

# Zugang verboten!



**BARRIEREBESCHICHTUNGEN** // AUFGRUND DER HOHEN TEMPERATURBESTÄNDIGKEIT KÖNNEN POLYIMID-/SCHICHTSILICATFOLIEN HALBLEITERCHIPS VOR DEM EINDRINGEN VON GASEN UND FEUCHTIGKEIT SCHÜTZEN, UM KORROSION UND DAMIT DEN AUSFALL DES ELEKTRONISCHEN CHIPS ZU VERHINDERN. DAS SCHICHTSILICAT WURDE ALS BARRIEREPIGMENT VERWENDET, UM DEN DIFFUSIONSPFAD ZU VERLÄNGERN UND DIE BARRIEREEIGENSCHAFTEN ZU VERBESSERN.

Joshua Lommes, Fraunhofer IFAM

**N**eben der Existenz ist die Exfolierung der Silicate für die spätere Barrierewirkung von entscheidender Bedeutung. Auf Polyimid-Matrix mit Schichtsilicaten basierende Filme wurden auf ihre Eigenschaften untersucht. Weiterhin wurden die Mechanismen während der Aushärtung mittels UV-Strahlung teilweise aufgeklärt. Die Filme wurden mithilfe von Rasterelektronenmikroskop (REM), Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) und Wasserdampfdiffusion (WDD) charakterisiert. So konnte die Barrierewirkung um 30% erhöht werden. Die Komplexität und die Anforderungen an integrierte Schaltungen sind in der heutigen Zeit deutlich relevanter als in der Vergangenheit. Insbesondere bei sicherheitsrelevanten Bauteilen, wie zum Beispiel Abstandshaltern und Airbags in Fahrzeugen, ist die Zuverlässigkeit von Halbleiterchips entscheidend.

### Diffusion limitiert Lebensdauer

Die Diffusion von Feuchtigkeit und Gasen reduziert die Lebensdauer von hochanspruchsvollen Halbleiterchips drastisch [1–4]. Die korrosionsfördernden Stoffe fördern elektrochemische Reaktionen am Substrat und rufen das Versagen der empfindlichen Schaltkreise hervor. Dies führt aktuell, aber auch langfristig, zu einer reduzierten Zuverlässigkeit der Bauteile, kürzeren Austauschintervallen und einem erhöhten Verbrauch an begrenzten Rohstoffen für die Produktion neuer Halbleiterchips.

Um Halbleiterchips vor unmittelbarem Kontakt mit der Umgebung zu schützen, werden sie mit einer Schutzhülle aus Kunststoff versehen. Diese ist in der Regel kein ausreichender Schutz gegen das Diffundieren von Molekülen zum Metall und die stattfindende Korrosion. Zur Verbesserung der Lebensdauer bedarf es einer Schutzschicht, welche als Barriere für Feuchtigkeit und Schadgase wirkt und auf den Schaltkreis appliziert wird (Abb. 1).

### Barrierebeschichtung

Das Prinzip der Barriere beruht auf der Verlängerung des Diffusionsweges des Permeats. Durch den Einbau von plättchenförmigen Pigmenten in das Lacksystem wird das freie Volumen verkleinert und Diffusionswege blockiert (Abb. 2). Die als Pigmente eingesetzten Schichtsilicate, welche in der Lackindustrie bereits als Rheologieadditive eingesetzt werden, besitzen eine große laterale Ausdehnung bei sehr geringer Dicke und eignen sich in einem exfoliierten Zustand besonders gut zum Aufbau einer Barriere [5–7].

Die Barrierewirkung des Lacksystems ist das entscheidende Kriterium für die spätere Anwendung, dennoch werden weitere zahlreiche Anforderungen an das Lacksystem gestellt. Aufgrund des Einsatzes in lokalen Umgebungen, wie zum Beispiel Motorräumen, und der abgegebenen Wärme während des Betriebs der Chips, wird eine Beständigkeit gegenüber höheren Temperaturen notwendig. Ebenso ist die Isolation ein wichtiges Kriterium für die Auswahl des Bindemittels. Im Hinblick auf die Massenfertigung von Halbleiterchips und dem ansteigenden Bedarf sind sowohl einfache Applikations- sowie schnelle und kostengünstige Härtingsbedingungen ausschlaggebend.

