



HAL
open science

SYNTHÈSE DE POUDRES ULTRAFINES DE NITRURE D'ALUMINIUM DANS UN FOUR À PLASMA À ARC TRANSFÉRÉ

Jean-Marie Baronnet, Hélène Ageorges, Chang Kun, S. Megy, E. Meillot, A.
Sanon

► **To cite this version:**

Jean-Marie Baronnet, Hélène Ageorges, Chang Kun, S. Megy, E. Meillot, et al.. SYN-
THÈSE DE POUDRES ULTRAFINES DE NITRURE D'ALUMINIUM DANS UN FOUR À
PLASMA À ARC TRANSFÉRÉ. Journal de Physique Colloques, 1990, 51 (C5), pp.C5-127-C5-136.
10.1051/jphyscol:1990516 . jpa-00230814

HAL Id: jpa-00230814

<https://hal.science/jpa-00230814>

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.

SYNTHÈSE DE POUDRES ULTRAFINES DE NITRURE D'ALUMINIUM DANS UN FOUR À PLASMA À ARC TRANSFÉRÉ

J.M. BARONNET, H. AGEORGES, CHANG KUN, S. MEGY, E. MEILLOT et A. SANON

*Laboratoire de Chimie des Plasmas, Université de Limoges, 123 avenue A. Thomas, 87060 Limoges Cedex, France***Abstract :**

Ultrafine particles of aluminium nitride (AlN) are produced by a transferred arc plasma on aluminium metal in nitrogen or nitrogen/ammonia atmospheres. They are collected in a bag filter and on the walls of the reaction chamber. The powder is confirmed to be hexagonal AlN with a few metal aluminium traces.

A mushroom growth from molten Al under the arc is observed. It is sectioned vertically in halves and examined by light and electron microscopy, and analysed by XRD and electron probe microanalysis.

Résumé :

Des particules ultrafines de nitrure d'aluminium (AlN) sont produites par un plasma d'arc transféré sur un bain d'aluminium sous atmosphère d'azote ou d'azote/ammoniac. Elles sont collectées dans un filtre à manche et sur les parois du réacteur. La poudre s'avère être de l'AlN avec quelques traces d'aluminium métal.

La croissance d'un "champignon" sur le bain d'aluminium sous le pied d'arc est observée. Les résultats des analyses par diffraction X et microsonde en microscopies optique et électronique des différentes textures du "champignon" sont présentés.

INTRODUCTION

Comme l'indiquent le tableau 1 et la figure 1, le nitrure d'aluminium possède des propriétés physiques remarquables qui lui ouvre un large marché comme substrat pour la micro-électronique de puissance : la conductivité thermique (jusqu'à 220 W/(m.K)) et sa résistivité électrique ($> 10^{14} \Omega\text{-cm}$) très élevées, associées à un coefficient de dilatation linéaire voisin de celui du silicium, lui confèrent une position privilégiée face à l'oxyde de béryllium, pénalisé par sa toxicité.

Produits	Unité	AlN	SiC	BeO	Al ₂ O ₃ (96%)
Conductivité thermique	W/(m.K) (RT)	140-220	70	260	20
Résistivité électrique	Ω-cm (RT)	> 10 ¹⁴	> 10 ¹¹	> 10 ¹⁴	> 10 ¹⁴
Constante diélectrique	(RT-1MHz)	8.8	40	6.7	8.9-10.2
Tangente des pertes diélectriques	@ (1-MHz)	0.001	0.050	0.0004	0.001
Coefficient de dilatation	10 ⁻⁶ /°C (RT-400°C)	4.1	3.8	7.2	7.1
Densité	g/cm ³	3.26	3.21	2.85	3.75
Résistance à la flexion	kg/mm ²	40-50	45	17-28	20-30
Dureté Knoop	kg/mm ²	1200	2800	1000	2000

Tableau 1 : Tableau comparatif des propriétés de AlN, SiC, BeO et Al₂O₃ /1/

Pour que le substrat fritté ait de telles propriétés, il faut que :

- la poudre initiale présente une grande pureté : quelques pourcents d'oxygène suffisent pour faire chuter la conductivité thermique de 145 à 80 W/(m.K) quand le taux d'oxygène passe de 0,1 à 2 % /2/ ;

- la taille moyenne des particules soit inférieure à 0,5 μm,

- ces particules soient faiblement agglomérées.

