



(10) **DE 11 2005 003 308 B4** 2017.07.06

(12)

Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2005 003 308.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2005/047257**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2006/071936**
(86) PCT-Anmeldetag: **28.12.2005**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **06.07.2006**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **20.03.2008**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **06.07.2017**

(51) Int Cl.: **C03C 3/06 (2006.01)**
C03C 4/00 (2006.01)
C03B 19/14 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:

60/640,732	29.12.2004	US
11/148,764	08.06.2005	US

Tandon, Pushkar, Corning, N.Y., US; Bleaking, Daniel Joseph, Wilmington, N.C., US; Maxon, John Edward, Canton, N.Y., US; Wilbert, Kimberly Ann, Wilmington, N.C., US

(73) Patentinhaber:

Corning Inc., Corning, N.Y., US

(56) Ermittelter Stand der Technik:

(74) Vertreter:

**isarpatent - Patentanwälte- und Rechtsanwälte
Behnisch Barth Charles Hassa Peckmann &
Partner mbB, 80801 München, DE**

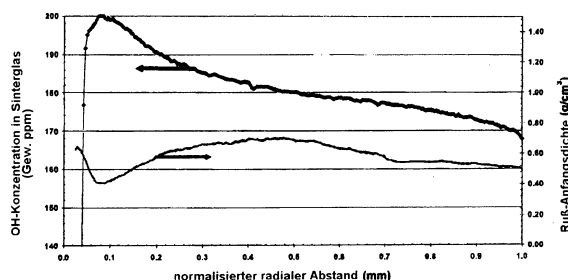
US	6 376 401	B1
US	6 698 248	B2
US	2003 / 0 139 277	A1
US	5 325 230	A
US	5 086 352	A
US	5 410 428	A
US	5 616 159	A
EP	1 094 040	A2
EP	1 188 723	A1

(72) Erfinder:

**Bookbinder, Dana Craig, Corning, N.Y., US;
Fiacco, Richard Michael, Corning, N.Y., US;
Hrdina, Kenneth Edward, Horseheads, N.Y., US;**

(54) Bezeichnung: **Quarzglas mit hoher Brechungsindex-Homogenität und Verfahren zur Herstellung desselben**

(57) Hauptanspruch: Synthetisches Siliciumdioxid-Glasmaterial mit einem OH-Gehalt von 0,1 bis 1.300 Gew. ppm mit einer Schwankung in der OH-Konzentration in einer Ebene senkrecht zu einer optischen Achse davon von weniger als 20 Gew. ppm, und das Schlieren in der Richtung der Achse, welche senkrecht zu der Ebene ist, in der die OH-Schwankung weniger als 20 Gew. ppm beträgt, einschließt.



Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Quarzglasmaterial und Verfahren zur Herstellung desselben. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung hoch reines Quarzglasmaterial mit hoher Brechungsindex-Homogenität und Verfahren zur Herstellung desselben. Die vorliegende Erfindung ist beispielsweise bei der Herstellung von hoch reinem synthetischen Siliciumdioxidmaterialien für optische Elemente geeignet, die bei Anwendungen eingesetzt werden, die in tiefen und Vakuum-UV-Bereichen betrieben werden.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Wie großtechnisch praktiziert, werden optische Quarzglaselemente, wie Linsen, Prismen, Filter, Fotomasken, Reflektoren, Etalonplatten und -fenster, typischerweise aus großen Stücken Quarzglas, die in Großproduktionsöfen hergestellt werden, gefertigt. Große Teile Quarzglas, die in Großproduktionsöfen gefertigt werden, sind auf dem Fachgebiet als Stäbe oder Blöcke bekannt. Rohlinge werden aus Stäben oder Blöcken geschnitten, und aus den Glasrohlingen werden fertige optische Elemente unter Verwendung von Herstellungsschritten gefertigt, die Schneiden, Polieren und/oder Beschichten der Glasstücke aus einem Rohling einschließen können, jedoch nicht darauf beschränkt sind. Viele dieser optischen Elemente werden in verschiedenen Geräten verwendet, die in Umgebungen eingesetzt werden, wo sie UV-Licht mit einer Wellenlänge von etwa 360 nm oder weniger ausgesetzt sind, beispielsweise ein Excimer-Laserstrahl oder ein anderer UV-Laserstrahl. Die optischen Elemente werden in eine Vielzahl von Instrumenten eingebaut, einschließlich lithografische Lasere xpositionsgeräte zur Herstellung von hoch integrierten Schaltkreisen, Laserherstellungsanlagen, medizinische Geräte, Kernfusionsanlagen oder jedes andere Gerät, das einen Hochleistungs-UV-Laserstrahl einsetzt.

[0003] Mit zunehmender Energie und Pulsrate von Laser werden die optischen Elemente, die in Verbindung mit solchen Laser verwendet werden, erhöhten Laserbestrahlungsniveaus ausgesetzt. Quarzglaselemente sind als Herstellungsmaterial der Wahl für optische Elemente in solchen Laser-basierenden optischen Systemen auf Grund ihrer ausgezeichneten optischen Eigenschaften und ihrer Beständigkeit gegenüber Laser-induzierter Beschädigung weit verbreitet.

[0004] Die Lasertechnologie hat sich in den kurzwelligen, hoch energetischen UV-Spektralbereich ausgedehnt, was sich auf eine Zunahme in der Frequenz (Abnahme in der Wellenlänge) des durch Laser erzeugten Lichtes auswirkt. Von besonderem Interesse sind kurzwellige Excimerlaser, die im UV-Bereich und im tiefen UV (DUV) und Vakuum-UV-Wellenlängenbereich arbeiten, welche Laser einschließen, die bei etwa 248 nm, 193 nm, 157 nm und bei noch kürzeren Wellenlängen arbeiten, jedoch nicht darauf begrenzt sind. Excimerlasersysteme sind bei Mikrolithografieanwendungen populär, und die verkürzten Wellenlängen erlauben eine erhöhte Merkmalauflösung und somit erhöhte Liniendichten bei der Herstellung von integrierten Schaltkreisen und Mikrochips, was die Herstellung von Schaltkreisen mit verminderten Merkmalgrößen erlaubt. Eine direkte physikalische Folge kürzerer Wellenlängen (höhere Frequenzen) besteht in der höheren Photonenenergie in dem Strahl auf Grund der Tatsache, dass jedes einzelne Photon von höherer Energie ist. In solchen Excimerlasersystemen werden optische Quarzgläser hoch energetischen Photonenbestrahlungsniveaus für längere Zeiträume ausgesetzt, was zur Degenerierung der optischen Eigenschaften der optischen Elemente führt.

[0005] Es ist bekannt, dass eine solche Laser-induzierte Degenerierung die optischen Eigenschaften und die Leistung der optischen Quarzgläser durch Herabsetzung der Lichttransmissionsniveaus, Entfärbung des Glases, Veränderung des Brechungsindex, Veränderung der Dichte und Erhöhung der Absorptionsniveaus des Glases beeinträchtigt. Über die Jahre wurden viele Verfahren zur Verbesserung der optischen Schadensresistenz von Quarzglas vorgeschlagen. Es ist allgemein bekannt, dass durch solche Verfahren, wie Flammenhydrolyse, CVD-Ruß-Umschmelzverfahren, Plasma-CVD-Verfahren, elektrisches Schmelzen von Kristallquarzpulver und andere Verfahren hergestelltes hoch reines Quarzglas Laserbeschädigung in verschiedenen Ausmaßen unterliegt. Ein üblicher Vorschlag bestand bisher darin, den OH-Gehalt eines solchen Glases auf ein hohes Niveau anzuheben. Beispielsweise bestätigt Escher, G. C., KrF Laser Induced Color Centers In Commercial Fused Silicas, SPIE Bd. 998, Excimer Beam Applications, Ss. 30–37 (1988), dass eine fehlerhafte Generierungsrate vom Quarzglas-OH-Gehalt abhängt und dass „nasses“ Siliciumdioxid das Material der Wahl für KrF-Anwendungen ist. Speziell führen sie aus, dass ein OH-reiches Siliciumdioxid schadensresistenter ist als OH-armes Siliciumdioxid.

[0006] Die Patentschrift US 5 086 352 A und die verwandte US 5 325 230 A offenbaren ebenfalls, dass die Möglichkeit einer optischen Verschlechterung auf Grund der Exposition gegenüber einem kurzwelligen UV-Laserstrahl von dem OH-Gruppengehalt in Gegenwart von Wasserstoff abhängt. Speziell zeigen diese Druckschriften, dass für hoch reines Quarzglas mit niedrigem OH-Gehalt die KrF-Excimerlaser-Beständigkeit schlecht ist. Somit legen sie einen OH-Gehalt von mindestens 50 ppm nahe. Gleichmaßen offenbart Yamagata, S., Improvement of Excimer Laser Durability of Siliciumdioxid Glass, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Bd. 8, Ss. 82–96 (1992) die Auswirkung von gelöstem Wasserstoff auf das Fluoreszenzemissionsverhalten und die Transmissionsverschlechterung unter Bestrahlung mit einem KrF-Excimerlaserstrahl für hoch reines Quarzglas, das OH-Gruppen bis zu 750 Gew. ppm enthält, wie solche, die aus hoch reinem Siliciumtetrachlorid durch das Sauerstoff-Flammenhydrolyse-Verfahren hergestellt wurden.

[0007] Andere haben auch Verfahren zur Erhöhung der optischen Beständigkeit von Quarzglas vorgeschlagen. Beispielsweise haben Faile, S. P., und Roy, D. M., Mechanism of Color Center Destruction in Hydrogen Impregnated Radiation Resistant Glasses, Materials Research Bull., Bd. 5, Ss. 385–390 (1970) offenbart, dass Wasserstoff-imprägnierte Gläser dazu neigen, Gammastrahlen-induzierter Bestrahlung zu widerstehen. Japanese Patent Abstract 40–10228 offenbart ein Verfahren, bei dem ein durch Schmelzen hergestellter Quarzglasgegenstand bei etwa 400–1.000°C in einer Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre erhitzt wird, um Färbung auf Grund des Einflusses von ionisierender Strahlung (Solarisation) zu verhindern. Gleichmaßen offenbart Japanese Patent Abstract 39–23850, dass die Durchlässigkeit von UV-Licht durch Quarzglas durch Wärmebehandlung des Glases in einer Wasserstoffatmosphäre bei 950–1.400°C und durch anschließende Wärmebehandlung in einer Sauerstoffatmosphäre im gleichen Temperaturbereich verbessert werden kann.

[0008] Shelby, J. E., Radiation Effects in Hydrogen-impregnated Vitreous Siliciumdioxid, J. Applied Physics, Bd. 50, Nr. 5, Ss. 3702–06 (1979) schlägt vor, dass die Bestrahlung von Wasserstoff-imprägniertem glasartigem Siliciumdioxid die Bildung von optischen Fehlern unterdrückt, dass allerdings die Wasserstoffimprägnierung auch zur Bildung von großen Mengen gebundenem Hydroxyl und Hydrid und auch zur Ausdehnung oder Abnahme der Dichte des Glases führt.

[0009] Unlängst hat US 5 410 428 A ein Verfahren zur Verhinderung der induzierten optischen Zersetzung durch eine komplizierte Kombination von Behandlungsverfahren und Manipulationen der Zusammensetzung der Quarzglas Elemente offenbart, um eine bestimmte Wasserstoffkonzentration und einen bestimmten Brechungsindex zu erzielen, um die Beständigkeit gegenüber UV-Laserlicht-Zersetzung zu verbessern. Es wird behauptet, dass unter einer solchen UV-Bestrahlung einige chemische Bindungen zwischen Silicium und Sauerstoff in der Netzwerkstruktur des Quarzglases in der Regel aufgebrochen werden und sich dann wieder mit anderen Strukturen vereinigen, was zu einer erhöhten lokalen Dichte und zu einem erhöhten lokalen Brechungsindex des Quarzglases im Zielbereich führt.

[0010] Erst vor kurzem offenbarte US 5 616 159 A von Araujo et al. ein hoch reines Quarzglas mit hoher Beständigkeit gegenüber optischer Beschädigung bis zu 10 Pulsen (350 mJ/cm²/Puls) bei der Laserwellenlänge von 248 nm und ein Verfahren zur Herstellung von solchem Glas. Die bei Araujo et al. offenbarte Zusammensetzung umfasst mindestens 50 ppm OH und besitzt eine H₂-Konzentration größer als 1 × 10¹⁸ Moleküle/cm³.

[0011] Obgleich die oben vorgeschlagenen Verfahren mindestens teilweise bei der Reduktion der bei 215 und 260 nm induzierten Absorption wirksam sind, wurde bisher nur wenig oder nichts zur Behandlung der optischen Beschädigung vorgeschlagen, die durch die Strahlungs-induzierte Kompaktierung auf Grund verlängerter Exposition gegenüber Excimerlasern verursacht wird. Und angesichts dessen, dass sich die Halbleiterindustrie auf die Excimerlaser und Materialien verlässt, die diese Energie transmittieren, um integrierte Schaltkreischips und andere Produkte herzustellen, und angesichts des anhaltenden Bestrebens in Richtung verminderter Linienbreite und der notwendigen Wellenlänge des einfallenden Lichtes und der resultierenden Zunahme im Laserenergieniveau folgt, dass die Quarzglasmaterial-Anforderungen zunehmend stringenter werden. Als solches bedarf es weiterhin verbesserter Quarzgläser, insbesondere eines Quarzglasmaterials, das bezüglich der einfallenden Lichtenergie möglichst inert ist und das somit eine erhöhte Beständigkeit gegenüber optischer Beschädigung während verlängerter Exposition gegenüber UV-Laserbestrahlung aufweist, insbesondere Beständigkeit gegenüber optischer Beschädigung in Verbindung mit verlängerter Exposition gegenüber UV-Bestrahlung, die durch 193- und 248-nm-Excimerlaser verursacht wird.

[0012] Es ist wichtig, dass die Quarzglasmaterialien, die für Elemente in dem Lichtweg in optischen Präzisionsvorrichtungen und -anwendungen eingesetzt werden, eine hohe Brechungsindexhomogenität aufweisen. Allerdings tritt leider tendenziell in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren des Quarzglasmaterials Brechungsindexschwankung in den Materialien entlang des Lichtweges oder quer zum Lichtweg auf. Die Schwankung

kann bei hoher Frequenz und/oder niedriger Frequenz vorhanden sein. Eine typische Form von hochfrequenter Indexschwankung sind Schlieren. Unregelmäßige und unvorhersagbare Brechungsindexschwankung in einem optischen Element in den Richtungen senkrecht zur optischen Achse ist besonders nachteilig und unerwünscht. Darum müssen bei der Herstellung von Quarzglasmaterialien Maßnahmen zur Verbesserung der Brechungsindexhomogenität getroffen werden.

[0013] In der bisherigen Technik wurden verschiedene Verfahren offenbart und vorgeschlagen, um die Brechungsindexhomogenität des hergestellten Quarzglasrohlings zu verbessern. Beispielsweise offenbart die U.S.-Patentanmeldung, Veröffentlichungsnr. 2003/0,139,277 A1, dass das Dotieren des Quarzglasrohlings mit Aluminium die axiale Brechungsindexhomogenität verbessern kann. Die US-Patentschrift Nr. 6,698,248 A offenbart einen verbesserten Ofenaufbau, wobei der Abstand zwischen den Brennern und der Rußsammeloberfläche im Wesentlichen konstant bleibt, was die axiale Brechungsindexhomogenität des in dem Ofen hergestellten Quarzglasrohlings verbessert. Weitere Verfahren, wie Oszillieren der Rußsammeloberfläche, wurden bereits offenbart und bei der kommerziellen Herstellung von Quarzglasrohlingen eingesetzt, um die Brechungsindexhomogenität, zusätzlich zu anderen optischen und physikalischen Eigenschaften, zu verbessern.

[0014] Allerdings wurden alle diese Ansätze im Zusammenhang mit der Herstellung von Quarzglasrohlingen in einem Direktabscheidungssofen, die in **Fig. 1** der US-Patentanmeldung, Veröffentlichungsnr. 2003/0,139,277 A, beispielhaft ausgeführt sind, angewendet. In einem Direktabscheidungssofen werden Siliciumdioxid-Rußteilchen, die hergestellt oder bereitgestellt wurden, bei einer hohen Temperatur auf einer Sammeloberfläche gesammelt, wo sie unter Bildung eines transparenten Quarzglasrohlings konsolidiert werden. Darum werden bei diesem Quarzglasherstellungsverfahren Rußteilchenabscheidung und Bildung des konsolidierten Glases in einem einzigen Schritt in einem einzigen Ofen durchgeführt.

