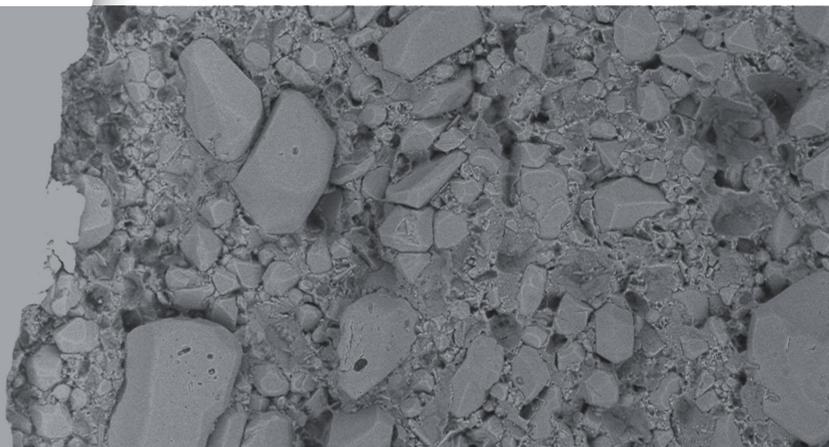


TOBIAS  
KOHLER



**ENTWICKLUNG  
KERAMISCHER  
VERGUSSMASSEN  
MIT ALKOXYSILANEN  
ZUR STEIGERUNG  
DER HAFTFESTIGKEIT**



Scientific  
Publishing



Tobias Kohler

Entwicklung keramischer Vergussmassen  
mit Alkoxysilanen zur Steigerung der Haftfestigkeit



# Entwicklung keramischer Vergussmassen mit Alkoxysilanen zur Steigerung der Haftfestigkeit

von  
Tobias Kohler

Karlsruher Institut für Technologie  
Institut für Angewandte Materialien

Entwicklung keramischer Vergussmassen mit Alkoxysilanen  
zur Steigerung der Haftfestigkeit

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von Tobias Kohler, M.Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Februar 2023

Referent: Prof. Dr. Michael J. Hoffmann

Korreferent: PD Dr. Emanuel Ionescu

#### Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
KIT Scientific Publishing  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark  
of Karlsruhe Institute of Technology.

Reprint using the book cover is not allowed.

[www.ksp.kit.edu](http://www.ksp.kit.edu)



*This document – excluding parts marked otherwise, the cover, pictures and graphs – is licensed under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License (CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2023 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-1288-2

DOI 10.5445/KSP/1000156532





# Kurzfassung

Die Leistungselektronik von heute und morgen muss immer höhere Ströme tragen, sowie schnellere Schaltvorgänge ermöglichen. Besonders mit dem Trend der Wide-Band-Gap Materials wie SiC und GaN gewinnen neuartige Aufbau- und Verbindungslösungen an Aufmerksamkeit. Die Verkapselung, genannt Vergussmasse, der Leistungselektronik spielt dabei nicht nur eine wichtige Rolle für die Wärmespreizung und Entwärmung, sondern vor allem um dessen Robustheit zu steigern. Gerade die Haftfestigkeit, aber auch Eigenschaften wie die Wasseraufnahme und die Isolationsfähigkeit in einer feuchten Atmosphäre sind entscheidende Eckdaten einer Vergussmasse.

Im Rahmen vorangegangener Forschungen wurde eine sogenannte keramische Umhüllmasse entwickelt, welche eine gänzlich neue Materialklasse zum Verguss von Leistungselektronik darstellt. Allerdings wiesen diese keramischen Umhüllmassen deutliche Schwächen in der Haftfestigkeit auf metallischen Untergründen, sowie schlechte elektrische Isolationen in feuchter Atmosphäre auf. In dieser Arbeit werden fokussiert diese beiden Eigenschaften näher untersucht und keramische Umhüllmassen entwickelt, welche überlegene Hafteigenschaften und Wasseraufnahmen gegenüber den Stand der Technik keramischen Umhüllmassen aufweisen.

Es werden dazu drei Lösungsansätze genau betrachtet. Einen neuartigen Primer zu verwenden ist der erste Ansatz, der allerdings gerade unter Temperatur noch schwächen zeigt. Lösungsansatz zwei und drei stellen gänzlich neue Umhüllmassenrezepturen dar, welche im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden. Beide zeigen sehr gute Haftfestigkeiten und können sogar unter dem Einfluss von hohen Temperaturen die Haftung aufrecht erhalten. Die beste Lösung zeigt

eine sehr gute Temperaturbeständigkeit bei gleichzeitig sehr niedriger Wasseraufnahme. Neben der Entwicklung der Umhüllmassen wurden physikalische Modelle identifiziert mit denen sich die Daten aus Haftfestigkeit und Wasseraufnahme beschreiben lassen, was bisher für keramische Umhüllmassen nicht gezeigt wurde. Erstmals konnte mit einer keramischen Umhüllmasse sowohl der H3TRB-Test (Elektrischer Isolationstest in feuchter Atmosphäre bei erhöhten Temperaturen mit Halbleiterbauteil) als auch der SIR-Test (Elektrischer Isolationstest auf Leiterzügen) bestanden werden und damit ein großer Schritt in Richtung Industrialisierung einer derartigen Umhüllmasse geleistet werden.

# Danksagung

Zwar steht ein Name über der Arbeit, doch haben eine Reihe von Personen dazu beigetragen denen mein Dank gilt. Zunächst möchte ich Prof. Dr. Michael J. Hoffmann für die Betreuung der Arbeit danken, für die Rücksprachen, fachliche Führung, jedoch auch für die Freiräume und den unkomplizierten Umgang miteinander. Dies hat das Erstellen der Arbeit im Rahmen der Industriepromotion überhaupt erst ermöglicht. Weiterhin danke ich PD Dr. Emanuel Ionescu für die Übernahme des Korreferats.

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer Georg Hejtmann von Seiten der Robert Bosch GmbH. Er wies mich nie zurück, sondern nahm sich die Zeit meine Fragen, Bedenken und Ergebnisse anzuhören, egal ob diese gut oder schlecht waren. Auch in meiner persönlichen Entwicklung unterstützte er mich. Des Weiteren möchte ich Dr. Jürgen Rapp, Dr. Witold Piper sowie Dr. Andre Kretschmann danken für Ihr Vertrauen in mich und die Möglichkeit in ihren Abteilungen meine Promotionsarbeit durchführen zu dürfen. Speziell meinem Gruppenleiter Dr. Michael Guyenot möchte ich danken für die fachlichen Rücksprachen, die mich animierten Methoden und Interpretationen zu hinterfragen. Selbst bei der Erstellung von Papern und der Promotionschrift unterstützte er mit enormem Engagement.

Ich danke dem ganzen keramischen Vergussmasse Team: Stefan Henneck, Andreas Harzer, Martin Schubert, Erhard Hirth und Dr. Thomas Hupfer. Ich habe mich von Anfang an sehr gut aufgenommen gefühlt im Team. Danke für das Fachsimpeln beim Mittagessen, die Meetings und die fachlichen Diskussionen im Gang. Ich habe viel von euch gelernt. Für den Aufbau von Testvehikeln und durchführen der Power Cyclings möchte ich Thomas Kaden, Dr. Ulrich

Kessler und Manfred Reinhold sowie Dr. Martin Rittner danken. Des Weiteren möchte ich meinen Masteranden Karl Arnold und Karim Imani für die tolle Unterstützung danken.

Außerdem danke ich der Zentralen Analytik der Robert Bosch GmbH. Im speziellen Ingrid Wühlrl für die Unterstützung bei den REM Untersuchungen, Mario Tuchen für die thermogravimetrischen Messungen, Monika Wessling für einige FTIR Analysen und Kerstin Hackl für die Head Space Analyse.

Zusätzlich möchte ich dem Team des Innoprojekts besonders Dr. Stefan Käbner und Lukas Wolz danken für die informativen und inspirierenden Meetings, durch die ich unter anderem interessante Einblicke in den Geschäftsbereich bekommen habe.

Ich danke allen Menschen, die mich während der Arbeit unterstützt und zu deren Erfolg beigetragen haben. Dazu gehören auch die Doktoranden der Robert Bosch GmbH, die ich kennen lernen durfte, insbesondere Dr. Jonas Ott, Dr. Leo Rizzi, Robert Sag, Dr. Patricia Haremski, Felix Wagner, Senja Ramakers, Andreas Stamminger, Rasched Sankari, Tobias Wilm und Leonhard Niemann. Danke fürs fachsimpeln, aber auch fürs Klettern, Bouldern, Tischkicken, Squashen und Kartfahren, es war fantastisch.

Ich danke meinen engen Freunden Timo Breitling und Daniel Dongus für den Support, den sie mir die ganz Zeit über zukommen ließen. Ihr seid die Besten. Zuletzt möchte ich meiner Familie danken für das Interesse an dem was ich mache, für die unendlich große Unterstützung und Ablenkung von der Arbeit. Danke an Sabrina Kohler für die Hilfe mit Rechtschreibung und Grammatik. Ganz besonders jedoch danke ich von Herzen meiner Mama, Gabriele Kohler, und meinem Papa, Wolfgang Kohler. Eure Tolleranz mir gegenüber und die Fütterung meiner Neugier haben mich zu dem gemacht was ich bin. Ohne euch wäre dies alles nicht möglich gewesen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> . . . . .	<b>i</b>
<b>Danksagung</b> . . . . .	<b>iii</b>
<b>1 Einleitung</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>2 Stand der Technik</b> . . . . .	<b>5</b>
2.1 Umhüllmassen . . . . .	5
2.1.1 Polymere Umhüllmassen . . . . .	6
2.1.2 Keramische Umhüllmassen . . . . .	11
2.2 Sol-Gel-Prozess . . . . .	18
2.2.1 Chemie des Sol-Gel-Prozesses . . . . .	18
2.2.2 Eigenschaften und Anwendung von Sol-Gel-Systemen . . . . .	22
2.3 Grenzflächeneigenschaften . . . . .	25
2.3.1 Porosität und Feuchtigkeitsaufnahme . . . . .	25
2.3.2 Adhäsion . . . . .	29
2.3.3 Fazit aus dem Stand der Technik . . . . .	37
<b>3 Experimentelle Vorgehensweise</b> . . . . .	<b>39</b>
3.1 Probenherstellung . . . . .	39
3.1.1 Primerschichten . . . . .	40
3.1.2 Komposit mit reaktivem Magnesiumoxid . . . . .	41
3.1.3 Alkoxysilanbasierte Umhüllmasse . . . . .	43
3.2 Analysemethoden . . . . .	50
3.2.1 Mechanische Prüfungen . . . . .	50

3.2.2 Materialanalysen . . . . .	56
3.2.3 Elektrische Prüfungen . . . . .	60
<b>4 Ergebnisse und Diskussion . . . . .</b>	<b>63</b>
4.1 Primer zur Haftvermittlung . . . . .	63
4.1.1 Funktionsweise der Primer und unter Temperaturbelastung	64
4.1.2 Bewertung der Primerlösung . . . . .	75
4.2 Selbsthaftende keramische Umhüllmasse . . . . .	77
4.2.1 GLYEO basierte Umhüllmasse . . . . .	78
4.2.2 OligoMTES basierte Umhüllmasse . . . . .	114
4.3 Vergleichende Diskussion der gefundenen Lösungen . . . . .	138
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick . . . . .</b>	<b>145</b>
5.1 Zusammenfassung . . . . .	145
5.2 Ausblick . . . . .	148

---

<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	<b>151</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> . . . . .	<b>173</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> . . . . .	<b>183</b>
<b>Symbolverzeichnis</b> . . . . .	<b>185</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> . . . . .	<b>189</b>
<b>Eigene Veröffentlichungen</b> . . . . .	<b>193</b>
<b>Betreute studentische Arbeiten</b> . . . . .	<b>195</b>
<b>A Anhang</b> . . . . .	<b>197</b>
A.1 Mikrostruktursimulation zur Wärmeleitfähigkeitsberechnung . . . . .	197
A.2 Nanodrähte auf Oberfläche zur Haftfestigkeitssteigerung . . . . .	198
A.3 Bruchbilder 100 h Auslagerungsversuch . . . . .	199
A.4 Bruchbilder Elektronik Reinigungsmittel . . . . .	200
A.5 Flammensilikatisierung . . . . .	201
A.6 Vorbehandlung mit Tetraethylorthotitanat . . . . .	202



# 1 Einleitung

Die Energiewende und die damit einhergehende Transformation weg von fossilen Brennstoffen und hin zu erneuerbaren Energien verleiht dem elektrischen Strom als Energieträger eine noch wichtigere Rolle, als er sie bisher schon verkörpert. Dies birgt neue Herausforderungen: Der elektrische Strom muss effizient transportiert, gespeichert und für die jeweilige Anwendung gewandelt werden. Daraus ergeben sich Anforderungen an die Elektronik von morgen, wie zum Beispiel miniaturisierter, leistungsfähiger und robuster zu sein [1, 2]. Im Bereich der Elektrofahrzeuge werden diese Bedarfe bereits heute klar sichtbar [3].

Elektrofahrzeuge sind dicht gepackt mit elektronischen Komponenten und Bauteilen. Besonders die Leistungselektronik, die beispielsweise für das Laden eines Elektrofahrzeugs verwendet wird, erfährt hohe elektrische Spannungen und Ströme. Aber nicht nur bei der Anwendung in Elektrofahrzeugen offenbart sich der Trend der immer größer werdenden Leistungen, auch in den Komponenten einer Windkraftanlage oder Solaranlage fließen hohe elektrische Ströme, mit denen die Leistungselektronik fertig werden muss [4].

Die heute weit verbreitete Silizium (Si) Technologie - das heißt: Halbleiter auf Basis von Si - werden langfristig möglicherweise von sogenannten Wide Band Gap (WBG) Halbleitern wie Siliziumcarbid (SiC) und Galliumnitrid (GaN) ersetzt. Diese ermöglichen ein schnelleres Schalten und können mit höheren Stromdichten betrieben werden. [2] Damit bedienen sie die Forderungen einer leistungsfähigeren und miniaturisierteren Leistungselektronik. Zur selben Zeit entsteht aber auch die neue Herausforderung, diese neuen Halbleiter in die Leistungselektronik zu integrieren.

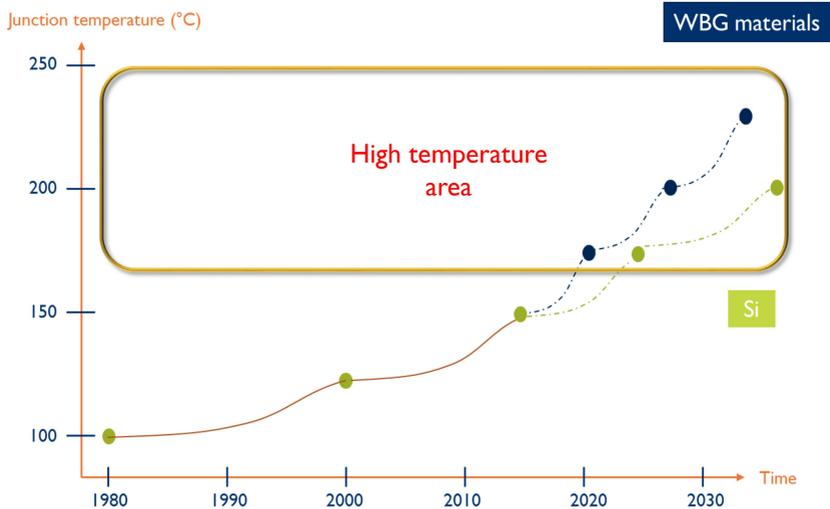


Abbildung 1.1: Entwicklung der Halbleitertemperatur seit 1980 und Prognose bis 2035. Abbildung modifiziert aus einer Studie von Yole. [5]

Wie in einer Studie von Yole [5] gezeigt, stiegen die Temperaturen der Halbleiter - genauer gesagt die Temperatur in der Rekombinationszone des Transistors, genannt: Junction Temperature - in elektronischen Komponenten bereits in der Vergangenheit und werden laut Vorhersage auch weiterhin zunehmen (siehe Abbildung 1.1). Diese Entwicklung ist durch die oben genannten Treiber verursacht. Speziell, wenn es zum Einsatz von WBG Halbleitern kommt, welche bei höheren Temperaturen betrieben werden können, steigen die Halbleitertemperaturen noch stärker an, als es für die Si Halbleiter prognostiziert wird [5].

Die Entwicklung, gezeigt in Abbildung 1.1, verlangt Neuerungen in der unmittelbaren Nähe zum Halbleiter und ein Anpassen der Materialien, die in direktem Kontakt mit dem Halbleiter stehen. Die Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT) muss dafür einen entscheidenden Beitrag liefern. Schematisch ist in Abbildung 1.2 der Aufbau eines leistungselektronischen Moduls gezeigt. Die

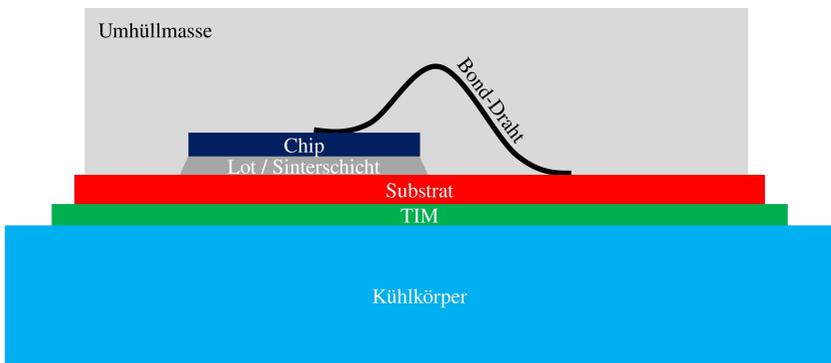


Abbildung 1.2: Schematisch vereinfachte Darstellung Chip-nahe AVT. Chip mittels Sinterschicht oder Lot unterseitig auf Substrat und oberseitig mit Bond-Draht kontaktiert. TIM zwischen Kühlkörper und Substrat. Chip sowie Lot- oder Sinterschicht und Bond-Draht sind mit einer Umhüllmasse gekapselt.

Darstellung hat nicht den Anspruch im Bezug auf die verschiedenen Materialien, vollständig zu sein. Sie soll jedoch verdeutlichen, wie viele verschiedene Schichten und Komponenten in einem leistungselektronischen Aufbau aufeinander treffen. Außerdem stellt dies nur ein Beispiel von vielen dar, wie der Aufbau aussehen kann. Es gibt unterschiedlichste Konzepte für den Aufbau eines elektronischen Moduls und die Integration eines Halbleiters darin [6]. Soll nun der Chip immer leistungsfähiger werden, so muss folglich auch die gesamte Chip-nahe AVT leistungsfähiger werden. Wird der Halbleiter beispielsweise heißer [5], muss sichergestellt werden, dass a) die umliegenden Materialien die Wärme abführen können und b) bei entsprechender Temperatur beständig sind. a) fordert eine möglichst hohe Wärmeleitfähigkeit, sodass die Wärme entweder an die umgebende Luft oder an den Kühlkörper abgegeben werden kann (siehe Abbildung 1.2). Von diesen beiden Möglichkeiten stellt die Abgabe der Wärme an den Kühlkörper den deutlich effizienteren Wärmepfad dar. b) verlangt nach einer hohen thermischen Beständigkeit der Materialien, sodass keine Degradationseffekte auftreten.

Insbesondere die konventionelle organische Umhüllmasse, die den Chip, die Lot- oder Sinterschicht und die Bond-Drähte umgibt, genügt aktuell weder der Anforderung einer hohen Wärmeleitfähigkeit noch einer guten thermischen Beständigkeit [7]. Die Entwicklung einer Umhüllmasse, die den Anforderungen zukünftiger Leistungselektroniken gerecht wird, ist ein Aufgabe, welche nach Einschätzung des Autors mit bestehenden Materialsystemen nicht gelöst werden kann.

Aufgrund dessen beschäftigt sich die Arbeit mit der Identifikation, Entwicklung und Evaluierung geeigneter Materialsysteme für den Einsatz als Umhüllmasse. Ein besonderer Fokus bei der Entwicklung der Umhüllmasse liegt auf der Haftung zu den Substratoberflächen (Relevanz der Haftung siehe Kapitel 2.3.2). Die Umhüllmasse soll aber auch, Bezug nehmend auf die Forderungen, hinsichtlich einer hohen Wärmeleitfähigkeit und hohen thermischen Beständigkeit, sowie industrielle Anwendbarkeit betrachtet werden. Auf Basis dieser Fokussierungen kann die Arbeit in drei Abschnitte eingeteilt werden: Zuerst wurde ein Primersystem zur Haftvermittlung untersucht, anschließend wurde eine gänzlich neue Umhüllmassenrezeptur auf Basis von 3-Glycidyoxypropyltriethoxysilan (GLYEO) entwickelt und zuletzt dieser Ansatz durch Einsatz von Methyltriethoxysilan (MTES) anstatt des GLYEO verbessert.

# 2 Stand der Technik

## 2.1 Umhüllmassen

Dem Namen entsprechend umhüllt eine Umhüllmasse ein elektronisches Bauteil oder eine elektronische Baugruppe gänzlich oder zumindest partiell. Sie steht damit in direktem Kontakt zu stromführenden Materialien und oft zwischen Komponenten unterschiedlicher elektrischer Potentiale. Daher ist eine der grundsätzlichen Eigenschaften der dafür eingesetzten Materialien elektrisch zu isolieren. Im Allgemeinen soll die Umhüllmasse die Elektronik vor Umwelteinflüssen, wie beispielsweise Feuchtigkeit, Strahlung und Verunreinigungen, schützen [8]. Üblicherweise, allerdings nicht per Definition, basieren die Umhüllmassen auf Polymeren (siehe Kapitel 2.1.1). Vor der Applizierung auf die Elektronik muss eine Umhüllmasse entweder flüssig oder zumindest mit sehr wenig Kraft plastisch verformbar sein, um sich der Topologie der Elektronik anzupassen und spaltfrei mit ihr zu verbinden. Anschließend muss sich aus diesem anschmiegsamen Material ein fester, weitgehend formstabiler Körper bilden. Wie im Kapitel 2.1.1 zu sehen ist, inkludiert das auch im Endzustand noch gelartige Umhüllmassen.

Bereits in den frühen 1950er Jahren tauchten die ersten polymeren Umhüllmassen auf dem Markt auf. In den 1960er Jahren wurden die Vergussmassen zu günstigen Alternativen zu den bis dahin üblichen hermetischen Kapseln aus Metall- oder Keramikgehäusen. Daraus ergab sich, dass in den 1970ern nahezu alle Integrated Circuits (IC)s mit polymeren Umhüllmassen gekapselt waren [8]. Seitdem begonnen wurde Elektronik zu umhüllen, blieb es immerzu bestehen polymere Verkapselungen zu verwenden und weiterzuentwickeln. Erst

2018 wurden von Käbner et al. [9], Böttge et al. [10] und Jiang et al. [11] eine neue Klasse von Umhüllmassen auf Basis von keramischen Schlickern vorgestellt (siehe Kapitel 2.1.2).

## 2.1.1 Polymere Umhüllmassen

Polymere sind definiert als Makromoleküle, die aus kleinen Molekülen bestehen, welche zu Ketten oder Netzwerken verknüpft sind [7]. Für diese Arbeit sei außerdem definiert, dass diejenigen Umhüllmassen als polymere Umhüllmassen bezeichnet werden, deren Bindemittel Kohlenstoffatome beinhalten, welche an der Bildung der Polymerketten beteiligt sind. Die restlichen Bestandteile dürfen anorganischer und/oder organischer Natur sein. Meist zeichnen sich polymere Umhüllmasse durch einen hohen organischen Anteil aus, sprich enthalten viele Moleküle, die aus Kohlenstoffatomen aufgebaut sind. Polymere Umhüllmassen sind Stand der Technik und werden immer herangezogen, wenn elektronische Bauteile oder Module umhüllt werden sollen. In den niedrigen Leistungsklassen werden überwiegend Polyurethane oder Polyester verwendet [7] aufgrund des günstigen Materialpreises. Für die hohen Leistungsklassen hingegen sind entweder Silikone oder Epoxidharze im Einsatz [5]. Letztere weisen eine höhere Temperaturbeständigkeit auf [12], welche für die Leistungselektronik erforderlich ist, wie in Kapitel 1 gesehen. Auf diese beiden Materialsysteme (Silikone und Epoxidharze) soll im Folgenden näher eingegangen werden.

### Silikone

Silikone zeichnen sich durch ein Rückgrad aus  $\text{-Si-O-Si-O-}$  Bindungen aus [13, 14]. Beispielhaft sei dazu ein Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) in Abbildung 2.1 gezeigt. Silikone können auf unterschiedlichen Arten aus ihren Monomeren beziehungsweise Oligomeren hergestellt werden. Es gibt dafür sowohl

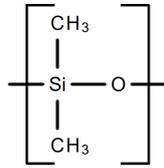


Abbildung 2.1: Strukturformel von PDMS (Endgruppen sind nicht dargestellt).

einkomponentige Mischungen, welche unter dem Einfluss von Temperatur vernetzen, als auch zweikomponentige Systeme, bei denen zur Harzkomponente ein Härter hinzugefügt werden muss, damit es zur Vernetzung kommt [15]. Die Steifigkeit des Endproduktes hängt dabei stark vom Grad der Vernetzung und der Kettenlänge ab. Je stärker das Silikon vernetzt ist und je größer die Kettenlänge der Polymerstränge, desto steifer wird das Silikon [15, 16]. Es lässt sich daher eine Bandbreite von Ölen über Gelen bis hin zu formstabilen Silikonen herstellen.

Grundsätzlich kann zwischen additionsvernetzenden und kondensationsvernetzenden Silikonen sowie radikal vernetzende Silikone unterschieden werden [17, 18]. Letztere sollen allerdings hier aufgrund ihrer untergeordneten Rolle nicht weiter diskutiert werden. Bei den additionsvernetzenden Silikonen wird auch von Hydrosilylierung gesprochen [19]. Die Aushärtereaktion stellt die Reaktion eines Silyls (Si-H Gruppe) mit einer Alkenyl-Gruppe dar, entsprechend der Abbildung 2.2a. Die daraus gebildeten Silikone weisen eine extrem geringe Aushärteschrumpfung auf, da keine Spalt- oder Nebenprodukte bei der Vernetzungsreaktion entstehen. Außerdem zeichnen sich additionsvernetzende Silikone durch eine schnelle Vernetzungsreaktion aus, was vorteilhaft für eine schnelle Prozessführung ist [20]. Kondensationsvernetzende Silikone lassen sich aus der Kombination von Silanolen und Alkoxysilanen herstellen (siehe Abbildung 2.2b) [18]. Dabei entsteht ein Alkohol (ROH) als Nebenprodukt, wodurch kondensationsvernetzende Silikone teils Aushärtungsschrumpfungen von bis zu 5 Vol.% aufweisen. Außerdem reagieren kondensationsvernetzende Silikone erst bei erhöhten Temperaturen rasch. Sie weisen hingegen Vorteile

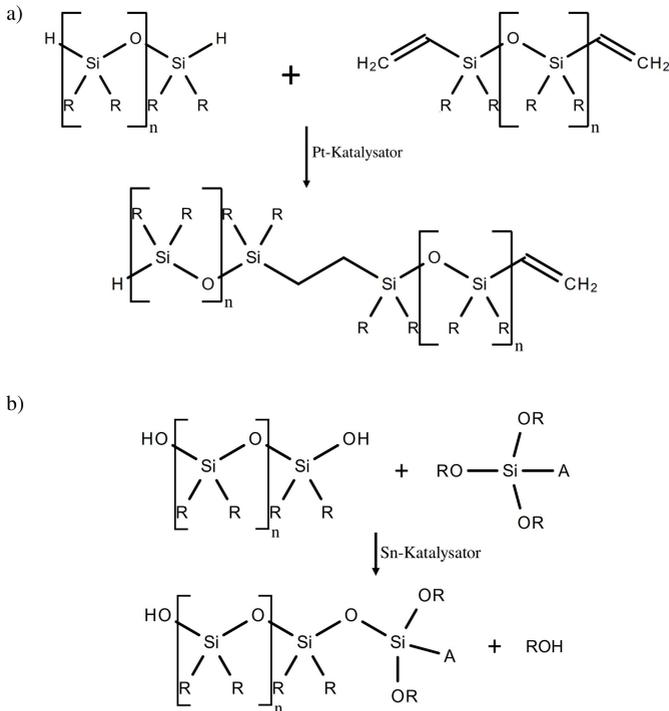


Abbildung 2.2: a) Additionsreaktion eines Silyls mit einem Alkenyl, welche für das Erhärten von additionsvernetzenden Silikonen verantwortlich ist, b) Kondensationsreaktion eines Silanols mit einem Alkoxysilan zur Abbildung von kondensationsvernetzenden Silikonen. Der organische Rest R stellt meist eine Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppe dar.

bezüglich der Haftung im Vergleich zu additionsvernetzenden Systemen auf [20].

Im allgemeinen qualifizieren sich Silikone durch ihre einfache Handhabung und Prozessführung für eine Vielzahl von Anwendungen. Besonders die hohen spezifischen elektrischen Widerstände ( $10^{13} - 10^{15} \Omega \cdot \text{m}^2$ ) machen Silikone attraktiv als Vergussmaterial [20]. Zudem ist die thermische Beständigkeit besser als von den meisten anderen Polymeren. Diese liegt begründet in

den, zu Polymeren mit C-C Rückgrad, circa 30 % höheren Bindungsdissoziationsenergien der Si-O Bindung (C-C Bindung: 618,3 kJ/mol, Si-O Bindung: 799,6 kJ/mol [21]). Trotz Unterschiede der chemischen Natur von Silikonen im Vergleich zu anderen Polymeren, speziell beim Rückgrad (Si-O anstatt C-C), besitzen auch Silikone sehr niedrige Wärmeleitfähigkeiten von um die 0,18 W/(m·K). Selbst mit dem Einsatz großer Mengen anorganischer Füllstoffe (bis zu 85 Gew.%) in den Silikonen lässt sich die Wärmeleitfähigkeit kaum über 2 W/(m·K) heben [20]. Des Weiteren besitzen diese Umhüllmassen hohe Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) von über 20 ppm/K [20]. Dieser kann zu Spannungen im elektronischen Bauteil führen, da die gängigen Metalle wie beispielsweise Kupfer (16 ppm/K [22]) einen niedrigeren WAK besitzen. Noch drastischer sogar ist der Vergleich mit den Halbleitermaterialien (Si, SiC, ...), die sich im Bereich von unter 6 ppm/K befinden [21].

### **Epoxidharze**

Die zweite Materialklasse, welche häufig für den Verguss von Leistungselektroniken verwendet wird, sind die Epoxidharze. Sie zeichnen sich ebenfalls durch einen hohen spezifischen elektrischen Widerstand aus, sowie eine gute Haftung zu vielen gängigen Materialien, die in leistungselektronischen Modulen verwendet werden [7, 20, 23]. Als Epoxidharze werde Polymere bezeichnet, welche mit Hilfe von Oxiran-Gruppen (Epoxid-Gruppen) gehärtet beziehungsweise vernetzt werden [24]. Die Oxiran-Gruppen werden in einem chemischen Verfahren mittels Epichlorhydrin an ein Molekül angebracht, welches später das Monomer darstellen soll [25]. Infolge dieses Prozesses ist die Ionenreinheit des späteren Produktes der kritische Punkt. Vergussmassen müssen im Bezug auf ionische Kontamination sehr rein sein. Insbesondere das Chlorid-Ion kann leicht zu Korrosionserscheinungen führen. Es muss deshalb bereits bei der Umsetzung mit Epichlorhydrin darauf geachtet werden, das chlorhaltige Molekül nicht in das Epoxidharz zu verschleppen [7].

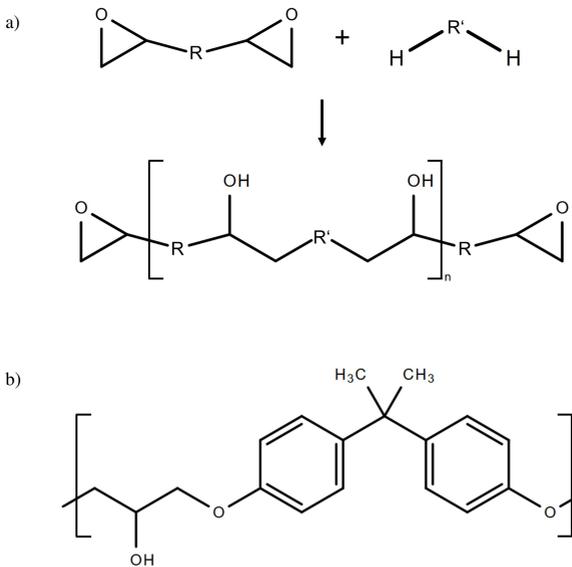


Abbildung 2.3: Strukturformel von Epoxidharz (Endgruppen sind nicht dargestellt).

Wie in Abbildung 2.3a gezeigt, können Oxirane mit einer Gruppe reagieren, die ein reaktives Wasserstoffatom enthalten [7], welches an ein Nukleophil gebunden ist. Folglich sind Amine, Mercaptane, Phenole, aber auch Carbonsäureanhydride potentielle Reaktionspartner für die Oxiran-Gruppen [25]. Ein Beispiel für ein typisches Epoxidharz, das auf der Umsetzung von Bisphenol-A basiert, ist in Abbildung 2.3b gezeigt. Beim Einsatz von Novolaken als Harzkomponente, anstatt des Bisphenol-A, entstehen aufgrund der erhöhten Vernetzungsdichte Epoxidharze mit außerordentlich hoher Glasübergangstemperatur [7, 26]. Diese Systeme werden daher gerne für die Verkapselung von Leistungselektroniken eingesetzt.

Verfahrenstechnisch kann die Epoxidharzverkapselung als sogenanntes Potting verwendet werden [27]. Dazu wird ein fließfähiges Epoxidharz hergestellt, das auf die Elektronik gegossen werden kann. Weiter verbreitet aber ist der Prozess des Transfer Moldens. Dabei wird ein Präpolymer verwendet, welches bei

Zimmertemperatur fest ist und erst bei erhöhten Temperaturen zäh fließfähig wird. Die so plastifizierte Masse wird anschließend mittels hohem Druck in ein evakuiertes Moldwerkzeug geleitet, in dem die zu verkapselnde elektronische Komponente oder das Modul liegt. Um die Vernetzungsreaktion des Präpolymers zu initiieren damit die Verkapselung bei hohen Temperaturen formstabil bleibt, wird das Mouldwerkzeug beheizt. Eine typische Temperatur für das Moldwerkzeug ist 120 °C. Nach wenigen Sekunden (typischer Wert: 120 s) kann das formstabile Teil ausgeworfen werden. In einem weiteren Temperprozess wird das Epoxidharz zuende vernetzt und polymerisiert. Vor allem die kurze Taktzeit während des Moldens, macht es zu einem wirtschaftlich attraktiven Prozess [28].

In den derartig verwendeten Moldmassen wird das Epoxidharz meist mit  $\text{SiO}_2$  gefüllt. Dies dient zwei Absichten: zum einen soll das  $\text{SiO}_2$  die Wärmeleitfähigkeit erhöhen und zum anderen die Wärmeausdehnung reduzieren [7]. Trotzdem kommen Moldmassen auf Wärmeleitfähigkeiten von lediglich um  $1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  [29] und liegen damit zumeist unter der von Silikonvergussmassen. Lediglich, wenn hoch wärmeleitfähige (jedoch teure) Siliziumnitrid Füllstoffe verwendet werden, kann die Wärmeleitfähigkeit auf um  $2,5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  gehoben werden, wie durch Zeng et al. [30] gezeigt. Durch die sehr geringe Wärmeausdehnung von  $\text{SiO}_2$  und anorganischen Füllstoffen allgemein, kann der WAK der Moldmassen stark reduziert werden bis unterhalb von  $15 \text{ ppm}/\text{K}$  [30]. Besonders der niedrige WAK (verglichen mit Silikonvergussmassen) ist einer der Vorteile von Moldmassen, wodurch sich die Lebenszeit eines elektronischen Moduls steigern lässt [31].

## 2.1.2 Keramische Umhüllmassen

Keramik ist laut DIN EN 14232 [32] ein anorganisch, nichtmetallischer, hauptsächlich kristalliner Werkstoff, welcher bei erhöhten Temperaturen hergestellt wird. Als keramische Umhüllmassen im Speziellen werden in dieser Arbeit

Vergussmassen bezeichnet, die ausschließlich Bindemittel beinhalten, welche bei der Aushärtereaktion auf kohlenstofffreien Bindungen basieren. Vergussmassen mit Bindemitteln, die zwar organische Seitengruppen besitzen, diese aber nicht bei der Aushärtung beteiligt sind, entsprechen somit dem Begriff der keramischen Umhüllmassen. Es dürfen außerdem andere Bestandteile enthalten sein, welche organischer Natur (also Kohlenstoffatome enthalten) sind, solange sie nicht das Bindemittel mit dem größten Massenanteil sind. Hinweis: Nach dieser Definition müssten somit auch kondensationsvernetzende Silikonharze als keramische Umhüllmassen bezeichnet werden. Diese seien jedoch als Ausnahme der Definition exkludiert.

Im Allgemeinen bestehen die keramischen Umhüllmassen aus Bindemitteln gemischt mit anorganischen Füllstoffen sowie diversen Hilfsstoffen, wie beispielsweise Verflüssigern und Entschäumern. Die keramischen Umhüllmassen werden daher oft als keramischer Komposit bezeichnet und stellen eine Klasse der Kompositmaterialien dar. Sie bieten das Potential, Verkapselungen für die Leistungselektronik darzustellen, die eine hohe Wärmeleitfähigkeit und eine hohe thermische Beständigkeit aufweisen [9]. Im Folgenden sollen vier Materialsysteme vorgestellt werden, welche bereits in der Literatur als keramische Umhüllmassen eingeführt wurden.

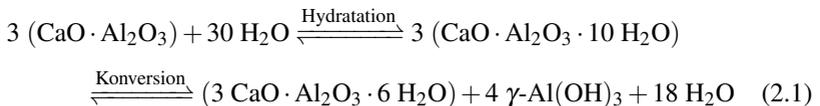
### **Phosphatzement**

Phosphatzemente als Vergussmasse zu verwenden wurde erstmals von Scheibel et al. [33, 34] vorgeschlagen. Phosphatzemente härten mittels einer Säure-Base-Reaktion aus. Dafür wird beispielsweise Phosphorsäure oder Phosphatsalze mit einem Metalloxid, wie Zinkoxid oder Magnesiumoxid, zur Reaktion gebracht [10]. Mit Phosphatzementmassen als Umhüllmasse wurden bereits erfolgreiche Tests auf Testvehikelbasis absolviert. So zeigte sich, dass die Phosphatzementmassen selbst unter Feuchtigkeit niedrige elektrische Widerstände aufweisen. Ihre mechanische Festigkeit kann außerdem elektrische

Module stabilisieren um sie langlebiger zu machen [10, 35], ähnlich wie eine Moldmasse.

### Calciumaluminatzement

Beim Calciumaluminatzement (auch genannt Tonerdezement) handelt es sich um ein Gemisch aus  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und einem geringen Anteil  $\text{SiO}_2$  [36]. Diese Mixtur wird auch als Klinker bezeichnet, welcher sich hydraulisch abbinden lässt (siehe Reaktionsgleichung 2.1). Das heißt die Metalloxide reagieren mit Wasser zur Bildung von Hydratphasen. Aus dem Hauptbestandteil des Tonerdezements, dem Calciumaluminat, entsteht bei der Hydratation zunächst ein Calciumaluminat-Hydrat und im weiteren Verlauf der Aushärtereaktion (der sogenannten Konversion) Gibbsite ( $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ ) und Tricalciumaluminat-Hydrat ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ) [36–38].



Prozesstechnisch müssen also lediglich der Klinker, Füllstoffe (meist Aluminiumoxid) und Additive mit Wasser vermennt werden. Die Aushärtung sollte anschließend in einem dicht verschlossenen Gefäß durchgeführt werden, um ein Verdampfen des Wassers zu verhindern, da es für die Reaktion benötigt wird. Mit dem Calciumaluminatzement-System lassen sich Festkörper herstellen, die sehr hohe Wärmeleitfähigkeiten von um  $8 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  aufweisen. Sie übertreffen die polymeren Umhüllmasse in diesem Aspekt um ein Vielfaches. Außerdem kann die Biegebruchfestigkeit von um  $10 \text{ MPa}$  bis  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  konserviert werden [39]. Der Calciumaluminatzement ist damit weitaus temperaturstabiler als die polymeren Vergussmassen.

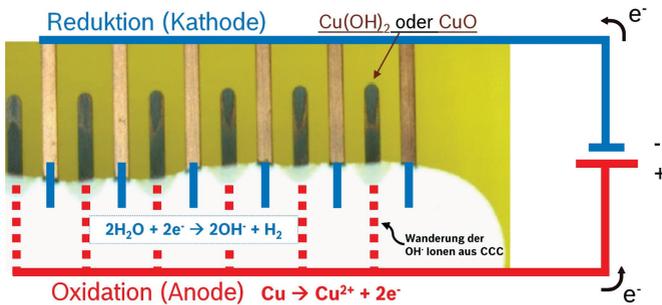


Abbildung 2.4: Korrosion der Kupfer Leiterzüge durch den Calciumaluminatzementkomposit (weißer Bereich im unteren Bildbereich) unter dem Einfluss einer extern angelegten Spannung und Feuchte. CCC = Cement Ceramic Composite = Calciumaluminatzement-System. Entnommen aus [39]

Es zeigt sich allerdings, dass der pH-Wert der flüssigen Mischung weit im basischen liegt ( $> 11$ ) [10, 35]. Der hohe pH-Wert kann zum alkalischen Angriff auf die Metallisierung des Si-Chips führen und somit zur Degradation dieser Kontaktschicht. Des Weiteren verursacht die Basizität sogar nach dem Aushärten noch Probleme bezüglich der Spannungsfestigkeit unter Temperatur und/oder in einer feuchten Atmosphäre [35]. Zudem sind die Tonerdezemente, welche kommerziell erhältlich sind, meist nicht den Reinheitsanforderungen für die Elektronik entsprechend. Vor allem  $Na^+$  Verunreinigungen können in Calciumaluminatzementen gefunden werden, die eine Korrosion verursachen und beschleunigen können. So zeigte sich, dass beim Anlegen einer elektrischen Spannung in feuchter Atmosphäre eine Korrosion auf Kupferleiterzügen stattfinden kann, wie sie in Abbildung 2.4 gezeigt ist [39].

## Reaktives Aluminiumoxid

Unter reaktivem Aluminiumoxid ( $\rho-Al_2O_3$  [40]) versteht man eine metastabile Modifikation des Aluminiumoxids, welche hydraulisch, also mit Wasser, aushärtet [41, 42]. Ma et al. [43] beschreibt die Reaktion als eine Lösungs-

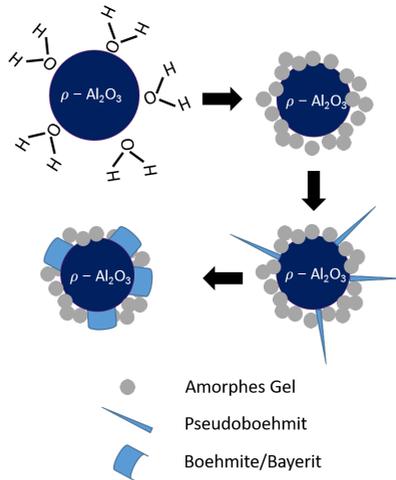


Abbildung 2.5: Reaktion des reaktiven Aluminiumoxids mit Wasser und die daraus entstehenden Phasen im Verlauf der Reaktion.

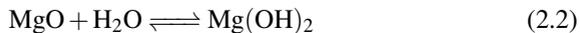
und Ausscheidungsreaktion. In Abbildung 2.5 ist der Reaktionsverlauf anhand der sich bildenden Phasen aufgezeigt. Es ist bekannt, dass Aluminiumoxid in Wasser einfach negativ geladene Tetrahydroxyaluminat-Ionen bildet [42]. Diese lösen sich im Wasser solange, bis die Sättigungsgrenze erreicht wird. Im Folgenden fällt  $\text{Al}(\text{OH})_3$  aus der Lösung aus, bevorzugt an der Oberfläche der verbleibenden  $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$  Partikel [42, 44]. Als Resultat der Lösungs- und Ausscheidungsreaktion wachsen Pseudoboehmitnadeln ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) in die gesättigte wässrige Lösung ionischer Bestandteile. Besonders die nadelförmige Morphologie führt zum Verhaken der Körner und damit zum Ansteifen der Masse. Im weiteren Verlauf rekristallisiert der Pseudoboehmit zu Bohemit ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) oder Bayerit ( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) wodurch die Gleichgewichtsmodifikationen erreicht sind [45].

Ähnlich wie beim Calciumaluminatzement, können auch mit dem reaktiven Aluminiumoxid als Bindemittel Komposite mit hoher Wärmeleitfähigkeit (WLF) von um  $6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  hergestellt werden [39]. Die Temperaturstabilität ist nahezu

identisch zu den Calciumaluminat gebundenen Massen. Mittels des reaktiven Aluminiumoxid-Systems konnte außerdem eine ähnliche Lebensdauersteigerung eines elektronischen Moduls, wie mit dem Phosphatzement-System, erreicht werden [39]. So konnte im Power Cycling die Lebensdauer um circa Faktor 3 gesteigert werden gegenüber einem Testvehikel, das mit einem Silikon gel vergossen war. Außerdem zeigt die flüssige Phase des reaktiven Aluminiumoxids beim Aushärten einen niedrigeren pH-Wert ( $< 10$ ), sodass damit keine Korrosion der Chip-Metallisierung beobachtet wurde [35]. Allerdings besteht auch hier das Problem der ungenügenden Reinheit der Ausgangsstoffe. Die Auswirkungen zeigten sich bei der mangelnden elektrischen Isolation unter Feuchteinfluss sowie bei Korrosionserscheinungen von Kupfer Leiterzügen [39].

### **Reaktives Magnesiumoxid**

Reaktives Magnesiumoxid ist ein Magnesiumoxidpulver mit besonders hoher spezifischer Oberfläche. Es kann mit Wasser zur Reaktion gebracht, also hydratisiert, werden. Dabei entsteht Brucit (Magnesiumhydroxid,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) entsprechend der Reaktion 2.2 [46].



Der Reaktionsmechanismus weist Ähnlichkeiten zu dem des  $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$  auf. Es gehen zunächst  $\text{Mg}(\text{OH})^+$ -Ionen in Lösung bis diese gesättigt ist [46, 47]. Im Folgenden fällt das Magnesiumhydroxid auf den MgO Partikeln aus und bildet darauf eine Brucit-Schicht. Die weitere Durchreaktion der Partikel ist stark diffusionskontrolliert, da die Brucit Lage als Passivierung gegenüber weiterer Hydratisierung fungiert [48]. Die Reaktion von Magnesiumoxid zum Hydroxid verläuft sehr langsam, lässt sich aber durch Erhöhung der Temperatur deutlich beschleunigen [46]. Im Falle von Polykristallen (was der Normalfall ist) ist außerdem die 2,5-fache Volumenexpansion zu beachten, die das MgO bei der

Reaktion zum  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  erfährt. Es kann schnell zu mechanischen Spannungen und Rissen im Material führen [48].

Eine Vergussmasse, die mittels des reaktiven Magnesiumoxids aushärtet, wurde von der Robert Bosch GmbH vorgestellt (vgl. [49]). Sie enthält weiterhin Aluminiumoxid-Partikel, welche zur hohen thermischen Leitfähigkeit von  $5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  beitragen. Der Magnesiumoxid-Schlicker weist außerdem einen niedrigeren pH-Wert auf als Vergussmassen, die Calciumaluminat oder reaktives Aluminiumoxid enthalten. Ein weiterer großer Vorteil der MgO-basierten Vergussmassen, gegenüber den anderen anorganischen Umhüllmassen, ist die geringe Feuchtigkeitsaufnahme, welche bei unter  $0,5 \text{ Gew.}\%$  liegt. Außerdem ist Magnesiumoxid in sehr hohen Reinheiten durch entsprechende Lieferanten verfügbar. Für passive Elektroniken (Transformatoren, Drosseln, usw.) wurde bereits gezeigt, dass Bauteile, die mit der MgO-basierten Umhüllmasse vergossen wurden, typische Robustheitstests bestehen. Darunter befinden sich Prüfungen wie beispielsweise Temperaturdauerbelastung, Temperaturwechselbelastung oder die Lagerung in feuchter Atmosphäre. Gleichzeitig wiesen sie einen niedrigeren thermischen Widerstand auf als Bauteile, die mit gefüllten Silikonen (Thermosilikonen) vergossen wurden. (Informationen stammen aus internen Untersuchungen des Sektors Corporate Research der Robert Bosch GmbH.)

Genauso wie die anderen anorganischen Umhüllmassen, besitzt auch die MgO-basierte Vergussmasse ein nur sehr eingeschränktes Vermögen an metallischen Substraten zu haften [49]. Die Adhäsion ist eine wichtige Eigenschaft für Vergussmassen, was in Kapitel 2.3.2 näher erläutert wird. Dies ist einer der wichtigsten Aspekte für die Notwendigkeit der Weiterentwicklung vorliegender Umhüllmassen.

## 2.2 Sol-Gel-Prozess

Die Entwicklung des Sol-Gel-Prozesses kann bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts zurückdatiert werden. Ebelmann et al. [50] experimentierte mit Tetraethylorthosilikat (TEOS) und stellte fest, dass sich daraus  $\text{SiO}_2$  herstellen lässt. Heute gibt es eine große Fülle an Ausgangsstoffen, die sich für eine Sol-Gel-Synthese eignen. Der Prozess ermöglicht ein exaktes Einstellen von Stöchiometrien verschiedener Metallkationen [51] und kann bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen durchgeführt werden. Mittels des Sol-Gel-Prozesses werden zumeist Beschichtungen (siehe Kapitel 2.2.2) oder Vorstufen für Sinterkeramiken (siehe Kapitel 2.2.2) hergestellt. Namensgebend für den Prozess ist der Übergang von einem Sol zu einem Gel. Ein Sol ist definiert als eine stabile Suspension kolloidaler Partikel. Ein Gel sei ein dreidimensionales, poröses Netzwerk, das eine kontinuierliche Phase (eine Flüssigkeit) enthält [52]. In den folgenden Unterkapiteln sollen sowohl die Chemie dahinter, die Prozessführung, sowie einige Anwendungen näher dargelegt werden.

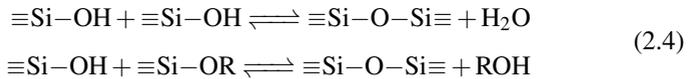
### 2.2.1 Chemie des Sol-Gel-Prozesses

Eine der entscheidenden Aspekte für den Erfolg des Sol-Gel-Prozesses ist seine einfache Prozessführung und die gut zu erklärenden Reaktionen, die während des Prozesses ablaufen. In diesem Kapitel soll der Reaktionsmechanismus und der dafür notwendige Prozess beleuchtet werden.

