

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-503316

(P2005-503316A)

(43) 公表日 平成17年2月3日(2005.2.3)

(51) Int.Cl.⁷

C03B 20/00

C03B 8/04

F I

C03B 20/00

C03B 8/04

J

Z

テーマコード (参考)

4G014

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2003-530626 (P2003-530626)
 (86) (22) 出願日 平成14年9月13日 (2002.9.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年3月29日 (2004.3.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/029175
 (87) 国際公開番号 W02003/027033
 (87) 国際公開日 平成15年4月3日 (2003.4.3)
 (31) 優先権主張番号 60/325,929
 (32) 優先日 平成13年9月27日 (2001.9.27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), CN, JP, KR

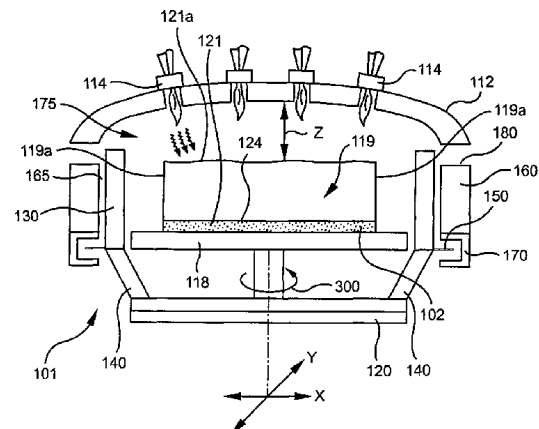
(71) 出願人 397068274
 コーニング インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 31 コーニング リヴァーフロント プ
 ラザ 1
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100090468
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者 マーリー, フロイド イー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 30 コーニング ブリッチャード アヴ
 ェニュー 191

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 石英ガラス生産のための改善された方法及び炉

(57) 【要約】

内部透過率が高い石英ガラス部材を作成する方法及び装置が開示される。この方法及び装置により、193nmにおける内部透過率が少なくとも99.65%/cmの石英ガラスを作成することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

石英ガラスを作成する方法において、
収集面の上方に配された複数のバーナー及び前記収集面の少なくとも一部を囲む耐火物表面を備える炉を提供する工程、
主表面及び側壁を有する、概ね平らな形状の石英ガラスブールを形成するために、前記収集面上にスート粒子を収集する工程、及び
前記ブールの形成中に、前記収集面上のスート粒子と前記バーナーとの間隔を実質的に一定に維持する工程、
を有してなることを特徴とする方法。

10

【請求項 2】

前記収集面が概ね平坦であり、横壁を備えておらず、前記炉が前記収集面と同じ水準面に配置されているかまたは前記収集面より下方に配置されている排気ポートをさらに備えていることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記耐火物表面の温度を前記収集面の温度より少なくとも 300 低い温度に維持する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の方法にしたがって作成された石英ガラス部材において、使用軸に対して実質的に垂直な方向での屈折率勾配が厚さ 100 mm に至るまで 3 ppm より小さいことを特徴とする石英ガラス部材。

20

【請求項 5】

前記石英ガラス部材の 193 nm における内部透過率が少なくとも 99.75 % / cm であることを特徴とする請求項 4 に記載の石英ガラス部材。

【請求項 6】

石英ガラスを作成する方法において、
収集面の上方に配された複数のバーナー及び前記収集面の少なくとも一部を囲む耐火物表面を備える炉を提供する工程、
上主表面及び側壁を有する、概ね平らな形状の石英ガラスブールを形成するために、前記収集面上にスート粒子を収集する工程、及び
前記耐火物表面の温度を、耐火物からの金属の気化を最小限に抑えるように、前記収集面の温度より少なくとも 300 低い温度に維持する工程、
を含むことを特徴とする方法。

30

【請求項 7】

前記ブールの形成中に、前記ブールの前記上主表面と前記バーナーとの間隔を実質的に一定に維持する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記収集面が概ね平坦であり、横壁を備えておらず、前記炉が前記収集面と同じ水準面に配置されているかまたは前記収集面より下方に配置されている排気ポートをさらに備えていることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

40

【請求項 9】

前記石英ガラス内の水素濃度を 3×10^{17} 分子 / cm³ より低い濃度に維持する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

前記収集面上に前記スート粒子を収集する前記工程の間、前記収集面の温度を少なくとも 1800 に維持し、前記耐火物表面の温度を少なくとも 1350 に維持することを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 11】

石英ガラスブールを作製するための炉において、
石英ガラス粒子を堆積させるための複数のバーナー、及び

50

前記堆積プロセス中に前記石英ガラス粒子を収集するために前記バーナーより下方に配され、上主表面及び側面を有するプールを支持する、概ね平坦な収集面であって、横壁を有していない収集面、
を備えることを特徴とする炉。

【請求項 1 2】

前記炉が、前記プールの形成中に前記バーナーと前記プールの前記上主表面との間隔を一定に維持するための手段をさらに備えることを特徴とする請求項 1 1 に記載の炉。

【請求項 1 3】

前記炉が、前記収集面と同じ水準面に配されているかまたは前記収集面より下方に配されているベント、前記石英ガラスプールを囲んでいる耐火物、及び前記耐火物の温度を前記収集面の温度より少なくとも 3 0 0 低い温度に維持するための手段をさらに備えることを特徴とする請求項 1 1 に記載の炉。 10

【請求項 1 4】

請求項 1 1 に記載の炉で作成された石英ガラス部材において、使用軸に対して実質的に垂直な方向での前記石英ガラス部材の屈折率勾配が厚さ 1 0 0 m m に至るまで 3 p p m より小さいことを特徴とする石英ガラス部材。

【請求項 1 5】

請求項 1 1 に記載の炉で作成された石英ガラス部材において、1 9 3 n m における前記石英ガラス部材の内部透過率が少なくとも 9 9 . 7 5 % / c m であることを特徴とする石英ガラス部材。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は石英ガラス光学部材の生産のための方法及び装置に関する。さらに詳しくは、本発明は内部透過率が高い高純度石英ガラスの生産のための方法及び炉に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

工業的に実施されているように、レンズ、プリズム、フォトマスク及び窓のような石英ガラス光学部材は一般に、大型生産炉でつくられた石英ガラスのバルク塊から作製される。概説すれば、ケイ素含有ガス分子を火炎内で反応させてシリカスト粒子を形成する。スト粒子は回転体または振動体の高温表面上に堆積し、そこでスト粒子が固結して固体ガラス状態になる。技術上、このタイプのガラス作成手順は気相加水分解 / 酸化プロセス、または単に火炎直接堆積プロセスとして知られる。石英ガラス粒子の堆積で形成されたバルク石英ガラス塊は“プール”と称されることが多く、本明細書では、“プール”が火炎加水分解プロセスで形成されたいかなるシリカ含有バルク塊も含むという了解の下にこの述語が用いられる。 30

【0 0 0 3】

図 1 は石英ガラスを生産するための従来技術の炉 1 0 0 を示す。炉 1 0 0 は、炉冠 1 2 及び炉冠から突き出している複数のバーナー 1 4 を備える。上述したように、ケイ素含有原材料が天然ガスとともに複数のバーナー 1 4 を通して炉室 2 6 に入れられると、シリカ粒子が火炎内で生成される。これらの粒子が回転体の高温収集面上に堆積し、そこで固結して固体のガラス状態になる。回転体は、プール 1 9 を取り囲み、ガラスの堆積中にガラスを断熱する横壁 1 7 及び収集面 2 1 を有する、耐熱カップすなわち収納容器 1 5 の形態にある。耐火材断熱により、カップ内部及び炉冠が高温に保たれることが保証される。 40

【0 0 0 4】

従来技術の標準的な炉は炉冠 1 2 を支持する環壁 5 0 をさらに備える。炉は、振動台 2 0 に載せられた回転基台 1 8 をさらに備える。基台は軸 3 の周りを回転することができる。炉冠 1 2 , 環壁 5 0 , 基台 1 8 及び横壁は全て、適当な耐火材料でつくられる。