[0015] Ein weiterer Ansatz der Bildung eines Quarzglaskörpers umfasst ein zweistufiges Verfahren. Zuerst werden Siliciumdioxid-Rußteilchen gebildet und auf einer Rußsammeloberfläche unter Bildung eines porösen Siliciumdioxidkörpers abgeschieden. In einem zweiten Schritt, nach fakultativer weiterer Behandlung, wird der poröse Siliciumdioxidkörper zu einem transparenten Glaskörper durch Sintern bei einer hohen Temperatur konsolidiert. Bei diesem Verfahren sind außergewöhnliche Ergebnisse bezüglich der Kontrolle von Brechungsindexgleichmäßigkeit aufgetreten. Beispielsweise wurde festgestellt, dass der Brechungsindex in einer Ebene quer zu der optischen Achse in einem nicht annehmbaren Ausmaß variieren kann.

[0016] EP 1 094 040 A2 beschreibt ein optisches Quarzglas-Material und ein Verfahren zur Herstellung desselben; Insbesondere ist ein Quarzglasmaterial beschrieben zur Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 155–195 nm mittels eines Excimer-Laser oder einer Excimer-Lampe als Lichtquelle.

[0017] US 6 376 401 B1 beschreibt ein synthetisches Quarzglas mit einer hohen Durchlässigkeit für Vakuumultraviolettstrahlen, zum Beispiel einen F2-Excimer-Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 157 nm, einer hohen Gleichförmigkeit und einer hohen Haltbarkeit und geeignet für UV-Strahlen durchlässige optische Glasmaterialien. EP 1 188 723 A1 beschreibt synthetisches Quarzglas für Optiken mit einer gleichmäßigen Durchlässigkeit und Brechungsindex für Strahlung im Vakuumultraviolettbereich von ArF und F2-Excimerlaser aufweist.

[0018] Darum bedarf es eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung von hoch reinen synthetischen Quarzglasmaterialien und solcher Materialien mit verbesserter optischer Leistung. Die vorliegende Erfindung erfüllt diesen Bedarf.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0019] Nach einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird synthetisches Quarzglasmaterial mit einem OH-Gehalt von 0,1–1.300 Gew. ppm mit einer Schwankung in der OH-Konzentration, gemessen über eine Ebene senkrecht zu einer optischen Achse davon, von weniger als 20 Gew. ppm, vorzugsweise von weniger als 10 ppm, stärker bevorzugt von weniger als 5 ppm, noch stärker bevorzugt von weniger als 2 ppm, bereitgestellt. Wünschenswerterweise besitzt das Material, wenn in einer Ebene senkrecht zu der optischen Achse gemessen wird, eine Brechungsindexschwankung von weniger als 10 ppm, vorzugsweise von weniger als 5 ppm, stärker bevorzugt von weniger als 2 ppm, besonders bevorzugt von weniger als 1 ppm. Darüberhinaus umfasst das Material Schlieren entlang der Achse. Solche Schlieren sind vorzugsweise im Wesentlichen parallel zu den Ebenen senkrecht zu der Achse, die vorstehend in diesem Abschnitt beschrieben wurde. In diesen verschiedenen Schlierenschichten können sich die durchschnittliche OH-Konzentration und der Brechungsindex etwas innerhalb eines akzeptierbaren Bereiches unterscheiden.

[0020] Bei einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Quarzglasmaterials enthält das Glas weiterhin zwischen 1×10^{15} bis 5×10^{18} Moleküle/cm³ H₂. Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Glasmaterials umfasst das Material weniger als 50 ppm, vorzugsweise weniger als 10 Gew. ppm Chlor. Vorzugsweise umfasst das erfindungsgemäße Quarzglasmaterial weniger als 10 ppb Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetall. Vorzugsweise besitzt das erfindungsgemäße Quarzglasmaterial eine fiktive Temperatur zwischen 800 bis 1.200°C und eine Schwankung der fiktiven Temperatur von weniger als 50°C, vorzugsweise von weniger als 10°C. Vorzugsweise besitzt das erfindungsgemäße Quarzglasmaterial ein Doppelbrechungs-niveau von weniger als 2 nm/cm, vorzugsweise von weniger als 1 nm/cm, noch stärker bevorzugt von weniger als 0,5 nm/cm, ganz besonders bevorzugt von weniger als 0,2 nm/cm.

[0021] Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Quarzglasmaterial im Wesentlichen frei von Sauerstoff-Mangelzentren. Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Quarzglasmaterials umfasst das Glas weiterhin Fluor. Ein wünschenswerter Fluorkonzentrationsbereich in dem Glas beträgt 1 bis 5.000 Gew. ppm, vorzugsweise 1 bis 2.000 ppm. Vorzugsweise besitzt das erfindungsgemäße synthetische Quarzglas eine interne Transmission bei 193 nm von mindestens 99,65%/cm, stärker bevorzugt von mindestens 99,70%/cm, noch stärker bevorzugt von mindestens 99,75%/cm, ganz besonders bevorzugt von mindestens 99,80%/cm.

[0022] Ein zweiter Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein optisches Glaselement, das aus dem erfindungsgemäßen synthetischen Quarzglasmaterial, das vorstehend beschrieben wurde, hergestellt ist, mit einer optischen Achse parallel zu der Achse des Materials, senkrecht zu der das Glasmaterial eine Schwankung der OH-Konzentration von weniger als 20 ppm, vorzugsweise von weniger als 10 ppm, besonders bevorzugt von weniger als 5 ppm aufweist. Vorzugsweise besitzt das erfindungsgemäße optische Glaselement eine interne Transmission von mindestens 99,65%/cm, stärker bevorzugt von mindestens 99,70%/cm, noch stärker bevorzugt von mindestens 99,75%/cm und ganz besonders bevorzugt von mindestens 99,80%/cm entlang der optischen Achse.

[0023] Gemäß einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Quarzglasmaterials mit einer OH-Konzentration von 0,1 bis 1.300 Gew. ppm mit einer Schwankung in der OH-Konzentration, gemessen über eine Ebene senkrecht zu einer optischen Achse davon, von weniger als 20 Gew. ppm, vorzugsweise von weniger als 10 ppm, besonders bevorzugt von weniger als 5 ppm, das Schlieren in der Richtung der Achse, welche senkrecht zu der Ebene ist, in der die OH-Schwankung weniger beträgt als 20 Gew. ppm beträgt, einschließt, bereitgestellt, das die folgenden Schritte umfasst:

- (i) Bereitstellen von hoch reinen Siliciumdioxid-Rußteilchen;
- (ii) Bilden einer porösen Vorform aus den Siliciumdioxid-Rußteilchen mit einer Schüttdichte von 0,2 bis 1,6 g/cm³, wobei die Vorform eine hohe lokale Rußdichte-Gleichmäßigkeit aufweist;
- (iii) gegebenenfalls Reinigen der porösen Vorform; und
- (iv) Konsolidieren der Vorform zu dichtem Quarzglas.

[0024] Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besitzt in Schritt (ii) die poröse Rußvorform, die geformt wurde, eine Schüttdichte zwischen 0,25 bis 1,0 g/cm³. Vorzugsweise besitzt in Schritt (ii) die Rußvorform eine lokale Dichteschwankung von weniger als 20% der mittleren Schüttdichte der Vorform, gemessen über eine Ebene. Vorzugsweise werden in Schritt (i) die Siliciumdioxid-Rußteilchen durch Flammenhydrolyse von mindestens einer Silicium-enthaltenden Vorläuferverbindung bereitgestellt, in Schritt (ii) wird die Siliciumdioxid-Rußvorform durch Abscheiden des Rußes auf einer rotierenden Trägeroberfläche gebildet, und in den Schritten (i) und (ii) wird das Verhältnis der Änderungsraten der Fließraten der Vorläuferverbindung und von O₂, die der Hydrolysenflamme über den Brenner bereitgestellt werden, während des Anfangsstadiums der Rußablagerung im Wesentlichen konstant gehalten, bevor die Fließgeschwindigkeiten sich im Wesentlichen gleichzeitig stabilisieren. Bei einer bestimmten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in Schritt (i) die Siliciumdioxid-Rußteilchen durch Flammenhydrolyse einer Silicium-enthaltenden Vorläuferverbindung bereitgestellt, in Schritt (ii) wird die Siliciumdioxid-Rußvorform durch Abscheiden des Rußes auf einer rotierenden Trägeroberfläche gebildet, und in den Schritten (i) und (ii) wird das Verhältnis der Fließgeschwindigkeiten der Vorläuferverbindung und von O₂, die der Hydrolyseflamme bereitgestellt werden, während des Anfangsstadiums der Rußablagerung im Wesentlichen konstant gehalten, bevor sich die Fließgeschwindigkeiten im Wesentlichen gleichzeitig stabilisieren.

[0025] Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden in Schritt (i) die Rußteilchen durch Flammenhydrolyse einer Silicium-enthaltenden Vorläuferverbindung durch mindestens einen Brenner bereitgestellt, und in Schritt (ii) wird die Rußvorform durch Abscheiden der Rußteilchen auf einer rotierenden Trägeroberfläche gebildet, wobei die Position des Brenners relativ zu der Trägeroberfläche in einem Muster oszilliert, derart, dass der auf

der Trägeroberfläche abgeschiedene Ruß eine hohe lokale Rußdichtehomogenität aufweist. Vorzugsweise ist das Muster semi-randomisiert oder randomisiert.

[0026] Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt (iv) die Vorform einer Temperaturerhöhungsrate von weniger als $0,4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ zwischen 1.000 bis 1.600°C unterzogen. Stärker bevorzugt wird in Schritt (iv) die Vorform einer Temperaturerhöhungsrate von weniger als $0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ zwischen 1.150 bis 1.450°C unterzogen. Vorzugsweise wird in Schritt (iv) die Vorform zuerst isotherm bei einer Temperatur zwischen 1.150°C bis 1.300°C für mindestens 1 h vor der Endverdichtung gehalten. Stärker bevorzugt wird in Schritt (iv) die Vorform zunächst isotherm bei einer Temperatur zwischen 1.150°C und 1.300°C für mehr als 5 h, jedoch weniger als 200 h gehalten. Vorzugsweise wird in Schritt (iv) die Vorform in einer Atmosphäre konsolidiert, die Helium und Wasser oder Helium, Wasser und O_2 einschließt.

[0027] Das erfindungsgemäße hoch reine Quarzglasmaterial besitzt die folgenden Vorteile: (I) Hohe Brechungsindexhomogenität in Richtungen senkrecht zu der optischen Achse und somit ein größerer klarer Aperturbereich; (II) hohe Transmission bei kurzer Wellenlänge wie unter etwa 250 nm; und (III) geringe Doppelbrechung; (IV) niedriges Niveau von oder im wesentlichen keine Sauerstoffmangel-Absorptionszentren; und (V) niedrige Laser-induzierte Wellenfrontverzeichnung beim Aussetzen gegenüber hoch energetischer UV-Laserbestrahlung. Darum ist das erfindungsgemäße Quarzglas besonders zur Herstellung von optischen Elementen zur Verwendung bei mikrolithographischen Anwendungen in den tiefen UV- und Vakuum-UV-Bereichen geeignet.

[0028] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von hoch reinem synthetischem Quarzglasmaterial erfordert keinen kostspieligen und komplexen mechanischen Homogenisierungsschritt des konsolidierten Glases bei sehr hohen Temperaturen. Das Verfahren ist relativ leicht zu kontrollieren. Die Ausbeute des Verfahrens kann sehr hoch sein und Übereinstimmung zwischen verschiedenen Läufen kann erzielt werden.

[0029] Darüber hinaus beschrieben ist eine Siliciumdioxid-Rußvorform mit einer Schüttdichte von $0,20$ bis $1,6$ g/cm^3 und einer hohen lokalen Rußdichtegleichmäßigkeit. Bei einer bevorzugten Ausführungsform für die Rußvorform besitzt sie eine lokale Rußdichteschwankung von weniger als 10% der Ruß-Gesamtdichte der Vorform oder von weniger als $0,1$ g/cm^3 , je nachdem, was größer ist. Vorzugsweise besitzt die erfindungsgemäße Siliciumdioxid-Rußvorform eine Gesamtschüttdichte zwischen $0,25$ bis $1,0$ g/cm^3 . Vorzugsweise besitzt die erfindungsgemäße Siliciumdioxid-Rußvorform weniger als 50 Gew. ppm Cl. Vorzugsweise umfasst die erfindungsgemäße Siliciumdioxid-Rußvorform weniger als 10 ppb Alkali-, Erdalkali-, und Übergangsmetallelemente. Stärker bevorzugt umfasst die erfindungsgemäße Siliciumdioxid-Rußvorform weniger als 1 ppb Erdalkali- und Übergangsmetalle.

[0030] Zusätzliche Merkmale und Vorteile der Erfindung werden in der ausführlichen Beschreibung, die folgt, dargelegt und werden teilweise den Fachleuten leicht aus der Beschreibung klar oder werden beim Praktizieren der Erfindung, wie in der niedergeschriebenen Beschreibung und in den Ansprüchen hiervon sowie in den beigefügten Zeichnungen beschrieben, erkannt.

[0031] Es ist selbstverständlich, dass die vorgenannte allgemeine Beschreibung und die folgende ausführliche Beschreibung für die Erfindung lediglich erläuternd sind und einen Überblick oder einen Rahmen zum Verständnis von Natur und Charakter der Erfindung, wie sie beansprucht wird, bereitstellen sollen.

[0032] Die beigefügten Zeichnungen sind zur Bereitstellung eines weiteren Verständnisses der Erfindung eingeschlossen und sind eingeschlossen in, und machen einen Teil dieser Beschreibung aus.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0033] In den beigefügten Zeichnungen zeigen:

[0034] Fig. 1 eine schematische Erläuterung eines Stücks oder eines Rohlings des Quarzglasmaterials in einem orthogonalen XYZ-Koordinatensystem;

[0035] Fig. 2 ein Diagramm, das das radiale Chlorkonzentrationsprofil einer frühen Quarzglasprobe mit weniger als 10 ppm OH, hergestellt unter Verwendung des Ruß-zu-Glasverfahrens, zeigt;

[0036] Fig. 3 ein Diagramm, das die Korrelation zwischen Chlorkonzentrationschwankung und der Brechungsindexschwankung in der Quarzglasprobe von Fig. 2 zeigt;

[0037] Fig. 4 ein Diagramm, das das radiale OH-Konzentrationsprofil einer Quarzglasprobe mit weniger als 5 ppm Chlor, hergestellt unter Verwendung des Ruß-zu-Glas-Verfahrens, zeigt;

[0038] Fig. 5 ein Diagramm, das die Korrelation zwischen der OH-Konzentrationschwankung und der Brechungsindexschwankung in einer Quarzglasprobe von Fig. 4 zeigt;

[0039] Fig. 6 ein Diagramm, das die radiale OH-Konzentrationsprofile von 4 Quarzglasproben, hergestellt unter Verwendung des Ruß-zu-Glas-Verfahrens, gesintert bei verschiedenen Temperaturanstiegsraten, zeigt;

[0040] Fig. 7 ein Diagramm, das die Korrelation zwischen (a) der OH-Konzentrationschwankung einer Vielzahl von Quarzglasproben, hergestellt unter Verwendung des Ruß-zu-Glas-Verfahrens, gesintert bei verschiedenen Temperaturraten und (b) der Temperaturanstiegsrate während des Sinterns von solchen Glasproben, zeigt;

[0041] Fig. 8 ein Diagramm, das die Zeit-Temperatur-Profile in den Konsolidierungsöfen zeigt, in denen 4 Siliciumdioxid-Ruß-Vorformen konsolidiert wurden;

[0042] Fig. 9 ein Diagramm, das das radiale OH-Konzentrationsprofil einer konsolidierten Quarzglasprobe und das lokale Rußdichteprofil der Rußvorform davon vor dem Sintern zeigt;

[0043] Fig. 10 ein Diagramm, das das radiale OH-Konzentrationsprofil einer weiteren konsolidierten Quarzglasprobe und das lokale Rußdichteprofil der Rußvorform davon vor dem Sintern zeigt;

[0044] Fig. 11 ein Diagramm, das die radialen lokalen Dichteprofile von zwei Siliciumdioxid-Rußvorformen zeigt, die unter Verwendung unterschiedlicher Brenner-Oszillationsmuster hergestellt wurden.

[0045] Fig. 12 ein Diagramm, das das Brenner-Oszillationsmuster für die Probe Nr. 11.1 in Fig. 11 zeigt.

[0046] Fig. 13 ein Diagramm, das die OH-Konzentrationsprofile der konsolidierten Glasproben der beiden Rußvorformen von Probe Nrn. 11.1 und 11.2, die in Fig. 11 gezeigt sind, zeigt.

