

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5202959号
(P5202959)

(45) 発行日 平成25年6月5日(2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年2月22日(2013.2.22)

(51) Int.Cl.	F 1
CO3B 20/00 (2006.01)	CO3B 20/00 F
CO3B 8/04 (2006.01)	CO3B 8/04 A
CO3C 3/06 (2006.01)	CO3B 8/04 J
	CO3B 8/04 L
	CO3B 8/04 P

請求項の数 10 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-549589 (P2007-549589)	(73) 特許権者	397068274 コーニング インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 31 コーニング リヴァーフロント ブ ラザ 1
(86) (22) 出願日	平成17年12月28日(2005.12.28)	(74) 代理人	100073184 弁理士 柳田 征史
(65) 公表番号	特表2008-525309 (P2008-525309A)	(74) 代理人	100090468 弁理士 佐久間 剛
(43) 公表日	平成20年7月17日(2008.7.17)	(72) 発明者	ブックバインダー, ダナ シー アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 30 コーニング ティヴィス ロード 2675
(86) 國際出願番号	PCT/US2005/047257		
(87) 國際公開番号	W02006/071936		
(87) 國際公開日	平成18年7月6日(2006.7.6)		
審査請求日	平成20年10月16日(2008.10.16)		
(31) 優先権主張番号	60/640,732		
(32) 優先日	平成16年12月29日(2004.12.29)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	11/148,764		
(32) 優先日	平成17年6月8日(2005.6.8)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高屈折率均一性溶融シリカガラスおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

0.1~1300重量ppmのOH含有量を有する合成シリカガラス材料であって、光軸に垂直な平面内のOH濃度の変動が20重量ppm未満であり、前記光軸に垂直な前記平面に垂直な軸に沿う脈理を有することを特徴とする、合成シリカガラス材料。

【請求項2】

OH濃度の変動が20ppm未満である方向に、5ppm未満の屈折率変動を有することを特徴とする、請求項1に記載の合成シリカガラス材料。

【請求項3】

1×10¹⁵~5×10¹⁸分子/cm³のH₂をさらに含むことを特徴とする、請求項1または2に記載の合成シリカガラス材料。 10

【請求項4】

50重量ppm未満のC1をさらに含むことを特徴とする、請求項1または2に記載の合成シリカガラス材料。

【請求項5】

0.1~1300重量ppmのOH濃度を有する合成ガラス材料の製造方法であって、当該合成ガラス材料において、光軸に垂直な平面内のOH濃度の変動が、20重量ppm未満であり、前記光軸に垂直な前記平面に垂直な軸に沿う脈理が含まれるものにおいて、当該製造方法が、以下の工程：

(i) 高純度シリカスト粒子を提供する工程；

(i i) 前記シリカスート粒子を堆積させて、 $0.20 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ の嵩密度を有する多孔質プリフォームを形成する工程であって、堆積された前記プリフォームは、前記プリフォームの全スート密度の 10 % 未満または 0.1 g/cm^3 未満のいずれか大きい方の局所スート密度変動を示すような局所スート密度均一性を有するものである工程；

(i i i) 必要に応じて前記多孔質プリフォームを精製する工程；および

(i v) 前記プリフォームを稠密シリカの形態に固結する工程；
を有してなることを特徴とする、方法。

【請求項 6】

工程 (i i) において、局所スート密度を均一化するために、スート粒子を提供するバーナーの振動が無作為化されることを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。 10

【請求項 7】

工程 (i v) において、前記プリフォームが、 $1150 \sim 1450$ で、 0.4 / 分未満の温度上昇速度に付されることを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載の方法。

【請求項 8】

工程 (i v) において、前記プリフォームが、ヘリウムまたは He と水との混合物を含む雰囲気中で固結されることを特徴とする、請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

工程 (i) において、前記シリカスート粒子が、ケイ素含有前駆体化合物の火炎加水分解により提供され；

工程 (i i) において、前記プリフォームが、前記スート粒子を回転支持表面に堆積させることにより形成され；かつ 20

工程 (i) および (i i) において、バーナーを介して加水分解火炎に提供される前駆体化合物および O_2 の流量の変化の比が、実質的に一定に保持される；
ことを特徴とする、請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

工程 (i) において、バーナーを介して加水分解火炎に提供される前駆体化合物および O_2 の流量の比が、実質的に一定に保持されることを特徴とする、請求項 5 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶融シリカ材料およびその製造方法に関する。特定的には、本発明は、高屈折率均一性を有する高純度溶融シリカ材料およびその作製方法に関する。本発明は、たとえば、深 UV 領域および真空 UV 領域で動作する用途に使用される光学部材用の高純度合成シリカ材料の製造に有用である。

【背景技術】

【0002】

商業的に実施する場合、レンズ、プリズム、フィルター、フォトマスク、リフレクター、エタロンプレート、およびウインドウのような溶融シリカ光学部材は、典型的には、大型製造炉で製造された溶融シリカのバルクピースから作製される。大型製造炉で製造された溶融シリカのバルクピースは、当技術分野ではブールまたはインゴットとして知られる。プランクは、ブールまたはインゴットから切断され、完成光学部材は、プランクから得られるガラスピースの切断、研磨、および / またはコーティング（ただし、これらに限定されるものではない）を含みうる製造工程を利用してガラスプランクから作製される。これらの光学部材の多くは、約 360 nm 以下の波長を有する紫外光、たとえば、エキシマーレーザービームまたは何らかの他の紫外レーザービームが照射される環境で利用される種々の装置に使用される。光学部材は、高集積回路製造用リソグラフィーレーザー照射装置、レーザー加工装置、医療機器、核融合装置、またはハイパワー紫外レーザービームを使用する何らかの他の装置をはじめとするさまざまな装置に組み込まれる。

【0003】

10

20

30

40

50

レーザーのエネルギーおよびパルスレートが増大するにつれて、そのようなレーザーと組み合わせて使用される光学部材は、増大されたレベルのレーザー線で照射されるようになる。溶融シリカ部材は、優れた光学特性および耐レーザー誘起損傷性を備えているため、そのようなレーザー利用光学系の光学部材に最適な製造原料として広く使用されるようになってきている。

【0004】

レーザー技術は、進歩を遂げて短波長の高エネルギー紫外スペクトル領域で利用されるまでになってきており、その結果、レーザーにより生成される光の周波数の増大（波長の減少）が達成されている。とくに興味深いのは、UVおよび深UV（DUV）および真空UVの波長領域で動作する短波長エキシマーレーザーであり、例としては、約248nm、193nm、157nm、さらにはより短い波長で動作するレーザーが挙げられるが、これに限定されるものではない。エキシマーレーザー系は、マイクロリソグラフィー用途で広く利用されており、短波長化のおかげで、集積回路およびマイクロチップの製造時のフィーチャー解像度ひいては線密度が増大されたので、フィーチャーサイズの低減された回路の製造が可能になっている。短波長化（高周波化）の直接的物理的結果として、個々のフォトンがより高いエネルギーになるので、ビーム中のフォトンエネルギーは高くなる。そのようなエキシマーレーザー系では、溶融シリカ光学素子は、高エネルギーフォトン照射レベルで長期間にわたり照射されるので、光学部材の光学特性の劣化を生じる。

10

【0005】

そのようなレーザー誘起劣化が起こると、光透過レベルの減少、ガラスの変色、屈折率の変化、密度の変化、およびガラスの吸収レベルの増大により、溶融シリカ光学素子の光学特性および性能が悪影響を受けることが知られている。長年にわたり、溶融シリカガラスの耐光学損傷性を改良すべく多くの方法が提案されてきた。火炎加水分解法、CVDストーム再溶融法、プラズマCVD法、水晶粉末電気溶融法のような方法および他の方法により調製された高純度溶融シリカは、程度の差はあれ、レーザー損傷を受けやすいことが一般に知られている。

20

【0006】

そのようなガラスのOH含有量を高レベルに増大させることが、共通して提案されてきた。たとえば、非特許文献1では、欠陥発生率が溶融シリカのOH含有量に依存し、「湿潤」シリカがKrF用途に最適な材料であることが確認されている。特定的には、彼らは、高OH含有量シリカが低OHシリカよりも耐損傷性が大きいことに注目している。

30

【0007】

また、特許文献1およびその関連の特許文献2には、短波長紫外レーザービーム照射による光学的劣化に耐える能力が水素の存在下でOH基含有量に依存することが開示されている。特定的には、これらの参考文献では、低OH含有量を有する高純度シリカガラスについてKrFエキシマーレーザー耐久性が不十分であることがあきらかにされている。したがって、彼らは、少なくとも50ppmのOH含有量を推奨している。同様に、非特許文献2には、酸素火炎加水分解法により高純度四塩化ケイ素から合成されるような750重量ppmまでのOH基を含有する高純度シリカガラスについてKrFエキシマーレーザー線の照射下における蛍光発光挙動および透過率劣化に及ぼす固溶水素の影響が開示されている。

40

【0008】

他の者もまた、溶融シリカの光学的耐久性を増大させる方法を提案している。たとえば、非特許文献3には、水素含浸ガラスが線誘起放射線に耐える傾向があることが開示されている。特許文献3には、電離放射線の影響による着色（ソラリゼーション）を防止すべく、溶融により作製された石英ガラス物品を水素含有雰囲気中約400~1000で加熱する方法が開示されている。同様に、特許文献4には、水素雰囲気中950~1400でガラスを熱処理してから酸素雰囲気中同一温度範囲で熱処理することによりシリカガラスのUV光透過率を改良しうることが開示されている。

【0009】

50

非特許文献 4 には、水素含浸石英ガラスへの照射では、光学的欠陥の形成は抑制されるが、水素含浸により、大量の結合されたヒドロキシルおよびヒドリドが形成され、膨張またはガラスの密度の減少を生じることが示されている。

【 0 0 1 0 】

最近、特許文献 5 には、耐 U V レーザー光劣化性を改良すべく、特定の水素濃度および屈折率が達成されるように溶融シリカ部材の処理プロセスと組成操作との複雑な併用により、光学的劣化の発生を防止する方法が開示された。そのような U V 照射下では、溶融シリカの網状構造中のケイ素と酸素との間のいくつかの化学結合が全体的に破壊され、次に、他の構造と再結合して、対象領域において溶融シリカの局所密度が増大されかつ局所屈折率が増大されることが示唆される。

10

【 0 0 1 1 】

つい最近、アラウジヨ (Araujo) らに付与された特許文献 6 には、248 nm のレーザー波長で 10^7 パルス (350 mJ/cm^2 / パルス) までの高い耐光学損傷性を有する高純度溶融シリカおよびそのようなガラスの製造方法が開示された。アラウジヨ (Araujo) らの特許文献に開示された組成物は、少なくとも 50 ppm の OH を含み、かつ 1×10^{18} 分子 / cm^3 超の H_2 濃度を有する。

