

**Kristallisation eines UV-strukturierbaren Glases
im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTORINGENIEUR

(Dr.-Ing.)

vorgelegt

der Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Ilmenau

von

Dipl.-Ing. Susanne Mrotzek

geboren am 21.02.1963

in Königsee

Gutachter:

Prof. Dr.–Ing. Dr. rer. oec. Dagmar Hülsenberg

Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Gösele

Prof. Dr. rer. nat. habil. Eberhard Müller

Eröffnung des Promotionsverfahrens am: 18.10.2004

Tag der mündlichen Prüfung: 17.06. 2005

Kurzzusammenfassung

UV-strukturierbare Gläser erweitern die Werkstoffpalette der in der Mikrosystemtechnik anwendbaren Werkstoffe. Mikromechanische Bauteile, wie z.B. Greifer, Taster und Mikroantriebe mit hohen Aspektverhältnissen im Mikrometerbereich sind über den Prozess der Fotostrukturierung von Glas herstellbar.

In dieser Arbeit werden die Prozessabläufe bei der Kristallisation eines UV-strukturierbaren Glases im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ untersucht. Die dabei gefundenen Zusammenhänge erweitern das vorhandene wissenschaftliche Verständnis für die in diesem speziellen Glas ablaufenden komplizierten physikalischen und chemischen Prozesse.

Entsprechend der Anforderung zur Einstellung des für die UV-Strukturierung nötigen Redoxsystems im Ausgangsglas, wird im ersten Teil der Arbeit kurz auf die erfolgreiche Herstellung des in einer kleintechnischen Anlage geschmolzenen Glases eingegangen.

Der Hauptteil dieser Arbeit widmet sich der Lösung noch offener Fragen zum Mechanismus der heterogenen, UV-strahlenunterstützten Bildung von Kristallkeimen. Anhand verschiedener experimenteller Methoden wurden die Vorgänge während der technologischen Einzelschritte Belichten, Tempern und Ätzen untersucht. Es ist weitestgehend gelungen, die Wirkung von Silber als Keimbildner aufzuklären und die exakten Belichtungs- sowie die thermischen Bedingungen für Keimbildung und Kristallwachstum zu definieren. Im Gegensatz zu bisher angenommenen Erkenntnissen befinden sich die Silberionen nicht nur in den tröpfchenförmigen Entmischungen des Glases, sondern feinverteilt sowohl in der Matrix als auch in den Tröpfchen. Nur in den Tröpfchen kann auf den im Strukturierungsprozess gebildeten Silberclustern die Kristallphase Lithiummetasilikat aufwachsen, da nur hier die chemische Zusammensetzung passfähig ist.

Die zur Herstellung von mikrostrukturierten Bauteilen gefundenen Bedingungen der Keimbildung und des Kristallwachstums werden als Voraussetzung für die Erzeugung gut ätzbarer Kristallgefüge genutzt. Bei Anwendung eines mehrstufigen Temperregimes mit Haltezeiten bei Keimbildungs- und Kristallwachstumstemperatur konnten mit einer hohen Reproduzierbarkeit und Ausbeute industriell verwendbare Messfedern hergestellt werden.

Weiterhin können die gefundenen Zusammenhänge zwischen Belichtungsenergie, Keimbildungs- und Kristallwachstumsbedingungen genutzt werden, um die mechanischen Eigenschaften fotostrukturierter Glasbauteile gezielt zu verändern. Definierte Belichtung und spezielle thermische Nachbehandlung erhöhte die Biegebruchfestigkeit mikrostrukturierter Bauteile von ca. 340 auf etwa 540 MPa.

Abstract

Glass components made of photo structurable glasses can be used as micro mechanical elements, e.g. sensors, grippers, micro actuators, optical components, and for numerous other applications. Glass components with high aspect ratios in the micron range are producible.

In this thesis the crystallisation process of lithium metasilicate in a photo structurable glass of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system was studied.

In the first part of this thesis the production of the special glass in a small-sized technical equipment is explained. For an optimal UV-structuring-process the redox conditions during melting of the glass must be adjusted.

The main part dealt with the solution of the unsolved questions to the mechanism of the formation of heterogeneous crystal nucleus, generated by UV-radiation.

Various measurement methods like XRD, UV-VIS-spectroscopy, DTA and SEM were used to detect nucleation and crystallisation of lithium metasilicate crystals (LMS). This investigations has succeeded in obtaining useful correlations between the nucleation and crystallisation of LMS.

The effect of silver as nucleation agent could be clarified to the greatest possible extend. Furthermore optimised conditions for the UV exposure and the thermal treatment for nucleation and crystallisation could be defined. In contrast to previous results it was found that the silver ions are not only located in the drop like segregation of the glass, but also uniformly distributed in both, matrix and drops. But LMS can grow only in the drops, because only there the chemical composition is suitable.

Because of the knowing conditions for the nucleation and crystallisation of LMS suitable production methods for micro structured glass components could be defined. By using a multistage thermal treatment process with dwell time at nucleation and crystal growing temperature industrial usable measuring springs could be produced with a high reproducibility and rate of yield.

Furthermore the correlations between exposure, energy density, nucleation and crystal grow conditions can be used to modify the mechanical properties of photo structured glass components well directed. An additional process with UV-exposure and special thermal treatment of micro structured components increases the value of the bending strength from 340 to 540 MPa.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fachgebiet Glas- und Keramiktechnologie der Technischen Universität Ilmenau. Das Mitwirken im BMBF geförderten Verbundprojekt "Funktionsintegrierte Konstruktionsgläser - Entwicklung, Herstellung, Verarbeitung und Anwendung" sowie dem Teilprojekt "Glasbauteile für NPM-Maschinen" im Sonderforschungsbereich 622 der DFG ermöglichen mir die interessante Themenstellung für diese Promotion.

Besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Dr. Dagmar Hülsenberg für die Motivation zum Verfassen dieser Arbeit und die vielen wertvollen Diskussionen, Anregungen und Kritiken.

Herrn Dr. Herbert Hofmeister vom Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle danke ich für die TEM-Untersuchungen und für seine bereitwillige und wertvolle Unterstützung.

Mein Dank gilt den Kooperationspartnern, im oben genannten Förderprojekt, die an der Herstellung der Basis für diese Untersuchungen, dem UV-strukturierbaren Glas, mitgewirkt haben. Stellvertretend seien Dr. Carl Ernst Michelsen und Herr Stiebert genannt.

Herrn Steffen Kürbitz von der Firma boraglas GmbH danke ich für die zahlreichen Diskussionen und nützlichen Hinweise.

Frau Dr. Kerstin Pfeifer danke ich besonders für die Anfertigung der REM-Aufnahmen.

Besonderer Dank gilt meinen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen. Stellvertretend seien genannt Dipl.-Ing. Ulrike Brokmann, Dr. Alf Harnisch, Dipl.-Ing. Gudrun Hungenbach, Dipl.-Chem. Dagmar Raab, Dipl.-Chem. Karin Sönnichsen, Dipl.-Ing. Stefan Belau, Dipl.-Ing. Annett Hesse, Dr. Bernd Halbedel, Dr. Frank Albracht, Dr. Volker Winkler, Dr. Günther Krüger, Dr. Christian Georgi sowie Herr Gruner, der für die technische Unterstützung sorgte.

Ein wichtiger Dank gilt meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, die mich durch ihr Vertrauen und ihre Unterstützung auf den richtigen Weg geführt haben.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen.....	V
1 Einleitung.....	1
1.1 Einführung.....	1
1.2 Zielstellung.....	3
1.3 Vorgehensweise	4
2 Fotostrukturierbares Lithium-Aluminium-Silikatglas	6
2.1 Verwendetes Glassystem	6
2.2 Strukturierungsprozess.....	10
2.3 Schmelze im Labor	12
2.4 Glasprobenherstellung in einer kleintechnischen Anlage.....	12
2.4.1 Voruntersuchungen für die kleintechnischen Versuche.....	12
2.4.2 Auswahl des Verfahrens für die Formgebung.....	17
2.4.3 Homogenität des Glases	18
2.4.4 Untersuchungen zur Fotostrukturierbarkeit	19
3 Untersuchungen zur Belichtung	23
3.1 Zugrundeliegende photochemische Wechselwirkungen.....	23
3.2 Verwendete Belichtungsquelle	23
3.3 UV/VIS-Spektroskopie	25
4 Untersuchungen zur Wärmebehandlung	31
4.1 Bisheriger Erkenntnisstand zur partiellen Kristallisation	31
4.1.1 Homogene Keimbildung	32
4.1.2 Heterogene Keimbildung	35
4.1.3 Kristallwachstum.....	37
4.1.4 Heterogene Kristallisation in fotosensiblen Gläsern.....	38
4.1.5 Kristallphase Lithiummetasilikat – LMS	39
4.2 Voruntersuchungen zur Kristallisation	41

4.2.1	Viskositäts-Temperatur-Verhalten	41
4.2.2	Bestimmung des Temperaturbereiches des Kristallisationsprozesses.....	42
4.2.3	Orientierende Temperversuche im Gradientenofen	43
4.2.3.1	Vorbemerkungen.....	43
4.2.3.2	Temperaturbereich für die heterogene Keimbildung.....	43
4.2.3.3	Temperaturbereich für die homogene Keimbildung.....	44
4.3	Untersuchungen zur Keimbildung und Kristallisation.....	45
4.3.1	Berechnungen der Silberpartikelbildung für die qualitative Beurteilung der UV/VIS-spektroskopischen Messungen.....	45
4.3.1.1	Vorbemerkungen.....	45
4.3.1.2	Berechnung der Extinktionsspektren von Gläsern mit Silberpartikeln einheitlicher Größe.....	47
4.3.1.3	Berechnung der Extinktionsspektren für eine Auswahl von Partikelgrößenverteilungen	51
4.3.1.4	Berechnung der Extinktionsspektren für die aus TEM-Aufnahmen ermittelten Partikelgrößenverteilungen.....	53
4.3.2	Vorbehandlung des Probenmaterials.....	55
4.3.3	Untersuchungen zur Silberpartikelbildung mittels UV/VIS-Spektroskopie	56
4.3.3.1	Silberpartikelbildung in Abhängigkeit von der Temperatur.....	56
4.3.3.2	Silberpartikelbildung in Abhängigkeit von der Zeit	60
4.3.3.3	Silberpartikelbildung in Abhängigkeit von der Belichtungsenergiedichte	62
4.3.3.4	Zusammengefasstes Ergebnis der UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen zur Silberpartikelbildung	65
4.3.4	Differenzthermoanalyse (DTA).....	66
4.3.4.1	Möglichkeiten zur Abschätzung günstiger Bedingungen für die Keimbildung.....	66
4.3.4.2	Kristallisation in Abhängigkeit von der Temperatur	68
4.3.4.3	Kristallisation in Abhängigkeit von der Temperzeit.....	70
4.3.4.4	Bewertung der Ergebnisse der DTA-Untersuchungen.....	72

4.3.5	Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Silberpartikel und der Kristallphase Lithiummetasilikat	73
4.3.5.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	73
4.3.5.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	78
4.3.5.3	Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen zu Keimbildung und Kristallisation	84
4.3.6	Röntgendiffraktometrie	85
4.3.7	Zusammenfassung zum Mechanismus von Keimbildung und Kristallwachstum.....	86
5	Untersuchungen zum Ätzen.....	88
5.1	Einflussgrößen auf den Ätzprozess.....	88
5.2	REM-Untersuchungen der Belichtungswirkung.....	89
5.3	Ermittlung des Ätzratenverhältnisses an optimal kristallisierten Strukturen.....	92
5.4	Herstellung von Anwenderbauteilen.....	96
5.5	Zusammenfassung zum Ätzprozess	97
6	Modifizierung der mechanischen Eigenschaften fotostrukturierter Glasbauteile. 99	
6.1	Motivation.....	99
6.2	Probenherstellung.....	99
6.2.1	Technische Schritte	99
6.2.2	Variation der Belichtungs- und Temperparameter	100
6.3	Untersuchungen an modifizierten Bauteilen.....	102
6.3.1	UV/VIS- Spektroskopie	102
6.3.2	Differenzthermoanalyse	103
6.3.3	Rasterelektronenmikroskopie.....	105
6.3.4	Bestimmung der mechanischen Kennwerte	106
6.3.4.1	Grundlagen.....	106
6.3.4.2	Biegebruchfestigkeit	107
6.3.4.3	E-Modul	111
6.4	Zusammenfassung der Erkenntnisse zur Beeinflussung der mechanischen	

Eigenschaften	112
7 Zusammenfassung	114
8 Ausblick	118
Literaturverzeichnis	119
Abbildungsverzeichnis	125
Tabellenverzeichnis	128
Anlagen.....	131

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

A	Amplitude
A'	Konstante
bi	gemessene Iststegbreite
bs	Breite der Chromschicht auf der Maske
c_V	Volumenkonzentration
d	Dicke der absorbierenden Schicht
D	Belichtungsenergie-dichte
D_{WM}	Belichtungsenergie-dichte D_{WM} in Probenmitte
D_{WO}	Belichtungsenergie-dichte auf Probenoberseite
D_{WU}	Belichtungsenergie-dichte D_{WU} an Probenunterseite
E	E-Modul
E_C	Aktivierungsenergie
F_{max}	Maximalkraft bei Bruch
ΔG	freie Gesamtenthalpie
ΔG^*	kritische freie Keimbildungsenthalpie
ΔG_D	Aktivierungsenthalpie für die Diffusion
$+\Delta G_O$	Oberflächenanteil der Gesamtenthalpie
$-\Delta G_V$	Volumenanteil der Gesamtenthalpie
Δg_v	Änderung der freien Volumenenthalpie beim Phasenübergang
$h\nu$	Energie eines Lichtquants der Frequenz ν
HW	Halbwertsbreite
I	verbleibende Intensität
I_0	einfallende Intensität
k	Boltzmann-Konstante
KB	Keimbildungsgeschwindigkeit
k_{ext}	Extinktionskoeffizienten
KG	Kristallwachstumsgeschwindigkeit
k_{max}	maximaler Extinktionskoeffizient
l_A	Abstand der beiden unteren Auflager
N	Anzahl an Keimen
n	Brechzahl
N_B	Anzahl an Keimen, die sich während des aktuellen Aufheizens bilden
N_H	Anzahl an Keimen, die während der Vorbehandlung entstanden sind
N_S	Anzahl an Keimen an der Oberfläche
P	Belichtungsleistungsdichte
r	Keimradius
R	Ätzratenverhältnis

r^*	kritische Größe des Radius
R_0	mittleren Partikelradius
$2R$	Partikelgröße
R_a	Rauhheit
r_G	Ätzrate der Glasphase
RHV	Relative Häufigkeitsverteilung
r_K	Ätzrate der partiell kristallisierten Phase in
s	korrigierte Durchbiegung
T	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
T	Transmission [%]
t_B	Belichtungszeit
$t_{\bar{A}}$	Ätzzeit
T_g	Transformationstemperatur
T_p	Maximum des DTA-Kristallisationspeaks
x, y, z	Koordinaten
$y(R)$	relative Häufigkeit für den Partikelradius R
Δb	Glasabtrag der Stege
α	Absorptionskoeffizient
$(\delta T)_p$	maximale DTA-Peakhöhen bei T_p .
η	Viskosität des Glases
Θ	Kontaktwinkel
λ	Wellenlänge des Lichts
λ_{\max}	Maximumposition
σ	Standardabweichung
σ_O	Oberflächenspannung
σ_{bB}	Biegebruchfestigkeit

1 Einleitung

1.1 Einführung

Die Herstellung mikromechanischer Bauteile, die elektronische mit nichtelektronischen Funktionen verbinden, begann in den 60er Jahren auf der Basis der Silizium-Halbleitertechnologie. Inzwischen bietet die Mikrosystemtechnik vielfältige Anwendungen auf den Gebieten Mikrofluidik, Mikroreaktionstechnik, Mikromechanik und Mikrooptik. Als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts wird sie im BMBF- Förderprogramm "Mikrosystemtechnik" speziell gefördert /Ger97/, /Völ100/. Zukünftige wichtige Anwendungsfelder werden insbesondere in den Bereichen Automobiltechnik, Haustechnik, Life Sciences, Telekommunikation und Handel sowie Logistik erschlossen /Bot03/.

Die Palette der in der Mikrosystemtechnik zum Einsatz kommenden Materialien erweitert sich aus Gründen der Funktionalität und der konstruktiven Realisierung der Bauelemente ständig. Eine Einteilung ist in folgende Werkstoffklassen möglich:

- Metalle
- Halbleiter
- Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe
- Organische Werkstoffe

Diese Materialien können als Konstruktionswerkstoff (z.B. Gehäuseteile), als Funktionswerkstoff und als Kombination von beiden zum Einsatz kommen. Die meisten Erfahrungen zur Mikrostrukturierung liegen mit Silizium vor. Begründet ist dies durch die Übernahme des Werkstoffs aus der Mikroelektronik mit den vorhandenen Strukturierungsverfahren. Dort wirken sie vorwiegend im oberflächennahen Bereich von Siliziumwafern. Der für die Silizium-Mikromechanik bedeutendste Prozess ist die dreidimensionale Strukturierung über die gesamte Waferdicke. Dies kann z.B. durch das kristallorientierungsabhängige - (anisotrope) nasschemische Ätzen maskierter Wafer erfolgen. Hierbei sind zum Erreichen bestimmter Strukturgeometrien unterschiedliche Ätzraten für die einzelnen Kristallrichtungen zu berücksichtigen. Weitere Verfahren, z.B. Trockenätzverfahren, werden durch die erzielbaren niedrigen Ätzraten nur für Bauteile mit geringen erforderlichen Aspektverhältnissen angewendet. Beim isotropen nasschemischen Ätzen sind die erreichbaren As-

pektverhältnisse sehr begrenzt.

Neben dem Halbleitermaterial Silizium werden in der Mikrosystemtechnik (MST) weitere Werkstoffe, wie z.B. Polymere, Verbindungshalbleiter, Quarz, Diamant und verschiedene Gläser, eingesetzt.

Die Gläser mit ihrer amorphen Struktur lassen sich in großer Vielfalt herstellen. Ihre Eigenschaften sind durch die Werkstoffzusammensetzung gezielt beeinflussbar. Als Vorteile dieser Werkstoffgruppe sind u.a. die hohe optische Transparenz im sichtbaren Bereich, keine plastischen Verformungen bei Raumtemperatur, gute chemische Beständigkeit, elektrische Isolationsfähigkeit und Isotropie der Eigenschaften zu erwähnen. Die wichtigsten in der MST angewendeten Gläser sind:

- Borosilikatgläser mit an Silizium angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten zum Bonden mit Silizium
- Quarzglas mit hoher Transparenz im UV-Bereich u.a. in Form von Masken für die Fotolithographie und
- Fotostrukturierbare Lithium-Aluminium-Silikatgläser als mikrostrukturierte Bauteile /Ger97, Völ00/

Die Herstellung genau definierter μm -Strukturen erfolgt durch verschiedene ein-, zwei- und dreidimensionale geometrische Verfahren. So lassen sich additiv verschiedene strukturierte Funktionsschichten auftragen. Außerdem gibt es eine große Anzahl subtraktiver Verfahren, wie z.B. Schleifen, Partikelstrahlen, Bohren, Polieren, Ätzen, Laserbearbeiten etc.. Weitere Möglichkeiten bietet die Umformung, z.B. durch Prägen und Ziehen /Har02/.

Zur reproduzierbaren Herstellung kleinster geometrischer Strukturen im Glas nutzt man gegenwärtig auch auf Fotolithographie basierende Prozesse. Allerdings werden beim fotolithographischen Strukturieren von handelsüblichem Borosilikatglas durch das isotrope Ätzverhalten nur geringe Verhältnisse von Strukturtiefe zu -breite (Aspektverhältnis $< 0,5$) erreicht.

Eine elegante Möglichkeit für die Fertigung mikromechanischer Bauteile, wie z.B. Greifer,

Taster, Mikroantriebe, Fluidikbaugruppen und optische Komponenten mit hohen Aspektverhältnissen im Mikrometerbereich, ist die Fotostrukturierung von Glas. Lange bekannt sind Anwendungen von mikrostrukturierten Gläsern als Druckköpfe von Tintenstrahldruckern sowie Bestandteile von Sensoren /Spe93/.

Dazu genutzte Lithium-Aluminium-Silikatgläser sind aufgrund ihrer speziellen Zusammensetzung UV-empfindlich (auch fotoempfindlich genannt) und nach einem modifizierten Fotolithographieprozess geometrisch strukturierbar. Dabei werden in diesen Gläsern unter Einsatz von Masken durch optische und thermische Behandlung in den belichteten Arealen partiell kristallisierte Bereiche erzeugt. Die an die Belichtung gebundene partiell erzeugte Kristallphase besitzt im Vergleich zu der sie umgebenden Glasmatrix eine wesentlich höhere Löslichkeit in verdünnter Flusssäure und kann damit aus dem Bauteil entfernt werden. Die über diese geometrische Strukturierung entstandenen Glasbauteile weisen im Vergleich zu traditionellen Glasprodukten hervorragende mechanische Eigenschaften auf. Die Anwendung von fotostrukturierbarem Glas in der Mikrosystemtechnik ist eine bedeutsame Bereicherung der Werkstoffpalette.

1.2 Zielstellung

In der Promotionsschrift werden für ein spezielles Glas im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ folgende Fragen geklärt:

- Mechanismus der homogenen und vor allem der heterogenen, UV-strahlenunterstützten Bildung von Kristallkeimen
- Einfluss der Dotandenkonzentration auf die Keimbildung
- Zusammenhänge zwischen Kristallanzahl, -größe und -habitus einerseits sowie Belichtung, Bedingungen der Keimbildung und Kristallwachstum andererseits
- Ermittlung eines für die geometrische Mikrostrukturierung günstigen Kristallisationszustandes

- Ableitung von Zusammenhängen zwischen den mechanischen Eigenschaften der

geometrisch mikrostrukturierten Glasbauteile und ihrem Kristallisationszustand (werkstoffliche Mikrostruktur)

Das bisher vorhandene wissenschaftliche Verständnis für die komplizierten physikalischen und chemischen Prozessabläufe in diesem speziellen Glassystem wird erweitert.

1.3 Vorgehensweise

Für die Prozessuntersuchungen wird das an der TU Ilmenau entwickelte, im folgenden mit FS21 bezeichnete, Glas genutzt. Bisher erfolgte die Herstellung dieses Glases im Labor im 1-Liter Platintiegel. Zur Überführung der Laborschmelze in eine kleintechnische Anlage (Platinschmelzer) wurde es erforderlich, die Randbedingungen (Schmelztemperatur, Rohstoffe, Dotandenkonzentration u.s.w.) für das komplex zusammengesetzte Glas zu überprüfen und gegebenenfalls zu modifizieren.

Für die Untersuchungen der Kristallisation kommen ausschließlich Glaswafer aus einer kleintechnischen Anlage zum Einsatz. An einer Glaszusammensetzung mit definiertem Silberoxidgehalt werden die Wechselwirkungen während der Prozessschritte Belichten, Tempern und Ätzen aufgeklärt.

Neuere experimentelle Verfahren, wie Hochauflösungselektronenmikroskopie (HREM) und an die Problematik angepasste Auswertemethoden, geben Aufschluss über den Mechanismus der heterogenen Keimbildung und des Kristallwachstums in diesem Glas während des technologischen Prozessschritts Tempern. Weiterhin werden Kriterien zur Verhinderung der unerwünschten homogenen Keimbildung mit dem daraus resultierenden undefinierten Kristallwachstum diskutiert.

Besonderes Augenmerk gilt u.a. der Bestimmung der kritischen Größe von Silberclustern in Entmischungströpfchen, die für die heterogene Keimbildung wirksam sind. Hierbei werden neben den experimentellen UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen Rechen-

modelle ausgewertet. Berechnete Extinktionsspektren dienen der qualitativen Auswertung experimenteller Spektren.

Im Ergebnis von UV/VIS-Spektroskopie und DTA-Messungen werden durch Belichten und Tempern zielgerichtet verschiedene Entwicklungsstufen von Kristallen im Glas eingestellt.

Aus der Bestimmung der kritischen Silberclustergröße und der elektronenmikroskopischen Beobachtung dieser unterschiedlichen Stadien des Kristallisationsprozesses erfolgt der Nachweis der werkstoffseitigen Ursachen für Keimbildung und Kristallwachstum.

Die Erkenntnisse dienen der Interpretation von Beobachtungen beim Ätzen der Mikrostrukturen und gestatten eine Prozessoptimierung. In analoger Weise helfen sie, günstige Belichtungs- und Temperregimes zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit und Beeinflussung des Elastizitätsmoduls der Glasbauteile zu finden.

Die Forschungen erfolgten zum großen Teil im Rahmen des vom BMBF geförderten Verbundprojektes "Funktionsintegrierte Konstruktionsgläser - Entwicklung, Herstellung, Verarbeitung und Anwendung". Weiterführende Untersuchungen ermöglichte das Teilprojekt B4 (Modifizierung von fotostrukturierten Glasbauteilen als Konstruktionskomponenten für Nanopositionier- und Nanomessmaschinen) innerhalb des DFG-Sonderforschungsbereiches 622. In die Forschung wurden Studien- und Diplomarbeiten unter Betreuung des Verfassers der Promotionsschrift einbezogen.

2 Fotostrukturierbares Lithium-Aluminium-Silikatglas

2.1 Verwendetes Glassystem

Die Voraussetzung für die UV- oder Fotostrukturierbarkeit eines Glases ist seine UV- oder Fotosensibilität, die eine Bildentstehung nur in den Bereichen, die vor dem Tempern mit entsprechender Strahlung, wie z.B. UV-Strahlung belichtet wurden, zulässt.

Fotosensible Silikatgläser enthalten mehrere Gruppen von Mikrozusätzen:

- photosensible Metalle, wie z.B. Gold, Silber und Kupfer
- optische Sensibilisatoren, wie z.B. Zr, Samarium und Praseodym
- thermische Sensibilisatoren, wie Zinn und Antimon /Wey51, Sto56/

Der amerikanische Forscher Dalton fand bereits 1937 heraus, dass das Anlaufen von kupferhaltigen Rubingläsern leichter vonstatten geht, wenn das Glas vor der Wärmebehandlung ultraviolettem Licht ausgesetzt wird /Dal43, Dal47/. Stookey arbeitete auf diesem Gebiet weiter und erzeugte erfolgreich fotografische Bilder in Kupferionen enthaltenden Gläsern /Sto47a/. Weitere photosensible Gläser wurden durch Zugabe von Edelmetallionen, wie Gold /Sto47b, Sto50b/ und Silber /Arm47/ erhalten.

Als eine Weiterentwicklung des fotografischen Prozesses in Gläsern beschrieb Stookey die Möglichkeit des "chemical machining of photosensitive glass" /Sto53/. Das Neue an diesem Verfahren war die Nutzung der während des fotografischen Prozesses und der anschließenden thermischen Behandlung entstehenden Metallkolloide als Kristallisationskeime. Durch geschickte Auswahl von fotosensiblen Gläsern aus dem ternären Stoffsystem $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ist es ihm und Armistead bereits in den 50er Jahren des vorigen Jahrhunderts gelungen, ein im Mikrometerbereich geometrisch fotostrukturierbares Lithium-Aluminium-Silikatglas zu entwickeln. Entscheidend für die Strukturierbarkeit ist die Kristallisation von in Flusssäure löslichen Verbindungen. Diese Kristalle wachsen in den vorher maskiert belichteten Bereichen nach heterogener Keimbildung von kolloidalen Metallteilchen und anschließender weiterer Wärmebehandlung. Durch einen Ätzprozess werden

die Kristalle in verdünnter Flusssäure aufgrund ihrer vielfach höheren Löslichkeit gegenüber dem unbehandelten Glas herausgelöst. Übrig bleiben Mikrostrukturen im Glas. Die Technologie erhielt den Namen Fotoformprozess, die entsprechend zusammengesetzten Gläser den Namen "Fotoform" -Gläser. Als Beispiel für ein gut funktionierendes Glas für chemical machining gab Stookey /Sto53, Sto50/ folgende Zusammensetzung in Masse-% an:

SiO ₂	81,5
Li ₂ O	12,0
K ₂ O	3,5
Al ₂ O ₃	3,0
CeO ₂	0,03
Ag	0,02

Die Zusammensetzung des an der TU Ilmenau entwickelten fotostrukturierbaren Glases FS21 befindet sich im Primärausscheidungsgebiet von Lithiummetasilikat (Li₂O·SiO₂). Bild 1 zeigt das ternäre Stoffsystem Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ mit den Ausscheidungsgebieten verschiedener Kristallphasen.

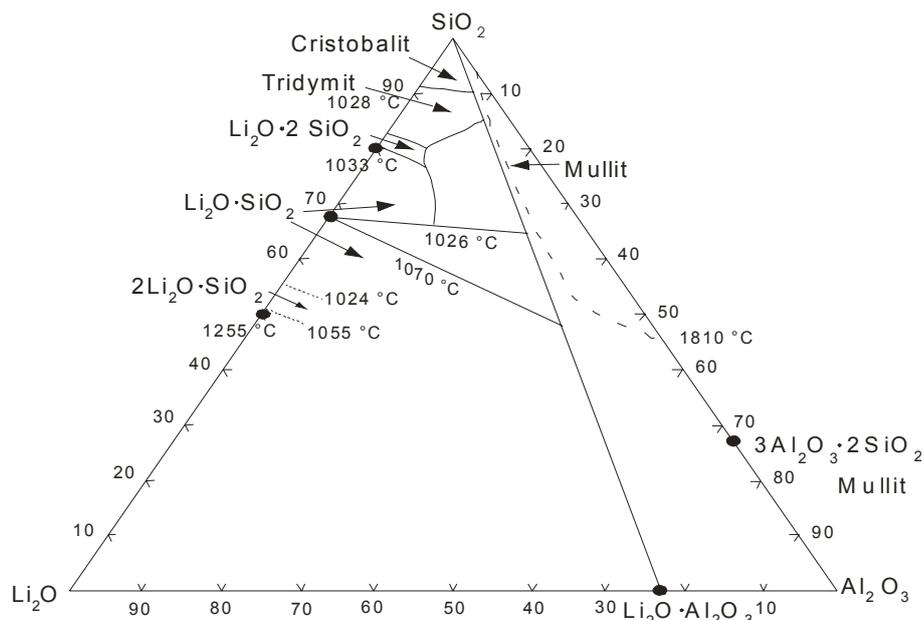


Bild 1: Dreistoffsystem Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ /Kri54/

FS21 enthält neben den Hauptbestandteilen SiO_2 , Li_2O und Al_2O_3 noch weitere Alkalioxi-
de (Na_2O und K_2O) sowie für die Strukturierung wichtige Mikrozusätze. Darum lässt sich
sein Existenzpunkt nicht exakt im ternären System mit nur Li_2O als Eckpunkt angeben.
Auf die vielfach praktizierte Addition von K_2O und Na_2O zu Li_2O wird hier verzichtet. Die
grundsätzlichen Aussagen des Diagrammes lassen sich jedoch auf FS21 übertragen.

Neben dem für die industrielle Umsetzung vorbereiteten und hier verwendeten Glas FS21
gibt es zwei weitere kommerzielle, fotostrukturierbare Gläser. Tabelle 1 enthält ihre Zu-
sammensetzungen.

Tabelle 1: Zusammensetzung verschiedener fotostrukturierbarer Gläser [Masse-%]

Masse-%	FS21	Foturan	PEG3
SiO_2	74,29	79,1	80,3
Li_2O	11,61	9,6	10,4
Na_2O	2,74	1,7	< 0,1
K_2O	4,16	3,69	3,57
Al_2O_3	7,2	4,16	4,82
ZnO	0	1,01	0,49
Ag_2O	0,12	0,06	0,01
Sb_2O_3	0,4	0,51	0,23
SnO	0,07	< 0,01	< 0,01
CeO_2	0,03	0,03	0,01

Tabelle 2 zeigt Produzenten und ausgewählte Eigenschaften der Gläser im Überblick
/Die95, Hoy, Mro01a, Schott/.

Tabelle 2: Ausgewählte Eigenschaften verschiedener fotostrukturierbarer Gläser

ausgewählte Eigenschaften	FS21 Technische Glaswerke Ilme- nau (in Vorbereitung)	Foturan Schott DESAG AG Spezialglas Grünenplan	PEG 3 Hoya Japan
therm. Ausdehng. [$10^{-6} / \text{K}$] ¹⁾	10,03	8,6	8,4
E-Modul [GPa]	82	78	81
Transformationstemperatur [°C]	450	465	465
Dichte [g/cm ³]	2,38	2,37	2,34
Brechzahl	1,522	n. b.	1,511
Wärmeleitfähigkeit [W/mK] ²⁾	1,2	1,35	0,8
Bereitstellung	Wafer 3" u. 4"; beidseitig poliert (bisher)	Platten u. Wafer bis 6" beidseitig poliert	Platten u. Wa- fer bis 6" beid- seitig poliert
notwendige Belichtungszeit	ca. 17 min	ca. 45 min	n. b.

1) gemessen von 20-300 °C

2) gemessen bei 25 °C

Aus Bild 2 geht das für die partielle Kristallisation vom Produzenten empfohlene Temperatur-Zeit-Regime hervor.

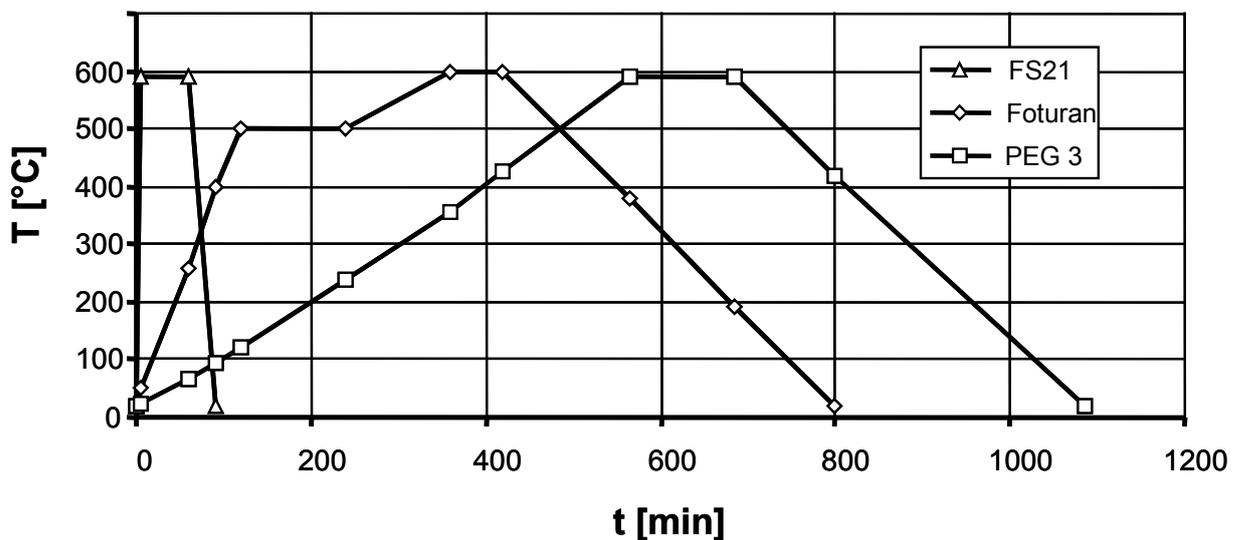


Bild 2: Vergleich der empfohlenen Kristallisationsregimes von FS21, Foturan und PEG 3

Eine Reihe von am Fachgebiet für Glas- und Keramiktechnologie der TU Ilmenau entstandenen Arbeiten fassten die Ergebnisse der Forschungen zu fotostrukturierbaren Gläsern

aus dem Dreistoffsystem $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ zusammen /Bru90, Schm94, Pat97, Ehr98, Har98, Hül98, Pat02, Bro02/.

2.2 Strukturierungsprozess

Der lithographiebasierende Standardprozess der Fotostrukturierung erfolgt in drei Hauptprozessschritten - Belichten, Tempern und Ätzen - , dargestellt im Bild 3.

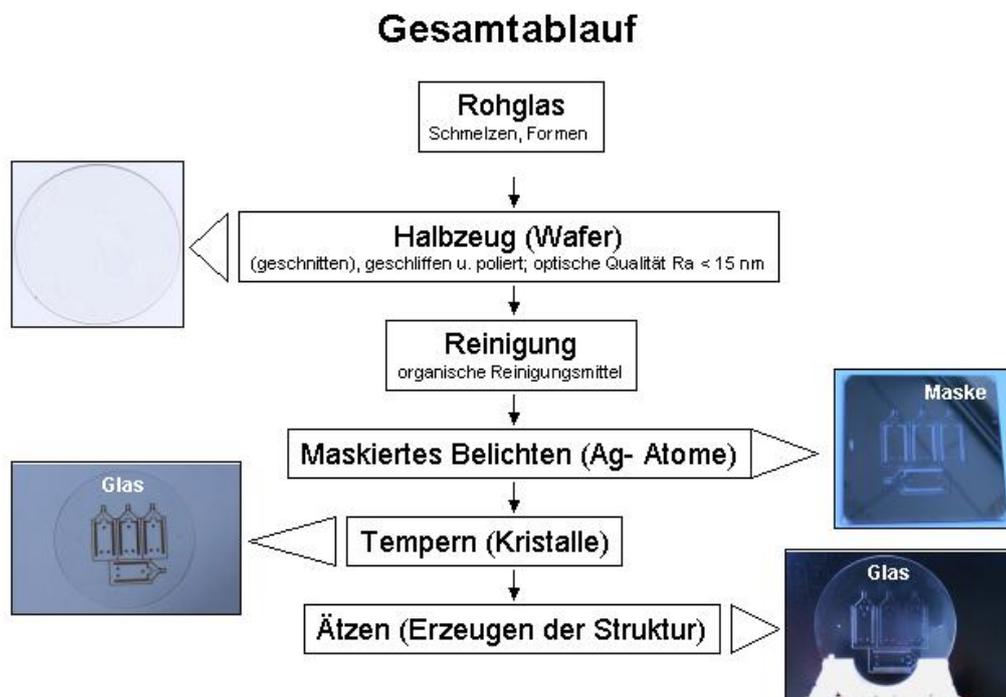


Bild 3: Prozessschritte zur Fotostrukturierung von Glas

Mit diesem Standardverfahren nach Bild 3 sind in fotostrukturierbaren Glaswafern durchgeätzte Mikrostrukturen herstellbar. Die grundsätzlich beliebige zweidimensionale Geometrie wird in ihrer Feinheit durch die Dicke der Glaswafer begrenzt. Je geringer die Dicke des Ausgangsmaterials ist, um so feiner sind die erzeugbaren Strukturen (z.B. Löcher, Stege, Gräben). So sind z.B. nach Harnisch in einem 1 mm dicken fotostrukturierbaren Glaswafer mit einem Ätzratenverhältnis von Glasphase zu kristalliner Phase von 1:20 Lö-

cher mit einem Durchmesser von ca. 100 μm herstellbar. Die Größenordnung sinnvoller Substratdicken liegt zwischen 200 und 2000 μm /Har98/. In 200 μm dünnen Substraten dagegen ist die Herstellung von Löchern mit einem Durchmesser von ca. 20 μm möglich.

Eine Voraussetzung für die Fotostrukturierbarkeit ist, dass in dem Glas Zr als Ce^{3+} und Silber als Ag^+ vorliegen. Während der maskierten UV-Belichtung entstehen, angeregt durch die Photonen geeigneter Wellenlänge, Ce^{4+} -Ionen und Elektronen. Diese sogenannten Fotoelektronen sind nach der Belichtung entweder um das Metallion oder in Strukturdefekten lokalisiert und stehen dem zunächst ionaren Silber für die Umwandlung in atomares Silber zur Verfügung. Während der anschließenden Wärmebehandlung sinkt aufgrund der Temperaturerhöhung die Viskosität des Glases bei gleichzeitiger Zunahme der Diffusionskoeffizienten der Ionen und Atome. Durch die erhöhte Beweglichkeit der Fotoelektronen im Glasnetzwerk kommt es zu deren Wanderung und dabei zur Anlagerung an die aufnahmebereiten Silberionen unter Bildung von freien Silberatomen. Da sich die ungeladenen Ag-Atome besser im Netzwerk bewegen können als die vorher heteropolar gebundenen Silberkationen, lagern sich die Silberatome bei weiterer Temperaturerhöhung zu Gruppen zusammen, die bis zur kolloidalen Größe wachsen. Die Bildung derartiger Kolloide vermuteten bereits Stookey und Pavluskin /Sto49, Pav86/. Die sogenannten Silbercluster können bei passfähiger chemischer Zusammensetzung des umgebenden Glases als Kristallisationskeime für die sich bildende Kristallphase Lithiummetasilikat (LMS) wirken. Die eigentliche Glasstrukturierung findet während des letzten Prozessschrittes - dem Ätzen - statt. Die beim Ätzen herauszulösenden LMS-Kristalle besitzen in verdünnter Flusssäure eine wesentlich höhere Löslichkeit (etwa 20x) als die nicht belichteten Glasbereiche. Damit die LMS-Kristalle nur an der gewünschten, belichteten Stelle über Heterokeime entstehen, muss der gesamte thermische Prozess die homogene Bildung von LMS-Keimen ausschließen.

Modifizierungen dieses Standardprozesses ermöglichen die Herstellung verschiedenster komplexer Strukturvarianten, wie durchgehende Strukturen (Standardprozess), Strukturen mit definierter Tiefe, Strukturen mit unterschiedlichen Tiefen im selben Bauelement und dreidimensional hinterschneidungsfreie Strukturen /Har98, Har00/.

2.3 Schmelze im Labor

Bis zum Jahre 2000 erfolgten an der TU Ilmenau alle Forschungsarbeiten an diskontinuierlich im Labor hergestellten Proben aus FS21. Für die Gemenge zur Glasschmelze kamen nur chemisch reine Rohstoffe zum Einsatz.

Die Laborschmelzen des fotostrukturierbaren Glases FS21 (siehe Zusammensetzung unter Punkt 2.1) wurden im 1-Liter-Platintiegel in Chargen zu je 750 g nach folgendem Regime durchgeführt:

- Einwiegen der Rohstoffe
- Homogenisieren des Gemenges
- Einsetzen bei 1500 °C in den Ofen (Super-Kanthal-Ofen der Firma Nabertherm)
- 2-maliges Nachlegen im Abstand von 15 min
- Schmelzen (1 Stunde bei 1500 °C)
- Rühren (3 Stunden bei 1500 °C, 15 Umdrehungen/min)
- Abstehen (15 min)
- Ausgießen (in eine vorgewärmte Graugussform mit 3 Zoll Durchmesser)
- Abtempern (Laborkammerofen der Fa. Nabertherm, Beginn: 530 °C, danach Abkühlung mit Ofengeschwindigkeit)

Aus den so erhaltenen Glaswalzen wurden durch Sägen, Schleifen und Polieren 3 Zoll-Glaswafer für die Fotostrukturierung hergestellt. Nachteile der Laborherstellung sind hohe Chargenschwankungen und Inhomogenitäten.

