



HAL
open science

Le nitrure d'aluminium : de la poudre au substrat

J. Jarrige, J. Mexmain, M. Oumaloul, R. Bachelard, J. Disson

► **To cite this version:**

J. Jarrige, J. Mexmain, M. Oumaloul, R. Bachelard, J. Disson. Le nitrure d'aluminium : de la poudre au substrat. Journal de Physique III, 1993, 3 (4), pp.703-712. 10.1051/jp3:1993106 . jpa-00248951

HAL Id: jpa-00248951

<https://hal.science/jpa-00248951>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

Classification

Physics Abstracts

81.20 — 81.20J — 81.20L

Le nitrure d'aluminium : de la poudre au substrat

J. Jarrige ⁽¹⁾, J. Mexmain ⁽¹⁾, M. Oumaloul ⁽¹⁾, R. Bachelard ⁽²⁾ et J. P. Disson ⁽²⁾

Avec la collaboration technique de D. Tetard

⁽¹⁾ Laboratoire de Céramiques Nouvelles, URA CNRS 320, Limoges, France

⁽²⁾ CRRA ELF ATOCHEM, Pierre Bénite, France

(Reçu le 25 mai 1992, révisé le 22 décembre 1992, accepté le 7 janvier 1993)

Résumé. — Le nitrure d'aluminium est le matériau appelé à remplacer l'alumine ou l'oxyde de béryllium en tant que substrat dans les circuits de puissance en microélectronique. La poudre utilisée préparée par carbonituration a été mise en suspension dans le milieu azéotropique butanone-2-éthanol en présence d'un ester phosphorique. Conductivité, sédimentation, viscosité ont permis d'appréhender les phénomènes qui permettent de défloculer la suspension. La stabilité est assurée par un mécanisme électrostatique ayant une contribution stérique. Le nitrure est coulé en bande puis fritté à 1 850 °C sous azote. La qualité et la faible teneur du liant permettent de l'éliminer dans le même four à 650 °C. Les conductivités thermiques des substrats sont comprises entre 160 et 200 W/m.K.

Abstract. — The aluminium nitride is a material which should replace alumina or beryllia as substrate for power electronic applications. The powder, prepared by carbothermal nitridation, is dispersed in a butanone-2-ethanol azeotrop solvent with a phosphate ester. Electrical conductivity, sedimentation, viscosity have been used to determine which phenomena take place in the defloculation of the suspension. The stability of AlN suspensions is due mainly to an electrostatic mechanism, with a steric contribution. The aluminium nitride tape-casting slip has been sintered at 1 850 °C in a nitrogen atmosphere. Removing of the binder and plasticizer can be performed in the same oven at 650 °C, due to their nature and low concentration. The thermal conductivity of the substrates has been measured and is in the 160 to 200 W/m.K range.

Introduction.

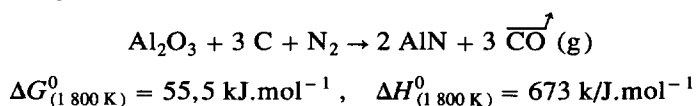
L'utilisation du nitrure d'aluminium pour la réalisation de substrats pour la microélectronique se justifie par une conductivité thermique 10 fois supérieure à celle de l'alumine. La maîtrise de la mise en forme du nitrure par coulage d'une barbotine nécessite une bonne compréhension des problèmes de dispersion de la poudre dans le solvant organique en présence d'un défloculant. La stabilité des suspensions des particules céramiques est contrôlée par les énergies d'interaction entre les particules. Le mécanisme d'interaction peut être électrostatique ou/et stérique, cela dépend de la nature de la poudre, du solvant et du dispersant [1, 2].

Les études des propriétés et du comportement des suspensions non aqueuses sont limitées. Mikeska [3] a montré que le maximum de stabilité de la poudre BaTiO_3 en présence d'un ester phosphorique est obtenue avec le mélange azéotrope Butanone-2-Ethanol (BE). Chartier [4] a montré que le degré de stabilité de la suspension d'alumine dans ce même solvant dépend des caractéristiques de l'ester phosphorique. Le même couple solvant/dispersant a été utilisé pour stabiliser des suspensions du nitrure d'aluminium [5].

