[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C03B 37/018 (2006.01)
C03B 37/07 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01821170.4

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1284738C

[22] 申请日 2001.11.16 [21] 申请号 01821170.4
[30] 优先权
[32] 2000.12.22 [33] US [31] 60/258,061
[86] 国际申请 PCT/US2001/043889 2001.11.16
[87] 国际公布 WO2002/051762 英 2002.7.4
[85] 进入国家阶段日期 2003.6.23
[71] 专利权人 康宁股份有限公司
地址 美国纽约州
[72] 发明人 T·L·詹姆斯 C·L·莱西
H·B·马修斯 C·B·奥努
S·L·希费尔贝因
审查员 何 瑜

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 周承泽

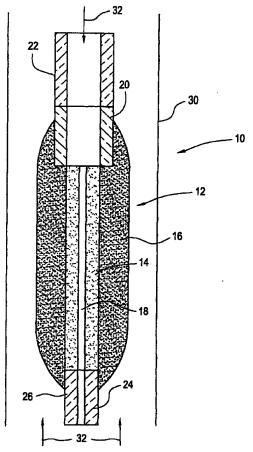
权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 13 页

[54] 发明名称

使用还原剂处理烟炱预制棒

[57] 摘要

将二氧化硅石英烟炱预制棒(12)置入炉子(30)中，然后进行加热，使用 CO 气体进行处理，从而将影响终产品质量的杂质还原。



1. 一种光纤预制棒的制备方法，所述方法包括下列步骤：

加热烟炱预制棒，

将烟炱预制棒与不含卤化物而含有至少 100ppm，并不得高于 3000 ppmCO 的气氛接触，

烟炱预制棒在 1000°C 到 1600°C 的温度范围内和在含 CO 和至少一种含氟化合物的气氛中进行掺杂，所述含氟化合物的通式是 C_nF_{2n+2}，式中“n”是正整数，

烧结烟炱预制棒，形成光纤预制棒。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所述方法还包括在所述接触步骤之前，在干燥气氛中干燥所述烟炱预制棒，所述气氛包含至少一种含氯化合物。

3. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于在所述接触步骤的气氛中 CO 浓度与所述气氛中氟浓度在相同的数量等级。

4. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，在所述接触步骤的气氛中还包含惰性气体，所述 CO 与惰性气体的比例至少 0.0012。

5. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于在含有 CO 的气氛中烧结烟炱预制棒。

6. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所述的方法还包括将光纤预制棒拉制成光纤的步骤，所得光纤的衰减谱显示在波长 1565nm 到 1595nm 范围内,衰减偏移不大于 0.012dB/km。

7. 如权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于所述的波长范围在 1570nm 到 1590nm 之间。

8. 如权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于所述的衰减偏移不大于 0.006dB/km。

9. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所述的方法还包括将光纤预制棒拉制成光纤的步骤，所得光纤的衰减谱显示在 1400nm 到 1470nm 的波长范围内衰减偏移不大于 0.012dB/km。

10. 如权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于所述的衰减偏移不大于 0.006dB/km。

11. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所述的方法还包括将光纤预制棒拉制成光纤的步骤，该光纤展示的衰减谱在波长 1565nm 到 1595nm 范围内有为 0.009 或更小的均方根。

12. 如权利要求11所述的制备方法，其特征在于所述的均方根小于0.0088。

13. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于所述的方法还包括将光纤预制棒拉制成光纤的步骤，所得光纤的衰减谱显示在 1595nm 到 1625nm 的波长范围内衰减偏移不大于 0.012dB/km。

使用还原剂处理烟炱预制棒

与相关申请的交叉关系

结合以下共同转让的正在申请中的专利而提出本发明的优先权：专利申请号为 60/295,052 的美国专利(提交日期为 2001 年 5 月 31 日)和专利申请号为 60/258,061 的美国专利(提交日期为 2000 年 12 月 22 日)，两篇专利的标题都是“使用还原剂处理烟炱预制棒”。

发明的背景

发明的领域

本发明涉及二氧化硅烟炱预制棒的制备方法，具体涉及使用还原剂处理烟炱预制棒。

背景技术

在光纤和其它由烟炱预制棒制成的产品的生产中，含有多种杂质的预制棒会引起最终产品的各种缺陷。这些缺陷产生的影响可表现为光纤传播中信号的衰减，或者是在以此预制棒制成的玻璃产品中传输时，一定波长的光信号的显著减弱。在光纤的生产中，有必要减少光纤对信号传输的衰减程度，因而要消除会引起信号衰减的产品缺陷。

光纤含有杂质的一个迹象，是所使用的光纤的长度增加时，光纤对一定波长的信号的衰减就增大。这种衰减增大的效应在波长至少是 1200 纳米时十分明显。

早先为了降低上述光纤使得信号衰减增加的程度，所使用的方法包括使用氯气使预制棒干燥。在传统的处理方法中，预制棒在固结化前放入炉子中。炉子中充满了氦气流，其中包含大约 2%的氯气，并且炉子要加热到大约 1000℃，维持时间多达大约 2 小时。然而，这种用氯气处理的方法并不能很好地降低上述光纤对信号传输衰减的增大。

使用氯气处理烟炱预制棒方法的另一个局限性，是这种方法只能用于对氯气处理来说是相对稳定的玻璃组合物，例如石英玻璃和掺杂锗的石英玻璃等。

然而，并不是硅酸盐玻璃组合物的所有组分对上述的氯气处理方法来说是稳定的，例如包含以下组分的玻璃组合物：氧化铝，锑，碱金属氧化物，硼的氧化物，磷的氧化物，或者是碱土金属氧化物。上述的氯气处理方法已经证实可以从预制棒中清除氧化铝和包含锑，碱金属或者碱土金属的化合物。

上述的氯气处理方法更被进一步地证实对某些使用氯气处理完后还要进行氟化处理的玻璃产品也是不适宜的，因为即使掺杂了氟以后，预制棒中仍会残留一些氯气处理过程中带进的氯气。这些氯气的残留会影响最终玻璃产品的光学特性。例如平板印刷光掩膜板就不得含有残留氯气，氯气的存在会减弱各种工作波长的光的传输，其中一个工作波长是 157 纳米。实验表明，仅仅只有 75ppm 的氯气的存在就会使得波长为 157 纳米左右的光其传输损耗了至少 50%。至少基于以上原因，有必要开发一种新的处理烟炱预制棒的方法。

此外，掺杂氟的光纤在某些波长也显示了衰减增加。掺杂氟的光纤的衰减谱表明，在某一些波长(例如 1440nm、1546nm、1583nm 和 1610nm)有吸收峰。至少是由于波长 1583nm 正好在传输窗口的 L 波段内的原因，就有必要生产一种在 1583nm 或其它前述波长没有吸收峰的氟掺杂的光纤。

发明的概述

本发明涉及一种可用来制备光学产品的烟炱(soot)预制棒和对烟炱预制棒的处理方法。本发明的第一个实施方案是一种处理烟炱预制棒的方法，在这种方法中，将炉子中的烟炱预制棒与基本无氯的气流接触，气流中至少包含一种还原性气体，用以清除炉子中过量的氧气。比较好的一种还原剂是 CO。

本发明上述方法的一个优点是它可应用于在非明显的氧化环境下使烟炱预制棒固结化。此法也可用来清除预制棒中的过量氧气，从而生产出长时间在衰减方面具有较好特性的光纤。此法所导致的另一个优点是可以提高光纤的抽丝速度。应用本发明的一个极好的实施方案是将上述方法应用于非零色散位移光纤的生产工艺中。

在本发明的第二种方法中，预制棒被加热到低于 1000℃的某个温度，并与还原性的气流接触。一种较好的还原性气流包含 CO。本发明上述实施方案的一个优点是根据此法生产的预制棒可以制备出不含氯的玻璃产品。不含氯的玻璃产品至少意味着在预制棒的生产过程中从未接触过氯气。不含氯的玻璃产品一个极好的用途是用作平板印刷光掩膜板，这是因为不含氯的光掩膜可以较好

地传播波长小于 160nm 的光。本发明上述方法的另一个优点是它可用来处理以下的烟炱预制棒，这些烟炱预制棒含有氧化铝、锑、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、或者其它的一些化合物，因为它们会与氯气发生反应然后挥发掉或者转变成结晶氯化物的形式。本发明上述方法还有的一个优点是它可在温度低的场合下应用，温度可低于 1000℃。

本发明的第三种方法是一种生产光纤预制棒的方法。此法包含以下的步骤，将烟炱体置于包含 CO 的气流中，这个气流至少还包含一种含氟化合物(通式为 C_nF_{2n+2}，其中"n"最好是正整数)。将本发明的上述方法应用于具有含氟区的光纤的生产工艺中的一个优点，是由此生产的光纤在以下波长附近不会有吸收峰：1440nm、1546nm、1583nm、1610nm。

本发明的其它特征和优点将在随后的详细描述中进行说明。本领域的技术人员根据本文描述可以容易地看出本发明的部分特征和优点，或者根据本发明(包括下面的详细描述、权利要求书和附图)所述的实施方法可以容易地认识这些特征和方法。

要理解上面的概述和下面的详细描述仅仅是对本发明的举例性说明，用来提供概况和框架以便理解要求受到保护的本发明的本质和特征。附图用来进一步理解本发明，它附在本说明书中构成说明书的一部分。这些附图说明本发明的各种各样的实施例，与说明书一起用来阐释本发明的原理和操作。

附图简述

图 1 是本发明中一根预制棒置于炉子中的截面示意图。

图 2 是固结化后的预制棒被抽丝成光纤的部分截面示意图。

图 3 是本发明中经烟炱沉积的芯棒置于炉子中的部分截面示意图。

图 4 是根据本发明制成的固结化后的管状预制棒的透视图。

图 5 是根据本发明制成的固结化后的管状预制棒被纵向切开后的透视图。

图 6 是拉伸一段固结化后的管状预制棒的透视图。

图 7 是悬垂一段固结化的预制棒的侧面图。

图 8 是根据本发明制成的光纤和对照光纤在 200℃的条件下放置了 20 小时后在 1550nm 下引起衰减的条形图。

图 9 是在不同的抽丝张力下拉成的光纤中氢引起的在 1530nm 的衰减的变化图，制成此光纤的预制棒是在使用卤化物处理后进一步用 CO 处理过的，并

以使用卤化物处理后没有进一步用 CO 处理的情形作对照。

图 10 是根据本发明制成的光纤和对照光纤在 200℃的条件下放置了 20 小时后在 1550nm 下引起的衰减图。

图 11 是光纤的衰减与波长关系图一个例子，该光纤是根据常规方法制成的，包含有氟掺杂区。

图 12 是本发明某一方法中一根预制棒置于炉子中的截面示意图。

图 13 是不同预制棒制成的光纤的衰减与波长的关系图，其中三根预制棒是至少根据本发明中的一种方法制成的，另一根对照预制棒。

图 14 是光纤的折射率分布图，它是以折射率差值百分数(△%)与半径的关系来表示的，图中显示了一个折射率降低了的区域。

发明的详细描述

下面将要详细描述本发明一些较好的实施方案，其中的一些实施方案可参见附图。在所有的附图中对于相同或相类似的部分尽可能用相同的数字。图 1 说明了本发明中使用还原剂处理烟炱预制棒方法的一个实施方案，整体用数字 10 表示。

本发明涉及一种烟炱预制棒和几种处理烟炱预制棒的创造性方法。烟炱预制棒的处理使用还原剂，最好是使用含有 CO 或 SO_2 而不含氯的化合物的还原剂。

烟炱预制棒

如图 1 中的所示，一根预制棒(12)置于炉子(30)中。制成预制棒(12)的烟炱体可由各种已知的方法来形成。这些形成方法至少包括外部蒸气沉积法(OVD)，蒸气轴向沉积法(VAD)，改进化学蒸气沉积法(MCVD)，等离子体化学蒸气沉积法(PCVD)，或者是其它的已知的生产方法，例如溶胶转凝胶处理方法。OVD、VAD、MCVD、PCVD 可以统称为化学蒸气沉积法。最好有个启动部件，形成预制棒时烟炱便沉积在启动部件上。沉积在启动组件上的烟炱的颗粒一般小于 20μm，较好是小于 10μm，更好的是在 0.1μm 和 1.0μm 之间，最好是在 0.1μm 和 0.3μm 之间。

预制棒(12)含有一个芯层(14)和一个包层(16)，有些还可有一个近包层区(图中未显示)。芯层(14)中心有一个通道(18)。包层(16)围绕在芯层(14)四周。芯层

