

文章编号 1004-924X(2016)12-2916-09

高性能光学合成石英玻璃的制备和应用

聂兰舰*, 王玉芬, 向在奎, 王蕾, 王慧

(中国建筑材料科学研究总院 石英与特种玻璃研究院, 北京 100024)

摘要:介绍了制备光学合成石英玻璃的常用工艺方法,包括化学气相沉积、等离子化学气相沉积和间接合成法等;给出了不同光学石英玻璃使用的原材料、它们的特点及其在不同领域的应用综述了该项技术在国内外的发展现状。比较了上述制备方法的优缺点,其中立式化学气相沉积工艺是目前最成熟的商业化工艺,可用于制备直径达 $\Phi 600$ mm以上、光学均匀性优于 2×10^{-6} 、抗激光损伤阈值达 $30 \text{ J/cm}^2 @ 355 \text{ nm}$ 的大尺寸合成石英玻璃;等离子化学气相沉积工艺可制备内在质量优异、羟基含量 $\leq 5 \times 10^{-6}$ 、光谱透过率 $T_{190-4000 \text{ nm}} \geq 80\%$ 的全光谱透过石英玻璃;间接合成法可制备光吸收系数小于 $1 \times 10^{-6} / \text{cm} @ 1064 \text{ nm}$ 、羟基含量 $\leq 1 \times 10^{-6}$ 、光谱透过率 $T_{157-4000 \text{ nm}} \geq 80\%$ 的石英玻璃,而且易于掺杂及控制缺陷,进而制备各类掺杂特殊功能的石英玻璃。文章最后指出:上述制备工艺各有优缺点,应根据高端光电技术领域的实际需求采取适当的制备工艺。

关键词:光学石英玻璃;化学气相沉积;等离子化学气相沉积;间接合成法;综述

中图分类号: TQ171.731 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20162412.2916

Preparation and application of high-performance synthetic optical fused silica glass

NIE Lan-jian*, WANG Yu-fen, XIANG Zai-kui, WANG Lei, WANG Hui

(Quartz & Special Glass Institute, China Building Material Academy, Beijing 100024, China)

* Corresponding author, E-mail: jnnlj@163.com

Abstract: Several kinds of important preparation processes of synthetic optical silica glass are elaborated, such as Chemical Vapor Deposition (CVD), Plasma Chemical Vapor Deposition (PCVD) and indirect synthetic method. The raw materials and characteristics for the optical silica glass, as well their applications in different fields are given. Then, developing situations and tendencies of these preparation processes are reviewed. It compares their advantages and shortcomings in detail. Among them, the CVD is the most mature and commercial technology. It prepares the synthetic silica glass with a diameter of 600 mm or beyond, its optical uniformity is better than 2×10^{-6} , and the laser damage threshold is $30 \text{ J/cm}^2 @ 355 \text{ nm}$. The PCVD processes synthetic silica glass of full-spectrum transmittance. It shows excellent internal quality, its hydroxyl content is less than 5×10^{-6} , and the spectral transmittance of $T_{190-4000 \text{ nm}}$ is more than 80%. Furthermore, the indirect synthetic method prepares the synthetic silica glass with an absorption coefficient less than $1 \times 10^{-6} / \text{cm} @ 1064 \text{ nm}$, its hydroxyl con-

收稿日期:2016-10-12;修订日期:2016-12-02

基金项目:国家国际科技合作专项资助项目(No. 2012DFA51310);中国建筑材料科学研究总院前沿探索基金资助项目(No. YT-112)

tent is less than 1×10^{-6} , and the spectral transmittance of $T_{157-4000 \text{ nm}}$ is more than 80%. Moreover, the indirect synthetic method is beneficial to doping and controlling the defects of synthetic silica glass, which achieves all kinds of special functional silica glass. It suggests that each of these preparation processes of synthetic optical silica glass has its own advantages and disadvantages, so proper preparation processes could be adopted for different application requirements of modern high-end photoelectron technological fields.

Key words: optical fused silica glass; chemical Vapor Deposition(CVD); plasma chemical vapor deposition; indirect synthetic method; review

1 引 言

石英玻璃是由二氧化硅单一组分构成的特种工业技术玻璃,具有一系列特殊的物理和化学性能,并被新材料领域专家誉为“玻璃之王”。其优点如下:极佳的光谱特性,从紫外到红外极宽的光谱范围内的光学透过能力($T_{157-4000 \text{ nm}} \geq 80\%$),尤其在紫外和深紫外光谱范围内的透过性能是一般光学玻璃所不具备的;优良的耐高温性能,其软化点与白金的熔点相近,热膨胀系数极小($5.5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$),仅为陶瓷的 1/6 和普通玻璃的 1/20;高介电强度,低介电损失和极低的导电性,是极好的绝缘材料;较高的纯度,人工合成石英玻璃的金属离子总含量可控制在 1×10^{-6} 以内;同时经过掺杂的石英玻璃具有其他特殊性能,如光谱特性和超低膨胀系数等。石英玻璃现已成为近代科学技术和现代工业不可或缺的重要材料,在航空航天、激光核技术、半导体集成电路、光电器件和精密仪器等高新技术领域具有广泛的应用,主要作为精密光学系统透镜、反射镜、棱镜和窗口等的材料,其性能直接制约着相关装备的分辨率、精度、稳定性和可靠性等性能。