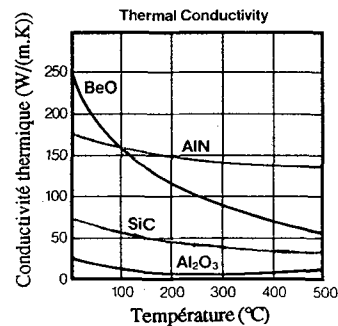


Figure 1 : Conductivité thermique comparée du nitride d'aluminium en fonction de la température

Il faut aussi que le prix de revient de synthèse de ces poudres soit compatible avec une production de masse.

Le "broyage" des poudres obtenues par les méthodes conventionnelles -la carbonituration de l'alumine /3/, /4/ par exemple- introduit des impuretés métalliques et de l'oxygène. On a donc recherché activement des procédés de synthèse de AlN par voie gazeuse : par réaction de l'azote ou de l'ammoniac sur le chlorure d'aluminium par exemple.

Parmi les procédés de synthèse par voie gazeuse, les procédés plasmas occupent une place particulière :

- les réacteurs à plasma haute fréquence sont indiqués pour la synthèse de poudres ultrapures à partir d'halogénures ou d'organométalliques avec des débit-masses faibles mais des prix de revient élevés ;

- les réacteurs à plasma d'arc /5/, /6/, /7/, /8/, /9/, /10/, /11/ s'accommodent d'une matière première bon marché -l'aluminium en poudre ou massif- ; le procédé est plus simple, voire rustique ; les débit-masses de poudres produites sont conséquents ; et le prix de revient devient compétitif.

Le procédé présenté ici est particulièrement simple : un arc d'azote est transféré sur un bloc d'aluminium ; le plasma apporte simultanément l'enthalpie nécessaire à la vaporisation de l'aluminium et le réactif : les atomes d'azote issus de la dissociation du gaz plasma -azote ou

ammoniac- viennent se "dissoudre" sous la colonne d'arc dans l'aluminium fondu. Celui-ci est sursaturé en atomes d'azote qui sont éjectés dans la phase gazeuse hors de l'arc où ils se combinent avec les vapeurs d'aluminium pour former des poudres ultrafines de AlN.

Après une approche thermodynamique du processus et une brève description du dispositif expérimental, nous décrivons les phénomènes observés et présentons les caractéristiques des produits obtenus.

I - APPROCHE THERMODYNAMIQUE

L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique complet n'est certes pas vérifiée dans les zones de basse température, notamment à l'interface solide-gaz. Mais elle nous permet de prévoir les domaines de température où les espèces recherchées devraient se former.

La méthode de calcul de la composition chimique utilisée consiste à minimiser l'enthalpie libre G du mélange en appliquant une méthode de plus grande pente avec comme fonction objet la fonction de Lagrange obtenue à partir du développement au second ordre de G/RT et des contraintes représentant les bilans de matière. (Le système est supposé fermé, de sorte qu'il y ait conservation des éléments du système).

Sur la figure 2, donnée à titre d'exemple, nous avons porté la composition chimique du système Al/N₂ [deux atomes d'azote pour un atome d'aluminium]. Ce diagramme présente les évolutions en fonction de la température d'une part des fractions molaires dans la phase vapeur, d'autre part du pourcentage d'Al sous forme d'AlN (s) par rapport à l'aluminium introduit initialement. Le nitrure d'aluminium solide, formé à partir d'une mole d'aluminium et d'une mole d'azote, est stable jusqu'à 2500 K. Au-delà de cette température, il commence à se décomposer lentement, jusqu'à 2680 K où il disparaît brutalement et laisse la place à l'aluminium en phase vapeur susceptible de se recombinaison avec l'azote pour donner AlN (g). Remarquons que AlN n'existe pas à l'état liquide. Nous notons qu'il n'y a ni aluminium solide, ni aluminium liquide pour ce rapport Al/N.

