

Stefan Kalin

**Mechanismus der Grenzflächenhaftung zwischen
Polyimiden und epoxybasierten Pressmassen**

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs

Technische Universität Graz

Dipl. – Chem. Dr. rer. nat. Frank Wiesbrock
Institut für Chemische Technologie von Materialien
Technische Universität Graz

2010

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2010 bis Juli 2010 am Institut für Chemische Technologie von Materialien an der Technischen Universität Graz im Rahmen meines Masterstudiums der Technischen Chemie unter der Leitung von Dipl.-Chem. Dr. rer.nat. Frank Wiesbrock und Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Franz Stelzer erstellt.

Eidstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei meinem Betreuer Herrn Dipl.-Chem. Dr. rer.nat. Frank Wiesbrock für die Betreuung meiner Masterarbeit sowie für die hilfreichen Diskussionen und Anregungen.

Bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Franz Stelzer bedanke ich mich für die Ermöglichung der Durchführung dieser Arbeit an seinem Institut.

Weiters gilt mein Dank Herrn Dipl.-Ing Franz Kleinbichler, der mein Ansprechpartner bei Infineon Technologies Austria AG war.

Für die finanzielle Unterstützung bedanke ich mich beim Polymer Competence Center Leoben GmbH.

Bei meinen Kolleginnen und Kollegen an der TU Graz bedanke ich mich dafür, dass sie für Fragen und Diskussionen immer ein offenes Ohr hatten und für das hervorragende Arbeitsklima. Weiters danke ich Herrn Dr. Ming Wu für die AFM-Messungen.

Mein größter Dank gilt Daniela und meiner Familie, die mir das Studium erst ermöglicht haben und mir in all den Jahren zur Seite gestanden sind.

Inhaltsverzeichnis

Eidestättliche Erklärung.....	ii
Danksagung	iii
Inhaltsverzeichnis.....	ii
A. Einleitung	1
B. Aufgabenstellung	3
C. Bisheriger Kenntnisstand.....	5
1. Grundlagen der Adhäsion.....	5
1.1. Chemische Bindung	6
1.2. Physikalische Adsorption.....	9
1.3. Mechanische Verzahnung.....	11
1.4. Adhäsion durch Interdiffusion	13
1.5. Weak Boundary Layer Theorie.....	14
1.6. Druckabhängige Adhäsion	15
1.7. Haftung zwischen Pressmasse und Polyimid	16
D. Messmethoden	19
1. Kontaktwinkelmessung und Oberflächenenergie.....	19
1.1. Kontaktwinkel	19
1.2. Oberflächenenergie	20
2. Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR).....	21
2.1. Einführung	21
2.2. Grundlagen und Auswahlregeln	22
2.3. ATR Messverfahren.....	23
3. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	24
3.1. Physikalische Grundlagen	24
3.1.1. Resonanzphänomene	24
3.1.2. Chemische Verschiebung	27
3.1.3. Intensität.....	28
3.1.4. H,H-COSY-NMR	28
3.1.5. HSQC-NMR.....	29
3.1.6. APT-NMR	29

4.	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	29
5.	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	30
5.1.	Contact mode	30
5.2.	Non-contact mode	31
5.3.	Tapping mode.....	31
5.4.	Aufbau eines AFM	32
5.4.1.	Der Cantilever	32
5.4.2.	Die Spitze	32
5.4.3.	Stellelemente.....	33
5.4.4.	Detektion	33
E.	Eigene Ergebnisse	34
1.	Prozessabfolgen der Polyimide	34
1.1.	Probenserie A.....	34
1.2.	Probenserie B.....	34
1.3.	Probenserie C.....	35
1.4.	Probenserie D.....	35
1.5.	Probenserie E.....	35
1.6.	A2-Prozess.....	36
2.	FTIR Messungen	36
2.1.	Einleitung.....	36
2.2.	Ergebnisse	37
2.2.1.	Vergleich von Durimide 7520 und Asahi I-8124F Polyimidoberflächen	37
2.2.2.	Vergleich der mit A2-Prozess behandelten Durimide 7520 und Asahi I-8124F Polyimidoberflächen	39
2.2.3.	FTIR-Messungen der Pressmassen.....	42
3.	NMR Messungen.....	43
3.1.	NMR-Spektren des Durimide 7520.....	43
3.1.1.	Erwartete Strukturen	43
3.2.	NMR-Spektren des Asahi I-8124F	48
4.	Rasterkraftmikroskopie (AFM) Messungen.....	53
4.1.	Probenserie A und Probenserie B	53

4.2.	Probenserie C.....	55
4.3.	Probenserie D.....	56
4.4.	Probenserie E.....	57
5.	Oberflächenenergien	58
5.1.	Probenserie A und Probenserie B	59
5.2.	Probenserie C.....	60
5.3.	Probenserie D.....	61
5.4.	Probenserie E.....	62
6.	XPS Messungen.....	62
7.	Shear-Tests	66
7.1.	Pressmasse GMC700HC	67
7.2.	Pressmasse CEL9220.....	68
8.	Korrelation der analytischen Methoden	69
F.	Zusammenfassung.....	71
G.	Abstract	73
H.	Experimentaltteil	75
1.	Materialien	75
2.	Analysemethoden.....	75
2.1.	FTIR Messung.....	75
2.1.1.	FTIR-Spektren Probenserie A	75
2.1.2.	FTIR-Spektren Probenserie B	76
2.1.3.	FTIR-Spektren Probe C.....	76
2.1.4.	FTIR-Spektren Probe D.....	78
2.1.5.	IR-Spektren Probe E	79
2.2.	NMR Messungen.....	81
2.2.1.	¹ H-NMR NMP	81
2.2.2.	NMR Hydroxyethylmethacrylat	82
2.2.3.	XPS-Messung	82
2.2.4.	Button-Shear-Tests	82
2.3.	AFM Messungen	82
2.3.1.	AFM Aufnahmen Probenserie A und Probenserie B	82
2.3.2.	AFM Aufnahmen Probenserie C.....	83

2.3.3. AFM Aufnahmen Probenserie D.....	86
2.3.4. AFM Aufnahmen Probenserie E.....	90
2.4. Kontaktwinkelmessung.....	92
Literaturverzeichnis	93

A. Einleitung

In der heutigen Zeit ist der Mensch ständig von Handys, Computern, Digitalkameras, Autos usw. umgeben. Um die Funktionalität dieser Geräte zu ermöglichen und um weiter komplexere Funktionalitäten hinzuzufügen, werden stetig mehr mikroelektronische Bauteile in diese verbaut. Diese mikroelektronischen Bauteile zeichnen sich gegenüber konventionellen elektronischen Schaltungen durch Integration und Miniaturisierung aus. Unter Integration versteht man, dass alle Bauelemente wie Widerstände, Transistoren, Dioden, Kondensatoren usw. sowie deren Verdrahtung zu einer elektronischen Schaltung auf einem Substrat zusammengefasst werden, dem so genannten Chip. Unter Miniaturisierung versteht man, dass die einzelnen Bauelemente und damit auch die Schaltung an sich kontinuierlich kleiner werden. Die Miniaturisierung ist durch Moore's Gesetz beschrieben, welches aussagt, dass sich die Anzahl an Transistoren pro Chip rund alle zwei Jahre verdoppelt.^[1]

Ein gutes Beispiel für die Entwicklung und den Einsatz von mikroelektronischen Bauteilen ist das Auto und dessen Herstellung. So werden beispielsweise das Fahrwerk und der Motor mittlerweile ausschließlich von Chips gesteuert. Unzählige Sensoren überwachen und analysieren kontinuierlich Motordrehzahl, Reifendrehzahl, Reifendruck, Geschwindigkeit, Beschleunigung, Vibrationen, Drücke, Temperaturen oder die Abgaszusammensetzung und liefern genaueste Daten für die elektronische Steuerung. Mit Hilfe moderner Mikroelektronik wie zum Beispiel Einparkhilfen, automatischer Klimaregulierung und Navigationssystem erhöht sich der Komfort. Aber vor allem machen Mikroprozessoren das Autofahren mit Antiblockiersystemen, Abstandsradar, elektronischen Stabilitätsprogrammen usw. sicherer. Chips verhindern, dass das Auto bei Nässe, Eis oder zu hoher Geschwindigkeit ins Schleudern gerät. Sie warnen und bremsen vor Hindernissen, leuchten den Fahrweg durch elektronisch gesteuerte Scheinwerfer immer optimal aus und verringern den

Spritverbrauch durch optimale Motorsteuerung. Sollte es trotzdem zu einem Unfall kommen, straffen sie den Gurt und lösen den Airbag aus und retten damit Leben.

Neben den immer größer werdenden Einsatzgebieten werden auch die Anforderungen an mikroelektronische Bauteile immer höher. Sie sollen noch kleiner werden, noch schnellere Schaltzeiten ermöglichen, noch größere Leistungen schalten können, noch temperaturbeständiger werden, noch billiger werden, noch höheren Qualitätskriterien standhalten können und damit noch zuverlässiger werden. Vor allem die Zuverlässigkeit gewinnt immer mehr an Bedeutung. Um diese zu gewährleisten muss der elektronische Teil des Bauteils von äußeren Einflüssen geschützt werden. Dies geschieht üblicherweise durch Versiegeln mit einer Pressmasse und einem Polyimid, wobei das Polyimid als Puffer zwischen dem elektronischen Teil und der Pressmasse dient.

Da es durch Bruch der Schnittstelle zwischen Polyimid und Pressmasse zum Versagen des gesamten Bauteiles kommen kann, ist deren genaue Untersuchung und ein Verständnis des Haftungsmechanismus von großem Interesse.

B. Aufgabenstellung

Bei modernen Mikrochips ist die Betriebsbeständigkeit und somit die Zuverlässigkeit von entscheidender Bedeutung. Jedoch kommt es bei der Herstellung und Betrieb derselben immer wieder zu mechanischen Problemen in Form von Delamination zwischen den unterschiedlichen verwendeten Materialien. In weiterer Folge führen diese Delaminationen zu einer Rissbildung, die ein ernstes Problem für Zuverlässigkeit und Funktionalität darstellt, denn sie ruft stress- und korrosions-bedingte Fehler hervor, die schlussendlich zum Versagen des Bauteils führen.^[2] Die Delaminationen werden vor allem durch den Lötprozess sowie darauf folgende zyklische Temperatur- und Feuchtigkeitsbelastungen hervorgerufen.

Eine für die Zuverlässigkeit des Bauteils wesentliche Grenzfläche ist die zwischen Pressmasse und Polyimid (Abb. 1). Vor allem die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Polyimidoberfläche nach den für die Herstellung erforderlichen Prozessschritten sind von entscheidender Bedeutung für die spätere Haftung im fertigen Bauteil.^[3]

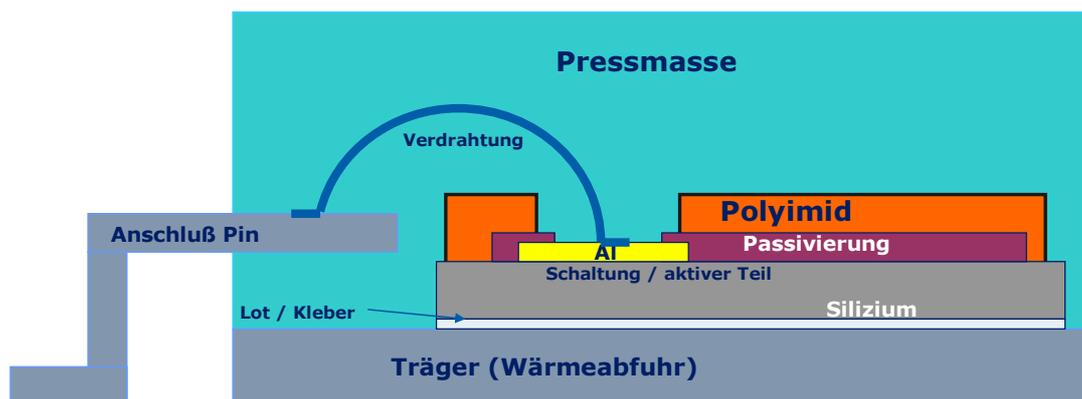


Abb. 1: Schematischer Aufbau eines Mikrochips.

Ziel dieser Diplomarbeit war es, die physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie z.B. Morphologie und chemischer Aufbau, von ausgewählten epoxidbasierten Pressmassen und Polyimidoberflächen nach

verschiedenen Oberflächenprozessierungen, wie sie bei der Produktion von mikroelektronischen Bauteilen vorkommen, zu untersuchen. Weiters sollten die entsprechenden zum Einsatz kommenden Rohmaterialien charakterisiert werden.

Mit den gewonnenen Daten von je zwei Polyimidoberflächen (mit diversen Oberflächenprozessen) und epoxidbasierten Pressmassen sowie dem zusätzlich durchgeführten Haftungstest sollen die Haftungsmechanismen auf molekularer Ebene gedeutet, der chemische Beitrag zur Haftung eruiert und nach Möglichkeit Verbesserungsvorschläge erbracht werden. Hierzu wurden ein Polyimid mit guten Adhäsionseigenschaften zur Pressmasse und ein zweites mit im Vergleich schlechteren Adhäsionseigenschaften ausgewählt, um Unterschiede zwischen den beiden herauszuarbeiten.

Für die Untersuchung der Oberflächenmorphologie wurde die Rasterkraftmikroskopie (AFM atomic force microscopy) aufgrund des hohen Auflösungsvermögens eingesetzt. Diese sollte einen möglichen Einfluss der Rauigkeit auf die Haftung abbilden.

Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche wurde mittels Infrarot Spektroskopie (IR) sowie Röntgeninduzierter Photonenspektroskopie (XPS x-ray photoelectron spectroscopy) ermittelt und sollte Aufschluss über die möglichen Bindungsknüpfungspunkten zwischen den zwei Materialien geben.

Mit Hilfe von Kernspinresonanzspektroskopie (NMR nuclear magnetic resonance) sollte die chemische Struktur der eingesetzten Materialien ermittelt werden um genauere Informationen über deren Zusammensetzung zu erlangen.

Durch Kontaktwinkelmessung mit mehreren Flüssigkeiten sollte die Oberflächenenergie berechnet werden, um deren Einfluss auf die Haftung zu erfahren.

C. Bisheriger Kenntnisstand

1. *Grundlagen der Adhäsion*

Das Wort Adhäsion leitet sich vom lateinischen „adhaerere“ ab, was soviel bedeutet wie festhängen, sich anschließen.

Adhäsion ist schwierig zu definieren und eine vollständig zufrieden stellende Definition wurde noch nicht gefunden. Wu schlägt folgende Definition vor: „Adhäsion bezieht sich auf den Zustand, wo zwei unterschiedliche Materialien durch einen engen Grenzflächenkontakt zusammengehalten werden, indem die mechanische Kraft oder Arbeit entlang der Grenzfläche übertragen wird. Die Grenzflächenkräfte, die die zwei Phasen zusammenhalten, können aufgrund von van-der-Waals Kräften, chemischer Bindung oder elektrostatischer Anziehung entstehen. Die mechanische Belastbarkeit des Systems ist nicht nur durch die Grenzflächenkräfte bestimmt, sondern auch durch die mechanischen Eigenschaften der Grenzfläche und des Bulks.^[4]

Grundsätzlich kann zwischen fundamentaler und praktischer Adhäsion unterschieden werden, wobei die fundamentale Adhäsion den Kräften zwischen den Atomen an der Grenzfläche entspricht, und die praktische Adhäsion die Kraft beschreibt, die nötig ist, um eine Verbindung zu lösen, z.B. durch eine Schertest.^[5]

Aufgrund der komplexen Vorgänge, die bei Adhäsion auftreten, ist es nicht möglich, eine gesamt gültige Theorie, die alle Phänomene berücksichtigt, aufzustellen. Im Laufe der Zeit wurden mehrere Modelle entwickelt, welche je nach Problem auch in Kombination zur Anwendung kommen.

Diese sind: chemische Bindung, physikalische Adsorption, elektrostatische Wechselwirkungen, mechanische Verzahnung, Adhäsion durch Interdiffusion, Weak Boundary Layer (WBL) und druckabhängige Adhäsion.

1.1. Chemische Bindung

Die chemische Bindungstheorie der Adhäsion beschreibt die Ausbildung von kovalenten und ionischen Bindungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen bzw. Lewis Säure-Base Interaktionen entlang der Grenzfläche.

In Tabelle 1 sind Beispiele dafür angeführt, dass die kovalente Bindung zu wesentlich höheren Adhäsionswerten führt als jene von sekundären Kräften wie z.B. denen von Wasserstoffbrückenbindungen.

Tabelle 1: Typische Energien von van-der-Waals Kräften und chemischen Bindungen.^[6]

Typ der Interaktion	E / kJ/mol
Kovalent	
C – C	368
C – O	377
Si – O	368
C – N	291
Wasserstoffbrücken	
-OHO=C (Essigsäure)	30 ±2
-OHOH (Methanol)	32 ±6
-OHN (Phenol-trimethylamin)	35 ±2
F ⁻HF	163 ±4
F ⁻HOH	96 ±4
van-der-Waals Kräfte	
Dipol – Dipol	≥2
Dipol – Induzierter Dipol	0.05
Dispersion	≥2

Kovalente Bindungen treten z.B. bei dem Einsatz von so genannten „Coupling agents“ auf. Zum Einsatz kommen unter anderem Silane (Abb. 2).

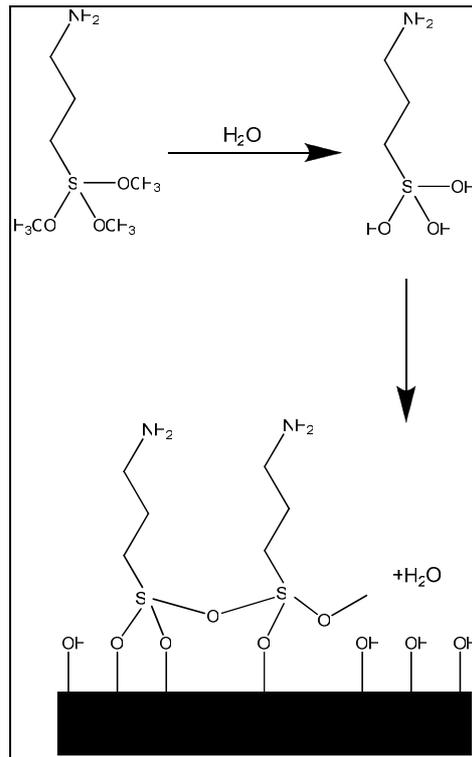


Abb. 2: Schema der Reaktion des Coupling agents 3-Aminopropyltrimethoxysilan auf einer Glasoberfläche.

In Abb. 2 ist im ersten Schritt die Hydrolyse von $-\text{Si}(\text{OR})_3$ zu Trisilanol $-\text{Si}(\text{OH})_3$ und im zweiten Schritt die Kondensationspolymerisation des Trisilanol sowie seine Reaktion mit den an der Oberfläche befindlichen $-\text{OH}$ Gruppen, bei der eine kovalente Bindung gebildet wird, dargestellt.

Bei der ionischen Bindung ist die potentielle Energie E_{\pm} von zwei Ionen, die getrennt durch die Distanz r sind, durch Gleichung (1) gegeben und einige damit errechnete Werte sind in Tabelle 1 angeführt. Bei z_1 und z_2 handelt es sich um die Wertigkeit der Ionen, e ist die elektrische Ladung, ϵ_0 ist die Permittivität des Vakuums und ϵ_r die relative Permittivität des Mediums.

$$E_{\pm} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (1)$$

Ein primäres Problem bei allen Klebeverbindungen ist deren Empfindlichkeit gegenüber Wasser. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass bei der Haftung durch Ionenpaarbindung die relative Permittivität von Wasser bei 20 °C bei 80.2 liegt und damit wesentlich höher als die von anderen herkömmlichen

Lösungsmitteln. Die nächst höhere ist die von Dimethylacetamid von 30.2, der Wert von Chloroform ist 4.2 und der von Kohlenwasserstoffen ist in etwa 2.

Die Kraft zwischen zwei isolierten Ionen in einem Medium F_{\pm} ist durch Gleichung (2) gegeben.

$$F_{\pm} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r^2} \quad (2)$$

Epoxidadhäsive und Phenolharze haben ϵ_r – Werte um 4 oder 5. Demzufolge erhöht eine kleine Menge Wasser im Klebstoff ϵ_r und erniedrigt F_{\pm} auf einen Bruchteil des ursprünglichen Wertes. Die vollständige Entfernung von Wasser bringt F_{\pm} wieder auf den Ursprungswert zurück.^[6]

Wasserstoffbrückenbindungen sind sehr schwache Bindungen und können leicht gebrochen und gebildet werden. Die Bindung besteht aus einem Wasserstoffatom, welches zu zwei weiteren Atomen gebunden ist, sodass diese zwei dann über ein Wasserstoffatom verbrückt sind. Diese Brücke besteht aus einer kurzen herkömmlichen A – H Bindung und einer längeren H ... B Bindung.^[6]

Lewis Säure-Basen Interaktionen beruhen auf dem Konzept, dass eine Lewissäure ein Elektronenpaarakzeptor und eine Lewisbase ein Elektronenpaardonator ist. Ein Beispiel für eine Lewissäure ist Bortrifluorid und für eine Lewisbase Ammoniak (Abb. 3).

Die Stärke von Lewissäuren und Basen kann über die Reaktionsenthalpie $-\Delta H$ in wenig solvatisierenden Lösungsmitteln (z.B.: Hexan, Cyclohexan oder Tetrachlorkohlenstoff) ermittelt werden. Die Enthalpien hängen mit E_A und C_A zusammen, welche empirische Parameter für die Säure bzw. E_B und C_B für die Basen sind (Gleichung (3)). E_A und E_B werden als die Empfänglichkeit von Säuren und Basen, elektrostatische Wechselwirkungen einzugehen, angesehen, und C_A und C_B für die Fähigkeit zur Ausbildung kovalenter Bindungen.^[6]

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad (3)$$

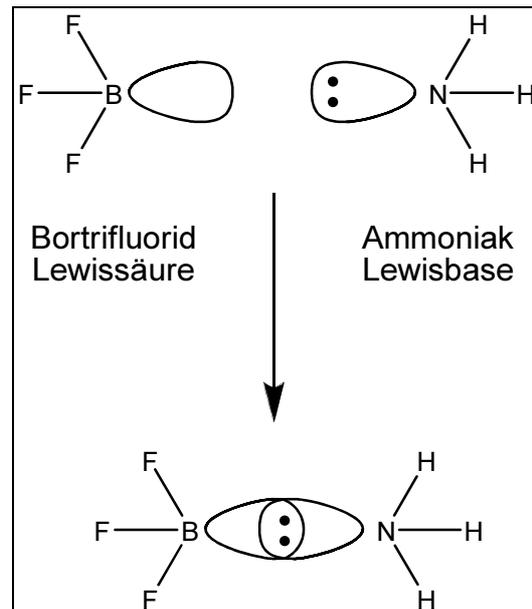


Abb. 3: Schema einer Reaktion von Bortrifluorid (Lewis-Säure) mit Ammoniak (Lewisbase).^[6]

1.2. Physikalische Adsorption

Die physikalische Adsorption ist die am weitesten verbreitete Adhäsionstheorie, da sie bei jeder adhäsiven Bindung anwendbar ist. Die Grundlage für die physikalische Adsorption sind van-der-Waals-Kräfte, die zwischen allen Atomen und Molekülen auftreten, wenn sie nahe genug aneinander liegen. Diese Kräfte sind zwar die schwächsten Intermolekularkräfte, aber ihre Stärke ist mehr als adäquat um die Kräfte von Klebeverbindungen zu erklären.^[6]

Van-der-Waals-Kräfte können in drei Gruppen eingeteilt werden. Diese sind Kräfte zwischen permanenten Dipolen, zwischen permanenten und induzierten Dipolen sowie Dispersions- oder London-Kräfte.

Die stärksten von ihnen sind die zwischen permanenten Dipolen und die schwächsten die Dispersions- bzw. London-Kräfte. Die potentielle Energie zwischen zwei permanenten Dipolen im Vakuum ist durch Gleichung (4) gegeben

$$E_{pp} = \frac{-2\mu_1^2\mu_2^2}{3kT(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (4)$$

wobei μ_1 und μ_2 die Dipolmomente, ε_0 die Permittivität des Vakuums, k die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur und r der Abstand ist.

Dadurch, dass ein permanenter Dipol von einem elektrischen Feld umgeben ist, wird ein Dipol in ein unpolares Molekül induziert, wodurch wiederum eine Adhäsivkraft ausgebildet wird. Das induzierte Dipolmoment μ_i ist durch Gleichung (5) gegeben, wobei α die Polarisierbarkeit der unpolaren Instanz und E das elektrische Feld darstellt.

$$\mu_i = \alpha E \quad (5)$$

Die potentielle Energie einer solchen Interaktion ist durch Gleichung (6) dargestellt. μ_1 ist hierbei das Moment des permanenten Dipols. Dieses Phänomen ist auch als Debye-Induktion bekannt.

$$E_{pi} = \frac{-\mu_1^2 \alpha}{4\pi\varepsilon_0 r^6} \quad (6)$$

Dispersions- oder London-Kräfte treten zwischen unpolaren Instanzen auf. Sie entstehen dadurch, dass solche Spezies temporäre fluktuierende Dipole besitzen, sodass zu keinem Zeitpunkt der Schwerpunkt der Elektronen mit dem des Kerns übereinstimmt. Die potentielle Energie eines solchen Paares wird durch Gleichung (7) angegeben. Hierbei sei α_1 und α_2 die Polarisierbarkeit und I_1 und I_2 die Ionisierbarkeit.

$$E_{ii} = \frac{-3(\alpha_1\alpha_2)^2 I_1 I_2}{2(I_1 + I_2) r^6} \quad (7)$$

Da all diese potentiellen Energien proportional zu r^{-6} sind, wirken die adhäsiven Kräfte nur auf die erste oder zweite Molekülschicht in der Grenzfläche (Abb. 4).^[6]



Abb. 4: Schema der physikalischen Adsorptionstheorie.^[7]

Entscheidend für die Ausbildung der physikalischen Adsorption ist eine gute Benetzung. Als Benetzung wird das Verhalten von Flüssigkeiten, die in Kontakt mit einer Oberfläche treten, bezeichnet (siehe Abschnitt D.1).

1.3. Mechanische Verzahnung

Nach Allen wird zwischen einem Interlocking auf einer makroskopischen und mikroskopischen Ebene unterschieden.^[11]

Beim makroskopischen Interlocking zeigt die klassische Arbeit von Borroff and Wake über die Adhäsion zwischen Textilcord und Gummihülle in Autoreifen, dass der einzig signifikante Faktor die Penetration der Faserenden in den Gummi ist.^[8] Diese Faserenden waren ursprünglich die von natürlichen Fasern (üblicherweise Baumwolle), und es war deren Abwesenheit bei synthetischen Fasern (z.B. Nylon Monofilament), was zu Schwierigkeiten beim Einsatz im Produkt führte. Es gab keine signifikante Penetration des Gummis zwischen den Adern des Garns. Die Bindungsstärke zwischen dem Gummi und dem Cord hängt ausschließlich von der Anzahl der Faserenden und der Länge der Einschließung derselben ab.^[8] Ähnlich verhält es sich bei der Haftung von Leder. Es wurde gezeigt, dass die Fasern der Oberfläche getrennt und aufgeraut werden müssen, damit eine Einbettung in die adhäsive Schicht erfolgen kann, um eine zufrieden stellende Bindung zu ermöglichen. Ein anderes Beispiel ist der als stromloses Beschichten von Kunststoffen bekannte Prozess. Es gibt einige Kunststoffmaterialien, die mit Hilfe dieses Prozesses mit einer dünnen Metallschicht beschichtet werden können. Basismaterialien sind üblicherweise entweder schlagfeste Polystyrole oder ABS (Acrylnitril – Butadien – Styrol). Beide haben eine kontinuierliche Glasphase mit einem darin enthaltenen fein verteilten Elastomer. Der Prozess beinhaltet einen Ätzworgang mit Chromsäure, welche oxidierend wirkt und Elastomer von der Oberfläche entfernt und eine poröse, schwammartige Struktur zurücklässt. Dann wird eine erste Metallschicht (gewöhnlich Kupfer) durch chemische Reduktion aufgebracht. Auf diese kommt anschließend die eigentliche Metallschicht mittels konventionellen Galvanisierens. Eine Studie von Perrins und Pettett zeigte,

dass zwei Mechanismen zusammen für diese Adhäsion verantwortlich sind, einerseits eine chemische Beziehung und andererseits ein mechanisches Interlocking zwischen dem Metall und der porösen Oberfläche, die über die Topografie der Kunststoffoberfläche kontrolliert werden kann.^[9]

Beim mikroskopischen Interlocking wurde für eine beträchtliche Zeit die mechanische Verzahnung als eine Art Haken- und Ösen-Konzept und als irrelevant abgetan (Abb. 5). In letzter Zeit hat sich diese Sichtweise gewandelt. Der Beginn dieses Wandels kann zu Packhams Arbeit über die Adhäsion von geschmolzenen Polyethylen zu Aluminium zurückverfolgt werden.^[10] Es ist bekannt, dass bei anodischer Oxidation von Aluminium in sauren Elektrolyten der entstehende Oxidfilm aus einer dichten Schicht nahe am Metall und einer darüber liegenden porösen Schicht besteht. Die Poren haben eine gleichmäßige Größe und Form und sind normal zu der Metallfläche orientiert. Die Durchmesser der Poren reichen von 120 – 330 Å, und deren Größe und Anzahl kann über die Oxidationsbedingungen beherrscht werden. Packham hat bewiesen, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Adhäsionskraft und der Größe sowie der Oberflächendichte der Poren besteht. Weiters erhielt er Elektronenmikroskopiebilder von Polymeroberflächen, die mit dem Aluminiumoxid in Kontakt waren, welche Cluster von Büscheln zeigten. Diese Büschel betragen 500 – 2000 Å im Durchmesser, jedes bestand aus einem Cluster von Haaren, die sich zusammenschlossen. Diese individuellen Haare waren ursprünglich in den Poren des Oxidfilms. Offensichtlich war für die Adhäsion die Penetration des Polymers in die Poren verantwortlich, was zu einem mechanischen Interlocking führte. Es ist nun klar, dass das mechanische Interlocking eine signifikante Rolle im Adhäsionsprozess spielt, allerdings mit einem wesentlich geringeren Ausmaß als ursprünglich angenommen. Während auf der makroskopischen Ebene Interlocking nur wenig Relevanz besitzt, ist es auf der mikroskopischen Ebene vital.^[11]

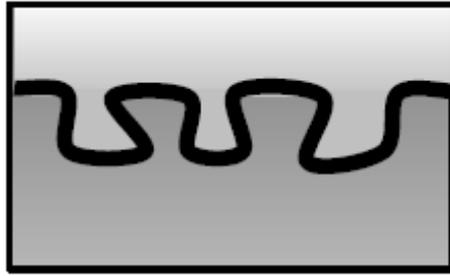


Abb. 5: Schema der mechanischen Verzahnung.^[12]

1.4. Adhäsion durch Interdiffusion

Die Diffusionstheorie besagt, dass Polymere, die in Kontakt miteinander stehen, ineinander diffundieren können, sodass die ursprüngliche Grenze eventuell entfernt wird. Solch eine Interdiffusion ist allerdings nur dann möglich, wenn die Polymerketten beweglich (z.B. muss die Temperatur über der Glassübergangstemperatur liegen) und kompatibel sind. Da die meisten Polymere, auch die mit ähnlichen chemischen Strukturen wie etwa Polyethylen und Polypropylen, inkompatibel sind, ist diese Theorie allgemein nur anwendbar für Verbindungen wie lineare Gummipolymere (Selbstadhäsion) und in Lösemittelkleben von Thermoplasten. Voyutskii war einer der Begründer der Diffusionstheorie.^[13] Die Gibbs-Energie des Mischens ΔG_m steht in Beziehung zur Enthalpie ΔH_m und zur Entropie ΔS_m des Mischens, gegeben durch Gleichung (8), wobei T die absolute Temperatur ist.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (8)$$

Für zwei zu mischende Substanzen muss ΔG_m negativ sein, im allgemeinen Fall ist bei Polymeren ΔH_m leicht positiv, allerdings ist die Mischentropie nicht groß genug, um ΔG_m insgesamt negativ zu machen. Der wesentliche Grund ist, dass es beim Mischen von großen Molekülen zu weniger Unordnung als beim Mischen von kleinen Molekülen kommt. Dennoch gibt es eine kleine Anzahl von Polymerpaaren, die durch spezifische Interaktion kompatibel gemacht wurden. Ein solches Paar ist Poly(methylmethacrylat) und Poly(vinylchlorid), bei dem Wasserstoffbrückenbindungen zu einer negativen Mischwärme führen (Abb. 6).^{[14],[15],[16]}



Abb. 6: Schema der Interdiffusions-Adhäsionstheorie.^[12]

1.5. Weak Boundary Layer Theorie

Die weak boundary layer Theorie (WBL) wurde als erstes von Bickerman beschrieben. Er beschreibt, dass Haftungsfehler an der Grenzfläche entweder durch kohäsiven Bruch oder weak boundary layer hervorgerufen werden.^[17] Weak boundary layer können vom Kleber, von der Kleberfläche, von der Umgebung oder einer Kombination der Quellen stammen. Sie können auftreten, wenn sich im Kleber oder der Klebefläche Verunreinigungen nahe der Bindungsfläche konzentrieren und eine schwache Bindung zum Substrat herstellen. Wenn ein Bruch auftritt, ist es der weak boundary layer der versagt, obwohl es so aussieht, als hätte der Bruch zwischen Kleber und Klebefläche stattgefunden. Polyethylen und Metalloxide sind Beispiele für zwei Substanzen, die von sich aus weak boundary layers enthalten. Polyethylen hat einige geringe Molekularmassenbestandteile, die sich gleichmäßig über das gesamte Polymer verteilen. Dieser weak boundary layer ist an der Grenzfläche vorhanden und trägt seinen Teil zur geringen Bruchspannung bei, wenn Polyethylen als Kleber verwendet wird. Einige Metalloxide sind schwach an das Grundmetall gebunden. Ein Bruch der Klebeverbindung solcher Materialien ist kohäsiv innerhalb des Oxids. Gewisse Oxide, wie Aluminiumoxid, sind sehr stark und schwächen die Bindungsstärke nicht signifikant ab. Weak boundary layers, wie man sie in Polyethylen und Metalloxiden findet, können durch diverse Oberflächenbehandlungen entfernt oder verstärkt werden. Weak boundary layers, die durch die Umgebung, z.B. Luft, gebildet werden, sind sehr häufig. Wenn ein Kleber das Substrat nicht vollständig benetzt, wird ein weak

boundary layer (Luft) an der Grenzfläche eingeschlossen und dies führt zu einer Verringerung der Bindungsstärke.^[18]

1.6. Druckabhängige Adhäsion

Druckabhängige Kleber sind eine Ausnahme zu den bisher beschriebenen Beispielen, denn sie müssen nicht aushärten, um an einem kohäsiv starken Feststoff zu haften. Eigentlich sind sie viskose Flüssigkeiten und bleiben auch solche, wenn sie sich in einer Klebeverbindung befinden. Trotzdem ist es essentiell, dass sie ans Substrat binden, nach einem oder mehreren der bisher aufgeführten Mechanismen. Physikalische Adsorption wird in jedem Fall seinen Beitrag leisten. Aber auch chemische Bindung über Ionenpaarbildung wird mitwirken, wenn der Kleber Carboxylsäuregruppen beinhaltet und das Substrat ein Metall ist. Elektrostatische Anziehung liefert einen weiteren Beitrag. Zosel^[19] erachtet, dass die Separationsarbeit w der Klebrigkeit durch Gleichung (9) gegeben ist, wobei W_A die thermodynamische Adhäsionsarbeit und Φ der viskoelastische Faktor ist. W_A ist eine Eigenschaft der Grenzfläche und Φ eine des Adhäsivs.

$$w = W_A(\Phi + 1) \quad (9)$$

Abb. 7 zeigt Spannungs – Dehnungskurven des Ablösens von Poly(butylacrylat) von zylindrischen Stahlprobenspitzen mit einer durchschnittlichen Rauigkeit von 0,02 μm und 2 μm . Es veranschaulicht zwei Punkte: Der erste Punkt ist, dass der Peak bei niedriger Dehnung (Strain) aufgrund von sauberer Trennung des Klebers von der Probe und die gestreckte Schulter bei höherer Dehnung wegen der Bildung von Fasern im Kleber zustande kommen. Der zweite Punkt ist, dass bei einer Kontaktzeit von 1 s glatte Proben stärkere Verklebungen ausbilden (Abb. 7). Der Grund dafür ist, dass der viskose Kleber keine Zeit hatte, Kontakt mit der rauen Oberfläche herzustellen, wodurch W_A nicht maximiert werden konnte. Abb. 8 zeigt den Einfluss steigender Kontaktzeit. W_A ist die Triebkraft der druckabhängigen Adhäsion, dem entgegengesetzt wirkt die Viskosität des Adhäsivs.^[20]

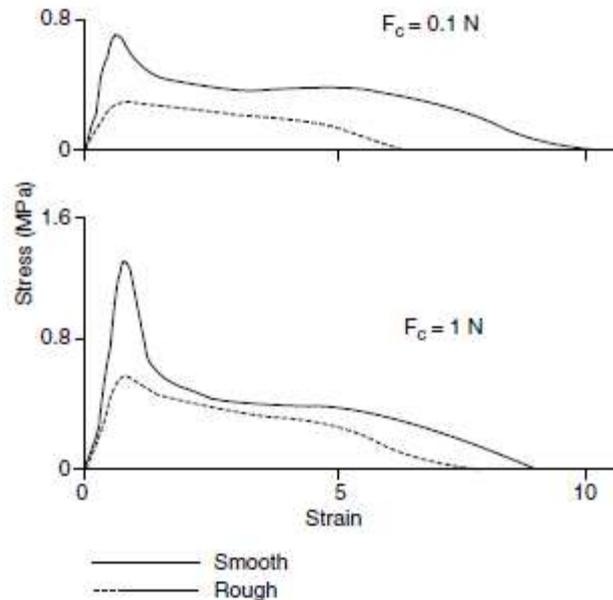


Abb. 7: Spannungs- Dehnungskurven des Ablösens von Stahlproben von Poly(butylacrylat) nach einer Kontaktzeit von 1 s.^[19]

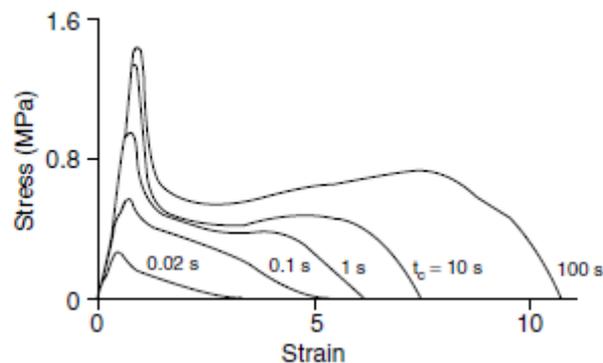


Abb. 8: Spannung- Dehnungskurven des Ablösens von Stahlproben von Poly(butylacrylat) nach verschiedenen Kontaktzeiten t_c . Der Anpressdruck betrug 0,3 N.^[19]

1.7. Haftung zwischen Pressmasse und Polyimid

Die Bindung zwischen Pressmasse und Polyimid ist eine wesentliche Voraussetzung für eine zuverlässige Chipmontage. Diese wird mit Hilfe von zyklischen thermischen Tests überprüft.^[21] Delamination aufgrund von

Feuchtigkeit und der Bildung von Rissen während des Lötprozesses ist ein großes Risiko für die Zuverlässigkeit des Packages. Die auf Epoxid basierende Pressmasse kann Wasser aus der umgebenden Atmosphäre aufnehmen. Beim Löten verdampft aufgrund der hohen Temperaturen das Wasser und verursacht durch lokal auftretende hohe Dampfdrücke einen großen mechanischen Stress. Dieser Stress kann zu Deformationen und in weiterer Folge zur Ausbildung von Cracks (Rissen) führen. Weiterer Stress wird durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien erzeugt, welcher die Haftfestigkeit an der Grenzfläche verringert und bis hin zu Delaminationen führen kann.^{[22],[23]} Die Polyimidschicht wird aufgebracht, um die Chiplogik vor thermomechanischen Spannungen zu schützen. Kommt es hier nun zu Delaminationen oder Rissbildung, kann es unter Umständen zum Versagen bzw. Ausfallen des Bauteils führen.