(14)一般是由 SiO_2 或掺杂了其它物质的 SiO_2 构成。有些芯层(14)掺杂了锗用以提高其折射率。有些芯层(14)还可含有第二种掺杂剂(例如氟)，并最好有个环状氟掺杂区。其它可用的烟炱掺杂剂包括碱金属氧化物、碱土金属氧化物、过渡金属、氧化铝、氧化锑、氧化硼、氧化镓、氧化铟、氧化锡、氧化铅、氧化磷、氧化砷、氧化铋、氧化碲、氧化硒、氧化钛、以及以上物质的混合物。芯层(14)可以是由掺杂区和未掺杂区组成的多层结构。

包层(16)一般至少包含有 SiO_2。包层(16)具有比芯层(14)更低的折射率。本发明并不局限于如前所述的构成芯层(14)和包层(16)的物质，任何基于氧化物的玻璃物质都可构成预制棒(12)。

如图 1 所示，预制棒(12)的一端有熔接到标准球窝接合柄(22)的连接柄(20)，另一端是塞子(24)，有些塞子(24)还带有毛细管(26)。预制棒(12)通过连接柄(20)悬于炉子(30)中。

处理烟炱预制棒的方法

温度至少为 1000℃的处理方法

处理烟炱预制棒的第一个方法，是用来消除当使用的长度增加时光纤在 1200nm 或 1200nm 以上波长处衰减的增大。上述衰减的增大是成品的一个缺陷，这是由于在抽出的光纤中过量氧和至少一种低价态的锗化合物互相靠近的缘故。低价态的锗化合物是指光纤中的锗元素没有与光纤中的氧元素形成四个化合键。光纤中可能存在的一系列低价态的锗化合物包括(并非只有这些)：Ge^{+2}、GeO^{+1}, Ge-Ge。 “互相靠近”是指过量的氧在距离低价态锗化合物大约 5nm 的范围内，较好是在距离低价态锗化合物大约 1nm 的范围内，最好是在距离低价态锗化合物大约 0.5nm 的范围内。在抽出的光纤中过量氧存在的可能原因是烟炱预制棒的固结化是在存在过量氧气的环境下进行的。固结化是指将预制棒(12)加热到 800℃以上发生至少以下好几个作用的过程：干燥、掺杂和烧结。过量氧气是指环境中存在的氧气量多于固结化的各个作用中所需要的氧气的总量。带来过量氧气的可能原因包括夹带进入的氧气，泄漏进入固结化炉的氧气，以及固结化过程中产生的氧气。

在本发明的这个方法中，烟炱预制棒通常较好至少包含一个锗掺杂区，最好是两个锗掺杂区。在炉子(30)里用还原剂处理预制棒(12)是为了清除炉子(30)中的过量氧气。还原剂沿着箭头(32)的方向流入并与预制棒(12)接触，从而

去除过量氧气。一例较好的还原剂是 CO。还原剂最好是能与过量的氧气发生反应生成稳定的反应产物，而消耗过量的氧气。例如，CO 会与过量氧气反应生成 CO_2。另一例较好的还原剂是缓冲的 CO，例如是 CO/ CO_2 气体的混合物。除了还原剂之外，炉子中的气流中有的还包含有惰性气体，例如氦气，氩气，氮气，或是它中的混合物。可使用的惰性物质并不局限于所列的这些。炉子中的气流中最好是基本没有含氯化合物。在处理气流中包含 CO 和惰性物质并且预制棒(12)没有用氟掺杂的情形下，CO 的浓度至少为 100ppm，并不得高于 3000ppm，较好的是至少为 200ppm，最好是在 300ppm 和 600ppm 之间。

在预制棒(12)的干燥或者烧结操作中，还原剂气体通入炉子(30)中。在干燥阶段向炉子(30)通入还原剂气体时，预制棒(12)被加热到大约 1000℃到大约 1200℃之间。在此温度下，预制棒(12)的干燥过程持续大约 1 小时到大约 6 小时，最好大约 4 小时。在干燥过程中，炉子(30)中的气流中应该不含卤化物。根据本发明此法可以生产出杂质含量显著降低的预制棒(也叫做坯料)，从而可以由此制出没有上述衰减增大缺点的光纤。

有时，在干燥或烧结过程中，预制棒(12)可以用氟掺杂。氟掺杂是通过将预制棒(12)加热到从大约 1000℃到 1600℃范围的掺杂温度来实现的。一旦预制棒(12)加热到了适宜的掺杂温度，预制棒(12)便与掺杂气体相接触。掺杂气体最好是至少包括以下氟化物的一种含氟气体：CF4、 SiF4、 C2F6、 SF6、 F2、 C3Fs、 NF3、 C1F3、 BF3、碳的氯氟化物，以及它们的混合物。预制棒(12)与掺杂气体的接触时间大约为 1 小时到 6 小时。掺杂气体中最好是存在有还原剂。烟炱预制棒的处理中另一个可用的步骤，是在氟掺杂步骤前，或者是在氟掺杂步骤和使用还原剂处理步骤这两个步骤前，用含卤化合物(例如 Cl_2 或 $GeCl_4$)处理烟炱预制棒。在将还原剂通入炉子(30)之前，最好是将含卤化合物从炉子(30)的气流中吹除掉。含卤气体最好是包含有金属卤化物的化合物或者是二卤化物。使用含卤化合物处理预制棒(12)的适宜温度是在大约 800℃到大约 1200℃的范围内，最好是在大约 1000℃到大约 1100℃的范围内。使用含卤化合物处理预制棒(12)的适宜的时间是在大约 1 小时到大约 4 小时的范围内，最好是大约 2 小时。在使用含卤化合物处理的步骤中，炉子(30)中的气流也可包含惰性气体，例如前文所提到的氦气，氩气，或氮气。在使用含卤化合物处理预制棒(12)之后，最好用惰性气体吹洗炉子(30)中的气氛，时间至少大约 5 分钟，但不超过大约 2 个小时。

在使用还原剂处理预制棒(12)后，可将预制棒的中心通道(18)闭合，然后对预制棒(12)进行烧结。将通道(18)闭合的一项技术是对中心通道(18)抽真空。为了烧结预制棒(12)，有时将还原剂从炉子(30)中排出，并且炉子(30)加热到大约1200℃到 1600℃，更好的是 1400℃左右或 1400℃以上。有时在烧结过程中，炉子(30)中的气流可以包含还原剂。烧结过程中的气流最好包括至少一种惰性气体，例如氦气，氩气，或者是前文提到的其它惰性气体。预制棒(12)的适宜的烧结时间大约为 0.5 小时到大约 6 小时。在一个比较好的实施方案中，烧结时间大约为 4 小时到大约 6 小时。但是，适宜的烧结时间受到以下因素的制约：烧结温度，预制棒的尺寸和密度以及化学组成。烧结过程可与干燥过程使用同一个炉子，也可使用不同的炉子。在芯层(14)包含有掺杂剂(例如锗)的情形下，由于还原剂和沉积的 GeO_2 会发生副反应消耗部分锗，所以最好沉积过量的锗。

如图 2 中的 40 所示，烧结后的预制棒(42)被拉成光纤(44)。具体是烧结的预制棒(42)被加热到 1800℃或 1800℃以上，然后被拉成光纤(44)。最好是将烧结后的预制棒(42)转移到专门的拉丝炉(46)中拉成光纤(44)。较好在拉丝炉(46)的出口处置有一个马弗炉。光纤(44)由牵引器(50)进行拉制，存放于卷轴(52)上。牵引器(50)按箭头(54)所示的方向旋转。卷轴(52)绕轴 A 按箭头(56)所示的方向旋转。拉丝速率为 10m/s 左右或 10m/s 以上，最好是 20m/s 左右或 20m/s 以上。抽拉光纤的适宜拉力为大约 75g 到大约 200 克，最好为大约 90g 到大约 150 克。

在此法的另一个实施方案中，只是在烧结过程中进行使用还原剂的处理。其中沉积的烟炱最好是没有氟掺杂的烟炱。在这个实施方案中，还原剂被通入炉子(30)中，然后将炉子(30)加热到大约 1200℃到大约 1600℃，最好是在 1400℃左右或 1400℃之上的烧结温度，进行烧结至少大约 0.5 小时到大约 6 小时。此时烧结气流中的还原剂的浓度最好为大约 300 ppm 到 600ppm。有时烧结过程过了后，可将预制棒(12)置于惰性中处理大约半个小时。

在前述方法的另一个实施方案中，预制棒(12)(如图 1)是一根有芯棒的预制棒，也就是说这个预制棒可被拉丝成剩下一根芯棒。在本实施方案中，当预制棒被拉成剩下芯棒后，可斜烟炱再沉积于其上面。沉积上去的烟炱的折射率最好不得高于具有最高折射率的芯层区的折射率。沉积到芯棒上的物质较好是 SiO_2。SiO_2 掺杂时，可以用提高折射率或降低折射率的掺杂剂。沉积了烟炱的芯棒也叫做包层预制棒或包层芯棒。

如图 3 中的 60 所示，将包层预制棒置入炉子中，然后使用还原剂处理。

包层预制棒(62)包含有芯棒(64)和至少一层沉积于其上的烟炱层(66)。芯棒(64)最好是已被烧结成玻璃。所使用的还原剂与前文所述的相同。将炉子加热到前述的温度范围(大约 800℃到 1200℃或者 1200℃到 1600℃)，保持前述的一段时间(大约 0.5 小时到大约 6 小时)。包层预制棒(62)在烧结过程中最好与还原剂接触。

本发明的前述方法可以减小在固结化过程中炉子(30)中存在过量氧气的可能性。因此，由经过上述方法处理过的预制棒拉出的光纤不会有前述的衰减增大的缺点。

使用还原剂处理烟炱预制棒的上述方法在非零色散位移光纤的生产中得到了极好的应用，例如纽约康宁集团(Coning, Incorporated of Corning, New York)生产的 Corning Submarine LEAF 光纤。非零色散位移光纤是具有表 A 所列性质的光纤，通常是多层纤芯光纤。表 A 后附有注解。

表 A

性质	适宜值	较好值	最好值
在 1550nm 的衰减	≤0.28dB/km	≤0.23dB/km	≤0.18dB/km
在 1525-1575 波长范围的衰减	≤0.28dB/km	≤0.23dB/km	≤0.18dB/km
在 1550nm 的模场直径	8.5-10μm	8.95-9.6μm	9.0-9.55μm
在 1560nm 的总色散	(-4.0)-(-0.5) ps/nm·km	(-3.4)-(-1.0) ps/nm·km	(-3.4)-(-1.1) ps/nm·km
零色散波长(λ_0)	1560-1595nm	1567-1589nm	1580nm
零色散斜率(S_0)	≤ 0.15ps/nm^2·km	≤ 0.12ps/nm^2·km	≤ 0.11ps/nm^2·km
有效面积(A_{eff})	≤200μm^2	≥65μm^2	≥71μm^2
在 1550nm 的宏弯曲衰减(以 32mm 的弯曲直径绕 1 圈)	≤0.50dB	<0.50dB	
在 1550nm 的弯曲衰减(以 75mm 的弯曲直径绕 100 圈)	≤0.05dB	<0.50dB	

以下的注解用来说明上述的一些性质。

注解

以下的注解是根据本领域的通常用法来说明的。

折射率分布图是折射率与波导光纤的半径的关系图。

多层纤芯是分成了至少第一和第二波导纤芯部分或分段的纤芯。每一部分或分段位于一定的径向长度位置，大体上对于波导光纤的中心线对称，并且具有相关的折射率分布。

有效面积 $A_{eff}=2\pi(\int E^2rdr)^2/(\int E^4rdr)$，此处的积分区间是从 0 到∞，E 是波导中传播的光的电场强度。有效直径 D_{eff} 可定义如下：

$A_{eff}=\pi(D_{eff}/2)^2$。

大的有效面积是指光纤的有效面积大于 60μm²，较好的是大于 65μm²，最好的是大于 70μm²，有效面积大于 80 到 90μm² 的光纤也是可能的，效果会更好。

相对折射率百分数$\Delta\%=100\times(n_i^2-n_c^2)/2n_i^2$，此处 n_i 是指在 i 区域的最大的折射率(除非另指它意)，n_c 是指在包层区的平均折射率(除非另指它意)

α-分布图是指一种用△(b)%表示的折射率分布图。此处 b 是半径，而$\Delta(b)\%=\Delta(bo)(1-[|b-b_o|]/(b_1-b_o)]^\alpha)$，此处 b_o 是△(b)%最大时 b 的值，b_1 是△(b)%为零时 b 的值，并且 b 的取值范围是：$b_i\leqslant b\leqslant b_f$，此处的△的定义如前所述，$b_i$ 是 α-分布图中的起始点，b_f 是 α-分布图中的终止点，而 α 是一个取值为实数的指数。α-分布图中的起始点和终止点选定后被输入计算机模型中。如果在作出阶跃折射率分布图或其它分布图以前先作出 α-分布图，则此处所采用的起始点是 α-分布图和阶跃折射率分布图或其它分布图的交叉点。