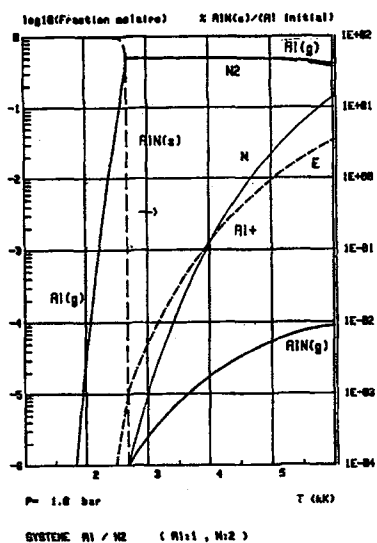


Figure 2 : Composition chimique du système de Al/N₂ (Al : 1 ; N : 2)

Notons également, entre 2700 K et 5500 K, que l'aluminium et l'azote moléculaire sont équimolaires. Ce qui est normal compte-tenu de la composition initiale de 1 Al et 2 N. La dissociation de l'azote est significative dès 5000 K.

II - LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le four à plasma à arc transféré utilisé est schématisé sur la figure 3.

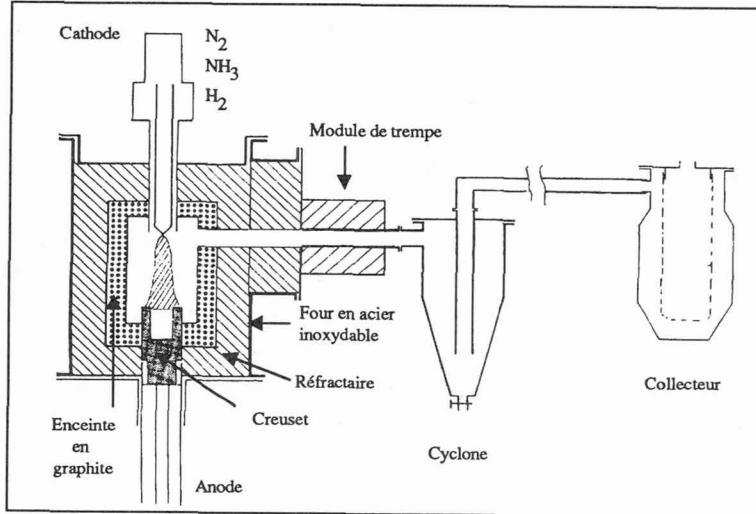


Figure 3 : Le four à arc transféré

L'enceinte extérieure est réalisée en acier inoxydable à double paroi, refroidie par circulation d'eau. Son diamètre intérieur est de 40 cm.

Pour augmenter la concentration en aluminium vapeur, il faut opérer à la température la plus élevée possible -au moins 2500 °C si possible. Nous avons donc ménagé un milieu confiné à très haute température en disposant un four à paroi de graphite lui-même disposé dans le four à plasma.

Le support de la cathode en tungstène thorié est mobile en translation verticale.

Le lingot d'aluminium (3N) qui sert d'anode est placé dans un creuset de graphite lui-même placé dans un support en acier inoxydable, à double paroi, refroidi par circulation d'eau. Ce support est lui aussi mobile en translation verticale.

Azote ou azote et hydrogène sont introduits le long de la cathode. L'ammoniac est introduit dans un manchon coaxial de la cathode.

Des paramètres typiques de marche sont :

- intensité	: 200 A	} →	puissance : 18 kW
- longueur d'arc	: ~110 mm		
- débit d'azote	: 21 NI/mn		
- débit d'hydrogène	: 15 NI/mn		
- tension d'arc	: 90 V		

Les gaz sont extraits du four au travers d'un module de trempe où l'on introduit typiquement 100 NI/mn d'azote. Ils traversent ensuite un cyclone refroidi -qui agit plus comme un échangeur de chaleur que comme un cyclone. Enfin, les poudres sont recueillies dans un filtre à manche dont le médium filtrant est du dralon déposé sur polyester.

