



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94147458

※ 申請日期：94.12.29

※IPC 分類：C3B3/04, 19/14, 20/00,

一、發明名稱：(中文/英文) -

C3C3/06, 4/00

高折射率均勻性熔融矽石玻璃及製造方法

HIGH REFRACTIVE INDEX HOMOGENEITY FUSED SILICA GLASS AND METHOD OF MAKING SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

康寧公司

Corning Incorporated

代表人：(中文/英文) 馬克羅認司克 Mark W. Lauroesch

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州康寧區豪頓園區

SP-TI-3-1

Corning, NY 14831 U.S.A.

國 籍：(中文/英文) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 7 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 答納克雷布班德 Dana Craig Bookbinder
2. 理查米薛耳費亞可 Richard Michael Fiacco
3. 肯尼埃德哈迪納 Kenneth Edward Hrdina
4. 布希卡泰頓 Pushkar Tandon
5. 丹尼約塞貝立金 Daniel Joseph Bleaking
6. 詹埃得馬克松 John Edward Maxon
7. 金貝黎安威伯特 Kimberly Ann Wilbert

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.
5. 美國 U.S.A.
6. 美國 U.S.A.
7. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實

發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國 12/29/2004 60/640,732
2. 美國 6/8/2005 11/148,764

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於熔融矽石材料以及製造該材料之處理過程。特別地, 本發明係關於具有高折射率均勻性高純度熔融矽石材料以及該材料製造方法。本發明有用於例如製造高純度熔融矽石材料作為操作於深紫外線及真空紫外線區域應用中所使用之光學元件。

【先前技術】

已商業化實施之熔融矽石光學構件例如透鏡, 稜鏡, 濾波器, 遮罩, 反射鏡, 標準板及視窗, 已在大的製造高溫爐中由大塊熔融矽石製造出。在大的製造高溫爐中製造出大塊熔融矽石在業界已知為晶錠或錠塊。毛胚由晶錠或錠塊切割出, 以及最終光學構件由玻璃毛胚製造出, 其使用多個非限制性步驟包括切割, 拋光, 及/或塗覆毛胚製造出之玻璃。許多這些光學構件使用於各種裝置中, 其暴露於波長約為 360nm 或更小之紫外線例如準分子雷射光束或一些其他紫外線光束環境中。光學構件加入至各種儀器中, 其包含光微影術雷射照射設備以製造高密度之積體電路, 雷射製造設備, 醫學設備, 核子融合設備, 或其他使用高功率紫外線雷射光束之裝置。

當雷射脈衝率及脈衝能量提高時, 與該照射雷射共同使用之光學構件暴露於提高能階之雷射照射。熔融矽石已廣泛地選擇作為該光學元件之製造材料以使用於雷射-為主光學系統中, 其由於熔融矽石具有非常良好光學特性以及抵抗雷射導致之損壞。

雷射技術已進步為短波長, 高能量紫外線頻譜區域, 其影響為雷射產生之光線頻率將增加(減小波長)。短波長準分子雷射特別有益地操作於紫外線(UV)及深紫外線(DUV)及真空紫外線範圍內, 其非限制性地包含操作於 248nm, 193

nm, 157nm 及更短之雷射。準分子雷射系統普及於光微影術應用中, 及縮短波長能夠提昇外形之解析度以及積體電路及微晶片製造中線條密度, 其能夠製造出減小外形尺寸之線路。短波長(較高頻率)之直接實際影響為光束中較高光子能量, 其由於每一各別光子為高能階。在該準分子雷射系統中, 熔融矽石光學元件暴露於高光子輻射能階歷時一段時間將會導致光學構件光學特性之衰變。

人們已知該雷射藉由減小光學透射數量, 使玻璃失去顏色, 改變折射率, 改變密度, 以及增加玻璃之吸收值導致衰變負面地影響熔融矽石光學元件之光學特性及性能。過去多年, 已建議許多方法以改善熔融矽石玻璃之光學損壞抵抗性。人們已知由該方法例如火焰水解, CVD-粉塵再熔融處理過程, 電漿 CVD 處理過程, 石英晶體粉末之電子融合, 以及其他方法配製出高純度熔融矽石易受不同程度之雷射損壞。

共同建議為增加該玻璃 OH 含量至較高數量。例如 Escher, G. C., KrF Laser Induced Color Centers In Commercial Fused Silicas, SPIE Vol. 998, Excimer Beam Applications, pp. 30- 37 (1988), 確認缺陷產生率決定於熔融矽石之 OH 含量, 以及溼式矽石為選擇作為 KrF 應用之材料。特別地, 已注意到高 OH 含量矽石比低含量 OH 矽石更能抵抗破壞。

美國第 5086353 及 5325230 號專利亦揭示出抵抗由於暴露於短波長紫外線光束光學劣化的能力決定於存在氫氣下 OH 基之含量。特別地, 這些參考文獻顯示出對於具有低 OH 含量之高純度矽石玻璃, KrF 準分子雷射耐久性為不良的。因而, 其建議 OH 含量至少為 50ppm。同樣地, Yamagata, S., Improvement of Excimer Laser Durability of Silica Glass, Transactions of the Materials Research

Society of Japan, Vol. 8, pp. 82-96 (1992)揭示出對於含有 OH 基高達 750ppm 重量比例如由氧火焰水解方法由四氯化矽合成之高純度矽石玻璃, 溶解氫氣對 KrF 準分子雷射光束透射衰變及螢光發射特性之影響。

其他亦建議增加熔融矽石光學耐久性之方法。例如, Faile, S. P., 及 Roy, D. M. 之 Mechanism of Color Center Destruction in Hydrogen Impregnated Radiation Resistant Glasses, Materials Research Bull., Vol. 5, pp. 385-390 (1970)已揭示出浸潤於氫氣之玻璃缺陷抵抗 γ 射線引起之輻射線破壞。日本第 40-10228 號特許揭示出由熔融製造出石英玻璃物體之處理過程在含有氫氣大氣中加熱至 400 至 1000°C 以防止離子照射(日光輻射)影響而導致失去色彩。同樣地, 日本第 39-23850 號特許揭示出矽石玻璃紫外線透射能夠藉由在 950 至 1400°C 氫氣環境中熱處理玻璃, 接著在相同的溫度範圍之氫氣環境中熱處理而改善。

Shelby, J. E., Radiation Effects in Hydrogen-impregnated Vitreous Silica, J. Applied Physics, Vol. 50, No. 5, pp. 3702-06 (1979)建議照射浸潤於氫氣之玻璃化矽石將抑制光學缺陷之形成, 但是氫氣浸潤亦導致大量鍵結氫氧基及氫化物形成, 以及亦導致玻璃密度之變化。

美國第 5410428 號專利已揭示出一種藉由複雜組合處理過程防止感應光學衰變之方法以及控制熔融矽石成份之組成以達成特定氫氣濃度及折射率以改善紫外線雷射光線之衰變的抵抗性。其指出在該紫外線照射下矽石網路結構中矽及氧間之一些化學鍵通常斷裂以及與其他結構再結合, 其導致提高局部密度以及在目標區域處熔融矽石之局部折射率增加。

最近, Araujo 等人之美國第 5616159 號專利揭示出高純度熔融矽石, 其在 248nm 雷射波長下抵抗光學破壞為高達 107 脈衝($350\text{mJ}/\text{cm}^2/\text{脈衝}$)以及製造該玻璃之方法。在 Araujo 等人之專利中所揭示之組成份包含至少 50ppm OH 以及具有 H_2 濃度大於 1×10^{18} 分子/立方公分。

雖然上述所建議方法對減小 215 及 260nm 感應之吸收至少部份地有效, 其很少或並未建議解決由於延長暴露於準分子雷射輻射所導致密實而產生之光學損壞。半導體業界依靠準分子雷射以及透射該能量以製造積體線路晶片以及其他產物以及不斷地趨向減小線條寬度及入射光學波長以及導致雷射能階提昇, 熔融矽石材料規格變為更加嚴格。因而, 持續需求更具改善之熔融矽石玻璃, 特別是熔融矽石材料, 其對入射光線儘可能地為惰性的以及因而在延長暴露於紫外線呈現出對光學損壞抵抗性增加, 特別是抵抗由於 193 及 248nm 準分子雷射紫外線延長照射相關光學損壞。

精確光學裝置及應用之光學路徑中元件所使用熔融矽石材料具有高度折射均勻性為重要的。不過, 非常不幸地, 決定於熔融矽石材料製造方法, 沿著光學路徑或垂直於光學路徑之材料折射率傾向發生變化。變化可存在為高頻率及/或低頻率的。高頻率變化之一般形式為條紋。在垂直於光軸方向之光學構件不規則及不可預測折射率變化為特別有害的及不需要的。因而, 在製造熔融矽石中必需作量測以改善折射率均勻性。

在先前技術中, 已揭示及建議各種方法以改善所製造熔融矽石玻璃晶柱之折射率均勻性。例如, 美國第 2003/0139277 A1 號公告專利揭示出摻雜鋁至熔融矽石晶柱能夠改善軸向折射率均勻性。美國第 6698248 號專利揭示出改良高溫爐設計, 其中燃燒器與粉塵收集表面間之距離保持為實質固定的, 其將改善高溫爐中製造出熔融矽石之軸向折

