



HAL
open science

Texturation de la surface d'aciers inoxydables par plasmas chlorés et compréhension des mécanismes mis en jeu par l'étude de la gravure du fer, du chrome et du nickel massifs

Feriel Laourine

► **To cite this version:**

Feriel Laourine. Texturation de la surface d'aciers inoxydables par plasmas chlorés et compréhension des mécanismes mis en jeu par l'étude de la gravure du fer, du chrome et du nickel massifs. Matériaux. Université de Lorraine, 2021. Français. NNT : 2021LORR0252 . tel-03683866

HAL Id: tel-03683866

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03683866>

Submitted on 1 Jun 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**



**INSTITUT
JEAN LAMOURE**



Université de Lorraine

Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention de titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Mention : Physique

par Ferial LAOURINE

**Texturation de la surface d'aciers inoxydables par plasmas chlorés et
compréhension des mécanismes mis en jeu par l'étude de la gravure du fer, du
chrome et du nickel massifs**

09/12/2021

Membres du jury :

Président du jury :	Gérard HENRION	Directeur de recherche, Université de Lorraine
Rapporteurs :	Agnès GRANIER	Directrice de recherche, Université de Nantes
	Remi DUSSART	Professeur, Université d'Orléans
Examineur :	Erwine PARGON	Directrice de recherche, Univ. Grenoble Alpes
Directeur de thèse :	Thierry CZERWIEC	Professeur, Université de Lorraine
Codirecteur de thèse :	Stéphane GUILLET	Ingénieur de recherche, Sorbonne Univer
Membre invité :	Grégory MARCOS	Ingénieur de recherche, Université de Lorraine

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de deux laboratoires académiques : l'institut Jean Lamour (IJL) et le centre de nanosciences et de nanotechnologies (C2N). Je tiens d'abord à remercier Thierry Belmont, directeur de l'IJL et Giancarlo Faini, directeur du C2N, de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs. Je remercie également l'agence national de recherche pour son soutien financier dans le cadre du projet SPOT (réf: ANR-17-CE08-0029).

Je tiens à remercier mes encadrants : mon directeur de thèse, Thierry Czerwiec, qui a toujours su me soutenir et m'encourager du début à la fin grâce à ses qualités scientifiques et humaines, mon co-directeur de thèse Stéphane Guilet qui s'est investi totalement dans ce projet et qui a toujours été à l'écoute et Grégory Marcos, coordinateur du projet SPOT, qui a toujours fait en sorte que mon travail ainsi que les différentes collaborations du projet s'effectuent dans les meilleures conditions possibles.

Mes sincères remerciements aux membres du jury : merci à Gérard Henrion, président du jury pour tous ses conseils et pour sa bienveillance. Merci également à Agnès Granier et Remi Dussart d'avoir rapporté ma thèse et à Erwin Pargon de l'avoir examinée.

Au cours de la thèse, j'ai pu collaborer avec l'équipe plasma et couches minces (PCM) de l'institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN). Au cours de cette collaboration, j'ai travaillé avec Christophe Cardinaud, directeur de recherche et Aurelie Girard, enseignante chercheuse, avec qui j'ai effectué des analyses XPS. J'ai également travaillé avec le professeur Ahmed Rhallabi et Guillaume Ledaim, ancien post-doc, qui ont eu pour mission de développer un modèle permettant de simuler la gravure des aciers. Je tiens à remercier toute l'équipe PCM pour les collaborations et les discussions scientifiques que nous avons échangées toujours dans la bonne humeur.

Merci à Dmitri Yarekha, ingénieur de recherche, de m'avoir permis d'effectuer des campagnes de gravure et de diagnostics plasma au sein de la salle blanche de l'IEMN au cours du déménagement du C2N et ce grâce au réseau RENATECH.

J'ai également eu l'occasion de collaborer avec la société Silsef dans le but de mettre au point des masques sol-gels pour la gravure des aciers. Je souhaite remercier sincèrement Daniel Turover et Valentin Gâté pour tous les échanges et les collaborations que nous avons eues.

Merci aussi à la société UGITECH et en particulier à monsieur Marc Marticou pour nous avoir fourni différentes nuances d'aciers.

J'adresse également mes remerciements à tous les membres de la salle blanche du C2N qui m'ont permis de réaliser mon travail dans les meilleures conditions et en particulier : Laurence Ferlazzo, Christophe Dupuis, Jean-Luc Cercus, Abdelmounaim Harouri, Nathalie Isac et Alan Durnez.

Je tiens ensuite à remercier tout le personnel de l'IJL avec qui j'ai eu l'occasion de travailler : les membres de l'équipe « plasmas, procédés, surfaces » et en particulier Cédric Noël, Thomas Gries et Régis Peignier. Je remercie aussi les membres des centres de compétences CC 3M , CC MiNALOR et CC X-GAMMA.

J'ai eu la chance au cours de mon séjour à l'IJL de rencontrer de belles personnes qui ont égayé mon parcours et qui ont fait de ma thèse une expérience humaine enrichissante. Merci à Vitalis, Alexis, Shantanu, Claudia, Alejandro, Agathe et Fahad avec qui j'ai construit une belle amitié. Merci aussi à Zeineb, Kenza et Bassem que j'ai rencontrés au cours des doctoriales et dont je garde de merveilleux souvenirs.

Une pensée également à mes amies Basma, Cyrine, Douja, Mouna et Narjesse qui m'ont soutenue malgré la distance.

Enfin, je dédie ce travail à mes parents Lotfi et Amel, mon frère Fakher, ma grand-mère Fatma, ma tante Hajer et mon mari Karim qui m'ont tout donné et que je remercie du fond du cœur pour leur amour et leur soutien.

Sommaire

Remerciements	2
Sommaire.....	4
Introduction.....	8
Chapitre 1 Etat de l'art.....	13
I. Introduction.....	14
II. Les aciers inoxydables.....	14
II.1. Historique.....	14
II.2. Caractéristiques structurales des aciers.....	15
II.3. Grains et joints de grains.....	18
III. Structuration de la surface des aciers inoxydables.....	20
III.1. Gravure humide.....	20
III.2. Gravure sèche.....	22
IV. Gravure sèche par plasma.....	24
IV.1. Historique et application en micro-électronique.....	24
IV.2. Principes fondamentaux de la physique des plasmas.....	25
IV.3. Réacteurs de gravure par plasma.....	29
IV.4. Mécanismes de gravure.....	32
V. Caractéristiques du plasma de chlore.....	33
V.1. Composition du plasma : résultats expérimentaux.....	33
V.2. Composition du plasma : résultats de modélisation.....	37
V.3. Réactions du chlore atomique sur les parois.....	38
VI. Interactions du plasma de chlore avec les métaux.....	40
VI.1. Mécanismes de gravure des métaux par plasma Cl ₂ /Ar.....	40
VI.2. Interactions du plasma de chlore avec le fer.....	42
VI.3. Interaction du plasma de chlore avec le chrome.....	45
VI.4. Interaction du plasma de chlore avec le nickel.....	47
VII. Conclusion du chapitre.....	49
Chapitre 2 Techniques expérimentales.....	51
I. Introduction.....	52
II. Réacteurs plasma.....	52
II.1. Réacteurs ICP/RIE.....	52
II.2. Réacteur CCP / RIE.....	54
II.3. Réacteur PECVD.....	55
III. Diagnostics plasma.....	56
III.1. Dispositif expérimental.....	56
III.2. Spectroscopie d'émission optique (SEO).....	56
III.3. Interférométrie micro-onde.....	63
IV. Caractérisation des matériaux.....	64
IV.1. Microscopie électronique à balayage.....	64

IV.2. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	66
IV.3. Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS)	66
IV.4. Profilométrie tactile.....	70
IV.5. Diffraction des rayons X.....	71
IV.6. Mesures de micro-dureté	73
IV.7. Attaque électrolytique	74
V. Échantillons métalliques et aciers étudiés.....	76
V.1. Métaux : Fe, Cr et Ni	76
V.2. Alliages Fe-Cr	78
V.3. Aciers inoxydables austénitiques et martensitiques.....	80
VI. Préparation et masquage des échantillons	83
VI.1. Lithographie optique	84
VI.2. Etapes de préparation des échantillons	84
VII. Détermination des vitesses de gravure des métaux et des masques	86
VIII. Conclusion du chapitre	87
<u>Chapitre 3 Mise au point d'un procédé optimisé pour la gravure des aciers inoxydables 4441 et 4116N par plasma chloré</u>	<u>88</u>
I. Introduction	89
II. Influence des paramètres expérimentaux sur la gravure des métaux et sur les caractéristiques du plasma de chlore.....	89
II.1. Actinométrie appliquée aux plasmas de chlore	89
II.2. Effet de la puissance ICP et de la polarisation RF sur la gravure du fer dans un plasma chloré	92
II.3. Influence de la nature du métal.....	98
II.4. Influence du retrait du masque par plasma SF ₆ /CHF ₃ sur l'état de surface du fer après gravure	100
II.5. Conclusion partielle	102
III. Optimisation des mélanges gazeux pour la gravure des métaux et des aciers inoxydables par plasmas chlorés.....	102
III.1. Effet de l'ajout d'oxygène sur le plasma de gravure de Fe, Cr et Ni.....	102
III.2. Effet des mélanges Cl ₂ /BCl ₃ sur la vitesse de gravure des aciers 4441 et 4116N et sur l'émission optique des plasmas de gravure	106
III.3. Effet des mélanges Cl ₂ /Ar sur les vitesses de gravure des aciers 4441 et 4116N	109
III.4. Conclusion partielle.....	110
IV. Influence des conditions opératoires sur les caractéristiques du plasma de gravure.....	111
IV.1. Opérations de nettoyage	111
IV.2. Dérives observées entre les 2 réacteurs ICP Sentech	113
IV.3. Dérives observées sur le plasma de chlore par la pollution du réacteur	115
IV.4. Conclusion partielle.....	117
V. Conclusion du chapitre	117

<u>Chapitre 4 Identification et compréhension des mécanismes mis en jeu dans la gravure du fer, du chrome et du nickel massifs par plasma chloré.....</u>	<u>119</u>
I. Introduction.....	120
II. Système de valise sous vide pour l'analyse par XPS à l'IMN des échantillons traités au C2N	120
III. Mécanismes de gravure du fer, du chrome et du nickel par des plasmas de chlore, d'argon et dans des mélanges Cl₂/Ar.....	122
III.1. Comparaison des vitesses de gravure des métaux en fonction de la nature du plasma....	122
III.2. Rôle de la température sur l'activation de la gravure de Fe, Cr et Ni par plasma chloré.	125
III.3. Conclusion partielle.....	134
IV. Mise en évidence des mécanismes de gravure par analyse de la surface des métaux gravés	134
IV.1. Analyses EDX de la surface des échantillons de Fe, Cr et Ni après gravure Cl ₂ /Ar	135
IV.2. Conclusion partielle.....	139
IV.3. Analyses XPS de la surface de Fe, Cr et Ni après gravure Cl ₂ /Ar et transfert sous vide.	140
IV.4. Conclusion partielle.....	145
V. Influence de la concentration en chrome sur la vitesse de gravure de l'alliage Fe-Cr	146
VI. Influence des paramètres du procédé de gravure par plasma Cl₂/Ar des aciers inoxydables 4441 et 4116N	148
VI.1. Influence de la température sur la vitesse de gravure des aciers 4441 et 4116N	148
VI.2. Influence de la pression sur la gravure des aciers 4441 et 4116N par plasma Cl ₂ /Ar	149
VI.3. Rôle de la gravure séquentielle {Cl ₂ /Ar}/{H ₂ } sur l'amélioration de l'état de surface des aciers 4441 et 4116N.....	150
VI.4. Conclusion partielle.....	158
VII. Conclusion du chapitre.....	159
<u>Conclusion générale.....</u>	<u>161</u>
<u>Références</u>	<u>166</u>
<u>Annexes</u>	<u>176</u>
<u>Annexe 1.....</u>	<u>177</u>
<u>Annexe 2.....</u>	<u>213</u>

Introduction

L'utilisation des aciers, et plus particulièrement des aciers inoxydables, est très répandue dans l'industrie. Par rapport à de nombreux autres métaux, les aciers inoxydables représentent une classe de matériaux relativement nouvelle. Leur introduction dans l'industrie coïncide en effet avec la première guerre mondiale [1]. Nous en trouvons des applications dans nos maisons (couverts, éviers de cuisine, appareils électroménagers, réfrigérateurs, lames de rasoir), dans les voitures (différents types de ressorts tels que les enrouleurs de ceinture de sécurité, pots catalytiques, soupapes, entretoise extenseurs, etc.), dans l'agro-alimentaire (bandes transporteuses, industrie laitière, réservoirs de stockage, etc.) et dans le domaine médical (seringues, scalpels, alésoirs, aiguilles chirurgicales, implants etc.). Les aciers inoxydables sont amenés à jouer un rôle important pour la réalisation des objectifs de développement durable adopté par les Nations Unies en 2015 [2]. Comme le proclame, avec une certaine ironie, l'article de Nilson [1] « l'humanité peut-elle survivre sans acier inoxydable ? ». En effet, bon nombre d'aciers inoxydables sont non toxiques et présentent une bonne résistance à la croissance bactérienne, ce qui en fait le choix numéro un pour de nombreuses applications dans les secteurs de la restauration, de l'agroalimentaire et du médical. L'acier inoxydable est également facile à nettoyer, ceci sans recourir à des produits chimiques nocifs pour l'environnement. Enfin, les aciers inoxydables possèdent une recyclabilité exceptionnelle.

La première qualité des aciers inoxydables est leur très bonne résistance à la corrosion. En jouant sur les éléments d'alliages, il est possible d'améliorer certaines autres propriétés, telles que la résistance mécanique, l'aptitude à la mise en forme, la biocompatibilité... Pour obtenir certaines autres propriétés (modification de l'aspect ou de la couleur, augmentation de la résistance à l'usure, amélioration de la résistance à la corrosion à température élevée, limitation de l'encrassement...) il est nécessaire de réaliser des traitements de surfaces. Dans l'annexe 2, nous présentons des résultats obtenus par des traitements thermo-chimiques réalisés par plasma (nituration et nitrocarburation) sur des aciers inoxydables austénitiques et martensitiques dans le but d'améliorer la résistance à l'usure sans altérer la résistance à la corrosion. Il est à noter que de tels types de traitements sont étudiés afin d'être introduit dans les technologies liées à l'hydrogène. En effet, certains séparateurs des piles à combustible et des électrolyseurs de l'eau sont en aciers inoxydables [3].

La structuration de surface, également connue sous le nom de texturation de surface ou modelage (patterning en anglais) de surface est un domaine de l'ingénierie de surface qui consiste à produire une surface à motifs avec un certain nombre de caractéristiques spatiales allant de quelques micromètres à quelques nanomètres. De telles surfaces texturées ont de nombreuses applications potentielles dans divers domaines tels que la mouillabilité, l'optique, la biologie, la mécanique, la chimie combinatoire pour la détection d'analyse ou de synthèse, la micro fluidique, la microélectronique, la tribologie [4], la synthèse additive [5] ou encore la microfabrication [6]. Trois classes de techniques de texturation de surface ont été proposées par Bruzzone et al. [7] : ajout de matière, enlèvement de matière, déplacement de matière. La gravure des aciers est un procédé qui peut être réalisé par une multitude

de moyens techniques qui se sont développés en parallèle de l'évolution des différentes nuances d'aciers inoxydables ainsi que l'expansion de leurs domaines d'application. Parmi les techniques les plus notables, il y a la gravure humide. Elle consiste à plonger la surface à texturer dans un milieu aqueux constitué le plus souvent d'acide et/ou de base ou de solvants (pour les polymères ou composés à base de carbone). La gravure humide permet de réaliser des gravures profondes mais dont la résolution des motifs est limitée. En effet, la gravure chimique est une attaque isotrope (même vitesse dans toutes les directions) qui peut induire un phénomène de sous gravure (gravure sous le masque) [8]. Ce phénomène est d'autant plus critique que la taille des motifs est réduite et que la profondeur de gravure est importante. Nous pouvons également citer la gravure par laser qui a été fortement développée ces dernières années avec l'émergence des lasers femtosecondes [9]. Cette technique se caractérise par une grande facilité d'adaptation aux nuances d'aciers mais la taille des motifs gravés reste limitée par la taille du faisceau laser (autour d'une cinquantaine de micromètres). Il est toutefois possible d'atteindre des dimensions micrométriques grâce à la technique connue sous le nom de métallurgie par interférences laser [10].

Le secteur de la micro-électronique développe des moyens de gravure par plasmas réactifs depuis les années 70. Cette technique permet de réaliser des gravures à l'échelle submicronique avec une meilleure résolution que la gravure humide. Comme nous le verrons dans le chapitre 1, il existe quelques travaux sur la gravure de couches minces métalliques. Cependant, la littérature est quasi-inexistante pour la gravure des métaux massifs, et encore plus sur la gravure des aciers inoxydables massifs. Néanmoins, des essais préliminaires à ce travail et les progrès dans la gravure ionique réactive et ses applications en micro-fabrication [11] ont permis d'envisager cette technique pour la gravure des aciers inoxydables.

Dans le cadre du projet ANR SPOT (ANR-17-CE08-0029) « Structuration submicronique de l'acier par gravure Plasma pour applications Optiques et optimisations Tribologiques » un procédé de gravure d'aciers inoxydables par plasma réactif a été développé en s'inspirant des procédés de gravure utilisés en microélectronique. L'un des objectifs de ce projet est de développer un procédé de gravure par plasma réactif pour structurer la surface de pièces en acier inoxydable de type austénitique et martensitique. Le but est de générer des topographies de surface à l'échelle submicronique permettant d'apporter de nouvelles fonctionnalités à ces pièces métalliques. Selon la structure des motifs gravés, il est possible de modifier la nature tribologique (gestion du frottement, modification de la mouillabilité de la surface) pour outillage (usinage, décolletage, estampage, poinçons d'impression [12], moules d'injection, etc.) ou encore dans le domaine biomédical (anti-bactérie [13], anti-fouling). La structuration de la surface peut également changer le comportement optique avec des applications pour la protection contre les contrefaçons ou pour la décoration. Ce projet est conduit par un consortium de trois laboratoires : l'Institut Jean Lamour (IJL) qui développe, entre autre, des activités de recherche liées à la structuration des surfaces métalliques par plasma (traitements thermo-chimiques et gravure

par pulvérisation ionique), le Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N) qui possède une salle blanche équipée notamment par différents types de réacteurs de gravure par plasma, de réacteurs de pulvérisation cathodique dédiés aux dépôts de couches minces de métaux et de diélectrique, d'une salle de lithographie optique ainsi que différents moyens de caractérisation des matériaux, l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN) qui possède d'importants moyens de caractérisation physico-chimique des surfaces gravées ainsi que des compétences en modélisation des interactions plasma-surface. Dans le cadre du projet SPOT, nous avons pu collaborer avec la société UGITECH qui produit des aciers inoxydables et des alliages. Cette entreprise nous a fourni différentes nuances d'aciers inoxydables que nous avons utilisées au cours de la thèse. Parmi ces aciers, nous pouvons citer l'acier 4441 qui est un acier austénitique qui présente une grande résistance à la corrosion et l'acier 4116N qui est un acier martensitique ayant une grande dureté et une grande résistance mécanique.

Des travaux de simulation ont également été conduits en parallèle de la thèse dans le cadre d'un post-doctorat effectué au sein de l'IMN. Ces travaux avaient pour objectif de modéliser les interactions plasma-surface qui se produisent au cours de la gravure. Une partie de cette étude a fait l'objet d'un article [14] qui confronte les résultats du modèle aux résultats expérimentaux.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous aborderons les notions de base nécessaires à l'étude des aciers inoxydables et des métaux. Nous présenterons ensuite l'état de l'art des différentes techniques de gravure des aciers en détaillant leurs avantages et leurs inconvénients. Nous nous limiterons à la gravure par plasma réactif qui est la technique que nous avons utilisée. Ensuite, nous établirons les principes fondamentaux des plasmas qui sont nécessaires à la compréhension des différents mécanismes de gravure. Par la suite, nous nous focaliserons sur les caractéristiques du plasma de chlore ainsi que son interaction avec les métaux.

Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales utilisées. Nous aborderons d'abord les réacteurs de gravure par plasma ainsi que les moyens de diagnostic plasma associés. Ensuite, nous présenterons les différentes méthodes de caractérisation ainsi que les caractéristiques et les propriétés des matériaux utilisés. Nous décrirons également les méthodes de préparation des échantillons gravés.

Le troisième chapitre est un résumé de la méthodologie utilisée et des différentes voies explorées pour le développement d'un procédé optimisé pour la gravure des aciers inoxydables 4441 et 4116N par plasma chloré. Pour cela, nous commencerons par étudier la gravure du fer, du chrome et du nickel qui sont les éléments principaux qui composent l'acier. Dans cette partie, nous aborderons l'influence des différents paramètres du réacteur sur le procédé de gravure. Les résultats obtenus pour la gravure du fer, du chrome et du nickel avec différents mélanges gazeux à base de chlore sont présentés dans le but de mettre au point un mélange gazeux optimal pour la gravure des aciers inoxydables. Nous aborderons également à la fin de ce chapitre les dérives observées au cours des différentes campagnes

de gravure. Enfin, nous établirons un procédé optimisé pour la gravure des aciers inoxydables qui sera utilisé dans le chapitre 4.

Le quatrième chapitre est dédié à la compréhension des mécanismes mis en jeu dans le procédé de gravure des métaux Fe, Cr et Ni par plasma Cl_2/Ar . L'analyse des mécanismes de gravure des métaux nous permettra de mieux comprendre les différences de gravure entre les deux aciers étudiés. Cette étude est basée sur des diagnostics plasma ainsi que sur des caractérisations de surface des métaux et des aciers gravés.

Chapitre 1

Etat de l'art

I. Introduction

Dans ce chapitre, il s'agit d'abord de présenter les différents types d'aciers inoxydables à travers leurs compositions chimiques ainsi que leurs caractéristiques structurales. Nous aborderons ensuite les techniques de structuration des aciers existantes en mettant en lumière les limitations qu'elles présentent. Nous nous concentrerons ensuite sur la gravure par plasma réactif qui est la technique que nous avons utilisée pour structurer les aciers inoxydables. Nous présenterons alors les principes fondamentaux des plasmas qui sont nécessaires à la compréhension des différents mécanismes de gravure. Par la suite, nous nous focaliserons sur les caractéristiques du plasma de chlore ainsi que son interaction avec les métaux.

II. Les aciers inoxydables

II.1. Historique

Les aciers inoxydables sont utilisés dans d'innombrables applications que soit en industrie ou dans divers aspects de la vie quotidienne. Cela est dû d'une part au fait qu'ils sont résistants à l'oxydation et d'autre part aux différentes caractéristiques mécaniques qu'ils peuvent avoir et qui sont aussi diverses que leurs nuances. Un acier inoxydable se définit généralement par un alliage à base de fer et de chrome avec un pourcentage de chrome variant de 11% à 30% en poids. Ces aciers peuvent également contenir du nickel ainsi que plusieurs autres éléments d'alliage tels que le carbone, le manganèse, le molybdène, etc. Cependant, quelle que soit la contribution de ces différents éléments, c'est toujours principalement le chrome qui confère aux aciers leur caractère inoxydable grâce à la formation d'une couche superficielle d'oxyde de chrome de type « Cr_2O_3 ». Cette couche dense d'oxyde va protéger l'acier et éviter qu'il ne se corrode [15]. Historiquement, les aciers inoxydables ont commencé à être étudiés entre le 18^{ème} et le 19^{ème} siècle grâce à l'identification du chrome en tant qu'élément chimique par Louis Nicholas Vauquelin. Il s'en suit alors plusieurs travaux sur les alliages fer-chrome notamment les travaux de Pierre Berthier qui avait mis en évidence l'augmentation de la résistance des aciers face aux acides lorsque leur concentration en chrome augmentait. On peut citer également Léon Guillet qui fut l'un des premiers métallurgistes à étudier les aciers fer-chrome avec des structures ferritiques, austénitiques et martensitiques. La découverte des aciers inoxydables est cependant attribuée à Harry Brearley qui a commercialisé la première nuance d'acier martensitique [16]. Les aciers inoxydables ont d'abord été utilisés pour la fabrication des couverts et des différents ustensiles de cuisine. Ils ont ensuite été introduits dans le domaine industriel en particulier dans l'industrie alimentaire puis dans le bâtiment, les moyens de transport, l'horlogerie, l'industrie pharmaceutique, etc. Pour répondre aux exigences de chacun de ces domaines, différentes nuances ont été développées. Chaque nuance se caractérise par sa composition, sa structure, ses propriétés mécaniques ainsi que sa résistance à la corrosion. De nos jours, certains aciers inoxydables tels que l'acier AISI 347 sont utilisés dans de domaines où les conditions environnementales sont les plus extrêmes tels que les tubes surchauffeurs dans les centrales à vapeur, les tubes de refroidissement dans

les convertisseurs d'ammoniac ou encore les tubes de four dans les raffineries. Plus récemment, les aciers inoxydables sont utilisés dans les piles à combustible à hydrogène pour les voitures en particulier les aciers ferritiques grâce à leur forte résistance aux fissuration par corrosion sous contrainte [17].

II.2. Caractéristiques structurales des aciers

II.2.1. Les structures métalliques

Les métaux sont des matériaux polycristallins qui se caractérisent généralement par l'une des structures cristallines suivantes (Figure 1-1) : cubique centrée notée (cc), cubique à faces centrées (cfc) ou hexagonale compacte (H.C). Chaque structure cristalline peut être identifiée grâce à l'orientation de ses plans cristallographiques dans l'espace, chaque plan étant défini par des indices de Miller. Ces indices représentent les positions des atomes dans un système de coordonnées cartésien du réseau réciproque avec « h » pour l'axe « X », « k » pour l'axe « Y » et « l » pour l'axe « Z ». Ces indices sont notés sous la forme (h k l).

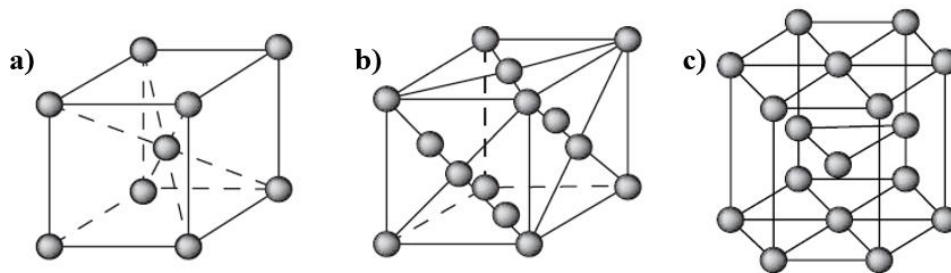


Figure 1-1. Structures cristallographiques des métaux. a) cubique centrée. b) cubique à faces centrées. c) hexagonale compacte.

La Figure 1-2 représente un exemple des plans d'une structure cubique et les indices de Miller qui correspondent à chacun de ces plans. Ces derniers se caractérisent également par leur distance inter-réticulaire notée « d_{hkl} », celle-ci peut être déterminée grâce à la diffraction des rayons X.

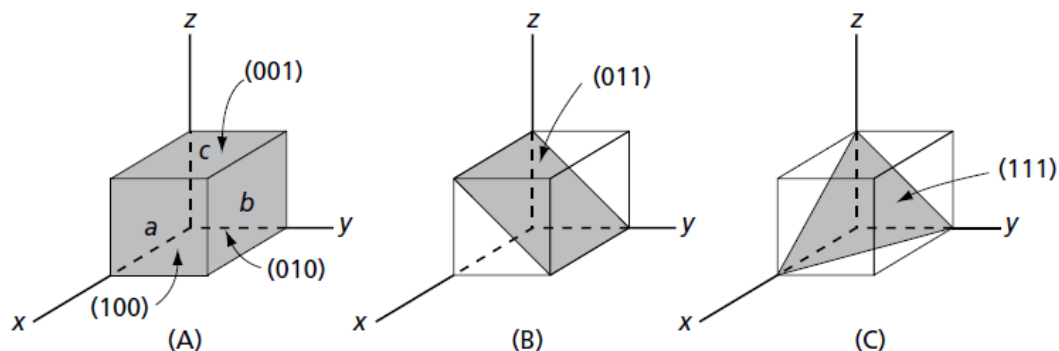


Figure 1-2. Indices de Miller des plans d'une structure cubique. (A) les plans (001), (010) et (100). (B) Le plan (011). (c) le plan (111) [18].

Ces structures se caractérisent également par leur paramètre de maille noté « a » qui correspond à la longueur de l'arête du cube dans le réseau direct. Ce paramètre peut être déterminé à partir de la relation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad 1-1$$

Le paramètre de maille est une caractéristique importante pour les matériaux car il permet de suivre l'évolution de la structure lorsqu'elle subit différentes transformations. La structure des métaux peut évoluer en fonction des conditions thermodynamiques. Dans le cas du fer, lorsque la température augmente, sa structure change. On parle de transformation allotropique du fer. Comme nous pouvons l'observer sur la Figure 1-3, le fer présente une structure cubique centrée notée « α » à basse température. Au-dessus de 1183 K, il se transforme en une structure cubique face centrée « γ ». Lorsque on augmente encore plus la température, le fer retrouve une structure cubique centrée mais qui n'a pas les mêmes propriétés que la phase α . En effet, à haute température, la phase cubique centrée notée « δ » est paramagnétique contrairement à la phase α qui est ferromagnétique [18].

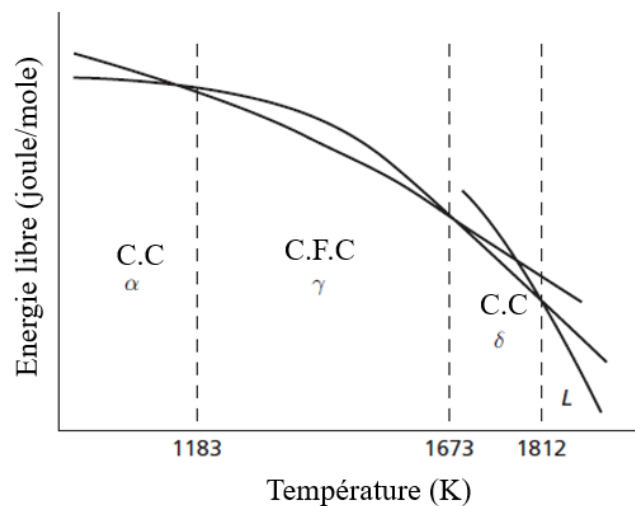


Figure 1-3. Énergies libres du fer cc, cfc et liquide en fonction de la température [18]

II.2.2. Propriétés et applications des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables peuvent avoir différentes structures selon les transformations allotropiques du fer. On peut prédire la structure des aciers selon les éléments qui les composent. En effet, certains éléments tels que le nickel sont dits gammagènes et favorisent la formation de la phase « γ » alors que d'autres éléments tels que le chrome sont dits alphagènes et vont favoriser la formation de la phase « α ». Schaffler propose un diagramme qui permet de prédire la structure de l'acier en fonction du pourcentage de Chrome équivalent et du pourcentage de nickel équivalent. Ces pourcentages sont déterminés grâce aux équations suivantes [19] :

$$\text{Equivalent chrome (\% pds)} = \% \text{Cr} + \% \text{Mo} + 1,5 \% \text{Si} + 0,5 \% \text{Nb} \quad 1-2$$

$$\text{Equivalent nickel (\% pds)} = \% \text{Ni} + 30 \% \text{C} + 0,5 \% \text{Mn} \quad 1-3$$

La Figure 1-4 représente le diagramme de Schaeffler où on peut voir les différentes structures que peuvent avoir les aciers en fonction des pourcentages de chrome équivalent et de nickel équivalents. Trois grandes familles d'aciers inoxydables peuvent être distinguées : les aciers ferritiques qui se caractérisent par structure cc « α », les aciers austénitiques avec une structure cfc « γ » et les aciers martensitiques avec une structure quadratique centrée (qc) notée « δ ». On observe également que certains aciers peuvent être composés par plusieurs phases, ces aciers sont appelés aciers duplex.

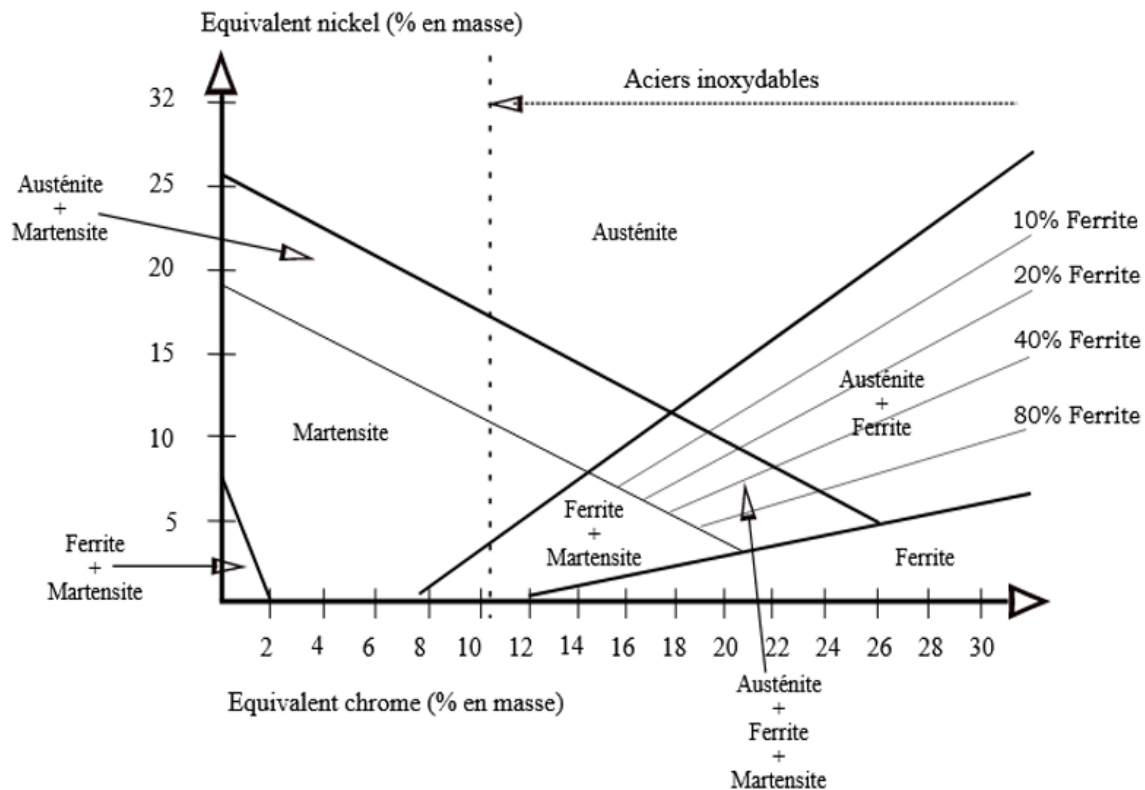


Figure 1-4. Diagramme de Schaeffler

a. Les aciers ferritiques

Les aciers ferritiques se composent essentiellement de fer et de chrome. Leur concentration en chrome varie de 11% à 30% en poids. Ils peuvent également contenir du molybdène qui permet d'améliorer leur tenue à la corrosion mais aussi du niobium et/ou du titane qui permettent de diminuer la sensibilité à la corrosion intercrystalline en piégeant le carbone [20]. Le chrome étant un élément alphasène, sa présence en forte quantité dans les aciers ferritiques fait que ces aciers se caractérisent par une structure cubique centrée. Ces aciers présentent des propriétés mécaniques assez faibles. Leur limite d'élasticité est de l'ordre de 300 MPa avec une résistance à la rupture par traction de 500 MPa [21]. Ces aciers présentent une bonne résistance à la corrosion qui rend leur utilisation intéressante dans l'industrie automobile, en électroménager ainsi que dans les milieux très agressifs (par exemple en présence d'eau de mer).

b. Les aciers austénitiques

Les aciers austénitiques sont riches en chrome et en nickel (au tour de 17 % de chrome et 8% de nickel en poids). L'ajout de nickel dans la composition de l'acier permet de stabiliser la structure austénitique. En effet, le nickel est dit gammagène puisqu'il favorise la structure cubique à face centrée (cfc) notée « γ ». Cette structure est thermodynamiquement instable à température ambiante. Pour obtenir une phase austénitique, l'acier doit subir une hypertrempe qui consiste à chauffer l'acier entre 1000 et 1250°C. Ce processus permet de mettre en solution les phases intermétalliques ainsi que les précipités présents dans l'acier. La température d'hypertrempe ne doit pas être trop élevée pour éviter une augmentation trop importante de la taille des grains. Les aciers sont ensuite refroidis rapidement afin de figer les éléments métalliques dans la nouvelle structure. Ces aciers présentent de très bonnes propriétés mécaniques grâce à leur structure cfc. En effet, ils présentent un bon compromis entre résistance mécanique et allongement. Leur limite d'élasticité est comprise entre 350 et 400 MPa avec une résistance à la rupture qui dépasse 800 MPa [21]. Ces aciers présentent également une bonne résistance à la corrosion grâce à leur concentration élevée en chrome. Cet équilibre entre propriétés mécaniques et résistance à la corrosion fait que les aciers austénitiques présentent un champ d'application très large. Ils sont utilisés aussi bien dans les industries chimiques et alimentaires que dans le secteur hospitalier.

c. Les aciers martensitiques

Ces aciers se caractérisent par la présence de carbone dans leur structure (jusqu'à 1% en poids). Leur concentration en Cr varie entre 11,5% et 18% en poids. Ils peuvent contenir jusqu'à 6% de nickel et jusqu'à 1,5% de molybdène en poids. La martensite est une solution solide d'insertion en carbone dans le fer α . Cette phase est obtenue par trempe de l'acier austénitique. Cela consiste à chauffer l'acier au-delà de la température d'austénisation puis à refroidir l'acier suffisamment rapidement pour piéger les atomes de carbone dans la nouvelle structure CC déformée appelée structure quadratique centrée (qc). Ces aciers se caractérisent par de très bonnes propriétés mécaniques avec une limite d'élasticité qui dépasse 1000 MPa et une résistance à la rupture supérieure à 1200 MPa. En revanche, en raison de la présence de carbone en concentration relativement importante, les aciers martensitiques ont une résistance à la corrosion assez faible comparée aux aciers austénitiques. En effet, le carbone peut piéger le chrome en formant des carbures ce qui a pour conséquence de gêner la formation de la couche de passivation. Ces aciers sont généralement utilisés pour la fabrication d'outillages et de matériaux de construction.

II.3. Grains et joints de grains

Les métaux et les aciers inoxydables sont des matériaux polycristallins qui se caractérisent par une microstructure sous forme de grains. Ces derniers peuvent être observés au microscope optique après avoir effectué quelques étapes de préparation métallographique permettant de révéler cette microstructure. Ces étapes seront abordées dans le deuxième chapitre lors de la caractérisation des

échantillons étudiés. Ces grains se caractérisent par leur taille ainsi et par leur orientation. Ces deux caractéristiques diffèrent d'un matériau à l'autre. On peut observer sur la Figure 1-5 deux exemples de microstructures, à droite la microstructure d'un fer massif, à gauche, celle d'un alliage fer-chrome à 12% (pds) en chrome. La taille des grains des aciers varie généralement entre quelques dizaines et une centaine de micromètre. Elle varie également au sein d'un même matériau mais dans une moindre mesure.

Il est à noter que les grains n'ont pas forcément les mêmes dimensions suivant les différentes directions et qu'il est difficile de déterminer leurs dimensions exactes. Celles-ci sont généralement déterminées en faisant une moyenne sur les tailles des grains observés sur une seule section. On observe également sur la Figure 1-5 que les grains sont séparés les uns des autres par une frontière sombre et très fine, il s'agit de joints de grains. Ces derniers ne peuvent être observés que lorsque la surface des aciers est polie puis attaquée par une solution acide. Les joints de grain jouent un rôle essentiel dans la détermination des propriétés des aciers. En effet, différents phénomènes peuvent se produire au niveau de la microstructure des aciers tels que les glissements des plans cristallographiques par cisaillement, ce phénomène est appelé dislocation. Dans ce cas, les joints de grain vont influencer la propagation de la déformation induite par ce glissement. Cette déformation va dépendre de l'orientation des différents grains et peut être observée sur la Figure 1-6.

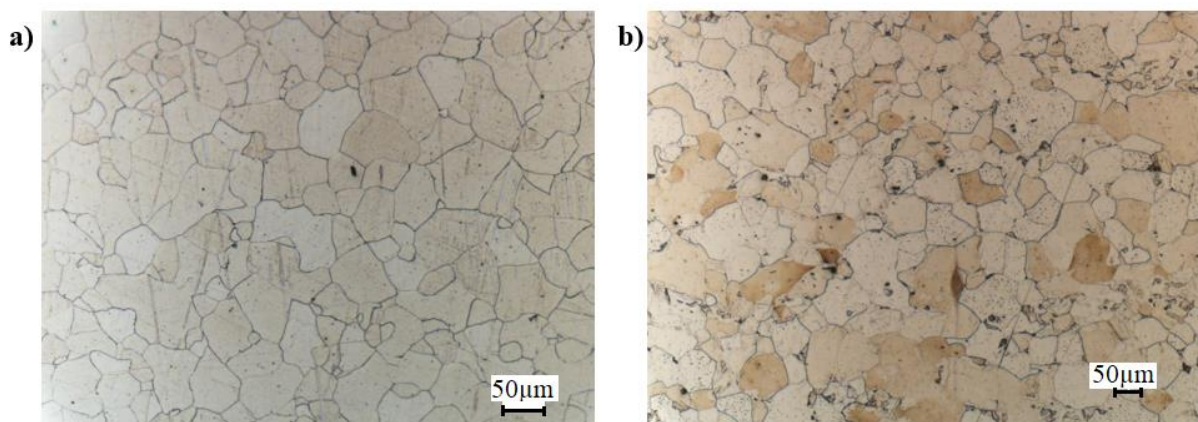


Figure 1-5. Observation au microscope optique de microstructures métalliques après attaque chimique. a) microstructure du fer massif. b) microstructure d'un alliage Fe-Cr à 12% (pds) en Cr.

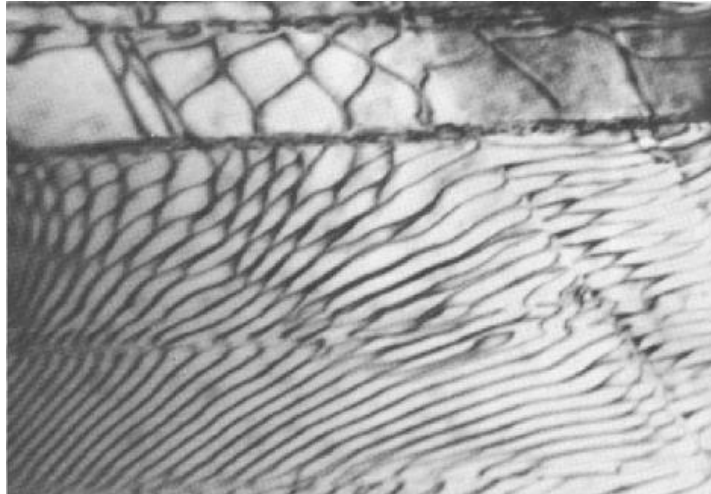


Figure 1-6. Observation au microscope électronique à transmission des dislocations au niveau d'un alliage cuivre-aluminium à 13,2% (at) d'aluminium avec un grossissement de 32 000 [18]

Les joints de grains peuvent aussi être à l'origine de fissures dans la structure de l'acier. Ces fissures peuvent se produire à basse température, lorsque la cohésion entre les grains est faible. Dans ce cas, les fissures se propagent à travers les grains et sont appelées fissures trans-granulaires. Lorsque la température est relativement élevée, les joints perdent leur résistance plus facilement que les cristaux. Dans ce cas, les fractures ne traversent plus les cristaux mais longent les joints des grains [18,22].

III. Structuration de la surface des aciers inoxydables

On distingue deux catégories de gravure pour les aciers. La gravure humide qui, au moyen de réactions chimiques, permet d'obtenir des vitesses de gravure très compétitives (plusieurs micromètres par minute). Cependant, ce type de gravure est isotrope, c'est-à-dire que la vitesse de gravure est la même dans toutes les directions, ce qui a pour conséquence de limiter les rapports d'aspect des motifs qui se trouvent impactés par le phénomène de sous-gravure. De ce fait, son champ d'application est très limité. La deuxième catégorie concerne la gravure sèche. Cette catégorie comprend la gravure par laser qui consiste en une ablation de la matière grâce un phénomène photochimique ainsi que la gravure par plasma qui fait intervenir un bombardement ionique de la surface du matériau et qui peut être accompagnée de gravure chimique lorsque le gaz utilisé est un gaz réactif. Cette catégorie est la plus répandue car elle permet d'obtenir une gravure anisotrope indépendamment de la structure cristalline contrairement à la gravure humide.

III.1. Gravure humide

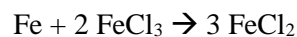
III.1.1. Historique et principe

La gravure humide des métaux remonte au 1^{er} millénaire lorsque les arabes utilisaient le nitrate de sodium pour graver les métaux. Cette technique a également été développée au cours du XV^{ème} siècle pour la réalisation de plaques décoratives et de clichés d'imprimerie en gravant des plaques de cuivre

ou d'acier [8]. Cette technique consiste à dissoudre le métal en l'immergeant dans une solution d'attaque, généralement acide. Ce procédé met en jeu des processus électrochimiques analogues au phénomène de corrosion. En protégeant une partie de la surface du métal à l'aide d'un masque et en optimisant les paramètres de la réaction d'attaque chimique, il est possible de structurer la surface des métaux. Cette technique est avantageuse car elle permet une facilité d'usinage des pièces métalliques même celles de faible épaisseur et offre la possibilité de graver un grand nombre de pièces simultanément. Dans ce type de procédé, la durée de la gravure dépend de la profondeur des motifs souhaités et non de la surface usinée. Cette méthode présente l'avantage de ne pas modifier les propriétés mécaniques et métallurgiques des aciers.

III.1.2. Gravure humide des aciers inoxydables et phénomène de sous-gravure

La gravure humide dépend essentiellement de la nature de l'agent d'attaque utilisé ainsi que des conditions opératoires en particulier la température. Le choix de l'agent d'attaque s'effectue en prenant en compte la nature du métal, la structure de la pièce métallique (pièce fragile ou fine) ainsi que l'aspect de la surface souhaitée après gravure (surface lisse ou rugueuse). Dans le cas du fer, l'agent de gravure utilisé est le chlorure de fer FeCl_3 qui permet de former le sel métallique FeCl_2 selon la réaction suivante :



La concentration de la solution d'attaque est un facteur important pour la gravure. Il est également possible d'utiliser des mélanges de solutions afin d'optimiser la gravure.

Cette technique présente cependant un inconvénient important qui est le phénomène de sous-gravure. En effet, l'attaque chimique ne s'effectue pas parfaitement perpendiculairement à la surface du matériau. L'agent d'attaque peut également attaquer le métal en dessous du masque. L'ampleur de ce phénomène dépend à la fois de la nature du matériau et celle de la solution d'attaque ainsi que des conditions opératoires. La sous-gravure peut être caractérisée à l'aide du facteur d'attaque « f » (Figure 1-7) qui correspond au rapport entre la pénétration sous masque « p » et l'épaisseur gravée « e ».

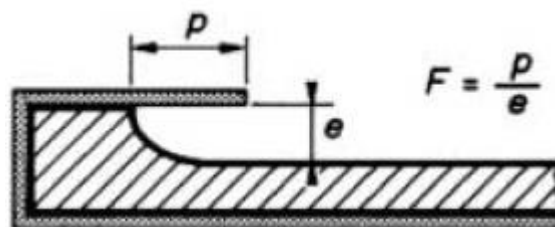


Figure 1-7. Définition du facteur d'attaque [8]

Le Tableau 1-1 présente les principaux agents métalliques utilisés pour la gravure des métaux et des aciers avec leurs conditions opératoires, leur facteur d'attaque ainsi que leur vitesse d'attaque [8].

Tableau 1-1. Principaux agents de gravure des métaux et des aciers [8]

Métal	Agent (concentration)	Température (°C)	Facteur d'attaque	Vitesse d'attaque (µm/min)
Acier doux.....	{ FeCl ₃ (350 g/L) FeCl ₃ (350 g/L) + HCl (30 mL/L)	35 à 40	1/4	25 à 30
Acier trempé.....	{ FeCl ₃ (350 g/L) FeCl ₃ (350 g/L) + HCl (30 mL/L) HNO ₃ (250 mL/L)	35 à 40	1/3	25
Acier inoxydable.....	{ FeCl ₃ (350 g/L) FeCl ₃ (350 g/L) + HNO ₃	55	1/3	20
Acier au silicium.....	FeCl ₃ (350 g/L)	55	1/3	25
Aluminium et alliages.....	{ FeCl ₃ (100 g/L) NaOH (80 à 200 g/L)	35	1/3	30
Argent.....	HNO ₃ (500 à 900 mL/L)	35 à 45	10 à 25
Chrome.....	{ HNO ₃ (300 mL/L) FeCl ₃ (250 g/L) + HCl (350 mL/L)	80
Cuivre et alliages.....	{ FeCl ₃ (350 g/L) CuCl ₂	35 à 45	1/4	30 à 50
Étain.....	FeCl ₃ (350 g/L)	55	1/4	15
Fer.....	FeCl ₃ (350 g/L)	35	1/4	20
Magnésium.....	HNO ₃ (120 à 150 mL/L)	35 à 45	25 à 50
Molybdène.....	HNO ₃ (200 mL/L) + HCl (200 mL/L)	55
Nickel et alliages.....	FeCl ₃ (350 g/L)	45 à 55	1/3	10 à 25
Or.....	HCl + HNO ₃	35	25 à 50
Plomb.....	FeCl ₃ (350 g/L)	55	1/4
Silicium.....	HNO ₃ + HF	35 à 45
Tantale.....	HNO ₃ + HF
Titane.....	HNO ₃ + HF	35 à 45
Tungstène.....	HNO ₃ + HF
Zinc.....	HNO ₃ (100 à 150 mL/L)	35 à 45	25

Pour la plupart des aciers, l'agent d'attaque utilisé est une solution de chlorure de fer (FeCl₃), celle-ci peut être également mélangée à de l'acide chlorhydrique (HCl) ou de l'acide nitrique (HNO₃). La concentration de ces solutions ainsi que leur température peuvent varier en fonction de l'acier à graver. Dans le cas des aciers inoxydables, une solution de FeCl₃ de 350 g/L est utilisée à une température de 55°C. Dans ce cas, la vitesse de gravure est d'environ 20 µm/min avec un facteur d'attaque de 1/3.

III.2. Gravure sèche

III.2.1. Gravure laser

La gravure laser a connu un réel essor à partir de la fin des années 80 grâce à l'expansion et l'intégration de la technologie laser dans la plupart des laboratoires scientifiques, avec pour conséquence une explosion du nombre de travaux et de publications sur cette technique. Dans cette période, le champ d'application des lasers a également augmenté en particulier dans le domaine des sciences des matériaux grâce à l'émergence des nanotechnologies appuyées par le développement des techniques de lithographie et de micro-usinage [23]. Le Tableau 1-2 rassemble des données bibliographiques sur les dimensions des motifs obtenus par gravure laser pour des applications tribologiques par texturation de surface d'aciers [24].

Tableau 1-2. Caractéristiques des motifs obtenus par ablation laser [24]

Laser	Matériau	Forme	w (μm)	h (μm)
Nd:YAG	acier avec ou sans revêtement Cr	cercle	90-100	10
Nd:YAG	acier trempé H13	cercle	58-80	4-6,5
Nd:YAG	acier 30NiCrMo12 nitruré	cercle	100	50
Nd:YAG	acier trempé	cercle	50-80	2-4
Nd:YAG	acier AISI M2	cercle	35-50	10-30
Nd:YAG	alliage titane	cercle	150	40
Nd:YAG	acier 1Cr18Ni9Ti	cercle	150-200	40-50
Nd:YAG	acier AISI T8	cercle	200	8-10
Nd:YAG	acier 100Cr6	cercle	20-150	1-50
Nd:YAG	fonte	cercle	40-60	4-10
Nd:YAG	acier 100Cr6 et Al203	rainure, ellipse	100-{500;400}	10

Ce tableau montre que le laser le plus utilisé est le Nd :YAG (grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme). Nous observons également que la forme des motifs la plus répandue est circulaire en raison de la forme circulaire du faisceau laser. La taille des motifs obtenus avec cette technique de gravure est limitée par le diamètre du faisceau. La profondeur des motifs dépend de l'énergie du faisceau ainsi que du nombre d'impulsions laser [24,25]. Pour les lasers les plus performants tels que les lasers femtoseconde, le diamètre des motifs peut varier de 10 à 50 μm [26,27]. Il est aussi à noter que dans ce type de procédé, la durée de la gravure est proportionnelle à la surface traitée puisque le faisceau laser permet de graver un seul motif à la fois. Il est toutefois possible d'atteindre des dimensions micrométriques grâce à la technique connue sous le nom de métallurgie par interférences laser [10].

III.2.2. Gravure par plasma

La gravure par plasma est une technique qui se base sur l'interaction d'un flux ionique avec la surface du matériau. Lorsqu'une polarisation est appliquée au niveau du substrat, le bombardement induit par l'accélération des ions permet de structurer la surface du matériau. Lorsque le gaz utilisé pour la gravure est un gaz neutre (gaz rare), le mécanisme de gravure engendré est purement physique. Ce type de mécanisme est utilisé dans la gravure par faisceau ionique appelée IBE « Ion Beam Etching ».

Dans ce type de procédé, la gravure est contrôlée essentiellement par l'énergie du faisceau ionique. La gravure plasma peut également faire intervenir des mécanismes chimiques lorsque le gaz utilisé est un gaz réactif. Dans ce cas, on parle de gravure ionique réactive appelée RIE « Reactive Ion Etching ». Ce mode de gravure présente l'intérêt de combiner à la fois les avantages de la gravure laser avec un meilleur contrôle des dimensions des motifs ainsi que les avantages de la gravure humide puisque la gravure plasma permet de structurer plusieurs échantillons à la fois. Cependant, dans ce type de procédé, les mécanismes mis en jeu sont très complexes et nécessitent à la fois une maîtrise des caractéristiques du plasma ainsi que celle du matériau pour pouvoir contrôler les paramètres de gravure.

Il n'existe pas à ce jour de travaux ayant traité de la structuration d'aciers inoxydables par des plasmas réactifs. Seules quelques publications très récentes abordent la gravure des aciers inoxydables par pulvérisation tels que la gravure d'acier 316L par plasma d'argon à courant continu permettant la formation de nano-piliers pour des applications antibactériennes [13]. Ou encore, la gravure d'acier martensitique 420 par pulvérisation magnétron permettant la formation de protubérances en forme de cônes pour des applications aux poinçons d'impression pour former des micro-trous sur des feuilles polymères [12]. Il n'y a donc pas de véritable bibliographie sur la gravure par plasma des aciers inoxydables sur laquelle nous pouvons nous appuyer pour mettre en place un procédé de gravure optimisé pour la structuration à l'échelle submicronique de la surface des aciers. Cependant, il existe des travaux sur la gravure plasma des principaux métaux qui composent les aciers inoxydables, à savoir, le fer, le chrome et le nickel.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter les notions de bases sur les plasmas qui nous aideront à étudier le plasma de gravure. Nous nous pencherons ensuite sur l'étude du plasma de chlore ainsi que son interaction avec les métaux. En effet, comme pour les gravures humides, le chlore joue un rôle prédominant dans la gravure des métaux et des aciers. En conséquence, son utilisation dans la gravure des métaux par plasma réactif est relativement répandue et présente un grand intérêt pour la gravure des aciers.

IV. Gravure sèche par plasma

IV.1. Historique et application en micro-électronique

La gravure par plasma réactif est une technique de gravure qui a vu un intérêt grandissant à partir de la fin des années 70 grâce au développement du secteur de la micro-électronique. Cette technique a commencé à être utilisée pour la fabrication des circuits intégrés [28–31]. L'une des premières études effectuées sur ce processus est la gravure de Si par plasma de CF_4 . Ce procédé est le parfait exemple d'une gravure par plasma réactif [32]. Dans ce cas, le CF_4 , au contact de la décharge électrique va être dissocié en atomes de fluor et en radicaux CF_x . Les atomes de fluor très réactifs vont réagir avec le silicium pour former le SiF_4 . Ce produit de réaction étant très volatil à température ambiante va

désorber de la surface de la silice pour être évacué par le système de pompage. L'atout majeur de la gravure par plasma réactif est de pouvoir associer les avantages de la gravure physique à ceux de la gravure chimique. D'un côté, la pulvérisation par les ions du plasma permet d'assurer une anisotropie des motifs, d'un autre côté, la gravure chimique va permettre d'augmenter les vitesses de gravure et d'assurer une sélectivité entre les matériaux grâce à la spécificité des produits volatiles formés entre les espèces réactives du plasma et le matériau gravé. Cependant, ce procédé peut présenter des difficultés dans sa mise en œuvre en raison de la complexité du système et des mécanismes mis en jeu dans le plasma. Cette complexité s'ajoute à la multitude des paramètres qui doivent être pris en compte dans la mise en place et l'optimisation des procédés de gravure.

IV.2. Principes fondamentaux de la physique des plasmas

Un plasma est créé lorsque les molécules d'un gaz sont ionisées et/ou dissociées à travers des collisions inélastiques avec des électrons énergétiques. Ces derniers gagnent de l'énergie grâce au champ électrique appliqué dans le réacteur plasma au moyen d'une source de puissance qui peut être une source RF ou micro-onde. Les plasmas utilisés en laboratoire sont des plasmas froids (la température électronique est comprise entre 1 et 20 eV), hors-équilibre thermodynamique (différence d'énergie entre les espèces du plasma), à basse pression et faiblement ionisés. Différents paramètres vont influencer les caractéristiques d'un plasma : la nature du gaz, la nature de la source d'énergie, les dimensions du réacteur, les paramètres du réacteur (puissance, pression, température, polarisation). Un plasma est donc un système très complexe qu'il faut savoir caractériser et comprendre afin de pouvoir contrôler sa réactivité.

IV.2.1. Principe de quasi-neutralité

Le plasma est par définition constitué d'espèces chargées et d'espèces neutres qui coexistent dans le même volume. Comme chaque milieu qui subit une évolution dans sa composition, le plasma va tendre spontanément à instaurer un équilibre que ce soit en termes de conservation de masse, de conservation d'énergie, mais aussi en termes d'équilibre des charges. C'est dans ce contexte qu'est introduite la notion de quasi-neutralité. Ce principe considère que les espèces chargées du plasma sont en équilibre : $n_- + n_e = n_+$. Cet équilibre n'est valable que du point de vue macroscopique. En effet, à l'échelle locale, différents phénomènes peuvent se produire essentiellement entre le plasma et les objets avec lesquels il peut entrer en contact tels que les parois du réacteur ainsi que le substrat. Ces phénomènes seront abordés dans les prochaines parties de ce chapitre.

IV.2.2. Densité électronique

La densité électronique représente le nombre d'électrons par unité de volume. Il s'agit de l'une des caractéristiques les plus importantes du plasma. La densité électronique est déterminante dans la création des espèces réactives du plasma et va impacter toutes les caractéristiques du système. Cette grandeur va également être influencée par les différents paramètres du réacteur, en particulier la

puissance et la pression. La densité électronique peut être mesurée par différentes méthodes telles que l'interférométrie micro-onde ou au moyen d'une sonde de Langmuir.

IV.2.3. Température électronique

La température électronique est la température qui correspond à l'énergie moyenne des électrons. La Figure 1-8 présente une distribution maxwellienne de l'énergie des électrons dans un plasma en équilibre quasi-stationnaire selon l'équation suivante :

$$g_e(\varepsilon) = n_e \frac{2}{\sqrt{\pi}} T_e^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{T_e}} \quad 1-4$$

Comme on peut le voir sur la Figure 1-8, la plupart des électrons présents dans le plasma se caractérisent par des énergies relativement faibles. La température électronique est plus faible que les énergies seuils de dissociation ($\varepsilon_{\text{diss}}$) et d'ionisation (ε_{iz}) des molécules qui composent le gaz du plasma. C'est donc seulement une minorité des électrons se trouvant dans la partie la plus énergétique de la fonction de distribution qui vont participer aux mécanismes de dissociation et d'ionisation.

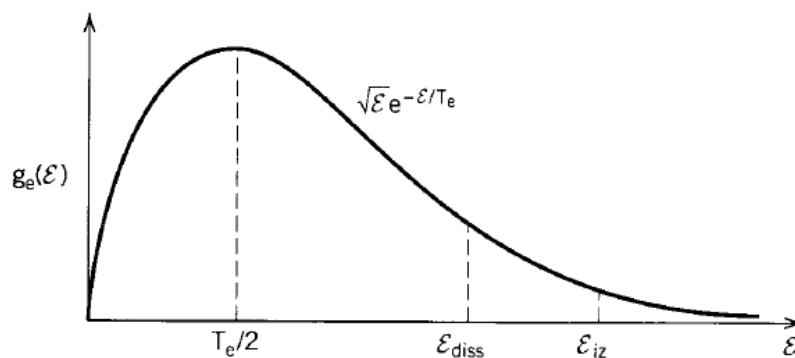


Figure 1-8. Distribution Maxwellienne en énergie des électrons [33]

IV.2.4. Longueur de Debye

La longueur de Debye est l'échelle de longueur caractéristique du plasma. Elle représente la distance au-delà de laquelle une charge électrique (e^-) ne subit plus l'interaction coulombienne et peut donc exister spontanément. Cette grandeur physique est définie par l'équation 1-5 et peut être simplifiée selon l'équation 1-6. C'est au-delà de cette distance que le plasma va tendre à être quasi-neutre.

$$\lambda_{De} = \left(\frac{\varepsilon_0 k T_e}{e n_e} \right)^{1/2} \quad 1-5$$

$$\lambda_{De} \approx 743 \sqrt{\frac{T_e}{n_e}} \quad 1-6$$

Avec

- ε_0 : permittivité du vide.
- T_e : température électronique (eV)
- n_e : densité électronique (cm^{-3})

Le Tableau 1-3 présente les paramètres caractéristiques des différents types de plasma. On peut voir que les plasmas interstellaires ont une densité électronique ainsi qu'une température électronique très

faibles, ce qui explique que ces plasmas ont une longueur de Debye élevée (0,7 m). Au contraire, les plasmas de fusion sont des plasmas très chauds avec une densité électronique très élevée ce qui induit une longueur de Debye très faible (7.10^{-9} m). Dans notre cas, les plasmas utilisés en laboratoires (décharge dans un gaz) ont une longueur de Debye d'environ 7.10^{-7} m.

Tableau 1-3. Les paramètres caractéristiques de différents plasmas : densité électronique, température électronique et longueur de Debye [34]

Type de plasma	Densité électronique (m^{-3})	Température électronique (eV)	Longueur de Debye (m)
Plasma interstellaire	10^6	10^{-2}	0,7
Noyau solaire	10^{18}	2	5.10^{-6}
Vent solaire	10^7	10	7
Ionosphère	10^{12}	0,1	2.10^{-3}
Décharge dans un gaz	10^{16}	1	7.10^{-7}
Tokamak	10^{20}	10^4	7.10^{-5}
Confinement inertiel	10^{28}	10^4	7.10^{-9}

IV.2.5. Gaine de charge, potentiel plasma et potentiel flottant

Lorsqu'un objet isolé électriquement (par exemple, une sonde flottante) est introduit dans le plasma, cet objet va collecter à la fois les charges positives et des charges négatives. Cependant, en raison de leurs différences de masses ($m_e \ll m_i$), les électrons et les ions n'ont pas la même mobilité ($\mu_e \gg \mu_i$). Les électrons vont donc arriver plus rapidement au niveau des parois ce qui va conduire à une accumulation de charges négatives. Ce phénomène est à l'origine de la formation d'une gaine qui va apparaître entre la surface de l'objet et le plasma (Figure 1-9). Cette gaine va donc acquérir un potentiel négatif et va commencer à repousser les électrons. Il s'en suit alors une diminution du flux d'électrons et une accélération du flux d'ions positifs vers la surface. À la suite de ce déplacement de charges, le plasma va acquérir un potentiel appelé potentiel plasma (V_p) qui va être plus élevé que celui des parois. Un gradient de potentiel apparaît alors entre le cœur du plasma et les parois qui l'entourent. Un état stable est atteint lorsque le potentiel au niveau de la surface est suffisamment négatif pour assurer un équilibre entre le flux d'électrons et le flux d'ions positifs. Ce potentiel est appelé potentiel flottant (V_f) et peut être calculé selon l'équation suivante :

$$V_p - V_f = \frac{k_B T_e}{2e} \ln \left(\frac{m_i}{2\pi m_e} \right) \quad 1-7$$

avec : V_f : potentiel flottant ; k_B : constante de Boltzman ; m_i et m_e : respectivement masse des ions et masse des électrons ; T_e : température électronique.

Dans le cas d'un plasma d'argon, avec une température électronique de 3 eV. La diminution du potentiel de la gaine par rapport au potentiel du plasma est de l'ordre de 15 V.

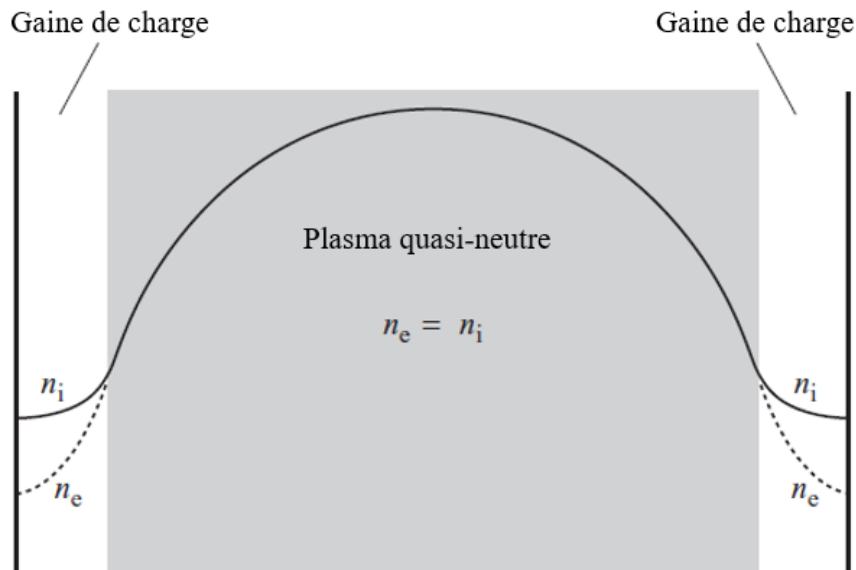


Figure 1-9. Représentation schématique d'un plasma quasi-neutre séparé des parois du réacteur et des électrodes par une gaine de charges (les électrodes sont représentées verticalement) [35].

IV.2.6. Auto-polarisation RF

L'auto-polarisation RF est le phénomène qui permet de contrôler l'énergie avec laquelle les ions vont frapper l'échantillon. Cela consiste à imposer au niveau du porte-substrat une polarisation à l'aide d'un générateur RF avec une fréquence de 13,56 Hz. Cette fréquence va permettre d'accentuer le flux d'électrons vers la surface de l'échantillon contrairement au flux ionique qui ne va pas pouvoir suivre les fluctuations de la polarisation RF. En effet, en raison de leur différence de mobilité, les ions et les électrons ne réagissent pas de la même manière face aux variations de potentiel imposées par le générateur RF. Comme nous pouvons le voir à travers les estimations effectuées pour les équations 1-8 et 1-9, la fréquence plasma des ions est inférieure à celle du générateur RF alors que la fréquence plasma des électrons est supérieure à celle du générateur RF.

$$\omega_e = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{m_e \epsilon_0}} \quad ; \text{ pour } n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}, \omega_e = 0,9 \text{ GHz pour un plasma d'Ar} \quad 1-8$$

$$\omega_i = \sqrt{\frac{e^2 n_i}{m_i \epsilon_0}} \quad ; \text{ pour } n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}, \omega_i = 3,3 \text{ MHz pour un plasma d'Ar} \quad 1-9$$

Avec : n_e : densité électronique, n_i : densité ionique, ϵ_0 : permittivité du vide, e : charge élémentaire de l'électron, m_i et m_e : masses respectives des ions et des électrons.

Généralement, le générateur RF est couplé au plasma en mode capacitif. De ce fait, la capacité, mise en série avec le générateur, varie en fonction de la fluctuation du flux d'électrons alors que le flux ionique reste confiné dans le plasma. Pour rétablir un équilibre entre les flux négatifs et positifs, il se crée un offset négatif sur le potentiel du substrat. Ce potentiel est appelé potentiel d'auto-polarisation et permet d'assurer la neutralité des flux de charges.

IV.3. Réacteurs de gravure par plasma

Les réacteurs de gravure par plasma peuvent être classés en deux grandes familles selon qu'ils produisent des espèces chimiquement neutres ou réactives. Dans le premier cas, la gravure plasma s'effectue par un mécanisme physique grâce aux bombardement ionique. Dans le deuxième, la gravure plasma fait intervenir à la fois la gravure physique mais aussi des réactions chimiques entre les espèces du plasma et le matériau gravé.

IV.3.1. Gravure ionique réactive (Reactive Plasma Etching « RIE »)

a. Réacteur plasma à couplage capacitif (CCP/RIE)

Les plasmas à couplage capacitifs sont utilisés depuis des décennies pour la gravure et le dépôt de couches minces. En parallèle de ces différentes applications, le plasma CCP a également été largement étudié, en particulier par Godyak [36–38]. Les réacteur CCP comportent généralement deux électrodes parallèles. L'une des électrodes est alimentée par une source RF de 13,56 Hz, et l'autre électrode est connectée à la masse. Dans les décharges RF, la puissance absorbée par le plasma va dépendre du mode de couplage de la source au champ électrique qui permet d'accélérer les électrons. Il existe trois modes de couplage : le mode électrostatique, le mode électromagnétique et le mode de propagation d'onde. Les réacteurs CCP fonctionnent selon un mode de couplage électrostatique. La Figure 1-10 représente un schéma d'un réacteur plasma à couplage capacitif symétrique. Dans ce modèle, les deux électrodes sont séparées par une distance l qui est généralement de 3 à 5 cm. Un plasma d'une amplitude « d » est créé dans le réacteur considéré. Le plasma est alors séparé des deux électrodes par deux gaines S_a et S_b dont les largeurs vont évoluer au cours du temps [35].

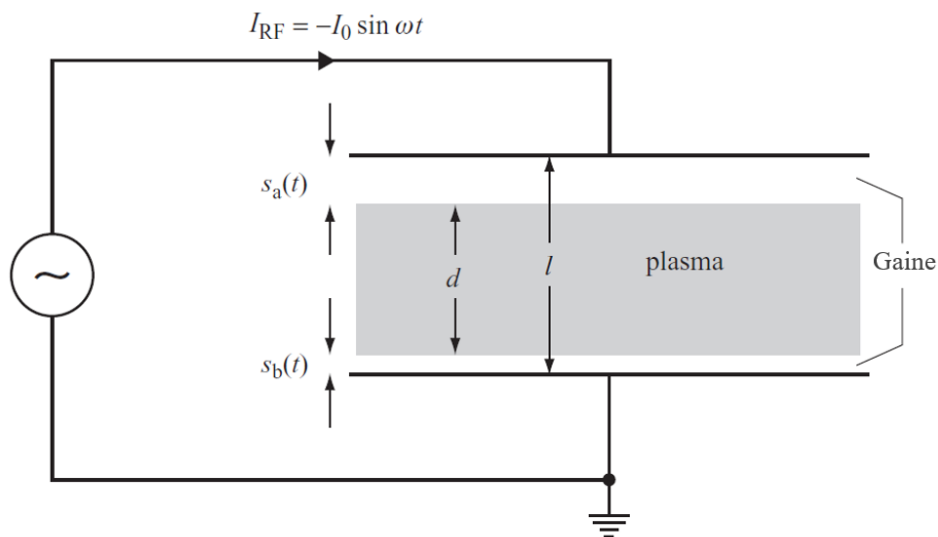


Figure 1-10. Schéma d'un modèle de plasma à couplage capacitif [35]

L'inconvénient de ce type de plasma est qu'il est impossible de contrôler le flux ionique indépendamment de l'énergie des ions. En effet, l'application d'une tension RF directement au niveau de l'électrode induit une forte accélération des ions vers la surface. Une grande partie de la puissance

injectée se trouve alors absorbée par les ions plutôt que par les électrons. Ce phénomène a comme conséquence d'augmenter l'énergie des ions [35,39]. Dans ce type de plasma, la densité électronique généralement inférieure à 10^{17} m^{-3} .

b. Réacteur plasma à couplage inductif (ICP)

Dans un réacteur ICP, l'antenne RF est séparée de la chambre du réacteur par une fenêtre diélectrique qui permet d'atténuer le champ électrique de la source. Grâce à cette configuration, le champ magnétique associé au courant RF circulant dans l'antenne va induire un champ électromagnétique. L'antenne RF est également couplée avec le plasma en mode électrostatique. Ce mode peut être observé pour les faibles puissances ($< 100 \text{ W}$). On observe donc généralement une transition entre le mode capacitif et le mode inductif lorsqu'on augmente progressivement la puissance. Liberman [40] a introduit les notions de puissance absorbée « P_{abs} » et de puissance perdue « P_{loss} ». Ces deux grandeurs dépendent de la densité du plasma « n_0 » mais aussi du courant RF « I_{rf} ». Il introduit également la notion de courant minimal « I_{min} » qui représente le courant minimal permettant de maintenir la décharge inductive. Lorsqu'on fixe le courant RF à une valeur supérieure à I_{min} , on peut définir une puissance d'équilibre permettant d'assurer la décharge inductive à cette valeur de courant. Ce point est représenté sur la Figure 1-11 par l'intersection entre la droite « P_{loss} » et la courbe de P_{abs} correspondant à $I_{\text{rf}} > I_{\text{min}}$. On observe également sur la Figure 1-11 que ce point d'équilibre n'existe pas lorsque I_{rf} est inférieur à I_{min} . Ceci confirme qu'il est impossible de maintenir la décharge inductive en dessous d'une valeur minimale de courant. Cependant, lorsque le courant est inférieur à I_{min} , une faible décharge capacitive peut exister. Celle-ci est représentée sur la Figure 1-11 par une courbe discontinue.

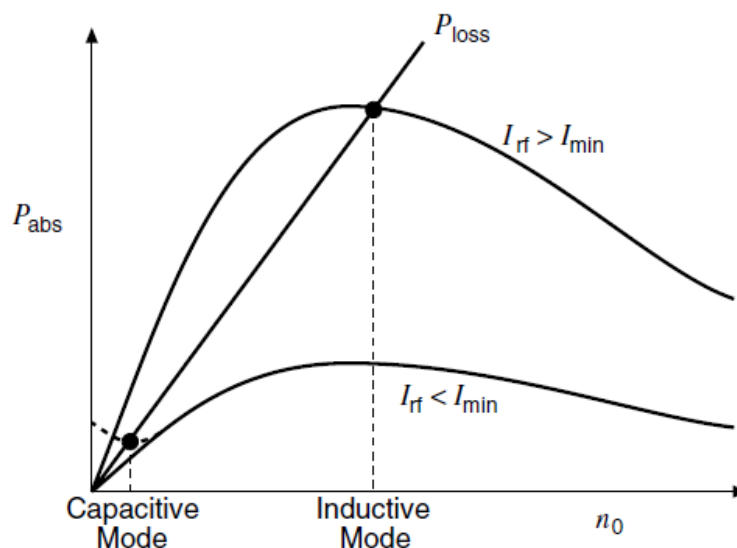


Figure 1-11. Courbes caractéristiques de la variation de la puissance absorbée en fonction de la densité électronique d'une source à plasma inductif pour deux gammes de courant RF ($I_{\text{rf}} < I_{\text{min}}$ et $I_{\text{rf}} > I_{\text{min}}$) avec I_{min} le courant minimal permettant de maintenir le plasma allumé. La droite P_{loss} représente la puissance perdue en fonction de la densité électronique. La courbe discontinue correspond à la puissance capacitive produite lorsque $I_{\text{rf}} < I_{\text{min}}$ [33].

Dans les plasmas inductifs, contrairement aux plasmas capacitifs, l'énergie des ions qui arrivent vers l'électrode du substrat peut être ajustée indépendamment du flux ionique grâce à une source de polarisation RF indépendante qui est connectée au porte-substrat. Il est à noter que la puissance transférée par la source de polarisation aux électrons du plasma est négligeable comparée à la puissance fournie par la source ICP. C'est cette dernière qui va contrôler le flux ionique. Il existe deux types de réacteurs ICP. Ces derniers sont représentés sur la Figure 1-12. Dans le premier type de réacteur (Figure 1-12.a), la source ICP est sous forme de tube. Dans ce cas, le plasma est généré à travers une antenne RF de forme cylindrique qui entoure le tube constitué d'un diélectrique. Le plasma créé dans le tube va ensuite diffuser vers la chambre du réacteur. Le deuxième type de réacteur (Figure 1-12.b) correspond à la configuration la plus utilisée pour la gravure. Dans ce cas, la source est sous la forme d'une spirale plane qui est séparée du plasma par une fenêtre diélectrique. Dans ce type de réacteur, la distance entre la source et le porte substrat est toujours inférieure au diamètre du réacteur [35].

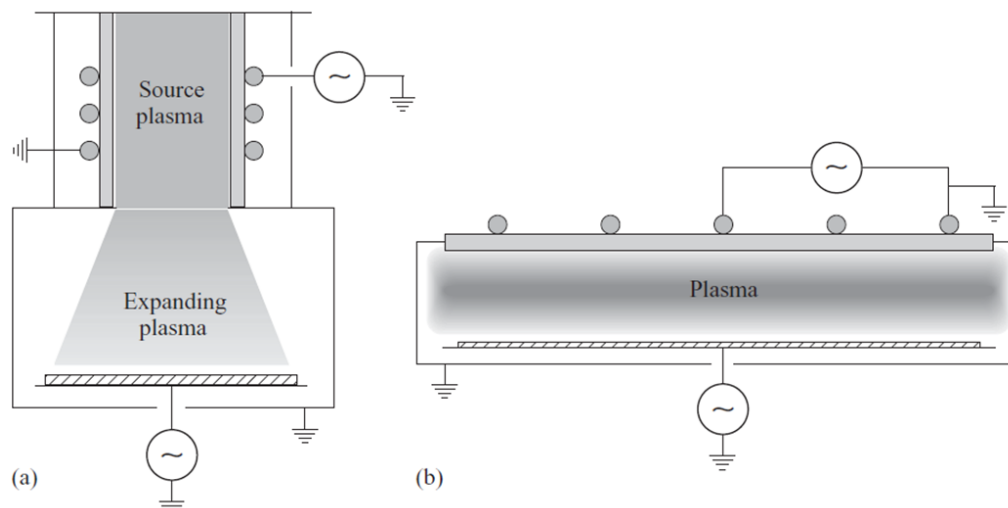


Figure 1-12. Réacteurs plasma à couplage inductif. a) source à géométrie cylindrique se situant dans un tube avec une chambre d'expansion du plasma. b) Source à géométrie planaire [35]

IV.3.2. Gravure par faisceau ionique « Ion Beam Etching » (IBE)

La gravure par faisceau ionique appelée plus couramment « IBE » pour « Ion Beam Etching » est une technique de gravure qui se base sur l'énergie d'ions, chimiquement non réactifs, pour graver une large gamme de matériaux par pulvérisation. Cette technique permet d'avoir une gravure fortement anisotropique en raison de la nature directionnelle du faisceau ionique incident. Cependant, l'IBE présente l'inconvénient d'avoir une très faible sélectivité en raison du caractère purement physique de cette gravure. Le réacteur IBE est généralement composé d'une source micro-onde qui permet d'ioniser un gaz neutre chimiquement (Ar, Xe, Ne, Kr). Cette source est suivie de trois grilles polarisées. La première qui est en contact avec le plasma permet de définir l'énergie des ions. La deuxième grille sert à accélérer les ions afin de les extraire. Enfin, une troisième grille permet de décélérer les ions afin de focaliser le faisceau ionique. Comme on peut le voir sur la Figure 1-13, les

ions sont accélérés vers le substrat situé sur un porte échantillon rotatif. La rotation du porte-substrat permet dans certains cas de compenser l'effet d'ombrage qui peut se produire lorsque les ions ne peuvent plus atteindre les fonds des motifs.

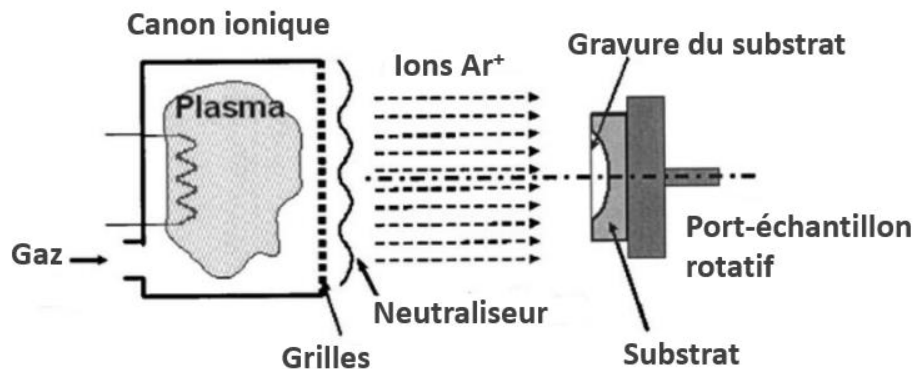


Figure 1-13. Schéma d'un réacteur IBE [41]

IV.4. Mécanismes de gravure

Différents mécanismes de gravure peuvent se produire lorsqu'un plasma est en contact avec la surface d'un matériau. Ces mécanismes dépendent de la nature du ou des gaz utilisés, de la nature du matériau à graver mais aussi des paramètres du réacteurs (puissance ICP, tension de polarisation, pression, température).

IV.4.1. Gravure physique

Comme nous l'avons vu précédemment, lorsqu'un substrat est introduit dans un plasma, il se forme autour de celui-ci une gaine qui va attirer les ions positifs. Lorsqu'une polarisation négative est imposée au niveau du porte-substrat, ces ions sont accélérés au niveau de la gaine vers la surface de l'échantillon. Ceci induit la pulvérisation des atomes du matériau grâce au bombardement ionique. Ce phénomène se caractérise par le taux de pulvérisation « γ_p » qui représente le nombre d'atomes pulvérisés par ion incident. Le taux de pulvérisation va dépendre, pour une énergie ionique donnée, de l'énergie de liaison de surface « ϵ_t » et, dans une moindre mesure, de la masse de l'ion « M_i » et celle de l'atome cible « M_c » selon l'équation suivante [33]:

$$\gamma_p \propto \frac{1}{\epsilon_t M_i + M_c} \quad 1-10$$

La vitesse de pulvérisation pour une énergie ionique donnée va donc dépendre de la nature du gaz utilisé et surtout de la nature du matériau gravé.

IV.4.2. Gravure chimique

La gravure chimique d'un substrat par un plasma est possible lorsque les atomes du matériau à graver peuvent réagir chimiquement avec certains composants du gaz présents dans le plasma. Il est également nécessaire que les produits de cette réaction soient volatils afin de désorber de la surface.

La volatilité d'une espèce chimique est déterminée par sa pression de vapeur saturante qui est décrite par l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$p_v = p_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad 1-11$$

Avec : ΔH : enthalpie de vaporisation ; R : constante des gaz parfaits ; $p_0 = 1,013$ bar ; T : température en Kelvin

Donnelly [42] a défini les notions de taux d'évaporation et de taux de gravure. Pour qu'une gravure chimique puisse avoir lieu, il faut que le taux de volatilité du produit de la réaction chimique soit largement supérieur au taux de gravure souhaité. Le taux d'évaporation est défini selon l'équation 1-12 en supposant que l'état gazeux de l'espèce gravée est en équilibre avec son état liquide (ou solide) [42] :

$$f_e = \frac{p_v}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad 1-12$$

Avec : f_e : taux d'évaporation; p_v : pression de vapeur saturante ; m : la masse de l'espèce volatile; k : constante de Boltzman et T : température en kelvin

Le taux de gravure d'un substrat « S » par une espèce « X » peut être défini sous la forme d'une loi d'Arrhénius selon l'équation suivante [42]:

$$R_{X(S)} = A n_X \exp(-E_A/RT_S) \quad 1-13$$

Avec : A : facteur pre-exponentiel d'Arrhenius ; E_a : énergie d'activation ; n_X : densité de l'espèce X pour une température du gaz ; T_s : température du substrat.

V. Caractéristiques du plasma de chlore

Le plasma de chlore a été largement étudié en raison de son application dans le domaine de la microélectronique pour la gravure de semiconducteurs du groupe III-V utilisés pour la fabrication de transistors, de diodes et de lasers tels que le nitrure de galium (GaN), l'arséniure de galium (GaAs) et le phosphore d'indium (InP) [43–45]. Dans ce cas, le chlore permet de former des espèces volatiles avec les éléments du groupe V et des sels à faible point de fusion avec les éléments du groupe III [46]. Le plasma de chlore est également utilisé pour la gravure du silicium et de SiO_2 [30,47,48] grâce à la formation des chlorures SiCl_4 volatils ainsi que la gravure de métaux en particulier l'aluminium [49,50].

V.1. Composition du plasma : résultats expérimentaux

Le chlore est un gaz électronégatif qui, sous l'effet d'une décharge électrique, va donner lieu à un plasma essentiellement constitué de radicaux Cl formés par dissociation du Cl_2 par impacts

électroniques ainsi que d'ions Cl^+ et, en plus faible quantité, des ions Cl_2^+ [51]. La molécule de chlore se caractérise par une faible énergie de dissociation (2,5 eV) ainsi qu'une forte affinité électronique (2,45 eV). Le chlore atomique a également une forte affinité électronique (3,6 eV) [51]. Un travail considérable a été réalisé par Donnelly et Malyshev pour caractériser le plasma de chlore [52–55]. Ils ont suivi l'évolution des concentrations des espèces présentes dans le plasma de chlore en fonction des différents paramètres du réacteur grâce à la spectroscopie d'émission optique (SEO) de gaz rares [55]. La Figure 1-14 présente le spectre d'émission d'un plasma ICP de chlore avec 1% de mélange de quatre gaz rares (Ar, Xe, Kr, Ne) dans le mélange gazeux [55]. Ce spectre a été mesuré au cours de la gravure d'une couche mince de SiO_2 . On voit apparaître les raies du chlore (Cl_2 , Cl_2^+ , Cl et Cl^+) ainsi que les raies atomiques du silicium et celles des gaz rares (argon, xénon et krypton).

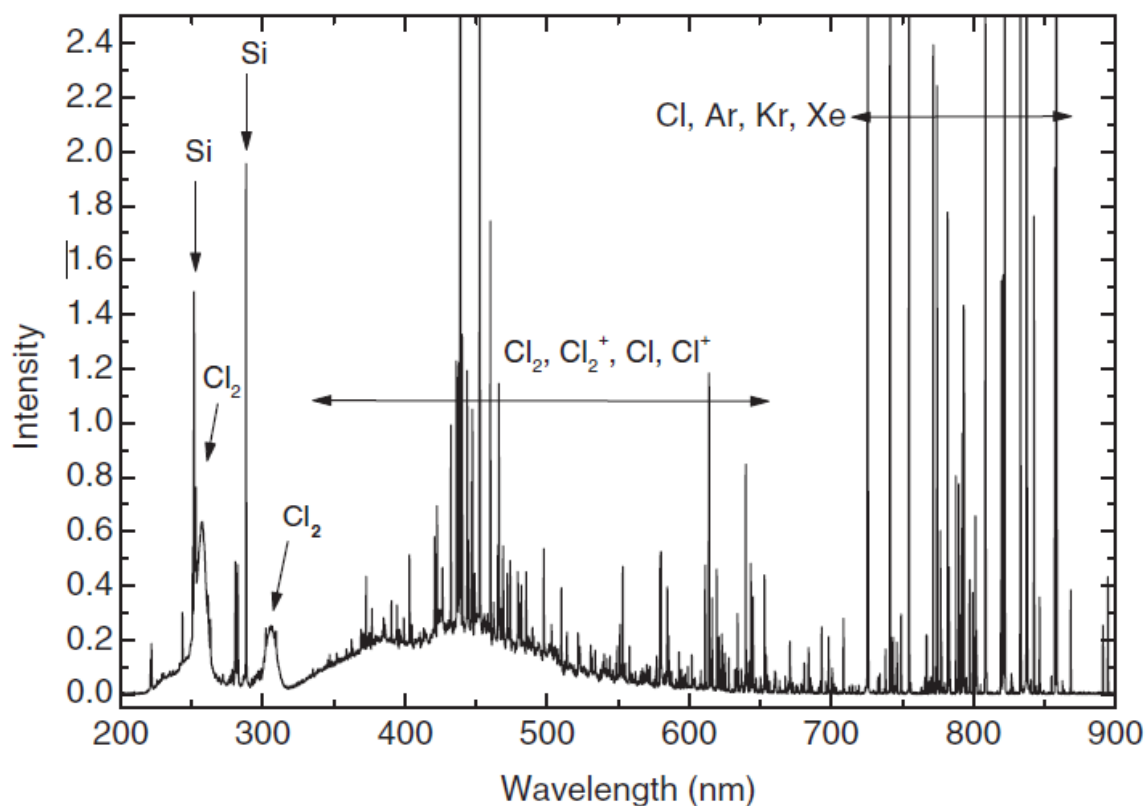


Figure 1-14. Spectre d'émission optique d'un plasma ICP de chlore avec 1% de 4 gaz rares pendant la gravure de SiO_2 [55]

Malyshev et Donnelly ont pu déterminer les densités de Cl_2 et de Cl à partir de leurs intensités d'émission normalisées par rapport à l'intensité d'émission du Xénon. Les variations des densités de Cl_2 et Cl en fonction de la pression et de la puissance ICP sont reportées sur la Figure 1-15.a [55]. On observe que lorsque la puissance ICP est faible, le chlore est très peu dissocié et la densité de chlore atomique est faible. C'est seulement en augmentant la puissance pour passer en mode ICP qu'on observe que la densité de chlore atomique augmente par une croissance de la dissociation du chlore. La densité de chlore atomique la plus élevée est obtenue pour les puissances ICP et les pressions les plus élevées. Dans ces conditions, le plasma de chlore est presque totalement dissocié. Des mesures

de densité électronique ont également été effectuées par Malyshev et Donnelly en utilisant deux méthodes : la sonde de Langmuir et l'interférométrie micro-onde [52].

La Figure 1-15.b présente la variation de la densité électronique mesurée par les deux méthodes en fonction de la puissance ICP et de la pression. Pour une pression de 5 mTorr, on observe des densités électroniques qui sont de l'ordre 10^{11} cm^{-3} entre 500 et 1000 W. Ces données sont en bon accord avec d'autres mesures réalisées en Laser Induced Fluorescence (LIF) à deux photons [56] et par absorption dans l'UV [57]. Les mesures obtenues avec les deux méthodes (sonde de Langmuir et interférométrie micro-onde) sont parfaitement en accord pour les pressions les plus basses (Figure 1-15.b). En augmentant la pression et la puissance ICP, les mesures effectuées par les deux techniques ne sont plus identiques. Au-delà de 500 W et pour des pressions de 10 et 20 mTorr, les densités électroniques mesurées par interférométrie micro-onde deviennent plus élevées que celles mesurées par sonde de Langmuir [52].

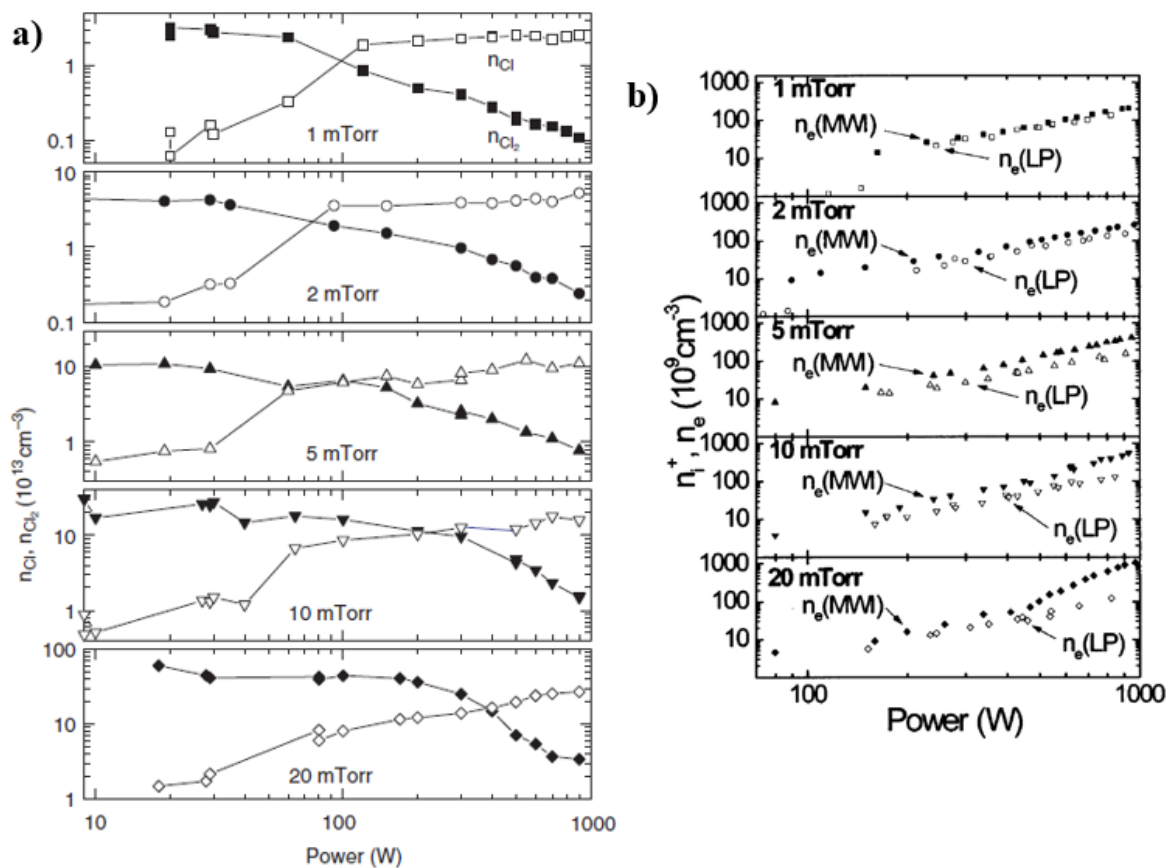


Figure 1-15.a) Variation de la densité de Cl (symboles vides) et de Cl₂ (symboles pleins) en fonction de la pression et de la puissance ICP [55]. b) Variation de la densité électronique en fonction de la puissance ICP et de la pression. Les mesures effectuées par interférométrie micro-onde sont représentées par les symboles pleins et celles mesurées par sonde de Langmuir (LP) sont représentées par des symboles vides [52].

La température électronique ainsi que la fonction de distribution en énergie des électrons ont également pu être déterminées grâce à des mesures de spectroscopie d'émission optique avec des traces de gaz rares (TRG-OES) ainsi que des mesures de sonde de Langmuir [53,54]. La Figure 1-16.a présente la fonction de distribution en énergie des électrons pour un plasma de chlore à une pression de 5 mTorr

et différentes puissances ICP. On observe d'abord une concentration importante d'électrons de faible énergie (en dessous de 2 eV). Entre 3 et 10 eV, les distributions sont maxwelliennes et les pentes correspondantes diminuent lorsque la puissance augmente. Au-delà de 10 eV, les distributions s'affaiblissent en raison de l'importance des sections efficaces pour les collisions inélastiques entre les électrons et les neutres [53].

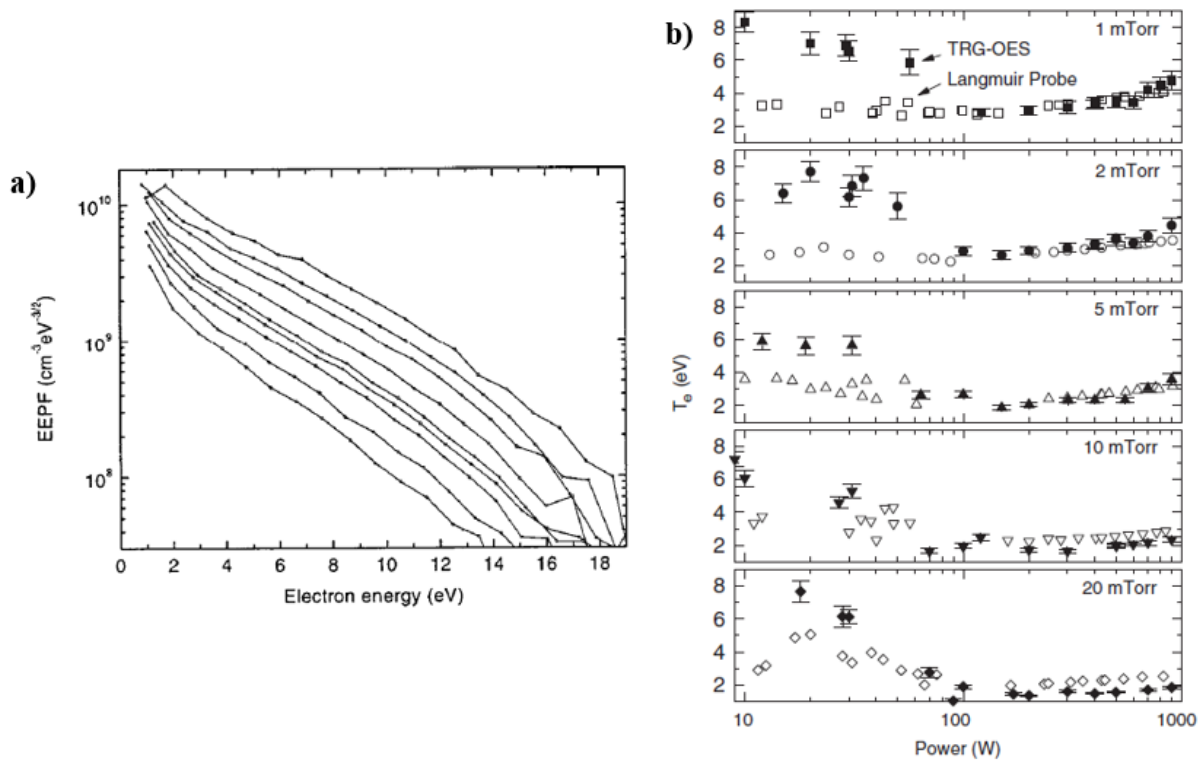


Figure 1-16. a) Fonction de distribution en énergie des électrons pour un plasma de chlore à 5 mTorr pour différentes puissances ICP: 200, 250, 330, 380, 500, 635, 765 et 870 en allant du bas vers le haut [53]. b) Variation de la température électronique mesurée par TRG-OES (symboles pleins avec barres d'erreur) et de la température électronique mesurée par sonde de Langmuir (symboles vides) en fonction de la pression et de la puissance ICP [53,54].