2.4 Glasprobenherstellung in einer kleintechnischen Anlage

2.4.1 Voruntersuchungen für die kleintechnischen Versuche

Ein Teilziel des vom BMBF geförderten Verbundprojektes "Funktionsintegrierte Konstruktionsgläser - Entwicklung, Herstellung, Verarbeitung und Anwendung" war die Vorbereitung der Herstellung eines homogenen glasfehlerfreien fotostrukturierbaren Glases im

kleintechnischen Maßstab. Die Schmelze erfolgte im Gegensatz zur Laborschmelze kontinuierlich. Im Rahmen materialwissenschaftlicher Begleitung der zugehörigen Forschung ist es gelungen, viele physikalische und chemische Wirkprinzipie dieses speziellen fotostrukturierbaren Glases aufzuklären.

Ausgangszusammensetzung aller Schmelzversuche war das gut strukturierbaren FS21 (siehe Tabelle 1). Für die erfolgreiche kontinuierliche Schmelze von fotosensiblen Gläsern waren einige wesentliche aus der Literatur /Pav86, Sto59, Ber81/ bekannte Sachverhalte zu berücksichtigen:

- Alle Parameteränderungen (physikalische, z.B. Schmelztemperatur, ebenso wie die chemischen, z.B. Dotandenkonzentration) während des Glasschmelzprozesses greifen entscheidend in das Redoxsystem des Glases ein.
- Für eine optimale Fotostrukturierbarkeit eines fotosensiblen Glases ist die Löslichkeit des ionaren und des metallischen Silbers eine entscheidende Voraussetzung.
- Damit sich nach der maskierten Belichtung und anschließenden Wärmebehandlung keine Kristalle infolge von Silberclustern auch in den unbelichteten Bereichen bilden, darf in fotostrukturierbaren Gläsern bei Raumtemperatur nur eine begrenzte, am besten gegen Null gehende Konzentration an Silberatomen vorhanden sein.
- Für die gewollte, strahlungsinduzierte Partikelbildung ist dagegen eine genügend große Menge an reduzierbaren Ag^+ -Ionen im Glas Voraussetzung. Sie darf jedoch nicht so groß sein, dass das Glas bereits bei der Abkühlung der Schmelze nach ungewollter Silberclusterbildung kristallisiert.
- Da Silberionen relativ leicht in die metallische Form reduziert werden können, muss die Schmelze unter neutralen oder schwach oxidierenden Bedingungen geführt werden. Gleichzeitig ist aber eine Oxidation von Ce^{3+} zu Ce^{4+} zu vermeiden.
- Durch den Einsatz von Oxidations- und Reduktionsmitteln kann das Verhältnis von Ag^+ zu $\text{Ag}^{\pm 0}$ und das von Ce^{3+} zu Ce^{4+} im Glas eingestellt werden. Als Reduktionsmittel wirken z.B. geringe Mengen an Zinnoxid und Antimonoxid aufgrund der Polyvalenz ihrer Ionen. Ein weiterer Grund für den Einsatz von Zinnoxid ist sein Einfluss auf die Erhöhung der Löslichkeit des Silbers im Glas. Außerdem sorgen die Reduktionsmittel für eine feinere Verteilung der späteren Silbercluster in der Glasmatrix und verhindern die Bildung von nur wenigen, aber relativ großen Sil-

beragglomeraten. Somit ist es möglich, ein feinkristallines Kristallgefüge zu erzeugen.

- Der eingesetzte optische Sensibilisator Zer, ebenfalls ein polyvalentes Element, erhöht die Fotosensibilität des Glases nur, wenn er nach der Schmelze in genügender Menge in dreiwertiger Form vorliegt. Während der UV-Belichtung geht Zer durch Elektronenabgabe in die vierwertige Form über /Wey51, Pav86, Sto49b, Sto53, Bru90/.

Zur Überführung der Laborschmelze in eine kleintechnische Anlage (Platinschmelzer) wurde es erforderlich, die Randbedingungen (Schmelztemperatur, Rohstoffe, Dotandenkonzentration u.s.w.) für das komplex zusammengesetzte Glas zu überprüfen und gegebenenfalls zu modifizieren.

Das Verhältnis von Silberionen zu Silberatomen im Glas wird auch von der Schmelztemperatur des Glases beeinflusst. Pavluskin /Pav86/ beschrieb eine Verringerung der Ionen- und eine Vergrößerung der Atomanzahl bei Erhöhung der Schmelztemperatur. Vorversuche im Platin/Rhodium-Auslaufiegel mit 1,8 l Fassungsvermögen in einer Mittelfrequenzanlage halfen, die o.g. Randbedingungen für das komplex zusammengesetzte Glas zu überprüfen und gegebenenfalls zu modifizieren. Folgende Startfragen wurden auf Basis der Auslaufiegelversuche definiert:

- Einfluss der Cold-Top-Schmelze (Glasschmelze war im Gegensatz zur Schmelze im Labor vollständig von Gemenge bedeckt) auf das Redoxsystem und somit die Fotostrukturierbarkeit
- Möglichkeit des Ersatzes der bis dahin verwendeten chemisch reinen Rohstoffe durch technische Rohstoffe, deren eventuell vorhandene Verunreinigungen insbesondere an polyvalenten Eisenionen Einfluss auf das Redoxverhalten und somit die Fotostrukturierbarkeit des Glases haben könnten
- Günstige Schmelztemperaturen
- Optimale Menge der Dotanden (Zer-, Silber-, Zinn- und Antimonoxid)
- Erfordernis zusätzlicher Reduktionsmittel (Glukose)

Die Bewertung der Fotostrukturierbarkeit der Gläser erfolgte nach der in Anlage 2 beschriebenen Testroutine. Es konnten folgende Rückschlüsse aus der während der Schmelze im Auslauffiegel erreichten Glasqualität gezogen werden:

- Die Erprobung der technischen Rohstoffe war erfolgreich.
- Die Erhöhung der Schmelztemperatur verschlechterte die Fotostrukturierbarkeit.
- Eine Verringerung der Dotandenkonzentration um ein Viertel (Relation der Dotanden untereinander blieb konstant) beeinflusste die Fotostrukturierbarkeit nur geringfügig.
- Der Einsatz von zusätzlichen Reduktionsmitteln führte zur Braunfärbung des Glases und ist somit wegen der starken Reduktion der Silberionen während der Schmelze und beim Abkühlen abzulehnen.

Um zu Aussagen über den Einfluss von NaNO_3 als Rohstoff für Na_2O und von oxidischen Dotandenrohstoffen auf das Redoxverhalten des Glases zu gelangen, wurden zusätzliche Schmelzen im Labor (siehe Anlage 1) nach dem in Punkt 2.3 beschriebenen Regime durchgeführt. Bewertungskriterien waren die visuelle Transparenz des Glases nach der Schmelze und die Fotostrukturierbarkeit (ebenfalls Testroutine). Folgende Versuchspunkte wurden abgearbeitet:

- Schmelze FS21 ohne Änderung zum Vergleich
- Austausch der Dotandenrohstoffe
 - $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ durch CeO_2 .
 - AgNO_3 durch Ag_2O . Das ist neu und hatte auch die gleichmäßigere Verteilung des oxidischen Silberrohstoffs im Gemenge zum Ziel. Bisher ist aus der Literatur nur der Einsatz des Silberrohstoffes als Nitrat, Chlorid oder Sulfid bekannt.
- Ersetzen von Na_2CO_3 durch NaNO_3 in drei Mengenvariationen (für 2,74 Masse-% Na_2O = voller Ersatz, die Hälfte oder ein Drittel)

Im Ergebnis der Laborschmelzen (Anlage 1) konnten folgende Erkenntnisse für die kontinuierliche Glasschmelze in der kleintechnischen Anlage abgeleitet werden:

- *Vergleichsschmelze FS21*

Diese Schmelze mit einem guten Ätzratenverhältnis von unbelichteten zu belichteten Bereichen von 1:16 diente als Standard.

- *Ersatz von $CeCl_3 \cdot 7 H_2O$ durch CeO_2 (Schmelze 1)*

Das Ersetzen führte zu einem gut strukturierbaren Glas (Ätzratenverhältnis 1:16). Die Kristallfarbe und Ätzstrukturen sind mit dem ursprünglichen FS21 Standard vergleichbar.

- *Ersatz von $AgNO_3$ durch Ag_2O ohne Zugabe von $NaNO_3$ (Schmelzen 4 und 7)*

Bei unveränderter Schmelztemperatur waren die Schmelzen bereits nach dem Abtempern braun, d.h. durch zu reduzierende Schmelzbedingungen wurde das Silber bereits während der Schmelze reduziert.

- *vollständiger Ersatz von Na_2CO_3 durch $NaNO_3$ (Schmelzen 2, 3 und 5)*

Die erzeugten Proben waren nicht ausreichend kristallisierbar. Durch den Einsatz des Sauerstoffspenders $NaNO_3$ waren die Schmelzbedingungen zu oxidierend, und es lag nicht genügend Ce^{3+} vor.

- *Ersatz von $AgNO_3$ durch Ag_2O , von $CeCl_3 \cdot 7 H_2O$ durch CeO_2 und variierte Zugabe von $NaNO_3$ (Schmelze 6)*

Im Vergleich zu den beiden vorherigen Schmelzen ließ sich diese mit einem Ätzratenverhältnis von 1:14 gut strukturieren.

Zusammenfassend war für die Versuche im kleintechnischen Platinschmelzer zu beachten:

- der Ersatz von $CeCl_3 \cdot 7 H_2O$ durch CeO_2 ist problemlos möglich,
- eine Schmelze mit Ag_2O als Rohstoff ist nicht ohne Nitratzugabe möglich (spontane Kristallisation),
- der Redoxzustand in der Schmelze und somit die Strukturierbarkeit des Glases ist über die Nitratkonzentration beeinflussbar.

2.4.2 Auswahl des Verfahrens für die Formgebung

Die optimierten Randbedingungen aus den Auslauffiegelversuchen und den zusätzlichen Laborschmelzen waren Ausgangspunkt für die Versuche in einer kontinuierlich arbeitenden, indirekt elektrisch beheizten Platin-Schmelzanlage bei der JSJ Jodeit GmbH in Jena. Die Anlage besteht aus folgenden Komponenten:

- Gemengezuführeinrichtung
- Platinschmelzer mit Schmelzgefäß, Läuter- und Homogenisierungsteil, Auslaufrohr und Düse
- Feeder
- Glasschere
- Einstationenpresse
- Entnahmestation
- Durchlaufkühlofen

Für die Wahl des Formgebungsverfahrens ist die Kenntnis der Kristallisationsgeschwindigkeit im entscheidenden Viskositäts-Temperatur-Bereich der Weiterverarbeitung ausschlaggebend. Dieses Glas ist nur für eine Formgebung durch Pressen geeignet. Die in der Firma Jenaer Glaswerk GmbH ermittelte maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeit liegt bei einer Temperatur von ca. 800 °C und somit unterhalb der Verarbeitungstemperatur durch Pressen (ca. 950 °C). Eine Formgebung durch Ziehen ist nicht erfolgversprechend, weil die maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeit im Bereich der Formgebungstemperatur liegt.

Im Ergebnis der Formgebung lagen Presslinge mit einer Dicke von ca. 2,5 mm und Durchmessern von 3 und 4 Zoll vor.

2.4.3 Homogenität des Glases

Erste Hinweise auf die Homogenität lieferte eine Online-Prozesskontrolle an zehn im 12-Stundenabstand entnommenen Stichproben. Kontrollkriterium waren Schlieren, die mit Hilfe eines optischen Spannungsprüfers visualisiert wurden. Die Beurteilung weiterer Glasfehler, wie Blasen und Gispn, erfolgte visuell und unter dem Mikroskop.

Eine zusätzliche Kontrolle der Homogenität wurde mit Hilfe eines Schattenbildverfahrens am Otto-Schott-Institut der Friedrich-Schiller-Universität in Jena durchgeführt. Der Messplatzaufbau bestand aus einer Quecksilberdampflampe HBO50, einem Kondensator mit Fotoobjektiv (50 mm Brennweite), einer Blende und einem Abbildungsschirm. Stichprobenartig wurden verschiedene, nach dem Pressen geschliffene und polierte Wafer (jeweils 10 Stück) untersucht. Bild 4 zeigt repräsentativ Schattenbilder von Wafern aus zwei unterschiedlichen Versuchspunkten.

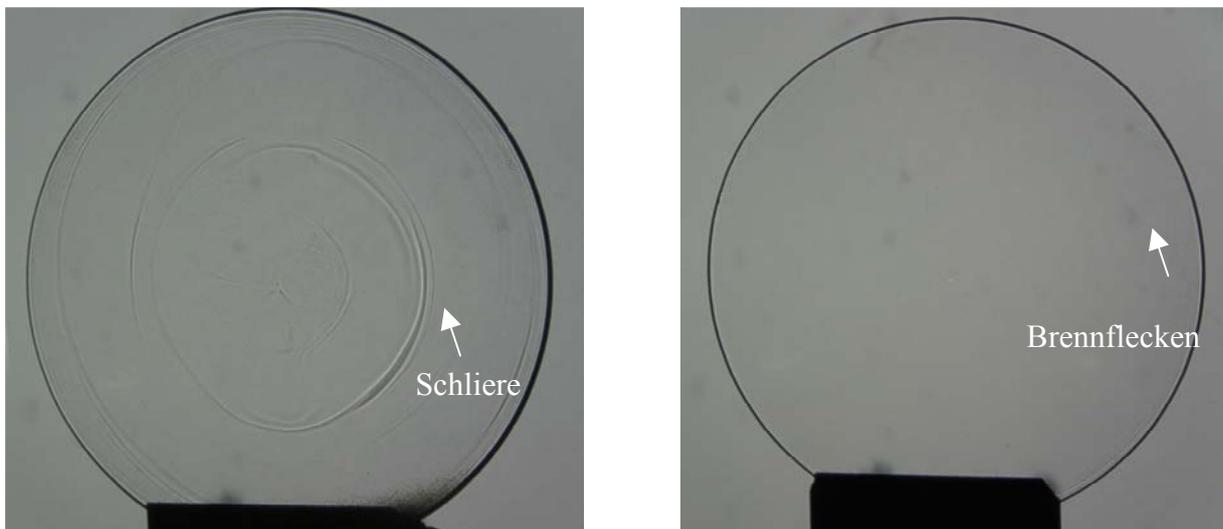


Bild 4: Homogenität von 2 verschiedenen Proben: links eine sehr inhomogene Probe, rechts eine Probe mit zufriedenstellender Homogenität

Die dargestellten dunklen Punkte auf den Bildern sind bereits vorher vorhandene, durch Abwärme der Lampe entstandene Brennflecken auf dem Abbildungsschirm. Das linke Bild zeigt starke konzentrische Schlierenbildung im Wafer. Der rechte Pressling erscheint relativ homogen.

Im Vergleich zur Vor-Ort-Homogenitätsprüfung mit dem optischen Spannungsprüfer lie-

fert das Schattenbildverfahren wesentlich genauere Abbildungen der Schlieren. Für die nachfolgenden speziellen werkstofflichen Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten, wie UV/VIS-Spektroskopie, DTA und Elektronenmikroskopie, wurden kleintechnisch hergestellte Glasproben aus den mit dem Schattenbildverfahren für homogen befundenen Versuchspunkten ausgewählt. Da sich allerdings auch in diesen Chargen Proben mit geringen konzentrischen Schlieren (Durchmesser ca. 8 mm) genau im Mittelpunkt des Wafers zeigten, wurde dieser kleine Mittenbereich der Proben für die Untersuchungen generell verworfen.

2.4.4 Untersuchungen zur Fotostrukturierbarkeit

Die Pressrohlinge der entsprechenden Versuchspunkte wurden bei der Firma Poly-Optik GmbH in Bad Blankenburg geschliffen, poliert und danach an der TU Ilmenau in einem definierten Strukturierungsprozess (siehe Anlage 2) bearbeitet.

Umfassende qualitative und quantitative Erkenntnisse über die Strukturierbarkeit erbrachte die mikroskopische Auswertung der Strukturen. Folgende Größen werden zur Berechnung des Ätzratenverhältnisses R benötigt:

- Ätzzeit $t_{\bar{A}}$ in min $t_{\bar{A}}$
- Glasabtrag Δb der Stege in μm $\Delta b = b_s - b_i$
- b_s – Breite der Chromschicht auf der Maske
- b_i – gemessene Iststegbreite
- Ätzrate r_K der partiell kristallisierten Phase in $\mu\text{m}/\text{min}$ $r_K = \frac{h}{t_{\bar{A}}}$
- Ätzrate r_G der Glasphase in $\mu\text{m}/\text{min}$ $r_G = \frac{\Delta b}{t_{\bar{A}}}$
- Ätzratenverhältnis R $R = \frac{r_K}{r_G}$
- Waferdicke h in μm h

Die selektive Mikrostrukturierbarkeit eines fotostrukturierbaren Glases ist umso besser, je kleinere Strukturen (Hohlräume und Stege) erhalten werden können und je geringer die Aufätzung der von der Maske vorgegebenen Strukturen ist. Die entscheidenden Parameter sind:

- hohe Ätzrate der partiell kristallisierten Phase
- geringe Ätzrate der Glasphase

Aus diesen Grundparametern ergeben sich:

- geringe Ab- bzw. Aufätzung der gewünschten stehenbleibenden Geometrien
- großes Ätzratenverhältnis

Die Strukturierungstests wurden an den in Bild 5 dargestellten geometrischen Strukturen durchgeführt.

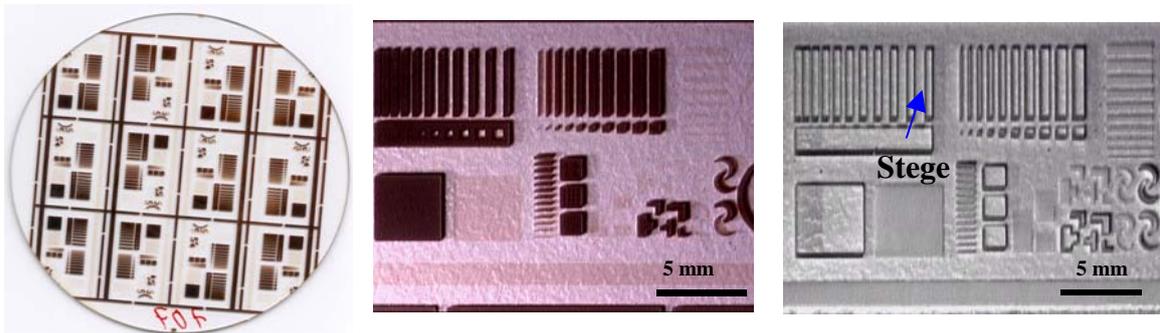


Bild 5: Partiiell kristallisierter Wafer (links), Waferausschnitt partiell kristallisiert (Mitte) und geätzt (rechts)

Die Grundglaszusammensetzung aller Gläser war identisch mit der Zusammensetzung von FS21 (Tabelle 1). Der einzige Unterschied bestand im Silberanteil (alle anderen Dotanden blieben unverändert), der in der Probenbezeichnung vermerkt ist.

Glasproben folgender Versuchspunkte wurden auf geometrische Strukturierbarkeit getestet:

- Referenz: Glas einer Laborschmelze mit dem vollen Silbergehalt
→ Bezeichnung Lab_1,0Ag
- Glas aus dem Platinschmelzer mit gleicher Silbermenge wie das Glas aus der

Laborschmelze

→Bezeichnung: Pt_1,0Ag

- Glas aus dem Platinschmelzer mit um ein Viertel verringerter Silbermenge gegenüber dem Glas aus der Laborschmelze →Bezeichnung: Pt_0,75Ag
- Glas aus dem Platinschmelzer mit halbiertes Silbermenge gegenüber dem Glas aus der Laborschmelze →Bezeichnung: Pt_0,5Ag

Bild 6 gibt einen Überblick über die erreichten Ätzzratenverhältnisse der unterschiedlichen, auf Mikrostrukturierbarkeit getesteten Glasproben. Der ausgemessene Steg ist im Bild 5 (rechts) zu sehen.

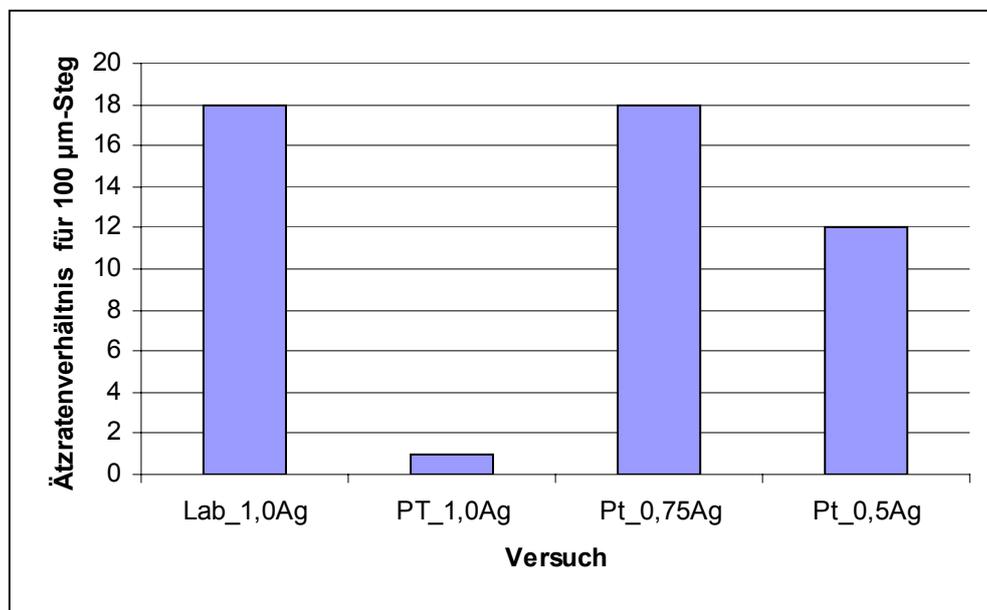


Bild 6: Ätzzratenverhältnis, ermittelt am 100 µm Sollsteg an Glasproben mit variiertem Silbergehalt und identischem NaNO_3 -Anteil (analog zur Laborschmelze)

Bild 6 zeigt die unterschiedlichen Strukturierbarkeiten der ausgewählten Gläser und den hohen Einfluss, den die im Vergleich zur Schmelze im Labor geänderten Redoxbedingungen in der kleintechnischen Versuchsanlage ausüben. Als Ziel wurde ein Ätzzratenverhältnis von 1:18 angestrebt.

Unter Einhaltung der Strukturierungsbedingungen (Anlage2) wurde bei den Gläsern Pt_0,75Ag eine mit Lab_1,0Ag vergleichbare Strukturierbarkeit mit einem Ätzzratenverhältnis von 1:18 festgestellt. Das Glas mit gleicher Silbermenge (1,0 Silber) wie das Laborglas war nach identischem Strukturierungsregime (Anlage 2) nicht strukturierbar. Die

auf Strukturierbarkeit getesteten Gläser mit dem halbierten Silberanteil wiesen ebenso ein merklich geringeres Ätzratenverhältnis (1:12) auf. Über die gezielte Variation des Silberanteils und die Einstellung eines optimalen Redoxverhältnisses durch den Einsatz von Natriumnitrat ist es gelungen, ein überwiegend glasfehlerfreies, homogenes und gut fotostrukturierbares Glas (Pt_0,75Ag) in einer kontinuierlich arbeitenden kleintechnischen Anlage herzustellen. Dieses Glas ist wegen der zum Laborglas FS21 vergleichbar guten Strukturierbarkeit nach dem Standardprozess (Anlage 2) die Grundlage für die folgenden ausführlichen Untersuchungen zu den Kristallisationsbedingungen.

Messungen an den Gläsern Lab_1,0Ag, Pt_1,0Ag und Pt_0,5Ag werden im Rahmen dieser Arbeit nur ausgewertet, wenn sie der Aufklärung grundsätzlicher Zusammenhänge dienen. Die folgenden Kapitel 3 und 4 beschreiben die Untersuchungsmethoden und Erkenntnisse zum Belichten und Wärmebehandeln des Pt_0,75Ag.

3 Untersuchungen zur Belichtung

3.1 Zugrundeliegende photochemische Wechselwirkungen

Während des ersten Prozessschrittes zur Fotostrukturierung von Glas, dem Belichten, wird die Wechselwirkung von Glas mit elektromagnetischer Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge genutzt. Stookey und Schulers /Sto56/ erklärten mit Hilfe des Bändermodells folgende Fähigkeit der durch die UV-Belichtung im Glas entstandenen Fotoelektronen: Sie können sich in einem lokalen metastabilen aktivierten Zustand in der Nähe anderer Ionen, wie z.B. um die Ce^{3+} - und Ag^+ -Ionen, oder um Strukturdefekte im Glas befinden. Temperaturerhöhung führt zum Zerfall der Elektronenzentren und zur Reduktion der Silberionen. Der photochemische Mechanismus zwischen Silber und Zer läuft nach /Sto49a/ folgendermaßen ab (1):



wobei $h\nu$ die Energie eines Lichtquants der Frequenz ν und w die abgegebene Energie in Form von Wärme oder Licht ist. Wie aus (1) ersichtlich, muss für den Fotostrukturierungsprozess das Zer nach der Schmelze im Glas in genügender Menge in der 3-wertigen Form vorliegen. Dabei kann das Ce^{3+}/Ce^{4+} -Gleichgewicht durch die Glaszusammensetzung, den Zeroxidgehalt und die Schmelzbedingungen zugunsten der Ce^{3+} -Ionen verschoben werden /Pau65/. In der Literatur ist die Lage der Absorptionsbande für die Ce^{3+} -Ionen in Silikatgläsern einer bestimmten Zusammensetzung zwischen 313 und 315 nm bzw. zwischen 310 und 320 nm angegeben und für die Ce^{4+} -Ionen zwischen 240 und 250 nm /Sto64, Tom77, Pau65, Bru90, Hül92/.

3.2 Verwendete Belichtungsquelle

Harnisch /Har98/ untersuchte den für die Belichtung von FS21 wirksamen Spektralbereich. Hierzu führte er Belichtungsversuche mittels Maskaligner (JUB) und verschiedener Laserstrahlung durch. Der Hauptsensitivitätsbereich von FS21 liegt danach im Wellenlängenbe-

reich zwischen 300 und 320 nm. Belichtungswellenlängen zwischen 248 und 337 nm, erzeugt mittels Laserstrahlungen, die außerhalb dieses Hauptsensitivitätsbereiches lagen, erforderten höhere Belichtungsenergie-dichten.

Brokmann /Bro04/ gibt nähere Ausführungen zu der mit verschiedener Laserstrahlung erzielten Belichtungswirkung im fotostrukturierbaren Glas FS21.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Glasproben wurden mit einem Maskaligner MA56 belichtet. Neben der Lichtquelle sind die für die benutzte Wellenlänge besonders transparente Kieselglas-Optik zur Parallelisierung und gleichmäßigen Verteilung der Strahlung sowie zusätzliche Filter ein Kernstück dieses Belichtungsgerätes. Die Lichtquelle, eine Quecksilberdampf-höchstdrucklampe (Leistung 350 W), sendet ein breites Spektrum an Strahlung im Bereich von 300 bis 450 nm aus. Bild 7 zeigt die spektrale Intensitätsverteilung einer Quecksilberdampf-höchstdrucklampe mit Optik und ohne Filter, gemessen am MA6, einem Nachfolgerät des MA56.

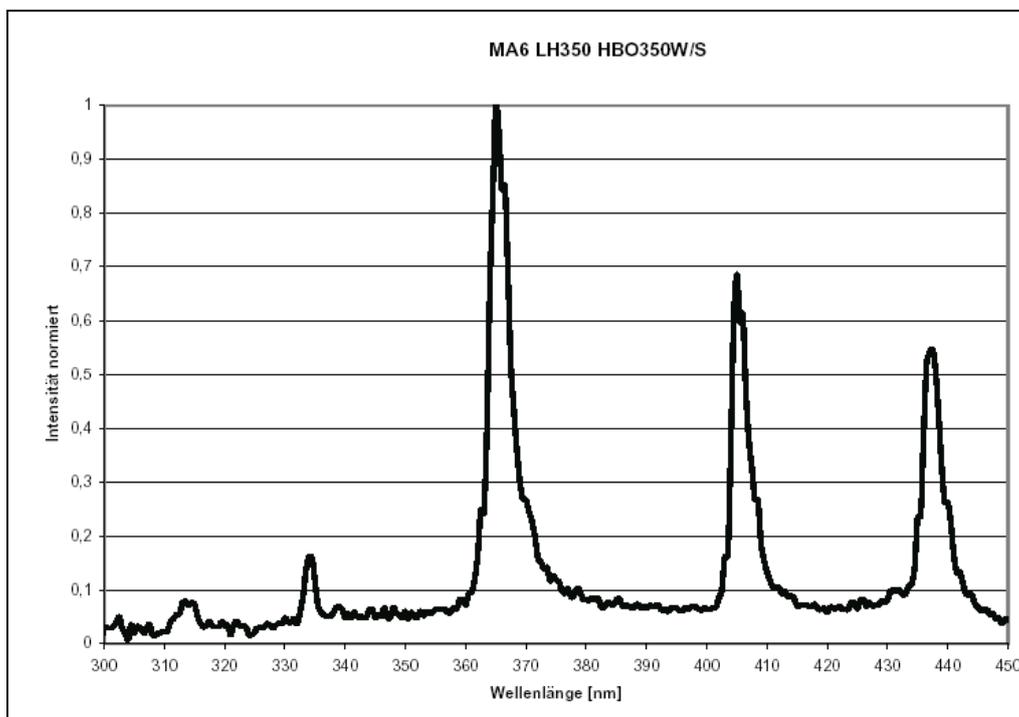


Bild 7: Spektrale Intensitätsverteilung der Quecksilberdampf-höchstdrucklampe mit Optik und ohne Filter (Information der Firma Suess Microtec)

Zur Belichtung von FS21 bzw. Pt_{0,75}Ag ist jedoch nur die Strahlung wirksam, die im

Hauptsensitivitätsbereich des Glases zwischen 300 und 320 nm ausgesendet wird. Aus der spektralen Intensitätsverteilung (Bild 7) wird ersichtlich, dass weniger als 10 % der Gesamtintensität für die Belichtung genutzt werden können.

Um eine Vergleichbarkeit der Versuche und den Ausschluss der Einflüsse durch Alterung der Quecksilberdampfhochdrucklampe zu gewährleisten, erfolgte nach /Har98/ die Steuerung des Belichtungsprozesses über die Belichtungsenergiedichte D in $[\text{J}/\text{cm}^2]$. Nach (2) wird diese als das Produkt aus der Belichtungsleistungsdichte P in W/cm^2 und der Belichtungszeit t_B in s definiert:

$$D = P \cdot t_B \quad (2)$$

Zur Bestimmung der Leistungsdichte der vom Maskaligner ausgesandten UV-Strahlung kam ein UV-Leistungsdichtemesser zum Einsatz, dessen Messempfindlichkeit gerätespezifisch in einem spektralen Bereich von ca. 250 bis 400 nm lag. Die in Vorversuchen für die Durchbelichtung einer ca. 1 mm dicken Probe (Pt_0,75Ag) bestimmte optimale Belichtungsenergiedichte von $60 \text{ J}/\text{cm}^2$ ist somit nur ein Relativwert für dieses spezifische Belichtungssystem und dient dem Vergleich der Messergebnisse untereinander.

3.3 UV/VIS-Spektroskopie

Beruhend auf der Wechselwirkung zwischen Photonen des Lichts und den Elektronen bestimmter Elemente, wie z.B. der Seltenen Erden- oder der 3d-Elemente (wie z.B. Eisen), wird die Intensität des Lichts beim Durchgang durch Glas in den entsprechenden Wellenlängenbereichen geschwächt. Dabei entstehen für die jeweiligen Elemente spezifische Absorptionsbanden, aus deren Auswertung Rückschlüsse auf die Wertigkeit der im Glas vorhandenen Ionen gezogen werden können. Die Lage dieser Absorptionsbanden reicht vom NIR bis ins UV.

Im Ergebnis einer spektralen selektiven Absorption von UV-Licht entsteht - abhängig vom

Bindungszustand der Sauerstoffionen im Glas - bei ganz diskreten Wellenlängen eine Absorptionskante, d.h. ein extrem steiler Anstieg der Absorption. Diese Absorptionskante kann sich in Abhängigkeit vom Bindungszustand der Sauerstoffionen bzw. z.B. vom Eisengehalt im Glasnetzwerk verschieben /Pet86/. Mit Zunahme von Trennstellen im Netzwerk verschiebt sich die Absorptionskante in Richtung größerer Wellenlängen /Vog92, Scho88/.

Die Intensitätsschwächung des einfallenden Lichts beim Durchgang durch ein optisches Medium, die mittels der UV/VIS-Spektroskopie untersucht wird, lässt sich in vereinfachter Weise durch das Lambert-Beer-Gesetz:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d} \quad (3)$$

beschreiben, wobei I_0 die einfallende Intensität, I die verbleibende Intensität, α der Absorptionskoeffizient und d die Dicke der absorbierenden Schicht in [mm] sind. Dieser vereinfachende Zusammenhang setzt natürlich voraus, dass sich der Absorptionskoeffizient α während der Messung nicht ändert.

Das Transmissionsvermögen T , das meist in Prozent angegeben wird, lässt sich aus:

$$T = 100 \cdot \frac{I}{I_0} \quad (4)$$

berechnen, womit sich aus (3) und (4) der Absorptionskoeffizient durch:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T} \quad (5)$$

aus der Transmission berechnen lässt.

Für stark verdünnte Medien, wie sie hier vorausgesetzt werden, und bei Vernachlässigung von Streueffekten im Fall von partikelhaltigen Gläsern ist der oft verwendete Extink-

tionskoeffizient k_{ext} identisch mit dem hier beschriebenen Absorptionskoeffizienten α /Kre95/.

Die Untersuchung des Transmissions- bzw. Absorptionsverhaltens der behandelten Gläser erfolgte mit einem UV/VIS-Spektrofotometer UVPC 3201 der Firma Shimadzu.

Die Dicken der geschliffenen und polierten Proben lagen im Bereich zwischen 800 und 1000 μm . Zur Vergleichbarkeit der Transmissionswerte untereinander wurden alle Messungen auf eine Einheitsdicke von 1 mm analog zu /Str97/ und /Ehr98/ normiert.

Ob ein Glas die für den Fotostrukturierungsprozess nötigen Ce^{3+} -Ionen enthält, ist mit Hilfe von Transmissionsmessungen im kurzwelligen Spektralbereich ermittelbar. Wie bereits in Abschnitt 3.1 erwähnt, bewirkt das Vorhandensein von Ce^{3+} -Ionen im Glasnetzwerk eine Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 320 nm. Dies macht sich in der Transmissionskurve in Form einer Absorptionsbande, also einer Absenkung der Transmission, oder zumindest durch die Ausbildung einer Schulter in der Transmissionskurve in diesem Bereich bemerkbar. Zuerst wurden die Gläser mit unterschiedlichen Silberkonzentrationen auf ihren Gehalt an Ce^{3+} -Ionen untersucht.

Bild 8 zeigt den Transmissionsverlauf der unbelichteten Gläser mit unterschiedlichen Silbergehalten aus dem kleintechnischen Schmelzversuch.

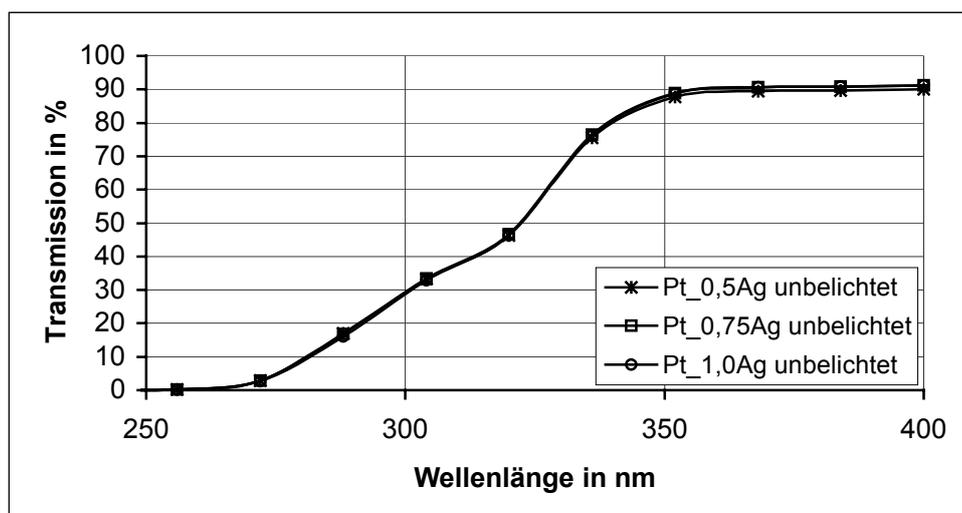


Bild 8: Transmissionskurven der unbelichteten Gläser mit unterschiedlichen Silbergehalten

Die übereinanderliegenden Kurven der drei Glassorten weisen bei 320 nm die für Ce^{3+} charakteristische Absorptionsbande in Form einer Schulter im Transmissionsverlauf auf, deren Ausprägung bei allen drei Zusammensetzungen ebenfalls gleich ist. Somit ist in den Gläsern mit verschiedenen Silbergehalten dreiwertiges Zr für die Fotoreaktion in etwa gleicher Menge vorhanden. Dieses Ergebnis korrespondiert mit den im Herstellungsprozess für alle drei Gläser konstant gehaltenen Zeroxidmengen. Um die Veränderungen des Transmissionsverhaltens nach der Belichtung zu verdeutlichen, wird im Bild 9 die Transmission des Glases der Zusammensetzung Pt_0,75Ag in Abhängigkeit von der Wellenlänge gezeigt.

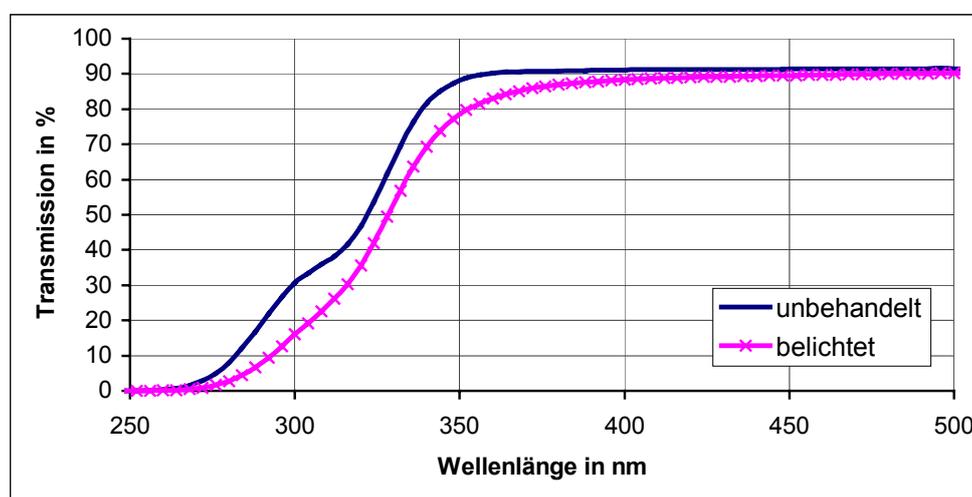


Bild 9: Transmissionskurven des unbehandelten und des belichteten Glases Pt_0,75Ag

Nach der Belichtung weisen die Gläser eine veränderte Transmission auf. Das wird im Bild 9 anhand von Transmissionsmessungen vor und nach der Belichtung mit 60 J/cm^2 für das Glas Pt_0,75Ag gezeigt.

Im unbelichteten Glas ist bei 320 nm wieder die Absorptionsbande der Ce^{3+} -Ionen zu erkennen und ebenfalls die für Glas charakteristische Absorptionskante. Normalerweise wird nach /Scho88/ der Wert für die Wellenlänge der Absorptionskante bei 50 % Transmission abgelesen. Dies ist für die hier untersuchten Gläser schwierig, da durch die Überlagerung der Absorptionskante des Glases und der Absorptionsbande der Ce^{3+} -Ionen eine Schulter im Bereich der Absorptionskante entsteht, so dass eine genaue Lagebestimmung der Absorptionskante aus der vorliegenden Kurve schwierig ist.

Nach der Belichtung verändert sich die Ce^{3+} -Bande, und die Absorptionskante verschiebt sich in den Bereich größerer Wellenlängen. Aufgrund der Absorption des UV-Lichtes durch Ce^{3+} wird dieses fotoionisiert und gibt ein Elektron ab. Es entsteht nach /Stro61/ Ce^{4+} mit einem Absorptionsmaximum bei ca. 270 nm bzw. Ce^{3++} mit einem Maximum bei ca. 250 nm. Die Zunahme der Absorption in diesen Wellenlängenbereichen führt zu einer Verringerung der Transmission, deren Auswirkungen bis in den Bereich der Absorptionskante reichen und diese in die langwellige Richtung verschieben. Dadurch sowie durch die Abnahme der Ce^{3+} -Bande durch Fotoionisation wird letztere im Transmissionspektrum so überlagert, dass nur noch eine ganz schwache Schulter erkennbar bleibt. Die Absorptionsbanden des Ce^{4+} bzw. Ce^{3++} bei 270 bzw. 240 nm lassen sich jedoch mit dem vorhandenen Spektralphotometer nur schwer detektieren, da dessen Messbereich erst bei 250 nm beginnt und die Absorption des Glases aufgrund der technologisch-bedingten relativ dicken Proben weit über den Messbereich hinausgeht.

Brokmann ist es hingegen bei spektroskopischen Untersuchungen an wesentlich dünneren belichteten Proben gelungen, Banden von Ce^{4+} bzw. Ce^{3++} -Ionen nachzuweisen /Bro04/. Mit dem Glas Pt_0,75Ag wurde der Einfluss unterschiedlicher Energiedichten auf die Absorptionskante und die Ce^{3+} -Bande getestet. Bild 10 zeigt das Ergebnis.

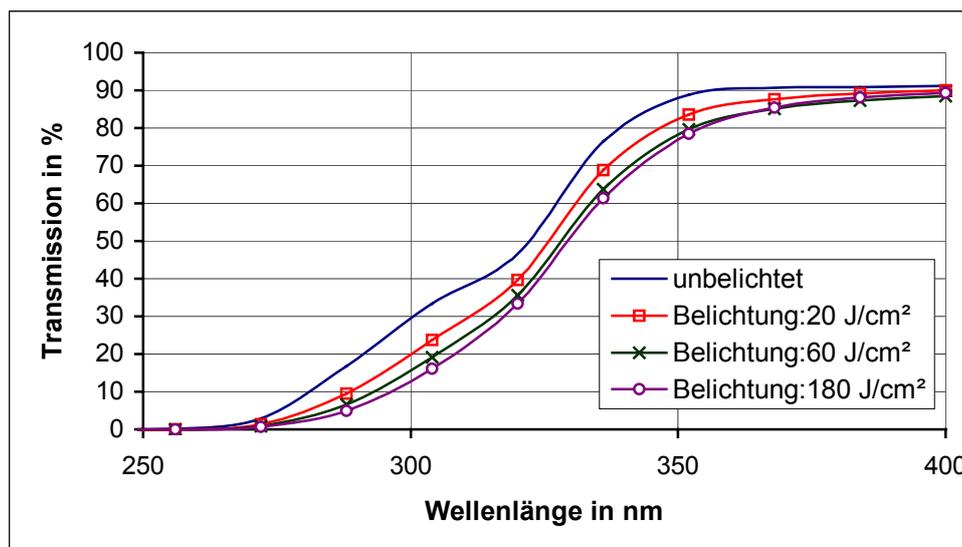


Bild 10: Transmissionsverhalten des Glases Pt_0,75Ag nach Belichtung mit unterschiedlichen Energiedichten

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich das Transmissionsverhalten des Glases in analoger

Weise zu dem in Bild 9 beschriebenen Verhalten verändert. Mit zunehmender Energiedichte wird die Absorption im Wellenlängenbereich um 250 bzw. 270 nm immer stärker, die Absorptionskante verschiebt sich immer mehr in Richtung größerer Wellenlängen und die Schulter, die durch die Ce^{3+} -Absorptionsbande verursacht wird, wird immer weniger sichtbar. Die hier nicht aufgeführten Gläser der Zusammensetzungen Pt_0,5Ag und Pt_1,0Ag wiesen das gleiche Verhalten bei dieser Belichtungsreihe auf. Um mehr Information über den Einfluss der Wärmebehandlung auf das Verhältnis der $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ -Ionen zu erhalten, wurden Transmissionskurven einer Probe vor der Belichtung, nach der Belichtung sowie nach Belichtung und Wärmebehandlung aufgenommen. Das Transmissionsverhalten der Proben nach den unterschiedlichen Prozessstufen ist im Bild 11 dargestellt.