【0 0 0 5】

カップすなわち収納容器 1 5 は、カップすなわち収納容器 1 5 を形成する基台 1 8 に載せ 50

られたカップ横壁すなわち収納壁 17 により、基台 18 上に形成される。カップ横壁すなわち収納壁 17 及び基台 18 の壁 17 に囲まれた領域は、バーナー 14 で初期につくられたシリカ粒子を収集するための収集面 21 を提供する高純度ベイトサンド 24 で覆われる。シリカ粒子の堆積及び固体ガラスへの固結中に、側壁 23 及び上主表面 25 を有するプール 19 が形成される。堆積プロセス中にプール 19 が形成されると、プール 19 の上主表面 25 がシリカ粒子に対する収集面 21 a になり、堆積プロセス中にプール 19 の厚さが増加するにつれて、バーナー 24 と収集面 21 a との間隔 z が狭まる。横壁 17 は、横壁 17 を形成するためのアルミナ基材のレンガのような耐火レンガ及びジルコンまたはジルコニアのような適当な耐火材料でつくられた内張りでつくることができる。

【0006】

カップすなわち収納容器 15 の横壁 17 を、シャドーウォールすなわち空気導入壁 30 が囲んでいる。シャドーウォール 30 は、例えば、シャドーウォールすなわち空気導入壁 30 の周縁に等間隔で配された 4 本の脚である、脚 40 により $x-y$ 振動台 20 上に搭載される。シャドーウォール及びシャドーウォールを用いる炉の構成に関する詳細は特許文献 1 に見ることができる。特許文献 1 の全内容は本明細書に参照として含まれる。望ましければ、空気導入壁の振動台への別の搭載方法も用いることができる。固定環壁 50 がシャドーウォールを囲み、炉冠 12 を支持する。固定環壁 50 と空気導入壁すなわちシャドーウォール 30 の間にシール 55 が設けられる。シール 55 は、固定環壁 50 内に形成された環溝 58 内を騎乗または滑動する、円環板 56 を備える。環溝 58 は、固定環壁の底部を形成する C 字形環状金属プレートとするか、または、所望であれば、例えばベローズの形態とすることができる、可撓性金属または耐火布からなる可撓性シールを含む、別の形態の運動受容シールを用いることができる。

【0007】

標準的な従来技術の炉 100 における燃焼生成物は、炉の周縁に間隔をおいて設けられたポート 60 を通して排気される。一般的な炉では、6 つのポート 60 が設けられ、ポート 60 は、ポート 60 がプール形成中の堆積表面 21 及び 21 a より上にあるように、炉冠 12 と固定環壁の上端 50 a の間に配される。

【0008】

一般には直径が 5 フィート (1.5 m) 程度で厚さが 5 ~ 10 インチ (13 ~ 25 cm) 程度のプールを、図 1 に示されるタイプの大型生産炉で日常的に生産することができる。そのようなプールから多数のブランクが切り出され、上に挙げた様々な光学部材の作成に用いられる。ブランクは一般に生産炉内でのプールの回転軸に平行な方位で切り出され、そのようなブランクからつくられたレンズ素子の光軸も一般に炉内でのプールの回転軸に平行であろう。表記を簡単にするため、この方位を“軸 1”または“使用軸”と称することとする。

【0009】

レーザのエネルギー及びパワー出力が高まるにつれて、そのようなレーザとともに用いられる、レンズ、プリズム、フォトマスク及び窓のような光学部材は、高められた照射レベル及びエネルギーにさらされる。石英ガラスの優れた光学特性及び高パワーレベルでの損傷に対する耐性により、石英ガラスはそのような高エネルギーレーザシステムにおける光学系を作製する材料として広く用いられるようになっている。

【特許文献 1】

米国特許第 5951730 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

マイクロリソグラフィ市場で用いられる次世代石英ガラスには、99.65 % / cm を上回り、好ましくは 99.75 % / cm を上回る、ArF (193 nm) 光透過率が必要であろう。上述した標準的な作製プロセスでは、内部透過率が 99.5 % / cm の石英ガラスレンズブランクを恒常的に作製することができる。UV 光透過率に顕著な影響を有する金属汚

10

20

30

40

50

染物の低減が、透過率がさらに高い石英ガラスの生産に主要な役割を果たしてきた。ナトリウム、カリウム及び鉄のような金属の影響は数10ppbレベルで明らかである。標準的なプロセスは、ガラスの均質性を犠牲にすることなく、透過率が99.65%/cmの石英ガラスを生産できる能力を示していたが、レンズブランクの大量生産を行うに必要なだけの量は満たせず、生産プロセスの基盤として役立つための恒常性にも欠けている。したがって、193nmにおける内部透過率が99.65%/cm以上であり、好ましくは99.75%/cmより高い、石英ガラスを恒常的に大量生産できる方法及び装置を提供することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0011】

10

本発明は石英ガラスを作成する方法及び装置に関する。本発明の一態様にしたがえば、収集面の上方に配された複数のバーナー及び収集面の少なくとも一部を囲む耐火物表面を備える炉を提供する工程を含む、石英ガラスを作成する方法が提供される。本発明のこの態様にしたがえば、本方法はさらに、収集面上にスート粒子を収集して、上主表面及び側壁を有する概ね平らな石英ガラスを形成する工程を含む。この態様にしたがえば、本方法はさらに、耐火物表面の温度を堆積面の温度より少なくとも300 低い温度に維持する工程を含む。

【0012】

20

本発明の別の態様にしたがえば、本発明の方法はさらに、プールの形成中にプールの上主表面とバーナーとの間隔を実質的に一定に維持する工程を含むことができる。本発明の別の態様において、収集面は概ね平坦であり、プールの側壁に接触する横壁を備えていない。別の態様にしたがえば、炉は、収集面と同じ水準面に配置されているかまたは収集面より下方に配置されている排気ポートをさらに備える。本発明のまた別の態様は、石英ガラス内水素濃度の 3×10^{17} 分子/cm³より低い濃度への維持に関する。本発明の別の態様において、収集面上にスート粒子を収集する工程の間、堆積面温度は少なくとも1800 に維持され、炉冠耐熱物表面温度は少なくとも1350 に維持される。

【0013】

30

本発明の別の態様は装置、さらに詳しくは、石英ガラスプールを作製するための炉に関する。この態様にしたがえば、炉は、石英ガラス粒子を堆積するための複数のバーナー及び、堆積プロセス中に、石英ガラス粒子を収集し、上主表面及び側壁を有するプールを支持するための、バーナーの下方に配された概ね平坦な収集面を備える。本態様にしたがえば、収集面はプール側壁に接触する横壁をもたない。

【0014】

別の態様において、炉は、プールの形成中にバーナーとプールの上主表面との間隔を一定に維持するための手段を備える。また別の態様において、炉は収集面と同じ水準面に配されているかまたは収集面より下方に配されているベントをさらに備える。本発明の別の態様にしたがえば、炉は石英ガラスプールを囲む耐火物をさらに備え、炉は耐火物の温度を収集面の温度より少なくとも300 低い温度に維持するための手段をさらに備える。

【0015】

40

本発明は、本発明の方法及び装置にしたがって作成された石英ガラス部材にも関する。本発明の方法及び装置は、193nmにおける内部透過率が少なくとも99.75%/cmの石英ガラス部材を作成することができる。さらに、使用軸に実質的に垂直な方向での屈折率勾配が100mmの厚さに至るまで3ppmより小さい石英ガラス部材を、本発明にしたがって作成することができる。本発明の方法及び装置で作成された石英ガラス部材により、フォトリソグラフィ装置に用いられるレンズ系の内ではさらに低い吸収レベルを示すレンズ系の作成が可能となるであろう。吸収が少なくなることにより、フォトリソグラフィシステムにおいて結像性能及びコントラスト低下に大きく影響する、レンズ加熱効果が軽減されるであろう。

【0016】

50

本発明のさらなる利点は以下の詳細な説明に述べられる。上述の一般的説明及び以下の詳

細な説明が例示であり、特許請求される本発明のさらなる説明の提供が目的とされていることは当然である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明は石英ガラス、さらに詳しくは石英ガラスプールを作成する方法及び装置に関する。石英ガラスは高純度石英ガラスとすることができ、あるいは、望ましければ、1つまたはそれより多くのドーパントを含むことができる。本発明にしたがえば、本明細書に説明される方法及び装置を用いて、193nmにおける内部透過率が少なくとも99.65%/cm、好ましくは99.75%/cm以上の高純度石英ガラスを作成することができる。