[0047] Fig. 14 eine Fotografie, die 1-mm-dicke radiale Querschnittsscheiben von teilweise gesintertem Ruß und die Sinterfront von zwei Proben, die unter Verwendung verschiedener Brenner-Oszillationsmuster hergestellt wurden, vergleicht.

[0048] Fig. 15 das Ergebnis einer Zygo-Interferometrie-Analyse einer Quarzglasprobe, die durch das Ruß-zu-Glas-Verfahren hergestellt wurde.

[0049] Fig. 16 das Ergebnis einer Zygo-Interferometrie-Analyse einer Quarzglasprobe, die durch das Ruß-zu-Glas-Verfahren hergestellt wurde, mit einem viel gleichmäßigeren OH-Konzentrationsprofil als die in Fig. 15 gezeigte Probe.

[0050] Fig. 17 ein Diagramm, das ein semi-randomisiertes Brenner-Oszillationsmuster gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zeigt.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0051] Wie hier verwendet, bedeutet der Begriff „Schwankung des Brechungsindex“ oder „Brechungsindexschwankung“ oder „ Δn “ die maximale Schwankung der Brechungsindices, gemessen in einer Ebene senkrecht zu der optischen Achse des Glasmaterials oder des optischen Glaselements entlang einer zuvor festgelegten Richtung unter Verwendung von Interferometrie bei etwa 633 nm (He-Ne-Laser) (wobei Neigung und Schieber, wenn infra angegeben, herausgenommen sind). Wie es typischerweise von einem Fachmann vorgenommen wird, wenn die Brechungsindexschwankung entlang einer bestimmten Richtung besprochen wird, werden Neigung und Schieber weggelassen. Darum umfasst die Brechungsindexvariation entlang einer bestimmten Richtung (wie die radiale Richtung in einer Probe, die unter Verwendung des OVD-Verfahrens hergestellt wurde) in der Bedeutung der vorliegenden Anmeldung nicht Neigung oder Schieber. Wie nachstehend angegeben, wird typischerweise die optische Achse eines optischen Glaselementes, eines Glasrohlings oder eines Stückes Glasmaterial senkrecht zu einer Ebene (einem Querschnitt) gewählt, in der die gemessene Brechungsindex-Inhomogenität am kleinsten ist, um ein Glaselement mit einem großen klaren Aperturbereich zu erhalten. Fig. 1 in den Zeichnungen der vorliegenden Erfindung erläutert schematisch ein Stück oder einen Rohling

des erfindungsgemäßen Materials in einem orthogonalen XYZ-Koordinatensystem. Der Rohling **101** besitzt eine optische Achse Z. Die Ebene xOy, senkrecht zur Achse z, schneidet den Rohling **101**, unter Erhalt eines Querschnitts des Rohlings. Bei der Messung der Brechungsindexhomogenität besitzt die herangezogene Probe (beispielsweise die Probe **103**, die in **Fig. 1** angegeben ist) eine gleichmäßige Dicke. Wenn über den Querschnitt gemessen wird, beträgt die Schwankung des Brechungsindex in der gewünschten Richtung (wie die radiale Richtung einer Probe, die unter Verwendung des OVD-Verfahrens hergestellt wurde, oder die x-Richtung, wie in **Fig. 1** erläutert), wobei Neigung und Schieber herausgenommen sind, weniger als 5 ppm, vorzugsweise weniger als 2 ppm, stärker bevorzugt weniger als 1 ppm. Wünschenswerterweise beträgt die Schwankung des Brechungsindex sowohl in x- als auch in y-Richtung, getrennt gemessen, wobei Neigung und Schieber herausgenommen sind, weniger als 5 ppm, vorzugsweise weniger als 2 ppm, stärker bevorzugt weniger als 1 ppm.

[0052] Die Doppelbrechung des Glases wird mit einem Polarimeter bei 633 nm (He-Ne-Laser) gemäß Verfahren die in der Technik gut eingeführt sind, gemessen, wobei beispielsweise im Handel erhältliche Instrumente verwendet werden, die speziell zum Messen der Doppelbrechung ausgelegt sind.

[0053] Parameter, wie β -OH in dem Glas, OH-Menge in Gew. ppm, Schwankung von OH-Konzentration in dem Glas und fiktive Temperatur des Glases können typischerweise aus der Messung des Infrarot-Transmissionsgrades des Glases hergeleitet werden. Der Wellenlängenbereich von Interesse ist 2 bis 5 μm (Frequenzbereich 5.000 cm^{-1} bis 2.000 cm^{-1}). Ein herkömmliches IR-Spektralphotometer, entweder ein FT-IR (Fourier-Transformations-Infrarot)-Spektrometer oder ein Dispersions-IR-Spektralphotometer können eingesetzt werden. Für hoch raumaufauflösende Messungen, wie für die Schwankung der OH-Konzentration, kann zusätzliche Apparatur eingesetzt werden, wie es aus der Technik bekannt ist.

[0054] Die OH-Gruppe besitzt charakteristische Absorptionsbanden nahe 2,72 μm (3676 cm^{-1}), 2,21 μm (4525 cm^{-1}) und 1,38 μm (7246 cm^{-1}) in Quarzglas. Die H_2 -Spezies besitzt eine Absorptionsbande bei 2,38 μm (4135 cm^{-1}) in Quarzglas.

[0055] Der Parameter β -OH ist als relativer linearer Absorptionskoeffizient von Hydroxyl (OH) in einer Glasmatrix oder als die Absorption pro Weglängeneinheit definiert. Er wird unter Verwendung der folgenden Gleichung berechnet:

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

wobei: T_{ref} = Transmissionsgrad der Probe in Referenzposition, einer nicht absorbierenden Wellenlänge wie 4.000 cm^{-1} , T_{OH} = Transmissionsgrad der Probe am OH-Absorptionspeak (ca. 3676 cm^{-1} für Siliciumdioxid) und t = Dicke der Probe (mm). Dieser Wert ist linear proportional zu der Hydroxylkonzentration.

[0056] Die OH-Konzentration c in $\text{mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$ leitet sich aus dem Lambert-Beer-Gesetz her

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

wobei gilt: Extinktion $A = \log(T_{\text{ref}}/T_{\text{OH}})$, ε ist das molare Absorptionsvermögen in $\text{Liter} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, c ist die Konzentration in $\text{mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$ und b ist die Weglänge (Probendicke in cm).

$$c(\text{mol} \cdot \text{Liter}^{-1}) = A/(\varepsilon \cdot b)$$

[0057] Die Konzentration an OH in Gew. ppm kann somit aus c in $\text{mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$ unter Verwendung der Dichte des Glases und der Molekulargewichtsdaten von OH berechnet werden. Die Konstante ε für hoch reines Quarzglas bei einer bestimmten Wellenlänge ist aus der Technik verfügbar.

[0058] Die fiktive Temperatur ist eine Temperatur, bei der eine eingefrorene Glasstruktur sich im Gleichgewicht befinden würde. Der Si-O-Si-Bindungswinkel ist eine Funktion der fiktiven Temperatur. Die Infrarotabsorptionswellenlänge oder -frequenz der Si-O-Si-Spezies variiert mit dem Bindungswinkel. Somit kann die Infrarotabsorption zur Bestimmung einer ungefähren fiktiven Temperatur verwendet werden. Eine empirische Beziehung zwischen fiktiver Temperatur und Absorptionsfrequenz ist nach Stand der Technik angegeben, wie bei Agarwal et al., A simple IR spectroscopic method for determining fictive temperature of Siliciumdioxid glasses, Journal of Non-crystalline Solids 185 (1995) 191. Die Raman-Streuung kann ebenfalls zur Bestimmung

der fiktiven Temperatur unter Verwendung der Streufrequenz von Siliciumdioxid-Defekten, die mit einer gespannten Ringstruktur in Beziehung stehen, verwendet werden.

[0059] Das bevorzugte Verfahren zur Bestimmung von interstitiellem molekularem H_2 in Quarzglas ist die Raman-Streuung. Die Raman-Spektrometrie wird unter Verwendung eines T64000-Spektrometers von HORIBA Jobin Yvon Inc. mit einem EEV-Ladungskopplungs-(CCD)-Detektor erhalten. Die Wasserstoffmolekülkonzentration in Molekülen/cm³ wurde aus dem Verhältnis der Intensität, ermittelt aus dem Wasserstoffmolekül-Streupik bei 4135 cm⁻¹ (I_{4135}) zu der Intensität des Siliciumdioxid-Streupik bei 800 cm⁻¹ (I_{800}), d. h. I_{4135}/I_{800} , in dem Laser-Raman-Spektrum, erhalten (siehe V. S. Khotimchenko et al., Prikladnoi Spektroskopii, 46(6), 987–997 (1986)). Insbesondere wurden die Intensitäten der Peaks durch Integrieren der Flächen unter den Peaks unter Verwendung einer linearen oder quadratischen Anpassung an den Hintergrund bestimmt. Es sollte angemerkt werden, dass bei dem vorliegenden Verfahren die Nachweisgrenze 1×10^{16} Moleküle/cm³ betrug.

[0060] Absolute β -OH-Werte werden durch das FTIR-Verfahren, das vorstehend beschrieben wurde, erhalten.

[0061] Die Messungen werden typischerweise mit sehr dünnen Glasstücken von etwa 1 mm Dicke durchgeführt. Die Schwankung der OH-Konzentration bedeutet die Unterschiede in den Werten der OH-Konzentration, die in einer bestimmten Richtung in einem Querschnitt gemessen werden. Wie bei der Definition der Brechungsindexschwankung, vorstehend, werden bei der Diskussion der Schwankung der OH-Konzentration entlang einer bestimmten Richtung, die linearen Änderungen subtrahiert. Die Schwankung der OH-Konzentration bei der vorliegenden Anmeldung ist definiert als die maximale Abweichung der gemessenen Messwerte von einer linearen Anpassungskurve der Messwerte. Für ein zylindrisches Glas, hergestellt unter Verwendung des OVD-Verfahrens, kann die Berechnung der Schwankung der OH-Konzentration in radialer Richtung etwa wie folgt erläutert werden: Die Probe für die Messung der OH-Konzentration ist schematisch in **Fig. 1** als **103** veranschaulicht.

[0062] Für eine Messwertreihe, die N Datenpunkte enthält, derart, dass an einer beliebigen radialen Stelle r_i , die Hydroxylkonzentration durch OH_i angegeben ist, wobei gilt: $i = 1, 2, 3, \dots, N-1, N$, kann die Messwertreihe einer linearen Funktion der Form

$$(OH)_{fit,i} = mr_i + c$$

angepasst werden, wobei die Parameter m und c unter Verwendung der folgenden Beziehungen

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

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

abgeschätzt werden.

[0063] Die obige Beziehungen (Anpassung der kleinsten Quadrate) wird dann verwendet, um die maximale Abweichung der Daten von der linearen Anpassungskurve unter Verwendung der folgenden Beziehung abzuschätzen:

$$(\Delta OH)_{\max} = \max[abs(OH_i - mr_i - c)] \text{ für } i = 1, 2, 3, \dots, N$$

[0064] Für jeden Glasrohling kann das gleiche Verfahren der Berechnung der OH-Konzentrationsschwankung entlang einer gegebenen Richtung in einem Querschnitt senkrecht zu der optischen Achse einer Glasprobe mutatis mutandis verwendet werden. Immer noch bei Probe **103** in **Fig. 1** als Beispiel, kann die OH-Konzentrationsschwankung als Funktion der x-Koordinaten (entlang der Richtung der x-Achse) in dem Querschnitt parallel zu der Ebene xOy, unter Verwendung der obigen Anpassung der kleinsten Quadrate der gemessenen

OH-Konzentrationsdaten berechnet werden. Wünschenswerterweise beträgt entlang der Richtungen sowohl der x- als auch der y-Achse die OH-Konzentrationschwankung, getrennt gemessen, weniger als 20 ppm, vorzugsweise weniger als 10 ppm, noch stärker bevorzugt weniger als 5 ppm, noch mehr bevorzugt weniger als 3 ppm, und noch mehr bevorzugt weniger als 1 ppm.

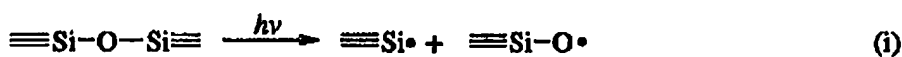
[0065] Die Schwankung der fiktiven Temperatur des Glasmaterials oder eines Rohlings oder eines optischen Elements, das daraus hergestellt wurde, ist die Schwankung zwischen den Werten, die überall in der Masse des Materials gemessen werden.

[0066] Die Konzentrationen von Cl und F werden bei der vorliegenden Erfindung unter Verwendung der herkömmlichen Mikrosondentechnik, die in der Technik zur Verfügung steht, gemessen. Die Konzentrationen an Na, K und anderen Metallen werden bei der vorliegenden Erfindung unter Verwendung der herkömmlichen ICP/MS-Technik, die auf dem Fachgebiet zur Verfügung steht, gemessen. Die Konzentrationen an Cl und Fluor werden typischerweise in der Angabe Gew. ppm besprochen. Die Konzentrationen von Metallen werden in der Regel in der Angabe Gew. ppb beschrieben.

[0067] Bei der vorliegenden Anwendung bedeutet O₂/H₂O oder H₂O/O₂ O₂ oder H₂O oder Gemische verschiedener Anteile davon.

[0068] Lokale Rußdichte, wie hier verwendet, bezeichnet die Schüttdichte der Rußvorform in einem kleinen begrenzten Volumen in einem gegebenen Bereich der Rußvorform. Je dichter die Rußteilchen in einem gegebenen kleinen Volumen gepackt sind, desto höher ist die lokale Dichte und somit desto niedriger die Porosität in dem Volumen. Für den Zweck der vorliegenden Erfindung bedeutet eine hohe Gleichmäßigkeit der lokalen Rußdichte in einem Abstand über 2 mm, dass der Unterschied zwischen der maximalen und der minimalen lokalen Rußdichte, gemessen in einer Ebene senkrecht zu der optischen Achse des konsolidierten Glases, das hergestellt werden soll, geringer ist als 20% der gesamten Rußschüttdichte in der Rußvorform oder weniger als 0,2 g/cm³, je nach dem, was größer ist. Vorzugsweise ist in einem Abstand über 0,2 mm der Unterschied zwischen der maximalen und minimalen lokalen Rußdichte weniger als 10% der gesamten Rußschüttdichte in der Rußvorform oder weniger als 0,1 g/cm³, je nach dem, was größer ist. Stärker bevorzugt ist in einem Abstand über 0,2 mm der Unterschied zwischen der maximalen und minimalen lokalen Rußdichte weniger als 10% der gesamten Rußschüttdichte in der Rußvorform.

[0069] Laser-induzierte Änderungen des optischen Verhaltens von hoch reinem Quarzglasmaterial wurden ausgiebig untersucht. Ohne die Absicht, an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass die folgenden Photoreaktionen innerhalb des Siliciumdioxidmaterials ablaufen können, wenn es hoch energetischen Photonen, wie denjenigen eines KrF-(248 nm)- und ArF-(193 nm)-Hochleistungs-Pulslasers ausgesetzt wird:



[0070] In den obigen schematischen Erläuterungen der Reaktionen sind $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ und $\equiv\text{Si}\cdot$ Farbzentren. $\equiv\text{Si}\cdot$ besitzt einen Absorptionspeak bei etwa 215 nm und ist somit für die Laser-induzierte Absorption bei 193 nm relevant. Es wird angenommen, dass diese Reaktionen zu der induzierten Absorption (Transmissionsverlust) zur Dichteänderung und zur Brechungsindexänderung (Photorefraktion) sowie zu einer Belastungsdoppelbrechung führen können. Die induzierte Dichteänderung und die induzierte Brechungsindexänderung in Kombination tragen zu der Laser-induzierten Wellenfrontverzerrung (LIWFD) bei. Eine solche LIWFD kann eine Wellenfront-Retardation (Expansion) und/oder ein Fortschreiten (Kompaktion) sein. Es wurde festgestellt, dass LIWFD von der Fluenz und der Pulszahl der Laserstrahlung abhängig ist. Für die Hersteller von optischen Hochpräzisionssystemen, wie Stepper-Linsen und UV-Scanner sind eine solche Kompaktion und/oder Expansion, insbesondere wenn sie nicht linear oder unvorhersagbar sind, und ein Laser-induzierter Transmissionsverlust äußerst unerwünscht.