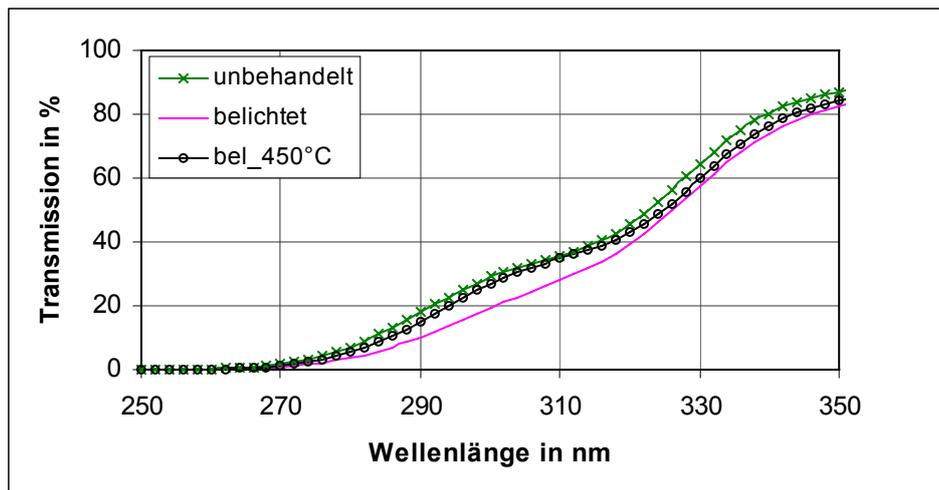


Bild 11: Transmissionsverhalten einer Probe in drei unterschiedlichen Stadien: unbelichtet, belichtet sowie belichtet und 1 Stunde bei 450 °C getempert

Die Ce^{3+} -Bande ist nach der Belichtung kaum noch erkennbar und macht sich nur als schwache Schulter in der Abbildung bemerkbar. Sichtbar hingegen wird wieder die Zunahme der Ce^{4+} - und Ce^{3++} -Banden, die sich bis in den Bereich der Ce^{3+} -Bande hinein und darüber hinaus ziehen. Nach der Wärmebehandlung bei 450 °C ist diese Transmissionsabnahme wieder verschwunden und die charakteristische Ce^{3+} -Bande deutlich erkennbar, was durch die Rekombination von Elektronen mit vorhandenen positiven Ce^{3++} -Lücken hervorgerufen wird /Kor72, Ber81/.

4 Untersuchungen zur Wärmebehandlung

4.1 Bisheriger Erkenntnisstand zur partiellen Kristallisation

Gläser sind bei Raumtemperatur in einem metastabilen Zustand und haben die Fähigkeit, unter bestimmten Bedingungen in den energieärmeren kristallinen Zustand überzugehen. Für das Erreichen des amorphen Glaszustandes ist es nötig, die Kristallisation zu verhindern.

Im Gegensatz dazu wird die Möglichkeit der Überführung der Gläser in den partiell kristallisierten Zustand bei der Herstellung von Glaskeramiken bewusst genutzt. Partiiell kristallisierte Gläser sind durch eine gezielte Wärmebehandlung direkt nach dem Formgebungsprozess oder nach Abkühlung der Gläser herstellbar. Voraussetzung für die Kristallisation ist das Vorhandensein von Keimen, wobei zwischen homogener (Keimbildung aus dem Stoff heraus) und heterogener Keimbildung (Keimbildung auf Basis von Fremdkeimen) unterschieden wird. Entmischungen – meist tröpfchenförmig – können den Prozess unterstützen. Keimbildung findet statt, wenn die Verringerung der freien Enthalpie ΔG des Systems ermöglicht wird und die zum Aufbau des Keims nötigen Komponenten in der richtigen Menge und Lage, z.B. in Tröpfchen, zusammengeführt werden. Wichtige grundlegende Fragen zur Kristallisation von Gläsern wurden schon vor hundert Jahren von Tammann untersucht /Tam03, Tam33/. Im Ergebnis von Experimenten fand er die in Bild 12 (links) gezeigten Abhängigkeiten von Keimbildungsgeschwindigkeit KB (Anzahl an Keimen pro Volumen- und Zeiteinheit) und Kristallwachstum KG (Längenänderung der Kristalle pro Zeiteinheit) in Abhängigkeit von der Temperatur. Bild 12 (rechts) zeigt die praktische Anwendung der Zusammenhänge von KB und KG für die Temperaturführung zur Herstellung einer Glaskeramik /Sch03/.

Kleber /Kle62/ definierte als bestimmende Faktoren für die Keimbildungshäufigkeit die:

- eigentliche Keimbildungsarbeit (Energie für die Bildung eines Keims, um den herum sich die nötigen Bausteine für seine Entstehung bereits befinden, die aufzuwenden ist) und
- nötige Aktivierungsenergie für den Transport von keimbildenden Substanzen an den Ort der Keimentstehung.

Klassische Theorien zur Keimbildung wurden hauptsächlich von Turnbull, Volmer und später Vogel manifestiert /Tur50, Tur56, Vol25, Vol39, Vog92/. Ihre Betrachtungsweise bezieht sich auf die Veränderung der freien Enthalpie ΔG eines Systems während der Keimbildung. Thermodynamisch angestrebt wird die Verringerung der freien Enthalpie eines Systems, wie es analog bei der Bildung einer kristallinen Phase aus einer Schmelze der Fall ist. Für die freie Gesamtenthalpie ΔG sind ein Volumenanteil ($-\Delta G_V$), der bei der Keimbildung durch den Aufbau der Fernordnung frei wird, und ein Oberflächenanteil ($+\Delta G_O$), der gegen die Oberflächenspannung aufgebracht werden muss, zu berücksichtigen. Somit gilt (6) für die freie Gesamtenthalpie für kugelige Kristallkeime /Tur50/:

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_v + 4 \pi r^2 \sigma_0 \quad (6)$$

Δg_v = Änderung der freien Volumenenthalpie beim Phasenübergang

r = Keimradius

σ_0 = Oberflächenspannung

Für das selbständige Weiterwachsen eines Keimes muss er eine bestimmte kritische Größe des Radius r^* überschreiten. Um diese kritische Größe zu erreichen, ist Keimbildungsarbeit /Kle62/ zu verrichten.

Zur Verdeutlichung der Existenz einer kritischen freien Keimbildungsenthalpie (oder Keimbildungsarbeit oder auch Aktivierungsenergie) zeigt Bild 13 die freie Bildungsenthalpie eines Keimes in Abhängigkeit vom Keimradius.

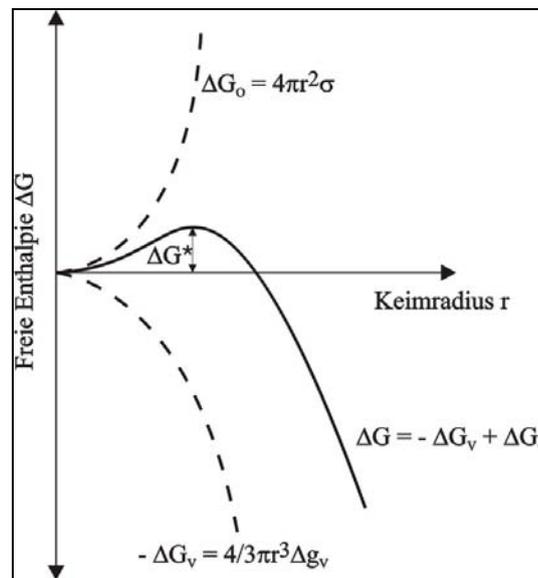


Bild 13: Freie Bildungsenthalpie ΔG eines Keimes in Abhängigkeit vom Keimradius r /Vog92/ für konstante Temperatur

Die Resultierende aus Volumenanteil und Oberflächenanteil der freien Bildungsenthalpie steigt bis zu einem kritischen Radius r^* an. Keime unterhalb dieser kritischen Größe lösen sich wieder auf. Die kritische freie Keimbildungsenthalpie ΔG^* berechnet sich nach (7) /Tur50/:

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi \sigma^3}{3(\Delta g_v)^2} \quad (7)$$

Für Temperaturen in der Nähe der Schmelztemperatur T_S wird die kritische freie Keimbildungsenthalpie nach (8) unendlich groß und verhindert somit eine Keimbildung in diesem Temperaturbereich. Mit sinkender Temperatur wird ΔG^* geringer.

$$\Delta G^* \approx \frac{1}{(T_S - T)^2} \quad (8)$$

Die Keimbildungsgeschwindigkeit K_B ist außerdem von der Diffusion der Teilchen abhängig.

Unter Berücksichtigung der aufzubringenden Aktivierungsenthalpie /Kle62/ für die Diffusion ΔG_D der Ionen gibt es nach /Vol25/ folgende Beziehung (9) für die Keimbildungsgeschwindigkeit KB (Zahl der Keime/s cm³):

$$KB_{\text{hom}} = A' e^{-(\Delta G^* + \Delta G_D) / kT} \quad (9)$$

T = absolute Temperatur

A' = Konstante

k = Boltzmann-Konstante

Bei tiefen Temperaturen ist die Keimbildungsgeschwindigkeit aufgrund der Diffusionshemmung (Diffusionskonstante klein) sehr gering. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Diffusion, und die Kurve erreicht ein Maximum der Keimbildungsgeschwindigkeit, um bei Annäherung an die Schmelztemperatur wieder gegen Null zu gehen. Da aber die Diffusion der Teilchen von der Viskosität η des Glases abhängig ist, gilt nach /Vol25, Tur56, Scho88, Vog92/ auch folgende Beziehung (10):

$$KB = \text{const} (T / \eta) \exp[-\Delta G^* / (kT)] \quad (10)$$

4.1.2 Heterogene Keimbildung

Im Gegensatz zur homogenen Keimbildung, die statistisch verteilt an jeder Stelle der Schmelze bei geeigneter Temperatur gleichermaßen vorkommt, befinden sich die heterogenen Keime bereits im Glas oder sie werden bevorzugt an fremden Grenzflächen oder beliebigen Störstellen bei relativ niedriger Temperatur gebildet. Unter der Voraussetzung seiner guten Benetzbarkeit durch das umgebende Medium ist für die Entstehung eines heterogenen Keimes die aufzubringende Oberflächenenergie wesentlich niedriger als für die Bildung eines homogenen Keimes:

Für die heterogene Keimbildung wird die Bildungsbarriere für die späteren Kristalle durch die Benetzung des Fremdkeims verringert, wenn sich die notwendigen Ionen in der Umge-

bung befinden. Die Benetzung ist wiederum abhängig vom Kontaktwinkel Θ zwischen dem kristallinen Fremdkeim und der Hauptphase, für den nach /Vol25/ Gl. (11) gilt /Tur52, Vog92, Pav86/:

$$f(\Theta) = \frac{(2 + \cos \Theta)(1 - \cos \Theta)^2}{4} \quad (11)$$

Gleichung (11) gilt für die Bildung sphärischer Partikel auf planen Unterlagen. Kontaktwinkel von 180° bedeuten eine Nichtbenetzbarkeit des Fremdkeimes. Die zu überwindende Keimbildungsbarriere wird mit Kontaktwinkeln $< 180^\circ$ geringer und bei $\Theta = 0^\circ$ Null. Somit ergibt sich nach /Tur52, Vog92/ durch die Einbeziehung des Kontaktwinkels für die Geschwindigkeit KB_{het} der heterogenen Keimbildung (12):

$$KB_{\text{het}} = A' e^{-(\Delta G^* f(\Theta) + \Delta G_D) / kT} \quad (12)$$

Durch die Verringerung der aufzubringenden Oberflächenarbeit erniedrigt sich die kritische freie Keimbildungsenthalpie, und die heterogene Keimbildung läuft energetisch günstiger und bei tieferer Temperatur als die homogene Keimbildung ab. Das bringt für das mikrostrukturierbare Glas den Vorteil, dass bei geeigneter Prozessführung sowohl die heterogene Keimbildung als auch das Wachsen der Kristalle bei niedrigerer Temperatur stattfinden, als die homogene Keimbildung. Da die Initiierung der Heterokeime ausschließlich in den belichteten Bereichen erfolgt, wird somit eine Selektivität bei der Kristallisation möglich.

Um gezielt eine heterogene Keimbildung im Volumen initiieren zu können, enthält das Glas im allgemeinen geringe Mengen an Keimbildnern, die im FS21 gleichzeitig die Fotosensibilität bewirken.

Als Keimbildner kommen - unabhängig von FS21 - sowohl nichtmetallische (Oxide, Sulfide, Fluorverbindungen) als auch metallische Keimbildner (z.B. Au, Cu, Ag) zum Einsatz.

Für die Wirkmechanismen der Keimbildner stellten mehrere Autoren verschiedene Theorien auf:

- Nach Weyl /Wey51/ besteht die Aktivität des Keimbildners in der Bildung von Grenzflächen, die das Entstehen von Kristallisationszentren begünstigen.
- Stookey postulierte unter anderem die Forderungen einer höheren Beweglichkeit der Ionen und Atome des Keimbildners bei niedrigen Temperaturen und eine minimale Gitterdiskrepanz ($< 10-15\%$) zwischen Unterlage und neugebildetem Kristall /Sto59/.
- Gutzow fand einen Einfluss der Differenz in den Längenausdehnungskoeffizienten zwischen Glas und Keimbildner auf die Aktivität der Keimbildner /Gut73/.
- Der Einfluss von Entmischungen auf die Wirkung sich ausscheidender Keimphasen wurde von Vogel näher erläutert /Vog71/.

Als Größenordnungen für wirksame, d.h. wachstumsfähige Goldkeime in einem fotosensiblen Glas gab Maurer 8 nm an /Mau58/.

Wegen ihrer Größenordnungen im unteren Nanometerbereich gilt es als schwierig, die Wirkung der Keimbildner experimentell aufzuklären.

4.1.3 Kristallwachstum

Durch die Kristallisation entsteht ein höherer Ordnungszustand des Systems (freie Enthalpie $\Delta G < 0$). Wachstumsfähige Keime benötigen für die Bildung neuer Oberflächen Energie. Daraus folgt, dass die Anlagerung von Material an den Stellen stattfindet, wo der Energiegewinn am größten ist, z.B. an den inversen Strukturelementen der Ecken und Kanten, d.h. den Kinken und Stufen /Kle77/. Berühren sich die Kristalle gegenseitig oder ist die Umgebung an kristallbildendem Material verarmt, ist der Kristallwachstumsprozess gehemmt.

4.1.4 Heterogene Kristallisation in fotosensiblen Gläsern

Eine Sonderstellung besitzt die partielle Kristallisation von definiert belichteten Bereichen in fotosensiblen Gläsern. Wie in 2.2 beschrieben, beruht die Kristallisation in fotosensiblen Gläsern auf der Bildung von Silberclustern, die als Keim für die aufwachsende Kristallphase LMS (Li_2SiO_3) dienen. Für die Beschreibung der Kristallisation sind die Bildung und das Wachstum der Silbercluster und das Aufwachsen von LMS auf diese Unterlage zu untersuchen.

Vogel führte Strukturuntersuchungen an binären $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ -Modellgläsern durch /Vog 58, 59, 65, 71, 92/. Er und Dietzel /Die48/ wiesen auf den mikroheterogenen Charakter der meisten Gläser hin, der durch die Bildung eines vorkristallinen Zustandes in tröpfchenförmigen Entmischungsbezirken entsteht. Diese tröpfchenförmigen Entmischungen bilden sich z.B. durch lokale Anreicherung und Aggregationen von Netzwerkwandlern, die sich durch eine andere Oberflächenspannung von ihrer Umgebung abgrenzen.

In Modellgläsern mit TiO_2 als Keimbildner wurde das TiO_2 in vorkristallinen Bereichen gefunden. Dem TiO_2 wird hier eine Doppelrolle zugeschrieben:

- es beeinflusst den Entmischungsprozess positiv und
- es scheidet sich kristallin in den Entmischungen als Keimbildner aus.

Für den Kristallisationsprozess in photosensiblen Gläsern werden von Vogel analoge Mechanismen vermutet. Er nimmt an, dass sich Ag^+ und Ce^{3+} als Redoxsystem in einer Phase befinden, welche leicht kristallisiert. Somit ist die Aktivierungsenergie auch für die Bildung eines metallischen Ag-Kristallkeims relativ niedrig, da sich seine Bausteine bereits in den Tröpfchen angereichert haben. Auch hier wird dem Silberion eine Doppelrolle zugeschrieben. Es unterstützt die Entmischung und wirkt nach Belichtung und Reduktion als Keimbildner /Vog62, Wat59, Die48, Vog65/.

Weyl /Wey60/ führt den Prozess der heterogenen Keimbildung und des darauf aufbauen-

den Kristallwachstums hauptsächlich auf die Bildung von Grenzflächen zurück. Hierfür sind im Gegensatz zum epitaxialen Wachsen keine bevorzugten Gitterparameter nötig. Die feinverteilten Metall- bzw. TiO_2 -Partikel bilden innere Grenzflächen und intensivieren die Kristallisation der im Glas vorherrschenden Komponenten. Als Erklärung diskutiert Weyl das Abschirmbestreben der Metalle. Im metallischen Zustand werden die Elektronen für die Abschirmung von positiv geladenen Kernen benötigt. Der metallische Charakter von kleinen kolloidalen Partikeln kann durch ihre Abschirmung erhöht werden. Eine Glas-schmelze enthält unterschiedlich abgeschirmte SiO_4^{4-} -Tetraeder. In einer Schmelze ebenfalls vorhandene kolloidale Silberpartikel reagieren mit *den* Tetraedern, die am meisten polarisierbar sind und die größte Anzahl an nichtbrückenbildenden O^{2-} -Ionen besitzen.

Durch die bevorzugte Anlagerung solcher Tetraederbaugruppen an die Metallpartikeln wird eine Phase mit einer höheren Basizität, einem höheren Abschirmgrad und einer höheren Polarisierbarkeit gegenüber der Restschmelze gebildet. Diese Phasenbildung stimuliert die Bildung von Keimen.

4.1.5 Kristallphase Lithiummetasilikat – LMS

Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Glassystem bildet als Hauptkristallphase LMS. Unter günstigen Wachstumsbedingungen ist die dendritische Wachstumsform des LMS vorherrschend. Die Arbeiten verschiedener Autoren /Car82, Kei63, Vog85, Uhl82/ u.a. zusammenfassend, beschrieb Höland /Höl02/ als eine der Ursachen für die Entstehung des dendritischen Kristallhabitus die bei der Kristallisation freigesetzte Wärmemenge. Diese latente Wärme wirkt an Flächen am effektivsten und erwärmt diese stärker als die Kanten und Ecken. Folglich tritt das Wachstum bevorzugt an den Kanten und Ecken auf, da dort die Kristallisationswärme besser abgeführt werden kann. Es entstehen anisotrope verästelte Kristalle – die Dendriten. Zur Veranschaulichung zeigt Bild 14 eine REM-Aufnahme eines ideal ausgebildeten dendritischen LMS-Kristalls in FS21.

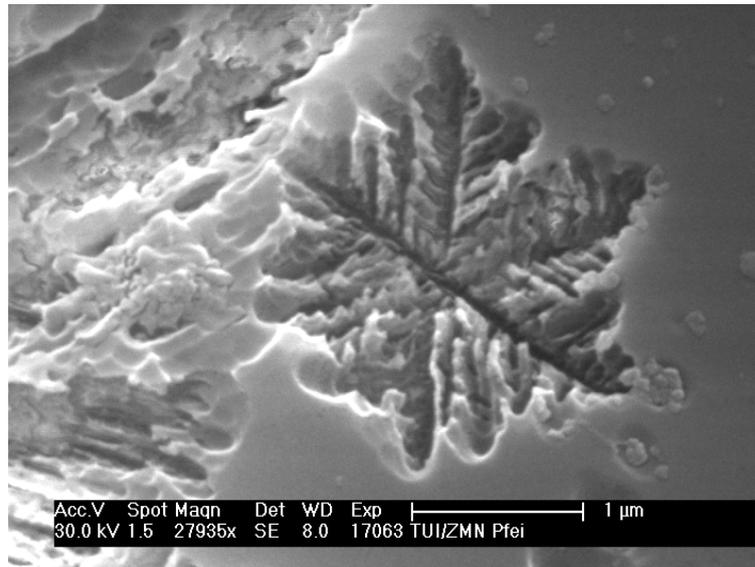


Bild 14: REM-Aufnahme eines herausgelösten dendritischen LMS-Kristalls in FS21

Häufig tritt diese Kristallform auch als Glasfehler auf. Wenn in einer Glaszusammensetzung sowohl Dendriten als auch Sphärolithe wachsen, ist das auf die Bildung der Kristalle bei niedrigen Temperaturen und somit hohen Viskositäten zurückzuführen /Car82/.

Sphärolithe sind nach /Frei71, Gop00/ durch Keimbildung induzierte polykristalline Aggregate mit mehr oder weniger radialer Symmetrie. Sie wachsen radial von einem Zentrum aus. Die Morphologie der Sphärolithe kann verschieden sein: sphärisch, ellipsoid u.a.. Auch McMillan vertritt die Auffassung, dass sphärolithisches Wachstum bei geringer molekularer Mobilität durch hohe Viskosität des Glases und längere Temperzeiten bei konstanter Temperatur entsteht /McM79/.

Die während der Temperung von FS21 partiell kristallisierten Bereiche enthalten neben Lithiummetasilikat noch einen hohen Anteil von Restglasphase, womit sich erklärt, dass die partiell kristallisierten Bereiche eine geringere Löslichkeit in Flusssäure besitzen als reines LMS /Ehr98/. Ursache hierfür ist die Zusammensetzung des Glases in den Tröpfchen, die von der stöchiometrischen Zusammensetzung des LMS abweicht. Die von Harisch /Har98/ durchgeführten Berechnungen aus der Glaszusammensetzung unter der Annahme der vollständigen Umsetzung von Lithiumoxid zu Lithiummetasilikat ergaben einen maximal möglichen Gehalt von 35 Masse-% Lithiummetasilikat in der Glaskeramik. Rönt-

genographische Untersuchungen von Ehrhardt zum tatsächlich gebildeten Anteil an LMS bei der Temperung ergaben nur einen Anteil von 15 Masse-% Lithiummetasilikat /Ehr98/.

4.2 Voruntersuchungen zur Kristallisation

4.2.1 Viskositäts-Temperatur-Verhalten

Da nach Gleichung (9) die Viskosität die Keimbildungsrate beeinflusst, wurden der untere und obere Kühlpunkt sowie die Transformationstemperatur (T_g) des Glases Pt_0,75Ag bestimmt.

Die Messung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens erfolgte an einem Balkenbiegeviskosimeter der Fa. Bähr-Gerätebau GmbH nach DIN ISO 7884-7. Um den Messbereich des Gerätes sinnvoll auszunutzen, erfolgten mehrere Messungen mit unterschiedlichen Probengeometrien (Variation Probenbreite von 2,4 bis 5 mm; Probenhöhe von 1,0 bis 2,0 mm). Die Probenlänge war mit 40 mm konstant. Folgende Temperaturen wurden für die definierten Punkte der Viskositäts-Temperatur-Kurve im Transformationsbereich gemessen:

oberer Kühlpunkt:	452 °C
T_g :	445 °C
Unterer Kühlpunkt:	385 °C

Es konnten mit geringen Abweichungen (2 K) die von Hecht-Mijic gemessenen Temperaturwerte bestätigt werden /Hec03/.

4.2.2 Bestimmung des Temperaturbereiches des Kristallisationsprozesses

Der Temperaturbereich für den Kristallisationsprozess ist über den exothermen Peak einer DTA-Messung bestimmbar. Dieser exotherme Peak entsteht durch Wärmeabgabe während der Umwandlung Glas - Kristall und beinhaltet die für Keimbildung und Kristallwachstum freiwerdende Enthalpie, da eine Überlagerung beider Vorgänge erfolgt.

Alle DTA-Messungen dieser Arbeit wurden mit einem Gerät der Firma Netzsch (STA 409) unter Einhaltung folgender Randbedingungen durchgeführt:

- Aufheizgeschwindigkeit: 10 K/min
- Atmosphäre: Luft
- Probebehälter: Platintiegel
- Referenzmaterial: 200 mg geglühtes Al_2O_3
- Probenmaterial: Glas Pt_0,75Ag; belichtet mit 60 J/cm^2 ,
200 mg; zerkleinert $<63 \mu\text{m}$
- Temperaturbereich: 25 - 800 °C
- Messbereich: 400 μV

Im Bild 15 ist die DTA-Kurve des belichteten Glases dargestellt.

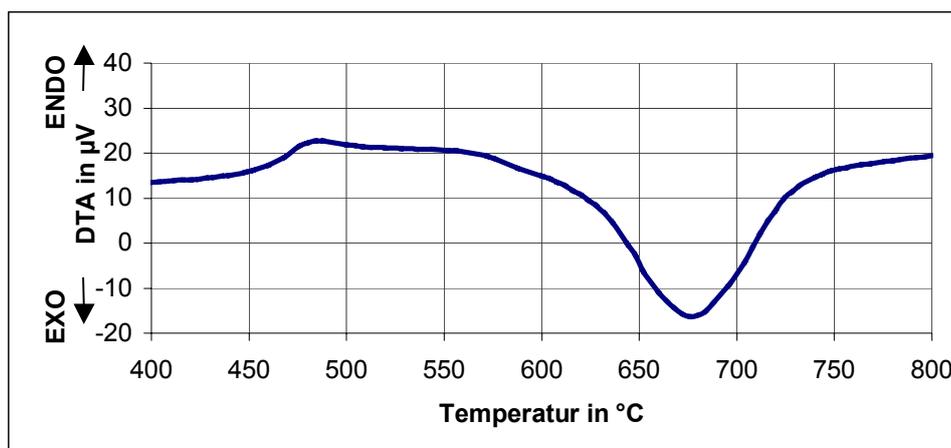


Bild 15: DTA-Kurve des belichteten Glases Pt_{0,75}Ag

Der exotherme Peak der DTA-Aufnahme im Bild 15 im Bereich von 560 bis 750 °C ist Lithiummetasilikat zuzuordnen. Die Kristallphase wurde durch Röntgendiffraktometrie identifiziert. Der exotherme Peak besitzt sein Maximum bei 675 °C, und die Kristallisation beginnt bei 560 °C. Die exakte Interpretation der Kurve erfolgt in Kapitel 4.3.4 unter Einbeziehung weiterer Ergebnisse.

Der endotherme Effekt im Temperaturbereich von 450 bis 510 °C kennzeichnet den Transformationsbereich dieses Glases.

4.2.3 Orientierende Temperversuche im Gradientenofen

4.2.3.1 Vorbemerkungen

Orientierende Temperversuche im Gradientenofen lieferten ebenfalls Grobübersichten zur annähernden Bestimmung der Kristallisationsverhältnisse. Hierfür wurden ca. 2 mm dicke Längsstreifen von mit 60 J/cm² belichtetem Probematerial 1 Stunde im Gradientenofen getempert. Der für die Wärmebehandlung genutzte Temperaturbereich von 400 °C bis 725 °C (jeweils 25 K Schritte) wurde anhand der DTA-Aufnahmen und aus den unter Kapitel 4.2.1 bestimmten Temperaturen für den Transformationsbereich gewählt. Die aneinandergelegten Glasstreifen lagen auf einer 400 mm langen Kieselglashalbschale. Zur Feststellung der Kristallisationstemperaturen der unerwünschten homogenen Keimbildung wurden die Untersuchungen zur Abgrenzung des relevanten Temperaturbereiches auch an unbelichtetem Probematerial durchgeführt /Mro02/.

4.2.3.2 Temperaturbereich für die heterogene Keimbildung

Die visuelle Auswertung der belichteten und im Gradientenofen getemperten Proben zeigte:

- Ab 450 °C kolloidale Verfärbung mit leicht gelblichem Farbton. Es waren keine Kristalle sichtbar.
- Die leicht bräunliche 500 °C-Probe war ebenfalls noch transparent.

- Ab 550 °C war das Material braun und nur noch schwach transparent.
- Ein dunkelbrauner, nichttransparenter und gut durchkristallisierter Zustand des Probenmaterials wurde durch die Temperung bei 575 °C erreicht.

Zur Bestimmung einer optimalen Temperatur für das Kristallwachstum wurden belichtete Proben mit definiertem Volumen (0,1 cm³) im Temperaturbereich zwischen 550 und 600 °C in 10 K-Schritten 1 Stunde im Gradientenofen getempert. Anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen, REM-Bildern und Ätztests in 10 %iger Flusssäure wurde die Temperatur für eine optimale Kristallwachstumsgeschwindigkeit abgeschätzt. Der Ätztest führte bei den belichteten und bei 570 °C getemperten Proben zum größten Masseverlust (45 %). REM-Aufnahmen zeigten ebenfalls bei 570 °C die beste Vernetzung der Kristalle. In Anbetracht der hohen Ätzrate der Kristallphase der 570 °C-Probe wurde die Temperatur für eine günstige Kristallwachstumsgeschwindigkeit auf 570 °C festgelegt.

4.2.3.3 Temperaturbereich für die homogene Keimbildung

Der Temperaturbereich für die homogene Keimbildung wurde anhand der mikroskopischen Auswertung der unbehandelten, im Gradientenofen im Temperaturbereich von 400 bis 725 °C getemperten Proben abgeschätzt. Angefertigte Dünnschliffe des unbelichtet getemperten Materials dienten zur mikroskopischen Auswertung. Ab 600 °C konnten unter dem Lichtmikroskop in den unbelichteten Proben Einzelkristalle auf der Basis der homogenen Keimbildung gefunden werden/Mro04/. Im Bild 16 sind mikroskopische Aufnahmen von LMS- Kristallen, die aufgrund homogener Keimbildung entstanden sind, dargestellt.

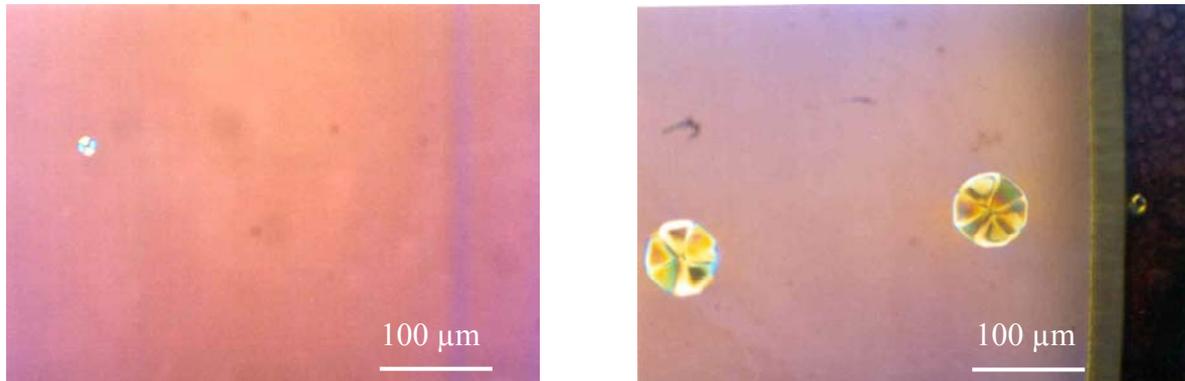


Bild 16: Mikroskopische Aufnahme einer unbelichtet 1 Stunde bei 600 °C (links) und bei 650 °C (rechts) getemperten Probe

Die in der 600°C-Probe gefundenen LMS-Kristalle waren ca. 20 µm groß und traten sehr vereinzelt auf. Ab einer Tempertemperatur von 650 °C waren die LMS-Kristalle ca. 80 µm groß und traten gehäufter auf. Aufgrund der bei 600 °C einsetzenden beobachtbaren homogenen Keimbildung von LMS sollten die Tempertemperaturen unter 600 °C liegen.

4.3 Untersuchungen zur Keimbildung und Kristallisation

4.3.1 Berechnungen der Silberpartikelbildung für die qualitative Beurteilung der UV/VIS-spektroskopischen Messungen

4.3.1.1 Vorbemerkungen

Die Extinktion von Metallpartikeln in Gläsern, d.h. die Schwächung der Lichtintensität beim Durchgang durch das partikelhaltige Glas, beruht auf der Absorption und Streuung des Lichts durch die Anregung von kollektiven Schwingungen der freien Leitungselektronen des Metalls. Diese Lichtschwächung wird dabei vom Metall an sich, von der Form, der Größe und der Konzentration der Metallpartikel sowie den Eigenschaften des Glases bestimmt. Eine ausführliche Zusammenfassung dieser Prozesse wird z.B. von Kreibig und Vollmer wiedergegeben /Kre95/.

Eine allgemeine elektrodynamische Lösung zur Berechnung dieser Extinktion für eine Kugel beliebigen Materials erfolgte bereits 1908 durch Mie /Mie08/. Die nach ihm benannte Mie-Theorie beschreibt, ausgehend von den Maxwellschen Feldgleichungen, die Reaktion eines nichtferromagnetischen sphärischen Metallpartikels, das sich in einer transparenten homogenen und isotropen Matrix befindet. Parameter dieser Berechnungen sind dabei die Partikelgröße $2R$, die Konzentration an Partikeln und die dielektrischen Eigenschaften des Metalls und der umgebenden Matrix. Die Lösung der Berechnungen wurde für eine unendliche optische Verdünnung, d.h. für separate Partikel ohne gegenseitige Wechselwirkung vorgenommen. Als Ergebnis der Berechnungen erhält man die messbare Größe der Extinktion, die die Lichtschwächung einer ebenen elektromagnetischen Welle beim Durchgang durch das partikelhaltige Glas beschreibt und die durch den Extinktionskoeffizienten k_{ext} quantitativ ausgedrückt wird. Dieser setzt sich aus der Summe von Streuungs- und Absorptionskoeffizient zusammen, wobei bei Partikeln, deren Größe klein im Vergleich zur Wellenlänge ist ($2R \ll \lambda$), die Streuung vernachlässigt werden kann /Kre95/. Eine umfassende Übersicht über theoretisch berechnete Extinktionsspektren für eine Vielzahl von Metallen wird z.B. bei Creighton und Eadon wiedergegeben /Cre91/. Ausführlichere Untersuchungen zu Berechnungen von Extinktionsspektren speziell silberpartikelhaltiger Gläser finden sich z.B. in /Ber91, Kre95, Rai02, Bor03/. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit relevante Berechnungen von Extinktionsspektren silberpartikelhaltiger Gläser sowie deren Auswertung werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Für silberpartikelhaltige Gläser ergeben die Berechnungen sehr deutlich ausgeprägte, meist lorentzförmige Extinktionsbanden mit dem Maximum im kurzwelligen sichtbaren Spektralbereich. Charakteristische Parameter dieser Banden sind die Maximumposition λ_{max} , die Halbwertsbreite HW sowie der maximale Extinktionskoeffizient k_{max} (siehe Bild 17).

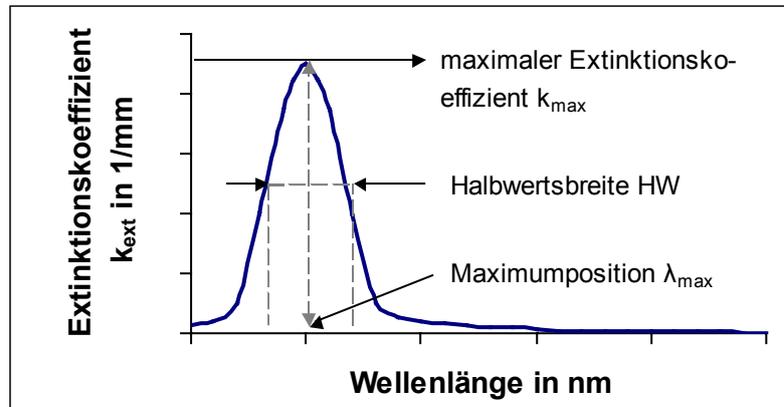


Bild 17: Beispiel für ein Extinktionsspektrum mit den die Bande charakterisierenden Parametern wie Maximumposition, Halbwertsbreite und maximaler Extinktionskoeffizient

Während der Maximalwert der Bande Aussagen über die Partikelkonzentration liefert, ist es möglich, über die Maximumlage und die Halbwertsbreite Informationen zur Partikelgröße zu erhalten /Kre95; Rai02/.

Die folgenden Berechnungen sind im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes zusammen mit der boraglas GmbH in Halle durchgeführt worden /Bor03/. Sie dienen der qualitativen Auswertung experimenteller Extinktions- bzw. Absorptionsspektren. Im Glas liegen die Silberpartikel meistens mit einer Größenverteilung vor, die durch ein Gaußprofil beschreibbar ist /Bor03/.

4.3.1.2 Berechnung der Extinktionsspektren von Gläsern mit Silberpartikeln einheitlicher Größe

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, gehen neben der Partikelgröße und -konzentration auch die Dielektrizitätsfunktion vom Metall und der umgebenden Matrix in die Berechnung der Extinktionsspektren ein. Daher ist es notwendig, diese Parameter zu kennen. Als Werte für die Dielektrizitätsfunktion des Silbers wurden die Werte von Otter /Ott61/ zugrunde gelegt. Die Bestimmung des Verlaufes der Dielektrizitätsfunktion für das Matrixglas erfolgte aus dem Verlauf des Brechungsindex als Funktion der Wellenlänge.

Der spektralellipsometrisch bestimmte Brechungsindex für FS21 ist im Bild 18 dargestellt.

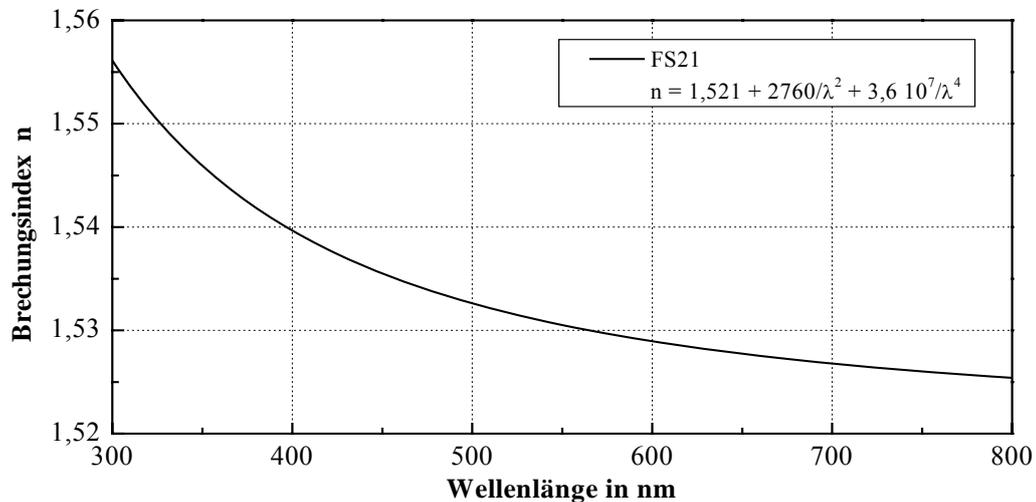


Bild 18: Brechungsindexverlauf von FS21 in Abhängigkeit von der Wellenlänge /Bor03/

Innerhalb des in der Abbildung dargestellten Wellenlängenbereichs lässt sich dieser Brechungsindexverlauf mathematisch durch eine Cauchy-Dispersionsfunktion beschreiben, deren Parameter ebenfalls in der Abbildung aufgeführt sind.

Unter Nutzung dieses Brechungsindexverlaufes wurden Extinktionskoeffizientenspektren für Silberpartikel mit verschiedener Größe von $R = 1$ nm bis $R = 25$ nm berechnet unter der Voraussetzung, dass im gesamten Glas jeweils nur diese eine Partikelgröße vorkommt (monodispers). Die Ergebnisse sind im Bild 19 dargestellt. Die Berechnung der Spektren erfolgte für eine angenommene Volumenkonzentration an Silberpartikeln von $c_V = 10^{-4}$. Unter der Volumenkonzentration versteht man dabei das Verhältnis aus der Summe der Volumina der im Glas enthaltenen Silberpartikel und dem Volumen dieses Glases selbst, d.h., nach (13) gilt:

$$c_V = \frac{n \cdot V_{\text{Partikel}}}{V_{\text{Matrix}}} \quad (13)$$

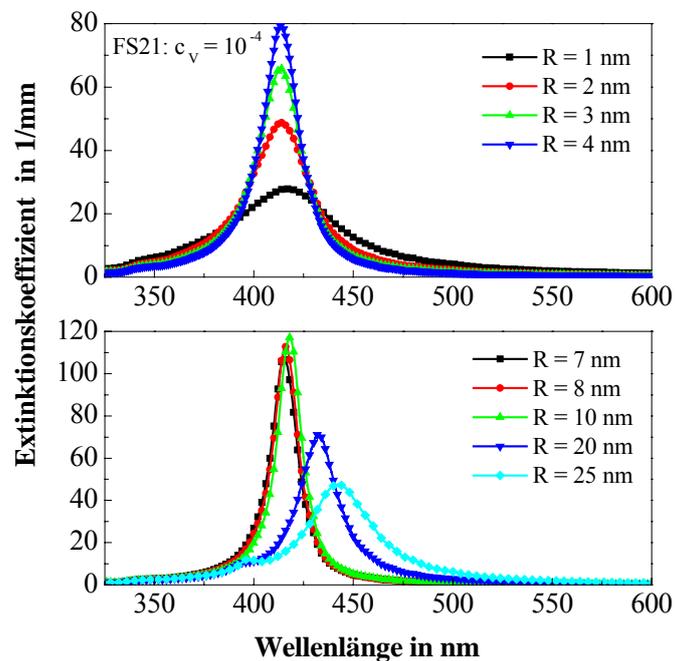


Bild 19: Berechnete Extinktionskoeffizienten als Funktion der Wellenlänge für Silberpartikeln verschiedener Radien in FS21 /Bor03/

Die im Bild 19 dargestellten Extinktionsspektren zeigen die für nicht zu große Silberpartikel (bis etwa $R = 10$ nm) typische Form einer Lorentzkurve. Dabei sind die Banden für sehr kleine Partikel relativ flach und sehr breit. Mit zunehmender Partikelgröße (bis etwa $R = 10$ nm) werden die Extinktionsbanden schmaler und deutlich höher.