La Figure 1-16.b présente les variations en fonction de la pression et de la puissance ICP, de la température électronique du plasma de chlore, obtenues à partir de deux méthodes de mesures : la TRG-OES et la sonde de Langmuir. On observe qu'en mode inductif, la température électronique varie entre 2 et 4 eV pour une pression de 5 mTorr. On remarque également que les températures électroniques mesurées par les deux méthodes sont en bon accord pour les pressions les plus faibles et les puissances les plus élevées. En effet, dans ces conditions, la distribution en énergie des électrons est maxwellienne. Pour les hautes pressions, les températures mesurées par TRG-OES sont plus faibles que celles mesurées par la sonde Langmuir en raison de la faible sensibilité de la première méthode face aux électrons de faibles énergies. Enfin, quelle que soit la méthode de mesure, on observe qu'en mode inductif, la température électronique croît lorsque la puissance augmente et la pression diminue. Donnelly explique ce phénomène par le fait que, lorsque la densité de Cl_2 diminue et celle de Cl augmente, le potentiel d'ionisation du gaz augmente de 1,5 eV ($E_{ion}^{\text{Cl}_2} = 11,5 \text{ eV}$; $E_{ion}^{\text{Cl}} = 12,97 \text{ eV}$) ce

qui induit une augmentation de la température électronique afin de maintenir le processus d'ionisation [54]. En mode inductif, la température électronique varie entre 2 et 4 eV pour une pression de 5 mTorr.

V.2. Composition du plasma : résultats de modélisation

Dans cette partie de la bibliographie, il ne sera pas question d'examiner en détail les résultats produits par la modélisation des plasmas de chlore mais de mettre en évidence un des aspects encore mal connus dans les réacteurs ICP fonctionnant en plasma de chlore, à savoir les réactions de surfaces du chlore atomique sur les parois. Dans leur modélisation Kemameci et al. [58] utilisent le coefficient de recombinaison (nommé κ_D dans leur article) comme paramètre de la modélisation. La Figure 1-17 et la Figure 1-18 illustrent l'importance de ce paramètre sur la composition du plasma.

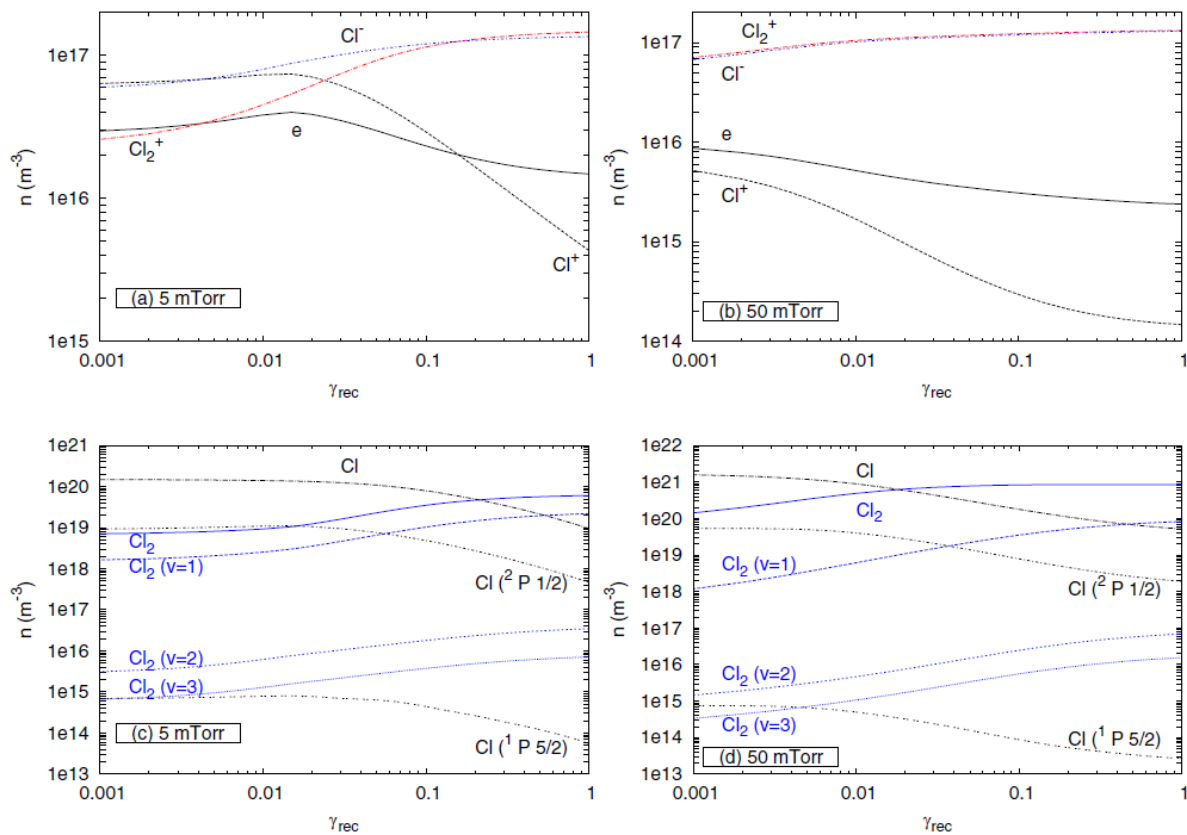


Figure 1-17. Variation des différents paramètres d'un plasma de chlore avec une puissance de 200 W et des pressions de 5 et 50 mTorr en fonction du coefficient de recombinaison du chlore atomique sur des surfaces γ_{rec} obtenu par modélisation [58]

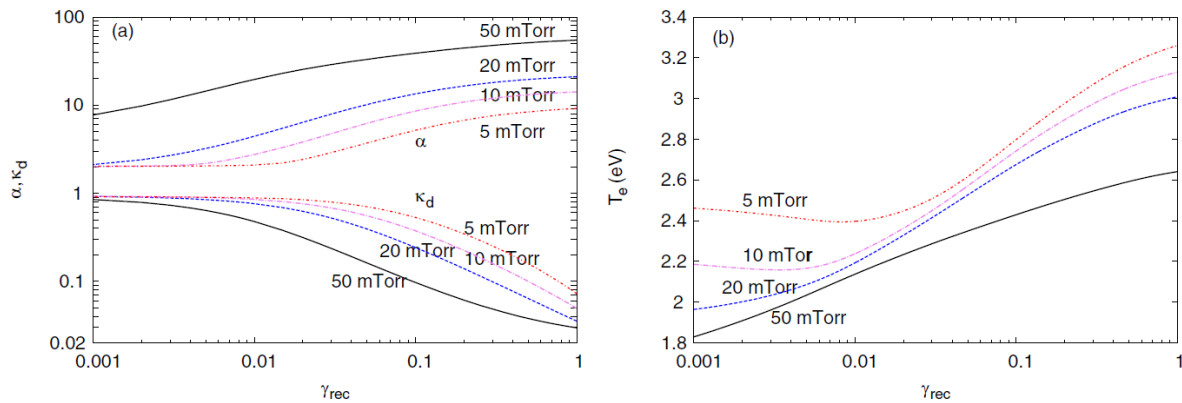


Figure 1-18. Variation du taux de dissociation $\kappa_d = [Cl]/[Cl_2]$ où $[Cl]$ et $[Cl_2]$ désignent respectivement la densité de chlore atomique dans le plasma et la densité de chlore sans plasma en fonction du coefficient de recombinaison du chlore atomique sur différentes parois en fonction de γ_{rec} pour les mêmes paramètres que la Figure 1-17 [58].

V.3. Réactions du chlore atomique sur les parois

Dans les plasmas de gravure, les chlorures formés par réaction du chlore à la surface du matériau peuvent désorber puis être dissociés dans le plasma par impact électronique, les produits de dissociation vont ensuite se déposer sur les parois du réacteur s'ils sont peu volatiles. Les atomes de chlore peuvent alors réagir avec cette couche déposée pour, soit se recombinaison en chlore moléculaire, soit désorber pour être recyclés dans le plasma. Ces produits déposés sur les parois, qui dépendent de l'historique du réacteur, peuvent entraîner des variations très importantes de la composition du plasma et provoquer des dérives du procédé de gravure. Cela a été mis en évidence dans le cas de la gravure du silicium par Cunge et al. [59, 60]. Ils ont mesuré les densités de Cl_2 , $SiCl$, $SiCl_2$ et $SiCl_4$ dans un plasma de chlore par absorption laser, spectroscopie d'absorption à large bande UV et spectrométrie de masse. Les parois du réacteur étaient recouvertes d'un film mince composé de $SiOCl$, AlF , CCl ou $TiOCl$. Ils ont montré qu'avec les mêmes paramètres du plasma, les fractions molaires en phase gazeuse de $SiCl_x$ peuvent varier de 18 % dans un réacteur revêtu de $SiOCl$ à 62 % dans un réacteur revêtu d'un composé chlorocarboné. Ils ont également montré que la quantité de $SiCl_x$ redéposé peut être recyclés dans le plasma. Ce phénomène dépend de la quantité d'oxygène présent dans le système, car c'est l'oxygène qui fixe le silicium sur les parois du réacteur en formant des dépôts de $SiOCl$. Ce phénomène a aussi été étudié par Khare et al. [61]. On peut conclure de ces études que la perte d'atomes de chlore lors de la gravure du dépôt de chlorure de silicium pourrait être au moins aussi importante que la recombinaison sur les parois des atomes de chlore. De plus, la désorption des espèces $SiCl_x$ des parois de la chambre est une source importante de radicaux $SiCl_x$ en phase gazeuse qui devrait être prise en compte dans les modélisations des plasmas de chlore.

Le coefficient de recombinaison du chlore sur les parois dépend de plusieurs paramètres tels que les conditions de décharge, le matériau, l'état de surface, la propreté et la température des parois du réacteur [51]. La Figure 1-19.a montre les variations du coefficient de recombinaison du chlore atomique sur de l'acier inoxydable (composition non donnée) obtenu par Kota et al. [62] sur des

surfaces préalablement nettoyées par pulvérisation. La Figure 1-19.b montre l'évolution du coefficient de recombinaison en fonction du taux de dissociation $[Cl]/[Cl_2]$ pour des parois en acier inoxydable et aluminium anodisé préalablement conditionnées dans un plasma de chlore. On constate que les coefficients de recombinaison sur des surfaces « propres » sont beaucoup plus élevés que ceux sur des surfaces conditionnées dans des plasmas de chlore. L'explication proposée est que le chlore moléculaire, en s'adsorbant sur les parois, bloque les sites de recombinaison pour le chlore atomique. La réaction de recombinaison proposée est de type Langmuir-Hinshelwood dans laquelle les atomes de chlore diffusent sur la surface et s'adsorbent sur deux sites voisins avant de réagir et de désorber sous forme de Cl_2 .

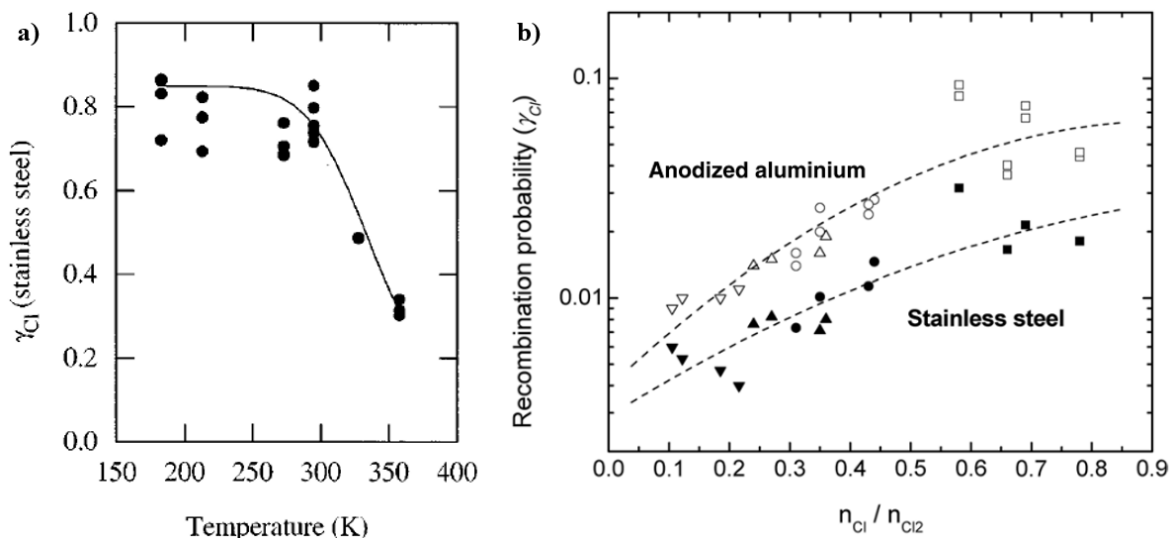


Figure 1-19. a) Variation du coefficient de recombinaison des atomes de chlore γ_{Cl} en fonction de la température pour des parois en acier inoxydable [62]. b) Variation du coefficient de recombinaison des atomes de chlore γ_{Cl} en fonction du taux de dissociation $[Cl]/[Cl_2]$ pour des parois en acier inoxydable et aluminium anodisé obtenus sur des parois conditionnées dans un plasma de chlore [50].

L'interaction entre les paramètres du plasma et le coefficient de recombinaison est très complexe. Donnelly et al. [63] ont proposé un modèle simplifié permettant d'introduire le paramètre densité électronique dans cette interaction. La figure 1-20.a montre que pour un taux de dissociation constant, une diminution du coefficient de recombinaison s'accompagne d'une diminution de la densité électronique. Comme le montre la figure 1-20.b, la dissociation du chlore moléculaire en chlore atomique dans des plasmas ICP à forte puissance produit une augmentation de la pression. Ceci s'explique en considérant le bilan suivant $[Cl_2]_i = [Cl_2] + 2 [Cl]$. Pour que cette relation soit valable, il faut que la vitesse de pompage reste constante. Ceci n'est plus le cas pour les réacteurs semi-automatisés comme ceux sur lesquels nous avons effectué notre travail. Dans ces derniers, la vitesse de pompage est régulée par laminage pour atteindre la pression de consigne lorsque le plasma est allumé. Ce facteur va également affecter le taux de dissociation du chlore.

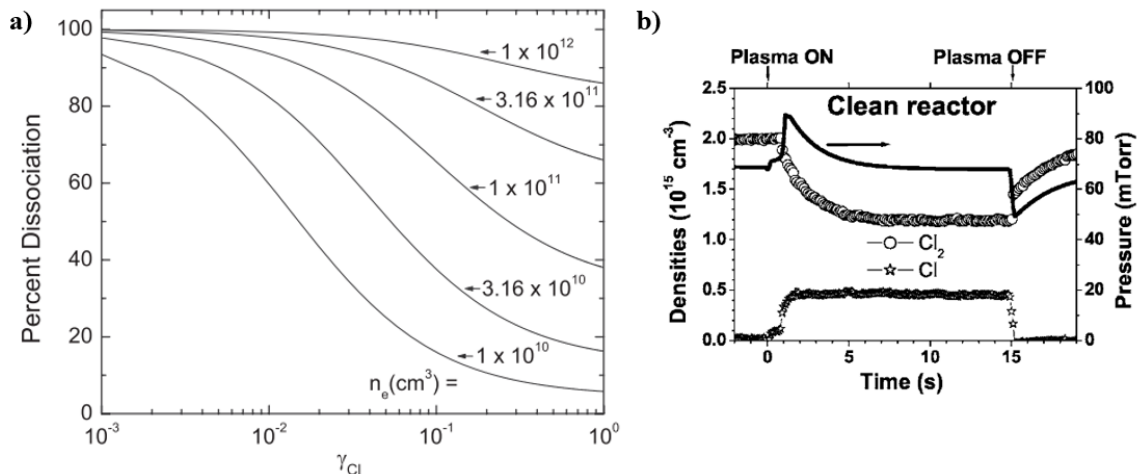


figure 1-20. a) Prédiction du pourcentage de dissociation du chlore dans un plasma de chlore en fonction du coefficient de recombinaison des atomes de chlore γ_{Cl} pour différentes densités électroniques [63], (b) variation des densités de chlore atomique et moléculaire lors de l'allumage et de l'extinction d'un plasma de chlore (50 sscm de Cl_2 , 68 mtorr de pression initiale, 700 W de puissance, sans polarisation du porte-échantillon sur lequel est posé un wafer de SiO_2). La vitesse de pompage est maintenue constante [59].

VI. Interactions du plasma de chlore avec les métaux

La gravure du fer, du chrome et du nickel par plasma ICP chloré fait intervenir des mécanismes très complexes à la fois chimiques et physiques. Les espèces neutres du plasma vont réagir chimiquement avec les métaux pour former des chlorures. Lorsque les conditions de température et de pression le permettent, ces chlorures vont désorber de la surface des métaux conduisant ainsi à une gravure chimique. Lorsque les conditions dans le réacteur ICP ne permettent pas la désorption des chlorures formés, ces derniers peuvent rester à la surface des métaux. En parallèle, des phénomènes de gravure physique peuvent également se produire grâce aux espèces chargées présentes dans le plasma. En effet, lorsqu'une polarisation est imposée au niveau de l'échantillon, il en résulte une accélération des ions au niveau de la gaine vers la surface des métaux. Ceci induit la pulvérisation des atomes de métal grâce au bombardement ionique.

VI.1. Mécanismes de gravure des métaux par plasma Cl_2/Ar

L'utilisation d'un mélange Cl_2/Ar pour la gravure des métaux permet d'avoir à la fois la contribution de la gravure chimique apportée par la formation de chlorures de métaux ainsi que la contribution de la gravure physique. Dans le cas d'un plasma Cl_2/Ar , la gravure physique est plus efficace que dans un plasma de chlore pur. En effet, Wang et Olthoff ont montré que, dans un réacteur ICP, le flux total d'ions augmente pour un mélange Cl_2/Ar comparé au flux d'ions dans un plasma de chlore [64]. De plus, Woodworth et al. [65] ont montré que l'ajout d'argon dans un mélange Cl_2/Ar permet d'augmenter l'énergie des ions. On observe sur la Figure 1-21 que lorsque le pourcentage d'Ar dans le mélange Cl_2/Ar augmente, la densité de courant, l'énergie des ions ainsi que la largeur de la distribution en énergie des ions augmentent.

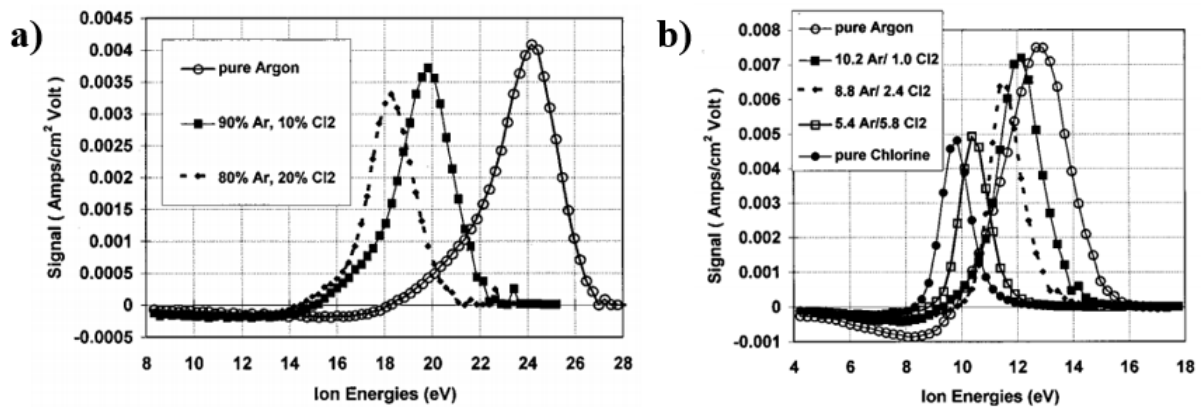


Figure 1-21. Variation des distributions d'énergie ionique dans des mélanges Cl_2/Ar à 200 W de puissance RF. a) à 2,5 mTorr. b) à 20 mTorr. [65]

D'autre part, des travaux ont été effectués par Lee et Hong [66] sur la gravure de l'InP par plasma Cl_2/Ar dans un réacteur ECR. Ils ont montré qu'en travaillant à température ambiante avec une puissance élevée (1000 W) et une polarisation importante (-150 V), on pouvait réduire la rugosité de la surface de l'InP après gravure grâce à la désorption de l' InCl_3 assistée par bombardement ionique [66]. On peut donc supposer que, pour la gravure des métaux, l'ajout d'une proportion d'argon dans le plasma de chlore permettrait de faciliter la désorption des chlorures formés à la surface des métaux grâce à une assistance ionique plus importante que dans un plasma de chlore pur. Il est donc possible de décrire la gravure des métaux dans un plasma Cl_2/Ar par trois mécanismes que nous avons schématisés sur la Figure 1-22. Les espèces réactives non chargées du plasma que sont les atomes de chlore vont s'adsorber puis diffuser à la surface du métal pour former des chlorures (Figure 1-22.a). Lorsque les conditions de température et de pression le permettent, ces chlorures vont désorber de la surface et induire ainsi une gravure chimique du matériau. Lorsque les produits de gravure ne sont pas volatils, ils vont rester à la surface et nucléer pour former des dépôts. En parallèle, les espèces chargées positivement du plasma, qui sont majoritairement des ions Cl^+ et Ar^+ vont bombarder la surface des métaux induisant ainsi deux mécanismes de gravure. D'une part, ces ions vont pulvériser les atomes de métaux disponibles à la surface induisant ainsi une gravure physique du matériau (Figure 1-22.b). D'autre part, lorsque l'énergie des ions est suffisante, ceux-ci vont bombarder les chlorures de métaux non volatils présents à la surface induisant ainsi leur désorption. Dans ce cas, il s'agit d'une gravure chimique assistée par bombardement ionique (Figure 1-22.c).

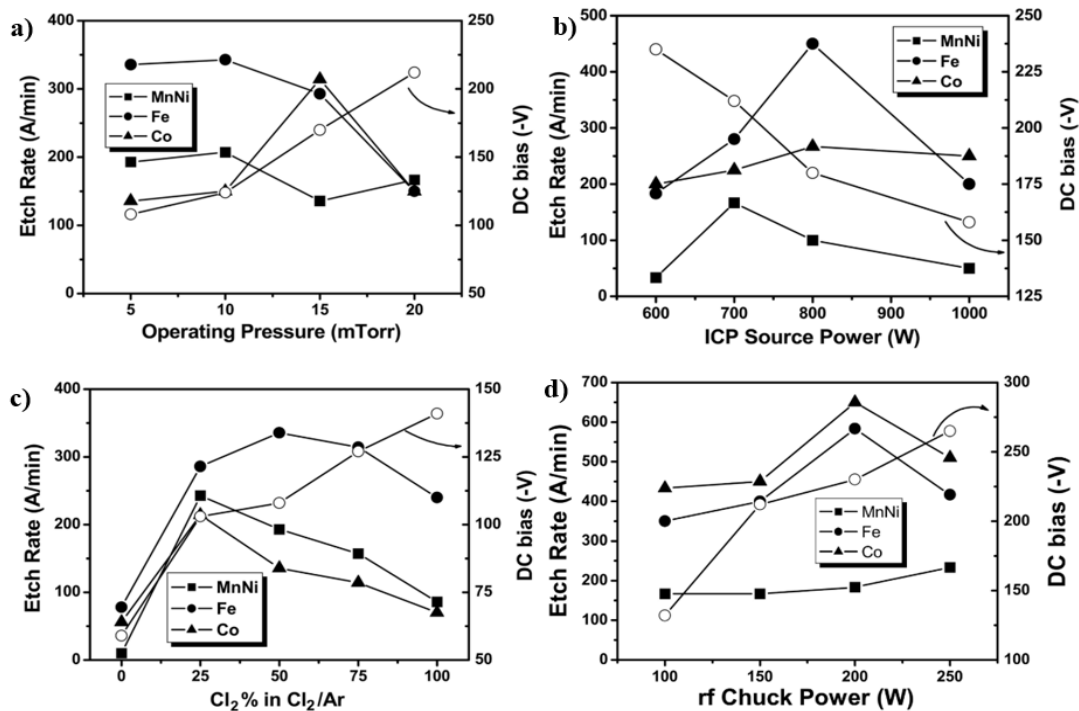


Figure 1-23. a) Effet de la pression sur la vitesse de gravure et sur la polarisation DC (DC bias) à 700 W ICP, 150 W RF et 50% de Cl₂. b) Effet de la puissance ICP sur la vitesse de gravure et sur la polarisation DC à 150 W RF, 5 mTorr et 50% de Cl₂. c) Effet du pourcentage de chlore dans le mélange Cl₂/Ar sur la vitesse de gravure à 700 W ICP, 150 W RF et 5 mTorr. d) Effet de la puissance sur la vitesse de gravure à 700 W ICP, 5 mTorr et 50% de Cl₂ [11].

L'augmentation de la puissance ICP entre 600 et 800 W induit un accroissement de la vitesse de gravure du fer (Figure 1-23.b) ceci est expliqué par le renforcement de l'assistance ionique dans la désorption des produits de gravure. Ils ont également observé qu'au-delà de 50% de chlore dans le mélange Cl₂/Ar, la vitesse de gravure du fer diminuait (Figure 1-23.c). Enfin, l'augmentation de la puissance RF de polarisation induit une amélioration de la vitesse de gravure du fer (Figure 1-23.d).

Toujours dans le but d'améliorer les performances de dispositifs magnétiques, Andriess et al. [73] se sont intéressés plus récemment à la gravure de couches minces de fer avec des mélanges Cl₂/BCl₃ et Cl₂/SiCl₄ [73]. Ils ont obtenu une vitesse de gravure maximale de 300 nm/min avec un mélange Cl₂/BCl₃ à 10% de BCl₃ à 1500 W de puissance ICP, -75 V de polarisation en chauffant l'échantillon à 190°C. L'énergie d'activation correspondant à cette réaction est de 0,30 eV. Cette étude a aussi mis en évidence la formation d'espèces chlorées grâce à des analyses XPS qui ont montré la présence de chlorure de fer à la surface des couches minces de fer gravées par plasma Cl₂/BCl₃ (Figure 1-24). Le rôle de la température dans la formation de ces chlorures a été mis en évidence par le tracé de la variation de la vitesse de gravure du fer en fonction de la température selon la loi d'Arrhenius (Figure 1-25).

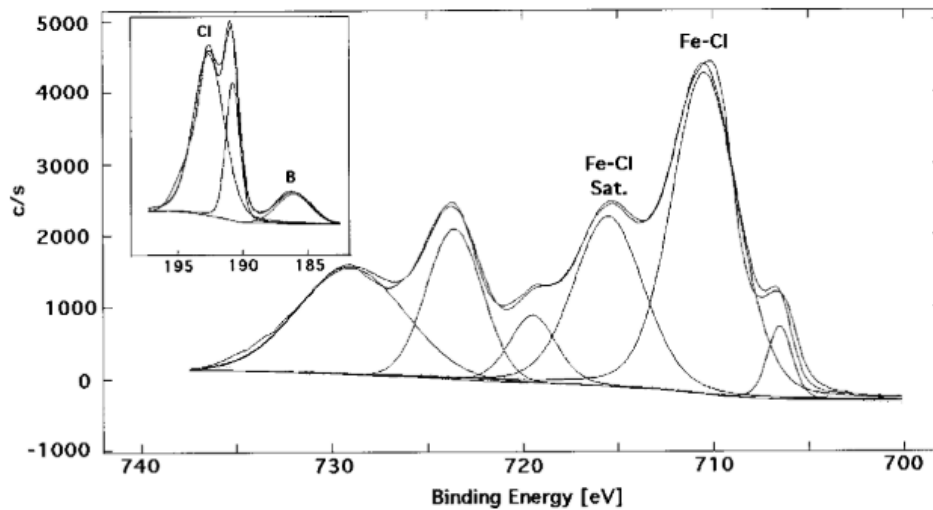


Figure 1-24. Spectre XPS de Fe 2p après gravure Cl_2/BCl_3 . [73]

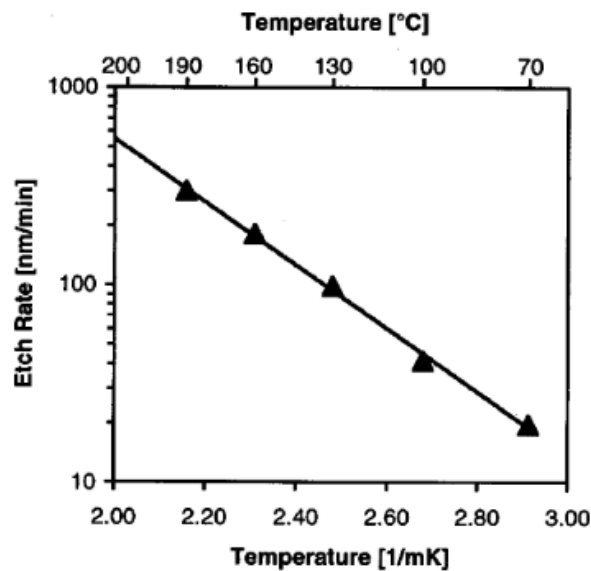


Figure 1-25. Tracé d'Arrhenius de la vitesse de gravure du fer avec un mélange Cl_2/BCl_3 (30% de BCl_3). [73]

La volatilité des chlorures de fer a été étudiée par Altieri dans le cadre de sa thèse sur la gravure de couches atomiques de métaux nobles et magnétiques [74]. Il a pu déterminer l'évolution du système Fe-Cl en fonction de la température à partir des données d'énergie libre de formation des chlorures de fer. La figure 1-26.a) montre que le FeCl_3 (g) peut se former à 405 K (132 °C) ce qui suggère que la production de chlorure de fer volatil est possible lors de l'exposition du fer à un plasma de chlore.

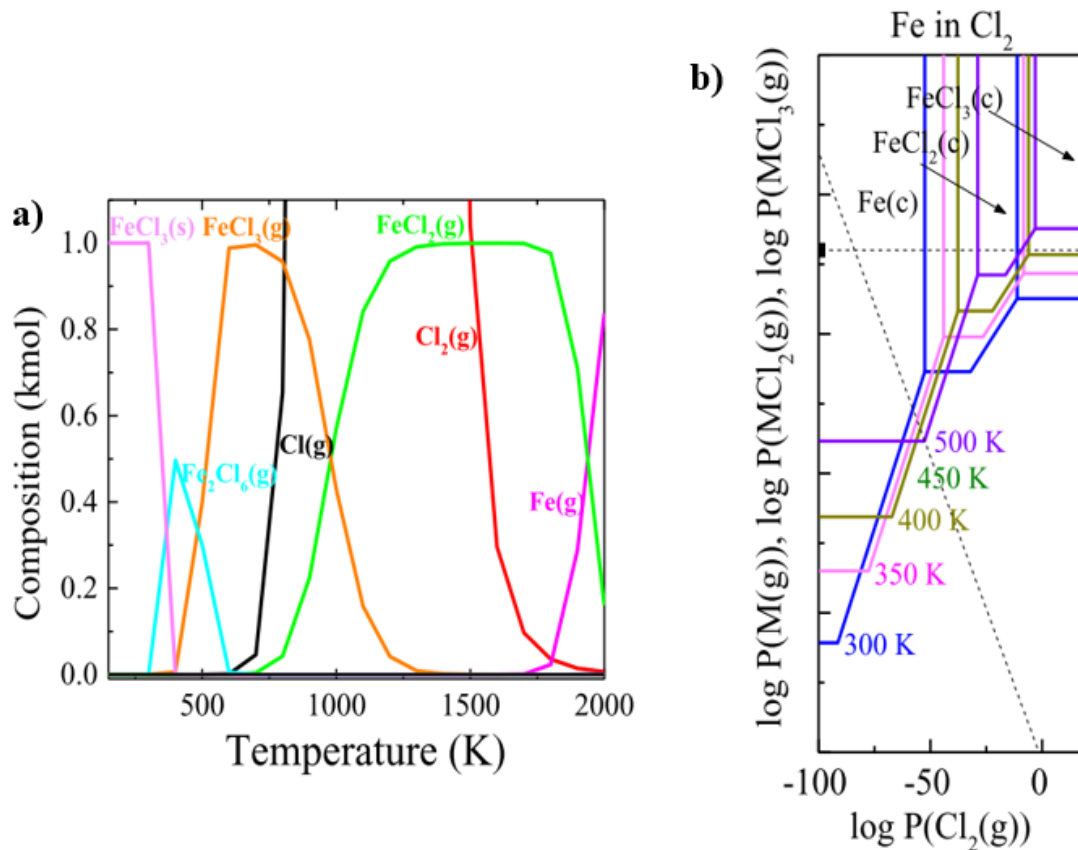


figure 1-26. a) Variation de la composition du système Fe-Cl en fonction de la température. b) Diagramme de volatilité des chlorures de fer. [74]

Le FeCl₃ est en équilibre avec le dimère Fe₂Cl₆ entre 27 et 327°C et devient l'espèce dominante à partir de 212°C. Le FeCl₂ quant à lui se forme au-delà de 437°C. Il a ensuite tracé le diagramme de volatilité du système Fe-Cl en présentant la variation de la pression partielle de FeCl_x en fonction de la pression partielle de Cl₂ (g) (figure 1-26.b). Sur ce diagramme, une ligne pointillée à 10⁻⁸ atm représente le seuil au-dessous duquel il n'y a pas de quantité significative de produit qui est éliminée au cours de la réaction entre le fer et le chlore. On observe que pour une température de 500 K (227°C), la formation de FeCl₃ et l'équilibre qui en résulte entre la phase condensée et la phase vapeur fournit une pression partielle supérieure au seuil minimal de 10⁻⁸ atm. Il est donc possible de graver le fer avec un plasma de chlore en travaillant à des températures supérieures à 227°C.

VI.3. Interaction du plasma de chlore avec le chrome

La gravure du chrome par plasma a commencé à être étudiée dans la fin des années 70 dans le but de fabriquer des masques de photolithographie [75, 76]. Curtis et al [75] ont étudié la gravure du chrome par des mélanges à base de CCl₄ et d'O₂ afin de former des espèces volatiles de type CrO₂Cl₂ dont le point d'ébullition est à 117°C. Une étude thermodynamique réalisée par Ebbinghaus [77] sur la formation de chlorures et d'oxychlorures de chrome permet de connaître les énergies libres de Gibbs, les enthalpies et les entropies de formation des différents chlorures de chrome qui peuvent se former en fonction de la température. Gaballah et al. [78] ont étudié la cinétique de chloration et d'oxychloration de l'oxyde de chrome Cr₂O₃ entre 550 et 1000°C. Les produits qui peuvent se former

sont CrCl_2 , CrCl_3 , CrCl_4 et CrO_2Cl_2 . La formation de ces espèces dépend de la température ainsi que des pressions partielles de chlore et d'oxygène dans le plasma. L'énergie d'activation de la réaction de chloration de Cr_2O_3 est de 86 kJ/mol dans l'intervalle de température étudié. L'énergie d'activation de la réaction d'oxychloration de Cr_2O_3 est de 87 kJ/mol au-dessous de 650°C et de 46 kJ/mol au-dessus de 700°C. Des travaux plus récents réalisés sur la gravure de masques durs de chrome et d'oxyde de chrome ont montré que le Cr_2O_3 se grave plus vite que le chrome métallique en raison de la présence d'oxygène dans la structure du matériau qui facilite la formation d'espèces CrO_2Cl_2 [79]. Le rôle de l'oxygène dans la gravure du chrome par plasma chloré a été mis en évidence dans les travaux de Kang et al. [80]. Ils ont étudié la gravure d'une couche mince de chrome formée par dépôt physique en phase gazeuse (PVD) sur un wafer de silicium préalablement recouvert par une couche de silice formé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). La gravure a été réalisée dans un réacteur plasma à résonance cyclotronique électronique (ECR) avec une puissance de 600 W, une polarisation de - 200 V et une pression de 60 mTorr à - 8°C. Ils ont montré que l'ajout d'oxygène dans le plasma de chlore permet d'augmenter la vitesse de gravure du chrome de 60 Å/min pour un plasma de chlore pur à plus de 500 Å/min avec 25 % d'oxygène dans le mélange Cl_2/O_2 comme on peut l'observer sur la Figure 1-27.a.

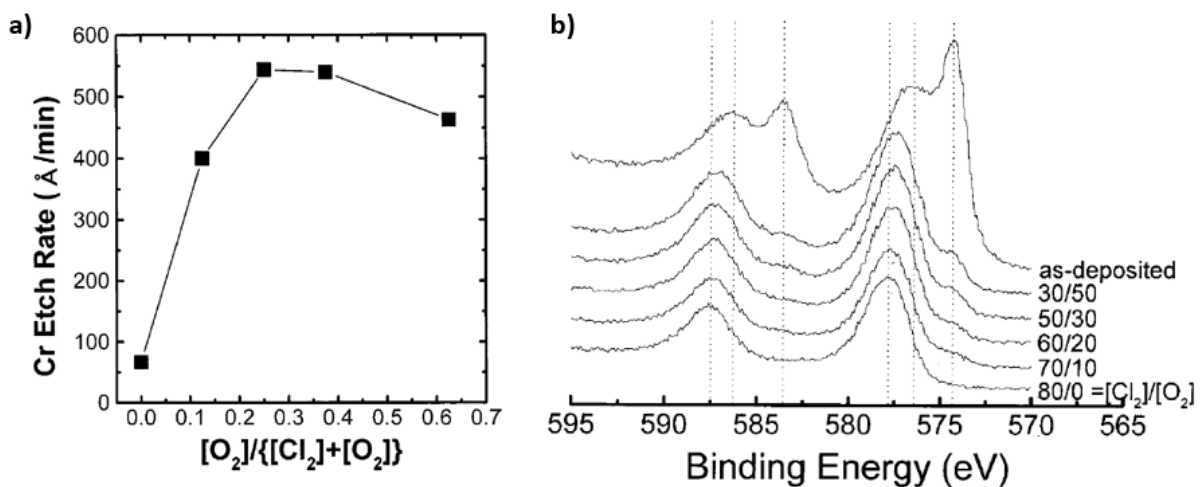


Figure 1-27. a) Vitesse de gravure du chrome en fonction de la fraction de O_2 dans le mélange Cl_2/O_2 . b) Spectres XPS de Cr 2p du chrome après gravure avec différents mélanges Cl_2/O_2 [80].

La Figure 1-27.b présente les spectres XPS de Cr 2p du chrome avant et après gravure avec différents mélanges Cl_2/O_2 . Cette étude XPS a montré que pour une gravure en chlore pur, les pics du chrome métallique situés à 574,4 et 583,6 eV disparaissent pour laisser place à deux pics décalés vers les basses énergies qui correspondent à la formation de chlorures de chrome. La disparition des pics du chrome métallique montre que la couche de chlorure présente en surface est significative. Ceci peut être expliqué par la faible volatilité des chlorures de chrome formés. En effet, le CrCl_3 a une température de fusion de 1152°C. On observe ensuite que plus la quantité d'oxygène introduite dans le mélange gazeux est importante, plus les pics du chrome métallique commencent à réapparaître et plus les pics

de chlorure de chrome se décalent vers les pics d'oxyde Cr_2O_3 situés à 576,9 et 586,7 eV. Ce décalage s'explique par la liaison du chrome à la fois aux atomes de chlore et aux atomes d'oxygène pour la formation de l'oxychlorure de chrome (CrO_2Cl_2) [80].

VI.4. Interaction du plasma de chlore avec le nickel

La gravure du nickel a été étudiée, comme dans le cas du fer, dans le cadre de la fabrication de capteurs magnétiques avec des multicouches de métaux [67, 69, 81]. En raison de la faible volatilité des chlorures de nickel, Cho et al. [82] ont décidé d'étudier l'ajout d'argon dans le mélange de gravure afin d'apporter une assistance ionique qui permettrait de faciliter la désorption des chlorures. Pour cela, ils ont étudié la variation de la vitesse de gravure du nickel en fonction du pourcentage de chlore dans un mélange Cl_2/Ar pour une puissance ICP de 700 W, une polarisation RF de 300 V et une pression de 5 mTorr avec une température de 15°C (Figure 1-28.a). Ils observent une vitesse de gravure de 800 Å/min pour un plasma d'argon pur. La vitesse de gravure diminue drastiquement avec l'ajout de seulement 20 % de chlore dans le mélange Cl_2/Ar pour se stabiliser à 200 Å/min pour les pourcentages de chlore plus élevés et pour un plasma de chlore pur. Ceci montre que la gravure physique du nickel est le mécanisme prépondérant dans la gravure du nickel. Le rôle de la gravure physique est également mis en évidence sur la Figure 1-28.b où on peut voir que la vitesse de gravure du nickel augmente considérablement en fonction de la polarisation.

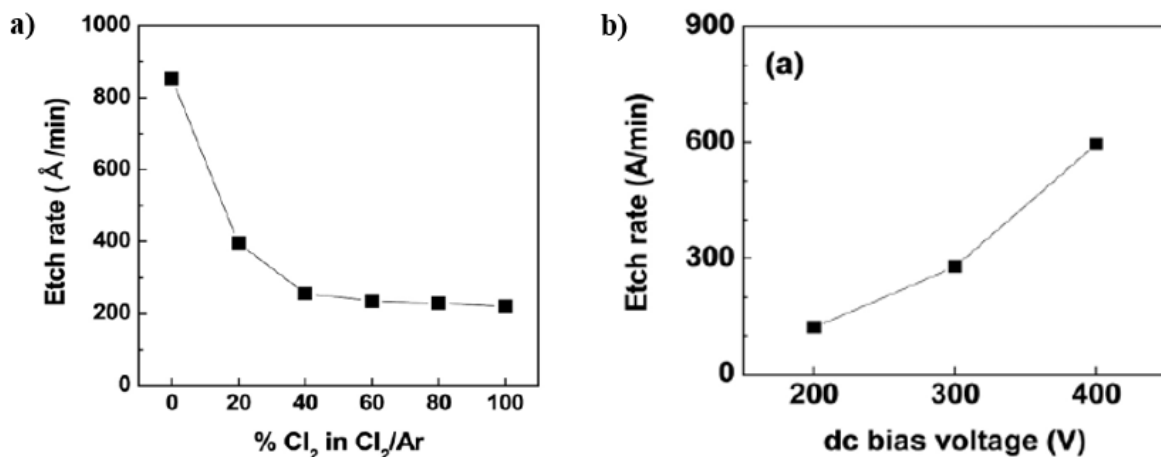


Figure 1-28. Vitesses de gravure du nickel, a) en fonction du pourcentage de chlore dans le mélange Cl_2/Ar à 700 W ICP, 300 V, 5 mTorr et 15°C. b) en fonction de la polarisation (dc bias) pour un mélange Cl_2/Ar à 20% de chlore, 700 W et 5mTorr [82]

Cho et al. [82] ont également mis en évidence la formation du chlorure NiCl_2 lors de la gravure du nickel avec différents pourcentages de chlore dans le mélange Cl_2/Ar . La figure 1-29 montre les spectres XPS du nickel avant et après gravure à 700 W ICP, 300 V, 5 mTorr et 15°C avec des mélanges Cl_2/Ar à 20% et 80% de chlore. On observe l'apparition du pic de nickel métallique à 853,3 eV sur les spectres de l'échantillon de nickel qui n'a pas été gravé. Après gravure, on voit apparaître le pic de NiCl_2 à 856,6 eV alors que le pic de nickel métallique diminue d'intensité pour le nickel gravé avec le mélange à 20 % de chlore. Il disparaît complètement pour le nickel gravé avec le mélange à 80% de

chlore. Ceci indique bien que le NiCl_2 forme une couche à la surface du nickel. Cette couche est d'autant plus épaisse que la concentration de chlore dans le plasma est importante. Le nickel a également été étudié plus récemment en tant que masque dur pour la gravure de couches minces d'oxydes ferroélectriques de type $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ par Vigne et al. [83].

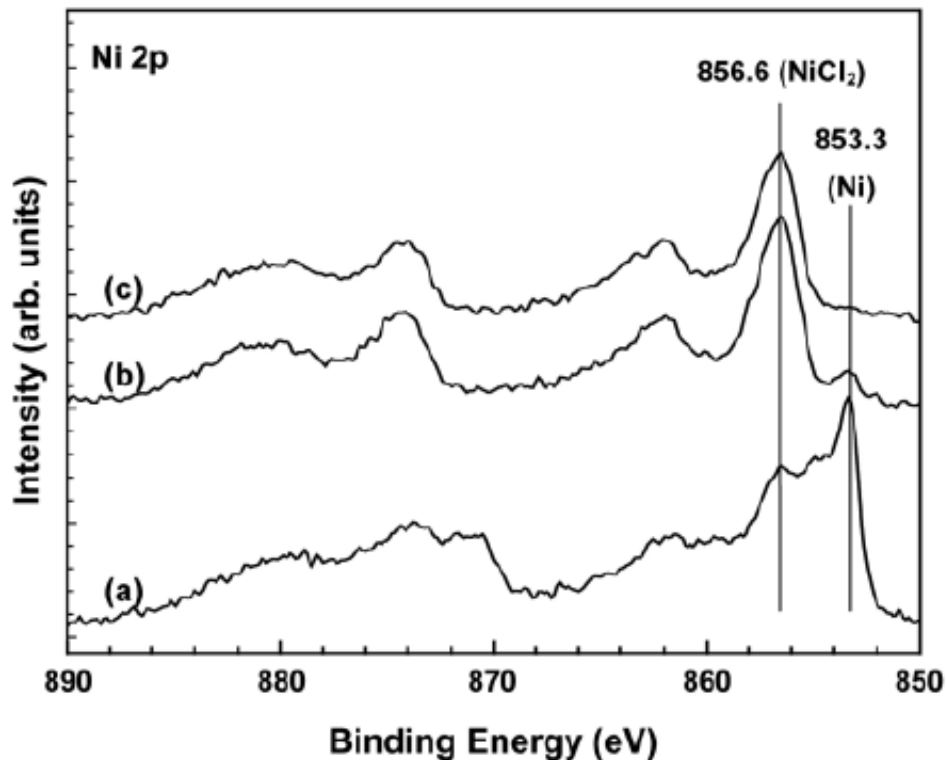


figure 1-29. Spectres XPS de Ni 2p du nickel. a) avant gravure. (b) après gravure avec 20% de chlore dans Cl_2/Ar . (c) après gravure avec 80% de chlore dans Cl_2/Ar avec 700 W ICP, 300 V et 5 mTorr [82]

Ces derniers ont étudié l'effet de la température sur la gravure par plasma de chlore de couches minces de nickel déposées par évaporation via un faisceau électronique. Ces gravures ont été réalisées dans un réacteur ICP avec une puissance de 1000 W, une polarisation de -200 V, une pression de 1 mTorr et à deux températures différentes (25°C et 375°C). Des analyses XPS ont été effectuées sur les échantillons de nickel directement après gravure à 25°C (Figure 1-30.a) et à 375°C (Figure 1-30.c) ainsi qu'après pulvérisation par faisceau ionique des échantillons gravés à 25°C (Figure 1-30.b) et à 375°C (Figure 1-30.d). Le spectre de Ni 2p 3/2 de la couche de nickel gravée à 25°C montre la présence du pic de nickel métallique ainsi que celui de NiCl_2 . En augmentant la température à 375°C, on observe que le pic de NiCl_2 augmente d'intensité. Ceci montre que l'augmentation de la température induit une augmentation de la quantité de NiCl_2 formée à la surface du nickel gravé.

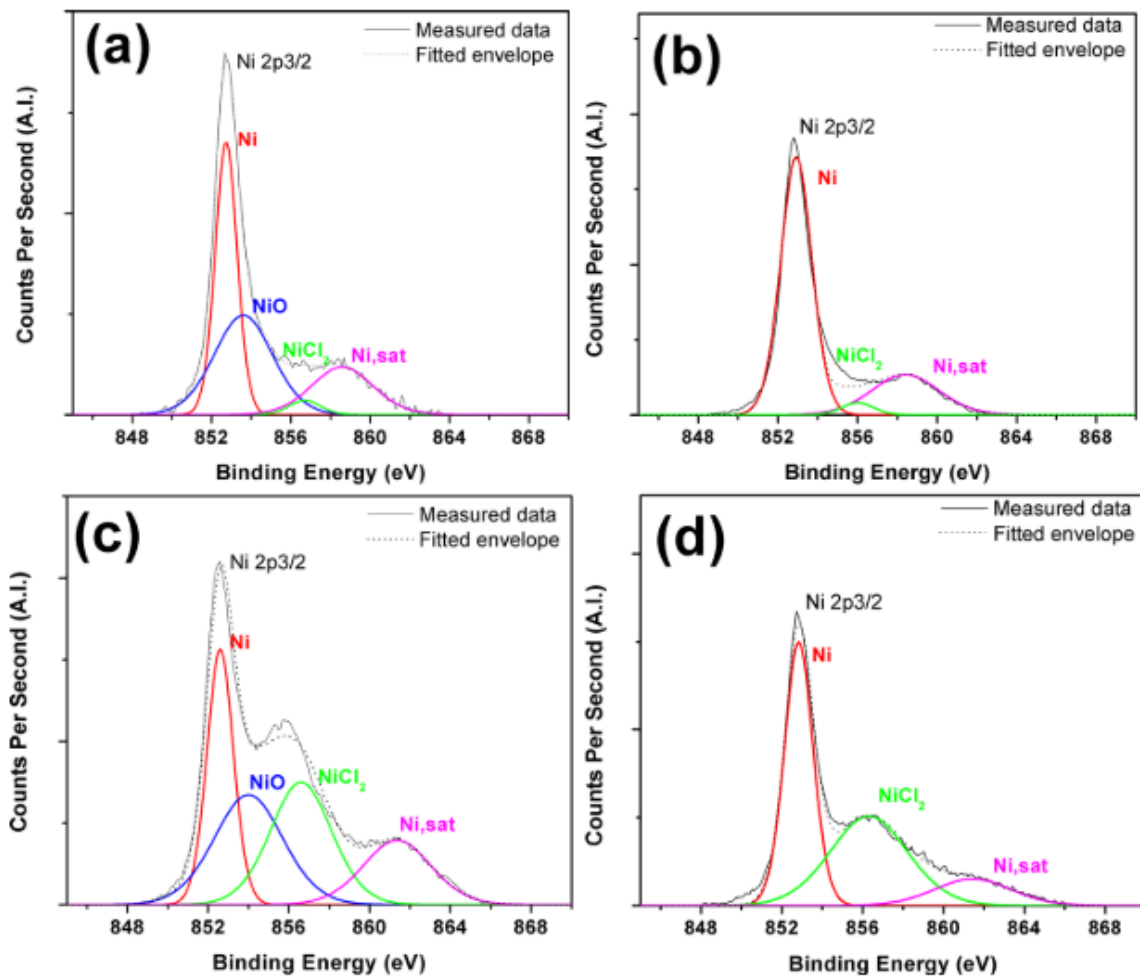


Figure 1-30. Spectres XPS de Ni 2p 3/2 de la couche mince de nickel après 2 min. de gravure par plasma de chlore à 1000 W, 200 V, 1 mTorr. Les spectres (a) et (b) correspondent à une gravure à 25°C et les spectres (c) et (d) à une gravure à 375°C. les spectres (a) et (c) ont été mesurés directement après gravure alors que les spectre (c) et (d) ont été mesurés après pulvérisation de la surface des échantillons gravés avec un canon à ion de 5 keV d'énergie [83].

Des analyses XPS résolues en profondeur ont également été effectuées sur des couches minces gravées par plasma chloré à 25 et 375°C. Ces analyses ont montré qu'à 375°C, la teneur en chlore de la couche superficielle ainsi que son épaisseur augmente par rapport à celle obtenue à 25°C. Enfin, Vigne et al. [83] ont également étudié l'effet de la tension de polarisation sur l'épaisseur de la couche mince de nickel gravée par plasma chloré. Cette étude a montré que, selon la tension de polarisation appliquée, une compétition s'installe entre deux phénomènes qui contrôlent la gravure du nickel et qui sont la formation d'une couche de NiCl₂ et la désorption de NiCl₂ par assistance ionique.

VII. Conclusion du chapitre

Les techniques les plus courantes utilisées pour structurer la surface des acier, telles que les lasers ou la gravure humide, ne permettent pas d'atteindre une échelle submicronique. La gravure humide présente l'inconvénient d'être isotrope ce qui induit le phénomène de sous-gravure, ce phénomène étant difficile à contrôler à l'échelle submicronique. Dans le cas de la gravure par laser, le diamètre du

faisceau limite les dimensions des motifs à un minimum d'une dizaine de microns. La gravure sèche par plasma réactif présente la meilleure alternative à ces deux techniques. En effet, celle-ci va permettre de définir des motifs à l'échelle submicronique tout en assurant une anisotropie de gravure grâce au contrôle de la trajectoire du flux ionique. Les travaux de gravure par plasma réactifs effectués jusqu'à présent sur les métaux montrent que les gaz réactifs utilisés sont des gaz halogénés et majoritairement des gaz chlorés. Cependant, toutes ces études ont été effectuées sur des couches minces de métaux. Ces travaux ne tiennent pas compte de la complexité de la structure des métaux à l'état solide et encore moins de la complexité de la structure des aciers inoxydables qui, comme nous avons pu le voir dans la première partie de ce chapitre, sont des matériaux polycristallins qui sont formés par des grains de tailles variables et qui se caractérisent par des structures cristallines différentes. Les propriétés physico-chimiques des métaux à l'état solide peuvent donc avoir un effet sur la vitesse de gravure ainsi que sur les propriétés de surface après gravure. Enfin, il est connu que les paramètres électriques du plasma de chlore peuvent varier au cours de la gravure avec la variation des conditions du réacteur (pollution du réacteur et variation de l'état de ses parois, variation du taux de recombinaison du chlore, variation de la densité électronique, etc.). Tous ces phénomènes ne sont pas marginaux et influencent le processus de gravure.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

I. Introduction

Dans ce chapitre, il s'agit de présenter les moyens utilisés au cours de la thèse pour la mise en œuvre des procédés de gravure ainsi que les différentes techniques de caractérisation. Nous définirons ainsi le vocabulaire technique qui sera utilisé dans le reste du document. Nous commencerons donc par décrire les réacteurs plasmas utilisés et en particulier les réacteurs ICP/RIE qui ont servi au développement des procédés de gravure des aciers et des métaux étudiés. Ensuite, nous aborderons les diagnostics employés pour la caractérisation des plasmas de gravure ainsi que les différentes techniques utilisées pour caractériser les surfaces gravées. Puis, nous exposerons les caractéristiques des matériaux utilisés pour la réalisation de ces travaux. Enfin, nous mettrons en lumière les procédures de préparations des échantillons ainsi que la méthode utilisée pour mesurer les vitesses de gravure.

II. Réacteurs plasma

II.1. Réacteurs ICP/RIE

En raison du déménagement du laboratoire C2N dans de nouveaux locaux à Saclay, les travaux de gravure ont été réalisés dans deux réacteurs ICP/RIE. Le premier se trouve dans la salle blanche du C2N et le deuxième se trouve dans la salle blanche de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de nanotechnologie (IEMN) de Lille à laquelle nous avons pu accéder grâce au réseau national des grandes centrales de technologie (Renatech). Les deux réacteurs sont du même modèle Sentech-SI 500S dont la configuration est schématisée sur la Figure 2-1.

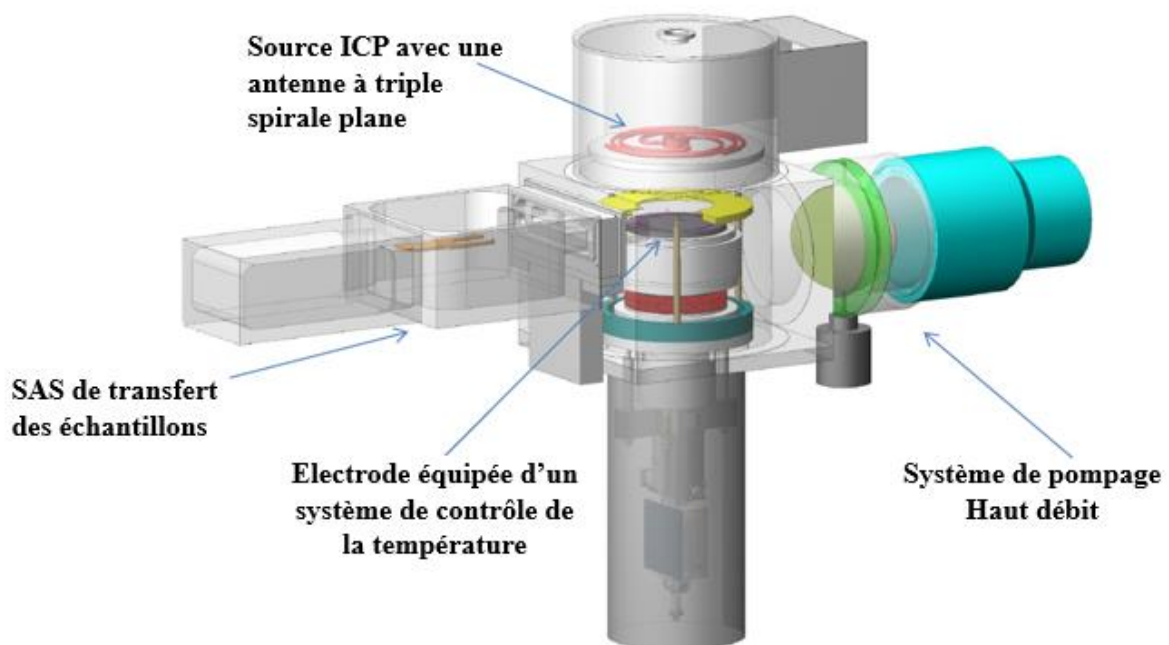


Figure 2-1. Schéma du réacteur ICP Sentech-SI-500S

Ce réacteur comporte deux générateurs de puissance RF à 13,56 MHz. Une première source, située dans la partie supérieure du réacteur, est équipée d'une antenne RF à triple spirale (Figure 2-2.a) ainsi que d'une fenêtre de couplage en alumine (Figure 2-2.b) permettant de générer une puissance ICP allant jusqu'à 1200 W. Il est à noter que le réacteur ICP de l'IEMN comporte, en plus de la fenêtre de couplage en alumine, une protection en quartz entre la fenêtre de couplage et le plasma. Une deuxième source RF, délivrant au maximum 600 W, située en dessous du porte-substrat, permet de générer une auto-polarisation négative au niveau du substrat. Cette polarisation permet de contrôler l'énergie des ions du plasma. Le réacteur comporte également un sas d'entrée qui est équipé d'un système de pompage turbo-moléculaire. Les gaz sont introduits à travers des trous micrométriques situés sur un anneau d'injection fixé à l'intérieur du couvercle du réacteur. Les échantillons sont fixés sur un wafer 4 pouces et le système de fixation du wafer est un clampage mécanique assuré par un anneau en alumine (Figure 2-2.c) situé sous la source ICP. Dans notre cas, nous avons utilisé pour toutes les gravures un wafer de 4 pouces en alumine sur lequel nous avons collé les échantillons à l'aide d'une graisse à vide qui permet à la fois de maintenir les échantillons et d'assurer un bon contact thermique.

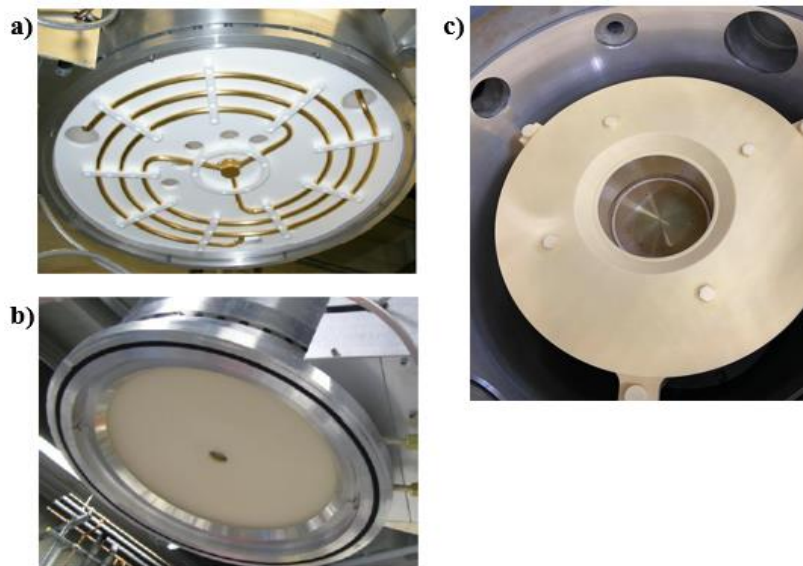


Figure 2-2.a) Antenne RF. b) fenêtre de couplage. c) anneau de clamping

L'électrode de support est équipée d'un système de chauffage et de refroidissement qui permet de contrôler la température du porte-substrat (Figure 2-3). De l'hélium est injecté entre l'électrode et le porte-substrat afin d'assurer un bon transfert thermique. Grâce à ce système, il est possible de chauffer les échantillons jusqu'à 220°C et d'obtenir une régulation à moins de 1°C pendant les gravures. Cependant, dans le réacteur ICP de l'IEMN, la température de chauffage est limitée à 180°C. Un système de pompage turbo-moléculaire assure une pression résiduelle autour de 10^{-7} mbar dans la chambre du réacteur.

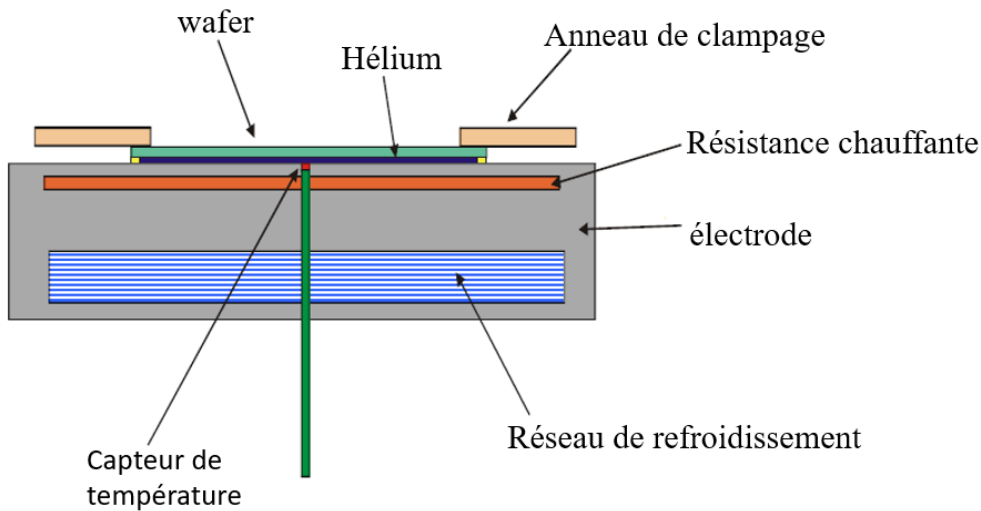


Figure 2-3. Système de contrôle de la température de l'électrode de support

Le réacteur ICP est également équipé d'un système d'interférométrie laser qui permet de suivre l'épaisseur de la couche mince gravée (Figure 2-4). Cette technique consiste à analyser les interférences créées entre le faisceau laser réfléchi à la surface du matériau à graver et le faisceau réfléchi à la surface du matériau sous-jacent. La différence de chemin optique entre les deux faisceaux réfléchis permet d'obtenir un signal dont l'intensité évolue en fonction de l'épaisseur de la couche gravée.

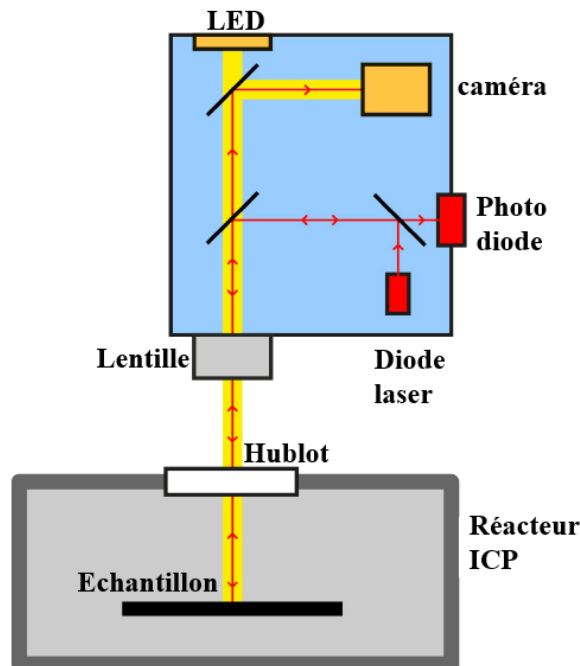


Figure 2-4. Schéma du dispositif de suivi de fin de gravure par interférométrie laser

II.2. Réacteur CCP / RIE

Le C2N dispose d'un réacteur CCP/RIE du modèle NEXTRAL-Unaxis-NE 100. Ce réacteur est constitué d'une chambre à vide avec deux électrodes qui sont alimentées par une puissance RF à 13,56 MHz permettant de créer un champ électrique qui accélère les ions du plasma vers la surface du substrat. Cette source RF délivre une puissance allant jusqu'à 600 W. Dans ce type de réacteur, la

polarisation et le courant ionique sont contrôlés avec la même source d'alimentation RF comme on peut le voir sur la Figure 2-5.

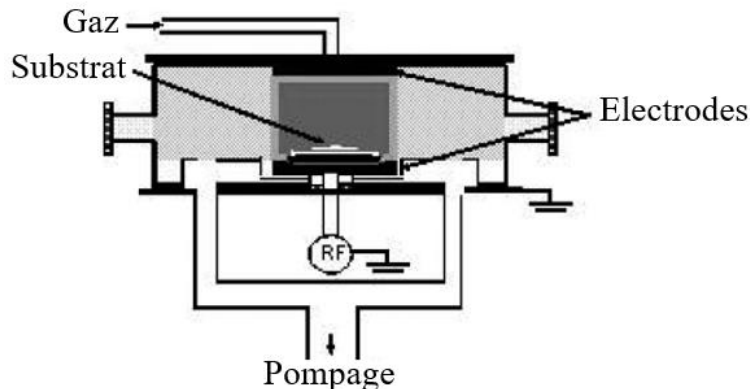


Figure 2-5. Schéma d'un réacteur plasma à couplage capacitif [84]

Les échantillons sont placés directement sur l'électrode avant de mettre le réacteur sous vide. Les gaz sont introduits dans la chambre à travers le couvercle du réacteur. Trois lignes de gaz (SF_6 , CHF_3 et O_2) sont disponibles pour la gravure exclusive de SiO_2 , Si_3N_4 et le silicium ainsi que les masques en résine photosensible. Ce réacteur est également équipé d'un système de suivi laser.

II.3. Réacteur PECVD

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma communément appelé « PECVD » (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) est un procédé utilisé pour déposer des films minces. Cette technique permet de combiner l'énergie du plasma avec l'énergie thermique pour initier les réactions entre les espèces réactives du plasma et le substrat. Cette technique permet également de contrôler la température du substrat et donc de contrôler les propriétés des films minces souhaités. Le réacteur est alimenté par une source RF à 13,56 MHz permettant d'entretenir un plasma entre deux électrodes parallèles lorsque des gaz précurseurs sont introduits dans la chambre du réacteur. Ce type de réacteur permet d'améliorer l'uniformité des dépôts et d'avoir un plasma intense dans un volume réduit pour des vitesses de dépôt élevées. Les espèces réactives formées dans le plasma diffusent à travers la gaine et viennent s'adsorber à la surface du substrat afin d'interagir et former une couche mince. Les sous-produits de cette réaction sont évacués par le système de pompage. Le réacteur PECVD disponible au C2N est un modèle Nextral Unaxis ND-200 qui est utilisé pour le dépôt de couches minces de SiO_2 , Si_3N_4 et du Si-H amorphe. Il peut atteindre des températures de chauffage allant jusqu'à 280°C .

III. Diagnostics plasma

III.1. Dispositif expérimental

La Figure 2-6 représente la configuration mise en place pour la réalisation des diagnostics plasmas. Les mesures de spectroscopie d'émission optique et d'interférométrie micro-onde sont réalisées simultanément. Le récepteur et l'émetteur de l'interféromètre sont alignés l'un en face de l'autre à travers les hublots en quartz du réacteur. Cette opération est très fastidieuse en raison de l'absence de supports adaptés pour le positionnement de l'émetteur et du récepteur. Les hublots du réacteur sont situés juste au-dessus du porte-substrat ce qui permet de sonder le cœur du plasma.

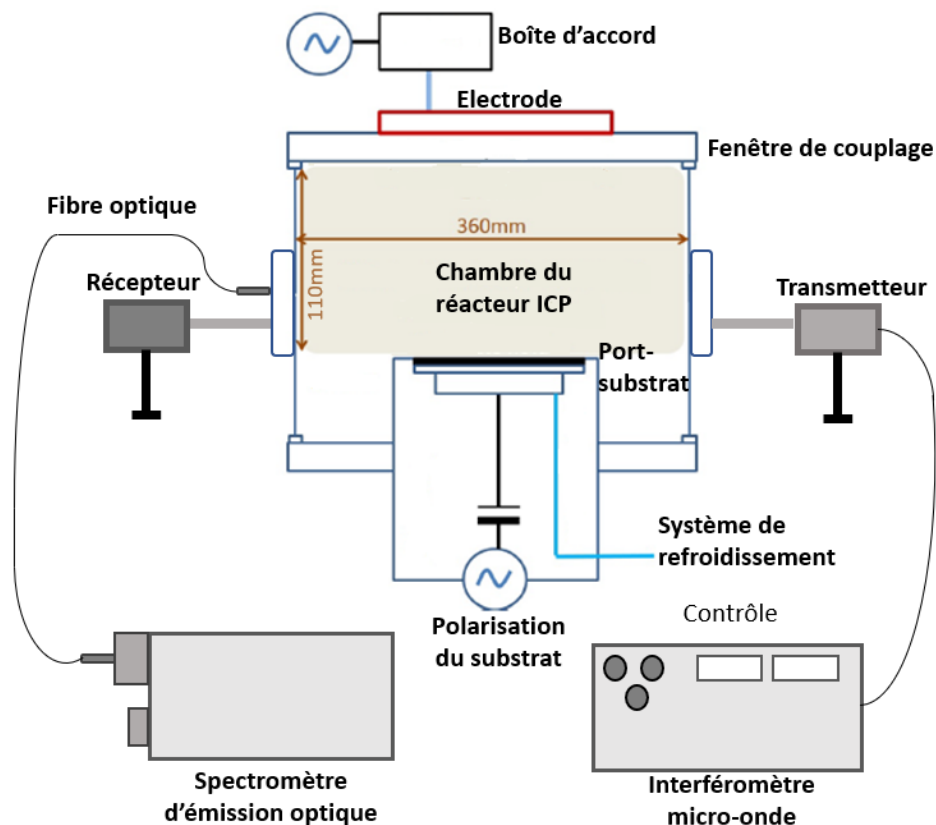


Figure 2-6. Dispositif expérimental du diagnostic plasma par interférométrie microonde et SEO

III.2. Spectroscopie d'émission optique (SEO)

III.2.1. Principe de la SEO et méthodes de quantification

La spectroscopie d'émission optique (SEO) est une méthode d'analyse « in situ » basée sur l'émission lumineuse du plasma. Cette technique présente un certain nombre d'avantages pour étudier la composition d'un plasma de manière relativement simple. Dans certains cas, elle constitue une des très rares techniques de diagnostic à pouvoir être mise en œuvre. En effet, pour un plasma de chlore, il est difficile d'effectuer des diagnostics tels que la sonde de Langmuir ou la spectroscopie de masse en raison du risque d'endommagement des instruments de mesure.

L'émission de raies spectrales est associée aux transitions spontanées entre les différents niveaux d'énergie qui caractérisent, en raison de la quantification de l'énergie, les états possibles d'une particule. Lorsqu'un atome ou une molécule X est dans un état excité X_j^* , d'énergie E_j , il peut se désexciter de façon radiative vers un état d'énergie inférieure E_i par émission d'un photon d'énergie $h\nu_{ji} = E_j - E_i$, où ν_{ji} représente la fréquence de l'onde dans le vide. Dans le cas d'un milieu optiquement mince¹, l'intensité lumineuse $I_{ji}(X^*)$ est proportionnelle à la densité du niveau excité $[X_j^*]$. Il est alors possible d'exprimer $I_{ji}(X^*)$ par l'équation suivante [85–87] :

$$I_{ji}(X^*) = K_{ji}[X_j^*]h\nu_{ji}A_{ji} \quad 2-1$$

Où K_{ji} est une constante d'étalonnage qui dépend du volume de plasma analysé, de l'angle solide sous lequel ce volume de plasma est observé et de la réponse spectrale du système de mesure, A_{ji} est une constante tabulée appelée coefficient d'Einstein d'émission spontanée et h est la constante de Planck. La constante d'étalonnage K_{ji} étant très difficile à mesurer, les mesures de l'intensité lumineuse sont généralement relatives par rapport à une référence (rapport des intensités). La spectroscopie d'émission optique permet donc d'avoir une mesure relative de la densité des atomes ou des molécules excitées $[X^*]$. Il est nécessaire de se poser les questions suivantes : la densité d'atomes ou de molécules excités $[X^*]$ est-elle proportionnelle à la densité de l'espèce dans son état fondamental $[X]$? Si oui, quelle est la relation entre ces deux quantités ?

Une première approche consiste à considérer le gaz ionisé comme étant à l'équilibre thermodynamique (ET) avec l'enceinte qui le contient. Dans ce cas, quatre lois d'équilibre doivent être vérifiées simultanément² : les lois de Maxwell, Boltzmann, Saha et Planck [88]. La loi de Maxwell décrit l'équilibre résultant de collisions sans changement d'énergie interne entre particules. La fonction de distribution en énergie $f(E)$ permet de décrire le nombre de particules dn ayant une énergie comprise entre E et $E + dE$ comme suit :

$$f(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{E}}{(kT_{Max})^{3/2}} \exp\left(-\frac{E}{kT_{Max}}\right) \quad 2-2$$

Dans cette relation, k est la constante de Boltzmann, et T_{Max} est la température associée à la distribution de Maxwell. La loi de Boltzmann décrit l'équilibre résultant de collisions avec changement d'énergie interne entre particules. Elle s'applique aux états excités d'une espèce X (équation 2-3) et est caractérisée par une température dite de Boltzmann (T_{Bol}) :

$$\frac{[X_j^*]}{[X_k^*]} = \frac{g_j}{g_k} \exp\left(-\frac{(E_j - E_k)}{kT_{Bol}}\right) \quad 2-3$$

¹ Un milieu est dit optiquement mince si les photons émis par le milieu ne sont pas réabsorbés par celui-ci.

² Dans le cas de l'ET, toutes les températures définies par les lois de Maxwell, Boltzmann, Saha et Planck sont égales.

Où $[X_j^*]$ et $[X_k^*]$, g_j et g_k sont respectivement les densités et les poids statistiques des niveaux excités j et k d'énergie E_j et E_k . Les lois de Saha et de Planck prennent respectivement en compte les équilibres entre l'ionisation et la recombinaison d'une part et les rayonnements émis (émission spontanée et induite) et absorbés d'autre part. En supposant que le plasma est composé d'un seul gaz atomique et que l'ionisation multiple peut être négligée, la loi de Saha peut être exprimée selon l'équation :

$$\frac{n_e n_i}{n_0} = 2 \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{g_i}{g_0} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) = \frac{2}{\Lambda^3} \frac{g_i}{g_0} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad 2-4$$

Où E_i est l'énergie d'ionisation de l'espèce i et Λ est la longueur d'onde thermique de de Broglie. Enfin, la loi de Planck permet de prendre en compte l'émission de rayonnement (corps noir) selon l'équation suivante :

$$I(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \quad 2-5$$

Il est possible de calculer T_{Bol} par la mesure du rapport de l'intensité de deux raies de la même particule à l'aide de l'équation 2-6 :

$$\ln\left(\frac{I_{ji} K_{kl} A_{kl} \lambda_{ji} g_k}{I_{kl} K_{ji} A_{ji} \lambda_{kl} g_i}\right) = \frac{(E_k - E_j)}{k T_{Bol}} \quad 2-6$$

A partir de la mesure d'un nombre suffisant de raies, de sorte que les niveaux d'énergie correspondants balayent un domaine d'énergie suffisamment large, on porte sur un graphe la valeur du membre de gauche de l'équation 2-6 en fonction de $E_k - E_j$. Si la distribution de Boltzmann est respectée, les points expérimentaux s'alignent sur une droite dont la pente permet de déterminer la valeur de T_{Bol} . La plupart du temps, les plasmas froids ne se trouvent pas dans l'état d'équilibre thermodynamique. Cette situation s'explique, entre autres, par le faible rendement du transfert d'énergie entre les électrons et les particules plus lourdes (atomes, radicaux et molécules)³. Il n'est alors pas possible de définir une température unique pour l'ensemble des constituants du plasma.

Cependant, les collisions entre groupes de particules peuvent être suffisamment nombreuses et/ou efficaces en certaines zones du plasma où les gradients de température et de densité ne sont pas forts localement, induisant ainsi des lois de distribution pouvant être caractérisées par des températures différentes pour chaque groupe de particules.

Dans ce cas, ce sont les électrons qui assurent l'équilibre entre les différentes espèces. Il est alors possible de définir :

- Une température des neutres associée à leur énergie de translation (T_g) et identifiable à T_{Max} .

³ Il existe différentes raisons pour lesquelles l'équilibre thermodynamique n'est pas respecté dans les plasmas de laboratoire [88] : les forces extérieures de maintien du plasma, l'échappement des radiations dû au volume limité du plasma et les gradients de température et de densité au sein du plasma.

- Une température électronique associée à l'énergie cinétique des électrons (T_e).
- Des températures de distribution décrivant la population des différents niveaux excités d'un groupe de particules (T_{bol}) pour les niveaux d'excitation électronique des atomes ou des molécules, T_v pour la distribution de population des niveaux de vibration des molécules, T_r pour la distribution de population des niveaux de rotation des molécules.

Un couplage peut exister entre des états d'une population (états excités d'un atome ou d'une molécule) et ceux d'une autre population. Si ceci se produit par l'intermédiaire des collisions entre des électrons et les états excités d'une espèce X, on peut alors identifier la température de Boltzmann à la température électronique (T_e). La validité de cette situation très particulière est discutée en détail dans la référence [88] Dans le cas où cette hypothèse est vérifiée, il est possible de déterminer T_e par la relation 2-6 Cette méthode de calcul est appelée méthode du graphique de Boltzmann. Nous avons tenté d'appliquer cette méthode aux plasmas de chlore sans succès.

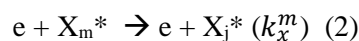
III.2.2. Mécanismes d'excitation et de désexcitation

Dans ce paragraphe, nous allons passer en revue les différents mécanismes de création et de perte pour les états excités. La prise en compte de ces mécanismes nous permettra d'effectuer une modélisation de l'intensité lumineuse. Une telle démarche permet d'aboutir à un modèle dit « collisionnel-radiatif » (modèle CR) [89]. Considérons un atome X neutre dans son état fondamental. Dans un plasma froid, considéré comme optiquement mince, celui-ci peut passer dans l'état excité X_j^* par les mécanismes suivants :

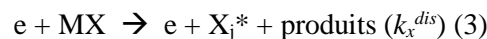
- **Excitation directe** par collision électronique à partir de l'état fondamental de X :



- **Excitation indirecte** ou excitation par collision électronique à partir d'un état excité de X^4 :



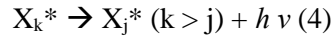
- **Excitation dissociative** par collision électronique à partir de l'état fondamental d'une molécule MX composée de X :



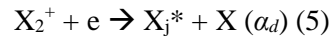
- **Cascade radiative** par désexcitation radiative d'un niveau excité supérieur k^5 :

⁴ Dans les plasmas qui nous concernent, la densité des états excités est faible à très faible devant celle des particules à l'état fondamental. Ainsi, on ne prendra en compte ce mécanisme que pour des états excités non radiatifs (états métastables) d'où la notation X_m dans le schéma réactionnel.

⁵ La contribution de ce mécanisme est généralement prise en compte dans les coefficients d'excitation par collision électronique lorsque ceux-ci sont calculés à partir de sections efficaces expérimentales mesurées par la méthode optique.

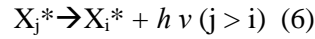


- **Recombinaison dissociative** à partir d'un ion moléculaire constitué de l'espèce X (X_2^+) :



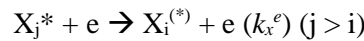
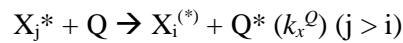
L'état excité X_j^* se désexcite par les mécanismes suivants :

- **Désexcitation radiative :**



($k_X^{rad} = \frac{1}{\tau_{X_j}}$ où τ_{X_j} est la durée de vie de l'état excité)

- « **Quenching** » de l'état excité par collision avec une particule Q ou un électron :



L'analyse cinétique de ces mécanismes dans l'approximation des états quasi-stationnaires donne :

$$[X_j^*] = n_e \left(\frac{[X] k_X^{dir} + [X^m] k_X^m + [MX] k_X^{dis} + [X_2^+] \alpha_d}{\frac{1}{\tau_{X_j}} + [Q] k_X^Q + n_e k_X^e} \right) \quad 2-7$$

Combinée à l'équation 2-1, on obtient :

$$I_{ji}(X^*) = K_{ji} h \nu_{ji} A_{ji} n_e \left(\frac{[X] k_X^{dir} + [X^m] k_X^m + [MX] k_X^{dis} + [X_2^+] \alpha_d}{\frac{1}{\tau_{X_j}} + [Q] k_X^Q + n_e k_X^e} \right) \quad 2-8$$

Différentes approches simplificatrices existent pour exprimer l'intensité lumineuse résultant d'une transition entre les états d'énergie dans les plasmas froids. Deux modèles simples peuvent s'appliquer en fonction des limites basse et haute de la densité d'électrons (n_e) dans le plasma froid considéré : l'équilibre coronal et l'équilibre thermodynamique local (ETL).

III.2.3. Principe de l'actinométrie

Une des méthodes les plus utilisées pour quantifier les mesures spectroscopiques est l'actinométrie. Cette technique de mesure est basée sur l'introduction d'une faible quantité d'un actinomètre A (très souvent un gaz rare) dans le plasma à analyser. Il est alors possible de comparer les intensités d'une raie émise par l'espèce X à étudier à celle d'une raie émise par l'actinomètre A. En posant des hypothèses sur les mécanismes d'excitation et de destruction des états excités radiatifs mis en jeu, on déduit la concentration de l'espèce X étudiée. Cette technique a été proposée pour la première fois par Coburn et Chen [90] pour mesurer la densité de fluor dans un plasma RF (mélange CF_4-O_2) avec de l'argon comme actinomètre. A la même époque, D'Agostino et al. ont mesuré les concentrations de

CO, CO₂, F et O dans un plasma identique [91]. Les auteurs utilisent le modèle coronal, aussi bien pour l'espèce à étudier que pour l'actinomètre (équation 2-11) :

$$\frac{[X]}{[A]} = \alpha \frac{I_X}{I_A} \quad 2-9$$

Où α est un paramètre qu'il est possible de calculer, à condition de connaître les sections efficaces d'excitation, la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) et la réponse du système de mesure optique. Les calculs se trouvent simplifiés si les sections efficaces d'excitation de l'espèce X et de l'actinomètre A ont des seuils voisins et une évolution similaire en fonction de l'énergie des électrons (la température des électrons T_e , si cette FDEE est supposée maxwellienne). Une bonne revue de l'actinométrie a été faite par Boffart et al. [92].

Le coefficient k_X d'une réaction entre une espèce X et un électron s'exprime au travers de la relation suivante :

$$k_X = \int_{E_0}^{\infty} \sqrt{\frac{2E}{m_e}} \sigma_X(E) f(E) d(E) \quad 2-10$$

Où E et m_e sont respectivement l'énergie cinétique et la masse des électrons, $f(E)$ la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) normalisée ($\int_0^{\infty} f(E) dE = 1$), $\sigma_X(E)$ est la section efficace d'excitation électronique pour le processus considéré et E_0 est l'énergie du seuil d'excitation de l'espèce excitée. Pour calculer k_X , nous ferons l'hypothèse d'une FDEE maxwellienne. Une telle hypothèse est très réductrice car la FDEE dans un plasma froid est généralement de forme plus complexe. Pour une distribution de Maxwell, $f(E)$ s'écrit :

$$f(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{E}}{(k T_e)^{3/2}} \exp - \left(\frac{E}{k T_e} \right) \quad 2-11$$

Où T_e est la température électronique caractérisant la FDEE. Il est alors possible de calculer une expression analytique de k_X à partir des équations 2-8 et 2-9 en assimilant la section efficace $\sigma_X(E)$ à une marche (Figure 2-7).

$$\begin{cases} \sigma_X = 0 \text{ pour } E < E_0 \\ \sigma_X = \sigma_{X \max} \text{ pour } E > E_0 \end{cases} \quad 2-12$$

On obtient alors :

$$k_X = \sigma_{X \max} \bar{V}_e \left(1 + \frac{E_0}{k T_e} \right) \exp - \left(\frac{E_0}{k T_e} \right) \quad 2-13$$

Où : $\bar{V}_e = \left(\frac{8 k T_e}{\pi m_e} \right)$ est la vitesse moyenne des électrons de masse m_e .

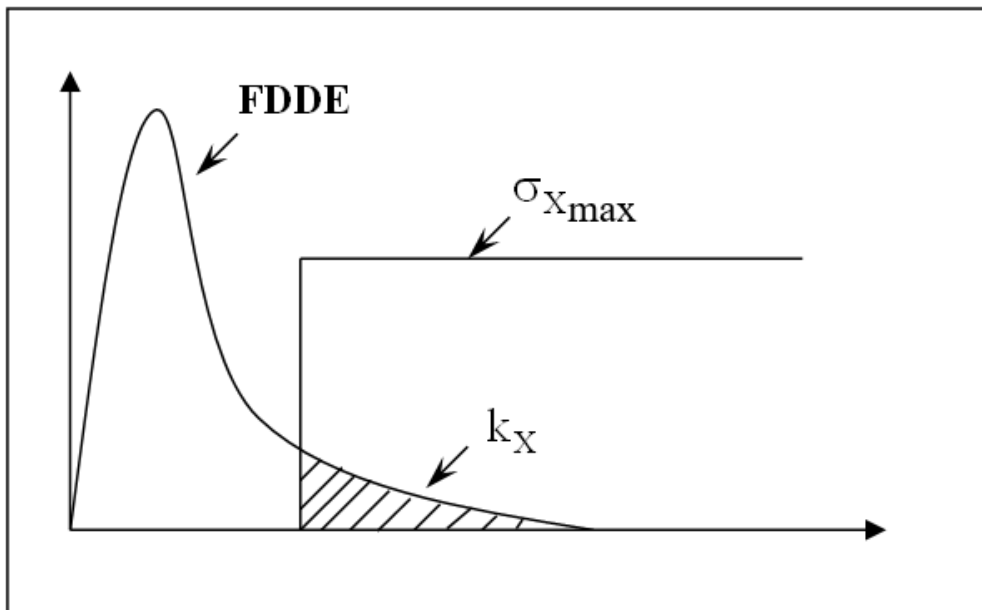


Figure 2-7. Représentation schématique de la méthode de calcul du coefficient de réaction k_X dans le cas d'une FDEE maxwellienne et d'une section efficace d'excitation σ_X assimilée à une marche.

III.2.4. Appareil de mesure

Les mesures SEO ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre optique Triax 550 muni d'un détecteur CCD et qui se caractérise par une longueur focale de 550 mm, une résolution de 0,025 nm ainsi qu'une dispersion de 1,55 nm/min. Cet appareil comporte trois réseaux : 100, 1200 et 1800 traits/mm. Pour nos mesures, nous avons utilisé le réseau à 1800 traits/mm. Les paramètres d'acquisition des spectres ont été fixés pour une ouverture de fente de 50 μm , un gain nul et un temps d'acquisition de 50 ms. Les scans ont été réalisés entre 300 et 900 nm. Les réponses spectrales des trois réseaux sont reportées sur la Figure 2-8.

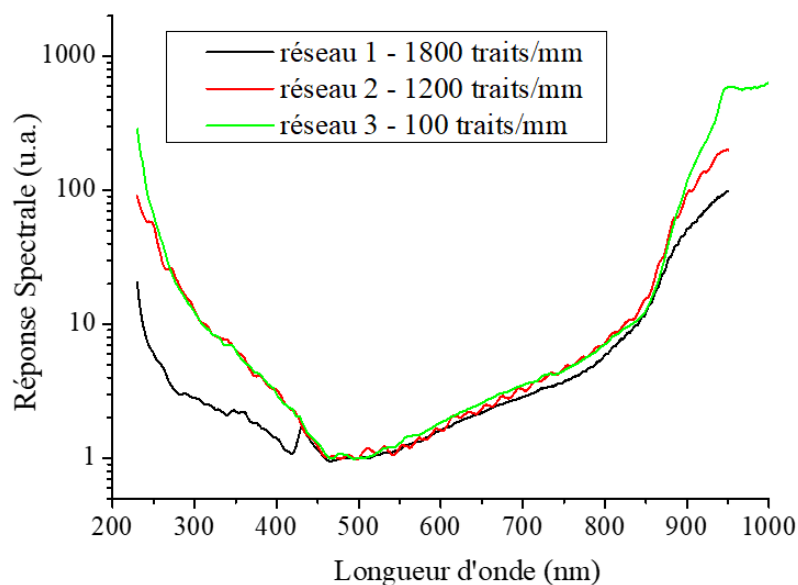


Figure 2-8. Réponses spectrales du spectroscope optique Triax 55016

III.3. Interférométrie micro-onde

L'interférométrie micro-onde permet de mesurer le déphasage d'une onde dont la fréquence est suffisamment élevée pour pouvoir se propager dans un plasma. Ce déphasage est proportionnel à l'indice de réfraction du plasma qui est à son tour proportionnel à la densité électronique du plasma.

$$\Delta\varphi (^{\circ}) = \frac{4,83 \cdot 10^{-10}}{\nu (\text{Hz})} \times n_e (\text{cm}^{-3}) \times L (\text{cm}) \quad 2-14$$

Avec : $\Delta\varphi (^{\circ})$: déphasage de l'onde ; n_e : densité électronique du plasma ; ν : fréquence de l'onde ; L : largeur du réacteur.

L'interféromètre que nous avons utilisé est le modèle MWI 2650 de la société Miwitron. Il est muni d'un récepteur et d'un émetteur qui sont reliés à un appareil de contrôle et qui sont placés devant les hublots de part et d'autre du réacteur en faisant en sorte qu'ils soient le mieux alignés possible (Figure 2-9).

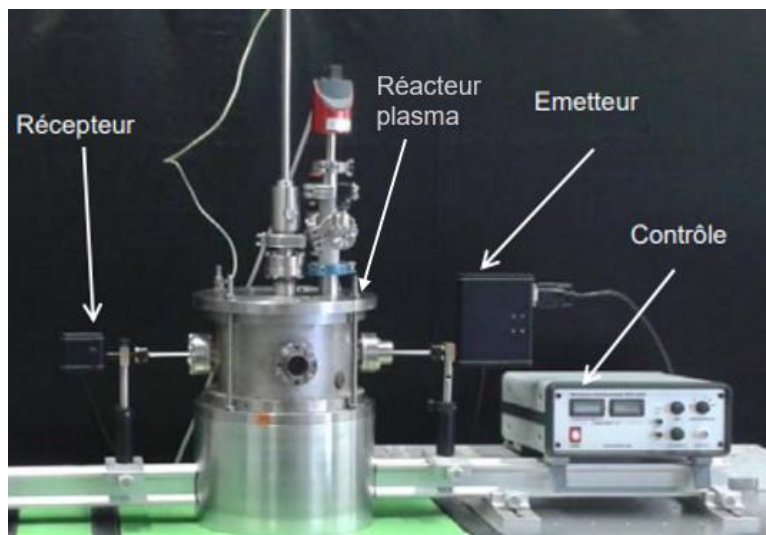


Figure 2-9. Dispositif de mesure par interférométrie micro-onde de la densité électronique d'un plasma à travers les hublots du réacteur

La fréquence micro-onde est fixée à 26,5 GHz. La valeur de la densité électronique est directement affichée sur l'appareil de contrôle. Cependant, celle-ci correspond à une largeur de réacteur égale à 5,5 cm. En effet, en fixant cette dimension, la relation entre le déphasage et la densité électronique se simplifie : selon l'équation 2-16, un déphasage de $0,1^{\circ}$ correspond à une densité électronique d'environ 10^9 cm^{-3} . Il est donc nécessaire de corriger les valeurs de densité électronique mesurées par la largeur réelle du plasma. La limite supérieure de densité électronique que nous pouvons mesurer à l'aide de cet appareil est de $9 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. L'erreur sur les mesures de déphasage est de $0,1^{\circ}$ ce qui correspond à une densité électronique de 10^9 cm^{-3} .

IV. Caractérisation des matériaux

IV.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'effectuer différentes analyses de surface telles que l'observation de la topographie de la surface. Elle est basée sur l'interaction entre les électrons et la surface du matériau. Lorsqu'un faisceau d'électrons vient balayer la surface de l'échantillon, des interactions se produisent entre les électrons incidents et les atomes de la cible. Nous pouvons voir sur la Figure 2-10 un schéma du principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage. Les électrons du faisceau, appelés électrons primaires, interagissent avec les électrons de valence du matériau. Cette interaction conduit à l'éjection d'électrons secondaires dont l'énergie est de l'ordre de quelques eV (typiquement entre 5 et 10 eV). En raison de leur faible énergie, ces électrons ont un libre parcours moyen limité (de l'ordre de quelques nanomètres). De ce fait, les électrons secondaires collectés par le détecteur proviennent d'une zone de la surface du matériau dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques nanomètres. Ces électrons sont très sensibles aux irrégularités de surface, d'où l'intérêt de cette méthode de caractérisation. Ils sont également sensibles à leur environnement électromagnétique. Une partie des électrons du faisceau primaire peuvent subir uniquement un nombre limité de chocs élastiques. Ces électrons sont alors rétrodiffusés avec une énergie proche de celle du faisceau primaire. La distribution en énergie de ces électrons est liée à la nature des atomes du matériau. Plus le numéro atomique de l'élément avec lequel ils ont interagi est élevé, plus l'énergie des électrons rétrodiffusés est importante. Les électrons rétrodiffusés sont donc sensibles aussi bien au relief de l'échantillon qu'à sa composition chimique. La détection de ces électrons permet alors d'observer le contraste topographique de la surface de l'échantillon ainsi que son contraste chimique.

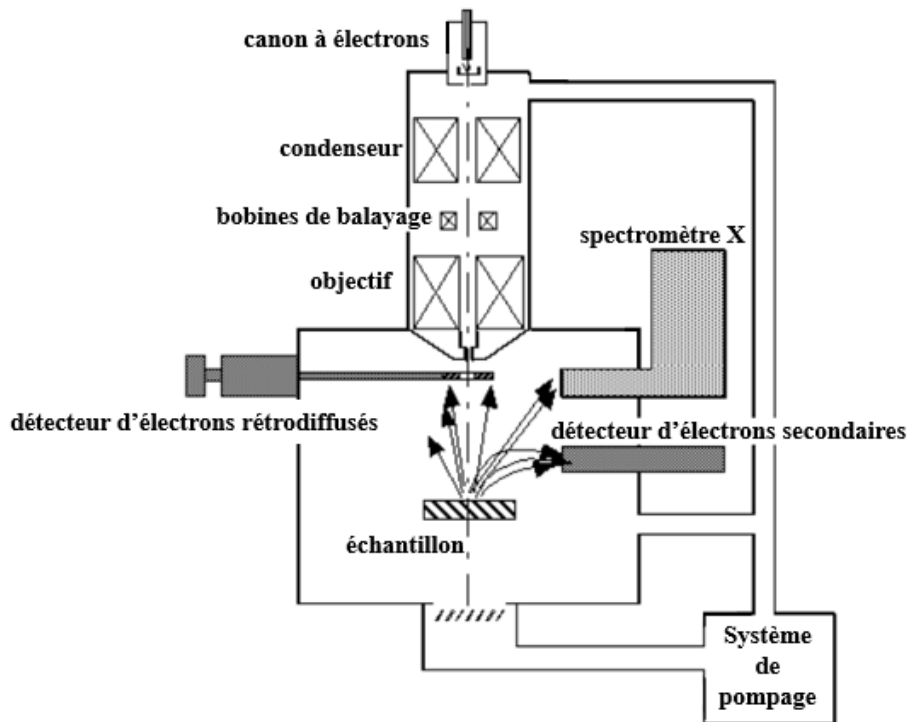


Figure 2-10. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [93]

Deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisés au cours de la thèse. L'un est situé au C2N et l'autre à l'IJL. Le microscope du C2N est un MEB Hitachi S4800 muni d'une colonne à émission de champ permettant d'appliquer une tension allant jusqu'à 30 kV avec un grossissement pouvant aller jusqu'à $8 \cdot 10^6$. Il est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires (SE) et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE). Le MEB utilisé à l'IJL est un MEB Quanta 650 FEG. Ce microscope est équipé d'un canon à effet de champ type Schottky. Cet effet consiste à diminuer le travail de sortie des électrons par l'application d'un très fort champ électrique au niveau de la cathode. Cela permet d'augmenter l'intensité électronique et d'améliorer la stabilité d'émission. La tension appliquée peut aller jusqu'à 30 kV avec un grossissement pouvant aller jusqu'à $2 \cdot 10^6$. Ce MEB est équipé de plusieurs détecteurs dont les détecteurs BSE et SE.

