



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105358496 B

(45)授权公告日 2018.05.01

(21)申请号 201480037856.4

(22)申请日 2014.06.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105358496 A

(43)申请公布日 2016.02.24

(30)优先权数据

2011075 2013.07.01 NL

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.12.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/NL2014/050357 2014.06.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/002530 EN 2015.01.08

(73)专利权人 德拉克通信科技公司

地址 荷兰阿姆斯特丹

(72)发明人 I·米莉瑟维克 J·A·哈特苏克

M·J·N·范·斯特劳伦

G·克拉比希斯

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

C03B 37/08(2006.01)

(56)对比文件

US 2009126408 A1,2009.05.21,

CN 1771205 A,2006.05.10,

CN 102076623 A,2011.05.25,

US 4314833 ,1982.02.09,

US 2002002949 A1,2002.01.10,

审查员 张月

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

伴有基管除去的等离子体沉积工艺

(57)摘要

本发明涉及将基管从所述基管内部的沉积层除去的方法。换言之,本发明涉及通过内部等离子体沉积工艺制造光纤用初级预制品的前体的方法,所述方法包括以下步骤:提供中空基管;通过电磁辐射在所述中空基管内部产生具有第一反应条件的第一等离子体反应区,用于在所述中空基管的内表面上进行非玻璃化氧化硅层的沉积;并随后通过电磁辐射在所述中空基管的内部产生具有第二反应条件的第二等离子体反应区,用于在此前步骤中沉积的非玻璃化氧化硅层上进行玻璃化氧化硅层的沉积;并将所述中空基管从玻璃化氧化硅层和非玻璃化氧化硅层除去,以获得沉积管。

1. 一种通过内部等离子体沉积工艺制造光纤用初级预制品的前体的方法,所述方法包括以下步骤:

i) 提供中空基管;

ii) 通过电磁辐射在所述中空基管的内部产生具有第一反应条件的第一等离子体反应区,用于在所述中空基管的内表面上进行非玻璃化氧化硅层的沉积;

iii) 通过电磁辐射在所述中空基管的内部产生具有第二反应条件的第二等离子体反应区,用于在步骤ii)中沉积的所述非玻璃化氧化硅层上进行玻璃化氧化硅层的沉积;

iv) 将所述中空基管从步骤iii)中沉积的所述玻璃化氧化硅层和步骤ii)中沉积的所述非玻璃化氧化硅层除去,以获得沉积管。

2. 根据权利要求1所述的方法,其包括在步骤iv)后进行的额外的步骤v),步骤v)为:使步骤iv)中获得的沉积管受到收缩处理,以形成初级预制品。

3. 根据权利要求1所述的方法,其包括在步骤iv)后进行的额外的步骤,所述步骤为:在步骤iv)的所述沉积管外部设置额外量的玻璃。

4. 根据权利要求2所述的方法,其包括在步骤v)后进行的额外的步骤vi),所述步骤vi)为:在步骤v)的沉积的初级预制品外部设置额外量的玻璃。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤iv)期间,所述中空基管被机械地除去。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一反应条件包括高于30毫巴的压力。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一反应条件包括低于1000毫巴的压力。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二反应条件包括1至25毫巴的压力。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中作为步骤i)中提供的所述中空基管,使用非石英基管。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤ii)中,沉积1至500层的非玻璃化氧化硅层。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述非玻璃化氧化硅层各自独立地具有1至5微米的厚度。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中沉积的所述非玻璃化氧化硅层总共具有1至1000微米的厚度。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述初级预制品的前体为基管。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述初级预制品的前体用作通过内部等离子体沉积工艺制造初级预制品用的基管。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中使用的所述电磁辐射为微波。

16. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一反应条件包括高于60毫巴的压力。

17. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一反应条件包括低于200毫巴的压力。

18. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二反应条件包括5至20毫巴的压力。

19. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二反应条件包括10至15毫巴的压力。

20. 根据权利要求1所述的方法,其中作为步骤i)中提供的所述中空基管,使用氧化铝基管。

21. 根据权利要求1所述的方法,其中所述非玻璃化氧化硅层各自独立地具有2至3微米的厚度。

22. 一种通过内部等离子体沉积工艺制造光纤用初级预制品的前体的方法, 所述方法包括以下步骤:

i) 提供中空基管;

ii) 通过电磁辐射在所述中空基管的内部产生具有第一反应条件的第一等离子体反应区, 用于在所述中空基管的内表面上进行非玻璃化氧化硅层的沉积, 和其后;

iii) 通过电磁辐射在所述中空基管的内部产生具有第二反应条件的第二等离子体反应区, 用于在步骤ii) 中沉积的所述非玻璃化氧化硅层上进行玻璃化氧化硅层的沉积;

iv) 将所述中空基管从步骤iii) 中沉积的所述玻璃化氧化硅层和步骤ii) 中沉积的所述非玻璃化氧化硅层机械地除去, 以获得沉积管; 和

在步骤iv) 的沉积管外部设置额外量的玻璃。

23. 一种通过内部等离子体沉积工艺制造光纤用初级预制品的前体的方法, 所述方法包括以下步骤:

i) 提供中空基管;

ii) 通过电磁辐射在所述中空基管的内部产生具有第一反应条件的第一等离子体反应区, 用于在所述中空基管的内表面上进行非玻璃化氧化硅层的沉积; 和其后

iii) 通过电磁辐射在所述中空基管的内部产生具有第二反应条件的第二等离子体反应区, 用于在步骤ii) 中沉积的所述非玻璃化氧化硅层上进行玻璃化氧化硅层的沉积;

iv) 将所述中空基管从步骤iii) 中沉积的所述玻璃化氧化硅层和步骤ii) 中沉积的所述非玻璃化氧化硅层机械地除去, 以获得沉积管;

v) 使步骤iv) 中获得的沉积管受到收缩处理, 以形成初级预制品; 和

vi) 在步骤v) 的所述初级预制品外部设置额外量的玻璃。

伴有基管除去的等离子体沉积工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过内部等离子体沉积工艺,例如内部等离子体化学气相沉积(PCVD)工艺制造光纤用初级预制品的前体的方法。此外,本发明涉及一种通过内部等离子体沉积工艺制造光纤用初级预制品的方法。

