

ORMOCERe - Neue Werkstoffe für die Elektronik

POPALL M., SCHULZ J., SCHMIDT H.

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC)
Neunerplatz 2, D-8700 Würzburg

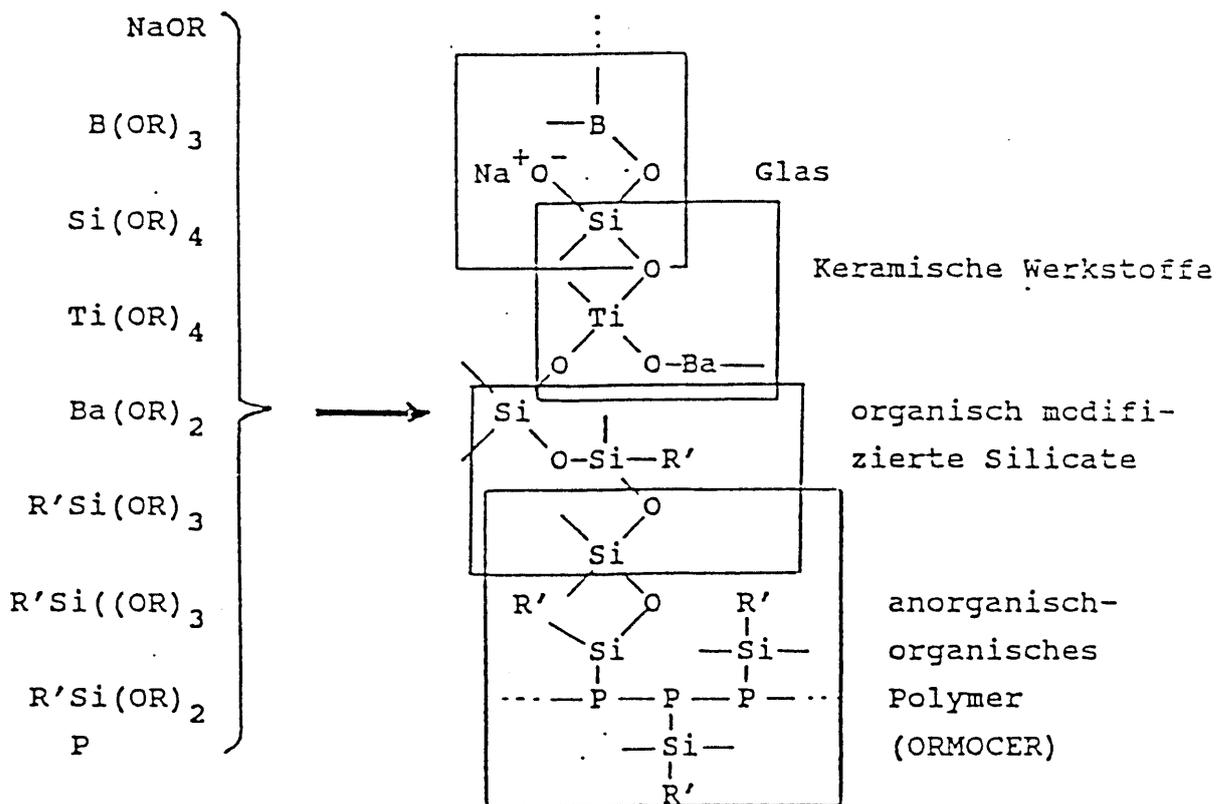
Die zunehmende Tendenz zu mehr Integration, Packungsdichte und Schnelligkeit in der Datenverarbeitung verlangt nach neuen Systemlösungen und daraus resultierend auch nach neuen Werkstoffen, die z. B. für Multilayertechniken geeignet sind. Die vom ISC entwickelten ORMOCERe (ORGanically MODified CERamics) stellen eine Stoffklasse dar, die aufgrund ihrer Eigenschaften für diese Anwendungen prädestiniert ist. Hieraus resultieren Aktivitäten des ISC auf folgenden Gebieten:

- Entwicklung von Passivierungslayern
- Entwicklung von Isolationslayern
- Entwicklung photostrukturierbarer Systeme
- Entwicklung ionenleitfähiger Systeme
- Entwicklung von Gassensoren

ORMOCERe

Die neue Stoffklasse der ORMOCERe kann zwischen anorganischen und organischen Polymeren eingeordnet werden, als anorganisch-organischer "Verbundwerkstoff" im molekularen Maßstab betrachtet werden und läßt sich über den Sol-Gel-Prozeß darstellen. Die Organik kann entweder durch Copolymerisation mit den organischen Monomeren, durch Einbringen von löslichen organischen Polymeren, durch Cokondensation mit organisch funktionalisierten Einheiten (z. B. $R'Si(OR)_3$, R' = organofunktionelle Gruppe (thermisch oder UV-vernetzbar)) oder durch Kombination dieser Wege eingebracht werden [1, 2, 3].

