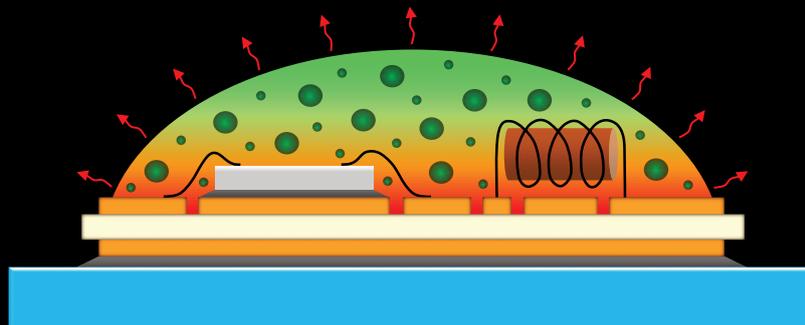


THERMISCH EFFIZIENTE KERAMIK-KOMPOSITE FÜR DIE VERKAPSELUNG ELEKTRONISCHER BAUELEMENTE

STEFAN KÄBNER



Thermisch effiziente **Keramik-Komposite** für die Verkapselung elektronischer Bauelemente

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
M. Sc. Stefan Käbner
aus Berlin

Tübingen
2019

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:	13.08.2019
Dekan:	Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Klaus G. Nickel
2. Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Thomas A. Bier

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen eines industriellen Forschungsprojektes in der zentralen Forschung und Vorausbildung der Robert Bosch GmbH angefertigt. Ich bedanke mich vor allem bei Prof. Dr. Klaus G. Nickel für die exzellente universitäre Betreuung sowie den angenehmen und interessanten fachlichen Gesprächen. Zugleich gilt mein besonderer Dank Prof. Dr.-Ing. Thomas A. Bier von der TU Bergakademie Freiberg für sein Engagement und die fachlichen Diskussionen im Rahmen seiner Tätigkeit als zweiter Betreuer meiner Promotion.

Dr. Christoph Berthold möchte ich an dieser Stelle ebenfalls danken, da er durch seine fachlichen und persönlichen Beiträge maßgebend zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat. Gleiches gilt auch für Dr. Nadja Wichtner, die mit Ihrer Methodenkompetenz im Bereich der röntgenographischen Phasenanalyse eine wertvolle Hilfe war.

Für die Betreuung der Promotion seitens der Robert Bosch GmbH gilt mein tiefster Dank Georg Hejtmann, der bereits im Rahmen meiner Masterarbeit als Betreuer immer ein offenes Ohr für mich hatte und meine persönlichen Stärken im Unternehmen sichtbar machte. An dieser Stelle danke ich auch Gerd Lindemann und Dr. Jürgen Rapp, die mir durch ihr Vertrauen die Möglichkeit gaben meine Promotion bei der Robert Bosch GmbH durchzuführen. Diesbezüglich möchte ich auch meinem Mentor Dr. Joachim Glück von der Robert Bosch GmbH für die regelmäßigen fachlichen und persönlichen Gespräche danken. Durch seine Unterstützung und das in mich gesetzte Vertrauen war es mir möglich die eigenen Karrierewünsche gezielt umzusetzen.

Im Rahmen meiner interdisziplinären Forschungsaktivitäten trug ein weitreichendes Netzwerk an unterschiedlichen Kompetenzen zum Erfolg dieser Arbeit bei. Seitens der Robert Bosch GmbH danke ich daher Georg Hejtmann, Stefan Henneck, Dr. Thomas Hupfer und Erhard Hirth für die fachlichen Diskussionen und die Unterstützung im Bereich der Materialentwicklung. Zudem danke ich Alexander Konstandin und seinem Masterstudenten Mansoor Basha Mahaldar für die wertvollen Beiträge ihrer thermomechanischen Simulationen. Für die tatkräftige Hilfe bei der Probenherstellung, Präparation und diversen Messaufgaben gilt mein Dank Andreas Harzer, Adnan Okumus, Jochen Gänzle, Margret Schürle sowie Ulrike Täffner und Ingrid Wührl. Bei Fragen zur Elektrotechnik, der Anschluss- und Verbindungstechnik sowie den entsprechenden elektronischen Komponenten unterstützten mich Dr. Tobias Diekhans, Dr. Thomas Plum, Thomas Kaden, Dr. Martin Rittner, Rainer Holz und Dr. Michael Guyenot zu jeder Zeit mit ihrer fachlichen Expertise. Dr. Klaus-Volker Schütt und Kristina Vogt danke ich für die fachliche Unterstützung bei Fragen zu Polymeren und der entsprechenden Prozesstechnik.

Ich bedanke mich für die hervorragende Unterstützung durch die studentischen Arbeiten von Robert Molitor (geb. Szettili), Vicky Lampert, und Pit Schaul. Weiter möchte ich mich beim Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Unterstützung des

Forschungsprojektes bedanken. In diesem Zusammenhang gilt mein besonderer Dank den engagierten externen Kooperationspartnern, die aufgrund ihrer fachlichen Beiträge und dem immer freundschaftlichen Miteinander maßgebend zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

So bedanke ich mich bei Dr. Markus G. Scheibel und Anton Z. Miric von der Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, Prof. Dr. Ronald Eisele und Stefan Behrendt vom FuE-Zentrum FH-Kiel GmbH, Prof. Dr. Frank Osterwald und Tino Filipiak von der Danfoss Silicon Power GmbH, Klaus Wilke und Rüdiger Knoke von der Siemens AG, Bianca Böttge und Falk Naumann vom Fraunhofer Institut IMWS sowie Thomas Schedding von der Hübers Verfahrenstechnik Maschinenbau GmbH. Neben den spannenden fachlichen und verfahrenstechnischen Diskussionen beschleunigten die genannten Projektpartner gerade durch das zur Verfügung stellen von leistungselektronischen Testaufbauten, entsprechenden Zuverlässigkeitstest sowie einer angepassten Schadensanalytik meine Forschungsaufgaben in hohem Maße.

Schließlich möchte ich von ganzem Herzen meinen Eltern Ursula und Wilfried für die bedingungslose Unterstützung und Fürsorge auf meinem Lebensweg danken. Ohne sie wäre ich niemals so weit gekommen. Dieser Dank gilt ebenso meiner Ehefrau Aylin, die mich durch ihre Liebe in jeder Lebenssituation unterstützt.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung / Abstract.....	1
2	Aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikationen	3
3	Einleitung	4
4	Vergussmassen in der Elektronik	7
4.1	Epoxide und Silikone.....	7
4.2	Keramische Vergussmassen.....	12
4.2.1	Tonerdezement	14
4.2.2	Reaktive Tonerde	21
4.2.3	Porenstruktur.....	24
5	Experimentelle Vorgehensweise	27
5.1	Anwendung keramischer Vergussmassen.....	27
5.2	Angewandte Methoden	31
6	Ergebnisse und Diskussion.....	44
6.1	Mikrostruktur und Phasenbestand.....	44
6.2	Anwendungsrelevante Materialeigenschaften	55
6.2.1	Wärmeleitfähigkeit	55
6.2.2	Wärmeausdehnung und Schwindung.....	57
6.2.3	Mechanische Festigkeit und E-Modul	60
6.2.4	Haftung.....	63
6.2.5	Resistivität, Durchschlagsfestigkeit und dielektrische Eigenschaften	65
6.3	Thermomechanische Aspekte	67
6.4	Korrosion und elektrochemische Wechselwirkungen	73
6.5	Zuverlässigkeit elektronischer Bauelemente.....	76
6.5.1	Temperaturwechselbeständigkeit.....	76
6.5.2	Isolationsfestigkeit (HTRB).....	78
6.5.3	Einfluss durch Feuchte (H ³ TRB und SIR).....	79
6.5.4	Lebensdauer (Power Cycling).....	82
6.6	Vergleich zu Silikonen und Epoxiden.....	84
7	Fazit	87
8	Literaturverzeichnis.....	90
9	Anhang: Relevante Publikationen.....	97

Abkürzungsverzeichnis

AMB	Active Metal Brazing
AVT	Anschluss- und Verbindungstechnik
CAC	Calcium Aluminate Cement (TZ=Tonerdezement)
CCC	CAC Ceramic Composites
CE	Ceramic Encapsulation (HAB-basiert)
DBC	Direct Bonded Copper
DSC	Differentialthermoanalyse
DTA	Differenz-Thermoanalyse
E	Durchschlagsfestigkeit
FEM	Finite Elemente Methode
FSG	Feststoffgehalt
GaN	Galliumnitrid
H ³ TRB	High Humidity High Temperature Reverse Bias
HAB	Hydratable Alumina Binder (reaktive Tonerde)
HTRB	High Temperature Reverse Bias
HTV	High Temperature Vulcanizing
HV	Hochvolt
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IGBT	Insulated Gate Bipolar Transistor
LSR	Liquid Silicone Rubber
MS	Massenspektroskopie
PC	Phosphatzement
PCT	Power Cycling Test
PGV	Partikelgrößenverteilung
PZ	Portlandzement
QDP	Quecksilberdruckporosimetrie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
R _{th}	thermischer Widerstand
RTV	Room Temperature Vulcanizing
SiC	Siliciumcarbid
SIR	Surface Insulation Resistance
tanδ	dielektrischer Verlustfaktor
T _g	Glasübergangstemperatur
TG	Thermogravimetrie
TIM	Thermal Interface Material
T _j	Junction Temperatur
TWB	Temperaturwechselbeständigkeit
V _{CE,sat}	Collector-Emitter Sättigungsspannung
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser
w/b	Wasser-Binderverhältnis
w/z	Wasser-Zementwert
WAK	Wärmeausdehnungskoeffizient
WBG	Wide Bandgap
WLF	Wärmeleitfähigkeit
XRD	Röntgendiffraktometrie
Z _{th}	thermische Impedanz
ε _r	relative Permittivität
ρ	Resistivität / spezifischer elektrischer Widerstand

1 Zusammenfassung / Abstract

Der Trend zur Reduzierung von Halbleiteroberflächen und die Miniaturisierung passiver elektronischer Bauelemente, wie Transformatoren und Spulen, ermöglicht gerade im Bereich der Leistungselektronik die Realisierung kompakter Baugruppen. Diese Tatsache ist vor allem einer höheren Schaltfrequenz und neuen Halbleitertechnologien, wie Siliciumcarbid (SiC) und Galliumnitrid (GaN), geschuldet.

Dies führt allerdings auch zu einer steigenden Leistungsdichte im elektronischen Bauelement und höheren Anforderungen an das Thermomanagement. In der Anschluss- und Verbindungstechnik müssen daher neue Materialien entwickelt werden, die oberhalb 200 °C robust sind, eine optimierte Wärmeabfuhr gewährleisten und diversen klimatischen Bedingungen trotzen.

Gerade die Verkapselung elektronischer Bauelemente kann diesen Anforderungen aktuell nicht gerecht werden. Es handelt sich dabei meist um Silikone und Epoxide, welche lediglich eine durchschnittliche Temperaturstabilität von 180 °C und eine Wärmeleitfähigkeit von weniger als 2 W/(m·K), abhängig vom Polymersystem, besitzen.

Daher wurden im Rahmen dieser Forschungsarbeit keramische Verkapselungen entwickelt, die eine Temperaturstabilität bis zu 300 °C und eine Wärmeleitfähigkeit oberhalb 5 W/(m·K) aufweisen. Es handelt sich dabei um Keramik-Komposite, die aus einer hydraulisch abbindenden Matrix (Tonerdezement oder reaktive Tonerde) und Aluminiumoxid Füllstoffen bestehen. Neben den Wirkmechanismen und Abhängigkeiten ausgewählter Materialeigenschaften, werden prozesstechnische Aspekte sowie erste Zuverlässigkeitsuntersuchungen diskutiert.

So stellte sich heraus, dass thermisch effiziente Keramik-Komposite mit einer Matrix aus reaktiver Tonerde, 300 °C Temperaturstabilität und einer Wärmeleitfähigkeit von > 6 W/(m·K) bei höheren Temperaturen und Spannungen die Funktionalität des Halbleiters nicht negativ beeinflussen. Die Verarbeitung der Keramik-Komposite erfolgt mit einem herkömmlichen Gießverfahren, wie es auch bei Silikon verwendet wird. Obwohl die Robustheit der geprüften Leistungsmodule unter Feuchte weiter optimiert werden muss, zeigen keramische Verkapselungen mit zusätzlich applizierter Feuchtebarriere erste Erfolge. Schließlich weisen keramisch verkapselte Rahmenmodule eine thermomechanische Robustheit auf, die einer bis zu 4-fach höheren Lebensdauer im Vergleich zur Silikongel-Verkapselung entspricht.

Abstract

The trend of reduced chip surfaces and miniaturized passive electronic components, such as transformers and coils, enables compact power electronic devices. This is only possible by applying a higher switching frequency and novel Silicon Carbide (SiC) and Gallium Nitride (GaN) semiconductor technologies.

The consequence of an increased power density demands for an improved thermal management of the electronic components. For advanced interconnection technology, new materials have to be developed, which are able to operate above 200 °C with improved thermal performance and robustness under harsh environments.

Especially, recent encapsulation materials for power electronic packaging are not able to fulfill these demands. Typical encapsulates like silicones or epoxy resins only withstand temperatures up to 180 °C with a thermal conductivity of lower than 2 W/(m·K), depending on the polymer system.

Therefore, ceramic encapsulation materials with a temperature robustness up to 300 °C and more than 5 W/(m·K) thermal conductivity were developed. The ceramic composite materials consist of a hydratable matrix (calcium aluminate cement or hydratable alumina) and alumina filler. Next to mechanisms and dependencies of relevant material properties, the special processing and first reliability investigations will be discussed.

The results reveal the potential of thermal efficient ceramic composites, with a hydratable alumina matrix, 300 °C temperature stability and > 6 W/(m·K) thermal conductivity for a reliable semiconductor encapsulation at elevated temperatures and high voltages. A common casting process can realize the application of the ceramic composites. Although, improvements for enhanced performance under humid conditions are necessary, ceramic encapsulants with additional humidity barrier coating are promising. Finally, the thermomechanical robustness of encapsulated frame modules indicates a four times higher lifetime compared to a silicone gel encapsulation.

2 Aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikationen

Artikel und Konferenzbeiträge

Kaessner, S.; Wichtner, N.; Hueller, F.; Berthold, C.; Nickel, K. G.: Novel Cement-Ceramic Encapsulation Material for Electronic Packaging. *J. Ceram. Sci. Technol.* (2018), Vol. 9, No. 4, S. 1–10.

Boettge, B.; Naumann, F.; Behrendt, S.; Scheibel, M. G.; **Kaessner, S.**; Klengel, S.; Petzold, M.; Nickel, K. G.; Hejtmann, G.; Miric, A. Z.; Eisele, R.: Material Characterization of Advanced Cement-Based Encapsulation Systems for Efficient Power Electronics with Increased Power Density. In: *IEEE 68th Electronic Components and Technology Conference, ECTC 2018, 29 May - 1 June 2018, San Diego, California. Proceedings: Piscataway, NJ: IEEE, 2018, S. 1258–1269.*

Kaessner, S.; Scheibel, M. G.; Behrendt, S.; Boettge, B.; Berthold, C.; Nickel, K. G.: Reliability of Novel Ceramic Encapsulation Materials for Electronic Packaging. *Journal of Microelectronics and Electronic Packaging* 15 (2018), H. 3, S. 132–139.

Hueller, F.; Neubauer, J.; **Kaessner, S.**; Goetz-Neunhoeffler, F.: Hydration of calcium aluminates at 60°C – Development paths of C_2AH_x in dependence on the content of free water. *J Am Ceram Soc.* 2019;00:1–12.

Wagner, F.; Rittner, M.; **Kaessner, S.**; Guyenot, M.; Wunderle, B.: Simulative Comparison of Polymer and Ceramic Encapsulation on SiC-MOSFET Power Modules under Thermomechanical Load. 20th EuroSimE, 24-27 March, Hannover, Germany, 2019.

Behrendt, S.; Eisele, R.; Scheibel, M. G.; **Kaessner, S.**: Implementation of a new thermal path within the structure of inorganic encapsulated power modules. Accepted Paper: 30th European Symposium on Reliability of Electron Devices, Failure Physics and Analysis, ESREF 2019, 23.-26. Sept., Toulouse, Frankreich, 2019.

Vorträge und Poster

8th Advances in Cement-Based Materials, Atlanta 2017: Real-time Monitoring of the Dehydration Behavior of an Industrial Developed CAC-Based System by In-Situ Combination of μ -XRD² & DTA.

Bauchemie Tagung, Weimar 2017: In-Situ Combination of μ -XRD² & DTA: Observation of the Dehydration Behavior of an Industrial Developed CAC-Based System.

Automotive meets Electronics, Dortmund 2018: Novel Cement-Based Encapsulation Materials for Power Electronics of the Future.

51st International Symposium on Microelectronics, IMAPS 2018, Pasadena, USA: Reliability of Novel Ceramic Encapsulation Materials for Electronic Packaging.

Masterarbeiten

Szetteli, Robert: Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften von keramischen Umhüllmassen durch Variation der Prozesskette. Masterarbeit, Universität Stuttgart, Stuttgart, 2017.

Schaul, Pit: Entwicklung anorganischer Umhüllmassen mit optimierter Haftung und reduzierter Porosität für Anwendungen in der Leistungselektronik. Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, Düsseldorf, 2018.

Auszeichnungen

Best Session Paper, IEEE 68th Electronic Components and Technology Conference, ECTC 2018, San Diego, USA: Material Characterization of Advanced Cement-Based Encapsulation Systems for Efficient Power Electronics with Increased Power Density.

Best of Symposium - Advanced Process & Materials (Enabling Technologies), 51st International Symposium on Microelectronics, IMAPS 2018, Pasadena, USA: Reliability of Novel Ceramic Encapsulation Materials for Electronic Packaging.

3 Einleitung

Die Entwicklung elektronischer Systeme zeichnete sich in den letzten Jahrzehnten vor allem im Bereich der Leistungselektronik durch eine stetige Bauraumreduktion aus. Neben der Minimierung von Chipflächen ermöglichen vor allem neue Wide Bandgap (WBG) Halbleitertechnologien, wie SiC und GaN, höhere Schaltfrequenzen und dadurch kleinere passive elektronische Bauelemente, wie Transformatoren und Spulen [1].

Bereits an Si-Halbleitern kann der Trend der Chipflächenreduktion beobachtet werden. Abbildung 1 zeigt die Entwicklung der 1200 V / 75 A Insulated Gate Bipolar Transistoren (IGBT) der Infineon Technologies AG über die letzten Jahrzehnte und veranschaulicht das Potential zukünftiger Halbleiter-Generationen. Zusätzlich zur Reduktion der Chipflächen wird eine deutliche Minimierung der Sättigungsspannung $V_{CE,sat}$ ersichtlich, welche direkt mit den elektrischen Verlusten im IGBT korrelieren.

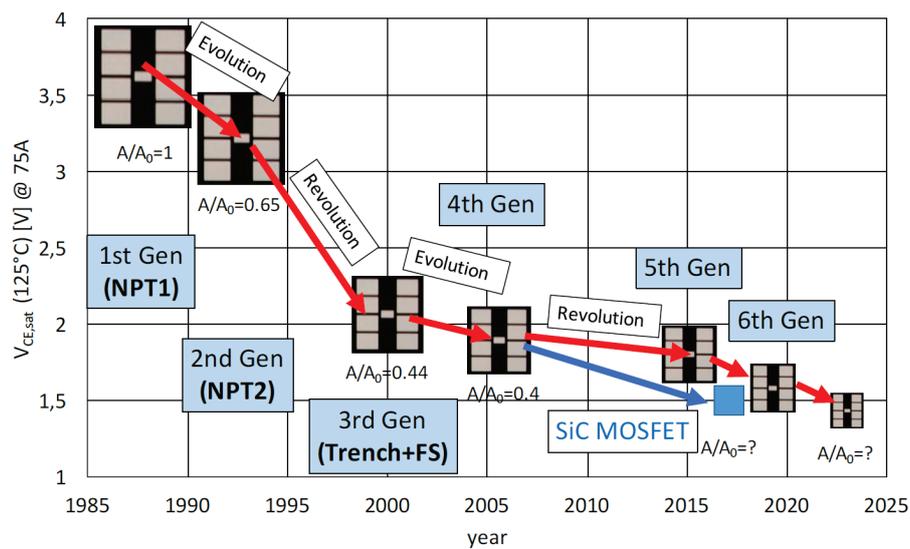


Abbildung 1: Entwicklung und Prognose der Chipflächenreduktion in Abhängigkeit der Sättigungs-Spannung des 1200V / 75 A IGBT's (Si-Halbleiter) von der Infineon Technologies AG mit freundlicher Genehmigung von T. Basler aus [2].

Eine Bauraumreduktion steigert unmittelbar die Leistungsdichte im elektronischen Bauelement. Gemeinsam mit der ermöglichten Frequenzerhöhung durch WBG-Halbleiter wird der Gesamtaufbau thermisch deutlich stärker belastet und ein optimiertes Thermomanagement der chipnahen Anschluss- und Verbindungstechnik (AVT) ist notwendig. Für zukünftige WBG-Halbleiter mit erhöhter Leistungsdichte wird bereits eine Sperrschicht-Temperatur T_j von 250 °C prognostiziert [3].

Der Trend in der AVT zeigt daher eine stetige Weiterentwicklung der relevanten Werkstoffe und Technologien, um die thermomechanische Robustheit und Zuverlässigkeit des Gesamtsystems auch zukünftig gewährleisten zu können.

Abbildung 2 zeigt einen herkömmlichen Modulaufbau aus der Leistungselektronik. Dabei ist der Halbleiter auf einem keramischen Substrat (Direct Bonded Copper = DBC) durch eine Lotschicht fixiert (Die-Attach) und mittels Bonddrähten aus Aluminium mit den entsprechenden Bereichen auf dem Substrat verbunden. Die DBC ist ebenso wie der Halbleiter durch ein Thermal Interface Material (TIM) mit der mechanisch stabilisierenden Cu-Bodenplatte verbunden. Die Wärmeabfuhr erfolgt schließlich über einen Kühlkörper, der wiederum mit der Bodenplatte mittels TIM verbunden ist. Der Chip wird schließlich mit den Bonddrähten durch eine Verkapselung vor Umwelteinflüssen wie Feuchte oder Verunreinigungen geschützt.

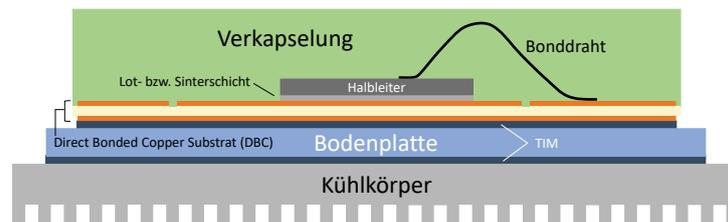


Abbildung 2: Vereinfachte Darstellung der herkömmlichen Anschluss- und Verbindungstechnik (AVT) eines Leistungsmoduls. Bei dem Substrat handelt es sich meist um einen Kupfer- Al_2O_3 -Kupfer Verbund. Die Verbindung der einzelnen Elemente (Kühlkörper, Cu-Bodenplatte, DBC und Halbleiter) wird mit TIM (Polymerkleber bzw. Lot oder Sinterpaste) realisiert. Die Kühlung erfolgt über einen passiven Kühlkörper oder einer aktiven Wasserkühlung.

Die Umsetzung neuer AVT-Technologien ermöglichte bereits in den letzten Jahren eine deutliche Steigerung der Robustheit der Leistungsmodule. Dazu zählt der Wechsel vom Lot zur Silber-Sinterschicht, welche die Zuverlässigkeit und Lebensdauer stark beeinflusst [4]; vor allem bei Verwendung von WBG-Halbleitern [5]. Eine deutliche Robustheitssteigerung kann ebenso durch den Einsatz von Kupferbändchen anstelle von Al-Bonddrähten erzielt werden [4]. Die Weiterentwicklung der Substrat-Technologien von DBC zu Active Metal Brazing (AMB) ermöglicht eine weitere Optimierung der thermomechanischen Robustheit des Gesamtsystems [6]. Bei der Anbindung des Kühlers und vor allem der Verkapselung des Halbleiters (Direktverpackung) handelt es sich jedoch um Polymere. Zahlreiche Publikationen diskutierten bereits den Einsatz und die Zuverlässigkeit entsprechender Polymerverkapselungen bei höheren Temperaturen für zukünftige WBG-Anwendungen [3; 7–11]. Erste Untersuchungen zur Temperaturstabilität von Silikongelen zeigten zwar keinen signifikanten Anstieg des Leckstroms bei 12 kV und 275 °C [12]. Bei vergleichbaren Temperaturen wurden jedoch an unterschiedlichen Polymerverkapselungen Rissbildung und veränderte elektrische Eigenschaften beobachtet [13; 14]. Letztlich stellt auch die chemische Struktur der Polymere eine deutliche Grenze im Bestreben nach hoher Wärmeleitfähigkeit [15] bei gleichzeitig optimierter thermischer Robustheit (> 225 °C) und guter Verarbeitbarkeit dar. Die beschriebenen Trends in der Elektrotechnik und die Weiterentwicklung relevanter Materialien fordern somit nach einer stetigen Optimierung der Schwachstellen im gesamten elektronischen Aufbau.

Gerade die Polymer-basierte Verkapselung des Halbleiters ist mit zukünftigen Temperaturanforderungen bis 250 °C (T_j) aus dem Blickwinkel des Thermomanagements und der thermomechanischen Robustheit überfordert. Die bereits erwähnten Forschungsaktivitäten zur Polymerverkapselung bieten zudem keine finale Lösung dieses Problems.

Das Ziel dieser Arbeit ist somit die Entwicklung einer keramischen Verkapselung und die Bewertung der Zuverlässigkeit auf entsprechenden Testaufbauten. Die Arbeit fokussiert sich dabei auf leistungselektronische Anwendungen, wie sie im Automotive-Bereich zu finden sind und der Direktverpackung von Si-Halbleitern. Der Einsatz keramischer Verkapselungen ist allerdings auch in der Mikroelektronik oder dem Sensoraufbau denkbar, um die thermische Effizienz und Zuverlässigkeit solcher Systeme zu optimieren.

Beginnend mit einer Beschreibung gängiger Verkapselungsmaterialien wie Silikone und Epoxide soll in Kapitel 4 vor allem auf die Besonderheiten keramischer Vergussmassen sowie das hydraulische Abbindeverhalten der Matrix eingegangen werden. Die Matrix dominiert schließlich das Materialverhalten der entwickelten Keramik-Komposite. Dabei besteht sie einerseits aus Tonerdezement (CAC) im Falle der „CAC Ceramic Composites“ (CCC) und andererseits aus reaktiver Tonerde (Hydratable Alumina Binder = HAB) für die „Ceramic Encapsulations“ (CE). Sowohl CCC als auch CE weisen eine offene Porosität auf, sodass zusätzlich auf wesentliche Aspekte der Porenstruktur hydraulischer Bindemittel eingegangen wird.

Kapitel 5 widmet sich der experimentellen Vorgehensweise zur Herstellung und Applikation keramischer Verkapselungen sowie einer Vorstellung der verwendeten Materialproben, Testvehikel und Modulaufbauten. Zusätzlich werden die Methoden zur Bestimmung relevanter Materialeigenschaften und die angewandten Zuverlässigkeitsuntersuchungen näher erläutert.

Unter Berücksichtigung der bereits veröffentlichten eigenen Ergebnisse von Kaessner et al. 2018 und Boettge et al. 2018 ([16–18] bzw. Kapitel 9 I - III) sollen in Kapitel 6 ergänzende Untersuchungen diskutiert werden, um wesentliche Wirkmechanismen sowie Wechselwirkungen im Vergussmaterial aufzudecken. In Kombination mit den Ergebnissen ausgewählter Zuverlässigkeitsuntersuchungen kann schließlich ein Vergleich zur Polymer-basierten Verkapselung gezogen werden.

In Kapitel 7 werden materialspezifische Aspekte der keramischen Verkapselung zusammengefasst und Empfehlungen für den Einsatz der entwickelten Keramik-Komposite beschrieben. Abschließend soll auf notwendige Optimierungen im Rahmen zukünftiger Forschungsaktivitäten hingewiesen werden.

4 Vergussmassen in der Elektronik

4.1 Epoxide und Silikone

Für den Direktverguss (first level packaging) von leistungselektronischen Bauelementen bzw. Bauteilen werden entsprechend der geforderten Anwendungseigenschaften Epoxide oder Silikone als Gießharze verwendet (Abbildung 3). Im Folgenden werden diese zwei Vergussklassen auf Grundlage entsprechender Fachliteratur [19; 20] beschrieben, um die relevanten Material- und Prozesseigenschaften mit den in dieser Arbeit entwickelten keramischen Vergussmassen (siehe 4.2) vergleichen zu können.

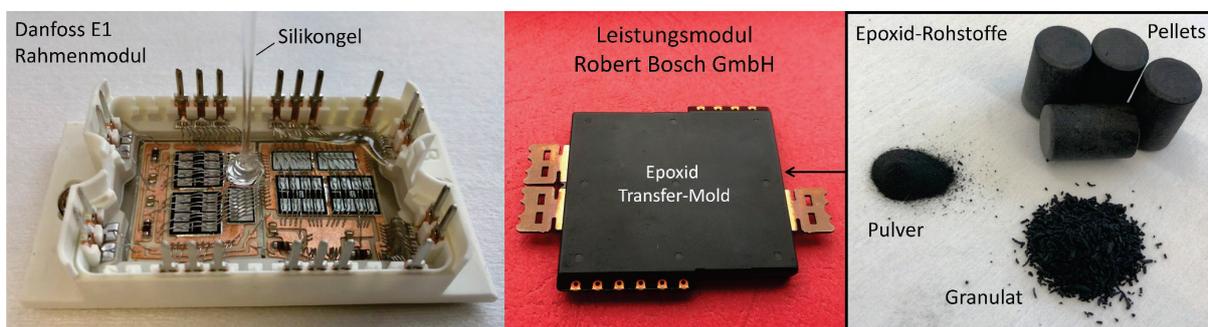


Abbildung 3: Silikongele werden meist im Rahmenmodul für den Vollverguss verwendet (links). Epoxidharz-Rohstoffe werden als gefrorenes Granulat, Pulver oder Pellets weiterverarbeitet und mittels Druck und Temperatur appliziert.

Epoxide

Epoxide (auch Epoxidharze genannt) entstehen bei der Vernetzung von Epoxidharz-Monomeren mit einer Härterkomponente (Polyadditions-Reaktion). Die verwendeten Monomere müssen dabei die funktionelle Epoxidgruppe enthalten (Abbildung 4), welche namensgebend für die Epoxide ist.

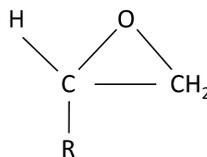


Abbildung 4: Chemische Struktur der Epoxidgruppe, welche in den unterschiedlichen Epoxidharz-Monomeren (R variiert) vorrangig zur Polymerbildung beiträgt.

Die Bandbreite der verschiedenen Epoxide ergibt sich schließlich aus der Variation zwischen Epoxidharz-Monomeren und der Härterkomponente. Als Monomere werden meist aromatische Diglycidylether auf Basis von Bisphenol A und/oder F verwendet, wobei speziell im Elektronikverguss auf einen niedrigeren Ionengehalt der Monomere geachtet wird. Ausschließlich auf diese Weise können vorteilhafte elektrische Eigenschaften, wie hohe Isolationswiderstände und Durchschlagsfestigkeiten erzielt werden. Eine weitere Klasse von Epoxidharz-Monomeren stellen Phenol- und Kresol-Novolak Typen dar, welche durch erhöhte Funktionalität für besonders hohe

Härten und einen höheren Glasübergangspunkt (T_g) sorgen. Aliphatische und cycloaliphatische Epoxidharz-Monomere werden hingegen gern für den Außeneinsatz verwendet.

Neben den Monomertypen unterscheidet man die verschiedenen Epoxidklassen aufgrund ihrer Härtingsreaktion. Als Härter kommen dabei Amine, Carbonsäure bzw. Säureanhydride, Mercaptane und Phenole in Frage. Aminisch gehärtete 2K Gießharze zählen zu den kalthärtenden Systemen und zeichnen sich durch eine hohe Härte, gute chemische Beständigkeit und eine niedrige Viskosität aus. Einen kritischen Aspekt birgt jedoch die Verwendung von rein niedermolekularen Aminen, welche arbeitsschutztechnisch bedenklich sind. Als weitere kalthärtende Epoxidvariante gilt die Reaktion mit Mercaptanen. Dieser Härter führt zu einer erhöhten Flexibilität im ausgehärteten Epoxid.

Bei den heißhärtenden Epoxiden werden Epoxidharz-Monomere mit Carbonsäurederivaten zu Duromer-Kunststoffen umgesetzt. Die Härtung solcher Systeme erfolgt zwischen 80 und 100 °C, wobei die finalen Materialeigenschaften erst nach einem weiteren Temperschnitt (Post-Curing) erzielt werden. Die ausgehärteten Gießkörper weisen schließlich eine hohe Härte und Temperaturstabilität auf. Zudem werden eine hohe chemische und mechanische Beständigkeit erreicht. Die hohe T_g dieser Epoxide ist gerade für den Elektronikverguss von hohem Interesse, da die thermische Ausdehnung unterhalb des Glasübergangspunktes deutlich geringer ist und somit bei Temperaturwechsel die thermomechanischen Spannungen im gesamten elektronischen Aufbau geringer ausfallen.

Letztlich können die beschriebenen 2K Epoxide auch als 1K heißhärtende Systeme verwendet werden. Hierfür werden besonders reaktionsträge Rohstoffe ohne Katalysatoren verwendet, die erst durch thermische Aktivierung aushärten. Solche Epoxide sind lediglich bis zu 3 Monaten lagerfähig und müssen zudem bei niedrigen Temperaturen transportiert bzw. gelagert werden.

Silikone

Die Bezeichnung Silikon beschreibt im Allgemeinen eine spezielle Gruppe synthetischer Elastomere (Duromere). Die Literatur beschreibt die Klasse der Silikone auch mit den Begriffen Poly(organo)siloxan oder Siloxan. Ein prinzipieller Molekülaufbau von Silikonen ist in Abbildung 5 dargestellt und zeigt die typischen anorganischen Siloxanbindungen und die funktionellen (organischen) Kohlenwasserstoffgruppen als Substituenten.

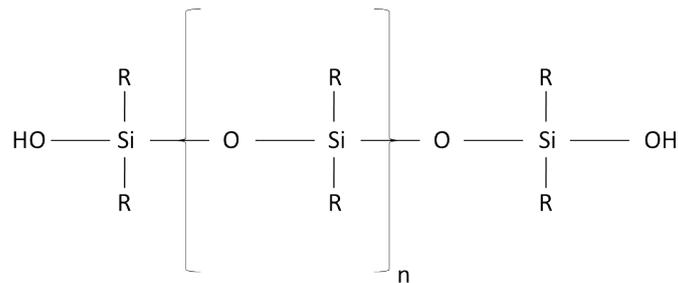


Abbildung 5: Prinzipieller Molekülaufbau von Silikonen. Die Substituenten „R“ beschreiben mögliche funktionelle Gruppen.

Silikone unterscheiden sich durch ihren Aushärtemechanismus und den diversen funktionellen Gruppen (Wasserstoff, Methyl-, Ethyl-, Vinyl- und/oder Phenylreste), die das Siliziumatom der Siloxygruppen ersetzen können. Die Aushärtung von Silikonen wird auch als Vernetzung oder Vulkanisierung bezeichnet. Die Vernetzungsdichte ist dabei ausschlaggebend für das Eigenschaftsprofil der Vergussmasse. Eine Einteilung in bestimmte Produktklassen erfolgt auf Basis der Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften (Abbildung 6).

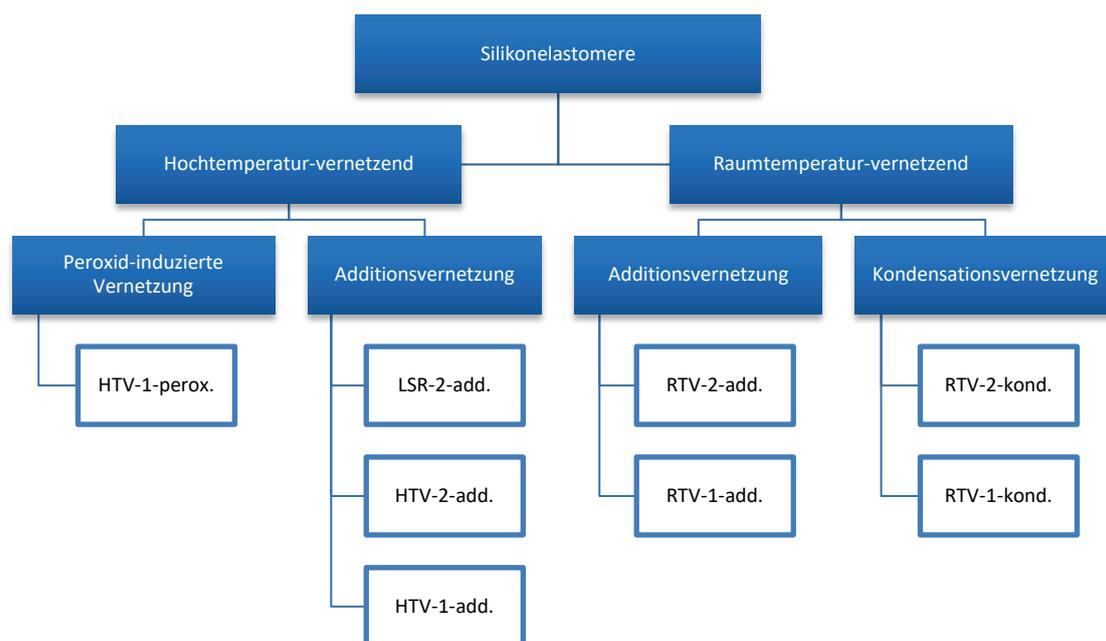


Abbildung 6: Einteilung der Silikonelastomere entsprechend der Vernetzungseigenschaften nach [19].

Man unterscheidet allgemein zwischen Hochtemperatur und Raumtemperatur vernetzenden Silikonen, wobei zusätzlich eine Aufteilung in die vorherrschenden Vernetzungsreaktionen erfolgt. So ergeben sich die Produktklassen der HTV (High Temperature Vulcanizing), LSR (Liquid Silicone Rubber) und RTV (Room Temperature Vulcanizing) Silikone.

Aufgrund der hohen thermischen Stabilität und dem geringen Einfluss der Temperatur auf mechano-elastische Eigenschaften, werden Silikone vor allem im Verguss elektronischer Bauelemente mit unterschiedlichsten Anforderungsprofilen eingesetzt. Besonders beliebt ist die Produktklasse der Silikongele (Softgel oder Silgel; siehe Abbildung 3), da sie durch ihr optimales Fließverhalten, den selbstheilenden sowie elektrischen Eigenschaften und dem Schutz vor Umwelteinflüssen gerade leistungselektronische Bauelemente geeignet schützen [21]. Der geringe Vernetzungsgrad jener Silikone ermöglicht dabei eine extrem elastische und klebstoffartige Vergussmasse mit optimaler Haftung auf jeglichen Oberflächen. Zugleich besitzen Silikongele jedoch eine erhöhte Wasserpermeabilität aufgrund der schwachen Vernetzung.

Das Aushärten bzw. das Vernetzen erfolgt grundsätzlich durch eine Additionsvernetzung (Hydrosilylierung), Kondensationsvernetzung oder wird durch ein Peroxid induziert. Bei der Additionsvernetzung (LSR, HTV und RTV) handelt es sich um die Platin-katalysierte Umsetzung alkenylfunktioneller Polysiloxane mit SiH-funktionellen Oligosiloxanen (Vernetzer). Additionsvernetzende RTV Silikone bestehen meist aus zwei Komponenten (Katalysator und Vernetzer), welche bei erhöhten Temperaturen deutlich schneller vernetzen.

Bei der Kondensationsvernetzung entstehen unter Ausbildung und Verknüpfung von Si-O Bindungen Polysiloxanketten. Für diese Art der Vernetzung sind OH-Gruppen nötig, die im Falle der 1-komponentigen RTV Silikone (RTV-1) aus der Luftfeuchte kommen und bei RTV-2 Vergussmassen in einer der beiden Komponenten bereits enthalten sind. Die radikalische Vernetzung mittels organischer Peroxide bewirkt hingegen hohe mechanische Festigkeiten, ist jedoch aus toxikologischer Sicht als bedenklich einzustufen.

Materialeigenschaften und Verarbeitung von Epoxiden und Silikonen

Allgemein lassen sich die Epoxide als eher hartes Material mit geringer Wärmeausdehnung und gutem Schutz gegenüber Feuchte und chemischem Angriff beschreiben. Auch wenn Epoxid-Gießharze bereits verfügbar sind [22], finden im Bereich der Leistungselektronik vorrangig Mold Compounds ihre Anwendung. Die Verarbeitung solcher Epoxid-basierten Mold Compounds erfolgt über den Transfer Mold Prozess, bei dem unter Druck (50 – 150 bar) und Temperatur (160 – 180 °C) die zuvor gefrorenen Rohstoff-Pellets (Abbildung 3) in gießfähiger Form appliziert werden [23]. Abbildung 7 skizziert ein entsprechendes Vergusswerkzeug für das Transfer-Molden eines elektronischen Bauteils.

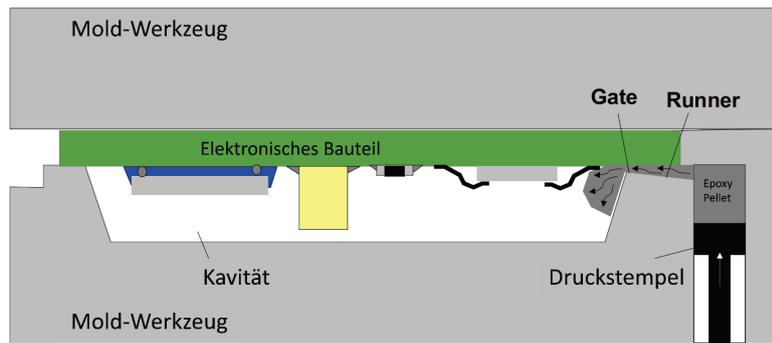


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Transfer Mold Verfahrens nach [23].

Nachdem die Kavität des Moldwerkzeuges vollständig gefüllt ist, muss das Gießharz darin aushärten. In der Regel wird nach dem Entformen des Moldmoduls ein Post-Curing durchgeführt, um den Verguss vollständig auszuhärten bzw. mechanische Spannungen abzubauen.

Silikone hingegen zeichnen sich durch ihre Flexibilität aus und können in einem breiten Temperaturfeld angewendet werden. Für die Verarbeitung werden die Silikone meist unter Temperatur vergossen, um die Viskosität während des Vergusses zu minimieren.

Sowohl Epoxide als auch Silikone müssen unter Vakuum appliziert werden, um einen Poren-freien Verguss zu gewährleisten. Die Verwendung von Füllstoffen wie SiO_2 und Al_2O_3 verändert dabei maßgebend die Viskosität während der Verarbeitung sowie einige Materialeigenschaften, wie Wärmeausdehnung und Flexibilität.

Aufgrund der Tatsache, dass die erwähnten Epoxide und Silikone mit ihren unterschiedlichen Vernetzungsmechanismen und Füllstoff-Anteilen eine Vielzahl an möglichen Eigenschaftsprofilen liefern, ist in Tabelle 1 exemplarisch ein Überblick der Materialeigenschaften gefüllter Epoxide sowie eines klassischen Silikongels gegeben und soll den Vergleich zu keramischen Vergussmassen erleichtern.

Tabelle 1: Zusammengefasste Materialeigenschaften typischer Epoxide aus [3; 24] und klassischer Silikongele aus [21; 25]. Beide Materialsysteme finden in der Verkapselung von Leistungshalbleitern Anwendung.

	Epoxid	Silikongel
Dichte [g/cm³]	~ 1,8	0,97 - 0,99
Biegefestigkeit [MPa]	120 (25°C) / 16 (250°C)	nicht relevant
E-Modul [GPa]	12 (25°C) / 6,5 (250°C)	0,005 - 0,05
Spezifischer Widerstand [Ohm·cm]	~ 10 ¹³	> 10 ¹⁴
Durchschlagsfestigkeit [kV/mm]	~ 19	> 23
Dielektrizitätskonstante ϵ_r	~ 4 @ 1 MHz	< 3 @ 300 kHz
Wärmeausdehnung [ppm/K]	17 (unterhalb T_g) / 68	300
Wärmeleitfähigkeit [W/(m·K)]	~ 0,7	~ 0,2
Temperaturstabilität [°C]	T_g : 165 - 226	-50 bis ~ 200 (T_g > 300 °C)
Wasseraufnahme [%]	~ 0,3	< 0,5

4.2 Keramische Vergussmassen

Die Verkapselung elektronischer Bauelemente erfolgt weitestgehend mit Polymer-basierten Materialien, die in 4.1 erläutert wurden. Im Bereich der Elektronik bzw. Elektrotechnik werden keramische Materialsysteme vorrangig für den mechanischen Schutz bzw. die Stabilisierung eingesetzt. Dabei handelt es sich beispielsweise um Zement-umhüllte Leistungswiderstände [26]. Das direkte Verkapseln von Halbleitern mit keramischen Vergussmassen ist bislang wenig erforscht. Erste keramische Materialsysteme wurden von den Firmen Cotronics Corp. und Aremco Products Inc. für den Elektronikverguss kommerzialisiert und unter anderem als mögliche Verkapselung in der Leistungselektronik diskutiert und getestet [27–30]. Es wurden jedoch ausschließlich das thermomechanische und das Isolationsverhalten (HTRB) bewertet. Die Wechselwirkungen zwischen Materialeigenschaften und deren Auswirkung auf identifizierte Fehlermechanismen wurden genauso wenig diskutiert, wie das Verhalten keramisch verkapselter Halbleiter bei erhöhter Temperatur, Feuchte und Spannung. Die Wärmeleitfähigkeit (WLF) der kommerziellen keramischen Vergussmassen ($< 2,16 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) kann mit gefüllten Epoxidharzen verglichen werden, wobei die Angaben zur WLF der Aremco Produkte in [28] nicht belastbar sind. Der angegebene Wert von $28 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ für Cermacast 575N würde der Wärmeleitfähigkeit von reinem Aluminiumoxid entsprechen. Ein hydraulisch härtendes Komposit mit Al_2O_3 -Füllstoffen kann ohne Sintern oberhalb von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ keinesfalls eine derart hohe WLF erreichen. Somit stellen diese Produkte keine Innovation für ein optimiertes Thermomanagement zukünftiger Leistungselektronik dar.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten innovativen keramischen Vergussmassen sind durch diverse Eigenschaften charakterisiert, die sich von den zuvor beschriebenen Polymeren (4.1) deutlich unterscheiden. Dazu gehört vor allem die gute Verarbeitbarkeit. So kann beim Applizieren der Vergussmasse auf Vakuum, Druck und erhöhte Temperatur verzichtet werden (Abbildung 8).

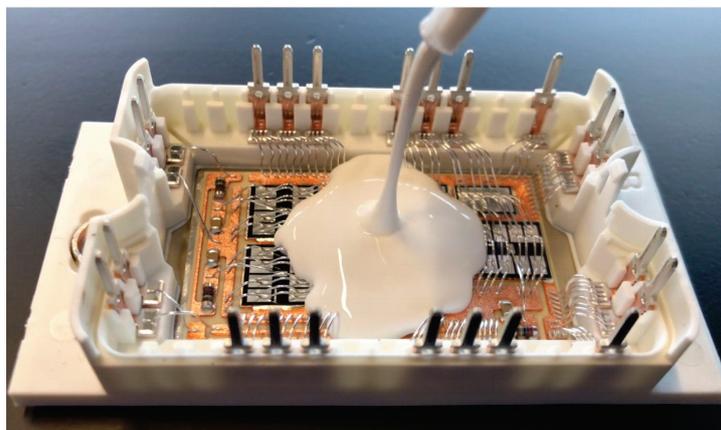


Abbildung 8: Verguss eines Danfoss E1 Rahmenmoduls mit der in dieser Arbeit entwickelten keramischen Vergussmasse ohne Einsatz von Vakuum, Druck oder erhöhter Temperatur.

Der wesentliche Unterschied keramischer Vergussmassen zu organisch gebundenen Systemen birgt die Wahl des Bindemittels. Hierbei wurden im Rahmen dieser Arbeit Komposite aus Tonerdezement (CCC) bzw. reaktiver Tonerde (CE) mit Aluminiumoxid Füllstoffen entwickelt und hinsichtlich der Anwendung im elektronischen Packaging bewertet. Aufgrund der Tatsache, dass die Matrix dieser Komposite die Materialeigenschaften und Funktionalität dominieren, werden im Folgenden jene zwei Bindemittel näher beschrieben. Neben reaktiver Tonerde soll gerade auf den Tonerdezement aufgrund der komplexen Hydratationsmechanismen detailliert eingegangen werden. Schließlich bestimmt auch die Porosität hydraulisch abgebundener keramischer Komposite (CE und CCC) relevante Materialeigenschaften und die Funktionalität in der Anwendung. Aus diesem Grund wird auch die Porenstruktur zementgebundener Systeme anhand der einschlägigen Literatur zum vergleichbaren Portlandzement in 4.2.3 näher erläutert.

4.2.1 Tonerdezement

Nach [31] handelt es sich bei Zement generell um ein Gemisch fein aufgemahlener, nichtmetallisch-anorganischer Bestandteile, welches hydraulisch erhärtet. Die Erhärtung wird durch Hydratationsreaktionen unter Zugabe von Anmachwasser (Zementleim) gesteuert. Dabei spielt vor allem der Wasser-Zementwert (w/z), also das Verhältnis von Wasser zu Zement, eine wichtige Rolle bei der Verarbeitbarkeit, der Erstarrungsgeschwindigkeit und der Porenbildung.

Tonerdezement (TZ oder auch CAC = Calcium Aluminate Cement), im weiteren Verlauf nach [31] beschrieben, besteht im Wesentlichen aus Calciumaluminat Verbindungen. Aufgrund der besonderen thermischen und mechanischen Eigenschaften wird TZ gern im Feuerfest-Bereich eingesetzt (siehe auch [32–35]) und ist nach [36; 37] definiert.

Abbildung 9 zeigt Tonerdezement im vereinfachten ternären Phasendiagramm $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ im Vergleich zu Portlandzement (PZ) [38]. Dabei wird deutlich, dass TZ im Gegensatz zu PZ kaum SiO_2 beinhaltet und eher im $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnis variiert. SiO_2 -freier Tonerdezement beinhaltet die Phasen C_{12}A_7 , CA und CA_2 , wobei CA den Hauptanteil der reaktiven Phasen darstellt. Die Bezeichnung der Matrixphasen erfolgt hierbei nach der CAS-Notation und es gilt: C = CaO, A = Al_2O_3 , H = H_2O und S = SiO_2 ist.

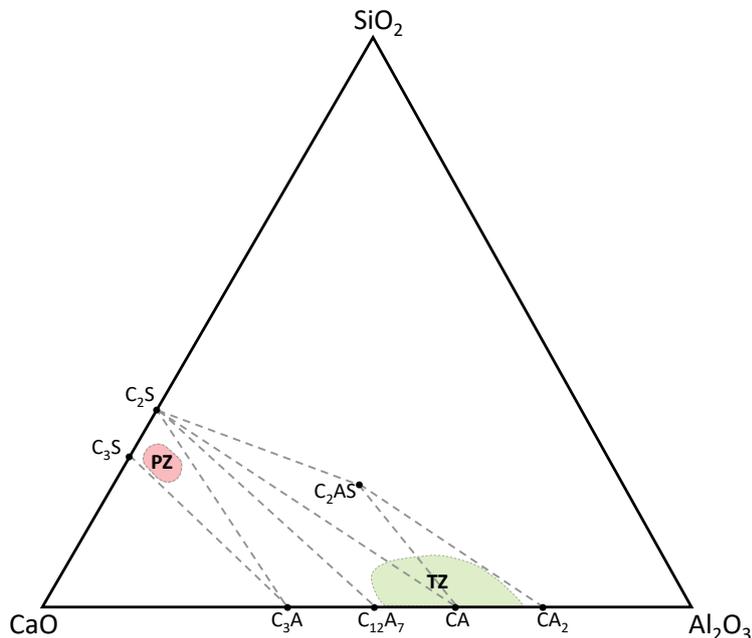


Abbildung 9: Tonerdezement (TZ) und Portlandzement (PZ) im ternären Phasendiagramm $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (vereinfacht nach [38; 39 sowie 40]).

Die besonderen Eigenschaften wie schnelles Erhärten, hohe Temperaturbeständigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit begründen die vorwiegende Nutzung für spezielle Aufgaben wie z. B. für feuerfeste Werkstoffe [41] sowie die Verwendung als potentielles Matrixmaterial im Rahmen dieser Arbeit. Zu erwähnen sei, dass TZ in Deutschland nicht für den konstruktiven Ingenieurbau zugelassen ist, da er aufgrund der Konversion (siehe Seite 19) zur Rissbildung neigt.

Grundlage für die Herstellung von TZ mit Al_2O_3 -Gehalten bis etwa 60 M.-% stellt der Rohstoff Kalkstein und vor allem Bauxit dar. Generell besteht Bauxit aus gelförmigem Aluminiumhydroxid, Gibbsite ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) und Diaspor ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), wobei folgende Zusammensetzungsbereiche im Wesentlichen enthalten sind [42]: 50–70 M.-% Al_2O_3 , bis 25 M.-% Fe_2O_3 , 2–30 M.-% SiO_2 , 12–40 M.-% H_2O + Neben- und Spurenbestandteile (insbesondere TiO_2). Die Rohstoffe werden üblicherweise in Wannenöfen bei 1450 °C bis 1600 °C vollständig aufgeschmolzen, wodurch Fe_2O_3 teilweise zu FeO reduziert wird. Nach dem Abkühlen erfolgt ein Mahlprozess mittels üblichen Zementmühlen, um die gewünschte Partikelgröße zu erzielen. Al_2O_3 -reichere Tonerdezemente werden wiederum hauptsächlich durch Sintern reiner Rohstoffe im Drehofen hergestellt und enthalten daher kaum SiO_2 oder Fe_2O_3 . Sie finden daher vor allem Anwendung im Bereich der feuerfesten Werkstoffe, da mit steigendem Al_2O_3 und sinkendem Fe_2O_3 die thermische Beständigkeit erhöht wird. Tabelle 2 zeigt schließlich eine Einteilung der Tonerdezemente nach Aluminium- und Eisenoxidgehalt [41].

Tabelle 2: Einteilung der Tonerdezemente nach den wesentlichen Oxidphasen nach [31].

Typ	Al_2O_3 [M.-%]	CaO [M.-%]	$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$ [M.-%]	SiO_2 [M.-%]
Al_2O_3 -ärmer Fe_2O_3 -reich	36 - 42	36 - 42	12 - 20	4 - 8
Al_2O_3 -ärmer Fe_2O_3 -arm	48 - 60	36 - 42	1 - 3	3 - 8
Al_2O_3 -erhöht	65 - 75	25 - 35	< 0,5	< 0,5
Al_2O_3 -reich	> 80	< 20	< 0,2	< 0,2

Die durch das Sintern resultierenden wesentlichen Phasen und deren Eigenschaften sind in Tabelle 3 dargestellt und beschrieben. Dabei ist hervorzuheben, dass CA und $C_{12}A_7$ am schnellsten hydratisieren und somit maßgebend die Erhärtung steuern. Ein erhöhter Gehalt an SiO_2 , Fe_2O_3 und FeO ist hingegen nachteilig für die hydraulische Erhärtungsfähigkeit im Tonerdezement [43]. Der Phasenanteil von $C_2(A,F)$, Pleochroit-Mischkristalle und C_2AS steigt dadurch, sodass Al_2O_3 in den genannten Phasen gebunden werden kann und nicht mehr zur Erhärtung beiträgt. Weitere Phasen im Tonerdezement können CaO (C), Korund $\alpha-Al_2O_3$ (A), Wüstit FeO (f), Magnetit $(Fe,Mg)(Fe,Al)_2O_4$ (fF), Ye'elemit $Ca_4Al_6O_{12}(SO_4)$ (C_4AS) und Perovskit $CaTiO_3$ (CT) sein [38].

Tabelle 3: Zusammensetzung und Eigenschaften der wesentlichen Phasen im TZ nach [31; 38; 41; 43–49].

Chemische Formel	Phase	Gehalt [M.-%]	mineralogische Daten	Eigenschaften
$CaO \cdot Al_2O_3$	CA	≥ 40	- monoklin - pseudohexagonal	- maßgebend für die hydraulische Erhärtungsfähigkeit und Festigkeit
$CaO \cdot 2Al_2O_3$	CA_2	< 40	- monoklin - Grossit	- geringer Beitrag zur hydraulischen Erhärtungsfähigkeit - hydratisiert langsamer - eher in Al_2O_3 -reichen und CaO-armen TZ
$(12-x)CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot xCa(O,OH)_2$	$C_{12}A_7$	< 10	- kubisch - Mayenit - O^{2-} Substitution durch OH^- , Cl^- und F^-	- Phase des Dreistoffsystems CaO- Al_2O_3 - H_2O - hydraulische Erhärtungsfähigkeit geringer - schnelle Reaktion mit H_2O - bei kalkreicheren Zusammensetzungen
$2CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3)$	$C_2(A,F)$ $C_4(A,F)$	20 - 40	- orthorhombisch - Ferrit/Brownmillerit ($C_4(A,F)$) - Mischkristallreihe: $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ - Einbau von Mg, Mn, Cr und Ti	- nachteilig für die Erhärtung, da Al_2O_3 gebunden wird - langsame Reaktion mit H_2O und eher bei hohem Fe_2O_3 -Gehalt vorhanden - bei $T > 40^\circ C$ hydratisiert $> 80\%$ des Ferrits - verantwortlich für die Farbe im Zement
$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	C_2AS	< 10	- tetragonal - Gehlenit	- nachteilig für die Erhärtung, da Al_2O_3 gebunden wird - C_2AS Bildung nur bei einem SiO_2 -Gehalt > 6 M.-%
$Ca_{20}Al_{32-2n}Mg_nSi_nO_{68}$ $Ca_{20}Al_{22,6}Fe^{3+}_{2,4}Mg_{3,2}Fe^{2+}_{0,3}Si_{3,5}O_{68}$	$C_{20}A_{13}f_3S_3$	1	- Pleochroit Mischkristall	- nachteilig für die Erhärtung, da Al_2O_3 gebunden wird - Kristallstruktur ähnlich C_2AS und daher Bildung von Wechsellagerungsstrukturen möglich - bildet sich bei Fe_2O_3 -reichen Rohstoffgemischen und reduzierender Ofenatmosphäre
$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S	< 10	- α -, α' ₁ -, α' ₁ -, β - und γ - C_2S - Larnit	- SiO_2 wird gebunden - γ - C_2S reagiert extrem langsam mit H_2O - C_2S baut Fremdionen einfach ein

Unter Zugabe von Anmachwasser entstehen aus den Klinkerphasen des Zements charakteristische Hydratphasen, welche für das Erstarren und Erhärten vom Zementleim zu Zementstein verantwortlich sind. Die Hydratation von TZ weist im Gegensatz zu PZ eine starke Temperaturabhängigkeit auf, wodurch unter $100^\circ C$ je nach Temperatur (Tabelle 4) unterschiedliche Hydratphasen entstehen können. Die mit Wasser am schnellsten reagierenden Klinkerphasen im TZ sind CA und $C_{12}A_7$. Dabei bildet CA als Hauptbestandteil im Zementleim CAH_{10} , welches maßgebend für das Erhärten zuständig ist. Nach Anlaufen einer gewissen Induktionsperiode bilden sich abhängig von der Zusammensetzung des Zements und der

vorherrschenden Aushärte-Temperatur bestimmte stabile bzw. metastabile Phasen, wobei neben der Aushärte-Temperatur auch die Hydratationswärme berücksichtigt werden muss. Die Erstarrung des Zements beginnt nach der Induktionsperiode, wenn bereits die Hauptmenge aller Hydratationsprodukte gebildet wurde. Die Hydratationskinetik kann durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen gut beschrieben werden. So lassen sich nach [50] drei Zonen definieren: Lösung, Nukleation und Ausfällung. Die elektrische Leitfähigkeit ist direkt mit der Anzahl an Ionen in Lösung verbunden und steigt mit zunehmender Ionenkonzentration (Abbildung 10).