【0018】

本発明の一態様にしたがえば、図2に示されるような炉を提供することにより、内部透過率が向上した石英ガラスを作成することができる。図2は本発明にしたがって構成された炉101を示す。図1の炉のように、炉101は、バーナー114によりつくられたスート粒子を収集するための収集面121を提供するベイト材102をその上に有する基台118を備える。収集面は、厚さがほぼ1インチ(25.4mm)の石英ガラス板(図示せず)がベイト材102を覆って配されているようなベイト材を有することもできる。図1に示される従来技術の炉とは対照的に、本発明の炉は収納容器を提供するための横壁を備えていない。代わりに、基台118は、プール119が形成されるとともに、軸300の周りに回転し、x-y振動台120への連結により振動もする。本発明の実施に用いることができるx-y振動台120の好ましい運動パターンは、本出願と同じ譲受人に譲渡された、名称を「石英ガラス作成のプール振動パターン(Boule Oscillation Patterns of Producing Fused Silica Glass)」とする米国特許第5696038号の明細書に説明されている。上記明細書の全内容は本明細書に参照として含まれる。スート粒子の堆積及び固結中、プール119は側壁119a及び、ベイト材がスート粒子で覆われた後の収集面121aを提供する、上主表面を有する。

【0019】

出願人等は、炉の高温ゾーンから可能な限り多くの耐火物を取り除くことにより重要な利益が得られることを見いだした。詳しくは、耐火カップの横壁の撤去及び横壁のない基台上でのプールの形成により、主要汚染源の高温でのガラスへの直接接触が防止され、炉101の残りの耐火物の作業温度が下げられる。

【0020】

プール119は、シャドーウォールすなわち空気導入壁130で囲まれる。空気導入壁30は、例えば空気導入壁の周辺に等間隔に配された4本の脚である、脚140によりx-y振動台120上に搭載される。望ましければ、振動台への別の空気導入壁搭載手段を用いることができる。一般に、搭載手段は、プール119の側壁119aとの間の空間175への空気の進入のための間隙を備えるべきである。

【0021】

炉冠112を支持する固定壁160が空気導入壁130を囲む。固定壁と空気導入壁の間に運動受容シールが形成される。図2に示されるように、このシールは固定壁160内の環溝170内を騎乗(滑動)する円環板150を備える。環溝170は固定壁の底部を形成するC字形環状金属プレートとすることができ、望ましければ、例えばベローズの形態とすることができ、可撓性金属または耐火布からなる可撓性シールを含む、別の形態の運動受容シールを用いることができる。

【0022】

炉101の燃焼生成物は、炉の周縁に間隔をおいて設けられたポート180を通して排気される。図1に示される従来技術の炉はポート60がプール形成中の収集面21及び21aより上方に配置されるが、対照的に、図2に示される本発明の炉では、排気ポート180が堆積面121または121aと同じ水準面に配置されるかまたは堆積面より下方に配置される。出願人等は、ポート180を堆積面121及び121aと同じ水準面に、または堆積面より下方に配置することにより、一層優れたプール表面内温度一様性及び、層流

10

20

30

40

50

に近くなり、乱流が少なくなる堆積条件が得られることを見いだした。

【0023】

使用において、炉101は技術上既知の手順を用いて石英ガラス粒子を生成する。バーナー114の動作及び構成に関する詳細は、本出願と同じ譲受人に譲渡されたPCT特許出願の国際公開第00/17115号パンフレットに見ることができ、上記パンフレットの全内容は本明細書に参照として含まれる。好ましいバーナーの構成及び動作に関する詳細は、発明者としてトーマス・エイ・コリンズ(Thomas A. Collins)、チュンホン・シー・ヒー(Chunhong C. He)、クリスティン・ヘッケル(Christine Heckel)、レイモンド・イー・リンドナー(Raymond E. Lindner)及びミヒャエル・エイチ・ワシリーウスキー(Michael H. Wasiliewski)を名義人とする、本発明と同じ譲受人に譲渡された、名称を「石英ガラスブールを生産するための大熱容量バーナー(High Heat Capacity Burners for Producing Fused Silica Boule)」とする、米国特許の同時継続出願明細書に見ることができる。上記明細書の全内容は本明細書に参照として含まれる。

10

【0024】

石英ガラス粒子がバーナーにより生成されて、基台118上の収集面121上に堆積する。石英ガラス粒子の堆積及び固結によりブール119が形成されると、ブールの上主表面121aが収集面になる。本発明の一態様にしたがえば、ブール119の形成中、バーナーと収集面121または121aとの間隔 z は実質的に一定に保たれる。したがって、作製プロセス中に、ブール119の大きさ及び厚さが増加するにつれて、収集面121aとバーナー114との間隔を基本的に一定に維持するために、ブールを支持している基台118がバーナー114から遠ざけられる。

20

【0025】

出願人等は、本発明の別の態様にしたがい、シャドーウォール130、炉冠112及び環壁160を構成するために用いられる耐火物の温度を収集面121及び121aの温度より低く維持することにより、石英ガラスブールの金属汚染が実質的に低減されることを見いだした。これらの周囲耐火物の温度は収集面121及び121aの温度より少なくとも300 低く維持されるべきである。周囲耐火物、特に炉冠耐火物の温度を1550 より低く、さらに好ましくは1450 より低く保つことが望ましい。周囲耐火物の温度が低いほど、ガラスの汚染を生じる耐火物内の金属の気化及び拡散プロセスが抑えられると考えられる。耐火物温度が低いほど、通常のガラス堆積温度でおこるジルコンの解離も最小限に抑えることができると考えられる。石英ガラスブールの汚染はさらに、本出願と同じ譲受人に譲渡された米国特許第6174509号の明細書に説明されるように、耐火物材料をか焼することにより最小限に抑えることができる。上記明細書の全内容は本明細書に参照として含まれる。

30

【0026】

出願人等は、図1に示される従来技術の標準的な炉の耐火カップの横壁を撤去し、本発明にしたがって概ね平坦な収集面を提供することで、収集面121及び121aとバーナーとの間隔の制御にさらに高い融通性が得られることも見いだした。この構成によれば真の定ギャッププロセスを実施することが可能である。出願人等は、シリカ粒子の降積過程を通して、バーナーと収集面121との間隔 z を7~9インチ(約17.8~22.9cm)に維持することが望ましいことを見いだした。横壁がないことにより生じる熱損失増分を適切に補償するようにバーナー流を調節することにより、石英ガラス粒子の固結を達成するに適当な炉温を維持する位置にガラスの上主表面上の収集面121aを保つことができる。いくつかのガラス特性での軸方向勾配を小さくする能力並びにプロセスの安定性及び頑健性に有利な影響を及ぼす能力を本構成が有することも示された。横壁のない収集面の提供及び定バーナー-収集面間ギャップ構成の提供の別の利点は、より厚いブールを作成できることである。

40

【0027】

本発明の別の態様にしたがえば、排気ポート180が収集面121及び121aと同じ水準面または収集面より下になるように、ポート180が配置される。この配置により、標

50

準的な、従来技術の炉構成で見られた渦流の影響が最小限に抑えられると考えられる。ポート 180 を収集面より下に移動させることにより、バーナー流はプール 119 の上表面にかけて引き流されて側面 119a を降下することになる。空気との混合が堆積ゾーンから離れておこり、プールの側面を冷却して安定化するに役立つであろう。この変更により、プールにかかる炉雰囲気の一様性も改善されるはずである。これらの効果は、側面排気ポートの数を増やすことにより、さらに強めることができる。

【0028】

本発明にしたがえば、透過率が向上した、使用軸に沿う絶対最大複屈折率値が小さい石英ガラス光学部材が、本発明の装置及び方法によって提供される。石英ガラス光学部材は石英ガラスプールプロセスによって作成することができる。一般的な石英ガラスプールプロセスでは、窒素のようなプロセスガスがキャリアガスとして用いられ、蒸気流の飽和を防止するために窒素のバイパス流が導入される。蒸気態反応物質は分配機構を通して、多数のバーナーが炉冠の極めて近くに存在する、反応サイトに送られる。反応物質はバーナーで燃料/酸素混合気と合せられ、1700 より高温で燃焼して酸化される。高純度金属酸化物スート及び発生した熱が耐火炉冠を通して下方に向けられ、基台上に保持された高温ベイト上に直接に堆積し、固結して、ガラス塊になる。