[0071] Bisher werden zwei Hauptverfahren zur Herstellung von hoch reinen synthetischen Quarzglasmaterialien zur Verwendung bei optischen Anwendungen eingesetzt. Sie sind das Ruß-zu-Glas-Verfahren und das Direkt-zu-Glas-Verfahren. Bei dem Ruß-zu-Glas-Verfahren werden Siliciumdioxid-Rußteilchen in einem Ofen erzeugt, und man lässt sie auf einer rotierenden Oberfläche beispielsweise durch Außenseiten-Dampfabcheidung (OVD) oder axiale Dampfabcheidung (VAD) und dergleichen unter Bildung einer porösen Rußvorform abscheiden. Die Rußvorform wird anschließend bei einer Sintertemperatur unter Bildung eines transparenten konsolidierten hoch reinen Quarzglasmaterials konsolidiert. Dieses Verfahren wurde bei der Herstellung von optischen Faservorformen breit eingesetzt. Das Direkt-zu-Glas-Verfahren umfasst in der Regel das Bilden von Siliciumdioxid-Rußteilchen bei einer Temperatur, die höher ist als diejenige des Ruß-zu-Glas-Verfahrens, durch Flammenhydrolyse und dergleichen, und die Rußteilchen werden auf der Oberfläche eines rotierenden Tisches bei solch einer hohen Temperatur (etwa 1.650°C beispielsweise) abgeschieden, dass sie sich in situ zu einem Quarzglasmaterial konsolidieren, in der Regel in dem gleichen Ofen, in dem die Rußteilchen erzeugt werden.

[0072] Einer der Vorteile des Direkt-zu-Glas-Verfahrens ist die Möglichkeit der Herstellung großer Quarzstäbe bei relativ hoher Homogenität, was es möglich macht, größere Rohlinge zur Verwendung in großen optischen Systemen, wie Stepper-Linsen, herzustellen. Auf Grund der Schwierigkeit beim Ändern der vielen wichtigen, oftmals miteinander verknüpften Prozessvariablen bei dem Direkt-zu-Glas-Verfahren, um einen Stab mit der gewünschten Zusammensetzung und den gewünschten optischen Eigenschaften herzustellen, wurde nun die Aufmerksamkeit auf die Herstellung von hoch reinem synthetischen Quarzglas unter Verwendung der Ruß-zu-Glas-Materialien gerichtet, wobei die Verfahrensbedingungen zielgerichtet eingestellt werden können, um die Eigenschaften des Endproduktes zu verändern.

[0073] Ruß-zu-Glas-Verfahren zur Herstellung von hoch reinen synthetischen Quarzglasmaterialien wurden bereits vorher auf dem Fachgebiet beschrieben. Beispielsweise offenbart die US-Patentanmeldung, Veröffentlichungsnr. 2003/0115905 A einen Quarzglasrohling mit einem H₂-Gehalt im Bereich von $0,1 \times 10^{16}$ bis $4,0 \times 10^{16}$ Moleküle/cm³ und einen OH-Gehalt im Bereich von 125 bis 450 Gew. ppm und einen SiH-Gruppengehalt von weniger als 5×10^{16} Moleküle/cm³ und mit einer Brechungsindexinhomogenität von weniger als 2 ppm. Es ist in dieser Druckschrift offenbart, dass das Ruß-zu-Glas-Verfahren mindestens teilweise verwendet wurde. Es ist allerdings aus dieser Druckschrift eindeutig, dass zum Erhalt des beabsichtigten Produkts eine Homogenisierungsbehandlung nach dem Sintern notwendig ist. Die Homogenisierungsbehandlung erfordert das Verdrillen und Drehen des konsolidierten Glases bei einer sehr hohen Temperatur bis und über 2.000°C in einer speziellen Homogenisieranlage. Ein solches Verdrillen und Drehen ist beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung, Veröffentlichungsnr. EP 673 888 A1 beschrieben. Darum ist es eindeutig, dass das unmittelbar nach dem Sintern, jedoch vor der Homogenisierungsbehandlung gemäß der US-Patentanmeldung, Veröffentlichungsnr. US 2003/0 115 905 A1 hergestellte Quarzglas nicht die erforderliche Zusammensetzungs- und/oder Brechungsindexhomogenität aufweist, die für viele beabsichtigte Anwendungen erforderlich ist. Wie vorstehend erwähnt, erfordern allerdings ein solches Hochtemperaturverdrillen und -drehen die Verwendung einer Spezialapparatur und sind im Betrieb sehr komplex und kostspielig.

[0074] Überraschenderweise haben die vorliegenden Erfinder hoch reine synthetische Quarzglasmaterialien unter Verwendung des Ruß-zu-Glas-Verfahrens ohne das Erfordernis einer Homogenisierungsbehandlung nach dem Sintern des konsolidierten Glases hergestellt. Das synthetische Quarzglas besitzt die Homogenitätsanforderungen hinsichtlich Zusammensetzung und Eigenschaft, insbesondere Brechungsindex, in Ebenen senkrecht zu der optischen Achse des Glases. Das synthetische Quarz macht per se einen ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung aus. Das erfindungsgemäße Quarzglas weist das Merkmal einer OH-Konzentrationschwankung von weniger als 20 ppm, vorzugsweise von weniger als 10 ppm, besonders bevorzugt von weniger als 5 ppm, gemessen in einer Ebene senkrecht zu der optischen Achse des Materials, auf. Das Glas kann weiterhin mit Chlor, Fluor und anderen Dotierungsmitteln dotiert sein. Wünschenswerterweise sind solche Dotierungsmittel im Wesentlichen homogen in der gleichen Ebene verteilt, in der die OH-Konzentrationschwankung die vorstehend beschriebene Anforderung erfüllt. Als Ergebnis der Zusammensetzungsgleichmäßigkeit in einer solchen Ebene besitzt das erfindungsgemäße Glas eine hohe Brechungsindexhomogenität in der gleichen Ebene. Wünschenswerterweise beträgt Δn in der gleichen Ebene weniger als 5 ppm, vorzugsweise weniger als 2 ppm und stärker bevorzugt weniger als 1 ppm.

[0075] Da die Gegenwart von H₂ in den entsprechenden Mengen die Hemmung der Bildung von Sauerstoff-Mangelzentren in dem Glas bewirken und die Laser-induzierte Absorption und LIWFD herabsetzen kann, umfasst bei einigen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Glases das Quarzglas H₂ in der Menge zwischen 1×10^{15} bis 5×10^{18} Moleküle/cm³.

[0076] Die Gegenwart von Chlor, Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Übergangmetallen führt sämtlich zu einem Transmissionsverlust bei 193 nm. Darum ist es erwünscht, dass die Chlorkonzentration in dem Glas unterhalb von 50 ppm gehalten wird, und dass die Menge an Alkali-, Erdalkali-, und Übergangsmetallen sämtlich unterhalb von 10 ppm, vorzugsweise unterhalb von 1 ppm gehalten wird.

[0077] Zur Herabsetzung der Rayleigh-Streuung, Doppelbrechung und Indexinhomogenität bei 193 nm weiter im Inneren des Glases ist es erwünscht, dass das erfindungsgemäße Glasmaterial eine niedrige fiktive Temperatur zwischen 800–1200°C besitzt. Ebenso ist es erwünscht, dass das erfindungsgemäße Glas eine Schwankung der fiktiven Temperatur von weniger als 50°C, vorzugsweise von weniger als 10°C aufweist, um die lokalen Dichtefluktuationen in dem Glas zu minimieren.

[0078] Ein zweiter Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein optisches Glaselement, das aus dem erfindungsgemäßen Quarzglasmaterial mit einer optischen Achse parallel zu der Achse des erfindungsgemäßen Materials, in einer Ebene senkrecht zu der die OH-Konzentrationsvariation weniger als 20 Gew. ppm beträgt, hergestellt ist. Wünschenswerterweise besitzt das erfindungsgemäße optische Glaselement eine interne Transmission bei 193 nm von höher als 99,65%/cm, vorzugsweise höher als 99,70%/cm, stärker bevorzugt höher als 99,75%/cm, besonders bevorzugt höher als 99,80%/cm.

[0079] Ein dritter Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft das neue Ruß-zu-Glas-Verfahren. In Schritt (i) des Verfahrens werden Rußteilchen typischerweise durch ein Flammenhydrolyseverfahren einer Silicium-Vorläuferverbindung bereitgestellt. Die Silicium-Vorläuferverbindung, wie SiCl_4 und Organosiliciumverbindungen, beispielsweise OMCTS (Octamethylcyclotetrasiloxan) und dergleichen können in eine Flamme von Wasserstoff, CH_4 und dergleichen, die mit O_2 brennt, eingebracht werden, wobei Siliciumruß gebildet wird. Schritt (i) kann Plasma-unterstützt sein. In Schritt (ii) kann der Siliciumdioxidruß unter Bildung eines porösen Körpers auf einem Trägerkernrohr oder einem Dorn, wie diejenigen bei einem typischen Außenseiten-Dampfabscheidungs(OVD)- oder einem axialen Dampfabscheidungs(VAD)-Verfahren, abgeschieden werden. Falls ein Dorn verwendet wird, wird er üblicherweise nach Abscheidung entfernt, um zu einem hohlen zylindrisch geformten porösen Rußkörper, vor der Konsolidierung in Schritt (iv), zu führen. Der poröse Rußkörper kann wie in Schritt (iv) oder mit fakultativer vorheriger Reinigung konsolidiert werden. Alternativ kann die Rußvorform gemäß den Lehren der US-Patentschrift Nr. US 6 606 883 B2 von Hrdina et al. mit dem Titel „Method for Producing Fused Silica and Doped Fused Silica Glass“, deren Gehalt hier zu Grunde gelegt und durch Bezugnahme in seiner Gesamtheit eingeschlossen ist, gebildet werden. Nach dieser Patentdruckschrift können flache poröse Siliciumdioxid-Rußvorformen durch Abscheidung von Siliciumdioxid-Rußteilchen auf einer planaren Fläche gebildet werden. Dieses Vorform-Abscheidungsverfahren wird im Folgenden als „planare Abscheidung“ bei der vorliegenden Anmeldung bezeichnet. Zweckmäßigerweise rotiert und oszilliert die planare Abscheidungs Oberfläche, so dass ein homogenerer Rußvorformkörper hergestellt werden kann.

[0080] Ungeachtet des eingesetzten Abscheidungsverfahrens ist es wichtig, dass die lokale Rußdichte der in Schritt (ii) hergestellten Vorform ausreichend homogen ist. Wie nachstehend im Zusammenhang mit den zahlreichen Beispielen der vorliegenden Erfindung und den Vergleichsbeispielen besprochen, ist die lokale Ausgangs-Rußdichte in der Vorform vor der Konsolidierung einer der Schlüsselfaktoren, die die finale Zusammensetzungshomogenität, insbesondere die OH-Konzentrationshomogenität in dem konsolidierten Glas bestimmen. Darum wird für die vorliegende Erfindung eine lokale Rußdichteschwankung in einem Abstand über 2 mm in der Vorform von weniger als 20% der Gesamtschüttdichte der gesamten Rußvorform oder weniger als 0,2 g/cm², je nach dem, was größer ist, gefordert. Vorzugsweise beträgt die lokale Rußdichteschwankung in einem Abstand über 0,2 mm in der Vorform weniger als 10% der Gesamtschüttdichte in der gesamten Rußvorform oder weniger als 0,1 g/cm², je nach dem, was größer ist. Um eine hohe initiale lokale Rußdichtegleichmäßigkeit zu erhalten, besteht ein Verfahren darin, die Oszillation der Brenner in Schritt (i) und (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens zu randomisieren oder zu semi-randomisieren. Dies muss nachstehend in Verbindung mit den Beispielen der vorliegenden Erfindung und den Vergleichsbeispielen weiter erläutert werden. Technik, Strategie und Ausrüstung, die zur Verbesserung der Gleichmäßigkeit der Rußabscheidung verwendet werden können, sind beispielsweise in der US-Patentschrift Nr. 5,211,723 A von Abbott et al. offenbart, deren Inhalt zu Grunde gelegt und hier durch Bezugnahme in seiner Gesamtheit mit eingeschlossen ist.

[0081] Es wurde festgestellt, dass abrupte Änderung im Verhältnis der Fließgeschwindigkeiten der Vorläuferverbindung und von O_2 , die über den Brenner zugeführt werden, zu unerwünschter lokaler Rußdichteschwankung und Schlieren in dem konsolidierten fertigen Glas führen können. Darum werden vorzugsweise in Schritt (i) die Siliciumdioxid-Rußteilchen durch Flammenhydrolyse einer Silicium-enthaltenden Vorläuferverbindung bereitgestellt, und in Schritt (ii) wird die Rußvorform durch Abscheiden der Rußteilchen auf einer rotierenden Trägerfläche gebildet, und in den Schritten (i) und (ii) wird das Verhältnis der Änderungsraten der Fließge-

schwindigkeiten der Vorläuferverbindung und von O₂, das der Hydrolyseflamme über den Brenner bereitgestellt wird, während des Anfangsstadiums der Rußablagerung konstant gehalten, wenn die Fließgeschwindigkeiten der Vorläuferverbindung und von O₂ sich erhöhen, bevor sie sich im wesentlichen gleichzeitig stabilisieren. In der Regel erhöhen sich während des Anfangsstadiums der Rußablagerung eines Flammenhydrolyseverfahrens die Fließgeschwindigkeiten der Silicium-Vorläuferverbindung („SPC“) und von O₂ schrittweise, idealerweise nahezu zeitlich linear. Die Änderungsraten der Fließgeschwindigkeiten der Silicium-Vorläuferverbindung und von O₂ können wie folgt ausgedrückt werden:

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

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

wobei F_{SPC} und F_{O₂} die Fließgeschwindigkeiten der Silicium-Vorläuferverbindung bzw. von O₂ sind, t die Zeit ist und CRF_{SPC} und CRF_{O₂} die Änderungsraten der Fließgeschwindigkeiten der Silicium-Vorläuferverbindung bzw. von O₂ sind. Somit beträgt das Verhältnis der Änderungsraten (R_c) der Fließgeschwindigkeiten:

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

[0082] Darum wird bei dieser bevorzugten Ausführungsform für das erfindungsgemäße Verfahren R_c im wesentlichen während des Anfangsstadiums der Rußablagerung konstant gehalten, wenn sich die Fließgeschwindigkeit der Silicium-Vorläuferverbindung und von O₂ erhöht, bevor sie sich im Wesentlichen gleichzeitig stabilisiert. „Im Wesentlichen gleichzeitig“ bedeutet, dass die Schwankung von R_c weniger als 5%, vorzugsweise weniger als 3% und stärker bevorzugt weniger als 1% beträgt. Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform für das erfindungsgemäße Verfahren wird das Verhältnis der Fließgeschwindigkeiten der Vorläuferverbindung und von O₂, die der Hydrolyseflamme bereitgestellt werden, im Wesentlichen konstant gehalten, was wie folgt ausgedrückt wird:

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

[0083] Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden die Rußteilchen durch Flammenhydrolyse einer Silicium-enthaltenden Vorläuferverbindung durch mindestens einen Brenner bereitgestellt, und in Schritt (ii) wird die Rußvorform durch Abscheidung der Rußteilchen auf einer rotierenden Trägeroberfläche gebildet, wobei die Position des Brenners relativ zu der Trägeroberfläche in einem Muster oszilliert, derart, dass der auf der Trägeroberfläche abgeschiedene Ruß eine hohe lokale Rußdichtehomogenität aufweist. Vorzugsweise ist das Muster semi-randomisiert oder randomisiert. Es wurde festgestellt, dass wie infra im Zusammenhang mit den Beispielen beschrieben, die Brennersoszillation, wie in **Fig. 12** erläutert, bei einem OVD-Verfahren zu einem unerwünschten Niveau an lokaler Rußdichteschwankung führt. Allerdings führt ein semi-randomisiertes Oszillationsmuster, wie in **Fig. 17** erläutert, zu einer viel besseren lokalen Rußdichte, daher zu einer besseren OH-Konzentrationshomogenität in dem konsolidierten Glas. Wie hier in der vorliegenden Anmeldung verwendet, bedeutet der Begriff „semi-randomisiertes oder randomisiertes Muster“ ein Oszillationsmuster, das ausreichend regellos ist, derart, dass in einem einzigen Bewegungszyklus des Brenners relativ zu der Ruß-Abscheidungsfläche (beispielsweise Bewegungsnummern 1–45 in **Fig. 17**) die Verweildauer und Passierdauer des Brenners an verschiedenen Bereichen der Trägeroberfläche, was signifikant ist, im Wesentlichen gleich ist.

[0084] Die Reinigung der Rußvorform kann unter Verwendung von auf dem Fachgebiet bekannten Verfahren, wie Chlorbehandlung und dergleichen, vorgenommen werden. Wenn die Vorform unter Verwendung einer Chlor-enthaltenden Silicium-Vorläuferverbindung gebildet wird, wie SiCl₄, oder wenn die Vorform unter Verwendung von Chlor gereinigt wird, kann es gewünscht sein, die Vorform vor der Konsolidierung von Chlor freizumachen. Chlorabziehen kann unter Verwendung verschiedener Typen von Gasen erfolgen, einschließlich O₂, H₂O, Fluor-enthaltende Verbindungen, Br-enthaltende Verbindungen und dergleichen und kompatible Gemische und Kombinationen davon, ist jedoch nicht darauf beschränkt.