传统的光学石英玻璃制备工艺有电熔、气炼、化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)、等离子化学气相沉积(Plasma Chemical Vapor Deposition, PCVD)、间接合成法和溶胶-凝胶法等。电熔和气炼工艺均是以高纯石英砂为原料,经过 1800°C 以上高温熔制成石英玻璃,由于原料纯度和熔制工艺自身的局限,所制备的石英玻璃纯度低、紫外透过率差,而且存在较多气泡、杂点等缺陷,严重影响其光学性能,无法满足高端光电技术领域的应用需求。溶胶-凝胶法制

备石英玻璃块体时,坯体易开裂,有机原料引入的残余碳导致玻璃在熔制过程易产生黑斑和气泡,而且反应时间较长,不利于工业化规模生产。本文针对高端光电技术领域中高性能光学石英玻璃的应用需求,主要介绍了 CVD、PCVD 和间接合成法等制备工艺的优缺点和发展现状,以及这些工艺制备的光学合成石英玻璃的材料性能及应用。

2 光学合成石英玻璃制备工艺

2.1 化学气相沉积工艺(CVD)

CVD 是指气相含硅化合物(如 SiCl_4 、 SiH_4 和 $\text{Si}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_8$ 等无机与有机原料)在 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 火焰中高温水解或氧化生成 SiO_2 微粒,并逐层沉积在旋转的基体上形成透明石英玻璃。根据沉积基体的运转方式和反应器的构造,CVD 分为卧式和立式两种工艺形式,分别如图 1(a) 和 1(b) 所示^[1]。立式工艺可实现大尺寸合成石英玻璃的生产,与卧式 CVD 工艺相比,具有沉积速率和效率高,炉膛温度高且均匀,玻璃的光学均匀性好等明显优势。目前,国际上 CVD 工艺合成石英玻璃主要采用立式工艺。CVD 制备的合成石英玻璃的国内牌号为 JGS1,具有金属杂质含量低($< 2 \times 10^{-6}$)、远紫外透过率高($T_{190-2000\text{nm}} \geq 85\%$)、光学均匀性高(优于 2×10^{-6})等特性;但其羟基含量高达 1000×10^{-6} ,在 $2.73 \mu\text{m}$ 处存在较大的吸收峰,影响其红外光学性能。此类合成石英玻璃广泛应用于航天、激光核技术、集成电路和精密仪器等领域。

迄今,国际上只有美国康宁公司(Corning)、德国贺利氏石英公司(Heraeus)等几大公司具备批量生产大尺寸、高性能光学石英玻璃的 CVD

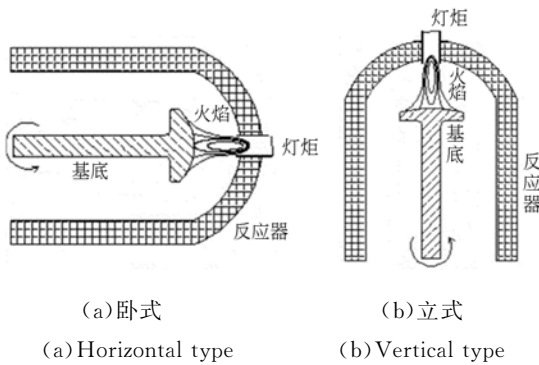


图 1 卧式和立式化学气相沉积工艺示意图^[1]

Fig. 1 Schematic diagram of synthetic silica glass prepared by horizontal and vertical processes of CVD

工艺技术。其中,美国 Corning 公司^[2-5]采用多燃烧器沉积技术实现了大尺寸、高品质光学石英玻璃的制备,可批量生产口径在 $\Phi 1\ 600\ \text{mm}$ 以下高性能石英玻璃的系列化产品,其光学均匀性优于 2×10^{-6} ($\Phi 600\ \text{mm}$ 的通光口径内)、抗激光损伤阈值优于 $14\ \text{J}/\text{cm}^2 @ 248\ \text{nm}$ 和 $30\ \text{J}/\text{cm}^2 @ 355\ \text{nm}$,沉积工艺如图 2 所示。目前,这种高光学均匀性的石英玻璃主要应用于以美国国家点火装置 (National Ignition Facility, NIF) 为代表的大型激光核装置和美国国家航空航天局 (NASA) 组织的系列航天卫星、空间站等,作为这些工程装置光学系统的透镜、反射镜和窗口等不可或缺的关键光学材料。以 NIF 装置为例^[6],其主体实质上是一个庞大的多路大尺寸激光光学系统的阵列,共有 192 路光路,包括 7 360 个大口径光学元件(口径约为 $0.5 \sim 1.0\ \text{m}$),其中大口径、高光学均匀性、高激光损伤阈值的石英玻璃光学元件共需 2 000 余件。而德国 Heraeus 公司的 CVD 工艺技术目前对我国实行技术封锁,据了解其石英玻璃的产品性能与美国 Corning 公司的产品相当,也主要用于激光核技术和航天技术领域。