10

【0029】

本発明の特に有用な一実施形態において、光学部材は、

- a) 酸化をともなう熱分解または火炎加水分解によりシリカに転化させることができる、ケイ素含有化合物を蒸気形態で含むガス流を生成する工程、
 - b) ガス流を燃焼バーナーの火炎に通して、非晶質石英ガラス粒子を形成する工程、
 - c) 非晶質粒子を支持体上に堆積させる工程、及び
 - d) 堆積非晶質粒子を固結して透明ガラス塊にする工程、
- により形成される。

20

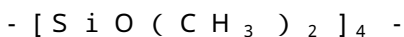
【0030】

好ましい、ガラスブランクの形成に有用なケイ素含有化合物には、いずれかの無ハロゲン化合物シクロシロキサン化合物、例えば、ヘキサメチルジシロキサン、ポリメチルシクロシロキサン及びこれらの混合物のような、ポリメチルシロキサンがある。特に有用なポリメチルシクロシロキサンの例には、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、及びこれらの混合物がある。

30

【0031】

本発明の特に有用な一方法においては、化学式：



で表される、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS) のようなハロゲン化合物を含まないシクロシロキサン化合物が、石英ガラスプールプロセスのための供給原料として、あるいは光導波路に適用するための高純度石英ガラスの作成に用いられるような気相堆積プロセスに用いられる。

【0032】

工業的に実施されているように、直径が 5 フィート (1.5 m) 程度で、厚さが 5 ~ 10 インチ (13 ~ 25 cm) 程度のプールを、図 1 に示されるタイプの炉を用いて生産することができる。しかし、本発明にしたがえば、厚さが 20 インチ (約 50 cm) までのプールを生産することができる。簡単に概要を述べれば、炉 100 は、収集されてプール 119 を形成するシリカスートを作成する複数のバーナー 14 を載せた炉冠 12 を備え、プール 119 の直径は、上述したように、一般に 5 フィート (1.5 m) 程度である。

40

【0033】

出願人等は、完成プールの水素濃度をラマン分光法で測定して 3.0×10^{17} 分子/cm³ 未満まで低めるように、プール生産炉におけるバーナー流を調節することにより、通常のプールより透過率が高く、複屈折が小さいブランクが得られることも見いだした。通常のプロセスによれば、バーナー流は一般にプールの水素濃度が 5×10^{17} 分子/cm³ もの高濃度であるように維持されていた。本発明の別の態様において、出願人等は、標準

50

的なブル生産炉のジルコン耐火物に含まれる金属不純物をさらに少なくすることにより、そのようなブルから作製される石英ガラス部材の内部透過率が向上することを見いだした。本出願と同じ譲受人に譲渡された米国特許第6174509号の明細書は、ジルコン耐火レンガから金属を除去して総金属不純物を300 ppmより低いレベルにするためのプロセスを説明している。上記明細書の全内容は本明細書に参照として含まれる。出願人等は、米国特許第3174509号明細書に説明されるプロセスを利用して、ブル炉に用いられる耐火物を耐火材料内の不純物を減少させるだけの長い時間をかけてか焼することにより、石英ガラスの内部透過率が向上することを見いだした。耐火物内の不純物は、ナトリウムが2 ppm未満、カルシウムが2 ppm未満、鉄が5 ppm未満であるように低減されることが好ましい。それぞれの処理の時間及び条件は入手時の耐火材料の不純物レベルに依存して変わるであろうが、実験で決定することができる。炉の耐火物表面の温度を堆積面の温度より少なくとも300℃低めるとともに耐火物の金属不純物を低減することで、耐火物内の金属の気化及びブルの汚染が最小限に抑えられると考えられる。

【0034】

内部透過率の測定は以下のようにして行った。未露光石英ガラスでは、適当なUV分光光度計（例えば日立U4001）を光学研磨した試料に用いて内部透過率を決定する。内部透過率（ T_i ）は、試料の透過率測定値を、そのような試料の表面反射で決定される理論透過率で除し、次いで10 mm路長に規格化することにより決定される。本発明にしたがって作成された石英ガラス部材は、193 nmにおいて99.65%/cmを上回る内部透過率を示した。

【0035】

本発明を限定することは決して目的とせず、以下の実施例によって本発明をより十分に説明する。

【実施例】

【0036】

- 高透過率 / 低複屈折石英ガラスの作成

本発明にしたがって石英ガラスを作成するために、図2に示されるような炉を用いた。表Iに、改造炉で作成した試料について測定した透過率特性を挙げてある。透過率をブルの中心から径方向に7, 9, 14, 21, 23及び25インチ（17.8, 22.9, 35.6, 53.3, 58.4及び63.5 cm）の位置で測定し、それぞれの場合において、193 nmにおける内部透過率は99.70%/cmを上回っていた。それぞれの測定値は99.74%/cmを上回り、このことは、測定における誤差を考慮すれば、内部透過率が99.75%/cmを上回る石英ガラスを本発明にしたがって作成できることを示す。それぞれの試料についての最小値を表Iに報告する。予備観察は、これらの試料についての使用軸に沿う複屈折値が0.5 nm/cmより小さいと考えられることを示す。

【表1】

表 I

	透過率 (%/cm)	AIG (ppm/mm)
試料 1 (11-111)	99.75	0.068
試料 2 (11-108)	99.76	0.101
試料 3 (11-103)	99.74	0.041

【0037】

出願人等は、上記の特性を有する石英ガラスを生産規模の量で恒常的に生産できるとの結論に達した。標準的な生産プロセスを用いて作成された石英ガラスは一般に、高くとも99.6%/cmの透過率を示す。石英ガラスの理論透過率が99.85%/cmであることを考えれば、本実施例にしたがう改造炉を用いることで達成された内部透過率値は、標準プロセスに優る顕著な向上を表す。

【 0 0 3 8 】

上記試料については軸方向屈折率勾配 (A I G) も測定し、その値は 0.101 ppm/mm 以下であった。A I G により、石英ガラスの使用軸の方向に実質的に垂直な方向での屈折率勾配が評価される。光学部材内の屈折率変動に ppm/mm を単位としてフィッティングした直線の傾きとして表される軸方向屈折率勾配 (A I G) は、 632.8 nm で動作するレーザを備える市販の位相測定干渉計を用いて測定する。プール証明試料は、温度を安定させ、研磨するかまたは屈折率油を利用して透明にする。標準一様性測定値の T I L T 成分を解析して、屈折率変動の直線フィッティング傾きを決定するために、当業者には既知の手法を用いる。試験の構成 / 装置により生じる T I L T 成分を測定値から排除する。図 3 は、石英ガラス試料の使用軸に実質的に垂直な方向での試料の屈折率一様性のグラフを示す。グラフは、本発明の炉を用いて作成した石英ガラスの屈折率勾配が深さ 100 mm に至るまで 3 ppm より小さく、よって A I G が 0.03 ppm/mm より小さくなり得ることを示す。表 I 及び図 3 に示される値は、標準炉で作成される石英ガラスに優る、軸方向屈折率勾配及び屈折率一様性のかなりの向上を表す。

10

【 0 0 3 9 】

本発明の精神または範囲を逸脱することなく本発明に様々な改変及び変形がなされ得ることが当業者には明らかであろう。したがって、本発明の改変及び変形が添付される特許請求事項及びそれらの等価物の範囲に入れば、本発明はそれらの改変及び変形を包含するとされる。