III - RESULTATS

III - 1 - Déroulement d'un essai

Dès l'amorçage de l'arc sous azote, on observe la croissance instantanée de cristaux et de dendrites à la surface initialement plane du bloc d'aluminium. Progressivement, alors que la croissance de ces cristaux et dendrites se ralentit, du centre du lingot d'aluminium fondu émerge un "champignon" de cristaux avec une vitesse d'ascension de l'ordre de 2 à 5 mm/mn. Celle-ci diminue rapidement au fur et à mesure que croît ce "champignon". Dans les conditions d'essais ci-dessus, la croissance du "champignon" s'arrête lorsque sa hauteur mesurée à partir de la position initiale de la surface libre du lingot d'aluminium atteint 5 cm. Elle reste sensiblement constante pendant toute la suite de l'essai qui dure environ une heure.

Dès les premières minutes et pendant tout l'essai, le four se remplit de "fumées" que nous supposons être constituées de poudres ultrafines qui recirculent dans le four et sont entraînées par les gaz vers le collecteur.

On observe en outre, des gouttelettes d'aluminium liquide hors des pores du "champignon" ; à la partie supérieure où se déplace le pied d'arc.

A l'issue d'un essai sur un bloc d'aluminium de 400 g, nous récupérons 200 à 250 g de poudres sur les parois du réacteur, dans le cyclone et pour l'essentiel sur les parois du filtre de dralon.

III - 2 - Analyse du "champignon"

On observe (cf figure 4) sous le champignon une profonde cavité, aux parois lisses, libérée par l'aluminium liquide. Il s'est élevé par capillarité dans la structure complexe du "champignon" et a diffusé au travers de sa paroi poreuse.

Le "champignon" a été examiné et analysé avec l'aide de BILLITON RESEARCH. Il a été tronçonné verticalement en deux moitiés et l'une d'elle a été observée en microscopie optique,

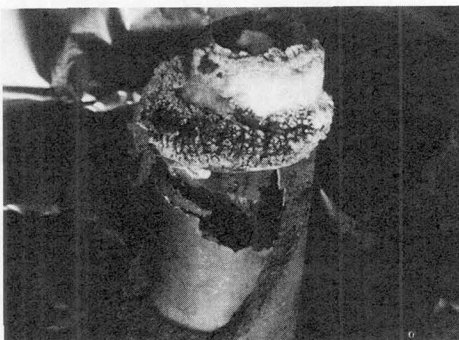


Figure 4 : Champignon formé sous atmosphère d'azote

puis analysée par diffractométrie X et par microscopie électronique.

La diffractométrie X a révélé la présence de nitrure d'aluminium et d'aluminium en égale proportion avec une augmentation du nitrure d'aluminium vers le sommet. La microscopie optique a permis d'identifier cinq zones de textures différentes, délimitées sur la figure 5.

La texture A, au coeur du champignon apparaît comme une microstructure poreuse avec une texture d'eutectique. Il semble qu'il y ait autant de nitrure d'aluminium que d'aluminium métal. La porosité en volume est estimée à 30 % (cf figure 6). La taille des cristallites de AlN varie considérablement : on trouve de fines lamelles de 5 à 10 μm comme des particules plus grosses de 100 à 200 μm (cf figure 7 à 11).

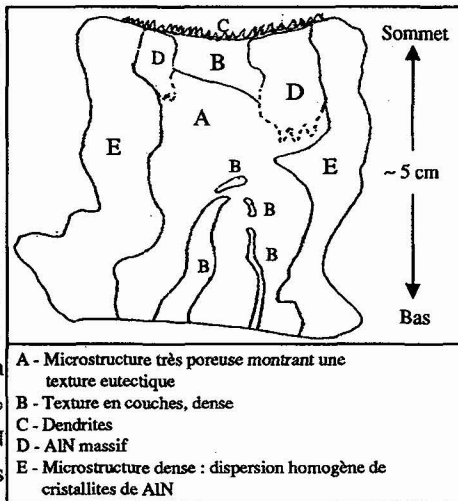


Figure 5 : Les différentes textures du "champignon" coupé

On observe des bandes de cristaux dont le pourtour présente la structure hexagonale propre à AlN mais dont le coeur est une sphère d'aluminium métal (cf figure 9). On trouve aussi des cristaux de AlN dont l'hexagone est ouvert (cf figure 10).