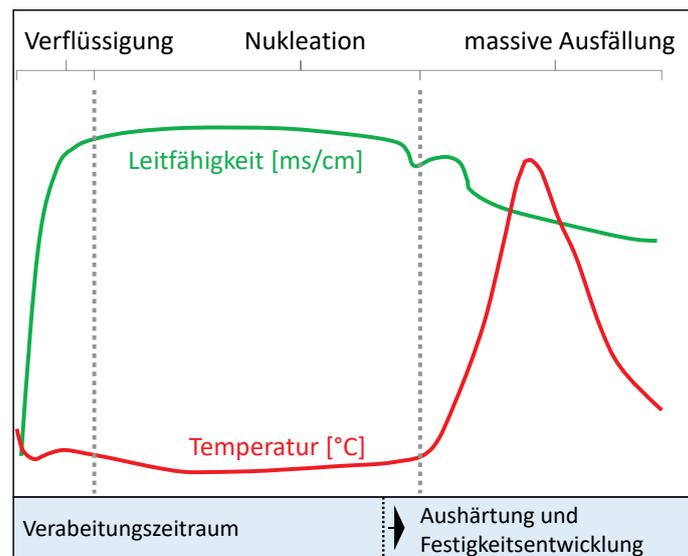


Abbildung 10: Leitfähigkeitskurve (grün) und korrespondierende Hydratationsstadien am Beispiel von Secar 71 Tonerdezement (vereinfacht nach [51]).

Während der Verflüssigung steigt die Leitfähigkeit aufgrund der Bildung von Ca^{2+} und $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ aus CAC mit Wasser rapide an. Dabei entsteht durch die exotherme Reaktion Wärme und eine langsame Ausfällung Gel-artiger Hydrate ist die Folge. In der Nukleationszone (sie entspricht der Induktionsperiode) bleibt die Ionenkonzentration konstant, da die entsprechende Sättigung erreicht ist. Gel-artige Hydrate werden durch Nukleation und Wachstum weiter ausgefällt.

Schließlich bewirkt die massive Ausfällung von Hydraten (\sim Aushärtung) in der letzten Zone einen schnellen Abfall der Leitfähigkeit. Die Koagulation ist dabei durch zwei Mechanismen begründet: Zum einen bauen die Hydratphasen Wasser ein und zum anderen ziehen sich die negativ geladene Oberfläche der Hydratphasen und die positive geladene Oberfläche der CA-Phasen an [50; 51]. Die Hydratation benötigt bei Tonerdezementen deutlich weniger Wasser als im Portlandzement. Zudem ist die Erstarrungsdauer bei gleichzeitig schneller Erhärtung wesentlich geringer, was eine zügige Freisetzung der Hydratationswärme mit sich führt.

Tabelle 4 zeigt die ablaufenden Reaktionen zur Bildung der entsprechenden Hydratphasen in Abhängigkeit der Temperatur nach [31] und [51]. Weitere Untersuchungen zur Hydratation und der Temperaturabhängigkeit von TZ wurden ebenfalls berücksichtigt [38; 52–55]. Dabei muss

jedoch beachtet werden, dass die angegebenen Reaktionen zusätzlich von der Zeit sowie der umgebenden Feuchtigkeit abhängig sind und daher auch bei geringerer Temperatur durch längere Auslagerungsdauer auftreten könnten [51]. Hervorzuheben ist die Tatsache, dass über 27 °C keine metastabilen Phasen vorkommen und direkt stabile Hydratphasen gebildet werden.

Tabelle 4: Reaktionen während der Hydratation von Tonerdezement in Abhängigkeit der Temperatur nach [31; 38; 51–55]. $C_3AH_6 + \gamma\text{-}AH_3$ (Gibbsit) sind stabile Phasen (grün). Langsam reagierende Phasen bzw. ablaufende Reaktionen sind rot dargestellt. Die letzte Zeile zeigt die Reaktionsgleichungen der Konversion.

T [°C]	Reaktionen / Hydratphasen	Bemerkungen
<10	$CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$ $C_2(A,F) + xH \rightarrow C_2(A,F)H_x$ (A-reich) $C_2(A,F) + xH \rightarrow C_2(A,F)H_x + \text{amorphes-Fe(OH)}_3$ (F-reich)	- <5 °C: C_3AH_6 metastabil
10 – 27	$CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$ $2CA + 11H \rightarrow C_2AH_8 + AH_3$ $C_2(A,F) + xH \rightarrow C_2(A,F)H_x$ (A-reich) $C_2(A,F) + xH \rightarrow C_2(A,F)H_x + \text{amorphes-Fe(OH)}_3$ (F-reich)	<ul style="list-style-type: none"> - CAH_{10} bis 20°C metastabil - >22 °C: $CAH_{10} \rightarrow C_2AH_8 + \text{amorph.-}AH_3$
>27	$3CA + 12H \rightarrow C_3AH_6 + 2\gamma\text{-}AH_3$ $C_2AS + 8H \rightarrow C_2ASH_8$ (Gehlenithydrat)	<ul style="list-style-type: none"> - keine Bildung von metastabilen Phasen → keine Konversion - > 25 °C: Hydrogranat Mischkristall
	$2CAH_{10} \rightarrow C_2AH_8 + \gamma\text{-}AH_3 + 9H$ $3C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + \gamma\text{-}AH_3 + 9H$	<ul style="list-style-type: none"> - Konversion: metastabile Phasen → stabile Phasen - generell gültig bei vorhandenen metastabilen Phasen

Die unumkehrbare Umwandlung von metastabilen in stabile Hydratphasen wird als Konversion bezeichnet. Die Bildung der verschiedenen Calciumaluminathydrate ist außerdem von der Al_2O_3 - und CaO Konzentration abhängig. Abbildung 11 zeigt die stabilen Hydratphasen in Abhängigkeit des CaO/Al_2O_3 Verhältnisses und der Aushärtetemperatur. Hierbei fällt auf, dass auch oberhalb einer Temperatur von 20 °C die Bildung metastabiler Phasen nicht unwahrscheinlich ist [56].

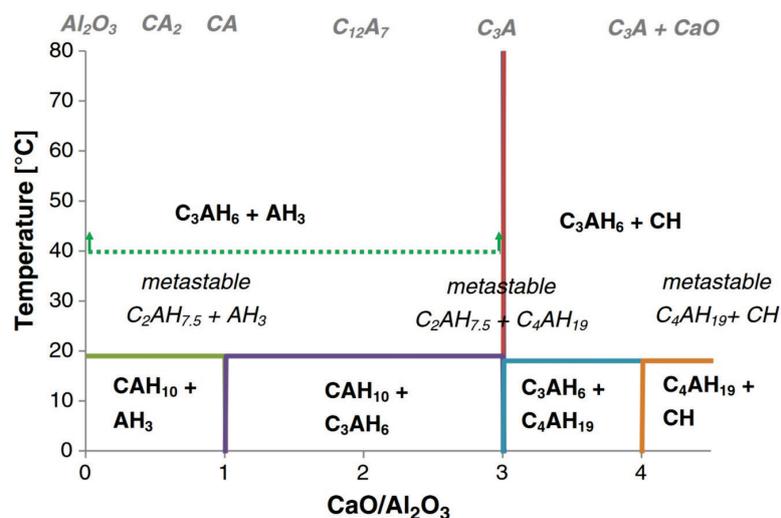


Abbildung 11: Stabile und metastabile Hydratphasen in Abhängigkeit zur Aushärtetemperatur im System $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}H_2O$ nach [56]. Die grün gestrichelte Linie weist die Mindesttemperatur für die Bildung stabiler Hydratphasen aus und sollte für CAC-basierte Vergussmassen nicht unterschritten werden.

Die grün gestrichelte Linie soll daher eine Mindesttemperatur für die direkte Bildung stabiler Hydratphasen aus Al_2O_3 -reichen Tonerdezementen anzeigen, die im Nachgang keinerlei Konversion unterliegt und für die Aushärtung keramischer Vergussmassen (CAC-basiert) nicht unterschritten werden sollte.

Betrachtet man die röntgenographischen Untersuchungen zur Hydratationskinetik von CCC, welche im Rahmen der eigenen gemeinschaftlichen Veröffentlichung von Hueller et al. 2019 [57] publiziert wurden, so ist eine Aushärtung keramischer Vergussmassen sogar oberhalb von $60\text{ }^\circ\text{C}$ ratsam. Die Ergebnisse zeigen, dass C_3AH_6 bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ noch nicht direkt gebildet wird, sondern durch Konversion entsteht. Um diese jedoch zu vermeiden, muss die Aushärtung deutlich oberhalb von $60\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgen.

Für die Anwendung keramischer Vergussmassen spielt die Temperaturbeständigkeit bis ca. $250\text{ }^\circ\text{C}$ eine wichtige Rolle. Dem stehen Untersuchungen entgegen, nachdem C_3AH_6 bis etwa $220\text{ }^\circ\text{C}$ stabil ist und anschließend unter Abspaltung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in $\text{C}_4\text{A}_3\text{H}_3$ umwandelt. Gibbsit ($\gamma\text{-AH}_3$) wandelt sogar ab $150\text{ }^\circ\text{C}$ unter Wasserabspaltung in Böhmit ($\gamma\text{-AH}$) oder Diaspor ($\alpha\text{-AH}$) um [58]. Inwiefern diese Ergebnisse mit denen der entwickelten Vergussmassen korrelieren und welcher Einfluss auf die Materialeigenschaften sowie den Betrieb verkapselter Halbleiter zu beobachten ist, wird in Kapitel 6 diskutiert.

Die chemische Schwindung im TZ, welche mit steigender Temperatur beschleunigt wird, ist generell höher als im PZ [59; 60]. Da allerdings ein w/z-Wert von 0,4 für eine komplette Hydratation nicht ausreicht, sind diesbezüglich kaum Unterschiede zum PZ auszumachen [41]. Im Gegensatz dazu kann jedoch bei vorhandener Konversion eine Dehnung aufgrund von Druckspannungen in dichtem Zementstein vorliegen [61]. Die stabilen Phasen C_3AH_6 und $\gamma\text{-AH}_3$, welche jeweils weniger Volumen einnehmen als die metastabilen Hydratphasen, resultieren in einer Steigerung des Porenraums. Da allerdings das bei der Konversion abgespaltene Wasser mehr Volumen benötigt, als Porenraum vorhanden ist, kommt es zu der besagten Dehnung. Abhilfe kann hierbei eine Trocknung bei $> 40\text{ }^\circ\text{C}$ schaffen, da sich somit direkt C_3AH_6 und $\gamma\text{-AH}_3$ bilden und eine Konversion ausbleibt (siehe 5.1). Diese Option ist im Ingenieurbau natürlich nicht umsetzbar.

Die Festigkeit von TZ ist abhängig von der Temperatur während des Erhärtens. Generell liegt die Biegefestigkeit von Zementen im Bereich von 3 – 10 MPa und ist stark abhängig von der Porosität [62; 63]. Das Erhärten bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ führt zur direkten Bildung von C_3AH_6 und $\gamma\text{-AH}_3$ und daher zu erhöhter Porosität und niedrigerer Festigkeit bei w/z-Werten oberhalb von 0,4. Generell kann jedoch mit niedrigen w/z-Werten die Kapillarporosität im TZ gering gehalten werden [41; 64; 65]. Bezüglich der chemischen Beständigkeit zeigt der TZ positive Eigenschaften gegenüber Sulfaten, solange CAH_{10} und C_2AH_8 vorhanden sind. Erhöhter Temperatureintrag und Feuchtigkeit fördert

die Bildung von stabilem C_3AH_6 . Dieses reagiert mit Sulfatlösungen unter Bildung von Ettringit ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ oder $Ca_6Al_2[(OH)_{12} | (SO_4)_3] \cdot 26 H_2O$) und wird als Sulfatreiben bezeichnet. Es findet eine bis zu 300 prozentige Volumenzunahme bei der Einlagerung von Wasser im Ettringit statt, wodurch extreme Spannungen im TZ verursacht werden. Andererseits ist Tonerdezement jedoch beständig gegenüber alkalischen Lösungen, schwachen Säuren und Meerwasser [60; 66–69].

Die Korrosion von Substratoberflächen sollte generell für die Anwendung der keramischen Vergussmassen auf elektronischen Bauelementen vermieden werden. Hier sind vor allem die stabilen Hydratphasen bei Bildung durch Konversion kritisch zu betrachten. Die Porenlösung würde eigentlich durch eine hohe Alkalität Substratoberflächen wie Stahl oder Kupfer (nicht Aluminium!) passivieren und vor Korrosion schützen. Weil die stabilen Hydratphasen des CAC jedoch mit $Ca(OH)_2$ -armer Porenlösung im Gleichgewicht stehen und die restliche Alkalität durch zusätzliche Carbonatisierung aufgrund der erhöhten Porosität durch die Konversion abgebaut wird, kann es zur Spannungsrissskorrosion kommen [41; 70–74].

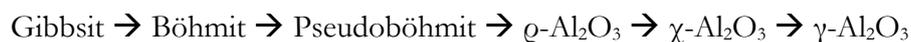
Im Feuerfest-Bereich findet der TZ seine Hauptanwendung, da bei der Erhärtung und bis $1900\text{ }^\circ\text{C}$ kein $Ca(OH)_2$ entsteht [41]. Für höchste Temperaturbelastungen werden üblicherweise 5-15 M.-% TZ mit mindestens 70 M.-% Al_2O_3 verwendet [41; 75].

Das Mischen von TZ mit Portlandzement (PZ) ist für die Verarbeitbarkeit von keramischen Vergussmassen eher nachteilig einzustufen, weil dadurch das Erstarren laut [41; 60; 75; 76] beschleunigt wird und somit die Verarbeitungszeit (Topfzeit) verkürzt wäre. In Bezug auf die Verarbeitbarkeit konnte bereits gezeigt werden, dass die Zugabe von Erstarrungsverzögerern das Fließverhalten von TZ-basierten Massen positiv beeinflusst. Selbst eine Kombination mit Plastifizierern zeigt Vorteile für das Verarbeiten mittels Gießverfahren [77].

4.2.2 Reaktive Tonerde

Reaktive Tonerde (HAB = hydratable alumina binder) findet äquivalent zu den Tonerdezementen Anwendung in Feuerfestkeramiken. Sie wird vor allem dann eingesetzt, wenn im Rahmen von „ultra-low“ und „no-cement castables“ thermomechanische Eigenschaften optimiert werden sollen. Dies wird vorrangig durch Reduktion des CaO Gehaltes realisiert [78].

Kommerziell erhältliche reaktive Tonerden bestehen in der Regel aus einer Mischung von Übergangstonerden (ϱ - Al_2O_3 , χ - Al_2O_3 und γ - Al_2O_3), welche durch Schock-Kalzinieren aus Aluminiumhydroxid hergestellt werden. Bei diesem Prozess, der bei 300-800 °C für wenige Sekunden bis Minuten erfolgt, entstehen $\sim 15\mu\text{m}$ große pseudomorphe Agglomerate mit einer hohen Oberfläche. Die mineralogische Zusammensetzung der reaktiven Tonerde ist dabei abhängig von den Kalzinationsbedingungen. Mit steigender Temperatur und Zeit entwässert der Gibbsite in folgender Reihenfolge [79]:



Durch die Möglichkeit der Rehydratation solcher Tonerden entsteht schließlich ein festes Material, vergleichbar zu abgebundenem TZ [78; 80–82].

Bei dem Aushärteprozess handelt es sich ebenfalls um eine Hydratation, sodass Tonerdezement- sowie reaktive Tonerde-Komposite beide zur Klasse der hydraulisch aushärtenden Werkstoffe zählen. Die Hydratation unterliegt allerdings komplett anderen Mechanismen. Es existieren diverse Ansätze verschiedener Autoren bezüglich der Hydratation von Al_2O_3 [82]. So verläuft die Hydratation von γ - Al_2O_3 bei neutralem pH-Wert nach [83] wie folgt:

1. Oberflächenadsorption von Wasser auf den Al_2O_3 Partikeln
2. Ausscheidung amorpher Phasen auf den Al_2O_3 Partikeloberflächen
3. Bayerit-Rekristallisation durch Lösungs-Ausscheidungsreaktion

Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ Lösung unmittelbar nach dem Kontakt der Tonerde mit dem Wasser eine starke Übersättigung an $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Ionen aufweist [84]. Somit ist ein gleichzeitiges Ablaufen der Hydratation an der Partikeloberfläche und der Lösungs-Ausscheidungsreaktion naheliegend. Die Übersättigung durch Al^{3+} -Ionen mit anschließender Bayerit Kristallisation wurde auch von [85] an nanodispersen γ - Al_2O_3 bei unterschiedlichen pH-Werten beobachtet (Abbildung 12).

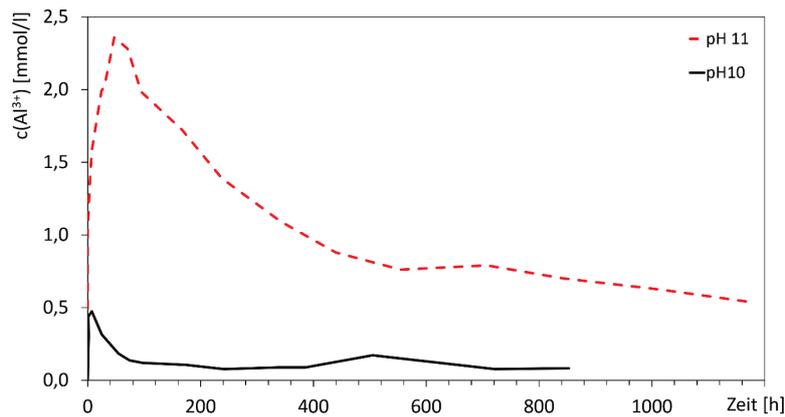


Abbildung 12: Konzentrationsverlauf der Al³⁺-Ionen bei der Hydratation von γ-Al₂O₃ nach [82; 85].

Die Übersättigung wird vor allem mit der Partikelgröße in Verbindung gebracht und ist zudem stark pH-Wert abhängig. Die hohe Oberflächenenergie der feinen Partikel sorgt demnach für das übermäßige Lösen von Aluminiumoxid oberhalb der Gleichgewichtskonzentration. Bei pH-Werten von 9 – 10 beträgt die temporäre Übersättigung schon das Zehnfache der Gleichgewichtskonzentration.

Für die Übergangstonerden ϱ -Al₂O₃, χ -Al₂O₃ und γ -Al₂O₃ wird in (Jaw1993) ebenfalls ein dreistufiger Abbindeprozess (Rehydratation) beschrieben:

1. Bildung einer Gel-Schicht auf der Partikeloberfläche
2. Kristallisation von nadeligem Pseudoböhmit aus dem Gel
3. Rekristallisation von Pseudoböhmit zu Bayerit

Generell stellen das Gel und der Bayerit die Hauptanteile der Hydratphasen dar. Abhängig von Temperatur und pH-Wert werden bei der Hydratation bestimmte Hydratphasen bevorzugt gebildet [78]. Ab einem pH-Wert > 9,5 wird vorrangig Al(OH)₃ Gel gebildet. Das Gel selbst kann dabei zwischen schwach kristallinem Pseudo-Böhmit-Gel bis komplett amorphem Gel variieren. Kinetisch betrachtet handelt es sich bei der Hydratation reaktiver Tonerde um eine Passivierung. Daher ist die Reaktion dann beendet, wenn alle Partikel komplett passiviert sind. Der Hydratationsgrad beträgt deshalb auch nur ~45% vom theoretisch erreichbaren Maximum [80]. Während der Hydratation füllen Bayerit und das Gel Poren und Defekte auf und bilden Honigwaben-Strukturen auf den Partikeln, wodurch die Haftung zwischen den Partikeln und der Matrix erzeugt wird [78]. Aufgrund der Unterschiede in den beschriebenen Hydratationsmechanismen reaktiver Tonerden ergeben sich zwangsläufig Besonderheiten im Vergleich zu CAC-basierten Kompositen.

Die Entwässerung jener Komposite erfolgt in unterschiedlichen Temperaturbereichen. Amorphes $\text{Al}(\text{OH})_3$ Gel entwässert bereits bis 100 °C, Pseudo-Boehmit zwischen 100 und 180 °C und Bayerit und Boehmit erst oberhalb 300 °C [78].

Die Tatsache, dass über 60 % der Hydratphasen aus einem Gel bestehen, sorgt für deutlich kleinere Poren, wodurch die Permeabilität entsprechender Komposite geringer ist. In Folge dessen führt ein zu schnelles Entwässern (> 10 °C/min) zu Rissen oder Abplatzungen, weil das Wasser nicht schnell genug entweichen kann und der intrinsische Dampfdruck stark ansteigt [78; 82].

Prinzipiell steigert ein Trocknungseffekt beim Aushärten von HAB-Kompositen die Festigkeit [86]. Im Vergleich zeigt sich jedoch bei CAC-Kompositen eine 64 % höhere Festigkeit [78]. Als mögliche Ursache wird dabei die Textur und Festigkeit der jeweils gebildeten Hydratphasen genannt. Gerade die Kristallinität erhöht die mechanische Festigkeit [81], was die Unterschiede zwischen HAB- und CAC- Kompositen erklären kann. Eine Möglichkeit zur Steigerung der Festigkeit von HAB-Kompositen kann auch die Feinheit der Füllstoffe darstellen. So konnte bereits gezeigt werden, dass die Morphologie der Matrix stark von den umgebenden Füllstoffen abhängt und somit die Porosität sowie mechanische Eigenschaften beeinflusst [87] (Abbildung 13).

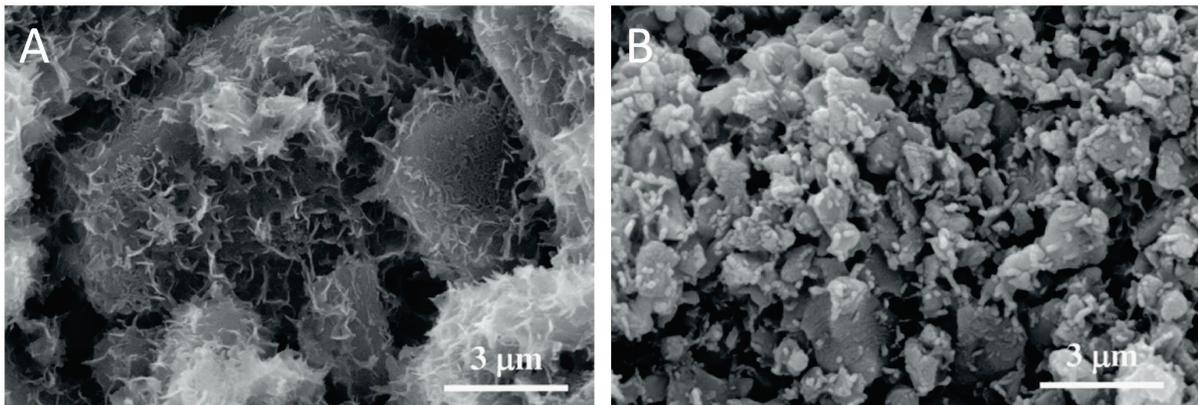


Abbildung 13: HAB-Komposite mit gröberem (A) und feinem (B) Al_2O_3 -Füllstoff aus [87]. Der Anteil an reaktiver Tonerde beträgt 20 Vol. %.

Der kontinuierliche Matrixfilm auf den feineren Füllstoffen sorgt für deutlich höhere Festigkeiten, obwohl die Porosität nicht signifikant abnimmt. Diese Zusammenhänge werden schließlich durch eine bessere Haftung zwischen Matrix und Füllstoff, basierend auf der größeren spezifischen Partikeloberfläche der feineren Füllstoffe, erklärt.

4.2.3 Porenstruktur

Die Bestimmung der Porosität in hydraulisch abbindenden Kompositen ist ein wesentlicher Bestandteil in der Werkstoffanalytik, da Eigenschaften wie beispielsweise die Festigkeit, Permeabilität oder Wärmeleitfähigkeit unmittelbar von dieser abhängen. Die Porosität solcher Materialien hängt von einer bestimmten Partikelgrößenverteilung, der Matrix-Füllstoff-Zusammensetzung, dem Hydratationsgrad und dem Wasser/Feststoff Verhältnis (oder auch w/z-Wert bei Zementen) ab. Da Portlandzement vielfach in der wissenschaftlichen Literatur diskutiert wird, sind die meisten Erkenntnisse zur Porenstruktur aus entsprechenden Quellen zitiert, wobei Tonerdezement eine äquivalente Porenstruktur aufweist. Reaktive Tonerden hingegen zeigen eine deutlich geringere Permeabilität [78; 86; 87], was auf Unterschiede in der Porenstruktur hindeutet (siehe 6.1). Die Abhängigkeit der Porosität vom Hydratationsgrad und Auswirkungen auf bestimmte Materialeigenschaften gilt jedoch für alle hydraulisch abgebundenen Materialsysteme. Im Folgenden wird daher anhand der Literatur zum Portlandzement auf die Porenstruktur im Zementstein näher eingegangen.

Poren werden generell nach ihrer Größe unterschieden. Für Zement unterscheidet man zusätzlich bestimmte Porenarten, wobei mit „Gelporen“ das Zwischenschichtwasser der Hydratphasen (CSH, CAH, etc.) und mögliche Hohlräume in der Größe der Gelpartikel gemeint sind [31; 88–90]. Die Korrelation der allgemeinen Porenklassen mit denen im Zementstein ermöglicht einen direkten Abgleich mit zementfreien Kompositen, wie den HAB-gebundenen Systemen (Tabelle 5).

Allgemein	Zementstein	Porengröße
Mikroporen	Gelporen	0,5 nm
Mesoporen		3 nm
Makroporen	Kapillarporen	5 µm
	Luftporen	1 mm
	Verdichtungs-poren	5 mm

Tabelle 5: Gliederung der allgemeinen Porenarten entsprechend ihrer Größe und die Korrelation zu den im Zementstein vorkommenden Poren zusammengefasst nach [31].

Bei Kapillarporen handelt es sich um unregelmäßig geformte Hohlräume, die aufgrund von zu viel oder zu wenig Anmachwasser nicht mit Hydratationsprodukten gefüllt sind. Gel- und Kapillarporen sind anfänglich mit Wasser gefüllt und trocknen (abhängig von ihrer Größe) mit der Zeit aus. Luftporen entstehen wiederum eher unter Zugabe entsprechender Additive, wobei

Verdichtungsporen lediglich bei unzureichender Verdichtung auftreten. Beide Porenarten sollten jedoch bei den in dieser Arbeit prozessierten Massen aufgrund der Anforderung an gute Verarbeitbarkeit, geringer Porosität und feiner Partikelgrößenverteilung nicht vorhanden sein.

Der Hydratationsgrad beeinflusst die Porosität, indem die Hydratationsprodukte des Zements mit steigendem Hydratationsgrad in den ursprünglich wassergefüllten Raum der Zementpaste (Kapillarporen) hineinwachsen. Der Anteil an grober Porosität verringert sich daher mit steigender feiner Porenanzahl, weil die Hydratationsprodukte selbst solche feinen Poren aufweisen. Die Gesamtporosität des Zementsteins verringert sich entsprechend [91]. Die Verfeinerung der Porenstruktur während der Hydratation konnte auch am Beispiel einer Tricalciumsilicatpaste von [92] und den Ergebnissen von [93] bestätigt werden.

Nach [91] wirkt sich neben dem Hydratationsgrad eine Verringerung des w/z -Werts ebenfalls verfeinernd auf die Porenstruktur sowie das Porenvolumen des Zementsteins aus, da größere Poren aus den ursprünglich wassergefüllten Abständen zwischen den Zementpartikeln (Wasserschicht) entstehen. Diese Wasserschicht ist wiederum vom w/z -Wert bestimmt und wird entsprechend (proportional zum w/z -Wert) dünner. Die genannten Effekte wurden auch an hydratisierten Zementpasten von [94] bestätigt. So konnte gezeigt werden, dass die Grenzporerweite und die Gesamtporosität mit steigender Hydratationsdauer und sinkendem w/z -Wert bei Raumtemperatur abnimmt. Aufgrund der speziellen Aushärtebedingungen keramischer Vergussmassen (5.1), muss sich erst herausstellen ob jene Effekte überhaupt relevant sind.

Abbildung 14 soll die Zusammensetzung des Zementsteinvolumens in Abhängigkeit vom w/z -Wert und eine schematische Darstellung der Gefügeentwicklung bei unterschiedlichen w/z -Werten veranschaulichen [95]. Daraus wird ersichtlich, dass bei einem w/z -Wert von 0,4 (0,35 bei TZ) die Menge an Zementgel (Zement + Wasser) gerade ausreicht, um bei vollständiger Hydratation ($\alpha=1$) den Platz der ursprünglichen Zementkörner sowie die wassergefüllten Zwischenräume komplett zu füllen. Bei $w/z = 0,2$ bleiben hingegen Reste von nicht hydratisierten Zementpartikeln übrig, wobei ein hoher w/z von 0,6 wiederum zu Kapillarporosität führt. Trotz dichtester Packung und optimalem w/z -Wert kann das Zementgel nie den kompletten Raum ausfüllen. Die verbleibenden Zwischenräume (ca. 25-30 % des Gelvolumens) werden als Gelporen, welche immer mit Wasser gefüllt sind, bezeichnet und sind unabhängig vom w/z -Wert. Der grün markierte Bereich bzw. Schwellenwert von $w/z = 0,4$ stellt somit auch ein Optimum für die Rezepturentwicklung keramischer Vergussmassen für elektronische Bauelemente dar.

Die über einem w/z von 0,4 unvermeidbare Kapillarporosität besitzt vielfältige Auswirkungen auf die Eigenschaften des Zements. So minimiert sie die Festigkeit und kann im Zement Schwindung und Quellen hervorrufen. Dies geschieht durch Desorption von Kapillarporenwasser (Schwinden) bzw. durch Adsorption bei zunehmender Umgebungsfeuchte. Letztlich ist die Kapillarporosität

auch nachteilig für die Dauerhaftigkeit, die chemische Beständigkeit sowie die Korrosionsbeständigkeit zu betrachten, da durch sie Lösungen und Gase eindringen können [95]. Der in Abbildung 14 grün markierte Wert stellt somit auch ein Optimum bezüglich der Schwindung, Feuchteaufnahme und porositätsabhängigen Materialeigenschaften dar.

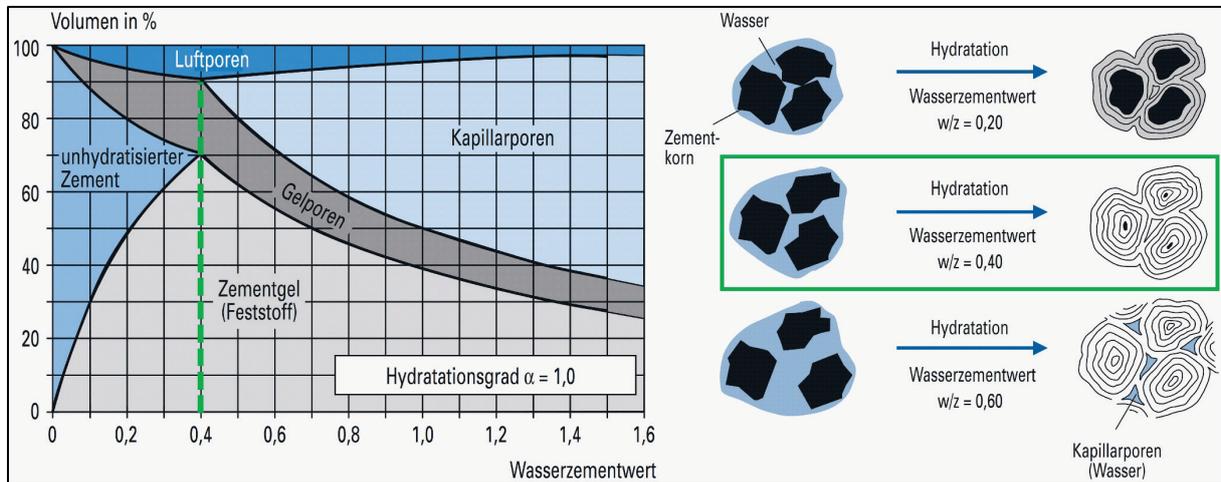


Abbildung 14: Zusammensetzung des Zementsteinvolumens in Abhängigkeit vom w/z-Wert (links). Schematische Darstellung der Gefügentwicklung bei der Zementerhärtung für unterschiedliche w/z-Werte aus [95] (rechts). Der jeweils angestrebte w/z-Wert für keramische Vergussmassen mit geringer Porosität ist grün gekennzeichnet.

Das Verringern des w/z-Wertes und eine längere Hydrationsdauer (bzw. ein hoher Hydrationsgrad) führen allgemein zu einer verringerten Wasser-Permeabilität zementgebundener Systeme [96; 97]. Dieser prinzipielle Zusammenhang kann für die Anwendung keramischer Umhüllmassen relevant sein. Zu beachten ist allerdings auch, dass mit der Erhärtungstemperatur die Permeabilität wieder steigt.

5 Experimentelle Vorgehensweise

5.1 Anwendung keramischer Vergussmassen

Grundsätzlich bestehen die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten keramischen Vergussmassen aus 10-20 Gew. % FSG Tonerdezement (CCC-Komposite) bzw. reaktiver Tonerde (CE-Komposite) und Al_2O_3 -Füllstoffen, wie bereits in den eigenen Veröffentlichungen von Kaessner et al. 2018 ([16; 18] bzw. Kapitel 9 I und III) detailliert beschrieben. Der Wechsel von Tonerdezement auf reaktive Tonerde als Bindemittel stellt eine der wesentlichen Innovationen dieser Arbeit dar. Erst mit diesem Matrixsystem war es möglich, eine prinzipiell kompatible Al_2O_3 -basierte Vergussmasse (CE) mit über $4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ für den direkten Verguss von Halbleitern zu entwickeln (Kaessner et al. 2018 [18] bzw. Kapitel 9 III). Für den Verguss passiver Bauelemente (Trafo oder Spule) ist CCC mit einer deutlich höheren Festigkeit als CE weiterhin interessant (siehe auch 6.2.3). Aus diesem Grund werden im Folgenden die Aufbereitung, Verarbeitung sowie die jeweiligen Proben und Testvehikel für CE- und CCC-Komposite beschrieben und vorgestellt.

Der Aufbereitung bzw. Verarbeitung sämtlicher keramischer Vergussmassen liegt eine vergleichsweise simple Prozesstechnik zu Grunde (Abbildung 15), welche im Rahmen der Masterarbeit von Robert Szetili (Kapitel 2) weiter optimiert wurde.

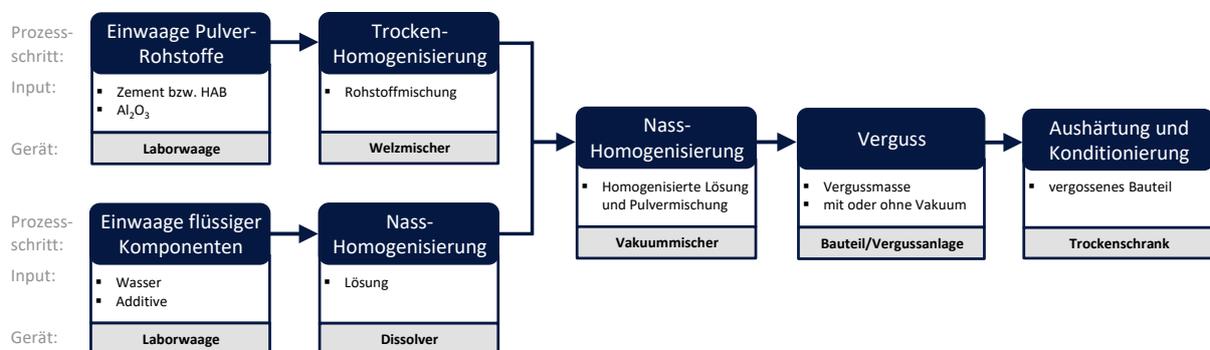


Abbildung 15: Schematische Darstellung der einzelnen Prozessschritte zur Herstellung und Verarbeitung keramischer Vergussmassen mit Tonerdezement oder reaktiver Tonerde (hydraulic alumina binder = HAB) als Bindemittel.

Die Homogenisierung der Pulvermischung erfolgt gemeinsam mit der Wasser-Additiv Lösung unter Vakuum bei $300 - 400 \text{ U}/\text{min}$. für ca. 5 Minuten. Dabei werden der Al_2O_3 -Füllstoff (80-90 Gew. %) und das Bindemittel (10-20 Gew. %) mit der notwendigen Menge an Anmachwasser homogenisiert. Falls nicht anders beschrieben, kann im Folgenden von 80/20 Mischungen (Füllstoff/Binder) ausgegangen werden.

Den einzigen Unterschied in der Herstellung keramischer Vergussmassen stellt die Menge an Anmachwasser für CE bzw. CCC dar. Während CCC mit einem Wasser- Binderverhältnis (w/b) von 0,55 eine perfekt fließfähige Vergussmasse ergibt, benötigt CE einen deutlich höheren w/b-Wert von 0,8 bis 1,2. Der exakte Wert hängt von der verwendeten reaktiven Tonerde und der

gewünschten Viskosität ab. Die zusätzlich benötigte Menge an Wasser ist auf die deutlich höhere spezifische Oberfläche reaktiver Tonerden zurückzuführen. Neben der Rezeptur selbst konnte im Rahmen der eigenen Gemeinschafts-Veröffentlichung von Hueller et al. 2019 [57] gezeigt werden, dass bei der Aushärtung von CCC die klimatischen Bedingungen einen Einfluss auf die Bildung der CAH-Phasen besitzen kann. Konstante Aushärtebedingungen sollten daher beachtet werden. Der Hydratationsverlauf von CE unterscheidet sich allerdings stark von CAC-basierten Kompositen, sodass der beobachtete Einfluss hier kaum relevant sein dürfte.

Das Applizieren der Vergussmasse erfolgte für die Untersuchung der Materialeigenschaften mittels einer Laborspritze unter Raumbedingungen. Für die Zuverlässigkeitstests auf Modulebene (5.2) wurde eine Serien-nahe Vergussanlage der Firma Hübers Verfahrenstechnik Maschinenbau GmbH verwendet. Diese basiert auf den Konzepten von 1K und 2K Silikon-Vergussanlagen und wird im Rahmen des öffentlich geförderten Projektes für den keramischen Verguss adaptiert und weiterentwickelt.

Die Aushärtung der applizierten Vergussmassen erfolgte im Trockenschrank bei 80 °C für mehrere Stunden. Die Aushärtedauer ist hauptsächlich vom Volumen abhängig. Daher können kleinste Vergussmengen bereits unter einer Stunde ausgehärtet werden. Für CE-Komposite wird im Anschluss noch eine Konditionierung (Post-Curing) bei 150 °C für die identische Zeit entsprechend der Aushärtedauer vorgenommen. Dieses Tempern entwässert die CE-Komposite fast komplett (bis auf die geringen kristallinen Anteile) und gewährleistet die Funktionalität in Kombination mit elektronischen Bauelementen.

Bei einem Vollverguss von Rahmenmodulen ist hingegen eine direkte Aushärtung bei 150 °C zu bevorzugen. Die hohe Verdampfungsrate des Anmachwassers bei 150 °C verhindert während der Aushärtung größerer Volumina eine kritische Rissbildung. Das Post-Curing wird zudem hinfällig. Eine Aushärtung der keramischen Verkapselung auf einer 50 °C vorgeheizten Heizplatte kann die kritische Rissbildung ebenfalls verhindern.

Die analysierten Proben lassen sich generell in zwei Kategorien unterteilen. Unterschiedliche Materialproben wurden zur Bestimmung relevanter Materialeigenschaften mittels Silikongießformen hergestellt. Zur Bewertung der Zuverlässigkeit elektronischer Bauelemente wurden wiederum unterschiedliche Testvehikel bzw. Module verwendet.

Abbildung 16 stellt eine Übersicht der Materialproben inklusive der entsprechenden Verwendung dar. Bei den elektrischen Messungen wurden die maximal 0,9 mm dicken Proben mit einer beidseitigen Goldelektrode mittels Sputterprozess zur besseren elektrischen Kontaktierung versehen. Für die Bestimmung der elektrischen Durchschlagsfestigkeit wurde auf diese Beschichtung natürlich verzichtet.



Abbildung 16: Materialproben zur Bewertung der Wärmeleitfähigkeit (WLF), Wärmeausdehnung, Temperaturstabilität, Porosität, Resistivität, dielektrischen Eigenschaften, Wasseraufnahme bzw. Ionenleitfähigkeit sowie Festigkeit und E-Modul an keramischen Vergussmassen.

Materialproben zur Analyse des Phasenbestands mittels Röntgendiffraktometrie und zur mikrostrukturellen Begutachtung durch mikroskopische Verfahren waren geometrisch nicht genau festgelegt. Es wurde jedoch darauf geachtet bei allen Messungen ausreichend Probenvolumen zu erfassen, um statistisch belastbare Ergebnisse zu produzieren.

Die elektronischen Aufbauten zur Bewertung der Zuverlässigkeit keramischer Vergussmassen sind in Abbildung 17 illustriert. Die von der Siemens AG aufgebauten und geprüften SIR Testboards (vorrangig mit FR4 Leiterplatte, aber auch als Direct Bonded Copper (DBC) Variante mit Cu-Kammstrukturen) ermöglichten die Bewertung des Feuchteinflusses und resultierender elektrochemischer Prozesse.

Dioden-Testvehikel der Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG sowie IGBT-Testvehikel des FuE-Zentrums FH-Kiel GmbH wurden zur Bestimmung der elektrischen Isolationsfestigkeit keramischer Vergussmassen (teilweise auch unter Feuchte) bei den jeweiligen Firmen geprüft und bewertet (siehe HTRB und H³TRB in 6.5). Für weitere Angaben zum Aufbau dieser beiden Testvehikel sei auf die eigene Veröffentlichung von Kaessner et al. 2018 [18] bzw. Kapitel 9 III verwiesen. Das Halbleiterrelais Sirius 3RF21 der Siemens AG ermöglichte als Rahmenmodul-ähnliche Teststruktur ohne Bodenplatte vorrangig die Untersuchung der H³TRB Stabilität.

Schließlich wurde auf E1 Rahmenmodulen der Firma Danfoss Silicon Power GmbH die Lebensdauer (thermomechanische Robustheit) auf Modulebene geprüft. Die Prüfung und Auswertung dieser Leistungsmodule mit gelöteten (Silberlot) Si-Halbleitern, 400 μm Al-Bonddrähten, DBC-Substrat und Cu-Bodenplatte erfolgte am FuE-Zentrums FH-Kiel GmbH.

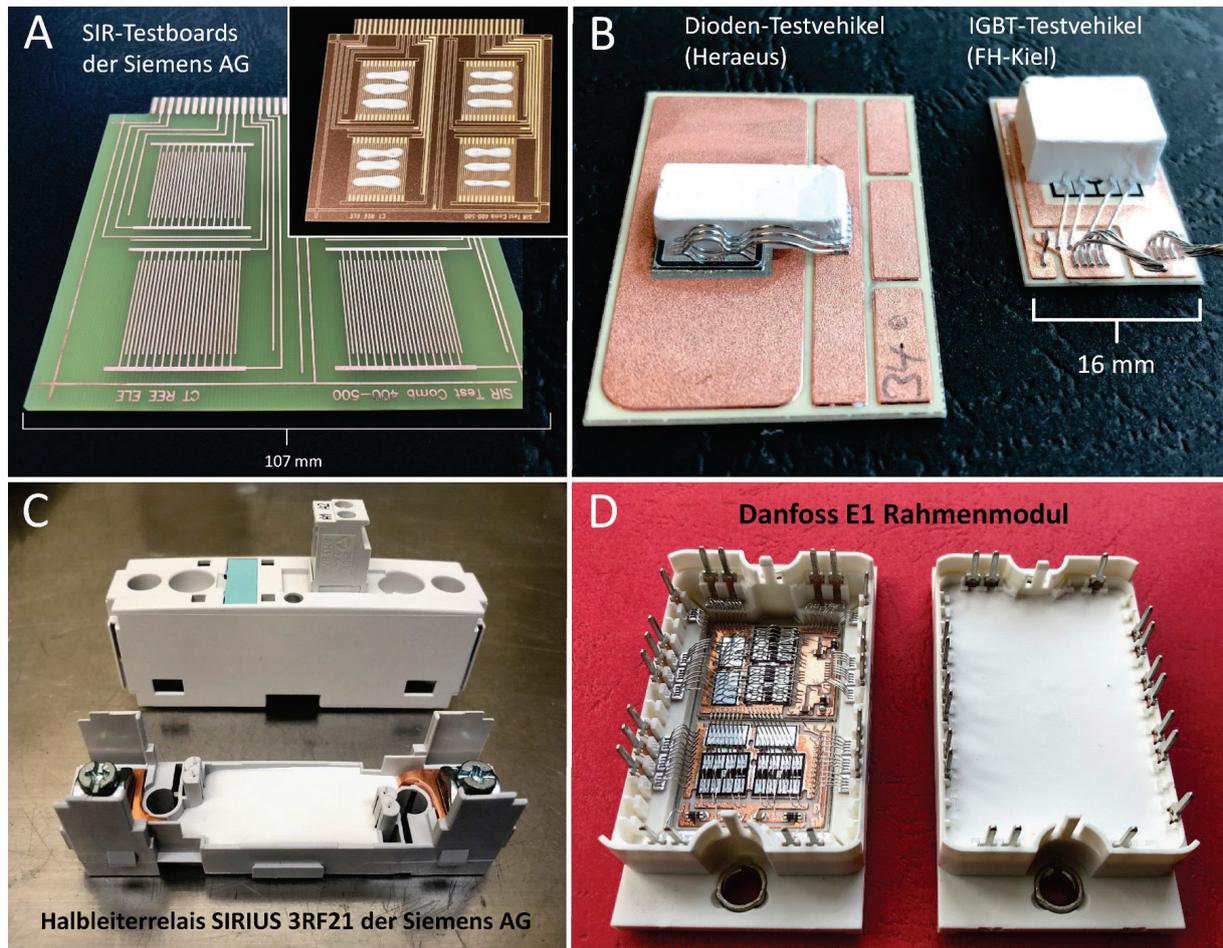


Abbildung 17: Übersicht der elektronischen Aufbauten zur Bewertung der Zuverlässigkeit keramischer Vergussmassen: Teilvergossene SIR-Testboards mit Cu-Kammstrukturen und FR4 Leiterplatte bzw. DBC Substrat zur Bewertung des Oberflächenisolationswiderstands (A), Dioden-Testvehikel der Heraeus Deutschland GmbH und Co. KG sowie IGBT-Testvehikel des FuE-Zentrums FH-Kiel GmbH (zur Illustration hier nur zur Hälfte vergossen) für die Bewertung der elektrischen Isolation und Wechselwirkungen im Package (B), ein Halbleiterrelais Sirius 3RF21 der Siemens AG für H³TRB-Test (C) und Danfoss E1 Rahmenmodule zur Untersuchung thermomechanischer Robustheit und Lebensdauer (D).

5.2 Angewandte Methoden

In diesem Abschnitt sollen relevante Methoden zur Beurteilung der entwickelten keramischen Vergussmassen dargestellt und erläutert werden. Dabei wird vor allem auf die Relevanz bezüglich der Funktionalität im elektronischen System sowie auf Besonderheiten für die Analytik bzw. Messung an keramischen Vergussmassen eingegangen. Die erläuterten Methoden beziehen sich einerseits auf eigene bereits publizierte Ergebnisse aus Kaessner et al. 2018 und Boettge et al. 2018 ([16–18] bzw. Kapitel 9 I-III) und andererseits auf ergänzend diskutierte Ergebnisse in Kapitel 6.

Mikroskopische Verfahren

Die Präparation erfolgte entsprechend der zu Grunde liegenden Fragestellung an unterschiedlichen Proben. Zur Beurteilung der Grenzflächen zwischen CE bzw. CCC und Materialpartnern (Chipoberfläche, Cu, Al etc.) wurden aus elektronischen Aufbauten (Abbildung 17 B) nach dem Infiltrieren mit Epoxidharz Querschliffe erzeugt, die mit Wasser geschliffen und anschließend mit wasserfreier Diamantsuspension bis $\frac{1}{4}$ μm poliert wurden. Bei der mikrostrukturellen Analyse ausgehärteter Materialproben (Abbildung 16) wird generell das Schleifen ohne Wasser bevorzugt, um jeglichen Einfluss von Wasser auf das Materialsystem zu vermeiden.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Zeiss Axiophot Lichtmikroskop und integrierter Leica DFC450 Kamera aufgenommen. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen inklusive Elementanalysen erfolgten an einem Zeiss Supra 35VP mit INCA Energy EDS System der Firma Oxford Instruments. Hierfür wurden die Proben zusätzlich mit einer Pt/Pd Schicht besputtert.

Zur Bewertung der Mikrostruktur und Porosität keramischer Vergussmassen wurden Materialproben nach der o.g. wasserfreien Präparation noch einer Ionenstrahlätzung mit einem Ion Milling System IM4000 der Firma Hitachi für 1,5 – 3 h bei 6 keV vor dem Sputtern unterzogen.

Porositätsanalyse und Wasseraufnahme

Da bei hydraulisch abgeordneten Materialien eine Beurteilung der Porosität durch quantitative Gefügeanalysen nur begrenzt möglich ist, wurden zusätzlich Quecksilberdruckporosimetrie (QDP) Messungen herangezogen, um den offenen Porenraum zu erfassen und eine Gesamtporosität auszuweisen. Die Messungen wurden mit einem Pascal 140 (Niederdruck) und 440 (Hochdruck) Quecksilberdruckporosimeter der Firma Porotec an zwei durchgebrochenen zylindrischen Proben (Abbildung 16) durchgeführt. Der Temperatureinfluss auf die Porosität wurde ebenfalls an entsprechenden Proben nach einer Auslagerung bei 150 bzw. 300 °C für 3h im Trockenschrank bewertet.

Die Bewertung der Wasseraufnahme ist für den elektronischen Verguss besonders wichtig. Die Funktionalität der Bauelemente unter verschiedenen klimatischen Bedingungen ist nämlich ein wesentlicher Bestandteil obligatorischer Zuverlässigkeitsprüfungen (H³TRB, SIR). Die Wasseraufnahme wurde daher auch an Komposit-Proben (Abbildung 16) gravimetrisch gemessen. Die Messdauer ist jeweils unterschiedlich, da bis zur vollständigen Sättigung gemessen wurde.

Röntgendiffraktion

Die Bestimmung des kristallinen Phasenbestands in den untersuchten Kompositen erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie. Dabei wurde für eine höhere Auflösung und der damit verbundenen Möglichkeit zur Quantifizierung des Phasenbestands ein Bruker D8 Advance mit Cu_{K α} Quelle, Göbelspiegel, Schneidblende und 0,2° Divergenzblende auf der Primärseite verwendet. Der VÅNTEC-1 Detektor ermöglichte bei 150s pro Schritt bei 0,008° Inkrementen eine ausreichend gute Zählstatistik. Die Quantifizierung der detektierten Phasen erfolgte mittels Rietveld-Verfahren [98] und der Software Siroquant 4.0.

Durch das innovative Kombinationsverfahren μ -XRD²-DTA [99] konnte zusätzlich die Phasenentwicklung in Abhängigkeit der Temperatur und Feuchtigkeit bei simultaner Aufnahme der DTA-Kurve verfolgt werden (siehe auch [16] bzw. Kapitel 9 I). Bei diesen Messungen wurde ein Bruker D8 Discover Diffraktometer mit Co_{K α} Quelle und 500 μ m Monokapillaroptik mit 12° Einfallswinkel, sowie einem 300 μ m Pinhole und einem Primärmonochromator (HOPG) verwendet. Ein VÅNTEC-500 GADDS 2D-Detektor, welcher einen Bereich von ca. 37 °2 θ abdeckt, wurde entsprechend justiert, um den Winkelbereich von 17,2 bis 54,3 °2 θ darzustellen. Gemessen wurde bei 40mA und 40 kV mit einer Messdauer von 120s, wobei der Ofen mit einer Rampe von 5K/min. betrieben wurde.

Das speziell für diese Messmethode konstruierte Gehäuse mit Probenaufnahme, Heizelement, Temperatursensor, DTA-Referenzigel und Anschlüssen für die Klimatisierung ist ebenfalls in [16] dargestellt.

Passend für die Probenaufnahme wurden zusätzlich zu den bereits dargestellten Materialproben (Abbildung 16) 0,8mm dicke Scheiben mit einem Durchmesser von 10mm hergestellt. Über der Probe musste eine Abdeckung mit Graphitfolie positioniert werden, um eine konstante Klimatisierung und Temperatur zu gewährleisten. Durch die Graphitfolie verschieben sich die detektierten Reflexe minimal nach links, was bei der Auswertung berücksichtigt werden muss.

Thermische Analysen

Unter den thermischen Eigenschaften stehen vor allem der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK), die Wärmeleitfähigkeit (WLF) sowie die Temperaturstabilität keramischer Vergussmassen im Vordergrund.

Gerade die WAK-Unterschiede zwischen den diversen Materialpartnern im elektronischen Aufbau bestimmen maßgebend die mechanischen Spannungen an relevanten Grenzflächen und beeinflussen daher die Robustheit des elektronischen Systems.

Die temperaturabhängige Längenänderung der Komposite konnte mittels eines Differential-Dilatometers der Firma Bähr Thermoanalyse GmbH (Typ 802S) ermittelt werden. Dabei wurden jeweils zylindrische Proben (Abbildung 16) neben einer Korund Referenzprobe auf 300 °C bei 5 °C pro Minute aufgeheizt und nach 30min. Haltezeit wieder abgekühlt. Zur Bestimmung des WAK mussten die Proben ein zweites Mal mit identischen Parametern aufgeheizt und abgekühlt werden, da im ersten Durchgang eine irreversible Schrumpfung auftritt, sodass die WAK-Berechnung beeinflusst wird. Der „technische WAK“ (mittlerer Längenausdehnungskoeffizient, bezogen auf 25 °C) wurde nach der gängigen Formel:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L\Delta T}$$

anhand der Längenänderung während des Aufheizens berechnet, wobei ΔL der Längenänderung, L der Probenlänge und ΔT der Temperaturdifferenz entspricht.

Die WLF ist ausschlaggebend für die Temperaturspreizung von Hotspots auf Halbleiter-Oberflächen sowie für eine effektive Entwärmung aktiver und passiver elektronischer Bauelemente. Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit diente das Hot-Disk Messverfahren [100]. Die Proben (Abbildung 16) wurden mittels eines Hot Disk TPS 2200-Gerätes des Herstellers Hot Disk AB mit der Transient Plane Source (TPS) Technik (single-sided) gemessen, wobei abhängig von den zu untersuchenden Kompositen eine Heizleistung zwischen 200 - 300 mW und eine Heizdauer von 10-20 s gewählt werden musste.

Die Temperaturstabilität von CE- und CCC-Kompositen spielt vor allem bei Leistungshalbleitern und neuen WBG-Halbleitern eine wichtige Rolle. Wie bereits einleitend erwähnt, sorgt eine Minimierung der Chipflächen für erhöhte Leistungsdichten und somit deutlich höhere Temperaturen auf dem Halbleiter (T_j). Zukünftige hoch-wärmeleitende Vergussmassen sollten daher auch weit über 200 °C thermisch robust sein.

Die Temperaturstabilität wurde mittels gekoppelter TG/DSC-MS bewertet und ist in [18] bereits kurz beschrieben worden. Es werden dabei simultan Masseänderungen (Thermogravimetrie TG),

thermische Effekte (Differential Scanning Calorimetry DSC) sowie Massenspektren (MS) ausgasender Substanzen aufgezeichnet. Die Messungen wurden auf dem STA-MS-Skimmer-Kopplungssystem STA 409CD - QMS422 der Firma Netzsch Gerätebau GmbH durchgeführt. Dabei erfolgten die Analysen unter synthetischer Luft (75 ml/min) und einem Temperaturprogramm von 30 bis 330 und 350 °C mit 5 K/min als Aufheizrampe.

Mechanische Messungen

Für eine erhöhte Robustheit vergossener elektronischer Bauteile ist die mechanische Festigkeit, das E-Modul und die Haftung besonders wichtig. Gerade der Verguss von Leistungshalbleitern profitiert von einem Hartverguss mit entsprechend guter Haftung und Festigkeit [17].

Daher wurde die Biegefestigkeit und das E-Modul mittels 4-Punkt Biegeversuchen an einer Zwick Z100 Zug-Druck-Prüfmaschine mit 1kN Kraftaufnehmer (HBM Typ U2B) angelehnt an [101] und [102] (Verfahren A.2) ermittelt. Abbildung 18 zeigt den Aufbau des durchgeführten Biegeversuches mit der in Abbildung 16 bereits illustrierten Probe. Für eine ausreichende Statistik wurden jeweils 30 Proben gemessen.

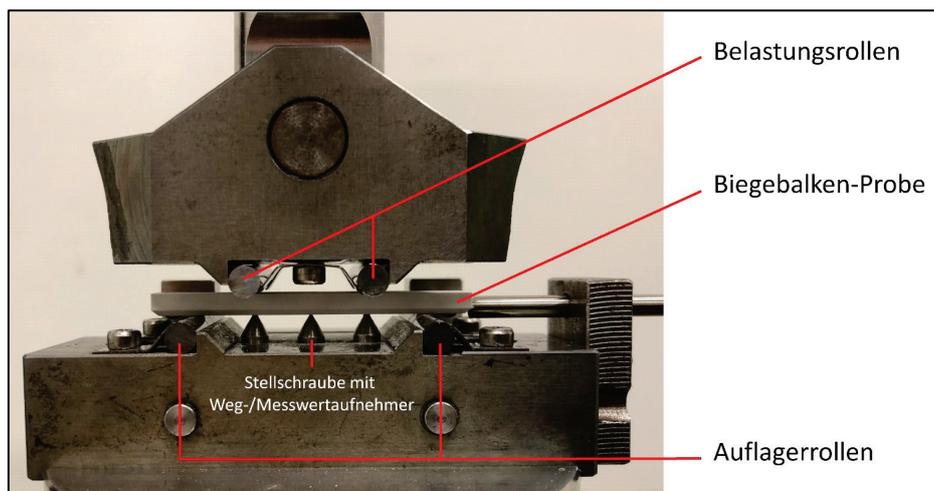


Abbildung 18: Aufbau des 4-Punkt Biegeversuches an ausgehärteten keramischen Vergussmassen. Der Abstand zwischen den Belastungsrollen beträgt 20mm und zwischen den Auflagerrollen 40mm.

Nachdem ein Methodenvergleich zur Ermittlung des E-Moduls mittels Durchbiegung bzw. Ultraschall keinerlei Unterschiede zeigte, wurde aus Zeitgründen die letztere Methode angewendet. Zur Bestimmung der Scherfestigkeiten keramischer Vergussmassen auf Aluminium und Kupfer wurde eine modifizierte Variante des Knopf-Schertests, wie auch in [103; 104] beschrieben, verwendet. Dabei gilt für die Scherfestigkeit σ die allgemeine Formel:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Die Scherkraft F wird direkt gemessen und durch die Kontaktfläche zum Substrat (A) dividiert. Die Metallsubstrate mit den jeweils aufgegossenen und ausgehärteten Keramik-Kompositen wurden auf dem Schertester Condor Sigma der Firma XYZTEC geprüft (Abbildung 19).

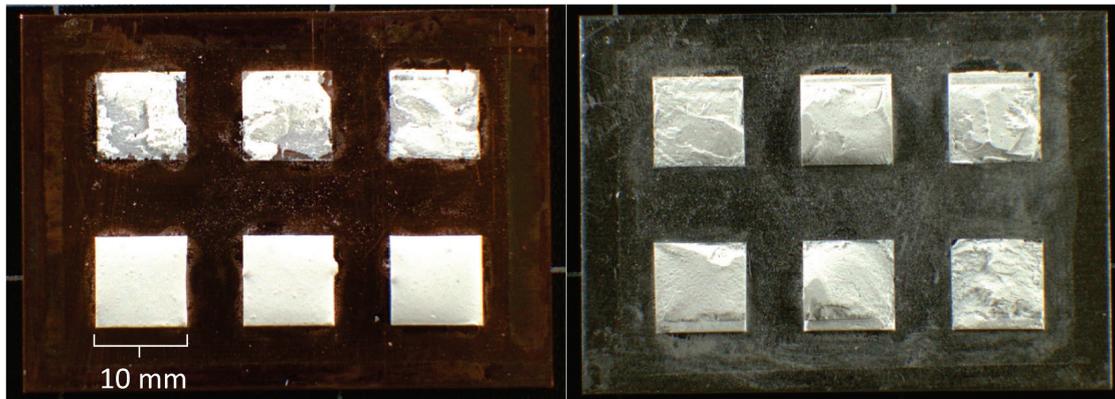


Abbildung 19: Kupfer- und Aluminiumsubstrat mit ausgehärteten Scherkörpern (10 x 10 x 5 mm) aus keramischer Vergussmasse zur Bestimmung der Scherfestigkeit.