Polyimid (PI), ein Polymer bestehend aus Dianhydriden und Diisocyanaten, eignet sich besonders gut für die dargelegten Anforderungen. Seine hohen Dauereinsatztemperaturen sowie die Möglichkeit der UV-Härtung erfüllen ebenso die Ansprüche wie die Fähigkeit der elektrischen Isolierung. Das hier verwendete Polyimid ist das Polyimid P84. Das entwickelte Lacksystem besteht zusätzlich zum PI aus Dimethylformamid (DMF), einem Dispergieradditiv und zwei unterschiedlichen Schichtsilicaten im Verhältnis 1:1. Tab. 1 zeigt dabei die Rezepturen der entwickelten Barrierebeschichtungen. Die beiden Systeme unter-

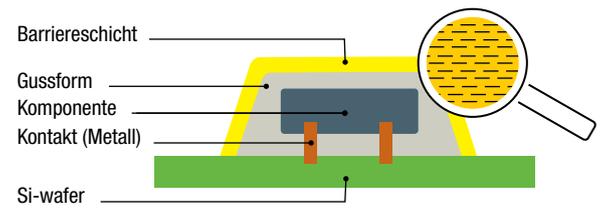


Abb. 1 // Aufbau eines Halbleiterchips mit Barrierschicht.

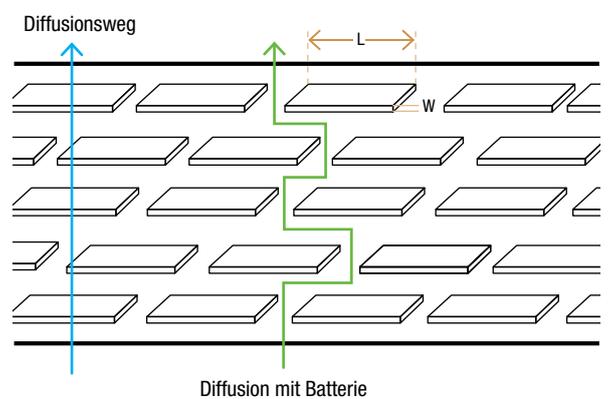
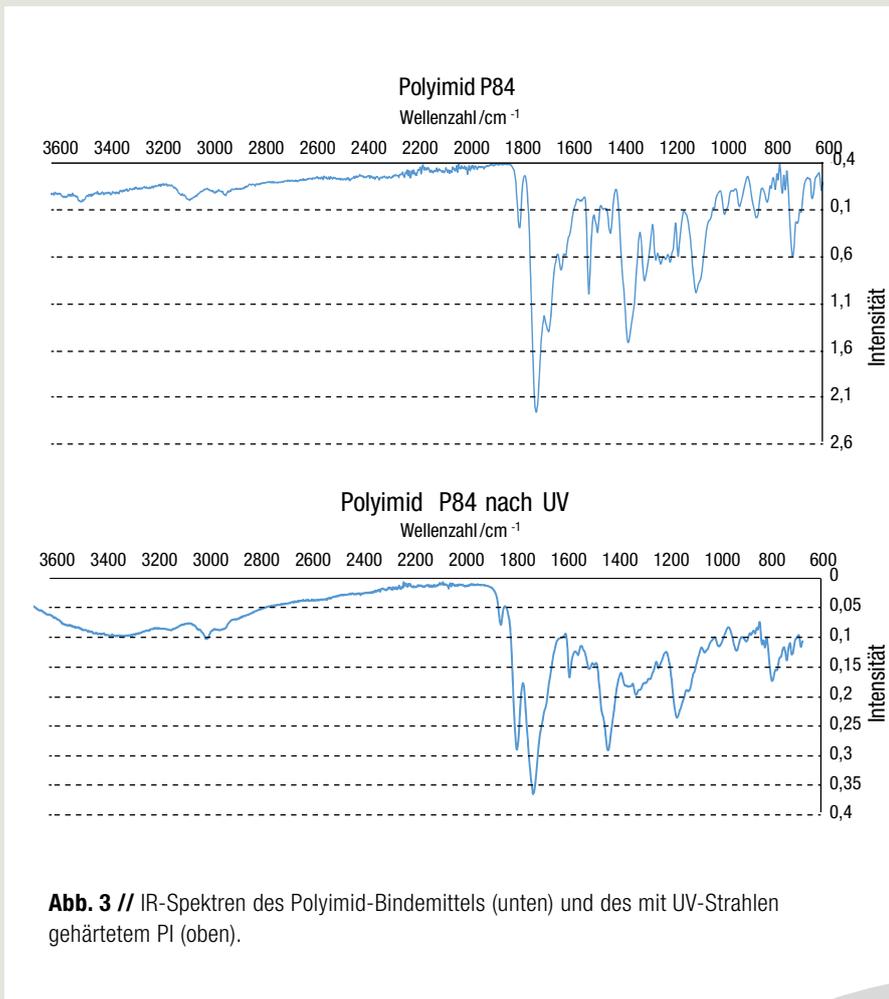


