

ORMOCERe (ORganically MODified CERamics) als Werkstoffe in Mikrotechniken

Dr. R. Kasemann, Dr. H. Krug und Prof. Dr. H. Schmidt, Saarbrücken

Einleitung

Anforderungsprofile für Werkstoffe in Mikrotechniken, z. B. Mikroelektronik bzw. integrierte Optik, betreffen besonders elektrische, mechanische, optische Eigenschaften und Langzeitstabilität, Haftung, Schichtkompatibilität, Strukturierbarkeit etc. Allen Mikrotechnikwerkstoffen ist gemeinsam, daß sie in sehr kleinen Dimensionen verwendet werden können, wobei in Zukunft durch fortschreitende Miniaturisierung die Dimensionen weiter verkleinert werden. In der Mikroelektronik zeigt sich, daß die notwendigen hohen Integrationsdichten neuer Chip-Generationen [1, 2] nur durch neue, maßgeschneiderte Werkstoffe erreicht werden [3]. Dies betrifft bei Polymeren u. a. die Reduzierung der Wasseraufnahme, die Erhöhung der Bruchfestigkeit, den Einbau von Rißstoppmechanismen und die Erhöhung der strukturellen Stabilität, ohne die Vorteile in bezug auf wirtschaftliches Processing einzubüßen.

Im Bereich der integrierten Optik steht man im Vergleich zur Mikroelektronik erst am Anfang der Entwicklung. Materialien zur Herstellung von Streifenwellenleitern müssen im wesentlichen folgende Anforderungen erfüllen [5]: hohe optische Transparenz (Dämpfung < 1 dB/cm), strukturierbar mit hoher Oberflächengüte in "dicken" Schichten (10 - 50 μm), Möglichkeit der Maßschneidung der Brechzahl der "Lichtleiterbahn" und der Mantelschicht sowie Langzeitstabilität des Schichtaufbaus gegenüber Umwelteinflüssen [6, 7]. Aufgrund der steigenden Anforderungen (dies gilt sowohl für elektronische als auch für optische Anwendungen), insbesondere wenn verschiedene Funktionen in derartige Werkstoffe integriert werden sollen, reichen die Eigenschaftsbreiten "reiner" Werkstoffklassen nicht mehr aus, und man muß zu Kompositen greifen. Vor dem Hintergrund der Miniaturisierung

wird unmittelbar die Frage nach der Dimension der Kompositphasen akut. "Mechanisches" Mischen scheidet in der Regel an dieser Stelle aus, so daß eine "in situ" Erzeugung der Komposite während des Syntheseschrittes herangezogen werden muß. Eine Möglichkeit zur Herstellung anorganisch-organischer Nanokomposite sind Sol-Gel-Synthesen. Die entstehenden Materialien, ORMOCERE (ORGanically MODified CERamics), sind eine interessante Alternative als neue Werkstoffklasse in der Mikrotechnik, da sie die einfachen Processingtechniken der Polymere (spin-, dip-coating; Strukturierung durch Embossing, Photolithographie oder Laser writing) mit in weiten Bereichen maßschneiderbaren Werkstoffeigenschaften verbinden.

Bauprinzip der ORMOCERE

Das "Baukastensystem" der ORMOCERE ermöglicht die Verbindung von organischen Bausteinen mit anorganischen über den chemisch-synthetischen Weg der Sol-Gel-Techniken [7 - 13]. Ausgehend von Alkoxysilanen, Organoalkoxysilanen und Metallalkoxiden (oder den entsprechenden Halogeniden) werden durch gezielte Hydrolyse und Kondensation anorganische Netzwerke aufgebaut. Dabei entstehen amorphe Netzwerke, die durch Steuerung der Synthesebedingungen völlig homogen oder im Nanometerbereich entmischt (mit und ohne perkulierender Struktur) hergestellt werden können. Durch Einbau von Precursoren, die durch organische Seitenketten modifiziert sind, können organische Komponenten auf molekularer Ebene eingebaut werden. Die organischen Komponenten können dabei verschiedene Funktionen erfüllen: Nicht reaktive Seitengruppen wirken als Netzwerkwandler; mit organischen Seitenketten, die funktionelle Gruppen tragen (z. B. Vinyl, Methacryl, Epoxy etc.), können durch Polymerisation dieser Gruppen organische Polymerketten aufgebaut werden, die mit dem anorganischen Grundgerüst über chemische Bindungen verknüpft sind. Von entscheidender Bedeutung dabei ist die Art und Weise der Verknüpfung der anorganischen mit den organischen Komponenten. In Bild 1 sind einige Möglichkeiten gezeigt.