Dans cette étude, nous essayons de préciser le mécanisme qui permet à l'ester phosphorique de stabiliser la suspension du nitrure d'aluminium afin de maîtriser la défloculation, donc d'optimiser la mise en forme sous forme de bandes. Les performances des frittés : conductivité thermique élevée, reproductibilité dépendent en effet de cette étape du process.

1. Synthèse et caractéristiques de la poudre de nitrure d'aluminium.

La poudre de nitrure d'aluminium est fabriquée par la Société Elf Atochem selon le procédé de carbonituration [6]. Un mélange composé de poudres fines d'alumine et de carbone est porté à une température comprise entre 1 500 et 1 600 °C, sous courant d'azote, pour réagir selon la réaction endothermique :



Le carbone est utilisé en léger excès par rapport à la stœchiométrie de la réaction pour, d'une part favoriser la transformation totale de l'alumine, d'autre part éviter que les grains d'alumine ou de nitrure ne se soudent trop les uns aux autres. Ainsi, après élimination du carbone excédentaire à l'air à 600 °C, une simple désagglomération permet d'obtenir la poudre fine.

La poudre de référence A2C utilisé dans cette étude a les caractéristiques suivantes : $d_{50} = 1,4 \mu\text{m}$, $\sigma^2 = 3,2$ (Sédigraph); surface spécifique = $3,6 \text{ m}^2/\text{g}$; O = 1,1 %; C = 0,1 %; Fe \approx 40 ppm, Si \approx 100 ppm. Elle est illustrée en figure 1.

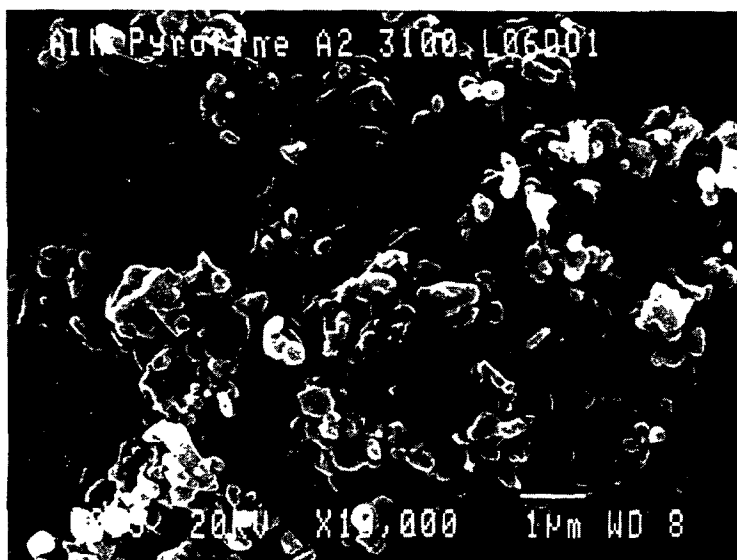


Fig. 1. — Micrographie de la poudre ATOCHEM A2C.

[ATOACHEM A2C powder micrography.]

2. Défloculation de la poudre de nitrure d'aluminium.

La mise en forme du nitrure d'aluminium par coulage nécessite de trouver un solvant pour réaliser les barbotines et un défloculant pour séparer les grains de poudre et permettre un empilement compact pour éliminer la porosité. Or, la poudre de nitrure se recouvre dans l'air d'un film de type AlO_xN_y [7] plus ou moins défini, ou d'hydroxydes d'aluminium. Dans l'eau, la poudre s'hydrolyse quel que soit le pH. De ce fait, l'eau ne peut être un solvant pour réaliser une barbotine. Parmi les solvants possibles, le mélange azéotrope butanone-2-éthanol (BE) semble convenir (l'azéotrope évite l'évaporation préférentielle d'un solvant). La constante diélectrique mesurée est de 19.

Le dispersant utilisé est un ester phosphorique (EP), le Beycostat C103, constitué de 40 % de monoalkylester, de 50 % de dialkylester, de 9 % de molécules libres et de 1 % d'acide phosphorique. La longueur des chaînes carbonées est comprise entre 12 et 15 atomes de carbone, quel que soit l'ester. La dissolution de l'ester dans l'eau provoque une diminution du pH : l'ester s'ionise et se comporte comme un acide faible. Dans le solvant organique (BE), il existe une légère ionisation et les espèces chimiques présentes sont essentiellement des protons H^+ solvatés, des anions phosphates et des molécules neutres d'ester.