[0002] 本发明涉及光纤领域。更具体地,本发明涉及通过化学气相沉积制造光纤的领域。存在几种已知的化学气相沉积法(CVD),例如外部气相沉积法(OVD)、气相轴向沉积法(VAD)、改良式化学气相沉积法(MDVD)和等离子体增强的化学气相沉积法(PECVD或PCVD)。等离子体增强的化学气相沉积法(PECVD或PCVD)是用于在基底上从气态(气相)向固态沉积薄膜的工艺。在这些工艺中包括化学反应,它们发生在反应气体的等离子体产生之后。

背景技术

[0003] 通常,在光纤领域,多层玻璃薄膜沉积在基管的内表面上。基管是中空的从而允许内部沉积。基管可以是玻璃的,优选是石英玻璃的(SiO_2)。将玻璃形成气体(即,包含用于形成玻璃的气体和任选的掺杂剂前体的反应性气体)从一端(被称作基管的“供给侧”)引入基管的内部。将掺杂或无掺杂的玻璃层(分别取决于具有或不具有一种或多种掺杂剂前体的反应性气体的使用)沉积在基管的内表面上。剩余气体从被称作基管的“排出侧”的基管另一端排出或除去。该除去可选地通过真空泵进行。真空泵具有在基管内部产生降低的压力的作用,该降低的压力通常包含范围在5和50mbar之间的压力值。

[0004] 通常,等离子体通过利用电磁辐射例如微波来诱导。通常,来自发生器的电磁辐射通过波导管指向施加器(applicator),所述施加器围绕基管。所述施加器耦合电磁能量而成为在基管内产生的等离子体。将施加器沿基管的纵向往复移动。因此,形成的等离子体(也称作“等离子体反应区”)也往复移动。作为移动的结果,伴随着每个冲程或行程,在基管的内部沉积了薄的玻璃化氧化硅层。

[0005] 施加器和基管通常被加热炉围绕,以便在等离子体沉积工艺期间将基管的温度维持在900和1300℃之间。

[0006] 因此,施加器在加热炉边界内在基管长度上平移,所述加热炉围绕基管并且施加器在加热炉内往复。随着施加器的平移,等离子体也以相同的方向移动。当施加器到达接近基管的一端的加热炉内壁时,将施加器的移动反向,使得它朝向加热炉的另一内壁移动到基管的另一端。施加器和因此得到的等离子体沿着基管的长度以往返运动的方式迁移。每个往返运动被称作“行程”或“冲程”。伴随每一行程,玻璃化的氧化硅材料的薄层沉积在基管的内侧上。

[0007] 等离子体引发供给到基管内侧的玻璃形成气体(例如 O_2 、 SiCl_4 和例如掺杂剂前体如 GeCl_4 或其它气体)的反应。玻璃形成气体的反应使Si(硅)、O(氧)与例如掺杂物Ge(锗)反应,使得由此进行例如锗掺杂的 SiO_x 在基管内表面上的直接沉积。

[0008] 通常,只在基管的一部分(即由施加器围绕的部分)中产生等离子体。施加器的尺寸小于加热炉和基管的尺寸。只有在等离子体的位置,反应性气体才被转化成固态玻璃并

沉积在基管的内表面。由于等离子体反应区沿着基管的长度移动,玻璃沿着基管的长度大体均匀地沉积。

[0009] 当行程的数量增加时,这些薄膜(即沉积材料)的累积厚度增加;因此导致基管的剩余内径减小。换言之,伴随每一行程,基管内侧的中空空间逐渐变小。

[0010] 在将玻璃化氧化硅层沉积在基管的内部之后,随后通过加热将基管紧缩成实心棒(“收缩”)。得到的实心棒称作初级预制品。在一个具体的实施方案中,对实心棒或初级预制品可以进一步地外部设置额外量的玻璃,例如通过外部气相沉积工艺或直接玻璃包覆(所谓的“包覆”),或者通过使用一个或多个预制的玻璃管(所谓的“套管”),从而获得被称作最终预制品的复合预制品。从由此生产的一端被加热的最终预制品,通过在拉伸架上拉伸获得光纤。加固的(最终的)预制品的折射率分布对应于由这样的预制品拉伸的光纤的折射率分布。

[0011] 由美国专利4,314,833已知一种通过PCVD工艺制造光学预制品的方式。根据由该文献已知的工艺,利用在玻璃基管中的低压等离子体,将一层或多层掺杂或无掺杂的玻璃层沉积在基管的内部上。

[0012] 根据国际申请W0 99/35304,来自微波发生器的微波通过波导管直接指向施加器,所述施加器围绕基管。施加器将电磁能量耦合形成等离子体。

[0013] 基管嵌入生产的光纤中。玻璃层沉积在中空基管的内部上,中空基管本身和沉积在中空基管或预制品外部上的玻璃层均嵌入所得的最终预制品中,并且在拉伸后存在于生产的光纤中。