Abb. 2 // Aufbau einer Barrierebeschichtung mit Diffusionswegen [8].

### Ergebnisse auf einen Blick

- Polyimid konnte als Bindemittel für hochtemperaturbeständige Barrierebeschichtungen auf Halbleiterchips verwendet werden.
- Die Härtung mithilfe von UV-Strahlen konnte erfolgreich durchgeführt und die Reaktionsmechanismen aufgeklärt werden.
- Die Barrierewirkung konnte um bis zu 30% im Vergleich zu nicht pigmentierten Systemen erhöht werden.
- Durch Zugabe von Phthalsäure konnte die Exfolierung der Silicate verbessert werden.
- Die Einarbeitung und Vorbehandlung der Silicate hat einen enormen Einfluss auf den späteren Zustand im System und somit auch auf die Wirkung als Barrierepigment.



**Abb. 3** // IR-Spektren des Polyimid-Bindemittels (unten) und des mit UV-Strahlen gehärtetem PI (oben).

scheiden sich ausschließlich durch die Zugabe von Phthalsäure während des Einarbeitens von Pigment und Lösungsmittel. Die Säure setzt dabei den pH-Wert herab und soll so die Exfolierung der Silicate verbessern.

Die Applikation der Systeme erfolgte mithilfe eines Kastenrakels bei einer Nassschichtdicke von 200 µm auf Aluminium-A35-Blechen zur Begutachtung mithilfe des Rasterelektronenmikroskops. Zur Bestimmung der Wasserdampf-Permeation wurden die Beschichtungen auf PET-Folie aufgetragen. Die Applikation auf Halbleiterboards wurde mit der Spritzpistole realisiert. Nach der Applikation erfolgte eine physikalische Trocknung bei Raumtemperatur für 10 min. Anschließend wurden die Proben für 5 min mit UV-Strahlung gehärtet (Hg-Lampe), um final für 20 min bei 150 °C in einem Umluftofen eingebrannt zu werden.

#### UV-Härtung von Polyimid

Die Möglichkeit der UV-Härtung des Polyimids, welches keine Doppelbindungen in

seiner Struktur aufweist, ist in erster Linie nicht der primäre Weg. Dennoch konnte ein strahlenhärtendes System entwickelt werden. Um einen besseren Eindruck der ablaufenden Mechanismen zu gewinnen, wurde das Bindemittel vor und nach der Härtung mithilfe von Infrarotspektroskopie untersucht. Die IR-Spektren in *Abb. 3* geben Aufschluss über die Reaktion. Deutlich sind im unteren Teil die charakteristischen Banden des Bindemittels zu erkennen. Zu sehen sind hier die C-N-Streckschwingung bei 1355 cm<sup>-1</sup> sowie die aromatischen Gerüstschwingungen im Bereich 1500 cm<sup>-1</sup> und 1600 cm<sup>-1</sup>. Weiterhin zeigen sich die Carbonylschwingungen bei 1777 cm<sup>-1</sup> deutlich.