[0085] Der Konsolidierungs(Sinter)-Schritt (iv) wird in der Regel in Gegenwart eines Inertgases, wie Helium und/oder Argon, durchgeführt. Zum Erhalt von Quarzglas mit relativ hoher OH-Konzentration, beispielsweise über 50 ppm, wird die Konsolidierung der Rußvorform in Gegenwart von H_2O verlangt. Wie nachstehend besprochen, wird die OH-Endkonzentration in dem Quarzglas teilweise durch den Partialdruck von H_2O in der Konsolidierungsatmosphäre bestimmt. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Konsolidierung in Gegenwart eines anderen Gases, wie H_2 , O_2 , Fluor-enthaltende Verbindungen und dergleichen, durchgeführt werden kann.

[0086] Nach Konsolidierung der porösen Glasvorform kann das kondensierte Glas ferner einer Behandlung in Gegenwart von Wasserstoff unterzogen werden, wobei H_2 -Moleküle in den Glaskörper bis zu einem gewünschten Niveau geladen werden.

[0087] Das Temperatur-Zeit-Profil des Ofens, in dem die Vorform konsolidiert wird, ist für die Qualität des konsolidierten Glases entscheidend. Die Temperaturerhöhungsrate ist ein wichtiger Prozesshebel zur Kontrolle des finalen Zusammensetzungsprofils in dem konsolidierten Glas. Im Allgemeinen ist die Konsolidierung bei zu niedriger Temperatur, wie 1.200°C , obgleich theoretisch möglich, nicht praktikabel, da das Glas zu lange braucht, um vollständig zu konsolidieren. Bei höherer Temperatur ist die Konsolidierung schneller. Beispielsweise werden bei 1650°C die in den Direkt-zu-Glas-Öfen hergestellten Rußteilchen in situ zu Quarzglas konsolidiert. Wenn allerdings, wie es aus der nachstehenden Diskussion hervorgeht, die Temperaturerhöhungsrate während der Konsolidierung (Sinterung) zu hoch ist, existiert tendenziell ein Temperaturgradient in dem Glas, der zu einem Zusammensetzungsgradienten in der Rußvorform und zu unterschiedlichen Sintergeschwindigkeiten in verschiedenen Bereichen der Vorform führt, was wiederum einen Zusammensetzungsgradienten hervorruft. Der Zusammensetzungsgradient führt in der Regel zu einer Brechungsindexschwankung in dem konsolidierten Glas. Bei einer niedrigen Temperaturerhöhungsrate tritt der Temperaturgradient überall in der Rußvorform und zwischen der Vorform und der Atmosphäre weniger wahrscheinlich auf oder ist, sofern vorhanden, kleiner, was dazu führt, dass die Atmosphäre mit den Rußteilchen überall in der Vorform im Gleichgewicht steht. Dies ist besonders wichtig für eine gleichmäßige H_2O -Verteilung in der Rußvorform. Wie nachstehend besprochen, ist die gleichmäßige H_2O -Verteilung in der Rußvorform für die OH-Konzentrationshomogenität in dem konsolidierten Glas wichtig.

[0088] Es wurde somit als wünschenswert befunden, eine Temperaturerhöhungsrate von weniger als $0,4^\circ\text{C}/\text{min}$ zwischen 1.000 bis 1.600°C aufrecht zu erhalten, wenn die Vorform auf eine solch hohe Temperatur bis zu 1.600°C gebracht wird. Vorzugsweise zwischen 1.150 bis 1.450°C wird die Temperaturerhöhungsrate bei weniger als $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$ gehalten. Noch stärker erwünscht, um eine hohe Zusammensetzungshomogenität in dem konsolidierten Glas zu erhalten, wird die Vorform vor der Endverdichtung zuerst mindestens 1 h isotherm bei einer Temperatur zwischen 1.150 und 1.300°C für gehalten. Vorzugsweise wird die Vorform bei einer Temperatur zwischen 1.150 und 1.300°C für mehr als 5 h, allerdings weniger als 200 h isotherm gehalten.

[0089] Die vorliegenden Erfinder haben Quarzglasprobenmaterialien unter Verwendung des Ruß-zu-Glas-Verfahrens ohne den Homogenisierungsschritt nach dem Sintern hergestellt. Diese Proben wurden unter Verwendung des Außenseiten-Aufdampf(OVD)verfahrens gebildet, das üblicherweise zur Herstellung von optischen Faservorformen eingesetzt wird. Darum wurden die Siliciumdioxid-Rußteilchen, die durch Flammenhydrolyse erzeugt wurden, auf einem Kern-Glasrohr abgeschieden. Nach der Abscheidung wurde der Dorn unter Bildung einer porösen Rußvorform entfernt, die anschließend in einem Konsolidierungs-ofen zu Quarzglas mit einer hohlen zylindrischen Form konsolidiert wurde. **Fig. 2** zeigt das radiale Chlorprofil (durch Mikrosonde) von einer der hergestellten Proben mit weniger als 10 ppm OH. Wie eindeutig in dieser Figur gezeigt, ist die Chlorkonzentration in dem konsolidierten Glas umso niedriger, je länger der Abstand von Dornoberfläche ist. **Fig. 3** ist ein Diagramm, das die Korrelation zwischen der Brechungsindexänderung und der in einem radialen Querschnitt gemessenen Chlorkonzentration (d. h. ein Querschnitt senkrecht zu der Achse der zylindrisch geformten Vorform) von der gleichen Probe in **Fig. 2** zeigt. Diese Figur gibt eindeutig an, dass die Brechungsindexschwankung von der Chlorkonzentrationsschwankung abhängt. **Fig. 4** zeigt ein radiales OH-Konzentrationsprofil (durch FT-IR) von einer anderen Probe mit einer Chlorkonzentration von weniger als 5 ppm. In dieser Probe ist die OH-Konzentration in dem konsolidierten Glas umso niedriger je weiter der Abstand von der Oberfläche des Dorns ist. **Fig. 5** zeigt die Korrelation zwischen radialer OH-Konzentration und der Brechungsindexschwankung, gemessen in einem radialen Querschnitt in der gleichen Probe von **Fig. 4**. Es ist aus dieser Figur eindeutig, dass die Brechungsindexschwankung von der OH-Konzentrationsschwankung abhängt. Aus der Untersuchung dieser Probe lernten die vorliegenden Erfinder, dass die Brechungsindexhomogenität sehr stark von der Zusammensetzungshomogenität abhängt. Insbesondere in konsolidiertem Quarzglas mit einer niedrigen Chlorkonzentration ist die Homogenität der OH-Konzentration in einem Querschnitt ein wichtiger Zusammensetzungsfaktor, der die Brechungsindexhomogenität bestimmt.

[0090] Im Quarzglas vorhandenes Wasser liegt im Allgemeinen in Form von β -OH ($\equiv$ Si-OH) vor. Die vorliegenden Erfinder haben durch sehr viele kompliziert aufgebaute Experimente festgestellt, dass durch sorgfältiges Kontrollieren der Verfahrensbedingungen im Rußabscheidungsschritt und im Vorform-Konsolidierungsschritt eine hohe OH-Konzentrationshomogenität in dem konsolidierten Glas erzielt werden kann. Die beiden wichtigsten Faktoren, die die OH-Konzentrations-Homogenität in dem konsolidierten Glas bestimmen, sind lokale Rußdichteschwankung in der abgeschiedenen Rußvorform und die Wärmehistorie in dem Konsolidierungsschritt. Allgemein ausgedrückt ist eine hohe lokale Rußdichtehomogenität in der Rußvorform eine notwendige Bedingung zum Erhalt einer hohen Brechungsindexhomogenität in dem konsolidierten Glas. Eine langsame Temperaturerhöhungsrate und vorzugsweise eine isotherme Behandlung der Rußvorform während bestimmter Temperaturzonen während des Konsolidierungsschrittes ist einer homogenen OH-Konzentration in dem konsolidierten Glas förderlich.

[0091] Um die Auswirkung der Temperaturerhöhungsrate auf die Homogenität der OH-Konzentration in dem konsolidierten Glas zu untersuchen, wurde eine Reihe von Glasvorformen bei verschiedenen Raten gesintert, und die resultierenden Quarzgläser wurden auf die OH-Konzentrationschwankung gemessen. Die Vorformen wurden entweder nur in Helium oder in einer Helium/H₂O-Mischatmosphäre gesintert. **Fig. 6** zeigt die radialen OH-Konzentrationsprofilergebnisse für 4 Proben (Proben Nr. 6.1, 6.2, 6.3 und 6.4). Die Proben Nr. 6.1, 6.2, 6.3 und 6.4 wurden bei 0,19, 0,50, 2,2 bzw. 3,0°C/min konsolidiert. Aus dieser Figur wird klar, dass durch Verlangsamen der Temperaturerhöhungsrate während des Sinterns die radiale OH-Konzentration über die Probe signifikant abflacht. **Fig. 7** zeigt die Messwerte in **Fig. 6**, wobei die Messwerte auf eine unterschiedliche Weise aufgetragen sind. Hier stellt die horizontale Achse die Temperaturerhöhungsrate während des Sinterns dar, und die vertikale Achse stellt die maximale Differenz in der OH-Konzentration über den Radius der Proben dar. Dieser Plot enthält Daten für eine Vielzahl von SiO₂-Rußvorformproben, die unter verschiedenen Temperaturerhöhungsraten während des Sinterns nur in einer Helium- oder in einer Helium/H₂O-Gemisch-Atmosphäre konsolidiert wurden. Dieser Auftrag bestätigt, dass die Temperaturerhöhungsrate während des Sinterns ein Haupt-Prozesshebel bei der Kontrolle des OH-Konzentrationsprofils (und darum des Index) über die Probe ist. Obwohl diese Untersuchung sich nur auf das OH-Konzentrationsprofil bezieht, ist es eine vernünftige Schlussfolgerung, dass andere Zusammensetzungsprofile, wie Cl, F und dergleichen, ebenso durch Kontrollieren der Temperaturerhöhungsrate während des Sinterns kontrolliert werden können.

[0092] **Fig. 8** zeigt die Zeit-Temperatur-Ofen-Profil-Konsolidierungsbedingungen für 5 verschiedene Siliciumdioxidteile (Proben Nr. 8.1, 8.2, 8.3, 8.4 und 8.5). Die Rohlinge wurden nur in einer Heliumatmosphäre oder in einer Helium/H₂O-Gemischatmosphäre gesintert. Die konsolidierten Glasproben wurden durch FT-IR analysiert, und die resultierenden radialen OH-Konzentrationschwankungsprofile sind wie folgt gezeigt:

Probe Nr. 8.1: 107 ppm

Probe Nr. 8.2: 117 ppm

Probe Nr. 8.3: 58 ppm

Probe Nr. 8.4: 75 ppm

Probe Nr. 8.5: 11 ppm

[0093] Ebenso wie mit den in den **Fig. 6** und **Fig. 7** gezeigten kleineren Proben zeigen die Messwerte hier eindeutig, dass die Reduzierung der Temperaturerhöhungsrate während des Sinterns, insbesondere oberhalb von 1.200°C die radiale OH-Gleichmäßigkeit verbessert. Zusätzlich wurde festgestellt, dass das Halten des Rußes bei 1.300°C für eine Zeitdauer weiterhin die radiale Gleichmäßigkeit verbessert, und dieses 1.300°C-Halten ist anscheinend entscheidender als der langsame Anstieg über 1.300°C hinaus. Außerdem wurde festgestellt, dass ein isothermes Halten bei 1.275°C die radiale OH-Gleichmäßigkeit weiter verbessert. Ohne dass die Absicht besteht, an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass diese Verbesserungen ein Ergebnis dessen sind, dass der Siliciumdioxidruß eine gleichmäßige Temperatur und gleichmäßige H₂O-Konzentrationen über den radialen Abstand des Siliciumdioxidteiles während der entscheidenden Phasen des Sinterns erreicht. Es wird auch erwartet, dass in Abhängigkeit von den Dotierungsmittel-(OH, Cl, F)-Konzentrationen das optimale Temperaturprofil schwankt, damit die Konzentrationen sämtlicher Dotierungsmittel homogen verteilt sind.

[0094] Die vorliegenden Erfinder untersuchten auch die Auswirkungen der lokalen Rußdichteschwankung auf das radiale OH-Konzentrationsprofil in dem konsolidierten Glas.

[0095] **Fig. 9** zeigt das radiale OH-Konzentrationsprofil und die initialen radialen Rußdichteergebnisse für eine Rußvorformprobe, die mit einer Rate von 0,19°C/min gesintert wurde. Die horizontale Achse wird in einem normalisierten radialen Abstand aufgetragen, um den direkten Vergleich der OH-Konzentration und der initialen Rußdichte als Ergebnis der SiO₂-Ruß-Schrumpfung während des Sinterns zu sehen. Die Ausgangsruß-

probe war 50 mm dick und die konsolidierte Ruß(Glas)probe war 27 mm dick. Die obere Kurve ist die OH-Konzentrationskurve, und die untere Kurve zeigt die lokale Rußdichte. Ausgehend von dem inneren Rand der Rußvorform zeigen die Messwerte, dass, wenn die Rußdichte abnimmt, das resultierende OH in dem gesinterten SiO_2 -Glas zunimmt. Dann, wenn die Rußdichte zunimmt, nimmt das OH-Konzentrationsprofil in dem gesinterten Glas ersichtlich ab. Und da die Anfangsrußdichte flacher wird, wird das resultierende OH-Konzentrationsprofil in dem gesinterten Glas gleichmäßiger. Die Rußdichte wurde durch Änderung der $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{SiCl}_4$ - (oder OMCTS)-Verhältnisse während der SiO_2 -Abscheidung sowie während der Verweildauer, die der Brenner an einem beliebigen Punkt bei dem Verfahren verbringt, kontrolliert. Wie in der US-Patentschrift Nr. 5,211, 732 A gelehrt, erhöhen längere Verweilzeiten, höhere Temperaturen des Substrates und höhere $\text{CH}_4 + \text{O}_2/\text{SiCl}_4$ (oder OMCTS)-Ströme die abgeschiedene Rußdichte. Ohne dass die Absicht besteht, an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, glauben die vorliegenden Erfinder, dass diese Abhängigkeit von der OH-Konzentration von der lokalen Rußdichte durch Folgendes erklärt wird: die Rußdichte ist umgekehrt proportional zur Rußoberfläche; OH, das in das Glas eingebaut wird, ist proportional zu der anfänglichen Rußoberfläche sowie zum H_2O -Partialdruck in der konsolidierenden Ofenatmosphäre. Unter der Annahme, dass die H_2O -Konzentration um die Rußteilchen in der Rußvorform gleichmäßig ist während des Sinterns und sich mit H_2O in der Sinteratmosphäre ins Gleichgewicht gesetzt hat, gilt bei einer gegebenen H_2O -Konzentration in der Sinteratmosphäre, je höher die Ruß-Oberfläche (somit je niedriger die lokale Rußdichte in der Vorform), desto höher ist die Konzentration von OH, das in das konsolidierte Glas eingearbeitet wird.

[0096] Fig. 10 zeigt eine ähnliche Auftragung für eine weitere Siliciumdioxid-Rußvorformprobe, die bei einer Temperaturerhöhungsrate von $0,19^\circ\text{C}/\text{min}$ gesintert wurde. Ausgehend von dem auf 0 normalisierten radialen Abstand (im Inneren der Probe) erscheint die Rußanfangsdichte recht flach, und das entsprechende OH-Konzentrationsprofil ist ebenfalls recht flach. Wenn die Rußdichte scharf ansteigt, wird festgestellt, dass das resultierende OH-Konzentrationsprofil abfällt, und umgekehrt, wenn die Rußdichte abnimmt, nimmt das entsprechende OH-Konzentrationsprofil zu. Siehe die gestrichelten Pfeile in Fig. 10. Zu beachten ist, dass das OH-Konzentrationsprofil am flachsten ist, wenn die Rußdichte eine leicht abfallende radiale Steigung besitzt. Ohne dass die Absicht besteht, an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass dies darauf beruht, dass der SiO_2 -Ruß bei Nicht-Gleichgewichtsbedingungen gesintert wird, d. h. immer noch zu schnell. Darum sollte, um das flachste OH-Konzentrationsprofil zu erhalten, die Ausgangsgleichmäßigkeit der Rußdichte möglichst flach sein, in Verbindung mit einer über die Probe gleichmäßigen Sinterrate. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass ein leicht abnehmendes radiales Rußdichteprofil die schnelleren Sinterraten ausgleichen kann; dies kann in dem äußersten 25-%-Teil von Fig. 10 gesehen werden.