In Publikationen von Amagai^{[2],[3]} wird die Haftung zwischen Polyimid und Epoxyharz auf die Mikrorauigkeit der Polyimidoberfläche, die Zahl der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Pressmasse und der Polyimidoberfläche sowie auf die Orientierung der Polyimidketten zurückgeführt.

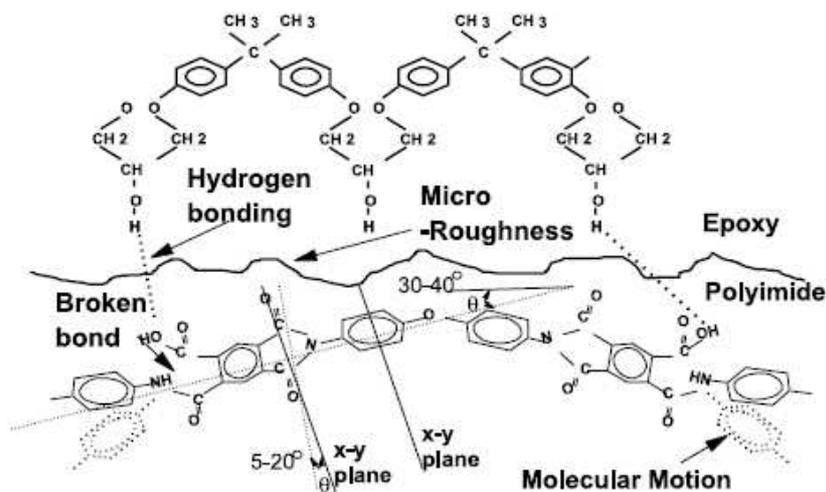


Abb. 9: Polyimid - Epoxyharz - Grenzflächenmodell nach Amagai.

Plasmabehandlung (CF_4/O_2) führt im Imid zu einem Abbau der C – N, C – C und C – O Bindungen. Dadurch wird die Zahl der Freiheitsgrade und ebenso die

molekulare Beweglichkeit erhöht. Durch das Plasma wird auch die Mikrorauhigkeit vergrößert, was zu einer höheren Anzahl von Carbonyl- und Carboxylgruppen an der Oberfläche führt. Diese Beobachtungen deuten daraufhin, dass die Molekülketten des Epoxidharzes über Wasserstoffbrückenbindungen an den Sauerstoff in der Polyimidoberfläche binden.

Hoontrakul, Sperling und Pearson^[24] haben herausgefunden, dass die Haftung zwischen Polyimid / Epoxid sensibel auf die chemische Struktur des Polyimids reagiert. Ihrer Meinung nach tritt der Fehler in einer dünnen Grenzschicht zwischen dem Polyimid und dem Epoxyd auf. Weiters scheint die Bruchfestigkeit der Grenzfläche mit der Dicke der Grenzfläche in Zusammenhang zu stehen, die Bruchfestigkeit wird größer je dicker die Grenzfläche ist.

Yun, Cho, Kim, C.E. Park, Sim, Oh und J.M. Park^[25] haben gezeigt, dass die Adhäsionskraft einer Epoxid / Polyimid Verbindung durch eine Oberflächenbehandlung des Polyimids mit Aminlösungen verbessert werden kann. Mittels röntgeninduzierter Photoelektronenspektroskopie (XPS) schätzten sie den Ort des Fehlers auf 1 nm innerhalb der Polyimidschicht. Ihr Adhäsionsmechanismus war die Verstärkung der schwachen Polyimidoberfläche durch Bildung von Vernetzungen. Die Adhäsionsstärke wurde größer, je größer das Molekulargewicht der Diamine oder Polyamine war, wobei längere Ketten Vorteile bei der Vernetzungsreaktion von benachbarten Polyimidketten brachten.

D. Messmethoden

1. Kontaktwinkelmessung und Oberflächenenergie

1.1. Kontaktwinkel

Mit Hilfe der Kontaktwinkelmessung wird die Benetzbarkeit von Materialien untersucht. Unter Benetzbarkeit ist die Wechselwirkung zwischen einer Flüssigkeit mit einem Feststoff zu verstehen. An der Dreiphasengrenze fest/flüssig/gasförmig kommt es zur Ausbildung eines Kontaktwinkels, wobei je nach Oberflächenbeschaffenheit die Flüssigkeit spreitet oder in die Poren des Festkörpers eindringt. An der Ausbildung des Kontaktwinkels sind die drei Grenzflächenspannungen γ_{SV} , γ_{LV} und γ_{SL} beteiligt, wobei γ_{SV} die Grenzflächenspannung zwischen fest und gasförmig, γ_{LV} die zwischen flüssig und gasförmig sowie γ_{SL} die zwischen fest und flüssig ist (Abb. 10).

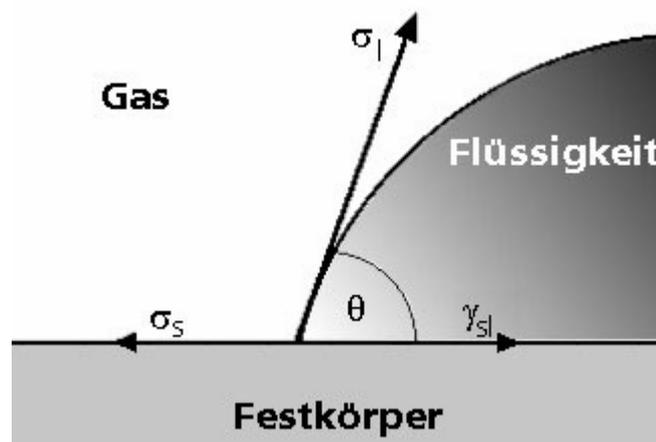


Abb. 10: Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf einem Festkörper.

Bei idealen Verhältnissen auf einer glatten, geraden, homogenen, inerten, isotropen, nicht deformierbaren und festen Oberfläche ist der Gleichgewichts- oder Kontaktwinkel durch die Young-Gleichung (10) gegeben, wobei θ der Kontaktwinkel, σ_s die Oberflächenspannung der festen Phase, σ_L die Oberflächenspannung der flüssigen Phase und γ_{SL} die Grenzflächenspannung zwischen der festen und flüssigen Phase ist.^[26]

$$\sigma_S = \gamma_{SL} + \sigma_L \cos \theta \quad (10)$$

1.2. Oberflächenenergie

Bei bekannter Oberflächenspannung der Flüssigkeit σ_L und gemessenen Kontaktwinkel θ verbleiben in der Young-Gleichung (10) noch zwei Unbekannte, die Oberflächenspannung des Festkörpers σ_S und die Grenzflächenspannung zwischen der festen und flüssigen Phase γ_{SL} .

Nach Owens, Wendt, Rabel und Kaeble lässt sich die Oberflächenspannung jeder Phase in einen polaren (P) und dispersiven (D) Anteil aufspalten:

$$\sigma_S = \sigma_S^P + \sigma_S^D \quad (11)$$

$$\sigma_L = \sigma_L^P + \sigma_L^D \quad (12)$$

Owens und Wendt legen ihrer Gleichung der Grenzflächenspannung Gleichung (13) zugrunde und kombinierten sie mit der Young-Gleichung (10).

$$\gamma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2\left(\sqrt{\sigma_S^D \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_S^P \sigma_L^P}\right) \quad (13)$$

Owens und Wendt lösten die Gleichungen mit Hilfe von Kontaktwinkeln zweier Flüssigkeiten mit bekanntem dispersiven und polarem Anteil. Kaeble gelangte zum Ergebnis, indem er mehrere Kombinationen aus jeweils zwei Flüssigkeiten bildete und den Mittelwert der resultierenden Oberflächenenergiewerte berechnete. Rabel ermöglichte die Berechnung des dispersiven und polaren Anteils der Oberflächenenergie mit Hilfe einer einzigen linearen Regression aus Kontaktwinkeldaten verschiedener Flüssigkeiten (Abb. 11). Er kombinierte Gleichung (13) und Gleichung (10) und passte die resultierende Gleichung durch Umstellung an die allgemeine Geradengleichung (14) an.

$$y = mx + b \quad (14)$$

Die angepasste Gleichung sieht folgendermaßen aus:

$$\underbrace{\frac{(1 + \cos \theta)\sigma_L}{2\sqrt{\sigma_L^D}}}_y = \underbrace{\sqrt{\sigma_S^D P}}_m \underbrace{\sqrt{\frac{\sigma_L^P}{\sigma_L^D}}}_x + \underbrace{\sqrt{\sigma_S^D D}}_b \quad (15)$$

Bei einer linearen Regression der Auftragung von y gegen x ergibt sich $\sigma_S^D P$ aus dem Quadrat der Geradensteigung m und $\sigma_S^D D$ aus dem Quadrat des Ordinatenabschnittes b .^[26]

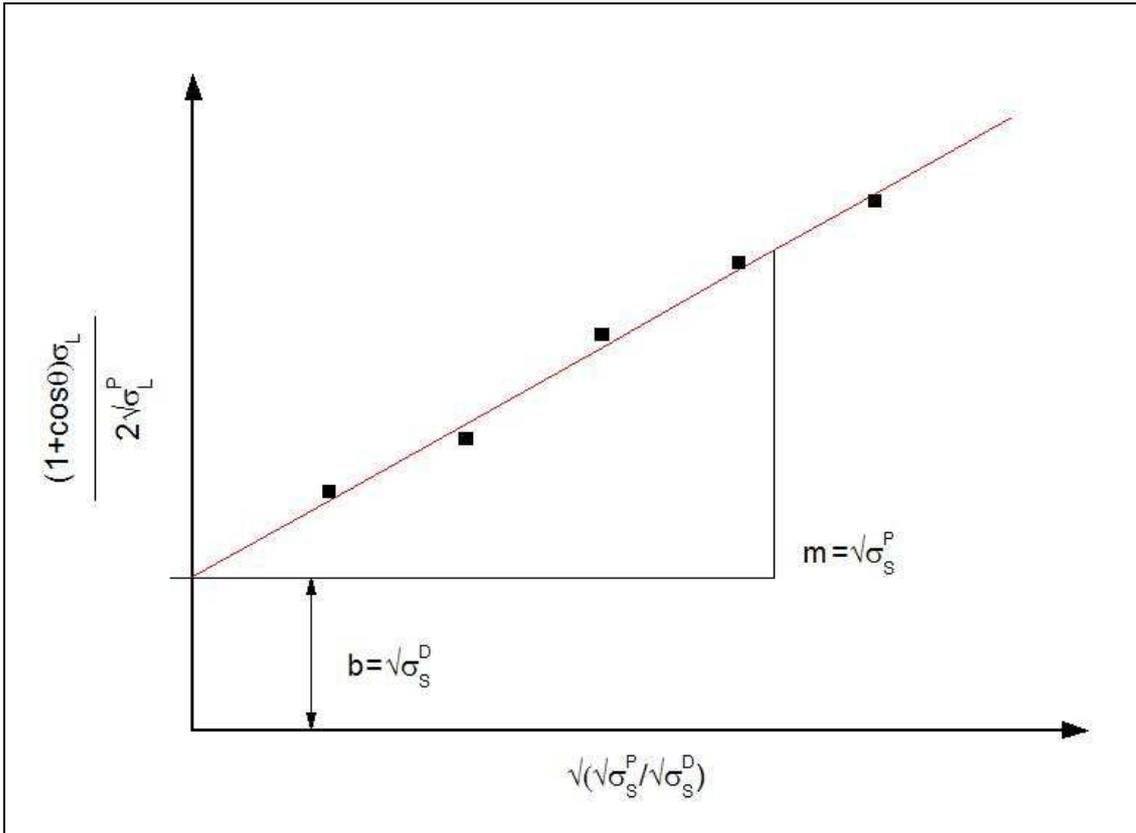


Abb. 11: Bestimmung des dispersiven und polaren Anteils der Festkörperoberflächenspannung nach Rabel.

2. Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

2.1. Einführung

Molekülschwingungen und -rotationen werden durch Absorption infraroter Strahlung angeregt. Sie können direkt als Absorption im Infrarot-Spektrum gemessen werden. Die Lage einer solchen Absorptionsbande im IR-Spektrum wird als Einheit der Wellenlänge λ (in μm) des absorbierten Lichtes ausgedrückt. Für organische Moleküle relevante Banden liegen im Bereich von $\lambda = 2,5 \mu\text{m} - 15 \mu\text{m}$. Mittlerweile hat sich die Angabe in Einheiten der reziproken Wellenlänge, der so genannten Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) etabliert.

$$\text{Wellenzahl: } \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (16)$$

Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ hat den Vorteil, dass sie der Frequenz ν der absorbierten Strahlung und damit auch der Energie ΔE direkt proportional ist.^[27]

2.2. Grundlagen und Auswahlregeln

Vereinfacht kann für die Schwingung der Bindung eines zweiatomigen Moleküls das Modell einer Feder zwischen zwei Kugeln mit den Massen m_1 und m_2 angesehen werden (Abb. 12).

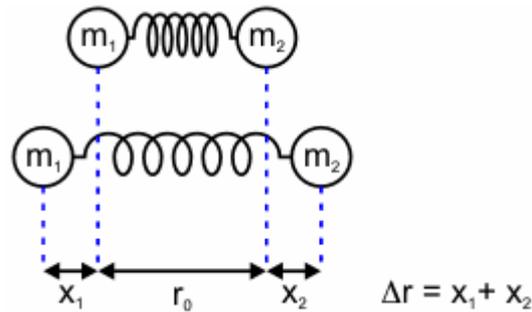


Abb. 12: Mechanisches Modell eines schwingenden zweiatomigen Moleküls (Auslenkung $\Delta r = x_1 + x_2$).

Die Energie der Schwingung kann für geringe Energien mit dem Modell des harmonischen Oszillators beschrieben werden. Ein Teilchen führt dann eine harmonische Schwingung aus, wenn es eine rücktreibende Kraft, die proportional der Auslenkung zur Ruhelage ist, verspürt (Gleichung (17))

$$F = -kx \quad (17)$$

wobei x der Auslenkung und k der Kraftkonstante des Systems entspricht. Da die Kraft F mit der potenziellen Energie V zusammenhängt, entspricht die Kraft daher einer potenziellen Energie von:

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (18)$$

Mit Hilfe der Schrödingergleichung und den erforderlichen Randbedingungen ergebend sich folgende erlaubte Energieniveaus: $E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$ mit

$$\omega = \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \text{ und } \nu = 0, 1, 2, \dots \quad [28]$$

Die allgemeine Auswahlregel für infrarot-aktive Schwingungsübergänge unter Emission oder Absorption von Strahlung besagt, dass sich das Dipolmoment des Moleküls während der Schwingung ändern muss. Die klassische

Begründung hierfür ist, dass die elektromagnetische Strahlung nur mit einem oszillierenden Dipol wechselwirken kann (Abb. 13).

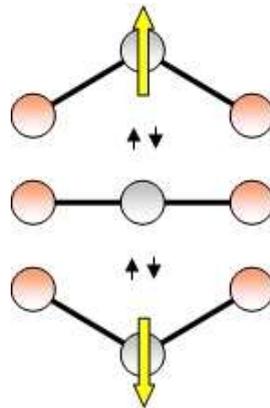


Abb. 13: Die Erzeugung eines oszillierenden Dipols durch Schwingung des Moleküls.

Dabei muss das Molekül nicht unbedingt ein permanentes Dipolmoment besitzen. Durch die Regel ist lediglich eine Änderung des Dipolmomentes gefordert und dafür genügen durch Schwingung neu entstehende Dipolmomente. Allerdings beeinflussen nicht alle Schwingungen das Dipolmoment. Ein Beispiel hierfür sei die Schwingung eines homoatomaren zweiatomigen Moleküls. Da diese weder elektromagnetische Strahlung emittieren oder absorbieren können, sind sie infrarot-inaktiv. Homoatomare zweiatomige Moleküle sind immer infrarot-inaktiv, im Gegensatz zu heteroatomaren zweiatomigen Molekülen, die immer infrarot-aktiv sind. Grundsätzlich kann gesagt werden, dass in einem Molekül mit Symmetriezentrum alle Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, infrarot-inaktiv sind.^[29]

2.3. ATR Messverfahren

Das ATR (engl. attenuated total reflection, dt. abgeschwächte Totalreflexion) ermöglicht die IR-Untersuchung von nicht infrarottransparenten Stoffen. Dabei wird die Strahlung in einem Lichtwellenleiter (ATR Kristall) mehrmals totalreflektiert. Hinter der reflektierenden Grenzfläche bildet sich eine evaneszente Welle aus. Wird die zu untersuchende Probe mit der evaneszenten Welle in Kontakt gebracht, kann diese mit der Probe

wechselwirken. Durch die Wechselwirkung wird die IR-Strahlung im Lichtwellenleiter detektierbar abgeschwächt (Abb. 14).

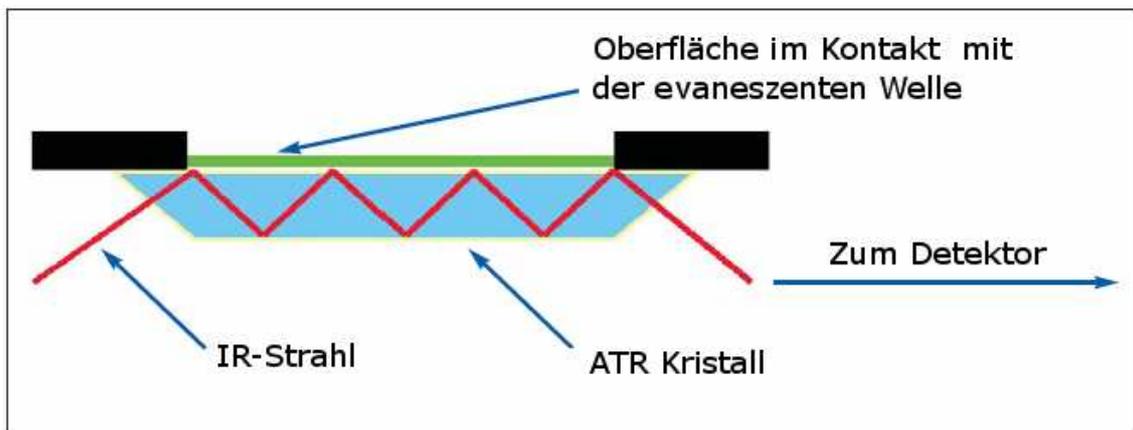


Abb. 14: Schema des Wellengang bei der ATR-IR-Messung.^[30]

3. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

3.1. Physikalische Grundlagen

3.1.1. Resonanzphänomene

Viele Atomkerne besitzen einen Eigendrehimpuls p , den Kernspin, und damit auch ein magnetisches Moment

$$\mu = \gamma p \quad (19)$$

wobei μ das magnetogyrische Verhältnis, eine für verschiedene Kernarten charakteristische Konstante darstellt. Nach der Quantentheorie gilt

$$p = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (20)$$

und

$$\mu = \gamma \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (21)$$

wobei I die Kerndrehimpuls- oder Kernspinquantenzahl des betreffenden Atomkerns ist. Diese kann ganz- oder halbzahlige Werte haben $I = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, \dots$. In einem homogenen, statistischen Magnetfeld B_0 nimmt der Drehimpulsvektor p bestimmte ausgewählte Winkel zum B_0 -Vektor

ein (es liegt eine Richtungsquantelung vor). Bei diesen bestimmten Stellungen beträgt die Komponente p in Richtung des magnetischen Feldes

$$p_B = m \frac{h}{2\pi}. \quad (22)$$

Die Orientierungs- oder magnetische Quantenzahl m ist dabei $m = +l, l-1, l-2, \dots, -l+1, -l$. Die insgesamt $(2l+1)$ Eigenzustände sind energetisch in die so genannten Kern-Zeeman-Niveaus aufgespalten und haben die Energie

$$E_m = -\mu_B B_0 = -\gamma p_B B_0 = -\gamma m \frac{h}{2\pi} B_0 \text{ mit } m = +l, \dots, -l. \quad (23)$$

Beispielsweise ist für einen Wasserstoffkern $l = \frac{1}{2}$ und somit $m = \pm \frac{1}{2}$ (Abb. 15).

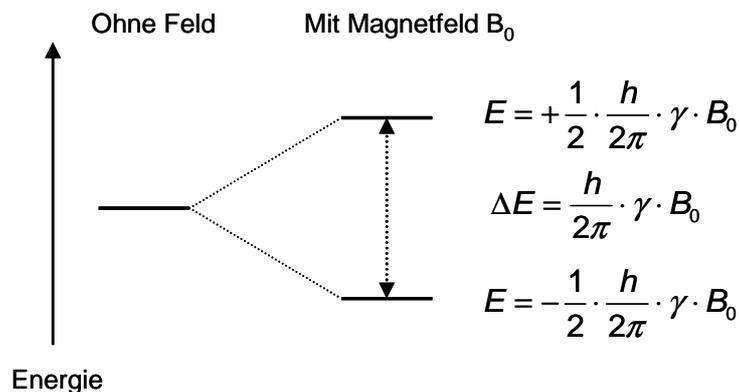


Abb. 15: Aufspaltung des Kernniveaus in zwei Energieniveaus bei Einwirken eines äußeren Magnetfeldes bei $l=1/2$.

Die entstehenden unterschiedlichen Energien werden im Vektormodell so dargestellt, dass die Vektoren präzessieren, also um ihre Kegelmäntel rotieren. Die Umlauffrequenz wird Larmor-Frequenz ν_0 (Gleichung (24)) genannt.

$$\nu_0 = \gamma \frac{B_0}{2\pi} \quad (24)$$

Bei Vorhandensein eines thermischen Gleichgewichtes gehen die ^1H -Kerne eine Boltzmannverteilung ein. Da ihre Energiedifferenz

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \quad (25)$$

im Vergleich zur mittleren thermischen Energie sehr klein ist, wird der energieärmere Zustand nur geringfügig stärker besetzt. Das Verhältnis der Besetzungszahlen gibt Gleichung (26) an.

$$\frac{N_{(m=-1/2)}}{N_{(m=+1/2)}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (26)$$

Eingestrahelte Energiequanten mit dem Betrag ΔE bewirken eine Spininversion. Die Folge des Besetzungsunterschiedes ist, dass die Absorption dominiert. Die Resonanzbedingung ist

$$h\nu = \Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0. \quad (27)$$

Bei einem Magnetfeld von 2,35 T liegt die Resonanzfrequenz von Protonen $\nu = f(B_0)$ bei 100 MHz. Dies entspricht einer Radiowelle mit einer Wellenlänge von $\lambda = 3 \text{ m}$. Wenn die Resonanzbedingung (Gleichung (27)) erfüllt ist, kommt es durch Absorption der Besetzungsunterschiede der beiden Kern-Zeeman-Niveaus rasch zu einer Aufhebung (man sagt das System ist gesättigt), wenn nicht in ausreichendem Umfang der rückläufige Prozess, die Relaxation vonstatten gehen würde. Die freiwerdende Energie des Übergangs eines Kerns vom höheren ins tiefere Niveau kann in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben werden (Spin-Gitter-Relaxation). Dieser Prozess ist durch die Geschwindigkeitskonstante $\frac{1}{T_1}$ gegeben. T_1 ist die longitudinale

Relaxationszeit, da dabei die Magnetisierung der Kerne in Feldrichtung geändert wird. Aufgrund der Wechselwirkung der Kernmomente unterliegt auch die transversale Magnetisierung einer zeitlichen Änderung (Spin-Spin-Relaxation). Darum definiert man auch die transversale Relaxationszeit T_2 .

Die Voraussetzung, um ein Kernresonanzexperiment durchzuführen, ist, dass das magnetische Moment $\mu \neq 0$ ist. Das magnetische Moment $\mu = 0$ haben lediglich g,g-Kerne mit gerader Massen- und Ordnungszahl. Weiters ist es vorteilhaft, wenn $I = 1/2$ ist, da Kerne mit größeren Spinquantenzahlen zusätzlich ein elektrisches Kerquadrupolmoment besitzen, welches zu einer Signalverbreiterung führt.^[31]

3.1.2. Chemische Verschiebung

Auf jeden Kern in der Probe wirkt das lokale magnetische Feld. Dieses kann sich vom angelegten magnetischen Feld unterscheiden, da dieses einen Bahndrehimpuls induziert, der an den Kernen ein zusätzliches Magnetfeld erzeugt. Wie groß diese Bahndrehimpulse sind, und wie stark folglich das lokale Feld am Ort eines betrachteten Kerns ist, hängt von der elektronischen Struktur des Moleküls in der Nähe des Kerns ab. Die am Kernort effektive Magnetfeldstärke B_{eff} unterscheidet sich vom angelegten Feld B_0 durch das induzierte Feld σB_0 (Gleichung (28)).

$$B_{eff} = B_0 - \sigma B_0 \quad (28)$$

σ ist die Abschirmungskonstante. Der Zusammenhang zwischen Resonanzfrequenz ν und σ ist durch Gleichung (29) gegeben.

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma) \quad (29)$$

Die Resonanzfrequenz ist für Kerne in unterschiedlicher chemischer Umgebung unterschiedlich groß. Üblicherweise werden Resonanzfrequenzen durch die chemische Verschiebung δ angegeben. Die chemische Verschiebung ist dabei der Unterschied zwischen der Resonanzfrequenz ν und der Frequenz ν^0 eines Referenzkerns (Gleichung (30)).

$$\delta = \frac{\nu - \nu^0}{\nu^0} \times 10^6 \quad (30)$$

δ ist eine dimensionlose, von Messfrequenz bzw. Magnetfeldstärke unabhängige und für den betrachteten Kern in seiner Umgebung charakteristische Größe. Da $\nu - \nu^0$ im Vergleich zu ν^0 sehr klein ist, wurde der Faktor 10^6 eingeführt. Man gibt δ in ppm (parts per million) an.

Entscheidend für die Strukturaufklärung ist die Empfindlichkeit der chemischen Verschiebung gegenüber Veränderungen in der Umgebung der gemessenen Kerne. Die Abschirmungskonstante lässt sich in drei Teilbeiträge zerlegen (Gleichung (31)).

$$\sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para} + \sigma^l. \quad (31)$$

Der diamagnetische Anteil σ_{dia} bezieht sich auf das in der Elektronenhülle des betreffenden Kerns durch das äußere Magnetfeld induzierte Gegenfeld, wobei kernnahe Elektronen stärker abschirmen als kernferne. Der paramagnetische Anteil wirkt der diamagnetischen Abschirmung entgegen und bezieht sich auf die Anregung der p-Elektronen im Magnetfeld. σ' ist der Einfluss der Nachbargruppen, der das Feld am Kernort schwächen oder verstärken kann. Weiters ist σ noch abhängig von intermolekularen Wechselwirkungen, die man mit einem zusätzlichen σ_{medium} ausdrücken kann.^[31]

3.1.3. Intensität

Bei den ^1H -Spektren ist die Fläche unter der Adsorptionskurve ein Maß für die Intensität des Übergangs. Dabei ist die Intensität proportional der Anzahl der an dieser Stelle absorbierenden ^1H -Kerne des Moleküls. Für die quantitative Analyse von Gemischen gilt Gleichung (32). Sie sagt aus, dass, wenn die Fläche F_A zu n_A Protonen gehört und die Fläche F_B zu n_B Protonen, das Verhältnis der molaren Konzentrationen bestimmt werden kann.

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{F_A}{n_A} \cdot \frac{n_B}{F_B} \quad (32)$$

Bei Standard- ^{13}C -Spektren lässt sich keine exakte quantitative Aussage treffen. Ein Grund dafür ist der Kern-Overhauser-Effekt (durch Einstrahlung in den Frequenzbereich eines Kerns erfolgt ein Eingriff in die Relaxation räumlich benachbarter Kerne, was zu Intensitätsänderung führt). Bei ^1H -breitbandentkoppelten ^{13}C -Spektren ergibt sich ein Spektrum aus einzelnen Singulett-Peaks und der dabei auftretende Kern-Overhauser-Effekt ergibt eine Intensitätszunahme von bis zu 200%.^[32]

3.1.4. H,H-COSY-NMR

Beim H,H-COSY-NMR sind in der Diagonalen die bekannten Peaks aus dem eindimensionalen ^1H -Spektrum zu sehen (als Punkte gezeichnet, quasi Höhenschnitte durch die Peaks). Interessant sind die von der Diagonalen abweichenden Peaks, die Kreuzpeaks, welche Information darüber geben,

welche Kerne miteinander koppeln. Ein Kreuzpeak entsteht nur, wenn zwei direkt benachbarte Atome Protonen tragen.

3.1.5. HSQC-NMR

Beim HSQC-NMR wird auf der Abszisse die ^1H - und auf der Ordinate die ^{13}C -chemische Verschiebung aufgetragen. Im Spektrum erscheinen Signale dort, wo direkte C-H Bindungen vorliegen.

3.1.6. APT-NMR

Das APT Verfahren ermöglicht es, NMR-Signale von C-Atomen mit 0 oder 2 bzw. 1 oder 3 direkt gebundenen Protonen ohne Signalaufspaltung voneinander zu unterscheiden. Im Spektrum zeigen CH_3 - und CH-Gruppen ein negatives bzw. CH_2 -Gruppen und quartäre C-Atome ein positives Signal.

4. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird die zu untersuchende Probe Röntgenstrahlung mit einer spezifischen Primärenergie $h\nu$ ausgesetzt. Bei der Wechselwirkung der Photonen mit der Elektronenhülle der Probe besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen aus ihren Orbitalen emittiert werden. Ist hierbei die Anregungsenergie größer als die Bindungsenergie des Elektrons im Vakuum E_B^V , kann das Elektron die Probe mit der Energie E_{kin} verlassen (Gleichung (33)).

$$h\nu = E_{kin} + E_B^V \quad (33)$$

Häufig finden Al- K_α - oder Mg- K_α -Quellen Anwendung. Die emittierten Elektronen der Probenoberfläche werden nach ihrer kinetischen Energie separiert und vom Detektor gezählt. Die Auftragung der Intensität gegen die aus $h\nu$ und E_{kin} berechnete Bindungsenergie E_B liefert das XPS-Spektrum. E_B ist für jedes Orbital von jedem Element charakteristisch und ermöglicht somit eine eindeutige Identifizierung (mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium). Folglich ist es möglich, mittels XPS eine chemische Analyse der Probenoberfläche

durchzuführen, da die Informationstiefe durch die mittlere freie Wellenlänge λ der Photoelektronen bestimmt ist und nicht durch die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung. Die Informationstiefe beträgt 1 – 10 nm.^[33]

5. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird im Gegensatz zu den sonst üblichen Mikroskopiemethoden nicht Licht oder Elektronen zur Bilderzeugung genutzt, sondern Kräfte, die auf die Oberfläche wirken. Hierzu wird die Probe mit einem Taster, dem so genannten Cantilever, an dem sich eine feine Spitze befindet, abgerastert (Abb. 16). Der Cantilever wird möglichst nah an der Probenoberfläche geführt bzw. leicht auf diese gedrückt, um deren Topografie aufzuzeichnen. Die Auslenkung des Cantilevers wird mit Hilfe eines auf ihn fokussierten Laserstrahls detektiert. Mit den daraus erhaltenen Daten lässt sich ein Abbild der Oberfläche erzeugen. AFM kann in mehreren Messmodi betrieben werden. Diese sind neben dem „contact mode“ der „non-contact mode“ und der „tapping-mode“.