Bei noch größeren Partikeln werden die Banden wieder flacher und breiter, und das Maximum verschiebt sich deutlich in Richtung größerer Wellenlängen. Außerdem erscheint neben dem Hauptmaximum auf der kurzwelligen Seite der Bande ein weiterer Peak, der als Quadrupolpeak bezeichnet wird /Kre95/.

Betrachtet man die Maximumposition λ_{\max} und die Halbwertsbreite der Banden für verschiedene Partikelgrößen, so lässt sich der eben beschriebene Zusammenhang graphisch darstellen (Bild 20).

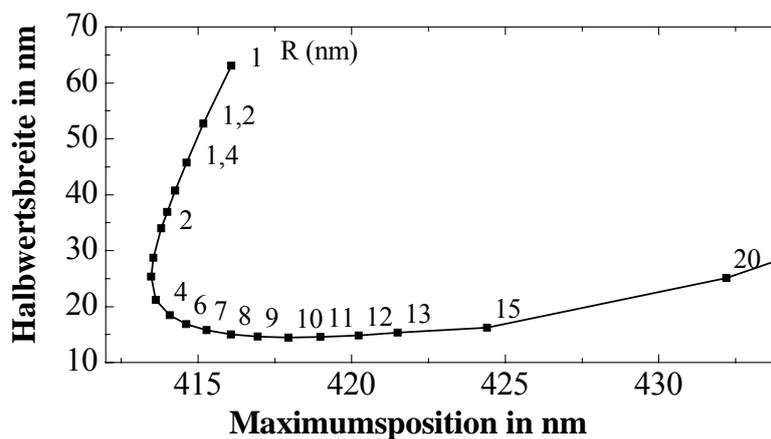


Bild 20: Aus theoretisch berechneten Extinktionsspektren von Silberpartikeln in FS21 ermittelte Parameterkurven für Halbwertsbreite vs. Maximumposition für verschiedene Partikelradien /Bor03/

Durch Eintragen der Wertepaare aus Halbwertsbreite und Maximumposition experimentell gemessener Extinktionsspektren silberpartikelhaltiger Gläser (Bild 20) kann man nun durch die Lage dieser experimentellen Werte im Vergleich zu den theoretischen, Aussagen über die im Glas vorhandenen Partikelgrößen treffen /Bor03/. Liegen die Partikel im Glas nicht in einheitlicher Größe vor, sondern existiert eine durch das Partikelwachstum oder Diffusionsprozesse bedingte Partikelgrößenverteilung, wird diese einfache Art der Partikelgrößenbestimmung zu ungenau, worauf im folgenden Abschnitt noch eingegangen wird.

Die Fläche unter den Extinktionsbanden ist dabei innerhalb des hier aufgeführten Partikelgrößenbereichs relativ konstant und nur proportional zur angenommenen Volumenkonzentration c_v /Bor03/. Sie bestimmt als Proportionalitätsfaktor in der theoretischen Berechnung nur die Höhe der Banden. Somit lässt sich durch das Verhältnis der Fläche unter einer experimentell bestimmten Extinktionsbande und der Fläche unter einer für eine bestimmte Volumenkonzentration theoretisch berechneten Bande die Volumenkonzentration an Silberpartikeln für das untersuchte Glas durch eine einfache Verhältnisgleichung abschätzen.

4.3.1.3 Berechnung der Extinktionsspektren für eine Auswahl von Partikelgrößenverteilungen

Bei den meisten Partikelbildungsprozessen entstehen im Allgemeinen keine einheitlich großen Partikel, sondern Partikel verschiedener Größe. Bei thermisch-induzierten bzw. diffusionsgesteuerten Wachstumsprozessen lassen sich solche Partikelgrößenverteilungen häufig durch eine gaußförmige Größenverteilung (Normalverteilung) der Form:

$$y(R) = \frac{1}{\sigma * \sqrt{\pi/2}} * \exp\left\{-\left(\frac{R - R_0}{2\sigma}\right)^2\right\} \quad (14)$$

beschreiben. Hierbei gibt y die relative Häufigkeit für den Partikelradius R , R_0 den mittleren Partikelradius und σ die Standardabweichung an. Auch bei den im Glas FS21 erzeugten Silberpartikeln ließen sich durch TEM-Untersuchungen Partikelgrößenverteilungen nachweisen, die durch eine Gaußverteilung beschreibbar sind (siehe dazu Abschnitt 4.3.5.1).

Wie für Partikel einheitlicher Größe in Abschnitt 4.3.1.3 beschrieben, lassen sich unter Nutzung von Gl. 14 natürlich auch die durch Partikelgrößenverteilungen in Gläsern hervorgerufenen Extinktionsspektren berechnen. Dabei werden die Extinktionsspektren aller in der Größenverteilung vorkommenden Partikelradien entsprechend ihrer relativen Häufigkeit in der Verteilung gewichtet und addiert. Beispielhaft sind für die Glasmatrix FS21 für einen angenommenen mittleren Partikelradius $R_0 = 5$ nm die Extinktionsspektren für gaußförmige Verteilungen verschiedener Breite berechnet. Bei einer Verteilung mit $\sigma/2 = 2R_0$ würde, mathematisch betrachtet, auch ein gewisser Anteil der Partikel einen Radius kleiner Null aufweisen. In diesen Fällen wurde bei den theoretischen Rechnungen die Gaußverteilung bei $R = 0,5$ nm abgeschnitten und $y(R) = 0$ für $R < 0,5$ nm gesetzt. Bild 21 zeigt die berechneten Extinktionsspektren.

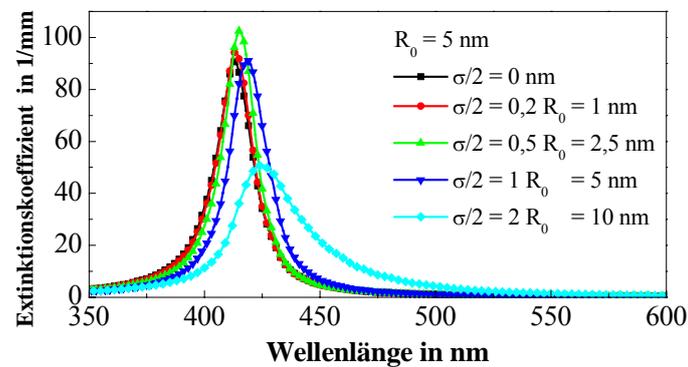


Bild 21: Berechnete Extinktionsspektren für Silberpartikeln mit durchschnittlichem Radius von 5 nm und mit verschieden breiten Gauß-Partikelgrößenverteilungen im FS21-Glas /Bor03/

Im Bild 21 wird deutlich, wie sich eine Partikelgrößenverteilung im Glas im Vergleich zu Partikeln einheitlicher Größe für das hier betrachtete Beispiel mit $R_0 = 5$ nm in den dabei hervorgerufenen Extinktionsspektren auswirkt. Mit zunehmender Verteilungsbreite verschiebt sich das Maximum in Richtung größerer Wellenlängen. Die Banden werden bei schmalen Verteilungen erst etwas schmaler und höher, mit zunehmender Verteilungsbreite dann jedoch wieder flacher und breiter. Bei dem Beispiel $\sigma/2 = 2 \cdot R_0$ ist die Bande dann sogar unsymmetrisch, d.h. sie weist einen langgestreckten Ausläufer in Richtung größerer Wellenlängen auf. Die Spektren von Partikelgrößenverteilungen sehen entsprechend der Werte für R_0 für alle mittleren Partikelradien verschieden aus, jedoch bleibt die hier beschriebene Tendenz in der Änderung der Spektrenform mit zunehmender Verteilungsbreite erhalten /Bor03/. Bei Vorlage experimenteller Extinktionsspektren lassen sich somit analog zum Fall von einheitlich großen Silberpartikeln Aussagen zu den im Glas enthaltenen Partikelgrößen bzw. deren Verteilungsbreite machen.

Obwohl in dieser Rechnung schon relativ viele verschiedene Parameter wie Verteilungsbreite, Partikelradius und -umgebung berücksichtigt werden, ist sie jedoch immer noch stark idealisiert. Sich an den Partikeln anlagernde Liganden oder ein beginnendes Aufwachsen von LMS-Kristallen z.B. ist in den Randbedingungen nicht berücksichtigt.

4.3.1.4 Berechnung der Extinktionsspektren für die aus TEM-Aufnahmen ermittelten Partikelgrößenverteilungen

Die Größen der entstandenen Silberpartikel sowie deren Größenverteilung wurden auch anhand von transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen ermittelt. Das Probenmaterial der Glassorte Pt_{0,75}Ag wurde mit 60 J/cm² belichtet und jeweils 1 Stunde bei 450 °C bzw. 550 °C getempert. Die aus den aufgenommenen TEM-Bildern ermittelte Partikelgrößenverteilung für die bei 450 °C getemperte Probe ist im Bild 22 dargestellt.

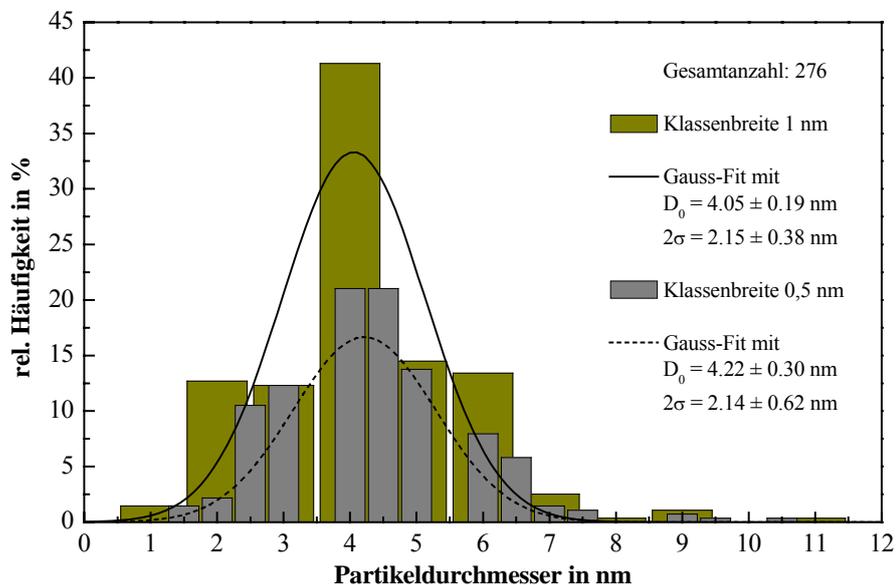


Bild 22: Aus TEM-Daten ermittelte Partikelgrößenverteilung für die 1 Stunde bei 450 °C getemperte Probe (Pt_{0,75}Ag; belichtet: 60 J/cm²) /Bor03/

Die Partikelgrößenverteilung wurde dabei durch Klassifikation mit zwei verschiedenen Klassenbreiten von jeweils 1 und 0,5 nm beschrieben. An die erhaltene Häufigkeitsverteilung wurde für beide Verteilungen eine Gaußfunktion angepasst, deren Parameter ebenfalls in der Abbildung aufgelistet sind. Um später eine möglicherweise bessere Übereinstimmung von berechneten Extinktionsspektren mit den experimentell bestimmten Werten zu erhalten, wurden zusätzlich zu den Extinktionsspektren für die angefitzten Gaußverteilungen die Extinktionsspektren für die Rohdaten der Häufigkeitsverteilung (d.h. das eigentliche Balkendiagramm im Bild 22, Bezeichnung: Relative Häufigkeitsverteilung = RHV) berechnet. Diese Spektren wurden aus den Einzelspektren der verschiedenen tat-

sächlich enthaltenen Partikelgrößen entsprechend ihrer relativen Häufigkeit für eine Klassenbreite von 1 nm berechnet. In dieser Verteilung dominieren die Partikel mit $2R_0 = 4$ nm mit einer Häufigkeit von über 40 % /Bor03/.

Die für das Glas FS21 aus den TEM-Daten berechneten Spektren sind im Bild 23 dargestellt. Dabei werden die berechneten Extinktionsspektren für die angepassten Gaußverteilungen (Klassenbreite 0,5 und 1 nm), die relative Häufigkeitsverteilung (Klassenbreite 1 nm) und für Partikel einheitlicher Größe (monodispers, siehe Abschnitt 4.3.1.3) der entsprechenden Radien verglichen.

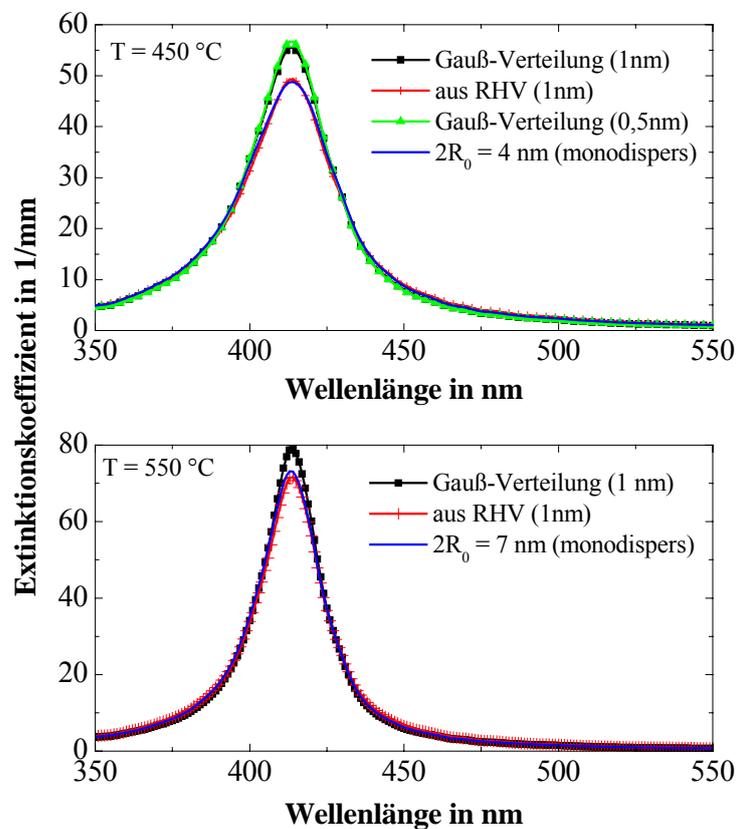


Bild 23: Berechnete Extinktionsspektren für die aus TEM-Daten ermittelten Partikelgrößenverteilungen für die mit 60 J/cm^2 belichteten und 1 Stunde bei 450 °C bzw. 550 °C getemperten Proben, $c_V = 10^{-4}$ /Bor03/

Bei beiden Kurvenscharen sind kaum Unterschiede bezüglich der Lage und Breite der Extinktionsbanden zu erkennen. Es treten jedoch geringe Unterschiede in der Höhe der berechneten Extinktionsspektren für die angefitzte Gaußfunktion und die RHV auf. Gute

Übereinstimmung zeigen die Extinktionsspektren der RHV und die für die entsprechenden monodispersen Teilchenradien berechneten Spektren in beiden Proben, was bei Berücksichtigung der Dominanz der Partikel mit $2R_0 = 4$ nm in der 450 °C-Probe und $2R_0 = 7$ nm in der 550 °C-Probe auch erklärbar ist.

Aufgrund der bereits unter Abschnitt 4.3.1.3 als idealisiert beschriebenen Bedingungen für die Berechnungen der Extinktionsspektren der Silberpartikel in FS21 dienen diese theoretischen Berechnungen weniger einer exakten quantitativen Partikelgrößenermittlung bei den verschiedenen Untersuchungen, als vielmehr einer qualitativen Interpretation der experimentell ermittelten Extinktionsspektren für die verschiedenen Behandlungsschritte.

4.3.2 Vorbehandlung des Probenmaterials

Aufgrund der Erkenntnisse aus den Voruntersuchungen zur Kristallisation wurde der für die Keimbildung zu untersuchende Temperaturbereich zwischen 400 °C und 550°C eingegrenzt. Für das Kristallwachstum sind Temperaturen zwischen 550 und 600 °C interessant. Verwendet wurden geschliffene polierte und ca. 1 mm dicke Wafer.

Probenbehandlung für alle in der Arbeit ausgewerteten Versuche (Belichten und Tempern):

- Belichten: 60, 180 und 360 J/cm²
- Temperatur: 400, 425, 450, 475, 500, 525, 550 und 570 °C
- Zeit: 1, 3, 6, 9, 12 und 48 Stunden

Die Wärmebehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten wurde an entsprechenden Segmenten eines Wafers in einem Laborkammerofen der Firma Nabertherm durchgeführt. Aufgrund der beginnenden Erweichung des Glases bei der Wärmebehandlung über T_g ergibt sich die Notwendigkeit auf bzw. zwischen geeigneten Kontaktmaterialien zu tempern. Beim Test unterschiedlicher Materialien erwies sich eine Si₃N₄/BN-Mischkeramik als geeignet. Bild 24 gibt beispielhaft einen visuellen Eindruck der belichteten und jeweils 1 Stunde bei 400, 450, 500, 550 oder 570 °C getemperten Proben, die für

die Kristallisationsuntersuchungen verwendet wurden.

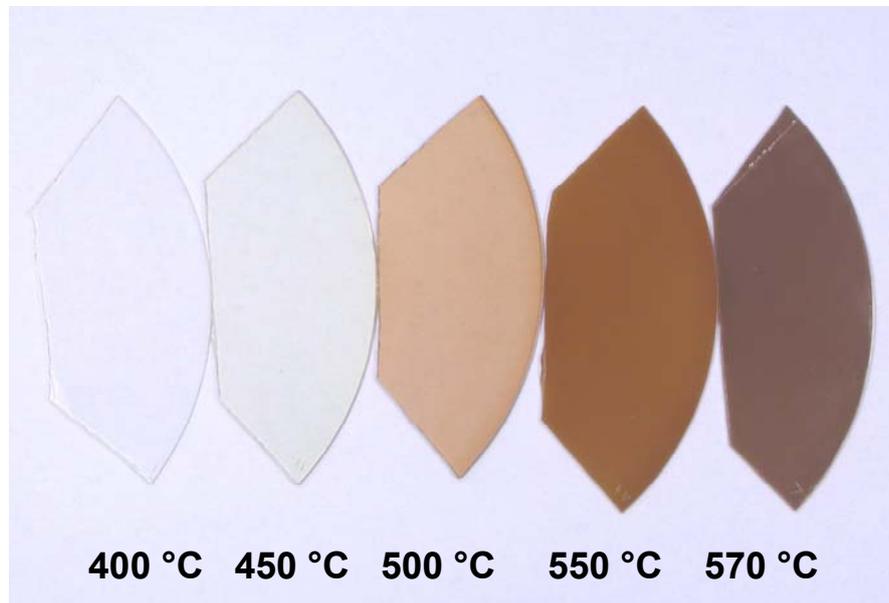


Bild 24: Proben mit 60 J/cm^2 belichtet und jeweils 1 Stunde bei 400, 450, 500, 550 oder 570 °C getempert

Aufgrund der verschiedenen Färbung, hervorgerufen durch optische Wirkungen von kolloidalen Silberpartikeln mit aufgewachsenen LMS-Kristallen, kann man schon visuell die unterschiedlichen Entwicklungsstufen unterscheiden.

Die Temperaturkonstanz des Ofens betrug $\pm 5 \text{ K}$ und wurde in regelmäßigen Abständen kontrolliert.

4.3.3 Untersuchungen zur Silberpartikelbildung mittels UV/VIS-Spektroskopie

4.3.3.1 Silberpartikelbildung in Abhängigkeit von der Temperatur

Im Glas vorhandene Ag-Keime können wegen ihrer Größe im Nanometerbereich lichtmikroskopisch und auch mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie nicht mehr aufgelöst werden. Über die Detektion der Silberpartikel mittels Transmissionsmessungen an definiert getemperten Proben ist es aber möglich, Aufschluss über die Keimbildungsprozesse zu erhalten. Beispiele für Extinktionsbanden von kolloidalem Silber mit verschiedenen Parti-

kelradien in Gläsern wurden bereits im Abschnitt 4.3.1.3 gezeigt. Die Auswertung der Transmissionsmessungen erfolgt im Hinblick auf eine gute Veranschaulichung durch Darstellung entweder der Transmission selbst oder nach Umrechnung in Extinktionsspektren entsprechend Gleichung (5).

Für die UV/VIS-Spektroskopie wurden vorbehandelte Proben, siehe Bild 24, verwendet. Zwischenstufen, bei 475 und 525 °C getempert, sorgten für eine feinere Unterteilung der Temperschritte. Die an diesen Proben gemessenen Transmissionskurven sind im Bild 25 zu sehen.

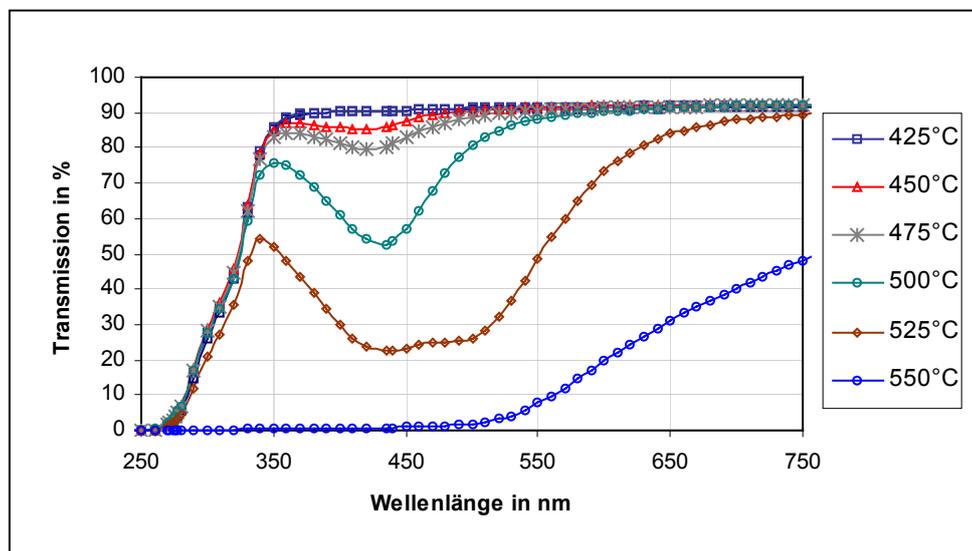


Bild 25: Transmissionskurven des belichteten und jeweils eine Stunde getemperten Glases

Für die 425 °C-Probe ist nach einer Stunde Temperzeit noch keine markante Extinktionsbande durch entstandene Silberpartikel erkennbar. Ab 450 °C jedoch ist deutlich die Ausbildung einer Extinktionsbande durch Abnahme der Transmission im entsprechenden Wellenlängenbereich zu sehen. Mit zunehmender Tempertemperatur wird diese Extinktionsbande immer stärker, d.h. die beim Tempern entstehende Volumenkonzentration an kolloidalem Silber nimmt mit steigender Temperatur deutlich zu. Zusätzlich verändert sich die Bandenform und das Extinktionsmaximum verschiebt sich in Richtung größerer Wellenlängen, was nach den Ausführungen in Abschnitt 4.3.1.3 ein deutlicher Hinweis dafür ist, dass sich neben der Volumenkonzentration auch die Größe der entstehenden Silberpartikel verändert. Bei einer Temperatur von 525 °C ist sogar eine Aufspaltung in zwei Maxima

erkennbar, was entweder auf sehr große Partikel oder auf eine bimodale Partikelgrößenverteilung hinweist. Ebenso kann dies auch auf das gleichzeitige Vorliegen von Silberpartikeln und Silberpartikeln mit beginnendem Kristallwachstum zurückzuführen sein /Ber81/.

Die bei 550 °C getemperte Probe zeigt wegen bereits gewachsener LMS Kristalle (nachgewiesen mittels Röntgendiffraktometrie) im Wellenlängenbereich unterhalb 500 nm fast gar keine Transmission mehr. Hier wird das Licht in diesem Wellenlängenbereich sowohl von den Silberpartikeln absorbiert als auch von bereits gewachsenen LMS-Kristallen gestreut.

Um den im Bild 25 auffälligen betragsmäßigen Unterschied der Silberabsorptionsbanden in der 450 °C-Probe im Vergleich zur 500 °C-Probe besser zu verdeutlichen, ist es zweckmäßig, die Darstellung des Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge zu wählen (Bild 26).

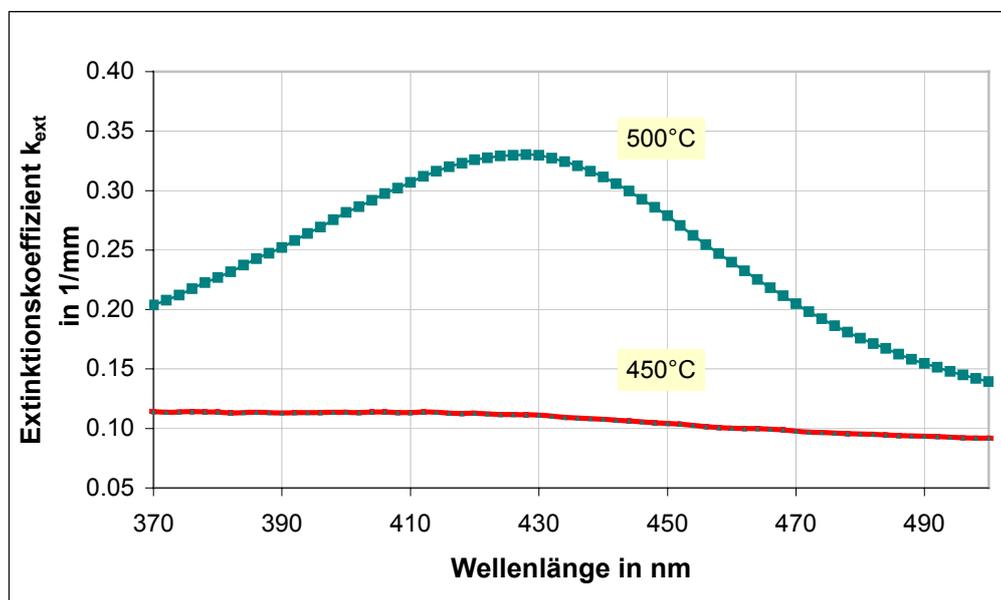


Bild 26: Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit von der Wellenlänge der bei 450 und 500 °C getemperten Proben

Vergleicht man die Extinktionsbanden beider Proben miteinander, so wird deutlich, dass die Fläche unter der Kurve nach dem Tempern bei 500 °C deutlich größer ist als bei 450 °C. Nach Abschnitt 4.3.1.3 ist das ein Hinweis auf eine deutliche Zunahme der Volu-

menkonzentration an Silberpartikeln. Die Zunahme der Partikelanzahl in der 500 °C-Probe gegenüber der 450 °C-Probe ist an der Vergrößerung des maximalen Extinktionskoeffizienten auf ungefähr das 3-fache erkennbar.

Um zu präziseren Aussagen über die im Bild 25 zu erkennende Aufspaltung der Extinktionsbande der 525 °C-Probe in zwei Maxima zu gelangen, wurden belichtete Proben im Bereich von 490°C bis 550 °C zusätzlich in 10 K-Schritten getempert und anschließend spektroskopisch untersucht. Die dabei ermittelten Extinktionsspektren sind im Bild 27 dargestellt.

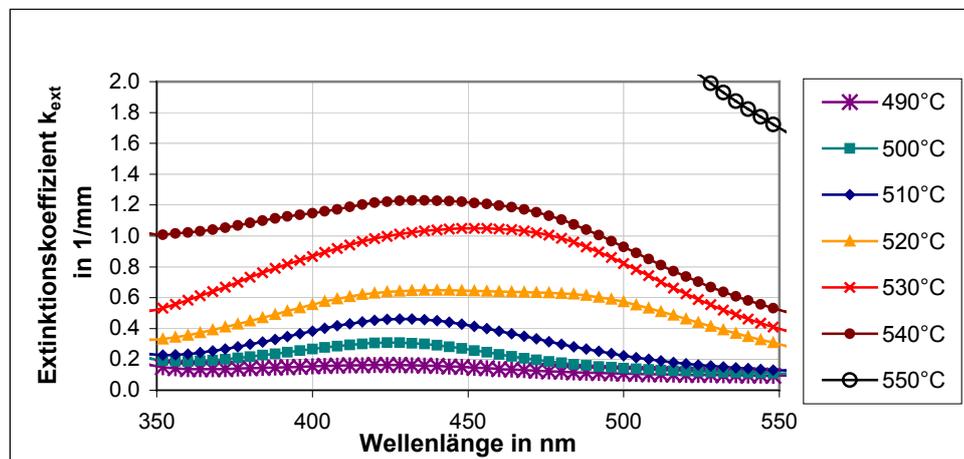


Bild 27: Extinktionskoeffizient von belichteten und 1 Stunde getemperten Proben

Der Vergleich der unterschiedlich getemperten Proben zeigt, dass die Extinktionsbande mit zunehmender Temperatur kontinuierlich größer wird. Das ist auf eine Zunahme der Silberpartikelkonzentration zurückzuführen. Gleichzeitig ändern sich auch Form und Lage der Banden. Sie werden breiter, und das Maximum verschiebt sich zu größeren Wellenlängen. Ab 550 °C ist die Extinktion generell so hoch, dass keine charakteristische Silberbande mehr messbar ist. Da nach der Temperung bei 520 °C sowohl eine starke Veränderung der Maximumlage als auch der Form der Bande auftritt, ist auch für diese Probe das Vorliegen einer bimodalen Verteilung mit größeren Partikeln zu vermuten. Das bestätigt die im

Bild 25 für die Temperung bei 525 °C dargestellte Messung. Die Extinktionsspektren der 520 °C- bzw. 525 °C-Probe signalisieren, dass:

- nach wie vor kleine Ag-Cluster vorliegen (Extinktionsmaximum bei 425 nm),
- sich auch parallel größere Silberpartikel bilden (Bande bei etwa 480 nm) oder
- bereits das Kristallwachstum einsetzt, welches ebenfalls eine Veränderung der Extinktionsspektren verursacht.

Nach der Temperung bei noch höheren Temperaturen ist keine solche Aufspaltung im Extinktionsspektrum mehr erkennbar, sondern es werden nur noch sehr breite Extinktionsbanden gemessen, die sich nicht mehr so einfach über die Lichtschwächung durch Silberpartikel interpretieren lassen, sondern eher auf ein zunehmendes Kristallwachstum hindeuten.

4.3.3.2 Silberpartikelbildung in Abhängigkeit von der Zeit

Gemäß Bild 25 und Bild 26 findet nach Belichtung und jeweils 1-stündiger Temperung die größte betragsmäßige Zunahme der Absorptionsbande des kolloidalen Silbers zwischen 450 und 500 °C statt. Da bei 500 °C bezüglich der Silberpartikelbildung ein Optimum zu vermuten ist, wurde die Zeitabhängigkeit der Partikelbildung bei 500 °C nach jeweils 1, 3, 6 und 9 Stunden Tempern untersucht. Bild 28 zeigt die Transmissionskurven, Bild 29 die daraus berechneten Extinktionskoeffizienten.

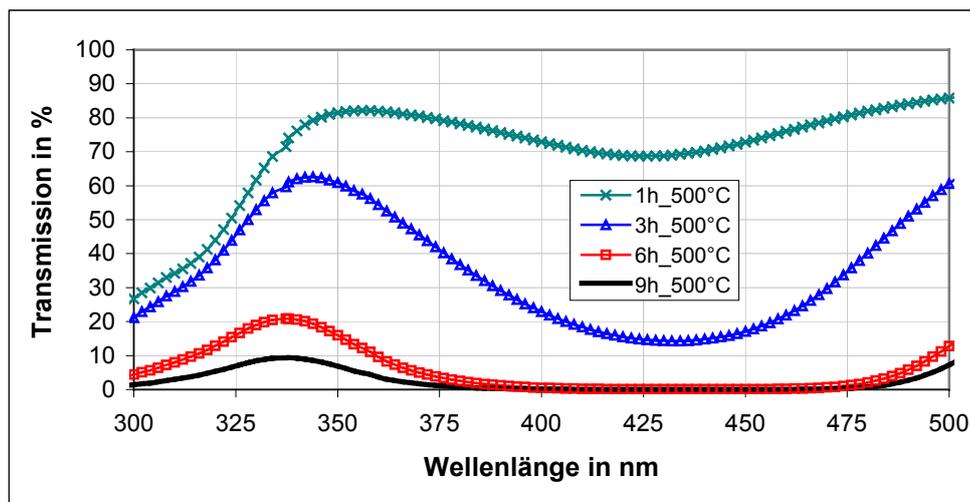


Bild 28: Transmission in Abhängigkeit von der Wellenlänge für bei 500 °C verschieden lange getemperte Proben

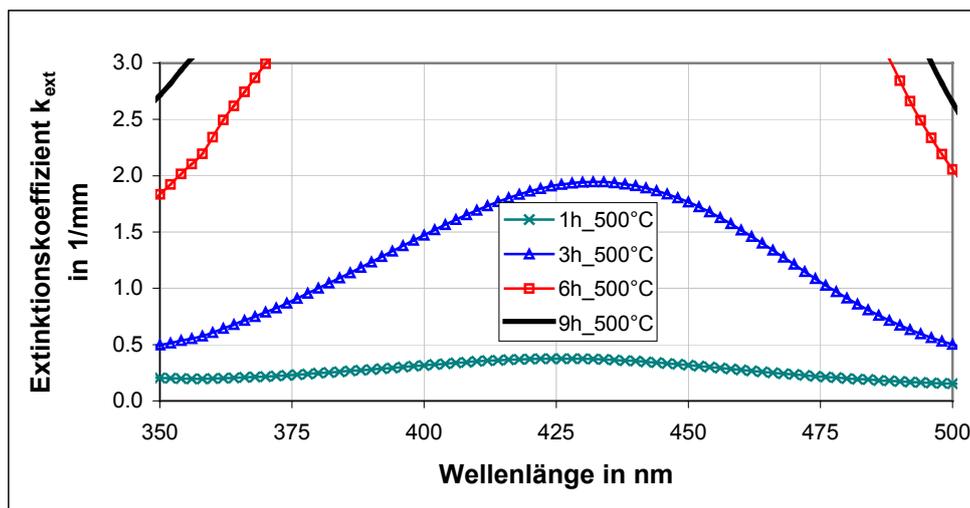


Bild 29: Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit von der Wellenlänge, berechnet aus den im Bild 28 gezeigten Kurven

Die Transmissionskurven (Bild 28) bzw. Extinktionskurven (Bild 29) zeigen eine deutliche Zunahme der Extinktion, die durch eine Zunahme der Volumenkonzentration an Silberpartikeln bei Erhöhung der Temperzeit von 1 auf 3 Stunden verursacht wird. Der Extinktionskoeffizient erhöhte sich auf ungefähr das 5,5-fache (von ca. $0,34$ auf ca. $1,9 \text{ mm}^{-1}$). Dabei tritt eine Verschiebung der Maximumlage von 425 nm nach 435 nm auf. Beides deutet auf eine Zunahme von Anzahl und Größe der Partikel hin. Ab einer Temperzeit von 6 Stunden ist die Extinktion so hoch, dass sie mit dem verwendeten Spektrofotometer nicht mehr messbar ist.

4.3.3.3 Silberpartikelbildung in Abhängigkeit von der Belichtungsenergie-dichte

Die Abhängigkeit der Silberpartikelbildung von der Belichtungsenergie-dichte wurde an unterschiedlich belichteten und bei 475 °C getemperten Proben (Temperzeit jeweils 1 Stunde) untersucht. Die Tempertemperatur wurde so niedrig gewählt, da mit zunehmender Belichtungsenergie-dichte die Anzahl der Ag-Partikel steigt. Bei einer höher gewählten Temperatur werden die Extinktionskoeffizienten eventuell so groß, dass sich die Auswertung erschwert.

Die Belichtungsenergie-dichten betragen 20, 40, 60, 120 oder 180 J/cm². Im Bild 30 ist der Zusammenhang zwischen Extinktionskoeffizienten und Belichtungsenergie-dichte der definiert getemperten Proben dargestellt.

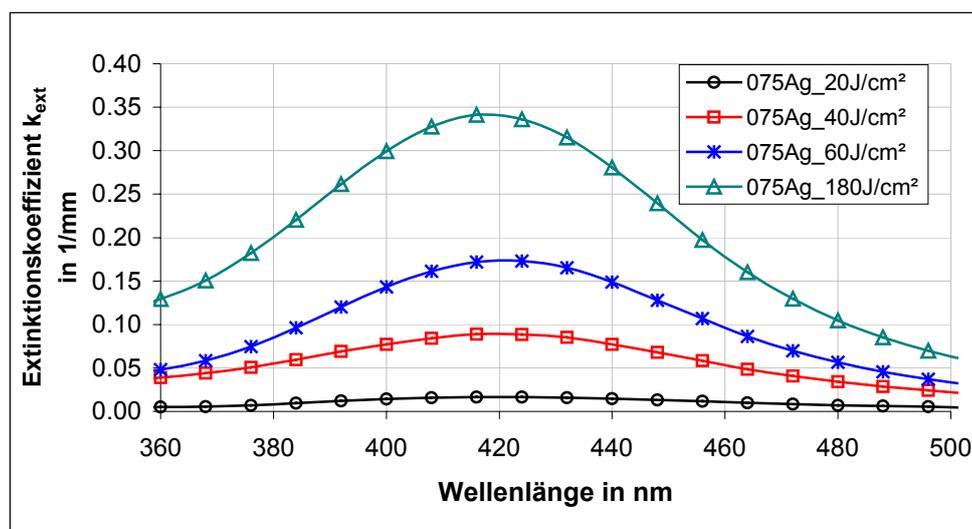


Bild 30: Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge für verschieden belichtete Proben, die bei 475 °C 1 Stunde getempert wurden

Beim Vergleich der Kurven wird erst ab einer Belichtungsenergie-dichte von 40 J/cm² die typische Extinktionsbande der Silberkolloide deutlich sichtbar. Dieser Wert ist mit dem von Harnisch gefundenen Schwellwert der Belichtungswirkung vergleichbar, unter dem nahezu keine Wirkung der Silberpartikelbildung festgestellt wird /Har98/. In der mit 20 J/cm² belichteten Probe ist nur eine sehr flache Bande zu erkennen, die sich aufgrund ihrer geringen Höhe nicht mit Sicherheit interpretieren lässt, aber zumindest in ihrer Lage Ähnlichkeit mit einer sich ausbildenden Extinktionsbande durch kolloidales Silber auf-

weist. Eine Belichtungsenergiedichte von 60 J/cm^2 erhöht den Absorptionskoeffizienten in seinem Maximum auf $0,17 \text{ mm}^{-1}$. Die Maximumlage verschiebt sich gegenüber der mit 40 J/cm^2 belichteten Probe nicht. Die Belichtungsenergiedichte von 180 J/cm^2 führte zum Anstieg des maximalen Extinktionskoeffizienten auf $0,34 \text{ mm}^{-1}$. Bei einer Belichtungsenergiedichte von 180 J/cm^2 erhöht sich die Partikelanzahl nochmals. Anhand der Erkenntnisse über die Bandenparameter der berechneten Extinktionsspektren im Abschnitt 4.3.1 sind damit folgende Aussagen über die Silberpartikelbildung in Abhängigkeit von der Belichtungsenergiedichte zu treffen:

- Mit zunehmender Belichtungsenergiedichte nimmt die Fläche unter den Extinktionsbanden zu. → die Volumenkonzentration an Silberpartikeln im Glas vergrößert sich (in analoger Weise wie die Flächen unter den Banden - siehe Abschnitt 4.3.1).
- Bei der Belichtung mit 40 und 60 J/cm^2 bleibt die Bandenform und -lage erhalten (λ_{max} ungefähr 420 nm). → die Radien der entstandenen Partikel sind für beide Belichtungsenergiedichten etwa gleich groß.
- Bei Erhöhung der Belichtungsenergiedichte von 60 auf 180 J/cm^2 verschiebt sich das Extinktionsmaximum wieder geringfügig in Richtung kürzerer Wellenlängen (λ_{max} von ca. 420 auf 418 nm). → Dies ist möglicherweise ein Hinweis darauf, dass sich bei dieser hohen Dosis deutlich mehr, aber etwas kleinere Partikel bilden.

Anhand der Darstellungen der Bandenparameter der unterschiedlich vorbehandelten Proben (Bild 25, Bild 26 und Bild 27) erweist sich der Temperaturbereich zwischen 450 und 500 °C wichtig für die Ag-Partikelbildung. Die Abhängigkeit der Silberpartikelbildung von Belichtungsenergiedichte und Wärmebehandlung in den bei 450 °C und 500 °C getemperten Proben wird im Bild 31 dargestellt.

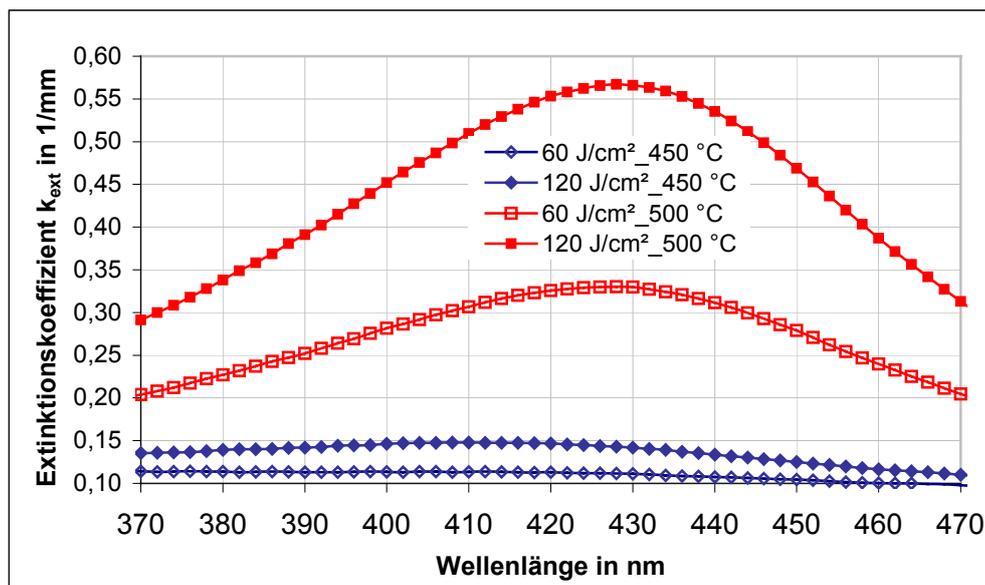


Bild 31: Silberpartikelbildung in Abhängigkeit von Belichtungsenergiedichte und Temperatur

Bild 31 verdeutlicht den großen Unterschied, der zwischen den bei 450 und 500 °C getemperten Proben besteht. Für eine bessere Übersichtlichkeit zeigt Tabelle 3 die aus Bild 31 abgelesenen Bandenparameter maximaler Absorptionskoeffizienten und Maximumlagen.

