



Glühen von Quarzglas

R. G. Mace
Application Engineering
GE Quartz Inc.
1. Februar 2000

Zusammenfassung

Wie bei allen glasartigen Materialien können auch bei Quarzglas nach Wärmebehandlungen Spannungen auftreten. Um diese Spannungen zu vermeiden, muss das Glas ordnungsgemäß abgekühlt werden. Das Glühen beruht auf folgenden Prinzipien:

- 1) Erhöhen der Temperatur des Glases bis zum Lösen der Spannungen
- 2) Halten dieser Temperatur, bis der gesamte Glaskörper ein Temperatur-Gleichgewicht erreicht hat
- 3) langsames Abkühlen bis zu einer Temperatur, bei der das Glas fest ist.

Diese Prinzipien sollen im folgenden näher erklärt werden.

Stichwörter: Glühen, Spannungen, oberer Kühlpunkt, unterer Kühlpunkt, Wärmebehandlung

Einleitung

Quarzglas wird in einem weiten Bereich von Anwendungen eingesetzt, die hohe Temperaturen und hohe Reinheit erfordern. Quarzglas ist hier besonders geeignet, da es 1) aus 99,995-prozentigem SiO₂ besteht, 2) bei

Temperaturen bis 1250 °C eingesetzt werden kann und 3) sehr flexibel verformbar ist. Quarz kann mit Diamantwerkzeugen bearbeitet und durch Wärmebehandlung in komplexe Formen gebracht werden. In der Halbleiterindustrie wird Quarz häufig für die Prozesskammern bei der Verarbeitung von Silizium-Wafern verwendet.

Bei der Wärmebehandlung von Quarz können im Werkstück Spannungen entstehen. Wie bei Metallen und anderen glasartigen Materialien werden diese thermischen Spannungen durch Glühen gelöst. Die verschiedenen Stufen des Glühens tragen unterschiedliche Bezeichnungen: Optisches Glühen (die höchste Stufe) bezeichnet einen Glühvorgang, der sämtliche Spannungen beseitigt, die sich auf die Leitung von Lichtwellen auswirken könnten. Industrielles Glühen bezeichnet eine Glühstufe für industrielle Anwendungen. Mechanisches Glühen ist eine Glühstufe, die üblicherweise für Quarz-Produkte in der Halbleiterindustrie eingesetzt wird. Durch das Glühen entstehen Fertigteile mit stabilen Abmessungen, die nicht aufgrund thermischer Spannungen

brechen. Die Prinzipien des Glühens sind unkompliziert. Werden sie jedoch nicht genau befolgt, können Teile während des Gebrauchs brechen. Zum Verständnis der Prinzipien des Glühens ist die Kenntnis grundlegender thermischer Eigenschaften des Glases erforderlich.

Thermische Eigenschaften

Im Zusammenhang mit dem Glühen sind folgende thermische Eigenschaften von Bedeutung: 1) thermischer Ausdehnungskoeffizient, 2) unterer Kühlpunkt und 3) oberer Kühlpunkt.

Thermischer Ausdehnungskoeffizient – wird allgemein als die "Expansion" des Glases bezeichnet. Einfach ausgedrückt: Die meisten Materialien dehnen sich bei Erwärmung aus und kontrahieren bei Abkühlung (ziehen sich zusammen). Diese Eigenschaft ist wichtig, weil nicht alle Materialien

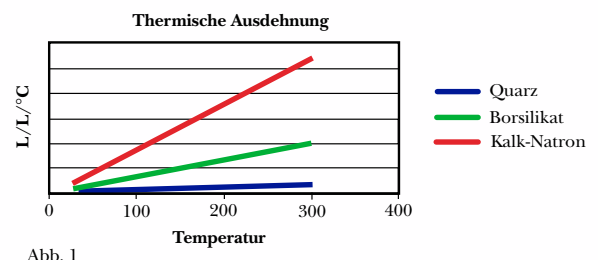


Abb. 1



dieselbe thermische Ausdehnung aufweisen. Abbildung 1 zeigt einen Vergleich der thermischen Ausdehnung verschiedener Glasarten. Die thermische Ausdehnung wird mit der Formel $\Delta L/L/^\circ C$ beschrieben, bezeichnet also die Längenänderung pro Grad Temperaturänderung. Typische Einheiten wären also $in/in/^\circ C$ oder $cm/cm/^\circ C$. Quarzglas zeichnet sich durch einen extrem niedrigen Ausdehnungskoeffizienten aus:

$0,55 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ C$ (20-300°C). Obwohl diese Eigenschaft als Expansion bezeichnet wird, kommt es beim Glühen darauf an, die Kontraktion beim Abkühlen zu kontrollieren.