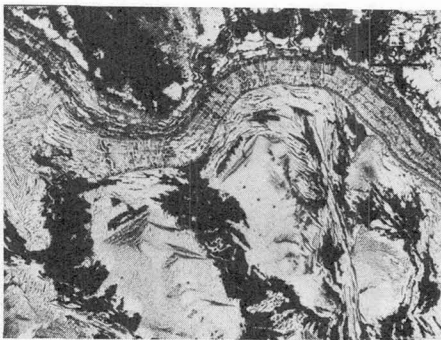


Figure 6 : Texture A du "champignon" : micrographie optique de la surface polie ; les porosités apparaissent en noir, l'aluminium métal en blanc

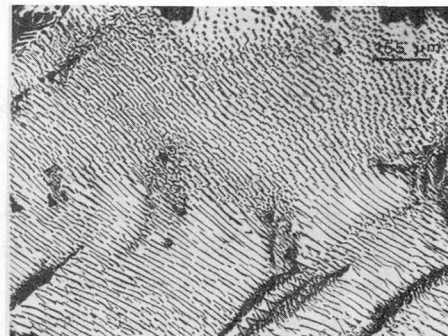


Figure 7 : Texture A du "champignon" : agrandissement de la figure 6 ; AlN apparaît en gris

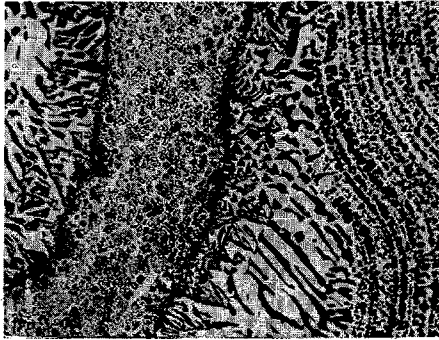


Figure 8 : Texture A du "champignon" : micrographie optique de la surface polie mettant en évidence la dispersion de cristaux de AlN "normaux à structure hexagonale fermée" (cf figure 11) et de cristaux de AlN "à structure hexagonale ouverte (cf figure 10) ; AlN apparaît en gris dans l'aluminium métal en blanc

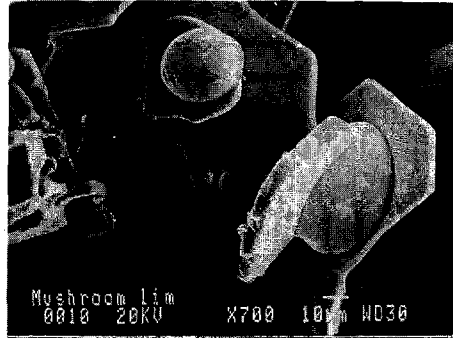


Figure 9 : Texture A du "champignon" "platelets" de AlN avec au coeur du cristal une sphère d'aluminium métal

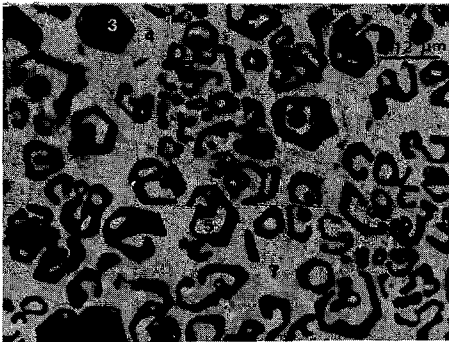


Figure 10 : Texture A du "champignon", agrandissement de la figure 8 : cristaux ouverts de AlN en gris dans Al en blanc

