[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C03B 37/01 (2006.01)
C03B 37/018 (2006.01)
C03B 37/025 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310122296.6

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1251983C

[22] 申请日 2003.12.5
[21] 申请号 200310122296.6
[30] 优先权
[32] 2002.12.5 [33] NL [31] 1022087
[71] 专利权人 德拉卡纤维技术有限公司
地址 荷兰艾恩德霍芬
[72] 发明人 D·R·西蒙斯 H·L·M·詹森
G·J·A·伊普马
R·H·M·德克斯
审查员 谢 蓉

[74] 专利代理机构 中国专利代理（香港）有限公司
代理人 黄力行

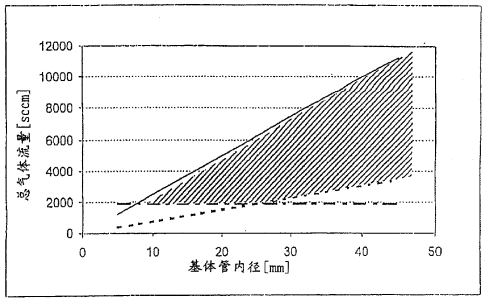
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

制造光学纤维的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种在基体管内通过一步或多步化学汽相沉积反应制备光学纤维的方法，该方法包括如下步骤：i）向基体管提供一种或多种掺杂的或未掺杂的形成玻璃的前体；ii）向基体管提供化学计量过量的氧气；iii）在基体管内，使步骤 i）和 ii）提供的反应物之间发生反应，以便在基体管内部沉积一层或多层玻璃层；iv）对步骤 iii）中由此涂覆的基体管进行塌缩处理以便形成预制坯，并且最后；v）当加热预制坯时，将预制坯拉制成光学纤维，然后冷却所述光学纤维。



1.一种在基体管内通过一步或多步化学汽相沉积反应制备光学纤维的方法，该方法包括如下步骤：

i）向基体管提供一种或多种掺杂的或未掺杂的形成玻璃的前体；

ii）向基体管提供化学计量过量的氧气；

iii）在基体管内，使步骤 i）和 ii）提供的反应物之间发生反应，以便在基体管内部沉积一层或多层玻璃层；

iv）对步骤 iii）中由此涂覆的基体管进行塌缩处理以便形成预制坯，并且最后；

v）当加热预制坯时，将预制坯拉制成光学纤维，然后冷却所述光学纤维，

其特征在于：在步骤 iii）的沉积过程中雷诺数符合式 $120<Re<285$，其中雷诺数是在步骤 iii）中基体管内部的温度和压力条件下根据步骤 i）和 ii）提供到基体管的反应物来计算的。