上述衰减的测量可以根据美国专利 U S 5,534,994(公开日期为 1996 年 7 月 9 日)进行，其中的说明结合于本文中。测量衰减的其它操作方法包括 FOTP-78，FOTP67， FOTP-20A， 或 TIA 455-67。

本发明的此法也可应用于含有至少一个锗掺杂区和至少一个氟掺杂区的光纤。在这样的一个实施方案中，预制棒(12)含有至少一个锗掺杂区(最好是在烟炱沉积步骤中形成的)和一个氟掺杂区。预制棒(12)最好也含有至少一个氟掺杂区。氟掺杂区可如前所述在氟掺杂步骤中形成，也可在烟炱沉积步骤中形成。氟掺杂步骤可在 1100℃左右或 1100℃以上的温度进行。在预制棒(12)中锗掺杂区和氟掺杂区可以是截然分开的两个区域，也可以交迭，预制棒中至少有一个区域同时含有锗和氟，或者是上述的组合形式。

在这个实施方案中，预制棒(12)最好是在烧结步骤中使用还原剂处理。但是本发明的这个实施方案并不仅仅限于在烧结步骤中进行还原剂的处理。有时

预制棒(12)可在烧结步骤和氟掺杂步骤中使用还原剂处理。还原剂气流的温度至少为 1100℃，最好至少为 1300℃。如前所述，还原剂气流最好基本不含氯的化合物或，也不含氯元素。

对于氟掺杂的预制棒，气流中还原剂的浓度最好与掺杂气流中氟掺杂剂的浓度在同一个数量级上。此处所说的数量极相同，是指还原剂气流中还原剂的浓度至少为掺杂气流中氟掺杂剂的浓度的(十分之一)，并不得高于掺杂气流中氟掺杂剂的浓度的 3 倍。例如，掺杂气流中 CF_4 的重量百分数浓度为 1%的话，CO 还原剂的适宜重量百分数浓度至少为 0.5%，最好至少为 1.0%。

本发明并不限于以下的例子。

使用还原剂处理氟掺杂的预制棒是有利的，一个原因是氟掺杂过程会在掺杂气流中产生过量的氧气。氟被结合到预制棒(12)中是基于以下的化学反应式：

(1) $F+SiO_2 \rightarrow SiO_{1.5}F+0.5O_2$；

(2) $F+GeO_2 \rightarrow GeO_{1.5}F+0.5O_2$。

还原剂可与氟掺杂反应中产生的氧气反应形成 CO_2。气流中还原剂的量最好多于氟掺杂反应中生成的氧气按化学计量所需要的量，以便有多余的还原剂与固结化过程中过量的氧气反应。引入过量氧气的可能原因包括(并非只有这些)：夹带进入的氧气，泄漏进入固结化炉的氧气，固结化过程中产生的氧气，以及固结化炉气体中残存的氧气。还原剂的处理会消耗掉固结化炉中存在的所有过量氧气。

有时，预制棒(12)可在氟掺杂或还原剂处理前，使用含氯气体进行处理。含氯气体处理步骤最好是与前文所述相同。在本发明的此法中含氯气体处理步骤不是必须进行的。

根据此法生产的含有氟掺杂区的光纤不会有前面提到的当光纤使用长度增加时衰减增大的缺点。预制棒(12)拉成光纤的步骤与前述相同。

本发明也可用来消除氟掺杂光纤衰减谱中的吸收峰。吸收峰是衰减谱中衰减偏离基线衰减的一段区域，一般的偏离是衰减增大。图 11 所示的是用常规方法生产的含有氟掺杂区的光纤的衰减谱，以 110 表示。该谱的结果示为实线(112)。衰减谱(110)有一个吸收峰(114)在大约 1440nm 处，第二个吸收峰(116)在大约 1546nm 处，第三个吸收峰(118)在大约 1580nm 处，第四个吸收峰(119)在大约 1610nm 处。图 11 所示的这些吸收峰(114、116、118、119)表示的是实际的衰减值偏离了(110)的基线，这些基线表示为虚线 120、122、124、126。吸

收是光信号的光能转换成热能而引起的衰减的部分。

测定光纤的衰减谱图的方法有许多种。关于已有的测定方法的一个资料来源是 Stewart E. Miller 和 Alan G. Chynoweth 编著的《Optical Fiber Telecommunications》。本文参考引用了这本书第 214-218 页的内容。可以用来进行上述测量的仪器类型包括 GN Nettest of Hopkinton, MA 生产的 PK 衰减工作台，一款适宜的 PK 衰减工作台的型号为 PK-2500。

通过分析各种各样的含有氟掺杂区的光纤，发现这样的光纤至少有四个吸收峰。出现吸收峰的波长包括在 1410nm(一般至少为 1400nm，较好是至少为 1410nm，最好是至少为 1420nm，并一般不超过 1470nm，较好是不超过 1460nm，最好是不超过 1450nm)，在 1546nm(一般至少为 1520nm，较好是至少为 1530nm，最好是至少为 1540nm，并一般不超过 1560nm，较好是不超过 1555nm，最好是不超过 1550nm)，在 1583nm 在(一般至少为 1565nm，较好是至少为 1570nm，最好是至少为 1575nm，并一般不超过 1595nm，较好是不超过 1590nm，最好是不超过 1585nm)，以及在 1610nm(一般至少为 595nm，较好是至少为 1600nm，最好是至少为 1605nm，并一般不超过 1525nm，较好是不超过 1520nm，最好是不超过 1515nm)的名义波长。

本发明发现引起上述吸收峰的一个原因是在固结化过程中掺杂了具有通式 C_nF_{2n+2} 的含氟化合物，这里的“n”是正整数。已经证实，在谱分析图中出现的上述吸收峰是由于光纤中存在至少以下化合物的一种：CO，CO_2，COF_2，COC1F，C_nF_{2n+2}，或者上述物质的混合物。以 CF_4 为例来说明前述的化合物是如何形成的，其总的反应方程式如下(未配平)：

$$CF_4 + Si0_2 \rightarrow CO + C0_2 + COF_2 + SiF_X$$

$$CF_4 + Si0_2 + Cl_2 \rightarrow CO + C0_2 + COF_2 + SiF_x + COClF$$

此处“x”是 1 到 4 之间的数值，通常在 1 到 3 之间。

同时也已证实，对于△%不大于-0.35%(通常是不大于-0.38%)的光纤来说，吸收峰可较大。△%是相对折射率百分数，$\triangle\% = 100 \times (n_i^2 - n_c^2)/2\,n_i^2$，此处 n_i 是指在 i 区域的最大折射率(除非另指它意)，n_c 是指在包层区的平均折射率(除非另指它意)。上述△%的值对于光纤中折射率降低的区域来说是一个最大的降低量。这样的一个例子是图 14 中的 140。图 14 是光纤的折射率分布图，以相对折射率百分数(△%)与半径的变化表示，折射率分布图(140)有一个最大的△%值，其值小于-0.4，记为(142)。消除上述吸收峰的方法的一个实施方案，一般

是一个生产光纤预制棒的方法。此法包括使用 CO 和至少一种具有通式 C_nF_{2n+2} 的含氟化合物的气流来掺杂烟炱体，这里的“n”是正整数。 掺杂气流中最好含有至少体积百分数浓度为 5%，较好为 10%，更好为 15%，最好为 20%的含氟化合物。还要求掺杂气流中的含氟化合物的体积百分数浓度不得大于 50%。此处的烟炱体可以是图 1 所示烟炱预制棒(12)的任何一种前面提及的例子。本发明此法的一个实施方案示于图 12。图 12 与图 1 不同，是当包含 CO 和含氟化合物的气体沿着箭头(32)的方向通入炉子中时，只是沿着预制棒(12)的外部进入，而不穿过预制棒(12)的中心。但是，本发明并不局限于图 12 所示的实施方案。可用的较好的氟化物包括(并非只有这些)：CF_4, C_2F_6, 或 C_3F_8, 首选是 CF_4。

上述方法最好加一个步骤，将烟炱体暴露在包含 CO 并基本不含卤化物的气流中。这个暴露步骤最好是在掺杂步骤前进行。有时暴露步骤在可用的氯化物处理步骤以后进行。在氯化物处理步骤和可用的暴露步骤之间最好将炉子吹气净化。此外，暴露步骤可在将烟炱预制棒的温度从氯化物处理步骤的最终温度逐步升温到氟化掺杂温度的过程中进行。氯化物处理步骤和掺杂步骤的温度和时间与前文所述的相应步骤相同。在本发明此法的一个实施方案中，暴露步骤中的气流是基本无氯的气流。通常暴露步骤中预制棒的温度至少为 1000℃，较好至少为 1100℃，最好至少为 1200℃。

在暴露步骤包括逐步升温的阶段，炉子的温度通常要从高于 1000℃加热到高于 1200℃，较好是从至少为 1000℃加热到至少为 1200℃，最好是从至少为 1000℃加热到至少为 1300℃。

暴露步骤的时间可以是从 15 分钟到 60 分钟之间的任何一段时间，最好的暴露时间包括 30 分钟，45 分钟，60 分钟。炉子的温度以每分钟 2℃到 10℃的速度上升，具体的升温速度要视情况而定。暴露过程中加热升温的过程也不需要在整个暴露过程中是连续的上升。但是，本发明并不限于在暴露过程中一定要升高炉子的温度。暴露过程也可在等温条件下进行，或者是其中的一部分过程是在等温条件下。

暴露于炉子里的气流最好是由惰性物质和 CO 构成，CO 与惰性物质的比例至少为 0.0012，并最好不大于 0.48。惰性物质可以是任何惰性气体，例如(但不仅是这些)：氩气，氮气，氦气，或者是它们的混合物。此外，在暴露过程中，炉子里 CO 的浓度通常至少为 300ppm，较好至少为 600ppm，最好至少为 1200ppm。再有，炉子里 CO 的浓度通常不大于 4800ppm，较好不大于 4000ppm，

最好不大于 3000ppm。

在掺杂步骤中炉子里 CO 的浓度可以取就暴露过程所述 CO 浓度范围中的任何浓度。在掺杂步骤中炉子里 CO 的浓度不一定需要与暴露过程的 CO 的浓度相同。上述暴露过程中的 CO 与惰性物质的比例范围也适用于掺杂步骤，但掺杂步骤中 CO 与惰性物质的比例并不需要与暴露过程相同。

如前所述，此法也可进一步包括烧结预制棒的步骤。本发明烧结预制棒也可以在包含 CO 的气流中进行。除了烧结气流中添加 CO 外，烧结预制棒的方式与前面所说的相同。烧结气流中 CO 的浓度的范围可与暴露过程中所述的相同，但是也不一定要相同。

再有，本发明也包括将预制棒拉成光纤的过程。从炉子里拉出的光纤离开炉子时最好是通过一个充满相对氦来讲热导率较低的气体的小室。气体的温度较好低于拉出的光纤的温度，最好是与室温一致或更低。热导系率数低的气体包括氮气，氩气，空气或是它们的混合物。这个小室的位置可靠近于拉丝炉的光纤出口，也可在拉丝炉的光纤出口的下游位置。这个小室可以称作处理炉或下端延伸的马弗炉(LEM)。美国专利(标题为“制备光纤的方法和设备”，提出日期为 2001 年 5 月 30 日)中关于 LEM 的其它说明参考结合于本文中。

本发明的一个具体实施方案，是当预制棒 12 放入炉子中后，将炉子温度升高，时间约 10 分钟，5 分钟更好，3 分钟最好。炉子最好有两个独立的温控区域，区域 1(亦称固结化区)和区域 2(亦称烧结区)。炉子中区域 1 加热到 1200℃或以上，能加热到 1225℃或以上更好。炉子中区域 2 加热到 1300℃或以上，能加热到 1325℃或以上更好，能加热到 1350℃或以上还要好，能加热到 1380℃或以上最好。在升温期间，往炉子中通入惰性气体，流量为 10 标准升/分钟(slpm)，15 slpm 更好，20 slpm 最好。

预制棒放置于炉子区域 1 处理时，处于含氯 2.2%的气氛中至少 30 分钟，45 分钟更好，60 分钟最好。在炉子升温阶段，炉温最好保持相同。在氯处理阶段，往炉子中通入 20slpm 的氦气和 0.45slpm 的氯气。氯处理阶段结束后，将炉中的气体排出。