5.1. Contact mode

Im „contact mode“ wird die Messspitze im direkten mechanischen Kontakt über die Probenoberfläche geführt. Man unterscheidet zwischen unregelter (constant height – konstante Höhe) und geregelter (constant force – konstante Kraft) contact mode Messung.

- Beim constant height-Messmodus verbiegt sich die Abtastnadel entsprechend der Struktur der Oberfläche. Je größer die Unebenheiten sind, desto größer werden die auftretenden Kräfte. Darum eignet sich dieser Messmodus besonders für harte und sehr glatte Oberflächen. Es erfolgt keine Regelung senkrecht zur Probenoberfläche.
- Beim constant force-Messmodus wird der Aufhängungspunkt des Cantilever mit Hilfe von Piezoelementen so gesteuert, dass die Kraft und somit auch die Auslenkung möglichst konstant bleiben. Die

Information über die Topografie der Oberfläche ist teilweise im Regelsignal des Cantilevers enthalten.^[35]

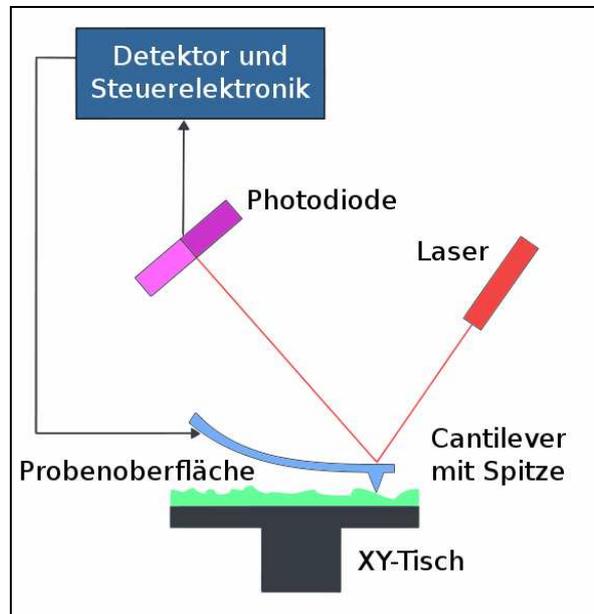


Abb. 16: Funktionsprinzip des Rasterkraftmikroskops.^[34]

5.2. Non-contact mode

Im „non-contact-mode“ wird die Spitze in einer Höhe von 10 – 100 nm über der Probe geführt. Bei diesem Abstand ist man im Bereich der van-der-Waals Kräfte. Diese sind allerdings nicht stark genug, um den Cantilever zu verbiegen. Darum wird für die Messung der Cantilever zur Schwingung in Eigenfrequenz angeregt. Durch die Wechselwirkung mit der Probe kommt es zu Resonanzverschiebungen, welche zu Amplitudenänderungen führen. Die Erfassung der Amplitudenänderung liefert ein Abbild der Probenoberfläche.^[35]

5.3. Tapping mode

Im „tapping mode“ wird der Cantilever wie im „non-contact mode“ zur Schwingung in Eigenfrequenz angeregt und einmal pro Schwingungszyklus auf die Probe aufgesetzt. Dies hat gegenüber dem „contact mode“ den Vorteil, dass Einflüsse von Reibungskräften ausgeschlossen werden können. Die Detektion

erfolgt wie beim „non-contact mode“ über die Amplitudenänderung der Cantilerverschwingung. Der „tapping mode“ erfasst ebenfalls den Bereich der van-der-Waals Kräfte. Weiters ist die Auflösung etwas schlechter als im „contact mode“, da die Spitze durch die starke Beanspruchung schneller stumpf wird.^[35]

5.4. Aufbau eines AFM

5.4.1. Der Cantilever

Der Cantilever kann als vertikale Feder betrachtet werden, die folgende drei Bedingungen erfüllen muss:

- weiche Federkonstante, um kleine Kräfte messen zu können
- hohe Resonanzfrequenz, damit niederfrequente äußere Störungen (z.B.: Strassenverkehr) möglichst wenig Einfluss haben und ein schnelles Rastern (z.B.: im tapping mode) möglich ist
- thermisches Rauschen soll die Cantilerverbiegung möglichst wenig verändern.^[35]

5.4.2. Die Spitze

Die Spitze ist entscheidend für die erreichbare Vertikalauflösung. Sie soll einen kleinen Öffnungswinkel besitzen, um Mulden gut ausmessen zu können. Um eine gute Auflösung zu erreichen, soll sie eine monoatomare Spitze besitzen. Weiters muss sie eine gleichmäßige Rundung aufweisen, um Bildartefakte zu vermeiden (Abb. 17).^[35]

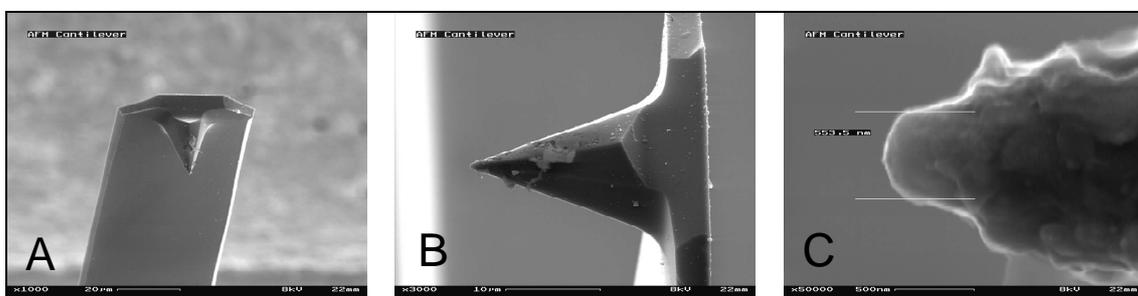


Abb. 17: A: Cantilever mit Messspitze, 1.000 fache Vergrößerung.^[36] B: Messspitze, 3.000 fache Vergrößerung.^[37] C: Messspitze, 50.000 fache Vergrößerung.^[38]

5.4.3. Stellelemente

Die Stellelemente sind entscheidend für die laterale Auflösung. Üblicherweise finden Piezoelemente Anwendung, da sie technisch einfach zu handhaben, günstig und ausreichend genau sind. Sie sind verantwortlich für den Rastermechanismus und je nach Betriebsmodus auch für die Cantileverschwingung und die Höhenverstellung.^[35]

5.4.4. Detektion

Wichtig für die Detektion ist, dass durch die Messung der Cantileverbewegung diese nicht beeinflusst wird. Das Lichtzeigerprinzip ist das am häufigsten verwendete. Dabei wird ein Laserstrahl auf den Cantilever fokussiert und die Reflexion mit einer Photodiode aufgefangen (Abb. 18).^[35]

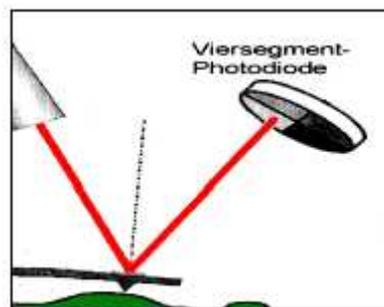


Abb. 18: Schema des Lichtzeigerprinzips.^[35]

E. Eigene Ergebnisse

Die Haftung zwischen Polyimid und Pressmasse wird wesentlich durch Produktionsprozesse, welche auf die Polyimidoberfläche einwirken, beeinflusst. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf der Untersuchung des Zustands der Polyimidoberfläche nach allen für die Herstellung von Halbleiterbauelementen notwendigen Prozessen. Um möglichst realitätsnahe Ergebnisse zu erzielen, wurden die Proben von Infineon nach den jeweiligen Vorgaben hergestellt.

1. Prozessabfolgen der Polyimide

Im folgendem werden die für die Oberflächenbeschaffenheit relevanten Prozessierungsschritte der Polyimide aufgezählt. Grundsätzlich wurden sowohl das Durimide 7520 wie auch das Asahi I-8124F Polyimid nach demselben Verfahren belackt, belichtet und entwickelt, wobei speziell auf das jeweilige Polyimid abgestimmte Prozesse verwendet wurden.

1.1. Probenserie A

Bei den Proben 1 und 7 von Probenserie A handelt es sich um Durimide 7520 und bei den Proben 13 und 19 um das Asahi I-8124F Polyimid.

Tabelle 2: Relevante Prozessabfolge der Probenserie A.

Process	1	7	13	19
Hardbake IMID – 200 °C 5 min	X		X	
Plasmaätzen (O ₂ und N ₂ /H ₂)	X		X	
Plasmaätzen Passivierung (O ₂ /CF ₄)	X		X	
Curing 380 °C / 60 min	X	X	X	X
Plasmaätzen Passivierung (O ₂ /CF ₄)		X		X

1.2. Probenserie B

Bei der Probenserie B kam ausschließlich das Durimide 7520 Polyimid zum Einsatz.

Tabelle 3: Relevante Prozessabfolge der Probenserie B.

Process	1	7	13	19
Hardbake IMID – 200 °C 5 min	X	X	X	
Plasmaätzen (O ₂ /N ₂ /H ₂)	X	X	X	
Plasmaätzen Passivierung (O ₂ /CF ₄)	X	X	X	
Curing 380 °C / 60 min	X	X	X	X
Plasmaätzen Passivierung (O ₂ /CF ₄)				X
Plasmaätzen Recess (O ₂ /N ₂ /H ₂)	X			
Plasmaätzen Al. Oxid (Ar/CF ₄)		X		
Plasmaätzen Oberfläche (Ar/O ₂)			X	

1.3. Probenserie C

Die Probenserie C besteht ausschließlich aus dem Durimide 7520 Polyimid.

Tabelle 4: Relevante Prozessabfolge der Probenserie C.

Process	1	2	3	4	5	6	7
Hardbake IMID – 200 °C 5 min	X		X		X		
Curing 380 °C / 60 min		X		X		X	X
Plasmaätzen Passivierung (O ₂ /CF ₄)	X	X					
Plasmaätzen Passivierung (O ₂ /CF ₄) höherer Leistung			X	X			
Plasmaätzen Passivierung (Ar/CHF ₃ /CF ₄)					X	X	
Curing 380 °C / 60 min	X		X		X		

1.4. Probenserie D

Bei Probenserie D sind die Proben 1, 4, 7 und 12 Durimide 7520 Polyimid und die Proben 13, 16, 19 und 22 Asahi I-8124F Polyimid.

Tabelle 5: Relevante Prozessabfolge der Probenserie D.

Process	1	4	7	12	13	16	19	22
Hardbake IMID – 200 °C 5 min	X	X			X	X		
Plasmaätzen (O ₂ /N ₂ /H ₂)	X	X			X	X		
Plasmaätzen Passivierung (O ₂ /CF ₄) höherer Leistung	X	X			X	X		
Curing 380 °C / 60 min	X	X	X	X	X	X	X	X
Plasmaätzen Passivierung (O ₂ /CF ₄) höherer Leistung			X	X			X	X
Plasmaätzen Recess (O ₂ /N ₂ /H ₂)	X		X		X		X	
Plasmaätzen Oberfläche (Ar/O ₂)		X				X		

1.5. Probenserie E

Probenserie E besteht ausschließlich aus dem Durimide 7520 Polyimid.

Tabelle 6: Relevante Prozessabfolge der Probenserie E.

Process	1	4	7	10	13
Hardbake IMID – 200 °C 5 min	X	X			
Plasmaätzen (O ₂ /N ₂ /H ₂)	X	X			
Plasmaätzen Passivierung (Ar/CHF ₃ /CF ₄)	X	X			
Curing 380 °C / 60 min	X	X	X	X	X
Plasmaätzen Passivierung (Ar/CHF ₃ /CF ₄)			X	X	X
Plasmaätzen Recess (O ₂ /N ₂ /H ₂)	X		X		
Plasmaätzen Oberfläche (Ar/O ₂)		X		X	

1.6. A2-Prozess

Teilweise erfolgte im Anschluss an die zuvor angeführten Oberflächenbehandlungen (Abschnitt E.1.1 - E.1.5) noch eine zusätzliche Behandlung der Oberfläche mittels A2-Prozess. Dabei erfolgt zuerst eine Aktivierung der Oberfläche mittels eines Methansulfonsäure/Flusssäure-Gemisches und anschließend ein Bad in einem Zink Elektrolyten.

2. FTIR Messungen

2.1. Einleitung

Mit Hilfe der FTIR – ATR Messung wurden zwei unterschiedliche Pressmassen und zwei unterschiedliche Polyimide vermessen. Bei den Polyimiden sollte neben den Materialunterschieden zusätzlich der Einfluss unterschiedlicher Oberflächenbehandlungsprozesse auf die chemische Natur der Oberfläche untersucht werden.

Mit FTIR können die in Materialien vorkommenden Bindungstypen identifiziert werden. Mit ATR (attenuated total reflection, abgeschwächte Totalreflexion) wird die FTIR in ihrem Anwendungsbereich auf die Untersuchung von Oberflächen und nicht infrarottransparenten Materialien erweitert.

2.2. Ergebnisse

2.2.1. Vergleich von Durimide 7520 und Asahi I-8124F Polyimidoberflächen

Bei den Proben A_01 und A_07 handelt es sich um das Durimide 7520 Polyimid mit unterschiedlichen Oberflächenprozessen (Abschnitt E.1.1). Es erfolgte keine zusätzliche Anwendung des A2 Prozesses (Abschnitt E.1.6). Abb. 19 zeigt einen Vergleich der IR-Spektren unterschiedlich prozessierter Durimide 7520 Polyimidproben.

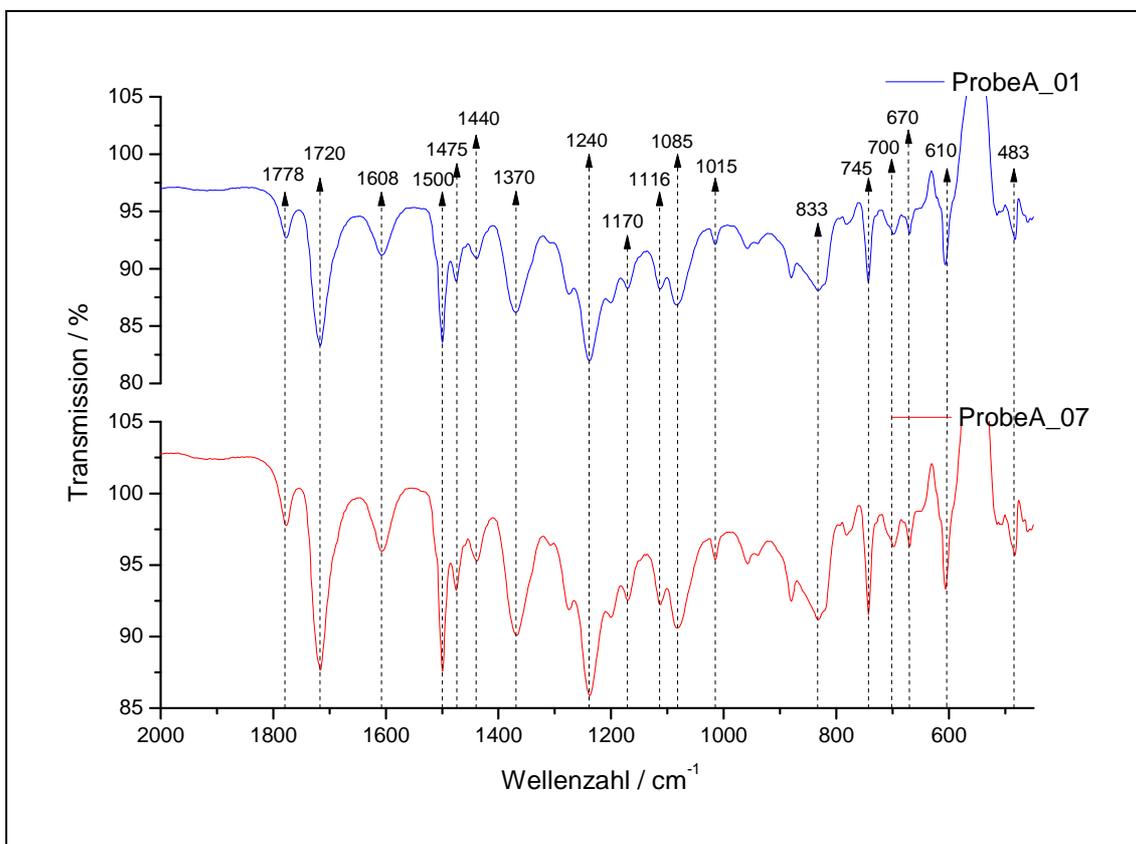


Abb. 19: IR-Spektren der Proben A_01 und A_07 mit Durimide7520 Material ohne A2 Prozess.

Aus der Interpretation der IR-Spektren des Durimide 7520 Materials konnten den Peaks folgende charakteristische Molekülschwingungen zugeordnet werden: 1778, m, $\nu(\text{Imid I})$; 1720, vs, $\nu(\text{Imid I})$; 1608 – 1440, ν , $\nu(\text{C}=\text{C arom.})$; 1370, s, $\nu(\text{C-N-C})$; 1240, s, $\nu(\text{C-O-C})$; 1170, w, $\nu(\text{Phenyl-N-C})$; 1116, w, $\nu(\text{N-R}_3)$; 1085,

m, v(C-O-C); 1015, w, v(p-Benzyl); 833, s, v(p-Benzyl); 745, s, v(N-H); 700, w, v(N-H); 670, w, v(N-C-O); 610, m, v(p-Benzyl); 483, w, v(p-Benzyl).

Bei den Proben A_13 und A_19 wurde das Polyimid Asahi I-8124F verwendet. Probe A_13 wurde derselben Oberflächenprozessierung unterzogen wie Probe A_01. Probe A_19 wurde wie Probe A_07 behandelt. Es erfolgte kein zusätzlicher A2 Prozess. Abb. 20 zeigt einen Vergleich der IR-Spektren unterschiedlich prozessierter Asahi I-8124F Polyimidproben.

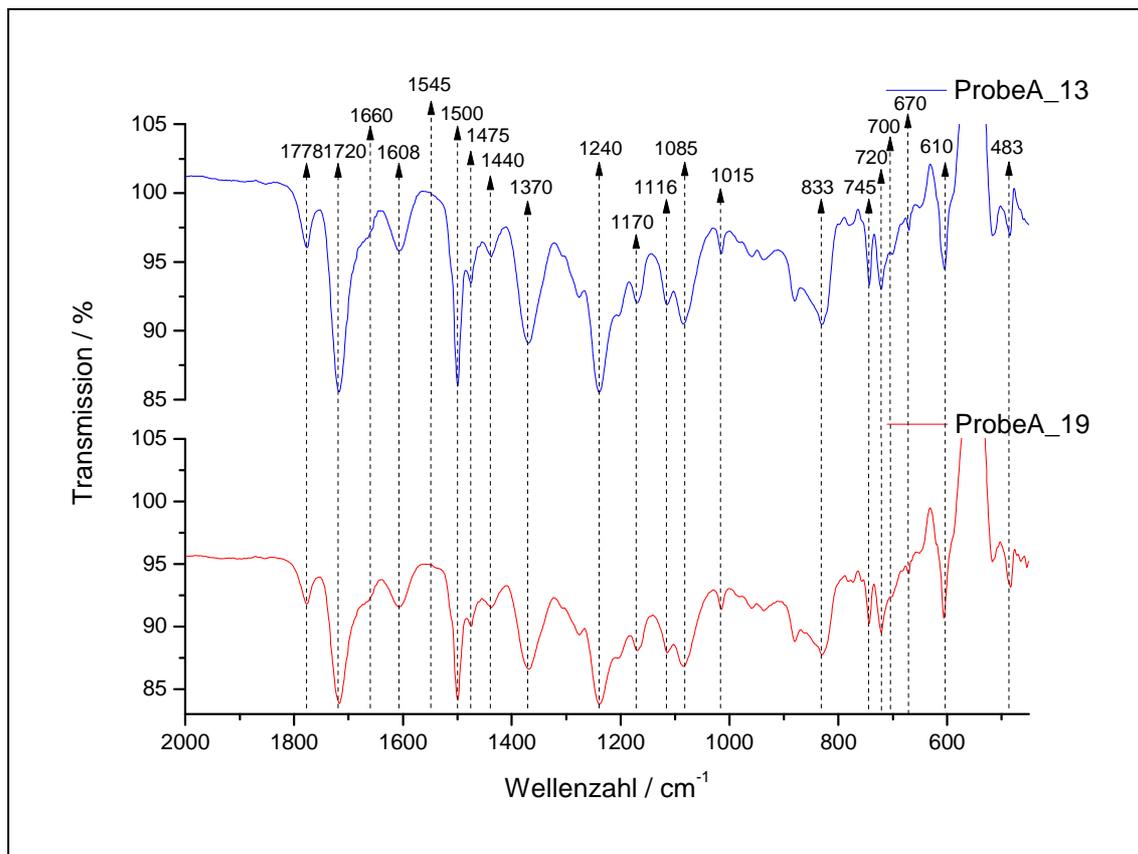


Abb. 20: IR-Spektren der Proben A_13 und A_19 mit Asahi I-8124F Material ohne A2 Prozess.

Die Zuordnung der Peaks für das Asahi I-8124F Material erfolgte wie folgend:
 1778, m, v(Imid I); 1720, vs, v(Imid I); 1660, w, v(Amid C=O); 1608, m, v(C=C arom.); 1545, w, v(Amid II); 1500 – 1440, v, v(C=C arom.); 1370, s, v(C-N-C); 1240, s, v(C-O-C); 1170, w, v(Phenyl-N-C); 1116, w, v(N-R₃); 1085, m, v(C-O-C); 1015, w, v(p-Benzyl); 833, s, v(p-Benzyl); 745, s, v(N-H); 720, s, v(Amid IV); 700, w, v(N-H); 670, w, v(N-C-O); 610, m, v(p-Benzyl); 483, w, v(p-Benzyl).

Bei den Signalen bei 1778, 1720 und 1370 cm^{-1} handelt es sich um die Imid I Schwingungen ($\approx 1780 \text{ cm}^{-1}$ C=O asym. Streckschwingung, $\approx 1720 \text{ cm}^{-1}$, C=O sym. Streckschwingung und $\approx 1380 \text{ cm}^{-1}$ C-N Streckschwingung).^{[39],[40]} Im Bereich von 1610 bis 1440 cm^{-1} sind konjugierte und aromatische C=C Schwingungen sichtbar. Die Banden bei 1240 und 1085 cm^{-1} repräsentieren die Alkyl-Aryl-Ether.^[41] Das Signal bei 1170 cm^{-1} bezeichnet die Phenyl-N-C Schwingung. Die 1116 cm^{-1} Bande ist die Imid III (OC₂)NC Vibration.^[39] Bei 833 und 1015 cm^{-1} zeigen sich die p-Benzyl =C-H Schwingung sowie die Ringdeformationsschwingung bei 610 und 483 cm^{-1} . Die Signale bei 745 und 700 cm^{-1} zeigen die NH und 670 cm^{-1} die O=C-N Schwingung.

Unterschiede lassen sich nur zwischen den verschiedenen Imiden (DURIMDE 7520 und ASHAI I-8142F) erkennen. Asahi weist Signale bei 1660 cm^{-1} (Amid I C=O Streckschwingung), 1545 cm^{-1} (Amid II Kombination aus N-H Beuge- und C-N Streckschwingung) sowie 720 cm^{-1} (Amid IV sec. Amide N-H Brücken) auf.^[42]

2.2.2. Vergleich der mit A2-Prozess behandelten Durimide 7520 und Asahi I-8124F Polyimidoberflächen

Bei den Proben D_01, D_04, D_07 und D_12 handelt es sich um Durimide 7520 Polyimide, die mit unterschiedlichen Oberflächenprozessen (Abschnitt E.1.4) behandelt wurden. Zusätzlich wurde anschließend noch eine Behandlung mit dem A2-Prozess (Abschnitt E.1.6) durchgeführt. Abb. 21 zeigt die IR-Spektren von Durimide 7520 Polyimidoberflächen mit unterschiedlicher Oberflächenbehandlung.

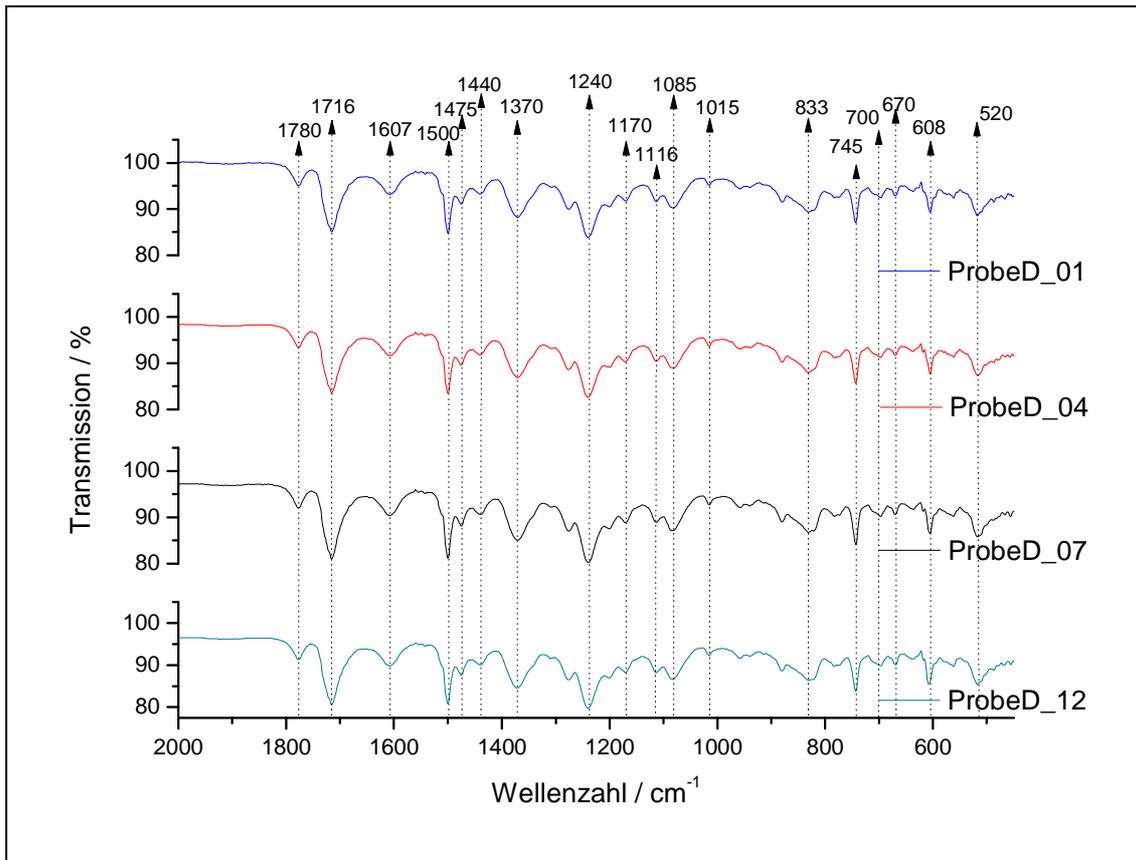


Abb. 21: IR-Spektren der Probe D_1, D_4, D_7 und D_12 mit Durimid 7520 Polyimidoberfläche und A2-Prozess.

Die Zuordnung der Peaks für das Durimide 7520 Material mit A2 Prozess erfolgte wie folgend: 1780, m, $\nu(\text{Imid I})$; 1716, vs, $\nu(\text{Imid I})$; 1607 – 1440, ν , $\nu(\text{C}=\text{C arom.})$; 1370, s, $\nu(\text{C-N-C})$; 1240, s, $\nu(\text{C-O-C})$; 1170, w, $\nu(\text{Phenyl-N-C})$; 1116, w, $\nu(\text{N-R}_3)$; 1085, m, $\nu(\text{C-O-C})$; 1015, w, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 833, s, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 745, s, $\nu(\text{N-H})$; 700, w, $\nu(\text{N-H})$; 670, w, $\nu(\text{N-C-O})$; 608, m, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 520, w, $\nu(\text{p-Benzyl})$.

Bei den Proben D_13, D_16, D_19 und D_22 handelt es sich um Asahi I-8124F Polyimide, die mit unterschiedlichen Oberflächenprozessen (Abschnitt E.1.4) behandelt wurden. Zusätzlich wurde anschließend noch eine Behandlung mit dem A2-Prozess (Abschnitt E.1.6) durchgeführt. Abb. 22 zeigt die IR-Spektren von Asahi I-8124F Polyimidoberflächen mit unterschiedlicher Oberflächenbehandlung.

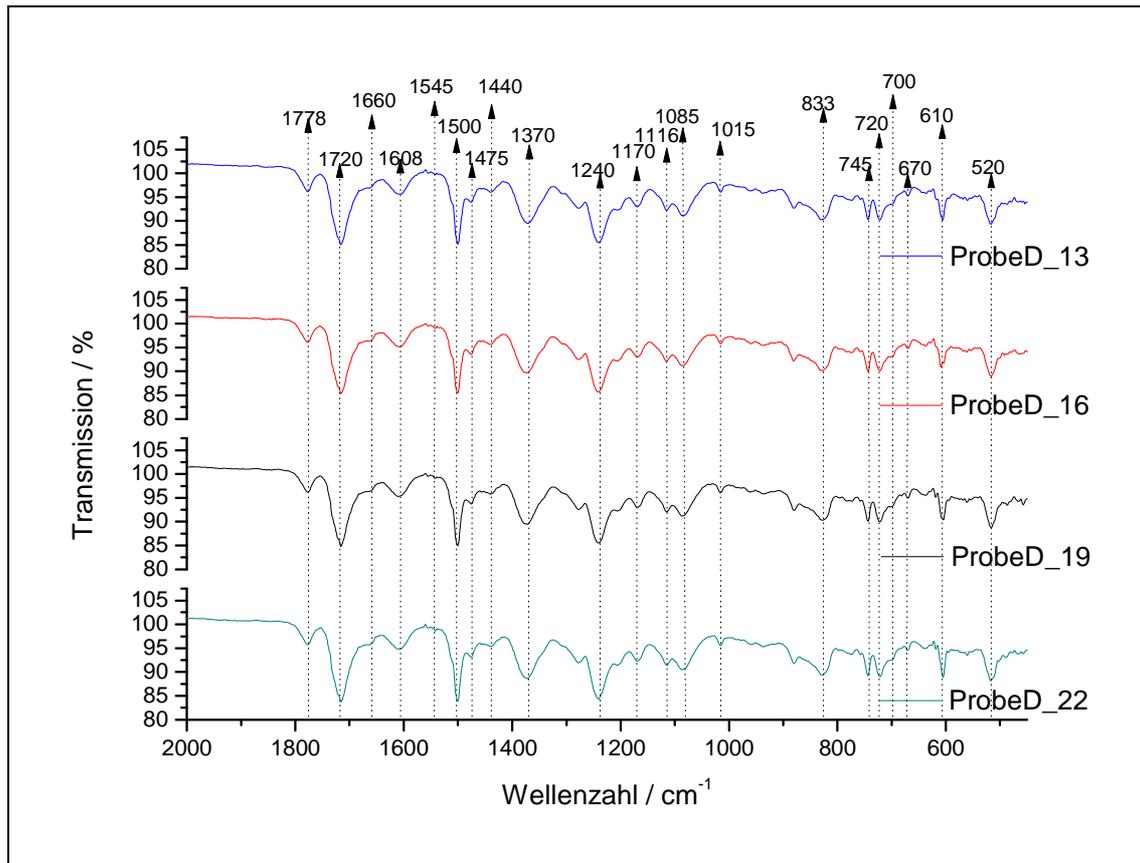


Abb. 22: IR-Spektre der Probe D_13, D_16, D_19 und D_22 mit Asahi I-8124F Polyimidoberfläche und A2-Prozess.

Die Zuordnung der Peaks für das Asahi I-8124F Material mit A2 Prozess erfolgte wie folgend: 1778, m, ν (Imid I); 1720, vs, ν (Imid I); 1660, w, ν (Amid C=O); 1608, m, ν (C=C arom.); 1545, w, ν (Amid II); 1500 – 1440, ν , ν (C=C arom.); 1370, s, ν (C-N-C); 1240, s, ν (C-O-C); 1170, w, ν (Phenyl-N-C); 1116, w, ν (N-R₃); 1085, m, ν (C-O-C); 1015, w, ν (p-Benzyl); 833, s, ν (p-Benzyl); 745, s, ν (N-H); 720, s, ν (Amid IV); 700, w, ν (N-H); 670, w, ν (N-C-O); 610, m, ν (p-Benzyl); 520, w, ν (p-Benzyl).

Es zeigten sich bei beiden Materialien dieselben Absorptionspeaks wie zuvor bei den Proben der Probenserie A ohne A2 Prozess. Es konnte daher weder ein Einfluss durch die unterschiedlichen Oberflächenprozesse noch durch die zusätzliche Behandlung mit einem Methansulfon-/Flusssäure-Gemisch und

einem Zink-Elektrolyten auf die chemische Zusammensetzung der Oberfläche mit Hilfe der IR-Messung gefunden werden.

2.2.3. FTIR-Messungen der Pressmassen

Bei den Pressmassen wurden wie bei den Polyimiden ebenfalls zwei verschiedenen Materialien eingesetzt, nämlich GMC 700HC und CEL 9220, wobei die Pressmasse GMC 700HC in die Kategorie der „Grünen“ und CEL 9220 der der „Low Stress“ Pressmassen zugeordnet ist. Die Pressmassen werden als letzte Schutzschicht auf das Halbleiterbauelement aufgeschmolzen. Abb. 23 zeigt die IR-Spektren der zwei Pressmassen.

