Spéciation de l'oxygène dans des frittés en AlN par diffraction X et extraction gazeuse haute température avec cycle thermique

M. Bertucci, J. Disson

► To cite this version:

M. Bertucci, J. Disson. Spéciation de l'oxygène dans des frittés en AlN par diffraction X et extraction gazeuse haute température avec cycle thermique. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-921-C4-929. 10.1051/jp4:1996489 . jpa-00254372

HAL Id: jpa-00254372

<https://hal.science/jpa-00254372>

Submitted on 1 Jan 1996

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.

Spéciation de l'oxygène dans des frittés en AlN par diffraction X et extraction gazeuse haute température avec cycle thermique

M. Bertucci et J.P. Disson

Elf Atochem, Centre de Recherche Rhône-Alpes, BP. 63, 69493 Pierre Bénite cedex, France

Résumé : Le nitrure d'aluminium (AlN) est un des meilleurs candidats pour le conditionnement céramique de substrats pour la microélectronique. AlN est un composé covalent, difficile à densifier sans l'addition d'ajouts de frittage, notamment à base d'oxyde d'yttrium pour les plus courants. Il en résulte une microstructure très riche, avec des phases secondaires d'aluminate d'yttrium et d'oxynitrure d'aluminium, dont l'influence sur la conductivité thermique reste assez mal connue. Toutefois, le paramètre qui a le plus d'influence est la teneur en oxygène dissous (entre 0.2 et 0.7% pondéral) dans l'AlN. La conductivité thermique diminue lorsque la concentration en oxygène dissous augmente.

Pour caractériser un fritté, la connaissance de la teneur en oxygène total ne suffit donc pas. Il faut pouvoir différencier la fraction d'oxygène dissoute dans l'AlN de celle présente à sa surface et dans les phases secondaires. Pour cela, la diffraction des rayons X et l'extraction gazeuse haute température avec cycle thermique sont les deux techniques retenues.

L'étude d'une série de substrats du commerce montre une bonne corrélation entre les résultats fournis par les deux techniques.

Abstract : AlN is one of the best materials for microelectronic circuit packaging. The sintering of AlN, a covalently bonded material, is greatly aided by the addition of densification aids, among which yttrium oxide is the most common. This results in a rich microstructure, with yttrium aluminate and aluminum oxinitride second phases. A clear correlation of the microstructure with thermal conductivity has not been carried out yet, though oxygen dissolved in AlN lattice (between 0.2 and 0.7%) is likely to be the most important factor. The thermal conductivity decreases when the oxygen content in the AlN lattice increases.

Thus, the determination of the total oxygen content of the ceramic is too short. Oxygen dissolved in the lattice must be separated of the oxygen bound in surface oxide layers and in the grain boundary phases. This is achieved through X-Ray diffraction analysis and Hot Gas Extraction (HGE) method applied in a differential manner.

A good correlation between these two methods is evidenced by a comparative analysis of commercial substrates.

1. INTRODUCTION

Le nitrure d'aluminium (AlN) se présente comme un des meilleurs candidats pour le conditionnement céramique de substrats pour la microélectronique [1, 2]. AlN est un composé covalent, qui comme SiC, est difficile à densifier sans l'addition d'ajouts de frittage, notamment à base d'oxyde d'yttrium pour les plus courants [3, 4]. Il en résulte une microstructure très riche, avec des phases secondaires d'aluminate d'yttrium et d'oxynitrure d'aluminium, dont l'influence sur la conductivité thermique reste assez mal connue et de fait controversée. Toutefois, le paramètre qui a le plus d'influence est la teneur en oxygène dissous (entre 0.2 et 0.7% pondéral) dans l'AlN. La conductivité thermique diminue lorsque la concentration en oxygène dissous augmente [5].

Pour caractériser un fritté, la connaissance de la teneur en oxygène total ne suffit donc pas. Il faut pouvoir différencier la fraction d'oxygène dissoute dans l'AlN de celle présente à sa surface et dans les phases secondaires. Pour cela, la diffraction des rayons X et

l'Extraction Gazeuse Haute Température avec cycle thermique sont les deux techniques retenues.

L'étude d'une série de substrats du commerce va permettre de comparer les forces et les faiblesses de chaque technique.

