

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 17.10.08.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 23.04.10 Bulletin 10/16.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : ECOLE POLYTECHNIQUE Etablissement public à caractère administratif — FR.

72 Inventeur(s) : BARATON LAURENT, COJOCARU COSTEL SORIN et PRIBAT DIDIER.

73 Titulaire(s) : ECOLE POLYTECHNIQUE Etablissement public à caractère administratif.

74 Mandataire(s) : MARKS & CLERK FRANCE.

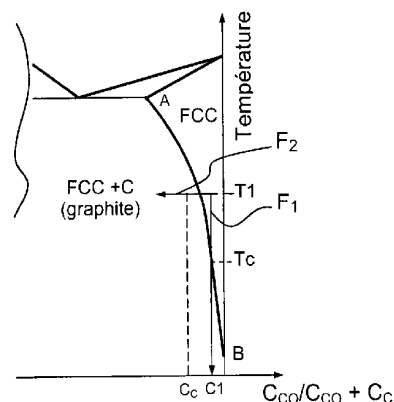
54 PROCÉDE DE CROISSANCE CONTROLÉE DE FILM DE GRAPHÈNE.

57 L'invention concerne un procédé de croissance contrôlée de film de graphène caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:

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

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

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



## Procédé de croissance contrôlée de film de graphène

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

Le graphène est un cristal de carbone bidimensionnel formé d'une couche monoatomique d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  (structure d'un anneau benzénique correspondant à des cellules hexagonales), le graphite étant formé par des feuilles de graphène dont l'épaisseur correspond à la taille d'un atome de carbone.

Il est notamment montré dans l'article de A.K. Geim et K.S. Novoselov (« the Rise of Graphene », Nature Materials, vol 6, p. 183, 2007) un plan atomique d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  et les différentes structures qui peuvent en découler : fullerènes, nanotubes de carbone et graphite respectivement illustrés dans la présente demande par les figures 1a, 1b, 1c et 1d.

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

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

L'obtention de ces premières feuilles de graphène a permis de les caractériser et de montrer qu'il s'agissait d'un matériau stable, très conducteur, ambipolaire (c'est-à-dire pouvant présenter deux types de conduction par trous ou par électrons ; il s'agit en fait d'un semiconducteur à gap nul) et présentant des mobilités de porteurs (électrons ou trous) élevées (de l'ordre de 10 000 à 100 000 cm<sup>2</sup>/Vs à basse température).

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

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

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

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

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

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

- la réalisation à la surface d'un substrat d'une couche d'un métal présentant un diagramme de phase avec le carbone tel qu'au-delà d'un ratio seuil de concentration molaire  $C_M/C_M+C_C$ , avec  
10  $C_M$  la concentration molaire de métal dans un mélange métal/carbone et  $C_C$  la concentration molaire du carbone dans ledit mélange, on obtient une solution solide homogène de carbone dans le métal ;
- l'exposition de la couche de métal à un flux contrôlé d'atomes de  
15 carbone ou de radicaux carbonés à une température telle que le ratio obtenu de concentration molaire en métal dans le mélange carbone/métal est supérieur au ratio seuil de façon à obtenir une solution solide du carbone dans le métal ;
- une opération permettant de transformer la phase du mélange en  
20 deux phases dont une de graphite conduisant à la formation d'au moins un film inférieur de graphène situé à l'interface : couche métal incorporant des atomes de carbone / substrat.

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

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

Selon une variante de l'invention, l'opération permettant de modifier la phase du mélange en deux phases dont une de graphite conduit à la formation d'un film supérieur de graphène à la surface de la couche de métal.

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

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

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

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

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

Selon une variante de l'invention, l'exposition à un flux contrôlé d'atomes de carbone ou de radicaux carbonés est réalisée dans un réacteur  
15 en utilisant un précurseur gazeux de type CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> à une température comprise entre environ 500°C et 900°C.