Die Proben wurden dabei mit einem freidrehenden kubischen Scherkopf mit einer Kantenlänge von 10 mm vom Substrat abgeschert. Alle notwendigen Messparameter sind in Tabelle 6 zusammengefasst und wurden zusammen mit den hier diskutierten Scherfestigkeiten im Rahmen der Masterarbeit von Pit Schaul (Kapitel 2) und dem Projektteam der Robert Bosch GmbH erarbeitet.

Tabelle 6: Verwendete Messparameter zur Bestimmung der Scherfestigkeit

Messparameter	
Testdistanz	2000 μm
Testgeschwindigkeit	150 $\mu\text{m/s}$
Haltezeit	0 s
Korrekturfaktor	1
Aufsetzkraft	2 N
Max. Landeweg	1000 μm
Aufsetzgeschwindigkeit	100 $\mu\text{m/s}$
Scherhöhe	250 μm

Chemische Analysen

Für die Bewertung der chemischen Eigenschaften und daraus folgenden elektrochemischen Wechselwirkungen keramischer Vergussmassen mit relevanten Materialpartnern wurden verschiedene Methoden herangezogen.

Die Ionenchromatographie und ICP-OES Analyse wurde im Vorfeld genutzt, um die Reinheit der verwendeten Rohstoffe zu bewerten. Gerade Natrium kann nämlich aufgrund der hohen Ionenmobilität im Elektronikverguss problematisch sein.

Eine Bestimmung des pH-Wertes und der Ionenleitfähigkeit von Wasser, das über eine definierte Zeit den ausgehärteten keramischen Vergussmassen ausgesetzt war, lässt auf die Löslichkeit der beteiligten Phasen im Komposit schließen. Leicht lösliche Phasen erhöhen die Ionenleitfähigkeit des Wassers und bewirken somit im Anwendungsfall eine ungewollte Ionenmigration unter Feuchte. Zusätzlich ist der korrosive Angriff von Aluminium vom pH-Wert abhängig. Ionenleitfähigkeit und pH-Wert werden jeweils für CE und CCC ausgesetztes Wasser in 6.4 und 6.5.3 diskutiert.

Zusammen mit lichtmikroskopischen Untersuchungen an vergossenen Dioden-Testvehikeln (Abbildung 17) können somit Korrosionsphänomene an Grenzflächen erklärt werden. Die elektrochemischen Phänomene werden schließlich unter Einbeziehung der Ergebnisse der Surface Insulation Resistance (SIR) Untersuchungen (siehe auch 6.5.3) diskutiert.

Elektrische Messungen

Anwendungsrelevante elektrische Eigenschaften von Vergussmassen in der Elektronik sind unter anderem der spezifische Widerstand, die Durchschlagsfestigkeit sowie die Impedanz (dielektrische Eigenschaften). Diese Eigenschaften werden für alle Vergussmassen in der Elektronik in den entsprechenden Datenblättern angegeben. Daher müssen auch keramische Vergussmassen vergleichbar bewertet und diskutiert werden. In Kapitel 6.6 wird jedoch die Plausibilität der historisch gewachsenen „Richtwerte“ für Vergussmassen kritisch diskutiert.

Der elektrische Widerstand ist für das Verkapseln von Halbleitern und nicht isolierten stromführenden Komponenten eines elektronischen Bauelementes entscheidend. Er beschreibt schließlich die elektrische Isolationsfähigkeit der Vergussmasse und ist durch das ohmsche Gesetz für alle festen und flüssigen Leiter definiert [105]. Es gilt:

$$R = \frac{U}{I}$$

Der in dieser Arbeit bewertete spezifische Widerstand (auch Resistivität genannt), berücksichtigt die Elektrodenanordnung und Geometrie des zu messenden Objektes. Somit gilt:

$$\rho = \frac{A_w}{l} \cdot R$$

mit dem spezifischen Widerstand ρ , der wirksamen Querschnittsfläche A_w , dem Elektrodenabstand l und dem elektrischen Gleichstromwiderstand R [105].

Zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes diente ein Teraohm-Meter der Firma Hewlett-Packard Typ 4339A. Für die Messungen unter Laborbedingung wurde die zugehörige Messzelle 16008B verwendet. Generell erfolgten die Messungen in Anlehnung an [106]. Basierend auf den Ergebnissen der Masterarbeiten von Pit Schaul und Robert Szettili (Kapitel 2) wurde als Messspannung 50 V und eine Belastung von ca. 2 kg angelegt.

Wie schon in [105] beschrieben, besitzt die Porenlösung einen wesentlichen Einfluss auf den elektrischen Widerstand von Beton. Da Beton in gleichem Maße wie die in dieser Arbeit entwickelten Keramik-Komposite eine offenporige hydraulisch abgebundene Matrix besitzt, kann davon ausgegangen werden, dass jene Erkenntnisse auch für keramische Vergussmassen gelten. Somit ist der Feuchte-Sättigungsgrad und die Porenraumstruktur der ausgehärteten Vergussmassen von wesentlichem Interesse bei der Betrachtung des elektrischen Widerstandes.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methodenkopplung entwickelt und im Zuge der Masterarbeit von Pit Schaul (Kapitel 2) angewendet. Die in-situ Feuchte-Widerstandsmessung (Abbildung 20) ermöglicht eine Anlehnung an die Bedingungen eines H^3 TRB Tests auf Materialebene.

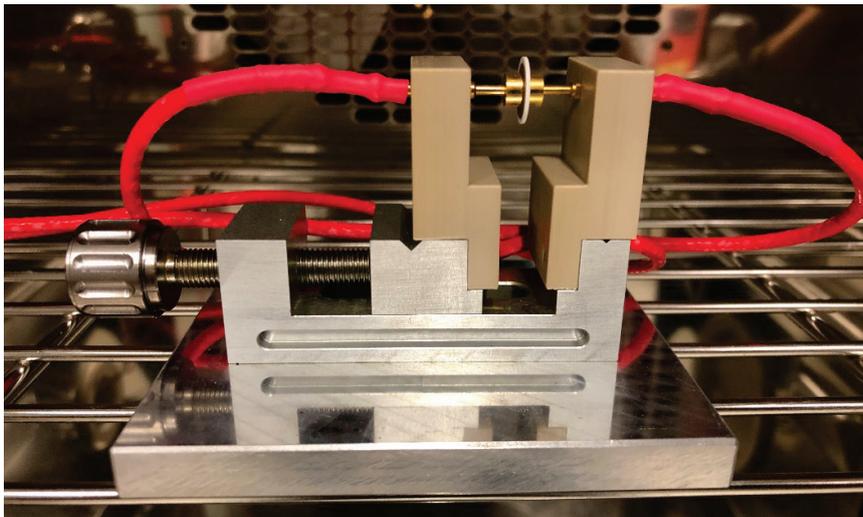


Abbildung 20: Entwickelter Probenhalter für die in-situ Feuchte-Widerstandsmessung. Die goldbeschichteten Federkontaktstifte (Elektroden) klemmen die Gold-besputterte Probe durch Anziehen der Stellschraube mit einer definierten Anpresskraft ein. Alle verwendeten Materialien sind mindestens bis 150 °C temperaturstabil.

Somit kann der Feuchteinfluss auf den Widerstand über die Zeit direkt am Vergussmaterial nachverfolgt werden. Die in 6.2.5 diskutierten Ergebnisse wurden an entsprechenden Proben (Abbildung 16) bei 50 V, 85 °C und 85 % relativer Feuchte im Klimaschrank VC4018 der Firma Vötsch im Rahmen der Masterarbeit von Pit Schaul (Kapitel 2) gemessen.

Die Durchschlagsfestigkeit (E) beschreibt die maximale elektrische Feldstärke, die in einem Material herrschen darf, bevor es zu einem Spannungsdurchschlag kommt. Da Lufteinschlüsse, aber auch die Materialoberflächen der Vergussmassen oftmals geringere Isolationsfestigkeiten

(Kriechstromfestigkeit) als das Material selbst aufweisen, ist es notwendig, diesen Materialkennwert zu beurteilen. Aufgrund des präparativen Aufwandes, wurde eine entsprechende Messung angelehnt an [107; 108] an 30 CCC Proben durchgeführt. Die Proben sind geometrisch identisch mit denen der anderen elektrischen Messverfahren (Abbildung 16), wobei besonders auf die Planparallelität und eine Dicke von 0,5 mm geachtet werden musste. Auf eine Gold-Sputterschicht wurde natürlich verzichtet. Der Messaufbau ist schematisch in Abbildung 21 dargestellt.

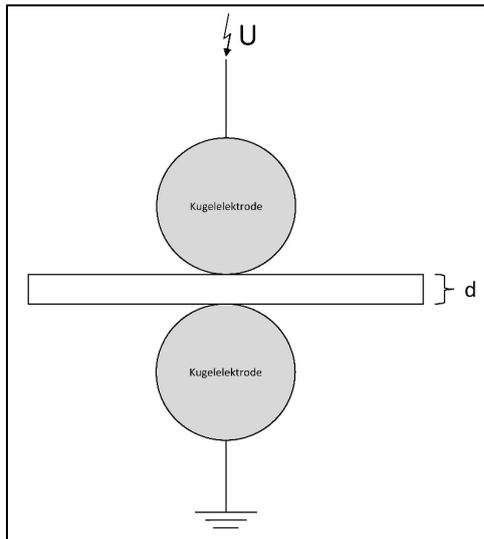


Abbildung 21: Elektrodenanordnung zur Bestimmung der Durchschlagsfestigkeit E , bei der eine Messspannung U auf den Probekörper mit der Dicke d wirkt. Angelehnt an [107] wurden Kugelelektroden auf beiden Seiten der Probenscheibe (Durchmesser 12mm) verwendet.

Die Berechnung der Durchschlagsfestigkeit erfolgt über die Formel:

$$E = \frac{U}{d}$$

wobei U der Durchschlagsspannung und d der Dicke des Isolationsmaterials (ausgehärtete Vergussmasse) entspricht.

Das dielektrische Verhalten der Vergussmasse ist in der Elektronik von hoher Bedeutung, denn gerade bei passiven elektronischen Bauelementen können sich die Erhöhung der Arbeitstemperatur sowie hohe dielektrische Verluste negativ auf die elektrische Funktion auswirken [109]. Generell können dielektrische Stoffe Träger elektrischer Felder sein und sind daher nur gering leitfähig [110]. Mittels Impedanzanalyse ist es möglich, die relative Permittivität (ϵ_r) sowie den dielektrischen Verlustfaktor ($\tan\delta$) der keramischen Vergussmassen zu berechnen. Die relative Permittivität beschreibt dabei die dielektrische Polarisierung bzw. die Menge an elektrischer Energie, die in einem Material gespeichert werden kann. Der dielektrische Verlustfaktor erfasst hingegen die durch Wärmeentwicklung hervorgerufenen dielektrischen Verluste. Um beide Eigenschaften miteinander zu kombinieren, wird die relative Permittivität komplex dargestellt [111]:

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$$

Durch das Modell der Parallelschaltung eines Kondensators (=Polarisation des Keramik-Komposites) und eines Widerstands (=Leitfähigkeit des Keramik-Komposites) können zunächst der Widerstand R und die Kapazität C frequenzabhängig über die komplexe Impedanz Z^* bestimmt werden [112]:

$$Z^* = Z' + jZ'' = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C}$$

Dabei gleicht die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ und die komplexe Zahl $j = \sqrt{-1}$. Die Umrechnung der gemessenen komplexen Impedanz in die komplexe Permittivität erfolgt schließlich durch Herleitung nach [111–113]:

$$-\frac{Z''}{|Z^*|^2 \omega C_0} - j \frac{Z'}{|Z^*|^2 \omega C_0} = \epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' = \epsilon_r \cdot e^{-j\delta}; C_0 = \frac{\epsilon_0 \cdot A_w}{d}$$

mit $|Z^*|^2 = Z'^2 + Z''^2$, der Leerzellenkapazität C_0 , der Permittivität des Vakuums $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m oder As/Vm, dem Verlustwinkel δ , der wirksamen Fläche A_w und der Probendicke d .

Für die relative Permittivität gilt schließlich $\epsilon_r \sim \epsilon_r'$, solange $\epsilon_r' > \epsilon_r''$ ist. Der dielektrische Verlustfaktor $\tan\delta$ ergibt sich aus den jeweiligen Quotienten der Real- und Imaginärteile von Impedanz oder Permittivität wie folgt:

$$\tan\delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} = \frac{Z'}{Z''}$$

Die Messungen wurden mit dem Impedanzanalyser SI 1260 der Firma Solartron mit dielektrischem Interface 1296 und dem passenden Probenhalter 12962 ebenfalls nach [106] durchgeführt. Dabei wurden die Proben (Abbildung 16) im Frequenzbereich von 10Hz bis 1MHz gemessen.

Die entsprechenden Ergebnisse werden für eine Frequenz von 300 kHz dargestellt, weil diese vor allem in zukünftigen Automotive Anwendungen relevant ist.

Zuverlässigkeitsuntersuchungen

Im Automotive Bereich hat sich eine Richtlinie etabliert, welche im Zusammenhang mit den jeweiligen internationalen Normen diverse Testverfahren zur Qualitätssicherung und Zuverlässigkeitsbewertungen von entsprechenden Leistungsmodulen berücksichtigt [114].

Im Folgenden sollen daher die angewendeten Testmethoden und Messparameter, die zur Bewertung der Robustheit und Zuverlässigkeit der keramischen Verkapselungen herangezogen wurden, näher erläutert werden.

Temperaturwechselbeständigkeit (TWB)

Der Test zur Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) dient der Bewertung thermischer Degradationseffekte (wie Delamination, Rissbildung oder Erhöhung des thermischen Widerstands), hervorgerufen durch passive Temperaturwechsel und dem somit induzierten mechanischen Stress [115]. Vor allem WAK-Unterschiede im elektronischen Package können zu Rissbildung und Delaminationen führen. Eine erhöhte Schwindung der Vergussmasse kann sich ebenfalls negativ auf die mechanische Robustheit unter Temperaturbelastung auswirken.

Mittels Lichtmikroskopie und der Messung des thermischen Widerstandes R_{th} vor und nach TWB wurde im Rahmen des Forschungsprojektes eine erste Bewertung der Zuverlässigkeit von Transformatoren unter Temperaturwechsel vorgenommen. Die Untersuchungen beschränkten sich dabei auf CCC-vergossene Transformatoren, wobei Rückschlüsse bezüglich der Konsequenzen für die Rezepturanpassungen keramischer Vergussmassen für Halbleiter ebenfalls diskutiert werden. Zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Transformatoren wurde zusätzlich ein elektrischer Isolationstest (3000 V) durchgeführt. Abbildung 22 zeigt die Bestandteile des verwendeten Testvehikels (Lost-Form Transformator) und die zugehörige technische Zeichnung.

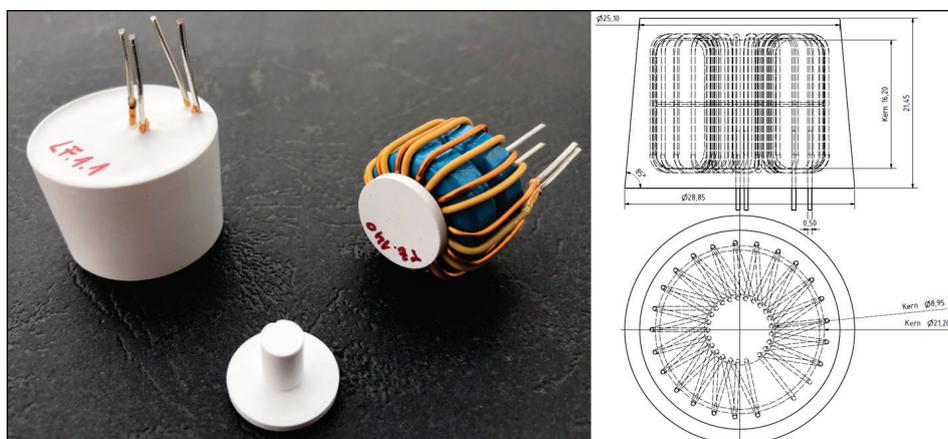


Abbildung 22: Bestandteile sowie komplett vergossener Lost-Form Transformator inklusive technischer Zeichnung. Primär- und Sekundärwicklung sind um den zweiteiligen Ferrit-Spulenkernel gewickelt. Die Kupferdrähte sind jeweils mit Lackisolierung versehen. Der aus keramischer Vergussmasse bestehende Pin ermöglicht die Zentrierung der Spule in der Gießform.

Die Ergebnisse der R_{th} -Messungen wurden an vergleichbaren passiven Bauteilen durchgeführt und sollen exemplarisch den Vorteil hoch-wärmeleitender Vergussmassen und den Einfluss möglicher Defekte in CCC verdeutlichen.

Die Testbedingungen des TWB sind angelehnt an [114; 115]. Abbildung 23 zeigt den Verlauf des Tests mit den minimal erforderlichen Testbedingungen nach [115], wobei mindestens 1000 Zyklen ohne Delamination bestanden werden müssen. Zudem gilt es, eine Erhöhung des thermischen Gesamtwiderstandes $\geq 20\%$ zu vermeiden [114].

Getestet wurde im Temperaturbereich von -40 °C (T_{min}) bis 150 °C (T_{max}), wobei die Proben 30 Minuten in der jeweiligen Kammer verweilten. Der Kammerwechsel erfolgte innerhalb von 10s.

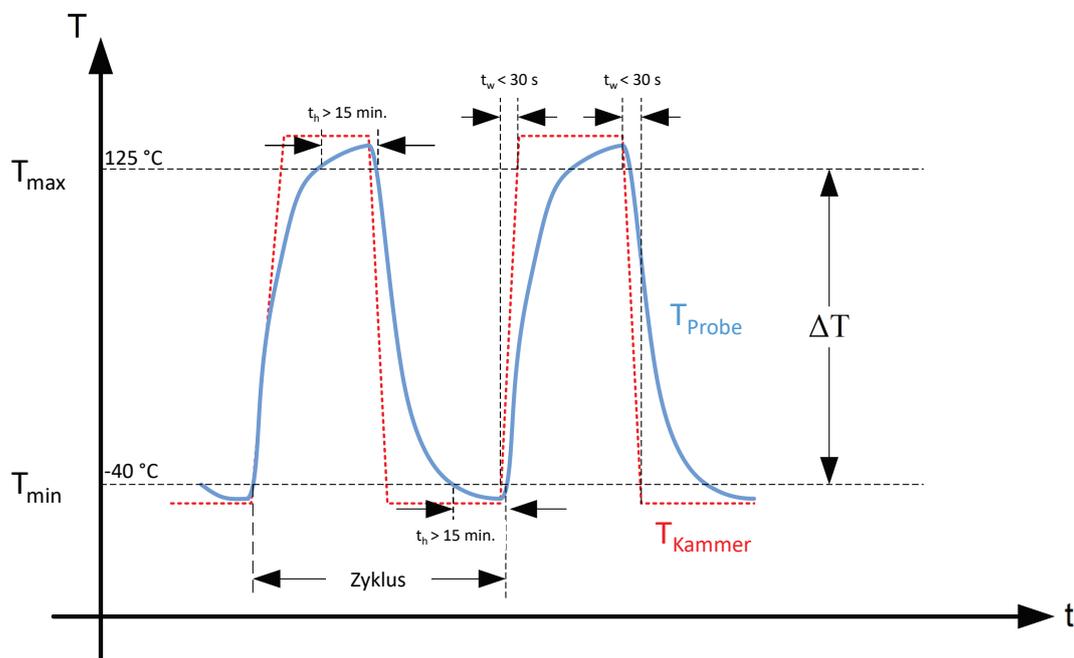


Abbildung 23: Exemplarischer Messkurvenverlauf eines TWB-Tests zwischen -40 und 125 °C (Unterschiedliche Temperaturbereiche gemäß [115] möglich) nach [114]. Die Haltezeit t_h muss in dem 2-Kammer Messverfahren jeweils $> 15\text{ min.}$ betragen, während die Zeit des Kammerwechsels t_w unter 30 s liegen muss.

High Temperature Reverse Bias (HTRB)

Mit dem HTRB Test werden die Isolationseigenschaften der Halbleiteroberflächen bewertet. Vor allem Schwachstellen in der Passivierungsschicht des Halbleiters (meist AlSiCu) oder der Chipkanten-Isolation werden hiermit aufgedeckt [114]. Sollten also ionische Verunreinigungen am Halbleiter oder Defekte durch chemische Wechselwirkungen mit der Vergussmasse vorhanden sein, so werden diese durch ein Versagen im Test aufgedeckt. Die festgelegten Messparameter (150 °C und 80% der Sperrspannung des Halbleiters) ermöglichen dabei eine höhere Ionenmobilität und somit beschleunigte Testbedingungen [116]. Ein Versagen ist dann zu verzeichnen, wenn innerhalb von 1000 Stunden der gemessene Leckstrom um mindestens Faktor 5 ansteigt, den im Datenblatt des Chips angegebenen Wert übersteigt oder die Schwellspannung nicht mehr im

spezifizierten Bereich des Halbleiters liegt [114]. Alle HTRB Tests wurden auf IGBT-Testvehikeln (Abbildung 17) am FuE-Zentrum FH-Kiel GmbH durchgeführt. Um die Rezepturenentwicklung zu beschleunigen und durch kurze Entwicklungsschleifen die Funktionalität neuer keramischer Vergussmassen bezüglich der HTRB-Festigkeit zu untersuchen, wurde von der Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG ein Diodentest durchgeführt. Durch Anlegen einer Testspannung von 500 V wird über die Zeit der Sperrstrom an Dioden-Testvehikeln (Abbildung 17) verfolgt. Liegt dieser im Bereich von Silikon-vergossenen Dioden ($< 1 \mu\text{A}$), so kann davon ausgegangen werden, dass jene Vergussmassen auch im HTRB Test bestehen. Dieser Zusammenhang wurde natürlich im Nachgang jeweils bestätigt.

High Humidity High Temperature Reverse Bias (H³TRB)

Der H³TRB Test ermöglicht es zusätzlich zum HTRB den Einfluss von Feuchte auf das gesamte elektronische Package inklusive Halbleiter zu testen. Die vergossenen Halbleiter sind auch bei einem Silikon- oder Epoxidharzverguss nicht hermetisch gekapselt. Elektrochemische Korrosion und Ionenmigration sind dabei häufige Schädigungsmechanismen, die im Zusammenhang mit der durch den Verguss wandernden Feuchte stehen. Die Tests wurden auf Dioden-Testvehikeln und dem Halbleiterrelais Sirius 3RF21 der Siemens AG (Abbildung 17) unter 85 % relativer Feuchte, 85 °C und 80 V Sperrspannung bei der Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG entsprechend [114; 117] durchgeführt. Ein Versagen ist dann zu verzeichnen, wenn der gemessene Leckstrom innerhalb von 1000 Stunden um mindestens Faktor 10 ansteigt oder die Schwellspannung nicht mehr im spezifizierten Bereich des Halbleiters liegt [114].

Surface Insulation Resistance (SIR)

Die Bewertung des Oberflächen-Isolationswiderstands (SIR) findet unter Feuchte (93 % relativer Feuchte) und erhöhter Temperatur (40 °C) statt. Dabei wird durch Anlegen eines Teststroms ein elektrisches Feld von 25 V/mm erzeugt [118; 119]. Das entspricht 5 V auf 200 μm Abständen zwischen den verwendeten Kammstrukturen (Abbildung 17 C).

Bei diesem Test können vor allem elektrochemische Degradationseffekte wie Korrosion oder Dendriten-Wachstum aufgedeckt werden. Der Test ist daher besonders gut zur Bewertung neuer Vergussmaterialien unter besonderen klimatischen Bedingungen (hohe Feuchte, Temperatur und Spannung) geeignet. Die verwendeten SIR-Kammstrukturen wurden von der Siemens AG bereitgestellt und nach dem Verguss auch dort ausgelagert und vermessen.

Power Cycling Test (PCT)

Der PCT simuliert schließlich reale Anwendungsbedingungen und ermöglicht die Bewertung der Zuverlässigkeit des elektronischen Gesamtsystems. Dafür wurden die zu prüfenden Danfoss E1 Rahmenmodule (Abbildung 17 D) unter definierten Testbedingungen so lange wiederholt ein- und ausgeschaltet, bis ein Versagen des elektronischen Systems auftritt [114; 116]. Um die Chip-nahe Anschluss- und Verbindungstechnik zeiteffizient zu bewerten, wurden PC_{sec} Tests nach [114] durchgeführt. Der schematische Messkurvenverlauf solcher Tests ist in Abbildung 24 illustriert.

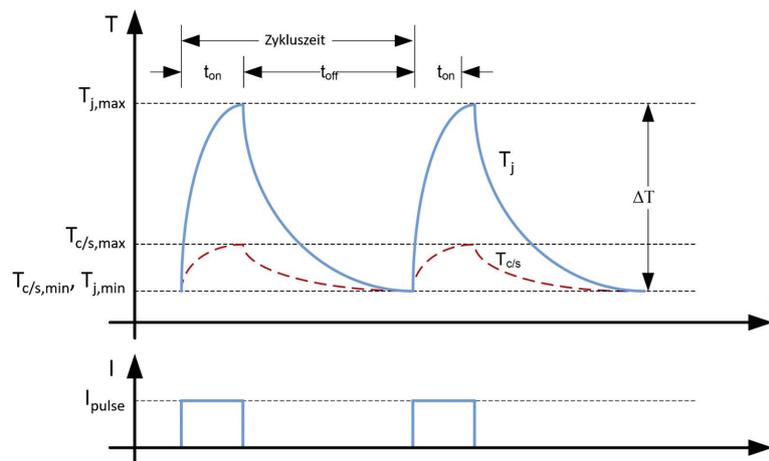


Abbildung 24: Schematische Darstellung des Temperatur- und Laststromverlaufs im PC_{sec} nach [114].

Dabei entspricht t_{on} der Zeit, für die der Laststrom I_{pulse} anliegt und t_{off} der Zeit, für die kein Laststrom geschaltet ist. $T_{c/s}$ beschreibt die Temperatur der Wärmesenke bzw. der Bodenplatte des getesteten Moduls und T_j zeigt den Verlauf der Ersatz-Sperrschichttemperatur des Halbleiters.

Bei Austausch von üblichem Silikonverguss mit einem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten keramischen „Hart“-Verguss, kann der thermomechanische Einfluss auf die Lebensdauer bewertet werden. Für Phosphatzement-basierte Vergussmassen konnten thermomechanische Effekte bereits in der eigenen gemeinschaftlichen Veröffentlichung von Boettge et al. 2018 diskutiert werden ([17] bzw. Kapitel 9 II). Die Hypothese, dass die mechanische Fixierung des Chips und der Bonddrähte durch einen Hartverguss vorteilhaft für die Robustheit und Lebensdauer ist, soll nun auch für CE Vergussmassen bewiesen werden.

Die Temperatur-gesteuerten PCT's wurden vom FuE-Zentrum FH-Kiel GmbH mit den entsprechenden Testbedingungen (Tabelle 7) durchgeführt.

Tabelle 7: Power Cycling Parameter (PC_{sec}) entsprechend des genutzten Messplatzes des FuE-Zentrums FH-Kiel GmbH.

t_{on} [s]	t_{off} [s]	I_{pulse} [A]	$T_{j,min}$ [°C]	$T_{j,max}$ [°C]	ΔT [K]	T_m [°C]
1	8	100	20	150	130	85

6 Ergebnisse und Diskussion

Die wesentlichen Aspekte zum Materialverhalten, der Mikrostruktur und des Phasenbestands von Tonerdezement-gebundenen Vergussmassen (CCC = Cement Ceramic Composite) wurden bereits in der eigenen Veröffentlichung von Kaessner et al. 2018 diskutiert ([16] bzw. Kapitel 9 I). Dabei konnte der Verguss passiver elektronischer Bauteile wie Transformatoren oder Spulen aufgrund der geringeren thermischen und elektrischen Anforderungen als umsetzbar eingestuft werden. Weiterführende Untersuchungen zum Verhalten Zement-gebundener Vergussmassen auf Halbleiteroberflächen zeigten in der eigenen gemeinschaftlichen Veröffentlichung von Boettge et al. 2018 Potentiale, aber auch kritische Aspekte bezüglich der Wechselwirkung von CCC mit der Chipmetallisierung ([17] bzw. Kapitel 9 II).

Unabhängig von Phosphatzement-gebundenen Vergussmassen bewirkte der Wechsel von CCC auf zementfreie keramische Vergussmassen (CE = Ceramic Encapsulation) und den damit verbundenen Unterschieden im thermischen, mikrostrukturellen und chemischen Verhalten erste Erfolge bezüglich der Funktion und Zuverlässigkeit aktiver elektronischer Bauelemente. Die entsprechenden Zusammenhänge sind in einer weiteren eigenen Veröffentlichung von Kaessner et al. 2018 ([18] bzw. Kapitel 9 III) dargelegt.

Im Folgenden sollen Ergänzungen zu den bereits publizierten Ergebnissen dieser Arbeit (Kapitel 9) aufgezeigt und diskutiert werden. Ein umfassender Blick auf die zahlreichen Wirkmechanismen keramischer Vergussmassen aus unterschiedlichen Perspektiven steht dabei im Fokus.

6.1 Mikrostruktur und Phasenbestand

Im Rahmen der in dieser Arbeit entwickelten keramischen Vergussmassen ermöglichte der Wechsel von Tonerdezement auf reaktive Tonerde (als Matrix bzw. Binder) einen direkten Verguss von Halbleitern mit einem hoch wärmeleitenden Hartverguss, der nicht auf einer Polymermatrix basiert (Kaessner et al. 2018 [18] bzw. Kapitel 9 III). Die Mikrostruktur dieser CE-Komposite ist in Abbildung 25 dargestellt.

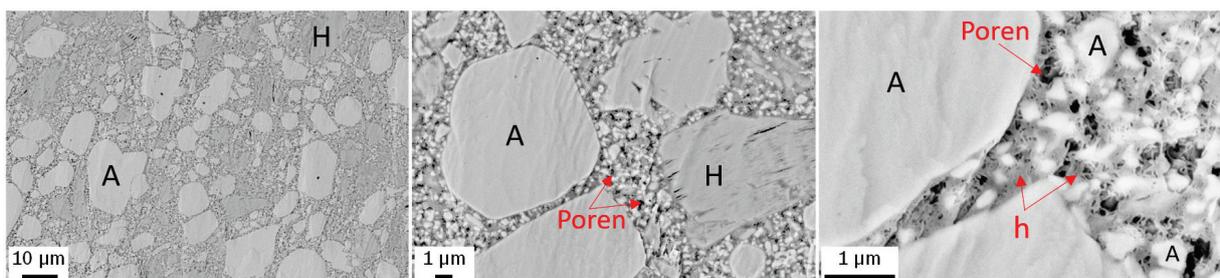


Abbildung 25: CE-Komposite für den Direktverguss von Halbleitern. Die Mikrostruktur zeigt eine sehr feine Porosität im nm-Bereich. Neben den Al_2O_3 -Füllstoffen (A) besteht die Matrix aus größeren (H) und kleineren (h) AH-Phasen.

Die Mikrostruktur weist Al_2O_3 -Füllstoffe in einem bi- bis trimodalen Partikelgrößenbereich sowie größere und kleine faserförmige Hydratphasen auf. Wie in CCC ist die Porosität auch in CE erkennbar, jedoch deutlich feiner. Da CCC und CE-Komposite, wie alle hydraulisch abbindenden anorganischen Materialsysteme, eine offene Porosität aufweisen, sollte die Mikrostruktur in Abhängigkeit der anwendungsrelevanten Auslagerungstemperaturen genauer studiert werden. Abbildung 26 verdeutlicht daher die Vorteile von CE gegenüber CCC in Bezug auf die Temperaturstabilität. Bis 300 °C Auslagerungstemperatur sind im Gegensatz zu CCC (siehe Kaessner et al. 2018 [16] bzw. Kapitel 9 I) keinerlei Rissbildung oder Delaminationen zwischen Matrix und Füllstoffen zu beobachten. Selbst die Morphologie der beteiligten Hydratphasen der Matrix bleibt erhalten. Es handelt sich dabei um schwach kristalline AlOOH -Phasen, die bis über 300 °C weitestgehend stabil sind (siehe auch Abbildung 33 und Abbildung 36).

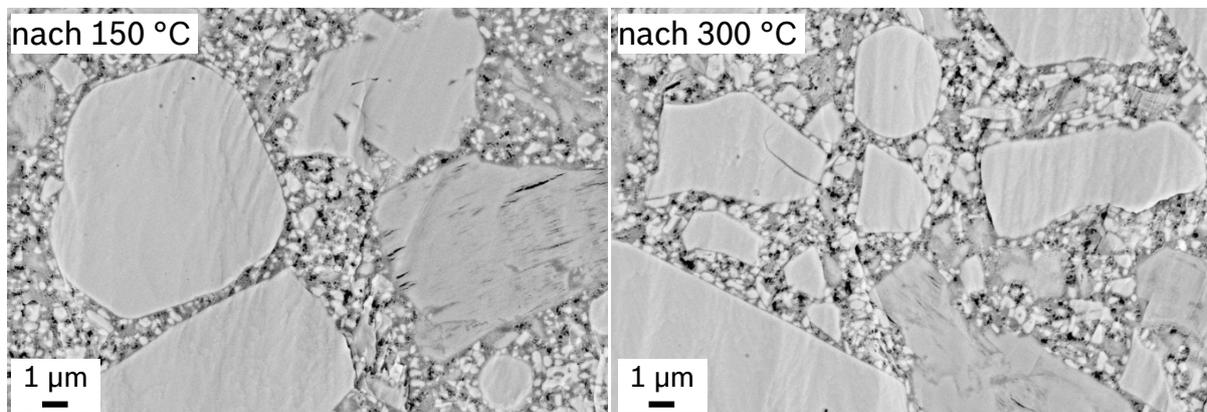


Abbildung 26: CE-Komposite nach Aushärtung und Post-Curing (links) und nach zusätzlicher Temperaturlagerung bei 300 °C für 10 Stunden. Die Mikrostruktur, wie in Abbildung 25 beschrieben, scheint sich nicht verändert zu haben.

CE-Komposite weisen deutlich kleinere Porenradien auf. Die Mikrostruktur von CE- und CCC ist in den eigenen Veröffentlichungen von Kaessner et al. 2018 ([16; 18] bzw. Kapitel 9 I und III) bereits ausführlich diskutiert worden. Abbildung 27 zeigt ergänzend die Porengrößenverteilung und das kumulative Porenvolumen von CE-Kompositen im Vergleich zu CCC (CAC-Ceramic Composite). Auffällig ist auch hier der geringere Einfluss der Auslagerungstemperaturen bei CE. So steigt das Porenvolumen nur gering an im Vergleich zu CCC-Kompositen. Bei Letzteren führt die in Kaessner et al. 2018 ([16] bzw. Kapitel 9 I) beschriebene Entwässerung sämtlicher Kristallphasen zu einer deutlichen Zunahme der Porosität. Dabei nimmt die Anzahl großer Poren ab und es entstehen vorrangig neue Porenräume im nm-Bereich.

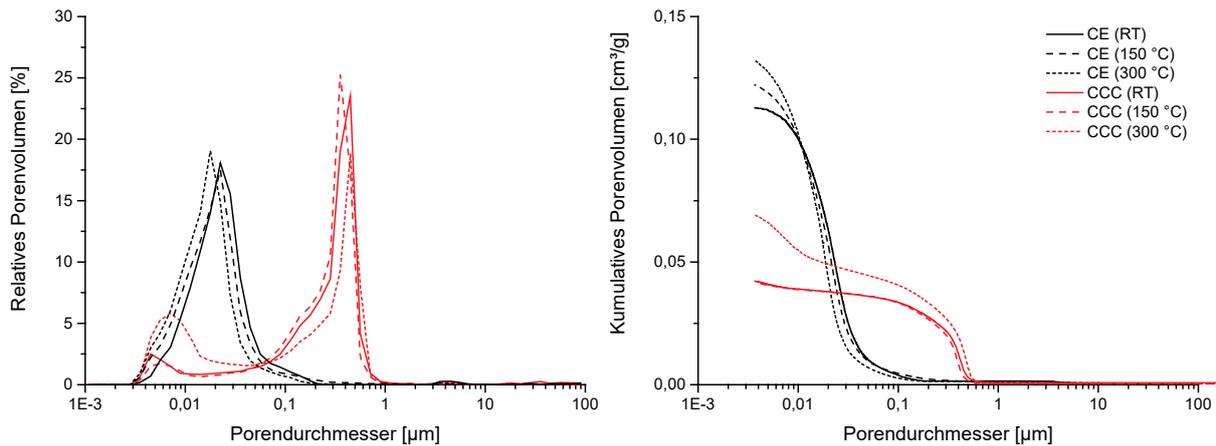


Abbildung 27: Porengrößenverteilung von CE- und CCC-Kompositen (links) sowie kumulative Porenvolumina ohne nachträgliche Temperaturbehandlung (RT) und nach unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen.

Dieser Effekt der Porenraum-Verkleinerung ist bei gleichzeitiger Porositätszunahme bei CE-Kompositen längst nicht so stark ausgeprägt. Kritischer zu bewerten ist jedoch die deutlich höhere Gesamtporosität der CE-Komposite. Während CCC bei ca. 12 Vol. % Gesamtporosität liegt und bis maximal 20 Vol. % nach 300 °C Auslagerung steigt, liegen die Porositätswerte von CE über 27 Vol. %, steigen jedoch nicht weit über 30 Vol. % an (Abbildung 28). Der Anteil an nicht zugänglichen Poren ist dabei zu vernachlässigen.

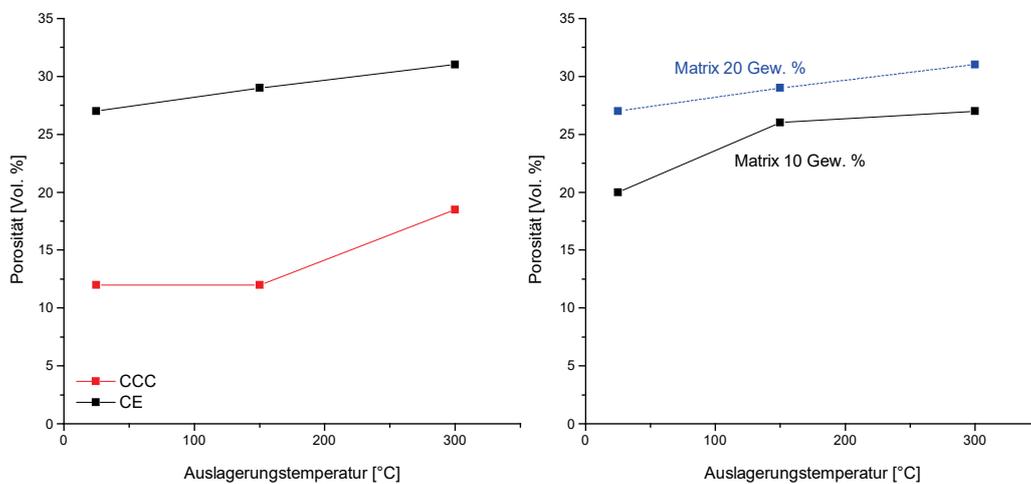


Abbildung 28: Gesamtporosität von CE- und CCC Kompositen ohne nachträgliche Temperaturbehandlung (RT) und nach unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen (links) sowie der entsprechende Verlauf mit halbiertem Matrixanteil bei CE-Kompositen (rechts). Mess- und Proben-bedingte Abweichungen liegen deutlich unter 10 %.

Die geringen Porengrößen mögen zwar, wie bereits in 4.2.3 erläutert, die Permeabilität senken. Für die Wasser- bzw. Feuchtaufnahme kann die höhere Gesamtporosität jedoch von Nachteil sein. Gelangt Feuchtigkeit durch das Material an stromführende Grenzflächen, so können schließlich kritische Wechselwirkungen verursacht werden.

Aus diesem Grund ist in Abbildung 28 (rechts) dargestellt, was eine Halbierung des Matrixanteils bei CE-Kompositen bezüglich der Porosität bewirkt. Die Entwässerung durch die Auslagerung bis

300 °C lässt die Porosität immerhin nur bis ca. 27 Vol. % steigen. Dieser Wert ist zwar immer noch sehr hoch, entspricht allerdings dem Wert der nicht nachträglich getemperten Probe bei doppeltem Matrixanteil. Der deutlich stärkere Porositätszuwachs zwischen der RT und 300 °C ausgelagerten Probe könnte mit der gesunkenen Festigkeit bei halbiertem Matrixanteil zu tun haben. Die thermische Belastung könnte demnach bereits bei 150 °C die Matrix-Verbundfestigkeit überstiegen haben. Insgesamt kann also die Reduktion der Matrix die Porosität senken. Sie ist jedoch trotzdem deutlich höher als bei CCC-Kompositen. Diese Tatsache muss in der Anwendung immer berücksichtigt werden.

Genau aus diesem Grund wurde gemeinsam mit dem Projektteam der Robert Bosch GmbH eine CE Rezeptur bezüglich Packungsdichte und Reduktion der Matrix auf 10 Gew. % weiter optimiert. Da für die Verkapselung von Halbleitern vor allem im Automotive Bereich der Einfluss der Feuchte relevant ist, zeigt Abbildung 29 (links) den Verlauf der Dichte und offenen Porosität von CE und CCC, ermittelt über die gravimetrische Dichtebestimmung offenporiger Materialsysteme nach [120]. In Verbindung mit Abbildung 28 kann für CE und CCC davon ausgegangen werden, dass die mittels QDP ermittelte Gesamtporosität für Wasser bzw. Feuchte offen zugänglich ist. Betrachtet man den Dichte- und Porositätsverlauf in beiden Diagrammen, so wird erneut der Nachteil kristalliner Hydratphasen-Entwässerung ersichtlich. Nach 300 °C Auslagerung sinkt die Dichte deutlich ab und führt zu erhöhter Porosität im CCC. CE zeigt diesen Trend hingegen nicht. Ferner zeigt sich eine enorme Reduktion der Porosität durch die bereits erwähnten Optimierungsschritte in der CE-Rezeptur. Berücksichtigt man die QDP Ergebnisse zur Matrixhalbierung (Abbildung 28 rechts: ca. 27 % Porosität mit 10 Gew. % Matrix nach 300 °C) kann davon ausgegangen werden, dass allein die Packungsdichte die Porosität erheblich beeinflusst (Abbildung 29 rechts: ca. 20 % offene Porosität nach 150 °C). Der Unterschied zu CCC wird somit stark reduziert.

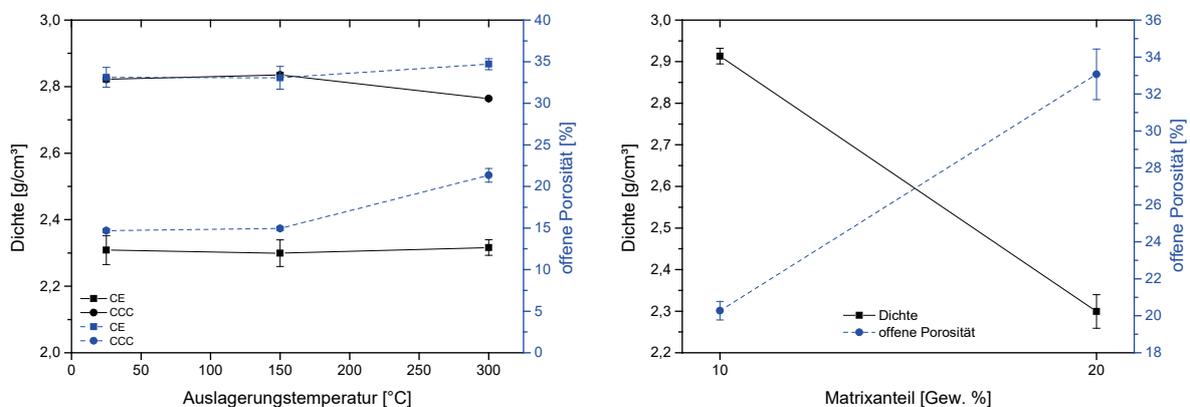


Abbildung 29: Gravimetrisch ermittelte Dichte und daraus berechnete offene Porosität (für Wasser zugänglich) (links). Die Halbierung der CE Matrix auf 10 Gew. % bei gleichzeitiger Packungsdichte Optimierung der Feststoffe erhöht die Dichte und reduziert die offene Porosität (rechts).

Soll die Porosität weiter gesenkt werden, so gibt es zusätzliche Möglichkeiten dies zu bewerkstelligen. Neben sehr feinen Füllstoffen wie Nanosilica, welches die Poren verstopfen könnte, wäre auch die Verwendung eines Thermoplasts möglich, der die Poren durch eine nachträgliche Temperaturbehandlung nahe seines Glasübergangspunktes intrinsisch verschließt. Letzteres zeigte zwar für CCC erste Erfolge, konnte auf CE jedoch nicht übertragen werden (Abbildung 30). Für CCC ist klar zu erkennen, dass neben den typischen CAH-Phasen der offene Porenraum vom Thermoplast gut infiltriert wird und lediglich ein paar verschlossene Poren verbleiben.

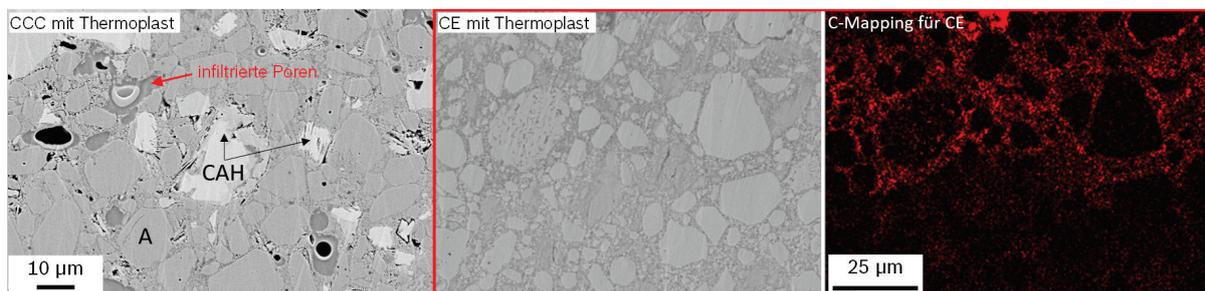


Abbildung 30: CCC mit CAH-Phasen (C_3AH_6) und feinstem Gibbsit zwischen den großen Al_2O_3 -Füllstoffen kann durch ein Thermoplast gut infiltriert werden (links). CE hingegen nicht vollständig infiltriert werden, was am C-Mapping für CE verdeutlicht ist (rot = C).

Das C-Mapping, bei dem rote Punkte die Kohlenstoffverteilung darstellen, veranschaulicht den Infiltrationsgrad des Thermoplasts in der CE-Mikrostruktur, die zuvor bereits beschrieben wurde. Es kann davon ausgegangen werden, dass der deutlich kleinere Porenraum von CE ein vollständiges Eindringen des Thermoplasts viskositätsbedingt verhindert.

Die Temperaturstabilität des Thermoplasts von unter 200 °C ist ebenfalls kritisch zu betrachten, weil die thermisch robusten Keramik-Komposite durch diesen wiederum instabiler werden. Somit kann der Vorteil gegenüber dem klassischen Polymerverguss in dieser Hinsicht nicht mehr genutzt werden. Gegenstand aktueller Forschung ist daher die Rezepturanpassung mit ähnlich wirkenden Substanzen, welche bis über 250 °C stabil sind und eine niedrige Viskosität aufweisen.

Unterschiedliche Rezepturanpassungen zur Reduktion der offenen Porosität in keramischen Vergussmassen wurden im Rahmen der Masterarbeit von Pit Schaul (Kapitel 2) ebenfalls über die Wasseraufnahme bewertet.

Abbildung 31 zeigt für CE und CCC die minimal erzielbare Wasseraufnahme im Vergleich zur jeweiligen Referenz nach 7 Tagen. Die Rezepturen basieren auf einem Matrixanteil von 20 Gew. %. Daraus wird ersichtlich, dass die Ergebnisse der mikrostrukturellen Untersuchungen bestätigt werden. Die CE-Referenz nimmt doppelt so viel Wasser wie CCC auf, was durch die doppelt so hohe Porosität begründet ist. Die Wasseraufnahme wird durch die Optimierungsmaßnahmen um ca. 4 % in beiden Vergussmassen gesenkt.

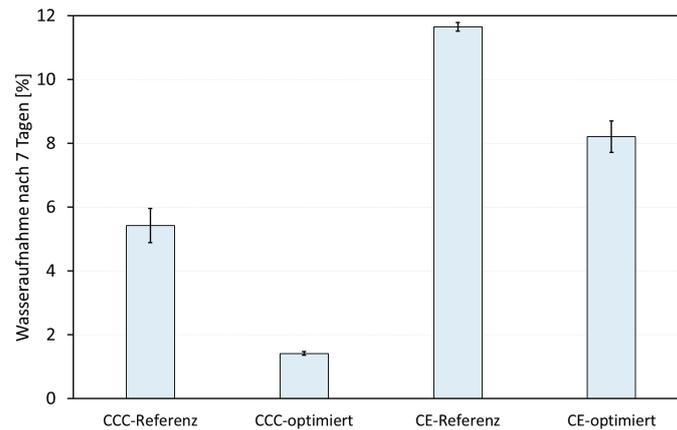


Abbildung 31: Wasseraufnahme von CCC und CE vor und nach Optimierung bezüglich der Minimierung zugänglicher Porenräume nach 7 Tagen (Masterarbeit von Pit Schaul, siehe Kapitel 2). Die Optimierung erfolgte durch Zugabe eines Thermoplasts und Benetzungsmittels.

CCC liegt somit im Bereich herkömmlicher Vergussmassen (siehe Tabelle 1). Bei CE reicht diese Minimierung leider nicht aus, um auf ähnlich geringe Werte zu kommen. Diese Tatsache ist auch in Übereinstimmung mit der schlechteren Infiltration des Thermoplasts in den CE-Porenraum (Abbildung 30). Findet man also einen Thermoplast der CE Porenräume vollständig infiltrieren kann und kombiniert diesen mit den Rezepturanpassungen, die in Abbildung 29 diskutiert wurden, so kann die offene Porosität und Wasseraufnahme drastisch reduziert werden.

Die deutlich höhere Wasseraufnahme von CE muss schließlich bei der Bewertung von Zuverlässigkeit und Robustheit berücksichtigt werden. Gerade beim Verguss von Halbleitern spielt das Minimieren der Ionenmigration aufgrund von chemischer Verunreinigung oder zu hoher Permeabilität der Vergussmasse eine wesentliche Rolle. Diese Aspekte werden daher in 6.4 berücksichtigt.

Erste Ergebnisse zur Röntgendiffraktometrie an keramischen Vergussmassen klärten mittels ex-situ Messungen und in-situ μ -XRD²-DTA den Verlauf der Phasenentwicklung von CAC-gebundenen Kompositen (CCC) bis 300 °C Auslagerungstemperatur. Dabei konnte gezeigt werden, dass oberhalb 200 °C und bis 300 °C alle vorhandenen Hydratphasen entwässern (Kaessner et al. 2018 [16] bzw. Kapitel 9 I). Diese Beobachtungen korrelieren mit der Entwicklung der Porosität, wie zuvor bereits beschrieben. Ergänzend zu Fig. 6 in [16] bzw. Kapitel 9 I zeigt das 2D-Konturendiagramm in Abbildung 32 die Intensitätsschwankungen der Korund Reflexe. Aufgrund des kleinen Messflecks der nicht rotierenden Probe, der grobkristallinen Anteile im Korund und leichter Verkippungen der Kristallite während des Aufheizens und Abkühlens der Probe sind jene Schwankungen auf eine schlechte Kristallit-Statistik zurückzuführen. Die entsprechenden CCC-Beugungsringe des Korunds unterstützen diese Erklärung.

Betrachtet man den Winkelbereich zwischen 20 und 30 °2 θ , fällt auf, dass nun eine leichte Intensitätsabnahme nach Entwässerung der Hydratphasen ersichtlich ist. Zudem lassen sich zwei sehr breite Reflexe ausmachen, welche nach der Hydratphasenentwässerung ungleichmäßig stark abnehmen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die verbleibenden Reflexe (beim Abkühlen) die messtechnisch bedingte Untergrunderhöhung in diesem Winkelbereich darstellen.

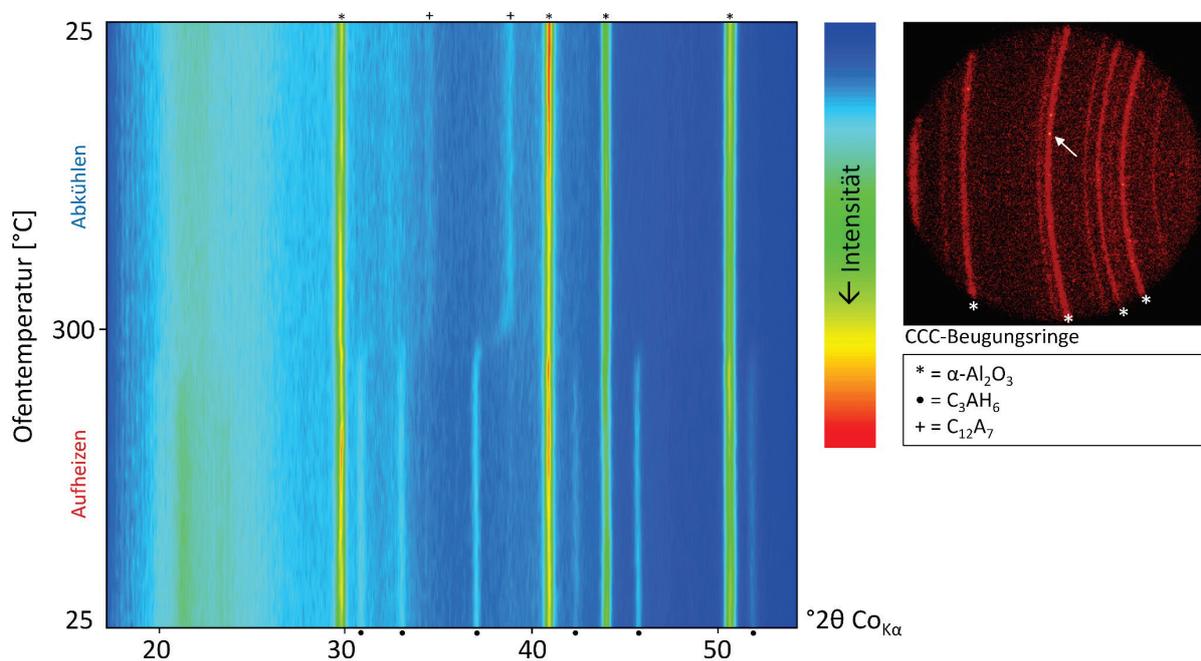


Abbildung 32: 2D-Konturendiagramm der in-situ μ -XRD²-DTA Messung von CCC aus [16] und die nach 120s (entsprechend einem Frame) vom Flächendetektor gemessenen Beugungsringe.

Die röntgenographische Phasenanalyse an zementfreien Kompositen (CE) wurde erstmals in Kaessner et al. 2018 ([18] bzw. Kapitel 9 III) diskutiert. Hier gestaltete sich die genaue Phasenanalyse schwerer, da in-situ μ -XRD²-DTA Messungen nicht eindeutig ausgewertet werden

konnten. Zudem ermöglichten neben den mit „?“ markierten Reflexen die amorphen und schwach kristallinen Bereiche auch in ex-situ Messungen keine genaue Zuordnung (Kaessner et al. 2018 [18] bzw. Kapitel 9 III - Fig. 4). Weiterführende Untersuchungen an CE konnten jedoch die zuvor mit „?“ gekennzeichnete Phase dem Aluminiumborat zuordnen (Abbildung 33). Das Aluminiumborat ist Bestandteil der Al_2O_3 -Füllstoffe und entsteht bei der Herstellung der sphärischen Füllstoffpartikel. Durch eine Bor-Komponente kann schließlich die Morphologie während des Sinterns entsprechend angepasst werden [121].

Zusätzlich wurden auch Messungen nach 400 °C Auslagerung durchgeführt, um die thermisch bedingte Entwässerung der Matrix zu beobachten. Man erkennt dabei deutlich, dass die schwach kristallinen sehr breiten Reflexe (Abbildung 33 grüne Markierung) nach 400 °C Auslagerung nicht mehr vorhanden sind. Das unterstützt die entsprechende Literatur zum Trocknungsverhalten reaktiver Tonerde und verdeutlicht die Anwesenheit von Böhmit [78].

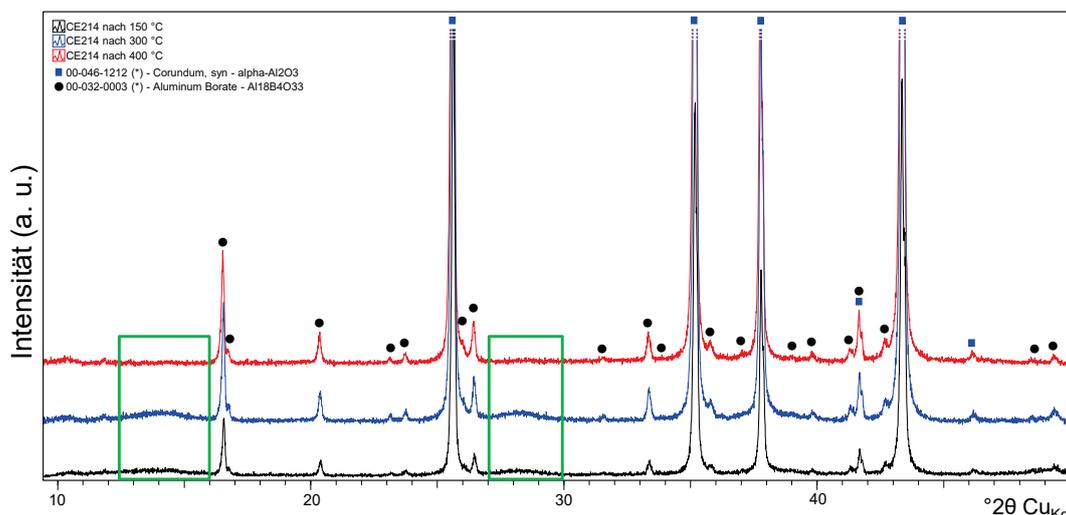


Abbildung 33: Phasenbestand von CE-Kompositen nach thermischer Auslagerung bis 400 °C. Die schwach kristallinen AlOOH-Phasen (grüne Markierungen) entwässern erst oberhalb 300 °C.

Die quantitative Phasenanalyse der ausgehärteten und bei 150 °C nachbehandelten CE- und CCC-Komposite zeigt die wesentlichen Unterschiede im jeweiligen Phasenbestand (Tabelle 8). Diese Daten verdeutlichen die Unterschiede im Hydratationsgrad reaktiver Tonerden, welcher im Gegensatz zu CAC-basierten Kompositen deutlich geringer (ca. 60 %) ausfällt [80].

Tabelle 8: Quantitativ ermittelter Phasenbestand von CCC und CE mittels Rietveldverfahren und Siroquant 4.0.

Mineralbezeichnung	CAS-Notation	CCC	CE
Corundum	α -A	73,3	90
Gibbsit	γ - AlH_3	12,9	-
Böhmit	γ -AH	-	9,2
Katoit	C_3AlH_6	8,0	-
Diaoyudaoit	β -A	1,9	-
Krotit	CA	< 1	-
Grossit	CA_2	3,6	-
Aluminium Borat	AB	-	0,8

Während CCC hauptsächlich Gibbsite als reine Aluminhydrat-Phase bildet entsteht bei CE hauptsächlich Böhmit. Calcium-haltige Phasen kommen aufgrund des notwendigen CAC nur in CCC vor.