2. SUBSTRATS ETUDIÉS

L'étude concerne huit substrats en AlN yttriés du commerce, dont les principales caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1 :

Tableau 1 : Principales caractéristiques des substrats étudiés.
Main characteristics of the substrates.

Substrats	Teneur en Y (%)	Conductivité thermique (W/m.K)	Densité (g/cm ³)
A	2.50	82	3.26
B	3.30	167	3.25
C	0.40	110	3.22
D	2.30	-	3.25
E	2.50	200	3.24
F	4.00	204	3.32
G	3.40	220	3.29
H	0.46	198	3.27

3. CARACTERISATIONS ENTREPRISES

Les caractérisations entreprises concernent :

- l'identification, puis le dosage des phases secondaires par diffraction X (DX)
- le dosage de l'oxygène total par Extraction Gazeuse Haute Température (EGHT).
- la détermination de l'oxygène dissous dans le réseau de l'AlN par :
 - . Diffraction X.
 - . Extraction Gazeuse Haute Température avec cycle thermique.

4. MATERIEL EXPERIMENTAL

4.1 Diffraction X

- Diffractomètre SIEMENS D5000 - θ/θ - tube Cu.
- Détecteur KEVEX Si(Li) à effet Peltier.

4.2 Extraction Gazeuse Haute Température

- Analyseur oxygène et azote LECO TC 436.

5. PHASES SECONDAIRES

5.1 Identification

Les phases secondaires sont de deux types : aluminates d'yttrium et oxynitride d'aluminium. L'oxynitride d'aluminium est la spinelle γ AlON, tandis que les aluminates d'yttrium peuvent être selon les cas (Cf. tableau 2) :

Tableau 2 : Phases secondaires d'aluminates d'yttrium et d'oxynitride d'aluminium.
Yttrium aluminate and aluminum oxinitride secondary phases.

	Système cristallin	Paramètres de maille	Groupe d'espace
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) Yttrium Aluminum Garnet	cubique	$a = 12.0089 \text{ \AA}$	Ia3d
Y Al O_3 (YAP) Yttrium Aluminum Perovskite	orthorhombique	$a = 5.3286 \text{ \AA}$ $b = 7.3706 \text{ \AA}$ $c = 5.1796 \text{ \AA}$	pnma
$\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM) Yttrium Aluminum monoclinic	monoclinique	$a = 11.1156 \text{ \AA}$ $b = 10.4689 \text{ \AA}$ $c = 7.3791 \text{ \AA}$ $\beta = 108.61^\circ$	p21/a

5.2 Quantification

Les substrats sont préalablement broyés de façon à obtenir une poudre de granulométrie $< 5 \mu\text{m}$. La méthode de dosage retenue consiste en une comparaison des intensités intégrales des raies de diffraction, après une modélisation de leur profil par une fonction de Voigt et une correction des variations d'absorption à l'aide d'un standard interne de silicium.

5.2.1 Aluminates d'yttrium

La teneur en aluminates des substrats est obtenue à l'aide d'une procédure en cascade.

5.2.1.1 YAG : On choisit tout d'abord un échantillon dans lequel il n'y a qu'une seule variété d'aluminate décelable (YAG dans D) ¹, et on transforme tout l'yttrium présent (2.3 %) en YAG (5.1 %). Cet étalonnage permet alors de déterminer la teneur en YAG dans les autres substrats.

5.2.1.2 YAP : On choisit un substrat dans lequel il n'y a que deux types d'aluminates décelables (YAG et YAP dans F) ². La teneur en YAP (1.75 %) est alors déduite à partir des teneurs en yttrium (4.0 %) et YAG (6.8 %). On en déduit la teneur en YAP dans les autres substrats.

5.2.1.3 YAM : G est le seul substrat dans lequel la présence de YAM a été décelée. La connaissance des teneurs en yttrium (3.4 %) et YAP (2.90 %) donne accès à la teneur en YAM (2.85 %).

¹ C aurait également pu être utilisé, toutefois sa teneur en yttrium plus faible génère des raies de diffraction de plus faible intensité.

² Trois autres substrats B, E et H auraient également pu être utilisés.

5.2.1.4 **Remarque** : Dans plusieurs échantillons les teneurs en YAG ou en YAP peuvent être déduites de deux façons :

- à l'aide de l'étalonnage réalisé à partir des substrats D et F.
- à partir de la connaissance, dans chacun des substrats concernés, de la teneur en yttrium pour le YAG et de la teneur en YAG pour le YAP.