2.根据权利要求 1 的方法，其特征在于：步骤 iii）中使用的压力为 0.4-3.5 千帕。

3.根据权利要求 1 的方法，其特征在于：步骤 iii）中的基体管温度为 1000-1150℃。

4.根据权利要求 1 的方法，其特征在于：步骤 ii）中使用的氧的化学计量过量量为 1.8-5.0 倍。

5.根据权利要求 1 的方法，其特征在于：步骤 iii）包括在基体管内形成等离子体，以便沉积一层或多层玻璃层。

6.根据权利要求 5 的方法，其特征在于：在步骤 iii）中使等离子体区域相对于基体管移动。

7 根据权利要求 1 的方法，其特征在于：步骤 iii）中沉积速度至少为 2g/min。

制造光学纤维的方法

技术领域

本发明涉及一种在基体管内通过一步或多步化学汽相沉积反应制备光学纤维的方法，该方法包括如下步骤：

i）向基体管提供一种或多种掺杂的或未掺杂的形成玻璃的前体；

ii）向基体管提供化学计量过量的氧气；

iii）在基体管内，使步骤 i）和 ii）中提供的反应物之间发生反应，以实现在基体管内部沉积一层或多层玻璃层；

iv）将步骤 iii）中这样涂覆的基体管进行塌缩处理以便形成预制坯，并且最后；

v）当加热预制坯时，将预制坯拉制成光学纤维，然后冷却所述光学纤维。

背景技术

美国专利 US4,314,833 的这种方法本身是已知的，其中沉积速度加快而在气相中未形成玻璃细颗粒，并且在沉积过程后，为确保无缺陷塌缩，基体管的内径应尽可能小。根据所述的美国专利，令人惊奇地发现，沉积过程中，基体管内径与在气相中无精细玻璃颗粒形成的最大沉积速度之间存在一种简单的关系。存在与沉积过程有关的三个有明显区别的区域，即，第一区域，气相中形成玻璃细颗粒，第二区域，显示出在指定的沉积速度下基体管内径的下限，最后，在所述的第一和第二区域之间的第三区域，该第三区域确定了优选的加工条件。与此有关的是，应该注意到：必须选择涂覆玻璃层的基体管和通过沉积法进行沉积的层厚度，以便后续的塌缩处理中不会带来其他任何问题。事实上，如果在沉积过程结束时基体管的内径太大，则在塌缩处理中可能存在一些问题，可能形成椭圆型的预制坯，例如，或具有陷坑或其它几何缺陷的预制坯，与此有关的是，表明塌缩处理的持续时间越短，在预制坯中获得某些程度的轴对称的机会就越

大。从所述的美国专利说明书给出的实施例中表明雷诺数值范围均在约 30 到约 90 之间。

正本发明人指出的，上述美国专利说明书存在的一个缺点是它仅仅显示了沉积速度从 0.08g/min 改变到 0.45g/min 的实验结果，这些数值在目前还不够高。除此之外，上述美国专利说明书中的图表没有提供任何关于更高沉积速度的信息，如大于 2.0g/min 的沉积速度。因此，本发明人发现，上述美国专利说明书提出的加工条件在大于 2g/min 的沉积速度下不再能应用。

发明内容

本发明的一个目的是提供一种制造光学纤维的方法，该方法精确地确定了高沉积速度下所要求的加工条件。

本发明的另一个目的是提供一种制造光学纤维的方法，该方法确定了加工条件以便通过利用高沉积速度来防止气相中形成玻璃细颗粒。

本发明的再一个目的是提供一种制造光学纤维的方法，该方法在向基体管内沉积一层或多层玻璃层后确定了基体管的几何形状，以便在后续塌缩步骤中形成轴对称的预制坯。

正如描述中涉及的，方法的特征在于：在根据步骤 iii）的沉积过程中雷诺数符合式 $120<Re<285$，其中雷诺数是在步骤 iii）中基体管内部的温度和压力条件下根据步骤 i）和 ii）提供到向基体管中的反应物计算的。

本发明的目的是通过上述方法实现的。对本领域普通技术人员来说，雷诺数（Re）是无量纲的参数，它是由密度、气体流速和基体管内径的乘积除以粘度算出的，其中该数值是根据提供给基体管内部的气体，特别是与气体混合物有关的物理参数确定的。本发明重要的雷诺数的数值列于本文所给出的实施例和比较例中。

在本发明的方法中，特别优选的是，步骤 iii）中压力为 4-35mbar。

另外，优选的是，步骤 iii）中基体管温度为 1000-1150℃。

同样，还要求，步骤 ii）中使用化学计量过量的氧量达 1.8-5.0 倍。

优选的是，在基体管的内部产生等离子体引发步骤 i）和 ii）中提供的反应物之间发生反应，以便在基体管内沉积一层或多层玻璃层；其中优选的是根据步骤 iii）中基体管移动等离子体区域。因此，优选的是根据等离

子体化学汽相沉积法（Plasma Chemical Vapour Deposition, 简称 PCVD）实现本发明的方法。

令人惊讶的是，本发明人实现了那些不是特别适用于典型加工条件所要求的沉积速度，如上述美国专利说明书 US 4314833 所提出的，该参数事实上是一个推导量，而不是总的气体流速，即，向基体管内部提供的形成玻璃的气体。