Da bei Messungen am CE-Komposit Matrix-Phasen mit sehr geringer Intensität nur schwer identifiziert werden können, wurden qualitative Analysen an ausgehärteten reaktiven Tonerden (100 % Matrixsystem) durchgeführt. Die Aushärtung erfolgte dabei analog zur CE-Aushärtung. Lediglich der Wasserbedarf musste etwas erhöht werden, um die Proben mittels Gießverfahren verarbeiten zu können.

Abbildung 34 zeigt den Vergleich der entsprechenden Diffraktogramme an CE und CE-Matrix Proben. Die Matrix besteht zu einem Großteil aus schwach kristallinem Böhmit (Pseudoböhmit). Die Übergangstonerden γ - und χ - Al_2O_3 sind als Reste des Ausgangsrohstoffes zu deuten, wobei der geringe Anteil an Gibbsite sowohl der reaktiven Tonerde, dem Ausgangsprodukt der reaktiven Tonerde als auch dem Hydratationsprodukt der reaktiven Tonerde zugeordnet werden kann. Amorphe Anteile sollten hier nicht mehr vorhanden sein, da beide Proben durch das Post-Curing bei 150 °C bezüglich der amorphen Phasen bereits entwässert sind.

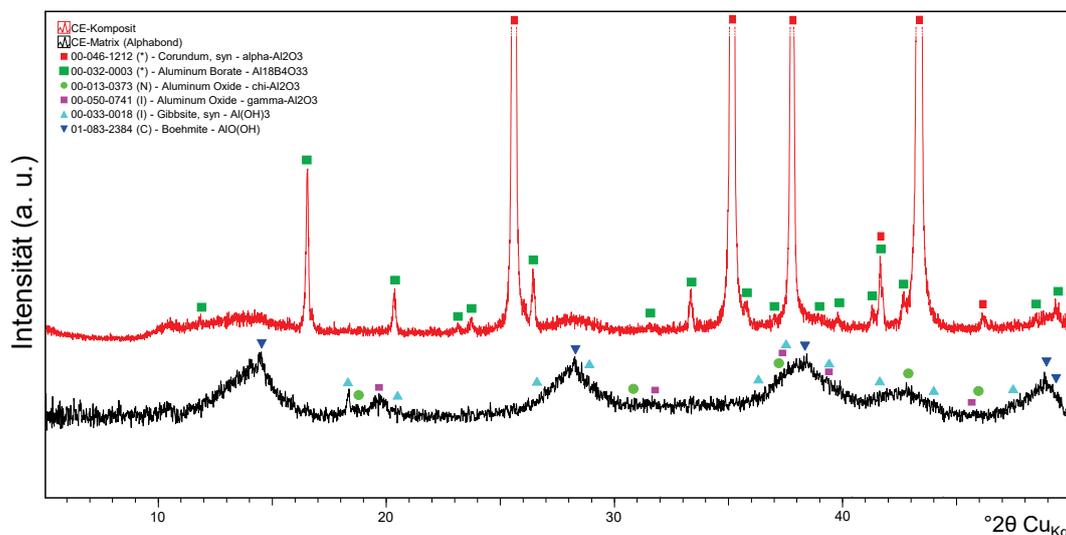


Abbildung 34: Vergleich der Röntgendiffraktogramme eines CE-Komposits (rot) und der entsprechenden Matrix (schwarz).

Der amorphe Anteil kann lediglich durch eine XRD-Analyse der CE-Matrix vor und nach dem Post-Curing bewertet werden (Abbildung 35). Dabei fällt vor allem der signifikante Anteil amorpher Phasen vor dem Post-Curing im Kleinwinkelbereich auf. Diese Tatsache passt auch zu den Ergebnissen von [78], worin für basische pH-Werte vorrangig die Bildung amorpher AlOOH -Phasen beschrieben wird. Betrachtet man die Reflexe des γ - Al_2O_3 , so fällt auf, dass diese nach dem Post-Curing leicht abnehmen. Das spricht wiederum für ein Nachreagieren des γ - Al_2O_3 während der Entwässerung amorpher Hydratphasen.

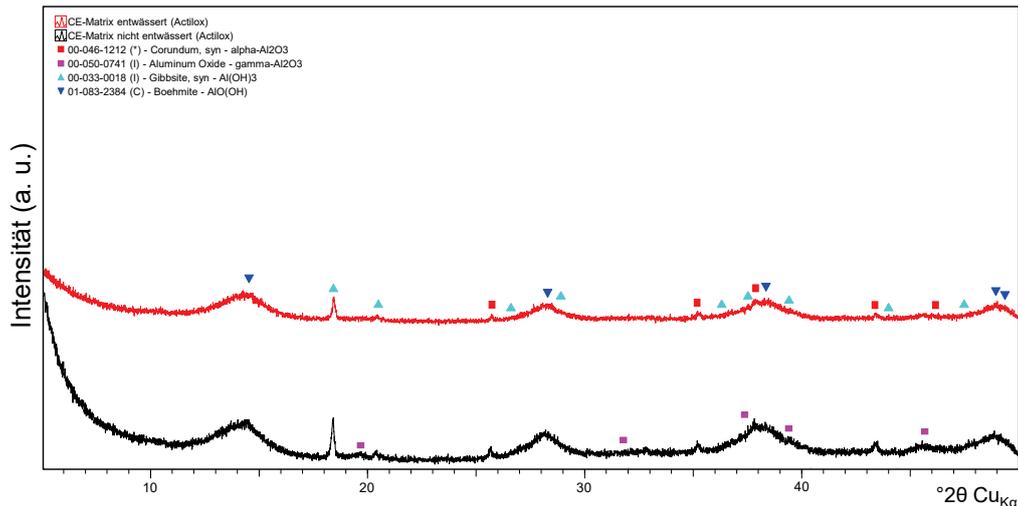


Abbildung 35: Röntgendiffraktogramme der ausgehärteten CE-Matrix vor (schwarz) und nach (rot) dem Post-Curing bei 150 °C.

Zur Unterstützung der röntgenographischen Untersuchungen tragen die gekoppelten thermischen Analysen bei. Abbildung 36 zeigt den Vergleich der gekoppelten TG/DSC-MS Untersuchungen von CE und CCC Kompositen. CCC zeigt bis 180°C eine geringe Freisetzung von Wasser. Im Bereich von 180 bis 330 °C erfolgt der Hauptanteil der endotherm verlaufenden Freisetzung von Wasser. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der in-situ $\mu\text{-XRD}^2\text{-DTA}$ Untersuchung und quantitativen Phasenanalyse in Kaessner et al. 2018 ([16] bzw. Kapitel 9 I). In sehr geringen Anteilen werden dabei auch Kohlendioxid und Fragmente von Organik detektiert. Diese stammen wahrscheinlich von den Fließmitteln der keramischen Vergussmasse.

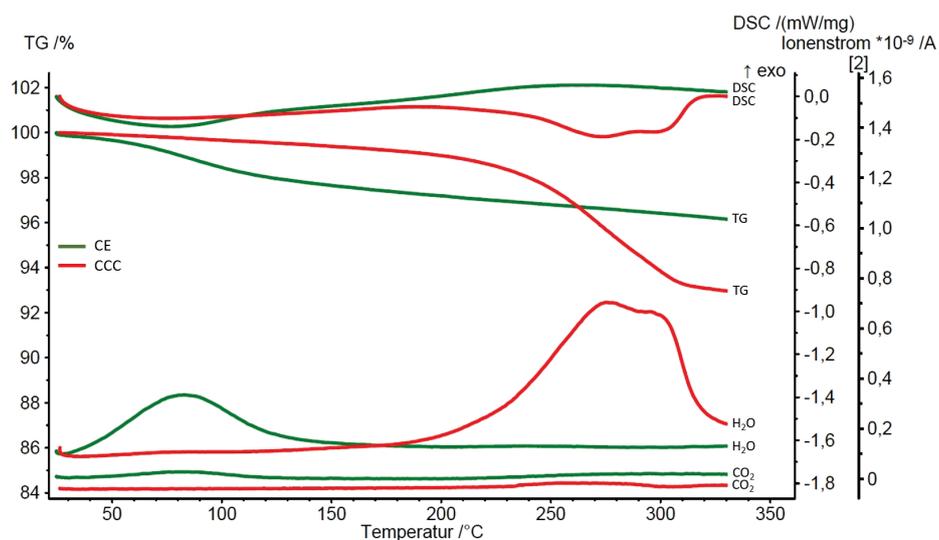


Abbildung 36: Messkurvenverlauf der gekoppelten TG/DSC-MS Analyse an CE und CCC.

Beim Aufheizen der CE Probe wird hingegen im Bereich von Raumtemperatur bis 200 °C hauptanteilig Wasser mit endothermer Enthalpie freigesetzt (Masseverlust: 2,8 %). Zusätzlich können hier geringfügige Anteile an Kohlendioxid gemessen werden. Im Bereich von 200 bis 350

°C werden nochmals ausgasendes Wasser und Kohlendioxid festgestellt (Masseverlust: 1,2 %). Unter den Versuchsbedingungen ist die Masse-Abnahme bis 350°C noch nicht beendet. Der endotherme Verlauf des DSC-Signals bis ca. 280°C (nach dem Hauptpeak bei 73°C) kann durch eine Entwässerung der geringen Anteile an Gibbsit in CE-Kompositen bedingt sein. Auch diese Beobachtungen passen zu dem in Tabelle 8 aufgezeigten Phasenbestand im CE und den Erkenntnissen aus Abbildung 34. Der Masseverlust von 1,2 % zwischen 200 und 350 °C muss somit eine Kombination aus Gibbsit-Entwässerung und einer beginnenden Böhmit-Entwässerung sein, welche allerdings erst > 300 °C einsetzt.

Zusammengefasst wird deutlich, dass der Hauptteil der Hydratphasen in CE unterhalb 100 °C entwässert. Dieser Temperaturbereich kann nur den amorphen Hydratphasen zugeordnet werden. Die signifikanten Unterschiede in der Hydratphasen-Entwässerung von CE und CCC erklären auch die mikrostrukturellen Beobachtungen. Während die kristalline Entwässerung der Hydratphasen bis 300 °C bei CCC zur Rissbildung führt (Kaessner et al. 2018 [16] bzw. Kapitel 9 I), ist diese bei CE nach 300 °C Auslagerung nicht zu beobachten (Abbildung 26). Die Entwässerung amorpher Hydratphasen scheint also unkritisch gegenüber Rissbildung bis 300 °C zu sein. Diese Beobachtung passt zu den bereits veröffentlichten Ergebnissen über die Aushärtung reaktiver Tonerden, welche eine Trocknung mittels initialer Aufheizrampe ≤ 10 K/min vorsieht [78]. Somit kann ein „Aufplatzen“ der Komposite vermieden werden.

6.2 Anwendungsrelevante Materialeigenschaften

6.2.1 Wärmeleitfähigkeit

Die thermische Robustheit der keramischen Vergussmassen wurde in 6.1 für CE und CCC ausführlich beschrieben und diskutiert. Ebenso wichtig ist jedoch neben der Temperaturstabilität die Wärmeleitfähigkeit (WLF) der in dieser Arbeit entwickelten Vergussmassen. So gilt es die beeinflussenden Mechanismen der WLF zu verstehen, die sich mit Werten oberhalb von 3 W/(m·K) deutlich vom herkömmlichen Polymerverguss (siehe Tabelle 1) abgrenzen.

Die erste Einflussgröße auf die WLF ist die Art des Füllstoffes bzw. deren Zusammensetzung. Aus Abbildung 37 wird ersichtlich, dass schwächer wärmeleitende Füllstoffe (SiO_2) genauso wie hoch wärmeleitende Füllstoffe (SiC) einen signifikanten Einfluss auf die mittels Hot Disk gemessenen Wärmeleitfähigkeiten besitzt. Bereits das Ersetzen von 45 % des Al_2O_3 -Füllstoffanteils mit SiO_2 verringert die WLF auf 3,2 W/(m·K). Der Wechsel auf SiC als Füllstoff erhöht die WLF wiederum auf 7,5 W/(m·K). Der leichte Unterschied zwischen CE und CCC kann durch die Mikrostruktur und den Phasenbestand der jeweiligen Matrix erklärt werden. Die deutlich höhere Gesamtporosität und die geringere Kristallinität im Vergleich zur CCC-Matrix kann die Wärmeleitfähigkeit negativ beeinflussen.

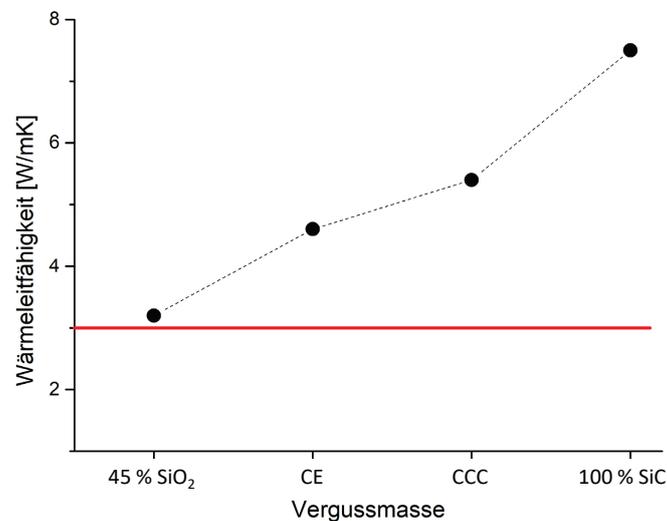


Abbildung 37: Wärmeleitfähigkeit keramischer Vergussmassen in Abhängigkeit der Füllstoffart. Die rote Linie markiert den gewünschten Minimalwert. Die Messabweichungen betragen weniger als 10 %.

Als weitere wesentliche Einflussfaktoren auf die WLF ist die Partikelgrößenverteilung (PGV) zu nennen. Weist die Mikrostruktur gröbere Füllstoffe auf, die zugleich eng an einander liegen, steigt die Wärmeleitfähigkeit deutlich an. Damit eine solche Optimierung bei gleichzeitig gutem Fließverhalten der keramischen Vergussmassen gelingen kann, muss jedoch eine Packungsdichte-Optimierung nach [122] sowie eine geeignete Morphologie der Füllstoffpartikel vorliegen. Sphärische Partikel haben sich dabei als zielführend erwiesen.

Abbildung 38 zeigt exemplarisch anhand von CCC die Partikelgrößenverteilungen und REM-Aufnahmen vor und nach den bereits erwähnten Optimierungsmaßnahmen. Gerade ein höheres d_{\max} zu d_{\min} Verhältnis ermöglicht die Verdichtung der Füllstoffe mit bimodaler PGV. So konnte schließlich eine WLF von $8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ohne starke Einbußen bei der Verarbeitbarkeit der CCC Vergussmasse erzielt werden. Lediglich die Viskosität und Scherverdickung steigen leicht an, welche durch weitere PGV-Anpassungen an das gewünschte Applikationsverfahren angepasst werden könnten.

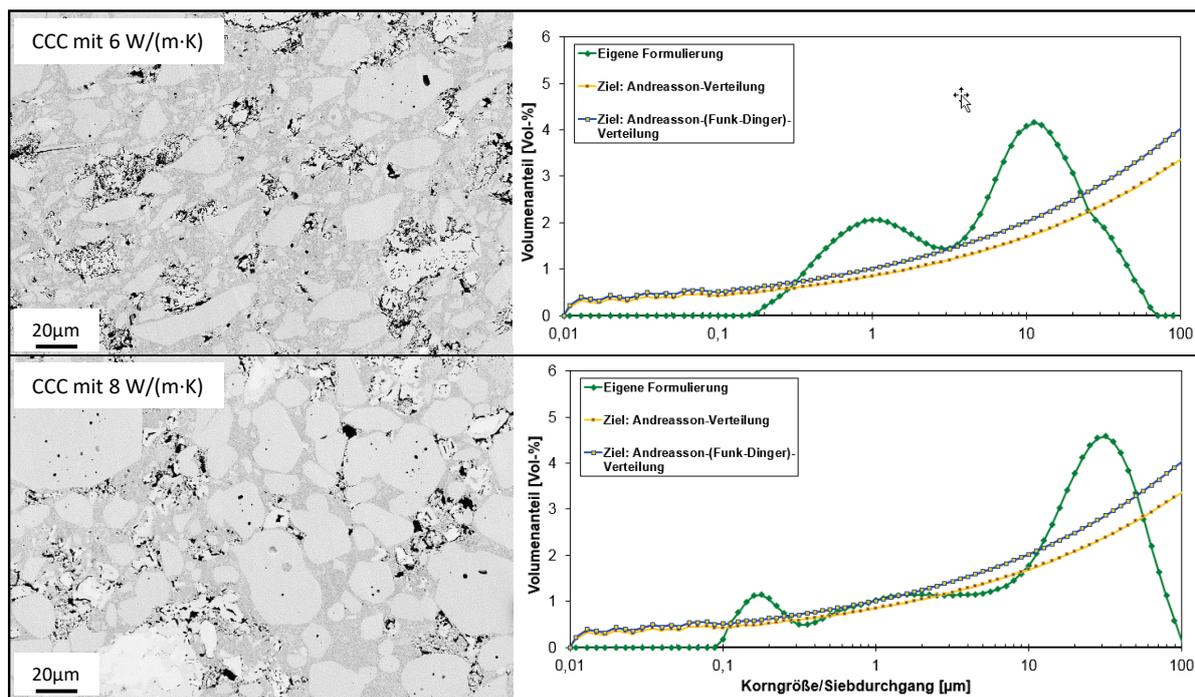


Abbildung 38: REM-Aufnahmen und entsprechende Partikelgrößenverteilung der Feststoffe von CCC vor (oben) und nach (unten) Optimierung hinsichtlich Partikelgröße und Morphologie. Die Wärmeleitfähigkeit steigt auf $8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

Schließlich birgt der Verarbeitungsprozess selbst einen wesentlichen Einfluss auf die WLF. Versuche, bei denen die CE Vergussmassen (mit $10 \text{ Gew. } \%$ reaktiver Tonerde) auf einer Heizplatte ausgehärtet und anschließend im Trockenschrank bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ thermisch behandelt wurden, führten zu einer WLF von mindestens $6,6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Ausgehend von den $4,6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, welche bei Aushärtung im Trockenschrank erzielt werden können, stellt diese Steigerung den größten Hebel für die WLF bei CE dar. Vergleichbare Ergebnisse oberhalb $6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ werden durch eine direkte Aushärtung bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ erzielt. Schließlich zeigte das Vergießen in vorgewärmte Gießformen einen positiven Einfluss auf die WLF. Der Wechsel auf alternative Füllstoffe ist somit nicht notwendig und die WLF-Einbußen durch den Wechsel von CAC auf reaktive Tonerde sind ebenfalls kompensiert.

6.2.2 Wärmeausdehnung und Schwindung

Wie in Abbildung 2 ersichtlich ist, bestehen elektronische Bauteile aus einem Aufbau verschiedener Materialien. Im Betrieb gilt es, die thermomechanischen Spannungen an den existierenden Grenzflächen so gering wie möglich zu halten. Delamination, Rissbildung und Erhöhung der thermischen Widerstände bis hin zum kompletten Ausfall des elektronischen Systems können die Folgen einer schlechten thermomechanischen Auslegung sein.

Eine geeignete Maßnahme ist daher die Anpassung der Wärmeausdehnung bzw. des Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) an die relevanten Materialpartner, soweit dies möglich ist. Im Falle der keramischen Vergussmassen kann der WAK durch eine geeignete Füllstoffzusammensetzung eingestellt werden.

Abbildung 39 zeigt am Beispiel des CCC, wie die Zugabe von SiO_2 in Form von reinem Quarzmehl oder Cristobalit den WAK entsprechend erhöht. Durch eine Füllstoffmischung aus lediglich 10 Gew. % Cristobalit und 70 Gew. % Al_2O_3 kann der WAK bereits auf über 10 ppm/K gesteigert werden. Der Modifikationswechsel vom tetragonalen α -Cristobalit in den kubischen β -Cristobalit mit einhergehendem Volumensprung (auch im WAK-Verlauf bei 250 °C sichtbar) könnte jedoch kritisch für die Robustheit der Vergussmasse bei entsprechenden Anwendungstemperaturen sein. Ein negativer Einfluss durch den SiO_2 Füllstoff ist das Herabsenken der Wärmeleitfähigkeit. Im Falle der CCC-Variante mit 57 % Quarzmehl im Füllstoffanteil müsste diese im Vergleich zur CCC Referenz von ca. 6 W/(m·K) auf unter 3 W/(m·K) entsprechend Abbildung 37 absinken.

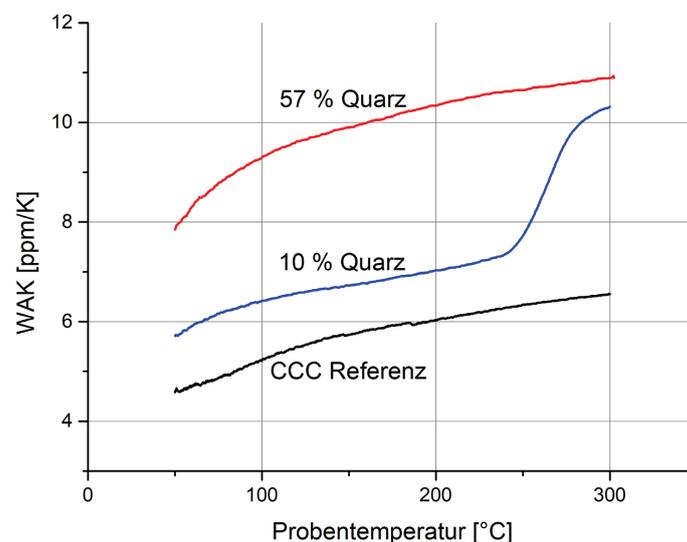


Abbildung 39: Einfluss der Füllstoffzusammensetzung auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) keramischer Vergussmassen am Beispiel von CCC. Der prozentuale Anteil bezieht sich nur auf den Gesamt-Füllstoffanteil.

Für Vergussmassen in der Elektronik und Elektrotechnik müssen zusätzlich zur Wärmeausdehnung mögliche Schwindungseffekte beobachtet werden. Ist die Schwindung an der Grenzfläche zweier Materialpartner unterschiedlich stark, so können auch dadurch mechanische

Spannungen auftreten. Man unterscheidet dabei zwischen chemischer Schwindung während des Aushärteprozesses und thermischem Schwinden, das bei Post-Curing Prozessen und in der Anwendung selbst relevant ist.

Um beide Schwindungsarten bei der Beurteilung keramischer Vergussmassen empirisch zu berücksichtigen, wurde das Schwindkegel-Verfahren (angelehnt an [123]) genutzt. Die Messungen wurden am Institut Keramik, Glas- und Baustofftechnik, Professur Baustofftechnik der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt. Abbildung 40 zeigt die Gesamtschwindung von CE im Vergleich zu CCC ohne Zugabe modifizierender Additive (links) und die Auswirkung eines Haftvermittlers (6.2.4) bzw. eines Schwindreduzierers auf das CCC Materialsystem (rechts) bei Raumtemperatur.

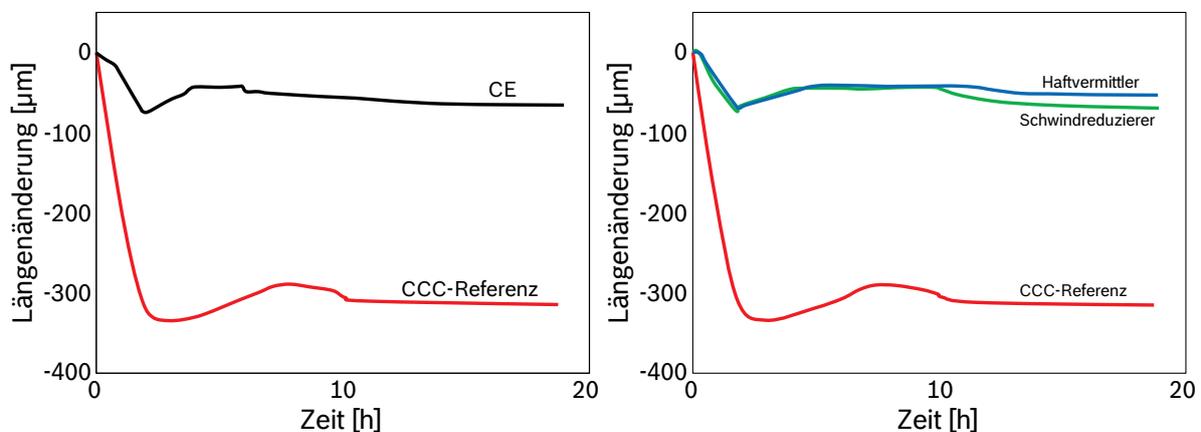


Abbildung 40: Messkurvenverlauf der durchgeführten Schwindkegelversuche zum Vergleich der Gesamtschwindung von CE und CCC (links) sowie der Auswirkung des Haftvermittlers und eines klassischen Schwindreduzierers bei CCC (rechts). Die Messkurven wurden bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

Vergleichsmessungen bei 250 °C zeigten einen ähnlichen Verlauf für den reinen Vergleich zwischen CE und CCC. Somit scheint trotz höherer Porosität und deutlich mehr Anmachwasser im CE die Schwindung signifikant geringer zu sein. Eine Erklärung dafür kann der abweichende Hydratationsmechanismus (4.2) sowie der unterschiedliche Phasenbestand von CE sein.

Für CCC zeigt sich neben der positiven Wirkung des Schwindreduzierers, dass der Haftvermittler (6.2.4) vergleichbare Resultate liefert. So kann generell auch das CCC Materialsystem auf eine geringe Schwindung getrimmt werden ohne einen Primer verwenden zu müssen. Diese Erkenntnisse sind vor allem für die Temperaturwechselbeständigkeit passiver elektronischer Bauelemente wichtig. Gerade die Kombination aus deutlich höherer Festigkeit von CCC (siehe nächster Abschnitt) mit optimierter Schwindung und Wärmeausdehnung wirkt sich nämlich positiv auf die Robustheit aus (6.5.1). Für den Verguss von Halbleitern, die oberhalb von 150 °C betrieben werden, ist die Temperaturstabilität des Haftvermittlers und Schwindreduzierers jedoch grenzwertig. Reines CE ist auch hier bezüglich der geringen Schwindung zu bevorzugen. Bewertet man ausschließlich die thermische Schwindung von CE und CCC durch dilatometrische

Untersuchungen, so zeigen sich auch hier die Vorteile einer Verkapselung mit CE (Abbildung 41). Die Proben wurden jeweils mit 2 K/min. aufgeheizt und abgekühlt, wobei nach dem Aufheizen auf 300 °C eine Haltezeit von 20h erfolgte. Durch diese Abänderung der in 5.2 erläuterten Messbedingungen konnte sichergestellt werden, dass jegliche Schwindungsprozesse im Material abgeschlossen sind.

So wird ersichtlich, dass durch die Halbierung der Matrix die ohnehin geringe thermische Schwindung von CE auf weniger als 0,1 % gesenkt werden kann. Im Vergleich zu CCC mit über 0,4 % bedeutet dies eine deutliche Reduktion der thermomechanischen Spannungen im Betrieb elektronischer Bauelemente bei hohen Temperaturen.

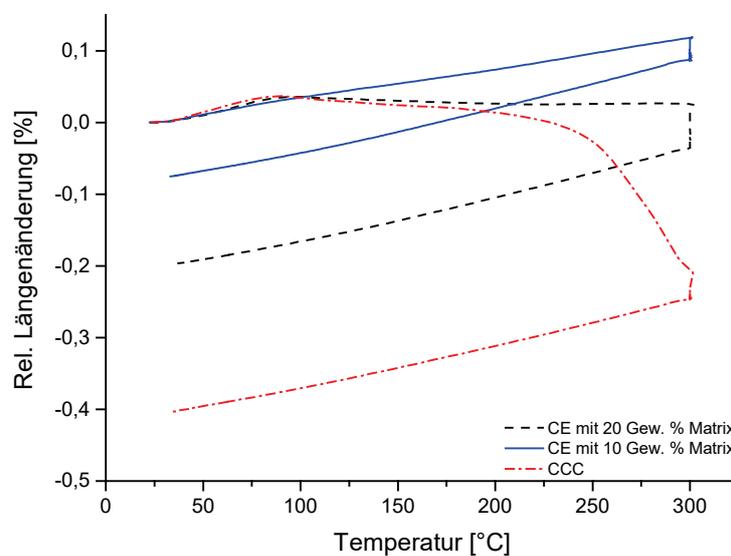


Abbildung 41: Ergebnisse zur Dilatometrie von CE und CCC (Rampe: 2 K/min., Haltezeit: 20h). Die thermisch bedingte Längenänderung kann durch Halbierung der CE-Matrix signifikant gesenkt werden.

6.2.3 Mechanische Festigkeit und E-Modul

Die Festigkeit der Vergussmasse spielt vor allem dann eine Rolle, wenn ein vergossener Leistungshalbleiter im Betrieb unter thermomechanischer Belastung steht. Sein entsprechendes Verhalten kann durch das Power Cycling (PCT) bewertet werden. Erste PCT Ergebnisse zeigten einen deutlichen Einfluss der Materialeigenschaften eines keramischen Vergusses (Phosphatzement) auf die Lebensdauer elektronischer Bauelemente (Boettge et al. 2018 [17] bzw. Kapitel 9 II). So verhindert der keramische „Hartverguss“ im Gegensatz zum Silikon „Weichverguss“ das Abheben der Bonddrähte vom Halbleiter und ermöglicht daher höhere Zyklenzahlen (siehe auch 6.5).

Auch passive elektronische Bauelemente (Transformatoren und Spulen) erfahren im Betrieb thermomechanische Belastungen. Diese entstehen durch das Vergießen von isolierten Cu-Drähten und Ferritkernen aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnung der eingesetzten Werkstoffe. Sowohl CE (für aktive elektronische Bauelemente) als auch CCC (für passive elektronische Bauelemente) müssen daher mechanisch charakterisiert werden.

Abbildung 42 zeigt die Ergebnisse zur 4-Punkt Biegefestigkeit von CE und CCC in einem Weibull-Diagramm. Die jeweils 30 Proben wurden nach Aushärtung und nach zusätzlicher thermischer Belastung bei 150 °C bzw. 300 °C bei Raumtemperatur geprüft.

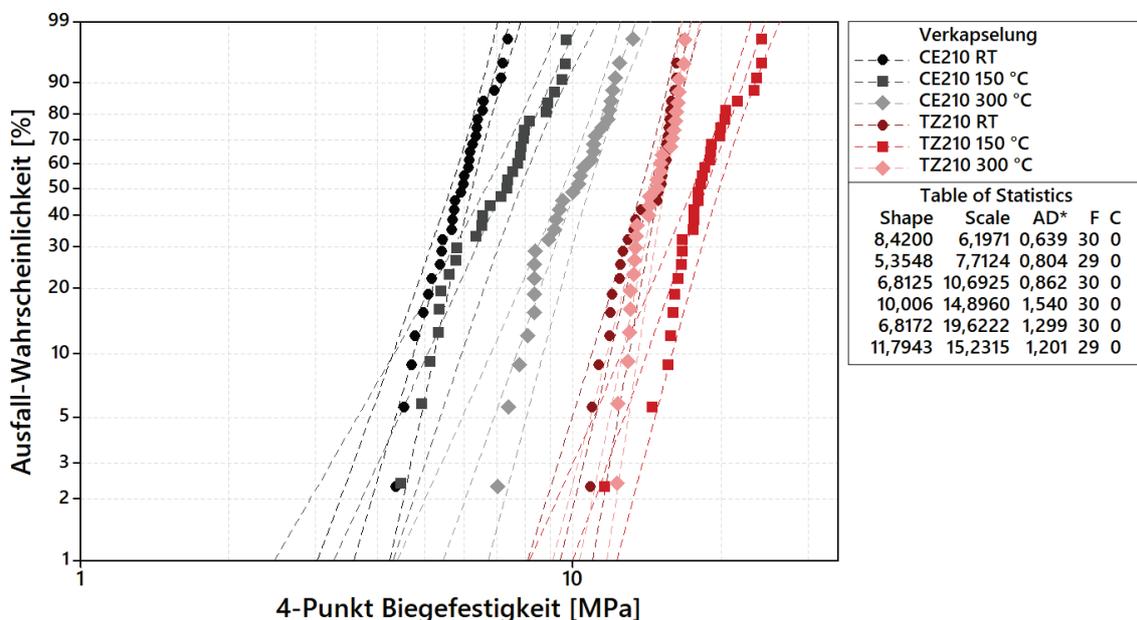


Abbildung 42: Weibull-Diagramm zur 4-Punkt Biegefestigkeit ausgehärteter keramischer Vergussmassen (TZ210 = CCC und CE210 = CE) ohne (RT) und mit nachträglicher Temperaturlagerung für 10 Stunden. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Betrachtet man die Festigkeit nach Aushärtung so wird deutlich, dass CCC eine um weit über 50 % höhere Festigkeit im Vergleich zu CE aufweist. Diese Tatsache bestätigt die Angaben in der entsprechenden Literatur [78]. Die Festigkeiten beider Vergussmassen steigt nach 150 °C

Auslagerung. Dieser Effekt kann mit einer temperaturbedingten Erhöhung der Kristallinität erklärt werden, wobei im XRD keinerlei Hinweise (geringere Halbwertsbreiten der Matrixphasen) zu entdecken sind. Das Entwässern der Porenräume und der amorphen Phasen (nur CE) könnte ebenfalls einen Einfluss haben. Nach 300 °C zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede zwischen CE und CCC. Während CCC mit ca. 15 MPa annähernd auf die Festigkeitswerte ohne Temperaturlagerung zurückfällt, steigt die Festigkeit in CE auf 10,7 MPa weiter an. Die stetige Verbesserung der Festigkeit durch thermische Auslagerung könnte ebenfalls mit der Kristallinität zusammenhängen, jedoch sind auch bis 300 °C in den entsprechenden Röntgendiffraktogrammen keine Anzeichen dafür zu erkennen. Eine weitere Erklärung für die thermisch bedingte Festigkeitssteigerung stellt eine Optimierung der interpartikulären Haftung aller Matrixphasen dar. Das E-Modul wurde mit der Ultraschallmethode bestimmt, nachdem im Rahmen der Biegebruchversuche an einer Probe das E-Modul auch durch die zyklische Belastung ermittelt wurde [102]. Da es keine signifikanten Unterschiede zu verzeichnen gab, sind alle Werte mittels US-Methode an jeweils drei Proben gemittelt worden.

Im Vergleich zu CCC mit 75 GPa ist das E-Modul von CE mit ungefähr 30 GPa deutlich geringer. Dieser Unterschied korreliert wiederum mit dem Verlauf der Biegefestigkeit von CCC und CE. So besitzt CCC neben dem deutlich höheren E-Modul auch die höhere Biegefestigkeit (siehe auch Abbildung 46).

Die Matrixhalbierung (10 Gew. %) und Packungsdichte-Optimierung von CE Kompositen bewirkt eine deutliche Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit auf 6,6 W/(m·K). Diese Tatsache ist dem Herabsenken der Porosität geschuldet (Abbildung 29). Zusätzlich steigt allerdings auch das E-Modul auf 70 GPa bei unveränderter Biegefestigkeit an (Abbildung 43).

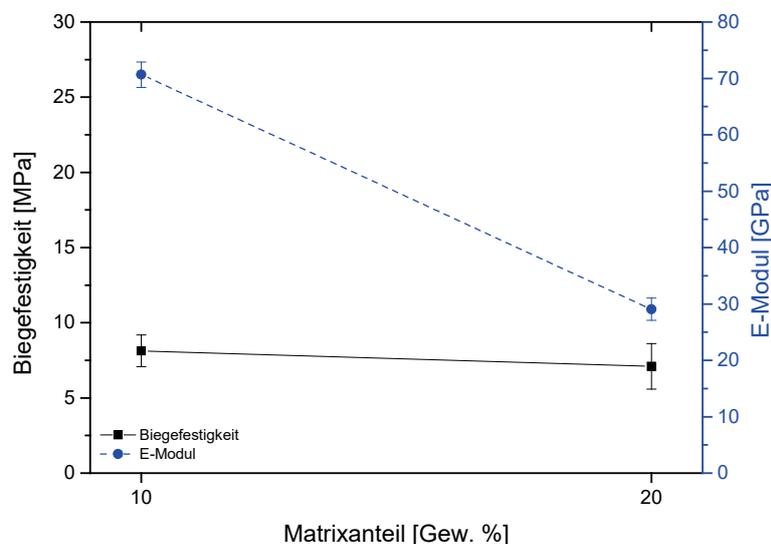


Abbildung 43: Einfluss des Matrixanteils und der Packungsdichteoptimierung auf die Biegefestigkeit und das E-Modul reaktiver Tonerde Komposite (CE).

Letzteres ist eher ungewöhnlich, weil die Biegefestigkeit und das E-Modul mit steigender Porosität eigentlich einen ähnlichen Verlauf zeigen (siehe Abbildung 47). Das deutlich höhere E-Modul bei 10 Gew. % Matrixanteil muss daher in dem Matrix-Rohstoff selbst begründet sein. Die Matrixhalbierung konnte nur durch einen Wechsel der reaktiven Tonerde realisiert werden. Dieser Rohstoff benötigt deutlich weniger Anmachwasser und zeigt eine feinere Partikelgrößenverteilung. Somit können eine optimierte interpartikuläre Haftung sowie leichte Unterschiede in der finalen Mikrostruktur, wenn auch im REM nicht sichtbar, die Zusammenhänge in Abbildung 43 erklären. Ergänzend werden in 6.3 zur Bewertung der thermomechanischen Aspekte die Biegefestigkeit und das E-Modul für CE und CCC Vergussmassen in Abhängigkeit der Temperaturlagerung gezeigt (Abbildung 46). Wesentlich ist dabei das Absinken des CCC E-Moduls auf ungefähr 50 GPa, welches ebenso durch die kristalline Hydratphasen-Entwässerung bedingt ist.

6.2.4 Haftung

Neben der Festigkeit trägt die Haftung der Vergussmasse maßgeblich zur Lebensdauer und Robustheit elektronischer Bauteile bei. Durch Delaminationen und Risse im Vergussmaterial können verstärkt Feuchte bzw. Verunreinigungen an stromführende Grenzflächen diffundieren. Elektrochemische Korrosion und/oder Bonddraht-Liftoff sind dabei mögliche Folgen.

Keramische Vergussmassen haften generell eher schlecht auf den relevanten Materialpartnern in der Anschluss- und Verbindungstechnik elektronischer Bauelemente. Neben der Chipmetallisierung (zB. AlSiCu) sind hier vor allem Aluminium (Bonddraht) und Kupfer (Substrat, Bonddraht etc.) von Bedeutung.

Die Haftungsoptimierung kann sowohl extrinsisch durch eine Primerschicht zwischen Vergussmaterial und den jeweiligen Materialpartnern, als auch intrinsisch durch Rezepturanpassung mittels geeigneter Haftvermittler realisiert werden. Letzteres wurde im Rahmen der Masterarbeit von Pit Schaul (Kapitel 2) thematisiert. Als zielführend erwies sich eine Rezepturanpassung mit einem Copolymer aus Acrylsäureester-Methacrylsäureester-Styrol. Dieses eignet sich vor allem für den Einsatz auf porösen Untergründen (z. B. Zement) und Metallen. Zur Bewertung der Haftung diente die Messung der Scherfestigkeit. Abbildung 44 zeigt die Scherfestigkeiten von CE und CCC mit Primer bzw. dem erwähnten Haftvermittler (Copolymer).

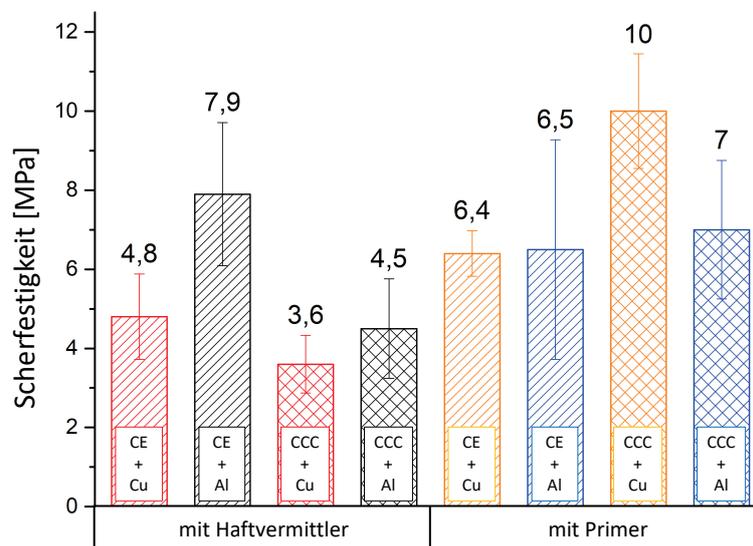


Abbildung 44: Scherfestigkeit von CE und CCC mit Primer bzw. Haftvermittler. Die Messungen wurden jeweils auf Cu- und Al-Blechen durchgeführt. Ohne Primer oder Haftvermittler konnte keine gleichzeitige Haftung auf Kupfer und Aluminium erzielt werden.

Die Verwendung des Primers (auf Epoxidharzbasis) ermöglicht prinzipiell höhere Scherfestigkeiten. Sowohl für CE als auch CCC gilt es, einen minimal Wert von 3 MPa zu erreichen. Somit führen alle getroffenen Maßnahmen (extrinsisch und intrinsisch) zu einer erfolgreichen Haftungssteigerung. Der zu beobachtende Kohäsionsbruch nach Abscheren der Prüfkörper (siehe

auch Abbildung 19) verdeutlicht, dass die Haftung der keramischen Vergussmassen am Substrat höher als die Verbundfestigkeit der Komposite ist und somit der tatsächlichen Scherfestigkeit der ausgehärteten Vergussmasse entspricht.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte finale CE-Rezeptur (CE-OPT) stützt sich auf den zuvor erwähnten Erkenntnissen, beinhaltet allerdings nur 2 Gew. % (FSG) des genannten Copolymers. Zusätzlich werden durch den Wechsel des CE-Rohstoffes, einer Halbierung der CE-Matrix auf 10 Gew. % (FSG) sowie der Anpassung der Partikelgrößenverteilung der Feststoffe akzeptable thermische und mechanische Eigenschaften gewährleistet (6.2.1 – 6.2.3). Die Summe jener Maßnahmen führte schließlich zu einer bis zu viermal höheren Lebensdauer CE-OPT verkapselter Rahmenmodule gegenüber Silikongel verkapselter Referenzmodule (siehe 6.5.4).

Jede Maßnahme zur Haftungssteigerung birgt Vor- und Nachteile. Die Verwendung eines Haftvermittlers spart den zusätzlichen Prozessschritt der Primerbeschichtung auf dem elektronischen Bauteil und kann daher kosteneffizienter sein. Die Temperaturstabilität des Copolymers bis ca. 200 °C ist vorerst unkritisch, könnte allerdings für zukünftige Anwendungen mit höheren Temperaturen am Halbleiter ($T_j > 200$ °C) problematisch sein. Die Diffusion der Feuchte im Vergussmaterial kann durch das Copolymer ebenfalls wenig beeinflusst werden, wodurch ein positives Ergebnis im H³TRB (siehe 6.5) fragwürdig ist. Der Temperatureinfluss auf die Scherfestigkeit ist ebenfalls nicht zu vernachlässigen und senkt die Haftung deutlich. Wie stark die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten hier eine Rolle spielen, ist noch zu klären. Das Applizieren eines Primers auf dem elektronischen Bauteil besitzt neben den höheren Scherfestigkeiten weitere Vorteile. Die keramische Vergussmasse muss lediglich am Primer haften. Die Summe der vielzähligen Materialpartner unterhalb des Primers spielt für die Haftung der Vergussmasse daher keine Rolle mehr. Zusätzlich ermöglicht der Primer den Aufbau einer Feuchtebarriere, was sich ebenfalls positiv auf die Zuverlässigkeit unter Feuchte (siehe 6.5) auswirken kann. Negativ muss lediglich die Temperaturstabilität des auf Epoxidharz basierten Primers bewertet werden. Bereits 180 °C führen zur thermischen Zersetzung, sodass eine Anwendung wahrscheinlich nur für passive elektronische Bauelemente und Si-Halbleiter in Frage kommt. Bei Anwendungen mit WBG-Halbleitern müssen die im elektronischen System vorherrschenden Temperaturspitzen über die Zeit genau untersucht werden, um anschließend den Einfluss auf das Primersystem genau bewerten zu können. Langfristig ist es jedoch ratsam, einen vergleichbar haftenden jedoch thermisch stabileren Primer zu finden.

6.2.5 Resistivität, Durchschlagsfestigkeit und dielektrische Eigenschaften

Erste elektrische Eigenschaften keramischer Vergussmassen wurden bereits in den eigenen Veröffentlichungen von Kaessner et al. 2018 ([16; 18] bzw. Kapitel 9 I und III) für CCC und CE beschrieben. Tabelle 9 zeigt eine Übersicht des spezifischen elektrischen Widerstands (Resistivität ρ), der Durchschlagsfestigkeit (E) sowie der relativen Permittivität (ϵ_r) und dem dielektrischen Verlustfaktor ($\tan\delta$) optimierter CCC und CE Vergussmassen.

Tabelle 9: Resistivität (ρ), Durchschlagsfestigkeit (E), relative Permittivität (ϵ_r) und der dielektrische Verlustfaktor ($\tan\delta$) für keramische Vergussmassen (CCC und CE).

	ρ [$\Omega\cdot\text{cm}$]	E [kV/mm]	ϵ_r [bei 300 kHz]	$\tan\delta$ [bei 300 kHz]
CCC	10^8	11	9,7	0,08
CE	10^7	-	8	0,04

Anhand der dielektrischen Eigenschaften von CE und CCC ist zu erkennen, dass CE einen niedrigeren Verlustfaktor und eine leicht geringere Permittivität aufweist. Da bei 300 kHz eine Dipol-Polarisation von Wasser (z.B. absorbierte Feuchte im Porenraum) ausgeschlossen werden kann [110], müssen die Unterschiede in der Struktur der kristallinen bzw. amorphen Phasen von CE und CCC begründet sein. Als Erklärung für die erhöhten dielektrischen Verluste ist eine Ausrichtung der chemischen Struktur im elektrischen Feld daher plausibel. Silikone und Epoxide weisen im Vergleich einen deutlich geringeren Verlustfaktor (Faktor 10) und eine niedrigere Permittivität (Faktor 2) auf. Inwiefern dieser Unterschied relevant ist, muss in zukünftigen Untersuchungen applikationsspezifisch bewertet werden.

CCC besitzt eine etwas höhere Resistivität als CE. Da CCC aus einer höher kristallinen Matrix besteht, könnte die Mobilität der Ladungsträger hier etwas eingeschränkter sein. Zudem ist die Porosität deutlich geringer, was den Einfluss der Grenzflächenleitfähigkeit minimieren würde. Die Relevanz der im Vergleich zu Polymeren deutlich geringeren Isolationseigenschaften keramischer Vergussmassen wird in 6.6 vertieft.

Schließlich wurde die Durchschlagsfestigkeit E von CCC an 30 Proben gemessen. Da sie mit der Resistivität korrelieren sollte, kann davon ausgegangen werden, dass CE ein etwas geringeres E aufweist. Hier spielt wahrscheinlich auch der Einfluss der Kriechstromfestigkeit durch die höhere Porosität in CE eine wichtige Rolle.

Betrachtet man folglich den Feuchteinfluss auf die Resistivität keramischer Vergussmassen, so wird deutlich, dass die Luftfeuchtigkeit unter normalen Raumbedingungen kaum Einfluss nimmt (Abbildung 45). Unter extremen klimatischen Bedingungen (85 % rel. Feuchte und 85 °C) sind CE und CCC Proben aufgrund der offenen Porosität, relativ schnell mit Feuchte gesättigt. Zusätzlich erkennt man unter diesen Bedingungen den negativen Einfluss der Feuchte auf die Resistivität.

Erstaunlicherweise relativiert sich der Unterschied zwischen CE und CCC unter vollständiger Feuchtesättigung.

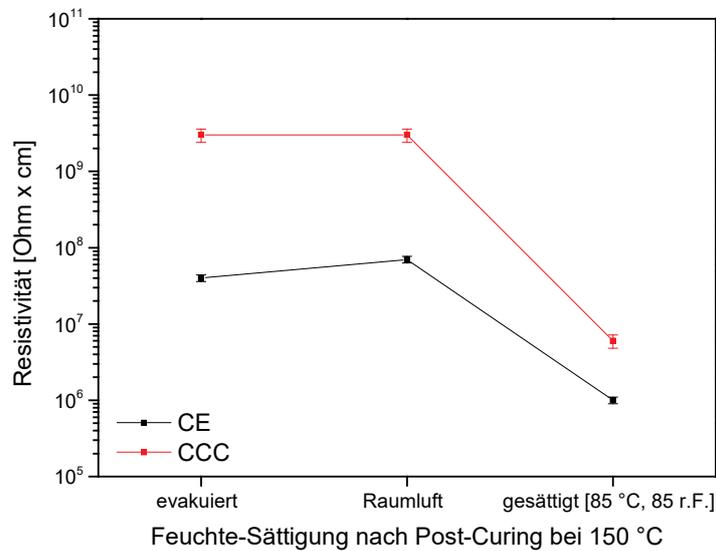


Abbildung 45: Einfluss der Feuchte auf die Resistivität von CE und CCC.

Somit kann generell von einem signifikanten Einfluss der Feuchtigkeit auf die elektrischen Isolationseigenschaften keramischer Vergussmassen ausgegangen werden.

Generell sind die elektrischen Eigenschaften keramischer Vergussmassen (Tabelle 9) im Vergleich zu den in Tabelle 1 gegebenen Materialdaten herkömmlicher Silikone und Epoxidharze deutlich schlechter. Trotzdem werden bereits jetzt notwendige Tests auf Bauteil-/Testvehikel-Ebene (6.5) bestanden. Das wirft natürlich Fragen zur Plausibilität der im Bereich der Leistungselektronik etablierten Material-Richtwerte für Vergussmassen auf und wird in 6.6 separat diskutiert.

6.3 Thermomechanische Aspekte

Ein wesentlicher Aspekt bei der Entwicklung und Beurteilung elektronischer Vergussmaterialien ist das Verhalten unter Temperatureinfluss. Gerade die Konsequenzen auf relevante Materialeigenschaften der Vergussmasse sollten bekannt sein. Zudem muss evaluiert werden, welche Materialeigenschaften sich gegenseitig beeinflussen.

Aufgrund der Tatsache, dass Keramik-Komposite erstmalig im Rahmen dieser Arbeit und dem entsprechenden Forschungsprojekt bezüglich der Anwendung in elektronischen Bauelementen detailliert diskutiert werden, sind diese Aspekte bislang nicht erforscht.

Ein wesentlicher Anspruch dieser Arbeit liegt somit in dem Ziel, erstmalig die vielzähligen Wirkmechanismen keramischer Vergussmassen zu identifizieren. Für die Mikrostruktur und den Phasenbestand (6.1) sowie anwendungsrelevante Materialeigenschaften (6.2) konnten bereits Einflussfaktoren diskutiert werden. Unter thermomechanischen Aspekten sollen nun die Wärmeleitfähigkeit, die Resistivität, die Biegefestigkeit und das E-Modul bewertet werden. Wie bereits in 6.1 diskutiert, beeinflusst eine Temperaturlagerung den Phasenbestand und die Mikrostruktur (bezogen auf die Porosität) von CE und CCC. Aus diesem Grund sind in Abbildung 46 die genannten Materialkennwerte in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur dargestellt.

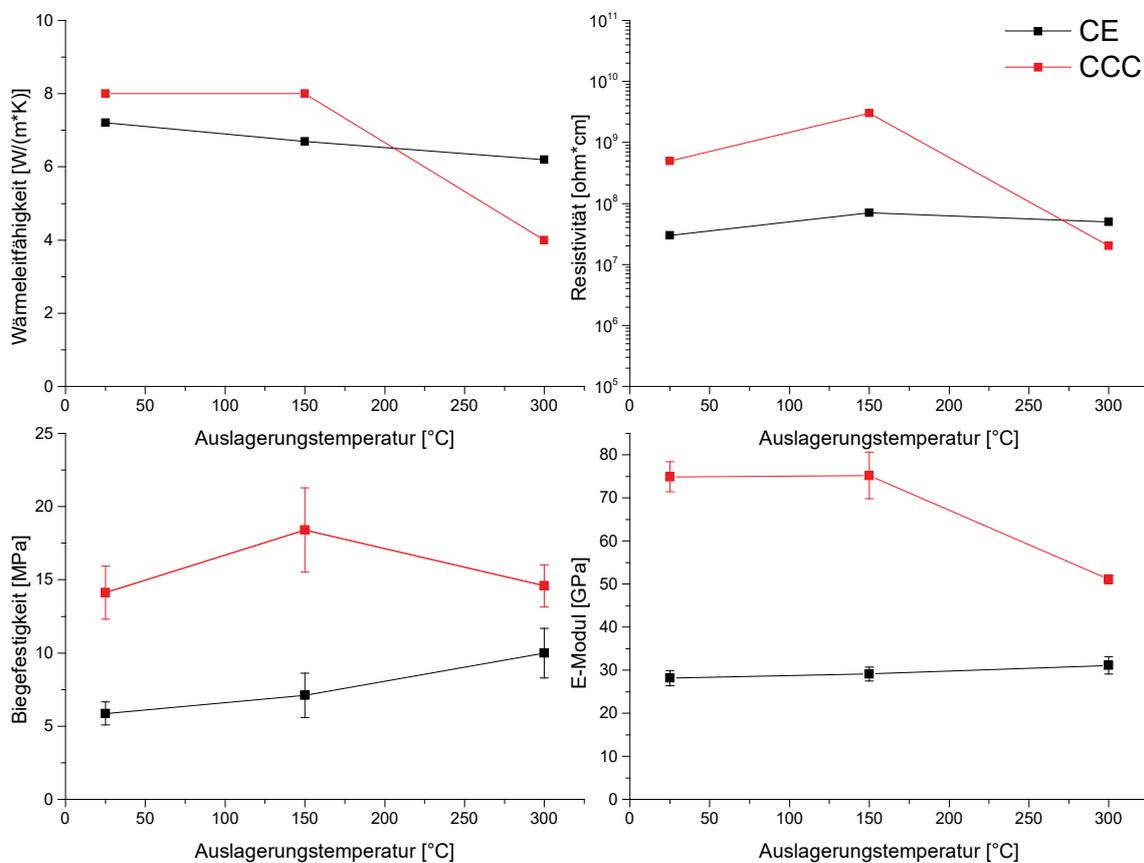


Abbildung 46: Einfluss der Auslagerungstemperatur auf thermische und mechanische Eigenschaften von CE und CCC. Die Messabweichungen der Wärmeleitfähigkeit und Resistivität liegend unter 10 %.

Die Auslagerung der Materialproben erfolgte nach der Aushärtung für 10 Stunden bei den jeweiligen Temperaturen (150 bzw. 300 °C). Die Messungen selbst wurden im Anschluss bei Raumtemperatur durchgeführt.

Generell ist ein deutlich stabileres Materialverhalten von CE im Gegensatz zu CCC zu erkennen. Während die Wärmeleitfähigkeit bei CE nur leicht durch das Entwässern der Matrix sinkt, fällt diese bei CCC auf ca. 4 W/(m·K). Betrachtet man die Resistivität, so zeigt sich ein ähnlicher Trend. Nach 300 °C Auslagerung führt die Matrix-Entwässerung zu einer signifikanten Abnahme der Resistivität im CCC. Trotz der bis 150 °C deutlich höheren (Faktor 10) Resistivität von CCC unterschreitet diese mit ca. 10^7 Ohm·cm sogar die entsprechenden Werte der CE-Komposite.

Die mechanischen Eigenschaften unterstützen die zuvor beschriebenen Verläufe. Die Ergebnisse für das E-Modul und die Biegefestigkeit nach 300 °C Temperaturlagerung fallen bei CCC deutlich ab. So reduziert sich das E-Modul von 75 GPa auf ca. 50 GPa. Bei CE verändert sich das E-Modul hingegen nicht. Der Verlauf der Biegefestigkeit beider Vergussmassen zeigt zusätzlich eine temperaturbedingte Erhöhung der Festigkeit bis 150 °C Auslagerung; im Falle von CE sogar bis nach 300 °C. Diese Tatsache verdeutlicht den positiven Effekt der Entwässerung von Porenräumen und amorphen Hydratphasen auf die mechanischen Eigenschaften keramischer Vergussmassen. Weiter zeigt Abbildung 47 die Vorteile bei CE-Kompositen mit zunehmender Porosität. Im Gegensatz zu CCC kann für CE sogar eine leichte Steigerung von E-Modul und Biegefestigkeit beobachtet werden.

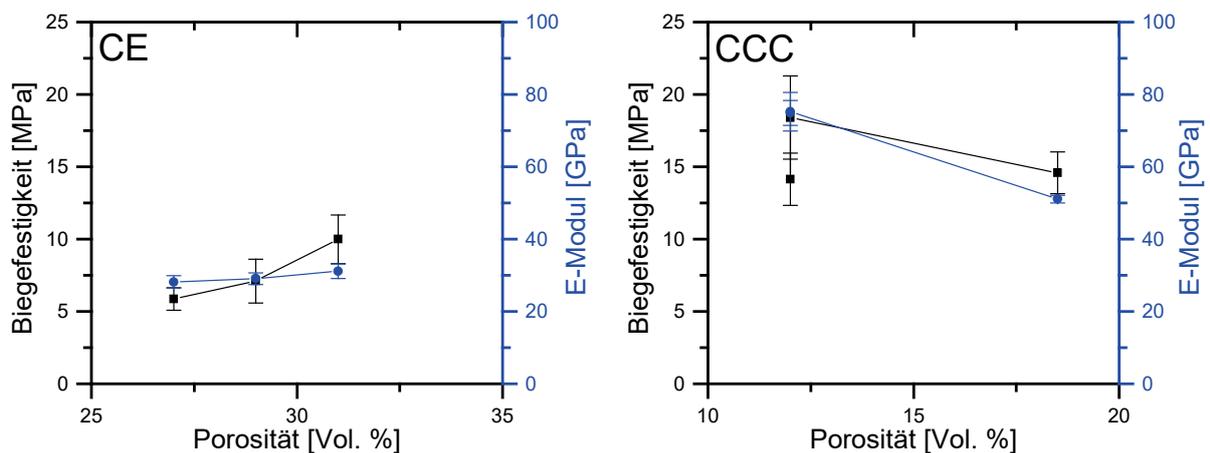


Abbildung 47: Biegefestigkeit und E-Modul in Abhängigkeit der Porositätszunahme durch Temperaturlagerung bis 300 °C für CE und CCC.

Eine höhere Kristallinität durch die Temperaturlagerung kann als Ursache der steigenden Biegefestigkeit bzw. des E-Moduls vermutet werden, wobei röntgenographisch keine Hinweise wie die Reduzierung der Halbwertsbreiten erkennbar ist. Ebenso kann allerdings auch hier eine bessere interpartikuläre Haftung und Verzahnung der Hydratphasen in Betracht gezogen werden.

Die Entwässerung kristalliner Phasen wirkt sich jedoch negativ auf anwendungsrelevante Materialeigenschaften aus und wird bei CCC besonders deutlich. Dieses zementhaltige Komposit besteht ausschließlich aus kristallinen Matrixphasen, die ab ca. 180 °C entwässern (siehe Kaessner et al. 2018 [16] bzw. Kapitel 9 I). Im Vergleich zeigt CE bei gleichem Matrixanteil einen halb so großen Anteil kristalliner Hydratphasen (siehe Tabelle 8). Somit steigt die Porosität weniger stark an (siehe Abbildung 28 und Abbildung 29) und wesentliche Materialeigenschaften werden bis 300 °C kaum beeinflusst. Schlussfolgernd kann CE als keramische Vergussmasse für Anwendungen bis 300 °C und CCC bis 150 °C eingesetzt werden.

Für eine erste anwendungsnahe Evaluierung der thermomechanischen Spannungsverteilung wurden im Rahmen der Masterarbeit von Mansoor Basha Mahaldar mit dem Titel „Reliability of Inorganic Compounds in Power Electronic Components“ erste FEM-Simulationen an einem vereinfachten Modulsegment des Econo3 Rahmenmoduls der Danfoss Silicon Power GmbH realisiert (Abbildung 48).