Les tests qualitatifs d'électrophorèse montrent que :

- dans le solvant BE les grains de poudre se dirigent vers la cathode, ce qui implique une charge superficielle positive ;
- l'addition d'ester accroît la mobilité vers la cathode, donc l'intensité de la charge ;
- l'ajout d'eau diminue au contraire la mobilité qui prend une valeur inférieure au cas initial.

2.1 CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES SUSPENSIONS. — Pour déterminer les interactions dispersant-particule solide, nous avons suivi l'évolution de la conductivité électrique des suspensions et nous l'avons comparée à celle des solutions solvant-dispersant. Les mesures ont été réalisées en fonction de la concentration en ester (Fig. 2) et pour des proportions AlN /solvant de 30 % en masse. On constate que le dispersant s'ionise puisque la conductivité

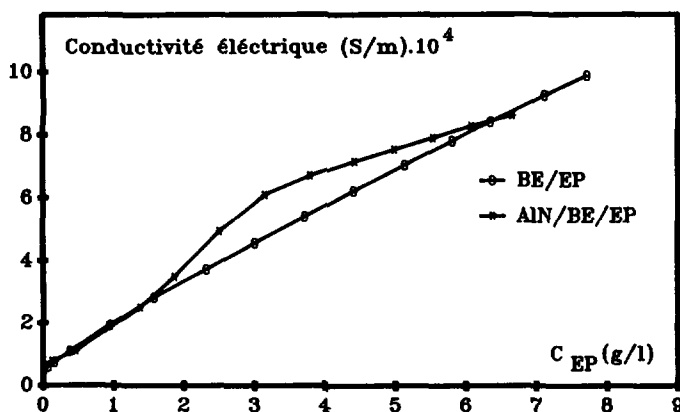


Fig. 2. — Evolution de la conductivité des solutions butanone 2 éthanol-ester phosphorique et de la suspension avec la poudre de nitrure d'aluminium en fonction de la concentration en ester phosphorique.

[Butanone 2 ethanol-phosphoric ester solutions conductivity and AlN powder suspensions evolutions versus phosphoric ester concentration.]

croît avec la concentration en ester. Lorsque de la poudre de nitrure est ajoutée, l'évolution de la conductivité permet de distinguer 3 zones :

— à faible teneur en ester les interactions poudre/ester sont négligeables devant les interactions poudre/solvant : la conductivité électrique n'est pas modifiée par l'ajout de poudre ;

— à teneur moyenne les interactions entre poudre/ester deviennent plus fortes que celles entre la poudre et le solvant. Ce sont les protons qui s'adsorbent et il y a déplacement de l'équilibre d'ionisation de l'ester, ce qui correspond à un accroissement du taux de dissociation. La force ionique de la solution croît car la concentration des ions phosphates augmente et la conductivité électrique devient supérieure à celle de la solution sans poudre ;

— à teneur plus élevée (> 6 g/l), les sites d'adsorption deviennent saturés, il n'y a plus d'adsorption : le taux de dissociation de l'ester diminue quand la concentration de l'ester augmente.

Le mécanisme de défloculation serait dû au fait que les protons H^+ s'adsorbent sur les grains du nitrure apportant des charges positives à la surface. Une partie des ions phosphates est attirée par des forces électrostatiques à la surface du nitrure dans la double couche électrique. Les chaînes carbonées non polarisées de l'ester, lyophiliques, s'étendent dans le solvant peu polaire. On est en présence d'un mécanisme électrostatique avec une contribution stérique.

Dans une suspension AlN /solvant de 7,7 % en masse, en l'absence de dispersant, la taille des grains de nitrure présente une répartition étroite dont le diamètre moyen est de $1,7 \mu m$. Cela signifie qu'en l'absence d'ester, les interactions répulsives entre les particules de nitrure sont suffisamment élevées pour empêcher la formation d'agglomérats. L'ajout d'ester en quantité croissante n'entraîne pas de modification significative de cet état. Ainsi, à ce niveau de concentration en nitrure, l'influence de l'ester sur la dispersion dans ce solvant est pratiquement nulle.

