

Verbindungstechnik in der Elektronik

Interconnection Technology in Electronics

2222370

Vorträge und Poster-Beiträge des 5. Internationalen Kolloquiums in Fellbach
vom 20. bis 22. Februar 1990

Lectures and Poster Show Contributions of the 5th International Conference
taking place in Fellbach
from February 20th to 22nd 1990

Veranstaltet vom / Organized by the
Deutschen Verband für Schweißtechnik e.V. (DVS), Düsseldorf
German Welding Society, Düsseldorf

Isolationsschichten auf der Grundlage organisch modifizierter Keramiken und deren Applikation

H. Wolter und H. Schmidt, Würzburg

Isolation layers on base of organic modified ceramics and their application

The need for efficiency of electronic products requires an increasing integration density in the field of the PCB-production. For this application materials with a high level of thermal, chemical, and electrical properties are required. A suitable polymer system has been developed which can be applied e.g. by an electrophoretic deposition or dip coating procedure on metallic materials (metal core base materials). This thermal and photocurable new inorganic-organic hybrid polymer (ORMOCER = ORganically MODified CERamic) shows excellent electrical, thermal, and chemical properties compared to those required for FR-4 materials.

1. Einleitung

Zur Steigerung der Leistungsfähigkeit elektronischer Produkte wird in der heutigen Zeit in verstärktem Maße die Integrationsdichte im Rahmen der Leiterplattenproduktion erhöht. Bedingt durch die damit verbundene Zunahme der Packungsdichte der elektronischen Bauelemente bzw. Einführung hochintegrierter Elemente werden qualitativ immer höhere Anforderungen an das Basismaterial als Träger für die Bauelemente und die sie verbindenden metallischen Leiterbahnen gestellt. Die bisher von der Elektronikbranche im wesentlichen eingesetzten Materialien auf organischer Basis (glasfaserverstärkte Epoxide: FR-4) können die zunehmenden Anforderungen nicht umfassend erfüllen.

Wichtige Kriterien hierbei sind:

- hohe Wärmeleitfähigkeit λ (Abführung der Verlustwärme von den elektronischen Bauelementen (s. Bild 1)),
- hohe Oberflächen- und Durchgangswiderstände, kleine Permittivitätskonstante ϵ bzw. kleiner Verlustwinkel $\tan \delta$, jeweils sowohl im Trocken- als auch im Feuchtklima,
- gute thermische und Dimensionsstabilität (gegenüber Lötprozessen in der Produktion sowie der Verlustwärme bzw. den Temperaturwechseln im Betrieb),

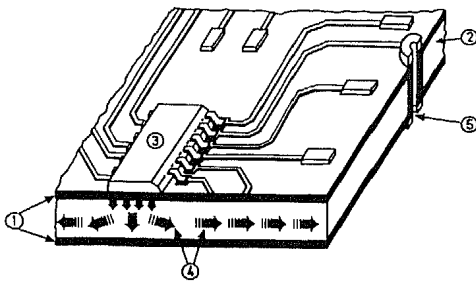
- hohe Stabilität gegenüber den für die Metallisierung (Aufbau des Leiterbahnbildes) notwendigen chemischen Prozessen (aggressive alkalische, saure und reduzierend wirkende Medien).

Eine wesentliche Verbesserung wird hier durch den Einsatz von organisch-anorganischen Polymeren (ORMOCER = ORganically MODified CERamics, s. Abschnitt 2.) als isolierendes Dielektrikum für einen metallischen Kern (Metal-Core-Technik) des neuartigen Basismaterial-Verbundsystems (Bild 1) angestrebt. Dabei müssen insbesondere die chemischen und elektrischen Anforderungen von dem Isolationslayer (isolierendes Dielektrikum) erfüllt werden, während dieses in Verbindung mit dem Metallkern die Dissipation der Verlustwärme zu übernehmen hat.

2. Die Werkstoffklasse der ORMOCERe

Die ORMOCERe stellen eine Stoffklasse dar, die zwischen anorganischen und organischen Polymeren eingeordnet werden kann (s. Bild 2).