#### Reaktionsmechanismus

Der für den Sol-Gel-Prozess zugrunde liegende Reaktionsmechanismus stützt sich auf zwei Arten von Reaktionen. Dies sind zum einen Hydrolysereaktionen (siehe Reaktion 2.3) und zum anderen Kondensationsreaktionen (siehe Reaktionen 2.4) [52–54]. Die Reaktionen sind anhand der siliziumorganischen Verbindungen gezeigt, die den bekanntesten Spezialfall der Sol-Gel-Synthese

darstellen. Ausgangsstoffe sind die sogenannten Alkoxysilane. Der Sol-Gel-Prozess lässt sich jedoch auch mit anderen metallorganischen Verbindungen durchführen. Der Rest R, welcher in den Reaktionsgleichungen gezeigt ist, repräsentiert einen organischen Rest. Genauer: ein aliphatischer Rest, wie beispielsweise eine Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-,... Gruppe [52, 55]. Damit sich ein Gel bilden kann, müssen Moleküle verwendet werden, die an mindestens zwei Stellen am Zentralatom (hier Silizium) hydrolysierbare Gruppen besitzen. Nur eine hydrolysierbare Gruppe führt zur Terminierung der Wachstumsreaktion, zwei hydrolysierbare Gruppen führen zu kettenartigen Molekülen (vgl. Polysiloxane,  $R'R''SiO$ ), drei zu dreidimensional vernetzten Molekülen (sogenannte Silsesquioxane,  $R'SiO_{3/2}$ ) und vier zu Siliziumdioxid ( $SiO_2$ ) (die Reste  $R'$  und  $R''$  stehen für nicht hydrolysierbare Reste am Silizium) [52].



Besonders die Hydrolysereaktion ist langsam, kann aber Mithilfe von Säuren oder Basen katalysiert werden. Der exakte Reaktionsmechanismus ist unterschiedlich für säure- bzw. basekatalysierte Prozessführungen [52–54].

Bei einer säurekatalysierten Hydrolyse (siehe Abbildung 2.6) wird zunächst der Sauerstoff am Silizium protoniert und bildet somit einen positiven Übergangszustand. An dieses positive Intermediat kann ein Wassermolekül angreifen. Im Folgenden wird ein Proton des Wassermoleküls abgespalten sowie das Oxoniumion vom Intermediat, entsprechend einer  $S_N1$  Reaktion [53]. Der Mechanismus ist beispielhaft in Abbildung 2.6 für ein Trialkoxysilan gezeigt. Es

sei dabei zu bemerken, dass durch den positiven Übergangszustand ein induktiver Effekt (-I Effekt) auf die Elektronen des Siliziumatom wirken. Daher beschleunigen Substituenten RO und R', die elektronenschiebend sind, die Reaktion durch Stabilisierung des Intermediats. Da die Hydroxygruppen einen stärkeren -I Effekt nach sich ziehen als Alkoxygruppen, verlangsamt sich die Reaktion umso mehr Hydroxygruppen am Silizium angebracht wurden [52, 54]. Je weiter die Reaktion also voran schreitet, desto langsamer wird sie. In selbiger Weise findet die Kondensationsreaktion statt, nur dass hierbei der organische Rest R nicht mehr vorhanden ist und an seiner Stelle ein Proton ( $H^+$ ) am Sauerstoff bindet. Die angreifende Gruppe ist dann nicht ein Wassermolekül, sondern ein Silanol mit der OH-Gruppe als Nukleophil. Der Reaktionsmechanismus bleibt allerdings der Gleiche.

Bei der basisch katalysierten Hydrolyse folgt die Reaktion einem  $S_N2$  Reaktionsmechanismus, wie in Abbildung 2.6 für ein Trialkoxysilan dargestellt. Dazu greift das Nukleophil  $OH^-$  am Silizium an. Es bildet sich ein negativ geladener Übergangszustand mit einem Elektronenüberschuss am Silizium [52, 53]. Aufgrund dessen wird die Reaktion beschleunigt, wenn Substituenten RO und R' mit -I Effekt am Silizium binden. Genau entgegengesetzt zur säurekatalysierten Reaktion beschleunigt sich die Reaktion also mit zunehmendem Reaktionsfortschritt [52, 54]. Vom Übergangszustand spaltet sich die Abgangsgruppe  $RO^-$  ab, wodurch das Silanol entsteht. Für die basisch katalysierte Kondensationsreaktion gilt derselbe Reaktionsmechanismus wie für die Hydrolyse. Das angreifende Nukleophil ist dann ein  $R_3SiO^-$  und die Abgangsgruppe ein  $OH^-$ .

## Prozessführung

Der Prozess zur Durchführung einer Sol-Gel Synthese ist verglichen mit anderen Synthesen in der Chemie sehr einfach. Dies hat, mitunter, zur weiten Verbreitung der Sol-Gel-Synthese geführt. Der Prozess kann in vielen Artikeln nachgelesen werden (zum Beispiel in [56, 57]) und erfolgt meist nach ähnlichem Vorgehen. Er startet mit dem Mischen der Alkoxysilane mit Wasser.

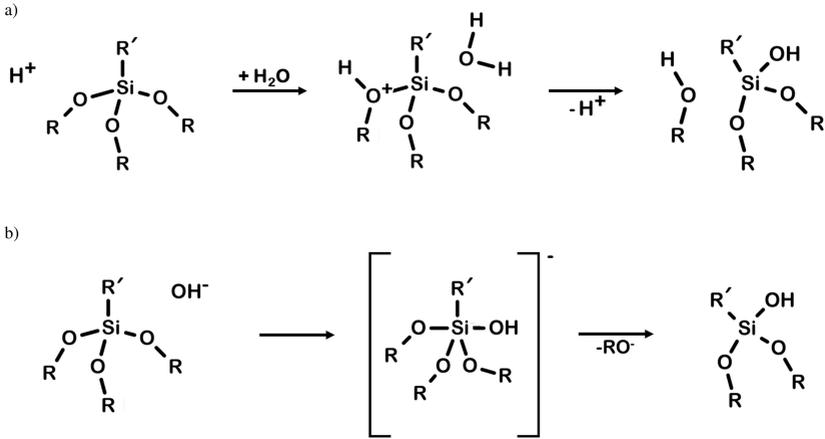


Abbildung 2.6: Reaktionsmechanismus für die a) säurekatalysierte Hydrolyse und b) basenkatalysierte Hydrolyse eines Trialkoxysilans. R ist dabei ein Alkylrest und R' ein organischer Rest im Allgemeinen.

Dazu kommen zumeist Lösemittel, welche dafür sorgen, dass ein einphasiges Gemisch erhalten wird. Die Alkoxysilane sind in Wasser im Allgemeinen nicht löslich. Zum Gemisch aus Alkoxysilanen, Wasser und Lösemittel kann ein Katalysator zugegeben werden, wie beispielsweise Salzsäure (säurekatalysierte Reaktion) oder Ammoniak (basenkatalysierte Reaktion). Die in dieser Lösung stattfindende Hydrolyse wird in der Literatur sowohl bei Zimmertemperatur (zum Beispiel in [58]) als auch bei leicht erhöhten Temperaturen (zum Beispiel in [59]) durchgeführt. Nach der Hydrolyse wird zunächst das Lösemittel verdampft. Dies geschieht entweder bei Zimmertemperatur über längere Zeiten, bei erhöhten Temperaturen oder bei überkritischen Bedingungen des Lösemittels. Während Produkte aus den ersten beiden Vorgehensweisen als Xerogele bezeichnet werden, sind die aus letzterem als Aerogele zu bezeichnen [60]. Sofern das Abreagieren der SiOH-Gruppen erwünscht ist, müssen in einem letzten Schritt erhöhte Temperaturen eingesetzt werden, um die Kondensationsreaktion anzutreiben.

## 2.2.2 Eigenschaften und Anwendung von Sol-Gel-Systemen

Sol-Gel-Systeme zeichnen sich nicht nur durch den einfachen Prozess aus, sondern auch durch bestimmte Eigenschaften, die sich daraus ergeben. Zunächst soll auf die Mikrostruktur von typischen Sol-Gel-Systemen eingegangen werden. Anschließend seien zwei Anwendungsfälle (als Beschichtung und als Precursor für Sinterkeramiken) näher dargelegt. Die Nennung der konkreten Beispiele hat allerdings bei weitem nicht den Anspruch vollständig zu sein, da die Anwendungen des Sol-Gel-Prozesses sehr vielfältig sind. Jedoch soll mithilfe der Beispiele genau diese Vielfältigkeit und Variabilität der Sol-Gel-Systeme verdeutlicht werden.

### Mikrostruktur

Die Mikrostruktur von Festkörpern, die aus dem Sol-Gel-Prozess entstehen, ist von einer Vielzahl an Parametern beeinflussbar [52]. Es soll aber hauptsächlich auf zwei Einflussgrößen eingegangen werden: zum einen der pH-Wert der Reaktionslösung und zum anderen die Bedingungen unter denen das Sol bzw. Gel getrocknet wird. Wie bereits bei der Darlegung des Reaktionsmechanismus (Kapitel 2.2.1) erläutert, ist dieser stark pH-Wert abhängig. Während der Übergangszustand im Sauren (Abbildung 2.6a) mit elektronenschiebenden Substituenten stabilisiert wird, kann er im Basischen (Abbildung 2.6b) mit elektronenziehenden Substituenten stabilisiert werden. Die Elektronendichte am Silizium ist für die Konstitution Si–O–Si noch geringer als für SiOH [52]. Daher reagieren im Sauren vornehmlich terminale SiOH-Gruppen, in Folge der höheren Elektronendichte am Silizium, im Vergleich zu zentralen SiOH-Gruppen, welche bereits an zwei Stellen über Si–O–Si Brücken angebunden sind. Daraus resultiert, dass sich unter sauren Bedingungen eher kettenartige Strukturen ergeben [54]. Im Gegensatz dazu, bilden sich im Basischen eher verzweigte Netzwerke aufgrund der schnelleren Reaktion von zentralen SiOH-Gruppen

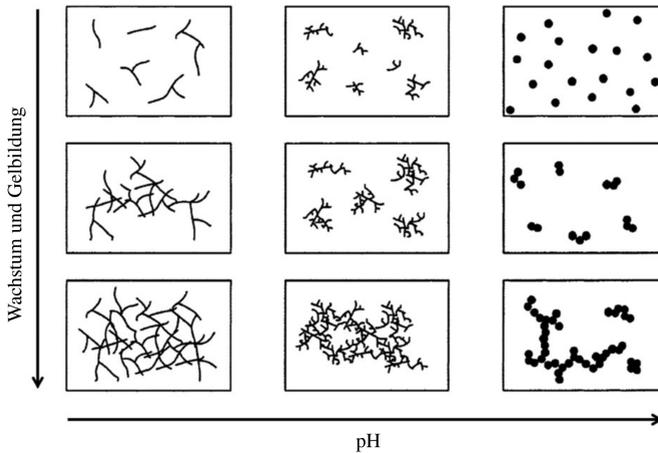


Abbildung 2.7: Mikrostrukturentwicklung bei Sol-Gel-Systemen für unterschiedliche pH-Werte und Reaktionsfortschritte aus [61].

im Vergleich zu terminalen. Aus den unterschiedlichen Tendenzen hervorgehend, ist die Morphologie eine Funktion des pH-Wertes der Reaktionslösung, wie in Abbildung 2.7 gezeigt [60].

Mittels der Trocknungsbedingungen kann beeinflusst werden, ob sich ein Xerogel [50] oder Aerogel [62] bildet. Um ein Xerogel zu erhalten, wird das Lösemittel bei Zimmertemperatur oder bei erhöhten Temperaturen verdampft. Dadurch fallen die Sol-Partikel zusammen und rearrangieren sich um ein möglichst dichtes Gefüge zu bilden [52]. Trocknet man stattdessen bei überkritischen Bedingungen des Lösemittels, können Aerogele erhalten werden [62]. Diese weisen eine extrem niedrige gravimetrische Dichte auf, da das Lösemittel bei überkritischen Bedingungen ausgetrieben werden kann, ohne dass das Gel-Netzwerk kollabiert. Entsprechend besitzt ein Aerogel sehr hohe Porositäten. Generell sind aus Sol-Gel-Synthesen erhaltene Materialien in den meisten Fällen amorph, können aber bei höheren Temperaturen kristallisiert werden [59].

## Beschichtungen

Eine sehr verbreitete Einsatzmöglichkeit einer Sol-Gel-Formulierung ist die Anwendung als Beschichtung. Die niedrige Viskosität im Sol-Zustand, zusammen mit der hohen thermischen Beständigkeit nach dem Aushärten, machen sie für diese Anwendung interessant. Die Beschichtung selbst kann beispielsweise mithilfe von Dip-Coaten oder Spin-Coaten aufgebracht werden, sodass auch dünne Filme möglich sind. Es kann diverse Literatur herangezogen werden, die sich mit der Entwicklung und Erforschung von Korrosionsschutzschichten auf Basis von Sol-Gel-Systemen beschäftigt [63–66]. Dazu werden teils anorganische Füllstoffe in die Mischung eingebracht, was einen positiven Einfluss auf die schützende Wirkung gegenüber Korrosion des Substrates hat. Die Anteile der Füllstoffe liegt allerdings im einstelligen Prozentbereich [63].

Des Weiteren können die Sol-Gel-Beschichtungen verwendet werden, um Oberflächen zu hydrophobisieren [66] beziehungsweise (bzw.) allgemein zu funktionalisieren [58]. Entscheidend für die Oberflächeneigenschaft der Beschichtung ist der organische Rest am Silizium. Aufgrund der Varianz dieses organischen Restes ergibt sich eine große Bandbreite an Funktionalisierungen und daraus folgend Anwendungen. Beispiele seien hierfür durch Oliver et al. [58] gezeigt, der ein Alkoxysilan verwendet, welches eine Oxirangruppe am organischen Rest besitzt. Auf diese Weise kann es insbesondere gut an Epoxidharze binden, damit hoch belastbare Grenzflächen entstehen. Im Kontrast dazu hat Mahltig et al. [67] mittels Fluoralkylresten am Alkoxysilan eine Beschichtung für Textilien herstellen können, welche die Fasern hydrophobisieren. Über den organischen Rest kann also die Eigenschaft der Beschichtung verändert und gesteuert werden.

## Precursor für Sinterkeramiken

Bereits Roy et al. [51] erkannte, dass sich der Sol-Gel-Prozess gut dafür eignet Keramiken herzustellen. Vor allem, wenn es auf eine exakte Stöchiometrie

und hohe Homogenität ankommt. Zusätzlich können Anforderungen an besonders hohe Reinheiten mit dem Verfahren realisiert werden [68]. Außerdem ist es möglich, mittels der Sol-Gel-Synthese sehr kleine Partikelgrößen mit einer sehr engen Partikelgrößenverteilung herzustellen [69]. Dies ist speziell für das Sintern von Vorteil, da die Triebkraft für den Sinterprozess mit kleiner werdender Partikelgröße steigt. Interessant ist weiterhin, dass die Partikelmorphologie beim Sol-Gel-Prozess beeinflusst werden kann (vgl. Abbildung 2.7). So hat Lee et al. [70] durch verändern des pH-Wertes, während der Pulverherstellung gleichzeitig die Sinterereigenschaften beeinflussen können. Selbst im Bereich der Batteriematerialien konnte die Sol-Gel-Methode verwendet werden, um sonst nur schwer zugängliche Materialien zu synthetisieren, wie beispielsweise das Elektrodenmaterial  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  [71].

## 2.3 Grenzflächeneigenschaften

Mit besonderem Augenmerk wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Grenzflächeneigenschaften der keramischen Umhüllmasse analysiert. Aufgrund dessen sollen wichtige Eigenschaften im Hinblick auf die Vergussmasse hier dargelegt werden. Dies sind insbesondere die Porosität und die damit verbundene Feuchtigkeitsaufnahme, sowie die Adhäsion, für die es verschiedene Mechanismen in der Literatur gibt.

### 2.3.1 Porosität und Feuchtigkeitsaufnahme

Als Poren werden Hohlräume im Gefüge eines Materials bezeichnet. Diese können bereits beim Herstellungsprozess absichtlich oder unabsichtlich eingebracht werden, aber auch bei der Verwendung des Materials entstehen. Im Zuge dieser Arbeit ist besonders die Entstehung während des Herstellungsprozesses

von Bedeutung. Bei den in Kapitel 2.1.2 beleuchteten keramischen Umhüllmassen entsteht ein offenes Porennetzwerk [39]. Wasser wird für den Herstellungsprozess mit dem hydraulisch abbindenden Material gemischt. Allerdings wird aus Gründen der Fließfähigkeit mehr Wasser zugesetzt als eigentlich für die Reaktion nötig ist. Das Excess-Wasser, welches als Porenwasser zurückbleibt, wird im weiteren Verfahren verdampft und hinterlässt dadurch Poren. Es bilden sich außerdem Pfade, über die der Wasserdampf das Gefüge verlässt, sodass die entsprechende Pore mit der Oberfläche des Materials verbunden wird. Ein derartiges Porennetzwerk ist bei den hydraulisch abbindenden Massen deshalb nicht zu verhindern. Wie von Käbner [39] gezeigt, konnte die Porosität bei diesen Vergussmassen (vgl. Kapitel 2.1.2) nicht unter 10 Vol.% gebracht werden. Die Porosität einer Vergussmasse sollte jedoch so gering wie möglich gehalten werden.

Poren ermöglichen den Eintrag von Feuchtigkeit und Verunreinigungen, was gerade im Hinblick auf die elektrischen Eigenschaften kritisch ist. Es sollte zwischen offener und geschlossener Porosität unterschieden werden. Eine offene Porosität liegt vor, wenn die Poren im Inneren des Materials mit der äußeren Oberfläche des Festkörpers verbunden sind (siehe Abbildung 2.8). Bei einer geschlossenen Porosität hingegen liegen die Poren isoliert von einander vor und sind nicht mit der äußeren Oberfläche des Festkörpers verbunden. Ersteres trifft also auf die keramischen Umhüllmassen zu und letzteres auf die polymeren Umhüllmassen [72]. Im ersten Fall kann die Feuchtigkeit also direkt per Konvektion bzw. mithilfe der Kapillarkräfte [73] in die Poren eingebracht werden. Im zweiten Fall muss die Feuchtigkeit per Diffusion entweder durch das Material (Volumendiffusion ist sehr langsam) oder entlang einer Grenzfläche (schneller als Volumendiffusion aber langsamer als Konvektion bzw. Kapillarkräfte) eingetragen werden [74]. Daher ist zu erwarten, dass Feuchtigkeit über das offene Porennetzwerk schneller in die keramischen Umhüllmassen Zutritt findet, als in die polymeren Umhüllmassen mit geschlossenen Poren.

Das Wasser, welches durch die Poren eingetragen werden kann, führt zu einer Verringerung der elektrischen Isolationsfähigkeit der Vergussmasse [75], sowie

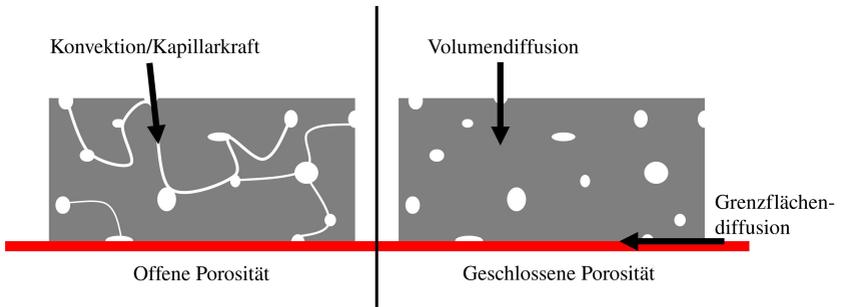


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung von offener und geschlossener Porosität im Vergleich. Möglichen Einträge von Feuchtigkeit oder sonstigen Verunreinigungen durch Konvektion und Kapillarwirkung (offene Porosität) und Diffusion (geschlossene Porosität).

zumeist einer verminderten elektrischen Durchschlagsfestigkeit [76]. Besonders kritisch ist es, wenn Substanzen der Vergussmasse im Porenwasser löslich sind oder mit der Feuchtigkeit ionische Kontaminationen eingebracht werden. Unter diesen Bedingungen verschlechtern sich nicht nur die elektrischen Eigenschaften der Vergussmasse, auch die korrosive Wirkung auf die Materialien der Elektronik wird stärker [74]. An der Grenzfläche zwischen Vergussmaterial und Elektronik können elektrochemische Reaktionen der ionischen Substanzen provoziert werden, mittels der zur Verfügung gestellten Elektronen des elektrischen Strom. Das Wasser bildet das Medium in dem die Ionen schnell und, aufgrund ihrer Ladung, gerichtet zur Grenzfläche migrieren. Die Korrosion kann am elektrischen Bauteil sowohl Auflösungen als auch Abscheidungen verursachen. Beide Effekte sind unerwünscht und können an kritischen Stellen zu Kontaktverlust bzw. Kurzschluss führen. Gerade beim Anlegen einer elektrischer Spannung kann die Kontamination in Verbindung mit Wasser zu schnell verlaufenden Korrosionen führen, die letztlich den Ausfall des elektronischen Bauteils nach sich ziehen.

Das „popcorning“ ist eine weitere kritische Konsequenz der Wasseraufnahme von Moldmassen, welche von Gallo et al. [77] beschrieben wurde. Insbesondere per Grenzflächendiffusion des Wassers (siehe Abbildung 2.8) kann sich ein dünner Wasserfilm zwischen Vergussmasse und Elektronik bilden. Folgt daraufhin eine Temperaturerhöhung, beispielsweise beim Reflow-Lötprozess oder bei Leistungsspitzen im Betrieb, kann es zum popcorning kommen. Dabei verdampft das Wasser des Wasserfilms und übt mit seinem Dampfdruck eine Kraft auf die Vergussmasse aus. Im schlimmsten Fall kommt es zur Delamination (Folgen siehe Kapitel 2.3.2) oder zur Abplatzung der Vergussmasse von der Materialoberfläche der Elektronik [78].

Die Feuchteaufnahme von Umhüllmassen zu prüfen und diese so gering wie möglich zu halten, ist daher eine wichtige Aufgabe. Für polymere Materialien gibt es bereits etablierte Modelle, um die Wasseraufnahme zu beschreiben. Der naheliegendste Ansatz ist es die Fick'sche Diffusionsgleichung zu verwenden [74]. Der Verlauf beschreibt somit die Wasseraufnahme auf Basis der eindiffundierenden Moleküle. Eine derartige Massenzunahme wird in Gleichung 2.5 [79, 80] beschrieben und im Folgenden als Fick'sches Modell bezeichnet.  $M_{t,F}$  ist die Masse zum Zeitpunkt  $t$ ,  $M_{\infty,F}$  die Masse bei vollständiger Sättigung mit Wasser,  $D$  die Diffusionskonstante und  $h$  die Dicke der Probe. Desweiteren ist  $n$  eine natürliche Zahl, der Laufindex der Summe. Es wird allerdings oft beobachtet, dass die Massenzunahme in zwei Stufen aufgeteilt werden kann [80]. Der erste Teil beschreibt die Wasseraufnahme in Poren und der zweite das Reorganisieren der Moleküle durch den Aufbau von Wasserstoffbrückenbindungen [74]. Der zweistufige Fall kann mittels eines zusätzlichen Terms dargestellt werden, wie in Gleichung 2.6 gezeigt. Dieser Ansatz wird im Folgenden als Nicht-Fick'sches Modell bezeichnet. Hier ist  $M_t$  die Masse zum Zeitpunkt  $t$ ,  $M_{t,NF}$  der Anteil Massenzunahme, welcher nicht durch Fick'sche Diffusion erklärt werden kann, sowie die Sättigung  $M_{\infty,NF}$  und  $R$  die Relaxationskonstante.

$$\frac{M_{t,F}}{M_{\infty,F}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ -\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{4h^2} \cdot t \right] \quad (2.5)$$

$$M_t = M_{t,F} + M_{t,NF} = M_{t,F} + M_{\infty,NF} \cdot (1 - \exp^{-R \cdot t}) \quad (2.6)$$

## 2.3.2 Adhäsion

Laut DIN EN ISO 4618 ist der Begriff Adhäsion definiert als ein "Phänomen des Haftens zwischen Grenzflächen, hervorgerufen durch Kräfte zwischen Molekülen"[81]. Bereits vor 10 000 Jahren wurde Birkenharz verwendet, um Speerspitzen und Äxte zu kleben [82]. Dies verdeutlicht, dass das Phänomen Adhäsion der Menschheit schon lange bekannt ist. Es ist hingegen alles andere als trivial, dieses zu verstehen und zu erklären. In der vorliegenden Arbeit ist die Verbesserung der Adhäsion von keramischen Umhüllmassen eines der Hauptaspekte. Es soll deshalb zunächst erklärt werden, wieso überhaupt die Adhäsion für Umhüllmassen relevant ist. Anschließend sind verschiedene Ansätze zur Erklärung diverser Adhäsionsphänomene dargelegt.

### Relevanz der Adhäsion für Umhüllmassen

Beim Betrieb eines leistungselektronischen Moduls herrschen zum Teil große thermo-mechanische Spannungen, aufgrund von unterschiedlichen WAKs. Unter anderem zwischen den Materialien der Elektronik, wie beispielsweise Cu, Al, Si, und so weiter (usw.), und der Umhüllmasse treten diese Spannungen auf. Ist die Adhäsionskraft geringer als die thermo-mechanischen Spannungen, kommt es zur Delamination der Umhüllmasse. Derartige Spaltbildungen können allerdings bereits beim Herstellungsprozess von mechanischen Spannungen verursacht werden, welche von der Schrumpfung beim Aushärten der Umhüllmasse provoziert wird. Des Weiteren kann auch das oben erläuterte popcorning (siehe Kapitel 2.3.1) zur Ablösung führen. Egal was der Auslöser für die Delamination ist, hat sie in jedem Fall weitreichende Folgen.

Die Lebenszeit eines elektronischen Moduls kann aufgrund einer ungenügenden Adhäsion stark verringert werden. Van Doorselaer et al. [83] beschreibt die Delamination in Elektronikern als Ursache für verkürzte Lebensdauern unter Temperaturwechselbelastung. Die Delamination verleiht der Vergussmasse zusätzliche Freiheitsgrade sich auszudehnen bzw. zu schrumpfen (je nach Temperaturveränderung). Das hat zur Folge, dass sie mechanische Spannungen auf die Bond-Drähte ausübt, wodurch es am Bondfuß (Stelle, an dem der Bond-Draht auf dem Substrat oder Chip fixiert ist) zu hohen Belastungen kommt. Diese Strapazierung ist letztlich für ein Abreißen des Bond-Drahtes und damit den Kontaktverlust verantwortlich.

Gerade zwischen Halbleiter-Chip und Vergussmasse ist der Unterschied beider WAKs typischerweise besonders hoch, infolge sehr geringer Wärmedehnungen von Si und SiC. Eine Delamination an dieser Stelle kann nicht nur einen Bond-Draht beschädigen, sondern auch die auf dem Chip befindliche Chipmetallisierung zerrütten [84]. Diese Zerrüttung kann im weiteren Verlauf zu einem Kontaktverlust und damit ebenfalls zum Ausfall des Bauteils führen. Die Haftung der Vergussmasse auf den Oberflächen der Elektronik hat deswegen einen direkten Einfluss auf die Lebensdauer unter Temperaturwechselbelastung des Moduls.

Aber nicht nur die thermo-mechanischen Effekte spielen im Hinblick auf die Haftung eine wichtige Rolle, ebenso ist die Chemie ein entscheidender Faktor. Selbst durch eine lediglich lokale Delamination können leicht Wasser und Verunreinigungen an funktionskritische Stellen gelangen, wie beispielsweise dem Bondfuß oder Halbleiter-Chip. Dort lösen sie die Effekte aus, die in Kapitel 2.3.1 dargelegt sind, welche letztlich zum Versagen des Bauteils führen. Auf Basis dessen nimmt die Vergussmasse großen Einfluss auf die Lebensdauer des Moduls in feuchter Umgebung.

Zusammengefasst aus diesem Kapitel lässt sich sagen, dass die Haftung der Vergussmasse entscheidend für die Lebensdauer unter Temperaturwechselbelastung sowie unter Feuchtebeaufschlagung ist. Das macht die Haftung zu einer der wichtigsten Materialeigenschaften der Umhüllmassen. Selbst bei den von

sich aus gut haftenden Moldmassen ist die Verbesserung der Adhäsion Gegenstand etlicher Untersuchungen, was die Brisanz des Themas verdeutlicht.

### **Mechanischer Ansatz**

Der mechanische Ansatz ist eine Möglichkeit, die Adhäsion zu verbessern, ohne die Chemie der beteiligten Materialien verändern zu müssen. Von Mousa et al. [85] wurde gezeigt, dass ein Aufrauen der Oberfläche mittels Sandpapier eine verbesserte Adhäsion nach sich zieht. Der positive Effekt auf die Adhäsion beruht auf der Vergrößerung der Oberfläche. Da die Chemie nicht beeinflusst wird, bleibt die spezifische Adhäsionskraft pro Fläche gleich. Weil die Fläche aber durch das Aufrauen deutlich gestiegen ist, erhöht sich ebenso die integrale Haftung über den Probenkörper. Allerdings wurde weiterhin dargelegt, dass eine zu hohe Rauigkeit einen konträren Effekt verursacht. Zu tiefe Krater in der Oberfläche können durch das Polymer nicht ideal gefüllt werden. Dadurch verringert sich wiederum die Kontaktfläche und kein weiterer haftfestigkeitssteigernder Effekt offenbart sich.

Ein weiterer Aspekt des mechanischen Ansatzes ist die Verkrallung. Um eine mechanische Verkrallung zu erzielen, stellte Matsuzaki et al. [86] Hinterschnittstrukturen her, welche mit einem Epoxid verfüllt und verklebt wurden. Je kleiner der Winkel, welcher der Hinterschnitt mit dem Substrat aufspannt, desto größer ist die Adhäsion. Dies zeigt, dass durch die mechanische Verkrallung die Adhäsion ebenfalls gesteigert werden kann.

Der mechanische Ansatz lässt sich auch im Bereich der Elektronik finden. Das Leadframe eines Moduls besteht meistens aus dickem Kupfer. Aufgrund der unterschiedlichen WAK von Moldmasse und Kupfer entstehen große Spannungen an der Grenzfläche. So ist es verbreitet, das Leadframe eines Moduls aufzurauen um die Haftung der Moldmasse zu verbessern und eine Delamination zu verhindern [87–89]. Das Prinzip der mechanischen Verkrallung wurde bereits erfolgreich auf die keramischen Umhüllmassen im Rahmen dieser Arbeit angewandt (siehe Abbildung 2.9). Dazu wurden Nanodrähte auf ein Direct

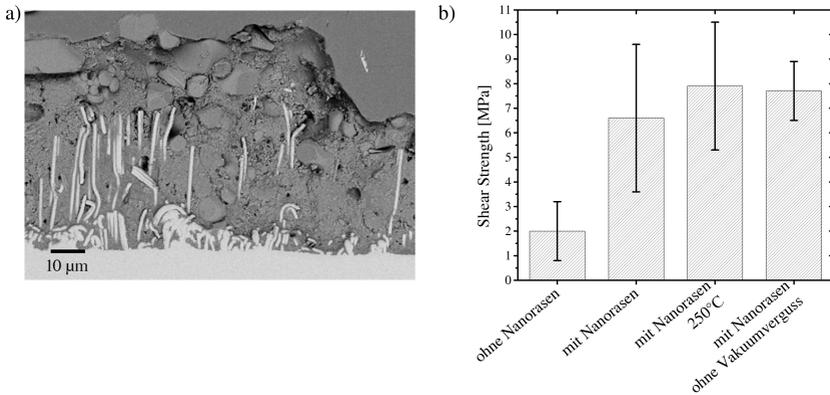


Abbildung 2.9: a) REM-Bild Nanodrähte auf Kupfersubstrat, in dessen Zwischenräume keramische Vergussmasse gedrungen ist und sich mechanisch verkrallt. b) daraus resultierender Anstieg der Scherfestigkeit gegenüber Substrat ohne Nanodrähte.

Bonded Copper (DBC) Substrat aufgebracht, welche die Oberfläche erheblich vergrößern. Es soll aber nicht näher darauf eingegangen werden, denn der notwendige Prozessschritt für die Aufbringung der Drähte auf das Substrat ist für eine kosteneffiziente Verkapselung nicht zielführend. Technisch jedoch zeigt sich, dass das Prinzip der mechanischen Verkrallung sehr gut funktioniert. Die Haftung der keramischen Umhüllmasse konnte drastisch gesteigert werden, wie in Abbildung 2.9 gezeigt. Für mehr Erläuterungen zum Versuch sei auf den Anhang A.2 verwiesen.

### Physikalischer Ansatz

Unter dem Begriff des physikalischen Ansatzes zum Adhäsionsaufbau sollen verschiedene Konzepte aus der Literatur zusammengefasst werden, wie die elektrostatische Wechselwirkung [90], die Herabsetzung der Grenzflächenenergien [91, 92], van-der-Waals-Wechselwirkung sowie Wasserstoffbrückenbindungen.

Um eine elektrostatische Wechselwirkung hervorrufen zu können, muss sich nahe der Grenzfläche, der zu verbindenden Materialien eine, elektrostatische Doppelschicht bilden. Diese bewirkt analog zum Plattenkondensator eine anziehende Kraft zwischen den beiden Regionen unterschiedlicher Ladung. Um die elektrostatische Doppelschicht zu erzeugen, können mittels einer Copolymerisation ladungstragende Gruppen in das Polymer eingebracht werden. Diese sind in der Lage mit einer Oberfläche entgegengesetzter Ladung wechselzuwirken. Das Prinzip wurde von Wang et al. [90] genutzt, um die Haftung zwischen einem Polymer und anorganischen Füllstoffen eines Komposits zu steigern. Die Zugfestigkeit des Komposits konnte so um 20,7 % gesteigert werden.

Der Ansatz die Grenzflächenenergie herabzusetzen, beruht auf der von Young [91] entwickelten Formel. Sie beschreibt den Zusammenhang der Grenzflächenenergie  $\gamma_{sv}$  zwischen einem Festkörper und einem Gas, einer Flüssigkeit und einem Gas  $\gamma_{lv}$  sowie zwischen dem Festkörper und der Flüssigkeit  $\gamma_{sl}$  (siehe Formel 2.7). Wenn ein Tropfen des Fluids auf den Festkörper abgelegt wird, beschreibt  $\Theta$  den Winkel zwischen der Oberfläche des Tropfens und der Oberfläche des Festkörpers. Daraus ergebend und mithilfe von Dupré's Arbeit [92] lässt sich die Adhäsionsarbeit  $W_a$  definieren, wie in Formel 2.8 gezeigt. Es lässt sich schlussfolgern, dass die Adhäsion umso größer ist, je kleiner der Kontaktwinkel  $\Theta$ . Letztlich kommt eine Adhäsion durch die Herabsetzung der Summe der Oberflächenenergien  $\gamma$  zustande und folgt damit dem fundamentalen Prinzip der Energieminimierung. Diese Theorie wurde erfolgreich von Sun et al. [93] angewandt, um die Haftung zwischen Fasern und Polymermatrix zu erhöhen. Dazu wurde die Oberflächenenergie der Fasern erhöht, was die Benetzung verbessert (kleineres  $\Theta$ ) und damit die Adhäsionsarbeit anhebt.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos(\Theta) \quad (2.7)$$

$$W_a = \gamma_{lv}(1 + \cos(\Theta)) \quad (2.8)$$

Unter van-der-Waals-Wechselwirkungen werden drei zu unterscheidende Wechselwirkungen zusammengefasst [94]. Das sind: Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (auch Keesom-Wechselwirkungen genannt) [95], Dipol-induzierter-Dipol-Wechselwirkungen (auch Debye-Wechselwirkungen genannt) und London-Wechselwirkungen [96]. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen entstehen zwischen zwei permanenten Dipolen, wie beispielsweise bei zwei HCl Molekülen. Ist nur eines der beiden Moleküle ein permanentes Dipol, handelt es sich um die Debye-Wechselwirkung. Wenn keiner der beiden Spezies ein Dipol ist, spricht man von der London-Wechselwirkung. Sie entsteht aufgrund synchron ablaufende Ladungsträgerverschiebungen im Molekül oder Atom. Diese Art der Wechselwirkung ist somit immer vorhanden, zusätzlich zu den Kräften, die sich aus den Dipolen ergeben. Die London-Wechselwirkung ist meist größer als die Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Die van-der-Waals-Kraft ist damit eine Wechselwirkung, die in allen adhäsiven Verbindungen vorhanden ist. Der Beitrag zur Adhäsion wird umso höher, je größer die Kettenlänge des anzuhaftenden Polymers wird [97]. Damit lässt sich schlussfolgern, dass die van-der-Waals-Wechselwirkung nur bei Polymeren zu signifikanten Beiträgen führt. Außerdem ist die van-der-Waals-Kraft eine sehr kurzreichweitige Interaktion (fällt mit  $\frac{1}{(\text{Abstand})^6}$  ab). Es muss deshalb zwischen den zwei Materialien zu einem sehr engen Kontakt kommen, damit die van-der-Waals-Wechselwirkung makroskopisch wirksam ist. Ein Beispiel hierfür wäre der Gekko, der mithilfe der speziellen Oberflächenbeschaffenheit seiner Füße einen sehr guten Kontakt zum Untergrund aufbauen kann. Dies ermöglicht es ihm auf Basis von van-der-Waals-Kräfte an Oberflächen zu haften [98].

Die Wasserstoffbrückenbindung ist ebenfalls unter dem physikalischen Ansatz zu verstehen. Sie ist eine spezielle Form der Dipol-Dipol-Wechselwirkung und wird daher separat aufgeführt. Chemische Gruppen, die stark elektronegative Elemente enthalten wie N, O und F, können zusammen mit Wasserstoff, als schwach elektronegativen Partner, Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Folgend aus den großen Elektronegativitätsunterschiede der beteiligten Atome, kommt es zu einer starken Polarisation der Bindung. Es entsteht ein

großes Dipolmoment aufgrund der negativen Partialladung am elektronegativeren Atom (N, O und F) und der positiven Partialladung am elektropositiveren Partner (H). Nähern sich nun zwei Moleküle an, so interagiert die negative Partialladung des einen Moleküls mit der positiven Partialladung des anderen. Diese Wechselwirkung wird Wasserstoffbrückenbindung genannt [99]. Anders ausgedrückt sind Wasserstoffbrückenbindungen besonders starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und zumeist stärker als die oben aufgeführten van-der-Waals-Wechselwirkungen. Das wohl bekannteste Beispiel für das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen ist Wasser. Die Wasserstoffbrückenbindungen im Wasser haben eine Bindungsdissoziationsenergie von um die  $20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  [100]. Sie bilden sich zwischen den OH-Gruppen aus, was zur sehr hohen Oberflächenspannung des Wassers im flüssigen Zustand beiträgt. Im Kontext der Adhäsion wird die Wechselwirkung mittels Wasserstoffbrückenbindungen als Säure-Base-Wechselwirkung bezeichnet. Choi et al. [101] konnte am Beispiel von Polydimethylsiloxan auf einem Self-Assembled-Monolayer zeigen, dass die Adhäsion umso stärker ist, je mehr OH-Gruppen an der Oberfläche angebracht wurden. Ebenso erwies es sich als vorteilhaft, wenn die OH-Gruppen eine stärkere Acidität besaßen. Je acider die OH-Gruppe ist, desto stärker ist die Bindung polarisiert und desto größer ist das Dipolmoment. Letztlich sind die Wasserstoffbrückenbindungen in diesem System entscheidend für die Adhäsion, wobei nicht nur Menge, sondern auch Stärke, der OH-Gruppen ausschlaggebend ist.

Ähnliches wurde von de Bruyne [102] für Epoxidharze gezeigt. Wasserstoffbrückenbindungen sind ein entscheidender Teil des Haftmechanismus von Epoxidharzen basierend auf den darin befindlichen OH-Gruppen. Die Menge der OH-Gruppen hat damit einen direkten Einfluss auf die Adhäsion auf polaren Oberflächen. Die Signifikanz von Wasserstoffbrückenbindungen wurde später simulativ bestätigt [103]. Es sind aber nicht nur die OH-Gruppen, die in Epoxidharzen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Amin-Gruppen aminisch gehärteter Epoxidharze, können Wasserstoffbrückenbindungen, Komplexverbindungen und sogar chemische Bindungen zum Substrat aufbauen

[104]. Insbesondere auf letzteres, die chemische Bindung als Haftmechanismus, soll im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden.

## **Chemischer Ansatz**

Unter dem chemischen Ansatz soll hier die Adhäsion mittels kovalenten chemischen Bindungen verstanden werden. Die kovalente Bindung wird charakterisiert durch eine gerichtete Wechselwirkung der Elektronenorbitale unterschiedlicher oder gleichartiger Atome. Diese Art von Bindung ist sehr stabil und kann Bindungsdissoziationsenergien von über  $1000 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  aufzeigen [21, 100]. Verbindungen, die per chemischer Bindung eine Haftung aufbauen, sind daher besonders belastbar und stabil. Dieses Prinzip wurde sich bereits bei den Molmassen und bei Silikonen zu Nutze gemacht, um die Adhäsion zu steigern. Beispielsweise können Silikone mit den Si–H-Gruppen sowie durch vorangegangene Spaltung des Si–O–Si-Rückgrades kovalent an Aluminiumoxidoberflächen binden [105]. Trotzdem werden meist Alkoxysilane zur Steigerung des kovalenten Anteils der Adhäsion hinzugefügt. Ähnlich bei Epoxidharzen, deren Haftmechanismus dem physikalischen Ansatz zuzuordnen ist. Es wurde allerdings berichtet, dass auch chemischen Bindungen, durch die Reaktion der Epoxidgruppe mit oberflächlichen OH-Gruppen, einen Beitrag zur Adhäsion leisten [106]. Der Anteil kovalenter Bindungen kann jedoch noch deutlich gesteigert werden: Wenn dem Epoxidharz ein geeignetes Additiv beigemischt oder eine Haftvermittlerschicht aufgebracht wird, kann die Adhäsion drastisch erhöht werden. Voraussetzung dafür ist, dass das Additiv oder die Haftvermittlerschicht kovalente Bindungen zum Substrat und dem Epoxidharz ausbilden kann. Mit Alkoxysilanen kann ein solcher Effekt erzielt werden, wie von Choi et al. [107] gezeigt. Alkoxysilane wurden einer Epoxidharzmasse beigemischt, wodurch die Adhäsion speziell unter dem Einfluss von Feuchtigkeit gesteigert werden konnte. Grund dafür ist, dass der Haftmechanismus nicht mehr auf Wasserstoffbrückenbindungen basiert, sondern auf kovalenten Bindungen. Außerdem reduzieren die chemischen Bindungen den Eintrag von Wasser per

Grenzflächendiffusion drastisch [78]. Mit dieser Maßnahme kann zusätzlich das zuvor beschriebene popcorning verhindert werden.

Es lässt sich schlussfolgern, dass die Realisierung der Adhäsion mittels kovalenten Bindungen den Idealfall darstellt. Es bedarf im besten Fall keinen zusätzlichen Prozessschritt, wie beim mechanischen Ansatz, und ist robuster gegenüber Temperatur und Feuchtigkeit, verglichen mit dem physikalischen Ansatz.

### **2.3.3 Fazit aus dem Stand der Technik**

Aus dem hier dargelegten Stand der Technik zeigt sich, dass es eine Fülle an Vergussmassen gibt, diese aber nicht optimal auf die zukünftigen Anforderungen der Leistungselektronik vorbereitet sind. Die vorgestellten keramischen Umhüllmassen bieten zwar bessere thermische Eigenschaften, zeigen allerdings noch deutliche Schwächen. Gerade im Hinblick auf die Isolationsfähigkeit unter dem Einfluss von Feuchte und der Haftfestigkeit auf den Materialien der Elektronik besteht Entwicklungsbedarf. Das Grundverständnis zur Wasseraufnahme eines Festkörpers sowie verschiedene Ansätze um Adhäsion zu verstehen, wurden dargelegt und sind in der Literatur bekannt. Die Einflussgrößen aus den Theorien und Literaturergebnissen liefern Hinweise, in welche Richtung die Entwicklung zur Verbesserung der Wasseraufnahme und Haftfestigkeit von keramischen Umhüllmassen gehen kann. Der Stand der Technik bietet dementsprechend sowohl die Motivation als auch den Startpunkt sowie eine Hilfestellung für die im Folgenden dargelegte Arbeit zur Erforschung und Entwicklung einer keramischen Umhüllmasse.



# 3 Experimentelle Vorgehensweise

Im folgenden Kapitel werden die Probenherstellung (Kapitel 3.1) sowie die Analysemethoden (Kapitel 3.2) erläutert. Die Entwicklung keramischer Umhüllmassen hinsichtlich der Wasseraufnahme und der Haftfestigkeit wurde mittels gravimetrischer bzw. mechanischer Tests verfolgt. So konnte die Güte der gewählten Materialvariationen überwacht werden. Für erste Validierungsversuche wurden abschließend einige Tests mit vergossenen Elektroniken durchgeführt. Sowohl die Entwicklung der Rezepturen als auch die Herstellung des Komposites, bis hin zur Charakterisierung mit unterschiedlichen Methoden, sind Teil der vorliegenden Arbeit. Versuche und Analysen, welche zu einem einmaligen Zweck oder eine nur untergeordnete Rolle spielen, werden hier nicht erläutert. Es sei in diesem Fall an die entsprechende Stelle im Kapitel 4 verwiesen.

## 3.1 Probenherstellung

Es wurde darauf geachtet, die Probenherstellung so reproduzierbar wie möglich zu gestalten. Der Prozess zur Herstellung der Primerschichten (siehe Kapitel 3.1.1), sowie der alkoxy-silanbasierten Umhüllmassen (siehe Kapitel 3.1.3) ist in dieser Arbeit erstmals definiert. Die Herstellung für den Komposit mit reaktivem Magnesiumoxid (siehe Kapitel 3.1.2) basiert dagegen auf Vorarbeiten

der Robert Bosch GmbH und wurde für diese Arbeit übernommen. Alle drei Prozesse sind im Folgenden erläutert.

### 3.1.1 Primerschichten

Primer sollen die Haftung der Vergussmasse steigern. Dazu waren sie zuerst auf das Substrat aufgetragen worden, bevor die Vergussmasse aufgebracht wurde [49]. Es ergibt sich somit ein, wie in Abbildung 3.1, schematisch dargestellter Schichtaufbau. Die in dieser Arbeit verwendeten Primer wiesen eine niedrige Viskosität auf, sodass sich die Substrate (Substratauswahl siehe 3.2.1) gut beschichten ließen. Das Aufbringen des Primers erfolgte mittels eines Rakelprozesses. Dazu wurden die Ränder der Substrate mit einem Kaptonband abgeklebt. Zwischen den beiden flankierenden Kaptonbändern wurde der Primer aufgetropft und anschließend mit einem Rakel abgezogen. Dadurch diente das Kaptonband als Rakelabstand (Dicke Kaptonband: 70  $\mu\text{m}$ ) zur Substratoberfläche, sodass eine gleichmäßige Verteilung des Primers mit konstanter Schichtdicke sichergestellt werden konnte. Die verwendeten Primer enthielten erhebliche Mengen Lösemittel. Daher wurden die Substrate nach aufrakeln des Primers circa 3 h bei Zimmertemperatur offengelegt um das Lösemittel zu verdampfen. Anschließend wurde die keramische Umhüllmasse auf die Substrate gegossen. In einzelnen Versuchen wurde die Primerschicht vor dem Verguss der Umhüllmasse wärmebehandelt. Die genauen Temperaturen und Zeiten dieser Vorbehandlung seien an entsprechender Stelle im Kapitel 4 genannt. Es wurden zwei verschiedene Primer getestet: der Sika Primer 3N (SP3N) und ein vom Fraunhofer in Kooperation mit dem Autor der Arbeit modifizierte Variante des SP3N, welcher im Folgenden als Ormocer-Primer (OP) bezeichnet wird. Während ersterer bei Zimmertemperatur gelagert wurde, musste letzterer im Gefrierschrank aufbewahrt werden, um eine vorzeitige Reaktion zu verhindern.



Abbildung 3.1: Links: ein Substrat auf dem ein Primer gerakelt wurde und auf diesen die keramische Umhüllmasse gegossen. Rechts: eine schematische Profilansicht, mit der Primerschicht zwischen Substrat und keramischer Umhüllmasse.

Zur Herstellung von Dilatometerproben sowie für Proben zur elektrischen Widerstandsmessung, wurden die Primer in Silikonformen eingefüllt. Aufgrund des erheblichen Lösemittelanteils, wurden die Proben schichtweise hergestellt, bis die gewünschte Dicke erreicht war. Dazu wurde eine Schicht aufgetragen und anschließend in einer Vakuumglocke evakuiert, um das Lösemittel zu verdampfen, bevor die nächste Schicht aufgetragen wurde. Wenn die gewünschte Dicke erreicht war, wurden die Proben bei 150 °C für 10 h ausgehärtet.

### 3.1.2 Komposit mit reaktivem Magnesiumoxid

Der Prozessfluss zur Herstellung der Magnesiumoxidbasierte Vergussmasse (MGV) ist in Abbildung 3.2 gezeigt [49]. Zunächst werden die Pulver eingewogen. Das sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MgO}$ . Letzteres ist für das Abbinden der Vergussmasse verantwortlich. Das Aluminiumoxid sowie das Siliziumdioxid wurden wie vom Hersteller bezogen verwendet. Das Magnesiumoxid hingegen wurde vor dessen Verwendung durch ein 70  $\mu\text{m}$  Sieb gedrückt, um größere Agglomerate zu vermeiden. Die Pulver wurden trocken mittels Schütteln des Gefäßes vorgemischt. Anschließend wurden die flüssigen Komponenten eingewogen, das sind: Verflüssiger (Polycarboxylatether), Entschäumer (2,4,7,9-Tetramethyldec-5-in-4,7-diol), eine Silikonharzemulsion und Wasser. Es sei

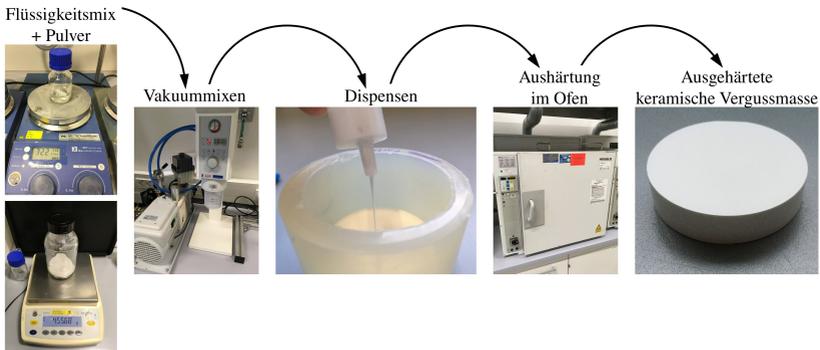


Abbildung 3.2: Prozessfluss zur Herstellung MGV sowie ASV.

angemerkt, dass mehr Wasser hinzugegeben wurde, als eigentlich für die Reaktion notwendig, um eine gute Fließfähigkeit des Schlickers zu gewährleisten. Auch die flüssigen Komponenten wurden durch schwenken des Gefäßes kurz vorgemischt. Danach wurde die Pulvermischung zum Flüssigkeitsmix hinzugefügt und im Vakuummischer für 5 Minuten bei 860 mbar unter Außendruck gemischt – das heißt, wenn davon ausgegangen wird, dass der Druck im Labor ungefähr bei 1000 mbar lag, herrschte während des Vakuummischens ein absoluter Druck von um 140 mbar im Gefäß. Nach dem Vakuummischen wurde ein bläschenfreier, fließfähiger, weißer Schlicker erhalten. Dieser war dünnflüssig genug, um mit einer Spritze aufgezogen und anschließend dispensiert zu werden. Im Anschluss zum Dispensieren der MG wurde sie mit einem Silikondeckel dicht in einer Silikonform verschlossen. Dies verhindert ein vorzeitiges Abdampfen des Wassers, was erforderlich ist, da dieses für die Reaktion mit dem MgO benötigt wird. Die Vergussmasse wurde bei 80 °C für 10 h ausgehärtet, gefolgt von einem weiteren Wärmebehandlungsschritt bei 150 °C für 10 h. Ersterer dient zur Beschleunigung der Hydratationsreaktion, letzterer zum Austreiben des Excess-Wassers.