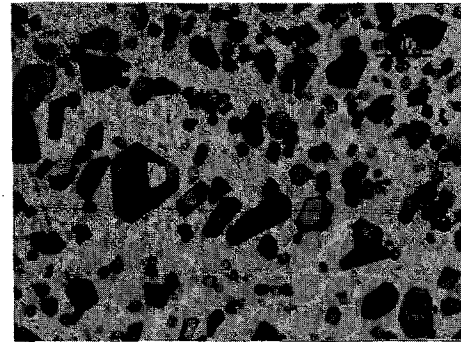


Figure 11 : Texture A du "champignon", agrandissement de la figure 8 : cristaux "normaux" de AlN en gris dans Al en blanc

La texture B sur l'axe du champignon, à la base (cf figure 12) et au sommet (cf figure 13) présente une texture en bandes, dense. On observe des cristallites de AlN, de 20 à 50 μm , de forme arrondie à hexagonale, dispersées de façon homogène dans les bandes incurvées. La proportion Al/AlN est de 50/50 au sommet et de 65/35 à la base du champignon.

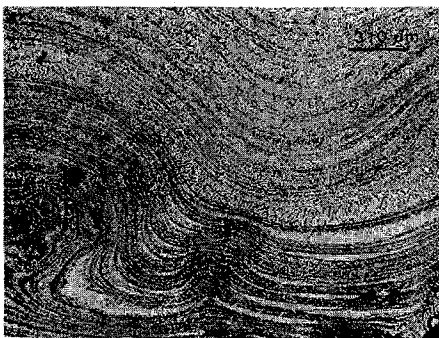


Figure 12 : Texture B à la base du "champignon", micrographie optique de la surface polie : couches de fines cristallites de AlN (en gris)

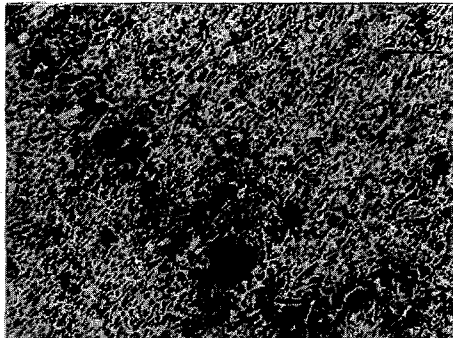


Figure 13 : Texture B au sommet du "champignon", micrographie optique de la surface polie : cristallites de AlN

On n'observe la texture C, en dendrite, que sur le sommet du champignon (cf figure 5) ; le coeur des dendrites est formé essentiellement de AlN alors que la croûte extérieure est constituée d'aluminium métal (cf figures 14 et 15).

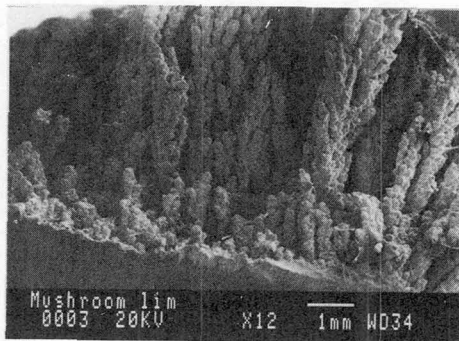


Figure 14 : Texture C au sommet du "champignon" : dendrites observées en microscopie électronique à balayage

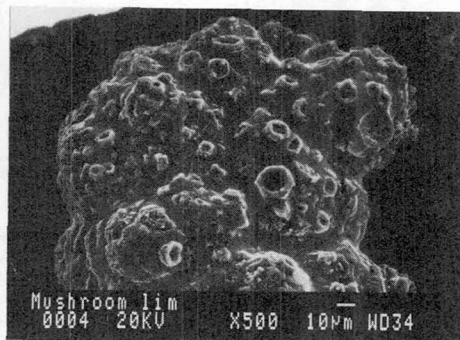


Figure 15 : Texture C au sommet du "champignon", agrandissement (x 100) de la figure 14 : extrémité d'une dendrite

La texture D, apparaît près du sommet du champignon hors de l'axe (cf figure 5). Elle est constituée de AlN massif (cf figure 16) sous forme de cristallites allongées. L'aluminium métal associé à cette texture représente moins de 10 % en volume.