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

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

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

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

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

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



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

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

Il apparaît sur la figure 2 que du côté riche en métal, soit typiquement pour un ratio de concentration molaire  $C_{Co}/(C_{Co}+C_C)$  supérieur à 0,95, le carbone forme une solution solide homogène FCC avec le métal quelle que soit la température, (C désignant le graphite, HPC désignant Co dans une phase hexagonal compact). Le cobalt est cubique face centrée au dessus d'une température de l'ordre de 700°C et hexagonal compact à des températures inférieures à cette température.

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

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

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

Premier chemin réactionnel :

On introduit dans le métal à la température T1 (comme illustré en figure 3) une certaine quantité de carbone inférieure à une concentration Cc (Cc représente la limite de solubilité du carbone dans le métal à la température T1) et on abaisse lentement la température, chemin réactionnel représenté par la flèche F<sub>1</sub>. Lorsque la température atteint une température seuil Tc indiquée en figure 3, le carbone commence à précipiter sous forme de graphite.

10 Deuxième chemin réactionnel :

On se place par exemple à la température T1 illustrée en figure 3 et on fait évoluer la concentration en carbone, chemin réactionnel illustré par la flèche F<sub>2</sub>. Ceci peut s'effectuer par exemple par dépôt continu de carbone à la surface du métal, suivi d'une diffusion en volume (des exemples de méthodes seront donnés dans la demande ci-après). Lorsque la concentration de carbone dans le métal atteint la valeur de concentration Cc, le carbone précipite sous forme de graphite.

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

Afin d'obtenir du graphène (constitué rappelons le d'un ou de quelques plans atomiques de graphite), il suffit de contrôler précisément la quantité de carbone injectée dans le métal. Par exemple, si la solubilité du carbone dans le métal est faible à température ambiante, typiquement de l'ordre de  $10^{15}$  à  $10^{16}/\text{cm}^3$ , il suffit d'introduire  $8 \times 10^{15}$  atomes de carbone/cm<sup>2</sup> à la surface de la couche de métal à la température de travail (une monocouche de carbone graphite équivaut à environ  $3,71 \cdot 10^{15}/\text{cm}^2$  atomes de carbone) et de refroidir l'échantillon (conformément au chemin réactionnel F1 illustré en figure 3). L'épaisseur du métal sera adaptée à la concentration limite du diagramme de phases, compte tenu de la température de travail. Par exemple, si l'on travaille à 500°C et que l'on utilise un métal dans lequel la solubilité limite du carbone à 500°C est de  $8 \times 10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>, (et négligeable à l'ambiante, soit inférieure à  $10^{15}$  -  $10^{16}/\text{cm}^3$ ) il faut une épaisseur minimale de 100 nm de métal pour dissoudre

intégralement une dose de  $8 \times 10^{15}$  atomes de carbone/cm<sup>2</sup> à la surface du métal. De manière générale, l'épaisseur minimale,  $e_{\min}$ , de métal permettant d'obtenir une monocouche de graphène à l'interface et à la surface du métal (soit  $2 \times 3,71 \cdot 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>) est de :  $e_{\min} = 7,42 \cdot 10^{15}/C_c$ , où  $C_c$  est la  
5 limite de solubilité du carbone dans le métal à la température considérée. Si l'on veut utiliser une épaisseur de métal plus faible, il est nécessaire de travailler à plus haute température, la solubilité du carbone augmentant avec la température (comme illustré en figure 3).

10 Premier exemple de procédé de l'invention :

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

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

25 On procède alors comme illustré en figure 5, à une exposition de la couche de métal ou uniquement de l'élément métallique par un flux  $F_{lc}$  de carbone ou de radicaux carbonés.

Le carbone peut être introduit à une température comprise typiquement entre 450°C et 1000°C, dans un réacteur de type CVD ou  
30 PECVD (Plasma-Enhanced CVD) et en utilisant un précurseur gazeux tel que CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, etc... Le temps d'exposition est adapté en fonction de la pression partielle du précurseur gazeux, de son taux de dissociation (donc de la température, de la puissance du plasma, etc...).

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

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

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

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

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

Le métal est ensuite éliminé (par exemple par dissolution chimique), laissant sur le substrat le film de graphène 31 originellement présent à l'interface comme illustré en figure 8a et 8b dans le cas où le métal a été  
20 préalablement « patterné » par lithographie, le graphène sera « patterné » de la même manière sur le substrat.