### 3.1.3 Alkoxysilanbasierte Umhüllmasse

Wie in Kapitel 2.2.1 erläutert, muss das Alkoxysilan (AS) vor der Verwendung zunächst hydrolysiert werden (siehe Reaktionsgleichung 2.3) um reaktive Si–OH-Gruppen zu erzeugen. Dafür wurde das AS mit einer definierten Menge an Wasser gemischt. Die Hydrolysereaktion wurde anschließend bei 70 °C auf der Heizplatte durchgeführt (genauere Parameter sind in den nächsten beiden Abschnitten gegeben). Das fertige Gemisch aus hydrolysiertem AS, Ethanol, sowie gegebenenfalls Restwasser, wird im Folgenden als der Precursor bezeichnet. Das Verfahren um den Komposit zu produzieren, ist analog zum Prozess der MGW Herstellung (siehe Abbildung 3.2). Allerdings befinden sich bei der ASV lediglich verschiedene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Pulver im Trockenmix, da hier das  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MgO}$  nicht für die Aushärtung benötigt wird. Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde zusammen mit den flüssigen Komponenten (AS-Precursor; Verflüssiger: Polycarboxylatether oder Silikontensid; Entschäumer: 2,4,7,9-Tetramethyldec-5-in-4,7-diol) im Vakuumrührer bei 860 mbar unter Außendruck gemischt, bis ein fließfähiger Schlicker vorlag. Nach dem Dispensieren wurde die ASV in einem Temperaturprozess ausgehärtet. Im Unterschied zur MGW wird die ASV dabei jedoch nicht luftdicht verschlossen, da hier Wasser und Ethanol verdampfen sollen und nicht für die Reaktion benötigt werden. Im Gegenteil, bei der Kondensationsreaktion entsteht Wasser (siehe Reaktionsgleichung 2.4), sodass es für den Reaktionsfortschritt vorteilhaft ist, das Wasser kontinuierlich abzdampfen (Prinzip von Le Chatelier). Die Temperaturprogramme beim Aushärten sind unterschiedlich, ob es sich um GLYEO oder oligomeres Methyltriethoxysilan (OligoMTES) als Bindemittel handelt und werden deswegen in den folgenden zwei Unterkapitel dargelegt.

#### GLYEO als Bindemittel

Die im folgenden detaillierte Darstellung der Herstellung wurde bereits in der eigenen Veröffentlichung [108] kurz dargelegt. Zur Herstellung des Precursors wurde das 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan (GLYEO) (Lewis Formel siehe

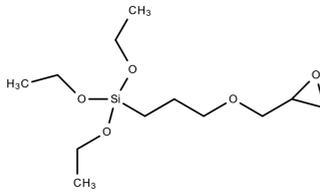


Abbildung 3.3: Lewis Formel des verwendeten ASs: GLYEO.

Abbildung 3.3) mit vollentsalztem Wasser gemischt. Es wurden verschiedene Konzentrationen an Wasser in diesem Gemisch vorgelegt. In Tabelle 3.1 sind die verschiedenen Umhüllmassen Varianten aufgelistet, zusammen mit den Bezeichnungen, wie sie im Folgenden der Arbeit verwendet werden. Um die Hydrolyse (siehe Reaktionsgleichung 2.3) des GLYEOs durchzuführen, wurde das Gemisch mit Wasser in ein dicht verschlossenes Reaktionsgefäß überführt. Das Reaktionsgemisch wurde auf einer Heizplatte, mithilfe eines Magnetrührers, für 3 h bei 70 °C kräftig gerührt. In Tabelle 3.2 sind die Zusammensetzungen der jeweiligen Precursor nach der Hydrolyse aufgeführt. Es soll darauf hingewiesen werden, dass kein zusätzliches Lösemittel oder Katalysator eingesetzt wurden, wie es in der Literatur üblich ist. Es wurde bewusst darauf verzichtet um:

- a) bei der Aushärtung so wenig wie möglich Lösemittel verdampfen zu müssen, was die Konsequenz hat, dass kein zusätzliches Lösemittel hinzugefügt werden darf.
- b) keine korrosive Spezies bzw. Verunreinigungen einzubringen, sodass kein Katalysator zugesetzt werden darf, da diese entweder eine Brønsted-Säure oder Base ist.

Nach Ablauf der 3 h Rühren wurde eine transparente Lösung erhalten, bestehend aus dem hydrolysierten GLYEO, Restwasser, und dem aus der Reaktion entstandenen Ethanol. Im Falle der Rezeptur GLYEO-SH, wurde das

Tabelle 3.1: Bezeichnungen des Komposits mit den jeweiligen eingewogenen Anteilen GLYEO, MTMO und Wasser.

<b>Rezeptur Bezeichnung</b>	<b>GLYEO-Anteil [Gew.-%]</b>	<b>MTMO-Anteil [Gew.-%]</b>	<b>Wasseranteil [Gew.-%]</b>
GLYEO-1	60	0	40
GLYEO-2	72	0	28
GLYEO-3	83	0	17
GLYEO-SH	55	5	40

Tabelle 3.2: Bezeichnungen des Komposits mit den jeweiligen rechnerischen Anteilen hydrolysiertem GLYEO, hydrolysiertem MTMO, Wasser und Ethanol.

<b>Rezeptur Bezeichnung</b>	<b>Hydroly- siertes GLYEO [Gew.-%]</b>	<b>Hydroly- siertes MTMO [Gew.-%]</b>	<b>Ethanol- anteil [Gew.-%]</b>	<b>Wasser- anteil [Gew.-%]</b>
GLYEO-1	41,9	0	29,8	28,3
GLYEO-2	50,2	0	35,7	14,1
GLYEO-3	52,6	0	47,4	0
GLYEO-SH	38,4	3,9	27,3 (plus 2,4 % Methanol)	28,0

MTMO erst nach Ablauf der 3 h Hydrolyse hinzugefügt. Es genügte das Gefäß kurz zu schwenken, bis eine klare Lösung vorlag. Die Mischungen wurden auf Zimmertemperatur abgekühlt, bevor sie für die weiteren Schritte zu Herstellung des Komposits verwendet wurde (siehe Kapitel 3.1.3). Nach dem Herstellen des Komposits, entsprechend des vorangegangenen Abschnittes, wurde der Schlicker zunächst bei 80 °C für 10 h und dann bei 150 °C für 10 h ausgehärtet. Bei 80 °C sollen die Lösemittel (Ethanol und Wasser sowie im Falle

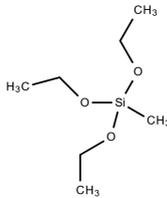


Abbildung 3.4: Lewis Formel des verwendeten ASs: MTES.

von GLYEO-SH Methanol) verdampft werden. Die Siedetemperatur von Wasser wird dabei nicht erreicht, deshalb ist davon auszugehen, dass ein gewisser Restwasseranteil nach dem 80 °C Trocknungsschritt in der Probe verbleibt. Die eigentliche Aushärtung spricht die Polykondensationsreaktion (siehe Reaktionsgleichung 2.4) wird erst im zweiten Schritt bei 150 °C ausgelöst. Bei dieser Temperatur wird auch der Restwasseranteil ausgetrieben, der nach den 80 °C noch übrig geblieben ist. Nach der Temperaturbehandlung wird ein weißer, fester Probekörper erhalten.

### MTES-Oligomer als Bindemittel

Analog zum GLYEO-Precursors, startet auch die Herstellung des OligoMTES mit dem Mischen des AS (in diesem Fall MTES siehe Abbildung 3.4) mit Wasser.

Das Gemisch wird in einem Reaktionsgefäß vorgelegt, welches dicht verschlossen werden konnte. Die Menge an Wasser, die verwendet wurde, ist in Tabelle 3.3 für die unterschiedlichen Rezepturen dargelegt. Die Hydrolyse erfolgte auf einer Heizplatte bei 70 °C für 1 h unter kontinuierlichem rühren. Für diese erste Hydrolyse (siehe Reaktionsgleichung 3.1) wurde absichtlich weniger Wasser zugegeben als für ein vollständiges Umsetzen aller Ethoxy (OEt)-Gruppen nötig wäre. Entsprechend der Reaktionsgleichung ist  $x = 1$  für MTES-1,  $x = 1,35$  für MTES-0.3 und  $x = 1,45$  für MTES-0.1. Die Angaben in Gewichtsprozent in Tabelle 3.3 entsprechen diesen Stöchiometrien. Nach der ersten Hydrolyse lag eine klare und transparente Lösung vor.

Tabelle 3.3: Bezeichnungen des Komposits mit den jeweiligen eingewogenen Anteilen MTES und Wasser.

<b>Rezeptur Bezeichnung</b>	<b>MTES-Anteil [Gew.-%]</b>	<b>Wasseranteil [Gew.-%]</b>	<b>Ethanolgehalt nach Hydrolyse 1 [Gew.-%]</b>
MTES-1	90,8	9,2	47,0
MTES-0.3	88	12	61,4
MTES-0.1	87,2	12,8	65,4



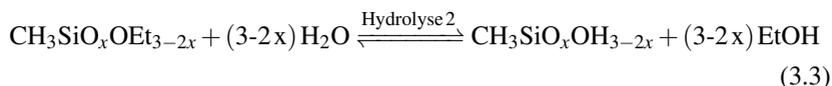
Um die Kondensationsreaktion der in Hydrolyse 1 erzeugten OH-Gruppen auszulösen, wurde die Temperatur der Heizplatte auf 150 °C erhöht und das Gemisch für 4 h gerührt. Diese erste Kondensationsreaktion ist in Gleichung 3.2 dargestellt. Es soll darauf hingewiesen werden, dass entsprechend diesem Reaktionsschema in Summe doppelt so viele Mole OEt-Gruppen abreagieren als Mole Wasser für die Hydrolyse 1 eingesetzt wurden.



Aus diesen Mischungen von MTES und Wasser resultieren in der Folge der Hydrolyse 1 und Kondensation 1 die theoretischen Ethanolmengen, die in der 4. Spalte der Tabelle 3.3 niedergeschrieben sind. Diese wurden auf Basis der Annahme vollständiger Umsetzungen entsprechend des Reaktionsschemas 3.1 und 3.2 berechnet. Das Ethanol wurde im Anschluss an die Kondensationsreaktion 1 aus der Mischung herausverdampft. Hierzu wurde das Reaktionsgefäß geöffnet und die Lösung mit einem Stickstoffstrom überblasen. Im Falle

des MTES-1 wurde der Zielwert von 47 % Masseverlust beim Verdampfen stets erreicht. Im Falle des MTES-0.3 und MTES-0.1 wurden die Zielwerte nicht erreicht. Tatsächlich konnte im Falle des MTES-0.3 ungefähr 58 Gew.-% und im Falle des MTES-0.1 circa 60 Gew.-% verdampft werden. Folglich wird bei Durchführung dieses Prozessen zur Herstellung der Varianten MTES-0.3 und MTES-0.1 kein vollständiger Umsatz entsprechend des ausgewiesenen Reaktionsschemas erzielt. Nach der Kondensation 1 tragen alle drei Oligomervarianten an den noch unvernetzten Stellen OEt-Gruppen, welche nicht zur Weiterreaktion neigen. Die Oligomere sind daher lagerstabil, sofern verhindert wird, dass Wasser eingetragen wird, was zur Hydrolyse der OEt-Gruppen führen würde.

Das Zwischenprodukt wurde vor dem Gebrauch einer zweiten Hydrolysereaktion unterzogen. Dazu wurde das oligomerisierte MTES mit Wasser gemischt, sodass die restlichen OEt-Gruppen zu OH-Gruppen umgesetzt werden, entsprechend der Reaktionsgleichung 3.3. Die dafür nötigen Wassermengen sind in Tabelle 3.4 gezeigt. Die Hydrolyse wurde erneut in einem dicht verschlossenen Reaktionsgefäß bei 70 °C auf der Heizplatte durchgeführt, nun allerdings 24 h lang. Der zweite Hydrolyseschritt ist deutlich träger, weshalb eine längere Reaktionsdauer nötig war. Die entstandenen Precursor sind transparent mit leichter Trübung im Falle des MTES-0.1. Die Viskosität steigt merklich in der Reihe von MTES-1 über MTES-0.3 nach MTES-0.1 aufgrund des zunehmenden Oligomerisierungsgrades und des geringeren Ethanolgehalts (siehe Tabelle 3.4 Spalte 4). Ein beispielhafter Strukturausschnitt eines OligoMTES Precursors ist in Abbildung 3.5 gezeigt.



Nach Herstellung des Schlickers (entsprechend dem Prozess aus Kapitel 3.1.3) wurde dieser zunächst bei 50 °C für 5 h getrocknet und anschließend bei 150 °C

Tabelle 3.4: Bezeichnungen des Komposits mit den jeweiligen eingewogenen Anteilen MTES und Wasser, sowie der aus Hydrolyse 2 entstandene Anteil an Ethanol.

Rezeptur Bezeichnung	MTES-Anteil [Gew.-%]	Wasseranteil [Gew.-%]	Ethanolgehalt nach Hydrolyse 2 [Gew.-%]
MTES-1	85,3	14,7	37,7
MTES-0.3	93,5	6,5	16,5
MTES-0.1	97,5	2,5	6,4

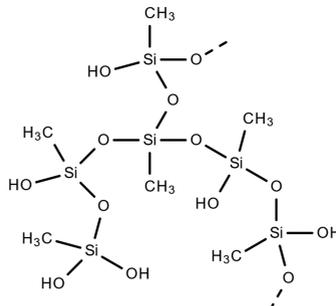


Abbildung 3.5: Beispielhafter Strukturausschnitt des OligoMTES Precursors mit den reaktiven SiOH-Gruppen und den bereits vernetzten SiOSi-Brücken.

für 5 h ausgehärtet. Hauptsächlich bei letzterer Temperatur wird die Kondensationsreaktion (siehe Reaktionsgleichung 3.4) initiiert. Dabei werden die aus der Hydrolyse 2, erhaltenen Silanol-Gruppen zu Si–O–Si-Verknüpfungen reagiert. Die Kondensationsreaktion 2 stellt somit die eigentliche Aushärtereaktion dar.



Zusammenfassend sei verdeutlicht, dass die Menge an Wasser, welche für die Hydrolyse 1 zugegeben wird, maßgebend für die Art und Anteile der Produkte ist. So lässt sich darüber der Oligomerisierungsgrad, der Ethanolgehalt im Precursor und die bei der Aushärtereaktion freiwerdende Wassermenge steuern. Je mehr Wasser für die Hydrolyse 1 zugegeben wird, desto höher der Oligomerisierungsgrad, desto geringer der Ethanolgehalt im Precursor und desto geringer die Wassermenge beim Aushärten.

## **3.2 Analysemethoden**

Die wichtigsten Analyse- und Prüfmethoden werden in den nächsten Unterkapiteln beschrieben. Wo möglich wurde darauf geachtet die Prüfung oder Analyse in Anlehnung an eine bestehende Norm durchzuführen. Die entsprechenden Standards oder Normen sind an den jeweiligen Stellen referenziert.

### **3.2.1 Mechanische Prüfungen**

Die verschiedenen Rezepturen wurden mechanischen und thermo-mechanischen Tests unterzogen. Besonderer Fokus lag auf dem Schertest. Gerade die mechanischen Eigenschaften unter Temperatur (thermo-mechanisch) spielen für die Vergussmassen eine wichtige Rolle. Sie werden nämlich im Betrieb immer wieder erhitzt und abgekühlt, je nach Betriebsstatus des elektronischen Moduls.

## Schertest

Zwei unterschiedliche Testmethoden zur Ermittlung der Haftung wurden zunächst simulativ verglichen. Die Ergebnisse dieser Simulation lieferten die Bewertungsgrundlage zur Klärung, welche Methode sich davon für die hier vorliegende Arbeit besser eignet. Der Zugschertest und der Schubschertest wurden mittels Finite Element Methode (FEM) linear-elastisch qualitativ simuliert. Wie in der Abbildung 3.6a zu sehen, ergibt sich im Falle des Schubscherversuches aufgrund der Verkippung des Schermeisels eine Druckspannung auf das Substrat. Dieser Effekt tritt vor allem bei hohen Spannungen auf, wenn die Nachgiebigkeit des Scherapparats nicht mehr vernachlässigbar ist. Im Vergleich hierzu der Zugschertest (Abbildung 3.6b), bei dem sich eine Zugspannung senkrecht zum Scherlineal (Substrat) aufbaut. Diese entsteht aufgrund der Verbiegung des Scherlineals. Das heißt, beim Zugscherversuch gibt es eine Spannungskomponente, die ein Abschälen der Verbindung begünstigt. Es wird daher erwartet, dass bei gleichem Haftvermögen der Zugschertest niedrigere Werte liefern würde, als der Schubscherversuch.

Die Moldmassen werden meist mittels des Schubscherversuchs getestet. Begründet mit der FEM Simulation sind Unterschiede zwischen den beiden Testmethoden zu erwarten. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse sollte folglich die Messgeometrie möglichst eng an die der Moldmassen angelehnt sein. Dies ist nur mithilfe des Schubscherversuchs möglich, weshalb dieser für die vorliegende Arbeit verwendet wurde. Der Einfachheit halber wird er im Folgenden als Schertest bezeichnet.

Die hier durchgeführten Schertests wurden angelehnt an das Merkblatt DSV 2811 [109] vom „deutschen Verband für Schweißen und verwandte Verfahren“ und dem darin beschriebenen Schertest für Bonddraht Verbindungen, sowie an die DIN EN ISO 13445 [110] in dem der Schertest für Klebeverbindungen beschrieben ist. Wie bereits erwähnt, ist der Schertest ein typischer Test zur Ermittlung der Adhäsion von Moldmassen und schafft auf diese Weise Vergleichbarkeit zu den Werten anderer Verkapselungsmaterialien.

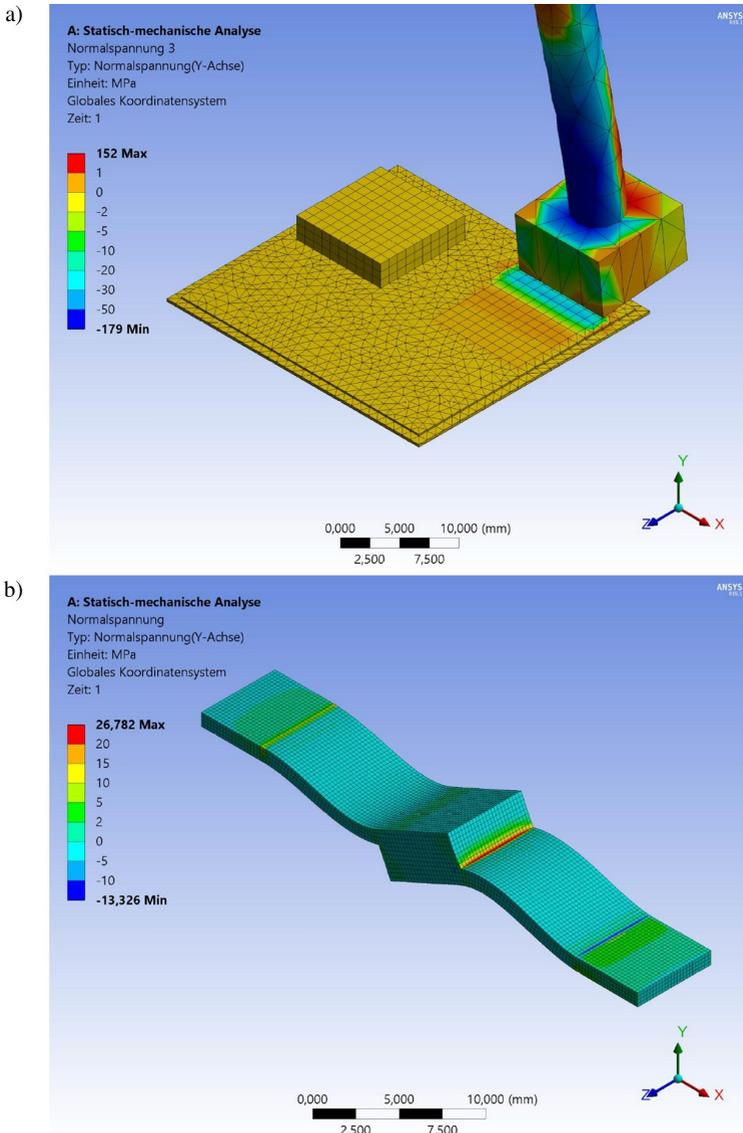


Abbildung 3.6: a) FEM Rechnung des Schubertests wie er in dieser Arbeit durchgeführt wurde, b) FEM Rechnung eines Zugstests, bei dem sich die Verbiegung des Scherlineals zeigt

Es wurden verschiedene Unterlagen wie DBC und Silberbeschichtetes Direct Bonded Copper (AgDBC) Substrate, aber auch Cu Bleche, verwendet, um darauf die Haftfestigkeit der keramischen Umhüllmasse zu prüfen. Die DBC und AgDBC Substrate sind besonders anwendungsnah, da diese in leistungselektronischen Aufbauten verwendet werden. Sie bestehen aus einem Sandwichaufbau zweier Kupferschichten und einer dazwischen befindlichen Keramiklage (oft  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Im Falle des AgDBC Substrates ist die Oberfläche des Kupfers mit Silber beschichtet. Die Motivation dieser Substrattechnologie ist es, die Ausdehnung des Kupfers mittels der Keramiklage so gering wie möglich zu halten. So können die Wärmeausdehnungsunterschiede zu dem darauf befindlichen Halbleiterchip minimiert werden. Gleichzeitig bietet die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Lage eine elektrische Isolation zu dem darunter liegenden Kühlkörper. Im Falle des Kupferblechs wurde Cu-ETP verwendet, ein unlegiertes Kupfer. Alle Substrate wurden vor dem Verwenden einer Reinigung unterzogen. Hierfür wurden sie zunächst in Isopropanol für 3 min entfettet, anschließend für 10 min in 50 %-iger Zitronensäure von möglichen Oxiden befreit und zuletzt nochmals mit Isopropanol für 3 min gereinigt. Alle drei Reinigungsschritte wurde im Ultraschallbad durchgeführt. Die Substrate wurden nach dem letzten Reinigungsbad mit Druckluft getrocknet. Die Proben wurden nicht länger als 2 h nach dem Reinigungsprozess auf die Substrate gegossen.

Um einen Schertest durchführen zu können, wurden quaderförmige Proben zweier Größen (10 mm x 10 mm x 2 mm und 5 mm x 5 mm x 2 mm) auf den Substraten hergestellt. Während am Anfang der Untersuchungen die größere Probengeometrie gewählt wurde, wurde dann die Probengröße reduziert. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die Scherwerte im Verlauf der Arbeit immer größer wurden und daher mit der großen Anbindungsfläche nicht mehr gut abzuscheren waren. Die Herstellung dieser Quader erfolgte mit Hilfe einer Silikonmaske, welche auf das jeweilige Substrat geklemmt wurde. In dessen Kavitäten wurde der flüssige Schlicker eingefüllt und darin ausgehärtet. Nach der Aushärtung wurde die Silikonmaske entfernt, sodass die Substrate über freistehende Quader der Vergussmasse verfügen. Beispielfhaft ist in Abbildung

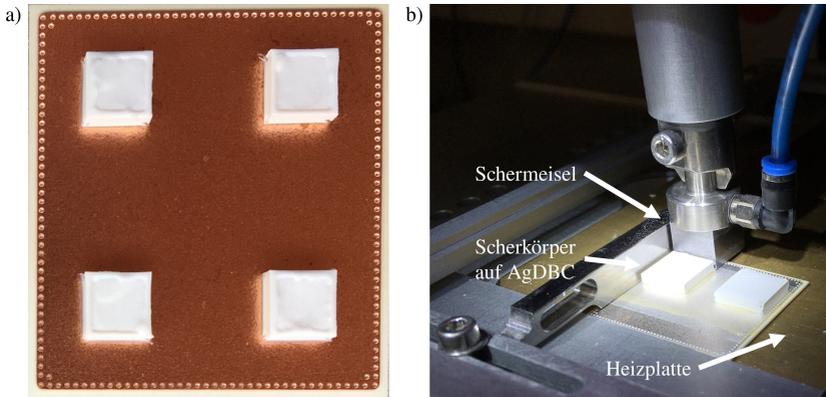


Abbildung 3.7: a) kleine Scherkörper auf einem DBC Substrat nach Aushärtung und entfernen der Silikonmaske. b) Scherversuch an einem großen Scherkörper auf AgDBC Substrat

3.7a ein DBC Substrat mit kleinen Scherkörpern gezeigt und 3.7b der Schertest von großen Scherkörpern auf einem AgDBC Substrat.

Der Schertest, wie er in Abbildung 3.7 rechts gezeigt ist, wurde mit einem XYZtech Schertester des Typs Condor Sigma durchgeführt. Das Gerät beinhaltet eine Heizplatte, sodass auch unter Temperatur geprüft werden kann. Es wurde in einer Höhe von  $30\ \mu\text{m}$  über dem Substrat mit einer Geschwindigkeit von  $100\ \mu\text{m/s}$  abgeschert und die Kraftentwicklung bis zum Bruch gemessen. Die maximale Scherkraft wurde auf die Anbindungsfläche der Probekörper bezogen, um so eine Scherspannung in MPa zu erhalten.

## Power Cycling

Beim Power Cycling handelt es sich um einen anwendungsnahen Robustheitstest einer AVT elektronischer Bauteile. Der Test wurde entsprechend der Norm

IEC 60749-34:2010 [111] und der ECPE Guideline AQG 324 [112] durchgeführt. Dazu wird ein elektronischer Aufbau zyklisch für wenige Sekunden bestrahlt, um den Halbleiter aufzuheizen (Strompfad ist der Channel des Halbleiters) und anschließend über eine Kühlplatte abgekühlt. Die Temperatur wird über die Bodydiode des Halbleiters bestimmt. Die Bestromungsdauer und Abkühldauer wird entsprechend des gewünschten thermischen Hubes eingestellt. Der thermische Hub ist definiert als der Unterschied zwischen der maximalen Temperatur beim Bestromen und der minimalen Temperatur beim Abkühlen. In dieser Arbeit wurden Power Cyclings durchgeführt mit einem Temperaturhub von 80 °C und 110 °C, wobei der Kühlkörper auf eine Temperatur von 65 °C eingestellt war. Der Test wird so lange durchgeführt, bis der thermische Widerstand oder die Kanalspannung mehr als 20 % bzw. mehr als 5 % vom Startwert abweicht.

Aufgrund der unterschiedlichen WAKs der verschiedenen Materialien, ist das Power Cycling eine Art der thermo-mechanischer Prüfung. Unter anderem ist daher die Anzahl der Zyklen bis zum Ausfall ein Maß für die mechanische Robustheit des Aufbaus. Im Speziellen wird erwartet, dass die Anzahl der Zyklen mit verbesserter Adhäsion der Umhüllmasse steigt. Die elektrischen Verbindungen werden von der Umhüllmasse festgehalten, sofern die Adhäsion groß genug ist. Auf diese Weise soll die mechanische Zerrüttung, aufgrund der unterschiedlichen WAKs, unterbunden werden. Die AVT, welche für diesen Test mit der keramischen Umhüllmasse vergossen wurde, wird an entsprechender Stelle im Ergebnisteil gezeigt.

### **Passiver Temperaturwechseltest**

Im Gegensatz zum Power Cycling, werden die Temperaturzyklen beim passiven Temperaturwechseltest mittels eines Ofens realisiert. Es wurde ein 2-Kammer-Ofen der Firma Vötsch verwendet. Die Proben wurden zwischen einer heißen Kammer bei 150 °C und einer kalten bei -40 °C hin und her gefahren. Dies entspricht den Testbedingungen M der internationalen Norm IEC

60749-25 [113]. Die Verweildauer pro Kammer betrug 30 Minuten. Es wurde dieselbe Probengeometrie gewählt, die auch für die Schertests verwendet wurden. Dadurch konnten bei Entnahmen aus dem Ofen Schertests durchgeführt und die Entwicklung der Scherfestigkeit mitverfolgt werden.

## **3.2.2 Materialanalysen**

Sowohl zum Zwecke der Überwachung des Zustandes vor oder nach den mechanischen Prüfungen (Kapitel 3.2.1) sowie um weitere Materialparameter zu ermitteln, wurden diverse materialanalytische Methoden verwendet, die im Folgenden dargelegt sind.

### **Rasterelektronenmikroskop**

Zur Untersuchung der Mikrostruktur und etwaiger Spaltbildungen zu Materialpartnern wurde das REM genutzt. Es wurden REMs mit Feldemissionskathoden verwendet und die Rückstreuelektronen zur Bildgebung detektiert. Aus der Feldemissionskathode werden Elektronen extrahiert und auf die Probe beschleunigt. Die Elektronen werden, unter anderem, elastisch an der Probenoberfläche gestreut und können anschließend über einen geeigneten Detektor in ein elektrisches Signal umgewandelt werden. Der Elektronenstrahl wird über die Probe gerastert, wodurch sich ein Bild der Probenoberfläche ergibt. Ein topographische Visualisierung entsteht, da eine dem Detektor zugewandte Fläche heller erscheint (mehr Elektronen detektiert) als eine dem Detektor abgewandte (weniger Elektronen detektiert). Zur quantitativen Elementanalyse wurde ein energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS)-System verwendet (vergleiche DIN ISO 22309 [114]). Damit können Elemente detektiert werden, die schwerer als Natrium sind. Es wird dazu ein Röntgenspektrum aufgenommen. Die Energien der Röntgenquanten sind elementspezifisch und können somit zur Diskriminierung verwendet werden. Über die Stärke des Signals kann

zudem eine Quantifizierung der Elemente erfolgen. Für eine detailliertere Beschreibung der Methode und Technik sei auf die Literatur verwiesen, wie zum Beispiel das Buch von Brundle et al. [115].

Um Querschliffe herzustellen, wurden die Proben zunächst in ein Epoxidharz eingebettet und anschließend getrennt. SiC-Schleifpapier wurden verwendet, um die Proben zu schleifen, zunächst mit grobem #500er Körnung und zuletzt mit feinem #2000er Körnung. Zum Schluss wurden die Proben mit einer 3  $\mu\text{m}$  Diamantsuspension und einer Suspension aus kolloidalem  $\text{SiO}_2$  endpoliert. Nach der Politur wurden die Schliffe mittels Isopopropanol und entionisiertem Wasser gesäubert. Wenn die Probenoberfläche nicht ausreichend elektrisch leitfähig war, wurde sie mit Gold oder einer Palladium-Platin-Legierung beschichtet (per Magnetron-Sputtern) um Aufladungseffekte im REM zu vermeiden.

### **Feuchtigkeitsaufnahme**

Wie bereits im Kapitel 2.3.1 motiviert, ist die Feuchtigkeitsaufnahme für Umhüllmassen eine wichtige Größe. Um diese zu ermitteln, wurden zylinderförmige Proben von 5 cm Durchmesser und 1 cm Höhe in einem Klimaschrank von der Firma Vötsch bei 85 °C und 85 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Temperatur und Luftfeuchtigkeit im Klimaschrank wurden bewusst so gewählt, um Vergleichbarkeit zu den Bedingungen bei einem High Humidity High Temperature Reverse Bias (H3TRB) zu schaffen (siehe Kapitel 3.2.3). Vor dem Test wurden die Proben für 3 h bei 150 °C im Ofen entwässert, um den Nullwert zu ermitteln. Mittels Wägungen wurde die Wasseraufnahme verfolgt.

### **Wärmeleitfähigkeit**

Die Wärmeleitfähigkeit wurde anhand derselben Probengeometrie wie für die Feuchtigkeitsaufnahme ermittelt. Die Proben wurden im Trockenschliff von Hand planparallel präpariert. Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde die

Hot-Disk-Technik mit einem Gerät der Firma C3 Prozess- und Analysetechnik GmbH genutzt. Dazu wird ein flächiger Sensor auf die Probe gepresst, der als Wärmequelle und gleichzeitig als Temperatursensor agiert. Die Messung wurde dreimal durchgeführt um ein Mittelwert zu ermitteln.

## **Fourier Transformed Infrared Spectroscopy**

Die Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR)-Spektroskopie wurde verwendet, um die Aushärtereaktion der GLYEO und OligoMTES Binder zu verfolgen. Bei der FTIR-Spektroskopie werden Vibrations- und Rotationsmoden von Molekülen mittels Photonen angeregt. Die Energie der absorbierten Lichtquanten ist dabei spezifisch für die Art der Vibration/Rotation, sowie für die chemische Natur der Bindung. Somit können mit Hilfe eines Absorptionsspektrums Bindungen und Moleküle identifiziert werden. Die technische Basis eines FTIR-Spektroskops bildet ein Michelson-Interferometer. Das aus der Interferenz resultierende Licht wird durch die Probe geleitet und hinterher detektiert. Mit Hilfe einer Fourier-Transformation kann aus dem Interferogramm ein Infrarot (IR)-Spektrum gewonnen werden. Darin ist beispielsweise die Transmission als Funktion der Wellenzahl (also Photonenenergien) aufgetragen. Um Festkörper mit dieser Methode zu analysieren, eignet sich insbesondere die Attenuated Total Reflectance (ATR) Messtechnik. Dazu wird ein IR-Wellenleiter auf die Probe gedrückt, sodass es an der Grenzfläche zwischen Wellenleiter und Probe zur Totalreflektion der IR-Welle kommt. Jene Wellen mit Frequenzen, die zur Anregung der Vibrationszustände in der Probe beitragen, werden jedoch nicht reflektiert. Es ergibt sich daraus das oben beschriebene Prinzip zur Identifikation verschiedener Bindungen bzw. chemischer Spezies. Für eine detailliertere Darstellung der Methode sei auf die Literatur verwiesen [115].

Bei der vorliegenden Arbeit wurde ein FTIR-Spektrometer der Firma Thermo Scientific Fischer mit der ATR Messtechnik verwendet. Es wurde im Bereich

von  $675\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  gemessen. Der Wellenleiter war ein Germanium-Kristall. Vor jeder Aufnahme eines Spektrums wurde eine Hintergrundmessung der Atmosphäre oberhalb der Probe durchgeführt. Der Hintergrund wurde vom Spektrum, gemessen an der Probe, abgezogen. Um die Empfindlichkeit des Detektors zu steigern, wurde er mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Gemessen wurden tablettenförmige Proben von ungefähr 1 cm Durchmesser und 3 mm Höhe. Zur quantitativen Bestimmung einzelner Spezies, wurden die Spektren einer Messreihe auf eine unveränderliche Bande normiert (eine Bande, die sich bei den gewählten Messbedingungen/Herstellungsbedingungen der Messreihe nicht verändert). Die zu analysierende Bande wurde dann integriert und der Untergrund abgezogen. Die Fläche des Peaks wurde als Maß für die Quantifizierung verwendet.

### **Headspace Analyse**

Bei der Headspace Analyse wurde 1 g der Probe in ein 20 ml Glas überführt und für 2 h auf  $200\text{ °C}$  erhitzt. Anschließend wurde 1 ml des Gases, welches sich in dem Glas befindet, abgesaugt und einer Gaschromatographie von Agilent zugeführt. Zur Auftrennung wurde eine Polydimethylsiloxansäule verwendet. Die aufgetrennten Bestandteile wurden anschließend massenspektrometrisch (Massenspektrometer von Agilent) bestimmt. Diese Analyse wurde genutzt, um die gasförmigen Zersetzungsprodukte einer Probe zu bestimmen, die sich bei erhöhten Temperaturen bilden.

### **Dilatometrie**

Die Dilatometrie wurde verwendet, um sowohl die Wärmeausdehnung als auch die Schrumpfung bei erhöhter Temperatur an Luft zu bestimmen. Dazu wurde ein Netzsch Dilatometer genutzt. Zur Messung der Längenänderung im Dilatometer übte der Fühlstempel eine Kraft von 0,25 N auf die Probe aus. Da diese Kraft sehr gering ist, wird nicht erwartet, dass sie das Messergebnis verfälscht.

Circa 2 cm lange stäbchenförmige Proben wurden für die Dilatometermessungen hergestellt. Die Prüflinge wurde mit 2 K/min auf 200 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 20 h gehalten, sofern nicht abweichend angegeben.

### **3.2.3 Elektrische Prüfungen**

Die elektrischen Eigenschaften spielen für die Vergussmassen eine entscheidende Rolle. Grundvoraussetzung ist es nämlich, dass sie elektrisch isolierend sind, also den Strom nicht leiten. Besonders die elektrische Isolation unter dem Einfluss von Feuchtigkeit war bei den bisherigen keramischen Vergussmassen ungenügend [39]. Mittels des H3TRB- und Surface Insulation Resistance (SIR)-Tests, wurde diese Eigenschaft unter anwendungsnahen Bedingungen geprüft.

#### **Gleichstrom Widerstand**

Der elektrische Widerstand wurde an 0,8 mm dünnen Scheiben mit einem Durchmesser von 12 mm gemessen. Mit einem Magnetronsputterprozess wurden, zur besseren Kontaktierung, Goldelektroden mit einem Durchmesser von 11 mm auf die Flächen der Scheiben abgeschieden. Die Messung wurde mit einem Hewlett-Packard Terraohmmeter durchgeführt. Es wurde eine Messspannung von 50 V angelegt und die Elektroden der Messzelle mit 2 kg Gewicht auf die Probe gedrückt. Die Messung wurde 2 Minuten lang durchgeführt und als Messwert das sich etablierende Plateau verwendet.

#### **High Humidity High Temperature Reverse Bias Test**

Beim H3TRB-Test handelt sich es um einen Standardtest nach AQC 324 [112] entsprechend der Norm IEC 60749-5 [116]. Dazu wird an ein Halbleiterbauelement 80 % der Sperrspannung (auch als  $V_{DS}$  bezeichnet) angelegt, die im

Datenblatt des Halbleiters spezifiziert ist. Der Kanal des Transistors ist während der Prüfung geschlossen indem das Gate mit dem Source Kontakt kurzgeschlossen wird. Zeitgleich zum Anlegen der Testspannung wird der Leckstrom gemessen, welcher trotz gesperrtem Halbleiter fließt. Dieser Leckstrom sollte möglichst klein sein. Nach dem Anlegen der Spannung, wurde der Prüfkörper in einem Klimaschrank auf 85 °C geheizt und die Luftfeuchtigkeit auf 85 % eingestellt. Der Test gilt als bestanden, sofern der Leckstrom über einen Testzeitraum von 1000 h um nicht mehr als Faktor 10 ansteigt. Die keramische Umhüllmasse wurde per Glob-Top Verguss auf SiC-Halbleiter mit 1200 V Sperrspannung sowie auf Si-Halbleiter mit 40 V Sperrspannung geprüft. Es wurde ein Messsystem der Firma SET GmbH in Kombination mit einem Vötsch Klimaschrank verwendet. Unvergossene Referenzen wurden mitgeprüft, um Fehler (falls vorhanden) vom Halbleiterchip selbst ausschließen zu können. Auf diese Weise konnte mithilfe des H3TRB-Tests die Isolationsfähigkeit der keramischen Vergussmasse unter applikationsnahen Bedingungen geprüft werden.

### **Surface Insulation Resistance**

Wie beim H3TRB-Test wird beim SIR-Test ebenfalls der elektrische Widerstand der Vergussmasse unter Feuchtigkeitseinfluss geprüft. Insbesondere sollen hier aber etwaige Korrosionserscheinungen aufgedeckt werden. Der SIR Test wurde entsprechend J-STD-004B mit Testboards nach IPC-B-24 durchgeführt. Die Testboards bestehen aus einem DBC-Substrat, welches 400 µm breite Kupferleiterzüge aufweist, entsprechend der Abbildung 3.8. Zwischen den Leiterzügen ist ein Isolationsabstand von 500 µm festgelegt. Zum Zwecke der Prüfung des keramischen Vergusses wurde die Umhüllmasse quer über die Leiterzüge gegossen. Im SIR-Test werden dann 12,5 V zwischen den Leiterzügen angelegt. Die Leiterplatte befindet sich währenddessen in einem Klimaschrank bei 40 °C und 93 % relativer Luftfeuchtigkeit. Aus dem gemessenen Strom wird der Widerstand berechnet und in den Ergebnissen dargestellt. Sofern das Akzeptanzkriterium von  $10^8 \Omega = 100 \text{ M}\Omega$  für eine Prüfdauer von 168 h nicht

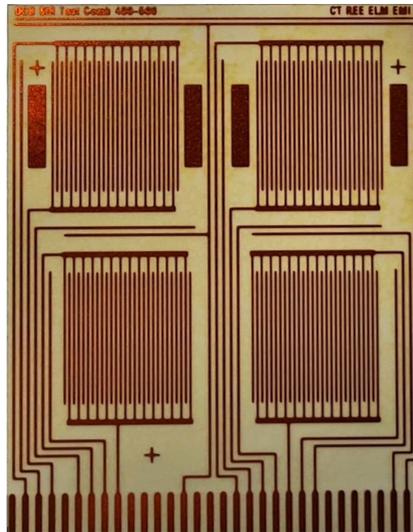


Abbildung 3.8: SIR-Testboard IPC-B-24 mit den Kupferleiterzügen. Auf einem DBC Substrat sind vier prüfbare Käme.

unterschieden wird, gilt der Test als bestanden. Für jede geprüfte Variante wurden unvergossene Referenzen mitgeprüft.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Prinzipiell wurden zwei verschiedene Ansätze zur Steigerung der Haftung näher verfolgt: Diese sind die Entwicklung eines Primers als Untergrundbehandlung (Kapitel 4.1, vgl. [49]), sowie die Entwicklung einer gänzlich neuen Vergussmassenrezeptur (Kapitel 4.2, vgl. [108]) auf Basis von Alkoxysilanen. Eine dritte Möglichkeit, die mechanische Verkrallung, wurde nur am Rande betrachtet. Es sei diesbezüglich auf den Anhang verwiesen. Nach Darlegung der Ergebnisse des Primers und der neuen Vergussmassenrezepturen schließt sich eine vergleichende Diskussion der beiden Ansätze an. Diese dient als Handlungsempfehlung für weitere Untersuchungen bzw. einer möglichen Industrialisierung der keramischen Umhüllmasse.

### 4.1 Primer zur Haftvermittlung

In vielen Branchen werden Primer zur Haftvermittlung eingesetzt, wie zum Beispiel in der Betonindustrie. Die Primer, die hier verwendet wurden, sind im chemischen Sinne organisch und haben daher nur begrenzte Einsatztemperaturen. Diese Tatsache war Ausgangspunkt für die im Folgenden dargelegten Untersuchungen zur Entwicklung eines Primers. Ziel dieses Abschnitts der Arbeit war es einen temperaturstabileren Primer zu entwickeln und zu bewerten.

### 4.1.1 Funktionsweise der Primer und unter Temperaturbelastung

Der Sika Primer 3N (SP3N) besteht aus einem Epoxid-Polyurethan und verschiedenen Lösemittel. Ersteres ist für die haftvermittelnde Wirkung zuständig und letztere für die dünnflüssige Konsistenz. Es wurde in vorangegangenen Untersuchungen festgestellt, dass sich dieser Primer gut zur Haftfestigkeitssteigerung der MGV eignet. Während die MGV ohne jegliche Maßnahme Scherwerte von  $< 2$  MPa aufzeigt, kann die Scherfestigkeit mithilfe des SP3Ns auf um 5 MPa gesteigert werden. Allerdings weist das Epoxid-Polyurethan in Verbindung mit der MGV bei Temperaturen  $> 100$  °C einen sichtlichen Abfall der Scherfestigkeit auf. Dieser Verlauf ist in Abbildung 4.1a zusammen mit dem geforderten Wert von 5 MPa gezeigt – diese Forderung entspringt dem Vergleich mit den Epoxidharz Moldmassen, welche sich zumeist oberhalb von 5 MPa befinden. Der Rückgang der Scherfestigkeit ist auf die einsetzende Degradation und damit einhergehende Enthftung zurückzuführen. Jedoch kann letzteres bereits vor Einsetzen der Degradation des Materials selbst stattfinden [49].

Wie mittels der Thermogravimetrie (Abbildung 4.1b) bewiesen wird, beginnt die Degradation erst ab circa 250 °C, die sich durch die deutliche Masseabnahme äußert. Ein Rückgang der Scherfestigkeiten ist hingegen bereits ab  $> 100$  °C zu sehen. Die Adhäsion bei hohen Temperaturen zu steigern ist mithilfe des Ormocer-Primer (OP) möglich. Wie im Graphen 4.1a ersichtlich, ist nicht nur die Scherfestigkeit bis 100 °C größer, es zeigt sich auch kaum ein Abfall bei Temperaturen  $> 100$  °C. Überraschenderweise, offenbart sich in der Thermogravimetrie, dass das Einsetzen der Degradation nicht zu höheren Temperaturen geschoben wurde, im Vergleich zum SP3N. Die Massenänderung des OP und SP3N laufen nahezu parallel. Das bedeutet, dass die Degradation für einen initialen Rückgang der Scherfestigkeit nicht alleinig entscheidend ist. Erst nach Beginn der Degradation bei 250 °C zeigt sich ein ähnliches Verhalten bei der Primer, nämlich eine Reduktion der Scherfestigkeit gegenüber den Werten

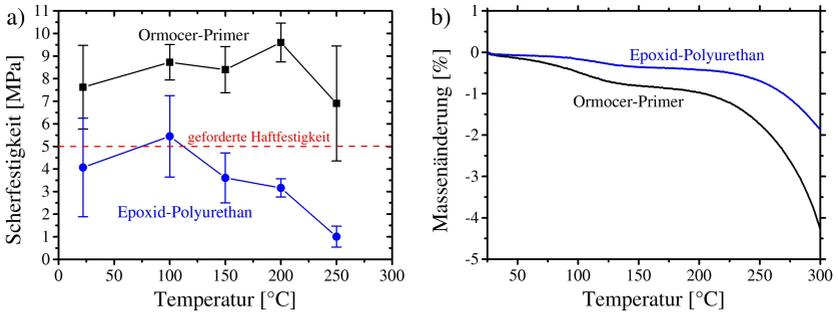


Abbildung 4.1: Scherfestigkeiten des keramischen Komposits mit OP und SP3N auf Kupferblechen bei verschiedenen Temperaturen. Substrate wurden für 5 Minuten auf Heizplatte gelegt vor Schertest. Die Scherwerte wurden an großen Scherproben ermittelt. Modifiziert aus [49]

bei  $< 250\text{ °C}$  [49]. Um den Abfall der Werte für  $< 250\text{ °C}$ , sprich unterhalb der Degradationstemperatur, zu erklären, muss die Chemie der Primer näher betrachtet werden.

In Abbildung 4.2 ist beispielhaft die Struktur eines Polyurethans gezeigt. Im SP3N befindet sich außerdem noch ein Epoxidharzanteil. Ob dieser in Form eines Copolymers an das Polyurethan angebunden ist oder als Polymerblend vorliegt, ist nicht bekannt. Bei beiden Komponenten des SP3N ist allerdings festzustellen, dass eine Wechselwirkung zu anderen Materialien nach dem physikalischen Ansatz stattfindet, wie in Kapitel 2.3.2 eingeführt. Die N–H-Gruppen im Polyurethan sowie die im Epoxidharz (vergleiche Abbildung 2.3) befindlichen O–H-Gruppen, können Wasserstoffbrückenbindungen aufbauen. Dafür werden an der Oberfläche des Substrates und in der Vergussmasse polare Gruppen benötigt, wie beispielsweise Hydroxidgruppen. Auf Kupferoberflächen bilden sich oberflächliche Hydroxide und auch in der Vergussmasse ist dies gegeben, da beim Aushärten Magnesiumhydroxid entsteht. Zusätzlich zu den Wasserstoffbrückenbindungen ist es möglich, dass die delokalisierten  $\pi$ -Elektronen des Benzolrings im Epoxidharz mit dem Substrat bzw. der Vergussmasse im Sinne von Van-der-Waals-Wechselwirkungen interagieren. Dies

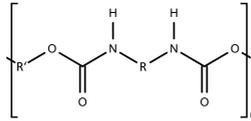


Abbildung 4.2: Beispielhafte Struktur eines Polyurethans, wie es im SP3N vorhanden ist.

ist eine schwache Wechselwirkung nach dem physikalischen Ansatz. Noch bevor also bei einer Degradation kovalente Bindungen des Polymergerüsts gebrochen werden, können die auf Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen basierenden Interaktionen getrennt werden. Dies erklärt die sinkende Scherfestigkeit noch bevor die Degradation in der Thermogravimetrie zu sehen ist.

Der OP enthält neben dem Epoxid-Polyurethan des SP3N noch weitere Edukte. Diese sind in Abbildung 4.3 auf der linken Seite gezeigt. Das dort gelistete  $\text{Al}(\text{O}i\text{Bu})_3\text{EAA}$  (Aluminium-tri(*sec*-butoxy)-Ethylacetoacetat) dient der Schichthärtung des Primers. Das Epoxidharz sorgt für eine flexibilisierende Quervernetzung der haftvermittelnden Substanzen Propyltrimethoxysilan (PTMO), 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO) und 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GLYMO). Die drei genannten AS sind in der Lage bei erhöhten Temperaturen kovalente Bindungen mit dem Substrat, sowie mit der Vergussmasse einzugehen [49]. Der genaue Bindungsmechanismus sei im Kapitel 4.2 gezeigt. Für die jetzige Diskussion genügt das Wissen um die kovalenten Bindungen, die mit den Materialpartnern eingegangen werden können. Das Schädigen der kovalenten Bindungen über die Grenzfläche wird erst im Bereich der Degradationstemperatur erwartet, wo auch die kovalenten Bindungen des Polymergerüsts gebrochen werden. Somit bleibt ein Rückgang der Scherfestigkeit bis zum Einsetzen der Degradation aus, wie es beim OP beobachtet wurde. Daraus ergibt sich: wenn eine selbsthaftende keramische Umhüllmasse entwickelt werden soll, muss ein kovalenter Anteil im Bindungsmix über die Grenzfläche von Vergussmasse zu Substrat enthalten sein. Dies ist insbesondere erforderlich für eine gute Haftung bei erhöhten Temperaturen.

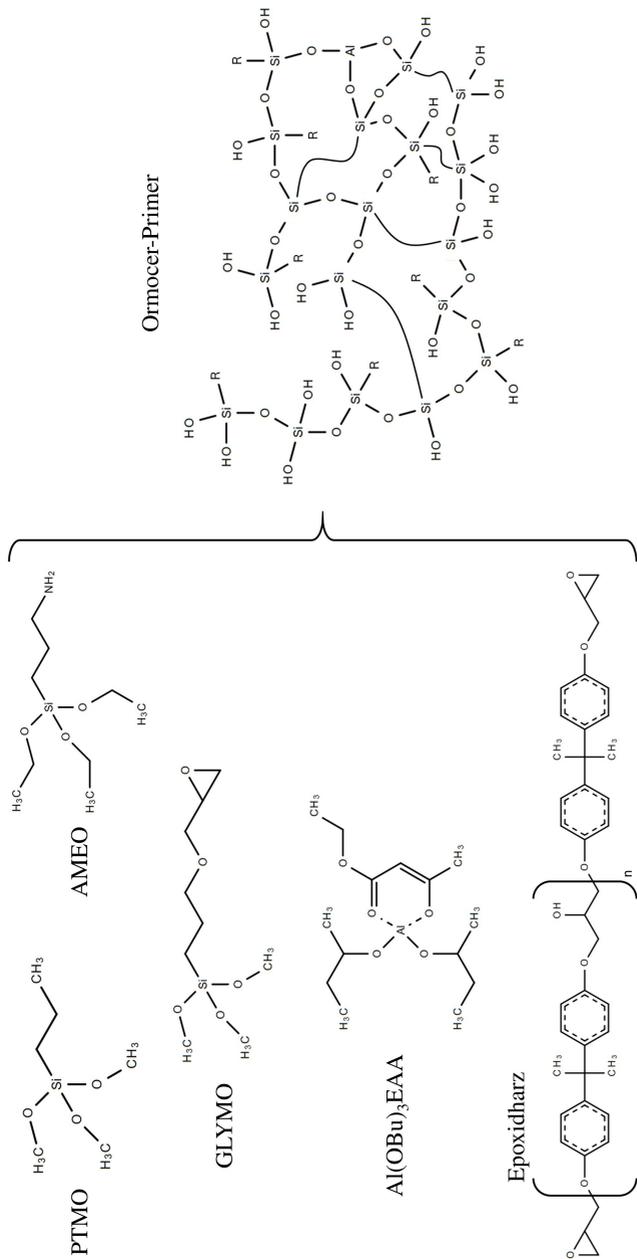


Abbildung 4.3: Links: einzelnen Komponenten (PTMO, AMEO, GLYMO, Al(OBu)<sub>3</sub>EAA (Aluminiumtri(sec-butoxy)ethylacetat) und ein Epoxidharz) des OP, welche mit SP3N gemischt wurden um den OP herzustellen. Rechts: beispielhafter OP Strukturabschnitt.

