

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.⁴

C03B 37/01



[12]发明专利申请公开说明书

[11] CN 86 1 00210 A

CN 86 1 00210 A

[43]公开日 1986年9月10日

[21]申请号 86 1 00210

[22]申请日 86.1.14

[30]优先权

[32]85.1.14 [33]日本 [31]昭60-4269

[71]申请人 古河电气工业株式会社

地址 日本东京都千代田区2丁目6番1号

[72]发明人 古井泰郎 松原邦弘 饭野星

小粥干夫

[74]专利代理机构 上海市专利事务所

代理人 沈兆南

[54]发明名称 光导纤维预成型材的处理方法

[57]摘要

一种对光导纤维预成型材进行处理的方法,以使制得的光导纤维具有在1.2到1.6微米波长内的传送特性等于或小于5分贝/千米,包括:预先对多孔二氧化硅预成型材进行脱水处理,然后对这样脱水处理过的材料进行透明玻璃化处理,从而避免在1.52微米波长处的损耗增加峰。

242/8602794/12

北京市期刊登记证第1405号

权 利 要 求 书

1.一种处理光导纤维预成型材的方法、将二氧化硅多孔炆质预成型材脱水和透明玻璃化处理，以使得到的光导纤维预成型材具有的传送特性在波长1.2 到1.6 微米内为5 分贝/ 千米以下，该方法包括：

先将预成型材脱水，

然后将该预成型材进行透明玻璃化，以使这二道工序分开进行，

所说的脱水工序包括：用氦He 、氧O₂以及脱水气体组成脱水保护气氛，使处理温度设定于该多孔炆质预成型材实质上的脱水开始温度以上但低于独立闭孔形成温度，使该多孔炆质预成型材通过上述脱水保护气氛的该处理温度区域，

所说的透明玻璃化工序包括：用氦He 、氧O₂或者单用氦He 组成透明玻璃化气氛，使处理温度设定于最低透明玻璃化温度以上，使经脱水工序之后的预成型材通过上述透明玻璃化气氛的该处理温度区域。

2.按照权利要求1 的光导纤维预成型材的处理方法，其中进行脱水和透明玻璃化处理的多孔炆质预成型材是由VAD法制取的。

3.按照权利要求1 的光导纤维预成型材的处理方法，其中进行脱水和透明玻璃化处理的多孔炆质预成型材是由OVPO法制取的。

4.按照权利要求1 至3 的任一项权利要求的光导纤维预成型

材的处理方法，其中脱水工序中的处理温度设定在900℃至1300℃。

5.按照权利要求1至3的任一项权利要求的光导纤维预成型材的处理方法，其中透明玻璃化工序中的处理温度设定在1350℃至1650℃。

6.按照权利要求1至4的任一项权利要求的光导纤维预成型材的处理方法，其中脱水气体是氯气。

7.按照权利要求1至4的任一项权利要求的光导纤维预成型材的处理方法，其中脱水气体是氯化亚硫酸。

8.按照权利要求1至4的任一项权利要求的光导纤维预成型材的处理方法，其中脱水气体是氟硅烷。

光导纤维预成型材的处理方法

本发明涉及光导纤维用的多孔质预成型材脱水和透明玻璃化的处理方法，更具体地说，是一种涉及处理该预成型材，以便获得不存在氢造成的损耗增加的光导纤维的方法。

一般来说，由石英制成光导纤维多孔质预成型材是用 V A D 法（气相轴向沉积法）和 O V P O 法（外层气相氧化法）形成的。然后，该多孔质预成型材经脱水和透明玻璃化处理而成为光导纤维的透明预成型材。

多孔质预成型材脱水和透明玻璃化处理的手段在美国专利第3,933,454 号的发明（以下称为已有技术2）已经公开，在上述专利之前发明的手段则在美国专利第3,459,522 号的发明（以下称为已有技术1）已经公开。