射率均勻性。已揭示出其他方法例如振盪粉塵收集表面以及使用於商業化熔融矽石晶柱製造以改善折射率均勻性，以及其他光學及物理特性。

不過，所有這些方法包含於美國第 2003/0139277 號公告專利之圖 1 直接沉積高溫爐中製造熔融矽石晶柱說明中。在直接沉積高溫爐中，所製造或所提供矽石粉塵顆粒收集於高溫收集表面上，在其中再固結以形成透明熔融矽石晶柱。因而，在該熔融矽石製造處理過程中，粉塵顆粒沉積及固結玻璃形成在單一高溫爐單一步驟中完成。

形成熔融矽石玻璃物體之另一方式包含兩個步驟之處理過程。第一，矽石粉塵顆粒形成及沉積於粉塵收集表面上以形成多孔性矽石物體。在第二步驟中，在附加性更進一步處理後，多孔性矽石物體藉由在高溫下燒結固結為透明玻璃。其產生關於在該處理過程中控制折射率均勻性之獨特的問題。例如，已發現垂直於光軸平面中折射率會變化至無法接受之程度。

因而，存在一項製造高純度合成熔融矽石材料之改良處理過程以及該材料具有改良光學特性的需求。本發明滿足該需求。

【發明內容】

本發明一項為提供合成矽石玻璃材料，其具有 OH 含量為 0.1 至 1300ppm 重量比，在垂直其中心軸平面量測之 OH 濃度變化為小於 20ppm 重量比，較佳地小於 10ppm，更佳地小於 5ppm，更加佳地小於 2ppm。需要地，當在垂直於中心軸平面量測時，材料具有折射率變化為小於 10ppm，較佳地小於 5ppm，更佳地小於 2ppm，最佳地小於 1ppm。在一項本發明合成玻璃材料實施例中，材料沿著中心軸包含條紋。該條紋較佳地平行於垂直於中心軸之平面，如上述所說明。在這些不同層條紋中，平均 OH 濃度及折射率會些微地不

同為可接受範圍內。

在本發明矽石玻璃材料一項實施例中,玻璃更進一步含有 H_2 為 1×10^{15} 至 5×10^{18} 分子/立方公分。在本發明玻璃材料較佳實施例中,材料包含小於 50ppm,較佳地小於 10ppm 重量比之 Cl。較佳地,本發明矽石玻璃材料包含小於 10ppb 鹼金屬,鹼土金屬以及過渡金屬。較佳地,本發明矽石玻璃材料假想溫度在 800-1200°C 之間以及假想溫度溫度變化小於 50°C,較佳地小於 10°C。較佳地,本發明矽石玻璃材料之雙折射性值小於 2nm/cm,較佳地小於 1nm/cm,更佳地小於 0.5nm/cm,最佳地小於 0.2nm/cm。較佳地,本發明矽石玻璃材料不含氧缺陷中心。在本發明矽石玻璃材料較佳實施例中,玻璃更進一步包含氟。在玻璃中所需要氟濃度範圍為 1 至 5000ppm 重量比,較佳地為 1 至 2000ppm。較佳地,本發明矽石玻璃材料在 193nm 下內部透射度至少為 99.65%/cm,更佳地至少為 99.70%,更加佳地至少為 99.75%,最佳地小於 99.80%/cm。

本發明第二項為由本發明合成矽石玻璃材料製造出之光學玻璃構件,其具有光軸平行於材料中心軸,垂直該中心軸玻璃材料 OH 濃度變化為小於 20ppm,較佳地小於 10ppm,最佳地小於 5ppm。較佳地,本發明光學玻璃構件沿著光軸之內部透射至少為 99.65%/cm,更佳地至少 99.70%/cm,更加佳地至少 99.75%/cm,最佳地至少 99.80%/cm。

本發明第三項提供製造合成矽石玻璃材料之處理過程,其 OH 濃度在 0.1 至 1300ppm 重量比,其在垂直於材料中心軸方向 OH 濃度之變化為小於 20ppm 重量比,較佳地小於 10ppm,最佳地小於 5ppm,該處理過程包含下列步驟:

(i)提供高純度矽石粉塵顆粒;(ii)沉積矽石粉塵顆粒以形成多孔性預製件,其具有整體密度為 0.25 至 1.0g/cm³ 之間,其中預製件具有局部粉塵密度變化為小於 10%之預製件整體

粉塵密度, 或小於 0.1g/cm^3 , 為較大者; (iii) 附加性地純化多孔性預製件; 以及 (iv) 將預製件固結為密實之矽石玻璃。

在本發明處理過程較佳實施例中, 在步驟(ii)中形成之多孔性粉塵預製件的體積密度在 0.25 至 1.0g/cm^3 之間。佳地, 在步驟(ii)中, 粉塵預製件在通過一個平面之局部密度變化為小於 20% 之預製件平均體積密度。較佳地, 在步驟(ii)中, 由至少一種含矽之前身產物化合物火焰水解提供矽石粉塵顆粒, 在步驟(ii)中, 矽石粉塵預製件藉由沉積粉塵至旋轉支撐表面, 以及步驟(i)及(ii), 提供至燃燒器水解火焰之 O_2 以及前身產物化合物流量之變化率比值在粉塵沉積初始階段過程中及流量實質上穩定之前保持為穩定的。在本發明處理過程之特別佳實施例中, 在步驟(i)中, 矽石粉塵顆粒由含矽前身產物化合物之火焰水解提供, 在步驟(ii)中矽石粉塵預製件藉由沉積粉塵至旋轉支撐表面形成, 以及在步驟(i)及(ii)中提供至水解火焰之前身產物化合物及 O_2 流量比值在粉塵沉積初始階段過程中及流量實質上穩定之前保持為穩定的。

在較佳實施例中, 在步驟(i)中, 由含矽前身產物化合物之火焰水解所提供粉塵顆粒經由至少一個燃燒器, 以及在步驟(ii)中, 粉塵預製件藉由沉積粉塵顆粒於旋轉支撐表面上形成, 其中燃燒器位置振盪相對於支撐表面, 其圖案將使得沉積於支撐表面上粉塵具有高度局部粉塵密度均勻性。較佳地, 圖案為半隨機的或隨機的。

在本發明處理過程較佳實施例中, 在步驟(iv)中, 預製件在 1000 – 1600°C 間之溫度上昇率為小於 $0.4^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 。更佳地, 在步驟(iv)中預製件在 1150 – 1450°C 間之溫度上昇率為小於 $0.2^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 。較佳地, 在步驟(iv)中, 在固結前預製件最先等溫地保持溫度在 1150°C 至 1300°C 之間歷時至少 1 小時。更佳地, 在步驟(iv)中, 預製件最先等溫地保持

溫度在 1150°C 至 1300°C 之間歷時超過 5 小時,但是小於 200 小時。較佳地,在步驟(iv)中,預製件在包含氬氣及水份,或氬氣,水份及 O₂ 大氣中固結。

本發明高純度熔融矽石玻璃材料具有下列優點:(I)在垂直於光軸方向為高度折射率均勻性,因而達成大的清楚孔徑面積;(II)在短波長下例如低於 250nm 下為高度透射性;以及(III)低雙折射性;(IV)低數值或無氧-缺乏之吸收中心;以及(V)當暴露於高能量紫外線照射時為低雷射感應波前扭曲。因而,本發明矽石玻璃特別地有用於製造光學元件以使用於深紫外線及真空紫外線區域之光微影術應用中。

本發明製造高純度合成熔融矽石材料之處理過程並不需要在非常高溫度下固結玻璃昂貴的及複雜的機械均勻化遮步驟。處理過程相當地容易控制。處理過程之生成量為非常高以及不同回合操作之間能夠達成一致性。

本發明第四項為矽石粉塵預製件之體積密度為 0.20 至 1.6g/cm³,較佳地在 0.25 至 1.5g/cm³ 之間以及高度局部粉塵密度均勻性。在粉塵預製件優先實施例中,其局部粉塵密度變化為小於預製件整體粉塵密度之 10%,或小於 0.1g/cm³,為較大者。更佳地本發明矽石粉塵預製件之整體體積密度在 0.25 至 1.0g/cm³ 之間。較佳地,本發明矽石粉塵預製件包含小於 10ppb 之鹼金屬,鹼土金屬,及過渡金屬元素。更佳地,本發明矽石粉塵預製件包含小於 1ppb 鹼土金屬及過渡金屬。

本發明其他特性及優點詳細地揭示於下列說明中,部份可被熟知此技術者立即了解,或藉由實施下列詳細說明,申請專利範圍以及附圖所揭示內容而明瞭。

人們了解先前一般性說明以及下列本發明實施例詳細說明在於提供一個架構及概念以了解申請專利範圍所界定出本發明之原理及特性。同時,本發明上述所列項目,以及下列所說明較佳及其他實施例能夠單獨地或任何組合地加

以使用。

附圖在於提供更進一步了解本發明, 以及在此加入作為說明書之一部份。附圖顯示出本發明各項以及隨同說明書作為說明本發明之原理及操作。

【實施方式】

在此所謂"折射率變化"或 Δn 係指在垂直於玻璃材料或玻璃光學構件光軸之平面中沿著預先決定方向使用 633 nm(He-Ne 雷射)干涉儀量測折射率之最大變化(偏向及往復地取樣)。如同業界熟知此技術者通常進行方式, 當沿著特定方向時通常不提及偏向及往復地。然而, 在本發明中沿著特定方向(例如藉由使用 OVD 處理過程配製充試樣中之徑向)折射率變化並不包含偏向及往復情況。如底下所示, 通常選擇玻璃光學構件, 玻璃毛胚, 玻璃材料之光軸垂直於量測折射率不均勻最小之平面, 以得到玻璃構件具有最大的清澈孔徑面積。本發明圖 1 示意性地顯示出顯示出材料毛胚在 xyz 相互垂直座標系統中。毛胚 101 具有光軸 z。平面 xOy 垂直於 z 軸與毛胚 101 相交以得到毛胚斷面。當量測折射率均勻性時, 所取試樣(例如顯示於圖 1 中試樣 103)具有均勻的厚度。當在整個斷面量測時, 在所需要方向折射率之變化(例如藉由使用 OVD 處理過程配製出試樣之徑向, 或圖 1 中所顯示之 x 方向), 利用偏向及往復地取樣出, 較佳地小於 2ppm, 更佳地小於 1ppm。需要地, 在 x 及 y 方向分別偏向及往復地量測之折射率變化為小於 5ppm, 較佳地小於 2 ppm, 更佳地小於 1ppm。