Die bisher gezeigten Werte entstanden durch Erhitzen der Probe auf entsprechende Temperatur und Halten für 5 Minuten. Darauf folgend wurden die Proben im heißen Zustand abgeschert. Der Effekt auf die Scherfestigkeit verursacht von der Degradation kann jedoch noch verstärkt werden. Zu diesem Zweck wurden die Proben für 100 h im Ofen bei der jeweiligen Temperatur gelagert und anschließend im kalten Zustand abgeschert. Wie in Abbildung 4.4a zu sehen ist, verfärbt sich der OP stark ab 200 °C. Diese optische Entwicklung verläuft kongruent zu den ermittelten Scherwerten in Abbildung 4.4b. Bei Temperaturen > 150 °C sinken die Scherfestigkeiten drastisch auf Werte unter 2 MPa. Bei 250 °C sind alle Scherkörper beim Entnehmen der Probe aus dem Ofen abgefallen. Der Masseverlust, verursacht von der Degradation des Primers, beginnt zwischen 150 °C und 200 °C (siehe Abbildung 4.1b) und deckt sich folglich mit den Scherfestigkeiten [49]. Die Degradation des OP wird hauptsächlich durch den darin enthaltenen SP3N sowie dem Epoxidharz verursacht. Diese sind hingegen entscheidend für die innere Struktur und den Zusammenhalt des OP. Bei kurzen Haltezeiten schreitet die Degradation noch nicht weit genug voran, um einen derartigen Einfluss auf die Scherfestigkeit zu offenbaren. Sehr wohl aber bei langen Haltezeiten. Bei kurzen Haltezeiten wird deshalb eher die Enthftung aufgrund des Brechens der Bindungen über die Grenzfläche geprüft. Hingegen bei langen Haltezeiten spielt die Enthftung infolge der Degradation des Primers eine essenzielle Rolle. Der OP darf daher in der Anwendung nur kurzzeitig über 150 °C belastet werden. Sofern eine Langzeitbelastung oberhalb 150 °C benötigt wird, ist der OP nicht zu empfehlen.

Beim Einsatz einer keramischen Vergussmasse mit einem Lösemittelanteil ergibt sich eine weitere Schwierigkeit. Der MGW wird üblicherweise eine Silikonharzemulsion zur Flexibilisierung sowie zur Verringerung der Wasseraufnahme zugemischt. Diese enthält organische Lösemittel, unter anderem Xylol. Die Lösemittel sind in der Lage den OP anzulösen (siehe Abbildung 4.5a), sofern er nur getrocknet und noch nicht gehärtet ist [49]. Wie sich in Abbildung 4.5b zeigt, hat dies einen negativen Effekt auf die Scherfestigkeit. Im

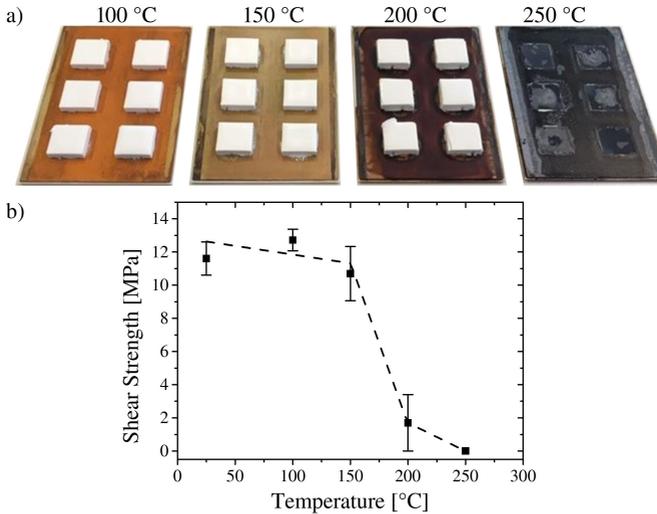


Abbildung 4.4: a) zeigt die Probekörper auf dem Kupfer Blech mit dem OP nach entsprechender Temperatur, die für 100 h auf die Aufbauten eingewirkt hat. In b) sind die Scherwerte nach der Wärmebehandlung für 100 h aufgetragen als Funktion der Temperatur. Es ist ein deutlicher Einbruch der Werte zwischen 150 °C und 200 °C zu sehen aufgrund der Degradation des Primers. Modifiziert aus [49]

direkten Vergleich ist zu erkennen, dass die Haftung einer Vergussmasse mit Lösemittelanteil deutlich geringer ist als eine vergleichbare Vergussmasse ohne Lösemittel. Wegen des Anlösen des Primers ist er nicht mehr homogen auf dem Substrat verteilt, an manchen Stellen sogar komplett abgelöst von der Grenzfläche.

Wenn die Vergussmasse mit Lösemittel bei Zimmertemperatur gehärtet wird, kann die Scherfestigkeit gegenüber der Aushärtung im Ofen deutlich gesteigert werden [49]. Offensichtlich steigt die Löslichkeit des OPs in den organischen Lösemitteln mit der Temperatur, weshalb der negative Effekt schwächer ausgeprägt ist, wenn bei niedrigeren Temperaturen ausgehärtet wird.

Es hat sich jedoch als noch effektiver erwiesen, den OP bei leicht erhöhter Temperatur nach dem Applizieren auf das Substrat vorzubehandeln [49]. Die

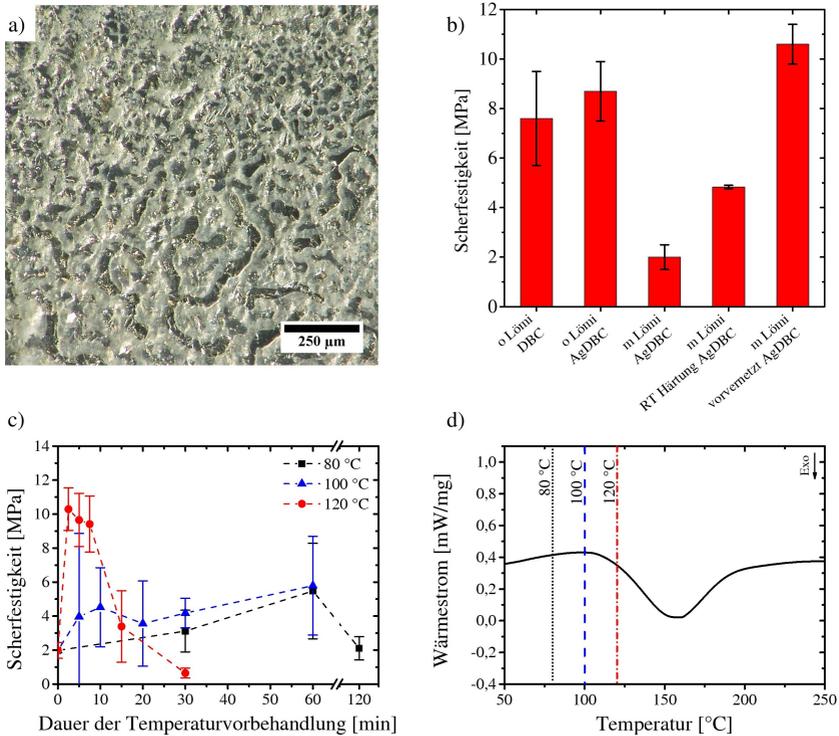


Abbildung 4.5: a) Bild des inhomogen verteilten OPs aufgrund des Lösemittelanteils in der Rezeptur auf AgDBC nach abschleifen der keramischen Umhüllmasse, b) Scherfestigkeiten verschiedener Varianten, bei dem der negative Einfluss des Lösemittels gezeigt ist, c) Scherfestigkeiten des vorvernetzten OPs bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der Zeit mit lösemittelhaltiger keramischer Umhüllmasse, d) Dynamische Differenzkalorimetrie des OP, woraus ersichtlich wird, dass er zwischen 100 °C und 120 °C beginnt auszuhärten. Modifiziert aus [49]

Vorbehandlung muss bei einer Temperatur stattfinden, bei welcher der OP bereits anfängt auszuhärten. Wird bei niedrigeren Temperaturen vorbehandelt, bleibt der gewünschte Effekt aus (siehe Abbildung 4.5c). Mithilfe des Vorvernetzens wird der OP für das Lösemittel nicht mehr angreifbar, aufgrund einer verminderten Löslichkeit. Er lässt sich deshalb nicht mehr lösen.

Die Messkurve der dynamischen Differenzkalorimetrie (Abbildung 4.5d) zeigt, dass die Vernetzungsreaktion des OP zwischen 100 °C und 120 °C beginnt. Somit kann der Primer bei 120 °C anvernetzt werden, sodass er nicht mehr löslich ist. Dies deckt sich mit den ermittelten Scherfestigkeiten, die in Abbildung 4.5c gezeigt sind. Insbesondere für Haltezeiten von 2,5 bis 7,5 Minuten bei einer Vorbehandlungstemperatur von 120 °C zeigt sich ein Maximum der Scherwerte. Wird der OP länger vorbehandelt, nehmen die Scherfestigkeiten deutlich ab. Vollständig ausgehärtet sollte der Primer nicht sein, da der Aufbau einer Haftvermittlung dann nicht mehr möglich ist [49]. Zum einen sinkt mit zunehmendem Vernetzungsgrad die Mobilität der chemischen Gruppen, welche für eine Wechselwirkung mit der MGV verantwortlich sind. Sinkt die Beweglichkeit der haftvermittelnden Gruppen, können sich diese nicht mehr optimal ausrichten, um mit der MGV zu wechselwirken. Zum anderen, tragen noch unvernetzte funktionelle Gruppen zur Haftung bei. Wenn zum Zeitpunkt des Zusammenbringens von Vergussmasse und Primer die funktionellen Gruppen bereits abreagiert sind, stehen diese nicht mehr für die Haftvermittlung zur Verfügung. Prozesstechnisch ist ein Zeitintervall für die Temperaturvorbehandlung zu treffen, welches sich bei 120 °C zwischen 2,5 und 7,5 Minuten befindet, um maximale Scherfestigkeiten zu erzielen.

In Abbildung 4.6a ist eine REM Aufnahme des keramischen Komposits auf einem DBC Substrat mit dazwischen liegendem OP zu sehen. Der OP weist eine gute Homogenität über den gezeigten Ausschnitt auf und es sind keine Lunker oder Poren im Primer zu erkennen. Die Schichtdicke beläuft sich auf  $(18 \pm 4) \mu\text{m}$  [49]. Der Querschliff wurde nach dem Abscheren des keramischen Komposits angefertigt. Es handelte sich dementsprechend um einen kohäsiven Bruch. Die Scherkräfte induzierten keinerlei Delaminationen oder Spaltbildungen. Selbst in der Detailsicht (Abbildung 4.6b) ist kein Spalt zwischen der Umhüllmasse und dem OP beobachtbar. Dies spricht für eine sehr gute Adhäsion zwischen OP und keramischer Vergussmasse. Mittels des EDS Mapping (Abbildung 4.6c) ist außerdem bewiesen, dass das Magnesiumhydroxid die Hauptkomponente ist, welche sich an der Grenzfläche zum OP befindet

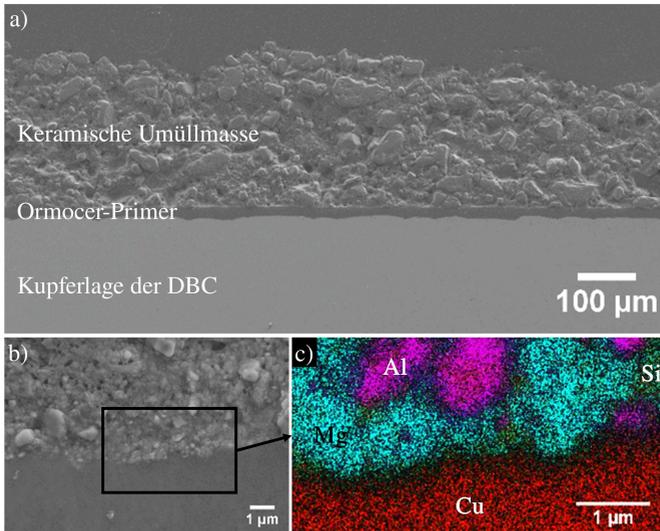


Abbildung 4.6: a) REM Bild eines Querschliffes bei dem der keramische Verguss auf dem OP zu sehen ist, welcher auf ein DBC Substrat appliziert wurde. b) Detailansicht der Grenzfläche und EDS Mapping in c). Darin ist zu sehen, dass die Matrix also der MgO-Binder in engem Kontakt an der Grenzfläche vorhanden ist. Modifiziert aus [49]

[49]. Durch die Lösungs- Ausscheidereaktion [46], die bei der Aushärtung der MGW abläuft, entsteht ein enger Kontakt zwischen der Hydratmatrix und dem OP. Das Magnesiumhydroxid ermöglicht eine Adhäsion über zwischenmolekulare Kräfte wie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.

Neben der erhöhten Haftfestigkeit, die der OP ermöglicht, sind aber auch der elektrische Widerstand sowie der WAK wichtige Größen. Der elektrische Widerstand ist mit um  $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$  sogar deutlich größer, verglichen mit der MGW (circa  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ ). Der OP könnte damit eine Abhilfe sein für Anwendungen, bei denen die elektrische Isolation der MGW nicht ausreichend ist.

Der WAK wurde mittels Dilatometrie (siehe Abbildung 4.7) bestimmt. Sowohl OP als auch SP3N zeigen einen deutlich größeren WAK, verglichen mit der

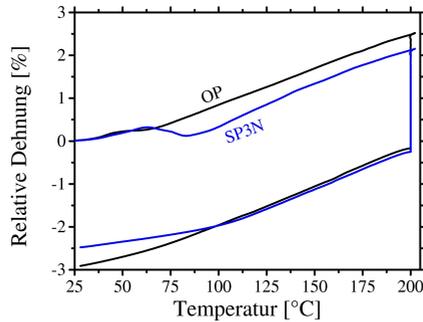


Abbildung 4.7: Dilatometrie des OP und des SP3N im Vergleich. Es wurde bei 250 °C aufgeheizt und für 20 h bei dieser Temperatur gehalten, bevor die Proben wieder abgekühlt wurden. Modifiziert aus [49]

Tabelle 4.1: WAK aus Dilatometrie der MGVs, des OPs und des SP3Ns. Werte aus [49]

Material	WAK vor $T_g$ [ppm/K]	WAK nach $T_g$ [ppm/K]	$T_g$ [°C]
MGV	6,9	6,9	kein $T_g$
OP	$97 \pm 2$	$176 \pm 8$	60
SP3N	$74 \pm 11$	$184 \pm 1$	60

MGV. Die Werte sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst [49]. Bei der MGV wird die Wärmedehnung hauptsächlich von den  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Füllstoffen diktiert [39]. Anders bei den Primern; hier wird der WAK vom Epoxidharz bzw. Epoxid-Polyurethan bestimmt und ist entsprechend hoch. Die versteifende Wirkung der AS und der Metallorganika, die im OP enthalten sind, tragen nicht zur erhofften Limitierung der Wärmedehnung bei. Der SP3N weist außerdem einen Erweichungspunkt beginnend bei 60 °C auf. Derartiges Verhalten wurde beim OP nicht festgestellt. Es wird angenommen, dass die AS und Metallorganika das Netzwerk zumindest ausreichend versteifen, um eine Erweichung zu verhindern. Beide Primer besitzen dagegen einen Glasübergangspunkt (bei circa 60 °C), sodass oberhalb 60 °C die Ausdehnung extrem hoch ist [49]. Diese

kann zu Spannungen im elektronischen Modul führen, was sich nachteilig auf die Lebensdauer auswirken könnte. Während der Haltezeit bei 200 °C ist eine drastische Schwindung der Proben von ungefähr 2,5 % zu sehen. Diese ist der Degradation geschuldet (vergleiche Thermogravimetrie in Abbildung 4.1b), welche nach dem Test anhand einer deutlichen braun-schwarzen Verfärbung der Probe zu erkennen ist.

Es wird vermutet – wenn der Primer dünn aufgetragen werden kann – dass der hohe WAK zu keinen Problemen bei thermischer Zyklierung führt. Um dies zu prüfen, wurde ein realer elektronischer Aufbau mit dem OP vorbehandelt. Dazu wurde der OP in ein Modul mit Kunststoffrahmen gefüllt und wieder ausgegossen. Dadurch verbleibt eine dünne Primerschicht auf der Oberfläche der Elektronik. Wie in Abbildung 4.8a und b zu sehen, ist die Schichtdicke mit dieser Methode allerdings sehr inhomogen. Gerade an der kritischen Stelle unterhalb des ultraschall-geschweißten AlCu Bändchenbonds (Abbildung 4.8a) zeigt sich eine größere Ansammlung des OP. Verursacht von der Oberflächenspannung des Primers, lagert sich dieser bevorzugt an Bereichen mit kleinem Krümmungsradius an. Bei Temperaturerhöhung dehnt sich der OP stärker aus als das Aluminium oder Kupfer des Bondbändchens. Folglich wirkt eine Kraft von unten gegen das Bondbändchen, welche eine Abhebung des AlCu-Bändchens bzw. ein Risswachstum an der im roten Oval markierten Stelle provoziert. Somit würde ein Kontaktverlust bzw. ein Verschlechtern des thermischen Pfades und Erzeugung eines hochohmigen Kontaktes beobachtet werden. Beides bewirkt eine verminderten Lebensdauer des elektronischen Moduls [49]. Zusätzlich zur Problematik der großen Wärmedehnung sind Lunker im OP zu erkennen, wo die Schicht sehr dick ist. Hervorgerufen werden diese durch den hohen Lösemittelanteil des OP. Die Lunker verschlechtern den thermischen Pfades, was zur Verstärkung der beschriebenen Effekte führt. Im Power Cycling Test hat sich gezeigt, dass das Modul mit OP und MGV noch vor einer unvergossene Referenz ausgefallen ist [49]. Es ist damit zu rechnen,

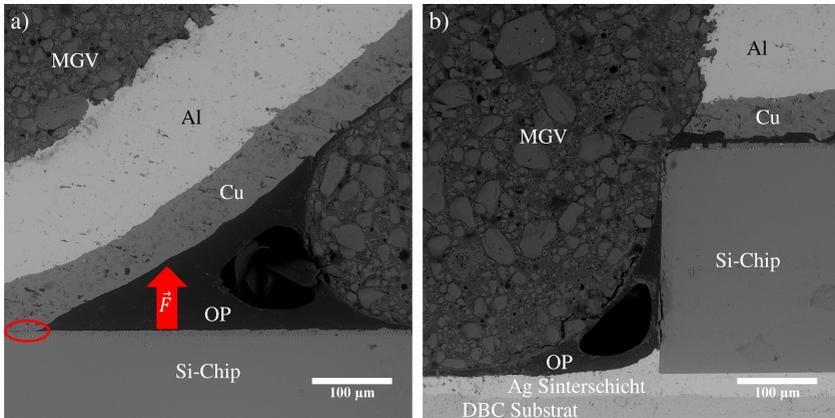


Abbildung 4.8: Testvehikel für Power Cycling Test mit OP auf der Elektronik und darauf befindlicher MGV. In a) ist das AlCu-Bondbändchen gezeigt im Bereich der Anbindung an den Si-Chip. In b) ist der Chipkantenbereich gezeigt. Beide Bereiche zeigen dicke OP-Schichten in den Ecken.

dass ein unvergossenes Modul ähnliche Lebensdauern aufweist, wie ein Modul, welches mit Silikongel verkapselt wurde. Um von einer robusteren Variante sprechen zu dürfen, müsste ein vergossenes Modul deutlich mehr Zyklen ertragen können, als ein unvergossenes. Die gute Haftung des OP kann offensichtlich den oben erläuterten Effekt nicht kompensieren. Die Verwendung des OP resultiert daher sogar in einer Robustheitsminderung.

### 4.1.2 Bewertung der Primerlösung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der OP geeignet ist, die Haftung einer keramischen Umhüllmasse bei kurzzeitigen Temperaturbelastungen deutlich zu steigern. Das anorganische Netzwerk, unter anderem aufgebaut aus den AS, verhindert eine frühzeitige Enthftung bei erhöhten Temperaturen. Anders verhält es sich bei einer langzeitigen Temperaturbelastung. Diese führt zur Degradation und damit auch einer Reduzierung der Scherfestigkeit. Zudem wurde

festgestellt, dass der WAK deutlich zu hoch ist und dies Probleme beim Power Cycling verursacht [49].

Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse wird erwartet, dass andere Primer auf polymerer Basis ähnliche Effekte zeigen. Bis auf wenige Ausnahmen (Polyimide, Polyetheretherketon, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid) verfügen Polymere über unzureichende Temperaturbeständigkeiten um Haftfestigkeiten bis 250 °C über lange Haltezeiten hinweg aufrecht zu erhalten. Zudem besitzen allen Polymeren Glasübergangspunkte, ab dem der WAK messbar ansteigt. Aber bereits unterhalb der Glasübergangstemperatur ist der WAK von Kunststoffen hoch – verglichen mit Metallen und Keramiken. Des Weiteren würde die Auftragung des Primers einen zusätzlichen Prozessschritt bei der Verkapselung elektronischer Bauteile verursachen, unabhängig davon ob dies mittels aufsprühen, dipcoaten, spincoaten oder sonstigen Beschichtungsmethoden durchgeführt wird. Ein zusätzlicher Prozess ist ein Kostenfaktor, welcher den Gesamtprozess unwirtschaftlicher macht und aus diesem Grund für eine Industrialisierung unattraktiv erscheint. Es kann somit geschlussfolgert werden, dass die Strategie zur Haftungsoptimierung mittels einer Primerschicht nicht weiter verfolgt werden sollte.

Dennoch konnte aus den Untersuchungen des OP wichtige Erkenntnisse gewonnen werden: Aus dem direkten Vergleich mit dem SP3N ist zu sehen, dass die beim OP enthaltenen AS einen Vorteil bei der kurzzeitigen Temperaturbelastung mit sich bringen. Es wird weiterhin angenommen, dass die Degradation nicht von den AS ausgeht, sondern vom Epoxidharz sowie dem Epoxid-Polyurethan, da diese organisch sind und damit eine stark limitierte Temperaturstabilität besitzen. Es erscheint deswegen vielversprechend mit den AS weiterzuarbeiten. Im Folgenden soll eine gänzlich neu entwickelte Vergussmassenrezeptur dargelegt werden, welche auf der Basis von AS abbundet. Auf das Epoxidharz oder das Epoxid-Polyurethan wird verzichtet, um höhere Temperaturstabilitäten zu erreichen.

## 4.2 Selbsthaftende keramische Umhüllmasse

Wie im Kapitel 4.1 aufgezeigt, geht die Primerlösung mit einem zusätzlichen Prozessschritt einher. Ein weiterer Prozess bedeutet jedoch höhere Kosten. Um den Prozess zu vermeiden, wäre die naheliegendste Abhilfe ein Polymer zur keramischen Umhüllmasse beizumischen, das die Haftung zum Substrat vermittelt. In der Masterarbeit von Karl Arnold [117] wurde unter Betreuung von Tobias Kohler gezeigt, dass eine Acrylharzemulsion dieser Funktion gerecht werden kann. In Abbildung 4.9a ist die Scherfestigkeit und die WLF in Abhängigkeit der Menge der Acrylharzemulsion in der Vergussmasse gezeigt. Wie zu sehen ist, steigt die Scherfestigkeit, wenn mehr Acrylharz zugesetzt wird. Die Scherfestigkeit kann sogar auf über 8 MPa gesteigert werden. Allerdings sinkt die WLF dabei, aufgrund der geringen WLF des Acrylharzes. Des Weiteren ist in Abbildung 4.9b gezeigt, dass die Scherfestigkeit bei höheren Temperaturen stark abnimmt. Acrylharze weisen nur geringe Temperaturstabilitäten auf, was sich in diesem Ergebnis widerspiegelt. Dieser Ansatz ist somit nicht zielführend, weil es zu einer Kombination aus verminderter WLF und schlechter Haftung bei hohen Temperaturen führt. Begründet mit den grundlegenden Eigenschaften von Polymeren, würden andere polymere Beimischungen zu ähnlichen Ergebnissen führen. Es wurden deshalb die Erkenntnisse aus den Untersuchungen des OP genutzt.

Der OP lieferte vor allem bei kurzen Haltezeiten gute Ergebnisse, was auf das Vorhandensein des AS zurückzuführen ist. Folglich sei die Hypothese aufgestellt, dass eine keramische Umhüllmasse, die auf einem AS basiert, zumindest für kurze Haltezeiten gute Scherfestigkeiten liefert. Aufgrund der Abwesenheit von anderen polymeren Bestandteilen, wie Epoxidharz oder Epoxid-Polyurethan, wird außerdem ein deutlich verbessertes Verhalten bei längeren Temperatureinwirkungen erwartet. Es seien im Folgenden die Entwicklungen

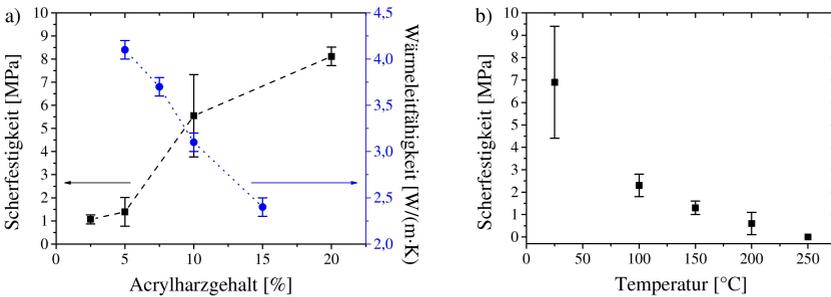


Abbildung 4.9: In a) ist der Effekt der Haftungssteigerung bei Zusatz eines Acrylharzes gezeigt bei gleichzeitiger Abnahme der Wärmeleitfähigkeit. In b) ist die sinkende Scherfestigkeit mit der Temperatur zu sehen. Modifiziert aus [117]

und Untersuchungen zweier auf einem AS basierenden Umhüllmasse dargestellt.

## 4.2.1 GLYEO basierte Umhüllmasse

Das GLYEO ist ein weit verbreitetes AS in der Literatur, wie auch in der Technik. Es wird bereits im großen Maßstab hergestellt und ist damit für eine großtechnische Fertigung der Umhüllmassen geeignet. Am organischen Rest weist es eine Epoxidgruppe auf, welche für eine zusätzliche Vernetzung hilfreich sein könnte. Außerdem hat es einen hohen Siedepunkt (270 °C), sodass das AS bei erhöhten Temperaturen ausgehärtet werden kann, ohne, dass es dabei in signifikanten Mengen verdampft. Im Folgenden werden die Ergebnisse gezeigt und diskutiert, die mit einer eigens entwickelten Vergussmassenrezeptur auf Basis des GLYEOs, erzielt wurden. Es sei zudem an gewissen Stellen auf verschiedene Entwicklungsstadien und Schwierigkeiten hingewiesen. Teile dieses Kapitels wurden bereits vorveröffentlicht in [108].

## Charakterisierung

Zunächst wurde das GLYEO in seiner hydrolysierten Form separat ohne Zumischung von Füllstoffen oder anderen Additiven untersucht. Es sollte geprüft werden, bei welcher Temperatur der GLYEO-Binder vollständig ausgehärtet werden kann. Dazu wurden FTIR-Spektren nach Aushärten des Precursors bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen (siehe Abbildung 4.10, vgl. [108]). Die Entwicklung der SiOH-Bande bei  $906\text{ cm}^{-1}$  [118] steht repräsentativ für den Reaktionsfortschritt der Kondensationsreaktion. Bei vollständiger Reaktion sind alle SiOH-Gruppen abreagiert und sollten deshalb nicht mehr detektierbar sein. Wie in Abbildung 4.10 zu sehen, ist die SiOH-Bande bis zur Aushärtetemperatur von  $130\text{ °C}$  zu sehen. Bei  $150\text{ °C}$  ist sie nur noch sehr schwach ausgeprägt, ab  $170\text{ °C}$  ist sie nicht mehr vom Untergrund der Messung zu unterscheiden. Da bei  $150\text{ °C}$  ein nahezu vollständiges Abreagieren der SiOH-Gruppen stattfindet, wird dies als Aushärtetemperatur für die künftigen Untersuchungen als Standard definiert. Interessant ist, dass die Bande bei  $906\text{ cm}^{-1}$  vollständig verschwindet, obwohl ebenfalls der Oxiranring (Epoxid-Gruppe) in diesem Frequenzbereich absorbiert. Genauso ist die Oxiran Absorption bei  $694\text{ cm}^{-1}$  oberhalb von  $130\text{ °C}$  stark verringert [119]. Daher muss davon ausgegangen werden, dass die Epoxid-Gruppe entweder zur Vernetzung beiträgt oder thermisch degradiert [108]. Beides würde eine Ringöffnung zur Folge haben, wodurch die Absorption in diesem Frequenzbereich nicht mehr stattfindet.

Mit der Reaktion der SiOH-Gruppen einhergehend, verändert sich die Bandenstruktur der Si–O–Si Absorption bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  bis  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Die Absorptionen werden von den Anregungen der Streck- und Biegeschwingungen des Si–O–Si-Gerüsts verursacht [118]. Während bis  $130\text{ °C}$  noch zwei Banden im genannten Bereich zu sehen sind, ist ab  $150\text{ °C}$  nur noch eine Bande bei  $1007\text{ cm}^{-1}$  detektierbar. Lediglich eine Schulter auf Seiten der höheren Wellenzahl ist als Überbleib der zweiten Bande noch zu erkennen. Diese Veränderung ist in zweierlei Ursachen begründet:

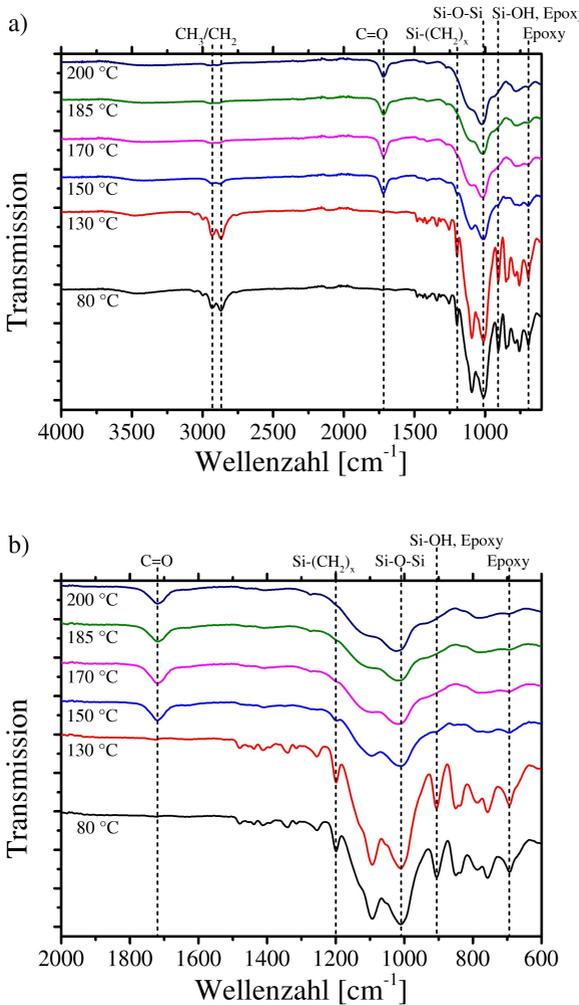


Abbildung 4.10: a) FTIR Spektren des GLYEOs, welches bei unterschiedlichen Temperaturen für 10 h gehärtet wurde. Ab 150 °C ist die Si-OH Bande verschwunden und das GLYEO bei dieser Temperatur vollständig ausgehärtet. b) Detailansicht des Frequenzbereichs bis 2000 cm<sup>-1</sup>. Modifiziert aus [108].

1. Die Nachbarschaft der betrachteten Bindungseinheit verändert typischerweise die Bandenstruktur und die Schwingungsfrequenz einer Bindung. Im vorliegenden Fall wandelt sich die Nachbarschaft aufgrund der zunehmenden Vernetzung. Die Entwicklung der Bandenstruktur ist deshalb ein Indikator für die voranschreitende Kondensationsreaktion, zusätzlich zum Rückgang der SiOH Bande [108]. Allerdings kann dies den extrem starken Wandel der Bandenstruktur nicht alleine erklären.
2. In der Region der Si–O–Si Absorptionen liegen auch die C–O–C Absorptionen [120]. Diese können von der Ether-Gruppe im GLYEO stammen. Speziell die Bande bei  $1096\text{ cm}^{-1}$  kann dieser chemischen Gruppe zugewiesen werden [108]. Aus dem Rückgang dieser Absorption wird geschlossen, dass die Ether-Gruppe entweder verschwindet oder zu einer anderen chemischen Spezies reagiert.

Damit kann direkt ausgeschlossen werden, dass es zu einer Polyetherbildung der Epoxid-Gruppen des GLYEOs kommt, wie es von Philipp et al. [121] in Gegenwart von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  beobachtet wurde. Im Folgenden muss infolgedessen genauer betrachtet werden, was mit dem organischen Rest des GLYEOs bei der Wärmebehandlung passiert.

Überraschenderweise verringert sich die Bandenvielfalt stark, speziell zwischen  $130\text{ °C}$  und  $150\text{ °C}$ . Nicht nur die oben erwähnten Epoxid-Gruppen und Ether-Gruppen, sondern ebenfalls die kleinen Banden oberhalb  $1200\text{ cm}^{-1}$ , sowie die charakteristischen  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  Absorptionen (Bandenposition aus [120]) verschwinden. Gleichzeitig ist die C=O Absorptionsbande (Bandenposition aus [119]) erst ab  $150\text{ °C}$  zu sehen. Eine Carbonyl-Gruppe ist im GLYEO Molekül nicht enthalten, muss folglich aufgrund einer thermisch induzierten Reaktion entstehen [108]. Demnach finden oxidative Degradationen an Teilen des organischen Restes vom GLYEO statt. Beispielhafte Reaktionsverläufe, die das Entstehen einer Carbonyl-Gruppe und das gleichzeitige Verschwinden der Epoxid-Gruppe erklären, sind in Abbildung 4.11 gezeigt. Die vier Produkte der ersten Reaktionsstufe sind analog zur Isomerisierung von Propanoxid [122].

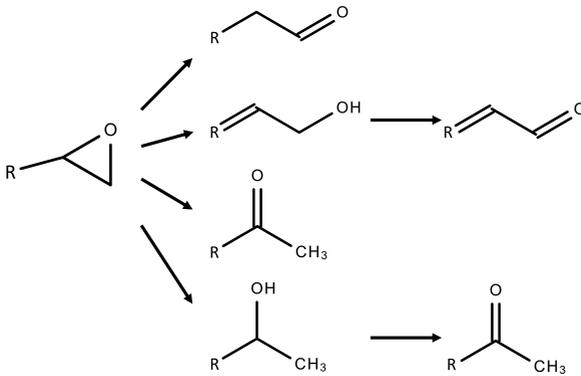


Abbildung 4.11: Mögliche Reaktionsprodukte bei der Temperaturbehandlung der Oxiran-Gruppe im ersten Schritt mittels Isomerisierung entsprechend [122] und im zweiten Schritt durch Oxidation der Alkohole. Die Reaktionen zeigen, an wie es zum Erscheinen der Carbonyl-Gruppe im FTIR Spektrum kommen kann.

Die entstehenden primären und sekundären Alkohole können mittels Oxidation zu Ketonen bzw. Aldehyden weiterreagieren. Alle in Abbildung 4.11 aufgeführten möglichen Reaktionsprodukte tragen eine Carbonyl-Gruppe, was das Erscheinen im FTIR Spektrum erklärt.

Weiterhin ist es nicht nur denkbar, dass Teile des organischen Restes des GLYEOs degradieren und als Derivate in der Probe verbleiben, sondern, dass gewisse Reaktionsprodukte die Probe über die Gasphase verlassen [108]. Dafür würde die Detektion der C=O Absorption sprechen, da somit Carbonyl-Gruppen in der Probe vorhanden sein müssen. Es wird nicht davon ausgegangen, dass die Epoxid-Gruppen in die Netzwerkbildung oder die Adhäsion der Masse maßgeblich eingreifen. Aus diesem Grund wäre die Degradation des organischen Restes, zumindest für die mechanische Festigkeit, kein Problem in Hinsicht auf die Anwendung. Da aber die Reaktionsprodukte die Eigenschaft der Vergussmasse verändern könnte, sollten diese genauer betrachtet werden.

Daher wurde eine Head Space Analyse durchgeführt, um zu ermitteln, welche Spezies die Probe über die Gasphase verlassen und rückschließend bei der Degradation entstehen.

In Abbildung 4.12 ist das Chromatogramm der Head Space Analyse zu sehen. Die Probe wurde für 2 h auf 200 °C aufgeheizt und das daraus freigesetzte Gas mithilfe der Gaschromatographie und anschließender Massenspektrometrie analysiert. Im Graphen sind zu den jeweiligen Peaks die wichtigsten Spezies (detektiert mittels Massenspektrometrie) durch ihre Lewis Formel dargestellt. Aus dem Vergleich mit der Struktur des GLYEOs ist zu erkennen, dass die detektierten Spezies als Fragmente des organischen Restes identifiziert werden können [108]. Die zuletzt eluierte Substanz entspricht sogar dem kompletten organischen Rest, getrennt vom Siliziumatom. Des Weiteren wurde Moleküle nachgewiesen, die sich direkt aus der in Abbildung 4.11 vermuteten Isomerisierung des Oxiranrings erklären lassen. Im Detail sind das die entsprechenden Alkohole, Aldehyde und Ketone. Interessanterweise, wurden auch Moleküle detektiert, welche die Oxiran-Gruppe noch tragen, ohne dass diese weiterreagiert hat. Dies ist äußerst erstaunlich, da die Oxiran-Gruppe für ihre Reaktivität bekannt ist. Mit diesem Ergebnis kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Epoxid-Gruppe keine oder eine nur sehr untergeordnete Rolle bei der Vernetzungsreaktion des ASs spielt.

Die Hypothese auf Basis der FTIR Spektren kann also mit dieser Analyse bestätigt werden: der organische Rest des GLYEOs wird unter Einwirkung von Temperatur modifiziert und abgespalten [108]. Die Degradation kann anhand einer gelb-bräunlichen Verfärbung der Probe optisch festgestellt werden. Die Entwicklung der Eigenschaften unter Einfluss von Temperatur und damit unter Einfluss der fortschreitenden Degradation des organischen Restes, ist bei folgenden Analysen besonderes Augenmerk zuzusprechen. Zwar wird das GLYEO sehr oft in der Literatur verwendet, allerdings ist dies nach Wissen des Autors das erste Mal, dass die Degradation des organischen Restes mittels Analyse der entstehenden Gase untersucht wurde. In der Literatur wird das GLYEO bisher als sehr temperaturstabil beschrieben, was konträr zu den hier

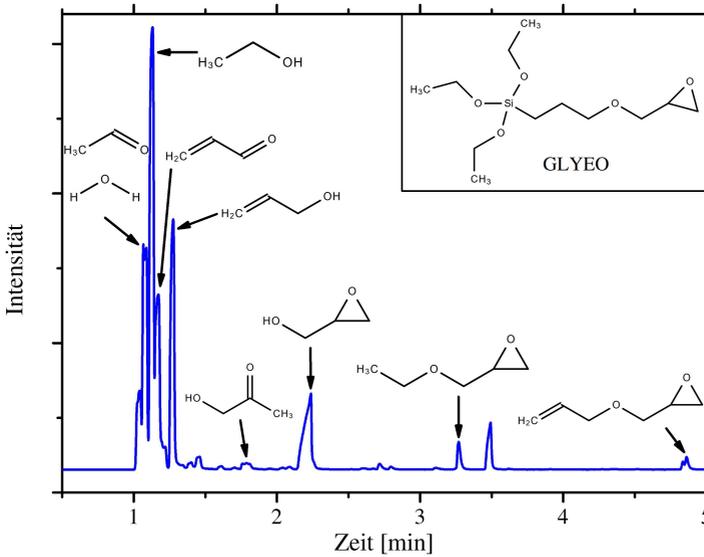


Abbildung 4.12: Chromatogramm der Head Space Analyse mit den identifizierten Molekülen zu den jeweiligen Signalen. Modifiziert aus [108]

erhaltenen Ergebnissen steht. Es sei jedoch erwähnt, dass das GLYEO meist nur als Additiv verwendet wird. Wie beispielsweise von Macan et al. [123], die es einem Epoxidharz zusetzten, dessen Temperaturstabilität dadurch gesteigert werden konnte. Ein entscheidender Punkt könnte somit die Vernetzung der Epoxid-Gruppe sein. Im Falle der Beimischung zu einem Epoxidharz, kann die Epoxid-Gruppe mit dem Aminhärter reagieren. Dadurch ist der organische Rest nicht mehr als loses Ende nur einseitig angebunden, sondern auf beiden Seiten verknüpft. Gerade diese beidseitige Fixierung könnte dem organischen Rest eine höhere thermische Stabilität verleihen, als sie es im hier vorliegenden Fall aufweist.

Dass der organische Rest für sich gesehen ohne Verknüpfung nicht sehr temperaturstabil ist, zeigt weiterhin die thermogravimetrische Analyse, welche in

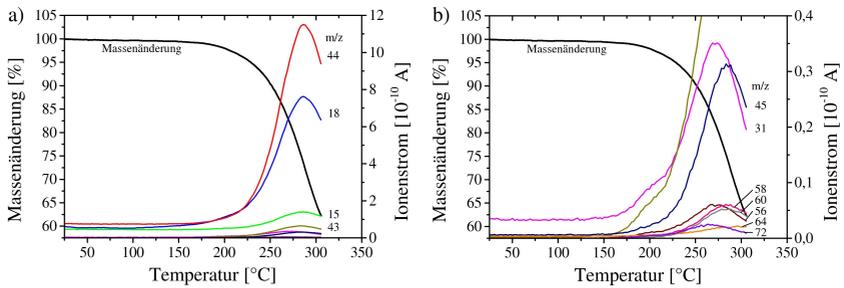


Abbildung 4.13: Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektrometrie des ausgehärteten GLYEO Precursors. Die Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse der jeweiligen Messkurven sind direkt im Diagramm angegeben. In b) mit angepasster Ordinate um die schwachen Signale darzustellen.

Abbildung 4.13 dargestellt ist. Ab circa 200 °C beginnt ein starker Masseverlust, der bis zur maximal gemessenen Temperatur von 300 °C anhält. Mit Kohlenstoffdioxid ( $m/z = 44$ ) und Wasser ( $m/z = 18$ ) wurden typische Substanzen detektiert, welche bei der Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Molekülen entstehen. Zwar kann das Wasser auch aufgrund vorheriger Adsorption freierwerden, das gleichzeitige Auftreten mit Kohlenstoffdioxid lässt aber auf ein Abbrennen des organischen Restes schließen. Zudem werden aus einer unvollständigen Verbrennung resultierende Fragmente des organischen Restes detektiert, die bei größeren  $m/z$  Verhältnissen zu finden sind. Der Ionenstrom von beispielsweise  $m/z = 43$ , welcher Propyl-Gruppen oder Acetyl-Gruppen repräsentiert, steigt bereits ab circa 160 °C an. Daraus ist zu folgern, dass der organische Rest bereits bei 160 °C signifikant zu degradieren beginnt. Inwiefern das für die Anwendung ein Problem darstellt, muss anhand der Haftfestigkeitstests evaluiert werden.

Wenn nun die Füllstoffe, zu dem oben untersuchten AS, hinzugefügt werden, resultiert die in Abbildung 4.14a und b dargestellte Mikrostruktur. Beim GLYEO-1 Komposit, ist deutlich zu sehen, dass sich die GLYEO Matrix von den Füllstoffen an vielen Stellen ablöst. Dies führt zu einer verminderten WLF gegenüber dem Idealfall, wenn alle Partikel gut an die Matrix angebunden sind.

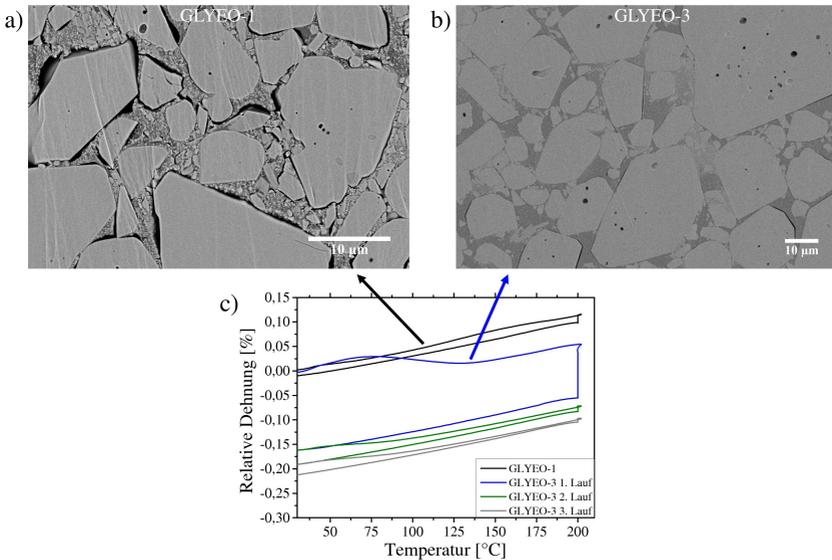


Abbildung 4.14: In a) ist die Mikrostruktur eines GLYEO-1 Komposites gezeigt mit auffallenden Spalten zwischen der Matrix und den Füllstoffen [108]. b) zeigt zum Vergleich das Mikrostrukturbild des GLYEO-3 Komposites. In c) ist die Dilatometrie eines GLYEO-1 und GLYEO-3 Komposites gezeigt. Dabei ist die deutliche Schumpfung der Matrix besonders beim GLYEO-3 Komposit zu erkennen aufgrund des höheren AS Gehaltes [108].

Außerdem ist zu erwarten, dass die mechanische Festigkeit geringer ist [108]. Im Hinblick auf die Anwendung, ist die Spaltbildung als kritisch zu betrachten, da über diese Zwischenräume Feuchtigkeit an die Elektronik eingeleitet werden kann. Es ist also im Folgenden sowohl der Einfluss auf die mechanische Festigkeit beim Scherversuch, als auch auf die Feuchteaufnahme, sowie elektrische Performance unter Feuchteinfluss, zu achten. Interessanterweise wurde diese Spaltbildung im Falle des GLYEO-3 nur in sehr vermindertem Maße festgestellt (siehe Abbildung 4.14b). Es lohnt sich daher zunächst die Gründe für die Spaltbildung näher zu betrachten.

Erstens kann das Abdampfen des Lösemittels zu den Ablösungen beitragen [108]. Aus der Hydrolyse des AS entsteht Ethanol, welches beim Ofenprozess die Probe verlässt. Das Problem tritt auf, wenn das GLYEO bereits aushärtet und versteift, währenddessen noch eine Restmenge Ethanol anwesend ist. Verdampft nun das Ethanol, baut sich ein innerer Dampfdruck im Gefüge auf, der sich mit einer derartige Spaltbildung abbauen könnte.

Zweitens kann die oben genannte Degradation des organischen Restes des GLYEOs eine Spaltbildung fördern [108]. Da hierbei zum Teil flüchtige Gase entstehen, können diese einen inneren Druck aufbauen, der sich durch eine Spaltbildung äußert.

Drittens handelt es sich bei der Aushärtereaktion um eine Kondensationsreaktion, die eine deutliche Schwindung mit sich bringt [108]. Es ist davon auszugehen, dass der Zusammenhalt der Si–O–Si Bindungen stärker ist als derjenige zwischen Matrix und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Oberfläche der Füllstoffe. Damit ist die Grenzfläche zu den Füllstoffen das schwächste Glied und es bildet sich genau an dieser Stelle beim Schwinden ein Spalt.

Dass die Schwindung einen signifikanten Einfluss hat, ist in der Dilatometrie-messung in Abbildung 4.14c gezeigt. Zunächst sei festgestellt, dass die Rezeptur GLYEO-1, mit dem sehr niedrigen AS Gehalt, eine extrem geringe Schwindung aufweist. Scheinbar weist also das AS kaum Schrumpfung auf. Im Vergleich mit der Schwindung des GLYEO-3 Komposits zeigt sich aber, dass dieser Schluss falsch ist. Der GLYEO Anteil in der GLYEO-1 Rezeptur ist so niedrig, dass sich die Partikel bereits berühren, wie in Abbildung 4.14a gezeigt. Der Komposit kann makroskopisch betrachtet nicht Schwinden, da dies die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Füllstoffe verhindern. Die Matrix schwindet mikroskopisch hingegen weiter und delaminiert deshalb von den starren Füllstoffen. Die oben genannten weiteren Faktoren (Ethanolabdampfung und Degradation des organischen Restes) unterstützen diese Spaltbildung [108].

Anders im Falle des GLYEO-3. Hier führt der höhere GLYEO Gehalt dazu, dass sich die Partikel nicht gegenseitig berühren. Somit kann ein makroskopischer Schrumpf stattfinden, welcher von der Schwindung des AS verursacht

wird, wie in Abbildung 4.14 zu sehen ist [108]. Nach dem ersten Dilatometerzyklus auf 200 °C und 20 h halten bei dieser Temperatur ist die Schwindung bereits größer als 0,15 %. Eine Abschätzung mithilfe des Hook'schen Gesetzes und der Annahme eines E-Moduls von circa 30 GPa (hervorgegangen aus Biegebruchversuchen) liefert eine Spannung von 45 MPa resultierend aus dieser Schwindung. Dies ist bereits erheblich und könnte zu Rissen oder Delaminationen führen. Selbst wenn es nicht zu Schädigungen im Komposit selbst kommt, übt verursacht die Schwindung thermomechanischen Stress auf die Elektronik in der Anwendung aus, was von Nachteil ist. Auch im zweiten und dritten Zyklus sind noch kleine, jedoch deutlich geringere, Schwindungen, als Folge des Nachreagierens des GLYEOs, zu erkennen. Das Mikrostrukturbild des GLYEO-3 Komposites wurde in der Nähe der Oberfläche einer Probe aufgenommen. Es sind nahezu keine Spalten zwischen Füllstoff und Matrix zu sehen. In Mikrostrukturbildern weiter entfernt von der Oberfläche dieser Probe sind dagegen größere Poren und mehr Ablösungen von den Füllstoffen zu sehen. Dies zeigt, dass die Schwindung nicht der alleinige Treiber der Ablösungen ist, sondern ebenfalls die oben angeführte Lösemittelverdampfung einen Beitrag leistet.

Es können letztlich zwei Schlussfolgerungen gezogen werden: Zum einen muss sichergestellt werden, dass der Matrixgehalt groß genug ist um alle Füllstoffpartikel gut in der Matrix zu verteilen, sodass trotz einer eintretenden Schwindung keine Ablösung von den Füllstoffen stattfindet. Zum anderen scheint ein dünner Verguss vorteilhaft zu sein, damit das Ethanol sowie die Degradationsprodukte des organischen Restes besser abdampfen können und folglich nicht zu einer Poren- oder Spaltbildung beitragen.