Sur les flancs du "champignon", on est en présence de la texture E : c'est une microstructure dense avec une dispersion homogène de cristaux de AlN de 1 à 15 μm (cf figure 17). La proportion Al/AlN est estimée à 50/50. La couche externe du champignon est totalement constituée de AlN.

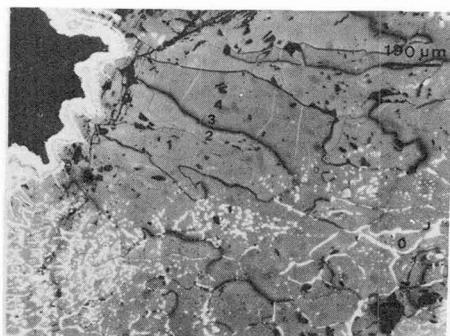


Figure 16 : Texture D près du sommet du "champignon", micrographie optique : AlN massif (Al métal apparaît en blanc)

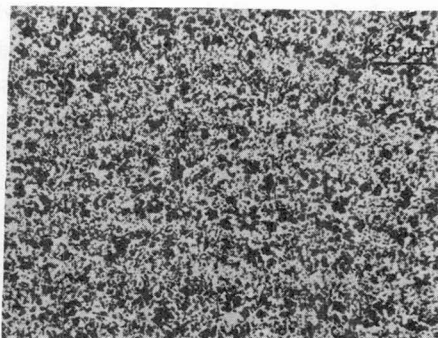


Figure 17 : Texture E au flanc du "champignon", micrographie optique de la surface polie : dispersion homogène de cristallites de AlN (en gris) dans Al métal

Ce mode d'insertion des cristallites de AlN dans la matrice d'aluminium fait de ce matériau un remarquable composite. Les textures observées suggèrent une histoire de la cristallisation particulièrement complexe.

Un échantillon résultant d'un autre essai découpé en fines lamelles d'épaisseur 2 mm, met en évidence une structure, composée de couleurs différentes (cf figure 18) - allant du bleu au jaune en passant par le vert-, similaire à celle obtenue en plaçant une pastille d'aluminium au foyer d'un four à image en atmosphère d'azote /12/. La dureté varie de 250 à 1100 Vickers selon les endroits.

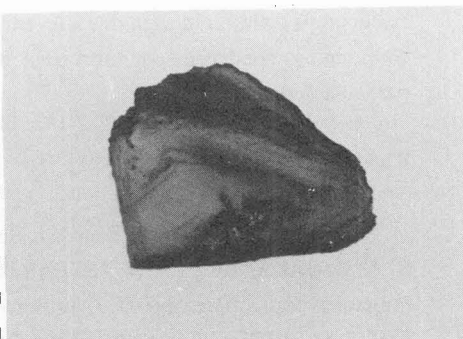


Figure 18 : Section d'un échantillon pour mesure de dureté

III - 3 - Analyse des poudres

La figure 19 présente le spectre de diffraction X des poudres, de couleur blanche, recueillies sur les parois du réacteur après un essai en atmosphère azote/ammoniac : elles sont constituées uniquement de nitrure d'aluminium.

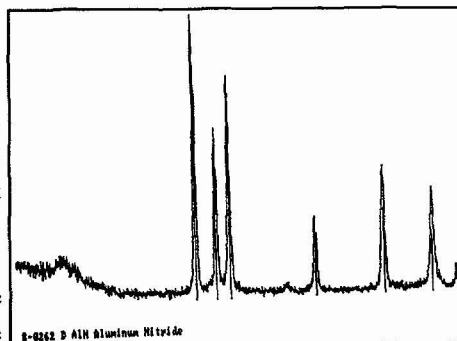


Figure 19 : Diffractogramme des poudres recueillies sur les parois du réacteur

La figure 20, obtenue par microscopie électronique par transmission, met en évidence la structure des poudres prélevées dans le collecteur après un essai en atmosphère azote/hydrogène: leurs tailles varient entre 10 et 100 nm ; leurs formes hexagonales et caractéristiques du nitrure d'aluminium qui cristallise dans le système hexagonal compact de structure würtzite.