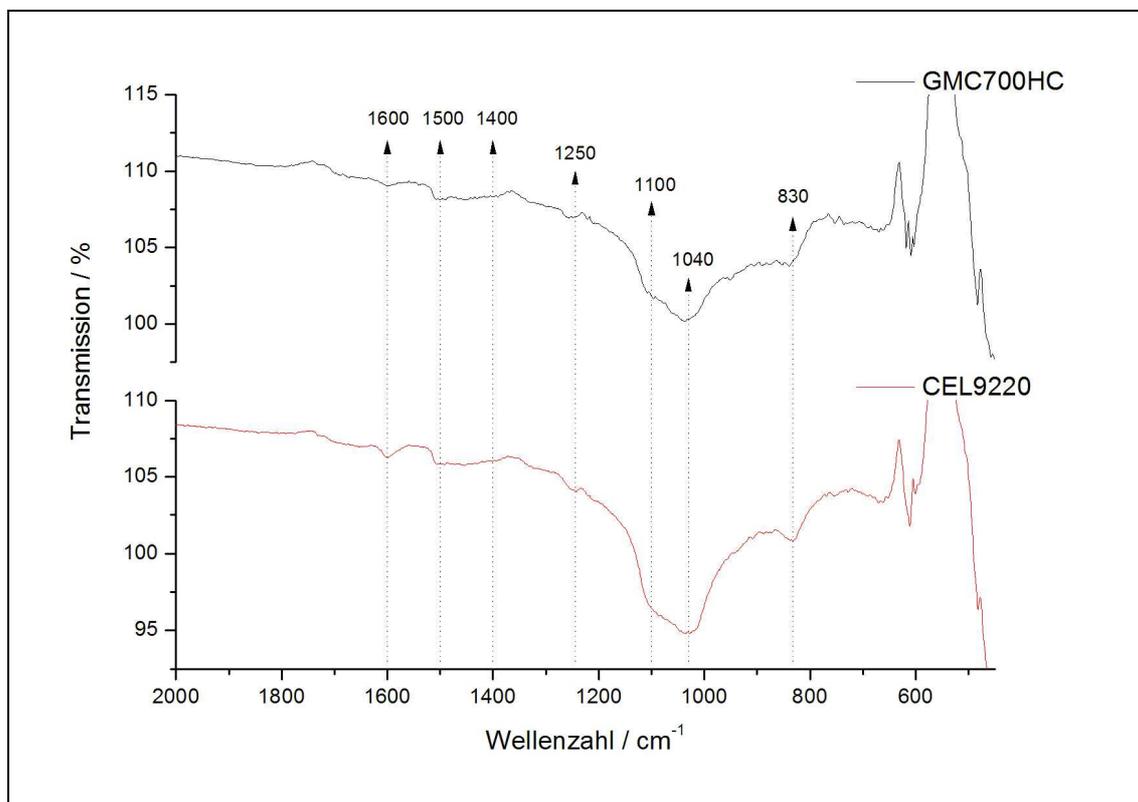


Abb. 23: IR-Spektren der Pressmassen GMC 700HC und CEL 9220.

Die Zuordnung der Peaks für die Pressmassen erfolgte wie folgend: 1600, w, $\nu(\text{C}=\text{C}$ konjugiert); 1500 – 1400, w, $\nu(\text{monosubstituierte Epoxide})$; 1250, w, $\nu(\text{Epoxide})$; 1100, w, $\nu(\text{CH}_2\text{-O-CH}_2)$; 1040, w, $\nu(\text{C-O})$; 830, w, $\nu(\text{monosubstituierte Epoxide})$.

Das Signal bei 1600 cm^{-1} kennzeichnet die aromatischen C=C Streckschwingungen. Im Bereich zwischen $1500 - 1400\text{ cm}^{-1}$ und bei 830 cm^{-1} zeigen sich die Banden monosubstituierter Epoxide (CH_2 Deformations- bzw. Ringschwingung). Die Bande bei 1250 cm^{-1} bezeichnet die C-O Streckschwingung im Oxiranring. Die Signale bei 1100 und 1040 cm^{-1} gehen auf C-O-C Streckschwingungen zurück, überlagert von SiO_2 Schwingungen.^[43] Durch den sehr großen SiO_2 -Fülleranteil von 82 % für GMC700HC bzw. 90 % für CEL9220 ist keine weitergehende Analyse möglich. Ebenso ist durch den großen Fülleranteil keine Aussage über etwaige Unterschiede zwischen den zwei Pressmassen möglich.

3. NMR Messungen

Mit Hilfe der Kernspinresonanzspektroskopie sollte die chemische Struktur der Polyimid-Rohmaterialien bestimmt werden. Mit dieser Information sollten weitere Rückschlüsse auf das unterschiedliche Haftungsvermögen der zwei Materialien gezogen werden. Zur Strukturaufklärung wurden ^1H -, ^{13}C -, COSY-, HSQC- sowie APT-NMRs durchgeführt. Getestet wurden die Rohmaterialien Asahi I-8124F und Durimide 7520.

3.1. NMR-Spektren des Durimide 7520

3.1.1. Erwartete Strukturen

Aufgrund der Angaben des Herstellers war bekannt, dass das Durimide 7520 Rohmaterial aus den Präkursoren Pyromellitsäuredianhydrid, Oxydianilin und Hydroxyethylmethacrylat als Photovernetzer besteht. Daraus ergibt sich die in Abb. 24 dargestellte Struktur, die allerdings keine Auskunft über die wahren Verhältnisse der einzelnen Präkursoren enthält. Erwähnt wird jedoch ebenfalls, dass es sich bei der Spacereinheit Oxydianilin um eine semi-flexible Einheit handelt.

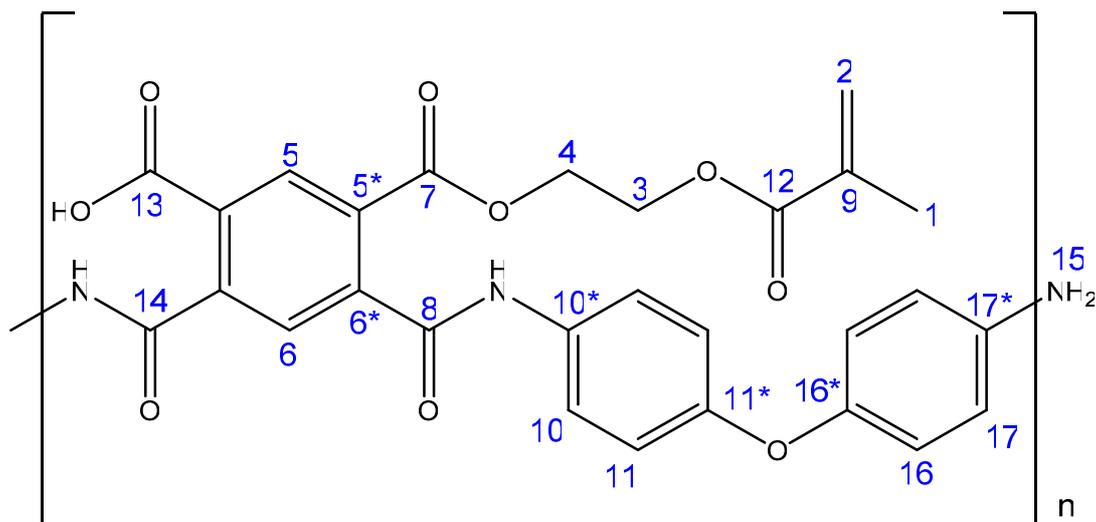


Abb. 24: Erwartete Struktur des Durimide 7520 Rohmaterials.

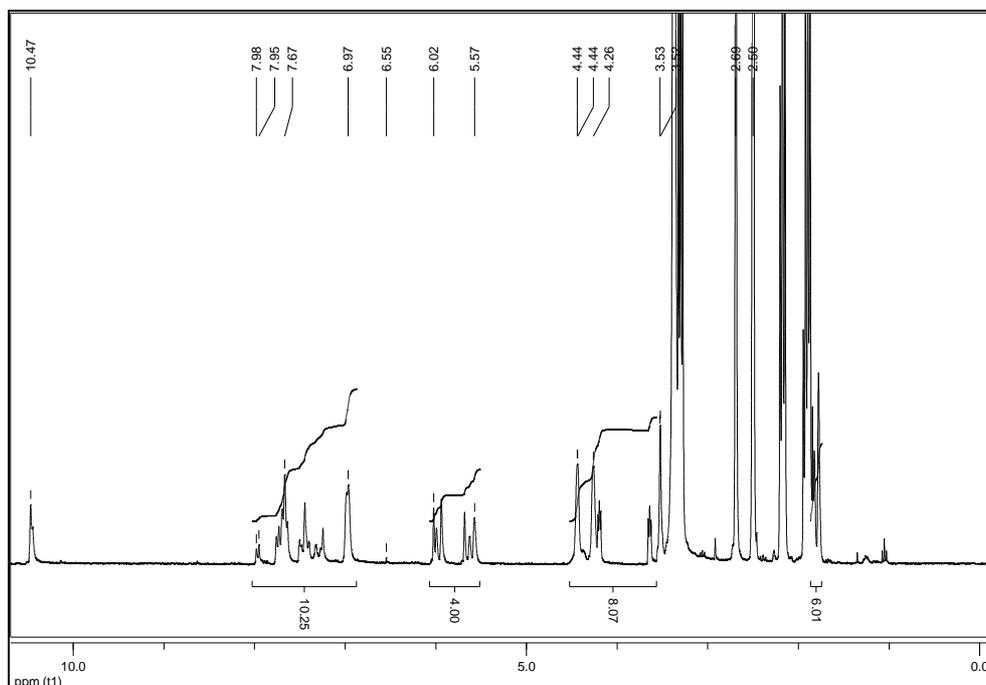


Abb. 25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Durimide 7520.

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 20 °C, DMSO, 300 MHz): 10.47 (s, 1.27H, Acide H), 7.98 – 6.97 (m, 10.25H, Durimide 7520 H^5 , H^6 , H^{10} , H^{11} , H^{16} , H^{17}), 6.55 (s, 0.05H, NH_2), 6.02 – 5.57 (m, 4H, Durimide 7520 H^2), 4.44 – 3.52 (m, 8.07H, Durimide 7520 H^3 , H^4), 3.32 – 3.28 (t, 16H, NMP $\text{CH}_2\text{-NR}_2$), 2.69 (s, 22H, NMP $\text{CH}_3\text{-NR}_2$), 2.50 (s, 17.21H, DMSO), 2.20 – 2.15 (t, 16H, NMP $\text{CH}_2\text{-C=ON}$), 1.95 – 1.85 (p, 16H, NMP $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2$), 1.84 – 1.78 (m, 6.01H, Durimide 7520 H^1).

Aufgrund der Integralverhältnisse (Abb. 25) von 4:10 zwischen den Protonen an Stelle 2 des Durimide 7520 (entspricht 2 Protonen) und den Protonen an den Stellen 5, 6, 10, 11, 16 und 17 (entsprechen 10 Protonen) kann auf ein Photovernetzer zu Monomereinheit Verhältnis von 2:1 geschlossen werden. Das bedeutet, dass der Hersteller einen Überschuss an Photovernetzer einsetzt (Abb. 26).

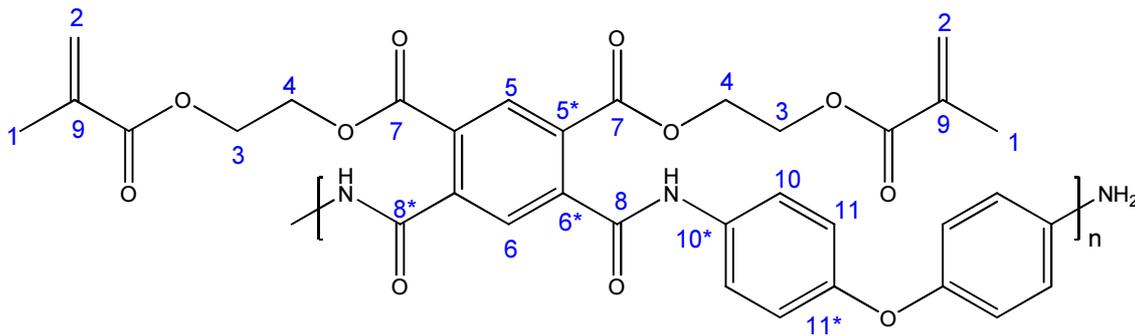


Abb. 26: Struktur des Durimid 7520 Rohmaterials nach der Interpretation des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums.

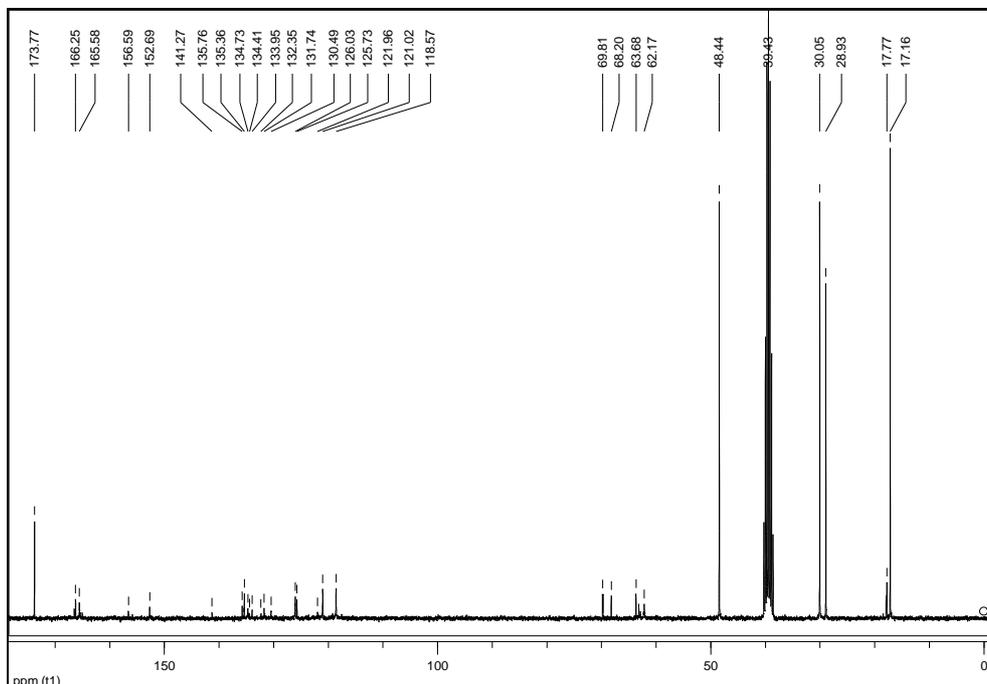


Abb. 27: ^{13}C NMR-Spektrum des Durimide 7520.

^{13}C -NMR (δ , 20 °C, DMSO, 300 MHz): 173.77 (1C, Durimide 7520 C^8), 166.25 – 165.58 (4C, Durimide 7520 $\text{C}^7, \text{C}^{12}, \text{C}^{13}, \text{C}^{14}$), 156.59 – 141.27 (3C, Durimide 7520 $\text{C}^{11*}, \text{C}^{16*}, \text{C}^{17*}$), 135.76 – 132.35 (6C, Durimide 7520 $\text{C}^{5*}, \text{C}^{6*}, \text{C}^9, \text{C}^{10*}$), 131.74 – 130.49 (2C, Durimide 7520 C^5, C^6), 126.03 – 125.73 (1C, Durimide 7520 C^2), 121.96 – 118.57 (8C, Durimide 7520 $\text{C}^{10}, \text{C}^{11}, \text{C}^{16}, \text{C}^{17}$), 69.81 – 62.17 (2C, Durimide 7520 C^3, C^4), 48.44 (1C, NMP $\text{CH}_2\text{-N}$), 39.43 (2C, DMSO CH_3), 30.05 (1C, NMP $\text{CH}_2\text{-C=ON}$), 28.93 (1C, NMP CH_3), 17.77 (1C, Durimide 7520 C^1), 17.16 (1C, NMP $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2$)

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Durimide 7520 Polyimids (Abb. 27) bestätigte die Erkenntnisse aus der ^1H -NMR-Untersuchung.

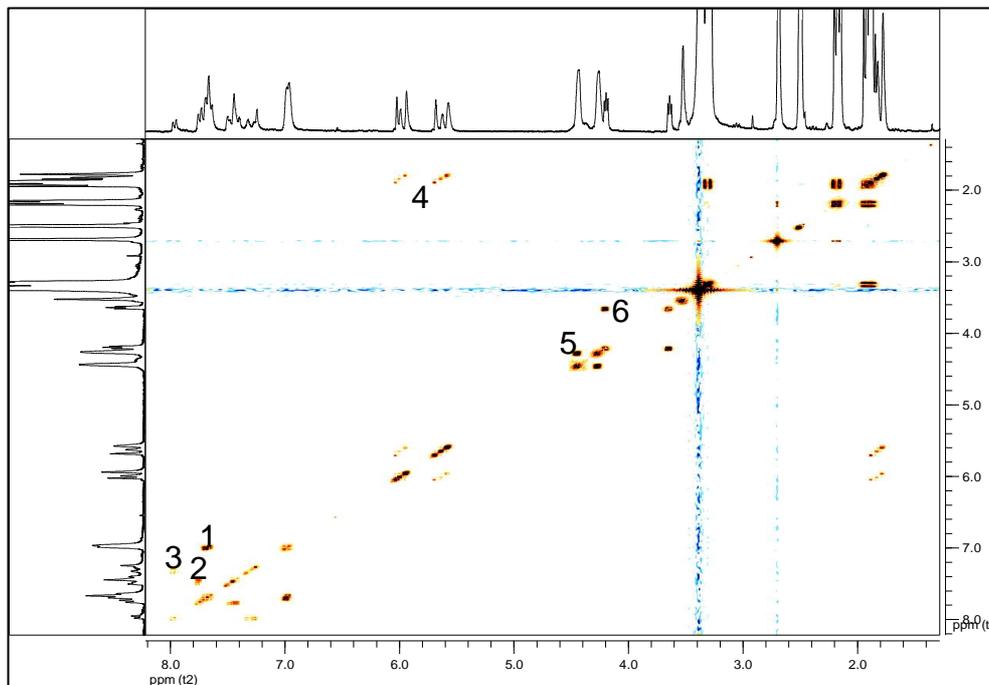


Abb. 28: H,H-COSY-NMR-Spektrum von Durimide 7520.

Beim H,H-COSY-NMR-Spektrum des Durimid 7520 (Abb. 28) zeigt Kreuzpeak 1 die aromatischen Protonen in der Spacereinheit Oxydianilin (Protonen 10 und 11 in Abb. 26). Die Kreuzpeaks 2 und 3 sind höchstwahrscheinlich Photoinitiatoren zuzuschreiben, wobei es sich bei Kreuzpeak 2 vermutlich um Benzophenon handelt. Die Kreuzpeaks 4 bezeichnen die Kopplung der Protonen 1 und 2 des Photovernetzers (Abb. 26). Die Kopplung der Protonen 3

und 4 des Photovernetzers (Abb. 26) sind durch Kreuzpeak 5 gegeben. Bei Kreuzpeak 6 handelt es sich um die Kopplung zwischen den Protonen 3 und 4 des Photovernetzers (Abb. 26) sowie des Protons der Hydroxygruppe von nicht gebundenem Photovernetzer ($\text{HO-CH}_2\text{-}$). Die restlichen Kreuzpeaks sind dem Lösungsmittel (NMP) zugeordnet.

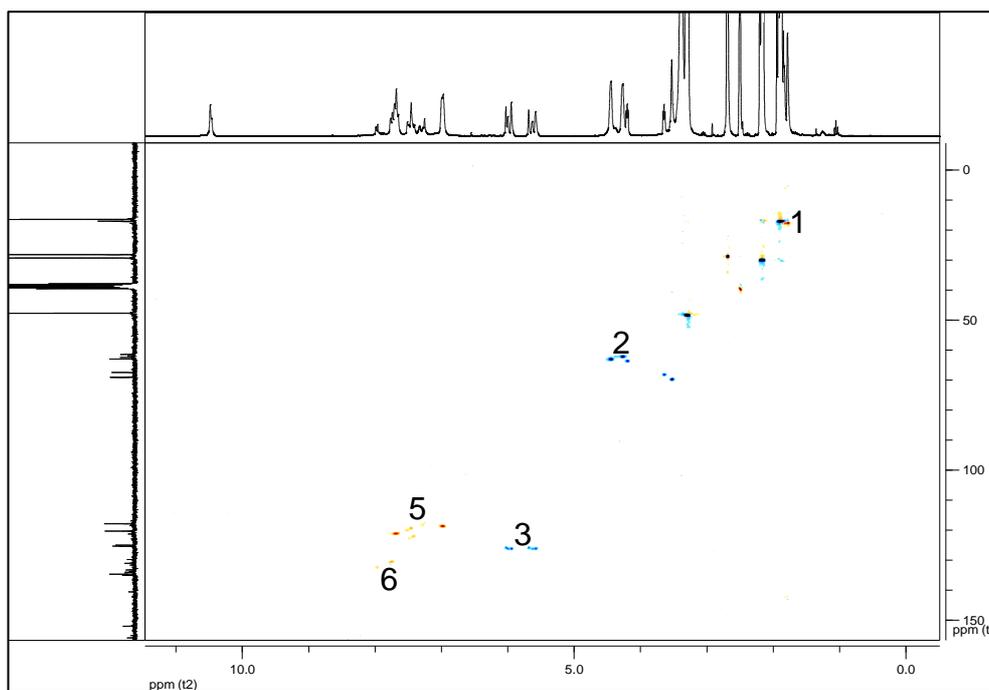


Abb. 29: HSQC-NMR-Spektrum von Durimide 7520.

Das HSQC-NMR-Spektrum des Durimide 7520 (Abb. 29) zeigt bei Peak 1 die Resonanzen zwischen Proton 1 und Kohlenstoff 1 (Abb. 26). Peak 2 bezeichnet die Kohlenstoffe 3 und 4 des Photovernetzers sowie deren zugehörige Protonen. Die Resonanz von Kohlenstoff 2 und dessen Proton geben die Peaks 3 wieder. Die aromatischen Protonen und deren Kohlenstoffe der Spacereinheit Oxydianilin sind durch die Peaks 5 gekennzeichnet. Die Peaks 6 zeigen die Resonanz der aromatischen Protonen 5 und 6 des Durimide 7520 mit deren Kohlenstoffen.

Die ^1H , ^1H -Cosy- und HSQC-NMR-Spektren enthielten keine zusätzliche Information. Mit den durchgeführten Untersuchungen konnten somit die vom

Hersteller gemachten Angaben bestätigt werden und um die Information, dass der Photovernetzer im Überschuss eingesetzt wird, erweitert werden.

3.2. NMR-Spektren des Asahi I-8124F

Beim Asahi I-8124F Rohmaterial gab es von Seiten des Herstellers keine Angaben über die Zusammensetzung und die Struktur. Da das Asahi I-8124F bekanntermaßen schlechtere Adhäsionseigenschaften (Erfahrungswerte von Infineon) als das Durimide 7520 aufweist, wurde erwartet, dass eine Strukturaufklärung wertvolle Rückschlüsse auf die Haftungseigenschaften und dessen Mechanismus ermöglicht.

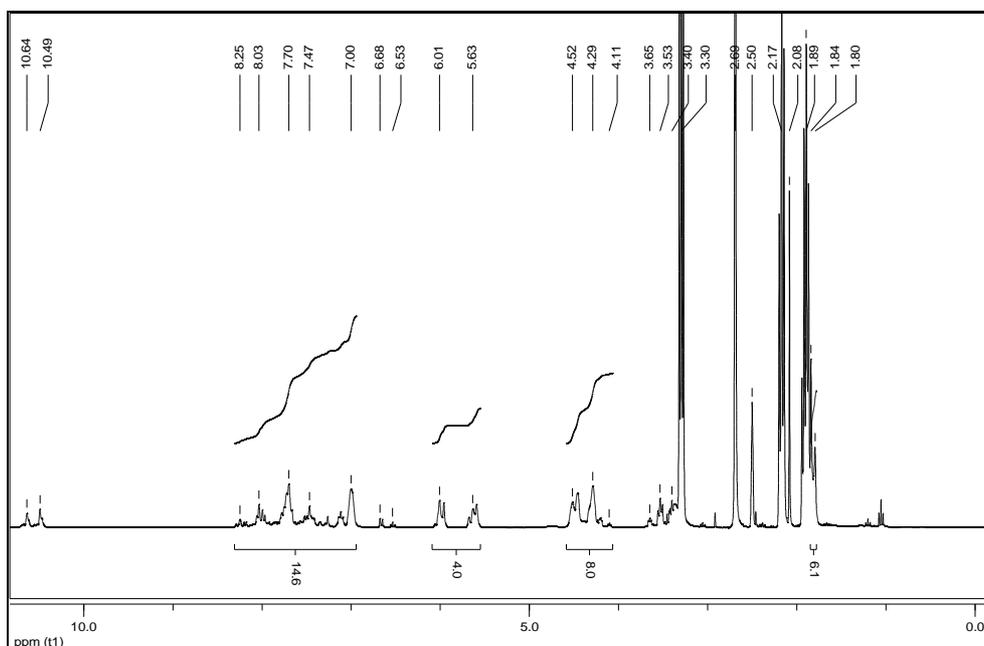


Abb. 30: ^1H -NMR-Spektrum des Asahi I-8124F.

^1H -NMR (δ , 20 °C, DMSO, 300 MHz): 10.64(s, 0.6H, COOH), 10.49(s, 0.7H, NHR), 8.25 - 7.00 (m, 14.6H, Asahi $\text{H}^5, \text{H}^6, \text{H}^7, \text{H}^{10}, \text{H}^{11}$), 6.68 – 6.53 (m, 0.5H, Fotoinitiator), 6.01 – 5.63 (m, 4H, Asahi H^2), 4.52 – 4.11 (m, 8H, Asahi H^3, H^4), 3.65 (m, 0.4H, HEMA OH), 3.40 – 3.53 (m, 2.9H, Fotoinitiator), 3.3 (t, 22H, NMP $\text{CH}_2\text{-NR}_2$), 2.69, (s, 34H, NMP CH_3), 2.5 (s, 3,2H, DMSO), 2,17 (t, 22H, NMP $\text{CH}_2\text{-C=ON}$), 2.08 (s, 3.1H, Aceton), 1.89 (m, 22H, NMP $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2$), 1.84 – 1.80 (t, 6.1H, Asahi H^1).

Grundsätzlich ähnelt das ^1H -NMR-Spektrum des Asahi I-8124F (Abb. 30) dem des Durimide 7520. Es ist ersichtlich, dass es sich um denselben Photovernetzer (Hydroxyethylmethacrylat) und um dieselbe Spacer-Einheit (Oxydianilin) handelt. Ebenso ist der Photovernetzer im doppelten Überschuss vorhanden. Unterschiede zeigen sich in der Anzahl der aromatischen Protonen: 14 aromatische Protonen beim Asahi I-8124F im Gegensatz zu 10 beim Durimide 7520.

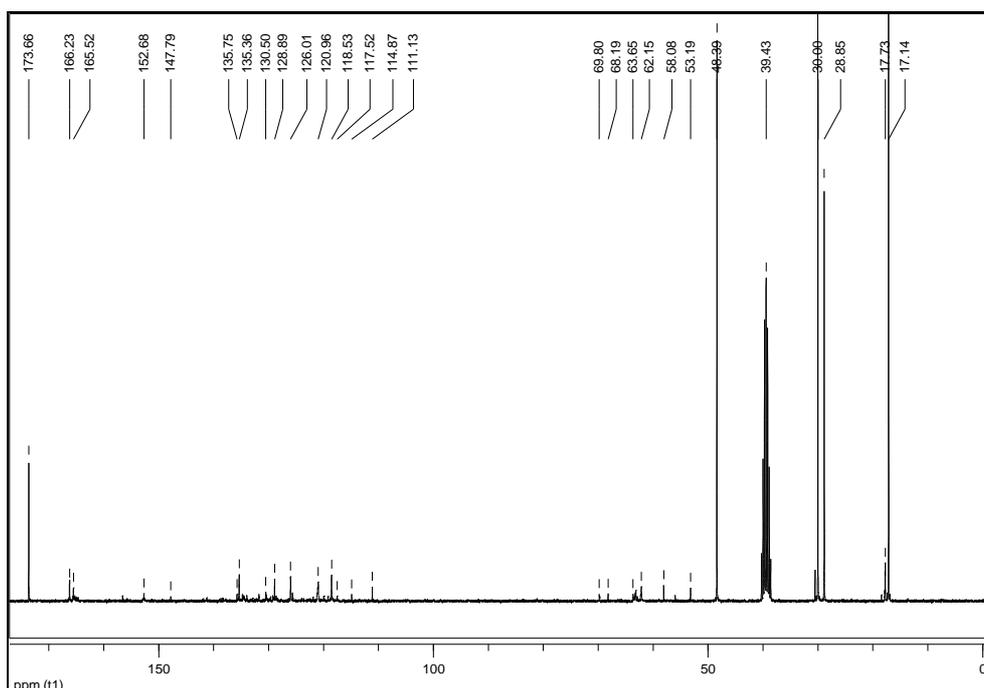


Abb. 31: ^{13}C -NMR-Spektrum des Asahi I-8124F.

^{13}C NMR (δ , 20 °C, DMSO, 300 MHz): 173.71 (1C, Asahi C^{14}), 166.23 – 165.5 (4C, Asahi C^{12} , C^{13} , C^{15} , C^{16}), 152.68 – 117.51 (24C, Asahi C^5 , C^{5*} , C^6 , C^{6*} , C^7 , C^{7*} , C^8 , C^{8*} , C^{10} , C^{10*} , C^{11} , C^{11*}), 135.75 (1C, Asahi C^9), 114.57 – 111.15 (Photoinitiator), 68.19 – 69.80 (Photoinitiator), 63.66 – 62.15 (2C, Asahi C^3 , C^4), 58,08 – 53.19 (Photoinitiator), 48.41 (1C, NMP $\text{CH}_2\text{-N}$), 39.43 (2C, DMSO CH_3), 30 (1C, NMP $\text{CH}_2\text{-C=ON}$), 28.58 (1C, NMP CH_3), 17.73 (1C, Asahi C^1), 17.14 (1C, NMP $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2$).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Asahi I-8124F (Abb. 31) Rohmaterials bestätigt die Erkenntnisse aus dem ^1H -NMR-Spektrum.

Mit Hilfe der gewonnenen Informationen aus den NMR-Messungen kann gesagt werden, dass es sich bei der Struktur des Asahi I-8124F Materials um eine dem Durimide 7520-Material sehr ähnliche Struktur handeln muss, mit dem Unterschied, dass nun 14 und nicht 10 aromatische Protonen, wie aus den Integralen des $^1\text{H-NMR}$ s ersichtlich ist, vorhanden sind. Bei dem Photovernetzer handelt es sich wie beim Durimide 7520 ebenfalls um Hydroxyethylmethacrylat und auch die Spacereinheit zwischen den Imidgruppen ist mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls dieselbe (Diphenylether).

In Abb. 32 sind zwei mögliche Strukturen, die sich aus den NMR-Untersuchungen ergeben, angeführt. Weitere Strukturen, die die oben angegebene Voraussetzung von 14 aromatischen Protonen erfüllen, sind ebenfalls möglich.

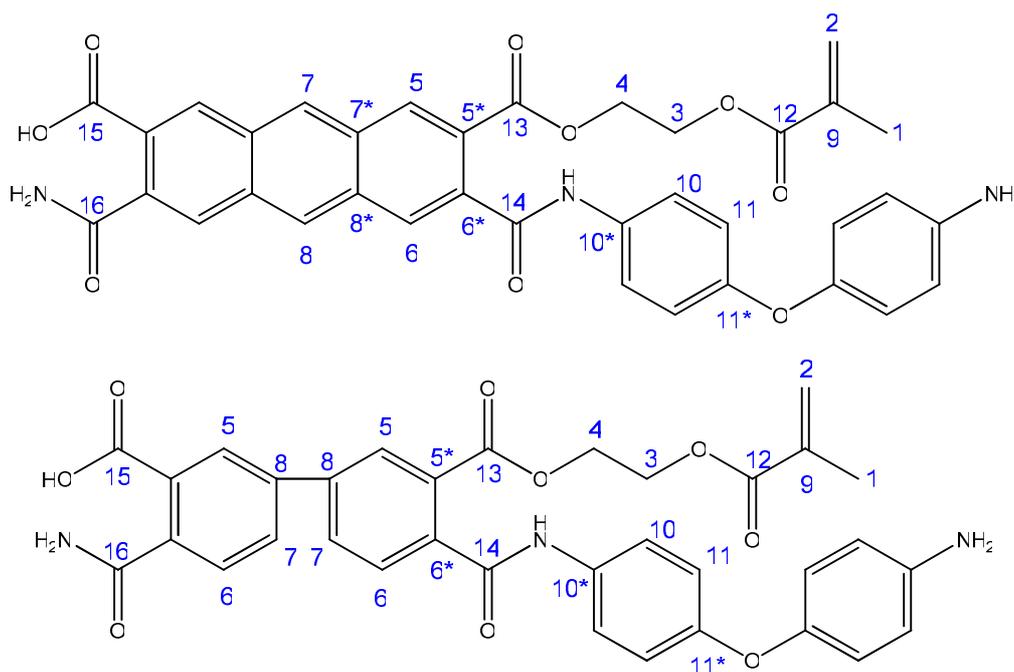


Abb. 32: Strukturvorschläge für Asahi I-8124F.

Beim H,H-COSY-NMR Spektrum (Abb. 33) des Asahi I-8124F Grundmaterials sind die Kreuzpeaks 1 die Kopplungen der Protonen 3 und 4. Die Peaks 2 bezeichnen die Kopplung der zwei Protonen an Stelle 2. Die Kreuzpeaks 3 und 4 beruhen auf Kopplungen zwischen aromatischen Protonen sowohl der Spacereinheit, als auch die Protonen 5, 6, 7 und 8 des Asahi I-8124F

Grundmaterials (Abb. 33). Bei den restlichen Kreuzpeaks handelt es sich um Kopplungen des Lösungsmittels NMP.

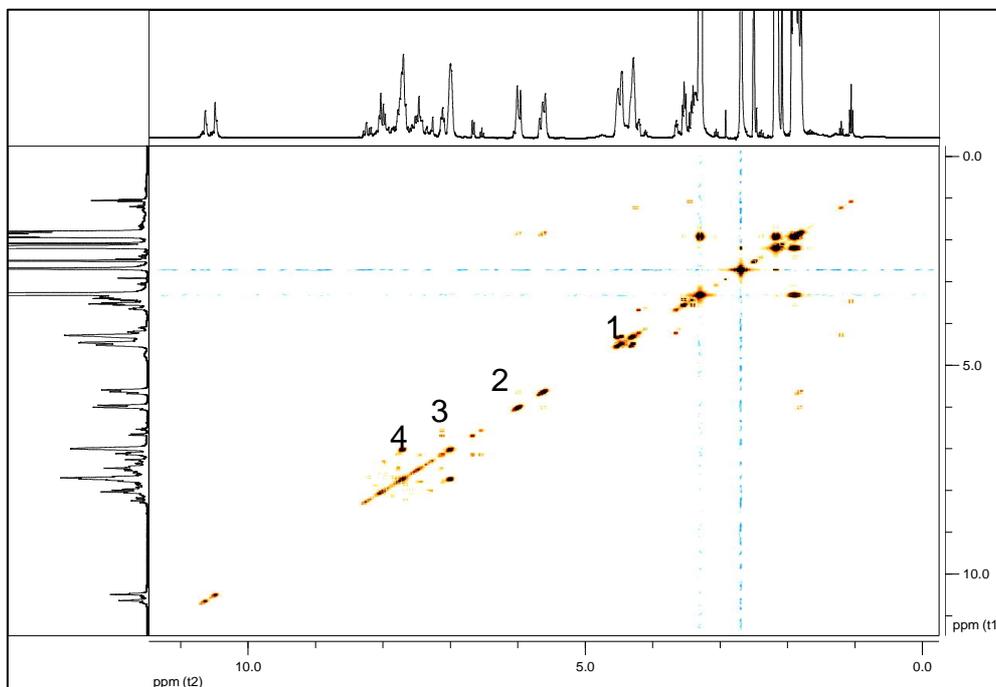


Abb. 33: H,H-COSY-NMR-Spektrum von Asahi I-8124F.

Die Peaks 2 des HSQC-NMR Spekturms des Asahi I-8124F Grundmaterials (Abb. 34) entsprechen den Resonanzen zwischen Proton 3 und 4 (Abb. 32) mit ihren zugehörigen Kohlenstoffen. Peaks 1 geben die Resonanzen von Kohlenstoff 1 (Abb. 32) von Asahi I-8124F. Die zwei Peaks bei 3 entsprechen den Resonanzen der zwei Protonen von Kohlenstoff 2 des Photovernetzlers. Bei den Peaks bei 4 handelt es um Resonanzen von aromatischen Protonen mit ihren zugehörigen Kohlenstoffen.