【 図面の簡単な説明 】

20

【 0 0 4 0 】

【 図 1 】 従来技術の炉を示す略図である

【 図 2 】 本発明の一実施形態にしたがう炉を示す略図である

【 図 3 】 本発明にしたがって作成された石英ガラスの、実質的に使用軸に垂直な方向での屈折率一様性を深さの関数として示すグラフである

【 符号の説明 】

【 0 0 4 1 】

1 0 1 石英ガラスプール生産炉
 1 1 2 炉冠
 1 1 4 パーナー
 1 1 9 石英ガラスプール
 1 2 4 , 1 2 4 a 収集面

30

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

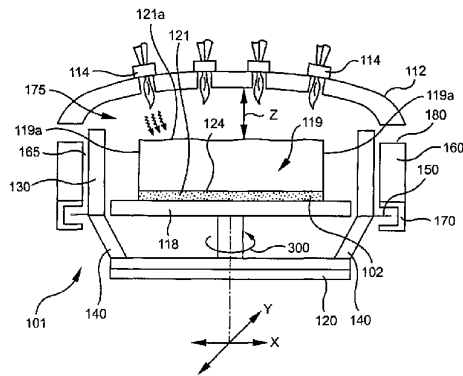
(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
3 April 2003 (03.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/027033 A1

- (51) International Patent Classification: **C03B 37/018** Overlook Road, Painted Post, NY 14870 (US). **SPROUL, Merrill, F.**; 40 Antler Drive, Big Flats, NY 14814 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US02/29175
- (22) International Filing Date: 13 September 2002 (13.09.2002)
- (74) Agent: **SCHAEFERLE, Timothy M.**; Corning Incorporated, SP TT 3 1, Corning, NY 14831 (US).
- (25) Filing Language: English
- (81) Designated States (national): CN, JP, KR.
- (26) Publication Language: English
- (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (30) Priority Data: 60/325,929 27 September 2001 (27.09.2001) US
- (71) Applicant: **CORNING INCORPORATED** [US/US]; 1 Riverfront Plaza, Corning, NY 14831 (US).
- (72) Inventors: **MARLEY, Floyd, E.**; 191 Pritchard Avenue, Corning, NY 14830 (US). **SEMPOLINSKI, Daniel, R.**; 5
- Published:**
with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

(54) Title: IMPROVED METHODS AND FURNACES FOR FUSED SILICA PRODUCTION



(57) Abstract: Methods and apparatus for producing fused silica members having high internal transmission are disclosed. The apparatus and methods are capable of producing fused silica having internal transmission of at least 99.65%/cm at 193 nm.

WO 03/027033

PCT/US02/29175

IMPROVED METHODS AND FURNACES FOR FUSED SILICA PRODUCTION

FIELD OF THE INVENTION

[0001] This invention relates to methods and apparatus for the production of fused silica optical members. More particularly, the invention relates to methods and furnaces for the production of high purity fused silica having high internal transmission.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] As practiced commercially, fused silica optical members such as lenses, prisms, photomasks and windows, are typically manufactured from bulk pieces of fused silica made in large production furnaces. In overview, silicon-containing gas molecules are reacted in a flame to form silica soot particles. The soot particles are deposited on the hot surface of a rotating or oscillating body where they consolidate to the glassy solid state. In the art, glass making procedures of this type are known as vapor phase hydrolysis/oxidation processes, or simply as flame deposition processes. The bulk fused silica body formed by the deposition of fused silica particles is often referred to as a "boule," and this terminology is used herein with the understanding that the term "boule" includes any silica-containing body formed by a flame hydrolysis process.

[0003] Figure 1 shows a prior art furnace 100 for producing fused silica glass. The furnace includes a crown 12 and a plurality of burners 14 projecting from the crown. As noted above, silica particles are generated in a flame when a silicon containing raw material together with a natural gas are passed through the plurality of burners 14 into the furnace chamber 26. These particles are deposited on a hot collection surface of a rotating body where they consolidate to the solid, glass state. The rotating body is in the form of a refractory cup or containment vessel 15 having lateral walls 17 and a collection surface 21 which surround the boule 19 and provide insulation to the glass as it builds up. The refractory insulation ensures that the cup interior and the crown are kept at high temperatures.

[0004] The prior art standard furnace further includes a ring wall 50 which supports the crown 12. The furnace further includes a rotatable base 18 mounted on an oscillation

table 20. The base is rotatable about an axis 3. The crown 12, the ring wall 3, the base 18 and the lateral walls are all made from suitable refractory materials.

[0005] The cup or containment vessel 15 is formed on the base 18 by means of lateral cup walls or containment walls 17 mounted on the base 18, which forms the cup or containment vessel 15. The lateral cup or containment walls 17 and the portion of the base 18 surrounded by the walls 17 is covered with high purity bait sand 24 which provides collection surface 21 for collecting the initial silica particles produced by the burners 14. During deposition and consolidation of the silica particles into a solid glass, the boule 19 is formed having sidewalls 23 and an upper major surface 25. As the boule 19 is formed during the deposition process, the upper major surface 25 of the boule 19 becomes the collection surface 21a for the silica particles, and as the thickness of the boule 19 increases during the deposition process, the distance z between the burners 24 and the collection surface decreases. The lateral walls 17 can be made from refractory blocks such as alumina base block for forming the walls 17 and an inner liner made of a suitable refractory material such as zircon or zirconia.

[0006] Surrounding the lateral walls 17 of the cup or containment vessel 15 is a shadow wall or air inflow wall 30. The shadow wall 30 is mounted on x-y oscillation table 20 by feet 40, for example four feet equally spaced around the circumference of the shadow or air inflow wall 30. Details on the construction a shadow wall and a furnace using a shadow wall may be found in United States patent number 5,951,730, the entire contents of which are incorporated herein by reference. Other ways of mounting the air inflow wall to the oscillation table can be used if desired. The stationary ring wall 50 surrounds the ring wall and supports the crown 12. A seal 55 is provided between the stationary ring wall 50 and the air flow wall or shadow wall 30. The seal 55 includes an annular plate 56, which rides in or slides in an annular channel 58 formed within the stationary ring wall 50. The annular channel 58 can include a C-shaped annular metal plate which forms the bottom of the stationary wall, other forms of motion-accommodating seals can be used if desired, including flexible seals composed of flexible metal or refractory cloth, which, for example, can be in the form of bellows.

[0007] The products of combustion in a standard prior art furnace 100 are exhausted through ports 60 circumferentially spaced around the furnace. In a typical furnace, six ports

60 are provided, and the ports 60 are located between crown 12 and the top edge 50a of the stationary wall, such that the ports 60 are located above the deposition surface 21 and 21a during formation of the boule.

[0008] Boules typically having diameters on the order of five feet (1.5 meters) and thicknesses on the order of 5-10 inches (13-25 cm) can be routinely produced in large production furnaces of the type shown in Fig. 1. Multiple blanks are cut from such boules and used to make the various optical members referred to above. The blanks are generally cut in a direction parallel to the axis of rotation of the boule in the production furnace, and the optical axis of a lens element made from such a blank will also generally be parallel to the boule's axis of rotation in the furnace. For ease of reference, this direction will be referred to as the "axis 1" or "use axis".

[0009] As the energy and power output of lasers increase, the optical members such as lenses, prisms, photomasks and windows, which are used in conjunction with such lasers, are exposed to increased irradiation levels and energies. Fused silica members have become widely used as the manufacturing material for optics in such high energy laser systems due to their excellent optical properties and resistance to damage at higher power levels.

[0010] The next generation of fused silica glass used in the microlithography market will require ArF (193 nm) internal transmission exceeding 99.65%/cm, and preferably exceeding 99.75%/cm. The standard manufacturing processes described above is capable of consistently producing fused silica lens blanks with 99.5%/cm. Reduction of metal contaminants, which have a major impact on UV transmission, has played a major role in the production of higher transmission fused silica. The effects of metals, such as sodium, potassium and iron, are evident at the 10's of parts per billion level. The standard process has demonstrated the ability to produce fused silica having transmission of 99.65%/cm, without sacrificing glass homogeneity but not in the quantity needed to make large production quantities of lens blanks and not with the consistency to serve as a basis for a production process. Accordingly, it would be desirable to provide methods and apparatus capable of consistently manufacturing large production quantities of fused silica having internal transmission equal to or greater than 99.65%/cm at 193 nm, and preferably greater than 99.75%/cm.

WO 03/027033

4

PCT/US02/29175

SUMMARY OF INVENTION

[00011] The invention relates to methods and apparatus for producing fused silica. According to one aspect of the invention, a method for producing fused silica is provided which includes the steps of providing a furnace including a plurality of burners disposed above a collection surface and a refractory surface surrounding at least a portion of the collection surface. According to this aspect of the invention, the method further includes collecting soot particles on the collection surface to form a fused silica boule in a generally planar shape having an upper major surface and sidewalls. Still according to this aspect, the method further includes the step of maintaining the temperature of the refractory surface at least 300° C cooler than the temperature of the deposition surface.