Diese neu entwickelten Materialien lassen sich in unterschiedlichster Gestalt darstellen: das Spektrum reicht von Beschichtungen, Fasern, dichten Materialien bis hin zu pressbaren Pulvern. Präpolymere mit einstellbarer Viskosität für die unterschiedlichsten Beschichtungs-Techniken sind ebenso synthetisierbar. Die Materialeigenschaften sind variierbar in einem weiten Bereich entsprechend der funktionellen Gruppen der Silane sowie der Cokondensation mit Netzwerkbildnern wie $\text{Al}(\text{OR})_3$, $\text{Zr}(\text{OR})_4$, $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_4$ oder anderen.



P = IR- bzw. UV-polymerisierbarer Liganden (z.B. Methacryl-, Epoxy-, Vinyl-)

R = CH_3 , C_2H_5

R' = CH_3 , $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, C_6H_5

Bild 1: Materialsynthesen innerhalb des Sol-Gel-Prozesses

[4]

In Bild 1 ist zunächst das breite Spektrum möglicher Materialsynthesen innerhalb des Sol-Gel-Verfahrens aufgezeigt, während dem Bild 2 als Parallele zum Flußdiagramm des allgemeinen Sol-Gel-Prozesses der Syntheseweg eines ORMOCERs zu entnehmen ist. Zugleich ist aus dem Bild 2 die für eine Strukturierbarkeit wesentliche photoinitierte Härtung der ORMOCERe zu entnehmen.