Das APT-NMR-Spektrum (Abb. 35) wurde aufgenommen, um die Vermutung, dass es sich bei den Peaks bei der chemischen Verschiebung von 111 ppm um eine $-CF_3$ Gruppe handeln könnte, zu bestätigen. Eine negative Auslenkung des Signlas im APT-Spektrum zeigt jedoch, dass es sich hierbei nicht um einen quartären Kohlenstoff handelte. Somit wurde diese Vermutung verworfen.

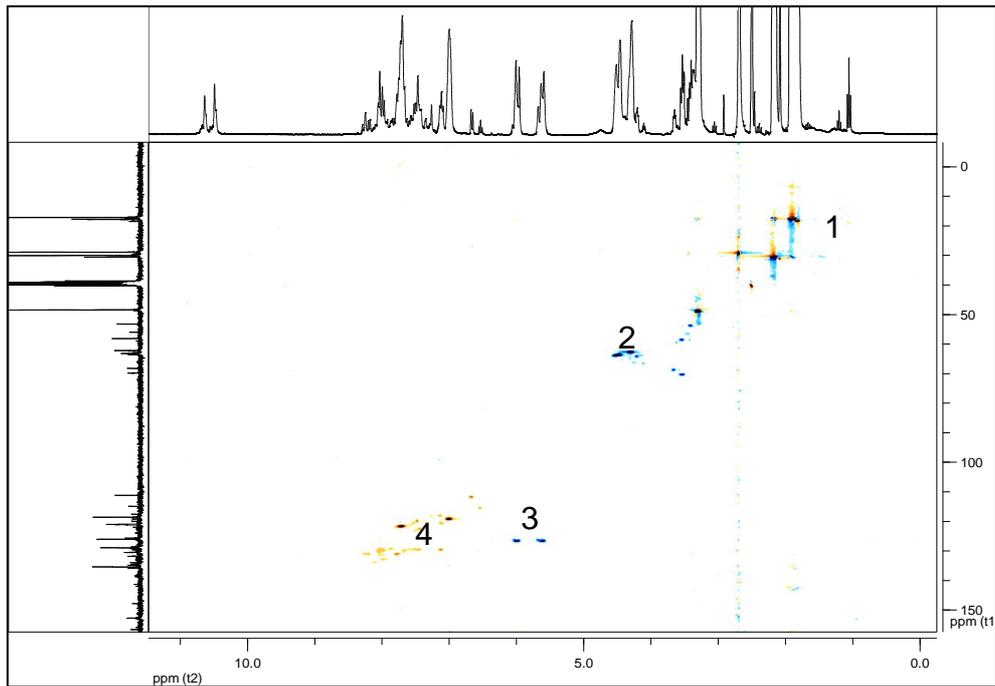


Abb. 34: HSQC-NMR-Spektrum von Asahi I-8124F.

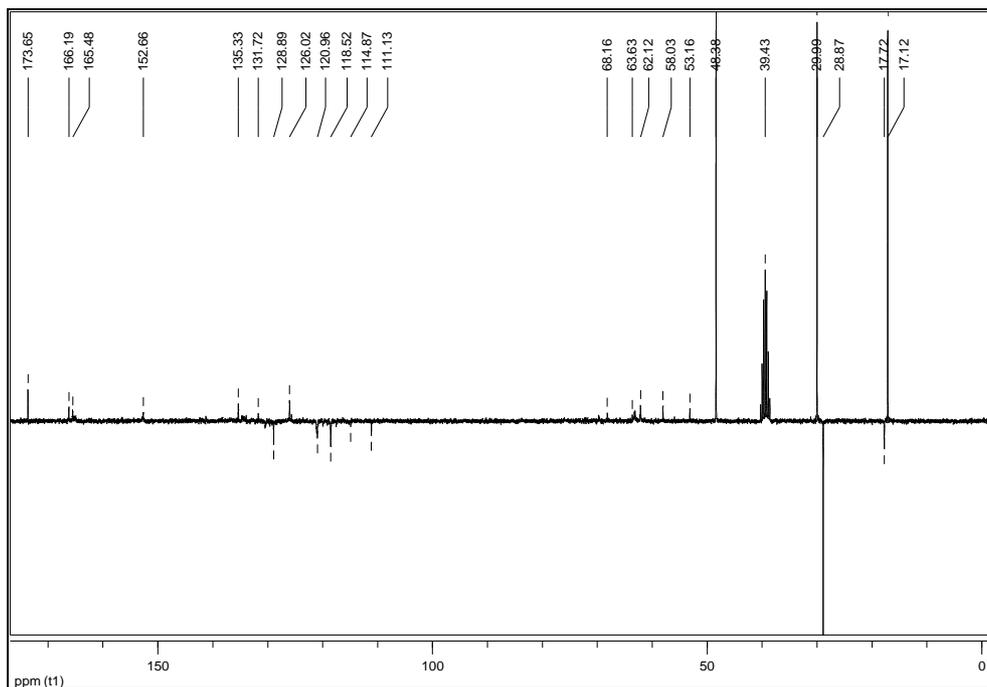


Abb. 35: APT-NMR-Spektrum von Asahi I-8124F.

Die Vergrößerung der aromatischen Einheit führt unweigerlich dazu, dass Asahi I-8124F im Verhältnis zum Durimide 7520 Material steifer sein muss. Dies führt dann zu einer schlechteren Haftung, da durch die Rigidität die Bindungsbildung

erschwert wird und es zu weniger Bindungspunkten kommt. Um diese Hypothese bestätigen zu können wurden zwei unterschiedliche Polyimide untersucht. Dadurch konnte die Vermutung, dass die Struktur einen Einfluss auf die Haftung hat, erhärtet werden.

4. Rasterkraftmikroskopie (AFM) Messungen

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie kann die Rauigkeit der Oberfläche bestimmt werden, darüber hinaus auch der Einfluss verschiedener Oberflächenprozessierungen auf dieselbe. Die Rauigkeit wird als wesentlicher Faktor für die Adhäsionsstärke angesehen, da bei größerer Rauigkeit zum einen eine größere Fläche und somit mehr Bindungstellen zur Verfügung stehen und zum anderen wird Mechanismus der mechanischen Verzahnung wahrscheinlicher wird. Alle Messungen wurden nach 1. Ordnung ($z=a+bx$) geflattet. Die Rauigkeit R_q wurde aus dem quadratischen Mittelwert der Höhengauslenkung errechnet. R_a ist das arithmetische Mittel der Höhengauslenkung. Bei R_{max} handelt es sich um den größten vertikalen Unterschied im gesamten Messbereich. Hier angegeben sind lediglich die Werte für R_q . R_a und R_{max} zeigen denselben Verlauf, mit abweichenden absoluten Werten. Die Werte für die Mikrorauigkeit ($1 \times 1 \mu\text{m}$ Fläche) von Probenserie A, Probenserie B und Probenserie C ohne A2 Prozess wurden nicht gemessen, sondern über eine Mittelung aus drei 1×1 Messungen in den $5 \times 5 \mu\text{m}$ Flächen errechnet.

4.1. Probenserie A und Probenserie B

Probenserie A und Probenserie B wurden aufgrund sehr ähnlicher Oberflächenbehandlungen und aus Gründen der Übersichtlichkeit zusammengefasst. Die Nummern z.B. A_01 bedeuten, dass es sich um die Probe Nummer 1 der Probenserie A handelt.

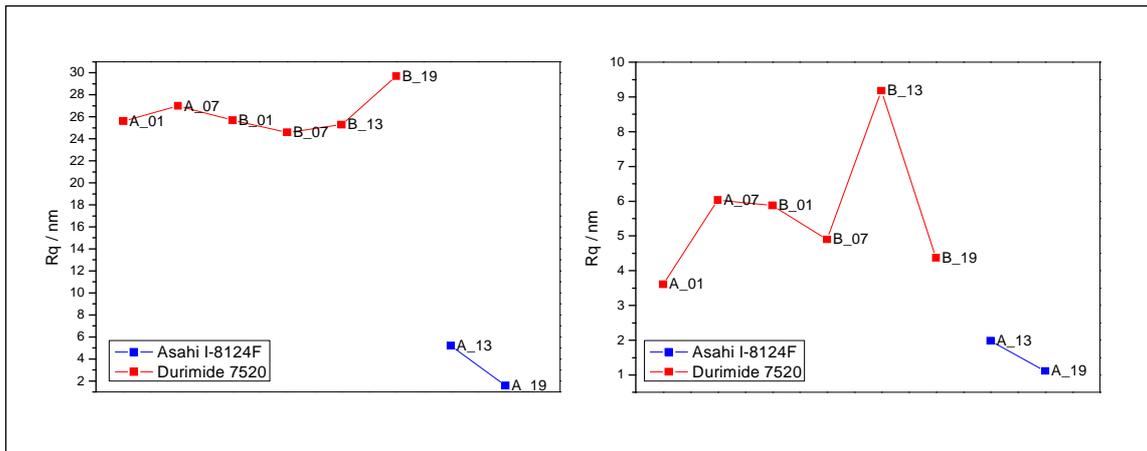


Abb. 36: Rauigkeiten der Proben aus Probenserie A und B. Links: 5x5 µm Fläche; rechts: 1x1 µm Fläche.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Rauigkeit bei einer 5x5 µm Fläche (Makrorauigkeit) bei Betrachtung eines Polyimidmaterials keine großen Abweichungen zeigt. Auffallend ist, dass, obwohl die Proben A_01 und A_13 sowie A_07 und A_19 dieselben Oberflächenprozessabfolgen durchlaufen sind (Abschnitt E.1), der Unterschied zwischen den verschiedenen Materialien erheblich ist (Abb. 36). So ist die Rauigkeit beim Ashai I-8124F Polyimid Proben A_13 und A_19 wesentlich geringer als bei den Durimide 7520 Proben A_01 und A_07. Weiters ist bei der Betrachtung der Rauigkeit bei der 1x1 µm Fläche (Mikrorauigkeit) der Wert der Probe B_13 mit der Argonplasma-Behandlung signifikant höher. In Abb. 37 sind die aufgenommen AFM-Bilder dargestellt.

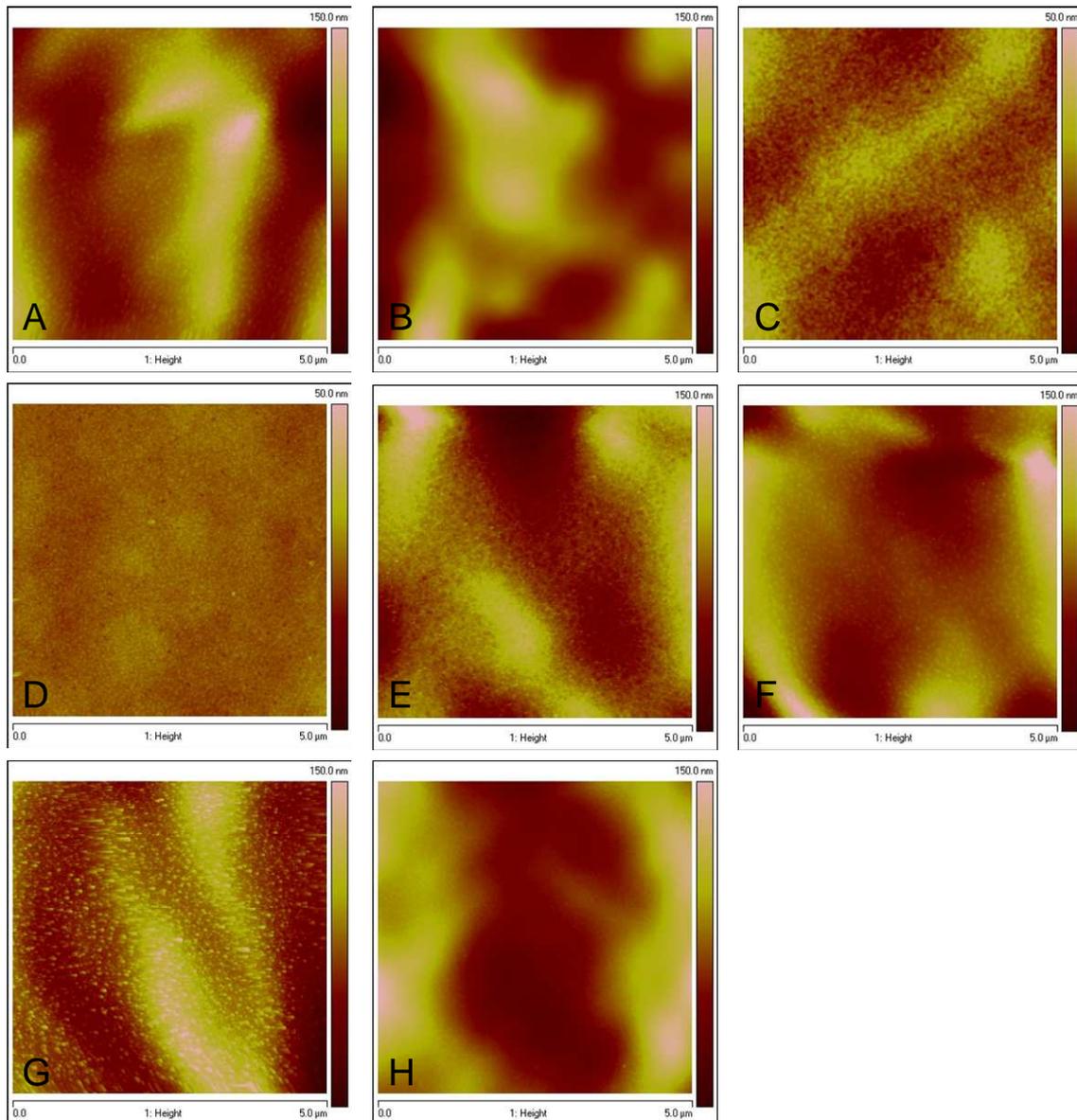


Abb. 37: AFM Höhenprofile einer 5x5 µm Fläche. A: Probe A_01, B: Probe A_07, C: Probe A_13, D: Probe A_19, E: Probe B_01, F: Probe B_07, G: Probe B_13 und H: Probe B_19.

4.2. Probenserie C

Bei Probenserie C wurden weitere Oberflächenbehandlungsprozesse (Abschnitt E.1.3) und zusätzlich der Einfluss des A2-Prozesses (Abschnitt E.1.6) auf die Rauigkeit untersucht. Es handelt sich bei der gesamten Probenserie um das Durimide 7520 Polyimid.

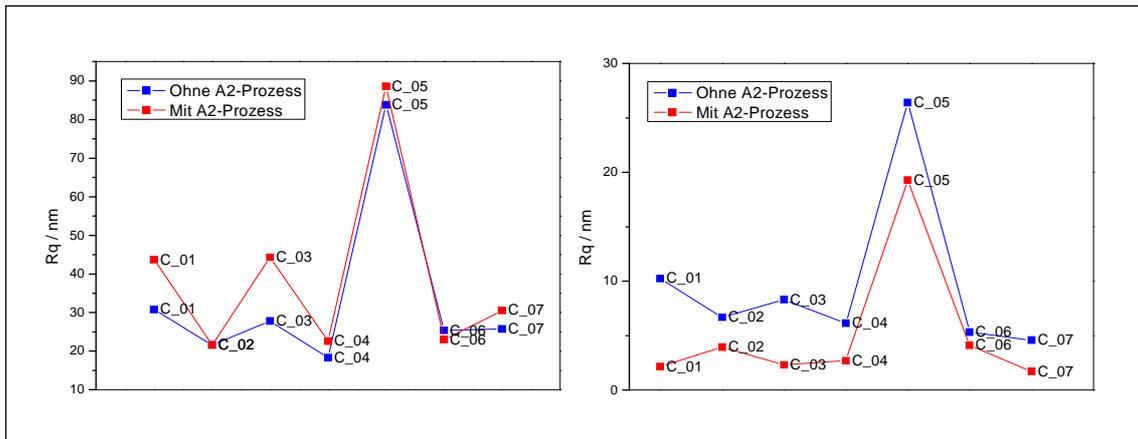


Abb. 38: Rauigkeiten der Proben aus Probenserie C. Links: 5x5 µm Fläche; rechts: 1x1 µm Fläche.

Bei den Proben aus Probenserie C konnte durch die Behandlung mittels A2-Prozess kein Einfluss auf die Rauigkeit der Probenoberfläche festgestellt werden (Abb. 38). Die größte Rauigkeit weist Probe C_05 auf, bei der eine Argonplasmabehandlung der Oberfläche vor dem Curing erfolgte. Im Gegensatz dazu weist Probe C_06 eine geringe Rauigkeit auf, obwohl es sich um denselben Argonplasmaprozess handelt, mit dem Unterschied, dass dieser erst nach dem Curing erfolgte. Dies zeigt deutlich, dass der Zeitpunkt des Curing einen wesentlichen Einfluss auf die Rauigkeit hat. In etwas geringerem Ausmaß ist dieser Effekt auch bei der Makrorauigkeit bei den Proben C_01 und C_02 sowie C_03 und C_04 zu beobachten. Der Einfluss der Plasmaleistung auf die Rauigkeit (C_01, C_02, C_03 und C_04 wurden der gleichen Plasmabehandlung unterzogen, C_03 und C_04 allerdings mit höherer Leistung) ist minimal.

4.3. Probenserie D

Probenserie D besteht aus dem Durimide 7520 und dem Asahi I-8124F Polyimid. Proben D_01 – D_12 sind aus dem Durimide 7520 Polyimid und D_13 – D_22 aus dem Asahi I-8124F Polyimid. Die Proben D_01 und D_13, D_04 und D_16, D_07 und D_16 sowie D_12 und D_22 haben jeweils dieselben Oberflächenprozesse erfahren (Abschnitt E.1.4). Zusätzlich wurden alle Proben noch dem A2-Prozess unterzogen. Die Proben der Probenserie D wurden zusätzlich noch für die Button-Shear-Tests verwendet.

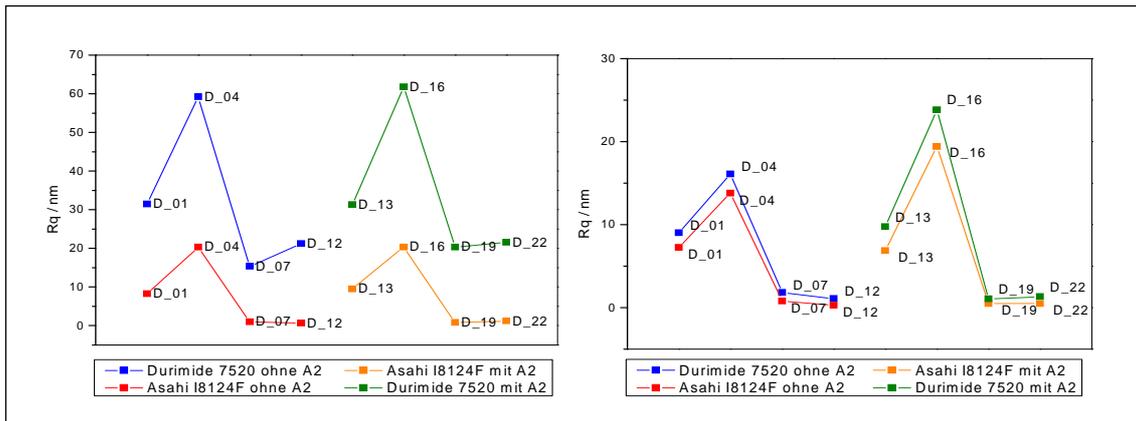


Abb. 39: Rauigkeiten der Proben aus Probenserie D. Links: 5x5 µm Fläche; rechts: 1x1 µm Fläche.

Los Probe D zeigt bei den unterschiedlichen Materialien (D_01- D_12 Durimide 7520 und D_13 – D_22 Asahi I-8124F), aber selben Oberflächenprozessen (D_01 und D_13: D_04 und D_16; D_07 und D_19; D_12 und D_22), denselben Verlauf (Abb. 39). Die Proben D_04 und D_16, die einem Argonplasmaprozess unterzogen wurden, weisen die größte Makrorauigkeitswerte innerhalb dieser Serie auf. Bei der Mikrorauigkeit sind jedoch die Maximalwerte beim Asahi I-8124F größer. Die Proben D_01 und D_13 zeigt sowohl bei der Mikro- als auch bei der Makrorauigkeit durchschnittliche Werte. Bei beiden erfolgt jeweils sowohl vor als auch nach dem Curing eine Oberflächenbehandlung.

4.4. Probenserie E

Bei Probenserie E handelt es sich ausschließlich um das Durimide 7520 Polyimid. Diese Probenserie ist von den Oberflächenbehandlungsprozessen (Abschnitt E.1.5) mit denen von Probenserie D zu vergleichen, einziger Unterschied war der Einsatz eines alternativen Plasmaätzung Passivierungsprozesses. Alle Proben der Probenserie wurden auch dem A2-Prozess unterzogen. Ebenso wie Probenserie D wurden die Proben der Probenserie E für die Button-Shear-Tests verwendet.

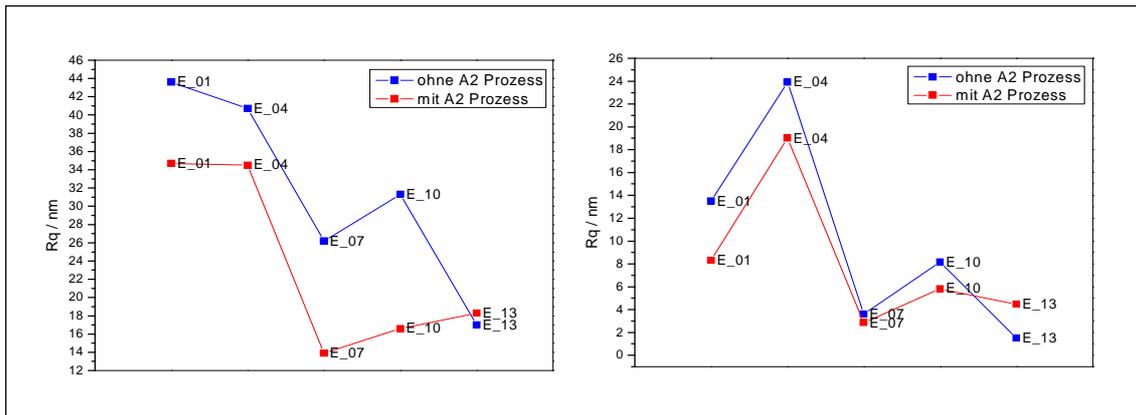


Abb. 40: Rauigkeiten der Proben aus Probenserie E. Links: 5x5 µm Fläche; rechts: 1x1 µm Fläche.

Die Proben E_01, E_07, E_04 und E_10 wurden der selben Prozessabfolge unterzogen, mit dem Unterschied, dass einmal das Plasmaätzen Passivierung vor dem Curing (bei Probe E_01 und E_04) und einmal nach dem Curing (Probe E_07 und E_10) erfolgt ist. Hier ist sowohl bei der Mikro- wie auch Makrorauigkeit zu sehen, dass die Rauigkeit größer ist, wenn das Plasmaätzen Passivierung vor dem Curing erfolgt (vergl. Probe E_01 und E_04) (Abb. 40). Bei der Mikrorauigkeit zeigt sich deutlich, dass die Kombination des Plasmaätzen Passivierung vor dem Curing mit einer Argonplasmabehandlung nach dem Curing die größten Rauigkeiten aufweist (Probe E_04). Erfolgt das Plasmaätzen Passivierung allerdings erst nach dem Curing, nimmt die Rauigkeit ab (Probe E_10). Weiters zeigt sich, dass das alleinige Plasmaätzen Passivierung vor dem Curing (Probe E_01) eine höhere Rauigkeit besitzt, als die Kombination des Plasmaätzen Passivierung nach dem Curing und der Argonplasmabehandlung (Probe E_10).

5. Oberflächenenergien

Mit Hilfe der Kontaktwinkelmessung sollte die Oberflächenenergien nach verschiedenen Oberflächenprozessen ermittelt und deren Einfluss auf die Haftung untersucht werden. Hierzu wurden die Kontaktwinkel mit verschiedenen Flüssigkeiten gemessen und aus diesen die Oberflächenenergie nach der Owens-Wendt-Rabel-Kaelble Methode bestimmt.

5.1. Probeserie A und Probeserie B

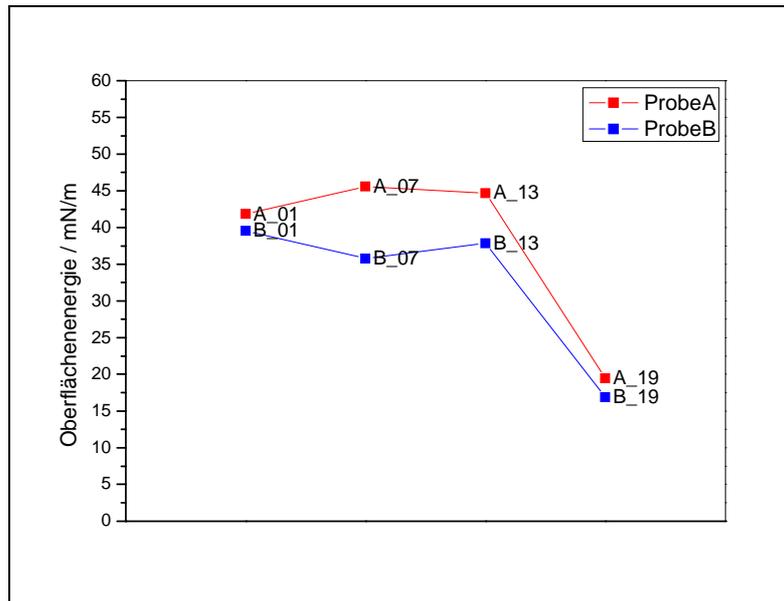


Abb. 41: Oberflächenenergien von Probeserie A und Probeserie B.

Die Proben A_01 und A_13 aus Probeserie A haben die Prozessabfolge Hardbake – Plasmaätzen – Plasmaätzen Passivierung – Curing durchlaufen. Bei den Proben A_07 und A_19 war die Prozessabfolge Curing – Plasmaätzen Passivierung. Bei den Proben A_01 und A_07 handelt es sich um Durimide 7520 und bei A_13 und A_19 um Asahi I-8124F. Auffallend ist, dass beim Asahi I-8124F Material die Oberflächenenergie bei Probe A_19 im Vergleich zu A_07 dem Durimide 7520 Material wesentlich geringer ist (Abb. 41). Dies ist auf die Einlagerung von Fluor während des Plasmaätzens in die Oberfläche zurückzuführen.

Bei Probeserie B wurden alle Wafer mit dem Durimide 7520 Material beschichtet. Bei Probe B_01, B_07, und B_13 wurde vor dem Cure – Prozess die Prozessabfolge Hardbake – Plasma Etch - Plasma Etch Passivierung durchgeführt, anschließend erfolgte bei B_01 ein Imide Recess, bei Nummer B_07 Plasmaätzen Aluminiumoxid (Ar/CF₄) und bei B_13 eine Plasmaätzung der Oberfläche (Ar/O₂). Bei B_19 startet die Prozessabfolge mit dem Cure – Prozess und einem anschließendem Plasmaätzen Passivierung (CF₄). Dies ist auch der Grund, warum Wafer Nummer 19 die geringste Oberflächenenergie

besitzt (Abb. 41), da kein Abtrag (Recess) der Fluoratome in der Oberfläche mehr stattfindet.

5.2. Probenserie C

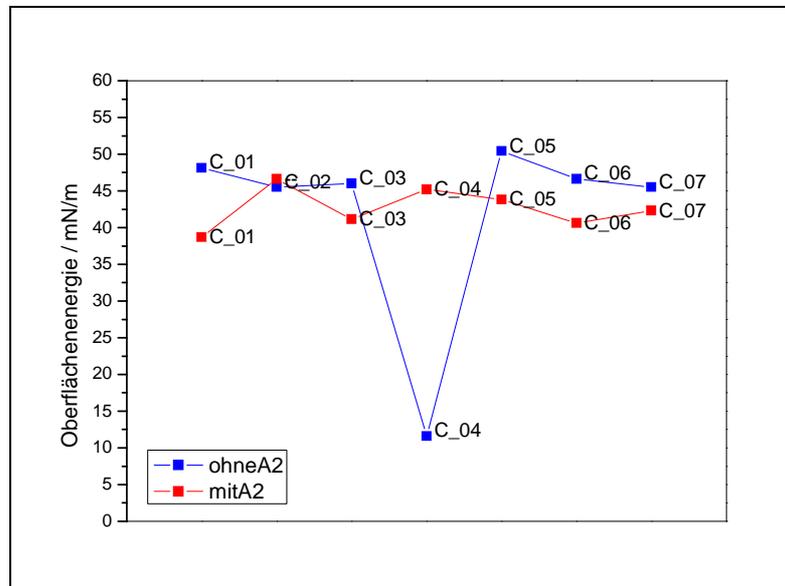


Abb. 42: Oberflächenenergien von Probenserie C.

Probenserie C besteht ausschließlich aus dem Durimide 7520 Polyimid. In Abb. 42 sind die Oberflächenenergien der Proben aus Probenserie C dargestellt. Auf den ersten Blick ist bei der Probenserie C der große Unterschied bei Probe C_04 zwischen „mit A2-Prozess“ und „ohne A2-Prozess“ auffallend. Hierfür konnte allerdings kein spezieller Grund ausgemacht werden. Zu erwarten wäre allerdings, dass Probe C_04 mit A2-Prozess denselben Verlauf hat wie die Probe ohne A2-Prozess, denn bei Probe C_04 wurde dieselbe Prozessabfolge wie bei Proben A_19 und B_19, Curing –Plasmaätzen (CF_4), durchgeführt und somit wäre eine niedrige Oberflächenenergie zu erwarten (Abb. 41). Es ist daher anzunehmen, dass es bei der Herstellung zu einer Probenvertauschung gekommen ist, da die Messwerte mehrfach überprüft wurden. Ansonsten ist die Oberflächenenergie bei erfolgtem A2-Prozess jeweils um einige mN/m kleiner. Dies ist allerdings bei Betrachtung der anderen Probenserien als nicht signifikant zu werten, da die Oberflächenenergien bei diesen mit und ohne A2-Prozess immer Werte in einem vergleichbaren Bereich aufweisen. Einmal

haben die Proben mit A2-Prozess und einmal die Proben ohne A2-Prozess die höhere Oberflächenenergie.

5.3. Probenserie D

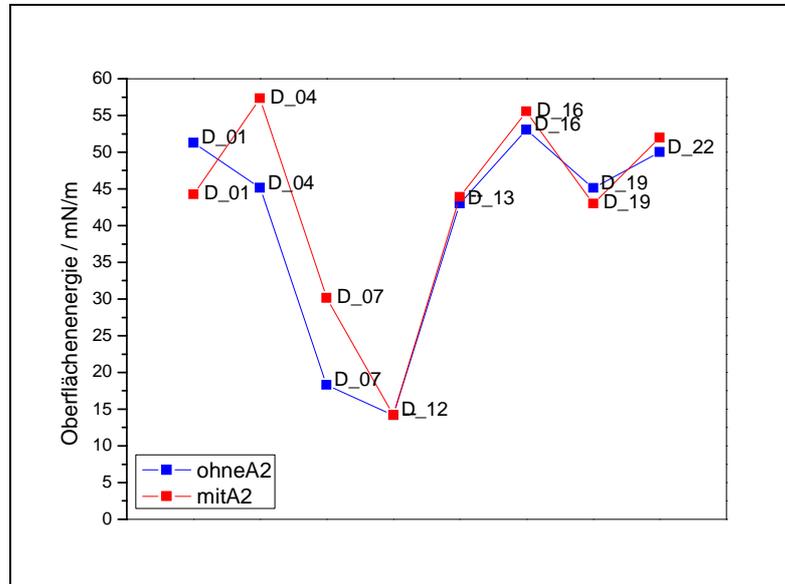


Abb. 43: Oberflächenenergien von Probenserie D.

Bei der Probenserie D bestehen Proben D_01 – D_12 aus dem Durimide 7520 und D_13 – D_22 aus dem Asahi I-8124F Material. Probe D_01 und D_13, D_04 und D_16, D_7 und D_19 sowie D_12 und D_22 haben jeweils dieselben Prozesse durchlaufen (Abschnitt E.1.4). Es konnte kein signifikanter Unterschied zwischen A2-prozessierten und nicht A2-prozessierten Proben erkannt werden (Abb. 43). Dies stimmt mit der vorhergehenden Probenserie (Probenserie C) überein. Vergleicht man die unterschiedlichen Materialien, die denselben Oberflächenbehandlungen unterzogen wurden, zeigt sich, dass beim Durimide 7520 Material (Proben D_01 bis D_12) der Einfluss auf die Oberflächenbeschaffenheit wesentlich größer als beim Asahi I-8124F Material (Proben D_13 bis D_22). Vor allem das Plasmaätzen (O_2/CF_4) nach dem Cure – Prozess wie bei Probe D_07 und D_12 führt zu einer deutlichen Erniedrigung der Oberflächenenergie, auch bei D_07, obwohl zusätzlich ein Recess durchgeführt wurde. Bei denselben Prozessen beim Asahi I-8124F Polyimid, Proben D_19 und D_22, ist die Absenkung der Oberflächenenergie wesentlich geringer. Der Vergleich der Proben D_01 und D_04 (O_2/CF_4 Plasma vor dem

Curing) mit den Proben D_07 und D_12 (O_2/CF_4 Plasma nach dem Curing) zeigt, dass das fluorhaltige Plasma nach dem Cure Prozess für die Absenkung der Oberflächenenergie verantwortlich ist.

5.4. Probenserie E

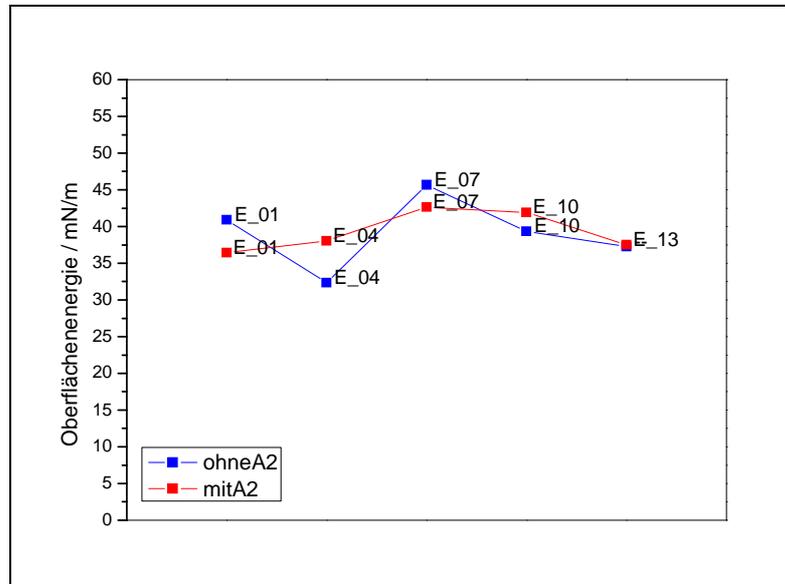


Abb. 44: Oberflächenenergien von Probenserie E.

Bei Probenserie E (E_01 bis E_10) wurde dieselbe Prozessabfolge wie bei Probenserie D (D_01 bis D_10) angewandt und bei beiden handelt es sich um das Durimide 7520 Polyimid. Jedoch wurde im Vergleich zu Probenserie D ein neuer experimenteller Passivierungsplasmaätzprozess verwendet und zusätzlich bei Probe E_13 nur dieser neue experimentell Plasmaätzprozess nach dem Curing angewandt. Es zeigt sich, dass dieser weniger Einfluss auf die Änderung der Oberflächenenergie nimmt (Abb. 44).