下一步，预制棒 12 与上述温度的氦气和 CO 的气氛接触保持 15 分钟到 45 分钟。所接触的气氛包含氦气和 CO，往炉内通入氦气的流量为 19.00slpm，19.24slpm 更好(19.48slpm 还要好，19.76slpm 最好)；CO 的流量为 1.00slpm，(0.76slpm 更好，0.52slpm 还要好，0.45slpm 最好)。更好的是，CO 在氦气和

CO 混合物中占 10%。

本发明另一个实施方案包括对预制棒 12 在含氦气，CO 和 CF_4 的气氛中进行掺杂。往炉内通入氦气的流量为 14.00slpm， 14.5slpm 更好，15.0slpm 还要好，15.76slpm 最好。往炉内通入 CF_4 的流量至少 2slpm， 至少 3slpm 更好，至少 4slpm 最好。往炉内通入 CO 的流量至少 0.020slpm， 至少 0.0243slpm 更好。掺杂步骤的时间至少为 30 分钟，至少 45 分钟更好，至少 60 分钟还要好，至少 90 分钟最好。

此实施方案还包括将掺杂气体排出炉子。在排气时，炉子区域 2 的温度提高到至少 1400℃，至少 1420℃更好，至少 1450℃最好。排气时炉内气氛包含氦气和 CO。往炉内通入氦气的流量至少为 19.0slpm， 至少 19.5slpm 更好，至少 19.76slpm 最好。往炉内通入 CO 的流量至少为 0.020slpm，至少 0.024slpm 更好。掺杂气氛的排气时间至少 10 分钟，至少 20 分钟更好，至少 30 分钟最好。

下一步，将预制棒移动到炉子的区域 2 进行预制棒的烧结，移动速度至少 4mm/分钟。移动速度可高达 12 mm/分钟，更好是 8 mm/分钟。炉子区域 2 的温度保持在至少 1400℃，至少 1420℃更好，至少 1440℃最好。预制棒烧结的时间至少为 120 分钟，至少 150 分钟更好，至少 170 分钟最好。烧结阶段往炉内通入氦气和 CO。往炉内通入氦气的流量至少为 19.0slpm，至少 19.5slpm 更好，至少 19.76slpm 最好。往炉内通入 CO 的流量至少为 0.020slpm，至少 0.024slpm 更好。

旦预制棒完全移入炉子的区域 2 中后，烧结步骤即告结束，预制棒在炉子区域 2 氦气气氛中保持的时间要少于 5 分钟，少于 3 分钟更好，少于 2 分钟还要好，少于 1 分钟最好。在这个步骤中，结炉子中通入氦气的流量为 20slpm 较好。

本发明的一个具体实施方案有个结束在结束步骤。在结束阶段，炉子区域 2 的温度降低到低于 1400℃，低于 1390℃更好，低于 1380℃最好。在结束步骤，炉子内气氛还会有氩气较好。往炉内通入氩气的流量大于 10slpm， 大于 15slpm 更好，大于 20slpm 最好。所得光纤的衰减谱显示在波长 1565nm 到 1595nm 范围内,衰减偏移不大于 0.012dB/km。偏移不大于 0.006dB/km 更好，不大于 0.003dB/km 还要好，偏移为零最好。波长范围为 1570nm 到 1590nm 较好，1575nm 到 1585nm 最好。

产物光纤的衰减谱，在波长 1400nm 到 1470nm 范围内,衰减偏移不大于 0.012dB/km，不大于 0.006dB/km 更好，不大于 0.003dB/km 还要好，偏移为零最好。波长范围为 1410nm 到 1460nm 较好，1420nm 到 1450nm 最好。

产物光纤的衰减谱，在波长 1520nm 到 1560nm 范围内,衰减偏移不大于 0.010dB/km，不大于 0.006dB/km 更好，不大于 0.003dB/km 还要好，为零最好。波长范围为 1530nm 到 1555nm 较好，1540nm 到 1550nm 最好。

产物光纤的衰减谱显示在波长 1595nm 到 1625nm 范围内,衰减偏移不大于 0.012dB/km，不大于 0.006dB/km 更好，不大于 0.003dB/km 还要好，为零最好。波长范围为衰减 1600nm 到 1620nm 较好，1605nm 到 1615nm 最好。

拉出光纤的谱不出现至少一个前述吸收峰(名义波长在约 1440nm，1543nm，1583nm，1610nm)，不出现至少两个前述吸收峰更好，不出现任意一个前述吸收峰最好。

最大偏移也可以用均方根(RMS)来表示。RMS 可以用以下方程来计算：

$$RMS = ((1/n)\sum_{\lambda_l}^{\lambda n}(attn_i)^2)^{\frac{1}{2}}$$

式中“n”是给定波长范围中的间隔数，“λn”是波长的上限，“λ1”是波长的下限，“$attn_i$”是光纤在任一给定长的衰减，“i”在“n”和“1”之间。例如在 1583 出现的一个吸收峰，波长范围可为 1565nm 到 1595nm。RSM 不大于 0.0090 较好，不大于 0.0088 更好，不大于 0.0086 最好。

前述的各个方法可以用于制造光纤的整个工艺过程中。例如，上述方法可以用于生产有效面积大的光纤和色散操纵的(managed)光纤。色散操纵的光纤有至少一个区域包含能使折射率下降的掺杂剂，这个区域的最大Δ%在-0.35%或更小，在-0.38%或更小就更好，在-0.40%或更小还要好，在-0.42%或更小最好。关于色散操纵的光纤的进一步描述可以参阅下列美国专利申请，其内容参考结合于此：提交于 2000 年 5 月 31 日的 60/208342；提交于 2000 年 5 月 31 日的 60/217967；提交于 2000 年 3 月 30 日的 60/193080。

在温度不高于 1000℃的处理

方法包括将悬挂于炉 30 内的预制棒 12 加热，温度低于 1000℃。烟炱预制棒 12 的加热温度低于 800℃更好， 25℃到 600℃还要好，不大于 400℃最好。

如图 1 所示，往炉 30 中通入还原剂气体。还原剂沿箭头 32 的方面流入与

预制棒 12 接触。还原剂是一种能与其分子式为 MxOy 的氧化物反应的化合物，式中“M”是至少一种选自下列的组分：元素周期表中原子序号是 21-30，39-48，57-79，89-107 的元素和它们的混合物。“O”是氧，“x”和“y”是大于 0 的整数。更好的是，M”是至少一种选自下列的组分：：Zr、Ni、Fe、Ti、V、Cr、Mn、Co、Cu、Zn 的元素或其混合物。

一种优选的还原剂是 CO。更好是该还原剂能与 MxOy 化合物反应生成至少含一种羰基(-CO)的产物。例如，预制棒 12 含有氧化镍，该氧化镍会与还原剂 CO 反应，生成 $Ni(CO)_4$。更好的是，作为反应产物的羰基化合物在常压下，在低于 200℃温度下就能挥发。一种可替换使用的还原剂是 SO_2。除了还原剂外，还将一种惰性气体例如氦气、氮气、氩气或它们的混合物与还原剂同时通入炉 30。本发明不限于所列的惰性气体。预制棒 12 与还原剂接触的时间较好为 1 小时到 4 小时。

烟炱预制棒 12 主要包含硅酸盐，较好含有选自碱金属氧化物，碱土金属氧化物，氧化铝，氧化锑的至少一种组分及其混合物。更好的是，预制棒 12 包含选自下列的元素的至少一种元素的氧化物：Sb、Al、B、Ga、In、Ti、Ge、Sn、Pb、P、As、Bi、Te、Se 及其混合物。预制棒 12 也可以从用于玻璃熔制的烟炱批料形成。合适的烟炱批料例如包含硅，铝和碱金属的氧化物以及至少一种上面提到的其他氧化物。

也可以是预制棒 12 与还原剂气体接触之后，进行氟掺杂。将预制棒 12 加热到掺杂温度 1000℃－1600℃进行氟掺杂。预制棒 12 加热到合适的掺杂温度后，就与掺杂气体接触。掺杂气体包括至少一种选自下列的组分：以下的含氟气体：CF_4、SiF_6、C_2F_6、SF_6、F_2、C_3F_8、NF_3、ClF_3，氟氯碳化合物及其混合物。预制棒 12 与掺杂气体接触的时间为 1 小时到 6 小时。

预制棒 12 然后加热到 1200℃到 1600℃的烧结温度，被烧结成玻璃。对于氟掺杂的预制棒，预制棒可以在氟掺杂的同时或以后进行烧结。预制棒维持在烧结温度的时间约 1 小时到 6 小时，约 4 小时到 6 小时更好。在烧结过程中，预制棒是在一种惰性气体中。惰性气体可以由 He、Ar、N_2 及其混合物组成。为了形成如图 4 和 5 所示的管状预制棒，如前所述，孔 18 不封闭。

如图 4 和 5 所示，烧结的预制棒有一个纵向长度 L，沿着这个纵向长度切割预制棒 12 形成纵向切口 25。在一个优选的实施方案中，预制棒 12 只有一个纵向切口 25 使玻璃成为一片，其截面类似一个紧紧闭合的“C”形状。将预制

棒 12 切割，然后展平之。

在一个可用的实施方案中，将预制棒 12 至少沿着纵向切割两次，切成分开的至少两片切出的切口较好沿着预制棒 12 的圆周间距相等。当预制棒 12 的内圆周是光掩膜所要求的宽度的 2 倍、3 倍或 4 倍时,预制棒 12 就二等分,三等分和四等分切割之纵面。当预制棒 12 的内圆周显著大于所要求光掩膜毛坯的宽度时，优选将其切割成几部分。

如图 6 所示，将预制棒 12 的 C-形部分 23 通过悬挂，伸展，悬垂将其展平成为平的光掩膜毛坯，类似于将带有单个切口 25 的预制棒 12 的展平。作为一个替代的办法，一半预制棒，可直接悬垂于炉子中。类似地，可将预制棒 12 的三分之一和四分之一部分直接悬垂于炉子 31 中。为了有利于展平，预制棒的这些部分优选置于向上弯曲的位置。

在切割和展平之前，固结化的玻璃预制棒 12 应具有要求的内径和壁厚。这些内径和壁厚通过对其切削加压例如取芯钻孔来提供。

展平固结化预制棒 12 的部分 23 包括加热此部分 23，对加热的部分 23 上作用一个变形力。如图 4 所示，对部分 23 展平优选的步骤包括：将部分 23 悬挂于玻璃一个加热处理炉 31 中，在部分 23 上作用一个向下的力，例如附加一个牵引的重物。为对部分 23 提供支撑，用一个悬挂支架将其从接近炉子 31 顶部的位置悬挂起来。悬挂支架 51 包括铂丝挂接于部分 23 靠近切口 25 的地方。铂丝可以挂接在部分 23 所钻的小孔中，铂丝穿过这两个小孔。支架 51 和铂丝可以直接或间接悬挂于炉子 31 的顶部。

可以对部分 23 施加向下的展平作用力，通过类似地悬挂铂丝和重物，最好是二氧化硅重物，以用力施加在预制棒 21 的部分 23 的切口对面的一边。施加在部分 23 上的展平作用力 53 有助于拉直加热的部分 23。炉子 31 要加热到至少 1480℃，施加作用力的重物 53 才能对部分 23 起展平作用。要通过悬挂和伸展达到拉直和展平的目的，部分 23 在炉子 31 内合适的加热温度范围是 1480℃到 1580℃，最好低于 1600℃，例如 1500℃左右。

除了悬挂重物外，还可以加热部分 23 到一悬垂温度并施加一个变形作用力于加热的部分 23 上，达到进一步对部分 23 展平的目的。通过如图 4 所示地悬挂重物而将有切口的部分 23 拉直以后可以如图 5 所示，在玻璃处理炉 31 内通过悬垂进一步展平之。一个较好的步骤，是将炉子 31 加热到足够高的温度，使得部分 23 的切口的抬高的未受支撑部分的重量产生足够的变形力，使得管

子切口悬垂展开变成一个展平的玻璃件。

炉子 31 加热到足够高的软化温度使得有切口的部分 23 悬垂，温度保持低于流动温度，以免在部分 23 展平的同时，发生玻璃的流动和变薄。悬垂温度的范围在 1700℃到 1800℃，更好是在 1720℃到 1760℃，最好在 1730℃。为了达到展平，除了通过施加变形力于部分 23 上，例如悬挂和/或悬垂，另一种变形力即压力也可以施加在炉子中加热的部分 23 上。