### **Haftung und Einfluss verschiedener Additive und Prozessmittel**

Im Folgenden sei am Beispiel des GLYEOs geprüft, inwiefern sich ein AS als Bindemittel sowie als haftvermittelnde Substanz eignet. Außerdem muss

betrachtet werden, wie sich die Degradation des GLYEOs auf die Haftung auswirkt. Zunächst sei jedoch beschrieben, wie die Haftung des ASV auf Metalloberflächen zustande kommt. In Abbildung 4.15a sind verschiedene Kombinationen aus Substratoberflächen und AS gezeigt. Die am GLYEO befindlichen Si–OH-Gruppen können mittels Kondensationsreaktionen an oberflächliche Hydroxide binden [108]. Kupferoberflächen oxidieren an Luft, sodass sie mit einer nativen Kupferoxidschicht überzogen sind. Auf dieser Oxidhaut befinden sich OH-Gruppen, welche als Reaktionspartner dienen können. Es wird daher erwartet, dass das GLYEO mit Kupferoberflächen kovalente Bindungen eingeht. Desweiteren können nicht-reagierte Si–OH-Gruppen, sowie die aus der Epoxidringöffnung resultierenden, Hydroxid- und Carbonyl-Gruppen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verursachen. Diese stellen zusätzlich zu den kovalenten Bindungen einen weiteren Haftmechanismus dar. Die hohe Scherfestigkeit (gezeigt in Abbildung 4.15b) von  $(11,0 \pm 2,3)$  MPa begründet sich mit den erläuterten Haftmechanismen.

Im Falle von Silber ergibt sich die Schwierigkeit, dass sich eine Silbersulfidschicht an der Oberfläche ausbildet. Diese verhindert ein effektives Anbinden der Si–OH-Bindungen, da die dafür nötigen Oberflächenhydroxide nicht vorhanden sind [108]. Es ergibt sich gerade deshalb eine sehr niedrige Scherfestigkeit, wenn die GLYEO-basierte Vergussmasse auf Silber geprüft wird. Zwei Möglichkeiten dennoch gute Scherfestigkeiten auf Silberoberflächen zu erzielen, wurden hier entwickelt bzw. untersucht. Erstens kann die Silberoberfläche modifiziert werden, sodass sich reaktive Sauerstoffspezies an der Oberfläche befinden, die mit GLYEO Bindungen eingehen können [108]. Ein Prozess zur Generierung solcher Sauerstoffspezies wurde während dieser Arbeit entwickelt. Dazu wurde das AgDBC Substrat für 90 min in kochendem Wasser vorbehandelt. Während dieser Vorbehandlung entstehen auf der Oberfläche des Silbers reaktive Ozonide, Peroxide und Superoxide. Diese wiederum sind reaktiv genug, um mit dem GLYEO über den üblichen Reaktionsmechanismus, per Si–OH Bindung, an die Oberfläche anzubinden. Die Scherfestigkeit kann drastisch gesteigert werden und die Methode erweist sich offensichtlich

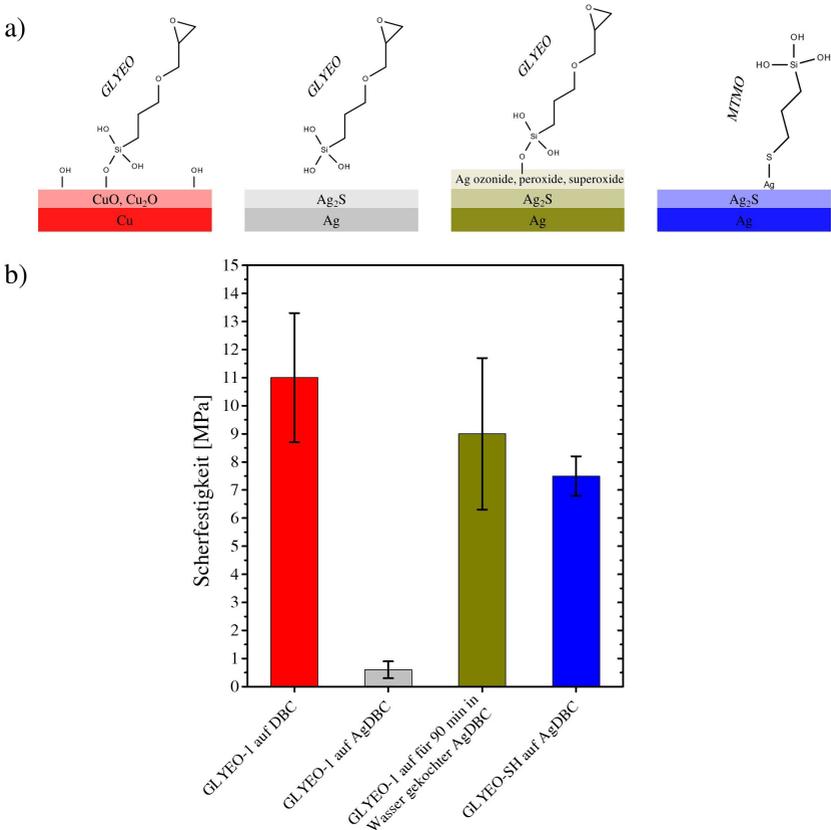


Abbildung 4.15: In a) sind verschiedene Kombinationen von Substratoberflächen und AS gezeigt mit den jeweiligen Bindungsverhältnissen zueinander. In b) sind die gemessenen Scherfestigkeiten der in a) gezeigten Varianten aufgetragen. Modifiziert aus [108]

als effektiver Ansatz die Haftung deutlich zu steigern. Die zweite Möglichkeit ist die Verwendung eines anderen AS. Die Affinität des Silbers zum Schwefel kann ausgenutzt werden, indem man ein AS zusetzt, welches selbst eine Thiol-Gruppe trägt. Ein solches AS ist das, in Abbildung 4.15a (Bild ganz rechts)

gezeigte, MTMO. Mithilfe der Thiol-Gruppe, kann das Molekül an die Silberoberfläche binden, was ebenfalls zu hohen Scherfestigkeiten führt. Es sei betont, dass dieser Haftmechanismus auf dem organischen Rest des AS beruht [108], was konträr zur Haftung auf Kupfer ist, bei der die Bindung auf den Si–OH-Gruppen beruht.

Im Idealfall sollte der Verguss von Elektronik keinen zusätzlichen Prozess, wie eine Vorbehandlung enthalten. Dieser würde erhöhte Kosten zur Folge haben und macht den Gesamtprozess unwirtschaftlicher. Die Variante, die auf einer Vorbehandlung in kochendem Wasser beruht ist bezüglich des Kostenaspekts nicht besonders vorteilhaft. Hinzu kommt bei der Anwendung für leistungselektronische Aufbauten, dass erst nach der Vorbehandlung des Substrates die Elektronik darauf aufgebaut werden dürfte. Wenn nämlich Chip und sonstige Bestandteile bereits auf dem Substrat sind, erscheint eine Behandlung in kochendem Wasser aufgrund der Korrosionsgefahr zu risikobehaftet [108]. Das heißt der Vorbehandlungseffekt müsste die Zeit und Einflüsse überstehen, die es benötigt, um den elektronischen Aufbau auf dem Substrat zu realisieren, darunter den Chip zu löten oder sintern, Ultraschallbonds, usw.. Infolge erhöhter Reaktivität der Ozonide, Peroxide und Superoxide ist allerdings nicht zu erwarten, dass diese die Prozesskette bis zum fertigen Aufbau überdauern. Die Variante das Substrat in Wasser zu kochen, wird deshalb nicht weiter verfolgt. Aus diesen Überlegungen sind folgende Kombinationen zielführend: GLYEO auf Kupferoberflächen und eine modifizierte Vergussmasse mit MTMO auf Silberoberflächen. Welchen Effekt die ASe jedoch, auf eventuelle Korrosionserscheinungen in einer feuchten Atmosphäre, haben, bleibt zu prüfen. Insbesondere das MTMO, welches eine augenscheinlich schwarze Verfärbung auf dem Silber hinterlässt, ist genau zu untersuchen.

Generell lässt sich folgern, dass die Haftung mittels des GLYEOs auf Kupfer sehr gut ist. Aufgrund des Haftmechanismus würde erwartet, dass auch andere ASe als Haftvermittler funktionieren. Zudem gibt es eine große Auswahl an kommerziell erhältlichen ASe, was es möglich macht, die Vergussmasse auf andere Substrate zu adaptieren, wie im Falle der Silberoberfläche gezeigt.

Nachdem der generelle Haftmechanismus dargelegt wurde, soll im Folgenden die Reinigung der Substrate sowie gewisse Prozessmittel und Additive beleuchtet werden. In Abbildung 4.16 zeigt sich im direkten Vergleich der Einfluss verschiedener Reinigungsmedien auf DBC Substraten. Das Propan-2-ol entfettet die Oberfläche und sorgt so für eine sehr hohe Scherfestigkeit. Es ist dagegen nicht in der Lage die natürliche Oxidschicht des Kupfers zu entfernen. Anders die Zitronensäure: diese ist in der Lage die Oxidhaut zu entfernen und das blanke Kupfermetall hervorzubringen. Da die ASV aber an Oberflächenhydroxide anbindet, führt das Entfernen der Oxidschicht sogar zu einer leichten Minderung der Scherfestigkeit. Trotzdem wurde diese Variante für alle hier gezeigten Versuche verwendet, da es reproduzierbare Oberflächen generiert und in der späteren Anwendung ebenfalls ein Reinigungsschritt stattfindet.

Wird nun das DBC Substrat vor der Behandlung in Zitronensäure noch mit einem Reinigungsmedium behandelt, welches speziell für die Reinigung elektronischer Aufbauten kommerziell erhältlich ist, sinkt die Scherfestigkeit weiter. Des Weiteren, fällt auf, dass die Daten stark streuen. Das kommerziell erhältliche Reinigungsmedium enthält ein Fettalkoholalkoxyolat. Es liegt die Vermutung nahe, dass sich dieses auf die Oberfläche des Substrates legt und selbst durch die nachträgliche Behandlung in Zitronensäure nicht vollständig entfernt werden kann. Auf diese Weise verhindert es im nächsten Schritt eine effektive Anbindung des ASs an das Substrat und führt folglich zu lokal schlechter Haftung, weshalb die Werte stark streuen und im Mittel niedrig sind. Es lässt sich weiterhin an den Bruchbildern (siehe Anhang A.4) erkennen, dass gerade jene Scherkörper, die einen hohen Anteil an adhäsivem Versagen aufzeigten, niedrige Scherfestigkeiten lieferten. Dies spricht für ein lokales Verbleiben von Rückständen, die für einzelne Scherkörper eine effektive Anbindung an das Substrat verhindern.

Letztlich sei dadurch gezeigt, dass die Wahl des Reinigungsmediums einen großen Einfluss auf das Ergebnis bewirkt. Für eine Industrialisierung der ASV muss dieser Aspekt noch genauer beleuchtet werden. Es muss vor allem ein

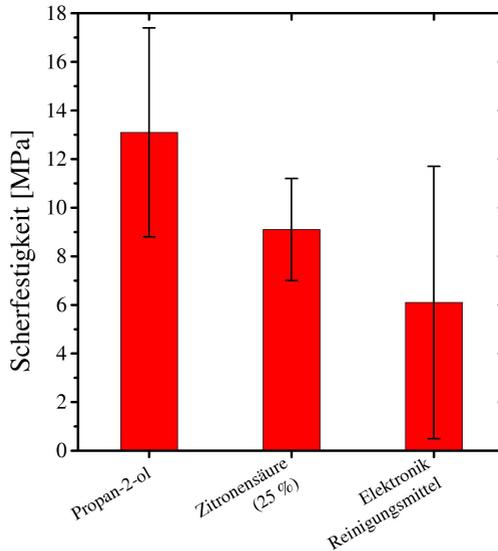


Abbildung 4.16: Einfluss verschiedener Reinigungsmedien auf die Scherfestigkeit einer ASV gemessen an jeweils 8 Probekörpern auf DBC Substraten, die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder.

Reinigungsmedium gewählt werden, das keine Rückstände auf dem Substrat hinterlässt, die eine Anbindung des AS verhindern könnten.

Zusätzlich zur Wirkung des Reinigungsmediums, spielt auch die Hydrolysedauer eine wichtige Rolle. Wie in Abbildung 4.17 zu sehen ist, verbessert sich die Scherfestigkeit mit längerer Hydrolysedauer des GLYEOs. Entsprechend der Reaktionsgleichung 2.3, entstehen bei der Hydrolyse Si–OH Gruppen, welche für die Haftfestigkeit entscheidend sind. Besonders bei kurzen Hydrolysezeiten ( $< 7,5$  h) ist die Reaktion noch nicht vollständig abgelaufen, so dass eine längere Reaktionsdauer zu mehr Si–OH Gruppen führt. Somit stehen mehr reaktive Gruppen für eine Anbindung an das Substrat zur Verfügung und es können damit höhere Scherfestigkeit erreicht werden. Um den Prozess jedoch so schnell wie möglich zu gestalten, wurde eine Hydrolysedauer von

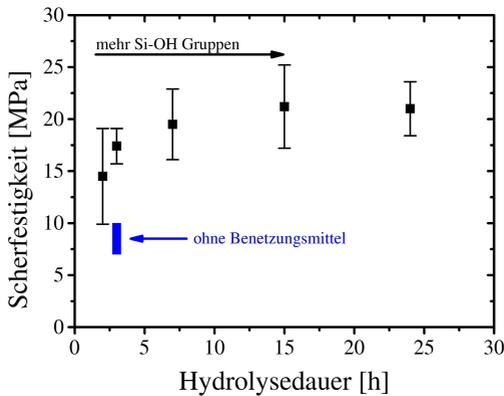


Abbildung 4.17: Einfluss der Hydrolysezeit sowie eines Benetzungsmittels auf die Scherfestigkeit. Längere Hydrolysezeiten und der Einsatz eines Benetzungsmittels verbessern die Scherfestigkeit.

3 h für zukünftige Versuche verwendet, selbst wenn dies nicht die maximal möglichen Scherfestigkeiten generiert.

Neben dem Einfluss der Hydrolysedauer ist in Abbildung 4.17 noch die Auswirkung eines Benetzungsmittels aufgezeigt. Es wird der Vergussmasse vor dem Vakuumrühren zugesetzt. Ohne ein Benetzungsmittel fällt die Scherfestigkeit deutlich geringer aus. Dieses Additiv sorgt für eine gute Benetzung der ASV auf dem Substrat, was für eine effektive Anbindung wichtig ist. Das vorliegende Benetzungsmittel ist auf Basis eines Silikontensids, welches gut im Schlicker löslich ist und sich einrühren lässt. Wie in der Masterarbeit von Karim Imani gezeigt wurde (in Betreuung von Tobias Kohler), sorgt das Benetzungsmittel für eine gute und dichte Mikrostruktur in der Nähe der Grenzfläche zum Substrat. Dadurch wird die Verbindung stabiler und die Scherfestigkeit ist höher. Des Weiteren verringert das Benetzungsmittel den Kontaktwinkel ( $\Theta$ ) zwischen Schlicker und Substrat, weshalb auf Basis von Gleichung 2.8 eine größere Adhäsionsarbeit zu erwarten ist. Ausgehend von diesen Ergebnissen ist es zu empfehlen, ein Benetzungsmittel für künftige Rezeptentwicklungen der ASV zu verwenden.

## Temperaturbelastung

Nachdem gezeigt wurde, dass die Haftvermittlung mittels des GLYEOs bzw. MTMO funktioniert, muss dies unter dem Einfluss von Temperatur geprüft werden. Wie bereits in der Einleitung (Kapitel 1) dargelegt, wird die Leistungselektronik der Zukunft heißer. Daher ist es von großer Wichtigkeit, dass die Haftung bei erhöhten Temperaturen aufrecht erhalten bleibt. Zuerst soll jedoch die Aushärtetemperatur variiert werden, sprich die Temperatur, bei der die ASV ausgehärtet wird. Zu erwarten ist, dass die Scherfestigkeit eine Funktion der Aushärtetemperatur ist. Das Optimum, im Bezug auf die Scherfestigkeit, soll im Folgenden ermittelt werden.

In Abbildung 4.18a sind die Scherfestigkeiten als Funktion der Aushärtetemperatur gezeigt. Bei allen Varianten zeigt sich ein ähnlicher Verlauf: Bis 150 °C steigt die Scherfestigkeit an und ab 150 °C sinkt die Scherfestigkeit hin zu höheren Temperaturen. Lediglich beim GLYEO-SH Komposit zeigt sich ein Plateau der Scherwerte bis 185 °C und erst danach ein Abfallen der Scherfestigkeiten. Der Trend zwischen 80 °C und 150 °C lässt sich mit den Erkenntnissen aus Kapitel 4.2.1 verstehen. Demnach ist die Kondensationsreaktion der Si–OH-Gruppen erst bei 150 °C weitestgehend abgeschlossen. Auch der Haftmechanismus basiert auf einer Kondensationsreaktion, nämlich der Reaktion von Si–OH-Gruppen mit Oberflächenhydroxiden. Deshalb kann angenommen werden, dass diese Reaktion ebenfalls erst bei 150 °C abgeschlossen ist. Die Haftfestigkeit steigt also bis zu der Temperatur, die nötig ist, damit alle Si–OH-Gruppen mit der Kupferoberfläche reagieren [108]. Dies ist bei 150 °C der Fall.

Wird oberhalb von 150 °C ausgehärtet, sinkt die Scherfestigkeit leicht ab. Dies wird zum Teil durch die Degradation verursacht, welche in der FTIR und Head Space Analyse beobachtet wurde [108]. Da der Haftmechanismus bei Einsatz des MTMO auf Silberoberflächen ein anderer ist, zeigt sich ein leicht differenter Verlauf der Daten. Die Scherfestigkeit sinkt schwächer als bei den Varianten, die ausschließlich GLYEO enthalten. Die Bindung der Thiol-Gruppe

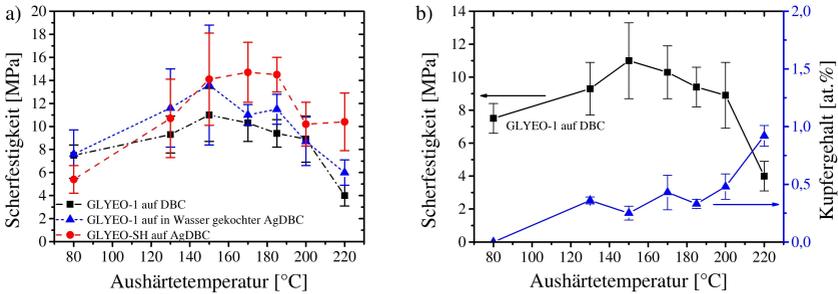


Abbildung 4.18: In a) sind Scherfestigkeiten verschiedener Rezepturen und Substrate in Abhängigkeit der Aushärtetemperatur gezeigt. b) zeigt außerdem noch die Kupferkonzentration gemessen per EDS an der Unterseite der Scherkörper nach dem Abscheren von einem DBC Substrat. Modifiziert aus [108]

macht das MTMO für einen thermischen Abbau bei diesen Temperaturen weniger angreifbar [108].

Es zeigt sich aber noch ein weiterer Unterschied: Bei 220 °C ist im Falle der Proben auf Kupfer ein drastischer Einbruch der Scherfestigkeiten zu beobachten. Jedoch begründet sich das nur zum Teil mit der Degradation des GLYEOs, ebenso trägt die sich bildende Kupferoxidschicht dazu bei. Der Zusammenhang zwischen Verbundfestigkeit und Kupferoxidbildung ist bekannt. Insbesondere die Wirkung auf die Haftung von Epoxidmoldmassen [124] und von Polyimiden [125] auf Kupfer wurde untersucht. Aus den Zeit- sowie Temperaturabhängigkeiten wurden gefolgert, dass die Oxidschichtdicke ein entscheidender Parameter ist. Erklärt wurde der Rückgang der Verbundfestigkeit mithilfe des Kirkendallvoidenings [108, 125]. Es bilden sich an der Grenzfläche zwischen Kupfermetall und Kupferoxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) Poren, die den Kontakt schwächen. Es wird angenommen, dass dieses Phänomen genauso bei den Proben dieser Arbeit auftrat.

Aufgrund der Schwächung der Kupfermetall/Kupferoxid Grenzfläche verbleibt beim Abscheren Kupferoxid am Scherkörper [108]. Dies konnte sowohl durch

eine Rotfärbung der Unterseite des Scherkörpers, als auch mittels EDS Analyse des Kupfergehalts nachgewiesen werden (siehe Abbildung 4.18b). Somit war beim Schertest nicht die Grenzfläche zwischen Vergussmasse und Oberfläche des Substrates das schwächste Glied, sondern die Grenzfläche zwischen Oxidschicht und Metall. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die ASV keine Barriere gegenüber einer Oxidation des darunterliegenden Metalls darstellt. Ursächlich einer geringen Porosität der ASV ist sie nicht gasdicht und verhindert deshalb die Oxidation nicht. Für die Anwendung könnte dies ein Problem darstellen, vor allem für Anwendungen in korrosiven Gasen. Für Anwendungen an der Luft ist in weiteren Tests zu prüfen, ob es ein Problem darstellt.

Da die besten Scherfestigkeiten bei 150 °C erzielt wurden, wird diese Temperatur weiterhin als Aushärtetemperatur für die GLYEO basierten ASV verwendet. Im Folgenden soll die Temperaturbelastbarkeit geprüft werden. Dazu soll zum einen unter Temperatur abgeschert werden, was dem realen Fall eines aufgeheizten Leistungselektronikmodul nahe kommt. Zum anderen werden Proben nach längerer Auslagerung bei erhöhten Temperaturen im kalten Zustand abgeschert, was eventuelle Degradationseffekte sichtbar machen soll. Die Festigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur, bei der abgeschert wurde, sind in Abbildung 4.19 gezeigt. Bei allen gezeigten Varianten offenbart sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Scherfestigkeit und der Temperatur. Allerdings manifestiert sich kein Unterschied zwischen verschiedenen GLYEO Gehalten in der Rezeptur, wie mithilfe der Varianten GLYEO-1 und GLYEO-3 bewiesen. Hingegen weist die GLYEO-SH ASV auf AgDBC Substraten ein höheres Niveau und einen moderateren Rückgang der Scherfestigkeiten mit der Temperatur auf. Der lineare Verlauf ergibt sich aus der thermischen Energie, die für die Bindungsbrechung und damit Enthftung zur Verfügung gestellt wird [108]. Der schwächere Rückgang beim GLYEO-SH Komposit lässt vermuten, dass die Aktivierungsenergie zur Enthftung größer ist als bei den anderen Varianten.

Ein linearer Zusammenhang zwischen Festigkeit und Temperatur wurde bereits von Vettegren et al. [126] bei Epoxidharzen festgestellt. Sie beschrieben die

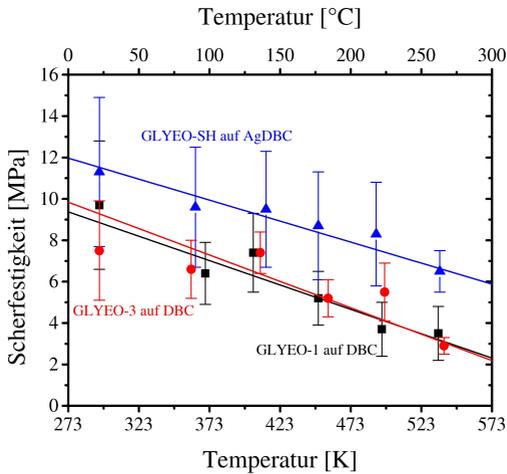


Abbildung 4.19: Scherfestigkeit in Abhängigkeit der Temperatur, die das Substrat aufwies während der Prüfung. Es zeigt sich ein linearer Verlauf mit der Temperatur, bei dem der GLYEO-SH Komposit die besten Scherfestigkeiten aufzeigte. Modifiziert aus [108]

Festigkeit  $\sigma$  mittels einer Aktivierungsenergie  $U_0$ , einem Aktivierungsvolumen  $\gamma$ , der Boltzmannkonstante  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$  und der Zeit bis zum Bruch  $\tau$ , sowie der Konstante  $\tau_0 = 10^{-13} \text{s}$  wie in Gleichung 4.1 gezeigt.

$$\sigma = \frac{U_0}{\gamma} - \frac{k_B T}{\gamma} \ln \left( \frac{\tau}{\tau_0} \right) \quad (4.1)$$

Besonders interessant ist dabei die Aktivierungsenergie  $U_0$ . Diese stellt ein Maß für die Energie dar, die nötig ist, um Bindungen an einer Risspitze zu brechen. Die Aktivierungsenergien der linearen Regression in Abbildung 4.19 sind in Abbildung 4.20 und in Tabelle 4.2 dargestellt. Außerdem sind einige Literaturwerte von Bindungsdissoziationsenergien ausgewählter Bindungen mit aufgeführt. Im Falle des GLYEO-1 und GLYEO-3 bleiben die Werte unterhalb

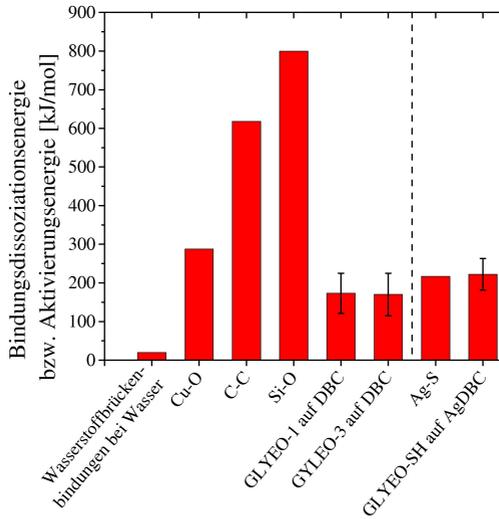


Abbildung 4.20: Bindungsdissoziationsenergien von gängigen Bindung aus der Literatur ([21, 100]) zusammen mit den hier ermittelten Aktivierungsenergien für den Bindungsbruch. Werte aus [108]

derer typisch für kovalente Bindungen. Für den GLYEO-SH Komposit allerdings passt die Aktivierungsenergie sehr gut zur Bindungsdissoziationsenergie von Ag–S.

Aus dem Vergleich der Werte ergibt sich, dass im Falle des GLYEO-1 und GLYEO-3 ein Bindungsmix aus kovalenten Bindungen und schwächeren Wechselwirkungen, wie beispielsweise Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, vorliegt [108]. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu einem großen Teil als Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen. Die Si–OH-Gruppen, aus der Ringöffnung resultierende Hydroxide und die Oberflächenhydroxide, sind in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Aus der Reihe der kovalenten Bindungen ist die Cu–O-Bindung die Schwächste. Es liegt deshalb nahe, dass diese vor den anderen kovalenten Bindungen bricht. Bei Annahme eines Bindungsmixes resultiert somit, dass die Adhäsion des GLYEO-1 und GLYEO-3 Komposits zu 57 % auf kovalenten

Tabelle 4.2: Aktivierungsenergien aus linearer Regression der Daten sowie, zum Vergleich, Bindungsdissoziationsenergien einiger ausgewählter Bindungen. Werte aus [108]

<b>Bindung</b>	<b>Bindungsdissoziationsenergie bzw. Aktivierungsenergie [kJ/mol]</b>
Daten aus [21] und [100]	
Wasserstoffbrückenbindung bei Wasser	20
Ag-S	216,7
Cu-O	287,4
C-C	618,3
Si-O	799,6
Daten aus dieser Arbeit	
GLYEO-1 auf DBC	$173 \pm 52$
GLYEO-3 auf DBC	$170 \pm 55$
GLYEO-SH auf AgDBC	$222 \pm 41$

Bindungen (repräsentiert durch die Cu–O-Bindung) und zu 43 % auf Wasserstoffbrückenbindungen (repräsentiert von den Wasserstoffbrückenbindungen im Falle des Wassers) basiert [108].

Für den GLYEO-SH ergibt sich aus den gleichen Überlegungen ein anderes Bild: Hier stimmt die Aktivierungsenergie zum Bruch mit der Bindungsdissoziationsenergie der Ag–S-Bindung überein. Mithilfe der vorliegenden Daten kann allein der kovalente Beitrag als Erklärung für die Haftung angeführt werden [108]. Die Bindung mittels der Thiol-Gruppen ist sehr effektiv und liefert infolgedessen sowohl höhere Scherwerte bei Zimmertemperatur als auch bei erhöhten Temperaturen.

Bei alleiniger Betrachtung der Scherfestigkeit scheint das MTMO als Zusatz zu der Vergussmasse zielführend zu sein. Der Vorteil dieser sehr effektiven Anbindung mittels der SH-Gruppen sei im Folgenden an weiterführenden Versuchen gezeigt. Dafür wurden die Proben für längere Zeit erhöhten Temperaturen ausgesetzt.

Zum Testen der Adhäsionseigenschaft nach längerer Temperatureinwirkung wurden die Proben nach dem Aushärten für 100 h bei verschiedenen Temperaturen ausgelagert. Nach deren Abkühlung wurden sie im Schertest geprüft. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.21 gezeigt. Die Progression der Werte beider Komposite (GLYEO-1 und GLYEO-SH) sind nahezu identisch. Die Scherfestigkeit nach Auslagerung bei 100 °C übersteigt die der nicht ausgelagerten Referenz. Wird allerdings bei über 100 °C ausgelagert, so fällt die Scherfestigkeit drastisch ab, bis auf unter 5 MPa. Der initiale Anstieg könnte aufgrund von einer Nachhärtung stattfinden und/oder einer Relaxation an der Grenzfläche. Letztere könnte vorhandene Spannungen reduzieren, die beispielsweise von der Schwindung des Komposits verursacht wurden. Eine solche Spannungsrelaxation wird hingegen nur im Kupfer erwartet, da sich die Vergussmasse spröde und steif verhält. Ein plastisches Fließen des Kupfers, vor allem bei leicht erhöhten Temperaturen, scheint jedoch realistisch.

Die bei Temperaturen > 100 °C verringerte Scherfestigkeit erklärt sich durch die Degradation des GLYEOs. Diese wirkt gleichermaßen bei beiden Rezepturen. Die Versuche bei langen Temperaturlagerungen sind deshalb eher ein Maß für die Degradation der keramischen Umhüllmasse, als es die Schertests unter kurzzeitiger Temperaturbelastung sind. Ein Indiz dafür liefert die Änderung der Bruchart. Beim GLYEO-1 Komposit sind bei niedrigen Temperaturen ( $\leq 200$  °C) gemischte Brüche (zum Teil adhäsiv, zum Teil kohäsiv) zu beobachten, während bei erhöhten Temperaturen ( $\geq 220$  °C) zunehmend kohäsive Brüche provoziert wurden. Obwohl bei hohen Temperaturen  $\geq 220$  °C eine Schwächung der Cu/Cu<sub>2</sub>O Grenzfläche auftritt (siehe Abbildung 4.18b) wechselt die Bruchart zu kohäsiv und nicht zu adhäsiv. Infolge der Degradation des GLYEOs wird nicht nur die Verbindung zwischen Vergussmasse und Substrat

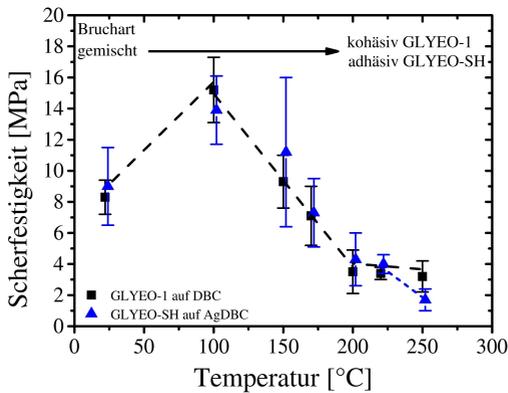


Abbildung 4.21: Scherfestigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur bei der sie 100 h lang ausgelagert wurden. Beide Vergussrezepturen zeigen eine deutliche Minderung der Scherfestigkeit bei hohen Temperaturen.

verschlechtert, sondern auch die intrinsische Festigkeit. Letztlich wird diese so stark geschädigt, dass die Festigkeit des Komposits geringer ist, als die der geschwächten Cu/Cu<sub>2</sub>O Grenzfläche. Beim Schertest versagt die schwächste Stelle, weshalb vermehrt kohäsive Brüche auftreten.

Im Falle des GLYEO-SH Komposits auf Silber ändert sich die Bruchart von kohäsiv bei Temperaturen bis 220 °C zu adhäsiv bei 250 °C. Dies verdeutlicht die sehr gute Anbindung der Mercaptogruppe an das Silber, wodurch der Komposit selbst die schwächste Stelle ist. Erst bei hohen Temperaturen bildet sich aufgrund der Schwefelfunktionalität eine recht dicke Silbersulfidschicht zwischen Vergussmasse und Substrat. Diese dicke Sulfidschicht scheint ebenfalls (wie bei Cu/Cu<sub>2</sub>O) keine gute Haftung am darunterliegenden Silber aufzuweisen. Die abgescherten Probekörper weisen eine schwarze Verfärbung an der Unterseite auf, welche auf Ag<sub>2</sub>S hindeutet. Daher wurde die Silbersulfidschicht vom Silbermetall abgezogen und stellte beim Schertest die schwächste Stelle dar. Bilder der Substrate auf denen die Bruchart und die Verfärbungen nach dem Abscheren zu erkennen sind, werden im Anhang in Abbildung A.3 gezeigt.

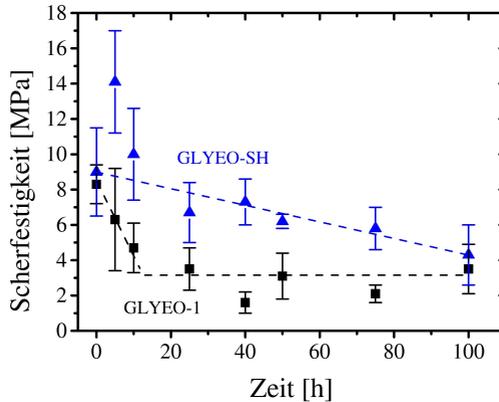


Abbildung 4.22: Scherfestigkeit als Funktion der Zeit für Proben, die bei 200 °C ausgelagert wurde. Der GLYEO-SH Komposit zeigt einen langsameren Rückgang der Scherfestigkeit im Vergleich zum GLYEO-1 Komposit.

In welcher Zeit die Reduktion der Scherfestigkeit stattfindet, soll bei 200 °C näher betrachtet werden. In Abbildung 4.22 ist die Scherfestigkeit als Funktion der Auslagerungsdauer bei 200 °C gezeigt. Die Scherfestigkeit des GLYEO-1 Komposits fällt rasch ab und verändert sich zwischen 25 h und 100 h nicht mehr. Anders beim GLYEO-SH Komposit auf der Silberoberfläche des AgDBC Substrates. Der Rückgang ist deutlich langsamer als beim GLYEO-1 Komposit. Erst nach 100 h ist die Scherfestigkeit vergleichbar zu der des GLYEO-1 Komposits. Dies zeigt deutlich den Einfluss der Degradation des GLYEOs, wirft aber gleichzeitig die Frage auf, wieso der GLYEO-SH Komposit nicht das selbe Verhalten zeigt, obwohl er genauso das GLYEO enthält. Der Unterschied ist, dass das GLYEO in diesem Fall nicht die Komponente ist, die für die Haftung zum Substrat zuständig ist. Aus diesem Grund ist der Einfluss der Degradation des GLYEOs deutlich geringer und tritt zeitverzögert auf.

Zwar ist die Scherfestigkeit bei 200 °C mit um die 4 bis 5 MPa bereits recht gut, jedoch wäre es besser, wenn sie gleichbleibender auf einem hohen Niveau bliebe. Dennoch sind das die bisher höchsten gemessenen Scherfestigkeiten bei

diesen Temperaturen. Sowohl das Ormocer als auch der Acrylharzzusatz zeigten deutlich niedrigere Scherfestigkeiten bei 200 °C. Der Ansatz, ASe für die Vergussmassen zu verwenden, scheint somit zielführend. Allerdings ist nicht nur die Haftung wichtig. Die Funktion unter Feuchtigkeit ist ein entscheidender Faktor, der im nächsten Kapitel genauer untersucht werden soll.

### **Feuchtigkeitseinfluss**

Die Eigenschaften unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit, sind für Vergussmassen wichtige Größen, darunter beispielsweise: Festigkeit, elektrischer Widerstand, Durchschlagsfestigkeit, Haftung, usw.. Es ist daher vorteilhaft, wenn die Vergussmassen möglichst wenig Wasser aufnehmen. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass sich die Eigenschaften entsprechend nur geringfügig ändern. Bei größeren Wasseraufnahmen sind stärkere Änderungen der Eigenschaften möglich, wie beispielsweise für die elektrische Leitfähigkeit und die dielektrischen Eigenschaften von Epoxidkompositen von Gonon et al. [127] gezeigt. Zwar könnte sich der Einfluss von Wasser im steifen und anorganischen Netzwerk auf eine andere Art und Weise ausprägen, trotzdem wird ebenfalls bei den keramischen Umhüllmassen ein signifikanter Effekt auf die elektrische Leitfähigkeit vermutet. Insbesondere wenn aufgrund exzessiver Wasseraufnahme Perkolationspfade entstehen wird erwartet, dass die elektrische Leitfähigkeit drastisch steigt. Deshalb ist es erstrebenswert die Wasseraufnahme der keramischen Umhüllmasse möglichst gering zu halten.

Zur Bewertung der Wasseraufnahme der Vergussmassen wurden zylinderförmige Proben bei 85 °C und 85 % relativer Luftfeuchtigkeit in einen Klimaschrank gelegt. Die Wasseraufnahme wurde bei regelmäßigen Entnahmen gravimetrisch bestimmt. Die Feuchtigkeitsaufnahme (repräsentiert durch das Gewicht der Probe bezogen auf den Anfangswert) als Funktion der Zeit ist in Abbildung 4.23 und Abbildung 4.24 gezeigt.

Zunächst sollen die zwei Modelle zur Beschreibung der Wasseraufnahme verglichen werden. Diese sind das Fick'sche Modell [79, 80] und Nicht-Fick'sche

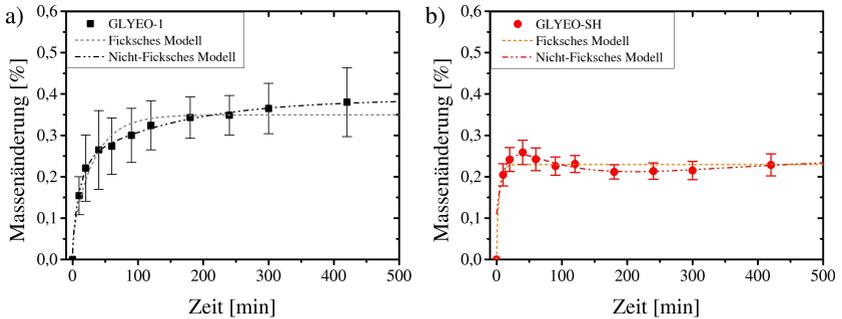


Abbildung 4.23: Gezeigt ist in a) die zeitliche Entwicklung der Massenänderung des GLYEO-1 Komposits gefittet mit dem Fick'schen Modell und dem Nicht-Fick'schen-Modell. Gleiches in b) für den GLYEO-SH Komposit. Für beide Komposite liefert das Nicht-Ficksche Modell die bessere Übereinstimmung. Für den Fall des GLYEO-SH ist dies physikalisch nicht sinnvoll.

Modell [74], welche in Kapitel 2.3.1 vorgestellt wurden. Die dort gezeigte Summe wurde bis  $n = 2$  entwickelt, da die Terme für größere Werte von  $n$  nur geringe Beiträge zur Summe leisten. Die angenäherten Modelle und dazugehörige Daten der Wasseraufnahme sind in Abbildung 4.23a und b gezeigt. Für den GLYEO-1 Komposit (wie für die Komposite GLYEO-2 und GLYEO-3) liefert das Nicht-Ficksche Modell eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den Messdaten. Bei diesen Varianten scheint also während der Wasseraufnahme noch ein Reorganisieren der Moleküle zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken stattzufinden. Des Weiteren ist ein Lösen der zuvor erwähnten Degradationsprodukte im Porenwasser denkbar. Dieses Auswaschen des Komposits würde es ermöglichen weiteres Wasser über die Zeit aufzunehmen. Letztlich ist für eine korrekte Beschreibung der Wasseraufnahme der Relaxationsterm notwendig, welcher nur im Nicht-Ficksche Modell beinhaltet ist.

Die Progression der Wasseraufnahme des GLYEO-SH Komposits unterscheidet sich von denen des GLYEO-1, GLYEO-2 und GLYEO-3 Kompositen. Es findet bereits nach sehr kurzen Zeiten eine Sättigung statt und es ist keine weitere Wasseraufnahme feststellbar. Zwar liefert das Nicht-Ficksche Modell den

besseren Fit, dieser ist jedoch physikalisch nicht sinnvoll. Um die Daten zu beschreiben, wird der Parameter  $M_{\infty,NF} < 0$  was entgegen der Theorie ist und nicht mehr dem Relaxationsterm aus [74] entspricht (siehe dazu Kapitel 2.3.1). Das Überschießen der Wasseraufnahme kann so zwar beschrieben werden, hat aber nichts mehr mit dem ursprünglichen Zweck des Relaxationstermes zu tun. Es wird daher im Falle des GLYEO-SH das Fick'sche Modell verwendet. Phänomenologisch kann das Überschießen am Anfang zum Beispiel an einer Kondensation des Wassers an der kalten Probe liegen. Sobald diese warm wird, geht überschüssiges Wasser wieder in die Gasphase und die Probe wird etwas leichter.

In Abbildung 4.24 sind die verschiedenen Rezepturen in einem Graphen dargestellt. Es fällt auf, dass weiterhin in der Menge der Wasseraufnahme ein deutlicher Unterschied zwischen den GLYEO-1, GLYEO-2 sowie GLYEO-3 Kompositen und den Proben der GLYEO-SH Rezeptur besteht. Die GLYEO-SH Proben nehmen mit einer Massenzunahme von  $(0,230 \pm 0,005) \%$  deutlich weniger Wasser auf, als die übrigen Proben mit über  $0,35 \%$ . Die Proben GLYEO-1, GLYEO-2 und GLYEO-3, dessen Unterschied im AS-Gehalt liegt, zeigen keinen einheitlichen Trend bezüglich der Massenzunahme. Bei Begutachtung der Gesamtwasseraufnahme (siehe Tabelle 4.3 repräsentiert durch  $M_{\infty,F} + M_{\infty,NF}$ ) lassen sich in Anbetracht der Fehlerbalken in Abbildung 4.24 kaum signifikante Unterschiede feststellen. Es sei geschlussfolgert, dass die Wasseraufnahme innerhalb der hier getesteten Grenzen nicht von dem AS-Gehalt abhängt. Dies verhält sich analog zu den Schertests, bei denen ebenso keine signifikanten Unterschiede zwischen dem GLYEO-1 und GLYEO-3 Komposit festgestellt werden konnten. Sehr wohl ist die Wasseraufnahme (wie auch die Scherfestigkeiten) allerdings eine Funktion der Art des AS, was im Folgenden diskutiert werden soll.

Wie bereits in Abbildung 4.14a und b gesehen, ist ein Porennetzwerk nicht ganz vermeidbar. Das liegt zum einen am Lösemittel Ethanol, welches im Verlauf der Herstellung verdampft wird und zum anderen an der Polykondensation, die Wasser als Nebenprodukt erzeugt. In dieses Porennetzwerk kann die

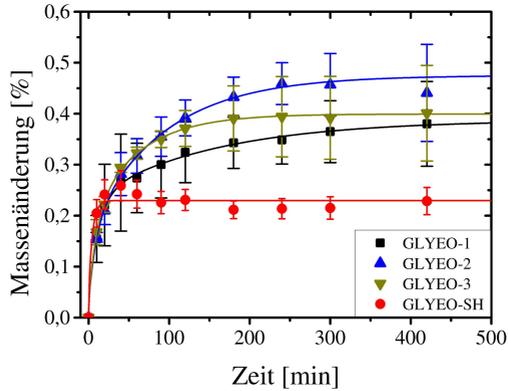


Abbildung 4.24: Die Massenänderung als Funktion der Zeit für die 4 verschiedenen Composite mit den jeweiligen Modellen. Für GLYEO-1, GLYEO-2 und GLYEO-3 wurde das Nicht-Ficksche Modell gewählt, für GYLEO-SH das Ficksche Modell.

Tabelle 4.3: Parameter aus dem Fit der Messdaten an das Ficksche bzw. Nicht-Ficksche Modell

Rezeptur	$M_{\infty,F}$ [%]	$D$ [cm <sup>2</sup> /min]	$M_{\infty,NF}$ [%]	$R$ [1/min]	$M_{\infty,F} +$ $M_{\infty,NF}$ [%]
GLYEO-1	0,23 ± 0,02	0,033 ± 0,005	0,15 ± 0,01	0,007 ± 0,002	0,38 ± 0,03
GLYEO-2	0,17 ± 0,02	0,04 ± 0,01	0,30 ± 0,02	0,011 ± 0,001	0,47 ± 0,04
GLYEO-3	0,19 ± 0,03	0,038 ± 0,009	0,21 ± 0,03	0,016 ± 0,003	0,40 ± 0,06
GLYEO-SH	0,230 ± 0,005	0,09 ± 0,03	-	-	0,230 ± 0,005

Luftfeuchtigkeit eindringen. Das Wasser kann entweder in den Festkörper diffundieren oder an der inneren Oberfläche der Vergussmasse adsorbieren. Ob und in welchem Maße es sich an der inneren Oberfläche niederschlägt und einen Wasserfilm bildet, hängt entscheidend vom Benetzungswinkel zwischen

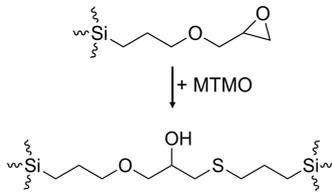


Abbildung 4.25: Struktur des GLYEO mit sehr beweglichem organischen Rest und Struktur des Reaktionsproduktes von GLYEO und MTMO mit unbeweglicherem nach zwei Seiten hin fixierten organischen Rest.

Wasser und Vergussmasse ab. Der Benetzungswinkel wiederum wird entscheidend von der Oberflächenchemie diktiert. Demgemäß nimmt die Chemie des AS einen großen Einfluss auf die Wasseraufnahme. Genauer gesagt: die Hydrophobizität des ausgehärteten ASs ist ein entscheidender Faktor. Je hydrophober die Oberfläche, desto weniger Wasser wird die Umhüllmasse aufnehmen und umgekehrt. Der Zusatz an MTMO sorgt folglich für eine hydrophobere Oberfläche.

Die Thiol-Gruppe ist prinzipiell in der Lage mit der Epoxidfunktionalität zu reagieren, wobei sich der Heterozyklus öffnet. Auf diese Weise wird die Stabilität der organischen Reste verbessert, da sie nun in zwei Richtungen per kovalente Bindungen an ein Si-Atom angeknüpft sind (siehe Abbildung 4.25). Das führt jedoch auch dazu, dass die Beweglichkeit dieser organischen Reste deutlich eingeschränkt ist, was eine optimale Wechselwirkung mit den Wassermolekülen hemmt. Somit lassen die vorliegenden Daten schließen, dass die Notwendigkeit des Relaxationstermes im Modell, sowie die höhere Wasseraufnahme, im organischen Rest des GLYEOs begründet sind. Durch Reaktion mit den Thiol-Gruppen und die daraus folgende Fixation des organischen Restes, verringert sich die Wasseraufnahme und Umorganisation der adsorbierten Moleküle bleibt aus.

Alle gemessenen Varianten haben gemeinsam, dass die errechneten Diffusionskonstanten mit  $3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{min}$  bis  $9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{min}$  deutlich größer sind, als es für die Wasserdiffusion in polymeren Kompositen berichtet wurde. Es

sind Werte von um  $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/min bis  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/min bekannt [74, 128]. Das lässt den Schluss zu, dass die Wasseraufnahme in den Festkörper der keramischen Umhüllmassen hauptsächlich über das Porennetzwerk stattfindet. Mechanistisch handelt es sich um Oberflächendiffusion und sogar Konvektion. Aus diesem Grund sind die ermittelten Diffusionskonstanten deutlich größer als diejenigen aus der Literatur. Würden die keramischen Umhüllmassen eine geschlossene Porosität aufweisen, wäre zu erwarten, dass die Diffusionskonstanten deutlich geringer ausfielen.

Die bis hierher diskutierte Wasseraufnahme ergibt sich bei Lagerung der Proben für bis zu 500 min in feuchter Atmosphäre (85 °C und 85 % relative Luftfeuchtigkeit). Werden die Proben länger als 500 min im Klimaschrank bei 85 °C und 85 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert, zeigt sich ein deutlicher Rückgang der Masse. Es sei explizit erwähnt, dass es sich dabei nicht um einen einfachen Trocknungseffekt des vorher aufgenommenen Wasser handelt, da die Proben nicht aus der feuchten Atmosphäre entnommen wurden. Dieses Verhalten ist in Abbildung 4.26 dargestellt. Der Masseverlust ist sogar so groß, dass das Gewicht der Probe unter den Startwert vor der Prüfung fällt. Die Massenrückgänge können mittels der Formel 4.2 in Anlehnung an eine Kinetik 1. Ordnung beschrieben werden.

$$\Delta M = m_{tot} \cdot \exp^{-k \cdot t} + m_{\infty} \quad (4.2)$$

Dabei ist  $\Delta M$  die Massenänderung in %,  $m_{tot}$  der absolute Massenrückgang,  $k$  die Geschwindigkeitskonstante,  $t$  die Zeit und  $m_{\infty}$  die Massenänderung  $\Delta M$  für  $t \rightarrow \infty$  (Parameter aus Fits siehe Tabelle 4.4). Wieder zeigt sich ein deutlicher Unterschied der Komposite GLYEO-1, GLYEO-2, GLYEO-3 zu dem Komposit GLYEO-SH. Die GLYEO-SH Variante weist einen deutlich geringeren Masserückgang im geprüften Zeitraum auf. Der Massenrückgang kann auf unterschiedliche Phänomene zurückgeführt werden:

- a) Übrig gebliebene Ethoxy-Gruppen am Silizium hydrolysieren zu Si–OH Gruppen.

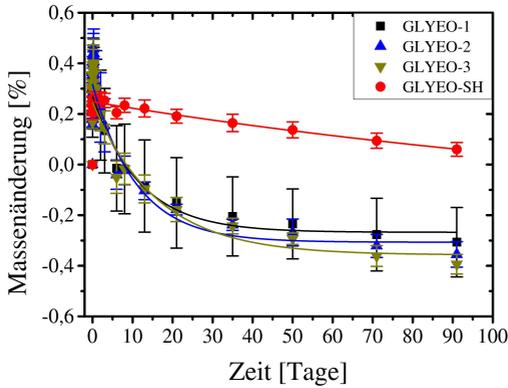


Abbildung 4.26: Massenänderung der Proben bei Lagerung im Klimaschrank für lange Zeiten. Massenrückgang deutet auf Ausgasung des organischen Restes hin.

Tabelle 4.4: Parameter aus dem Fit der Massen nach Feuchtelagerung in Anlehnung an Kinetik 1. Ordnung.