L'observation MEB d'échantillons métalliques peut présenter des difficultés en raison du caractère magnétique de certains de ces échantillons. En effet, la colonne électronique du MEB est composée d'un ensemble de lentilles électromagnétiques qui permettent de focaliser le faisceau d'électrons. Ces lentilles vont créer un champ magnétique qui rend difficile l'observation des échantillons magnétiques en raison du mouvement éventuel de l'échantillon et de leur aimantation acquise sous champ. Dans ce cas, il est même nécessaire de coller l'échantillon métallique et de l'accrocher au support pour éviter qu'il ne bouge. En ce qui concerne les réglages effectués au cours des observations MEB, les échantillons analysés au C2N sont placés entre 6 et 8 mm du canon et la tension d'accélération est fixée à 10 kV. Les échantillons analysés à l'IJL sont placés à environ 10 mm de l'objectif. La tension d'accélération est fixée entre 15 et 20 kV.

IV.2. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie est une technique de caractérisation basée sur l'émission de rayons X par les atomes de la surface d'un échantillon exposé à un faisceau d'électrons incidents. Cette technique est couplée à la microscopie électronique à balayage à l'aide d'un détecteur de rayons X comme nous pouvons le voir sur la Figure 2-10. En effet, les électrons du faisceau primaire peuvent interagir avec les électrons du niveau de cœur du matériau. Cette interaction peut ioniser les atomes impactés. Une lacune électronique est alors créée. Ceci induit un réarrangement de la structure électronique de l'atome excité afin de transférer cette lacune vers un niveau d'énergie plus externe. Ce réarrangement s'accompagne par la libération d'une énergie équivalente à la différence d'énergie des états affectés par ce remaniement. Ce phénomène se traduit soit par l'émission d'un photon X, soit par l'émission d'un électron Auger. Cette émission est caractéristique de la nature de l'atome ionisé [94]. Dans notre cas, cette analyse peut être effectuée en parallèle des observations réalisées avec le MEB Quanta de l'IJL qui dispose d'un système EDX qui permet de réaliser, à l'échelle du micromètre, des analyses à très fort taux de comptage. La Figure 2-11 présente un exemple d'une superposition de spectres EDX mesurés sur plusieurs zones de la surface d'un acier inoxydable. L'intégration des pics correspondant aux différents éléments analysés permet d'obtenir leurs pourcentages massiques. Cette opération est réalisée automatiquement grâce au logiciel de l'appareil.

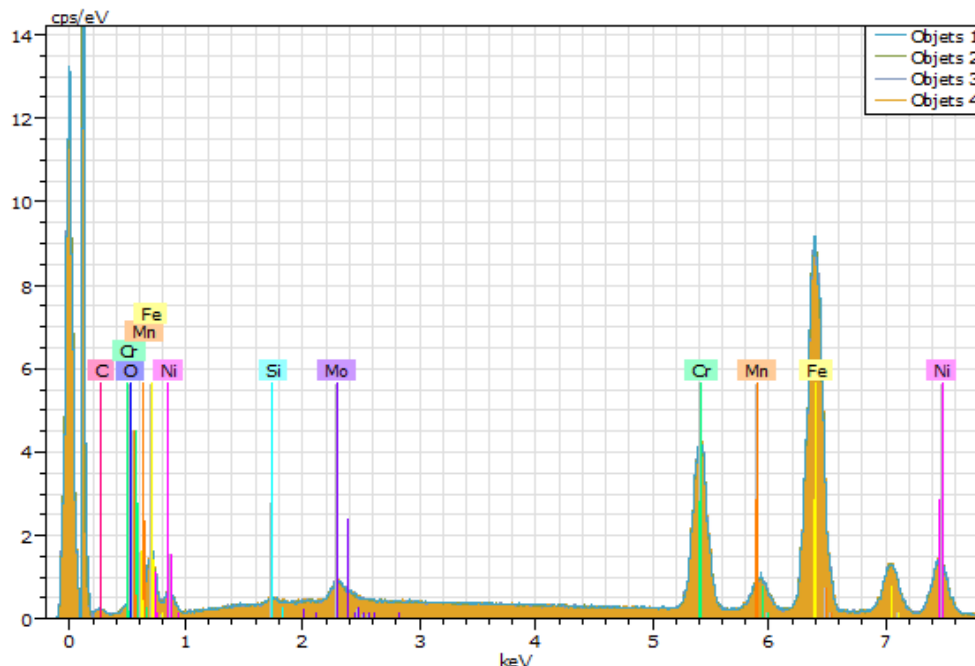


Figure 2-11. Exemple d'une superposition de spectres EDX obtenus pour l'analyse de la surface d'un acier inoxydable

IV.3. Spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique par rayons X est une technique d'analyse de surface basée sur l'effet photo-électrique [95]. Lorsqu'un photon est absorbé par un atome dans un solide, cela peut conduire à l'ionisation et l'émission d'électrons de cœur ou de valence. Ce phénomène est illustré

schématiquement sur la Figure 2-12. Les électrons éjectés de la surface du matériau exposé aux rayons X ont des énergies cinétiques qui sont propres au type d'atome auquel ils ont été arrachés. Cette énergie cinétique est directement liée à l'énergie de liaison de l'électron à son atome d'origine. C'est cette énergie de liaison qui permet d'identifier la nature ainsi que l'environnement chimique des atomes qui composent la surface du matériau analysé.

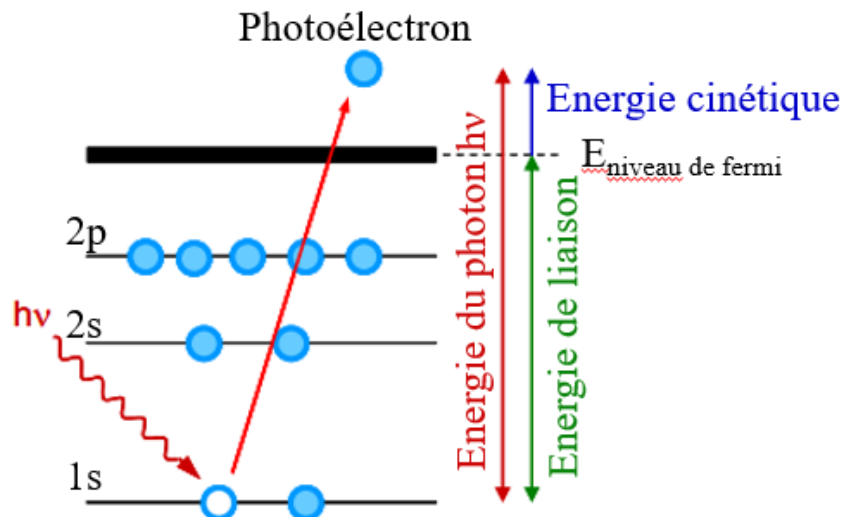


Figure 2-12. Schéma du processus photoélectronique

La relation entre l'énergie cinétique des photoélectrons émis mesurée et l'énergie de liaison de l'électron est donnée par l'équation suivante :

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad 2-15$$

Avec :

- E_k : énergie cinétique du photoélectron mesurée
- $h\nu$: énergie du photon incident
- E_b : énergie de liaison de l'électron
- ϕ : fonction de travail de l'échantillon

Des phénomènes de perte d'énergie peuvent se produire lorsque les photoélectrons arrachés traversent le solide vers la surface. Lorsqu'un électron est éjecté d'une orbitale de cœur, il peut acquérir une énergie d'excitation très importante qu'il peut en partie communiquer aux électrons de valence faiblement liés à l'atome. Il est possible d'observer dans les échantillons paramagnétiques un phénomène dit de « shake-up ». Ce phénomène se traduit sur le spectre XPS par l'apparition d'un pic satellite décalé vers les hautes énergies de liaison [96]. Le shake-up est dû à la probabilité que l'ion formé au moment de l'éjection d'un photoélectron soit excité de quelques eV au-dessus de son état fondamental. La probabilité de cet événement est faible, d'où le pic observé de faible intensité, et

provoque une baisse de l'énergie cinétique du photoélectron. Enfin, des excitations collectives de l'ensemble des électrons de valence peuvent également se produire ce qui se traduit par l'apparition d'un pic large aux plus hautes énergies appelé plasmon.

La Figure 2-13 présente le montage typique d'un appareil XPS. Dans le cadre du projet SPOT, nous avons pu collaborer avec l'équipe plasma et couches minces « PCM » de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel « IMN » à Nantes pour effectuer les mesures XPS en utilisant le spectroscope XPS Kratos Nova.

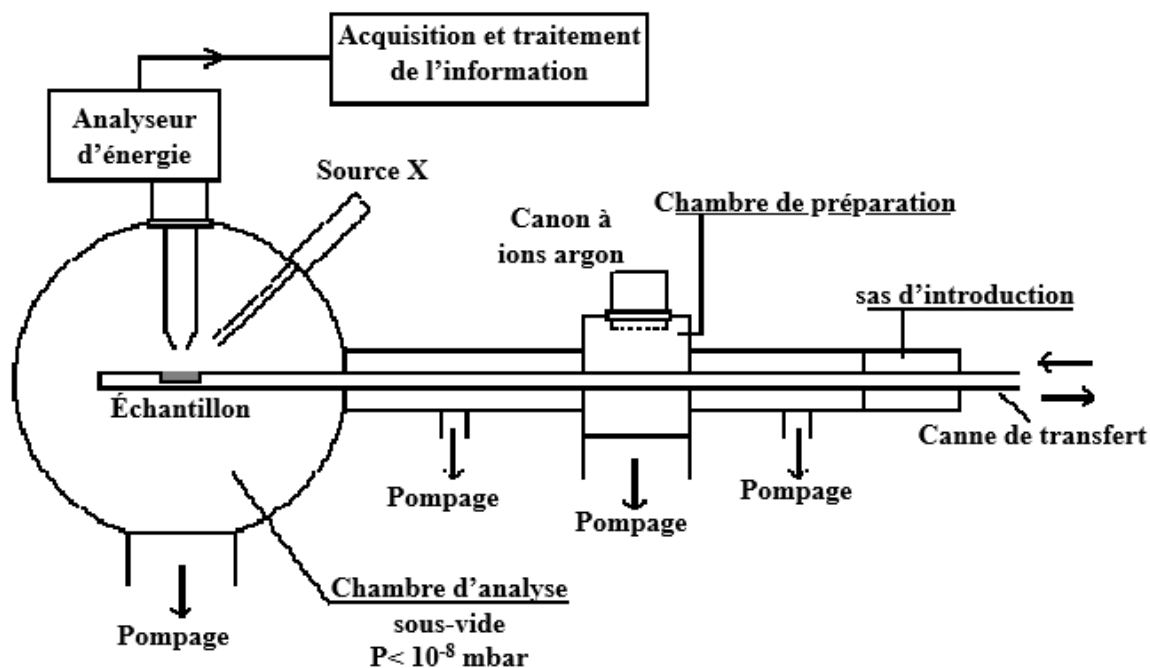


Figure 2-13. Schéma de principe d'un appareil XPS [97]

Ce spectroscope utilisé est équipé d'une source monochromatique Al $K\alpha$ (1486,6 eV). La chambre d'analyse est conditionnée sous ultra-vide à 10^{-9} mbar. Les mesures ont été effectuées en mode FOV1-Spot permettant d'analyser une surface d'environ $700 \times 300 \mu\text{m}^2$. Le traitement des spectres a été réalisé par le directeur de recherche Christophe Cardinaud. Les paramètres d'acquisition des spectres sont présentés dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1. Paramètres d'acquisition des spectres XPS

Puissance de la source X	300 W (15 kV – 20 mA)
Pas d'acquisition	0,5 eV (spectres larges) 0,1 eV (spectres de zones)
Energie de passage	80 eV (spectres larges) 40 eV (spectres de zones)
Temps de comptage par point	variable et ajusté pour avoir une statistique suffisante sur les signaux les plus importants (soit une dynamique max-min de ~10000 coup réels)
Nombre de spectres moyennés	2 (spectres larges) 25 (spectres de zones)
Résolution spectrale (mesurée sur le niveau de Fermi de l'argent)	0,85 eV à 80 eV 0,55 eV à 40 eV

Le traitement des spectres a été effectué à l'aide du logiciel Casa XPS. Les raies des spectres XPS sont généralement symétriques pour la plupart des composés chimiques et peuvent être reconstruites en utilisant une fonction gaussienne ou un mélange d'une gaussienne et d'une lorentzienne. Cependant, dans le cas des métaux, les pics peuvent être asymétriques. En effet, au cours du processus photoélectronique, en plus de l'émission d'un électron de cœur, il peut y avoir une excitation des électrons de conduction des états peuplés vers les états inoccupés créant ainsi des paires d'électron-trou. Les photoélectrons ayant subi cette interaction sont alors émis avec une énergie cinétique plus faible que le pic principal. Puisque l'énergie correspondant à ce phénomène d'excitation est assez faible (de l'ordre de quelques dixièmes d'eV), ces pics de perte ne sont pas résolus du pic principal mais entraînent une asymétrie vers les hautes énergies [96]. Cette asymétrie peut être prise en compte au cours de la décomposition du spectre en utilisant des paramètres d'asymétrie qui sont appliqués sur la fraction lorentzienne. Le rapport des aires des pics 3/2 et 1/2 sont imposés par les rapports de populations des niveaux énergétiques.

Une quantification des éléments présents au niveau de la surface analysée par XPS est possible mais seulement de manière relative en raison de la difficulté d'accéder à certaines informations telles que le flux de photons. Cette quantification est basée sur les résultats de la décomposition spectrale et s'effectue en faisant le rapport stœchiométrique des concentrations des éléments analysés :

$$X_A = \frac{N_A}{\sum_I N_I} = \frac{\frac{I_A}{\sigma_A \lambda_A L_A T(E_A)}}{\sum_i \frac{I_i}{\sigma_i \lambda_i L_i T(E_i)}} \quad 2-16$$

Avec :

- X_A et N_A : respectivement le pourcentage atomique de l'élément A et sa densité atomique
- I_A : l'intensité du signal correspondant au niveau n,l de l'élément A
- σ_A : la section efficace de photoionisation du niveau n,l de l'élément A
- λ_A : le libre parcours moyen des photoélectrons issus du niveau n,l de l'élément A
- L_A : l'anisotropie de photoémission pour le niveau n,l de l'élément A
- T : la fonction de transmission du spectromètre.

Nous avons également pu déterminer l'épaisseur des couches superficielles des oxydes et des chlorures des métaux analysés en se basant sur les résultats de la décomposition spectrale. Pour effectuer ce calcul, deux hypothèses ont été établies :

- La composition et l'épaisseur de la couche superficielle sont homogènes et l'interface entre la couche mince et le matériau est abrupte (Figure 2-14).
- La densité d'atomes métalliques dans la couche superficielle est prise arbitrairement comme la moitié de celle dans le substrat : $N_{CM}/N_S \sim 0,5$.

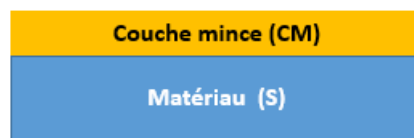


Figure 2-14. Hypothèse sur la couche superficielle

L'épaisseur de la couche superficielle peut alors être calculée à partir de l'équation ci-dessous :

$$\frac{I_{CM}}{I_S} = \frac{N_{CM} * \lambda_{CM}}{N_S * \lambda_S} * \frac{1 - \exp\left[-\frac{z}{\lambda_{CM}}\right]}{\exp\left[-\frac{z}{\lambda_{CM}}\right]} \quad 2-17$$

Avec :

I_{CM} , I_S : Intensité du signal dans la couche mince et dans le solide

N_{CM} , N_S : Densité des espèces dans la couche mince et dans le solide.

λ_{CM} , λ_S : Libre parcours moyen des photoélectrons dans la couche mince et dans le solide [98,99]

z : Epaisseur de la couche superficielle

IV.4. Profilométrie tactile

La profilométrie tactile permet d'effectuer des mesures de topographie 2D et 3D basées sur le contact entre la surface du matériau et une pointe très fine qui se déplace le long de la surface. Cette technique permet de caractériser l'épaisseur, la rugosité, les contraintes ainsi que les défauts de la surface des échantillons. Dans notre étude, nous avons utilisé un profilomètre tactile DEKTAK 8 disponible dans la salle blanche du C2N. Cet appareil a une portée verticale allant de 50 Å à 100 mm et permet d'effectuer des scans allant de 50 µm à 100 mm. La résolution verticale est de 1 Å pour la plage

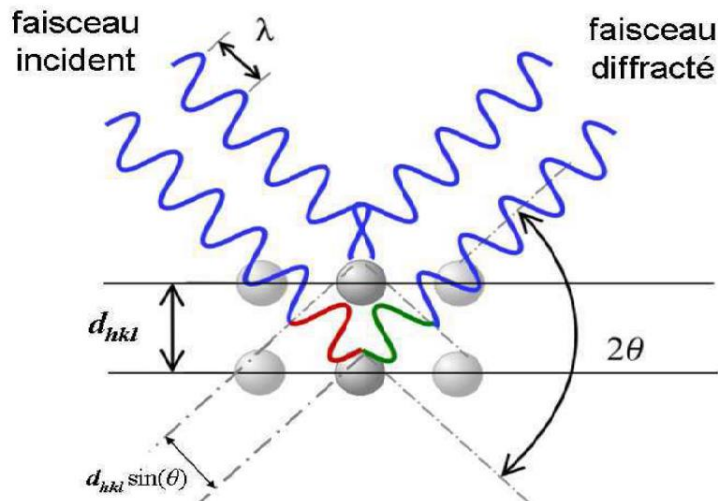


Figure 2-16. Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin [100]

Les diffractogrammes se caractérisent par la présence de pics à des positions précises qui correspondent à des angles de diffraction. Ces angles peuvent être reliés aux distances entre les plans atomiques du matériau grâce à la loi de Bragg :

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad 2-18$$

Avec d : distance inter-réticulaire ; θ : angle de diffraction ; n : ordre de diffraction et λ : longueur d'onde des rayons X.

La position des pics permet donc d'identifier les phases cristallines présentes dans le solide. La largeur des pics permet quant à elle d'avoir des informations sur les contraintes internes ainsi que sur la taille des cristallites. L'intensité des pics permet une analyse quantitative et une estimation de la composition chimique.

L'appareil que nous avons utilisé au cours de notre étude est un diffractomètre D8 Advance Bruker qui dispose d'une configuration de type Bragg-Brentano. Il est équipé d'un monochromateur Ge (111) qui permet de discriminer la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Cet équipement dispose d'un passeur automatisé permettant le chargement automatique des échantillons et leur positionnement au centre du goniomètre. L'identification des pics des diffractogrammes mesurés peut être réalisée à l'aide du logiciel EVA © au moyen des bases des données disponibles.

Le paramètre de maille des matériaux cubiques peut être relié à la distance inter-réticulaire ainsi qu'aux indices de Miller selon la relation suivante :

$$a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad 2-19$$

En combinant cette équation avec l'équation 2-20, on obtient :

$$a_{hkl} = \frac{n \lambda_{Cu}}{2 \sin\theta_{hkl}} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad 2-20$$

Le calcul du paramètre de maille devrait donc donner le même résultat pour chaque angle qui correspond à la position d'un des pics de la phase étudiée. Cependant, les positions des pics présentent des incertitudes qui sont d'autant plus importantes que l'angle de diffraction est faible. Il existe une méthode relativement simple qui permet de s'affranchir de cette incertitude. Il s'agit de la méthode de Nelson-Riley. Cela consiste à calculer une valeur corrigée unique du paramètre de maille en traçant $a_{hkl} = f(\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta)$ à partir des valeurs de a_{hkl} obtenues pour les différents angles θ . La valeur corrigée du paramètre de maille est alors estimée en extrapolant a_{hkl} avec $(\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta) = 0$ par une régression linéaire.

IV.6. Mesures de micro-dureté

Les essais de micro-dureté permettent d'effectuer des mesures de dureté très localisées (sur environ $100 \mu\text{m}^2$) au moyen d'un micro-duromètre. Ces mesures consistent à enfoncer à la surface du matériau un pénétrateur indéformable qui va laisser une empreinte sur l'échantillon. La mesure des dimensions de cette empreinte permet de remonter à la dureté du matériau. Plusieurs échelles sont utilisées pour la mesure de dureté des aciers tels que la dureté Vickers, la dureté Knoop ou encore la dureté Brinell. Ces méthodes diffèrent par la forme de l'empreinte projetée sur le matériau. Ces mesures dépendent également du poids appliqué par la charge de l'indenteur. Dans le cas de la dureté Vickers, la pointe de l'indenteur a une géométrie pyramidale à base carrée avec un angle de 136° entre faces égales (Figure 2-17).

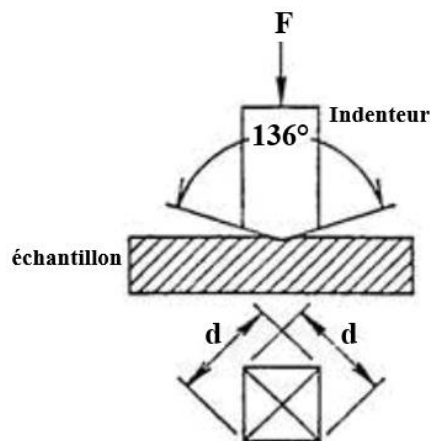


Figure 2-17. Schéma d'une empreinte d'un indenteur de type Vickers

Dans ce cas, la valeur de la dureté peut être déduite de la relation suivante :

$$HV = \frac{2F \cdot \sin \frac{136^\circ}{2}}{g \cdot d^2} \quad 2-21$$

Avec : F : la force appliquée en Newton ; g : accélération de la pesanteur ; d : la moyenne des longueurs des diagonales.

Dans le cas de la dureté Knoop, la pointe de l'indenteur est également à géométrie pyramidale mais avec une base plus allongée que celle du pénétrateur Vickers comme nous pouvons le voir sur la Figure 2-18. Dans ce cas, la profondeur de l'empreinte laissée par l'indenteur est inférieure à la moitié de la profondeur de celle laissée par le pénétrateur Vickers. Cette méthode est donc idéale pour la mesure de dureté des matériaux de faible épaisseur.

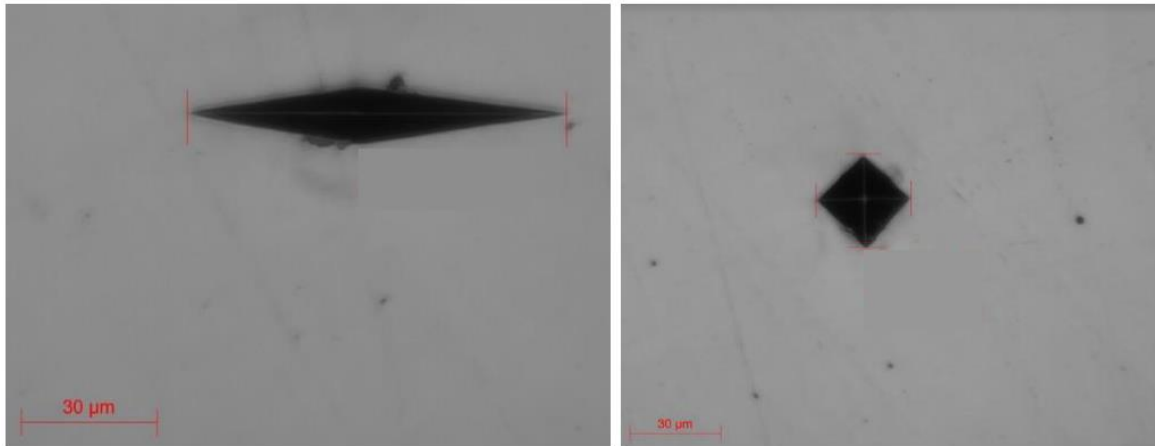


Figure 2-18. Images des empreintes laissées par les indenteurs sur la surface d'un acier inoxydable. A gauche, l'empreinte d'un indenteur de type Knoop. A droite, l'empreinte d'un indenteur de type Vickers.

La dureté Knoop (HK) peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$HK = \frac{1,451 * F}{d^2} \quad 2-22$$

Avec : F : la force appliquée en Newton ; d : la longueur de la diagonale la plus longue.

IV.7. Attaque électrolytique

L'attaque électrolytique permet d'observer la microstructure des aciers. Cette méthode est basée sur des mécanismes d'oxydo-réduction. Pour réaliser ce type d'attaque, il est nécessaire de s'équiper d'un montage constitué d'un récipient en acier inoxydable relié à un générateur de tension qui joue le rôle de la cathode. Un bain d'acide oxalique à 20% est placé à l'intérieur du récipient. Une pince en acier inox permet de relier le générateur à l'acier qui est introduit dans le bain d'acide (Figure 2-19).

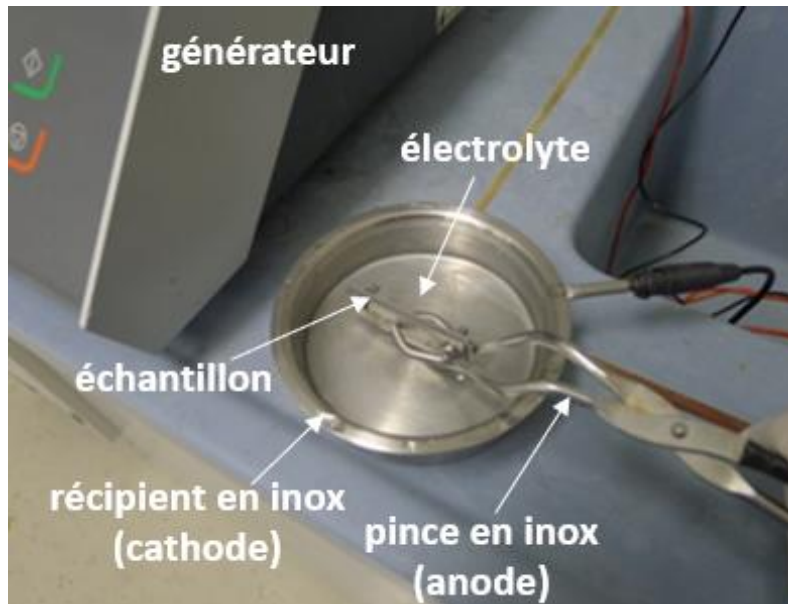


Figure 2-19. Dispositif d'une attaque électrolytique

La tension appliquée permet alors d'oxyder l'acier et de révéler les joints de grain en raison du phénomène de corrosion intergranulaire qui se produit en raison de la formation de zones déchromisées au niveau de cette zone comme nous pouvons l'observer sur la Figure 2-20.

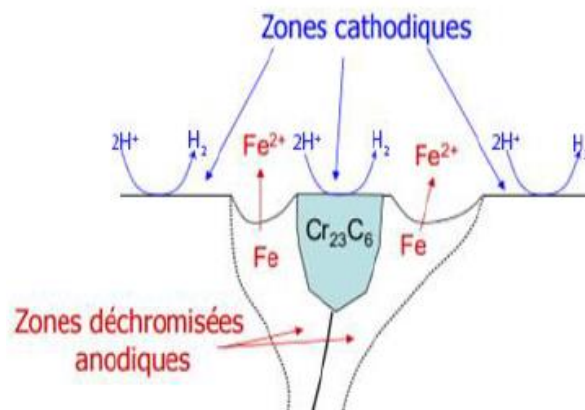


Figure 2-20. Phénomène de la corrosion intergranulaire

Ce phénomène provoque un couplage galvanique au niveau des joints de grain. Le fer contenu dans ces zones va alors s'oxyder induisant ainsi un déchaussement des grains. Pour qu'une attaque soit réussie, il faut d'abord que la surface de l'échantillon soit polie miroir. Il faut également choisir un électrolyte approprié et contrôler la tension appliquée ainsi que la durée de l'attaque qui peut varier d'un type d'acier à un autre.

V. Échantillons métalliques et aciers étudiés

V.1. Métaux : Fe, Cr et Ni

V.1.1. Échantillons de fer

Dans le cas du fer, trois types d'échantillons ont été utilisés : des feuilles de fer laminées de 200 μm et 250 μm d'épaisseur fournies par la société Goodfellow. Ces feuilles sont pures à 99,99% et sont magnétiques. Le troisième type d'échantillon est un fer massif de type ARMCO. Le fer ARMCO se caractérise par sa grande pureté (99,8%). Celui-ci se caractérise par une structure cubique centrée que nous avons pu mettre en évidence grâce à l'analyse par DRX (Figure 2-21).

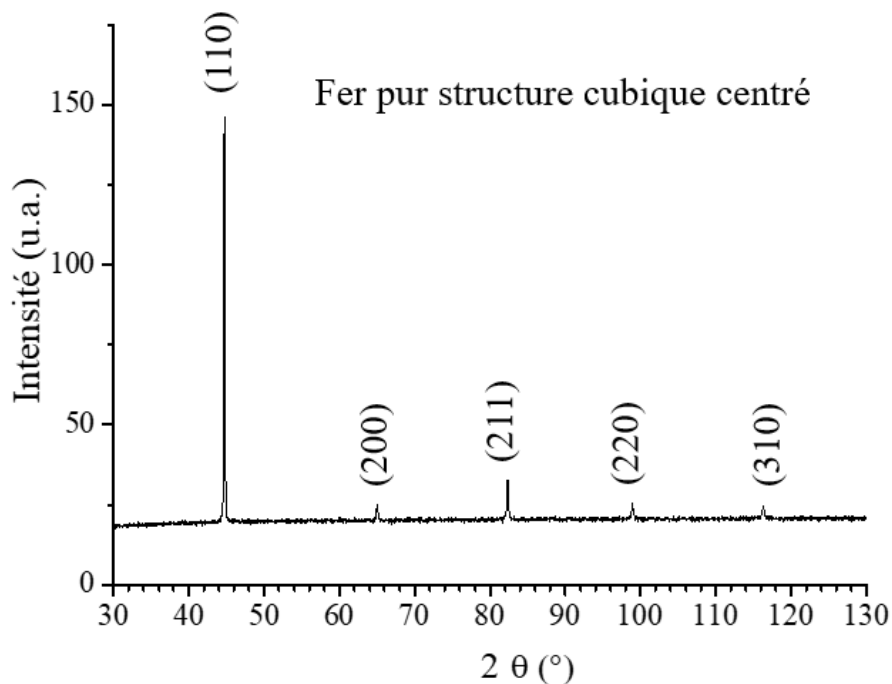


Figure 2-21. Diffractogramme du fer massif ARMCO

A partir de ce diffractogramme, il est possible de déterminer le paramètre de maille correspondant à chaque pic comme il a été décrit dans le paragraphe IV.5. Une estimation du paramètre de maille réel du fer ARMCO est ensuite calculée grâce à la méthode de Nelson-Riley présentée sur la Figure 2-22. Cette méthode donne un paramètre de maille de 0,2869 nm.

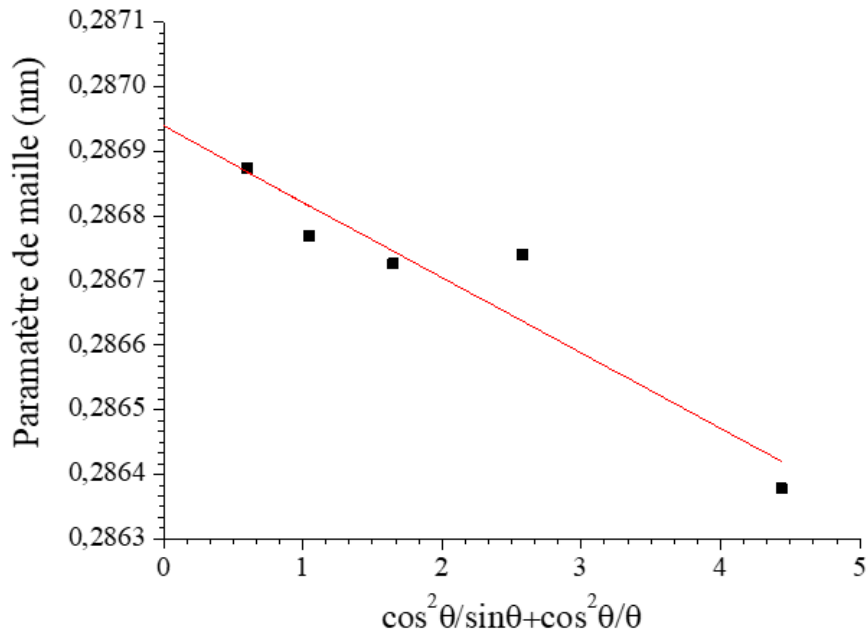


Figure 2-22. Détermination du paramètre de maille du fer ARMCO par extrapolation selon la méthode de Nelson-Riley

Le fer ARMCO se caractérise par une dureté Vickers de 105 HV que nous avons mesurée par micro-indentation avec une charge de 200 g. Nous avons également pu observer la structure des grains au microscope optique après avoir effectué une attaque électrolytique comme décrite dans le paragraphe IV.7. La Figure 2-23 montre des grains assez gros avec une taille qui varie entre quelques dizaines et une centaine de micromètres.

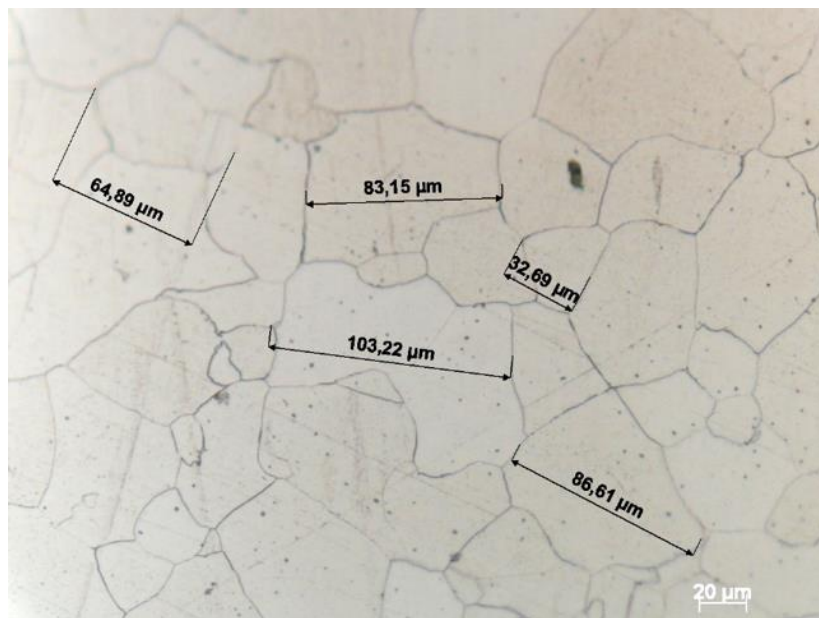


Figure 2-23. Observation des grains du fer ARMCO au microscope optique après attaque électrolytique

V.1.2. Echantillons de chrome et de nickel

Pour le chrome, deux types de matériaux ont été étudiés. Nous avons utilisé une couche mince de chrome déposée sur un wafer de silicium (110) par pulvérisation cathodique ayant une épaisseur de

290 nm. Nous avons également utilisé du chrome massif. Sachant que le chrome est très difficile à obtenir sous forme massif en raison de sa difficulté à être usiné, nous avons utilisé pour notre étude un creuset de chrome que nous avons découpé en lamelles puis polis. Dans le cas du nickel, nous avons utilisé une couche mince de 220 nm déposée par pulvérisation cathodique sur un wafer de silicium (110). Nous avons également utilisé des feuilles de nickel d'une épaisseur de 250 μm fournies par la société Goodfellow.

V.2. Alliages Fe-Cr

Nous avons utilisé pour notre étude des échantillons d'alliages Fe-Cr massifs disponibles à l'IJL. Nous avons étudié cinq types d'alliages Fe-Cr qui diffèrent par leurs concentrations en chrome à savoir, 1, 3, 5, 8 et 12 % pds en chrome. Des analyses DRX ont été effectuées pour ces différents types d'alliage ce qui a permis de déterminer leurs paramètres de maille respectifs grâce à la méthode de Nelson-Riley comme dans le cas du fer massif. Ces paramètres de maille sont représentés sur la Figure 2-24 en fonction du pourcentage en chrome de chaque alliage. On observe que le paramètre de maille de l'alliage Fe-Cr augmente en fonction de la concentration en chrome.

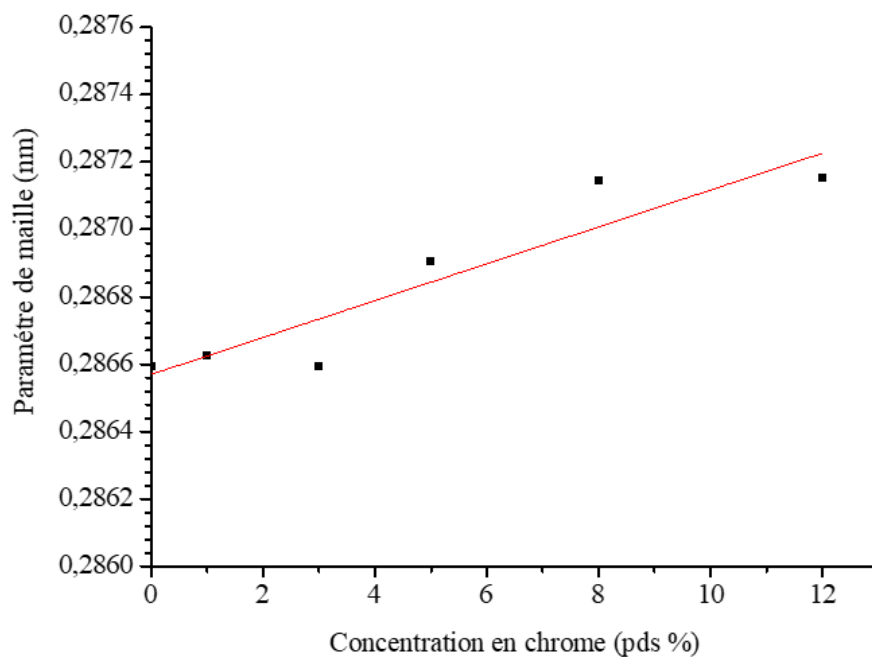


Figure 2-24. Paramètres de maille des alliages Fe-Cr en fonction de la concentration en chrome

Nous avons pu observer au microscope optique les structures des grains de ces alliages après polissage et attaque électrolytique. Nous pouvons voir sur la Figure 2-25 que la taille des grains ne varie pas de manière homogène en fonction du pourcentage de chrome.

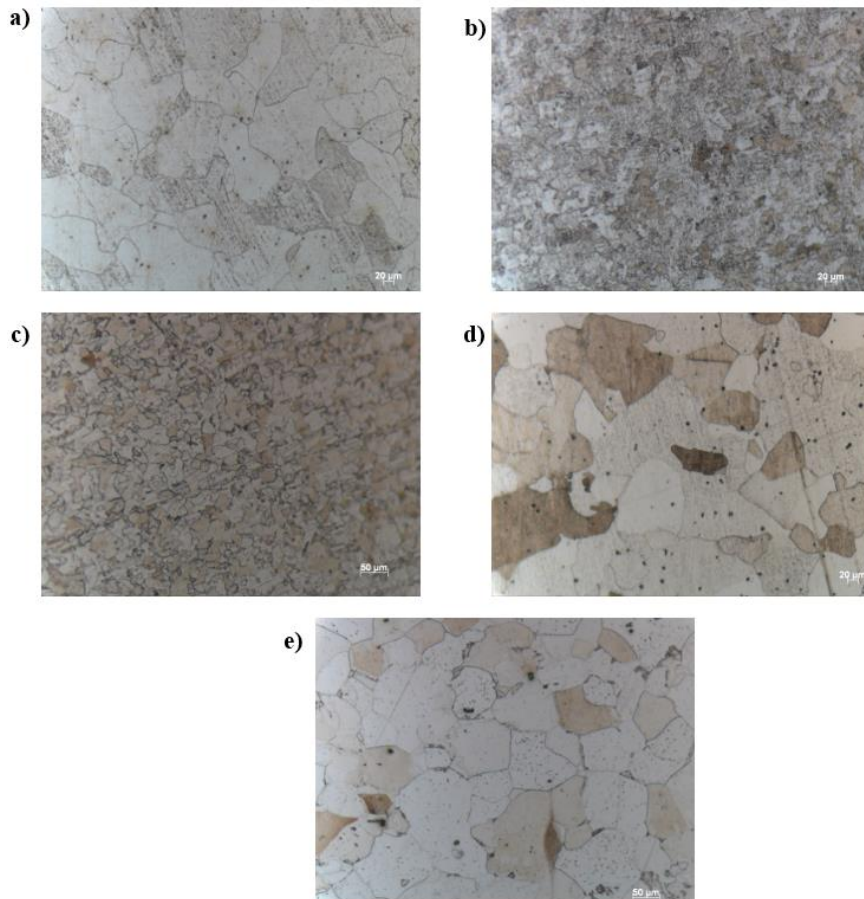


Figure 2-25. Observation de la structure des grains des alliages Fe-Cr au microscope optique après attaque électrolytique. a) 1% de chrome. b) 3%. c) 5%. d) 8%. e) 12%

Nous avons également mesuré la dureté Vickers de ces alliages avec une charge de 200 g. On observe sur la Figure 2-26 que la dureté de l'alliage Fe-Cr ne varie pas de manière homogène en fonction du pourcentage de chrome. Cette variation peut être expliquée par la différence de structure des grains de ces alliages.

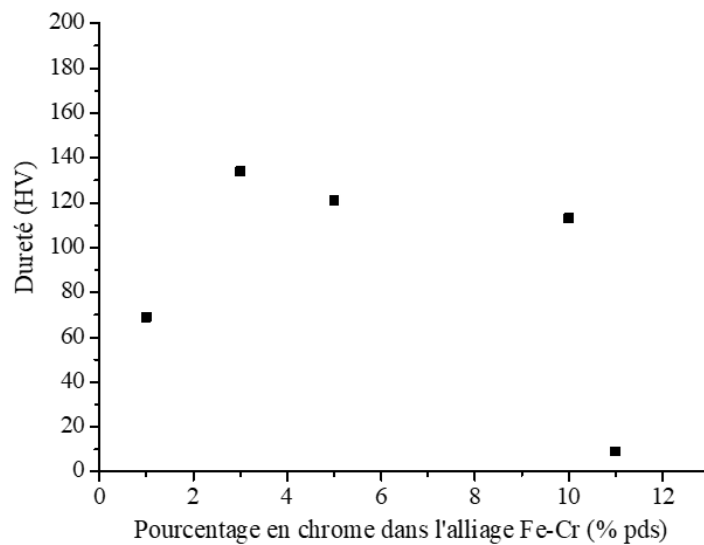


Figure 2-26. Dureté Vickers des alliages Fe-Cr en fonction du pourcentage de chrome

V.3. Aciers inoxydables austénitiques et martensitiques

Les aciers inoxydables que nous avons utilisés au cours de cette étude ont été fournis par la société UGITECH. Nous avons étudié une nuance d'acier austénitique appelé 4441 ainsi que deux nuances d'aciers martensitiques appelés 4116N et 4542.

- La nuance UGIPURE 4441 est une nuance austénitique implantable élaborée par une refusion par électrode consommable. Ceci permet une grande propreté inclusionnaire avec absence de ferrite delta assurant une bonne biocompatibilité.
- La nuance UGI 4116N est une nuance martensitique avec une teneur en C+N élevée qui offre un bon compromis résistance à la corrosion et dureté.
- La nuance UGIMA 4542 est une nuance martensitique à durcissement structural et usinabilité améliorée. Cet acier martensitique présente une tenue à la corrosion comparable à celle de l'acier inoxydable de type 304. Ses domaines d'application sont : la navigation de plaisance (arbres d'hélices, accastillage), l'agroalimentaire (matériel de manutention et de convoyage), la production d'énergie (équipement de centrales nucléaires), le bâtiment et l'automobile.

Nous allons présenter quelques propriétés de ces aciers dont une partie a été communiquée par le fournisseur et l'autre partie issue de caractérisations effectuées à l'IJL.

V.3.1. Compositions chimiques

Le Tableau 2-2 présente les compositions chimiques des aciers UGITECH communiquées par le fournisseur. On observe que les différences les plus notables sont les compositions en nickel et carbone. En effet, les aciers martensitiques contiennent moins de nickel que les aciers austénitiques en raison du caractère gammagène du nickel comme nous l'avons indiqué dans le chapitre 1, il est à noter que l'acier martensitique 4116N n'en contient que des traces. Ce dernier présente également la concentration la plus élevée en carbone.

Tableau 2-2. Composition des aciers UGITECH

	Type acier	Cr % pds	Ni % pds	Mo % pds	Si % pds	Mn % pds	Cu % pds	S % pds	P % pds	Nb % pds	Ta % pds	C % pds	N % pds
Acier austénitique	4441	17,7	14,7	2,7	0,3	1,8	0,8	0,0004	0,015	-	-	0,01	0,02
Acier martensitique	4116N	14,5	0,2	0,6	0,6	0,5	0,07	0,001	0,02	-	-	0,15	-
	4542	15,2	4,8	0,1	0,3	0,8	3,1	0,0002	0,02	0,2	0,01	0,02	0,06

V.3.2. Structures cristallines

Les aciers UGITECH ont été analysés par diffraction des rayons X à l'IJL. Le diffractogramme de l'acier austénitique 4441 est représenté sur la Figure 2-27. Les diffractogrammes des aciers martensitiques 4116N et 4542 sont représentés sur la Figure 2-28.

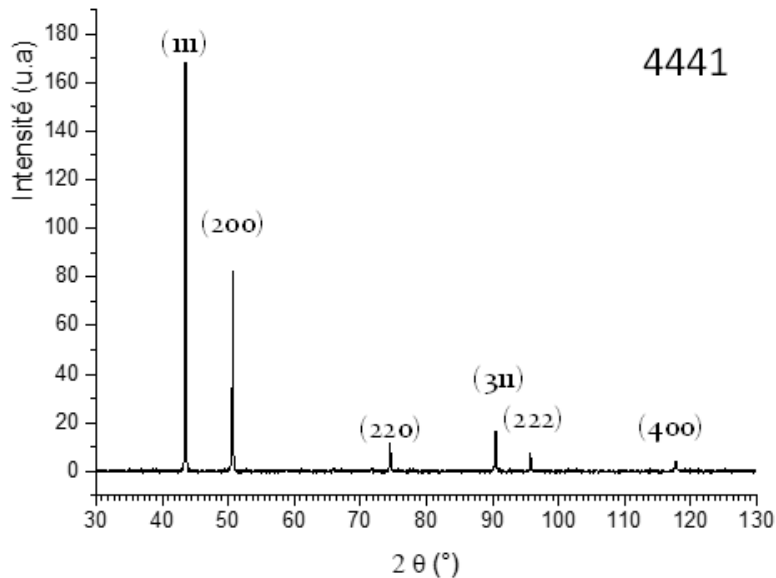


Figure 2-27. Diffractogramme de l'acier austénitique 4441

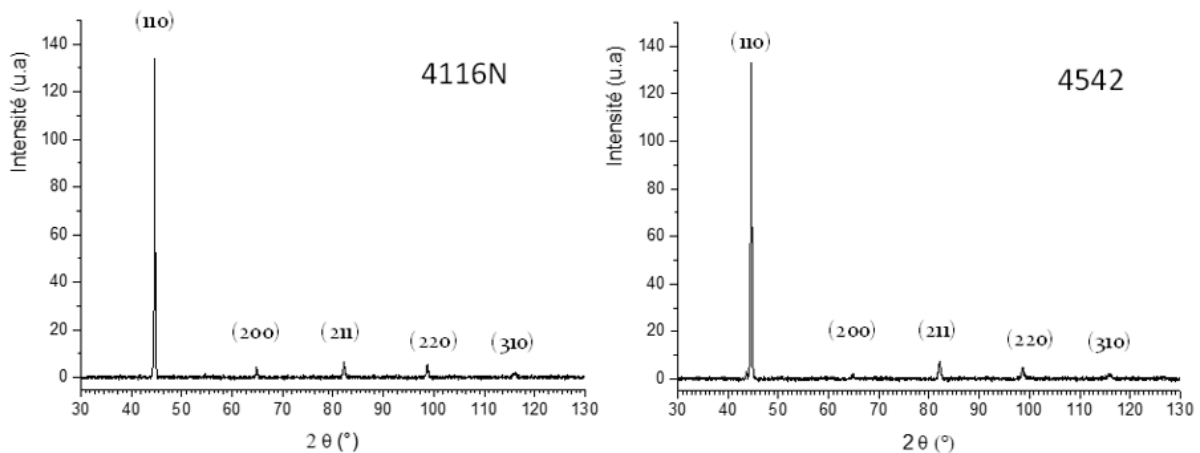


Figure 2-28. Diffractogrammes des aciers martensitiques 4116N et 4542

Nous avons pu déterminer à partir de ces diffractogrammes les paramètres de maille de ces trois nuances d'acier. Ces paramètres de maille ont été calculés puis moyennés avec la méthode de Nelson-Riley selon la procédure décrite dans le paragraphe IV.5. Ils sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 2-3. Paramètres de maille des aciers UGITECH

Type d'acier	Paramètre de maille (Å)
4441	3,5987
4116N	2,8717
4542	2,8715

V.3.3. Dureté

Des mesures de micro-dureté ont été effectuées sur ces aciers. Deux modes de mesures ont été utilisés : un mode par indentation Vickers avec une charge de 100 g et un mode par indentation Knoop avec deux charges différentes (10 g et 100 g). Les valeurs moyennes de ces mesures sont reportées dans le Tableau 2-4.

Tableau 2-4. Mesures de dureté des aciers UGITECH

	Acier 4441	Acier 4116N	Acier 4542
Dureté Vickers (100 g)	190	322	667
Dureté Knoop (100 g)	205	319	374
Dureté Knoop (10 g)	276	401	366

Nous pouvons observer dans le Tableau 2-4 que les duretés des aciers martensitiques sont plus importantes que celle de l'acier austénitique, en particulier l'acier 4116N grâce à sa concentration élevée en carbone.

V.3.4. Structure des grains

Quelques essais d'attaques électrolytiques ont été effectués pour caractériser la microstructure des aciers. La Figure 2-29 montre des micrographies optiques obtenues après attaque. Les résultats obtenus sur les aciers 4116N et 4542 ne sont pas très concluants. Cependant, on remarque la présence de taches sombres qui peuvent correspondre à des précipités ou des inclusions sur l'acier 4542.

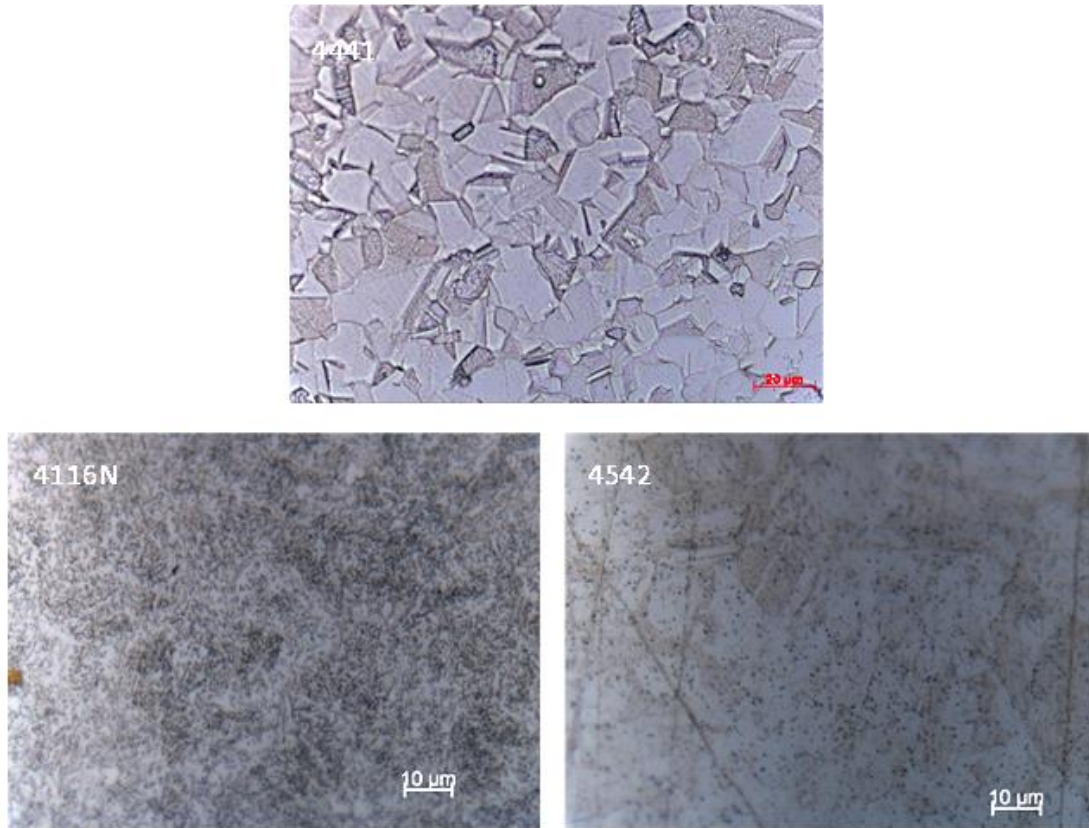


Figure 2-29. Observation au microscope optique des aciers 4441, 4116N et 4542 après attaque électrolytique

VI. Préparation et masquage des échantillons

Afin de réaliser une étude paramétrique sur la gravure des métaux, il est important de déterminer leur vitesse de gravure et de caractériser la surface gravée de manière fiable. Pour cela, une partie de la surface des métaux doit être protégée au cours de la gravure par un masque. Le masque ne doit pas être gravé trop rapidement et doit pouvoir être retiré par un procédé qui n'attaque ni les métaux (Fe, Cr, Ni) ni les aciers.

En parallèle des travaux d'optimisation réalisés sur la gravure des métaux, la mise au point par nanoimprint d'un masque dédié à la gravure des aciers en utilisant des nouveaux sol-gel, a été effectuée en collaboration avec la société SILSEF. Cependant, comme les deux projets ont été menés en parallèle, il n'a pas été possible de travailler au cours des études paramétriques avec des masques optimisés. Dans un souci d'efficacité, nous avons travaillé avec des masques qui étaient déjà disponibles. Il existe plusieurs techniques de dépôts au C2N, telles que la PVD et la PECVD, qui permettent d'obtenir des dépôts de métaux et de diélectriques. Dans notre cas, nous avons choisi de travailler avec des masques en SiO_2 et en Si_3N_4 déposés par PECVD pour lesquels il existe des recettes de dépôt optimisées développées au C2N. L'avantage de ces masques est de pouvoir être retirés par plasma fluoré sans altérer de manière significative la surface des métaux après gravure.

VI.1. Lithographie optique

La lithographie optique est un procédé qui permet de transférer un motif d'un masque optique vers un substrat à travers une suite d'opérations successives. D'abord, la surface du substrat est recouverte par une couche de résine photosensible. Ensuite, cette couche est exposée à une source de lumière U.V à travers un masque optique qui présente des zones opaques (chrome) et des zones transparentes (verre) et qui va transférer ses motifs à la résine (Figure 2-30). Ces motifs sont ensuite révélés dans une solution chimique. L'étape d'insolation est effectuée à l'aide d'un système appelé aligneur de masques qui permet d'aligner le substrat avec le masque optique et le faisceau lumineux. Plusieurs modes d'alignement sont possibles selon le type de substrat et la taille des motifs qu'il faut transférer.

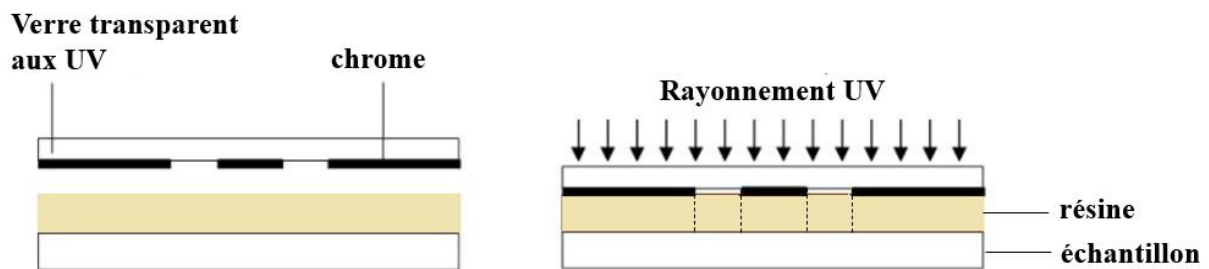


Figure 2-30. Principe d'exposition d'une résine au travers d'un masque chrome sur verre

La qualité du transfert de motif dépend à la fois de l'étalement de la résine, du mode d'alignement, de la durée d'insolation ainsi que de la durée de révélation des motifs et du plaquage. L'aligneur de masques que nous avons pu utiliser au C2N est le modèle MJB4-Süss microtech muni d'une source U.V de 10 mW, d'une longueur d'onde de 320 nm avec un système d'alignement manuel. Ce modèle permet d'avoir une résolution de motif allant jusqu'à 1 μm .

VI.2. Etapes de préparation des échantillons

La Figure 2-31 représente un schéma regroupant toutes les étapes de préparation des échantillons.

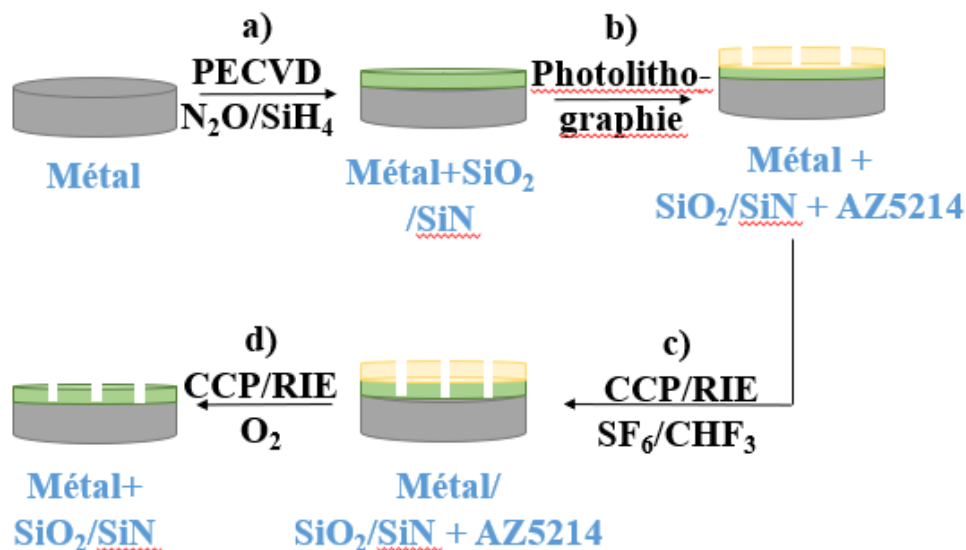


Figure 2-31. Etapes de préparation des échantillons métalliques avant la gravure. a) dépôt du masque SiN ou SiO₂ par PECVD. b) Lithographie optique. c) Gravure du masque SiO₂ ou SiN

a. Dépôts des masques SiN ou SiO₂ par PECVD

Les échantillons métalliques ont été polis manuellement avec du papier SiC jusqu'à une granulométrie (taille des grains) de 4000 (environ 6 microns) puis à l'aide d'une suspension de poussières de diamant de 1 µm afin d'obtenir une surface polie miroir. Les échantillons métalliques polis ont ensuite été masqués par des dépôts de diélectriques par PECVD. Cette méthode permet d'obtenir des masques qui adhèrent bien à la surface polie des métaux. Cette technique est également facile à mettre en œuvre et permet de réaliser des dépôts sur plusieurs échantillons en même temps tout en obtenant des épaisseurs de masque uniformes et reproductibles. Deux types de matériaux ont été testés : le SiO₂ et le SiN. Ces masques présentent l'intérêt de pouvoir être enlevés facilement et proprement à l'aide de plasma à base de SF₆.

b. Lithographie optique

Nous avons eu recours à la lithographie optique pour définir les motifs de gravure car cette technique permet d'obtenir des motifs avec des dimensions pouvant descendre jusqu'à 1 micron, ce qui correspond à l'ordre de grandeur visée pour notre application. Les échantillons de métaux avec leurs masques SiO₂ ou SiN sont recouverts par une couche de résine photosensible AZ5214 par spin-coating pour une épaisseur finale d'environ 1,4 µm. On utilise une tournette avec une accélération de 2000 tpm/s jusqu'à atteindre une vitesse de 4000 tpm pendant 30 s. L'échantillon est ensuite recuit à 125°C pendant 1 min. Après cette étape d'enrésinement, les motifs sont définis par insolation UV à l'aide d'un aligneur de masque : l'échantillon est mis au contact du masque optique par pression mécanique (Hard contact) puis est insolé pendant 15 s. Les motifs sont ensuite développés sur la couche de résine en immergeant les échantillons dans un solvant (AZ 826 MIF) pendant 30 à 40 secondes.

c. Gravure du masque SiO₂ ou SiN

Les masques en silice ou en nitrure de silicium se gravent facilement par des plasmas à base de fluor avec des composés tels que le SF₆ grâce à la formation de composés volatiles de type SiF_x [101]. Des recettes à base de SF₆ ont été développées au C2N dans un réacteur CCP/RIE permettant une gravure optimisée des masques diélectriques. Les motifs définis sur la résine AZ5214 par lithographie optique sont gravés sur le masque SiO₂ ou SiN dans un réacteur CCP/RIE par un plasma composé de 80 sccm de SF₆ et 20 sccm de CHF₃ avec une puissance RF de 15 W, une auto-polarisation de -130 V et une pression de 48 mTorr. Le CHF₃ est utilisé pour former une couche de passivation au cours de la gravure. Cette couche protège les flancs du masque de la gravure chimique. Les surfaces exposées au bombardement ionique sont gravées préférentiellement car la couche mince de passivation est pulvérisée en même temps qu'elle se forme. On peut ainsi obtenir une gravure anisotrope. L'anisotropie fait référence à l'érosion préférentielle dans une direction normale à la surface de l'échantillon [102]. Un suivi par interférométrie laser (décrit dans le paragraphe II.1 de ce chapitre) permet de déterminer la fin de l'étape de gravure.

d. Retrait de la résine AZ5214

La couche de résine restante est gravée dans le réacteur CCP/RIE par un plasma de 50 sccm de O_2 avec une puissance RF de 30 W, une polarisation de - 360 W et pression de 100 mTorr. La durée de la gravure est également déterminée grâce au suivi laser qui permet de suivre en temps réel l'épaisseur de la résine au cours du procédé de gravure.

VII. Détermination des vitesses de gravure des métaux et des masques

Au cours de chaque gravure ICP, nous arrêtons la gravure avant la gravure totale du masque SiO_2/SiN . Ceci permet de ne pas exposer la surface du métal sous le masque au plasma de chlore. Le masque restant est ensuite retiré par le plasma de SF_6/CHF_3 dans le réacteur CCP/RIE. Un suivi par interférométrie laser permet de s'assurer que tout le masque a été enlevé. On considère que le plasma SF_6/CHF_3 dans les machines CCP/RIE ne provoque pas une gravure mesurable de l'acier et des métaux purs comme Fe, Cr ou Ni. Afin de déterminer les vitesses de gravure des métaux ainsi que celles des masques SiN/SiO_2 , la surface des échantillons gravés est analysée avant et après retrait des masques par profilométrie tactile. Cette technique permet de déterminer la profondeur gravée. Une profondeur moyenne est obtenue à partir de 3 mesures de profil réalisées sur chaque échantillon afin de tenir compte des écarts dus à la rugosité de la surface. La Figure 2-32 montre un profil obtenu après gravure chlorée et retrait d'une partie du masque SiN/SiO_2 par plasma SF_6/CHF_3 . Le retrait partiel du masque est réalisé en couvrant une partie de l'échantillon avec un wafer de silicium avant la gravure par plasma SF_6/CHF_3 .

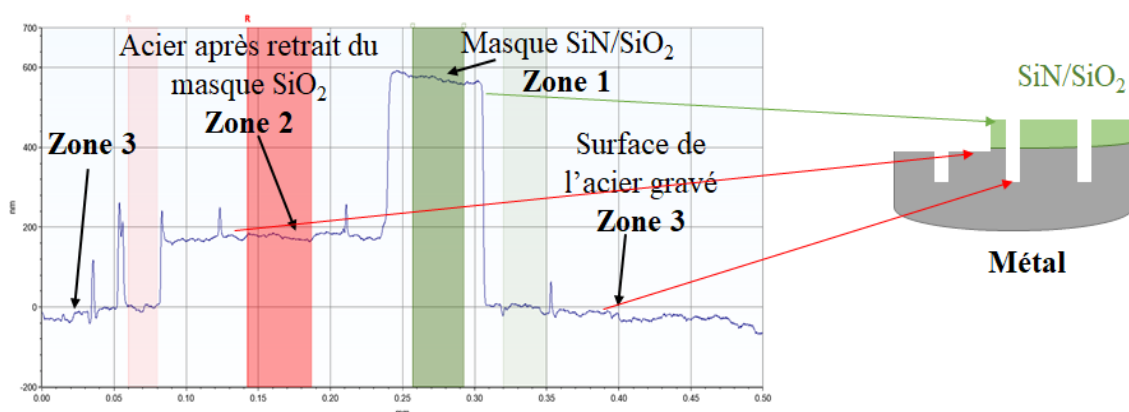


Figure 2-32. Mesure de la profondeur de gravure des métaux et des masques SiN/SiO_2 par profilométrie tactile.

Les profondeurs de gravure sont mesurées pour le métal et pour le masque à partir du profil à partir du calcul suivant :

Profondeur de métal gravée = hauteur de marche (zone 2 – zone 3)

Profondeur de SiN ou SiO_2 gravée = épaisseur initiale SiN ou SiO_2 - hauteur de marche (zone1– zone2)

VIII. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble des techniques auxquelles nous avons eu recours pour préparer et caractériser nos échantillons, les moyens utilisés pour la gravure des métaux et des aciers ainsi que les méthodes de diagnostic plasma employées.

La machine principale de gravure est un réacteur ICP/RIE de configuration planaire de marque Sentech. La phase plasma est caractérisée à l'aide d'un interféromètre micro-ondes permettant la mesure de la densité électronique et d'un spectromètre d'émission optique (SEO) permettant de caractériser les atomes et les molécules diatomiques de la phase gazeuse du plasma qui sont excités par impact électronique.

Les surfaces des échantillons gravés sont caractérisées par XPS afin d'étudier les interactions plasma-surface en déterminant les liaisons chimiques et la composition atomique de la surface. En plus de l'XPS, des analyses EDX et des observations MEB sont également effectuées afin d'obtenir une vision de l'état des surfaces entrant en contact avec un plasma chloré.

Chapitre 3

Mise au point d'un procédé optimisé pour la gravure des aciers inoxydables 4441 et 4116N par plasma chloré

I. Introduction

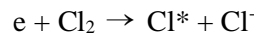
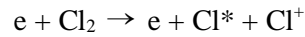
Nous avons mis au point un procédé de gravure sèche des aciers austénitiques et martensitiques. Ce procédé de gravure a été développé dans un réacteur ICP/RIE permettant de générer des plasmas très réactifs générant de nombreuses espèces radicalaires capables de se lier chimiquement avec les surfaces en contact avec le plasma. Dans notre cas, nous nous sommes limités à l'étude de plasmas à base de chlore mais en explorant différentes pistes de mélanges gazeux tels que Cl_2/O_2 , Cl_2/BCl_3 et Cl_2/Ar . Ces mélanges gazeux ont été inspirés par des travaux antérieurs ayant été effectués sur la gravure du fer, du chrome ou du nickel comme exposé au chapitre 1. Ce chapitre décrit l'ensemble des chemins explorés pour pouvoir mettre au point un procédé optimum pour la gravure des aciers. La méthodologie consiste à d'abord étudier la réactivité des métaux purs constituant majoritairement les aciers, à savoir, le fer, le chrome et le nickel, dans un plasma de chlore pur afin de déterminer l'effet des différents paramètres du réacteur (puissance et polarisation) sur le procédé de gravure. Ensuite, il s'agit d'étudier différents mélanges gazeux à base de chlore afin de trouver un compromis entre la gravure et la pulvérisation des différents éléments qui composent les aciers inoxydables étudiés. Les gravures et les études de plasma réalisées ont été menées dans deux réacteurs ICP similaires mais se trouvant dans 2 laboratoires différents : le C2N et l'IEMN. En comparant les études réalisées, nous avons mis en évidence une divergence des paramètres plasma entre les 2 réacteurs. A la lumière de ces résultats nous avons effectué une comparaison systématique de tous nos résultats et nous avons également relevé une évolution des paramètres électriques du plasma et de sa composition aussi au sein d'un même réacteur entre deux campagnes de mesures. Ces dernières seront détaillées dans la dernière partie de ce chapitre.

II. Influence des paramètres expérimentaux sur la gravure des métaux et sur les caractéristiques du plasma de chlore

Afin de caractériser l'influence des paramètres du réacteur ICP sur les propriétés du plasma de gravure, nous avons effectué des campagnes de mesures de spectroscopie d'émission optique. Des mesures actinométriques en été effectuées au cours de certaines de ces campagnes grâce à l'injection d'un faible débit de xénon.

II.1. Actinométrie appliquée aux plasmas de chlore

Il existe quelques articles sur l'actinométrie du chlore [103–109]. L'examen de la littérature est assez contrasté quant à l'application de cette méthode au dosage du chlore atomique dans les plasmas de chlore. Ceci est certainement dû au taux de dissociation qui peut être très différent suivant les plasmas utilisés. L'excitation du chlore peut ne pas provenir directement du chlore atomique. L'excitation dissociative ainsi que l'attachement dissociatif peuvent participer au signal actinométrique si le chlore est peu dissocié :



Dans les conditions que nous utilisons, le taux de dissociation est élevé (de 40% à 90%) et nous négligerons la contribution due aux molécules de chlore.

Le diagramme de Grotrian partiel du chlore atomique est présenté sur la Figure 3-1. Il a été construit à partir de la base de données du NIST [110]. La Figure 3-2 montre le diagramme de Grotrian des potentiels actinomètres : l'argon et le xénon. Selon les recommandations de Malyshev et Donnelly, la raie Xe I à 823,1 nm (transition $5p^5 (2P^{\circ}3/2) 6s \rightarrow 5p^5 (2P^{\circ}3/2) 6p$) a été utilisée [108]. L'état excité est à 9,83 eV mais il faut prendre en compte l'excitation via les métastables du xénon ; cette contribution pouvant être importante pour ce niveau. La procédure décrivant l'estimation des métastables de xénon est décrite dans [87]. La Figure 3-3 qui montre l'évolution des coefficients d'excitation en fonction de l'énergie intègre la contribution des métastables. La raie Cl I à 837,6 nm (transition $3s^2 3p^4 (^3P) 4p \rightarrow 3s^2 3p^4 (^3P) 4s$) est utilisée car l'état excité est à 10,4 eV, proche de celui du niveau Xe I choisi. Nous n'utilisons pas la raie à 792,5 nm recommandée par Malyshev et Donnelly car des variations très similaires pour toutes les raies du chlore sont observées, quelles que soient les paramètres de décharge. Malyshev, Fuller et Donnelly ont montré que dans les conditions que nous utilisons, le plasma est fortement dissocié et que l'excitation par impact électronique de Cl_2 contribue très peu à l'émission de la raie du chlore [108]. Il n'existe pratiquement pas de sections efficaces d'excitation pour les raies du chlore à partir de l'état fondamental du chlore atomique et des états métastables du chlore [108,109]. Ganas a calculé des sections efficaces pour les différents blocs d'états excités du chlore [111]. Celles-ci sont représentées sur la Figure 3-3 avec la section efficace du bloc 4p utilisée dans la modélisation de Guillaume Le Dain [14].

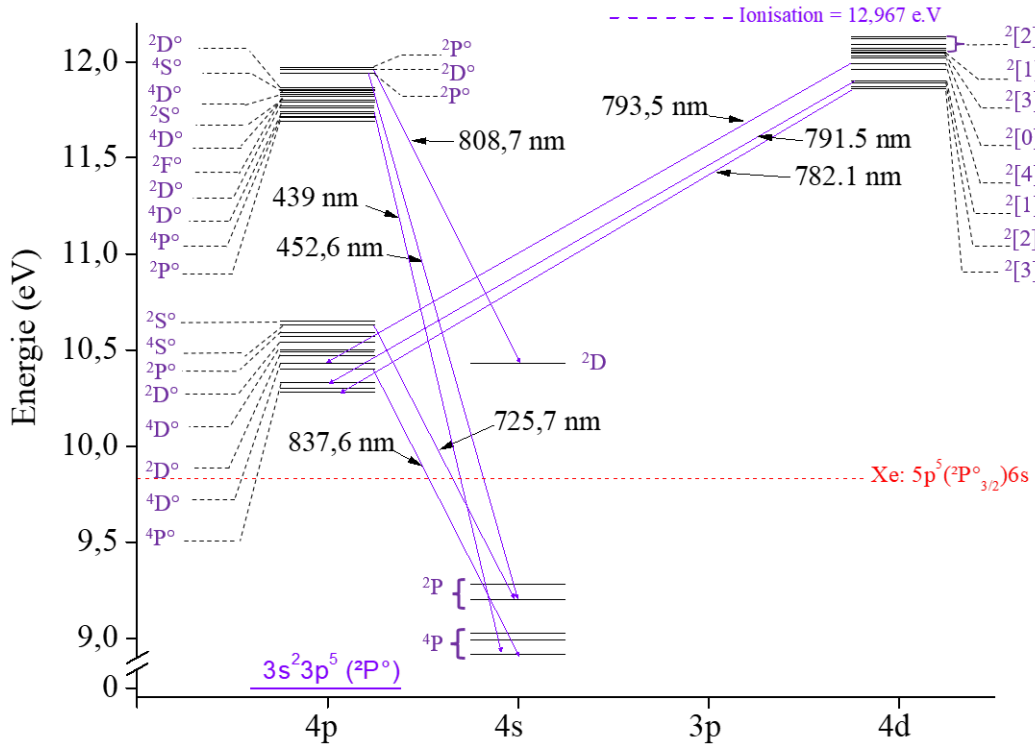


Figure 3-1. Diagramme partiel de Grotrian pour le chlore atomique

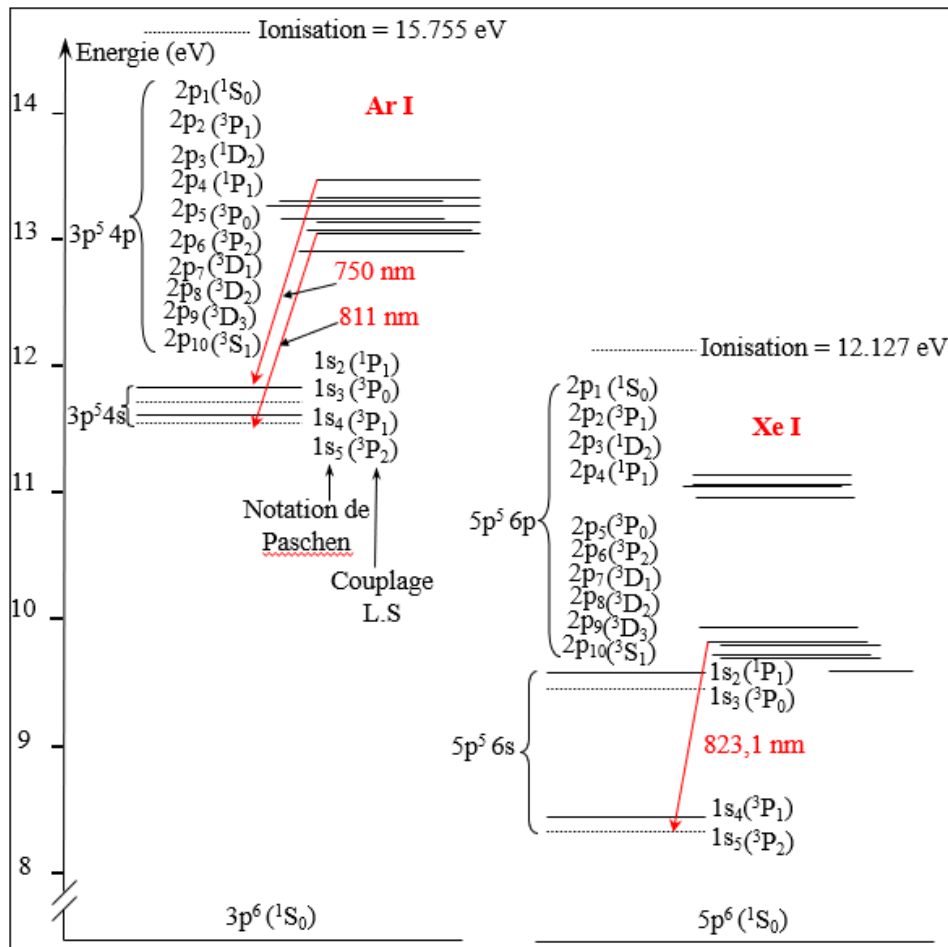


Figure 3-2. Diagramme de Grotrian pour Ar I et Xe I

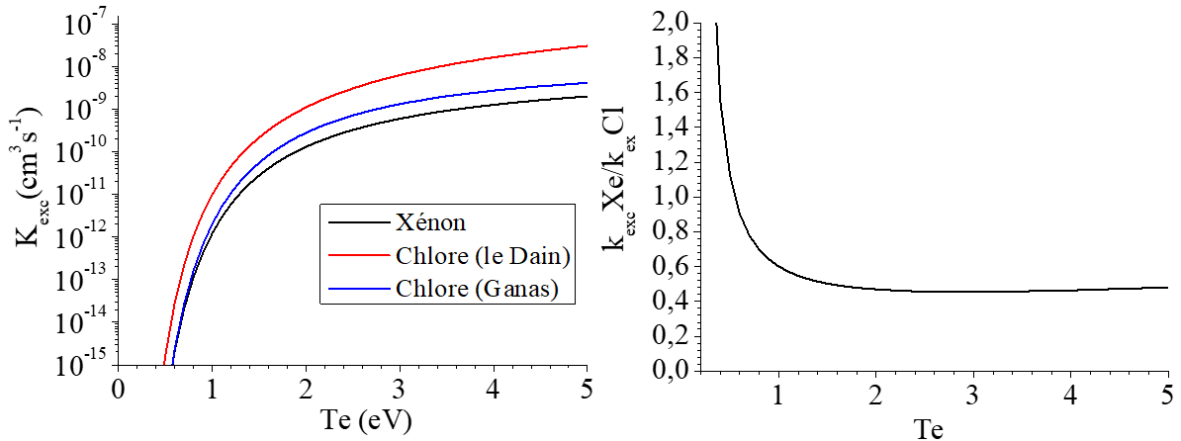


Figure 3-3. A gauche, coefficient d'excitation pour les raies du Xe I à 823,1 nm et le bloc 4p du chlore. A droite, rapport des coefficients d'excitation $k_{exc} Xe / k_{exc} Cl$ pour les données de Ganas [111].

Avec nos hypothèses, on obtient :

$$\frac{I_{Cl}}{I_{Xe}} = \frac{K_{ji}(Cl)h v_{ji}(Cl) A_{ji}(Cl) n_e}{K_{ji}(Xe)h v_{ji}(Xe) A_{ji}(Xe) n_e} \frac{k_{exc}(Cl) [Cl]}{k_{exc}(Xe) [Xe]} = \frac{7,9 \cdot 823,1 \cdot 10^{-9} \cdot 2,8 \cdot 10^7 \cdot 2,50 \cdot 10^{-8}}{9,8 \cdot 837,6 \cdot 10^{-9} \cdot 2,14 \cdot 10^7 \cdot 3,27 \cdot 10^{-8}} \frac{k_{exc}(Cl) [Cl]}{k_{exc}(Xe) [Xe]} \quad 3-1$$

Ceci nous donne :

$$\frac{[Cl]}{[Xe]} = 1,26 * \frac{k_{exc}(Cl)}{k_{exc}(Xe)} \frac{I_{Cl}}{I_{Xe}} \quad 3-2$$

En utilisant la quantité de chlore initialement introduite dans le réacteur sans plasma $[Cl_2]_i$ avec la loi des gaz parfait et les pressions partielles, on obtient :

$$\frac{[Cl]}{[Cl_2]_i} = 1,26 * \frac{k_{exc}(Cl)}{k_{exc}(Xe)} \frac{I_{Cl}}{I_{Xe}} \frac{[Xe]}{[Cl_2]_i} \quad 3-3$$

II.2. Effet de la puissance ICP et de la polarisation RF sur la gravure du fer dans un plasma chloré

Le fer est le composant principal des aciers inoxydables (entre 60 et 80%). Nous avons donc décidé d'étudier d'abord la gravure de ce métal. Comme discuté dans le chapitre 1, le fer peut former des espèces volatiles ($FeCl_x$) avec le chlore à des températures relativement basses (220°C dans nos réacteurs ICP). C'est pourquoi, nous avons commencé par travailler avec un plasma de chlore pur en analysant l'effet des deux paramètres principaux du réacteur sur les caractéristiques du plasma et sur la gravure du fer.

II.2.1. Influence de la puissance ICP sur les caractéristiques du plasma de chlore et sur la vitesse de gravure du fer

La puissance injectée dans le plasma est un paramètre qui contrôle directement la densité électronique d'un plasma, c'est donc un paramètre important pour définir un procédé de gravure. Dans le cas du plasma de chlore, le choix de la puissance va déterminer le taux de dissociation, ainsi que la densité des espèces réactives présentes dans le plasma (Cl , Cl_2^+ et Cl^+) [54,112].

Nous avons déterminé, en utilisant la méthode SEO et en utilisant un interféromètre micro-onde, la composition de la phase gazeuse émettant dans le domaine UV-Visible ainsi que la densité électronique. Au cours de cette campagne, nous avons utilisé les paramètres suivant de manière constante pour minimiser les variations : un débit constant de 60 sccm de Cl_2 et une pression de 5 mTorr. Nous avons ajouté 7 sccm de xénon dans le mélange gazeux afin de réaliser des mesures d'actinométrie. La Figure 3-4 montre les résultats obtenus à la suite des mesures effectuées. On observe sur la (Figure 3-4.a) que la variation de la densité électronique du plasma évolue linéairement en fonction de la puissance ICP. La densité électronique augmente de $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ pour 200 W à $1,4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ pour 800 W. Il s'agit d'une augmentation d'un facteur 14 entre 200 et 800W. L'augmentation de la densité électronique avec la puissance va induire une augmentation du taux de dissociation du chlore et donc une augmentation de la densité de chlore atomique. En faisant le rapport entre l'intensité d'émission de la raie de Cl à 837,5 nm et la raie de Xe à 823,1 nm, comme expliqué dans le paragraphe III.2.3 du chapitre 2, on obtient une courbe qui est proportionnelle à l'évolution de la densité de chlore atomique en fonction de la puissance. La Figure 3-4.b montre effectivement une augmentation linéaire de la densité de chlore atomique avec la puissance ICP. Dans le cadre de nos hypothèses actinométriques on peut dire que la densité de Cl double entre 200 et 800W.

Le rapport $I_{\text{Cl}} (837,6 \text{ nm}) / I_{\text{Xe}} (823,1 \text{ nm})$ peut également être assimilé au taux de dissociation du chlore. L'évolution de ce rapport correspond très bien aux données de Donnelly et al. [113] ainsi qu'aux résultats de modélisation obtenus au sein de l'IMN. En effet, la Figure 3-5 montre une comparaison de l'évolution des pourcentages de dissociation obtenus à partir des rapports $I_{\text{Cl}} (837,6 \text{ nm}) / I_{\text{Xe}} (823,1 \text{ nm})$ expérimentaux avec les pourcentages de dissociation de Cl_2 obtenus grâce à la simulation. Il est à noter que les données expérimentales reportées ont été obtenues à partir des rapports $I_{\text{Cl}} (837,6 \text{ nm}) / I_{\text{Xe}} (823,1 \text{ nm})$ et ont été multipliés par 20. Les données de simulation, quant à elles, ont été calculées à partir de la densité électronique avec le rapport $[1 - \eta \text{Cl}_2 (\text{plasma on}) / \eta \text{Cl}_2 (\text{plasma off})]$. Il n'est donc pas possible de comparer les valeurs absolues. Cependant nous pourrions comparer les évolutions de ces rapports. D'autre part, l'estimation du taux de dissociation à partir de l'équation 3-3 et des données de la Figure 3-4 donne au mieux 14 % alors qu'il devrait être de 60% d'après la modélisation et 90 % d'après les données de Donnelly. Nous supposons que le calcul du coefficient d'excitation du chlore atomique est incorrect. On remarque que, dans l'hypothèse d'une

relation linéaire entre le rapport d'intensité et la puissance, on obtient un rapport non nul pour une puissance nulle. Ceci n'est pas logique puisque, pour une puissance nulle, on ne devrait pas avoir d'atomes de chlore. Ce résultat s'explique par la diminution très importante du taux de dissociation aux basses puissances qui induit une importante contribution du chlore moléculaire à l'excitation du chlore atomique dans ce domaine de puissance.

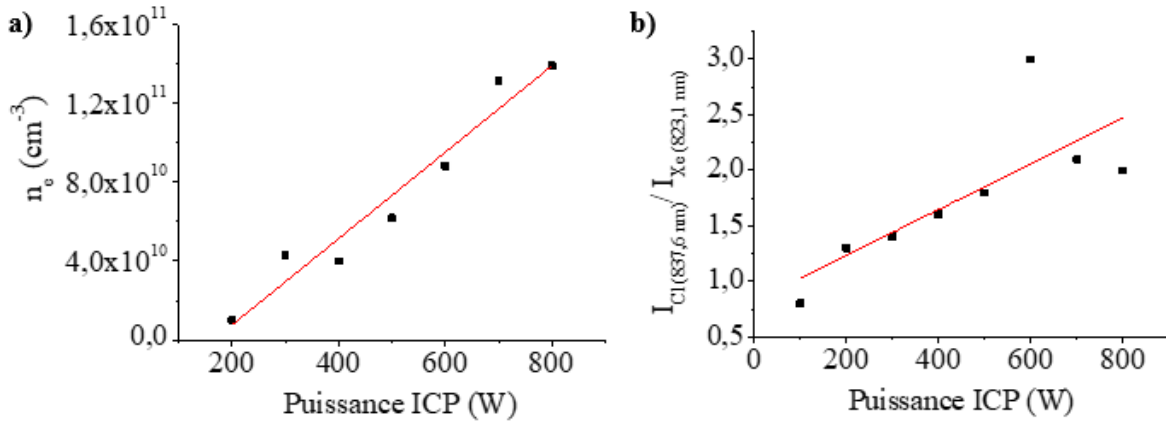


Figure 3-4. Effet de la variation de la puissance sur la densité électronique et l'émission optique du plasma de chlore pur avec 60 sccm de Cl₂ et 7 sccm de Xe à 5 mTorr. a) Variation de la densité électronique. b) Variation du rapport d'intensités d'émission optique $I_{Cl(837,6\text{ nm})} / I_{Xe(823,1\text{ nm})}$

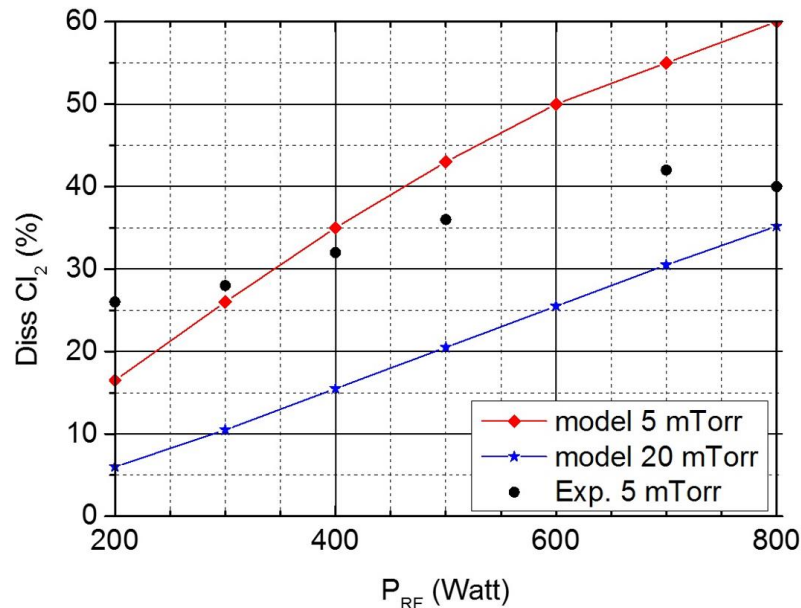


Figure 3-5. Pourcentage de dissociation de Cl₂ en fonction de la puissance ICP.

Afin de déterminer l'effet de la puissance sur la gravure du fer par plasma chloré, nous avons effectué une campagne de mesures de vitesses de gravure sur des feuilles de fer. Ces dernières ont d'abord été polies puis masquées avec une couche mince de Si₃N₄ de 1 μm d'épaisseur. Les feuilles de fer ont été gravées avec un plasma de 60 sccm de Cl₂ à 5 mTorr, -150V de polarisation avec une température du porte échantillon de 220°C pendant 4 min. La puissance RF sur l'antenne ICP varie de 200 W à 800 W. Après la gravure ICP, la couche de Si₃N₄ restante est retirée par un plasma SF₆/CHF₃, puis la vitesse de gravure est déterminée par profilométrie tactile. La Figure 3-6 montre la variation de la vitesse de

gravure des feuilles de fer en fonction de la puissance. On observe que la vitesse de gravure du fer augmente linéairement lorsque la puissance augmente en passant de 165 à 483 nm/min entre 200 et 800 W.

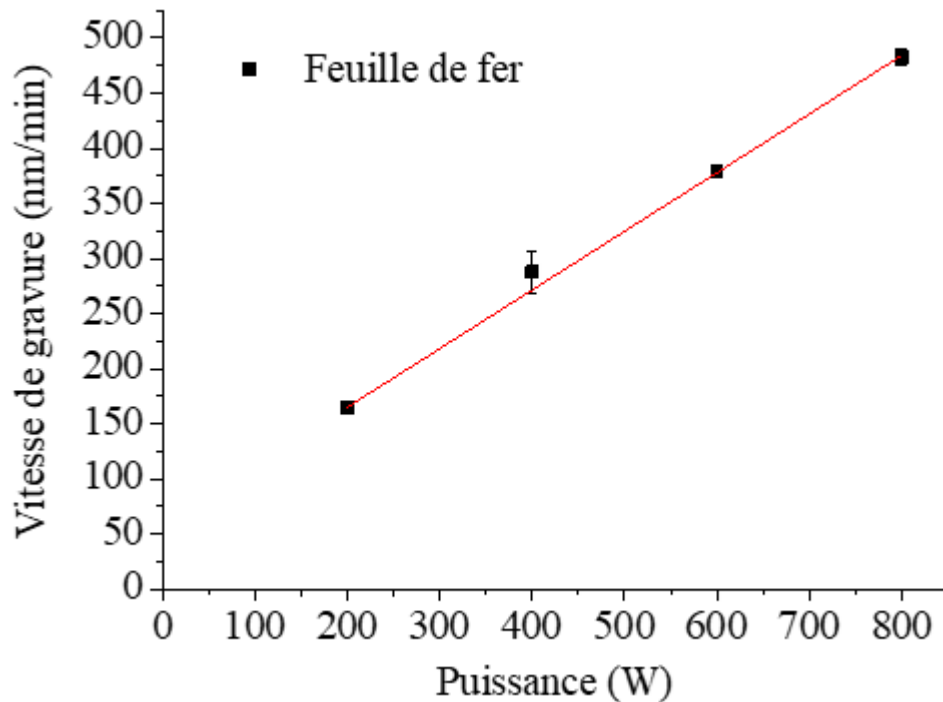


Figure 3-6. Variation de la vitesse de gravure de feuilles de fer en fonction de la puissance avec un plasma ICP de 60 sccm de Cl_2 à 5 mTorr, -150 V, 220°C pendant 4 min.

La vitesse de gravure du fer est multipliée par 3 entre 200 et 800 W. Cette augmentation est du même ordre de grandeur que celle de l'intensité d'émission de chlore qui est multipliée par 2.

Pour conclure, l'augmentation de la puissance permet d'augmenter le taux de dissociation du chlore et donc d'augmenter de la densité de chlore atomique. Cette augmentation impacte directement la vitesse de gravure du fer qui augmente également.

II.2.2. Influence de la polarisation sur les caractéristiques du plasma de chlore et sur la vitesse de gravure du fer

Des travaux de modélisation ont été réalisés sur l'effet de la polarisation du porte-substrat sur le flux d'ions généré dans la gaine pour des plasmas ICP chlorés avec une puissance ICP de 750 W et une pression de 5 mTorr. Ces travaux ont montré que la polarisation RF contribue faiblement à la création du flux ionique et que le rôle principal de la polarisation RF du porte-substrat est l'augmentation de l'énergie des ions impliqués dans le bombardement ionique [114].

Afin d'étudier le rôle de la polarisation sur la gravure, des échantillons de feuilles de fer ont été masqués avec 500 nm de SiO_2 puis gravés dans le réacteur ICP du C2N avec un plasma de 60 sccm de

Cl₂ à 800 W, 5 mTorr, et 220°C pendant 2 minutes en faisant varier la polarisation de 0 à - 300 V. La Figure 3-6 montre que la vitesse de gravure du fer augmente de 147 nm/min pour une gravure sans polarisation à 2097 nm/min avec une polarisation de -300 V. Cette augmentation spectaculaire (d'un facteur 10) montre l'importance du rôle du bombardement ionique sur la vitesse de gravure du fer.

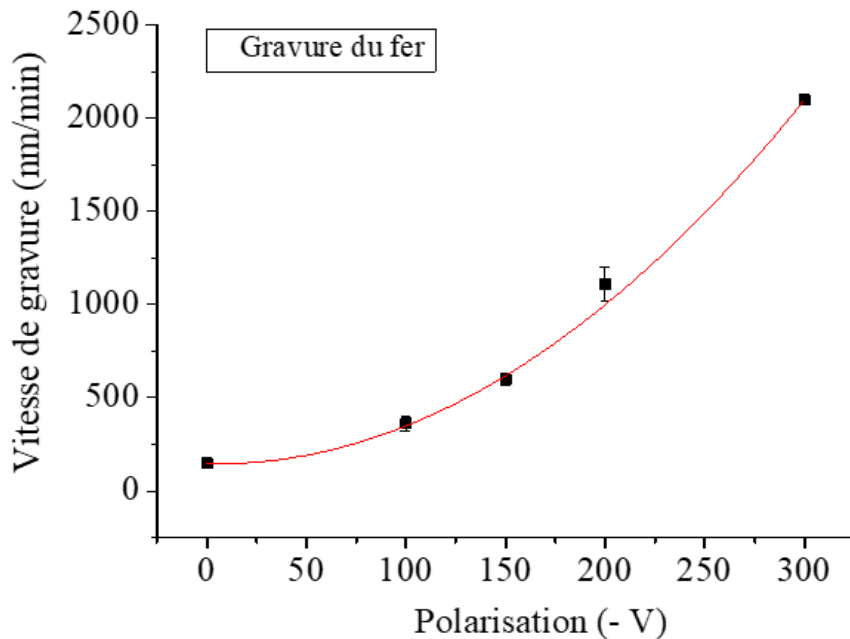


Figure 3-7. Influence de la polarisation sur la vitesse de gravure d'une feuille de fer avec 60 sccm Cl₂, 800W, 5 mTorr, 220°C pendant 2 min.

La Figure 3-8 montre des images MEB de la surface du fer après gravure et retrait du masque. On peut observer que la feuille de fer gravée avec une polarisation de -150 V (Figure 3-8.a) présente des traces de contamination sur toute la surface de l'échantillon. En augmentant la polarisation à -300 V (Figure 3-8.b), on observe une amélioration de l'état de surface du fer grâce à un bombardement ionique plus intense qui a permis d'éliminer une très grande partie de la contamination pouvant se former au cours de la gravure.

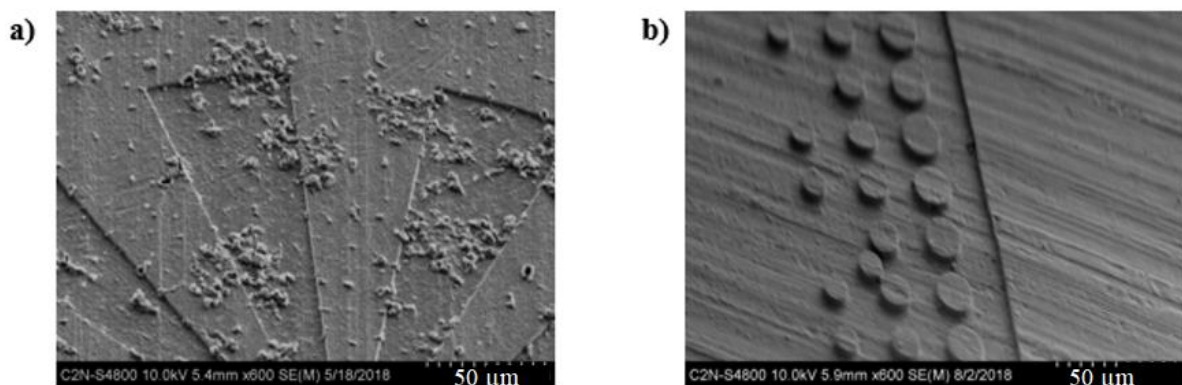


Figure 3-8. Image MEB d'une feuille de fer après gravure avec 60 sccm Cl₂, 800 W, 5 mTorr, 220°C pendant 2 min. (a) feuille de fer gravée avec une polarisation de - 150 V, (b) feuille de fer gravée avec une polarisation de - 300 V.

Au cours d'une campagne de mesures SEO effectuée ultérieurement à l'IEMN, nous avons pu caractériser le plasma de gravure d'une feuille de fer. Les paramètres du plasma utilisés étaient : 60 sccm de Cl₂, une puissance de 800 W, une pression de 5 mTorr et comme variable la polarisation. Dans ce cas, la température de l'échantillon a été fixée à 180°C au lieu de 220°C car c'était la température maximale qu'il était possible d'atteindre au moment où les mesures ont été réalisées.