[0014] 公开包覆工序的现有技术文献的实例如下。在各篇文献中,基管将嵌入最终预制品。

[0015] EP 0 554 845提供了一种包覆方法,其中防止了玻璃在中空基管内部上的沉积。

[0016] US 6,988,380公开了一种用于包覆的PCVD方法,其中防止了玻璃在中空基管内部上的沉积。

[0017] 基管向生产的光纤中的嵌入的缺点是,需要高质量并具有高温耐受性和对沉积的玻璃材料的良好粘附的基管。为了此原因,在现有技术中常使用石英玻璃基管。

[0018] 然而,本发明人观察到,所述可商购石英管的纯度并不总是充分的。此外,这些管的总体几何性质并不总是令人满意的。

[0019] 基管向生产的光纤中的嵌入的另一缺点是生产的光纤的折射率分布的限制。例如,如果期望光纤具有被凹陷的外部光学包层直接围绕的凹槽(即相对于氧化硅的负折射率),这将导致需要具有相对于氧化硅的负折射率差的基管。这可例如通过氟掺杂的氧化硅基管的使用而获得。然而,这些管难以生产并且非常昂贵。此外,它们比非掺杂的氧化硅基管更软,以至于它们更难以在沉积工艺中使用,并更倾向于在工艺中破损和变形。

[0020] 另一方面,如果期望具有相对于氧化硅的正折射率分布的外部光学包层的光纤轮廓,则需要提高掺杂(updoped)的氧化硅基管(例如锗掺杂)。此类管难以生产,非常昂贵,而且当前几乎不可能通过标准技术进行。

[0021] 因此,存在对于上述问题的可选方案的需求。

[0022] 本发明的目标是提供一种制造光纤用预制品的方法,所述方法使最终预制品的折射率更有灵活性。

[0023] 本发明的另一目标是提供一种工艺,其省略了高质量基管的使用。

[0024] 本发明的另一目标是提供一种工艺,其允许非石英基管的使用。

[0025] 这些目标的一个或多个通过本发明得以实现。

发明内容

[0026] 第一方面,本发明涉及一种通过内部等离子体沉积工艺制造光纤用初级预制产品的前体的方法。在此工艺中,基管从沉积于其内部上的层除去。

[0027] 根据本发明的第一方面,此工艺包括以下步骤:

[0028] i) 提供中空基管;

[0029] ii) 通过电磁辐射在所述中空基管内部产生具有第一反应条件的第一等离子体反应区,用于在所述中空基管内表面上进行非玻璃化氧化硅层的沉积,并随后;

[0030] iii) 通过电磁辐射在所述中空基管的内部产生具有第二反应条件的第二等离子体反应区,用于在步骤ii)中沉积的非玻璃化氧化硅层上进行玻璃化氧化硅层的沉积;

[0031] iv) 将中空基管从步骤iii)中沉积的玻璃化氧化硅层和步骤ii)中沉积的非玻璃化氧化硅层除去,以获得沉积管。

[0032] 所述沉积管是初级预制产品的前体。所述沉积管实际上是沉积在所述基管内部的材料层,但没有所述基管。所述初级预制产品可通过直接地或者在外部设置额外的玻璃的步骤之后收缩所述沉积管而获得。也见下文的第三方面。

[0033] 在另一方面,获得的初级预制产品的前体(即沉积管)在随后的沉积工艺中用作基管。换言之,根据此实施方案,本发明涉及生产基管的新工艺。由此,在此方面中,初级预制产品的前体是基管。

[0034] 在此方面,本发明涉及一种通过内部等离子体沉积工艺制造用于光纤的基管的方法,所述方法包括以下步骤:i) 提供中空基管;ii) 通过电磁辐射在所述中空基管的内部产生具有第一反应条件的第一等离子体反应区,用于在所述中空基管的内表面上进行非玻璃化氧化硅层的沉积,和;随后iii) 通过电磁辐射在所述中空基管的内部产生具有第二反应条件的第二等离子体反应区,用于在步骤ii)中沉积的非玻璃化氧化硅层上进行玻璃化氧化硅层的沉积;和iv) 将中空基管从步骤iii)中沉积的玻璃化氧化硅层和步骤ii)中沉积的非玻璃化氧化硅层除去,以获得基管。

[0035] 第二方面,本发明涉及将基管从通过内部等离子体沉积工艺沉积在基管内表面上的玻璃化氧化硅层除去的方法。第二方面的工艺包括上文所述步骤i)至iv)。

[0036] 第三方面,本发明涉及通过内部等离子体沉积工艺制造光纤用初级预制产品的方法,所述方法包括以下步骤:

[0037] i) 提供中空基管;

[0038] ii) 通过电磁辐射在所述中空基管的内部产生具有第一反应条件的第一等离子体反应区,用于在所述中空基管的内表面上进行非玻璃化氧化硅层的沉积,并随后

[0039] iii) 通过电磁辐射在所述中空基管的内部产生具有第二反应条件的第二等离子体反应区,用于在步骤ii)中沉积的非玻璃化氧化硅层上进行玻璃化氧化硅层的沉积,

