

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

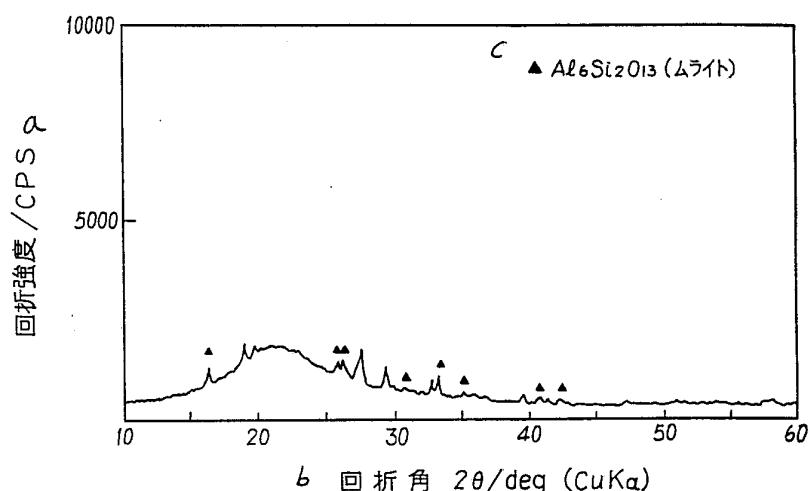


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C03C 3/06, 3/095, 4/12 C03C 13/04, C03B 8/00, 37/014	A1	(11) 国際公開番号 WO 91/11401
		(43) 国際公開日 1991年8月8日(08. 08. 1991)
(21) 国際出願番号 PCT/JP91/00134	(81) 指定国 AT(欧洲特許), AU, BE(欧洲特許), CA, CH(欧洲特許), DE(欧洲特許), DK(欧洲特許), ES(欧洲特許), FR(欧洲特許), GB(欧洲特許), GR(欧洲特許), IT(欧洲特許), KR, LU(欧洲特許), NL(欧洲特許), SE(欧洲特許), US.	
(22) 国際出願日 1991年2月5日(05. 02. 91)	添付公開書類 国際調査報告書	
(30) 優先権データ 特願平2/25613 1990年2月5日(05. 02. 90) JP 特願平2/65150 1990年3月15日(15. 03. 90) JP		
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 古河電気工業株式会社 (THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 Tokyo, (JP)		
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 及部 晃(OYOBÉ, Akira)[JP/JP] 中村一則(NAKAMURA, Kazunori)[JP/JP] 加木信行(KAGI, Nobuyuki)[JP/JP] 佐々木康真(SASAKI, Yasumasa)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内 Tokyo, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 斎藤義雄(SAITO, Yoshio) 〒100 東京都千代田区有楽町1丁目6番6号 小谷ビル Tokyo, (JP)		

(54) Title : QUARTZ GLASS DOPED WITH RARE EARTH ELEMENT AND PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 希土類元素ドープト石英系ガラスとその製造方法



(57) Abstract

A quartz glass doped with rare earth element, aluminium and further fluorine, and endowed with various characteristics such as practicable luminescent properties, high amplification gain, achievement of wider band, size reduction of elements, fusibility and connectivity of quartz glasses with each other, and so forth. This glass is not accompanied with crystallization inherent in this type of doped quartz glass in the course of its production, so that it is transparent of course and contains no residual bubbles. Since the production process comprises a combination of a technique for forming a porous glass with a method of solution impregnation, it is possible to produce readily a quartz glass doped with both rare earth element and aluminum, having high purity and excellent transparency, and being useful as an active optical element.

(57) 要約

本発明の希土類元素ドープト石英系ガラスは、希土類元素とA1に加え、さらに、フッ素がドープされたガラス組成からなるので、実用的な発光特性、高増幅利得、広帯域化、素子の小型化、石英系ガラス相互の融着性ないし融着接続性などの特性を備えている。

特に、本発明の希土類元素ドープト石英系ガラスは、製造プロセス上において、この種のドープト石英系ガラス特有の結晶化をともなわないので、透明であるのはもちろん、残留気泡がない。

本発明に係る希土類元素ドープト石英系ガラスの製造方法は、多孔質ガラス体の形成手段と溶液含浸法との組み合わされたものであるから、能動的光素子用として、高純度で透明性の優れた、かつ、希土類元素とA1とが共ドープされた希土類元素ドープト石英系ガラスを容易に作製することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	ES スペイン	ML マリ
AU オーストラリア	FI フィンランド	MN モンゴル
BB バルバードス	FR フランス	MR モーリタニア
BE ベルギー	GA ガボン	MW マラウイ
BF ブルキナ・ファソ	GI ギニア	NL オランダ
BG ブルガリア	GB イギリス	NO ノルウェー
BJ ベナン	GR ギリシャ	PL ポーランド
BR ブラジル	HU ハンガリー	RO ルーマニア
CA カナダ	IT イタリー	SD スーダン
CF 中央アフリカ共和国	JP 日本	SE スウェーデン
CG コンゴー	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SN セネガル
CH スイス	KR 大韓民国	SU ソビエト連邦
CI コート・ジボアール	LI リヒテンシュタイン	TD チャード
CM カメルーン	LK スリランカ	TG トーゴ
CS チェコスロバキア	LU ルクセンブルグ	US 米国
DE ドイツ	MC モナコ	
DK デンマーク	MG マダガスカル	

明細書

希土類元素ドープト石英系ガラスとその製造方法

[技術の分野]

本発明は希土類元素ドープト石英系ガラス、特に、能動的光素子に適した希土類元素ドープト石英系ガラスとその製造方法に関する。

[背景技術]

希土類元素をコアにもつ機能性光ファイバに関して、下記の文献がみられる。

文献 1 : C.J Koester and E.Snitzer, Appl. Opt., 3, 1182 (1964).

文献 2 : S.B Poole et al., Electron. Lett. 21, P. 738 (1985).

文献 3 : R.J Mears et al., Electron. Lett. 23, P. 1026 (1987).

文献 4 : E.Desurvire et al., Opt. Lett. 12. 888 (1987).

文献 1、2 に記載のものは、希土類元素イオンの電子準位間の誘導放出による光增幅を利用したファイバレーザであり、文献 3、4 に記載のものも、同様の技術内容に基づく光增幅器である。

これらのうち、希土類元素として E_r がドープされた光ファイバは、光通信で用いられる $1.55 \mu m$ 波長において光增幅作用を奏するため、光電変換を必要としない光增幅器として注目されている。

しかし、 SiO_2 ガラスまたは $\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ をホストガラスとする機能性希土類ドープトファイバには、つぎに述べる欠点がある。

その一つは、濃度消光が生じやすいため、希土類元素をこれらのガラスに高濃度に添加できないことである。
5

これは、希土類イオン相互がガラス中で凝集（クラスター化）することによって、励起された電子のエネルギーが非放射的な過程を経て失われるからであり、かかる現象により、発光の寿命、効率が低下する。

10 他の一つは、特に Er がドープされた光ファイバ增幅器であるが、この発光スペクトルの幅が狭いために、限られた波長帯域内でしか光増幅作用を示さないことがある。

15 このような機能性希土類ドープトファイバの欠点を解消する技術として、希土類元素と同時に Al をガラス中に共ドープすることが下記の文献5に開示されている。

文献5 : K. Arai et al., J. Appl. Phys., 59, 3430
(1988).

20 文献5に記載された Al 共ドープによるときは、クラスター化することなく、ガラス中に比較的高濃度の希土類イオンをドープすることができる。

A 1との共ドープにおいて希土類元素をガラス中に高濃度ドープした場合、つぎのような利点が得られる。

その一つは、励起光と希土類イオンとの作用長が短くても十分な增幅効率が得られることであり、これにより、

小型のレーザまたは光増幅器を実現することができる。

他の一つは、A 1 の共ドープにより、希土類イオンの発光スペクトルが変化することである。

特に、E r ドープト石英における波長 1 . 5 5 μ m 帯
5 の発行スペクトルが A 1 の共ドープによりブロードになり、増幅できる波長帯域が広くなる。

これは、希土類元素ドープト石英系ガラスを波長多重伝送系の光増幅器として使用するときに大きな利点となる。

10 希土類元素と A 1 とを共ドープする光ファイバ母材の作製手段としては、M C V D 法をベースにした溶液含浸法（M C V D 溶液含浸法）があり、その一例が下記の文献 6 に示されている。

文献 6 : B. J. Ainslie et al., Mater. Lett. 6, 139
15 (1988).