La Figure 3-9 montre l'apparition des raies d'émission caractéristiques du fer pendant la gravure. On observe une augmentation de l'intensité d'émission du fer lorsque la polarisation augmente. Ces raies ont été normalisées par rapport à la raie Cl : 452,6 nm afin de pouvoir comparer l'effet de la polarisation entre les différents spectres. Cette procédure de normalisation n'est en aucun cas assimilée à de l'actinométrie puisque le chlore n'est pas un gaz rare et que la raie Cl : 452,6 nm utilisée pour la normalisation provient d'un état excité à 11,94 eV qui est bien plus élevé que ceux des raies du fer dont la raie la plus intense Fe : 372,08 nm correspond à une énergie d'excitation de seulement 6,35 eV et la raie Fe : 375,05 nm correspond à une énergie d'excitation de 5,5 eV. Les rapports d'intensité $I_{Fe}(372,08 \text{ nm}) / I_{Cl}(452,68 \text{ nm})$ représentés sur la Figure 3-10 ne sont donc pas à interpréter en termes de valeurs absolues. La variation de ces rapports en fonction de la polarisation peut être interprétée uniquement en termes de tendance.

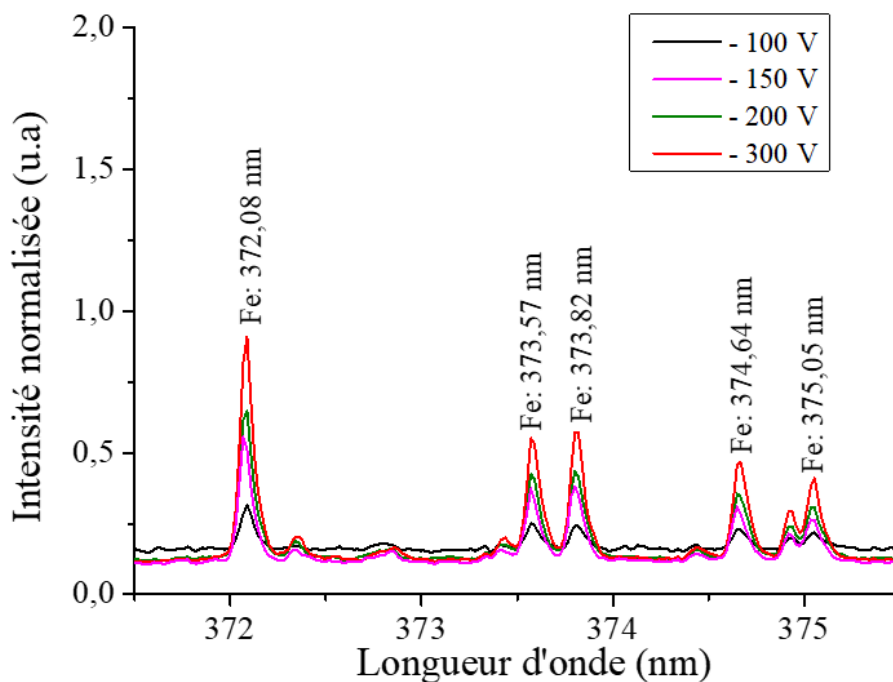


Figure 3-9. Effet de la polarisation sur le spectre d'émission pendant la gravure du fer avec 60 sccm de Cl₂, 800W, 5 mTorr et 180°C

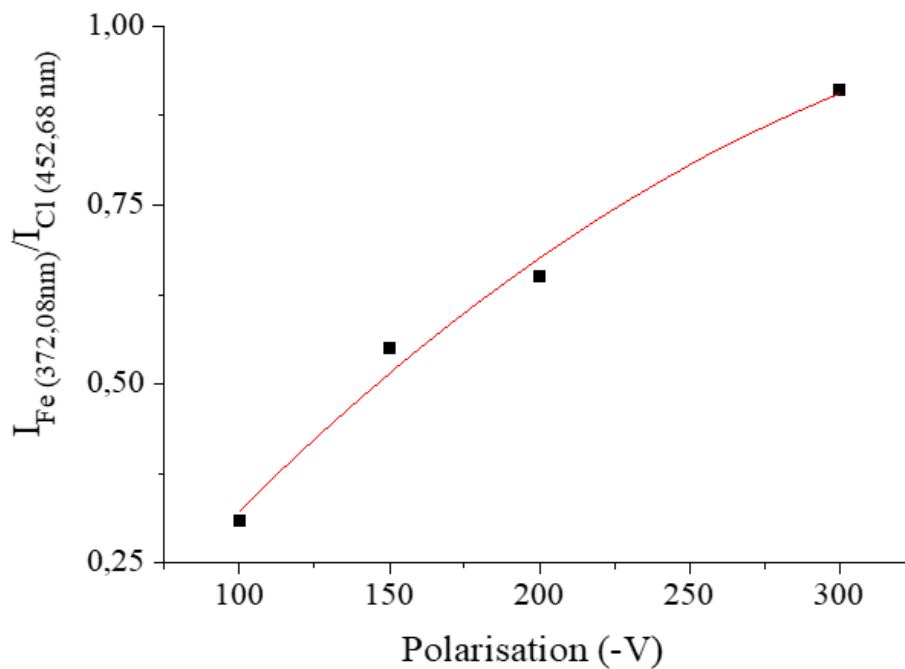


Figure 3-10. Evolution du rapport I_{Fe}/I_{Cl} en fonction de la polarisation

On observe sur la Figure 3-10 une augmentation du rapport $I_{Fe(372,08nm)}/I_{Cl(452,68 nm)}$ en fonction de la polarisation. Cette tendance est en accord avec l'augmentation de la vitesse de gravure du fer. Cependant, l'augmentation du rapport d'intensité est seulement d'un facteur 3 entre 100 et 300 V alors que la vitesse de gravure du fer augmente d'un facteur 14 entre 100 et 300 V. Ces deux grandeurs ne peuvent pas être reliées directement. En effet, la procédure de normalisation étant basée sur une raie du chlore, le rapport $I_{Fe(372,08nm)}/I_{Cl(452,68 nm)}$ pourrait également être influencé par la variation de la densité du Cl_2 qui varie probablement en fonction de la polarisation.

II.3. Influence de la nature du métal

La gravure des métaux Fe, Cr et Ni par plasma chloré a été réalisée sur des échantillons avec des structures différentes. Dans le cas du fer, nous avons utilisé des feuilles de fer, ainsi que des échantillons de fer massif. Pour le chrome, nous avons utilisé des couches minces déposées par PVD ainsi que du chrome massif. Enfin, pour le nickel, nous avons eu recours à des couches minces déposées par PVD et des feuilles de nickel.

Ces différents échantillons ont été gravés avec le même plasma de 60 sccm de Cl_2 à 800W, 5mTorr, -150 V et 220°C. Les différences de structures ont induit des différences de vitesses de gravure pour chaque métal (Tableau 3-1).

Tableau 3-1. Variation de la vitesse de gravure de Fe, Cr et Ni par plasma ICP avec 60 sccm Cl₂, 800 W, 5 mTorr, - 150V, 220 °C en fonction de la structure du métal

Métal	Structure	Vitesse de gravure (nm/min)
Fe	Feuille de 200 µm	440 ± 7
	Massif	315 ± 6
	Feuille de 250 µm	482 ± 7
Cr	Dépôt PVD sur Si (290 nm)	340
	Massif	45 ± 3
Ni	Dépôt PVD sur Si (220 nm)	35
	Feuille de 250 µm	7

Dans le cas du fer, la vitesse de gravure est plus élevée lorsqu'on grave le métal sous forme de feuille (440-480 nm/min) que lorsqu'on grave le fer massif (315 nm/min). Cette différence de vitesse de gravure peut être expliquée par une différence de structure entre les 2 types de fer. Le fer massif se caractérise par une structure polycristalline, avec une taille des grains qui varie entre quelques dizaines de micromètres à une centaine de micromètres (Figure 3-11.a). Contrairement au fer massif, les feuilles de fer subissent un procédé de laminage à froid permettant de diminuer leur épaisseur. On peut observer les traces de laminage sur les feuilles de fer (Figure 3-11.b). Ce procédé mécanique va induire une diminution de la taille des grains ainsi que leur déformation [115]. De plus, ce procédé de mise en forme va engendrer une concentration importante de défauts dans la matrice, en particulier des défauts lacunaires ainsi que des dislocations [116]. Les défauts engendrés par le laminage peuvent induire une meilleure diffusion du chlore à la surface des échantillons ce qui permettrait d'augmenter la vitesse de gravure. En effet, certains mécanismes de gravure par plasma provoquent volontairement l'apparition de défauts dans la matrice des matériaux par bombardement ionique afin de créer des sites actifs qui vont permettre d'accélérer la gravure. Cette méthode est utilisée entre autres pour la gravure du SiO₂ par plasmas fluorés ainsi que pour la gravure de l'InP par plasmas chlorés [46,102].

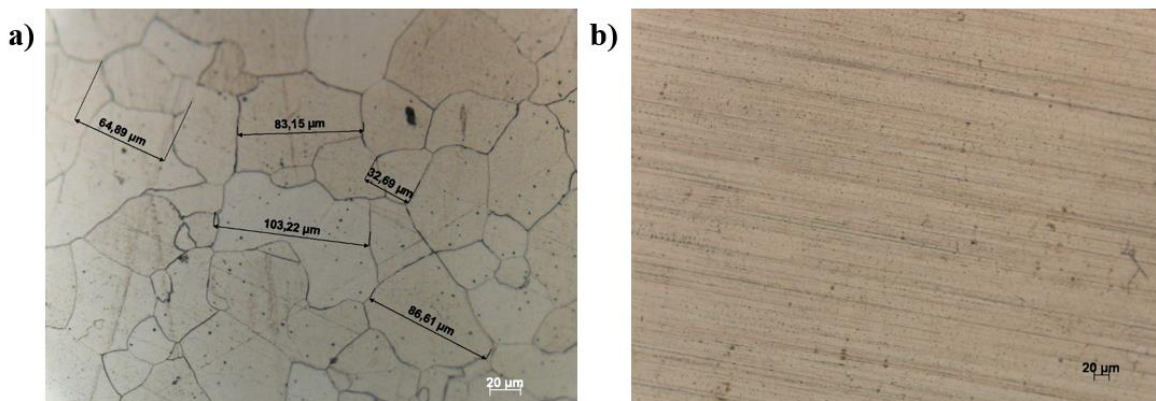


Figure 3-11. Observations au microscope optique de la surface des échantillons : a) fer massif après attaque chimique au nital, b) feuille de fer de 200 µm d'épaisseur.

Dans le cas du chrome et du nickel, on observe que la vitesse de gravure est plus importante lorsque le métal est sous forme de couches minces (340 nm/min pour le chrome et 35 nm/min pour le nickel). Ces vitesses de gravure chutent lorsque ces métaux sont sous forme massive ou sous forme de feuilles (45 nm/min pour le chrome massif et 7 nm/min pour la feuille de nickel). Les écarts importants de vitesse de gravure observés entre les couches minces et les feuilles laminées ou les métaux massifs pourraient s'expliquer par la présence de défauts dans les couches minces de chrome et de nickel qui seraient plus importants que ceux présents dans les feuilles de nickel ou le chrome massif. Une étude réalisée sur la gravure de SiC monocristallin, polycristallin et amorphe par plasma CF_4/O_2 a montré que la vitesse de gravure du SiC diminue lorsque le degré de cristallinité augmente (Figure 3-12) [117].

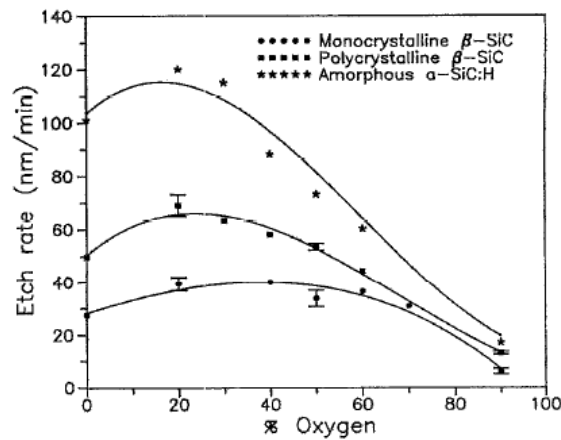


Figure 3-12. Variation de la vitesse de gravure du SiC en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange CF_4/O_2 et en fonction du degré de cristallinité du SiC [117]

II.4. Influence du retrait du masque par plasma SF_6/CHF_3 sur l'état de surface du fer après gravure

Afin de comprendre l'effet de chaque étape de gravure, il est nécessaire de caractériser l'état de la surface avant et après chaque étape. Un échantillon de fer massif masqué avec une couche mince de 500 nm de SiO_2 a été gravé avec un plasma de 60 sccm de Cl_2 à 800 W, 5 mTorr, -150V et 220°C pendant 2 min. Les figures 3-13.a et 3-13.b représentent la surface du fer respectivement avant et après gravure. On observe que le masque de SiO_2 n'a pas été entièrement consommé au cours de la gravure. On peut voir également l'apparition de plusieurs zones de dépôt au niveau de la surface gravée du fer. Ces dépôts ne sont pas présents au-dessus du masque de SiO_2 . Ils sont donc induits uniquement par la gravure du fer.

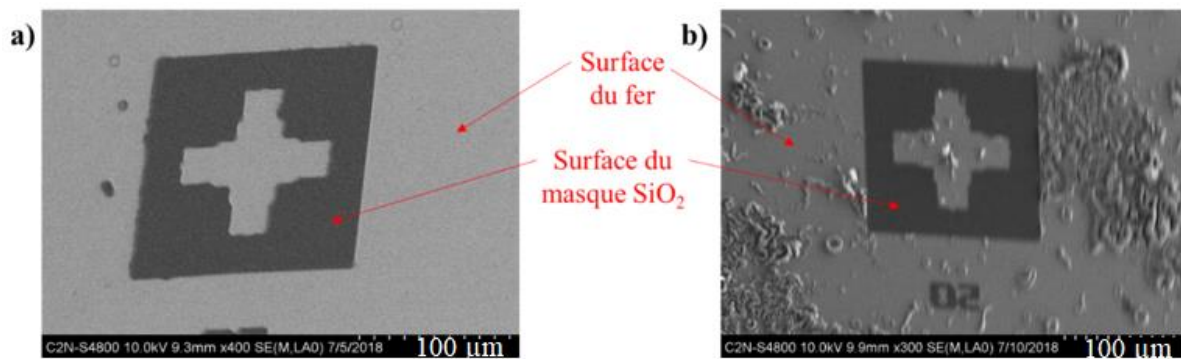


Figure 3-13. Images MEB de la surface du fer massif avec un masque de SiO₂. a) Avant gravure. b) Après gravure par plasma Cl₂ à 800 W, 5 mTorr, -150 V, 220 °C pendant 2 min.

La Figure 3-14 représente des images MEB d'une feuille de fer après les étapes successives de masquage, gravure et retrait du masque restant sur la Figure 3-14.a qui représente la surface de la feuille de fer avec le masque de SiO₂ avant gravure, on peut observer des traces de laminage. La Figure 3-14.b représente le même échantillon après gravure ICP avec 60 sccm de Cl₂, 800W, 8 mTorr, -300V et 220°C pendant 2 min. On observe que le masque de SiO₂ est encore présent. La surface gravée du fer ne présente plus les traces de laminage. Cependant, elle présente des dépôts observés comme dans le cas du fer massif (Figure 3-13.b). La Figure 3-14.c montre la même feuille de fer après avoir enlevé le masque de SiO₂ restant à l'aide d'un plasma SF₆/CHF₃.

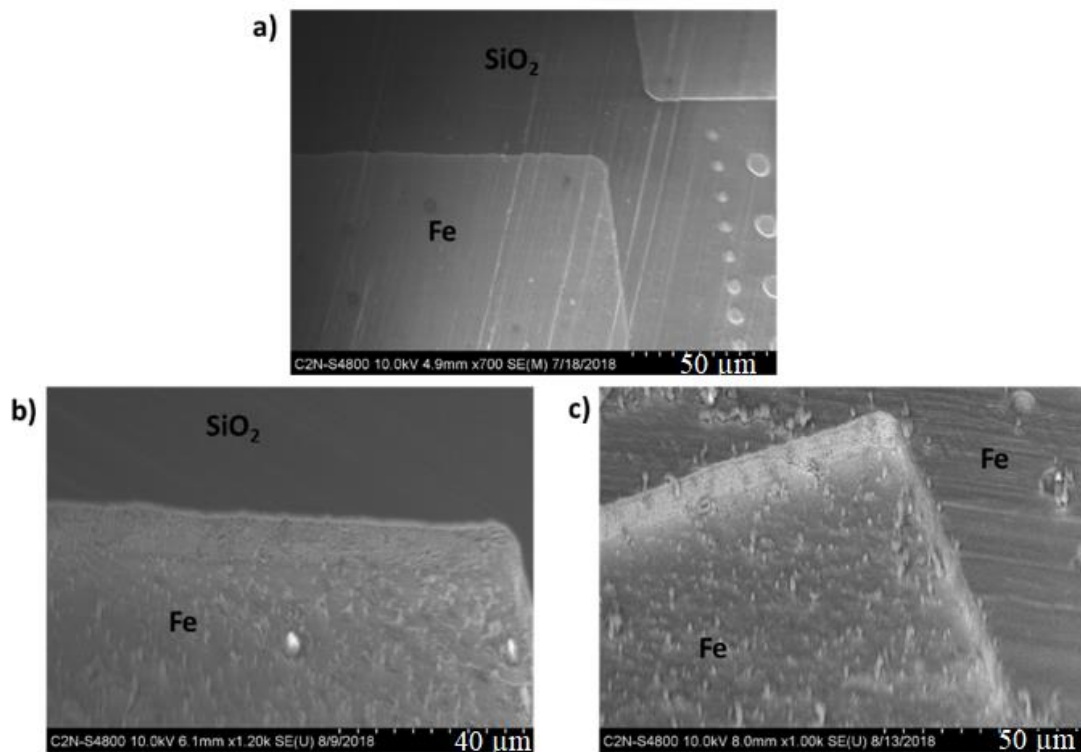


Figure 3-14. Images MEB d'une feuille de fer a) avec masque de SiO₂, b) après gravure avec 60 sccm de Cl₂, 800 W, 8 mTorr, -300 V, 220 °C pendant 2 min. c) après gravure Cl₂ puis retrait du masque SiO₂ par plasma SF₆/CHF₃

On voit apparaître la surface de fer qui était protégée par le masque SiO_2 . Cette surface, qui n'a pas été en contact avec le plasma chloré, révèle des traces de laminage. Elle ne semble donc pas avoir été attaquée par le plasma SF_6/CHF_3 . On observe également la présence de dépôts sur la surface gravée du fer ainsi que sur les bords des motifs. Nous pensons que ces dépôts correspondent aux particules observées après la gravure chlorée (Figure 3-14.b) qui se seraient décollées lors de la gravure du masque SiO_2 puis redéposées sur l'ensemble de l'échantillon. Nous en concluons que le retrait du masque par plasma SF_6/CHF_3 n'a pas d'effet direct sur la surface du fer. En effet, le fer ne forme pas d'espèces volatiles avec le fluor. Bien au contraire, le fluor pourrait même passiver le fer en formant du FeF_3 non volatil. Dans le cas du nickel, le fluorure de nickel NiF_2 n'est pas volatil en dessous de 1000°C [118]. Aussi, dans ce type de plasma, l'énergie des ions est très faible. On peut donc dire qu'il n'y a pas de gravure de la surface des métaux sous plasma fluoré. Cette étape peut cependant induire une dispersion des dépôts formés au cours de l'étape de gravure ICP précédente.

II.5. Conclusion partielle

Pour conclure, la gravure des métaux fer, chrome et nickel par plasma de chlore pur a montré une différence de réactivité vis-à-vis du chlore pour les trois métaux. Le fer présente la vitesse de gravure la plus élevée par son aptitude à former des espèces volatiles de type FeCl_x . Le chrome, et en particulier le nickel, présentent des vitesses de gravure plus faibles et pourraient donc présenter un frein pour la gravure des aciers inoxydables par plasma chloré. De plus, nous avons montré que la structure des métaux affecte leur vitesse de gravure. La structure des aciers qui sont polycristallins va donc également contribuer à ralentir la vitesse de gravure. On s'attend donc à ce que la gravure des aciers mette en avant des mécanismes de gravure en plasma de chlore qui soient un compromis entre ceux observés dans les métaux purs. Dans la suite de ce chapitre, nous présentons l'étude de différents mélanges gazeux à base de chlore dans le but d'améliorer la gravure des métaux et celle des aciers inoxydables.

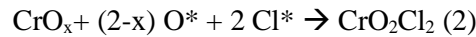
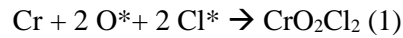
III. Optimisation des mélanges gazeux pour la gravure des métaux et des aciers inoxydables par plasmas chlorés

Les essais de gravure par plasma de chlore pur réalisés sur les métaux ont montré que le chlore pur permet de graver efficacement le fer. Cependant, les vitesses de gravure du chrome et du nickel obtenues dans les mêmes conditions sont faibles par rapport à celle du fer. Il est donc intéressant d'ajouter au Cl_2 d'autres gaz, réactifs ou non, pour obtenir d'autres points de fonctionnement et observer quel est le meilleur compromis pour améliorer la gravure du chrome et du nickel.

III.1. Effet de l'ajout d'oxygène sur le plasma de gravure de Fe, Cr et Ni

Plusieurs travaux ont été réalisés sur la gravure plasma du chrome. Différents mélanges gazeux ont été étudiés tels que CCl_4/O_2 et $\text{CCl}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ [119] et plus récemment Cl_2/O_2 [120,121]. Les travaux réalisés

par Flack et al. [120] avec ces mélanges ont montré qu'il est possible de graver le chrome et l'oxyde de chrome en formant le même produit volatil CrO_2Cl_2 par les deux réactions (1) et (2).



Nous avons donc décidé de vérifier la gravure des matériaux Fe, Cr et Ni est possible avec différents mélanges Cl_2/O_2 . En effet avant expérience, nous imaginions que les oxydes formés par l'introduction d'oxygène dans le mélange gazeux pourraient être un frein à la gravure. En effet, les oxydes métalliques peuvent constituer un frein à la diffusion du chlore (protection contre la corrosion) et pourraient avoir pour conséquence une diminution de la réactivité de surface.

Pour vérifier cela, nous avons effectué une campagne de mesures SEO et de densité électronique. Cette campagne a été réalisée dans le réacteur ICP du laboratoire IEMN à Lille. Dans ce réacteur, la température maximale de chauffage est de 180°C , ce qui nous a contraint à faire nos mesures à cette température. Afin d'étudier différents mélanges Cl_2/O_2 , nous avons fixé le débit total constant à 60 sccm pour tous les mélanges. Les métaux sont introduits séparément dans le réacteur ICP. Les échantillons sont d'abord chauffés jusqu'à 180°C , puis les mesures SEO et de densité électronique sont effectuées parallèlement pour chaque mélange Cl_2/O_2 . Dans le cas de la gravure du chrome, nous n'avons pas pu tester tous les mélanges Cl_2/O_2 en raison d'un manque d'échantillons.

Les Figure 3-15, figure 3-16 et Figure 3-17 présentent les spectres SEO des plasmas des différents mélanges Cl_2/O_2 testés pour la gravure du fer, du chrome et du nickel. La Figure 3-15 montre l'apparition des raies d'émission du fer atomique avec un plasma de chlore pur. Ces raies sont très intenses comparées aux raies d'émission du chrome (figure 3-16). Les raies du nickel sont peu intenses et difficiles à observer (Figure 3-17). En ajoutant de l'oxygène dans le plasma, les raies caractéristiques de l'oxygène atomique apparaissent dans le spectre d'émission du plasma (Figure 3-15). L'intensité de ces raies augmente avec la concentration d'oxygène. Cependant, l'ajout d'oxygène dans le mélange gazeux induit une diminution drastique de l'intensité des raies atomiques de Fe, Cr et Ni qu'on peut observer à partir de 5% d' O_2 dans le mélange. Cette diminution pourrait s'expliquer par l'oxydation de la surface des métaux au contact du plasma d'oxygène, les oxydes étant plus difficiles à pulvériser.

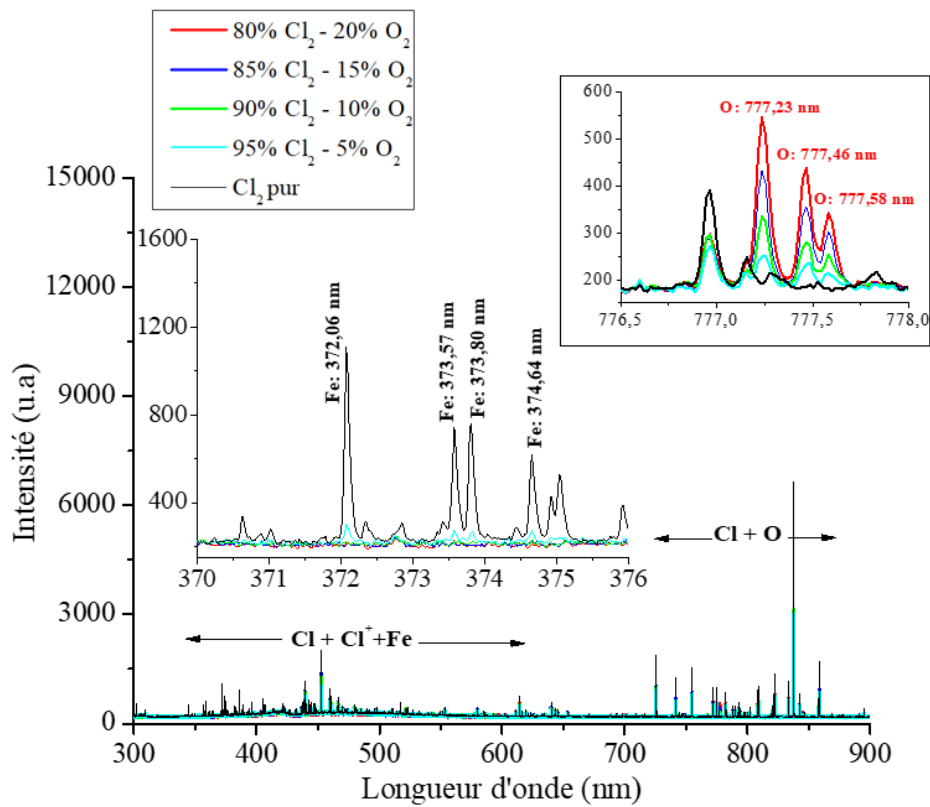


Figure 3-15. Spectres d'émission des plasmas de gravure du fer par différents mélanges Cl_2/O_2 à 800W, 5 mTorr, - 150 V et 180°C.

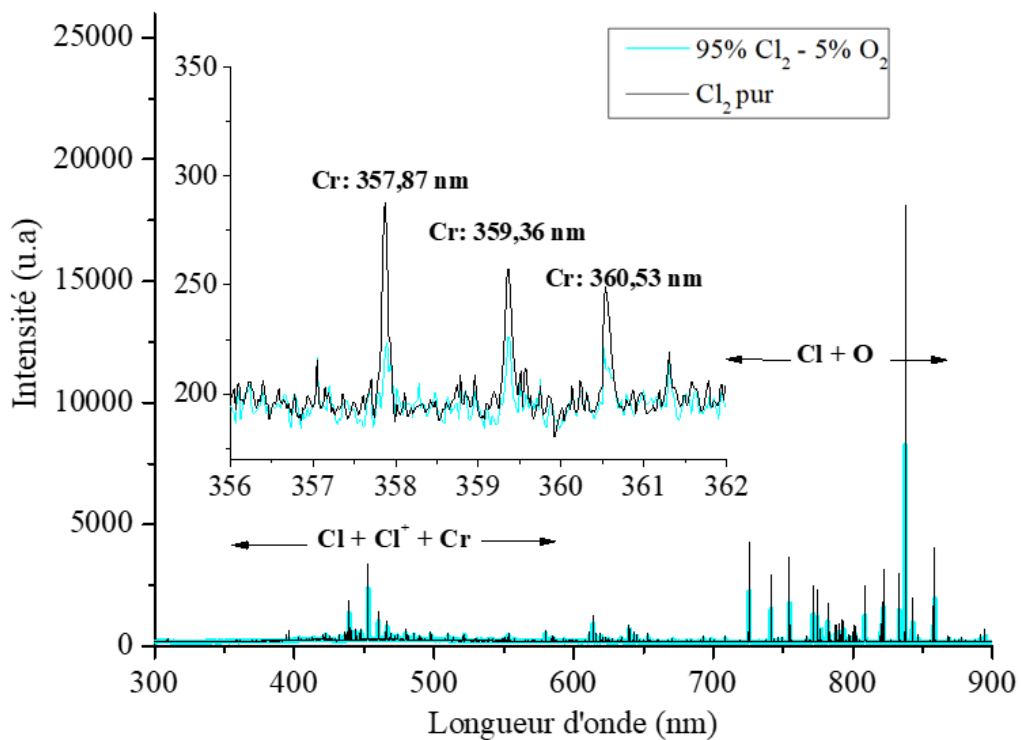


figure 3-16. Spectres d'émission des plasmas de gravure du chrome en Cl_2 pur et avec 5% d' O_2 à 800W, 5 mTorr, - 150 V et 180°C.

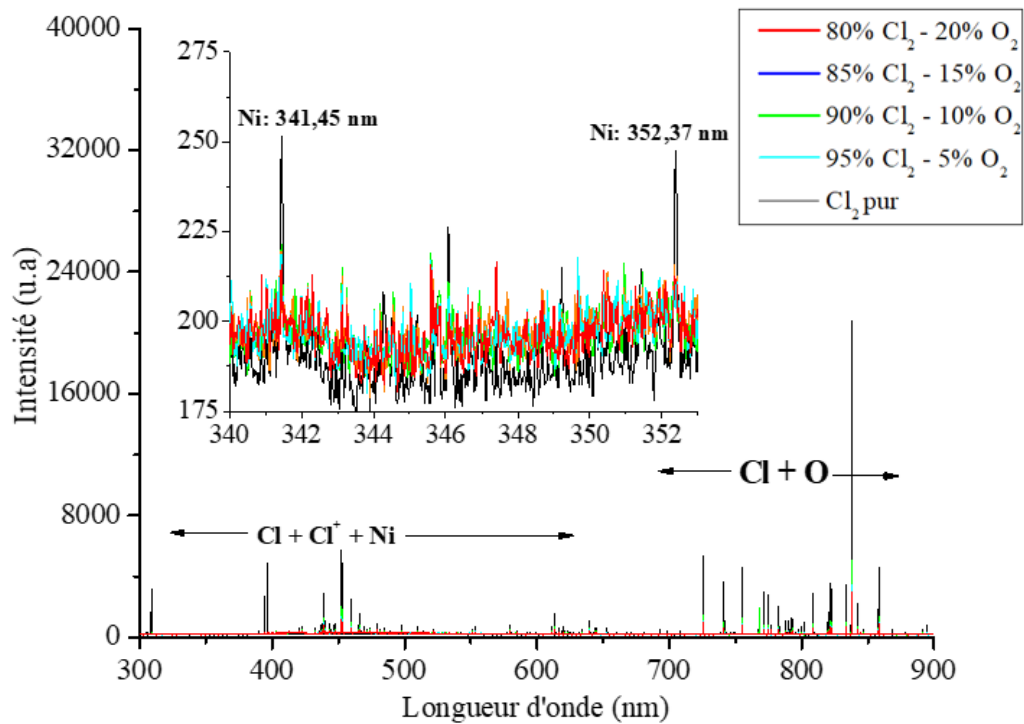


Figure 3-17. Spectres d'émission des plasmas de gravure du nickel par différents mélanges Cl_2/O_2 à 800W, 5 mTorr, -150 V et 180°C.

Des mesures de densité électronique par interférométrie micro-onde ont été effectuées en parallèle des mesures SEO précédentes. Les résultats ne sont pas présentés dans le cas du chrome pour lequel nous n'avons pas pu récolter assez de mesures. La Figure 3-18 présente les variations de n_e en fonction du pourcentage d'oxygène dans le chlore pendant la gravure du fer et du nickel. Lorsqu'on observe les variations de densité électronique des plasmas de gravure du fer (Figure 3-18.a) et celles du nickel (Figure 3-18.b), on remarque que, lorsqu'on introduit moins de 10% d'oxygène dans le plasma, la densité électronique ne varie pas significativement. On observe ensuite une diminution importante de la densité électronique entre 10% et 20% d'oxygène dans le mélange (de 10^{11} cm^{-3} à $7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ pour le fer et de $6,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ à $6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ pour le nickel). Cette diminution peut être expliquée par le taux de dissociation du plasma d' O_2 (environ 30% [122]) qui est plus faible que le taux de dissociation de Cl_2 .

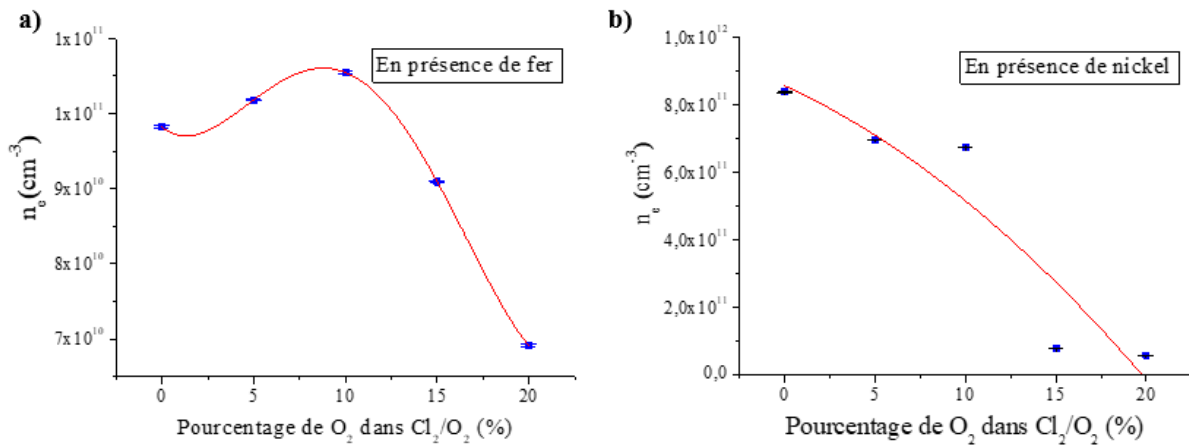


Figure 3-18. Variation de la densité électronique en fonction du pourcentage d'oxygène dans le chlore. a) En présence de fer. b) en présence de nickel.

L'augmentation du pourcentage d'oxygène dans le mélange Cl_2/O_2 induit donc d'une part la diminution de la densité de chlore et d'autre part, une diminution de la densité électronique du plasma. Ces deux paramètres peuvent expliquer une diminution du nombre de réactions entre le chlore et la surface métallique. En conséquence nous observons une baisse des intensités d'émission des métaux. En effet, la diminution de la densité de chlore atomique, qui est le radical principal intervenant dans la gravure chimique des métaux, va avoir comme conséquence une diminution de la vitesse de gravure. De même, le bombardement ionique est un facteur d'accroissement de la vitesse de gravure ; or une diminution de la densité électronique équivaut à une diminution de la densité d'ions positifs, ce qui induit un abaissement de la vitesse de gravure. Cette baisse peut-être éventuellement due également à l'oxydation de la surface des métaux lorsque la concentration d'oxygène augmente dans le mélange. Au vu des résultats peu encourageant obtenus par SEO, l'ajout d'oxygène n'a pas été testé en gravure des aciers.

III.2. Effet des mélanges Cl_2/BCl_3 sur la vitesse de gravure des aciers 4441 et 4116N et sur l'émission optique des plasmas de gravure

Les mélanges Cl_2/BCl_3 ont été largement utilisés en micro-électronique pour la gravure de semi-conducteurs tels que GaAs et le GaN [123,124], mais aussi pour la gravure de diélectriques tel que Al_2O_3 [125]. Dans le cas de ces matériaux, le BCl_3 aurait pour rôle de graver la couche d'oxyde native en surface. Plus récemment, ces mélanges ont été étudiés pour la gravure des métaux, en particulier pour la gravure du fer où l'ajout d'une faible quantité de BCl_3 à un plasma de Cl_2 permettrait d'améliorer, à la fois la gravure physique grâce à des espèces BCl_x et BCl_x^+ , et la gravure chimique en favorisant la formation d'espèces volatiles de type FeCl_3 [73]. Nous avons donc décidé de tester différents mélanges Cl_2/BCl_3 pour la gravure des aciers inoxydables 4441 et 4116N en étudiant à la fois l'effet de ces mélanges sur les vitesses de gravure des aciers et sur les caractéristiques du plasma en réalisant des mesures de spectroscopie d'émission optique.

Les aciers ont d'abord été polis miroir puis masqués avec une couche mince de SiO₂ de 500 nm. Les deux nuances d'aciers ont ensuite été insérées simultanément dans le réacteur ICP pour chaque point expérimental. Cette campagne de gravure a été réalisée dans le réacteur ICP de l'IEMN en fixant la puissance ICP à 800W, la pression à 5 mTorr et la polarisation à -150 V. Nous avons étudié différents mélanges Cl₂/BCl₃ en fixant le débit total à 60 sccm. Un débit constant de 7 sccm d'Ar a été injecté au cours de chaque gravure, pour jouer le rôle d'actinomètre et pouvoir normaliser les raies des spectres d'émission. Ces gravures ont été réalisées à une **température de 100°C** en raison d'un défaut du système de chauffage survenu lors de la campagne de gravure. Chaque gravure a duré 2 min. avec un suivi de la gravure du masque de SiO₂. Nous avons adapté le temps de gravure en fonction de la vitesse de gravure du masque de SiO₂ et de telle sorte qu'il reste un peu de masque à la fin de la gravure. A l'issue des traitements, les vitesses de gravure des aciers et celle du masque SiO₂ ont été calculées à partir de la procédure décrite dans la partie VII du chapitre 2. La Figure 3-19 reporte les vitesses de gravure des deux aciers ainsi que la sélectivité (rapports V_{SiO_2}/V_{acier}) pour différents mélanges Cl₂/BCl₃.

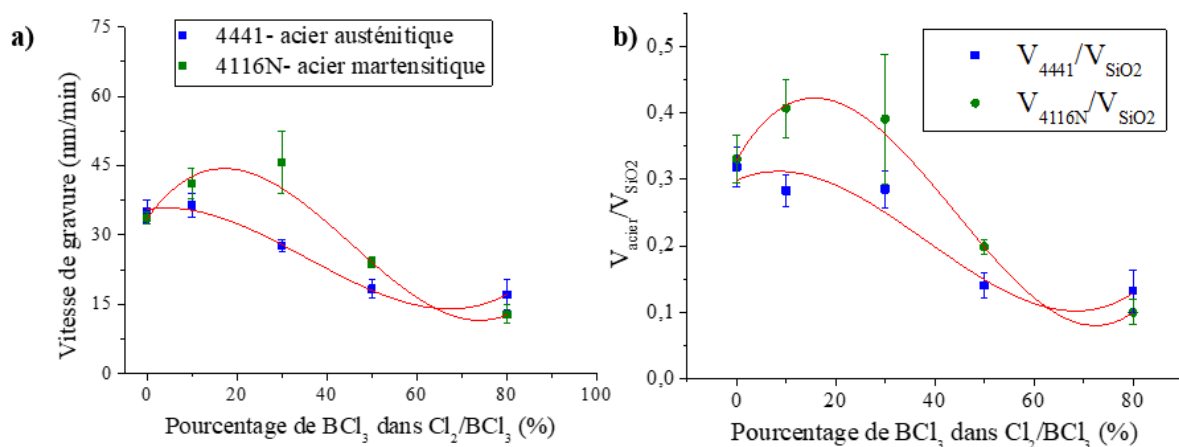


Figure 3-19. Influence de l'ajout de BCl₃ dans le mélange Cl₂/BCl₃ / 7 sccm Ar à 800W, 5 mTorr, -150V et 100°C sur (a) la vitesse de gravure des aciers 4441 et 4116N et sur (b) la sélectivité du masque SiO₂

On observe sur la Figure 3-19.a que la vitesse de gravure de l'acier 4441 diminue lorsque le pourcentage de BCl₃ augmente, de 35 nm/min en chlore pur à 17 nm/min pour 80% de BCl₃ dans le mélange. Dans le cas de l'acier 4116N, la vitesse de gravure augmente jusqu'à 46 nm/min pour 30% de BCl₃ dans le mélange, puis diminue à 13 nm/min à 80% de BCl₃ dans le mélange. La Figure 3-19.b montre que le masque de SiO₂ se grave 3 fois plus vite que l'acier en Cl₂ pur et jusqu'à 10 fois plus vite avec 80% de BCl₃ dans le mélange. Le masque de SiO₂ n'est donc pas assez sélectif dans le cas de la gravure des aciers inoxydables, en particulier dans des plasmas contenant du BCl₃.

A partir des mesures SEO réalisées au cours de ces gravures, nous avons pu déterminer la variation des densités des espèces présentes dans le plasma en fonction du pourcentage de BCl₃ dans le mélange Cl₂/BCl₃. La Figure 3-20 montre la variation des intensités d'émission des métaux et du chlore par rapport à l'intensité d'émission de la raie à 750 nm de l'argon en fonction du pourcentage de BCl₃ dans

le mélange Cl₂/BCl₃. Cette campagne de mesures ayant été effectuée à l'IEMN, nous n'avons pas pu utiliser le xénon comme actinomètre. Nous avons donc ajouté 7 sccm d'Ar dans le mélange gazeux afin de normaliser les raies du chlore et des métaux. Cependant, il est important de savoir que l'argon atomique se caractérise par des états excités bien plus énergétiques que ceux du chlore et des métaux. En effet, la raie Ar : 750 nm correspond à une énergie d'excitation de 13,48 eV qui est supérieure à l'énergie d'ionisation du chlore (12,97 eV) ainsi que celles du fer (7,9 eV), du chrome (6,7 eV) et du nickel (7,6 eV). L'utilisation de l'argon comme actinomètre ne permet donc pas d'avoir des informations quantitatives mais seulement une interprétation qualitative de l'évolution des intensités d'émission des métaux et du chlore.

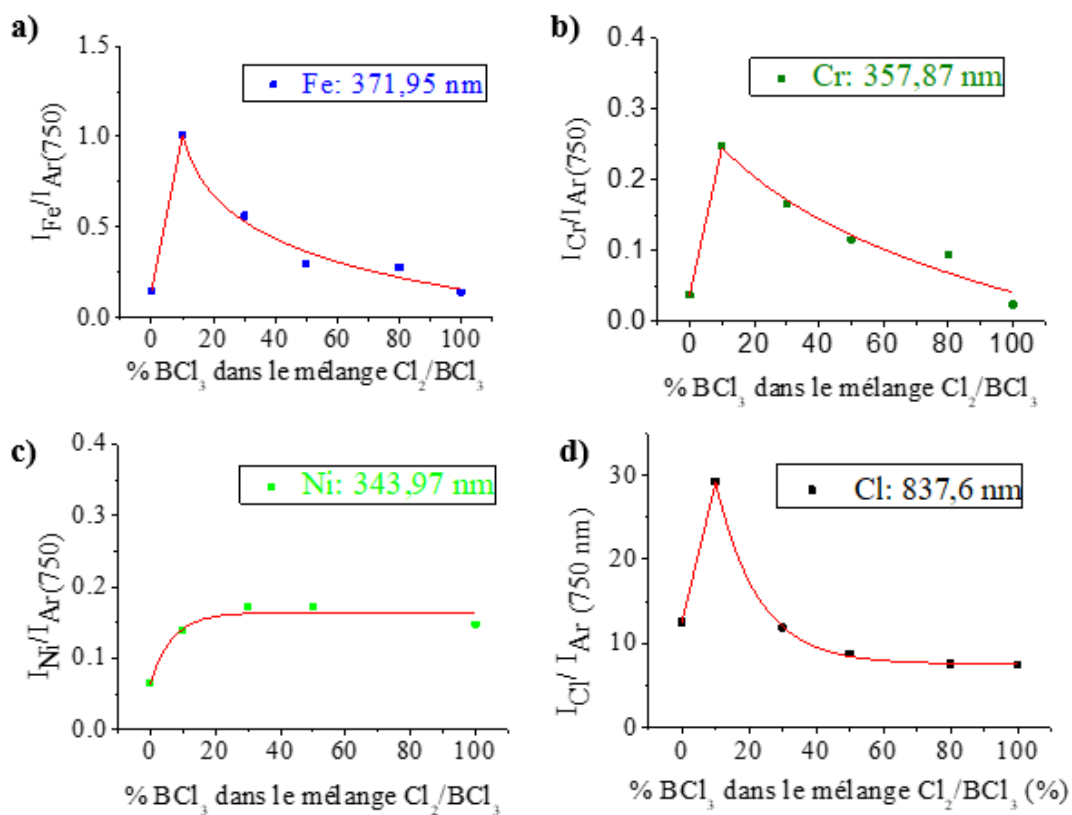


Figure 3-20. Influence du pourcentage de BCl₃ dans le mélange Cl₂/BCl₃/(7 sccm Ar) sur le plasma de gravure des aciers 4441 et 4116N à 800 W, 5 mTorr, -150V et 100°C. a) Rapport des intensités d'émission $I_{Fe}/I_{Ar(750\text{ nm})}$ en fonction du pourcentage de BCl₃, b) Rapport des intensités d'émission $I_{Cr}/I_{Ar(750\text{ nm})}$ en fonction en fonction du pourcentage de BCl₃, c) Rapport des intensités d'émission $I_{Ni}/I_{Ar(750\text{ nm})}$ en fonction en fonction du pourcentage de BCl₃. d) Rapport des intensités d'émission I_{Cl}/I_{Ar} en fonction en fonction du pourcentage de BCl₃

La Figure 3-20.d montre une augmentation brusque de la densité de chlore atomique à 10% de BCl₃. La densité de chlore diminue ensuite à partir de 30% de BCl₃ dans le mélange gazeux. Kim et al. [126] ont observé une variation similaire de l'intensité d'émission du chlore atomique en fonction du pourcentage de BCl₃ dans des mélanges BCl₃/(Cl₂+Ar) (Figure 3-21). Ils interprètent cette augmentation de l'intensité des raies de chlore comme une augmentation de la densité de chlore à environ 10% de BCl₃ dans le mélange gazeux [126]. Cette augmentation serait due à la dissociation de BCl₃ qui donne une source supplémentaire de chlore atomique. La diminution de l'intensité d'émission

de Cl au-delà de 10% de BCl_3 dans le mélange gazeux est expliquée par une recombinaison entre B et Cl. Les Figure 3-20.a et Figure 3-20.b montrent une variation identique des rapports d'intensité du fer et du chrome en fonction du pourcentage de BCl_3 . On peut interpréter ces résultats par une augmentation de la densité de fer et de chrome pour 10% de BCl_3 qui résulterait d'une augmentation de la densité de chlore atomique dans le mélange gazeux. La Figure 3-20.c montre que l'intensité d'émission du nickel n'augmente pas significativement pour 10% BCl_3 dans le mélange gazeux comparé au fer et au chrome. Cette différence pourrait s'expliquer par l'absence de produits volatils issus de la réaction entre les radicaux Cl et les atomes de Ni de la surface. (i.e. la gravure chimique du nickel par le chlore).

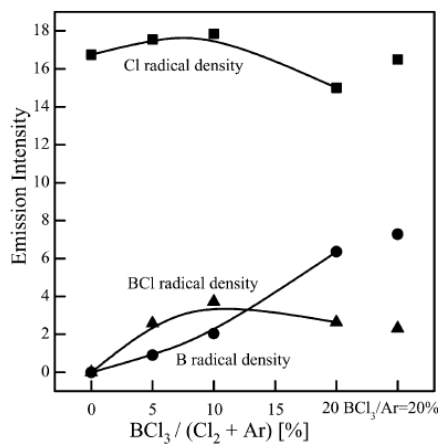


Figure 3-21. Variation de l'intensité d'émission de Cl, BCl et B en fonction du pourcentage de BCl_3 dans $\text{BCl}_3/(\text{Cl}_2+\text{Ar})$ [126]

Les résultats d'émission optique concordent assez bien avec la variation des vitesses de gravure en fonction du pourcentage de BCl_3 observées pour les deux aciers. En effet, l'augmentation de la densité de chlore atomique pour un mélange contenant 10 % de BCl_3 a permis d'améliorer la gravure du fer et du chrome d'où l'augmentation des vitesses de gravure des deux aciers à 10% de BCl_3 . L'absence de nickel dans l'acier 4116N explique que la vitesse de gravure de cet acier soit plus importante que celle de l'acier 4441 dans les mélanges BCl_3/Cl_2 .

III.3. Effet des mélanges Cl_2/Ar sur les vitesses de gravure des aciers 4441 et 4116N

Les gravures réalisées sur les métaux Fe, Cr et Ni en chlore pur ainsi que celles effectuées sur les aciers 4441 et 4116N en chlore pur et en Cl_2/BCl_3 ont montré que le nickel est le métal qui se grave le moins en plasma chloré. Des travaux réalisés sur la gravure de films minces magnétiques par des plasmas ICP chlorés ont montré que l'ajout d'argon dans le plasma de chlore permet d'améliorer la gravure du nickel. Ces travaux ont indiqué que le mécanisme principal de gravure du nickel est la gravure par pulvérisation ionique avec une assistance chimique apportée par la formation de NiCl_2 [68, 82]. Nous avons donc décidé de réaliser une campagne de gravure sur les aciers 4441 et 4116N en faisant varier le pourcentage d'argon dans des mélanges Cl_2/Ar .

Les échantillons d'aciers ont été polis miroir puis masqués par une couche de SiN de 1 μm d'épaisseur. Ces aciers ont été gravés dans le réacteur ICP du C2N dans différents mélanges Cl_2/Ar avec un débit total de 60 sccm à 800W, 5 mTorr, -150 V et 220°C pendant 3 minutes. La Figure 3-22 montre la variation des vitesses de gravure des deux aciers en fonction du pourcentage d'argon dans le mélange Cl_2/Ar .

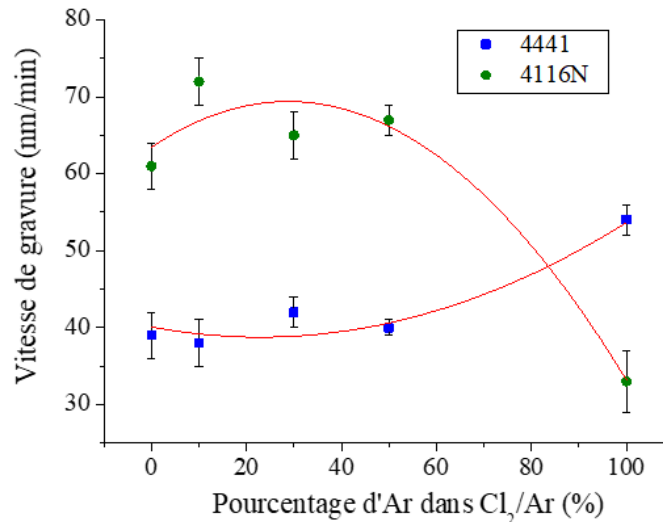


Figure 3-22. Influence du pourcentage d'argon dans le mélange Cl_2/Ar sur la vitesse de gravure des aciers 4441 et 4116N à 800 W, 5 mTorr, -150V, 220°C pendant 3 min

On observe d'abord que les vitesses de gravure des deux aciers en chlore pur sont plus élevées que celles obtenues au cours de l'étude des mélanges Cl_2/BCl_3 . Ceci est dû à la différence de température de chauffage entre les deux expériences qui, dans ce cas, est de 220°C au lieu de 100°C. On observe ensuite qu'en chlore pur et jusqu'à 50% d'argon dans le mélange Cl_2/Ar , les vitesses de gravure de l'acier 4116N sont 1,5 fois plus élevées que celles de l'acier 4441. Cette différence est due à la présence de 15% de nickel dans l'acier 4441 contrairement à l'acier 4116N qui n'en contient pas. En effet le nickel ne se grave pas chimiquement, celui-ci a freiné la gravure de l'acier lorsque le plasma était riche en chlore. A l'inverse, pour un plasma d'argon pur, on observe que l'acier 4441 se grave plus vite que l'acier 4116N. En effet, la gravure physique étant le seul mécanisme mis en œuvre en argon pur, la présence de nickel permet d'améliorer la vitesse de gravure de l'acier 4441 par rapport à l'acier 4116N puisque le nickel se caractérise par un taux de pulvérisation (0,75) plus élevé que celui du fer (0,6) et du chrome (0,55) pour un angle d'incidence de 0° (voir figure 4-4 du chapitre 4)

III.4. Conclusion partielle

Pour conclure, différents mélanges gazeux à base de chlore ont été testés pour la gravure des métaux Fe, Cr et Ni et des aciers inoxydables 4441 et 4116N. L'étude des plasmas de mélange Cl_2/O_2 qui avait pour but d'améliorer la gravure du chrome n'a pas permis de conclure sur l'efficacité de l'ajout d'oxygène dans le plasma. Cependant, la diminution de l'intensité d'émission optique des éléments

Fe, Cr et Ni lorsque le pourcentage d'oxygène augmente laisse penser que la vitesse de gravure de ces métaux pourrait avoir diminuée. L'étude des mélanges Cl_2/BCl_3 a montré une amélioration de la vitesse de gravure de l'acier 4116N avec 10% de BCl_3 en passant de 33 à 41 nm/min, cette amélioration est moins marquée pour l'acier 4441 dont la vitesse de gravure passe de 35 à 36 nm/min. Cette faible variation s'explique par la présence de nickel dont la gravure chimique est négligeable par rapport à celle du fer et du chrome. Afin d'améliorer la gravure du nickel, des mélanges Cl_2/Ar ont été testés. Un mélange Cl_2/Ar à 30% d'argon présente le meilleur compromis en termes de vitesse de gravure pour les deux aciers en augmentant la vitesse de gravure l'acier 4441 de 39 à 42 nm/min et celle de l'acier 4116N de 61 à 65 nm/min.

On observe cependant que les vitesses de gravure en Cl_2 pur des aciers 4441 et 4116N mesurées pendant la campagne de gravure Cl_2/BCl_3 et celle de Cl_2/Ar ne sont pas les mêmes. Sachant que ces deux campagnes n'ont pas été réalisées dans le même réacteur (l'une au C2N et l'autre à l'IEMN), Il est important de tenir compte de l'effet des conditions opératoires sur les résultats de gravure. C'est pour cette raison que nous avons décidé d'exposer les différentes dérives observées au cours des campagnes réalisées au C2N et à l'IEMN dans la partie suivante de ce chapitre.

IV. Influence des conditions opératoires sur les caractéristiques du plasma de gravure

Au cours de cette thèse, nous avons effectué différentes campagnes de gravure et de diagnostics plasma. Comme expliqué précédemment, ces campagnes ont été réalisées dans 2 réacteurs ICP dans deux laboratoires différents, l'un au C2N et l'autre à l'IEMN. Les deux réacteurs sont du même modèle Sentech SI500. Malgré la similitude des 2 réacteurs, nous avons noté plusieurs dérives au niveau des vitesses de gravure. Des mesures SEO et des mesures de densités électroniques ont été réalisées dans les deux réacteurs avec des procédés ayant les même paramètres expérimentaux (puissance, débit de gaz, pression, auto-polarisation, dimensions des échantillons, matériaux en contact avec le plasma). Suite aux résultats obtenus, nous avons comparé de manière systématique nos mesures plasma y compris sur une même machine à différentes périodes et nous avons établi des corrélations entre l'histoire du réacteur et les valeurs mesurées.

IV.1. Opérations de nettoyage

Les réacteurs ICP utilisés au C2N et à l'IEMN pour effectuer les campagnes de gravure sont également exploités par d'autres utilisateurs pour la gravure de matériaux divers tels que les III-V, l'InP, le GaN et le GaS. Il est donc essentiel de s'assurer que les différentes gravures n'affectent pas la reproductibilité des recettes développées pour chaque matériau. Pour cela, les campagnes de gravure des métaux et celles des III-V sont séparées. Dans notre cas, au début de chaque campagne, nous ouvrons le réacteur ICP afin d'effectuer un nettoyage manuel de toutes les parois internes d'abord avec

de l'eau désionisée puis avec de l'isopropanol. Ensuite, nous changeons les pièces du réacteur les plus exposées au plasma par des pièces spécifiques dédiées à la gravure des métaux. Ces pièces amovibles sont le « liner » en acier inoxydable, la fenêtre de couplage ainsi que l'anneau de clampage en alumine. A la fin de chaque campagne, on ouvre de nouveau le réacteur en effectuant un nettoyage manuel avant d'enlever les pièces amovibles. La fenêtre de couplage et l'anneau de clampage sont ensuite nettoyés dans un bain de KOH puis rincés à l'eau et à l'isopropanol.

Au début de chaque campagne, mais aussi avant d'ouvrir le réacteur ICP, une procédure de nettoyage plasma est mise en œuvre. Cette procédure comprend 3 étapes dont les différents paramètres sont décrits dans le Tableau 3-2. La 1^{ère} étape de nettoyage par plasma Cl₂/Ar permet d'éliminer les métaux qui auraient pu se redéposer sur le port-substrat ou s'adsorber sur les parois. La 2^{ème} étape avec le plasma d'oxygène permet d'éliminer le chlore dans le réacteur. Enfin, la 3^{ème} étape de plasma d'argon permet d'éliminer l'oxygène et donc d'avoir une atmosphère inerte dans le réacteur juste avant ouverture à l'atmosphère.

Tableau 3-2. Etapes de nettoyage du réacteur ICP pendant les campagnes de gravure

Etape	Cl₂ (sccm)	Ar (sccm)	O₂ (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance ICP (W)	Température (°C)	Durée (min)
1	20	10	0	3	500	20	20
2	0	0	40	3	500	20	15
3	0	40	0	3	300	20	5

Au cours d'une campagne de mesures SEO réalisée dans le réacteur ICP du C2N, nous avons effectué cette procédure de nettoyage après avoir effectué des gravures du nickel avec des plasmas chlorés. Nous avons donc profité de la présence de la spectroscopie optique pour vérifier l'efficacité du plasma d'oxygène. La Figure 3-23 représente le spectre d'émission optique du plasma d'oxygène de la 2^{ème} étape de la procédure de nettoyage effectuée juste après le plasma Cl₂/Ar.

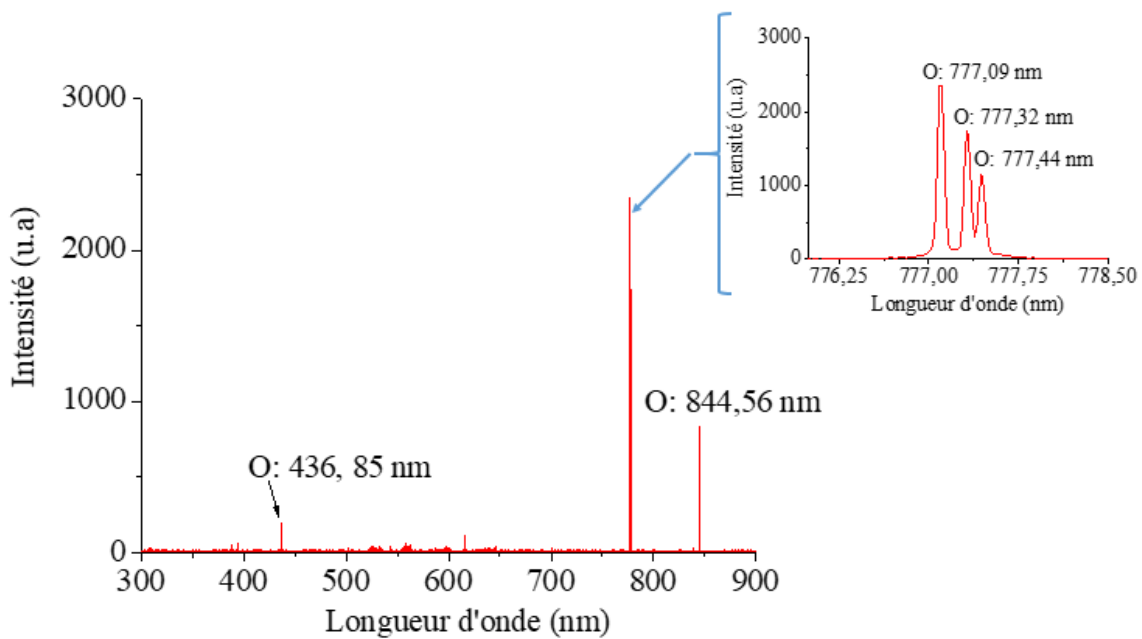


Figure 3-23. Spectre d'émission du plasma de la deuxième étape de nettoyage avec 40 sccm d'O₂ à 500 W et 3 mTorr

On observe sur la Figure 3-23 le spectre d'émission du plasma d'oxygène avec l'apparition des raies caractéristiques de l'oxygène avec le triplet à 777 nm ainsi que la raie à 844,56 nm. On remarque aussi l'absence des raies de chlore ou de métaux dans le spectre. Ceci confirme bien l'efficacité de la procédure de nettoyage. Cependant, les opérations de nettoyage plasma peuvent ne pas suffire à assurer une parfaite reproductibilité des procédés de gravure. En effet, même après nettoyage, une partie de la contamination qui s'accumule sur les parois et le porte-substrat peut désorber au cours des gravures suivantes. Cette problématique a été abordée dans quelques travaux lors du développement de procédés de gravure avec des plasmas chlorés [39,59]. Cunge et al. [59] ont montré que la fraction de chlore atomique dans le plasma est très sensible à la nature chimique des espèces qui recouvrent les parois du réacteur.

IV.2. Dérives observées entre les 2 réacteurs ICP Sentech

Des mesures OES ont été effectuées dans les 2 réacteurs ICP du C2N et de l'IEMN à l'aide du même spectroscopie optique TRIAX 500 avec les mêmes paramètres de mesure (durée d'acquisition de 100ms, fente à 50 μ m). Au cours de ces campagnes de mesure, nous avons étudié en particulier le plasma de chlore. En début de chaque campagne, nous avons commencé par caractériser le plasma de chlore pur en faisant varier, dans certaines campagnes, les conditions dans le réacteur telles que la pression ou la puissance ICP. Après avoir caractérisé le plasma de chlore pur, nous avons étudié les plasmas de gravure des métaux Fe, Cr et Ni également dans les deux réacteurs ICP.

La Figure 3-24 montre une comparaison entre deux spectres d'émission mesurés pour un plasma de 60 sccm de Cl₂ à 800 W et 5 mTorr dans les deux réacteurs ICP. On observe l'apparition des raies caractéristiques de l'aluminium atomique dans le plasma caractérisé à l'IEMN. Ces raies

correspondent à la gravure du porte-substrat en Al_2O_3 . Ce porte-substrat a également été utilisé pendant les mesures réalisées au C2N, cependant, les raies d'aluminium ne sont pas visibles sur le spectre mesuré au C2N.

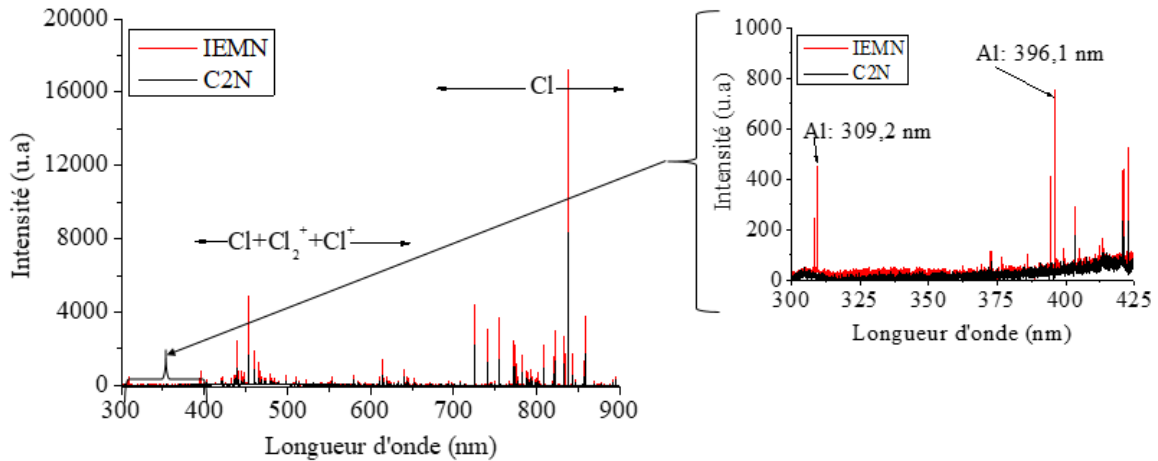


Figure 3-24. Comparaison des spectres OES d'un plasma de 60 sccm de Cl_2 , 800W, 5 mTorr mesurés dans les réacteurs ICP Sentech des laboratoires C2N et IEMN

Nous avons aussi comparé les spectres SEO des plasmas de gravure du fer, du chrome et du nickel obtenus au C2N et à l'IEMN dans les mêmes conditions de gravure avec 60 sccm de Cl_2 , 5 mTorr et - 300 V. Cependant, la température de gravure n'était pas la même à cause du chauffage du porte-substrat qui était limité à 180°C à l'IEMN et à 220°C au C2N. La Figure 3-25 montre la comparaison des raies d'émission de Fe, Cr et Ni dans les plasmas de gravure du C2N et de l'IEMN. Au cours de cette expérience, nous n'avions pas ajouté d'actinomètre dans le mélange gazeux. Nous avons donc utilisé la raie du chlore à 452,6 nm pour normaliser les intensités des raies des métaux. Dans ce cas, il ne s'agit pas de faire de l'actinométrie mais seulement de faire une comparaison qualitative des intensités d'émission des métaux entre les deux réacteurs ICP.

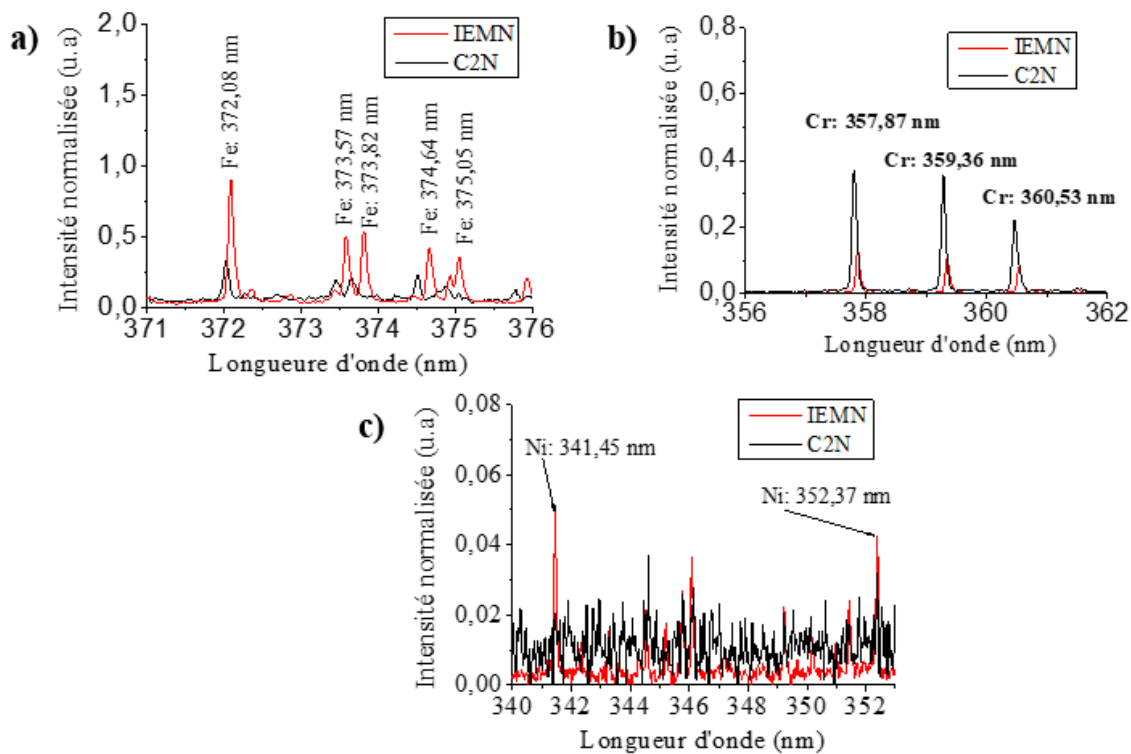


Figure 3-25. Comparaison des spectres d'émission des plasmas de gravure du (a) fer, (b) chrome et (c) nickel entre le réacteur ICP Sentech du C2N et celui de l'IEMN avec un plasma de 60 sccm Cl_2 , 800W, 5mTorr, - 300 V.

On observe sur la Figure 3-25.a que les raies d'émission du fer sont plus intenses dans le réacteur de l'IEMN que dans celui du C2N. Dans le cas du chrome, on observe que l'intensité d'émission de Cr est plus faible à l'IEMN qu'au C2N (Figure 3-25.b). Ceci pourrait être expliqué par la différence de température de chauffage entre les 2 réacteurs, le substrat étant chauffé à 180°C dans le réacteur de l'IEMN au lieu de 220°C au C2N. En effet, les composés chlorés CrCl_x formés avec le chlore ne sont pas volatils à 220°C contrairement au fer qui peut former plus facilement des chlorures volatils à basse température. La Figure 3-25.c montre que les raies d'émission de nickel ne sont pas visibles sur le spectre d'émission mesuré au C2N contrairement à l'IEMN où nous avons pu voir apparaître les raies caractéristiques du nickel. Ceci pourrait être expliqué par une différence de densité de courant ionique entre les deux réacteurs avec pour conséquence des vitesses de pulvérisation du nickel différentes dans les deux réacteurs.

IV.3. Dérives observées sur le plasma de chlore par la pollution du réacteur

Nous avons comparé les spectres d'émission d'un plasma de 60 sccm de Cl_2 à 800W et 5 mTorr entre deux campagnes de mesures dans le même réacteur ICP de l'IEMN. La Figure 3-26 montre les spectres mesurés et normalisés avec la raie 452,58 nm du chlore atomique. On peut observer que les intensités des raies du chlore les plus énergétiques ainsi que les intensités des raies de l'aluminium atomique sont plus intenses dans le plasma réalisé pendant la campagne de mars 2019 que celui réalisé pendant la campagne de juillet 2019. Ces différences montrent que malgré les opérations de nettoyage, on ne

peut pas retrouver les mêmes conditions de gravure en particulier quand les campagnes de gravure sont éloignées dans le temps et que le réacteur est utilisé pour la gravure de différents types de matériaux pendant ce laps de temps.

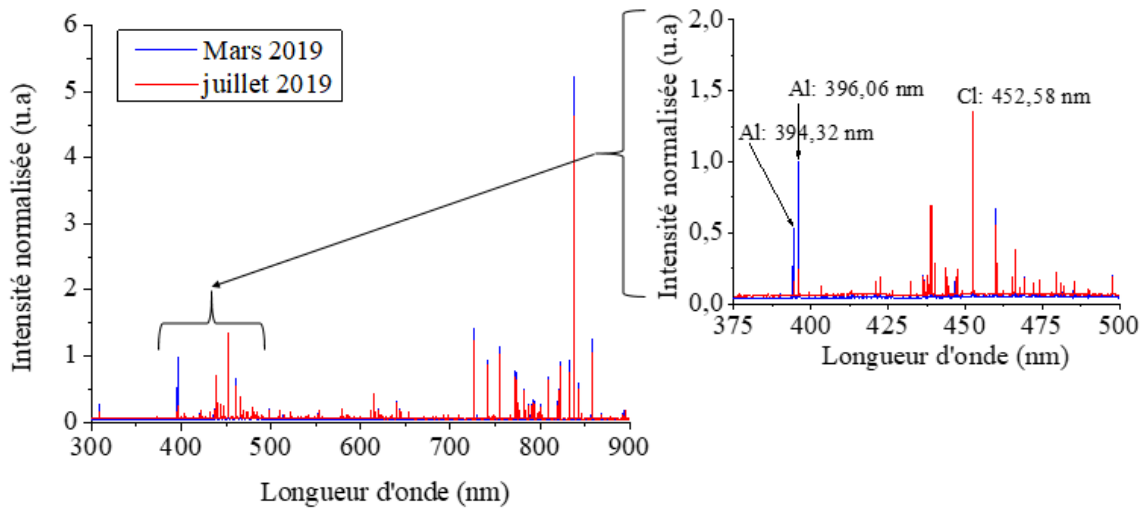


Figure 3-26. Comparaison des spectres d'émission normalisés avec la raie Cl (452,58 nm) d'un plasma de 60 sccm de Cl₂ avec 800 W et 5mTorr entre deux campagnes de mesure dans le réacteur ICP Sentech de l'IEMN

Nous avons aussi étudié la pollution du réacteur ICP du C2N. Pour cela, nous avons comparé les spectres d'émission du même plasma de chlore après différentes opérations de gravure de métaux au sein d'une même campagne de gravure. Au cours de cette campagne, un débit de 7 sccm de Xe a été injecté au cours de chaque expérience afin de pouvoir normaliser les spectres. Des spectres d'émission ont été mesurés sans échantillon pour un plasma de 60 sccm de Cl₂ et 7 sccm de Xe à 800 W et 5 mTorr, -150 V et 220°C avant d'introduire les échantillons et après la gravure de chaque métal. La Figure 3-27 présente la variation du rapport entre l'intensité de la raie Cl (837,58 nm) et la raie Xe (823,1 nm). Ce rapport nous permet de suivre l'évolution de la densité du chlore atomique dans le plasma de chlore entre les différentes gravures.

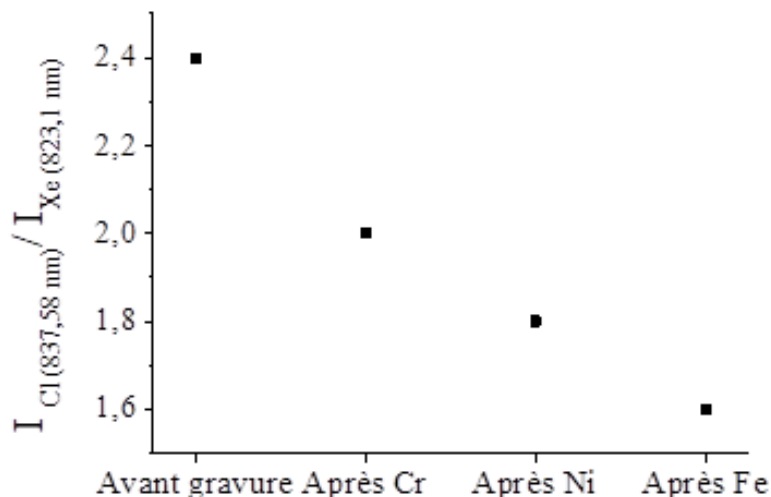


Figure 3-27. Effet de la pollution du réacteur par la gravure de Fe, Cr et Ni sur l'intensité d'émission du chlore atomique dans un plasma de Cl_2

Sachant que le chrome a été gravé en premier, suivi du nickel et enfin du fer, on observe sur la Figure 3-27 une diminution progressive de l'intensité d'émission de la raie du chlore après la gravure de chaque métal. Cette diminution est due à la modification de taux de recouvrement du chlore sur les parois qui se recouvrent progressivement de chrome, de nickel et de fer alors qu'elles devraient être passivées dans le cas d'un plasma de chlore. [127]

Ceci montre que la pollution produite au cours de chaque gravure s'accumule dans le réacteur et fait dériver les caractéristiques du plasma supposé être identiques pour l'ensemble des mesures. Les étapes de nettoyages sont donc importantes mais non suffisantes pour obtenir des résultats reproductibles.

IV.4. Conclusion partielle

Nous pouvons conclure que les mesures de spectroscopie d'émission optique ont permis de mettre en lumière l'importance des procédures de nettoyage par plasma et manuelles afin d'assurer un minimum de reproductibilité des procédés de gravure. D'autre part, nous avons observé des dérives dans les caractéristiques des plasmas, que ce soit au sein d'un même réacteur, entre deux campagnes de gravure, ou en comparant deux réacteurs similaires et ce même en réalisant des opérations de nettoyage rigoureuses.

V. Conclusion du chapitre

La puissance ICP et la polarisation de l'échantillon sont deux paramètres qui permettent de moduler la vitesse de gravure et l'anisotropie des motifs obtenus sur des métaux dans un plasma chloré. D'une part, nous avons mis en relation l'augmentation du taux de dissociation du chlore avec l'augmentation de la puissance RF sur l'antenne ICP. De même, la vitesse de gravure du fer augmente d'un facteur 3 entre 200 W et 800 W pour la puissance ICP. D'autre part, l'augmentation de la polarisation de la cathode où est fixé l'échantillon provoque un accroissement de la vitesse de gravure du fer d'un facteur 10 entre 0 et -300 V qui s'est traduit par une augmentation de l'intensité de la raie du fer dans le spectre d'émission du plasma de gravure. Ceci nous permet de confirmer la prédominance du paramètre énergie des ions ou de la polarisation dans la gravure par bombardement ionique du fer.

Par ailleurs, nous avons étudié différents mélanges gazeux à base de chlore (Cl_2/O_2 , Cl_2/BCl_3 et Cl_2/Ar) afin de mettre au point un procédé de gravure optimisé offrant le meilleur compromis de gravure entre les deux types d'aciers étudiés (4441 et 4116N). Un mélange Cl_2/Ar à 30% d'argon a permis de graver l'acier 4441 avec une vitesse de 38 nm/min et l'acier 4116N avec une vitesse de 72 nm/min. La différence entre les vitesses de gravure des deux métaux est expliquée par l'absence du nickel dans l'acier 4116N. En effet, nous avons observé que le métal qui se grave le moins vite par plasma de chlore est le nickel avec une vitesse de gravure de seulement 7 nm/min contre 482 nm/min pour le fer et 45 nm/min pour le chrome avec le même procédé plasma (Cl_2/Ar). Il est clair que les trois métaux

ne réagissent pas de la même manière face au plasma de chlore. Il est donc nécessaire de déterminer les mécanismes de gravure de ces métaux par le plasma Cl_2/Ar afin de pouvoir expliquer les différences de vitesses observées pour les métaux ainsi que pour les aciers. Pour répondre à ces interrogations, nous nous intéresserons dans le chapitre suivant à déterminer les espèces formées au cours de la gravure chlorée des métaux mais aussi au rôle de la température dans la formation de chlorures ainsi que son effet sur la vitesse de gravure des métaux. Nous aurons ensuite recours à la caractérisation de surface afin de mettre en évidence la formations des chlorures et confirmer les différents mécanismes soupçonnés de jouer un rôle dans la gravure par plasma du fer, du chrome et du nickel.

Chapitre 4

Identification et compréhension des mécanismes mis en jeu dans la gravure du fer, du chrome et du nickel massifs par plasma chloré

I. Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons mis au point un procédé de gravure des aciers austénitiques 4441 et martensitiques 4116N après avoir effectué une étude comparée sur les métaux purs Fe, Cr et Ni. A partir d'une étude bibliographique la plus complète possible, nous avons exploré plusieurs voies de mélanges gazeux, puis nous avons optimisé un procédé de gravure par plasma Cl₂/Ar qui nous a conduit à la recette suivante : un mélange Cl₂/Ar à 30% d'argon, avec une puissance ICP de 800 W, une pression de 5 mTorr, une polarisation de -150 V et une température de 220°C.

Cependant, le même procédé présente des différences de vitesse de gravure entre les deux aciers. Nous avons décidé, dans ce chapitre, de présenter les différents mécanismes qui interviennent au cours de la gravure des métaux Fe, Cr et Ni. Pour cela, nous comparerons les vitesses de gravure des métaux pour des plasmas d'argon, de chlore et dans des mélanges Cl₂/Ar afin de mettre en évidence la différence de réactivité des métaux face au bombardement ionique et la gravure par réaction chimique et production de produits volatiles. Par la suite, nous avons étudié l'effet de la température sur la gravure des métaux par plasma Cl₂/Ar. La température est un paramètre déterminant dans la cinétique des réactions chimiques de surface puisque le chauffage des échantillons permet d'augmenter la volatilité des produits de gravure [42]. La température permet de contrôler le changement d'état des espèces chimiques créées à la surface de l'échantillon sous l'action des radicaux de chlore créés dans le plasma. Les chlorures volatiles qui peuvent se former au cours de la gravure des métaux sont des molécules complexes qui peuvent se dissocier dans le plasma et il est difficile de caractériser ces espèces à l'état gazeux. La SEO ne permet de voir que les atomes et les molécules diatomiques qui ne sont parfois que les produits issus de la dissociation par collision électronique de molécules plus grosses. Ces plus grosses molécules sont en partie les produits volatiles formés en surface. De plus, le caractère corrosif du plasma de chlore rend les diagnostics in situ, tels que la spectrométrie de masse, difficiles à mettre en œuvre. Le matériel disponible n'était pas compatible avec des gaz comme le dichlore. Nous avons mis au point un système de transfert à basse pression entre le réacteur de gravure et une machine de spectrométrie de photoélectrons (XPS). La caractérisation de la surface des métaux gravés peut nous apporter plusieurs informations sur les produits de gravure. C'est pour cette raison que nous avons effectué des campagnes d'analyses XPS afin de caractériser la surface des métaux et des aciers après gravure par plasma d'argon et mélange Cl₂/Ar.

II. Système de valise sous vide pour l'analyse par XPS à l'IMN des échantillons traités au C2N

Deux campagnes de mesures XPS ont été réalisées en collaboration avec l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) à Nantes où nous avons pu bénéficier de l'expertise de l'équipe plasmas et couches minces « PCM » pour effectuer les mesures XPS dans le spectromètre Kratos Axis Nova ainsi que

pour le traitement des résultats obtenus. Nous savons que les produits chlorés sont sensibles à l'humidité de l'air ainsi qu'à la présence d'oxygène comme nous l'avons mis en évidence lors des nettoyages par plasma O_2 des parois du réacteur. Il faut donc effectuer les analyses de surface de nos échantillons en les conservant à basse pression durant le transfert entre la machine de gravure et la machine d'analyses XPS. Puisque les gravures ont été réalisées dans le réacteur ICP du C2N à Palaiseau, il a fallu trouver un moyen pour transférer les échantillons gravés jusqu'à l'IMN à Nantes sans altérer l'état de surface des échantillons, et surtout, sans qu'ils soient au contact de l'air. Cette problématique a été prise en compte dans le projet SPOT par la réalisation d'un système de transfert sous vide au sein d'une collaboration entre les laboratoires C2N et IMN. Il s'agit d'une valise en aluminium dans laquelle un vide de 10^{-6} mbar est obtenu grâce à un système de pompage secondaire. Le vide remonte jusqu'à 10^{-3} mbar après quelques heures sans pompage. Cette valise permet d'accueillir jusqu'à 5 navettes grâce à un ascenseur à 5 étages (Figure 4-2). Chaque navette peut contenir des échantillons avec une dimension totale allant jusqu'à 15 mm de diamètre et 3,5 mm d'épaisseur.

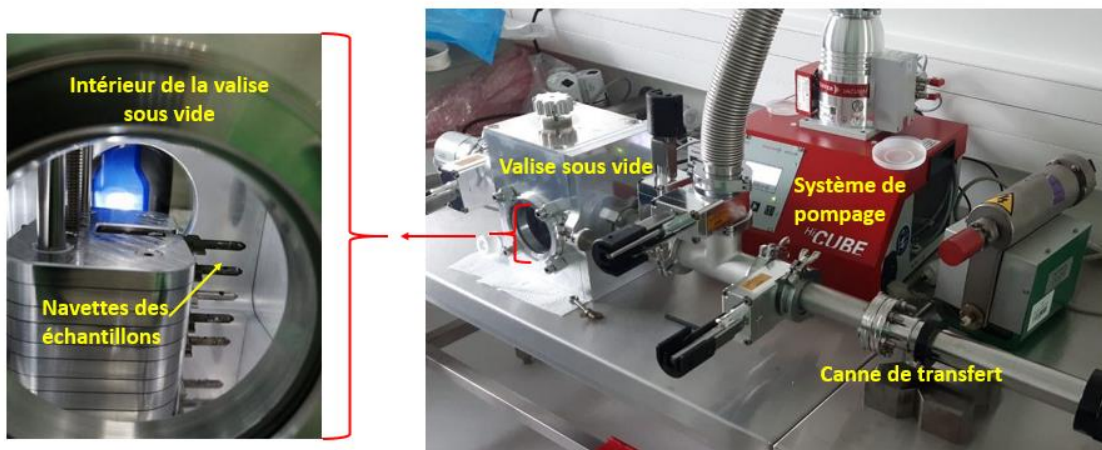


Figure 4-1. Valise de transfert sous vide avec les navettes d'échantillons

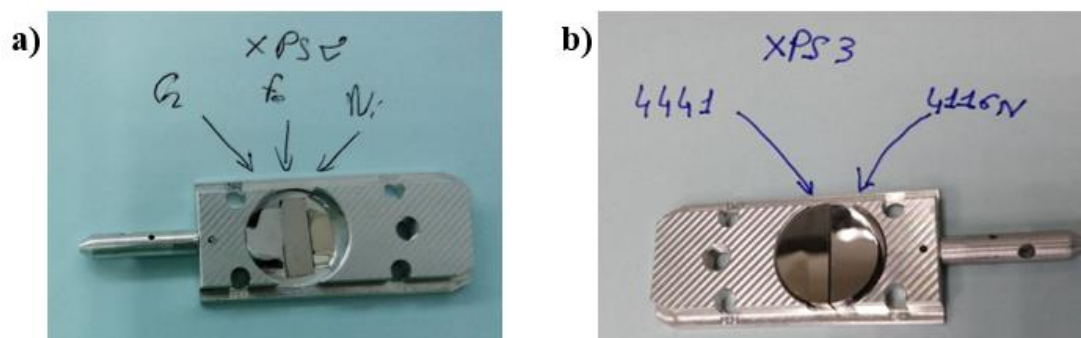


Figure 4-2. Mise en place des échantillons de métaux et d'aciers dans les navettes avant gravure. a) Disposition de Fe, Cr et Ni dans une navette. b) Disposition des aciers 4441 et 4116N dans une navette

Afin d'optimiser les transferts, nous avons placé plusieurs échantillons dans une même navette. Sachant que chaque navette correspond à une condition de gravure, nous avons pu préparer des

navettes contenant les trois métaux Fe, Cr et Ni (Figure 4-2.a) ainsi que des navettes contenant les deux aciers 4441 et 4116N (Figure 4-2.b). Chaque navette a été introduite manuellement dans le réacteur ICP. Après gravure, la navette a été retiré du SAS du réacteur ICP grâce à un système à double canne (Figure 4-3.a), puis, transférée dans la valise sous vide (Figure 4-3.b). Ces opérations ont été répétées pour 5 séries d'échantillons. Le système a été maintenu sous pompage sauf pendant la durée du trajet vers Nantes. En arrivant à l'IMN, la valise a été remise sous pompage, puis, les navettes ont été transférées dans le SAS de l'XPS grâce à la canne réalisée à l'IMN (Figure 4-3.c et Figure 4-3.d).

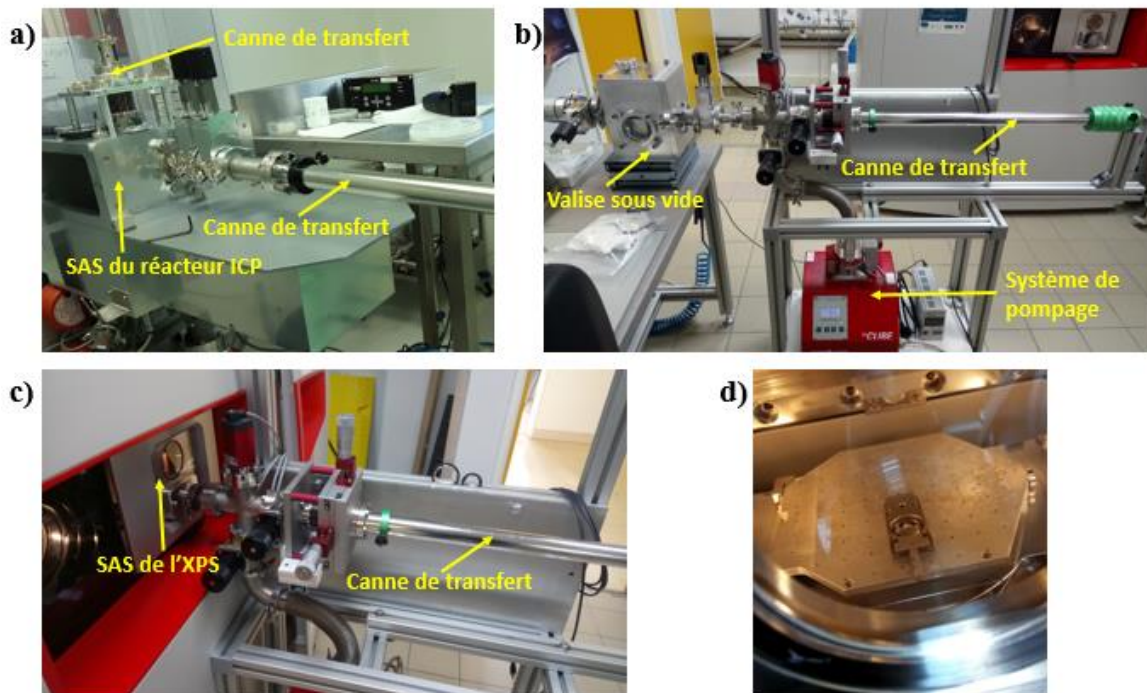


Figure 4-3. Étapes de transfert sous vide des échantillons gravés. a) Transfert d'une navette après gravure à l'aide du système à double canne. b) Transfert d'une navette vers la valise sous vide. c) Transfert d'une navette vers le SAS de l'XPS. d) Disposition d'une navette dans le SAS de l'XPS.

III. Mécanismes de gravure du fer, du chrome et du nickel par des plasmas de chlore, d'argon et dans des mélanges Cl_2/Ar

III.1. Comparaison des vitesses de gravure des métaux en fonction de la nature du plasma

La comparaison des vitesses de gravure des métaux par plasma de chlore, d'argon et dans des mélanges Cl_2/Ar permet de connaître la contribution de la composante chimique et de la composante physique dans le mécanisme de gravure. Le Tableau 4-1 reporte les vitesses de gravure du fer, du chrome et du nickel par plasma Cl_2 , Cl_2/Ar et Ar pur dans un réacteur ICP ainsi que les vitesses de pulvérisation de ces métaux par plasma d'argon pur dans un réacteur IBE. Les gravures réalisées dans le réacteur ICP ont été effectuées dans les mêmes conditions de puissance (800 W), de pression (5 mTorr) et de polarisation (-150 V) avec un débit de gaz total de 60 sccm. Les gravures par plasma chloré ont été

effectuées à une température de 220°C qui est la consigne maximale que l'on peut atteindre avec le système de chauffage.

On observe dans le Tableau 4-1 que, pour les gravures effectuées dans un plasma d'argon pur (le seul mécanisme mis en jeu est alors la pulvérisation par les ions incidents), le nickel a la vitesse de pulvérisation la plus élevée suivi du fer puis du chrome. Cette tendance est observée dans le réacteur ICP comme dans le réacteur IBE. Les différences de vitesses de gravure entre les trois métaux s'expliquent par les différences de leurs taux de pulvérisation (nombre d'atomes éjectés par ion incident). En effet, on observe sur la Figure 4-4 que, pour des ions accélérés sous une tension de 150 V et quel que soit l'angle d'incidence des ions Ar^+ , le taux de pulvérisation du nickel est toujours plus élevé que celui du fer et du chrome. En comparant les vitesses de gravure des métaux sous argon dans le réacteur ICP et dans le réacteur IBE, on remarque que les vitesses de gravure sont 10 fois plus importantes pour une gravure ICP comme nous pouvons le voir dans le Tableau 4-1. Ceci est dû à la différence de densité de courant ionique qui est de 0,35 mA/cm² pour l'IBE contre environ 9 mA/cm² pour l'ICP.

Tableau 4-1. Vitesses de gravure de Fe, Cr et Ni en fonction du plasma dans les conditions standards. Les gravures ICP sont réalisées à 800 W, 5 mTorr, -150 V et 220°C. Les gravures IBE sont réalisées à -150 V.

Plasma	Vitesse de gravure (nm/min) Fe (feuille)	Vitesse de gravure (nm/min) Cr (massif)	Vitesse de gravure (nm/min) Ni (feuille)
ICP Cl₂ (60 sccm)	269 (±5)	45 (±3)	7,5 (±1)
ICP Cl₂/Ar (42/18 sccm)	483 (±7)	112 (±2)	22 (±3)
ICP Ar (60 sccm)	40 (±1)	26 (±2)	55 (±1)
IBE Ar	3 (±1)	3 (±1)	4 (±1)

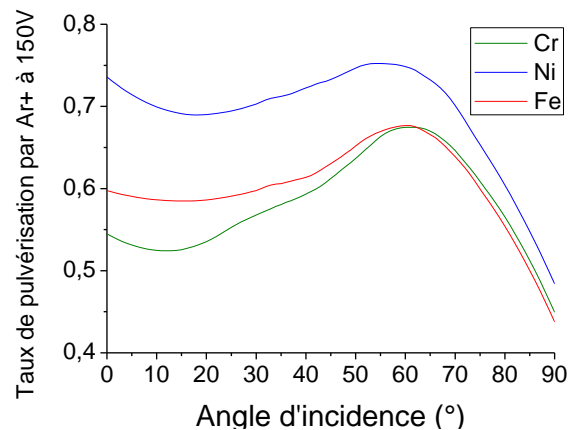


Figure 4-4. Taux de pulvérisation SRIM [128] de Fe, Cr et Ni en fonction de l'angle d'incidence

Pour une gravure par plasma de chlore pur, la vitesse de gravure du fer est 7 fois plus importante que pour une gravure par argon pur dans les mêmes conditions. Ceci montre bien l'importance de la contribution chimique dans la gravure du fer avec un plasma chloré. Le chrome présente aussi une amélioration de la vitesse de gravure dans un plasma Cl_2 mais cette augmentation n'est pas aussi importante que dans le cas du fer. Cette différence peut être due à la différence de volatilité des chlorures de fer et des chlorures de chrome. Dans le cas de la gravure ICP par plasma Cl_2/Ar , on observe que, pour le fer et le chrome, la vitesse de gravure est supérieure à la somme des vitesses de gravure obtenues en Cl_2 pur et en Ar pur. Ce phénomène a déjà été observé pour d'autres systèmes dans ce type de procédé. On peut citer l'exemple de la gravure de SiO_2 par un mélange XeF_2 et Ar [129]. L'augmentation de la vitesse de gravure du fer et du chrome lors de l'ajout de 30% d'argon dans le plasma de Cl_2 peut être expliquée par une augmentation de la densité du courant ionique et de l'énergie des ions [64,65] comme nous avons pu le voir dans le paragraphe V.I du chapitre 1. Ce phénomène permettrait de renforcer la désorption des chlorures formés au cours de la gravure du fer et du chrome.

Pour le nickel, la vitesse de gravure par plasma chloré diminue d'un facteur sept par rapport à une gravure en argon pur. Ceci montre que dans un plasma de chlore, le nickel est confronté à un phénomène qui ralentit sa gravure. Nous faisons alors l'hypothèse que l'adsorption du chlore freine la pulvérisation du nickel.

Pour conclure, dans un plasma Cl_2/Ar , les vitesses de gravure du fer et du chrome sont plus élevées que la somme de leur vitesse respective en plasma d'argon pur et en plasma de chlore pur. Ce phénomène peut être expliqué par la contribution de l'assistance ionique qui permet d'améliorer la désorption des chlorures FeCl_x et CrCl_x non volatiles. Dans le cas du nickel, la vitesse de gravure maximale est observée dans un plasma d'Ar pur. Plus on ajoute du chlore dans le plasma, plus la vitesse de gravure diminue. Ceci peut être expliqué par l'absence de formation de chlorures volatiles.

Dans ce cas, l'adsorption du chlore à la surface pourrait représenter un frein pour la gravure physique du nickel.

III.2. Rôle de la température sur l'activation de la gravure de Fe, Cr et Ni par plasma chloré

Nous avons observé précédemment que le fer, le chrome et le nickel ne se gravent pas à la même vitesse dans un plasma chloré. Pour qu'une gravure par plasma réactif soit efficace, il faut que les produits qui résultent de l'interaction des espèces réactives du plasma avec les métaux désorbent de la surface. La volatilité de ces espèces va dépendre de la température des échantillons au cours de la gravure. Nous avons donc étudié dans cette partie l'effet de la température sur la gravure de Fe, Cr et Ni.

III.2.1. Énergies libres de formation des chlorures de métaux en fonction de la température

Afin de déterminer les espèces susceptibles de se former lors de la gravure de Fe, Cr et Ni par plasma chloré en fonction de la température, nous avons réalisé une étude thermodynamique des systèmes Fe/Cl, Cr/Cl et Ni/Cl. Cette étude a été effectuée grâce au logiciel thermochimique HSC Chemistry© (version 9.5.1) [130]. Nous avons déterminé, à partir de la base de données de ce logiciel, la variation des énergies libres de réaction (ΔG) correspondant à la formation des chlorures de métaux thermodynamiquement stables en fonction de la température. Les valeurs de ΔG sont calculées à partir de l'équation suivante :

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln(K) \quad 4-1$$

Avec K : constante de formation du chlorure métallique.

Plus ΔG est faible, plus la réaction de formation du chlorure métallique correspondant est favorisée. On observe sur la Figure 4-5.a que les chlorures de fer les plus stables sont le $\text{FeCl}_3(\text{c})$ et le $\text{FeCl}_3(\text{g})$. On observe également qu'en dessous de 500°C , FeCl_3 est plus stable sous forme solide, cependant, ce seuil de température n'est valable qu'à l'équilibre thermodynamique. Dans un plasma froid comme celui que nous utilisons, la phase gazeuse ainsi que les surfaces en contact avec le plasma ne sont pas à l'équilibre thermodynamique. En effet, le plasma de chlore est un système complexe et très réactif. Aussi, le flux ionique qui bombarde la surface des métaux au cours de la gravure induit un apport d'énergie supplémentaire à la surface des échantillons. On doit donc intégrer de manière qualitative de tels effets dans les courbes donnant les variations de ΔG en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique, en considérant une augmentation de la température de surface. Le seuil de volatilité de ces espèces va dépendre également de la pression dans le réacteur ICP. Les interprétations déduites de ces diagrammes ne doivent donc pas prendre en compte les valeurs présentées comme des valeurs absolues. Néanmoins, une étude comparative entre les diagrammes $\Delta G = f(T)$ de formation des

chlorures de fer, de chrome et de nickel reste valable et pertinente puisque l'interaction plasma-surface n'est pas trop perturbée par le changement de la nature de l'échantillon.

