



SINTERIZAÇÃO DE NITRETO DE ALUMÍNIO COM CaO

A.L. Molisani¹; A.C. da Cruz²; A.H.A. Bressiani³; H. Goldenstein⁴; H.N. Yoshimura¹
Av. Prof. Almeida Prado, 532, São Paulo, SP, 05508-901, hnyoshim@ipt.br

¹ Instituto de Pesquisas Tecnológicas Estado de S. Paulo - IPT - Divisão de Química

² IPT – Divisão de Mecânica e Eletricidade

³ Instituto Pesquisas de Energia Nuclear - IPEN - Centro Ciência e Tecnol. Materiais

⁴ Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo – Depto. de Metalurgia e Materiais

RESUMO

Investigou-se a influência do CaO (0,5 a 8% em peso), incorporado na forma de CaCO₃, na sinterização de um pó comercial de nitreto de alumínio, AlN. As amostras foram sinterizadas em nitrogênio em um dilatômetro a 1850 °C e também em um forno de grafite, variando-se a temperatura (1500 a 1700 °C) e o tempo de sinterização a 1600 °C (0,3 a 8 h). As amostras foram caracterizadas por determinação da densidade, microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios-X. A adição de CaO causou aumento significativo da sinterabilidade do AlN pelo aumento da taxa de contração e pela diminuição das temperaturas de máximas taxas de contração. Os resultados indicaram que o comportamento das amostras com 0,5 a 2% de CaO foi diferente das amostras com 4 e 8% de CaO. Observou-se que a densidade a verde pode influenciar a densidade da amostra sinterizada.

Palavras-chaves: nitreto de alumínio, sinterização, CaO, microestrutura, dilatometria

INTRODUÇÃO

Devido ao grande avanço tecnológico alcançado pelas indústrias de componentes eletrônicos com relação a miniaturização de dispositivos de alta densidade que trabalham em alta frequência e/ou alta potência, tornou-se necessário o uso de materiais de elevada condutividade térmica para facilitar a dissipação de calor⁽¹⁾. Esta exigência se deu porque em condições normais de trabalho estes dispositivos geram excessivo calor que pode comprometer a sua



confiabilidade e o seu tempo de vida útil. Além da elevada condutividade térmica, estes materiais devem apresentar baixo coeficiente de expansão térmica (próximo ao do silício), alta resistividade, baixa constante dielétrica e alta resistência à ruptura dielétrica, que são características físicas essenciais para a fabricação deste tipo de componente eletrônico⁽²⁾. A cerâmica de AlN apresenta este conjunto de propriedades físicas, o que a torna um excelente material a ser usado como substrato para dispositivos de alta potência e/ou alta frequência, encapsulamento de semicondutores (LSI e VLSI), componentes para Laser, isolante para tiristores e partes estruturais que resistam à corrosão e ao aquecimento.

Cerâmicas de AlN com alta condutividade térmica têm sido produzidas utilizando-se aditivos de sinterização, como CaO e Y₂O₃^(3,4). O aditivo tem dupla função: o de favorecer a densificação do AlN, e o de capturar o oxigênio proveniente da camada de óxido presente na superfície do pó de AlN (para que este não entre em solução na rede do AlN, o que causa diminuição acentuada da condutividade térmica)⁽⁵⁾.

Há vários trabalhos^(3,6,7) que correlacionaram o aditivo, a microestrutura e a condutividade térmica do AlN, mas poucos são os trabalhos que investigaram a influência dos aditivos nos mecanismos de sinterização do AlN^(8,9,10). Em particular não se observou estudo de sinterabilidade do AlN dopado com CaO por dilatométrica. Neste trabalho investigou-se a influência do teor de CaO na sinterização do AlN por dilatométrica e por sinterização convencional em forno de grafite, variando-se a temperatura (1500 a 1700 °C) e o tempo de sinterização a 1600 °C (0,3 a 8h).

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

As matérias primas usadas neste experimento foram:

- i) pó de AlN da Tokuyama Soda - Grau F (características do pó na tabela 1);
- ii) aditivo: CaCO₃ PA da Anidro Produtos Químicos;
- iii) ligante: polietileno glicol da Nacalai Tesque; e
- iv) meio de mistura: álcool isopropílico PA.

