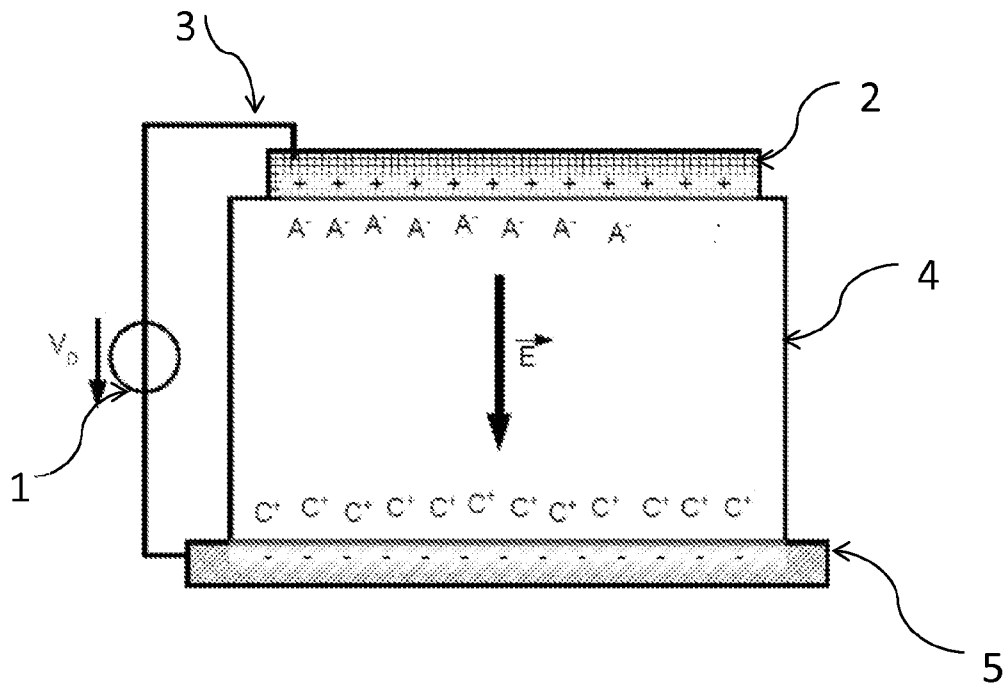


FIGURE 2

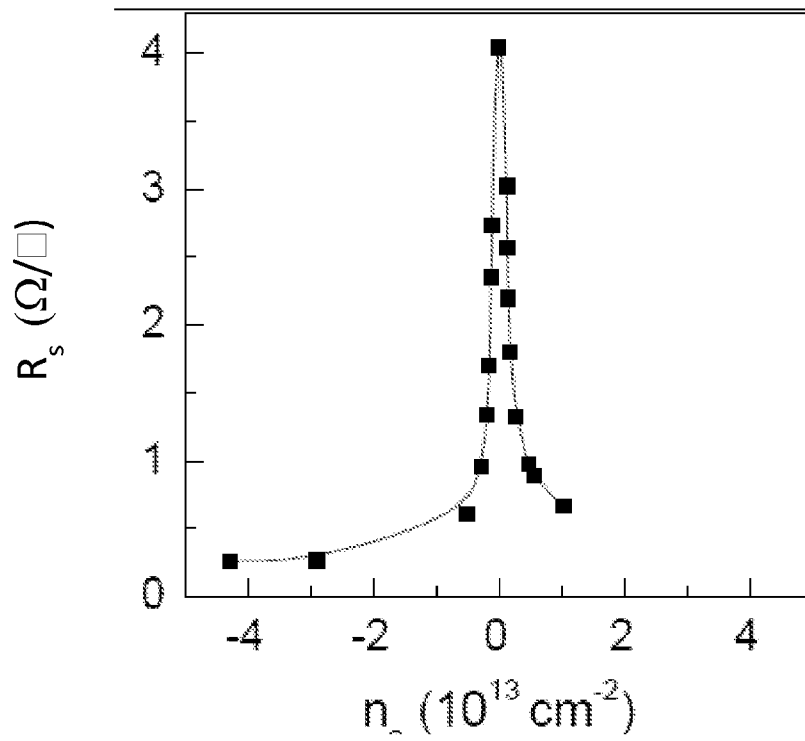


FIGURE 3