如果在步骤 iii）中使用温度小于 1000℃的基体管，在沉积玻璃层上将发生不希望有的与氯化物的结合。更确切地说，温度低于 1000℃将导致在沉积步骤之后的收缩或塌缩处理中在沉积层中形成含氯化物的气泡，其中在收缩或塌缩步骤中涂覆了沉积层的基体管经受高于 1800℃的温度。沉积层中有气泡存在的预制坯不适用于拉制光学纤维。另一方面，如果基体管温度高于 1150℃的，将导致基体管变形，特别是所谓的非圆度。虽然，石英基体管通常在约 1800℃的温度开始变形，在这种情况下应用的低压条件，与超过 4 小时的长沉积时间相结合，可导致基体管的轻微的变形。这样的变形将导致最终的光学纤维的非圆度和/或偏心，结果是这些特殊的性能，如单模纤维的偏振模式的色散和多模纤维的带宽，将变得无法控制并导致失效。考虑到本发明步骤 iii）中基体管内的压力，当压力数值大于 35mbar 时沉积层中将掺入大量杂质，这是不希望发生的。特别是，氯化物的掺杂将导致问题，尤其是因为汽泡的形成。另外一方面，如果本发明步骤 iii）中基体管内的压力小于 4mbar，那么在恒定的高频电容下将使等离子体变长并且降低等离子体强度，这将导致氯化物不能完全转化为氧化物。至于本发明方法中使用的化学计量过量的氧气是，氧的过量量小于 1.8 倍将导致与等离子体稳定性有关的问题，导致在沉积层中出现不希望有的氯化物掺杂。另一方面，如果使用氧的化学计量过量量大于 5.0 倍，等离子体中气体流速太高，以致反应气体在反应区中停留时间太短并且转化率减少。而且，将形成不希望有的玻璃细颗粒。针对这一方面，应该格外注意沉积过程中所需要耦合的等离子体电容直接与向基体管内部提供的形成玻璃的分子的量有关。

本发明人发现，为了获得结合率高于 90%的 SiO_2（和任何掺杂物），雷诺数必须不超过 285，以防止形成玻璃细颗粒，特别是在氧的化学计量过

量最大的情况下。本发明人还进一步发现雷诺数必须至少为 120，因为如果所述数值小，特别是在氧的化学计量过量最小的情况下，则等离子体显示相当程度的不稳定性。

附图表示所谓的 PCVD 的工作范围或处理窗，其中基体管的内径（mm）是为水平轴，向基体管内部提供气体的总流速为垂直轴。为了在大于 2g/min 的沉积速度下获得大于 90%沉积率，与上述要求适宜的工作范围优选的是位于相应于雷诺数为 285 的上线和相应于雷诺数为 120 的下线之间。附图同样表示了 2g/min 的最小沉积率。

下面通过一些实施例和比较例更详细地说明本发明，其中应该注意的是，本发明不局限于这些具体的实施例。

附图说明

图 1 表示所谓的 PCVD 的工作范围或处理窗，其中基体管的内径（mm）是为水平轴，向基体管内部提供气体的总流速为垂直轴。

具体实施方式

实施例 1

内径为 26mm 的玻璃基体管内部涂覆 SiO_2 和掺杂 GeO_2 的 SiO_2 层，所述涂层通过 PCVD 技术沉积，使用 2.5g/min 的总沉积速度。氧的过量量为 3.5 倍，并且通过基体管内部的最大气体流量设定在 4196sccm。在涂层沉积过程中基体管内最小压力值维持在 10mbar 以上，并且在涂层沉积过程中基体管的最大压力值维持在 30mbar 以下。在沉积过程的开始阶段，此时基体管的内径为 26mm，在基体管内部温度 1100℃下混合气体的雷诺数为 184。一旦基体管内径等于 18mm 时，停止涂层的沉积，此时的雷诺数为 275。接下来，使该管收缩成实心的预制坯，从而获得高质量的光学纤维。

实施例 2－4 和比较例 1－2

采用 PCVD 技术对内径为 20mm 的基体管进行内部涂覆 SiO_2 1 小时。加入的 $SiCl_4$ 的量每次等于 933sccm（对至少为 2.5g/min 的沉积速度足以达到 100%的沉积率）。氧的过量量在每次新的实验中都变化，以便总流量和雷

诺数在每次新的实验中都变化。其它条件（压力和温度）维持在与上述实施例 1 中相同的数值。在每次实验结束时，根据测量基体管的重量增加量来计算沉积率。结果如下表所示。

实施例	O_2过量量	雷诺数	沉积率
实施例 2	3	228	95%
实施例 3	4.5	261	93%
实施例 4	5	272	91%
比较例 1	5.5	285	89%
比较例 2	6	295	80%