[0040] iv) 将中空基管从步骤iii)中沉积的玻璃化氧化硅层和步骤ii)中沉积的非玻璃化氧化硅层除去,以获得沉积管。

[0041] v) 使步骤iv) 中获得的沉积管受到收缩处理,以形成初级预制品。

[0042] 下文公开本发明的不同实施方案。

[0043] 除非另有声明,否则这些实施方案对本发明的所有方面适用。

[0044] 在一个实施方案中,中空基管具有供给侧和排出侧。

[0045] 在另一个实施方案中,在沉积非玻璃化氧化硅层的步骤ii) 期间,气流在所述中空基管的内部供给。

[0046] 在另一个实施方案中,在沉积玻璃化氧化硅层的步骤iii) 期间,气流在所述中空基管的内部供给。

[0047] 在另一个实施方案中,在沉积非玻璃化氧化硅层的步骤ii) 之前,气流在所述中空基管的内部供给。

[0048] 在另一个实施方案中,在沉积玻璃化氧化硅层的步骤iii) 之后,气流在所述中空基管的内部供给。

[0049] 在另一个实施方案中,气流在所述中空基管内部通过基管的供给侧供给。

[0050] 在另一个实施方案中,在步骤ii) 期间供给的气流包含至少一种玻璃形成气体。

[0051] 在另一个实施方案中,在步骤iii) 期间供给的气流包含至少一种玻璃形成气体。在此步骤iii) 期间,气流的组成可能随着各个行程而改变。这在下文中更详细地公开。

[0052] 在另一个实施方案中,为了产生适合等离子体产生的条件,在步骤ii) 之前供给的气流包含氧气。

[0053] 在另一个实施方案中,在步骤iii) 之后供给的气流包含氧气。在步骤iii) 之后供给的此气流用于从获得的沉积管冲去任何残余和不希望的气体,例如含氯气体。

[0054] 在另一个实施方案中,所述第一反应区在位于所述中空基管的供给侧附近的换向点和位于排出侧附近的换向点之间,沿着所述中空基管的纵轴往返运动。根据此实施方案,在步骤ii) 之后获得基管,所述基管具有沉积于其内表面上的非玻璃化氧化硅层。

[0055] 在另一个实施方案中,所述第二反应区在位于所述中空基管的供给侧附近的换向点和位于排出侧附近的换向点之间,沿着所述中空基管的纵轴往返运动。根据此实施方案,在步骤iii) 之后获得基管,所述基管具有在步骤ii) 中沉积于其内表面上的非玻璃化氧化硅层和在步骤iii) 中沉积于非玻璃化层上的玻璃化氧化硅层。

[0056] 在另一个实施方案中,根据本发明的方法包括在步骤iv) 之后进行的额外步骤v)。此步骤v) 是,使步骤iv) 中获得的沉积管受到收缩处理,以形成初级预制品。

[0057] 在另一个实施方案中,根据本发明的方法包括额外的步骤vi)。此步骤可在步骤iv) 后,即在沉积管上进行,或者在步骤v) 后,即在初级预制品上进行。此步骤vi) 涉及在所述沉积管或所述初级预制品外部设置额外量的玻璃。

[0058] 在另一个实施方案中,遵循下列顺序的步骤:

[0059] i) 提供中空基管;

[0060] ii) 通过电磁辐射在所述中空基管的内部产生具有第一反应条件的第一等离子体反应区,用于在所述中空基管的内表面上进行非玻璃化氧化硅层的沉积,和随后;

[0061] iii) 通过电磁辐射在所述中空基管的内部产生具有第二反应条件的第二等离子体反应区,用于在步骤ii) 中沉积的非玻璃化氧化硅层上进行玻璃化氧化硅层的沉积;

[0062] iv) 将中空基管从步骤iii) 中沉积的玻璃化氧化硅层和步骤ii) 中沉积的非玻璃

化氧化硅层除去,以获得沉积管;

[0063] v) 使步骤iv) 中获得的沉积管受到收缩处理,以形成初级预制品;

[0064] vi) 在步骤v) 中获得的所述初级预制品外部设置额外量的玻璃,以获得最终预制品。

[0065] 在另一个实施方案中,当步骤vi) 已在步骤iv) 中获得的沉积管上进行时,步骤v) 可在步骤vi) 之后进行。因此在此实施方案中,后序步骤顺序如下:

[0066] i) 提供中空基管;

[0067] ii) 通过电磁辐射在所述中空基管的内部产生具有第一反应条件的第一等离子体反应区,用于在所述中空基管的内表面上进行非玻璃化氧化硅层的沉积,和随后;

[0068] iii) 通过电磁辐射在所述中空基管的内部产生具有第二反应条件的第二等离子体反应区,用于在步骤ii) 中沉积的非玻璃化氧化硅层上进行玻璃化氧化硅层的沉积;

[0069] iv) 将中空基管从步骤iii) 中沉积的玻璃化氧化硅层和步骤ii) 中沉积的非玻璃化氧化硅层除去,以获得沉积管;

[0070] vi) 向步骤iv) 中获得的所述沉积管外部设置额外量的玻璃;

[0071] v) 使步骤vi) 中获得的外部设置有玻璃的沉积管受到收缩处理,以形成初级或最终预制品。

[0072] 在另一个实施方案中,在步骤iv) 期间,机械地除去基管。由此,在此实施方案中基管被机械地除去。

[0073] 在另一个实施方案中,第一反应条件包括高于30毫巴的压力,优选高于40毫巴的压力,更优选高于50毫巴的压力,甚至更优选高于60毫巴的压力。

[0074] 在另一个实施方案中,第一反应条件包括低于1000毫巴的压力,优选低于800毫巴的压力,更优选低于600毫巴的压力,甚至更优选低于400毫巴的压力,或甚至低于200毫巴的压力。