Ihr prinzipieller Aufbau leitet sich von der Netzwerkstruktur des Kieselglases mit Si-O-Si-Bindungen ab. Werden in diesem rein anorganischen Netzwerk Si-O-Si-Bindungen partiell durch Si-C-Bindungen ersetzt, so



- ① Isolationslayer
- ② Metallkern
- ③ Bauelement (hohe Verlustleistung)
- ④ Dissipation der Verlustwärme
- ⑤ Durchkontaktierung

Bild 1. Schematischer Aufbau einer Metallkernleiterplatte.

betrifft man allgemein das Gebiet der Werkstoffklasse der ORMOCERE. Die auf diese Weise eingeführten organischen Substituenten wirken als Netzwerkwandler, d. h., sie lockern die anorganische Struktur. Es ist ebenfalls möglich, reaktive organische Substituenten in dem anorganischen Netzwerk zu verankern, die durch eine nachträgliche Vernetzungs-, Polymerisations- bzw. Polykondensationsreaktion ein zusätzliches organisches Netzwerk zwischen den einzelnen Si-Zentren aufbauen können, also als Netzwerkbildner fungieren. Eine weitere Möglichkeit der organischen Modifikation bietet der Aufbau eines organischen Netzwerks über den Einsatz von nicht an Silizium gebundenen organischen Reaktivmonomeren bzw. Oligomeren. Das anorganische Netzwerk läßt sich ebenfalls durch den Einbau von Heteroatomen wie Aluminium, Zirkon, Titan etc. gezielt modifizieren.

Der Aufbau des anorganischen Netzwerks erfolgt im Sol-Gel-Prozeß (s. Bild 3) [1, 2] durch die gesteuerte Hydrolyse und Kondensation von z. B. substituierten Kieselsäureestern bzw. anderen Metallestern in Lösung. Die möglichen Reaktionen zum Aufbau des organischen Netzwerks folgen den bekannten Prinzipien der Polymerchemie und sind thermisch bzw. photochemisch induzierbar.

Aufgrund der hybriden Struktur (organische/anorganische Strukturelemente) der ORMOCERE im molekularen Maßstab sind die resultierenden Produkteigenschaften zwischen denen der klassischen anorganischen Werkstoffe Glas und Keramik sowie denen der organischen Polymere anzusiedeln. D. h., es besteht die Möglichkeit, die Eigenschaften von anorganischen und organischen Werkstoffen gezielt durch Variation der Eduktzusammensetzung bzw. der Prozeßparameter zu kombinieren, um für besondere Anwendungsfälle (wie z. B. Werkstoffe für elektronische Anwendungen [3]) ein spezielles Eigenschaftsprofil zu erzeugen.

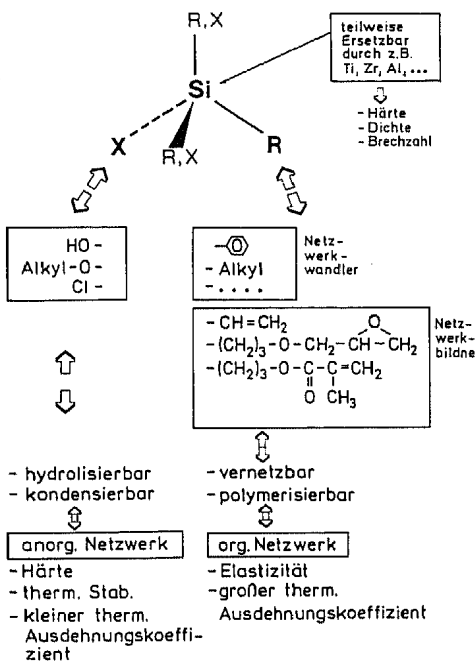


Bild 2. Strukturprinzipien und Eigenschaften von ORMOCERen.