在已有技术2 中作为处理对象之多孔质预成型材是通过火焰加水分解反应产生的玻璃质聚集而成的。并将这样的多孔质预成型材在含氯气的气氛中同时进行脱水和透明玻璃化处理。

在用已有技术2 处理预成型材而获得光导纤维的场合，其传送特性在650 到1100毫微米（nm）波段中为10分贝/千米（dB/km）左右，但是在950 毫微米波长呈现一个吸收峰。

另一方面，已有技术1 中是用火焰加水分解反应以外的手段生产多孔质预成型材，该多孔质预成型材的脱水是在含氯气氛中进行，而脱水后的预成型材则是在非含氯气氛中进行透明玻璃化处理的。所以它的特征就是所谓的“二工序处理”法。

在已有技术1 中，预成型材进行脱水和透明玻璃化处理分二个工序进行的理由之一是基于经济上的考虑。其他理由则是基于，预成型材较长时间曝露于含氯气氛中会有大量氯气停滞于预成型材之中，这就有可能造成在该玻璃中产生裂纹。

然而，已有技术1 处理的玻璃其传送特性比已有技术2 处理的未得差。

而且，在有关已有技术1 中曾说明已有技术2 由于下述理由，不适用于通过火焰加水分解反应得到的多孔氮质预成型材的脱水。

即在已有技术1 中所采用的含氯气氛中的大量氯气会使多孔氮质预成型材在下一步处理中产生气孔，而且市售纯度的氯气中含有的污染物会被超过容许限度导入该玻璃之中。

另外，在已有技术1 中，多孔氮质预成型材于氯气处理室内脱水之后，当已脱水的预成型材从氯气室移入透明玻璃化用的凝固室时，湿气可能会再次侵入到预成型材之中。

此外，预成型材如果能同时进行脱水和透明玻璃化处理，则与已有技术1 中二工序法比较可提高经济效果。

这些背景就是已有技术2 对脱水和透明玻璃化处理这二个工序同时进行的动机。

众所周知，如果氢(H_2)扩散和陷入光导纤维之中，它的传送特性会以老化的方式变坏，但是与纠正对策有关的技术过程已在“日经电子”中(1984 年12月3 日在日本出版)题为“已解决的光导纤维中氢造成的损耗增加问题1、2,光导纤维的损耗增加问题”详细公开了，而至今作为氢造成的损耗增加峰而已经注意到的是有 $Si-OH$ 和 $Ge-OH$ 的1.39微米和1.41微米波长的吸收

峰，氢分子在1.24微米波长的吸收峰，除此以外的关于氢造成的损耗增加峰的重要研究报告尚未见到。

但是，本发明的发明人关于光导纤维传送特性的研究中已经发现了尚未揭示过的一个重要的损耗增加峰，即除了上述以外的一个在波长1.52微米的吸收峰。

这个1.52微米的吸收峰被认为是由 Si-H 振动吸收造成的。

按照本发明人们的见识，发现上述吸收峰的行为特征是在制造光导纤维缆的工序中该光导纤维经受了80 °至100 °C的温度时，这个峰就容易发生，而且此峰一旦呈现之后就具有缓慢减小的趋势。

图3 显示了在波长1.52微米处实际产生了吸收损耗增加的光导纤维的损耗谱。

从图3 可见，本吸收峰呈现的特征是该吸收峰在1.55微米波段出现，而1.39和1.24微米波段处的损耗也同时增加，因而可以理解的是，传送特性在1.2 和1.6 微米处将发生恶化。

这种吸收峰在传送特性在波长1.2 到1.6 微米处会变成5 分贝/千米以下的光导纤维中，是能够识别的问题，所以不能象已有技术2 那样在传送特性和波长范围内发现，而且其传送特性也比已有技术2 还差的已有技术1 中是完全无法预测的事项。

因此，本发明的一个目的就是考虑了上述的缺点和问题，提供一种处理光导纤维预成型材的方法，从而可以得到一种光导纤维，它不会产生在波长1.52微米处出现的氢损耗增加峰。