玻璃雙折射性在 633nm 下(He-Ne 雷射)依據業界所熟知的方法使用例如商業化可利用量測雙折射性之儀器例如偏極器量測。

在玻璃中參數例如 β -OH, OH 含量以 ppm 重量比表示, 玻璃中 OH 濃度變化, 以及玻璃假想溫度通常由玻璃紅外線透

射量測出。有用的波長範圍為 2-5 微米(頻率範圍在 5000/cm 至 2000/cm)。可使用傳統紅外線頻譜儀, FT-IR(富立葉轉換紅外線)頻譜儀或色散紅外線頻譜儀。對於高空間解析度量測, 例如 OH 濃度之變化, 能夠使用業界已知的其他裝置。

在熔融矽石中 OH 基具有特徵吸收頻帶接近於 2.72 微米(3676/cm), 2.21 微米(4525/cm)以及 1.38 微米(7246/cm)。

參數 β -OH 定義為在玻璃基質中 OH 相對線性吸收係數, 或每單位路徑之吸收。使用下列公式計算:

$$\beta\text{-OH} = 1/t \log(T_{\text{ref}}/T_{\text{OH}})$$

其中 T_{ref} =在參考位置處試樣之透射, 非吸收性波長例如 4000/cm, T_{OH} =在 OH 吸收波峰處(對於矽石約 3676 cm^{-1})試樣之透射及 t =試樣厚度(mm)。該數值與 OH 濃度成線性比例。

OH 濃度 c 以莫耳/公升為單位, 由 Beers-Lambert 公式導出: $A = \epsilon \cdot c \cdot b$

其中吸收 $A = \log(T_{\text{ref}}/T_{\text{OH}})$, ϵ 為莫耳吸收性以公升/(莫耳·公分)為單位, c 為濃度以莫耳/公升為單位, 以及 b 為路徑長度(試樣厚度)以公分為單位。

$$c = A / (\epsilon \cdot b)$$

OH 濃度以 ppm 重量比為單位能夠由 c 使用玻璃密度以及 OH 分子量數據計算出。先前技術中在特定波長下高純度矽石玻璃之係數 ϵ 可加以利用。

假想溫度為在平衡狀態下凝結玻璃結構之溫度。Si-O-Si 鍵結角度為假想溫度之函數。Si-O-Si 之紅外線吸收波長, 或頻率隨著鍵結角度改變。能夠使用紅外線吸收決定出假想溫度。假想溫度與吸收頻率間之經驗關係已提出於先前技術例如 Agarwal 等人之 A simple IR spectroscopic method for determining fictive temperature of silica glasses, Journal of Non-crystalline Solids 185 (1995)

191。Raman 散射亦能夠使用與應變環結構相關矽石缺陷之散射頻率來測定出假想溫度。

在熔融矽石中空隙分子 H_2 測定方法優先地為 Raman 散射。Raman 頻譜使用 HORIBA Jobin Yvon Inc. 之 T64000 頻譜儀利用 EEV 電荷耦合裝置 (CCD) 感測器得到。氫氣分子濃度以分子/立方公分在 4135cm^{-1} 處氫氣分子散射波峰感測強度與在 800cm^{-1} (I800) 處矽石散射波峰強度之比值得到, 即 Raman 頻譜中 I_{4135}/I_{800} (參閱 V. S. Khotimchenko 等人之 Prikladnoi Spektroskopii, 46 (6), 987-997 (1986))。更特別地, 波峰強度藉由在波峰底下使用線性或二次曲線對背景標定之積分測定出。人們了解在本發明方法中, 感測限制值為 1×10^{16} 分子/立方公分。

β -OH 絕對值藉由上述所說明 FTIR 方法得到。量測通常經由非常薄約為 1mm 厚度之玻璃。OH 濃度變化係指在斷面中特定方向中量測 OH 濃度值差異。類似於上述折射率變化之定義, 當說明沿著特定方向 OH 濃度變化時, 扣減線性變化。在本發明中 OH 濃度變化定義為量測數據偏離數據線性標定曲線之最大偏差。對於使用 OVD 處理過程配製出圓柱形玻璃, 計算徑向 OH 濃度變化顯示如下。量測 OH 濃度試樣示意性地顯示於圖 1 中 103。

對於含有 N 個數據點之數據組, 在任何徑向位置 r_i 處氫氧基濃度以 OH_i 表示, 其中 $i=1, 2, 3 \dots N-1, N$ 。數據能夠標定為線性函數如下列形式:

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

其中參數 m 及 c 使用下列公式估計:

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

$$m = \frac{\left[\sum_{i=1}^N OH_i \sum_{i=1}^N r_i - N \sum_{i=1}^N OH_i r_i \right]}{\left[\left(\sum_{i=1}^N r_i \right)^2 - N \sum_{i=1}^N r_i^2 \right]} \quad [3]$$

再使用上述反應(最小平方標定)以估計數據偏離使用下列關係線性標定曲線之最大偏差:

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

對於任何玻璃毛胚, 能夠使用在垂直於玻璃試樣光軸之斷面中沿著已知的方向計算 OH 濃度變化相同的適當修正方法。例如圖 1 中在平行於平面 xOy 之斷面中採取試樣 103, OH 濃度變化為 x 座標之函數(沿著 x 軸方向)能夠使用上述量測 OH 濃度數據之最小平方標定計算出。需要地, 沿著 x 及 y 軸方向, 分開地量測之 OH 濃度變化為小於 20ppm, 較佳地小於 10ppm, 更佳地小於 5ppm, 更加佳地小於 3ppm, 最佳地小於 1ppm。

玻璃材料或毛胚或由該玻璃材料製造出光學構件之假想溫度變化為材料整個體積量測數值間之變化。

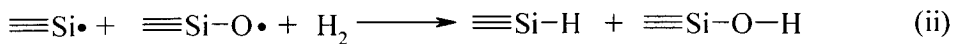
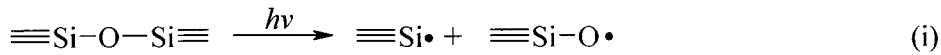
在本發明中 Cl 及 F 濃度使用業界可利用傳統微探測技術加以量測。在本發明中 Na, K, 及其他金屬之濃度使用業界可利用傳統 ICP/MS 技術量測。Cl 及 F 濃度通常以 ppm 重量比表示。金屬濃度通常以 ppb 重量比表示。

在本發明中, O₂/H₂O 或 H₂O/O₂ 係指 O₂ 或 H₂O, 或其不同比例之混合物。

局部粉塵密度表示在粉塵預製件中已知的區域中小部份限制體積中粉塵預製件之整體密度。較為密實粉塵顆粒堆置於已知的小體積中, 局部密度越高以及因而體積中孔隙率越低。作為本發明用途, 高局部粉塵密度均勻性係指在 0.2mm 距離內, 垂直於所製造固結玻璃光軸之平面中量測最大及最小局部粉塵密度間之差值為小於 20% 之粉塵預製

件整體粉塵密度, 或小於 0.2g/cm^3 , 其為較大者。較佳地, 在 0.2mm 距離內, 最大及最小局部粉塵密度間之差值為小於 10% 之粉塵預製件整體粉塵密度, 或小於 0.1g/cm^3 , 其為較大者。更佳地, 在 0.2mm 距離內, 最大及最小局部粉塵密度間之差值為小於 10% 之粉塵預製件整體粉塵密度。

高純度熔融矽石玻璃材料光學特性之雷射感應的變化已廣泛地加以研究。並不期望受限於任何特定理論, 人們相信當暴露於高能量光子例如 KrF(248nm) 及 ArF(193nm) 高功率脈衝雷射時, 在矽石材料內將發生下列光學反應作用:



在上述示意性顯示反應作用中, $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ 以及 $\equiv\text{Si}\cdot$ 為色彩中心。 $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ 吸收波峰在 215 處以及因而與在 193 nm 處雷射感應吸收相關。人們相信這些反應作用會導致感應吸收(透射損耗), 密度變化, 折射率變化(光折射)以及應力-雙折射性。感應密度變化及折射率變化共同地歸諸於雷射引起波前扭曲(LIWFD)。該 LIWFD 能夠為波前遲滯(膨脹)及/或前進(壓縮)。已觀察到 LIWFD 決定於雷射輻射之照射度及脈衝數目。對於高度精確光學系統之製造商, 例如步進透鏡以及紫外線掃描器例如壓縮及/或膨脹, 特別是假如非線性或無法預測, 以及雷射引起透射損耗為高度不需要的。

到目前, 使用兩個主要處理過程以製造高純度熔融矽石玻璃材料以使用於光學應用中。其為粉塵-至-玻璃處理過程以及直接-至-玻璃處理過程。在粉塵-至-玻璃處理過程, 矽石粉塵顆粒產生於高溫爐中以及能夠藉由外側汽相

