

**LE NITRURE D'ALUMINIUM**  
PRINCIPALES PROPRIETES ET APPLICATIONS EN ELECTRONIQUE

JEAN H. LEPAGNOL, C.D.S. S.A.  
email: [cds-France@club-internet.fr](mailto:cds-France@club-internet.fr)

et

Dr. Ing. Dieter BRUNNER, AnCeram GmbH  
email: [brunner@anceram.de](mailto:brunner@anceram.de)

INTRODUCTION	PAGE 2
PROPRIETES COMPARATIVES	PAGE 3
FABRICATION DE L'ALN	PAGE 6
UTILISATION COMME SUBSTRAT POUR L'ELECTRONIQUE: DIMENSIONS, USINABILITE, ENCRE COMPATIBLES.	PAGE 7
QUELQUES APPLICATIONS. COUTS ET PERFORMANCES.	PAGE 9

-----

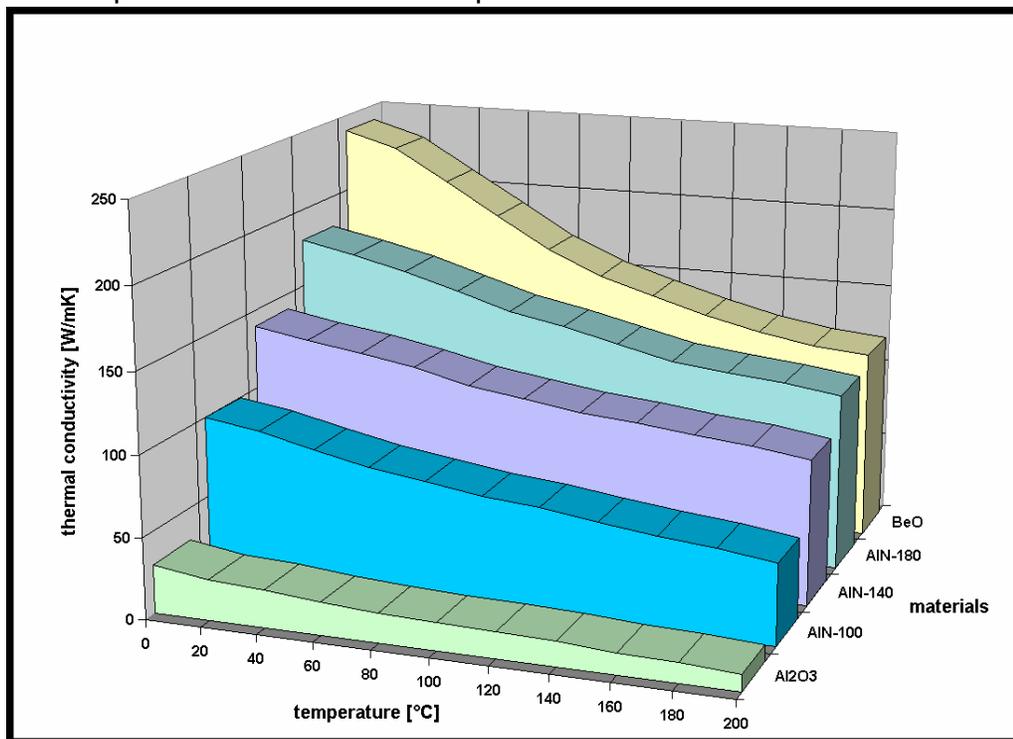
## INTRODUCTION

La découverte du nitrure d'aluminium remonte à 1862 (F. Briegler et A. Geuther) et la première synthèse a été réalisée en 1877 (J.W. Mallets). Pendant plus de 100 ans, ce produit est resté une curiosité de la chimie et ce n'est qu'en 1984 que la technique de sa production a évolué.

Jusqu'au début des années 1990, les poudres obtenues étaient mal caractérisées et leur qualité n'était pas constante, ce qui rendait difficile l'utilisation de l'Al-N pour en faire des céramiques et par voie de conséquence, la mise au point d'encres de métallisation était pratiquement impossible.