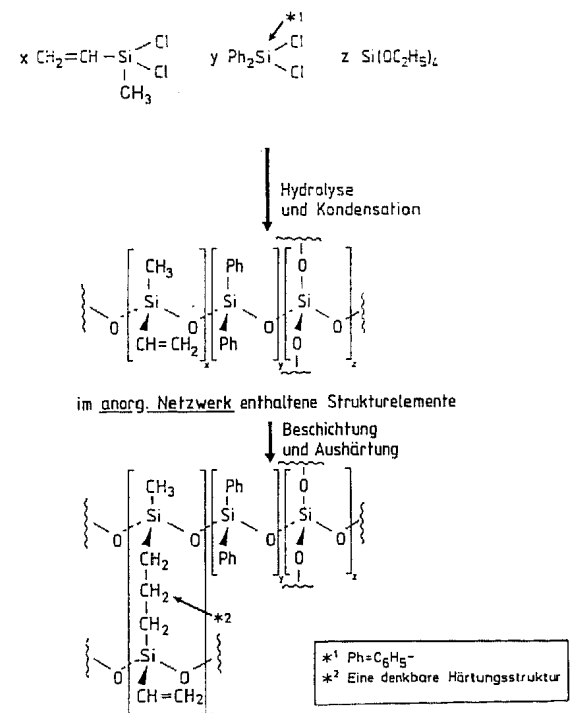


Bild 4. Mögliches Reaktionsschema zum ORMOCER-System I.

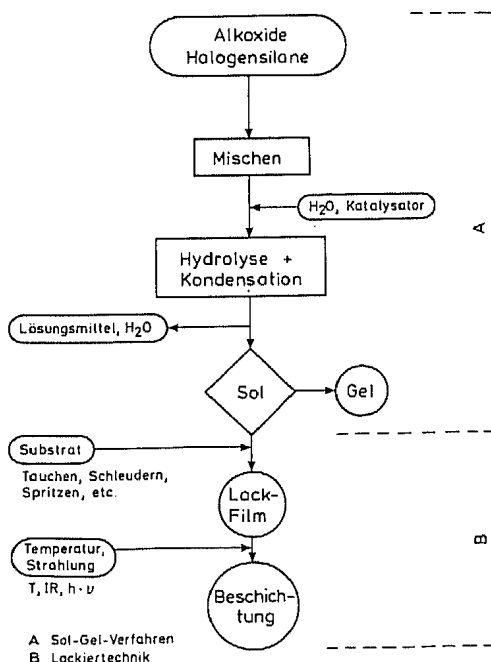


Bild 3. Flußdiagramm zum Sol-Gel-Prozeß.

3. Werkstoffentwicklung

Unter Berücksichtigung der in Abschnitt 1 aufgeführten Gesichtspunkte wurde das in Bild 4 dargestellte Polymersystem I für elektronische Anwendungen entwickelt.

Die angegebenen Edukte werden im basischen Milieu (KOH) hydrolysiert und über die intermediär entstehenden Silanole zu $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ Brücken und somit zum anorganischen Netzwerk kondensiert. Die im resultierenden Basisharz enthaltenen Strukturelemente sind schematisch in Bild 4 [3] dargestellt und haben folgende Funktionen:

- Methyl- und Vinylgruppen \longleftrightarrow zur möglichen organischen Vernetzung (Härtung),
- Phenylgruppen \longleftrightarrow als "weichmachende" Komponente,
- $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Gruppen \longleftrightarrow zur Erzielung der minimal notwendigen Härte.

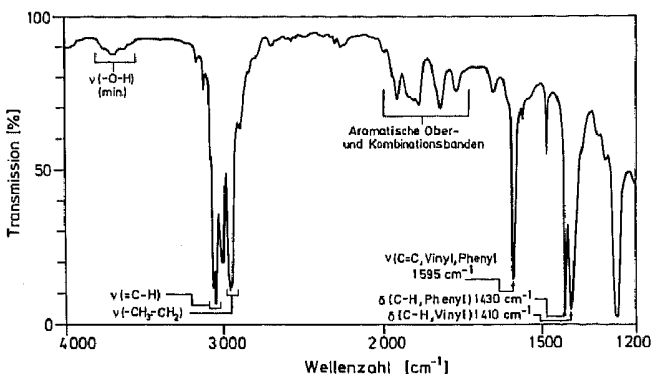


Bild 5. IR-Spektrum vom Basisharz des ORMOCER-Systems I.

ständig kondensiertes anorganisches Netzwerk, was im Hinblick auf die chemische Stabilität bzw. die elektrischen Eigenschaften von besonderer Bedeutung ist.