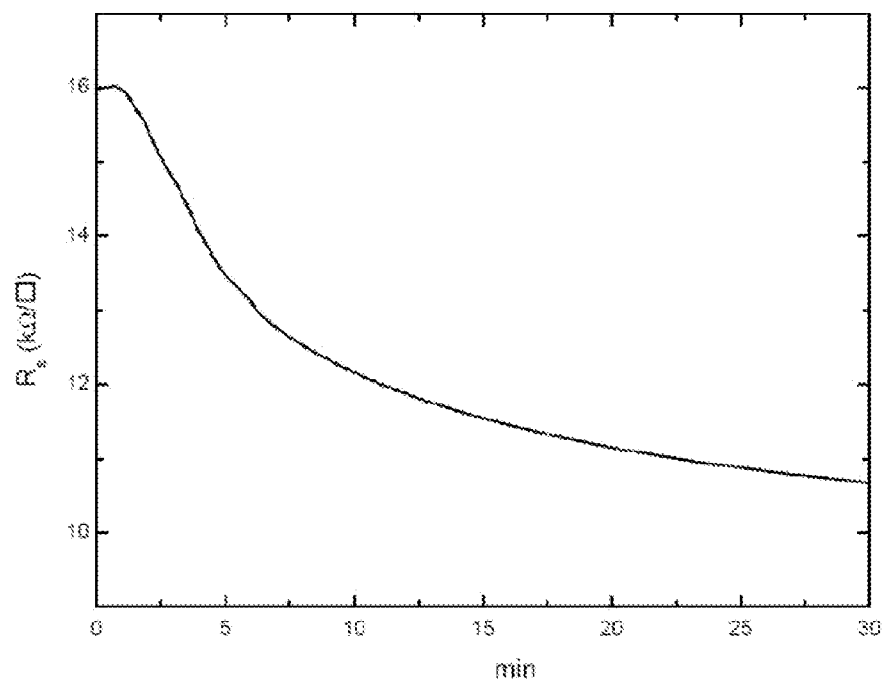
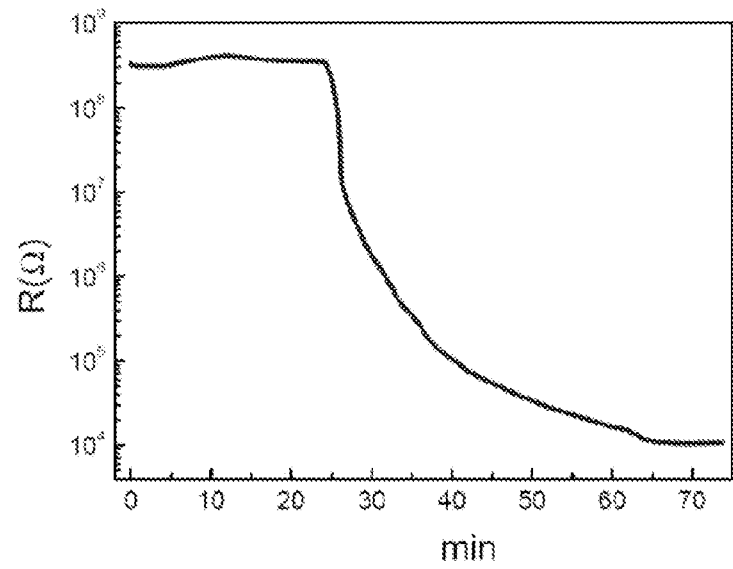
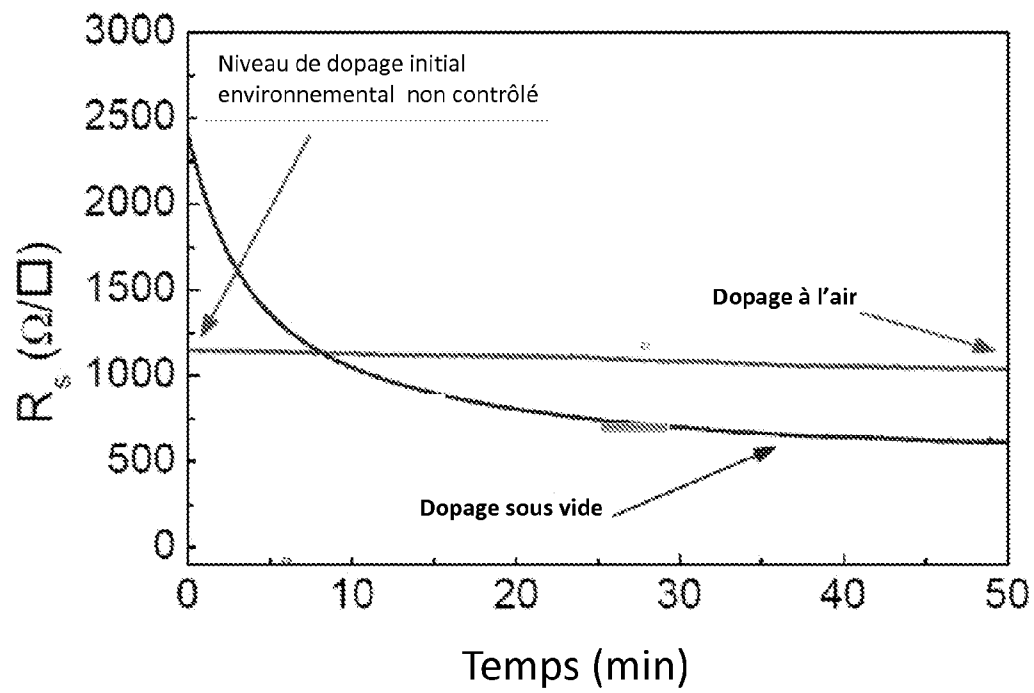