Actuellement, les poudres obtenues peuvent être considérées comme de bonne qualité et reproductibles. Le succès croissant de l'AlN est dû à sa conductivité thermique exceptionnelle (180 W/m.K à l'ambiante contre 30 pour l'alumine). De tous les matériaux utilisables comme substrat en électronique, seul le BeO (oxyde de béryllium) a une conductivité thermique plus élevée, mais sa toxicité est telle que de nombreuses sociétés en ont interdit son utilisation.

Le tableau suivant donne une comparaison des conductivités thermiques de différentes céramiques en fonction de la température.



[ 1 ] Comparaison des conductivités thermiques. (Document AnCeram)

## PROPRIETES COMPARATIVES

Seule, la conductivité thermique ne serait pas une justification suffisante à l'utilisation de l'Al-N. D'autres propriétés rendent ce matériau attractif.

La liaison Al-N est la seule liaison entre Aluminium et Azote qui soit stable. AlN a une structure cristalline et l'AlN pur est translucide. Sa coloration vient d'impuretés ou d'éléments ajoutés. Ainsi, la couleur gris clair est due à des traces de carbone. Quelques éléments d'addition permettent d'améliorer certaines propriétés.

On ajoute par exemple des oxydes de terres rares ou de métaux alcalins pour améliorer le frittage. Des composés à base d'Yttrium sont ajoutés pour améliorer encore la conductivité thermique, permettant d'obtenir des valeurs de conductivité allant de 10 à 180, voire 200.

### Densité

La densité de l'AlN (3.2 à 3.3) est proche de celle des autres matériaux utilisés comme substrats en électronique. La densité des céramiques AlN dépasse 95% de la densité théorique (celle des mono-cristaux).

### Coefficient d'expansion

L'AlN a un coefficient d'expansion moyen très proche de celui du silicium. Les liaisons Si-AlN sont de ce fait quasiment exemptes de tensions. La conduction thermique globale s'en trouve améliorée.

### Propriétés électriques

A température ambiante, la résistivité de l'AlN pur, translucide, est supérieure à  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ . La conductivité est influencée par les impuretés, telles que l'oxygène, et comme pour toutes les céramiques, elle augmente d'une puissance de 10 tous les 100K.

### Angle de perte et constante diélectrique

Les valeurs supérieures à celles du BeO constituent un inconvénient pour les utilisations en haute fréquence.

### Tension de claquage

Celle-ci dépend de l'homogénéité, des types de phase vitreuse et des défauts de surface. Les substrats en AlN qui, après dégazage, ne comportent pas de phase vitreuse ou cristalline ont une tension de claquage correspondant à un champ disruptif supérieur à 30 kV/mm.

L'addition de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ou de CaO abaisse la tension de claquage.

### Résistance physico-chimique

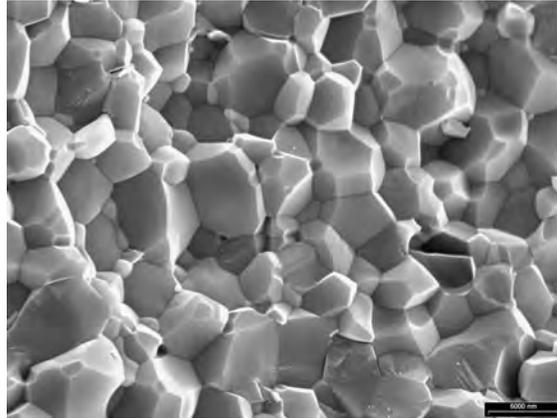
L'AlN résiste à de nombreux produits. L'aluminium fondu mouille l'AlN mais ne l'attaque pas. Les métaux fondus tels que Cu, Li, U, Fe (alliages), Supraconducteurs, n'attaquent pas non plus le nitrure d'aluminium.

Dans le cas de poudre d'AlN, c'est à partir de  $550^\circ\text{C}$  que l'on commence à observer une oxydation. Pour des céramiques en AlN, il faut atteindre  $900^\circ\text{C}$  pour commencer à former une couche d'oxyde.