2.2 SÉDIMENTATION DES BARBOTINES. — Si l'on compare trois suspensions de nitrure avec un rapport en volume AlN /Solvant de 8 %, la première sans dispersant, la seconde avec 0,8 % masse EP/AlN et la troisième correspondant à la seconde avec 4,5 % vol H_2O/BE , il apparaît

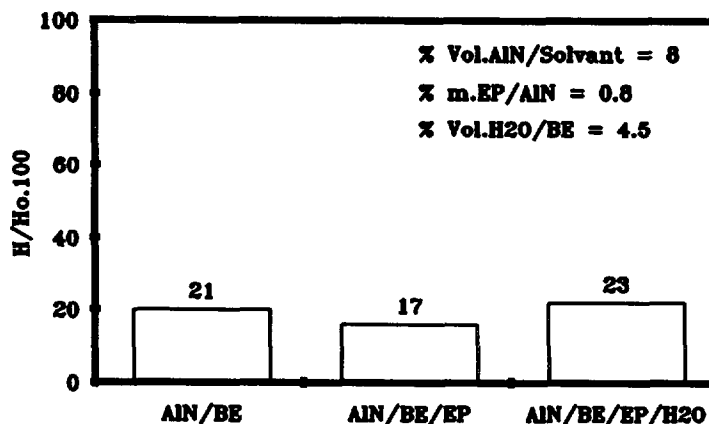


Fig. 3. — Variation de la hauteur de sédiment pour les suspensions de nitrure d'aluminium sans, avec dispersant et avec dispersant en présence d'eau.

[Sediment height variation *versus* without, with dispersant and with water and dispersant AlN suspensions.]

qu'après 15 jours de sédimentation gravitationnelle le rapport des hauteurs des sédiments H/H_0 passe respectivement de 21 à 17 % et à 23 % (Fig. 3). En absence d'ester, la hauteur de sédiment est déjà faible, mais la présence de l'ester phosphorique la diminue à nouveau car l'ester a augmenté les forces répulsives par adsorption des protons H^+ à la surface des grains de nitrure pour contrecarrer l'augmentation des forces attractives due à la distance interparticulaire lorsque la concentration en nitrure augmente. Par contre, lorsque l'eau est présente, le volume du sédiment croît : les interactions répulsives entre les particules diminuent, ce qui peut s'expliquer par la formation partielle d'hémi-micelles [8] à la surface des grains du fait que les chaînes carbonées ont un caractère hydrophobe, et par l'absorption des molécules dipolaires de l'eau à la place du dispersant.

2.3 VISCOSITÉ DES BARBOTINES. — Il est nécessaire d'avoir des suspensions bien défloculées pour préparer des barbotines adaptées au coulage en bande, il faut de plus que leur viscosité permette le procédé. La figure 4 montre la variation de la viscosité en fonction du pourcentage

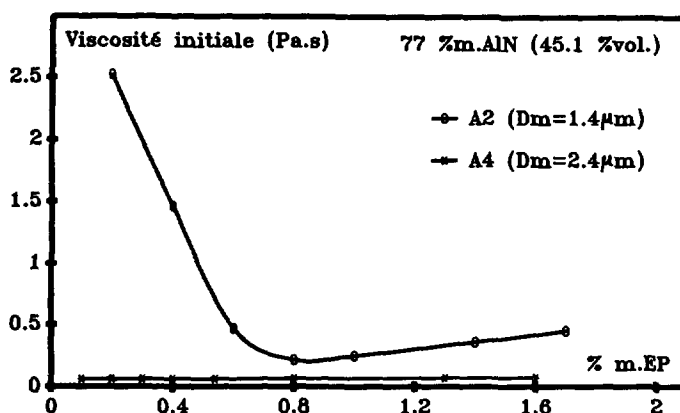


Fig. 4. — Evolution de la viscosité des barbotines de nitrure d'aluminium en fonction de la teneur en dispersant pour deux poudres de diamètres moyens des grains différents.