FIGURE 4



3 / 3

FIGURE 5



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2016/051942

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C03C17/22 C03C17/23 H01L21/20 H01L23/00  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                            | Relevant to claim No.    |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| X<br>A    | US 2009/032873 A1 (CITES JEFFREY SCOTT<br>[US] ET AL) 5 February 2009 (2009-02-05)<br>Fig. 3, 4; [0013], [0015], [0033], [0034],<br>[0038], [0044], [0046]-[0051], [0056],<br>[0058]<br><br>-----<br><br>-/-- | 9,10,12,<br>13<br>1-8,11 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 2016

Date of mailing of the international search report

30/11/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deckwerth, Martin

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2016/051942

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | KARIM GACEM ET AL: "Paper;High quality 2D crystals made by anodic bonding: a general technique for layered materials;High quality 2D crystals made by anodic bonding: a general technique for layered materials",<br>NANOTECHNOLOGY, IOP, BRISTOL, GB,<br>vol. 23, no. 50,<br>29 November 2012 (2012-11-29), page 505709, XP020233974,<br>ISSN: 0957-4484, DOI:<br>10.1088/0957-4484/23/50/505709 | 9,10,12,<br>13        |
| A         | page 2: "Results and Discussion": "We carrier ... micrometers.", p. 4: "For all materials... is necessary."                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 1-8,11                |
| X         | WALLIS G ET AL: "FIELD ASSISTED GLASS-METAL SEALING",<br>JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, US,<br>vol. 40, no. 10,<br>1 September 1969 (1969-09-01), pages 3946-3949, XP000601832,<br>ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.1657121<br>p. 3948, colonne gauche, dernière ligne-col. droite, 8. ligne                                                                           | 9,10,12,<br>13        |
| X         | US 7 176 528 B2 (COUILLARD JAMES G [US] ET AL) 13 February 2007 (2007-02-13)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 9,10,12,<br>13        |
| A         | (colonne 2 , lignes 53-55; col. 3, l. 3-col. 6, l. 25; col. 11, l. 55-col. 12, l. 39; col. 18, l. 16-col. 20, l. 49; col. 22, l. 3-33; col. 25, l. 17-27; col. 29, l. 33-42; col. 30, example 1-col. 31, example 2, example 5                                                                                                                                                                     | 1-8,11                |
| X         | US 2013/000833 A1 (SHUKLA ABHAY [FR] ET AL) 3 January 2013 (2013-01-03)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 9,10,12,<br>13        |
| A         | paragraphs [0004] - [0010], [0018] - [0026] - paragraph [0026]; figure 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 1-8,11                |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/051942

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date |    | Patent family<br>member(s) |  | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|----|---------------------|----|----------------------------|--|---------------------|
| US 2009032873                             | A1 | 05-02-2009          | CN | 101836298 A                |  | 15-09-2010          |
|                                           |    |                     | EP | 2179447 A1                 |  | 28-04-2010          |
|                                           |    |                     | JP | 2010535419 A               |  | 18-11-2010          |
|                                           |    |                     | KR | 20100057023 A              |  | 28-05-2010          |
|                                           |    |                     | TW | 200924073 A                |  | 01-06-2009          |
|                                           |    |                     | US | 2009032873 A1              |  | 05-02-2009          |
|                                           |    |                     | WO | 2009017622 A1              |  | 05-02-2009          |
| -----                                     |    |                     |    |                            |  |                     |
| US 7176528                                | B2 | 13-02-2007          | CN | 1765014 A                  |  | 26-04-2006          |