中国建筑材料科学研究总院(简称中国建材总院)是我国最早从事 CVD 工艺技术研究单位。该单位 70 年代初发明卧式沉积工艺,2000 年以来突破传统卧式工艺,首创立式沉积工艺,先后攻克氧气带料、多燃烧器沉积、二次熔融均化成型、精密退火等全自主知识产权的成套技术和装备,实现了直径在 $600\ \text{mm}$ 以上、光学均匀性为 2.1×10^{-6} 、抗激光损伤阈值在 $10.5\ \text{J}/\text{cm}^2 @ 248\ \text{nm}$ 和 $30\ \text{J}/\text{cm}^2 @ 355\ \text{nm}$ 的大尺寸、高均匀、高阈

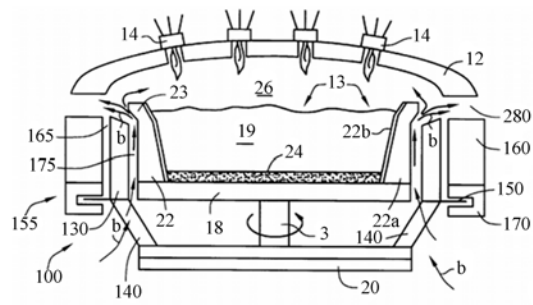


图 2 康宁公司 CVD 工艺合成石英玻璃示意图^[3]
Fig. 2 Schematic diagram of synthetic silica glass prepared by CVD process of Corning Co.

值光学石英玻璃的制备和批量生产^[7-17],在我国航天、激光核技术与精密仪器(如激光平面干涉仪)等领域实现了技术突破。随着高端光电技术领域的深入发展,CVD 工艺合成石英玻璃将继续向更大尺寸、更高光学均匀性、更高抗激光损伤阈值、三维均匀、多功能化等方向发展。

2.2 等离子化学气相沉积工艺(PCVD)

PCVD 工艺是指采用高纯 SiCl_4 为原料,以高频等离子体火焰代替氢氧火焰气相合成石英玻璃,其熔制工艺如图 3 所示^[18]。该工艺与传统电熔工艺制备的石英玻璃统称为红外石英玻璃,国内牌号为 JGS3。PCVD 工艺制备的石英玻璃的金属杂质和羟基含量低,具备优良的紫外-红外光谱透过性能、稳定的折射率以及良好的结构均匀性等特性,并且无气泡和杂点等缺陷,广泛用作各类光学透镜和高稳定性惯导器件的基材,如太阳器模拟、红外跟踪系统、紫外-可见-红外分光器等光学组件和光波导用石英光纤等。

1966 年,美国 Corning 公司^[19]发明了利用高频等离子体生产高纯无羟基石英玻璃的新工艺。该工艺制备的石英玻璃的金属杂质含量小于 5×10^{-6} 、羟基含量为 $0 \sim 10 \times 10^{-6}$ 、氯含量为 $50 \times 10^{-6} \sim 90 \times 10^{-6}$,满足太阳拟模拟器、红外跟踪系统和 $0.18 \sim 5\ \mu\text{m}$ 波长分光器用石英玻璃的需求。随后,世界各发达国家开始大力研究该工艺,高纯低羟基石英玻璃的制备工艺得以快速发展。但由于高频等离子火焰发生器的设备要求高、技术复杂、能耗大、成本高,目前国际上只有美、英、俄、德、日、中等少数国家掌握该项技术。

为了满足我国对高纯低羟基石英玻璃的需求,2001 年王玉芬和宋学富等^[20-23]开始进行高频等离子体法制备石英玻璃工艺的基础研究。经过

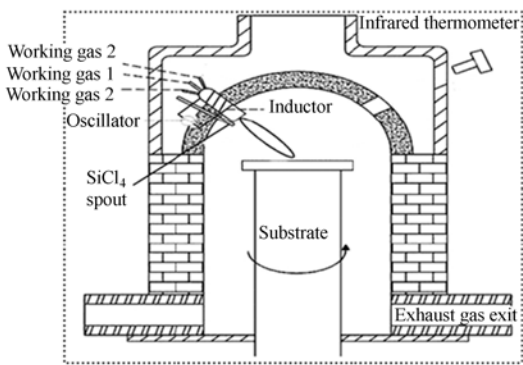


图 3 等离子化学气相沉积石英玻璃工艺示意图^[18]