【 0 0 1 2 】

以上の提案された方法は、215 および 260 nm に誘起される吸収を減少させるのに少なくとも部分的には有効であるが、エキシマーレーザーの長時間照射により生じる放射線誘起緻密化に起因する光学損傷に対処するための提案は、ほとんどもしくはまったくなされてない。また、半導体産業が、集積回路チップおよび他の製品を製造するうえでエキシマーレーザーおよびそのエネルギーを透過する材料に依存していること、さらには、線幅および必要な入射光波長の減少ならびに得られるレーザーエネルギーレベルの増大に対する絶え間ない要求が存在することを考慮に入れると、溶融シリカ材料の要件は、はるかに厳しいものとなる。したがって、さらに改良された溶融シリカガラス、特定的には、入射光エネルギーに対してできるかぎり不活性である、したがって、紫外レーザー線の長時間照射時に光学損傷に対して増大された耐性を呈する、とくに、193 および 248 nm のエキシマーレーザーにより生成される U V 線の長時間照射に伴う光学損傷に対して耐性を呈する、溶融シリカ材料に対する必要性が継続して存在する。

20

【 0 0 1 3 】

精密光学デバイスおよび精密光学用途の光路内の素子に使用される溶融シリカ材料は、高い屈折率均一性を有することが重要である。しかしながら、残念なことに、溶融シリカ材料の製造方法に依存して、光路に沿った方向または光路を横切る方向に材料の屈折率変動を生じる傾向がある。変動は、高周波および / または低周波で存在しうる。高周波屈折率変動の典型的な形態は、脈理である。光軸に垂直な方向の光学部材中の不規則かつ予測不能な屈折率変動は、とくに有害であり望ましくない。したがって、溶融シリカ材料の製造時、屈折率均一性を改良する対策をとらなければならない

30

先行技術において、製造される溶融シリカガラスプールの屈折率均一性を改良すべく、種々の方法の開示および提案がなされてきた。たとえば、特許文献 7 には、溶融シリカプール中にアルミニウムをドープすることにより軸方向の屈折率均一性を改良しうることが開示されている。特許文献 8 には、バーナーとストート捕集表面との間の距離を実質的に一定に保持して炉内で製造される溶融シリカプールの軸方向の屈折率均一性を向上させる改良された炉設計が開示されている。屈折率均一性に加えて他の光学特性および物理特性を改良すべく、ストート捕集表面振動法のような他の方法が開示され、溶融シリカプールの商業生産で使用してきた。

40

【 0 0 1 4 】

しかしながら、これらの方法はすべて、特許文献 7 の図 1 に例示された直接堆積炉による溶融シリカプールの製造との関連で採用された。直接堆積炉では、製造または提供されたシリカストート粒子は、捕集表面上に高温で捕集され、そこで固結されて透明溶融シリカプールを形成する。したがって、この溶融シリカ製造方法では、ストート粒子の堆積および

50

固結ガラスの形成は、単一炉により単一工程で行われる。

【0015】

溶融シリカガラス体の他の形成方法は、2工程プロセスを含む。第1に、シリカスト粒子を形成してストーント捕集表面上に堆積させることにより、多孔質シリカ体を形成する。第2の工程では、オプションのさらなる処理の後、高温で焼結させることにより、多孔質シリカ体を透明ガラス体の形態に固結させる。この方法では、屈折率均一性の制御に関連する特有の問題が発生した。たとえば、光軸を横切る方向の平面内屈折率は、許容できないレベルで変動する可能性があることが見出された。

【特許文献1】米国特許第5,086,352号明細書

10

【特許文献2】米国特許第5,325,230号明細書

【特許文献3】特開昭40-10228号抄録文

【特許文献4】特開昭39-23850号抄録文

【特許文献5】米国特許第5,410,428号明細書

【特許文献6】米国特許第5,616,159号明細書

【特許文献7】米国特許出願公開第2003/0,139,277A1号明細書

【特許文献8】米国特許第6,698,248号明細書

【非特許文献1】エッシャー, G. C. (Escher, G. C.)著, 市販溶融シリカのKrFレーザー誘起色中心(KrF Laser Induced Color Centers In Commercial Fused Silicas), SPIE, 第998巻, エキシマービーム用途(Excimer Beam Applications), 30-37頁(1988年)

20

【非特許文献2】ヤマガタ, S. (Yamagata, S.)著, シリカガラスのエキシマーレーザー耐久性の改良(Improvement of Excimer Laser Durability of Silica Glass), 日本材料研究学会会報(Transactions of the Materials Research Society of Japan), 第8巻, 82-96頁(1992年)

【非特許文献3】フェイル, S. P. (Faile, S. P.), およびロイ, D. M. (Roy, D. M.)著, 水素含浸耐放射線性ガラスにおける色中心破壊の機構(Mechanism of Color Center Destruction in Hydrogen Impregnated Radiation Resistant Glasses), 材料研究誌(Materials Research Bull.), 第5巻, 385-390頁(1970年)

30

【非特許文献4】シェルビー, J. E. (Shelby, J. E.)著, 水素含浸石英ガラスにおける照射効果(Radiation Effects in Hydrogen-impregnated Vitreous Silica), 応用物理誌(J. Applied Physics), 第50巻, 第5号, 3702-06頁(1979年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

したがって、高純度合成溶融シリカ材料の改良された製造方法および改良された光学的性能を有するそのような材料に対する必要性が存在する。本発明は、この必要性を満たす。

40

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明の一態様によれば、重量基準で0.1~1300 ppmのOH含有量を有する合成シリカガラス材料が提供される。ここで、その軸に垂直な平面を横切って測定したときに、OH濃度の変動は、重量基準で20 ppm未満、好ましくは10 ppm未満、より好ましくは5 ppm未満、さらに好ましくは2 ppm未満である。望ましくは、軸に垂直な平面内で測定したときに、材料は、10 ppm未満、好ましくは5 ppm未満、より好ましくは2 ppm未満、最も好ましくは1 ppm未満の屈折率変動を有する。本発明に係る

50

合成ガラス材料の一実施形態では、材料は、軸に沿って脈理を含む。そのような脈理は、好ましくは、この段落の以上に記載の軸に垂直な平面に本質的に平行である。それらの異なる脈理層中では、平均のOH濃度および屈折率は、許容範囲内でわずかに異なりうる。

【0018】

本発明に係るシリカガラス材料の一実施形態では、ガラスはさらに、 $1 \times 10^{-15} \sim 5 \times 10^{-8}$ 分子 / cm^3 の H_2 を含有する。本発明に係るガラス材料の好ましい実施形態では、材料は、重量基準で 50 ppm 未満、好ましくは 10 ppm 未満の塩素を含む。好ましくは、本発明に係るシリカガラス材料は、10 ppb 未満のアルカリ金属、アルカリ土類金属、および遷移金属を含む。好ましくは、本発明に係るシリカガラス材料は、800 ~ 1200 の仮想温度、および 50 未満、好ましくは 10 未満の仮想温度変動を有する。好ましくは、本発明に係るシリカガラス材料は、2 nm / cm 未満、好ましくは 1 nm / cm 未満、さらに好ましくは 0.5 nm / cm 未満、最も好ましくは 0.2 nm / cm 未満の複屈折率レベルを有する。好ましくは、本発明に係るシリカガラス材料は、本質的に酸素欠乏中心を含まない。本発明に係るシリカガラス材料の好ましい実施形態では、ガラスはさらに、フッ素を含む。ガラス中の望ましいフッ素濃度範囲は、重量基準で 1 ~ 5000 ppm、好ましくは 1 ~ 2000 ppm である。好ましくは、本発明に係る合成シリカガラスは、193 nm において、少なくとも 99.65% / cm、より好ましくは少なくとも 99.70% / cm、さらに好ましくは少なくとも 99.75% / cm、最も好ましくは少なくとも 99.80% / cm の内部透過率を有する。

【0019】

本発明の第 2 の態様は、以上に記載の本発明に係る合成シリカガラス材料で作製された光学ガラス部材である。この部材は、材料の軸に平行に光軸を有し、ガラス材料は、材料の軸に垂直に、20 ppm 未満、好ましくは 10 ppm 未満、最も好ましくは 5 ppm 未満の OH 濃度の変動を有する。好ましくは、本発明に係る光学ガラス部材は、光軸に沿って、少なくとも 99.65% / cm、より好ましくは少なくとも 99.70% / cm、さらに好ましくは少なくとも 99.75% / cm、最も好ましくは少なくとも 99.80% / cm の内部透過率を有する。

【0020】

本発明の第 3 の態様によれば、重量基準で 0.1 ~ 1300 ppm の OH 濃度を有する合成シリカガラス材料の製造方法が提供される。ここで、その軸に垂直な平面を横切って測定したときに、OH 濃度の変動は、重量基準で 20 ppm 未満、好ましくは 10 ppm 未満、最も好ましくは 5 ppm 未満である。この方法は、以下の工程：

(i) 高純度シリカスト粒子を提供する工程；

(ii) 0.2 ~ 1.6 g / cm^3 の嵩密度を有するシリカスト粒子から多孔質プリフォームを形成する工程であって、プリフォームは、高い局所スト密度均一性を有するものである工程；

(iii) 必要に応じて多孔質プリフォームを精製する工程；および

(iv) プリフォームを緻密シリカガラスの形態に固結する工程；
を含む。

【0021】

本発明に係る方法の好ましい実施形態では、工程 (ii) において、形成された多孔質ストプリフォームは、0.25 ~ 1.0 の g / cm^3 の嵩密度を有する。好ましくは、工程 (ii) において、ストプリフォームは、平面を横切って測定したときに、プリフォームの平均嵩密度の局所密度変動が 20 % 未満である。好ましくは、工程 (i) において、少なくとも 1 種のケイ素含有前駆体化合物の火炎加水分解により、シリカスト粒子が提供され、工程 (ii) において、ストを回転支持表面に堆積させることにより、シリカストプリフォームが形成される。ここで、工程 (i) および (ii) において、バーナーを介して加水分解火炎に提供される前駆体化合物および O_2 の流量の変化率の比は、流量が実質的に同時に安定化する前、ストレイダウの初期段階中、実質的に一定に保持される。本発明に係る方法のとくに好ましい実施形態では、工程 (i) において、ケ