|                                           |    |                     | EP | 1599901 A2                 |  | 30-11-2005          |
|                                           |    |                     | EP | 2104132 A2                 |  | 23-09-2009          |
|                                           |    |                     | EP | 2104133 A2                 |  | 23-09-2009          |
|                                           |    |                     | EP | 2104137 A2                 |  | 23-09-2009          |
|                                           |    |                     | JP | 5152819 B2                 |  | 27-02-2013          |
|                                           |    |                     | JP | 2006518116 A               |  | 03-08-2006          |
|                                           |    |                     | JP | 2012212924 A               |  | 01-11-2012          |
|                                           |    |                     | JP | 2012231161 A               |  | 22-11-2012          |
|                                           |    |                     | KR | 20060056272 A              |  | 24-05-2006          |
|                                           |    |                     | KR | 20080072938 A              |  | 07-08-2008          |
|                                           |    |                     | KR | 20090059171 A              |  | 10-06-2009          |
|                                           |    |                     | KR | 20100067132 A              |  | 18-06-2010          |
|                                           |    |                     | KR | 20100128341 A              |  | 07-12-2010          |
|                                           |    |                     | SG | 154331 A1                  |  | 28-08-2009          |
|                                           |    |                     | TW | I323485 B                  |  | 11-04-2010          |
|                                           |    |                     | US | 2004229444 A1              |  | 18-11-2004          |
|                                           |    |                     | US | 2005266658 A1              |  | 01-12-2005          |
|                                           |    |                     | US | 2007207593 A1              |  | 06-09-2007          |
|                                           |    |                     | US | 2008224254 A1              |  | 18-09-2008          |
|                                           |    |                     | US | 2009085176 A1              |  | 02-04-2009          |
|                                           |    |                     | WO | 2005029576 A2              |  | 31-03-2005          |
| -----                                     |    |                     |    |                            |  |                     |
| US 2013000833                             | A1 | 03-01-2013          | CA | 2701523 A1                 |  | 18-06-2009          |
|                                           |    |                     | CN | 101821211 A                |  | 01-09-2010          |
|                                           |    |                     | EP | 2197805 A2                 |  | 23-06-2010          |
|                                           |    |                     | FR | 2922125 A1                 |  | 17-04-2009          |
|                                           |    |                     | JP | 5291110 B2                 |  | 18-09-2013          |
|                                           |    |                     | JP | 2010540405 A               |  | 24-12-2010          |
|                                           |    |                     | KR | 20100071058 A              |  | 28-06-2010          |
|                                           |    |                     | US | 2010236706 A1              |  | 23-09-2010          |
|                                           |    |                     | US | 2013000833 A1              |  | 03-01-2013          |
|                                           |    |                     | WO | 2009074755 A2              |  | 18-06-2009          |
| -----                                     |    |                     |    |                            |  |                     |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051942