Dans le tableau 3, les traits de liaison indiquent la façon dont les teneurs en YAG, YAP et YAM ont été obtenues. Par exemple, dans A la teneur en YAG déduite de l'étalonnage réalisé avec D est de 5.65 % tandis que celle directement déduite de la teneur en yttrium est de 5.55 %.

On note d'une façon générale un bon accord, aussi bien pour le YAG que pour le YAP, entre les deux façons de conduire les calculs, ce qui en retour permet de valider la méthode.

5.2.2 *Spinnelle γ AlON*

Pour obtenir la teneur en AlON dans A (Cf. tableau 3), on commence par déterminer la concentration en oxygène affectée à la spinelle (1.8 %), à partir de la teneur en oxygène total (4.3 %) et de l'oxygène contenu dans le YAG (1.8 %). La mesure précise du paramètre de maille a de la spinelle [6] permet alors d'estimer la composition molaire de l'AlON, puis sa teneur massique (4.6 %).

Tableau 3 : Teneur en phases secondaires des substrats (%)
Amount of secondary phases in the substrates (%)

	A	B	C	D	E	F	G	H
Yttrium (%)	2.50 —	3.30	0.40 —	2.30	2.50	4.00	3.40	0.46
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)	5.65 5.55	5.00 —	1.25 0.90	5.10	3.00 —	6.80 	-	0.65
YAlO ₃ (YAP)	-	2.10 1.95	-	-	1.85 2.10	1.75	2.90 	0.30
Y ₄ Al ₂ O ₉ (YAM)	-	-	-	-	-	-	2.85	-
γ AlON *	4.60	-	-	-	-	-	-	-
Total phases secondaires	10.2	7.0	1.1	5.1	5.0	8.6	5.8	0.95

* Al₂ 2/3-x/3 □ 1/3-x/3 O_{4-x} N_x / x = 0.576 - Al₂O₃ = 66.2 % molaire

6. OXYGENE DISSOUS DANS LE RESEAU DE L'AlN

6.1 Structure de l'AlN

Le nitrure d'aluminium est un composé covalent, qui cristallise dans une structure de type wurtzite, de groupe d'espace P6₃mc. La maille élémentaire contient deux molécules d'AlN avec les atomes en position :

$$\text{Al} : 0 \ 0 \ 0 ; \frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ \frac{1}{2}$$

$$\text{N} : 0 \ 0 \ 0.385 ; \frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ 0.385 + \frac{1}{2}$$

Dans cette structure chaque atome est en coordination tétraédrique, aluminium ou azote étant toujours au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par respectivement quatre atomes d'azote ou quatre atomes d'aluminium.

L'AlN ne forme pas de polytypes, toutefois l'addition de petites quantités d'oxygène peut amener à la formation de pseudo-polytypes (27 R ou AlON ...) [6].

6.2 Diffraction X

6.2.1 Théorie

Selon Slack [7], la valeur du paramètre c de la maille hexagonale de l'AlN décroît de façon continue lorsque la teneur en oxygène dissous augmente :

$$\frac{\Delta c}{c_0} = -0.021 \cdot \left(\frac{\Delta n}{n_0}\right) \quad (1)$$

avec :

n_0 : nombre d'atomes d'azote par cm^3 dans l'AlN pur = $4.79 \times 10^{22} / \text{cm}^3$

Δn : nombre d'atomes d'azote remplacés par des atomes d'oxygène

c_0 : valeur du paramètre de maille c de l'AlN pur = $4.9816 \text{ \AA}$

$\Delta c = c - c_0$: variation du paramètre de maille pour la substitution de Δn atomes d'azote.

La variation de la fraction massique en oxygène s'écrit alors :

$$\frac{1}{8} \% = 0.1615 - 5.38 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{c}{c - c_0}\right) \quad (2)$$

La teneur en oxygène dissous dans l'AlN est déterminée à partir de la mesure de c . Ce faisant, on admet alors implicitement que sa variation n'est due qu'à l'oxygène du réseau et qu'en particulier la présence d'autres impuretés ne vient pas perturber la mesure. Cette hypothèse paraît toutefois justifiée du fait de la grande pureté des substrats céramiques.