沉積法(OVD)或軸向汽相沉積法(VAD)等沉積於旋轉性表面上以形成多孔性粉塵預製件。粉塵預製件隨後在燒結溫度下固結以形成透明固結之高純度熔融矽石玻璃材料。該方法已廣泛地使用於製造光纖預製件中。直接-至-玻璃方法通常包含在高於火焰水解粉塵-至-玻璃方法所使用溫度下形成矽石粉塵預製件,以及在高溫(例如 1650°C 溫度)下粉塵顆粒沉積於旋轉性工作台表面上,其在原來位置處通常在產生粉塵顆粒相同的高溫爐中固結為熔融矽石材料。

直接-至-玻璃處理過程之一項優點為可能製造出大的熔融矽石晶柱為相當高均勻性,使其可能製造大的毛胚以使用於大的光學系統例如步進透鏡中。由於改變在直接-至-玻璃方法中重要相關的一般處理變數以製造出具有所需要組成份及光學特性之晶柱為非常困難,目前所關注為藉由使用粉塵-至-玻璃材料製造高純度熔融矽石玻璃材料,其中處理過程條件刻意地調整以改變最終產物之特性。

製造高純度熔融矽石玻璃材料之粉塵-至-玻璃處理過程已在先前技術中說明。例如,美國第 2003/0115905 號專利揭示出熔融矽石毛胚,其含有 H_2 含量在 0.1×10^{16} 至 4.0×10^{16} 分子/立方公分範圍內,OH 含量在 125 至 450ppm 重量比範圍內,SiH 基含量為小於 5×10^{16} 分子/立方公分,以及折射率不均勻性小於 2ppm。在該參考文獻中揭示出至少部份採用粉塵-至-玻璃處理過程。不過,該文獻清楚地顯示出為了得到所需要之產物,後燒結均勻化處理為必需的。均勻化處理過程需要在非常高溫度高達 2000°C 下扭曲及扭轉固結玻璃於特別均勻化裝置中。該扭曲及扭轉已說明於例如歐洲第 EP-A1 673888 號專利中。因而,依據美國第 2003/0115905 號公告專利清楚地顯示在燒結後及均勻化處理之前配製出矽石玻璃並不具有所需要組成份及/或為許多預期應用所需要折射率均勻性。不過,如上述所提及,該高溫扭

曲及扭轉需要使用特別的裝置, 以及操作非常複雜及昂貴的。

令人驚奇地, 我們藉由使用粉塵-至-玻璃方法製造出高純度熔融矽石玻璃材料而不需要使固結玻璃作後燒結均勻化處理。合成矽石玻璃具有組成份及特性, 特別是垂直於玻璃光軸平面中之折射率, 均勻性規定。合成矽石玻璃材料本身構成本發明第一項。本發明矽石玻璃特徵為在垂直於材料光軸平面中 OH 濃度變化小於 20ppm, 較佳地小於 10 ppm, 最佳地小於 5ppm。玻璃更進一步摻雜 Cl, F, 及其他摻雜劑。需要地, 這些其他摻雜劑均勻地分佈於相同的平面中, 其中 OH 濃度變化符合上述所說明之規定。因而在該平面中組成份均勻性, 本發明玻璃在相同平面中具有高度折射率均勻性。需要地, 在相同平面中 Δn 為小於 5ppm, 優先地小於 2ppm, 更佳地小於 1ppm。

由於存在適當數量 H_2 能夠作為抑制玻璃中缺氧中心之形成以及減小雷射引起吸收以及 LIWFD, 在本發明一些實施例中, 矽石玻璃包含 H_2 量界於 1×10^{15} 至 5×10^{18} 分子/立方公分之間。

存在氯, 鹼金屬, 鹼土金屬以及過渡金屬全部導致 193 nm 透射損耗。因而, 在玻璃中氯含量需要控制在低於 50ppm, 以及氯, 鹼金屬, 鹼土金屬以及過渡金屬之數量全部控制在低於 10ppb, 較佳地低於 1ppb。

為了更進一步在玻璃內側降低 193nm 之 Rayleigh 散射, 雙折射性以及折射率均勻性, 本發明玻璃材料需要在 800-1200°C 間低的假想溫度。本發明玻璃假想溫度變化亦需要小於 50°C, 較佳地小於 10°C 使玻璃中局部密度變化減為最低。

本發明第二項為由本發明矽石玻璃材料製造出光學玻璃構件, 其光軸平行於本發明材料之中心軸, 在垂直於該軸

之平面中 OH 濃度變化為小於 20ppm 重量比。需要地, 本發明光學玻璃構件在 193nm 下內部透射度高於 99.65%/cm, 較佳地高於 99.70%/cm, 更佳地高於 99.75%/cm, 最佳地高於 99.80%/cm。

本發明第三項係關於新穎的粉塵-至-玻璃方法。在處理過程步驟(i)中, 粉塵顆粒通常由矽前身產物化合物之火焰水解處理過程提供。矽前身產物化合物例如 SiCl_4 以及有機矽化合物例如 OMCTS(八甲基環四矽氧烷)等可加入至 H_2 , CH_4 等利用 O_2 燃燒之火焰內, 因而形成矽石粉塵。步驟(i)可為電漿-輔助。在步驟(ii)中, 可以例如一般外側汽相沉積法(OVD)或軸向汽相沉積法(VAD)沉積矽石粉塵以形成多孔性物體於支撐心蕊桿件或心軸上。假如使用心軸, 在沉積後移除通常將產生中空圓柱形多孔性粉塵物體於步驟(iv)中固結之前。多孔性粉塵物體可在步驟(iv)中或附加純化前加以固結。可加以變化, 粉塵預製件可依據 Hrdina 等人之美國第 6606883 號專利, 發明名稱為 "Method for Producing Fused Silica and Doped Fused Silica Glass", 該專利之說明在此加入作為參考。依據該專利參考文獻, 平坦多孔性矽石粉塵預製件能夠藉由沉積矽石粉塵顆粒於平面性表面上形成。該預製件沉積方法在此稱為 "平面性沉積"。有益地, 平面性沉積表面旋轉及振盪使得能夠製造出較為均勻的粉塵預製件。

不管所使用沉積方法, 在步驟(ii)中製造出預製件之局部粉塵密度充份均勻為重要的。如底下對本發明範例及比較性範例所說明, 在固結前在預製件中最初局部粉塵密度為決定最終組成份均勻性之主要關鍵, 特別是在固結玻璃中 OH 濃度之均勻性。因而, 對於本發明, 在預製件中在 0.2mm 距離內局部粉塵密度變化需要小於 20% 之整個粉塵預製件整體體積密度, 或小於 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$, 其為較大者。較

佳地, 在預製件中 0.2mm 距離內局部粉塵密度變化需要小於 10% 之整個粉塵預製件整體體積密度, 或小於 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$, 其為較大者。為了得到高度初始局部粉塵密度均勻性, 一種方法為在本發明處理過程步驟(i)及(ii)中隨機或半隨機之振盪燃燒器。此更進一步顯示於本發明範例及比較性範例中。能夠使用技術, 策略及裝置以改善粉塵沉積之均勻性已揭示於 Abbott 等人之美國第 5211732 號專利中, 該專利之說明在此加入作為參考。

已發現經由燃燒器供應 O_2 及前身產物流量比值突然變化會導致不想要局部粉塵密度變化以及最終固結玻璃中產生條紋。因而, 較佳地在步驟(i)中由含矽前身產物化合物之火焰水解提供矽石粉塵顆粒, 以及在步驟(ii)中藉由沉積粉塵顆粒至旋轉支撐表面形成粉塵預製件, 以及在步驟(i)及(ii)中, 當前身產物化合物及 O_2 流量在實質地同時穩定之前增加時, 在粉塵沉積初始階段過程中經由燃燒器提供至水解火焰之前身產物化合物及 O_2 流量改變率比值保持為穩定的。通常在火焰水解處理過程之初始粉塵沉積階段過程中, 矽前身產物化合物(SPC)以及 O_2 流量隨著時間逐漸地增加, 理想地接近線性地增加。矽前身產物化合物及 O_2 流量能夠表示如下:

$$\text{CRF}_{\text{SPC}} = dF_{\text{SPC}}/dt \quad (1)$$

$$\text{CRF}_{\text{O}_2} = dF_{\text{O}_2}/dt \quad (2)$$

其中 F_{SPC} 及 F_{O_2} 分別為矽前身產物化合物及 O_2 之流量, t 為時間, 以及 CRF_{SPC} 及 CRF_{O_2} 分別為矽前身產物化合物及 O_2 之流量變化率。因而流量變化率之比值 R_c 表示如下:

$$R_c = \text{CRF}_{\text{SPC}}/\text{CRF}_{\text{O}_2} \quad (3)$$

因而, 在本發明較佳實施例中, 當矽前身產物化合物及 O_2 之流量在同時穩定之前增加時, R_c 在粉塵沉積初始階段過程中保持為穩定的。所謂穩定係指 R_c 變化小於 5%, 較佳地小