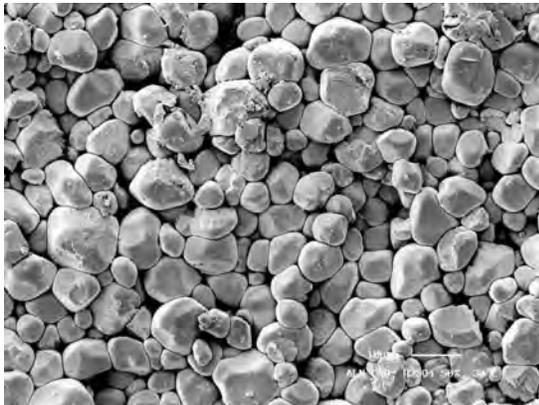
Dans le vide, les cristaux d'AlN se dissocient à partir de 1450°C. On a trouvé un point de fusion pour l'AlN sous une pression de 100 atmosphères d'azote à 2750°C.

Les études sur la corrosion ont montré que les acides forts peuvent attaquer les jonctions des grains tandis que les bases fortes dissolvent l'AlN.

L'AlN résiste à l'eau de mer et reste stable dans les acides non-oxydants. On peut ajouter différents éléments pour améliorer la résistance à la corrosion, par exemple l'oxyde de calcium ou l'oxyde d'Yttrium; ce dernier étant plus efficace.



[2] Structure de rupture d'une céramique AlN (conductivité thermique 180 W/m.K – Résistance à la flexion : 370 MPa.  
(Document AnCeram )



[3] Corrosion par un acide (AlN avec CaO)  
( Photo AnCeram )



[ 4 ] Attaque superficielle sous pH 11  
( Photo AnCeram )

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN	BeO	SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	3,3 - 4,0	3,2 - 3,3	3,0	3,2	3,2 - 3,3
Coefficient d'expansion thermique (50 - 400 °C) [x 10 <sup>-6</sup> / K]	7,5	4,8	9,0	3,7	3,2
Conductivité thermique (W/m.K)	13 - 25	140 - 200	200 - 250	50 - 170	30 - 110
Résistance à la flexion (MPa)	480 - 520	340 - 450	200 - 250	380 - 450	580 - 1140
Résistance à la rupture (MPa.m <sup>1/2</sup> )	3,8 - 4,4	3,1 - 3,6	--	3,9 (3,2 - 5,0)	3,7 - 8,0
Module de Young (GPa)	300 - 400	310	300 - 350	390 - 410	290 - 320
Constante diélectrique	9,0 - 9,5	8,6	6,7	42	10,3
Coefficient de perte (tan δ) [x 10 <sup>-3</sup> ]	0,7 - 2,0	0,5	0,2 - 0,4	--	14,3
Tension de claquage (kV)	> 22	> 25	> 20	--	> 15

[ 5 ] Propriétés physiques de différentes céramiques ( Source AnCeram )

Produit	Température	Durée	Rinçage	Taux de corrosion		
				AlN 140	AlN 180	AlN CaO
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 %) pH ≈ 0	80 °C	168 h	air	0,32 mm/an	3,14 mm/an	Echantillons totalement dissous
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (50 %) pH ≈ 0	30 °C	168 h	air	0,04 mm/an	0,08 mm/an	0,68 mm/an
HNO <sub>3</sub> (50 %) pH ≈ 0	50 °C	168 h	air	0,09 mm/a	0,16 mm/an	5,87 mm/an
H <sub>2</sub> O (distillée) pH = 6	80 °C	672 h	air	--	0,009 mm/an	--
Eau de mer artificielle (selon . DIN 50907) pH = 8	60 °C	168 h	air	Augmentation de poids 5,7 mg	Augmentation de poids 6,5 mg	Augmentation de poids 4,2 mg
H <sub>2</sub> O (distillée) pH = 11	180 °C	168 h	sans	Augmentation de poids 0,8 mg	Augmentation de poids 0,5 mg	Augmentation de poids 2,3 mg
NaOH (20 %) pH = 14,5	100 °C	168 h	air	Echantillons totalement dissous	Echantillons totalement dissous	Echantillons totalement dissous

[ 6 ] Corrosion de céramiques AlN dans divers produits ( Source AnCeram )

## FABRICATION DE L'ALN

### 1. Fabrication de la poudre

Il y a essentiellement 2 façons d'obtenir la poudre d'AlN: la réduction carbothermique et la nitridation directe.

La plupart des produits AlN sont fabriqués à partir de poudres obtenues par réduction carbothermique.