10

20

30

40

50

イ素含有前駆体化合物の火炎加水分解により、シリカストート粒子が提供され、工程 (i i) において、ストートを回転支持表面に堆積させることにより、シリカストートプリフォームが提供される。ここで、工程 (i) および (i i) において、加水分解火炎に提供される前駆体化合物および O_2 の流量の比は、流量が実質的に同時に安定化する前、ストレイダウンの初期段階中、実質的に一定に保持される。

【0022】

好ましい実施形態では、工程 (i) において、少なくとも 1 台のバーナーを介してケイ素含有前駆体化合物を火炎加水分解することにより、ストート粒子が提供され、工程 (i i) において、ストート粒子を回転支持表面上に堆積させることにより、ストートプリフォームが形成される。ここで、支持表面上に堆積されたストートが高い局所ストート密度均一性を有するように、バーナーの位置は、支持表面に対してパターン状に振動させる。好ましくは、パターンは、半無作為または無作為である。

【0023】

本発明に係る方法の好ましい実施形態では、工程 (i v) において、プリフォームは、1000 ~ 1600 で 0.4 / 分未満の温度上昇速度に付される。より好ましくは、工程 (i v) において、プリフォームは、1150 ~ 1450 で 0.2 / 分未満の温度上昇速度に付される。好ましくは、工程 (i v) において、プリフォームは、最初に、少なくとも 1 時間にわたり 1150 ~ 1300 の温度で恒温に保持され、その後、最終緻密化に付される。より好ましくは、工程 (i v) において、プリフォームは、最初に、5 時間超ただし 200 時間未満にわたり 1150 ~ 1300 で恒温に保持される。好ましくは、工程 (i v) において、プリフォームは、ヘリウムおよび水、またはヘリウム、水、および O_2 を含む雰囲気中で、固結される。

【0024】

本発明に係る高純度溶融シリカガラス材料は、次の利点を有する：(I) 光軸に垂直な方向の屈折率均一性が高い、したがって、開口面積が大きい；(II) 約 250 nm 未満のような短波長における透過率が高い；および (III) 複屈折率が低い；(IV) 酸素欠乏吸収中心が低レベルであるかまたは実質的にまったく存在しない；ならびに (V) 高エネルギー UV レーザー照射を受けたときのレーザー誘起波面歪みが少ない。したがって、本発明に係るシリカガラスは、深 UV 領域および真空 UV 領域のマイクロリソグラフィー用途で使用される光学部材の製造にとくに有用である。

【0025】

高純度合成溶融シリカ材料を製造するための本発明に係る方法は、極高温における固結ガラスの高コストで複雑な機械的均一化工程を必要としない。本方法は、制御が比較的容易である。本方法では、非常に高い歩留りが得られ、異なる運転間の整合性を達成しうる。

【0026】

本発明の第 4 の態様は、0.20 ~ 1.6 g / cm³ の嵩密度と高い局所ストート密度均一性とを有するシリカストートプリフォームである。ストートプリフォームの好ましい実施形態では、それは、プリフォームの全ストート密度の 10 % 未満または 0.1 g / cm³ 未満（いざれか大きい方）の局所ストート密度変動を有する。好ましくは、本発明に係るシリカストートプリフォームは、0.25 ~ 1.0 g / cm³ の全嵩密度を有する。好ましくは、本発明に係るシリカストートプリフォームは、50 重量 ppm 未満の C1 を有する。好ましくは、本発明に係るシリカストートプリフォームは、10 ppb 未満のアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、および遷移金属元素を含む。より好ましくは、本発明に係るシリカストートプリフォームは、1 ppb 未満のアルカリ土類金属および遷移金属を含む。

【0027】

本発明のさらなる特徴および利点を以下の詳細な説明に示すが、部分的には、当業者であればその説明からすぐにわかるか、または本明細書に記載の説明および特許請求の範囲ならびに添付の図面に記載されるように本発明を実施すればわかるであろう。

【0028】

10

20

30

40

50

当然のことながら、以上の一般的な説明および以下の詳細な説明は、本発明の单なる例示にすぎず、特許請求された本発明の性質および特徴が理解されるように全体像または枠組みを提供することを目的としたものである。

【0029】

添付の図面は、本発明がさらに理解されるように含まれており、本明細書に組み入れられてその一部を構成する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

本明細書中で使用する場合、「屈折率の変動」または「屈折率変動」または「 n 」という用語は、約 633 nm (He - Ne レーザー) において干渉法を用いて所定の方向に沿ってガラス材料またはガラス光学部材の光軸に垂直な平面内で測定したときの屈折率の最大変動を意味する（以下に示されるようにティルトおよびピストンの影響を取り除く）。当業者により一般に実施されているように、特定の方向に沿った屈折率変動を考察する場合、ティルトおよびピストンの影響は取り除かれる。したがって、本出願の目的の範囲内では、特定の方向（たとえば、OVD 法を用いて作製されたサンプルの半径方向）に沿った屈折率変動には、ティルトまたはピストンの影響は含まれない。以下に示されるように、典型的には、ガラス光学部材、ガラスプランク、またはガラス材料ピースの光軸は、大きい開口面積を有するガラス部材を得るために、測定された屈折率不均一性が最小になる平面（断面）に垂直になるように選択される。本発明の図面の図 1 は、 x y z 直交座標系で示された本発明に係る材料のピースまたはプランクを模式的に示している。プランク 101 は、光軸 z を有する。軸 z に垂直な平面 x 0 y は、プランクの断面が得られるようにプランク 101 と交差する。屈折率均一性を測定する場合、取り出されるサンプル（たとえば、図 1 に示されるサンプル 103）は、均一な厚さを有する。断面を横切って測定した場合、ティルトおよびピストンの影響を取り除いた所望の方向（たとえば、OVD 法を用いて作製されたサンプルの半径方向または図 1 に示される x 方向）の屈折率変動は、5 ppm 未満、好ましくは 2 ppm 未満、より好ましくは 1 ppm 未満である。望ましくは、ティルトおよびピストンの影響を取り除いて独立して測定された x 方向および y 方向の両方向の屈折率変動は、5 ppm 未満、好ましくは 2 ppm 未満、より好ましくは 1 ppm 未満である。

【0031】

ガラスの複屈折率は、当技術分野で十分に確立された方法に従って、たとえば、とくに複屈折率を測定するように設計された市販の装置を用いて、633 nm (He - Ne レーザー) において偏光計により測定される。

【0032】

ガラス中の - OH、重量 ppm 単位の OH 量、ガラス中の OH 濃度の変動、およびガラスの仮想温度のようなパラメーターは、典型的には、ガラスの赤外透過率の測定から誘導可能である。興味深い波長領域は、2 ~ 5 μm (5000 cm⁻¹ ~ 2000 cm⁻¹ の周波数範囲) である。FT - IR (フーリエ変換赤外) 分光計または分散型赤外分光光度計のいずれかの従来型赤外分光光度計が利用可能である。高空間分解能測定の場合、たとえば、OH 濃度の変動を調べる場合、当技術分野で公知のように追加の装置を使用することが可能である。

【0033】

OH 基は、溶融シリカ中では、2.72 μm (3676 cm⁻¹)、2.21 μm (4525 cm⁻¹)、および 1.38 μm (7246 cm⁻¹) の近傍に特性吸収バンドを有する。H₂ 種は、溶融シリカ中では、2.38 μm (4135 cm⁻¹) に吸収バンドを有する。

【0034】

パラメーター - OH は、ガラスマトリックス中のヒドロキシル (OH) の相対線吸収係数または単位経路長あたりの吸収として定義される。それは、次式を用いて計算される：

10

20

30

40

50

【数1】

$$\beta - \text{OH} = \frac{1}{t} \log \frac{T_{\text{ref}}}{T_{\text{OH}}}$$

【0035】

式中: $T_{\text{ref}} = 4000 \text{ cm}^{-1}$ のような非吸収波長における基準位置でのサンプルの透過率、 $T_{\text{OH}} = \text{OH}$ 吸収ピーク (シリカでは約 3676 cm^{-1}) におけるサンプルの透過率、および $t = \text{サンプルの厚さ (mm)}$ 。この値は、ヒドロキシル濃度に正比例する。

10

【0036】

$\text{mol} \cdot \text{リットル}^{-1}$ 単位の OH 濃度 c は、ベール・ランベルトの法則

$$A = \cdot c \cdot b$$

から誘導される。式中、吸光度 $A = \log (T_{\text{ref}} / T_{\text{OH}})$ 、 \cdot は、リットル $\cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 単位のモル吸光率であり、 c は、 $\text{mol} \cdot \text{リットル}^{-1}$ 単位の濃度であり、そして b は、 cm 単位の経路長 (サンプル厚さ) である。

【0037】

$$c (\text{mol} \cdot \text{リットル}^{-1}) = A / (\cdot b)$$

したがって、重量 ppm 単位の OH の濃度は、ガラスの密度および OH の分子量データを用いて、 $\text{mol} \cdot \text{リットル}^{-1}$ 単位の c から計算可能である。特定の波長における高純度シリカガラスの定数 \cdot は、先行技術により取得可能である。

20

【0038】

仮想温度とは、凍結ガラス構造が平衡状態にあるときの温度のことである。Si-O-Si 結合角は、仮想温度の関数である。Si-O-Si 種の赤外吸収の波長または周波数は、結合角によって異なる。したがって、赤外吸収を用いれば、近似的な仮想温度を決定することができる。仮想温度と吸収周波数との経験的関係は、アガルバル (Agarwal) ら著、シリカガラスの仮想温度を決定するための単純な IR 分光法 (A simple IR spectroscopic method for determining fictive temperature of silica glasses)、非結晶性固体誌 (Journal of Non-crystalline Solids)、第 185 卷 (1995 年)、191 頁のような先行技術に与えられている。ラマン散乱を用いても、歪んだ環構造に関連付けられるシリカ欠陥の散乱周波数から仮想温度を決定することが可能である。

30

【0039】

溶融シリカ中の格子間分子 H_2 を測定するための好ましい方法は、ラマン散乱である。ラマン分光測定法は、E E V 電荷結合素子 (CCD) 検出器を備えたホリバ・ジョバンイボン社 (HORIBA Jobin Yvon Inc.) 製の T 64000 分光計を用いて得られる。分子 $/ \text{cm}^3$ 単位の水素分子濃度は、 4135 cm^{-1} における水素分子散乱ピークから検出される強度 (I_{4135}) と 800 cm^{-1} におけるシリカ散乱ピークの強度 (I_{800}) との比、すなわち、レーザーラマンスペクトルの I_{4135} / I_{800} から得た (V. S. コチムチェンコ (V. S. Khotimchenko) ら著、応用分光学 (Príkladnoi Spektroskopii)、第 46 卷 (第 6 号)、987-997 頁 (1986 年) を参照されたい)。より詳細には、バックグラウンドに対して一次もしくは二次のあてはめを用いてピーク下領域を積分することにより、ピークの強度を求めた。本方法の検出限界が 1×10^{-6} 分子 $/ \text{cm}^3$ であることに注目されたい。