6. XPS Messungen

Mit der XPS-Messung sollte der Unterschied in der chemischen Natur der Oberfläche vor und nach erfolgtem A2-Prozess charakterisiert und dessen Einfluss auf die Haftung untersucht werden.

Die XPS-Messungen wurden von Herrn Georg Koller auf der Karl-Franzens-Universität Graz durchgeführt. Hierbei wurden Übersichtscans sowie Detailscans von C1s und N1s durchgeführt.

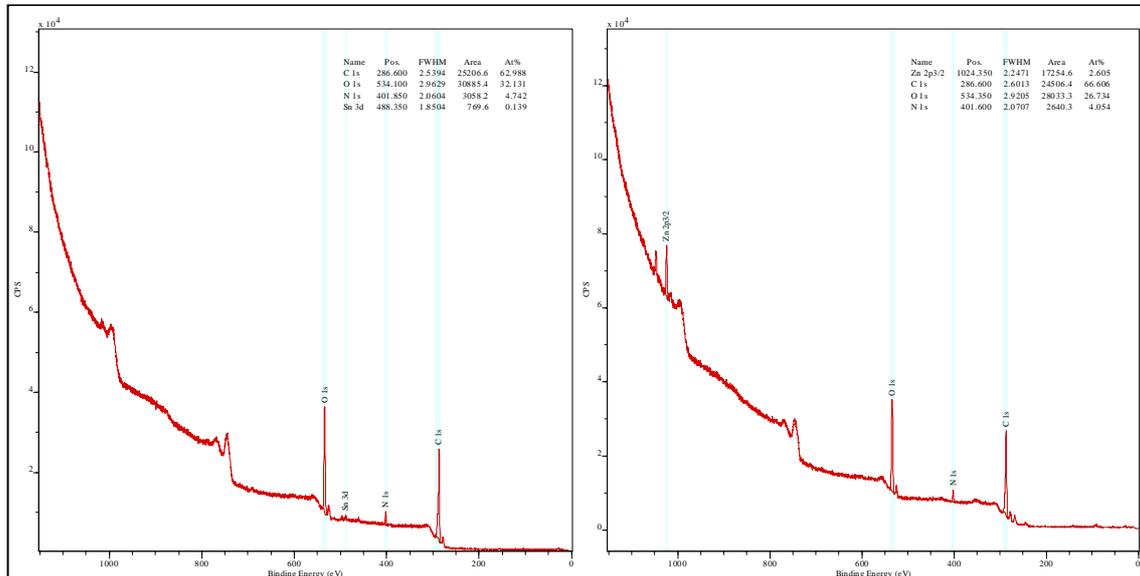


Abb. 45: XPS-Übersichtsscans von Probe D_04. Links: ohne A2-Prozess; rechts: mit A2-Prozess.

Tabelle 7: Prozentuelle Zusammensetzung von Probe D_04 ohne A2-Prozess und mit A2-Prozess.

ohne A2 Prozess gemessen [%]		mit A2 Prozess gemessen [%]	
C1s	62,99	C1s	66,61
O1s	32,13	O1s	26,73
N1s	4,74	N1s	4,05
Sn3d	0,14	Zn2p3/2	2,61

Bei den XPS-Übersichtsscans (Abb. 45) zeigt sich im wesentlichen die erwartete Zusammensetzung des Polyimids. Es konnte eine Verschiebung von rund 2 eV in Richtung höherer Bindungsenergien gegenüber den theoretischen Bindungsenergien beobachtet werden. Dies wird auf Aufladungseffekte zurückgeführt. Der offensichtlichste Unterschied zwischen der Probe mit A2-Prozess und der Probe ohne A2-Prozess ist die Anwesenheit von Zink bei der Durchführung des A2-Prozesses. Bei dem geringen Anteil an Zinn, der gefunden wurde, wenn kein A2-Prozess stattfand, dürfte es sich um eine

Verunreinigung handeln. Weiters wurden bei beiden Proben sowohl mit als auch ohne A2-Prozess geringe nicht quantifizierbare Spuren von Fluor gefunden, die mit großer Wahrscheinlichkeit von den Plasmaätzprozessen stammen dürften. Das Sinken der Sauerstoffkonzentration im Verhältnis zur Kohlenstoffkonzentration könnte eine der Ursachen für die schlechteren Haftungseigenschaften nach dem A2-Prozess sein, da dadurch weniger Stellen für eine Wasserstoffbrückenbindung zur Verfügung stehen.

Tabelle 8: Erwartete prozentuelle Zusammensetzung des Polyimids aufgrund dessen chemischer Struktur.

Zusammensetzung berechnet [%]	
C	70,98
N	7,53
O	21,49

Vergleicht man die gemessenen Zusammensetzungen (Tabelle 7) mit den aus der Strukturformel (Abb. 46) errechneten Werte (Tabelle 8), so erkennt man, dass der Kohlenstoff- und Stickstoffanteil bei den untersuchten Proben geringer, der Sauerstoffanteil jedoch höher ist. Dies ist durch die Anwendung eines O₂-haltigen Plasmas auf die Probe zu erklären.

In den hochaufgelösten Spektren der Kohlenstoff 1s Linie wurde die chemische Umgebung durch rechnergestütztes Fitten erfasst.

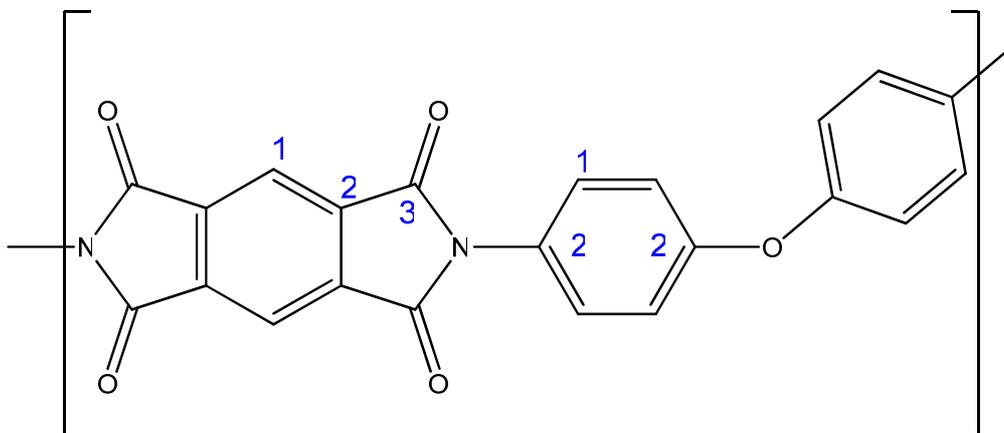


Abb. 46: Zuordnung der Bindungen des C1s Spektrums.

Tabelle 9: Zuordnung der Bindungstypen des C1s Spektrums.^[44]

Typ	Bindungsart	Bindungsenergie / eV
1	C-C ; C-H	286,5
2	C-N ; C _{aromat} -Imid ring ; C-O-C	287,9
3	C=O	289,8

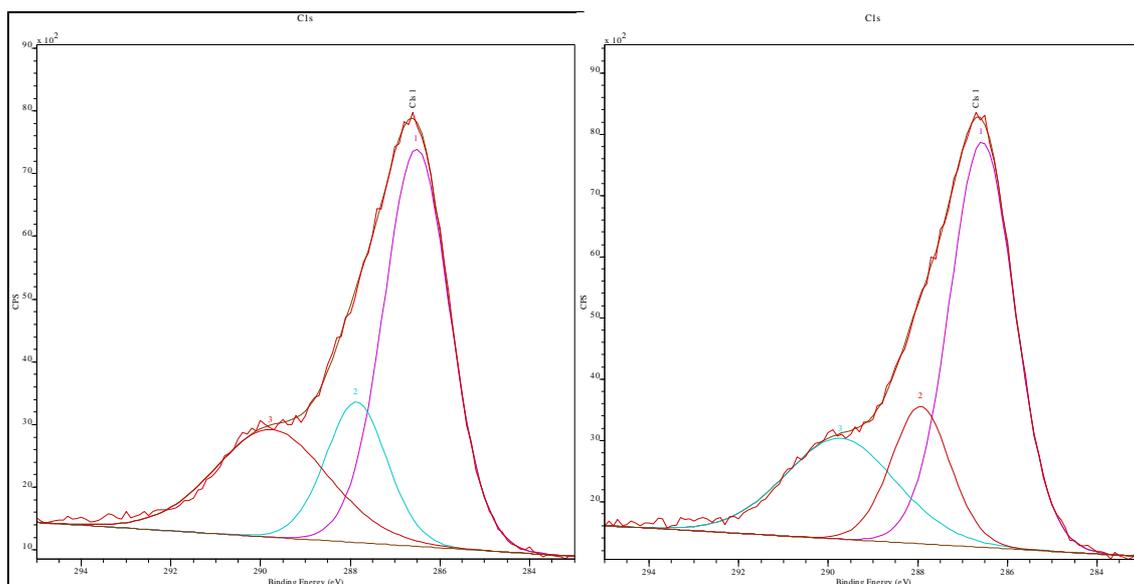
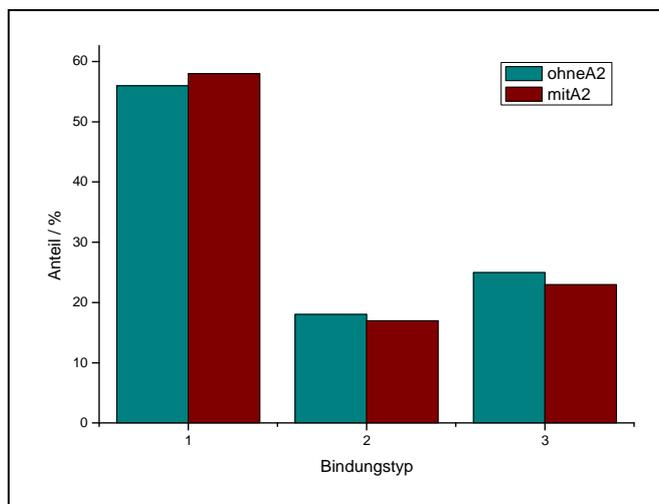
**Abb. 47:** XPS-Detailspektren C1s. Links: ohne A2-Prozess; rechts: mit A2-Prozess.

Abb. 47 zeigt die Detailspektren der C1s Linie mit und ohne A2-Prozess. In Tabelle 9 ist die Zuordnung der Fits dargestellt.

**Abb. 48:** Prozentuelle Zusammensetzung der C1s Spektren nach Bindungstypen.

Aufgrund der sehr geringen Unterschiede in der Zusammensetzung (Abb. 48) und der Analyse so nahe an der Auflösungsgrenze können hier keine weiteren Erkenntnisse bezüglich der Haftung gewonnen werden.

Bei den N1s Detailscans zeigte sich kein Unterschied zwischen den beiden Proben.

7. Shear-Tests

Die Shear-Tests wurden von Infineon durchgeführt. Dazu wurden 4 mm^2 große Pressmassenwürfel auf die Polyimidoberfläche aufgeschmolzen und anschließend abgeschert. Dies ist schematisch in Abb. 49 und Abb. 50 dargestellt.

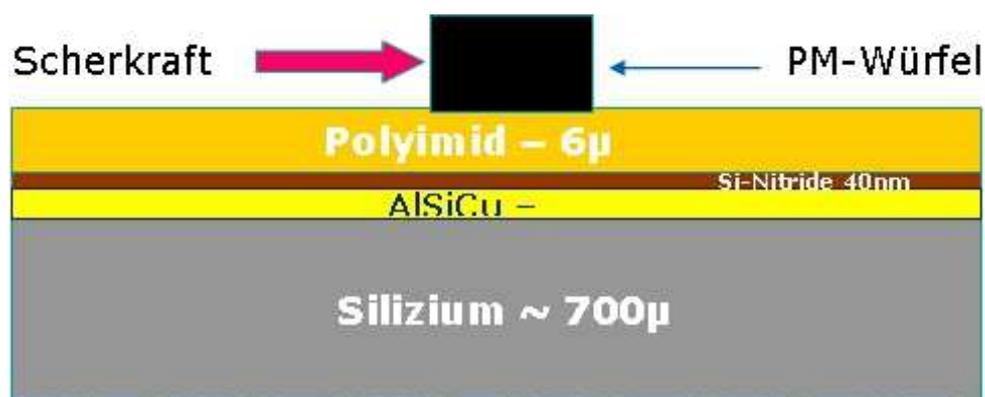


Abb. 49: Schema des Schertests.



Abb. 50: Ansicht von oben auf einen Pressmassenwürfel.

Vor der Messung der Scherkräfte wurden die Bauteile nach verschiedenen Methoden gestresst bzw. künstlich gealtert:

- initial: Kein A2-Prozess und keine künstliche Alterung bzw. Stress.
- initial & A2: Die Polyimidoberfläche wurde dem A2-Prozess ausgesetzt, aber es wurde keine künstliche Alterung bzw. Stressung durchgeführt.
- 192 h AC & A2: Die Polyimidoberfläche wurde dem A2-Prozess ausgesetzt und nach dem Molden für 96 Stunden bei 121 °C, 100% Luftfeuchtigkeit und 2 bar Druck gelagert.
- MSL 1 3*260 °C 100 TC: Die Polyimidoberfläche wurde dem A2-Prozess ausgesetzt. Anschließend erfolgte eine Feuchtelagerung bei 85 °C und 85% Luftfeuchtigkeit für 168 Stunden. Danach erfuhren die Bauteile 3-mal eine Lötshocksimulation mit einem definierten Profil bis 260 °C. Zum Schluss wurden die Proben mit 100 Temperaturzyklen von -55 bis +150 °C gestresst.

Von den Shear-Tests wurde erwartet, dass die initial Proben die größten und die mit initial & A2 die zweit größten Scherwerte aufweisen. Die niedrigsten Werte wurden bei den Proben, die nach dem 192 h AC & A2 Verfahren gestresst wurden, erwartet. Die Proben die dem Stress nach MSL 1 3*260 °C 100 TC ausgesetzt waren, sollten Scherwerte zwischen den Proben 192 h AC & A2 und initial & A2 liefern.

7.1. Pressmasse GMC700HC

Grundsätzlich ist bei der Scherwertmessung mit der Pressmasse GMC700HC (Abb. 51) zu erkennen, dass die „initial“ Haftung die größten Scherkräfte erreicht. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da hier kein künstlicher Stress auf das Bauteil ausgeübt wurde. Offensichtlich ist auch, dass der A2-Prozess die Scherkräfte im Vergleich zu den Proben ohne A2-Prozess signifikant verringert. Die Feuchtelagerung bei erhöhter Temperatur und Druck (192h AC & A2) ergibt die schlechteste Haftung.

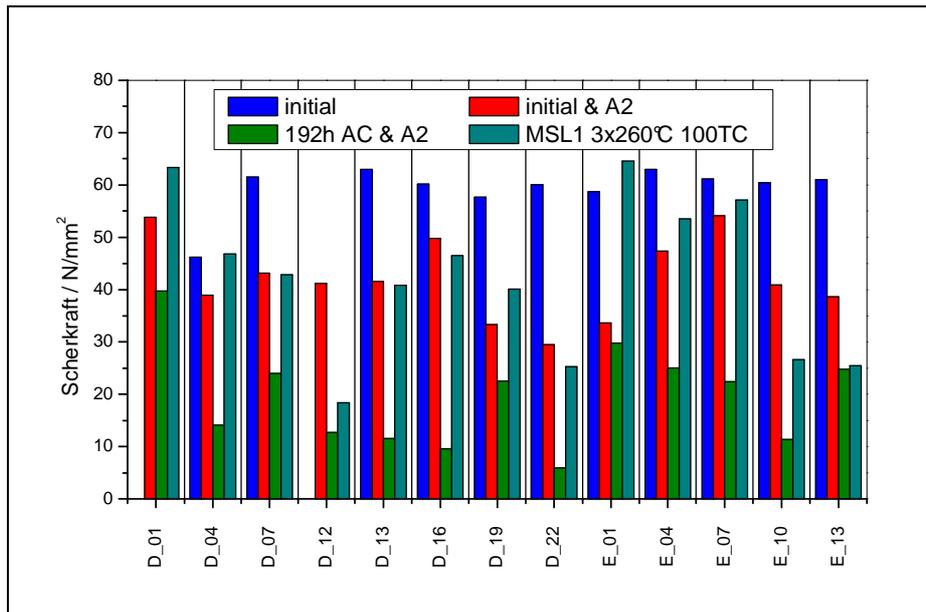


Abb. 51: Scherwerte der Pressmasse GMC700HC.

Bei der Feuchtelagerung nach MSL 1 sowie den Lötshocks und dem Stress durch 100 Temperaturzyklen von -55 bis +150 °C liegen die Scherwerte meist im Bereich der Scherwerte von initial & A2 und manchmal sogar darüber. Vergleicht man die unterschiedlichen Materialien mit denselben Oberflächenprozessen miteinander sieht man, dass das Asahi Material tendenziell geringere Werte aufweist. (D_01 bis D_07 Durimid 7520; D_13 bis D_22 Asahi I8124F, wobei D_01 und D_13, D_04 und D_16, D_07 und D_19 sowie D_12 und D_22 dieselbe Prozessierung erfahren haben).

7.2. Pressmasse CEL9220

Die Ergebnisse der Scherwerte mit der Pressmasse CEL9220 (Abb. 52) sind mit denen der vorhergehenden GMC700HC vergleichbar. Auffallend ist hier jedoch, dass die Werte mit MSL 1 Feuchtelagerung, 3-maliger Lötsimulation und 100 Temperaturzyklen, sehr oft die höchsten Scherwerte erzielen. Bei den Proben D_04, D_13 und E_04 sogar größere als bei initial. Für dieses völlig den Erwartungen widersprechenden Verhalten konnte keine Erklärung gefunden werden.

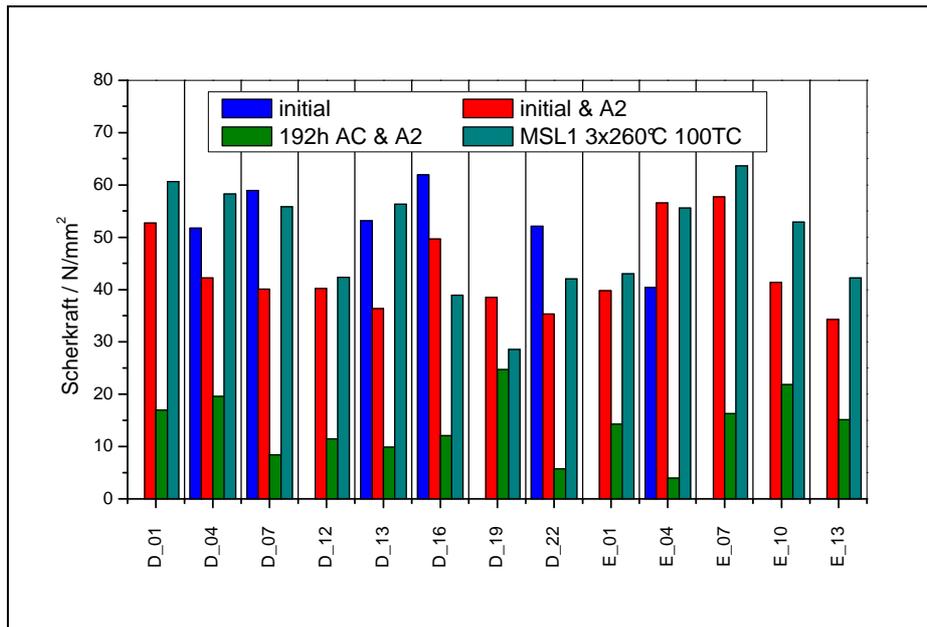


Abb. 52: Scherwerte der Pressmasse CEL9220.

8. Korrelation der analytischen Methoden

Sowohl die Infrarot-Spektroskopie- als auch die Kernspinresonanzspektroskopie-Analyse zeigen, dass das Asahi I-8124F Polyimid einen geringeren Imidisierungsgrad als das Durimide 7520 Polyimid aufweist. Bei den IR-Untersuchungen zeigt sich dies durch das Auftreten von Amid-Banden beim Asahi I-8124F Polyimid (Abschnitt E.2.2). Diese Banden treten beim Durimide 7520 Polyimid nicht auf. Die NMR-Untersuchung zeigte, dass die chemische Struktur vom Asahi I-8124F Polyimid im Vergleich zum Durimide 7520 Polyimid eine größere Rigidität besitzt (Abschnitt E.3). Die größere Rigidität ist ein Grund für den geringeren Imidisierungsgrad. Weiters erschwert sie auch die Bindung zur Pressmasse, da weniger Stellen für eine Bindung zur Verfügung stehen. Die Ergebnisse aus IR- und NMR-Analyse werden durch die Button-Shear-Tests (Abschnitt E.7) bestätigt, wo das Asahi I-8124F Material eine tendenziell schlechtere Haftung als das Durimide 7520 Polyimid zeigt.

Zwischen der mittels Rasterkraftmikroskopie ermittelten Rauigkeiten (Abschnitt E.4) und der mit dem Kontaktwinkelverfahren gemessenen Oberflächen-

energien (Abschnitt E.5) gibt es keinen Zusammenhang. Darüberhinaus ist kein Einfluss der Rauigkeit auf die Scherkräfte bei den Button-Shear-Tests zu erkennen. Bei der Oberflächenenergie sind tendenziell jene Proben, die sehr geringe Oberflächenenergien aufweisen, die, die bei den Button-Shear-Tests die geringsten Scherkräfte haben. Offensichtlich ist der Einfluss der Oberflächenenergie größer als jener der Rauigkeit.

Die Kombination der Ergebnisse aus der XPS- Messung (Abschnitt E.6) mit denen der Button-Shear-Tests zeigt, dass die durch den A2-Prozess (Abschnitt E.1.6) bedingte Verringerung des Sauerstoffgehalts an der Polyimidoberfläche, und damit eine Verringerung der für eine Wasserstoffbrückenbindung notwendigen Bindungstellen, zu einer signifikanten Verringerung der Scherkräfte führt. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass ein erheblicher Anteil der Haftung durch Wasserstoffbrückenbildung bedingt ist.

F. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit der Haftung zwischen einer Polyimid-Schicht und einer epoxid-basierten Pressmasse wie sie beim Packaging von mikroelektronischen Bauteilen zum Einsatz kommen. Immer wieder kommt es Aufgrund von Delaminationen zwischen diesen beiden Materialien zum Versagen des Bauteils. Um die Haftung und deren Mechanismus auf molekularer Ebene besser zu verstehen, lag der Fokus der Untersuchungen auf der Charakterisierung der Oberfläche der Polyimide nach den in der Produktion typisch vorkommenden Produktionsschritten.

Für die Untersuchung wurden Messungen der Oberflächenenergien mittels Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Die chemische Grundstruktur der Ausgangsmaterialien wurde mittels NMR untersucht. Die chemische Oberflächenbeschaffenheit wurde mit FTIR-ATR Spektroskopie und die physikalische mittels AFM charakterisiert. Um eine Korrelation der Analysen mit der Haftstärke zu erhalten, wurden Button-Shear-Tests durchgeführt.

Mit der NMR-Untersuchung konnte die vom Hersteller angegebene Struktur des Durimide 7520 bestätigt werden. Für die unbekannt Struktur des Asahi I-8124F Materials wurden mögliche Strukturvorschläge vorgeschlagen. Grundsätzlich zeigt die Struktur des Asahi I-8124F Materials eine große Ähnlichkeit mit der des Durimide 7520 Materials. So ist anzunehmen, dass derselbe Photovernetzer und dieselbe Spacereinheit als „Platzhalter“ zwischen den Imideinheiten verwendet werden. Allerdings besitzt das Asahi I-8124F Material mehr aromatische Protonen, was größere, rigidere Ketten ergibt und damit auch zu schlechteren Haftungseigenschaften führt.

Mit einer FTIR-ATR-Untersuchung der prozessierten Oberflächen konnten Unterschiede zwischen den zwei Materialien gezeigt werden. So dürfte der Imidisierungsgrad des Asahi I-8124F geringer sein als der des Durimid 7520 Materials. Bei den Pressmassen konnten keine aussagekräftigen Ergebnisse ermittelt werden, da der hohe SiO₂-Fülleranteil die Messergebnisse zu stark überlagert.

Bei der Analyse der Oberflächen-Morphologie mittels AFM wurde gezeigt, dass die Rauigkeit durch Ar-Plasmaprozesse, speziell wenn sie vor dem Aushärteprozess (Cure-Prozess) stattfinden, signifikant erhöht wird. Bei der Messung der Oberflächenenergien zeigt sich, dass O₂/CF₄-Plasmaprozesse ohne nachfolgenden Recess-Process die Oberflächenenergie deutlich herabsetzen und somit eine schlechte Benetzung gegeben ist.

Bei der XPS-Analyse der Oberfläche wurde gefunden, dass der A2 Prozess die Anwesenheit von Sauerstoffatomen an der Oberfläche verringert. Dies könnte der Grund für die wesentlich schlechtere Haftung nach Behandlung mit dem A2 Prozess sein, da wesentlich weniger Stellen für die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zur Verfügung stehen.

Bei den Button-Shear-Tests waren bei den initial Proben die Scherwerte am größten. Die Durchführung des A2-Prozesses senkte die Scherwerte schon erheblich. Bei der Druckfeuchtlagerung (2 bar, 100% Luftfeuchtigkeit und 120 °C) waren die Scherwerte bei beiden Pressmassen mit Abstand am niedrigsten. Die Werte für die MSL 1 Lagerung (85 °C und 85% Luftfeuchtigkeit für 168 h) mit anschließender 3-facher Lötsimulation und 100 Temperaturzyklen (-55 bis 150 °C) zeigten überraschend gute Werte. Vor allem bei der Pressmasse CEL9220 waren die Werte in drei Fällen sogar höher als bei der initial Messung.

Sowohl die IR- als auch die NMR Ergebnisse deuten auf einen geringeren Imidisierungsgrad und eine höhere Rigidität des Asahi I-8124F Polyimids hin. Dies wird durch tendenziell niedrigere Werte bei den Button-Shear-Tests bestätigt. Bei der Korrelation der Oberflächenenergie mit den Scherkräften der Button-Shear-Tests zeigt sich, dass Proben mit geringer Oberflächenenergie auch die geringsten Scherkräfte haben. Die XPS-Analyse zeigt, dass durch die Verringerung des Sauerstoffgehaltes an der Polyimidoberfläche und somit einer geringeren Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungsstellen die Scherkräfte abnehmen. Eine Korrelation der Rauigkeit mit den Ergebnissen der Button-Shear-Test wurde wider Erwarten nicht gefunden.

G. Abstract

The present work was dealing with the adhesion between the polyimide-layer and the mold compound as they are used in the packaging of microelectronic devices. Repeatedly failures of these devices occur due to delamination between these two materials. For a better understanding of the adhesion mechanism on a molecular layer, the focus of the analysis was put on the characterization of the surface of the polyimides after characteristic process steps, as they occur during production.

For the measurements of the surface energies, contact angle measurements were carried out. The chemical structure of the raw material was obtained by NMR measurements. The chemical surface properties were gained by FTIR-ATR-spectroscopy and the physical properties by AFM. For a correlation of the analyses button-shear-test were performed.

With NMR-analysis, the structure proposed by the manufacturer of Durimide 7520 was confirmed. For the structure of the Asahi I-8124F material, suggestions were given. Generally, the structure of the Asahi material is similar to the Durimide material. It is supposed that the same photo crosslinking agent and the same spacer unit between the imide units is present. The Asahi material, however possesses more aromatic protons. This leads to bigger, more rigid chains and, consequently, to worse adhesion properties.

The FTIR-ATR-analysis of the processed surfaces showed differences between the two polyimide materials. The imidisation rate of the Asahi I8124F material may be lower than that of the Durimide 7520 material. For the mold compounds, no significant results were found because of the high SiO₂-filler amount that is superposing the results.

The AFM surface analysis showed that roughness is considerably increased if an Ar-plasma-process is performed before the cure-process takes place.

During the measurement of surface-energies, it was found that an O₂/CF₄-plasma-process lowers the surface-energy and, hence, poorer wettability is given.

The XPS-analysis of the surface showed that the A2 process reduces the amount of oxygen atoms at the surface. This could be the reason for the lower adhesion after the A2 treatment because less sites for hydrogen bondings are available.

In button-shear-tests, the initial probes had the highest shear-values. After the A2-process was performed, the shear-values decreased considerably. With a pressure-humidity-storage (2 bar, 100% air moisture and 120 °C for 96 h), the shear-values were by far the lowest. The values after MSL 1 storage (85 °C and 85% air moisture for 168 h), followed by triple solder simulation and 100 temperature cycles (-50 to 150 °C) were surprisingly good, especially for the mould compound CEL9220, where in three cases the shear values were even higher than the initial ones. Unfortunately the results of the button-shear-tests did not correlate with the theoretical expectations.

As well IR as NMR results showed that the Asahi I-8124F polyimide has a lower imidization rate and a higher rigidity. This was confirmed by lower values of the button-shear-tests. A correlation of the surface energy with shear values showed that the shear values decreased with the corresponding surface energy.

XPS analysis showed that lower oxygen content of the polyimide surface and, hence, fewer hydrogen bonding sites lead to lower shear values. Contrary to one's expectations, there was no correlation between surface roughness and adhesion strength.

H. Experimententeil

1. *Materialien*

Die Materialien wurden von Infineon Villach zur Verfügung gestellt. Die gelieferten Proben wurden ohne weitere Behandlung analysiert, mit Ausnahme des Brechens in eine für die Analysegeräte angepasste Größe. Die Rohmaterialien Durimide 7520 und Asahi I-8124F wurden bei -18 °C gelagert.

2. *Analysemethoden*

2.1. FTIR Messung

Die Messung erfolgte auf dem Perkin Elmer Spectrum One Spektrometer mit einem Harrick ATR Aufsatz. Das Spektrum wurde im Bereich von 4000 cm^{-1} – 450 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} durchgeführt. Typischerweise wurden 128 bzw. 32 scans aufgezeichnet. Die Eindringtiefe (Messtiefe) der evaneszenten Welle beträgt 0,5 bis $5\text{ }\mu\text{m}$.^[45]

Es wurde lediglich eine qualitative Auswertung vorgenommen, da bei der Messung mit einem ATR Aufsatz die Bandenintensität immer auch vom Anpressdruck abhängt und dieser nicht reproduzierbar einstellbar ist. Typischerweise wurde versucht, den Anpressdruck auf $\sim 1\text{ kg}$ einzustellen.

2.1.1. FTIR-Spektren Probenserie A

Die IR-Spektren der Probenserie A sowie der Probenserie D mit A2.Prozess wurden bereits in Abschnitt E.2.2 diskutiert.

2.1.2. FTIR-Spektren Probenserie B

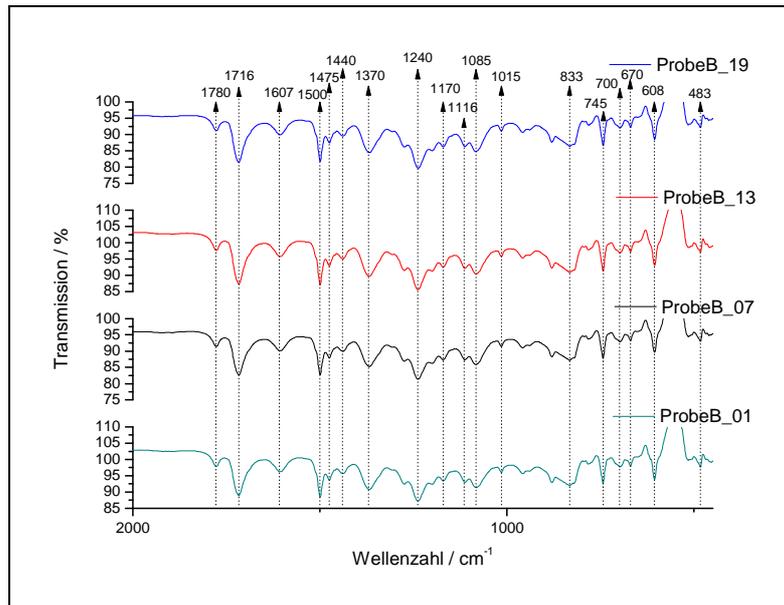


Abb. 53: IR-Spektren von Probenserie B (Durimide 7520 ohne A2 Prozess). 1780, m, ν (Imid I); 1716, vs, ν (Imid I); 1607 – 1440, v, ν (C=C arom.); 1370, s, ν (C-N-C); 1240, s, ν (C-O-C); 1170, w, ν (Phenyl-N-C); 1116, w, ν (N-R₃); 1085, m, ν (C-O-C); 1015, w, ν (p-Benzyl); 833, s, ν (p-Benzyl); 745, s, ν (N-H); 700, w, ν (N-H); 670, w, ν (N-C-O); 608, m, ν (p-Benzyl); 520, w, ν (p-Benzyl).

2.1.3. FTIR-Spektren Probe C

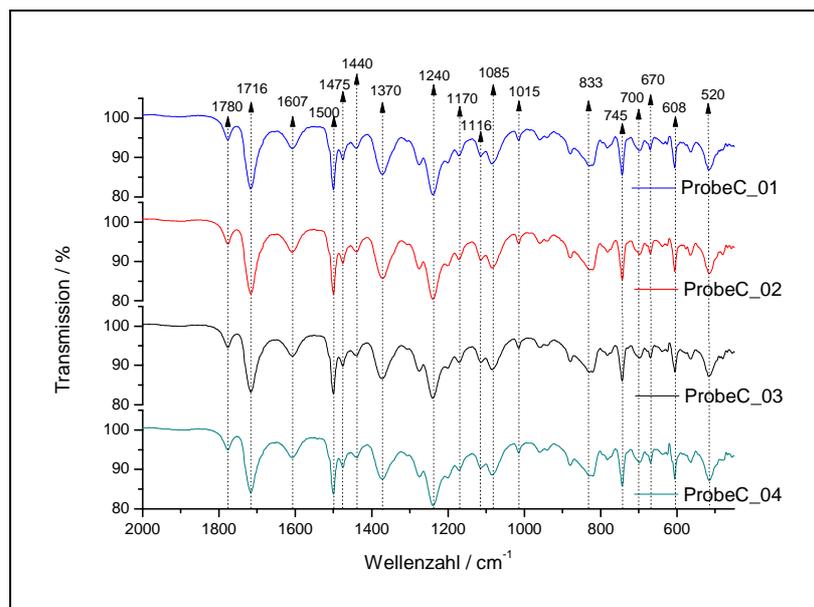


Abb. 54: IR-Spektren von Probenserie C (Durimide 7520 ohne A2 Prozess). 1780, m, ν (Imid I); 1716, vs, ν (Imid I); 1607 – 1440, v, ν (C=C arom.); 1370, s, ν (C-N-C); 1240, s, ν (C-O-C); 1170,

w, ν (Phenyl-N-C); 1116, w, ν (N-R3); 1085, m, ν (C-O-C); 1015, w, ν (p-Benzyl); 833, s, ν (p-Benzyl); 745, s, ν (N-H); 700, w, ν (N-H); 670, w, ν (N-C-O); 608, m, ν (p-Benzyl); 520, w, ν (p-Benzyl).

