

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号
特表2005-502071
(P2005-502071A)

(43) 公表日 平成17年1月20日(2005.1.20)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
GO2B 6/22	GO2B 6/22	2H050
CO3C 13/04	CO3C 13/04	4G062
GO2B 6/00	GO2B 6/00 356A	
	GO2B 6/00 376A	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 51 頁)

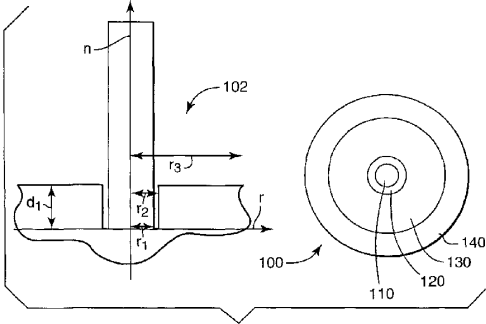
(21) 出願番号 特願2003-501804 (P2003-501804)	(71) 出願人 599056437
(86) (22) 出願日 平成14年5月2日 (2002.5.2)	スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日 平成15年11月27日 (2003.11.27)	ズ カンパニー
(86) 国際出願番号 PCT/US2002/013901	アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
(87) 国際公開番号 W02002/098809	1000, セント ポール, スリーエム
(87) 国際公開日 平成14年12月12日 (2002.12.12)	センター
(31) 優先権主張番号 60/294,740	(74) 代理人 100099759
(32) 優先日 平成13年5月30日 (2001.5.30)	弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国 米国 (US)	(74) 代理人 100077517
(31) 優先権主張番号 09/934,388	弁理士 石田 敬
(32) 優先日 平成13年8月21日 (2001.8.21)	(74) 代理人 100087413
(33) 優先権主張国 米国 (US)	弁理士 古賀 哲次
	(74) 代理人 100111903
	弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素含有領域を有する光導波路部品

(57) 【要約】

コアと、少なくとも1つのクラッド層と、前記コアと前記クラッド層との間の狭いフッ素リザーバと、を備える光学物品。前記フッ素リザーバが、前記クラッド層または前記コアのいずれよりも高いフッ素濃度を有する。特定の一実施態様が、カチオン+ハロゲン化物に対するモルパーセントでおよそ、0.25~5モル%のAl₂O₃、0.05~1.5モル%のLa₂O₃、0.0005~0.75モル%のEr₂O₃、0.5~6モル%のF、0~1モル%のClを含む、ハロゲン化物でドーブされたシリケートガラスを有するコアを備える。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) コア (110) と、
- b) 少なくとも 1 つのクラッド層 (130) と、
- c) 前記コアと前記クラッド層との間の狭いフッ素リザーバ (120) と、を含み、
- d) 前記フッ素リザーバが、前記クラッド層または前記コアのいずれよりも高いフッ素濃度を有する、光学物品 (100)。