[The evolution of AlN slurry viscosity *versus* dispersant content for two powders having different average grain-sizes.]

en masse d'ester pour des barbotines contenant 77 % m.AlN/BE. La viscosité diminue rapidement puis semble croître lentement quand le taux d'ester croît. Le minimum est donné pour 0,8 % EP/AlN. Le comportement est pseudo-plastique. Lorsque la poudre a un diamètre de $2,4 \mu m$, la viscosité reste constante dans tout le domaine de concentration, le comportement devient newtonien. Les particules fines ($\varnothing = 1,4 \mu m$) étant plus nombreuses, les distances interparticulaires sont plus petites et les forces d'attraction de van der Waals plus grandes d'où une viscosité plus élevée. Lorsque la masse de poudre de nitrure varie pour un mélange 1 % EP/AlN, la viscosité reste constante jusqu'à une concentration de 75 % en AlN, les barbotines ayant un comportement newtonien. L'augmentation de la teneur en nitrure amène une diminution rapide de la proportion de liquide nécessaire au mouvement des particules, donc la viscosité croît, les barbotines deviennent pseudo-plastiques (Fig. 5).

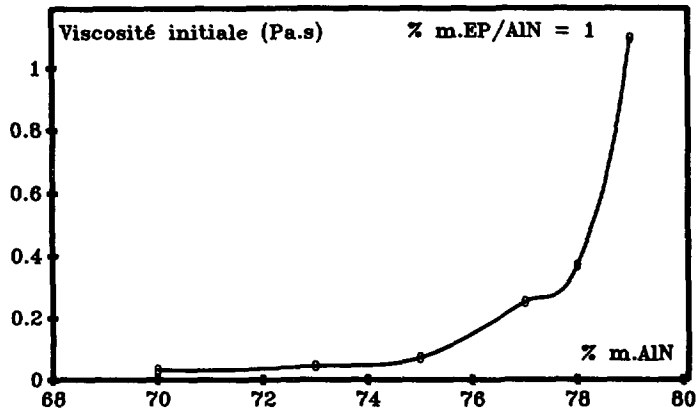


Fig. 5. — Variation de la viscosité des barbotines en fonction de la teneur en nitrure d'aluminium pour une valeur de dispersant.

[Slurry viscosity variation *versus* AIN content for one dispersant value.]

3. Mise en forme.

La mise en forme est réalisée par coulage en bande. Les barbotines sont préparées en rajoutant au solvant et au dispersant des liants et des plastifiants donnés par la littérature [5], mais dont nous avons minimisé la teneur pour éviter le déliantage préalable et pouvoir fritter le substrat dans un four en atmosphère d'azote. Les constituants de la barbotine sont donnés au tableau I.

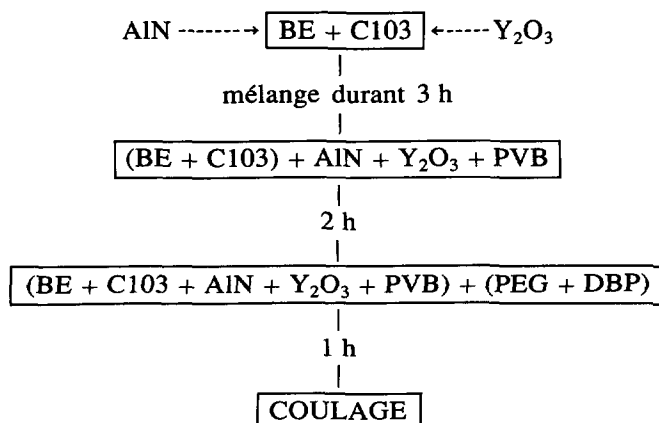
Tableau I. — *Constituants de la barbotine de coulage en bande.*

[Constituants slurry of tape-casting.]

Poudre	AIN, A2
Ajout frittage	Y ₂ O ₃ , RP
Solvant	Azéotrope Butanone-2-Ethanol (BE)
Défloculant	C103 Beycostat (EP)
Liant	Polyvinylbutyral (PVB)
Plastifiant	Dibutylphtalate (DBP) Polyéthylèneglycol 1 500 (PEG)

La technologie du mélange joue un rôle considérable pour l'obtention d'une suspension homogène et de viscosité minimale. L'organigramme présenté au tableau II demande 6 h de préparation avant le coulage. La barbotine est installée dans le réservoir du banc de coulage. Elle se répand sur la bande plastique, mobile par rapport au réservoir, sur une hauteur constante contrôlée par la lame solidaire du réservoir. La bande est ensuite découpée en carrés de 30 mm de côtés.

Tableau II. — *Organigramme de préparation des barbotines pour le coulage en bande.*
 [Slurry preparation diagram for tape-casting.]