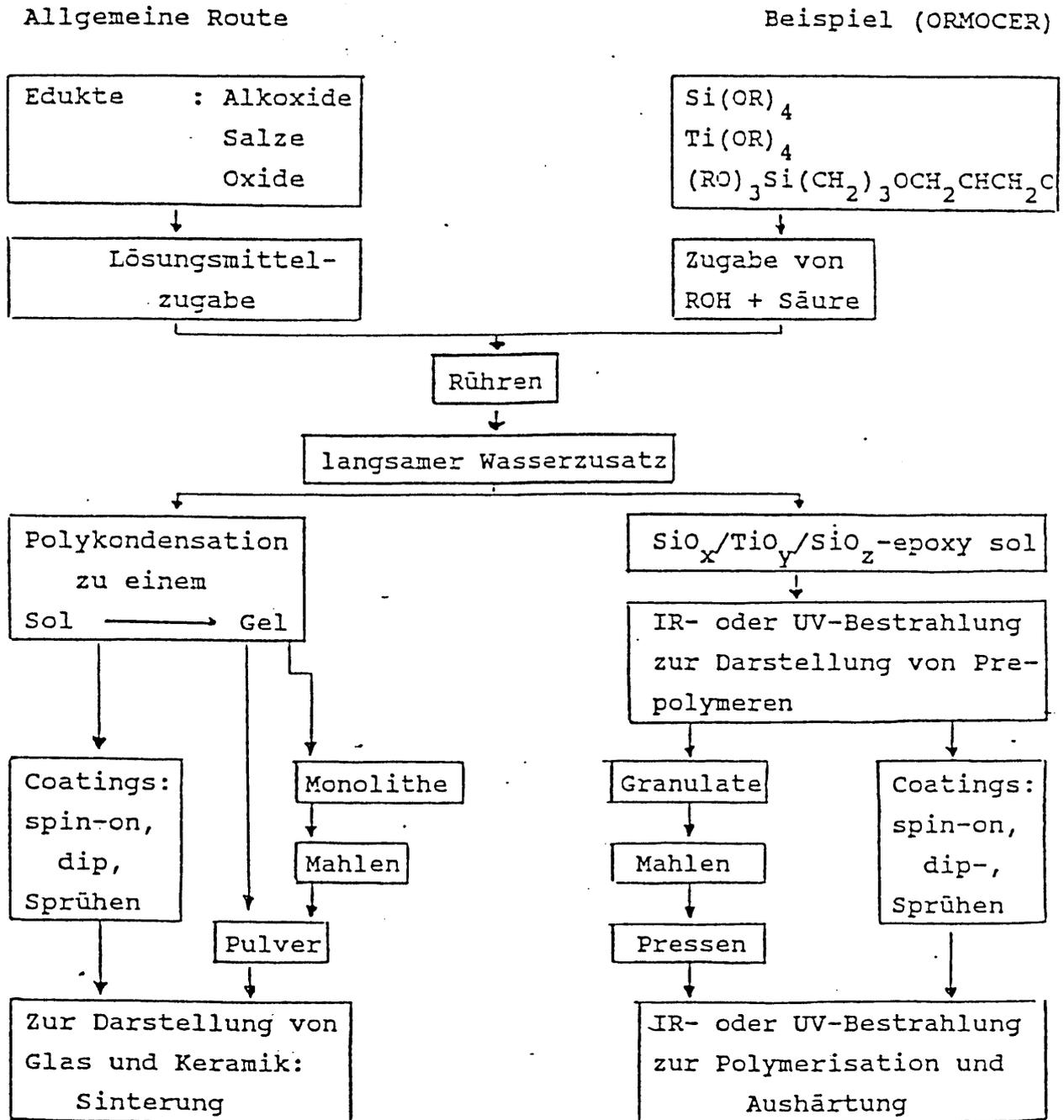


Bild 2: Flußdiagramm des Sol-Gel-Prozesses

ORMOCERE können mit einfacher Applikationstechnik als Beschichtungen durch Tauchen, Abschleudern und Rakeln aufgebracht werden. Die Aushärtung kann unter milden Bedingungen geschehen: Temperaturen im Bereich von 120 °C sind ausreichend, UV-Härtung ist ebenfalls möglich [5, 6].

Vorteile der ORMOCERE als Werkstoffe für die Elektronik

ORMOCERE zeichnen sich durch eine relativ hohe Temperaturstabilität aus, durch weitgehend variierbare mechanische Eigenschaften wie z. B. hohe Abriebbeständigkeit sowie durch die Möglichkeit der Anbindung funktionaler organischer Gruppen an das Si-Gerüst, welche ein gezieltes Eigenschaftsprofil ermöglichen. Da sie sowohl aus organischen als auch anorganischen Bausteinen bestehen, ist eine gute Haftung sowohl auf organischen Polymeren als auch auf anorganischen Substraten (z. B. Glas, Metalle wie Fe, Al, Cu etc.) bei entsprechender Modifikation gewährleistet. Aufgrund ihres partiellen anorganischen Charakters weisen die ORMOCERE eine gute Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen und vielen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auf. Die an Isolations- und Passivierungslayer gestellten elektrischen Anforderungen wie Oberflächen-, Bulkwiderstand und Durchschlagsfestigkeit werden erfüllt. Permittivitätskonstanten ≤ 3 und geringe Verlustwinkel sind erreichbar. Diese Eigenschaften zeigen die gute Eignung der ORMOCERE als Isolationslayer für verschiedene Anwendungen. ORMOCERE besitzen eine geringe Wasserlöslichkeit sowie gute Wasserdampfsperrewirkung [7], wodurch sie auch als Passivierungslayer, z. B. für elektronische Bauteile einsetzbar sind. Die Möglichkeit der direkten Photostrukturierbarkeit (Masken-Technik, Laser-Writing) der ORMOCERE durch den Einbau geeigneter photochemisch aktiver organischer Funktionalitäten eröffnet diesem Werkstoff das weite Gebiet der strukturierbaren Isolationslayer.

So wird bspw. am ISC zur Zeit das direkte Laserwriting von strukturierten Layern für die Aufbau- und Verbindungstechnik verifiziert. Der Einbau anderer geeigneter Funktionalitäten führt zu ionenleitfähigen ORMOCERen, die Anwendung in Batterien, Brennstoffzellen und für elektrochrome Fenster finden können. Zudem ermöglicht der Einsatz von ORMOCERen als Dielektrika auf Interdigitalkondensatoren selektive einfache Gassensoren (z. B. für SO_2).

Im folgenden seien einige markante Anwendungen dieser neuen Stoffklasse kurz dargestellt:

ORMOCERE als Isolations- und Passivierungslayer

Die hohe Integrationsdichte moderner Mikroelektronischer Schaltungen führt zu erheblicher Verlustwärme, welche durch konventionelle wenig wärmeleitende Leiterplatten (z. B. FR4) nur ungenügend abgeführt werden kann. Abhilfe kann hier eine Metallkern-Leiterplatte schaffen, welche beispielsweise aus einem Aluminium-Kern, einer dünnen ORMOCER-Beschichtung mit hohem Durchgangswiderstand und einer abschließenden Kupferbeschichtung bestehen kann. Am ISC wurde daher ein Polymer:

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}(\text{O})-\text{Si}(\text{O}_2)-(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}_2)$ (Vinyl-Gruppen polymerisiert) entwickelt, welches bei kleiner Permittivitätskonstante ($\epsilon < 3$) einen hohen spezifischen Durchgangswiderstand ($R > 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$) sowie eine Durchschlagsfestigkeit von mehr als $10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ zeigt. Kriterien wie Feuchtigkeitsbeständigkeit, chemische Stabilität (Elektrolytbäder) und gute Haftung auf dem Substratmaterial werden ebenso erfüllt. Das Polymer zeichnet sich zudem durch einfachste Applikationstechnik (Tauchbeschichtung) aus. Für komplexere Anwendungen wurde das ORMOCER mittels Aminogruppen funktionalisiert, welche, wie in Bild 3 dargestellt, durch Protonierung elektrisch geladen eine kathodoretische Abscheidung des ORMOCERs ermöglichen [8].