【請求項 2】

前記光学物品が光ファイバーであり、かつ前記コアが、前記コアの端縁において、前記コアの中心においてよりも高いフッ素濃度を有する、請求項 1 に記載の光学物品。

10

【請求項 3】

前記クラッド層内に拡散隔壁 (760) を更に含む、請求項 1 又は 2 に記載の光学物品。

【請求項 4】

前記コア内に拡散隔壁 (860) を更に含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の光学物品。

【請求項 5】

前記コアが、シリカ、フッ素、及び 1 つ以上の希土類イオンを含む、請求項 1 に記載の光学物品。

【請求項 6】

前記コアが、少なくとも 1 つの追加の改質イオンを含む、請求項 5 に記載の光学物品。

20

【請求項 7】

前記コアが、少なくとも 1 つの追加の、ガラス形成剤のイオンを含む、請求項 5 または 6 に記載の光学物品。

【請求項 8】

前記コアが、希土類イオン、ランタン、及びアルミニウムを更に含む、請求項 1 に記載の光学物品。

【請求項 9】

前記コアが、希土類イオン、ゲルマニウム、及びアルミニウムを更に含む、請求項 1 に記載の光学物品。

【請求項 10】

前記コアが、希土類イオン、ゲルマニウム、アルミニウム、及びランタンを更に含む、請求項 1 に記載の光学物品。

30

【請求項 11】

前記コアが、カチオン+ハロゲン化物に対するモルパーセントでおよそ、1.5～3.5 モル%の Al_2O_3 、0.25～1.0 モル%の La_2O_3 、0.0005～0.075 モル%の Er_2O_3 、0.5～2 モル%の F、0～0.5 モル%の Cl を含む、ハロゲン化物でドーブされたシリケートガラスを含む、請求項 1 に記載の光学物品。

【請求項 12】

光ファイバーのプリフォームである、請求項 1 に記載の光学物品。

【請求項 13】

- a) コアと、
- b) コア／クラッド境界面を有する、前記コアと同心のクラッドと、
- c) 前記コア及び前記クラッドの前記コア／クラッド境界面から延在し、前記コア及び前記クラッドの少なくとも一部分にわたって重なり合うフッ素濃縮領域であって、大体、前記コア／クラッド境界面において最も高濃度のフッ素を含むフッ素濃縮領域と、を含む光ファイバー。

40

【請求項 14】

前記コアの中心付近のフッ素濃度が、前記クラッドの外縁付近のフッ素濃度より高い、請求項 13 に記載の光ファイバー。

【請求項 15】

50

前記クラッドのフッ素濃度が、前記コアのフッ素濃度より高い、請求項 13 に記載の光ファイバー。

【請求項 16】

前記領域が、前記ファイバーの導波性質に実質的に影響を与えない、請求項 13 に記載の光ファイバー。

【請求項 17】

拡散隔壁を前記クラッド内に更に含む、請求項 13 に記載の光ファイバー。

【請求項 18】

希土類でドーブされたファイバーである、請求項 13 に記載の光ファイバー。

【請求項 19】

請求項 13 に記載の光ファイバーを備える光学系。

【請求項 20】

請求項 1 に記載の光学物品を備える光学系。

【請求項 21】

a) シリケートコアと、

b) 前記コアと同心のクラッドと、を含み、

i) 前記コアが、カチオン+ハロゲン化物に対するモルパーセントでおよそ、85～99モル%の SiO_2 、0.25～5モル%の Al_2O_3 、0～15モル%の GeO_2 、0.05～1.5モル%の La_2O_3 、0.0005～0.75モル%の Er_2O_3 、0.5～6モル%のF、0～1モル%のClを含む、ハロゲン化物でドーブされたシリケートガラスを含む、光ファイバー。

【請求項 22】

前記コアが、カチオン+ハロゲン化物に対するモルパーセントでおよそ、93～98モル%の SiO_2 、1.5～3.5モル%の Al_2O_3 、0.25～1.0モル%の La_2O_3 、0.0005～0.075モル%の Er_2O_3 、0.5～2モル%のF、0～0.5モル%のClを含む、ハロゲン化物でドーブされたシリケートガラスを含む、請求項 21 に記載の光ファイバー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な光学設計を有する光導波路物品及びそれらの製造に関する。特に、本発明は、高フッ素濃度のリングを備える新規な光ファイバー及びプリフォーム、及び前記物品の製造方法、及びコアガラス組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

光導波路物品という用語は、（製造のいずれかの段階においての）光学プリフォーム、光ファイバー及び他の光導波路を含めることを意図する。光ファイバーは通常、最初にガラスプリフォームを作ることによって、製造される。MCVD (modified chemical vapor deposition) 法、OVD (outside vapor deposition) 法、VAD (vapor axial deposition) 法など、プリフォームを作製するいろいろな方法がある。ガラスプリフォームはシリカ管を含む。MCVDにおいて、異なった材料層が管の内側に堆積され、OVD及びVADにおいて、異なった層がマンドレルの外側に堆積される。得られた構造物を典型的には、次に統合及び圧潰し、プリフォームを形成するが、それは、ガラスロッドに似ている。次に、プリフォーム中の層の配列は概して、最終ファイバー中の層の所望の配列によく似ている。次に、プリフォームを塔に垂下し、加熱して、光ファイバーになる非常に薄いフィラメントを延伸する。