[0075] 在另一个实施方案中,第二反应条件包括1至25毫巴的压力,优选5至20毫巴的压力,更优选10至15毫巴的压力。

[0076] 在另一个实施方案中,对于步骤i) 中提供的基管,使用非石英基管,优选氧化铝基管。

[0077] 在另一个实施方案中,在步骤ii) 中,沉积1至500层的非玻璃化氧化硅层。取决于使用的机械除去的类型,对于非玻璃化氧化硅层的数量有不同的优选范围。这在下文更详细地解释。

[0078] 在另一个实施方案中,非玻璃化氧化硅层各自独立地具有1至5微米的厚度,优选2至3微米的厚度。

[0079] 在另一个实施方案中,各非玻璃化氧化硅层具有近似相同的厚度(即,各层具有层间 $\pm 5\%$ 差值的相同的厚度)。

[0080] 在另一个实施方案中,各非玻璃化氧化硅层具有近似相同的体积(即,各层具有层间 $\pm 5\%$ 差值的相同的体积)。随着沉积层的数量增加,基管的内部空间减小,当体积保持不变时,所述层的厚度可能增加(直径减小导致内表面减小)。

[0081] 在另一个实施方案中,沉积的非玻璃化氧化硅层总共具有1至1000微米的厚度。取决于采用的机械除去的类型,非玻璃化氧化硅层的数量有不同的优选范围。这在下文中更

详细地解释。在此实施方案中,厚度是所有非玻璃化层的总厚度。

[0082] 另一方面,本发明涉及一种方法,其中初级预制品的前体用作通过内部等离子体沉积工艺制造初级预制品用的基管。此等离子体沉积工艺优选包括以下步骤:

[0083] a) 提供所述初级预制品的前体;和

[0084] b) 通过电磁辐射在所述中空基管的内部产生具有反应条件的等离子体反应区,用于在步骤a)中提供的所述初级预制品的前体的内表面上进行玻璃化氧化硅层的沉积。

[0085] 在一个实施方案中,使用的电磁辐射是微波。

[0086] 本发明将在下文中更详细地讨论。

[0087] 本说明书中使用的定义

[0088] 以下定义用于本说明书和权利要求书,从而定义所述的主题。以下未列出的其它术语意味着具有本领域中通常接受的含义。

[0089] 在本说明书中使用的“中空基管”意指:内部具有空腔的管,优选内部具有空腔的延长管。通常,在预制品的制造期间,在所述管的内侧设置(或涂覆)有多个玻璃层。

[0090] 在本说明书中使用的“初级预制品的前体”意指:在一个或多个额外工艺步骤之后将产生初级预制品的中间产物。

[0091] 在本说明书中使用的“初级预制品”意指:在变成最终预制品之前需要外部设置有额外玻璃的实心棒(实心预制品)。

[0092] 在本说明书中使用的“最终预制品”意指:直接用于自其拉伸光纤的实心棒(实心复合预制品)。

[0093] 在本说明书中使用的“沉积管”意指:沉积在已被除去的基管内部,由玻璃化氧化硅层组成的中空管。换言之,基管不再存在于此沉积管中。

[0094] 在本说明书中使用的“空腔”意指:由基管的壁围绕的空间。

[0095] 在本说明书中使用的“气体供给侧”或“供给侧”意指:基管的一侧,其为用作气体入口的基管的开口端。供给侧是与排出侧相对的一侧。

[0096] 在本说明书中使用的“气体排出侧”或“排出侧”意指:基管的一侧,其为用作气体出口的基管的开口端。排出侧是与供给侧相对的一侧。

[0097] 在本说明书中使用的“内表面”意指:中空基管的内侧表面或内部表面。

[0098] 在本说明书中使用的“玻璃”或“玻璃材料”意指:通过气相沉积工艺沉积的结晶态的或玻璃质的(玻璃状的)氧化物材料-例如氧化硅(SiO_2)或甚至石英。

[0099] 在本说明书中使用的“氧化硅”意指: SiO_x 形式的任何物质,无论其是否是化学计量的,并且无论其是否是结晶的或无定形的。

[0100] 在本说明书中使用的“氧化铝”意指: Al_yO_x 形式的任何物质,其中Al为铝,且O为氧,无论其是否是化学当量的,并且无论其是否是结晶的或无定形的。

[0101] 在本说明书中使用的“玻璃形成气体”意指:在沉积工艺期间使用,以形成玻璃层的反应性气体。这些玻璃形成气体可以包含掺杂剂前体。(例如, O_2 和 SiCl_4 和任选地其他)。

[0102] 在本说明书中使用的“掺杂剂前体”意指:当引入玻璃中时变为对玻璃的折射率有影响的掺杂剂的化合物或组合物。掺杂剂前体可以例如是当玻璃化时与玻璃形成气体中的一种或多种化合物反应而形成掺杂玻璃层的气体。在玻璃沉积期间,将掺杂剂前体引入玻璃层中。

[0103] 在本说明书中使用的“掺杂剂”意指：存在于光纤的玻璃中并且影响所述玻璃的折射率的化合物或组合物。其可以例如是下调掺杂剂(down dopant)，即降低折射率的掺杂剂，如氟或硼(例如作为前体以 F_2 、 C_2F_8 、 SF_6 、 C_4F_8 或 BCl_3 的形式被引入)。可以例如是上调掺杂剂(up-dopant)，即提高折射率的掺杂剂，如锗(例如作为前体以 $GeCl_2$ (二氯化锗)或 $GeCl_4$ (四氯化锗)的形式被引入)。掺杂剂可以以玻璃的间隙子(interstice)的形式存在于玻璃中(例如在F的情况中)，或者它们可以以氧化物的形式存在(例如在锗、铝、磷或硼的情况中)。