Das Basisharz läßt sich thermisch induziert nach Zusatz eines Radikalstarters (Peroxid, Perester, ...) aushärten; dies ist durch eine Abnahme der δ -(C-H)-Bande der Vinylgruppe bei 1410 cm^{-1} im IR-Spektrum deutlich zu erkennen (Bildung des organischen Netzwerkes über die Vinylgruppen). Eine mögliche Härtingsstruktur ist in Bild 4 dargestellt. Bei der thermischen Aushärtung von Beschichtungen ist ein Starterzusatz nicht erforderlich. Die hierbei im Detail ablaufenden Reaktionen sind noch nicht aufgeklärt.

Die Charakterisierung des ausgehärteten Materials erfolgt an tauchbeschichteten Aluminiumplatten. Dabei ist die Schichtdicke über die Viskosität der Beschichtungslösung als Funktion des Lösungsmittelgehaltes bzw. der Rheologie des Basisharzes einstellbar. Diese wiederum ist durch einen thermischen Vorvernetzungsprozeß anzupassen.

Nach [3] resultieren nach der Aushärtung die in Bild 6 dargestellten hervorragenden elektrischen Eigenschaften an $35 - 45\ \mu\text{m}$ dicken Beschichtungen, sowohl im Trocken- wie im Feuchtklima. Die hohe Qualität dieses Dielektrikums wird besonders deutlich bei einem Vergleich mit den für FR-4-Materialien geforderten Grenzwerten. Die elektrischen Widerstände sind um Größenordnungen höher, während die Permittivitätskonstante und der Verlustwinkel deutlich erniedrigte Werte zeigen. Eine Abrundung erfolgt durch die thermische und chemische Stabilität, so daß Lötprozesse und die übliche Metallisierungschemie keinerlei Probleme für das ORMOCER-System darstellen.

Parameter	geforderte Werte für glasfaserverstärktes Epoxidharz-Basismaterial (FR-4)	ORMOCER-Al-Verbund	
		Klima (30 bzw. 50/24*)	Klima (92/40)**
Oberflächenwiderstand R_s [Ω]	$> 10^{10}$	$> 10^{14}$	$4,4 \cdot 10^{12}$
spez. Durchgangswiderstand δ_D [$\Omega \cdot \text{cm}$]	$> 10^{11}$	$4,5 \cdot 10^{16}$	$6,8 \cdot 10^{15}$
Durchbruchfeldstärke E_D [V/cm]	$3 \cdot 10^5$	$> 8,7 \cdot 10^5$	n.b.
Permittivitätskonstante ϵ	5,5	3,23	3,45
Verlustwinkel $\tan \delta$	$< 35 \cdot 10^{-3}$	$3,97 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$
Lötstabilität ($\geq 10\ \text{s}$, $260\ ^\circ\text{C}$)	problemlos	problemlos	-
Wärmeleitfähigkeit λ_1 [W/m·K]	0,16	2,3	-

Bild 6. Elektrische und thermische Eckdaten von ORMOCER-System I im Niederfrequenzbereich (1 kHz);
* Trockenklima: 30% und 50% rel. Luftfeuchtigkeit und 24°C (4 Tage),
** Feuchtklima: 92% rel. Luftfeuchtigkeit und 40°C (4 Tage).

Aus dem IR-Spektrum (Bild 5) ist ersichtlich, daß nur noch Spuren von OH-Gruppen (bei ca. 3600 cm^{-1}) verbleiben bzw. daß das Kondensationswasser vollständig ausgetrieben wird (keine H_2O -Bande bei ca. 1640 cm^{-1}). Man erhält aufgrund der gewählten Synthesebedingungen ein nahezu voll-

Die Wärmeleitfähigkeit des neuartigen Verbundsystems "ORMOCER-Dielektrikum - Aluminium - ORMOCER-Dielektrikum" senkrecht zur Oberfläche liegt mit $2,3\text{ W/m}\cdot\text{K}$ (Bild 6/7), wie zu erwarten, deutlich über den FR-4-Daten ($0,16\text{ W/m}\cdot\text{K}$). Ein wesentliches Kriterium der Metal-Core-Technik, die verbes-

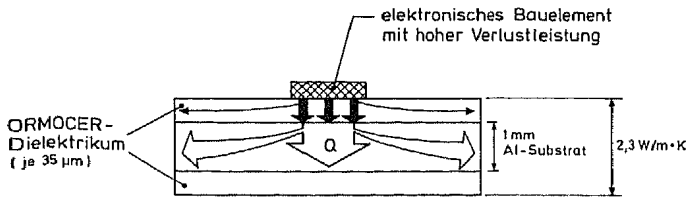


Bild 7. Wärmeleitfähigkeit des ORMOCER-Aluminium-Verbundes.

serte Abführung der durch elektronische Bauteile in Form von Wärme freigesetzten Verlustleistung, kann somit ebenfalls umgesetzt werden.