Tabelle 3: Maximale Absorptionskoeffizienten und zugehörige Maximumlagen λ_{\max} nach variiertes Belichtungsenergiedichte und Temperatur (1h bei 450 °C und 1h bei 500 °C)

Temperatur	Belichtungsenergiedichte in J/cm ²			
	60	120	60	120
	max. Absorptionskoeffizient in mm ⁻¹		Maximumlage in nm	
450 °C	0,115	0,148	412	412
500 °C	0,34	0,58	425	425

Die charakteristischen Bandenparameter in der Tabelle 3 verdeutlichen das wesentlich höhere Potenzial der 500 °C-Probe, für die Keimbildung wirksame Silbercluster bezüglich Silberpartikelanzahl und -größe zu besitzen. Dabei führt nicht nur die Temperaturerhöhung von 450°C auf 500 °C zu einer Zunahme des maximalen Extinktionskoeffizienten um etwa das 3-fache, sondern auch die Erhöhung der Belichtungsenergiedichte von 60 auf 120

J/cm² bewirkt eine daraus abzuleitende Zunahme der Partikelanzahl.

4.3.3.4 Zusammengefasstes Ergebnis der UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen zur Silberpartikelbildung

Für die qualitative Beurteilung der Silberpartikelbildung wurden an belichteten getemperten Proben der Zusammensetzung Pt_{0,75}Ag Transmissionsmessungen durchgeführt. Die ersten Anzeichen für eine Silberpartikelbildung, die typischen Extinktionsbanden des kolloidalen Silbers, traten ab einer Temperatur von 450 °C auf. Die größte Zunahme des Extinktionskoeffizienten ist zwischen den Temperaturen 450 und 500 °C zu verzeichnen. Ab 520 °C lässt die starke Verbreiterung der Bande eine bimodale Partikelgrößenverteilung mit rascher Zunahme der Partikelgröße vermuten. Dabei kann aber auch bereits aufwachsendes LMS die Ursache für die Bandenveränderung sein oder zumindest eine Rolle spielen.

Die Untersuchung der Zeitabhängigkeit (Temperung 1, 3, 6 oder 9 Stunden) der Silberpartikelbildung bei 500 °C ergab bei einer Zeitverlängerung von 1 auf 3 Stunden eine merkliche Erhöhung der Partikelanzahl und –größe. Der maximale Extinktionskoeffizient stieg auf ca. das 5,5-fache. Ab einer Temperung von 6 h und mehr ist die Extinktion so hoch, dass sie nicht mehr messbar ist. Wahrscheinlich wurde die Konzentration an Silberpartikeln zu hoch; oder es erfolgte bereits ein Einsetzen des Aufwachsens von LMS-Kristallen auf die Silberpartikel.

Eine Erhöhung der Belichtungsenergie-dichte vergrößert die Anzahl an gebildeten Silberpartikeln und damit die Anzahl an möglichen Keimen für das spätere Aufwachsen der LMS-Kristalle. Das wurde nach Temperung bei 450 °C; 475 °C und 500 °C sichtbar. Es gibt einen Schwellwert der Belichtungsenergie-dichte unter dem keine merkliche Silberpartikelbildung stattfindet.

Für die qualitative Auswertung der experimentellen Spektren erweisen sich die aus den Berechnungen der Extinktionsspektren silberpartikelhaltiger Gläser gewonnenen Informa-

tionen als sehr wertvoll. Diese Berechnungen können nicht zur exakten Bestimmung der Silberpartikelgrößen für FS21 herangezogen werden. Zu berücksichtigen ist, dass für die Berechnungen eine Volumenkonzentration von 10^{-4} Teilchen angenommen wurde. Jedoch lassen sich im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus den TEM-Untersuchungen wertvolle Rückschlüsse auf die sich bei den verschiedenen Behandlungsparametern ergebenden qualitativen Veränderungen in Bezug auf Größe und Konzentration der dabei entstehenden Silberpartikel ziehen.

4.3.4 Differenzthermoanalyse (DTA)

4.3.4.1 Möglichkeiten zur Abschätzung günstiger Bedingungen für die Keimbildung

Als relativ zeitaufwendig gilt die experimentelle Ermittlung von Keimbildungsraten. Hierzu werden die unter definierten Bedingungen gewachsenen Kristalle unter dem Mikroskop ausgezählt. Neben dieser herkömmlichen Methode können alternativ mit Hilfe gezielter DTA-Messungen Keimbildungs- und Kristallwachstumsprozesse in Gläsern untersucht werden. Bei diesem Verfahren wird die bei der Kristallisation freigesetzte Wärmemenge in Form von exothermen Peaks registriert, wobei die Form, Lage und Höhe der Peaks Schlussfolgerungen auf die Reaktivität des Prozesses zulässt. Der Vorteil der DTA zur Untersuchung von Keimbildungs- und Kristallwachstumsprozessen gegenüber herkömmlichen Methoden liegt in einer hohen Zeit- und Materialersparnis. Die von den meisten Autoren /Dav03, Wei91, Ran02, Fus03, Ray93, Ray97, Ara99/ angewandten DTA-Versuchssystematiken beruhen auf Methodenentwicklungen von Marotta et al. /Mar81/ und Ray et al. /Ray90, Ray00/.

Beide Methoden beinhalten die Untersuchungen an bereits definiert thermisch vorbehandelten Proben. Diese Vorbehandlung (Keimbildung) kann zum einen temperatur-, aber auch zeitabhängig erfolgen. Zur Auswertung kommen, wie in Bild 32 dargestellt, die Temperaturen des Maximums T_p des Kristallisationspeaks und die maximalen Peakhöhen $(\delta T)_p$ bei T_p .

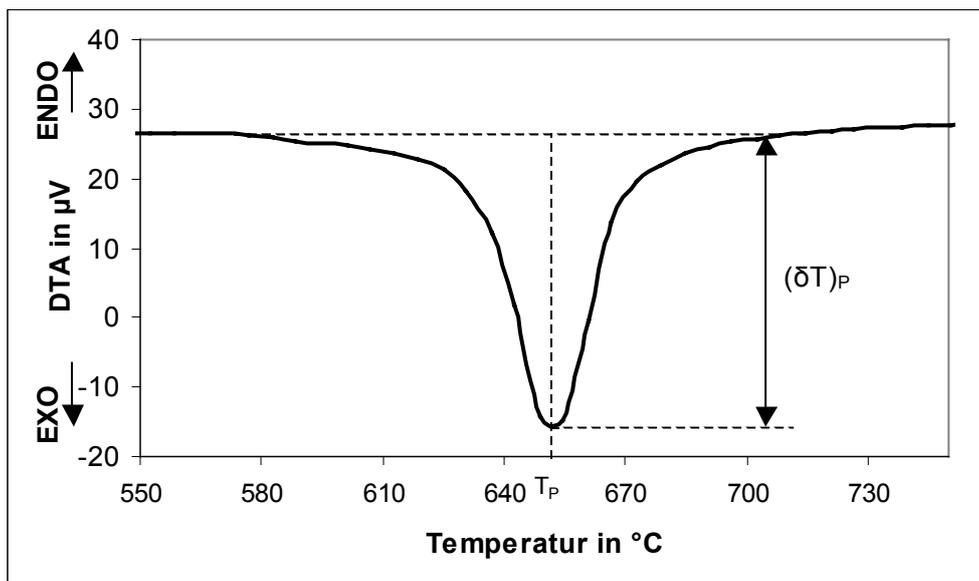


Bild 32: Schema eines Kristallisationspeaks /Mar81/

Marottas Untersuchungen /Mar81/ basieren hauptsächlich auf der Verschiebung der Peaklage zu niedrigeren Temperaturen entsprechend vorheriger Keimbildung. Die dabei im Volumen vorab gebildete Anzahl an Keimen N setzt sich nach (15) zusammen aus:

$$N = N_S + N_B + N_H \quad (15)$$

d.h. der Anzahl von Keimen an der Oberfläche (N_S), denen, die sich während des aktuellen Aufheizens bilden (N_B) und denen, die während der Vorbehandlung entstanden sind (N_H).

Unter Verwendung der gleichen Aufheizrate und gleicher Probenkorngröße und -menge können N_S und N_B als relativ konstant angesehen werden. Um die T_P -Verschiebungen in unterschiedlich vorgekeimten Proben im Vergleich zum T_{P0} einer nicht vorbehandelten Probe zu ermitteln, empfiehlt Marotta die Anwendung von (16).

$$\ln N_H = \frac{E_C}{R} \left(\frac{1}{T_P} - \frac{1}{T_{P0}} \right) + \text{const} \quad (14)$$

Da die Aktivierungsenergie E_C für gleiche Probenzusammensetzungen als konstant be-

trachtet wird, ergibt sich vereinfacht für Proben, die nur bei unterschiedlichen Keimbildungstemperaturen über eine konstante Zeit vorbehandelt wurden, eine Abhängigkeit der Keimbildungsrate ausschließlich von der Temperatur. Aus dem Plot $T_{p0} - T_p$ gegen die Temperatur kann der Temperaturbereich der Bildung einer größtmöglichen Keimzahl bestimmt werden /Mar81/.

Alternativ bestimmten Ray und Day in Lithiumdisilikatgläsern mittels DTA-Messungen Keimbildungskurven anhand der unterschiedlichen Peakhöhen für verschieden vorbehandelte Proben /Ray90/. Die Nutzung der Peakhöhe für die Bestimmung der Keimbildungsrate basiert auf folgenden Überlegungen:

Die über die klassische Methode ermittelte Keimbildungsrate, ausgedrückt in der Anzahl an Keimen pro Volumen und Zeit, ist eine Funktion von der Temperatur mit einem Maximum in der Mitte des Temperaturbereiches, in dem die Keimbildung bevorzugt stattfindet. Die Anzahl von Keimen, die sich in einem definierten Glasvolumen bei gleicher Zeit, aber bei verschiedenen Temperaturen bildet, wird eine der Keimbildungsrate ähnliche Temperaturabhängigkeit zeigen. Wenn sich die maximale Höhe des Kristallisationspeakes $(\delta T)_p$ proportional mit der Konzentration der gebildeten Keime im Glas ändert, ist es möglich, die maximalen Kristallisationspeakhöhen $(\delta T)_p$ als Funktion der Keimbildungstemperatur darzustellen.

4.3.4.2 Kristallisation in Abhängigkeit von der Temperatur

Zur Bestimmung der Keimbildungsrate in Abhängigkeit von der Temperatur wurde das nach dem Regime unter 4.3.2 vorbehandelte (Bild 24) und bereits UV/VIS-spektroskopisch untersuchte Probenmaterial in der DTA aufgeheizt. Die Aufnahmebedingungen waren immer identisch (siehe 4.2.2). Bild 33 widerspiegelt die DTA-Aufnahmen der unterschiedlich vorbehandelten Gläser.

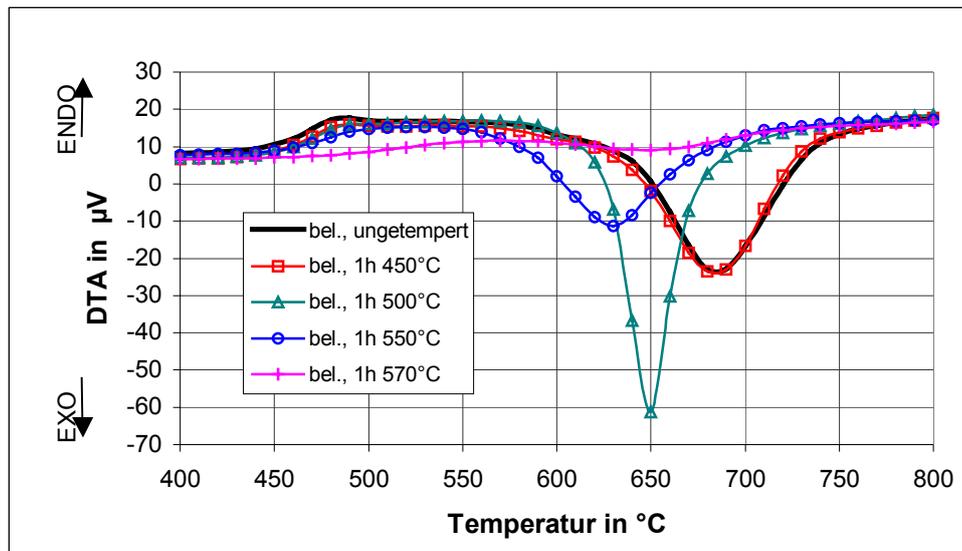


Bild 33: DTA-Kurven belichteter und jeweils 1 Stunde im Bereich von 450 bis 570 °C getempertter Proben

Bild 33 verdeutlicht zwei Effekte. Der endotherme Peak bei ungefähr 450 °C beschreibt die Transformationstemperatur T_g des Glases. Durch die aufgrund der thermischen Vorbehandlung bei > 550 °C zunehmende partielle Vorkristallisation flacht er in diesen Proben ab. In der bei 570 °C vorbehandelten Probe ist durch die partielle Kristallisation kein T_g mehr vorhanden.

Der exotherme Kristallisationspeak des Lithiummetasilikates weist mit zunehmender Vorbehandlungstemperatur eine Erniedrigung der Temperatur des Peakmaximums T_p und zunächst eine Zunahme der maximalen Höhe des Kristallisationspeakes $(\delta T)_p$ auf. Das nicht vorbehandelte und das belichtete sowie bei 450 °C getemperte Glas zeigen identische Peakformen, -höhen und -temperaturen. In dieser Probe existieren somit noch keine Kristallkeime. Die größte Erniedrigung der Peaktemperatur findet zwischen der Vorbehandlung bei 450 °C und 500 °C statt.

Im Bild 34 ist die Abhängigkeit der maximalen Höhe des Kristallisationspeakes $(\delta T)_p$ von der Temperatur der Vorbehandlung dargestellt.

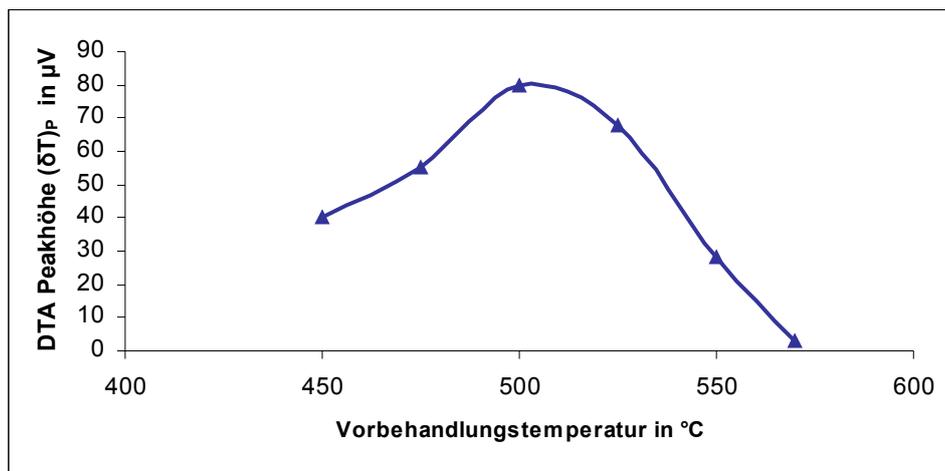


Bild 34: Höhe der DTA-Kristallisationspeaks $(\delta T)_P$ in Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur

Die Abhängigkeit der Peakhöhe von den Vorbehandlungstemperaturen () ergab zwischen ca. 480 $^{\circ}C$ und 500 $^{\circ}C$ eine für das Weiterwachsen von Kristallen optimale Keimbildungsrate. Die Partikel, die gemäß Bild 24 und Bild 25 bereits nach einer Temperung bei 450 $^{\circ}C$ eine geringe Absorption verursachen, erfüllen somit noch nicht das Kriterium für Kristallkeime bezüglich der Partikelgröße.

4.3.4.3 Kristallisation in Abhängigkeit von der Temperaturzeit

Um die Abhängigkeit der Keimbildung von der Zeit zu bestimmen, wurden belichtete Proben bei der unter 4.3.4.2 ermittelten günstigen Keimbildungstemperatur von 500 $^{\circ}C$ bei verschiedenen Zeiten (1, 6, 12 oder 48 Stunden) vorbehandelt und anschließend in der DTA-Anlage unter identischen Bedingungen aufgeheizt. Die Ergebnisse sind im Bild 35 dargestellt.

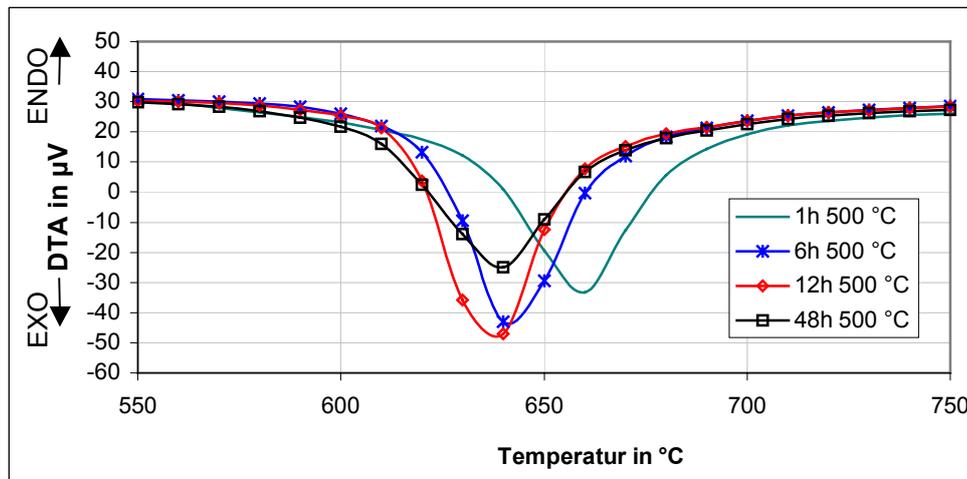


Bild 35: DTA-Kurven belichteter und bei 1, 6, 12 und 48 Stunden getemperte Proben

Auch die Abhängigkeit der Keimbildung von der Zeit verläuft bei Betrachtung der DTA-Kurven bis zu einem Maximum (hier bei 12 h; gekennzeichnet durch maximale Peakhöhe und niedrigste Temperatur des Peakmaximums), um dann wieder wegen bereits vorhandenen Kristallwachstums in der 48 h-Probe geringer zu werden. Auffällig sind die geringen Unterschiede in Peaklage und Peakhöhe zwischen der Vorbehandlungstemperatur 6 und 12 Stunden bei 500 °C. Bild 36 verdeutlicht die Abhängigkeit der Höhe des DTA Kristallisationspeaks ($\delta T)_P$ von der Zeit der Vorbehandlung bei 500 °C.

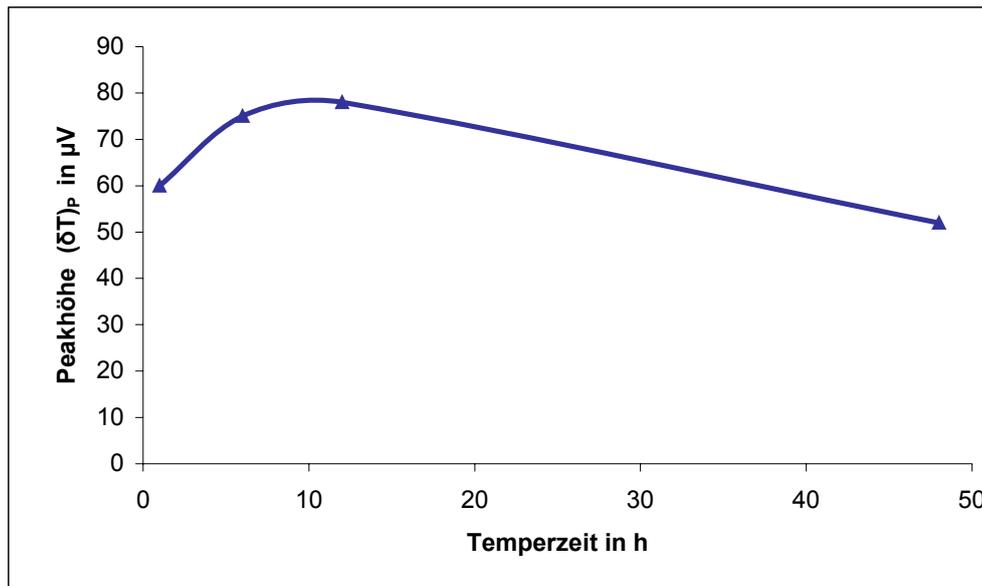


Bild 36: Höhe der DTA-Kristallisationspeaks (δT)_p in Abhängigkeit von der Temperaturzeit bei 500 °C

Unter Annahme einer Proportionalität zwischen Keimanzahl und Kristallisationspeakhöhe findet laut Bild 36 die größte Änderung der Keimanzahl zwischen 1 und 6 Stunden Vorbehandlung bei 500 °C statt.

4.3.4.4 Bewertung der Ergebnisse der DTA-Untersuchungen

Beim Vergleich der DTA-Effekte (Peaklagen und Peakhöhen) der belichteten und 1 Stunde im Bereich von 450 bis 570 °C getemperten Proben mit dem Kristallisationspeak der unbehandelten Probe zeichnet sich erst ab einer Vorbehandlung bei 500 °C eine massive Vergrößerung der Peakhöhe und Verschiebung der Peaklage zu niedrigeren Temperaturen ab. Hier wurde eine gute Übereinstimmung mit der UV/VIS-spektroskopischen Untersuchung der identischen Proben (Abschnitt 4.3.3.1) gefunden, die eine starke Zunahme des Extinktionskoeffizienten und somit der Silberpartikelanzahl in der 500 °C-Probe zeigten.

Die Erniedrigung der Peakhöhe ab einer Vorbehandlungstemperatur ≥ 550 °C ist auf das bereits während der Vorbehandlung fortschreitende Kristallwachstum des LMS zurückzuführen. In der 1 Stunde bei 570 °C vorbehandelten Probe ist aufgrund des fortgeschrittenen kristallisierten Zustandes (vor der DTA-Messung) weder T_g noch ein Kristallisationspeak

zu verzeichnen.

Die Zeitabhängigkeiten des Kristallisationsprozesses wurden bei der Temperatur der günstigen Keimbildungsrate von 500 °C untersucht. Die belichteten und 1, 6, 12 oder 48 Stunden vorgetemperten Proben zeigten zwischen 1 und 6 Stunden Temperung die größte Änderung in der Peakhöhe. Für die Keimbildung ergeben sich somit beste Bedingungen zwischen 480 und 500 °C und etwa 6 Stunden Haltedauer.

4.3.5 Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Silberpartikeln und der Kristallphase Lithiummetasilikat

4.3.5.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Mit Hilfe von TEM-Untersuchungen können in Gläsern Silberpartikel im Nanometerbereich nachgewiesen und ihre kristalline Struktur, Größen und Größenverteilungen bestimmt werden /Dub91/. Die TEM-Untersuchungen für den Nachweis und die Bestimmung der Größenordnungen der Silberpartikel sowie der auf die Partikel aufwachsenden Kristallphase LMS wurden am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle durchgeführt. Die Bestimmung der Größenverteilungen der Silberpartikel erfolgte mit einem 100 kV-TEM (JEM1010). Für die Hochauflösungsabbildung von Gitterebenen in solchen Partikeln wurde ein JEM 4010 mit 400 kV Beschleunigungsspannung eingesetzt. Als Probenmaterial dienten Bruchstücke der nach Abschnitt 4.3.2 vorbehandelten Proben des Glases Pt_{0,75}Ag. Vor der Beobachtung im TEM mussten die Proben über ein planares Präparationsverfahren (Schleifen, Polieren und Dünnen mittels Ionenstrahl) bis auf eine durchstrahlbare Dicke unter 100 nm abgedünnt werden.

Vor der Untersuchung der belichteten und getemperten Proben wurde der Istzustand des unbehandelten Glases charakterisiert. In der unbehandelten und in einer belichteten sowie bei 400 °C getemperten Probe wurden keine Silberpartikel detektiert.

In einer belichteten und bei 450 °C vorbehandelten Probe wurden die ersten Silberpartikeln gefunden. Ebenfalls Silberpartikel enthielt die bei 550 °C getemperte Probe. Die Be-

stimmung der Größenverteilung der Silberpartikel erfolgte anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Bild 38). Die Partikelgrößenverteilungen beider Proben sind im Bild 37 dargestellt.

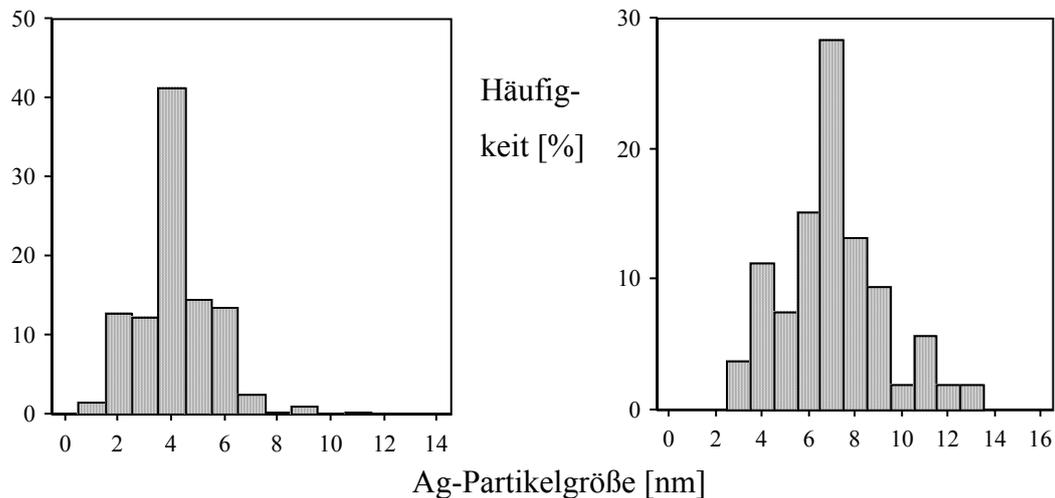


Bild 37: Silberpartikelgrößenverteilungen (links 1 Stunde bei 450 °C vorbehandelt, rechts 1 Stunde bei 550 °C getempert)

Der ausgewertete Bereich der bei 450 °C thermisch vorbehandelten Probe enthält 276 Silberpartikel mit einer durchschnittlichen Größe von ca. 4 nm. Die Ungleichmäßigkeit der räumlichen Verteilung ist relativ stark ausgeprägt. Im Vergleich dazu ergab die Auswertung der 550 °C-Probe eine durchschnittliche Partikelgröße von ca. 7 nm mit 53 ausgemessenen Partikeln.

Nur in der 550 °C-Probe wurden die in Bild 38 links gezeigten Silberpartikel (offene Pfeile) mit aufgewachsenen LMS-Kristallen (Strichpfeile) gefunden. Die Konturen der LMS-Kristalle zeichnen sich als weiße Umrandungen ab.

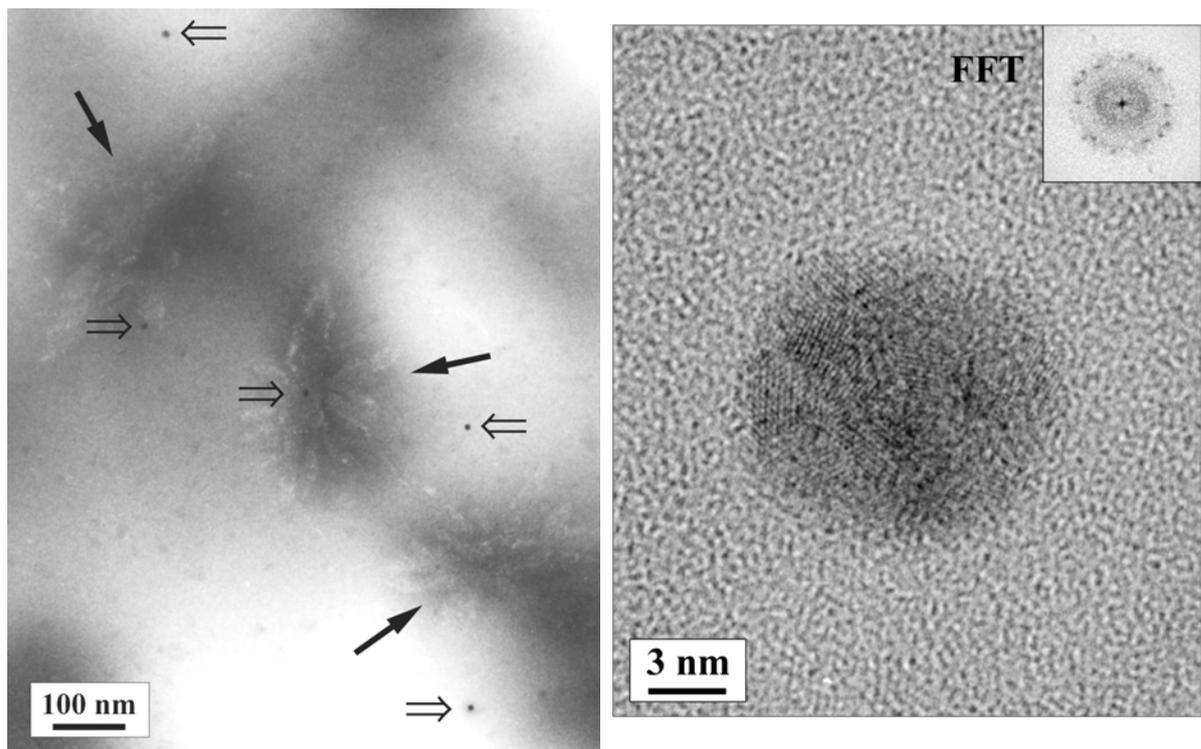


Bild 38: links: TEM-Abbildung der 550 °C Probe mit Silberpartikeln außerhalb und innerhalb von LMS-Kristallen; rechts: HRTEM-Abbildung von einem Partikel aus dieser Probe mit $\{111\}$ -Gitterebenen

Zu beobachten sind sowohl Silberpartikel (offene Pfeile) mit aufgewachsenen LMS-Kristallen (ausgefüllte Pfeile) als auch solche ohne, d.h. das Vorhandensein von Silberpartikeln der entsprechenden Größe ist nicht die alleinige Bedingung für das Aufwachsen von LMS. Die Silberpartikel erscheinen in relativ ungleichmäßig großen Abständen über die Fläche verteilt. Unter der Annahme, dass sich alles Silber der Glaszusammensetzung Pt_{0,75}Ag in den Clustern befindet, wurde für eine Partikelgröße von 7 nm der Silberpartikelabstand untereinander von 99 nm berechnet. Dieser berechnete Abstand korreliert nur teilweise mit im Bild 38 links abzuschätzenden Silberclusterabständen. Die Ursache liegt in der zu geringen Belichtung (60 J/cm²) dieser Probe. Die Zunahme der Anzahl der Silberpartikel mit der Belichtungsenergie wurde anhand der UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen im Abschnitt 4.3.3 und der REM-Aufnahmen unterschiedlich belichteter und bei 500 °C 12h getemperter Proben (Bild 43) bewiesen. Das bedeutet, dass sich bei Belichtung mit höherer Dosis der tatsächliche Abstand der Silberpartikel dem berechneten Abstand von 99 nm annähert.

Die großflächigen dendritischen Kristalle im Bild 38 (links) konnten mit Hilfe der Röntgenbeugung als LMS identifiziert werden. LMS kann, wie im Abschnitt 4.1.3 bereits erwähnt, eine dendritische Kristallform besitzen. Das dendritische Wachstum erfolgt durch hohe Geschwindigkeit in kristallographisch einfach indizierten Richtungen. Durch Zufuhr eines hohen Materialstromes erfolgt der Anbau des kristallbildenden Materials bevorzugt an Ecken und Kanten /Kle77/.

Im Bild 38 rechts ist die HRTEM-Aufnahme eines Silberpartikels aus dieser Probe gezeigt. Aus der Abbildung von Gitterebenen in den Silberpartikeln wurde mittels Fouriertransformation (siehe Einsatz FFT) ein Abstand von 0,23 nm bestimmt, der den $\{111\}$ Gitterebenen des Silbers entspricht. Diese Partikel sind nicht einkristallin, sondern bestehen aus mehreren Subeinheiten, die eine vielfach verzwilligte Struktur bilden. Solche Gebilde mit Ikosaedersymmetrie werden bei Metallen, wie Silber, häufig im Bereich sehr kleiner Abmessungen beobachtet.

Der Zustand der belichteten und 1 h bei 500 °C vorbehandelten Struktur wurde ebenfalls mit TEM untersucht und ist in den Bildern 39 bis Bild 41 dargestellt.

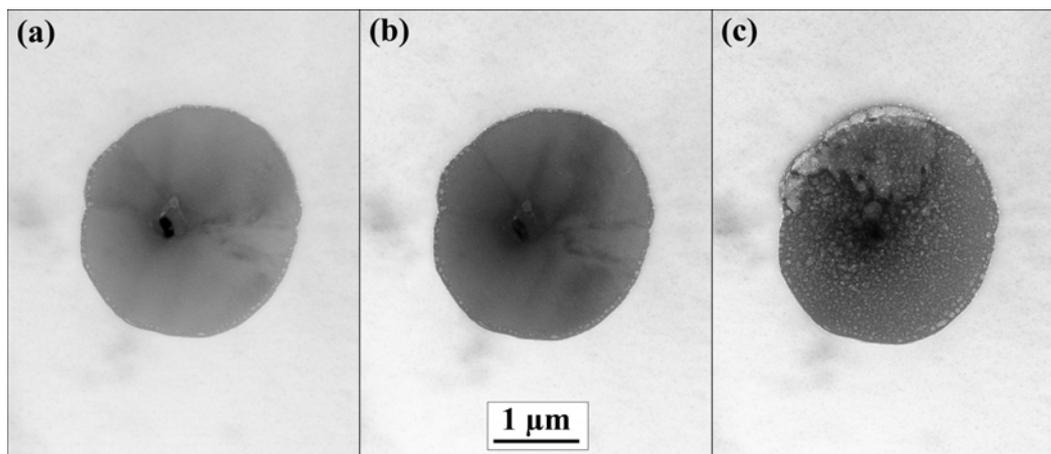


Bild 39: Kristalline sphärolithische Ausscheidung in einer 500 °C-Probe (a) 20, (b) 40 und (c) 60 s Elektronenbestrahlung im TEM

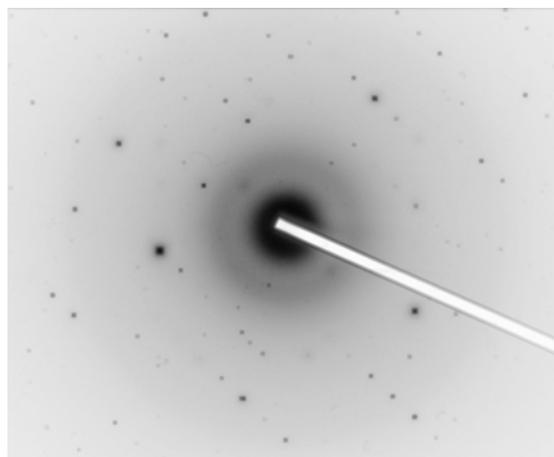


Bild 40: Elektronenbeugungs-Aufnahme zu obiger Serie (vor der ersten Abbildung aufgenommen)

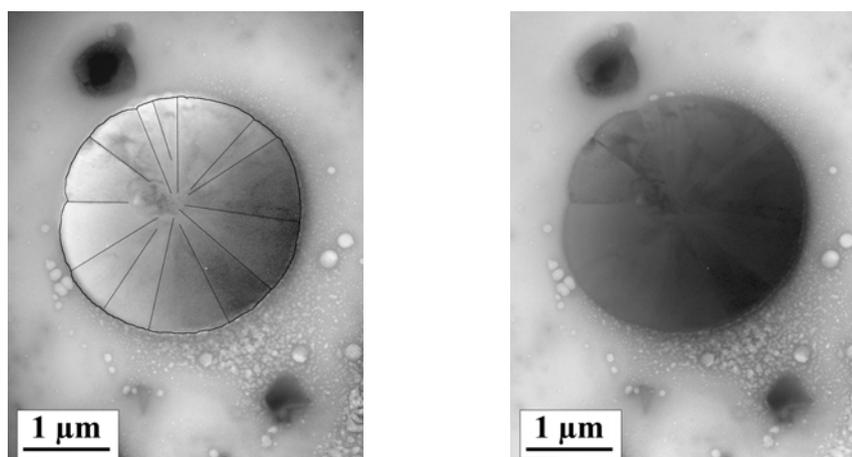


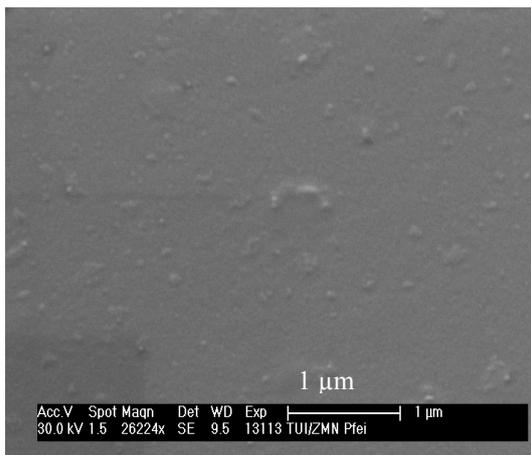
Bild 41: Kristalline Ausscheidung in der 500 °C Probe mit deutlichen Anzeichen von Sphärolithwachstum (rechts: Originalbild, links: zur besseren Visualisierung bearbeitet)

Bei dieser untersuchten Entwicklungsstufe wurde eine LMS-Struktur mit sphärolithischem Wachstum beobachtet. Anhand der Elektronenbeugung (Bild 40) konnte der kristalline Charakter des gebildeten Sphärolithen nachgewiesen werden. Es ist keine einkristalline, sondern eine polykristalline Form entstanden, siehe Bild 41. Hier hat die hohe Viskosität während des Temperns die Kristallisation von dendritischen LMS-Kristallen verhindert. Aufgrund ungünstiger Aufnahmebedingungen ist es leider nicht gelungen, Aussagen über die UV/VIS-spektroskopisch nachgewiesenen Silberpartikel in dieser Probe zu erhalten.

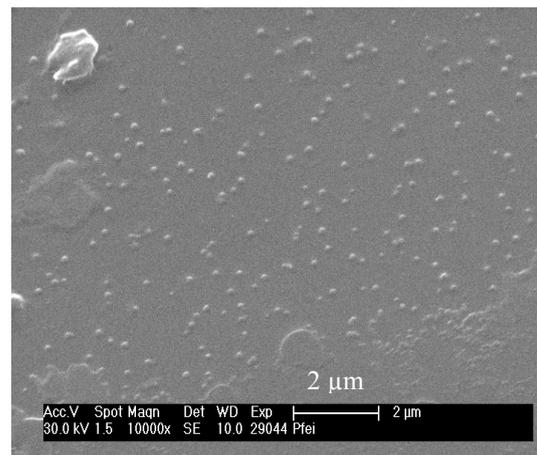
Als zusätzliche Information ist im Bild 39 die Auswirkung des Elektronenstrahls auf die Probe im Zeitverlauf dargestellt. Damit die Elektronenstrahlschäden, hervorgerufen durch das verdampfende Li^+ , die Ergebnisse nicht verfälschen konnten, sind alle hier dargestellten Ergebnisse nach kürzestmöglichen Aufnahmezeiten und möglichst geringen Beschleunigungsspannungen entstanden.

4.3.5.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

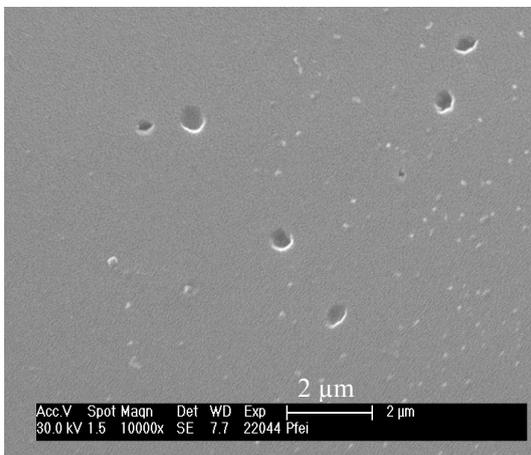
Die für die Mikrostrukturierung einerseits und die mechanischen Eigenschaften andererseits wichtige Werkstoffstruktur von unterschiedlich belichteten und getemperten Proben des Glases Pt_{0,75}Ag wurde anhand von REM-Aufnahmen dokumentiert. Zum Einsatz kam ein REM XL30 der Firma Phillips Eindhoven. Die Untersuchung erfolgte an Bruchflächen, mit 0,5 %iger Flußsäure 5 min angeätzt und anschließend mit Gold bedampft. Um den Einfluss der Belichtungswirkung (d.h. der Strahlenabsorption) über die Probendicke (von Belichtungsob- zu -unterseite) konstant zu halten, wurden für die Auswertung nur Aufnahmen aus der Probenmitte verglichen. Die Auswahl der Proben für die Untersuchung erfolgte aufgrund der Ergebnisse der DTA und der UV/VIS-Spektroskopie. Die erste Serie von REM-Aufnahmen entstand an Material, welches mit 60 J/cm² belichtet und bei 500 °C jeweils 1, 12 und 48 Stunden getempert wurde. Zum Vergleich ist auch eine unbehandelte Probe dargestellt.