Nach der Härtung unter dem Quecksilberstrahler zeigen sich einige Veränderung im IR-Spektrum: Eine breite Bande im Bereich von 3200–3500 cm<sup>-1</sup> ist nach der Bestrahlung erkennbar. Die Carbonylbande verändert sich zu einer Doppelbande bei 1725 cm<sup>-1</sup> und 1740 cm<sup>-1</sup>. Betrachtet man vorgeschlagene Reaktionsmechanismen aus der Literatur,

so lässt sich eine Härtingsreaktion gezielt dadurch nachweisen. Die Anregung einer Benzophenoneinheit im Polymer führt zur Bildung von Radikalen. Diese können die Kohlenstoff-Stickstoffbindung spalten und eine Kettenreaktion auslösen. Durch den Einbau von Luftsauerstoff entstehen primär zwei unterschiedliche Kettenenden.

Auf der einen Seite bildet sich eine Anhydrid-Struktur, welche unter Reaktion mit Feuchtigkeit zur Säure wird, die als breite OH-Bande im Spektrum auftaucht. Auf der anderen Seite entsteht eine Nitroso-Funktion. Diese zeigt sich als Doppelbande. Weitere Reaktionsmechanismen sind ebenso denkbar, konnten aber aufgrund von Überlagerung der Banden nicht eindeutig bestimmt werden [9, 10].

#### Lacksysteme auf dem Prüfstand

*Abb. 4* zeigt dabei zwei IPC-Test-Boards mit Leiterbahnen und Bonddrähten, wobei das rechte mit Rezeptur 2 beschichtet wurde. Zur genaueren Untersuchung des Lacksystems wurden die Barrierschichten auf den bereits oben beschriebenen Substraten appliziert.

Zur Beurteilung und Bewertung der Schichten auf ihren Einfluss auf die Schadgasdiffusion wurden Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt.

*Abb. 5* zeigt Querschnitte der Beschichtungen unter dem REM. Auf der linken Seite ist Rezeptur 1 bei 1000-facher Vergrößerung dargestellt, auf der rechten Seite Rezeptur 2. Deutlich zu erkennen ist das Silicat, welches als hellgraue bis weiße Partikel auf der Aufnahme dargestellt ist und sich im dunkleren Lackfilm verteilt. Beide Proben weisen eine Schichtdicke von 27 bis 30 µm auf. Auch die unterschiedlichen Silicat-Typen lassen sich unterscheiden. Schichtsilicat 1 zeichnet sich durch dünne Plättchen mit großer lateraler Ausdehnung aus. Schichtsilicat 2 besitzt eine deutlich geringere Teilchengröße.

Unterschiede zeigen sich vor allem in der Größe und Verteilung der vorliegenden Schichtsilicate in den Beschichtungen. In Rezeptur 1 sind deutlich größere Agglomerate zu sehen, welche als großflächige helle Partikel zu erkennen sind. Weiterhin ist die Fläche der Partikel nicht in Richtung Oberfläche ausgerichtet. Im oberen Bereich mittig in der Aufnahme ist ein flach parallel zur Oberfläche ausgerichtetes Agglomerat zu erkennen. Jedoch sind hier die einzelnen Schichten noch in ihrer ursprünglichen Form und liegen nicht delaminiert vor.

In Rezeptur 2 sind am unteren Rand ähnliche Agglomerate mit nicht exfolierten Schichten zu erkennen. Die großflächigen und nicht parallel zur Oberfläche ausgerichteten Partikel sind hier weniger ausgeprägt. Dennoch zeigen sich größere Partikel insbesondere an

der Oberfläche dieses Lackfilms, welche als hell graue Abzeichnungen beobachtet werden können. Es wird vermutet, dass es sich dabei ebenfalls um Partikel in einem agglomerierten Zustand handelt, welche aber teilweise exfoliiert sind, da die Reflektion der Silicate deutlich geringer ausfällt.

Aufgrund dieser Ergebnisse wird eine verbesserte Barriere im Vergleich zu Rezeptur 1 erwartet. Durch die nicht vollständig stattfindende Exfolierung der Silicate und die zufällige Anordnung innerhalb der Beschichtung ist bei Rezeptur 1 eine nicht optimal eintretende Barriere zu erwarten.