Viskosität – Ein Maß des Widerstands eines Materialflusses, der Scherspannungen ausgesetzt ist. Da die Werte für die "Fließfähigkeit" sehr große Bereiche umfassen können, wird die Viskositäts-Skala normalerweise logarithmisch dargestellt. Begriffe für die Beschreibung der Viskosität von Glas sind zum Beispiel unterer Kühlpunkt, oberer Kühlpunkt und Erweichungspunkt.

Unterer Kühlpunkt – Die Temperatur, bei der die inneren Spannungen innerhalb eines Zeitraums von vier Stunden deutlich reduziert werden. Dieser Punkt wurde als eine Viskosität von $10^{14.5}$ Poise definiert. Dabei ist 1

Poise = 1 Dyn/cm² s. Bei dieser Viskosität ist das Glas im Wesentlichen fest. Der untere Kühlpunkt von GE 214 / 124 liegt bei 1120 °C.

Oberer Kühlpunkt – Die Temperatur, bei der die inneren Spannungen innerhalb von 15 Minuten weitgehend gelöst werden, entsprechend einer Viskosität von $10^{13.2}$ Poise. Der obere Kühlpunkt liegt für GE 214 / 124 bei 1215 °C. Der obere Kühlpunkt darf nicht mit der zum Glühen benötigten Temperatur (Glühtemperatur) verwechselt werden. Bei den meisten kommerziellen Glasarten liegt die Glühtemperatur 35-40 °C oberhalb des unteren Kühlpunkts. Bei dem elektrisch hergestellten Quarzglas von GE liegt die Glühtemperatur normalerweise bei 1150 °C.

Erweichungspunkt – Die Temperatur, bei der sich Glas unter seinem Eigengewicht verformt, Viskosität ca. $10^{7.6}$ Poise.

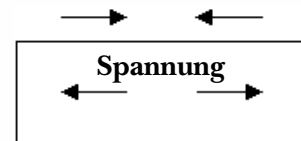


Abb. 2

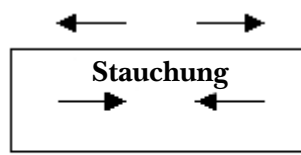


Abb. 3

Der Erweichungspunkt von Quarzglas wird unterschiedlich angegeben: zwischen 1500 und 1680 °C. Dieser Bereich ist auf Unterschiede im Hydroxyl-Gehalt (OH) und geringfügig veränderte Anteile anderer Verunreinigungen zurückzuführen. Der Erweichungspunkt von GE 214 / 124 liegt bei 1683 °C.

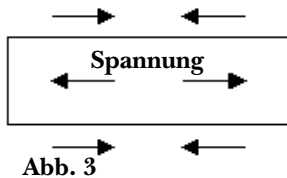
Woher stammen die Spannungen im Quarz?

Das Glühen dient zum Auflösen der Spannungen des Glases. Um die Funktionsweise des Glühens zu verstehen, ist die Kenntnis der Ursachen des Auftretens von Spannungen im Glas erforderlich. Die Spannungen stehen mit der oben beschriebenen thermischen Ausdehnung im Zusammenhang. Hierzu soll das Beispiel einer "dicken" Glasplatte betrachtet werden.

Vorübergehende Spannungen durch Erwärmen und Abkühlen –

Wenn die Platte erwärmt wird, dehnt sie sich aufgrund ihrer thermischen Expansionseigenschaften aus. Da sich zunächst die Oberfläche des Glases erwärmt, dehnt sich diese zuerst aus. Hierdurch entsteht eine Spannung zwischen dem Inneren der Glasplatte und der expandierenden Oberfläche. Während der Ausdehnung der Oberfläche wird diese gestaucht. Abbildung 1 zeigt die gestauchte Oberfläche und das

unter Spannung stehende Innere. Wenn die Glasplatte zu schnell erwärmt wird, kann die Spannung zwischen der Oberfläche und dem Inneren die Bruchgrenze des Glases überschreiten. Allerdings sind die Spannungen durch Erhitzen zeitlich begrenzt. Sobald das Innere der Glasplatte die Temperatur der Oberfläche erreicht, besteht ein Gleichgewicht ohne Spannungen. Das Abkühlen der Platte verläuft entgegengesetzt.