[0097] Fig. 11 zeigt eine Rußdichte-Auftragung für eine dritte (Proben Nr. 11.1) und vierte (Proben Nr. 11.2) Siliciumdioxidprobe. Es wird gesehen, dass die Standardkontrolle (Probe Nr. 11.1) in der Dichte ein periodisch oszillierendes Muster aufweist. Diese Periodizität ist ein Ergebnis des Rußablagerungsschrittes, wobei der Brenner das Ruß/Substrat nicht gleichmäßig während der Rußabscheidung, auf Grund des Brenner-Oszillationsmusters, wie in Fig. 12 gezeigt (siehe wiederum US-Patentschrift Nr. 5,211,732 A) aufheizt. Dieser Typ von Periodizität des Brennermusters wurde wegen der Einfachheit der Computerprogrammierung für das Ruß-Abscheidungsverfahren vorgenommen. Wenn die Ruß-Schüttdichte scharf ansteigt, fällt das resultierende OH-Konzentrationsprofil in diesem konsolidierten Ruß sichtlich ab (Fig. 13), und umgekehrt, wenn die Rußdichte abnimmt, nimmt das entsprechende OH-Konzentrationsprofil zu. Um dieses Problem zu lösen, wurde das Brenner-Oszillationsmuster für Probe Nr. 11.2 semi-randomisiert. Die Rußdichteergebnisse sind in Fig. 11 gezeigt, und waren feststellbar viel ungeordneter. Diese gleichmäßigere Ruß-Schüttdichte führt zu einem viel gleichmäßigeren OH-Konzentrationsprofil in dem konsolidierten Glas, das in Fig. 13 zu sehen ist.

[0098] Fig. 14 zeigt Photographien von 1 mm dicken, quergeschnittenen radialen Scheiben von teilweise gesintertem Ruß und von der Sinterungsfront. Die Proben rechts verwendeten ein Standard-Rußabscheidungs-muster; die Proben links verwendeten ein neues semi-randomisiertes Rußabscheidungs-muster. Die semi-randomisierte Oszillation führt zur besseren OH-Gleichmäßigkeit und somit zur Schlierenminimierung.

[0099] Fig. 15 zeigt die Interferometrieanalyse einer Siliciumdioxidprobe, hergestellt durch das Ruß-zu-Glas-Verfahren. Es wurde festgestellt, dass die Aberration ein Ergebnis von abrupten Änderungen in den OMCTS/ O_2 -Verhältnissen bei dem Rußabscheidungsverfahren ist, insbesondere auf Grund dessen, dass die Zeiten, wenn OMTS- und O_2 -Fließgeschwindigkeiten sich während der Anfangsphasen der Abscheidung stabilisieren, nicht synchronisiert waren; dies verursachte eine schnelle Rußdichteänderung an diesem Punkt und führte zu einem unterschiedlichen OH-Konzentrationsprofil in dem konsolidierten Glas.

[0100] Fig. 16 ist eine Zygo-Interferometrieanalyseergebnis einer Siliciumdioxidprobe, die durch das Ruß-zu-Glas-Verfahren hergestellt wurde. Die Aberration, wie in der Probe für Fig. 15 gesehen, wurde um 70% durch

ein besseres Anpassen der OMCTS/O₂-Verhältnisse in diesem Schritt des Ruß-Abscheidungsverfahrens reduziert. Insbesondere stabilisierten sich in diesem Beispiel die Fließgeschwindigkeiten von OMCTS und O₂ während der Anfangsphase der Rußabscheidung gleichzeitig. Dies führte auch an diesem Punkt zu einer weniger schnellen Rußdichteänderung und somit zu einem verbesserten gleichmäßigeren OH-Konzentrationsprofil in dem konsolidierten Glas.

[0101] Den Fachleuten ist klar, dass verschiedene Modifikationen und Änderungen der vorliegenden Erfindung durchgeführt werden können, ohne vom Umfang und Geist der Erfindung abzuweichen. Somit soll die vorliegende Erfindung die Modifikationen und Variationen dieser Erfindung abdecken, mit der Maßgabe, dass sie im Umfang der beigefügten Ansprüche und ihrer Entsprechungen liegen.

Patentansprüche

1. Synthetisches Siliciumdioxid-Glasmaterial mit einem OH-Gehalt von 0,1 bis 1.300 Gew. ppm mit einer Schwankung in der OH-Konzentration in einer Ebene senkrecht zu einer optischen Achse davon von weniger als 20 Gew. ppm, und das Schlieren in der Richtung der Achse, welche senkrecht zu der Ebene ist, in der die OH-Schwankung weniger als 20 Gew. ppm beträgt, einschließt.

2. Synthetisches Siliciumdioxid-Glasmaterial nach Anspruch 1, das eine Brechungsindexschwankung von weniger als 5 ppm, in der Richtung aufweist, in der die Schwankung der OH-Konzentration weniger als 20 ppm beträgt.

3. Synthetisches Siliciumdioxid-Glasmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das außerdem mindestens eines von Folgendem enthält: zwischen 1×10^{15} bis 5×10^{18} Moleküle/cm³ H₂; weniger als 50 Gew. ppm Cl; weniger als 10 ppb Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetallelemente und vorzugsweise weniger als 1 ppb Erdalkali- und Übergangsmetalle; und Fluor.

4. Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Glasmaterials mit einer OH-Konzentration von 0,1 bis 1.300 Gew. ppm mit einer Schwankung in der OH-Konzentration in einer Richtung senkrecht zu einer Achse davon von weniger als 20 Gew. ppm, das Schlieren in der Richtung der Achse, welche senkrecht zu der Ebene ist, in der die OH-Schwankung weniger beträgt als 20 Gew. ppm beträgt, einschließt, umfassend die folgenden Schritte:

- (i) Bereitstellen von hoch reinen Siliciumdioxid-Rußteilchen;
- (ii) Abscheiden der Siliciumdioxid-Rußteilchen unter Bildung einer porösen Vorform mit einer Schüttdichte von 0,20 bis 1,6 g/cm³, wobei die Vorform eine hohe lokale Rußdichtegleichmäßigkeit aufweist, vorzugsweise die poröse Vorform, die abgeschieden wurde, eine lokale Rußdichteschwankung von weniger als 10% der Gesamtrußdichte der Vorform aufweist, oder weniger als 0,1 g/cm³, je nach dem, was größer ist,
- (iii) gegebenenfalls Reinigen der porösen Vorform; und
- (iv) Konsolidieren der Vorform zu dichtem Siliciumdioxid.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei in Schritt (ii) die Oszillation der Brenner, die Rußteilchen bereitstellen, randomisiert ist, um die lokale Rußdichte zu homogenisieren.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder Anspruch 5, wobei in Schritt (iv) die Vorform einer Temperaturerhöhungsrate von weniger als 0,4°C/min zwischen 1.150 bis 1.450°C unterzogen wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei in Schritt (iv) die Vorform einer Temperaturerhöhungsrate von weniger als 0,2°C/min zwischen 1.150 bis 1.450°C unterzogen wird, wobei die Vorform zunächst isotherm bei einer Temperatur zwischen 1.150 bis 1.300°C für mindestens 1 h vor der Endverdichtung gehalten wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, wobei in Schritt (iv) die Vorform in einer Atmosphäre konsolidiert wird, die Helium oder ein Gemisch von Helium und Wasser umfasst.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, wobei:
in Schritt (i) die Siliciumdioxid-Rußteilchen durch Flammenhydrolyse einer Silicium-enthaltenden Vorläuferverbindung bereitgestellt werden;
in Schritt (ii) die Vorform durch Abscheiden der Rußteilchen auf einer rotierenden Trägoberfläche gebildet wird; und

in den Schritten (i) und (ii) das Verhältnis der Änderungen in den Fließgeschwindigkeiten der Vorläuferverbindung und von O_2 , die der Hydrolyseflamme über den Brenner bereitgestellt werden, werden im Wesentlichen konstant gehalten wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, wobei in Schritt (i) das Verhältnis der Fließgeschwindigkeiten der Vorläuferverbindung und von O_2 , die der Hydrolyseflamme über den Brenner bereitgestellt werden, im Wesentlichen konstant gehalten wird.