Dans ce procédé, on effectue une réduction carbothermique de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et une nitridation simultanée du Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> formé. Une poudre très fine de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est mélangée avec du carbone en excès dans une dispersion. La réaction de ce mélange en phase gazeuse à 1400 – 1700 °C avec l'azote pendant 1 heure à 5 heures permet d'obtenir l'AlN.

Le carbone en excès est alors éliminé par une oxydation contrôlée à l'air, à 600 – 900 °C. Le taux d'impureté obtenu est généralement compris entre 0.1 et 0.2 % en poids pour le carbone et d'environ 1% en poids pour l'oxygène, pour des particules entre 1 et 1.3 µm. On trouve aussi dans la poudre d'AlN des impuretés telles que métaux alcalins et terres rares ainsi que du Si, qui proviennent de l'alumine utilisée. C'est le principal inconvénient de cette méthode. Lors de la seconde étape de fabrication, l'élimination de l'excès de carbone, on augmente la teneur d'oxygène dans le produit final.

Dans le cas de la nitridation directe, on fait réagir l'aluminium avec de l'azote ou de l'ammoniac. La réaction est fortement exothermique. Ce procédé produit des particules grossières qui sont affinées dans un moulin spécial et tamisées.

### 2. Fabrication des céramiques en AlN.

Plusieurs méthodes de fabrication peuvent être utilisées selon les dimensions des pièces, leur complexité, les caractéristiques du produit final et les quantités.

On prépare la poudre d'AlN de la même façon que les autres poudres de céramique. On passe au moulin la poudre irrégulière ou agglomérée tout en la mélangeant avec un additif de frittage.

Pour obtenir une forme avant cuisson, on ne peut utiliser que le pressage uniaxial à sec ou le pressage isostatique à froid. Dans les deux cas, on obtient une densité comprise entre 58% et 64% de la densité théorique. Pour obtenir une meilleure solidité des pièces avant cuisson (*green strength*) on utilise de la poudre traitée (granulée). L'addition d'un liant organique dans le procédé de granulation facilite la finition de la forme que l'on désire obtenir.

Avant le frittage proprement dit, on devra brûler les additifs organiques. Ceci s'effectue normalement dans un four séparé, à l'air, à des températures inférieures à 450°C.

Pour la fabrication de plaques minces (< env. 1.5 mm d'épaisseur) telles que les substrats pour la microélectronique, le moulage en feuille est le procédé généralement choisi. Les épaisseurs standard sont 0.635mm, 1.0mm, avec des dimensions de 4" x 4", 4" x 6", et 5"x7".

Du fait des propriétés hydrophiles de la poudre d'AlN, on utilise pour le moulage en feuilles des produits à base de solvants organiques.

On peut aussi procéder par extrusion ou par moulage sous pression ou par coulée en barbotine.

Le frittage se fait sous azote dans des fours avec des éléments chauffants en graphite ou en métal, à des températures entre 1650°C et 1900°C, sous azote.

La fabrication se termine par des opérations de nettoyage, de brossage et de polissage en fonction des pièces à produire.

Des opérations d'usinage peuvent encore être nécessaires selon les pièces fabriquées.

### 3. Métallisation

On peut métalliser l'AlN, en particulier avec du cuivre (DCB = Direct Copper Bonding). Après traitement de la surface, on peut effectuer un dépôt de cuivre chimique ou électrolytique.

On peut également déposer du nickel chimique après avoir activé la surface de l'AlN.

Les métallisations peuvent aussi être faites avec des pâtes au Tungstène (W) ou Molybdène-Manganèse (Mo/Mn), cuites à haute température. Dans ces cas, un dépôt de nickel subséquent permettra de réaliser des soudures.

Les métallisations que nous venons de citer permettent la fabrication de radiateurs particulièrement efficaces, surtout avec le cuivre (voir exemple d'application photo 8).

Les métallisations utilisées pour les applications électroniques et microélectroniques sont indiquées dans le chapitre suivant.

## UTILISATIONS COMME SUBSTRAT POUR L'ELECTRONIQUE

On peut utiliser l'AlN comme substrat pour des circuits électriques de la même façon que les autres céramiques, en particulier l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et l'oxyde de béryllium (BeO). On préférera l'AlN lorsque l'on a besoin d'une bonne conductivité thermique du substrat isolant.