除了部分本身的重力，施加压力作用于部分 23 时，可以使用较低的变形温度。压力作用于管子上时，所需处理温度在 1550 到 1560℃，用一块展平的平板旋压部件作用于部分 23。最好在部分 23 的受压表面上覆盖上一层铂箔来分隔玻璃预成型品。一个替代的展平的平板施压部件用的是高纯度致密石墨。高纯度致密石墨部件在本发明中也用作有益的调节器和炉子表面。

除了对部分 23 展平外，对部分 23 在无氢的加热环境中加热，可以保证玻璃不受氢气的污染，而且让进入玻璃中的 H_2 分子逸出排除掉。结果在光掩膜毛坯中没有可察觉数量的氢。

加热部分 23 就是加热部分 23 到玻璃的变形软化温度，此时玻璃的粘度降低，以致施加的变形力能使玻璃管变形。

关于由一个固结化预成形品制成光掩膜基质工艺的其他描述可以参阅下列美国专利申请，它们均参考结合于此：提交于 1999 年 2 月 12 日 60/119，805 的；提交于 1999 年 3 月 12 日的 60/123，861；提交于 1999 年 5 月 21 日的 60/135，270；提交于 1999 年 10 月 12 日的 60/159，076；提交于 1999 年 9 月 16 日的 09/397，577；提交于 1999 年 9 月 16 日的 09/397，573；提交于 1999 年 9 月 16 日的 09/397，572；

本发明的上述方法可以用在制造无氯光掩膜的工艺中。无氯光掩膜具有能传输至少 90%波长为 157nm 的光的特点，更好能传输 100%。

实施例

用以下的一些实施例对本发明作进一步说明。

实施例 1

预制棒组件由石英管和石英舟组成，在石英管内装满着 Iota-6 石英砂(购自 UNIMIN of New Canaan，CN)和平均粒度小于 10 微米的 γ-Al_2O_3 烟炱(购自 Alfa Aesar of Ward Hill，MA)，将此预制棒组件在水平管炉中 200℃加热 4 小时。

在加热过程中，预制棒与 CO 还原剂气流接触。CO 气体以 1L/min 的流量连续充入舟皿的一端。CO 气体纯度 99.7%，购自 Murray Hill，NJ 的 BOC 气体公司。在用 CO 处理之前和处理之后，γ-Al_2O_3 中过渡金属元素含量加以测定。过渡金属元素含量是采用 Shiva Technologies of Syracuse，NY 生产的电感偶合等离子体质谱仪(ICP-MS)分析的。分析结果见表 1-1。

表 1.1

元素	CO 处理前含量(ppm)	CO 处理后含量(ppm)
Ti	10.0	1.0
V	1.4	<0.05
Cr	1.5	<1.0
Mn	1.6	<0.05
Fe	60.0	<2.0
CO	0.2	<0.05
Zn	2.0	1.0

CO 处理以后每一种元素的含量至少减少了三分之一。

实施例 2

为制备光纤，测定用还原剂处理预制棒的效果。将两根购自 Corning Incorporated of Corning，NY 用来制造 Submarine LEAF 光纤的预制棒，在含氯气氛中处理后，在烧结过程中用 CO 处理 2 小时。在这个还原气氛中 CO 的浓度是变化的。一根预制棒在 CO 浓度为 300ppm 的气氛中处理，另一根预制棒在 CO 浓度为 600ppm 的气氛中处理。预制棒被拉成 Submarine LEAF 光纤。如图 8 所示，一种是 90g 的低张力情况下，另一种是 180g 的高张力情况下，以两种不同的拉丝速度拉成光纤样品。按照一定拉丝速度拉制而成的每一根长 2 千米的光纤样品在 1550nm 波长下，测定其衰减。将长 2 千米的光纤置于一个小环境室内加热到 200℃并保温 20 小时。使用的这个室是 Yamato DKN600(购自 VWR of West Chester，PA)。测量衰减的变化。也测量了一根对照光纤。对照光纤和试验光纤的差异在于，用来拉出对照光纤的预制棒，是用 Cl_2 处理而不是用 CO 处理的。每一根样品的衰减在 PK-8 Spectral Attenuation Bench(购自 Photon Kinetics of Beavarton ，OR)上按照 PK-8 的操作程序进行测量。

实验结果列于图 8。由图可见，用还原剂处理光纤减少了引起的衰减。最明显的是光纤拉丝的条件是至少 10m/s 的速度和低张力为佳。根据本发明所制造的光纤显示大大减少引起的衰减。

实施例 3

测定用前述的还原剂处理氟掺杂的预制棒的效果。三根预制棒在 1000℃用一种含氯化合物处理。随后炉子的温度以 4℃/min 的速度程序升温到 1450℃。每根预制棒在含氟气氛中处理 1 小时，见表 3-1。由表 3-1 可见，对试验光纤，氟掺杂气氛中还包含 CO。预制棒被拉制成一根带有环状氟掺杂区域的芯轴阶跃折射率单模光纤。光纤样品以相同的速度和张力拉制而成。每根 2 千米长的光纤样品在 1550nm 波长的衰减过程，在 PK-2500 Spectral Attenuation Bench(购自 Photon Kinetics of Beavarton ，OR)上按照 PK-2500 的操作程序测量。光纤样品被放置在 200℃的温度 20 小时。测出衰减的变化。对照光纤也按照这个方式测试。对照光纤和试验光纤的差异在于，对照光纤用 Cl_2 干燥，然后用 CF_4 代替上述本发明用的还原剂和含氟化合物进行处理。

表 3-1

处理环境	在 1550nm 引起的衰减 (dB/km)
1% CF_4(对照)，用预先干燥的 Cl_2 处理	1.22
1% CF_4+1%CO，用预先干燥的 $GeCl_4$ 处理	0.00
1% CF_4+1%CO，用预先干燥的 Cl_2 处理	0.05

用本发明所述的还原剂制造的光纤使衰减降低到最小乃至为零。与此相对照的是，对照光纤大大增加了衰减。

实施例 4

为了提高抵抗环境中氢气的性能，进一步检查在烧结过程中用 CO 处理预制棒的效果。两根预制棒在一个含氦气和高达 4 重量% Cl_2 的气氛中干燥，干燥温度为 1000℃到 1150℃，干燥时间约 4 小时。将一根预制棒在至少含 200ppm CO 的氦气中，在 1100℃到 1600℃的温度进行烧结。另一根预制棒则在惰性中烧结。这两根预制棒都被拉制成 SMF-28™ 光纤，可以从 Corning，Incorporated

获得。

每一根 2 千米长的光纤样品在室温常压条件下，放置于含 1%氢气的环境中 144 小时。测量了光纤在置于氢气环境之前的衰减，而在置于氢气 144 小时的过程后达到最大衰减。衰减是在 Photon Kinetics PK-6 上按照 FOTP 61 的操作程序测量的。

用来拉制光纤的预制棒在卤化物干燥步骤之后，用 CO 处理能减少氢气引起衰减的敏感性，且与对照光纤(其预制棒烧结时处理的气氛不含 CO)相比，在所有光纤拉制张力下衰减变化小得多，如图 9 所示。

实施例 5

在本实施例中试验了用还原剂处理氟掺杂预制棒的效果。每一根预制棒有一个锗掺杂的芯轴区域，一个与锗掺杂芯轴邻近的氟掺杂区域，被至少该氟掺杂区域与芯轴分隔的一个锗环。氟掺杂区域围成凹陷的沟状使得预制棒在拉制成单模光纤时，氟掺杂区域的相对折射百分率为-5%或更小。

在固结化之前，一根预制棒在 1000℃下用 CO 处理。第二根预制棒在 1125℃下用含 CO 和 Cl_2 的气体处理；第三根预制棒用 Cl_2 处理。每一根预制棒以最小 10m/s 的速度拉制成单模光纤。

按照一定拉丝速度拉制成的每一根长 2 千米的光纤样品在 1550nm 波长测定其衰减。长 2 千米的该光纤在一小环境室加热到 200℃并保温 20 小时。该环境室是 Yamato DKN600(购自 VWR of West Chester，PA)。衰减的变化测量之。对照光纤也进行测试。对照光纤和测试光纤的差异在于，拉成对照光纤的预制棒是用 Cl_2 处理而不是用 CO 处理的。每一根样品的衰减在 PK-8 Spectral Attenuation Bench(购自 Photon Kinetics of Beavarton ，OR)上按照 PK-8 的操作程序测量。

实验结果示于图 10。由图可见，用还原剂处理光纤大大减少了引起的衰减。只用 Cl_2 处理或同时用 Cl_2 和还原剂处理的光纤展示了更高的引起的衰减。用 Cl_2 处理的预制棒拉制的光纤，随着光纤拉制速度的增加，光纤中引起的衰减也增加。根据本发明制造的光纤，其引起的衰减大大减少。

实施例 6

对预制棒用 CO 处理来消除前述吸收峰的效果进行了试验，所用的预制棒

是用来生产色散操纵的光纤如 Vascule™ 光纤的，该预制棒从 Coning Incorporated of Corning，NY 得到。测试了四根预制棒。除了以下另行说明外，每一根预制棒的所有处理步骤都是相同的。对照预制棒的制备工艺条件如下：

1. 对照预制棒在在 1150℃，含氯和含氦气氛中处理 90 分钟，氯气流入炉内的流量是 0.825slpm，氦气流入炉内的流量是 20slpm。

2. 当炉的温度在 30 分钟内从 1150℃升到 1225℃的同时，将对照预制棒与氦这种惰性气氛接触。

3. 将对照预制棒在温度 1225℃，在含 15%CF_4的氦气气氛中掺杂 120 分钟，CF_4和氦气通入炉子的流量分别是 3slpm(CF_4)和 17slpm(He)。

4. 将对照预制棒在 1490℃烧结。将额外的烟炱沉积在烧结的预制棒上。烟炱包覆的预制棒进行烧结，拉制成光纤，拉制时使用 200g 张力和 9 米/秒的速度。

除了对照预制棒外，还制备三个试验预制棒。试验预制棒的不同在于，在制备预制棒过程中使用 CO。在每一步骤中 CO 的使用浓度都恒定为 1200ppm。CO 使用的不同在于：1 号预制棒制备时在升温和掺杂阶段炉中有 CO；而 2 号预制棒在升温，掺杂和烧结阶段炉中有 CO；至于最后一种即 3 号预制棒在炉升温，掺杂和掺杂后的气体去除阶段使用 CO。每一根试验棒在干燥，升温和掺杂阶段的恒定条件如下：

1. 试验预制棒在在 1150℃，含氯和含氦的气氛中处理 90 分钟，氯气流入炉内的流量是 1slpm，氦气流入炉内的流量是 40slpm。

2. 当炉的温度在 30 分钟内从 1150℃升到 1225℃的同时，使试验预制棒与含氦和 CO_2的惰性气氛接触。

3. 试验预制棒在温度为 1225℃，在含 15%CF_4和氦气的气氛中掺杂 120 分钟，CF_4和氦气通入炉内的流量分别是 3slpm(CF_4)和 17slpm(He)。

4. 试验预制棒在 1490℃进行烧结。将额外的烟炱沉积在烧结的预制棒上。烟炱包覆的预制棒被进行烧结，拉制成光纤，拉制时使用 200g 张力和 9 米/秒的速度。

四支预制棒都分别拉制成光纤。在波长为 1420nm 到 1620nm 范围，每一根光纤都测出其衰减谱，示于图 13 中的 130。光纤在 Photon Kinetics(PK) 平台衰减测量仪上测定。合适的装置是 Model 2500 光纤分析系统，来自于 GN Nettest of Hopkinton，MA。这种模型仪器的使用指南参考结合于此。在该指南中介绍

了使用 Model 2500 测试预制棒衰减的方法。在本实施例中使用的步阶尺寸是1nm。测试的每一根光纤样品的长度约为 2 千米，样品呈松散的绕卷形式。

如图 13 所示，对照光纤在 1440nm，1543 nm，1580 nm 和 1610 nm 都出现了前述的吸收峰，见图中的线 132。对照光纤每一个吸收峰都大于 0.012Db/km。而每一个试验光纤都没有出现任何一个能测出的前述的吸收峰，见图中的线 134，136 和 138。

在不偏离本发明的精神和范围的情况下，各种变化和改进对本领域的普通技术人员是显而易见的。因此只要这种变化和改进在所附权利要求书及其等同内容的范围内，本发明就包括这些变化和改进。