Die Messungen zur Wasserdampfdurchlässigkeit der Beschichtungen wurden in Permeation-Cups nach DIN EN ISO 7783:2011 durchgeführt. Die auf PET-Folie applizierten und gehärteten Barrierschichten wurden in die mit Silica-Gel gefüllten Becher eingespannt. Die Fläche der Probe betrug dabei 25 cm<sup>2</sup>. Während der 504-stündigen Testphase wurde die Massenzunahme der Probengefäße täglich überprüft. Die daraus resultierende grafische Auftragung dieser über der Zeit ist in Abb. 6 dargestellt. Mithilfe der Steigungen der linearen Wasseraufnahme lassen sich Wasserdampfdiffusionsstromdichten (WDD) berechnen. Die WDD ist ein Wert, der angibt, wie viel Wasserdampf in Gramm pro Quadratmeter und Tag durch die Probe hindurch gelangt. Anhand der Massenzunahmen der Proben kann bereits eine Aussage über die Barriere getroffen werden. Die höchsten Aufnahmen an Wasserdampf zeigen die Proben der reinen PET-Folie und des Bindemittels, welche als Vergleich zu den beiden Rezepturen mit untersucht wurden. Zwischen Rezepturen 1 und 2 ist auch hier bereits ein Unterschied zu erkennen. Rezeptur 2 zeigt dabei eine geringere Wasseraufnahme, welches auch in der geringeren Steigung der Geraden zu beobachten ist.

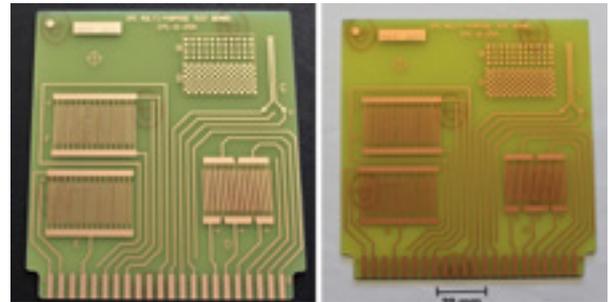
Die aus den Steigungen berechneten WDD sind in Abb. 7 dargestellt. Sie zeigen die bereits beobachteten Unterschiede. Die PET-Folie und die Folie, die mit reinem Bindemittel beschichtet wurde, zeigen die höchsten Wasserdampfstromdichten von 7,15 g·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> und 7,09 g·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>. Die beiden Barrierebeschichtungen zeigen eine reduzierte Durchlässigkeit für Wasserdampf von 5,56 g·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> für Rezeptur 1 und 5,04 g·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> für Rezeptur 2. Dies entspricht einer Reduzierung von 22 % (Rezeptur 1) bzw. 30 % (Rezeptur 2) im Vergleich zum nicht beschichteten Substrat.

Der Unterschied in der Rezeptierung zeigt sich als Effekt einer verbesserten Barriere. Die Phthalsäure, die zusätzlich in die Rezeptur eingearbeitet wurde, hat somit einen positiven Effekt auf die Funktionalität. Dies konnte bereits in den REM-Aufnahmen beobachtet und erwartet werden. Als möglichen Grund für die so teilweise verbesserte Exfolierung der Silicate wird der veränderte pH-Wert in der Formulierung gesehen. Durch die Herabsetzung des pH-Wertes verändert sich das Oberflächenpotenzial der Schichtsilicate, welches zu einer Abstoßung zwischen den Schichten führt und diese auseinandertreibt. Daraus folgt im Dispergierprozess eine bessere Verteilung der Partikel, welche sowohl in den REM-Aufnahmen und in den WDD als Barriere beobachtet werden kann.