### Dimensions

Traditionnellement, les dimensions des substrats pour l'électronique sont indiquées en pouces et multiples ou sous-multiples de pouces (1 pouce = 25.4 mm).

Pour les très faibles surfaces, il est possible (comme pour l'alumine) d'obtenir une prédécoupe (généralement réalisée au laser) sur un format plus grand. Par exemple un format de 4" x 4" (soit env. 10cmx10cm) peut être prédécoupé pour obtenir 100 pièces sécables de 1 cm x 1 cm. La sérigraphie de l'ensemble se fait en une seule fois. Ensuite les substrats de 10cmx10cm passent dans le four pour la cuisson des encres. D'autres opérations peuvent encore être réalisées (par exemple encollage) et ensuite les pièces sécables peuvent facilement être séparées. Il en résulte un gain de temps et de productivité par rapport à des pièces individuelles.

Les épaisseurs 0.635mm et 1.0mm sont standard, mais d'autres épaisseurs peuvent être réalisées selon les besoins. Ne pas oublier que la conduction thermique est inversement proportionnelle à l'épaisseur. On aura donc intérêt à choisir une faible épaisseur, dans la mesure où les caractéristiques mécaniques sont suffisantes.

La planéité est un paramètre important pour les grandes dimensions et les substrats traités en *format*. Compte tenu de la technique de fabrication des substrats (voir ci-dessus) la planéité est généralement bonne.

### Usinabilité

La dureté de l'AIN est comparable à celle des autres céramiques. Les outils utilisés doivent être adaptés. On peut dans les substrats en AIN percer des trous au laser, détourer, fraiser (avec des outils diamantés) ou encore polir.

Les formes complexes sont généralement obtenues avant la passage au four de frittage; à ce stade, des retouches peuvent encore être effectuées facilement (par exemple ébavurage).

### Encres compatibles

Les encres utilisées pour fabriquer des circuits hybrides en technologie *couche épaisse* sont généralement constituées de:

- Un mélange de poudre de verre dont la température de frittage est comprise entre 750°C et 900°C
- Des particules métalliques pour réaliser des conducteurs imprimés ou des particules d'oxydes métalliques ou de métaux faiblement conducteurs pour réaliser des résistances imprimées.
- Un liant organique (à base de PEG ou de résine acrylique) qui maintient le tout en un mélange homogène et qui abaisse la tension interfaciale lors de la sérigraphie de l'encre et pendant le début du frittage.

L'encre est déposée par sérigraphie selon un schéma précis, les pièces sont alors séchées et passées dans un four de cuisson à une température de pic de l'ordre de 850°C. A partir du moment où on atteint le point de ramollissement du verre (entre 450°C et 550°C), le frittage commence, c'est-à-dire que le verre forme avec la céramique un nouveau composé (on pourrait dire un alliage) qui constitue la couche d'accrochage. Les particules métalliques ou les oxydes intimement mélangés au verre seront ainsi maintenus en place, formant un conducteur ou une résistance, selon leur nature et leur concentration.

Pour améliorer encore la conduction des pistes conductrices, on fait quelquefois une recharge en métal (argent).

Pour obtenir des valeurs précises des résistances, on effectue généralement un *ajustage* en rognant les bords des pistes résistives. Cet ajustage peut être fait au laser ou par sablage.

On a d'abord tenté d'utiliser sur AIN les mêmes encres que pour l'alumine. Les résultats ont généralement été déplorables: mauvaise adhérence et forte instabilité des valeurs de résistance après échauffement.

L'institut IKTS (branche de l'organisme de recherche appliquée Fraunhofer Gesellschaft) a identifié le problème comme une incompatibilité chimique des verres contenus dans les encres avec l'AlN, qui réagit différemment de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les travaux de IKTS ont permis la mise au point de mélanges de verres incorporés dans de nouvelles encres parfaitement compatibles avec l'AlN.

Non seulement on obtient une excellente adhérence, mais les valeurs de résistances imprimées restent constantes après cycles thermiques et exposition à des températures élevées (exemple: variation inférieure à 1% après 1000 heures à 250°C).

La gamme d'encres résistives disponibles couvre actuellement la zone entre 100 mOhms/carré et 1 kOhm/carré. Une encre de protection compatible, protégeant de l'environnement et des agressions mécaniques ou chimiques complète la gamme.