【0003】

光導波路は通常、光伝送コア及び前記コアを囲む1つ以上のクラッドを備える。コア及びクラッドは概して、異なった化学物質によってドーブされた、シリカガラスから作製され

10

20

30

40

50

る。光導波路物品の異なった層の化学組成は、光誘導性質に影響を与える。特定の適用のために、希土類材料でコア及び／またはクラッドをドーピングすることが望ましいのがわかった。しかしながら、希土類でドーピングされたシリケートにおいて、希土類イオンが高シリカガラス中で凝集（クラスター）傾向を示すために、高い希土類イオン溶解度、良好な光放射効率（すなわち、電力変換効率）及び低バックグラウンド減衰を同時に達成することは難しい。

【0004】

高濃度のフッ素をコアガラス中に導入することにより、損失を低下させ、希土類の溶解度を改善する。フッ素が拡散する光ファイバーのコア中で使用され、そこにおいて、フッ素がコアから拡散してコアの屈折率を増加させるか、または光学的結合の均一性またはモードフィールド径変換を提供する。 10

【0005】

フッ素を光ファイバーのコア中にフッ素を導入するためにいくつかの方法がある。すなわち、（１）MCVD（modified chemical vapor deposition）法、OVD（outside vapor deposition）法、VAD（vapor axial deposition）法、及びSPCVD（surface plasma chemical vapor deposition）法などの化学蒸着（CVD）法、（２）CVDによって得られたスートをフッ化物粒子で溶液ドーピングするか、またはカチオン溶液でドーピングし、次に、フッ化物源（気体またはHF溶液）を提供する、（３）フッ化物含有コア層のゾルーゲル堆積、（４）フッ化物塩による直接溶解技術、及び（５）圧潰前またはその間の、コア層中へのフッ素の気相拡散。 20

【0006】

それぞれの方法が欠点を有する。例えば、方法（１）のCVD法によりフッ素を直接に混入することは、現在、プラズマCVDが用いられなければ、約＜２重量％のフッ素に制限されている。フッ素の相対的な量の変化させられる度に、堆積条件は概して再設計されなくてはならない。溶液ドーピングの実施態様において、ドーピング溶液の濃度と共にスートの多孔度（soot porosity）が最終ガラス組成物を決定する。定期的に繰り返される再設計は、ガラスの融点及び粘度、従ってスートの多孔度の粘度がフッ素濃度によって急速に変化する、溶液ドーピングについては、特に問題である。

【0007】

方法（２）において、フッ化物粒子による溶液ドーピングは、接触時間の間に粒子が溶液から沈降することによる不均質につながる可能性がある。カチオンでドーピングされたスートをフッ化物含有溶液に暴露することは、フッ化物含有液体中への再可溶化のために、カチオンの部分的な除去につながる可能性がある。気体がフッ化物源として用いられる場合、気体はポラスートを腐蝕し、シリカの、金属イオンに対する比を変えることがある。 30

【0008】

方法（３）のゾルーゲル堆積の場合、ゾルーゲルによって得られた層が割れてはげる傾向などの欠点がある。薄い層を用いてこれらの問題を避けようと試みる場合、多数のコーティング及び乾燥予処理が必要とされる。

【0009】

（４）の直接溶解技術については、欠点には、その多くが接触危険を引き起こす、吸湿性の金属塩の取り扱いなどがある。更に、管の内側に溶融体を均一にコーティングするのが難しい。 40

【0010】

最後に、方法（５）の気相反応については、気体がシリカの一部を腐蝕することがあり、シリカ対ドーパントのイオン濃度を変化させることがある。

【0011】

フッ素（フッ化物イオンの形）は、酸化物ガラス中において高い拡散係数を有する。フッ素は、より高い濃度の領域からより低い濃度まで急速に拡散する。フッ素が急速に拡散する能力を利用して、異なった物理コア寸法のファイバーをモード整合する。コアからクラ 50