Fig. 3 Schematic diagram of silica glass prepared by PCVD

多年的积累探索,先后开发了卧式和立式沉积等离子体合成石英玻璃工艺,制备出直径达 200 mm 的高纯低羟基合成石英玻璃,其金属杂质含量 $\leq 2 \times 10^{-6}$,羟基含量 $\leq 5 \times 10^{-6}$,光谱透过率 $T_{190-4000 \text{ nm}} \geq 80\%$,与美国 Corning 和德国 Heraeus 公司的产品质量相当。图 4 为 PCVD 石英玻璃的光谱透过率曲线。

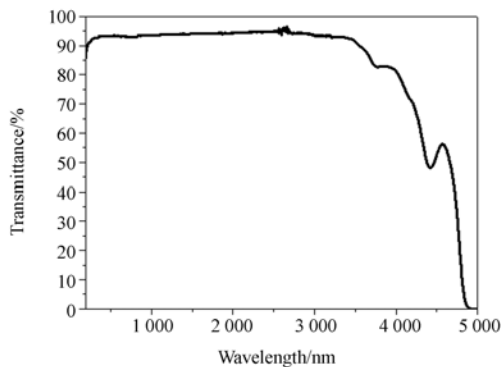


图 4 等离子化学气相沉积石英玻璃的光谱透过曲线

Fig. 4 Spectra transmittance curve of silica glass prepared by PCVD

2.3 间接合成法

间接合成法是相对于目前常见的电熔、气炼、CVD 和 PCVD 等 4 种“直接法”工艺技术(由原料经过 1 800 °C 以上高温一步直接制得石英玻璃)制备石英玻璃而言的,包括低密度 SiO₂ 疏松体的沉积和烧结两个主要工序,即利用含硅化合物(如 SiCl₄ 等)为原料,采用低温 CVD 工艺,首先沉积形成低密度 SiO₂ 疏松体,再进行烧结,烧结过程中同时进行掺杂、脱水、脱气及致密化,直至达到玻璃化。图 5 为疏松体沉积示意图^[24]。

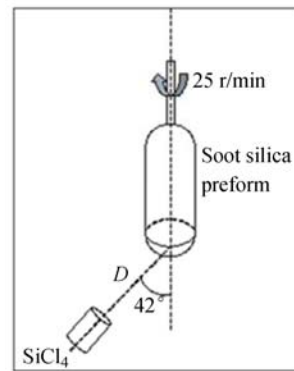


图 5 疏松体沉积示意图^[24]

Fig. 5 Schematic of SiO₂ soot body deposited by indirect synthetic method

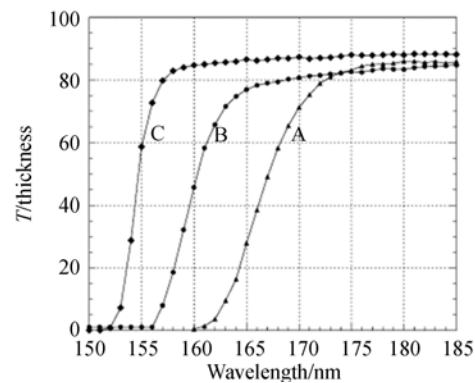


图 6 合成石英玻璃的真空紫外透过率^[25]

Fig. 6 Vacuum ultraviolet spectra of synthetic silica glass

目前,国外利用间接合成法制备半导体光刻技术用石英玻璃光掩模基板,准分子激光器和光电探测器等领域用石英玻璃透镜和棱镜等元件^[24-30]。据统计,在近年来德国 Heraeus(贺利氏)^[31-33]、美国 Corning(康宁)^[34-37]和 Shin-Etsu Chemical(信越化学)^[38-40]等国际顶级石英玻璃研发机构申请的专利中,利用间接合成法制造高端光学石英玻璃的专利超过其总数的 50%,且逐年增长,以满足半导体光刻和高能激光技术等领域对抗紫外辐照、深紫外透过、弱吸收等更高性能指标的要求。美国 Corning 公司^[25, 41-42]和日本旭硝子公司^[43-46]等通过对疏松体进行氟化处理,以 Si-F 键代替 Si-OH 键,玻璃化后石英玻璃在 157 nm 真空紫外波段的光谱透过率大于 80%,如图 6 中曲线 C 所示^[25],满足了 F₂ 准分子激光器及其光刻技术的要求。德国 Heraeus^[47]采用间接合成法控制石英玻璃的羟基含量小于 1×10^{-6} ,光吸收系数小于 $1 \times 10^{-6} / \text{cm} @ 1064 \text{ nm}$,可满足强激