6.2.2 Application

6.2.2.1 Sensibilité de la méthode : D'après (2), $\Delta c = 0.0001 \text{ \AA} \rightarrow |\Delta \bar{O}| \simeq 0.03 \%$, soit 5% relatif au mieux. La sensibilité de la méthode est donc faible. De ce fait, la détermination du paramètre de maille doit être réalisée de façon très soignée.

6.2.2.2 Conditions opératoires : Les substrats sont broyés $< 5 \mu\text{m}$, puis mélangés avec de la poudre de silicium NIST - SRM 640b. Enregistrement du diffractogramme, puis :

- lissage, modélisation du fond continu et désommation des raies de diffraction,
- calibration du goniomètre, à l'aide du standard interne de silicium, et correction de la position des pics de l'AlN (moindres carrés),
- calcul, puis affinement des paramètres de maille de l'AlN (moindres carrés).

6.2.2.3 Application à une poudre de corindon NIST - SRM 676 : La procédure a été appliquée à un étalon de corindon, dont les valeurs des paramètres de maille sont certifiées par le NIST (Cf. tableau 4).

Tableau 4 : Application à une poudre de corindon NIST - SRM 676
Caracterisation of a NIST - SRM 676 corundum powder

	a (Å)	c (Å)
Valeurs calculées (1)	4.75910	12.99175
(2)	4.75914	12.99185
	4.75912	12.99180
Valeurs certifiées NIST	4.75919 $\sigma = 0.00044$	12.99183 $\sigma = 0.00017$
Ecart : NIST - calcul	0.00007	0.00003

6.2.2.4 Application aux substrats : La procédure est répétée sur cinq préparations d'un même échantillon. Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Teneur en oxygène dissous des substrats (variation du paramètre de maille)
Lattice dissolved oxygen content of the substrates (variation of lattice parameter)

	A	B	C	D	E	F	G	H
$\bar{c}$ (Å)	4.97948	4.98093	4.97935	4.98024	4.98069	4.98105	4.98058	4.98045
$\bar{O}$ (%)	0.70	0.24	0.74	0.47	0.32	0.20	0.36	0.40
Ecart type (%)	0.061	0.050	0.032	0.053	0.052	0.057	0.045	0.035
Intervalle de confiance ($\pm$) * (%)	0.08	0.06	0.04	0.07	0.06	0.07	0.05	0.04
Erreur relative ($\pm$) (%)	10.8	25.0	5.4	14.0	20.2	35.5	15.5	10.9

* $P = 0.05$ (95%) - $t = 2.776$

6.2.3 Oxygène dissous par différence

La teneur en oxygène dissous peut être également estimée à partir de l'oxygène total et de l'oxygène des phases secondaires, avec toutefois un risque de dispersion important dans le cas de systèmes polyphasés ³ (Cf. tableau 6).

6.3 Extraction Gazeuse Haute Température avec cycle thermique

6.3.1 Mode opératoire

Les substrats sont broyés < 40 μm , mélangés à de la poudre de graphite, puis soumis à un cycle thermique. Le CO dégagé est oxydé en CO₂, mesuré par une cellule infrarouge. Trois vagues d'oxygène sont détectées, avec un cycle thermique approprié (Cf. figure 1). L'intégration du pic haute température fournit l'oxygène du réseau [8].

³ On néglige l'oxygène de surface de l'AlN dont la teneur est toujours très faible dans les frittés (Cf. figure 1 et tableau 6).

Figure 1 : Extraction Gazeuse Haute Température avec cycle Thermique.
Hot gaz extraction (HGE) with thermal ramping.

6.3.2 Résultats

La procédure a été répétée sur trois prises d'un même échantillon. Les teneurs moyennes en oxygène dissous, déduites de l'intégration du troisième pic, sont reportées dans le tableau 6.

6.4 Bilan oxygène des substrats

Le tableau 6 récapitule le bilan oxygène des substrats, tel qu'il peut être appréhendé grâce aux différentes techniques mises en œuvre.

Tableau 6 : Bilan oxygène des substrats (%).
Speciation of oxygen in the substrates (%).