40

【0040】

絶対 -OH 値は、以上に記載の FTIR 法により得られる。測定は、典型的には、約 1 mm の厚さの非常に薄いガラスピースを介して行われる。OH 濃度の変動とは、断面内の特定の方向で測定された OH 濃度の値の差を意味する。特定の方向に沿った OH 濃度の

50

変動を考察する場合、以上の屈折率変動の定義のときと同様に、直線的变化の影響は取り除かれる。本出願におけるOH濃度の変動は、データの一次あてはめ曲線からの測定データの最大偏差として定義される。OVD法を用いて作製された円柱状ガラスの場合、半径方向のOH濃度の変動の計算式は、近似的に以下のように表すことが可能である。OH濃度の測定用のサンプルは、図1中の103として模式的に示される。

【0041】

N個のデータ点を含有するデータ集合の場合、任意の半径方向位置 r_i では、ヒドロキシル濃度は、 OH_i により与えられる。ここで、 $i = 1, 2, 3, \dots, N-1, N$ 。データ集合は、以下の形の一次関数にあてはめることが可能である：

$$(OH)_{fit,i} = m r_i + c \quad [1]$$

ここで、パラメータ m および c は、次の関係式を用いて推定される：

【数2】

$$m = \frac{\left[\sum_{i=1}^N OH_i \sum_{i=1}^N r_i - N \sum_{i=1}^N OH_i r_i \right]}{\left[\left(\sum_{i=1}^N r_i \right)^2 - N \sum_{i=1}^N r_i^2 \right]} \quad [2]$$

【数3】

$$c = \frac{\left[\sum_{i=1}^N OH_i - m \sum_{i=1}^N r_i \right]}{N} \quad [3]$$

【0042】

次に、以上の関係式（最小二乗あてはめ）を用いて、以下の関係式により一次あてはめ曲線からのデータの最大偏差を推定する：

$$(OH)_{max} = max [abs(OH_i - m r_i - c)] \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad [4]$$

ガラスサンプルの光軸に垂直な断面内の所与の方向に沿ったOH濃度変動を計算する同方法は、必要な変更を加えれば、任意のガラスプランクに対して使用可能である。たとえば、引き続き図1のサンプル103を例にとると、平面 \times Oyに平行な断面内のx座標の関数としての（軸 \times の方向に沿った）OH濃度変動は、測定OH濃度データの以上の最小二乗あてはめを用いる計算可能である。望ましくは、軸 \times およびyの両方向に沿って独立して測定されたOH濃度変動は、20 ppm未満、好ましくは10 ppm未満、さらに好ましくは5 ppm未満、さらに好ましくは3 ppm未満、最も好ましくは1 ppm未満である。

【0043】

ガラス材料またはそれから作製されたプランクもしくは光学部材の仮想温度の変動は、材料のバルク全体にわたり測定された値の変動である。

【0044】

本発明におけるClおよびFの濃度は、当技術分野で利用可能な従来のマイクロプローブ技術を用いて測定される。本発明におけるNa、K、および他の金属の濃度は、当技術分野で利用可能な従来のICP/MS技術を用いて測定される。Clおよびフッ素の濃度は、典型的には、重量ppmに換算して考察される。金属の濃度は、通常、重量ppbに換算して記述される。

【0045】

本出願では、O₂/H₂OまたはH₂O/O₂は、O₂もしくはH₂Oまたはそれらのさまざまな割合の混合物を意味する。

10

20

30

40

50

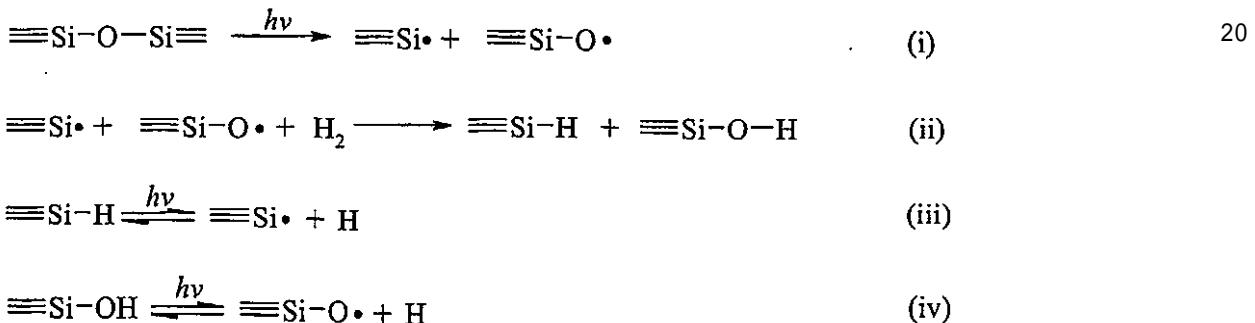
【0046】

本明細書中で使用される局所スート密度とは、スートプリフォームの所与の領域の小さい閉体積内のスートプリフォームの嵩密度を意味する。スート粒子が所与の小体積内に稠密に充填されるほど、局所密度は高くなり、したがって、体積内の気孔率は低くなる。本発明の目的では、高い局所スート密度均一性とは、0.2 mm にわたる距離に関して、製造された固結ガラスの光軸に垂直な平面内で測定したときの最大および最小の局所スート密度の差が、スートプリフォームの全スート嵩密度の 20% 未満または 0.2 g / cm³ 未満（いずれか大きい方）であることを意味する。好ましくは、0.2 mm にわたる距離に関して、最大および最小の局所スート密度の差は、スートプリフォームの全スート嵩密度の 10% 未満または 0.1 g / cm³ 未満（いずれか大きい方）である。より好ましくは、0.2 mm にわたる距離に関して、最大および最小の局所スート密度の差は、スートプリフォームの全スート嵩密度の 10% 未満である。

【0047】

高純度溶融シリカ材料の光学的挙動のレーザー誘起変化は、広範に研究されてきた。なんら特定の理論により拘束されるものではないが、KrF (248 nm) および ArF (193 nm) ハイパワーパルスレーザーのフォトンのような高エネルギー光子を受けたときにシリカ材料内で以下の光反応が起こりうると考えられる：

【化1】



【0048】

以上の反応の模式図にて、Si-O・および Si・は、色中心である。Si・は、約 215 に吸収ピークを有し、したがって、193 nm におけるレーザー誘起吸収に関する。これらの反応は、誘導吸収（透過損失）、密度変化、屈折率変化（光屈折）、さらには応力複屈折を引き起こしうると考えられる。誘起される密度変化および屈折率変化は、レーザー誘起波面歪み（LIWFD）と共に寄与する。そのような LIWFD は、波面の遅れ（膨張）および/または進み（圧縮）でありうる。LIWFD は、レーザー線のフルエンスおよびパルス数に依存することが観測されている。ステッパーレンズや UV スキャナーのような高精度光学系の製造業者にとって、そのような圧縮および/または膨張（とくに非線形または予測不能である場合）ならびにレーザー誘起透過損失は、きわめて望ましくない。

【0049】

現在までのところ、光学用途で使用される高純度合成溶融シリカ材料を製造するために、2つの主要な方法が使用される。それらは、スートツーガラス法およびダイレクトツーガラス法である。スートツーガラス法では、シリカスート粒子を炉内で生成し、そしてたとえば外付け気相堆積（OVD）または気相軸付け堆積（VAD）などにより回転表面上に堆積させて多孔質スートプリフォームを形成する。続いて、透明固結高純度溶融シリカ材料を形成するために、スートプリフォームを焼結温度で固結させる。この方法は、光ファイバープリフォームの製造に広く使用してきた。ダイレクトツーガラス法は、通常、火炎加水分解などによりスートツーガラス法の温度よりも高い温度でシリカスート粒子を形成することを含み、スート粒子は、in situ で溶融シリカ材料に固結されるような高温（たとえば約 1650）で、通常はスート粒子が生成されるのと同一の炉内で、

10

30

40

50

回転テーブルの表面上に堆積される。

【0050】

ダイレクトツーガラス法の利点の1つは、比較的高い均一性で大きい溶融シリカプールを製造しうる点であり、そのため、ステッパーレンズのように大型の光学系で使用される大型のプランクを製造することが可能である。ダイレクトツーガラス法では所望の組成および光学特性を有するプールを生成すべく多くの重要な（しばしば絡み合った）プロセス変数を変化させることが困難であるため、現在では、最終製品の特性を変更すべくプロセス条件を意図的に調整しうるストーツーガラス材料を用いて高純度合成シリカガラスを製造することに関心が向けられるようになってきている。

【0051】

高純度合成溶融シリカ材料を製造するためのストーツーガラス法については、これまでに先行技術で記載されてきた。たとえば、米国特許出願公開第2003/0115905号明細書には、 $0.1 \times 10^{16} \sim 4.0 \times 10^{16}$ 分子 / cm^3 の範囲内の H_2 含有量、125 ~ 450 重量 ppm の範囲内の OH 含有量、 5×10^{16} 分子 / cm^3 未満の SiH 基含有量、および 2 ppm 未満の屈折率不均一性を有する溶融シリカプランクが開示されている。この参考文献では、ストーツーガラス法が少なくとも部分的に利用されたことが開示されている。しかしながら、目標の製品を得るために焼結後の均一化処理が必要であることは、この参考文献から明らかである。均一化処理は、特別な均一化装置を用いて 2000 までおよび 2000 超の極高温で固結ガラスの加熱および回転を行うことを必要とする。そのような加熱および回転については、たとえば、欧州特許出願公開第EPA1 673 888 に記載されている。したがって、米国特許出願公開第2003/0115905号に準拠して焼結直後（ただし均一化処理の前）に調製されたシリカガラスは、多くの対象用途に必要とされる所要の組成および / または屈折率均一性を有していないことは明らかである。しかしながら、以上で述べたように、そのような高温の加熱および回転は、特殊な装置の使用を必要とし、非常に複雑であり、かなり運転コストがかかる。