Es folgen 16 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

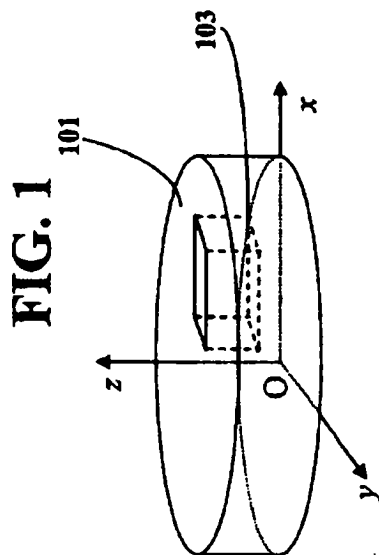


FIG. 3

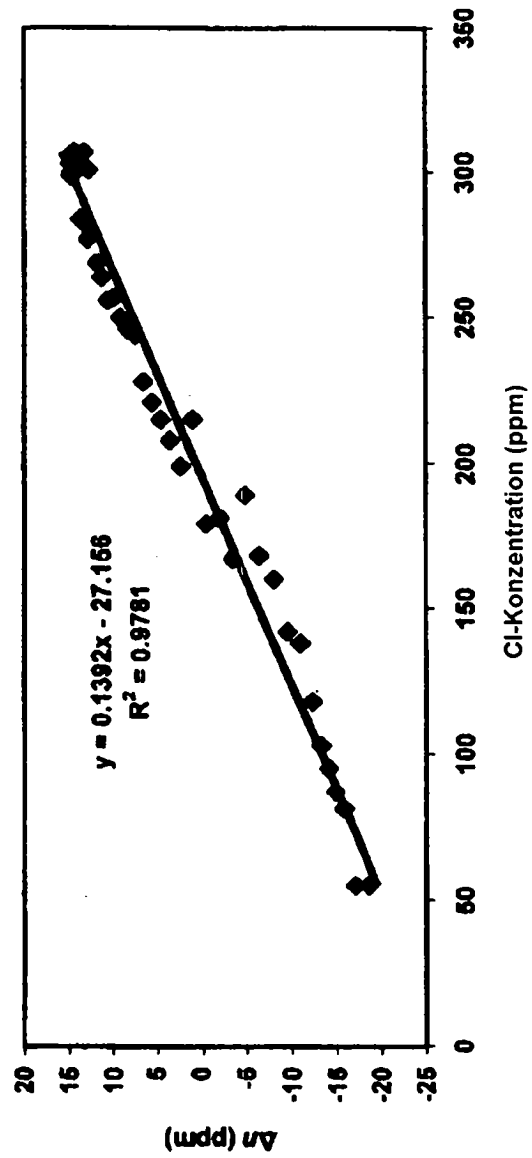


FIG. 2

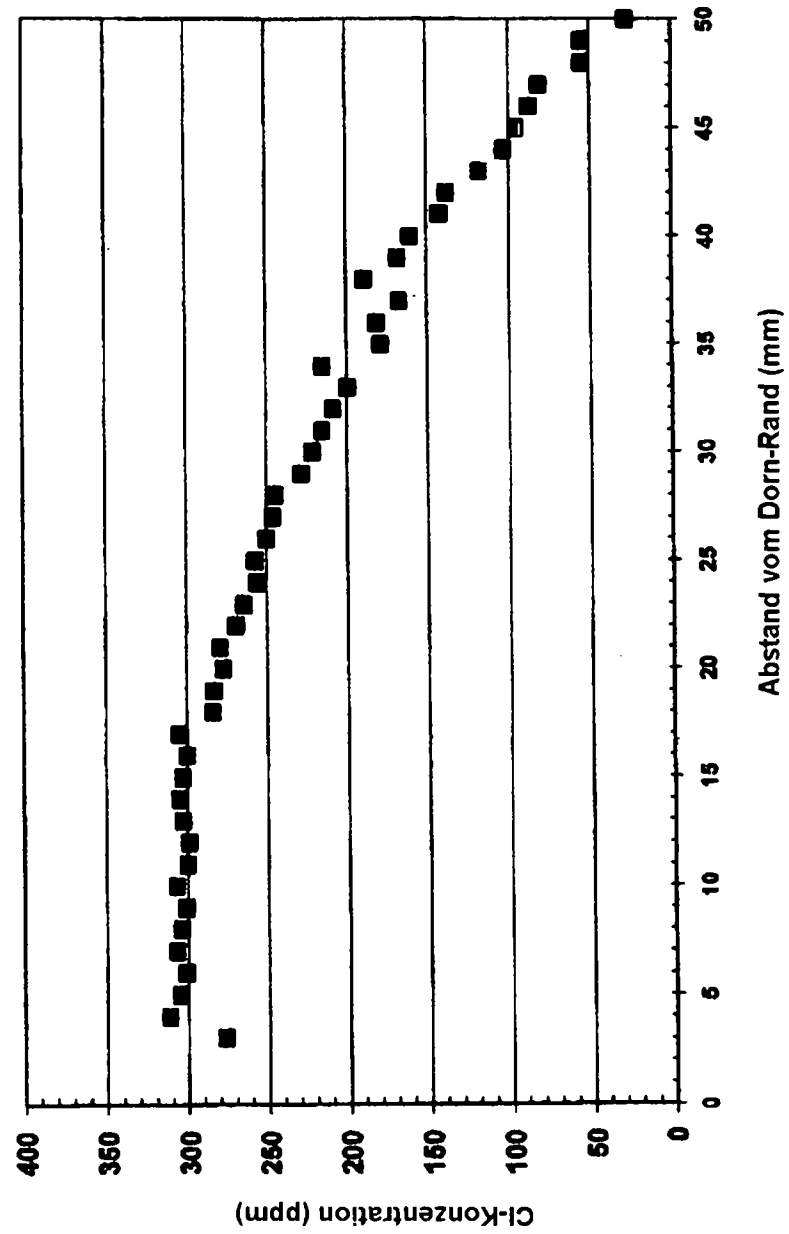


FIG. 4

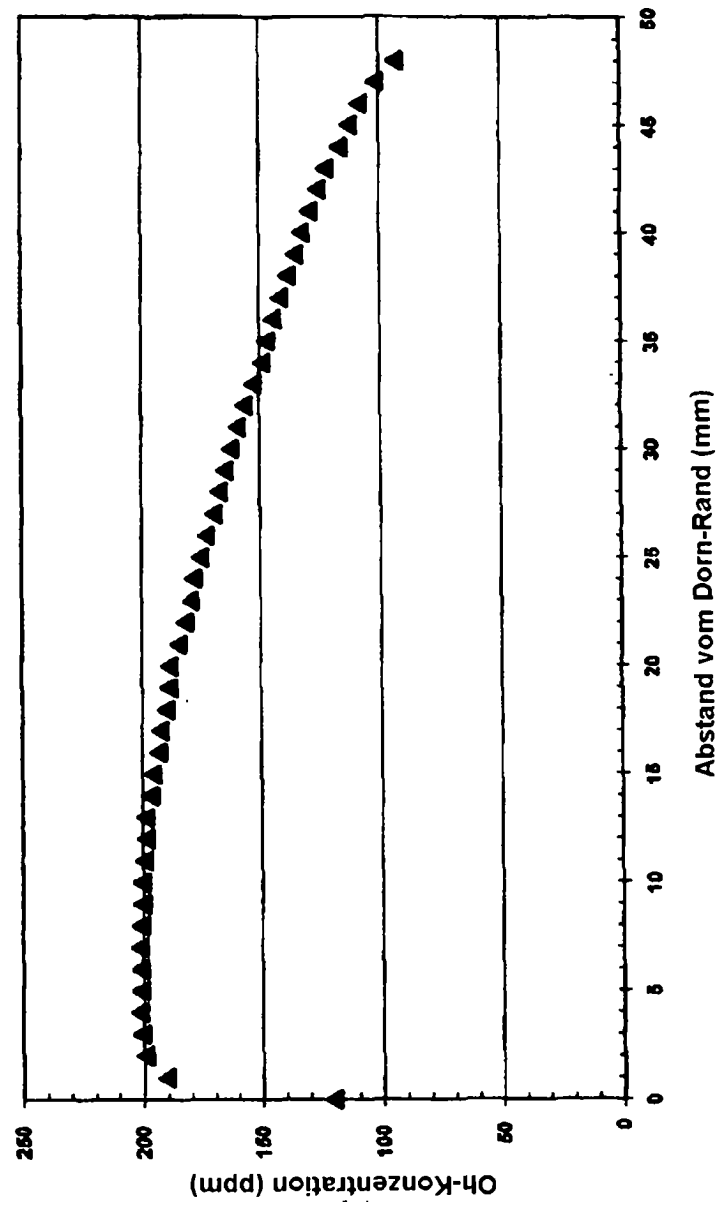


FIG. 5

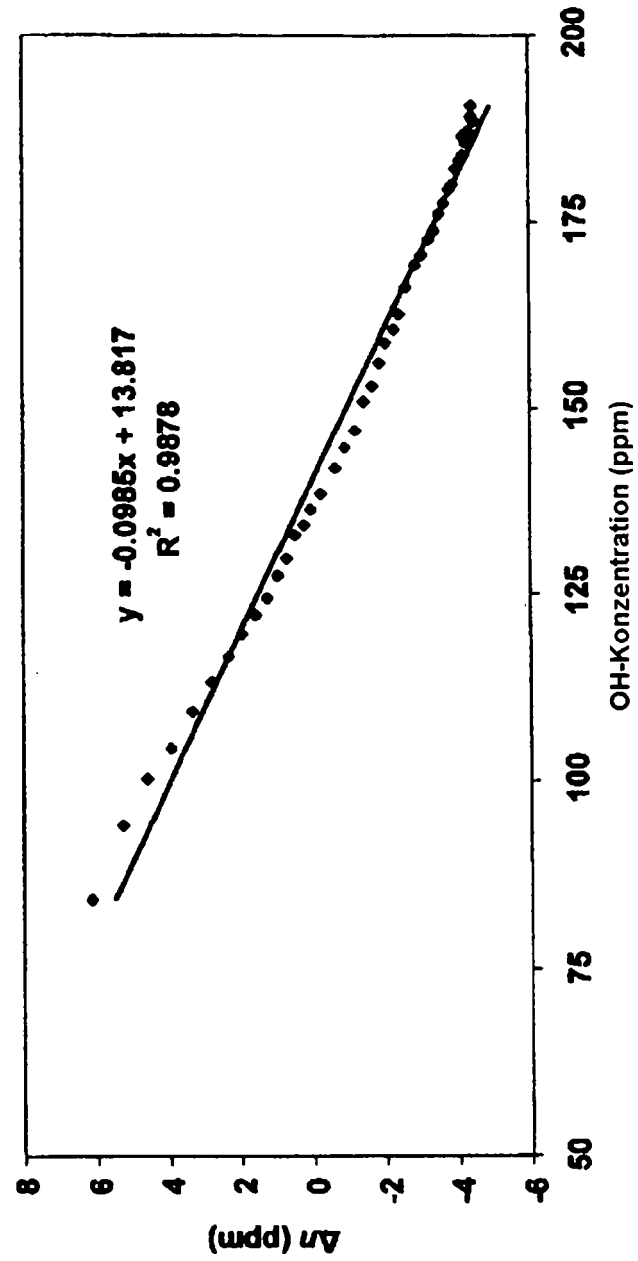


FIG. 6

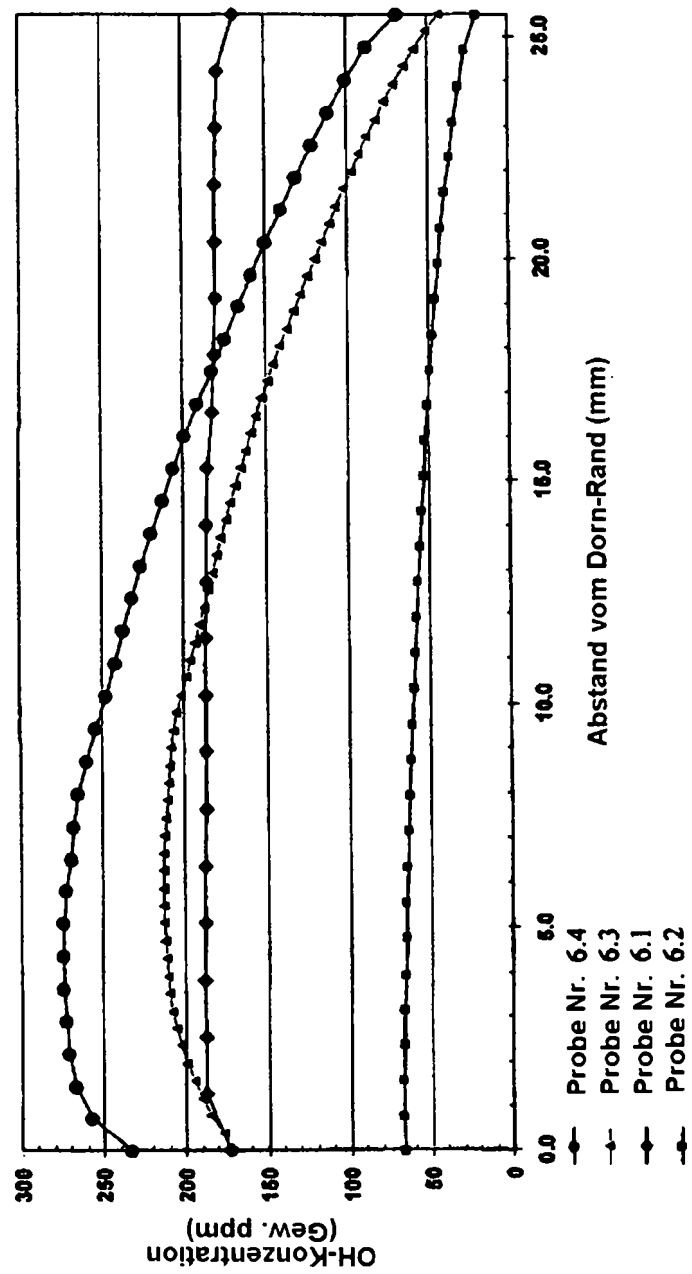


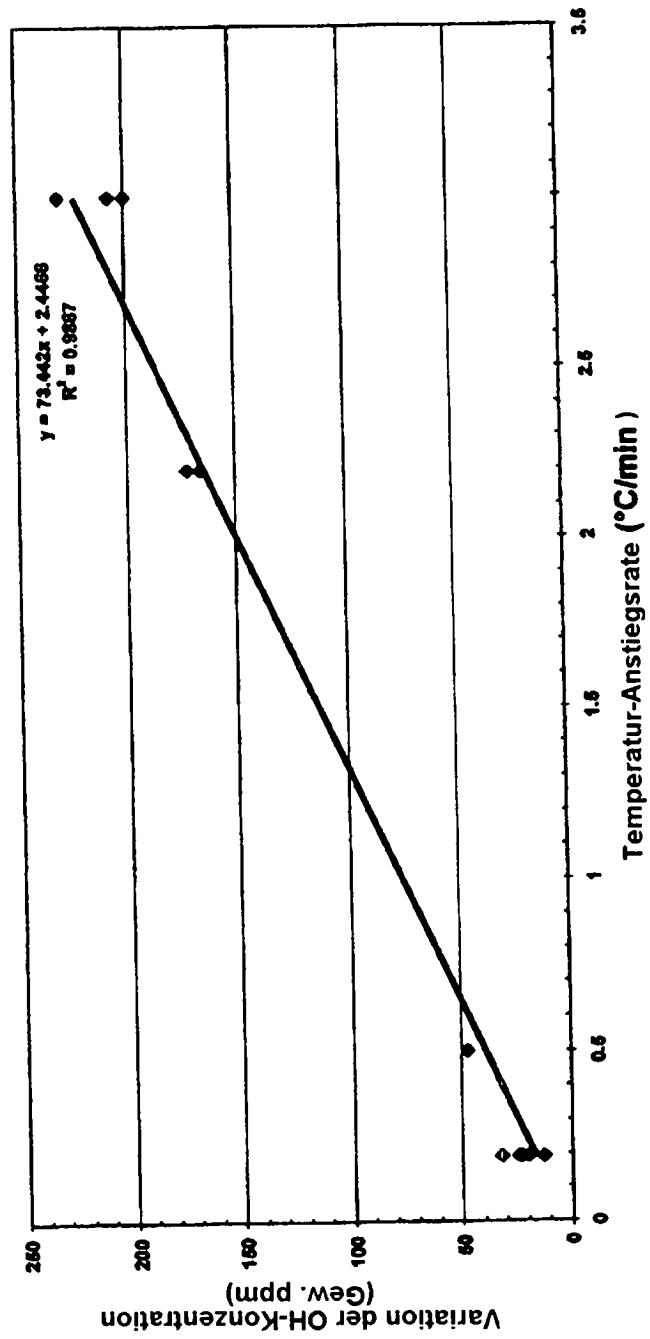
FIG. 7

FIG. 8