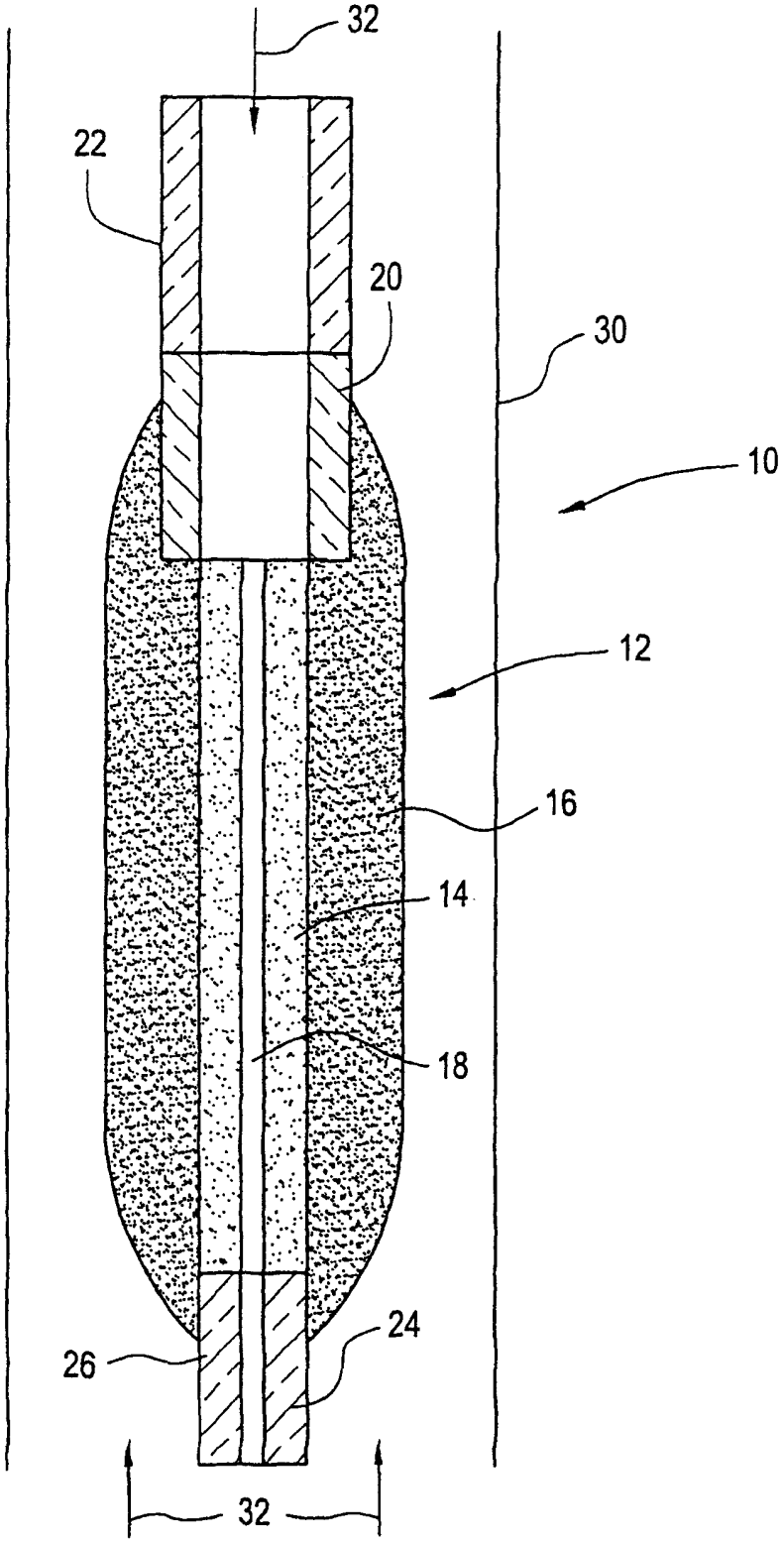


图 1

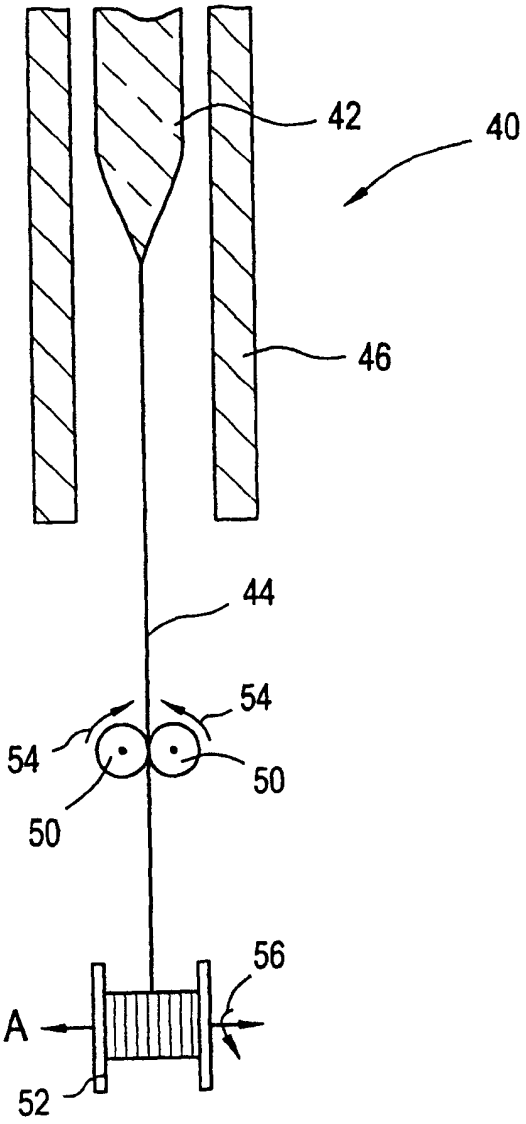


图 2

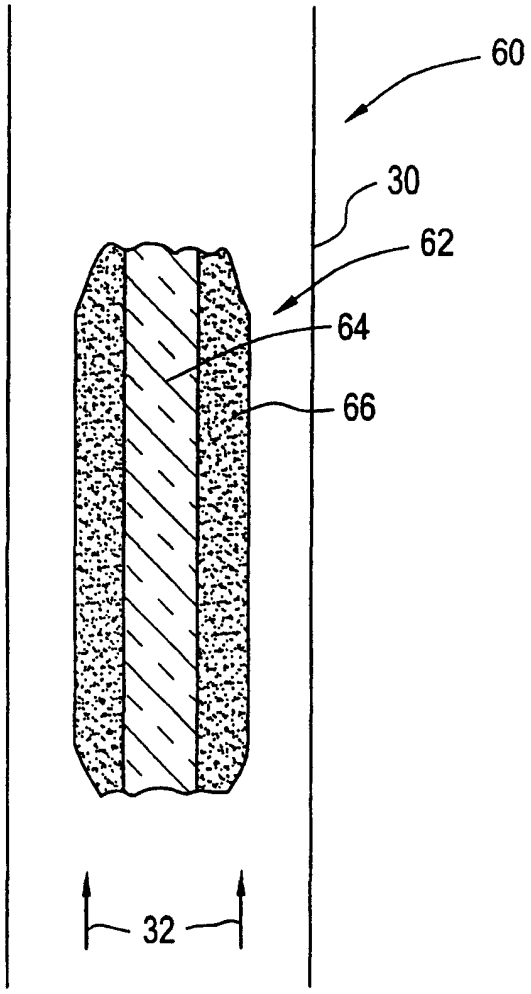


图 3

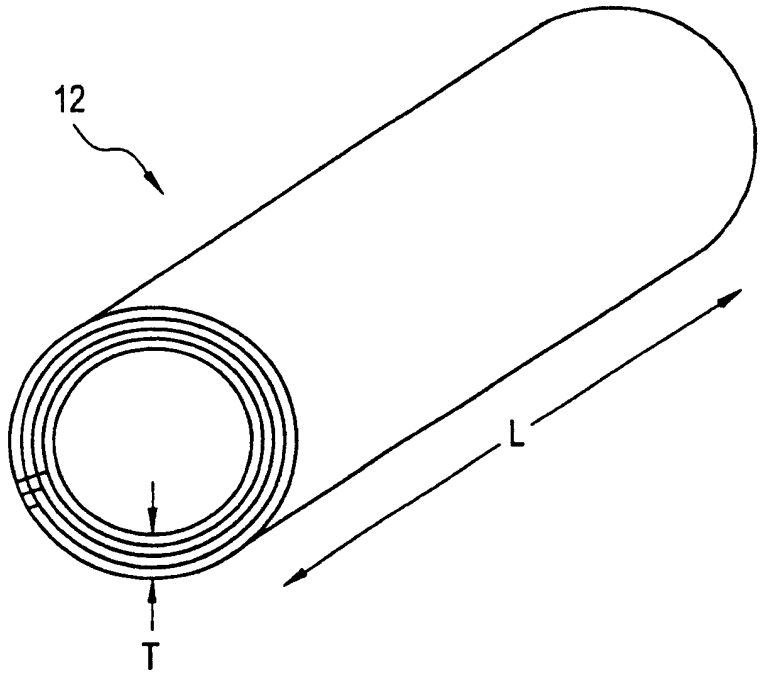


图 4

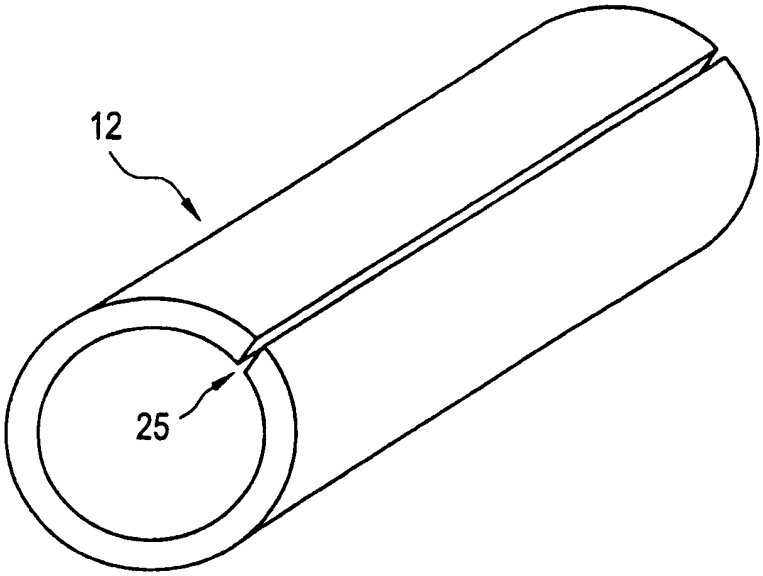


图 5

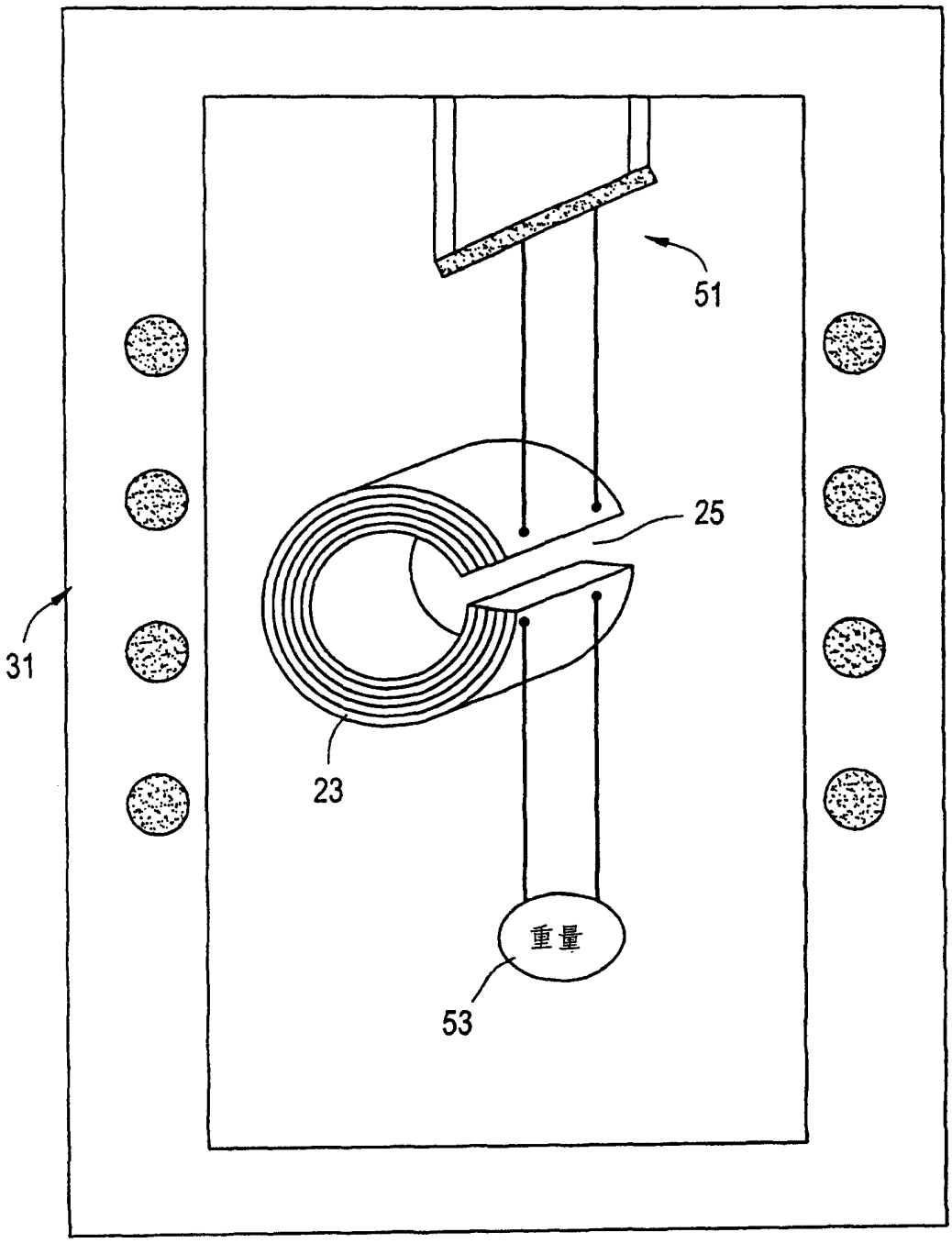


图 6

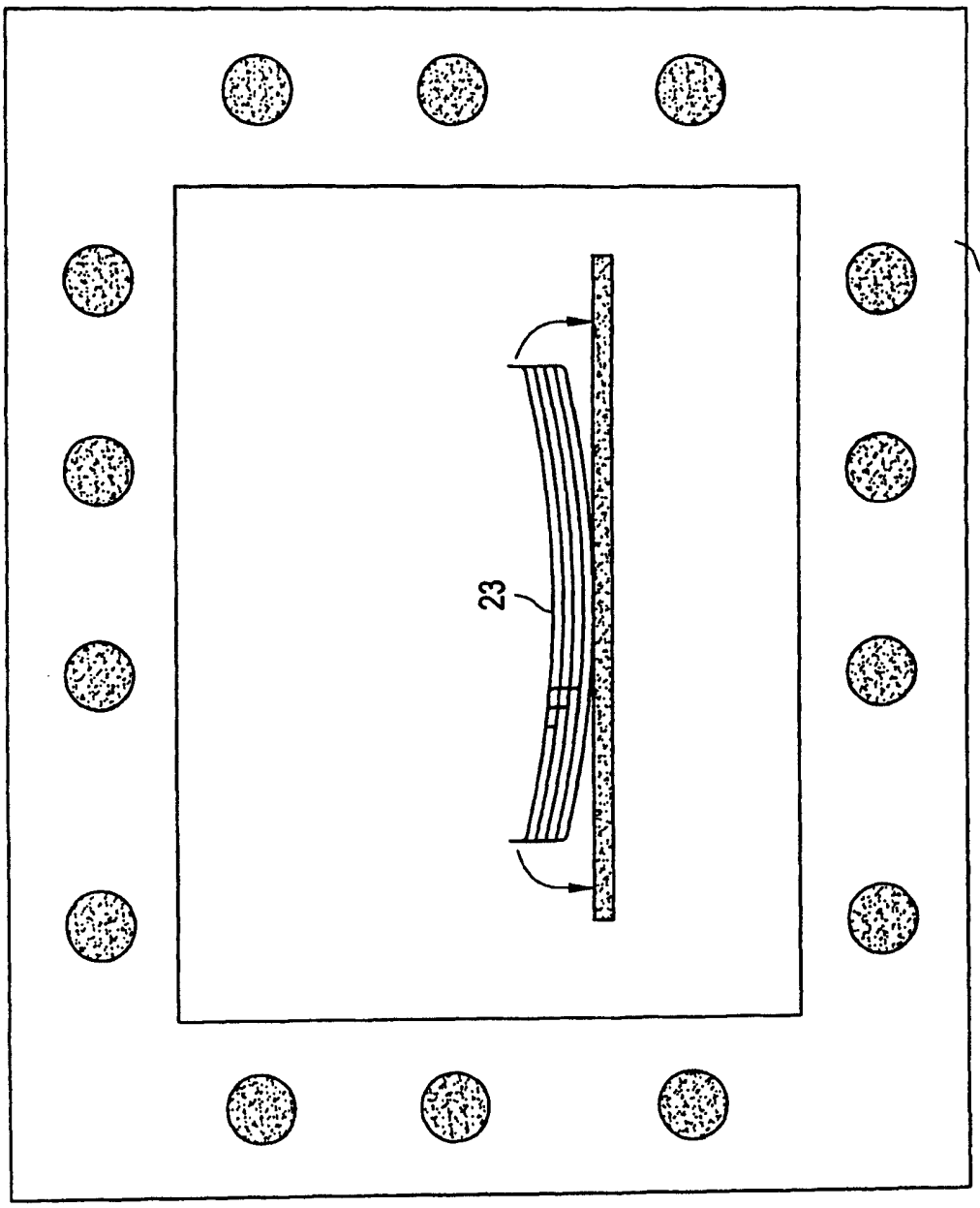


图 7

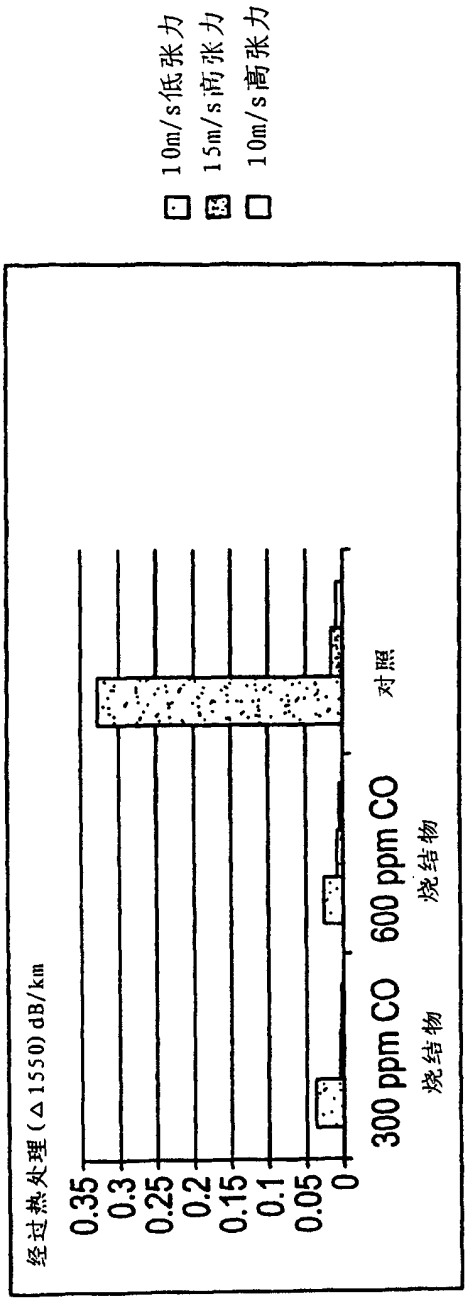