Preparou-se pós granulados de AlN dopados com carbonato de cálcio (CaCO₃). A massa de CaCO₃, M_{CaCO₃}, foi convertida para massa de CaO, M_{CaO}, através da equação (A), que corresponde à relação de massas atômicas entre os dois compostos.



$$M_{CaO} = 0,56 \cdot M_{CaCO_3} \quad (A)$$

Tabela I: Características físicas do pó de AlN (Tokuyama Soda - Grau F).

Tamanho de partícula * : D ₁₀	0,56 μm
D ₅₀	0,92 μm
D ₉₀	1,58 μm
Superfície específica †	4,17 ± 0,02 m ² /g
Fase presente #	AlN

Notas: *-Sedígrafo; †-Adsorômetro (método BET); #-Difratômetro de raios-X.

Produziu-se cinco lotes de pós de AlN dopados com o equivalente de CaO nas seguintes proporções: 0,5%; 1,0%; 2,0%; 4,0%; e 8,0% (em peso). A quantidade de ligante utilizado foi de 2% sobre a massa total.

A preparação dos pós granulados envolveu:

- i) mistura da suspensão por ~24 h em moinho de bolas, com meio de moagem de material polimérico para se evitar contaminação;
- ii) secagem da suspensão;
- iii) granulação com peneira de náilon de 80 mesh.

Preparou-se também um lote de pó de AlN sem dopante, que foi preparado seguindo a mesma rotina de processamento aplicada aos demais pós.

Os corpos verdes foram obtidos pela prensagem isostática a frio com 150 MPa após prensagem uniaxial a ~10 MPa. Os corpos para a dilatométrica apresentaram formato cilíndrico com dimensões de ~6 mm de diâmetro e ~11 mm de altura, enquanto os corpos verdes para a sinterização convencional apresentaram formato de disco com dimensões de ~14,5 mm de diâmetro e ~4,5 mm de espessura.

As amostras submetidas à dilatométrica foram acondicionadas num cadinho de grafite recoberto com nitreto de boro (BN) e pré-queimados num forno de resistência de grafite (*Thermal Technology-1000-560-FP20*) a 600 °C por 0,5 h em atmosfera de nitrogênio para retirada do ligante. Em seguida as amostras foram sinterizadas num dilatômetro (*Netsch-402*) acoplado a um forno de resistência de grafite que permitiu mensurar continuamente a contração linear do material durante o ciclo de sinterização. O ciclo de sinterização usado para todas as amostras foi de 1850 °C por 1 h em atmosfera de fluxo de nitrogênio, com taxas de aquecimento e de resfriamento de 10 e 30°C/min., respectivamente.



A sinterização convencional foi realizada em um forno de resistência de grafite (*Thermal Technology-1000-560-FP20*) em atmosfera estática de nitrogênio e com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 e 30°C/min., respectivamente. As amostras foram sinterizadas dentro de um cadinho de grafite recoberto internamente com BN e sobre uma cama de pó de AlN puro. Realizou-se uma série de sinterização isócrona (1 h) nas temperaturas de 1500, 1600 e 1700 °C, e uma série de sinterização isotérmica a 1600 °C nos tempos de 0,33, 3 e 8 h.

A densidade a verde foi determinada pelo método geométrico e a densidade do corpo sinterizado foi determinada pelo método hidrostático (Princípio de Arquimedes) ou pelo método geométrico quando absorveu água. As densidades relativas foram calculadas em relação à densidade teórica do AlN de 3,261 g/cm³.