【0052】

驚くべきことに、本発明者らは、固結ガラスの焼結後の均一化処理を必要とすることなくストーツーガラス法を用いて高純度合成溶融シリカ材料を製造した。合成シリカガラスは、組成要件および特性要件、とくに、ガラスの光軸に垂直な平面内の屈折率均一性要件を備える。合成シリカガラス材料自体は、本発明の第1の態様を構成する。本発明に係るシリカガラスは、材料の光軸に垂直な平面内で測定したときに、20 ppm 未満、好ましくは 10 ppm 未満、最も好ましくは 5 ppm 未満の OH 濃度変動を有することが特徴である。ガラスは、塩素、フッ素、および他のドーパントでドープ可能である。望ましくは、そのような他のドーパントは、OH 濃度変動が以上に記載の要件を満たす平面と同一の平面内に実質的に均一に分布する。そのような平面内の組成の均一性の結果として、本発明に係るガラスは、同一平面内で高い屈折率均一性を有する。望ましくは、同一平面内の n は、5 ppm 未満、好ましくは 2 ppm 未満、より好ましくは 1 ppm 未満である。

【0053】

適正量の H_2 の存在は、ガラス中の酸素欠乏中心の形成の抑制ならびにレーザー誘起吸収および LIWFD の減少を行うように機能しうるので、本発明に係るガラスのいくつかの実施形態では、シリカガラスは、 $1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{18}$ 分子 / cm^3 の量で H_2 を含む。

【0054】

塩素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、および遷移金属の存在はすべて、193 nm における透過損失をもたらす。したがって、ガラス中の塩素レベルを 50 ppm 未満に制御し、かつアルカリ金属、アルカリ土類金属、および遷移金属の量をすべて、10 ppb 未満、好ましくは 1 ppb 未満に制御することが望ましい。

【0055】

ガラス内で 193 nm におけるレイリー散乱、複屈折、および屈折率均一性をさらに減

10

20

30

40

50

少させるために、本発明に係るガラス材料は、800～1200の低い仮想温度を有することが望ましい。また、ガラス中の局所密度変動を最小限に抑えるために、本発明に係るガラスは、50未満、好ましくは10未満の仮想温度変動を有することが望ましい。

【0056】

本発明の第2の態様は、本発明に係るシリカガラス材料で作製された光学ガラス部材である。この部材は、本発明に係る材料の軸に平行な光軸を有し、それに垂直な平面内のOH濃度変動は、20重量ppm未満である。望ましくは、本発明に係る光学ガラス部材は、193nmにおいて、99.65%/cm超、好ましくは99.70%/cm超、より好ましくは99.75%/cm超、最も好ましくは99.80%/cm超の内部透過率を有する。

【0057】

本発明の第3の態様は、新規なストートツーガラス法に関する。本方法の工程(i)において、典型的には、ケイ素前駆体化合物の火炎加水分解プロセスにより、ストート粒子が提供される。O₂と共に燃焼する水素、CH₄などの火炎中に、SiCl₄や有機ケイ素化合物(たとえばOMCTS(オクタメチルシクロテトラシロキサン))などのケイ素前駆体化合物を導入することが可能であり、それにより、シリカストートが形成される。工程(i)は、プラズマ支援であります。工程(ii)において、典型的な外付け気相堆積(OVD)法または気相軸付け堆積(VAD)法のときのように、支持コアケイン上またはマンドレル上にシリカストートを堆積させて多孔質体を形成することが可能である。マンドレルを使用する場合、通常、堆積後にそれを除去して中空円筒状多孔質ストート体を形成し、その後、工程(iv)における固結に付す。多孔質ストート体は、工程(iv)としてまたはオプションの事前の精製を併用して固結可能である。他の選択肢として、「溶融シリカガラスおよびドープ溶融シリカガラスの製造方法」という名称のハーディナ(Hardina)に付与された米国特許第6,606,883号明細書(その内容は、参考になるので、参照により本明細書に組み入れられるものとする)の教示に従って、ストートプリフォームを形成することが可能である。この特許文献によれば、平面表面上にシリカストート粒子を堆積させることにより、フラットな多孔質シリカストートプリフォームを形成することが可能である。本出願では、このプリフォーム堆積法をこれ以降で「平面堆積」と記す。有利には、より均一なストートプリフォーム体を製造しうるよう、平面堆積表面の回転および振動を行う。

【0058】

使用する堆積法のいかんにかかわらず、工程(ii)で作製されるプリフォームの局所ストート密度は、十分に均一であることが重要である。本発明の多くの実施例および比較例と関連させて以下に論じられるように、固結前のプリフォームの初期局所ストート密度は、最終組成均一性、特定的には固結ガラス中のOH濃度均一性を決定する重要な因子の1つである。したがって、本発明では、プリフォームの0.2mmにわたる距離に関する局所ストート密度変動は、全ストートプリフォームの全嵩密度の20%未満または0.2g/cm³未満(いずれか大きい方)であることが必要とされる。好ましくは、プリフォームの0.2mmにわたる距離に関する局所ストート密度変動は、全ストートプリフォームの全嵩密度の10%未満または0.1g/cm³未満(いずれか大きい方)である。高い初期局所ストート密度均一性を得るために、一方法として、本発明に係る方法の工程(i)および(ii)において、バーナーの振動の無作為化または半無作為化を行う。これについては、本発明の実施例および比較例と関連させて以下でさらに説明する。ストート堆積の均一性を改良するために使用しうる技術、ストラテジー、および装置は、たとえば、アボット(Abbott)に付与された米国特許第5,211,732号の明細書(その内容は、参考になるので、参照により本明細書に組み入れられるものとする)に開示されている。

【0059】

バーナーを介して供給される前駆体化合物およびO₂の流量の比の急激な変化は、最終固結ガラスにおいて望ましくない局所ストート密度変動および脈理をもたらす可能性がある。

10

20

30

40

50

ことが見出された。したがって、好ましくは、工程(i)において、ケイ素含有前駆体化合物の火炎加水分解により、シリカスト粒子が提供され、工程(ii)において、スト粒子を回転支持表面に堆積させることにより、ストプリフォームが形成される。ここで、工程(i)および(ii)において、ストレイダウンの初期段階でバーナーを介して加水分解火炎に提供される前駆体化合物およびO₂の流量の変化率の比は、それらが実質的に同時に安定化する前、前駆体化合物およびO₂が増加する時、実質的に一定に保持される。通常、火炎加水分解プロセスのストレイダウンの初期段階では、ケイ素前駆体化合物(「SPC」)およびO₂の流量は、徐々に、理想的には時間に対してほぼ直線的に、増大する。ケイ素前駆体化合物およびO₂の流量の変化率は、以下のように表現することが可能である：

10

【数4】

$$CRF_{SPC} = \frac{dF_{SPC}}{dt} \quad (1)$$

$$CRF_{O_2} = \frac{dF_{O_2}}{dt} \quad (2)$$

【0060】

式中、F_{SPC}およびF_{O₂}は、それぞれ、ケイ素前駆体化合物およびO₂の流量であり、tは時間であり、そしてCRF_{SPC}およびCRF_{O₂}は、それぞれ、ケイ素前駆体化合物およびO₂の流量の変化率である。したがって、流量の変化率の比(R_c)は、以下のようになる：

20

【数5】

$$R_c = \frac{CRF_{SPC}}{CRF_{O_2}} \quad (3)$$

【0061】

したがって、本発明に係る方法のこの好ましい実施形態では、ケイ素前駆体化合物およびO₂の流量が増大する時、それらが本質的に同時に安定化する前、ストレイダウンの初期段階で、R_cは本質的には一定に保持される。「本質的には一定」とは、R_cの変動が5%未満、好ましくは3%未満、より好ましくは1%未満であることを意味する。本発明に係る方法の他の好ましい実施形態では、加水分解火炎に提供される前駆体化合物およびO₂の流量の比は、実質的に一定に保持され、これは、以下のように表現される：

30

【数6】

$$\frac{d \frac{F_{SPC}}{F_{O_2}}}{dt} = 0 \quad (4)$$

40

【0062】

好ましい実施形態では、工程(i)において、少なくとも1台のバーナーを介してケイ素含有前駆体化合物を火炎加水分解することにより、スト粒子が提供され、工程(ii)において、スト粒子を回転支持表面上に堆積させることにより、ストプリフォームが形成される。ここで、支持表面上に堆積されたストが高い局所スト密度均一性を有するように、バーナーの位置は、支持表面に対してパターン状に振動させる。好ましくは、パターンは、半無作為または無作為である。実施例と関連させて以下に記載されるように、OV D法では図12に示されるようなバーナー振動により、望ましくないレベルの局所スト密度変動を生じることが判明した。しかしながら、図17に示されるような半無作為化振動パターンでは、はるかにより良好な局所スト密度が得られるので、固結ガラ

50

ス中のOH濃度均一性は改良される。本出願において本明細書中で使用する場合、「半無作為化パターンまたは無作為化パターン」という用語は、ストート堆積表面に対するバーナーの移動の1サイクル(たとえば、図17の移動回数1~45)で有意な支持表面の異なる領域におけるバーナーの滞留時間および通過時間が本質的に均一になるのに十分な程度に無作為である振動パターンを意味する。

【0063】

ストートプリフォームの精製は、塩素処理などのような当技術分野で公知の方法を用いて実施可能である。SiCl₄のような塩素含有ケイ素前駆体化合物を用いてプリフォームを形成する場合または塩素を用いてプリフォームを精製する場合、固結前にプリフォームから塩素を除去することが望まれることもある。塩素除去は、O₂、H₂O、フッ素含有化合物、Br含有化合物など、ならびにそれらの相溶性混合物および組合せ(ただし、これらに限定されるものではない)をはじめとするさまざまなタイプの気体を用いて、実施可能である。

【0064】

固結(焼結)工程(in)は、通常、ヘリウムおよび/またはアルゴンのような不活性ガスの存在下で行われる。比較的高いOH濃度、たとえば、50ppm超のOH濃度を有するシリカガラスを得るために、H₂Oの存在下でストートプリフォームを固結することが望ましい。以下で論述されように、シリカガラス中の最終OH濃度は、部分的には、固結雰囲気中のH₂Oの分圧により決定される。H₂、O₂、フッ素含有化合物などの他の気体の存在下で固結を行いうることが除外されるものではない。