10m/s低张力
15m/s高张力
10m/s高张力
经过热处理(Δ1550)dB/km
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
300 ppm CO
600 ppm CO
对照
烧结物
烧结物

图 8

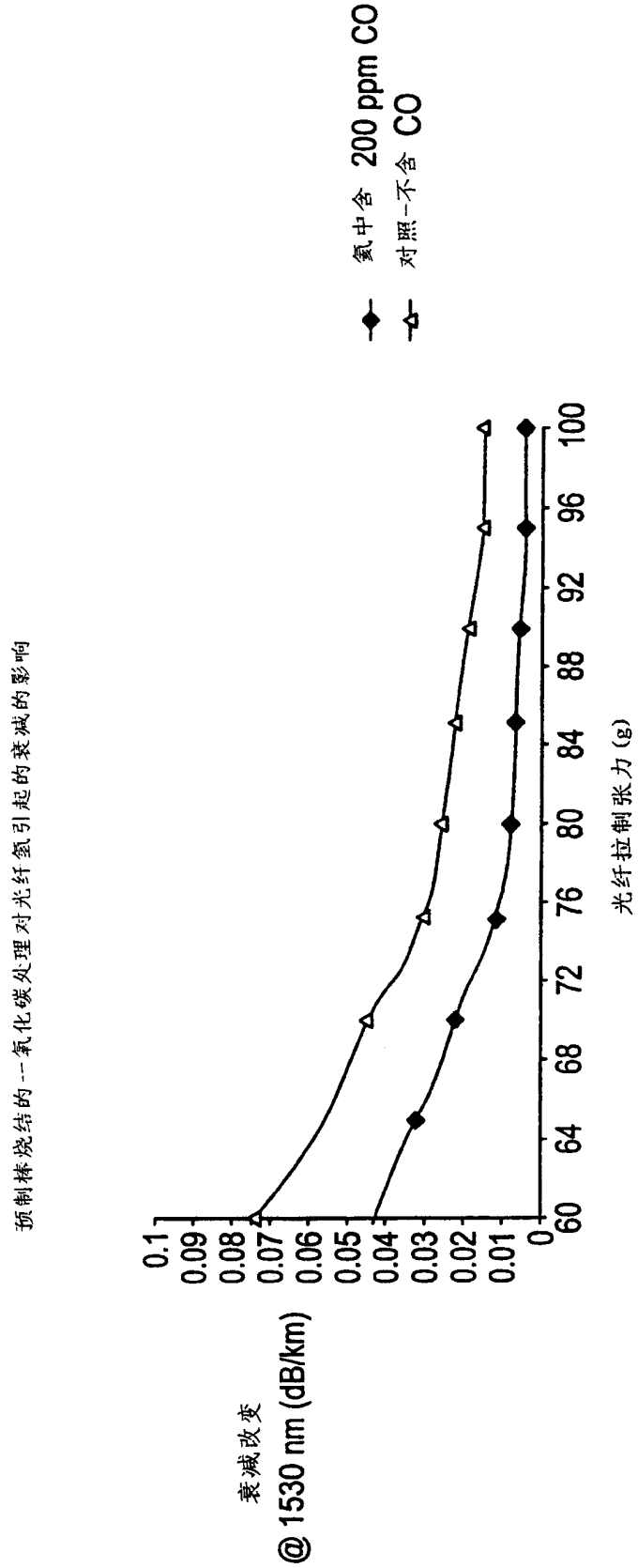

预制棒烧结的--氧化碳处理对光纤氢引起的衰减的影响
氦中含 200 ppm CO
对照-不含 CO
衰减改变
@1530 nm (dB/km)
0.1
0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0
60
64
68
72
76
80
84
88
92
96
100
光纤拉制张力(g)