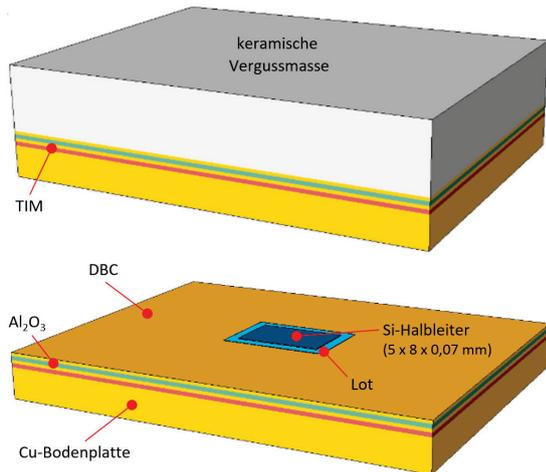


Abbildung 48: Vereinfachtes Modulsegment des Danfoss Econo3 Rahmenmoduls (Masterarbeit Mansoor Basha Mahaldar). Für erste Simulationen wurden die Bonddrähte nicht in das Modell implementiert.

Da vorrangig die Chip-nahe Anschluss- und Verbindungstechnik (AVT) bewertet werden sollte, besteht das vereinfachte Modulsegment lediglich aus einem Si-Halbleiter (blau), einer Silberlotschicht (hellblau), der DBC (Substrat) aus Kupfer und Al_2O_3 sowie einer mittels TIM (Thermal Interface Material) (rot) angekoppelten Cu-Bodenplatte.

Oberseitig wurde die komplette DBC inklusive Halbleiter mit einer keramischen Vergussmasse gekapselt. Abbildung 49 veranschaulicht jedoch den geringen Einfluss der hohen WLF keramischer Vergussmassen gegenüber einem schlecht wärmeleitenden Epoxid oder Silikon.

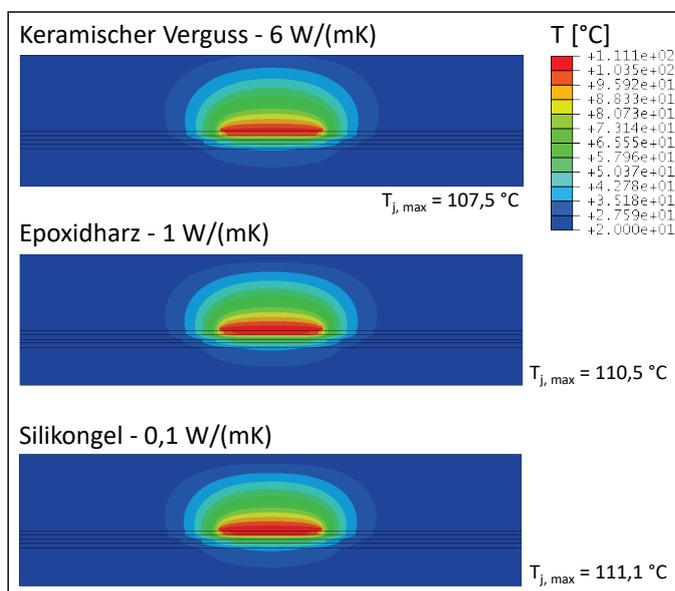


Abbildung 49: Simulierte Temperaturverteilung im vereinfachten Modulsegment mit unterschiedlichen Vergussmassen und einer unterseitigen Wasserkühlung.

Das liegt vor allem an der unterseitigen Wasserkühlung. Die Entwärmung erfolgt daher vorrangig über die Bodenplatte, sodass sich die hohe WLF der keramischen Vergussmasse nicht bemerkbar macht. Erste Simulationsergebnisse mit einer optimierten oberseitigen Kühlung weisen allerdings auf eine Verringerung von $T_{j, \max}$ um mehr als $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ hin. Dabei ist zu beachten, dass bereits $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ Temperatursenkung eine doppelte Lebensdauer bewirken kann. Möchte man also die maximale Temperatur am Halbleiter ($T_{j, \max}$) deutlich senken, so müssen neue Modulkonzepte erarbeitet werden, um auch oberseitig über die Verkapselung effektiv entwärmen zu können. Die Entwicklung solcher Modulkonzepte ist Gegenstand der aktuellen Forschungsaktivitäten von Stefan Behrendt im Rahmen seiner Dissertation am FuE-Zentrum FH-Kiel GmbH. Erste eigene Ergebnisse aus der gemeinschaftlichen Veröffentlichung von Behrendt et al. 2019 [124] scheinen den positiven Effekt der oberseitigen Entwärmung bereits zu bestätigen.

Neben der thermischen Simulation zeigen allerdings erste Ergebnisse einer thermomechanischen Simulation die Vorteile durch die Verkapselung mittels keramischer Vergussmassen. In Abbildung 50 wird die thermomechanisch simulierte Spannungsverteilung im Vergussmaterial dargestellt. Hierbei wurde eine verzerrte 3D-Schnittansicht durch den Halbleiter gewählt, um die Unterschiede zwischen Silikon, Epoxid und CE besser zu visualisieren. So zeigt sich der Vorteil von CE vor allem in der geringen Wärmeausdehnung ($WAK = 7\text{ ppm/K}$). Die Einwirkung mechanischer Spannungen auf die Chip-nahe AVT fällt dadurch relativ gering aus.

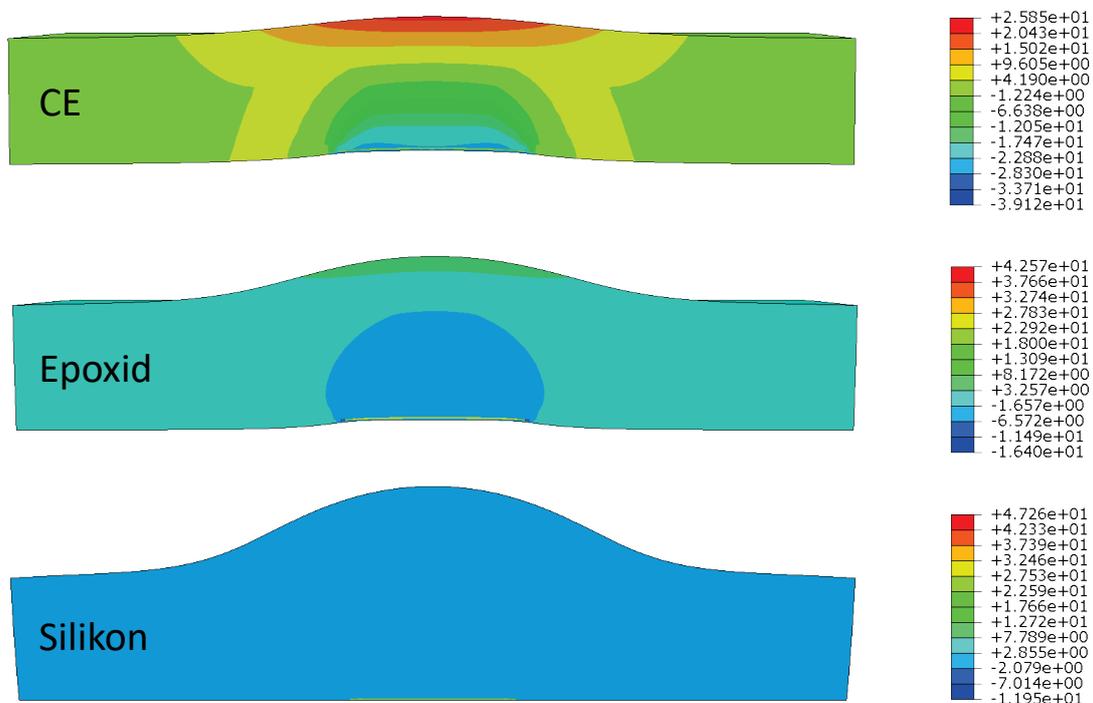


Abbildung 50: Verzernte 3D-Schnittansicht der thermomechanisch simulierten Spannungsverteilung in der Verkapselung des vereinfachten Modulsegmentes. Auf der Unterseite befindet sich mittig die Grenzfläche zum darunterliegenden Halbleiter, welche im Falle von CE unter Druckspannung (-) steht und bei Silikon und Epoxid einen schmalen Bereich mit Zugspannung (+) aufweist.

Während an der Grenzfläche zum Chip Druckspannungen durch die keramische Verkapselung entstehen, bewirken Epoxid und Silikon durch ihre Elastizität Zugspannungen in diesem Bereich. Diese Beobachtung erklärt auch die in 6.5.4 und Boettge et al. 2018 ([17] bzw. Kapitel 9 II) diskutierten Power Cycling Ergebnisse. Die Zugspannungen oberhalb des Halbleiters begünstigen somit den Bonddraht Lift-off bei einem Weichverguss mit Silikon, wohingegen die Druckspannungen durch eine keramische Verkapselung gemeinsam mit dem hohen E-Modul die mechanische Fixierung der Bonddrähte ermöglicht. Aufgrund der inhomogenen Temperaturverteilung herrschen oberseitig über dem Halbleiter die höchsten Zugspannungen, während es in den Randzonen ebenfalls eher zu Druckspannungen kommt. Eine Riss- oder Spaltbildung der spröden Keramik-Komposite ist somit oberhalb des Chips auf der Vergussoberfläche und im Randbereich des Rahmenmoduls am wahrscheinlichsten.

Generell zeigen die Simulationsergebnisse Chancen und Risiken der neuen Vergussmasse. Die Stabilisierung der Chip-nahen AVT sowie die hohe WLF können für erhöhte Robustheit und Lebensdauer des Moduls sorgen. Zu hohe WAK-Unterschiede im elektronischen Aufbau und eine unzureichende Kühlung bürden die Gefahr einer frühzeitigen Riss- oder Spaltbildung im keramischen Hartverguss. Diese Risiken wurden bereits in [30] beschrieben und mehrfach diskutiert [27–29]. Die Wirkmechanismen und Anpassungsmöglichkeiten der Keramik-Komposite wurden jedoch nicht publiziert. Eine gezielte WAK- und Schwindungsanpassung der keramischen Verkapselung kann bereits zielführend sein. Für passive elektronische Bauelemente ist dies bereits in 6.5.1 bewiesen worden.

6.4 Korrosion und elektrochemische Wechselwirkungen

Die Motivation des Wechsels von einer Tonerdezement Matrix (CCC) auf reaktive Tonerde (CE) ist vor allem in der kritischen Reaktion der CCC Vergussmasse mit der Chip-Metallisierung begründet (siehe Boettge et al. 2018 [17] bzw. Kapitel 9 II). Die Korrosion der AlSiCu-Metallisierung taucht nur in Kombination mit CCC Vergussmassen auf. Der Verguss mit Phosphatzement-Systemen zeigte diese Reaktion nicht.

Aufgrund der unterschiedlichen Hydratationsmechanismen von Phosphatzement (allg.: Säure-Base-Zement) und Tonerdezement war es naheliegend, auf eine pH-Wert abhängige Reaktion des CCC mit der Chipmetallisierung zu schließen. Tonerdezement hydratisiert bei deutlich höheren pH-Werten (> 11) als Phosphatzement. Normalerweise wird Aluminium durch Wasser nicht angegriffen. Es bildet sich eine schwerlösliche Aluminiumhydroxid-Schutzschicht, welche jedoch im stark alkalischen Milieu nicht entstehen kann [125]. Es gilt:



Somit gilt für die beobachtete Korrosion auf der ungeschützten Aluminium-reichen Chipoberfläche die folgende Reaktionsgleichung zur Lösung von Aluminium unter Freisetzung von Wasserstoff entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe [125]:



CE Vergussmassen ermöglichen es, den pH-Wert deutlich unter 10 zu senken. Diese Tatsache ist in der Abwesenheit von Calcium begründet. So konnte erstmalig gezeigt werden, dass keramische Vergussmassen auf Basis von Al_2O_3 keine Korrosion auf der Al-legierten Chip-Metallisierung verursachen (siehe Kaessner et al. 2018 [18] bzw. Kapitel 9 III). Aushärtungsversuche im Zuge der Masterarbeit von Pit Schaul (Kapitel 2) haben jedoch darauf hingewiesen, dass auch CE Aluminium korrodieren kann, wenn sehr viel Volumen aushärten muss bzw. die Aushärtezeit langsam ist. Dieser Aspekt sollte vor allem bei einem Vollverguss im Rahmenmodul durch angepasste Prozessparameter berücksichtigt werden.

Neben der grundlegenden Verträglichkeit der keramischen Vergussmasse auf den relevanten Oberflächen des elektronischen Bauelementes ist zu klären, inwiefern ionische Verunreinigungen relevant sind. Im Polymerverguss spielt die Ionenreinheit eine wesentliche Rolle. Gerade die sehr mobilen Na^+ -Ionen können in der Polymermatrix Leitpfade bilden und somit einen erhöhten Leckstrom bis hin zum Durchschlag bewirken.

Keramische Vergussmassen bestehen aus kristallinen und amorphen Phasen, welche wiederum aus Ionen bestehen. Daher kann die generelle Ionenreinheit dieser Komposite nicht das Ziel der Materialentwicklung darstellen. Vielmehr gilt es, mögliche kritische Reaktionen unter klimatischen Bedingungen durch geeignete Methoden sichtbar zu machen und erklären zu können.

Aus diesem Grund können die Ergebnisse des SIR Tests, der in 6.5.3 genauer diskutiert wird, herangezogen werden, um das elektrochemische Verhalten der keramischen Vergussmassen näher zu betrachten. Abbildung 51 zeigt einen Ausschnitt aus einem SIR-Testboard, das bei 40 °C, 93 % relativer Feuchte und einem elektrischen Feld von 25 V/mm geprüft wurde. Die auf den Kammstrukturen applizierte Vergussmasse (CCC) verursachte dabei eine starke Verfärbung der Kämmen am Pluspol, während die Kämmen am Minuspol blankes Kupfer aufweisen. Diese Auffälligkeit deutet stark auf eine Elektrolyse hin, welche ebenfalls mit einer möglichen Redoxreaktion skizziert ist.

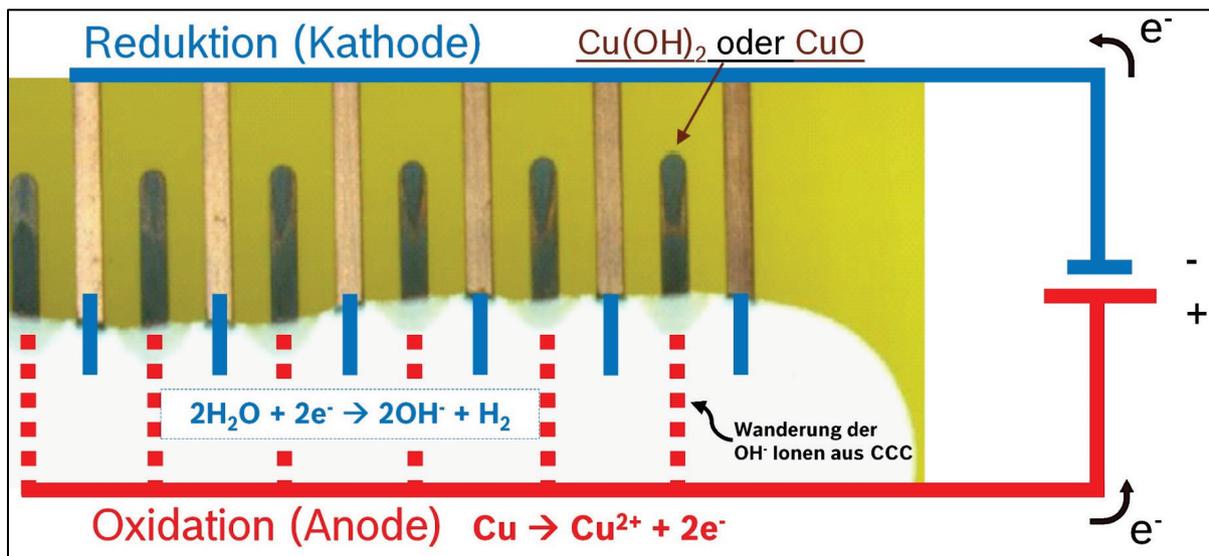


Abbildung 51: Ausschnitt einer teilweise vergossenen Kammstruktur eines SIR-Testboards (Abbildung 17) nach dem gelaufenen SIR-Test. Die ergänzte Skizze verdeutlicht einen möglichen elektrolytischen Prozess zur Erklärung der dunkel verfärbten Kämmen (Pluspol).

Die Hypothese zur möglichen Elektrolyse basiert auf der im SIR-Test angelegten Polung der Cu-Kämme. So kann auf der Anodenseite Kupfer oxidiert und auf der Kathodenseite (innerhalb des Vergussmaterials) Wasser reduziert werden. In diesem Fall wandern OH⁻-Ionen aus der Vergussmasse an die positiv geladenen Kämmen und bilden Kupferhydroxid oder im weiteren Verlauf Kupferoxid. Über die Zeit kann diese Reaktionsschicht dann den gesamten positiv geladenen Kamm bis zur Spitze bedecken.

Die abgebildeten Verfärbungen der Cu-Kämme am Pluspol werden sowohl bei CCC als auch bei CE Vergussmassen beobachtet. Da beide Vergussmassen unter Feuchte basischer Natur sind, kann die überhöhte Zahl an OH⁻-Ionen die Bildung der Reaktionsschicht zunehmend beschleunigen.

Der pH-Wert scheint also auch unter Feuchte und vor allem Spannung einen signifikanten Einfluss zu nehmen. Die erhöhte Wasseraufnahme durch die offene Porosität von CE und CCC (siehe 6.1) begünstigt zusätzlich den Ablauf der Redoxreaktionen.

Schließlich zeigten chemische Analysen der Rohstoffe von CE und CCC Vergussmassen unterschiedlichste Konzentrationen an Na^+ -Ionen. Während stark optimiertes CCC mit selbst synthetisiertem CAC einen Na^+ -Anteil von unter 15 ppm aufzeigte, besitzen CE Komposite aufgrund der unreinen reaktiven Tonerde ein Vielfaches davon. Da jedoch beide Komposite das identische elektrochemische Verhalten im SIR-Test zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass die Na^+ -Ionenkonzentration eine untergeordnete Rolle spielt.

6.5 Zuverlässigkeit elektronischer Bauelemente

6.5.1 Temperaturwechselbeständigkeit

Die Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) stellt einen wesentlichen Bestandteil der Robustheit eines elektronischen Systems dar. Neben den beteiligten Materialpartnern ist jedoch auch die Geometrie des elektronischen Aufbaus relevant. Exemplarisch wurde die TWB an einem Lost-Form Transformator bewertet (Abbildung 52).

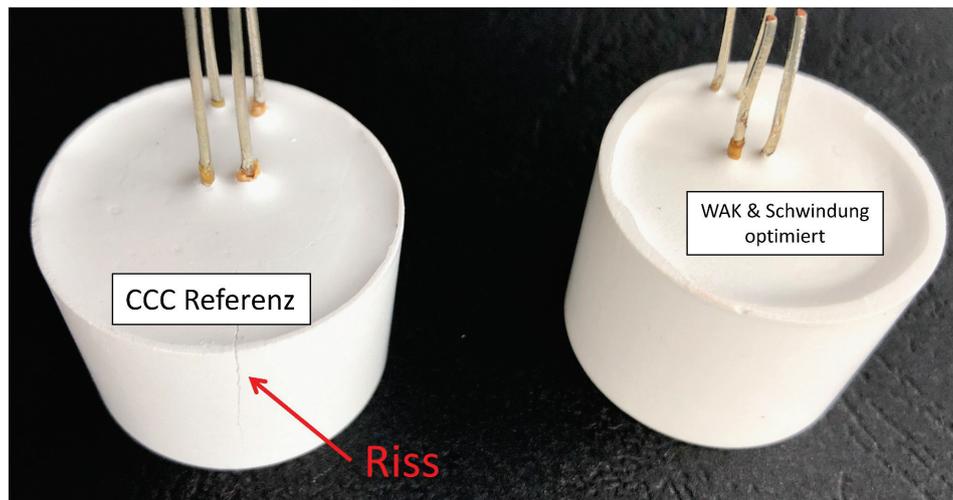


Abbildung 52: Lost-Form Transformator nach 25 Temperaturwechselzyklen. Die spröde keramische Vergussmasse zeigt bereits nach einer geringen Zyklenzahl eine makroskopische Rissbildung (links). Rezepturanpassungen vermeiden durch Schwindungsminimierung sowie Erhöhung des WAK die kritische Rissbildung und verbessern die TWB.

Bei ausgehärteten keramischen Vergussmassen handelt es sich um spröde Werkstoffe. Durch die hohe Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kammern wirkt im Test ein hoher thermomechanischer Stress auf das Gesamtsystem. Vor allem bei spröden Materialien können somit WAK-Unterschiede relativ schnell zur Rissbildung führen. Die Kupferdrähte mit ca. 17 ppm/K und der Ferritkern mit ca. 8 ppm/K führen in Kombination mit der nicht optimierten keramischen Vergussmasse (7 ppm/K) zu einer kritischen mechanischen Spannungsverteilung, die letztlich in der beobachteten Rissbildung im Vergussmaterial resultiert.

Die Tatsache, dass keramische Vergussmassen beim Aushärten eine geringe Schwindung erfahren, ist ebenfalls problematisch. Ein chemisches Schwinden von ca. 0,5 % ist bei CCC nicht untypisch. Durch Zugabe von polymeren Schwindreduzierern (siehe auch Abbildung 40) und Füllstoffen mit hoher Wärmeausdehnung (entsprechend Abbildung 39) gelingt es schließlich, die kritischen Risse nach 25 Zyklen zu eliminieren (Abbildung 52 rechts). Es kann davon ausgegangen werden, dass auch nach weiteren Zyklen keine negativen Effekte beobachtet werden.

Betrachtet man den Verlauf der thermischen Impedanz vergossener Transformatoren, so wird der Vorteil keramischer Vergussmassen noch deutlicher. Abbildung 53 zeigt den Messkurvenverlauf der thermischen Impedanz Z_{th} von unterschiedlich vergossenen Transformatoren. Im Vergleich

zu einem Silikonverguss ermöglicht eine keramische Vergussmasse mit $5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ eine Halbierung des thermischen Widerstands R_{th} . Sogar die Rissbildung durch den TWB-Test der hier verwendeten (nicht optimierten) CCC Vergussmasse hat keinerlei negativen Einfluss auf den R_{th} .

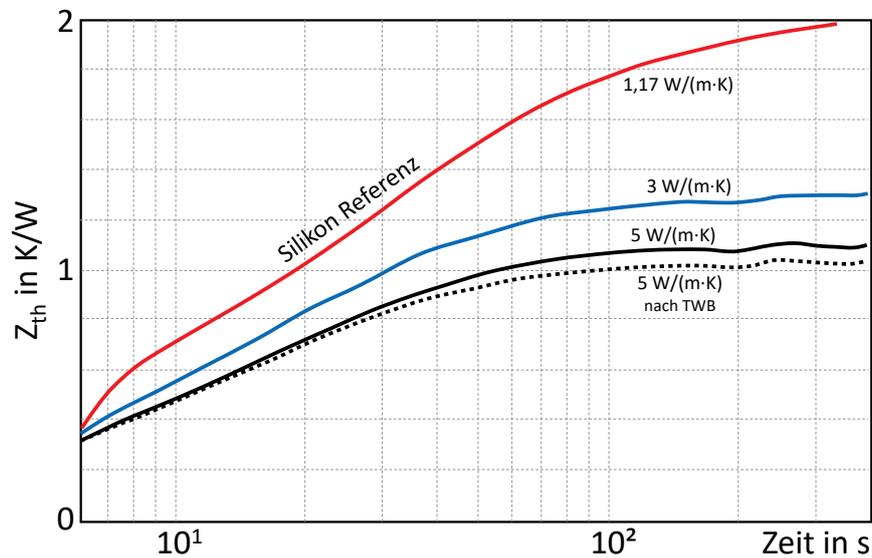


Abbildung 53: Thermische Impedanz Z_{th} von Transformatoren mit Silikon Referenzverguss und zwei unterschiedlich wärmeleitenden keramischen Vergussmassen (CCC). Der thermische Widerstand R_{th} ist durch den Sättigungswert bei $t > 3 \cdot 10^2$ abzulesen. Der TWB und die Rissbildung zeigt keinen signifikanten Einfluss auf den Z_{th} Verlauf.

Da es sich bei den beschriebenen Rezepturanpassungen für eine optimierte thermomechanische Robustheit (Wärmeausdehnung und Schwindung) um werkstoffübergreifende Maßnahmen handelt, können die gewonnen Erkenntnisse in zukünftigen Betrachtungen auf Modulebene einfließen. Gerade die rissfreie Aushärtung durch eine Schockhärtung bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ und die geringere Schwindung (siehe Abbildung 40) des auf Halbleitern funktionalen CE-Komposites stellen gute Voraussetzungen für einen thermomechanisch robusten Aufbau dar.

6.5.2 Isolationsfestigkeit (HTRB)

Eine wesentliche Herausforderung bei der Entwicklung und Anpassung keramischer Vergussmassen stellte die Funktionalität auf Leistungshalbleitern unter Spannung und Temperatur dar. Maßnahmen zur Steigerung der Reinheit (Reduktion der Na^+ -Ionen) von CCC zeigten erste Erfolge und senkten den Sperrstrom im Diodentest (Abbildung 54).

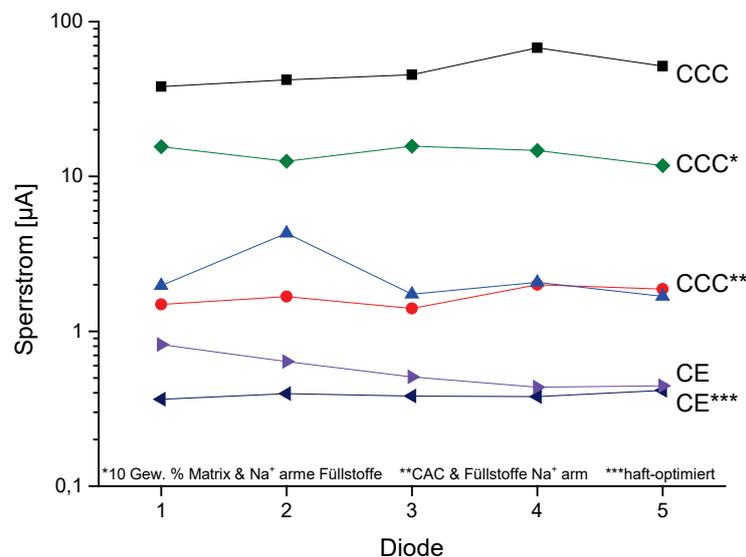


Abbildung 54: Sperrströme unterschiedlich vergossener Dioden-Testvehikel (Abbildung 17) bei 500 V Testspannung (die Messungen erfolgten bei der Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG). Eine Reduktion der Na^+ -Ionen in den Rohstoffen sowie die Halbierung der Matrix senkt die Sperrströme deutlich. Erst der Wechsel auf reaktive Tonerde Komposite (CE) ermöglicht jedoch vergleichbare Werte zum Silikonverguss ($< 1 \mu\text{A}$) und die gewünschte Funktionalität unter HTRB Testbedingungen.

Dazu zählen die Synthese von hochreinem CAC, der Einsatz hochreiner Al_2O_3 -Füllstoffe und die Halbierung der Matrix. Da CCC jedoch einen zu hohen pH-Wert als flüssige Vergussmasse aufweist, kommt es kurze Zeit nach dem Verguss zu einer kritischen Reaktion mit der Chipmetallisierung (siehe 6.4).

Lediglich die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten CE Komposite senken den Sperrstrom um 290 % verglichen mit der ersten CCC Generation. Die Tatsache, dass CE einen signifikanten Na^+ -Ionengehalt aufweist, unterstützt die Diskussion zur wesentlichen Inkompatibilität keramischer Vergussmassen aufgrund des pH-Wertes (6.4). Demnach nehmen Na^+ -Ionen zwar Einfluss auf den gemessenen Sperrstrom, der HTRB Test wird jedoch trotzdem mit CE-Verguss aufgrund der ausbleibenden Korrosionserscheinungen bestanden. Somit scheint die Kombination aus mobilen Ionen und vor allem einem hohen pH-Wert für das Versagen unter Spannung und Temperatur (HTRB) verantwortlich zu sein.

Ein weiterer Aspekt für die Funktionalität der Vergussmassen stellt die Entwässerung der Matrix dar. Abbildung 36 konnte zeigen, dass CE Komposite bis $150 \text{ }^\circ\text{C}$ das eingebaute Hydratphasen Wasser fast vollständig verlieren. Im Diodentest sowie entsprechenden HTRB Tests wurde

zusätzlich nachgewiesen, dass eine Entwässerung der Vergussmasse notwendig ist, um die jeweiligen Funktionstests zu bestehen. CCC kann jedoch bis 150 °C nicht entwässert werden (siehe Abbildung 36 und Kaessner et al. 2018 [16] bzw. Kapitel 9 I). Eine Ausrichtung der Hydratphasen im elektrischen Feld und die damit verbundene Erhöhung des Sperrstroms kann ebenso wie eine optimierte Ionenleitung von Na^+ und/oder Ca^{2+} durch OH-Gruppen der Hydratphasen der Grund für die notwendige Entwässerung sein.

Entwässertes CE konnte im Vergleich zu CCC schließlich die Anforderungen eines HTRB-Tests erfolgreich bestehen. Eine detaillierte Diskussion der entsprechenden Ergebnisse ist in Kaessner et al. 2018 ([18] bzw. Kapitel 9 III) zu finden.

6.5.3 Einfluss durch Feuchte (H^3TRB und SIR)

Die anwendungsnahe Prüfung zur Feuchtestabilität keramischer Verkapselungen erfolgte mittels SIR und H^3TRB Tests. Der wesentliche Unterschied beider Testverfahren besteht neben Temperatur und Feuchte vor allem in dem jeweils angelegten elektrischen Feld. Im SIR Test wird bei 25 V/mm geprüft, wohingegen der H^3TRB Test mit ca. 400 V/mm deutlich höhere Anforderungen an die Vergussmassen stellt.

Betrachtet man die SIR-Ergebnisse von CE und CCC vergossenen FR4 Leiterplatten, so pendeln sich alle Messkurven auf einem stabilen Wert innerhalb der ersten 24 Stunden ein. Mit $< 10^7 \Omega$ wird das Akzeptanzkriterium von $10^8 \Omega$ jedoch deutlich unterschritten (Abbildung 55).

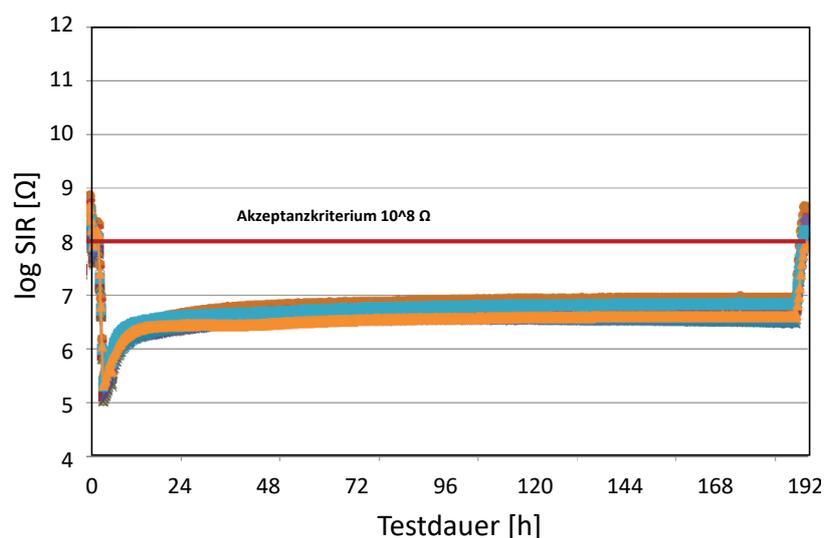


Abbildung 55: Exemplarischer Verlauf des elektrischen Widerstands von FR4-Leiterplatten mit Cu-Kammstruktur und keramischer Vergussmasse (CCC bzw. CE) im SIR-Test (die Messungen erfolgten bei der Siemens AG).

Im H^3TRB Test sind die Testvehikel / -Module mit CE bzw. CCC sogar innerhalb der ersten Stunde ausgefallen. Zielführend erwies sich im Falle des Phosphatzement-basierten Vergussmaterials (PC) der Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG die Optimierung der

Löslichkeitsprodukte der beteiligten Phasen (siehe Kaessner et al. 2018 [18] bzw. Kapitel 9 III). So konnte eine optimierte PC Vergussmasse für 1200 Stunden den H³TRB Test bestehen. Die Bewertung der Löslichkeit erfolgte über die Leitfähigkeitsuntersuchung während der Auslagerung der Vergussmasse in VE-Wasser. Abbildung 56 zeigt entsprechende Messungen bei Wasserauslagerung von CE und CCC Vergussmassen im Vergleich zur H³TRB stabilen PC Vergussmasse. Dabei besitzt CCC eine deutlich höhere Leitfähigkeit, was durch eine verstärkte Ionenmobilität von CAC erklärt werden kann.

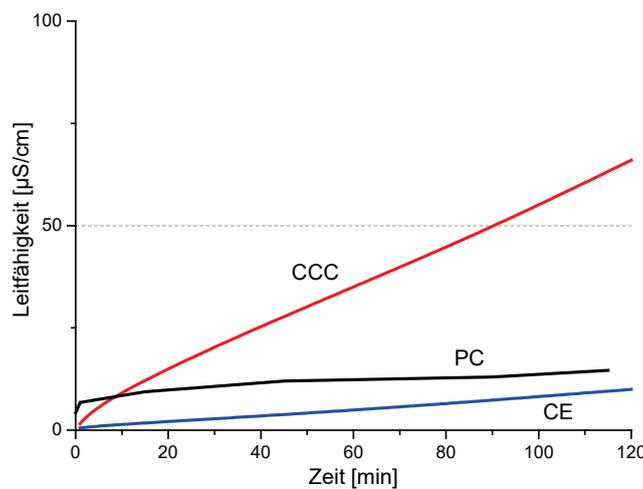


Abbildung 56: Leitfähigkeit von VE-Wasser während der Auslagerung mit CCC, CE und PC.

Ein weiterer Aspekt könnte der Beitrag nicht hydratisierter CAC Partikel sein, die mit Feuchte nachreagieren und dadurch die Leitfähigkeit anheben. CE liegt hingegen unterhalb der PC Leitfähigkeit. Diese Tatsache sollte zu einem erfolgreichen Absolvieren des H³TRB Tests führen, was jedoch nicht beobachtet werden kann. Grund hierfür kann der Unterschied der klimatischen Bedingungen im Test sein. Während die Ionenleitfähigkeit unter Laborbedingungen an VE-Wasser gemessen wurde, das durch eine Vergussmaterial-Probe versetzt war, herrschen im H³TRB Test 85 °C und 85 % relative Feuchte. Zudem wird eine Spannung angelegt. Das hohe elektrische Feld von ca. 400 V/mm könnte die Ionenmobilität in CE zusätzlich begünstigen.

Die Feuchtestabilität keramischer Vergussmaterialien stellt in der Materialentwicklung somit die größte Herausforderung dar. Auch bei passiven elektronischen Bauelementen wird im Betrieb nach Feuchteauslagerung ein Absinken der elektrischen Güte beobachtet. Um CE oder CCC vergossene Bauelemente unter Feuchte betreiben zu können, müssen also entsprechende Maßnahmen getroffen werden. Die beteiligten Phasen in ihrer Löslichkeit weiter zu optimieren ist aufgrund ihrer chemischen Struktur nicht trivial und bedarf einer umfangreichen Weiterentwicklung. Die Möglichkeiten zur Minimierung und Infiltration des Porenraumes wurden bereits in 6.1 diskutiert und weitestgehend ausgeschöpft. Auch der Einsatz von sogenannten Ionenfängern konnte bislang keinen positiven Effekt auf die Funktion unter Feuchte zeigen. Für den Polymerverguss wird dabei

vorrangig hydratisiertes Metalloxid-Pulver von bis zu 5 % eingesetzt [24]. Keramische Verkapselungen weisen bereits eine Matrix aus hydratisiertem Metalloxid (AH) auf, sodass dieser Ansatz scheinbar nicht für CE und CCC greift.

Schließlich kann der Einsatz von Primern als Haftvermittler und vor allem als Feuchtebarriere zwischen elektronischem Bauelement und Vergussmasse zielführend sein. Daher wurde der bereits erwähnte Haftvermittler (6.2.4) auch unter dem Aspekt der Feuchtestabilität im SIR und H³TRB Test evaluiert. Gegenüber einem direkten Ausfall von CE und CCC im H³TRB Test erzeugt der Primer eine leichte Barrierewirkung und verzögert den Ausfall auf ca. 6 Stunden (Abbildung 57).

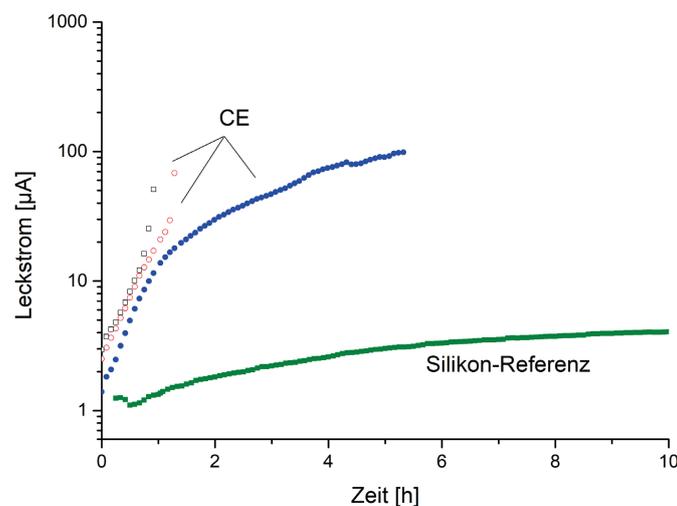


Abbildung 57: Verlauf des Leckstroms von Danfoss E1 Rahmenmodulen mit CE (inkl. Primer) sowie einem Silikon-Referenzverguss im H³TRB Test. Die Verkapselung mit CE fällt nach maximal 6 Stunden aus. Die Silikon-Referenz besteht den Test über 1000 Stunden. Die Messungen erfolgten bei der Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG.

Im SIR-Test zeigt der Einsatz des Primers allerdings gute Isolationseigenschaften unter Feuchte (Abbildung 58). Die getesteten Kammstrukturen mit Primer und CE liegen oberhalb des Akzeptanzkriteriums von $10^8 \Omega$ und elektrolytische Prozesse sowie eine übermäßige Oxidation der Pluspole (siehe 6.4) können nicht beobachtet werden.

Diese Ergebnisse veranschaulichen das Potential geeigneter Primer für die Funktionalität keramisch verkapselter elektronischer Bauelemente unter Feuchte. Die Applikationsweise spielt dabei eine wichtige Rolle, da der Primer im gesamten elektronischen Aufbau die Feuchtebarriere darstellt und somit fehlerfrei appliziert werden muss. Dies kann zum Beispiel durch Tauch- oder Spritzverfahren unter Vakuum erfolgen.

Welche klimatischen Bedingungen tatsächlich relevant sind, muss schließlich applikationsspezifisch entschieden werden. Im Automotive Umfeld werden jedoch schon jetzt die entsprechenden Qualitätsprüfungen wie H³TRB aus [114] in Frage gestellt, da sie nicht den tatsächlichen Bedingungen im Fahrzeug entsprechen. Stattdessen wird auf verschärfte SIR-Tests mit Betaung verwiesen [126], welche eher die klimatischen Szenarien im Auto widerspiegeln.

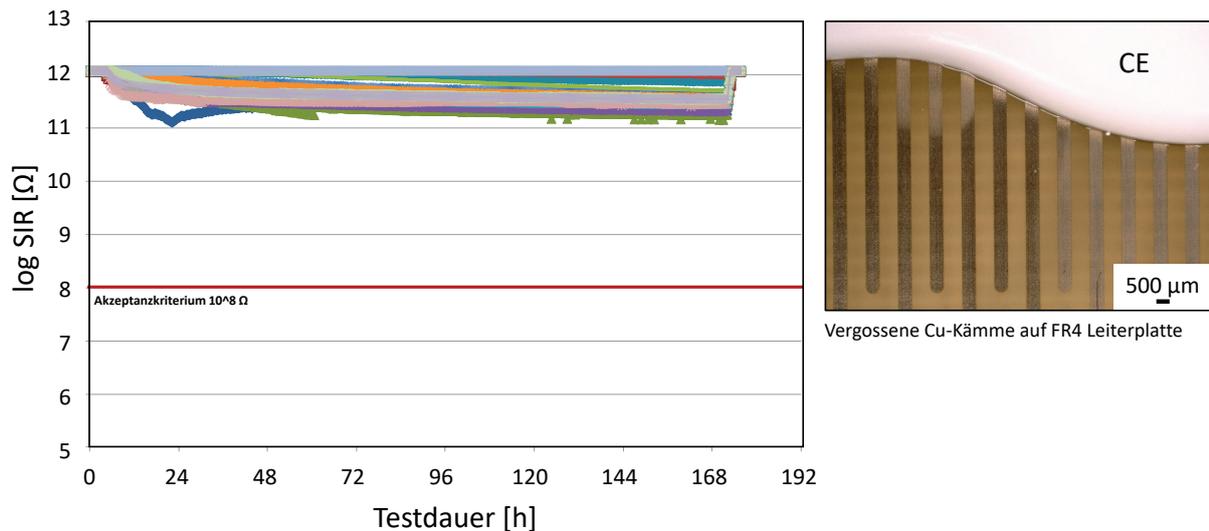


Abbildung 58: SIR-Testergebnis eines FR4 SIR-Testboards mit Primer und CE-Verguss. Der Primer verhindert eine chemische Reaktion an der Kammstruktur und der SIR-Test wird bestanden (gemessen bei der Siemens AG).

Andere Applikationen im industriellen Umfeld fordern hingegen eine Verschärfung des H^3 TRB Tests durch Anlegen von 80 % der Sperrspannung des Halbleiters [127]. Im Gegensatz zu den herkömmlichen 80V liegt in diesem Hochvolt Test (HV- H^3 TRB) ein wesentlich höheres elektrisches Feld an.

6.5.4 Lebensdauer (Power Cycling)

Ein typischer Ausfallmechanismus von Rahmenmodulen mit Silikonverguss stellt der sogenannte Bonddraht-Lift-off dar. Unter Einwirkung von thermomechanischem Stress kann das Silikon gel die Bonddrähte nicht in Position halten, so dass diese nach einer gewissen Zyklenzahl an der schwächsten Stelle abreißen (meist im Bonddraht-Heel).

Erste Ergebnisse zur Lebensdauererhöhung durch eine keramische Verkapselung wurden bereits detailliert in Boettge et al. 2018 ([17] bzw. Kapitel 9 II) anhand Phosphatzement-basierter Vergussmassen (PC) der Firma Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG diskutiert. Weiterführende Untersuchungen zur Stabilisierung der Al-Bonddrähte durch eine PC Verkapselung bestätigten nochmals die Ursache der Lebensdauererhöhung [128].

So wechselt der Ausfallmechanismus durch den keramischen Hartverguss vom Bonddraht-Lift-off zu einer deutlich später einsetzenden Lot-Degradation (siehe Boettge et al. 2018 [17] bzw. Kapitel 9 II). Wesentliche Einflussfaktoren dieser Lebensdauer-Erhöhung stellen die mechanischen Eigenschaften keramischer Verkapselungen dar. Gerade die Kombination aus einem hohen E-Modul im GPa-Bereich, angemessener Festigkeit und ausreichender Haftung ermöglichen die Fixierung und Stabilisierung der Bonddrähte unter thermomechanischer Last. Selbst mit geringer Haftung der keramischen Verkapselung konnten weiterführende Power Cycling Tests am FuE-Zentrum FH-Kiel GmbH verdeutlichen, dass eine mechanische Fixierung der Bonddrähte

maßgebend für eine erhöhte Lebensdauer ist. Abbildung 59 veranschaulicht an verkapselten Danfoss E1 Rahmenmodulen, dass sogar eine gering haftende keramische Verkapselung (CE) aufgrund der Bonddraht-Stabilisierung eine vergleichbare Lebensdauer zur Silikongel-Verkapselung erzielen kann.

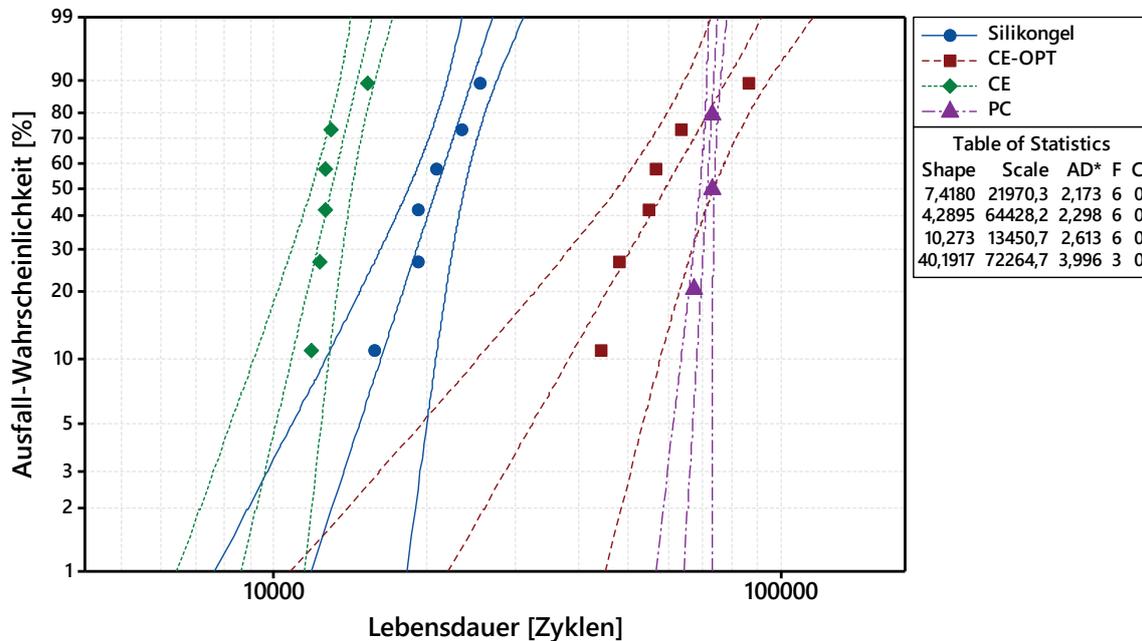


Abbildung 59: Power Cycling Ergebnisse der FuE-Zentrum FH-Kiel GmbH an unterschiedlich verkapselten Danfoss E1 Rahmenmodulen; adaptiert nach Boettge et al. 2018 ([17] bzw. Kapitel 9 II). Während der Verguss mit CE und Silikongel eine vergleichbare Lebensdauer erzielt, konnte mittels haftungsoptimierter CE Verkapselung (CE-OPT) eine zum Phosphatzement (PC) konkurrierende Vergussmasse entwickelt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit final entwickelte und haftungsoptimierte CE Rezeptur (CE-OPT) konnte schließlich die maximal erreichbare Lebensdauer der Rahmenmodule mit über 86000 Zyklen signifikant anheben. Im Vergleich zum Silikongel-Verguss entspricht dieses Ergebnis einer mehr als 4-fach höheren Lebensdauer und übertrifft letztlich die PC-Verkapselung.

Die Streuung der Messergebnisse kann auf verschiedene Faktoren zurückgeführt werden. Einerseits ist der im Labor manuell durchgeführte Vergussprozess nicht mit einer Serienfertigung vergleichbar und andererseits handelt es sich bei den geprüften E1 Rahmenmodulen um Versuchsmuster. Im Durchschnitt bewirkt somit die CE-OPT Verkapselung eine zu PC vergleichbare Lebensdauer-Erhöhung.

Die eigene Gemeinschafts-Veröffentlichung von Wagner et al. 2019 [129] zur Simulation des thermomechanischen Einflusses einer CE Verkapselung auf SiC-Halbleitern prognostiziert im Vergleich zur nicht verkapselten Variante eine Lebensdauersteigerung um Faktor 30. Sollten diese Ergebnisse in zukünftigen Power Cycling Tests bestätigt werden, so stellen keramische Verkapselungen vor allem für die Leistungselektronik der Zukunft eine interessante Alternative zum Polymerverguss dar.

6.6 Vergleich zu Silikonen und Epoxiden

Betrachtet man die Rohstoffe der jeweiligen Vergussmaterialien, wird vor allem der Vorteil keramischer Verkapselungen in Bezug auf die Arbeitssicherheit deutlich. Während Silikone und Epoxide unter die REACH Klassifizierung fallen und somit Gefahrstoffe beinhalten, können die Pulvermischungen und das Anmachwasser inklusive Fließadditiven als unbedenklich eingestuft werden. Lediglich der Haftvermittler muss im Falle der Verwendung aufgrund des enthaltenen Lösemittels gesondert betrachtet werden.

Die Verarbeitung keramischer Vergussmassen erfolgt analog zum Silikonverguss in einer entsprechenden 1K Vergussanlage, wie sie bereits von der Hübers Verfahrenstechnik Maschinenbau GmbH vertrieben wird. Gegenüber dem Polymerverguss muss allerdings kein bestimmter Druck (gilt für Epoxide) oder Temperatur (gilt für Epoxide und Silikone) vorherrschen, um eine gute Verarbeitbarkeit zu gewährleisten. Lediglich die Reinigung entsprechender Vergussanlagen muss gemeinsam mit den Materialzuleitungen optimiert werden. Keramische Vergussmassen können bei Raumtemperatur und unter Atmosphärendruck vergossen werden und sind gleichzeitig in der Lage, feinste Spalten zu füllen. Gerade dieser Aspekt ist in Bezug auf die fortschreitende Miniaturisierung der komplexen elektronischen Aufbauten wichtig. Im Polymerverguss steigt nämlich die Viskosität signifikant mit der Wärmeleitfähigkeit (WLF) der Vergussmasse an. Einzig die entwickelten keramischen Vergussmassen (CE und CCC) sind in der Lage 10µm Spalten zu verfüllen und weisen gleichzeitig eine WLF von über 5 W/(m·K) auf.

Für das Applizieren der Vergussmasse auf dem Bauelement eignen sich sowohl Gießformen als auch das bereits etablierte Dam & Fill Verfahren, bei dem lokal die relevanten Bereiche der Elektronik durch einen Damm aus Vergussmasse umrandet werden und das innere in einem zweiten Schritt mit dem identischen Material aufgefüllt wird. Dieses Verfahren setzt allerdings eine bestimmte Rheologie der Vergussmasse voraus, welche im Falle der keramischen Vergussmassen über die Wassermenge, die Partikelgrößenverteilung und die Fließadditive eingestellt werden kann. Neben der Verarbeitbarkeit spielt ebenso die Aushärtung der Verkapselung eine Rolle. Da auch Epoxide nach dem Mold-Prozess eine weitere Temperaturbehandlung (Post-Curing) erfahren, stellt die in 5.1 beschriebene Prozessierung der entwickelten keramischen Vergussmassen kein zeitliches Problem dar. So kann aus dem Blickwinkel der Fertigungstechnologie prognostiziert werden, dass der Einsatz keramischer Vergussmaterialien bezüglich Anlagenkosten und Prozesszeiten mit dem Transfer-Mold Verfahren von Epoxiden (4.1) verglichen werden darf.

Bezüglich thermomechanischer Aspekte haben keramische Verkapselungen von Halbleitern wesentliche Vorteile gegenüber dem Polymerverguss. So konnte bereits gezeigt werden, dass der Versagensmechanismus im Power-Cycling Test von einem Bonddraht Lift-off zur Lot-Degradation übergeht und somit die Lebensdauer der geprüften Halbleiter signifikant erhöht wird

(siehe auch 6.5.4 und Boettge et al. 2018 [17] bzw. Kapitel 9 II). Simulationen konnten zusätzlich das Potential der keramischen Vergussmassen mit hoher WLF verdeutlichen (6.3). Daraus ergeben sich wesentliche Kriterien für eine robuste und zukunftsorientierte Verkapselungstechnologie für Leistungshalbleiter, die in Summe von einem Silikon oder Epoxid-basierten Materialsystem aktuell nicht realisiert werden können:

1. Optimale Verarbeitbarkeit und Spaltgängigkeit
2. Mechanische Stabilisierung der Bonddrähte
3. Thermische Robustheit bis 300 °C
4. Wärmeleitfähigkeit über 5 W/(mK)

Neben den genannten Vorteilen gegenüber dem Polymerverguss zeigen sich in Bezug auf Feuchte und Isolationseigenschaften auch wesentliche Schwächen in der keramischen Verkapselung. Gerade unter Feuchte sinkt der spezifische Widerstand von CE und CCC signifikant (Abbildung 45). Relevante Prüfungen nach [114; 117; 118] werden nicht bzw. nur teilweise mittels organischer Primer als Feuchtebarriere bestanden. Gerade Silikone weisen diesbezüglich enorme Vorteile durch ihre hydrophobe Oberfläche auf.

Generell ist jedoch die Problematik der Feuchtestabilität nicht auf keramische Vergussmassen beschränkt. Die Wasseraufnahme erfolgt auch im Silikongel innerhalb weniger Tage und beschleunigt die Alterung und Degradation der elektronischen Bauelemente bzw. des gesamten Aufbaus [130]. Auch das dielektrische Verhalten verschlechtert sich im Silikon erheblich unter Feuchteinfluss. So kann der dielektrische Verlustfaktor bei erhöhter Feuchte innerhalb von 40 Stunden über 0,06 steigen und befindet sich somit auf dem Niveau von keramischen Vergussmassen ohne Feuchteinfluss [131].

Letztlich konnte durch die Messung der elektrischen Eigenschaften des Bulk-Materials (6.2.5) in Kombination mit entsprechenden Zuverlässigkeitstests auf Testvehikeln (6.5.2) veranschaulicht werden, dass teilweise die geforderten Eigenschaften an Vergussmassen der Leistungselektronik eher historisch gewachsen sind. Anders kann nicht erklärt werden, wie die entwickelten keramischen Verkapselungen im HTRB-Test über 1000 Stunden eine ausreichende Isolationsfestigkeit aufweisen konnten, wenn beispielsweise die Resistivität des Vergussmaterials oberhalb $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ liegen müsste.

Eine weitere Diskrepanz ergibt sich aus der gängigen Meinung, dass Vergussmaterialien komplett ionenrein sein müssen. Bei keramischen Verkapselungen handelt es sich um einen Verbund aus kristallinen bzw. amorphen Phasen, die eine Vielzahl an Ionen umfassen. Die Leitfähigkeitsuntersuchungen zur Bewertung der Löslichkeit keramischer Vergussmaterialien (6.5.3) veranschaulichen wiederum, dass vielmehr die Ionenmigration vermieden werden muss.

Unabhängig vom Fertigungsprozess, den Materialeigenschaften und der Zuverlässigkeit keramischer Verkapselungen spielt letztlich auch die Realisierung schadensanalytischer Methoden zur Fehlerlokalisierung und Bewertung von Ausfallmechanismen eine wichtige Rolle. Dabei muss die Verkapselung nasschemisch, durch einen Kryo-Prozess und/oder einem laserbasierten Abtrag entfernt werden können. Identische Verfahren werden bereits für die Dekapsulierung von Silikonen und Epoxiden erfolgreich angewandt. Neben der zerstörungsfreien Analytik mittels CT und Ultraschall-Mikroskopie ist eine Dekapsulierung mittels der o. g. Verfahren essentiell für die Serientauglichkeit der keramischen Vergussmassen.

Aus diesem Grund wurden im Rahmen des gemeinschaftlichen Forschungsprojektes die jeweiligen Dekapsulierungsmethoden vom Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen (IMWS) evaluiert. Dabei stellte sich heraus, dass eine nasschemische Präparation nur mit geringen Ätzraten realisiert werden kann. Zudem bleibt je nach eingesetzter Säure ein chemischer Angriff der Chipmetallisierung, der Bonddrähte oder des DBC-Substrates nicht aus. Durch das Kryo-Verfahren mittels flüssigem Stickstoff kann die Verkapselung zwar entfernt werden, eine thermomechanisch bedingte Schädigung durch jenes Verfahren kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Schließlich zeigt die Parameterstudie zum laserbasierten Abtragen der keramischen Verkapselung erste erfolgreiche Ergebnisse (Abbildung 60). Für die Endpunktdetektion muss jedoch nach der Anpassung geeigneter Laserparameter (mit geringer Schädigung) eine Nachfokussierung erfolgen.

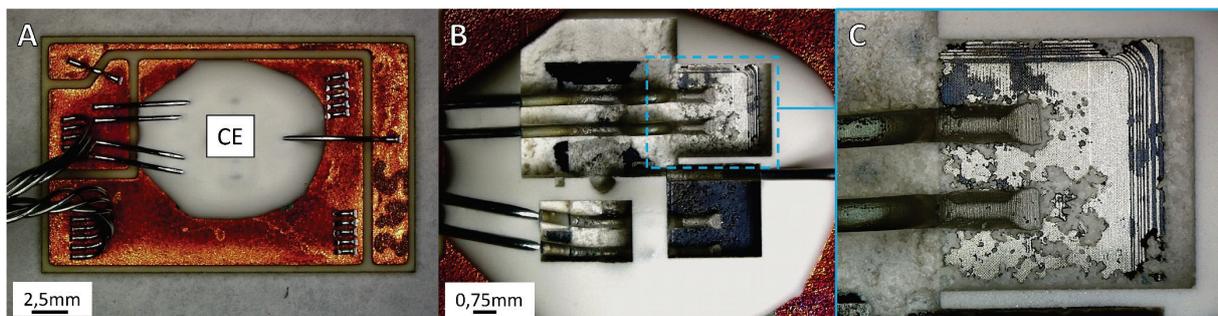


Abbildung 60: IGBT-Testvehikel mit CE Komposit (A) und das Ergebnis der IMWS-Parameterstudie zum laserbasierten Abtrag keramischer Vergussmassen (B). Durch eine erste geeignete Parametrisierung konnte das Potential einer erfolgreichen Endpunktdetektion dargestellt werden (C) (Ergebnisse und Abbildungen mit freundlicher Genehmigung vom Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen).

7 Fazit

Die Entwicklung keramischer Verkapselungen und die umfangreiche Untersuchung der Mikrostruktur, des Phasenbestands sowie relevanter Materialeigenschaften ermöglichte es, die wesentlichen Wirkmechanismen und Abhängigkeiten im Vergussmaterial CAC-Ceramic-Composites (CCC) und Ceramic Encapsulations (CE) zu identifizieren.

So kann die Wärmeleitfähigkeit der Keramik-Komposite durch verringerte Porosität, Füllstoffart und Optimierung der Packungsdichte der Füllstoff-Partikel bis auf $8 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ erhöht werden. Die Porosität muss dabei mittels optimierter Prozessführung (Heizplatten-Aushärtung oder Aushärtung oberhalb $100 \text{ }^\circ\text{C}$) und reduzierter Menge an Anmachwasser verringert werden.

Der Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) hängt generell vom verwendeten Füllstoff ab und folgt einer einfachen Mischungsregel. Durch Beimischung von Quarz ist es beispielsweise möglich, den WAK über 11 ppm/K zu erhöhen. Dadurch kann die Verkapselung an entsprechende Materialpartner im elektronischen Aufbau gezielt angepasst werden, um thermomechanische Spannungen an den jeweiligen Grenzflächen zu minimieren. Es sei jedoch erwähnt, dass Füllstoffe mit hoher Wärmeausdehnung wie Quarz eine schlechte Wärmeleitfähigkeit besitzen und das Komposit je nach Füllstoffanteil weniger als $5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ aufweisen kann.

Die Schwindung hydraulisch abbindender Komposite ist ebenfalls relevant bei der Betrachtung von Grenzflächenspannungen. Die Ergebnisse dieser Arbeit legen nahe, dass für CCC die Verwendung von Schwindreduzierern zielführend ist und somit mechanische Spannungen minimiert werden können. Gerade bei Transformatoren und Spulen konnten hierdurch makroskopische Risse nach thermischer Zyklisierung vermieden werden. Bei CE ist aufgrund der Matrix (reaktive Tonerde) eine geringere Schwindung vorhanden, sodass keine weitere Optimierung erfolgen muss.