As amostras sinterizadas foram submetidas à análise por microscopia eletrônica de varredura – MEV (*Jeol JSM-6300*) e difratometria de raios-X (*RIGAKU-RINT 2000*). A interpretação dos difratogramas foi realizada com base nos padrões do '*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*', cartões No. 25-1133, 38-470, 23-1037, 23-1036, 11-357 e 33-251, correspondentes às fases AlN, CaO.6Al₂O₃, CaO.2Al₂O₃, CaO.Al₂O₃, 5CaO.3Al₂O₃ e 3CaO.Al₂O₃, respectivamente. Os padrões da fase 3CaO.5Al₂O₃ (1-572 e 2-392) são muito próximos do padrão da fase CaO.2Al₂O₃ e assim optou-se em utilizar apenas este último devido ao seu alto grau de confiabilidade. Não se encontrou padrão para a fase 12CaO.7Al₂O₃.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de contração linear obtidas por dilatometria da amostra de AlN pura e das amostras com várias porcentagens em peso de CaO são apresentadas na figura 1. As amostras com 0,5, 1 e 2% de CaO praticamente não apresentaram contração no patamar de 1850 °C, indicando que nestas amostras a maior parte da densificação ocorreu durante o aquecimento até esta temperatura. Por outro lado, a amostra pura e as amostras com 4 e 8% de CaO continuaram a apresentar contração no patamar de 1850 °C. A análise da seção da amostra com 8% de CaO mostrou a presença de uma trinca no seu interior; provavelmente esta trinca deve ter se formado no momento em que a amostra entrou no patamar de 1850 °C, pois observou-se aí uma mudança significativa na curva de contração (figura 1).



Observou-se que o AlN puro apresentou baixa contração, o que indicou a baixa sinterabilidade do pó utilizado (figura 1). Há várias referências que atribuem a baixa sinterabilidade do pó de AlN a sua estrutura composta por ligações covalentes, sendo então necessário o uso de aditivos de sinterização, que promovem a sinterização do AlN em temperaturas mais baixas pela formação de fases líquidas^(3,9,11). No entanto, existem relatos que apresentam o AlN puro com alta densidade (> 90% da teórica) sinterizado acima de 1900 °C^(8,12). Estes autores indicam que a sinterabilidade do pó de AlN está ligada ao tamanho de partícula, distribuição do tamanho de partícula e pureza do pó.

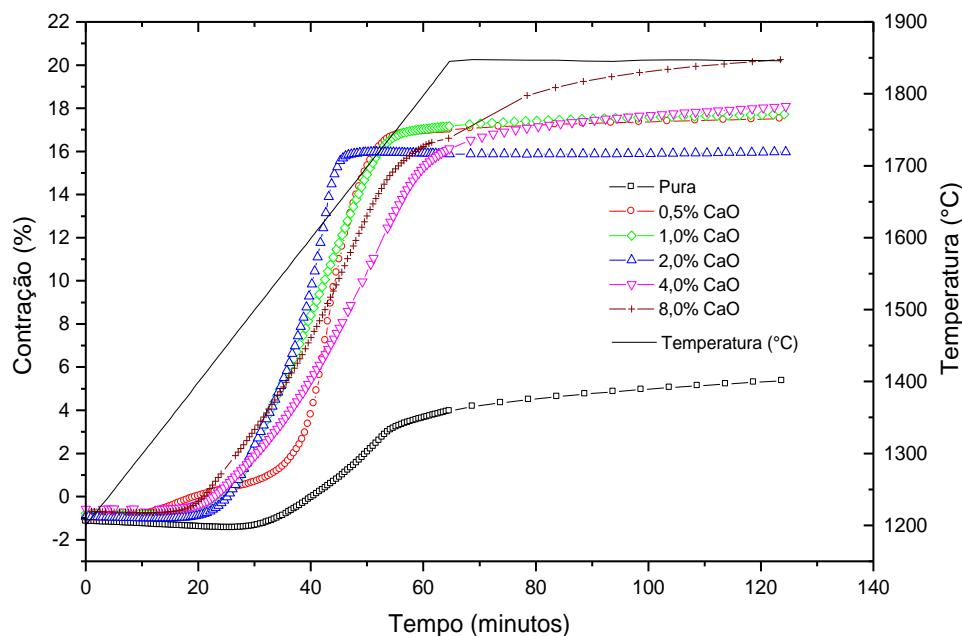


Figura 1- Curvas de contração linear das amostras de AlN pura (sem aditivo) e dopadas com diferentes teores de CaO obtidas por dilatometria.

Notou-se forte influência do CaO na densificação do AlN, que causou deslocamentos das curvas para tempos (temperaturas) significativamente menores, em relação ao AlN puro (figura 1). Em geral as amostras com CaO apresentaram início de contração ao redor de 1350 °C, enquanto a amostra pura apresentou início apenas em temperatura ao redor de 1450 °C. O efeito do teor de CaO na cinética de sinterização do AlN não ficou claro, mas observou-se uma tendência de deslocamento gradual da curva de contração para temperaturas menores com o



aumento do teor de CaO na faixa de 0,5 a 2% de CaO; em relação à amostra com 2% de CaO, a adição de 4 e 8% de CaO causou, entretanto, retardamento da contração, principalmente na região de mais alta temperatura (figura 1).