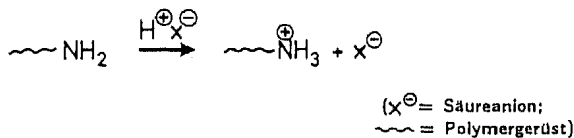
Somit können die wesentlichen, d. h. die elektrischen, chemischen und thermischen Anforderungen erfüllt werden, d. h., es steht ein Coatingmaterial zur Verfügung, das die Voraussetzungen für die Verwendung als isolierendes Dielektrikum mit sich bringt.

Basismaterial für beidseitig genutzte Leiterplatten bzw. für einen Multilayeraufbau benötigen Bohrungen zum einen nur für die Durchkontaktierung bei reiner SMD-Bestückung und zum anderen auch für die Aufnahme von DIP's (gesteckte Bauelemente). Beim Einsatz von Metallkern-Basismaterialien bedeutet dies, daß neben einer einwandfreien Flächenisolierung des Metallkerns mit einem Dielektrikum dasselbe auch für die nun vorhandenen Bohrlochanten und Wandungen gilt.

Unter Zusatz von Füllstoffen ist prinzipiell eine verbesserte Kantenbeschichtung durch ein Tauchverfahren möglich, d. h., die Rheologie wird so eingestellt, daß ein Fließen ("Rückzug") der Lackdispersion von den Kanten eingeschränkt wird. Nach den bisherigen Kenntnissen ist es aber nicht möglich, dies auf Bohrungen, die üblicherweise Durchmesser von deutlich unter 1 mm aufweisen, zu übertragen.

Eine Tauchbeschichtung führt in der Regel aufgrund bekannter Grenzflächeneffekte zu verstopften Bohrungen (Lamellenbildung s. Bild 14). Bei der elektrophoretischen Lack-

A. Protonierung der Aminogruppen und somit Einführung von Ladungen in die Polymerteilchen



B. Transport der positivierten Polymerteilchen zur Kathode (Wanderung im E-Feld)

C. Reaktionen an den Elektroden

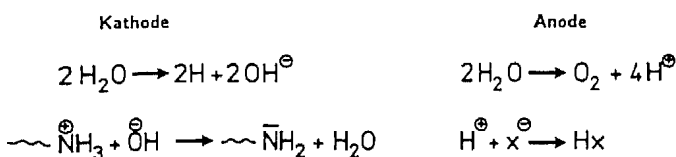


Bild 8. Allgemeine Transportvorgänge und Reaktionen bei der kataphoretischen Abscheidung.

abscheidung (ETL) dagegen erfolgt die Polymerverteilung an dem als Elektrode geschalteten Substrat entsprechend dem elektrischen Feldlinienverlauf, d. h., verstopfte Bohrungen treten nicht mehr auf. Voraussetzung für eine erfolgreiche elektrophoretische Abscheidung ist, daß die Partikel des Beschichtungsmaterials elektrische Oberflächenladungen aufweisen oder mit solchen versehen werden können, damit sie im elektrischen Feld wandern, an einer Elektrode entladen und dort festhaftend abgeschieden werden können (Bild 8 zeigt das Prinzip der kataphoretischen Abscheidung).