En comparant les diagrammes $\Delta G = f(T)$ des systèmes Fe-Cl (Figure 4-5.a) et Cr-Cl (Figure 4-5.b), on remarque que la température d'équilibre entre les phases $\text{CrCl}_3(\text{g})$ et $\text{CrCl}_3(\text{s})$ est de 700°C , ce qui est plus élevé que la température d'équilibre entre les phases $\text{FeCl}_3(\text{g})$ et $\text{FeCl}_3(\text{s})$ qui est de 500°C . On peut donc supposer que les chlorures $\text{FeCl}_3(\text{g})$ sont plus volatiles que les chlorures $\text{CrCl}_3(\text{g})$. Dans le cas du nickel (Figure 4-5.c), on observe que l'énergie libre de formation correspondant au seuil de prédominance de $\text{NiCl}_3(\text{g})$ (intersection entre $\Delta G(\text{NiCl}_3(\text{g}))$ et $\Delta G(\text{NiCl}_2(\text{s}))$) est de -70 kcal ce qui est élevée comparé au $\text{FeCl}_3(\text{g})$ (-115 kcal) et au $\text{CrCl}_3(\text{g})$ (-130 kcal). On pourrait donc penser que, dans le cas du nickel, les chlorures volatiles de type $\text{NiCl}_3(\text{g})$ ne sont pas assez stables et que la formation de chlorures de type $\text{NiCl}_2(\text{s})$ est favorisée par la réaction de chloration.

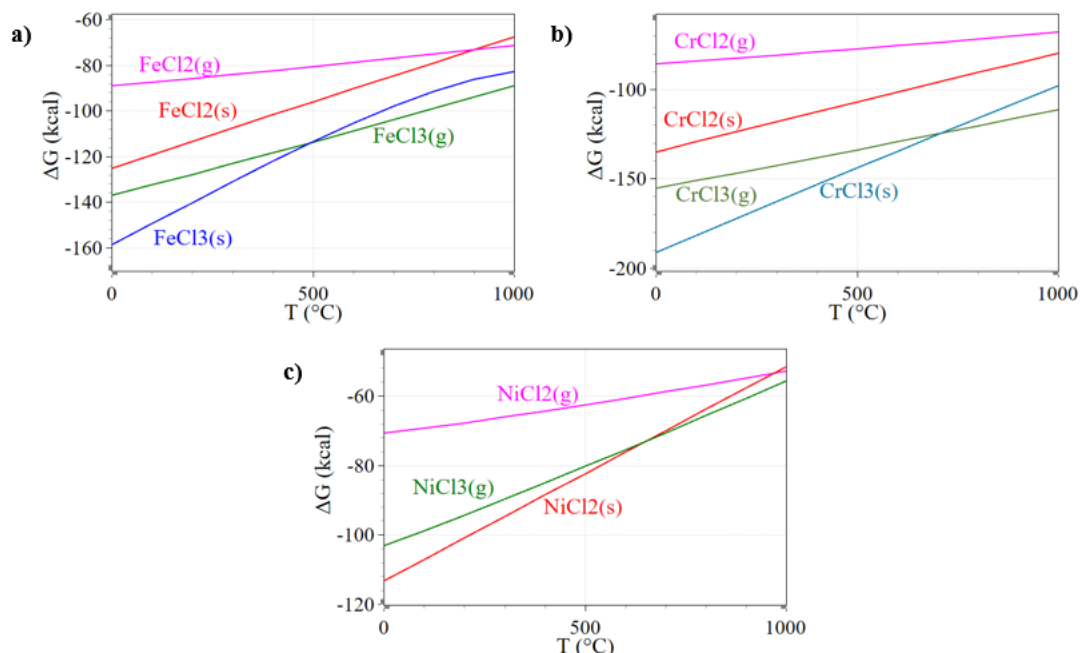


Figure 4-5. Variations de l'énergies libres de formation des chlorures de métaux en fonction de la température calculées avec le logiciel HSC. a) Energies libres de formation de FeCl_x , b) Energies libres de formation de CrCl_x , c) Energies libres de formation de NiCl_x

Nous pouvons déduire de cette étude thermodynamique que la formation de chlorures volatiles de type $\text{CrCl}_3(\text{g})$ et $\text{NiCl}_3(\text{g})$ nécessite des températures plus élevées que dans le cas du fer où on peut former des chlorures de type $\text{FeCl}_3(\text{g})$ à des températures relativement basses. Si des chlorures de fer volatiles peuvent se former à des températures plus basses que pour la formation des chlorures des autres métaux comme Cr et Ni, alors ceci peut expliquer les différences de vitesses de gravure observées pour la gravure du fer, du chrome et du nickel (Tableau 4-1). Nous observons que dans le cas du nickel, les énergies libres de formation des espèces volatiles sont plus élevées que dans le cas du fer et de chrome, on peut alors supposer que dans le cas du nickel, la chloration va plutôt favoriser la formation de NiCl_2

(s). Cela pourrait alors expliquer la diminution de la vitesse de gravure du nickel observée pour les gravures par plasma chloré (Tableau 4-1).

L'ensemble des calculs montre clairement que la température de la cathode n'est pas suffisante pour évaporer les espèces chlorées formées à la surface de l'échantillon. Aussi le complément d'énergie est apporté par le bombardement ionique sous forme de chocs inélastiques.

III.2.2. Comparaison des vitesses de gravure du Fe, du Cr et du Ni en fonction de la température

Des feuilles de fer et de nickel (250 μm d'épaisseur) ainsi que des échantillons de chrome massif (3 mm d'épaisseur) ont été gravés simultanément dans le réacteur ICP par un plasma Cl_2/Ar à 800 W, 5 mTorr et -150 V en faisant varier la température du porte-substrat à 30°C (60°C dans le cas du fer), 150°C et 220°C.

La Figure 4-6 présente les vitesses de gravure mesurées pour les trois métaux à des températures différentes. Notons tout d'abord que les vitesses de gravure des métaux à 220 °C sont plus faibles que celles présentées dans le Tableau 4-1 (316 nm/min au lieu de 483 nm/min pour le fer, 29 nm/min au lieu de 112 nm/min pour le chrome et 12 nm/min au lieu de 22 nm/min pour le nickel). La pollution du réacteur pourrait expliquer le fait que les vitesses de gravure soient sous-estimées puisque ces gravures ont été effectuées pendant des campagnes différentes. Comme les mesures ont été effectuées le même jour ou la même semaine, on peut penser que l'état des surfaces du réacteur n'a pas trop changé au cours d'une même série de mesures. Les résultats que nous présentons sur la Figure 4-6 sont issus de la même campagne de gravure.

On observe sur la Figure 4-6 qu'à température ambiante (30°C), les trois métaux ont des vitesses de gravure proches (~ 20 nm/min). Lorsque l'on chauffe les échantillons à 150 °C et 220 °C, on constate que la vitesse de gravure du chrome ne varie pas beaucoup ; elle n'est que de 29 nm/min à 220°C. Nous pouvons en déduire que l'effet du plasma est assez faible dans l'abaissement des températures d'équilibre entre les phases $\text{CrCl}_x(\text{g})$ et $\text{CrCl}_x(\text{s})$ ou que la température est trop faible. Le Tableau 4-1 montre que le chlore joue tout de même un rôle dans la gravure du chrome.

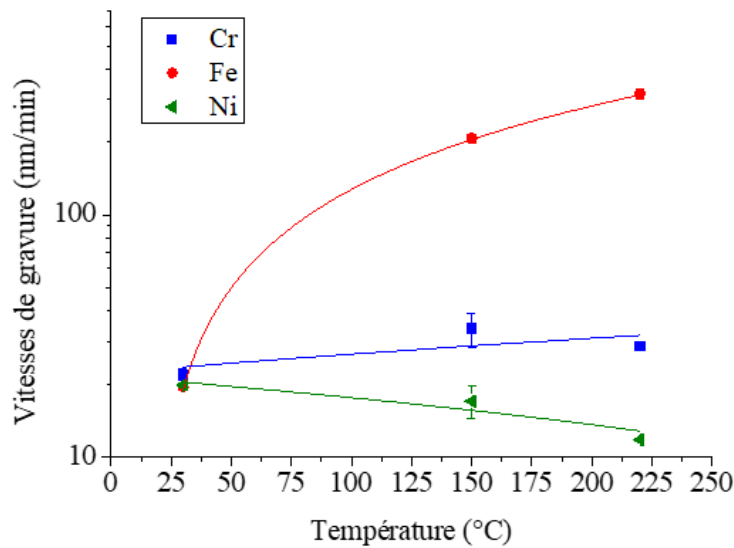


Figure 4-6. Variation de la vitesse de gravure en fonction de la température des échantillons pour le fer, le chrome et le nickel gravés par plasma Cl₂/Ar (30% d'argon) à 800 W, 5 mTorr, et-150 V

Dans le cas du nickel, la vitesse de gravure diminue légèrement lorsque la température augmente pour atteindre 12 nm/min à 220°C. Nous avons déduit précédemment que le nickel ne se grave pas chimiquement dans un plasma de chlore. Ceci est confirmé par ces nouvelles données. Cependant, cela n'explique pas la baisse de la vitesse de gravure. Celle-ci peut être due à la formation de chlorures de type NiCl₂ (s) à la surface du nickel. Ces chlorures seraient alors plus difficiles à pulvériser que le nickel.

Dans le cas du fer, on observe que la vitesse de gravure a un comportement très différent de celle des deux autres métaux et augmente de manière importante jusqu'à atteindre 316 nm/min. Lorsque la vitesse de gravure dépend de la température, elle suit généralement une loi d'Arrhenius qui est fonction de la température du substrat (équation IV-3). Cette loi est une fonction exponentielle de $1/T$ et de l'énergie d'activation thermique « E_a » qui dépend de la nature du matériau gravé [46].

$$V_{Fe} \propto V_{Fe0} e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad 4-2$$

$$\ln V_{Fe} \propto \ln V_{Fe0} - \frac{E_a}{k} * \frac{1}{T} \quad 4-3$$

Nous avons donc tracé la variation de la vitesse de gravure du fer en fonction de la température sous la forme de $\ln(V_{Fe})=1/T$ (Figure 4-7). Cette figure montre que la vitesse de gravure du fer suit une loi d'Arrhenius avec une valeur d'énergie d'activation E_a de $0,05 \pm 0,01$ eV ($4,8 \pm 0,9$ kJ.mol⁻¹).

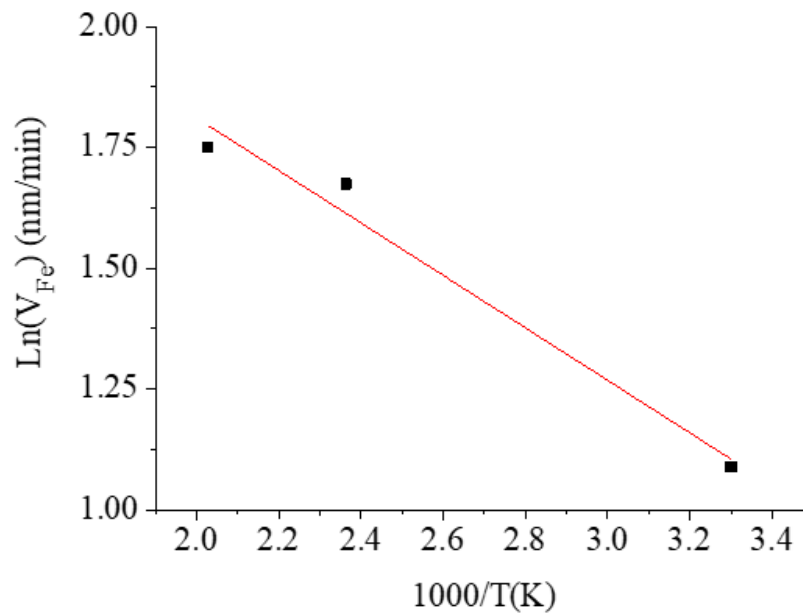


Figure 4-7. Variation du logarithme népérien de la vitesse de gravure du fer en fonction de $1/T$. (La ligne droite en rouge est obtenue à partir d'un fit linéaire)

On peut conclure que le fer se distingue du chrome et du nickel par une plus grande réactivité de surface au contact des radicaux Cl et Cl^+ et que les produits de réactions sont volatiles aux températures que nous pouvons atteindre dans les conditions du procédé de gravure choisi. A noter que la température exacte de la surface est inconnue mais que l'énergie apportée à la surface par bombardement ionique est probablement, sous l'impact des ions incidents, l'équivalent d'une température de surface supérieure à 500°C .

III.2.3. Effet des métaux gravés et de la température sur les caractéristiques du plasma de gravure

a. Effet des métaux gravés sur les caractéristiques du plasma de gravure

Nous avons constaté que l'introduction dans le réacteur d'échantillons métalliques destinés à être gravés entraînait des conséquences importantes sur les caractéristiques du plasma de chlore. Pour mettre ceci en évidence, des spectres SEO ont été collectés avec et sans échantillons de métaux. Un plasma de chlore, dit de référence, est d'abord allumé sans échantillon dans le réacteur avec 60 scdm de Cl_2 , 800 W de puissance ICP, 5 mTorr de pression et une polarisation de -150 V. Ensuite, des échantillons de fer et de chrome ont été introduits séparément dans le réacteur puis chauffés jusqu'à 220°C avant d'allumer le plasma. La Figure 4-8 et la Figure 4-9 présentent respectivement les spectres SEO des plasmas de chlore avec et sans échantillons de fer et de chrome. Dans le but de comparer ces spectres, nous avons pris soin de les normaliser grâce à l'introduction d'une faible quantité de xénon (raie Xe I (823,1 nm) (voir la partie III.2.3 du chapitre 2). On peut observer les raies d'émission du chlore atomique, mais aussi l'apparition des raies caractéristiques du fer entre 371 nm et 376 nm et celles du chrome entre 356 nm et 362 nm. Ceci confirme bien qu'il y a désorption d'atomes de fer et

de chrome. On observe également que les intensités des raies du chlore ne varient pas significativement en présence des échantillons métalliques.

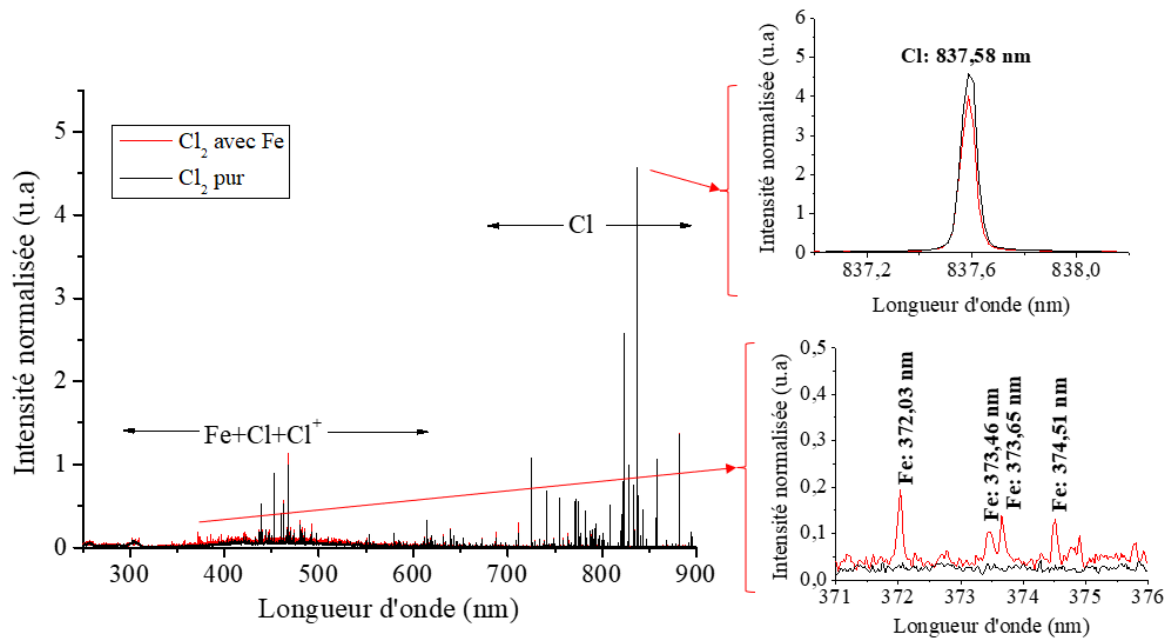


Figure 4-8. Spectres SEO du plasma ICP de Cl_2 (60 sccm, 800 W, 5 mTorr, -150 V, 220 °C avec 7 sccm de Xe) avec et sans échantillon de fer. Toutes les raies sont normalisées avec la raie Xe : 823,1 nm.

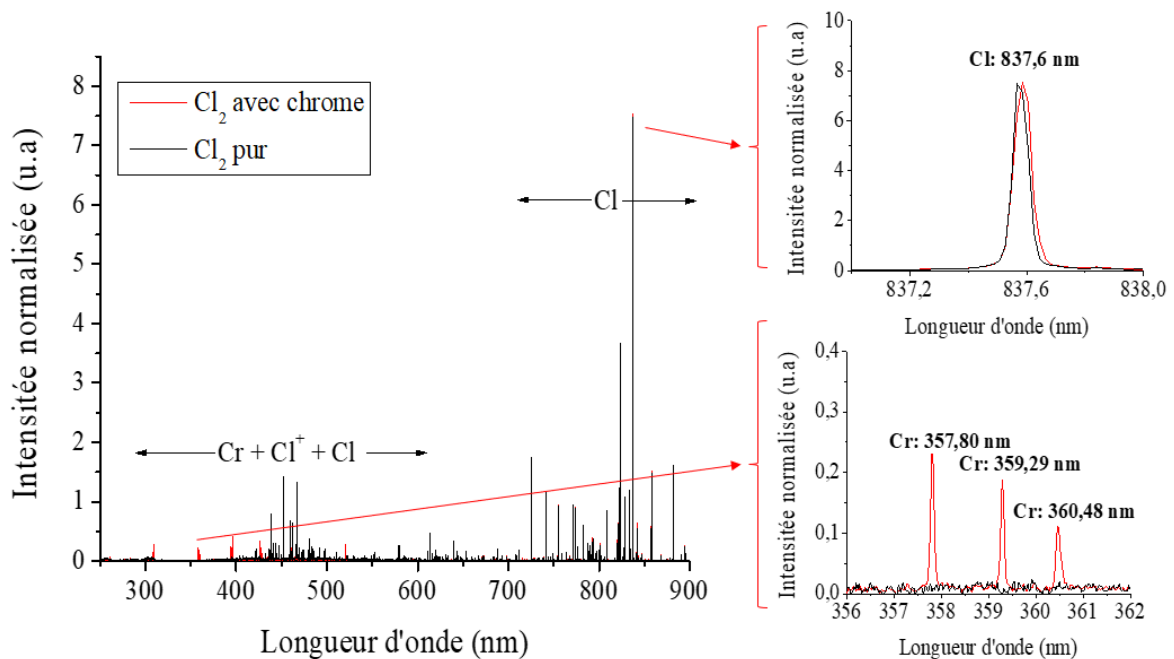


Figure 4-9. Spectres SEO du plasma ICP de Cl_2 (60 sccm, 800 W, 5 mTorr, -150 V, 220 °C avec 7 sccm de Xe) avec et sans échantillon de chrome. Toutes les raies sont normalisées avec la raie Xe : 823,1 nm.

b. Effet de la température des échantillons métalliques sur les caractéristiques du plasma de gravure

Les résultats du chapitre 3, ainsi que ceux du paragraphe précédent nous ont montré que l'introduction dans le réacteur d'échantillons métalliques destinés à être gravés entraînait des conséquences importantes sur les caractéristiques du plasma de chlore. Dans le but de déterminer l'effet de la température sur les caractéristiques du plasma de gravure, nous avons réalisé une série d'expériences de gravures à différentes températures croissantes (30°C, 150°C et 220°C) en introduisant tout d'abord un échantillon de chrome, puis un échantillon de nickel et enfin un échantillon de fer (60°C au lieu de 30°C). Des contraintes de temps ne nous ont pas permis d'effectuer des procédures de nettoyage entre les différentes gravures. Des mesures de densité électronique ont été effectuées à l'aide d'un interféromètre micro-onde dont l'émetteur et le récepteur ont été placés de part et d'autre des hublots du réacteur ICP (voir la partie III.3 du chapitre 2). Des analyses SEO ont également été faites en parallèle des mesures de densité électronique. La Figure 4-10 montre les variations de n_e pour chaque métal en fonction de la température.

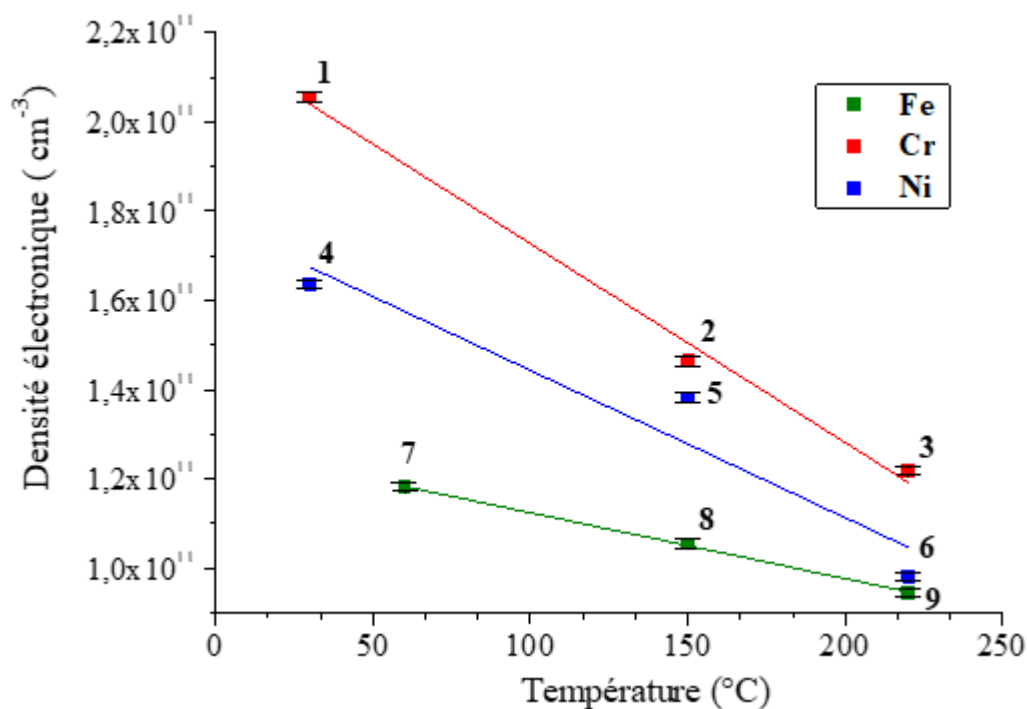


Figure 4-10. Variation de la densité électronique des plasmas de gravure avec échantillons de fer, de chrome et de nickel en fonction de la température (60 sccm Cl₂, 800 W, 5 mTorr, -150 V avec 7 sccm de Xe). Les chiffres font référence à l'ordre de réalisation des mesures.

On observe d'abord une dérive des valeurs de la densité électronique en fonction de l'avancement des mesures. Sur la base des résultats de gravure, nous nous attendions à des valeurs identiques de densité électronique pour les mesures effectuées à basse température (mesures 1, 4 et 7). En effet, la Figure 4-6 montre des vitesses de gravure identiques pour les trois métaux à cette température. On constate donc une évolution du réacteur au cours du temps entraînant une diminution de la densité électronique.

En dépit de ce phénomène, on observe pour les trois métaux, une diminution de la densité électronique lorsque la température augmente. On observe également que les densités électroniques les plus faibles sont mesurées lors de la gravure du fer.

La variation pour chaque métal est significative au moins qualitativement. L'évaporation des espèces pendant la gravure a donc une incidence sur la densité électronique du plasma avec notre méthode de mesure.

Les Figure 4-11 et figure 4-12 présentent respectivement les variations des intensités des raies d'émission du fer et du chrome ainsi que celles du chlore atomique en fonction de la température. Les raies du chlore, ainsi que celles des métaux, ont été normalisées par rapport à la raie Xe I (823,1 nm) afin de pouvoir comparer l'effet de la température sans tenir compte de la variation des autres paramètres du plasma qui seraient susceptibles d'affecter les intensités des raies d'émission optique.

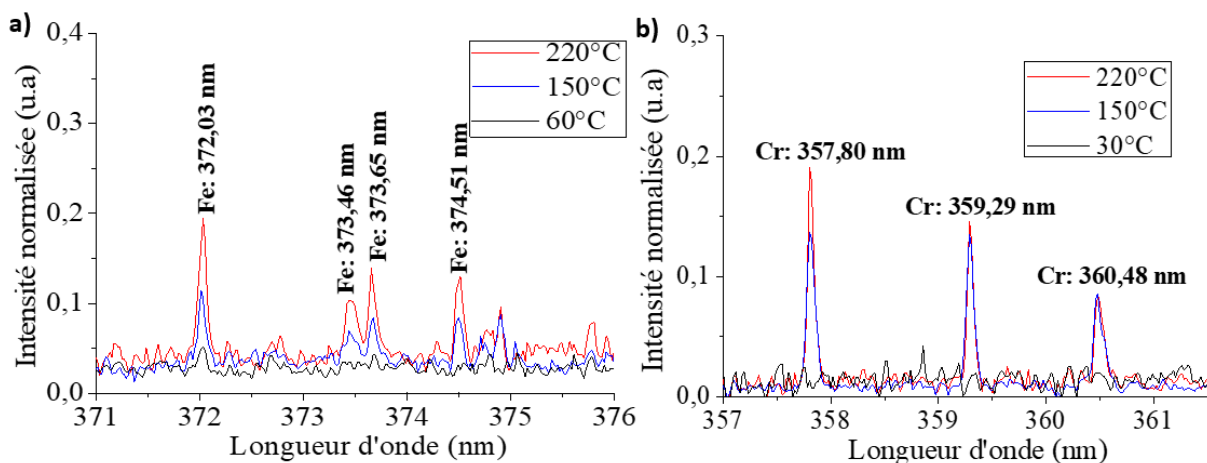


Figure 4-11. Effet de la température sur l'émission optique du plasma de gravure de (a) Fe et (b) Cr par plasma Cl_2 (60 sccm/ 800 W/ 5mTorr/ -150 V avec 7 sccm de Xe)

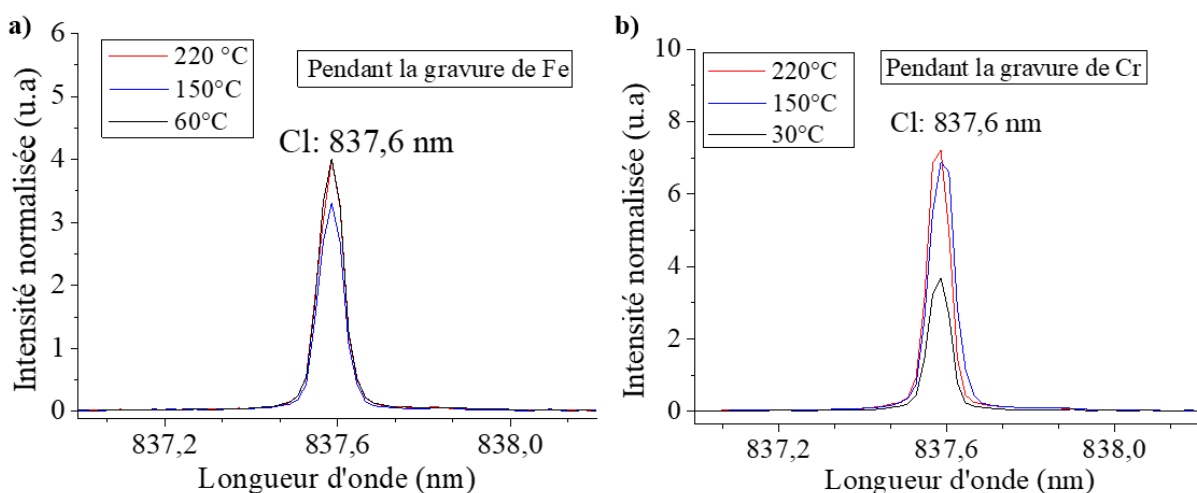


figure 4-12. Variation de l'intensité d'émission du chlore en fonction de la température pendant la gravure de (a) Fe et (b) Cr par plasma Cl_2 (60 sccm/ 800 W/ 5mTorr/ -150 V avec 7 sccm de Xe)

Sur la Figure 4-11, on observe que, dans le cas du fer, l'intensité des pics augmente avec la température. On observe également que pour le plasma de gravure du fer, l'intensité de la raie du chlore atomique à 837,6 nm (figure 4-12.a) ne varie pas significativement en fonction de la température. On peut en déduire que l'augmentation de l'intensité des raies du fer en fonction de la température est induite uniquement par l'augmentation de la désorption d'atomes de fer de la surface de l'échantillon. Nous ne pouvons pas distinguer avec cette méthode la pulvérisation d'atomes de fer et la dissociation sous impact électronique des espèces volatiles FeCl_x formées pendant la gravure. Dans le cas de la gravure du chrome, on observe qu'il n'y a pas de pics d'émission du chrome à 30°C. Les raies d'émission apparaissent à 150°C et 220°C avec des intensités similaires.

En comparant l'évolution des raies du chrome et du chlore (Cl : 837,6 nm) (figure 4-12.b) on observe que l'intensité d'émission du chlore est plus faible à 30°C qu'à 150°C et 220°C. Ce résultat est délicat à interpréter car il s'agit de la première mesure de la série. Dans ces conditions (mesure 1 de la Figure 4-10), les parois du réacteur ne sont pas encore conditionnées par le dépôt de produits gravés et il est possible que le coefficient de recombinaison du chlore sur les parois soit élevé comme nous l'avons noté dans la partie (IV.3 du chapitre 1) pour un réacteur « propre ». Pour les autres conditions (mesures 2 et 3 de la Figure 4-10), on constate que la densité électronique diminue alors que l'intensité d'émission de chlore atomique reste constante (figure 4-12.b). Ceci peut être expliqué par l'établissement d'un dispositif de régulation du plasma qui va permettre de maintenir un taux de dissociation du chlore constant malgré l'évolution des conditions des parois. En effet, les métaux pulvérisés ou gravés lors des différentes étapes se déposent sur les parois sur lesquelles un film de chlorure est formé par réaction avec le chlore atomique. Ce film de chlorure va induire une diminution du taux de recombinaison du chlore sur les parois. Afin de maintenir un taux de dissociation constant, le mécanisme de régulation du réacteur va entraîner une diminution de la densité électronique comme le montre le modèle simplifié de Donnelly [63] que nous avons détaillé dans la partie IV-3 du chapitre 1. La dynamique de formation et de destruction du film de chlorure sur les parois dépend de termes sources (gravure ou pulvérisation des métaux) et de termes de pertes (réaction des chlorures avec le chlore atomique et désorption induite). Ainsi, les différences de densités électroniques observées entre les mesures 3 et 4 laissent penser que le chrome est susceptible d'être gravé via la formation de chlorures. Ceci n'est pas valable pour le nickel pour lequel on ne trouve pas une grande différence de densité électronique entre les mesures 6 et 7. On imagine alors qu'il y aurait une dissociation, sous impact électronique dans le plasma, des chlorures métalliques volatiles pour le fer et le chrome mais que les chlorures de nickel seraient moins volatiles et resteraient en surface.

III.3. Conclusion partielle

Nous avons observé que la variation de la température des substrats lors d'une gravure par plasma Cl_2/Ar n'a pas le même effet sur le fer, le chrome et le nickel. L'augmentation de la vitesse de gravure du fer ainsi que l'intensité d'émission optique de ses raies atomiques en fonction de la température confirme bien que le fer se grave principalement grâce à la formation de chlorures volatiles. D'un autre côté, la faible évolution de la vitesse de gravure du chrome avec la température montre que les chlorures de chrome sont assez peu volatiles. Dans le cas du nickel, l'augmentation de la température induit une légère diminution de la vitesse de gravure qui peut être expliquée par une augmentation de la quantité de chlore adsorbée à la surface. Il semblerait donc que les chlorures de nickel qui s'accumulent sur la surface diminuent fortement la gravure par pulvérisation du nickel. Cette hypothèse est plausible puisque des travaux effectués par Vigne et al. [83] ont montré qu'en exposant la surface de nickel à un plasma de chlore, une couche de NiCl_2 peut se former à la surface du nickel comme nous pouvons l'observer sur les images MEB présentées sur la Figure 4-13. La composition de cette couche a été mise en évidence par des analyses XPS. Cette couche serait alors un frein à la pulvérisation du nickel par bombardement ionique.

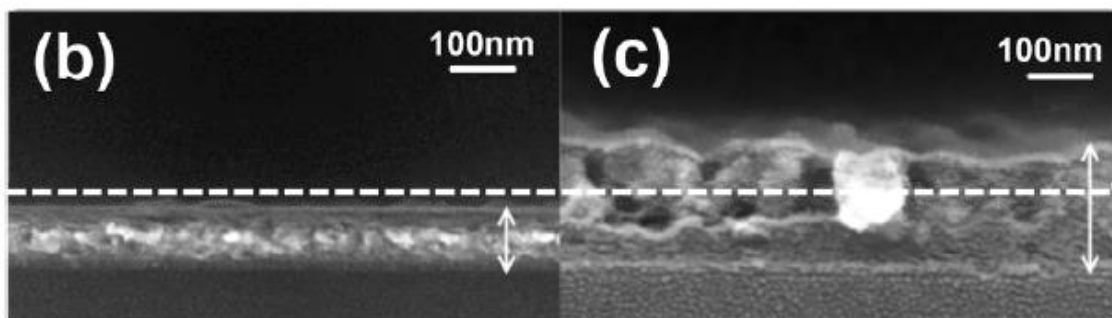


Figure 4-13. Images MEB d'un masque de nickel après gravure par plasma de chlore pendant 2 min avec une pression de 1 mTorr, une puissance ICP de 1000 W, une polarisation de 200 V ainsi qu'une température de (b) -25°C et (c) +375°C [83].

IV. Mise en évidence des mécanismes de gravure par analyse de la surface des métaux gravés

Dans cette partie, il s'agit de caractériser l'état de surface des métaux après gravure afin de mettre en évidence les mécanismes mis en jeu lors de la gravure du fer, du chrome et du nickel par plasma Cl_2/Ar et de confirmer les hypothèses établies à partir des résultats observés en termes de vitesses de gravure. Deux techniques de caractérisation ont été utilisées pour analyser la surface des métaux. D'une part, nous avons effectué des observations au MEB ainsi que des analyses EDX sur la surface des échantillons après gravure. D'autre part, nous avons réalisé deux campagnes de mesures XPS présentées dans la partie II de ce chapitre. Ces deux techniques se complètent et permettent d'identifier les espèces formées à la surface du matériau.

IV.1. Analyses EDX de la surface des échantillons de Fe, Cr et Ni après gravure Cl₂/Ar

IV.1.1. Analyse de la surface gravée d'une feuille de fer

La Figure 4-14 représente des images MEB après remise à l'air de la surface d'un échantillon d'une feuille de fer après gravure par plasma Cl₂/Ar (42/18 sccm) à 220°C pendant 5 min et retrait du masque SiN restant par plasma SF₆/CHF₃. Les images MEB montrent la surface du fer avec des plots de 5 µm de diamètre qui ont été gravés. Le haut des plots représente la surface initiale du fer qui a été masquée par la couche de SiN au cours de la gravure. Malgré le polissage miroir, ces zones sont caractérisées par la présence de trace de laminage des feuilles de fer. Ces traces sont aussi visibles sur le fond de gravure où l'on peut observer également l'apparition de craquelures (Figure 4-14.b). Les flancs des motifs sont bien droits. On observe également la présence de dépôts sur toute la surface de l'échantillon. Ces dépôts sont de tailles variables allant d'un à plusieurs micromètres.

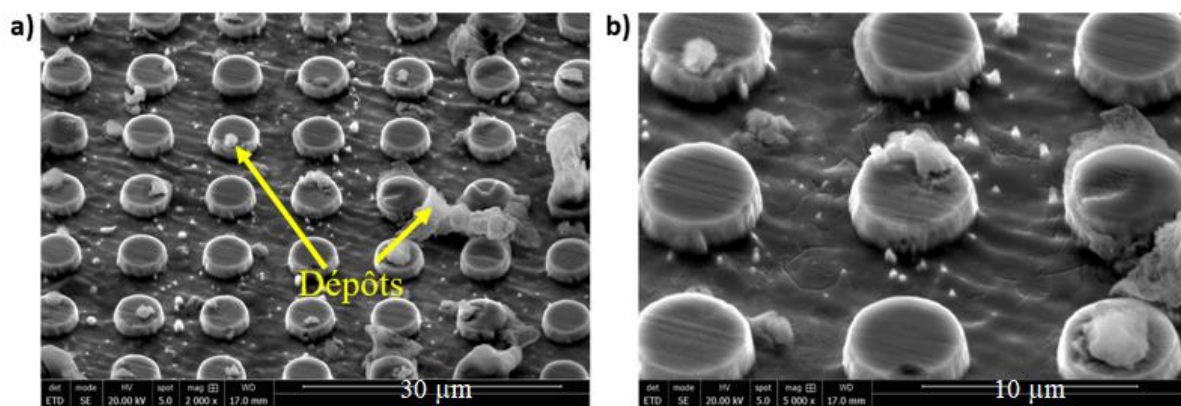


Figure 4-14. Images MEB de la surface du fer gravé par plasma Cl₂/Ar. a) x2000 avec un tilt de 60°. b) x5000 avec un tilt de 60°

Pour connaître la nature de ces dépôts, des analyses EDX ont été effectuées sur différentes zones de la surface gravée. Sur la Figure 4-15, les objets 1, 2 et 3 représentent la surface qui était recouverte par le masque, les objets 4, 5 et 6 correspondent à la surface gravée du fer et les objets 7, 8 et 9 représentent les particules observées sur la surface gravée.

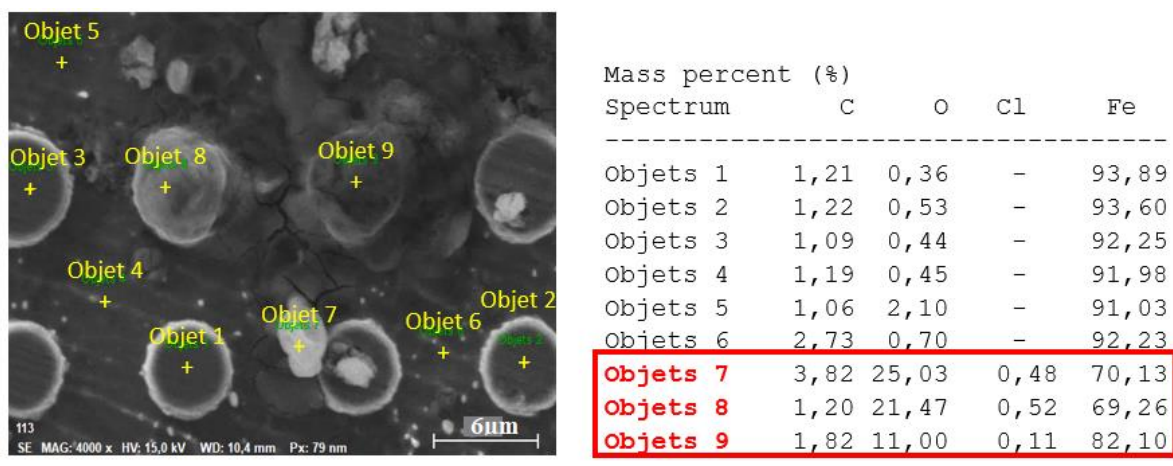


Figure 4-15. Analyses EDX de la surface du fer gravé par plasma Cl₂/Ar

Les données recueillies montrent que les particules déposées sur la surface gravée du fer sont riches en fer et en oxygène. La formation de ces particules est assez difficile à expliquer. Il pourrait s'agir d'agrégats de chlorures de fer formés dans le plasma et qui se déposeraient sur la surface lors de la coupure du plasma. Le chlore contenu dans ces particules disparaîtrait par réaction chimique avec l'air. Une autre explication serait que, localement, l'adsorption de chlorures de fer plus stable FeCl_2 ne conduise pas à une gravure mais à une accumulation de fer. Sous cette hypothèse, les chlorure FeCl_2 seraient, par la suite, pulvérisés puis se seraient redéposés sur la surface. FeCl_2 est thermodynamiquement stable sous sa forme condensée. Le FeCl_3 quant à lui serait plus stable sous forme gazeuse et donc ne resterait pas à la surface (voir la partie III.2.1 de ce chapitre). Des travaux ont été réalisés sur la chimisorption du chlore et la formation de chlorures à la surface du fer. Hino et Lambert [134] ont montré qu'à 300 K et avec une faible pression partielle de Cl_2 , des chlorures de type FeCl_2 sont formés à la surface du fer après l'achèvement de la phase de chimisorption du chlore. La formation de FeCl_2 est mise en évidence dans leur expérience par l'analyse XPS de la surface du fer qui montre un décalage de l'énergie de liaison de Fe (2p) de $3,2 \pm 0,5$ eV. La présence d'une quantité importante d'oxygène à la surface peut être expliquée par la formation d'oxychlorures de fer lors de la remise à l'air des échantillons.

IV.1.2. Analyse de la surface gravée de Cr

La Figure 4-16 représente des images MEB après remise à l'air de la surface du chrome après gravure par plasma Cl_2/Ar à 220°C pendant 5 min et retrait du masque SiN. Les images MEB (Figure 4-16.a et Figure 4-16.b) montrent la formation de plots de $10\ \mu\text{m}$ de diamètre. Comme pour le cas du fer, ces plots de chrome présentent des flancs droits. La surface gravée du chrome est plus rugueuse que la surface protégée par le masque SiN. On observe également sur la Figure 4-16.a la présence de quelques dépôts de taille micrométrique. Afin de déterminer la nature de ces dépôts, nous avons effectué des analyses EDX représentées sur la Figure 4-17.

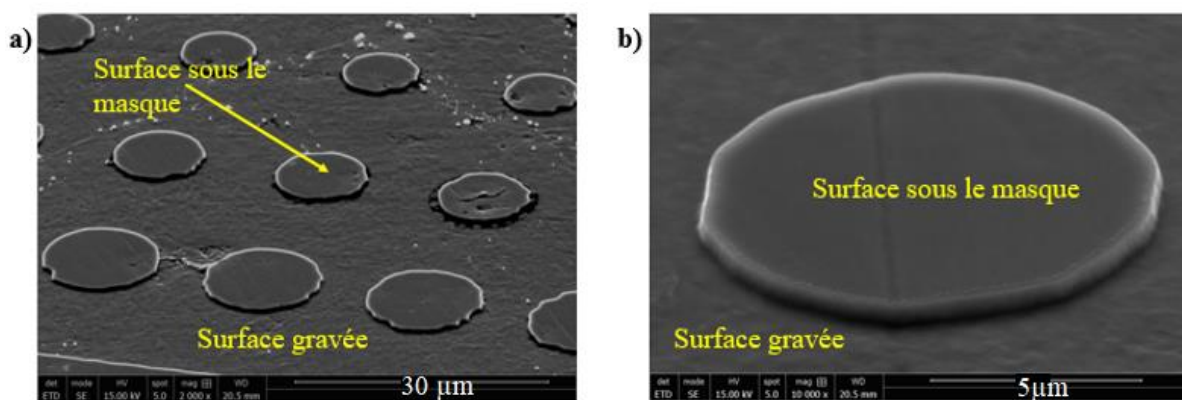


Figure 4-16. Images MEB de la surface du chrome gravé par plasma Cl_2/Ar . a) x3000 avec tilt de 60° . b) x10000 avec tilt de 60°

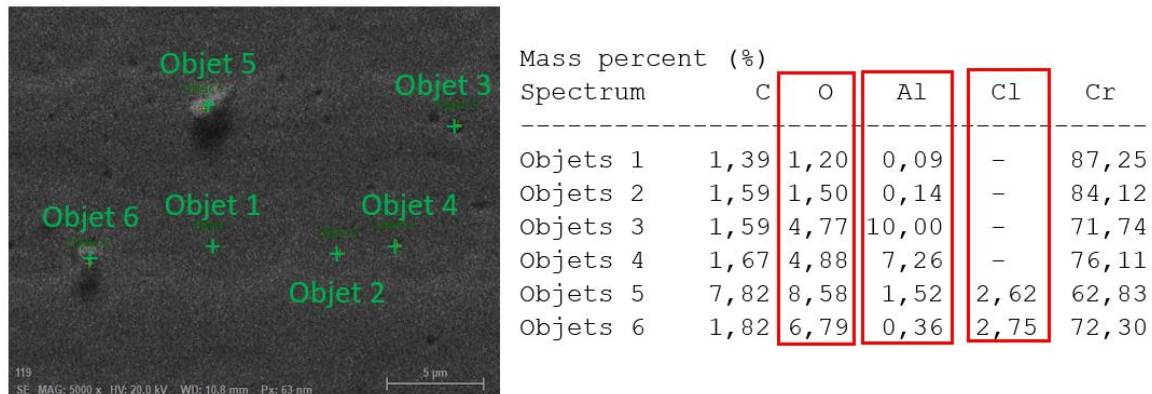


Figure 4-17. Analyses EDX de la surface du chrome gravée par plasma Cl₂/Ar

Sur celle-ci, les objets 1 et 2 représentent la surface du chrome soumise à la gravure, les objets 3 et 4 correspondent à des porosités sur la surface et les objets 5 et 6 représentent des particules observées sur les zones gravées du chrome. L'analyse EDX de ces derniers montre la présence de chlore ainsi qu'une concentration plus importante en oxygène. La présence de chlore peut indiquer la formation de chlorure de chrome. L'analyse EDX des porosités (objets 3 et 4) montre une concentration plus élevée (jusqu'à 10 % pds) en aluminium par rapport au reste de la surface. Cet aluminium pourrait venir de la composition initiale des échantillons de chrome .

IV.1.3. Analyse de la surface gravée de Ni

Après gravure par plasma Cl₂/Ar à 220°C pendant 5 min et retrait du masque SiN, les échantillons de nickel ont été observés au MEB. La Figure 4-18.b montre la présence de motifs sans relief sur la surface du nickel. On observe également un contour clair en bordure de motif qui correspond à la formation de collerettes. Ces collerettes correspondent à des résidus de nickel qui, lorsqu'ils sont pulvérisés par bombardement ionique, peuvent se déposer sur les bords du masque SiN au cours de la gravure. Ces résidus peuvent rester lorsque le masque de gravure est retiré. L'absence de relief au niveau des motifs confirme que le nickel se grave très peu dans le plasma Cl₂/Ar. On peut voir sur la Figure 4-18.a) la présence de taches sombres. Ces taches ont été détectées un peu partout sur la surface du nickel gravé. Observées à un plus fort grandissement (Figure 4-18.c), ces taches révèlent la présence d'un gonflement ainsi que des craquelures au centre de la zone.

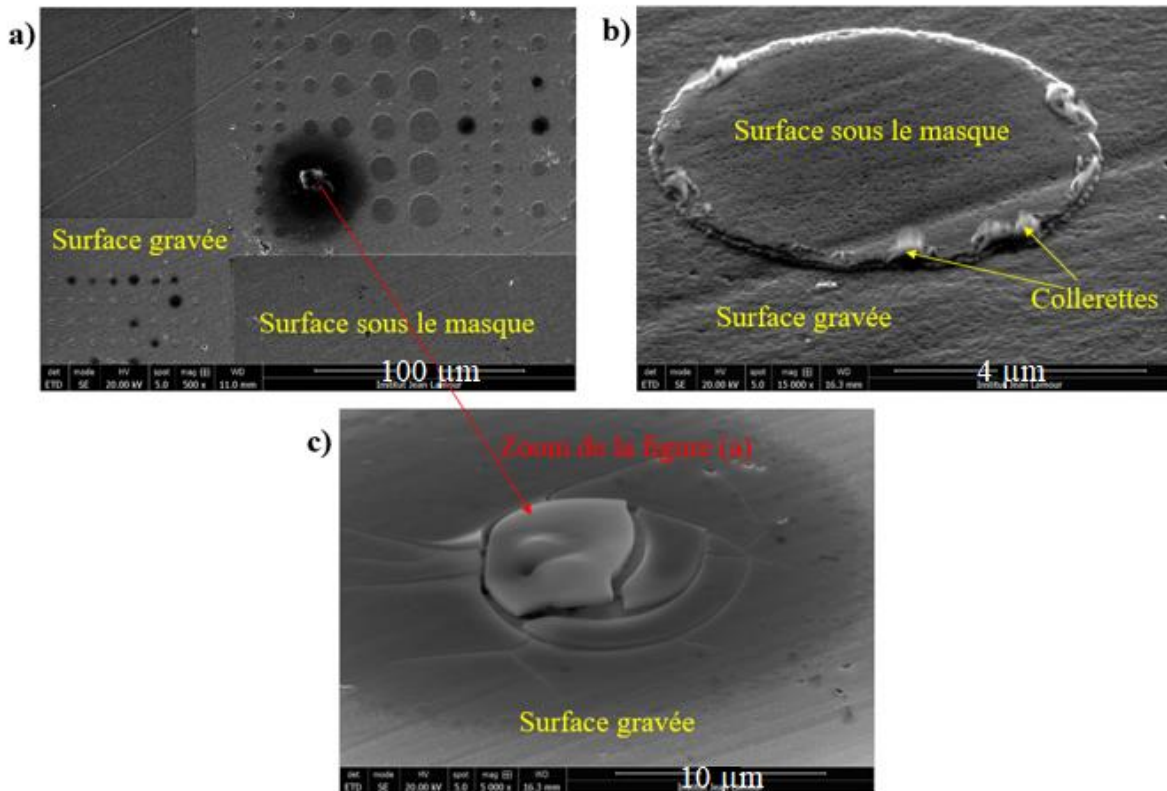


Figure 4-18. Images MEB de la surface du nickel gravée par plasma Cl_2/Ar . a) (x500). b) (x 15000) avec tilt de 60° . c) (x5000) avec tilt de 60°

Des analyses EDX ont été effectuées sur la surface gravée du nickel afin de déterminer la composition des taches et des gonflements observés (Figure 4-19).

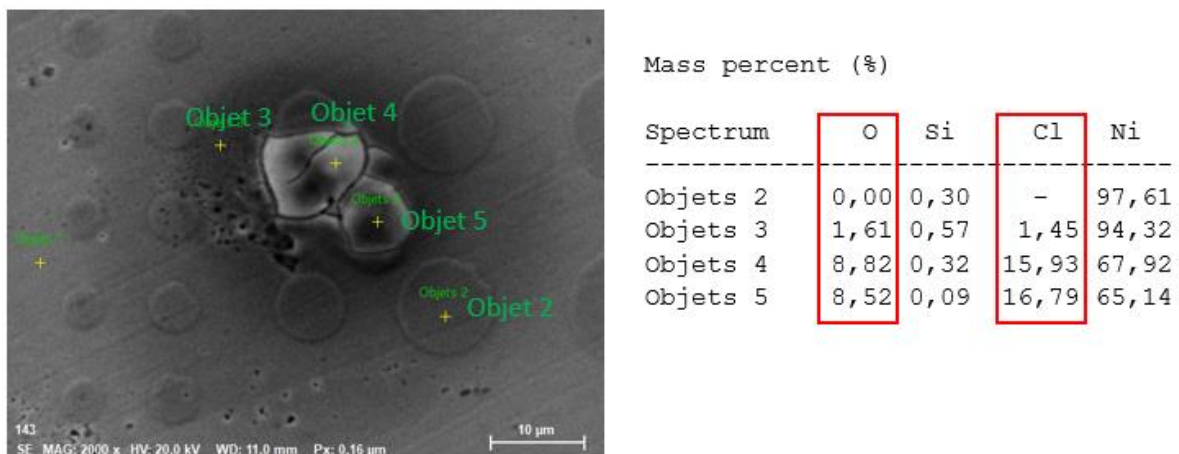


Figure 4-19. Analyses EDX de la surface du nickel gravée par plasma Cl_2/Ar

Sur la Figure 4-19, l'objet 2 représente la zone protégée par le masque au cours de la gravure, l'objet 3 représente la tache sombre observée sur la surface gravée du nickel et les zones 4 et 5 représentent le gonflement au centre de la tache sombre. Ces analyses ont montré que ces taches contiennent du chlore et de l'oxygène. Les gonflements sont plus riches en chlore et en oxygène que les taches

sombres. Ces résultats confirment un peu plus que du chlore s'est adsorbé à la surface du nickel puis a formé un chlorure solide de type $\text{NiCl}_2(\text{s})$. Comme nous l'avons mentionné dans la partie III.3 de ce chapitre, Vigne et al. [83] ont observé la formation d'un film de NiCl_2 à la surface du masque de nickel au cours de la gravure par plasma de chlore. Les auteurs ont montré que ce film est d'autant plus stable que la température est élevée. Cependant, dans notre cas, nous n'avons pas observé la présence d'une couche superficielle continue mais plutôt des gonflements circulaires localisés ponctuellement à différents endroits de la surface. On peut supposer que la formation de chlorures à la surface des couches minces de nickel n'est pas régie par le même mécanisme que la croissance de chlorure à la surface des feuilles de nickel que nous avons étudiées. Dans notre cas, nous supposons que la réaction de croissance de NiCl_2 est régie par un processus de nucléation à l'interface entre le nickel et le plasma de chlore que nous avons schématisé sur la Figure 4-20.

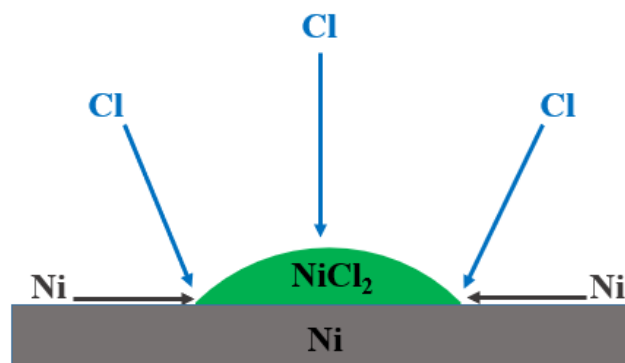


Figure 4-20. Schéma du mécanisme de nucléation de NiCl_2 à l'interface entre le nickel et le plasma de chlore

IV.2. Conclusion partielle

L'analyse par EDX de la surface des métaux purs après gravure suggère la formation de chlorures de métaux sur la surface qui se transforment en oxychlorures métalliques lors de la remise à l'air de l'échantillon. Dans le cas du fer et du chrome, on a observé une vitesse de gravure compatible avec la formation de ces espèces et leur évaporation durant la gravure. Mais pour le nickel, on a constaté que ces chlorures sont probablement source de blocage pour la pulvérisation. En lien avec les enthalpies de formation des espèces volatiles et les températures accessibles dans notre machine de gravure, ces résultats sont cohérents. Pour confirmer ces premiers résultats il apparaît indispensable d'étudier ces surfaces sans exposer à l'air afin de s'affranchir de la contribution de l'eau et de l'oxygène dans la formation de complexes hydro-chlorés à la surface.

IV.3. Analyses XPS de la surface de Fe, Cr et Ni après gravure Cl₂/Ar et transfert sous vide

Des échantillons de fer, de chrome et de nickel ont été gravés sans masque par plasma d'argon et dans des mélanges Cl₂/Ar puis transférés à basse pression pour des analyses XPS. Pour effectuer cela, nous avons utilisé la méthode exposée au début de ce chapitre. Ceci nous a permis de conserver l'état de la surface après gravure en s'affranchissant de l'influence de l'atmosphère entre la machine de gravure et l'analyse XPS.

La Figure 4-21 présente les spectres XPS de Fe 2p du fer gravé par plasma d'argon (Figure 4-21.a) et par plasma Cl₂/Ar (Figure 4-21.b). Dans le cas d'une gravure par argon pur, on observe l'apparition des pics Fe⁰ 2p^{1/2} et Fe⁰ 2p^{3/2} respectivement à 719,5 eV et 706,5 eV. On distingue également deux autres composantes à 710 et 712,5 eV qui correspondent respectivement aux pics Fe² 2p^{3/2} des oxydes FeO et Fe₂O₃ [135]. Dans le cas de la gravure du fer par plasma Cl₂/Ar, on observe une diminution de l'intensité des pics Fe⁰ 2p^{3/2} et Fe⁰ 2p^{1/2} ainsi que l'apparition de nouveaux pics. Hino et al. [134] ont montré qu'un décalage de $3,2 \pm 0,5$ eV de l'énergie de liaison de Fe⁰ 2p correspond au pic Fe² 2p du chlorure FeCl₂. Les deux pics présents à 724 et 710 eV concordent bien avec ce décalage respectivement par rapport aux pics Fe⁰ 2p^{1/2} et Fe⁰ 2p^{3/2}. Le pic Fe² 2p^{3/2} présente un épaulement à gauche, le pic Fe² 2p^{1/2} présente également un épaulement qui est moins visible car d'intensité plus faible. Ces épaulements sont dus à l'interaction des orbitales 2p et 3d lors du processus de photoémission, qui induit une perte d'énergie des photoélectrons 2p. Ce phénomène se traduit par l'apparition d'un deuxième pic à plus faible énergie appelé pic satellite. Deux autres pics apparaissent à 730 et 716 eV. Ces derniers ne correspondent pas à un oxyde de fer. Ces composantes sont des pics satellites du chlorure de fer [136]. Un dernier pic à 732 nm est assimilé à un plasmon qui est induit par une perte d'énergie des photoélectrons lorsqu'ils entrent en collision avec d'autres électrons.

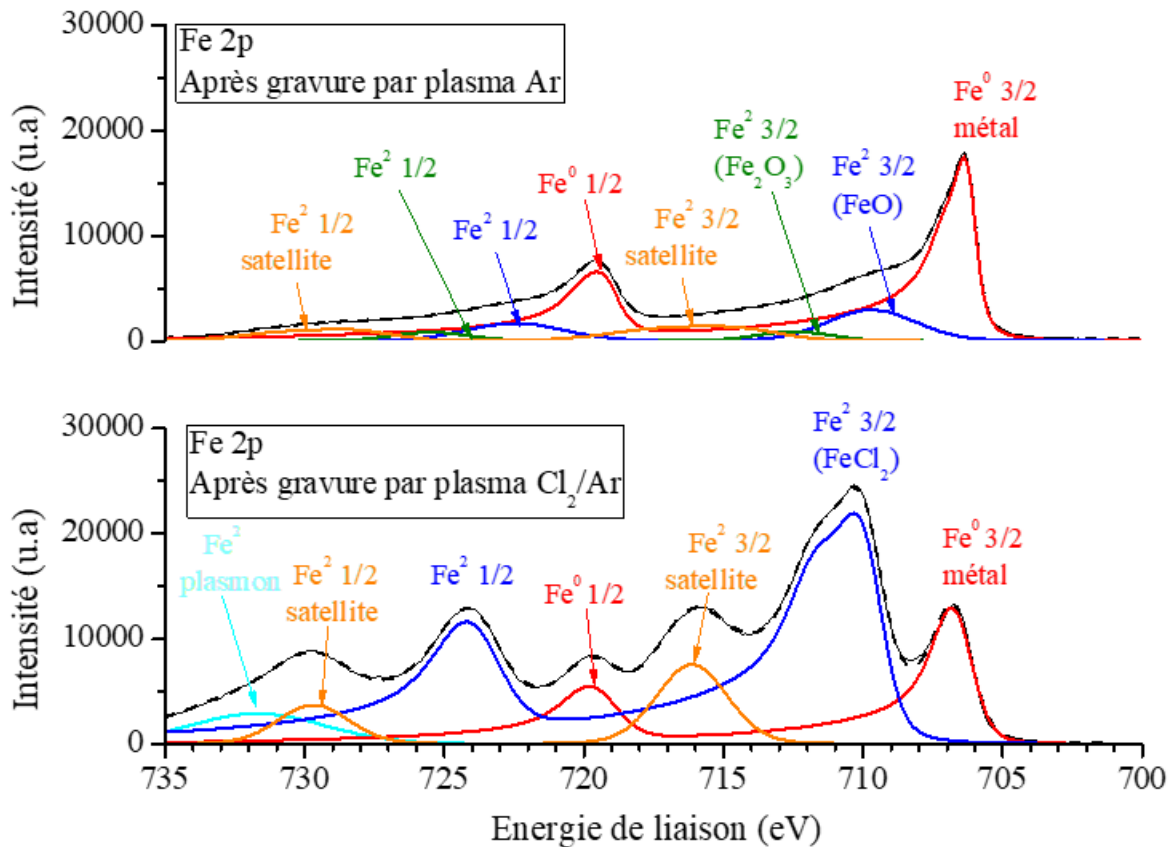


Figure 4-21. Spectres XPS du fer après gravure par plasma d'argon et dans un mélange Cl_2/Ar et transfert sous vide

La Figure 4-22 présente les spectres de Cr 2p obtenus pour les échantillons de chrome gravés par plasma d'argon pur (Figure 4-22.a) et par plasma Cl_2/Ar (Figure 4-22.b). Sous argon pur, la décomposition des pics Cr 2p permet de mettre en évidence une composante majoritaire correspondant au chrome métallique avec des énergies de liaison à 583,5 et 574 eV respectivement pour les pics $\text{Cr } 2p^{1/2}$ et $\text{Cr } 2p^{3/2}$. On observe également l'apparition de deux autres composantes avec des décalages de 2 eV (courbe bleue) et 4 eV (courbe verte) par rapport au chrome métallique. Ces composantes correspondent respectivement à l'oxyde Cr_2O_3 à 576 eV et à l'hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_3$ à 578 eV [137–140]. Enfin, une dernière composante (courbe orange) apparaît à 582 eV. Dans ce cas, cette composante est assimilée à un pic satellite.

Dans le cas de la gravure par plasma Cl_2/Ar (Figure 4-22.b), la composante du chrome métallique disparaît et laisse place à deux autres composantes dominantes qui apparaissent avec des décalages de 1,5 eV (courbe bleue) et de 3 eV (courbe verte). Ces deux composantes correspondent respectivement aux chlorures CrCl_2 à 575,5 eV et CrCl_3 à 577 eV [141,142]. Deux autres composantes en orange et en bleu ciel sont identifiées comme étant des pics satellites respectivement de Cr^2 et Cr^3 .

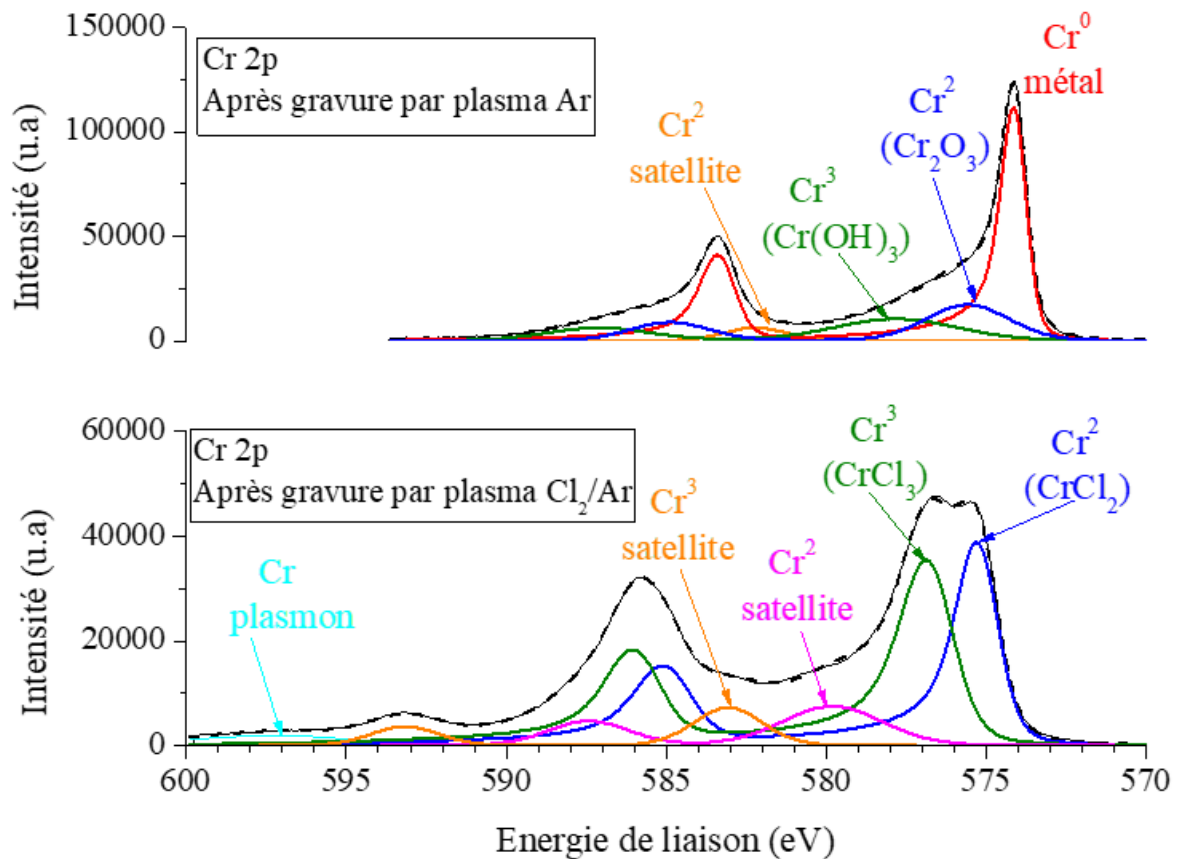


Figure 4-22. Spectre XPS du chrome après gravure par plasma d'argon et dans un mélange Cl₂/Ar et transfert sous vide

La Figure 4-23 montre les spectres XPS Ni 2p du nickel après gravure par plasma d'argon pur (Figure 4-23.a) et par plasma Cl₂/Ar (Figure 4-23.b). Dans le cas de la gravure par argon pur, on observe l'apparition de deux pics intenses à 870 eV et à 852,5 eV correspondant respectivement aux composantes 2p^{1/2} et 2p^{3/2} du nickel métallique. Deux autres pics sont identifiés à 856 et 853,8 eV. Ces deux composantes correspondent respectivement aux oxydes Ni(OH)₂ et NiO [143,144]. Dans le cas d'une gravure Cl₂/Ar, la composante du nickel métallique est très faible. Dans ce cas, le pic le plus intense a un décalage chimique de 4 eV par rapport au pic du nickel métallique. Cette composante correspond au chlorure NiCl₂ [82,83,145]. Des analyses XPS ont été effectuées par Biesinger et al. [144] sur du NiCl₂ pur. Leurs analyses ont donné un spectre XPS du Ni 2p (Figure 4-24) qui correspond bien au spectre que nous avons obtenu pour l'analyse du nickel gravé par plasma Cl₂/Ar.

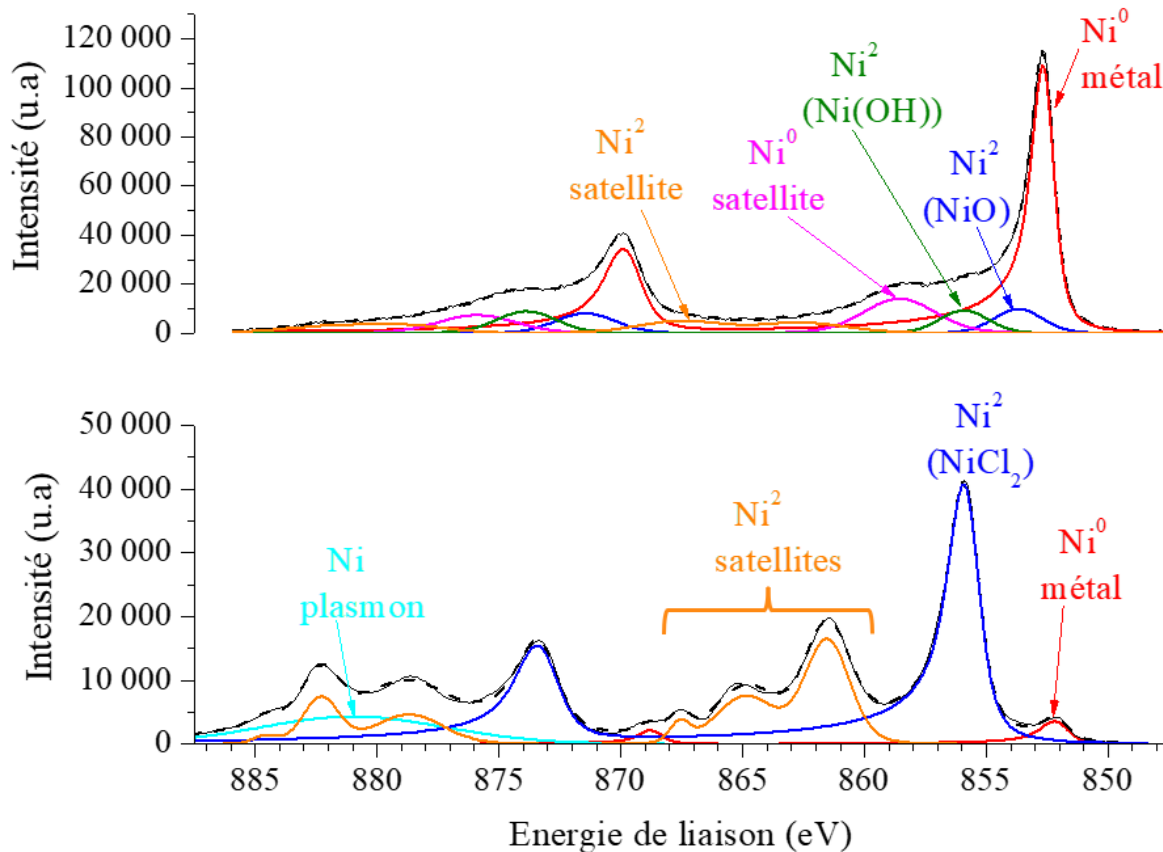


Figure 4-23. Spectre XPS du nickel après gravure par plasma d'argon et dans un mélange Cl₂/Ar et transfert sous vide

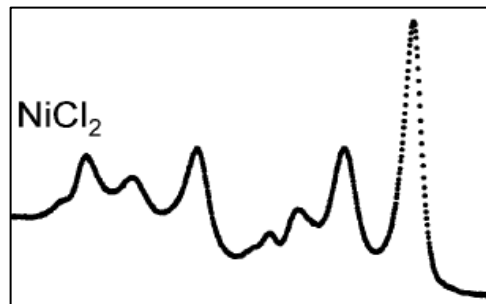


Figure 4-24. Spectre XPS de NiCl₂ mesuré par Biesinger et al. [144]

En utilisant les résultats des décompositions spectrales réalisées sur les spectres XPS des échantillons de fer, de chrome et de nickel gravés par plasma Cl₂/Ar, il est possible de déterminer le pourcentage atomique de chaque élément présent dans la fraction de surface analysée. Ce calcul a été réalisé par Christophe Cardinaud (IMN, Nantes) selon la procédure décrite dans la partie IV.3 du chapitre 2. Le Tableau 4-2 présente les estimations du pourcentage atomique de chaque élément métallique ainsi que ceux du chlore et de l'oxygène dans les surfaces analysées de fer, de chrome et de nickel gravés par plasma Cl₂/Ar. L'estimation du pourcentage atomique du chlore permet d'avoir une idée sur le taux de chlore combiné et donc sur le pourcentage d'espèces FeCl_x, CrCl_x et NiCl_x présents sur la surface gravée. Il s'agit de pourcentages globaux qui prennent en compte la couche superficielle de chlorures

ainsi que le métal sous-jacent. Cependant, nous avons pu observer sur les spectres XPS mesurés après gravure Cl₂/Ar que la composante métallique est invisible dans le cas du chrome (Figure 4-22) et qu'elle est très faible dans le cas du nickel (Figure 4-23). Ceci laisse croire que notre calcul est effectué sur la couche mince d'un chlorure métallique. On peut voir dans le Tableau 4-2 que la concentration en oxygène est faible pour les trois métaux. On observe également que la concentration en chlore est proche de 2/3 dans le cas du fer. Dans le cas du chrome et du nickel la concentration en chlore est plus faible.

Tableau 4-2. Estimation de la concentration atomique des espèces présentes sur la surface des métaux gravés d'après la décomposition des spectres XPS

Echantillon analysé	Fe (% at)	Cr (% at)	Ni (% at)	Cl (% at)	O (% at)
Fer gravé par plasma Cl ₂ /Ar	33,3	-	-	65,5	1,2
Chrome gravé par plasma Cl ₂ /Ar	-	36,2	-	61,2	2,6
Nickel gravé par plasma Cl ₂ /Ar	-	-	37,5	60,7	1,9

Il a été également possible de déterminer l'épaisseur de la couche superficielle comme décrit dans la partie IV.3 du chapitre 2. Le Tableau 4-3 présente les épaisseurs des couches superficielles pour chaque métal gravé. L'épaisseur des couches superficielles a été déterminée à la fois à partir des composantes 2p et 3p qui sont éloignées en énergies sur les spectres de chaque métal. La différence d'énergie cinétique (ou d'énergie de liaison) entre deux pics est liée aussi à une différence de profondeur d'où peuvent provenir les photoélectrons. On peut ainsi sonder la matière à différentes profondeurs pour une même sorte d'atomes en utilisant un pic ou un autre. Une épaisseur moyenne de la couche est ensuite obtenue à partir des deux valeurs. Les échantillons de nickel et de chrome présentent des couches superficielles de 50 Å alors que l'échantillon de fer présente une épaisseur de couche superficielle plus faible (33 Å).

Tableau 4-3. Estimation de l'épaisseur de la couche superficielle

Echantillon analysé	Fe 2p (Å)	Cr 2p (Å)	Ni 2p (Å)	Fe 3p (Å)	Cr 3p (Å)	Ni 3p (Å)	Epaisseur Moyenne (Å)
Fer gravé par plasma Cl ₂ /Ar	31,8	-	-	34,9	-	-	33
Chrome gravé par plasma Cl ₂ /Ar	-	-	-	-	50,3	-	50
Nickel gravé par plasma Cl ₂ /Ar	-	-	53,8	-	-	44,9	50

L'établissement de cette couche superficielle très mince, constituée de composés chlorés MCl_x, résulte de la compétition entre l'adsorption de chlore atomique et de composés chlorés (pouvant aussi contenir le métal M) et leur gravure chimique ou physique (pulvérisation). Nous avons, grâce au transfert à basse pression, une vision de l'état de surface résultant des réactions entre les radicaux du plasma et la surface ainsi que l'effet du bombardement ionique.

D'autre part, nous avons vu que le fer se grave chimiquement, contrairement au chrome et surtout au nickel. En effet, les chlorures de chrome et de nickel ne désorbent pas spontanément et ne sont éliminés que par bombardement ionique. On peut donc en déduire que la couche de chlorure est plus épaisse dans le cas du nickel et du chrome que dans le cas du fer comme nous pouvons le voir sur le Tableau 4-3. La différence d'épaisseur avec le fer est due à l'accumulation des chlorures de type MCl_x à la surface du chrome et du nickel. Cependant, dans le cas du nickel, nous pensons que l'épaisseur de la couche est sous-estimée. En effet, comme nous avons pu le voir sur la Figure 4-18, les gonflements riches en chlore observés à la surface du nickel ne font qu'une dizaine de microns de large alors que les mesures XPS sont effectuées sur une zone d'environ 700x300µm². Les gonflements riches en chlore pourraient alors ne représenter que 20% de la surface analysée en XPS.

IV.4. Conclusion partielle

Les observations MEB des surfaces du fer et du chrome gravés par plasma Cl₂/Ar ont montré la présence de particules micrométriques sur leurs surfaces. D'après les analyses EDX, ces particules contiennent peu de chlore. On peut penser que le chlore a disparu par réaction avec l'air à la fin du procédé de gravure. Nous avons proposé des explications sur les mécanismes de formation de ces particules. Ces explications restent toutefois très spéculatives. Des analyses XPS ont été réalisées sur les échantillons de fer et de chrome après gravure Cl₂/Ar et transfert sous vide. Les informations ainsi obtenues proviennent de l'extrême surface des couches traitées par plasma sans remise à l'air. Ces

analyses ont montré la présence de chlorures FeCl_2 , CrCl_3 et CrCl_2 respectivement à la surface des échantillons de fer et de chrome.

Dans le cas du nickel, les observations MEB après gravure Cl_2/Ar ont permis de montrer la présence de gonflements localisés sur toute la surface gravée. L'analyse EDX de ces gonflements a montré la présence de chlore en abondance. L'analyse XPS de la surface du nickel, après gravure et transfert sous vide, a mis en évidence la présence du chlorure NiCl_2 qui pourrait être à l'origine de ces gonflements. Ces analyses ont permis également de mettre en évidence la présence d'une couche superficielle de chlorure de nickel qui pourrait être à l'origine de la diminution de la vitesse de gravure physique du nickel. L'introduction d'argon dans le mélange gazeux permet d'améliorer la désorption des chlorures, particulièrement dans le cas du nickel. Cela contribue à renforcer l'hypothèse d'une gravure assistée par bombardement ionique dans le cas du nickel. Cet effet n'est cependant pas suffisant pour permettre d'atteindre les vitesses de gravure obtenues pour le fer pur en plasma Cl_2/Ar .

V. Influence de la concentration en chrome sur la vitesse de gravure de l'alliage Fe-Cr

Nous avons observé précédemment qu'en plasma de chlore pur, le fer se grave mieux que le chrome. Ceci est dû la différence d'énergie nécessaire pour évaporer les chlorures de chrome par rapport au chlorure de fer dans les conditions étudiées. La différence des vitesses de gravure des métaux va influencer les vitesses de gravure des aciers. Cependant, dans le cas des aciers, il est difficile de déterminer les différents mécanismes de gravure ainsi que le rôle de chaque élément métallique dans la gravure ; ceci en raison de leurs compositions et de leurs structures polycristallines. Dans cette partie, nous avons étudié la gravure par plasma de chlore pur d'alliages fer-chrome à différents pourcentages de chrome. Cette étude a été effectuée dans le but de comprendre l'influence du pourcentage en chrome sur la gravure des alliages et donc d'appréhender les paramètres limitant la gravure des aciers inoxydables austénitiques et martensitiques qui sont riches en chrome.

Des alliages de fer-chrome massifs à 1, 3, 5, 8 et 12 % pds (pourcentage massique) en chrome ainsi que du fer pur massif ont été gravés dans les mêmes conditions standards par plasma de chlore pur. Tous les échantillons ont été préalablement masqués par une couche mince de SiO_2 de 500 nm d'épaisseur afin de pouvoir déterminer par la suite leurs vitesses de gravure.

En parallèle de cette étude expérimentale, une simulation numérique a été réalisée par un post-doc dans le cadre du projet ANR sur la gravure d'alliage fer-chrome par plasma chloré en prenant comme paramètres d'entrée ceux utilisés pour la gravure expérimentale afin de pouvoir comparer les résultats calculés et expérimentaux. Le modèle multi-échelle est décrit dans la publication de Le Dain et al. [14]. Il est composé d'un modèle cinétique permettant de déterminer la densité des espèces neutres et chargées présentes dans le plasma et d'un modèle de gaine calculant les fonctions de distribution

angulaires et en énergie des ions positifs. Les résultats de ces deux modèles alimentent un modèle de surface capable de déterminer l'évolution topographique et chimique de la surface d'un alliage Fe-Cr soumise au plasma de gravure [14]. Ce travail est détaillé dans la publication présentée dans l'annexe 1.

La Figure 4-25 permet de comparer les vitesses de gravure expérimentales des alliages fer-chrome à celles obtenues par le modèle de surface en fonction du pourcentage en chrome dans l'alliage.

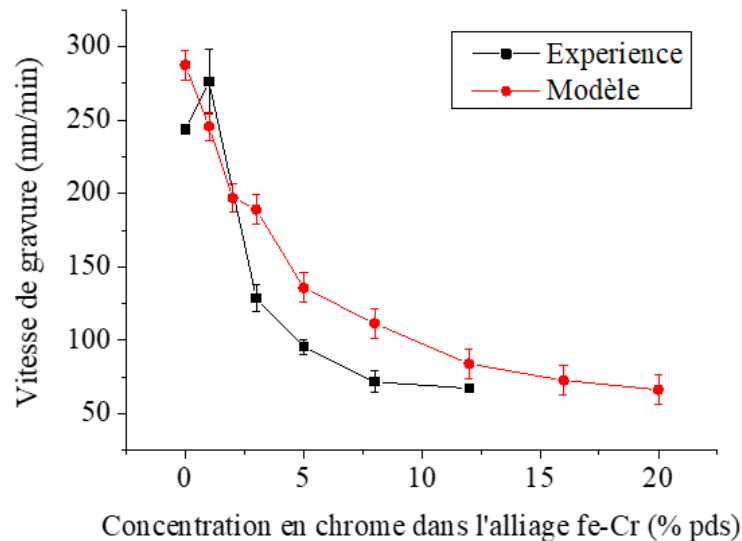


Figure 4-25. Variation des vitesses de gravure expérimentales et théoriques des alliages fer-chrome en fonction du pourcentage de chrome

La Figure 4-25 montre une diminution de la vitesse de gravure de l'alliage Fe-Cr lorsque la concentration en chrome augmente. Ce comportement peut s'expliquer par les différences de vitesses de gravure du fer et du chrome obtenues expérimentalement. Cependant, on remarque que la diminution de la vitesse de gravure n'est pas linéaire et la décroissance est plus importante pour les alliages à faible concentration en chrome (de 0 à 8% pds). Une diminution aussi importante de la vitesse de gravure à des concentrations aussi faibles en chrome ne peut pas être expliquée uniquement par la différence de vitesse de gravure entre le fer et le chrome. Si les sites Fe et Cr étaient gravés dans les mêmes conditions que les métaux purs alors on aurait une vitesse de gravure globale qui pourrait être exprimée proportionnellement au ratio des atomes présents dans le matériau.

Guillaume Le Dain, le post doc développant un modèle de gravure, a introduit dans le modèle de surface la notion de « zones dures » qui prend indirectement en compte l'interaction entre le fer et le chrome sur la vitesse de gravure. Dans ce cas, le modèle considère que les mécanismes de surface liés au bombardement ionique sont affectés par une diminution de l'énergie d'interaction entre les ions et le substrat. Ce phénomène est pris en compte dans le modèle par une diminution du taux de pulvérisation ainsi qu'un abaissement de la désorption par assistance ionique des espèces chlorées

formées à la surface des alliages. Pour les alliages à plus forte concentration en chrome, la surface est supposée être uniformément recouverte par ces zones dures, ce qui expliquerait que la vitesse de gravure se stabilise. On remarque, cependant, une légère surestimation des vitesses de gravure du modèle par rapport aux vitesses de gravure expérimentales. Ceci peut s'expliquer par le fait que le modèle ne prend pas en compte l'influence de la présence des échantillons métalliques dans le réacteur sur les paramètres électriques et surtout chimiques du plasma (la rétroaction impliquerait une complexité du modèle beaucoup plus grande). En effet, comme nous avons pu le constater précédemment grâce aux diagnostics plasma, la gravure des métaux génère une pollution du plasma qu'on a pu observer en spectroscopie d'émission optique. Cette pollution se répercute également sur la densité électronique du plasma ainsi que sur la densité de chlore atomique. Ces paramètres ne sont pas pris en compte dans le modèle.

En conclusion, lorsque l'on mélange les métaux, l'élément métallique qui se grave le moins vite pour des raisons de cinétique chimique et de coefficient de pulvérisation influence très fortement la vitesse de gravure. Il peut se superposer à ce phénomène le fait que la structure même du matériau ait changée et que donc les énergies nécessaires à la formation de chlorures volatils soient changées et augmentent en valeur absolue. De plus, la dureté de l'alliage peut aussi provoquer une baisse du taux de pulvérisation comme nous l'avons vu avec l'incorporation de chrome dans une matrice de fer. Ces hypothèses peuvent s'appliquer également aux aciers inoxydables puisqu'il s'agit d'alliages composés essentiellement de fer, de chrome et de nickel.

VI. Influence des paramètres du procédé de gravure par plasma Cl₂/Ar des aciers inoxydables 4441 et 4116N

Dans cette partie, nous étudions l'effet de la température et de la pression sur la gravure des aciers 4441 et 4116N afin de mettre en évidence les paramètres de gravure optimaux et comprendre la différence de réactivité de ces deux aciers face aux conditions de gravure dans un plasma Cl₂/Ar. Nous avons ensuite étudié l'effet de l'ajout d'une étape de plasma d'hydrogène dans la procédure de gravure des aciers 4441 et 4116N par plasma Cl₂/Ar dans le but d'améliorer leurs vitesses de gravure ainsi que l'état de leurs surfaces après gravure.

VI.1. Influence de la température sur la vitesse de gravure des aciers 4441 et 4116N

Les aciers 4441 et 4116N ont été polis miroir puis masqués partiellement par une couche mince de Si₃N₄ de 1 µm d'épaisseur. (Voir les détails dans la partie V du chapitre 2). Ces deux aciers ont été introduits simultanément dans le réacteur ICP et gravés avec un mélange Cl₂/Ar à 30% d'argon pour un débit total de 60 sccm, 800 W de puissance ICP, 5 mTorr de pression et une polarisation de -150 V. Nous avons étudié ici l'influence de la température sur la gravure des aciers en effectuant une gravure

à température ambiante (30°C) et une gravure à 220°C. Les vitesses de gravure des deux aciers sont comparées aux vitesses de gravure des métaux Fe, Cr et Ni en fonction de la température (Figure 4-26).

On observe qu'à 30°C, la vitesse de gravure de l'acier 4441 est plus élevée (20 nm/min) que celle de l'acier 4116N (14 nm/min). On peut émettre l'hypothèse que cette différence est à mettre au crédit de la composition chimique des aciers. En effet, l'acier austénitique 4441 contient 15% de Ni alors que l'acier 4116N n'en contient pas. A 30°C, c'est la gravure physique qui régit le processus de gravure des 3 métaux Fe, Cr et Ni. Or, le nickel est le métal qui a le taux de pulvérisation le plus élevé. Ceci explique que l'acier 4441 qui contient du nickel se grave mieux que l'acier 4116N.

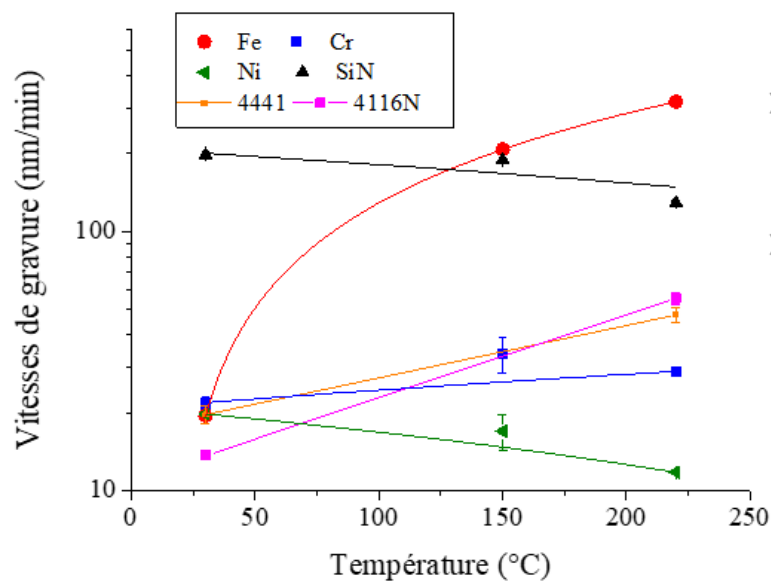


Figure 4-26. Variation des vitesses de gravure des aciers 4441 et 4116N en fonction de la température

En augmentant la température, la vitesse de gravure du fer augmente de manière spectaculaire ce qui explique que les deux aciers se gravent plus facilement à 220°C. Cependant, cette augmentation est freinée par la présence d'autres éléments d'alliage tels que le chrome et le nickel dont les vitesses de gravure n'augmentent pas, ou très peu, en fonction de la température. On remarque qu'à 220°C, le rapport entre les vitesses de gravure des deux aciers est inversé. Dans ce cas, l'acier 4441 qui contient du nickel se grave légèrement moins bien (48 nm/min) que l'acier 4116N (55 nm/min). En effet, le nickel est le métal qui présente la vitesse de gravure la plus faible à 220°C.

VI.2. Influence de la pression sur la gravure des aciers 4441 et 4116N par plasma Cl₂/Ar

En augmentant la pression, on augmente la densité des espèces réactives. La pression est donc un paramètre déterminant dans la gravure plasma. Un autre paramètre est affecté par la pression, il s'agit du libre parcours moyen « λ » qui représente la distance moyenne parcourue par une particule présente dans le plasma avant d'entrer en collision avec une autre particule. Dans notre réacteur, nous avons choisi de travailler à pression constante durant tout le procédé de gravure. Ainsi, le libre parcours moyen n'est pas variable en fonction du temps. Cependant, le temps de résidence des espèces dans le

plasma peut changer. En effet, si une grande partie des molécules de Cl_2 est dissociée, alors la pression à volume constant devrait augmenter pour compenser cette hausse du nombre d'espèces. Le taux de pompage est augmenté par l'ouverture automatique d'une vanne de laminage. Le taux de pompage peut varier au cours d'un procédé plasma pour maintenir une pression constante du procédé.

Afin d'étudier l'impact de la pression sur la gravure des aciers 4441 et 4116N, ces derniers ont été gravés simultanément dans le réacteur ICP avec un mélange Cl_2/Ar à 30% d'Ar dans les conditions standards en faisant varier la pression entre 5 et 50 mTorr. La Figure 4-27 montre la variation de la vitesse de gravure des aciers 4441 et 4116N ainsi que celle du masque SiN en fonction de la pression.

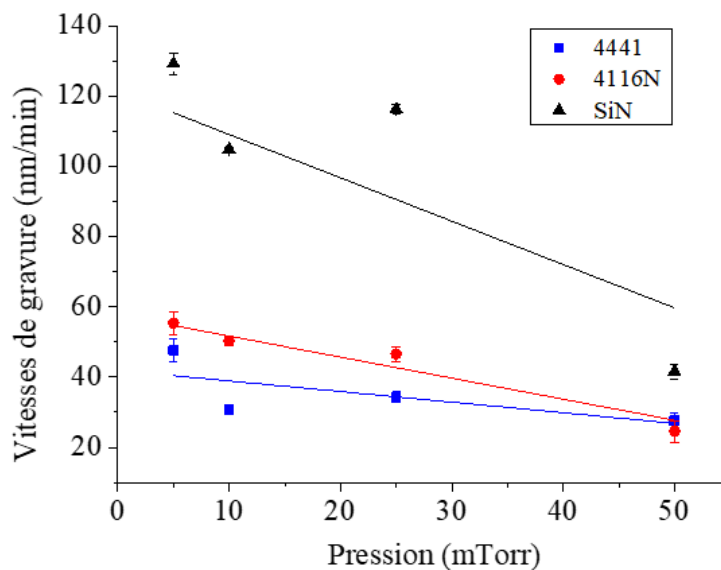


Figure 4-27. Variation de la vitesse de gravure des aciers 4441 et 4116N et du masque SiN en fonction de la pression avec un plasma Cl_2/Ar (42/18 sccm), 800W - 150V, 220°C pendant 5 min.

On observe que la vitesse de gravure de l'acier 4116N est toujours plus élevée que celle de l'acier 4441 quelle que soit la pression sauf à 50 mTorr où les 2 aciers se gravent à la même vitesse.

La vitesse de gravure des deux aciers ainsi que celle du masque SiN diminuent lorsque la pression augmente. Cette diminution peut être expliquée par une diminution du libre parcours moyen des espèces réactives. En effet, lorsque la pression augmente, le libre parcours moyen des espèces du plasma diminue. A cause de collisions plus nombreuses, on peut imaginer que la gaine plasma au voisinage de l'échantillon devient collisionnelle, les ions ont alors moins d'énergie et la pulvérisation est moins efficace, ainsi que l'assistance ionique pour l'évaporation des chlorures métalliques.

VI.3. Rôle de la gravure séquentielle $\{\text{Cl}_2/\text{Ar}\}/\{\text{H}_2\}$ sur l'amélioration de l'état de surface des aciers 4441 et 4116N

Nous avons observé précédemment que la gravure par plasma Cl_2/Ar peut conduire à la formation de chlorure non volatile avec le fer, le chrome et le nickel ce qui a pour résultat la formation d'une couche mince à la surface des métaux. Par ailleurs, dans un mélange Cl_2/Ar , la gravure du nickel s'effectue

essentiellement par pulvérisation et sa vitesse de gravure est faible . Pour tenter de répondre à ces deux problématiques, nous avons décidé d'étudier l'effet de l'ajout d'une étape de plasma d'hydrogène sur la gravure des aciers 4441 et 4116N par plasma Cl₂/Ar. En effet, des travaux ont été effectués par Jung et al. [26] sur la gravure de couches minces de NiFe et NiFeCo par plasma Cl₂/Ar dans un réacteur ECR. Ils ont constaté qu'en exposant les couches métalliques, après gravure Cl₂/Ar, à un plasma d'hydrogène, les flancs de gravure deviennent propres et lisses. Ils ont également observé que les surface gravées et exposées au plasma H₂ ne présentent pas de traces de corrosion, même après plusieurs mois de traitement. Kim et al. [146] ont étudié la gravure de couches minces de CoFe par plasma séquentiel Cl₂/H₂ dans un réacteur ICP. Ils ont observé une amélioration de 20% de la vitesse de gravure par rapport à une gravure par plasma de chlore pur. Altieri [147] a également observé une amélioration de 8 nm/min/cycle de la vitesse de gravure du fer par plasma ICP séquentiel Cl₂/H₂ comparé à une gravure par plasma de chlore pur. Nous avons donc décidé d'étudier la gravure séquentielle des aciers 4441 et 4116N. Cette gravure consiste à répéter deux séquences successives de plasmas Cl₂/Ar et H₂ en commençant d'abord par la séquence de Cl₂/Ar. Les échantillons d'acier sont masqués par une couche de SiN de 1 µm d'épaisseur afin de déterminer par la suite l'épaisseur d'acier gravée. Nous avons également choisi de travailler dans les mêmes conditions de gravure que celles établies précédemment pour la gravure Cl₂/Ar. Les paramètres de chaque séquence sont présentés dans le Tableau 4-4.

Tableau 4-4. Paramètres de la gravure séquentiel {Cl₂/Ar}/{H₂} des aciers 4441 et 4116N

Paramètres de gravure	Séquence 1 : Cl ₂ /Ar	Séquence 2 : H ₂
Puissance ICP (W)	800	800
Pression (mTorr)	5	5
Auto-polarisation (V)	-150	-150
Température (°C)	220	220
Durée (s)	60	30

Les deux séquences de gravure sont répétées successivement 5 fois afin de cumuler 5 min de gravure Cl₂/Ar. Ceci permet de comparer les résultats de la gravure séquentielle avec ceux obtenus pour la gravure des aciers 4441 et 4116N uniquement par plasma Cl₂/Ar pendant 5 min. Après gravure et retrait du masque SiN restant, la surface des aciers gravés est observée au MEB et analysée par EDX. Nous avons également effectué des analyses XPS. Pour cela, une autre campagne de gravure par plasma séquentiel Cl₂/Ar et H₂ a été réalisée pour les aciers 4441 et 4116N dans les mêmes conditions

du Tableau 4-4. Dans ce cas, les échantillons ne sont pas masqués. Après gravure, les aciers sont transférés sous vide vers l'IMN afin d'analyser la surface gravée par XPS.

VI.3.1. Influence de la gravure séquentielle sur l'état de surface de l'acier 4441

a. Analyses MEB et EDX

Nous avons comparé les images MEB observées pour l'acier 4441 après gravure séquentielle Cl_2/Ar et H_2 avec celles observées après gravure Cl_2/Ar . La Figure 4-28.a) montre la surface de l'acier 4441 après gravure Cl_2/Ar . On peut voir la présence de particules de l'ordre de quelques micromètres qui se sont formées sur la surface qui a été en contact avec le plasma Cl_2/Ar . En comparant avec l'acier 4441 gravé par plasma séquentiel (Figure 4-28.b), on observe que la surface de l'acier est plus propre et lisse et qu'il n'y a pas de dépôts sur la surface gravée.

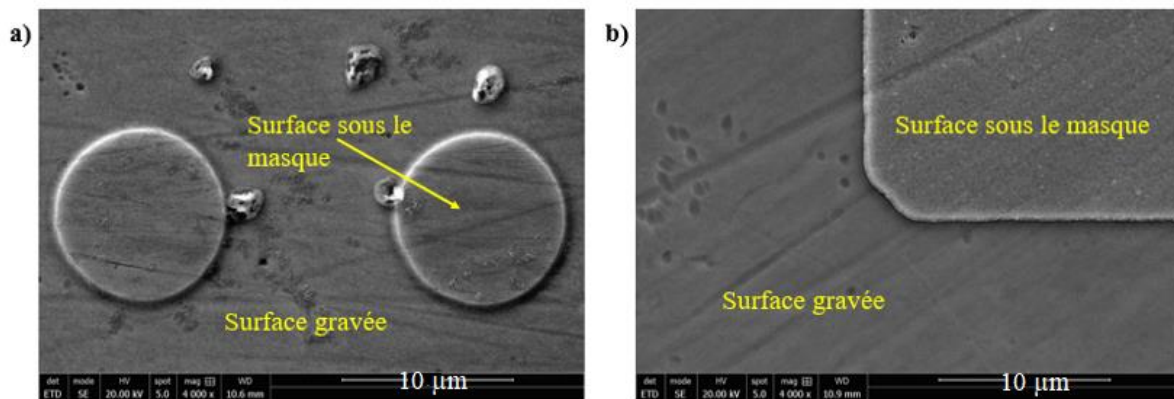


Figure 4-28. Images MEB des surfaces gravées de l'acier 4441. a) gravure par plasma Cl_2/Ar . b) gravure cyclée $\{\text{Cl}_2/\text{Ar}\}/\{\text{H}_2\}$

Afin de déterminer la nature des particules observées sur la surface de l'acier 4441 gravé par plasma Cl_2/Ar , nous avons effectué des analyses EDX. La Figure 4-29 montre les résultats obtenus pour l'analyse de différentes zones de la surface. Les objets 1 et 2 représentent les zones qui étaient couvertes par le masque SiN . L'objet 3 représente la zone gravée et les objets 4, 5, 6 et 7 représentent les particules observées sur la surface gravée. Les analyses EDX montrent que les zones gravées et les zones sous le masque présentent des compositions chimiques similaires alors que les analyses des particules (objets 4, 5, 6 et 7) montrent la présence de chlore et d'oxygène en quantités variables. On observe également que le pourcentage d'oxygène varie dans le même sens que le pourcentage de chlore. On pourrait donc en déduire qu'il s'agit de chlorures qui ont été oxydés au contact de l'air à la sortie du réacteur.