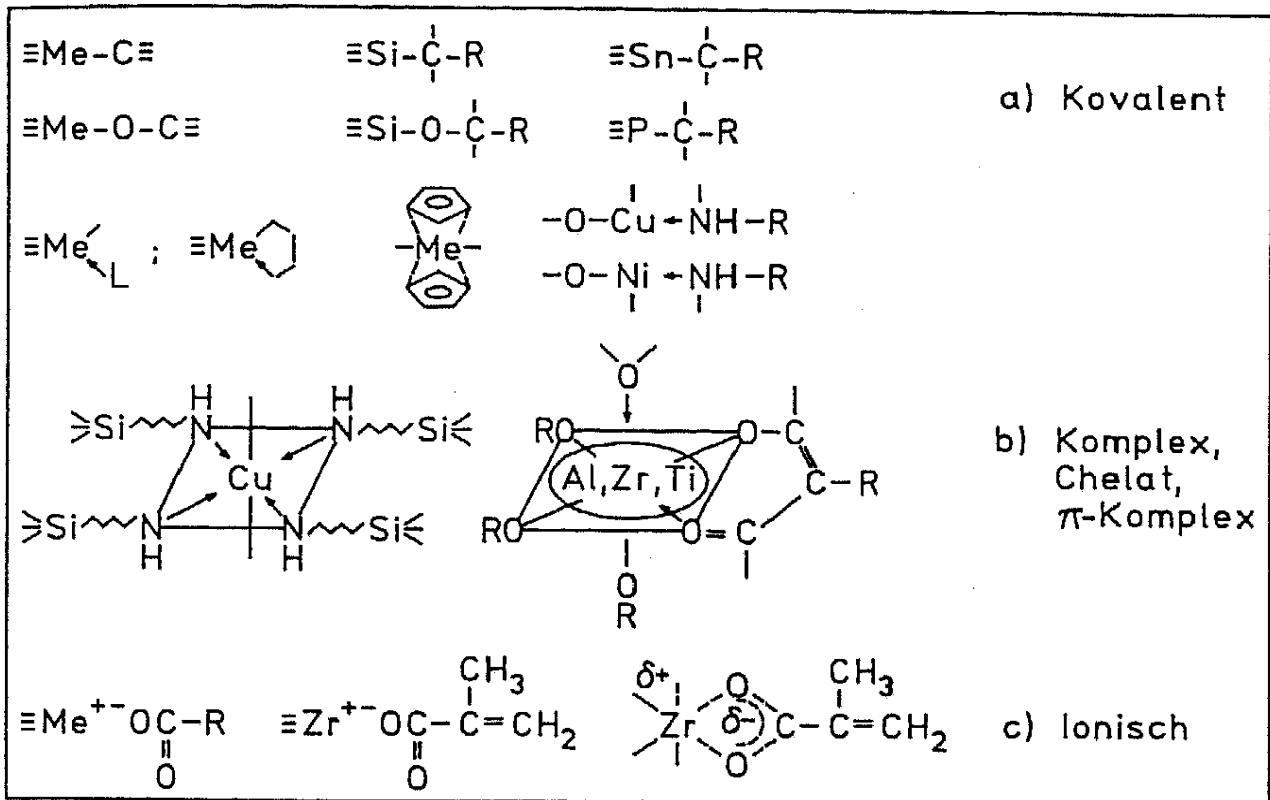


Bild 1: Bindungstypen zur Verknüpfung von organischen mit anorganischen Komponenten.

Eine weitere Möglichkeit der Kombination organischer Komponenten mit Sol-Gel-Materialien besteht durch den Einsatz löslicher Polymere im Reaktionsgemisch. Dabei wird die Polymerkette nicht über chemische Bindungen mit den anorganischen Einheiten verknüpft, und es entsteht der Typ des interpenetrierenden Netzwerkes (3-3-Komposit).