## QUELQUES APPLICATIONS. COÛTS ET PERFORMANCES.

Il y a plus de 20 sociétés qui fabriquent et commercialisent du nitrure d'aluminium. Au Japon, ce sont Toshiba, Tokuyama Soda, Kyocera, Sumitomo et Maruwa, et quelques autres. Aux USA, Carborandum et Coors sont les sociétés les plus connues. Deux fabricants européens tiennent maintenant une place sur le marché mondial: Ceramtec et AnCeram (toutes deux en Allemagne).

En ce qui concerne la matière première (poudre d'AlN), il y a moins d'une dizaine de fabricants dans le monde (dont Atochem en France). Les qualités proposées (granulométrie, pureté) ne sont pas toujours adaptées à la fabrication de pièces en AlN pour l'électronique.

De ce qui précède il est évident que le nitrure d'aluminium est intéressant dans les cas où une bonne conduction thermique est nécessaire.

Ceci conduit en premier lieu à l'électronique de puissance.

### Refroidisseur pour alimentation de puissance

Le radiateur en AlN est utilisé dans les systèmes d'alimentation de trains à grande vitesse. Un fluide spécial circule dans une structure en nid d'abeilles.

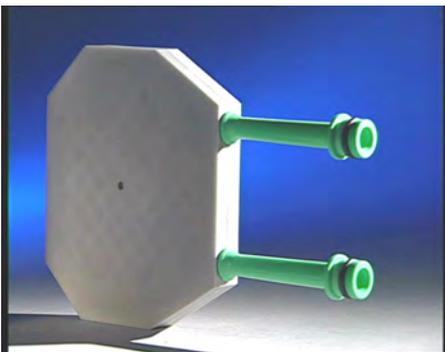


Fig. 7. Radiateur en AlN avec circulation pour alimentation de puissance (Photo AnCeram)



Fig. 8. Structure AlN en nid d'abeille et face arrière cuivrée. (Photo AnCeram)

Ci-dessous, un ensemble de redresseurs pour l'alimentation de métros et trains de banlieue utilisant aussi des radiateurs en AlN. Le refroidissement se fait par circulation d'eau.

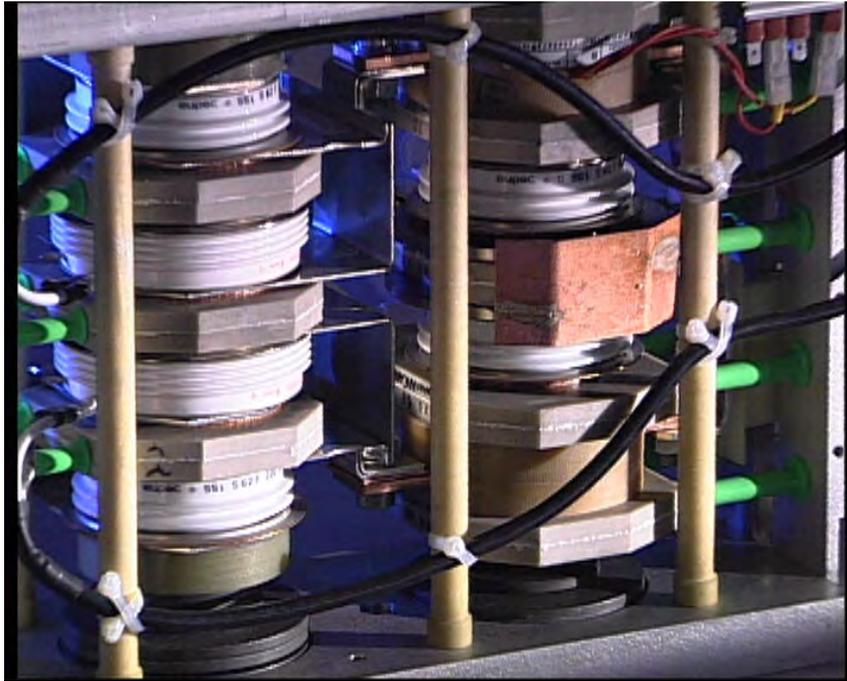


Fig. 9. Ensemble de redresseurs (photo AnCeram).