ッド層中へのフッ素の拡散がファイバーの光学カプラー及びスプリッタの製造に用いられ、光学的結合の均一性を改良する。コアからのフッ素の拡散もまた、モードフィールド径変換ファイバーのために用いられてもよい。

【0012】

ファイバーのコアを直接フッ素化して段階的な熱膨張率（CTE）及び粘度を提供することは、刺激ブリオン（Brillion）散乱の低減など、光学的性質に有利であることがある。

【0013】

同様に、オキシフッ化物ガラス中に多量のフッ化物が存在することは、希土類の相分離及び凝集（クラスター化）を妨ぐために有利であり、同様に、 Er^{3+} など、蛍光性希土類イオンの凝集は、スペクトル幅、励起状態寿命、増幅閾値（光増幅器を逆にするために必要なポンプ動力）、及び光増幅器の電力変換効率に悪影響を及ぼすことが更に知られている。希土類でドーパされたアルミノシリケートガラスがフッ素でドーパされた。例えば、フッ素でドーパされた希土類ドーパトアルミノシリケートガラスが、高利得増幅及び広いスペクトル幅など、著しい光放射特性を示すことが記載されている。

【0014】

フッ素もまた、光ファイバプリフォームのクラッド中にドーパされてもよい。低下屈折率クラッドは、例えば、単一モードファイバーのリークモード損失を抑えることができる。F及びBなど、屈折率低下ドーパントイオンがクラッド中にある場合、低下屈折率クラッド設計を用いて、例えば、色分散を制御した。

【0015】

プリフォームが、フッ素含有サブストレート管から作製されてもよい。このような管を用いて、圧潰する前に管の内部部分から、フッ素など、屈折率低下種を拡散させることによってシリカコア導波管を形成することができる。低下屈折率サブストレート管において、サブストレート管中にフッ素が存在し、好ましい導波性質を提供するか、または管から完全に拡散させて最内側領域の局所屈折率を増加させる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

図1は、本発明による光導波路物品100の第1の実施態様の屈折率プロフィール図及び略図断面図を示す。図2～図6は同様に、本発明のそれぞれ第2、第3、第4、第5、及び第6の実施態様の屈折率プロフィール図及び断面図を示す。似た要素が、最後の同じ2桁の数を有する参照符号を用いて示される。図1～図6の屈折率プロフィール図の軸は、中心からの距離（ r ）対屈折率（ n ）である。図の目的は、特定の光学物品のプロフィールではなく、プロフィール形状と屈折率の関係を示すことであるので、軸は単位がなく、 n 軸は必ずしもゼロ点で r 軸と交わらない。図面は説明に役立てる目的だけのためであり、必ずしも縮尺通りであることを意図していないことに留意されたい。当業者は、本発明によって包含されるいろいろな他の設計をすぐに理解するであろう。

【0017】

光導波路物品という用語は、（製造のいずれかの段階の）光学プリフォーム、光ファイバー、及び他の光導波路を含めることを意図する。図1は、本発明による整合クラッド低下リング（MCDR）設計を有する光導波路物品100の第1の実施態様の屈折率プロフィール102の図及び対応する略示断面図を示す。物品100は、半径 r_1 を有するコア110、コアの周囲の、同心の半径 r_2 を有するフッ素含有領域またはリング120、コアと同心の、リング120に隣接した半径 r_3 を有する1つ以上のクラッド層130、及びクラッド層130を囲むサブストレート管（支持体チューブ）140を備える。クラッド130は、コア110と同心の高純度ガラスの層である。クラッド130は、断面が円形、楕円形、正方形、矩形、または他の形状であってもよい。光学プリフォームにおいて、サブストレート管140は高シリカ管であり、それは内部層の形成及び圧潰する前に中空である。コア110、領域120、及びクラッド層130の基礎成分は概して、所望の光学特性のために異なった化学物質でドーパされた、シリカである。別の実施態様において、