本发明提供了一种对光导纤维预成型材进行处理的方法，使富二氧化硅贫质多孔预成型材脱水和透明玻璃化，而得到具有在

1.2 到1.6 微米波长处有5 分贝/ 千米或更小传送特性的光导纤维预成型材，在本处理方法中先对预成型材进行脱水，然后再进行对该预成型材的透明玻璃化，以使这二个工序分开进行。所说的脱水工序包括：通过氦 He 、 氧 O₂以及脱水气体而形成脱水气氛；将处理温度设定在多孔质预成型材的实质上脱水反应开始温度以上，但低于独立闭孔形成温度；使该多孔质预成型材通过上述脱水气氛的处理温度区域。所说的透明玻璃化工序包括：形成氦 He 、 氧 O₂或者仅仅是氦 He 的透明玻璃化气氛；设定处理温度到最低透明玻璃化温度以上，使脱水工序之后的预成型材通过上述玻璃化气氛中的处理温度区域。

在本发明的方法中，由于分开进行脱水和透明玻璃化工序，当由 VAD法或 OVPO法制取的多孔质预成型材在预定的气氛中分别地进行脱水和透明玻璃化处理时，预成型材在透明玻璃化之后残留的氯气量变得非常微小，从这样的预成型材便可以制得具有良好传送特性的光导纤维。

更详细地说，在对多孔质预成型材于同一个工序中同时进行脱水和透明玻璃化处理的方法中，预成型材的透明玻璃化是在含氯气氛中进行的。因此，在已经透明玻璃化的预成型材中残留氯增加引起玻璃结构中的缺陷，又由于固着氢的机制而引起由氢造成的损耗增加。但是，本发明是将这二工序分开进行的，所以不存在这个问题。

在本发明的脱水工序中，气氛是由氦 He 、 和氧 O₂以及脱水气体（氯气，氯化亚硫酸，氟硅烷、等）形成，而处理温度则设定于实质上脱水反应开始温度以上并且低于独立闭孔形成温度。

脱水处理温度设定于实质上脱水反应开始温度以上并低于独立闭孔形成温度的理由如下：

即脱水处理温度的下限设于实质上脱水反应开始温度以上的理由是，当该处理温度低于脱水处理温度下限时，有效的脱水显然不能进行。而脱水处理温度上限设定于低于独立闭孔形成温度的理由是，当该处理温度高于这个温度时，多孔负质预成型材的烧结会过头，从而产生该预成型材的独立闭孔，使得氯气封入气孔而引起由氢造成的损耗增加的问题。

本发明对预成型材进行透明玻璃化的工序是用氦He、氧O₂或单是氦He形成气氛以及将处理温度设定于最低透明玻璃化温度以上。

由于该气氛不含氯气，所以在预成型材透明玻璃化的场合，玻璃不会生成缺陷。又由于处理温度是透明玻璃化温度以上，玻璃组分的均匀性得到提高，从而使光导纤维的传送特性得到改善。

这样，从按照本发明的方法处理的预成型材可以得到具有良好传送特性的光导纤维，而且由于预成型材处理条件很合适，所获得的光导纤维不会产生1.52微米波长处出现氢造成的损耗增加峰。这一点正可从下列实施例的详细描述中看到。