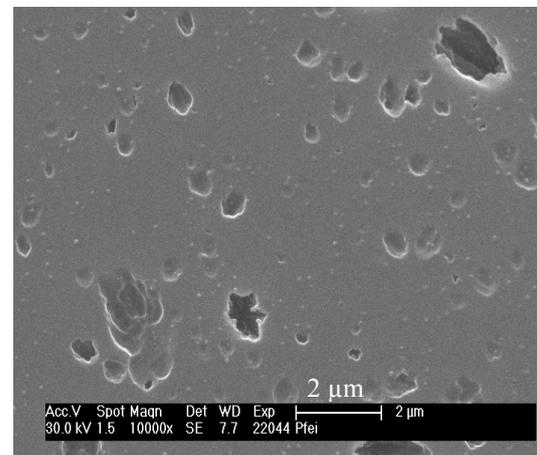
a)



b)



c)



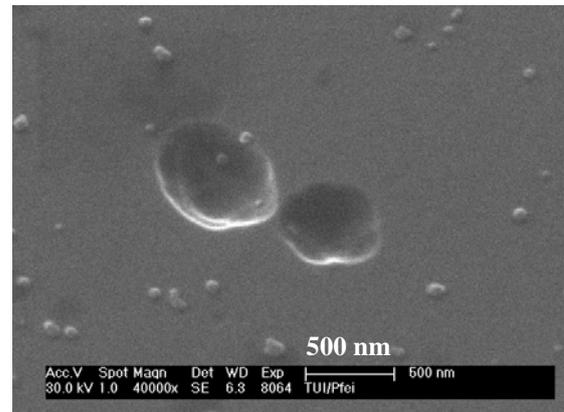
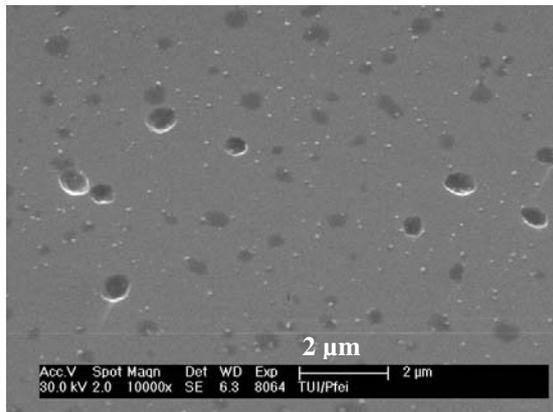
d)

Bild 42: REM-Aufnahmen von mit 60 J/cm^2 belichteten und jeweils für 1 h (b), 12 h (c) und 48 h (d) bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ getemperten Proben im Vergleich zur unbehandelten Probe (a)

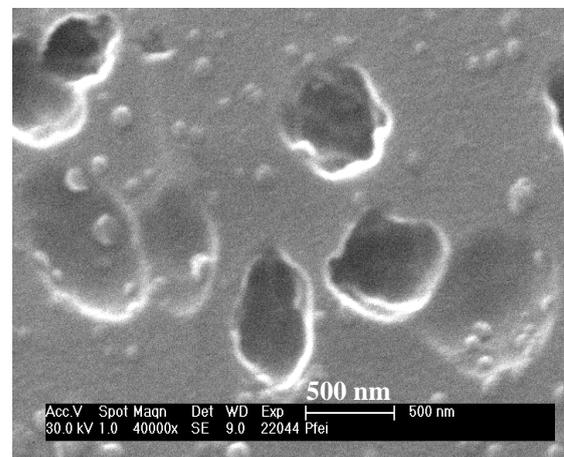
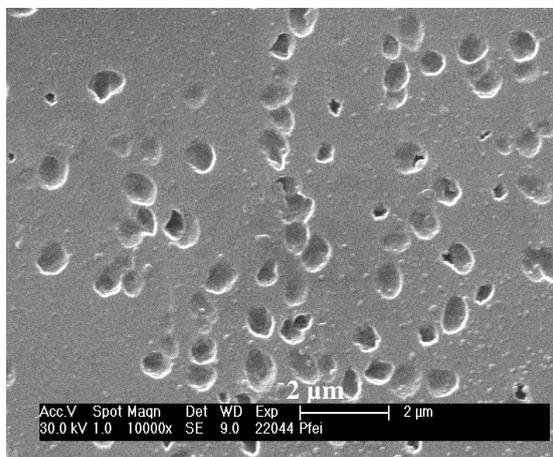
Bereits im unbehandelten Zustand (Bild 42a) ist eine tröpfchenförmige Entmischungsstruktur zu erkennen. Die Tröpfchen erscheinen auf dem Bild als erhaben. Neben vereinzelt, ähnlich großen Tröpfchen von etwa 100 nm Durchmesser gibt es auch Anhäufungen derselben.

Nach Belichtung und 1 Stunde Temperzeit (Bild 42b) sind ebenfalls nur erhabene Tröpfchen zu beobachten. Neben den nach wie vor sehr kleinen Tröpfchen treten auch große auf bis hin zu solchen, die den Beginn einer Kristallisation vermuten lassen. Auch sie erscheinen noch erhaben. Nach 12 h Tempern bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (Bild 42c) sind neben etwa 100 nm kleinen Erhöhungen die Negative von herausgelösten Partikeln zu finden. Diese sphäri-

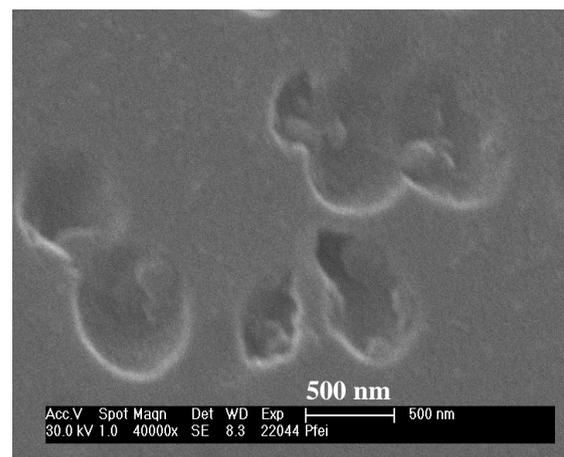
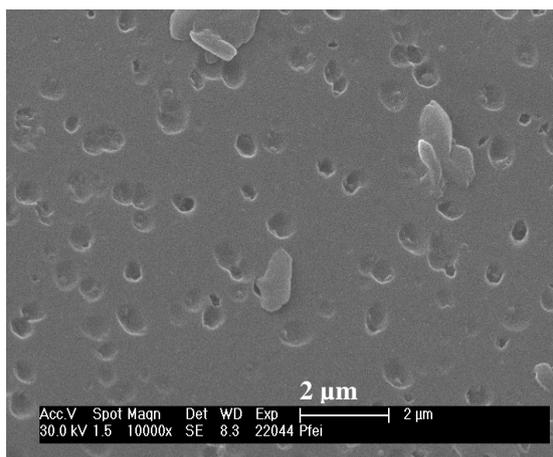
schen, vermutlich kristallinen Ausscheidungen lösten sich während der Flusssäure-Probenvorbereitung für das REM besser als die restliche Matrix einschließlich der Tröpfchen. Nach 48 h Vorbehandlung (Bild 42d) gibt es im strukturellen Erscheinungsbild nebeneinander erhabene, sehr kleine tröpfchenförmige Bereiche, herausgelöste sphärische und eher dendritische kristalline Partikel. Um den Einfluss einer veränderten Belichtungsenergie auf die Kristallisation dieses Glases zu untersuchen, wurden unterschiedlich belichtete Proben 12 Stunden bei 500 °C getempert. Bild 43a), b) und c) zeigen unterschiedlich vergrößerte REM-Aufnahmen der mit 60, 180 und 360 J/cm² belichteten und getemperten Proben.



a)



b)

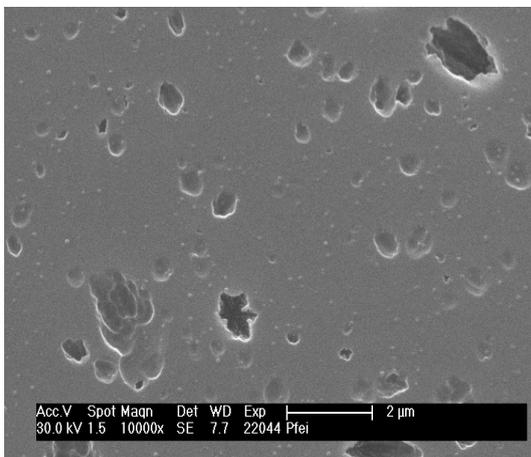


c)

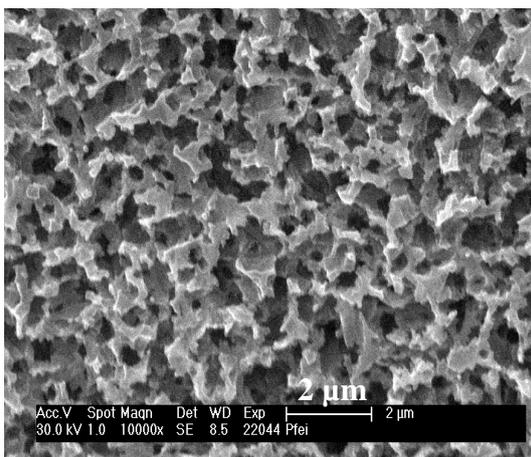
Bild 43: REM-Aufnahmen unterschiedlich belichteter Proben a) 60 J/cm², b) 180 J/cm²; c) 360 J/cm², jeweils 12 Stunden bei 500 °C getempert

Beim Vergleich der REM-Aufnahmen der unterschiedlich belichteten, aber identisch getemperten Proben (Bild 43) ist auffällig, dass in den mit 60 und 180 J/cm² belichteten Proben noch Ätzgruben der herausgelösten Kristalle und erhabene Strukturen nebeneinander auftreten. Nach Erhöhung der Belichtungsenergie auf 360 J/cm² sind erhabene Strukturen nur noch die absolute Ausnahme. Es liegen hauptsächlich Ätzgruben von etwa 500 nm Größe vor.

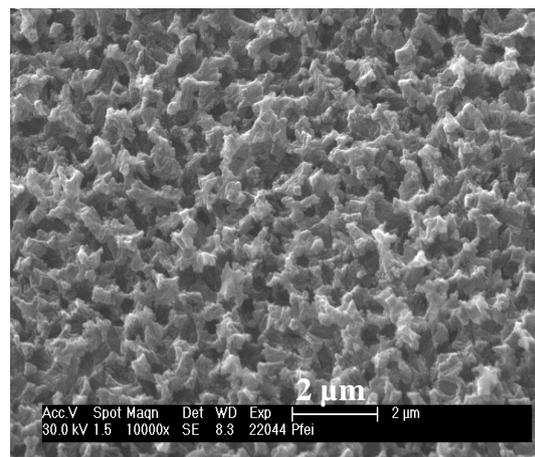
Nach Belichtung mit einer Energiedichte von 60, 180 und 360 J/cm² und Verlängerung der Temperzeit bei 500 °C auf 48 h verändern sich die Gefüge, wie im Bild 44 gezeigt.



a)



b)



c)

Bild 44: REM Bilder der 48 h bei 500 °C getemperten Proben a) mit 60, b) mit 180 und c) mit 360 J/cm² belichtet

Bei der Analyse der Bilder ist immer zu beachten, dass die Kristalle durch die Probenpräparation weggelöst wurden und man die Negative (verbliebene Matrixglasphase) betrachtet.

Nach Belichtung mit 180 oder 360 J/cm² und entsprechend langer Temperung (48h) entstehen partiell kristalline Gefüge. Die dendritischen Kristalle sind miteinander verzahnt. Nach Belichtung mit höherer Dosis (Bild 44c)) stellt sich eine gleichmäßigere und feinkristallinere Struktur ein. Im Vergleich dazu konnte in der mit 60 J/cm² belichteten Probe (Bild 44a)), ebenfalls 48 h Temperzeit, aufgrund der geringen Belichtungsenergiedichte noch keine verzahnte dendritische Struktur erzeugt werden.

Die Auswertung der REM-Aufnahmen lässt verschiedene Rückschlüsse auf das Kristallisationsverhalten zu:

- Das Glas entmischt bereits während der Abkühlung aus der Schmelze. Beweis hierfür sind die tröpfchenförmigen Entmischungen im Bild 42a).
- Nach Belichtung und 1 h Temperung bei 500 °C (Bild 42b)) erhöht sich die Anzahl und Größe dieser tröpfchenförmigen Bereiche.
- Bei Belichtung mit 60 J/cm² und Verlängerung der Temperzeit auf 48 h existieren Tröpfchen, bereits erste sphärische kristalline Gebilde und dendritische Kristalle nebeneinander (Bild 42d)).
- Nach Erhöhung der Belichtungsenergiedichte auf 360 J/cm² und dem anschließenden 12-stündigen Tempern bei 500 °C erkennt man keine Tröpfchen mehr. Es sind nur noch (weggelöste) Kristalle vorhanden (Bild 43c)).
- Erhöht man bei 360 J/cm² Belichtungsenergiedichte die Temperzeit bei 500 °C auf 48 h, verzahnen die Dendriten.
- Im Innern der Ätzgruben befinden sich kugelförmige Substrukturen. Entweder handelt es sich um Tröpfchen auf der Grenzfläche, oder sie werden durch eine Sekundärentmischung hervorgerufen. Solche Erscheinungen wurden ebenfalls von Vogel, Höland u.a. in einem anderen Glassystem beobachtet /Vog85/.

Durch die anhand der REM-Bilder aufgezeigte belichtungsabhängige Veränderung der

tröpfchenförmigen Strukturen wird nachgewiesen, dass sich das Silber schon während der Abkühlung in den Entmischungströpfchen befunden haben muss. Es wurde aber in den mit geringer Energiedichte bestrahlten Proben nicht in allen Tröpfchen in $\text{Ag}^{\pm 0}$ umgewandelt, das dann beim Tempern zu Kristallkeimen wird.

4.3.5.3 Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen zu Keimbildung und Kristallisation

Mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden die verschiedenen Entwicklungsstufen des unterschiedlich vorbehandelten Probenmaterials mit Bildmaterial unterlegt. Durch TEM- und HRTEM-Aufnahmen ist es gelungen, Silberpartikel von ca. 4 und ca. 7 nm Größe zu zeigen und über die Fouriertransformation ihren kristallinen Charakter nachzuweisen. Weiterhin entstanden TEM-Bilder, die Silberpartikel (ca. 7 nm groß) mit aufgewachsenen dendritischen LMS-Kristallen zeigen. Diese dendritische Kristallform konnte sich durch die relativ niedrige Viskosität des Glases während der Temperung (1 h bei 550 °C) bilden. Bei Behandlung mit niedrigerer Temperatur (1 h 500 °C) und damit höherer Viskosität des Glases war sphärolithisches Wachstum vorherrschend.

Entscheidendes Ergebnis ist der Beweis der Silberkeimbildung in der entmischten Tröpfchenphase. Silber, das sich nicht in Tröpfchen befindet, s.a. Bild 38 links, wirkt trotz entsprechender Größe nicht als Keim, weil die für das Kristallwachstum notwendige chemische Umgebung, wie sie in den Tröpfchen vorliegt, fehlt. Anhand von REM-Bildern unterschiedlich belichteter und getemperter Proben gelang der Nachweis, dass sich bei geringer Belichtungsenergiedichte nicht in allen Tröpfchen Keime bilden. Aus diesen Erkenntnissen sind folgende Schlüsse zu ziehen:

- Ag^+ ist homogen im Glas verteilt.
- Das Glas ist tröpfchenförmig entmischt. Ag^+ befindet sich in Matrix und Tröpfchen, d.h. nicht nur in den Tröpfchen, wie Vogel annahm /Vog65/.
- Nur die Tröpfchen haben die für die Kristallisation von LMS geeignete Zusammensetzung. Dabei ist es zunächst egal, ob sich der Keim heterogen oder homogen bil-

det.

- Bei Belichtung und anschließendem Tempern entsteht $\text{Ag}^{\pm 0}$, egal, wo sich Ag^+ befindet, d.h. sowohl in der Matrix als auch in den Tropfen.
- Wenn die Belichtungsenergiedichte nicht ausreicht, kann es aber durchaus sein, dass in einigen Tropfen kein oder zu wenig $\text{Ag}^{\pm 0}$ entsteht.
- Bei der Wärmebehandlung bilden sich nur dort Ag-Cluster, wo genügend $\text{Ag}^{\pm 0}$ vorhanden ist, d.h. in einigen Tropfen nicht.
- Nur die Ag-Cluster in den Tropfen wirken als Keime, die in der Matrix nicht.

4.3.6 Röntgendiffraktometrie

Die Identifizierung der bei verschiedenen thermischen Vorbehandlungen entstandenen Kristallphasen erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie am Gerät Siemens XRD-D5000. Die Aufnahme erfolgte an zerkleinertem Material ($< 63 \mu\text{m}$). Abbildungen der Röntgenspektren der 450- und 500 °C-Probe befinden sich im Anhang. Bei ihnen konnte keine Veränderung gegenüber dem unbehandelten Glas bezüglich der Röntgenbeugung festgestellt werden.

Im Bild 45 sind die Röntgenspektren der unbehandelten, der 550- und der 570 °C-Probe vergleichend dargestellt. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Kurven auf der Ordinate nach oben verschoben a) um 1200 und b) 400 Einheiten.

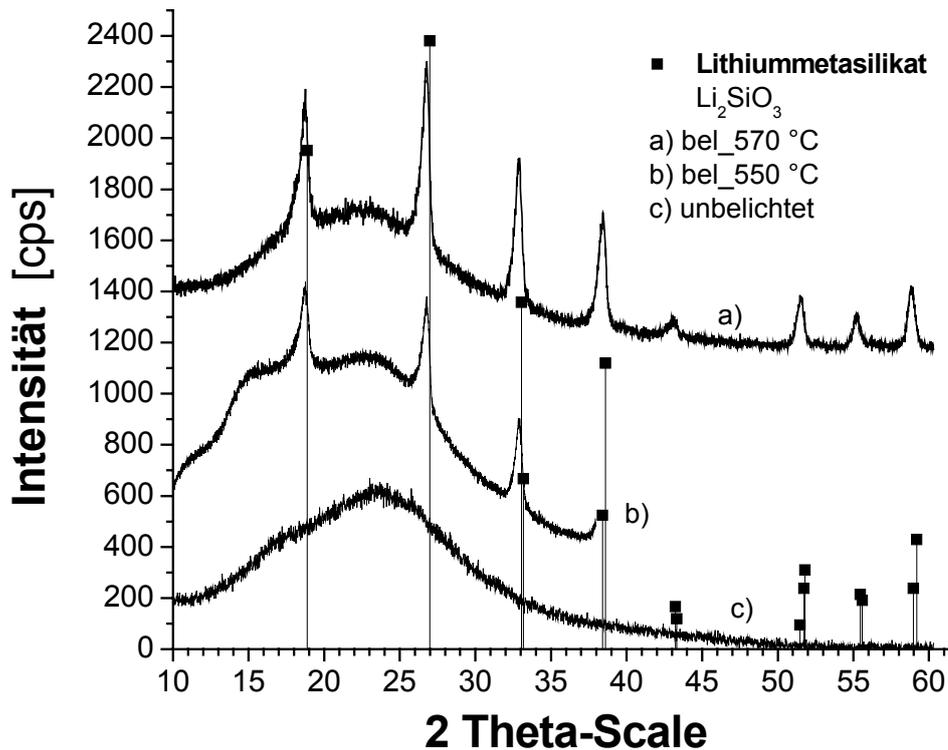


Bild 45: Röntgenspektrum der belichteten und bei 550 und 570 °C jeweils 1 h getemperten Proben im Vergleich zur unbelichteten Probe

Ab der Temperung 1 Stunde bei 550 °C wurden die Peaks des LMS eindeutig identifiziert, die nach Wärmebehandlung 1 Stunde bei 570 °C schärfer werden. Dieses Ergebnis bestätigt die REM-, TEM-, DTA- und UV/VIS-spektroskopischen Resultate.

4.3.7 Zusammenfassung zum Mechanismus von Keimbildung und Kristallwachstum

Mittels der verschiedenen Untersuchungsverfahren, wie UV/VIS-Spektroskopie, DTA, TEM, REM und Röntgendiffraktometrie ist es weitestgehend gelungen, die Keimbildungs- und Kristallwachstumsprozesse in dem vorliegenden fotostrukturierbaren Glas aufzuklären:

- REM-Aufnahmen zeigten, dass das Glas tröpfchenförmig entmischt. Versuche mit unterschiedlichen Belichtungsenergiedichten, aber gleichen Temperbedingungen

(Bild 43) ergaben, dass die Silbercluster bevorzugt in den Entmischungen die Bedingungen für ein Weiterwachsen zum Kristall finden.

- Der Beginn der Silberpartikelbildung bei der 450 °C-Temperatur wurde anhand von TEM-Untersuchungen bewiesen. Es konnten Silberpartikel (vorher bereits UV/VIS-spektroskopisch nachgewiesen) mit einer mittleren Größe von 4 nm detektiert werden. Die TEM-Aufnahme der 550 °C-Probe zeigte Silberpartikel einer Größe von ca. 7 nm ohne und mit auf diese Partikel aufgewachsenen LMS-Kristallen. Das bedeutet, ein Aufwachsen der Kristallphase findet nur in den Entmischungströpfchen statt.
- Die bereits UV/VIS-spektroskopisch nachgewiesenen Silberpartikel der 500 °C-Probe konnten leider durch ungünstige Aufnahmebedingungen während der TEM-Untersuchungen nicht detektiert und ausgewertet werden. Die in der 500 °C-Probe gefundenen Kristalle bildeten sich aufgrund der höheren Viskosität im Vergleich zur 550 °C-Probe sphärolithisch aus.
- Der erste Nachweis für die Bildung von kolloidalem Silber mittels UV/VIS-Spektroskopie wurde in der 450 °C-Probe (Temperaturzeit 1 h) gefunden. Ab 550 °C Vorbehandlung zeigte das Material keine Transmission mehr.
- Die bei 500 °C für 1 Stunde getemperte Probe erwies sich nach UV/VIS-spektroskopischen Messungen und DTA-Untersuchungen als die für ein Kristallwachstum am besten vorbehandelte Probe. Somit liegt die günstige Temperatur für die Keimbildung von LMS zwischen 450 und 500 °C.
- Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie wurde nur in der 550 und der 570 °C Probe die Kristallphase Lithiummetasilikat nachgewiesen.
- Unter Zuhilfenahme der berechneten Extinktionsspektren konnte eine exakte qualitative Interpretation der experimentell ermittelten Spektren für die verschiedenen Behandlungsschritte erfolgen.

5 Untersuchungen zum Ätzen

5.1 Einflussgrößen auf den Ätzprozess

Grundlegende Sachverhalte zum Ätzprozess des fotostrukturierbaren Glases FS21 werden in /Schm94, Har98, Hül00, Hül02, Mro01a, Höh02, Mro03, Lud03/ dargelegt.

Für die Untersuchung des Einflusses des Kristallgefüges auf das Ätzergebnis wurden folgende optimierte Prozessparameter während des Ätzens konstant gehalten:

- Ätzmittelkonzentration: 10 %ige Flusssäure
- Ätzbadtemperatur: 28-32 °C
- Prozessunterstützung: Ultraschall
- Probenlage in Bezug auf die Strömungsrichtung des Ätzmittels: senkrecht

Im Rahmen dieser Arbeit wird zielorientiert der Zusammenhang zwischen erzeugter Kristallstruktur und Ätzergebnis hergestellt. Ätzbare, partiell kristallisierte Bereiche zeichnen sich aus durch ein Kristallgefüge, welches:

- gut miteinander verzahnte, gleichmäßig verteilte Kristalle und
- eine geringe und relativ einheitliche Kristallgröße $<1 \mu\text{m}$ aufweist.

Es erfolgt ein Vergleich von Teststrukturen, hergestellt über mehrstufige Temperregimes mit Haltezeiten bei den in Kapitel 4 bestimmten optimalen Temperaturen für die Keimbildung (500 °C) und für das Kristallwachstum (570 °C), mit Referenzproben, hergestellt über das bisher verwendete einstufige Temperregime. Vergleichskriterien sind das Kristallgefüge und die beim Ätzen erzielbaren Strukturparameter wie z.B. die Reststegbreite und das Ätzratenverhältnis.

5.2 REM-Untersuchungen der Belichtungswirkung

Eine wesentliche Bedingung für die Erzeugung der selektiv ätzbaren Kristallphase LMS ist die Freisetzung von genügend Fotoelektronen während der Belichtung (Abschnitt 3 und 4). In /Har98/ wurde ein Schwellwert der Belichtungsenergiedichte gefunden. Bei der Ermittlung dieses Schwellwertes für die Belichtungsenergiedichte ist die exponentielle Abnahme der Intensität der Belichtungswirkung über die Dicke des Wafers nach Lambert-Beer zu berücksichtigen.

Die optimierte Belichtungsenergiedichte zur Herstellung von Bauteilen beträgt 60 J/cm^2 . Belichtung mit höherer Energiedichte bewirkt eine Aufweitung der Strukturen. Mit Hilfe von REM-Aufnahmen der partiell kristallisierten Phase über den Querschnitt (Belichtungsoberseite-Mitte-Belichtungsunterseite) von belichteten und getemperten Proben ist es möglich, Aussagen über die Belichtungswirkung in die Tiefe zu erhalten.

Um die Belichtungswirkung in unterschiedlicher Glastiefe beurteilen zu können, erfolgten REM-Aufnahmen an der Oberseite, der Mitte und der Unterseite 1 mm dicker, belichteter und getempertter Proben. Die auf die Probenoberfläche aufgegebenen Belichtungsenergiedichten betragen 50 , 31 und 19 J/cm^2 . In Tabelle 4 sind die nach Lambert-Beer (Gl. 3) berechneten Werte für die Probenmitte und -unterseite aufgeführt.

Tabelle 4: Für Probenmitte und -unterseite berechnete Belichtungsenergiedichten für eine 1 mm dicke Probe

Belichtungsenergiedichte D_{WO} auf Probenoberseite [J/cm^2]	50	31	19
Belichtungsenergiedichte D_{WM} in Probenmitte [J/cm^2]	31	19	11,8
Belichtungsenergiedichte D_{WU} an Probenunterseite [J/cm^2]	19	11,8	7,2

Durch das gewählte Temperregime (2 h bei 525 °C) wurde sichergestellt, dass sich die Kristalle gegenseitig nicht berühren können. Das vereinzelte Auftreten der Kristalle ermöglichte eine bessere Beurteilung der entstandenen Kristallanzahl. Die Probenvorbereitung für das REM war analog 4.3.5.2. Die Unterschiede im Kristallgefüge zwischen Probenoberseite, Mitte und Probenunterseite sind im Bild 46 zu sehen.

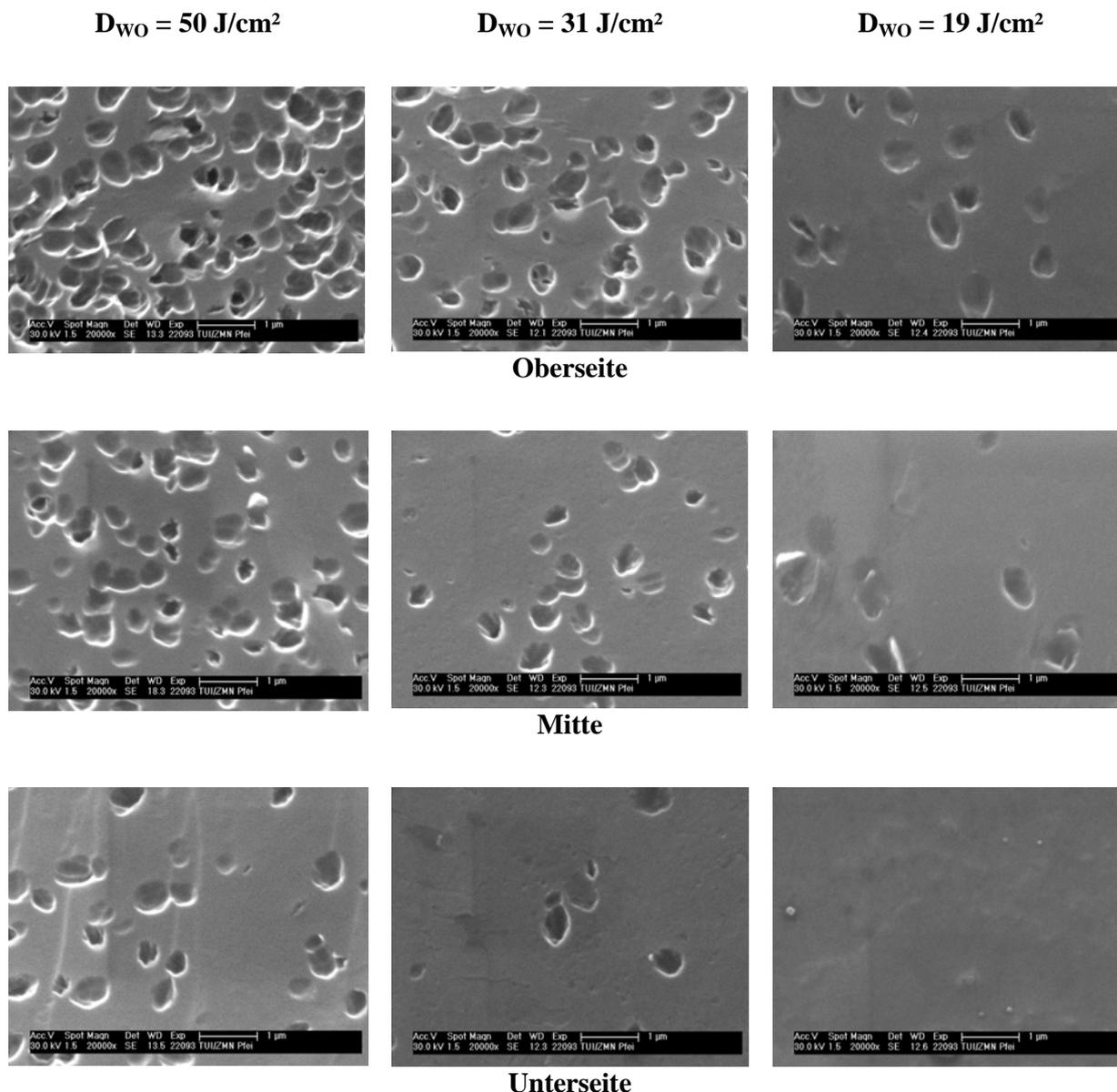


Bild 46: REM-Aufnahmen von Belichtungsoberseite, Mitte und Unterseite von mit 50, 31 und 19 J/cm² belichteten Proben (Maßstab 1 µm) /Lud03/

Die Aufnahmen im Bild 46 zeigen den Gradienten der Kristallanzahl über die Tiefe der

Proben. Die Kristallanzahlen der verschiedenen belichteten Proben sind im Bild 47 dargestellt.

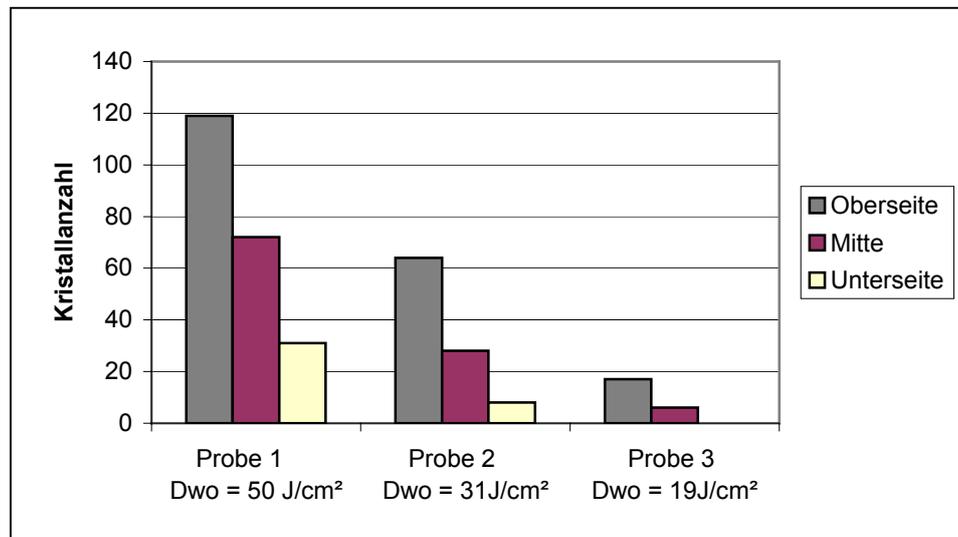


Bild 47: Kristallanzahl über die Glastiefe in Abhängigkeit von der Belichtungsenergie-dichte /Lud03/

Im Bild 46 und Bild 47 ist zu erkennen, dass mit zunehmender Belichtungsenergie-dichte mehr Kristalle entstehen. An der Probenoberseite ist die Kristallanzahl am größten und nimmt mit zunehmender Tiefe nach unten ab. An den berechneten Probenorten gleicher Energiedichten (Mitte und Unterseite) wurde auch experimentell etwa die gleiche Kristallanzahl ermittelt.

In der mit 19 J/cm^2 belichteten Probe konnten an der Unterseite keine Kristalle erzeugt werden. Das bedeutet, dass bei einer Belichtungsenergie-dichte von 19 J/cm^2 der Schwellwert noch nicht erreicht ist, um eine 1 mm dicke Probe während des Tempens über den gesamten Querschnitt durchzukristallisieren. Es kann kein Ätzangriff an der Probenunterseite erfolgen. Ursache ist die zu geringe Belichtungsenergie-dichte, die bewirkt, dass sich beim Tempen nicht genügend Silbercluster bilden können, die als Keim für das LMS wirken. Die Darstellung des Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Belichtungsenergie-dichte im Bild 30 (Abschnitt 4.3.3) zeigt bei einer Belichtungsenergie-dichte von 20 J/cm^2 eine kaum merkliche Extinktionsbande und belegt damit die Aussagen der REM-Bilder. Auch die geringe Kristallanzahl an der Unterseite der mit 31 J/cm^2 belichteten Probe ist noch nicht ausreichend für ein zufriedenstellendes Ätzergebnis. Ein Vergleich der Kristallanzahl an Belichtungs-ober- und unterseite ergibt ein Verhältnis von ca. 3:1. Dies

bestätigt die Erwartungen nach dem Lambert-Beer-Gesetz.

5.3 Ermittlung des Ätzratenverhältnisses an optimal kristallisierten Strukturen

Anhand der Ergebnisse aus den umfangreichen Untersuchungen zu Keimbildung und Kristallwachstum (Kapitel 4) wurde im Vergleich zum bisherigen einstufigen Standardtemperregime (1h 570 °C) ohne anschließende Kühlung ein mehrstufiges Temperregime mit Abkühlung entwickelt. Die Haltezeiten beziehen sich auf die im Kapitel 4 bestimmten optimalen Temperaturen für die Keimbildung (500 °C) und für das Kristallwachstum (570 °C). Um auch den Einfluss von Aufheiz- und Abkühlphasen zu untersuchen, wurden auswertbare Mikrostrukturen nach den in der Tabelle 5 dargestellten Temperregimes erzeugt (Belichtung 60 J/cm², 1 mm Waferdicke):

Tabelle 5: Variierte Temperregimes

Programm	Aufheizrate [K/min]	Haltestufe Keimbildung [Zeit in h/ Temperatur in °C]	Aufheizrate [K/min]	Haltestufe Kristallwachstum [Zeit in h/Temperatur in °C]	Abkühlrate [K/min]
1	Einsetzen in heißen Ofen	4/500	2,3	1/570	Entnehmen aus heißem Ofen
2	Einsetzen in heißen Ofen	4/500	2,3	1/570	4,5
3	8,3	3/500	2,3	1/570	4,5

Als Vergleich diente eine Referenz, getempert nach dem Standardregime (1h 570°C). Der Ätzprozess wurde unter den in 5.1 genannten Randbedingungen durchgeführt.

Die mikroskopische Auswertung der jeweils 16 Stegstrukturen (Bild 48) erfolgte mit Hilfe des Durchlichtmikroskopes LABOPHOT T2-POL (Fa. Nikon). Die Messwertermittlung erfolgte über Mittelwertbildung aus Einzelmessungen mit einer statistischen Sicherheit von 95 %.

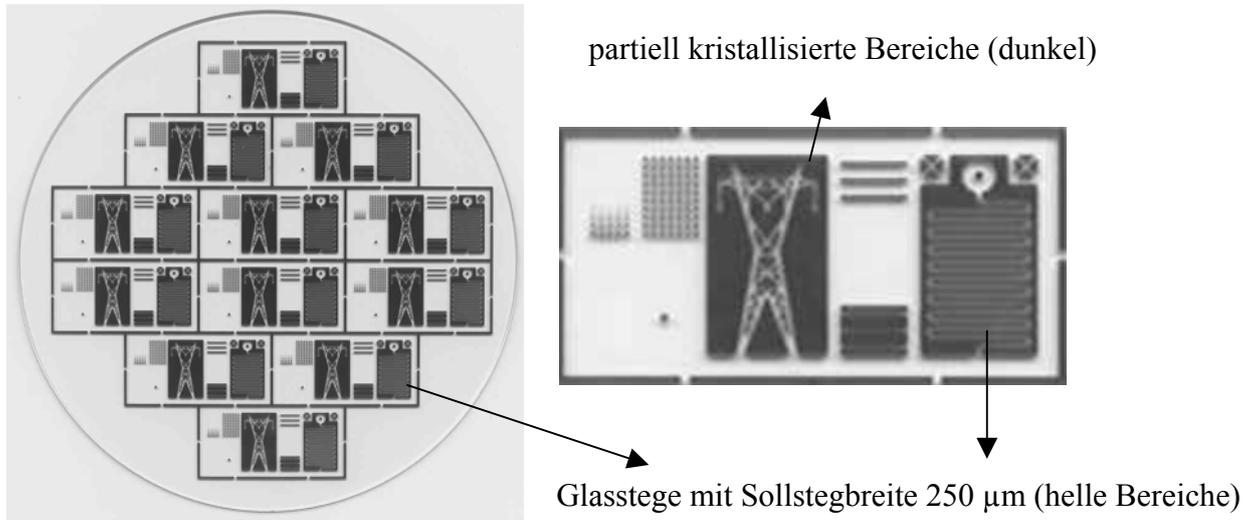


Bild 48: Belichteter und getemperter Wafer (links) mit Teststrukturen (rechts) für die Geometriebestimmung

Die Istbreite der durch Ätzen entstandenen Stege ist im Bild 49 dargestellt.

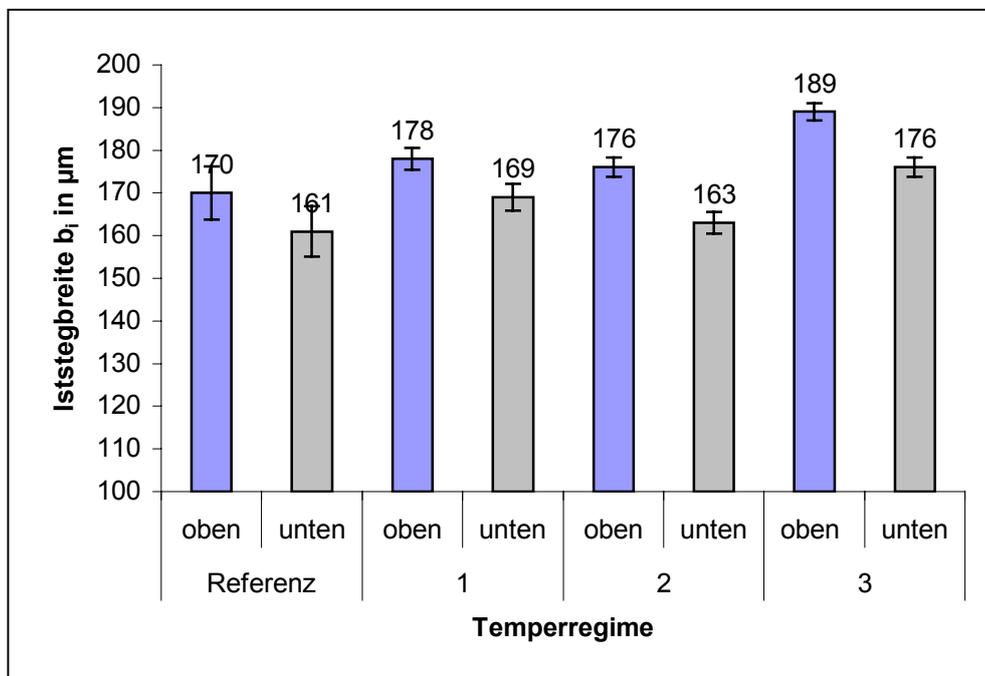


Bild 49: Mittelwert der Iststegbreite aus 16 Stegen (Sollstegbreite 250 µm) der Struktur Bild 48 rechts

Die nach dem Ätzen verbleibenden Glasstege wurden jeweils an der Belichtungsobenseite und –unterseite ausgemessen.

In der mit 8,3 K/min auf Keimbildungstemperatur aufgeheizten Probe (3) wurden die größten Iststegbreiten von 189 μm (Belichtungsobenseite) und damit die geringste Abätzung des unbelichteten Glases gefunden. Der Vergleich der Referenz (einstufiges Temperregime) mit den Programmen 1, 2 und 3 zeigt anhand der geringen Standardabweichungen, dass mit den mehrstufigen Temperregimes eine größere Gleichmäßigkeit bzw. Reproduzierbarkeit der Strukturen erreicht wird.

Im Bild 50 sind die Ätzzratenverhältnisse der nach verschiedenen Temperregimes behandelten Proben dargestellt.

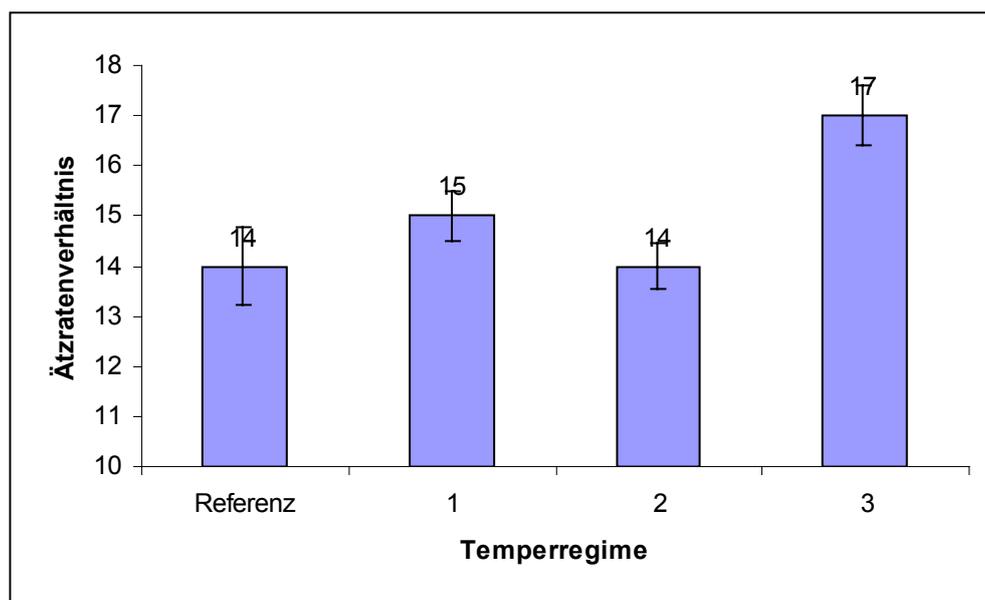


Bild 50: Mittelwert der Ätzzratenverhältnisse von 16 Stegen

Die Ätzzratenverhältnisse sind bei Anwendung von Temperregime 1 und 2 vergleichbar mit der Referenz. Allerdings zeigt auch hier wieder die Referenz die größte Standardabweichung. Nach Temperregime 3 wird das größte Ätzzratenverhältnis (Glas zu partiell kristalliner Phase) von 1:17 erzielt.

Das Kristallgefüge der nach unterschiedlichen Temperregimes partiell kristallisierten Proben wurde anhand von REM-Aufnahmen charakterisiert. Die Probenpräparation erfolgte analog 4.3.5.2. Im Bild 51 sind die REM-Aufnahmen vom Kristallgefüge der Referenz und der Probe 3 dargestellt.