A figura 2 apresenta as curvas de taxa de contração linear da amostra de AlN pura e das amostras dopadas com CaO, que foram calculadas com base nos resultados da figura 1. Os valores máximos da taxa de contração das amostras com CaO foram significativamente maiores do que o da amostra pura. Em geral as curvas de taxa de contração apresentaram um pico principal de máxima taxa de contração e um pico secundário em temperaturas inferiores ao do pico principal; geralmente o pico secundário estava associado ao pico principal formando um “ombro” na curva. As temperaturas associadas a estes picos são apresentadas na tabela II. Observou-se que a adição de CaO causou a diminuição de pelo menos ~100 °C na temperatura do pico secundário em relação à da amostra pura, e também causou a diminuição ao redor de ~90 °C da temperatura do pico principal nas amostras com 0,5, 1 e 2% de CaO; a adição de 4% de CaO não causou deslocamento do pico principal, enquanto a adição de 8% causou diminuição de ~50 °C (tabela II).

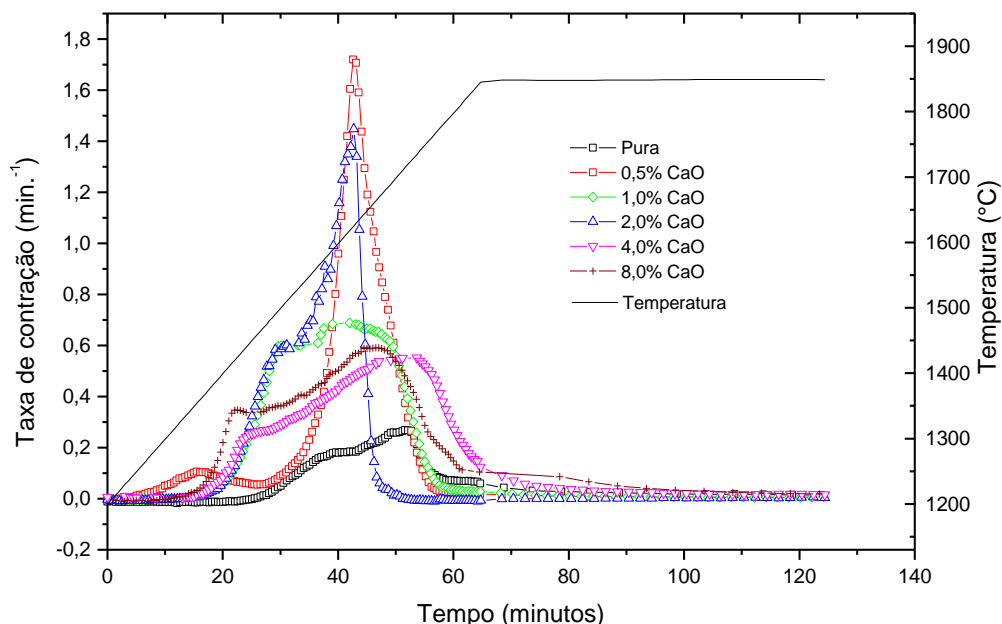


Figura 2 – Curvas de taxa de contração linear das amostras de AlN pura e dopadas com diferentes teores de CaO calculadas a partir dos resultados da figura 1.



Tabela II – Temperaturas dos picos principal e secundário das curvas de taxa de contração da figura 2 das amostras de AIN pura e com adição de CaO.

Teor de CaO	0 (pura)	0,5%	1%	2%	4%	8%
Temperatura do pico secundário (°C)	1602	1350	1497	1506	1458	1422
Temperatura do pico principal (°C)	1713	1625	1618	1625	1713	1662

A adição de CaO causou, assim, aumento da sinterabilidade do AIN pelo aumento da taxa de contração e pela diminuição das temperaturas de máximas taxas de contração. Os resultados indicaram que o comportamento das amostras com 0,5 a 2% de CaO foi diferente das amostras com 4 e 8% de CaO.