文献 6 に記載された方法は、はじめ、通常の M C V D 法により、石英ガラス管の内周面に低屈折率のクラッド用ガラス層を堆積し、つぎに、通常よりも低温の M C V D 法により、クラッド用ガラス層の内周面にコア用多孔質ガラス層を堆積し、その後、希土類イオンと A 1 イオンとを含んだ溶液をコア用多孔質ガラス層の気孔中に含浸させる。

以下は、コア用多孔質ガラス層を乾燥工程、脱水工程にかけ、つぎに、コア用多孔質ガラス層を H e 気流中で焼結かつ無孔化（透明ガラス化）し、その後、常法にし

たがい、クラッド用ガラス層、コア用ガラス層付きの石英ガラス管をコラプスして充実した棒状の光ファイバ母材を得る。

この方法によるとき、ガラス中における希土類イオン相互のクラスター化をもとなわずに、3 wt %以上もの希土類元素が添加できるとされている。
5

M C V D 溶液含浸法の長所は、反応管を兼ねる石英ガラス管（サブストレート）を酸水素炎で加熱するので、容易に多孔質ガラス層を高融点結晶相の消失温度まで加熱することができること、焼結時にガラスが結晶化したとしても、いったん、これを冷却することなしに直ちに1900°C以上のコラプス工程にかけることができ、熱歪によるガラスクラックが生じないこと、コラプス中に結晶相が完全に溶解し、コラプス後の急冷により透明なガラス母材が得られることである。
10
15

M C V D 溶液含浸法の短所は、ベースとなるM C V D 法が内付け法であるため、大型かつ均質で光学的特性の優れたガラス母材が得られないことである。

溶液含浸法そのものは、古くから知られているドープ手段であり、気相法では添加のむずかしい希土類、遷移金属などのドープ手段として、近年、広く採用されている。
20

溶液含浸法の公知例としては、下記(1)(2)(3)をあげることができる。

- (1) USP 3,895,073 : P. C. Schultz (1975)

(2) USP 4,110,093 : P. B. Macedo (1975)

(3) USP 4,110,096 : P. B. Macedo (1978)

一方、VAD法、OVD法、ゾルーゲル法、粉末成形法、鋳込み泥漿法のごときアウトサイドプロセスの場合は、MCVD法のように、サブストレイト管のサイズに限定されることなく、大型で均質のガラスを作製できる長所がある。

したがって、これらの方法は、高出力の希土類元素ドープトガラスレーザロッドを作製することが可能であり、作製すべきガラスの形状にも制限がなく、機能性光導波路などの作製にも応用することができる。クダSY

このような理由から、溶液含浸法を介して前記ドーパントが添加される多孔質ガラス母材としては、アウトサイドプロセスで作製されたものが、MCVD法で作製されたものよりも汎用性が高いといえる。

試みに、VAD法をベースとする溶液含浸法（VAD溶液含浸法）について、MCVD法と同様のA1ドープが可能であるか否かを実験した。

以下、その実験例について説明する。

20 実験例 1

VAD法により作製された平均嵩密度0.4~0.5 g/cm³の純粹石英製多孔質ガラス母材を、種々の異なる濃度で塩化アルミニウムが溶解されているメチルアルコール溶液に12~24時間浸漬し、所要の含浸を行なった。

含浸終了後、多孔質ガラス母材に含まれる溶媒を蒸発させて母材の気孔中にアルミニウムの塩を沈積させ、ついで、多孔質ガラス母材を酸素気流中において約950°Cまで加熱し、その母材中に、これに残留しているアルミニウムの塩を酸化かつ定着させた。

このとき、母材に添加された $A_{12}O_3$ は、母材の乾燥重量に対し、0.3~3wt%であった。

その後、中心温度が1500°Cに保持され、炉心管内が1v/o 1%の C_{12} と5v/o 1%の O_2 とを含むHeガス雰囲気に保持されている縦型の電気炉内に、多孔質ガラス母材を2mm/minの速度で上方から挿入し、当該電気炉内のヒートゾーンを移動、通過させることにより、その母材を焼結した。

焼結後の母材は、いずれの場合も、完全に無孔化しておらず、冷却後の母材にクラックが発生した。

特に、A1が高濃度に含浸した母材には、その内部にボイドが生じていた。

かかる母材のX線回折において、これには、ガラス相特有のハローが認められず、大部分が図1のように、クリストバライト(SiO_2)およびムライ($3Al_2 \cdot 2SiO_2$)の高融点結晶相に変化していることが確認された。

実験例1において、多孔質ガラス母材に、A1と共にErを含浸させた場合も無孔化せず、透明なガラスが得られなかった。

実験例 2

平均嵩密度 $0.4 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ の 1.1 wt %
 P_2O_5 - 残部 SiO_2 系多孔質ガラス母材を VAD 法
により作製した。

5 この母材を実験例 1 と同じ条件で既述の A1 溶液に浸漬し、実験例 1 と条件で乾燥・酸化ならびに焼結した。

この実験例 2 における焼結後の母材も、完全に無孔化しておらず、実験例 1 ほどではないが、冷却後の母材にクラックが発生していた。

10 X 線回折においても、上記母材はハローを示さず、クリストバライトとリン酸アルミニウム (AlPO_4) との高融点結晶相の析出がみられた。

さらに実験例 2 において、多孔質ガラス母材に、A1 と共に Er を含浸させた場合でも、透明なガラスが得られなかつた。

特に、Er を高濃度含浸させた母材の場合は、第 2 図に示すように、リン酸エルビウム (ErPO_4) の析出もみられた。

20 実験例 1、2 で述べた VAD 溶液含浸法から透明なガラスが得られない理由として、MCVD をベースにする方法と比べ、これら VAD 溶液含浸法におけるガラス焼結温度の低いことが考えられる。

すなわち、高融点結晶相の析出がガラスの焼結を阻害したと考えられる。

ちなみに、 Al_2O_3 - SiO_2 系状態図によると、

ムライトとクリストバライトとの共融点は、1587±10°Cであり、その共融組成 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 8\text{ wt\%}$) よりも高シリカ側では、液相線温度が共融点とクリストバライトの融点である1726°Cとの間にある。

5 したがって、実験例1のガラス焼結温度1500°Cでは、いったん析出したムライトとクリストバライトとが溶解することがない。

これらの高融点結晶相を消失させるには、1587~1726°Cよりも高温の焼結が必要である。

10 実験例2の組成に対応する $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ 系の状態図について、この詳細な報告例がみられないが、物理的な相関は実験例1の場合と同様であると推察される。

たとえば、 $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ 系において、 $\text{P}_2\text{O}_5 = 1.1\text{ wt\%}$ での液相線温度（クリストバライトが消失する温度）は1700°C以上であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ 系においては、 Al_2O_3 が30wt%を越えると、その液相線温度（ AlPO_4 が消失する温度）は1700°C以上になる。

20 確認のために、実験例1、2で得られた母材を酸素炎にて強熱し、急冷したところ、いずれも、透明ガラス化されたが、そのガラス中には多数の気泡が残留しており、光学用ガラスとして実用できるものではなかった。

以上の実験結果から明らかなように、VAD溶液含浸法の場合は、ガラス焼結温度の不足に起因し、A1の单

独ドープまたは共ドープによるドープト石英ガラスを作製することができないといえる。

これを解決する手段として、焼結温度を 1600°C 以上、あるいは、1700°C 以上に高めることが考えられるが、このような高温は、技術的にも、設備上からも困難をともなう。

その一つの理由は、多孔質ガラス母材の焼結炉に用いられている石英製炉心管、石英製治具などが、上記のごとき高熱を受けたときに軟化変形し、長時間の使用に耐えられないからである。

この対策として、たとえば、炉心管を石英製のものから高融点セラミック製のものに代えることが考えられるが、高融点セラミック製炉心管の場合は、すでに指摘されているとおり、これから揮散した不純物が母材中に混入するので、ファイバ段階での伝送損失を大幅に増加させる。

他の一つの理由は、上記のごとき液相線温度よりも高い温度で母材の焼結を行なったとき、高熱を受けた母材が自重により溶け落ちるからである。

これらは、VAD 溶液含浸法にかぎらず、ODV 法を含めた各種アウトサイドプロセスにより作製された多孔質ガラス母材の焼結に共通する問題である。

[発明の開示]

本発明の一つの目的は、希土類元素と A1 とが共ドープされたドープト石英系ガラス特有の結晶化傾向を抑制

して、比較的低い焼結温度でも完全に透明ガラス化することのできる組成のドープト石英系ガラスを提供することである。

本発明の他の一つの目的は、上記において高濃度の希土類元素を含有しながらも発光特性が損なわれないドープト石英系ガラスを提供することである。
5

本発明のさらに他の一つの目的は、希土類元素と A 1 とが共ドープされたドープト石英系ガラス、特に、機能性光ファイバまたは光導波路用の高純度かつ透明性に優れたドープト石英系ガラスを、アウトサイドプロセスをベースにした溶液含浸法により製造することができる方法を提供することである。
10

本発明によれば、希土類元素ドープト石英系ガラスとして、A 1 と F とが共ドープされた SiO₂ 系のホストガラスに、希土類元素が添加されたものが提供される。
15

この場合のホストガラスは、屈折率高上用の物質および／またはガラスの軟化温度を低下させる物質を含んでいてよい。

さらに、本発明によれば、希土類元素ドープト石英系ガラスとして、A 1 と F とが共ドープされた GeO₂ - SiO₂ 系のホストガラスに、希土類元素が添加されたものが提供される。
20