[0104] 本说明书中使用的“非玻璃化氧化硅”与“粉尘”相同并意指：不完全玻璃化(=非玻璃化或部分玻璃化)氧化硅。它可以是无掺杂的或掺杂的。

[0105] 本说明书中使用的“玻璃化氧化硅”与“玻璃”相同并意指：由氧化硅的完全玻璃化而产生的玻璃状物质。它可以是无掺杂的或掺杂的。

[0106] 在本说明书中使用的“粉尘沉积”意指：非玻璃化氧化硅在基管的内壁上的沉积。粉尘沉积作为白色不透明细颗粒物质为肉眼可见。

[0107] 在本说明书中使用的“反应区”意指：玻璃形成反应或沉积发生的区域或轴向位置。该区域通过等离子体形成并优选沿着基管的纵向长度往复移动。

[0108] 在本说明书中使用的“反应条件”意指：用于进行氧化硅层(非玻璃化或玻璃化)的沉积的条件组，例如温度、压力、电磁辐射。

[0109] 在本说明书中使用的“等离子体”意指：由在非常高的温度下以导致大体上没有总电荷的比例的正离子和自由电子组成的离子化气体。该等离子体由电磁辐射、优选由微波引起。

[0110] 在本说明书中使用的“换向点”意指：施加器往复移动处的基管上的轴向点或位置。换言之，从返回至前进或者从前进至返回而变化。它是施加器的折回点(turning point)。轴向点在施加器的中间(纵向)处测量。

[0111] 在本说明书中使用的“换向点附近”意指：在距离上靠近换向点的基管上的轴向位置，或者与换向点相同的位置。

[0112] 在本说明书中使用的“在换向点处”意指：与换向点相同的位置的基管上的轴向位置。

[0113] 在本说明书中使用的“往返移动”意指：沿直线往复移动或往返移动。

[0114] 在本说明书中使用的“阶段”意指：沉积具有特定折射率值的玻璃层的沉积过程的一部分。该特定值可以是恒定的，或者可以表现为梯度。例如，对于单一步骤指标纤维(simple step index fibre)，纤芯的沉积和覆盖层的沉积各自被认为是单独的阶段。

[0115] 在本说明书中使用的“冲程”或“行程”意指：施加器沿着基管的长度各自往返移动。

具体实施方式

[0116] 第一方面，本发明涉及一种通过内部等离子体沉积工艺制造光纤用初级预制品的前体的方法。在此工艺期间，基管被除去。第二方面，本发明涉及将基管从通过内部等离子体沉积工艺沉积在基管内表面上的玻璃层除去的方法。第三方面，本发明涉及通过内部等离子体沉积工艺制造光纤用初级预制品的方法。

[0117] 本发明人已发现的对现有技术的上述问题的解决方案是除去基管,允许非石英基管的使用。此解决方案牵涉在所述基管内部的氧化硅层沉积之后基管的除去。此除去是由所述基管的内表面与沉积的玻璃层之间粉尘(非玻璃化玻璃)层的存在促进的。该氧化硅粉尘对将要沉积的玻璃层具有一定的(尽管是有限的)粘附性,并且对基管(其可以是例如氧化铝的)具有一定的(尽管是有限的)粘附性。因此,它充当两个玻璃化部分之间的屏障,所述两个玻璃化部分首先是基底(优选玻璃或氧化硅系的基管),另一方面是沉积的玻璃层。该屏障层将充当允许任意侧上两个玻璃化氧化硅层分离的不粘层(non-stick layer)或缓冲层。原理上,可被看作在基管外部上和沉积管内部上的两根管之间的缓冲层。

[0118] 一方面,粉尘层(非玻璃化氧化硅层)对基管的粘附应当足以允许层形成(优选连续的层,和/或优选对基管的内表面有实质上恒定的覆盖的层,和/或优选在基管的长度上有实质上恒定厚度的层)。另一方面,粉尘层对基管的粘附不应过高,以允许基管从粉尘层分离。

[0119] 一方面,粉尘层对将要沉积的玻璃层的粘附应当足以允许玻璃层形成。另一方面,粉尘层对将要沉积的玻璃层的粘附不应过高,以允许玻璃层从粉尘层分离。

[0120] 对于本发明,非玻璃化氧化硅层可能通过例如水或其它水溶液等液体的使用而除去。非玻璃化氧化硅的脆颗粒被破坏,由此获得分散在液体中的微细的、尘状的材料,其可通过除去液体而被除去。

[0121] 根据本发明使用的基管优选为非石英基管。可能使用例如纯度较低的石英基管。基管应当能够承受沉积工艺中使用的高温。此外,基管应当对电磁辐射透明,以允许等离子体在所述基管内部形成。本发明中使用的基管的内外尺寸可根据工艺设备和将要形成的光纤的量和类型的要求来选择。可能要求基管经过预处理工艺,以使得基管适合在本发明所使用的等离子体沉积设备中使用。

[0122] 本方法包括下列步骤,其并不是在所有实施方案中都必要。可能这些步骤的某一些以不同的顺序进行。

[0123] 第一步是提供中空玻璃管。所述中空基管可优选具有供给侧和排出侧。此中空基管用于层在其内表面上的内部沉积。气体管线(或任选地主气体管线和至少一条副气体管线)与所述供给侧连接,并优选真空泵与所述排出侧连接。