Rezeptur	$m_{tot}$ [%]	$k$ [1/min]	$m_{\infty}$ [%]
GLYEO-1	$0,52 \pm 0,04$	$0,00006 \pm 0,00001$	$-0,27 \pm 0,02$
GLYEO-2	$0,61 \pm 0,05$	$0,00006 \pm 0,00001$	$-0,31 \pm 0,02$
GLYEO-3	$0,59 \pm 0,05$	$0,000043 \pm 0,000009$	$-0,36 \pm 0,03$
GLYEO-SH	$0,5 \pm 0,4$	$0,000004 \pm 0,000004$	$-0,2 \pm 0,4$

- b) Es findet ein Nachhärten mittels voranschreitender Kondensationsreaktionen aufgrund übrig gebliebener Si–OH Gruppen statt, was die Abspaltung von Wasser zur Folge hat.
- c) Der organische Rest des GLYEOs ist hydrolytisch aktiv, reagiert also mit der Luftfeuchtigkeit resultierend in dessen Abspaltung und geht anschließend in die Gasphase über.

a) und b) müssten in selbem Maße ebenfalls bei dem GLYEO-SH Komposit auftreten. Diese Erklärungen scheinen daher weniger wahrscheinlich für den vorliegenden Fall. c) hingegen würde den Unterschied zwischen den Rezepturen erklären. Wie im vorangegangenen Abschnitt erklärt, können die Thiol-Gruppen mit der Epoxid-Gruppe reagieren, was zu einer Stabilisierung des organischen Restes am GLYEO führt. Aufgründessen kann der organische Rest dann nicht mehr so leicht abgespalten werden und es resultiert ein langsamerer Masseverlust während der Lagerung bei den Lagerbedingungen von 85 °C und 85 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Um den Einfluss der aufgenommenen Feuchtigkeit auf die elektrischen Eigenschaften zu prüfen, wurden Isolationsversuche mithilfe eines High Humidity High Temperature Reverse Bias (H3TRB)-Aufbaus durchgeführt. Dazu wurden zwischen zwei versilberten Leiterzügen einige Tropfen der Vergussmasse plaziert (siehe Abbildung 4.27a), sodass letztere in direktem Kontakt zu beiden Silberoberflächen stehen. Anschließend wurde eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Leiterzügen angelegt. Der Test wurde in einer Klimakammer bei 85 °C und 85 % rel. Luftfeuchte durchgeführt. Gemessen wurde der Leckstrom, welcher über die keramische Umhüllmasse ausgehend von den Leiterzügen fließt (siehe Abbildung 4.27b). Der Leckstrom steigt bereits stark beim Hochfahren der Luftfeuchtigkeit auf den Sollwert, der circa nach 0,5 h erreicht wurde. Nach knapp über 4 h, bzw. knapp über 6 h, steigt der Strom sogar sprunghaft an. Das Verhalten lässt sich somit in zwei Bereiche aufteilen: Die erste Phase, worin der Leckstrom anschwillt und in einem Plateau mündet, deutet auf das Ablaufen elektrochemischer Reaktionen hin. Die zweite Phase, repräsentiert durch die sprunghaften Zunahmen, stellt einen Kurzschluss der beiden Leiterzüge dar.

Aus der gesamtheitlichen Betrachtung der Phasen wird vermutet, dass auf der anodischen Seite zunächst eine Silberoxidation stattfindet. Die Silberionen können anschließend mittels Elektromigration zur Kathode wandern, sich dort abscheiden und Dendriten ausbilden. Die Elektromigration kann besonders effektiv durch das Porennetzwerk der keramischen Umhüllmasse erfolgen.

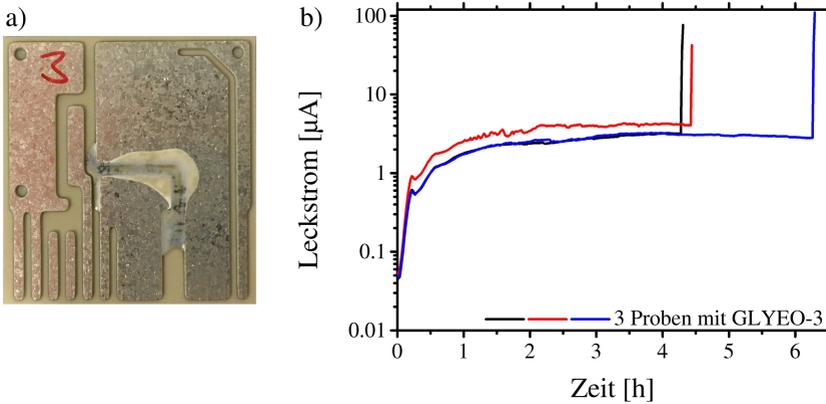


Abbildung 4.27: a) Bild einer Probe die Silberdendriten aufwies, zu erkennen als dünne schwarze Striche auf der Vergussmasse. b) Leckstrom als Funktion der Zeit in der Anstieg sowie Kurzschluss verursacht von Dendriten zu sehen ist.

Sowohl die elektrochemische Reaktion, als auch die größer werdenden Dendriten und damit die Verringerung des Isolationsabstandes, tragen zum Ansteigen des Leckstroms bei. Die Dendriten können direkt im Porennetzwerk und/oder an der Oberfläche der keramischen Umhüllmasse wachsen. Sobald ein Dendrit die Isolationsstrecke überwunden hat, kommt es zum Kurzschluss. In Abbildung 4.27a sind die Dendriten als dünne schwarze Linien in der Vergussmasse zu erkennen, welche beide Leiterzüge über den Ätzgraben des Substrates hinweg verbinden. (Anmerkung: vor dem Test in der H3TRB Anlage war die Vergussmasse weiß ohne jegliche schwarze Verfärbungen.) Aufgrund der geringen Vergusshöhe sind die Dendriten bereits ohne anschleifen der Probe, an der Oberfläche zu sehen. Aus weiteren Versuchen ist jedoch bekannt, dass bei einer dickeren Vergusshöhe ebenfalls Dendritenbildung stattfindet. Diese ist dann allerdings nicht so einfach von oben erkennbar.

Die Dendritenbildung wird auf den organischen Rest des GLYEOs als Verursacher zurückgeführt. Wie bereits in Kapitel 4.2.1 gezeigt, ist der organische Rest in der Lage die Probe zu verlassen, wenn erhöhte Temperaturen vorliegen.

Des Weiteren wurde die Massenabnahme in Abbildung 4.26 auf die hydrolytische Aktivität des organischen Restes zurückgeführt. Beide Beobachtungen deuten darauf hin, dass der organische Rest, Fragmente davon, sowie deren Derivate, im Feuchtigkeitsfilm vorhanden sind, der sich infolge der Wasseraufnahme bildet. Auf diese Weise kann der pH-Wert dieses Wassers erheblich beeinflusst werden. Um das zu validieren, wurde ausgehärtetes GLYEO pulverisiert und in vollentsalztem Wasser für 24 h bei 85 °C gelagert. Der pH-Wert des Wassers vor dem Test war 7,1 und sank auf 2,5 nach dem Test. Damit ist gezeigt, dass bei der Degradation wasserlösliche Spezies entstehen. Diese müssen sowohl Silberoxidation ermöglichen, als auch ein Medium bilden, in dem die Silberionen mobil sind. Offensichtlich ist dies für die wasserlöslichen Degradationsprodukte des GLYEOs der Fall.

Das GLYEO funktioniert als haftvermittelnde Substanz sehr gut, birgt dagegen das Problem seines organischen Restes. Dieser ist für eine Degradation verantwortlich, der die Probekörper gelblich verfärbt, die Haftung über längere Zeit vermindert und letztlich zu katastrophalem Silberdendritenwachstum führt. Aus diesen Gründen muss nach einem AS als Ersatz für das GLYEO gesucht werden, das keine derartig negativen Effekte verursacht, gleichzeitig hingegen ähnlich gute Hafteigenschaften aufweist. Im anschließenden Kapitel 4.2.2 ist eine mögliche Lösung dieser Problemstellung präsentiert.

## 4.2.2 OligoMTES basierte Umhüllmasse

In Kapitel 4.2.1 wurde das GLYEO genau untersucht, die Vorzüge des GLYEOs bezüglich der Haftung, jedoch ebenso die nachteiligen Eigenschaften hinsichtlich der thermischen Beständigkeit und elektrischen Isolation unter Feuchtigkeit. Die gute Adhäsion wurde auf die Si–OH-Gruppen zurückgeführt (zumindest im Falle der Haftung auf Kupfer). Für die schlechte thermische Beständigkeit und die große Wasseraufnahme ist der organische Rest des GLYEOs verantwortlich. Gesucht ist folglich ein AS, das sich zu Erzeugung von Si–OH-Gruppen hydrolysieren lässt, aber einen thermisch beständigen organischen Rest aufweist. Solch ein AS ist das Methyltriethoxysilan (MTES). Die Methylgruppe ist äußerst unreaktiv, sodass eine gute thermische Beständigkeit erwartet wird. Das MTES weist allerdings bei stöchiometrischer Umsetzung mit Wasser einen hohen Ethanolgehalt nach der Hydrolyse auf. Dies ist nicht vorteilhaft, da sich dadurch Prozesszeiten deutlich verlängern, die nötig sind, um das Ethanol abzdampfen. Es könnte im Vorhinein ein Teil des Ethanols verdampft werden, um das zu umgehen. Nichtsdestotrotz würde die große Menge an Wasser, die bei der Kondensationsreaktion entsteht, gleich bleiben und eine große Aushärteschwindung verursachen.

Eine elegantere Lösung für dieses Problem ist demnach die in Kapitel 3.1.3 beschriebene Herstellung eines Oligomers. Mithilfe dieses Prozesses wird ein gewisser Anteil der Si–OH-Gruppen bereits im Vorhinein vernetzt. Es stehen deshalb im Oligomer weniger Si–OH-Gruppen zur Verfügung als im ursprünglichen MTES bei vollständiger Hydrolyse. Das hat zur Folge, dass bei der Hydrolyse des Oligomers weniger Ethanol entsteht und bei der Kondensationsreaktion weniger Wasser frei wird. Die Ergebnisse, die mit diesem OligoMTES Komposit erzielt wurden, sind anschließend dargelegt.

### Charakterisierung

Wie im Falle des GLYEOs, soll beim OligoMTES zunächst die Aushärtung betrachtet werden. Das FTIR Spektrum des OligoMTES weist eine deutlich

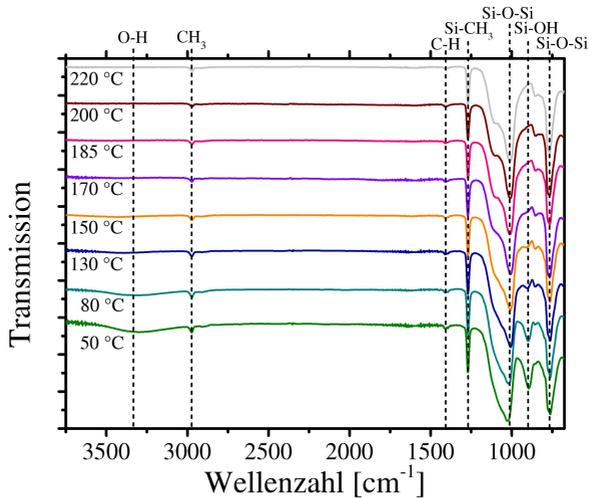


Abbildung 4.28: FTIR Spektrum des oligomeren MTES bei verschiedenen Temperaturen ausgehärtet für 5 h. Der Rückgang der Si-OH Bande ist deutlich zu sehen.

geringer Bandenvielfalt (siehe Abbildung 4.28) auf und es gibt keine Bande, die mit der Si-OH Absorption überlappt. Dies ermöglicht eine detaillierte Analyse der Aushärtereaktion. Zunächst ist in Abbildung 4.28 zu sehen, dass die Si-OH Bande, analog zum GLYEO, mit zunehmender Temperatur kleiner wird. Ebenfalls ist die Bande bei 150 °C nahezu komplett verschwunden, was die Aushärtung bei dieser Temperatur empfiehlt. Im Vergleich zum GLYEO ist beim OligoMTES jedoch festzustellen, dass keine der anderen Banden verschwindet. Besonders die Si-C Bande bleibt unverändert, welche die Bindung zwischen dem Silizium und der Methyl-Gruppe repräsentiert. Somit ist im FTIR Spektrum keinerlei Degradation des organischen Restes (hier eine Methyl-Gruppe) erkennbar und daher eine deutliche Verbesserung gegenüber dem GLYEO erzielt. Die geforderte Eigenschaft eine temperaturbeständige Verbindung herzustellen, wurde demnach bis mindestens 220 °C erfüllt. Für Temperaturen oberhalb 220 °C sei auf die im weiteren gezeigten Thermogravimetrie-messungen verwiesen (vergleiche Abbildung 4.33) Um nun eine

detailliertere Analyse der Aushärtung (Kondensationsreaktion) vorzunehmen, wurde das hydrolysierte OligoMTES unterschiedlich lange bei verschiedenen Temperaturen ausgehärtet. Anschließend wurden FTIR Spektren der Proben aufgenommen. Die Bande der Si–OH-Gruppe wurde integriert und die Flächen als ein Maß verwendet für die Menge der Si–OH-Gruppen in der Probe. Die Flächen wurden jeweils auf die Fläche einer Nullprobe normiert, sodass relative Werte erhalten sind.

In Abbildung 4.29 ist zu sehen, dass die endotherme Kondensationsreaktion temperaturabhängig ist. Die Ergebnisse lassen sich mittels eines Modells der Kinetik 2. Ordnung beschreiben. Diese ist typisch für Reaktionen zweier identischer chemischer Gruppen, die zu einer verknüpft werden. Die Kinetik 2. Ordnung ist in Gleichung 4.3 dargestellt. Die Fläche der Si–OH Bande ( $[\text{Si} - \text{OH}]$ ) ist damit durch die Fläche der Bande zum Zeitpunkt  $t = 0$  ( $[\text{Si} - \text{OH}]_0$ ) und der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  beschrieben.

$$[\text{Si} - \text{OH}] = \frac{1}{\frac{1}{[\text{Si} - \text{OH}]_0} + kt} \quad (4.3)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist eine Funktion der Temperatur ( $k(T)$ ). Dieser Zusammenhang lässt sich mittels der Arrhenius-Gleichung beschreiben (siehe Gleichung 4.4 und Abbildung 4.30), in die ein Präexponentialfaktor  $A$ , die Aktivierungsenergie der Reaktion  $E_A$ , die universelle Gaskonstante  $R$  und die Temperatur  $T$  eingeht. Aus dem Modell geht hervor, dass die Aktivierungsenergie für die Kondensationsreaktion ( $62 \pm 13$ ) kJ/mol beträgt. Dies ist ein typischer Wert für chemische Reaktionen.

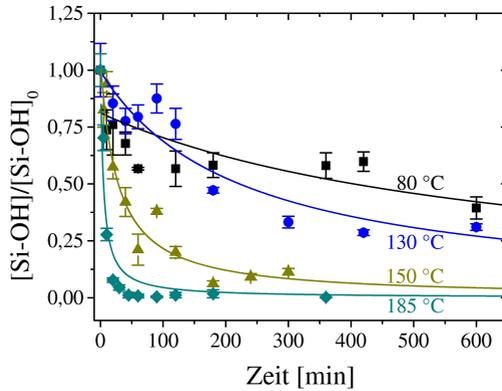


Abbildung 4.29: Fläche der Si–OH Bande normiert auf die Anfangsfläche als Funktion der Aushärtezeit bei verschiedenen Temperaturen. Die Daten wurden mittels einer Kinetik 2. Ordnung beschrieben.

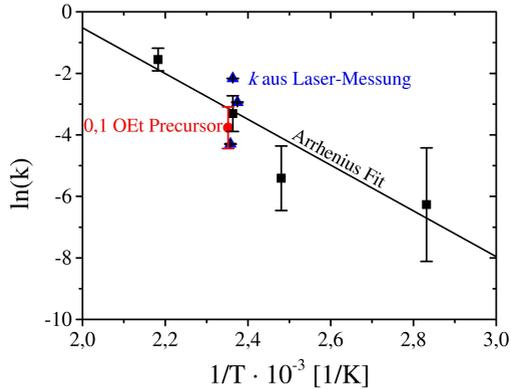


Abbildung 4.30: Arrheniusauftragung der Daten für die Geschwindigkeitskonstante, sowohl aus der FTIR Messung als auch aus der Schwindungsmessung. Die Daten lassen sich gut durch die Arrhenius-Gleichung beschreiben.

$$k(T) = A \cdot \exp^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4.4)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergie sind nicht als rein akademische Größe anzusehen. Sie geben Aufschluss darüber, wie lange bei einer bestimmten Temperatur ausgehärtet werden muss um eine ausreichende Vernetzung zu erzielen. Die Vernetzung hängt wiederum direkt mit der Festigkeit des Festkörpers zusammen und ist dementsprechend ein wichtiger Parameter. Dass die Messungen am reinen OligoMTES repräsentativ für das Verhalten im Komposit sind, wurde mittels einer Schwindungsmessung geprüft.

Die Schwindung bei der Aushärtung wurde mithilfe eines Linienlasers verfolgt, der die Oberfläche des Schlickers als Funktion der Zeit vermisst (vergleiche Abbildung 4.32a). Höhenänderungen der Schlickeroberfläche, verursacht von der Schwindung, können so detektiert werden. Bei Beschreibung dieser Schwindung mittels einer Kinetik 2. Ordnung, werden ähnliche Werten für die Geschwindigkeitskonstante erhalten, wie bei den Messungen mittels FTIR des reinen OligoMTES. Die Daten sind in Abbildung 4.30 ebenfalls eingezeichnet, um dies zu verdeutlichen. Somit lässt sich bestätigen, dass die Messungen mittels FTIR am OligoMTES das Verhalten des Komposites repräsentativ beschreiben. Demgemäß können aus den Messungen Erkenntnisse über die nötige Dauer für eine ausreichende Aushärtung geschlossen werden.

Ein Probekörper mit dem OligoMTES weist nach 5 h bei 150 °C Aushärtung eine hohe Festigkeit auf. Aus der FTIR Analyse kann berechnet werden, dass unter diesen Bedingungen ein Restgehalt von 8,4 % Si–OH Gruppen verbleibt. Dieser ist klein genug, um eine ausreichende Aushärtung zu erzielen. Ziel ist es nun, die Aushärtedauer für eine beliebige Temperatur angeben zu können. Dafür wird die Modellierung mithilfe der Arrhenius-Gleichung genutzt. Mittels der Aktivierungsenergie, dem Präexponentialfaktor und den daraus errechneten Geschwindigkeitskonstanten, kann nun die Aushärtedauer als Funktion

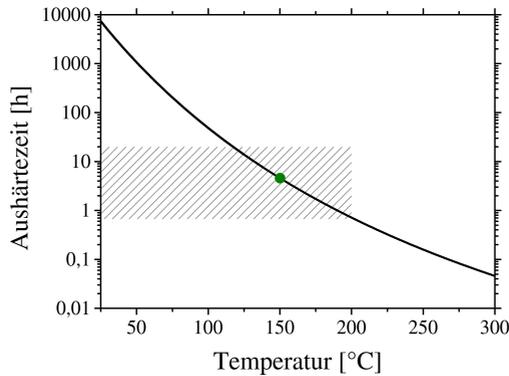


Abbildung 4.31: Die Aushärtezeit als Funktion der Temperatur auf Basis der Annahme, dass nur noch 8,5 % der Si–OH Gruppen übrig sein dürfen. Der gemustert markierte Bereich, zeigt den Applikationsinteressanten Bereich an. Die gewählte Aushärtetemperatur und daraus resultierende Zeit (grüner Punkt) liegt innerhalb dieses Bereichs.

der Aushärtetemperatur bestimmt werden (mit der Annahme von 8,4 % Rest-Si–OH-Gruppen). Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 4.31 gezeigt. Es zeigt sich ein enormer Einfluss der Temperatur auf die benötigte Aushärtezeit. Lediglich der gestreift markierte Bereich ist dabei für die Anwendung von Relevanz. Zu lange Aushärtezeiten sind nicht wirtschaftlich und zu hohe Aushärtungstemperaturen schaden den anderen Komponenten in einem realen leistungselektronischen Aufbau. Die Bedingungen 150 °C für 5 h liegen gut innerhalb des markierten Bereichs und sind daher als vorteilhaft anzusehen. Folglich werden diese Parameter weiterhin für die Aushärtung verwendet.

Die Schwindung während des Aushärtens wurde mittels der Lasermethode evaluiert, wie in Abbildung 4.32a dargestellt. Die Aushärtung während der Messung wurde bei 150 °C durchgeführt, nach vorangegangener Trocknung bei 50 °C für 18 h. Der Oligomerisierungsgrades nimmt starken Einfluss auf die Schwindung (siehe Abbildung 4.32b). Je höher er ist, desto geringer der Anteil an vernetzbaren Si–OH-Gruppen und damit auch desto kleiner die Schwindung. Der Oligomerisierungsgrad bietet großes Potential die Schwindung zu

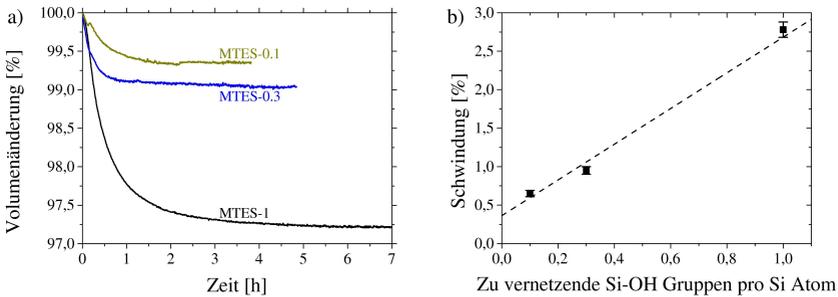


Abbildung 4.32: Schwindung aus der Lasermessmethode der verschiedenen Composite. Ein höherer Oligomerisierungsgrad führt zu einer geringeren Schwindung. Die Abhängigkeit der Schwindung von dem Anteil an Si–OH-Gruppen die vernetzt werden müssten ist linear.

verringern. Allerdings verhält es sich mit der Viskosität gegenläufig. Der Schlacker wird umso zähfließender, je stärker der Precursor oligomerisiert ist. Zum einen sinkt der Ethanolanteil je höher der Oligomerisierungsgrad. Aus diesem Grund muss bei höher oligomerisierten Varianten (MTES-0.3 und MTES-0.1) Ethanol zusätzlich beigemischt werden. Zum anderen ist anzunehmen, dass die Viskosität, entsprechend der Mark-Houwink-Gleichung, mit der Molmasse des Moleküls ansteigt. Die Molmasse steigt mit dem Oligomerisierungsgrad. Aus diesem Grund ist die Fließfähigkeit bei den hoch oligomerisierten Varianten (MTES-0.3 und MTES-0.1) schlechter, selbst wenn Ethanol derartig zugegeben wird, dass der gleiche Ethanolgehalt vorliegt, wie bei einer schwach oligomerisierten Variante (MTES-1). Aufgrund der kleineren Anfangskonzentration der Si–OH-Gruppen ist bei MTES-0.3 und MTES-0.1 die Aushärtedauer deutlich kürzer als bei MTES-1. Das ist an der Zeit zu beobachten, bis die Schwindung konstant bleibt.

In Abbildung 4.32b ist die Schwindung als Funktion der Si–OH-Gruppen pro Silizium Atom dargestellt. Ausgehend von den drei verschiedenen Rezepturen zeigt sich ein linearer Zusammenhang. Wenn keine zu vernetzenden Gruppen anwesend sind, wäre zu erwarten, dass die Schwindung ebenfalls 0 ist und

die Daten somit von einer Ursprungsgeraden beschrieben werden. Tatsächlich lässt sich dies hier nicht beobachten. Zwei Gründe können dafür angeführt werden: Zum einen könnte das Abdampfen des Ethanol bei den höher oligomerisierten Varianten aufgrund der Wechselwirkung des Ethanol mit dem Oligomer erschwert sein. Dadurch trägt ein Teil des verdampfenden Ethanol zur hier aufgetragenen Schwindung bei. Zum anderen könnte die Schwindung bei niedrigem Oligomerisierungsgrad unterschätzt werden, wenn sich ein offeneres Netzwerk bildet. Ein Teil des entstandenen Wassers könnte zur Porenbildung beitragen, sodass die scheinbare, gemessene Schwindung kleiner ist, als die tatsächliche. Beide Effekte würden zu einer geringeren Steigung der Geraden führen und damit zu einer Abweichung von der Ursprungsgeraden. Trotz der Nachteile bei der Schwindung, wird für weitere Untersuchungen die Variante MTES-1 hauptsächlich verwendet. Grund dafür ist die bessere Fließfähigkeit gegenüber den Varianten MTES-0.3 und MTES-0.1. Außerdem ist es damit gleichzeitig eine Worst-Case Betrachtung, da eine niedrigere Schwindung Vorteile für andere Eigenschaften (wie beispielsweise Haftung) mit sich bringt.

Um wie beim GLYEO (Abbildung 4.13) die Degradation zu untersuchen, wurde auch mit dem MTES eine thermogravimetrische Messung durchgeführt, die in Abbildung 4.33 dargestellt ist. Nur ein geringer Massenrückgang von circa 4,5 % bis 350 °C konnte dabei festgestellt werden. In einer ersten Phase ist ein sehr geringer Masseverlust bereits ab ungefähr 175 °C zu beobachten. Dieser wird jedoch hauptsächlich durch das Freisetzen von Wasser verursacht, wie aus den massenspektrometrischen Signalen hervorgeht. Zusätzlich ist ein Anstieg der Signale für  $m/z = 31$  und  $m/z = 45$  zu sehen, was von Methoxy-Gruppen bzw. Ethoxy-Gruppen verursacht werden kann. Sehr wahrscheinlich stammen diese Fragmente von der Abspaltung der Ethoxy-Gruppen, die nicht vollständig bei der Hydrolyse eliminiert wurden und nun bei erhöhten Temperaturen nachreagieren. Erst bei  $\geq 250$  °C zeigt sich ein Anstieg des Signals für Kohlenstoffdioxid ( $m/z = 44$ ) und Methyl-Gruppen ( $m/z = 15$ ), was auf eine

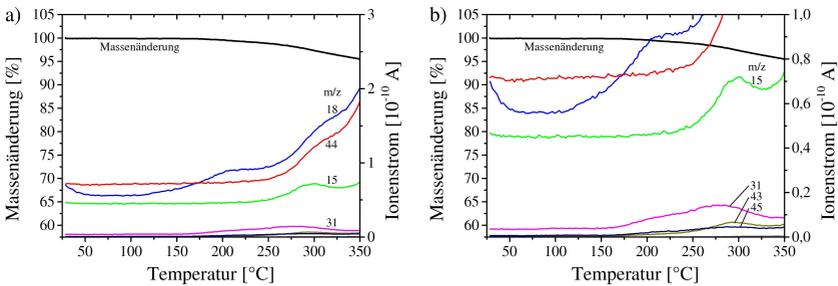


Abbildung 4.33: a) Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektrometrie des ausgehärteten MTES Precursors. Die Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse der jeweiligen Messkurven sind direkt im Diagramm angegeben. In b) mit angepasster Ordinate um die schwachen Signale besser darzustellen.

Verbrennung bzw. Degradation von kohlenstoffhaltigen Substanzen hindeutet. Im Speziellen, kann dies die Methyl-Gruppe des MTES betreffen.

Die Thermogravimetrie beweist die sehr gute Temperaturstabilität des MTES, welcher der von GLYEO deutlich überlegen ist. Aufgrunddessen wird erwartet, dass die OligoMTES basierte Vergussmasse vor allem bei hohen Temperaturen beständigere Eigenschaften aufzeigt, als die GLYEO basierte.

### Haftung und Einfluss verschiedener Additive und Prozessmittel

Das OligoMTES ist in der Lage den selben Haftmechanismus wie das GLYEO aufzubauen, also mittels einer Kondensationsreaktion der Si–OH-Gruppen an die Oberflächenhydroxide zu binden. Trotzdem ist die Scherfestigkeit einer MTES-1 Probe, die bei 150 °C ausgehärtet wurde, mit  $(7,9 \pm 1,3)$  MPa niedriger als die des GLYEO-1 Komposits mit  $(11,0 \pm 2,3)$  MPa [108] (Vergleich siehe Abbildung 4.34). Gleichwohl ist die Haftfestigkeit immer noch als sehr gut zu bewerten. Sofern dieser Wert über einen breiten Temperaturbereich gehalten werden kann, würde das Vorteile gegenüber dem GLYEO Komposit bieten. Die Prüfung unter dem Einfluss von Temperatur ist umso wichtiger, damit ein vollständiges Bild des Haftvermögens entstehen kann.

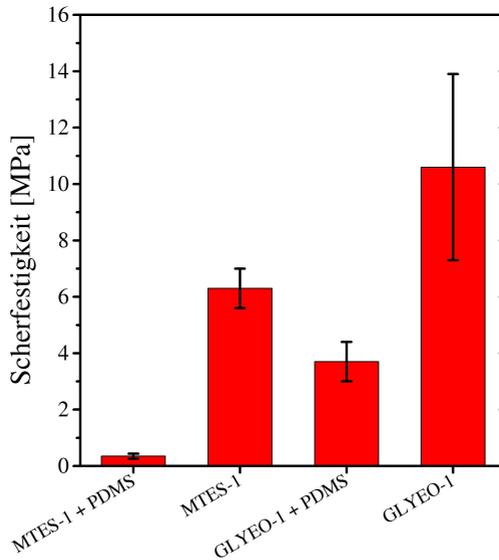


Abbildung 4.34: Der negative Einfluss einer Zugabe von PDMS zum Schlicker ist anhand des MTES-1 und GLYEO-1 [108] gezeigt. eine deutliche Reduktion der Scherfestigkeit ist feststellbar.

Zunächst aber wurde versucht die Schwindung durch Zugabe eines silanol-terminierten PDMS zu reduzieren (vergleiche Abbildung 4.32), da dieses weit aus weniger vernetzbare Gruppen besitzt, als das OligoMTES. Allerdings offenbarte sich ein vernichtender Einfluss auf die Scherfestigkeit, wenn das PDMS zugegeben wurde, wie in Abbildung 4.34 zu sehen. Der selbe Einfluss zeigt sich ebenfalls, wenn das silanol-terminierte PDMS zum GLYEO-1 Schlicker beigemischt wird. Das PDMS ist in der Lage die Oberfläche gut zu benetzen, jedoch keine gute Adhäsion aufzubauen. Daher blockiert das PDMS die Oberfläche für Moleküle, die an die Oberfläche anbinden könnten, wie beispielsweise das GLYEO oder das MTES. Generell ist bekannt, dass sich Verunreinigungen von Silikonölen negativ auf die Haftfestigkeit auswirkt. Dass hingegen auch ein vernetzendes silanol-terminiertes PDMS einen ähnlichen

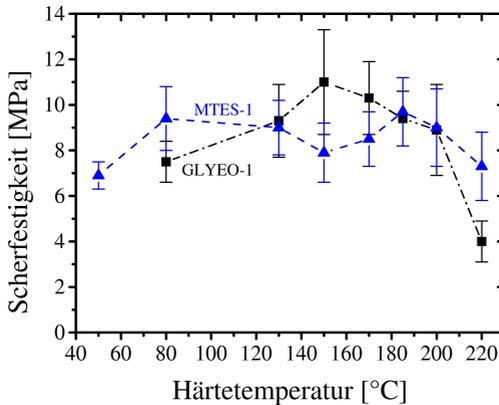


Abbildung 4.35: Die Scherfestigkeit des MTES-1 Komposits (sowie zum Vergleich des GLYEO-1 Komposits [108]) ist als Funktion der Aushärtetemperatur gezeigt. Es zeigt sich ein nahezu unabhängige Scherfestigkeit von der Aushärtetemperatur.

Effekt zeigt, wenn es einer keramischen Vergussmasse zugesetzt wird, ist hier erstmals berichtet.

Es wird erwartet, dass die Einflüsse der verschiedenen Additive und Prozessmittel in Verbindung mit der GLYEO basierten Vergussmassen in selbiger Weise für die OligoMTES Varianten gelten. Infolgedessen wurden die in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Additive und Prozessmittel nicht in Verbindung mit der OligoMTES Vergussmassen geprüft. Vielmehr wurden die Ergebnisse übertragen, sodass beispielsweise genauso in den OligoMTES Rezepturen ein Benetzungsmittel zugesetzt wurde.

### Temperaturbelastung

Wie in Kapitel 4.2.2 erklärt, muss das OligoMTES als weiterer Evolutionschritt der keramischen Umhüllmassen eine verbesserte Temperaturstabilität bieten. Dies sei im Folgenden geprüft. Zunächst wurde der Einfluss der Aushärtetemperatur auf die Scherfestigkeit ermittelt. In Abbildung 4.35 sind diese Ergebnisse dargestellt. Die Scherfestigkeit bleibt nahezu konstant über den

geprüften Temperaturbereich und es gibt kein Maximum, wie im Falle des GLYEO-1 (zum Vergleich ebenfalls in Abbildung 4.35). Dies ist bezüglich eines stabilen industrialisierbaren Prozesses vorteilhaft, da Schwankungen im Prozess leichter verzeihbar sind. Indessen sind dadurch die absoluten Scherfestigkeiten im Peakbereich des GLYEO-1 höher, als beim MTES-1. Bemerkenswert ist jedoch die sehr hohe Scherfestigkeit nach einer Aushärtung oberhalb von 200 °C. Im Vergleich zum GLYEO-1 Komposit, der bei 220 °C deutlich niedrigere Werte aufzeigte, offenbart sich ein signifikanter Unterschied. Zwar wurde der Rückgang in Kapitel 4.2.1 mit der Oxidation des Kupfers erklärt, so scheint dies aber nicht der einzige Effekt zu sein. Die Degradation des GLYEOs scheint auch eine Rolle zu spielen, da sonst die Scherfestigkeiten beim MTES-1 Komposit im gleichen Bereich zu erwarten wären. Dies deutet bereits auf eine bessere Temperaturstabilität des MTES hin.

Wenn die Probekörper abgeschert werden, währenddessen sie beheizt sind, ergeben sich die in Abbildung 4.36 aufgetragenen Scherfestigkeiten. Geprüft wurde im anwendungsrelevanten Bereich zwischen Zimmertemperatur und 280 °C entsprechend der erwarteten Halbleitertemperaturen (vergleiche Abbildung 1.1). Für den MTES-1 Komposit lässt sich kein klarer Trend mit der Temperatur erkennen. Bei Zimmertemperatur genauso wie bei circa 280 °C ergeben sich Scherfestigkeiten um 10 MPa. Dies spricht für eine robuste Bindung zwischen dem OligoMTES und dem Kupfer der DBC. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.36 zusätzlich die Messung des GLYEO-1 Komposits dargestellt. Vor allem bei hohen Temperaturen sind die Scherfestigkeiten des MTES-1 Komposits derer des GLYEO-1 deutlich überlegen. Der gewünschte Effekt, ein robusteres Verhalten bei erhöhten Temperaturen zu erzielen, wurde damit erreicht. Es wird angenommen, dass die Haftung hauptsächlich auf kovalenten Bindungen basiert und daher nur sehr geringe Änderungen der Scherfestigkeiten im betrachteten Bereich vorhanden sind. Diese sind hingegen aufgrund der Streuung der Daten nicht identifizierbar. Die Ergebnisse decken sich mit dem Verhalten, das in Abbildung 4.35 gezeigt wurde, wo bei erhöhten Aushärtetemperaturen ebenfalls kein Einbruch der Scherfestigkeit beobachtet wurde.

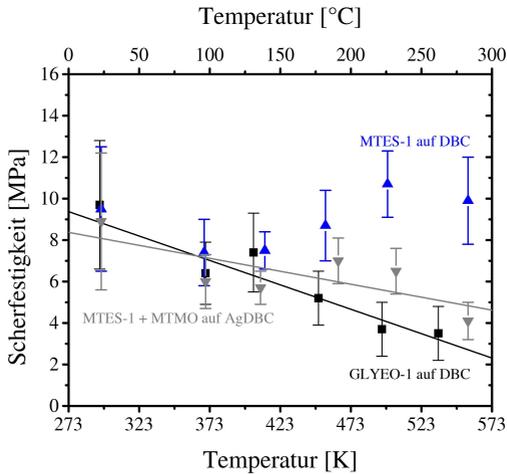


Abbildung 4.36: Scherfestigkeit in Abhängigkeit der Temperatur bei der abgesichert wurde. Es zeigt sich auf der DBC keinen Temperatureinfluss. Lediglich auf der AgDBC und in Verbindung mit dem MTMO zeigen sich kleiner werdende Scherfestigkeiten mit der Temperatur. GLEO-1 aus [108].

Ohne jeglichen Zusatz ist bei den OligoMTES Vergussmassen die Haftung auf Silber ungenügend. Aus diesem Grund wurde versucht, die Haftfestigkeit auf Silberoberflächen zu steigern, indem 5 % MTMO zugesetzt wurden. Das Verhalten beim Abscheren unter Temperatur ist sehr ähnlich zu demjenigen bei Zumischung des MTMOs zu den GLYEO basierten Umhüllmassen. Die Aktivierungsenergie stimmt mit  $(243 \pm 160)$  kJ/mol, gut mit dem Ergebnis der GLYEO-SH Rezeptur  $((222 \pm 41)$  kJ/mol) überein (vergleiche Kapitel 4.2.1). Dadurch lässt sich bestätigen, dass das MTMO über Ag-S Bindungen an die AgDBC bindet. Des Weiteren scheint es keine Rolle zu spielen, ob dabei GLYEO oder MTES die Hauptkomponente des Precursors ist.

Wie bei den GLYEO basierten Kompositen, soll auch hier mittels der Auslagerung für 100 h bei erhöhten Temperaturen der Einfluss einer etwaigen Degradation des AS festgestellt werden. Dazu sind in Abbildung 4.37 die Scherwerte nach entsprechender Auslagerung dargestellt. Für den Komposit MTES-1 mit

MTMO auf einem AgDBC Substrat zeigt sich ein kontinuierlicher Rückgang der Scherfestigkeiten bis auf knapp über 4 MPa. Dieser Verlauf gleicht den Daten für kurzzeitige Temperaturbelastungen, die in Abbildung 4.36 gezeigt sind. Somit scheint keine Degradation der verwendeten AS selbst stattzufinden, denn für die längeren Haltzeiten würden sonst niedrigere Werte erwartet werden, als es für kurze Haltezeiten der Fall ist. Der drastische Abfall, welcher in Abbildung 4.21 für den GLYEO-SH Komposit beobachtet wurde, muss daher zu einem großen Anteil auf die Degradation des GLYEOs zurückgeführt werden. Er stammt nicht oder nur zu einem geringen Anteil vom MTMO selbst. Es findet aber ebenfalls (bei der MTES + MTMO Variante) ein Wechsel der Bruchart statt, sodass bei hohen Temperaturen ( $\geq 220$  °C) vermehrt Adhäsivbrüche auftreten. Die Erklärung dafür ist die selbe, die im Rahmen des GLYEO-SH Komposits gegeben wurde.

Beim MTES-1 Komposit werden sehr stabile Werte bis 200 °C beobachtet. Allerdings ist festzustellen, dass oberhalb von 200 °C dennoch ein Rückgang der Scherfestigkeit stattfindet. Die Werte bei 250 °C sind dann auf demselben Niveau, wie die des GLYEO-1 Komposits. Bereits bei der Diskussion der Abbildung 4.18b wurde das Auftreten der Adhäsivbrüche bei hohen Temperaturen in Verbindung mit dem DBC Substrate auf die starke Oxidation des Kupfers zurückgeführt. Da hier das Substrat dasselbe ist, überrascht es nicht, dass die Werte beim MTES-1 Komposit bei hohen Temperaturen zu den Werten des GLYEO-1 Komposits konvergieren. Es ist nicht die Degradation des MTES, die dieses Verhalten verursacht, sondern die Oxidation der Kupferoberfläche. Diese Interpretation wird am Ende des Kapitels mithilfe eines Querschliffs bestätigt (siehe Abbildung 4.39). Zunächst sei jedoch die zeitabhängige Progression der Scherfestigkeiten diskutiert.

Im Vergleich zum GLYEO-1 Komposit verläuft die Regression der Scherfestigkeit beim MTES-1 Komposit über einen deutlich längeren Zeitraum (siehe Abbildung 4.38). Bei 200 °C ist auch nach 336 h Lagerung die Scherfestigkeit noch

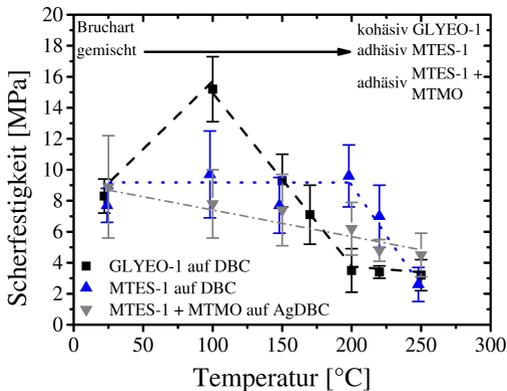


Abbildung 4.37: Scherfestigkeit nach 100 h Lagerung der Proben bei entsprechender Temperatur. Es zeigt sich vor allem beim Vergleich bei 200 °C eine deutliche Steigerung durch Wahl des MTES anstatt von GLYEO.

höher als die des GLYEO-1 Komposits nach bereits 25 h. Während die schnelle Abnahme beim GYLEO-1 Komposit auf die Degradation des GLYEOs zurückzuführen ist, verursacht im Falle der MTES-1 Vergussmasse das Wachsen der Oxidschicht die Reduktion. Mit zunehmender Zeit bildet sich eine immer dicker werdende Kupferoxidlage. Das hat zur Folge, dass die Grenzfläche zwischen Kupferoxid und Kupfer immer weiter geschädigt wird, was zum Rückgang der Scherfestigkeit führt. Aufgrund der unterschiedlichen Ursache für die Abnahme der Haftung, zeigen sich die Auswirkungen in verschiedenen Zeitskalen.

An mehreren Stellen dieser Arbeit ist nun die Oxidhaut des Kupfers als Interpretation für rückläufige Scherfestigkeiten genannt worden. Infolgedessen sei nachfolgend das Auftreten dieses Phänomens validiert. Dazu ist in Abbildung 4.39a die REM Aufnahme eines Querschliffes des MTES-1 Komposits auf einem DBC Substrat gezeigt. Bei solch einer nicht wärmebehandelten Probe wurden keinerlei Delaminationen zwischen der Kupferoberfläche des DBC Substrates und des MTES-1 Komposits festgestellt. Wird die Probe jedoch bei 250 °C für 100 h wärmebehandelt, öffnet sich ein deutlicher Spalt zwischen

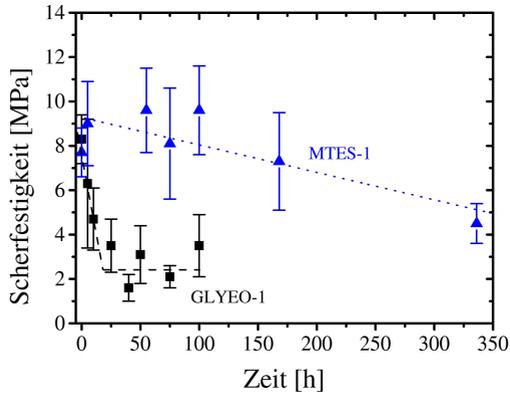


Abbildung 4.38: Scherfestigkeit als Funktion der Zeit für die die Proben bei 200 °C ausgelagert wurden. Der MTES-1 Komposit zeigt einen nur sehr langsamen Rückgang der Scherfestigkeit im Vergleich zum GLYEO-1 Komposit.

der Vergussmasse und dem Substrat (Abbildung 4.39b und c). Bemerkenswert ist, dass das gebildete Kupferoxid selbst nach Spaltbildung an der Unterseite des Scherkörpers haftet. Das Kupferoxid konnte mittels EDS in den Querschliffen aufgrund der dünnen Schichtdicke nicht eindeutig nachgewiesen werden. Allerdings legt die Literatur [124, 125], sowie die EDS Untersuchungen der Bruchfläche im Falle des GLYEO-1 Komposites (siehe Kupfergehaltanalyse an Scherkörper Unterseite nach abscheren in Abbildung 4.18b) nahe, dass es sich bei der hellen Linie im Bild um Kupferoxid handelt. Der Spalt ist sehr wahrscheinlich während der Präparation des Querschliffes entstanden und war vor dem Einbetten der Probe noch nicht vorhanden. Hinweis darauf liefert ein Spalt, der sich schon vor dem Einbetten der Probe gebildet hat und in Abbildung 4.39c rechts zu erkennen ist. Dieser ist nämlich mit dem Einbetttharz verfüllt. Das Einbettmittel ist ebenfalls beim Präparieren delaminiert und hat die Kupferoxidschicht mit abgelöst. Somit muss der Spalt an Stellen, wo die Kupferoxidschicht direkt am Scherkörper haftet, erst beim Schleifen und Polieren des Querschliffes entstanden sein, wie beispielsweise links im Bild 4.39c.

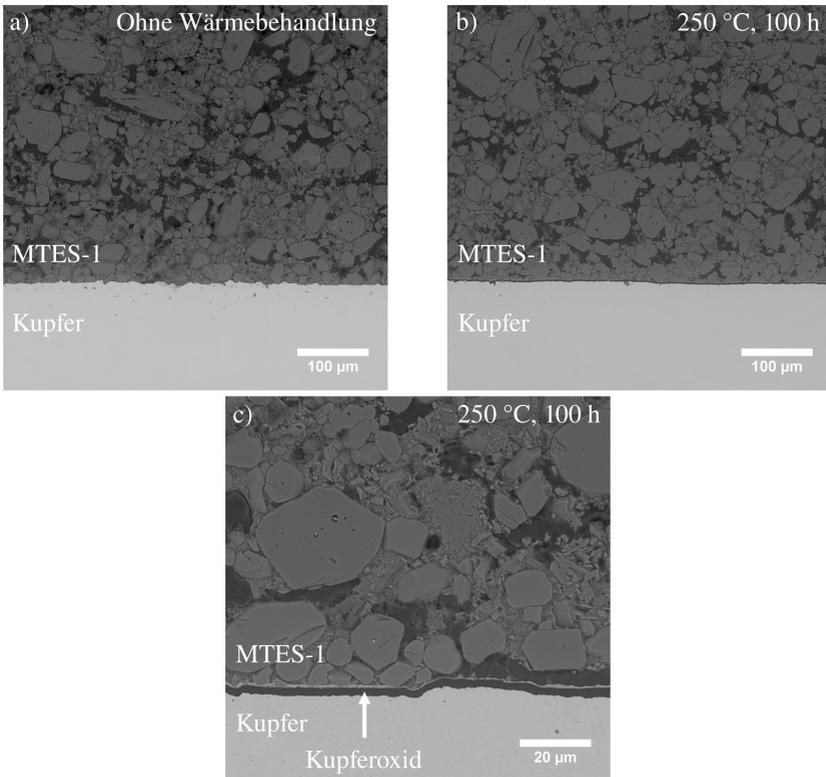


Abbildung 4.39: a) MTES-1 Komposit auf einem DBC Substrat ohne Wärmebehandlung b) den gleichen Komposit auf einem Substat, welches für 100 h bei 250 °C gelagert wurde. Der weiße Rand am Scherkörper unten ist Kupferoxid, welches in c) nochmals in größerer Vergrößerung gezeigt ist.

Das Ablösen während der Präparation zeigt direkt, dass die Haftung im Vergleich zu einer Probe, die nicht wärmebehandelt wurde stark verschlechtert ist. Da nach dieser Wärmebehandlung die Grenzfläche zwischen Kupferoxid und Kupfer die schwächste ist, liefern die Proben GLYEO-1 und MTES-1 dieselben Werte bei 250 °C nach 100 h. Die Scherfestigkeiten werden dann von den Grenzflächeneigenschaften des Kupferoxid/Kupfer Übergangs diktiert

und sind weitestgehend unabhängig von der Vergussmasse. Die Haftung des MTES-1 an der Kupferoxidschicht scheint weiterhin gut zu sein.

Nichtsdestotrotz führt die Wärmebehandlung zu einer deutlich verringerten Scherfestigkeit, auch wenn die Degradation des AS nicht die Ursache ist. Diese Haftungsminderung könnte ein Problem für die Robustheit beim Betrieb eines leistungselektronischen Moduls mit Kupferoberflächen darstellen. Der Effekt würde erwartet werden, wenn die Elektronik besonders heiß wird und das über längere Zeiträume von deutlich länger als 100 h bei 200 °C oder mehr als 10 h bei über 200 °C. Ursprung dieses Problems ist, dass die MTES basierte ASV ein Oxidieren des Kupfers, auf dem die Vergussmasse aufgebracht wurde, nicht verhindern kann. Das heißt die ASV ist durch ihre Porosität nicht gasdicht. Inwiefern dies zu weiteren Problemen beim Korrosionsverhalten in einer feuchten Atmosphäre führt, bleibt zu prüfen.

Allgemein zeigen die ASV mit OligoMTES ein deutlich robusteres Verhalten unter Temperatur als die GLYEO basierten Vergussmassen. Die bessere thermische Stabilität wirkt sich entsprechend positiv auf die Scherfestigkeiten unter Temperatur und nach Lagerung bei erhöhten Temperaturen aus. Beides ist Voraussetzung für einen Erhalt der Funktionalität der Vergussmasse und gerade für den Betrieb eines heiß werdenden leistungselektronischen Moduls entscheidend.

### Feuchtigkeitseinfluss

Wie bereits in Kapitel 4.2.1 dargelegt, ist die Feuchtigkeitsaufnahme eine wichtige Größe. Derselbe Versuch wurde ebenfalls mit den MTES basierten Vergussmassen durchgeführt. In Abbildung 4.40 ist gezeigt, dass die Feuchtigkeitsaufnahme des MTES-1 Komposits deutlich geringer ist, als jene aller getesteten GLYEO basierten ASV. Der Kurvenverlauf ähnelt dem des GLYEO-SH Komposits und kann gleichermaßen mit dem Fick'schen Modell gefittet werden, ohne dass ein Relaxationsterm zur vollständigen Beschreibung nötig wäre. Der Parameter  $M_{\infty,F} = (0,741 \pm 0,002) \%$  und die Diffusionskonstante

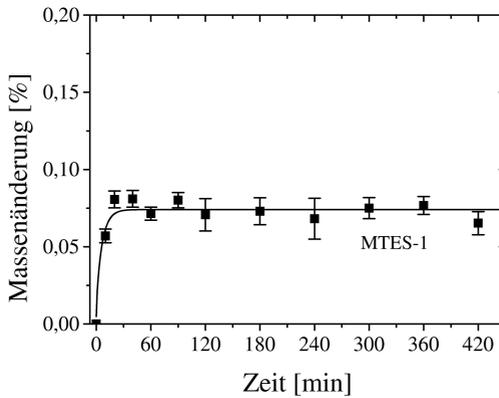


Abbildung 4.40: Massenänderung des MTES-1 Komposits während der Lagerung bei 85 °C und 85 % relativer Luftfeuchtigkeit. Die Daten sind mit dem Fick'schen Modell beschrieben.

$D = (0,06 \pm 0,02) \text{ cm}^2/\text{min}$  wurden dem Modell entnommen. Besonders die Diffusionskonstante gleicht stark derjenigen, die in Kapitel 4.2.1 für die Diffusion des Wassers im GLYEO-SH Komposit ( $D = (0,09 \pm 0,03) \text{ cm}^2/\text{min}$ ) vorgestellt wurde.

Die deutlich niedrigere Wasseraufnahme kann ein Vorteil für die Isolationseigenschaften unter Feuchtigkeitseinfluss sein. Der Grund für die niedrigere Feuchteaufnahme ist der organische Rest. Dieser ist im Falle des MTES eine Methyl-Gruppe und damit stark hydrophob. Entsprechend groß ist der Kontaktwinkel ( $\Theta$ ) des Wassers auf der inneren Oberfläche des MTES-1 Komposits. Diese schlechte Wechselwirkung sorgt dafür, dass sich kein Wasserfilm in den Poren der Probe bildet, weshalb die Wasseraufnahme stark reduziert ist.