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>INV. C03C17/22 C03C17/23 H01L21/20 H01L23/00<br>ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                             |
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                             |
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>C03C H01L                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                             |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                             |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                             |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                             |
| Catégorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                                       | no. des revendications visées                                                                                                               |
| X<br><br>A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | US 2009/032873 A1 (CITES JEFFREY SCOTT [US] ET AL) 5 février 2009 (2009-02-05)<br>Fig. 3, 4; [0013], [0015], [0033], [0034], [0038], [0044], [0046]-[0051], [0056], [0058]<br><div style="text-align: center; margin-top: 20px;">           -----<br/>           -/--         </div> | 9,10,12, 13<br>1-8,11                                                                                                                       |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div style="width: 45%;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                             |
| * Catégories spéciales de documents cités:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                             |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> |                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                             |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">20 octobre 2016</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">30/11/2016</div> |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Fonctionnaire autorisé<br><br><div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Deckwerth, Martin</div>                                    |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                               |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                                                                                                                                     | no. des revendications visées |
| X                                               | KARIM GACEM ET AL: "Paper;High quality 2D crystals made by anodic bonding: a general technique for layered materials;High quality 2D crystals made by anodic bonding: a general technique for layered materials", NANOTECHNOLOGY, IOP, BRISTOL, GB, vol. 23, no. 50, 29 novembre 2012 (2012-11-29), page 505709, XP020233974, ISSN: 0957-4484, DOI: 10.1088/0957-4484/23/50/505709 | 9,10,12, 13                   |
| A                                               | page 2: "Results and Discussion": "We carrier ... micrometers.", p. 4: "For all materials... is necessary."                                                                                                                                                                                                                                                                        | 1-8,11                        |
| X                                               | WALLIS G ET AL: "FIELD ASSISTED GLASS-METAL SEALING", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, US, vol. 40, no. 10, 1 septembre 1969 (1969-09-01), pages 3946-3949, XP000601832, ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.1657121 p. 3948, colonne gauche, dernière ligne-col. droite, 8. ligne                                                                           | 9,10,12, 13                   |
| X                                               | US 7 176 528 B2 (COUILLARD JAMES G [US] ET AL) 13 février 2007 (2007-02-13)                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 9,10,12, 13                   |
| A                                               | (colonne 2 , lignes 53-55; col. 3, l. 3-col. 6, l. 25; col. 11, l. 55-col. 12, l. 39; col. 18, l. 16-col. 20, l. 49; col. 22, l. 3-33; col. 25, l. 17-27; col. 29, l. 33-42; col. 30, example 1-col. 31, example 2, example 5                                                                                                                                                      | 1-8,11                        |
| X                                               | US 2013/000833 A1 (SHUKLA ABHAY [FR] ET AL) 3 janvier 2013 (2013-01-03)                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 9,10,12, 13                   |
| A                                               | alinéas [0004] - [0010], [0018] - [0026] - alinéa [0026]; figure 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1-8,11                        |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051942