#### Deuxième exemple de procédé de l'invention :

Alternativement, le carbone peut être introduit par implantation  
25 ionique, ce qui permet de bien contrôler la dose incorporée dans le métal. Le procédé est alors un peu différent, dans la mesure où un recuit préalable est nécessaire afin d'homogénéiser le carbone implanté dans le film métallique. Typiquement, le film métallique implanté au carbone est chauffé à une température comprise entre 500 et 900°C avant l'étape de refroidissement  
30 lent qui permet d'obtenir le graphène par précipitation.

Le chemin réactionnel est celui illustré en figure 3 par la flèche F2 si la dose implantée est supérieure à la solubilité limite du carbone dans le métal à la température de traitement. Dans le cas contraire, le chemin réactionnel est aussi F1. Si la limite de solubilité à haute température est  
35 dépassée, il peut y avoir précipitation de couches graphitiques

supplémentaires au cours du refroidissement et il peut être difficile d'obtenir un faible nombre de couches de graphène à la périphérie du métal. Pour cela, on peut pratiquer une trempe, afin de « geler » le nombre de couches de graphène en surface du métal et à l'interface avec le substrat.

5

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

10

#### Troisième exemple de procédé de l'invention :

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

15

Comme illustré en figure 9a, si le film métallique constitué par la couche de métal a été implanté avec du carbone dans une zone Z, le métal est chauffé localement à l'aide d'un laser L qui peut être déplacé lentement sur le substrat par un mouvement de balayage comme représenté en figure 9b conduisant, au cours du refroidissement, à la formation des couches supérieure 30 et inférieure 31 de graphène.

20

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

25

30

Si le faisceau laser est mis en forme sous forme d'un pinceau linéaire comme représenté en figure 9c grâce à l'emploi par exemple d'une lentille cylindrique permettant la focalisation, un ruban de graphène de largeur L (correspondant à la longueur du pinceau, voir figure 9d qui illustre la forme typique du faisceau laser après focalisation par une lentille cylindrique) est ainsi généré à la surface du métal et à l'interface avec le substrat.

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

## REVENDEICATIONS

- 5            1. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :
- la réalisation à la surface d'un substrat d'une couche d'un métal présentant un diagramme de phase avec le carbone tel qu'au-delà d'un ratio seuil de concentration molaire  $C_M/C_M+C_C$ , avec
  - 10             $C_M$  la concentration molaire de métal dans un mélange métal/carbone et  $C_C$  la concentration molaire du carbone dans ledit mélange, on obtient une solution solide homogène ;
  - l'exposition de la couche de métal à un flux contrôlé d'atomes de carbone ou de radicaux carbonés à une température telle que le
  - 15            ratio obtenu de concentration molaire est supérieur au ratio seuil de façon à obtenir une solution solide du carbone dans le métal ;
  - une opération permettant de modifier la phase du mélange en deux phases respectivement de métal et de graphite conduisant à la formation d'au moins un film inférieur de graphène situé à
  - 20            l'interface : couche métal incorporant des atomes de carbone / substrat.
2. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'opération permettant de modifier la
- 25            phase du mélange en deux phases respectivement de métal et de graphite comprend le refroidissement de la solution solide de carbone dans le métal de manière à faire précipiter le carbone et former au moins un film de graphène.
- 30            3. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'opération permettant de modifier la phase du mélange en deux phases respectivement de métal et de graphite conduit à la formation d'un film supérieur de graphène à la surface de la couche de métal et d'un film inférieur situé à l'interface couche
- 35            de métal incorporant des atomes de carbone / substrat.

4. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape d'exposition à un plasma oxydant de manière à éliminer le film supérieur de graphène.

5. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape d'élimination de la couche de métal incorporant des atomes de carbone de manière à dégager le film inférieur de graphène.

6. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'élimination de la couche de métal incorporant des atomes de carbone est effectuée par dissolution chimique.

7. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'exposition à un flux contrôlé d'atomes de carbone ou de radicaux carbonés est réalisée dans un réacteur en utilisant un précurseur gazeux de type  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  à une température comprise entre environ  $500^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ .

8. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'exposition à un flux contrôlé d'atomes de carbone ou de radicaux carbonés est réalisée par implantation ionique.

9. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape de recuit postérieur à l'opération d'implantation ionique permettant d'homogénéiser les atomes de carbone au sein de la couche de métal, suivie d'une étape de refroidissement lent, de manière à permettre la précipitation du carbone, permettant d'homogénéiser les atomes de carbone au sein de la couche de métal.

10. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la réalisation de la couche de métal est effectuée par épitaxie, le substrat étant un substrat  
5 inerte monocristallin pouvant être de type saphir ou quartz ou en oxyde de magnésium.

11. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que l'étape de recuit  
10 postérieur est réalisée par laser.

12. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon la revendication 11, caractérisé en ce que le laser est balayé dans un plan  
parallèle au plan du substrat de manière à faire précipiter le graphène et  
15 favoriser la nucléation des atomes de graphène, après passage dudit laser

13. Procédé de croissance contrôlée de film de graphène selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le métal est de type cobalt ou nickel ou tout type de métal de transition (Ir, Ru...).

20

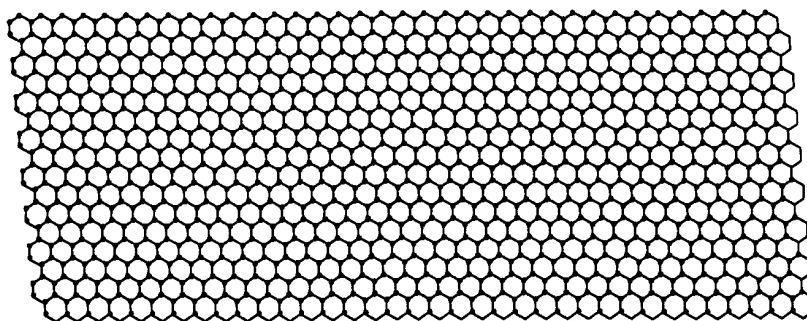


FIG.1a

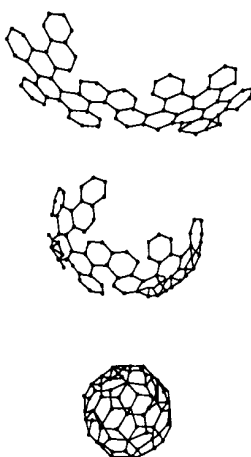


FIG.1b

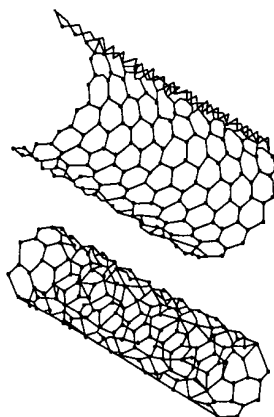


FIG.1c

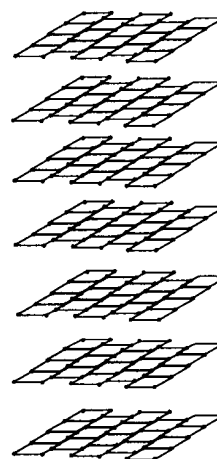


FIG.1d

2/6