クラッド層 130 は、1 つより多いクラッド層を有してもよい。

【0018】

以下に記載する製造方法でより詳細に説明するように、光ファイバーが光学プリフォームから延伸される。光ファイバーは、プリフォームのコア及びクラッド配列を保持する。このため、図 1～6 はまた、同様な光学プリフォームから得られる光ファイバーの断面の屈折率プロファイルを示すことができる。しかしながら、フッ素領域は概して、リザーバではなくコア及び／またはクラッド中に拡散し、フッ素「領域」を生じる。この、及び以下の実施態様において、フッ素が拡散されたとき、フッ素濃縮領域は、光学性能に関して機能上、クラッドまたはコアのどちらかの部分であることが理解されなくてはならない。

【0019】

光学物品がプリフォームであるとき、フッ素含有領域 120 が、フッ素を後続の加工工程でそこからコア中に拡散させることができるコアの外側の「リザーバ」の働きをする。領域 120 のフッ素濃度は、最内側クラッド 130 及びコア 110 のフッ素濃度より大きい。任意に、領域 120 はまた、クラッドの屈折率に似た屈折率を有する。本発明において、領域 120 は、フッ素の、コアから周囲のガラスへの拡散ではなく、周囲のガラスからコア中へのフッ素の正味拡散を可能にする。

【0020】

領域 120 はまた、「光学的に狭い」。光学的に狭い、という用語の定義は、フッ素リング差幅（フッ素リングの外径からフッ素リングの内径を差し引いた値）がコア直径の約 1/4 より小さく、フッ素リングの存在が最終ファイバーの導波性質に有意に悪影響を与えない、ということである。本発明の物品は、普及品と称される、フッ素リングのない似た設計の物品とほぼ同じの光学性質を有するように意図される。似た設計は、ファイバーのコアの Δ の差（ Δ は、コアの屈折率からシリカの屈折率を差し引いた値）が 5 % より小さく、クラッドの Δ の差が 5 % より小さく、コアの直径が 2 % 以内であり、クラッドの直径（フッ素リングの場合、フッ素リング差幅を差し引いた）が 2 % 以内である時に得られると定義される。

【0021】

好ましくない影響（ネガティブインパクト）が、フッ素リザーバのない似た設計の標準ファイバーと比較した時に本発明のファイバーの、以下の規格を同時に満たすことができないことと規定される。すなわち、基本モードが動作波長で伝播することができ、モードフィールド径が 4.5～6 ミクロン、動作波長でのバックグラウンド損失 < 15 dB/km であり、（第 2 モード）カットオフが増幅器ポンプ波長より小さい（例えばエルビウムについては、これは、増幅器のために用いたポンプ波長に依存して、850～950 nm または < 1480 nm）。

【0022】

本発明は、希土類イオンの低損失及び均一な分布を有する光ファイバーの製造方法を含める。このようなファイバーは、光増幅の適用において、特に稠密波長分割多重化（DWDM）システムにおいて特に有用である。

【0023】

アルミノシリケートまたはゲルマノーアルミノシリケート中へのフッ素の導入は、シリカガラスに高利得、より広いバンド幅、及び接続の容易さを提供する。本発明は、高い全希土類イオン濃度（例えば、La+Er）を有する設計を提供し、そこにおいて、フッ素の驚くほど低い濃度（> 0.15 重量%（> 0.5 モル%））が、高い希土類溶解度及び低バックグラウンド減衰を提供することができる。更に、溶液ドーピング/MCVD 方法において、コアの直接フッ素化が、スートの堆積及び溶液ドーピングを再設計することを必要とする。従って、本発明は、標準溶液ドーピング/MCVD と両立できる製造方法において予想外に低損失の、希土類のドーピングされたガラスを提供する。