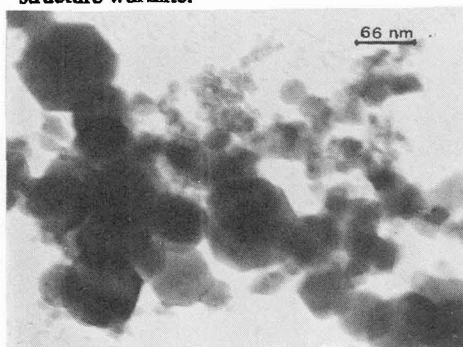


Figure 20 : Micrographie des poudres recueillies sur le filtre : essai en atmosphère azote/hydrogène

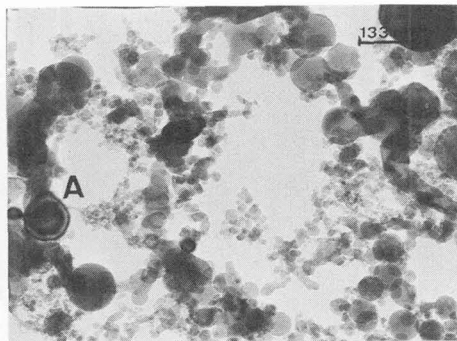


Figure 21 : Micrographie des poudres recueillies dans le collecteur : essai en atmosphère azote/hydrogène

L' "impureté" essentielle reste l'aluminium : que l'on identifie par la forme parfaitement sphérique des poudres d'aluminium condensé (cf figure 21). On peut supposer que la présence de ces poudres d'aluminium est due à un excès d'aluminium dans la phase vapeur ; certaines sphères d'aluminium condensé sont "nitrurées" en surface comme semble le montrer la structure de la particule A de la figure 21.

REMERCIEMENTS

Cette étude est financée dans le cadre d'un contrat BRITE par les compagnies TETRONICS R & D (U.K.), BILLITON RESEARCH (NL) et G.H. INDUSTRIAL (SP). Nous tenons à remercier particulièrement D. CANHAM et ses collaborateurs (Billiton Research), ainsi que MM. J. JARRIGE, J.P. LAVAL et P. LORTHOLARY (Université de Limoges).

BIBLIOGRAPHIE

- 1- STANDARD OIL, Form A-14, 054, Rev 11/87, (1987).
- 2- KURAMOTO N., TANIGUCHI H., ASO I., IEEE Transactions on Components hybrids and Manufacturing technology, (1986), CHMT-2, 4, 386.
- 3- BACHELARD R., JOUBERT P., Materials Science and Engineering, (1989), A109, 247.
- 4- INOUE H., TSUGE A., KOMEYA K., Brevet Européen n° 0 176 737 , (1985).
- 5- UDA M., OHNO S., OKUYAMA H., J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed., (1987), 25, 70.
- 6- UDA M., OHNO S., The Chemical Society of Japan, (1984), 6, 862.
- 7- SHAH A., ETEMADI K., 8th International Symposium on Plasma Chemistry, Tokyo, (1987), 160.
- 8- MATSUMOTO O., SHIRATO Y., MIYAZAKI M., J. Electrochem. Soc. Japan, (1968), 36, 4, 219.
- 9- MATSUMOTO O., J. Electrochem. Soc. Japan, (1968), 36, 4, 207.
- 10- BOURDIN E., Thèse de 3ème cycle, Université de Limoges (1976).
- 11- PFENDER E., LU Z., 9th International Symposium on Plasma Chemistry, Italy, (1989).
- 12- YOSHIMURA M., NISHIOKA N., ISHIZAWA N., SOMIYA S., Journal of Materials Science Letters, (1990), 2, 322.