A figura 3 apresenta os resultados das densidades relativas dos corpos verdes e das amostras sinterizadas no dilatômetro a 1850 °C. Observa-se nesta figura que, após a sinterização, a amostra pura apresentou densidade relativa de ~85% e as amostras com CaO apresentaram em geral densidades relativas superiores a 95%, independente do teor de CaO adicionado; exceção foi a amostra com 2% de CaO que apresentou densidade relativa de ~94%. Este resultado foi correlacionado com a menor densidade a verde obtida nesta amostra (figura 3).

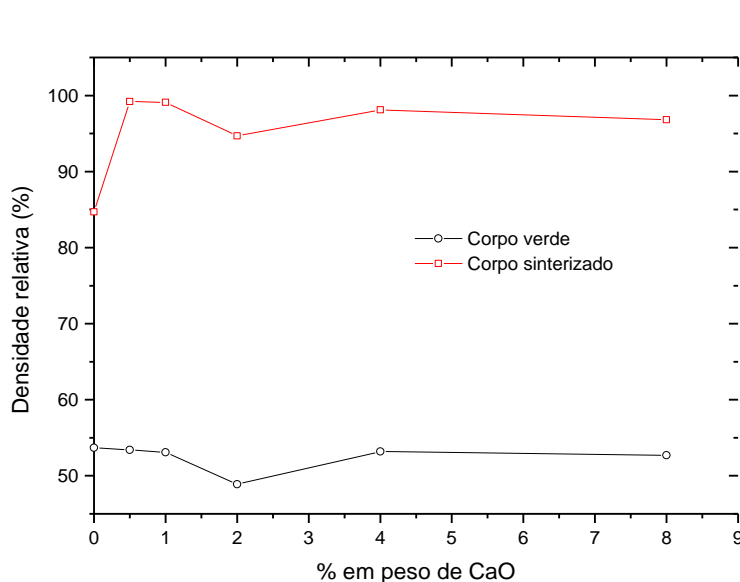


Figura 3 - Resultados de densidade a verde e de densidade hidrostática de amostras de AIN pura e com diferentes teores de CaO sinterizadas no dilatômetro.

A figura 4 apresenta os resultados de densidade das amostras pura e dopadas com CaO em função da temperatura de sinterização. Nesta figura também foram



plotados os resultados das amostras sinterizadas no dilatômetro. As densidades das amostras sinterizadas a 1500 °C foram próximas das densidades a verde (~55% da teórica), indicando que nesta temperatura ocorreu pouca densificação das amostras. O aumento da temperatura de sinterização acima de 1500 °C causou aumento da densidade em todas as amostras, e também a diminuição da dispersão dos resultados em amostras com CaO. A maior diferença entre as densidades das amostras com CaO e a amostra pura foi observada a 1700 °C.

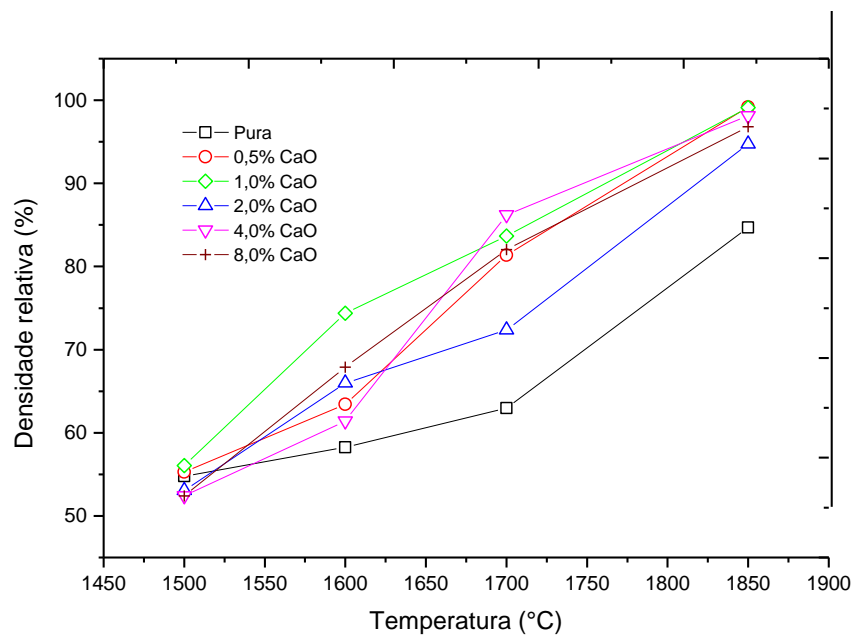


Figura 4 – Densidade relativa das amostras de AlN pura e dopadas com vários teores de CaO em função da temperatura de sinterização.