[00012] According to another aspect of the invention, the method may further include the step of maintaining an essentially constant distance between the upper major surface of the boule and the burners during formation of the boule. In another aspect of the invention, the collection surface is generally planar and does not include lateral walls in contact with the sidewalls of the boule. According to another aspect, the furnace further includes exhaust ports positioned at the same level or below the collection surface. Still another aspect of the invention relates to maintaining the hydrogen concentration in the fused silica below 3×10^{17} molecules/cm³. In another aspect of the invention, the deposition surface temperature is maintained to at least 1800° C and the crown refractory surface temperature is maintained to at least 1350° C during the step of collecting the soot particles on the collection surface.

[00013] Another aspect of the invention relates to an apparatus, and more particularly, a furnace for manufacturing fused silica boules. According to this aspect, the furnace includes a plurality of burners for depositing fused silica particles and a generally planar collection surface disposed below the burners for collecting the fused silica particles and supporting a boule having an upper major surface and sidewalls during the deposition process. According to this aspect, the collection surface lacks lateral walls in contact with the boule sidewalls.

[00014] In another aspect, the furnace further includes means for maintaining a constant distance between the burners and the upper major surface of the boule during formation of the boule. In still another aspect, the furnace further includes vents disposed at

WO 03/027033

5

PCT/US02/29175

the same level or below the collection surface. According to another aspect of the invention, the furnace further refractories surrounding the fused silica boule, and the furnace further includes means for maintaining the temperature of the refractories at least 300° C cooler than the temperature of the collection surface.

[00015] The invention also relates to fused silica members produced in accordance with the method and apparatus of the invention. The methods and apparatus of the present invention are capable of producing fused silica member having an internal transmission of at least 99.75% at 193 nm. In addition, fused silica members can be produced according to the present invention having a refractive index gradient in a direction substantially perpendicular to the use axis of less than 3 parts per million up to a thickness of 100 mm. The fused silica members produced by the methods and apparatus of the present invention will enable the production of lens systems exhibiting lower absorption levels within lens systems used in photolithographic equipment. Lower absorption will reduce lens heating effects, which impacts image performance and loss of contrast in photolithographic systems.

[00016] Additional advantages of the invention will be set forth in the following detailed description. It is to be understood that both the foregoing general description and the following detailed description are exemplary and are intended to provide further explanation of the invention as claimed.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[00017] FIG. 1 is a schematic drawing illustrating a prior art furnace;

[00018] FIG. 2 is a schematic drawing illustrating a furnace according to one embodiment of the present invention; and

[00019] FIG. 3 is a graph showing the refractive index homogeneity of fused silica produced according to the present invention in a direction essentially perpendicular to the use axis as a function of depth.

DETAILED DESCRIPTION

[00020] The present invention relates to methods and apparatus for producing fused silica, and more particularly fused silica boules. The fused silica can be high purity fused silica, or it may contain one or more dopants if desired. In accordance with the invention,

higher purity fused silica having internal transmission of at least 99.65%/cm and preferably greater than or equal to 99.75%/cm at 193 nm can be produced using the methods and apparatus described herein.

[00021] In accordance with one aspect of the invention, fused silica having improved internal transmission can be produced by providing a furnace as shown in Fig. 2. Fig. 2 shows a furnace 101 constructed in accordance with the present invention. As in the furnace of FIG. 1, furnace 101 includes a base 118 having bait material 102 thereon which provides a collection surface 121 to collect soot particles produced by burners 114. The collection surface may also comprise bait material 102 with a fused silica plate having a thickness of approximately one inch disposed over the bait material (not shown). As opposed to the prior art furnace shown in Fig. 1, the furnace of the present invention does not include lateral walls to provide a containment vessel. Instead, the base 118 rotates about axis 300 as boule 119 is formed and also oscillates through its attachment to x-y oscillation table 120. Preferred patterns for the motion of the x-y oscillation table 120, which can be used in the practice of the present invention, are described in commonly assigned U.S. patent number 5,696,038, entitled, "Boule Oscillation Patterns of Producing Fused Silica Glass," the entire contents of which are incorporated herein by reference. During deposition and consolidation of the soot particles, a boule 119 having sidewalls 119a and an upper major surface, which provides a collection surface 121 after the bait material is covered with soot particles.

[00022] Applicants have discovered that significant benefits are gained by removing as much refractory from the hot zone of the furnace as possible. In particular, removal of the lateral walls of the refractory cup and formation of the boule on a table lacking lateral walls prevents a prime contamination source from being in direct contact with the glass at high temperatures and reduces the working temperatures of the remaining refractories in the furnace 101.

[00023] The boule 119 is surrounded by shadow wall or air flow wall 130. Air flow wall 130 is mounted on x-y oscillation table 120 by means of feet 140, e.g., by four feet equally spaced around the circumference of the air flow wall. Other means of mounting the air flow wall to the oscillation table can be used if desired. In general, the mounting means should include spaces for the ingress of air to a space 175 between the sidewalls 119a of the boule 119.

[000241] Surrounding air flow wall 130 is stationary wall 160 which supports crown 112. A motion accommodating seal is formed between the stationary wall and the air flow wall. As shown in FIG. 2, this seal comprises an annular plate 150 which rides in (slides in) an annular channel 170 within stationary wall 160. Annular channel 170 can comprise a C-shaped annular metal plate which forms the bottom of the stationary wall. Other forms of motion accommodating seals can be used if desired, including flexible seals composed of flexible metal or refractory cloth which, for example, can be in the form of a bellows.

[000251] The products of combustion of the furnace 101 are exhausted through ports 180 circumferentially spaced around the furnace. Contrasted with the prior art furnace shown in Fig. 1, in which the ports 60 are located above the collection surface 21 and 21a during formation of the boule, in the furnace of the present invention shown in Fig. 2, the exhaust ports 180 are positioned at the same level or below the deposition surface 121 or 121a. Applicants have discovered that positioning of the ports 180 at or below the deposition surface 121 and 121a provides better temperature uniformity across the surface of the boule and more streamlined and less turbulent deposition conditions.

[000261] In use, the furnace 101 generates fused silica particles using procedures known in the art. Details on the operation and configuration of the burners 114 may be found in commonly assigned PCT patent application number WO 00/17115, the entire contents of which are incorporated herein by reference. Details on a preferred burner configuration and operation may be found in co-pending and commonly assigned United States patent application entitled, "High Heat Capacity Burners for Producing Fused Silica Boules," naming Thomas A. Collins, Chunhong C. He, Christine Heckel, Raymond E. Lindner and Michael H. Wasilewski as inventors, the entire contents of which are incorporated herein by reference.

[000271] Fused silica particles are generated by the burners and deposited on collection surface 121 on the base 118. As a boule 119a is formed by the collection and consolidation of fused silica particles, the boule upper major surface 121a become the collection surface. According to one aspect of the invention, the distance z between the burners and the collection surface 121 or 121a is maintained at an essentially constant distance during formation of the boule 119. Therefore, as the size and thickness of the boule 119 increases during the manufacturing process, the base 118 supporting the boule is moved away from the

burners 114 to maintain an essentially constant distance between the collection surface 121a and the burners 114.

[00028] According to another aspect of the invention, applicants have discovered that by maintaining the temperature of the refractories used to construct the shadow wall 130, the crown 112 and the ring wall 160 below the temperature of the collection surface 121 and 121a, metals contamination of the fused silica boule is substantially reduced. The temperature of these surrounding refractories should be maintained at least 300° C below the temperature of collection surface 121 and 121a. It is desirable to keep the temperature of the surrounding refractories, particularly the crown refractories, below 1550° C, and more preferably below 1450° C. Lower refractory temperatures of the surrounding refractories are believed to slow down the volatilization of metals in the refractories and diffusional processes which cause glass contamination. It is also believed that lower refractory temperatures can also minimize the zircon dissociation which occurs at the normal glass deposition temperatures. Contamination of the fused silica boule can be further minimized by calcining the refractory materials as described in commonly assigned United States patent number 6,174,509, the entire contents of which are incorporated herein by reference.