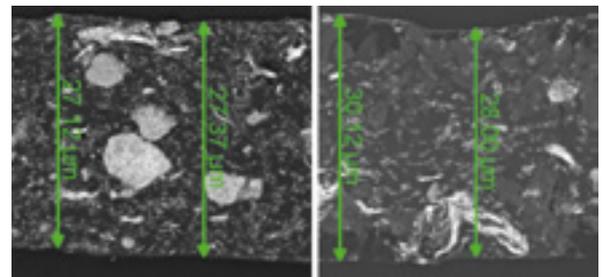
**Zusammenfassung**

In den hier beschriebenen Untersuchungen war es möglich, Barrierebeschichtungssysteme auf Polyimidbasis zu entwickeln. Die Barrierebeschichtung wurde auf einem IPC-Test-Board appliziert, und die Barriereigenschaften eines Polyimid/Schichtsilikat-Silikat-Nanokomposits für den Schutz von Halbleiterchips wurden verbessert. Außerdem konnte der Mechanismus der UV-Härtung des Polymers untersucht und teilweise geklärt werden. Diese Strukturen reagieren durch Kettenabbau zu einer Nitrosogruppe und einem Anhydrid, welches mit Feuchtigkeit reagiert.

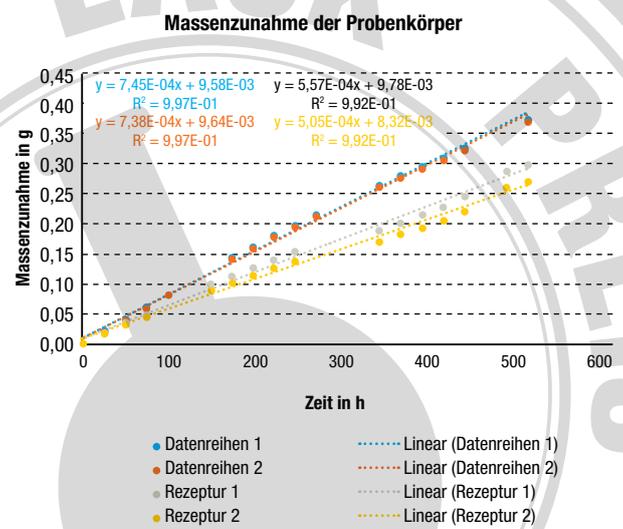
Die verbesserten Barriereigenschaften der untersuchten Filme wurden durch WDD- und REM-Analysen untersucht. Die WDD konnte



**Abb. 4 //** IPC-Boards ohne (links) und mit (rechts) Polyimid/Schichtsilicatbeschichtung.



**Abb. 5 //** REM-Aufnahmen der Beschichtungen im Querschnitt; links: Rezeptur 1, rechts Rezeptur 2.



**Abb. 6 //** Massenzunahme der Probenkörper mit linearem Fit.

Tab. 1 // Lackrezepturen der Barrierebeschichtungen.

Material	Masse in g	
	Rezeptur 1	Rezeptur 2
Schichtsilicat 1	5,0	5,0
Schichtsilicat 2	5,0	5,0
Dimethylformamid (DMF)	54,9	54,9
Polyimid (30% in DMF)	66,6	66,6
Dispergieradditiv	3,0	3,0
Phthalsäure	—	20,0

dabei um 30 % reduziert werden. Mithilfe der REM-Bilder konnte die teilweise verbesserte Exfoliation der Silikate beobachtet und die Barriereigenschaften erklärt werden. Der Zusatz von Phthalsäure führte zu einer etwas besseren Barriere gegenüber Wasserdampf. Abschließend wurde festgestellt, dass die Exfoliation von Schichtsilikaten in einer Polymermatrix der Schlüssel zur Herstellung von Barrierebeschichtungen mit hoher Permeationsbeständigkeit gegen Feuchtigkeit oder korrosionsfördernde Gasen ist. Die gezeigten Ergebnisse sind ein entscheidender Schritt für die Verbesserung der Zuverlässigkeit von Halbleiterchips. Dennoch zeigt sich weiterer Entwicklungsbedarf hinsichtlich der Ausrichtung und Anordnung der Silicate im System. Durch weitere Anpassungen und Modifikationen am Silicat sollte es möglich sein, die WDD um bis zu 90 % reduzieren zu können.