上記におけるホストガラス中の F 含有量は、0.1 ~ 約 1.5 重量 % であることが望ましい。

GeO₂ - SiO₂ 系ホストガラスの場合、そのホス

トガラス中のGeO₂含有量は、約20重量%未満であることが望ましい。

ホストガラスには、たとえば、Er、Ndのごとき希土類元素が添加されている。

5 ホストガラス中において、希土類元素の濃度は重量で約40000 ppm以下であり、Alの濃度は重量で約80000 ppm以下である。

上記ホストガラスにErをドープするとき、Erの濃度は重量で30～1500 ppm、Alの濃度は重量で10 500～15000 ppmであることが望ましい。

上述した希土類元素ドープト石英系ガラスの場合、希土類元素を含む部分により光導波路が構成される。

さらに、本発明によれば、希土類元素イオンとアルミニウムイオンとを含む溶液中に多孔質ガラス母材を浸漬して、その母材中に希土類元素、アルミニウムを含浸させるドープ工程と、ドープ工程後の多孔質ガラス母材を乾燥して、その母材の気孔内に希土類元素、アルミニウムの塩を沈積させるか、あるいは、当該沈積を行ない、沈積した塩を酸化して安定させる乾燥工程と、乾燥工程後の多孔質ガラス母材を焼結かつ無孔化する焼結工程とを備えた希土類元素ドープト石英系ガラスの製造方法において、前記乾燥工程を終えた後から前記焼結工程を終えるまでの間に、フッ素を含有する雰囲気中で前記多孔質ガラス母材を加熱処理して、その母材中にフッ素をドープするフッ素ドープ工程が介在されている希土類元

素ドープト石英系ガラスの製造方法が提供される。

上記本発明方法の場合、いわゆる乾燥工程を終えた後から焼結工程を終えるまでの間に、前記フッ素ドープ工程のほか、塩素系ガスと酸素とを含む雰囲気中で前記多孔質ガラス母材を脱水処理する脱水工程も介在されることがある。
5

本発明方法におけるフッ素ドープ工程は、フッ化アルミニウムの昇華温度よりも低温のフッ素含有雰囲気中で実施するのが望ましい。

10 本発明方法で用いられる多孔質ガラス母材は、VAD法、OVD法のごとき気相反応法で作製されたもののか、ゾルーゲル法、粉末成形法、鋳込み泥漿法などで作製されたものからなる。

本発明方法の乾燥工程後の多孔質ガラス母材は、ムライトとクリストバライトの共融点である 1587 ± 10 °C以下の温度で無孔化することのできる組成を有していることが望ましい。
15

本発明におけるガラスマトリックスは、 $R_2O_3 - A_{12}O_3 - SiO_2 - F$ 系（Rは希土類元素、FはOを置換する形でドープされる）で示される組成であり、これは基本的に高シリカ、無アルカリの石英系ガラスである。
20

そのために、本発明の希土類元素ドープト石英系ガラスは、膨張係数、軟化温度などの物理的性質が、通常の光ファイバに使用される石英系ガラスに近く、これらと

の融着性がよい。

したがって、本発明の希土類元素ドープト石英系ガラスをコア材に用い、これよりも低屈折率であるFドープシリカのごときガラスをクラッド材に用いて、コア-クラッド構造をもつ光ファイバまたは光導波路を容易に作製することができる。
5

本発明の希土類元素ドープト石英系ガラスは、一般的の光ファイバとの融着性にも優れている。

さらに、本発明に係る希土類元素ドープト石英系ガラスの場合は、希土類元素とA1との共存効果により、発光特性を損なうことなく高濃度の希土類元素を添加することができ、励起光との作用長が長くても、十分な利得が得られるので、レーザまたは光増幅器として、小型のものを実現することができる。
10

15 上記における希土類元素がErであるとき、A1の共存により、1.55μm付近の光増幅を示す波長帯域が広がるので、本発明の希土類元素ドープト石英系ガラスを光増幅器として有効に活用することができる。

これらの効果は、希土類元素とA1とが共ドープされた公知のドープト石英系ガラスのものと同等であるが、本発明のものは、さらに、フッ素を含んだ新規な組成の希土類元素ドープト石英系ガラスである。
20

すなわち、本発明の場合、所定のホストガラスがフッ素をも含有しているので、希土類元素とA1とが共ドープされたドープト石英系ガラス特有の結晶化傾向を抑制

することができる。

すでに知られているとおり、希土類元素と A₁ とが石英ガラスの屈折率を高めるのに対し、フッ素は石英ガラスの屈折率を低下させる。

5 したがって、コア用ガラスにおけるこれらドーパントの比率如何では、ドープトガラスの屈折率が石英レベルよりも低くなり、クラッド用ガラスとの屈折率差が十分に確保できない場合が生じる。

10 このような場合、ガラスマトリックス組成に、屈折率高上用のドーパントをさらに添加してよい。

A₁F₃ は、融点が 1040°C、昇華点が 1276°C であり、一般的な石英系多孔質ガラス母材の焼結温度は 1300～1600°C である。

15 したがって、上記のドーパントを含む多孔質ガラス母材を上記の温度域で焼結するとき、A₁F₃ が多量に揮散し、残留 A₁ 量が減少する。

20 このような場合、ガラスマトリックス組成に、軟化温度低下用のドーパントをさらに添加してよく、かかる添加により、多孔質ガラス母材の焼結無孔化を促進し、より短時間で気孔閉塞することができるので、A₁F₃ の揮散を低減して残留 A₁ 量を高めることができる。

上述したドーパントとしては、GeO₂、P₂O₅ が望ましい。

これらのドーパントは、いずれも、屈折率を高めると同時に透明ガラス化温度（軟化温度）を低下させる。

特に、 GeO_2 は、ガラスの屈折率を高める効果が大きく、特に、 P_2O_5 は、ガラスの軟化温度を下げる効果が大きく、これら GeO_2 、 P_2O_5 は、いずれも、VAD 法、OVD 法において多孔質ガラス中に添加する 5 ことができる。

本発明の希土類元素ドープト石英系ガラスにおいて、結晶化を抑制するために必要なフッ素添加量は、A1 の含有量にもよるが、通常、0.1 ~ 1.5 wt% であれば十分である。

10 フッ素添加量が 0.1 wt% 未満の場合は、結晶化抑制効果が殆どみられず、フッ素添加量が必要以上に多くなると、限度を越えてガラスの屈折率が低下するだけでなく、コア用ガラスとクラッド用ガラスとの界面に気泡が発生しやすくなる。

15 GeO_2 、 P_2O_5 については、ガラス中への添加量を多くするにしたがい、ガラスの熱膨張係数が増大することが知られている。

A1 をガラスに添加した場合も、ガラスの熱膨張係数が増大する。

20 したがって、これらのガラスを光ファイバ母材のコアとして使用するとき、 GeO_2 および／または P_2O_5 を多量に添加すると、コアークラッド間の熱応力によるガラスの損傷、破壊が生じやすくなる。

このような観点からは、ガラス中の GeO_2 添加量を約 20 wt% 以下、ガラス中の P_2O_5 添加量を約 10

w t %以下にとどめるのが望ましい。

ただし、本発明の希土類元素ドープト石英系ガラスをガラスレーザロッドのように、これ単体で用いる場合、これらドーパントは、上記添加量に限定されず、その値
5 を上回る添加量にしてよい。

高シリカで無アルカリの、しかも、希土類元素とA 1
10 とが共ドープされたドープト石英系ガラスを作製する手段として、多孔質ガラス母材を用いる溶液含浸法は、簡便にして、希土類元素、A 1 のドープ濃度の調整が容易であり、汎用性もあると考えられる。

しかし、既述の実験例で述べたV A D溶液含浸法のように、フッ素ドープ工程を経ずに含浸母材を焼結した場合、高融点結晶相が析出するので、多孔質ガラス母材の無孔化が困難になる。

15 それに対し、多孔質ガラス母材に希土類元素、A 1 のほか、さらに、フッ素が添加されていると、1 5 0 0 ℃以下の比較的低温においても、多孔質ガラス母材を容易に焼結、無孔化し、透明ガラス化することができる。

これについて、以下のように推測することができる。

20 その一つは、石英系ガラス粒子へのフッ素添加によりガラスの溶融粘度が低下することである。

このために、母材の焼結が速やかに進行し、希土類元素、A 1 のガラス中への拡散、均質化も促進される。

他の一つは、希土類元素、A 1 の酸化物が、フッ素と反応して、別表1に示すような比較的低融点のフッ化物

に変化することである。

多孔質ガラス母材に希土類元素および／またはA 1を高濃度含浸させた場合には、これらドーパントの拡散、均質化が不十分で母材が失透することがあるが、本発明の母材の場合は、完全に無孔化されたガラスマトリックス中に少量の結晶微粒子が分散した状態になるので、その母材を酸水素炎で高温加熱すれば、これがただちに透明化する。

このとき、ガラスにクラックが生じたり、気泡が残留することがない。

ゆえに、本発明のようなガラス組成にすれば、希土類元素とA 1とが共ドープされたドープト石英系ガラス特有の結晶化傾向を抑制することができ、VAD溶液含浸法のごときアウトサイドプロセスを利用する場合でも、希土類元素とA 1とが共ドープされた透明で気泡のないドープト石英系ガラス製品が得られる。

なお、P (P_2O_5) も、石英ガラスの溶融粘度を下げるドーパントとして知られているが、ホストガラスに希土類元素、A 1のほか、Pをも添加した場合（ただしフッ素は含まず）、実験例2のように、母材中にリン酸アルミニウム、リン酸エルビウムのごとき高融点結晶の析出をみるので逆効果である。