[00029] Applicants have also discovered that removing the lateral walls of the refractory cup in the prior art standard furnace shown in Fig. 1 and providing a generally planar collection surface in accordance with the present invention, provides more flexibility to control the distance between the collection surface 121 and 121a and the burners. According to this setup, it is possible to run a true constant gap process. Applicants have discovered that it is desirable to maintain a distance z between the burners and the collection surface 121 of 7-9 inches over the course of laydown of the silica particles. By adjusting the burner flows to properly compensate for the additional heat loss caused by the missing lateral walls, the collection surface 121a on the upper major surface of the glass can be held in a position that maintains the proper furnace temperature to achieve consolidation of the fused silica particles. It has also been demonstrated that this arrangement has the potential for reducing the potential axial gradients in several glass properties and for having a positive impact on process stability and robustness. Another advantage of providing a collection surface that lacks lateral sidewalls and providing a constant gap arrangement between the burners and the collection surface is that thicker boules can be produced.

[00030] According to another aspect of the invention, the exhaust ports 180 are positioned such that the ports 180 are located at or below the collection surface 121 and 121a. It is believed that this arrangement minimizes the effects of the eddy currents observed in the standard, prior art furnace configuration. Moving the ports 180 below the collections surface will draw the burner flows across the boule 119 and down its sidewalls 119a. Mixing with air will occur away from the deposition zone where it will help to cool and stabilize the sides of the boule. This change should also improve uniformity of the furnace atmosphere over the boule. These effects can be further enhanced by increasing the number of side exhaust ports.

[00031] According to the present invention, fused silica optical members having improved transmission and low absolute maximum birefringence along the use axis are provided by the apparatus and methods of the invention. The fused silica optical members can be made by the fused silica boule process. In a typical fused silica boule process, a process gas such as nitrogen, is used as a carrier gas and a bypass stream of the nitrogen is introduced to prevent saturation of the vaporous stream. The vaporous reactant is passed through a distribution mechanism to the reaction site where a number of burners are present in close proximity to a furnace crown. The reactant is combined with a fuel/oxygen mixture at the burners and combusted and oxidized at a temperature greater than 1700 °C. The high purity metal oxide soot and resulting heat is directed downward through the refractory furnace crown where it is immediately deposited and consolidated to a mass of glass on a hot bait contained on the table.

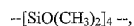
[00032] In one particularly useful embodiment of the invention, an optical member is formed by:

- a) producing a gas stream containing a silicon-containing compound in vapor form capable of being converted through thermal decomposition with oxidation or flame hydrolysis to silica;
- b) passing the gas stream into the flame of a combustion burner to form amorphous particles of fused silica;
- c) depositing the amorphous particles onto a support; and
- d) consolidating the deposit of amorphous particles into a transparent glass body.

[00033] Useful silicon-containing compounds for forming the glass blank preferably include any halide-free cyclosiloxane compound, for example, polymethylsiloxane such as hexamethyldisiloxane, polymethylcyclsiloxane, and mixtures of these. Examples of

particularly useful polymethylcyclotrisiloxane include octamethylcyclotetrasiloxane, decamethylcyclopentasiloxane, hexamethylcyclotrisiloxane, and mixtures of these.

[00034] In one particularly useful method of the invention, halide-free, cyclotrisiloxane compound such as octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS), represented by the chemical formula



is used as the feedstock for the fused silica boule process, or in the vapor deposition processes such as used in making high purity fused silica for optical waveguide applications.

[00035] As practiced commercially, boules having diameters on the order of five feet (1.5 meters) and thicknesses on the order of 5-10 inches (13-25 cm) can be produced using furnaces of the type shown in Fig. 1. According to the present invention, however, it is possible to produce boules having a thickness up to twenty inches thick. In brief overview, furnace 10 includes crown 12 carrying a plurality of burners 14 which produce silica soot which is collected to form boule 19, which as noted above, are typically on the order of five feet in diameter.

[00036] Applicants have also discovered that by adjusting the burner flows in the boule manufacturing furnace so that the hydrogen concentration of the finished boule is lowered to less than 3.0×10^{17} molecules/cm³ as measured by Raman spectroscopy results in a blank having a higher transmission and lower birefringence than conventional boules. According to the conventional process, burner flows were generally maintained so that the hydrogen concentration in the boule was as high as 5×10^{17} molecules/cm³. In another aspect of the invention, applicants have discovered that by further lowering the metals impurities contained in the zircon refractories in a standard boule production furnace, internal transmission of fused silica members manufactured from such boules is improved. Commonly assigned United States patent number 6,174,509, the entire contents of which are incorporated herein by reference, describes a process for removing metals total metals impurities from zircon refractory brick to a level below 300 parts per million (ppm). Applicants have discovered that by utilizing the process described in United States patent number 6,174,509 to calcine the refractories used in the boule furnace for a longer period of time to lower impurities in the refractory material, internal transmission of the fused silica is improved. It is preferred that the impurities in the refractories are lowered so that sodium is less than 2 ppm, calcium is less

than 2 ppm and iron is less than 5 ppm. The time and conditions of each treatment will vary depending on the level of impurities in the as-received refractory materials and can be determined by experimentation. Lowering of the metals impurities in the refractories, along with lowering the temperature of the refractory surfaces of the furnace to at least 300° C below the temperature of the deposition surface is believed to minimize volatilization of metals in the refractories and contamination of the boule.

[00037] Measurement of internal transmission was performed as follows. In unexposed fused silica, the internal transmittance is determined using a suitable UV spectrophotometer (e.g., Hitachi U4001) on optically polished samples. The internal transmittance (Ti) is determined by the measured transmission through the sample, divided by the theoretical transmission of such a sample as determined by surface reflections and then normalized to a 10 mm path length. The transmission of fused silica members produced in accordance with the present invention exhibited internal transmission exceeding 99.65%/cm at 193 nm.

[00038] Without intending to limit the invention in any manner, the present invention will be more fully described by the following example.

EXAMPLE

Preparation of High Transmission, Low Birefringent Fused Silica

A furnace as shown in Fig. 2 was used to produce fused silica in accordance with the present invention. Table II lists the transmission properties measured on samples produced in the modified furnace. Transmission was measured at radial locations 7, 9, 14, 21, 23 and 25 inches from the center of the boule, and in each case internal transmission exceeded 99.70% at 193 nm. Each of the measurements exceeded 99.74%/cm, and considering error in the measurement, this indicates that the fused silica can be produced according to the present invention exceeding 99.75%/cm. The minimum value for each sample is reported in Table I. Preliminary observations indicate that the birefringence values of these samples are expected to less 0.5 nm/cm along the use axis.

Table I
Transmission %/cm AIG (ppm/mm)

Sample 1 (11-111)	99.75	0.068
Sample 2 (11-108)	99.76	0.101
Sample 3 (11-103)	99.74	0.041

Applicants have determined that fused silica having the above properties can be consistently produced in production quantities. Fused silica produced using a standard production process typically exhibits a transmission of up to 99.6%/cm. Considering the fact that the theoretical transmission of fused silica is 99.85%/cm, the internal transmission values achieved by using the modified furnace according to this example represent a marked improvement over the standard process.

The axial index gradient (AIG) was also measured for the samples, and the values were equal to 0.101 ppm/mm or below. The AIG measures the gradient in refractive index in a direction substantially perpendicular to the direction of the use axis of the fused silica. Axial Index Gradient (AIG), represented as the slope of the linear fit in units of ppm/mm of the refractive index variation within an optical member, is measured using commercial phase measuring interferometers with a laser operating at 632.8nm. Boule witness samples are thermally stabilized and are either polished or made transparent by utilizing index matching oil. Techniques known to those skilled in the art are used to analyze the TILT component of standard homogeneity measurements to determine the linear fit slope of the refractive index variation. The measurements exclude the TILT component caused by the test setup/equipment. Fig. 3 shows a graph of the index homogeneity in fused silica samples in a direction substantially perpendicular to the use axis of the samples. The graph shows that fused silica produced using the furnace of the present invention can have an index gradient less than 3 ppm to a depth of 100 mm and an AIG less than 0.03 ppm/mm. The values shown in Table II and in Fig. 3 represent a significant improvement in axial index gradient and index homogeneity over fused silica produced in a standard furnace.