	A	B	C	D	E	F	G	H
O total	4.30	2.15	1.10	2.20	1.70	2.95	1.90	0.62
O ex YAG	1.80	1.60	0.35	1.65	0.95	2.20	-	0.21
O ex YAP	-	0.60	-	-	0.50	0.50	0.85	0.10
O ex YAM	-	-	-	-	-	-	0.70	-
O ex AlON	1.80	-	-	-	-	-	-	-
O phases secondaires	3.60	2.20	0.35	1.65	1.45	2.70	1.55	0.31
O dissous (O total - O phas.sec.)	0.70	-	0.75	0.55	0.25	0.20	0.35	0.31
O dissous (param. maille c)	0.70	0.24	0.74	0.47	0.32	0.20	0.36	0.40
O dissous (EGHT cycle therm.)	0.68	0.15	0.59	-	0.38	0.31	0.34	0.25
O de surface AlN (EGHT pic 1)	0.02	0.02	0.03	-	0.02	0.02	0.02	0.02

7. CORRELATION OXYGENE DISSOUS - CONDUCTIVITE THERMIQUE

La variation de la conductivité thermique des frittés en fonction de la teneur en oxygène dissous peut s'écrire, dans le cas d'un modèle de diffusion de phonons [7] :

$$\lambda^{-1} = 0.011 \cdot \text{O\% mass.} + \frac{1}{319} \quad (3)$$

Les points expérimentaux encadrent la courbe théorique, mais la dispersion reste importante (Cf. figure 2).

Figure 2 : Corrélation oxygène dissous - Conductivité thermique des frittés.
Correlation between oxygène dissolved in the lattice and thermal conductivity of the substrates.

8. COMPARAISON DES TECHNIQUES DE DIFFRACTION X ET D'EGHT AVEC CYCLE THERMIQUE.

Les valeurs d'oxygène dissous provenant du bilan $O_{\text{Total}} - O_{\text{Phases secondaires}}$ sont assez bien corrélées avec celles obtenues par la variation du paramètre de maille. Entre l'Extraction Haute Température avec cycle thermique et la variation du paramètre de maille, la dispersion est plus importante, mais l'accord reste globalement satisfaisant (Cf. figure 3).

Figure 3 : Corrélations $O_{\text{param.c}} / O_{\text{tot.}} - O_{\text{phas.sec.}}$ et $O_{\text{param.c}} / O_{\text{EGHT}}$
Correlation between $O_{\text{param.c}} / O_{\text{tot.}} - O_{\text{sec. phas.}}$ and $O_{\text{param.c}} / O_{\text{HGE}}$

9. CONCLUSION

Grâce à l'utilisation conjointe des techniques de diffraction X et d'Extraction Gazeuse Haute Température avec cycle thermique, on a pu obtenir le bilan oxygène d'une série de substrats en AlN yttrés du commerce. Les deux techniques sont assez bien corrélées, mais souffrent de certaines faiblesses.

9.1 Diffraction X

- les mesures de paramètre doivent être très précises.
- la teneur absolue en oxygène dépend de la relation choisie pour relier la variation de la maille à la teneur en oxygène.
- la dispersion augmente lorsque la teneur en phases secondaires augmente.

9.2 Extraction Gazeuse Haute Température

- l'aspect des courbes change fortement lorsque le cycle thermique appliqué est différent.
- lorsque trois pics sont détectés la séparation des deux pics haute température est délicate et nécessite une optimisation du cycle thermique.

Références

- [1] Tummala R. R., Am. Ceram. Soc. Bull., **67** (1988) 752
- [2] Kuramoto N., Taniguchi H., Aso I., Am. Ceram. Soc. Bull., **68** (1989) 883
- [3] Van Damme N. S., Richard S. M., Winsor S. R., J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989) 1409
- [4] Yagi T., Shinosaki K., Mizutani N., Kato M., Tsuge A., J. Mater. Sc. **24** (1989) 1332
- [5] Slack G. A., J. Phys. Chem. Solids, **34** (1973) 321
- [6] Mc Cauley J. W., Corbin N. D., J. Amer. Ceram. Soc. **62** (1979) 476
- [7] Slack G. A., Tanzilli R. A., Pohl R. O., Vandersande J. W., J. Phys. Chem. Solids, **48** (1987) 641
- [8] Thomas A., Müller G. J., Europ. Ceram. Soc., **8** (1991) 11