本発明に係る希土類元素ドープト石英系ガラスの製造方法によるとき、希土類元素ドープト光ファイバ用の棒状ガラス母材が、たとえば、VAD法と溶液含浸法とを

主体にしてつぎのように作製される。

VAD法を介して作製された石英系多孔質ガラス母材に、希土類元素イオン、A1イオンを含む溶液を含浸させた後、これを乾燥してその溶媒を蒸発させ、かかる処理により、母材の気孔内に希土類元素、アルミニウムの塩を沈積させる。

この場合、溶液原料としては、たとえば、塩化物、水和塩化物、硝酸塩などのアルコール溶液または水溶液が用いられる。

この溶液を含浸させた後の多孔質ガラス母材は、焼結に先行して、酸素雰囲気中で加熱処理しておくのが望ましい。

塩化物系のドーパント原料は、比較的低温でも蒸発、揮散しやすいので、これを酸化して安定させておくと、ガラス中へのドープ量の再現性が向上する。

溶液原料たる硝酸塩は、200°C程度の温度で分解して酸化物になるので、酸化処理を特に施す必要はない。

母材の焼結に先行して、C1₂、その他の塩素化合物ガスを含有する雰囲気中で母材を脱水処理するときも、その雰囲気中に酸素(O₂)が含まれているのが望ましい。

その理由は、酸素が含まれない雰囲気の場合、酸化したドーパントが再び塩化物となり、これが揮散しやすくなるからである。

上述した溶液含浸母材は、これをフッ素含有のHe雰

囲気中で焼結して無孔化する。

フッ素源たるフッ化物としては、 SiF_4 、 SF_6 、フロン（商品名）など、周知のものを使用することができる。

5 この際のフッ素ドープは、焼結工程と別にし、焼結工程に先行して実施してもよい。

その一例として、 AlF_3 の昇華温度である 1273 °C以下、望ましくは、1000°C以下のフッ素含有雰囲気中で多孔質ガラス母材にフッ素ドープし、続いて、酸素を含む He 雰囲気を多孔質ガラス母材が焼結、無孔化できる温度にまで昇温し、該雰囲気中で多孔質ガラス母材を焼結する。

15 このようにすれば、フッ素ドープと同時に母材焼結する前記の処理よりも、 AlF_3 の揮散量を減らすことができる。

上述した本発明方法によれば、希土類元素ドープト石英系ガラスを製造するにあたり、結晶化によるガラスクラックの発生などを回避することができるので、希土類元素と Al とが共ドープされた棒状の希土類元素ドープト石英系ガラスとして、透明で残留気泡のないものが得られる。

こうして得られた希土類元素ドープト石英系ガラスをコア用ガラスに用いて光ファイバを加工するとき、たとえば、火炎加水分解堆積法を介して、コア用ガラスの外周に、ストート状ガラス微粒子によるクラッド用多孔質ガ

ラス層を形成した後、該多孔質ガラス層を常法により透明ガラス化して光ファイバ母材をつくり、これを加熱延伸するなど、既存の技術を採用することができる。

かくて、希土類元素ドープト光ファイバが得られる。

5 本発明方法において、希土類元素ドープト石英系ガラスをつくる際の多孔質ガラス母材としては、前記VAD法によるもののほか、OVD法などの他の気相法、あるいは、ゾルーゲル法、粉末成形法、鋳込み泥漿法などで作製されたものも採用することができ、VAD法以外の各多孔質ガラス母材も、既述の内容に準じて取り扱われる。
10

本発明方法の場合、MCVD溶液含浸法を採用することもできる。

その一例を以下に述べる。

15 通常（公知ないし周知）のMCVD法において、はじめ、石英ガラス管の内周面にクラッド用ガラス層を堆積し、ついで、クラッド用ガラス層の内周面に、透明ガラス化しない温度でコア用の多孔質ガラス層を堆積する。

この段階のとき、コア用多孔質ガラス層にGeO₂、
20 P₂O₅などを添加すべく、気相のドープ原料を気相のガラス原料とともに供給してよい。

その後、コア用多孔質ガラス層に希土類元素イオン、A₁イオンを含む溶液を含浸させ、これを乾燥し、さらに、必要に応じて酸化させる。

これまでの工程は、従来のMCVD溶液含浸法と実質

的に同じである。

つぎに、たとえば、石英ガラス管内にフッ化物系ガスを含有するHeガスを流通させ、かつ、外部の火炎により石英ガラス管内を加熱しながらコア用多孔質ガラス層にフッ素をドープし、続いて、ガスを変更して、石英ガラス管内にO₂、C₁₂を含むHeガスを流通させ、かつ、外部の火炎により石英ガラス管内を加熱しながらコア用多孔質ガラス層を焼結し、無孔化する。

以下は、通常の手順で石英ガラス管をコラプスし、光ファイバ母材を得る。

本発明でのMCD溶液含浸法は、従来のMCD溶液含浸法がフッ素ドープしないのに対し、フッ素ドープする。

この違いは、以下に述べるように優劣をきわめる。

すなわち、従来のMCD溶液含浸法において、伝送特性上有害な残留OH基を光ファイバから除去するためには、焼結工程のときの前記流通ガス中にかなり多くの塩素系脱水剤を加えなければならないが、このようにうした場合は、コア用多孔質ガラス層に含浸させたA1が焼結時の高温によりA1C1₂となって蒸発、揮散しやすくなる。

それに対し、本発明のMCD溶液含浸法では、コア用多孔質ガラス層にフッ素が含まれているから、従来法よりも低温で焼結することが可能となり、前記A1の揮散を抑制することができる。

他にも、コア用ガラスの軟化温度が低下することにより、焼結工程、コラプス工程の所要時間が短縮される。

本発明方法の場合、以下に例示するようにして、薄膜光導波路をつくることもできる。

5 石英系多孔質ガラス薄膜を形成するとき、既存の火炎加水分解法、熱CVD法などを採用することができる。

火炎加水分解法により多孔質ガラス薄膜を成膜する際の反応メカニズムは、VAD法、OD法などと同じである。

10 熱CVD法によるとき、通常のシリカガラス膜を形成する場合よりも基板温度を低く設定することにより、多孔質ガラス薄膜を成膜することができる。

これらの手段で形成した多孔質ガラス薄膜は、希土類元素ドープト光ファイバ母材を作製する場合と同様に、
15 溶液含浸、乾燥と酸化、フッ素含有雰囲気下での焼結を行なうことにより、希土類元素とA1とが共ドープされた石英系ドープトガラス薄膜になる。

以下、石英系ドープトガラス薄膜に、既存の微細加工(チャネル形成)、既存のクラッド堆積形成を施すことにより、希土類ドープト光導波路が得られる。

[図面の簡単な説明]

図1は実験例1における焼結後の母材のX線回折図、図2は実験例2における焼結後の母材のX線回折図、図3は本発明における焼結後の母材のX線回折図、図4は本発明の実施例2により得られたErドープト光ファイ

バの発光スペクトル図、図5の(a)(b)は該Erドープト
光ファイバのゲインスペクトル図である。

[発明を実施するための最良の形態]

本発明に係る具体的実施例を以下に説明する。

5 実施例 1

VAD法により作製された平均嵩密度0.4～0.5
g/cm³の純粋石英多孔質ガラス母材(複数本)を、
種々の異なる濃度で塩化エルビウム、塩化アルミニウム
が溶解されたメチルアルコール溶液に12～24時間浸
漬し、所要の含浸を行なった。
10

溶液中のA1/Erのモル比は1～5に設定した。

含浸終了後、多孔質ガラス母材の乾燥とともに前記溶
媒を蒸発させ、ついで、多孔質ガラス母材を酸素気流中
において約950℃まで加熱し、その母材中に、これに
15 残留しているEr、A1の塩を酸化かつ定着させた。

つぎに、縦型電気炉内において多孔質ガラス母材を脱
水処理するとき、炉心管内を1v/o 1%のCl₂と10
v/o 1%のO₂とを含むHeガス流通雰囲気に保持し、
炉内中心温度を1000℃に保持した後、多孔質ガラス
20 母材を上方から炉内に挿入し、3mm/minの速度で
当該電気炉内のヒートゾーンを移動、通過させて、これ
を脱水処理した。

脱水処理後、いったん、母材を電気炉内の低温部まで
引き上げ、炉内中心温度を1300℃に昇温させ、炉心
管内を0.5～10v/o 1%のSiF₄を含むHeガス

流通雰囲気に変更した。

かかる焼結条件下において、多孔質ガラス母材を電気炉内の中心に向け 2 mm/min の速度で移動させ、これを焼結した。

5 かくて、種々の異なる濃度の Er と Al とが共ドープされた $\text{Er}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{F}$ 系のガラスロッド（複数本）が得られた。

E_r および／または A_l が、およそ 3000 ppmw (parts per million by weight) 以上ドープされたガラスは、焼結直後、失透しており、ピンクにしてオパールガラス状の外観を呈していた。