Bild 2 zeigt eine Übersicht über die strukturellen Möglichkeiten von ORMOCERen.

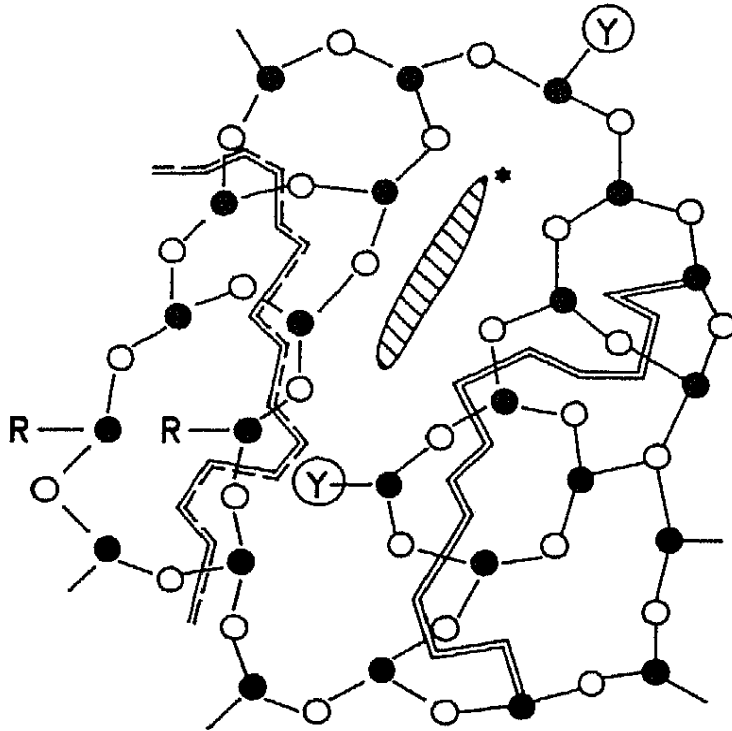




Bild 2: Strukturschema von ORMOCER-Materialien.

- * eingeschlossenes organisches Molekül (z. B. Farbstoffe, X^2 -Moleküle etc.)
- Ⓨ funktionelle organische Gruppe
- R netzwerkmodifizierende organische Gruppe (ohne chemische Funktion)
-  zusätzliche organische Polymerkette, chemisch mit dem anorganischen Netzwerk verknüpft
- Sauerstoffbrücken
- chemische Bindungen
- anorganische Netzwerkbildner (z.B. Al, Si, Zr; die vierte Bindung ist der Übersichtlichkeit halber weggelassen, sie ist oberhalb bzw. unterhalb der Zeichenebene zu denken)
-  zusätzliche organische Polymerkette, nicht mit dem anorganischen Gerüst verknüpft

Unter Berücksichtigung der zusätzlichen Variierbarkeit des Systems durch Processingparameter kann man mit ORMOCEREN interessante Eigenschaften erzielen.

- Es lassen sich "dicke" Schichten (z. B. 20 μm) hoher Transparenz mit über weite Bereiche einstellbarer Brechzahl erzeugen.
- Durch die Dotierung mit organischen Molekülen lassen sich funktionelle Eigenschaften integrieren (z. B. Laserfarbstoffe, χ^2 -Moleküle).
- Das anorganische Netzwerk bedingt höhere Netzwerkstabilitäten im Vergleich zu organischen Polymeren.
- Organische Seitengruppen am anorganischen Grundgerüst können zum Aufbau von organischen Polymerketten verwendet werden, wobei die Synthese der Werkstoffe auf der Stufe molekularer Sole unterbrochen werden kann. Damit können fast alle Processingmethoden organischer Polymere eingesetzt werden (Spin-on-Beschichtung, Aushärtung bei niedrigen Temperaturen).
- Schichten können durch Laser writing bzw. Maskalignertechnik photostrukturiert werden. Eine weitere mögliche Strukturierungstechnik ist das Embossing.
- Es können anorganische Komponenten in molekularer Form inkorporiert werden (z. B. Übergangsmetalle, Lanthaniden etc.).