A figura 5 apresenta os resultados de densidade das amostras pura e dopadas com CaO em função do tempo de sinterização a 1600°C. Em geral todas as amostras apresentaram aumento da densidade com o aumento do tempo de sinterização, sendo que a diferença entre as densidades das amostras com CaO e a amostra pura aumentou com o aumento do tempo de sinterização a 1600°C.

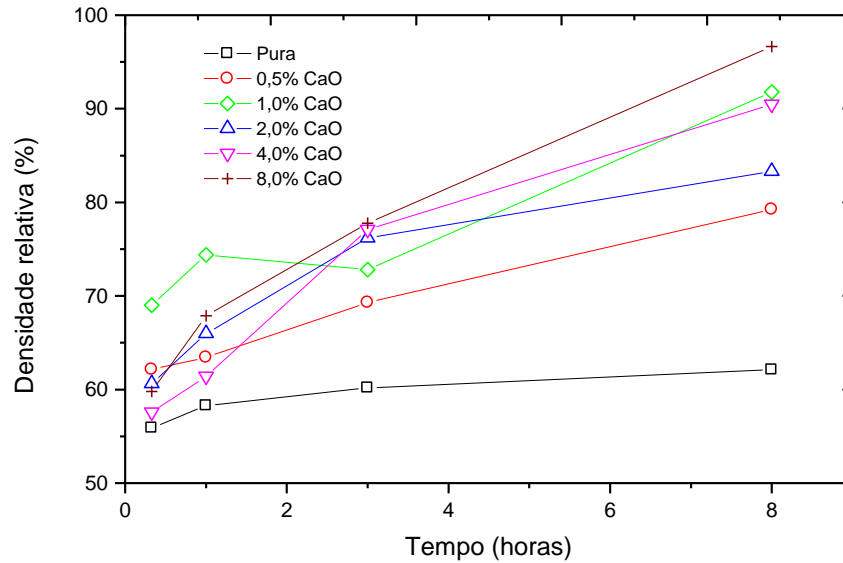


Figura 5 – Densidade relativa das amostras de AlN pura e dopadas com vários teores de CaO em função do tempo de sinterização a 1600 °C.

Os resultados das figuras 1, 2, 4 e 5 mostraram que o efeito do CaO foi de diminuir a temperatura de sinterização do AlN, aumentando principalmente a densificação na faixa de temperatura ao redor de 1600 e 1700 °C.

A figura 6 apresenta a representação gráfica da análise cinética da contração linear das amostras de AlN pura e dopadas com CaO sinterizadas a 1600 °C. Os valores do expoente n das curvas de potência ajustadas sobre os valores experimentais estão apresentados na tabela III, junto com os respectivos coeficientes de correlação R^2 . Os expoentes n da tabela III indicaram, à exceção da amostra com 1% de CaO, duas faixas de valores: as amostras pura e com 0,5 e 2% de CaO apresentaram valores ao redor de 0,33, enquanto as amostras com 4 e 8% apresentaram valores ao redor de 0,4 e 0,5. Este resultado indica que mecanismos de sinterização diferentes podem ter atuado nestas amostras.