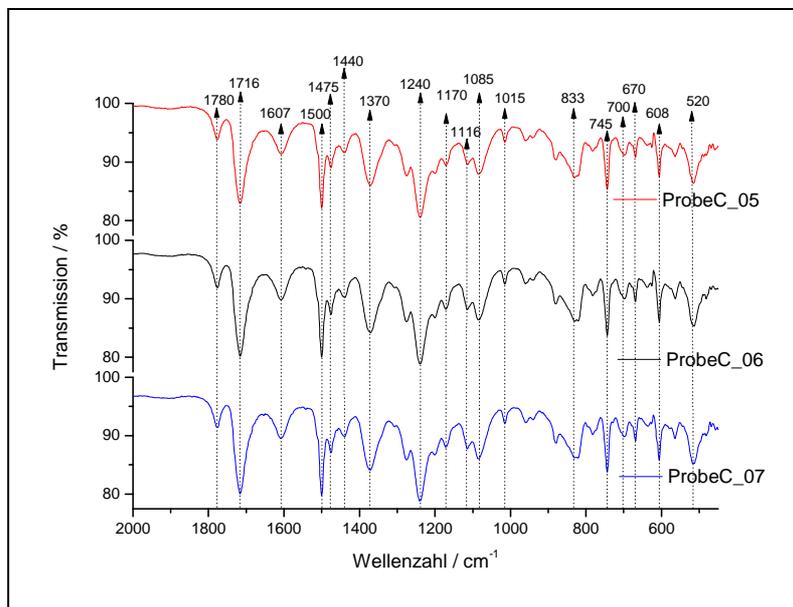


Abb. 55: IR-Spektren von Probenserie C (Durimide 7520 ohne A2 Prozess). 1780, m, ν (Imid I); 1716, vs, ν (Imid I); 1607 – 1440, v, ν (C=C arom.); 1370, s, ν (C-N-C); 1240, s, ν (C-O-C); 1170, w, ν (Phenyl-N-C); 1116, w, ν (N-R3); 1085, m, ν (C-O-C); 1015, w, ν (p-Benzyl); 833, s, ν (p-Benzyl); 745, s, ν (N-H); 700, w, ν (N-H); 670, w, ν (N-C-O); 608, m, ν (p-Benzyl); 520, w, ν (p-Benzyl).

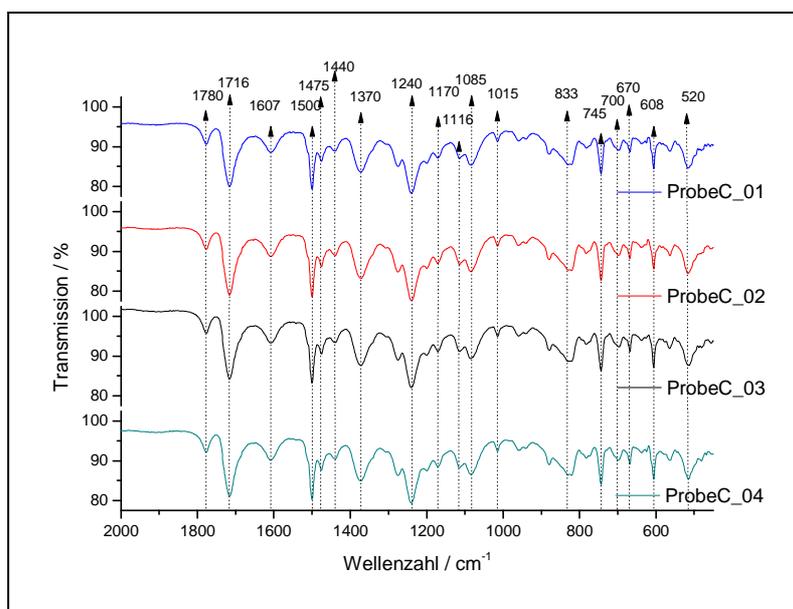


Abb. 56: IR-Spektren von Probenserie C (Durimide 7520 mit A2 Prozess). 1780, m, ν (Imid I); 1716, vs, ν (Imid I); 1607 – 1440, v, ν (C=C arom.); 1370, s, ν (C-N-C); 1240, s, ν (C-O-C); 1170,

w, $\nu(\text{Phenyl-N-C})$; 1116, w, $\nu(\text{N-R3})$; 1085, m, $\nu(\text{C-O-C})$; 1015, w, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 833, s, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 745, s, $\nu(\text{N-H})$; 700, w, $\nu(\text{N-H})$; 670, w, $\nu(\text{N-C-O})$; 608, m, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 520, w, $\nu(\text{p-Benzyl})$).

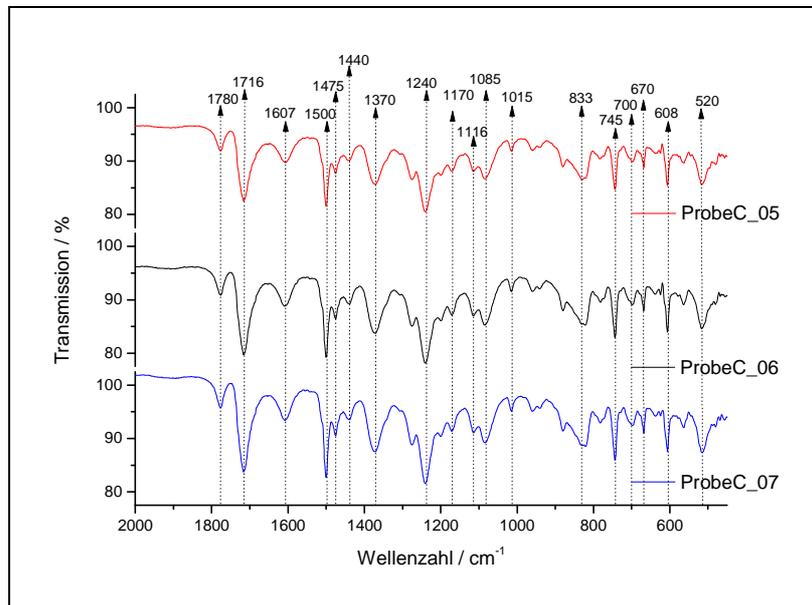


Abb. 57: IR-Spektren von Probenserie C (Durimide 7520 mit A2 Prozess). 1780, m, $\nu(\text{Imid I})$; 1716, vs, $\nu(\text{Imid I})$; 1607 – 1440, v, $\nu(\text{C=C arom.})$; 1370, s, $\nu(\text{C-N-C})$; 1240, s, $\nu(\text{C-O-C})$; 1170, w, $\nu(\text{Phenyl-N-C})$; 1116, w, $\nu(\text{N-R3})$; 1085, m, $\nu(\text{C-O-C})$; 1015, w, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 833, s, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 745, s, $\nu(\text{N-H})$; 700, w, $\nu(\text{N-H})$; 670, w, $\nu(\text{N-C-O})$; 608, m, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 520, w, $\nu(\text{p-Benzyl})$).

2.1.4. FTIR-Spektren Probe D

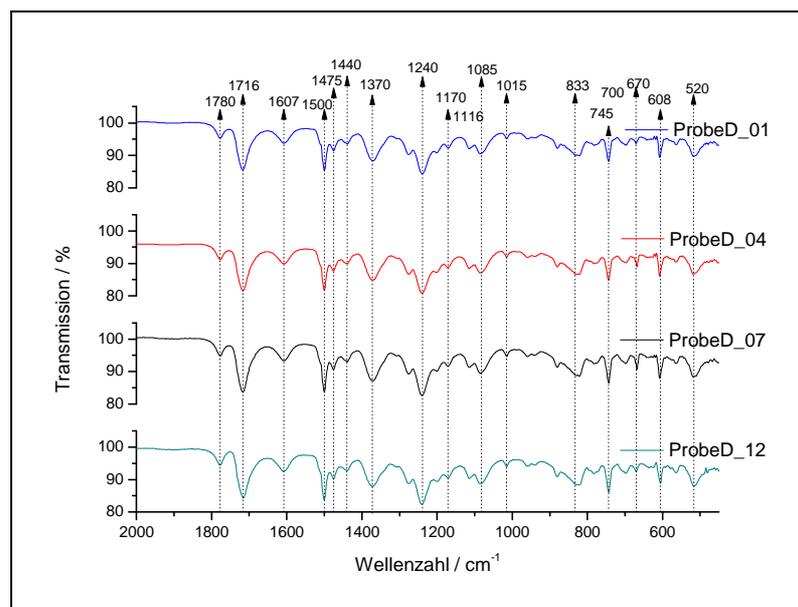


Abb. 58: IR-Spektren von Probe D (Durimide 7520 ohne A2 Prozess). 1780, m, $\nu(\text{Imid I})$; 1716, vs, $\nu(\text{Imid I})$; 1607 – 1440, v, $\nu(\text{C=C arom.})$; 1370, s, $\nu(\text{C-N-C})$; 1240, s, $\nu(\text{C-O-C})$; 1170, w,

$\nu(\text{Phenyl-N-C})$; 1116, w, $\nu(\text{N-R}_3)$; 1085, m, $\nu(\text{C-O-C})$; 1015, w, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 833, s, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 745, s, $\nu(\text{N-H})$; 700, w, $\nu(\text{N-H})$; 670, w, $\nu(\text{N-C-O})$; 608, m, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 520, w, $\nu(\text{p-Benzyl})$.

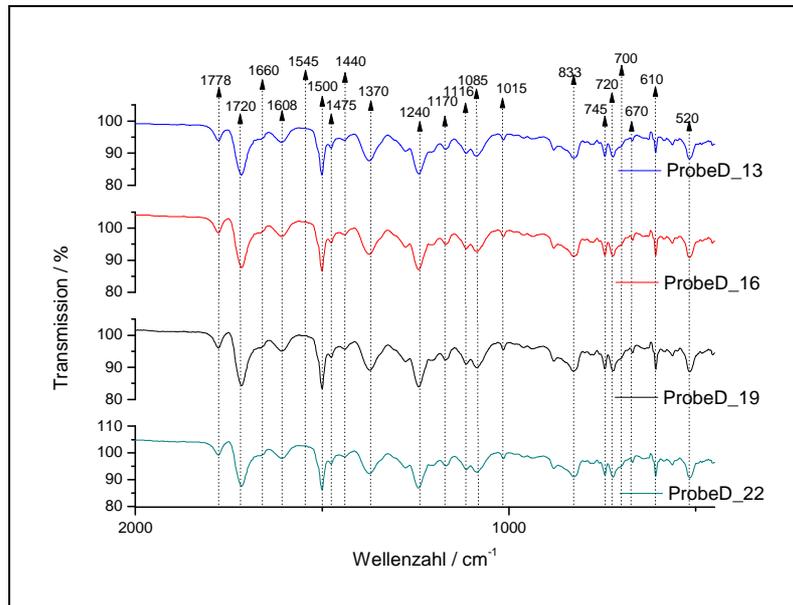


Abb. 59: IR-Spektren von Probenserie D (Asahi-I8124F ohne A2 Prozess). 1778, m, $\nu(\text{Imid I})$; 1720, vs, $\nu(\text{Imid I})$; 1660, w, $\nu(\text{Amid C=O})$; 1608, m, $\nu(\text{C=C arom.})$; 1545, w, $\nu(\text{Amid II})$; 1500 – 1440, v, $\nu(\text{C=C arom.})$; 1370, s, $\nu(\text{C-N-C})$; 1240, s, $\nu(\text{C-O-C})$; 1170, w, $\nu(\text{Phenyl-N-C})$; 1116, w, $\nu(\text{N-R}_3)$; 1085, m, $\nu(\text{C-O-C})$; 1015, w, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 833, s, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 745, s, $\nu(\text{N-H})$; 720, s, $\nu(\text{Amid IV})$; 700, w, $\nu(\text{N-H})$; 670, w, $\nu(\text{N-C-O})$; 610, m, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 520, w, $\nu(\text{p-Benzyl})$.

2.1.5. IR-Spektren Probe E

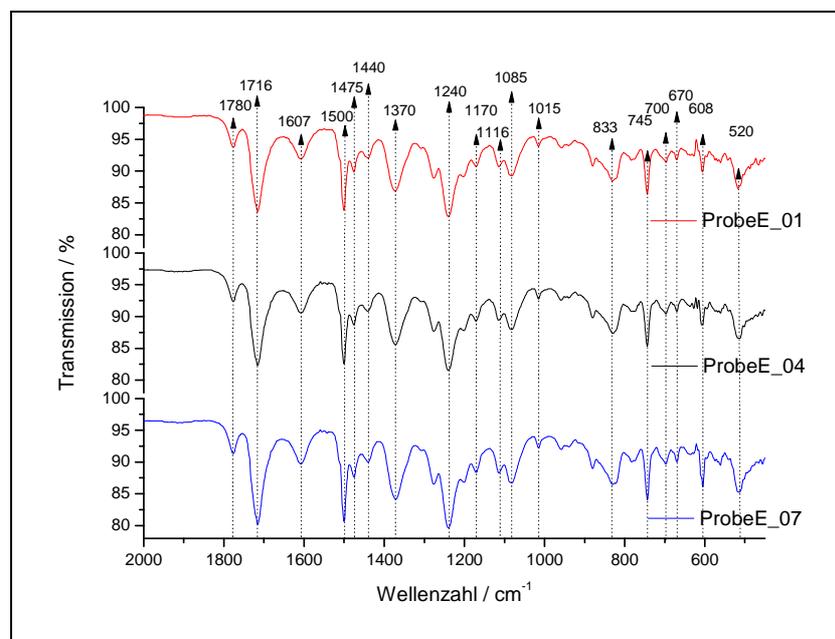


Abb. 60: IR-Spektren von Probenserie E (Durimide 7520 ohne A2 Prozess). 1780, m, $\nu(\text{Imid I})$; 1716, vs, $\nu(\text{Imid I})$; 1607 – 1440, v, $\nu(\text{C=C arom.})$; 1370, s, $\nu(\text{C-N-C})$; 1240, s, $\nu(\text{C-O-C})$; 1170,

w, $\nu(\text{Phenyl-N-C})$; 1116, w, $\nu(\text{N-R3})$; 1085, m, $\nu(\text{C-O-C})$; 1015, w, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 833, s, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 745, s, $\nu(\text{N-H})$; 700, w, $\nu(\text{N-H})$; 670, w, $\nu(\text{N-C-O})$; 608, m, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 520, w, $\nu(\text{p-Benzyl})$.

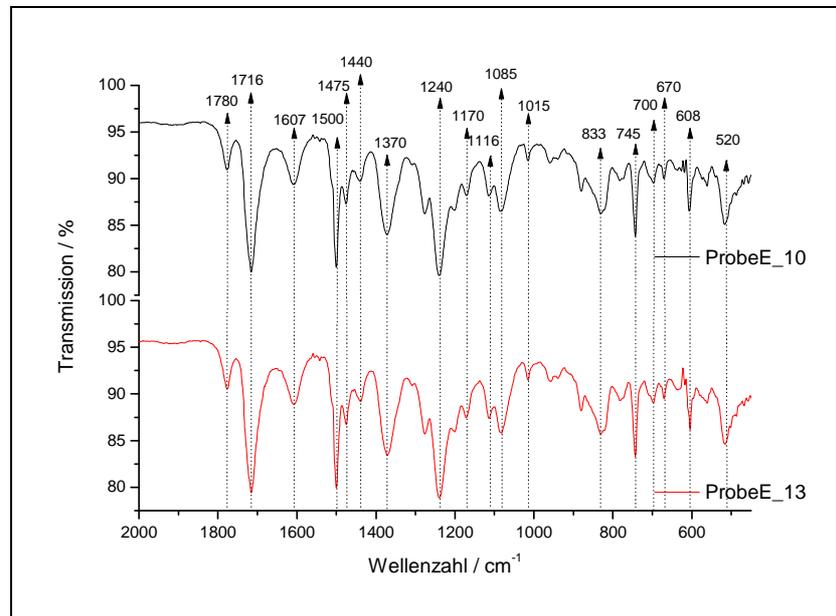


Abb. 61: IR-Spektren von Probenserie E (Durimide 7520 ohne A2 Prozess). 1780, m, $\nu(\text{Imid I})$; 1716, vs, $\nu(\text{Imid I})$; 1607 – 1440, v, $\nu(\text{C=C arom.})$; 1370, s, $\nu(\text{C-N-C})$; 1240, s, $\nu(\text{C-O-C})$; 1170, w, $\nu(\text{Phenyl-N-C})$; 1116, w, $\nu(\text{N-R3})$; 1085, m, $\nu(\text{C-O-C})$; 1015, w, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 833, s, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 745, s, $\nu(\text{N-H})$; 700, w, $\nu(\text{N-H})$; 670, w, $\nu(\text{N-C-O})$; 608, m, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 520, w, $\nu(\text{p-Benzyl})$.

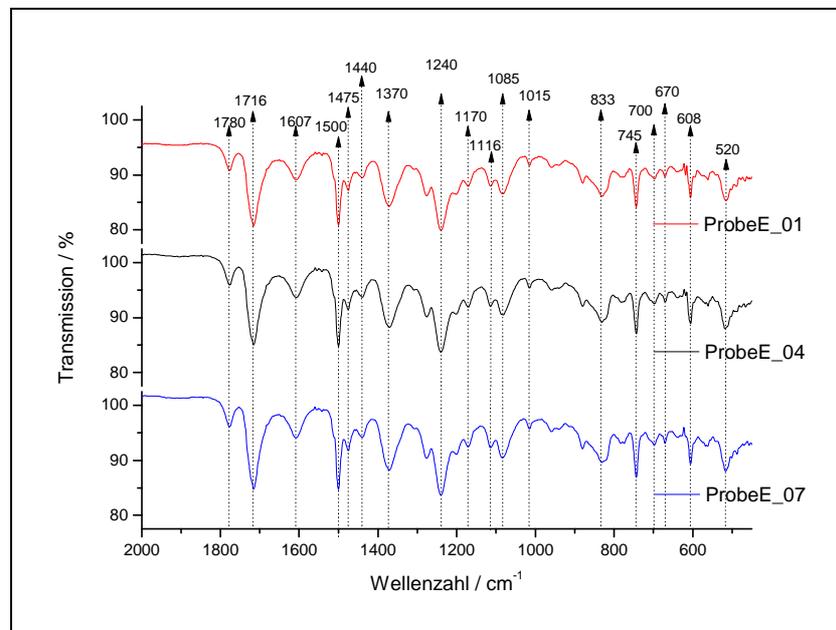


Abb. 62: IR-Spektren von Probenserie E (Durimide 7520 mit A2 Prozess). 1780, m, $\nu(\text{Imid I})$; 1716, vs, $\nu(\text{Imid I})$; 1607 – 1440, v, $\nu(\text{C=C arom.})$; 1370, s, $\nu(\text{C-N-C})$; 1240, s, $\nu(\text{C-O-C})$; 1170, w, $\nu(\text{Phenyl-N-C})$; 1116, w, $\nu(\text{N-R3})$; 1085, m, $\nu(\text{C-O-C})$; 1015, w, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 833, s, $\nu(\text{p-Benzyl})$.

Benzyl); 745, s, $\nu(\text{N-H})$; 700, w, $\nu(\text{N-H})$; 670, w, $\nu(\text{N-C-O})$; 608, m, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 520, w, $\nu(\text{p-Benzyl})$.

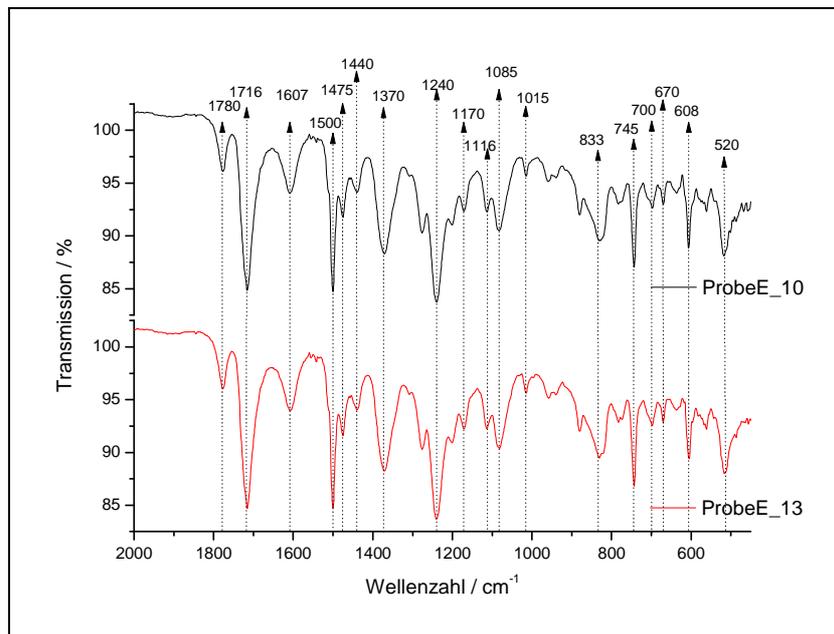


Abb. 63: IR-Spektren von Probenserie E (Durimide 7520 ohne A2 Prozess). 1780, m, $\nu(\text{Imid I})$; 1716, vs, $\nu(\text{Imid I})$; 1607 – 1440, v, $\nu(\text{C=C arom.})$; 1370, s, $\nu(\text{C-N-C})$; 1240, s, $\nu(\text{C-O-C})$; 1170, w, $\nu(\text{Phenyl-N-C})$; 1116, w, $\nu(\text{N-R3})$; 1085, m, $\nu(\text{C-O-C})$; 1015, w, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 833, s, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 745, s, $\nu(\text{N-H})$; 700, w, $\nu(\text{N-H})$; 670, w, $\nu(\text{N-C-O})$; 608, m, $\nu(\text{p-Benzyl})$; 520, w, $\nu(\text{p-Benzyl})$.

2.2. NMR Messungen

Die Messungen erfolgten auf dem Bruker Avance III 300 MHz Spektrometer. Die Proben wurden in Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst. Um die Verbindung durch die im Grundmaterial vorhandenen Lösungsmittelpeaks eindeutig identifizieren zu können, wurde auch N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) sowie 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) in DMSO vermessen. Zur Strukturaufklärung wurden ^1H -, ^{13}C -, COSY-, HSQC- sowie APT-NMRs durchgeführt.

2.2.1. ^1H -NMR NMP

^1H NMR von NMP. ^1H NMR (δ , 20 °C, DMSO, 300 MHz): 3.36 (s, H_2O); 3.30 (t, 2H, NMP $\text{CH}_2\text{-NR}_2$), 2.69 (s, 3H, NMP $\text{CH}_3\text{-NR}_2$), 2.50 (s, 0.2H, DMSO), 2.17 (t, 2H, NMP $\text{CH}_2\text{-C=ON}$), 1.90 (p, 2H, NMP $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2$).

2.2.2. NMR Hydroxyethylmethacrylat

¹H-NMR Hydroxyethylmethacrylat. ¹H NMR (δ, 20 °C, DMSO, 300 MHz): 6.06 – 5.67 (d, 2H, CH₂=CHR₂), 4.83 (t, 0.97H, CH₂-OR), 4.1 (t, 1.96H, CH₂-OH), 3,61 (q, 1.99H, OH-R), 2.5 (s, 0.5H, DMSO), 1.88 (s, 2.98H, CH₃-R).

¹³C-NMR von 2-Hydroxyethylmethacrylat. ¹³C NMR (δ, 20 °C, DMSO, 300 MHz): 166.58 (s, 1C, COOR), 135.89 (s, 1C, CR₂=CH₂), 125.58 (s, CH₂=CR₂), 66.07 (s, CH₂-OR), 58.91 (s, CH₂R-OH), 39.43 (h, 2C, DMSO), 17.93 (s, 1C, CH₃R).

2.2.3. XPS-Messung

Die XPS-Messungen wurden von Herrn Georg Koller am Institut für Physik der Karl-Franzens-Universität Graz durchgeführt.

Die Ergebnisse der XPS-Messung sind im Abschnitt E.6 angeführt.

2.2.4. Button-Shear-Tests

Die Button-Shear-Test und die künstliche Alterung wurden von Infineon in Regensburg durchgeführt.

Die Ergebnisse der Button-Shear-Tests sind im Abschnitt E.7 angeführt.

2.3. AFM Messungen

Die Messungen wurden auf einem VEECO AFM mit Nanoscope V durchgeführt. Die verwendeten Spitzen waren aus SiO₂ und die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur und Normaldruck.

2.3.1. AFM Aufnahmen Probenserie A und Probenserie B

Die Aufnahmen zu Probenserie A und Probenserie B sind in Abschnitt E.4.1 angeführt.

2.3.2. AFM Aufnahmen Probenserie C

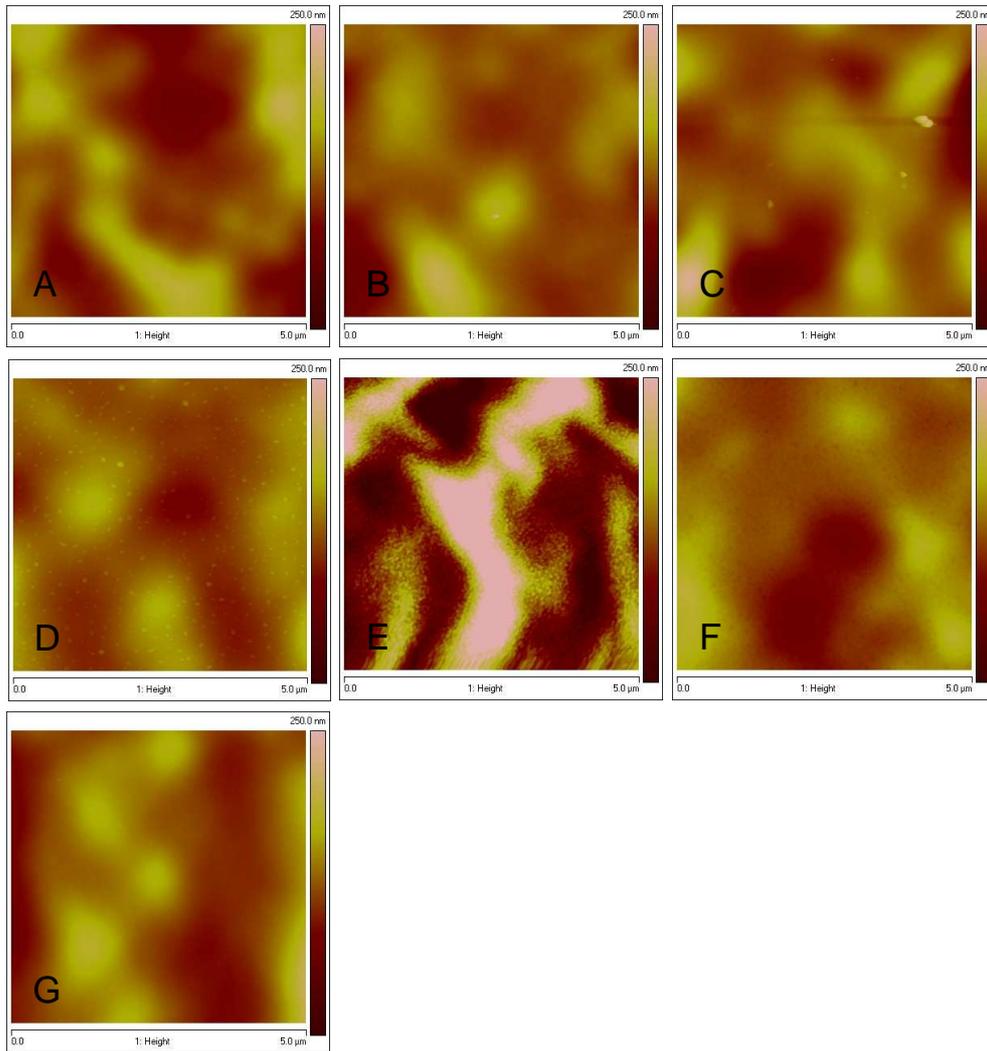


Abb. 64: AFM Höhenprofile einer 5x5μm Fläche der Probenserie C ohne A2 Prozess. Bei Bild A handelt es sich um Probe C_01, B ist Probe C_02, C ist Probe C_03, D ist Probe C_04, E ist Probe C_05, F ist Probe C_06 und G ist Probe C_07.

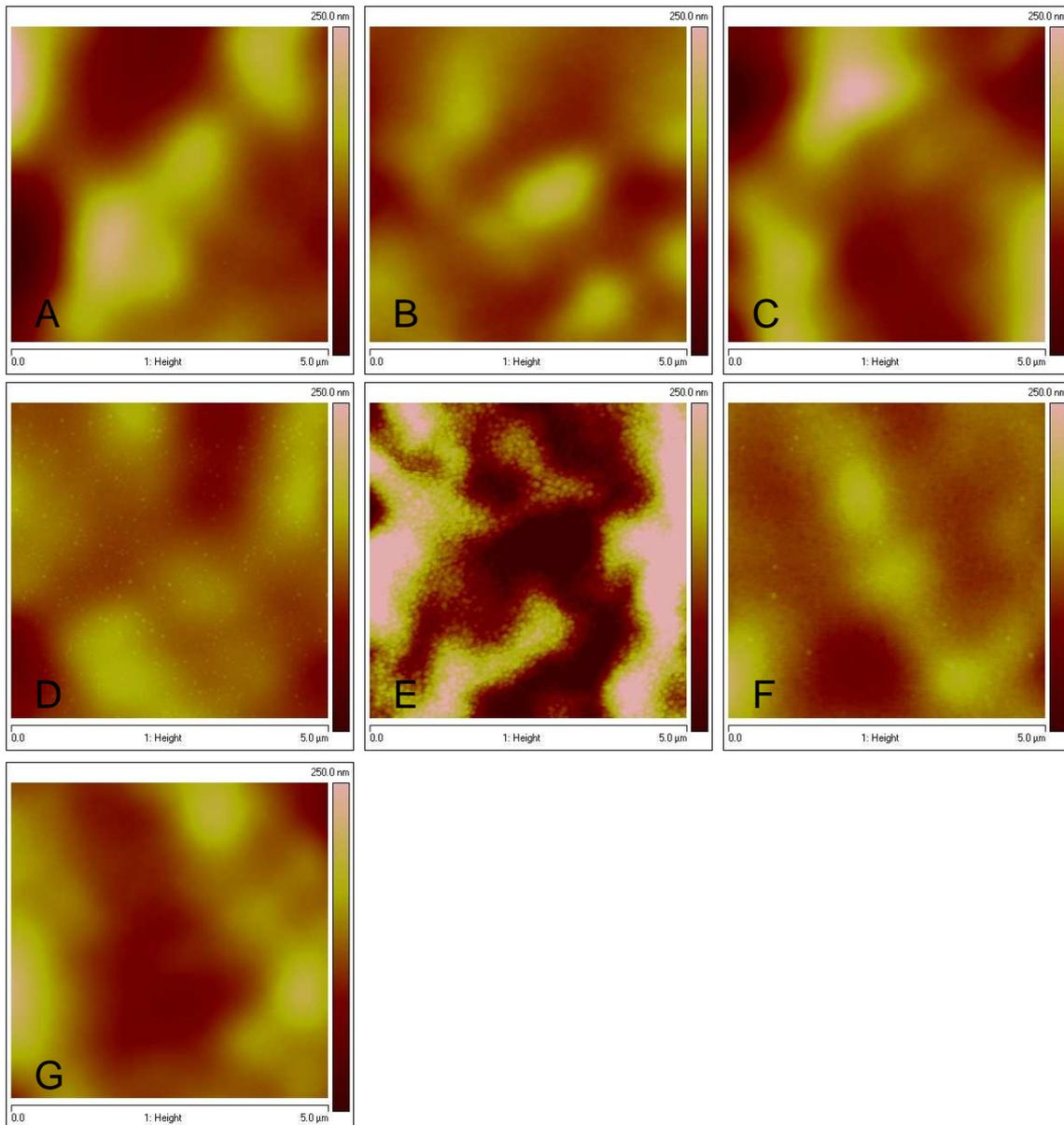


Abb. 65: AFM Höhenprofile einer 5x5 μm Fläche der Probenreihe C mit A2 Prozess. Bei Bild A handelt es sich um Probe C_01, B ist Probe C_02, C ist Probe C_03, D ist Probe C_04, E ist Probe C_05, F ist Probe C_06 und G ist Probe C_07.

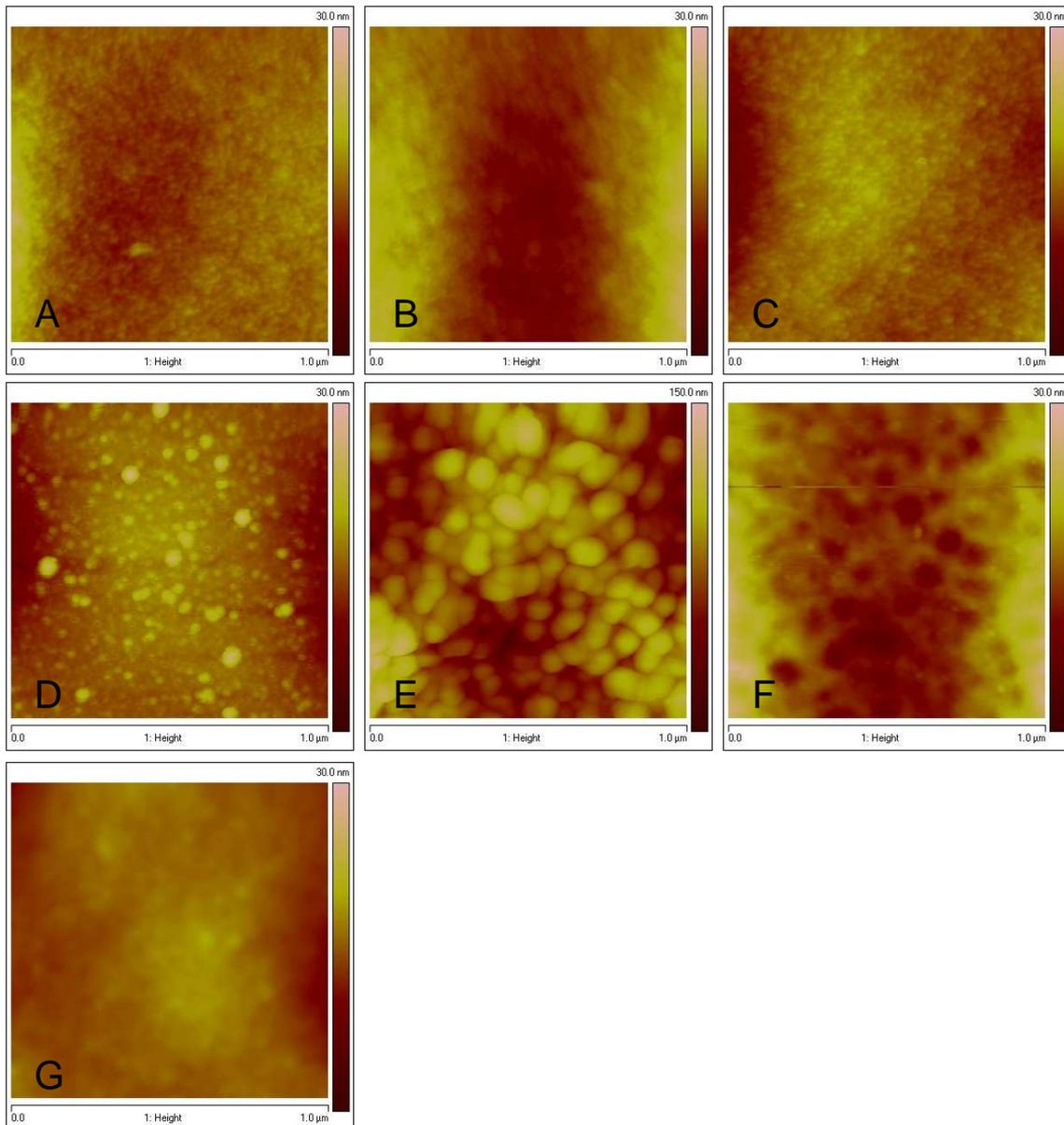


Abb. 66: AFM Höhenprofile einer 1x1 μm Fläche der Probenreihe C mit A2 Prozess. Bei Bild A handelt es sich um Probe C_01, B ist Probe C_02, C ist Probe C_03, D ist Probe C_04, E ist Probe C_05, F ist Probe C_06 und G ist Probe C_07.