Fig. 10. Boîtier de thyristor utilisant l'AlN  
( Photo AnCeram )

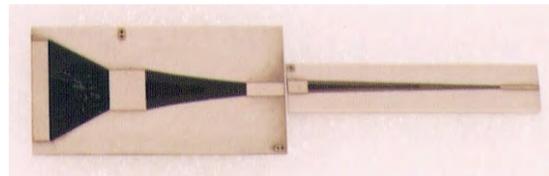


### Microélectronique haute fréquence et résistances.

Les circuits résistifs habituellement réalisés sur alumine peuvent l'être sur AlN. On peut ainsi augmenter notablement la puissance dissipée. L'échauffement moindre du substrat permet aussi d'abaisser le taux de défaut.

A titre d'exemple, un fabricant français d'atténuateurs haute fréquence a pu multiplier la puissance dissipable par 2.6 sans changer le design tout en réduisant le taux de défauts de fabrication (qui imposait un contrôle individuel de chaque composant) à une valeur voisine de zéro.

Fig. 11 Atténuateur large bande de puissance sur AlN  
( Photo IKTS )



Grâce au nitrure d'aluminium, les performances des résistances de puissances peuvent aussi être améliorées.

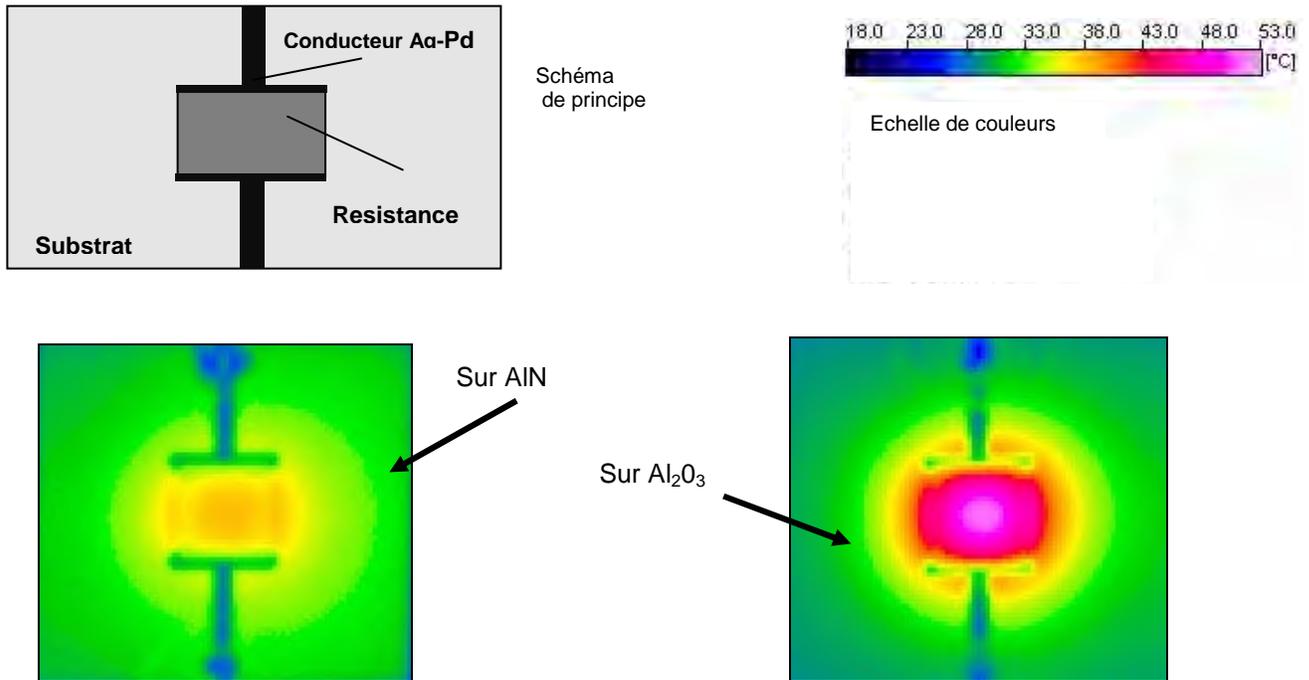


Fig. 12. Résistance de 5 W sur alumine et nitrure d'aluminium. Sur les photos infra-rouge, on constate un échauffement plus important avec l'alumine qu'avec le nitrure d'aluminium.