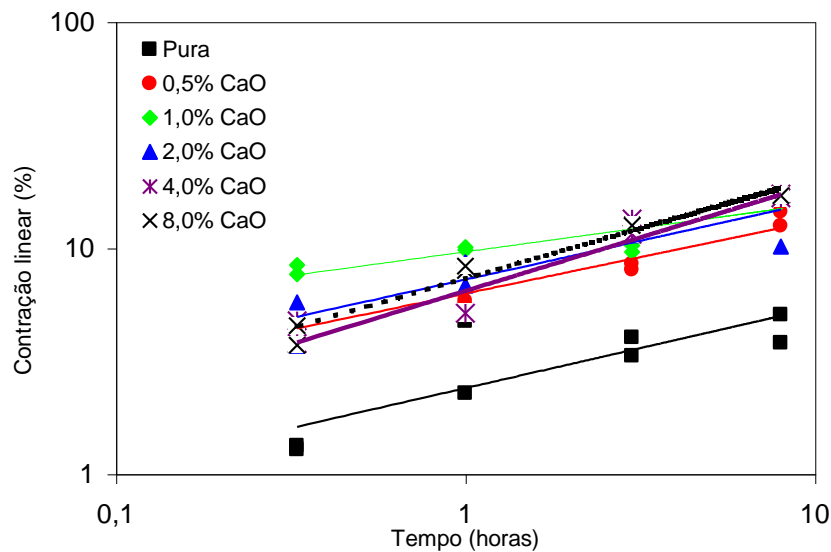


Figura 6 - Representação log-log da contração linear das amostras de AlN pura e dopadas com vários teores de CaO em função do tempo de sinterização a 1600 °C.

Tabela III – Valores do expoente n e do coeficiente de correlação R^2 das curvas de potência ajustadas sobre os valores experimentais da figura 6.

	Pura	0,5% CaO	1,0% CaO	2,0% CaO	4,0% CaO	8,0% CaO
n	0,35	0,32	0,21	0,34	0,47	0,44
R ²	0,69	0,94	0,80	0,79	0,93	0,97

Watari et al.⁽¹⁰⁾ observaram expoente n de 0,33 na sinterização do AlN com Y_2O_3 e correlacionaram-no com o segundo estágio da sinterização com fase líquida, onde o mecanismo seria controlado por difusão durante o processo de solução-precipitação. A análise por MEV das superfícies fraturadas mostrou que os contornos de grãos de AlN nas amostras com CaO eram menos definidos do que na amostra pura, o que indicou a formação de fase líquida nas amostras com CaO. Os resultados indicaram que a sinterização das amostras com 0,5 e 2% de CaO a 1600 °C pode ter sido pelo processo de solução-precipitação. No caso da amostra pura, a análise por MEV não indicou formação da fase líquida, além disso, no sistema AlN-Al₂O₃, a menor temperatura para formação da fase líquida está ao redor de 1850 °C⁽¹³⁾. Assim, no caso da amostra pura não se pode correlacionar o expoente n de 0,33 com o segundo estágio da sinterização com fase líquida.



As fases detectadas pela difratometria de raios-X nas amostras com 0,5, 2 e 8% de CaO estão apresentadas na tabela IV. Em geral observou-se formação da fase CA ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) e/ou C_5A_3 ($5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) nas amostras estudadas. Também se observou formação de fase CA_2 ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) em amostras com 0,5 e 2% de CaO sinterizadas a 1500 °C. O diagrama de fase CaO- Al_2O_3 mostra que a menor temperatura de formação de fase líquida neste sistema está associada às fases CA e C_5A_3 a ~1400 °C. Estes resultados também indicaram a formação de fase líquida na temperatura de sinterização nas amostras dopadas com CaO.

Tabela IV - Fases presentes nas amostras de AlN com 0,5, 2 e 8% de CaO sinterizadas a 1500, 1600 e 1700 °C.

	0,5% CaO	2% CaO	8% CaO
1500 °C	CA_2 ; CA	CA_2 ; FBC	FBC; (CA); (C_5A_3)
1600 °C	CA; (FBC)	CA; FBC; (C_5A_3)	CA; C_5A_3
1700 °C	CA; (C_5A_3); (FBC)	Não analisado	C_5A_3 ; CA

Notas: CA - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; CA_2 - $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$; C_5A_3 - $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$; FBC - fase com baixa cristalinidade; () - fase presente em pequena quantidade.

CONCLUSÕES

Estudou-se a sinterização de amostras de AlN com adição de CaO por dilatometria e por sinterização convencional. Os resultados mostraram que:

- i) a adição de CaO aumentou a sinterabilidade do AlN pelo aumento da taxa de contração e pela diminuição das temperaturas de máximas taxas de contração;
- ii) o efeito do CaO foi de diminuir a temperatura de sinterização do AlN, aumentando principalmente a densificação na faixa ao redor de 1600 e 1700 °C;
- iii) a sinterização de AlN com CaO deve ter ocorrido com formação de fase líquida;
- iv) a cinética de sinterização das amostras com 0,5 e 2% de CaO a 1600 °C indicou a ocorrência do processo de solução-precipitação;
- v) as amostras sinterizadas apresentaram formação das fases $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ e/ou $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro a esta pesquisa (Proj. No. 98/14864-5) e ao Laboratório de Caracterização Física de Materiais do IPT pela



análise de difratometria de raios-X. ALM agradece à FAPESP pela bolsa de Iniciação Científica (Proj. No. 00/01420-3).