Les substrats crus sont séchés à température ambiante pendant 24 h. Les tessons ne se fissurent pas. La répartition de la porosité est très étroite (Fig. 6), centrée sur 0,2 μm . La densité et la taille des pores ne dépendent pas de la teneur en dispersant dans la phase comprise entre 0,2 et 1,7 m% par rapport à AIN. Le tableau III montre l'évolution de ces 2 paramètres en

Tableau III. — *Evolution du rayon moyen des pores et de la densité relative des céramiques coulées en fonction de la teneur en nitrure d'aluminium.*

[Evolution of the average pore size and the relative density of casted ceramics versus the AIN content.]

Teneur en AIN %m (% vol.)	Rayon moyen des pores (μm)	Densité relative des tessons (% dm/dt)
70 (36,4)	0,2	48
73 (39,9)	0,2	48,5
75 (42,2)	0,2	51,6
77 (45,1)	0,16	55,2
78 (46,5)	0,16	58
79 (48)	0,16	58,6

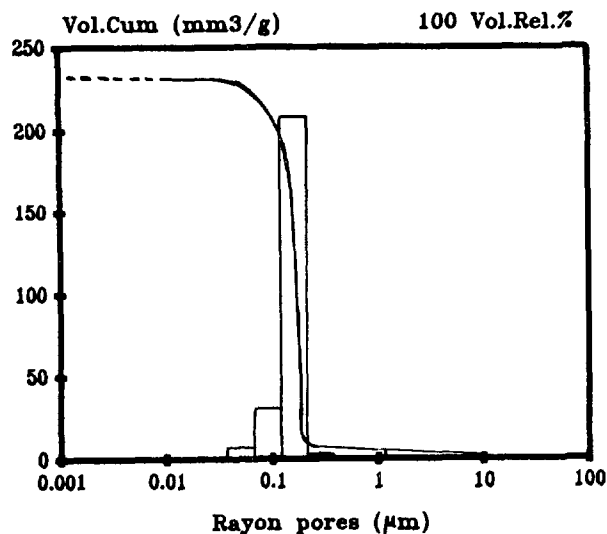


Fig. 6. — Répartition de la porosité d'un tesson de nitrure d'aluminium.

[AlN green body porosity repartition.]

fonction de la teneur exprimée en % masse d'AlN dans la barbotine. Le rayon moyen passe de 0,2 à 0,16 μm quand la teneur en AlN augmente de quelques pourcents. Par contre, la densité en cru gagne 10 % de 48 à 58 %.

4. Frittage et caractéristiques.

La bande obtenue par coulage est frittée dans un four à résistor de carbone. L'échantillon découpé est placé entre deux plaques de nitrure d'aluminium fritté enduites d'une couche de nitrure de bore pour minimiser l'influence de l'atmosphère de frittage sur l'échantillon et l'ensemble est installé dans une nacelle de graphite. Le four est chauffé sous vide à 2 °C/min, avec un palier de température à 650 °C pendant 1 h. Le système est alors mis sous balayage d'azote sec pendant la montée à 1 850 °C à la vitesse de 5°/min. A cette température le traitement thermique est de 1 h, suivi d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante à 6°/min.

Les échantillons frittés possèdent tous une densité relative de 99 %. Les microstructures (Fig. 7) montrent que la phase secondaire aluminate d'yttrium $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ est concentrée sous forme de grains de diamètre de 2 à 3 microns, ou localisée aux points triples. En fonction de la teneur en oxyde d'yttrium, la conductivité thermique mesurée par la méthode de Fourier (mesure du flux de chaleur direct) évolue entre 120 et 200 W/m.K.

Teneur en Y_2O_3 massique	1 %	3 %	4 %	5 %
Conductivité thermique K en W/m.k	160	190	200	170

Il apparaît qu'une teneur de 3 à 5 % d'oxyde d'yttrium permet d'augmenter la conductivité thermique. Nous avons montré par ailleurs [9] que l'oxyde d'yttrium favorise la formation de l'aluminate $5 \text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{Y}_2\text{O}_3$ en réagissant avec l'oxygène situé autour des grains ou dans le réseau en en diminuant la teneur. D'autre part, la position de cet aluminate aux points triples, ou sous forme de grains isolés, évite la formation de barrière thermique (sa conductivité est faible) et favorise le transfert du flux de chaleur (Fig. 7).