So wird bspw. am ISC zur Zeit das direkte Laserwriting von strukturierten Layern für die Aufbau- und Verbindungstechnik verifiziert. Der Einbau anderer geeigneter Funktionalitäten führt zu ionenleitfähigen ORMOCERen, die Anwendung in Batterien, Brennstoffzellen und für elektrochrome Fenster finden können. Zudem ermöglicht der Einsatz von ORMOCERen als Dielektrika auf Interdigitalkondensatoren selektive einfache Gassensoren (z. B. für SO_2).

Im folgenden seien einige markante Anwendungen dieser neuen Stoffklasse kurz dargestellt:

ORMOCERE als Isolations- und Passivierungslayer

Die hohe Integrationsdichte moderner Mikroelektronischer Schaltungen führt zu erheblicher Verlustwärme, welche durch konventionelle wenig wärmeleitende Leiterplatten (z. B. FR4) nur ungenügend abgeführt werden kann. Abhilfe kann hier eine Metallkern-Leiterplatte schaffen, welche beispielsweise aus einem Aluminium-Kern, einer dünnen ORMOCER-Beschichtung mit hohem Durchgangswiderstand und einer abschließenden Kupferbeschichtung bestehen kann. Am ISC wurde daher ein Polymer:

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}(\text{O})-\text{Si}(\text{O}_2)-(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}_2)$ (Vinyl-Gruppen polymerisiert) entwickelt, welches bei kleiner Permittivitätskonstante ($\epsilon < 3$) einen hohen spezifischen Durchgangswiderstand ($R > 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$) sowie eine Durchschlagsfestigkeit von mehr als $10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ zeigt. Kriterien wie Feuchtigkeitsbeständigkeit, chemische Stabilität (Elektrolytbäder) und gute Haftung auf dem Substratmaterial werden ebenso erfüllt. Das Polymer zeichnet sich zudem durch einfachste Applikationstechnik (Tauchbeschichtung) aus. Für komplexere Anwendungen wurde das ORMOCER mittels Aminogruppen funktionalisiert, welche, wie in Bild 3 dargestellt, durch Protonierung elektrisch geladen eine kathodische Abscheidung des ORMOCERs ermöglichen [8].

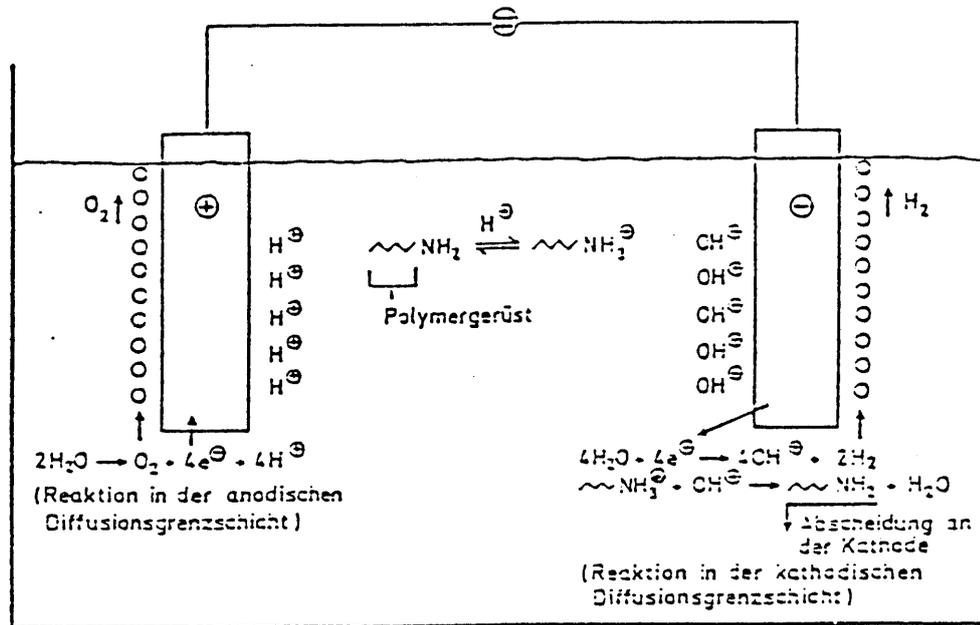


Bild 3: Prinzip der Kataphoretischen Abscheidung (der Stofftransport zur Kathode erfolgt durch Konvektion und in der Diffusionsgrenzschicht durch Diffusion und Migration)