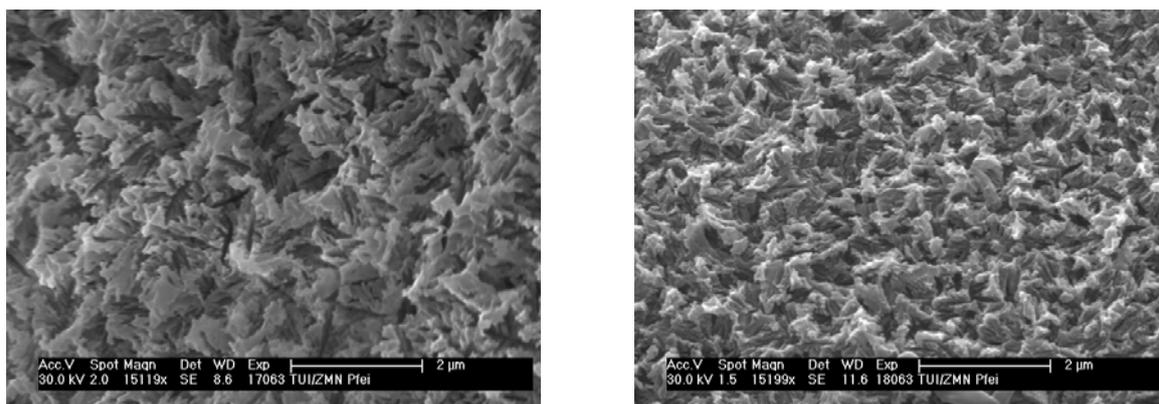


Bild 51: REM-Aufnahmen verschieden getemperter Proben (Maßstab 2 µm), Referenz (links), mehrstufiges Temperregime 3 (rechts)

Die REM-Aufnahme der Referenz weist eine vergleichsweise grobkristalline, ungleichmäßige Struktur mit einer durchschnittlichen Kristallgröße von ca. 1 µm auf. Im Vergleich dazu ist es in der mehrstufig getemperten Probe 3 gelungen, ein gleichmäßigeres, feineres Gefüge mit einer durchschnittlichen Kristallgröße von ungefähr 300 bis 500 nm zu erzeugen. Die partiell kristallisierten Bereiche der mehrstufig getemperten Proben 1 und 2 waren zur Probe 3 bezüglich Gleichmäßigkeit des Gefüges und der Kristallgröße vergleichbar. Der Vergleich der REM-Aufnahmen und der erzeugten Strukturgrößen nach dem Ätzen der verschieden getemperten Proben zeigt folgende Korrelation zwischen verwendetem Temperregime und erreichbarer Strukturgeometrie:

- Das ungleichmäßige Gefüge der partiell kristallisierten Bereiche (Kristallgröße ca. 1 µm) in der einstufig getemperten Probe (1 h bei 570 °C) ist verantwortlich für die geringeren Endbreiten der Glasstege und die größeren Streuungen der Werte.
- Mit dem mehrstufigen Tempern erzeugte partiell kristalline Bereiche bewirken durch ein gleichmäßigeres Gefüge und geringere Kristallgrößen (ca. 300 bis 500 nm) nach dem Ätzen größere Endstegbreiten bei höherer Reproduzierbarkeit.

5.4 Herstellung von Anwenderbauteilen

Unter Einhaltung der im Rahmen der Prozessuntersuchungen ermittelten optimalen Parameter zum Belichten, Tempern und Ätzen wurden die im Bild 52 gezeigten Wafer mit Bauteilen (Federdesign Fa. Tetra GmbH Ilmenau) für die industrielle Anwendung hergestellt.

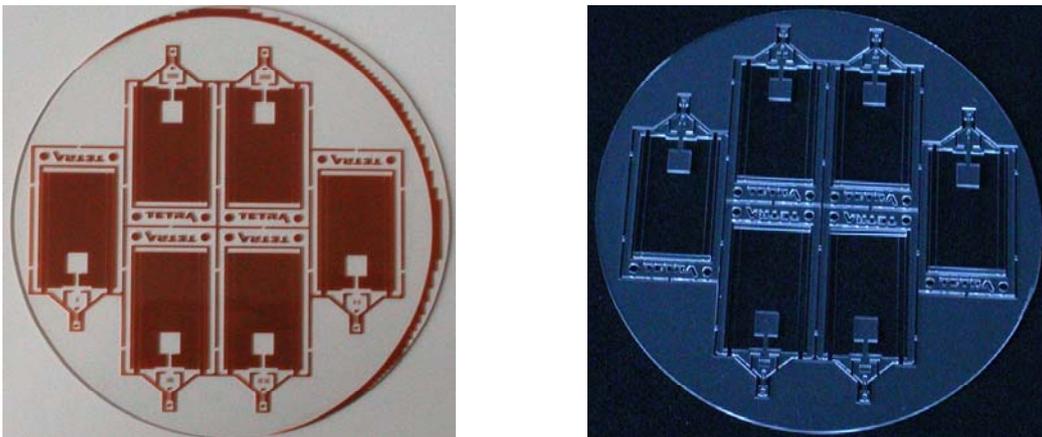


Bild 52: Wafer mit Federn nach dem Tempern (links) und nach dem Ätzen (rechts)

Diese Parallelfedern kommen in einem Mikrotribometer zur Messung von Reibkräften im Mikronewtonbereich zum Einsatz. Die Strukturierungsserie wurde mit 15 Wafern der Glasart Pt_0,75Ag durchgeführt. Auf jedem Wafer befinden sich 6 Federstrukturen mit folgenden unterschiedlichen Sollfederstegbreiten der Absorberstruktur: 250, 240, 230, 210 und 200 μm . Durch die unterschiedlichen Federstegbreiten ist es möglich, Federn mit unterschiedlichen Steifigkeiten herzustellen. Folgende Prozessbedingungen wurden für die Bauteilherstellung eingehalten:

- Waferdicke: ca. 1000 μm
- Belichtung: 60 J/cm²
- Temperung: mehrstufiges Temperregime 3 (Tabelle 5)
- Ätzen: optimierte Prozessbedingungen
analog Abschnitt 5.1

Die Ausbeute an verwendbaren Bauteilen je Wafer betrug zwischen 70 und 100 %. Bei bisheriger Bauteilherstellung, durchgeführt unter den üblichen Temperbedingungen (einstufig, ohne Kühlung) betrug die Ausbeute an Gutteilen jeweils nur ca. 50 %. Im Ergebnis der stichprobenartigen Vermessung der Federstege wurden die in der Tabelle 6 dargestellten Endgeometrien erreicht:

Tabelle 6: Federstegbreiten nach dem Ätzen

Breite b_s Absorberschicht auf Maske [μm]	Stegbreite an Belichtungsoberseite b_{i0} nach Ätzen [μm]
250	155 ± 8
240	148 ± 6
230	135 ± 9
210	113 ± 10
200	100 ± 5

Im Ergebnis der Untersuchungen zur Herstellung von Anwenderbauteilen ist es gelungen, reproduzierbare mikromechanische Bauteile herzustellen, die den geforderten Qualitätsansprüchen genügen.

5.5 Zusammenfassung zum Ätzprozess

Die zielorientierten Untersuchungen zum Einfluss des Kristallgefüges auf das Ätzergebnis führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Aufgrund der Absorption der UV-Strahlung im Glas entstehen nach dem Tempern Kristalldichtegradienten über den Querschnitt der Probe. Für gut ätzbare, partiell kristallisierte Bereiche über die Waferdicke (1 mm) muss an der Belichtungsunterseite ebenfalls ein Schwellwert der Belichtungsenergiegedichte D_{WU} überschritten werden, damit beim nachfolgendem Tempern in den belichteten Bereichen auch an der Belichtungsunterseite ein ätzbares Kristallgefüge entsteht.

-
2. Mit einem mehrstufigen Temperregime (Tabelle 5) wird im Vergleich zum einstufigen Tempern die höchste Reproduzierbarkeit der Geometrien erreicht bei geringsten Geometrieunterschieden zwischen Belichtungsober- und -unterseite. Die Ursachen liegen im gleichmäßigeren, besser verzahnten Kristallgefüge (Kristalle < 500 nm) der Proben, die mehrstufig mit Haltezeiten bei Keimbildungs- und Kristallwachstumstemperatur getempert wurden.
 3. Für die Erzeugung von Musterbauteilen wurde das bezüglich Kristallgefüge und Ätzbarkeit optimale mehrstufige Temperergime 3 genutzt. Im Vergleich zum bis dahin verwendeten einstufigen Tempern ist es gelungen, reproduzierbare Messfedern für ein Mikrotribometer mit einer höheren Ausbeute an Gutteilen zu erzeugen.

6 Modifizierung der mechanischen Eigenschaften fotostrukturierter Glasbauteile

6.1 Motivation

Mögliche Einsatzgebiete für fotostrukturierte Glasbauteile sind z.B. Verformungselemente, Greifer und Bestandteile von Tastern. Für solche Konstruktionsbauteile im Mikrometerbereich sind sowohl die Kenntnis, als auch die Modifizierungsmöglichkeiten der mechanischen Eigenschaften von Bedeutung. Die während der Untersuchungen zur Keimbildung und Kristallisation (Kapitel 4) gefundenen Zusammenhänge zwischen Belichtung, Temperung und entstehendem Werkstoffgefüge werden zur gezielten Beeinflussung der Biegebruchfestigkeit und des E-Moduls genutzt.

6.2 Probenherstellung

6.2.1 Technische Schritte

Zum besseren Verständnis für die technologischen Schritte zur Herstellung von Bauteilen mit modifizierten mechanischen Eigenschaften sind im Bild 53 die verschiedenen Prozessstufen dargestellt.

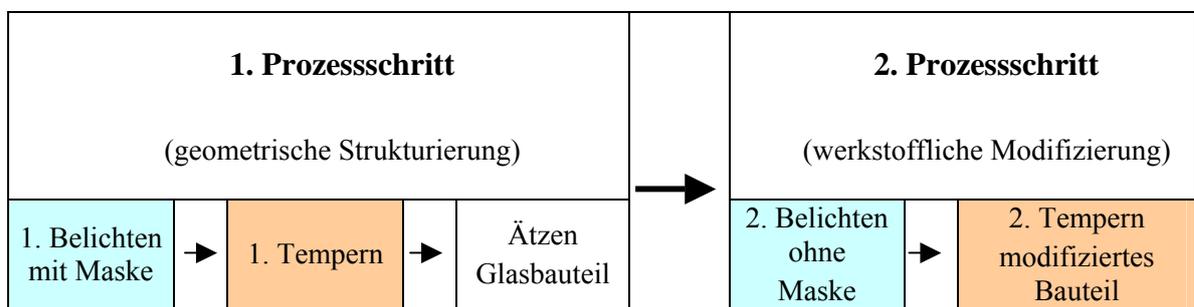


Bild 53: Prozessschritte zur Bauteilherstellung und –modifizierung

Folgende Prozessparameter wurden für die Bauteilherstellung (1. Prozessschritt) eingehalten:

Belichtung:	60 J/cm ²
Temperung:	einstufiges Temperregime, 1 h 570 °C
Ätzen:	analog Abschnitt 5.1

An den so hergestellten geometrischen Bauteilen erfolgten die werkstofflichen Modifizierungen durch anschließende partielle Kristallisation des gesamten Bauelementes bei Änderungen der Belichtungsenergiedichte und des Temperregimes. Aus den schematisierten Probenbezeichnungen gehen die Variationen der Belichtungs- und Temperparameter hervor:

- Einstufige Temperung mit Haltezeit bei Keimbildungstemperatur
 - Belichtungsenergiedichte [J/cm²]-Haltezeit [h]-Temperatur [°C]
- Mehrstufige Temperung mit Haltestufen bei Keimbildungs- und Kristallwachstumstemperatur
 - Belichtungsenergiedichte [J/cm²]-Haltezeit [h]-Temperatur [°C]-Haltezeit [h]-Temperatur [°C]

6.2.2 Variation der Belichtungs- und Temperparameter

Ziel der Parametervariationen von Belichtung und Temperung ist es, Anzahl, Habitus und Anordnung der Kristalle in dem partiell kristallisierten Bauteil so zu verändern, dass die mechanischen Eigenschaften des Materials positiv beeinflusst werden. Im Ergebnis der Erhöhung der Belichtungsenergiedichte bilden sich mehr Silberatome, siehe Abschnitt 4.3.3.3, die sich zu einer größeren Anzahl an Silberclustern zusammenfinden. Nach Überschreitung der kritischen Keimgröße ist damit eine Zunahme der Kristallanzahl und Verringerung ihrer Größe, siehe Bild 44, möglich. Durch eine geeignete Wahl des Temperregimes, entweder mit Haltestufen bei Keimbildungs- und Kristallwachstumstemperatur oder extrem langer Temperung nur bei Keimbildungstemperatur, siehe Bild 42, entstehen bezüglich Kristallhabitus, -anzahl und -vernetzung unterschiedliche Werkstoffzustände.

Versuche mit folgenden Parametervariationen wurden durchgeführt:

1. Einfluss der Belichtungsenergiedichte:
 - Erhöhung der Belichtungsenergiedichte zwischen 60 und 180 J/cm²
 - Verwendung eines mehrstufigen Temperregimes mit Haltezeiten bei Keimbildungs- und Kristallwachstumstemperatur
 - 60_2_500_1_570
 - 120_2_500_1_570
 - 180_2_500_1_570
2. Einfluss der Temperung nur bei Keimbildung:
 - Mit konstanter Belichtungsenergiedichte, aber einer Wärmebehandlung mit verschiedenen Haltezeiten bei Keimbildungstemperatur wird der Einfluss verlängerter Haltezeiten untersucht. Dabei wird geprüft, ob nicht erst ab einer Temperung bei 520 °C, siehe Bild 27, sondern schon bei 500 °C, aber nach langer Haltezeit, das Kristallwachstum einsetzt.
 - 180_12_500
 - 180_24_500
 - 180_48_500
3. Untersuchung des Einflusses der Erhöhung der Belichtungsenergiedichte und der Temperung nur bei Keimbildungstemperatur:
 - 360_6_500
 - 360_12_500

Zu den Untersuchungen der nach den Punkten 1. bis 3. verschieden vorbehandelten Proben wird auf /Hes04/ verwiesen und im Rahmen dieser Arbeit nur überblicksmäßig auf die Ergebnisse eingegangen.

6.3 Untersuchungen an modifizierten Bauteilen

6.3.1 UV/VIS- Spektroskopie

Die Transmissionsmessungen erfolgten zum Einen an unterschiedlich belichteten und 1 Stunde bei Keimbildungstemperatur getemperten Proben und zum Anderen an gleich belichteten, aber unterschiedlich lange bei Keimbildungstemperatur behandelten Proben. Die Erhöhung der Haltezeiten beim Tempern identisch belichteter Proben zeigte nach 12 und 48 h Temperzeit keine Transmission mehr im entsprechenden Wellenlängenbereich. Anhand der REM-Aufnahmen Bild 42c) (Probe 60_12_500) und Bild 44 (Probe 60_48_500) war dieses Ergebnis aufgrund bereits gebildeter Kristalle zu erwarten. Die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten k_{ext} von der Wellenlänge verschieden belichteter, 1 h bei 500 °C getempertter Proben ist im Bild 54 gezeigt.

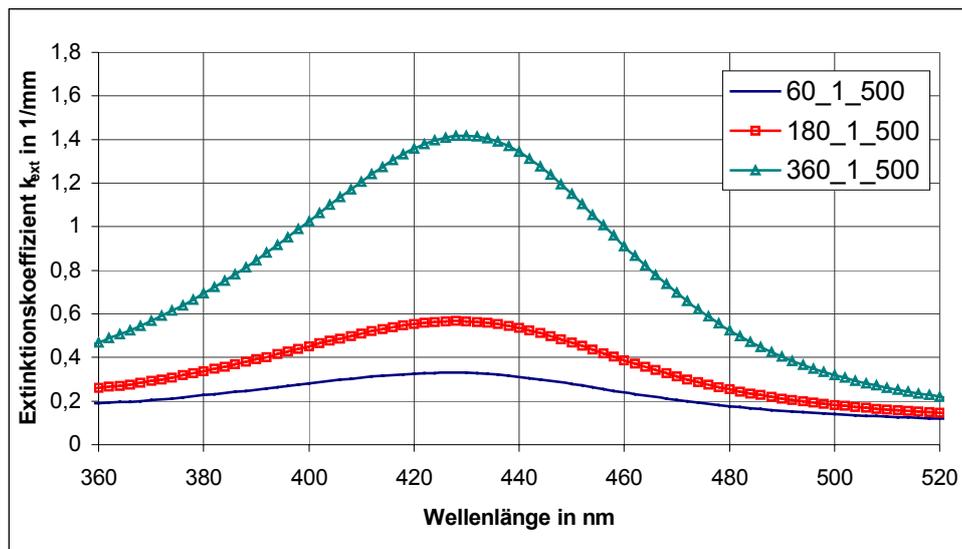


Bild 54: Extinktionskoeffizient k_{ext} in Abhängigkeit von der Wellenlänge verschieden belichteter, 1 h bei 500 °C getempertter Proben

Der Anstieg des maximalen Extinktionskoeffizienten mit zunehmender Belichtungsenergie deutet auf eine Zunahme der Silbercluster hin, die mehr Licht absorbieren können. Bei Erhöhung der Belichtungsenergie von 60 auf 360 J/cm² steigt k_{max} auf das 5-fache. Die Maximumlage von 425 nm bei den mit 60 und 180 J/cm² belichteten Proben wird von Partikeln gleicher Größe verursacht. Erst eine Erhöhung der Belichtungsenergie-

dichte auf 360 J/cm^2 bewirkt auch eine Zunahme der Partikelgröße. Die Maximumlage verschiebt sich in Richtung größerer Wellenlängen (432 nm).

6.3.2 Differenzthermoanalyse

Im Gegensatz zu den in Abschnitt 4.3.4 durchgeführten DTA-Untersuchungen, deren Ziel die Eingrenzung von Keimbildungs- und Kristallwachstumstemperaturen war, dienen die folgenden DTA-Aufnahmen definiert vorbehandelter Proben der Klärung von Auswirkungen unterschiedlicher Belichtungsenergie-dichten und Haltezeiten beim Tempern auf das Kristallisationsverhalten. Probenpräparation und Aufnahmebedingungen waren analog Abschnitt 4.2.2. Die Vorbehandlung der Proben (variierte Belichtung und Temperung) geht aus der Bezeichnung hervor; siehe Abschnitt 6.2.1.

Bild 55 und Bild 56 zeigen DTA-Kurven von Proben, die mit unterschiedlicher Belichtungsenergie-dichte und variierten Temperregimes vorbehandelt wurden.

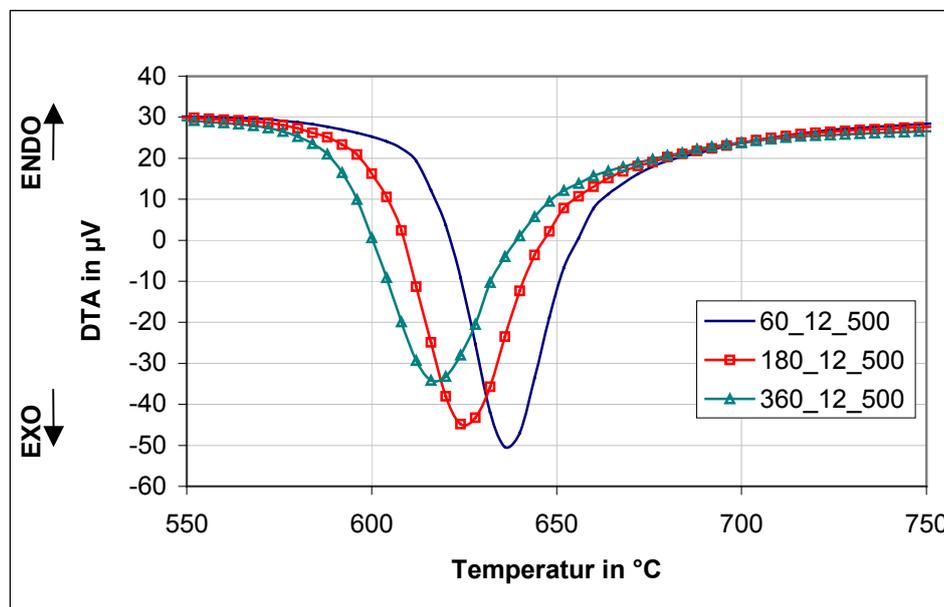


Bild 55 DTA-Kurven verschieden belichteter und 12 Stunden bei 500 °C getemperter Proben

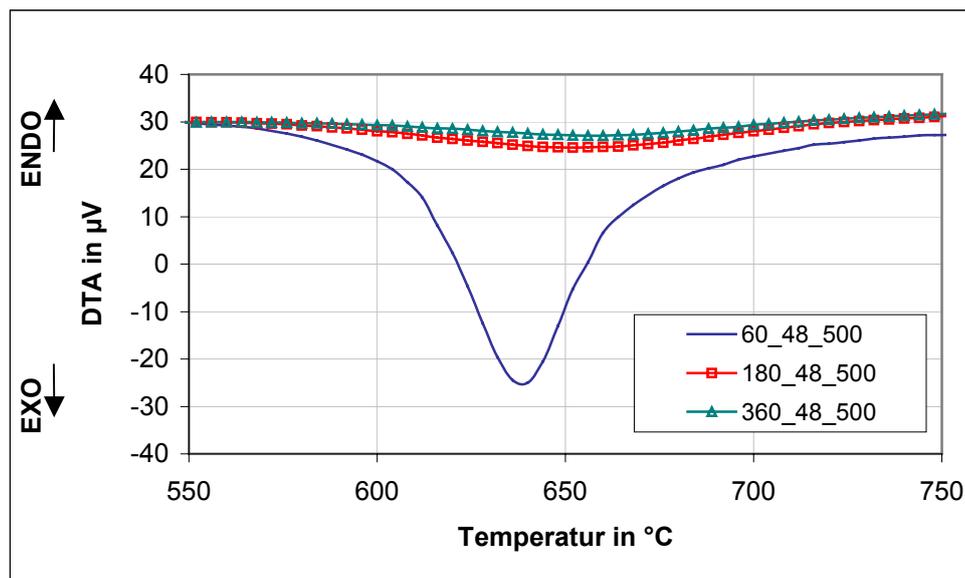


Bild 56: DTA-Kurven verschieden belichteter und 48 Stunden bei 500 °C getemperter Proben

Die in Bild 55 und Bild 56 gezeigten Ergebnisse der DTA-Untersuchungen lassen folgende prinzipiellen Schlussfolgerungen zu:

- Der Beginn des Kristallisationspeaks der vorbehandelten Proben liegt bei 560 °C und entspricht somit dem Ergebnis in Bild 15, 33, 35 und 37. Durch den während der Vorbehandlung entstandenen partiell kristallinen Zustand bilden die Versuchspunkte 180_48_500 und 360_48_500 eine Ausnahme.
- Mit zunehmender Belichtungsenergie verschieben sich die Maxima der Kristallisationspeaks zu niedrigeren Temperaturen (siehe Bild 55). Während der DTA-Aufnahme finden die Prozesse zu Keimbildung und Kristallwachstum durch die große Anzahl an freigesetzten Fotoelektronen wesentlich früher (Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Temperaturen) statt als in den geringer belichteten Proben. Nach entsprechender Vorbehandlung (Belichtung und Temperung) liegen bereits vereinzelt Kristalle vor (siehe Bild 43), die zur Absenkung der Kristallisationspeakhöhe während der DTA-Aufnahme führen.
- Nach 48 h Temperzeit (Bild 56) weisen die mit 180 und 360 J/cm² belichteten Proben aufgrund der stattgefundenen Kristallisation keinen Peak mehr auf. Lediglich in der mit 60 J/cm² belichteten Probe zeigt sich ein Kristallisationspeak.

6.3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Ergebnisse der REM-Untersuchungen an unterschiedlich belichteten und verschieden getemperten Proben sind bereits im Abschnitt 4.3.5.2 dargestellt. Zur Erläuterung der Zusammenhänge zwischen der Kristallausbildung und den mechanischen Kennwerten in unterschiedlich modifizierten Bauteilen werden hier nochmals die wesentlichen Erkenntnisse aus den REM-Untersuchungen zusammengefasst:

- Ein ineinander verzahntes, relativ grobkristallines Gefüge von dendritischen Kristallen (ca. 1 μm groß) entsteht nach Belichtung und einstufiger Temperung bei 570 °C (siehe Bild 51 links).
- Die mehrstufige Wärmebehandlung mit Haltezeiten bei Keimbildungstemperatur (500 °C) und Kristallwachstumstemperatur (570°C) erzeugt ebenfalls ein Gefüge mit verzahnten dendritischen Kristallen, allerdings mit geringerer Kristallgröße (ca. 500 nm) aufgrund größerer Keimanzahl (siehe Bild 51 rechts).
- Die ausschließliche Temperung bei Keimbildungstemperatur (max. 12 h) verursacht ein Wachstum von sphärolithischen Kristallen (siehe Bild 42c).
- Durch Verlängerung der Haltezeit beim ausschließlichen Tempern bei Keimbildungstemperatur auf 48 h entsteht wieder ein durchkristallisiertes, dendritisches Gefüge (siehe Bild 44).
- Die Erhöhung der Belichtungsenergiegedichte von 60 auf 180 J/cm² und anschließendes Tempern mit Haltezeiten bei Keimbildungs- und Kristallwachstumstemperatur führt zu einem gleichmäßigeren, besser verzahnten Gefüge mit mehr und kleineren Kristallen. Ursache ist das Freisetzen von mehr Fotoelektronen beim Belichten und infolgedessen die Bildung von mehr Silberclustern und einer größeren Anzahl an Kristallen beim Tempern.

Bild 57 zeigt den Zusammenhang zwischen Erhöhung der Belichtungsenergiegedichte und dem nach dem Tempern resultierenden Kristallgefüge.

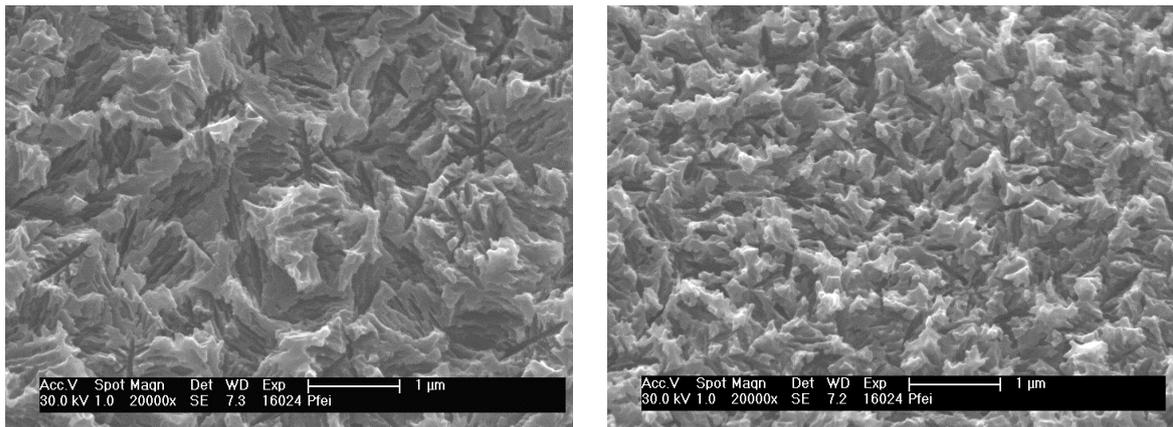


Bild 57: REM-Aufnahmen unterschiedlich belichteter, aber gleich getemperter Proben, 60_2_500_1_570 links und 180_2_500_1_570 rechts (Maßstab 1 µm) /Hes04/

6.3.4 Bestimmung der mechanischen Kennwerte

6.3.4.1 Grundlagen

Eine Voraussetzung für den Einsatz fotostrukturierter Glasteile als Konstruktionskomponenten ist die Erzielung excellenter mechanischer Werkstoffkennwerte. Die grundlegenden Gegebenheiten dieses speziellen Glaswerkstoffes lassen es zu, die strukturierten Bauteile nochmals zu belichten und zu tempern. Aufgrund des dadurch veränderten Kristallisationszustandes werden auch die mechanischen Eigenschaften beeinflusst.

Die Grundlagen zur Spezifik der Bestimmung mechanischer Kennwerte, wie Biegebruchfestigkeit und E-Modul spröd-elastischer Werkstoffe, sind in /Scho88, Har98, Hes04/ zusammenfassend dargestellt. Wiederholend sei erwähnt, dass generell bei Glaskörpern die praktische Festigkeit um Größenordnungen niedriger ist als die theoretische. Ursachen hierfür sind z.B. Oberflächendefekte, Mikrorisse, Poren und Inhomogenitäten im Volumen. Ausgehend von diesen Defekten beginnt bei Krafteinleitung in das Bauelement durch die vorhandenen Spannungsspitzen am Defektgrund die Rissinitiierung. Infolge der ungleichmäßigen Verteilung dieser Defekte im Bauelement ergeben sich bezüglich der tatsächlichen Biegebruchfestigkeit große Standardabweichungen der Messwerte /Men92/. Zusätzlich beeinflussen Messbedingungen und Probengeometrie die Messwerte. Wegen

der Vergleichbarkeit mit vorangegangenen Untersuchungen in /Har98/ wurde die experimentelle Bestimmung von Biegebruchfestigkeit und E-Modul analog durchgeführt, d.h. im Dreipunktbiegeversuch. Nach (22) ergibt sich die Biegebruchfestigkeit σ_{bB} zu:

$$\sigma_{bB} = \frac{3 F_{\max} l_A}{2 b d^2}. \quad (22)$$

F_{\max} :	Maximalkraft bei Bruch [kN]
l_A :	Abstand der beiden unteren Auflager [mm]
b :	Probenbreite [mm]
d :	Probendicke [mm]

und der E-Modul nach (23) zu:

$$E_s = \frac{F_{\max} \cdot l_A^3}{4 \cdot s \cdot b \cdot d^3} \quad (23)$$

F_{\max} :	Maximalkraft bei Bruch [kN]
l_A :	Abstand der beiden unteren Auflager [mm]
s :	korrigierte Durchbiegung [mm]
b :	Probenbreite [mm]
d :	Probendicke [mm]

/Har98/, /Hes04/.

6.3.4.2 Biegebruchfestigkeit

Die Messwerte zur Bestimmung der Biegefestigkeit wurden mit der Universalprüfmaschine Instron 4467 mit einer 100-N-Kraftmessdose und einer Traversengeschwindigkeit von 0,1 mm/min ermittelt. Der Auflagerabstand betrug 20 mm, die Probenlänge 30 mm und der Probenquerschnitt $(0,93 \pm 0,07 \times 0,93 \pm 0,09)$ mm². Die Druckspannung entstand immer

auf der Probenseite, die beim Tempern den Kontakt zur Unterlage hatte. Generell wurden Mittelwerte über 18 bis 20 Messungen gebildet. Die Abweichungen der Messwerte sind mit einer statistischen Sicherheit von 95 % angegeben. Alle ermittelten Werte wurden unter Zuhilfenahme des Rechenprogramms STATS 1.1 einem Signifikanztest unterzogen.

An den modifizierten, partiell kristallisierten Glasbauteilen wurde die Biegebruchfestigkeit vor allem für solche getestet, die mit unterschiedlichen Energiedichten belichtet, aber mit einem identischen mehrstufigen Regime getempert (siehe Abschnitt 6.2.1 und 6.2.2) wurden. Zum Vergleich dienten Werte von Glasbauteilen, die im 1. Schritt analog Abschnitt 6.2.1 fotostrukturiert wurden, und partiell kristallisierte Bauteile – bezeichnet mit Referenz die nochmals belichtet und einstufig getempert (1 h bei 570 °C) wurden. Die resultierenden Biegebruchfestigkeiten sind im Bild 58 gezeigt.

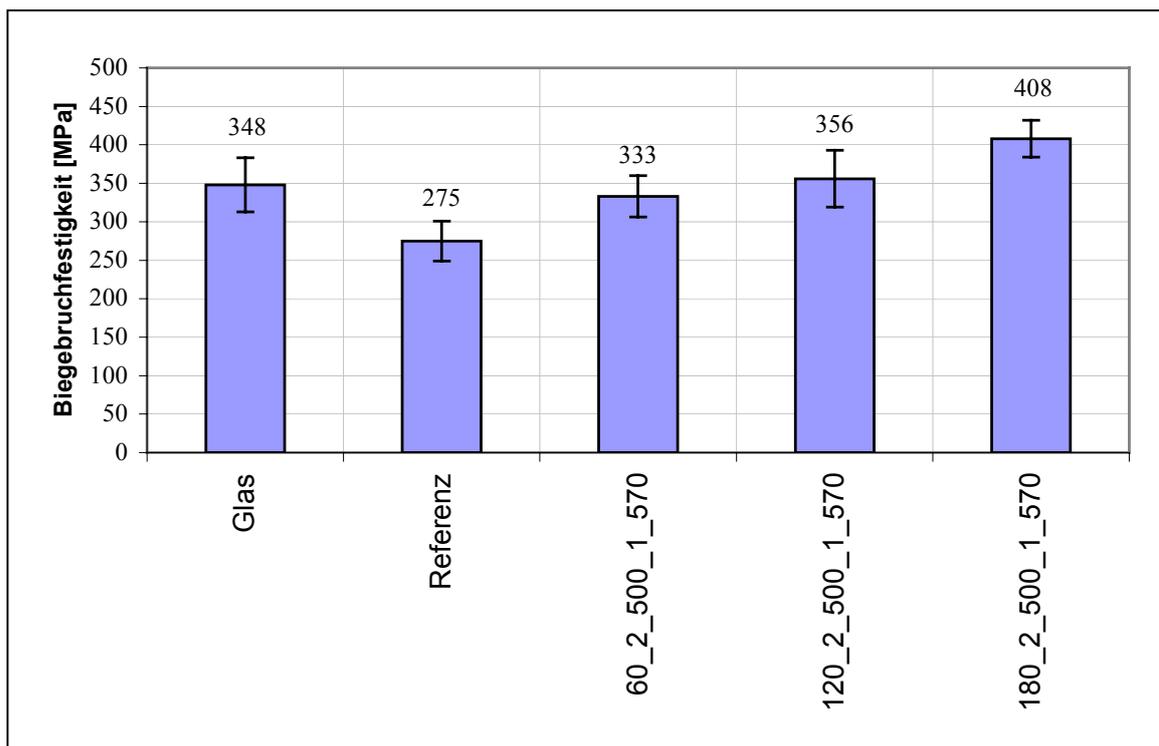


Bild 58: Biegebruchfestigkeit in Abhängigkeit von der Belichtungsenergiedichte bei der Zweitbelichtung /Hes04/

Die Biegebruchfestigkeiten der Bauteile erreichten mit 348 MPa für das nicht nachbehandelte Glas vergleichsweise hohe Werte. Die Ursache hierfür ist in der Herstellung über einen Ätzprozess zu suchen. Durch das Ätzen werden Defekte an der Oberfläche wegge-

ätzt bzw. Kerbgründe und Rissspitzen abgerundet. Die Erniedrigung der Biegebruchfestigkeit auf 275 MPa der Referenz (belichtet mit 60 J/cm², einstufig getempert) wird verursacht durch relativ ungleichmäßig in die Restglasphase eingebetteten Kristalle mit großen Dendriten (ca. 1 µm, siehe Bild 51 links), an deren Enden Spannungsspitzen und bei Belastung Risse in der Glasmatrix entstehen oder aber sich auch vorhandene Risse besser fortpflanzen können.

Anhand der im Bild 58 gezeigten Abhängigkeiten der Biegebruchfestigkeit unterschiedlich belichteter Proben ist eine signifikante Erhöhung der Biegefestigkeit von 333 MPa auf 408 MPa bei Erhöhung der Belichtungsenergie von 60 auf 180 J/cm² zu verzeichnen. Mit Erhöhung der Belichtungsenergie steigt die Anzahl dendritischer Kristalle, die sich beim Wachsen zunehmend berühren. Dadurch verringert sich auch die Größe der Kristalle, und ihre Verzahnung nimmt zu, siehe Bild 57. Infolgedessen gibt es weniger freie dendritische Äste, deren Spannungsspitzen auf die Restglasmatrix wirken. Die Abhängigkeit der Biegebruchfestigkeit von Belichtung und Wärmebehandlung ist in Bild 59 dargestellt, wobei die ersten drei Balken zum Vergleich aus Bild 58 übernommen wurden.

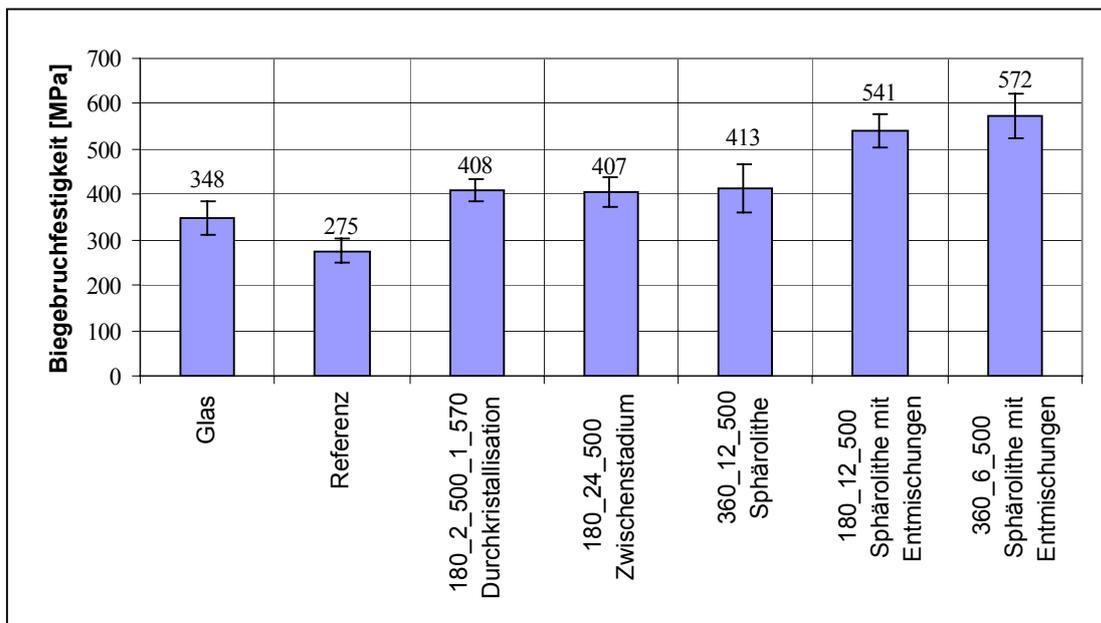


Bild 59: Biegebruchfestigkeit in Abhängigkeit von der Belichtung und der Wärmebehandlung unter Hinweis auf die in REM-Bildern gefundenen Kristallgefüge /Hes04/

Folgende Abhängigkeiten der Biegebruchfestigkeit von der Belichtung sowie dem Temperregime und damit dem Kristallgefüge sind festzustellen:

- Der höchste Wert der Biegebruchfestigkeit von 572 MPa wird in der mit 360 J/cm² belichteten und 6 Stunden bei 500 °C getemperten Probe erreicht. Die mit 180 J/cm² belichtete und 12 Stunden getemperte Probe weist mit einer Biegebruchfestigkeit von 541 MPa einen ähnlich hohen Wert auf. REM-Aufnahmen dieser Proben, siehe Bild 43, zeigen vor allem Sphärolithe neben noch vereinzelt vorhandenen Entmischungen.
- Eine vergleichbare Biegebruchfestigkeit von ca. 400 MPa wurde gefunden bei:
 - Belichtung mit 180 J/cm² und einem mehrstufigen Temperregime (feinkristallines dendritisches Gefüge),
 - Temperung 24 Stunden bei 500 °C (Dendriten, Sphärolithe und Entmischungen),
 - Belichtung mit 360 J/cm² und Temperung 12 Stunden bei 500 °C.

Auffällig ist das Erreichen der hohen Biegebruchfestigkeiten in den am höchsten belichteten Proben, die im Gefüge eine Kombination von Sphärolithen mit noch einer geringen Anzahl von Entmischungen aufweisen. Ursache hierfür ist die Hinderung der Rissausbreitung an den Grenzflächen Sphärolith/Glasmatrix bzw. Entmischung/Glasmatrix. Dieser Mechanismus kommt umso mehr zum Tragen, je mehr Kristalle vorhanden sind, z.B. durch höhere Belichtung oder längeres Tempern bei Keimbildungstemperatur. Dazu sind zwei Mechanismen denkbar:

Eine mögliche Ursache könnte in den Dehnungsunterschieden zwischen Kristall (Sphärolith) und Glasphase sowie Entmischung (bereits vorgeordnete Mikrobezirke, andere chemische Zusammensetzung) und Matrix-Glasphase liegen. Eine größere Dehnung der Kristallphase bewirkt beim Abkühlen nach dem Tempern auch ihre stärkere Kontraktion gegenüber der Glasphase. Es entstehen radiale Zugspannungen im Kristall und tangential Druckspannungen in dem umgebenden Matrixglas. Solange die Kristalle klein genug (ca. 500 nm, siehe Bild 43) und sphärisch sind, erhöht das die Festigkeit.

Zum Anderen wird der Riss um die sphärolithischen Kristalle umgelenkt. Seine Energie verteilt sich auf die Kristalloberfläche (Energiedissipation); die Spannungsspitze baut sich ab. Dendritische Kristalle dagegen erzeugen eher selbst Spannungsspitzen.

Die Verdopplung der Biegebruchfestigkeit der Proben 180_12_500 bzw. 360_6_500 gegenüber der Referenz stellt trotzdem einen nicht erwarteten hohen Wert dar.

Die ermittelten Biegebruchfestigkeiten sind mit denen von Gusseisen EN-GJL-350 (560 MPa) /Mer03/ und Al₂O₃-Keramik (250-400 MPa) /Pet86/ vergleichbar.

6.3.4.3 E-Modul

Der in der Tabelle 7 dargestellte statische E-Modul wurde aus der 3-Punkt-Biegeprüfung ermittelt.

Tabelle 7: E-Moduli unterschiedlich modifizierter Proben /Hes04/

<i>Probenbezeichnung</i>	<i>E-Modul [GPa]</i>
Glas	83,1 ± 1,4
Referenz	87,2 ± 0,5
60_2_500_1_570	91,0 ± 0,7
120_2_500_1_570	90,9 ± 0,4
180_2_500_1_570	86,7 ± 1,0
180_12_500_1_570	90,8 ± 0,9
180_12_500	80,2 ± 1,1
180_24_500	84,6 ± 0,9
180_48_500	90,8 ± 1,5
360_6_500	81,3 ± 0,3
360_12_500	80,9 ± 0,6

Ein Vergleich der E-Moduli unterschiedlich modifizierter Proben (Tabelle 7) zeigt die größten E-Moduli von ca. 90 GPa nach mehrstufigen Temperregimes. Wie bereits erwähnt,

entstehen nach dieser Temperung gut verzahnte, feinkristalline Gefüge (Kristallgröße < 500 nm). Aufgrund dieser Verzahnung ist eine Verformung dieses Systems im Vergleich zum Glas schwieriger. Vereinzelt in der Matrix vorliegende Sphärolithe dürften demzufolge den Widerstand des Bauteils gegen eine Verformung nicht erhöhen. Die E-Moduli des Glases und der Bauteile mit Sphärolithen liegen in der Größenordnung von 80 GPa, womit deutlich wird, dass die sphärolithischen Einlagerungen keinen Einfluss auf den E-Modul haben.

6.4 Zusammenfassung der Erkenntnisse zur Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften

Zur Veränderung der mechanischen Kennwerte wurden Glasbauteile, hergestellt über den Fotostrukturierungsprozess, nochmals mit unterschiedlichen Parametern belichtet (vollflächig) und getempert.

Eine einstufige Temperung (Referenz) verschlechtert die Biegebruchfestigkeit gegenüber der von Glasbauteilen. Eine Ursache dafür sind die ungleichmäßig in die Glasmatrix eingelagerten relativ großen (ca. $1 \mu\text{m}$) dendritischen LMS-Kristalle.