Hierbei zieht sich die Platte wieder zusammen. Die abkühlenden Oberflächen ziehen sich zuerst zusammen, so dass das Innere der Platte gestaucht wird. Auf diese Weise entstehen Spannungen an der Glasoberfläche. Da unter Spannung stehendes Glas verhältnismäßig zerbrechlich ist, ist diese Abkühlung die kritische Phase bei der Wärmebehandlung. Bei zu schnellem Abkühlen können die Spannungen im Zusammenspiel mit Unregelmäßigkeiten der Oberfläche zum Brechen des Glases führen. Diese Spannungen beim Abkühlen sind wiederum zeitlich begrenzt. Wenn die Prinzipien des Glühens allerdings nicht korrekt angewendet werden, können beim Abkühlen dauerhafte Spannungen entstehen.

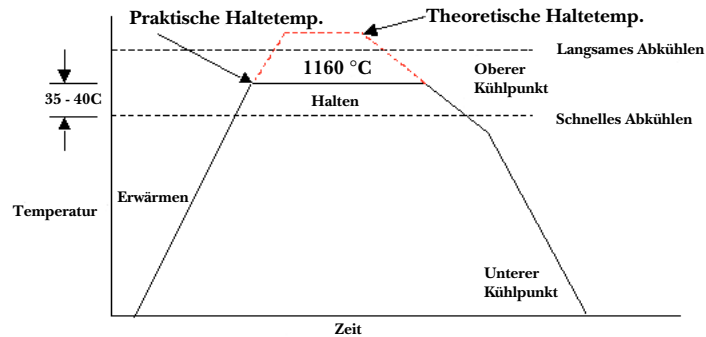


Abb. 4

Dauerhafte Spannungen (Abkühlen über den Übergangsbereich) – Zum Zeitpunkt des Erstarrens des Glases beim Abkühlen können dauerhafte Spannungen entstehen. Dies geschieht im Temperaturbereich zwischen dem oberen und dem unteren Kühlpunkt. Da die Oberfläche zuerst abkühlt, erstarrt diese auch zuerst. Das Innere der Platte ist noch heiß und kontrahiert weiter, bis es ebenfalls erstarrt. Durch diese Kontraktion wird die Oberfläche gestaucht. Wegen der gestauchten Oberfläche steht das Innere des Glases unter Spannung. Hierher rühren dauerhaften Spannungen im Glas. Figur 3 zeigt die Stauchung der Oberfläche und die Spannungen im Inneren. Eine Glasplatte ist ein sehr einfaches Beispiel. In der Praxis werden häufig viel komplexere Werkstücke erwärmt und abgekühlt. Hierbei kann die Abkühlung, die dauerhafte Spannungen hervorruft, sogar innerhalb einzelner Werkstücke variieren. Zum Beispiel können die Innen- und die Außenseite eines Rohres unterschiedlich schnell abkühlen. Dünne

Materialabschnitte kühlen schneller ab als dicke. Dauerhafte Spannungen können durch einen geeigneten Abkühlzyklus oder Ausglühzyklus kontrolliert und minimiert werden.

Ausglühzyklus

Aus dem oben Gesagten wurde deutlich, dass das Abkühlen dauerhafte Spannungen hervorrufen kann. Durch einen angemessenen Ausglühzyklus können diese dauerhaften Spannungen minimiert oder ganz verhindert werden. Das Glas muss also langsam genug abgekühlt werden, um die Entstehung von Spannungen zu verhindern. Beim langsamen Abkühlen kühlen die Oberflächen und das Innere mit derselben Geschwindigkeit ab. Wenn die Oberfläche und das Innere gleichmäßig abkühlen, kontrahieren sie auch gleichmäßig. So können im Werkstück keine durch ungleichmäßige Kontraktion (Stauchung) hervorgerufenen Spannungen entstehen.

Ein Ausglühzyklus besteht aus einer Erwärmungsphase, dem Halten der Temperatur und einer Abkühlphase. Siehe Abbildung 4.



Erwärmungsgeschwindigkeit

Beim Erwärmen wird die Temperatur langsam auf die Haltetemperatur erhöht. Die Geschwindigkeit des Erwärmens stellt nicht den entscheidendsten Aspekt des Ausglühzyklus dar. Sie hängt von dem jeweiligen Glastyp ab. Hierbei ist hauptsächlich ein zu starkes Aufheizen zu vermeiden, das wie oben beschrieben vorübergehende Spannungen hervorruft. Alle Glasarten vertragen während des Erwärmens gewisse vorübergehende Spannungen. Weil beim Erwärmen die Oberfläche gestaucht wird, ist hier ein Brechen des Glases durch vorübergehende Spannungen weniger wahrscheinlich als beim Abkühlen. Aufgrund seiner geringen thermischen Ausdehnung verträgt Quarz besonders schnelle Erwärmungen. Unterschiedliche Glasarten erfordern gegebenenfalls unterschiedliche Erwärmungsgeschwindigkeiten. Diese Unterschiede hängen direkt mit der thermischen Ausdehnung der verschiedenen Glasarten zusammen. Ein Glas mit hoher thermischer Ausdehnung muss langsamer erhitzt werden, wogegen Quarz aufgrund seiner geringen Expansion schneller erhitzt werden kann.

