

# THÈSE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences*

Spécialité : *Science des matériaux*

Par

**Tatiana Chancelle MBOUJA SIGNE**

**Etude et développement de procédés de gravure par plasmas froids  
pour le  $V_2O_3$**

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 04 Novembre 2025

Unité de recherche : Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN)

## Rapporteurs avant soutenance :

Angélique BOUSQUET	Maître de conférences-HDR, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), Université de Clermont Auvergne
Thomas THILLOCHER	Professeur des universités-HDR, GREMI, Université d'Orléans,

## Composition du Jury :

Président :	Laurent CARIO Erwine PARGON François BOULARD	Directeur de Recherche CNRS, IMN, Nantes Université Directrice de Recherche CNRS, LTM, Université Grenoble Alpes Ingénieur-Chercheur, CEA, Université Grenoble Alpes
Directeur de thèse :	Christophe CARDINAUD	Directeur de Recherche CNRS, IMN, Nantes Université
Encadrante de thèse :	Aurélié GIRARD	Maître de conférences, IMN, Nantes Université
Co-encadrant de thèse :	Cédric MANNEQUIN	Chargé de Recherche CNRS, IMN, Nantes Université

**Titre :** Etude et développement de procédés de gravure par plasma froids pour les couches minces de  $V_2O_3$

**Mots clés :** gravure plasma, RIE,  $V_2O_3$ , Isolants de Mott, plasma  $SF_6/Ar$ , plasma  $SF_6/Ar/O_2$

**Résumé :** Cette étude, menée au sein de l'Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN), vise à proposer, pour la première fois, un procédé de gravure par plasma froids pour le  $V_2O_3$ , un matériau de prédilection dans la fabrication des dispositifs mémoires et neuromorphiques. Elle s'inscrit dans le cadre du projet Mott-IA, porté par l'équipe PMN du laboratoire (IMN), visant à développer une électronique frugale à travers ces dispositifs. Une étape importante dans la réalisation de ces dispositifs, repose sur les procédés de micro structuration comme le dépôt de couches minces et la gravure par plasma. Les couches minces gravées ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron suivie d'un recuit *ex situ*. Le développement de notre procédé de gravure repose sur la compréhension conjointe du plasma ainsi que des mécanismes mis en jeux lors de l'interaction entre le plasma et la surface. Nous avons fait le choix de travailler avec des plasmas fluorés et en particulier ceux du mélange  $SF_6/Ar$ . Dans un premier temps, les études de la phase gazeuse ont été réalisées en utilisant trois techniques complémentaires : la sonde de Langmuir pour déterminer

les propriétés électriques de nos plasmas, notamment les densités et les températures électriques puis, la spectroscopie d'émission optique et la spectrométrie de masse pour d'une part accéder aux informations relatives à la concentration relative en fluor atomique et d'autre part à l'évolution de la population d'ions et de neutres de ces plasmas. Le suivi de la vitesse de gravure est fait par ellipsométrie *in situ*. Les surfaces gravées sont ensuite caractérisées par XPS, MEB, AFM, DRX et TEM. Les résultats obtenus montrent d'une part que les couches minces de  $V_2O_3$  peuvent être gravées en plasma  $SF_6/Ar$ , avec et sans polarisation du substrat avec des vitesses de gravure relativement importantes. Nous avons également identifié un phénomène inhabituel de la gravure RIE, au cours duquel la gravure chute brusquement ou s'annule complètement pour des faibles valeurs de potentiels d'auto polarisation du substrat (<160 V). La complémentarité de nos techniques d'analyses plasma et de surface nous ont finalement conduit à identifier un composé de type  $VO_xF_y$  responsable de ce phénomène de blocage, ainsi que deux principaux produits de gravure :  $VOF_4$  et  $VOF_2$ .

**Title:** Study and development of cold plasma etching processes for  $V_2O_3$  thin films.

**Keywords :** de 3 à 6 mots clefs

**Abstract:** This study, conducted at the Jean Rouxel Institute of Materials of Nantes (IMN), aims to propose, for the first time, a cold plasma etching process for  $V_2O_3$  thin films, a preferred material for memory and neuromorphic device applications. It is part of the Mott-IA project, carried out by the PMN team of the laboratory (IMN), where the objective is to develop frugal electronics through these devices. An important step in the realization of these devices is based on micro structuring processes such as thin film deposition and plasma etching processes. The etched thin films were deposited by magnetron sputtering followed by *ex situ* annealing. The development of our etching process is based on the joint understanding of the plasma as well as the mechanisms involved during the interaction between the plasma and the surface. For this first study, we have chosen to work with fluorinated plasmas and  $SF_6/Ar$  mixtures in particular. Initially, gas phase studies were carried out using three complementary techniques: the We used a Langmuir probe to find out the electrical properties

of our plasmas, such as their electrical densities and temperatures. Next, we used optical emission spectroscopy and mass spectrometry to find out about the relative concentration of atomic fluorine and how the ion and neutral species of these plasmas changed with usual parameters. Etching rate monitoring is done by *in situ* ellipsometry. The etched surfaces are then characterized by XPS, SEM, AFM, XRD, and TEM. The results obtained show, on the one hand, that  $V_2O_3$  thin films can be etched in  $SF_6/Ar$  plasma, with and without substrate polarization, with relatively high etching rate. We also identified an unusual phenomenon of RIE etching, where, the etching rate drops abruptly or completely cancels for low values of auto-polarization potentials (<160 V). The complementarity of our plasma and surface analysis techniques finally led us to identify a  $VO_xF_y$ -type compounds responsible for this blocking phenomenon, as well as two main etching products for our etching conditions:  $VOF_4$  and  $VOF_2$