一例ではあるが、この失透した母材の X 線回折状況を図 3 に示す。

上記母材の場合、図 3 を参照して明らかなように、回折角 $2\theta = 22^\circ$ を中心とする明瞭なハローがあらわれている。

さらに、残留結晶相（ムライトおよび未知相）の回折強度は、図 1、図 2 の場合と比べて小さい。

これらの結果から明らかなように、母材の大部分はガラス相である。

この母材をガラス旋盤にセットし、酸水素炎で加熱したところ、母材がただちに透明化し、気泡残留のないガラスロッドが得られた。

つぎに、上記のようにして作製した各ガラスロッドの外周に、それぞれ OVD 法を主体にしてフッ素ドープト

シリカからなるクラッド用ガラスを形成した後、該各ガラスロッドを加熱延伸して、コア径 $7.5 \mu\text{m} \phi$ 、外径 $125 \mu\text{m} \phi$ 、開口数 0.12 のシングルモード光ファイバを得た。

5 得られた光ファイバについて、そのコアガラス組成、特性を別表 2 に示す。

別表 2 において、「A 1 残留率」は、溶液含浸かつ乾燥された後の多孔質ガラス母材の A 1 濃度を C_1 、焼結後の母材中に A 1 濃度を C_2 とした場合、 $C_2 / C_1 \times 100$ であらわしてある。

別表 2 中の No. 5 には、比較のために、純粋シリカホストガラスに 900 ppmw の Er がドープされたコアをもつシングルモード光ファイバの特性を示した。

別表 2 を参照して明らかのように、波長 $1.55 \mu\text{m}$ での蛍光寿命は、約 5000 ppmw の Er がドープされた光ファイバ (No. 4) でも、約 9.7 msec であり、これは、Er が低濃度の光ファイバ (No. 5) と比べて遜色がない。波長 $1.1 \mu\text{m}$ における伝送損失も、 $3 \sim 12 \text{ dB/km}$ と十分に低い。

20 これらから理解されるように、本発明のガラス組成は能動的光素子に適しているといえる。

実施例 2

GeO₂ 濃度が 6 ~ 26 wt %、平均嵩密度が 0.4 ~ 0.7 g/cm³ の GeO₂ - SiO₂ 系多孔質ガラス母材（複数本）を VAD 法により作製した。

これらの多孔質ガラス母材を、種々の異なる濃度で塩化エルビウムまたは塩化ネオジウムと、塩化アルミニウムとが溶解されたメチルアルコール溶液に浸漬して、所要の含浸を行なった。

5 続いて、実施例1と同様に、母材の乾燥、母材中に残留しているドーパントの酸化を行なった。

その後の脱水、フッ素ドープ、焼結の各工程は、つぎに述べる①、②の手段に大別して実施した。

手段①

10 実施例1に準じて、多孔質ガラス母材を脱水、フッ素ドープ、焼結するとき、焼結時の炉内を3 v o 1 %のSiF₄を含むHeガス流通霧囲気にし、母材の移動速度を3 mm/m inにし、他は実施例1と同様にする。

手段②

15 はじめ、1~10 v o 1 % SiF₄-残部Heのガス流通霧囲気かつ中心温度1000°Cに保持された縦型電気炉内において、多孔質ガラス母材を3 mm/m inの速度でヒートゾーン内を移動、通過させてこれにフッ素ドープし、つぎに、母材をいったん電気炉内の低温部まで引き上げから、その炉内を1 v o 1 %のCl₂と10 v o 1 %のO₂とを含むHeガス霧囲気に変更するとともに、該炉内の中心温度1300°Cに昇温し、引き続いて、母材を3 mm/m inで炉内中心へ移動させてこれを脱水すると同時に焼結する。

これらの工程を経ることにより、Er₂O₃(または

N_{d₂}O₃) - A_{1₂}O₃ - GeO₂ - SiO₂ - F系
のガラスロッドが得られた。

上記において、条件によっては、失透した母材も生じたが、その失透した母材を実施例1と同様に酸水素炎で
5 加熱したところ、ただちに透明ガラス化した。

その一例を別表3に示す。

この別表3と前記別表2との対比で明らかなように、
実施例2の場合は、実施例1ときよりも、ガラスロッド
中のA₁残留率が高い。

10 この内容から、母材中へのGeO₂の添加により、
A₁F₃の揮散量を少なくできることが理解される。

さらに、実施例2においては、手段②によるものが、
手段①によるものよりも、概して、A₁残留率が高い。

つぎに、上記のようにして作製した各ガラスロッドの
15 外周に、実施例1と同じく、フッ素ドープシリカから
なるクラッド用ガラスを形成し、該各ガラスロッドを加
熱延伸して、コア径2~6μmΦ、外径125mΦのシ
ングルモード光ファイバを得た。

得られた光ファイバは、蛍光特性、伝送特性とも、実
20 施例1と同様に良好であった。

ただし、別表3-N_{o.}4は、フッ素の添加が過剰であ
ったため、クラッド用ガラスの形成時、コアークラッド
の界面に気泡が多数発生した例である。

その他、別表3-N_{o.}9として示したケースでは、
GeO₂が26wt%と高濃度であったため、クラッド

用ガラスの形成後、コアークラッドの界面に熱応力によるクラックが発生し、ファイバ化することができなかつた。

5 GeO₂ 濃度が 20 wt% 以下のものについては、このような問題が全く発生していない。。

つぎに、実施例 2 で得られた光ファイバの発光特性、增幅特性について、図 4 を参照して説明する。

10 図 4 において、I は、別表 3 - N○. 1 のガラスロッドを用いて作製した光ファイバの波長 1.55 μm 付近の発光スペクトルを示す。

この発光スペクトルを採取するとき、長さ 10 cm の光ファイバを用い、波長 0.98 μm Ti : サファイアレーザを励起光源として用い、入射励起パワーを 30 mW とした。

15 図 4 において、II は、A1 を含んでいない GeO₂ - SiO₂ 系ホストガラスに 900 ppmw の Er がドープされたコアをもつシングルモード光ファイバの発光スペクトルを示す。

この II は前記 I と比較するためのものである。

20 図 4 を参照して明らかなように、本発明の実施例 2 に該当する発光スペクトル I は、その比較例である発光スペクトル II と比べ、かなりブロードになっていることがわかる。

これは、実施例 2 での光ファイバの増幅帯域が広がっていることを示している。

図 5 の (a) は、別表 3 - N o. 7 のガラスロッドを用いて作製した光ファイバのゲインスペクトルを示し、図 5 の (b) は、図 5 の (a) の比較例として、A 1 を含まない $\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ 系ホストガラスからなる光ファイバのゲインスペクトルを示す。

これらのゲインスペクトルを採取するために使用した光ファイバの E_r 濃度、コア径、光ファイバ長は、それぞれ 42 ppmw、 $3.3 \mu\text{m}$ 、 220mm で等しく、励起光源としては、波長 $1.48 \mu\text{m}$ 半導体レーザを用い、入射励起パワーを 13mW とした。

図 5 より明らかなように、A 1 を含まない (b) の光ファイバは、波長 $1.54 \mu\text{m}$ 付近の大おきなディップにより、増幅帯域が二分されているが、(a) の A 1 共ドープ光ファイバでは、このようなディップが解消されており、波長 $1.551 \mu\text{m}$ 付近を中心とする 29nm の帯域幅において、增幅利得が 20dB 以上、かつ、 3dB 以内の利得差が実現されている。

実施例 2 では、約 40000 ppmw までの E_r 、および、約 30000 ppmw までの A 1 が共ドープされた透明ガラスロッドを得ることができたが、これらの濃度がガラス化の限界というわけではない。

たとえば、A 1 に関して、約 80000 ppmw もの A 1 を含むガラスを作製することができる。

実施例 3

$\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ 系からなるコア用透明ガラスロッ

ド（複数本）の外周面に、OVD法を介して平均嵩密度 $0.4 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ の純粋石英多孔質ガラス層を形成した。

これらの多孔質ガラス層を、種々の異なる濃度で塩化エルビウム、塩化アルミニウムが溶解されたメチルアルコール溶液に浸漬して所要の含浸を行ない、その後、実施例1と同様にして、母材の乾燥、母材中のドーパント酸化、脱水処理を行なった。

脱水処理に続き、中心温度を 1400°C にし、 $0.5 \sim 10 \text{ v o l \%}$ の SiF_4 を含む He ガス雰囲気とした電気炉内において、ガラスロッドを 2.5 mm/min の速度で移動させて、多孔質ガラス層を焼結した。

つぎに、上記ガラスロッドを加熱延伸した後、この外周面に、再度、OVD法により純粋石英多孔質ガラス層を形成し、かつ、上記の溶液含浸から焼結までの工程を実施した。

以下、これらを繰り返すことにより、コア用ガラスが $\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ 系で、この外周面に形成されたクラッド用ガラスが $\text{Er}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{F}$ 系の光ファイバ母材（複数本）が得られた。

このような Er と Al とが共ドープされたクラッド用ガラスをもつ光ファイバ母材から作製されるシングルモード光ファイバは、光増幅機能を備えた融着延伸型カプラ（fused taper coupler）用光ファイバとして有効である。

実施例 4

はじめ、外径 20 mm m ϕ 、内径 17 mm ϕ の石英ガラス管（複数本）の内周面に、通常の M C V D 法を介して、石英ガラスよりもわずかに屈折率の低い P_2O_5 - 5 SiO_2 系のクラッド用ガラス層を堆積し、続いて、クラッドガラス層の内周面に、低温 M C V D 法を介して、 GeO_2 - SiO_2 系のコア用多孔質ガラス層を堆積した。