Beispiele

Photostrukturierbare ORMOCERE sind als dielektrische Materialien für die Mikroelektronik [14 - 16] bereits beschrieben, wobei niedrige Permittivität, extrem niedrige Wasseraufnahme und hohe thermische Belastbarkeit bei relativ niedrigen Processingtemperaturen bereits gezeigt werden konnten. Ziel der Arbeiten ist die Entwicklung von ORMOCEREN für integriert optische Anwendungen unter Nutzung des Laserwritingverfahrens und der Embossing-Technik zur Strukturierung. Aufgrund der nanoskaligen Struktur

sind die Materialien im sichtbaren bzw. NIR-Bereich transparent, lassen sich in "dicken" Schichten (z. B. 10 - 20 μm) durch übliche Beschichtungsmethoden (Spin Coating, Dip Coating) auftragen, wobei die Viskosität für das jeweilige Beschichtungsverfahren einstellbar ist. Durch lokale Verknüpfung von z. B. C-C-Doppelbindungen über Mask-aligner-Techniken oder Laser writing können strukturierte Schichten erzeugt werden. Für optische Anwendungen lassen sich Nanokomposite herstellen, die durch ihre hohe strukturelle Homogenität niedrige optische Dämpfungswerte erreichen und als Wellenleiter geeignet sind [17, 18]. Wichtigster anorganischer Baustein ist ZrO_2 , wobei die Photovernetzung über methacrylathaltige Gruppen erfolgt. Der Brechwert derartiger Schichten kann sehr genau in relativ weiten Bereichen variiert werden [vgl. 19], so daß "maßgeschneiderte" Schichtaufbauten (Mantel, Core) möglich sind. In Bild 3 ist ein mittels Laser writing hergestellter Streifenwellenleiter gezeigt.

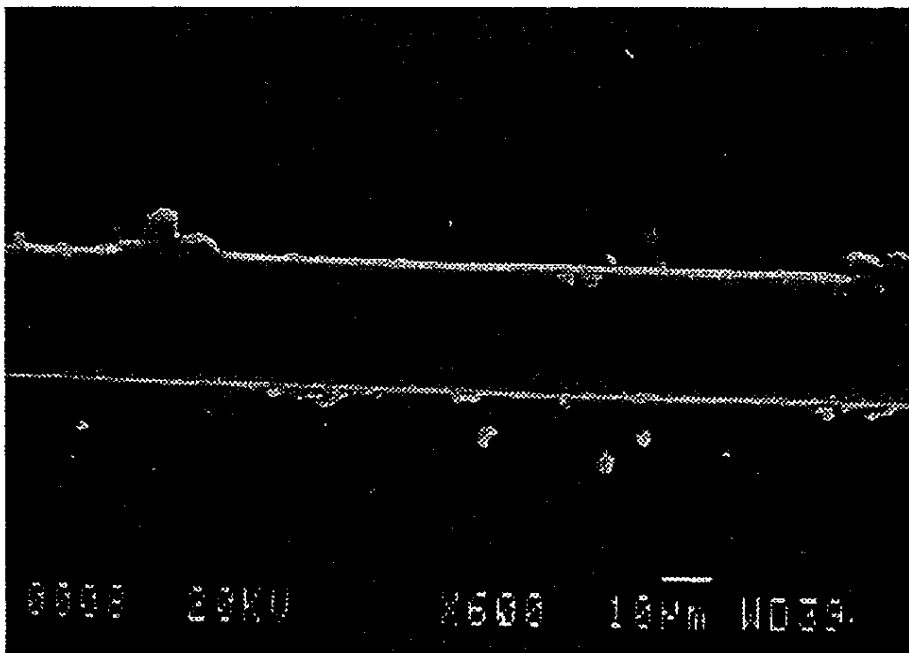


Bild 3: REM-Aufnahme eines mittels Laser writing hergestellten ORMOCER-Streifenwellenleiters.