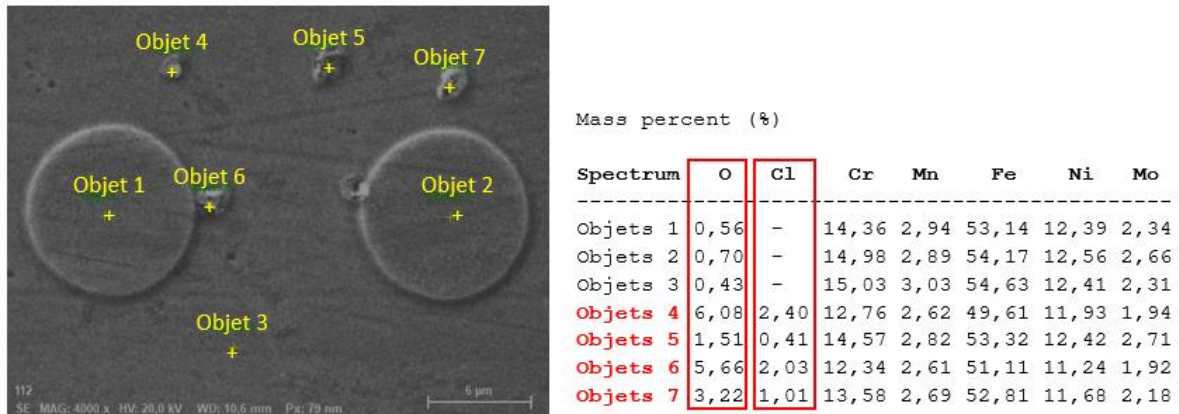


Figure 4-29. Analyse EDX de la surface de l'acier 441 gravé par plasma Cl_2/Ar

La Figure 4-30 représente les analyses EDX effectuées sur l'acier 441 gravé par plasma séquentiel Cl_2/Ar et H_2 . Les objets 1 et 2 représentent la surface qui a été protégée par le masque SiN. Les objets 3 et 4 représentent la surface qui a été exposée au plasma. Les résultats EDX montrent que la surface sous le masque et la surface exposée au plasma présentent des compositions chimiques similaires. Aussi, aucune trace de chlore n'a été détectée.

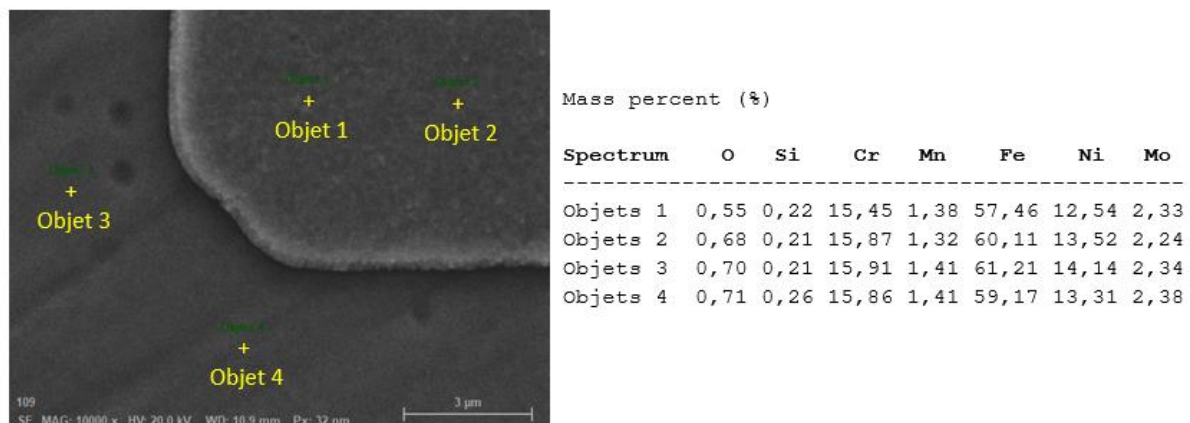


Figure 4-30. Analyse EDX de la surface de l'acier 441 gravé par plasma séquentiel $\{Cl_2/Ar\};\{H_2\}$

b. Analyses XPS

Les échantillons d'acier 441 gravés par plasma Cl_2/Ar et par plasma séquentiel Cl_2/Ar et H_2 ont été analysés par XPS après transfert à basse pression. La Figure 4-31 montre les spectres Fe 2p, Cr 2p et Ni 2p mesurés à la surface de l'acier 441 dans les deux conditions de gravure. On observe que pour l'acier gravé par plasma Cl_2/Ar , les pics des composantes métalliques du fer et du chrome sont inexistantes, pour le nickel, cette composante est très faible. On peut voir également que les composantes les plus intenses sont celles des chlorures : $FeCl_2$ pour le fer, $CrCl_2$ et $CrCl_3$ pour le chrome et $NiCl_2$ pour le nickel. Cela montre bien qu'au cours de la gravure de l'acier 441 par plasma Cl_2/Ar , une couche de chlorures est formée à la surface.

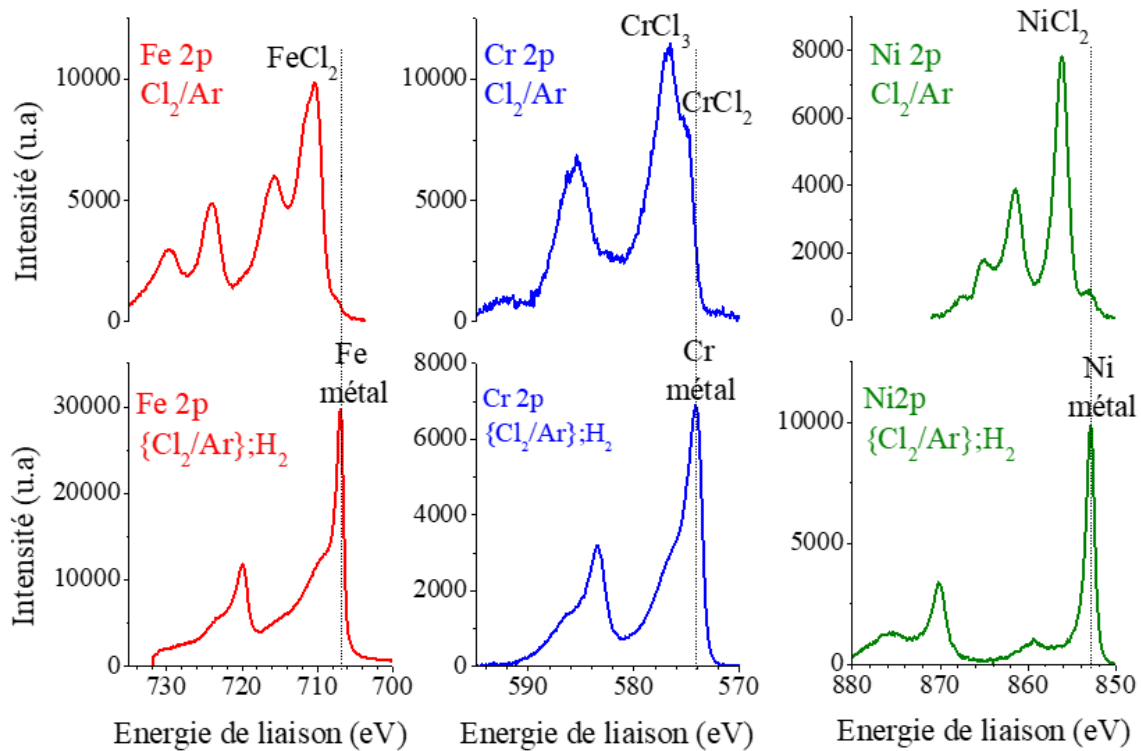


Figure 4-31. Spectres XPS de Fe 2p, Cr 2p, Ni 2p de la surface de l'acier 4441 après gravure par plasma Cl₂/Ar (spectres du haut) et après gravure séquentielle {Cl₂/Ar}/{H₂} (spectres du bas)

Dans le cas d'une gravure par plasma séquentiel Cl₂/Ar et H₂, on observe que les pics des composantes métalliques des trois métaux sont les composantes les plus intenses alors que les pics de chlorures ont presque totalement disparu. Cela montre bien que l'étape de plasma d'hydrogène permet d'éliminer le chlore présent à la surface de l'échantillon. Ceci est confirmé par les compositions atomiques présentées dans le Tableau 4-5 où on voit que le pourcentage de chlore mesuré à la surface de l'acier 4441 après gravure séquentielle Cl₂/Ar et H₂ n'est que de 6,7 % alors que ce pourcentage est de 56,7 % dans le cas de la gravure Cl₂/Ar.

Tableau 4-5. Estimation de la concentration atomique des espèces présentes sur la surface de l'acier 4441 après gravure d'après la décomposition des spectres XPS

Méthode de Gravure	Fe (% at)	Cr (% at)	Ni (% at)	Mo (% at)	Me-O (% at)	Me-C (% at)	Cl (% at)
Cl ₂ /Ar	9,4	10,2	6,4	0,4	16,8	-	56,7
{Cl ₂ /Ar}/{H ₂ }	44	17	9,4	8,5	8,8	6	6,2

VI.3.2. Influence de la gravure séquentielle sur l'état de surface de l'acier 4116N

a. Analyses MEB et EDX

La Figure 4-32 montre une comparaison des images MEB obtenues pour l'acier 4116N après gravure par plasma Cl_2/Ar (Figure 4-32.a) et après gravure séquentielle par plasmas Cl_2/Ar et H_2 (Figure 4-32.b). On peut observer une différence significative de l'état de surface des deux échantillons. L'acier 4116N gravé par plasma Cl_2/Ar présente une surface gravée plus rugueuse que la surface qui était protégée par le masque SiN avec la présence de plusieurs particules de différentes tailles allant jusqu'à des dizaines de micromètres. Parallèlement, on peut voir que l'acier 4116N gravé par plasma séquentiel présente également une surface gravée plus rugueuse que la surface initialement masquée mais, dans ce cas, la surface gravée ne présente pas de dépôts.

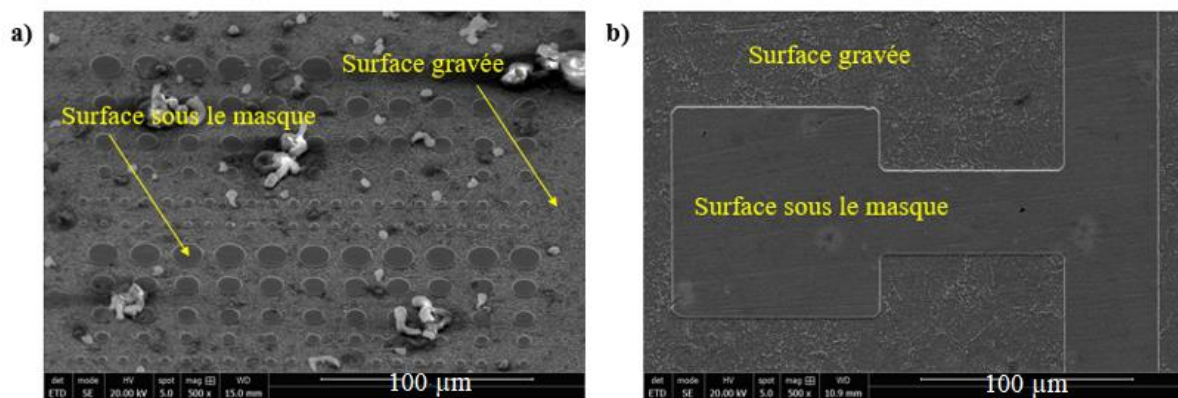


Figure 4-32. Images MEB des surfaces gravées de l'acier 4116N. a) gravure par plasma Cl_2/Ar . b) gravure cyclée $\{\text{Cl}_2/\text{Ar}\}/\{\text{H}_2\}$

Des analyses EDX ont été effectuées sur les particules observées sur la surface de l'acier 4116N gravé par plasma Cl_2/Ar . On peut voir sur la Figure 4-33 les résultats de cette analyse. Les objets 2 et 3 représentent la surface gravée. Les objets 5, 7 et 8 représentent différentes zones des particules observées sur la surface gravée. On observe que ces particules contiennent du chlore ainsi qu'une concentration en oxygène plus élevée que le reste de la surface. On observe également que la zone la plus claire (objet 5) est plus riche en chlore et en oxygène que les autres zones. Aussi, on remarque que la concentration en oxygène varie dans le même sens que celle du chlore comme observé précédemment pour l'acier 4441. On observe également, sur la Figure 4-33, la présence, à la surface de l'acier 4116N, d'une quantité de carbone plus importante que dans le cas de l'acier 4441. Cela est dû à la présence de carbone dans la composition initiale de l'acier 4116N.

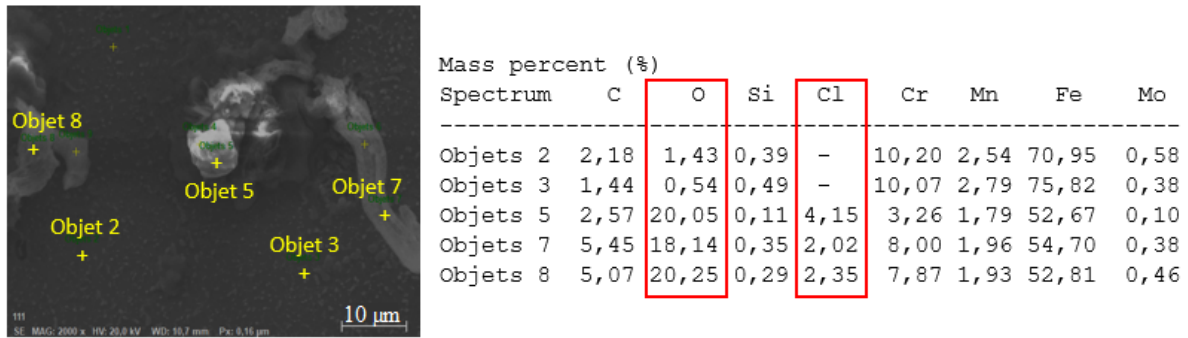


Figure 4-33. Analyse EDX de la surface de l'acier 4116N gravé par plasma Cl₂/Ar

Nous avons aussi analysé par EDX la surface de l'acier 4116N gravé par plasma Cl₂/Ar. Dans ce cas, nous avons voulu déterminer la nature des particules submicroniques qui sont à l'origine des rugosités observées sur la surface de l'acier après les deux méthodes de gravure. La Figure 4-34 présente les résultats de ces analyses. Les objets 1 et 3 représentent les particules submicroniques. Les objets 5 et 6 représentent la surface gravée. On observe que ces particules et en particulier l'objet 1 présentent des concentrations en carbone, en chrome et en molybdène plus importantes que le reste de la surface. Ces particules pourraient être des carbures de chrome et de molybdène. Ces carbures étant plus difficile à graver que le reste de la matrice, seraient donc à l'origine des rugosités observées à la surface de l'acier 4116N après gravure.

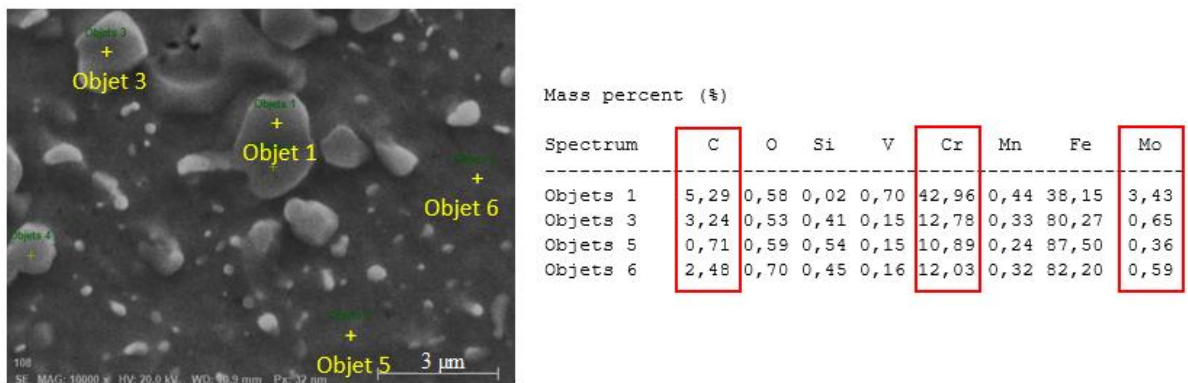


Figure 4-34. Analyse EDX de la surface de l'acier 4116N gravé par plasma séquencé {Cl₂/Ar};{H₂}

b. Analyses XPS

L'acier 4116N a également été gravé sans masque par plasma Cl₂/Ar et par plasma séquencé Cl₂/Ar et H₂ puis transféré sous vide pour des analyses XPS. La Figure 4-35 présente les spectres Fe 2p et Cr 2p de la surface de l'acier 4116N pour les deux méthodes de gravure.

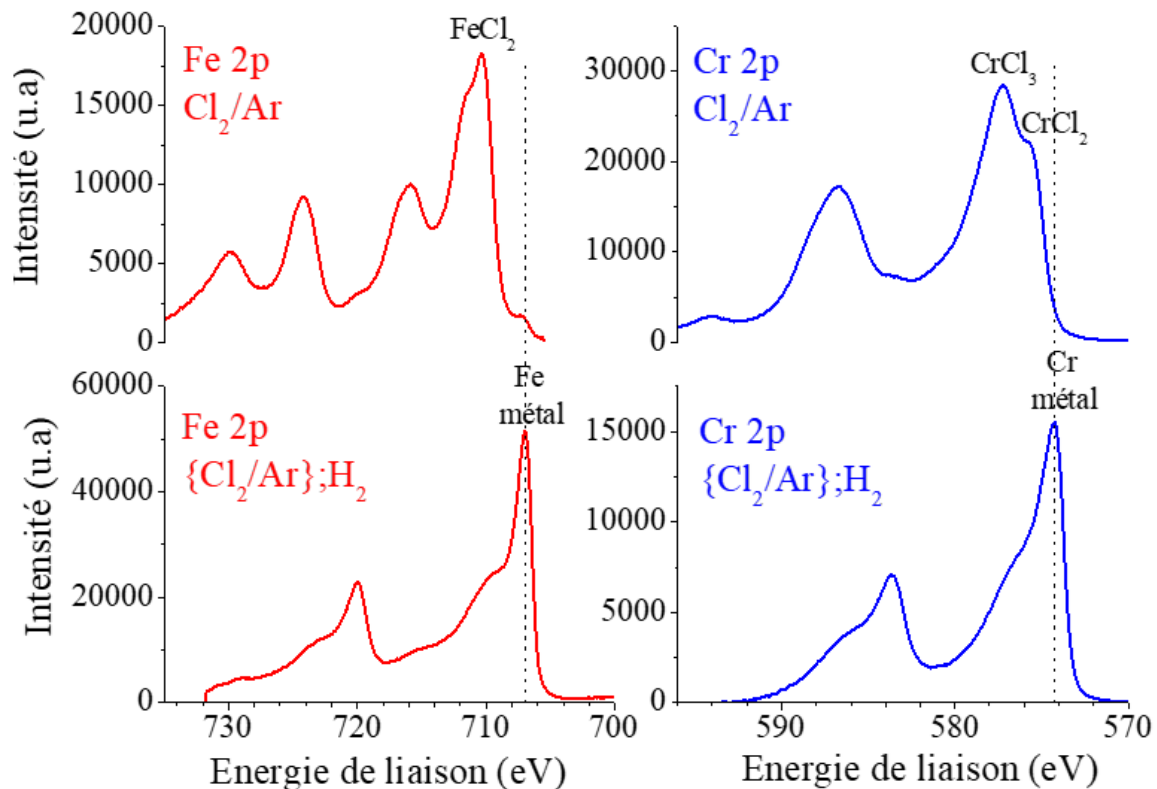


Figure 4-35. Spectres XPS de Fe 2p et Cr 2p de la surface de l'acier 4116N après gravure par plasma Cl_2/Ar (spectres du haut) et après gravure séquentielle $\{\text{Cl}_2/\text{Ar}\};\text{H}_2$ (spectres du bas)

On observe, dans le cas d'une gravure par plasma Cl_2/Ar , la présence des pics de chlorure de fer FeCl_2 ainsi que les pics de chlorures de chrome CrCl_2 et CrCl_3 qui sont les pics les plus intenses. Cela montre que, comme dans le cas de l'acier 4441, des chlorures de métaux sont formés à la surface de l'acier 4116N au cours de la gravure. On peut voir ensuite que pour la gravure séquentielle Cl_2/Ar et H_2 , les pics de chlorures disparaissent et laissent place aux pics de fer et de chrome métalliques qui deviennent les composantes prépondérantes. On en déduit que, comme pour l'acier 4441, l'étape de plasma d'hydrogène permet d'éliminer le chlore de la surface des aciers. Ceci est confirmé par les compositions atomiques présentées dans le Tableau 4-6 où on voit que le pourcentage de chlore mesuré à la surface de l'acier 4116N après gravure séquentielle Cl_2/Ar et H_2 n'est que de 9 % alors que ce pourcentage est de 60,9 % en l'absence de plasma d'hydrogène.

Tableau 4-6. Estimation de la concentration atomique des espèces présentes sur la surface de l'acier 4116N après gravure d'après la décomposition des spectres XPS

Méthode de Gravure	Fe (% at)	Cr (% at)	Ni (% at)	Mo (% at)	Me-O (% at)	Me-C (% at)	Cl (% at)
Cl_2/Ar	11,3	16,5	-	0,1	11,1	-	60,9
$\{\text{Cl}_2/\text{Ar}\};\{\text{H}_2\}$	48,6	15,9	-	4	14,5	7,9	9

VI.3.3. Influence de la gravure séquentiée sur la vitesse de gravure

Afin de déterminer le rôle de H_2 sur la vitesse de gravure des aciers 4441 et 4116N, nous avons comparé les vitesses de gravure des deux aciers par plasma séquentié Cl_2/Ar et H_2 avec leurs vitesses de gravure par plasma Cl_2/Ar . Dans le cas de la gravure séquentiée, nous avons calculé la vitesse en divisant la profondeur de gravure par la durée totale des séquences Cl_2/Ar qui est de 5 min. Dans ce cas, on suppose qu'il n'y a pas de gravure au cours de la séquence H_2 . Les durées de gravure par plasma Cl_2/Ar sont donc les mêmes pour les deux modes de gravure. Les résultats sont reportés sur la Figure 4-36. On observe une diminution des vitesses de gravure des aciers 4441 et 4116N respectivement de 50% et de 40% ainsi que celle du masque SiN qui diminue de 23%. Les séquences de plasma H_2 ont donc induit une diminution de la vitesse de gravure. Celle-ci peut être expliquée par l'élimination du chlore à la surface des échantillons au cours de la séquence du plasma d'hydrogène comme nous avons pu le voir sur les résultats XPS présentés précédemment.

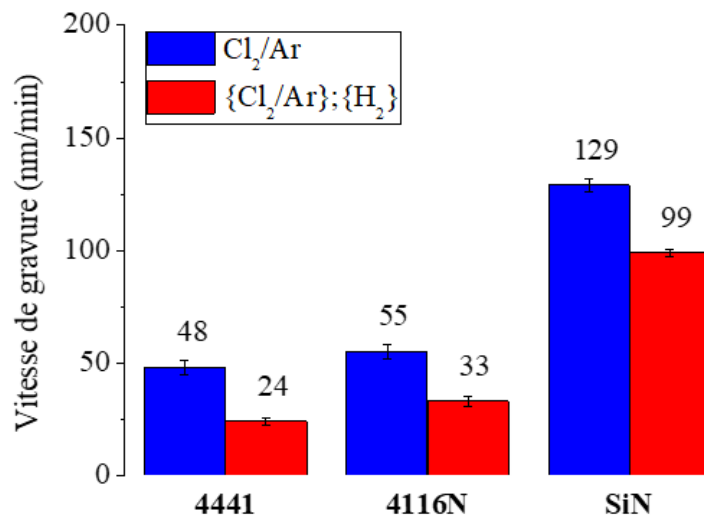


Figure 4-36. Comparaison des vitesses de gravure des aciers 4441 et 4116N et du masque SiN par plasma Cl_2/Ar et par plasma séquentié $\{Cl_2/Ar\}; \{H_2\}$.

VI.4. Conclusion partielle

La gravure des aciers 4441 et 4116N par plasma séquentié Cl_2/Ar et H_2 a permis d'obtenir des surfaces gravées plus propres que celles des aciers gravés par plasma Cl_2/Ar . Les analyses EDX et XPS ont montré que les dépôts observés à la surface des aciers lors de la gravure Cl_2/Ar sont des chlorures de métaux non volatiles. Ces chlorures n'ont pas été détectés sur la surface des aciers gravés par plasma séquentié Cl_2/Ar et H_2 . Aussi, nous avons observé une diminution de la vitesse de gravure des deux aciers ainsi que celle du masque SiN lors de la gravure par plasma séquentié. On peut expliquer l'amélioration de l'état de surface après gravure et la diminution de la vitesse dans le cas de la gravure séquentiée par une élimination du chlore présent à la surface des aciers par le plasma H_2 . En effet, l'élimination du chlore au cours de chaque séquence H_2 freine la gravure des aciers et induit une

diminution de la vitesse par rapport à une gravure Cl_2/Ar continue. L'élimination du chlore par plasma H_2 permettrait également de réduire la formation de chlorures non volatile ainsi que l'oxydation de la surface à la sortie du réacteur, ce qui expliquerait l'amélioration de l'état de surface ainsi que l'absence de composants chlorés en XPS. Le fait de « déchlorer » les surfaces par plasma H_2 après chaque gravure par plasma de mélange Cl_2/Ar provoque à chaque début de phase Cl_2/Ar un temps de latence pendant lequel les surfaces de tout le réacteur « consomment » les radicaux Cl produits par le plasma. S'il y a moins de radicaux disponibles dans la phase gazeuse alors la gravure ralentit. La phase de stabilisation des échanges entre plasma et parois du réacteur représente donc un temps non négligeable pour notre procédé par rapport à une minute de temps de gravure.

La gravure séquentielle Cl_2/Ar et H_2 ne permet donc pas d'améliorer la vitesse de gravure des aciers. Cependant, le plasma d'hydrogène peut être utilisé en fin de gravure pour éliminer les chlorures à la surface des échantillons afin d'améliorer l'état de surface après gravure et éviter son oxydation à la sortie du réacteur. Le plasma de H_2 est donc très efficace pour effectuer un « nettoyage » des surfaces chlorées avant d'être remises à l'air.

VII. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons pu établir les mécanismes mis en jeu dans la gravure du fer, du chrome et du nickel par plasma Cl_2/Ar . Dans le cas du fer, la vitesse de gravure varie en fonction de la température selon une loi d'Arrhenius, elle atteint 483 nm/min à 220°C. La gravure chimique du fer dans le plasma de chlore s'effectue grâce à la formation des chlorures FeCl_3 qui sont des espèces volatiles. Dans un plasma Cl_2/Ar , un autre mécanisme s'ajoute à la gravure chimique, il s'agit de la gravure chimique assistée par bombardement ionique. Dans ce cas, on assiste à une augmentation de la vitesse de gravure par rapport à un plasma de chlore pur. Cette augmentation est due à la désorption des chlorures FeCl_2 grâce à un bombardement ionique plus important. Les ions Ar^+ sont un facteur d'efficacité supplémentaire dans ce mécanisme. La formation des chlorures FeCl_2 a été mise en évidence par l'analyse XPS de la surface du fer après gravure. La présence de ces chlorures se traduit également par la présence de dépôts à la surface du fer que nous avons pu observer au MEB. Dans le cas du chrome, la gravure chimique n'est pas possible dans la gamme de température étudiée. Ceci se traduit par une stagnation de la vitesse de gravure en fonction de la température. Dans un plasma Cl_2/Ar , le chrome se grave par pulvérisation et par désorption du chlorure CrCl_2 par bombardement ionique. Le CrCl_2 est mis en évidence par les analyses XPS. Il est également à l'origine des dépôts observés au MEB à la surface du chrome gravé. Enfin, le nickel est le métal qui se grave le moins. Ceci est dû à l'absence de gravure chimique du nickel par le plasma de chlore. Les analyses XPS effectuées sur la surface du nickel gravé par plasma Cl_2/Ar ont mis en évidence la présence du chlorure NiCl_2 . Ce chlorure est à l'origine des gonflements observés à la surface du nickel gravé. Les analyses

XPS ont aussi montré que la couche superficielle de chlorure est plus épaisse que celle du fer. On peut donc conclure que la formation de NiCl_2 permet de former une couche passive qui va bloquer la gravure physique du nickel ce qui a pour effet de diminuer sa vitesse de gravure.

Dans le cas d'un alliage fer-chrome, nous avons observé une diminution de la vitesse de gravure en fonction du pourcentage de chrome. Un modèle de surface simulant cette gravure a permis de montrer que cette diminution n'est pas seulement due à la différence de vitesses de gravure des deux métaux mais est également liée à la formation de zones dures entre le fer et le chrome au niveau desquelles la gravure physique est ralentie à cause d'une diminution de la transmission d'énergie ion-substrat.

Dans le cas des aciers inoxydables, nous avons montré que le nickel est l'élément bloquant dans le mécanisme de gravure. En effet, l'acier 4441 qui contient 15% de nickel se grave moins que l'acier 4116N qui n'en contient pas. Nous avons aussi montré que la présence de rugosités à la surface de l'acier 4116N gravé par plasma Cl_2/Ar coïncide avec la présence de carbures dans la structure du matériau. En effet, ces carbures sont plus difficiles à graver que le reste de la matrice. La présence de dépôts à la surface des aciers inoxydables a également été mise en évidence. Ces dépôts sont dus à la formation de chlorures de fer, de chrome et de nickel. Ces chlorures ont été identifiés par analyse XPS.

Enfin, la gravure des aciers 4441 et 4116N par plasma séquentiel Cl_2/Ar et H_2 a permis d'obtenir des surfaces gravées lisses et sans dépôts. L'analyse XPS de ces échantillons a montré l'absence de chlorure à la surface. L'ajout d'une étape de plasma d'hydrogène après la gravure par plasma Cl_2/Ar permettrait donc d'éliminer le chlore à la surface des aciers évitant ainsi la formation de dépôts ainsi que l'oxydation des surfaces gravées à la sortie du réacteur.

Conclusion générale

Cette thèse, qui s'inscrit dans le cadre du projet ANR SPOT (ANR-17-CE08-0029) « Structuration submicronique de l'acier par gravure Plasma pour applications Optiques et optimisations Tribologiques », a pour objectif de développer un procédé de gravure d'aciers inoxydables austénitiques et martensitiques par plasma réactif. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de comprendre les mécanismes de gravure des aciers inoxydables dans ce type de plasma. Nous avons donc décidé d'étudier les mécanismes de gravure des éléments principaux qui les composent, à savoir, le fer, le chrome et le nickel. En nous basant sur les données de la littérature, nous avons choisi de développer un procédé de gravure par plasmas chlorés dédiés aux aciers inoxydables.

Notre collaboration avec la société UGITECH nous a fait préférer deux nuances d'aciers pour notre étude. Il s'agit de la nuance d'acier austénitique 4441 et de la nuance d'acier martensitique 4116N. Ces aciers ont également été utilisés pour effectuer des études de corrosion. En effet, la résistance à la corrosion est un des facteurs les plus importants qui caractérisent les aciers inoxydables et qui va orienter leurs domaines d'application. Cette étude de corrosion est reportée dans l'annexe 2.

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous avons discuté des différentes techniques de gravure des aciers inoxydables existantes telles que la gravure humide et la gravure laser afin de démontrer l'impossibilité de réaliser des motifs à l'échelle submicronique à la surface des aciers avec ce type de procédés. Par la suite, nous avons mis en lumière les avantages que peut apporter la gravure par plasma réactif dans la réalisation de ce type de structure. Nous avons choisi de travailler avec un réacteur de gravure par plasma inductif (ICP) dans des plasmas chlorés. En effet, ce type de réacteur permet de générer des plasmas très réactifs tout en ayant la possibilité de contrôler l'énergie du bombardement ionique. Nous avons montré dans ce chapitre que le plasma de chlore se caractérise par une densité électronique importante (entre 10^{10} et 10^{12} cm^{-3}), un taux de dissociation élevé (jusqu'à 90 %), une densité de chlore atomique élevée (entre 10^{13} et 10^{15} cm^{-3}) ainsi qu'une température électronique qui varie entre 2 et 4 eV. Nous avons également montré que l'histoire du réacteur ICP peut affecter les caractéristiques du plasma de chlore de manière considérable. Dans ce chapitre, nous avons montré que le fer, le chrome et le nickel peuvent former avec le plasma de chlore des chlorures métalliques. Dans le cas du fer, des gravures par plasma Cl_2/Ar et par plasma Cl_2/BCl_3 ont permis de mettre en évidence la formation de chlorures de type FeCl_2 et FeCl_3 . Des travaux ont également été effectués sur la gravure du chrome avec des mélanges Cl_2/O_2 et des mélanges CCl_4/O_2 . Ces travaux ont montré la formation de chlorures de chrome CrCl_2 , CrCl_3 et Cl_4 ainsi que des oxychlorures de chrome CrO_2Cl_4 . Dans le cas du nickel, les études effectuées concernent principalement des gravures par plasmas Cl_2/Ar . Ces études ont montré la formation de chlorures de type NiCl_2 . Tous ces travaux de gravure ont été réalisés sur des métaux sous forme de couche mince. D'où l'intérêt d'étudier dans cette thèse les mécanismes mis en jeu au cours de la gravure du fer, du chrome et du nickel sous forme de matériaux massifs et sous forme de feuilles métalliques.

Dans le deuxième chapitre de la thèse, nous avons présenté les différents outils utilisés pour mettre au point notre procédé de gravure et pour étudier de manière fine les mécanismes de gravure. Nous avons présenté les réacteurs plasma (ICP/RIE) utilisés pour la gravure des aciers et des métaux étudiés. Nous avons également présenté les diagnostics plasma utilisés pour caractériser le plasma de gravure et qui sont la spectroscopie d'émission optique et l'interférométrie micro-onde. Nous avons ensuite décrit les différents moyens de caractérisation de surface utilisés tels que le MEB, l'EDX et l'XPS. Enfin, nous avons décrit les étapes effectuées pour la préparation et le masquage des échantillons gravés ainsi que celles effectuées pour les mesures des vitesses de gravure.

Dans le troisième chapitre, nous avons commencé par étudier l'influence des principaux paramètres du procédé contrôlable sur le réacteur ICP sur la gravure du fer dans un plasma de chlore pur. Cette étude a permis de mettre en relation l'augmentation du taux de dissociation du chlore avec la puissance ICP d'une part, et de la vitesse de gravure du fer d'autre part. Nous avons également mis en évidence le rôle de la polarisation dans la gravure physique du fer à travers l'accroissement de la vitesse de gravure d'un facteur 10 entre 0 et - 300 V. Ce phénomène se traduit par une augmentation de l'intensité des raies d'émission du fer dans le spectre d'émission du plasma de gravure. Nous avons ensuite montré l'influence de la structure des matériaux sur leur vitesse de gravure par plasma chloré. En effet, la vitesse de gravure des feuilles de fer est plus élevée que celle du fer massif. Dans le cas du chrome, la couche mince déposée est plus facile à graver que le matériau massif. Pour le nickel, la vitesse de gravure de la couche mince est également plus importante que celle du matériau sous forme de feuille laminée. Ces différences ont été expliquées par la présence de défauts dans les couches minces. Ces défauts faciliteraient la diffusion du chlore à la surface des matériaux. Dans le cas du fer, les différences observées entre les feuilles et le matériau massif ont été expliquées par la fragilisation de la surface des feuilles de fer lors du procédé de laminage. Nous avons par ailleurs étudié différents mélanges gazeux à base de chlore (Cl_2/O_2 , Cl_2/BCl_3 et Cl_2/Ar) afin de mettre au point un procédé de gravure optimisé pour les deux types d'aciers étudiés (4441 et 4116N). Un mélange Cl_2/Ar à 30% d'argon a permis de graver l'acier 4441 avec une vitesse de 38 nm/min et l'acier 4116N avec une vitesse de 72 nm/min. La différence entre les vitesses de gravure des deux métaux est expliquée par l'absence de nickel dans l'acier 4116N. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons montré l'importance des opérations de nettoyage effectuées entre les différentes campagnes de gravure. En effet, en l'absence de nettoyage, les caractéristiques du plasma de gravure peuvent subir des dérives. Cela a été mis en évidence par la diminution de l'intensité d'émission des raies du chlore atomique après la gravure des métaux. Ce phénomène est dû à la pollution des parois du réacteur qui induit une modification du taux de recombinaison du chlore.

Dans le quatrième chapitre, nous avons décrit le dispositif de système de transfert sous vide des échantillons depuis le réacteur de gravure jusqu'au dispositif de mesure XPS. Nous avons pu déterminer les mécanismes mis en jeu dans la gravure du fer, du chrome et du nickel par plasma Cl_2/Ar .

Dans le cas du fer, la gravure se fait essentiellement par un mécanisme chimique, sa vitesse de gravure étant régit par une loi d'Arrhenius. Cette gravure s'effectue grâce à la formation du chlorure FeCl_3 qui est une espèce volatile. Dans un plasma Cl_2/Ar , un autre mécanisme s'ajoute à la gravure chimique, il s'agit de la gravure assistée par bombardement ionique. Ce mécanisme permet la désorption des espèces chlorées non volatiles formées à la surface du fer. En effet, nous avons pu mettre en évidence, grâce à des analyses XPS, la présence de chlorures FeCl_2 sur la surface du fer gravé. La présence de ces chlorures se traduit également par la formation de dépôts à la surface du fer que nous avons pu observer au MEB. Dans le cas du chrome, la gravure chimique n'est pas possible dans la gamme de température étudiée. Ceci se traduit par une stagnation de la vitesse de gravure en fonction de la température. Cependant, nous avons pu mettre en évidence, par analyse XPS, la formation de chlorures de type CrCl_2 et CrCl_3 . Ces chlorures sont à l'origine de dépôts observés au MEB à la surface du chrome gravé par plasma Cl_2/Ar . Dans ce type de plasma, la gravure du chrome est une gravure assistée par bombardement ionique, cette assistance permettrait de désorber les chlorures CrCl_2 et CrCl_3 formés à la surface du chrome. Enfin, nous avons observé que le nickel se grave difficilement dans un plasma chloré. Les réactions chimiques entre les radicaux Cl et les atomes de nickel conduisent à la formation de composés solides dont la température de vaporisation est très supérieure aux températures accessibles par le chauffage du porte-substrat dans les réacteurs utilisés (maximum à 220°C). C'est pourquoi l'assistance ionique est nécessaire pour atteindre localement, à l'extrême surface, une énergie de dissociation compatible avec l'évaporation des chlorures métalliques. Les analyses XPS effectuées sur la surface du nickel gravé par plasma Cl_2/Ar ont mis en évidence la présence du chlorure NiCl_2 . Ce chlorure est à l'origine de gonflements observés à la surface du nickel gravé. Les analyses XPS ont aussi montré que la couche superficielle de chlorure de nickel est plus épaisse que celle du chlorure de fer. Cette couche de NiCl_2 serait alors à l'origine du blocage de la gravure physico-chimique du nickel qui est le mécanisme de gravure principal de ce matériau dans un plasma Cl_2/Ar . L'énergie de bombardement nécessaire à la pulvérisation du NiCl_2 est supérieure à celle du Ni pur et supérieure à la pulvérisation des autres chlorures de fer ou de chrome.

Nous avons également étudié la gravure d'alliage fer-chrome par plasma de chlore pur, dans ce cas, nous avons observé une diminution de la vitesse de gravure en fonction du pourcentage de chrome. Un modèle de surface simulant cette gravure a permis de montrer que cette diminution n'est pas seulement due à la différence de vitesses de gravure des deux métaux mais est également liée à la formation de zones dures entre le fer et le chrome au niveau desquelles la gravure physique est ralentie à cause d'une augmentation probable de l'énergie nécessaire à la vaporisation des atomes de la surface que ce soit sous forme de chlorures ou d'atomes.

Dans le cas des aciers inoxydables, en utilisant les résultats précédents, nous avons confirmé que le nickel est l'élément bloquant dans le mécanisme de gravure. En effet, l'acier 4441 qui contient 15% en poids de nickel se grave moins vite que l'acier 4116N qui n'en contient pas. Nous avons aussi

montré que la présence de rugosités à la surface de l'acier 4116N gravé par plasma Cl_2/Ar est probablement dû à la présence de carbures dans la structure du matériau. En effet, ces carbures sont plus difficiles à graver que le reste de la matrice. La présence de dépôts à la surface des aciers inoxydables a également été mise en évidence. Ces dépôts sont dus à la formation de chlorures de fer, de chrome et de nickel qui ont été identifiés par analyse XPS. Enfin, nous avons montré que l'ajout d'une étape de plasma d'hydrogène après la gravure des aciers 4441 et 4116N permet d'éliminer le chlore à la surface des aciers évitant la formation de dépôts ainsi que l'oxydation des surfaces gravées à la sortie du réacteur. Cela a été mis en évidence par des analyses XPS qui ont montré l'absence de composantes chlorées à la surface des aciers gravés et exposés au plasma d'hydrogène.

Ce travail a permis de démontrer certains mécanismes mis en jeu dans la gravure du fer, du chrome et du nickel dans un plasma Cl_2/Ar . La compréhension de ces mécanismes a permis d'apporter des éléments de réponses à la problématique de gravure des aciers austénitiques et martensitiques et d'expliquer les limites de la technique de gravure par plasma chloré. En effet, nous avons pu mettre en évidence que l'élément bloquant dans la gravure de ces aciers est le nickel qui crée avec le chlore des composés non volatiles dans les conditions de gravure utilisées et accessibles avec notre réacteur de laboratoire. Nous avons également montré que la présence de carbures dans l'acier 4116N induit la formation de rugosités importantes après gravure. Cependant, il est encore difficile de mettre en évidence l'impact des différences de structures des aciers austénitiques et martensitiques sur leurs mécanismes de gravure respectifs. Dans notre travail, nous avons révélé la non-sélectivité des masques mis en œuvre pour la gravure des métaux (hors le cas du fer) et aciers inoxydables massifs. Cet effet résulte du fait que c'est la gravure physique qui contrôle la gravure de ces matériaux dans les plasmas chlorés.

Références

-
- [1] J.-O. Nilsson, Can mankind survive without stainless steels? *Stainless Steel World*, December 2014, . (n.d.).
- [2] ., Les Objectifs de développement durable, Site Des Nations Unis. (n.d.). <https://www.un.org/sustainabledevelopment/fr/objectifs-de-developpement-durable/>.
- [3] M. Bianco, S. Poitel, J.E. Hong, S. Yang, Z.J. Wang, M. Willinger, R. Steinberger-Wilckens, J. Van herle, Corrosion behaviour of nitrated ferritic stainless steels for use in solid oxide fuel cell devices, *Corros. Sci.* 165 (2020). doi:10.1016/J.CORSCI.2019.108414.
- [4] A. Pavlik, G. Marcos, M. Coulibaly, J. Vincent, T. Czerwiec, S. Philippon, Improving the surface durability of patterned AISI 316LM steels by nitriding treatment for dry friction sliding, *Tribol. Int.* 146 (2020). doi:10.1016/j.triboint.2020.106232.
- [5] L. Hirt, A. Reiser, R. Spolenak, T. Zambelli, Additive Manufacturing of Metal Structures at the Micrometer Scale, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1604211. doi:10.1002/ADMA.201604211.
- [6] M. Huff, Recent Advances in Reactive Ion Etching and Applications of High-Aspect-Ratio Microfabrication, *Micromachines* 2021, Vol. 12, Page 991. 12 (2021) 991. doi:10.3390/MI12080991.
- [7] A.A.G. Bruzzone, H.L. Costa, P.M. Lonardo, D.A. Lucca, Advances in engineered surfaces for functional performance, *CIRP Ann.* 57 (2008) 750–769. doi:10.1016/J.CIRP.2008.09.003.
- [8] H. Pellereau, J.-M. Cuntz, F. Cordier, Usinage chimique, *Tech. l'ingénieur.* 33 (1994) 0–16.
- [9] J. Lopez, F. Salin, M. Hernandez, M. Faucon, Micro-usinage nanoseconde UV ou femtoseconde: état de l'art et comparaison, *J. Phys. IV.* 108 (2003).
- [10] A.F. Lasagni, Laser interference patterning methods: Possibilities for high-throughput fabrication of periodic surface patterns, *Adv. Opt. Technol.* 6 (2017) 265–275. doi:10.1515/AOT-2017-0016.
- [11] M. Huff, Recent advances in reactive ion etching and applications of high-aspect-ratio microfabrication, *Micromachines.* 12 (2021). doi:10.3390/mi12080991.
- [12] K. Nakasa, S. Gao, A. Yamamoto, T. Sumomogi, Plasma nitriding of cone-shaped protrusions formed by sputter etching of AISI 420 stainless steel and their application to impression punch to form micro-holes on polymer sheets, *Surf. Coatings Technol.* 358 (2019) 891–899. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2018.12.027.
- [13] M. Hirano, M. Hashimoto, K. Miura, N. Ohtsu, Fabrication of antibacterial nanopillar surface on AISI 316 stainless steel through argon plasma etching with direct current discharge, *Surf. Coatings Technol.* 406 (2021) 126680. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126680.
- [14] G. Le Dain, F. Laourine, S. Guilet, T. Czerwiec, G. Marcos, C. Noël, G. Henrion, C. Cardinaud, A. Girard, A. Rhallabi, Etching of iron and iron-chromium alloys using ICP-RIE chlorine plasma, *Plasma Sources Sci. Technol.* (2021). doi:10.1088/1361-6595/AC1714.
- [15] R.O. Adams, A review of the stainless steel surface, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 1 (1983) 12–18. doi:10.1116/1.572301.
- [16] H.M. Cobb, *The history of stainless steel*, ASM International, 2010.
- [17] J.-O. Nilsson, Austenitic stainless steels – from kitchen sinks to fuel cell cars — *Sandvik Materials Technology*, (2017). <https://www.materials.sandvik/en/materials-center/expert-columns/archive/2017/10/austenitic-stainless-steels-from-kitchen-sinks-to-fuel-cell-cars/>.
- [18] R. Abbaschian, R; Abbaschian, L; Reed Hill, *Physical Metallurgy Principles*, 4th ed., Cengage

- Learning, 2008.
- [19] P. Guiraldenq, O. Hardouin Duparc, The genesis of the Schaeffler diagram in the history of stainless steel, *Metall. Res. Technol.* 114 (2017) 1–9. doi:10.1051/metal/2017059.
- [20] P. Soullignac, B. Bonnefois, E. Soutif, Chaudronnerie en aciers inoxydables, *Tech. l'ingénieur.* 33 (2007) 1–26.
- [21] M.R. Berrahmoune, Transformation martensitique et rupture différée dans l'acier austénitique instable 301LN, Ecole nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2006.
- [22] M. Biscondi, Structure et propriétés mécaniques des joints de grains, *J. Phys. Colloq.* (1982) 43. doi:10.1051/jphyscol:1982626i.
- [23] J.C. Miller, *Laser Ablation*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1994. doi:10.1016/B978-0-08-096532-1.00406-4.
- [24] A. Andrieux, Traitements thermo-chimiques basse température assistés par plasmas d'un acier inoxydable austénitique pour la micro-structuration de surface d'un contact lubrifié, Université de Lorraine, 2015.
- [25] L.M. Vilhena, M. Sedláček, B. Podgornik, J. Vižintin, A. Babnik, J. Možina, Surface texturing by pulsed Nd:YAG laser, *Tribol. Int.* 42 (2009) 1496–1504. doi:10.1016/j.triboint.2009.06.003.
- [26] V. Belaud, Structuration de surfaces au moyen d'un traitement laser femtoseconde : applications à la fonctionnalisation de surface du polypropylène en vue de sa métallisation, (2014) 130.
- [27] S. Bruneau, J. Hermann, T. Itina, M. Sentis, A. Semerok, W. Marine, Ablation de matériaux par laser femtoseconde, *J. Phys. IV.* 108 (2003) 41–44. doi:10.1051/JP4:20030592.
- [28] N. Hosokawa, R. Matsuzaki, T. Asamaki, RF Sputter-Etching by Fluoro-Chloro-Hydrocarbon Gases, *Jpn. J. Appl. Phys.* 13 (1974) 435. doi:10.7567/JJAPS.2S1.435.
- [29] L. Holland, S. Ojha, The chemical sputtering of graphite in an oxygen plasma, *Vacuum.* 26 (1976) 53–60. doi:10.1016/S0042-207X(76)80624-0.
- [30] G.C. Schwartz, P.M. Schaible, Reactive Ion Etching of Silicon., *J Vac Sci Technol.* 16 (1979) 410–413. doi:10.1116/1.569962.
- [31] J.A. Bondur, Dry Process Technology (Reactive Ion Etching)., *J Vac Sci Technol.* 13 (1976) 1023–1029. doi:10.1116/1.569054.
- [32] J.L. Mauer, J.S. Logan, L.B. Zielinski, G.C. Schwartz, Mechanism of Silicon Etching By a Cf₄ Plasma., *J Vac Sci Technol.* 15 (1978) 1734–1738. doi:10.1116/1.569836.
- [33] A.M. Lieberman, L.J. Allan, *Principles of Plasma Discharge and Materials*, (2004).
- [34] R. Fitzpatrick, *Plasma Physics: an introduction*, *Int. Handb. Soc. Policy Environ.* (2014) P.13. doi:10.4337/9780857936134.00005.
- [35] P. Chabert, N. Braithwaite, *Physics of Radio-Frequency Plasmas*, Cambridge University Press, 2011.
- [36] V.A. Godyak, N. Sternberg, Dynamic model of the electrode sheaths in symmetrically driven rf discharges, *Phys. Rev. A.* 42 (1990) 2299–2312. doi:10.1103/PhysRevA.42.2299.
- [37] V.A. Godyak, R.B. Piejak, B.M. Alexandrovich, Electrical Characteristics of Parallel-Plate RF Discharges in Argon, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 19 (1991) 660–676. doi:10.1109/27.90309.
- [38] V.A. Godyak, R.B. Piejak, B.M. Alexandrovich, Plasma Sources Science and Technology Measurement of electron energy distribution in low-pressure RF discharges Measurements of

- electron energy distribution in low-pressure R F discharges, *Plasma Sources Sci. Technol.* 18 (1992) 36–58.
- [39] P. Bezard, Développement de procédés de gravure plasma innovants pour les technologies sub-14 nm par couplage de la lithographie conventionnelle avec l'approche auto-alignée par copolymère à blocs, La communauté université Grenoble Alpes, 2016.
- [40] Micheal Liberman, *Principle of plasma discharges and materials processing*, John Wiley & SONS, Inc., 1994.
- [41] N. Savvides, Correction masks for large-area ion beam etching and figuring of optics, *J. Appl. Phys.* 99 (2006). doi:10.1063/1.2197035.
- [42] V.M. Donnelly, A. Kornblit, Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 31 (2013) 050825. doi:10.1116/1.4819316.
- [43] E.L. Hu, R.E. Howard, Reactive ion etching of GaAs in a chlorine plasma, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Process. Phenom.* 2 (1998) 85. doi:10.1116/1.582923.
- [44] E.L. Hu, R.E. Howard, Reactive-ion etching of GaAs and InP using $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$, *Appl. Phys. Lett.* 37 (2008) 1022. doi:10.1063/1.91750.
- [45] V.M. Donnelly, D.L. Flamm, C.W. Tu, D.E. Ibbotson, Temperature Dependence of InP and GaAs Etching in a Chlorine Plasma, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 2533. doi:10.1149/1.2123600.
- [46] D.L. Flamm, V.M. Donnelly, The design of plasma etchants, *Plasma Chem. Plasma Process.* 1 (1981) 317–363. doi:10.1007/BF00565992.
- [47] D.L. Flamm, Mechanisms of silicon etching in fluorine- and chlorine-containing plasmas, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 1709–1720. doi:10.1351/pac199062091709.
- [48] H. Jansen, H. Gardeniers, M. De Boer, M. Elwenspoek, J. Fluitman, A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology, *J. Micromechanics Microengineering.* 6 (1996) 14–28. doi:10.1088/0960-1317/6/1/002.
- [49] D.W. Hess, R.H. Bruce, Plasma-Assisted Etching of Aluminum and Aluminum Alloys, (1984) 1–38. doi:10.1016/B978-0-444-86905-0.50007-6.
- [50] L. Stafford, R. Khare, J. Guha, V.M. Donnelly, J.S. Poirier, J. Margot, Recombination of chlorine atoms on plasma-conditioned stainless steel surfaces in the presence of adsorbed Cl_2 , *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2009). doi:10.1088/0022-3727/42/5/055206.
- [51] E.G. Thorsteinsson, J.T. Gudmundsson, A global (volume averaged) model of a chlorine discharge, *Plasma Sources Sci. Technol.* 19 (2010). doi:10.1088/0963-0252/19/1/015001.
- [52] M. V. Malyshev, V.M. Donnelly, Diagnostics of inductively coupled chlorine plasmas: Measurement of electron and total positive ion densities, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 1130–1137. doi:10.1063/1.1381044.
- [53] M. V. Malyshev, V.M. Donnelly, Diagnostics of chlorine inductively coupled plasmas. Measurement of electron temperatures and electron energy distribution functions, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1642–1649. doi:10.1063/1.372072.
- [54] V.M. Donnelly, M. V. Malyshev, M. Schabel, A. Kornblit, W. Tai, I.P. Herman, N.C.M. Fuller, Optical plasma emission spectroscopy of etching plasmas used in Si-based semiconductor processing, *Plasma Sources Sci. Technol.* 11 (2002). doi:10.1088/0963-0252/11/3A/303.
- [55] M. V. Malyshev, V.M. Donnelly, Diagnostics of inductively coupled chlorine plasmas: Measurement of Cl_2 and Cl number densities, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 6207–6215. doi:10.1063/1.1321777.

- [56] J.P. Booth, Y. Azamoum, N. Sirse, P. Chabert, Absolute atomic chlorine densities in a Cl₂ inductively coupled plasma determined by two-photon laser-induced fluorescence with a new calibration method, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 45 (2012). doi:10.1088/0022-3727/45/19/195201.
- [57] F. Neuilly, J.-P. Booth, L. Vallier, Chlorine dissociation fraction in an inductively coupled plasma measured by ultraviolet absorption spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 20 (2002) 225–229. doi:10.1116/1.1430247.
- [58] E. Kemaneci, E. Carbone, J.P. Booth, W. Graef, J. Van Dijk, G. Kroesen, Global (volume-averaged) model of inductively coupled chlorine plasma: Influence of Cl wall recombination and external heating on continuous and pulse-modulated plasmas, *Plasma Sources Sci. Technol.* 23 (2014). doi:10.1088/0963-0252/23/4/045002.
- [59] G. Cunge, N. Sadeghi, R. Ramos, Influence of the reactor wall composition on radicals' densities and total pressure in Cl₂ inductively coupled plasmas: I. Without silicon etching, *J. Appl. Phys.* 102 (2007). doi:10.1063/1.2803880.
- [60] G. Cunge, N. Sadeghi, R. Ramos, Influence of the reactor wall composition on radicals' densities and total pressure in Cl₂ inductively coupled plasmas: II. during silicon etching, *J. Appl. Phys.* 102 (2007). doi:10.1063/1.2803881.
- [61] R. Khare, A. Srivastava, V.M. Donnelly, Interactions of chlorine plasmas with silicon chloride-coated reactor walls during and after silicon etching, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 30 (2012) 051306. doi:10.1116/1.4742319.
- [62] G.P. Kota, J.W. Coburn, D.B. Graves, The recombination of chlorine atoms at surfaces, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 16 (1998) 270. doi:10.1116/1.580982.
- [63] V.M. Donnelly, J. Guha, L. Stafford, Critical review: Plasma-surface reactions and the spinning wall method, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 29 (2011) 010801. doi:10.1116/1.3517478.
- [64] Y. Wang, J.K. Olthoff, Ion energy distributions in inductively coupled radio-frequency discharges in argon, nitrogen, oxygen, chlorine, and their mixtures, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 6358–6365. doi:10.1063/1.370138.
- [65] J.R. Woodworth, M.E. Riley, P.A. Miller, C.A. Nichols, T.W. Hamilton, Ion distribution functions in inductively coupled radio frequency discharges in argon-chlorine mixtures ARTICLES YOU MAY BE INTERESTED IN, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 15 (1997) 3015. doi:10.1116/1.580898.
- [66] J.W. Lee, J. Hong, S.J. Pearton, Etching of InP at 1 μm/min in Cl₂/Ar plasma chemistries, *Appl. Phys. Lett.* 847 (1995) 847. doi:10.1063/1.116553.
- [67] H.-W. Ra, Y.B. Hahn, K.S. Song, M.H. Park, Y.K. Hong, Dry etching of NiFe/Co and NiFe/Al–O/Co multilayers in an inductively coupled plasma of Cl₂/Ar mixture, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 22 (2004) 2388–2391. doi:10.1116/1.1806441.
- [68] H.J. Park, H.W. Ra, K.S. Song, Y.B. Hahn, Inductively coupled plasma etching of Ta, Co, Fe, NiFe, NiFeCo, and MnNi with Cl₂/Ar discharges, *Korean J. Chem. Eng.* 21 (2004) 1235–1239. doi:10.1007/BF02719500.
- [69] H. Cho, K.B. Jung, D.C. Hays, Y.B. Hahn, E.S. Lambers, T. Feng, Y.D. Park, J.R. Childress, S.J. Pearton, Interhalogen plasma chemistries for dry etch patterning of Ni, Fe, NiFe and NiFeCo thin films, *Appl. Surf. Sci.* 140 (1999) 215–222. doi:10.1016/S0169-4332(98)00598-4.
- [70] K.B. Jung, J. Hong, H. Cho, J.R. Childress, S.J. Pearton, M. Jenson, A.T. Hurst, Plasma chemistries for dry etching of NiFe and NiFeCo, *J. Electron. Mater.* 27 (1998) 972–978. doi:10.1007/s11664-998-0129-9.

- [71] K.B. Jung, E.S. Lambers, J.R. Childress, S.J. Pearton, M. Jenson, A.T. Hurst, High rate dry etching of Ni_{0.8}Fe_{0.2} and NiFeCo, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 1255–1257. doi:10.1063/1.119925.
- [72] K.B. Jung, E.S. Lambers, J.R. Childress, S.J. Pearton, M. Jenson, A.T. Hurst, Development of electron cyclotron resonance and inductively coupled plasma high density plasma etching for patterning of NiFe and NiFeCo, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 16 (1998) 1697–1701. doi:10.1116/1.581287.
- [73] M.S.P. Andriess, E. van der Drift, W.G. Sloof, High speed, dry etching of Fe for integration of magnetic devices in microelectronics, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 19 (2001) 2901. doi:10.1116/1.1408949.
- [74] N.D. Altieri, *Atomic Layer Etching of Magnetic and Noble Metals*, University of California, 2018.
- [75] B.J. Curtis, H.R. Brunner, M. Ebnoether, Plasma Processing of Thin Chromium Films for Photomasks, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 2242–2249. doi:10.1149/1.2119560.
- [76] H. Abe, K. Nishioka, S. Tamura, A. Nishimoto, Microfabrication of anti-reflective chromium mask by gas plasma, *Jpn. J. Appl. Phys.* 15 (1976) 25–31. doi:10.7567/JJAPS.15S1.25.
- [77] B.B. Ebbinghaus, Thermodynamics of gas phase chromium species: the chromium chlorides, oxychlorides, fluorides, oxyfluorides, hydroxides, oxyhydroxides, mixed oxyfluorochlorohydroxides, and volatility calculations in waste incineration processes, *Combust. Flame.* 101 (1995) 311–338. doi:10.1016/0010-2180(94)00215-E.
- [78] I. Gaballah, S. Ivanaj, N. Kanari, Kinetics of chlorination and oxychlorination of chromium (III) oxide, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 29 (1998) 1299–1308. doi:10.1007/s11661-998-0256-1.
- [79] F. Aydinoglu, F. Saffih, R.K. Dey, B. Cui, Chromium oxide as a hard mask material better than metallic chromium, *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* 35 (2017) 06GB01. doi:10.1116/1.4998480.
- [80] S.-Y. Kang, K.-H. Kwon, S.-I. Kim, S.-K. Lee, M.-Y. Jung, Y.-R. Cho, Y.-H. Song, J.H. Lee, K.-I. Cho, Etch Characteristics of Cr by Using Cl₂/O₂ Gas Mixtures with Electron Cyclotron Resonance Plasma, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) G237. doi:10.1149/1.1359204.
- [81] H.W. Ra, K.S. Song, Y.B. Hahn, Submicron patterning of Ta, NiFe, and pac-man type Ta/NiFe/Ta magnetic elements, *Korean J. Chem. Eng.* 22 (2005) 793–796. doi:10.1007/BF02705801.
- [82] H.N. Cho, S.R. Min, H.J. Bae, J.H. Lee, C.W. Chung, High density plasma etching of nickel thin films using a Cl₂/Ar plasma, *J. Ind. Eng. Chem.* 13 (2007) 939–943.
- [83] S. Vigne, S. Delprat, M. Chaker, J. Margot, Investigation of nickel as hard mask for patterning multicomponent oxide materials in chlorine plasmas, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 2–7. doi:10.1063/1.4820934.
- [84] D.C. Oliveira, I.S. Kikuchi, A.J. Moreira, J.M.F. Silva, R.D. Mansano, T.J.A. Pinto, Evaluation of microbicidal activity of oxygen-containing plasmas using biological monitors with different lumen calibers, *Lat. Am. J. Pharm.* 31 (2012) 257–264.
- [85] A. Ricard, *Plasmas réactifs*, SFV, 1995.
- [86] T. Czerwiec, D.B. Graves, Mode transitions in low pressure rare gas cylindrical ICP discharge studied by optical emission spectroscopy, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 37 (2004) 2827. doi:10.1088/0022-3727/37/20/009.
- [87] T. Czerwiec, F. Greer, D.B. Graves, Nitrogen dissociation in a low pressure cylindrical ICP

- discharge studied by actinometry and mass spectrometry, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 38 (2005) 4278. doi:10.1088/0022-3727/38/24/003.
- [88] J.A.M. Van Der Mullen, On the atomic state distribution function in inductively coupled plasmas—II: The stage of local thermal equilibrium and its validity region, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 45 (1990) 1–13. doi:10.1016/0584-8547(90)80078-W.
- [89] S. Iordanova, I. Koleva, Optical emission spectroscopy diagnostics of inductively-driven plasmas in argon gas at low pressures, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 62 (2007) 344–356. doi:10.1016/j.sab.2007.03.026.
- [90] J.W. Coburn, M. Chen, Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 3134–3136. doi:10.1063/1.328060.
- [91] R. d’Agostino, F. Cramarossa, S. De Benedictis, G. Ferraro, Spectroscopic diagnostics of CF₄-O₂ plasmas during Si and SiO₂ etching processes, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 1259. doi:10.1063/1.329748.
- [92] J.B. Boffard, C.C. Lin, C.A. DeJoseph, Application of excitation cross sections to optical plasma diagnostics, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 37 (2004). doi:10.1088/0022-3727/37/12/R01.
- [93] La colonne du microscope électronique à balayage, (n.d.). <https://www.stem.lps.u-psud.fr/la-microscopie-electronique/chapitre-iii-les-principaux-éléments-du-microscope-électronique/iii6-la->.
- [94] J. Ruste, Microscopie électronique à balayage. Principe et équipement, *Tech. l’ingénieur Tech. d’analyse Par Imag.* 33 (2013) 21. <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-par-imagerie-42387210/microscopie-electronique-a-balayage-p865/>.
- [95] K. Siegbahn, Electron spectroscopy - an outlook, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 5 (1974) 3–97. doi:10.1016/0368-2048(74)85005-X.
- [96] D. Tran-Minh, Analyse de surface par ESCA-Principe et instrumentation, *Tech. l’ingénieur.* (1998).
- [97] T.D. Phong, Synthèse et caractérisation de précurseurs de cuivre, or et iridium et études des dépôts de films métalliques correspondants par CVD pour des applications en microélectronique, Université de Paris Sud 11, 2007.
- [98] S. Tanuma, H. Shinotsuka, C.J. Powell, D.R. Penn, Electron inelastic mean free paths in compounds, *J. Surf. Anal.* 26 (2019) 106–107. doi:10.1384/jsa.26.106.
- [99] H. Shinotsuka, S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Calculations of electron inelastic mean free paths. X. Data for 41 elemental solids over the 50eV to 200keV range with the relativistic full Penn algorithm, *Surf. Interface Anal.* 47 (2015) 871–888. doi:10.1002/sia.5789.
- [100] O. Abbes, Etude de la diffusion réactive entre Mn et Ge à l’échelle nanométrique pour des applications en spintronique, Aix-Marseille Université, 2013.
- [101] B. Petit, J. Pelletier, Mécanismes d’anisotropie dans la gravure du silicium en plasma SF₆. Modèle de gravure, *Rev. Phys. Appliquée.* 21 (1986) 377–399. doi:10.1051/rphysap:01986002106037700.
- [102] D.L. Flamm, V.M. Donnelly, D.E. Ibbotson, Basic Chemistry and Mechanisms of Plasma Etching., *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 1 (1983) 23–30. doi:10.1116/1.582536.
- [103] R. d’Agostino, F. Cramarossa, S. De Benedictis, F. Fracassi, Optical emission spectroscopy and actinometry in CCl₄-Cl₂ radiofrequency discharges, *Plasma Chem. Plasma Process.* 1984

43. 4 (1984) 163–178. doi:10.1007/BF00566839.
- [104] R.A. Gottscho, V.M. Donnelly, Optical emission actinometry and spectral line shapes in rf glow discharges, *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 245–250. doi:10.1063/1.333954.
- [105] A.D. Richards, H.H. Sawin, Atomic chlorine concentration measurements in a plasma etching reactor. II. A simple predictive model, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 799–807. doi:10.1063/1.339735.
- [106] E.S. Aydil, D.J. Economou, Theoretical and Experimental Investigations of Chlorine RF Glow Discharges: II. Experimental, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1406–1412. doi:10.1149/1.2069420.
- [107] C.K. Hanish, J.W. Grizzle, F.L. Terry, Estimating and controlling atomic chlorine concentration via actinometry, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* 12 (1999) 323–331. doi:10.1109/66.778197.
- [108] M. V. Malyshev, V.M. Donnelly, Dynamics of inductively-coupled pulsed chlorine plasmas in the presence of continuous substrate bias, *Plasma Sources Sci. Technol.* 9 (2000) 353–360. doi:10.1088/0963-0252/9/3/314.
- [109] N.C.M. Fuller, I.P. Herman, V.M. Donnelly, Optical actinometry of Cl₂, Cl, Cl⁺, and Ar⁺ densities in inductively coupled Cl₂-Ar plasmas, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 3182–3191. doi:10.1063/1.1391222.
- [110] NIST ASD Output: Lines, NIST At. Spectra Database. (n.d.). www.physics.nist.gov.
- [111] P.S. Ganas, Electron impact excitation cross sections for chlorine, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 277. doi:10.1063/1.340288.
- [112] V.M. Donnelly, M. V. Malyshev, A. Kornblit, N.A. Ciampa, J.I. Colonell, J.T.C. Lee, Trace rare gases optical emission spectroscopy for determination of electron temperatures and species concentrations in chlorine-containing plasmas, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 37 (1998) 2388–2393. doi:10.1143/jjap.37.2388.
- [113] V.M. Donnelly, A simple optical emission method for measuring percent dissociations of feed gases in plasmas: Application to Cl₂ in a high-density helical resonator plasma, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 14 (1996) 1076–1087. doi:10.1116/1.580137.
- [114] Y.B. Hahn, D.C. Hays, S. Donovan, Effect of additive noble gases in chlorine-based inductively coupled plasma etching of, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 17 (1999) 768.
- [115] F. Adzima, Modélisation et simulation de procédés de mise en forme de tôles métalliques ultrafines To cite this version : HAL Id : tel-01563545 l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Modélisation et simulation de procédés de mise en forme de tôles, (2017).
- [116] W. Asplet, Etude des interactions entre les défauts lacunaires et les solutés Y, O, Ti pour mieux comprendre leur rôle dans la formation des nanoparticules d'oxydes dans les aciers ODS, Université d'Orléans, 2019.
- [117] R. Padiyath, R.L. Wright, M.I. Chaudhry, S. V. Babu, Reactive ion etching of monocrystalline, polycrystalline, and amorphous silicon carbide in CF₄/O₂ mixtures, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 1053–1055. doi:10.1063/1.104420.
- [118] J. Aigueperse, P. Mollard, D. Devilliers, M. Chemla, R. Faron, R. Romano, J.P. Cuer, Fluorine Compounds, *Inorganic, Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* (2000). doi:10.1002/14356007.a11_307.
- [119] H. Nakata, K. Nishioka, H. Abe, Plasma Etching Characteristics of Chromium Film and Its Novel Etching Mode., *J. Vac. Sci. Technol.* 17 (1980) 1351–1357. doi:10.1116/1.570669.

- [120] W.W. Flack, K.E. Tokunaga, K.D. Edwards, Chrome dry-etching for photomask fabrication, 12th Annu. BACUS Symp. Photomask Technol. Manag. 1809 (1993) 85. doi:10.1117/12.142153.
- [121] D. Staaks, X. Yang, K.Y. Lee, S.D. Dhuey, S. Sassolini, I.W. Rangelow, D.L. Olynick, Low temperature dry etching of chromium towards control at sub-5 nm dimensions, Nanotechnology. 27 (2016). doi:10.1088/0957-4484/27/41/415302.
- [122] B. Eliasson, U. Kogelschatz, Electron impact dissociation in oxygen, J. Phys. B At. Mol. Phys. 19 (1986) 1241–1247. doi:10.1088/0022-3700/19/8/018.
- [123] H.S. Kim, G.Y. Yeom, J.W. Lee, T.I. Kim, Characteristics of inductively coupled Cl₂/BCl₃ plasmas during GaN etching, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 17 (1999) 2214–2219. doi:10.1116/1.581749.
- [124] T. Maeda, J.W. Lee, R.J. Shul, J. Han, J. Hong, E.S. Lambers, S.J. Pearton, C.R. Abernathy, W.S. Hobson, Inductively coupled plasma etching of III-V semiconductors in BCl₃-based chemistries. I. GaAs, GaN, GaP, GaSb and AlGaAs, Appl. Surf. Sci. 143 (1999) 174–182. doi:10.1016/S0169-4332(98)00594-7.
- [125] L. Sha, J.P. Chang, Plasma etching of high dielectric constant materials on silicon in halogen chemistries, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 22 (2004) 88–95. doi:10.1116/1.1627771.
- [126] D.P. Kim, J.W. Yeo, C. Il Kim, Etching properties of Al₂O₃ films in inductively coupled plasma, Thin Solid Films. 459 (2004) 122–126. doi:10.1016/j.tsf.2003.12.113.
- [127] G. Cunge, N. Sadeghi, R. Ramos, Influence of the reactor wall composition on radicals' densities and total pressure in Cl₂ inductively coupled plasmas: II. during silicon etching, J. Appl. Phys. 102 (2007) 1–11. doi:10.1063/1.2803881.
- [128] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010), Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 268 (2010) 1818–1823. doi:10.1016/j.nimb.2010.02.091.
- [129] H.F. Winters, J.W. Coburn, Surface science aspects of etching reactions, Surf. Sci. Rep. 14 (1992) 162–269. doi:10.1016/0167-5729(92)90009-Z.
- [130] Outotec, HSC Chemistry, (2018). <https://www.hsc-chemistry.com/>.
- [131] iron(III) chloride, (n.d.). <http://chemister.ru/Database/properties-en.php?dbid=1&id=466>.
- [132] iron(II) chloride, (n.d.). <http://chemister.ru/Database/properties-en.php?dbid=1&id=465>.
- [133] C. Thomas, Y. Tamura, T. Okada, A. Higo, S. Samukawa, Estimation of activation energy and surface reaction mechanism of chlorine neutral beam etching of GaAs for nanostructure fabrication, J. Phys. D. Appl. Phys. 47 (2014). doi:10.1088/0022-3727/47/27/275201.
- [134] S. Hino, R.M. Lambert, Chlorine Chemisorption and Surface Chloride Formation on Iron: Adsorption/Desorption and Photoelectron Spectroscopy, Langmuir. 2 (1986) 147–150. doi:10.1021/la00068a005.
- [135] Iron | XPS Periodic Table | Thermo Fisher Scientific - FR, (n.d.). <https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/materials-science/learning-center/periodic-table/transition-metal/iron.html>.
- [136] A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds, Surf. Interface Anal. 36 (2004) 1564–1574. doi:10.1002/sia.1984.
- [137] V. Maurice, S. Cadot, P. Marcus, XPS, LEED and STM study of thin oxide films formed on

- Cr(110), *Surf. Sci.* 458 (2000) 195–215. doi:10.1016/S0039-6028(00)00439-8.
- [138] A. Kocijan, Č. Donik, M. Jenko, Electrochemical and XPS studies of the passive film formed on stainless steels in borate buffer and chloride solutions, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2083–2098. doi:10.1016/j.corsci.2006.11.001.
- [139] A. Kocijan, Č. Donik, M. Jenko, The corrosion behaviour of duplex stainless steel in chloride solutions studied by XPS, *Mater. Tehnol.* 43 (2009) 195–199.
- [140] P. Brüesch, K. Müller, A. Atrens, H. Neff, Corrosion of stainless steels in chloride solution: An XPS investigation of passive films, *Appl. Phys. A Solids Surfaces.* 38 (1985) 1–18. doi:10.1007/BF00618720.
- [141] C.O.A. Olsson, S.E. Hörnström, An AES and XPS study of the high alloy austenitic stainless steel 254 SMO® tested in a ferric chloride solution, *Corros. Sci.* 36 (1994) 141–151. doi:10.1016/0010-938X(94)90115-5.
- [142] D. Mastrippolito, L. Ottaviano, J. Wang, J. Yang, F. Gao, M. Ali, G. D'Olimpio, A. Politano, S. Palleschi, S. Kazim, R. Gunnella, A. Di Cicco, A. Sgarlata, J. Strychalska-Nowak, T. Klimczuk, R.J. Cava, L. Lozzi, G. Profeta, Emerging oxidized and defective phases in low-dimensional CrCl₃, *Nanoscale Adv.* 3 (2021) 4756–4766. doi:10.1039/d1na00401h.
- [143] X. Sang, E. Chen, J.P. Chang, Patterning nickel for extreme ultraviolet lithography mask application I. Atomic layer etch processing, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 38 (2020) 042603. doi:10.1116/6.0000190.
- [144] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, The role of the Auger parameter in XPS studies of nickel metal, halides and oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 2434–2442. doi:10.1039/c2cp22419d.
- [145] T. Kim, J.K.-C. Chen, J.P. Chang, Thermodynamic assessment and experimental verification of reactive ion etching of magnetic metal elements, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 32 (2014) 041305. doi:10.1116/1.4885061.
- [146] T. Kim, Y. Kim, J.K.-C. Chen, J.P. Chang, Viable chemical approach for patterning nanoscale magnetoresistive random access memory, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 33 (2015) 021308. doi:10.1116/1.4904215.
- [147] N.D. Altieri, J.K.-C. Chen, L. Minardi, J.P. Chang, Review Article: Plasma–surface interactions at the atomic scale for patterning metals, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 35 (2017) 05C203. doi:10.1116/1.4993602.

Annexes

Annexe 1

Etching of iron and iron-chromium alloys using ICP-RIE chlorine plasma

Guillaume Le Dain

Université de Nantes, CNRS, IMN, 2 rue de la Houssinière, F-44322 Nantes, France.

Feriel Laourine

Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France.

Université Paris Saclay, CNRS, C2N, 10 Boulevard Thomas Gobert, F-91120 Palaiseau, France.

Stéphane Guilet

Université Paris Saclay, CNRS, C2N, 10 Boulevard Thomas Gobert, F-91120 Palaiseau, France.

Thierry Czerwiec

Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France.

Grégory Marcos

Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France.

Cédric Noel

Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France.

Gérard Henrion

Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France.

Christophe Cardinaud

Université de Nantes, CNRS, IMN, 2 rue de la Houssinière, F-44322 Nantes, France.

Aurélie Girard

Université de Nantes, CNRS, IMN, 2 rue de la Houssinière, F-44322 Nantes, France.

Ahmed Rhallabi

Université de Nantes, CNRS, IMN, 2 rue de la Houssinière, F-44322 Nantes, France.

E-mail: ahmed.rhallabi@cnrs-immn.fr

Abstract. Dry etching process of iron, chromium and iron-chromium alloys under a chlorine-based plasma is studied. The objective is to create new surface functionalities. The approach combines an experimental study of an ICP (Inductively Coupled Plasma) reactor with the development of a multi-scale etching model including kinetic, sheath and surface models. Results from plasma etching of substrates in *Fe*, *Cr* and made of *Fe - Cr* alloys are presented. Optical emission spectroscopy and interferometry measurements show strong modifications of the plasma when *Fe* or *Cr* samples are present in the reactor. It is shown that iron is easier to etch than chromium. The study highlights the role of chemical etching by the formation of volatile products such as $FeCl_3$. The chromium content in *Fe - Cr* alloys has a strong impact on both the lateral and vertical etch rates, as well as on the roughness along the profile. For *Fe - Cr* alloys, the experimental and calculated values of etch rate are very similar. The concept of hard zones is introduced to get a better agreement between simulation results and experimental ones. This good agreement demonstrates the capability of the developed simulator to implement new phenomena.

1. INTRODUCTION

The history of plasma etching began in the late 1960s when S. Irving set out to remove polymers using an oxygen plasma [1, 2]. Later, silicon etching by fluorine-based plasmas has been developed [3, 4, 5]. In 1979, Coburn and Winters highlighted the ions to neutrals synergy mechanism, opening the way to Reactive Ion Etching (*RIE*) processes to optimize the etch rates and control of the etch profile [6]. From this period, etching processes were constantly optimized and are more and more complex in order to meet the needs of the micro technology sector. Nowadays, numerous materials can be plasma-etched [7]. However, developing a dry etching process on substrates made of transition metals presents some difficulties due to very low vapour pressure for simple metallic compounds for temperatures lower than a few hundred degrees. The poor substrate/mask selectivity is also an issue. However, the patterning of metallic materials is currently arousing great interest by its numerous applications in biology, mechanics, optics, microfluidics and microelectronics [8, 9, 10, 11]. Stainless steels play a crucial role in sustainable development because they are durable, hygienic and recyclable [12]. In order to create micrometric or submicron size patterns on stainless steel surfaces, it is important to better understand the etching of the different metals that compose the material. The present study focuses on *Fe*, *Cr* substrates and *Fe – Cr* alloys, iron and chromium being the main components of stainless steels [13, 14, 15]. The investigation of the interactions of these elements with the plasma is crucial to study and understand the main etching mechanisms (chemical and physical components). This work is developed according to two approaches: an experimental study using an ICP (Inductively Coupled Plasma) reactor and multiscale modelling. Both approaches feed jointly the study of the interaction mechanisms between the active species of the plasma phase and the etched surfaces.

The section 2 of this paper is a literature overview about metal etching, mainly *Fe* and *Cr*, using chlorine-based plasmas, mainly *Cl₂*. The structure of the model is presented in section 3 and the experimental setup in section 4. Section 5 presents and discusses results on the etching of *Fe* and *Cr*. A study on the influence of the *Cr* content on the etching of *Fe – Cr* substrate is presented as well. This last study has not been reported yet in literature.

2. LITERATURE OVERVIEW

One of the first study dedicated to metal etching was made by Laegreid *et al.* [16], who measured the sputtering yields of different metals. Their results present close sputtering yields for transition metals such like *Cr*, *Fe* or *Ni* and higher sputtering yields for noble metals as *Ag* or *Au*. The measured sputtering yields are higher for metals than for silicon or carbon. Behrisch and Eckstein's book [17] presents numerous results about the sputtering threshold energy of elements.

Recently, Altieri *et al.* published a paper that summarizes different plasma mixture

interactions with different metals, especially *Cu* but also *Co*, *Fe* or *TiN* materials [18].

Other research works dealt with the etching of steel and metal alloys [19, 20]. Most of them were dedicated to plasma-wall interactions. Cunge *et al.* studied the deposition of etching byproducts $SiCl_x$ onto the reactor walls [21]. Until now, the studies shown that chlorine-based plasmas are good candidates for metal etching. Organic plasma mixtures can etch some metals, by pure ion bombardment process or in some cases by forming volatile organometallic compounds like CH_4 or C_3H_6O for example [22, 23, 24].

Plasma-surface interactions can be studied through a thermodynamic analysis focused on the chlorine/material chemical reactions [25]. It allows getting data about volatility of created products and the most likely reactions occurring onto the etched surface. The simulations can run with different gas mixtures. For example, if a fluorine based plasma does not form volatile compounds on *Cr*, these simulations can predict if adding H_2 or O_2 or another gas to this fluorine-based plasma can form CrF_xH_y or CrF_xO_y compounds, and check if these new species are volatiles. Altieri proved that *Fe* can form volatile compounds when it is exposed to *Cl* atoms in gaseous form [26].

For Cl_2 ICP plasma discharge, numerous studies exist, using trace rare gas optical emission spectroscopy to determine the electron temperature T_e [27, 28]. From these studies, T_e is relatively stable, between 2 and 4 eV for a large range of power (10-1000 W) and pressure (5-20 mTorr). Fuller *et al.* pointed out an increase in T_e with the argon percentage in Cl_2/Ar mixture [29], as well as a slow decrease of Cl^+ density [30]. Malyshev *et al.* published numerous papers, about the dissociation of Cl_2 [31] and the impact of the substrate bias on the plasma [32].

In addition, Efremov *et al.* made comparison between a global kinetic model and experiments for Cl_2/Ar plasma mixture [33, 34], showing a decrease in electron density, from $10^{11} cm^{-3}$ to $2 \times 10^{10} cm^{-3}$, when the argon percentage varies from 0 to 100 %.

Chanson *et al.* developed a global model of $Cl_2/N_2/Ar$ coupled to a Monte-Carlo cellular surface model for *InP* etching [35]. They showed the effect of the nitrogen percentage on the elimination of the bowing of the sidewall.

For iron etching, Cho *et al.* [36] demonstrated a rather high etch rate by using *IBr* and *ICl* plasmas. They measured an etch rate of 100-150 nm/min for *Ni* and *Fe* in some conditions. Andriessse *et al.* [37] observed a strong increase of *Fe* etch rate when the substrate temperature increases from 70 to 200 °C, while the etch rate slowly increases with bias from 0 to -75 V. XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) analyses revealed the presence of *Fe-Cl* bonds, proving the chemical adsorption of *Cl* on the surface etched by Cl_2/BCl_3 . Park *et al.* [38] evaluated the effect of Cl_2 percentage on the etch rate of *Fe* under Cl_2/Ar plasma. They observed a maximum of etch rate at 50% Cl_2 , and a strong increase of etch rate between 0 and 25% Cl_2 . These results, associated to Andriessse's ones [37] show that iron can be sensitive to chemical etching by neutral *Cl*, with a dependence on substrate temperature. $FeCl_3$ has a vaporization temperature of 316 °C at atmospheric pressure [39].

For chromium, Ebbinghaus *et al.* [40] showed the evolution of chloride, fluoride or oxychloride compounds of *Cr*, in terms of formation and volatility. Recently, Wu *et*

al. published a review about photomask plasma etching, with a part dedicated to *Cr* etching [41]. The first study dedicated to chromium etching was provided by Abe *et al.* [42]. They analysed the etching process using plasma mixtures with Cl_2 and O_2 and attributed it to the formation of $CrCl_2O_2$ volatile compounds ($CrCl_2O_2$ is volatile at room temperature [43]). Curtis *et al.* [44] studied the evolution of *Cr* etching by varying the percentage of O_2 in CCl_4/O_2 mixtures and observed a maximum of chromium etch rate for 50 % O_2 . Staaks *et al.* [45, 46] performed etching of *Cr* by using Cl_2/O_2 plasma, observing a maximum of etch rate for 20-40 % O_2 . By studying the substrate temperature impact, they showed a strong increase in etch rate, from 5 to 40 *nm/min* when the substrate temperature increased from -80 °C to 40 °C. This evolution can be due to chemical etching of *Cr*. The same behaviour was observed by Nakata *et al.* [47] and Ichiki *et al.* [48]. They also observed an undercut etching for *Cr* and an etch rate ten times higher for Cl_2/O_2 plasma mixture with a few % O_2 than for a pure Cl_2 plasma. Aydinoglu *et al.* [43] observed a higher etch rate for Cr_2O_3 substrate than for *Cr* substrate in the same conditions. This was attributed to the presence of native oxide for Cr_2O_3 . The presence of a $CrCl_xO_y$ layer after plasma etching was confirmed by XPS analyses [49].

3. MODEL

The model developed in this study is based on a multiscale approach including three different modules to track the etched surface evolution as a function of operating conditions: pressure, gas mixture, flow rates, power, bias, etching duration. This approach was already performed for the simulation of *InP* etching by $Cl_2/N_2/Ar$ plasma mixtures [35]. Multiscale approach has been developed by several authors [50, 51, 52, 53, 54].

Figure 1 shows our simulator flowchart in which the primary input data represent the machine parameters such as RF power, pressure, gas flow rates, DC bias and reactor geometry:

- Plasma module: it allows calculating the densities and fluxes of neutral and charged species as well as the electron density n_e and temperature T_e .
- Sheath module: it allows calculating the positive Ion Energy Distribution Function *IEDF* for different incident angles. Output data from plasma module in terms of n_e , T_e and positive ion flux fractions are introduced as input data in the sheath model. Indeed, n_e and T_e are required to evaluate the average sheath thickness using Langmuir theory while positive ion flux fractions are used to randomly select each ion type entering the sheath.
- Surface module: it allows calculating the steel etch profile evolution through a mask as a function of time. Output data from plasma and sheath modules in terms of *Cl* and positive ion fluxes and *IEDFs* are introduced in the surface module as input data.

3.1. Kinetic Model

Plasma kinetic model is applied to a Cl_2/Ar ICP. It is based on a 0D global approach [55, 56] to calculate the neutral and ion average densities and fluxes. It provides these values for the reactive species participating in the steel etching process. Details of the model formalism are given in [57, 58]. The reaction scheme was updated using data provided by several authors [59, 60]. Indeed, a recent publication of Hamilton *et al.* [61] presents new cross sections for the main reactions involved in Cl_2 molecule dissociation by electron impact. The mass balance equations, associated to each species (neutral and ion) considered in the reaction scheme, include the following mechanisms: reactions by electron impact, neutral/neutral, neutral/ion and ion/ion volume reactions, radiative deexcitation by photon emission and surface reactions.

$$\begin{aligned} \frac{\partial(n_j)}{\partial t} = & x_j \frac{N_o}{\tau} - n_e n_j \sum_l k_l(T_e) + n_e \sum_{l,m} k_l(T_e) n_m \\ & - n_j \sum_l k_l(T_{gas}) n_m + \sum_{l,m,i} k_l(T_{gas}) n_i n_m - k_s^j(p, T) n_j \\ & + \sum_r k_s^r(p, T) n_r - \frac{n_j}{\tau} \end{aligned} \quad (1)$$

The first term represents the injected gases where x_j , N_o and τ are the fraction of injected gas j , total gas density and residence time respectively. In the present case, $x_j \neq 0$ only for $j = Cl_2$ and Ar ($x_{Cl_2} + x_{Ar} = 1$). The second and the third terms are the loss and production rates of species j by electron impact. The fourth and the fifth terms are the loss and the production rates by volume reactions. The sixth and the seventh terms are the loss and the production rates on the wall surface and the last term in equation 1 is the loss rate by pumping. $k_l(T_e)$ is the reaction coefficient of reaction l by electron impact, $k_l(T_{gas})$ is the reaction coefficient of collision between i and m species. k_s^j is the reaction coefficient of species j on the surface. All these reaction coefficients are listed in annex, section 7.

The reaction coefficients by electron impact are calculated assuming a Maxwellian electron energy distribution function (*EEDF*). The calculation of such coefficients needs the knowledge of their associated cross sections. Details are given in [62, 63, 64, 65, 66] :

$$k_e(T_e) = \langle \sigma_e(\varepsilon) v_e \rangle = \int \sigma_e(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} f(\varepsilon, T_e) d\varepsilon \quad (2)$$

where T_e is the electron temperature, v_e is the electron velocity, m_e is the electron mass, $f(\varepsilon)$ is the *EEDF* and ε is the kinetic energy of electrons.

For volume reactions, the rate coefficient can be written most of the time as follows :

$$k_v(T_{gas}) = c_1 \left(\frac{T_{gas}}{300}\right)^{c_2} \exp\left(\frac{-c_3}{T_{gas}}\right) \quad (3)$$

where c_1 , c_2 , c_3 are constant and T_{gas} is the gas temperature in K . c_1 , c_2 and c_3 can be evaluated using thermo-kinetic data [67]. In our case, c_3 is usually equal to zero, $1 < c_2 < 3$ and c_1 is around $10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ while it is around $10^{-36} \text{ cm}^3/\text{s}$ for three body

reactions. Gas temperature is calculated as a function of the gas pressure Pr and RF power P_{RF} [68]:

$$T_{gas} = 300 + 1250((1 - e^{(-91Pr)}) + 400 \times e^{(-337Pr)}) \frac{1}{3.69} \ln\left(\frac{\alpha P_{RF} (V_D)}{40V}\right) \quad (4)$$

where α is the fraction of absorbed power (estimated to be 0.75), V_D the volume of Donnelly's reactor and V the volume of reactor considered in simulations [69].

For deexcitation reactions, we refer to Singh *et al.* works for the estimation of the average loss rate [70]. For surface reactions, we use a formalism developed by Chantry [71]. Note that surface reactions, especially those involving atoms, have been studied for different plasmas [72, 73]. The present plasma kinetic model does not take into account the desorbed particles from the etched surface. It is assumed that their concentrations are lower than those of the species produced from the injected gases. The complete reaction scheme is presented in section 7

A 0D model cannot study spatial variations that occur in the plasma sheath. Hence, the calculated output data, in terms of ion fluxes and electron temperature and density, are introduced as input data in the sheath model.

3.2. Sheath Model

We use a sheath module to study the positive ion transport through the sheath. Located between the plasma and the substrate, the sheath zone is characterized by an electron depletion due the high electron mobility in comparison to that of the positive ions. This induces a change in the electric field leading to the acceleration of positive ions across the sheath. When the DC bias increases, the electrical field in the sheath becomes stronger.

To determine the evolution of the electric field in the sheath, a simple analytic formula has been proposed by Manenschijn *et al.* [74] assuming that the electric field is perpendicular to the substrate surface:

$$E(z, t) = V_{CS}(t) \frac{n}{l_s} \left(\frac{z}{l_s}\right)^{n-1} \quad (5)$$

where z is the axial coordinate ($z = 0$ at the sheath entrance), n is constant between 0.5 and 1. In our simulations, n is estimated to 0.75. l_s is the sheath thickness that depends on T_e and n_e ; it is evaluated from the plasma model [75]. The potential drop across the sheath (V_{CS}) depends on the DC bias [75].

To calculate the ion energy at the entrance of the sheath, we used a formula proposed by Kokkoris *et al.* [76].

The simulation is based on Monte-Carlo 3D algorithm. The considered positive ions are randomly selected regarding their fractions compared to the total positive ion flux. As an example, for a given ion, such as Cl^+ , with 33 % of the total ion flux, the probability to select it is 0.33. Then, initial position and angle of each selected ion are randomly chosen at the entrance of the sheath. Its trajectory is then calculated using

Newton's law and knowing the electric field evolution versus the axial position and time [74]. When the ion reaches the substrate surface, its angle and energy are stored.

By following the trajectories of many ions (a high number of Cl_2^+ , Cl^+ and Ar^+ for a Cl_2/Ar discharge), 10^5 to 10^6 ions, the Ion Energy Distribution Functions (*IEDFs*) can be determined for different incident angles (from 0° , normal to the surface, to 90° , parallel to the surface). The calculated *IEDFs* are introduced in the surface model as input data.

3.3. Surface Model

The main part of this study uses a Monte-Carlo 2D cellular algorithm. Details can be found in several papers [77, 78, 79]. The model simulates interactions between superparticles, that represent reactive neutrals and ions from plasma, and supersites, that represent surface atoms. The simulation area, composed of substrate and mask, is represented in 2D cartesian coordinate system (x, y) (see figures 2-3). This pattern is taken as representative of all the features over the surface of a real sample.

The surface properties are set by the user: vertical and lateral dimensions of the whole considered system, mask thickness and aperture, mask sidewalls. This 2D simulated area is completely divided into square supersites, with dimensions provided by the user, which represents a finite amount N of real atoms. N is determined using dimensions of supersites, chemical composition of the substrate and atomic densities:

$$N = N_A(\delta * 10^{-4})^3(\%Fe \frac{\rho_{Fe}}{M_{Fe}} + \%Cr \frac{\rho_{Cr}}{M_{Cr}}) \quad (6)$$

where N_A is Avogadro's number, δ is the lateral dimension of a supersite in μm , typically $3.231 \times 10^{-3} \mu m$, ρ the volumic mass and M the molar mass.

For this study, iron and chromium are the two main elements considered for the substrate, whereas the mask is made of silica. Three types of solid supersites are therefore on the simulation area when a new simulation begins: Fe , Cr and SiO_2 . The positions of Fe and Cr in the initial matrix are randomly generated regarding their fractions. The areas without atoms are represented by empty supersites with the same dimension as the others.

The mechanisms describing interactions between plasma superparticles and surface supersites are based on survey methods. The principle is as follows: an interaction between a plasma superparticle (atom or ion) with a supersite is considered representative of the interactions between N species from the plasma and N surface sites of the same nature.

Figure 3 is an overview of different superparticle-surface site interactions considered in the model: adsorption/desorption, sputtering and redeposition. All of these processes are introduced in a probabilistic way. Table 1 gives the probabilities for chlorine atoms adsorption on iron or chromium sites to form $FeCl_x$ ($x = 1 - 3$) or $CrCl_x$ ($x = 1 - 2$) compounds. Probabilities for redeposition of etched sites are thus listed. Srivastava *et al.* underlined the possible role of unpaired electrons on the sticking coefficient of

$SiCl_x(x = 1 - 4)$ compounds, which is lower for $SiCl_2$ or $SiCl_4$ onto reactor walls than for $SiCl$ or $SiCl_3$ [80]. Deposition probabilities of $FeCl$ and $CrCl$ sites could thus be different of the deposition probabilities of $FeCl_2$ and $CrCl_2$. On iron sites, the successive chlorine atom adsorptions lead to the formation of the $FeCl_3$ compound that is volatile and thus spontaneously desorbs (see figure 4) while the spontaneous desorption is not allowed for $CrCl_x(x = 0, 2)$. Indeed, the successive adsorptions of Cl onto chromium sites form only non volatile $CrCl_2$. If the adsorption process of the neutral reactive particle (Cl in our case) on the neighboring site does not occur, the particle reflects, with a randomly generated direction, into another etched surface. Redeposition concerns only sputtered surface supersites. After sputtering, a direction is randomly selected using a sinusoidal probability distribution centered on the direction of impinging/sputtering ion. Finally, after interactions, there is a displacement procedure in the model. It is a security procedure that moves the supersites on the sidewalls if empty sites are present. This is because some supersites are only sensitive to ion bombardment, so, in the area under the mask, they cannot be etched. This can lead to the formation of supersites surrounded by voids, which is not relevant. So, displacement takes care of it and moves the supersites in prevention.

During ion bombardment, a large part of incident energy is transmitted to the surface and produces sputtering mechanisms. This atom ejection creates defects onto the surface, especially dangling bonds, and a part of ion energy is transmitted to the non-ejected surface atoms. Due to these dangling bonds and energy, some surface atoms can desorb according to thermodynamics. Moreover, the surface defects make easier the adsorption of reactive neutrals onto the surface. This enhancement of adsorption is calculated by the introduction of a probability, named P_{des} , initially equal to 0. P_{des} is increased by 0.04 for the first neighbours that surrounded a sputtered site. This is taken into account in the model, as shown the red rectangle in figure 3. Both $FeCl_x(x = 0 - 2)$ and $CrCl_x(x = 0 - 2)$ are sputtered or desorbed by ion bombardment.

Sputtering yields introduced in the model are listed in table 2. They are calculated from SRIM software [81] by varying incident ion energy and angle (see figure 5). The same sputtering yield is taken for Fe and $FeCl_x(x = 0 - 2)$, ditto for Cr and $CrCl_x(x = 0 - 2)$. The right column of table 2 presents the sputtering data of hard zones. It is a specific concept used to describe the etching mechanisms for $Fe-Cr$ alloys and described in section 5. In the model, a hard zone represents the first Fe supersites neighbours of Cr supersites or the first Cr supersites neighbours of Fe supersites. Figure 6 shows the numerical treatment in the model that represents this phenomenon of hard zones. These hard zones are a procedure implemented in the model to simulate a strong reduction of etch rate in some conditions. This reduction is assumed to be linked to a low ion/surface energy transmission, due to interactions between Fe and Cr elements. The effects are similar to those of etch inhibitors, studied and simulated by Kokkoris *et al.* [82, 83]. But the origin of these etch inhibitors is the deposition of species from the reactor walls, mask or electrode for hard inhibitors and the deposition of species from plasma for soft inhibitors. Hard zones described in this study are thus different of these

inhibitors. Hard zones are also different of micromasking effect, which is rather due to the local redeposition of etched compounds. Such compounds are resistive to chemical etching. [84, 85]

4. EXPERIMENTAL SET-UP

Experiments were performed in an ICP/RIE SENTECH SI500 plasma reactor represented in figure 7, according to the different conditions given in table 3. The samples are placed on an Al_2O_3 substrate holder.