光的应用要求。巴西坎皮纳斯州立大学等单位^[48-52]研究了间接合成法制备半导体用高均匀紫外光学石英玻璃的关键工艺。为了满足航天高分辨卫星、半导体极紫外(EUV)光刻法、大型天文望远镜等领域对低膨胀石英玻璃的应用要求, Tarcio P. Manfrim^[53]、Bradford G. Ackerman^[54]和 Shigeru Maida^[55]等采用间接合成法,通过疏松体沉积过程实现了钛及钛-硫复合掺杂技术,制备出超低膨胀石英玻璃,大大提高了相关光学系统的分辨率与精度。中国建材总院^[56-59]于 2010 年在国内率先开展了间接法合成石英玻璃技术的研究,通过发明疏松体的真空玻璃化技术实现了宽光谱、高透过、零缺陷合成石英玻璃的高效制备。

综上所述,与直接法相比,间接法合成石英玻璃具有沉积温度低(1 000 °C 以下)、沉积速率高、

能耗及制备成本低、纯度高、易于掺杂、脱羟,并可自由控制产品成分和缺陷浓度等优势。该工艺特别适合研制更深紫外透过和更高抗激光损伤阈值的石英玻璃,从而实现理化性能更好的新型石英玻璃的高效低能制造。通过间接合成法工艺进行石英玻璃的掺杂和羟基含量控制是该工艺的最大优势,如掺入 F、Ti、Al、B 及稀土等元素,实现合成石英玻璃的真空紫外高透过、超低热膨胀系数、滤紫外、低羟基等特殊功能,进而满足光电技术领域的应用需求。

2.4 各制备工艺对比

目前,光学石英玻璃的不同制备工艺可分为 6 大类,所制备的材料性能也不尽相同。表 1 列出了不同制备工艺生产的光学石英玻璃的分类、特性和用途。

表 1 光学石英玻璃的分类、制备工艺、特性和用途

Tab. 1 Classification, preparation processes, characteristics and application of optical silica glasses

制备工艺	电熔工艺	气炼工艺	CVD	PCVD	间接合成法	溶胶-凝胶法
分类/国内牌号	JGS3	JGS2	JGS1	JGS3	-	-
所用原料	石英砂	石英砂	SiCl ₄	SiCl ₄	SiCl ₄	含硅有机化合物
最大直径/mm	2 000	1 000	1 600	300	300	-
内在质量	差	差	良好	良好	良好	差
金属杂质含量/10 ⁻⁶	~20	~20	<1	<1	<1	~1
羟基含量/10 ⁻⁶	<10	~200	~1 000	~5	0.01~500 可调	<10
光谱透过波段/nm	400~4 000	400~2 000	190~2 000	190~4 000	157~4 000	190~4 000
光学均匀性	差	差	良好	良好	良好	差
用途	普通窗口	普通窗口, 反射镜	航天、激光核技术、精密仪器、半导体等领域用镜头和光掩膜基板	高端红外镜头, 光纤纤维等, 谐振器结构材料	高能激光, 高端红外镜头, 半导体等	光纤纤维, 镀膜等

3 结 论

本文重点介绍了国内外光学合成石英玻璃制备工艺的优缺点。CVD 工艺是目前最成熟、商业化的工艺,制备的石英玻璃直径可达 600 mm 口径以上、光学均匀性优于 2×10^{-6} 、抗激光损伤阈值达 $30 \text{ J/cm}^2 @ 355 \text{ nm}$,在航天、激光核技术、精密仪器、半导体领域得到了广泛应用。PCVD 工艺制备的石英玻璃内在质量优异、羟基含量 $\leq 5 \times$

10^{-6} 、光谱透过率 $T_{190-4000 \text{ nm}} \geq 80\%$,满足了高端红外光电器件和光通讯领域的应用要求,但是由于制备成本高,尚未得到大批量应用。间接合成法是近 10 年发展起来的工艺技术,该技术制备的石英玻璃的光吸收系数小于 $1 \times 10^{-6} / \text{cm} @ 1064 \text{ nm}$ 、羟基含量 $\leq 1 \times 10^{-6}$ 、光谱透过率 $T_{157-4000 \text{ nm}} \geq 80\%$,并且因易于掺杂及控制缺陷,而成为制备各类高端(掺杂)功能型光学石英玻璃的首选。目前,间接合成法在真空深紫外、极紫外与强激光等领域得到了初步应用。

参考文献:

- [1] 隋梅,孙元成,宋学富,等. CVD合成石英玻璃的结构均匀性研究[J]. 武汉理工大学学报,2010,32(22):106-110.
SUI M, SUN Y CH, SONG X F, *et al.*. Research of structural stress of CVD synthetic silica glass [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2010, 32(22): 106-110. (in Chinese)
- [2] FLOYD E M, MAHENDRA K M, MERRILL F S. Apparatus for minimizing air infiltration in the production of fused silica glass: United States Patent, 6314766[P]. 2001-11-03.
- [3] JOHN E M. Boule oscillation patterns in methods of producing fused silica glass: United States Patent, 5696038[P]. 1997-12-09.
- [4] JOHN E M. Method and containment vessel for producing fused silica glass and the fused silica blank produced: United States Patent, US5698484 [P]. 1997-12-16.
- [5] PAUL M S. Furnace for producing fused silica glass: United States Patent, 5951730[P]. 1999-09-14.
- [6] CAMPBELL J H, HAWLEY F R, STOLZ C J, *et al.*. NIF optical materials and fabrication technologies: An overview [J]. *SPIE*, 2004, 5341: UCRL-CONF-155471.
- [7] WANG Y F, XIANG Z K, SUI M, *et al.*. Silica glass manufactured by vertical CVD technology [C]. *2005' International Symposium on Glass in Connection with the Annual Meeting of the International Commission on Glass, Shanghai, 2005*: SB2-3.
- [8] 顾真安,王玉芬,向在奎,等. 立式四氯化硅汽相沉积合成石英玻璃的方法:中国专利,03122969. 7 [P]. 2003-11-26.
GU ZH A, WANG Y F, XIANG Z K, *et al.*. The method of synthetic silica glass by vertical chemical vapor deposition of silicon tetrachloride: China Patent, 03122969. 7[P]. 2003-11-26. (in Chinese)
- [9] 向在奎,王玉芬,饶传东,等. 合成石英玻璃的生产工艺及缺陷形成分析[J]. 建筑玻璃与工业玻璃, 2009,8:19-22.
XIANG Z K, WANG Y F, RAO CH D, *et al.*. The study of production process and the mechanism of defects formation for synthetic silica glass [J]. *Architectural and Industrial Glass*, 2009, 8: 19-22. (in Chinese)
- [10] 饶传东,徐驰,王蕾,等. 高速合成石英玻璃生产用氧气带料燃烧器:中国专利,200820123700. X [P]. 2009-08-12.
RAO CH D, XU CH, WANG L, *et al.*. The burner for high-speed production of synthetic silica glass by oxygen carrier raw material: China Patent, 200820123700. X [P]. 2009-08-12. (in Chinese)
- [11] 王玉芬,聂兰舰,向在奎,等. 高均匀合成石英玻璃的制备方法:中国专利,201510420201. 1 [P]. 2015-09-23.
WANG Y F, NIE L J, XIANG Z K, *et al.*. The preparation method for synthetic silica glass ingot of high uniformity: China Patent, 201510420201. 1 [P]. 2015-09-23. (in Chinese)
- [12] 王玉芬,聂兰舰,向在奎,等. 制备合成石英玻璃的沉积炉:中国专利,201510420175. 2 [P]. 2015-09-23.
WANG Y F, NIE L J, XIANG Z K, *et al.*. The deposition furnace for preparation of synthetic silica glass ingot: China Patent, 201510420175. 2 [P]. 2015-09-23. (in Chinese)
- [13] 王慧. 中国建材总院大尺寸石英玻璃跨入“2.0”时代 [N]. 科技日报,2015-3-9(6).
WANG H. The large size silica glass of china building materials academy into the "2.0" era [N]. *Science and Technology Daily*, 2015-3-9(6). (in Chinese)
- [14] 王慧,向在奎. 千淘万漉“石英人”[N]. 中国建材报,2015-6-17(1).
WANG H, XIANG Z K. The carefully selected outstanding "Quartz Men" [N]. *China Building Materials Daily*, 2015-6-17(1). (in Chinese)
- [15] WANG H, XIANG Z K, GAO ZH X, *et al.*. Study on the laser damage character of fused silica by different fusing atmosphere and heat treatment process [C]. *Pacific Rim Laser Damage 2015: Optical Materials for High-Power Lasers, Shanghai, 2015*, 9532: 95321T-1-95321T-10.
- [16] 王慧,王玉芬,向在奎,等. 熔石英玻璃激光损伤阈