於 3%, 更佳地小於 1%。在本發明處理過程之較佳實施例中, 提供至水解火焰之前身產物化合物及 O_2 流量的比值保持為穩定的, 其以下列公式表示:

$$d(F_{\text{src}}/F_{O_2})/dt = 0 \quad (4)$$

在較佳實施例中, 在步驟(i)中, 由含矽前身產物化合物之火焰水解提供的粉塵顆粒經由至少一個燃燒器, 以及在步驟(ii)中, 粉塵預製件藉由沉積粉塵顆粒於旋轉性支撐表面上形成, 其中燃燒器位置相對於支撐表面振盪, 其圖案使得沉積於支撐表面上粉塵具有高度局部粉塵密度均勻性。較佳地, 圖案為半隨機或隨機的。已發現如同對範例所說明, 在 OVD 處理過程中在圖 12 所顯示燃燒器振盪導致不想要之局部粉塵密度變化。不過如圖 17 所顯示半隨機振盪圖案導致非常良好之局部粉塵密度, 因而在固結玻璃中產生較佳之 OH 濃度均勻性。在此所使用"半隨機或隨機圖案"係指振盪圖案非常不規則使得燃燒器相對於粉塵沉積表面移動單一週期中(例如在圖 17 中移動構件 1-45), 燃燒器在支撐表面不同區域處停留及通過時間顯著地為均勻的。

粉塵預製件純化能夠使用業界已知的方法例如氯氣處理等達成。假如預製件使用含氯之矽前身產物化合物例如 $SiCl_4$ 形成, 或假如預製件使用氯純化, 需要在固結前由預製件去除氯。去除氯氣能夠使用各種氣體包含非限制性 O_2 , H_2O , 含氟化合物, 含 Br 化合物等及相匹配混合物及其組合物達成。

固結(燒結)步驟(iv)通常在存在惰性氣體例如氬氣及/或氬氣中進行。為了得到具有高 OH 濃度例如超過 50ppm 之矽石玻璃, 需要在存在 H_2O 下固結粉塵預製件。如底下所說明, 在矽石玻璃中最終 OH 固結濃度部份地由固結大氣中 H_2O 分壓決定。並不排除固結在存在例如 H_2 , O_2 , 含氟化合物等

其他氣體下進行。

在多孔性玻璃預製件固結後，凝結玻璃可在存在氫氣下作更進一步處理，其中 H_2 負載於玻璃物體內為所需要之數值。

在預製件固結之高溫爐中溫度暫時性分佈對固結玻璃品質為關鍵因素。溫度上昇率對控制固結玻璃中最終組成份分佈為重要的處理手段。通常，在太低溫度例如 1200°C 下固結並不實用，儘管理論上為可能的，因為玻璃需要花太多時間以完全地固結。在較高溫度下，固結較為快速。例如，在 1650°C 下在直接-至-玻璃之高溫爐中製造出之粉塵顆粒在其中固結為熔融矽石玻璃。不過，如底下說明所顯示，假如在固結(燒結)過程中溫度上昇率太高，玻璃中溫度梯度傾向存在，其在粉塵預製件中導致組成份梯度以及在預製件中不同區域中不同的燒結率，因而促使組成份梯度產生。在低溫度上昇率下，整個粉塵預製件以及預製件及大氣間之溫度梯度傾向發生或假如存在情況下為較小的，其促使大氣與整個預製件之粉塵顆粒平衡。此對粉塵預製件中 H_2O 分佈為特別的重要。如底下所說明，在粉塵預製件中 H_2O 分佈對固結玻璃中 OH 濃度均勻性為重要的。

因而，發現假如預製件溫度上昇至高達 1600°C ，在 $1000-1600^{\circ}\text{C}$ 間溫度上昇率需要保持低於 $0.4^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 。較佳地，在 $1150-1450^{\circ}\text{C}$ 間，溫度上昇率保持低於 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 。甚至於更需要地，為了在固結玻璃中得到更高組成份均勻性，預製件首先等溫地保持在 1150 至 1300°C 之間歷時至少 1 小時於最終密實之前。較佳地，預製件等溫地保持在 1150 至 1300°C 之間歷時超過 5 小時，但是小於 200 小時。

本發明已使用粉塵-至-玻璃方法配製出熔融矽石玻璃試樣而不使用後燒結均勻化之步驟。這些試樣使用外側汽相沉積法(OVD)法形成，其已傳統地使用作為製造光纖預製

件。因而,由火焰水解產生之矽石粉塵顆粒沉積於心蕊玻璃桿件上。在沉積後,移除心軸以形成多孔性粉塵預製件,其隨後在固結高溫爐中固結為具有中空圓柱形之熔融矽石。圖 2 顯示出配製出具有小於 10ppm OH 試樣之徑向氯分佈(藉由微探測)。如該圖中清楚地顯示出,離心軸表面越遠,固結玻璃中氯濃度越低。圖 3 顯示出圖 2 相同試樣徑向斷面(即垂直於圓柱形預製件中心軸之斷面)中量測折射率與氯濃度之相關性。該圖清楚地顯示出折射率變化決定於氯濃度變化。圖 4 顯示出另一試樣氯濃度小於 5ppm 之徑向 OH 濃度分佈(以 FT-IR)。在該試樣中,離心軸表面距離越遠,固結玻璃中 OH 濃度越低。圖 5 顯示出在圖 4 相同試樣中在徑向斷面中量測折射率與徑向 OH 濃度間之相關。該圖清楚地顯示出折射率變化決定於 OH 濃度變化。由這些範例研究,本發明折射率均勻性高度地決定於組成份均勻性。特別地,在低氯濃度之固結矽石玻璃中,斷面中 OH 濃度之均勻性為決定折射率均勻性重要的組成份因素。

在矽石玻璃中存在水份通常為 β -OH($\equiv$ Si-O)形式。我們藉由考慮實驗室設計試驗數據發現小心地控制粉塵沉積步驟之處理條件以及預製件固結步驟,能夠在固結玻璃中達成高 OH 濃度均勻性。在固結玻璃中決定 OH 濃度均勻性之兩個重要因素為沉積粉塵預製件中局部粉塵密度變化以及固結步驟中熱處理歷史。一般而言,在粉塵預製件中高度局部粉塵密度均勻性為在固結玻璃中得到高度折射率均勻性之必要條件。在特定溫度區域過程中,固結步驟過程中,粉塵預製件之緩慢溫度提昇率以及較佳地等溫處理對固結玻璃中均勻 OH 濃度為具有影響性的。

為了研究溫度上昇率對固結玻璃中 OH 濃度均勻性之影響,一系列粉塵預製件在不同加熱速率下燒結以及對所形成熔融矽石玻璃量測 OH 濃度變化。預製件在純氮氣或氬氣

/H₂O 混合物大氣中燒結。圖 6 顯示出四個試樣(試樣編號 6.1, 6.2, 6.3 及 6.4)之徑向 OH 濃度分佈。試樣編號 6.1, 6.2, 6.3 及 6.4 分別以 0.19, 0.50, 2.2 及 3.0°C/分鐘速率固結。由該圖清楚地顯示出在燒結過程中緩慢溫度上昇率, 整個試樣之徑向 OH 濃度顯著地為平坦的。圖 7 顯示出圖 6 中數據, 其中數據以不同的方式描繪出。水平軸表示在燒結過程中溫度上昇率以及垂直軸表示橫越試樣半徑 OH 濃度之最大差值。該圖包含一組多個 SiO₂ 粉塵預製件試樣之數據, 其在純氮氣或氮氣/H₂O 混合物大氣中燒結過程中在不同的溫度上昇率下進行固結。該圖確認在燒結過程中溫度上昇率為控制整個試樣 OH 濃度分佈(因而折射率)之主要處理過程參數。雖然該研究只相關 OH 濃度分佈, 可合理地推論出其他組成份分佈例如 Cl, F 等亦能夠藉由控制燒結過程中溫度上昇率而加以控制。

圖 8 顯示出五個不同矽石元件(試樣編號 8.1, 8.2, 8.3, 8.4 及 8.5)時間-溫度高溫爐分佈固結條件。毛胚在純氮氣或氮氣/H₂O 混合物大氣中燒結。固結玻璃試樣藉由 FTIR 分析以及產生徑向 OH 濃度變化分佈顯示如下:

試樣編號 8.1: 107ppm

試樣編號 8.2: 117ppm

試樣編號 8.3: 58ppm

試樣編號 8.4: 75ppm

試樣編號 8.5: 11ppm

如圖 6 及 7 所示較小試樣, 數據清楚地顯示出在燒結過程中減小溫度提昇率, 特別是高於 1200°C, 將改善 OH 均勻性。除此, 已發現保持粉塵在 1300°C 歷時一段時間將更進一步改善徑向均勻性, 以及該 1300°C 保持呈現為更具關鍵性, 比緩慢地通過 1300°C 更重要。除此, 我們發現等溫地保持於 1275°C 將更進一步改善徑向 OH 均勻性。並不期望受到任

何特定理論之限制, 我們相信這些改善係由於在燒結關鍵階段過程中整個矽石元件徑向距離之矽石粉塵達到均勻的溫度以及均勻 H_2O 濃度。亦期望決定於摻雜劑(OH, Cl, F)濃度, 最佳溫度分佈變化使得所有摻雜劑濃度均勻地分佈。