[00039] It will be apparent to those skilled in the art that various modifications and variations can be made to the present invention without departing from the spirit or scope of the invention. Thus, it is intended that the present invention cover modifications and variations of this invention provided they come within the scope of the appended claims and their equivalents.

WO 03/027033

13

PCT/US02/29175

What is claimed is:

1. A method for producing fused silica comprising:
providing a furnace including a plurality of burners disposed above a collection surface, and a refractory surface surrounding at least a portion of the collection surface;
collecting soot particles on the collection surface to form a fused silica boule in a generally planar shape having a major surface and sidewalls; and
maintaining an essentially constant distance between soot particles on the collection surface and the burner during formation of the boule.
2. The method of claim 1, wherein the collection surface is generally planar and does not include lateral walls and wherein the furnace further includes exhaust ports positioned at the same level or below the collection surface.
3. The method of claim 3, further comprising the step of maintaining the temperature of the refractory surface at least 300° C below the temperature of the collection surface.
4. A fused silica member produced in accordance with the method of claim 1 having a refractive index gradient in a direction substantially perpendicular to the use axis of less than 3 parts per million up to a thickness of 100 mm.
5. The fused silica element of claim 4, wherein the fused silica member has an internal transmission of at least 99.75%/cm at 193 nm.
6. A method for producing fused silica comprising:
providing a furnace including a plurality of burners disposed above a collection surface, and a refractory surface surrounding at least a portion of the collection surface;
collecting soot particles on the collection surface to form a fused silica boule in a generally planar shape having an upper major surface and sidewalls; and
maintaining the temperature of the refractory surface at least 300° C cooler than the temperature of the deposition surface such that metal volatilization from the refractories is minimized.

7. The method of claim 6, further comprising the step of maintaining an essentially constant distance between the upper major surface of the boule and the burner during formation of the boule.

8. The method of claim 6, wherein the collection surface is generally planar and does not include lateral walls and wherein the furnace further includes exhaust ports positioned at the same level or below the collection surface.

9. The method of claim 6, further comprising the step of maintaining the hydrogen concentration in the fused silica below 3×10^{17} molecules/cm³.

10. The method of claim 6, wherein the deposition surface temperature is maintained to at least 1800° C and the refractory surface temperature is maintained to at least 1350° C during the step of collecting the soot particles on the collection surface.

11. A furnace for manufacturing fused silica boules comprising:
a plurality of burners for depositing fused silica particles; and
a generally planar collection surface disposed below the burners for collecting the fused silica particles and supporting a boule having an upper major surface and sidewalls during the deposition process, the collection surface lacking lateral walls.

12. The furnace of claim 11, wherein the furnace further includes means for maintaining a constant distance between the burners and the upper major surface of the boule during formation of the boule.

13. The furnace of claim 11, wherein the furnace further includes vents disposed at the same level or below the collection surface, refractories surrounding the fused silica boule, and a means for maintaining the temperature of the refractories at least 300° C cooler than the temperature of the collection surface.

14. A fused silica member produced by the apparatus of claim 11, wherein the member has a refractive index gradient in a direction substantially perpendicular to the use axis of less than 3 parts per million up to a thickness of 100 mm.

15. The fused silica produced by the apparatus of claim 11, wherein the fused silica member has an internal transmission of at least 99.75%/cm at 193 nm.

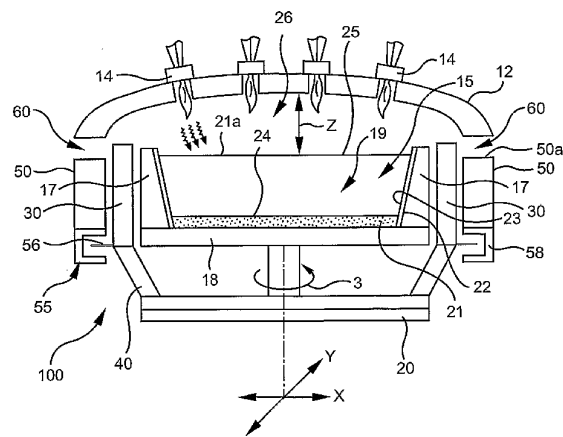
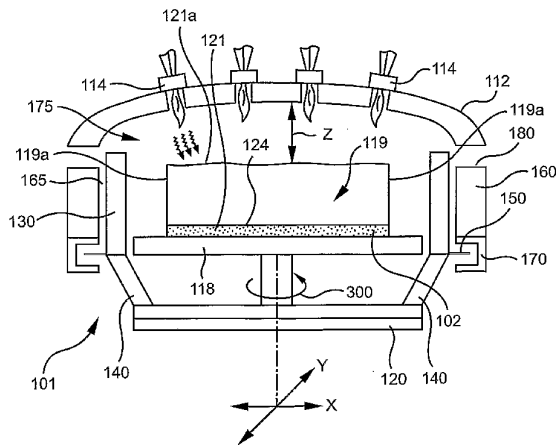
FIG. 1 PRIOR ART

FIG. 2

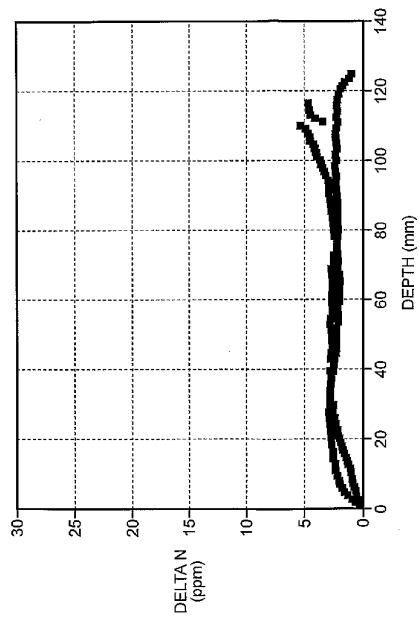


WO 03/027033

PCT/US02/29175

3/3

FIG. 3



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/29175
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(v) : C08B 27/018 US CL : 505/418, 421, 531; 509/652, 654; 498/195 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 505/418, 421, 531; 509/652, 654; 498/195 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) NONE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X ----- Y	US 5,702,495 A (HIRAIWA et al) 30 December 1997, col. 11-12, lines 60-68, 43-55 and rest of document.	4-5, 14-15 ----- 1-2, 6-13
X ----- Y	US 5,719,698 A (HIRAIWA et al) 17 February 1998, see document generally.	4-5, 14-15 ----- 1-2, 6-13
X ----- Y	US 6,094,940 A (FUJIWARA et al) 01 August 2000, see document generally.	4-5, 14-15 ----- 1-2, 6-13
X ----- Y	US 6,044,664 A (YAJIMA et al) 04 April 2000, see document generally.	4-5, 14-15 ----- 1-2, 6-13
X	US 5,951,730 A (SCHERMERHORN) 14 September 1999, see	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 DECEMBER 2002		Date of mailing of the international search report 23 DEC 2002
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 805-8280		Authorized officer MICHAEL PHILIP COLAIANNI Telephone No. (703) 808-0651

Form PCT/ISA/910 (second sheet) (July 1998)*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/29175
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,698,484 A (MAXON) 16 December 1997, see document generally.	1
X	US 5,043,002 A (DOBBINS et al) 27 August 1991, see document generally.	1
X	US 5,152,519 A (BLACKWELL et al) 06 October 1992, see document generally.	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/29175
Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)		
This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(a)(a) for the following reasons:		
1.	<input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.	<input checked="" type="checkbox"/>	Claims Nos.: 8 because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically: Claim 8 depends from itself. It is not clear what exactly is being claimed or from which claim it was meant to depend.
3.	<input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)		
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:		
1.	<input type="checkbox"/>	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.	<input type="checkbox"/>	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.	<input type="checkbox"/>	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.	<input type="checkbox"/>	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Remark on Protest		
<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.		
<input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.		

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet(1)) (July 1998)*

フロントページの続き

(72)発明者 センボリンスキー, ダニエル アール

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 0 ペインテッド ポスト オーヴァールック ロード 5

(72)発明者 スプロール, メリル エフ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 1 4 ビッグ フラッツ アントラー ドライヴ 4 0

F ターム(参考) 4G014 AH14