【0065】

多孔質ガラスプリフォームの固結の後、凝縮ガラスを水素の存在下の処理にさらに付すことが可能であり、この場合、H₂分子は、所望のレベルまでガラス体中に充填される。

【0066】

プリフォームが固結される炉の温度-時間プロファイルは、固結ガラスの品質にきわめて重要である。温度上昇速度は、固結ガラスの最終組成プロファイルを制御するための重要なプロセス手段である。1200のような低すぎる温度で固結することは、理論上可能であるとはいえるが、ガラスを完全に固結するのに時間がかかりすぎるので、一般的には、実用的ではない。温度が高いほど、固結は、より迅速になる。たとえば、1650では、ダイレクトツーガラス炉内で製造されるストート粒子は、溶融シリカガラスの状態にin situで固結される。しかしながら、以下の考察から明らかのように、固結(焼結)時、温度上昇速度が速すぎると、ガラス中に温度勾配を生じる傾向があるので、ストートプリフォーム中に組成勾配を生じたり、プリフォーム中のさまざまな領域で異なる焼結速度を生じたりして、結果的に、組成勾配を引き起こす。組成勾配は、通常、固結ガラス中に屈折率変動を引き起こす。低い温度上昇速度では、ストートプリフォーム全体にわたる温度勾配およびプリフォームと雰囲気との間の温度勾配は、生じにくくなるかまたはたとえ存在したとしても小さいので、雰囲気は、プリフォーム全体にわたりストート粒子と平衡状態になる。このことは、ストートプリフォーム中にH₂Oを一様に分布させるうえでとくに重要である。以下に論じられるように、ストートプリフォーム中のH₂Oの一様分布は、固結ガラス中のOH濃度均一性に重要である。

【0067】

したがって、プリフォームを1600までのそのような高い温度まで昇温するのであれば、1000~1600において0.4/分未満の温度上昇速度を保持することが望ましい。好ましくは、1150~1450において、温度上昇速度は、0.2/分未満に保持される。さらに望ましくは、固結ガラス中の高い組成均一性を得るために、最終緻密化前に1150~1300においてプリフォームを最初に恒温で少なくとも1時間保持する。好ましくは、プリフォームは、5時間超(ただし200時間未満)の時間にわたり1150~1300の温度で恒温に保持される。

【0068】

本発明者らは、焼結後の均一化工程を用いることなくストートツーガラス法により溶融シ

10

20

30

40

50

リカガラスサンプル物質を調製した。これらのサンプルは、光ファイバープリフォームを製造するために慣例的に使用されてきた外付け気相堆積(OVD)法を用いて形成された。したがって、火炎加水分解により生成されたシリカスト粒子をコアガラスケイン上に堆積させた。堆積後、マンドレルを除去して多孔質ストープリフォームを形成し、続いて、これを固結炉内で固結させて中空円筒形状を有する溶融シリカガラスにした。図2は、10 ppm未満のOHを有して調製されたサンプルのうちの1つの半径方向塩素プロファイル(マイクロプローブによる)を示している。この図に明確に示されるように、マンドレルの表面からの距離が長くなるほど、固結ガラス中の塩素濃度は低くなる。図3は、図2と同一のサンプルの半径方向断面(すなわち、円筒状プリフォームの軸に垂直な断面)内で測定された屈折率変化と塩素濃度との相関を示す図である。この図は、屈折率変動が塩素濃度変動に依存することを明確に示している。図4は、5 ppm未満の塩素濃度を有する他のサンプルの半径方向OH濃度プロファイル(FT-IRによる)を示している。このサンプルでは、マンドレルの表面からの距離が長くなるほど、固結ガラス中のOH濃度が低くなる。図5は、図4と同一のサンプルについて半径方向断面内で測定された半径方向OH濃度と屈折率変動との相関を示している。屈折率変動がOH濃度変動に依存することは、この図から明らかである。これらのサンプルを調べることから、本発明者らは、屈折率均一性が組成均一性に大きく依存することを突き止めた。特定的には、低い塩素濃度を有する固結シリカガラスでは、断面内のOH濃度の均一性は、屈折率均一性を決定する重要な組成因子である。

【0069】

溶融シリカガラス中に存在する水は、一般的には、-OH(Si-OH)の形態をとる。本発明者らは、かなり多くの精巧にデザインされた実験を行うことから、ストート堆積工程およびプリフォーム固結工程でプロセス条件を注意深く制御することにより、固結ガラス中の高いOH濃度均一性を達成しうることを見出した。固結ガラス中のOH濃度均一性を決定する2つの最も重要な因子は、堆積されたストートプリフォーム中の局所ストート密度変動および固結工程における熱履歴である。一般的にいえば、ストートプリフォーム中の高い局所ストート密度均一性は、固結ガラス中の高い屈折率均一性を取得する必要条件である。緩速な温度上昇速度、好ましくは、固結工程の特定の温度ゾーンにおけるストートプリフォームの恒温処理は、固結ガラス中の均一OH濃度をもたらす。

【0070】

固結ガラス中のOH濃度均一性に及ぼす温度上昇速度の影響を調べるために、一連のストートプリフォームをさまざまな速度で焼結し、得られた溶融シリカガラスのOH濃度変動を測定した。プリフォームは、ヘリウムのみまたはヘリウム/H₂O混合物の雰囲気中で焼結させた。図6は、4つのサンプル(サンプル番号6.1、6.2、6.3、および6.4)の半径方向OH濃度プロファイルの結果を示している。サンプル番号6.1、6.2、6.3、および6.4は、それぞれ、0.19、0.50、2.2、および3.0/分で固結させた。この図から、焼結時の温度上昇速度を緩速化することにより、サンプルを横切る半径方向OH濃度が有意に平坦化されることは明らかである。図7は、異なる方法でデータをプロットして図6のデータを示したものである。この場合、水平軸は、焼結時の温度上昇速度を表し、鉛直軸は、サンプルの半径を横切るOH濃度の最大差を表している。このプロットは、ヘリウムのみまたはヘリウム/H₂O混合物の雰囲気中での焼結時に種々の温度上昇速度下で固結された複数のSiO₂ストートプリフォームサンプルのデータを含有する。このプロットから、焼結時の温度上昇速度は、サンプルを横切るOH濃度プロファイル(したがって屈折率)を制御する主要なプロセス手段であることが確認される。この試験はOH濃度プロファイルのみに関するものであるが、C1、Fなどのような他の組成プロファイルについても同様に焼結時の温度上昇速度を制御することにより制御可能であると適切に推論される。

【0071】

図8は、5つの異なるシリカ物品(サンプル番号8.1、8.2、8.3、8.4、および8.5)に対する時間-温度炉プロファイル固結条件を示している。プランクは、ヘ

10

20

30

40

50

リウムのみまたはヘリウム / H_2O 混合物の雰囲気で焼結させた。固結ガラスサンプルは、FTIRにより分析した。得られた半径方向OH濃度変動プロファイルは、以下に示されるとおりである：

サンプル番号 8.1 : 107 ppm
 サンプル番号 8.2 : 117 ppm
 サンプル番号 8.3 : 58 ppm
 サンプル番号 8.4 : 75 ppm
 サンプル番号 8.5 : 11 ppm

図6および7に示されるより少ないサンプルの場合と同様に、この場合のデータでも、
 10 とくに1200超で、焼結時の温度上昇速度を減少させることにより、半径方向OH均一性が改良されることが明確に示される。そのほか、ある時間にわたり1300にストートを保持することにより、半径方向均一性がさらに改良され、しかもこの1300での保持が、1300超で徐々に変化させるよりも決定的に重要であることが判明した。さらに、1275における恒温保持が半径方向OH均一性をさらに改良することが判明した。なんら特定の理論により拘束されるものではないが、これらの改良は、シリカストートが焼結の臨界期にシリカ物品の半径方向距離を横切って均一な温度および H_2O 濃度に到達した結果であると考えられる。また、すべてのドーパントの濃度が均一に分布するよう²⁰ にすると、ドーパント(OH、Cl、F)濃度に依存して、最適温度プロファイルが変化すると予想される。

【0072】

本発明者らはまた、固結ガラス中の半径方向OH濃度プロファイルに及ぼす局所ストート密度変動の影響を調べた。

【0073】

図9は、0.19 / 分の速度で焼結させたストートプリフォームサンプルの半径方向OH濃度プロファイルおよび初期半径方向ストート密度の結果を示している。焼結時の SiO_2 ストート収縮の結果としてOH濃度と初期ストート密度との直接的な比較を行うために、水平軸は、正規化半径方向距離でプロットされている。初期ストートサンプルは、厚さ50mmであり、固結ストート(ガラス)サンプルは、厚さ27mmであった。上側の曲線は、OH濃度曲線であり、下側の曲線は、局所ストート密度を示している。ストートプリフォームの内縁から出発して、ストート密度は減少し、焼結 SiO_2 ガラス中の得られたOHは増大することが、データから明らかである。次に、ストート密度が増大するにつれて、焼結ガラス中のOH濃度プロファイルは減少することがわかる。また、初期ストート密度がより平坦になるにつれて、焼結ガラス中の得られたOH濃度プロファイルは、より均一になる。ストート密度は、 SiO_2 堆積時の $CH_4 / O_2 / SiCl_4$ (またはOMCTS)比およびプロセス中のいずれかの時間点でバーナーが留まる滞留時間を変化させることにより制御された。米国特許第5,211,732号明細書に教示されるように、滞留時間が長くなるほど、基板の温度が高くなり、 $CH_4 + O_2 / SiCl_4$ (またはOMCTS)流量が多くなる、堆積されるストート密度は増大する。なんら特定の理論により拘束されるものではないが、本発明者らは、局所ストート密度に対するOH濃度のこの依存性が次のように説明されると考えている。すなわち、ストート密度は、ストート表面積に反比例し；ガラスに組み込まれるOHは、初期ストート表面積および固結炉雰囲気中の H_2O 分圧に比例する。ストートプリフォーム中のストート粒子の周囲の H_2O 濃度が焼結時に均一でありかつ焼結雰囲気中の H_2O と平衡状態にあると仮定すると、焼結雰囲気中の所与の H_2O 濃度において、ストート表面積が大きくなるほど(したがってプリフォーム中の局所ストート密度が小さくなるほど)、固結ガラス中に組み込まれるOHの濃度は、高くなる。

【0074】

図10は、0.19 / 分の温度上昇速度で焼結させた他のシリカストートプリフォームサンプルに対する類似のプロットを示している。ゼロ正規化半径方向距離(サンプルの内部)から出発して、初期ストート密度は、かなり平坦であることがわかり、対応するOH濃度プロファイルもまた、かなり平坦である。ストート密度が急激に増大するとき、得られる

10

20

30

40

50

O H濃度プロファイルは、低下することがわかり、逆に、ストート密度が減少するとき、対応するO H濃度プロファイルは、増大する。図10の点線矢印を参照されたい。ストート密度がわずかに減少する半径方向傾きを有するとき、O H濃度プロファイルが最も平坦であることに留意されたい。なんら特定の理論により拘束されるものではないが、これは、非平衡状態で、すなわち、あまりにも急速に、SiO₂ストートが焼結されるためと考えられる。したがって、最も平坦なO H濃度プロファイルを得るには、ストート密度の初期均一性は、サンプルを横切って均一な焼結速度と共にできるかぎり平坦でなければならない。他の可能性としては、わずかに減少する半径方向密度ストートプロファイルを用いて、より急速な焼結速度を補償しうることが挙げられる。これは、図10の外側のほぼ25%部分に見られる。