なお、これらの M C V D 法は、周知のとおり、石英ガラス管をガラス旋盤にセットして実施する。 10

その後、石英ガラス管をガラス旋盤から取り外し、種々の異なる濃度で塩化エルビウム、塩化アルミニウムが溶解されたメチルアルコール溶液をコア用多孔質ガラス層の気孔中に含浸させた。

15 溶液含浸後は、その溶媒を蒸発させてコア用多孔質ガラス層を乾燥した。

上記乾燥終了後、再度、石英ガラス管をガラス旋盤にセットし、その管内に酸素 (O_2) を流通させつつ酸素炎バーナにより石英ガラス管内を外部から加熱して、 20 コア用多孔質ガラス層の気孔中に沈積している E r および A 1 の塩を酸化させた。

このとき、酸素炎バーナを石英ガラス管の長さ方向に往復動させながら徐々に火力を強めていき、被加熱部分の温度が 800 °C になるまで酸化処理した。

つぎに、前記管内ガスを、1 ~ 3 v o l % の Si F₄

を含む H e ガスに切り替えて石英ガラス管内に流し、前記と同様に石英ガラス管内を 1 0 0 0 °C に加熱して、コア用多孔質ガラス層にフッ素をドープした。

引き続いて、前記管内ガスを、 1 v o 1 % の C l₂ 、 5 v o 1 % の O₂ を含む H e ガスに変更し、被加熱部分の温度が 1 6 0 0 °C になるように、酸水素炎バーナの火力、トラバース速度を調整して、1 回のトラバースにより、コア用多孔質ガラス層を焼結かつ無孔化した。

以下は、通常の M C V D 法と同様、石英ガラス管を強熱してコラプスし、充実した棒状の光ファイバ母材を得た。

この実施例 4 では、コア用ガラス中に、約 4 0 0 0 0 p p m w までの E r と約 8 0 0 0 0 p p m w までの A 1 とが共ドープされた透明ガラス母材が得られた。

15 上述した本発明の各実施例では、希土類元素として、光增幅器、レーザなどの分野で特に重要な E r 、 N d をあげて説明しているが、本発明で用いられる希土類元素は、これら E r 、 N d のみに限定されるものでない。

周知のとおり、各希土類元素の化学的な諸性質は、互いによく似ており、なかんずく、 E r は、原子番号 3 9 (Y) および 6 3 ~ 7 1 (E u ~ L u) のイットリウム族の中間的な性質を有し、 N d は、原子番号 5 7 ~ 6 2 (L a ~ S m) のセリウム族の中間的な性質を有している。

したがって、本発明の場合、希土類元素として E r 、

N_d以外のいずれを用いても、E_r、N_dを用いたと同様に有効である。

その他、公知ないし周知のゾルーゲル法、鋳込み泥漿法、粉末成形法などで作製された多孔質ガラス体も、本発明で述べた溶液含浸法に適用することができる。
5

[産業上の利用可能性]

本発明の希土類元素ドープト石英系ガラスは、希土類元素とA₁に加え、さらに、フッ素がドープされた組成からなる。

10 かかる希土類元素ドープト石英系ガラスの場合、希土類元素とA₁との共存効果により、発光特性を損なわずに高濃度の希土類元素を添加することができ、励起光との作用長さが短くても十分な增幅利得が得られるので、レーザまたは光増幅器を小型化することができる。

15 特に、上記ガラス組成は、希土類元素がE_rである場合において、A₁との共存により波長1.55μm付近の光増幅を示す波長帯域が広がるため、光増幅器用として有用である。

本発明の希土類元素ドープト石英系ガラスは、基本的に高シリカ、無アルカリの石英系組成であるため、熱膨張係数、軟化温度などの物理的性質が、通常の光ファイバに使用される石英系ガラスに近く、これらとの融着性がよい。
20

したがって、かかる希土類元素ドープト石英系ガラスをコア材として用い、Fドープトシリカのごとき比較的

低屈折率のガラスをクラッドとして用い、これらからコアークラッド構造をもつ光ファイバ（または光導波路）を容易に作製することができ、他にも、通常の石英系光ファイバとの融着接続性に優れている。

5 本発明の希土類元素ドープト石英系ガラスは、既述のとおり、希土類元素とA₁に加えて、フッ素がドープされているため、石英系の多孔質ガラス母材から、希土類元素とA₁とが共ドープされたドープト石英系ガラスを作製するとき、当該ドープト石英系ガラス特有の結晶化が抑制できるようになり、1500℃以下の比較的低温でも、多孔質ガラス母材を容易に焼結、無孔化して透明ガラス化することができる。

10 ゆえに、各種のアウトサイドプロセスを任意に採用して多孔質ガラス母材をつくり、これを通常よりも低い温度で焼結することにより、透明で気泡のない上記ドープト石英系ガラスが得られる。

15 本発明に係る希土類元素ドープト石英系ガラスの製造方法は、多孔質ガラス体の形成手段と溶液含浸法との組み合わされたものであるから、ファイバ状、ロッド状、薄膜状などの能動的光素子用として、高純度で透明性の優れた、かつ、希土類元素とA₁とが共ドープされた希土類元素ドープト石英系ガラスを容易に作製することができる。

別 表 1

フッ化物結晶	融点 (°C)
A l F ₃	1 0 4 0
L a F ₃	1 4 9 3
C e F ₃	1 4 3 0
P r F ₃	1 3 9 5
N d F ₃	1 3 7 4
S m F ₃	1 3 0 6
E u F ₃	1 2 7 6
G d F ₃	1 2 3 1
T b F ₃	1 1 7 2
D y F ₃	1 1 5 4
H o F ₃	1 1 4 3
E r F ₃	1 1 4 0
T m F ₃	1 1 5 8
Y b F ₃	1 1 5 7
L u F ₃	1 1 8 2
Y F ₃	1 1 4 4

別表2

No.	Er ppm	A1 ppm	F wt%	Al残留率 %	蛍光寿命 ms	損失 dB/km
1	1200	950	0.61	19.4	10.6	3.3
2	5400	810	0.60	17.6	10.4	3.5
3	5000	3600	0.60	16.6	9.7	12
4	22000	15000	1.3	未測定	未測定	未測定
5	900	-	-	-	11.0	2.0

表中、No. は光ファイバまたは母材のNo. を示し、Er、A1、Fはそれぞれコア中のドーパント量を示し、損失は波長 $1.1\mu\text{m}$ における値を示す。

別表3

母材 No.	Er濃度 ppm	Nd濃度 ppm	Al濃度 ppm	GeO ₂ 濃度 wt%	F濃度 wt%	焼結の 手段	Al残留率 %
1	800	—	910	9	0.97	①	22.8
2	4600	—	4400	9	0.60	①	22.6
3	—	180	580	9	1.0	①	24.4
4	260	—	6500	6	0.38	②	32.8
5	40000	—	30000	6	1.8	②	65.8
6	240	—	610	9	0.16	②	26.6
7	1500	—	15000	9	0.65	②	36.0
8	250	—	5000	13	0.73	②	27.1
9	43	—	6400	15	0.28	②	30.3
10	39	—	3400	18	0.27	②	26.3
11	42	—	7400	26	0.57	②	26.9

請求の範囲

1. A₁とFとが共ドープされたSiO₂系のホストガラスに、希土類元素が添加されていることを特徴とする希土類元素ドープト石英系ガラス。
- 5 2. ホストガラスが、屈折率高上用の物質および／またはガラスの軟化温度を低下させる物質をも含んでいる請求の範囲1記載の希土類元素ドープト石英系ガラス。
- 10 3. A₁とFとが共ドープされたGeO₂-SiO₂系のホストガラスに、希土類元素が添加されていることを特徴とする希土類元素ドープト石英系ガラス。
4. ホストガラス中のF含有量が0.1～約1.5wt%である請求の範囲1ないし3項記載の希土類元素ドープト石英系ガラス。
- 15 5. ホストガラス中のGeO₂含有量が約20wt%未満である請求の範囲3記載の希土類元素ドープト石英系ガラス。
6. ホストガラスに、Er、Ndいずれかの希土類元素が添加されている請求の範囲1ないし5記載の希土類元素ドープト石英系ガラス。
- 20 7. ホストガラス中において、希土類元素濃度が重量で約40000ppm以下であり、A₁濃度が重量で約50000ppm以下である請求の範囲1ないし6記載の希土類元素ドープト石英系ガラス。
8. 光ファイバ、光導波路のいずれかに用いられる請求

の範囲 1 ないし 7 記載の希土類元素ドープト石英系ガラス。

9. 希土類元素イオンとアルミニウムイオンとを含む溶液中に多孔質ガラス母材を浸漬して、その母材中に希土類元素、アルミニウムを含浸させるドープ工程と、
5 ドープ工程後の多孔質ガラス母材を乾燥して、その母材の気孔内に希土類元素、アルミニウムの塩を沈積させるか、あるいは、当該沈積を行ない、沈積した塩を酸化して安定させる乾燥工程と、乾燥工程後の多孔質
10 ガラス母材を焼結かつ無孔化する焼結工程とを備えた希土類元素ドープト石英系ガラスの製造方法において、前記乾燥工程を終えた後から前記焼結工程を終えるまでの間に、フッ素を含有する雰囲気中で前記多孔質ガラス母材を加熱処理して、その母材中にフッ素をドープするフッ素ドープ工程が介在されていることを特徴とする希土類元素ドープト石英系ガラスの製造方法。
15