从上述表中显示如果雷诺数大于 285，则沉积率小于 90%，因此该数值是临界值。

实施例 5

对内径为 30mm 的玻璃基体管内部涂覆 SiO_2和掺杂 GeO_2的 SiO_2层，所述涂层通过 PCVD 技术沉积。$SiCl_4$ 的流量在沉积过程开始时设定为 750sccm，并逐渐下降到沉积过程结束时的 660sccm。$GeCl_4$的流量从 0 增加到沉积过程结束时的 90sccm。氧气的流量在沉积过程中保持在 2500sccm 的常量。在沉积过程中基体管的最小压力值维持在 10mbar 以上，在沉积过程中基体管的最大压力值维持在 30mbar 以下。在沉积过程开始时，此时基体管的内径是 26mm，在基体管内部的温度为 1100℃下混合气体的雷诺数为 126。一旦基体管的内径达到 20mm 时，停止涂层的沉积，此时雷诺数为 192。接下来，使该管收缩成实心的预制坯，从而获得高质量的光学纤维。

比较例 3—4

采用 PCVD 技术和在 $SiCl_4$ 的流量为 784sccm 的条件下对内径为 29mm 的基体管涂覆玻璃层。与比较例 3 中，氧的过量量从 5 倍逐渐下降到 1.5 倍。当氧的过量量等于 1.8 倍时，等离子体出现不稳定性，此时雷诺数为 119，该不稳定性在基体管中以剧烈的压力变化的形式表现出来。进一步降低氧的过量量最终导致等离子体的熄灭。

在比较例 4 中，使用内径为 37mm 的基体管和恒定流量为 1005sccm 的

$SiCl_4$重复上述实验。在该比较例中，当氧的过量量等于 1.8 倍或更少时，等离子体也不稳定，此时的雷诺数为 120。

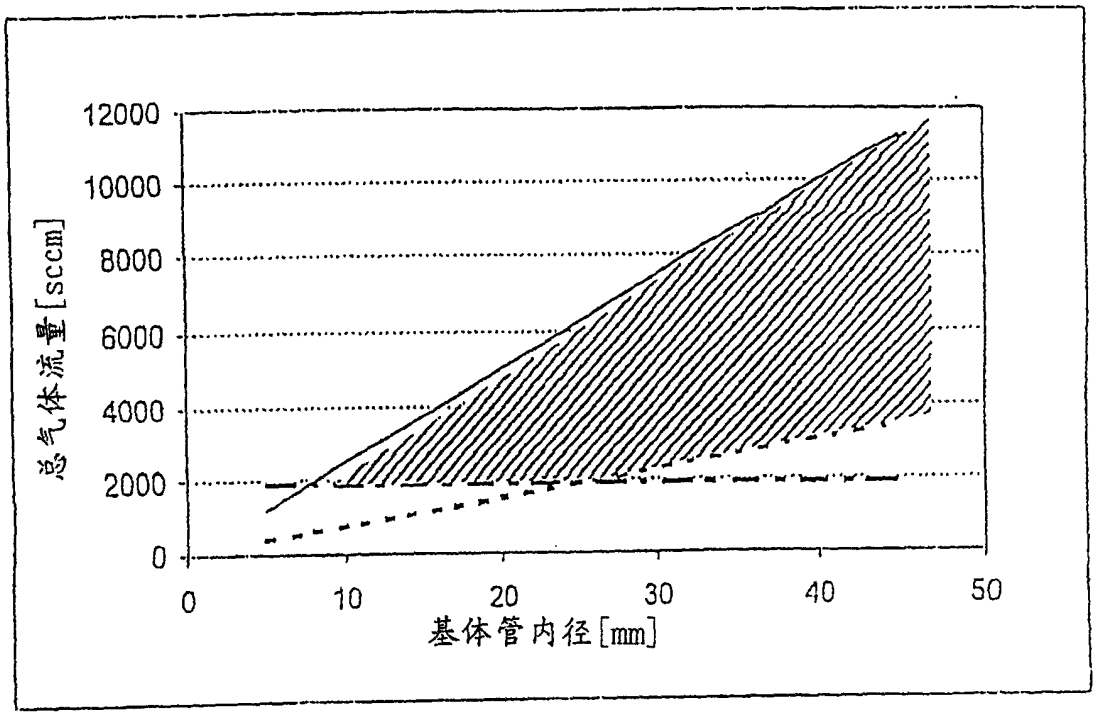

12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
总气体流量[sccm]
0
10
20
30
40
50
基体管内径[mm]

图 1