Die Forderung nach immer höherer Integrationsdichte bedingt eine Miniaturisierung der aktiven und passiven Bauelemente. Ein Volumenverlust von mehr als 1/3 durch Kapselungsmaterial pro Bauteil sowie kostenintensive Kapselungsverfahren drängen die Frage nach alternativen kompakteren Materialien und Verfahren auf. Für reine Isolationszwecke bieten sich ORMOCERE nach obigem Bauprinzip an. Wird unter Passivierung auch eine Wasserdampfsperrwirkung verstanden, so können dem Polykondensat gezielt hydrophobe Funktionalitäten (Alkyl-, Aryl- und Vinyl-) gegeben werden. Durch gezielte Steuerung des Polykondensations- und des sich nach erfolgter Applikation anschließenden Aushärtungs-Prozesses lassen sich diese ORMOCERE zudem verdichten. Es resultieren, bisherigen Ergebnissen zufolge, Systeme mit einer Wasserdampfsperrwirkung vergleichbar mit besten kommerziell erhältlichen Systemen. Im Vergleich

zu diesen Systemen (Teflon, hoch verdichtetes Polyethylen, ...) erfordern ORMOCERe nur eine einfache Applikations-Technik und können bezüglich ihres Haft- und Curingverhaltens durch Modifikation dem jeweiligen Substrat angepaßt werden.

Strukturierbare ORMOCERe

Die Photolithographie stellt ein wesentliches Verfahren zur Strukturierung von aktiven und passiven Bauelementen dar, zugleich ermöglicht sie eine gezielte Verbindung dieser Bauteile in der Aufbau- und Verbindungstechnik [9].

ORMOCERe lassen sich auf einfache Weise photoempfindlich gestalten. Durch Funktionalisierung mit polymerisierbaren Substituenten wie beispielsweise Methacryl-, Epoxy- oder Vinyl-Gruppen sowie der Zugabe von photochemisch initiierbaren Radikalstartern ist eine gezielte photochemische Vernetzung (Masken-Technik) möglich. Bisherigen Untersuchungen zufolge können solche strukturiert vernetzte ORMOCER-Schichten naßchemisch in organischem wie auch wässrigem Medium entwickelt werden. Kantenreinheit und -steilheit sind Themen augenblicklicher Untersuchungen. ORMOCERe lassen sich somit als direkt und indirekt strukturierbare dielektrische Materialien in der Elektronik einsetzen. Die Werte der elektrischen Kenngrößen sind vergleichbar mit den für Isolationslayer geforderten Werten. VLSI-Schaltkreise (Very-Large-System-Integration) mit ihren hohen Anschlußzahlen und sehr kurzen Signallaufzeiten erfordern eine direkte Vernetzung der Anschlußpads der Chips. Dies kann zum Beispiel mittels LCVD-Verfahren (Laser-Chemical-Vapor-Deposition) realisiert werden. Für das hierfür erforderliche strukturierbare dielektrische

Isolationsmedium sind ORMOCERE aufgrund ihrer Photostrukturierbarkeit und ihrer sehr kleinen Permittivitätskonstante ϵ von großem Interesse. Bisherige Untersuchungen und erste Strukturierungen mittels Laserwriting belegen das Potential der ORMOCERE in diesem Bereich. Die Bilder 4 und 5 zeigen Aufnahmen erster Strukturen sowie deren Profil durch Stufenhöhen-Messung.

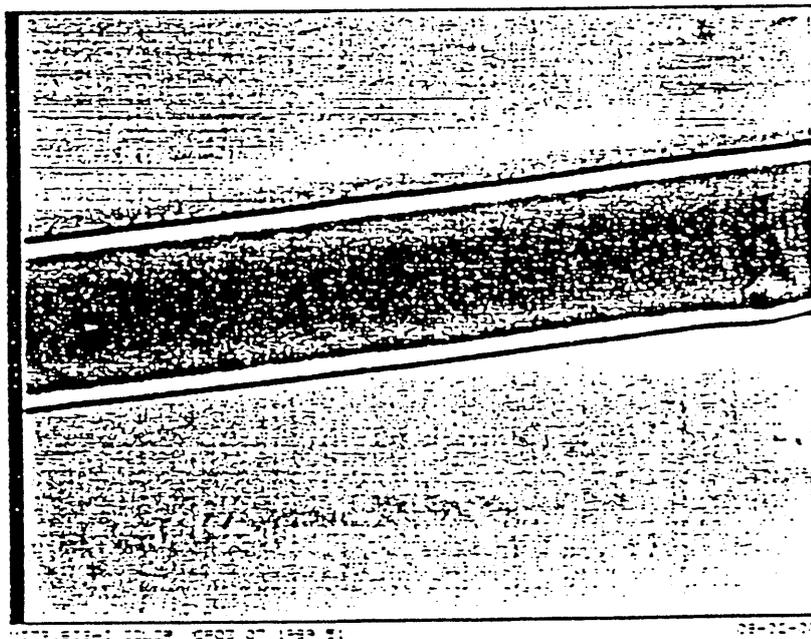


Bild 4: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer Laserstrukturierung einer 100 μm Lochblende im Strahlengang (Strukturbreite: ca. 130 μm)