Die Festigkeit von CCC ist aufgrund der geringeren Porosität und der kristallinen Matrix etwas höher im Vergleich zu CE. Andererseits hat die temperaturbedingte Entwässerung bis $300 \text{ }^\circ\text{C}$ weniger Einfluss auf die Festigkeit und das E-Modul von CE. Die Haftungsoptimierung keramischer Verkapselungen zeigt für beide Komposit-Systeme vielversprechende Ansätze. Sowohl der Einsatz von Additiven als auch die zusätzliche Applikation einer Beschichtung (Primer) sorgen für ausreichend Haftung auf den relevanten Oberflächen wie Aluminium und Kupfer. In Bezug auf leistungselektronische Anwendungen oberhalb $200 \text{ }^\circ\text{C}$ sollte jedoch langfristig ein Primer mit erhöhter Temperaturstabilität verwendet werden. Weiter sollte bei Nutzung von haftvermittelnden Additiven die Auswirkung auf die Wärmeleitfähigkeit untersucht werden. Bei zu hohen Anteilen kann diese schließlich sinken.

Betrachtet man die elektrischen Eigenschaften keramischer Verkapselungen, so zeigt sich vor allem die offene Porosität im Hinblick auf den Feuchteinfluss als kritisch. Der niedrige spezifische

Widerstand von ca. $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ und die vergleichsweise hohen dielektrischen Verluste stellen unter Spannung und Temperatur weder bei passiven noch bei aktiven elektronischen Bauelementen ein Problem dar. Erst unter erhöhter Feuchtigkeit ergeben sich Probleme in der Funktionalität und Zuverlässigkeit der keramischen Verkapselung (6.5.3). Erste Untersuchungen zur Feuchtestabilität mittels einer Beschichtung als Feuchtebarriere zeigen jedoch vielversprechende Ergebnisse.

Für die Anwendung der keramischen Verkapselung müssen die zuvor beschriebenen Zusammenhänge bei der Auslegung thermomechanisch robuster Elektronik-Baugruppen berücksichtigt werden. Dabei ist eine gezielte Rezepturanpassung auf die jeweiligen Materialpartner vorzunehmen, was im Falle der Optimierung von CCC für den Verguss von Transformatoren bereits nachgewiesen wurde. Erste thermomechanische Simulationen zeigen jedoch auch, dass neben der Verkapselung ein Verguss-freundliches Modulkonzept, angepasst an die Potentiale der Keramik-Komposite, vorliegen muss.

Durch die Folgen der chemischen und elektrochemischen Wechselwirkungen von CCC mit den untersuchten Halbleiter-Testvehikeln und den daraus resultierenden elektrischen Ausfällen entstand die Entwicklung der CE-Komposite mit reduziertem pH-Wert (8-9) und dadurch optimierter Resistenz gegenüber Korrosion auf Aluminium. Diese Komposite ermöglichen im Gegensatz zu CCC den Einsatz als Direktverpackung von Halbleitern.

Aufgrund der Unterschiede zwischen CCC und CE sowie den jeweiligen Anforderungen für die Verkapselung von Halbleitern und Transformatoren ergeben sich differenzierte Empfehlungen bei der Wahl der keramischen Verkapselung.

Passive elektronische Bauelemente weisen im Betrieb eine maximale Temperatur von ca. $150 \text{ }^\circ\text{C}$ auf. Zudem übernimmt die Lackierung der Kupferdrähte von Spulen und Transformatoren die elektrische Isolation. Die keramische Verkapselung muss somit vorrangig mechanisch robust sein und eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufzeigen. Als Materialsystem eignet sich daher CCC, welches bis $150 \text{ }^\circ\text{C}$ keinerlei Entwässerung der kristallinen Hydratphasen aufweist und deshalb mechanisch deutlich robuster als CE ist. Zusätzlich muss keinerlei Aluminiumlegierung oder ähnliches vergossen werden. Um die elektrische Güte unter Feuchte aufrecht zu erhalten, könnte eine Infiltration durch einen Thermoplast die offene Porosität verschließen (6.1) oder eine nachträgliche Beschichtung die Feuchtaufnahme verhindern.

Die Verkapselung von Halbleitern stellt gerade unter Berücksichtigung neuer Halbleitertechnologien wie SiC und GaN deutlich höhere Anforderungen an das verwendete Materialsystem. Mit maximalen Temperaturen weit über $200 \text{ }^\circ\text{C}$ und erhöhter Leistungsdichte muss das Keramik-Komposit eine hohe Temperaturstabilität und Wärmeleitfähigkeit besitzen. Zusätzlich muss die Verkapselung elektrisch isolieren und eine Ionenmigration bzw. einen Feuchtetransport zum Halbleiter verhindern.

Unter diesen Aspekten kann lediglich CE als Verkapselungsmaterial verwendet werden. Mit einer Temperaturstabilität von 300 °C und einer Wärmeleitfähigkeit von mehr als 6 W/m·K ist das Material thermisch effizient und es konnten bereits erste Zuverlässigkeitsuntersuchungen positiv bewertet werden (6.5).

So wurde die Lebensdauer keramisch verkapselter IGBT's mittels haftungsoptimierter CE Rezeptur (CE-OPT) signifikant erhöht und ermöglichte im Vergleich zur Silikongel Referenz eine 4-fach höhere Lebensdauer. Zusätzlich ist die Wärmeleitfähigkeit jener Komposite im Vergleich zu Phosphatzement-gebundenen Verkapselungen (PC) deutlich höher. Erste Ergebnisse zur Feuchtestabilität von PC (Kaessner et al. 2018 [18] bzw. Kapitel 9 III) zeigen allerdings auch Vorteile der Phosphatzement-Matrix.

Das generelle Problem der Funktionalität keramischer Verkapselungen unter erhöhter Feuchte ist für eine Direktverpackung aktiver elektronischer Bauelemente (Halbleiter) jedoch noch nicht final gelöst. Die ersten Erfolge von CE mit zusätzlichem Primer und PC mit geringer Ionenmigration sind allerdings sehr vielversprechend. Die Inhalte zukünftiger Forschungsaktivitäten zu thermisch effizienten Keramik-Kompositen für die Verkapselung elektronischer Bauelemente müssen sich schließlich auf die Funktionalität unter extremen klimatischen Bedingungen und die thermomechanische Anpassung an den elektronischen Gesamtaufbau fokussieren.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Mantooth, H. A., Glover, M. D., Shepherd P.: Wide Bandgap Technologies and Their Implications on Miniaturizing Power Electronic Systems. *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics* 2 (2014), H. 3, S. 374–385.
- [2] Basler, T.: Advanced System Design with Ultra-Fast Si/SiC/GaN Power Semiconductor Devices: Nuremberg, June 4th, 2018. In: *PCIM 2018, Nuremberg, June 4th, 2018*.
- [3] Tanaka, Y., Watanabe, I.: Latest developments of molding compound material for power semiconductors. In: *2018 China Semiconductor Technology International Conference (CSTIC), 2018*.
- [4] Behrendt, S., Eisele, R., Andersen, K., Xu, T., Luechinger, C., Becker, M., Woehl, R., Benning, D., Osterwald, F., Bastos Abibe, A. (Hrsg.): Feasibility of Copper-Based Ribbon Bonding as an Assembly Method for Advanced Power Modules: *PCIM Europe 2018; International Exhibition and Conference for Power Electronics, Intelligent Motion, Renewable Energy and Energy Management, 2018*.
- [5] Herold, C., Schäfer, M., Sauerland, F., Poller, T., Lutz, J., Schilling, O.: Power cycling capability of Modules with SiC-Diodes: *8th International Conference on Integrated Power Electronics Systems: Feb. 25-27. Piscataway, NJ: IEEE, 2014*.
- [6] Fukumoto, A., Berry, D., Ngo, K. D. T., Lu, G.: Effects of Extreme Temperature Swings (−55 °C to 250 °C) on Silicon Nitride Active Metal Brazing Substrates. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* 14 (2014), H. 2, S. 751–756.
- [7] Becker, K.-F., Thomas, T., Obst, M., Bauer, J., Braun, T., Schneider-Ramelow, M., Lang, K.-D.: High Temperature Encapsulation for Smart Power Devices: *International Exhibition and Conference for Power Electronics, Intelligent Motion, Renewable Energy and Energy Management: PCIM Europe, 5-7 June 2018. Frankfurt am Main: VDE, 2018*.
- [8] Phua, E. J. R., Liu, M., Cho, B., Liu, Q., Amini, S., Hu, X., Gan, C. L.: Novel high temperature polymeric encapsulation material for extreme environment electronics packaging. *Materials & Design* 141 (2018), S. 202–209.
- [9] Wu, F., Tuan, C.-C., Song, B., Moon, K.-S., Wong, C.-P.: Controlled synthesis and evaluation of cyanate ester/epoxy copolymer system for high temperature molding compounds. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 56 (2018), H. 13, S. 1337–1345.
- [10] Thomas, T., Becker, K.-F., Braun, T., van Dijk, M., Wittler, O., Lang, K.-D. (Hrsg.): Assessment of high temperature reliability of molded smart power modules: *Proceedings of the 5th Electronics System-integration Technology Conference (ESTC), 2014*.
- [11] Khazaka, R., Mendizabal, L., Henry, D., Hanna, R., Lesaint, O. (Hrsg.): Assessment of dielectric encapsulation for high temperature high voltage modules: *2015 IEEE 65th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2015*.
- [12] Morgan, A., Zhao, X., Rouse, J., Hopkins, D.: Characterization of Silicone Gel for High Temperature Encapsulation in High Voltage WBG Power Modules. *International Symposium on Microelectronics 2017 (2017), H. 1, S. 312–317*.
- [13] Locatelli, M., Khazaka, R., Diahm, S., Pham, C., Bechara, M., Dinculescu, S., Bidan, P.: Evaluation of Encapsulation Materials for High-Temperature Power Device Packaging. *IEEE Transactions on Power Electronics* 29 (2014), H. 5, S. 2281–2288.
- [14] Yao, Y., Lu, G., Chen, Z., Boroyevich, D., Ngo, K. D. T. (Hrsg.): Assessment of encapsulants for high-voltage, high-temperature power electronic packaging: *2011 IEEE Electric Ship Technologies Symposium, 2011*.
- [15] Fu, Y.-X., He, Z.-X., Mo, D.-C., Lu, S.-S.: Thermal conductivity enhancement with different fillers for epoxy resin adhesives. *Applied Thermal Engineering* 66 (2014), 1-2, S. 493–498.
- [16] Kaessner, S., Wichtner, N., Hueller, F., Berthold, C., Nickel, K. G.: Novel Cement-Ceramic Encapsulation Material for Electronic Packaging. *J. Ceram. Sci. Technol.* (2018), Vol. 9, No. 4, S. 1–10.
- [17] Boettge, B., Naumann, F., Behrendt, S., G. Scheibel, M., Kaessner, S., Klengel, S., Petzold, M., G. Nickel, K., Hejtmann, G., Z. Miric, A., Eisele, R.: Material Characterization of Advanced Cement-Based Encapsulation Systems for Efficient Power Electronics with Increased Power Density. In: *IEEE 68th Electronic Components and Technology Conference, ECTC 2018, 29 May - 1 June 2018, San Diego, California. Proceedings: Piscataway, NJ: IEEE, 2018, S. 1258–1269*.

- [18] Kaessner, S., Scheibel, M. G., Behrendt, S., Boettge, B., Berthold, C., Nickel, K. G.: Reliability of Novel Ceramic Encapsulation Materials for Electronic Packaging. *Journal of Microelectronics and Electronic Packaging* 15 (2018), H. 3, S. 132–139.
- [19] Bartels, O.: Leitfaden Anwendung und Verarbeitung von Vergussmassen für elektronische Baugruppen: GfKORR-Leitfaden Vergussmassen für elektronische Baugruppen. Frankfurt am Main: Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V. (GfKORR), 2011.
- [20] Habenicht, G.: Kleben. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [21] Wacker Chemie AG: Silicone Gel Solutions, https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6982_EN.pdf, 2016.
- [22] DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA: Vergussmassen: Bauteile zuverlässig schützen, https://cloudfront.delo.de/documents/de/brochures/Potting_Compounds_and_Encapsulants_DE.pdf, 2018.
- [23] Thomas, T.: Trends in der Verkapselung mikroelektronischer Aufbauten. Seminar: Vergießen in der Elektrotechnik und Elektronik, Regensburg, 2018.
- [24] Ardebili, H., Pecht, M. G.: Chapter 2 - Plastic Encapsulant Materials. In: Ardebili, H., Pecht, M. G. (Hrsg.): *Encapsulation Technologies for Electronic Applications: Materials and Processes for Electronic Applications*. Oxford: William Andrew Publishing, 2009, S. 47–127.
- [25] Drexhage, P.: Effect of Humidity and Condensation on Power Electronics Systems: Application Note AN 16-001, <https://www.semikron.com/dl/service-support/downloads/download/semikron-application-note-effect-of-humidity-and-condensation-on-power-electronics-systems-en-2016-07-15-rev-00.pdf>, 2016.
- [26] Xicon: Cement Power Resistors (RoHS Compliant) CR-RC Series, <http://www.mouser.com/catalog/specsheets/XC-600041.pdf>, 2017.
- [27] Chen, C.: A Review of SiC Power Module Packaging: Layout, Material System and Integration. *CPSS Transactions on Power Electronics and Applications* 2 (2017), H. 3, S. 170–186.
- [28] Grummel, B., McClure, R., Zhou, L., Gordon, A. P., Chow, L., John Shen, Z. (Hrsg.): Design consideration of high temperature SiC power modules: 34th Annual Conference of IEEE Industrial Electronics, 2008.
- [29] Khazaka, R., Mendizabal, L., Henry, D., Hanna, R.: Survey of High-Temperature Reliability of Power Electronics Packaging Components. *IEEE Transactions on Power Electronics* 30 (2015), H. 5, S. 2456–2464.
- [30] Scofield, J. D., Merrett, J. N., Richmond, J., Agarwal, A., Leslie, S.: Performance and Reliability Characteristics of 1200 V, 100 A, 200°C Half-Bridge SiC MOSFET-JBS Diode Power Modules. *Additional Conferences (Device Packaging, HiTEC, HiTEN, & CICMT) 2010* (2010), HITEC, S. 289–296.
- [31] Locher, F. W.: Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung. Düsseldorf: Verl. Bau und Technik, 2000.
- [32] Wang, Y., Li, X., Zhu, B., Chen, P.: Microstructure evolution during the heating process and its effect on the elastic properties of CAC-bonded alumina castables. *Ceramics International* 42 (2016), H. 9, S. 11355–11362.
- [33] Han, B., Wang, P., Ke, C., Yan, W., Wei, Y., Li, N.: Hydration behavior of spinel containing high alumina cement from high titania blast furnace slag. *Cement and Concrete Research* 79 (2016), S. 257–264.
- [34] Maaroufi, M.-A., Lecomte, A., Diliberto, C., Francy, O., Le Brun, P.: Thermo-hydrous behavior of hardened cement paste based on calcium aluminate cement. *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015), H. 5, S. 1637–1646.
- [35] Lee, W. E., Vieira, W., Zhang, S., Ahari, K. G., Sarpoalaky, H., Parr, C.: Castable refractory concretes. *International Materials Reviews* 46 (2001), H. 3, S. 145–167.
- [36] DIN EN 14647:2006-01: Tonerdezement - Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien; Deutsche Fassung EN 14647:2005, 8.7.2016, <https://www.beuth.de/de/norm/din-en-14647/80136608>.
- [37] DIN EN 14647 Berichtigung 1:2007-04: Tonerdezement - Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien; Deutsche Fassung EN 14647:2005, Berichtigungen zu DIN EN 14647:2006-01; Deutsche Fassung EN 14647:2005/AC:2006, 8.7.2016, <https://www.beuth.de/de/norm/din-en-14647-berichtigung-1/97511740>.
- [38] Pöllmann, H.: Calcium Aluminate Cements - Raw Materials, Differences, Hydration and Properties. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Volume 74, 2012.

- [39] Osborn, E. F., Muan, A.: Phase equilibrium diagrams of oxide systems. The system CaO-Al₂O₃-SiO₂. In: Phase Diagrams for Ceramists. Volume 1, Levin, E. M., Robbins, C. M., McMurdie, H. F. (eds). Columbus, Ohio: The American Ceramic Society, p. 219, 1960.
- [40] Rankin, G. A.: The ternary system CaO-Al₂O₃-SiO₂, with optical study by F. E. Wright. American Journal of Science 39 (1915), H. 229, S. 1–79.
- [41] Scrivener, K. L., Capmas, A.: Calcium Aluminate Cements. In: Hewlett, P. C. (Hrsg.): Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 1998, S. 713–782.
- [42] Kurdowski, W., George, C. M., Sorrentino, F. P.: Special cements: Proc. of the 8th Int. Congress on the Chemistry of Cement. Vol. I, (Subtheme 3.3), S. 292–318. Rio de Janeiro, Brasilien, 1986.
- [43] George, C. M.: Ciments Alumineux. Une Synthèse des Recentes Publications 1974-1979 / Tonerdezement. Eine Übersicht über die neusten Veröffentlichungen. 1974-1979 Réf. ATILH n°14687, 1980.
- [44] Hanic, F., Handlovič, M., Kaprálik, I.: The structure of a quaternary phase Ca₂₀Al₃₂-2vMg_vSi_vO₆₈. Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry 36 (1980), H. 12, S. 2863–2869.
- [45] Lachowski, E. E., Glasser, F. P., Sourie, A.: Microstructural studies on pleochroite. British Ceramic Transactions 93 (1994), H. 2, S. 41–48.
- [46] Hansen, W. C., Brownmiller, L. T., Bogue, R. H.: Studies on the system calcium oxide-alumina-ferric oxide. Journal of the American Chemical Society 50 (1928), H. 2, S. 396–406.
- [47] Hentschel, G.: Die Kalksteineinschlüsse der Lava des Ettringer Bellerberges bei Mayen <Eifel>: Paragenese seltener u. zweier neuer Minerale: Mayenit, 12 CaO·7 Al₂O₃, u. Brownmillerit, 2 CaO·(Al, Fe)₂O₃. Köln, 1964.
- [48] Lucco Borlera, M., Brisi, C.: Stabilität der Verbindung C₅A₃ im System CaO-Al₂O₃. 8. Intern. Congr. Chem. Cem., Rio de Janeiro (1986), Bd. 4, S. 371-375.
- [49] Robson, T. D.: The chemistry of calcium aluminates and their relating compounds: Robson, T. D. (1968). "The chemistry of calcium aluminates and their relating compounds." 5. International Symposium on the Chemistry of Cements, III: 203-248. 5. International Symposium on the Chemistry of Cements, Tokyo (1968), Bd. 1, S. 349–365.
- [50] Bier, Th. A., Mathieu, A., Espinosa, B., Bayous, J. P.: The Use of Conductometry to Characterize the Reactivity of Calcium Aluminate Cements. Unitecr'93 Congress. Refractories for the New World Economy. Proc. Conf. Sao Paulo, 31 October-3 November, 1993, S. 705-716.
- [51] Parr, C., Simonin, F., Touzo, B., Wohrmeyer, C., Valdelièvre, B., Namba, A.: Impact of Calcium Aluminate Cement Hydration upon the Properties of Refractory Castables. Journal of Technical Association of Refractories Japan 25 (2005), H. 2, S. 78–88.
- [52] Seligmann, P., Greening, N. R.: New Techniques for Temperature and Humidity Control in X-Ray Diffractometry. J. PCA Res. Dev. Lab. 4 (1962), No. 2, 2–9; PCA Res. Dept. Bull. 143.
- [53] Jones, F. E., Roberts, M. H.: The System CaO-Al₂O₃-H₂O at 25° C (en). Build. Res. Stat., Current Paper Res. Ser. 1, 27, 1962.
- [54] Smolczyk, H.-G.: Die röntgenographische Beurteilung von Beton aus Tonerdeschmelzzement. Betonstein-Ztg. 30 (1964), No. 11, S. 573-579.
- [55] Mishima, K.: Relation between the Hydration of Alumina Cement Mortars and their Strength in the Early Ages. 5th International Congress on the Chemistry of Cement, Tokyo (1968), Vol. 3, S. 167–174.
- [56] Lothenbach, B., Pelletier-Chaignat, L., Winnefeld, F.: Stability in the system CaO-Al₂O₃-H₂O. Cement and Concrete Research 42 (2012), H. 12, S. 1621–1634.
- [57] Hueller, F., Neubauer, J., Kaessner, S., Goetz-Neunhoeffler, F.: Hydration of calcium aluminates at 60°C - Development paths of C 2 AH x in dependence on the content of free water. Journal of the American Ceramic Society 9 (2019), H. 4, S. 381.
- [58] Majumdar, A. J., Roy, R.: The System CaO-Al₂O₃-H₂O. Journal of the American Ceramic Society 39 (1956), H. 12, S. 434–442.
- [59] Geiker, M., Knudsen, T.: Chemical shrinkage of portland cement pastes. Cement and Concrete Research 12 (1982), H. 5, S. 603–610.
- [60] Robson, T. D.: High-alumina cements and concretes. London, New York: Contractors Record; Wiley, 1962.
- [61] Keil, F.: Zement: Herstellung u. Eigenschaften. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1971.

- [62] Birchall, J. D., Howard, A. J., Kendall, K.: Flexural strength and porosity of cements. *Nature* 289 (1981), H. 5796, S. 388–390.
- [63] Chen, X., Wu, S., Zhou, J.: Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar. *Construction and Building Materials* 40 (2013), S. 869–874.
- [64] Cottin, B., Reif, P.: Physikalische Parameter maßgebend für die mechanischen Eigenschaften von Zementstein aus aluminatischen Bindemitteln (Frz.). *Rev. Matér. Constr.* (1970), No. 661, S. 293-305.
- [65] George, C. M.: Industrial aluminous cements. In: Barnes Ped. *Structure and Performance of Cements*, London, Applied Science, 1983, S. 415-470.
- [66] Bate, S. C. C.: Report on the failure of roof beams at Sir John Cass's Foundation and Red Coat Church of England Secondary School, Stepney. Garston, Watford: Building Research Establishment, 1974.
- [67] Midgley H.G.: The chemical resistance of high alumina cement concrete. *Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cem.* (1980), II, V-85.
- [68] Schmidt, M.: Innovative Zemente – Schnellzemente, Spritzzement, Feinstzement und Zemente mit hohem Sulfat- oder Säurewiderstand. *ZKG Intern.* 51 (1998), No. 8, S. 444–450.
- [69] Schmidt, M., Hormann, K., Hofmann, F.-J., Wagner, E.: Beton mit erhöhtem Widerstand gegen Säure und biogene Schwefelsäurekorrosion. *Betonw. und Fertigteil-Techn.* 63 (1997), No. 4, S. 64–70.
- [70] Crammond, N. J., Currie, R. J.: Survey of condition of precast high-alumina cement concrete components in internal locations in 14 existing buildings. *Magazine of Concrete Research* 45 (1993), H. 165, S. 275–279.
- [71] George, C. M.: *Emploi du Beton de Ciment Alumineux dans la Construction / Verwendung von Beton aus Tonerdezement im Bauwesen* (1976), H. 701, S. 201–209.
- [72] Schwiete, H.-E., Ludwig, U., Müller, P.: Untersuchungen an Kalziumaluminathydraten. *Betonstein-Ztg.* 32 (1966), No. 3, S. 141-149, No. 4, S. 238-243.
- [73] Neville, A.: High-Alumina Cement - A Current Review. *II Cemento* 75 (1978), No. 3, S. 291–302.
- [74] Bensted, J.: High alumina cement - present state of knowledge. *ZKG International* 46 (1993), No. 9, S. 560-566.
- [75] Taylor, H. F. W.: *Cement chemistry*. London: Thomas Telford, 2. Aufl., 1997.
- [76] Cottin, B. F.: Hydratation von Gemischen von Calciumsilicaten und -aluminaten (Frz.). *7. Intern. Congr. Chem. Cem.*, Paris (1980), Bd. 3, S. V/113–118.
- [77] Bier, T. A., Mathieu, A., Espinosa, B., Marcelon, C.: Admixtures and their interactions with high range calcium aluminate cement. *UNITECR, Japan* (1995).
- [78] Cardoso, F. A., Innocentini, M. D.M., Miranda, M. F.S., Valenzuela, F. A.O., Pandolfelli, V. C.: Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), H. 5, S. 797–802.
- [79] Jaworska-Galas, Z., Janiak, S., Miśta, W., Wrzyszczyk, J., Zawadzki, M.: Morphological and phase changes of transition aluminas during their rehydration. *Journal of Materials Science* 28 (1993), H. 8, S. 2075–2078.
- [80] Ghanbari Ahari, K., Sharp, J.H., Lee, W.E.: Hydration of refractory oxides in castable bond systems—I: alumina, magnesia, and alumina–magnesia mixtures. *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002), H. 4, S. 495–503.
- [81] Vaidya, S.D., Thakkar, N.V.: Study of phase transformations during hydration of rho alumina by combined loss on ignition and X-ray diffraction technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62 (2001), H. 5, S. 977–986.
- [82] Dünzen, C.: *Die Hydratation von Magnesiumoxid - α -Aluminiumoxid-Mischungen und deren Verwendung als hydraulisches Bindemittel*. Dissertation, TU Clausthal, Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, 2018.
- [83] Lefèvre, G., Duc, M., Lepeut, P., Caplain, R., Fédoroff, M.: Hydration of γ -Alumina in Water and Its Effects on Surface Reactivity. *Langmuir* 18 (2002), H. 20, S. 7530–7537.
- [84] Carrier, X., Marceau, E., Lambert, J.-F., Che, M.: Transformations of γ -alumina in aqueous suspensions: 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH. *Journal of Colloid and Interface Science* 308 (2007), H. 2, S. 429–437.

- [85] Roelofs, F., Vogelsberger, W.: Dissolution kinetics of nanodispersed γ -alumina in aqueous solution at different pH: Unusual kinetic size effect and formation of a new phase. *Journal of Colloid and Interface Science* 303 (2006), H. 2, S. 450–459.
- [86] Dünzen, C., Wolter, A.: Setting behaviour and hydration mechanism of a novel cement-free binder system based on reactive α -alumina: 59th International Colloquium on Refractories 2016 : September 28th and 29th, 2016, EUROGRESS, Aachen, Germany (2016), S. 94–98.
- [87] Salomão, R., Kawamura, M. A., Souza, A. D. V., Sakihama, J.: Hydratable Alumina-Bonded Suspensions: Evolution of Microstructure and Physical Properties During First Heating. *Interceram - International Ceramic Review* 66 (2017), H. 7, S. 28–37.
- [88] Daimon, M., Abo-El-Enin, S. A., Rosara, G., Goto, S., Kondo, R.: Pore Structure of Calcium Silicate Hydrate in Hydrated Tricalcium Silicate. *Journal of the American Ceramic Society* 60 (1977), 3-4, S. 110–114.
- [89] Beaudoin, J. J., Brown P. W.: The structure of hardened cement paste. *Proceeding 9th International Congress of the Chemistry of Cement, New Delhi, India (1992)*, Vol. I, S. 485–525.
- [90] Powers, T. C.: Physical properties of cement paste. 4. *Intern. Sympos. Chem. Cem., Washington (1960)*, Bd. 2, S. 577–609.
- [91] Gluth, G. J. G.: Die Porenstruktur von Zementstein und seine Eignung zur Gastrennung. *Dissertation, Technische Universität Berlin, Fakultät VI - Planen Bauen Umwelt, Inst. Bauingenieurwesen, 2011.*
- [92] Parrott, L. J.; Patel, R. G.; Killoh, D. C.; Jennings, H. M.: Effect of Age on Diffusion in Hydrated Alite Cement. *Journal of the American Ceramic Society* 67 (1984), H. 4, S. 233–237.
- [93] Bentur, A.: The Pore Structure of Hydrated Cementitious Compounds of Different Chemical Composition. *Journal of the American Ceramic Society* 63 (1980), 7-8, S. 381–386.
- [94] Cook, R. A., Hover, K. C.: Mercury porosimetry of hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research* 29 (1999), H. 6, S. 933–943.
- [95] *Zement-Taschenbuch*. Düsseldorf: Verlag Bau + Technik, 51. Aufl., 2008.
- [96] Feldman, R. F.: Pore structure, permeability and diffusivity as related to durability = Influence de la structure des pores, de la perméabilité et de la diffusivité sur la durabilité 1 (1986), S. 336–356.
- [97] Goto, S., Della Roy, M.: The effect of w/c ratio and curing temperature on the permeability of hardened cement paste. *Cement and Concrete Research* 11 (1981), H. 4, S. 575–579.
- [98] O'Connor, B. H., Raven, M. D.: Application of the Rietveld Refinement Procedure in Assaying Powdered Mixtures. *Powder Diffraction* 3 (1988), H. 1, S. 2–6.
- [99] Berthold, C., Presser, V., Huber, N., Nickel, K. G.: 1 + 1 = 3: Coupling μ -XRD2 and DTA New insights in temperature-dependent phase transitions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 103 (2010), H. 3, S. 917–923.
- [100] Gustafsson, S. E.: Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials. *Review of Scientific Instruments* 62 (1991), H. 3, S. 797–804.
- [101] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN 843-1:2008-08: Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 1: Bestimmung der Biegefestigkeit; Deutsche Fassung EN 843-1:2006 81.060.30, 28.12.2018.
- [102] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN 843-2:2007-03: Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 2: Bestimmung des Elastizitätsmoduls, Schubmoduls und der Poissonzahl; Deutsche Fassung EN 843-2:2006 81.060.30, 28.12.2018.
- [103] Goroll, M., Pufall, R.: New aspects in characterization of adhesion of moulding compounds on different surfaces by using a simple button-shear-test method for lifetime prediction of power devices. *Microelectronics Reliability* 50 (2010), 9-11, S. 1684–1687.
- [104] Sham, M.-L., Kim, J.-K.: Adhesion characteristics of underfill resins with flip chip package components. *Journal of Adhesion Science and Technology* 17 (2003), H. 14, S. 1923–1944.
- [105] Reichling, K.: Bestimmung und Bewertung des elektrischen Widerstands von Beton mit geophysikalischen Verfahren. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2015.
- [106] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN 60672-2 (VDE 0335 Teil 2):2000-1: Keramik- und Glasisolierstoffe - Teil 2: Prüfverfahren 29.035.30, 28.12.2018.

- [107] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN 60243-1 (VDE 0303-21):2014-01: Elektrische Durchschlagfestigkeit von isolierenden Werkstoffen – Prüfverfahren - Teil 1: Prüfungen bei technischen Frequenzen (IEC 60243-1:2013); Deutsche Fassung EN 60243-1:2013 29.035.01, 8.1.2018.
- [108] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN 60243-2 (VDE 0303-22):2014-08: Elektrische Durchschlagfestigkeit von isolierenden Werkstoffen - Prüfverfahren - Teil 2: Zusätzliche Anforderungen für Prüfungen mit Gleichspannung (IEC 60243-2:2013); Deutsche Fassung EN 60243-2:2014 29.035.01, 8.1.2018.
- [109] Guillod, T., Färber, R., Krismer, F., Franck, C. M., Kolar, J. W. (Hrsg.): Computation and analysis of dielectric losses in MV power electronic converter insulation, 2016.
- [110] Mouhasseb, H.: Bestimmung des Wassergehalts bei Beton mittels eines neuen dielektrischen Messverfahrens. Dissertation, Universität Karlsruhe, Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften (BGU), Institut für Massivbau und Baustofftechnologie (IMB), 2007.
- [111] Barsoukov, E., Macdonald, J. R. (Hrsg.): Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications. Hoboken, NJ: Wiley, 2018.
- [112] van Beek, A.: Dielectric properties of young concrete - Non-destructive dielectric sensor for monitoring the strength development of young concrete. Doctoral Thesis, Delft University Press, Civil Engineering and Geosciences, 2000.
- [113] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN 62631-1:2012-03: Dielektrische und resistive Eigenschaften fester Elektroisierstoffe - Teil 1: Grundlagen (IEC 62631-1:2011); Deutsche Fassung EN 62631-1:2011 29.035.01, 29.12.2018.
- [114] ECPE European Center for Power Electronics e.V.: ECPE Guideline AQG 324: Qualification of Power Modules for Use in Power Electronics Converter Units (PCUs) in Motor Vehicles, 2018.
- [115] International Electrotechnical Commission: IEC 60749-25:2003: Semiconductor devices – Mechanical and climatic test methods – Part 25: Temperature cycling. VDE-Verlag GMBH, 30.12.2018.
- [116] International Electrotechnical Commission: IEC 60747-9:2007: Semiconductor devices - Discrete devices - Part 9: Insulated-gate bipolar transistors (IGBTs) 31.080.01; 31.080.30. VDE-Verlag GMBH, 2. Aufl., 30.12.2018.
- [117] International Electrotechnical Commission: IEC 60749-5:2017: Semiconductor devices - Mechanical and climatic test methods - Part 5: Steady-state temperature humidity bias life test 31.080.01. VDE-Verlag GMBH, 2. Aufl., 30.12.2018.
- [118] International Electrotechnical Commission: IEC 61189-5:2006: Test methods for electrical materials, interconnection structures and assemblies - Part 5: Test methods for printed board assemblies, 30.12.2018, 2006.
- [119] Association Connecting Electronics Industries: IPC-TM-650: Surface Insulation Resistance, 03/07.
- [120] Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN ISO 10545-3:2018-06: Keramische Fliesen und Platten – Teil 3: Bestimmung von Wasseraufnahme, offener Porosität, scheinbarer relativer Dichte und Rohdichte 91.100.23. Beuth Verlag GmbH, 25.1.2019.
- [121] Kanbara, E., Shibusawa, S.: Spherical Alumina Particles and Production Process thereof: Patentschrift. JP20010163188;US20010296753P, 2002.
- [122] Funk, J. E., Dinger, D. R.: Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions: Applied to Ceramic Manufacturing. Boston, USA: Springer US, 1994.
- [123] Fischer, H.-B., Vtorov, B.: Zur Messung von Volumenänderungen während der anfänglichen Hydratation von Calciumsulfat-Bindemitteln. Thesis : wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar 47 (2001), 5/6, S. 159–165.
- [124] Behrendt, S., Eisele, R., Scheibel, M. G., Kaessner, S.: Implementation of a new thermal path within the structure of inorganic encapsulated power modules. Accepted Paper: 30th European Symposium on Reliability of Electron Devices, Failure Physics and Analysis, ESREF 2019, 23.-26. Sept., Toulouse, Frankreich (2019).
- [125] Holleman, A. F., Wiberg, E., Wiberg, N., Fischer, G.: Anorganische Chemie. Berlin, Boston: De Gruyter, 103. Aufl., 2017.
- [126] Henneken, L., Markus, D., Koenig, D., Gronbach, W.: How wet is wet – robust automotive electronics in humid environment: Proceedings of SMTA International: Oct. 14 - 18. Rosemont, IL, USA, 2018.

-
- [127] Jormanainen, J., Mengotti, E., Batista Soeiro, T., Bianda, E., Baumann, D., Friedli, T., Heinemann, A., Vulli, A., Ingman, J. (Hrsg.): High Humidity, High Temperature and High Voltage Reverse Bias - A Relevant Test for Industrial Applications: PCIM Europe 2018; International Exhibition and Conference for Power Electronics, Intelligent Motion, Renewable Energy and Energy Management, 2018.
- [128] Jiang, N., Scheibel, M. G., Fabian, B., Kalajica, M., Miric, A., Lutz, J. (Hrsg.): Effects of inorganic encapsulation on power cycling lifetime of aluminum bond wires: 2018 IEEE 30th International Symposium on Power Semiconductor Devices and ICs (ISPSD), 2018.
- [129] Wagner, F., Rittner, M., Kaessner, S., Guyenot, M., Wunderle, B.: Simulative Comparison of Polymer and Ceramic Encapsulation on SiC-MOSFET Power Modules under Thermomechanical Load: 20th EuroSimE, International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems. Hannover, Germany, 24-27 March, 2019.
- [130] Lesaint, C., Babault, C., Liland, K. B., Lundgaard, L. E.: Absorption of water in silicon gel: 2014 IEEE 18th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL).
- [131] Gong, B., Tu, Y., Zhou, Y., Li, R., Zhang, F., Xu, Z., Liang, D.: Moisture absorption characteristics of silicone rubber and its effect on dielectric properties: 2013 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, S. 430–433.

9 Anhang: Relevante Publikationen

- I** Kaessner, S.; Wichtner, N.; Hueller, F.; Berthold, C.; Nickel, K. G.: Novel Cement-Ceramic Encapsulation Material for Electronic Packaging. *J. Ceram. Sci. Technol.* (2018), Vol. 9, No. 4, S. 1–10.
- 98 – 106**
- II** Boettge, B.; Naumann, F.; Behrendt, S.; Scheibel, M. G.; Kaessner, S.; Klengel, S.; Petzold, M.; Nickel, K. G.; Hejtman, G.; Miric, A. Z.; Eisele, R.: Material Characterization of Advanced Cement-Based Encapsulation Systems for Efficient Power Electronics with Increased Power Density. In: *IEEE 68th Electronic Components and Technology Conference, ECTC 2018, 29 May - 1 June 2018, San Diego, California. Proceedings: Piscataway, NJ: IEEE, 2018, S. 1258–1269.*
- 107 – 118**
- III** Kaessner, S.; Scheibel, M. G.; Behrendt, S.; Boettge, B.; Berthold, C.; Nickel, K. G.: Reliability of Novel Ceramic Encapsulation Materials for Electronic Packaging. *Journal of Microelectronics and Electronic Packaging* 15 (2018), H. 3, S. 132–139.
- 119 – 126**

Novel Cement-Ceramic Encapsulation Material for Electronic Packaging

S. Kaessner^{*1, 2}, N. Wichtner¹, F. Hueller³, C. Berthold¹, K. G. Nickel¹

¹University of Tuebingen, Geosciences, Applied Mineralogy, D-72074 Tuebingen, Germany

²Robert Bosch GmbH, Corporate Sector Research and
Advance Engineering, D-71272 Renningen, Germany

³Friedrich-Alexander University Erlangen-Nuernberg (FAU), GeoZentrum
Nordbayern, Mineralogy, D-91054 Erlangen, Germany

received March 12, 2018; received in revised form April 16, 2018; accepted May 29, 2018

Abstract

Future power electronic devices with high power density and reduced chip area need robust encapsulation materials with increased thermal conductivity and temperature stability. Especially for new SiC and GaN semiconductor technology, operating temperatures above 200 °C can increase the potential of future power electronics. This paper introduces a novel uniquely processed cement-ceramic composite material for electronic packaging, containing a calcium aluminate cement (CAC) matrix and high amounts of alumina fillers. *In-situ* μ -XRD²-DTA, where X-ray diffraction patterns and DTA traces can be monitored simultaneously, was applied to investigate the dehydration behavior of this composite between room temperature and 300 °C for the first time. The results reveal the high potential of using *in-situ* μ -XRD²-DTA for measurements on cement-ceramic composites. The observed microstructure evolution shows micro-crack formation and increased porosity above 210 °C, which can be correlated with the dehydration of gibbsite and katoite. At this stage, the novel cement-ceramic encapsulation material already enables miniaturized passive electronic components. Further consequences for electronic packaging of semiconductors and correlations to state-of-the-art encapsulation materials are discussed.

Keywords: Cement-ceramic encapsulation, CAC, processing, dehydration, electronic packaging

I. Introduction

With increasing power density and reduced chip area, power electronics need robust and thermally conductive encapsulation. Especially for future power electronics, application temperatures up to nearly 300 °C, enhanced life-time, reliability, robustness and integration are major issues in current research work¹⁻⁴.

Typical encapsulation materials like silicone gels or filled epoxy resins show limited thermal conductivity, higher thermal expansion and need special processing conditions for proper gap filling and workability. In addition, epoxy resins generally have a glass transition temperature (T_g) within the operating temperature regime, which leads to degradation and crack formation. Due to their high coefficient of thermal expansion (CTE), CTE-mismatches within the electronic package can cause thermomechanical stress and limited reliability, especially in power electronic applications. Furthermore, most epoxy resins are not stable beyond 180–200 °C. First investigations revealed that μ m-scaled cement-ceramic composites, specially cured at temperatures between 60 and 80 °C, show great promise for better thermal and processing properties in contrast

to filled epoxy resins or silicone gels. Table 1 exemplarily illustrates selected properties of a commercially available silicone gel and filled epoxy resin for electronic potting, compared to the developed cement-ceramic encapsulant. It clarifies the advantages of the novel self-flowing encapsulant, such as high thermal conductivity and processing in which specific temperature or pressure is not needed for the encapsulation process.

The cement-ceramic encapsulation material is similar to refractory concrete with calcium aluminate cement (CAC) as the hydraulic binder phase. However, those concretes are sintered at high temperatures to create a mechanically stable binding, while the developed encapsulant is treated at temperatures below 100 °C. Furthermore, the grain size of alumina is typically below 50 μ m, which puts this new encapsulant close to nano-concrete from treated Portland cement and sand. With consideration of all of these aspects, the presented material rather resembles a uniquely processed cement-ceramic composite, in which the grain boundary phase has been replaced by the set hydraulic phase, similar to cast stone. Thus, it can be described as a hybrid type of composite and is named 'CAC ceramic composite' (CCC).

* Corresponding author: stefan.kaessner@de.bosch.com

Table 1: Selected material and processing properties of a commercially available filled epoxy resin and silicone gel (data from technical data sheets), compared to the developed cement-ceramic encapsulant.

	Filled Epoxy Resin ^a	Silicone Gel ^b	Cement-Ceramic Encapsulant ^c
Thermal expansion [ppm/K]	8/38 (> 135 °C)	1000	4 – 12
Glass transition [°C]	135	-	-
Thermal conductivity [W/(mK)]	1	0.17	> 5
Volume resistivity [Ohm cm]	10 ¹¹	10 ¹⁵	10 ⁸
Processing	Transfer molding 175 – 180 °C, 70 – 120 x 10 ⁵ Pa	Room temperature and vacuum	Room temperature (± vacuum)

^a Sumitomo Bakelite, Sumikon EME-G770HE, ^b Momentive, TSE 3062, ^c Laboratory data (Robert Bosch GmbH)

The developed CCC addresses all important aspects due to the intrinsic properties, such as the high thermal conductivity above 5 W/(mK) and better workability at ambient conditions. The CCC consists of an iron-free calcium aluminate cement (CAC) matrix and alumina, which acts as the ceramic filler. In contrast to conventional organic encapsulants, this material hardens via a cement hydration reaction. Calcium aluminate cement usually forms metastable phases, which convert to stable phases under volume change. Mechanical instability is the result and the use of CAC for building constructions has not been allowed since 1962 in Germany^{5–11}.

Owing to the specific hardening above 60 °C, the developed CAC ceramic composite overcomes these problems and forms directly stable hydrate phases that do not show any conversion reactions. The finally hardened CCC acts then as a non-deformable encapsulation material for any type of electronic.

CAC in combination with alumina is mainly used for refractories and part of according research work^{12–16}. In contrast to CCC, the hydrated CAC is sintered during the application as refractory material to obtain a ceramic bonding. Applications where CAC are not sintered at the end are generally not present in the ceramic or refractory research field. CAC is mostly used for special applications, cement chemistry and for repair work, besides refractories due to its fast setting, chemical and thermal resistance¹⁷. Unlike CCC, the material composition of a composite-containing CAC and common concrete additives is very different in respect of particle sizes, chemical composition or amount of feedstock and hydration conditions.

As pointed out, the type of CAC ceramic composite (CCC) introduced in this paper represents a new encapsulation material for electronic packaging. In order to understand phase reactions and thermal behavior, the CCC was investigated to determine its microstructural features, phase evolution during dehydration and the corresponding change in porosity for the first time. Especially due to the variety of different results on dehydration of CAC hydrate phases, the results are of significant importance.

To analyze the microstructure, SEM with advanced preparation techniques were applied and porosity was measured with mercury intrusion porosimetry (MIP).

The dehydration behavior of the CCC was analyzed with a new method of connecting DTA and XRD in *in-situ* monitoring called ‘*in-situ* μ -XRD²-DTA’¹⁸, which helped to understand the material during processing and application at temperatures up to 300 °C. XRD quantitative analysis with two different methods was used to obtain proper phase contents.

The chemical compositions cited in this paper are written in accordance with CAS notation where C = CaO, A = Al₂O₃ and H = H₂O.

II. Experimental Procedure

For all investigations on CCC, alumina and CAC raw materials were dry mixed in a ratio of 4:1 (wt%). In a second step, de-ionized water (water to cement ratio of 0.55), a dispersant and a defoaming agent were homogenized with the prepared raw materials in a vacuum-stirrer at 300 rpm to achieve a castable slurry. Finally, the slurry hardened in a closed 10-mm cylindrical casting mold in a drying chamber at 60 °C for 6 h. Further sample preparation for each of the analytical methods will be described in the appropriate paragraphs.

For SEM analysis, the samples were ion-etched and sputtered after a dry grinding and polishing process. Ion etching is preferred over conventional preparation techniques, because the CCC should have no contact with water during sample preparation, as it could change the microstructure by continued hydration. Additionally, standard SEM preparation would partially fill the pores with abraded material. SEM images and EDX-mappings were obtained on a Zeiss Supra 35VP with INCA Energy EDS-System from Oxford Instruments.

Applying MIP (Mercury Intrusion Porosimetry) for the investigations on pore structure makes a possible change in pore volume due to dehydration detectable. Furthermore, SEM pore analysis alone is not applicable, as the pore sizes vary too much for a clear description in a proper number of images. Therefore, 4–5 g of hardened CCC were measured on a Thermo Scientific porosimeter up to 400 MPa. To identify changes in microstructure or porosity of CCC, each of the measurements (SEM and MIP) were performed at room temperature without tempering and after 12 h of tempering at 150 °C and 300 °C, respectively.

For quantification of the crystalline phase content, measurements were conducted with a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer at 40 kV /20 mA from $10-90^\circ 2\theta$ with a measurement time of 68 minutes. A setup with a Cu-sealed tube, a Göbel mirror, a cutting slit and 0.2° divergence slit on the primary site and a VANTEC-1 detector provided 0.4 s per step with 0.008° increments for reasonable count statistics. Quantitative phase contents were calculated via Rietveld refinement with SiroQuant 4.0 Software using the implemented structure data of the software. For all XRD measurements, CCC samples were analyzed on untreated surfaces.

Comparatively, in cooperation with the Institute for Mineralogy of the University of Erlangen-Nuernberg, a machine-cut sample of CCC was measured on a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer at 40kV/40 mA from $6-70^\circ 2\theta$ with a measurement time of 46 minutes. A setup with Cu-sealed tube, 0.3° divergence slit and a Lynx-Eye detector providing 1 s per step with 0.0236° increments was applied for quantification with the G-factor method using ICSD structure data^{19,20}.

The method of coupling X-ray diffraction and thermal analysis allows the straight connection of both XRD and DTA results. With separate, thus uncoupled systems, a direct correlation of results is difficult owing to differing measurement conditions such as sample preparation, etc.

For *in-situ*-coupled μ -XRD²-DTA measurements, a Bruker D8 DISCOVER GADDS X-ray microdiffractometer (μ -XRD²) was used. The system was equipped with a Co-sealed tube, a primary HOPG-monochromator, a monocapillary optic with a spot size of 500 μ m (FWHM) and a large two-dimensional VANTEC-500 detector, covering $\sim 40^\circ 2\theta$ in one measurement (XRD²).

This μ -XRD² setup allows very short measurement times with a high spatial resolution due to the high flux and the small spot size provided by the monocapillary optic. The large two-dimensional detector enables the monitoring of dehydration, crystallite ripening or texture effects in real-time without detector movement. Hence, it is possible to measure a diffraction pattern with reason-

able count statistics covering $\sim 40^\circ 2\theta$ and $\sim 40^\circ \psi$ within 10 seconds.

The DTA-setup with an in-house designed DTA-chamber is shown in Fig. 1 and allowed constant heating and cooling of the sample¹⁸. The sample holder itself was covered by a small lid to avoid disturbing influences on the DTA-signal caused by thermal convection of the surrounding air. The lid's window is transparent to X-rays and does not restrict the covering range of the two-dimensional detector.

As the *in-situ*-coupled μ -XRD²-DTA setup is equipped with a humidity sensor, correlation between DTA trace, relative humidity, absolute humidity and the corresponding phase content of the sample is possible.

Measurements on CCC were performed with a Co-sealed tube operating at 40 kV /40 mA, fixed incident angle $\theta_1 = 12^\circ$, fixed detector angle θ_2 for covering a range from $17-54^\circ 2\theta$, 120 s measurement time for each diffraction pattern and 5 K/min heating and cooling rates of the sample. Polished CCC samples measuring 0.5 mm in thickness and 10 mm in diameter were prepared to fit the sample holder. The diffraction patterns were captured consecutively: Once an integration time was finished, a new measurement started automatically. The dead time between two measurements averaged three seconds.

III. Results

Fig. 2a gives a brief overview of the microstructural features of CCC, showing the hydrated CAC matrix, providing the mechanical strength with calcium aluminate hydrate (CAH) and aluminate hydrate (AH) phases. Additionally, small amounts of unhydrated CAC clinker phases and small pores are visible. Alumina particles with different particle sizes for best packaging density, achieved in accordance with²¹, are used as thermally conductive fillers. Figs. 2b+c illustrate an area of interest and the correlating EDX-mapping of a CCC. With plotting of the Ca and Al elements, it is useful to differentiate between unhydrated (green) and hydrated (red) areas, as the clinker phases contain on average higher amounts of Ca.

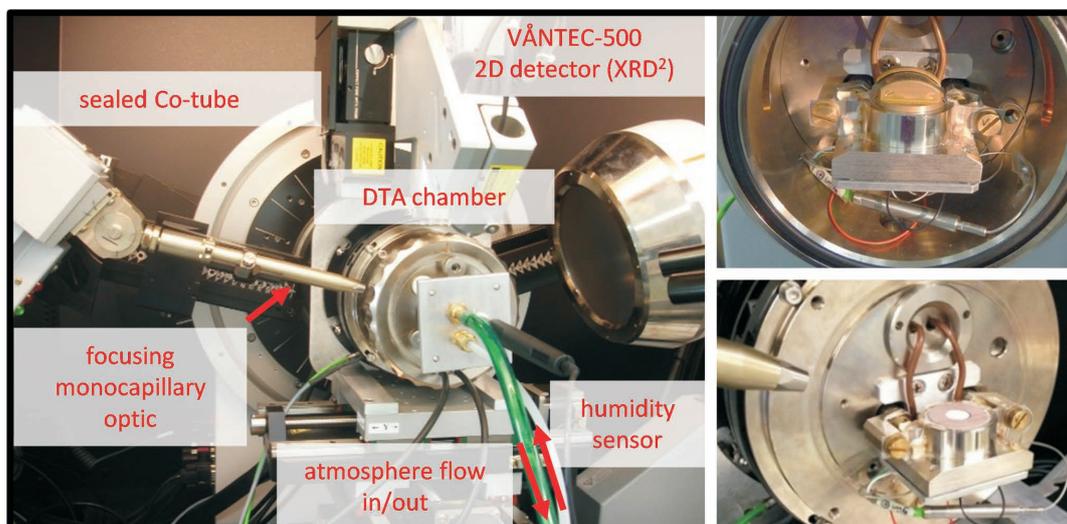


Fig. 1: *In-situ* μ -XRD²-DTA setup with an inside view of the improved DTA chamber.

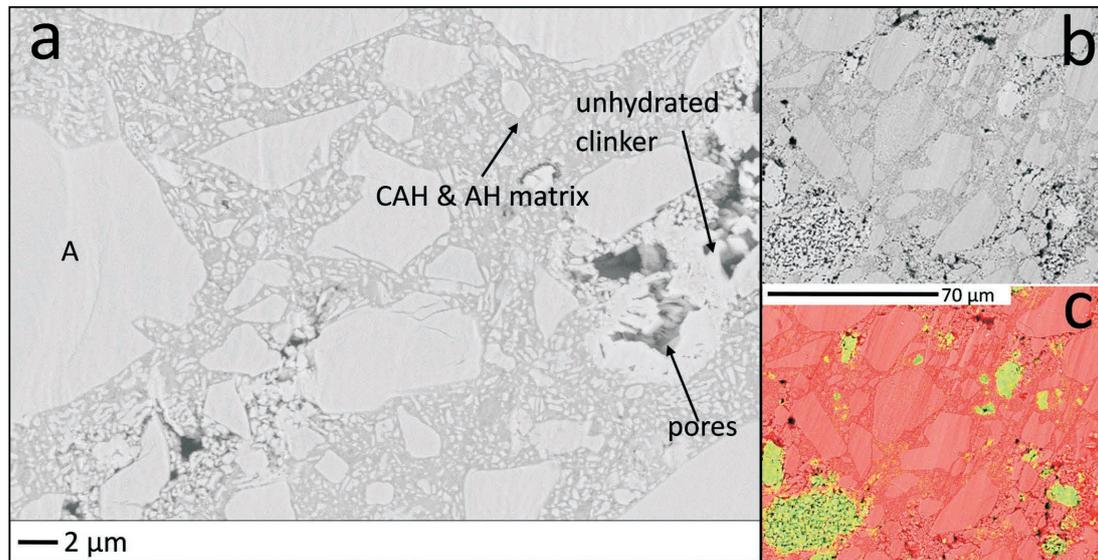


Fig. 2: Microstructure of a CAC ceramic composite (CCC) (a) a selected area of interest (b) with the corresponding EDX-mapping of Ca (green) and Al (red) (c), plotted for differentiating between unhydrated cement clinker and matrix + alumina filler.

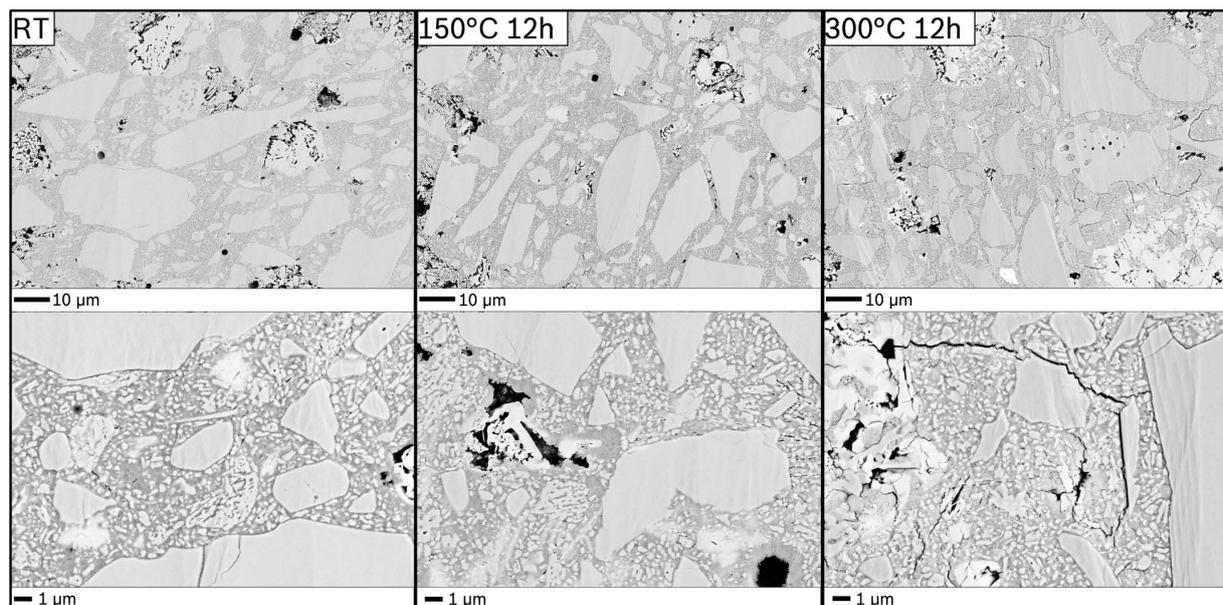


Fig. 3: Typical CCC microstructure; at room temperature (RT), after tempering at 150 °C and after tempering at 300 °C.

Concerning the pore structure, it is obvious that pore sizes range from the nm to μm scale, while most of the bigger pores accumulate at the unhydrated CAC clinker phases. To evaluate the influence of dehydration on the microstructure of a CCC, Fig. 3 shows the SEM images of the same CCC without tempering, after tempering for 12 h at 150 °C and after tempering for 12 h at 300 °C. The composite microstructure does not change until 150 °C. After tempering at 300 °C, a significant micro-crack formation leads to damage within the matrix.

The pore volume of the CCC was quantified at room temperature (RT), 150 °C and 300 °C by means of MIP (Mercury Intrusion Porosimetry). The results shown in

Fig. 4 give evidence that the pore volume increases between 150 °C and 300 °C. For better visibility, the results are also given in accessible porosity in vol%, which is calculated in accordance with the skeleton density measured with He-pycnometry. Thus, an increase of about 5 vol% accessible porosity after tempering at 300 °C can be observed. Values at RT and after tempering at 150 °C are similar. This fact correlates to microstructure development as shown in Fig. 3. Therefore, the increase in porosity correlates with the observed micro-crack formation. The XRD results provide reasons for this micro-crack formation.

As mentioned before, CCC consists of different crystalline phases including alumina for advanced thermal

2018

Novel Cement-Ceramic Encapsulation Material for Electronic Packaging

5

conductivity. Especially for a robust electronic encapsulation material, it is important to know which of the possible hydrate phases are present in the matrix, because conversion of metastable hydrates, as described in the introduction, would lead to volume changes. Fig. 5 identifies the present phases at RT, after tempering for 3 h at 150 °C and after tempering for 3 h at 300 °C. With these three diffraction patterns it is possible to quantify what should be observed in an *in-situ* μ -XRD²-DTA measurement concerning phase content and amount.

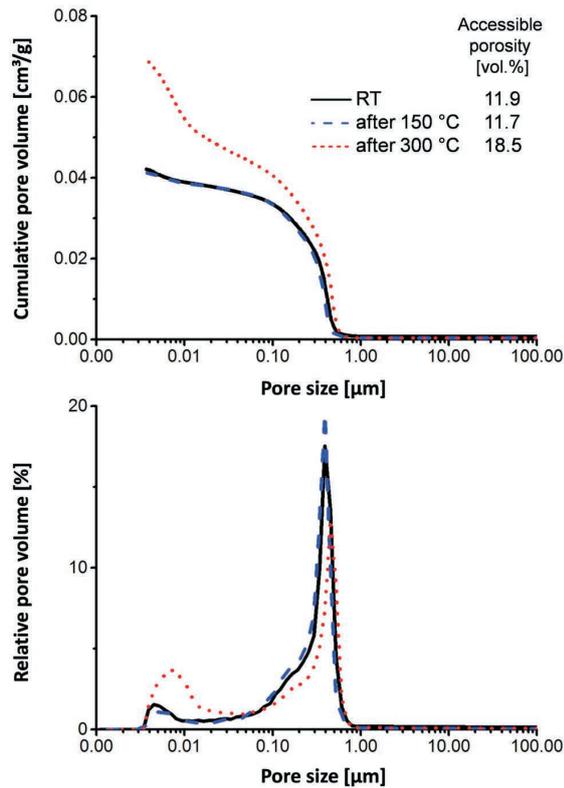


Fig. 4: Mercury intrusion porosimetry (MIP) data of a CCC at room temperature (RT), after tempering at 150 °C and after tempering at 300 °C.

CCC can be characterized by a matrix of gibbsite (γ -AH₃) and katoite (C₃AH₆) with corundum (α -A) filler and small amounts of unhydrated cement clinker, such as krotite (CA) and grossite (CA₂) (Fig. 5 at RT). A comparison of the three XRD patterns shows that the phase content does not change after 150 °C tempering. Only from 150 to 300 °C complete dehydration destroys all hydrate phases and a new phase C₁₂A₇, known as a CAC clinker phase, appears. Complete dehydration of the cement matrix leads to the observed micro-crack formation and porosity increase in this temperature regime.

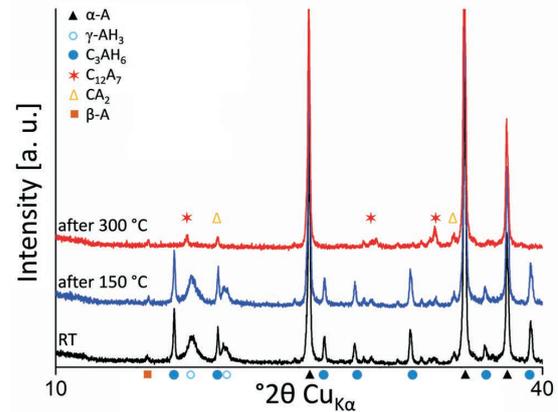


Fig. 5: *Ex-situ* XRD measurements for phase quantifications at room temperature (black), after tempering at 150 °C (blue) and after tempering at 300 °C (red).