Haltetemperatur

Die Haltetemperatur hängt ebenso stark von der Glasart ab. Hierbei geht es darum, den gesamten Glaskörper gleichmäßig auf der

Glühtemperatur zu halten. Die erwünschte Glüh Temperatur ist die Temperatur, bei der sich das Glas ohne Verformung entspannt. In den meisten Handbüchern wird die theoretische Glühtemperatur als ca. 10 °C über dem oberen Kühlpunkt angegeben. Bei dem elektrisch hergestellten Quarzglas von GE liegt die praktische Glühtemperatur bei etwa 1160 °C (ca. 40 °C über dem unteren Kühlpunkt). Diese Temperatur unterhalb des oberen Kühlpunkts wird angewandt, um Verformungen empfindlicher Teile zu verhindern. Der obere Kühlpunkt hängt von den Viskositätseigenschaften des Quarzes ab. Elektrisch geschmolzenes Quarzglas (GE 214) hat eine höhere Betriebstemperatur als feuergeschmolzenes Quarzglas. Daher weist elektrisch geschmolzenes Quarzglas auch einen höheren oberen Kühlpunkt als feuergeschmolzenes Quarzglas auf. Der Unterschied beträgt ca. 50 °C.

Die Zeit, während der das Produkt bei der Haltetemperatur gehalten werden muss, hängt von der Größe und Art des Produkts im Glühofen ab. Ein dünnwandiges Rohr benötigt z. B. nur eine sehr kurze Haltezeit im Glühofen. Der Erwärmungsprozess und die Erwärmung des Rohres im Glühofen von innen und außen führen dazu, dass der gesamte Quarzkörper schnell die Haltetemperatur erreicht. Ein bearbeitetes Teil mit dicken

Flanschen benötigt hingegen eine längere Zeit, bis der gesamte Körper (Oberflächen und Inneres) die Haltetemperatur aufweist. In der Praxis reichen bei den meisten Werkstücken 30 Minuten bei Haltetemperatur aus.

Praktische Glühtemperatur – In der Praxis verwenden die Hersteller von Quarzkomponenten für die Halbleiterindustrie verschiedene Ausglühzyklen, die sich als praktische Kombination von Zeit und Temperatur erwiesen haben, also die gewünschten Eigenschaften bei den Fertigteilen hervorrufen und auf die Eigenschaften des Glühofens abgestimmt sind. Verschiedene Unternehmen geben beispielsweise die folgenden Haltezeiten und Temperaturen an:

- 1160 °C für 60 bis 120 Minuten, je nach Dicke des Teils,
- 1185 °C für 20 Minuten,
- 1155 °C für 30 Minuten.

Mit diesen Zyklen soll ein mechanisches Glühen von etwa 200 psi erreicht werden (photoelastisch gemessen).

Langsames Abkühlen (für dauerhafte Spannungen entscheidende Phase)

Die Abkühlphase ist der kritischste Teil des Ausglühzyklus. Bei nicht sachgemäßer Abkühlung entstehen dauerhafte Spannungen. Besonders entscheidend ist der Beginn der Abkühlungsphase. In diesem Temperaturbereich, der zwischen der Haltetemperatur und



dem unteren Kühlpunkt liegt, erstarrt das Quarzglas. Wenn das Produkt hier zu schnell abgekühlt wird, entwickeln sich Spannungen. Die Abkühlgeschwindigkeit in diesem Bereich hängt von der Effektivität der Kühlung ab. Wenn beispielsweise die Kühlung nur von einer Seite erfolgt, muss sie langsamer als bei einer Kühlung von beiden Seiten verlaufen. Durch das langsame Abkühlen können alle Teile des Quarzes mit der gleichen Geschwindigkeit abkühlen.

Die folgende Formel für die Ermittlung der Abkühlgeschwindigkeit von Quarz über diesen kritischen langsamen Abkühlbereich wurde auf der Basis der Angaben im "Handbook of Glass Engineering" von E.B. Shand entwickelt.