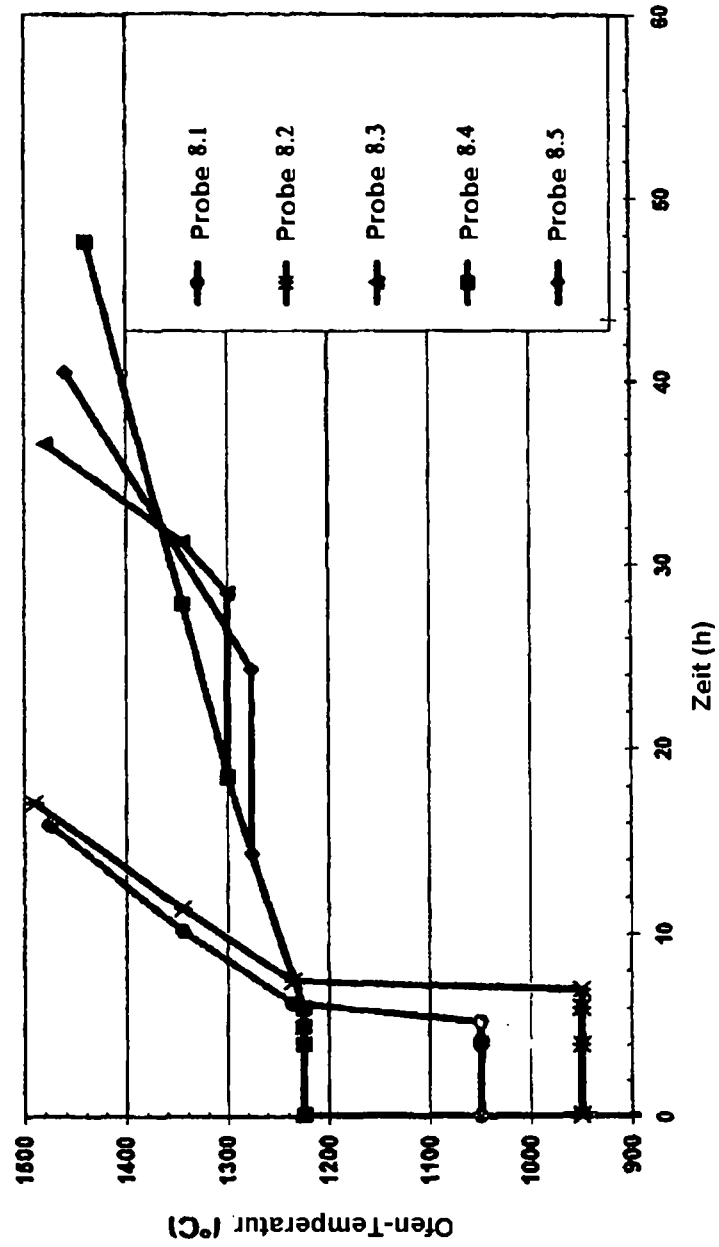


FIG. 9

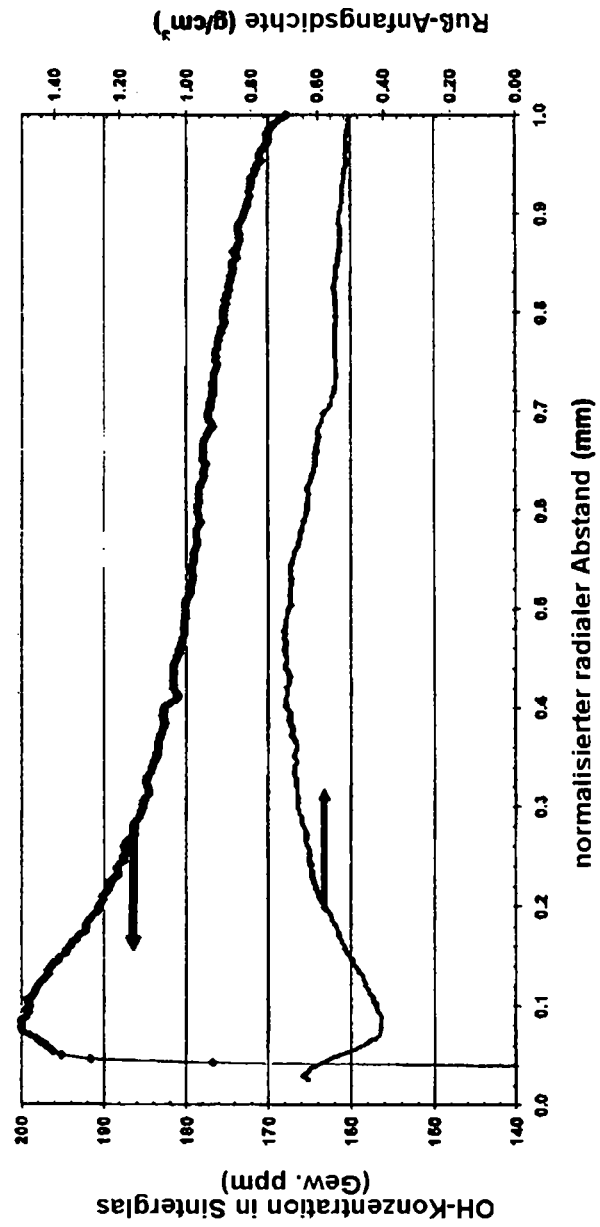


FIG. 10

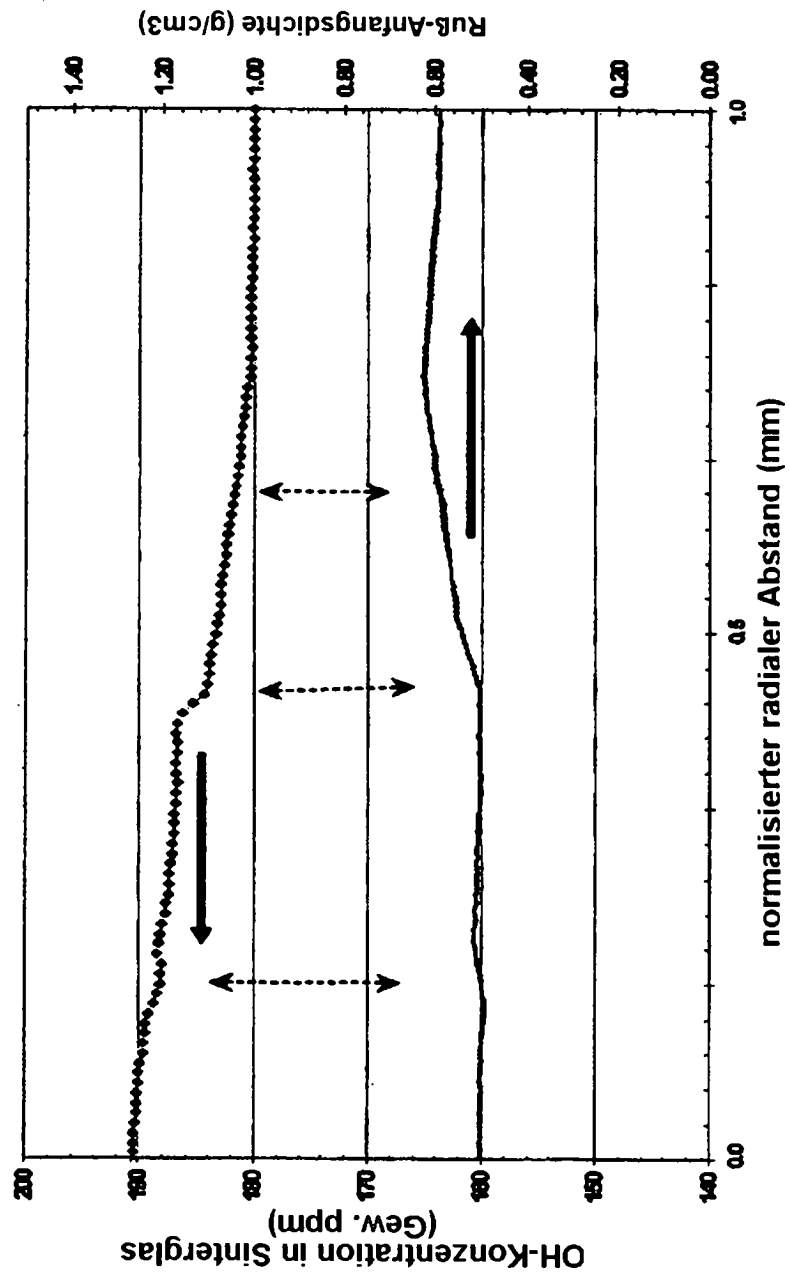


FIG. 11

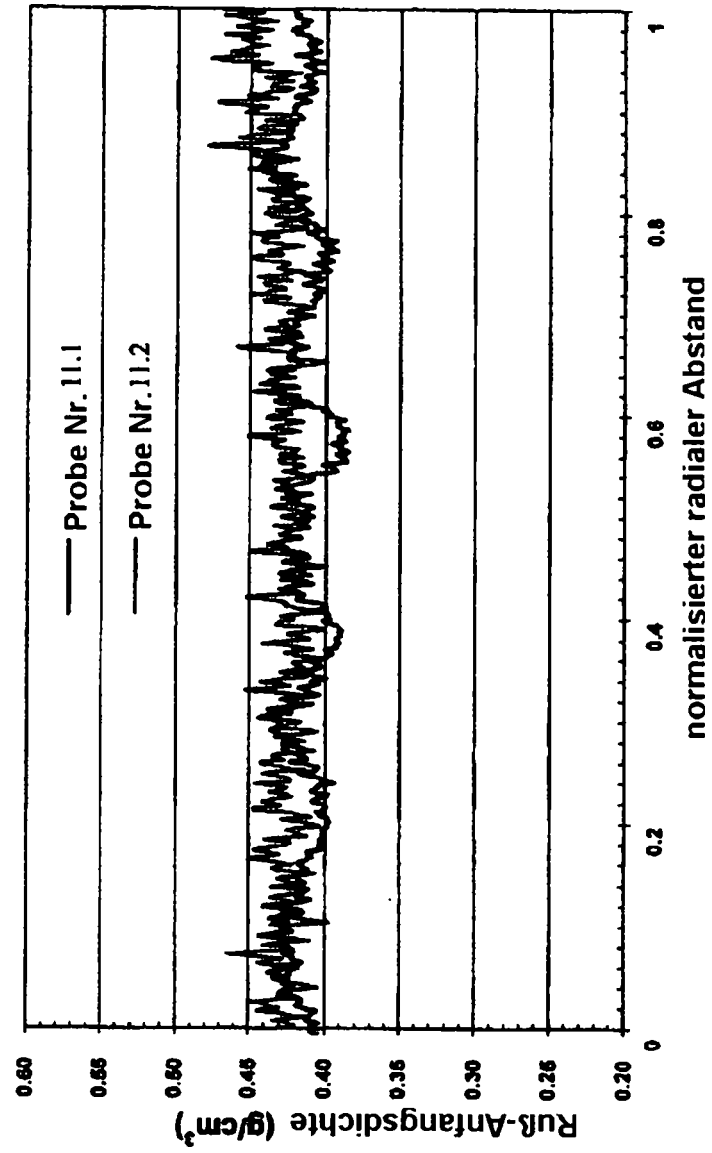


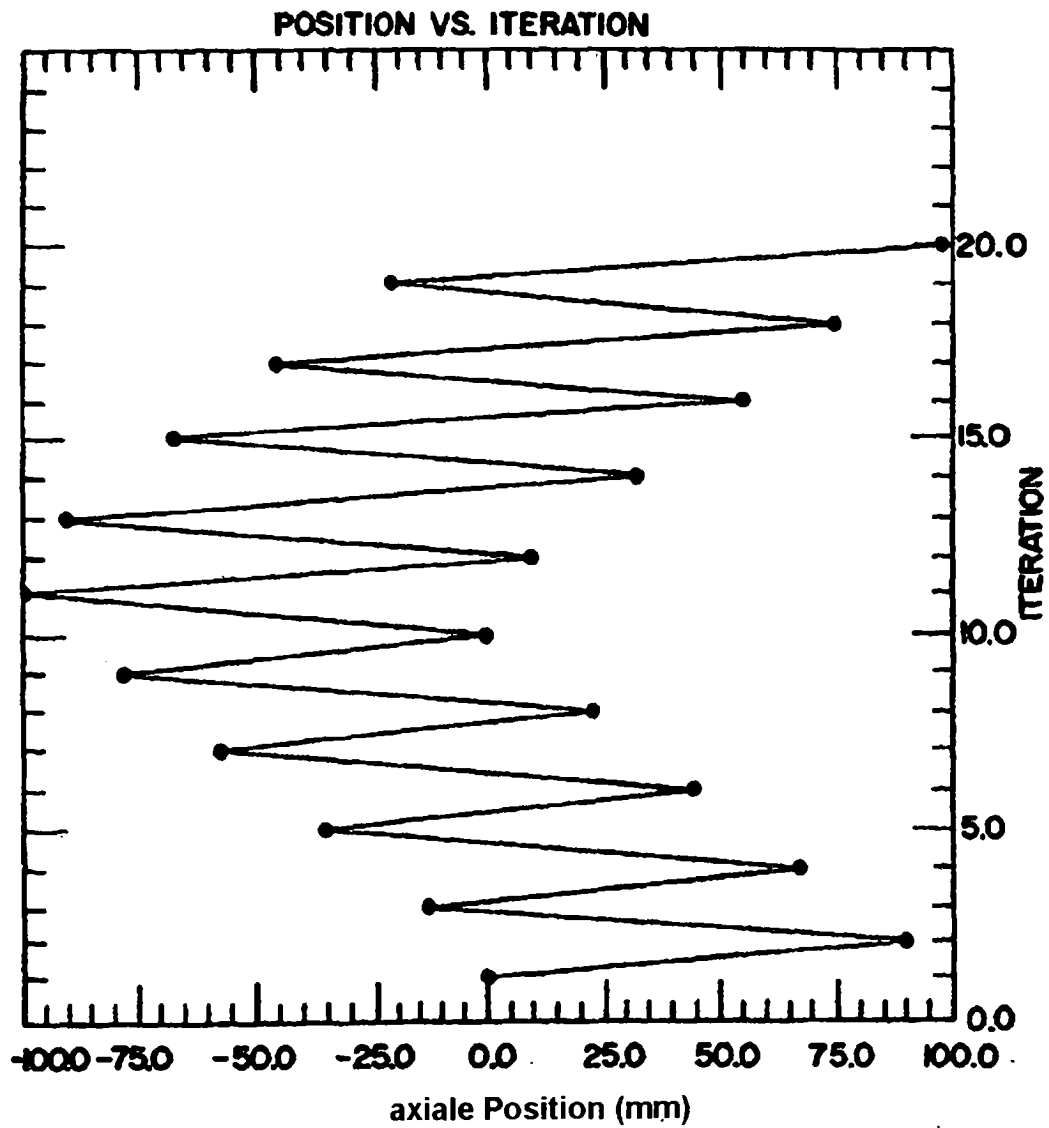
FIG. 12

FIG. 13

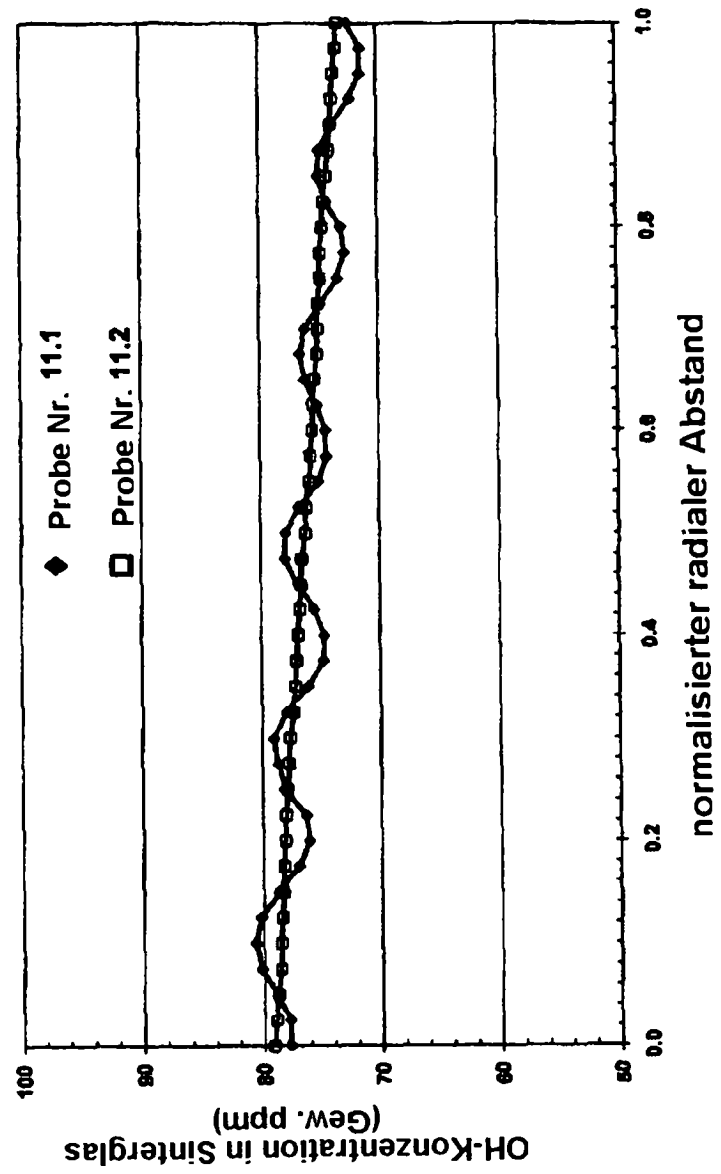


FIG. 14



FIG. 15

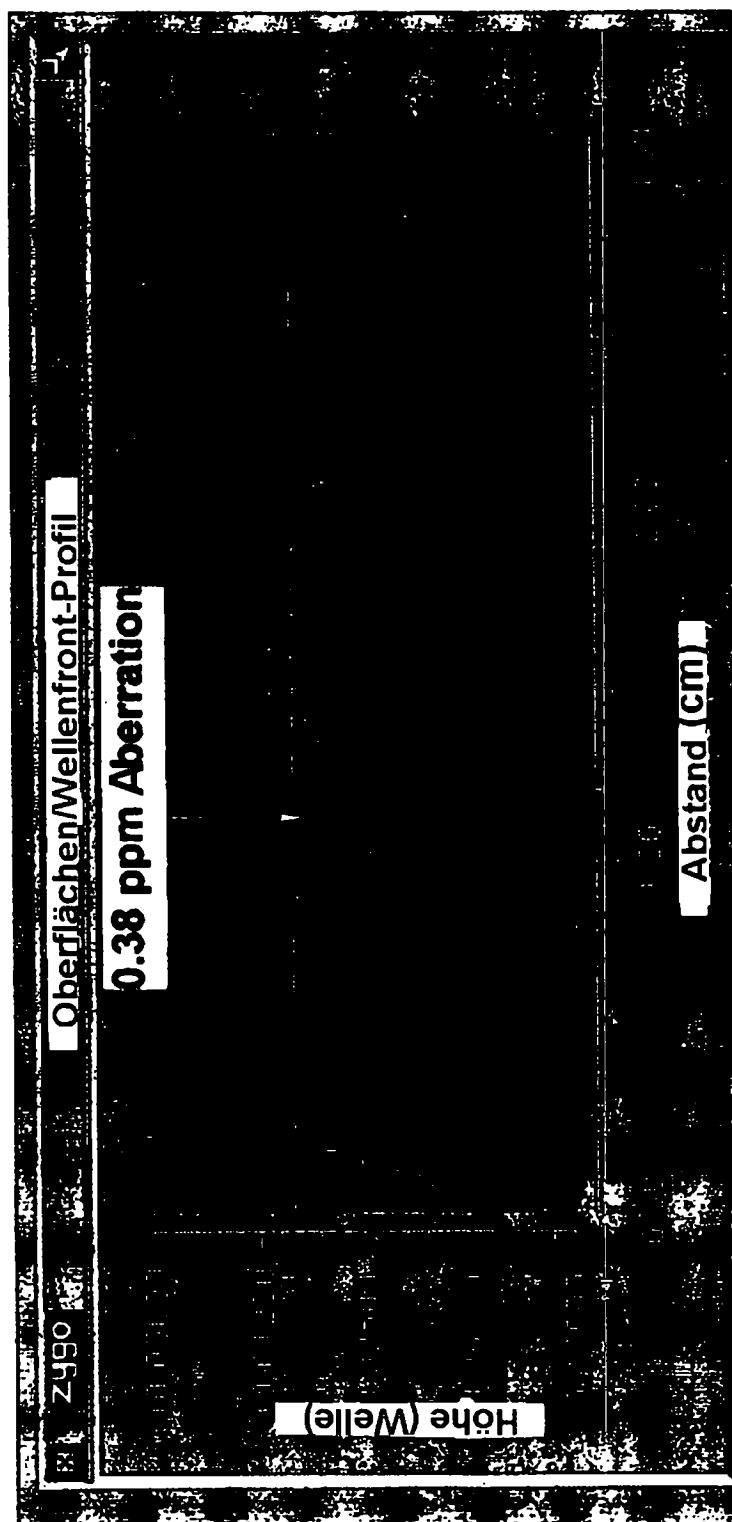


FIG. 16

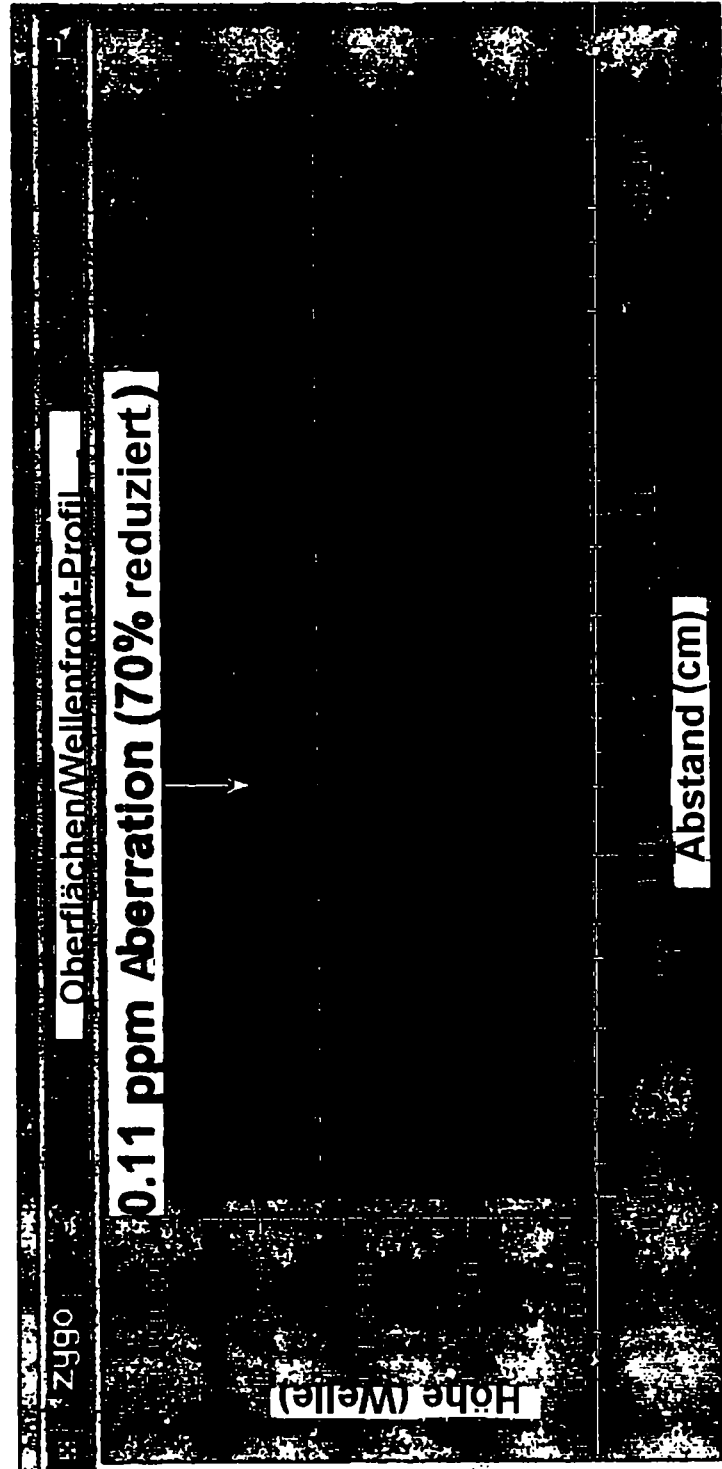


FIG. 17