Studies on *Fe* and *Cr* pure elements were realized on 250 μm thick iron sheets (99,5 % pure) from Goodfellow and on a 3 mm thick massive chromium substrates produced in an evaporation machine. For the *Fe* – *Cr* alloys, studies were performed on 3 mm thick samples with 0, 1, 3, 5, 8, and 12 wt (weight) % of *Cr*. Before etching, *Fe* and *Cr* samples were mirror polished with *SiC* paper until 2400 granulometry, then with a diamond suspensions containing grains of 3 μm then 1 μm . Samples were masked by PECVD with a 1 μm thick *SiN* mask. *Fe* – *Cr* alloys were also mirror polished and masked by PECVD with a 500 nm thick *SiO*₂ thin layer. All samples were patterned by optical lithography. After the etching step, the remaining *SiO*₂ and *SiN* masks were removed by *SF*₆/*CHF*₃ plasma, in the same reactor. Then, etch rates were calculated by dividing the average depths measured on every etched sample by the etching time.

The average etched depth was calculated over 3 steps height, measured on patterns after etching and removal of the remaining *SiN/SiO*₂ mask. These measurements were carried out using a contact profilometer DEKTAK8 with a stylus of 5 μm .

Between each etching run, the ICP/RIE reactor was cleaned by a standard cleaning recipe consisting in 3 steps as shown in table 4. Optical emission spectroscopy (OES) measurements were performed during iron and chromium etching through the reactor quartz windows. A TRIAX500 (Jobin-Yvon) equipped with a CCD detector and a diffraction grating with 1800 lines/mm was used for this study. The aperture of the entrance slit was 50 μm , the exposure time was 50 ms. Spectra were recorded over the wavelength range from 300 to 900 nm. The identification of the emission lines was done using available databases [86], [87].

Plasma electron density (n_e) was measured by a microwave interferometer Miwitron MWI2650. Interferometry is a non-perturbative technique that allows determining the electron density from the phase shift of the microwave propagating through the plasma with respect to the incident wave. The interferometer used works at a frequency of 26.5 GHz, which fixes an upper limit at about $9.10^{12} cm^{-3}$ for n_e to be measured. The accuracy is of 0.1°, which corresponds to $10^9 cm^{-3}$ in electron density for a plasma length of 55 mm [88].

5. RESULTS AND DISCUSSION

This part presents the results about *Cl*₂ plasma etching of *Fe*, *Cr* and *Fe* – *Cr*

alloys. Section 5.1 is dedicated to the analysis of Cl_2 plasma properties evolution with pressure and power. This study presents results from simulation and experiment results without introducing metallic samples in the chamber. Section 5.2 presents the effect of the metallic substrate on the plasma properties using microwave interferometry and optical emission spectroscopy. Section 5.3 presents experimental etch rates of Fe and Cr as well plasma surface interactions deduced from experiments. Section 5.4 exposes the simulation results showing the effect of Cl adsorption probability on the Fe etching evolution. Section 5.5 shows comparison between experimental and simulated etch rates of $Fe-Cr$ alloys. Finally, section 5.6 draws the effect of Cr content on the morphological properties of etched patterns as well as the etched product evolution.

5.1. Plasma properties: Simulation results vs experimental results

Figure 8 shows the electron density evolution with RF power for 5 and 20 *mTorr* pressure. Electron density increases when the RF power increases because of higher ionization processes. However, for RF power lower than 500 *W*, a decrease in n_e with the pressure is observed. In this power range, a significant part of collisions is responsible of the negative ion production to the detriment of the production of free electrons. Such production is due to dissociative attachment of Cl_2 by electron impact (reaction R_{14}). This can be explained by the fact that, for RF power lower than 500 *W*, Cl_2 dissociation rate is rather low and then Cl_2 is still the dominant species favoring the attachment process (figure 9). Over 500 *W* RF power, Cl_2 dissociation rate gets higher and higher as the power increases and Cl atom becomes the dominant species in the plasma. This favors the ionization of Cl while the attachment process on Cl_2 through the reaction R_{14} (see section 7) gets less important. A satisfactory agreement between the simulation and the measurements is obtained for 5 *mTorr* pressure. An experimental estimation of the Cl_2 dissociation rate can be obtained by optical actinometry using xenon as an actinometer [89]. The Xe I line at 823.1 *nm* (transition $5p^5(^2P_{3/2}^o)6s \rightarrow 5p^5(^2P_{3/2}^o)6p$) was used; the energy of the upper level of the transition lies at 9.83 eV. Regarding chlorine atoms, the Cl I line at 837.6 *nm* (transition $3s^23p^4(^3P)4p \rightarrow 3s^23p^4(^3P)4s$) was chosen since its upper level energy (10.4 eV) is close to that of the Xe transition. Malyshev and Donnelly also reported that all Cl lines in the range 700-900 *nm* follow the same variation with increasing RF power [89].

Malyshev and Donnelly [89] also showed that under similar conditions than those used here, the plasma is strongly dissociated and that the contribution of dissociative excitation by electron impact on Cl_2 on Cl line emission is very low. As the excitation cross sections of Cl lines by electron impact from the ground state are unknown, it is estimated that the line ration I_{Cl}/I_{Xe} is proportional to the density of Cl atoms as reported in [89]. The dissociation rate, defined as $[Cl]/[Cl_2]$ is then proportional to the I_{Cl}/I_{Xe} and is qualitatively compared to the calculated one in figure 9.

It is evidenced that the ion to neutral flux ratio plays an important role in the plasma etching. The nonlinear dependence of the etch rate on this ratio was already

pointed out because of the ion-neutral synergy in the etching process [90]. The physical etching under ion sputtering is more important as the ion to neutral flux ratio gets higher. Conversely, a low value of this ratio favors the pure chemical etching. Figure 10 presents the ion to neutral flux ratio versus the power for 5 and 20 *mTorr* pressure. For 5 *mTorr*, an almost linear variation of ion to neutral flux ratio with RF power is observed. However, for 20 *mTorr*, as n_e in figure 8 case, ion to neutral flux ratio is relatively lower at 20 *mTorr* than at 5 *mTorr* for RF power lower than 500 W while the trend changes beyond 500 W. This change is due to the increase of the ionization process of Cl to the detriment of the production of Cl^- by electron impact dissociative attachment of Cl_2 . Therefore, the ionization of Cl by producing Cl^+ is well favored because of the significant increase of the Cl_2 dissociation percentage (figure 9).

5.2. Impact of etched metals onto plasma properties

Figures 11-a and 11-c show optical emission spectra obtained of a reference chlorine plasmas (Cl_2 60 *sccm*, Xe 7 *sccm* at 4.8 *mTorr*, 800 W and -150 V of bias without substrate heating) with no metallic sample on the sapphire substrate holder. Xe was introduced in small quantity in the discharge as actinometer in order to estimate the atomic chlorine density. As expected in ICP chlorine plasma [91] most of the observed transitions belong to Cl I spectrum together with some line from Cl^+ , Cl_2 and Cl_2^+ . These reference spectra were recorded just before the etching experiments. When metallic sample are placed on the substrate holder, spectra reveal the presence of Cr I (figure 11-b) and Fe I (11-d) lines in the plasma. This confirms the capability of chlorine ICP plasma to etch iron and chromium.

Spectra show a strong decrease of the emission intensities for Cl_2 plasmas with iron samples. The line ratio I_{Cl}/I_{Xe} however does not change so much, it varies from 2.05 to 2.07 for the reference plasma and the plasma with the presence of Cr respectively and from 1.67 to 1.74S for the reference plasma and the plasma with the presence of Fe respectively. Electron density values determined by microwave interferometry are plotted in figure 12. The phase change error of interferometer is 0.1° , thus the error for n_e estimation is $8.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$. The accuracy of phase variation is 0.1° , which give an accuracy in n_e measurements of $8.4 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$. The error due to spatial variations of n_e into plasma chamber has not been estimated. Therefore, no error bars have been included in figure 12. The number 1 indicates the reference density, in chlorine plasma (conditions table 3), obtained just after reactor cleaning (see detailed procedure in table 4), without introducing a metallic sample or heating. Data points 2 to 5 were measured after the introduction of a chromium substrate (temperature at 150 and 220 $^\circ\text{C}$; points 2 and 3) then an iron substrate (points 4 and 5; same temperatures). Point 6 depicts a second reference point obtained just after iron removal and before the reactor cleaning. These data show a drop in the electron density induced by the presence of metallic sample. This drop is more significant for both iron and higher temperature. During etching, the formation and ejection of $FeCl_x$ ($x = 0 - 3$) or $CrCl_x$ ($x = 0 - 2$) from

metallic sample will contaminate both the chlorine plasma and the reactor walls. As shown previously, under the same conditions the etch rates of iron are greater than chromium. Consequently, contamination induced by iron containing etchant products is expected to be more significant, worsening when the temperature rises. These species strongly modify the electrical parameters of the plasma, including the electron density. The pollution of reactor walls is also the cause of these trends. During the experiments, they become covered with etching products that can subsequently desorb and enter again into the plasma phase. This is why n_e (figure 12, point 6, before reactor cleaning) does not rise to the initial value (point 1), but at a level close to that measured during the etching of iron at 220 °C.

To explain this drop of electron density, two mechanisms are assumed. Firstly, $FeCl_3$ species has a calculated electron affinity of 3.90 eV [92], a value that is even higher than those of Cl which is 3.61 eV from NIST database. It is possible that an electronic attachment process becomes more efficient leading to the production of negative ions to the detriment of electron population. Secondly, the polyatomic aspect of etchant products in the plasma phase would increase the power loss under excitation and dissociation by electronic impact of these etchant products. This would increase the effective creation energy of an electron-ion pair [93]. But due to a lack of etchant product data in terms of cross sections of reactions by electronic impact, it is difficult to confirm these hypothesis.

5.3. Experimental results: etching mechanisms of Fe and Cr

Pure *Fe* and *Cr* substrates were submitted respectively to argon and chlorine ICP plasmas, in conditions depicted in table 3. Etch rates are summarized in table 5. Under argon, the results are very close. In this case, the etching is due to pure sputtering mechanisms induced by Ar^+ ions. Calculations performed by SRIM show that sputtering yields of *Fe* and *Cr* are very similar. Under chlorine plasma, etch rate increases more for iron ($\times 6.7$) than for chromium ($\times 1.7$). According to results of the kinetic model and from OES, Cl^+ and Cl are respectively the major ionic and reactive neutral species, hence the ones participating to the etching mechanisms. Cl atoms can form $FeCl_x$ ($x = 1 - 3$) species or $CrCl_x$ ($x = 1 - 2$) species after surface adsorption of chlorine. According to the data in figure 4, this process is expected to form $FeCl_3$, a volatile product for the present operating pressure and surface temperature. The formation of gaseous compound by successive adsorption of Cl is known as chemical etching. Iron is thus exposed to both chemical and physical etching. On the other hand, chemical etching is not possible for chromium in the tested conditions, the process temperature being too low to form gaseous compounds (see figure 4). $FeCl_x$ ($x = 1 - 2$) and $CrCl_x$ ($x = 1 - 2$) compounds are sputtered by Cl_2^+ and Cl^+ ions, as well as iron and chromium. $FeCl_x$ ($x = 0 - 2$) and $CrCl_x$ ($x = 0 - 2$) species can spontaneously desorb from the surface only in the areas exposed to ion bombardment. In these zones, the formation of dangling bonds at the surface improves the adsorption of neutral chlorine

onto $FeCl_x(x = 0 - 2)$ and $CrCl_x(x = 0 - 2)$ surface sites. This process is taken into account in the surface model.

5.4. Etching of iron: Impact of Cl adsorption. Simulation results

The used RF bias (-150 V) is higher compared to some ICP etching processes [21, 94, 95, 96, 97]. Furthermore, the ion to neutral flux ratio $\Gamma_{ions}/\Gamma_{Cl}$ is relatively high (about 38%). In these conditions the physical etching is the dominant etching mechanism due to the efficiency of ion bombardment.

Both energy and number of ions by second are really high in this kind of machine. As a first approximation, the sputtering yields of $FeCl_x$ and $CrCl_x(x = 1 - 2)$ are supposed equal to those of original sites Fe and Cr . The adsorption of Cl on Fe sites accelerates the etching process. As explained in section 3, in the area exposed to ion bombardment, the adsorption probability of atomic chlorine increases and spontaneous desorption of surface sites occurs.

Figure 13 shows the effect of the adsorption probability ($P_{ads}(Cl)$: 0.1 to 0.4) at the $FeCl_x$ sites ($x = 0 - 2$) on the etch profile evolution. For a fixed etching time (2 min) of iron, the simulations show that the trench is deeper when $P_{ads}(Cl)$ is maximum. The increase of this surface parameter enhances the $FeCl_x(x = 0 - 2)$ formation. In the trench bottom, where the surface is submitted to the directional ion bombardment, a high chlorine adsorption improves reactive ion etching processes. Moreover, as neutral species have an isotropic distribution, increasing adsorption probability enhances $FeCl_x(x = 1 - 3)$ sites formation along the trench sidewalls. These zones are thus subjected to an important chemical etching process due to the formation of $FeCl_3$ species desorbing from the surface. The consequence is the formation of undercut and bowing defects, as shown in figure 13.

5.5. Etching of Fe-Cr alloys : Experiment and simulation

To analyse the effect of the chemical composition of $Fe - Cr$ alloys on the etching processes under Cl_2 plasma, we have performed simulation and experiment series by varying %wt of Cr from 0 to 12 (see table 3).

Figure 14 shows that the increase of the %wt of Cr leads to the decrease of the etch rate of $Fe - Cr$ alloy. The experimental etch rates are 244, 129, 67 nm/min for 0, 3 and 12 %Wt of Cr respectively. Both the simulations and the experiments show the same variation trend. However, the simulated etch rates are slightly higher than those obtained by experiment. The decrease in etch rate is particularly sharp between 0 and 5 %wt of chromium, then slows down to stabilize above 12% of Cr . This non-linear evolution indicates that the mechanisms involved are not limited to differences in etch rates between iron and chromium.

To explain this result, it is necessary to consider the existence of a global phenomenon resulting from the simultaneous presence of iron and chromium. We thus introduce the concept of hard zones to take into account of this interaction effect between

Etching of iron and iron-chromium alloys using ICP-RIE chlorine plasma 14

onto $FeCl_x(x = 0 - 2)$ and $CrCl_x(x = 0 - 2)$ surface sites. This process is taken into account in the surface model.

5.4. Etching of iron: Impact of Cl adsorption. Simulation results

The used RF bias (-150 V) is higher compared to some ICP etching processes [21, 94, 95, 96, 97]. Furthermore, the ion to neutral flux ratio $\Gamma_{ions}/\Gamma_{Cl}$ is relatively high (about 38%). In these conditions the physical etching is the dominant etching mechanism due to the efficiency of ion bombardment.

Both energy and number of ions by second are really high in this kind of machine. As a first approximation, the sputtering yields of $FeCl_x$ and $CrCl_x$ ($x = 1 - 2$) are supposed equal to those of original sites Fe and Cr . The adsorption of Cl on Fe sites accelerates the etching process. As explained in section 3, in the area exposed to ion bombardment, the adsorption probability of atomic chlorine increases and spontaneous desorption of surface sites occurs.

Figure 13 shows the effect of the adsorption probability ($P_{ads}(Cl)$: 0.1 to 0.4) at the $FeCl_x$ sites ($x = 0 - 2$) on the etch profile evolution. For a fixed etching time (2 min) of iron, the simulations show that the trench is deeper when $P_{ads}(Cl)$ is maximum. The increase of this surface parameter enhances the $FeCl_x(x = 0 - 2)$ formation. In the trench bottom, where the surface is submitted to the directional ion bombardment, a high chlorine adsorption improves reactive ion etching processes. Moreover, as neutral species have an isotropic distribution, increasing adsorption probability enhances $FeCl_x(x = 1 - 3)$ sites formation along the trench sidewalls. These zones are thus subjected to an important chemical etching process due to the formation of $FeCl_3$ species desorbing from the surface. The consequence is the formation of undercut and bowing defects, as shown in figure 13.

5.5. Etching of Fe-Cr alloys : Experiment and simulation

To analyse the effect of the chemical composition of $Fe - Cr$ alloys on the etching processes under Cl_2 plasma, we have performed simulation and experiment series by varying %wt of Cr from 0 to 12 (see table 3).

Figure 14 shows that the increase of the %wt of Cr leads to the decrease of the etch rate of $Fe - Cr$ alloy. The experimental etch rates are 244, 129, 67 nm/min for 0, 3 and 12 %Wt of Cr respectively. Both the simulations and the experiments show the same variation trend. However, the simulated etch rates are slightly higher than those obtained by experiment. The decrease in etch rate is particularly sharp between 0 and 5 %wt of chromium, then slows down to stabilize above 12% of Cr . This non-linear evolution indicates that the mechanisms involved are not limited to differences in etch rates between iron and chromium.

To explain this result, it is necessary to consider the existence of a global phenomenon resulting from the simultaneous presence of iron and chromium. We thus introduce the concept of hard zones to take into account of this interaction effect between

iron and chromium on the etching mechanisms. These hard zones therefore have better resistance to etching. Since it is unlikely that chemical etching decreases as much with such low chromium contents, we assume that surface mechanisms linked to ion bombardment are affected by a lower transmission of ion / substrate energy. Thus, in these hard zones the sputtering yields decrease and the assistance provided by the ion bombardment to the surface desorption of compounds is less efficient. Physical origin of these hard zones states that the inclusion of *Cr* into *Fe* would increase the hardness of the material and modify the surface energy. The subsequent modification of surface energy will lead to lower sputtering yield than for pure *Fe* or pure *Cr*. In the same time, the dislocation along the surface and the creation of defects are limited. This will impact the spontaneous desorption of *Fe* and *Cr* as well as the favorable adsorption of *Cl* atoms onto *Fe – Cr* surface. Once a sufficient chromium content is reached, the surface is covered by these hard areas and the etch rate settles down.

The surface model introduces this concept (see section 3 and table 2). Figure 14 clearly shows that the simulation results correlate well with the experiments, which supports our hypotheses. This accuracy has been obtained after the adjustment of numerical parameters into the model.

Figure 15 shows three simulated trenches obtained respectively for 0, 8 and 20 %wt of chromium (see table 3 for operating conditions). The third result is particularly interesting since it is similar to the case of austenitic steels which generally have a chromium content of around 16 %wt. For pure iron, even a global anisotropic aspect, the trench profile is characterized by the formation of lateral defects: bowing and undercut. Its depth is about 565 nm. The addition of chromium leads to the reduction (figure 15-b) or even to the elimination of these defects (figure 15-c).

At the trench bottom, the so introduced hard zones induce the formation of a significant roughness (figure 15-b) that is reduced when the percentage of chromium exceeds a certain threshold. From the results of figure 14, this threshold can be set at around of 12 %wt. As explained previously, the hard zones existence lowers the sputtering yields leading to the decrease of vertical etch rate.

5.6. Etching of Fe-Cr: Simulation results

In figure 16 the variations of simulated etched surface roughness and undercut level versus chromium percentage are plotted. Lateral dimension of a supersite is 3.231 nm. The roughness is calculated in the trench bottom by averaging the height of the peaks and valleys on either side of a baseline. This surface parameter varies from 15 to 40 nm, that is 5 to 12 supersites. There is a maximum roughness for 3 %wt chromium followed by a constant decrease until reaching a value lower than that measured for pure iron. A low chromium content induces the formation of hard zones that increase roughness by decreasing locally the sputtering and spontaneous desorption. When their distribution begin to recover the surface on the trench bottom, the interaction processes become more homogeneous as well and the roughness decreases.

The undercut is almost constant with Cr content less than 3 %wt (around 50 nm) and decreases for Cr content greater than 3 %wt up to 20 %wt (22 nm for 20 %wt of Cr). On the sidewalls, chemical etching is the dominant surface process because sputtering or assisted desorption are induced by ion bombardment that is almost directional. According to sheath model the angular shift is 2.5° around the normal to the sample surface. So, just under the mask, chromium sites cannot be etched. For sufficient content, the chromium sites homogeneously cover the trench sidewalls, creating a passivation layer reducing lateral etching processes. This has a positive effect on the profile anisotropy.

With this model, it is possible to count the different occurrences during one etching process. The variations of desorbed sites from iron or chromium surface are plotted in figures 17-a and 17-b. It shows the desorption of $FeCl_x(x = 0-3)$ and $CrCl_x(x = 0-2)$ due to chemical etching or ion bombardment. For the two figures, the d letter means spontaneous desorption (comprising chemical etching for $FeCl_3$), whereas sp means physical sputtering. A constant decrease of desorbed species is observed when the chromium content increases. For iron (see figure 17-a), etching is dominated by the formation of gaseous $FeCl_3$, while sputtering of $FeCl_x(x = 0-2)$ is consequent: iron sites are the most sputtered, because they are numerous in the alloys considered, followed by $FeCl$ and $FeCl_2$ sites. Desorption of non-volatile compounds $FeCl_x(x = 0-2)$ is very low. Furthermore, creation of gaseous $FeCl_3$ is favoured by the greater adsorption of Cl onto $FeCl_x(x = 0-2)$ in the areas exposed to ion bombardment. This synergy makes understandable the dominance of $FeCl_3$ formation and sputtering of $FeCl_x(x = 0-2)$ into the etching processes.

Spontaneous desorption of non gaseous $CrCl_x(x = 0-2)$ (see figure 17-b) is very low in comparison, nearly equal to zero. In the reaction scheme introduced in the model, successive adsorptions of chlorine atoms into the same supersite lead to the formation of stable $CrCl_2$.

For chromium (see figure 17-b), etching is largely dominated by sputtering mechanisms, with a great proportion of sputtered $CrCl_2$ sites. Due to the low chromium content into the substrate, chromium is expected to be always surrounded by some iron sites. Hence, for chromium into $Fe - Cr$ alloys, adsorption is not favoured by ion bombardment but sputtering and spontaneous desorption are negatively affected by the phenomena of hard zones described in the previous section. Consequently, before its ejection from surface due to ion bombardment, chromium transforms to $CrCl$, then $CrCl_2$.

6. CONCLUSION

This work presents a joint experimental and modeling study of the dry etching of $Fe - Cr$ alloys. An etching model of $Fe - Cr$ alloy is developed. The model is composed of three modules: a plasma kinetic model, a sheath model and a surface model. With this multiscale approach, it is possible to predict the etch profile evolution of $Fe - Cr$

alloys through the mask versus the external ICP parameters.

The substrate temperature influences the volatility of compounds because of the difference in the boiling temperatures of pure elements and the chlorinated compounds. Knowledge of vapor pressure for these compounds helps establishing reaction scheme.. The differences in *Fe* and *Cr* etch rates while exposed to Cl_2 or *Ar* plasma is due to the formation of volatile $FeCl_3$ compounds and $CrCl_2$ non-volatile compounds onto the surface. This hypothesis has been reinforced by OES and interferometry measurements of Cl_2 plasma alone and during *Fe* and *Cr* etching. This corresponds to the data from literature and to the evolution of the vapour pressure of chlorinated compounds. *Fe* and *Cr* are both sensitive to physical etching by ion bombardment and chlorinated *Fe* and *Cr* species are created onto surface. The differences between surface energies of pure metals and chlorinated metals can increase the removal of these metals, hence the etch rate.

Based on model results, a preponderance is established of chemical etching for *Fe* by creation of gaseous $FeCl_3$ while sputtering of *Fe* and $FeCl_x (x = 1 - 2)$ is high. For *Cr*, sputtering of $CrCl_2$ is dominant. For iron, spontaneous desorption of non volatile surface compounds is low while, for chromium, it is almost negligible.

The diminution of etch rate by increasing *Cr* percentage, measured by profilometry and estimated by simulation, is also explained by the creation of hard zones around *Fe* sites due to the presence of *Cr* sites. These hard zones strongly decrease the etch rate because sputtering yield as well as spontaneous desorption probabilities decrease. Etching of steels using chlorinated plasma is an interesting way to functionalize steel surfaces with submicron pattern. As an immediate perspective, analyses of etched surface by XPS is need to validate our hypothesis and improve both our model and our understanding of chlorine plasma interactions with metal alloys.

Acknowledgement

This study is financially supported by French National Research Agency (ANR) through ANR-17-CE08-0029 project. This work was partly supported by the French RENATECH network.

- [1] S. M. Irving, in ECS National Meeting Book of Abstract (1967).
- [2] S. M. Irving, *Solid State Technology* **14**, 47 (1971).
- [3] H. Abe, Y. Sonobe, and T. Enomoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **12**, 154 (1973).
- [4] R. A. H. Heinecke, *Solid State Electron.* **18**, 1146 (1975).
- [5] R. A. H. Heinecke, *Solid State Electron.* **19**, 1039 (1976).
- [6] H. F. Winters and J. W. Coburn, *Appl. Phys. Lett.* **34**, 70 (1979).
- [7] V. M. Donnelly and A. Kornblit, *J. Vac. Sci. Technol. A* **31**, 050825 (2013).
- [8] W. B. Jung, S. Jang, S. Y. Cho, H. J. Jeon, and H. T. Jung, *Adv. Mater.* **32**, 1907101 (2020).
- [9] A. Pavlik, G. Marcos, M. Coulibaly, J. Vincent, T. Czerwicz, and S. Philippon, *Tribology International* **146**, 106232 (2020).
- [10] A. Lasagni, S. Alamri, A. Aguilar-Morales, F. Rosler, B. Voisiat, and T. Kunze, *Appl. Sci.* **8**, 1260 (2018).
- [11] P. Ge, S. Wang, J. Zhang, and B. Yang, *Materials Horizons* **7**, 2566 (2020).
- [12] J.-. Nilsson, Can mankind survive without stainless steels ?
- [13] F. A. P. Fernandes, L. C. Casteletti, G. E. Totten, and J. Gallego, *Int. Heat Treatment Surf. Eng.* **6**, 103 (2012).
- [14] C. E. Pinedo and A. Tschiptschin, *Rem Revista Escola de Minas* **66**, 209 (2013).
- [15] B. R. Kumar, S. Shairma, B. P. Kashyap, and N. Pabhu, *Materials and Design* **68**, 63 (2015).
- [16] N. Laegreid and G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.* **32**, 365 (1961).
- [17] R. Behrisch and W. Eckstein, Sputtering by Particle Bombardment (2007), ISBN 978-3-540-44500-5.
- [18] N. D. Altieri, J. K.-C. Chen, L. Minardi, and J. P. Chang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **35**, 05C203 (2017).
- [19] H. Jang, A. Efremov, J. S. Yunc, G. Y. Yeomd, and K.-H. Kime, K. B. Kwon, *Applied Surface Science* **279**, 41 (2013).
- [20] R. Ramos, Interactions entre les plasmas de gravure a couplage inductif et les parois du reacteur, Ph.D. thesis (2008).
- [21] J. Cunge, M. Kogelshatz, O. Joubert, and N. Sadeghi, *Plasmas Sources Sci. Technol.* **14**, S42 (2005).
- [22] C. Haag and H. Suhr, *Plasma Chem. Plasma P.* **6**, 197 (1986).
- [23] A. S. Orland and R. Blumenthal, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 1589 (2005).
- [24] A. S. Orland and R. Blumenthal, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 1597 (2005).
- [25] K.-C. Chen, Generalized Approach for Selecting Plasma Chemistries in Metal Etch, Ph.D. thesis (2016).
- [26] N. Altieri, Atomic Layer Etching of Magnetic and Noble Metals, Ph.D. thesis (2018).
- [27] V. M. Donnelly, M. V. Malyshev, A. Kornblit, N. A. Ciampa, J. I. Colonell, and J. T. C. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 2388 (1998).
- [28] V. M. Donnelly, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, R217 (2004).
- [29] N. C. M. Fuller, V. M. Donnelly, and I. P. Herman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 170 (2002).
- [30] N. C. M. Fuller, I. P. Herman, and V. M. Donnelly, *J. Appl. Phys.* **90**, 3182 (2001).
- [31] M. V. Malyshev, V. M. Donnelly, A. Kornblit, and N. A. Ciampa, *J. Appl. Phys.* **84**, 137 (1998).
- [32] M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, *Plasma Sources Sci. Technol.* **9**, 353 (2000).
- [33] A. Efremov, D.-P. Kim, and C.-I. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 1568 (2003).
- [34] A. M. Efremov, G.-H. Kim, J.-G. Kim, A. V. Bogomolov, and C.-I. Kim, *Microelectron. Eng.* **84**, 136 (2007).
- [35] R. Chanson, A. Rhallabi, M. C. Fernandez, , and C. Cardinaud, *Plasma Process. Polym.* **10**, 213 (2013).
- [36] H. Cho, K. B. Jung, D. C. Hays, Y. B. Hahn, E. S. Lambers, T. Feng, Y. D. Park, J. R. Childress, and S. J. Pearton, *Appl. Surf. Sci.* **140**, 215 (1998).
- [37] M. S. P. Andriesse, E. van der Drift, and W. G. Sloof, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 2901 (2001).
- [38] H. J. Park, H.-W. Ra, K. S. Song, and Y.-B. Hahn, *Korean J. Chem. Eng.* **21**, 1235 (2004).

- [39] W. M. Haynes, D. R. Lide, and T. J. Bruno, *Handbook of Chemistry and Physics 97th Edition* (CRC Press, 2016), 97th ed., ISBN 978-1498754286.
- [40] B. B. Ebbinghaus, *Combust. Flame* **101**, 311 (1995).
- [41] B. Wu, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 1 (2006).
- [42] H. Abe, K. Nishioka, S. Tamura, and A. Nishimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **15**, 25 (1976).
- [43] F. Aydinoglu, *J. Vac. Sci. Technol. B* **35**, 06GB01 (2017).
- [44] B. J. Curtis, H. R. Brunner, and M. Ebonether, *J. Electrochem. Soc.* **130**, 2242 (1983).
- [45] D. Staaks, X. M. Yang, K. Y. Lee, S. D. Dhuey, S. Sassolini, I. W. Rangelow, and D. L. Olynick, *Nanotechnology* **27**, 415302 (2016).
- [46] D. Staaks, Z. Yu, S. D. Dhuey, S. Sassolini, K. Y. Lee, I. W. Rangelow, and D. L. Olynick, *J. Vac. Sci. Technol. A* **37**, 061306 (2019).
- [47] H. Nakata, K. Nishioka, and H. Abe, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 1351 (1980).
- [48] T. Ichiki, S. Takayanagi, and Y. Horiike, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 4289 (2000).
- [49] S.-Y. Kang, K.-H. Kwon, K. S.-I., L. S.-K., M.-Y. Jung, Y.-R. Cho, Y.-H. Song, J. H. Lee, and K.-I. Cho, *J. Electrochem. Soc.* **148**, G237 (2001).
- [50] L. Lallement, A. Rhallabi, C. Cardinaud, and M. Fernandez, *J. Vac. Sci. Technol. A* **29**, 051304 (2011).
- [51] G. Le Dain, A. Rhallabi, M.-C. Fernandez, M. Boufnichel, and F. Roqueta, *J. Vac. Sci. Technol. A* **35**, 03E113 (2017).
- [52] M. Wang and M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.* **107**, 023309 (2010).
- [53] V. Ishchuk, B. E. Volland, M. Hauguth, M. Cooke, and I. W. Rangelow, *J. Appl. Phys.* **112**, 084308 (2012).
- [54] G. Memos, E. Lidorikis, E. Gogolides, and G. Kokkoris, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54**, 175205 (2021).
- [55] C. Lee and M. Lieberman, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 368 (1995).
- [56] A. Rhallabi and Y. Catherine, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19**(2), 270 (1991).
- [57] R. Chanson, A. Rhallabi, M. C. Fernandez, C. Cardinaud, S. Bouchoule, L. Gatilova, and A. Talneau, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **40**, 959 (2012).
- [58] E. G. Thorsteinsson and J. T. Gudmundsson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 115201 (2010).
- [59] A. Efremov, J. Lee, and K.-H. Kwon, *Thin Solid Films* **629**, 39 (2017).
- [60] E. Kemaneci, E. Carbone, J.-P. Booth, W. Graef, J. van Dijk, and G. Kroesen, *Plasma Sources Sci. Technol.* **23**, 045002 (2014).
- [61] R. R. Hamilton, J. Tennyson, J.-P. Booth, T. Gans, and A. R. Gibson, *Plasma Sources Sci. Technol.* **27**, 095008 (2018).
- [62] M.-W. Ruf, S. Barsotti, M. Braun, H. Hotop, and I. I. Fabrikant, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, 41 (2004).
- [63] R. Basner and K. Becker, *New J. Phys.* **6**, 118 (2004).
- [64] A. M. Ali and Y.-K. Kim, *Surf. Interface Anal.* **37**, 969 (2005).
- [65] P. Calandra, C. S. S. O'Conno, and S. D. Price, *J. Chem. Phys.* **112**, 10821 (2000).
- [66] K. Fritioff, J. Sandstrom, D. Hanstorp, A. Ehlerding, M. Larsson, G. F. Collins, D. J. Pegg, A. Danared, H. Kallberg, and A. Le Padellec, *Phys. Rev. A* **68**, 012712 (2003).
- [67] D. Burgess, M. Zachariah, W. Tsang, and P. Westmoreland, *Prog. Energy Combust. Sci.* **21**, 453 (1995).
- [68] V. M. Donnelly and M. V. Malyshev, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2467 (2000).
- [69] E. G. Thorsteinsson and J. T. Gudmundsson, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 055008 (2010).
- [70] N. Singh, A. K. S. Jha, and M. Mohan, *Eur. Phys. J. D* **38**, 285 (2006).
- [71] P. Chantry, *J. Appl. Phys.* **62**, 1141 (1987).
- [72] G. P. Kota, J. W. Coburn, and D. B. Graves, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 282 (1999).
- [73] G. Cartry, X. Duten, and A. Rousseau, *Plasma Sources Sci. Technol.* **15**, 479 (2006).
- [74] A. Manenschijn, G. C. A. M. Janssen, E. van der Drift, and S. Radelaar, *J. Appl. Phys.* **69**(3), 1253 (1991).

- [75] Y. Haidar, A. Pateau, A. Rhallabi, M. C. Fernandez, A. Mokrani, F. Taher, F. Roqueta, and M. Boufnichel, *Plasma Sources Sci. Technol.* **23**, 065037 (2014).
- [76] G. Kokkoris, A. Goodyear, M. Cooke, and E. Gogolides, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**(19), 195211 (2008).
- [77] G. Marcos, A. Rhallabi, and P. Ranson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**(1), 87 (2003).
- [78] G. Marcos, A. Rhallabi, and P. Ranson, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **782**, A5.78.1 (2003).
- [79] G. Le Dain, A. Rhallabi, C. Cardinaud, A. Girard, M.-C. Fernandez, M. Boufnichel, and F. Roqueta, *J. Vac. Sci. Technol. A* **36**, 03E109 (2018).
- [80] A. K. Srivastava, T. Ohashi, and V. M. Donnelly, *J. Vac. Sci. Technol. A* **33**, 041301 (2015).
- [81] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, *Nucl. Instrum. Meth. B* **268**, 1818 (2010).
- [82] G. Kokkoris, V. Constantoudis, P. Angelikopoulos, G. Boulousis, and E. Gogolides, *Phys. Rev. B* **76**, 193405 (2007).
- [83] G. Kokkoris and E. Gogolides, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 165204 (2012).
- [84] C. Cardinaud, M. Peignon, and P. Tessier, *Appl. Surf. Sci.* **164**, 72 (2000).
- [85] T. Meyer, A. Girard, G. Le Dain, A. Rhallabi, E. Baudet, P. Nazabal, V. Nemeč, and C. Cardinaud, *Appl. Surf. Sci.* **549**, 149192 (2021).
- [86] G. Herzberg, *Molecular Spectra & Molecular Structure : Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (1991), 2nd ed.
- [87] R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra* (1976), 4th ed.
- [88] H. Hutchinson, *Principles of plasma diagnostics* (Cambridge University Press), 1st ed., ISBN 978-0521326223.
- [89] M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, *J. Appl. Phys.* **88**, 6207 (2000).
- [90] J. W. Coburn and H. F. Winters, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**(2), 391 (1979).
- [91] M. V. Malyshev, V. M. Donnelly, and S. Samukawa, *J. Appl. Phys.* **84**, 1222 (1998).
- [92] R. D. Bach, D. Shobe, and H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **100**, 8770 (1996).
- [93] G. Le Dain, A. Rhallabi, A. Girard, C. Cardinaud, F. Roqueta, and M. Boufnichel, *Plasma Sources Sci. Technol.* **28**, 085002 (2019).
- [94] T. Sasaki, K. Matsuda, M. Omura, I. Sakai, and H. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 06GB03 (2015).
- [95] D. Metzler, S. Engelmann, R. L. Bruce, E. A. Joseph, and G. S. Oehrlein, *J. Vac. Sci. Technol. A* **32**, 020603 (2014).
- [96] E. Laudrei, T. Tillocher, Y. Meric, P. Lefauchaux, B. Boutaud, and R. Dussart, *J. Micromech. Microeng.* **28**, 055010 (2018).
- [97] J. Lohani, S. Varshney, D. S. Rawal, S. Sapraa, and R. Tyagi, *Nano-Struct. Nano-Objects* **18**, 100284 (2019).
- [98] C. L. Yaws, *The Yaws Handbook of Vapor Pressure* (2015), 2nd ed., ISBN 978-0-12-802999-2.
- [99] L. Christophorou and J. Olthoff, *Fundamental Electron Interactions with Plasma Processing Gases*, vol. 1 (Springer US, 2004), 1st ed., ISBN 978-1-4419-8971-0.
- [100] M. V. Kurepa and D. S. Belic, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **11**, 3719 (1978).
- [101] R. Chanson, *Gravure de l InP par plasma ICP chlore et HBr/Ar : Modelisation multiechelle et analyse XPS*, Ph.D. thesis, University of Nantes (2012).
- [102] E. Despiau-Pujo, M. Brihoum, P. Bodart, M. Darnon, and G. Cunge, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 455201 (2014).
- [103] P. S. Ganas, *J. Appl. Phys.* **63**, 277 (1988).

LIST OF FIGURES

21

Table 1. Plasma-surface reactions between neutral superparticles and supersites. (g) sign correspond to gaseous species and (s) sign to solid or surface species. P_{des} is a probability specific to each supersite and evolves with ion bombardment, its evolution is explained in table 2. Redeposition neutrals are sputtered sites.

Reaction	Probability	Probability
Chemical etching with neutrals		
	Initial	After ion bombardment
$Cl(g) + FeCl_x(x = 0 - 1)(s) \rightarrow FeCl_{x+1}(s)$	0.05	$0.05 + P_{des}$
$Cl(g) + FeCl_2(s) \rightarrow FeCl_3(g)$	0.05	$0.05 + P_{des}$
$Cl(g) + CrCl_x(x = 0 - 1)(s) \rightarrow CrCl_{x+1}(s)$	0.05	$0.05 + P_{des}$
Neutrals redeposition		
	Initial	After ion bombardment
$FeCl_x(g) + Surface \rightarrow FeCl_x(x = 0 - 2)(s)$	0.1	$0.1 + P_{des}$
$CrCl_x(g) + Surface \rightarrow CrCl_x(x = 0 - 2)(s)$	0.1	$0.1 + P_{des}$
$SiO_2(g) + Surface \rightarrow SiO_2(s)$	0.1	$0.1 + P_{des}$

Table 2. Plasma-surface reactions between ionic superparticles and supersites. (g) sign correspond to gaseous species and (s) sign to solid or surface species. SY means Sputtering Yield, it is the sputtering yield calculated by SRIM. E is the ion energy, A is the incident angle of ion with respect to the surface normal. Spontaneous desorption appears after ion/surface interaction. As an example, a Fe site with two sputtered neighbours has a desorption probability of 0.08. Cl_2^+ has the same sputtering yield than Cl^+ as a first approximation.

Physical etching with ions	
Reaction	Yield
$(Cl^+, Cl_2^+) + FeCl_x(x = 0 - 2)(s) \rightarrow FeCl_x(x = 0 - 2)(g)$	$SY_{Cl^+ \rightarrow Fe}((E_{Cl^+}(eV), A_{Cl^+}(\circ)))$
$(Cl^+, Cl_2^+) + CrCl_x(x = 0 - 1)(s) \rightarrow CrCl_x(x = 0 - 2)(g)$	$SY_{Cl^+ \rightarrow Cr}((E_{Cl^+}(eV), A_{Cl^+}(\circ)))$
$(Ar^+) + FeCl_x(x = 0 - 2)(s) \rightarrow FeCl_x(x = 0 - 2)(g)$	$SY_{Ar^+ \rightarrow Fe}((E_{Ar^+}(eV), A_{Ar^+}(\circ)))$
$(Ar^+) + CrCl_x(x = 0 - 1)(s) \rightarrow CrCl_x(x = 0 - 2)(g)$	$SY_{Ar^+ \rightarrow Cr}((E_{Ar^+}(eV), A_{Ar^+}(\circ)))$
Physical etching with ions hard areas	
Reaction	Yield
$(Cl^+, Cl_2^+) + FeCl_x(x = 0 - 2)(s) \rightarrow FeCl_x(x = 0 - 2)(g)$	$SY/5$
$(Cl^+, Cl_2^+) + CrCl_x(x = 0 - 1)(s) \rightarrow CrCl_x(x = 0 - 2)(g)$	$SY/5$
$(Ar^+) + FeCl_x(x = 0 - 2)(s) \rightarrow FeCl_x(x = 0 - 2)(g)$	$SY/5$
$(Ar^+) + CrCl_x(x = 0 - 1)(s) \rightarrow CrCl_x(x = 0 - 2)(g)$	$SY/5$
Spontaneous desorption (Initial $P_{des} = 0$)	
Interaction site	Interaction site hard areas
$P_{des} = P_{des} + 0.1$	$P_{des} = P_{des} + 0.05$
1 st neighbours	1 st neighbours hard areas
$P_{des} = P_{des} + 0.04$	$P_{des} = P_{des} + 0.002$

List of Figures

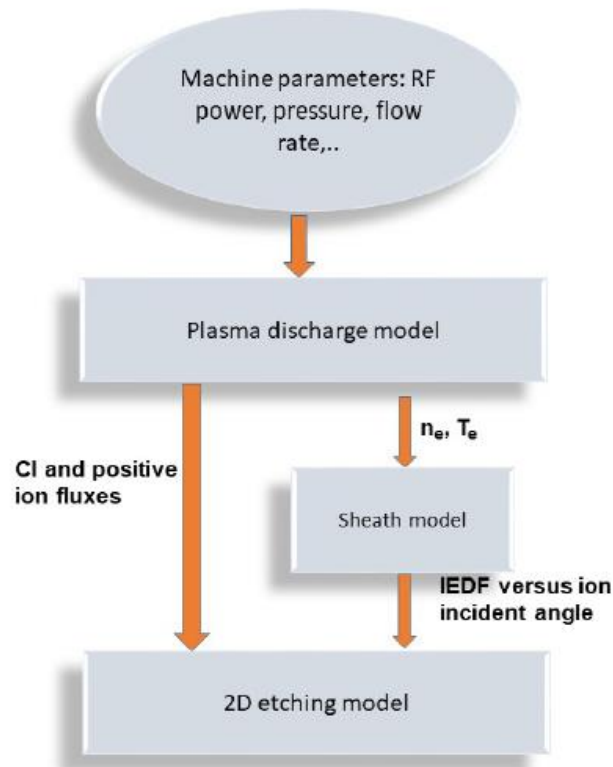


Figure 1. Flowchart of model. The total simulation range applied for conditions close to those presented in table 3, in terms of power, pressure, flow rate, bias and etching duration. In the conditions applied for this paper, total simulation time is about 1-2 hours, simulation time of each model is around 30 minutes. Spatial scale of sheath model is sheath length, so around 1mm while spatial scale of surface model is $1\mu\text{m}$ for the feature.

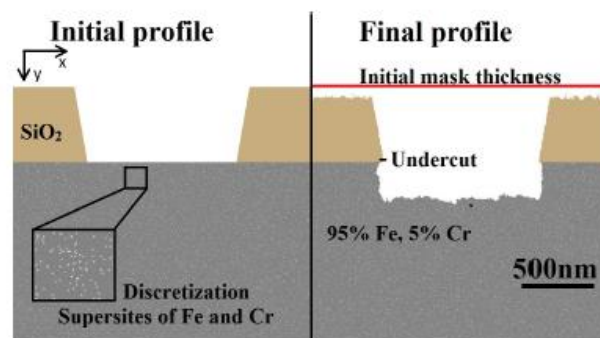


Figure 2. Initial and final profile provided by surface model during Fe/Cr etching using pure Cl_2 plasma.

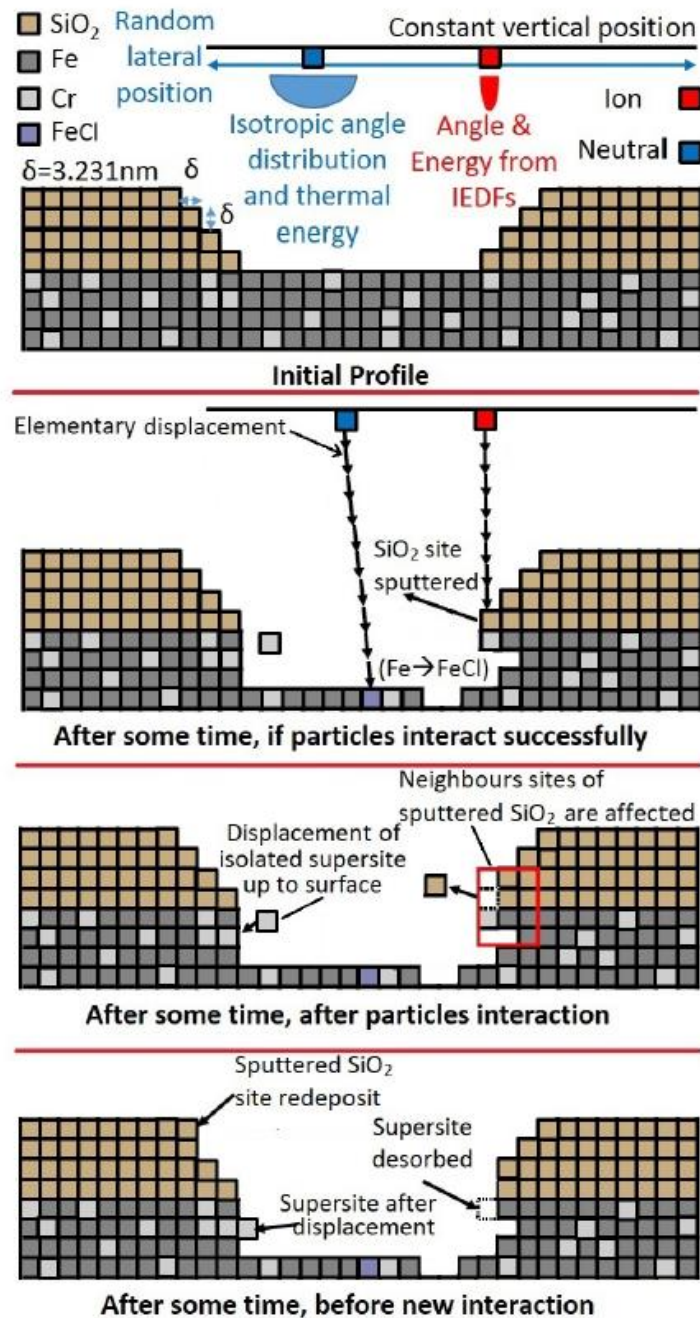


Figure 3. Description of successful treatment for superparticle-surface interaction. Only one superparticle (neutral or ion) interact at the same time. Redeposition, modification of desorption probability are treated after and finally diffusion. Neighbours affected by sputtering is ion enhanced etching, which is described in section 3 Displacement there concerns the displacement of surface supersites until they reach surface, they are not going into the substrate. It is a security procedure implemented to avoid the creation of voids between surface supersites and surface, which is not physically relevant. After three adsorptions of *Cl* on the same site, *Fe* becomes *FeCl*₃ disappears because it is gaseous.

LIST OF FIGURES

24

Table 3. Experimental conditions for etching plasmas in ICP/RIE SENTECH reactor. %wt of Cr into Fe – Cr alloys are 0, 1, 3, 5, 8 and 12.

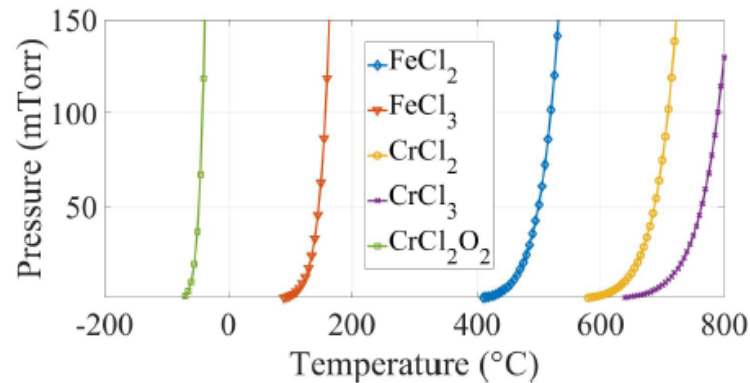
Substrate	Fe or Cr	Fe – Cr alloys
Power(W)	800	800
Pressure(mTorr)	5	5
Flow rate Cl ₂ (sccm)	60	60
Flow rate Ar (sccm)	60	0
Bias (V)	-150	-150
Surface temperature (°C)	150 or 220	220
Duration (min)	2	2

Table 4. Experimental conditions for the cleaning procedure of the ICP/RIE SENTECH.

Step	1	2	3
Flow rate Cl ₂ (sccm)	20	0	0
Flow rate Ar(sccm)	10	0	40
Flow rate O ₂ (sccm)	0	40	0
Pressure (mTorr)	3	3	3
ICP RF Power (W)	500	500	300
Temperature (°C)	20	20	20
Duration (min)	20	15	5

Table 5. Etch rates in nm/min of iron and chromium estimated by experiment, conditions are presented in table 3.

Sample	Cl ₂	Ar
Iron	269(±5)	40 (±1)
Chromium	45 (±3)	26 (±2)

**Figure 4.** Vapor pressure of chlorinated metals from Yaws handbook [98].

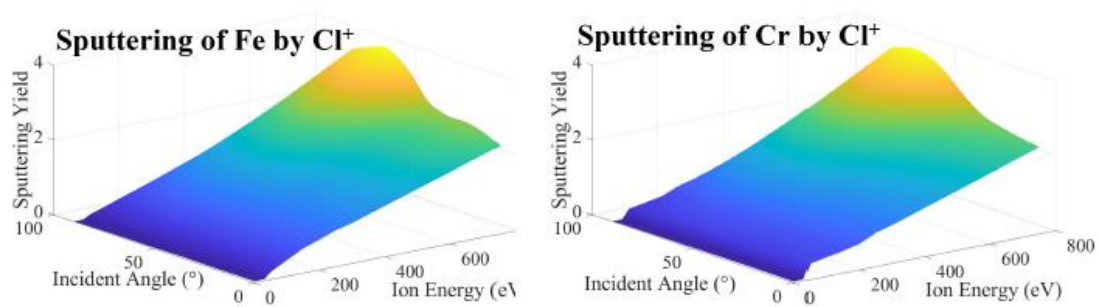


Figure 5. Sputtering yields of elements by Cl^+ ions, calculated using *SRIM*© software for different energy and incident angles.

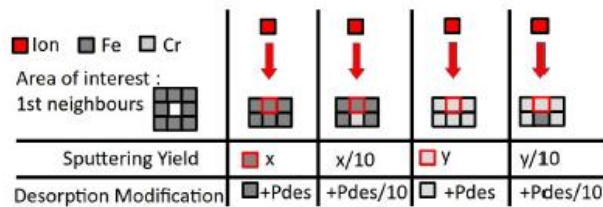


Figure 6. Drawing of the numerical treatment of hard zones and its implications. The supersite surrounded by red is the interaction supersite. Modification of desorption probability concerns the neighbours of the interaction supersite and itself. Area of interest is the area explored to research iron or chromium presence.

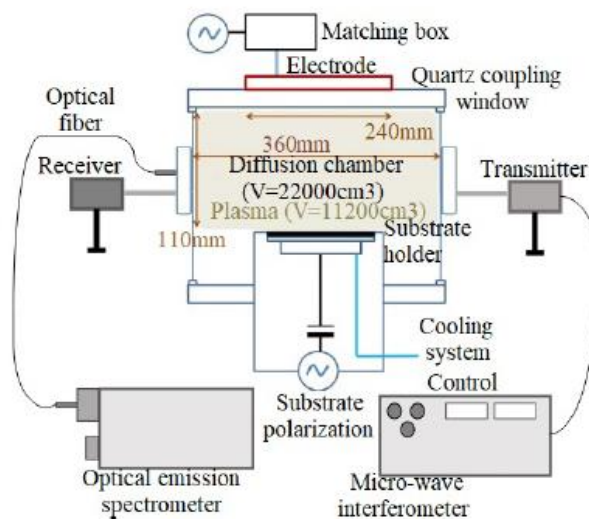


Figure 7. Drawing of an ICP/RIE SENTECH reactor SI500 with interferometer and optical emission spectroscope tools implemented.

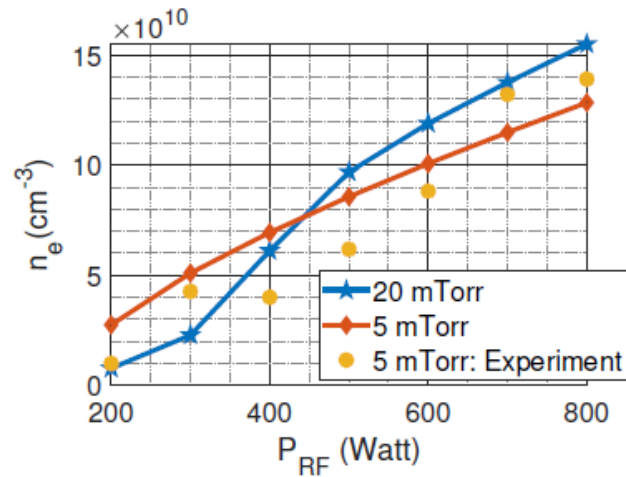


Figure 8. Electron density evolution versus RF power for two different pressures and for initial conditions presented in table 3, with neither metallic substrate nor bias.

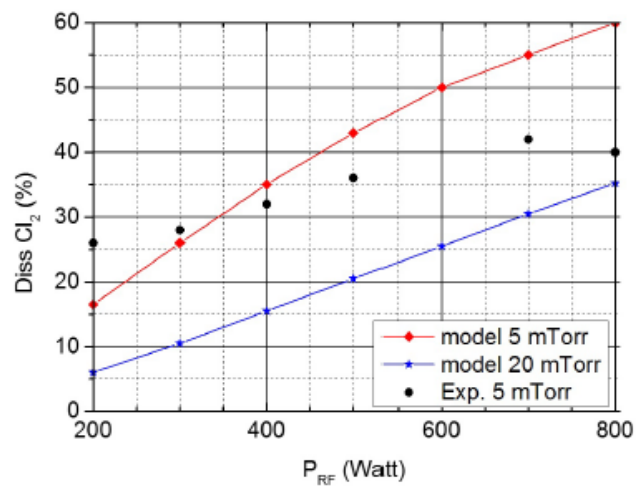


Figure 9. Dissociation percentage versus RF power for two different pressures and for initial conditions presented in table 3, with neither metallic substrate nor bias. Note that dissociation percentage is not estimated the same way for experiment and for simulation. Simulation data use the evolution of $(1 - n_{\text{Cl}_2}(\text{plasma}_{\text{on}}))/n_{\text{Cl}_2}(\text{plasma}_{\text{off}})$ ratio while experimental data use $I_{\text{Cl}}/I_{\text{Xe}}$ ratio to estimate the dissociation percentage. $I_{\text{Cl}}/I_{\text{Xe}}$ is multiplied by a constant value of 20 for each points for graphical scaling purpose. Only trends can be compared and not absolute values.

LIST OF FIGURES

27

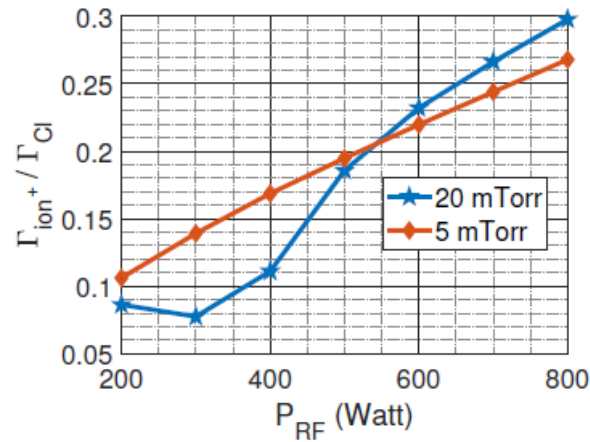


Figure 10. Ion to neutral flux ratio versus RF power for initial conditions presented in table 3 without substrate and without bias.

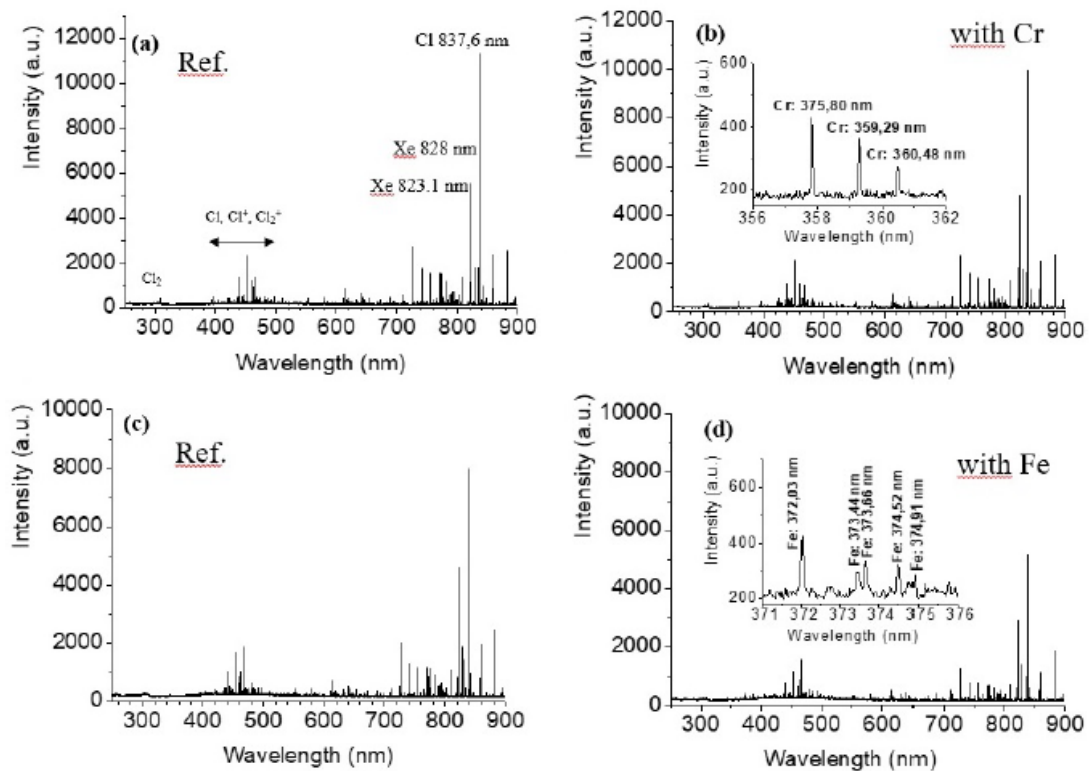


Figure 11. Emission spectra of a chlorine plasma. Pressure is 5 mTorr, RF Power is 800 W, Cl₂ flow rate is 60 sccm Xe flow rate is 7 sccm with neither bias, nor substrate heating. There is a Cr metallic substrate for figure b and a Fe metallic substrate for figure d.

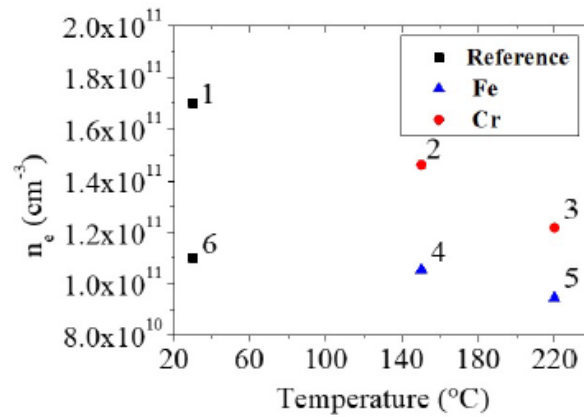


Figure 12. Electron density of Cl_2 plasmas for conditions presented in table 3 with different substrate temperatures (150 °C for points 2 and 4, 220°C for points 3 and 5). References of n_e given by points 1 and 6 (without substrate heating), before any etching (point 1) and after every etching (point 6).

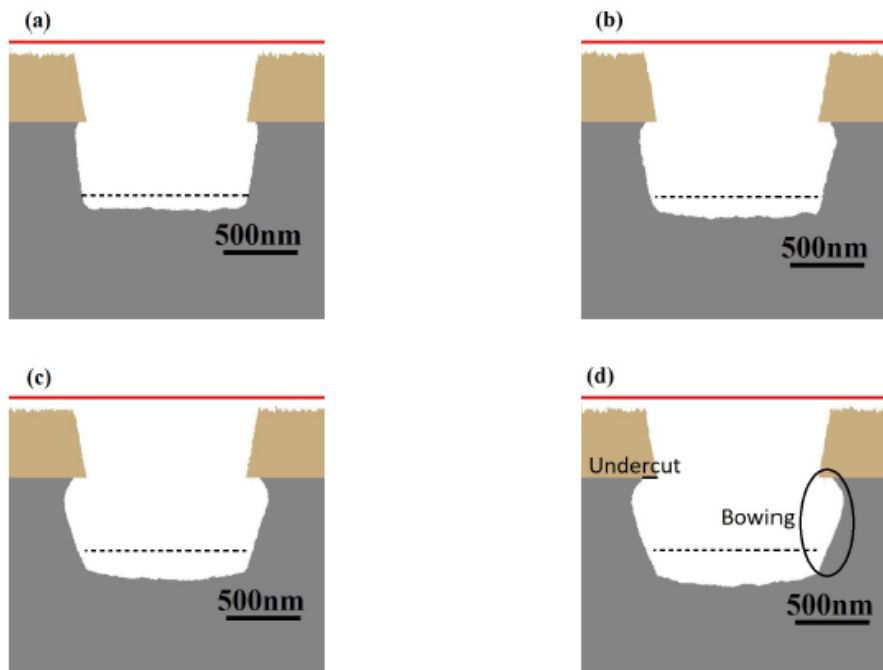


Figure 13. Trenches profiles determined by modeling for different reflection probability for $Cl \rightarrow FeCl_x (x = 0 - 2)$ reactions : (a) $P_{ads} = 0.1$, (b) $P_{ads} = 0.2$, (c) $P_{ads} = 0.3$ and (d) $P_{ads} = 0.4$. Etching time is 2 min, other operating conditions are presented in table 3. Dashed lines represent etching depth estimated with experimental etch rate for pure iron sample.

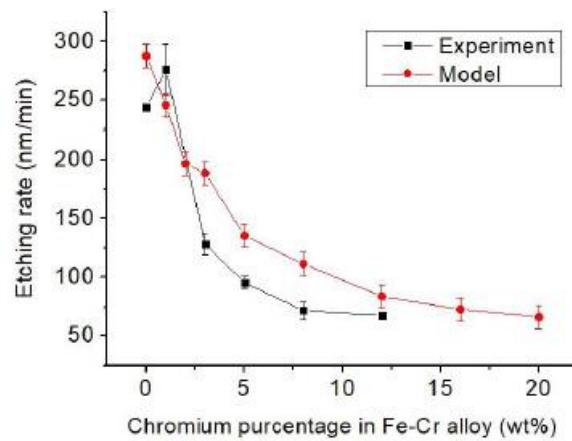


Figure 14. Experimental and modeling etch rates of Fe/Cr target with different $\%Cr$. Operating conditions are presented in table 3.

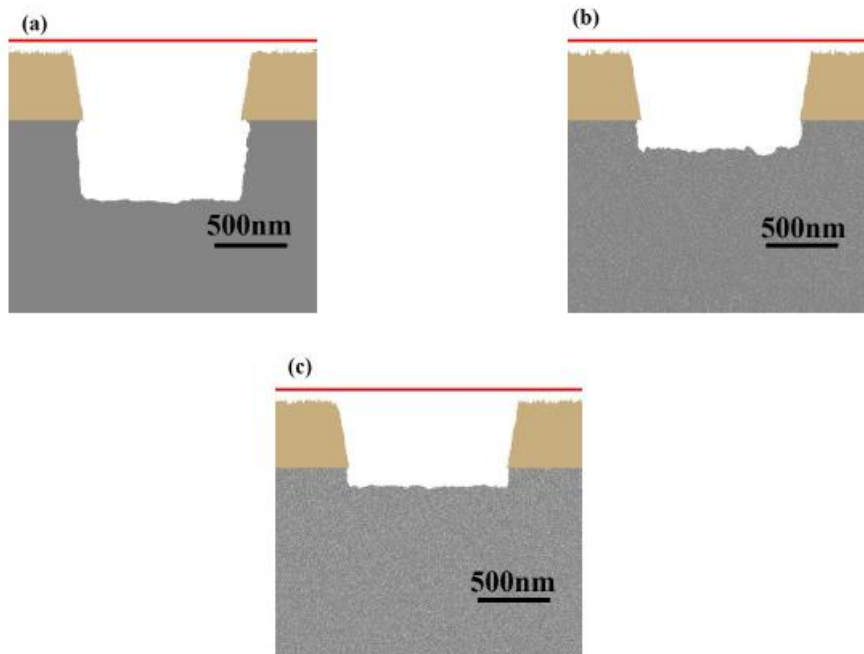


Figure 15. Trenches profiles determined by modeling for : (a) 0 %wt Cr , (b) 8%wt Cr and (c) 20%wt Cr . Etching time is 2 min, other operating conditions are presented in table 3

LIST OF FIGURES

30

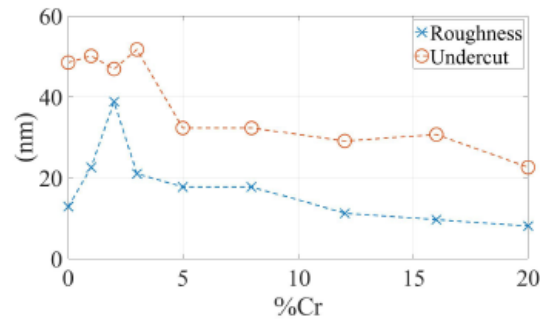


Figure 16. Roughness and undercut measured of Fe/Cr targets, from model results with different $\%wt Cr$. Operating conditions are presented in table 3.

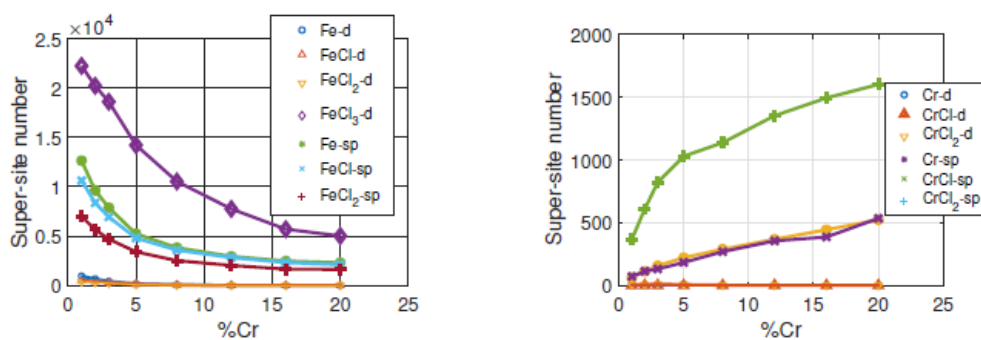


Figure 17. Number of supersites etched by different processes for Fe/Cr targets. Iron case is presented in (a), while chromium is presented in (b). From model results with different $\%Cr$ or $\%Fe$. Operating conditions are presented on table 3. d sign corresponds to desorption while sp sign corresponds to sputtering.

LIST OF FIGURES

31

Table 6. Species taken into account for pure Cl_2 plasma. $Cl_2(A, C)$ corresponds to $a^3\Pi_u, A^1\Pi_u, b^3\Pi_g, c^3\Sigma_g^-$ et $B^1\Pi_g$ states. $Cl_2(B)$ corresponds to $C^1\Delta_g, D^1\Sigma_g^+$ et $e^3\Sigma_u^+$ states.

Neutrals	Positive Ions	Negative Ions
$Cl_2(\nu = 0 - 1 - 2 - 3), Cl_2(A, C), Cl_2(B), Cl, Cl(4s), Cl(4p), Cl(3d)$	Cl_2^+, Cl^+	Cl^-

Table 7. Reactions of dissociation and ionization for Cl_2 plasma

Reaction	Threshold Energy (eV)	Reaction rate ($cm^3.s^{-1}$)	ref
$R_1 : e + Cl_2(\nu = 0 - 3) \rightarrow 2Cl + e$	0.0	$k_4 = 6.67 \times 10^{-8} Te^{-0.1} exp(-8.67/Te)$	[99, 61]
$R_2 : e + Cl_2(\nu = 0 - 3) \rightarrow Cl_2(a^3\Pi_u) + e \rightarrow Cl_2(A, C) + e$	3.252	$k_{13} = 8.0 \times 10^{-8} Te^{-0.55} exp(-5.5/Te)$	[99, 61]
$R_3 : e + Cl_2(\nu = 0 - 3) \rightarrow Cl_2(A^1\Pi_u) + e \rightarrow Cl_2(A, C) + e$	4.348	$k_{14} = 1.0 \times 10^{-7} Te^{-0.675} exp(-7.0/Te)$	[99, 61]
$R_4 : e + Cl_2(\nu = 0 - 3) \rightarrow Cl_2(b^3\Pi_g) + e \rightarrow Cl_2(A, C) + e$	6.498	$k_{20} = 4.0 \times 10^{-8} Te^{-0.6} exp(-10.2/Te)$	[99, 61]
$R_5 : e + Cl_2(\nu = 0 - 3) \rightarrow Cl_2(c^3\Sigma_g^-) + e \rightarrow Cl_2(A, C) + e$	7.257	$k_{26} = 2.0 \times 10^{-10} Te^{-0.6} exp(-9.0/Te)$	[99, 61]
$R_6 : e + Cl_2(\nu = 0 - 3) \rightarrow Cl_2(B^1\Pi_g) + e \rightarrow Cl_2(A, C) + e$	7.537	$k_{15} = 3.0 \times 10^{-9} Te^{-0.5} exp(-11.0/Te)$	[99, 61]
$R_7 : e + Cl_2(\nu = 0 - 3) \rightarrow Cl_2(C^1\Delta_g) + e \rightarrow Cl_2(B) + e$	7.790	$k_{27} = 5.0 \times 10^{-10} Te^{-0.6} exp(-10.0/Te)$	[99, 61]
$R_8 : e + Cl_2(\nu = 0 - 3) \rightarrow Cl_2(D^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow Cl_2(B) + e$	8.228	$k_{16} = 5.0 \times 10^{-10} Te^{-0.75} exp(-12.0/Te)$	[99, 61]
$R_9 : e + Cl_2(\nu = 0 - 3) \rightarrow Cl_2(e^3\Sigma_u^+) + e \rightarrow Cl_2(B) + e$	9.219	$k_{17} = 1.0 \times 10^{-10} Te^{-0.5} exp(-11.0/Te)$	[99, 61]
$R_{10} : e + Cl_2(\nu = 0 - 3) \rightarrow Cl_2(2^2\Sigma_u^+) \rightarrow Cl + Cl^-$	0.0	$k_{51} = 6.5 \times 10^{-11} Te^{-1.4} exp(-0.0/Te)$	[62, 100, 99]
$R_{11} : e + Cl_2(\nu = 0 - 3) \rightarrow Cl_2(2^2\Pi_g) \rightarrow Cl + Cl^-$	2.5	$k_{52} = 5.5 \times 10^{-10} Te^{-1.3} exp(-2.0/Te)$	[62, 100, 99]
$R_{12} : e + Cl_2(\nu = 0 - 3) \rightarrow Cl_2(2^2\Pi_u) \rightarrow Cl + Cl^-$	5.5	$k_{59} = 3.15 \times 10^{-9} Te^{-1.4} exp(-5.0/Te)$	[62, 100, 99]
$R_{13} : e + Cl_2 \rightarrow Cl + Cl^+ + 2e$	12.0	$k_2 = 2.14 \times 10^{-7} Te^{-0.07} exp(-25.26/Te)$	[65, 99, 63, 58, 60, 101]
$R_{14} : e + Cl_2 \rightarrow Cl^+ + Cl^- + e$	12.0	$k_3 = 2.94 \times 10^{-10} Te^{0.19} exp(-18.79/Te)$	[99, 62, 58, 60, 101]
$R_{15} : e + Cl_2 \rightarrow Cl_2^{2+} + 3e \rightarrow Cl^+ + Cl^+ + 3e$	35.0	$k_{50} = 2.27 \times 10^{-10} Te^{1.92} exp(-21.26/Te)$	[65, 99, 63, 58, 60]
$R_{16} : e + Cl_2 \rightarrow Cl_2^+ + 2e$	11.5	$k_1 = 5.12 \times 10^{-8} Te^{0.48} exp(-12.34/Te)$	[99, 63, 58, 60]
$R_{17} : e + Cl \rightarrow Cl^{\ddagger} + 2e$	13.5	$k_6 = 3.17 \times 10^{-8} Te^{0.58} exp(-13.29/Te)$	[64, 58, 60, 101]

7. Annex

In this section, we present the full reaction scheme taken into account by the model, modified from Chanson *et al.* [57]. Reactions are presented as follow :

- Reactions of dissociation and ionization by electron impact in table 7;
- Reactions between charged species, atoms and molecules in table 8;
- Reactions of excitation and desexcitation in table 9;
- Surface reactions in table 10.
- Reactions concerning Ar in table 12.

LIST OF FIGURES

32

Table 8. Reactions between charged species, atoms and molecules for Cl_2

Reaction	Threshold Energy (eV)	Reaction rate ($cm^3.s^{-1}$)	ref
Reactions electron-ion			
$R_{18} : e + Cl_2^+ \rightarrow 2Cl$	0.0	$k_{34} = 9.0 \times 10^{-8} T e^{-0.5}$	[101, 58, 60]
$R_{19} : e + Cl^- \rightarrow Cl + 2e$	10.1	$k_9 = 9.02 \times 10^{-9} T e^{0.72} \exp(-4.88/Te)$	[66, 101, 58, 60]
$R_{20} : e + Cl^- \rightarrow Cl^+ + 3e$	28.6	$k_{51} = 3.62 \times 10^{-9} T e^{0.72} \exp(-25.38/Te)$	[66, 101, 58, 60]
Reactions neutral-ion			
$R_{21} : Cl_2 + Cl^+ \rightarrow Cl_3^+ + Cl$	0.0	$k_{35} = 5.4 \times 10^{-10}$	[101, 58, 60]
Réactions neutre-neutre			
$R_{22} : Cl_2 + 2Cl \rightarrow 2Cl_2$	0.0	$k_{52} = 3.5 \times 10^{-27} \exp(810/T_{gaz})$	[58, 60]
$R_{23} : 2Cl + Cl \rightarrow Cl_2 + Cl$	0.0	$k_{53} = 8.75 \times 10^{-28} \exp(810/T_{gaz})$	[58, 60]
Reactions ion-ion, X is non chlorinated specie			
$R_{24} : Cl^- + Cl_2^+ \rightarrow Cl_2 + Cl$	0.0	$k_7 = 5.0 \times 10^{-8} (300/T_{gaz})^{0.5}$	[101, 58, 60]
$R_{25} : Cl^- + Cl^+ \rightarrow Cl + Cl$	0.0	$k_8 = 5.0 \times 10^{-8} (300/T_{gaz})^{0.5}$	[101, 58, 60]
$R_{26} : Cl_2^+ + Cl^- \rightarrow 3Cl$	0.0	$k_{54} = 5.0 \times 10^{-8} (300/T_{gaz})^{0.5}$	[102, 60]
$R_{27} : X^+ + Cl^- \rightarrow X + Cl$	0.0	$k_{55} = 5.0 \times 10^{-8} (300/T_{gaz})^{0.5}$	[59]

LIST OF FIGURES

33

Table 9. Excitation and desexcitation reactions for Cl_2 .

Reaction	Threshold Energy (eV)	Reaction rate ($cm^3.s^{-1}$)	ref
Vibrational excitation			
$R_{28} : e + Cl_2(\nu = 0) \rightarrow Cl_2(\nu = 1) + e$	0.07	$k_{36} = 4.35 \times 10^{-10} Te^{-1.48} \exp(-0.76/Te)$	[101, 58, 60]
$R_{29} : e + Cl_2(\nu = 0) \rightarrow Cl_2(\nu = 2) + e$	0.14	$k_{37} = 8.10 \times 10^{-11} Te^{-1.48} \exp(-0.68/Te)$	[101, 58, 60]
$R_{30} : e + Cl_2(\nu = 0) \rightarrow Cl_2(\nu = 3) + e$	0.21	$k_{38} = 2.39 \times 10^{-11} Te^{-1.49} \exp(-0.64/Te)$	[101, 58, 60]
$R_{31} : e + Cl_2(\nu = 1) \rightarrow Cl_2(\nu = 2) + e$	0.07	$k_{31} = 1.04 \times 10^{-9} Te^{-1.48} \exp(-0.73/Te)$	[101, 58, 60]
$R_{32} : e + Cl_2(\nu = 1) \rightarrow Cl_2(\nu = 3) + e$	0.14	$k_{32} = 2.98 \times 10^{-10} Te^{-1.48} \exp(-0.67/Te)$	[101, 58, 60]
$R_{33} : e + Cl_2(\nu = 2) \rightarrow Cl_2(\nu = 3) + e$	0.07	$k_{33} = 1.04 \times 10^{-10} Te^{-1.48} \exp(-0.73/Te)$	[101, 58, 60]
$R_{34} : e + Cl_2(\nu = 0 - 3) \rightarrow Cl_2(\nu = 0 - 3) + e$	0.0	$k_{21} = 9.24 \times 10^{-9} \exp(-11.15/Te)$	[101, 58, 60]
Excitation by electronic impact			
$R_{35} : e + Cl \rightarrow Cl(4s) + e$	9.1	$k_{25} = 2.0 \times 10^{-8} \exp(-10.5/Te)$	[103, 101, 58, 60, 102]
$R_{36} : e + Cl \rightarrow Cl(4p) + e$	10.5	$k_{24} = 3.0 \times 10^{-8} \exp(-8.0/Te)$	[103, 101, 58, 60, 102]
$R_{37} : e + Cl \rightarrow Cl(3d) + e$	11.2	$k_{22} = 2.0 \times 10^{-8} \exp(-11.0/Te)$	[103, 101, 58, 60, 102]
$R_{38} : e + Cl \rightarrow Cl(5s) + e$	11.4	$k_{56} = 4.0 \times 10^{-9} \exp(-11.5/Te)$	[103, 102]
$R_{39} : e + Cl \rightarrow Cl(5p) + e$	11.8	$k_{57} = 1.5 \times 10^{-8} \exp(-11.77/Te)$	[103, 101, 58, 60, 102]
$R_{40} : e + Cl \rightarrow Cl(4d) + e$	12.0	$k_{23} = 1.27 \times 10^{-8} \exp(-12.0/Te)$	[103, 101, 58, 60, 102]
$R_{41} : e + Cl \rightarrow Cl(6s) + e$	12.1	$k_{58} = 1.27 \times 10^{-9} \exp(-11.0/Te)$	[103, 102]
$R_{42} : e + Cl \rightarrow Cl(5d) + e$	12.4	$k_{59} = 7.00 \times 10^{-9} \exp(-13.0/Te)$	[103, 101, 58, 60, 102]
Radiative desexcitation			
Reaction	Threshold Energy (eV)	Reaction rate ($cm^3.s^{-1}$)	ref
$R_{43} : Cl(4s) \rightarrow Cl + h\nu$	0.0	$k_{39} = 2.03 \times 10^6$	[101, 70]
$R_{44} : Cl(4p) \rightarrow Cl + h\nu$	0.0	$k_{40} = 3.3 \times 10^7$	[101, 70]
$R_{45} : Cl(3d) \rightarrow Cl + h\nu$	0.0	$k_{41} = 1.83 \times 10^6$	[101, 70]
$R_{46} : Cl(A, C) \text{ ou } Cl_2(B) \rightarrow Cl_2 + h\nu$	0.0	$k_{43} \text{ et } k_{44} = 4.74 \times 10^8$	[101, 70]

Table 10. Surface reactions for Cl_2 .

Reaction	β_{Cl}	Reaction rate ($cm^3.s^{-1}$)	ref
Neutrals-walls reactions, considering coefficient β at wall temperature			
$Rs_1 : Cl + wall \rightarrow 1/2 Cl_2 + wall$	0.13	$k_{s230} = \frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2l_0 D_{ab}}{v_{th}} + \frac{(2-\beta_{Cl})}{\beta_{Cl}}}$	[101]
$Rs_2 : Cl + wall \rightarrow Cl(4s, 4p, 3d) + wall$	0.13	$k_{230} = \frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2l_0 D_{ab}}{v_{th}} + \frac{(2-\beta_{Cl})}{\beta_{Cl}}}$	[101]
$Rs_3 : Cl(4s, 4p, 3d) + wall \rightarrow Cl + wall$	0.13	$k_{235} = \frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2l_0 D_{ab}}{v_{th}} + \frac{(2-\beta_{Cl})}{\beta_{Cl}}}$	[101]
$Rs_4 : Cl_2(A, C) \text{ ou } Cl_2(B) + wall \rightarrow Cl_2 + wall$	0.13	$k_{236} = \frac{D_{ab}}{\Lambda_0^2 + \frac{2l_0 D_{ab}}{v_{th}} + \frac{(2-\beta_{Cl})}{\beta_{Cl}}}$	[101]
Ions-walls reactions			
$Rs_5 : Cl^+ + wall \rightarrow Cl + wall^*$		$k_{18} = 2\mu_{B,Cl^+} \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R} \right)$	[55, 101]
$Rs_6 : Cl_2^+ + wall \rightarrow Cl_2 + wall^*$		$k_{11} = 2\mu_{B,Cl_2^+} \left(\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R} \right)$	[55, 101]

LIST OF FIGURES

34

Table 11. Species taken into account for pure Ar plasma.

Neutrals		Positive Ions	Excited states
Ar	Ar ⁺	Ar(<i>m</i>), Ar(<i>r</i>), Ar(4 <i>p</i>)	

Table 12. Reaction scheme for Ar plasma

Reaction	Threshold Energy (eV)	Reaction rate (cm ³ .s ⁻¹)	ref
Excitation and desexcitation by electronic impact (cm ³ .s ⁻¹)			
R ₁₀₀ : e + Ar → Ar(<i>m</i>) + e	11.7	$k_{117} = 9.73 \times 10^{-10} T e^{-0.07} \exp(-11.69/Te)$	[55, 101, 58]
R ₁₀₁ : e + Ar → Ar(<i>r</i>) + e	11.8	$k_{116} = 3.93 \times 10^{-9} T e^{0.46} \exp(-12.09/Te)$	[55, 101, 58]
R ₁₀₂ : e + Ar → Ar(4 <i>p</i>) + e	13.3	$k_{101} = 8.91 \times 10^{-9} T e^{-0.04} \exp(-14.18/Te)$	[55, 101, 58]
R ₁₀₃ : e + Ar(<i>m</i>) → Ar(<i>r</i>) + e	0.1	$k_{109} = 3.7 \times 10^{-7}$	[55, 101, 58]
R ₁₀₄ : e + Ar(<i>m</i>) → Ar(4 <i>p</i>) + e	1.6	$k_{115} = 2.39 \times 10^{-6} T e^{-0.15} \exp(-1.82/Te)$	[55, 101, 58]
R ₁₀₅ : e + Ar(<i>r</i>) → Ar(<i>m</i>) + e	-0.1	$k_{106} = 9.1 \times 10^{-7}$	[55, 101, 58]
R ₁₀₆ : e + Ar(<i>m</i>) → Ar + e	-11.7	$k_{103} = 2.0 \times 10^{-9}$	[55, 101, 58]
R ₁₀₇ : e + Ar(<i>r</i>) → Ar + e	-11.8	$k_{103} = 2.0 \times 10^{-9}$	[55, 101, 58]
R ₁₀₈ : e + Ar(4 <i>p</i>) → Ar + e	-13.3	$k_{103} = 2.0 \times 10^{-9}$	[55, 101, 58]
R ₁₀₈ : e + Ar → Ar + e	0.0	$k_{107} = 2.16 \times 10^{-7} \exp(\frac{0.0607}{Te} - \frac{12.30}{Te^2} + \frac{14.20}{Te^3} - \frac{4.26}{Te^4})$	[55, 101, 58]
Ionization by electronic impact (cm ³ .s ⁻¹)			
R ₁₀₉ : e + Ar → Ar ⁺ 2e	15.8	$k_{100} = 2.39 \times 10^{-8} T e^{0.57} \exp(-17.43/Te)$	[55, 101, 58]
R ₁₁₀ : e + Ar(<i>m</i>) → Ar ⁺ 2e	4.1	$k_{123} = 2.71 \times 10^{-7} T e^{0.26} \exp(-4.59/Te)$	[55, 101, 58]
R ₁₁₁ : e + Ar(<i>r</i>) → Ar ⁺ 2e	4.0	$k_{124} = 2.7 \times 10^{-7} T e^{0.29} \exp(-4.24/Te)$	[55, 101, 58]
R ₁₁₂ : e + Ar(4 <i>p</i>) → Ar ⁺ 2e	2.5	$k_{102} = 1.09 \times 10^{-6} T e^{0.29} \exp(-3.42/Te)$	[55, 101, 58]
Reactions between atoms and molecules (cm ³ .s ⁻¹)			
R ₁₁₃ : 2Ar(<i>m</i>) → 2Ar	0.0	$k_{118} = 2.0 \times 10^{-7}$	[55, 101, 58]
R ₁₁₄ : Ar(<i>m</i>) + Ar → 2Ar	0.0	$k_{122} = 2.1 \times 10^{-15}$	[55, 101, 58]
R ₁₁₅ : Ar(<i>m</i>) + Ar(<i>r</i>) → Ar ⁺ + Ar	0.0	$k_{119} = 2.1 \times 10^{-9}$	[55, 101, 58]
R ₁₁₆ : 2Ar(4 <i>p</i>) → Ar ⁺ + Ar	0.0	$k_{120} = 5.0 \times 10^{-10}$	[55, 101, 58]
R ₁₁₇ : 2Ar(<i>m</i>) → Ar ⁺ + Ar	0.0	$k_{121} = 6.4 \times 10^{-10}$	[55, 101, 58]
Radiative deexcitations (s ⁻¹)			
R ₁₁₈ : Ar(<i>r</i>) → Ar + hν	0.0	$k_{125} = 1.0 \times 10^5$	[55, 101, 58]
R ₁₁₉ : Ar(4 <i>p</i>) → Ar + hν	0.0	$k_{126} = 3.2 \times 10^7$	[55, 101, 58]
R ₁₂₀ : Ar(4 <i>p</i>) → Ar(<i>m</i>) + hν	0.0	$k_{127} = 3.0 \times 10^7$	[55, 101, 58]
Surface reactions (s ⁻¹)			
R _{s10} : Ar ⁺ + wall → Ar + wall*	0.0	$k_{s105} = 2\mu_{B,Cl_3} (\frac{h_L}{L} + \frac{h_R}{R})$	[55, 101, 58]

Annexe 2

Etude de corrosion des aciers inoxydables austénitiques et martensitiques après traitements thermochimiques

I. Traitements thermochimiques des aciers martensitiques, bibliographie et technique expérimentale

I.1. Bibliographie sur les traitements thermochimiques des aciers inoxydables

Il est connu de longue date que les traitements thermochimiques adaptés aux aciers ferritiques et effectués à des températures élevées (jusqu'à 580 °C) ne donnent pas de bons résultats en corrosion lorsqu'ils sont appliqués aux aciers inoxydables [1]. Il est donc impératif de traiter les aciers inoxydables à basse température (< 420° C).

Dans la littérature, les recherches sur la nitruration assistée par plasma (NAP) à basse température se sont concentrées sur les aciers inoxydables austénitiques [1,2]. On trouve tout de même un certain nombre d'articles concernant la nitruration des aciers martensitiques [3-9], la carburation assistée par plasma (CAP) de ces aciers [3, 10-13] et également la nitrocarburation assistée par plasma (NCAP) [3, 6, 14-19]. La nitruration des aciers martensitiques a récemment fait l'objet d'une revue exhaustive [20]. De l'examen de la littérature concernant les aciers inoxydables martensitiques (principalement AISI 410 et AISI 420: deux aciers comparables contenant 12-13% poids% Cr et qui se rapprochent du 4116N), on retient que de tels traitements améliorent les propriétés mécaniques (usure, frottement, résistance à la cavitation) mais pas la résistance à la corrosion. Les expériences de Li et Bell [3] ont suggéré qu'il n'était pas possible de carburer des aciers martensitiques à basse température. Cependant, une équipe brésilienne a récemment montré qu'il était tout à fait possible de le faire [10-13]. Pour les traitements de cémentation effectués pendant 4 h. à 350° C à faibles pourcentages de méthane, la couche traitée est composée de cémentite (Fe_3C) et de carbone en solution solide dans la martensite [11-12]. La solution solide ainsi formée est appelée martensite expansée ($\square'_{N,C}$) [6-8]. C'est Kim et al. [6] qui ont proposé cette dénomination pour la première fois en 2003. Cette phase, qui présente un certain intérêt, est de plus en plus étudiée [21-22]. En utilisant un système de nitruration avec un plasma à haute densité (DC-RF), Farghali et Aizawa [23] ont obtenu des concentrations en azote très élevées en surface (30 at%) sur de l'AISI 420. En outre, une transformation de phase partielle de la martensite en austénite expansée (\square_N) est observée. En ce qui concerne la résistance à la corrosion des aciers inoxydables nitrurés, il semblerait qu'il soit possible de ne pas l'altérer par des traitements de nitruration et de carburation réalisés à basse température (voir la revue récente dans [24]).

Des publications récentes [25,28], montrent qu'un traitement de nitruration peut améliorer la résistance à la corrosion des aciers de type AISI 420. Nous sommes dubitatifs devant ces résultats qui ont tous

été obtenus par le procédé ASPN⁶ (Active Screen Plasma Nitriding). Dans ce procédé, il n'est pas impossible que des couches soient déposées et que ce soit ces dernières qui donnent de bons résultats en corrosion et non la couche nitrurée. La résistance à l'érosion par cavitation a été améliorée pour des éprouvettes en acier inoxydable martensitique AISI 410 trempé et revenu qui ont été traitées par nitruration ASPN dans un mélange de 75% d'azote et 25% d'hydrogène pendant 20 h. à 400° C [28].

Scheuer et coll. [10] ont réalisé des traitements NAP, CAP et NCAP à trois températures (350, 400 et 450° C) pendant 8 h. Pour les traitements NAP et NCAP réalisés à 400° C et 450° C, et pour les traitements CAP à 450° C, des carbures et des nitrures semblent se former comme indiqué par l'observation des zones sombres sur les micrographies optiques. Barua et coll. [19] ont étudié la NAP et le NCAP de l'acier martensitique AISI 630 (15,4 % pds de Cr, 4,1% pds de Ni et 3,3% pds de Cu). Les traitements ont été réalisés à quatre températures (380, 400, 420 et 460 ° C) pendant 19 h. dans un mélange de nitruration en ajoutant différents pourcentages de méthane. Les essais de corrosion réalisés en polarisation potentiodynamique ont montré que les traitements de nitruration ne donnent pas de bons résultats, même s'ils sont réalisés à basse température (380°C) et pour de faibles proportions d'azote dans le mélange (mélange 15% N₂ - 85% H₂). D'autre part, l'ajout de 4% de méthane dans un plasma contenant 25% d'azote donne de très bons résultats en corrosion. Cela pourrait s'expliquer par une diminution de la concentration superficielle en azote dans la couche traitée. La nitrocarburation basse température donne également de bons résultats pour l'acier inoxydable austénitique AISI 304 [29]. Pour Pires et al [30] la NAP et la NCAP à basse température d'un acier supermartensitique (12 % pd Cr, 7 % pd Ni) donne au mieux la même tenue en corrosion que l'acier non traité. Partant du constat que la NAP donne des couches plus dures et plus épaisses que la NCAP et que la NCAP donne de meilleurs résultats en corrosion que la NAP, Lee [31] a proposé de séquencer les deux traitements avec des résultats encourageant.

Il convient de remarquer que dans tous les traitements de nitrocarburation reporté dans la littérature, la couche superficielle contient une plus grande quantité d'azote que de carbone.

I.2. Choix des traitements thermochimiques pour les tests de corrosion

Il ressort de l'étude bibliographique que la CAP et la NCAP sont intéressantes. Ces traitements thermochimiques permettent d'augmenter la dureté des aciers en évitant la formation de nitrures de chrome qui réduit leur résistance à la corrosion. La dureté serait augmentée par la formation de martensite sursaturée en azote (α'_N) présente dans la couche de diffusion superficielle. Afin d'être capable de répondre à tous ces critères, il est nécessaire d'ajuster les paramètres des traitements thermochimiques (température, temps et pression partielle d'azote) pour minimiser la mobilité du chrome, et ainsi empêcher la formation de nitrures de chrome. Ainsi, la température des pièces pendant

⁶ Le procédé de nitruration plasma à écran actif (ASPN) est une configuration de nitruration dans laquelle une grille métallique entourant les pièces à traiter sert de cathode et la paroi de la chambre d'anode.

le traitement ne doit pas dépasser 400°C. La pression partielle d'azote pendant les traitements doit être ajustée de manière à obtenir la plus grande épaisseur de diffusion tout en évitant de former des nitrures de chrome. Une étude préalable interne et confidentielle a montré que la carburation des aciers martensitiques ne donnait pas de bons résultats, surtout en termes de traitement. Les traitements de nitrocarburation étant intéressants, nous avons donc décidé de tester ce type de traitement avec une procédure semi-optimisée. Afin de répondre définitivement à la question du comportement en corrosion des aciers martensitiques nitrurés, nous avons choisi un traitement de nitruration avec la même proportion d'azote dans le mélange gazeux que celle du traitement de nitrocarburation. Les conditions de traitement sont reportées dans le tableau 1.

I.3. Le réacteur de traitement

Le réacteur utilisé dans ce travail pour les traitements thermo-chimiques est une enceinte à vide disposant d'une source plasma multi-dipolaire dans la configuration Matrice à Résonance Electronique Distribuée (abrégée MDECR en anglais), développée par Pelletier et ses collaborateurs [32]. Les sources, appelées également antennes micro-ondes, sont au nombre de huit et sont terminées chacune par un aimant permanent de 775 G. Elles sont disposées selon une matrice carrée formant un réseau plan. La puissance micro-ondes est transportée via une ligne coaxiale jusqu'à la zone de résonance cyclotronique électronique. L'avantage de ce type de source par rapport aux sources diodes est la possibilité de polariser faiblement le plateau et ainsi de découpler la température de travail des paramètres de création du plasma (limitation du chauffage par bombardement ionique) : on peut ainsi réaliser des traitements « à basse température », c'est-à-dire à une température inférieure à 520°C. Sur la figure 1, nous présentons le schéma de l'enceinte et des équipements. Une pompe primaire et une pompe turbomoléculaire permettent d'effectuer les traitements à basse pression (pression de travail d'environ 10-2 mbar). Le porte-substrat, situé à environ 9 cm des antennes, est chauffant et polarisable à l'aide d'un générateur de courant haute tension. Il est constitué d'un plateau en molybdène de 27 cm de diamètre. Le contrôle de la température se fait grâce à un thermocouple inséré dans un échantillon « témoin » en acier, percé jusqu'en son centre, dont les dimensions sont similaires à celles des échantillons traités.

Tableau 1. Conditions expérimentales des deux traitements thermo-chimiques retenus pour l'étude

Type d'acier	Mélange gazeux (%)	Polarisation (V)	Temps (h)	Température (°C)	Pression (Mbar)	Puissance micro-ondes (W)
Décapage avant nituration						
	Ar/H ₂ (60 /40)	- 100	20 min.	400 à la fin du processus	5 10 ⁻²	600
Nituration						
4441, 4116N 4542	Ar/H ₂ /N ₂ (48/48/4)	- 200	6 h.	400	5,7 10 ⁻²	600
Décapage avant nitrocarburation						
	Ar/H ₂ (60 /40)	- 100	30 min.	400 à la fin du processus	5 10 ⁻²	600
Nitrocarburation						
4441, 4116N 4542	Ar/H ₂ / N ₂ / C ₃ H ₈ (48/48/4/1)	- 200	6 h.	400	6 10 ⁻²	600

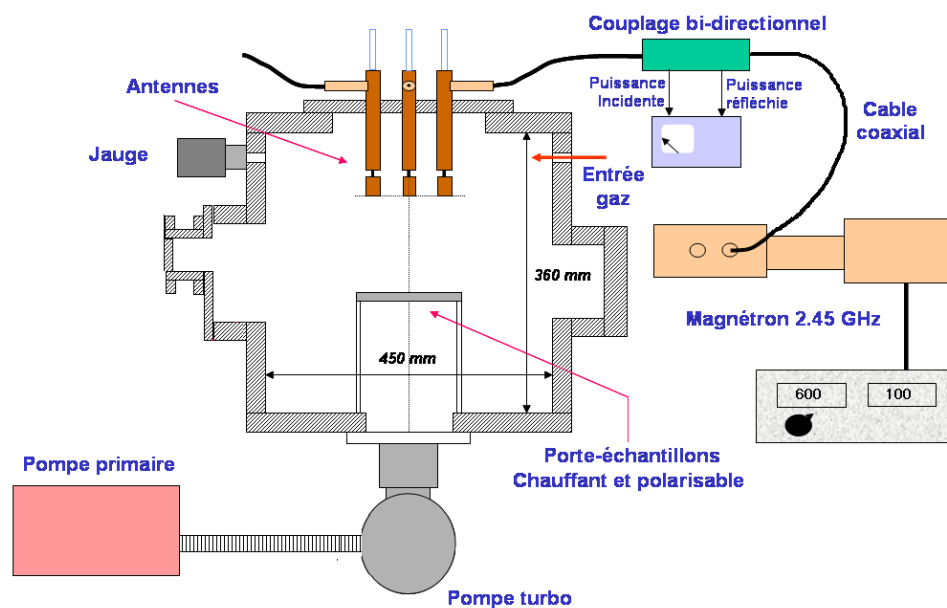


Figure 0-1 Schéma du réacteur MDECR

Après nettoyage et séchage, les échantillons sont placés dans l'enceinte. Dans notre cas, les échantillons d'aciers sont d'abord découpés dans les barres 4441, 4116N et 4542 avec une épaisseur de 4mm. Ils sont ensuite polis avec du papier SiC jusqu'à une granulométrie de 2000 puis avec deux solutions diamantées de 3µm et de 1µm pour obtenir une surface polie miroir.