从下列参照附图进行的公开说明、以及由权利要求书所指出的本发明的新颖性，将可以看出上述以及其它有关本发明的目的和特点。

图1 是表示光导纤维预成型材处理方法和按照本发明方法所使用装置的示意图；

图2 是表示本发明方法中使用氯作为脱水气体的适用处理温

度范围示意图，

图3 是表示1.55微米波段损耗谱示意图；以及

图4 是表示本发明方法中使用 SiF_4 作为脱水气体的适用处理温度范围示意图。

以下参照附图来对本发明处理光导纤维预成型材方法的实施例进行详细描述。

图1 表示了使用于本发明方法的装置。图1 中参考数字[1] 指出了一台电炉，数字[2] 指出了电炉[1] 的马弗管，而数字[3] 指出了炉[1] 的碳加热器。

马弗管[2] 具有在其下部位置的气体进口[4] ，并具有在其上部位置的气体出口[5] 。

参考数字[6] 指出了由 VAD 法或 OVPO 法制成的二氧化硅多孔炆质预成型材，而该预成型材则由二氧化硅支承棒[7] 支承住。

在图1 中，当预成型材[6] 被脱水时，氦 He 、氧 O_2 和/ 或脱水气(例如，氯 Cl_2) 由进口[4] 进入到马弗管[2] 使马弗管[2] 中处于规定的气氛。处理温度(实际温度) 由加热器[3] 设定至约 900° 至 1300°C ，使得马弗管[2] 中的处理温度设定于实质上脱水反应开始温度以上、独立闭孔形成温度以下。

预成型材[6] 从马弗管[2] 上端插入，然后以适当的速度向下移动到脱水处理温度区，从而使该预成型材从它的下端开始依次进行脱水处理。

预成型材[6] 通过这种脱水处理便变成了烧结状态。由于

这时的处理温度如上所述低于独立闭孔形成温度，因此预成型材[6]的孔没有封闭，故而预成型材[6]没有把进入孔中的脱水气体(Cl_2)直接封入其中。

脱水处理后的预成型材[6]用图1 所示的电炉[1] 或者另外准备的与图1 类似的电炉进行透明玻璃化处理。

当脱水处理之后接着用该电炉[1] 对预成型材进行透明玻璃化处理时，预先用清除气体通入马弗管[2] 以便从其内部完全地排除掉脱水气体，并且从马弗管[2] 向上提升已脱水的预成型材。

当使用另外的电炉进行对预成型材透明玻璃化处理时，用于对预成型材进行脱水处理和透明玻璃化处理的电炉被安排于净化度高于预定值的箱体内，在脱水炉中已经脱水的预成型材移到透明玻璃化处理的炉子中，而该已脱水预成型材被放置于预成型材透明玻璃化炉子马弗管的上部。

然后，从进口[4] 向马弗管[2] 通入氦 He 、和氧 O_2 或者仅仅是氦 He ，以使马弗管[2] 中维持预定气氛，同时将管[2] 中处理温度(实际温度) 由加热器[3] 设定到大约 1350° 至 1650°C ，以使管[2] 中的处理温度达到最低透明玻璃化温度以上，然后将已脱水预成型材[6] 喂入这样的马弗管[2]，以适当的速度使其向下移动(降下) 到透明玻璃化温度区，从而使已脱水预成型材[6] 从其下端开始依次进行透明玻璃化处理。

这样，预成型材[6] 就完成了脱水处理和透明玻璃化。

当预成型材[6] 进行透明玻璃化处理时，预成型材在马弗

管〔2〕中的处理速度(移动速度)最好是低速度,以便得到良好的传送特性。例如,速度为100毫米/小时。

在透明玻璃化处理的时候,对处理温度没有特别的限制,但由于马弗管〔2〕在大约1700℃温度将被融熔,所以事实上处理温度上限最好是1650℃。

接着,本发明方法的实验例将在下面叙述。

以下叙述的实验例中,由VAD法制取的预成型材而制成的单模(单根)传输型光导纤维具有9微米直径的芯、125微米直径的纯二氧化硅包覆层以及 $\Delta=0.3\%$ 。测试方法之一例是,将光导纤维放入到100℃温度的氢气中保持15分钟,然后取出此光导纤维分别测量其损耗谱。将这些纤维的由氢造成的损耗增加特性同原始损耗特性进行比较并作评价。

评价时所用的波长是1.52微米。

表1和表2列出了对多孔质预成型材进行各种不同条件的脱水和透明玻璃化处理的实验数据,对从该预成型材得到的单模(单根)光导纤维进行了评价,对各处理的最适条件也进行了讨论。