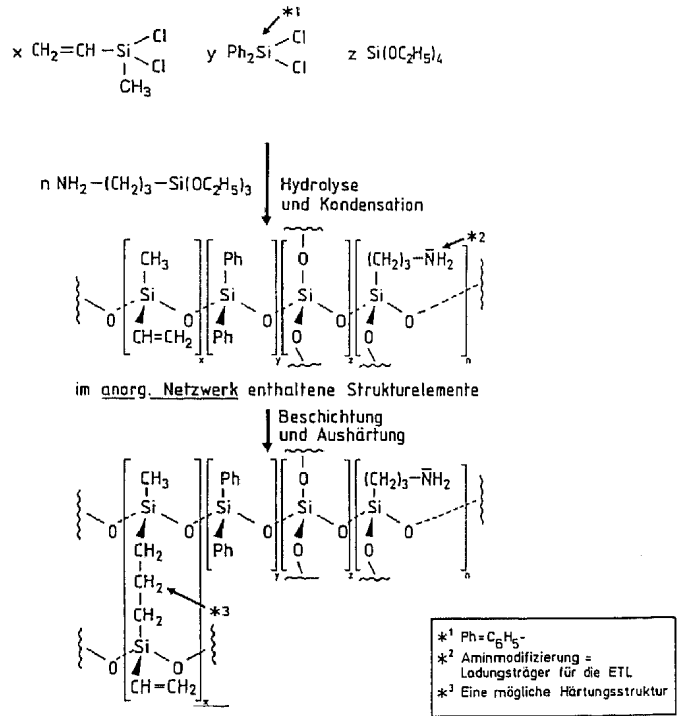


Bild 9. Mögliches Reaktionsschema zum ORMOCER-System II.

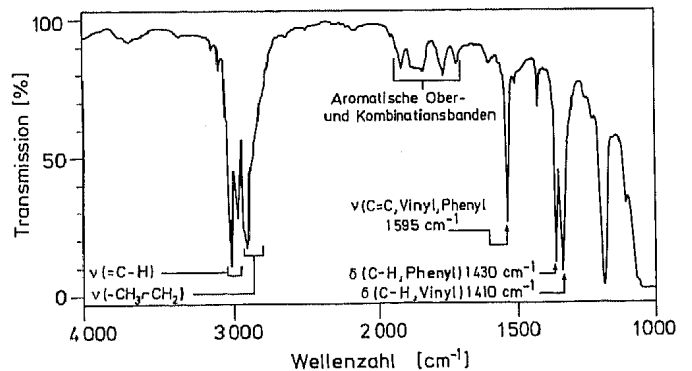


Bild 10. IR-Spektren des aminmodifizierten Basisharzes (ORMOCER-System II) - normale Intensität.

Zur Funktionalisierung werden Aminogruppen u.a. in Form von Aminopropyltriethoxysilan eingebaut, um so nach Protonierung eine kataphoretische Abscheidung zu ermöglichen [3]. Die im ORMOCER-System II enthaltenen Strukturelemente sind in Bild 9 dargestellt und durch IR-Spektroskopie charakterisiert (Bild 10/11).

Da die Aminogruppen in diesem Polymersystem nach Protonierung bei der elektrophoretischen Abscheidung eine Carrier-Funktion für die Polymerteilchen übernehmen, ist ihr Gehalt sicherlich von entscheidender Bedeu-

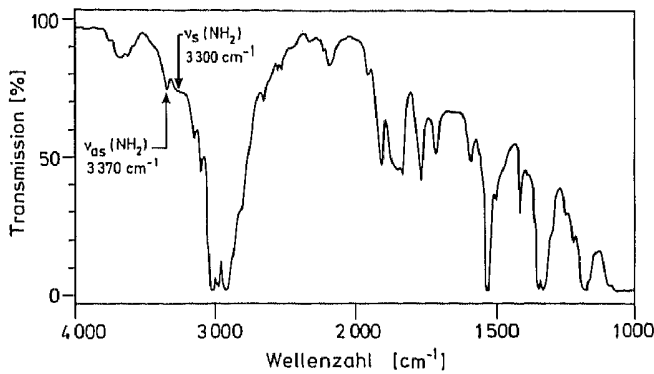


Bild 11. IR-Spektren des aminmodifizierten Basisharzes (ORMOCER-System II) - hohe Intensität.