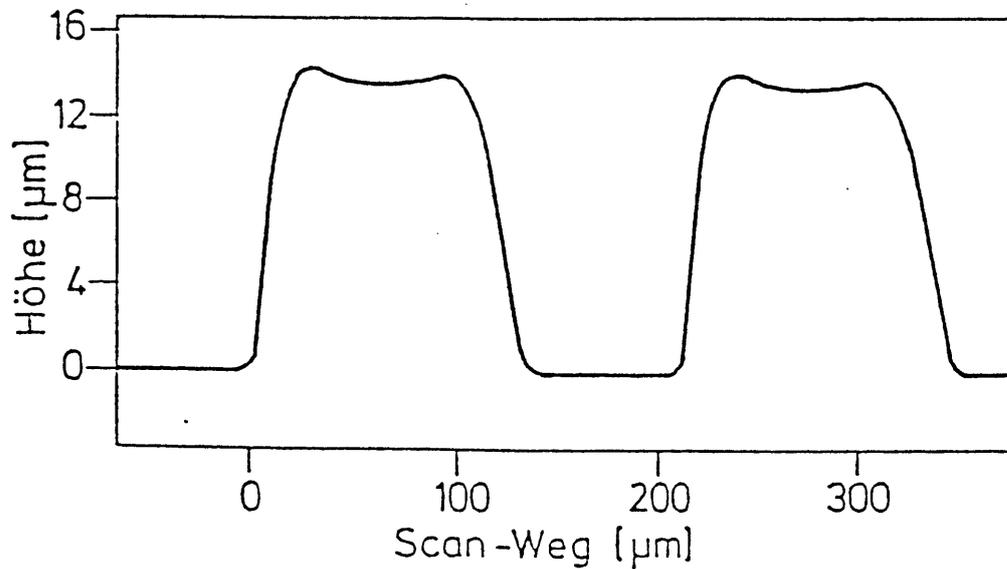
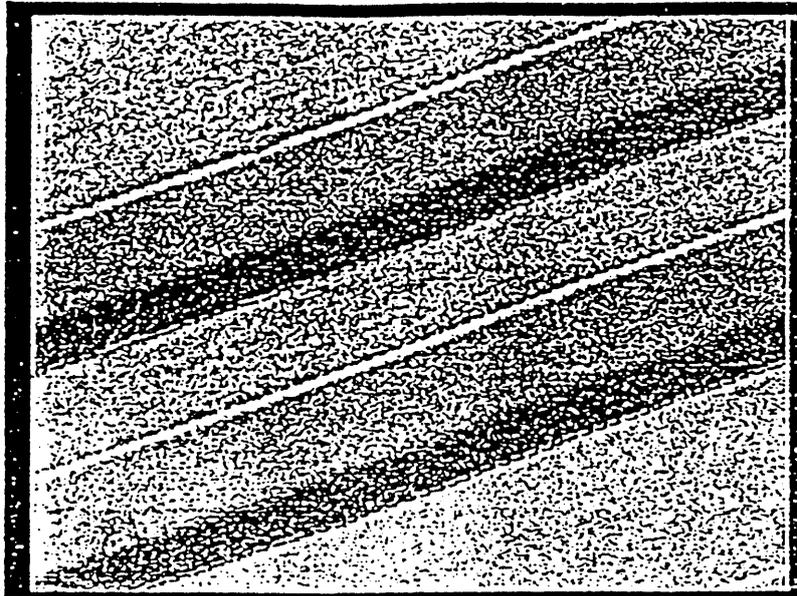


Bild 5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme und zugehörige Stufenhöhenmessung eines mittels Laser-Writing strukturierten ORMOCERS ($\lambda = 257 \text{ nm}$, Vortrieb mittels Steppermotor)

ORMOCERE als gassensitive Beschichtung

Selektiv adsorbierende Beschichtungen spielen eine wesentliche Rolle innerhalb der Entwicklung von Sensoren. Im Idealfall sollte durch einfache Modifikationen neben allen geforderten Randbedingungen eine genügend sensitive und selektive Detektion unterschiedlichster Gase möglich werden [10, 11].

Wesentliches Merkmal der ORMOCERE ist gerade diese geforderte Multifunktionsfähigkeit. Auf der einen Seite lassen sich gezielt Materialparameter einstellen, während auf der anderen Seite durch Einbinden entsprechender Funktionalitäten gewünschte Selektivitäten erreicht werden. Dies sei am Beispiel einer SO_2 -sensitiven Beschichtung erläutert:

Voraussetzung zur Detektion von Gasen ist primär ein hohes Adsorptionsvermögen der Beschichtung, welches durch gezielte Steuerung des Sol-Gel-Prozesses erreicht werden kann. Desweiteren erfordert die gewünschte Selektivität entsprechende Zentren zur reversiblen Ad- und Desorption von SO_2 , welche mittels $(\text{CH}_2)_3\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppen verifiziert werden konnten. Schließlich kann die in der Gassensorik immer relevante Querempfindlichkeit zu H_2O durch gezielten Einbau hydrophobierender Alkyl-Funktionalitäten eingeschränkt werden. Wählt man aus der Vielzahl möglicher elektronischer Bausteine den Interdigitalkondensator und trägt das beschriebene ORMOCER als dielektrisches Layer auf, so resultiert bei Vermessung der nunmehr SO_2 -abhängigen Kapazität die selektive Detektion von SO_2 wie in Bild 6 dargestellt. Dieses System erlaubt augenblicklich die Detektion von schon wenigen ppm SO_2 .