( Photos et document IKTS )

### Microélectronique médicale et capteurs.

La bonne conductivité thermique de l'AlN permet une transmission rapide des variations de température. Dans le cas de l'électronique médicale, les dispositifs électroniques implantés ou servant au diagnostic peuvent bénéficier de cette propriété de l'AlN.

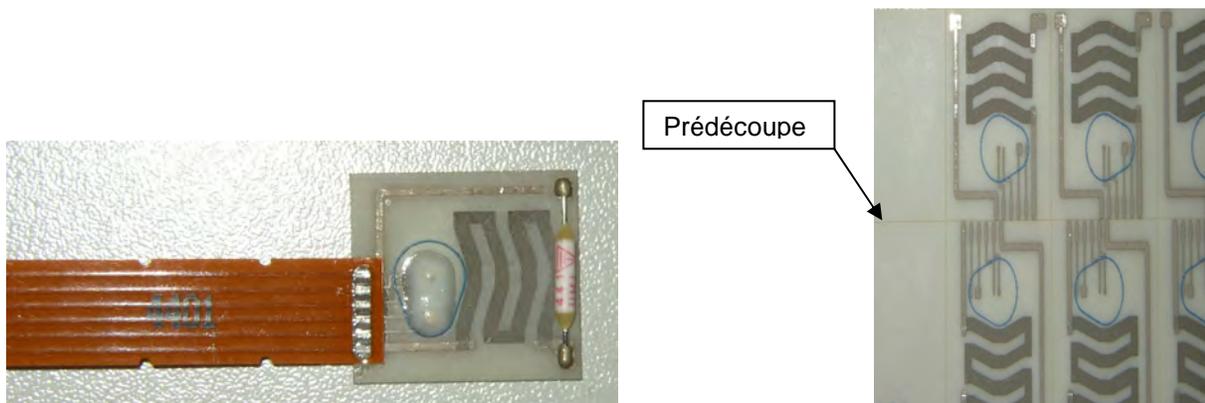


Fig. 13. Capteurs pour application médicales sur AlN. (Photo Hymec b.v., Pays-Bas)

Dans d'autres domaines, la transmission rapide des variations de températures permet de réaliser des capteurs plus efficaces.

Notons enfin que l'AIN est souvent mélangé à des polymères (colles par exemple) pour améliorer la conduction thermique du produit après polymérisation ou mise en œuvre. On obtient ainsi des colles diélectriques ayant une conductivité thermique de l'ordre de 1 à 2 W/m.K.

#### Aspects économiques.

On a reproché au nitrure d'aluminium son coût élevé, en le comparant à l'alumine ou à l'oxyde de béryllium.

Effectivement, les systèmes réalisés en AIN sont plus chers que ceux réalisés en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mais si on tient compte des performances, la balance penche en faveur de l'AIN.

Ainsi pour une fabrication donnée (circuit résistif sur substrat AIN), le coût global de la matière (substrats + encres) était environ 25% supérieur à celui obtenu avec l'alumine. Par contre la puissance utilisable dans le même volume était multipliée par environ 3.

En comparaison avec le BeO, seul l'aspect toxicité joue en faveur de l'AIN, et c'est sans doute un argument de poids.

Ainsi que nous l'avons indiqué au début de cette présentation, l'AIN n'est utilisable de façon fiable que depuis peu. On peut penser que dès que les quantités utilisées (et donc produites) auront augmenté notablement, et lorsque les frais des développements qui ont conduit au produit satisfaisant que nous connaissons actuellement auront été amorties, les prix de l'AIN et des produits associés baisseront.

Jean LEPAGNOL

Aout 2003

---

#### Bibliographie:

- *Aluminiumnitridkeramik*, par Dr. B. Mussler et Dr. Ing. D. Brunner
- Documentation technique AnCeram GmbH.
- *The reaction between ruthenium dioxide and aluminium nitride in resistor pastes*, par Dr. Christel Kretschmar et al.
- *Realization of attenuators and terminations in thick film technology on AIN substrates*, par G.Reppe et al. IMAPS 1997.
- Documentation technique IKTS.
- Photos Hymec bv, Pays-Bas.
- Documentation technique CDS s.a.

\*\*\*\*\*