Parameter	ORMOCER-AI-Verbund	
	Klima Klima (30 bzw. 50/24)*	Klima Klima (92/40)**
Oberflächenwiderstand R_0 [Ω]	$4,2 \cdot 10^{13}$	$4,4 \cdot 10^{12}$
spez. Durchgangswiderstand δ_D [$\Omega \cdot \text{cm}$]	$7,6 \cdot 10^{15}$	$6,8 \cdot 10^{15}$
Durchbruchfeldstärke E_D [V/cm]	$> 8,5 \cdot 10^5$	n.b.
Permittivitätskonstante ϵ	2,85	2,71
Verlustwinkel $\tan \delta$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$
Lötstabilität (≥ 10 s, 260 °C)	problemlos	problemlos

Bild 12. Elektrische und thermische Eckdaten von ORMOCER-System II im Niederfrequenzbereich (1 kHz);
* Trockenklima: 30% und 50% rel. Luftfeuchtigkeit und 24°C (4 Tage),
** Feuchtklima: 92% rel. Luftfeuchtigkeit und 40°C (4 Tage).

Nach Aushärtung tauchbeschichteter Aluminiumplatten (ETL s. Abschnitt 4) resultieren für ORMOCER-System II die in Bild 12 dargestellten Eigenschaften (Schichtdicke ca. 30 μm). Neben der thermischen Härtung kommt ebenfalls eine photochemisch induzierte Vernetzung der Vinylgruppen in Frage. Der Amingehalt des entsprechenden Basisharzes beträgt 0,25 mmol/g Harz.

Ein Vergleich mit den in Bild 6 dargestellten Eckdaten für ORMOCER-System I zeigt, daß die durch die Aminogruppe eingeführte kleine polare hydrophile "Kapazität" nicht zu der zunächst befürchteten Verschlechterung der elektrischen Werte führt. D. h., aus Sicht der elektrischen, thermischen und chemischen Eigenschaften steht auch hier einem Einsatz als Dielektrikum (elektrisches Isolationslayer) nichts im Wege.

4. Beschichtungstechnologie - ETL

Die wesentlichen bei der kataphoretischen Abscheidung des aminmodifizierten Harzsystems II möglichen ablaufenden Vorgänge sind in Bild 13 dargestellt (s. auch Bild 8).

Damit die Partikel im elektrischen Feld wandern, müssen sie zunächst durch Protonierung der Aminogruppen mit positiven Ladungen versehen werden. Ein durch die Feldlinien gesteuerter Transport führt die geladenen Teilchen zur Kathode, wo sie entladen werden. Die zuvor durch die positiven Ladungen wirkenden Abstoßungskräfte entfallen nun, so daß die Partikel koagulieren und sich ein zusammenhängender Lackfilm ausbildet.

Das Polymerharz (Variation des Amingehaltes zwischen 0,2 - 0,4 mmol/g Harz) läßt sich nach Protonierung in eine wäßrige Emulsion (mit einem Feststoffgehalt von etwa 5 %) überführen und auf dieser Basis kataphoretisch abscheiden. Zur Realisierung dieses

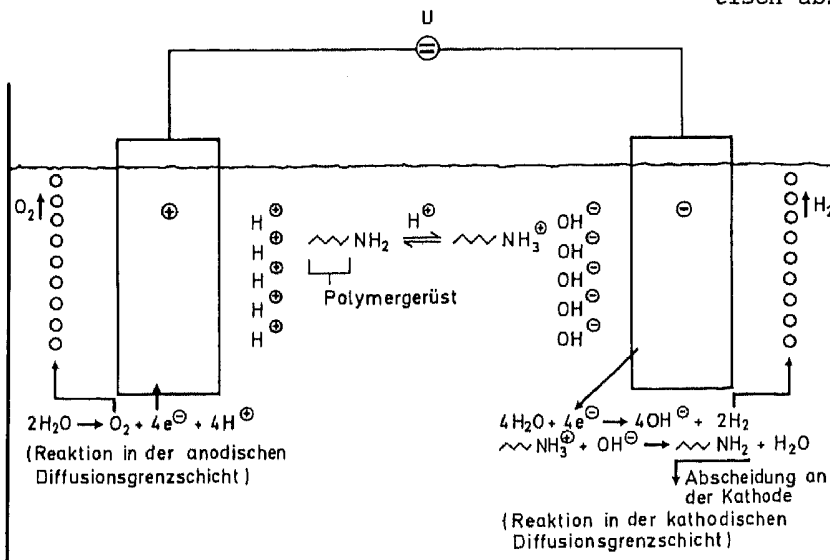


Bild 13. Prinzip der kataphoretischen Abscheidung von ORMOCER-System II.