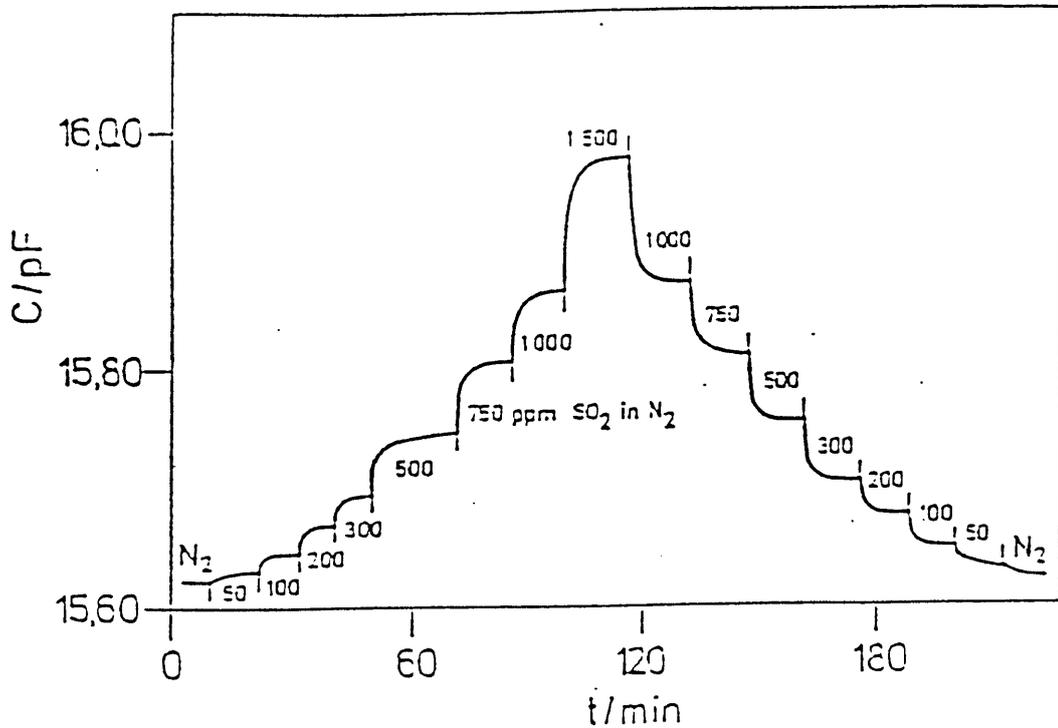


Bild 6: Zeitabhängige Änderungen der Kapazität eines planaren Interdigitalkondensators mit gassensitiver ORMO-CER-Beschichtung bei definierten Schwefeldioxidkonzentrationen

ORMOCERE als Feststoff-Ionenleiter

Erste protonenleitende Elektrolyte (Aminosile) sind publiziert und enthalten als funktionelle Gruppen Amino-Substituenten. Ein entscheidender Vorteil dieser Materialien ist entsprechend ihres glasartigen anorganischen Netzwerks ihr amorpher Charakter, welcher bis in hohe Temperaturbereiche erhalten bleibt. Mechanische (z. B. Flexibilität) und chemische Eigenschaften (z. B. Löslichkeit von Salzen und Säuren) können durch organische funktionelle Gruppen variiert werden (z.B. säure-, basen-, hydrophile oder komplexbildende Gruppen). Erste Ergebnisse zeigen bei Protonenleitern Leitfähigkeiten von ca. $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur [12]. Bild 8 zeigt temperaturabhängig die Leitfähigkeit eines Systems mit $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ Funktionalitäten (Triamo), welche gezielt mittels $\text{H}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ protoniert wurden.

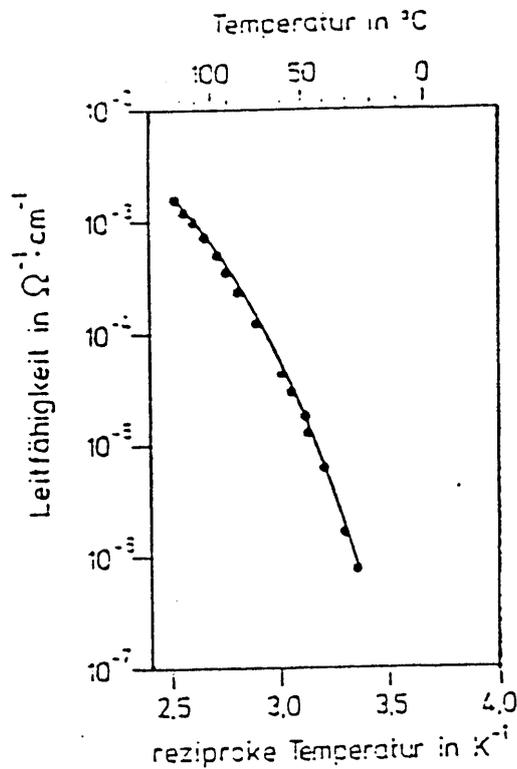


Bild 7: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Feststoff-Ionenleiters $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2/\text{H}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$