On établit un vide secondaire (<10⁻⁵ mbar) de façon à limiter la pollution par l'atmosphère résiduelle : c'est l'étape de mise sous vide. Une fois le vide limite atteint, on commence l'étape préliminaire au traitement, le décapage : on introduit un mélange gazeux composé d'argon et d'hydrogène (60/40 sccm) et on allume le plasma (puissance 600 W). Les antennes sont accordées manuellement de façon

à minimiser la puissance réfléchi. Une polarisation de - 150 V à - 300 V selon les traitements est appliquée durant tout le temps de montée en température (de 20 à 35 min.). Cette étape a pour but d'amener l'échantillon à la température de travail (400-430°C) tout en retirant la couche d'oxyde présente à la surface des échantillons, qui constitue une barrière pour le transfert de masse des espèces réactives du plasma vers la surface. Lorsque l'on atteint la température de travail, on introduit l'azote pour un traitement de nitruration ou le propane pour un traitement de carburation et on modifie les débits d'argon et de d'hydrogène afin d'obtenir le mélange gazeux souhaité. Le temps de nitruration/carburation est compté à partir de l'introduction des gaz. L'introduction du gaz nitrurant/carburant et la modification des débits d'argon et de dihydrogène est progressive de façon à ne pas éteindre le plasma. La polarisation est diminuée jusqu'à une valeur comprise entre - 50 V et - 200 V. Les antennes sont accordées une seconde fois. A la fin du traitement, la polarisation, la puissance micro-onde, le chauffage puis les gaz sont coupés. Le refroidissement s'effectue sous vide jusqu'à une température inférieure à 60°C : les échantillons peuvent alors être retirés du réacteur et caractérisés.

I.4. Résultats matériaux des traitements thermochimiques

I.4.1. L'acier 4441

Les figures 2 et 3 montrent la surface des échantillons après nitruration (figure 2) et après nitrocarburation (figure 3). Pour les deux traitements, il est possible d'observer les joints de grains sans attaque. Ceci est dû à une déformation anisotrope des grains lors des traitements de nitruration [33]. On observe également des bandes de glissement pour certaines orientations de grains.

On remarque aussi la présence de particules nanométrique déposées à la surface de l'acier et en particulier au niveau des joints de grains. L'analyse EDS de ces particules n'a pas permis de définir leur composition chimique en raison de leur faible taille.

La figure 5 montre les diffractogrammes partiels⁷ de l'acier 4441 non traité, nitruré et nitrocarburé. On trouve une structure austénitique cubique faces centrées (γ) pour l'acier non nitruré. Cette structure est conservée à l'issue des traitements de nitruration et de nitrocarburation mais les pics de diffraction sont plus larges et décalés vers les petits angles. Ils correspondent à la phase dite austénite expansée contenant de l'azote et du carbone et notée $\gamma_{N,C}$ [33]. On observe également les pics de la phase γ du substrat du fait de la faible épaisseur de la couche nitrurée. Sur l'échantillon nitrocarburé, on observe également des pics correspondant à l'austénite expansée contenant du carbone (γ_C) qui se trouvent beaucoup moins décalés aux petits angles par rapport à la phase mère γ

⁷ On a choisi de représenter des diffractogrammes partiels afin de mieux les interpréter. C'est aussi dans la région angulaire présentée que se situe les pics les plus intenses.

L'observation optique après attaque électrolytique de coupes transverses a permis de mesurer l'épaisseur de la couche nitrurée (2 μm), ainsi que celle de la couche carbonitrurée (5 μm) (figure 4).

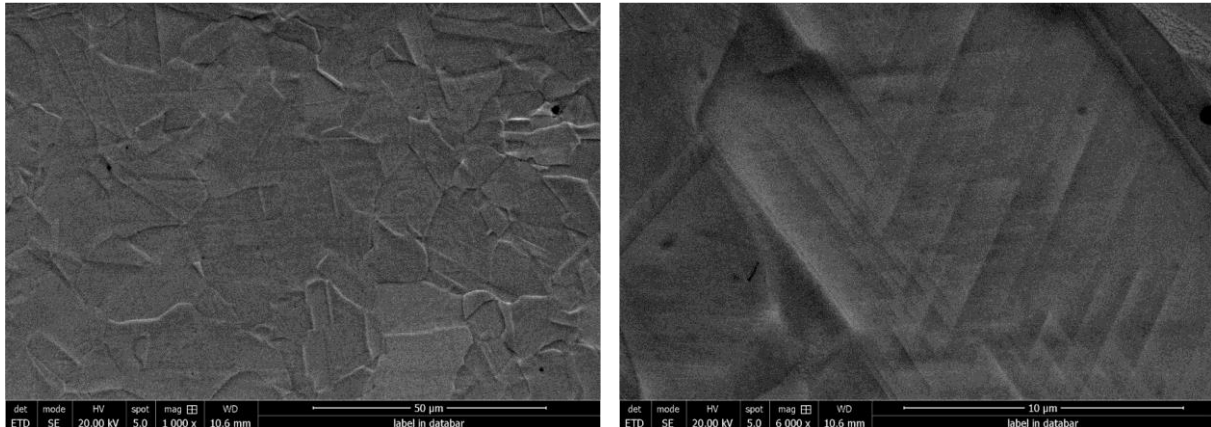


Figure 0-2. Images MEB de la surface de l'acier 4441 après nitruration

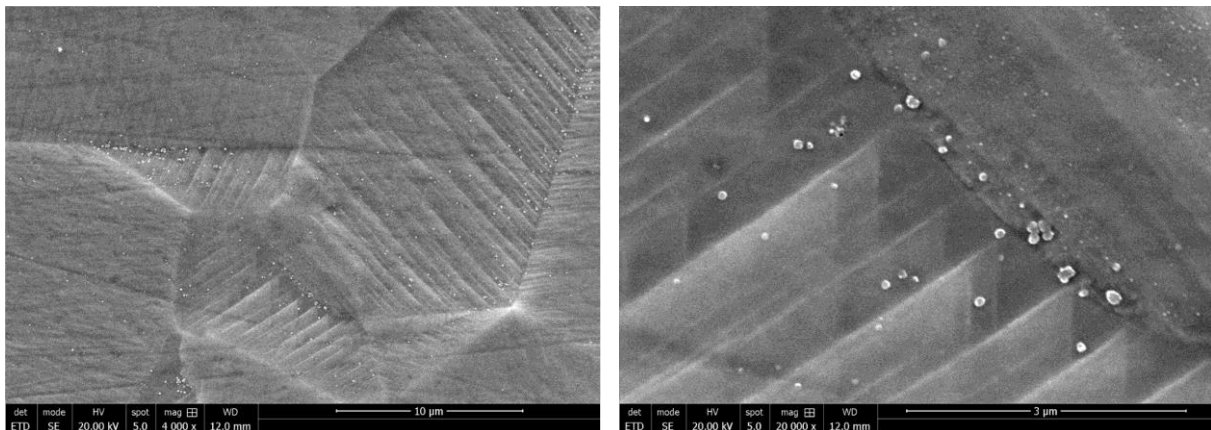


Figure 0-3. Images MEB de la surface de l'acier 4441 après nitrocarburation

Les figures 6 et 7 montrent les profils de concentration des éléments principaux présents dans les couches nitrurées (figure 6) et nitrocarburée (figure 7). Ces résultats ont été obtenus par Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL). La figure 8 montre que l'épaisseur de la couche nitrurée est de l'ordre de 2 μm et qu'elle contient essentiellement de l'azote. La concentration superficielle en azote est de 21 at%, ce qui est assez élevé compte tenu de la faible proportion d'azote introduite dans le mélange gazeux. Une telle teneur est comparable à celle obtenue pour des traitements avec des proportions d'azote dans le gaz plus élevées. On montre ainsi qu'il n'est pas possible d'obtenir des couches relativement épaisses (plus de 1 μm) avec de faibles teneurs superficielles en azote. Une concentration faible en carbone est mise en évidence au niveau du front de diffusion de l'azote. Ce phénomène est dû à une contamination en carbone lors du traitement de décapage réalisé avant le traitement de nitruration. L'origine de cette contamination est expliquée dans [34]. La partie droite de la figure 8 montre une couche d'oxyde superficiel mince (de l'ordre de 10 nm) qui contient du chrome, du nickel et du fer.

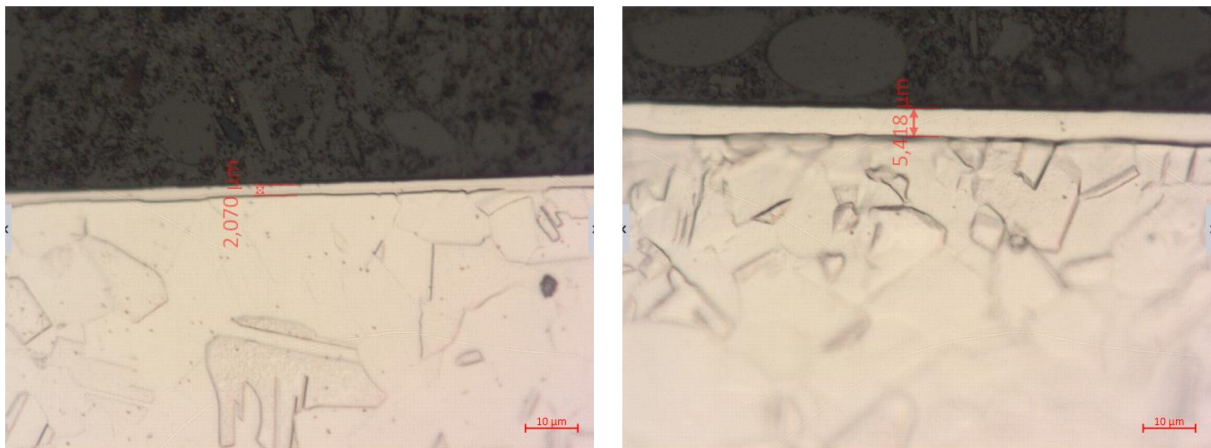


Figure 0-4. Image optique d'une coupe transverse de l'acier 4441 nitruré (à gauche) et nitrocarburé (à droite) après attaque électrolytique.

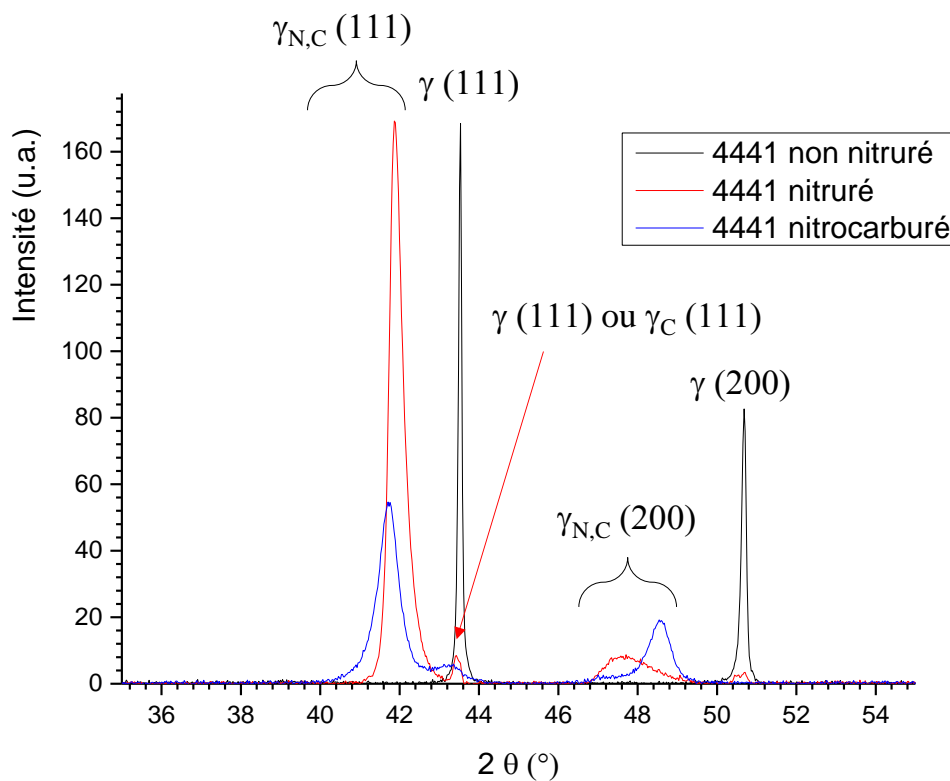


Figure 0-5. Diagrammes partiels de diffraction des rayons X pour l'acier 4441 non nitruré, nitruré et nitrocarburé

La figure 7 montre que la couche nitrocarburée contient du carbone et de l'azote. L'azote est présent sur 2 μm , ce qui correspond bien à l'épaisseur de la couche nitrurée (figure 6) avec la même proportion d'azote dans le mélange gazeux. Cependant, la concentration superficielle en azote est beaucoup moins élevée puisqu'elle n'atteint que 11 at%. Une telle concentration correspond à ce que nous cherchions à obtenir pour avoir de bonnes performances en corrosion. Le profil de concentration en carbone est plus difficile à décrire même si ce n'est pas la première fois qu'il est observé [35]. Celui-ci possède un maximum principal en surface (environ 20-22 at%) et un maximum secondaire (14 at% à environ 1,5 μm de la surface). Le profil de concentration est ensuite assez plat et se termine à une profondeur de 7,5 μm . Cette épaisseur est plus élevée que celle mesurée sur des coupes transversales. Un tel profil

résulte de l'interaction répulsive entre l'azote et le carbone. Ce dernier ayant tendance à être repoussé par l'azote. On notera que la concentration superficielle en azote est beaucoup plus faible que celle obtenue lors de la nitruration seule, mais que les profondeurs atteintes sont identiques. La partie droite de la figure 7 montre une couche d'oxyde superficiel mince (de l'ordre de 10 nm) qui contient du chrome, du nickel et du fer.

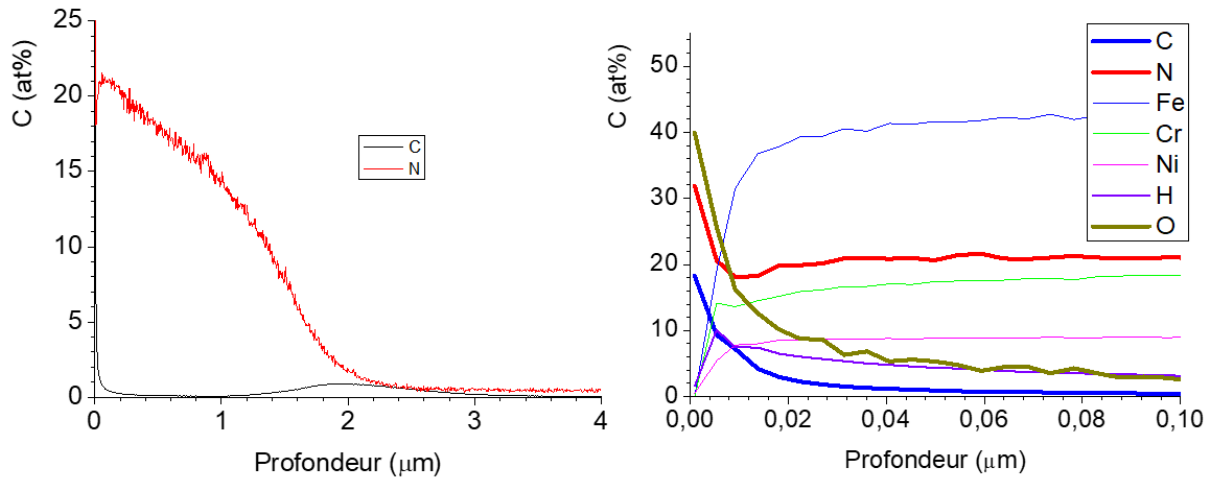


Figure 0-6. Profils de concentration SDL des éléments dans la couche nitrurée de l'échantillon 4441. A gauche, profil de concentration en azote et en carbone et à droite détails des concentrations en extrême surface.

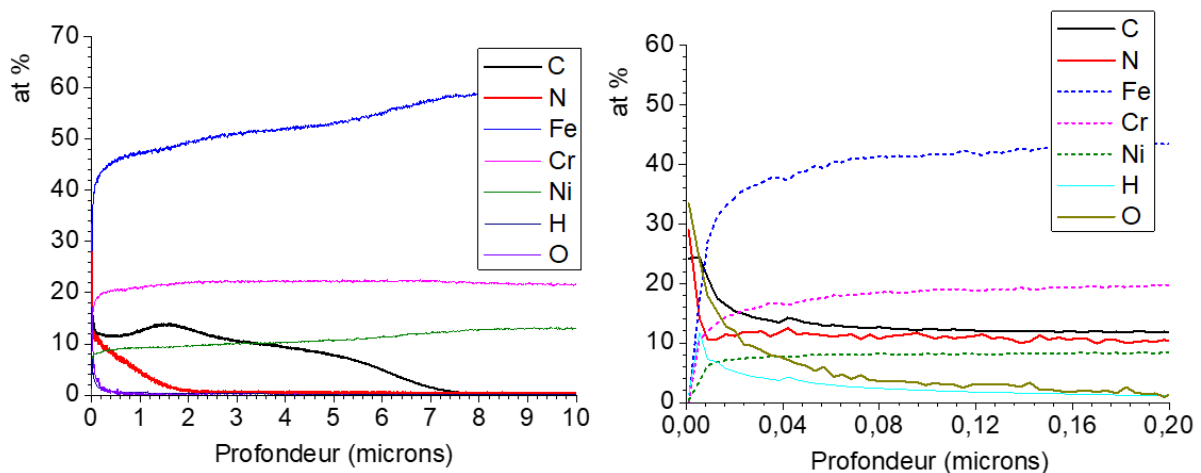


Figure 0-7. Profils de concentration des éléments dans la couche nitrocarburé de l'échantillon 4441. A gauche, profil de concentration en azote et en carbone et à droite détails des concentrations en extrême surface.

I.4.2. L'acier 4116N

Les figures 8, 9 et 10 montrent la surface des échantillons après nitruration (figure 8 et 9) et après nitrocarburation (figure 10). Pour les deux traitements, il n'est pas possible d'observer les joints de grains comme dans le cas de l'acier inoxydable. Il apparaît que la surface de l'acier 4116N nitruré est très rugueuse et présente des particules agglomérées. L'analyse par Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) présentée sur la figure 9 montre que ces particules sont riches en chrome et présentent une concentration plus élevée en azote et molybdène que le reste de la surface. Ces

particules contiennent très vraisemblablement des nitrures de chrome, ce qui ne laisse présager rien de bon en ce qui concerne le comportement à la corrosion.

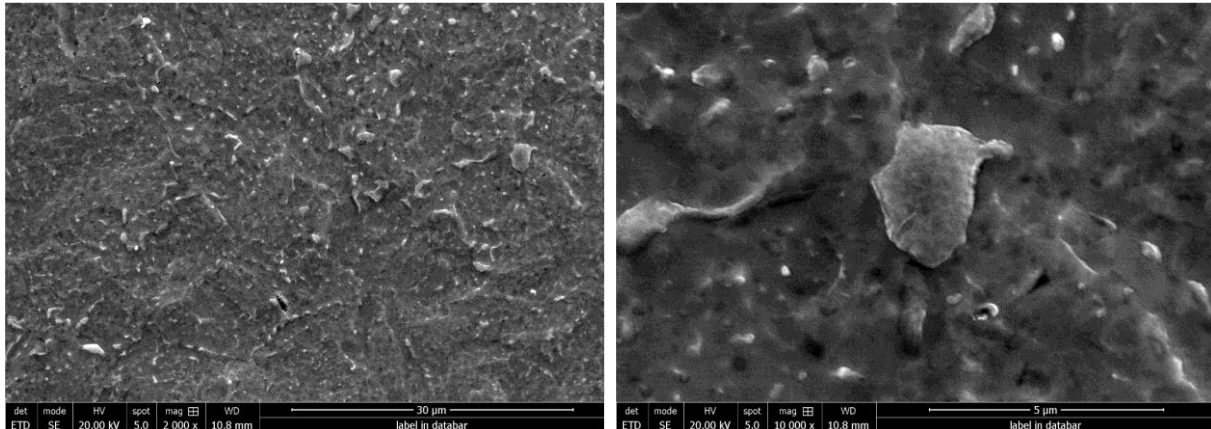
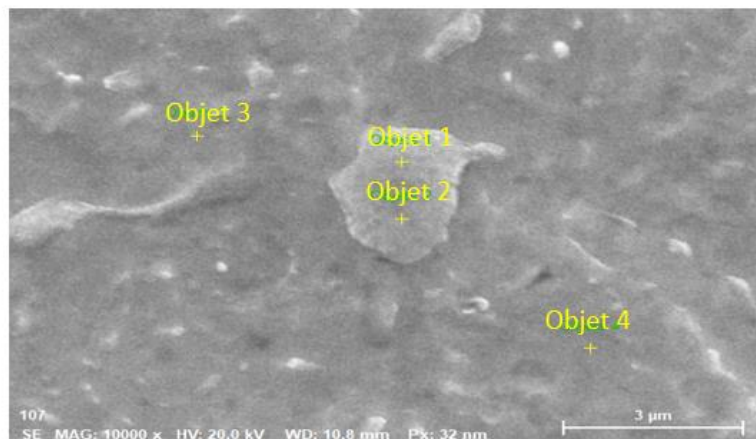


Figure 0-8. Images MEB de la surface de l'acier 4116N après nitruration



Mass percent (%)

Spectrum	C	N	O	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Objets 1	2,30	3,63	0,38	0,04	0,58	42,17	0,35	37,32	0,02	3,14
Objets 2	2,33	3,51	0,41	0,00	0,66	42,63	0,24	36,99	0,04	3,30
Objets 3	1,92	0,35	0,44	0,44	0,14	10,24	0,23	83,46	0,12	0,39
Objets 4	2,03	0,55	0,55	0,42	0,09	10,19	0,55	83,12	0,12	0,31
Mean value:	2,15	2,01	0,45	0,23	0,37	26,31	0,34	60,22	0,07	1,79
Sigma:	0,20	1,80	0,07	0,24	0,29	18,59	0,15	26,63	0,05	1,66
Sigma mean:	0,10	0,90	0,04	0,12	0,15	9,29	0,07	13,32	0,03	0,83

Figure 0-9. Analyse EDS de la surface de l'acier 4116N après nitruration. Les objets 1 et 2 représentent des analyses effectuées sur des particules, alors que les objets 3 et 4 correspondent à des analyses en dehors des particules.

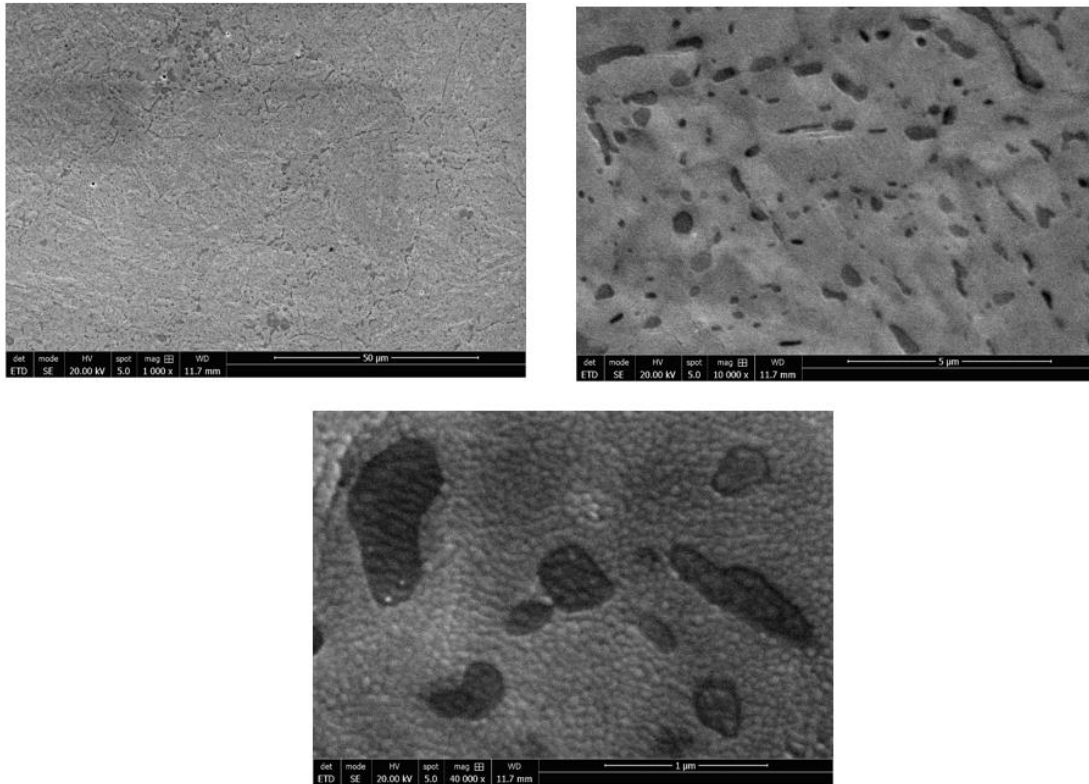
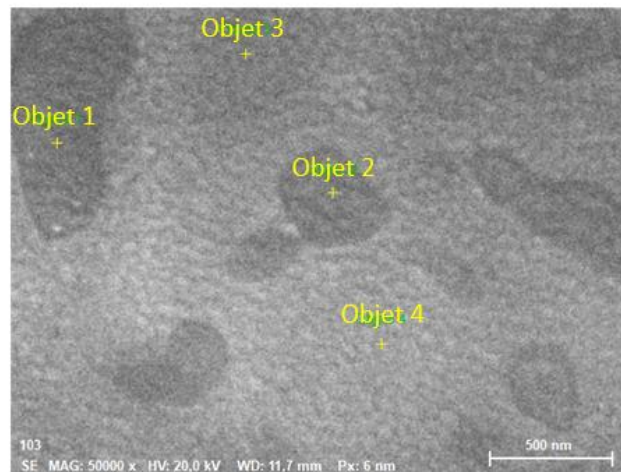


Figure 0-10. Images MEB de la surface de l'acier 4116N après nitrocarburation.

On observe que la surface de l'acier 4116N nitrocarbure présente un contraste avec des zones plus sombres. On observe la présence de carbone à la surface de l'acier sans qu'il soit possible de réellement le quantifier⁸ (figure 10). Les zones sombres contiennent plus de chrome et de molybdène que les zones claires (figure 11). Il est possible que ces zones soient attribuables à des carbures de différente nature. Il n'a pas été possible d'observer l'épaisseur des couches sur des coupes transversales.

⁸ Il n'est pas possible de quantifier des concentrations en carbone en EDS.



Mass percent (%)

Spectrum	C	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Objets 1	4,87	0,22	0,27	23,88	0,43	59,11	0,06	1,58
Objets 2	4,89	0,20	0,38	16,32	0,21	69,02	0,07	1,19
Objets 3	5,61	0,07	0,47	10,32	0,19	80,81	0,14	0,41
Objets 4	5,44	0,14	0,42	9,30	0,49	79,99	0,20	0,43
Mean value:	5,20	0,16	0,38	14,96	0,33	72,23	0,12	0,90
Sigma:	0,38	0,07	0,08	6,71	0,15	10,27	0,07	0,58
Sigma mean:	0,19	0,03	0,04	3,35	0,08	5,13	0,03	0,29

Figure 0-11. Analyse EDS de la surface de l'acier 4116N après nitrocarburisation. Les objets 1 et 2 correspondent aux analyses des zones sombres sur l'image MEB de la surface de l'acier 4116N carbonitruré. Les objets 3 et 4 représentent les analyses des zones claires

La figure 12 montre les diffractogrammes partiels de l'acier 4116N non traité, nitruré et nitrocarburé. On trouve une structure ferritique cubique centrée (α') qui correspond à de la martensite pour l'acier non nitruré. Comme pour le cas des aciers austénitiques nitrurés à basse température, la structure ferritique est conservée à l'issue des traitements de nitruration et de nitrocarburisation mais les pics de diffraction sont plus larges et décalés vers les petits angles. Ils correspondent à la phase dite martensite expansée contenant de l'azote et du carbone et notée $\alpha_{N,C}$.

Les profils de concentration présentés sur les figures 13 et 14 permettent de voir que l'on atteint une concentration en surface en azote de 18 at%. Le pic à $2\theta = 43^\circ$ devrait donc être attribué à α_N avec un paramètre de maille de 0,2969 nm. La figure 14 montre qu'il n'y a pratiquement pas d'azote dans l'échantillon nitrocarburé et que la concentration en carbone atteint 22 at% en surface. Il est donc possible que le pic à $2\theta = 44,39^\circ$ puisse être attribué à α_C avec un paramètre de maille de 0,2883 nm. Le carbure Cr_3C_2 a également été détecté dans l'échantillon nitrocarburé par sa raie la plus intense répertoriée. Ce carbure est probablement localisé dans les zones sombres (plus riches en chrome) montrées sur la figure 11. Enfin, il est étonnant de ne pas observer de pics de diffraction pour les nitrures CrN ou Cr_2N sur l'échantillon nitruré alors qu'il est possible de détecter des zones riches en chrome en EDX. S'ils existent, ces nitrures ont une taille trop petite pour être observés au rayons X.

Les figures 13 et 14 montrent les profils de concentration des éléments principaux présents dans les couches nitrurée (figure 13) et nitrocarburée (figure 14). La figure 13 montre que l'épaisseur de la couche nitrurée est de l'ordre d'une vingtaine de μm et qu'elle contient essentiellement de l'azote. La concentration superficielle en azote est comprise entre 19 et 21 at%, ce qui est comparable à celle enregistré pour l'acier austénitique. La figure 13 montre également que la présence d'azote est associée à l'absence de celle du carbone qui est soit repoussé au cœur du matériau, soit perdu dans la phase gazeuse. La partie droite de la figure 13 montre une couche d'oxyde superficiel mince (de l'ordre de 10 nm) qui contient du chrome, du nickel et du fer. La figure 14 montre que le traitement de nitrocarburation n'a pas permis d'introduire d'azote dans le matériau et a conduit à un enrichissement en carbone sur environ 1 μm de profondeur. La teneur élevée en carbone explique la présence de carbures observés en DRX. La partie droite de la figure 13 montre une couche d'oxyde superficiel mince (de l'ordre de 10 nm).

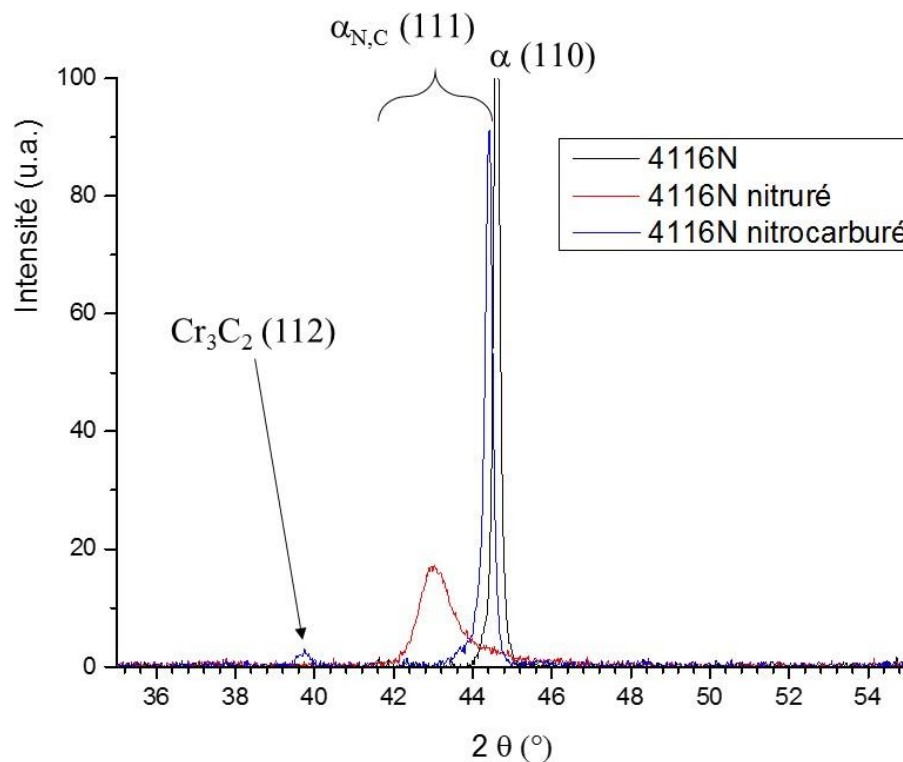


Figure 0-12. Diagramme partiel de diffraction des rayons X pour l'acier 4116N non nitruré, nitruré et nitrocarburé.

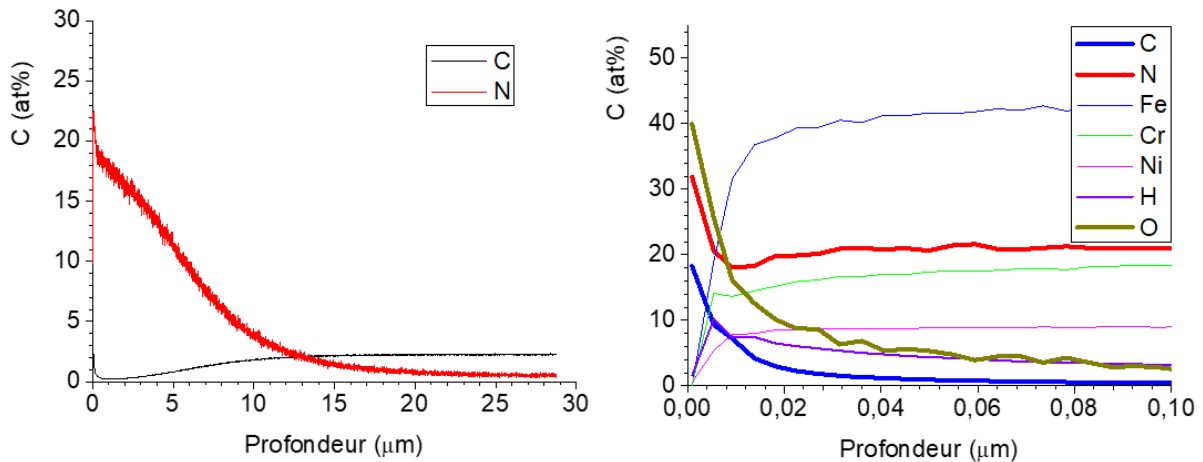


Figure 0-13. Profils de concentration des éléments dans la couche nitrurée de l'échantillon 4116N. A gauche, profil de concentration en azote et en carbone et à droite détail des concentrations en extrême surface.

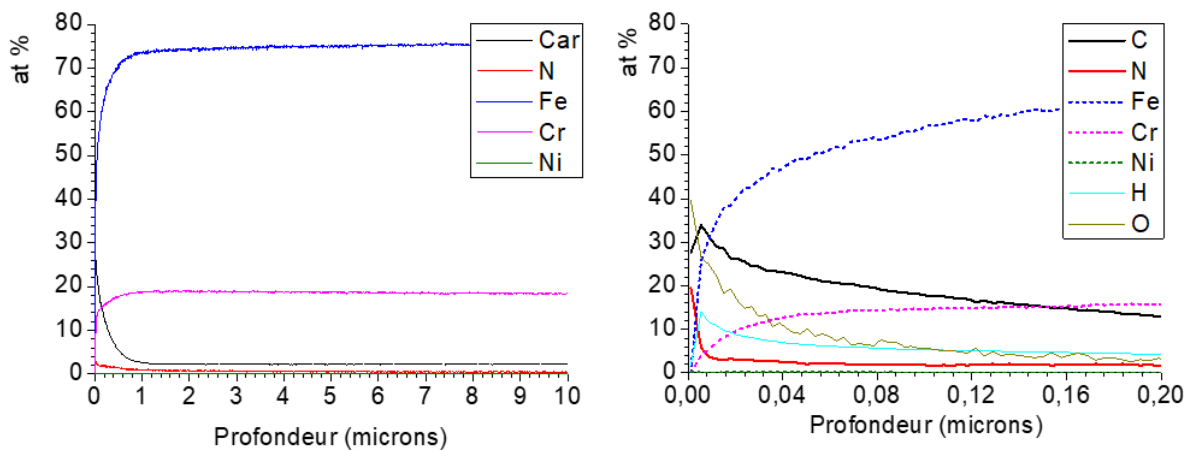


Figure 0-14. Profils de concentration des éléments dans la couche nitrocarburée de l'échantillon 4116N. A gauche, profil de concentration en azote et en carbone et à droite détail des concentrations en extrême surface.

I.4.3. L'acier 4542

Les figures 15 et 16 montrent la surface des échantillons après nitruration (figure 15) et après nitrocarburation (figure 16). Pour les deux traitements, il est possible d'observer les joints de grains comme dans le cas de l'acier inoxydable. On note la présence de particules nanométriques assez dispersées sur la surface de l'acier nitruré et avec une plus grande densité surfacique comparé à ce qui a été observé pour l'échantillon nitruré. La composition de ces particules n'a pas pu être détectée par EDS.

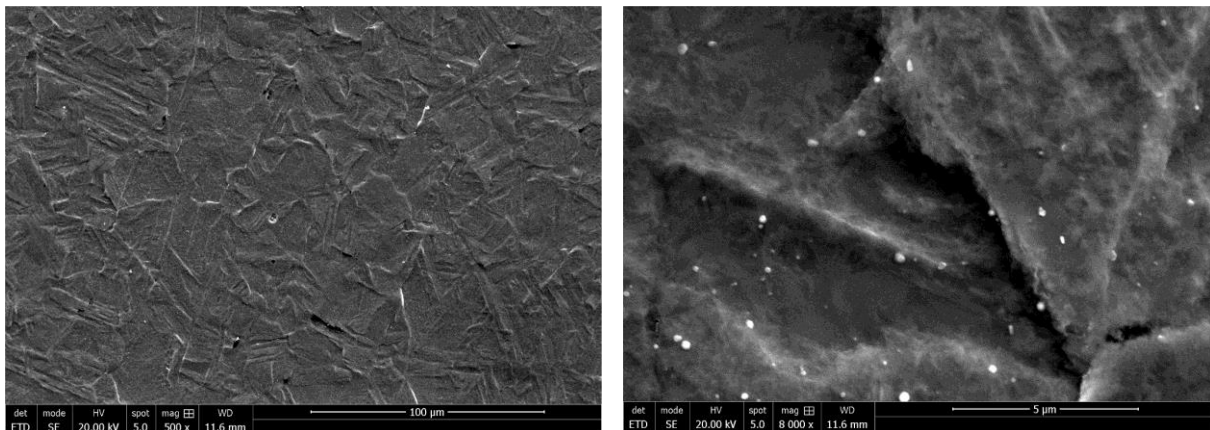


Figure 0-15. Images MEB de la surface de l'acier 4542 après nitruration.

La figure 17 montre les diffractogrammes partiels de l'acier 4542 non traité, nitruré et nitrocarburé. On trouve une structure ferritique cubique centrée (α') qui correspond à de la martensite pour l'acier non nitruré avec des traces d'austénite. Il est assez spéculatif d'analyser les résultats pour les traitements thermo-chimiques de cet alliage. Les interprétations suivantes sont plutôt à considérer comme des hypothèses. Dans le cas de la nitruration, on observe de la martensite expansée contenant de l'azote et notée α_N . Les profils de concentration présentés sur la figure 18 permettent de voir que l'on atteint une concentration en surface en azote de 16-17 at%. Le pic à $2\theta = 42,3^\circ$ devrait donc être attribué à α_N avec un paramètre de maille de 0,302 nm, valeur très élevée. Le pic à $44,47^\circ$ est plus difficile à interpréter et nous pensons qu'il s'agit également d'une ferrite expansée à l'azote avec un paramètre de maille de 0,2879 nm.

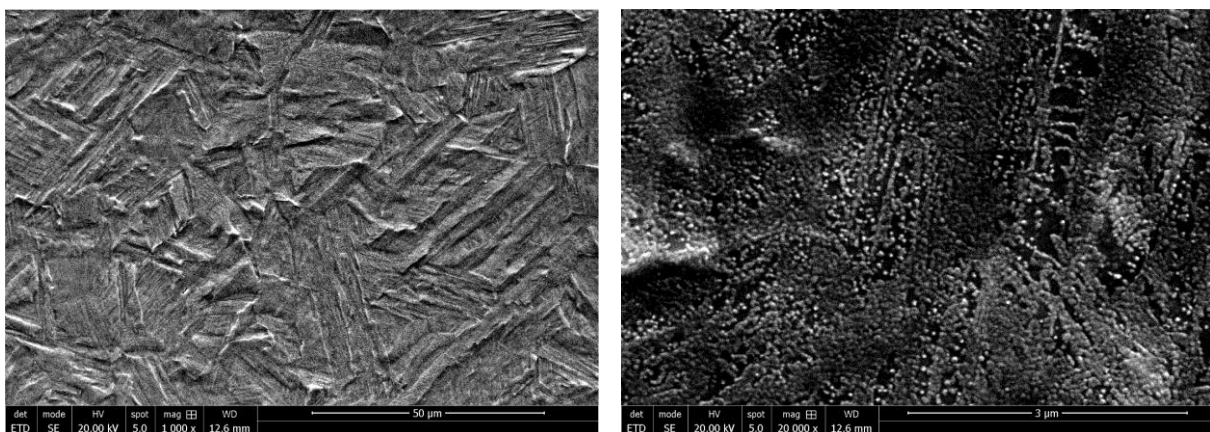


Figure 0-16. Images MEB de la surface de l'acier 4542 après nitrocarburation.

La figure 19 montre qu'il y a très peu d'azote (< 5 at%) dans l'échantillon nitrocarburé et que la concentration en carbone atteint 22 at% en surface. Il est donc possible que le pic à $2\theta = 47,71^\circ$ puisse être attribué à α_C avec un paramètre de maille de 0,2926 nm. Cette valeur est très élevée pour une ferrite au carbone. Le pic est très mal défini et comporte sans doute plusieurs contributions.

Le carbure Cr_3C_2 a également été détecté dans l'échantillon nitrocarburé par sa raie la plus intense répertoriée $39,75^\circ$ mais également celle à $40,78^\circ$.

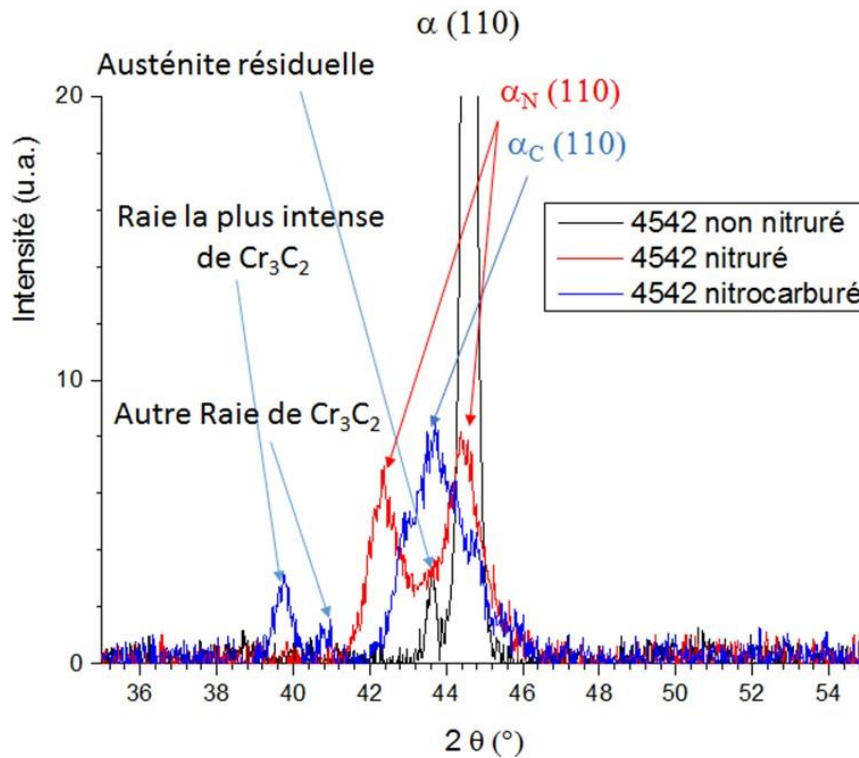


Figure 0-17. Diagrammes partiels de diffraction des rayons X pour l'acier 4542 non nitruré, nitruré et nitrocarburé.

Les figures 18 et 19 montrent les profils de concentration des éléments principaux présents dans les couches nitrurée (figure 18) et nitrocarburée (figure 19). La figure 18 montre que l'épaisseur de la couche nitrurée est de l'ordre d'une dizaine de microns et qu'elle contient uniquement de l'azote. La concentration superficielle en azote est comprise entre 15 et 16 at%, ce qui est plus faible que celle enregistrée pour l'acier 4116N. La partie droite de la figure 18 montre une couche d'oxyde superficiel mince (de l'ordre de 10 nm) qui contient du chrome, du nickel et du fer.

La figure 19 montre que le traitement de nitrocarburation ne permet d'introduire qu'une très faible quantité d'azote (5 at% en surface sur 2 μm). Le profil de concentration en carbone est semblable à celui obtenu pour l'acier austénitique. Il possède un maximum principal en surface (environ 20-22 at%) et un maximum secondaire (17 at% à environ 0,8 μm de la surface). La profondeur carburée est difficile à estimer. La partie droite de la figure 19 montre une couche d'oxyde superficiel mince (de l'ordre de 10 nm).

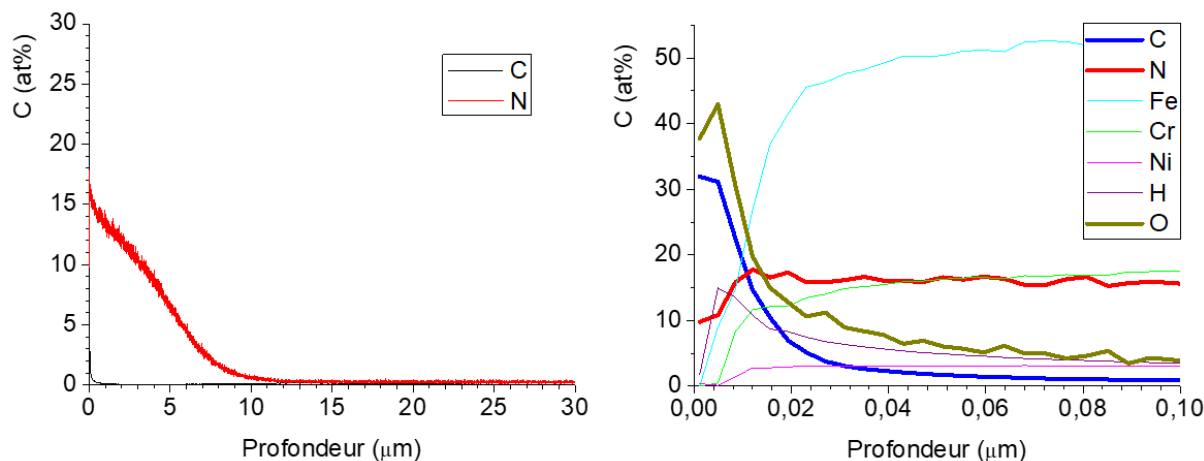


Figure 0-18. Profils de concentration des éléments dans la couche nitrurée de l'échantillon 4542. A gauche, profil de concentration en azote et en carbone et à droite détail des concentrations en extrême surface.

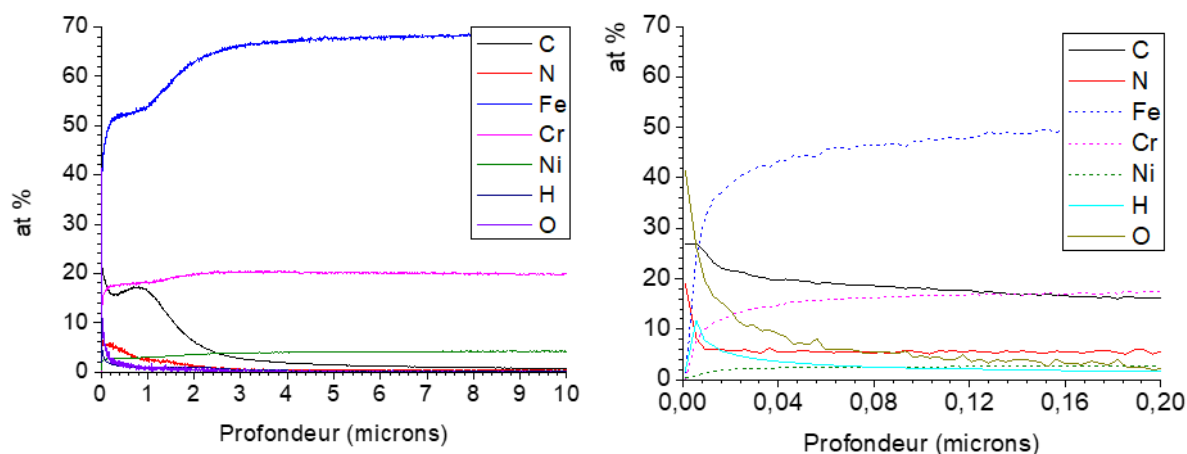


Figure 0-19. Profils de concentration des éléments dans la couche nitrocarburée de l'échantillon 4542. A gauche, profil de concentration en azote et en carbone et à droite détail des concentrations en extrême surface.

II. Tests de corrosion

Différents types de tests de corrosion ont été effectués sur 3 échantillons (4441, 4116N et 4542) traités dans deux conditions (nitruration et nitrocarburation) décrites dans le tableau 2. Le premier test est un test dit de brouillard salin ; il a été réalisé dans une enceinte climatique dont on peut voir une photographie sur la figure 20. La deuxième série de test est constituée de tests électrochimiques dont le principe est décrit sur la figure 20.

II.1. Tests en bouillard salin

Lors de ce test, les échantillons ont été soumis à une série de cycles, chaque cycle étant constitué de 8 h. d'expositions au brouillard salin (humidité 100 % à partir d'une solution constituée d'eau avec 5 g.l⁻¹ de NaCl à 40 °C) suivi d'un séchage à l'air ambiant de 16 h. Chaque cycle de 24 h. est répété plusieurs fois (figure 21).

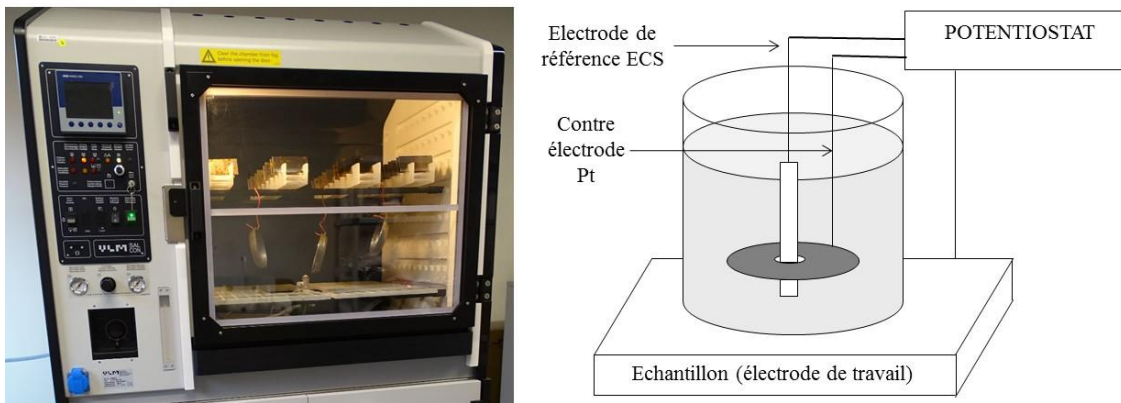


Figure 0-20. Description de l'enceinte climatique (partie gauche) et du principe des tests électrochimiques.

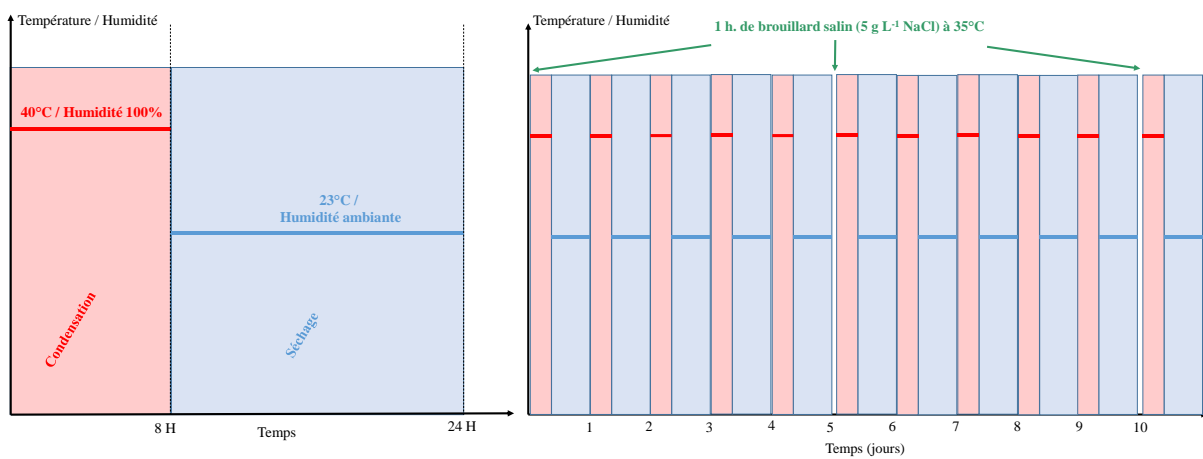


Figure 0-21. Description des cycles d'exposition au brouillard salin et de séchage.

La figure 22 présente des photographies des échantillons corrodés pour différents temps d'exposition au brouillard salin.

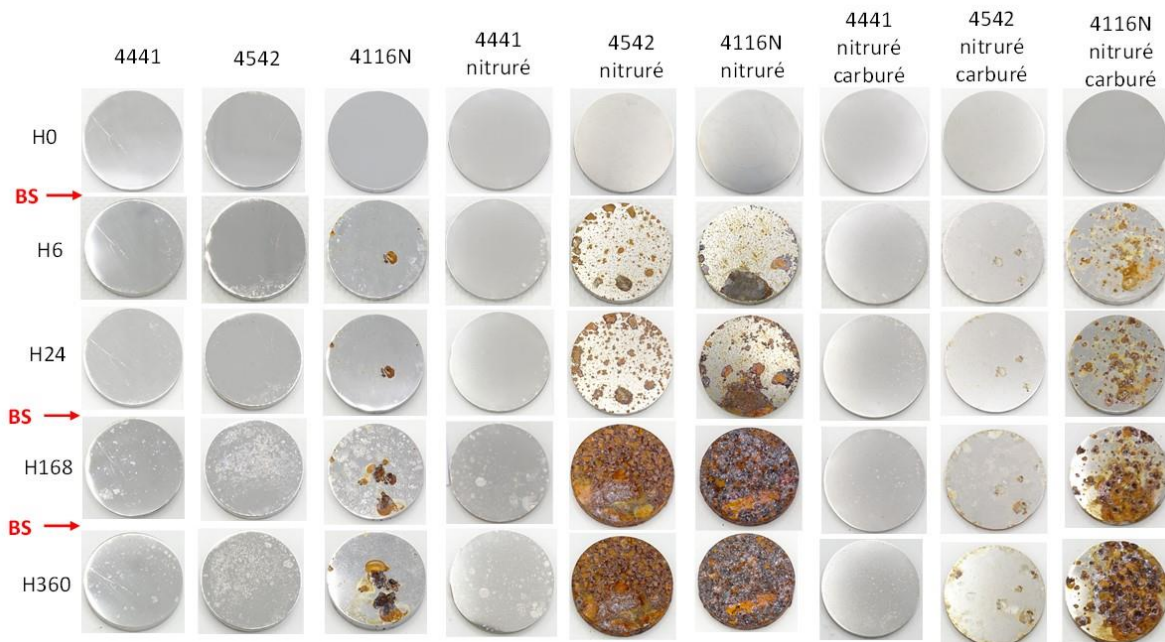


Figure 0-22. Ensemble des résultats obtenus au brouillard salin.

Si on compare les aciers non traités entre eux, on constate que la résistance à la corrosion est bien meilleure pour les aciers 4441 et 4542 que pour l'acier 4116N. La résistance à la corrosion est légèrement moins bonne pour l'acier 4542 que pour le 4441. Un tel comportement s'explique très bien par la concentration en chrome dans les différents alliages.

Pour l'acier inoxydable austénitique (4441) la résistance à la corrosion est très bonne, que ce soit pour le traitement de nitruration ou pour le traitement de nitrocarburation.

Pour l'acier inoxydable martensitique 4542, le traitement de nitruration produit des effets catastrophiques alors que le traitement de nitrocarburation a un comportement à la corrosion meilleur que le traitement de nitruration, mais moins bon que l'échantillon non traité.

Pour l'acier inoxydable martensitique 4116N, les deux traitements conduisent à une détérioration de la résistance à la corrosion. L'effet d'un traitement de carbonitruration étant moins catastrophique que celui d'un traitement de nitruration.

II.2. Tests électrochimiques

3 tests électrochimiques ont été effectués : des mesures de potentiel libre (Open Circuit Potentiel ou OCP), de la polarisation cyclique ainsi que de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les deux premiers tests sont basés sur des méthodes stationnaires alors que la troisième repose sur une méthode transitoire. Ils ont tous été menés dans une solution constituée d'eau avec 5 g.l^{-1} de NaCl à $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

II.2.1. Mesure du potentiel libre de corrosion (E_{corr})

Le potentiel libre de corrosion est le potentiel de l'électrode de travail relative à l'électrode de référence quand ni courant ni potentiel ne sont imposés à la cellule. Appelé également potentiel mixte, en circuit ouvert (OCP) ou potentiel d'abandon, sa valeur est définie par l'égalité des vitesses des réactions élémentaires de réduction et d'oxydation qui se produisent à la surface du matériau. C'est une technique relativement simple dans laquelle le seul paramètre requis à part le potentiel de référence est le temps. Elle a été utilisée pour mesurer le potentiel libre de corrosion des aciers. L'examen des propriétés de protection à la corrosion s'effectue en représentant le potentiel d'abandon (E_{corr}) en fonction du temps.

La partie gauche de la figure 23 montre l'évolution dans le temps de E_{corr} pour les trois aciers inoxydables non traités. On constate que l'acier 4116N est actif (il ne forme pas de film de protection), alors que les deux autres sont passifs (ils forment un film d'oxyde protecteur). L'acier 4542 est globalement passif mais il montre des signes de piqûration/repassivation.

La partie droite de la figure 23 montre l'évolution dans le temps de E_{corr} pour l'échantillon 4441 brut, nitruré et nitrocarburé. On constate que E_{corr} atteint une valeur plus élevée, plus vite pour les échantillons traités que pour l'échantillon non traité. Pour l'échantillon nitruré, on observe des variations importantes du potentiel de corrosion au cours du temps. Un tel comportement peut s'expliquer par des cycles de passivation/dépassivation de la surface.

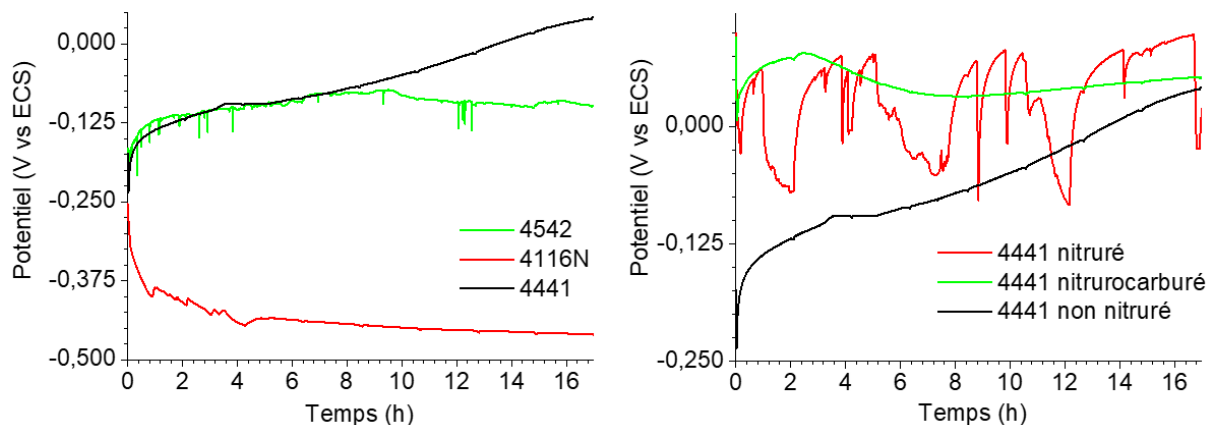


Figure 0-23. Evolution dans le temps du potentiel libre de corrosion, à gauche pour les échantillons non traités et à droite pour l'échantillon 4441 brut, nitruré et nitrocarburé.

La partie gauche de la figure 24 montre l'évolution dans le temps de E_{corr} pour l'échantillon 4542 brut, nitruré et nitrocarburé. On constate que l'échantillon 4542 nitruré est actif, ce qui confirme les tests en brouillard salin. Le traitement de nitrocarburation permet d'augmenter E_{corr} par rapport à l'échantillon non traité.

La partie droite de la figure 24 montre l'évolution dans le temps de E_{corr} pour l'échantillon 4116N brut, nitruré et nitrocarburé. On constate que E_{corr} atteint une valeur plus négative plus vite pour

l'échantillons nitruré que pour l'échantillon non traité. L'échantillon nitrocarburé a une valeur identique de E_{corr} que celle de l'échantillon non traité.

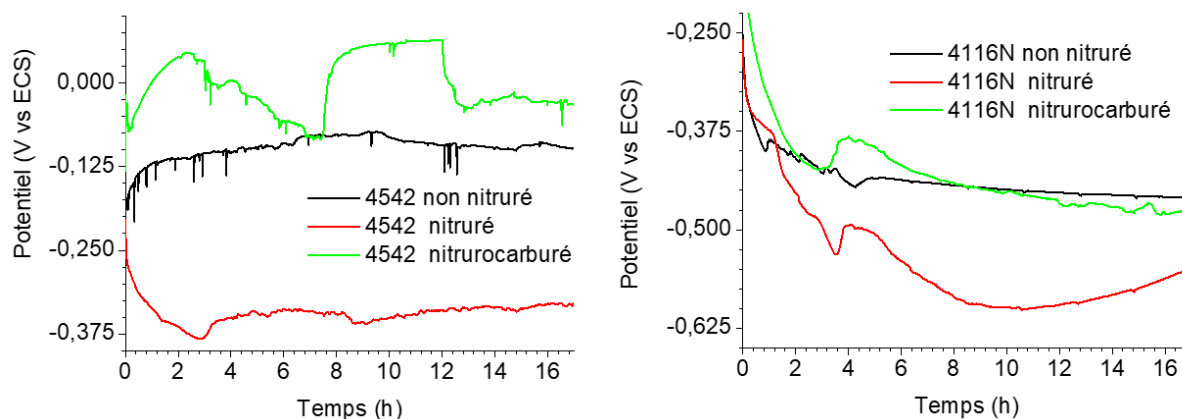


Figure 0-24. Evolution dans le temps du potentiel libre de corrosion, à gauche l'échantillon 4542 brut, nitruré et nitrocarburé et à droite pour l'échantillon 4116N brut, nitruré et nitrocarburé.

II.2.2. Mesure en polarisation cyclique

Dans ce test, la mesure ne se fait pas sur la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en calomel saturée (ECS) en circuit ouvert, mais sur la réponse en courant de l'électrode de travail au potentiel imposé. Le balayage en potentiel se réalise à partir d'un potentiel légèrement inférieur au potentiel libre de corrosion défini précédemment (généralement à un potentiel de $-0,2$ vs ECS) et jusqu'à une valeur de potentiel définie pour pouvoir renseigner sur l'aptitude à la passivation du matériau ainsi que le domaine d'existence d'un éventuel film passif. Plus ce domaine s'étend sur un large intervalle de potentiel et plus la densité de courant est faible, meilleure est la protection passive. La vitesse de balayage pour les courbes de polarisation est de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. C'est à une densité de courant valant $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ que le balayage se réalise en mode retour (reverse). La figure 25 montre l'allure générale des courbes de polarisation cyclique pour deux cas de figure différents⁹.

On distingue le potentiel de corrosion E_{corr} qui est défini comme le potentiel pour lequel on a un minimum de courant qui est appelé courant de corrosion i_{corr} ¹⁰. On peut observer ou non le potentiel de première passivation (flade potential) E_f . Lorsque l'on augmente le potentiel, on se trouve dans le domaine dit de « passivation ». Dans ce domaine, la densité de courant est constante ou varie peu alors que le potentiel augmente. A la fin du plateau de passivation, on commence à piqûrer le matériau et on définit le potentiel de piqûration E_{pit} lorsque la densité de courant augmente significativement. Il est parfois difficile de mesurer correctement E_{pit} . Pour une certaine valeur de densité de courant arbitrairement déterminée ($1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans notre cas) on applique un potentiel décroissant pour passer en mode retour. Plusieurs cas peuvent alors se présenter. La courbe de retour ne croise pas la courbe allée avant d'atteindre la transition anodique-cathodique TAC (cas de la partie gauche de la figure 25) ou les courbes se croisent au potentiel de repassivation E_{rep} (cas de la partie droite de la figure 25). Le

⁹ Les explications qui vont suivre sont tirées de la référence 37.

¹⁰ En fait, c'est une densité de courant.

cas de figure de la partie gauche de la figure 25 est généralement considéré comme un cas ne présentant pas de protection du matériau alors que celui de la partie droite est un cas présentant une protection du matériau.

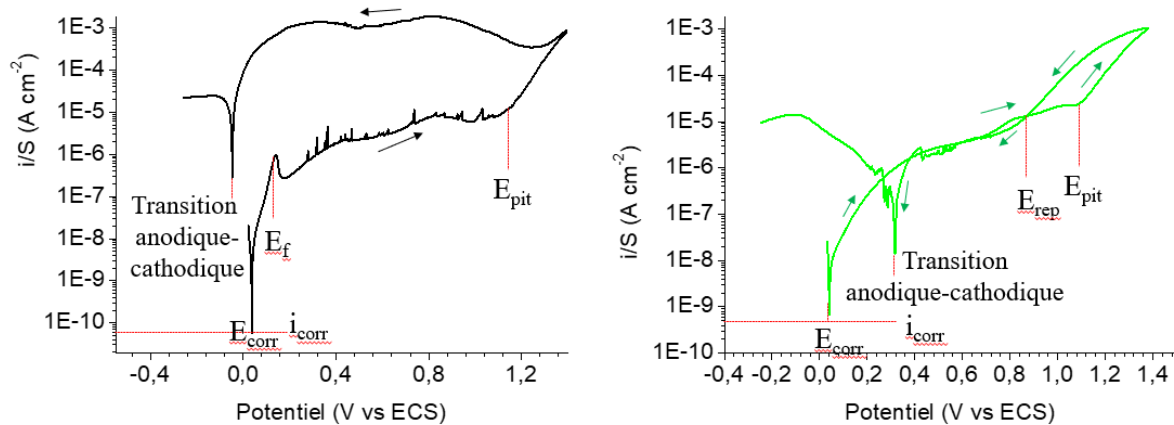


Figure 0-25. Allure générale des courbes de polarisation cyclique pour les métaux : à gauche un cas ne présentant pas une bonne protection du matériau et à droite un cas présentant une protection du matériau. Ces courbes sont issues de nos résultats.

L'évolution des courbes de polarisation cyclique pour les trois aciers inoxydables non traités est présentée sur la partie gauche de la figure 26. Bien qu'aucun des trois matériaux ne présente de potentiel de repassivation (sauf peut-être le 4116N pour lequel on aurait $E_{\text{corr}} = E_{\text{pit}}$), le comportement de l'acier 4441 est meilleur que celui de l'acier 4542 qui est lui-même meilleur que celui de l'acier 4116N.

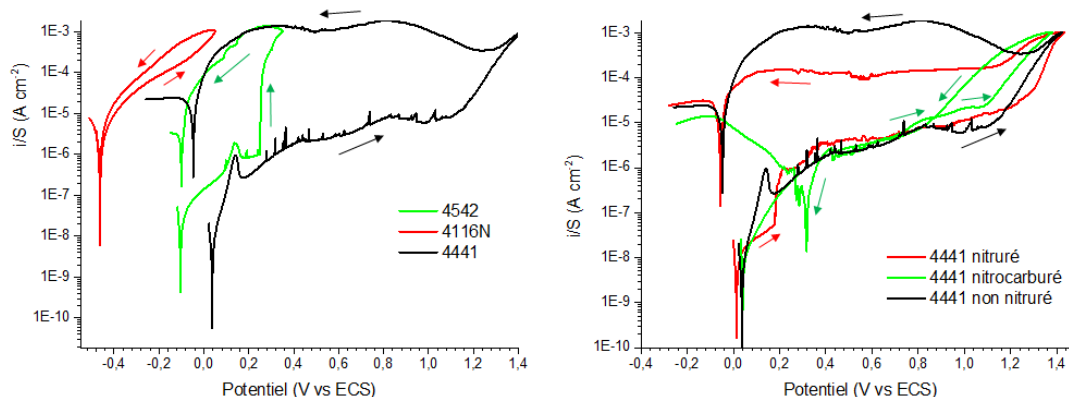


Figure 0-26. Comparaison des courbes de polarisation cyclique pour les échantillons non traités à gauche et pour l'échantillon 4441 brut, nitruré et nitrocarburé à droite.

La partie gauche de la figure 26 montre les courbes de polarisation cyclique pour l'échantillon 4441 brut, nitruré et nitrocarburé. On constate que l'échantillon nitruré a un comportement identique à l'échantillon brut; la densité de courant dans la partie descendante du cycle laisserait espérer une meilleure tenue à la corrosion. Le comportement de l'échantillon nitrocarburé présente des valeurs indiquant une meilleure tenue à la corrosion que celle de l'échantillon brut. En effet, une valeur de

repassivation apparaît pour $E_{rep} = 0,87$ V et la valeur de la TAC est plus élevée que E_{corr} . Les valeurs de E_{corr} sont sensiblement identiques pour l'échantillon nitrocarburé et l'échantillon brut.

La partie gauche de la figure 27 montre les courbes de polarisation cyclique pour l'échantillon 4542 brut, nitruré et nitrocarburé. L'échantillon nitruré présente un mauvais comportement : pas de plateau de passivation et i_{corr} beaucoup plus élevé (au moins un ordre de grandeur de plus que pour l'échantillon brut). En ce qui concerne l'échantillon nitrocarburé, on observe un plateau de passivation plus étendu mais un i_{corr} plus élevé que pour l'échantillon brut.

La partie droite de la figure 27 montre les courbes de polarisation cyclique pour l'échantillon 4116N brut, nitruré et nitrocarburé. Aucun des échantillons ne présente de plateau de passivation et l'échantillon nitruré présente un mauvais comportement avec un i_{cor} plus élevé que pour les autres échantillons.

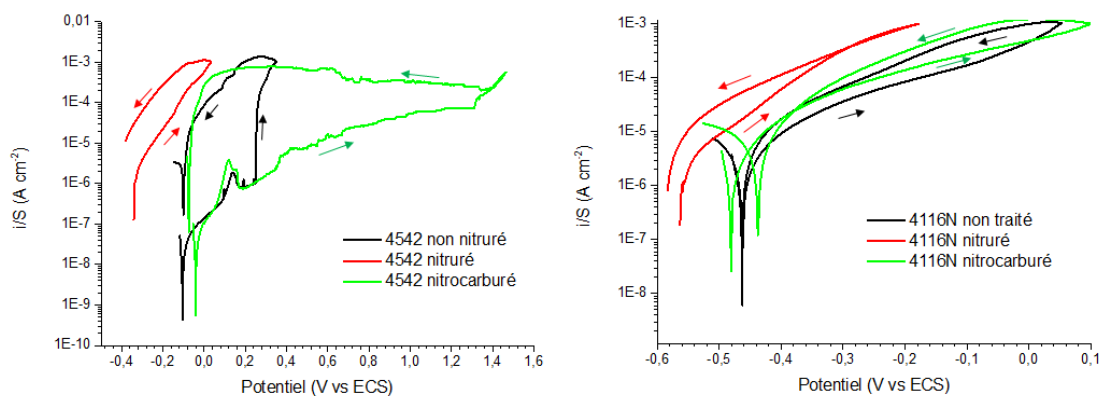


Figure 0-27. Comparaison des courbes de polarisation cyclique pour l'échantillon 4542 brut, nitruré et nitrocarburé à gauche et pour l'échantillon 4116N brut, nitruré et nitrocarburé à droite.

II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une méthode très utilisée pour examiner de nombreux facteurs à la surface de l'électrode de travail. Ces facteurs peuvent être la stabilité, la cinétique et la capacité de la double couche de l'électrode de référence entre autres. La mesure d'impédance est réalisée par application d'une faible perturbation de potentiel sinusoïdale autour du potentiel de circuit ouvert (OCP) équivalent au potentiel libre de corrosion (E_{corr}) de quelques mV (de 1 à 20 mV). Ce potentiel s'écrit alors $E = E_0 + \Delta E \sin(\omega t)$ et ainsi, tout décalage qui se produit dans la phase et l'amplitude de cette différence de potentiel a comme résultat un courant alternatif sinusoïdal, résultat de perturbations se déroulant au sein de la cellule. Ce courant s'écrit $I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t - \theta)$. Dans ces relations ΔI (A) et ΔE (V) représentent les amplitudes des signaux, E_0 et I_0 sont les composantes stationnaires, ω (rad.s^{-1}) la fréquence angulaire du signal et enfin θ ($^\circ$) l'angle de

déphasage entre le courant et la tension. L'impédance $Z(\omega)$ correspond alors au rapport $Z = \frac{E}{I} = |Z| e^{i\theta} = Z_R + i Z_i$ et $\tan(\theta) = \frac{Z_i}{Z_R}$. Les différents composants de la cellule électrochimique sont des facteurs déterminant dans l'impédance générale du système. Ces composants peuvent inclure des phénomènes tels que la diffusion, la couche de passivation, le transfert d'électrons et la résistance de la solution. La contribution relative de ces composants tend à montrer une variation en fonction des fréquences. Par exemple, la diffusion domine aux basses fréquences tandis que le transfert électronique est observable pour des plus hautes fréquences. Les résultats d'impédance sont exprimés en deux composantes, réelle et imaginaire, résultant du déphasage entre le potentiel et le courant. L'impédance électrochimique du système va être, par analogie, assimilée à une impédance électrique. Les phénomènes physico-chimiques se déroulant à l'interface vont être modélisés par des composants électriques. L'ensemble des composants va ainsi former un circuit électrique appelé circuit électrique équivalent. Les résultats sont représentés de façon générale selon deux diagrammes dont le premier est appelé diagramme de Nyquist, qui consiste à représenter la partie réelle en fonction de la partie imaginaire. Le second est le diagramme de Bode, pour lequel, d'une part, l'impédance totale du système $|Z|^{11}$ est représenté en fonction de la fréquence sur une double échelle logarithmique, et d'autre part, l'angle θ est représenté en fonction du logarithme de la fréquence. Les deux représentations donnent des informations identiques mais présentées de manière différentes. Nous ne présenterons pas les détails du circuit électrique équivalent car nous n'utiliserons ici que le résultat donné par la résistance de charge R_t . La figure 28 présente les diagrammes de Bode pour les échantillons non traités et les figure 31, 32 et 33 présente les diagrammes de Bode pour les échantillons nitrurés et nitrocarbures, respectivement pour les échantillons 4441, 4542 et 4161N. Les résultats d'impédances mesurée à basse fréquence (0,04 Hz) sont groupés dans le tableau 2. Plus les valeurs de résistance sont élevées, meilleur est censé être le caractère isolant de la couche superficielle et ainsi le comportement en corrosion.

¹¹ Il est à noter que les chimistes utilisent le nom d'impédance ou de résistance pour des quantités qui s'expriment en $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Ceci vient de l'utilisation de densités de courant dans les relations exprimées normalement pour un courant.

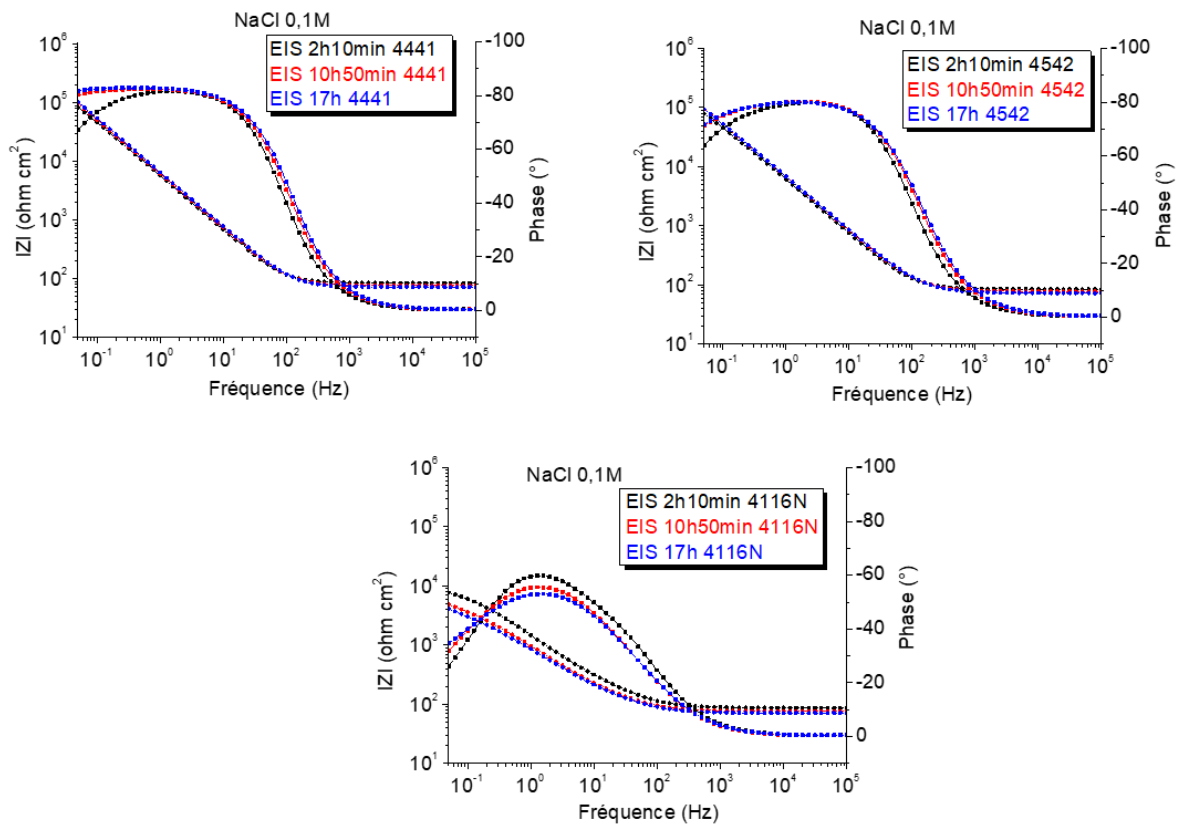


Figure 0-28. Diagrammes de Bode pour les échantillons non traités.

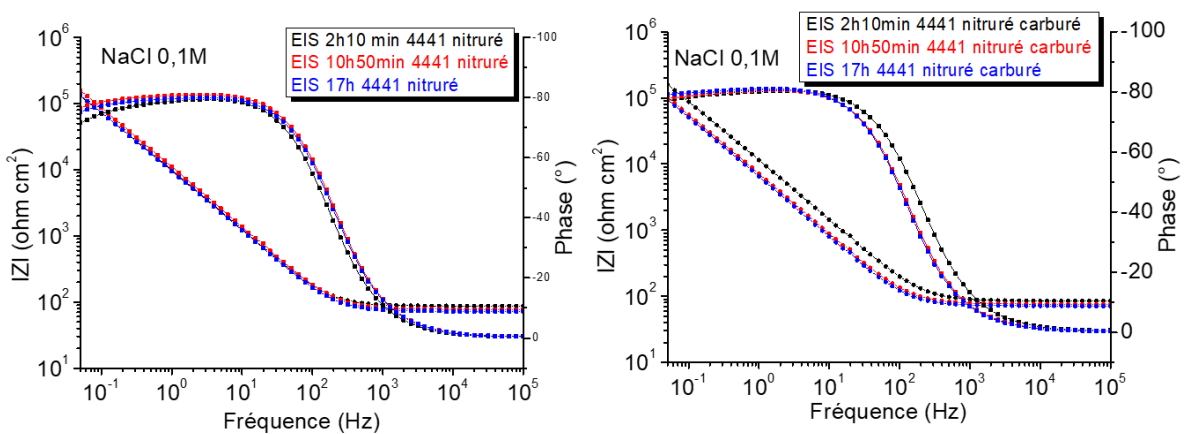


Figure 0-29. Diagrammes de Bode pour l'échantillon 4441 nitruré (à gauche) et nitrocarburé (à droite).

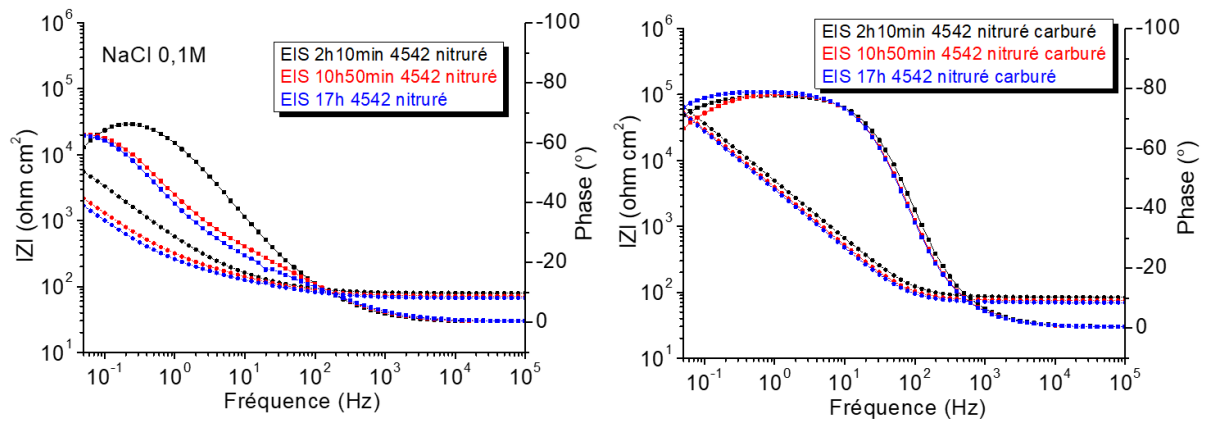


Figure 0-30. Diagrammes de Bode pour l'échantillon 4542 nitruré (à gauche) et nitrocarburé (à droite).

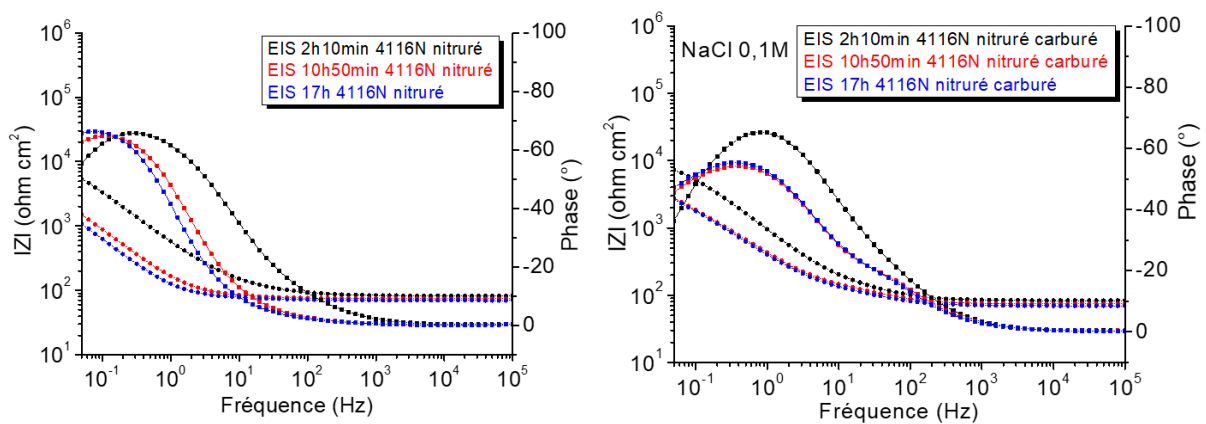


Figure 0-31. Diagrammes de Bode pour l'échantillon 4542 nitruré (à gauche) et nitrocarburé (à droite)

Tableau 2. Valeurs des résistances de transfert pour les échantillons traités et non traités

	Echantillons	Non traité $IZI_{0,04Hz} \Omega \text{ cm}^2$	Nitruré $IZI_{0,04Hz} \Omega \text{ cm}^2$	Nitrocarburé $IZI_{0,04Hz} \Omega \text{ cm}^2$
Acier austénitique	2 h. 4441	100 034	157 470	193 914
	11 h. 4441	120 125	193 903	123 887
Acier martensitique	2 h. 4542	93135	6429	79 087
	11 h. 4542	112 187	2587	63 685
	2 h. 4116N	8006	6233	7883
	11 h. 4116N	5267	1769	3129

Le tableau 2 permet de constater que les aciers 4441 et 4542 sont très résistants (une centaine de $k\Omega \cdot \text{cm}^2$) et que les valeurs sont inférieures d'un ordre de grandeur pour l'échantillon 4116N. Par ailleurs, la valeur de la résistance diminue avec le temps d'immersion pour cet acier, alors qu'elle augmente pour les deux autres. Pour l'échantillon 4441, les valeurs de résistance sont plus élevées pour les échantillons traités comparées à celles de l'échantillon brut. Ceci est encore plus vrai pour l'échantillon nitrocarburé. Pour l'échantillon 4542, le traitement de nitrocarburation diminue légèrement la valeur de la résistance et le traitement de nitruration affecte dramatiquement la valeur de la résistance. Pour l'échantillon 4116N, le traitement de nitrocarburation affecte la valeur de la résistance et le traitement de nitruration affecte grandement la valeur de la résistance .

III. Conclusion

Dans ce rapport nous avons traité et analysé le comportement en corrosion de différents échantillons d'aciers inoxydables fournis par Ugitech dans le cadre du projet SPOT. Sur la base de nos connaissances sur les traitements thermo-chimiques à basse température des aciers inoxydables austénitiques, nous avons sélectionné deux types de traitement à basse température (400°C) d'une durée de 6 heures : un traitement de nitruration avec un très faible pourcentage d'azote dans le mélange gazeux et un traitement de nitrocarburation avec un très faible pourcentage d'azote dans le mélange gazeux. Nous avons testé la résistance à la corrosion en présence de NaCl de trois aciers ayant été nitrurés et nitrocarbures dans les conditions exposées ci-dessus. Les aciers inoxydables choisis ont tous une forte teneur en chrome (de 14 à 18% en poids) mais des teneurs en nickel différentes (0,5 à 15% en poids).

Pour l'acier inoxydable austénitique, le traitement de nitruration donne une couche de 2 micromètres d'épaisseur avec une teneur en azote de 20 at% en surface. On peut en conclure qu'il n'est pas possible de réaliser des couches nitrurées avec de faibles concentrations superficielles en azote en réduisant la quantité d'azote dans le mélange gazeux. Le traitement de nitrocarburation permet, quant à lui d'atteindre une concentration superficielle en azote de l'ordre de 12 at% avec une concentration en carbone de l'ordre de 15 at%. La profondeur totale de la couche est plus élevée que pour le traitement de nitruration et atteint 6 à 7 micromètres. Nous ne détaillerons autant pas les résultats obtenus sur les aciers inoxydables martensitiques. La nitruration donne des couches plus épaisses (de 10 à 15 micromètre suivant l'acier) ayant une teneur superficielle en azote élevé pour des aciers de structure cubique centrée. Les traitements de nitrocarburation donnent des couches contenant principalement du carbone dont l'épaisseur est faible (de 1 à 3 micromètres suivant l'acier).

Les tests de corrosion effectués sont de deux natures, un test en brouillard salin et 3 tests électrochimiques : mesures de potentiel libre (Open Circuit Potentiel ou OCP), de la polarisation cyclique ainsi que de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats des tests de corrosion s'interprètent différemment suivant la nature des aciers inoxydables. En ce qui concerne l'acier inoxydable austénitique, son comportement vis-à-vis de la corrosion n'est pas amélioré par le traitement de nitruration. Le traitement de nitrocarburation semble au contraire améliorer le comportement à la corrosion de l'acier par rapport à l'acier non traité. Ceci est particulièrement intéressant et demanderait des investigations supplémentaires. Pour les aciers martensitiques, le traitement de nitruration est particulièrement néfaste vis-à-vis de la corrosion. Le traitement de nitrocarburation n'améliore pas la tenue à la corrosion des aciers martensitiques, il aurait même tendance à la détériorer. On notera aussi que l'acier contenant très peu de nickel n'a pas intrinsèquement un bon comportement en corrosion.

IV. Références de l'annexe 2

- [1] T. Czerwiec, N. Renevier, et H. Michel, « Low-temperature plasma-assisted nitriding », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 131, n° 1-3, p. 267-277, sept. 2000.
- [2] H. Dong, *International Materials Reviews*, 55 (2010) 65.
- [3] C.X. Li, T. Bell, "A comparative study of low temperature plasma nitriding, carburising and nitrocarburising of AISI 410 martensitic stainless steel", *Materials Science and Technology*, 23 (2007) 355-361
- [4] C.X. Li, T. Bell, "Corrosion properties of plasma nitride AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions", *Corrosion Science* 48 (2006) 2036-2049.
- [5] P. Corengia, G. Ybarra, C. Moina, A. Cabo, E. Broitman, "Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitride AISI 410 martensitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*. 2004; 187(1):63-69.
- [6] S. Kim, J. Yoo, J. Priest, M. Fewell, Characteristics of martensitic stainless steel nitride in a low-pressure RF plasma, *Surf. Coat. Technol.* 163-164 (2003) 380–385.
- [7] Y. Xi, D. Liu, D. Han, Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2577–2583.
- [8] Y. Xi, D. Liu, D. Han, Improvement of erosion and erosion–corrosion resistance of AISI 420 stainless steel by low temperature plasma nitriding, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5953–5958.
- [9] F.A.P. Fernandes, G.E Totten, J. Gallego, L.C Casteletti, " Plasma nitriding and nitrocarburising of a supermartensitic stainless steel", *Inter. Heat Treatment and Surface Engineering* 6 (2012) 24-27.
- [10] C.J. Scheuer, R.P. Cardoso, M. Mafra, S.F. Brunatto, "AISI 420 martensitic stainless steel low-temperature plasma assisted carburizing kinetics," *Surface and Coatings Technology*, 214 (2013) 30-37.
- [11] C.J. Scheuer, R.P. Cardoso, F.I. Zanetti, T. Amaral, S.F. Brunatto, "Low-temperature plasma carburizing of AISI 420 martensitic stainless steel: Influence of gas mixture and gas flow rate", *Surface and Coatings Technology*, 206 (2012) 5085-5090.
- [12] C.J. Scheuer, R.P. Cardoso, R. Pereira, M. Mafra, S.F. Brunatto, "Low temperature plasma carburizing of martensitic stainless steel," *Materials Science and Engineering A*. 539 (2012) 369-372.
- [13] V. Angelini, I. Boromei, C. Martini, C.J. Scheuer, R.P. Cardoso, S.F. Brunatto, L. Ceschini, "Dry sliding behavior (block-on-ring tests) of AISI 420 martensitic stainless steel, surface hardened by low temperature plasma-assisted carburizing", *Tribology International* 103 (2016) 555–565.
- [14] R.L. Liu, M.F. Yan, "Improvement of wear and corrosion resistances of 17–4PH stainless steel by plasma nitrocarburizing," *Materials & Design*, 31 (2010) 2355-2359.
- [15] M.F. Yan, R.L. Liu, "Influence of process time on microstructure and properties of 17-4PH steel plasma nitrocarburized with rare earths addition at low temperature," *Applied Surface Science*, 256 (2010) 6065-6071.
- [16] M.F. Yan, R.L. Liu, D.L. Wu, "Improving the mechanical properties of 17-4PH stainless steel by low temperature plasma surface treatment," *Materials & Design*, 31 (2010) 2270-2273.
- [17] R.L. Liu, M.F. Yan, Y.Q. Wu, C.Z. Zhao, "Microstructure and properties of 17-4PH steel plasma nitrocarburized with a carrier gas containing rare earth elements", *Materials Characterization*, 61 (2010) 19-24.
- [18] A.D. Anjos, C.J. Scheuer, S.F. Brunatto, R.P. Cardoso, "Low temperature plasma nitrocarburizing of the AISI 420 martensitic stainless steel: microstructure and process kinetics," *Surface and Coatings Technology*, 215 (2015) 51-57.
- [19] A. Barua, H. Kim, I. Lee, "Effect of the amount of CH₄ gas on the characteristics of surface layers of low temperature plasma nitrided martensitic precipitation-hardening stainless steel, *Surface and Coatings Technology* 307 (2016) 1034–1040.
- [20] C.J. Scheuer, F. I. Zanetti, R.P. Cardoso, S. F. Brunatto, Ultra-low—to high-temperature plasma-assisted nitriding: revisiting and going further on the martensitic stainless steel treatment, *Mater. Res. Express* 6 (2019) 026529 <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaeca2>.

- [21] Y.X. Wang, Z.B. Chen, M.F. Yan, C.S. Zhang, H.T. Chen, Y.D. Zhu, Preparation and characterization of ultra-refined expanded martensite α'_N , *Surf. Coat. Technol.* 326 (2017) 216–223, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.055>
- [22] R.L. Liu, F. Yan, C.Y. Wei, M.F. Yan, Characteristics of carbon-expanded α phase layer on AISI 431 stainless steel using experimental and first-principles calculation methods, *Surf. Coat. Technol.* 375 (2019) 66–73, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.004>
- [23] A. Farghali, T. Aizawa, Nitrogen supersaturation process in the AISI420 martensitic stainless steels by low temperature plasma nitriding *ISIJ International* 58 (2018), 401–407, <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-451>
- [24] O. P. Calabokis, Y. N. de la Rosa, C.M. Lepienski, R. Perito Cardoso, P. C. Borges, Crevice and pitting corrosion of low temperature plasma nitrided UNS S32750 super duplex stainless steel, *Surf. Coat. Technol.* 413 (2021) 127095, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127095>
- [25] I. Braceras, I. Ibáñez, S. Domínguez-Meister, A. Urgebain, J.A. Sánchez-García, A. Larrañaga, I. Garmendia, Corrosion preserving high density plasma treatment of precipitation hardening stainless steel, *Surf. Coat. Technol.* 355 (2018) 174–180, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.01.036>
- [26] Y. Li, Y. He, J. Xiu, W. Wang, Y. Zhu, B. Hu, Wear and corrosion properties of AISI 420 martensitic stainless steel treated by active screen plasma nitriding, *Surf. Coat. Technol.* 329 (2017) 184–192, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.09.021>.
- [27] H. Shen, L. Wang, Mechanism and properties of plasma nitriding AISI 420 stainless steel at low temperature and anodic (ground) potential, *Surf. Coat. Technol.* 403 (2020) 126390, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126390>.
- [28] L.A. Espitia, H. Dong, X-L Li, C.E.Pinedo, A.P.Tschiptschin, “Cavitation erosion resistance and wear mechanisms of active screen low temperature plasma nitride AISI 410 martensitic stainless steel”, *Wear* 332–333 (2015) 1070–1079.
- [29] P. Cisquini, S.V. Ramos, P.R.P. Viana, V.F.C. Lins, A.R. Franco Jr., E.A. Vieira, Effect of the roughness produced by plasma nitrocarburizing on corrosion resistance of AISI 304 austenitic stainless steel, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 1897–1906, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.01.006>
- [30] F.F Augusto Pires, C.A Picone, G.E. Totten, L.C. Casteletti. "Corrosion Behavior of Plasma Nitrided and Nitrocarburised Supermartensitic Stainless Steel." *Materials Research* 21, no. 3 (2018).
- [31] I. Lee, Combination of plasma nitriding and nitrocarburizing treatments of AISI630 martensitic precipitation hardening stainless steel, *Surf. Coat. Technol.* 376 (2019) 8–14, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.078>.
- [32] J. Pelletier, A. Lacoste, Y. Arnal, T. Lagarde, C. Lincot, et D. Hertz, « New trends in DECR plasma technology: applications to novel duplex treatments and process combinations with extreme plasma specifications », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 139, no 2-3, p. 222-232, mai 2001.
- [33] T. Czerwicz, H. He, G. Marcos, T. Thiriet, S. Weber, H. Michel, « Fundamental and innovations in plasma assisted diffusion of nitrogen and carbon in austenitic stainless steels and related alloys”, *Plasma Processes and Polymers* 6 (2009) 401.
- [34] T. Czerwicz, H. He, S. Weber, C. Dong, H. Michel, “On the occurrence of dual diffusion layers during plasma assisted nitriding of austenitic stainless steel”, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006), 5289–5295.
- [35] Y. Guo, Etude des interactions entre l’azote et le carbone lors de traitements séquencés de nitruration, de carburation et de nitrocarburation à basse température d’aciers inoxydables austénitiques : application à la texturation de surface. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2010.
- [36] Nicolas Thévenon-Lacôte, Etude comparative des comportements électrochimique et diélectrique des aciers 18FM et 316L, Stage recherche EEIGM de 5^{ème} année, 2017/2018.
- [37] S. Esmailzadeh, M. Aliofkhaezain H. Sarlak, Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals: A Review, *Investigation Methods for Physicochemical systems* ISSN 2070-2051, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2018, Vol. 54, No. 5, pp. 976–989.