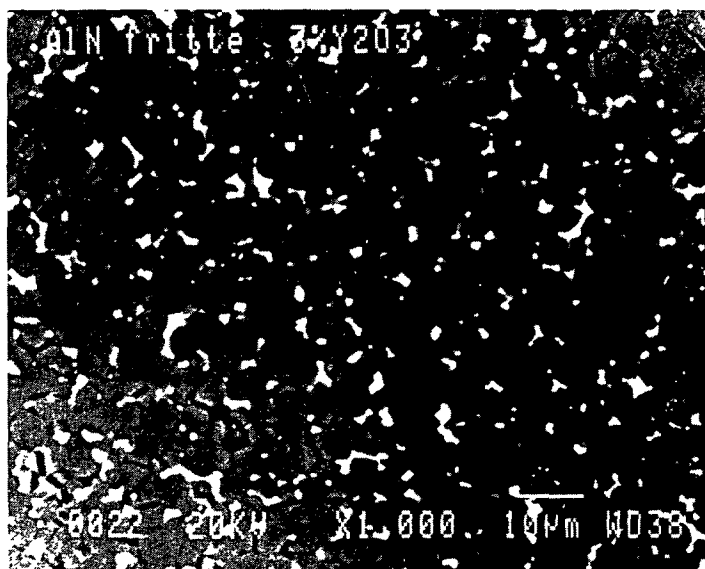


Fig. 7. — Micrographie de la surface d'un substrat de nitrure d'aluminium fritté à 1 850 °C, 1 h.
[AlN sintered 1 850 °C 1 hour substrate polished surface micrography.]

Conclusion.

La poudre de nitrure d'aluminium A2C d'ATOCHEM se prête bien au coulage en bande. Mais ce procédé ne peut être utilisé que si l'opération de défloculation est parfaitement menée. En effet, le solvant et le défloculant jouent un rôle important puisqu'ils permettent aux forces électrostatiques répulsives d'éloigner les grains les uns des autres et de les maintenir ainsi même en concentration élevée en solide grâce à la contribution stérique provenant de la chaîne carbonée de l'ester phosphorique. Cette étape indispensable permet de préparer les barbotines en dispersant les agglomérats au cours d'une phase d'agitation. Les produits coulés, frittés à 1 850 °C, donnent des substrats translucides dont la conductivité thermique est souvent supérieure à 200 W/m.K. Il ne reste plus qu'à les métalliser avec du cuivre par le procédé que nous avons mis au point (Direct Copper Bonding) précédemment [10].

Remerciements.

Nous remercions le CNET Lannion B, MM. Haussonne et Paris pour avoir mesuré des conductivités thermiques directes sur nos substrats et nous avoir confié un appareil de conductivité thermique.

Bibliographie

- [1] OUMALOUL M., JARRIGE J., MEXMAIN J., 11th Risø International Symposium on Metallurgy and Materials Sciences. J. J. Betzen, J. B. Bilde-Sørensen, N. Christiansen, A. Horsewell, B. Ralph Eds. (Riskolde Denmark, 1990) pp. 445-450.
- [2] OUMALOUL M., JARRIGE J., MEXMAIN J., 2th European Ceramic Society Conference, Augsburg, Euro-Ceramics Publi. DKG (1992) (à paraître).
- [3] MIKESKA K. R. et CANNON W. R., *Colloids Surf.* **29** (1989) 305-321.

- [4] CHARTIER T., STREICHER E., BOCH P., *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66** (1987) 1653-55.
- [5] STREICHER E., CHARTIER T., BOCH P., *Ceram. Int.* **16** (1990) 247-252.
- [6] BACHELARD R., JOUBERT P., *Mater. Sci. Eng. A* **109** (1989) 247-251.
- [7] PONTHEU E., GRANGE P., DELMONT B., LONNOY L., LECLERC L., BECHARA R., GRIMBLLOT J., *J. Eur. Ceramic Soc.* **8** (1991) 233-241.
- [8] KURTT K., MIKESKA K. R., CANNON W. R., *Titanate, Adv. Ceram.* (1984) 164-183.
- [9] JARRIGE J., MEXMAIN J., MICHELET J. P., 2th European Ceramic Society Conference, Augsburg, Euro-Ceramics, Publi. DKG, 1992 (à paraître).
- [10] GUINET J. *et al.*, Brevet Télémécanique n° 90 02 029, France.