2.3.3. AFM Aufnahmen Probenserie D

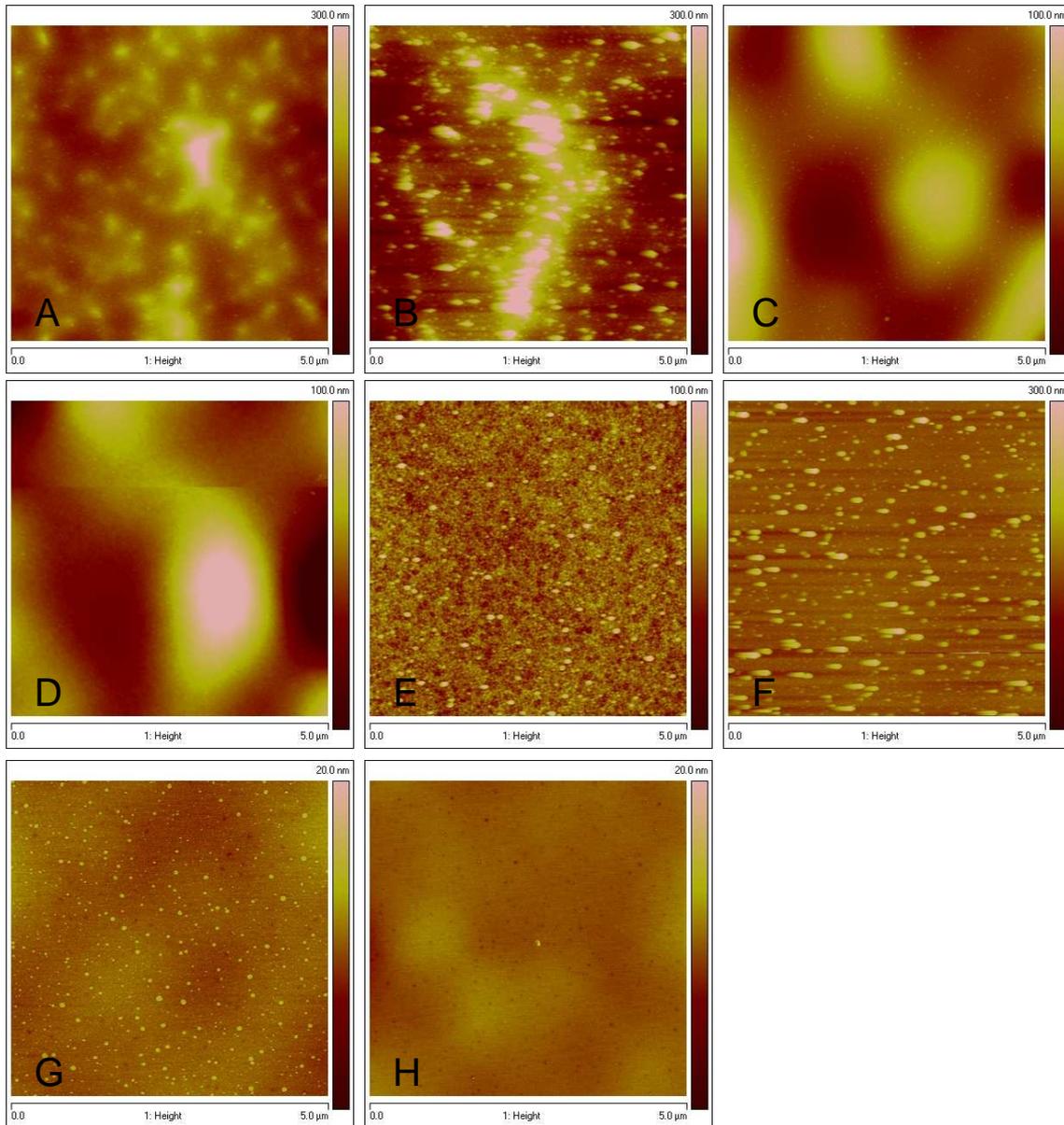


Abb. 67: AFM Höhenprofile einer 5x5 µm Fläche der Probenserie D ohne A2 Prozess. Bei Bild A handelt es sich um Probe D_01, B ist Probe D_04, C ist Probe D_07, D ist Probe D_12, E ist Probe D_13, F ist Probe D_16, G ist Probe D_19 und H ist Probe D_22.

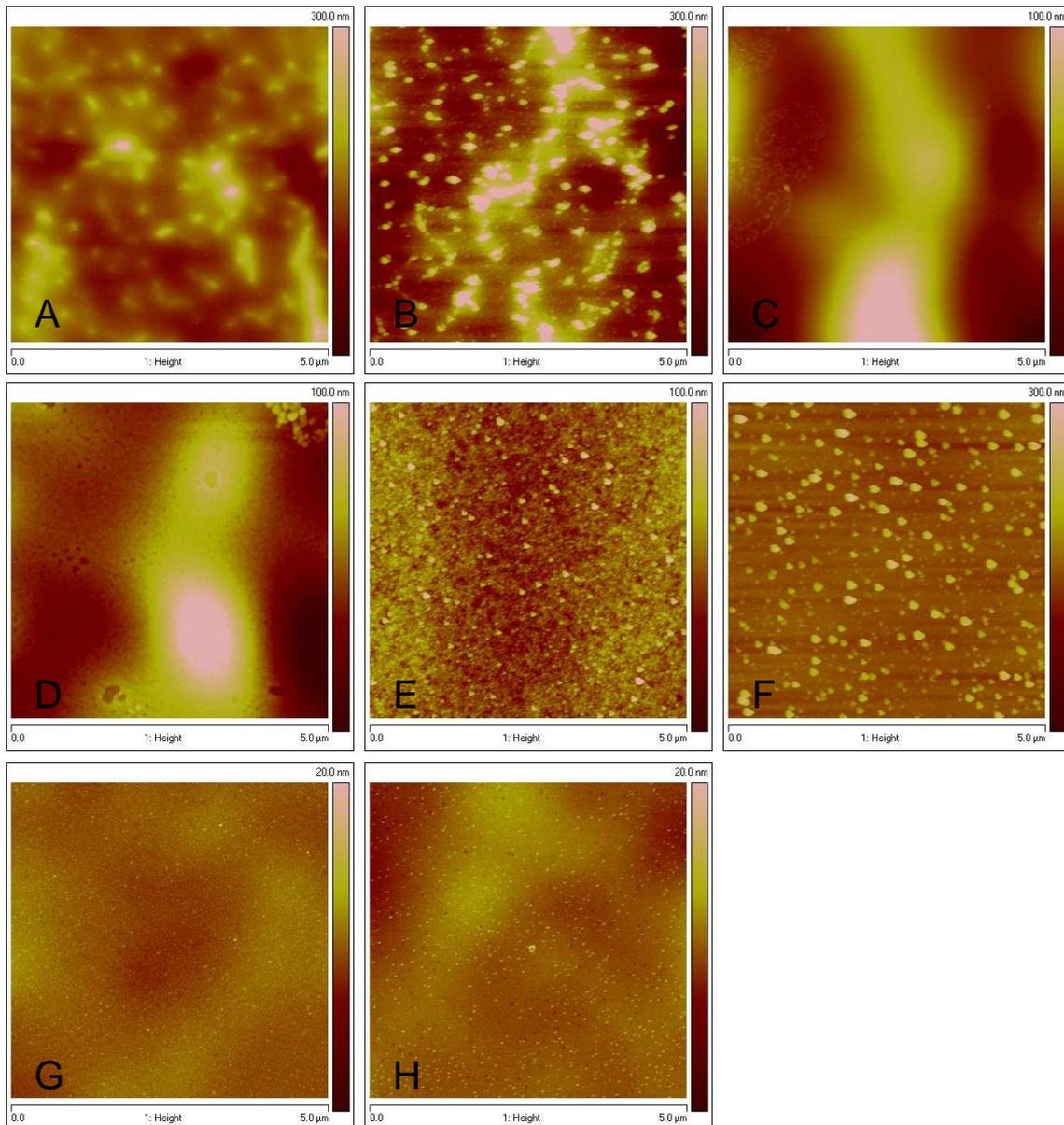


Abb. 68: AFM Höhenprofile einer 5x5 µm Fläche der Probenreihe D mit A2 Prozess. Bei Bild A handelt es sich um Probe D_01, B ist Probe D_04, C ist Probe D_07, D ist Probe D_12, E ist Probe D_13, F ist Probe D_16, G ist Probe D_19 und H ist Probe D_22.

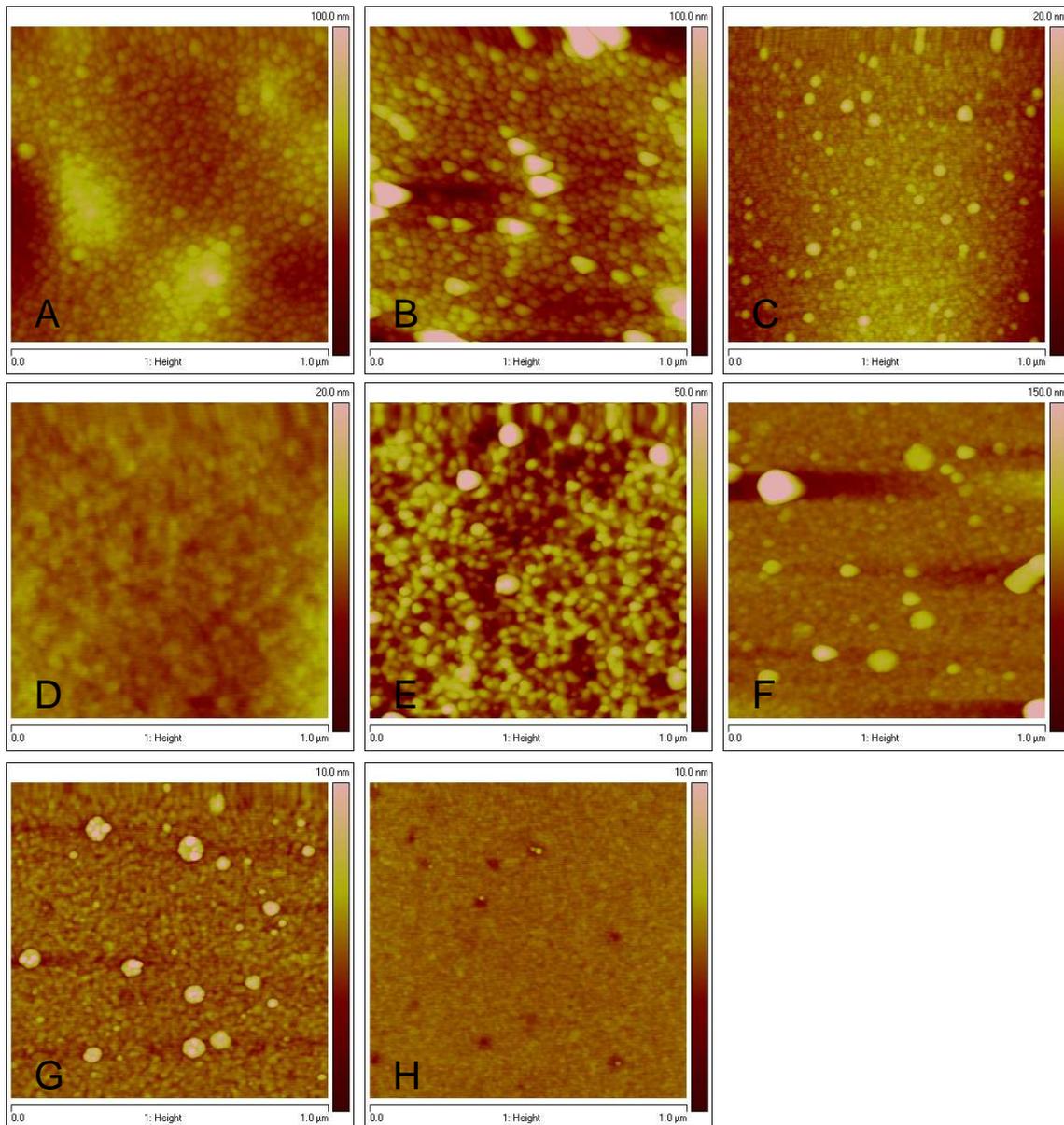


Abb. 69: AFM Höhenprofile einer $1 \times 1 \mu\text{m}$ Fläche der Probenserie D ohne A2 Prozess. Bei Bild A handelt es sich um Probe D_01, B ist Probe D_04, C ist Probe D_07, D ist Probe D_12, E ist Probe D_13, F ist Probe D_16, G ist Probe D_19 und H ist Probe D_22.

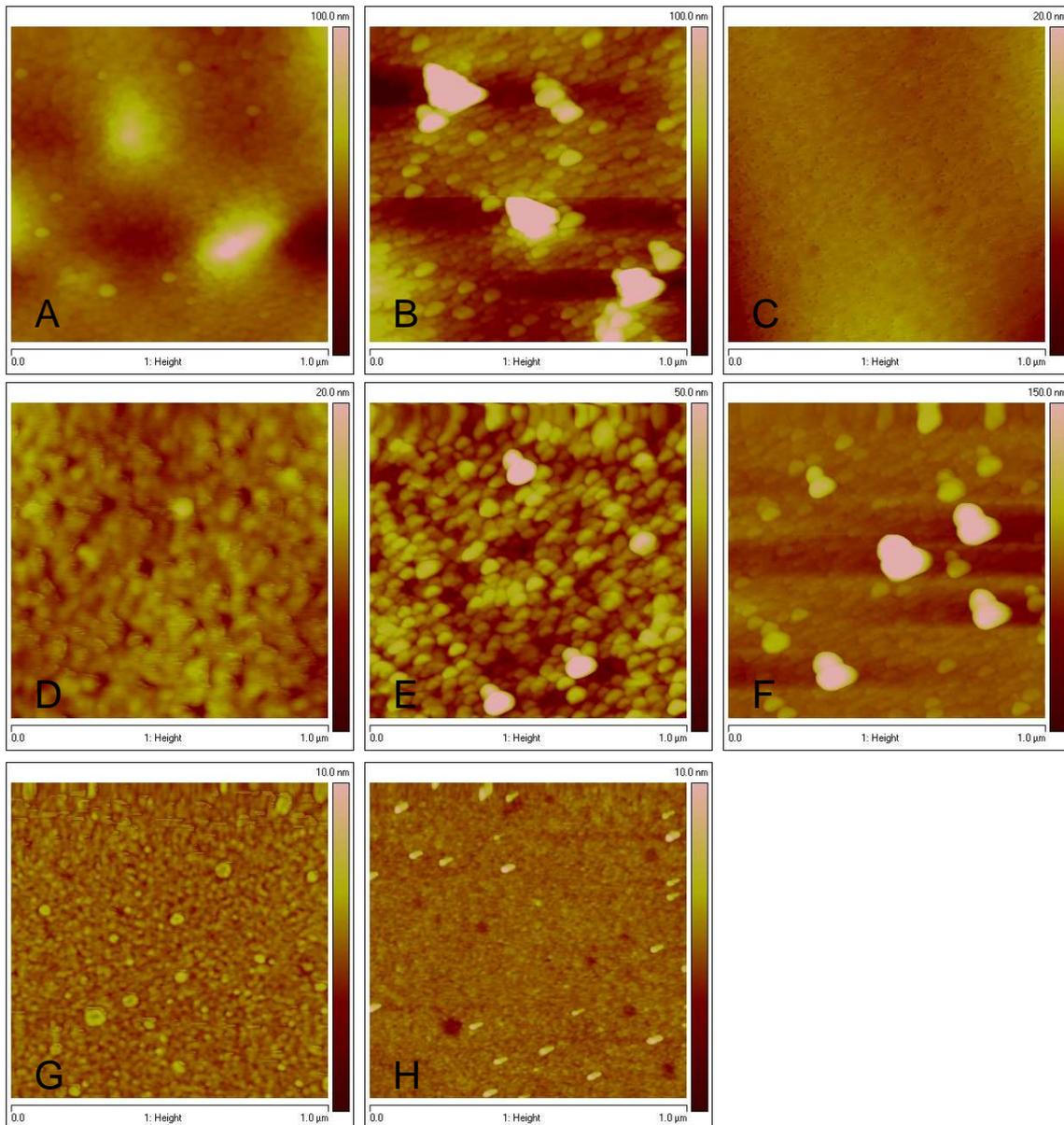


Abb. 70: AFM Höhenprofile einer 1x1 μm Fläche der Probenreihe D mit A2 Prozess. Bei Bild A handelt es sich um Probe D_01, B ist Probe D_04, C ist Probe D_07, D ist Probe D_12, E ist Probe D_13, F ist Probe D_16, G ist Probe D_19 und H ist Probe D_22.

2.3.4. AFM Aufnahmen Probenserie E

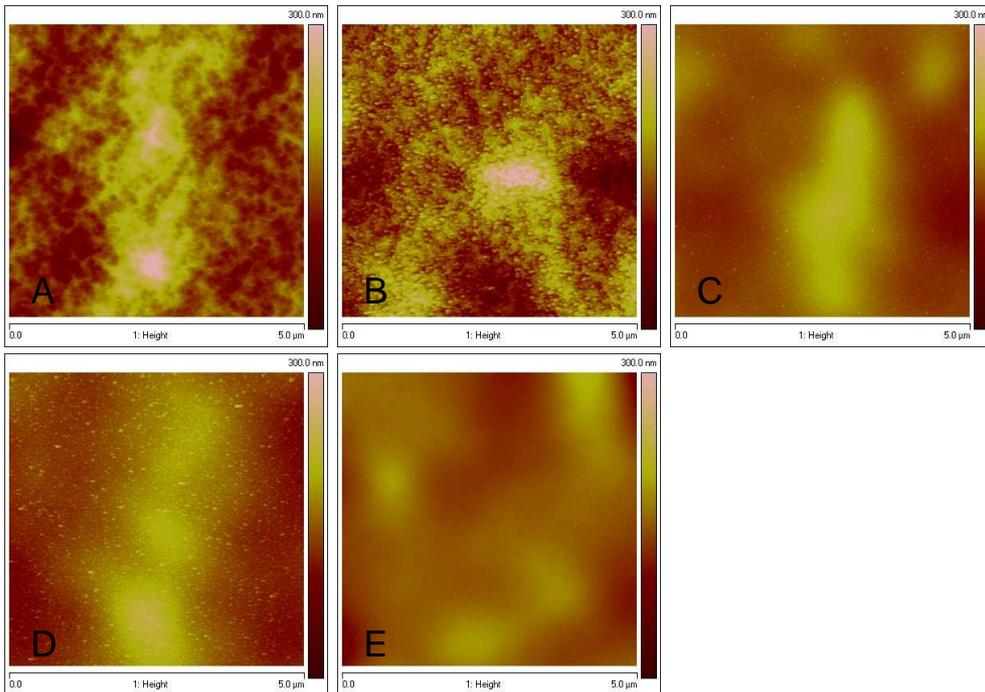


Abb. 71: AFM Höhenprofile einer 5x5 µm Fläche der Probenserie E ohne A2 Prozess. Bei Bild A handelt es sich um Probe E_01, B ist Probe E_04, C ist Probe E_07, D ist Probe E_10 und E ist Probe E_13.

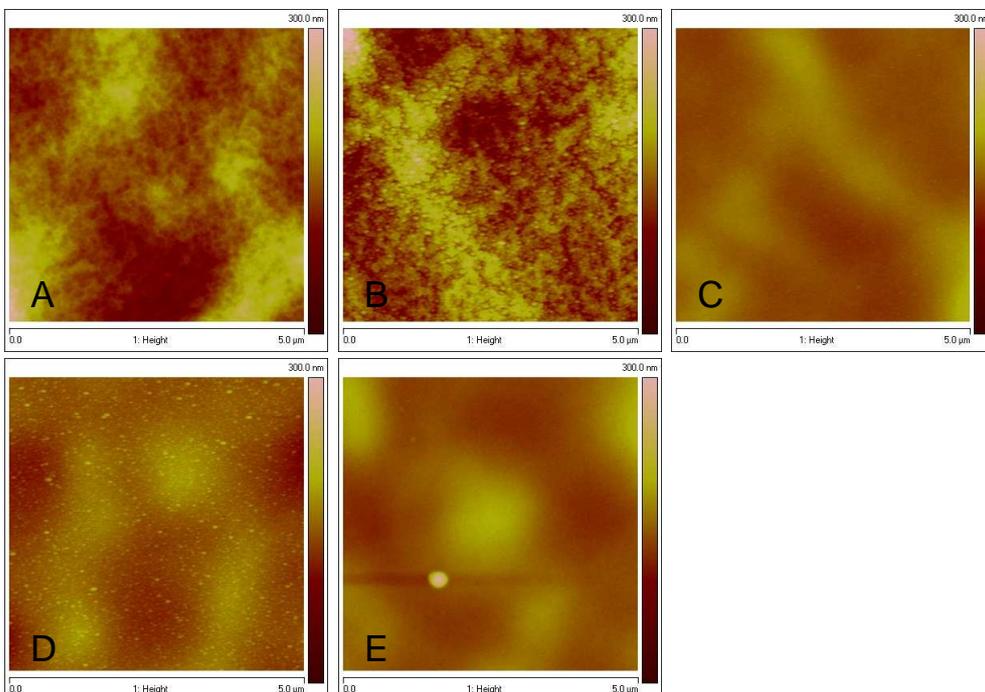


Abb. 72: AFM Höhenprofile einer 5x5 µm Fläche der Probenserie E mit A2 Prozess. Bei Bild A handelt es sich um Probe E_01, B ist Probe E_04, C ist Probe E_07, D ist Probe E_10 und E ist Probe E_13.

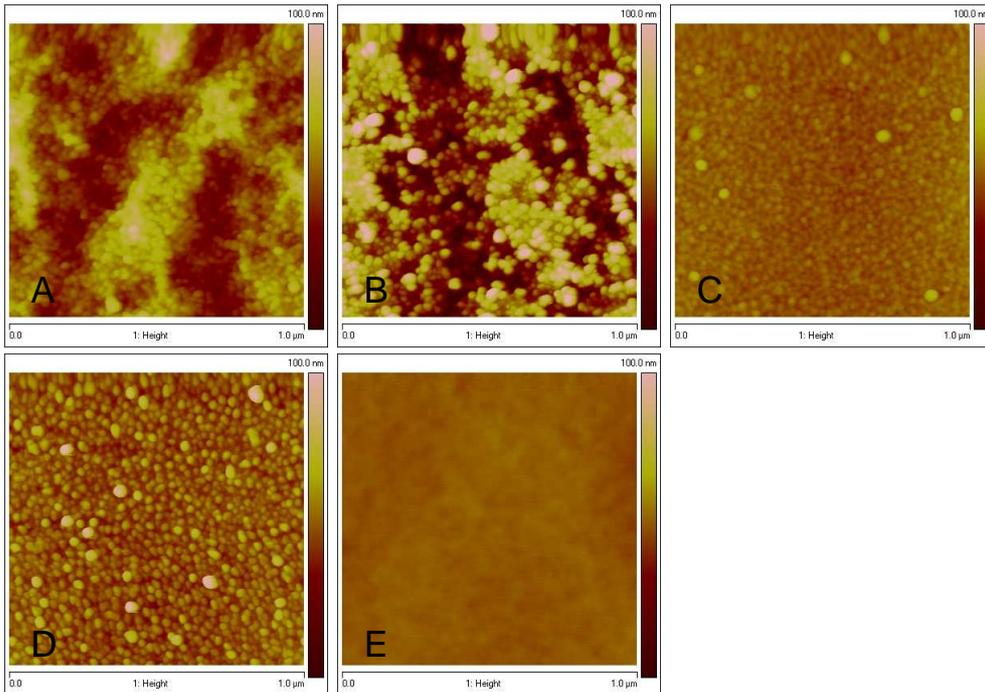


Abb. 73: AFM Höhenprofile einer 1x1 µm Fläche der Probenserie E ohne A2 Prozess. Bei Bild A handelt es sich um Probe E_01, B ist Probe E_04, C ist Probe E_07, D ist Probe E_10 und E ist Probe E_13.

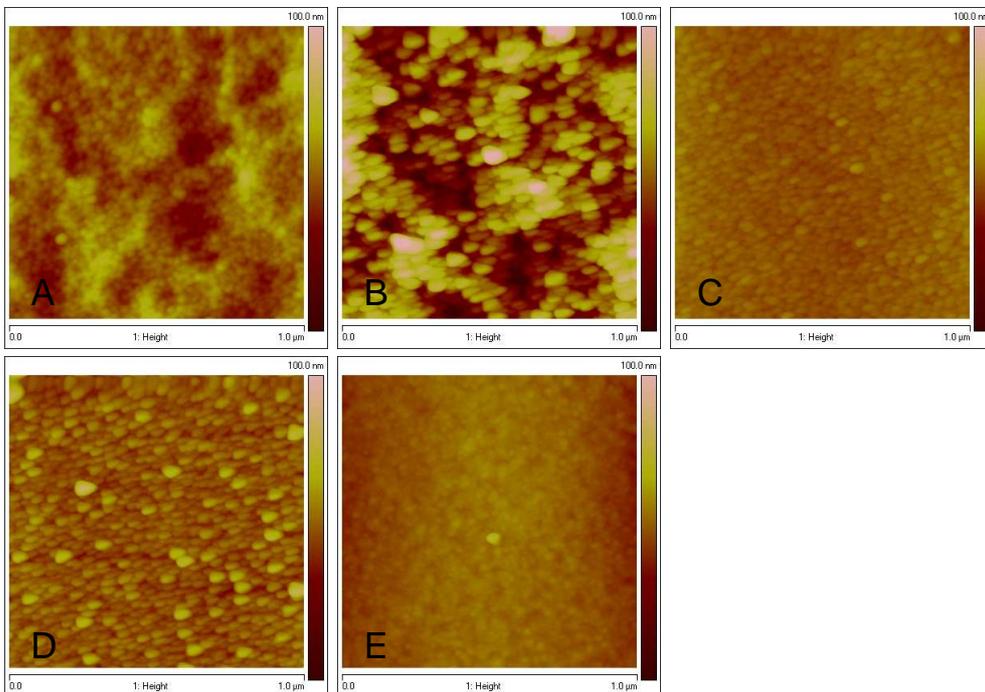


Abb. 74: AFM Höhenprofile einer 1x1 µm Fläche der Probenserie E mit A2 Prozess. Bei Bild A handelt es sich um Probe E_01, B ist Probe E_04, C ist Probe E_07, D ist Probe E_10 und E ist Probe E_13.

2.4. Kontaktwinkelmessung

Die Messung der Kontaktwinkel erfolgte ohne weitere Probenvorbereitung mit einem Krüss DSA100. Bei der Messung wird mit Hilfe einer Kanüle ein Tropfen mit definiertem Volumen auf die feste Probenoberfläche aufgebracht. Eine CCD Kamera zeichnet die Bildung des Tropfens auf und ermöglicht dadurch die Auswertung mittels DSA (Drope Shape Analysis) Software. Hierfür muss vor Beginn der Messung manuell die Basislinie festgelegt werden. Der Kontaktwinkel wird dann anschließend automatisch über die Berechnungsmethode Tangenten-Methode-2 ermittelt. Die Oberflächenenergien wurden nach Owens-Wendt-Rabel-Kaelble ermittelt (siehe Abschnitt D.1.2.), wobei bei den Probenserien A, Probenserie B und Probenserie C H_2O und CH_2I_2 sowie bei Probenserie D und Probenserie E H_2O , CH_2I_2 und Benzylalkohol als Testflüssigkeiten verwendet wurden. Alle Messungen fanden bei Raumtemperatur und Normaldruck statt.

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung sind im Abschnitt E.5 zu finden.

Literaturverzeichnis

- ¹ Gordon E. Moore, **1965**, <http://www.intel.com/about/companyinfo/museum/exhibits/moore.htm> 1.10.2010.
- ² M. Amagai, The effect of polyimide surface chemistry and morphology on critical stress intensity factor, *Microelectronics Reliability*, **2000**, 40, 2077–2086.
- ³ M. Amagai, Mechanical reliability in electronic packaging, *Microelectronics Reliability*, **2002**, 42, 607–627.
- ⁴ S. Wu, Polymer Interface and Adhesion, 1st ed., Marcel Dekker, **1982**.
- ⁵ D.E. Packham, Adhesion, in: D.E. Packham, Handbook of Adhesion, Second Edition, *John Wiley & Sons*, **2005**, 14 – 16.
- ⁶ P. Cognard, Adhesives and Sealants – Handbook of Adhesives and Sealants Volume 2, *Elsevier*, **2006**.
- ⁷ A. Hennig, Adhäsionsmechanismen im Packaging von mikroelektronischen Bauteilen, Dissertation, Technische Universität Dresden, 6.
- ⁸ E. M. Borroff; W. C. Wake, *Trans. Inst. Rubber Inst.*, **1949**, 25, 199 - 210.
- ⁹ L. E. Perrins, K. Pettett, *Plast. and Polym.*, **1971**, 39, 391.
- ¹⁰ K. Bright, B. W. Malpas, D. E. Packham, *Nature*, 223, **1969**, 1360 sowie D. E. Packham, in Aspects of Adhesion 7, D. J. Alner, K. W. Allen, Eds., Transcripta, London, **1973**, 51.
- ¹¹ K.W. Allen, Mechanical theory of adhesion, in: D.E. Packham: Handbook of Adhesion, Second Edition, *John Wiley & Sons*, **2005**, 275 – 277.
- ¹² K. Lau, Plasmagestützte Aufdampfprozesse für die Herstellung haftfester optischer Beschichtungen auf Bisphenol-A Polycarbonat, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle - Wittenberg, **2006**, 49.
- ¹³ Voyutskii, S.S., 'Autohesion and Adhesion of High Polymers', *Interscience*, **1963**.
- ¹⁴ P. Cognard, Adhesives and Sealants – Handbook of Adhesives and Sealants Volume 2, *Elsevier*, **2006**, 41.
- ¹⁵ K.W. Allen, Diffusion theory of adhesion, in: D.E. Packham: Handbook of Adhesion, Second Edition, *John Wiley & Sons*, **2005**, 103 – 105.
- ¹⁶ J. Comyn, Compability, in: D.E. Packham: Handbook of Adhesion, Second Edition, *John Wiley & Sons*, **2005**, 73 – 76.
- ¹⁷ J.J Bikerman, Causes of poor adhesion. *Indus. Eng. Chem.* , 59(9), 40 – 44, **1967**.
- ¹⁸ S. Ebnasajjad, Adhesives Technology Handbook: Second Edition, *William Andrew*, **2009**, 13 – 14.
- ¹⁹ A. Zosel, The effect of Fibrillation on the tack of pressure sensitive adhesives, in: *International Journal of Adhesion & Adhesives*, Vol. 18, **1998**, 265 – 271.

-
- ²⁰ P. Cognard, Adhesives and Sealants – Handbook of Adhesives and Sealants Volume 2, Elsevier, **2006**, 45.
- ²¹ P. Alpern O. Selig R. Tilgner, Thermomechanical Assessment of Plastic coated TAB Chips, *IEEE Transactions on components, hybrids, and manufacturing technology*, Vol. 15, No. 5, **1992**.
- ²² I. Fukuzawa S. Ishiguro S. Nanbu, Moisture resistance degradation of plastic LSIs by reflow soldering, *23 annual proceedings – reliability physics*, **1985**, 192 – 198.
- ²³ K. Takeuchi N. Tsutsui N. Miura, A study of polyimide adhesion to epoxy resins in PFP using multivariate analysis of XPS spectra, *Int'l Electronics Manufacturing Technology Symposium*, **1993**, Japan.
- ²⁴ P. Hoontrakul L.H. Sperling R.A. Pearson, Understanding the Strength of Epoxy-Polyimide Interfaces for Flip-Chip Packages, *IEEE Transactions on device and materials reliability*, Vol. 3, No. 4, **2003**.
- ²⁵ H.K. Yun K. Cho J.K. Kim C.E. Park S.M. Sim S.Y. Oh J.M. Park, Adhesion improvement of epoxy resin / polyimide joints by amine treatment of polyimide surface, *Polymer*, Vol. 38. No. 4, **1997**, 827 – 834.
- ²⁶ F. Thomsen, Praxis der Kontakwinkelmessung (5), Technical Note TN315d, *Krüßs*, **2008**, 1 – 6.
- ²⁷ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 7. Auflagen, *Thieme*, Stuttgart **2005**, 33 -34.
- ²⁸ P.W. Atkins, J. Paula, Physikalische Chemie, 4. Auflage, *Wiley-VCH*, Weinheim **2006**, 333.
- ²⁹ P.W. Atkins, J. Paula, Physikalische Chemie, 4. Auflage, *Wiley-VCH*, Weinheim **2006**, 506 – 511.
- ³⁰ Perkin Elmer, FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR), www.perkinelmer.com, technical note, **2005**.
- ³¹ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 7. Auflagen, *Thieme*, Stuttgart **2005**, 74 -76.
- ³² M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 7. Auflagen, *Thieme*, Stuttgart **2005**, 87 -89.
- ³³ J. Henk, Beiträge zur Theorie der Elektronenspektroskopie: Anwendung der relativistischen Vielfachstreutheorie, <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/habil-online/05/05H186/index.htm> 27.07.2010.
- ³⁴ Cepheiden, Funktionsschema eines Rasterkraftmikroskops, http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/60/Atomic_force_microscope_block_diagram_%28de%29.svg, 25.07.2010.
- ³⁵ E. Heindl, Rasterkraftmikroskopie, *Vortrag*, Universität Regensburg **2003**.
- ³⁶ SecretDisc, View of cantilever in Atomic Force Microscope (magnification 1000x ; resolution ~ 0.1 µm per pixel), http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0f/AFM_%28de%29.svg

28used%29_cantilever_in_Scanning_Electron_Microscope%2C_magnification_1000x.GIF, 26.07.2010.

³⁷ SecretDisc, AFM (used) cantilever in Scanning Electron Microscope, magnification 3000x, http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a6/AFM_%28used%29_cantilever_in_Scanning_Electron_Microscope%2C_magnification_3000x.GIF, 26.07.2010.

³⁸ SecretDisc, AFM (used) tip in Scanning Electron Microscope, magnification 50000x, http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/18/AFM_%28used%29_cantilever_in_Scanning_Electron_Microscope%2C_magnification_50000x.GIF, 26.07.2010.

³⁹ E. Spassova, Vacuum deposited polyimide thin films, *Vacuum*, Vol. 70, **2003**, 551-561.

⁴⁰ A.K. Mishra D.K. Chattopadhyay B. Sreedhar K.V.S.N. Raju, FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 55, **2006**, 231–243.

⁴¹ G. Socrates, Infrared Characteristic Group Frequencies Tables and Charts Second Edition, *Wiley*, **1998**.

⁴² H. Günzler H. Böck, IR – Spektroskopie Eine Einführung, *taschentext Verlag Chemie*, **1975**.

⁴³ W.S. Lau, Infrared characterization for microelectronics, *World Scientific*, **1999**.

⁴⁴ F. J. Boerio, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), in: A.V. Pocius, Surface Chemistry & Applications, *Elsevier*, **2002**, 282.

⁴⁵ Perkin Elmer, FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR), www.perkinelmer.com, technical note, **2005**.