图 9

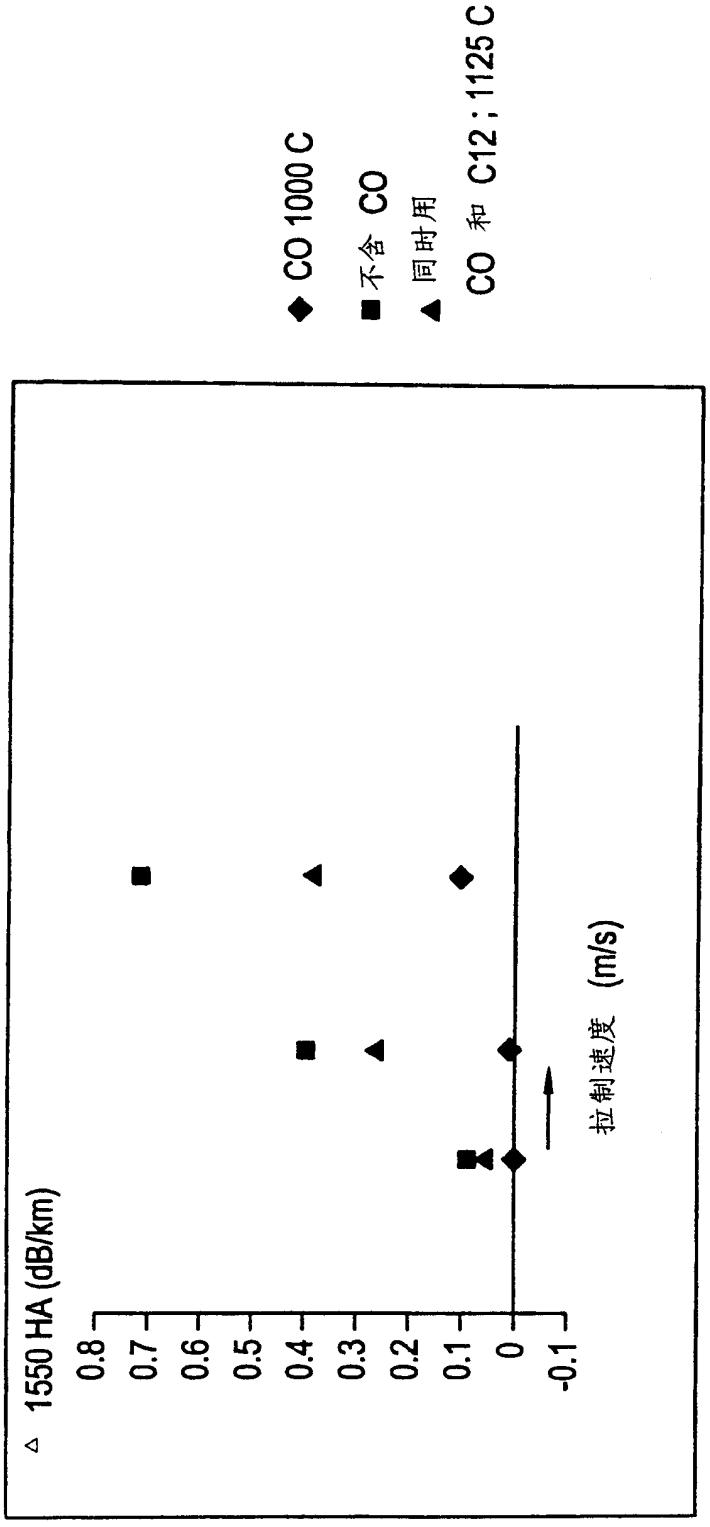

◆ CO 1000 C
■ 不含 CO
▲ 同时用
CO 和 C12；1125 C
△ 1550 HA (dB/km)
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
-0.1
拉制速度 (m/s)

图 10

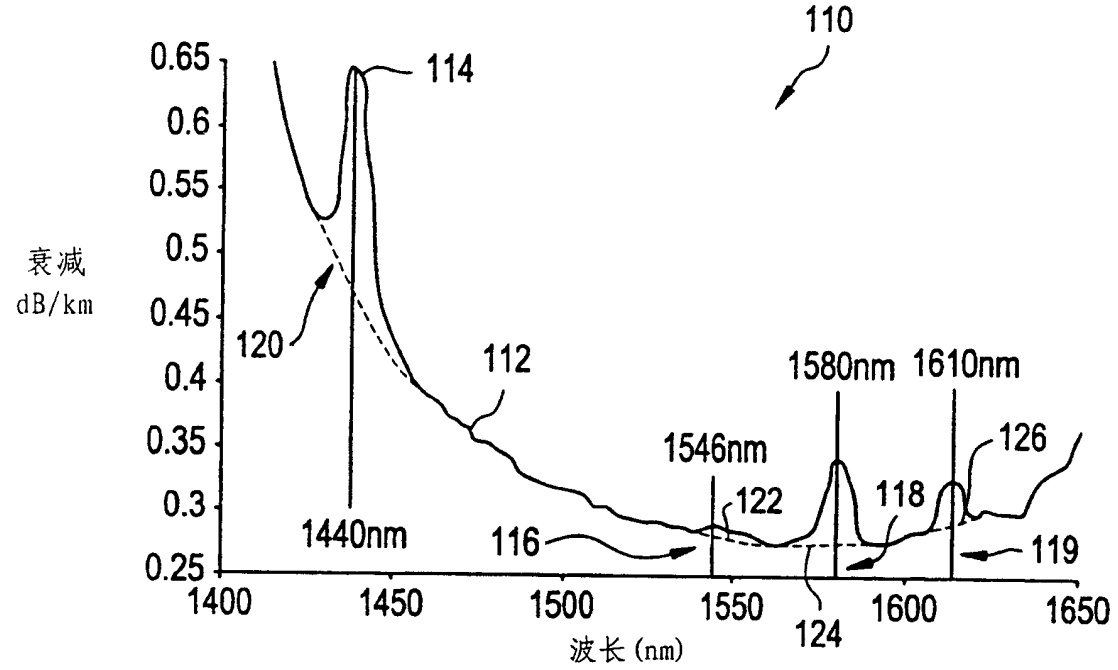
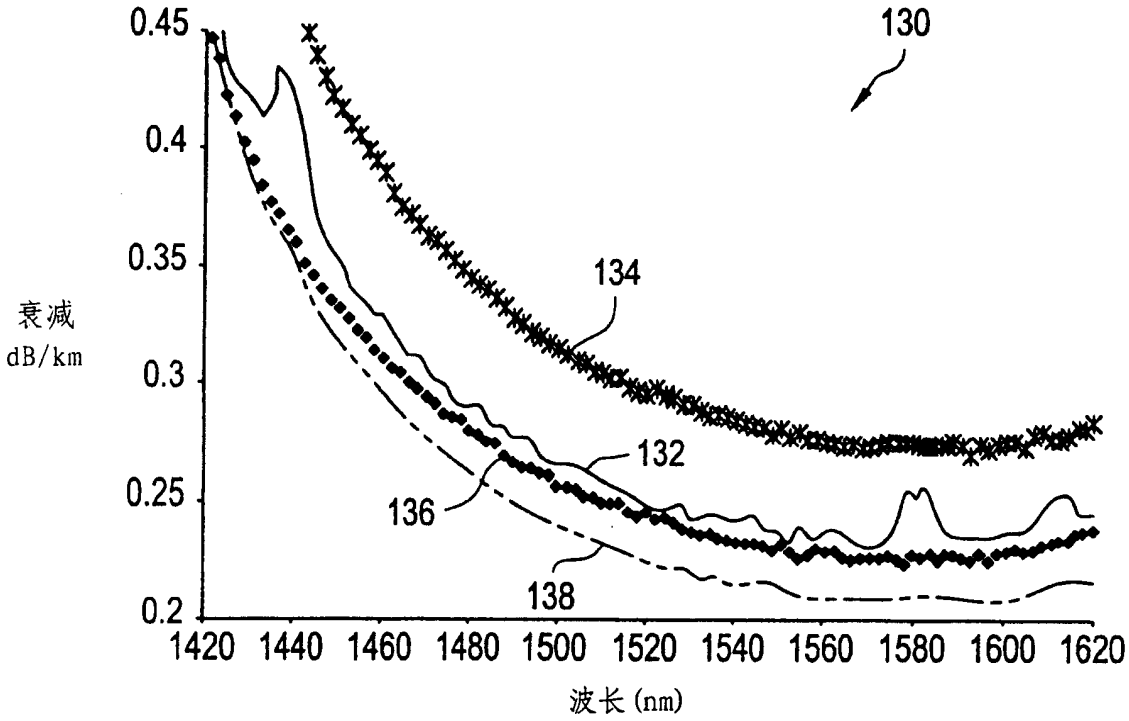


图 11



◆ 在升温、掺杂和除气阶段 1200ppm CO
——在升温、掺杂和烧结阶段 1200ppm CO
—✱— 在升温和掺杂阶段 1200ppm CO
—— 对照，不用 CO

图 13

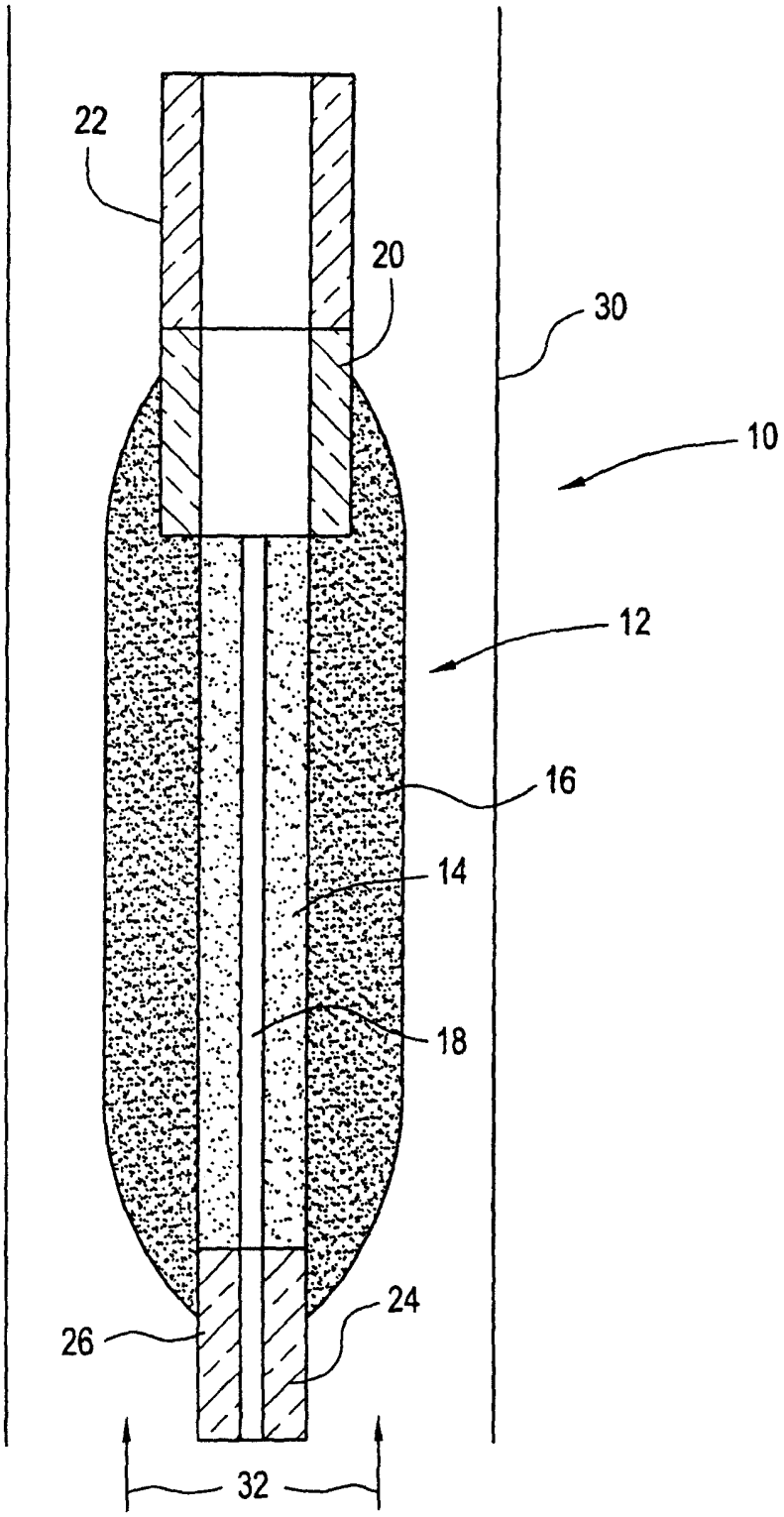


图 12

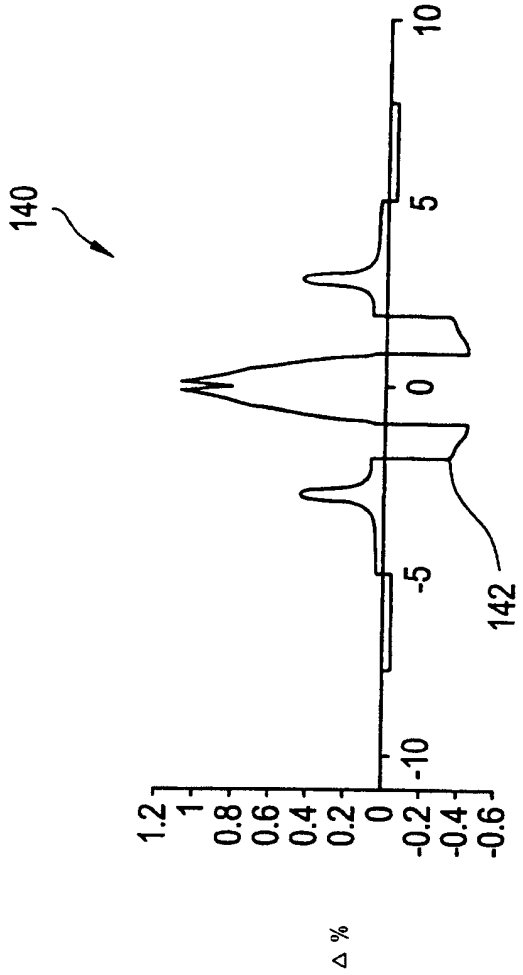


图 14