表 1

	光 导 纤 维	多孔质预成型材处理条件		结果
		处理温度	保护气氛 (立升/分钟)	氢造成的损耗增加 (于1.52微米)
处 理	a	1480℃	He:65 O ₂ :6.5	1.2分贝/千米

方法 I	b	1530 °C	Cl ₂ :0.65	(dB / Km)
			He:65	
			Cl ₂ :0.65	1.8分贝 / 千米
	c	1580 °C	He:65 O ₂ :6.5 Cl ₂ :0.65	1.4分贝 / 千米

表 2

	光 导 纤 维	多孔质预成型处理条件			结果
		处理温度		保护气氛 (立升/ 分钟)	氢造成的损耗增加 (于1.52微米)
		T1	T2		
处 理 方 法 II	a	1100 ℃	1530 ℃	He:65 O ₂ :6.5 Cl ₂ :0.65	0.05 分贝/ 千米 (dB/ Km)
	b	1200 ℃	1580 ℃	He:65 O ₂ :6.5 Cl ₂ :0.65	

表1 中的处理方法 I 是同时进行脱水和透明玻璃化工序的，
而表2 中的处理方法 II 则是分开进行脱水和透明玻璃化工序的。
以上各处理方法都是用图1 所示的电炉实施的。

表2 中，T1 表示脱水时的处理温度，T2 表示透明玻璃化时的处理温度

表1 和表2 列举的结果表明，处理方法 I 所导致的氢造成损耗增加要比处理方法 II 来得大。

处理方法 I 导致氢造成的损耗增加的理由是因为多孔贫质预成型材是在含氯气体中进行透明玻璃化处理的，而玻璃中的残留氯 玻璃结构中由于残留氯而形成的缺陷以及玻璃结构的缺陷中固着氢等都是应考虑的。而处理方法 II 之所以没有增加损耗的原因可以认为是因为脱水处理和透明玻璃化工序是分开进行的，故处理方法 I 中出现的问题没有发生。

最后表明，即使在方法 II 中，样品a 和b 的光导纤维也观察到特性上的差别。

这就提示了，如果对处理方法 II 的处理温度（与处理时间也有关系）进一步研究的话，更合适的处理条件还是存在的。

从这个观点出发，下列实验就是为了求得处理方法 II 中最适合的处理条件而进行的。

实验中的参数列于表3 。在这些实验中，各参数在数值上进行不同组合，对多孔贫质预成型材进行脱水和透明玻璃化处理，处理过的预成型材经拉丝而制成光导纤维，然后对其进行了由于添加氢而造成损耗增加的测试。

表 3

参 数	实验范围
脱水处理温度 (°C)	900 ~ 1300
脱水时的保护气	He, Cl ₂ , O ₂ 的组合

透明玻璃化温度 (°C)	1350 ~ 1650
----------------	-------------

表3 中的温度是实际值，保护气的供应量是：He=65立升/分钟，O₂=6.5 立升/ 分钟，和 Cl₂=0.65 立升/ 分钟。

把He 和 Cl₂组合的保护气体同 He 、 Cl₂和 O₂组合的气体相比较可以看到，所有由在前一种气体组合中处理的预成型材制得的光导纤维，都显示了氢造成的损耗增加；而由在后一种气体组合中处理的预成型材制得的光导纤维，其氢造成的损耗增加很轻微。

然后，脱水气氛是使用后者、透明玻璃化气氛是使用上述气体(He 和 O₂或者单用He)，分别改变脱水时的处理温度 T1 和透明玻璃化温度 T2 制成规定的预成型材，然后将预成型材拉丝制成各种光导纤维样品。