- 值初步研究 [J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(S): 212-216.
- WANG H, WANG Y F, XIANG Z K, *et al.*. Experimental research of the laser induced damage character of the fused silica [J]. *Bulletin the Chinese Ceramic Society*, 2015, 34(S): 212-216. (in Chinese)
- [17] SHAO ZH F, JIA Y N, WANG L, *et al.*. Analysis of the surface shape effect on optical homogeneity measurement of large calibre optical materials [J]. *Key Engineering Materials*, 2015, 633: 480-484.
- [18] SONG X F, SUN Y CH, ZHONG H, *et al.*. Synthesis of silica glass by plasma chemical vapor deposition method [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2008, 36: 531-534.
- [19] 葛世名. 石英玻璃的发展简史 [J]. 硅酸盐通报, 1982, 5: 51-60.
- GE SH M. The brief history of quartz glass [J]. *Bulletin the Chinese Ceramic Society*, 1982, 5: 51-60. (in Chinese)
- [20] 王玉芬, 宋学富, 孙元成, 等. 超纯石英玻璃制备工艺研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(22): 98-101.
- WANG Y F, SONG X F, SUN Y CH, *et al.*. Research on preparation of super purity silica glass [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2010, 32(22): 98-101. (in Chinese)
- [21] WANG Y F, SONG X F, SUN Y CH. Research on output power of plasma for PCVD synthesizing silica glass [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 291-294: 3009-3012.
- [22] 王玉芬, 钟海, 宋学富, 等. 高频等离子气相合成石英玻璃的方法: 中国专利, 200510076613.4 [P]. 2005-11-23.
- WANG Y F, ZHONG H, SONG X F, *et al.*. The method of synthetic silica glass by high-frequency plasma chemical vapor deposition: China Patent, 200510076613.4 [P]. 2005-11-23. (in Chinese)
- [23] 王玉芬, 宋学富, 钟海, 等. 一种供给高频等离子火焰用空气的净化方法: 中国专利, 200610114474.4 [P]. 2007-06-06.
- WANG Y F, SONG X F, ZHONG H, *et al.*. The method of air purification for supplying high frequency plasma flame: China Patent, 200610114474.4 [P]. 2007-06-06. (in Chinese)
- [24] SANTOS J S, ONO E, FUJIWARA E, *et al.*. Control of optical properties of silica glass synthesized by VAD method for photonic components [J]. *Optical Materials*, 2011, 33(12): 1879-1883.
- [25] CHARLENC M S, LISA A M. Properties and production of F-doped silica glass [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2003, 122: 81-86.
- [26] TOMOYUKI M, YASUHIRO O, DAVID M W. The lithographic lens: its history and evolution [J]. *SPIE*, 2006, 6154(3): 1-14.
- [27] ZHANG J, PETER R H, CHRISTIAN L, *et al.*. 157-nm laser-induced modification of fused-silica glasses [C]. *Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing VI*, San Jose, 2001, 4274: 125-132.
- [28] KOICHI K, YOSHIAKI I, MASANORI O, *et al.*. UV-VUV laser induced phenomena in SiO₂ glass [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2004, 218: 323-331.
- [29] CHARLENE M S, LISA A M. Formation of absorption bands in F-doped silica under excimer laser exposure [C]. *Optical Microlithography XIV*, Santa Clara, 2001, 4346(2): 1080-1087.
- [30] MASANORI O, SINYA K, TAISUKE M, *et al.*. Fluorine doped silica glass fiber for deep ultraviolet light [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 349: 133-138.
- [31] HEINZ F, JUERGEN R. Method for producing synthetic quartz glass: United States Patent, 8973407 [P]. 2015-03-10.
- [32] RICHARD B C, ALAN M, LAN G S. Manufacture of synthetic silica glass: United States Patent, 8959957 [P]. 2015-02-24.
- [33] ANKE S, RENE S, MARTIN T, *et al.*. Process for producing a quartz glass cylinder and also support for carrying out the process: United States Patent, 8783069 [P]. 2014-07-22.
- [34] RAYMOND D G, BRIAN L H, JOHN E M. Method for forming fused silica glass using multiple burners: United States Patent, 8230701 [P].