BIBLIOGRAFIA

1. M. Nakamura, Y. Fushii, Y. Tsujimura, K. Uchino, Annual Report for Overseas Readers, Fine Ceramics Report (1999) 15.
2. K. Watari, M.E. Brito, M. Yasuoka, M.C. Valecillos, S. Kanzaki, J. Am. Ceram. Soc. 103, 9 (1995) 891.
3. Y. Kurokawa, K. Utsumi, H. Takamizawa, J. Am. Ceram. Soc. 71, 7 (1988) 588.
4. P.S.D. Baranda, A.K. Knudsen, E. Ruh, J. Am. Ceram. Soc. 77, 7 (1994) 1846.
5. Gao-Chao Lai, Y. Nagai, J. Ceram. Soc. Japan 103, 1 (1995) 6.
6. J.H. Enloe, R.W. Rice, J.W. Lau, R. Kumar, S.Y. Lee, J. Am. Ceram. Soc. 74, 9 (1991) 2214.
7. T.B. Jackson, A.V. Virkar, K.L. More, R.B. Dinwiddie Jr., R.A. Cutler, J. Am. Ceram. Soc. 80, 6 (1997) 1421.
8. Young-Woo Park, Sung-Churi Choi, in Proceedings of the Third European Ceramics Society Conference, Vol. 1, Ed. P. Duran, J.F. Fernandez, Faenza Editrice Iberica, Spain, 1993, Vol. 1, pp. 955-960.
9. C. Koestler, H. Bestgen, A. Roosen, W. Boecker, in Proceedings of the Third European Ceramics Society Conference, Vol. 1, Ed. P. Duran, J.F. Fernandez, Faenza Editrice Iberica, Spain, 1993, Vol. 1, pp. 913-918.
10. K. Watari, T. Nagaoka, K. Hirao, M. Yasuoka, A. Tsuzuki, S. Kanzaki, in Proceedings of the Third European Ceramics Society Conference, Vol. 1, Ed. P. Duran, J.F. Fernandez, Faenza Editrice Iberica, Spain, 1993, Vol. 1, pp. 937-942.
11. A. Bellosi, L. Esposito, E. Scafè, L. Fabbri, J. Mater. Sci. 29 (1994) 5014.
12. H. Taniguchi, S. Kikutani, N. Kuramoto, in Proceedings of 4th International Symposium on Science and Technology, Vol. 2, Ed. S. Somiya, M. Shimada, M. Yoshimura, R. Watanabe, Elsevier Applied Science, Tokyo, 1988, Vol. 2, pp. 956-961.
13. J.W. McCauley, N.D. Corbin, in Proceedings of 4th International Symposium on Science and Technology, Vol. 2, Ed. S. Somiya, M. Shimada, M. Yoshimura, R. Watanabe, Elsevier Applied Science, Tokyo, 1988, Vol. 2, pp. 111-118.



SINTERING OF ALUMINUM NITRIDE WITH CaO ADDITIVE

ABSTRACT

The influence of 0.5 to 0.8wt% CaO, added as CaCO₃, on the sintering behaviour of a commercial AlN powder was studied. Samples were sintered at 1850°C in a dilatometer under nitrogen and also in a graphite furnace at temperatures varying from 1500 to 1700°C and sintering times at 1600°C varying from .3 to 8 hours. The as sintered samples were characterised using X-Ray Diffractometry, Scanning Electron Microscopy and density measurements. The additions of CaO caused a significant increase on the contraction rates during sintering and lower maximum rate of contraction temperatures. Different behaviours were observed on samples that contained from 0.5 to 2% CaO with regards to samples containing 4 to 8% CaO. It was noted also that the green density could influence the final density of sintered samples.

Key words: AlN, sintering, CaO, microstructure, dilatometry