本發明亦研究局部粉塵密度對固結玻璃中徑向 OH 濃度分佈之影響。

圖 9 顯示出以 $0.19^\circ C/\text{分鐘}$ 速率燒結之粉塵預製件試樣之徑向 OH 濃度分佈以及初始徑向粉塵密度結果。水平軸以標準化徑向距離繪製以看到 OH 濃度及初始粉塵密度之直接比較由於燒結過程中 SiO_2 粉塵收縮所導致情況。初始粉塵試樣厚度為 50mm 以及固結粉塵(玻璃)試樣厚度為 27mm。上側曲線為 OH 濃度曲線, 以及下方曲線顯示局部粉塵密度。由粉塵預製件內側邊緣開始, 數據顯示出當粉塵密度減小時, 在燒結 SiO_2 玻璃中導致 OH 增加。當粉塵密度增加時, 在燒結玻璃中 OH 濃度分佈為減小的。由於初始粉塵密度變為更加平坦, 在燒結玻璃中所形成 OH 濃度分佈變為更加均勻。粉塵密度藉由改變 SiO_2 沉積過程中 $CH_4/O_2/SiCl_4$ (或 OMCT) 比值以及停留時間加以控制, 該停留時間為處理過程中在任何一點處燃燒器所耗的時間。如美國第 5211732 號專利所揭示停留時間越長, 基板溫度越高, 以及較高 $CH_4+O_2/SiCl_4$ (或 OMCT) 流動將增加沉積粉塵密度。並不預期受限於任何特定理論, 本發明相信 OH 濃度對局部粉塵密度影響可藉由下列說明加以解釋: 粉塵密度與粉塵表面積成反比; 加入玻璃內 OH 與初始粉塵表面積及存在於固結高溫爐大氣中 H_2O 分壓成比例。假設在粉塵預製件中粉塵顆粒附近 H_2O 濃度在燒結過程中為均勻的及與燒結大氣中 H_2O 平衡, 在燒結大氣中已知的 H_2O 濃度下, 粉塵表面積越高(因而預製件中局部粉塵密度越低), 加入至固結玻璃中 OH 濃度越高。

圖 10 顯示出另一矽石粉塵預製件試樣在溫度上昇率為

0.19°C/分鐘下燒結之類似曲線圖。在零標準化徑向距離處(試樣內側)開始, 初始粉塵密度呈現為非常平坦以及相對 OH 濃度分佈亦十分平坦。當粉塵密度尖銳地增加時, 看到所產生 OH 濃度分佈下降, 以及相反地, 當粉塵密度減小時, 相對 OH 濃度分佈增加。參閱圖 10 中虛線箭頭。注意當粉塵密度具有些微地減小徑向斜率時, OH 濃度分佈為平坦的。並不受限於任何特定理論, 我們相信此由於 SiO_2 粉塵在非平衡條件下燒結所致, 即仍然太快速。因而, 為了得到最平坦 OH 濃度分佈, 粉塵密度初始均勻性以及整個試樣均勻的燒結速率應該儘可能地平坦。另一可能為些微地減小徑向密度粉塵分佈能夠補償較為快速之燒結速率; 此能夠在圖 10 最外側 25% 部份看到。

圖 11 顯示出第三(試樣編號 11.1)以及第四(試樣編號 11.2)矽石試樣之粉塵密度曲線。標準控制(試樣編號 11.1)看到密度具有週期性振盪之圖案。該週期性係由於粉塵沉積步驟結果, 其中燃燒器在粉塵沉積過程中對粉塵/基板非均勻性加熱, 此由於如圖 12 所示燃燒器振盪圖案所導致(再次地, 參閱美國第 5211732 號專利)。該種類燃燒器圖案週期容易以粉塵沉積處理過程之計算機程式達成。當整體粉塵密度突然地增加, 在該固結粉塵中所形成 OH 濃度分佈能夠看到減小(圖 13), 以及相反地, 當粉塵密度降低時, 相對 OH 濃度分佈將增加。為了解決該問題, 範例編號 11.2 之燃燒器振盪圖案為半隨機的。粉塵密度結果顯示於圖 11 以及發現為非常地不規則的。該更均勻整體粉塵密度導致在固結玻璃中更加均勻的 OH 濃度分佈, 如圖 13 所示。

圖 14 顯示出 1mm 厚度部份地燒結粉塵及燒結前端之斷面徑向切片。在右邊試樣使用標準粉塵沉積圖案; 在左邊試樣使用新的半隨機粉塵沉積圖案。半隨機振盪導致較佳 OH 均勻性以及因而使條紋減為最低。

圖 15 顯示出由粉塵-至-玻璃處理過程製造出矽石試樣之干涉分析。發現色差是由於粉塵沉積處理過程中 OMCTS/ O_2 比值突然變化之結果, 特別是在沉積初始階段過程中當 OMTS 及 O_2 流量穩定時因為時間並不協調, 其促使在該點處產生快速的粉塵密度變化以及導致在固結玻璃中產生不同的 OH 濃度分佈。

熟知此技術者能夠對本發明作出許多變化及改變而並不會脫離本發明之精神及範圍。因而, 本發明各種變化及改變均含蓋於下列申請專利範圍及其同等情況範圍內。

【圖式簡單說明】

第一圖示意性地顯示出在 xyz 相互垂直座標系統中矽石玻璃材料之毛胚。

第二圖顯示出早期使用粉塵-至-玻璃方法製造出低於 10ppm OH 之熔融矽石試樣的徑向氯濃度分佈。

第三圖顯示出在第二圖熔融矽石玻璃試樣中氯濃度變化及折射率變化間之相關。

第四圖顯示出使用粉塵至玻璃方法製造出低於 5ppm Cl 之熔融矽石試樣的徑向 OH 濃度分佈。

第五圖顯示出在第四圖熔融矽石玻璃試樣中 OH 濃度變化及折射率變化間之相關。

第六圖顯示出在各種溫度上昇率下使用粉塵-至-玻璃方法製造出四個熔融矽石試樣的徑向 OH 濃度分佈。

第七圖顯示出(a)在各種溫度上昇率下使用粉塵-至-玻璃方法製造出多個熔融矽石試樣的 OH 濃度變化以及(b)在該玻璃試樣燒結過程中溫度上昇率間之相關。

第八圖顯示出在固結高溫爐中暫時-溫度分佈, 該高溫爐中進行四個矽石粉塵預製件固結。

第九圖顯示出固結矽石玻璃試樣之徑向 OH 濃度分佈以及在燒結前粉塵預製件之局部粉塵密度分佈。

第十圖顯示出另一固結矽石玻璃試樣之徑向 OH 濃度分佈以及在燒結前粉塵預製件之局部粉塵密度分佈。

第十一圖顯示出使用不同燃燒器振盪圖案製造出兩個矽石粉塵預製件之徑向局部密度分佈。

第十二圖顯示出第十一圖中試樣編號 11.1 之燃燒器振盪圖案。

第十三圖顯示出第十一圖所顯示試樣編號 11.1 及 11.2 兩個粉塵預製件固結玻璃試樣之 OH 濃度分佈。

第十四圖為相片圖, 其比較 1mm 厚度斷面徑向切片之多

個燒結粉塵以及使用不同燃燒器振盪圖案製造出兩個試樣之燒結前端。

第十五圖為由粉塵-至-玻璃處理過程製造出熔融矽石試樣之 Zygo 干涉分析結果。

第十六圖為由粉塵-至-玻璃處理過程製造出熔融矽石試樣之 Zygo 干涉分析結果, 其具有較多均勻 OH 濃度分佈而多於第十五圖所顯示之試樣。

第十七圖顯示出依據本發明處理過程之半隨機燃燒器振盪圖案。

附圖元件數字符號說明:

毛胚 101; 試樣 103。

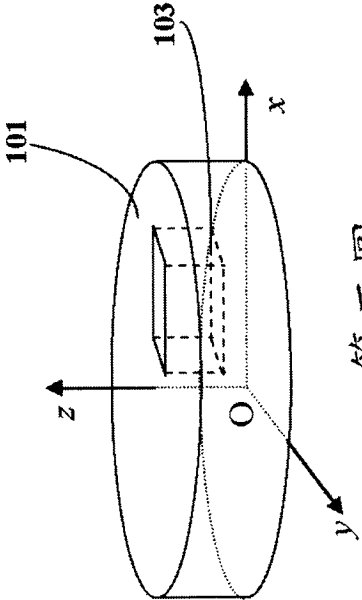
五、中文發明摘要：

本發明揭示出高純度熔融矽石玻璃材料在垂直於光軸平面中具有高度 OH 濃度均勻性, 以及製造該材料之處理過程。玻璃具有高度折射率均勻性。在 193nm 下玻璃具有高度內部透射性至少為 99.65%。處理過程並不會需要後燒結均勻化之步驟。高度組成份均勻性因而產生高度折射率均勻性之控制因素包含在粉塵預製件中為高度初始局部粉塵密度均勻性, 特別是在固結過程中之等溫處理。