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) |               | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|---------------|------------------------|
| US 2009032873                                   | A1 | 05-02-2009             | CN                                      | 101836298 A   | 15-09-2010             |
|                                                 |    |                        | EP                                      | 2179447 A1    | 28-04-2010             |
|                                                 |    |                        | JP                                      | 2010535419 A  | 18-11-2010             |
|                                                 |    |                        | KR                                      | 20100057023 A | 28-05-2010             |
|                                                 |    |                        | TW                                      | 200924073 A   | 01-06-2009             |
|                                                 |    |                        | US                                      | 2009032873 A1 | 05-02-2009             |
|                                                 |    |                        | WO                                      | 2009017622 A1 | 05-02-2009             |
| -----                                           |    |                        |                                         |               |                        |
| US 7176528                                      | B2 | 13-02-2007             | CN                                      | 1765014 A     | 26-04-2006             |
|                                                 |    |                        | EP                                      | 1599901 A2    | 30-11-2005             |
|                                                 |    |                        | EP                                      | 2104132 A2    | 23-09-2009             |
|                                                 |    |                        | EP                                      | 2104133 A2    | 23-09-2009             |
|                                                 |    |                        | EP                                      | 2104137 A2    | 23-09-2009             |
|                                                 |    |                        | JP                                      | 5152819 B2    | 27-02-2013             |
|                                                 |    |                        | JP                                      | 2006518116 A  | 03-08-2006             |
|                                                 |    |                        | JP                                      | 2012212924 A  | 01-11-2012             |
|                                                 |    |                        | JP                                      | 2012231161 A  | 22-11-2012             |
|                                                 |    |                        | KR                                      | 20060056272 A | 24-05-2006             |
|                                                 |    |                        | KR                                      | 20080072938 A | 07-08-2008             |
|                                                 |    |                        | KR                                      | 20090059171 A | 10-06-2009             |
|                                                 |    |                        | KR                                      | 20100067132 A | 18-06-2010             |
|                                                 |    |                        | KR                                      | 20100128341 A | 07-12-2010             |
|                                                 |    |                        | SG                                      | 154331 A1     | 28-08-2009             |
|                                                 |    |                        | TW                                      | I323485 B     | 11-04-2010             |
|                                                 |    |                        | US                                      | 2004229444 A1 | 18-11-2004             |
|                                                 |    |                        | US                                      | 2005266658 A1 | 01-12-2005             |
|                                                 |    |                        | US                                      | 2007207593 A1 | 06-09-2007             |
|                                                 |    |                        | US                                      | 2008224254 A1 | 18-09-2008             |
|                                                 |    |                        | US                                      | 2009085176 A1 | 02-04-2009             |
|                                                 |    |                        | WO                                      | 2005029576 A2 | 31-03-2005             |
| -----                                           |    |                        |                                         |               |                        |
| US 2013000833                                   | A1 | 03-01-2013             | CA                                      | 2701523 A1    | 18-06-2009             |
|                                                 |    |                        | CN                                      | 101821211 A   | 01-09-2010             |
|                                                 |    |                        | EP                                      | 2197805 A2    | 23-06-2010             |
|                                                 |    |                        | FR                                      | 2922125 A1    | 17-04-2009             |
|                                                 |    |                        | JP                                      | 5291110 B2    | 18-09-2013             |
|                                                 |    |                        | JP                                      | 2010540405 A  | 24-12-2010             |
|                                                 |    |                        | KR                                      | 20100071058 A | 28-06-2010             |
|                                                 |    |                        | US                                      | 2010236706 A1 | 23-09-2010             |
|                                                 |    |                        | US                                      | 2013000833 A1 | 03-01-2013             |
|                                                 |    |                        | WO                                      | 2009074755 A2 | 18-06-2009             |
| -----                                           |    |                        |                                         |               |                        |