- 2012-07-31.
- [35] STEVEN R B, JAMES G F, DANIEL R S, *et al.*. Fused silica blank and method of forming a fused silica plate from the same: United States Patent, 8110277 [P]. 2012-02-07.
- [36] LISA A M, CHARLENE M S. F-doped silica glass and process of making same: United States Patent, 7964522 [P]. 2011-06-21.
- [37] BRIAN L H, KENNETH E H, JOHN E L. Fused silica glass and method for making the same: United States Patent, 7994083 [P]. 2011-08-09.
- [38] MAKOTO Y. Porous glass base material manufacturing method and gas flow rate control apparatus: United States Patent, 8919152 [P]. 2014-12-30.
- [39] MAKOTO Y. Porous glass preform production apparatus: United States Patent, 8656743 [P]. 2014-02-25.
- [40] HISATOSHI O, KAZUO S, OSAMU S. Manufacture of synthetic quartz glass ingot and synthetic quartz glass member: United States Patent, 8596095 [P]. 2013-12-03.
- [41] PUSHKAR T, BOEK H. Experimental and theoretical studies of flame hydrolysis deposition process for making glasses for optical planar devices [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 317: 275-289.
- [42] PUSHKAR T. Doping of silica during sintering [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351: 1466-1472.
- [43] MAIDA S, YAMADA M, OTSUKA H, *et al.*. Method of producing fluorine-containing synthetic quartz glass: United States Patent, 6990836 [P]. 2006-01-31.
- [44] KOJI M, OTSUKA H, KAZUO S. Method of producing synthetic quartz glass: United States Patent, 7159418 [P]. 2007-01-09.
- [45] YOSHIKI I, SHIN'YA K, KEIGO H, *et al.*. Synthetic silica glass for vacuum ultraviolet light [R]. Tokyo: Asahi Glass Co., Ltd., 2003, 53: 31-35.
- [46] YOKOKAWA T, ENOMOTO T, YAMAZAKI T, *et al.*. Analysis on viscous flow of VAD silica glass during heat forming [J]. *Sei Technical Review*, 2009, 68: 11-15.
- [47] SUPRASIL 3001 and 3002 [EB/OL]. http://www.heraeus.com/media/media/hqs/doc_hps/products_and_solutions_8/optics/Suprasil_3001_3002_EN.pdf.
- [48] SANTOS J S, ONO E, LUTKUS A A S, *et al.*. UV transparent high homogeneity silica glass produced by flame aerosol VAD synthesis [C]. *Global Roadmap for Ceramics-ICC2 Proceeding, Verona, Italy, 2008:1-P-027*(CD-ROM).
- [49] SANTOS J S, ONO E, SUZUKI C K. Effect of the nanostructure control on the novel optical properties of silica photonic glass synthesized by VAD method [J]. *Materials Science Forum*, 2010, 636-637: 361-368.
- [50] SANTOS J S, ONO E, FUJIWARA E, *et al.*. Control of optical properties of silica glass synthesized by VAD method for photonic components [J]. *Optical Materials*, 2011, 33 (12): 1879-1883.
- [51] SANTOS J S, GUSKEN E, ONO E, *et al.*. EXAFS and XANES study of annealed VAD silica glass [R]. Photon Factory Activity Report, Tokyo, 2007: 168.
- [52] SANTOS J S, ONO E, FUJIWARA E, *et al.*. Ultra-low birefringence silica glass synthesized by VAD method for photonic components for UV photolithography [C]. *11th International Conference on Advanced Materials, Rio de Janeiro Brazil, 2009*.
- [53] TARCIO P M, ONO E, FUJIWARA E, *et al.*. A method to synthesize SiO₂-TiO₂ glasses based on the synergy between VAD and ALD techniques: study of TiO₂ doping profile along radial direction [J]. *Optical Materials*, 2011, 33 (12): 1938-1942.
- [54] BRADFORD G A, KENNETH E H, MOORE L A, *et al.*. Method for producing titania-doped fused silica glass: United States Patent, 8047023B2 [P]. 2011-11-01.
- [55] SHIGERU M, HISATOSHI O. Titania and sulfur co-doped quartz glass member and making method:

- United States Patent, 8629071B2 [P]. 2014-01-14.
- [56] 聂兰舰, 宋学富, 向在奎, 等. 一种间接合成石英玻璃的方法及其专用设备以及一种石英玻璃: 中国专利, 201210053634.4 [P]. 2012-07-18.
- NIE L J, SONG X F, XIANG Z K, *et al.*. The indirect method of synthetic silica glass, special equipment and silica glass: China Patent, 201210053634.4 [P]. 2012-07-18. (in Chinese)
- [57] 聂兰舰, 宋学富, 向在奎, 等. 一种气相沉积合成炉: 中国专利, 201210053634.4 [P]. 2012-11-21.
- NIE L J, SONG X F, XIANG Z K, *et al.*. The deposition furnace of chemical vapor deposition and synthesis: China Patent, 201210053634.4 [P]. 2012-11-21. (in Chinese)
- [58] 隋梅, 王玉芬, 聂兰舰, 等. SiCl_4 流量及沉积距离对 SiO_2 疏松体微粒特性的影响 [C]. 2011 年全国玻璃科学技术年会, 杭州, 2011: 62.
- SUI M, WANG Y F, NIE L J, *et al.*. Effect of SiCl_4 flow rate and deposition space on properties of SiO_2 soot body [C]. 2011' *National Glass Science and Technology Symposium, Hangzhou*, 2011: 62. (in Chinese)
- [59] 聂兰舰, 王玉芬, 饶传东, 等. 低密度 SiO_2 疏松体的孔隙结构特性研究 [C]. 第十八届全国复合材料学术会议, 厦门, 2014, K: 475-482.
- NIE L J, WANG Y F, RAO CH D, *et al.*. Study on pore structure of low density SiO_2 soot body [C]. *Eighteenth National Conference on Composite Materials Proceedings, Xiamen*, 2014, K: 475-482. (in Chinese)

作者简介:



聂兰舰(1985—),男,江西赣州人,博士研究生,工程师,2008年于济南大学获得学士学位,2011年于中国建筑材料科学研究总院获得硕士学位,主要从事高性能光学石英玻璃基础理论与工艺技术方面的研究。E-mail: jnnlj@163.com



王玉芬(1964—),女,河北遵化人,教授,1986年于华东化工学院(现华东理工大学)获得学士学位,2005年于北京工业大学获得硕士学位,主要从事高性能光学石英玻璃基础理论与工艺技术方面的研究。E-mail: wangyufen@cbmamail.com.cn