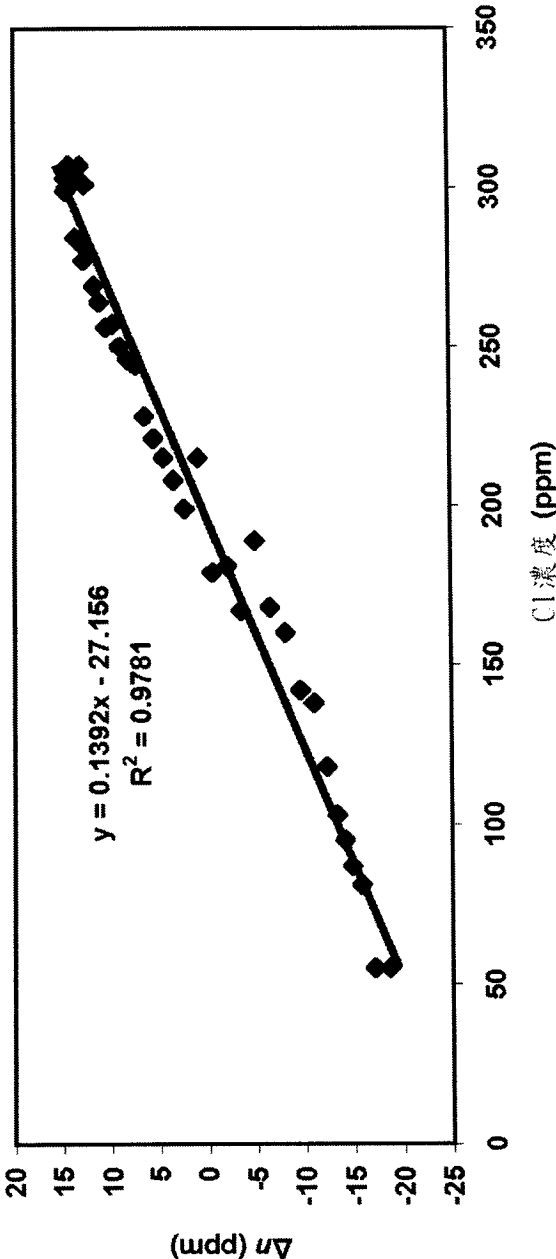
六、英文發明摘要：

Disclosed are high purity synthetic silica glass material having a high OH concentration homogeneity in a plane perpendicular to the optical axis, and process of making the same. The glass has high refractive index homogeneity. The glass can have high internal transmission of at least 99.65%/cm at 193 nm. The process does not require a post-sintering homogenization step. The controlling factors for high compositional homogeneity, thus high refractive index homogeneity, include high initial local soot density uniformity in the soot preform and slow sintering, notably isothermal treatment during consolidation.