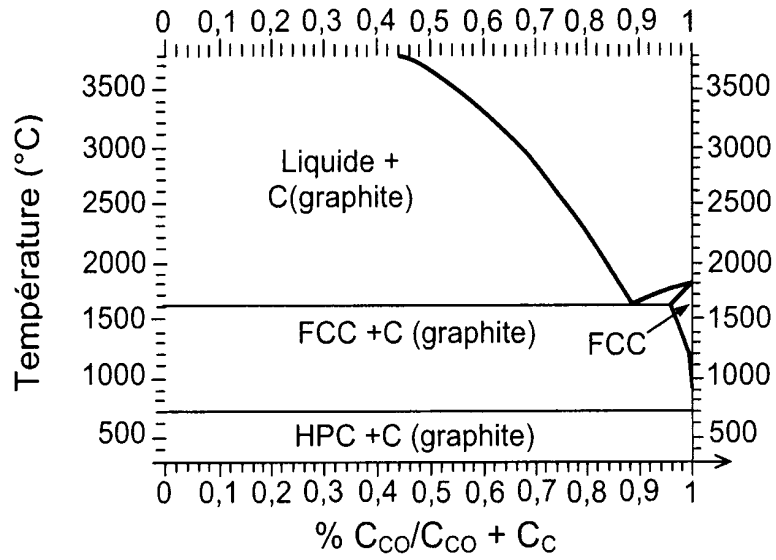


FIG.2

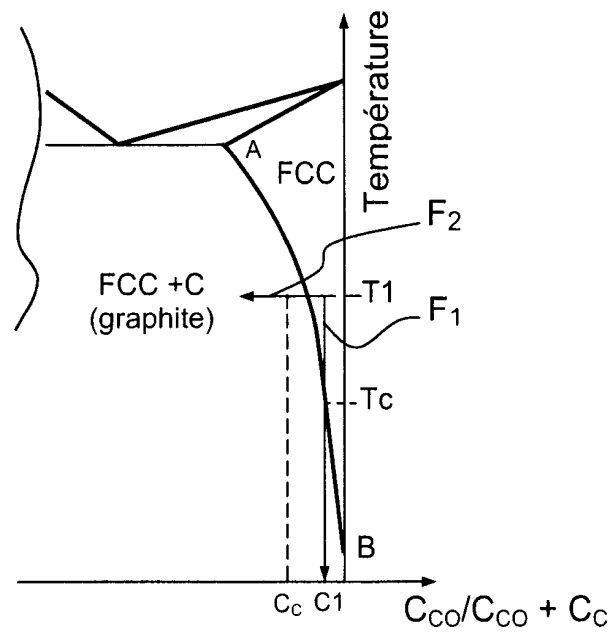


FIG.3

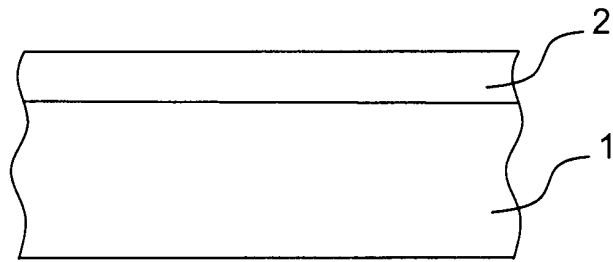


FIG. 4a

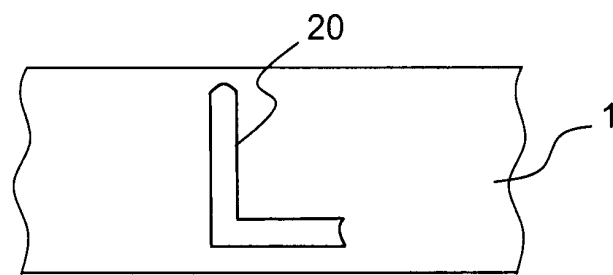


FIG. 4b

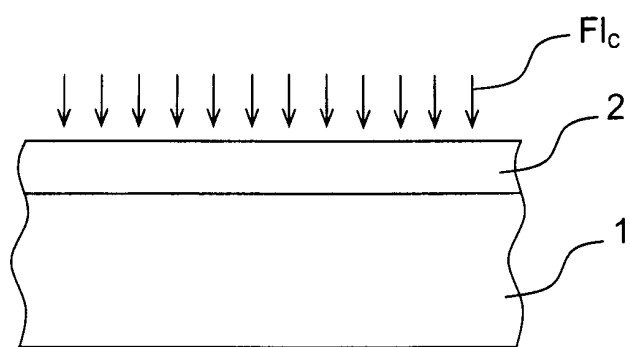


FIG. 5

4/6

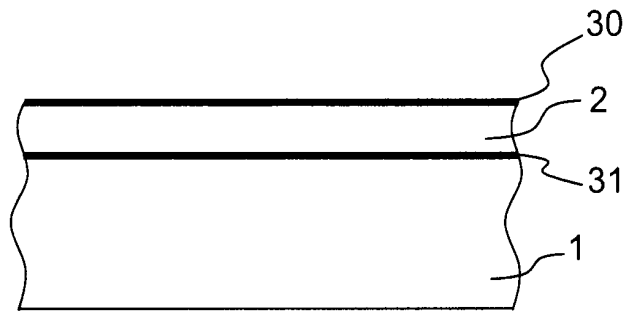


FIG.6a

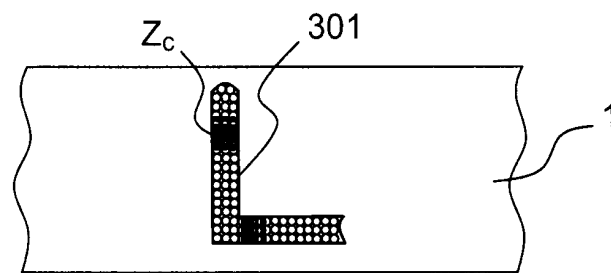


FIG.6b

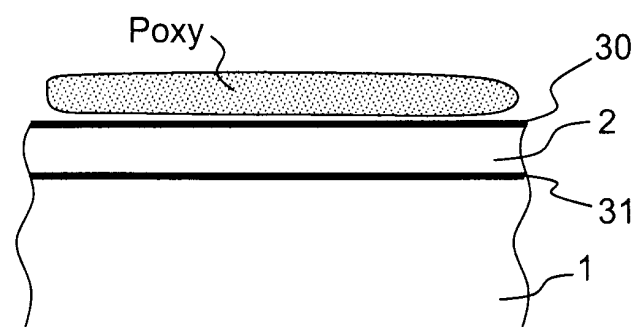


FIG.7

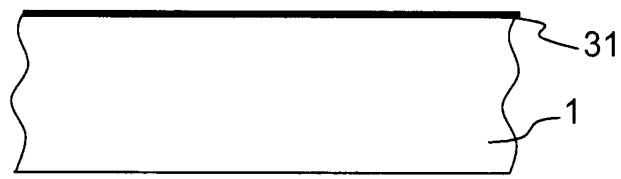


FIG. 8a

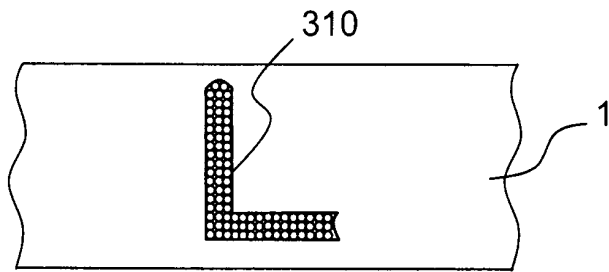


FIG. 8b

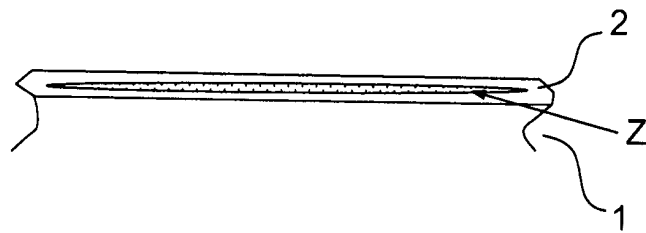


FIG. 9a

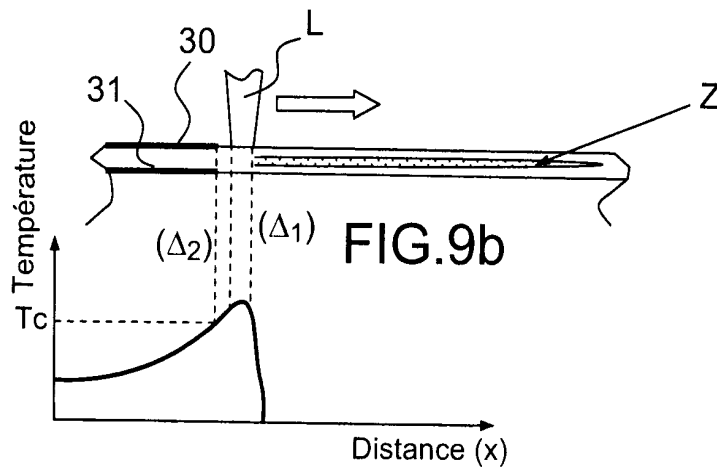


FIG. 9b

FIG. 9c

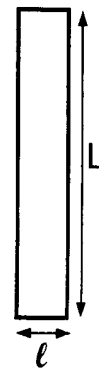


FIG. 9d



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche  
voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement  
national