对这些光导纤维测定了由氢造成的损耗增加，其结果示于图2 。

图2 中，记号“×”表示有由氢造成的损耗增加；记号“○”表示没有由氢造成的损耗增加；记号“●”表示没有由氢造成的损耗增加，但是它的初始损耗是大的；而记号“▲”表示OH吸收损耗是大的。

图2 中，在 T1=900 °C 场合，由于温度低致使化学脱水反应以及光导纤维预成型材的脱水变得不充分，因此认为初始OH吸收损耗较大，实心记号“●”被认为是玻璃化温度过于低而发生不均匀的玻璃组成。

另一方面，标以记号“×”的区域被认为是脱水温度过于高。

因而产生了独立闭孔(由于氯的进入)。

与此相反,存在记号“O”的区域并不引起上面提到的各种问题,譬如不充分的脱水、不均匀的玻璃组成、独立闭孔的形成等,因而在初始损耗和由氢造成的损耗增加方面表现出良好的结果。

从这些结果看到,用 Cl_2 作为脱水气体的场合,其温度 T_1 和 T_2 被认为最好是建立于图2 中由虚线围成的区域之内的。

其次,将就本发明用 SOCl_2 代替 Cl_2 作为脱水气体的实验例加以说明。

当进行与那些示于表1 和表2 相同的实验时,使用 SOCl_2 代替 Cl_2 作为脱水气体,而脱水和透明玻璃化工序进行的条件示于表4 和表5 。

表 4

	光 导 纤 维	多孔炆质预成型材处理条件		结果
		处理温度	保护气氛 (立升/分钟)	氢造成的损耗增加 (于1.52微米)
		1480 °C	He:65 O ₂ :6.5 SOCl ₂ :0.65	1.4分贝/千米
处 理 方 法 Ⅲ	a			

表 5

光 导 纤 维	多孔炆质预成型材处理条件			结果	
	处理温度		保护气氛 (立升/ 分钟)	氢造成的损耗增加 (于1.52微米)	
	T 1	T 2			
处 理 方 法 IV	a	1150 ℃	1550 ℃	He:65 O ₂ :6.5 S O C l ₂ :0.65	0.05 分贝/ 千米
	b	1350 ℃	1600 ℃	He:65 O ₂ :6.5 S O C l ₂ :0.65	0.90 分贝/ 千米

表4 中处理方法Ⅲ是同时进行脱水和透明玻璃化二个工序；表5 中的处理方法 I V则是分别进行脱水和透明玻璃化工序；在此二种处理中都使用图1 所示的电炉。

表5 中，T1 表示脱水时的处理温度；T2 表示透明玻璃化时的处理温度。

正如从表4 和表5 可以看到的，处理方法Ⅲ的场合同处理方法 I V比较。前者氢造成的损耗增加较大，显示了与上述结果相同的倾向。

本发明显示的这个结果，即使是用 S O C l₂作为脱水气体也能期待得到同 C l₂同样的效果。

下面叙述用氟硅烷作为脱水气体的实验例。

当进行与参照表1 和表2 所作的相同的实验时，用氟硅烷 S

i F_4 代替 Cl_2 作为脱水气体，进行脱水和透明玻璃化工序的条件列于表6 和表7 。

表 6

光 导 纤 维	多孔炔质预成型材处理条件		结果
	处理温度	保护气氛 (立升/分钟)	氢造成的损耗增加 (于1.52微米)
处 理 方 法 V	a	1420 °C He:65 O ₂ :6.5 Si F ₄ :0.35	1.1分贝/千米
	b	1500 °C He:65 O ₂ :6.5 Si F ₄ :0.35	1.3分贝/千米

表 7

光 导 纤 维	多孔炔质预成型材处理条件			结果
	处理温度		保护气氛 (立升/分钟)	氢造成的损耗增加 (于1.52微米)
	T1	T2		
处 理 方	a	1200 °C	1420 °C He:65 O ₂ :6.5 Cl ₂ :0.35	0.8分贝/千米