Erste Versuche zur Dämpfungsmessung durch Einkopplung eines Laserstrahls in entsprechende Schichtwellenleiter zeigen noch Dämpfungswerte ≥ 3 dB/cm, wobei der Hauptteil der Dämpfung auf

Staubpartikel in der Schicht zurückzuführen ist. Dies läßt sich mit verbesserter Reinraumtechnik entscheidend optimieren.

Eine weitere Methode zur Strukturierung von ORMOCER-Materialien ist die Embossing Technik. Bild 4 zeigt ein in ein ORMOCER-Material geprägtes Liniengitter mit 2400 Linien/mm. Dabei wurde der Prägestempel auf die noch nicht ausgehärtete Schicht aufgepreßt und die Schicht mittels UV-Bestrahlung durch das transparente Substrat von der Unterseite ausgehärtet.

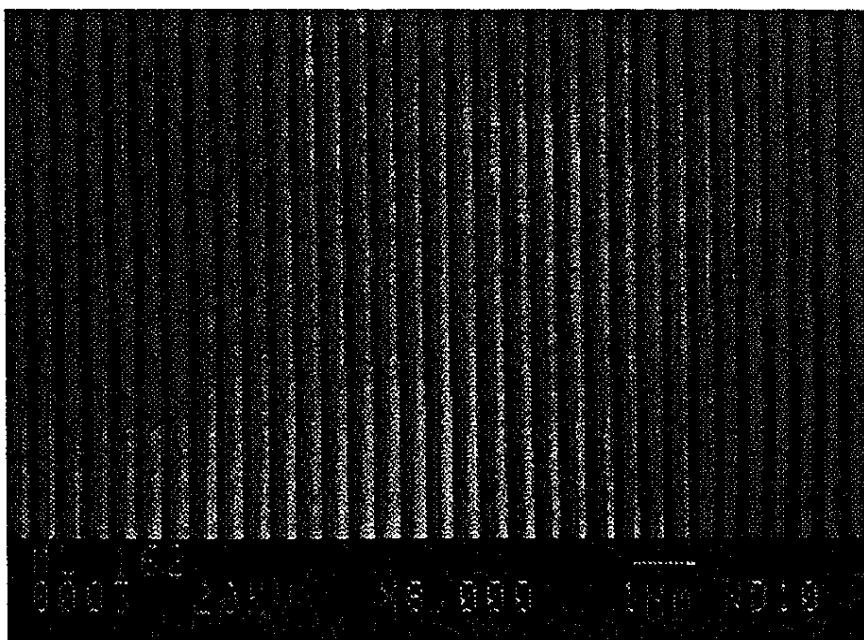


Bild 4: Geprägtes Liniengitter (ZrO_2 -haltiges Komposit)
(2400 Linien/mm).

Aufgrund des geringen Schrumpfes beim Aushärten (ca. 2 - 3 %) sind im Gegensatz zu rein anorganischen geprägten Materialien [20] nahezu 1 : 1-Abbildungen der Strukturen (near net shape embossing) möglich. Ein weiterer Vorteil sind die verwendeten niedrigen Temperaturen, die z. B. bei Sensoranwendungen solcher Strukturen die Möglichkeit eröffnen, die sensitiven organischen Gruppen homogen vor dem Strukturierungs- bzw. Aushärtungsschritt einzubauen.

Ein weiterer Aspekt für Anwendungen derartiger Komposite in der integrierten Optik ergibt sich aus der Möglichkeit der homogenen

Dotierbarkeit mit anorganischen Ionen [21] bzw. Farbstoffmolekülen [22].

Damit können aktive Komponenten in Streifenwellenleitern integriert werden (z. B. Dotierungen mit Erbium oder Neodym, Lasing Dyes, χ^2 -Molekülen oder Halbleiterclustern).

Zusammenfassung

ORMOCERE (Organically Modified CERamics) sind nichtmetallisch-anorganische nanoskalige Kompositwerkstoffe, die über den Sol-Gel-Prozeß durch chemische Synthesen hergestellt werden. Aufgrund der vielfältigen Variationsmöglichkeiten sind Werkstoffe mit maßgeschneiderten Eigenschaften zugänglich. Am Beispiel photostrukturierter und geprägter Schichten wird das Potential dieser Werkstoffklasse für Mikroelektronik und integrierte Optik beschrieben.