Hohe Biegebruchfestigkeiten von 541 ± 38 und 572 ± 50 MPa entstanden bei Belichtung mit großer Energiedichte (180 und 360 J/cm^2) und Temperung von 6 bis 12 Stunden bei Keimbildungstemperatur ($500 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Proben enthalten Sphärolithe und vereinzelte Entmischungen.

Belichtung mit 180 J/cm^2 und Erhöhung der Temperzeit auf 48 Stunden bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ führt zu einem dendritischen verzahnten Kristallgefüge, das dann die Biegebruchfestigkeit (435 MPa) aber wieder verschlechtert.

Modifizierte Bauteile, in denen Dendrite, Sphärolithe und Entmischungen nebeneinander existieren, weisen Biegebruchfestigkeiten von ca. 400 MPa auf.

Die höchsten E-Moduli erreichten Proben, die mit hoher Energiedichte belichtet und nach mehrstufigem Temperregime getempert wurden. Anhand von REM-Bildern wird dieser Zustand als feinkristallines (Kristallgröße < 500 nm), gut verzahntes Gefüge charakterisiert.

Durch die Anwendung der im Abschnitt 4 gefundenen Zusammenhänge zwischen Belichtungsenergiedichte und Keimbildungs- und Kristallwachstumsbedingungen ist es gelungen, zielgerichtet unterschiedliche Kristallgefüge zu erzeugen und deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften zu erläutern.

7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Klärung der Prozessabläufe bei der Kristallisation eines UV-strukturierbaren Glases im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Speziell ging es darum, das bisher vorhandene wissenschaftliche Verständnis für die komplizierten physikalischen und chemischen Prozessabläufe zu erweitern.

Die Vorgänge während der technologischen Einzelschritte Belichten, Tempern und Ätzen wurden mit verschiedenen experimentellen Methoden untersucht und Zusammenhänge untereinander hergestellt.

Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Lösung der noch offenen Fragen zum Mechanismus der heterogenen, UV-strahlenunterstützten Bildung von Kristallkeimen. Die Nutzung der dabei gewonnenen Erkenntnisse erfolgte nicht nur zur Optimierung des geometrischen Strukturierungsprozesses für die Herstellung von Bauteilen, sondern auch zur zielgerichteten Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, wie Biegebruchfestigkeit und E-Modul durch eine zweite partielle Kristallisation dieser mikrostrukturierten Funktionsbauteile.

Für die Untersuchungen wurde ein an der TU Ilmenau entwickeltes und in einer kleintechnischen Anlage geschmolzenes Glas verwendet, welches eine Erweiterung der Palette der industriell nutzbaren fotostrukturierbaren Gläser darstellt. Zu Beginn (Kapitel 2) wird auf die erfolgreiche Einstellung des für die UV-Strukturierung nötigen Redoxsystems während der Glasschmelze in einer kleintechnischen Anlage eingegangen. Im Ergebnis dieser Schmelzversuche lagen 3 verschiedene Glaszusammensetzungen mit jeweils unterschiedlichen Silberkonzentrationen vor. Im Rahmen von Prozessuntersuchungen wurde nachgewiesen, dass sich mit dem Glas mit der geringsten Silberkonzentration (Pt_0,5Ag) keine befriedigenden Strukturierungsergebnisse erzielen lassen. Als Ursache wird in diesem Fall die zu geringe Silberkonzentration gesehen. Nach diesen Ausschlusskriterien wurde das nach ersten Versuchen gut strukturierbare Glas mit mittlerer Silberkonzentration (Pt_0,75Ag) für die weiteren Werkstoff- und Prozessuntersuchungen ausgewählt.

Während des ersten Prozessschrittes, der Belichtung (siehe Kapitel 3), werden die Voraussetzungen für die heterogene Keimbildung in diesem Glas geschaffen. Die Materialzustände vor der Belichtung, nach der Belichtung und nach der Silberpartikelbildung wurden mit Hilfe verschiedener Methoden wie UV/VIS Spektroskopie, DTA, REM und TEM untersucht.

Das unbelichtete Glas zeigt die Absorptionskante und die charakteristische Absorptionsbande der Ce^{3+} -Ionen bei 320 nm. Nach der Belichtung ist die Ce^{3+} -Bande kaum noch erkennbar und die Absorptionskante verschiebt sich in den Bereich größerer Wellenlängen. Ursache ist die Zunahme der Ce^{4+} und Ce^{3++} -Banden, die sich durch ihre große Breite in den Wellenlängenbereich der Ce^{3+} -Bande hinein und darüber hinaus auswirken.

Mit zunehmender Belichtungsenergiedichte wird die Absorption im Wellenlängenbereich um 250 bis 270 nm immer stärker, und die Absorptionskante verschiebt sich immer mehr in Richtung größerer Wellenlängen.

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit (Kapitel 4) widmet sich der Keimbildungs- und Kristallwachstumsproblematik.

Zur Klärung dieser Mechanismen wurde das Glas in Vorbereitung der Untersuchung unter variierten Bedingungen belichtet und getempert. Anhand der bereits aufgezählten verschiedensten Untersuchungsmethoden ist es weitestgehend gelungen, die Wirkung von Silber als Keimbildner aufzuklären und die exakten Belichtungs- sowie die thermischen Bedingungen für Keimbildung und Kristallwachstum zu definieren:

- Die tröpfchenförmige Entmischung des Glases, nachgewiesen anhand von REM-Aufnahmen, ist eine Voraussetzung für Keimbildung und Kristallwachstum. Im Gegensatz zu den Erkenntnissen von Vogel, der die Ag^+ -Ionen nur in den tröpfchenförmigen Entmischungen vermutete [Vog65], ist Ag^+ homogen im Glas verteilt und befindet sich in Matrix und Tröpfchen.
- Mittels TEM-Aufnahmen einer belichteten und getemperten Probe wurden Silberpartikel einer Größe von 7 nm ohne und mit auf diese Partikel aufgewachsene

LMS-Kristalle gefunden. Das bedeutet, bei Belichtung und anschließendem Tempern entsteht $\text{Ag}^{\pm 0}$, unabhängig davon, an welchem Ort sich Ag^+ befindet, d.h. sowohl in der Matrix als auch in den Tröpfchen.

- Die Menge der entstehenden Silberkeime ist abhängig von der Belichtungsenergiedichte. Die Existenz des von Harnisch /Har98/ gefundenen Schwellwertes der Belichtungsenergiedichte für die ausreichende Silberpartikelbildung konnte anhand unterschiedlich belichteter und getemperter Proben UV/VIS-spektroskopisch und mittels REM-Aufnahmen nachgewiesen werden.
- Die Bildung erster Silbercluster konnte in der mit 60 J/cm^2 belichteten und 1 h bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ getemperten Probe anhand von UV/VIS-Spektroskopie und TEM-Aufnahmen lokalisiert werden. Allerdings reicht hier die Größe von 4 nm noch nicht für das Aufwachsen von LMS aus. Die bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 Stunde vorbehandelte Probe erwies sich nach Transmissionsmessungen und DTA-Untersuchungen als die für ein Kristallwachstum am besten vorbehandelte Probe.
- Versuche mit unterschiedlichen Belichtungsenergiedichten ergaben, dass die Silbercluster bevorzugt in den Entmischungen günstige Bedingungen für ein Weiterwachsen zum Kristall finden, d.h. nur die Silbercluster in den Tröpfchen wirken als Keime, die in der Matrix nicht.
- Die Silbercluster mit aufgewachsenem LMS der bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ getemperten Probe waren etwa 7 nm groß. Das Aufwachsen der Kristallphase kann nur in den Entmischungströpfchen stattfinden. Somit konnte nachgewiesen werden, dass für die Wirkung der Silbercluster als Keim nicht nur ihre Größe ausschlaggebend ist, sondern auch eine chemisch günstige Umgebung, die nur in den Entmischungströpfchen vorliegt, erforderlich ist.
- Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie wurde nur in den bei 550 und $570 \text{ }^\circ\text{C}$ getemperten Proben die Kristallphase Lithiummetasilikat nachgewiesen.
- Unter Zuhilfenahme der berechneten Extinktionsspektren konnte eine exakte qualitative Interpretation der experimentell ermittelten Spektren für die verschiedenen Behandlungsschritte erfolgen.

Kapitel 5 beinhaltet Anwendungsuntersuchungen zu Keimbildung und Kristallwachstum mit dem Ziel der Erzeugung eines gut ätzbaren Kristallgefüges als Voraussetzung für die Herstellung mikrostrukturierter Bauteile.

Folgende Einflüsse des Kristallgefüges auf das Ätzergebnis sind zu berücksichtigen:

- Ein mehrstufiges Tempern mit Haltezeiten bei Keimbildungs- und Kristallwachstumstemperatur führt im Vergleich zum bislang üblichen einstufigen Tempern zu gut ätzbaren partiell kristallisierten Bereichen mit deutlich verbesserter Reproduzierbarkeit der Geometrien. Ursache ist das gleichmäßige, besser verzahnte, feinkristalline Kristallgefüge nach dem mehrstufigen Tempern.
- Für gut ätzbare, partiell kristallisierte Bereiche über die gesamte Waferdicke muss auch an der Belichtungsunterseite ein Schwellwert der Belichtungsenergiedichte überschritten werden.
- Bei Anwendung des optimierten, mehrstufigen Temperregimes konnten mit einer hohen Reproduzierbarkeit und Ausbeute Messfedern hergestellt werden.

Die gefundenen Zusammenhänge zwischen Belichtungsenergiedichte, Keimbildungs- und Kristallwachstumsbedingungen wurden genutzt, um unterschiedliche Kristallgefüge zu erzeugen und dadurch die mechanischen Eigenschaften gezielt zu verändern.

Durch ein spezielles thermisches Nachbehandlungsregime konnte beispielsweise die Biegebruchfestigkeit mikrostrukturierter Bauteile von 340 MPa auf 540 MPa erhöht werden.

Resümierend ist festzustellen, dass die Arbeit einen wesentlichen Beitrag zur Klärung der Mechanismen von Keimbildung und Kristallwachstum im vorliegenden fotosensiblen Glas leistet.

Durch ein optimiertes Regime zur nochmaligen partiellen Kristallisation, und die dadurch erreichte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wird im Ergebnis der Arbeit eine Erweiterung des Einsatzgebietes mikrostrukturierter Bauteile als Konstruktionskomponenten ermöglicht. Dies gelang nur durch das erweiterte Prozessverständnis und die Nutzung der dokumentierten Zusammenhänge zwischen Belichtungsenergiedichte und Keimbildung.

8 Ausblick

Eine für die Zukunft interessante, noch zu klärende Frage bezieht sich auf die Zusammensetzung der Entmischungströpfchen im Glas, die unbedingt für die heterogene Keimbildung und somit für einen erfolgreichen Strukturierungsprozess erforderlich sind. Hier ist nach einem Verfahren zu suchen, mit dem die Zusammensetzung der kleinen, ca. 100 nm großen Tröpfchen, bestimmt werden kann.

Eine zusätzliche erfolgversprechende zukünftige Aufgabenstellung ist die weitere Verbesserung der mechanischen Bauteileigenschaften z.B. durch Ionenaustausch. Dies würde zu einem breiten Anwendungsfeld dieses Glases als Konstruktionswerkstoff in der Mikrosystemtechnik führen. Erste positive Ergebnisse zur weiteren Erhöhung der Biegebruchfestigkeit durch Ionenaustausch in Salzschnmelzen liegen bereits vor.

Literaturverzeichnis

- /Ara99/ Araujo et al.: Structure and nucleation mechanism of the iron lithium niobium phosphate glasses studied by infrared spectroscopy and DTA, Phys. Chem. Glasses, 1999, 40 (5), 273-6
- /Arm47/ W.H. Armistead, Canadian Patent 442272 (1947)
- /Ber81/ Bereznoi, A. I.: Sitalle i Fotositalle. Verlag Maschinostroenie, Moskau 1981
- /Ber91/ Berg, K.-J.; Berger, A.; Hofmeister, H.: Small silver particles in glass surface layers produced by sodium-silver ion-exchange – their concentration and size depth profile, Z. Phys. D 20 1991, S. 309-311
- /Bor03/ Forschungsbericht : Berechnung von Extinktionsspektren von Silberpartikeln, Boraglas GmbH Halle/Saale Dezember 2003
- /Bot03/ A.Botthof: "Mikrosystemtechnik-Zukunftsszenarien"
Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003
- /Bro02/ Brokmann, U.; Talkenberg, M.; Harnisch, A.; Kreutz, E.-W.; Hülsenberg, D.; Poprawe, R.: Laserbelichtung von fotostrukturierbarem Glas. 47. Internationales wissenschaftliches Kolloquium, Ilmenau, 23.-26.9.2002
- /Bro04/ Brokmann, U.: Dissertation in Vorbereitung
- /Bru90/ Bruntsch, R.: Strukturierung von Glas als Ergebnis der Wechselwirkung mit Licht. Technische Hochschule Ilmenau, Habilitationsschrift 1990
- /Car82/ Carr, S.M.; Subramanian, K.N.: Spherulitic Crystal Growth in P2O5-Nucleated Lead Silicate Glasses, J. Cryst. Growth, 60, 307-12 (1982)
- /Cre91/ Creighton, J.A.; Eadon, D.G.: Ultraviolet-Visible Absorption Spectra of the colloidal metallic elements, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87 (24) 1991 S. 3881-3891
- /Dal43/ Dalton, R.H.: US Patent 2326012 (1943).
- /Dal47/ Dalton, R.H.: US Paten 2422472 (1947).
- /Dav03/ Davis, M.: Crystallization Measurements Using DTA Methods: Applications do Zerodur, J. Am. Ceram. Soc. 86 (9) 1540-46 (2003)
- /Die48/ Dietzel, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. Glastechn. Ber., H.3/4, 22(1948) S. 41-50
- /Die95/ Dietrich, T.: Photostructuring of Glass, Kursbegleitheft, First edition 1995, S. 14
- /Dub91/ Dubiel, M.; Hofmeister, H.; Hopfe, J.: Elektronenmikroskopische Charakterisierung von silberausscheidungen in Gläsern. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 24/1 (1991)
- /Ehr02/ Handbuch der Mikrotechnik

- Carl Hauser Verlag München Wien, 2002
- /Ehr98/ Ehrhardt, A.: Promotion , Technische Universität Ilmenau, 1998
- /Frei71/ Freimann, s.W. et al.: in Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses, ed. L.L.Hench and S.W. Freimann, p.141, American Ceramics Society (1971)
- /Fus03/ Fuss, T. et al : Pressure induced nucleation in a $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass, Journ. of Non-Crystalline Solids 318 (2003) 157-167
- /Ger97/ G. Gerlach, W. Dötzel: Grundlagen der Mikrosystemtechnik, Hanser, München, (1997)
- /Gop00/ Gopal, M.; Thomas, G.: Spherulites of Silicon Carbide: a new morphology. Acta Metallurgica, 42 (2000) 1119-1124
- /Gut73/ Gutzow, I.: Zur Aktivität der Keimbildner bei der initiierten Kristallisation glasbildender Schmelzen. Glastechn. Ber., 46, Heft 11 (1973), S. 219-226
- /Har00/ Harnisch, A.; Hülsenberg, D.: Mechanical properties of microstructurable glasses, Glass Sci. Technol. 73 (2003) No.3, pp. 76-71
- /Har02/ Harnisch; A.: Vorlesungsskript: Mikro- und nanostrukturierte Gläser und Keramiken, 2002
- /Har98/ Harnisch, A.: Beitrag zur Entwicklung von Herstellungstechnologien für komplexe Bauteile aus mikrostrukturierbarem Glas. Dissertation, TU Ilmenau, 1998
- /Hec03/ Hecht-Mijic, St.: Brechzahländerung durch Ionenaustausch in strukturierten Glasbauteilen, Dissertation, TU Ilmenau, 2003
- /Hen61/ Hennig, W.: Lichtempfindliches Glas-Fotoform-Fotoceram, Glas-Email-Keramo-Technik, H9, September 1961, S. 319-321
- /Hes04/ Hesse, A.: Modifizierung von fotostrukturiertem Glas durch partielle Kristallisation, Diplomarbeit, TU Ilmenau, 2004, Betreuer: S. Mrotzek
- /Höh02/ Höhne, G. et al: MEMS-FAB, Abschlussbericht, TU Ilmenau, 2002, unveröffentlicht
- /Höl02/ Höland, W., Beall, G.: Glass Ceramic Technology, The American Ceramic Society (2002)
- /Hoy/ Firmeninformation der Firma Hoya zu PEG3
- /Hü92/ Hülsenberg, D.: Glas in der Mikrotechnik. Sitzungsberichte der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig; Band 123, H.6, Akad.-Verl.,1992
- /Hül00/ Hülsenberg, D.; Mrotzek, S.; Harnisch, A.: MEMS-FAB, 2. Zwischenbericht, TU Ilmenau, 2000, unveröffentlicht
- /Hül02/ Hülsenberg, D. et al: Funktionsintegrierte Konstruktionsgläser – Entwicklung, Herstellung, Verarbeitung und Anwendung, Abschlussbericht, TU Ilmenau, 2002, unveröffentlicht

- /Hül98/ Hülsenberg, D.; Kallenbach, E.; Harnisch, A.; Feindt, K.; Ehrhardt, A.; Schmidt, J.: 4. Zwischenbericht zum Verbundprojekt „Gläser für Miniantriebe“, FK 03N1013B0. Ilmenau, Januar 1998
- /Kei63/ Keith, Hd.; Padden F.J: A Phenomenological Theory of Spherulitic Crystallization, J. Appl. Phys., 34, 2409-21 (1963)
- /Kle62/ Kleber, W.: Keimbildung und Kristallwachstum in Gläsern. Silikattechnik, 13, (1962) Nr. 1, 5-10
- /Kle77/ Kleber, W.: Einführung in die Kristallographie, VEB Verlag Technik, 1977
- /Kor72/ Korn,H.; Hinz, W.: Fotochemische Reaktionen im Lithium-Aluminium-Silikatglas, Silikattechnik 23, (1972), H.3, S. 80-83
- /Kre95/ Kreibig, U., Vollmer, M.: Optical Properties of metal clusters. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1995
- /Kri54/ Krishna Murthy, M.; Hummel, F. A.: Phase Equilibria in the System Lithium - Metasilikate - β -Eucryptite. In: Journal of the American Ceramic Society. Band 37, 1954/1
- /Lud02/ Ludwig, Y.: Parameteruntersuchungen zum Ätzprozess von fotostrukturierbarem Glas, Studienjahresarbeit, Betreuer: S. Mrotzek, TU Ilmenau, 2002
- /Lud03/ Ludwig, Y.: Parameteruntersuchungen zum Belichtungsprozess von fotostrukturierbarem Glas, Projektarbeit, Betreuer: S. Mrotzek, TU Ilmenau, 2003
- /Mar81/ Marotta, A. et al : Nucleation in glass and differential thermal analysis, Journal of Materials Science 16 (1981) 341-344
- /Mau58/ Maurer, R.D.: Nucleation and growth in a photosensitive glass. J. appl. Phys. 29 (1958), S. 1-8
- /McM79/ McMillan, P.W.: Glass- Ceramics, Academic Press London (1979)
- /Men92/ Menčík, J.: Glass Science and Technology 12. Strength and Fracture of Glass and Ceramics. Elsevier, Amsterdam, New York, Tokyo 1992
- /Mer03/ Merkel, M., Thomas, K.-H.: Taschenbuch der Werkstoffe, Fachbuchverlag Leipzig, 6. Auflage, 2003
- /Mie08/ Mie, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metalllösungen, Annalen der Physik 25 (1908), Nr. 3, S.377-445
- /Mro01a/ Mrotzek, S.: Prozessuntersuchungen an fotostrukturierbaren Gläsern, 5. Chemnitzer Fachtagung Mikrosystemtechnik, Vortrag, Oktober 2001
- /Mro01b/ Mrotzek, S.; Harnisch, A.; Hungenbach, G.; Strahl, H.; Hülsenberg, D.: Prozesstechnik zur Fotostrukturierung von Glas. Tagungsband der 75. Glastechnischen Tagung, S. 171 – 174, Wernigerode, Mai 2001
- /Mro02/ Mrotzek, S. :Kristallisationsuntersuchungen an fotostrukturierbaren Gläsern. 47. Internationales wissenschaftliches Kolloquium, Ilmenau, 23.-26.9.2002

- /Mro03/ Mrotzek, S.; Hungenbach, G.; Strahl, H.; Harnisch, A.; Hülsenberg, D.: Processing techniques for photostructurable glasses, *Glass Sci. Technol.* 76 (2003) No.1
- /Mro04/ Mrotzek, S. et al.: Crystallisationmechanism in ultraviolet sensitive microstructurable glasses, *Glass Technology* Vol.45, No.2 April 2004
- /Ott61/ Otter, M.: Optische Konstanten massiver Metalle, *Z. Phys.* **161** 1961 S. 163-178
- /Pat02/ Hecht-Mijic, Hülsenberg, Harnisch, Kaden, Herrmann, Michelsen, Stiebert: Patent, Fotostrukturierbares ionensensitives Lithiumalumosilikatglas
- /Pat97/ Anordnung zur gesteuerten Tiefenstrukturierung von fotostrukturierbarem Glas. Patentanmeldung 1997
- /Pau65/ Paul, A.; Douglas, R.W.: Cerous-ceric equilibrium in binary alkali borate and alkali silicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses* (1965), S. 121-215
- /Pav86/ Pavlushkin, N.M.: Vitrokeramik. Leipzig: Verlag für Grundstoffindustrie, 1986
- /Pet86/ Petzold, A.: Anorganisch nichtmetallische Werkstoffe. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1986
- /Pie77/ United States Patent Nr. 4017318, Apr. 12, 1977
photosensitive colored glasses
- /Rai02/ Rainer, Th.: Laserstrahlinduzierte Bildung von Silbernanopartikeln in Glas-Modell der Partikelbildung-. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, 2002
- /Ran02/ Ranasinghe, K.S.; Ray, C.S.; Day, D.E.: A generalized method for determining the crystal nucleation and growth rates in glasses by differential thermal analysis, *Journ. of Materials Science* 37 (2002) 547-555
- /Ray00/ Ray, C. S. et al : New Method for Determining the Nucleation and Crystal-Growth Rates in Glasses, *J. Am. Soc.* 83 [4] 865-72 (2000)
- /Ray90/ Ray, C. S. et al : Determining the Nucleation Rate Curve for Lithium Disilicate Glass by Differential Thermal Analysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 [2] 439-42 (1990)
- /Ray93/ Ray, C. S. et al : Nucleation and Crystallization in Glasses as determined by DTA, in : *Nucleation and Crystallization in Liquids and Glasses*, by M. C. Weinberg, *Ceramic Transactions*, Vol. 30, S.207-223, Westerville, Ohio
- /Ray97/ Ray, C. S. et al : An Analysis of Nucleation-Rate Type of Curves in Glass as Determined by Differential Thermal Analysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 [12] 3100-108 (1997)
- /Sch03/ Schatt, W., Worch, H.: *Werkstoffwissenschaft*, Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim, 2003
- /Schm94/ Schmidt, K.: *Spezielle Verfahren der Mikrostrukturierung von Glas*. Technische Universität Ilmenau, Dissertationsschrift 1994
- /Scho88/ Scholze, Horst: *Glas-Natur, Struktur und Eigenschaften*. Berlin: Springer, 1988

-
- /Schott/ Foturan- ein Werkstoff für die Mikrosystemtechnik. Produktinformation Schott Glaswerke Mainz; IMM Institut für Mikrotechnik GmbH , Mainz
- /Sto47a/ S.D. Stookey, Canadian Patent 442273 (1947)
- /Sto47b/ S.D. Stookey, Canadian Patent 444616 (1947)
- /Sto49/ Stookey, S.D.: Coloration of Glass by gold, silver and copper. In: Journal Am. Ceram. Soc., 328, (1949), S.246-249
- /Sto49a/ Stookey, S.D.: Photosensitive Glass. Industrial and Engineering Chemistry, 1949, Vol. 41, No.4, S. 856-861
- /Sto50/ United States Patent Nr. 2515943, July 18, 1950
photosensitive glass article and composition and method for making it
- /Sto 50a/ United States Patent No. 2515938, July 18, 1950
Photosensitive copper glass and method of making it
- /Sto50b/ United States Patent No. 2515937, July 18, 1950
Photosensitive Gold Glass and method of making it
- /Sto53/ Stookey, S.D. Ind. Eng. Chem., 45(1), p. 115-118 (1953)
- /Sto53a/ United States Patent Nr. 2651145, Sept. 8 1953
photosensitively opacifiable glass
- /Sto56/ Stookey, S.D., Schuler, F.W.: Ultraviolet and x-ray irradiation effects on special photosensitive glasses. In: Fourth International Congress on Glass, Paris (1956), VII; pp. 2-7
- /Sto59/ Stookey; S.D.: Catalysed crystallisation of glasses in theory and practice. Glastechn. Ber. 32 (1959) Heft 5, S. 1-8
- /Sto64/ Stookey, S.D.: recent developments in radiation-sensitive glasses. Ind. Eng. Chem. 46 (1964), S. 174-176
- /Str97/ Straube, B.: Beitrag zur Entwicklung strukturierbarer Gläser für die Mikrosystemtechnik. Dissertation, TU Ilmenau, 1997
- /Stro61/ Stroud, J.S.: Photoionization of Ce³⁺ in Glass. In: Journal of Chemical Physics, 35(3) (1961), S.844-850
- /Tam03/ Tammann, G.: Kristallisieren und Schmelzen, Barth, Leipzig 1903
- /Tam33/ Tammann, G.: Der Glaszustand. L. Voss Verlag, Leipzig 1933
- /Tom77/ Tomozawa, M.; Doremus, R.H.: Treatise on materials science and technology, Vol 12, Academic Press, New York, 1977
- /Tro84/ Trotter, D.: Photochrome und Photosensitive Gläser, Spektrum der Wissenschaft , S.18-24

- /Tur50/ Turnbull, D.: Formation of crystal nuclei in liquid metals. J. Appl. Phys. 21 (1950), 1022-1028)
- /Tur52/ Turnbull, D.: Vonnegut, B.: Ind. Engn. Chem. 44 (1952) 1292-1298
- /Tur56/ Turnbull, D.: Solid State Physics, Vol. 3, eds., F.Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1956) p. 225
- /Uhl82/ Uhlmann, D.R.: Crystal Growth in Glass-Forming Systems in Advances in Ceramics, Vol.4, Nucleation and Crystallisation in Glasses, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1982, pp. 80-124
- /Vog58/ Vogel, W., Gehrt, K.: Über Modellsilikatgläser und ihre Konstitution, Glastechn. Ber. 31, H1, (1958) S.15-27
- /Vog59/ Vogel, W.: Neue Erkenntnisse über die Glasstruktur, Silikattechnik 10(1959) H.5, S. 241-250
- /Vog62/ Vogel, W., Gehrt, K.: Catalyzed Crystallization in Glass, Symposium on Nucleation and Crystallization in Glasses and Melts, edited and published by the American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1962), pp. 11-22
- /Vog65/ Vogel, W.: Entmischungserscheinungen, Keimbildung und Kristallisation im Glase, Silikattechnik 16 (1965)H5, S. 152-157
- /Vog71/ Vogel, W.: Struktur und Kristallisation der Gläser, 2. überarb. Auflage Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1971
- /Vog85/ Vogel, W.; Höland, W.; Horn, L.; Völksch, G.: Journ. Phys. 46 (1985) C8; Third Int. Conf. Struct. Non-Cryst. Mat., 515-520
- /Vog92/ Vogel, W.: Glaschemie. 3. überarb. Auflage, Berlin: Springer, 1992
- /Völ100/ F. Völklein, T. Zetterer: Einführung in die Mikrosystemtechnik, Vieweg, Braunschweig, 2000
- /Vol25/ Volmer, M; Weber, A.: J. physic. Chem. 119 (1925) 277
- /Vol39/ Volmer, M: Kinetik der Phasenbildung. Dresden u. Leipzig 1939
- /Wat59/ Watanabe, M.; Noake, H. and Aiba, T.: Electron Micrographs of some borosilicate Glasses and their internal Structure, J. Am. Ceram. Soc. 42 [12] 593-99 (1959)
- /Wei91/ Weinberg, M.C.: Interpretation of DTA Experiments Used for Crystal Rate Determinations, J. Am. Ceram. Soc., 74 (8) 1905-909 (1991)
- /Wey51/ Weyl, W.A.: Coloured Glasses, Society of Glass Technology, Sheffield, UK (1951)
- /Wey60/ Weyl, W.A.: Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 93(6):128-136 (1960)

Abbildungsverzeichnis

Bild 1:	Dreistoffsystem $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ /Kri54/	7
Bild 2:	Vergleich der empfohlenen Kristallisationsregimes von FS21, Foturan und PEG 3	9
Bild 3:	Prozessschritte zur Fotostrukturierung von Glas	10
Bild 4:	Homogenität von 2 verschiedenen Proben, links eine sehr inhomogene Probe, rechts eine Probe mit zufriedenstellender Homogenität	18
Bild 5:	Partiell kristallisierter Wafer (links); Waferausschnitt; partiell kristallisiert (Mitte) und geätzt (rechts)	20
Bild 6:	Ätzratenverhältnis, ermittelt am 100 μm Sollsteg an Glasproben mit variiertem Silbergehalt und identischem NaNO_3 -Anteil (analog zur Laborschmelze)	21
Bild 7:	Spektrale Intensitätsverteilung der Quecksilberdampfhochdrucklampe mit Optik und ohne Filter (Information der Firma Suess Microtec)	24
Bild 8:	Transmissionskurven der unbelichteten Gläser mit unterschiedlichen Silbergehalten	27
Bild 9:	Transmissionskurven des unbehandelten und des belichteten Glases Pt_0,75Ag	28
Bild 10:	Transmissionsverhalten des Glases Pt_0,75Ag nach Belichtung mit unterschiedlichen Energiedichten	29
Bild 11:	Transmissionsverhalten einer Probe in drei unterschiedlichen Stadien: unbelichtet, belichtet sowie belichtet und 1 Stunde bei 450 $^\circ\text{C}$ getempert	30
Bild 12:	Keimbildungs- und Kristallwachstumsgeschwindigkeit eines Glases in Abhängigkeit von der Temperatur und dazugehörige Temperaturführung zur Herstellung einer Glaskeramik /Sch03/	32
Bild 13:	Freie Bildungsenthalpie ΔG eines Keimes in Abhängigkeit vom Keimradius r /Vog92/ für konstante Temperatur	34
Bild 14:	REM-Aufnahme eines dendritischen LMS-Kristalls in FS21	40
Bild 15:	DTA-Kurve des belichteten Glases Pt_0,75Ag	42
Bild 16:	Mikroskopische Aufnahme einer unbelichtet 1 Stunde bei 600 $^\circ\text{C}$ (links) und bei 650 $^\circ\text{C}$ (rechts) getemperten Probe	45
Bild 17:	Beispiel für ein Extinktionsspektrum mit den die Bande charakterisierenden Parametern wie Maximumposition, Halbwertsbreite und maximaler Extinktionskoeffizient	47
Bild 18:	Brechungsindexverlauf von FS21 in Abhängigkeit von der Wellenlänge /Bor03/	48
Bild 19:	Berechnete Extinktionskoeffizienten als Funktion der Wellenlänge für Silberpartikeln verschiedener Radien in FS21 /Bor03/	49
Bild 20:	Aus theoretisch berechneten Extinktionsspektren von Silberpartikeln in FS21 ermittelte Parameterkurven für Halbwertsbreite vs. Maximumposition für verschiedene Partikelradien /Bor03/	50
Bild 21:	Berechnete Extinktionsspektren für Silberpartikeln mit durchschnittlichem Radius von 5 nm und mit verschieden breiten Gauß-Partikelgrößenverteilungen in FS21-Glas /Bor03/	52

Bild 22: Aus TEM-Daten ermittelte Partikelgrößenverteilung für die 1 Stunde bei 450 °C getemperte Probe (Pt _{0,75} Ag; belichtet: 60 J/cm ²) /Bor03/	53
Bild 23: Berechnete Extinktionsspektren für die aus TEM-Daten ermittelten Partikelgrößenverteilungen für die mit 60 J/cm ² belichteten und 1 Stunde bei 450 °C bzw. 550 °C getemperten Proben	54
Bild 24: Proben mit 60 J/cm ² belichtet und jeweils 1 Stunde bei 400, 450, 500, 550 oder 570 °C getempert	56
Bild 25: Transmissionskurven des belichteten und jeweils eine Stunde getemperten Glases	57
Bild 26: Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit von der Wellenlänge der bei 450 und 500 °C getemperten Proben	58
Bild 27: Extinktionskoeffizient von belichteten und 1 Stunde getemperten Proben	59
Bild 28: Transmission in Abhängigkeit von der Wellenlänge für bei 500 °C verschieden lange getemperte Proben	61
Bild 29: Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit von der Wellenlänge, berechnet aus den in Bild 28 gezeigten Kurven	61
Bild 30: Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit von der Wellenlänge für verschieden belichtete Proben, die bei 475 °C 1 Stunde getempert wurden	62
Bild 31: Silberpartikelbildung in Abhängigkeit von Belichtungsenergie-dichte und Temperatur	64
Bild 32: Schema eines Kristallisationspeaks /Mar81/	67
Bild 33: DTA-Kurven belichteter und jeweils 1 Stunde im Bereich von 450 bis 570 °C getemperter Proben	69
Bild 34: Höhe der DTA-Kristallisationspeaks (δT) _P in Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur	70
Bild 35: DTA-Kurven belichteter und bei 1, 6, 12 und 48 Stunden getemperter Proben	71
Bild 36: Höhe der DTA-Kristallisationspeaks (δT) _P in Abhängigkeit von der Temperatur bei 500 °C	72
Bild 37: Silberpartikelgrößenverteilungen (links 1 Stunde bei 450 °C vorbehandelt, rechts 1 Stunde bei 550 °C getempert)	74
Bild 38: links: TEM-Abbildung der 550 °C Probe mit Silberpartikeln außerhalb und innerhalb von LMS-Kristallen; rechts: HRTEM-Abbildung von einem Partikel aus dieser Probe mit {1 1 1}-Gitterebenen	75
Bild 39: Kristalline sphärolithische Ausscheidung in einer 500 °C-Probe (a) 20, (b) 40 und (c) 60 s Elektronenbestrahlung im TEM	77
Bild 40: Elektronenbeugungs-Aufnahme zu obiger Serie (vor der ersten Abbildung aufgenommen)	77
Bild 41: Kristalline Ausscheidung in der 500 °C Probe mit deutlichen Anzeichen von Sphärolithwachstum (rechts: Originalbild, links: zur besseren Visualisierung bearbeitet)	77
Bild 42: REM-Aufnahmen von mit 60 J/cm ² belichteten und jeweils für 1 h (b), 12 h (c) und 48 h (d) bei 500 °C getemperten Proben im Vergleich zur unbehandelten Probe (a)	79
Bild 43: REM-Aufnahmen unterschiedlich belichteter Proben a) 60 J/cm ² , b) 180 J/cm ² ; c) 360 J/cm ² , jeweils 12 Stunden bei 500 °C getempert	81

Bild 44: REM Bilder der 48 h bei 500 °C getemperten Proben a) mit 60, b) mit 180 und c) mit 360 J/cm ² belichtet	82
Bild 45: Röntgenspektrum der belichteten und bei 550 und 570 °C jeweils 1 h getemperten Proben im Vergleich zur unbelichteten Probe	86
Bild 46: REM-Aufnahmen von Belichtungsobenseite, Mitte und Unterseite von mit 50, 31 und 19 J/cm ² belichteten Proben (Maßstab 1 µm) /Lud03/	90
Bild 47: Kristallanzahl über die Glastiefe in Abhängigkeit von der Belichtungsenergie-dichte /Lud03/	91
Bild 48: Belichteter und getemperter Wafer (links) mit Teststrukturen (rechts) für die Geometriebestimmung	93
Bild 49: Mittelwert der Iststegbreite aus 16 Stegen (Sollstegbreite 250 µm) der Struktur Bild 48 rechts	93
Bild 50: Mittelwert der Ätzratenverhältnisse von 16 Stegen	94
Bild 51: REM-Aufnahmen verschieden getemperter Proben (Maßstab 2 µm), Referenz (links), mehrstufiges Temperregime 3 (rechts)	95
Bild 52: Wafer mit Federn nach dem Tempern (links) und nach dem Ätzen (rechts)	96
Bild 53: Prozessschritte zur Bauteilherstellung und -modifizierung	99
Bild 54: Extinktionskoeffizient k_{ext} in Abhängigkeit von der Wellenlänge verschieden belichteter, 1 h bei 500 °C getemperter Proben	102
Bild 55: DTA-Kurven verschieden belichteter und 12 Stunden bei 500 °C getemperter Proben	103
Bild 56: DTA-Kurven verschieden belichteter und 48 Stunden bei 500 °C getemperter Proben	104
Bild 57: REM-Aufnahmen unterschiedlich belichteter, aber gleich getemperter Proben, 60_2_500_1_570 links und 180_2_500_1_570 rechts (Maßstab 1 µm) /Hes04/	106
Bild 58: Biegebruchfestigkeit in Abhängigkeit von der Belichtungsenergie-dichte bei der Zweitbelichtung /Hes04/	108
Bild 59: Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der Belichtung und der Wärmebehandlung unter Hinweis auf die in REM-Bildern gefundenen Kristallgefüge /Hes04/	109

Tabellenverzeichnis

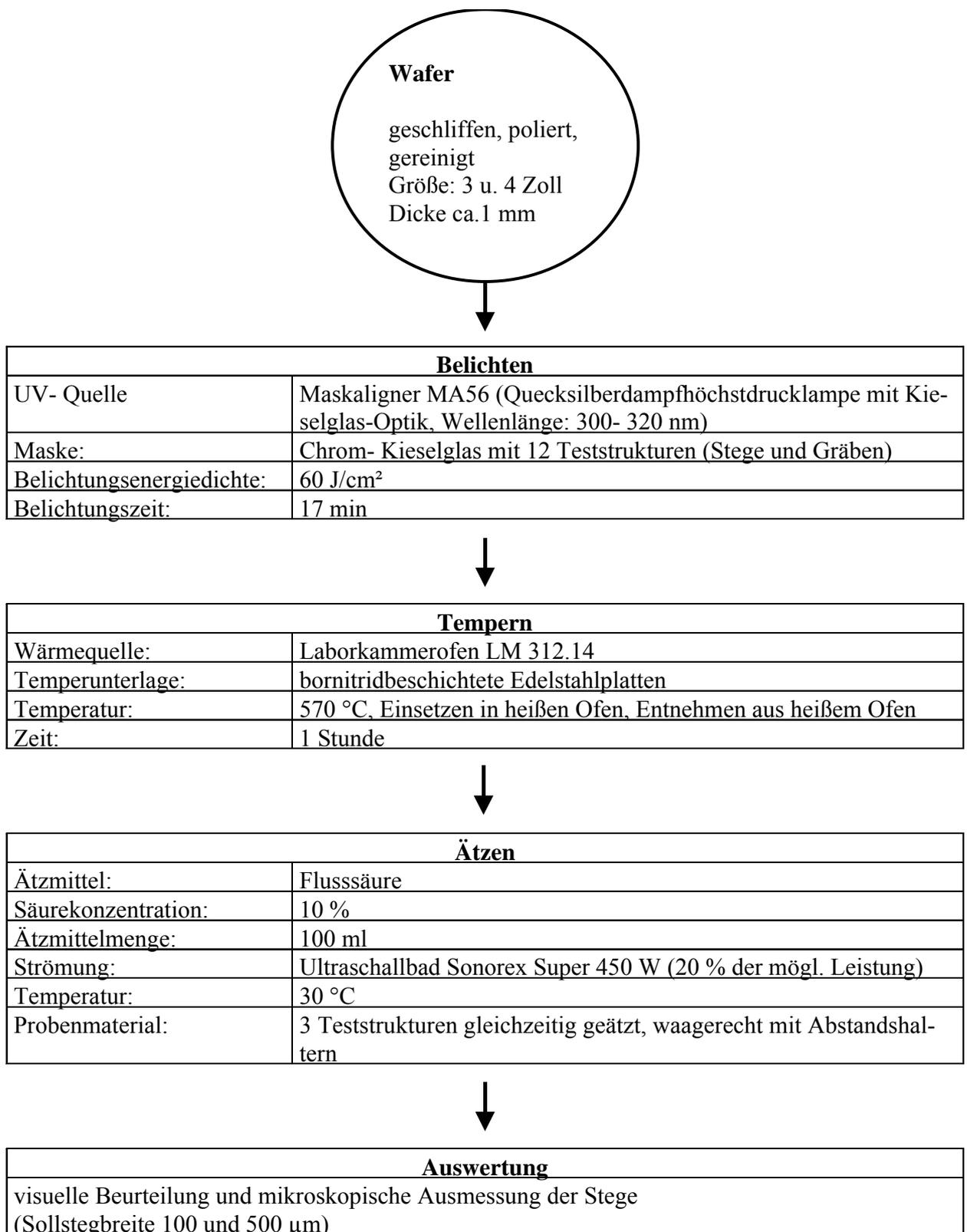
Tabelle 1:	Zusammensetzung verschiedener fotostrukturierbarer Gläser [Masse-%]	8
Tabelle 2:	Ausgewählte Eigenschaften verschiedener fotostrukturierbarer Gläser	9
Tabelle 3:	Maximale Absorptionskoeffizienten und zugehörige Maximumlagen λ_{\max} nach variierter Belichtungsenergie-dichte und Temperatur (1h bei 450 °C und 1h bei 500 °C)	64
Tabelle 4:	Für Probenmitte und -unterseite berechnete Belichtungsenergie-dichten für eine 1 mm dicke Probe	89
Tabelle 5:	Varierte Temperregimes	92
Tabelle 6:	Federstegbreiten nach dem Ätzen	97
Tabelle 7:	E-Moduli unterschiedlich modifizierter Proben /Hes04/	111

Anlage 1: Laborschmelzen

	Rohstoffe					Eigenschaften	
Schmelze	AgNO₃	Ag₂O	CeCl₃ x7H₂O	CeO₂	NaNO₃	optische Transparenz (visuell)	Ätzraten- verhältnis 500 µm Steg
Standardlaborglas FS21							
0	*		*			transparent	16
Ersatz CeCl ₃ x7H ₂ O durch CeO ₂							
1	*			*		transparent	16
Ersatz CeCl ₃ x 7H ₂ O durch CeO ₂ und voller Ersatz Na ₂ CO ₃ durch NaNO ₃							
2	*		*		2,74	transparent	-
3	*			*	2,74	transparent	-
Einsatz von Ag ₂ O und CeO ₂ und variierte Zugabe NaNO ₃							
4		*	*			braun	-
5		*		*	2,74	transparent	-
6		*		*	0,93	transparent	14
7		*		*	1,37	braun	-

Anteile NaNO₃ (2,74= voller Ersatz und 1,37 bzw. 0,93= anteilmäßiger Ersatz)

Anlage 2: Ablaufplan zur Prozessierung der Wafer



Anlage 3: Röntgenspektrum der belichteten und bei 450 und 500 °C jeweils 1 h getemperten Proben im Vergleich zur unbelichteten Probe (Die Kurven der 450 und 500°C-Proben sind um 200- bzw. 400 Einheiten auf der Ordinate nach oben verschoben)