10

【0075】

図11は、第3(サンプル番号11.1)および第4(サンプル番号11.2)のシリカサンプルに対するストート密度プロットを示している。標準対照(サンプル番号11.1)は、密度の周期的振動パターンを有することがわかる。この周期性は、図12に示されるようなバーナー振動パターンに基づいてストート堆積時にバーナーがストート/基板を不均一に加熱するストートレイダウン工程の結果である(同様に、米国特許第5,211,732号明細書を参照されたい)。このタイプの周期性のバーナーパターンは、ストート堆積プロセス用のコンピュータープログラムの作成を容易にすべく形成されたものである。ストート嵩密度が急激に増大するとき、この固結ストートで得られるO H濃度プロファイルは、低下することがわかり(図13)、逆に、ストート密度が減少するとき、対応するO H濃度プロファイルは、増大する。この問題を解決するために、サンプル番号11.2に対するバーナー振動パターンを半無作為化した。ストート密度の結果を図11に示す。その結果は、はるかに無作為であることがわかった。このより均一なストート嵩密度は、図13に見られる固結ガラス中のはるかに均一なO H濃度プロファイルをもたらした。

20

【0076】

図14は、部分焼結ストートおよび焼結先端の厚さ1mmの断面半径方向切片の写真を示している。右側のサンプルでは、標準的ストートレイダウンパターンを使用し；左側のサンプルでは、新しい半無作為化ストートレイダウンパターンを使用した。半無作為化振動の結果として、より良好なO H均一性ひいては脈理の最小化が達成される。

30

【0077】

図15は、ストートツーガラス法により作製されたシリカサンプルの干渉解析結果を示している。収差は、ストートレイダウンプロセス時のOMCTS/O₂比の急激な変化の結果であることが判明した。その理由は、とくに、レイダウンの初期段階でOMCTSおよびO₂の流量が安定化する時刻が同期しなかったことにあり；これが原因で、この時点で急速なストート密度変化が起こり、固結ガラス中の示差的O H濃度プロファイルを生じた。

【0078】

図16は、ストートツーガラス法により作製されたシリカサンプルのザイゴ(Zygō)干渉解析結果である。図15のサンプルに示される収差は、ストートレイダウンプロセスのこの工程でOMCTS/O₂比がより良好にマッチングしたことから、70%減少した。特定的には、この実施例では、OMCTSおよびO₂の流量が、ストートレイダウンの初期段階で同時に安定化した。また、このおかげで、この時点の急速なストート密度変化が低減され、それにより、固結ガラス中のより均一なO H濃度プロファイルが改良されるに至った。

40

【0079】

当業者には自明なことであろうが、本発明の範囲および精神から逸脱することなく、本発明に種々の修正および変更を加えることが可能である。したがって、本発明は、添付の特許請求およびその等価物の範囲内に入るかぎり本発明の修正形態および変更形態を包含するものとみなされる。

【図面の簡単な説明】

【0080】

50

【図1】図1は、x y z直交座標系で示されたシリカガラス材料のピースまたはプランクの概略図である。

【図2】図2は、ストツーガラス法を用いて作製された10 ppm未満のOHを有する初期溶融シリカガラスサンプルの半径方向塩素濃度プロファイルを示す図である。

【図3】図3は、図2の溶融シリカガラスサンプルにおける塩素濃度変動と屈折率変動との相関を示す図である。

【図4】図4は、ストツーガラス法を用いて作製された5 ppm未満の塩素を有する溶融シリカガラスサンプルの半径方向OH濃度プロファイルを示す図である。

【図5】図5は、図4の溶融シリカガラスサンプルにおけるOH濃度変動と屈折率変動との相関を示す図である。

【図6】図6は、ストツーガラス法を用いて種々の温度上昇速度で焼結させて作製された4つの溶融シリカガラスサンプルの半径方向OH濃度プロファイルを示す図である。

【図7】図7は、(a)ストツーガラス法を用いて種々の昇温速度で焼結させて作製された複数の溶融シリカガラスサンプルのOH濃度変動と(b)そのようなガラスサンプルの焼結時の温度上昇速度との相関を示す図である。

【図8】図8は、固結炉中の時間的温度プロファイルを示す図であり、このうち4つのシリカストリーフォームが固結された。

【図9】図9は、固結シリカガラスサンプルの半径方向OH濃度プロファイルと焼結前のそのストリーフォームの局所ストリーデンシティプロファイルとを示す図である。

【図10】図10は、他の固結シリカガラスサンプルの半径方向OH濃度プロファイルと焼結前のそのストリーフォームの局所ストリーデンシティプロファイルとを示す図である。

【図11】図11は、異なるバーナー振動パターンを用いて作製された2つのシリカストリーフォームの半径方向局所密度プロファイルを示す図である。

【図12】図12は、図11のサンプル番号11.1に対するバーナー振動パターンを示す図である。

【図13】図13は、図11に示されるサンプル番号11.1および11.2の2つのストリーフォームの固結ガラスサンプルのOH濃度プロファイルを示す図である。

【図14】図14は、異なるバーナー振動パターンを用いて作製された2つのサンプルの部分焼結ストリートおよび焼結先端の厚さ1mmの断面半径方向切片を比較した写真である。

【図15】図15は、ストツーガラス法により作製された溶融シリカサンプルのザイゴ(Zyg)干渉解析結果である。

【図16】図16は、図15に示されるサンプルよりもはるかに均一なOH濃度プロファイルを有するストツーガラス法により作製された溶融シリカサンプルのザイゴ(Zyg)干渉解析結果である。

【図17】図17は、本発明に係る方法に基づく半無作為化バーナー振動パターンを示す図である。

【図1】

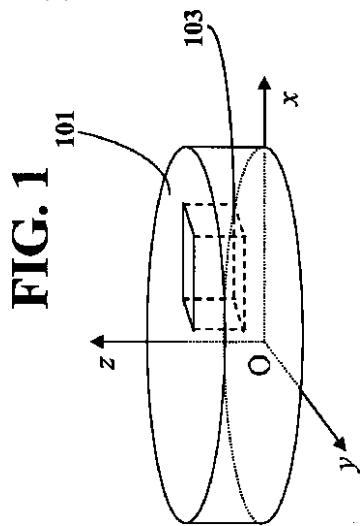
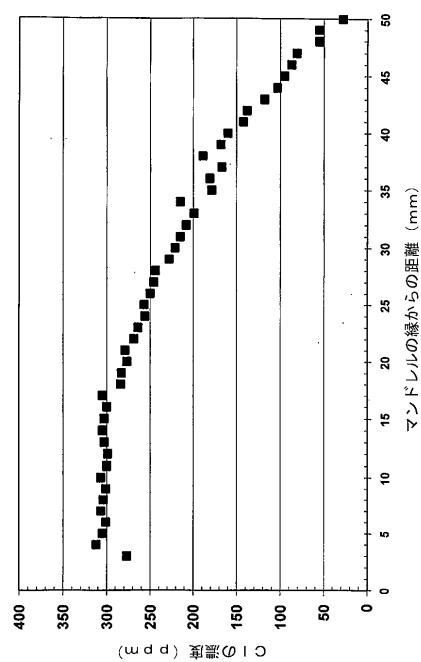
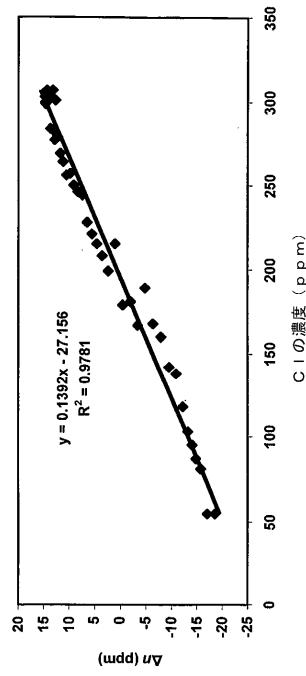