Quantification results, achieved with SiroQuant 4.0 Software via Rietveld refinement, are shown in Table 2. A cross-check with XRD quantifications via G-factor method validated these results (as presented in Table 2) with only slight differences for hydrate phases and clinker amount. Furthermore, we found out that nearly all mixing water (water to cement ratio (w/c) = 0.6) is incorporated into hydrate phases taking the mineralogical composition, amount of CAC and the following hydration reactions into account:



Table 2: Calculated crystalline phase contents of CAC-Ceramic Composite (CCC) after Rietveld Refinement between 10 and 40 °2 θ (errors within digit). The last column shows quantification results obtained with G-factor analysis for comparison.

Mineral name	CAS notation	Amount [wt%]			
		RT	150 °C	300 °C	RT G-factor
Corundum	α -A	72.8	73.3	89.1 \pm 0.1	75 \pm 1.9
Gibbsite	γ -AH ₃	13.5	12.9	-	15.8 \pm 0.3
Katoite	C ₃ AH ₆	8.9	8.0	-	9.6 \pm 0.1
Diaoyudaoite	β -A	1.7	1.9	3.5	1.2 \pm 0.2
Krotite	CA	< 1	< 1	-	< 1
Grossite	CA ₂	3.1	3,6	4.8	< 1
Mayenite	C ₁₂ A ₇	-	-	2.6	-

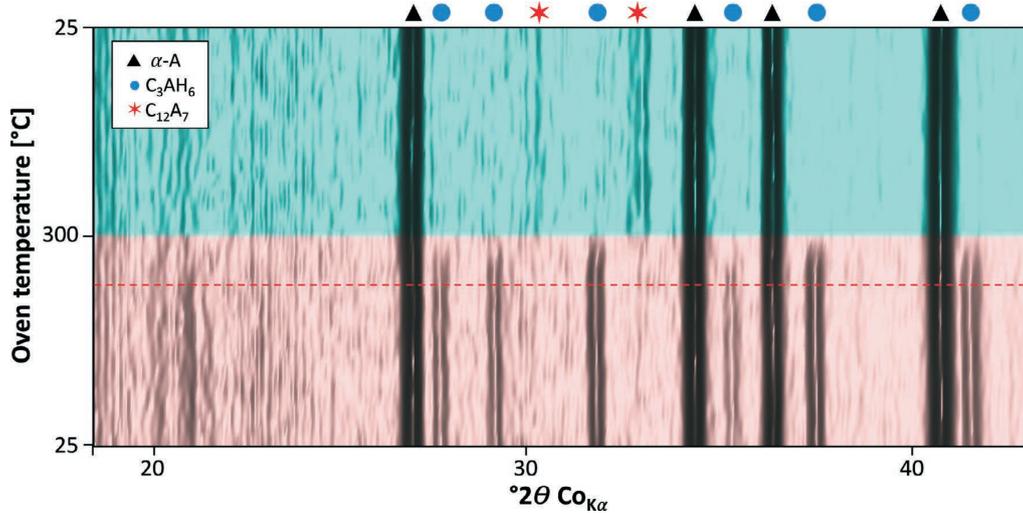


Fig. 6: 2D-plot of the phase evolution of a CCC during heating and cooling, measured with *in-situ* μ -XRD²-DTA.

Fig. 6 illustrates the result of the *in-situ* μ -XRD²-DTA measurements concerning the phase evolution during heating to 300 °C and subsequent cooling. Owing to the short measurement times, it is not possible to differentiate between γ -AH₃ and C₃AH₆ during the experiment. Nevertheless, taking Fig. 5 and the C₃AH₆ peak evolution into account, dehydration starts above 150 °C for both phases. The CCC dehydration occurs starting from a temperature of about 210–220 °C, resulting in the formation of C₁₂A₇ as reported in ²². Thus, X-ray diffraction alone is not sufficient for the determination of the exact starting temperature of the dehydration.

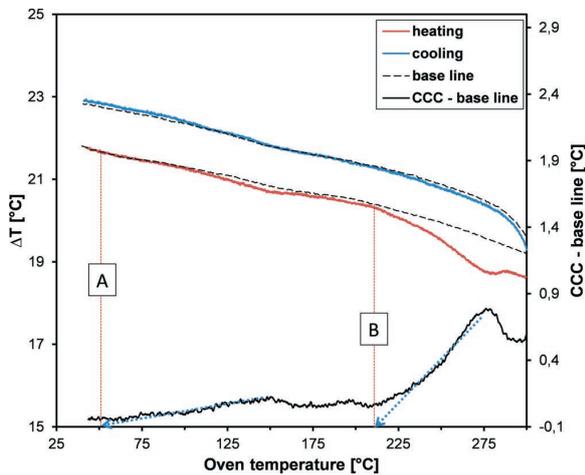


Fig. 7: DTA trace (red) measured with *in-situ* μ -XRD²-DTA. Points A and B indicate the extrapolated starting temperature T_e of the two observed endothermic reactions (black). The dashed line gives the base line.

In addition, the extrapolated starting temperature (T_e), giving reasonable values for the start of a reaction from DTA traces, was identified by subtracting the base line from the DTA trace. The tangent of the inflection point was extrapolated to the base of each reaction peak mark T_e . Correlating the phase evolution with the simultaneously measured DTA trace proves a T_e of 210–220 °C for the

start of dehydration (Fig. 7 - point B). This type of reaction is endothermic.

Previously, another endothermic reaction occurred between RT and the dehydration of hydrate phases (Fig. 7 - point A). Unfortunately, it is not possible to determine a certain temperature for this first dehydration, due to the broad peak of this endothermic reaction. Nevertheless, there is no phase transformation in this first temperature regime present in the simultaneously recorded X-ray patterns (see Fig. 6). It is also important to notice that during cooling no reaction occurs. Thus, CCC dehydration is irreversible. XRD analysis of CCC samples that were tempered at 300 °C and subsequently stored for a few weeks at ambient conditions verified this fact. Therefore, we used the second measurement of the same sample as the DTA base line.

Finally, it is obvious that the progress of relative and absolute humidity changes slopes significantly at the same temperatures of the DTA trace (Fig. 8 - points A and B). Therefore, changes in humidity indicate dehydration processes in CCC. The impact of different humidity values on the phase evolution of CAC ceramic composites will be evaluated in future studies.

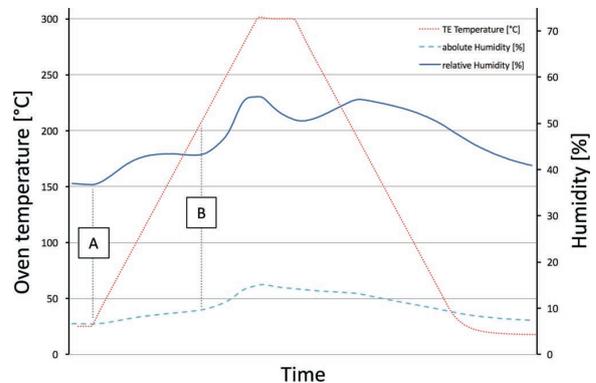


Fig. 8: Humidity values from the *in-situ* μ -XRD²-DTA measurement plotted with the temperature of the thermoclement (TE) (dashed red) also named as oven temperature. Points A and B correlate with T_e indicated in Fig. 7.

IV. Discussion

1. Microstructure

SEM images show that a dry grinding and polishing process combined with ion etching is a suitable preparation technique for CCC, as they do not destroy any feature of the microstructure. Neither crystalline phases, nor pores are adversely affected in a negative way, even in the nm scale. Nevertheless, pore areas have to be evaluated carefully, due to redeposition effects, which can occur after ion etching.

Concerning EDX-Mapping on CCC samples, it has to be pointed out that a distinction between matrix and fillers or in some areas between CA and CA₂ clinker is limited. This fact results from the EDX resolution being too low combined with the very fine-grained microstructure of CCC. Further research with advanced detector and SEM equipment may improve quantitative microstructure analytics on CCC.

All changes in the microstructure of CCC occurred between 150 °C and 300 °C. The results mainly correlate with observations in CAC-based materials. Nevertheless, it is reported for the first time for the uniquely processed μ -scaled material. Hence, for the use as an encapsulating material for electronic packaging the behavior in this particular temperature regime will be very interesting. Relevant material properties, like electrical resistance or mechanical strength, will change, because porosity increases by about 5 vol% and because micro-crack formation occurs above 150 °C. Especially the open porosity as described in cement literature leads to permeability and hygroscopic effects^{23,24}. Finally, the dehydration behavior (as discussed in-depth in IV.2) will have an impact on functionality and further development of these cement-ceramic encapsulation materials.

2. Dehydration behavior

In-situ coupled μ -XRD²-DTA and ex-situ XRD results are in good agreement with the observed temperature-dependent changes in microstructure. Complete dehydration of the CCC starts at about 210–220 °C (see Fig. 6 and Fig. 7), a temperature regime where also porosity changes and micro-cracks occur. Therefore, both effects (increased porosity and micro-crack formation) can be correlated with dehydration at 210–220 °C and the smaller volume of dehydrated phases in the composite. Rouquerol *et al.* support this correlation, as they found out that dehydration of gibbsite increases its porosity²⁵.

For gibbsite, the main hydrate phase of CCC, thermal decomposition has been studied for decades, since it is of importance for the Bayer-process and the alumina production. In general, gibbsite transforms to either boehmite or directly to χ -Al₂O₃ with the release of water, which depends on time, water vapor pressure of the atmosphere and grain size. That is the reason for the variety of different temperature regimes reported for the dehydration of gibbsite. Fine-grained gibbsite for example dehydrates directly to χ -Al₂O₃ at 280–300 °C with rapid heating, while hydrothermal conditions cause a reaction to boehmite at 300 °C. Together with results, which consider a decomposition of gibbsite starting at 140 °C, a temperature regime

from 140 to 350 °C is conceivable^{22,26,27}. The DTA traces of the stable, converted CAC paste from Rouquerol (illustrated in Fig. 9) show trends of endothermic reactions similar to our CCC (measured with *in-situ* μ -XRD²-DTA). However, they disregard the first (blue) section, where the gibbsite dehydration should already start. Adding all sections to both DTA traces, a correlation to CCC could identify a gibbsite dehydration from 210 °C to 280 °C and a katoite dehydration from 280 °C to 300 °C.

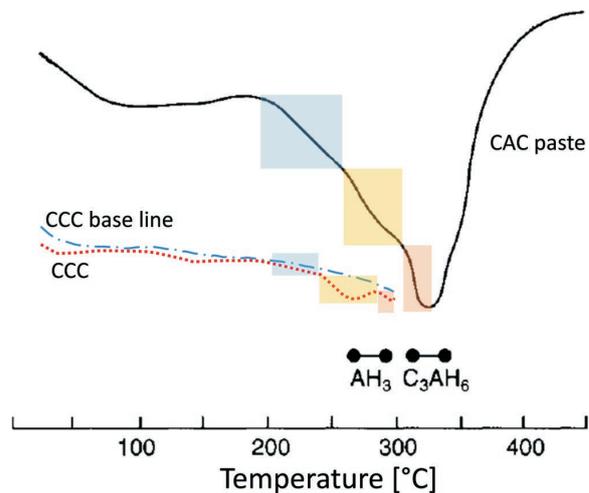


Fig. 9: DTA traces of CAC paste (DTA) and CCC (*in-situ* μ -XRD²-DTA) (after Newman and Choo²⁴).

Evaluating the complete method of *in-situ* μ -XRD²-DTA, a general offset, XRD-to-DTA offset and a mismatch of about 10 °C due to measurement times of 120 s with a ramp rate of 5 K/min. have to be taken into account. Therefore, it can be assumed that dehydration starts a little bit earlier at about 180–200 °C. DSC and TG-MS measurements of the same CCC support this assumption and CCC dehydration starting between 180–200 °C is in agreement with the discussed literature of the previous passage.

Furthermore, Fig. 6 reveals the end of dehydration (for both phases: gibbsite (γ -AH₃) and katoite (C₃AH₆)) at about 300 °C, which finally spans a temperature regime from 180 to 300 °C for the complete dehydration of both CCC hydrate phases. As Fig. 7 and Fig. 8 show complete gibbsite and katoite dehydration, starting above 200 °C (Point B), one more endothermic reaction is visible (Point A). This reaction starts above RT and can be correlated to the removal of free water, which needs more energy depending on time and pore size.

In contrast to materials containing significant amorphous amounts, the comparison of quantification via the G-factor method and Rietveld refinement showed no significant difference in phase contents for the CCC (Table 2). The slightly different amounts of CA and CA₂ correlate with heterogeneity, which can be observed in the microstructure of CCC (Fig. 2 and Fig. 3). The difference of about 3 wt% for gibbsite (see RT vs. RT G-factor in Table 2) is still in the error range of such a CCC, because quantification of the same material on different spots resulted

in about 16 wt% of gibbsite. Furthermore, the crystallinity of gibbsite is quite low and different structure models were used, which might also lead to different quantification results. Therefore, both methods are suitable to determine the quantitative phase content of a CAC ceramic composite.

3. Consequences for electronic packaging

Taking all aspects of IV.1 and IV.2 into account, the developed cement-ceramic encapsulation material (CCC) can be applied for passive electronic components (coil or transformer) with reduced size and high power density already at this stage of development. These components operate at low temperatures up to 150 °C and should not cause any dehydration or microstructural changes in CCC. Additionally, first over-voltage and thermal resistance tests on passive components support this assumption.

Si semiconductors encapsulated with CCC operating at about 180–200 °C should also not influence the microstructure or phase content of the encapsulant. Although, the lower volume resistivity of CCC (see Table 1) has to be considered in terms of electronic isolation and reliability. Therefore, current investigations on ion-migration and chemical interactions between CCC and the chip surfaces will identify the mechanisms for possible enhancements or limitations with the application of CCC encapsulation material. Qualification tests, like measuring the influence on surface insulation resistance (SIR)²⁸ and reverse bias under high temperature and humidity (HTRB and H³TRB)^{29,30,31} are therefore part of ongoing research work. Also power cycling tests (PC), simulating the real use condition of electronic devices, will be conducted²⁹. Thus, it is possible to evaluate the reliability of the composed electronic system by repeatedly turning the devices on and off under defined conditions, until the end of life.

The applicability of CCC on wide bandgap semiconductors like SiC or GaN above 210 °C have to be evaluated in terms of measures against reliability issues by dehydration or porosity. Therefore, above-mentioned qualification tests should reveal critical aspects for wide bandgap power electronic devices.

V. Conclusions

With coupled measurements of DTA and μ -XRD² and the needed time and temperature resolution, it was possible to observe the irreversible dehydration process of the presented cement-ceramic encapsulation material for the first time. These data correlate with the observations on porosity and microstructure evolution up to 300 °C. Furthermore, *in-situ* μ -XRD²-DTA revealed a stable system up to nearly 180–200 °C. Beyond this temperature, dehydration and increased porosity by micro-crack formation have to be considered in CCC development for electronic applications in this temperature regime.

Future electronic devices equipped with SiC or GaN semiconductors and small passive components with increased power density and heat stresses, need a robust and highly thermally conductive encapsulation compound. The developed calcium aluminate cement ceramic com-

posite introduces a new material class, which exhibits enhanced thermal properties and simplified processing compared to common filled epoxy resins or silicone gels. The μ m-scaled material and its special processing above 60 °C overcome the known problems associated with conversion in CAC-based systems, by means of immediate formation of stable hydrates.

Therefore, evaluating electrical, chemical and thermo-mechanical aspects of CCC is part of current research. Especially, typical qualification tests under distinct atmospheric conditions with different humidity and temperature (SIR, HTRB, H³TRB and PC) will be considered and compared to state-of-the-art encapsulants.

Beside all advantages of the novel cement-ceramic encapsulation material, the discussed results revealed critical aspects for the application on semiconductors and at temperatures above 210 °C. Finally, the correlation between quantitative phase content, electrical and thermo-mechanical properties has to identify the key parameters for future electronic packaging with CAC ceramic composites and the role of CCC in the ceramic research community.

Acknowledgement

We would like to thank Robert Bosch GmbH and its corporate research sector, where the CAC ceramic composite (CCC) has been developed during the doctoral study of Stefan Kaessner. Especially we express our gratitude to Georg Hejtmann and his CR/ARM2 project team for supporting and discussing this work. We are very thankful for the financial support by Germany's Federal Ministry of Education and Research and the granted publicly financed project "ReLEEB" (16EMO0223K).

For the help and development of advanced preparation processes for CCC microstructure analysis, we like to mention the great work of Ulrike Taeffner and Ingrid Wuehrl from the Corporate Analytics at Robert Bosch GmbH. For the successful completion of this paper, we also appreciated the helpful advice of the reviewers.

Finally, we want to thank Prof. Thomas A. Bier and Sandra Waida for MIP measurements on the CCC and for sharing their knowledge on CAC.

References

- 1 Ohara, K., Masumoto, H., Takahashi, T., Matsumoto, M., Otsubo, Y.: A New IGBT Module with Insulated Metal Baseplate (IMB) and 7th Generation Chips. In: Proceedings of PCIM Europe 2015. Nuremberg, Germany, 2015.
- 2 Asada, S., Kondo, S., Kaji, Y., Yoshida, H.: Resin Encapsulation Combined with Insulated Metal Baseplate for Improving Power Module Reliability. In: PCIM Europe 2016. Nuremberg, Germany, 2016.
- 3 Stosur, M., Sowa, K., Piasecki, W., et al.: Encapsulation of power electronics components for operation in harsh environments, *Arch. Electr. Eng.*, **66**, [4], 855–866, (2017).
- 4 Yao, Y., Lu, G.-Q., Chen, Z., Boroyevich, D., Ngo, K.D.T.: Assessment of encapsulants for high-voltage, high-temperature power electronic packaging. In: IEEE Electric Ship Technologies Symposium (ESTS). Alexandria, Virginia, USA, 2011.
- 5 Parr, C., Simonin, F., Touzo, B., Wohrmeyer, C., Valdelièvre, B., et al.: Impact of calcium aluminate cement hydration upon the properties of refractory castables, *J. Tech. Assoc. Refract.*, **25**, 78–88, (2005).

2018

Novel Cement-Ceramic Encapsulation Material for Electronic Packaging

9

- 6 Pöllmann, H.: Calcium aluminate cements - raw materials, differences, hydration and properties, *Rev. Mineral. Geochem.*, **74**, [1], 1–82, (2012).
- 7 Seligmann, P., Greening, N.R.: New techniques for temperature and humidity control in X-ray diffractometry, *J. PCA Res. Dev. Lab. 4, PCA Res. Dept. Bull.*, **143**, 2–9, (1962).
- 8 Jones, F.E., Roberts, M.H.: The System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 25 °C (en), *Build. Res. Stat.*, Current Paper Res. Ser. 1, 27, (1962).
- 9 Smolczyk, H.-G.: Evaluating CAC concrete with X-ray analysis, in German, *Betonstein-Ztg.*, **30**, 573–579, (1964).
- 10 Mishima, K.: Relation between the Hydration of Alumina Cement Mortars and their Strength in the Early Ages. In: 5th International Congress on the Chemistry of Cement, Tokyo, Japan, 1968.
- 11 Locher, F.W.: Cement: Principles of production and use, in German, Verl. Bau und Technik, Düsseldorf, 2000.
- 12 Wang, Y., Li, X., Zhu, B., Chen, P.: Microstructure evolution during the heating process and its effect on the elastic properties of CAC-bonded alumina castables, *Ceram. Int.*, **42**, 11355–11362, (2016).
- 13 Han, B., Wang, P., Ke, C., Yan, W., Wei, Y., *et al.*: Hydration behavior of spinel containing high alumina cement from high titania blast furnace slag, *Cement Concrete Res.*, **79**, 257–264, (2016).
- 14 Maaroufi, M.-A., Lecomte, A., Diliberto, C., Francy, O., Le Brun, P.: Thermo-hydrous behavior of hardened cement paste based on calcium aluminate cement, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**, 1637–1646, (2015).
- 15 Lee, W.E., Vieira, W., Zhang, S., Ahari, K.G., Sarpoolaky, H., *et al.*: Castable refractory concretes, *Int. Mater. Rev.*, **46**, 145–167, (2001).
- 16 Klaus, S.: Quantification of CA hydration and influence of its particle fineness during early hydration of calcium aluminate cement, Dissertation, University of Erlangen-Nuremberg, Erlangen, Germany, 2015.
- 17 Goetz-Neunhoffer, F.: Models for the hydration kinetics of calcium aluminate cement with calcium sulfate from a crystal-chemical and mineralogical point of view, in German, Erlanger Forschungen/Reihe B, Naturwissenschaften und Medizin, Erlangen, Germany, 2006.
- 18 Berthold, C., Presser, V., Huber, N., Nickel, K.G.: 1 + 1 = 3: coupling $\mu\text{-XRD}^2$ and DTA, new insights in temperature-dependent phase transitions, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **103**, 917–923, (2011).
- 19 O'Connor, B.H., Raven, M.D.: Application of the rietveld refinement procedure in assaying powdered mixtures, *Powder Diffr.*, **3**, 2–6, (1988).
- 20 Jansen, D., Goetz-Neunhoffer, F., Stabler, C., Neubauer, J.: A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration, *Cement Concrete Res.*, **41**, 602–608, (2011).
- 21 Funk, J.E., Dinger, D.R.: Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions: Applied to Ceramic Manufacturing. Springer US, Boston, USA, 1994.
- 22 Telle, R., Salmang, H., Scholze, H.: Keramik: Mit 132 Tabellen (Ceramics: With 132 tables). 7th ed., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 260, 2007.
- 23 Reichling, K.: Determination and evaluation of the electrical concrete resistivity using geophysical methods, in German, 1st ed. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2015.
- 24 Wilkosz, D.E., Young, J.F.: Effect of moisture adsorption on the electrical properties of hardened portland cement compacts, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1673–1679, (1995).
- 25 Rouquerol, J., Rouquerol, F., Ganteaume, M.: Thermal decomposition of gibbsite under low pressures. II. formation of microporous alumina, *J. Catal.*, **57**, 222–230, (1979).
- 26 Newman, J., Choo, B.S.: Advanced Concrete Technology 1: Constituent Materials. 1st ed. Elsevier Professional, 2/9, 2003.
- 27 Saalfeld, H.: Structures of hydrargillite and the intermediate phases during dehydration, in German, *N. Jb. Mineral. Abh.*, **95**, 1–87, (1960).
- 28 IPC-TM-650, 2.6.3.3: Surface Insulation resistance, fluxes, International Standard, 2004
- 29 IEC 60747–9:2007: Semiconductor devices - Discrete devices – Part 9: Insulated-gate bipolar transistors (IGBTs), International standard, VDE Verlag, 2007.
- 30 IEC 60749–5:2017: Semiconductor devices - Mechanical and climatic test methods - Part 5: Steady-state temperature humidity bias life test, International Standard, VDE Verlag, 2017.
- 31 ZVEI LV324: Qualification of power electronic modules for components of motor vehicles, Edition 2014–02.

2018 IEEE 68th Electronic Components and Technology Conference

Material characterization of advanced cement-based encapsulation systems for efficient power electronics with increased power density

B. Boettge¹, F. Naumann¹, S. Behrendt², M. G. Scheibel³, S. Kaessner^{4,5}, S. Klengel¹, M. Petzold¹, K. G. Nickel⁵, G. Hejtmann⁴, A.-Z. Miric³, R. Eisele²

¹Fraunhofer Institute for Microstructure of Materials and Systems IMWS, 06120 Halle, Germany

²FuE-Zentrum Fachhochschule Kiel GmbH, 24149 Kiel, Germany

³Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, 63450 Hanau, Germany

⁴Robert Bosch GmbH, 71272 Renningen, Germany

⁵University of Tuebingen, Geosciences, Applied Mineralogy, 72074 Tuebingen, Germany

bianca.boettge@imws.fraunhofer.de

Abstract—The paper introduces novel phosphate cement- and calcium aluminate cement-based material systems with enhanced thermal, mechanical and thermomechanical properties for the encapsulation of power electronic devices and modules. These materials are aiming at improving the high-temperature operation potential of power electronic systems and thus, to promote a successful application of wide bandgap power devices in power electronics. The main focus of the study consists in a thorough material characterization of the novel cement-based encapsulants including high resolution microstructural analysis combined with a modelling approach to support material design optimization. A second task consists in the analysis of interactions of the encapsulants with the electronic material interfaces, e.g. the top-side metallization of power semiconductors, substrate metallizations and bonding wires. Furthermore, power cycling tests coupled with a comprehensive failure analysis have been carried out comparing IGBT power modules with standard silicone gel encapsulation and cement-based encapsulation. The results highlight the potential of the novel cement-based encapsulants on reliability improvements at high-temperature operation.

Keywords- Automotive and power electronics packaging; high-temperature electronics; failure analysis techniques and materials characterization; materials for harsh environments; cement-based encapsulation

I. INTRODUCTION

Miniaturization and a corresponding increase in power density are major trends in power electronics targeting at optimum efficiency of power electronic systems during industrial application. In addition, the current development trend in automotive electronics industry characterized by an increasing market introduction of hybrid and electric vehicles is pushing the requirements for power electronic components regarding high-temperature robustness, system integration capabilities, reliability and cost efficiency [1]. In this context, wide band gap (WBG) power semiconductors, such as silicon carbide (SiC) and gallium nitride (GaN), play an important role as they have the capability to process electric power at higher voltages and temperatures with smaller die areas and less power losses [2, 3]. These characteristics do not only result in superior power conversion efficiency but enable significantly reduced

volumes also at system level, due to decreased cooling requirements and smaller passive components, also contributing to overall lower costs. However, reduced device sizes and higher switching frequencies are accompanied by an increased power loss density of WBG-semiconductors resulting in increased operation temperatures of up to more than 200 °C. Thus, several material and design innovations in WBG power module packaging are under development to realize the required robustness and reliability properties, and to promote a successful industrial application of WBG power semiconductors [4]. In particular, currently applied encapsulation materials such as epoxy compounds and silicon gels can only be used for maximum operation temperatures of up to about 175 °C but will deteriorate at higher temperatures of more than 200 °C due to thermal degradation effects. Consequently, a further increase in power electronics efficiency and reliability at high-temperature operation can only be achieved by novel encapsulation materials with higher temperature stability, improved heat conductance and adapted thermomechanical properties [5]. As a consequence, also inorganic materials such as calcium aluminate cements (CAC) and phosphate cements (PC) promising an intrinsically high thermal stability are currently under evaluation. This material class seems to represent an attractive option provided that the reliability-affecting properties such as thermal conductivity, thermomechanical stability, insulation capability or chemical inertness can be accordingly adapted to the requirements of power electronic components.

The cement materials introduced in this paper are intended to withstand operation temperatures of up to 300 °C and to achieve a thermal conductivity of 5 to 10 W/(m*K) (compared to prior requirements of < 2 W/(m*K)) while minimizing thermomechanical stresses on the power semiconductor devices due to adapted coefficients of thermal expansion. The main focus of the presently running research activities consists in a thorough material characterization of the new encapsulants including high resolution microstructural analysis and the characterization of the thermomechanical behavior based on mechanical testing and micromechanical material modeling. A second task consists in the analysis of interface reactions of the cement-based systems with common electronic materials, e.g. the

aluminum (Al) top-side metallization of power semiconductor devices, the copper (Cu) metallization of direct copper bonded (DCB) substrates, and Al bonding wires. Within this paper, specific focus is given to present the analysis and modelling methodology and to discuss the currently derived experimental results with respect to the developments planned in future. Furthermore, first power cycling tests combined with comprehensive failure analysis have been carried out on IGBT power modules comparing both standard silicone gel and cement-based encapsulation. These preliminary results indicate a superior reliability potential of the new encapsulation approach.

II. NOVEL CEMENT-BASED ENCAPSULATION SYSTEMS

Most polymeric materials, such as epoxies and silicones exhibit limited thermal stability based on their respective bond dissociation energies. To overcome these limitations, thermodynamically more robust electrically insulating materials, such as ceramics and minerals can be considered for application. However, processing of such materials typically requires high sintering temperatures far beyond the thermal limitations of semiconductor and electronic packaging materials. One of the technically applied exceptions is given by hydraulic binder systems, better known as cements. These materials have also a ceramic-like microstructure but can be formed at ambient temperature. Cements are formed from readily soluble starting materials (cement clinker) that harden under water uptake due to lower solubility of the formed water-containing phase. This water-containing phase forms needle-like crystals in the cement clinker grains that grow together forming a water-resistant hardened material after complete solidification [6]. Most cement systems, such as Portland cement, result in high pH-values. As a consequence, cements may form a chemically reactive medium resulting in a high risk of unwanted interface reaction for metal contact materials, such as the aluminum of the semiconductor conducting system. Consequently, compatibility to the electronic components to be encapsulated is one of the major challenges during the development of cement-based systems for power electronics.

A. Phosphate cement (PC) based encapsulants

Phosphate-bonded cement, well known for example in dental applications, is formed by the reaction between an acid, such as phosphoric acid or hydrogen phosphate salts with a base, commonly a metal oxide. The reaction results in the formation of insoluble hydrated salts upon water uptake as reaction products [7]. The choice of the metal oxide strongly depends on its reactivity and defines the application and processing properties, such as the rheology and reaction time of the respective cement paste. Commonly used metal oxides are zinc oxide and magnesium oxide. The final cement phases require high solubility products, such as Newberite ($\text{MgHPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$) as the main phase in magnesia phosphate cements [8]. In addition, chemically robust fillers are added to the cement to create a composite and to allow a fine-tuning of the material properties, such as coefficient of thermal expansion (CTE), thermal conductivity and material density. Further adjustment of the cement paste properties is

performed by special additives, such as setting retarders and superplasticizers. Furthermore, specialized adhesion promoters are added to control the interaction of the hardened material with functional surfaces of the electronic components, such as chip and substrate metallizations.

B. Calcium aluminate cement (CAC) based encapsulants

A second -more technically common- cement type to be considered is based on calcium aluminate cement (CAC). CAC is characterized by its fast setting properties and chemical and thermal resistance [9]. CAC in combination with alumina is mainly applied for refractories and is also part of according research work [10-12]. The specifically developed CAC-based encapsulation material investigated in this study represents a novel type of μm -scaled composite, containing small amounts of CAC and fine-grained alumina filler, thus forming a CAC-ceramic composite (CCC). First detailed investigations on the thermal behavior and microstructure evolution of CCC are subject of a recently submitted publication [13]. The CCC material is processed at temperatures of about 60 °C, forming stable hydrate phases via cement hydration reactions [14]. Comparable to PC-based systems, the CAC material sets at higher pH-values and needs to be adapted with respect to potential corrosion effects with metallization and packaging contacts. A comparatively high thermal conductivity of above 5 W/(mK) provides high temperature application potential also for passive electronic components, such as for miniaturized transformers and coils. Furthermore, gap filling capabilities of up to 10 μm and perfect flowability represent advantages in comparison to other encapsulants, such as silicones or epoxies. Similar to PC-based cement encapsulants, the material properties and the rheological behavior can be fine-tuned by the type of fillers and suitable additives.

III. MATERIALS AND METHODS

A. Test specimen and test conditions

Within the paper, three types of test specimen were used for the different research objectives. The following chapters describe the used types of samples and the related main investigation topics.

1) *Bulk material samples:* Figure 1 shows the sample geometry type with a CCC-specimen on the left and a PC-specimen on the right. These samples were used to study the microstructure of the cement-based materials by cross-section analysis using high resolution scanning electron microscopy (SEM) and by computer tomography (CT) X-ray inspection. As the image contrast and the quality of the CT X-ray analysis depends on the differences in absorption coefficients and the absorption length during X-ray propagation the sample size had to be accordingly adapted to provide optimum analysis conditions [15]. On that account bulk samples of both materials were produced by sawing with samples size of about 3 mm x 3 mm x 1.5 mm.



Figure 1. Material samples of CCC (left) and PC (right) based encapsulation systems.

2) *Test vehicles*: Special test vehicles were assembled to investigate the potential chemical and electrochemical interactions of the cement-based encapsulants with the electronic components, particularly the contact interfaces of power modules. The test vehicles consist of a diode or an IGBT soldered or sintered to a direct copper bonded (DCB) substrate. Subsequent to the die-attach process, the top-side of the power semiconductor was contacted by aluminum wire bonding and then encapsulated by different cement-based material systems. Figure 2 shows exemplarily a half-encapsulated test vehicle with a soldered power diode on a DCB substrate and Al bonding wire top-side contact.

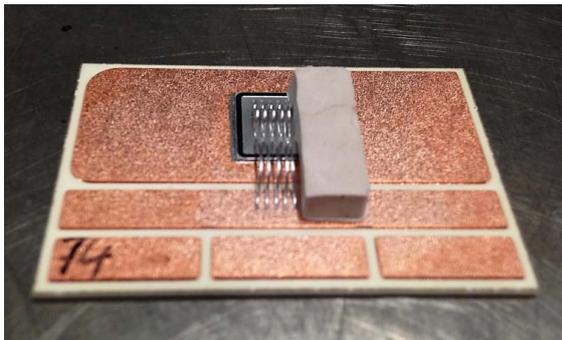


Figure 2. Half-encapsulated test vehicle, showing the silicon diode soldered to a DCB substrate and connected by aluminum wire bonding.

To study the possible interface reactions under different loading conditions, the test vehicles were investigated directly after the encapsulation process and additionally after reliability testing including High Temperature Reverse Bias (HTRB) and High Humidity High Temperature Reverse Bias (H^3TRB) testing.

The HTRB test is conventionally used to evaluate the top side isolation properties of the semiconductor. Its main objective consists in studying potential effects due to ionic impurities within these structures. The acceleration in testing by both high temperature and the electrical field is due to a higher mobility rate of the ions while the electric potential provides an increased driving force for ionic migration. These high stress effects could even result in the

destruction of the device [16]. The tests were performed at the maximum blocking voltage of the IGBT at 600 V [17] and at a temperature of 150 °C.

The H^3TRB test is designed to determine any deterioration effects on the isolation of non-hermetic devices under the constant influence of humidity. Degradation effects are triggered by moisture vapor penetrating through the isolating materials. Common failure mechanisms that occur under this harsh environment are surface corrosion as well as ionic migration that were also in focus of the present investigation. During the tests, the samples were stored inside a climate chamber to apply the required relative humidity of 85 % at a temperature of 85 °C while a maximum blocking voltage of 80 V was used [18]. Failures were defined by detecting an increase in leakage current of more than 100 % compared to its initial value [19].

3) *Mini power modules (MiniPIM)*: To investigate the thermomechanical behavior of cement-based encapsulants close to real application conditions, and to provide a more detailed understanding of relevant failure risks, mini power modules (MiniPIM) were produced and stressed by power cycling tests. The mini modules are typical frame modules of the “MiniPIM”-series produced by Danfoss Silicon Power consisting of two DBC substrates, soldered onto a standard copper baseplate. Each substrate contains two IGBTs and two diodes which are attached by a solder joint and contacted on the top-side by Al-wire bonding. Figure 3 shows exemplarily a MiniPIM power module with complete phosphate cement-based encapsulation.



Figure 3. Mini power module (MiniPIM) for power cycling tests.

Prior to encapsulation, one of the semiconductors per substrate was electrically separated, so only one of the two IGBTs was stressed during the power cycling test. Thus, the electrically isolated IGBT remains as reference in close vicinity to the tested device.

The power cycling test simulates the real use condition of power electronic devices and evaluates the reliability of the composed electronic system. During testing the devices are turned on and off repeatedly under defined conditions,

until the end of life (EOL) of the devices [17]. A common failure mechanism of standard power modules with silicone gel encapsulation consists in wire bond lift-offs. This failure mode is caused by the thermomechanical-induced displacements within the soft-gel encapsulants. In the context of this study this test was performed to analyze the impact of cement based encapsulants, on the thermomechanical reliability properties of the investigated power modules. On that account, six power modules with standard silicone gel encapsulation were test in comparison to three power modules with PC cement-based encapsulation. Short power cycles (PC_{sec}) were performed, using the parameters given in TABLE I. on a TLW23 test bench (Schuster Elektronik GmbH, Herzogenaurach, Germany).

TABLE I. PARAMETERS OF POWER CYCLING TEST

t_{on} [s]	t_{off} [s]	I_{pulse} [A]	$T_{j,min}$ [°C]	$T_{j,max}$ [°C]	ΔT [K]	T_m [°C]
1	8	100	20	150	130	85

B. Material characterization

For material characterization, non-destructive and destructive material characterization methods were applied as described in the following section. Prior to analysis, part of these methods had first to be adapted to the complex material characteristics of the novel cement-based encapsulants.

1) *Analysis of the microstructure:* The microstructural characteristics of the cement-based material systems, such as filler size and filler distribution, pores, voids or cracks, have a high impact on the resulting thermal, mechanical and thermomechanical properties. On that account, 2D and computer tomography (CT) X-ray inspection using a nanomex system (General Electric Sensing & Inspection GmbH previously Phoenix, Wunstorf, Germany) was applied to investigate the microstructure of material samples. For quantitative data evaluation, the program VGStudio MAX 3.0 (VolumeGraphics GmbH, Heidelberg, Germany) was used. Furthermore, X-ray inspection was used to provide information on the quality of test vehicles and miniPIM modules. Beside non-destructive analysis, cross sections of all three specimen groups were prepared to get detailed information on the cement matrix microstructure for the material samples and on the interface reactions and particular failure modes after specific electrical testing for the test vehicles and miniPIM modules. Samples were embedded in fluorescent epoxy resin (Struers, Willich, Germany) and prepared by stepwise metallographic grinding and polishing steps. The produced cross sections of the material samples were additionally argon ion-milled using a JEOL cross section polisher (JEOL GmbH, Freising,

Germany) to obtain maximum surface quality allowing to differentiate between the phases of the cement-matrix and the different filler particles. The optical inspection of the cross sections was carried out using a light optical microscope Leica DMRXE and the digital microscope DVM6A (Leica Microsystems, Heerbrugg, Switzerland). For high resolution analysis of specific interfaces scanning electron microscopy (SEM) using a Zeiss Supra-55 VP (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Germany) was applied.

2) *Microstructural simulation for material design:* In addition to experimental analysis also modelling of the microstructure effects on the functional material properties was performed. This simulation approach was implemented in the study to provide a more rapid screening of the influence of different filler particles and other structural features, such as pores or voids, on the resulting thermal, mechanical and thermomechanical characteristics as a function of cement composition and processing. Thus, the approach aims at supporting and accelerating the material development and microstructure design optimization by reducing the time of development and the experimental efforts. For this purpose, a Finite Element based homogenization tool Digimat-FE [20] was used to generate representative volume elements (RVE) of specific cement-based encapsulants with defined filler contents. Based on these models a screening of the influence of different filler particles, filler sizes and distributions on the CTE, the thermal conductivity and on Young's modulus of the resulting encapsulation materials was carried out.

However, for modeling the specific cement-based encapsulants also several material input-parameters are needed. Geometric size, form and distribution data of the encapsulants' microstructure were derived from high resolution optical and SEM microstructural analysis. Material properties of the containing fillers and of the matrix material, including different cement-phases, have been either taken from supplier's information or have been determined by detailed material characterization efforts within this investigation. In particular, the required temperature- dependent mechanical filler properties were derived from nanoindentation experiments using an Agilent Nano Indenter G200 with an XP transducer, and a heating stage option. Further data include CTE, young's modulus and thermal conductivity measured at different hydration states of the cement with details to be published elsewhere. The applied combination of mechanical testing and theoretical modelling by finite element (FE) simulations will, in addition to supporting the material design and system development, also form an advantageous base to future investigations of the reliability and lifetime characteristics of power electronic modules with cement-based encapsulation.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. Microstructure of cement based encapsulants and material design

In this chapter, the methodology in combining experimental microstructural analysis and microstructure design modelling will be presented for the example of a CCC-based material system. To understand, and furthermore even to predict the correlation between microstructure and material properties, such as CTE, young's modulus and thermal conductivity, detailed information on the composition of the cement matrix, on used filler particles, and the related particle size distribution, as well as on the present voids and its size distribution is required. These data have partially been taken from supplier information [13] but have been in addition, experimentally determined by reflected light microscopy and SEM cross section analysis as well as by 3D X-ray computer tomography.

1) *Microstructural parameters:* To demonstrate the methodology, Figure 4 gives an example of the image processing procedure to derive an according quantification of the microstructural properties from 2D cross sections for a specific cement formulation. On the left of Figure 4 the original SEM image of a cross section analysis is shown. The image in the middle represents the resulting binarized objects of the SEM image, and the image on the right of Figure 4 represents the identification of the filler size distribution and aspect ratios by statistical evaluation.

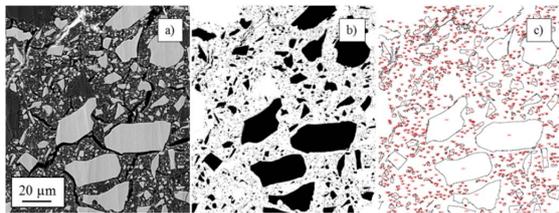


Figure 4. Estimation of the filler size distributions by 2D-microstructural analysis: a) SEM image of the cross section, b) binarization of the SEM image by digital image processing, c) statistical evaluation of filler sizes

In addition, CT X-ray analysis was used to quantitatively assess properties related to porosity and voids but also to the distribution of larger particle sizes. Figure 5 shows exemplarily the result of a CT X-ray analysis and the related data evaluation. Image processing tools have been applied to separate a specific part of the filler size distribution for better quantification of the microstructure.

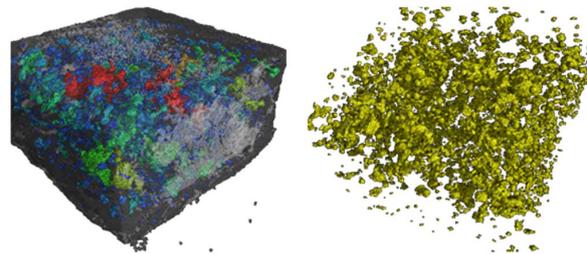


Figure 5. CT X-ray analysis: a) 3D representation of the filler size distribution, b) Separation of one filler size group

For the material under consideration, the experimental data suggested a superposition of three different filler size distributions I-III, as shown in Figure 6. Each of the single distributions could be approximated by different normal- and uniform distribution density functions. The image on the right of Figure 6 shows a generated representative volume element (RVE) of the defined filler content with different collars for each filler distribution function (I-III).

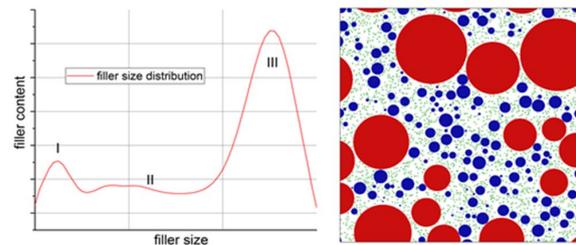


Figure 6. Size distribution of the filler particles (left) and the resulting RVE (right) of a CAC-based material system.

2) *Microstructural simulation for material design:* The general approach of microstructural simulation of cement-based encapsulants is illustrated in Figure 7 for a RVE representing the particular case of a filler content of 50 % and a porosity of 10 %. Using the Finite Element based homogenization tool Digimat-FE [19], a global loading is applied to the specific RVE, and the calculated response can be used to estimate the resulting material properties. In the particular case of Figure 7 a mechanical displacement was applied to the RVE allowing to determine the homogenized reaction force of the element. As a result, information on material stiffness and, thus on Young's modulus of the material can be theoretically derived.

In the next steps, also both a thermal loading by either homogenous temperature increase or temperature gradients were applied. This procedure allows predicting further homogenized material properties like CTE or thermal conductivity can be predicted in close similarity to Young's modulus.

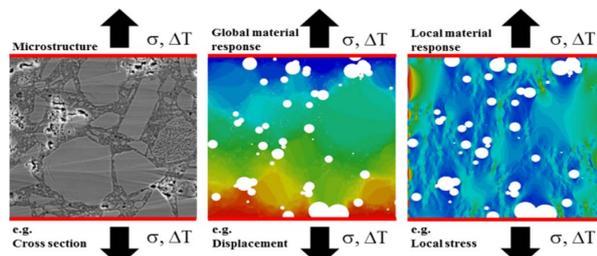


Figure 7. Simulation approach for a CCC-based material system: left: microstructure, middle: application of a global load to the RVE, right: resulting load reaction.

First results of a systematic study of the influence of specific filler contents to the resulting physical properties of a CAC-based encapsulant without porosity are exemplarily shown in Figure 8. Assuming the defined filler size composition and a spherical shape of the particles a maximum package density is reached at approximately 73 % defining the upper limit for simulation. The graph shows the influence of the analyzed Al_2O_3 filler content to the resulting Young's modulus (blue lines), the thermal expansion coefficient CTE (red lines) and the thermal heat conductivity (black lines). An increasing filler content causes a distinct reduction of the CTE on the one hand, and an increase of the thermal conductivity and Young's modulus on the other hand. Small fluctuations of the graphs are based on the specific generated geometry of the RVE by the algorithm. The graph illustrates the linking of the corresponding physical properties using a specific filler composition. This means, if one desired specification of one physical property is defined, also the other properties can be determined. Further adjustments of the material properties require the addition of other components to the cement composition. The accuracy of the obtained numerical results is limited by the available material input data and further effects – such as the influence of material interfaces (e.g. thermal transfer resistance) – which are quite complex. Nevertheless, the proposed study allows a quick screening of the potential properties of a defined filler composition and supports the material development.

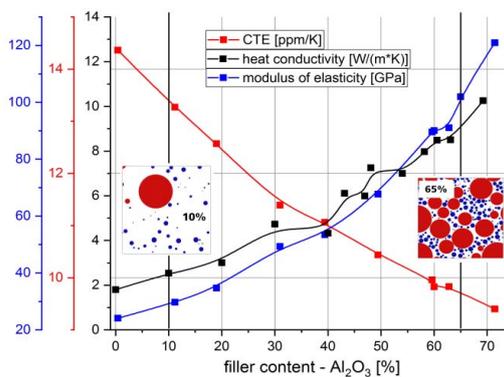


Figure 8. Systematic study of the influence of a specific filler content to the resulting physical properties of the packaging material without porosity.

Figure 9 shows the calculated influence of the porosity on the material properties for a constant Al_2O_3 filler content of approximately 50 %. As expected, significant reduction of both the heat conductivity and elastic modulus with increased porosity can be found. In this case, higher fluctuations of the graph can be observed caused by the limitations of gaining high filler content with increased porosity. This is due to the fact that a higher number of voids influences also the filler packing ratio with both factors affecting the resulting material properties.

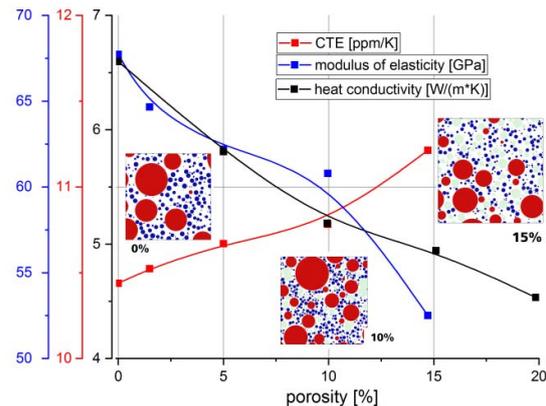


Figure 9. Calculation of the influence of porosity to material properties.

In addition to global reactions, also the local effects on the stress fields can be studied to get further insight into the interactions between voids and particles and the matrix. This is of particular high interest for a brittle material like cement where crack formation and strength properties are essentially affected by local stress concentrations formed at defects and material interfaces. This is exemplarily demonstrated in Figure 10 showing the calculated maximum stress distribution in the cement under an external mechanical displacement (a) or after temperature variation (b) where local stress is caused by CTE-mismatch between matrix and filler. In both cases local stress concentrations caused by the differences in the elastic material properties and increasing cracking risks were indicated. Thus, the material modelling approach presented here will also be useful for getting detailed insight e.g. in the strength properties of the cement materials which will be important to avoid brittle cracking during future reliability studies. Furthermore, it provides important input parameters and variables for future finite element (FEA) simulations in order to predict the reliability and lifetime characteristics of cement-based encapsulation systems.

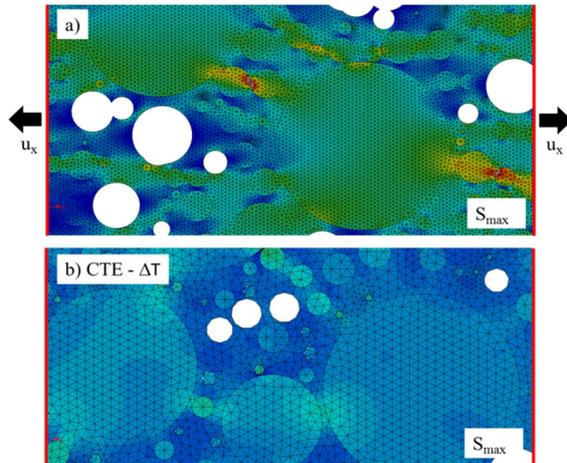


Figure 10. Calculated stress distribution (S_{max}): a) under external displacement and b) under thermal heating.

B. Interactions at material interfaces

The aim of the second part of the study was to investigate potential chemical and electrochemical interactions of the novel encapsulants with electronic components of power modules at critical contact interfaces, such as Al bonding wire, Cu DCB metallization and Al pad surface of the IGBT. According test vehicles were encapsulated by the cement-based material systems and subsequently stressed by HTRB or H³TRB test as described in section III. The relevant interfaces between the cement-based encapsulant and metal interfaces were studied by microstructural analysis of samples prepared in cross section. As a general result, it was found that the H³TRB test showed the highest impact on material degradation, compared to untested vehicles or test vehicles after HTRB test. The specifically harsh environmental conditions, including high humidity in combination with high temperatures, are initiating and accelerating ionic migration and electrochemical reactions at the analyzed interfaces. This is exemplarily demonstrated in the following figures representing typical SEM cross section analysis results for a test vehicle with PC-based encapsulation. Figure 11 presents the interface microstructure of the cement matrix with an Al bonding wire. The image on top indicates an area with direct contact between wire and cement-based encapsulant (red rectangle) and regions with gaps (blue rectangle) due to insufficient filling of the encapsulant. A close up at higher magnification reveals that the surface of the bonding wire that was not in direct contact with the cement-based encapsulant appears as very smooth and intact (Figure 11 b)). The image below (Figure 11c)), showing the bonding wire in direct contact with the cement-matrix, indicates that the wire's Al surface is chemically modified by the cement-based encapsulant. In addition, formation of a thin interface layer between the Al wire and the cement-based encapsulant is obvious, presumably due to a reaction of the aluminum with the basic cement-matrix. Further studies are necessary to clarify

whether this observation results indicate a continuously progressing surface reaction or whether the interface layer can also act as a passivation layer preventing further degradation of the Al bonding wire.

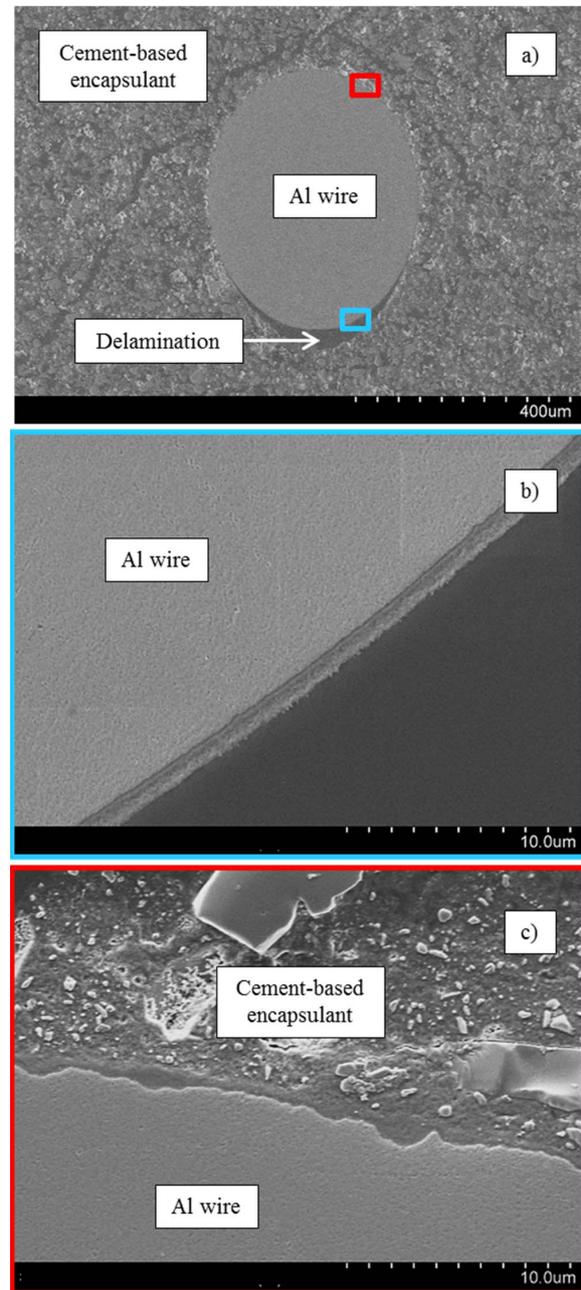


Figure 11. a) SEM image of the contact interface between Al bonding wire and cement-based encapsulation system. Detail b) No direct contact to the cement-based encapsulant (gap): intact Al-wire with an insulating varnish layer. Detail c) Direct contact to the cement-based encapsulant: Al bonding wire shows a rough surface and a thin interface layer.

Figure 12 shows the Al top-side metallization of the power IGBT in contact with the cement-based encapsulant. Comparable to the Al bonding wire, the Al top-side metallization is again converted by the cement-matrix. Remarkably, there is a significant difference in surface modification intensity when the reaction with bonding wires and the chip metallization is compared.

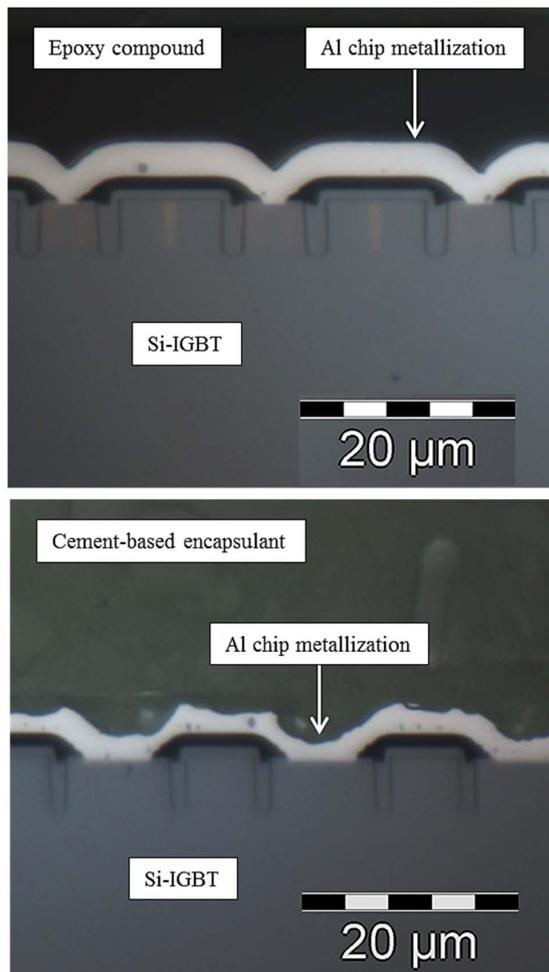


Figure 12. Light microscopic image of the contact interface between the Al metallization of the IGBT top-side and a) an epoxy compound and b) the cement-based encapsulant.

Factors initiating the higher reaction rate at the semiconductor metallization include the different chemical composition (Al wire vs. AlSiCu chip metallization), and variation in the local testing conditions during the H³TRB test with applied electrical voltage, leading to electrical field effects and increased ion mobility due to an increased temperature for the chip metallization. In particular, it was shown in [21, 22] that the electrochemical activity of Al is commonly lower as compared to an AlSiCu alloy. Furthermore, static electric fields that are highest at the chip

surface can accelerate reactions by directing anionic contaminations along coulomb fields towards positively charged surfaces. This effect was also shown to support Al oxidation and dissolution [23]. In general, the reaction of the power semiconductor device metallization with the cement based encapsulant seems to be less critical, as device fails caused by this new failure type is much slower than conventional failure modes, such as bond wire lift offs (see power cycling results below). However, the optimization of the material compatibility of the cement-based materials with aluminum surfaces remains as one of the main topics within future work.

In contrast to aluminum, the copper surface of the DCB substrate indicates no reaction with the cement-based encapsulants, as shown in Figure 13. This might be attributed to the well-known higher redox potential of Cu ($E_{1/2} = +0.34$ V) as compared to Al ($E_{1/2} = -1.66$ V) [24]. The higher resistivity of copper metallization against reaction with cement-like materials might also be interesting in case power semiconductors with Cu metallization will be used in future [25].

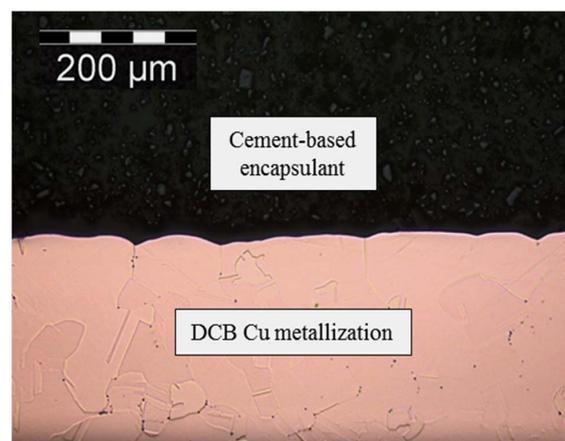


Figure 13. Contact interface of the cement-based encapsulant to the copper metallization of the DCB substrate.

C. Power cycling and failure analysis

1) *Power cycling results:* First power cycling tests were conducted to compare the reliability behavior of MiniPIM modules with silicone gel and cement-based encapsulation close to real application conditions. Within this preliminary study, a PC-based encapsulation was selected for testing. Figure 14 shows the Weibull plots of the power cycles until end of life (EOL) in comparison of silicone gel- (red lines) and PC-based encapsulation (blue lines). The dotted lines represent a confidence range of 95 %. The result indicates a striking difference in lifetime by a factor of 3.5 since the modules with a standard silicone gel encapsulation failed at a characteristic Weibull value of about 20.000 cycles compared to about 70.000 cycles for the PC-encapsulated samples.

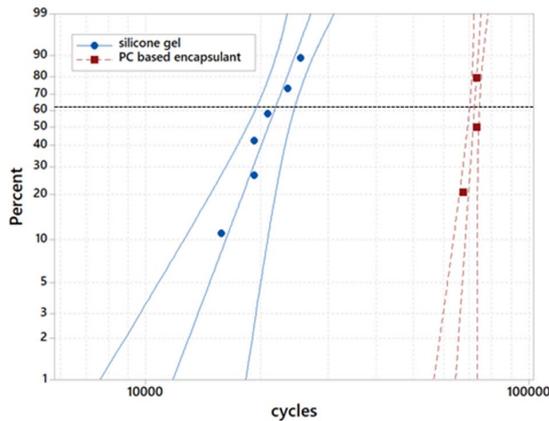


Figure 14. Weibull plot of the failure probability as a function of the number of power cycles till EOL of modules with standard silicone gel encapsulation (blue lines) in comparison to modules with PC-based encapsulation. The bold lines are Weibull fits and the thin lines indicate the related 95 % confidence intervals.

2) *Failure analysis:* Subsequent to power cycling the modules were inspected by non-destructive CT X-ray analysis. Afterwards they were opened for optical and SEM analysis using Ardrox 2312 [26] for the decapsulation of the silicone gel and a special cement solvent [27] for the decapsulation of the cement-based encapsulants. In addition, cross-sections of the IGBT wire bonding contacts were prepared for a more detailed investigation of the particular failure modes. Figure 15 shows exemplarily the IGBT top-side of a power module with standard silicone gel encapsulation after power cycling. The module failed after approximately 20.000 cycles by bonding wire-lift-off, which is a typical failure mode under power cycling [16]. Bonding wires marked with blue arrows show a characteristic power cycling lift-off pattern. Contacts marked with red arrows showing thermal damages, probably due to the increased electrical stress on the remaining bonding wire contacts after the first fails.