Die Abkühlgeschwindigkeit basiert auf den folgenden Werten:

Young-Modul (E) = $10,5 \times 10^6$ psi

Thermisches Diffusionsvermögen (K) = $0,0014 \text{ in}^2/\text{s}$

Poissonsche Zahl (n) = 0,17

Thermische Ausdehnung (α) = $0,55 \times 10^{-6} \text{ in/in/}^\circ\text{C}$

Dicke (t) = in

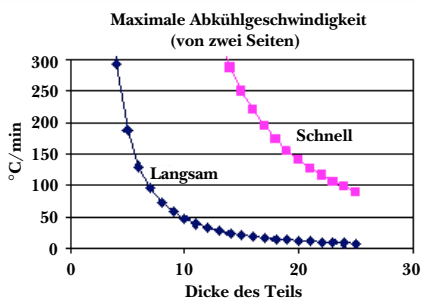
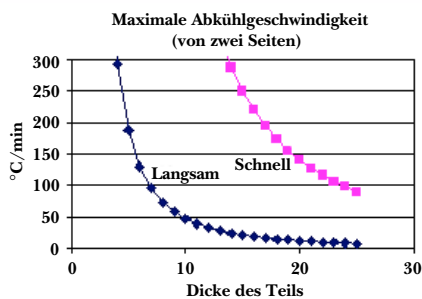
σ = akzeptable Spannung in der Mittelebene

Diese Restspannung bzw. beabsichtigte Spannung kann je nach Anwendung im Bereich von $1,7 \times 10^5$ bis $20,4 \times 10^5$ Pa (25 bis 300 psi) liegen. Generell können Abschnitte von weniger als 1" (2,54 cm) Dicke um bis zu 100°C pro Stunde abgekühlt werden.

$$R_c/s = \frac{24 K \sigma t (1-\nu)}{E \alpha t^2}$$

Die folgenden Diagramme zeigen die verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten für unterschiedlich dicke Teile. Bei der langsamen Abkühlung soll die Spannung auf maximal 25 psi begrenzt werden. Die schnelle Abkühlungskurve führt zu einer maximalen Spannung von 3000 psi. Das erste Diagramm zeigt eine Kühlung von zwei Seiten, das zweite Diagramm eine Kühlung von nur einer Seite.

In der Praxis belaufen sich die Restspannungen nach dem Glühen oder die beabsichtigten Spannungen je nach Anwendung auf 25 bis 300 psi.



Schnelles Abkühlen (nur vorübergehende Spannungen)

Wenn der Quarz auf 10°C unterhalb des unteren Kühlpunkts abgekühlt ist, kann die weitere Abkühlung auf Zimmertemperatur beschleunigt werden. Thermische Spannungen, die durch diese rasche Abkühlung unterhalb des Entlastungspunkts entstehen, sind zeitweise Spannungen, die sich bis zum Erreichen der Zimmertemperatur auflösen.

Spannungsmessung

Bei Zimmertemperatur eingeschlossene Spannungen durch ungleichmäßige Abkühlung können mit Hilfe eines Polarisationsprüfers festgestellt werden. Ein Polarisationsprüfer ist ein Gerät, das polarisiertes Licht zur Überprüfung des Quarzes aussendet. Das polarisierte Licht wird in unter Spannung stehendem Quarzglas im Vergleich zu Glas ohne Spannungen verzögert. Dieses verzögerte Licht erscheint im Polarisationsprüfer in anderer Farbe.

Die Details der Spannungsprüfung können relativ komplex sein und sind nicht Gegenstand dieses Dokuments.

Zusammenfassung

Wegen der geringen thermischen Ausdehnung von Quarzglas vertragen Produkte aus Quarzglas schnelle Temperaturänderungen



(Thermoschock). Durch den geringen Ausdehnungskoeffizienten sind Quarzgegenstände also weniger anfällig gegen thermische Spannungen durch unsachgemäße Abkühlung. Um sicherzustellen, dass die Spannung von Quarzglasprodukten innerhalb akzeptabler Grenzen liegt, müssen hitzebearbeitete Teile geätzt werden. Die Prinzipien des Ätzens können auf verschiedene Weise erreicht werden. Die Hersteller von Quarzglas-Komponenten haben spezielle Ätzprozesse entwickelt, die an die Größe und Form der hergestellten Teile, die zum Ätzen verwendeten Anlagen und die erforderliche Stufe des Ätzens angepasst sind.

Ein Testprozess für Quarzgegenstände aus Quarzglas von GE Quartz ist durch eine über eine Zeit von 30 Minuten gehaltene maximale Temperatur von 1160 °C und ein langsames Abkühlen auf 1050 °C gekennzeichnet.

Literaturverzeichnis

1. E.B. Shand, Glass Engineering Handbook
2. Bob Caldwell, Stress Measurement in Glass
3. N.P. Bansal und R.H. Doremus, Handbook of Glass Properties
4. Gespräche mit verschiedenen Herstellern von Quarz für Halbleiteranwendungen