Auch der MTES basierte Komposit verliert bei Lagerung in einer feuchten Atmosphäre über lange Zeiträume hinweg an Masse. Wie in Abbildung 4.41 zu sehen, lässt sich dieser Rückgang ebenfalls mit der Gleichung 4.2 beschreiben. Die zwei Datenpunkte bei 28 Tagen und 30 Tagen wurden für die Modellierung exkludiert, da zum Zeitpunkt der Datenaufnahme ein Fehler der Klimakammer

auftrat und diese Daten daher nicht als valide anzusehen sind. Der Masseverlust findet auf einer ähnlichen Zeitskala statt, wie derjenige der GLYEO basierten Vergussmassen. Dies ist deutlich an der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k = (0,000037 \pm 0,000005) \text{ 1/min}$  zu erkennen (vergleiche Werte in Tabelle 4.4). Allerdings ist der Masseverlust beim MTES-1 Komposit deutlich geringer. Während bei den GLYEO basierten ASV der Abfall im Bereich von 0,5 % bis 0,61 % liegt, beläuft sich die Regression beim MTES-1 auf  $m_{tot} = (0,119 \pm 0,005) \%$ . Somit erreicht letztere lediglich einen Wert von  $m_{\infty} = -(0,059 \pm 0,005) \%$  unterhalb des Startwertes.

Der rund 78 % geringere Massenrückgang lässt sich ebenfalls über die organische Gruppe am Silizium des AS erklären. In Kapitel 4.2.1 wurde argumentiert, dass der Massenrückgang beim GLYEO aufgrund der hydrolytischen Aktivität des organischen Restes sowie durch Hydrolyse übrig gebliebener Ethoxy-Gruppen verursacht wird. Da das MTES nur eine Methyl-Gruppe besitzt und diese keinerlei hydrolytische Aktivität vermuten lässt, wird nahezu kein Massenrückgang beobachtet. Ausschließlich unreaktierte Ethoxy-Gruppen, die in der Feuchtigkeit unter Abspaltung von Ethanol nachreagieren, können noch zum Masseverlust beitragen. Dieser Anteil ist aber im Vergleich zum Beitrag des organischen Restes gering, wie sich beim MTES-1 Komposit zeigt. Es wurde infolge der Verwendung des MTES nicht nur eine deutliche Verbesserung des Verhaltens in einer feuchten Atmosphäre erzielt, sondern zudem die Interpretation des Massenrückgangs bestätigt.

Wegen des deutlich besseren Verhaltens der MTES basierten Vergussmasse in einer feuchten Atmosphäre wird erwartet, dass dies einen positiven Einfluss auf die Funktionalität im H3TRB Test ergibt. Um dies zu testen, wurden erneut Versuche, der Art wie in Abbildung 4.27a gezeigt, durchgeführt. Die MTES basierte Vergussmasse hat dabei keine Dendritenbildung verursacht. Es wurde entsprechend innerhalb von 1000 h Messzeit kein sprunghafter Anstieg des Leckstroms festgestellt. Grund hierfür ist die inerte Natur der Methyl-Gruppe bei gleichzeitiger Hydrophobie. Im Gegensatz zum GLYEO wird daher eine Dendritenbildung nicht begünstigt.

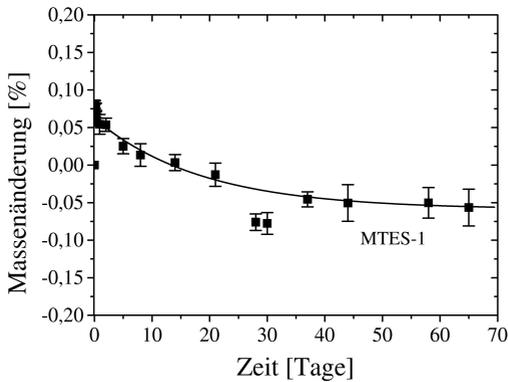


Abbildung 4.41: Der Massenrückgang bei Lagerung des MTES-1 Komposits in einer feuchten Atmosphäre mit der Zeit. Gefittet wurden die Daten entsprechend Gleichung 4.2.

Wie in Abbildung 4.42 zu sehen, trübt sich Wasser deutlich ein, wenn GLYEO für 24 h darin bei 85 °C gelagert wird. Es ist außerdem ein unangenehmer Geruch wahrnehmbar, welcher vor der Lagerung nicht vorhanden war. Beim gleichen Versuch mit MTES bleibt das Wasser klar und unverändert. Das differente Verhalten lässt sich weiterhin deutlich anhand des pH-Wertes des abfiltrierten Wassers feststellen. Vor der Behandlung lag das Wasser bei  $\text{pH} = 7,1$ , hinterher wurde beim Wasser, in dem das GLYEO war, ein pH-Wert von  $\text{pH} = 2,5$  gemessen. Der pH-Wert des Wassers, worin das MTES war, blieb unverändert bei  $\text{pH} = 7,1$ . Ausgehend vom GLYEO lösen sich also Fragmente im Wasser, währenddessen im Falle des MTES nichts ins Wasser abgegeben wird (zumindest nichts pH-Wert veränderndes). Eine Fragmentierung des organischen Restes, wie beim GLYEO, ist beim MTES nicht möglich. Der Versuch indiziert, dass die Isolationsfestigkeit auch unter feuchten Bedingungen gewährleistet werden kann, sofern bei gleichzeitiger Hydrophobie keine pH-Wert verändernde Substanzen ins Wasser abgegeben werden können.

Um die These normgerecht zu prüfen, wurde ein SIR-Test mit einer MTES basierten ASV durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.43 aufgetragen. In

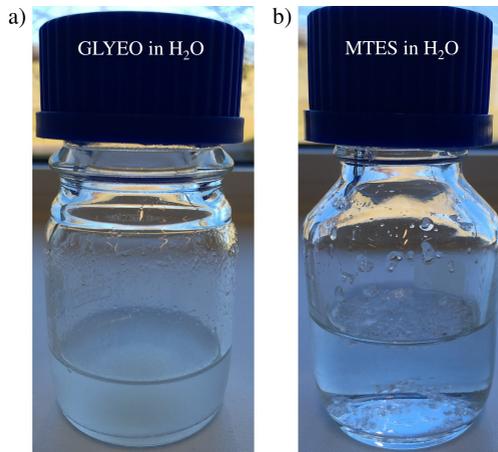


Abbildung 4.42: GLYEO a) und MTES b) in Wasser nach 24 h bei 85 °C. Deutliche Trübung bei GLYEO, ohne Veränderung bei MTES.

a) ist der elektrische Widerstand des Testboards zusammen mit der Vergussmasse (Label: MTES-1) über den kompletten Testzeitraum von 168 h dargestellt. Zusätzlich sind die Referenzen abgebildet: ein unbehandeltes Testboard (Label: Cu Referenz) und ein Testboard, das demselben Ofenprozess wie die Probe ausgesetzt war (Label: Prozess Referenz). Im Vergleich zur Prozess Referenz zeigt sich ein geringerer Widerstand, wenn die Probe auf das Testboard appliziert wurde. Die Messkurve des MTES-1 Komposits weist zwar einen leichten Drift zu kleineren elektrischen Widerständen auf, bleibt aber über den gesamten Testzeitraum über dem Akzeptanzkriterium von  $10^8 \Omega$ . Folglich gilt der SIR-Test als bestanden. Dies ist der erste SIR-Test, welcher mit einer von der Robert Bosch GmbH entwickelten keramischen Umhüllmasse bestanden wurde. Die sehr niedrige Wasseraufnahme kommt dem zugute. Gleichzeitig ist dies die Bestätigung, dass der Ionengehalt der ASV sehr niedrig ist, insbesondere der von Alkali-Ionen und Halogen-Ionen. Derartige Ionen können leicht Korrosionserscheinungen auslösen und damit ein nicht-bestehen des Tests verursachen.

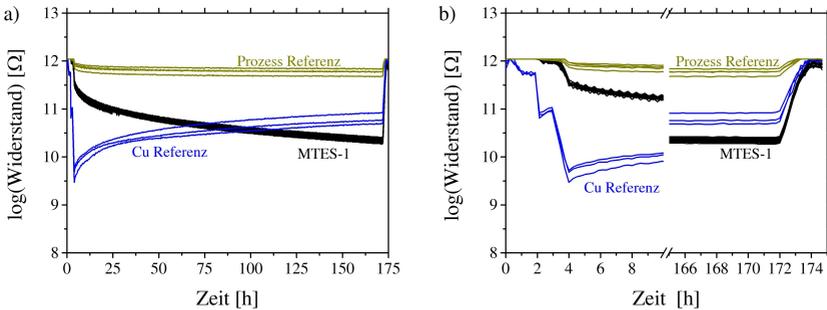


Abbildung 4.43: Unbehandelte Referenz, prozessierte Referenz und mit MTES-1 vergossene Testboards im SIR-Test. Alle Messungen sind über dem Akzeptanzniveau von  $10^8 \Omega$

In Abbildung 4.43b ist der Anfang des Tests und das Ende vergrößert aufgetragen. Innerhalb des Zeitraums von 0 h bis 4 h findet das Erhitzen und Einbringen der Feuchtigkeit in die Kammer statt. Im Zeitraum von 172 h bis 174 h wird die Feuchtigkeit heruntergefahren und die Proben abgekühlt. Beim Vergleich der Werte vor und nach dem Test (bei 0 h und bei 174 h) wird deutlich, dass der elektrische Widerstand der Probe unverändert bleibt. Somit sind während des Tests keine Reaktionen oder Prozesse abgelaufen, die den Widerstand der Vergussmasse oder der Isolationsstrukturen des Testboards verändern. Der Drift, welcher in Abbildung 4.43a zu beobachten ist, kann daher exklusiv auf die Wasseraufnahme zurückgeführt werden und nicht auf Korrosionserscheinungen. Dies ermöglicht die sehr gute Ionenreinheit der Vergussmasse, wie sie für die leistungselektronischen Anwendungen Voraussetzung ist.

Weiterführend zum SIR-Test wurde ein H3TRB-Test durchgeführt. Entsprechend Abbildung 4.44a, wurden sowohl unvergossene Referenzen als auch mit MTES-1 und MTES-0.3 vergossene Elektroniken geprüft. Es handelte sich um 40 V Silizium Chips, die auf ein DBC Substrat gelötet wurden und mittels ultraschall geschweißten 400  $\mu\text{m}$  Aluminiumdrähte gebondet waren. Beide Substrate wiesen nach dem Test deutliche Oberflächenkorrosionen auf, wie anhand

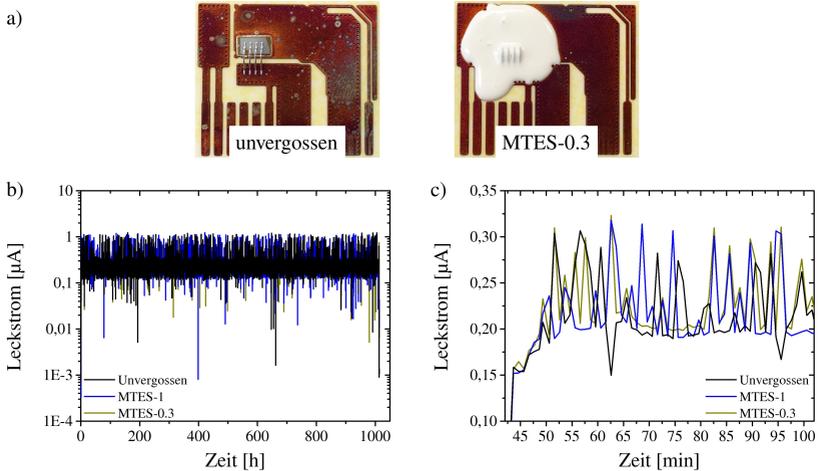


Abbildung 4.44: a) Bilder der Elektronik die im H3TRB geprüft wurde; links: die unvergossene Referenz, rechts: mit MTES-0.3 vergossen mittels Glob-Top Methode, b) Leckstrom während des H3TRB-Tests, c) Detailansicht der ersten Minuten nach Beginn des Tests.

der dunklen Farbe zu erkennen. Dies ist auf Bildung des Kupferoxids zurückzuführen und deshalb zunächst elektrisch nicht kritisch.

In Abbildung 4.44b ist der Leckstrom während des Tests als Funktion der Zeit aufgetragen. Der H3TRB-Test wurde mit allen geprüften Varianten über die 1000 h Prüfzeit bestanden. Die 32 V, die bei den Tests an den Silizium Chips angelegt waren, führten lediglich innerhalb der ersten 10 Minuten (siehe Abbildung 4.44b) zu einem kleinen Drift in Richtung höherer Leckströme. Dieser wird durch anfängliche Ladungsverschiebungen und die Feuchtigkeitsaufnahme der Masse verursacht. Der Drift stabilisierte sich indes schnell und der Leckstrom blieb über den gesamten Messzeitraum auf einem konstant niedrigen Niveau. Es fällt auf, dass sich vergossene und unvergossene Varianten nicht unterscheiden. Das bedeutet, dass die elektrische Isolation der MTES basierten ASV sehr hoch ist und keine zusätzlichen Leitpfade provoziert. Des Weiteren zeigt die Konstanz des Leckstroms, dass keine Korrosionserscheinungen oder

Elektromigrationen stattfinden (zumindest keine messbaren). Es ist das erste Mal, dass eine von der Robert Bosch GmbH entwickelte keramische Vergussmasse den H3TRB-Test besteht. Damit ist ein wichtiger Meilenstein in der Entwicklung erreicht.

### **4.3 Vergleichende Diskussion der gefundenen Lösungen**

Im Folgenden sollen die vier Ansätze miteinander verglichen werden: Primer zu Haftungsvermittlung, Oberflächenstrukturierung zu Haftungssteigerung (auf die im Ergebnisteil nicht separat eingegangen wurde), GLYEO basierte ASV und MTES basierte ASV. Es soll außerdem eine Handlungsempfehlung erarbeitet werden, mit welcher Variante weitere Entwicklungsarbeit erfolgen sollte. Um eine Übersicht über die gefundenen Lösungen zu bekommen, sind die wichtigsten Vor- und Nachteile in Tabelle 4.5 bzw. 4.6 aufgelistet. Der Vollständigkeit wegen wurde die Möglichkeit einer Oberflächenmodifikation (genauer Kupfer-Nanodrähte) mit aufgenommen, selbst wenn diese im Ergebnisteil nicht thematisiert wurde.

Tabelle 4.5: Vergleich der wichtigsten Vorteile der gefundenen Lösungen

<b>Primer</b>	<b>Oberflächenmodifikation</b>	<b>GLYEO basierte ASV</b>	<b>MTES basierte ASV</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Haftung bei niedrigen Temperaturen</li> <li>+ Haftung bei kurzfristiger Temperaturerhöhung</li> <li>+ einfach aufzubringen</li> <li>+ Hoher elektrischer Widerstand des Primers</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Haftung stark erhöht</li> <li>+ Haftung temperaturunabhängig</li> <li>+ Haftfestigkeitssteigerung bei weiteren Prozesse wie Chipsintern vorteilhaft</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ beste Haftung bei niedrigen Temperaturen</li> <li>+ Haftung bei kurzfristiger Temperaturerhöhung</li> <li>+ kein zusätzlicher Prozessschritt</li> <li>+ geringe Wasseraufnahme</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Haftung bei niedrigen und hohen Temperaturen</li> <li>+ Haftung bei langer Temperatureinwirkung</li> <li>+ kein zusätzlicher Prozessschritt</li> <li>+ Extrem niedrige Wasseraufnahme (hydrophob)</li> <li>+ elektrische Eigenschaften (auch unter Feuchteinfluss)</li> </ul>

Tabelle 4.6: Vergleich der wichtigsten Nachteile der gefundenen Lösungen

Primer	Oberflächenmodifikation	GLYEO basierte ASV	MTES basierte ASV
<ul style="list-style-type: none"> <li>- schlechte Temperaturstabilität</li> <li>- hoher WAK</li> <li>- Schrumpfung bei Temperatureinwirkung</li> <li>- zusätzlicher Prozess vor dem Vergießen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Verbessert Haftung nur auf Stellen an der die Oberflächenmodifikation angewandt wurde</li> <li>- nicht etabliert in der Aufbau- und Verbindungstechnik</li> <li>- zusätzlicher Prozess</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- schlechte Temperaturstabilität bei langzeit Temperaturerhöhungen</li> <li>- schlechte Stabilität in feuchter Atmosphäre</li> <li>- Wasserpermeabel</li> <li>- große Schwindung beim Aushärten</li> <li>- Lösemittelanteil verlangsamt Aushärtprozess</li> <li>- fördert Silber-Dendritenbildung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Wasserpermeabel</li> <li>- große Schwindung beim Aushärten</li> <li>- Lösemittelanteil verlangsamt Aushärtprozess</li> </ul>

Besonders anhand der angeführten Nachteile zeigt sich, dass die Lösungen: Primer, Oberflächenmodifikation und GLYEO basierte ASV bereits grundlegende Bedingungen nicht erfüllen. Darunter sind die Wirtschaftlichkeit, durch die Notwendigkeit eines zusätzlichen Prozessschrittes (Primer und Oberflächenmodifikation) oder grundlegende technische Voraussetzungen, wie die Temperaturstabilität (Primer und GLYEO basierte ASV) sowie die Stabilität in feuchter Umgebung (GLYEO basierte ASV). Somit ist die Primerauftragung und die Oberflächenmodifikation aus wirtschaftlicher Sicht als nicht sinnvoll zu erachten. Diese Maßnahmen wären nur dann interessant, wenn sie außerordentliche Eigenschaften mit sich bringen würden oder es keine andere Möglichkeit zur Lösung des Problems gibt, sodass die Einführung eines zusätzlichen Prozessschrittes gerechtfertigt wäre. Derartig herausragende Eigenschaft wurden jedoch im Zuge dieser Arbeit nicht beobachtet. Allerdings ist gerade für den Verguss von passiver Elektronik bisher keine bessere Lösung als der Einsatz eines Primers gefunden, sodass er dabei dennoch zum Einsatz kommen könnte.

Das GLYEO weist zwar die höchste Scherfestigkeit aller getesteten Varianten auf, erfüllt aber nicht die Anforderung der Funktionalität in einer feuchten Atmosphäre. Vielmehr begünstigt es die Silber-Dendritenbildung, wodurch ein elektronisches Modul beschleunigt ausfallen würde. Lediglich für die MTES basierte ASV wurde kein Abbruchkriterium identifiziert. Sie besitzt bei erhöhten Temperaturen sowie unter dem Einfluss von Feuchte vorteilhafte Eigenschaften. Insbesondere die Inertheit und die Hydrophobie sind die Hauptgründe für die besseren Eigenschaften dieser Vergussmasse im Vergleich zu den bisher bekannten keramischen Umhüllmassen. So ist der Komposit trotz offenporigem Netzwerk in der Lage, ein gutes elektrisches Verhalten auch in feuchter Atmosphäre aufzuweisen. Die bis hierher identifizierten Nachteile müssen bearbeitet werden, sind jedoch nicht als unüberwindbar eingeschätzt. Es wird daher empfohlen, die MTES basierte ASV weiter zu verfolgen und zu entwickeln.

Die hier entwickelten MTES basierten ASV mit Temperaturstabilitäten bis über 250 °C bedienen den Trend größer werdender Temperaturen am Halbleiterchip, entsprechend Abbildung 1.1. Dagegen muss Kupfer als Material an der Oberfläche der Leistungselektronik kritisch betrachtet werden. Denn die ASV verhindert eine Oxidation der Oberfläche nicht, weshalb eine schlecht haftende Oxidschicht entsteht. Dieses Phänomen wird besonders bei Temperaturen  $\geq 200$  °C innerhalb weniger Stunden beobachtet und gewinnt deshalb bei zunehmender Temperatur der Leistungselektronik an Relevanz.

Die Varianten der keramischen Vergussmasse aus dieser Arbeit haben deutlich verbesserte Hafteigenschaften als jene aus der Literatur. In der Dissertation von Käßner [39] wurde zwar ein Wert von 10 MPa auf Kupfer berichtet, dieser wurde allerdings mit dem korrosiv wirkenden Calciumaluminatzement erreicht. Schaul [129] berichtete von 5,5 MPa auf Kupfer. Käßner und Schaul zeigten hingegen, dass die Scherfestigkeit mit der Temperatur drastisch abnahm. Mit den MTES basierten ASV werden hohe Scherfestigkeiten bei Zimmertemperatur und bei erhöhten Temperaturen erzielt, wodurch diese Variante den bisher vorgestellten überlegen ist. Die anderen in dieser Arbeit präsentierten Lösungsansätze weisen zwar ebenfalls verbesserte Scherfestigkeiten auf, offenbaren jedoch Abbruchkriterien und Nachteile bei anderen Eigenschaften (vergleiche Tabelle 4.6).

Verglichen mit Moldmassen sind die Scherfestigkeiten der keramischen Umhüllmasse recht niedrig. So wurden beispielsweise von Pflügler et al. [130] Scherfestigkeiten von knapp über 45 MPa auf einem Die-Attach Material berichtet und über 17 MPa auf rostfreiem Stahl [131]. Nur ist der Temperatureinfluss auf die Adhäsion der Moldmassen enorm [130], sodass die Werte, wie sie bei Zimmertemperatur gemessen werden, nicht dem entsprechen, was das Epoxidharz im Betrieb bei erhöhten Temperaturen bereitstellen kann. Ob diese hohen Scherfestigkeiten überhaupt benötigt werden, muss für die spezifische Anwendung geprüft werden.

Im Hinblick auf den Wassereintrag ist die Wasseraufnahme und die Wasserpermeabilität zu unterscheiden. Zwar ist die Wasseraufnahme der ASV sehr gering

(< 0,5 %) und damit in einem ähnlichen Bereich wie die Moldmassen [74], aber die Wasserpermeabilität ist deutlich träger, als sie es für den keramischen Komposit, wie MTES-1 beispielsweise, erwartet wird. Das offenporige Netzwerk der keramischen Umhüllmassen, ermöglicht sowohl eine hohe Wasser- als auch Gaspermeabilität. Es muss daher umso mehr auf saubere Oberflächen der Elektroniken geachtet werden, sodass keine Kontaminationen vorhanden sind, die zu Korrosionseffekten führen könnten. Nichtsdestotrotz konnte in dieser Arbeit anhand des SIR-Tests und des H3TRB-Tests gezeigt werden, dass es durchaus möglich ist, wichtige Automotive-Tests für Leistungselektroniken in feuchter Atmosphäre mit dem porösen keramischen Verguss zu bestehen.



# 5 Zusammenfassung und Ausblick

## 5.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden drei Lösungsansätze erarbeitet, um die Haftfestigkeit keramischer Umhüllmassen zu steigern. Diese Klasse von Materialien ist in der Literatur zwar schon bekannt, wies aber bisher immer Probleme bezüglich der Haftfestigkeit auf den Materialien der Elektronik auf. Aus diesem Grund wurde die Haftung auf Kupfer besonders intensiv betrachtet, repräsentativ für ein typisches Oberflächenmetall von Elektronikern. Die Hauptaugenmerke der Arbeit lagen auf der Scherfestigkeit, der thermischen Beständigkeit und der Wasseraufnahme der gefundenen Maßnahmen und neu entwickelten Materialien.

Ein neuartiger Primer (OP) wurde, als eine gute Möglichkeit die Haftung zu erhöhen vorgestellt. Bei kurzzeitigen Temperaturbelastungen von  $< 250\text{ °C}$  konnten über 7 MPa Scherfestigkeit gemessen werden. Es offenbarte sich jedoch, dass die thermische Langzeitbelastbarkeit ungenügend ist. Dies kam dann zum Tragen, wenn der OP für längere Zeit bei erhöhten Temperaturen ausgelagert wurde. Aufgrund einer starken Degradation ist der OP für Dauereinsatztemperaturen oberhalb von  $150\text{ °C}$  nicht geeignet. Ein weiteres Problem bestand darin, dass sich der OP in speziellen Vergussmassenrezepturen löste und so ein deutlich vermindertes Haftvermögen aufwies. Es konnte eine Wärmevorbehandlung entwickelt werden, welche das Anlösen verhindert. Auf diese Weise können auch Vergussmassen mit organischen Lösemitteln in Verbindung mit

dem OP verwendet werden. Die thermische Ausdehnung des OPs ist hingegen enorm groß. Mit einem WAK von  $(176 \pm 8)$  ppm/K oberhalb der Glasübergangstemperatur ( $T_g = 60$  °C) können leicht Spannungen an kritischen Stellen entstehen, wie zum Beispiel den Bondfüßen in einem elektronischen Modul. Der OP ist daher in dieser Art und Weise, wie er hier prozessiert wurde, nicht geeignet für die Verwendung auf aktiver Elektronik. Für die Vorbehandlung einer passiven Elektronik, die nicht zu heiß wird, könnte der OP allerdings eine gute Lösung sein. Des Weiteren konnte deduziert werden, dass die AS, die im OP enthalten sind, die Haftung sehr gut vermitteln und daher mit diesen weitergearbeitet werden sollte.

Aus dieser Erkenntnis wurde im Zuge der vorliegenden Arbeit eine neue Rezeptur entwickelt, die GLYEO als Matrixmaterial und gleichzeitig als Haftvermittler verwendet. Zuerst wurde das GLYEO genauer untersucht. FTIR Untersuchungen zeigten, dass die Aushärtetemperatur mindestens 150 °C betragen muss, um ein vollständiges Abreagieren der vernetzenden Si–OH-Gruppen zu erreichen. Es wurde außerdem mittels einer Head Space Analyse festgestellt, dass das GLYEO bei erhöhten Temperaturen unter Abspaltung von Derivaten des organischen Restes degradiert. Sowohl die Aushärtereaktion selbst, als auch die Degradation, führen zu einer Schwindung der Vergussmasse, was zu Spalten zwischen der Matrix und den Korundfüllstoffen führen kann. Durch Erhöhen des Matrixgehaltes kann die Spaltbildung zwischen Füllstoffen und Matrix verringert werden. Die Haftung der Vergussmasse auf Kupfer ist mit über 10 MPa sehr gut und wird per Kondensationsreaktion der Si–OH-Gruppen mit den Kupferhydroxid-Gruppen realisiert. Mittels Zusatz von MTMO kann eine Haftung sogar auf Silberoberflächen erzielt werden. Die maximale Scherfestigkeit ergibt sich bei 150 °C Aushärtetemperatur, was sich mit den vorangegangenen FTIR Messungen deckt. Werden die Proben unter Temperatur abgeschert, zeigt sich ein linearer Verlauf der Scherfestigkeit mit der Temperatur entsprechend der empirischen Formel von Vettegren. Bei längerer Temperaturbelastung wird ein starkes Absinken der Scherfestigkeit ab 100 °C beobachtet.

Mit  $< 0,5$  % Gewichtszunahme in einer feuchten Atmosphäre ist die Wasseraufnahme sehr gering. Der Verlauf der Massenzunahme lässt sich mit einem modifizierten Fick'schen Modell (hier bezeichnet als Nicht-Ficksches-Modell) beschreiben. Im weiteren Verlauf ist ein Masserückgang festzustellen, der hauptsächlich von der Degradation des organischen Restes her rührt. Im H3TRB-Test zeigt sich, dass die Vergussmasse eine Silberdendritenbildung begünstigt. Ursache dafür ist genauso die Degradation des organischen Restes und die damit entstehenden Derivate.

Aufgrund der Silberdendritenbildung musste ein anderes AS gesucht werden. Es wurde daher MTES gewählt, das durch einen in dieser Arbeit entwickelten Prozess oligomerisiert wird. Entsprechend der FTIR Messungen, ist hier ebenfalls eine Aushärtetemperatur von  $150$  °C ausreichend. Es wurde im Fall des MTES außerdem eine Kinetikstudie durchgeführt, mit deren Ergebnis die Aushärtezeit als Funktion der Temperatur dargestellt werden kann. Zur Beschreibung der Daten wurde eine Kinetik 2. Ordnung verwendet. Die MTES basierte ASV weist eine deutliche Aushärteschwindung auf, die jedoch mittels des Oligomerisierungsgrades beeinflusst werden kann. Die Schwindung wird hauptsächlich von der Polykondensationsreaktion der Si–OH-Gruppen verursacht. Die auf dem OligoMTES basierenden Vergussmasse wurden gute Scherfestigkeiten von über  $8$  MPa gemessen. Gerade unter Temperatur ist sie der GLYEO basierten ASV deutlich überlegen. Kein Absinken der Scherfestigkeiten konnte beim Abscheren unten Temperatur entdeckt werden. Lediglich bei längerer Temperaturbelastung  $> 200$  °C zeigt die Temperatur eine Wirkung, was auf die Oxidation des Kupfers zurückzuführen ist. Die Haftung des OligoMTES am entstehenden Kupferoxid ist nach wie vor gegeben, was in REM Untersuchungen bewiesen werden konnte.

Die Feuchtigkeitsaufnahme ist bei der MTES basierten ASV sogar noch geringer ( $< 0,1$  %) als bei den GLYEO basierten. Dies liegt an der starken Hydrophobie des MTES, welche im organischen Rest, also der Methyl-Gruppe, begründet ist. Auch das OligoMTES verliert im weiteren Verlauf der Lagerung in

einer feuchten Atmosphäre an Masse, was hier allerdings nicht mit der Degradation des organischen Restes erklärt werden kann. Vielmehr ist der Masseverlust auf das Abreagieren noch verbliebener Alkoxy-Gruppen zurückzuführen. Mittels der Inertheit dieses Systems, gepaart mit dessen Hydrophobie, konnte erstmals eine keramische Umhüllmasse der Robert Bosch GmbH den SIR-Test sowie den H3TRB-Test bestehen.

## 5.2 Ausblick

Die MTES basierte Vergussmasse ist die vielversprechendste Variante der hier entwickelten und getesteten. Sie zeigt gute Eigenschaften unter dem Einfluss von Feuchtigkeit und eine gute Haftung auf Kupfer. Für weiterführende Entwicklungen muss die Haftung auf Silber sowie weiteren Metallen, wie Nickel näher betrachtet und verbessert werden. Zudem muss die Schwindung des Komposits weiter verringert werden. Aufgrund des Trends zu versilberten Substraten wird die Haftung auf Silber in Zukunft noch wichtiger sein. Die in dieser Arbeit vorgestellte Variante durch Zusatz von MTMO ist eine Möglichkeit. Eine andere wäre eine Vorbehandlung mit einer Flammensilikatisierung oder mit Tetraethylorthotitanat. Beide Ansätze zeigten in Stichversuchen im Rahmen dieser Arbeit vielversprechende Ergebnisse, die genauer untersucht werden müssten.

Die Schwindung ist für Rissbildung und innere Spannungen verantwortlich, die zu Problemen in elektronischen Modulen führen kann. Selbst die Haftung auf große Flächen wird beeinflusst, da eine große Schwindung leicht Delaminationen an der Grenzfläche entstehen lässt. Zwar wurde in dieser Arbeit der Oligomerisierungsgrad als Einflussgröße identifiziert, die Schwindung müsste jedoch weiter verbessert werden. Im Idealfall müsste eine lösemittelfreie Variante der hier vorgestellten entwickelt werden, was nicht nur das Schwindungsverhalten verbessern würde, sondern auch den Aushärteprozess beschleunigen könnte.

Alles in allem liefert die Arbeit eine fundierte Basis für das Verständnis der Haftung der ASV auf Kupfer und deren Wasseraufnahme, wodurch mittels weiterer Entwicklungen eine Industrialisierung der ASV möglich wäre.



# Literaturverzeichnis

- [1] U. Scheuermann, “Reliability challenges of automotive power electronics,” *Microelectronics Reliability*, vol. 49, no. 9-11, pp. 1319–1325, Sep. 2009. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026271409002078>
- [2] H. A. Mantooth, M. D. Glover, and P. Shepherd, “Wide Bandgap Technologies and Their Implications on Miniaturizing Power Electronic Systems,” *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics*, vol. 2, no. 3, pp. 374–385, Sep. 2014. [Online]. Available: <http://ieeexplore.ieee.org/document/6777571/>
- [3] M. Hannan, F. Azidin, and A. Mohamed, “Hybrid electric vehicles and their challenges: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 29, pp. 135–150, Jan. 2014. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032113006370>
- [4] F. Blaabjerg, Z. Chen, and S. Kjaer, “Power Electronics as Efficient Interface in Dispersed Power Generation Systems,” *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 19, no. 5, pp. 1184–1194, Sep. 2004. [Online]. Available: <http://ieeexplore.ieee.org/document/1331479/>
- [5] M. G. Txapartegi, M. Rosina, and A. Fuentes, “Power Module Packaging 2018: Material Market and Technology Trends,” Jul. 2018. [Online]. Available: [https://www.systemplus.fr/wp-content/uploads/2018/07/YD18032\\_Power\\_Module\\_packaging\\_July2018\\_Yole\\_Sample.pdf](https://www.systemplus.fr/wp-content/uploads/2018/07/YD18032_Power_Module_packaging_July2018_Yole_Sample.pdf)

- [6] Y. Liu, *Power Electronic Packaging*. New York, NY: Springer New York, 2012, doi: 10.1007/978-1-4614-1053-9. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-1053-9>
- [7] H. Ardebili, J. Zhang, and M. G. Pecht, “Plastic encapsulant materials,” in *Encapsulation Technologies for Electronic Applications*. Elsevier, 2019, pp. 47–121, doi: 10.1016/B978-0-12-811978-5.00002-X. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978012811978500002X>
- [8] H. Ardebili, J. Zhang, and M. G. Pecht, “Introduction,” in *Encapsulation Technologies for Electronic Applications*. Elsevier, 2019, pp. 1–45, doi: 10.1016/B978-0-12-811978-5.00001-8. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128119785000018>
- [9] S. Kaessner, N. Wichtner, F. Hueller, C. Berthold, and K. G. Nickel, “Novel Cement–Ceramic Encapsulation Material for Electronic Packaging,” *Journal of Ceramic Science and Technology*, vol. 09, no. 4, pp. 381–390, 2018.
- [10] B. Boettge, F. Naumann, S. Behrendt, M. G. Scheibel, S. Kaessner, S. Klengel, M. Petzold, K. G. Nickel, G. Hejtmann, A. Z. Miric, and R. Eisele, “Material Characterization of Advanced Cement-Based Encapsulation Systems for Efficient Power Electronics with Increased Power Density,” in *2018 IEEE 68th Electronic Components and Technology Conference*. IEEE, May 2018, pp. 1258–1269. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8429707/>
- [11] N. Jiang, M. G. Scheibel, B. Fabian, M. Kalajica, A.-Z. Miric, and J. Lutz, “Effects of inorganic encapsulation on power cycling lifetime of aluminum bond wires,” in *2018 IEEE 30th International Symposium on Power Semiconductor Devices and ICs (ISPSD)*. IEEE, 2018, pp.

- 244–247. [Online]. Available:  
<https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/8393648/>
- [12] Yiying Yao, Guo-Quan Lu, D. Boroyevich, and K. D. T. Ngo, “Survey of High-Temperature Polymeric Encapsulants for Power Electronics Packaging,” *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, vol. 5, no. 2, pp. 168–181, Feb. 2015. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/7015607>
- [13] R. Robinson and F. S. Kipping, “VI.—Organic derivatives of silicon. Part XX. Some condensation products of dibenzylsilicenediol,” *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 105, pp. 40–49, 1914.
- [14] R. Robinson and F. S. Kipping, “XLIII.—Organic derivatives of silicon. Part V. Benzylethylsilicone, dibenzylsilicone, and other benzyl and benzylethyl derivatives of silicane,” *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 93, pp. 439–456, 1908.
- [15] W. C. AG, “Silicones - Compounds and Properties.” [Online]. Available: <https://www.wacker.com/h/de-de/medias/6415-EN.pdf>
- [16] Z. Wang, A. A. Volinsky, and N. D. Gallant, “Crosslinking effect on polydimethylsiloxane elastic modulus measured by custom-built compression instrument,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, no. 22, pp. n/a–n/a, Nov. 2014. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.41050>
- [17] P. Mazurek, S. Vudayagiri, and A. L. Skov, “How to tailor flexible silicone elastomers with mechanical integrity: a tutorial review,” *Chemical Society Reviews*, vol. 48, no. 6, pp. 1448–1464, 2019. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8CS00963E>
- [18] T. Köhler, A. Gutacker, and E. Mejía, “Industrial synthesis of reactive silicones: reaction mechanisms and processes,” *Organic Chemistry*

- Frontiers*, vol. 7, no. 24, pp. 4108–4120, 2020. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D0QO01075H>
- [19] J. Speier, J. Webster, and G. Barnes, “The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part II. The Use of Group VIII Metal Catalysts,” *Journal of American Chemical Society*, vol. 79, no. 4, pp. 974–979, 1957.
- [20] O. Bartels, *Leitfaden Anwendung und Verarbeitung von Vergussmassen für elektronische Baugruppen*. Gesellschaft für Korrosionsschutz Arbeitskreis für Korrosionsschutz in der Elektronik und Mikrosystemtechnik, 2011.
- [21] W. M. Haynes, D. R. Lide, and CRC Press, Eds., *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, 91st ed. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2010, oCLC: 778185226.
- [22] M. Zoli and V. Bortolani, “Thermodynamic properties of FCC metals: Cu and Al,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 2, no. 3, pp. 525–539, Jan. 1990. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/3/003>
- [23] L. F. M. da Silva, A. Öchsner, and R. D. Adams, Eds., *Handbook of Adhesion Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, dOI: 10.1007/978-3-642-01169-6. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-01169-6>
- [24] C. A. May, Ed., *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, 2nd ed. New York: M. Dekker, 1988.
- [25] F.-L. Jin, X. Li, and S.-J. Park, “Synthesis and application of epoxy resins: A review,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 29, pp. 1–11, Sep. 2015. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X15001033>

- [26] M. Ogata, N. Kinjo, and T. Kawata, "Effects of crosslinking on physical properties of phenol–formaldehyde novolac cured epoxy resins," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 48, no. 4, pp. 583–601, 1993. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1993.070480403>
- [27] Henkel, "Loctite Stycast 2850ft - Technical Data Sheet," 2016. [Online]. Available: <http://tds.henkel.com/tds5/Studio/ShowPDF/243%20NEW-EN?pid=STYCAST%202850FT&format=MTR&subformat=HYS&language=EN&plant=WERC5>
- [28] K. Fang, "Encapsulation process technology," in *Encapsulation Technologies for Electronic Applications*. Elsevier, 2019, pp. 123–181, dOI: 10.1016/B978-0-12-811978-5.00003-1. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128119785000031>
- [29] Hitachi, "Technical Data Sheet of Hitachi Chemical Epoxy molding compound," Dec. 2021. [Online]. Available: [https://e2e.ti.com/cfs-file/\\_\\_key/communityserver-discussions-components-files/196/TDS-of-CEL\\_2D00\\_9220HF10.pdf](https://e2e.ti.com/cfs-file/__key/communityserver-discussions-components-files/196/TDS-of-CEL_2D00_9220HF10.pdf)
- [30] J. Zeng, R. Fu, Y. Shen, H. He, and X. Song, "High thermal conductive epoxy molding compound with thermal conductive pathway," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 113, no. 4, pp. 2117–2125, Aug. 2009. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.30045>
- [31] X. Du, G. Xie, W. Tan, S. Qin, and X. Cheng, "Stress reduction of epoxy molding compound and its effect on delamination," in *2007 International Symposium on High Density packaging and Microsystem Integration*. IEEE, 2007, pp. 1–5. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/4283560/>

- [32] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., “Hochleistungskeramik – Begriffe, Definitionen und Abkürzungen; Dreisprachige Fassung EN 14232:2009,” Feb. 2010.
- [33] M. Scheibel and T. Draskovic, “Composition for producing aqueous coating material,” United States of America Patent US 2021/0 087 111 A1, 2018.
- [34] M. Scheibel and T. Draskovic, “Composition for producing an aqueous coating compound,” International Patent WO 2019/091 604 A1, 2018.
- [35] S. Kaessner, M. Scheibel, S. Behrendt, B. Boettge, C. Berthold, and K. G. Nickel, “Reliability of Novel Ceramic Encapsulation Materials for Electronic Packaging,” *Journal of Microelectronics and Electronic Packaging*, vol. 15, no. 3, pp. 132–139, 2018.
- [36] F. Locher, *Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. Düsseldorf: Verlag Bau+Technik GmbH, 2000.
- [37] M. R. Nilforoushan and N. Talebiaan, “The hydration products of a refractory calcium aluminate cement at low temperatures,” *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, vol. 26, no. 2, 2007. [Online]. Available: <https://www.sid.ir/en/Journal/ViewPaper.aspx?ID=88736>
- [38] C. Parr, F. Simonin, B. Touzo, C. Wohrmeyer, B. Valdelievre, and A. Namba, “The impact of calcium aluminate cement hydration upon the properties of refractory castables,” *Proc. TARJ Meeting*, pp. 1–17, 2004.
- [39] S. Kässner, “Thermisch effiziente Keramik-Komposite für die Verkapselung elektronischer Bauelemente,” Ph.D. dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, 2019. [Online]. Available: <https://core.ac.uk/download/pdf/228072156.pdf>

- [40] R. Salomão, M. A. Kawamura, A. D. V. Souza, and J. Sakihama, “Hydratable Alumina-Bonded Suspensions: Evolution of Microstructure and Physical Properties During First Heating,” *Interceram - International Ceramic Review*, vol. 66, no. 7, pp. 28–37, Mar. 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/BF03401226>
- [41] J. F. Brown, D. Clark, and W. W. Elliott, “13. The thermal decomposition of the alumina trihydrate, gibbsite,” *J. Chem. Soc.*, no. 0, pp. 84–88, 1953. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/JR9530000084>
- [42] L. D. Hart and E. Lense, Eds., *Alumina chemicals: science and technology handbook*. Westerville, Ohio: American Ceramic Society, 1990.
- [43] W. Ma and P. W. Brown, “Mechanisms of reaction of hydratable aluminas,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 2, pp. 453–456, 1999. [Online]. Available: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.1999.tb20085.x>
- [44] W. Miśta and J. Wrzyszczyk, “Rehydration of transition aluminas obtained by flash calcination of gibbsite,” *Thermochimica Acta*, vol. 331, no. 1, pp. 67–72, 1999. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603199000520>
- [45] Z. Jaworska-Galas, S. Janiak, W. Miśta, J. Wrzyszczyk, and M. Zawadzki, “Morphological and phase changes of transition aluminas during their rehydration,” *Journal of materials science*, vol. 28, no. 8, pp. 2075–2078, 1993. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00367564>
- [46] S. D. Rocha, M. B. Mansur, and V. S. Ciminelli, “Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration,” *Journal of*

*Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 79, no. 8, pp. 816–821, Aug. 2004. [Online]. Available:  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.1038>

- [47] L. Amaral, I. Oliveira, P. Bonadia, R. Salomão, and V. Pandolfelli, “Chelants to inhibit magnesia (MgO) hydration,” *Ceramics International*, vol. 37, no. 5, pp. 1537–1542, Jul. 2011. [Online]. Available:  
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884211000769>
- [48] R. Salomão, L. Bittencourt, and V. Pandolfelli, “A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables,” *Ceramics International*, vol. 33, no. 5, pp. 803–810, Jul. 2007. [Online]. Available:  
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884206000678>
- [49] T. Kohler, G. Hejtmann, K. Rose, E. Hirth, S. Henneck, and M. J. Hoffmann, “Ormocer-Primer for Improved Adhesion of Ceramic Composite Encapsulations,” in *2020 26th International Workshop on Thermal Investigations of ICs and Systems (THERMINIC)*. IEEE, Sep. 2020, pp. 1–5. [Online]. Available:  
<https://ieeexplore.ieee.org/document/9420490/>
- [50] M. Ebelmen, “Untersuchungen über die Verbindung der Borsäure und Kieselsäure mit Äther,” *Ann. Chimie Phys.*, vol. 16, p. 129, 1846.
- [51] R. Roy, “Aids in hydrothermal experimentation: II, methods of making mixtures for both "dry" and "wet" phase equilibrium studies,” *Journal of American Ceramic Society*, vol. 39, no. 145-6, 1956.
- [52] L. Klein, M. Aparicio, and A. Jitianu, Eds., *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications*. Cham: Springer International Publishing, 2018, dOI:

- 10.1007/978-3-319-32101-1. [Online]. Available:  
<http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-32101-1>
- [53] A. H. E. Yousif and M. S. A. Eltoum, "Mechanistic Investigation of Sol–Gel Reactions Using Alkoxysilane Precursor," *Chemical Science International Journal*, pp. 25–31, Jul. 2020. [Online]. Available:  
<https://www.journalcsij.com/index.php/CSIJ/article/view/30178>
- [54] A. E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepf, "The evolution of 'sol–gel' chemistry as a technique for materials synthesis," *Materials Horizons*, vol. 3, no. 2, pp. 91–112, 2016. [Online]. Available:  
<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5MH00260E>
- [55] M. Guglielmi and G. Carturan, "Precursors for sol-gel preparations," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, no. 1-3, pp. 16–30, 1988. [Online]. Available:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002230938890004X>
- [56] A. J. Atanacio, B. A. Latella, C. J. Barbé, and M. V. Swain, "Mechanical properties and adhesion characteristics of hybrid sol–gel thin films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 192, no. 2-3, pp. 354–364, Mar. 2005. [Online]. Available:  
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897204004451>
- [57] R. Al-Oweini and H. El-Rassy, "Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)<sub>4</sub> and R''Si(OR')<sub>3</sub> precursors," *Journal of Molecular Structure*, vol. 919, no. 1-3, pp. 140–145, Feb. 2009. [Online]. Available:  
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022286008005759>
- [58] M. S. Oliver, K. Y. Blohowiak, and R. H. Dauskardt, "Molecular structure and fracture properties of ZrOX/Epoxy silane hybrid films," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 55, no. 3, pp.

- 360–368, Sep. 2010. [Online]. Available:  
<http://link.springer.com/10.1007/s10971-010-2262-1>
- [59] D. Aguilar, L. Torres-Gonzalez, L. Torres-Martinez, T. Lopez, and P. Quintana, “A Study of the Crystallization of ZrO<sub>2</sub> in the Sol–Gel System: ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 158, no. 2, pp. 349–357, May 2001. [Online]. Available:  
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459601991261>
- [60] A. Buckley and M. Greenblatt, “The Sol-Gel Preparation of Silica Gels,” *Journal of Chemical Education*, vol. 71, no. 7, pp. 599–602, 1994.
- [61] D. Gallagher and T. Ring, “Sol–Gel Processing of Ceramic Films,” *Chimia*, vol. 43, no. 10, pp. 298–304, 1989. [Online]. Available:  
<https://my.che.utah.edu/~ring/Publications-PDFs/J-54.pdf>
- [62] S. S. Kistler, “Coherent expanded aerogels and jellies,” *Nature*, vol. 127, no. 3211, pp. 741–741, 1931. [Online]. Available:  
<https://www.nature.com/articles/127741a0>
- [63] M. Niknahad and V. Mannari, “Corrosion protection of aluminum alloy substrate with nano-silica reinforced organic–inorganic hybrid coatings,” *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 13, no. 6, pp. 1035–1046, Nov. 2016. [Online]. Available:  
<http://link.springer.com/10.1007/s11998-016-9814-4>
- [64] A. Ak and B. Çiçek, “Synthesis and characterization of hydrophobic glass-ceramic thin film derived from colloidal silica, zirconium(IV) propoxide and methyltrimethoxysilane via sol–gel method,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 98, no. 1, pp. 252–263, Apr. 2021. [Online]. Available:  
<http://link.springer.com/10.1007/s10971-021-05482-5>

- [65] F. Hoshyargar, S. Ali Sherafati, and M. M. Hashemi, "A new study on binder performance and formulation modification of anti-corrosive primer based on ethyl silicate resin," *Progress in Organic Coatings*, vol. 65, no. 3, pp. 410–413, Jul. 2009. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944009000411>
- [66] P. Rivero, J. Maeztu, C. Berlanga, A. Miguel, J. Palacio, and R. Rodriguez, "Hydrophobic and Corrosion Behavior of Sol-Gel Hybrid Coatings Based on the Combination of TiO<sub>2</sub> NPs and Fluorinated Chains for Aluminum Alloys Protection," *Metals*, vol. 8, no. 12, p. 1076, Dec. 2018. [Online]. Available: <http://www.mdpi.com/2075-4701/8/12/1076>
- [67] B. Mahltig and H. Böttcher, "Modified silica sol coatings for water-repellent textiles," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 27, no. 1, pp. 43–52, 2003. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1023/a:1022627926243>
- [68] K. S. Mazdiyasi, R. T. Dolloff, and J. S. Smith, "Preparation of High-Purity Submicron Barium Titanate Powders," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, no. 10, Oct. 1969.
- [69] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 26, pp. 62–69, 1968.
- [70] J.-E. Lee, J.-W. Kim, Y.-G. Jung, C.-Y. Jo, and U. Paik, "Effects of precursor pH and sintering temperature on synthesizing and morphology of sol–gel processed mullite," *Ceramics International*, vol. 28, no. 8, pp. 935–940, Jan. 2002. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884202000779>
- [71] E. Bucharsky, K. Schell, A. Hintennach, and M. Hoffmann, "Preparation and characterization of sol–gel derived high lithium ion

- conductive NZP-type ceramics  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,” *Solid State Ionics*, vol. 274, pp. 77–82, Jun. 2015. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273815000909>
- [72] H. Ardebili, J. Zhang, and M. G. Pecht, “Encapsulation defects and failures,” in *Encapsulation Technologies for Electronic Applications*. Elsevier, 2019, pp. 259–315, dOI: 10.1016/B978-0-12-811978-5.00007-9. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128119785000079>
- [73] H.-J. Butt and M. Kappl, “Normal capillary forces,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 146, no. 1-2, pp. 48–60, Feb. 2009. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868608001899>
- [74] X. Fan and E. Suhir, Eds., *Moisture Sensitivity of Plastic Packages of IC Devices*. Boston, MA: Springer US, 2010, dOI: 10.1007/978-1-4419-5719-1. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4419-5719-1>
- [75] D. Cornigli, S. Reggiani, A. Gnudi, E. Gnani, G. Bacarani, D. Fabiani, D. Varghese, E. Tuncer, S. Krishnan, and L. Nguyen, “Electrical characterization of epoxy-based molding compounds for next generation HV ICs in presence of moisture,” *Microelectronics Reliability*, vol. 88-90, pp. 752–755, Sep. 2018. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002627141830578X>
- [76] Sebastian Wels, “Zum Einfluss von Temperatur und Feuchtigkeit auf die elektrische Festigkeit von thermoplastischem Kunststoff, Silikongel und einem daraus resultierenden Schichtisoliersystem,” Ph.D. dissertation, Kassel University, 2019.
- [77] A. A. Gallo and R. Munamarty, “Popcorning: a failure mechanism in plastic-encapsulated microcircuits,” *IEEE Transactions on Reliability*,

- vol. 44, no. 3, pp. 362–367, 1995. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/406565/>
- [78] S. L. Buchwalter, P. J. Brofman, C. Feger, M. A. Gaynes, K.-W. Lee, L. J. Matienzo, and D. L. Questad, “Effects of mechanical stress and moisture on packaging interfaces,” *IBM Journal of research and development*, vol. 49, no. 4.5, pp. 663–675, 2005. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/5388812/>
- [79] M. H. Shirangi and B. Michel, “Mechanism of Moisture Diffusion, Hygroscopic Swelling, and Adhesion Degradation in Epoxy Molding Compounds,” in *Moisture Sensitivity of Plastic Packages of IC Devices*, X. Fan and E. Suhir, Eds. Boston, MA: Springer US, 2010, pp. 29–69, doi: 10.1007/978-1-4419-5719-1\_2. [Online]. Available: [http://link.springer.com/10.1007/978-1-4419-5719-1\\_2](http://link.springer.com/10.1007/978-1-4419-5719-1_2)
- [80] H. Shirangi, J. Auersperg, M. Koyuncu, H. Walter, W. H. Muller, and B. Michel, “Characterization of dual-stage moisture diffusion, residual moisture content and hygroscopic swelling of epoxy molding compounds,” in *EuroSimE 2008-International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Micro-Systems*. IEEE, 2008, pp. 1–8. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/4525009/>
- [81] Deutsches Institut für Normung e.V., “Beschichtungsstoffe – Begriffe (ISO 4618:2014); Dreisprachige Fassung EN ISO 4618:2014,” 2015.
- [82] G. Wypych, *Handbook of adhesion promoters*. Toronto: ChemTec Publishing, 2018, oCLC: on1035275535.
- [83] K. Van Doorselaer and K. De Zeeuw, “Relation between delamination and temperature-cycling induced failures in plastic packaged devices,” in *40th Conference Proceedings on Electronic Components and*

- Technology*. IEEE, 1990, pp. 813–817. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/122283/>
- [84] A. K. Hullinger, J. M. Duffalo, A. J. Niederkorn, and N. J. Wecker, “Evaluation of a plastic encapsulated package using a scalable thermal mechanical test chip,” in *Proceedings of 1995 IEEE International Reliability Physics Symposium*. IEEE, 1995, pp. 112–115. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/513663/>
- [85] S. Mousa and G.-Y. Kim, “Experimental study on warm roll bonding of metal/polymer/metal multilayer composites,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 222, pp. 84–90, Aug. 2015. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092401361500093X>
- [86] R. Matsuzaki, N. Tsukamoto, and J. Taniguchi, “Mechanical interlocking by imprinting of undercut micropatterns for improving adhesive strength of polypropylene,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 68, pp. 124–132, Jul. 2016. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143749616300483>
- [87] M. M. Fernandez, M. T. Bauca, and R. J. C. Malifer, “Leadframe-to-mold adhesion performance of different leadframe surface morphologies,” in *2016 IEEE 18th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC)*. IEEE, Nov. 2016, pp. 342–346. [Online]. Available: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7861501/>
- [88] J. Li, L. Zhang, A. M. Descartin, and J. Liu, “Suitable Cu Leadframe Material and Design to Achieve High Reliability Requirement and Good Manufacturability,” in *2018 IEEE 20th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC)*. IEEE, 2018, pp. 31–35. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/8654409/>

- [89] C. Q. Cui, H. L. Tay, T. C. Chai, R. Gopalakrishnan, and T. B. Lim, "Surface treatment of copper for the adhesion improvement to epoxy mold compounds," in *1998 Proceedings. 48th Electronic Components and Technology Conference (Cat. No. 98CH36206)*. IEEE, 1998, pp. 1162–1166. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/678863/>
- [90] X. Wang, L. Wang, Q. Su, and J. Zheng, "Use of unmodified SiO<sub>2</sub> as nanofiller to improve mechanical properties of polymer-based nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 89, pp. 52–60, Dec. 2013. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353813003801>
- [91] Young Thomas, "III. An essay on the cohesion of fluids," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 95, pp. 65–87, Dec. 1805. [Online]. Available: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rstl.1805.0005>
- [92] Dupré Athanase and Dupré Paul, *Théorie mécanique de la chaleur*. Gauthier-Villars, 1869.
- [93] J. Sun, F. Zhao, Y. Yao, Z. Jin, X. Liu, and Y. Huang, "High efficient and continuous surface modification of carbon fibers with improved tensile strength and interfacial adhesion," *Applied Surface Science*, vol. 412, pp. 424–435, Aug. 2017. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433217309790>
- [94] P. Muller, "Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, no. 5, pp. 1077–1184, 1994. [Online]. Available: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac199466051077/html>
- [95] Keesom, W.H., "The second virial coefficient for rigid spherical molecules, whose mutual attraction is equivalent to that of a quadruplet

- placed at their centre,” *Koninklijke Nederlandsche Akademie van Wetenschappen Proceedings*, vol. 18, no. 1, pp. 636–646, 1915.
- [96] F. London, “Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 63, no. 3-4, pp. 245–279, Mar. 1930. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/BF01421741>
- [97] A. Ghorbal and A. B. Brahim, “Evaluation of nanotribological behavior of amorphous polystyrene: The macromolecular weight effect,” *Polymer Testing*, vol. 32, no. 7, pp. 1174–1180, Oct. 2013. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014294181300144X>
- [98] K. Autumn, M. Sitti, Y. A. Liang, A. M. Peattie, W. R. Hansen, S. Sponberg, T. W. Kenny, R. Fearing, J. N. Israelachvili, and R. J. Full, “Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 99, no. 19, pp. 12 252–12 256, 2002. [Online]. Available: <https://www.pnas.org/content/99/19/12252.short>
- [99] M. L. Huggins, “50 Jahre Theorie der Wasserstoffbrückenbindung,” *Angewandte Chemie*, vol. 83, no. 5, pp. 163–168, Mar. 1971. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.19710830503>
- [100] A. F. Holleman and E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 81st ed. Berlin: de Gruyter, 1976, oCLC: 5325102.
- [101] G. Y. Choi, J. F. Kang, A. Ulman, W. Zurawsky, and C. Fleischer, “Acid–Base Interaction in the Adhesion between Two Solid Surfaces,” *Langmuir*, vol. 15, no. 26, pp. 8783–8786, Dec. 1999. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la991222h>
- [102] N. A. de Bruyne, “The adhesive properties of epoxy resins,” *Journal of Applied Chemistry*, vol. 6, no. 7, pp. 303–310, May 2007. [Online].