#### Literatur

- [1] Han, B.; Kim, D-S., Moisture Ingress, Behavior, and Prediction Inside Semiconductor Packaging: A Review, Journal of Electronic Packaging 2017; 139
- [2] Inayoshi, H.; Nishi, K.; Okikawa, S. et al, Moisture-Induced Aluminum Corrosion and Stress on the Chip in Plastic-Encapsulated LSIs: 113–117
- [3] Fan, XJ.; Suhir, E., Moisture Sensitivity of Plastic Packages of IC Devices. Boston, MA: Springer US, 2010
- [4] Leppänen, J.; Ross, G.; Vuorinen, V. et al, A humidity-induced novel failure mechanism in power semiconductor diodes. Microelectronics Reliability 2021, 123: 114207
- [5] Cussler, EL.; Hughes, SE.; Ward, WJ. et al, Barrier membranes. Journal of Membrane Science 1988; 38: 161–174
- [6] Eitzman, DM.; Melkote, RR.; Cussler, EL.: Barrier membranes with tipped impermeable flakes, AIChE Journal 1996, 42: 2–9
- [7] Falla, WR.; Mulski, M.; Cussler, EL., Estimating diffusion through flake-filled membranes, Journal of Membrane Science 1996; 119: 129–138
- [8] McKeen, LW., Introduction to Permeation of Plastics and Elastomers, Permeability Properties of Plastics and Elastomers, Elsevier; 2012, 1–20
- [9] Kang, JS.; Won, J.; Park, HC. et al, Morphology control of asymmetric membranes by UV irradiation on polyimide dope solution, Journal of Membrane Science 2000, 169: 229–235
- [10] Vanherck, K.; Koeckelberghs, G.; Vankelecom, IF., Crosslinking polyimides for membrane applications: A review. Progress in Polymer Science 2013, 38: 874–896

Kontakt // [joshua.lommes@ifam.fraunhofer.de](mailto:joshua.lommes@ifam.fraunhofer.de)

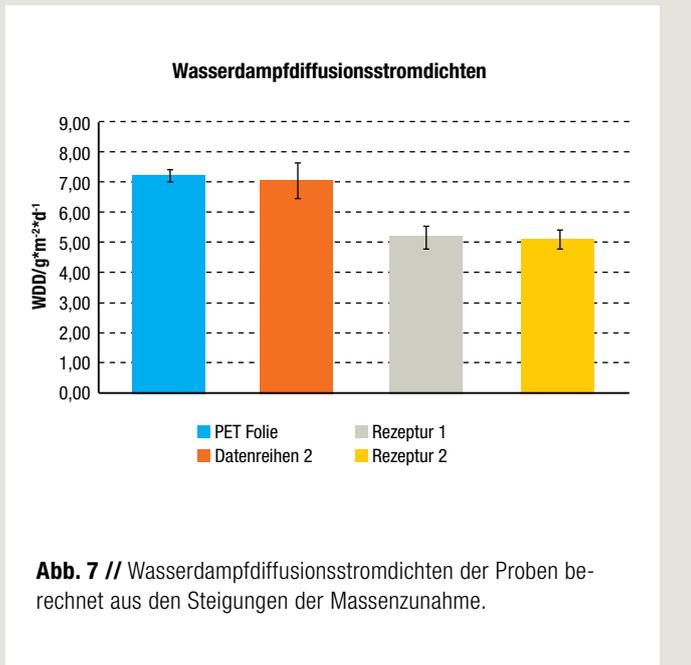


Abb. 7 // Wasserdampfdiffusionsstromdichten der Proben berechnet aus den Steigungen der Massenzunahme.

Mehr zum Thema!



22 Ergebnisse für Schichtsilikate!  
Jetzt testen: [www.farbeundlack.de/360](http://www.farbeundlack.de/360)

#### JOSHUA LOMMES

Jahrgang 1994, absolvierte eine Ausbildung zum Lacklaboranten bei BASF Coatings in Münster. Anschließend studierte er Chemical Engineering (B.Sc. + M.Sc.) an der FH Münster. Aktuell verfasst er seine Promotion am Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) in Kooperation mit der Universität Bremen.