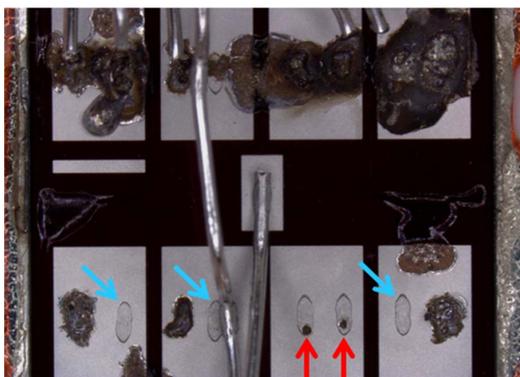


Figure 15. IGBT top-side after power cycling test of a power module with standard silicone gel encapsulation. Failure occurred after 20.000 cycles.

Figure 16 shows a higher resolution image of the footprint of a classic bond wire lift-off. Residues of bond wire material can still be detected on the surface of the chip metallization, indicating a crack formation and propagation within the aluminum material of the bonding wire.

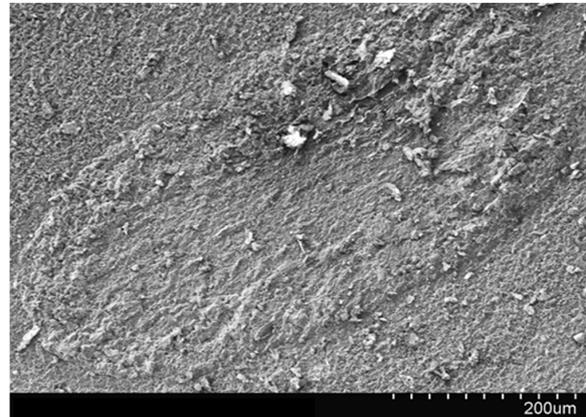


Figure 16. Lift-off pattern of a wire bond wedge after power cycling for a miniPIM module with standard silicone gel encapsulation.

Figure 17 supports this assumption by a cross sectional analysis of a remaining bond wire contact. The crack formation does not occur directly at the interface between bond wire and chip metallization, but it emerges partially in the volume of the bond wire.

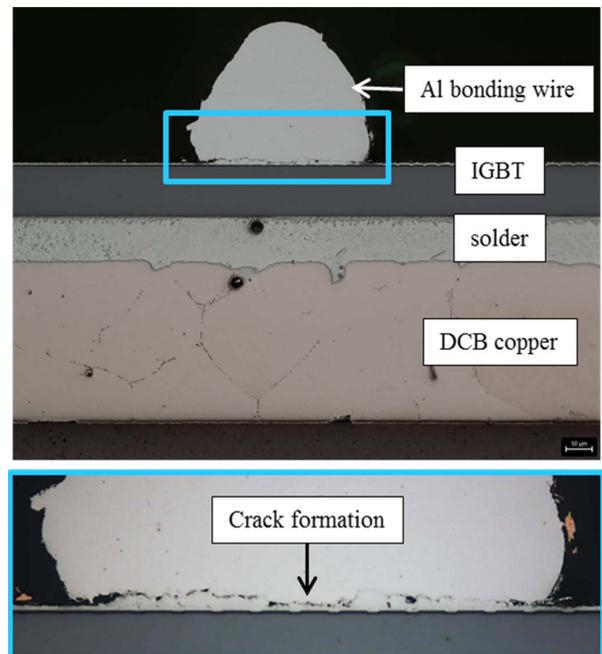


Figure 17. Cross section of a wire bond wedge with crack formation after power cycling (light microscopic images).

For comparison, Figure 18 shows the IGBT top-side contact of a tested MiniPIM module with PC-based encapsulation that reached its EOL after approximately 70.000 cycles.

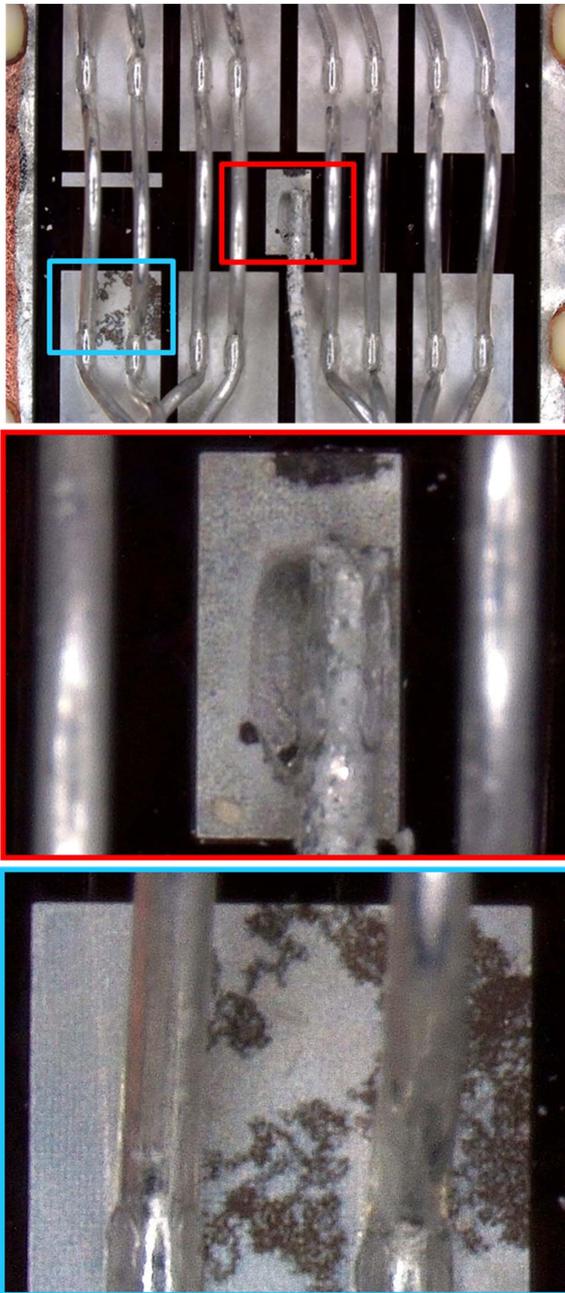


Figure 18. Tested IGBT of the cement encapsulated module with beginning aluminum surface reaction.

In contrast to the module with silicone gel encapsulation, no wire lift offs have been detected. However, for the bonding wire contacts marked by the red and the blue rectangle in the upper part of Figure 18 indication of interaction effects at both the Al bond wire surface and the Al chip metallization was detected, visualized by the central and lower parts in Figure 18. Similar effects were also observed at test vehicles after H³TRB testing. These preliminary results indicate that the failure mode of the PC-based encapsulated modules shifts from a wire bond lift-off to a chip metal modification caused by reactive cement components or additives. It can be hypothesized that lift-offs are prevented by the lower thermal expansion and the higher stiffness of the cement-based encapsulation, reducing the thermomechanical displacement of the Al wire. On the other hand, these results do again underline the need for further improvements aiming at a material compatibility of the cements with the electronic components, which is in the current focus of further material development. However, the lifetime increase of factor 3.5 shows the enormous potential of the new cement-based materials.

In addition to the analysis of the top-side contacts, also the situation at the die attach was analyzed. Figure 19 compares the chip-solder interface of a module with standard silicone gel encapsulation (Figure 19 a) and a module with PC-based encapsulation (Figure 19 b).

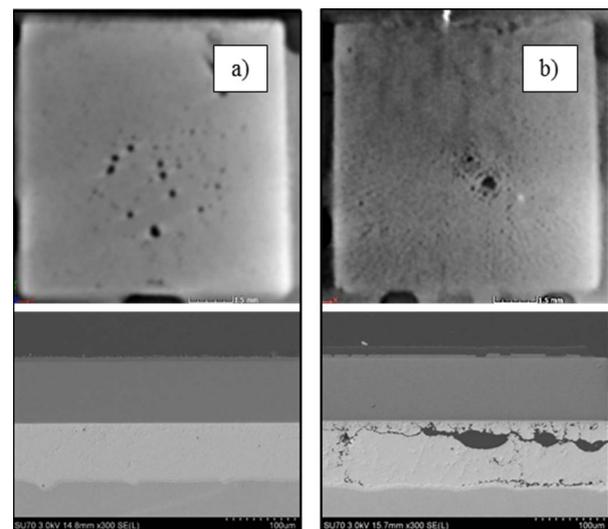


Figure 19. X-Ray images (top) and SEM cross section analysis (bottom) of the chip solder of IGBT power modules after power cycling: a) Standard silicone gel encapsulation (20.000 cycles till EOL): no solder degradation, b) cement-based encapsulation (70.000 cycles till EOL): solder degradation due to the high number of power cycles.

Images on top of Figure 19 represent results of X-ray analysis, while images on the bottom show the results from SEM cross section analysis. A more distinct degradation in the solder contact of the cement-based encapsulated module becomes obvious. This is easily explained by the much

higher number of cycles to failure for the modules with PC-based encapsulation. On the other hand, it indicates another failure mode in addition to Al modification that has to be considered during future investigations.

V. SUMMARY AND OUTLOOK

The paper introduces novel PC- and CAC-based material systems with enhanced thermal, mechanical and thermomechanical properties for the encapsulation of power electronic devices and modules. These materials are aiming at improving the high-temperature operation potential of power electronic systems and thus, to promote a successful application of wide bandgap power devices in power electronics.

Within the current study, special attention was given to a thorough material characterization of the new encapsulants including high resolution microstructural analysis and the characterization of the thermomechanical behavior based on mechanical testing and micromechanical material modeling, the investigation of interactions at electronic material interfaces and on the reliability behavior of cement encapsulated power devices under active power cycling. The main results are:

- The microstructural composition of the cement-based encapsulants, such as filler content, -size and -distribution has an enormous impact on the resulting material properties like the CTE, thermal conductivity and Young's modulus. This allows a specific adaption of the material properties of cement-based encapsulants for particular applications.
- The combination of microstructural characterization methods and material modeling provides a more rapid screening of the influence of different filler particles and other structural features, such as pores or voids, on the resulting thermal, mechanical and thermomechanical characteristics as a function of the cement composition. Thus, the approach aims at supporting and accelerating the material development and microstructure design optimization by reducing the time of development and the experimental efforts.
- The results from microstructural modelling gives also guidelines and recommendations for further material improvements. Furthermore, it provides important input parameters and variables for future finite element (FEA) simulations in order to predict the reliability and lifetime characteristics of cement-encapsulated systems.
- The analysis of interface reactions was used to identify and to exclude potential defect risks at an early stage of development. A novel failure mechanism observed in this study is the reaction of Al bonding wires and the Al top-side metallization of power semiconductors with the cement-based encapsulants after extensive thermomechanical and electrical stressing the respective test vehicles.
- The results of power cycling tests indicate a striking difference in lifetime by a factor of 3.5 between standard silicone gel encapsulated and PC-encapsulated power

modules, meaning an immense reliability improvement of power modules with cement-based encapsulation.

- Preliminary results from a subsequent failure analysis indicate that the failure mode of the PC-based encapsulated modules shifts from a wire bond lift-off (failure mode of standard silicone gel modules) to a chip metal degradation.

The results underline the enormous potential of the new cement-based encapsulants but also reveal need for further development. Thus, future basic and application-oriented investigations will be conducted to tap the full potential of CAC and PC-based encapsulants in power electronics packaging. This includes:

- Further material development supported by microstructural characterization and material design to achieve best possible thermal, mechanical and thermomechanical behavior and to generate input parameters and variables for future finite element (FEA) simulations in order to predict the reliability and lifetime characteristics of highly integrated, power electronic Si, GaN or SiC modules based on the new encapsulation materials.
- Optimization of the cement formulation to enhance the compatibility with electronic materials at contact interfaces, especially for Al bonding wires and Al top-side metallizations, to avoid degradation effects and to further increase reliability and lifetime of cement-encapsulated power modules.
- Further reliability testing including power cycling, HTRB, H³TRB and thermal cycling in combination with comprehensive failure analysis to fully explain the lifetime limiting effects of cement-encapsulated modules.
- A deeper investigation of the positive lifetime enhancing effects of cement-based encapsulants in power cycling tests, supported by static and dynamic thermomechanical simulation. These numerical studies will also help to understand the impact of the higher thermal conductivity of cement-based encapsulants on the reliability.

Finally, on example of novel cement-based encapsulants, the paper underlines the importance of material enhancement and development in power electronics packaging to achieve improved reliability with high-temperature operation. The study further demonstrates how microstructural investigations and a detailed failure analysis helps to identify and to exclude potential defect risks at an early development stage, thus providing guidance for technology optimization with regard to high quality and reliability during future application.

ACKNOWLEDGMENT

The work presented received financial support by the Federal Ministry of Education and Research BMBF (Contract: 16EMO0226).

REFERENCES

- [1] R. W. Johnson, J. L. Evans, P. Jacobsen, J. R. Thompson and M. Christopher, "The changing automotive environment: high-temperature electronics," in *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, vol. 27, no. 3, pp. 164-176, July 2004, doi: 10.1109/TEPM.2004.843109.
- [2] P. J. Wellmann, "Power Electronic Semiconductor Materials for Automotive and Energy Saving Applications - SiC, GaN, Ga₂O₃, and Diamond," *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 643(21), 1312-1322, 2017, doi:10.1002/zaac.201700270.
- [3] L. Bartolomeo et al., "Wide Band Gap Materials: Revolution in Automotive Power Electronics," *Society of Automotive Engineers of Japan, Inc.*, 2016.
- [4] P. Dietrich, "Trends in automotive power semiconductor packaging," *Microelectronics Reliability*, vol. 53, Issues 9-11, pp. 1681-1686, September-November 2013, doi: 10.1016/j.microrel.2013.07.088.
- [5] A. Mavinkurve, L. Goumans and J. Martens, "Epoxy molding compounds for high temperature applications," 2013 European Microelectronics Packaging Conference (EMPC), Grenoble, 2013, pp. 1-7.
- [6] J. Falbe, M. Regitz, B. Fugmann, S. Lang-Fugmann, W. Steglich, „Römp-Lexikon,“ *Naturstoffe*, Georg Thieme, Stuttgart, 1997.
- [7] A. D. Wilson and J. W. Nicholson, "Acid-base cements: their biomedical and industrial applications," *Cambridge University Press*, Cambridge 1993.
- [8] A. S. Wagh, "Recent Progress in Chemically Bonded Phosphate Ceramics," *ISRN Ceramics*, vol. 2013, Article ID 983731, 20 pages, 2013. doi:10.1155/2013/983731.
- [9] F. Götz-Neunhoffer, "Modelle zur Kinetik der Hydratation von Calciumaluminatzement mit Calciumsulfat aus kristalchemischer und mineralogischer Sicht," *Erlanger Forschungen / Reihe B, Naturwissenschaften und Medizin*, 2006, 29:10.
- [10] Y. Wang, X. Li, B. Zhu, P. Chen, "Microstructure evolution during the heating process and its effect on the elastic properties of CAC-bonded alumina castables," *Ceramics International*, 2016, 42:11355-11362.
- [11] W. E. et al., "Castable refractory concretes," *International Materials Reviews*, 2001, 46:145-167.
- [12] B. Han et al, "Hydration behavior of spinel containing high alumina cement from high titania blast furnace slag," *Cement and Concrete Research*, 2016, 79:257-264.
- [13] S. Kaessner et al., "Novel cement-based encapsulation material for electronic packaging," submitted to *Journal of Cement and Concrete Composites*, 2018.
- [14] H. Pöllmann, "Calcium aluminate cements - Raw materials, differences, hydration and properties", *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol.74, no. 1, 2012, doi: 10.2138/rmg.2012.74.1.
- [15] M. Petzold et al., "Analytics for Power Electronic Components - Methods to figure out root causes of failures," 10th International Conference on Integrated Power Systems (CIPS), Stuttgart, 2018.
- [16] J. Lutz, „Halbleiter-Leistungselemente - Physik, Eigenschaften, Zuverlässigkeit,“ Berlin Heidelberg, Springer Vieweg, 2012.
- [17] IEC 60747-9:2007: "Semiconductor devices - Discrete devices - Part 9: Insulated-gate bipolar transistors (IGBTs)," *International standard*, VDE Verlag, 2007.
- [18] IEC 60749-5:2017: "Semiconductor devices - Mechanical and climatic test methods - Part 5: Steady-state temperature humidity bias life test," *International Standard*, VDE Verlag, 2017.
- [19] ZVEI LV324: "Qualification of power electronic modules for components of motor vehicles," Edition 2014-02.
- [20] Digimat-FE, <http://www.mscsoftware.com/product/digimat>
- [21] B. R. Rogers, S. R. Wilson, T. S. Cale, "Localized Corrosion of Aluminium-1.5 % Copper: Thin Films Exposed to Photoresist Developing Solutions," *Journal of Vacuum Science Technology A*, 1991, 9:1616-1621.
- [22] J. Fauty, S. Strouse, J. Yoder, C. Acuna, P. Evard, "Al-Cu Metal Bond Pad Corrosion During Wafer Saw," *The International Journal of Microcircuits and Electronic Packaging*, 2001, 24:19-29.
- [23] M. van Soestbergen, et al., "Theory of aluminum metallization corrosion in microelectronics," *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 5459-5469.
- [24] A. F. Hollemann, E. Wiberg and N. Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie," 102. Edition, Walter de Gruyter, Berlin 2007.
- [25] J. Rudzki, M. Becker, R. Eisele, M. Poech, F. Osterwald, "Power Modules with Increased Power Density and Reliability Using Cu Wire Bonds on Sintered Metal Buffer Layers," 9th International Conference on Integrated Power Systems (CIPS), Nuremberg, 2016.
- [26] Material Safety Data Sheet , "ARDROX® 2312," Version 1, Chemetall GmbH, Print Date 11/20/2007.
- [27] Sicherheitsdatenblatt gem. 91/155/EWG, "GP-04-DC Gipslöser SPEED-03_04," DC Dental Central GmbH, Stand: Oktober 2004.

Reliability of Novel Ceramic Encapsulation Materials for Electronic Packaging

Stefan Kaessner,^{1,2,*} Markus G. Scheibel,³ Stefan Behrendt,⁴ Bianca Boettge,⁵ Christoph Berthold,² and Klaus G. Nickel²

Abstract—Enhancements on power electronic systems with reduced chip area and miniaturized passive components are subject of several research activities in academics and industry. To realize such future electronic devices, it is necessary to incorporate wide bandgap semiconductor technology such as silicon carbide and gallium nitride operating at higher temperatures. Therefore, the development of novel materials with high thermal conductivities and stability, withstanding harsh environments up to 300°C is of major interest. Especially, polymeric encapsulation materials have to be improved because of common degradation effects above 175°C. Ceramic (nonpolymeric) materials with thermal conductivities above 5 W/(m·K) already illustrated promising results for the encapsulation of power electronics. The present work illustrates recent developments and improvements on novel ceramic encapsulation materials, which finally avoid critical interactions with the chip surface. Furthermore, advances in reliability will be discussed in terms of passed high-temperature reverse bias and humidity tests correlated with relevant material properties.

Keywords—Ceramic encapsulation, reliability, chip surface interaction, harsh environment, electronic packaging

INTRODUCTION

The development of current and future power electronic systems focusses on miniaturization and increased power density, especially for efficient automotive electronics in harsh environments. Wide bandgap (WBG) power semiconductors, such as silicon carbide (SiC) and gallium nitride (GaN), are able to process electric power at higher voltages and temperatures with reduced die areas and less power losses. Combined with decreased cooling requirements and smaller passive components, it is possible to receive significantly reduced volumes of power electronic devices at lower costs [1-4].

However, the size reduction and the higher switching frequencies of WBG semiconductors result in an increased power loss density and higher operating temperatures up to 300°C. Therefore, the development of innovative materials, which are

able to operate at higher temperatures, is a major focus within the research of advanced electronic packaging technologies [5-7]. Especially, encapsulation materials for active and passive electronic components have to be improved in terms of operating temperatures above 175°C. Common epoxy compounds or silicone gels show limited lifetime above 200°C because of thermal degradation effects. Thus, improved polymeric mold compounds, operating even up to 300°C, are under development [8]. However, polymer-based encapsulation materials are limited in thermal conductivity (<2 W/[m·K]) or workability. Especially, for epoxy resins with a higher thermal conductivity above 1 W/(m·K), a special processing, applying heat and pressure, is obligatory for proper gap filling behavior.

Therefore, novel ceramic encapsulation (CE) materials, based on calcium aluminate cement (CAC) and phosphate cement (PC), with increased thermal conductivity above 5 W/(m·K), temperature stability up to 300°C, and enhanced thermo-mechanical properties have been developed to realize maximum efficiency and reliability for future power electronic devices [9, 10]. It has been pointed out that the processing of CAC-ceramic composites (CCC) or similar encapsulants, compared with common filled epoxy resins or silicone gels, is significantly simplified. Also, CCC encapsulation of miniaturized passive components such as transformers or coils working below 150°C seems to be promising. However, the dehydration behavior of CCC revealed critical aspects for the encapsulation of semiconductors and at temperatures above 210°C [9]. Furthermore, it was possible to identify the failure mechanism of CCC on Si semiconductors after extensive thermomechanical and electrical stressing, as the cement-based encapsulant reacted with Al bonding wires and the Al topside metallization (AlSiCu) [10].

Therefore, optimizations on the encapsulants formulation are necessary to enhance the compatibility with electronic materials such as Al bonding wires and Al topside metallizations, to avoid degradation effects or chemical interactions. Increased reliability and lifetime of power modules with CE should be the consequence.

The present work describes recent material developments and adaptations of CCC encapsulants, renamed to “CE” as it better describes the bulk characteristics. Enhancements of the CE materials composition, compared with the original CCC encapsulation material, will be illustrated to understand the presented advances in environmental testing and compatibility with semiconductor surfaces.

The focus of this article amplifies the improvements on CE reliability, tested by high-temperature reverse bias (HTRB), and

The manuscript was received on May 24, 2018; revision received on July 24, 2018; accepted on August 13, 2018

¹Robert Bosch GmbH, Renningen, Germany

²University of Tuebingen, Geosciences, Applied Mineralogy, Tuebingen, Germany

³Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, Hanau, Germany

⁴Forschungs- und Entwicklungszentrum FH Kiel GmbH, Kiel, Germany

⁵Fraunhofer Institute for Microstructure of Materials and Systems IMWS, Halle, Germany

*Corresponding author; email: stefan.kaessner@de.bosch.com

correlations with material properties, such as microstructure, thermal behavior, thermal conductivity, and electrical resistivity. The ceramic encapsulants are also compared with common epoxy compounds or silicone gels and PC encapsulants.

In addition, promising high-humidity high-temperature reverse bias (H^3TRB) results of PC encapsulants will be highlighted. This encapsulation material already performed 3.5 times better in power cycling testing (compared with silicone gel) after HTRB stability was proved. For the PC-encapsulated modules, failure analysis indicated that the failure mode shifted from a wire bond liftoff (failure mode of power modules encapsulated with common silicone gel) to a solder and die attach degradation [10].

Because of the fact that in terms of mechanical behavior, PC-based encapsulants belong to the same type of material class as CE does, these results are also relevant for the discussed CE material and upcoming H^3TRB testing with CE.

EXPERIMENTAL PROCESS

A. Materials

The developed CE materials can be separated from non-polymeric encapsulation systems by their matrix chemistry. Hydration reactions, where the matrix material incorporates water, represent the hardening and binding mechanism in all of the developed nonpolymeric materials (CCC, CE, and PC). The unique curing at 60°C for 3 h with further postcuring at 150°C for 3 h ensures a stable encapsulation material with proper strength values. Despite PC-based encapsulants, alumina represents the filler, promoting high thermal conductivities.

Calcium aluminate cement ceramic composites, addressed in Refs. [9] and [10], contain cement as the binding phase. In contrast to CCC, the matrix of the CE encapsulant is characterized by a hydraulic ceramic binder, named reactive alumina [11].

The main differences between CCC and the improved CE represent the lower pH value and the resulting binder phases (mostly amorphous aluminum hydroxide) during curing.

Phosphate cement encapsulation materials (PC), as used in dental applications, are formed by the reaction between an acid (e.g., phosphoric acid) with a base (commonly a metal oxide). This hydration reaction forms insoluble hydrogen phosphate salts [12].

The most relevant material properties of the discussed encapsulants are given in Table I. The comparison toward filled epoxy and silicone gels points out the main differences and highlights the advantages of CE and PC, such as higher thermal conductivities and a simplified processing. Furthermore, it is possible to fit the overall low coefficient of thermal expansion within a certain range, while maintaining the other properties.

Generally, soldered power diode (1700V Semikron CAL-diode, type SKCD81C170IHD) and sintered insulated-gate bipolar transistors (IGBTs) (1200V Infineon IGBT4, type IGC50T120T8RL) on direct copper-bonded (DCB) substrate were applied as test vehicles. The top side of the power semiconductor was contacted by 400 μm Al wire bonding. This specific design enabled a decent investigation of potential chemical and electrochemical interactions of the developed encapsulants with the involved contact interfaces of the electronic components. Fig. 1 shows the encapsulated diode and IGBT test vehicles.

For encapsulation material preparation, a premixed powder of ceramic filler and binder (cement for CCC and PC or reactive alumina for CE) was mixed with deionized water (for details, see [9]) and casted on the test vehicles using a silicone casting mold and a syringe.

The whole encapsulation process can be easily transferred to similar 1K or 2K potting systems known from silicone or epoxy processing. Necessary adaptations on such potting machines are also subject of present research activities on CE materials.

B. Analytical Methods

For optical investigations of contact surfaces between the electronic components and the different encapsulants, a Zeiss Axiophot light microscope with a Leica DFC450 camera was used. Microstructural features of CE compared with CCC and PC were obtained on a Zeiss Supra 35VP scanning electron microscope (SEM) with INCA Energy EDS-System from Oxford Instruments. For both analyses, the samples were prepared by dry grinding and polishing with alcohol-based lubricants down to 1/4 μm with additional ion etching and Pt/Pd-sputtering (only for SEM).

A major difference of CE to CCC encapsulation materials consists in different crystalline and/or amorphous matrix phases. Therefore, qualitative and quantitative x-ray diffraction analyses were conducted using a Bruker D8 Advance x-ray diffractometer

Table I
Comparison of Relevant Material Properties for Common Filled Epoxy and Silicone Gel with the Developed Novel Encapsulants (adapted from [9])

	Filled epoxy ^a	Silicone gel ^b	CCC ^c	CE ^c	PC ^c
Thermal expansion (ppm/K)	8/38 (>135°C)	1,000	4-12	4-12	4-12
Glass transition (°C)	135	-	-	-	-
Thermal conductivity (W/[m K])	1	.17	>5	4.6	2
Volume resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{11}	10^{15}	10^8	10^7	-
Dielectric loss	-	.001 (60 Hz)	.14 (300 kHz)	.15 (300 kHz)	-
Processing	Transfer molding 175-180°C, $70-120 \times 10^5$ Pa	Room temperature and vacuum	Room temperature (\pm vacuum)	Room temperature (\pm vacuum)	Room temperature (\pm vacuum)

^aSumitomo Bakelite, Sumikon EME-G770HE.

^bMomentive, TSE 3062.

^cLaboratory data (Robert Bosch GmbH/Heraeus Germany GmbH & Co. KG).

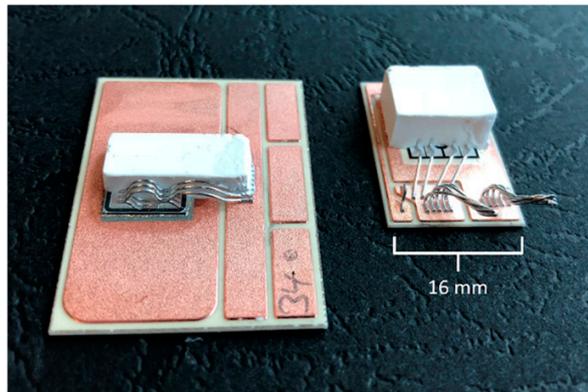


Fig. 1. Power diode (1700V Semikron CAL-diode, type SKCD81C170IHD) (left) and IGBT (1200V Infineon IGBT4, type IGC50T120T8RL) (right) test vehicles half-encapsulated with CE to visualize the chip and die attach. All described tests were performed with fully covered devices.

at 40 kV/20 mA from 10-50°2 θ . Adequate count statistics were achieved by a typical setup with a Cu-sealed tube, a Göbelspiegel, a .2° divergence slit and a knife edge on the primary site and a VANTEC-1 detector providing .4 s per step with .008° increments. All measurements were taken on untreated surfaces of cured and tempered bulk encapsulation material. Phase contents were finally calculated via Rietveld refinement [13] with Siro-Quant 4.0 software.

For understanding the thermal behavior of CE and CCC encapsulants, thermal gravimetry-differential scanning calorimetry-mass spectra (TG-DSC-MS) analysis up to operating temperatures of 300°C was conducted. Thus, it is possible to determine mass changes via TG, thermal effects via DSC, and MS of degassing phases simultaneously. Measurements were conducted on an STA 409CD-QMS422 from Netzsch Gerätebau GmbH with synthetic air (75 mL/min) from 30°C to 300°C.

According to the cement nomenclature, chemical compositions are abbreviated when needed: A = Al₂O₃, C = CaO, and h = H₂O.

C. Reliability Tests

Environmental testing of power electronics is obligatory for many applications and especially in the automotive sector. The different qualification tests and relevant parameters are defined accordingly [14]. Therefore, interface reactions under different loading conditions can be studied and compared with untreated components.

With the HTRB test, the topside isolation properties of the semiconductor can be evaluated. Potential defects due to ionic impurities within semiconductor structures will be identified by the failure of this qualification method. Testing with high temperature (150°C) and the applied electrical field (80% of the IGBT blocking voltage) enables accelerated conditions and higher ion mobility rates (ion migration) [15]. The results of this state of high stress could even destroy the device [16].

Because of the progress in PC development, it is possible to show the improvements of nonpolymeric encapsulants in terms of stability and functionality under humid conditions.

Respectively, the H³TRB test reveals deterioration effects of nonhermetic devices influenced by humidity. After the isolating encapsulation materials pass an HTRB test, H³TRB testing detects degradation effects, triggered by moisture vapor penetrating through the electronic package. As a consequence, surface corrosion and ionic migration are common failure mechanisms under this harsh environment.

All H³TRB measurements were performed on PC-encapsulated power diodes (see detailed description in the corresponding paragraph) in a climate chamber at 85% relative humidity, 85°C, and with a blocking voltage of 80 V [17]. The test fails with an increase in leakage current of more than 100% compared with its initial value [14]. HTRB and H³TRB results will be discussed and correlated with the material analysis of CE to improve the functionality of these novel and promising nonpolymeric encapsulation materials.

RESULTS AND DISCUSSION

A. Encapsulation Material Properties

1) MICROSTRUCTURE

The microstructure of nonpolymeric encapsulants are totally different from polymers such as epoxy resins or silicone gels. Cement-based encapsulants such as CCC and the presented CE material show crystalline and amorphous phases, which build up the binding matrix around the Al₂O₃ filler particles. For best packaging density and thermal conductivity, these filler particles have a broad particle size distribution [18]. Fig. 2 shows the recently developed CCC encapsulant [9].

The SEM images illustrate a crystalline composite material with differently sized Al₂O₃ filler particles and two different hydrate phases (C₃AH₆ and γ -AH₃), resulting from the cement hydration reaction. Points 1 and 2 indicate the areas of EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy) point analysis. It can be verified that the big lamellar shaped hydrates represent the hydrogarnet (C₃AH₆), whereas the small needle-shaped hydrate phases (darker gray between the small filler particles) are gibbsite (γ -AH₃). Furthermore, a significant amount of porosity with pore sizes up to 800 nm (measured with mercury intrusion porosimetry [MIP]) is obvious in the polished SEM image (Fig. 2a). Environmental tests such as HTRB and H³TRB should clarify whether the observed porosity has to be considered critical.

Because of the incompatibility of CCC with the chip surfaces, improvements on the encapsulant chemistry had to be considered [10]. The result of this material development represents the introduced CE material. As mentioned in the Introduction, CE consists of an amorphous aluminum hydroxide matrix surrounding the filler particles. Fig. 3 shows the CE microstructure, also on polished and fracture surfaces.

Next to the filler particles, the matrix consists of two differently shaped hydrates. Bigger round particles with some needle shaped at the particle boundaries and very small needle-shaped hydrates surrounding the smallest filler particles (Fig. 3a, h and h) are visible. The phase analysis detects no significant amount of crystalline matrix phases (see next paragraph). Therefore, both of these hydrate phases have to be poorly crystalline to amorphous, regardless of their specific morphology.

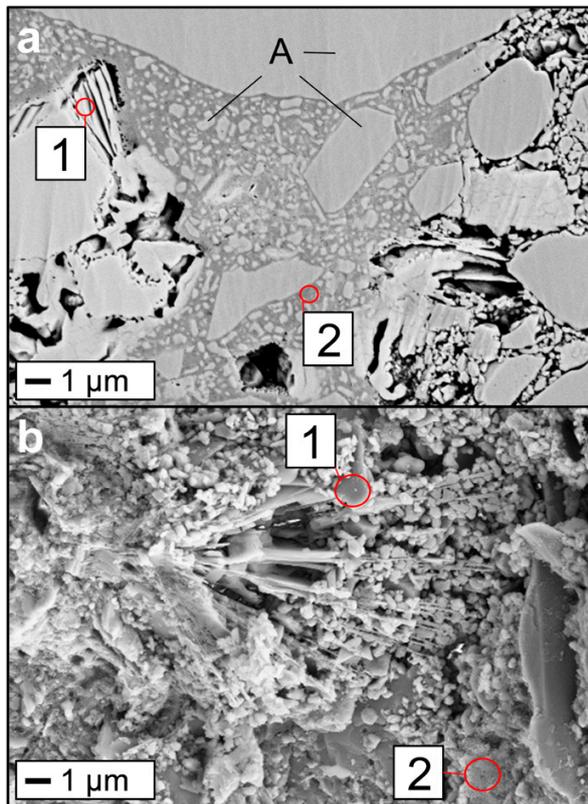


Fig. 2. SEM images of the CCC microstructure on a polished (a) and fractured (b) surface. Areas of EDX point analysis for hydrated cement phases are labeled with (1) for hydrogarnet (C_3AH_6) and (2) for gibbsite ($\gamma-AH_3$). Alumina fillers are labeled with (A). The porosity can be visualized by black areas in (a).

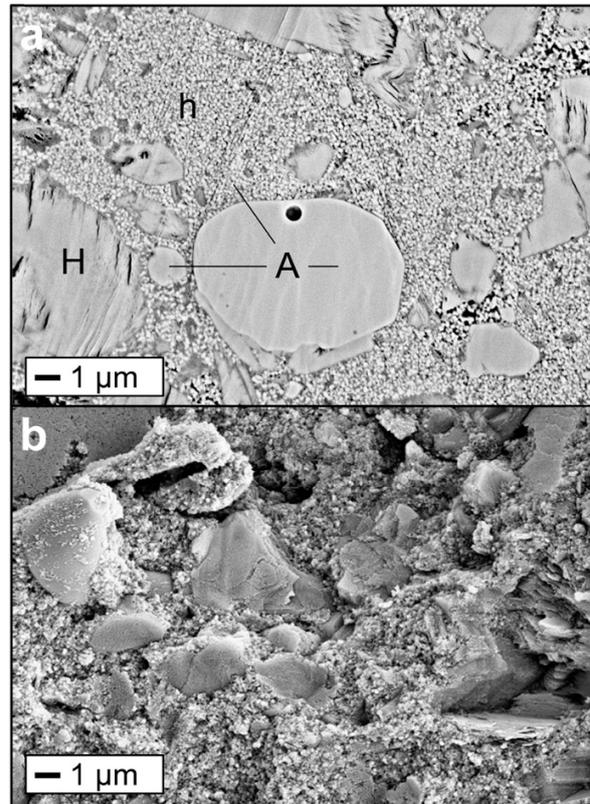


Fig. 3. SEM images of the CE microstructure on a polished (a) and fractured (b) surface. Alumina fillers are labeled with (A), bigger hydrates with (H), and small needle-shaped hydrates with (h).

CE represents a no-cement composite and there is no C_3AH_6 , which especially characterizes the unique fracture surfaces of CCC (Fig. 2b). Compared with Fig. 3b, it seems like pore sizes are smaller in CE because of the absence of the calcium-bearing C_3AH_6 . EDX point analysis for the different hydrates is not marked because all measurements detected similar chemical compositions. This fact is also dedicated to the absence of calcium, which made the distinction between C_3AH_6 and $\gamma-AH_3$ possible.

As porosity in general maintains at higher values (comparable with CCC), the maximum pore size decreases drastically to <100 nm. This fact, also revealed by MIP, is in good agreement with the illustrated SEM images of CE. Small pore sizes also support the conclusions on low permeability of reactive alumina composites in the literature [11].

Finally, the reported critical microcrack formation after dehydration of CCC [9] cannot be observed in the CE material. However, further thermal investigations have to be evaluated.

2) PHASE ANALYSIS AND THERMAL BEHAVIOR

Changing the matrix in CE from CAC to reactive alumina drastically changes the phase content and thermal behavior. Fig.

4 shows the diffraction patterns of CCC and CE after curing and after tempering at $300^\circ C$ for several hours.

Apart from the alumina filler, no other matrix phases can be detected in the CE encapsulants. In addition, only reflexes with minor intensities marked with “?” can be observed, which probably point to Na-bearing aluminum hydroxides with amounts <3 wt.%. Generally, the absence of higher crystalline aluminum hydroxide amounts supports the assumption that the CE matrix consists of amorphous aluminum hydroxides. This assumption fits to according literature data, which also predicts high amorphous contents of hydrated reactive alumina at pH values above 9.5 [19]. First in-house chemical analysis revealed significant amounts of impurities (mostly Na^+ -ions) due to the reactive alumina powder. Detailed studies on the formed amorphous hydrate phases and the ion mobility under different environmental conditions are part of future research work.

By contrast, CCC matrix phases ($\gamma-AH_3$ and C_3AH_6) are almost completely crystalline after curing. Next to these hydrates and the Al_2O_3 filler, $\beta-A$ (Na-bearing alumina) show up in CCC. The influence of heat treatment up to $300^\circ C$ leads to the dehydration of all hydrate phases in CCC, which results in the extinction of the corresponding XRD (X-ray diffraction) reflexes. In addition, small amounts of CA_2 and $C_{12}A_7$ (cement

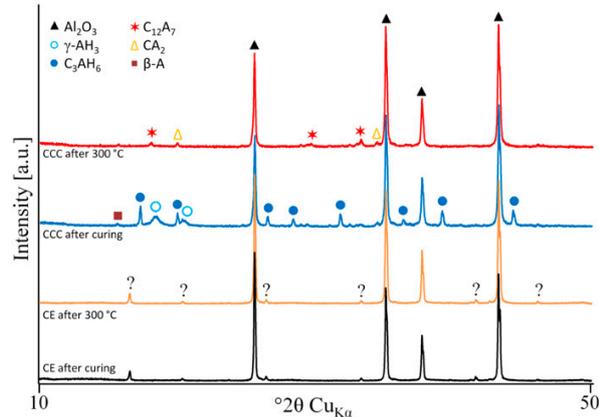


Fig. 4. Diffraction patterns of CE and CCC materials after curing and after several hours of tempering at 300°C (raw data without background correction).

clinker phases) are formed because of dehydration of the hydrates.

For the CE material, the diffraction pattern does not change. This fact fits to the previously stated differences to CCC matrix phases. Amorphous hydrates are not obviously detectable in XRD measurements. They only show up with a broad higher background compared with the measurement of a standard. Therefore, it can be concluded that the crystalline phases in CE after curing are also stable after heat treatment up to 300°C. For evaluating the thermal behavior of the amorphous phase content in CE, the illustrated XRD results are not sufficient.

Therefore, TG-DSC-MS measurements revealed extremely different dehydration temperatures of both encapsulation materials up to 300°C. CE dehydrates mostly below 200°C with small amounts of water loss up to 280°C. The dehydration of CCC, as discussed in [9], starts at about 210°C and ends at nearly 300°C because of the high crystallinity of such phases. For the electronic package, the thermal behavior of CE could be an advantage, as it would be possible to dehydrate the material below 200°C in a postcuring step. Thus, mobilization of crystalline-bound water, which would support critical ion migration effects, can be avoided. Furthermore, the observation of Na-bearing phases and the small amounts of water loss up to 280°C have to be evaluated critically in HTRB and future H³TRB tests of ceramic encapsulants. In terms of CCC, it is not possible to add such a postcuring step because of the needed temperature of about 300°C to lose all of the crystalline-bound water.

B. Interaction with Chip Surfaces

First material characterizations of CCC-encapsulated IGBT chips uncovered critical reactions between CCC and the chip metallization (AlSiCu) after environmental testing [10]. Consequently, the metallization corroded drastically to partly complete dissolution of the AlSiCu (Fig. 5). Al-bearing materials such as bond wires or the chip metallization are very sensitive to pH values. However, such a strong chemical interaction was not observed at the boundary surface between Al

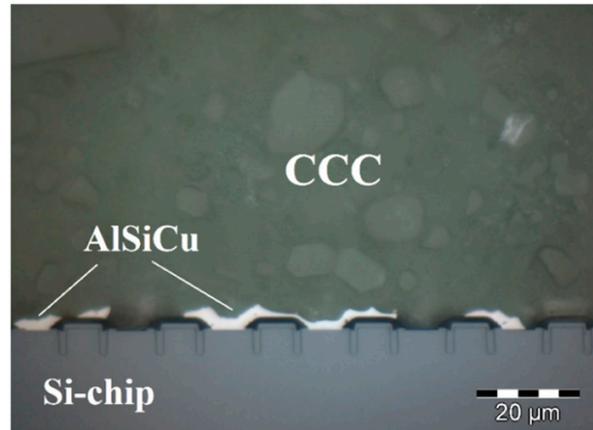


Fig. 5. IGBT test vehicle encapsulated with CCC. Al corrosion destroys the AlSiCu chip metallization.

bond wires and CCC. The lower electrochemical activity of Al compared with an AlSiCu alloy could be the reason [20, 21].

HTRB test results, as discussed in the next paragraph, would also support the assumption that generally, the pH of the encapsulation material has to stay below a certain value, even before applying electronic fields to the chip. As the DCB substrate indicates no reaction with the cement-based CCC encapsulants, the lower redox potential of Al ($E_{1/2} = -1.66$ V) compared with Cu ($E_{1/2} = +.34$ V) explains the reactivity of AlSiCu, whereas the DCB copper shows no reaction at all [22]. Therefore, the attack of the AlSiCu should be avoided by reducing the pH of encapsulants. Apart from that, Cu wire bonds and optimized interconnection technologies on power modules [23] could level the critical pH aspect.

CE represent the enhancements of CCC in terms of pH values. By reducing the matrix pH from 11.5 to below 10, it was possible to create a material, which shows no negative reaction with the chip, Al bond wires, or any other part of the electronic package after hardening (Fig. 6). Changing the matrix to reactive alumina reduces the composite pH from 11.3 down to almost 8.5.

C. Reliability

1) HIGH-TEMPERATURE REVERSE BIAS

Before testing CE encapsulants in HTRB, none of the CCC-encapsulated IGBTs survived the applied voltage for 1,000 h. Only PC-encapsulated test vehicles (cured and dehydrated) passed the HTRB test from the beginning. For chips packaged with the CE material, a special postcuring treatment was successful in passing the final HTRB test.

First results of cured CE-encapsulated IGBTs also failed the HTRB test after several hours. This failure could not be related to pH values of the encapsulation or any critical interactions with contact surfaces of the IGBT test vehicle (see Fig. 6).

Cured CE, as stated in the material section, hardens through the formation of amorphous hydrates after curing. Applying an electronic field to the encapsulant might have mobilized bound

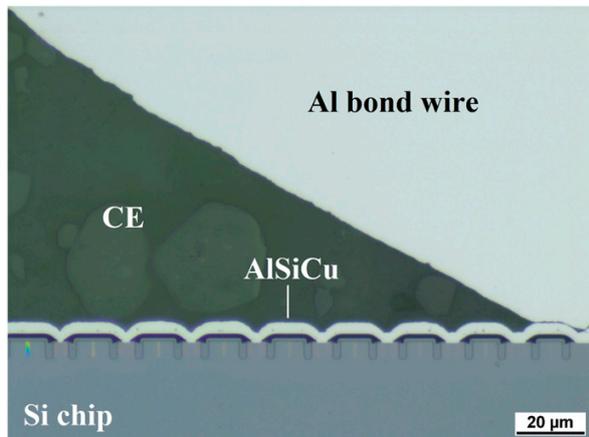


Fig. 6. IGBT test vehicle encapsulated with CE. The AlSiCu chip metallization and Al bond wires show no corrosion effects.

water, which could have led to conductivity pathways through the material. Therefore, the dehydration of CE finally enabled the success of passing the HTRB test. Furthermore, the detected impurities of CE did not affect the HTRB performance negatively.

Fig. 7 exemplarily illustrates the leakage current, measured via a curve tracer test, of a CE- and PC-encapsulated IGBT (dashed black) compared with a CCC-encapsulated test vehicle (red). The CE and PC leakage current stays at a level of about 2 μA for the whole voltage sweep. In addition, the applied electrical field stays constant. It has to be pointed out that the leakage current of CE- and PC-encapsulated IGBT test vehicles equals the nonencapsulated leakage current of the IGBT.

By contrast, it is significant how the measured current rises for the test vehicles with CCC encapsulation at a voltage level of about 250 V up to a value of 190 μA . This even represents the blocking current of the used curve tracer. Therefore, the effects mentioned previously (critical pH value) can be the reason for a failure with CCC. The chip has lost its capability to block any voltage, thus is not functional any more.

Finally, the investigations regarding HTRB with CE (and PC) encapsulants show a very high potential of improving the thermal stability and reliability of power electronic devices.

HTRB results finally prove that a volume resistivity of $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ and a dielectric loss of .15 at 300 kHz (see Table I) are sufficient for passing the test. However, dielectric loss and resistivity is significantly higher, compared with the silicone gel data.

In terms of general specifications, final conclusions on the minimal volume resistivity and dielectric loss are not possible because of further required environmental testing of ceramic encapsulants.

2) HIGH-HUMIDITY HIGH-TEMPERATURE REVERSE BIAS

Initial active power cycling experiments have been performed to investigate the potential of new PC encapsulants for thermomechanical stabilization of the complete stack of a power module based on a frame module with soldered dice, Al bond

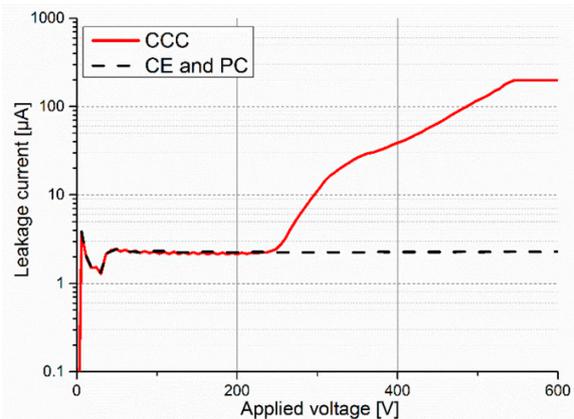


Fig. 7. Results of a curve tracer test, measuring the leakage current of CCC-, CE-, and PC-encapsulated IGBTs after the HTRB test. The nonencapsulated IGBT leakage current equals CE and PC values with 2 μA .

wires, DCB substrate, and Cu base plate. In contrast to state-of-the-art silicon materials, the novel developed PC materials are capable of prolongation of module lifetime by a factor of 3.5. Thorough analysis of electrically stressed devices revealed a change in failure mechanism. As already mentioned in Introduction, the well-known bond wire liftoff, typically observed with silicone gel potted devices, did not occur when the encapsulant was a PC material.

By contrast, degradation of the solder layers (die attach and base plate fixation) was observed after a significant longer lifetime. Surprisingly, a further degradation on the chip surfaces and bonding wires was observed, which did not occur in the absence of electrical stress on dice within the same module [10]. These degradation pathways were subject of investigations on ionic migration pathways of PC-encapsulated samples, applying an electric field within a climate chamber to facilitate ionic mobility.

As described for CE- and CCC-encapsulated test vehicles, also PC glob-tops were potted on test vehicles comprising power diodes (1,700 V) soldered on DCB substrates and the top side connected with 400 μm Al bonding wires (Fig. 8).

For H³TRB tests, such devices were electrically contacted on surface isolation resistance (SIR) testing boards and exposed to an atmosphere of 85°C and 85% relative humidity and stressed with a reverse bias of 80 V (according to [14] and [17]). All vehicle resistances were monitored over the total testing time to identify fails after a resistance decrease below $10^6 \Omega$.

The first formulations under test failed directly after 10 h of exposure to electrical fields. These short testing times indicate quick penetration of the PC bulk with moist atmosphere and produce pore solutions under condensation conditions directly at the chip surface.

Such effects are well known for silicon encapsulants; however, failures are prevented by low ionic contents within the formulations. By contrast, the matrix of all cements is a complete ionic composition. Accordingly, the resulting pore solutions were investigated by monitoring the electric conductivity of aqueous suspensions of PC in deionized water (Fig. 9).

138

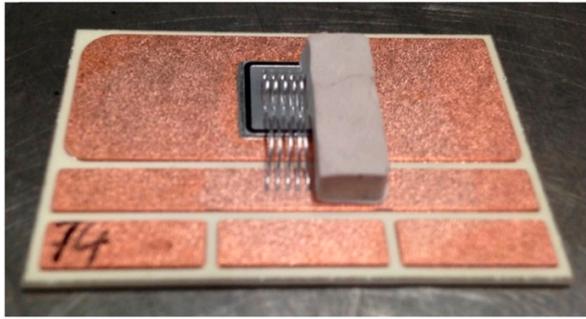


Fig. 8. Half PC glob-top on power diode (1,700 V) soldered on DCB substrate and contacted with 400- μm Al bond wires. The devices under test were fully covered by PC.

Conductivity of such aqueous solutions increases over time and allow preselecting PC formulations on their potential for stability against moisture. This property agrees well with decreasing solubility products of the respective PC components. Thoroughly, phase analysis allows for binder and additive choice that results in encapsulation materials with a reduced potential for increased ion conductivity in solution. These PC encapsulants show high stability under humid atmosphere, also under electrical stress, and thus allow for passing 1,200 h without failure in the H^3TRB test (Fig. 10).

The described results of PC encapsulants are promising in terms of the behavior of CE-encapsulated devices under humid conditions and future H^3TRB , respectively. PC and CE encapsulants are both nonpolymeric, nonmetallic, and brittle materials. Because of their chemical composition, also PC belongs to the general class of ceramic materials.

Therefore, future research on CE has to focus on humidity tests, such as H^3TRB , and the influence of CE solubility and corresponding ion migration effects.

In addition, further environmental investigations on CE and PC materials regarding the SIR [24] will be conducted to finally

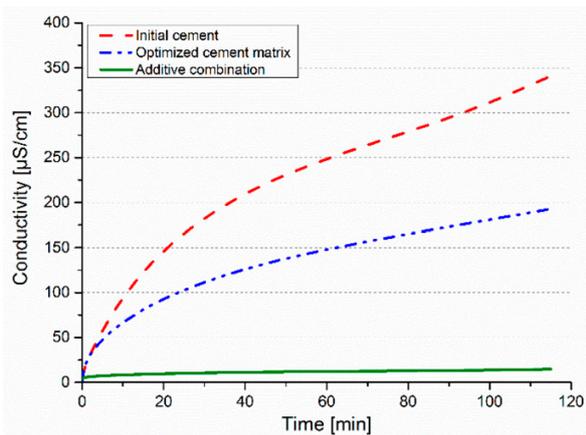


Fig. 9. Conductivity of aqueous suspensions of initial cement (red), optimized cement matrix (blue), and additive combination (green).

Journal of Microelectronics and Electronic Packaging, Vol. 15, No. 3, 3rd Qtr 2018

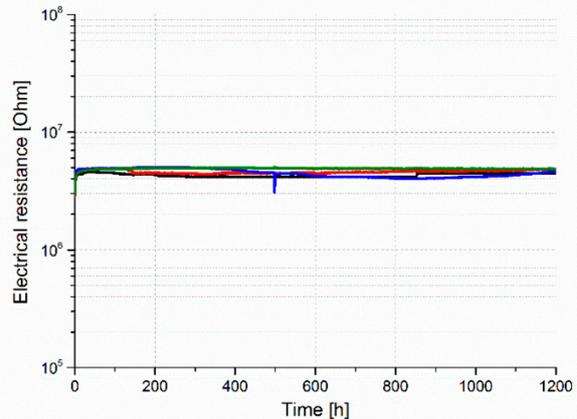


Fig. 10. Electrical resistance of PC-encapsulated devices under the H^3TRB test at 85°C, 85% relative humidity, and 80 V reverse bias over 1,200 h (according to 14 and 17).

qualify these novel encapsulation materials for their first applications on power electronic devices.

CONCLUSIONS

The presented article introduces a novel CE material, optimized on the basis of CCC encapsulants. The CE material shows enhanced thermal conductivities and simple processing compared with common filled epoxy resin or silicone gel. Furthermore, the current advances on reliability reveals the potential of CE-encapsulated power electronic systems, equipped with wide bandgap semiconductors, operating at high temperatures. The main results are as follows.

1. Changing the matrix of CE from CAC to reactive alumina significantly reduces the pH (down to 8.5) and the permeability. Latter is correlated with the composite pore size reduction (<100 nm) and the change from crystalline matrix phases to almost amorphous aluminum hydroxides.
2. Thermal behavior of CE seems to be promising, in contrast to CCC at higher temperatures up to 300°C.
3. The reduced pH of CE avoided critical interactions with the chip surface (AlSiCu).
4. HTRB tests with CE encapsulation were passed. Former interactions of CCC with the chip metallization represents the corresponding failure mechanism. However, dehydration of CE is necessary to pass the tests. Otherwise, mobilized bound water could cause ion migration effects. A volume resistivity of $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ is not critical for passing the HTRB test.
5. H^3TRB tests of PC-encapsulated power diodes were passed. The improvements to former failures are correlated with enhanced insolubility of all phases under humid condition. Therefore, ion migration effects can be avoided. Power cycling with the PC encapsulation already revealed 3.5 times better lifetime compared with silicone gel. Both H^3TRB and power cycling results are promising for future developments on the presented CE materials.

Ongoing research with improved CE materials is focused on different environmental testing, including thermal shock tests, SIR tests, and H³TRB tests. Furthermore, power cycling of H³TRB-passed PC-encapsulated devices will be tested. After preventing a failure mechanism during the H³TRB test by enhancing the insolubility of PC, further increases in lifetime (beyond 3.5 times of silicone gel) can be assumed. Accordingly, CE materials have to be evaluated by power cycling tests, as they show PC-comparable material properties and also higher thermal conductivities (4.6 W/[m·K]). Thus, a further lifetime enhancement could be possible.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors specially thank Prof. Ronald Eisele for the impulse of developing novel ceramic and cement-based encapsulation materials for future power electronic systems.

The presented research on ceramic encapsulation materials for electronic packaging received financial support by the Federal Ministry of Education and Research BMBF (Contract: 16EMO0226).

REFERENCES

- [1] P.J. Wellmann, "Power electronic semiconductor materials for automotive and energy saving applications—SiC, GaN, Ga₂O₃, and diamond," *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol. 643, No. 21, pp. 1312-1322, 2017.
- [2] L. Bartolomeo, L. Abbatelli, M. Macaudo, F. Di Giovanni, G. Catalisano, M. Ryzek, and D. Kohout, *Wide Band Gap Materials: Revolution in Automotive Power Electronics*, International Electric Vehicle Technology & Automobile Power Electronics Japan Conference (EVTec & APE Japan), 26 May 2016.
- [3] R.W. Johnson, J.L. Evans, P. Jacobsen, J.R. Thompson, and M. Christopher, "The changing automotive environment: high temperature electronics," *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, Vol. 27, No. 3, pp. 164-176, 2004.
- [4] P. Dietrich, "Trends in automotive power semiconductor packaging," *Microelectronics and Reliability*, Vol. 53, No. 9-11, pp. 1681-1686, 2013.
- [5] M. Stosur, K. Sowa, W. Piasecki, R. Platak, and P. Balcerek, "Encapsulation of power electronics components for operation in harsh environments," *Archives of Electrical Engineering*, Vol. 66, No. 4, pp. 855-866, 2017.
- [6] A. Mavinkurve, L. Goumans, and J. Martens, "Epoxy molding compounds for high temperature applications," 2013 European Microelectronics Packaging Conference (EMPC), pp. 1-7, Grenoble, France, 9-12 September 2013.
- [7] Y. Yao, G.Q. Lu, Z. Chen, D. Boroyevich, and K.D.T. Ngo, "Assessment of encapsulants for high-voltage, high-temperature power electronic packaging," IEEE Electric Ship Technologies Symposium (ESTS), Alexandria, VA, 10-13 April 2011.
- [8] E.J.R. Phua, M. Liu, B. Cho, Q. Liu, S. Amini, X. Hu, and C.L. Gan, "Novel high temperature polymeric encapsulation material for extreme environment electronics packaging," *Materials & Design*, Vol. 141, pp. 202-209, 2018.
- [9] S. Kaessner, N. Wichtner, F. Hueller, C. Berthold, and K.G. Nickel, "Novel cement-ceramic encapsulation material for electronic packaging," *Journal of Ceramic Science and Technology*, Vol. 9, No. 4, 2018.
- [10] B. Boettge, F. Naumann, S. Behrendt, M.G. Scheibel, S. Kaessner, S. Klengel, M. Petzold, K.G. Nickel, G. Hejtmann, A.Z. Miric, and R. Eisele, "Material characterization of advanced cement-based encapsulation systems for efficient power electronics with increased power density", Electronic Components and Technology Conference (ECTC), San Diego, CA, 29 May-1 June 2018.
- [11] F.A. Cardoso, M.D.M. Innocentini, M.F.S. Miranda, F.A.O. Valenzuela, and V.C. Pandolfelli, "Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, pp. 797-802, 2004.
- [12] A.D. Wilson and J.W. Nicholson, *Acid-Base Cements: Their Biomedical and Industrial Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [13] B.H. O'Connor and M.D. Raven, "Application of the Rietveld refinement procedure", in assaying powdered mixtures," *Powder Diffraction*, Vol. 3, pp. 2-6, 1988.
- [14] ECPE, European Center for Power Electronics e.V., ECPE Guideline AQG 324 - Qualification of Power Modules for Use in Power Electronics Converter Units (PCUs) in Motor Vehicles, V01.05, 12 April 2018.
- [15] IEC, 60747-9:2007: *Semiconductor Devices—Discrete Devices—Part 9: Insulated-Gate Bipolar Transistors (IGBTs)*, International Standard, VDE Verlag, 2007.
- [16] J. Lutz, *Halbleiter-Leistungsbaulemente—Physik, Eigenschaften, Zuverlässigkeit*, Springer Vieweg, Berlin Heidelberg, 2012.
- [17] IEC, 60749-5:2017: *Semiconductor Devices—Mechanical and Climatic Test Methods—Part 5: Steady-State Temperature Humidity Bias Life Test*, International Standard, VDE Verlag, 2017.
- [18] J.E. Funk and D.R. Dinger, *Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions: Applied to Ceramic Manufacturing*, Springer US, Boston, MA, 1994.
- [19] S.D. Vaidya and N.V. Thakkar, "Effect of temperature, pH and ageing time on hydration of rho alumina by studying phase composition and surface properties of transition alumina obtained after thermal dehydration," *Materials Letters*, Vol. 51, pp. 295-300, 2001.
- [20] B.R. Rogers, S.R. Wilson, and T.S. Cale, "Localized corrosion of aluminium-1.5 % Copper: thin films exposed to photoresist developing solutions," *Journal of Vacuum Science & Technology. A, Vacuum, Surfaces, and Films*, Vol. 9, pp. 1616-1621, 1991.
- [21] J. Fauty, S. Strouse, J. Yoder, C. Acuna, and P. Evard, "Al-Cu metal bond pad corrosion during wafer saw," *The International Journal of Microcircuits and Electronic Packaging*, Vol. 24, pp. 19-29, 2001.
- [22] A.F. Hollemann, E. Wiberg, and N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102nd ed., Walter de Gruyter, Berlin, 2007.
- [23] J. Rudzki, M. Becker, R. Eisele, M. Poech, and F. Osterwald, Power modules with increased power density and reliability using Cu wire bonds on sintered metal buffer layers, 9th International Conference on Integrated Power Systems (CIPS), Nuremberg, Germany, 25-27 February 2014.
- [24] IEC, *IPC-TM-650, 2.6.3.3: Surface Insulation Resistance, Fluxes*, International Standard, Association Connecting Electronics Industries, 2004.



2019