FA 714782  
FR 0805769

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes				
X	DATABASE WPI Week 2008 Thomson Scientific, London, GB; AN 2008-002862 XP002532444 DI Z; HUANG L; LIU Y; WANG Y; WEI D; YU G; ZHANG H: "Graphene preparation comprises using chemical vapor deposition including placing substrate with catalyst into free-oxygen reactor, increasing substrate temperature, and adding carbonaceous substance to reactor" & CN 101 285 175 A ((CHSC-N) CHINESE ACAD SCI CHEM INST) 15 octobre 2008 (2008-10-15) * abrégé *	1-3,7,13	C30B1/10 C01B31/02		
A	----- JP 2008 050228 A (UMENO MASAYOSHI) 6 mars 2008 (2008-03-06) * abrégé; figures 1-4 * -----	1-13			
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)		
			C23C C30B		
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur		
		17 juin 2009	Lavéant, Pierre		
<p align="center">CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;">                     X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un                      autre document de la même catégorie                      A : arrière-plan technologique                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire                 </td> <td style="vertical-align: top;">                     T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure                      à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date                      de dépôt ou qu'à une date postérieure.                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant                 </td> </tr> </table>				X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant				

EPO FORM 1503 12.99 (P04C35) 2

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0805769 FA 714782**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **17-06-2009**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 101285175	A	15-10-2008	AUCUN	
-----				
JP 2008050228	A	06-03-2008	AUCUN	
-----				

**RECHERCHE INCOMPLÈTE**  
**FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

FA 714782  
FR 0805769

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

Revendications ayant fait l'objet de recherches complètes:  
2,4-13

Revendications ayant fait l'objet de recherches incomplètes:  
1,3

Raison pour la limitation de la recherche:

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

La revendication 1 présente a trait à une très grande variété de méthodes. En fait, la revendication 1 contient tant d'options, de variables, de permutations possibles et de conditions que le manque de clarté (et/ou de concision) au sens de l'Article L.612-6 CPI qui s'en suit, est d'une importance telle qu'une recherche significative de l'objet des revendications devient impossible. Par conséquent, la recherche a été effectuée pour les parties de la demande qui apparaissent être claires (et/ou concises), c'est à dire la combinaison des revendications 1+13 où le métal utilisé est clairement défini.

Les revendications 1 et 3 présentes ont trait à une méthode définie en faisant référence à une caractéristique ou propriété souhaitable, à savoir: une température telle que le ratio obtenu de concentration molaire ..., une opération conduisant à la formation d'au moins un film inférieur de graphène situé..., l'opération conduit à la formation d'un film supérieur de graphène à la surface...

Les revendications couvrent tous les produits présentant cette caractéristique ou propriété, alors que la demande ne fournit un fondement au sens de l'Article L.612-6 CPI et/ou un exposé au sens de l'Article L.612-5 CPI que pour un nombre très limité de telles méthodes. Dans le cas présent, les revendications manquent de fondement et la demande manque d'exposé à un point tel qu'une recherche significative sur tout le spectre couvert par les revendications est impossible.

Indépendamment des raisons évoquées ci-dessus, les revendications manquent aussi de clarté. En effet, on a cherché à définir la méthode au moyen du résultat à atteindre. Ce manque de clarté est, dans le cas présent, de nouveau tel qu'une recherche significative sur tout le spectre couvert par les revendications est impossible. En conséquence, la recherche n'a été effectuée que pour les parties des revendications dont l'objet apparaît être clair, fondé et suffisamment exposé, à savoir le sujet des revendications 2, 4 à 13.