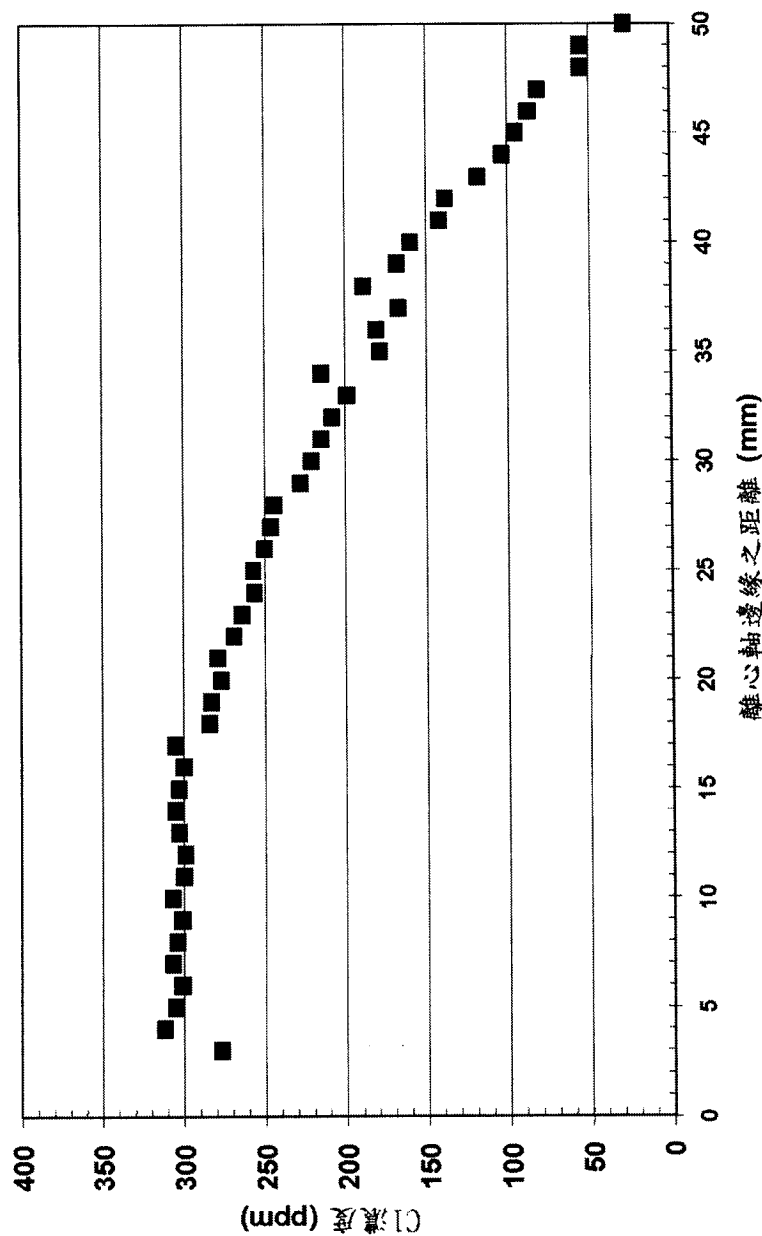
第一圖



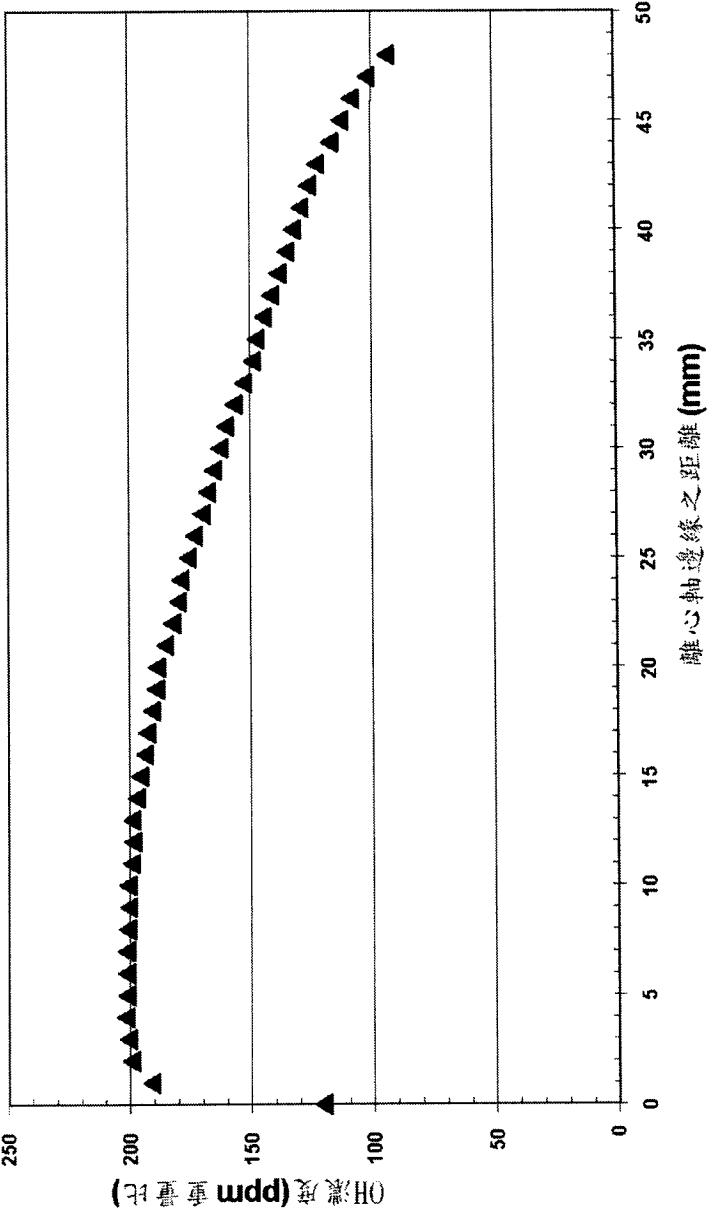
第三圖



第二圖

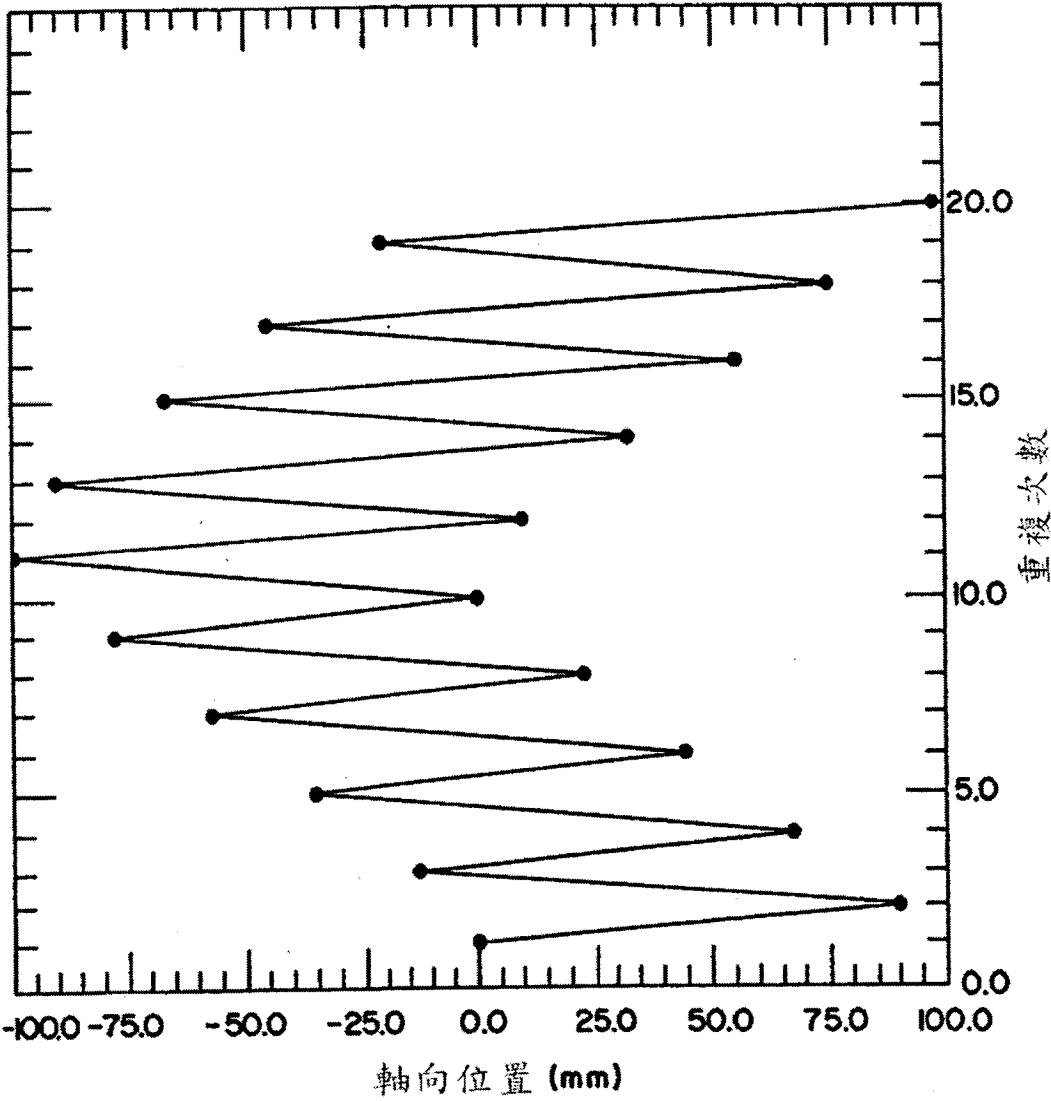


第四圖

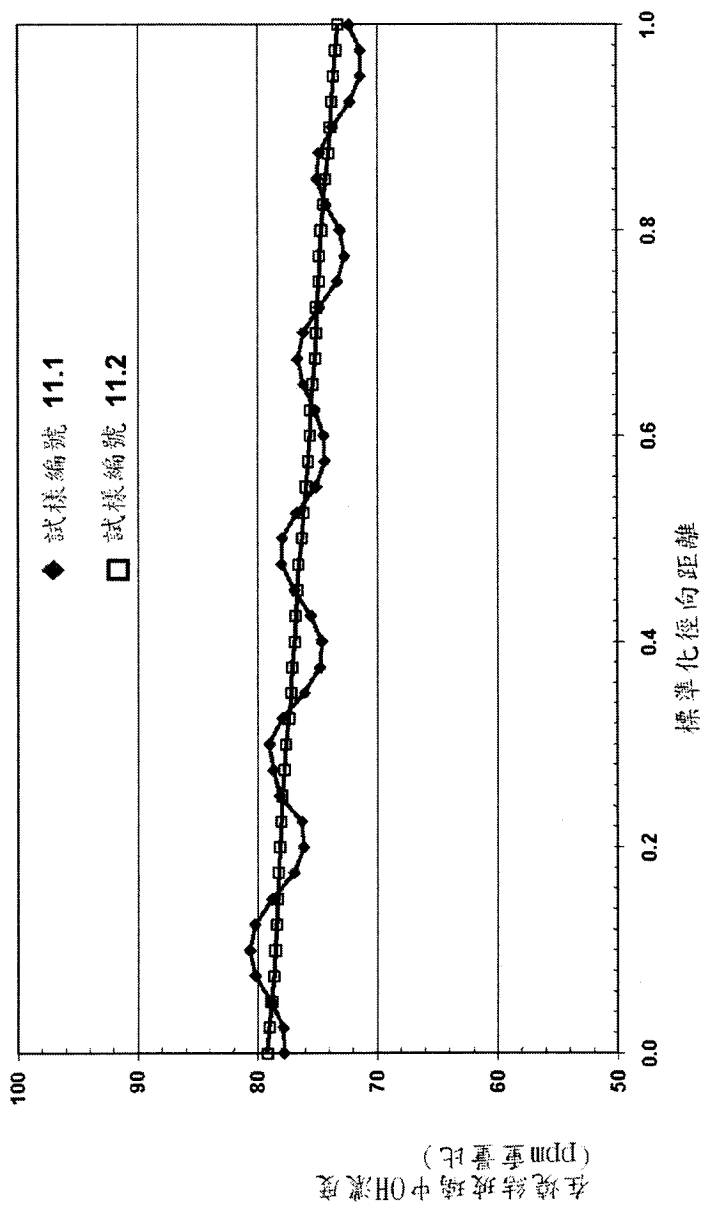


第十二圖

位置與重複



第十三圖



七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 (二) 圖。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

十、申請專利範圍：

1. 一種合成矽石玻璃材料, 其 OH 含量為 0.1 至 1300ppm 重量比, 在垂直於材料中心軸之平面中 OH 濃度變化為小於 20ppm 重量比。
2. 如申請專利範圍第 1 項之合成矽石玻璃材料, 其中更進一步包含條紋, 在垂直於條紋方向 OH 變化為小於 20ppm 重量比。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之合成矽石玻璃材料, 其中在 OH 濃度變化為小於 20ppm 方向合成矽石玻璃材料折射率變化為小於 5ppm, 較佳地小於 2ppm。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之合成矽石玻璃材料, 其中更進一步含有 H_2 在 1×10^{15} 至 5×10^{18} 分子/立方公分之間。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之合成矽石玻璃材料, 其中更進一步包含小於 50ppm 重量比 Cl。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之合成矽石玻璃材料, 其中更進一步包含小於 10ppb 鹼金屬, 鹼土金屬, 以及過渡金屬元素, 較佳地小於 1ppb 鹼土金屬及過渡金屬。
7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之合成矽石玻璃材料, 其具有假想溫度在 800-1200°C 之間以及假想溫度變化為小於 50°C, 較佳地小於 10°C。
8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之合成矽石玻璃材料, 其中具有雙折射性值為小於 2nm/cm。
9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之合成矽石玻璃材料, 其中更進一步包含氟。

10. 一種光學構件, 該構件由申請專利範圍第 1 項合成矽石玻璃所構成, 其光軸平行於材料之中心軸, 垂直於該光軸材料 OH 濃度變化為小於 10ppm。
11. 如申請專利範圍第 10 項之光學玻璃構件, 其沿著光軸在 193nm 下內部透射度至少為 99.65%/cm。
12. 一種製造合成玻璃材料之處理過程, 其 OH 濃度為 0.1 至 1300ppm 重量比, 其在垂直於材料中心軸方向 OH 濃度變化為小於 10ppm 重量比, 該方法包含下列步驟:
- (i) 提供高純度熔融矽石玻璃材料;
 - (ii) 沉積矽石粉塵顆粒以形成多孔性預製件, 其具有整體密度為 0.25 至 1.0g/cm^3 之間, 其中預製件具有局部粉塵密度變化為小於 10% 之預製件整體粉塵密度, 或小於 0.1g/cm^3 , 為較大者;
 - (iii) 附加性地純化多孔性預製件; 以及
 - (iv) 將預製件固結為密實矽石玻璃。
13. 如申請專利範圍第 12 項之處理過程, 其中在步驟(ii)中, 預製件粉塵藉由外側汽相沉積法(OVD), 軸向汽相沉積法(VAD)及平面性沉積選取出之方法進行沉積。
14. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之處理過程, 其中在步驟(ii)中, 提供粉塵顆粒之燃燒器振盪為隨機方式使局部粉塵密度均勻化。
15. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之處理過程, 其中在步驟(iv)中, 預製件以小於 $0.4^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之溫度上昇速率提昇溫度至 $1000\text{--}1600^\circ\text{C}$ 之間。

16. 如申請專利範圍第 15 項之處理過程, 其中在步驟(iv)中, 預製件以小於 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之溫度上升速率提昇溫度至 $1150\text{--}1450^{\circ}\text{C}$ 之間, 預製件首先等溫地保持於 1150°C 至 1300°C 之間歷時至少 1 小時於最終密實之前。

17. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之處理過程, 其中在步驟(iv)中, 預製件在包含氦氣或氬氣及水氣混合物之大氣中固結。

18. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之處理過程, 其中

在步驟(i)中, 矽石粉塵顆粒由含矽前身產物化合物之火焰水解提供;

在步驟(ii)中, 預製件藉由沉積粉塵顆粒至旋轉支撐表面形成; 以及

在步驟(i)及(ii)中, 經由燃燒器提供至水解火焰之前身產物化合物及 O_2 的流量變化比值保持為穩定的。

19. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之處理過程, 其中在步驟(i)中, 經由燃燒器提供至水解火焰之前身產物化合物及 O_2 的流量比值保持為穩定的。

20. 一種矽石粉塵預製件, 其體積密度為 0.20 至 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$, 較佳地為 0.25 至 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$, 以及高度局部粉塵密度均勻性, 局部粉塵密度變化為小於 10% 之預製件整體蜂巢密度, 或小於 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$, 為較大的。

21. 如申請專利範圍第 20 項之矽石粉塵預製件, 其整體體積密度在 0.25 至 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 之間。

22. 如申請專利範圍第 20 或 21 項之矽石粉塵預製件, 其包

含小於 50ppm 重量比 Cl。

23. 如申請專利範圍第 20 或 21 項之矽石粉塵預製件, 其包含小於 10ppb 鹼金屬, 鹼土金屬, 以及過渡金屬元素, 較佳地小於 1ppb 鹼土金屬及過渡金屬。