10. 乾燥工程を終えた後から焼結工程を終えるまでの間に、フッ素ドープ工程のほか、塩素系ガスと酸素とを含む雰囲気中で多孔質ガラス母材を脱水処理する脱水工程も介在されている請求の範囲 9 記載の希土類元素ドープト石英系ガラスの製造方法。
20

11. フッ化アルミニウムの昇華温度よりも低温のフッ素含有雰囲気中でフッ素ドープ工程を実施する請求の範囲 9、10 いずれかに記載の希土類元素ドープト石英

系ガラスの製造方法。

12. 多孔質ガラス母材が、気相反応法、ゾルーゲル法、
粉末成形法、鋳込み泥漿法のいずれかにより作製され
たものからなる請求の範囲 9、10 いずれかに記載の
5 希土類元素ドープト石英系ガラスの製造方法。

13. 乾燥工程後の多孔質ガラス母材が、ムライトとクリ
ストバライトの共融点である 1587 ± 10 °C 以下の
温度で無孔化気孔閉塞することのできる組成を有して
いる請求の範囲 9、10 いずれかに記載の希土類元素
10 ドープト石英系ガラスの製造方法。

15

20

図 1

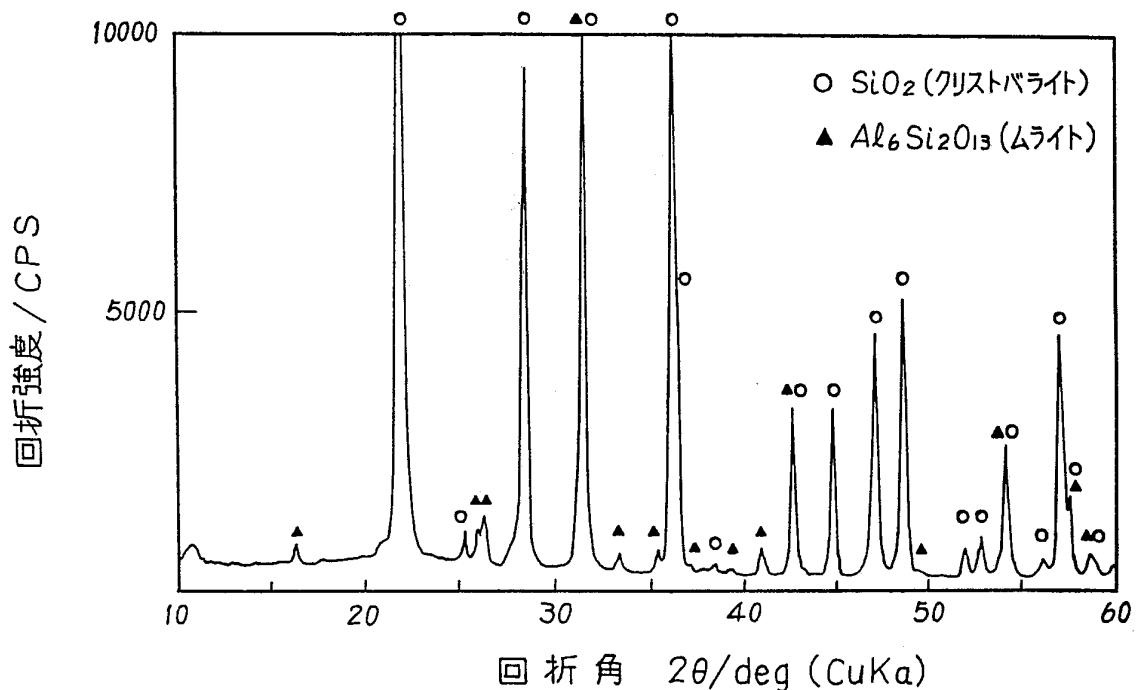


図 2

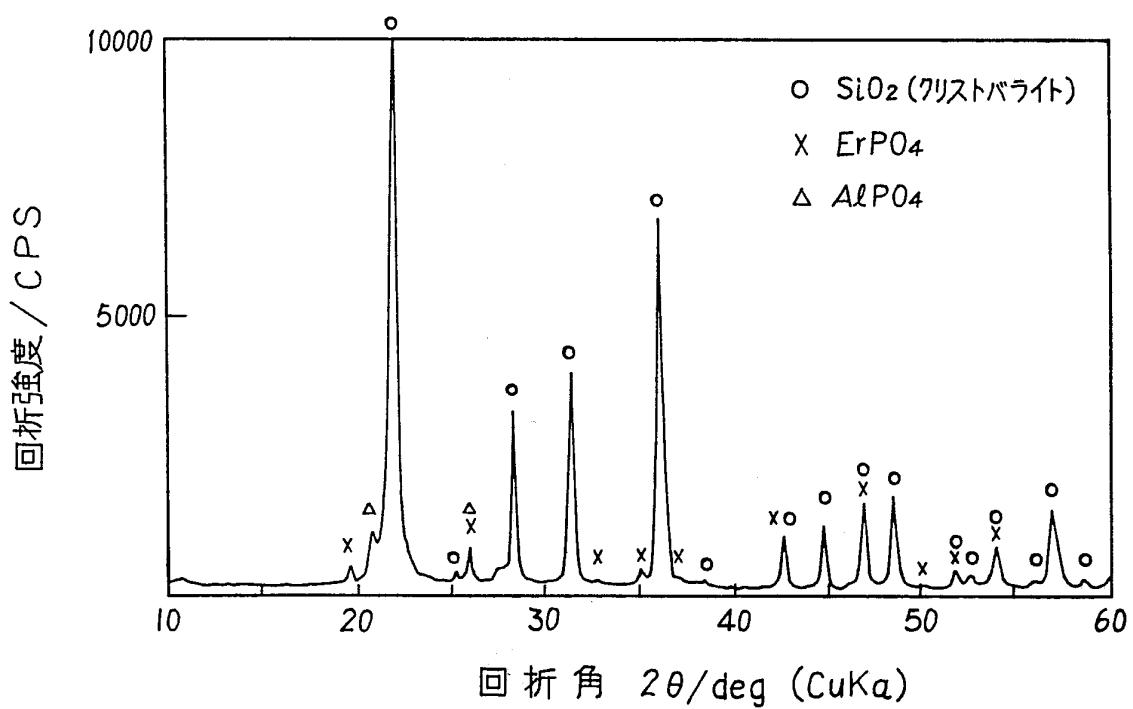


図 3

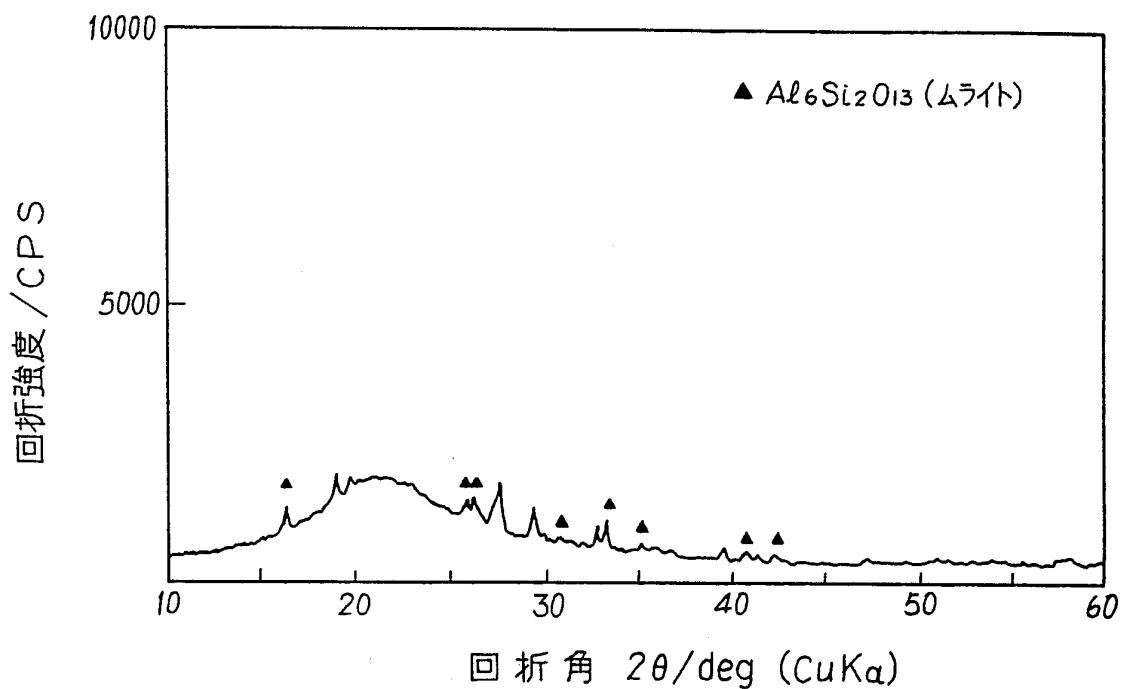
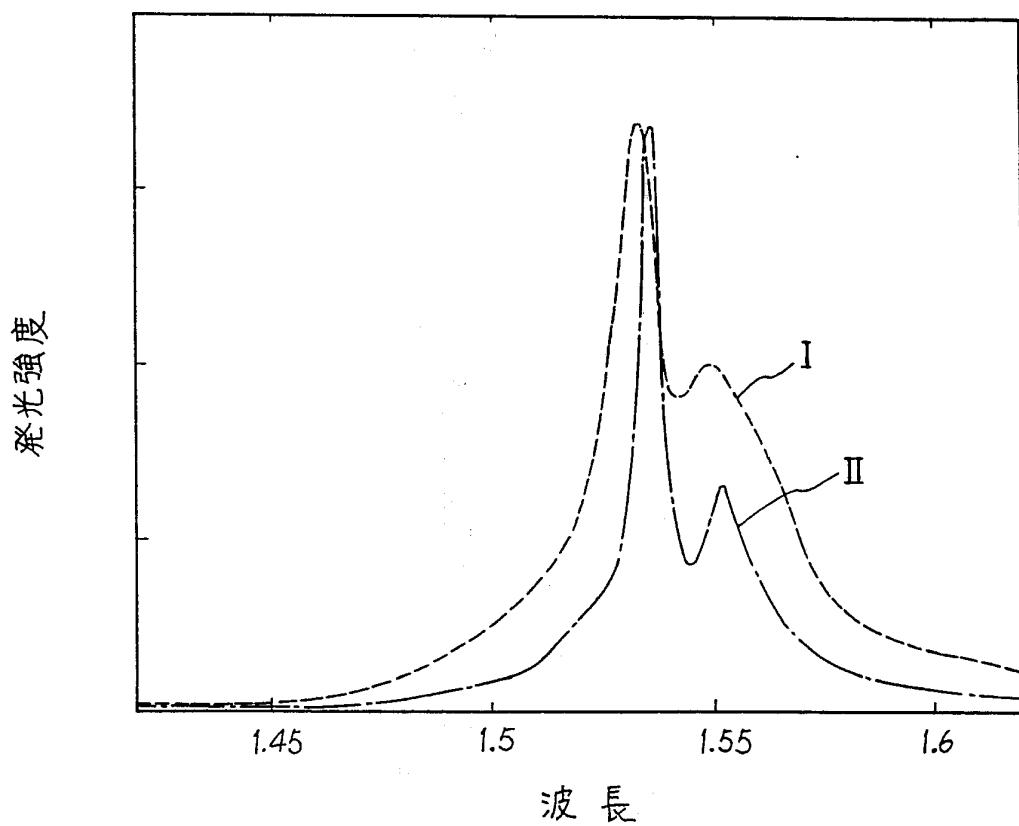
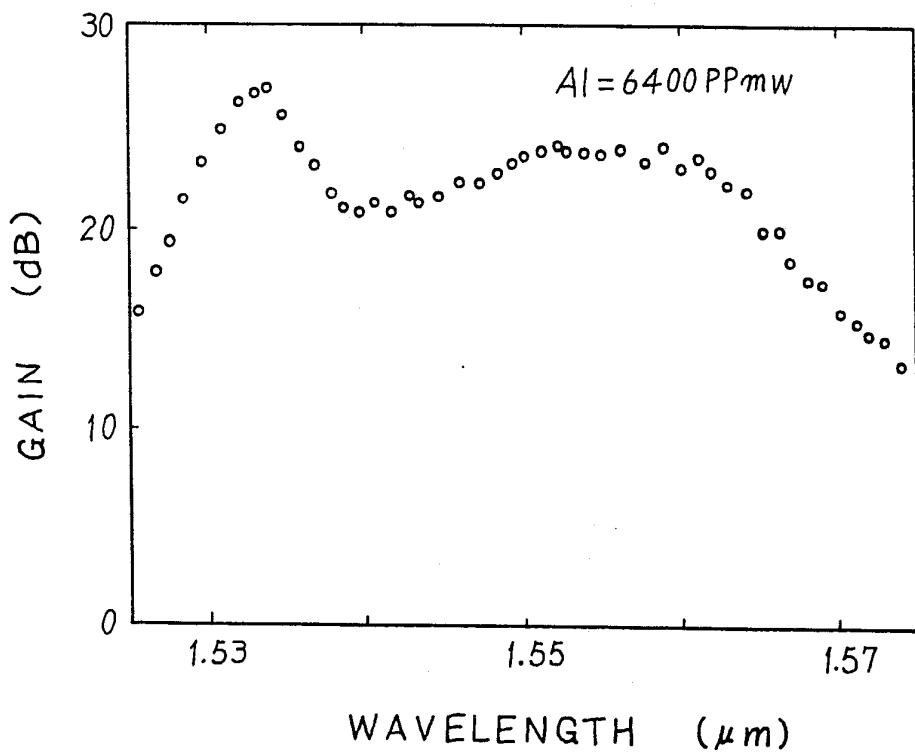


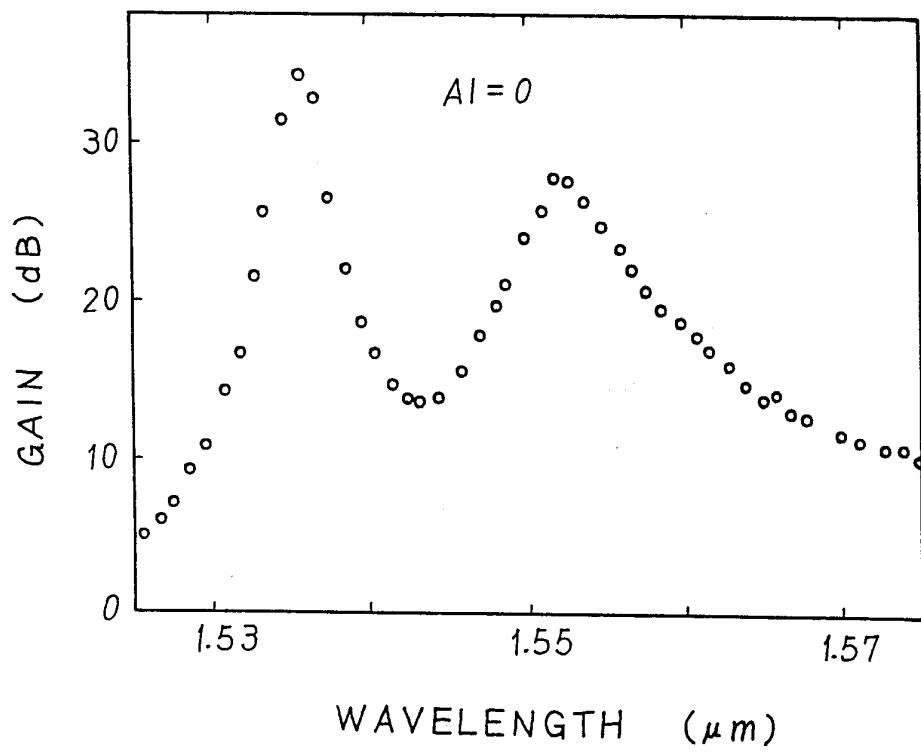
図 4



☒ 5 (a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/00134

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl⁵ C03C3/06, 3/095, 4/12, 13/04, C03B8/00, 37/014

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System	Classification Symbols
IPC	C03C3/06, 3/095, 4/12, 13/04, C03B8/00, 37/014

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1991
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1991

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹

Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	JP, B2, 63-41858 (Kogyo Gijutsuin-cho), August 19, 1988 (19. 08. 88), (Family: none)	1-13
A	JP, A, 63-30343 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), February 9, 1988 (09. 02. 88), (Family: none)	1-13
A	JP, A, 61-40842 (Nihon Taiyo Kaitei Densen K.K.), February 27, 1986 (27. 02. 86), (Family: none)	1-13