[0124] 在另一个步骤中,气体流供给到所述中空基管的内部。该气体流优选经由所述基管的供给侧引入。所述气体流包含至少一种玻璃形成气体。例如,氧和四氯化硅。可选地,在沉积工艺的至少一部分期间,所述气体流还包含至少一种掺杂剂的前体,例如锗的前体(例如四氯化锗或二氯化锗的形式)和/或氟的前体(例如 C_2F_6 的形式)。首先仅引入氧气,随后可选地引入蚀刻气体,甚至更后引入玻璃形成气体。

[0125] 在以下步骤中,在所述中空基管内部产生等离子体反应区。所述等离子体反应区没有跨越基管的全长,而是仅跨越被施加器围绕的部分。换言之,在中空基管内部的一部分中产生等离子体反应区。等离子体通过电磁辐射产生。通过使玻璃形成气体和任选地一种或多种掺杂剂前体反应,该等离子体反应区提供适合于在所述中空基管的内表面上-依据条件-进行玻璃化玻璃层或非玻璃化玻璃层的沉积的条件。换言之,等离子体反应区是被基管内的等离子体占据的三维空间。

[0126] 反应区优选在两个换向点之间往复运动,这两个换向点各自位于基管端部处或者

端部附近。在供给侧附近存在一个换向点以及在排出侧附近存在一个换向点。电磁辐射的施加器同轴地存在于基管上方。形成的等离子体与施加器一起沿着所述中空基管的纵轴往返移动。该移动在位于所述中空基管的供给侧附近的换向点与位于排出侧附近的换向点之间往复。该往复进行数次(称为行程或冲程),并且在每一行程或冲程期间沉积玻璃化或非玻璃化玻璃薄层。在沉积工艺以几个阶段进行的情形中,每一阶段包含多个冲程,例如1000至10,000个冲程,例如2000至4000个冲程。

[0127] 在本发明方法的步骤ii)期间,提供第一等离子体反应区,用于非玻璃化玻璃的沉积。施加第一反应条件。该第一反应条件有效地用于非玻璃化氧化硅层的产生,换言之,选择这些条件来防止玻璃化氧化硅的沉积。在该步骤期间存在玻璃形成气体的气体流。在一个实施方案中,使用高压(例如,>50mbar)以防止玻璃化。这是以下事实的结果:压力决定气相中氧化硅形成的量。当基管内的压力足够低时,仅少量粉尘(SiO_2 或 GeO_2)将在气相中形成,并且玻璃形成气体的大部分将在基管的内径上反应为玻璃化氧化硅。如果压力高于50mbar,在基管内径上的沉积之前,将有通过气相中氧化硅颗粒的聚集而导致的显著量粉尘的形成。粉尘将粘着至基管,并且随后能将之除去。如果在更高的压力体系(>30mbar或甚至>60mbar)中进行等离子沉积工艺,则发现沉积包括很大一部分的粉尘材料。

[0128] 应注意到,优选地,非玻璃化氧化硅供给于大部分基管内表面上,例如在供给侧附近的换向点和排出侧附近的换向点之间。优选地,将要被玻璃化氧化硅层覆盖的内表面区域此前也被非玻璃化氧化硅层覆盖。这将促进稍后基管的除去,而不破坏玻璃化氧化硅层,即沉积层。

[0129] 在本发明的方法的步骤iii)期间,提供第二等离子体反应区,用于玻璃化氧化硅的沉积。因此,该步骤通过电磁辐射在内表面上具有沉积的非玻璃化玻璃层的中空基管的内部产生具有第二反应条件的第二等离子体反应区,用于在先前步骤中沉积的非玻璃化氧化硅层上进行玻璃化氧化硅层的沉积。在该步骤期间使用的用以获得适于沉积玻璃的等离子体反应区的所述第二反应条件在本领域中是已知的。

[0130] 在本发明的工艺的该沉积步骤结束时,得到具有沉积在基管内表面上的所希望数目的玻璃化氧化硅层的基管。这时,沉积工艺停止。由此停止电磁辐射以及包含玻璃形成气体的气体流。

[0131] 在本发明随后的步骤中,基管被除去。这将得到所谓的沉积管,或已沉积的玻璃化氧化硅层。

[0132] 在本发明任选的步骤中,沉积管受到收缩处理,以形成实心棒。然而,可以预想完成的沉积管被输送到进行此收缩步骤的另一设备。在此收缩步骤期间,通过使用例如加热炉或燃烧器等外部热源将中空管加热至1800至2200℃的温度。在若干冲程或收缩行程中,中空管被加热,并且自身收缩形成实心棒。

[0133] 在本发明的任选步骤中,所获得的沉积管或初级预制品可以进一步例如通过外部气相沉积工艺或直接玻璃沉积工艺(所谓的“包覆”),或者通过使用设置在根据本发明方法得到的初级预制品的外表面上的一个或多个预成型的玻璃管,而在外部设置额外量的玻璃。该工艺被称为“套管”。当实心棒被用作起点时,得到被称为最终预制品的复合预制品。在根据本发明的方法中,外部提供额外玻璃的步骤可以通过使用掺杂的玻璃而进行。在优选实施方案中,包覆工艺使用天然的或合成的氧化硅。这可以是掺杂的或无掺杂的氧化硅。