Literatur

- [1] M. Terasawa, S. Minami and J. Rubin, Proceedings of ISHM Symposium on Microelectronics, 607 - 615 (1983).
C. A. Neugebauer and R. O. Carlson, IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology, 10 (2), 184 - 189 (1987).
- [2] D. E. Eastman, M. R. S. Symp. Proc. 167, 3 (1990)
- [3] S. D. Prough, D. E. Pope, M. R. S. Symp. Proc. 167, 5 (1990)
- [4] Plastics for Electronics, Ed. M. T. Goosey, Elsevier Applied Science Publishers, London (1985)
- [5] M. M. Oprysko, M. R. S. Symp. Proc. 167, 61 (1990)
- [6] L. Roß, Glastechnische Berichte 62, 285 (1989)
- [7] F. Ide, T. Yamamoto, M. R. S. Symp. Proc. 172, 235 (1990)
- [8] H. Schmidt,
Inorganic-organic composites by sol-gel techniques.
27.11. - 01.12.89, Boston/USA. In: M. R. S. Proceedings (im Druck)
- [9] H. Schmidt,
Organically modified ceramics, materials with "history" or "future"?
In: Proceedings Fourth International Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, 19. - 24.02.89, Tucson, Arizona/USA, J. Non-Cryst. Solids (im Druck)
- [10] H. Schmidt, A. Kaiser, R. Naß und F.-J. Hörth,
Role of organic components in sol-gel glasses.
In: Proc. XVth Intern. Congr. Glass: Properties of glass. New Methods of glass formation. Hrsg.: O. V. Mazurin, Grebenshchikov Institute, Leningrad. Vol. 2a (1989) 38 - 45
- [11] H. Schmidt, VDI-Berichte 796, 51 (1989)
- [12] H. Schmidt,
The use of chemistry for the syntheses of inorganic-organic hybrid materials.
In: Proceedings des Seminars "Nano-Hybridization of Ceramics and Creation of New Functions", 07. - 10.02.89, Oiso, Japan, Hrsg.: The Association for the Progress of New Chemistry, Tokio/Japan, 1989, 1 - 36

- [13] H. Schmidt,
Chemistry of material preparation by the sol-gel process.
J. Non-Cryst. Solids 100 (1988) 51 - 64
- [14] H. Schmidt, M. Popall und J. Schulz,
Inorganic-organic composites (ORMOCERs) for microelectronic packaging.
In: Proceedings Second International Symposium on New Glass, The Association of New Glass Industries, Tokio, November 1989, 134 - 135
- [15] M. Popall, H. Meyer, H. Schmidt, J. Schulz,
M. R. S. Symp. Proc. (1990), im Druck
- [16] H. Schmidt, H. Wolter,
Organically Modified Ceramics And Their Applications
J. Non-Cryst. Solids 121 (1990) 428-435
- [17] H. Schmidt, R. Kasemann, H. Krug, F. Tiefensee,
Development of optical wave guides by sol-gel techniques for laser patterning, SPIE 1590 (1991), im Druck
- [18] H. Schmidt, H. Krug, N. Merl,
Embossing of ORMOCERs (ORGANICALLY MODIFIED CERAMICS).
Topical Meeting on Intelligent Glasses (TOM-2), Venedig, September 1991, im Druck
- [19] B. Lintner, N. Arfsten, H. Dislich, H. Schmidt, G. Philipp und B. Seiferling,
A first look at the optical properties of ormosils.
J. Non-Cryst. Solids 100 (1988) 339 - 344
- [20] K. Tiefenthaler, V. Briguet, E. Buser, M. Horisberger und W. Lukusz, SPIE 401 (1983), 165
- [21] F. Hutter, H. Schmidt und H. Scholze,
Iron(II)- or vanadium(IV)-containing siliceous gels.
J. Non-Cryst. Solids 82 (1986) 373 - 377
- [22] K. H. Haas, H. Schmidt, H. Roggendorf, Incorporation of Fluorescent Dyes into ORMOCER Coatings. In: Extended Abstracts of the Topical Meeting on Glasses for Optoelectronics, December 1, 1989, The Ceramic Society of Japan; Tokio/Japan