法 Ⅵ	b	1050 ℃	1400 ℃	He:65 O ₂ :6.5 Si F ₄ :0.35	0.05 分贝/千米
--------	---	-----------	-----------	---	------------

表6 中的处理方法 V 以上述同样的方法同时进行脱水和透明玻璃化工序；表7 中的处理方法Ⅵ是分开进行脱水和透明玻璃化工序；各处理都用图1 所示的电炉实施。

表7 中，T1 表示脱水时的处理温度，T2 表示透明玻璃化的处理温度。

从表6 和表7 的结果可以看到，处理方法 V 同处理方法Ⅵ相比较，前者的氢造成的损耗增加较大。显示了与上述结果相同的倾向。

因此可以理解的是，本发明方法中使用 Si F₄作为脱水气体也是有效的。但当使用 Si F₄作为脱水气体时，氟会掺入到处理的玻璃之中，因此，可以看到一种倾向，即脱水温度 T1 和透明玻璃化温度 T2 比前面的例子降低大约100 ℃。

从实验例结果得出，在使用 Si F₄作为脱水气体的场合，温度 T1 和 T2 可以设定于图4 中虚线所包围的区域内。

图4 中，记号“×”、“○”、“●”和“▲”表示的含义与图2 中的相同。

上述实验例中，列举出 Si F₄作为脱水气体，它是氟硅烷的代表，其它如 Si F₆、SiHF₃、SiH₂F₂、以及 Si H₃ F 也都有效，而 CF₄ 也有效的。

但是，如果使用的脱水气体对二氧化硅马弗管有侵蚀作用时，

有必要对该马弗管采取防侵蚀措施。

如上所述按照本发明的方法，则可以提供如下光导纤维的预成型材，即它只有小的初始损耗，并且不会产生于1.52微米波长处出现的氢造成损耗增加的峰。

图1

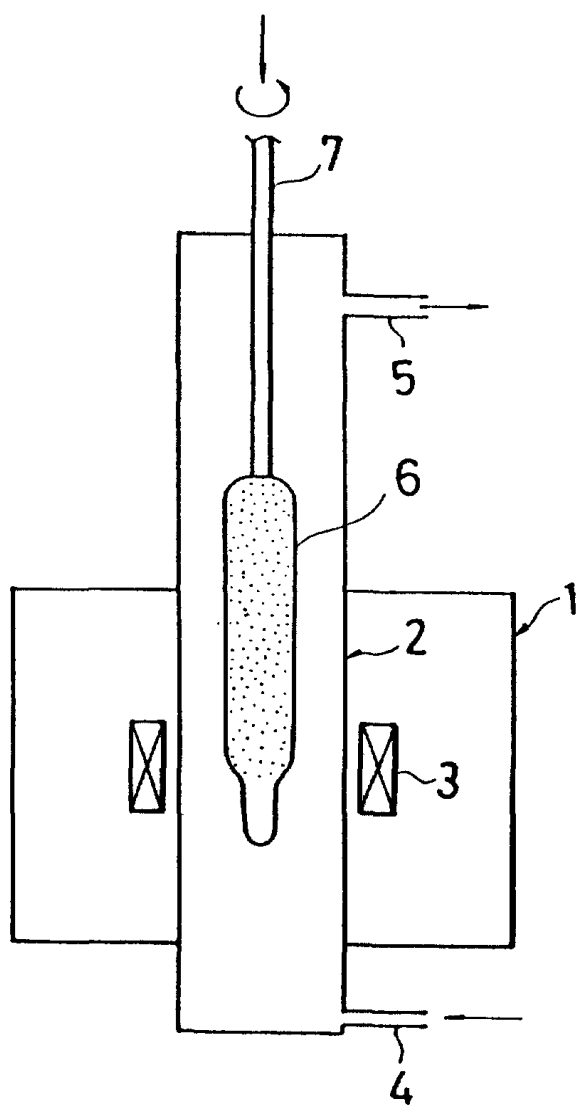


图 2