Available:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.5010060708>

- [103] T. Semoto, Y. Tsuji, and K. Yoshizawa, “Molecular Understanding of the Adhesive Force between a Metal Oxide Surface and an Epoxy Resin,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 23, pp. 11 701–11 708, Jun. 2011. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp202785b>
- [104] D. Mercier, J.-C. Rouchaud, and M.-G. Barthés-Labrousse, “Interaction of amines with native aluminium oxide layers in non-aqueous environment: Application to the understanding of the formation of epoxy-amine/metal interphases,” *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 20, pp. 6495–6503, Aug. 2008. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433208007149>
- [105] A. Kochanke, K. Krämer, C. Üffing, and A. Hartwig, “Influence of high-temperature and high-humidity aging on the material and adhesive properties of addition curing silicone adhesives,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 111, p. 102980, Dec. 2021. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143749621001780>
- [106] Y. Kotb, A. Cagnard, K. R. Houston, S. A. Khan, L. C. Hsiao, and O. D. Velev, “What makes epoxy-phenolic coatings on metals ubiquitous: Surface energetics and molecular adhesion characteristics,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 608, pp. 634–643, Feb. 2022. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979721015502>
- [107] S. Choi, S. Maul, A. Stewart, H. Hamilton, and E. P. Douglas, “Effect of silane coupling agent on the durability of epoxy adhesion for structural strengthening applications,” *Polymer Engineering & Science*,

- vol. 53, no. 2, pp. 283–294, Feb. 2013. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.23261>
- [108] T. Kohler, G. Hejtmann, S. Henneck, M. Schubert, and M. Guyenot, “Sol–gel encapsulation for power electronics utilizing 3-Glycidyoxypropyltriethoxysilane and 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 103, no. 3, pp. 832–842, Sep. 2022. [Online]. Available: <https://link.springer.com/10.1007/s10971-022-05894-x>
- [109] DVS - Deutscher Verband für Schweißen und verwandte Verfahren e.V., “Merkblatt DVS 2811 Prüfverfahren für Drahtbondverbindungen,” 2017.
- [110] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., “Klebstoffe – Bestimmung der Scherfestigkeit von Klebungen zwischen starren Werkstoffen nach dem Blockscherverfahren (ISO 13445:2003); Deutsche Fassung EN ISO 13445:2006,” 2006.
- [111] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., “Halbleiterbauelemente - Mechanische und klimatische Prüfverfahren - Teil 34: Lastwechselprüfung (IEC 60749-34:2010),” 2011.
- [112] ECPE European Center for Power Electronics e.V., “Qualification of Power Modules for Use in Power Electronics Converter Units (PCUs) in Motor Vehicles,” 2018.
- [113] VDE-Verlag GmbH, “Semiconductor devices – Mechanical and climatic test methods – Part 25: Temperature cycling,” 2003.
- [114] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., “Mikrobereichsanalyse – Quantitative Analyse mittels energiedispersiver Spektroskopie (EDS) für Elemente mit der Ordnungszahl 11 (Na) oder höher (ISO 22309:2011),” 2015.

- [115] C. Richard Brundle, Charles A. Evans, and Shaun Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization*. Elsevier, 1992, doi: 10.1016/C2009-0-26077-6. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20090260776>
- [116] VDE-Verlag GmbH, “Semiconductor devices – Mechanical and climatic test methods – Part 5: Steady-state temperature humidity bias life test,” 2017.
- [117] Arnold Karl, “Steigerung der Haftfestigkeit von temperaturbelasteten Keramik-Zement Kompositen,” Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Sep. 2020, unveröffentlicht.
- [118] B. Shokri, M. A. Firouzjah, and S. I. Hosseini, “FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by metal organic-based PECVD,” in *Proceedings of 19th international symposium on plasma chemistry society*, vol. 2631, 2009, pp. 26–31. [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/profile/Babak-Shokri/publication/267409137\\_FTIR\\_analysis\\_of\\_silicon\\_dioxide\\_thin\\_film\\_deposited\\_by\\_Metal\\_organic-based\\_PECVD/links/547c6fa00cf205d16882299a/FTIR-analysis-of-silicon-dioxide-thin-film-deposited-by-Metal-organic-based-PECVD.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Babak-Shokri/publication/267409137_FTIR_analysis_of_silicon_dioxide_thin_film_deposited_by_Metal_organic-based_PECVD/links/547c6fa00cf205d16882299a/FTIR-analysis-of-silicon-dioxide-thin-film-deposited-by-Metal-organic-based-PECVD.pdf)
- [119] S. G. Hernandez-Leon, J. A. Sarabia-Sainz, G. Ramos-Clamont Montfort, J. n. Huerta-Ocampo, A. M. Guzman-Partida, M. d. R. Robles-Burgueño, A. J. Burgara-Estrella, and L. Vazquez-Moreno, “Bifunctional nickel–iminodiacetic acid-core–shell silica nanoparticles for the exclusion of high molecular weight proteins and purification of His-tagged recombinant proteins,” *RSC Advances*, vol. 9, no. 20, pp. 11 038–11 045, 2019. [Online]. Available: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9RA01144G>

- [120] R. S. Periathai and K. Rajagopal, "FTIR and Raman vibrational investigations on the complex of pyridine with tartaric acid," *IOSR J. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 4, pp. 9–12, 2014.
- [121] G. Philipp and H. Schmidt, "The reactivity of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> in organically modified silicates," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 82, no. 1-3, pp. 31–36, Jun. 1986. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022309386901079>
- [122] J. L. Jat and G. Kumar, "Isomerization of Epoxides," *Advanced Synthesis & Catalysis*, vol. 361, no. 19, pp. 4426–4441, Oct. 2019. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adsc.201900392>
- [123] J. Macan, I. Brnardić, S. Orlić, H. Ivanković, and M. Ivanković, "Thermal degradation of epoxy–silica organic–inorganic hybrid materials," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, no. 1, pp. 122–127, Jan. 2006. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014139100500193X>
- [124] S.-J. Cho, K.-W. Paik, and Y.-G. Kim, "The effect of the oxidation of Cu-base leadframe on the interface adhesion between Cu metal and epoxy molding compound," *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part B*, vol. 20, no. 2, pp. 167–175, 1997. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/575569/>
- [125] H. Lee and J. Yu, "Study on the Effects of Copper Oxide Growth on the Peel Strength of Copper/Polyimide," *Journal of Electronic Materials*, vol. 37, no. 8, pp. 1102–1110, Aug. 2008. [Online]. Available: <http://link.springer.com/10.1007/s11664-007-0317-z>
- [126] V. I. Vettegren, A. Y. Bashkarev, and V. A. Sytov, "The temperature dependence of the strength of adhesion between epoxy-rubber glues

- and steels,” *Technical Physics Letters*, vol. 30, no. 2, pp. 99–101, 2004. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1134/1.1666952>
- [127] P. Gonon, T. Pham Hong, O. Lesaint, S. Bourdelais, and H. Debruyne, “Influence of high levels of water absorption on the resistivity and dielectric permittivity of epoxy composites,” *Polymer Testing*, vol. 24, no. 6, pp. 799–804, Sep. 2005. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941805000267>
- [128] C. Yang, X. Xing, Z. Li, and S. Zhang, “A Comprehensive Review on Water Diffusion in Polymers Focusing on the Polymer–Metal Interface Combination,” *Polymers*, vol. 12, no. 1, p. 138, Jan. 2020. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/1/138>
- [129] Schaul, Pit, “Entwicklung anorganischer Umhüllmassen mit optimierter Haftung und reduzierter Porosität für Anwendungen in der Leistungselektronik,” Masterarbeit, Universität Düsseldorf, Jul. 2018, unveröffentlicht.
- [130] N. Pflügler, R. Pufall, M. Goroll, J. Mahler, G. M. Reuther, and B. Wunderle, “Temperature-dependent adhesion measurements of die attach materials to moulding compounds and lead frame surfaces enabling robust package designs,” in *2018 7th Electronic System-Integration Technology Conference (ESTC)*. IEEE, 2018, pp. 1–6. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/8546340/>
- [131] H. Zhou, H.-Y. Liu, H. Zhou, Y. Zhang, X. Gao, and Y.-W. Mai, “On adhesive properties of nano-silica/epoxy bonded single-lap joints,” *Materials & Design*, vol. 95, pp. 212–218, Apr. 2016. [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0264127516300557>



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Entwicklung der Halbleitertemperatur seit 1980 und Prognose bis 2035. Abbildung modifiziert aus einer Studie von Yole. [5] . . . . .	2
1.2	Schematisch vereinfachte Darstellung Chip-nahe AVT. Chip mittels Sinterschicht oder Lot unterseitig auf Substrat und oberseitig mit Bond-Draht kontaktiert. TIM zwischen Kühlkörper und Substrat. Chip sowie Lot- oder Sinterschicht und Bond-Draht sind mit einer Umhüllmasse gekapselt. . . . .	3
2.1	Strukturformel von PDMS (Endgruppen sind nicht dargestellt). . . .	7
2.2	a) Additionsreaktion eines Silyls mit einem Alkenyl, welche für das Erhärten von additionsvernetzenden Silikonen verantwortlich ist, b) Kondensationsreaktion eines Silanols mit einem Alkoxysilan zur Abbindung von kondensationsvernetzenden Silikonen. Der organische Rest R stellt meist eine Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppe dar. . . . .	8
2.3	Strukturformel von Epoxidharz (Endgruppen sind nicht dargestellt).	10
2.4	Korrosion der Kupfer Leiterzüge durch den Calciumaluminatzementkomposit (weißer Bereich im unteren Bildbereich) unter dem Einfluss einer extern angelegten Spannung und Feuchte. CCC = Cement Ceramic Composite = Calciumaluminatzement-System. Entnommen aus [39] . . . . .	14
2.5	Reaktion des reaktiven Aluminiumoxids mit Wasser und die daraus entstehenden Phasen im Verlauf der Reaktion. . . . .	15

2.6	Reaktionsmechanismus für die a) säurekatalysierte Hydrolyse und b) basenkatalysierte Hydrolyse eines Trialkoxysilans. R ist dabei ein Alkylrest und R' ein organischer Rest im Allgemeinen. . . . .	21
2.7	Mikrostrukturentwicklung bei Sol-Gel-Systemen für unterschiedliche pH-Werte und Reaktionsfortschritte aus [61]. . . . .	23
2.8	Schematische Darstellung von offener und geschlossener Porosität im Vergleich. Möglichen Einträge von Feuchtigkeit oder sonstigen Verunreinigungen durch Konvektion und Kapillarwirkung (offene Porosität) und Diffusion (geschlossene Porosität). . . . .	27
2.9	a) REM-Bild Nanodrähte auf Kupfersubstrat, in dessen Zwischenräume keramische Vergussmasse gedrungen ist und sich mechanisch verkrallt. b) daraus resultierender Anstieg der Scherfestigkeit gegenüber Substat ohne Nanodrähte. . . . .	32
3.1	Links: ein Substrat auf dem ein Primer gerakelt wurde und auf diesen die keramische Umhüllmasse gegossen. Rechts: eine schematische Profilansicht, mit der Primerschicht zwischen Substrat und keramischer Umhüllmasse. . . . .	41
3.2	Prozessfluss zur Herstellung MGv sowie ASv. . . . .	42
3.3	Lewis Formel des verwendeten ASs: GLYEO. . . . .	44
3.4	Lewis Formel des verwendeten ASs: MTES. . . . .	46
3.5	Beispielhafter Strukturausschnitt des OligoMTES Precursors mit den reaktiven SiOH-Gruppen und den bereits vernetzten SiOSi-Brücken. . . . .	49
3.6	a) FEM Rechnung des Schubschertests wie er in dieser Arbeit durchgeführt wurde, b) FEM Rechnung eines Zugschertests, bei dem sich die Verbiegung des Scherlineals zeigt . . . . .	52
3.7	a) kleine Scherkörper auf einem DBC Substrat nach Aushärtung und entfernen der Silikonmaske. b) Scherversuch an einem großen Scherkörper auf AgDBC Substrat . . . . .	54

---

3.8	SIR-Testboard IPC-B-24 mit den Kupferleiterzügen. Auf einem DBC Substrat sind vier prüfbare Kämme. . . . .	62
4.1	Scherfestigkeiten des keramischen Komposits mit OP und SP3N auf Kupferblechen bei verschiedenen Temperaturen. Substrate wurden für 5 Minuten auf Heizplatte gelegt vor Schertest. Die Scherwerte wurden an großen Scherproben ermittelt. Modifiziert aus [49] . . . . .	65
4.2	Beispielhafte Struktur eines Polyurethans, wie es im SP3N vorhanden ist. . . . .	66
4.3	Links: einzelnen Komponenten (PTMO, AMEO, GLYMO, Al(OBu) <sub>3</sub> EAA (Aluminiumtri(sec-butoxy)ethylacetoacetat) und ein Epoxidharz) des OP, welche mit SP3N gemischt wurden um den OP herzustellen. Rechts: beispielhafter OP Strukturausschnitt. .	67
4.4	a) zeigt die Probekörper auf dem Kupfer Blech mit dem OP nach entsprechender Temperatur, die für 100 h auf die Aufbauten eingewirkt hat. In b) sind die Scherwerte nach der Wärmebehandlung für 100 h aufgetragen als Funktion der Temperatur. Es ist ein deutlicher Einbruch der Werte zwischen 150 °C und 200 °C zu sehen aufgrund der Degradation des Primers. Modifiziert aus [49] . . . . .	69
4.5	a) Bild des inhomogen verteilten OPs aufgrund des Lösemittelanteils in der Rezeptur auf AgDBC nach abscheren der keramischen Umhüllmasse, b) Scherfestigkeiten verschiedener Varianten, bei dem der negative Einfluss des Lösemittels gezeigt ist, c) Scherfestigkeiten des vorvernetzten OPs bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der Zeit mit lösemittelhaltiger keramischer Umhüllmasse, d) Dynamische Differenzkalorimetrie des OP, woraus ersichtlich wird, dass er zwischen 100 °C und 120 °C beginnt auszuhärten. Modifiziert aus [49] . . . . .	70

4.6	a) REM Bild eines Querschliffes bei dem der keramische Verguss auf dem OP zu sehen ist, welcher auf ein DBC Substrat appliziert wurde. b) Detailansicht der Grenzfläche und EDS Mapping in c). Darin ist zu sehen, dass die Matrix also der MgO-Binder in engem Kontakt an der Grenzfläche vorhanden ist. Modifiziert aus [49] . . . . .	72
4.7	Dilatometrie des OP und des SP3N im Vergleich. Es wurde bei 250 °C aufgeheizt und für 20 h bei dieser Temperatur gehalten, bevor die Proben wieder abgekühlt wurden. Modifiziert aus [49] . . . . .	73
4.8	Testvehikel für Power Cycling Test mit OP auf der Elektronik und darauf befindlicher MGV. In a) ist das AlCu-Bondbändchen gezeigt im Bereich der Anbindung an den Si-Chip. In b) ist der Chipkantenbereich gezeigt. Beide Bereiche zeigen dicke OP-Schichten in den Ecken. . . . .	75
4.9	In a) ist der Effekt der Haftungssteigerung bei Zusatz eines Acrylharzes gezeigt bei gleichzeitiger Abnahme der Wärmeleitfähigkeit. In b) ist die sinkende Scherfestigkeit mit der Temperatur zu sehen. Modifiziert aus [117] . . . . .	78
4.10	a) FTIR Spektren des GLYEOs, welches bei unterschiedlichen Temperaturen für 10 h gehärtet wurde. Ab 150 °C ist die Si-OH Bande verschwunden und das GLYEO bei dieser Temperatur vollständig ausgehärtet. b) Detailansicht des Frequenzbereichs bis 2000 cm <sup>-1</sup> . Modifiziert aus [108]. . . . .	80
4.11	Mögliche Reaktionsprodukte bei der Temperaturbehandlung der Oxiran-Gruppe im ersten Schritt mittels Isomerisierung entsprechend [122] und im zweiten Schritt durch Oxidation der Alkohole. Die Reaktionen zeigen, an wie es zum erscheinen der Carbonyl-Gruppe im FTIR Spektrum kommen kann. . . . .	82
4.12	Chromatogramm der Head Space Analyse mit den identifizierten Molekülen zu den jeweiligen Signalen. Modifiziert aus [108] . . . . .	84

- 
- 4.13 Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektrometrie des ausgehärteten GLYEO Precursors. Die Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse der jeweiligen Messkurven sind direkt im Diagramm angegeben. In b) mit angepasster Ordinate um die schwachen Signale darzustellen. . . . . 85
- 4.14 In a) ist die Mikrostruktur eines GLYEO-1 Komposites gezeigt mit auffallenden Spalten zwischen der Matrix und den Füllstoffen [108]. b) zeigt zum Vergleich das Mikrostrukturbild des GLYEO-3 Komposites. In c) ist die Dilatometrie eines GLYEO-1 und GLYEO-3 Komposites gezeigt. Dabei ist die deutliche Schrumpfung der Matrix besonders beim GLYEO-3 Komposit zu erkennen aufgrund des höheren AS Gehaltes [108]. . . . . 86
- 4.15 In a) sind verschiedene Kombinationen von Substratoberflächen und AS gezeigt mit den jeweiligen Bindungsverhältnissen zueinander. In b) sind die gemessenen Scherfestigkeiten der in a) gezeigten Varianten aufgetragen. Modifiziert aus [108] . . . . . 90
- 4.16 Einfluss verschiedener Reinigungsmedien auf die Scherfestigkeit einer ASV gemessen an jeweils 8 Probekörpern auf DBC Substraten, die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder. 93
- 4.17 Einfluss der Hydrolysezeit sowie eines Benetzungsmittels auf die Scherfestigkeit. Längere Hydrolysezeiten und der Einsatz eines Benetzungsmittels verbessern die Scherfestigkeit. . . . . 94
- 4.18 In a) sind Scherfestigkeiten verschiedener Rezepturen und Substrate in Abhängigkeit der Aushärtetemperatur gezeigt. b) zeigt außerdem noch die Kupferkonzentration gemessen per EDS an der Unterseite der Scherkörper nach dem Abscheren von einem DBC Substrat. Modifiziert aus [108] . . . . . 96
- 4.19 Scherfestigkeit in Abhängigkeit der Temperatur, die das Substrat aufwies während der Prüfung. Es zeigt sich ein linearer Verlauf mit der Temperatur, bei dem der GLYEO-SH Komposit die besten Scherfestigkeiten aufzeigte. Modifiziert aus [108] . . . . . 98

4.20	Bindungsdissoziationsenergien von gängigen Bindung aus der Literatur ([21, 100]) zusammen mit den hier ermittelten Aktivierungsenergien für den Bindungsbruch. Werte aus [108] . . . . .	99
4.21	Scherfestigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur bei der sie 100 h lang ausgelagert wurden. Beide Vergussrezepturen zeigen eine deutliche Minderung der Scherfestigkeit bei hohen Temperaturen. . . . .	102
4.22	Scherfestigkeit als Funktion der Zeit für Proben, die bei 200 °C ausgelagert wurde. Der GLYEO-SH Komposit zeigt einen langsameren Rückgang der Scherfestigkeit im Vergleich zum GLYEO-1 Komposit. . . . .	103
4.23	Gezeigt ist in a) die zeitliche Entwicklung der Massenänderung des GLYEO-1 Komposits gefittet mit dem Fick'schen Modell und dem Nicht-Fick'schen-Modell. Gleiches in b) für den GLYEO-SH Komposit. Für beide Komposite liefert das Nicht-Ficksche Modell die bessere Übereinstimmung. Für den Fall des GLYEO-SH ist dies physikalisch nicht sinnvoll. . . . .	105
4.24	Die Massenänderung als Funktion der Zeit für die 4 verschiedenen Komposite mit den jeweiligen Modellen. Für GLYEO-1, GLYEO-2 und GLYEO-3 wurde das Nicht-Ficksche Modell gewählt, für GYLEO-SH das Ficksche Modell. . . . .	107
4.25	Struktur des GLYEO mit sehr beweglichem organischen Rest und Struktur des Reaktionsproduktes von GLYEO und MTMO mit unbeweglicherem nach zwei Seiten hin fixierten organischen Rest. . . . .	108
4.26	Massenänderung der Proben bei Lagerung im Klimaschrank für lange Zeiten. Massenrückgang deutet auf Ausgasung des organischen Restes hin. . . . .	110
4.27	a) Bild einer Probe die Silberdendriten aufwies, zu erkennen als dünne schwarze Striche auf der Vergussmasse. b) Leckstrom als Funktion der Zeit in der Anstieg sowie Kurzschluss verursacht von Dendriten zu sehen ist. . . . .	112

---

4.28	FTIR Spektrum des oligomeren MTES bei verschiedenen Temperaturen ausgehärtet für 5 h. Der Rückgang der Si–OH Bande ist deutlich zu sehen. . . . .	115
4.29	Fläche der Si–OH Bande normiert auf die Anfangsfläche als Funktion der Aushärtezeit bei verschiedenen Temperaturen. Die Daten wurden mittels einer Kinetik 2. Ordnung beschrieben. . . .	117
4.30	Arrheniusauftragung der Daten für die Geschwindigkeitskonstante, sowohl aus der FTIR Messung als auch aus der Schwindungsmessung. Die Daten lassen sich gut durch die Arrhenius-Gleichung beschreiben. . . . .	117
4.31	Die Aushärtezeit als Funktion der Temperatur auf Basis der Annahme, dass nur noch 8,5 % der Si–OH Gruppen übrig sein dürfen. Der gemustert markierte Bereich, zeigt den Applikationsinteressanten Bereich an. Die gewählte Aushärtetemperatur und daraus resultierende Zeit (grüner Punkt) liegt innerhalb dieses Bereichs. . . . .	119
4.32	Schwindung aus der Lasermessmethode der verschiedenen Komposite. Ein höherer Oligomerisierungsgrad führt zu einer geringeren Schwindung. Die Abhängigkeit der Schwindung von dem Anteil an Si–OH-Gruppen die vernetzt werden müssten ist linear. . . . .	120
4.33	a) Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektrometrie des ausgehärteten MTES Precursors. Die Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse der jeweiligen Messkurven sind direkt im Diagramm angegeben. In b) mit angepasster Ordinate um die schwachen Signale besser darzustellen. . . . .	122
4.34	Der negative Einfluss einer Zugabe von PDMS zum Schlicker ist anhand des MTES-1 und GLYEO-1 [108] gezeigt. eine deutliche Reduktion der Scherfestigkeit ist feststellbar. . . . .	123

4.35	Die Scherfestigkeit des MTES-1 Komposits (sowie zum Vergleich des GYLEO-1 Komposits [108]) ist als Funktion der Aushärtetemperatur gezeigt. Es zeigt sich ein nahezu unabhängige Scherfestigkeit von der Aushärtetemperatur. . . . .	124
4.36	Scherfestigkeit in Abhängigkeit der Temperatur bei der abgeschert wurde. Es zeigt sich auf der DBC keinen Temperatureinfluss. Lediglich auf der AgDBC und in Verbindung mit dem MTMO zeigen sich kleiner werdende Scherfestigkeiten mit der Temperatur.GLEO-1 aus [108]. . . . .	126
4.37	Scherfestigkeit nach 100 h Lagerung der Proben bei entsprechender Temperatur. Es zeigt sich vor allem beim Vergleich bei 200 °C eine deutliche Steigerung durch Wahl des MTES anstatt von GLYEO. . . . .	128
4.38	Scherfestigkeit als Funktion der Zeit für die die Proben bei 200 °C ausgelagert wurden. Der MTES-1 Komposit zeigt einen nur sehr langsamen Rückgang der Scherfestigkeit im Vergleich zum GLYEO-1 Komposit. . . . .	129
4.39	a) MTES-1 Komposit auf einem DBC Substrat ohne Wärmebehandlung b) den gleichen Komposit auf einem Substat, welches für 100 h bei 250 °C gelagert wurde. Der weiße Rand am Scherkörper unten ist Kupferoxid, welches in c) nochmals in größerer Vergrößerung gezeigt ist. . . . .	130
4.40	Massenänderung des MTES-1 Komposits während der Lagerung bei 85 °C und 85 % relativer Luftfeuchtigkeit. Die Daten sind mit dem Fick'schen Modell beschrieben. . . . .	132
4.41	Der Massenrückgang bei Lagerung des MTES-1 Komposits in einer feuchten Atmosphäre mit der Zeit. Gefittet wurden die Daten entsprechend Gleichung 4.2. . . . .	134
4.42	GLYEO a) und MTES b) in Wasser nach 24 h bei 85 °C. Deutliche Trübung bei GLYEO, ohne Veränderung bei MTES. . .	135

---

4.43	Unbehandelte Referenz, prozessierte Referenz und mit MTES-1 vergossene Testboards im SIR-Test. Alle Messungen sind über dem Akzeptanzniveau von $10^8 \Omega$ . . . . .	136
4.44	a) Bilder der Elektronik die im H3TRB geprüft wurde; links: die unvergossene Referenz, rechts: mit MTES-0.3 vergossen mittels Glob-Top Methode, b) Leckstrom während des H3TRB-Tests, c) Detailansicht der ersten Minuten nach Beginn des Tests. . . . .	137
A.1	a) Röntgentomographiebild der Mikrostruktur, b) simulierte Mikrostruktur, c) Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Füllgrades . . . . .	197
A.2	Links: Nanodrähte aus Kupfer mit der Vergussmasse, die zwischen die Nanodrähte gelaufen ist und dann ausgehärtet wurde, rechts: zeigt die Scherfestigkeit, die durch die Nanodrähte deutlich gesteigert wurde. . . . .	199
A.3	Bruchbilder nach Abscheren der Scherkörper am Substrat der Massen GLYEO-1 und MTES-1 auf Kupferoberflächen und der Vergussmasse GLYEO-SH und MTES + MTMO auf Silberoberflächen als Funktion der Temperatur bei der sie für 100 h lagerten. . . . .	200
A.4	Bruchbilder nach Abscheren der Scherkörper am Substrat der Vergussmasse GLYEO-1. Die Substrate wurden mit einem Reinigungsmittel welches bei Elektronikern zum Einsatz kommt vorbehandelt. Die jeweiligen Scherfestigkeiten sind in der Abbildung gezeigt. . . . .	201
A.5	Scherfestigkeit mit und ohne Flammensilikatisierung des GLYEO-1 Komposits auf einem AgDBC Substrat. . . . .	202
A.6	Scherfestigkeit mit und ohne Tetraethylorthotitanat (TEOT) Vorbehandlung von ASV auf AgDBC Substraten. . . . .	203



# Tabellenverzeichnis

3.1	Bezeichnungen des Komposits mit den jeweiligen eingewogenen Anteilen GLYEO, MTMO und Wasser. . . . .	45
3.2	Bezeichnungen des Komposits mit den jeweiligen rechnerischen Anteilen hydrolysiertem GLYEO, hydrolysiertem MTMO, Wasser und Ethanol. . . . .	45
3.3	Bezeichnungen des Komposits mit den jeweiligen eingewogenen Anteilen MTES und Wasser. . . . .	47
3.4	Bezeichnungen des Komposits mit den jeweiligen eingewogenen Anteilen MTES und Wasser, sowie der aus Hydrolyse 2 entstandene Anteil an Ethanol. . . . .	49
4.1	WAK aus Dilatometrie der MGV, des OPs und des SP3Ns. Werte aus [49] . . . . .	73
4.2	Aktivierungsenergien aus linearer Regression der Daten sowie, zum Vergleich, Bindungsdissoziationsenergien einiger ausgewählter Bindungen. Werte aus [108] . . . . .	100
4.3	Parameter aus dem Fit der Messdaten an das Ficksche bzw. Nicht-Ficksche Modell . . . . .	107
4.4	Parameter aus dem Fit der Massen nach Feuchtelagerung in Anlehnung an Kinetik 1. Ordnung. . . . .	110
4.5	Vergleich der wichtigsten Vorteile der gefundenen Lösungen . . . .	139
4.6	Vergleich der wichtigsten Nachteile der gefundenen Lösungen . . .	140



# Symbolverzeichnis

$t$  Zeit

$M_t$  Masse zum Zeitpunkt  $t$

$M_{t,F}$  Masse zum Zeitpunkt  $t$  nach dem Modell der Fick'schen Diffusion

$M_{\infty,F}$  Masse nach vollständiger Sättigung mit Wasser nach dem Modell der Fick'schen Diffusion

$D$  Diffusionskonstante

$h$  Probendicke

$R$  Relaxationskonstante

$M_{t,NF}$  Masse zum Zeitpunkt  $t$  nach dem Nicht-Fick'schen Modell

$M_{\infty,NF}$  Masse nach vollständiger Sättigung mit Wasser nach dem Modell der Nicht-Fick'schen Diffusion

$n$  Natürliche Zahl

$\pi$  Reelle Zahl Pi (3,1415...)

$\infty$  Repräsentativ für eine unendliche Zahl

exp Exponentialfunktion

$\gamma_{sv}$  Grenzflächenenergie Festkörpers/Gas

$\gamma_{lv}$  Grenzflächenenergie Flüssigkeit/Gas

$\gamma_s^l$  Grenzflächenenergie Festkörper/Flüssigkeit

$W_a$  Adhäsionsarbeit

$\Theta$  Benetzungswinkel

cos Cosinus

$x$  Reelle Zahl  $> 0$

$T_g$  Glasübergangstemperatur

$\vec{F}$  Kraftvektor

$\sigma$  Festigkeit

$U_0$  Aktivierungsenergie zur Enthftung

$\gamma$  Aktivierungsvolumen

$k_B$  Boltzmannkonstante ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$ )

$\tau$  Zeit bis zum Bruch

$\tau_0$  Zeitkonstante ( $10^{-13} \text{s}$ )

$\Delta M$  Massenänderung

$k$  Geschwindigkeitskonstante

$m_{tot}$  Gesamtmassenrückgang

$m_\infty$  Massenänderung für die Zeit gegen unendlich

$[\text{Si} - \text{OH}]$  Fläche der Si-OH Bande zum Zeitpunkt  $t$

$[\text{Si} - \text{OH}]_0$  Fläche der Si-OH Bande zum Zeitpunkt  $t = 0$

$k(T)$  Temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante

$A$  Präexponentialfaktor der Arrhenius-Gleichung

$E_A$  Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion

$R$  Universelle Gaskonstante ( $8,314\dots J/(mol \cdot K)$ )

$T$  Temperatur

$m/z$  Verhältnis Masse-zu-Ladung



# Abkürzungsverzeichnis

**Si** Silizium

**WBG** Wide Band Gap

**SiC** Siliziumcarbid

**GaN** Galliumnitrid

**AVT** Aufbau- und Verbindungstechnik

**TIM** Thermal Interface Material

**PDMS** Poly(dimethylsiloxan)

**RTV** Room Temperature Vulcanizing

**HCD** Hard Cover Dispense

**WAK** Wärmeausdehnungskoeffizient

**WLF** Wärmeleitfähigkeit

**IC** Integrated Circuite

**TEOS** Tetraethylorthosilikat

**bzw.** beziehungsweise

**usw.** und so weiter

**MGV** Magnesiumoxidbasierte Vergussmasse

- GLYEO** 3-Glycidylxypropyltriethoxysilan
- MTES** Methyltriethoxysilan
- OligoMTES** oligomeres Methyltriethoxysilan
- AS** Alkoxysilan
- ASV** Alkoxysilanbasierte Vergussmasse
- MTMO** 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan
- OEt** Ethoxy
- DBC** Direct Bonded Copper
- AgDBC** Silberbeschichtetes Direct Bonded Copper
- REM** Rasterelektronenmikroskop
- EDS** energiedispersive Röntgenspektroskopie
- FTIR** Fourier Transformed Infrared Spectroscopy
- ATR** Attenuated Total Reflectance
- H3TRB** High Humidity High Temperature Reverse Bias
- SIR** Surface Insulation Resistance
- SP3N** Sika Primer 3N
- OP** Ormocer-Primer
- PTMO** Propyltrimethoxysilan
- AMEO** 3-Aminopropyltriethoxysilan
- GLYMO** 3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan

**O** Sauerstoff

**H** Wasserstoff

**R** aliphatisch oder aromatisch organischer Rest

**R'** aliphatisch oder aromatisch organischer Rest, der sich von R unterscheidet

**R''** aliphatisch oder aromatisch organischer Rest, der sich von R und R' unterscheidet

**Ca** Calcium

**Al** Aluminium

**Na** Natrium

**Cl** Chlor

**Mg** Magnesium

**S<sub>N</sub>1** Nukleophile Substitutionsreaktion mit monomolekularem Mechanismus

**S<sub>N</sub>2** Nukleophile Substitutionsreaktion mit bimolekularem Mechanismus

**N** Stickstoff

**F** Fluor

**S** Schwefel

**Et** Ethylrest

**C** Kohlenstoff

**Gew.-%** Gewichtsprozent

**TEOT** Tetraethylorthotitanat

**FEM** Finite Element Methode

**IR** Infrarot



# Eigene Veröffentlichungen

Tobias Kohler, Georg Hejtmann, Klaus Rose, Erhard Hirth, Stefan Henneck, M. J. Hoffmann, „Ormocer-Primer for Improved Adhesion of Ceramic Composite Encapsulations“, *2020 26th International Workshop on Thermal Investigations of ICs and Systems (THERMINIC)*, IEEE, Sep. 2020, pp. 1–5

Tobias Kohler, Georg Hejtmann, Stefan Henneck, Martin Schubert, Michael Guyenot, „Sol-Gel Encapsulation for power electronics utilizing 3-Glycidyl-oxypropyltriethoxysilane and 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane“, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 103, no. 3, pp. 832—842, Sep. 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/s10971-022-05894-x>



# Betreute studentische Arbeiten

Arnold Karl, „Steigerung der Haftfestigkeit von temperaturbelasteten Keramik-Zement Kompositen“, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Nov. 2020, unveröffentlicht

Imani Karim, „Thermal Cycling Reliability of Ceramic Encapsulation for Power Electronics“, Masterarbeit, Technische Universität Darmstadt, Feb. 2022, unveröffentlicht



# A Anhang

## A.1 Mikrostruktursimulation zur Wärmeleitfähigkeitsberechnung

Die Wärmeleitfähigkeit lässt sich mit einer simulierten Mikrostruktur auch berechnen. Wie sich in Abbildung A.1 zeigt, passt die ermittelte Wärmeleitfähigkeit gut zu der im Experiment gemessenen.

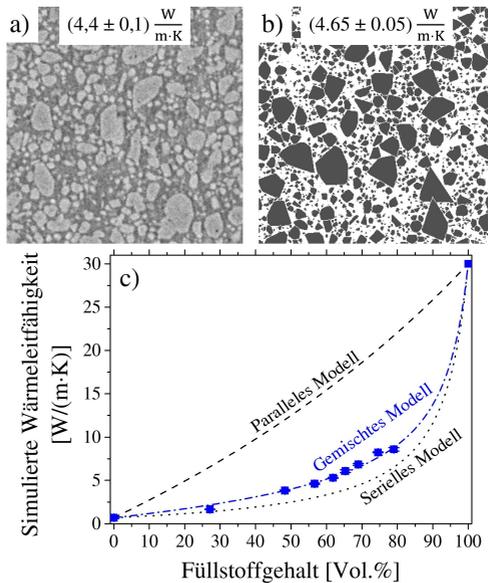


Abbildung A.1: a) Röntgentomographiebild der Mikrostruktur, b) simulierte Mikrostruktur, c) Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Füllgrades

Die Wärmeleitfähigkeit lässt sich als eine Mischung aus einem parallelen Modell (zwei Komponenten des Komposits parallel geschaltet) und seriellen Modell (zwei Komponenten des Komposits in serie geschaltet) als Funktion des Füllstoffgehaltes beschreiben.

## **A.2 Nanodrähte auf Oberfläche zur Haftfestigkeitssteigerung**

In Abbildung A.2 ist eine Oberflächenmodifikation mittels Nanodrähten gezeigt, wodurch die Scherfestigkeit deutlich gesteigert werden kann. Es zeigt sich, dass die keramische Vergussmasse dünnflüssig genug ist um zwischen die Nanodrähte zu fließen und sich dort nach der Aushärtung mechanische zu verkrallen. Sowohl die mechanische Verkrallung als auch die drastische Vergrößerung der Oberfläche an die angebunden werden kann, trägt zur Steigerung der Haftfestigkeit bei. Der Verguss wurde zunächst im Vakuum durchgeführt um Lufteinschlüsse zu vermeiden, allerdings ist auch ein Verguss ohne Vakuum möglich. Außerdem ist der haftfestigkeitssteigernde Effekt quasi temperaturunabhängig, sodass es zu keinem Einbruch der Scherfestigkeit bei 250 °C kommt. Jedoch handelt es sich bei dem Prozess zur Aufbringung der Nanodrähte um einen nicht etablierten in der Elektronik und würde einen zusätzlichen Prozessschritt bedeuten. Aus diesem Grund wurde dieser Weg zur Haftungsverbesserung nicht weiter verfolgt.

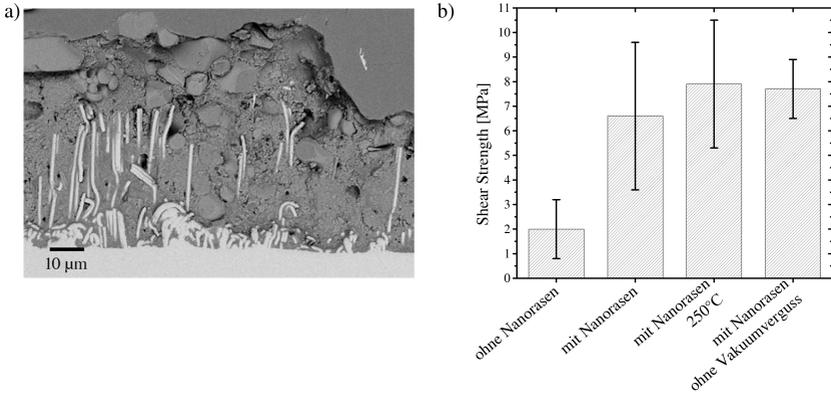


Abbildung A.2: Links: Nanodrähte aus Kupfer mit der Vergussmasse, die zwischen die Nanodrähte gelaufen ist und dann ausgehärtet wurde, rechts: zeigt die Scherfestigkeit, die durch die Nanodrähte deutlich gesteigert wurde.

## A.3 Bruchbilder 100 h Auslagerungsversuch

Die Bruchbilder auf Seiten des Substrates sind in Abbildung A.3 dargestellt. Die Proben wurden 100 h bei der entsprechenden Temperatur ausgelagert, bevor die Scherkörper abgeschert wurden. Es zeigt sich, dass ab 220 °C sowohl beim GLYEO-1 Komposit als auch beim MTES-1 ein Wechsel des Bruchbildes stattfindet. Der GLYEO-1 Komposit bricht bei > 200 °C kohäsiv, während der MTES-1 adhäsiv bricht. Beide zeigen bei Auslagerungstemperaturen  $\leq 200$  °C gemischte Brüche, das heißt sie weisen kohäsive und adhäsive Bruchanteile auf. Dies zeigt erneut, dass der GLYEO-1 Komposit degradiert und daher an Festigkeit verliert, wodurch er bei hohen Temperaturen zum Kohäsivbruch tendiert. Der MTES-1 Komposit degradiert jedoch nicht und zeigt daher Adhäsivbrüche aufgrund der Oxidation des Kupfer, wie im Kapitel 4.2.2 beschrieben.

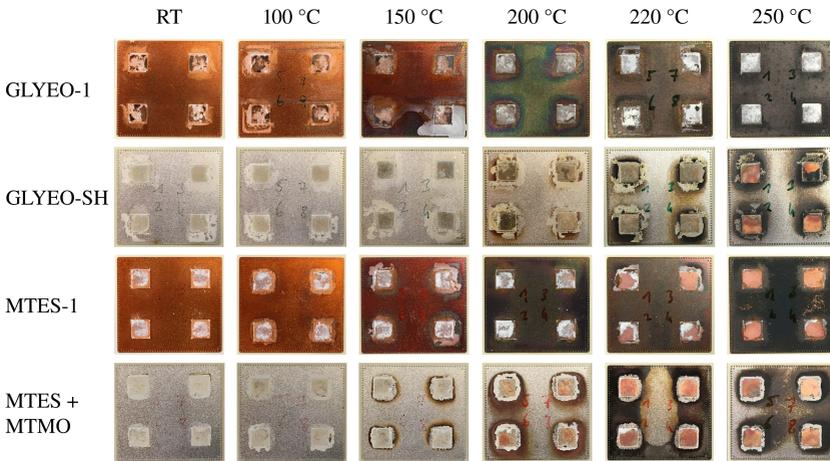


Abbildung A.3: Bruchbilder nach Abscheren der Scherkörper am Substrat der Massen GLYEO-1 und MTES-1 auf Kupferoberflächen und der Vergussmasse GLYEO-SH und MTES + MTMO auf Silberoberflächen als Funktion der Temperatur bei der sie für 100 h lagerten.

Beim GLYEO-SH Komposit zeigt sich ebenfalls ein Wechsel im Bruchbild. Allerdings erst bei 250 °C, vorher bricht er kohäsiv und bei 250 °C adhäsiv. Dies zeigt die sehr gute Anbindung der Mercaptogruppe an das Silber, wodurch der Verguss die schwächere Stelle beim Abscheren darstellt und daher kohäsiv bricht. Ein vergleichbares Bild zeigt sich beim Komposit der MTES und MTMO enthält. Einziger Unterschied ist, dass der Wechsel zum Adhäsivbruch bereits bei 220 °C stattfindet.

## A.4 Bruchbilder Elektronik Reinigungsmittel

In Abbildung A.4 sind die Bruchbilder gezeigt, die resultieren, wenn die Substrate mit einem Elektronik Reinigungsmittel vorbehandelt werden. Bei den

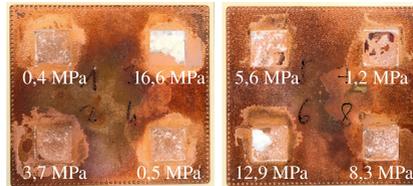


Abbildung A.4: Bruchbilder nach Abscheren der Scherkörper am Substrat der Vergussmasse GLYEO-1. Die Substrate wurden mit einem Reinigungsmittel welches bei Elektroniken zum Einsatz kommt vorbehandelt. Die jeweiligen Scherfestigkeiten sind in der Abbildung gezeigt.

niedrigen Scherfestigkeiten lassen sich große Anteile an adhäsivem Versagen feststellen, sodass die Ursache der großen Schwankungen auf das Zurückbleiben von Bestandteilen des Reinigungsmediums zurückzuführen sind.

## A.5 Flammensilikatisierung

Mittels einer Flammensilikatisierung der zu vergießenden Oberfläche (dazu wird ein Silan in einer Flamme verbrannt und die Flamme auf das Substrat gerichtet) kann die Scherfestigkeit auf verschiedenen Materialien gesteigert werden. Diese Methode hinterlässt eine dünne Siliziumdioxidschicht auf dem Substrat, die ein effektives Anbinden der keramischen Umhüllmasse ermöglicht und daher die Haftung steigert. In Abbildung A.5 ist der Effekt auf die Scherfestigkeit gezeigt.

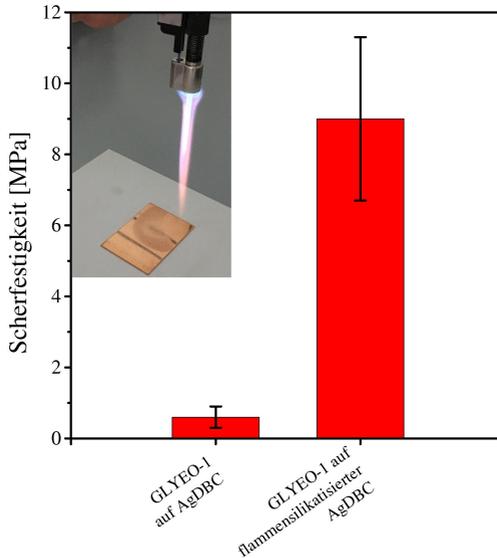


Abbildung A.5: Scherfestigkeit mit und ohne Flammensilikatisierung des GLYEO-1 Komposits auf einem AgDBC Substrat.

## A.6 Vorbehandlung mit Tetraethylorthotitanat

TEOT hydrolysiert an Luft mit der Luftfeuchtigkeit rapide und bildet bereits nach Sekunden  $\text{TiO}_2$  Partikel. Wenn TEOT stark verdünnt wird und auf eine Silberoberfläche aufgetragen wird, bildet sich eine dünne  $\text{TiO}_x$  Schicht. Mittels dieser Schicht kann auch auf Silber eine gute Haftung der ASV erreicht werden.

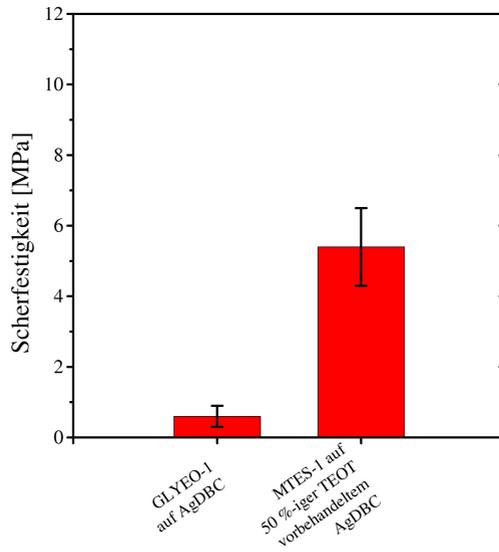


Abbildung A.6: Scherfestigkeit mit und ohne TEOT Vorbehandlung von ASV auf AgDBC Substraten.

# ENTWICKLUNG KERAMISCHER VERGUSSMASSEN MIT ALKOXY-SILANEN ZUR STEIGERUNG DER HAFTFESTIGKEIT

Die Leistungselektronik von heute und morgen muss immer höhere Ströme tragen sowie schnellere Schaltvorgänge ermöglichen. Die Verkapselung, genannt Vergussmasse, der Leistungselektronik spielt dabei nicht nur eine wichtige Rolle für die Wärmespreizung und Entwärmung, sondern vor allem um deren Robustheit zu steigern. Gerade die Haftfestigkeit, aber auch Eigenschaften wie die Wasseraufnahme und die Isolationsfähigkeit in einer feuchten Atmosphäre sind entscheidende Eckdaten einer Vergussmasse.

Im Rahmen vorangegangener Forschungen wurde eine sogenannte keramische Umhüllmasse entwickelt, welche eine gänzlich neue Materialklasse zum Verguss von Leistungselektronik darstellt. Allerdings wiesen diese keramischen Umhüllmassen deutliche Schwächen in der Haftfestigkeit auf metallischen Untergründen sowie schlechte elektrische Isolationen in feuchter Atmosphäre auf. In dieser Arbeit werden fokussiert diese beiden Eigenschaften näher untersucht und keramische Umhüllmassen entwickelt, welche überlegene Hafteigenschaften und Wasseraufnahmen gegenüber den Stand der Technik keramischen Umhüllmassen aufweisen.

ISBN 978-3-7315-1288-2



9 783731 512882