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but 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

"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

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
March 14, 1991 (14. 03. 91)	April 1, 1991 (01. 04. 91)
International Searching Authority Japanese Patent Office	Signature of Authorized Officer

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP 91/ 00134

I. 発明の属する分野の分類

国際特許分類 (IPC)

Int. CL[®] C03C3/06, 3/095, 4/12,
13/04, C03B8/00, 37/014

II. 国際調査を行った分野

調査を行った最小限資料

分類体系	分類記号
IPC	C03C3/06, 3/095, 4/12, 13/04, C04B8/00, 37/014

最小限資料以外の資料で調査を行ったもの

日本国实用新案公報 1926-1991年

日本国公開実用新案公報 1926-1991年

III. 関連する技術に関する文献

引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, B2, 63-41858 (工業技術院長), 19. 8月. 1988 (19. 08. 88) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, A, 63-30343 (住友電気工業株式会社), 9. 2月. 1988 (09. 02. 88) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, A, 61-40842 (日本大洋海底電線株式会社), 27. 2月. 1986 (27. 02. 86) (ファミリーなし)	1-13

※引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の
 日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出
 願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解
 のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新
 規性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の
 文献との、当業者にとって自明である組合せによって進
 步性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリーの文献

IV. 認証

国際調査を完了した日 14. 03. 91	国際調査報告の発送日 01.04.91
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 足立法也 4 G 6 5 7 0