FIG. 1

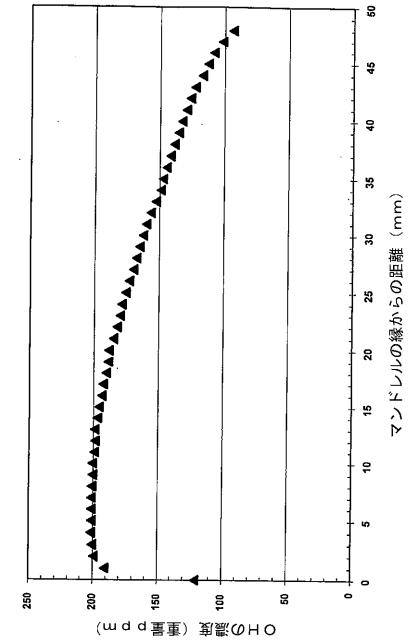
【図2】



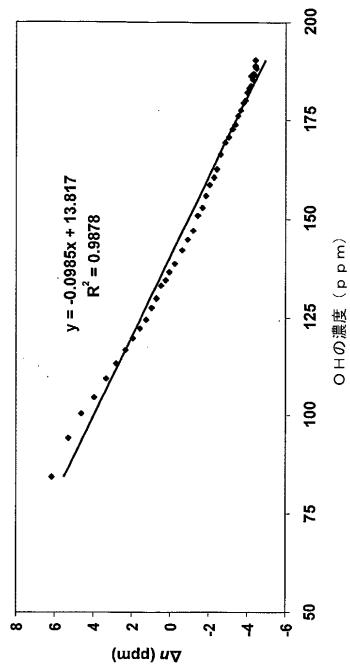
【図3】



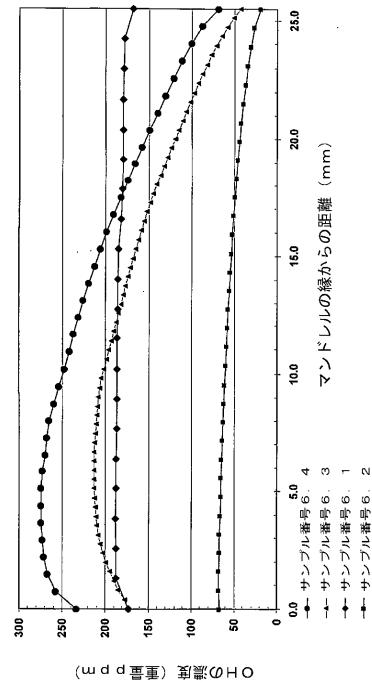
【図4】



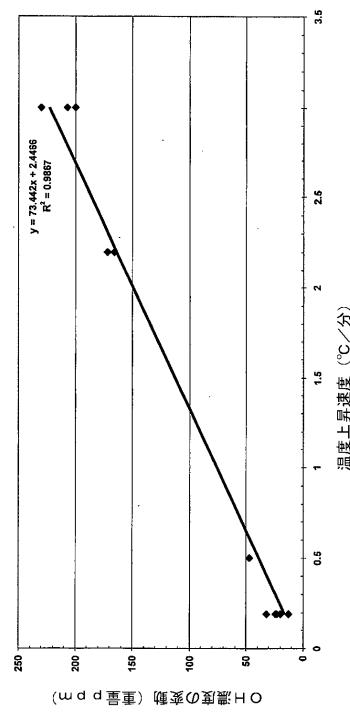
【図5】



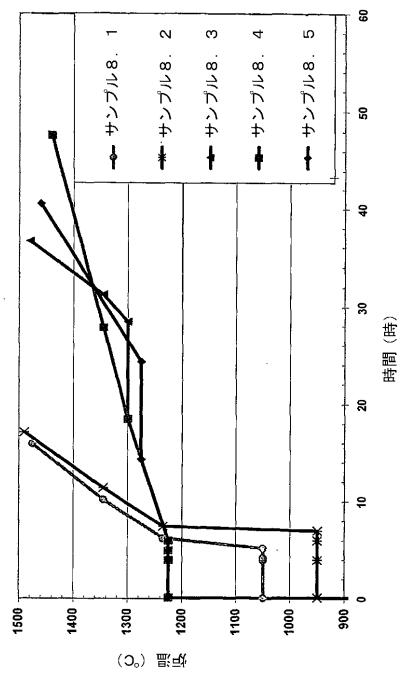
【図6】



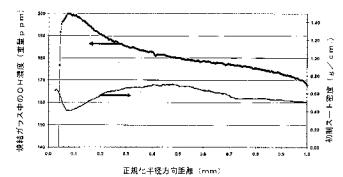
【図7】



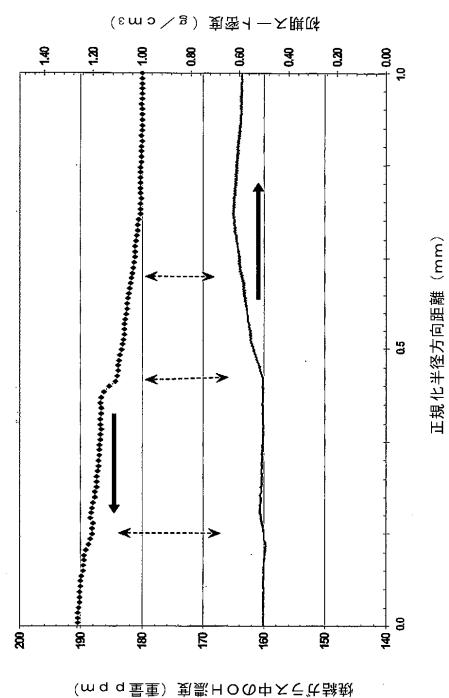
【図8】



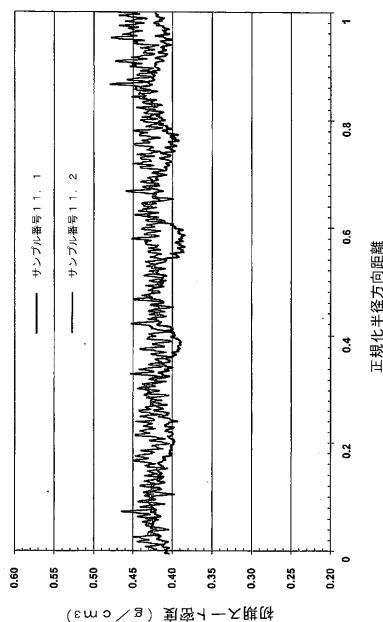
【図 9】



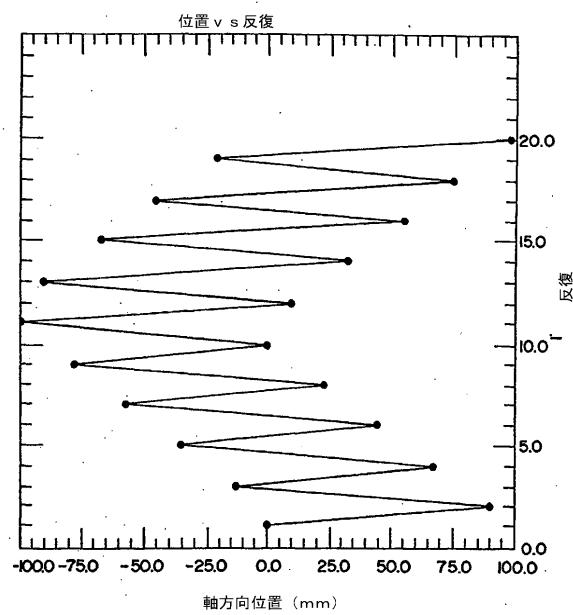
【図 10】



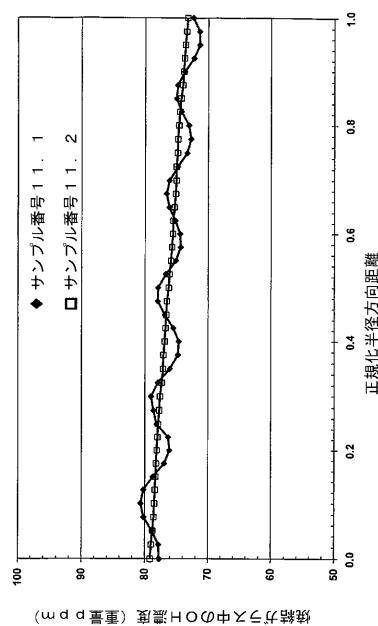
【図 11】



【図 12】



【図13】

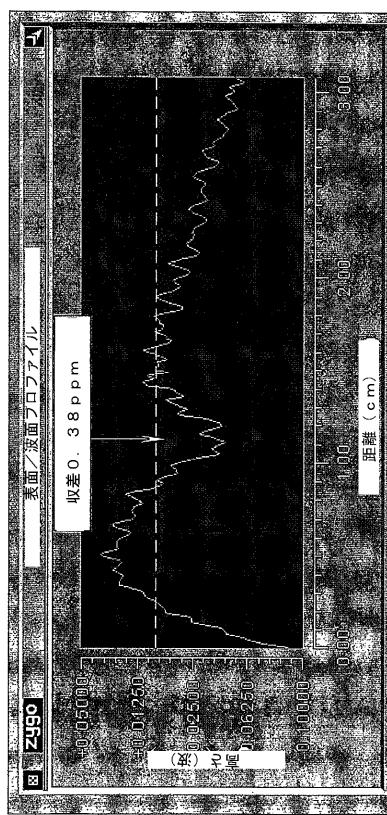


【図14】

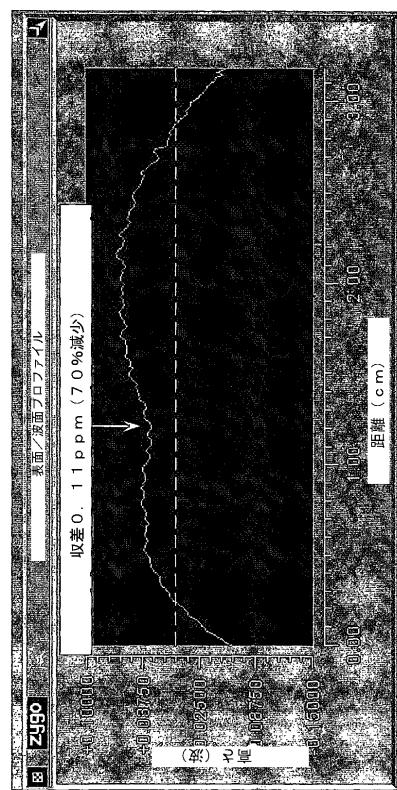


FIG. 14

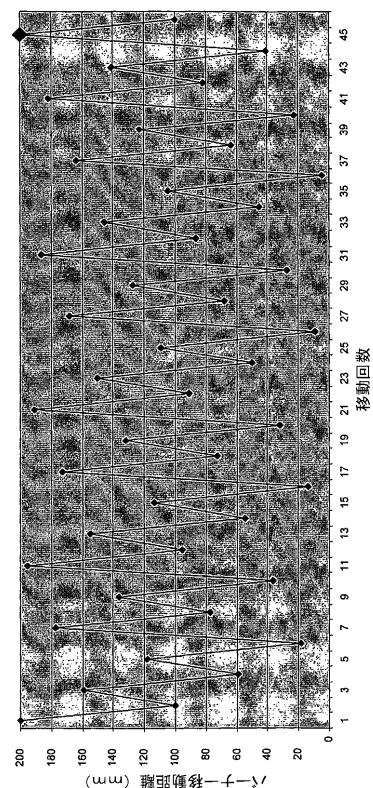
【図15】



【図16】



【図17】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C03C 3/06

- (72)発明者 フィアッコ, リチャード エム
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830 コーニング イースト フォース ストリート
83
- (72)発明者 フルディナ, ケネス イー
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14845 ホースヘッズ ターンベリー ドライヴ 8
- (72)発明者 タンドン, ブシュカー^ー
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830 コーニング ブライアークリフ ドライヴ 4
- (72)発明者 ブリーキング, ダニエル ジェイ
アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 28409 ウィルミントン チェルシー レーン 10
2
- (72)発明者 マクソン, ジョン イー^ー
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 13617 キャントン ウエルズ ストリート 17
- (72)発明者 ウィルバート, キンバリー エイ
アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 28409 ウィルミントン サウス フィフティーエイ
ス ストリート 214

審査官 櫻木 伸一郎

- (56)参考文献 特開2003-238195 (JP, A)
特開2003-176143 (JP, A)
特開2001-114529 (JP, A)
特開平10-324538 (JP, A)
特開平03-088743 (JP, A)
特開2002-060227 (JP, A)
特開2001-146434 (JP, A)
特開2000-239031 (JP, A)
特開平04-367536 (JP, A)
特開平04-260618 (JP, A)
特開2001-031431 (JP, A)
特開平10-114535 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03B 20/00
C03C 3/06
C03C 4/00
C03B 19/14