在一个实施方案中,氟掺杂氧化硅用于该包覆工艺中,例如,用于获得具有包埋的外部光学包层的光纤。

[0134] 从由此制得的一端被加热的最终预制品,在拉伸架上通过拉伸得到光纤。加固的(收缩的)预制品的折射率曲线对应于由该预制品拉伸的光纤的折射率曲线。

[0135] 基管的除去优选机械除去。机械除去可手工或在机器中进行。

[0136] 有若干种可除去基管的方法。在第一方面,基管在除去后将保持完整。在第二方面,基管在除去后将不会保持完整。

[0137] 例如,在接近基管纵向的两端,造成环形(放射状)切口,优选穿过基管的厚度,任选地延伸进入粉尘层。此放射状切割后,基管原理上围绕沉积的玻璃层以非连接(松散)的方式同轴地存在。粉尘层是脆的,并且通过松散基管的旋转或滑动,此粉尘层可被破坏或破碎,以提供基管和玻璃层之间的移动。然而应注意,此移动性质上是非常受限的,这是由于基管和玻璃层之间的空间由(破坏或破碎的)粉尘层填充。

[0138] 根据第一方面,一个实施方案如下所述。首先,如上文所讨论地在纵向的两端造成放射状的切口。接着,除去基管的一端(或两端)(例如,通过造成穿过整个基管和沉积管的更深的放射状切口),以便基管可对其内部的沉积玻璃层滑动。这允许基管在另一沉积工艺中再使用。根据此实施方案,优选非玻璃化层(粉尘层)的总厚度为200至1000微米。优选非玻璃化层的数量为100至500。这使得两个同轴管(即外部的基管和内部的沉积管)之间具有足够的距离来实施除去。

[0139] 对于本发明,非玻璃化氧化硅层可以通过使用例如水或其它水溶液等液体而除去。当此类液体被引入两个同轴管之间的空间,并且管彼此相对移动时,非玻璃化氧化硅的脆颗粒被破坏,由此获得分散在液体中的微细、粉尘状的材料,其可通过除去液体而被除去。除去液体和颗粒后,在两个同轴管之间获得中空空间,促进外部基管的除去。

[0140] 对于第二方面,其中基管不保持完整,下文提供一些非限制性实施方案。

[0141] 在另一实施方案中,基管可受到一个或多个(优选在相对的两侧)纵向的切割(例如通过机器操作的锯条)。这些纵向切口(一个或多个)优选穿过基管的全长。这些切口(一个或多个)优选穿过基管的厚度,任选地延伸进入粉尘层。形成这些切口(一个或多个)后,可除去基管平分的两部分(或更多部分)。这不能使基管再使用。

[0142] 在另一实施方案中,可以用手工操作的锤和凿使基管形成一条裂纹(或更多裂纹)。这些裂纹可纵向进展。这将破碎基管,基管以多个部分被除去。这不能使基管再使用。

[0143] 在另一实施方案中,对基管另外再提供用玻璃工金刚石刀造成的纵向或螺旋形槽,接着破碎基管。这可用机器或手工操作完成。这不能使基管再使用。

[0144] 对第二方面的这些实施方案,不必具有一定厚度的非玻璃化氧化硅以使两条管之间具有足够的间距。为了减少制造时间和成本,在此情况中非玻璃化层的总厚度优选1至100微米,更优选最多40微米,甚至更优选最多20微米。非玻璃化氧化硅层的数量优选1至50,更优选最多20,甚至更优选最多10。

[0145] 在第二方面的这些实施方案的其他方面中,基管的末端(焊接末端)可保持就位。这允许沉积管(在基管除去后)易于输送至工艺的下一步,例如收缩设备或等离子体沉积设备。在此情况下在纵向两端附近的放射状切割步骤可作为除去基管的第一步而进行。

[0146] 在另一方面,本发明涉及一种方法,其中初级预制品的前体用作通过内部等离子

体沉积工艺制造初级预制品用的基管。此等离子体沉积工艺优选包括以下步骤：

[0147] a) 提供所述初级预制品的前体；和

[0148] b) 通过电磁辐射在所述中空基管的内部产生具有反应条件的等离子体反应区，用于在步骤a)中提供的所述初级预制品的前体的内表面上进行玻璃化氧化硅层的沉积。

[0149] 步骤a)中使用的初级预制品的前体是在本发明的第一方面获得的前体。

[0150] 应注意，步骤b)的等离子体反应区和反应条件与上文所述的第二等离子体反应区和第二反应条件相似或相同。可能在步骤b)之后对其它方面进行如上所述的收缩步骤。上文关于等离子体沉积工艺所公开的所有实施方案信息也对此实施方案适用。

[0151] 本发明不需要对已使用中的装置设定或设备进行显著改变。因此，本发明中所示问题的解决方案易于实施且有成本效益。

[0152] 将基于实施例解释本发明，关于此点需要注意，本发明绝不限于此实施例。

[0153] 实施例

[0154] 两端设置有焊接玻璃棒(柄)的低品质氧化硅管放置于由加热炉围绕的PCVD机床。使加热炉达到1100℃的温度，并且氧气以15毫巴的压力流经基管。谐振器的速度为每分钟20米。引入等离子体，并且压力升至60毫巴。在2分钟的时间内沉积约20层非玻璃化无掺杂氧化硅。随后压力降低至约14毫巴，并且在约12分钟内沉积约160层玻璃化氧化硅。

[0155] 当全部工艺结束时，从PCVD机床中取出管，在周围的空气中冷却(没有实施强制冷却)。当管处于室温(23℃)时，在气体供给侧附近(距离管的末端50毫米)和排出侧附近(距离管的末端100毫米)进行锯切割。然后通过使用凿和锤将基管从沉积管除去。两个焊接端保持就位。在收缩设备中提供沉积管并收缩，以提供固体纤芯棒。

[0156] 因此，达到了上文提及的本发明的一个或多个目的。本发明的更多实施方案在所附权利要求中引证。