Applikationen wie Mini- und Micro-Batterien, ionenleitende Membrane für Brennstoffzellen und elektrochrome Fenster bieten sich an. Dies sind sicher nur einige Aspekte aus einer Vielzahl zukünftiger Anwendungen.

Ausblick

Die hier vorgestellten neuen anorganischen-organischen Polymere (ORMOCERe), welche sich auf einfache Weise innerhalb des Sol-Gel-Prozesses in Mikroelektronik relevanter Reinheit darstellen lassen und mit in der Elektronik üblichen einfachsten Applikationsmethoden verarbeitet werden können, zeigen schon jetzt ihr hohes Potential als funktioneller Werkstoff der Elektronik. Anwendungen als für die jeweiligen Applikationen weitgehend

modifizierbare, strukturierbare Isolations- und Passivierungsmaterialien sowie als funktionalisierbare Basis von Sensoren und Feststoffionenleitern sind jetzt schon vorgegeben. Weitere Applikationen sind nur eine Frage der Zeit.

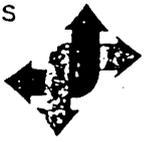
Literatur

- [1] H. Schmidt, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 32 (1984) 327.
- [2] H. Schmidt und B. Seiferling, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 73 (1986) 739.
- [3] H. Schmidt in: ACS Symposium Series No. 360, Inorganic and Organometallic Polymers, M. Zeldin, K. J. Wynne und H. R. Allcock, Hrsg., (1988) 333, J. Non-Cryst Solids 73 (1985) 681.
- [4] H. Schmidt in: J. Non-Cryst. Solids 100 (1983) 51.
- [5] H. Schmidt, B. Seiferling, G. Philipp und K. Deichmann: Development of organic-inorganic hard coatings by the Sol-Gel-process in: Ultrastructure processing of advanced ceramics. J. D. Mackenzie und D. R. Ulrich, Hrsg., Wiley & Sons, New York 1988.
- [6] G. Philipp und H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids 63 (1984), 283.
- [7] H. Schmidt, H. Scholze und G. Tünker, J. Non-Cryst. Solids 80 (1986) 557.
- [8] H. Schmidt und H. Wolter in: Proceedings of the Fifth International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels. August 1989, Rio de Janeiro/Brasilien. J. Non-Cryst. Solids (im Druck).

- [9] I. Ruge: Halbleiter-Technik, Springer-Verlag, Berlin 1984.
- [10] S. Drost, H.-E. Endres und E. Obermeier: The development of gassensing mosfets using organically modified silicates (ormosiles). J.-L. Aucouturier et al. Hrsg., Proc. 2nd Int. Meeting on Chemical Sensors, Bordeaux 1986, S. 4/14.
- [11] F. Hutter, K.H. Haas und H. Schmidt: Ormosiles - A new class of materials for sensitive layers in the development of gas sensors. J.-L. Aucouturier et al. Hrsg., Proc. 2nd Int. Meeting on Chemical Sensors, Bordeaux 1986, S. 443/46.
K.H. Haas, F. Hutter und H. Schmidt: Gassensitive layers based on modified silicates. Expermat'87 Chemical Sensors, Bordeaux 1987, Abstracts.
- [12] F. Rousseau, M. Popall, H. Schmidt, C. Poinsignon, M. Armand, J.Y. Sanchez: Proceedings of the second international symposium on polymer electrolytes Siena 89, Elsevier, (im Druck).

NEUE POLYMERE

- Polymere mit extremen mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften
- Polymerlegierungen und -blends mit neuen Eigenschaften
- Polymere mit besonderen elektrischen, elektronischen, magnetischen und optischen Eigenschaften



ERSTES

WERKSTOFFESYMPOSIUM

NEUE POLYMERE

27. bis 29. September 1989
Kloster Banz

ERSTES WERKSTOFFSYMPOSIUM
NEUE POLYMERE

Termin

27. - 29. September 1989

Ort

Bildungszentrum Kloster Banz
8623 Staffelstein

Veranstalter

OTTI-Fortbildung
D.-Martin-Luther-Str. 10, 8400 Regensburg

Organisation

Dipl.-Kfm. Eckardt Günther, Leiter OTTI-Fortbildung

Leitung

Prof. Dr. Willi Katheder, Fachhochschule Regensburg