Rein qualitativ können die Aminogruppen mittels IR-Spektroskopie (s. Bild 11) über ihre asymmetrische bzw. -symmetrische Streckschwingung bei 3370 cm^{-1} bzw. 3300 cm^{-1} nachgewiesen werden. Die quantitative Erfassung erfolgt mittels einer HClO_4 -Titration und wurde im Bereich von 0,2 - 0,4 mmol Aminogruppen pro Gramm Basisharzes variiert.

Kataphorese-Prozesses ist somit nur ein relativ kleiner Amingehalt erforderlich, was im Hinblick auf die elektrischen Eigenschaften der späteren Beschichtungen sicherlich von Vorteil ist.

Ein nach thermischer Härtung ca. 30 μm dicker ORMOCER-Überzug auf Aluminiumsubstraten (2,5 x 7 cm) erfordert bei einer

Gleichspannung von 40 - 50 V eine Abscheidungszeit von 3 Minuten (Emulsionsleitfähigkeit $\approx 25 \mu\text{S}/\text{cm}$). Wie beim Tauchprozeß resultieren auch hier einwandfreie Flächenbeschichtungen.

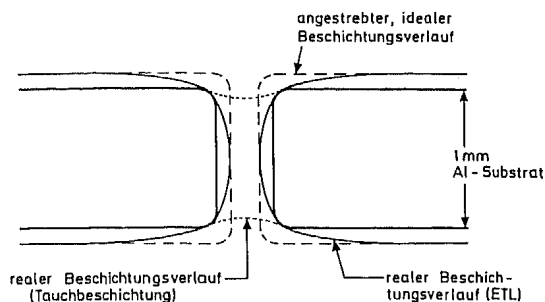


Bild 14. Beschichtungsverlauf im Bereich einer Bohrung nach der thermischen Härtung.

Aufgrund der noch vorhandenen Fließfähigkeit des Harzes nach der Abscheidung, insbesondere während des thermischen Härtungsprozesses, wird ein nahezu vollständiger "Rückzug" (Ausbildung einer Minimaloberfläche) von den Kanten beobachtet. Es resultiert somit der in Bild 14 dargestellte Beschichtungsverlauf im Bereich einer Bohrung, d. h., die Kanten sind im Gegensatz zu den Lochwandungen (keine Lamellenbildung wie bei der Tauchbeschichtung) nur mit einem dünnen Polymerfilm überzogen.

Positive Ansatzpunkte zur Kantenbeschichtung konnten durch Einsatz von Füllstoffen bei der ETL bzw. durch eine "kalte", d. h. photoinduzierte Härtung aufgezeigt werden.

5. Zusammenfassung und Perspektiven

Die entwickelten ORMOCER-Systeme zeichnen sich durch hervorragende elektrische Eigenschaften aus. Insbesondere auch in Verbindung mit der sehr hohen chemischen und thermischen Stabilität eröffnet sich ein breit gefächertes Anwendungspotential als z. B. Isolations- und Passivierungslayer im Bereich der Elektronik bzw. Mikroelektronik. Interessant hierbei ist neben der üblichen Applizierbarkeit durch Tauchen die elektrophoretische Abscheidbarkeit. Ein elektrostatisches bzw. spin-on-Verfahren ist ebenfalls denkbar.

6. Danksagung

Wir bedanken uns bei Frau E. Popp für die Durchführung der experimentellen Arbeiten sowie bei den Firmen SEL bzw. Schering für die durchgeführten Untersuchungen. Für die finanzielle Unterstützung bedanken wir uns beim Bundesministerium für Forschung und Technologie sowie bei den Firmen SEL und Schering.

Schrifttum

- [1] C. J. Brinker, J. Non-Cryst. Solids 100 (1988), 31.
- [2] H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids 100 (1988), 51.
- [3] H. Schmidt und H. Wolter, Proceedings of the Fifth International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels. August 1989, Rio de Janeiro/Brasilien. J. Non-Cryst. Solids (im Druck).