【0024】

更に、無限の時間/温度限界における場合を除いて、コアの直接フッ素化により、ファイバー全体にわたりフッ素リング設計とは異なったフッ素濃度プロファイルが得られる。コア

10

20

30

40

50

中の及びコアとクラッドとの間の領域に高濃度のフッ素を有することが、光学的性質（特に損失）及び可融性に非常に有利であるように思われる。これが、このフッ素リング方法と上に記載したフッ素リング方法（２）～（５）（すなわち、溶液ドーピング、ゾルーゲル、直接溶融、または圧潰する間の気相反応）との間の主な相違である。

【００２５】

例えば、フッ素リザーバを用いない、エルビウムでドーピングされた酸化物ファイバーを作製するよりも本発明が有利である点は、１２００nmで測定したバックグラウンド損失の＜～３dB/kmの低減である。MCVD／溶液ドーピング製造方法において、コアの直接フッ素化よりもフッ素リザーバ方法の有利な主な利点の１つは、シリカストがフッ素を含有するように再設計されなくてもよいということである。

10

【００２６】

本発明によるファイバーは容易に接続可能であり、望ましい基本モードカットオフ、許容範囲内の分散及びモードフィールド径、及び低偏光モード分散を有するように作製することができる。本発明の方法及び物品はまた、コアに隣接したガラスの、より低い粘度を提供し、フッ素リングのない低下井戸（depressed well）エルビウムドーピングファイバーにおけるより低いバックグラウンド減衰を可能にする。本発明はまた、フッ素分布を半径方向に調整する方法を提供する。フッ素イオンの拡散速度が希土類イオンの拡散速度よりずっと大きいので、本発明はまた、均一なオキシフッ化物溶融体からは形成されない、オキシフッ化物ガラス中の希土類イオンの非平衡分布（すなわち、フッ素化され得る希土類リッチ領域）を可能にする。これは、ガラス中の、より多様な希土類イオン部位につながることもあり、それは、より広い利得スペクトルに寄与する。より広い利得スペクトルは、DWDM光増幅器に非常に有利である。

20

【００２７】

図１を参照すると、領域１２０は、コア１１０に隣接した高フッ素含有量のガラスを含有する。領域１２０のフッ素濃度は、コア１１０またはクラッド１３０のいずれのフッ素濃度より大きい。濃度を、波長分散方式X線分析（WDX）または二次イオン質量分光測定法（SIMS）を用いてモルパーセント単位で測定することができる。領域１２０はまた、コア１１０またはクラッド１３０のどちらよりも概して狭く、それは、コア１１０またはクラッド１３０のどちらの光学機能をも妨害しないように設計される。

【００２８】

図１の光学物品の実施態様において、光学物品１００は単一モード光学プリフォームであり、コア（ r_1 ）の周りに薄い低下屈折率（ d_1 ）高フッ素含有量リング（ r_2 ）を有する整合屈折率クラッド設計（ r_3 ）を有する。 d_1 は、リング１２０とクラッド１３０との間の屈折率プロフィルの差であり、フッ素リング（リザーバ）がファイバーの導波性質に実質的に影響を及ぼさないことが概して意図される。例えば、基本モードカットオフは依然として、１５００～１６５０nmの領域の単一モード動作を可能にし、ファイバーの分散プロフィルは、フッ素リザーバ領域のない対照ファイバーと比較して著しく変化させられない。

30

【００２９】

高フッ素濃度領域１２０は、クラッド１３０とは異なった化学組成を有する。しかしながら、リザーバ領域１２０は更に、透過光と相互作用し、特に、フッ素の拡散が生じた後に最終ファイバーにおいて、クラッド１３０の部分として光学的に機能する。

40

【００３０】

図１に示した実施態様の特定の変型の１つにおいて、ファイバーは以下の性質を有する、すなわち、（１）NAが＞０．２、好ましくは＞０．２５であり、（２）モードフィールド径が＜６μm、好ましくは＜５．５μmであり、（３）１２００nmで測定したバックグラウンド減衰が＜２０dB/km、好ましくは＜１５dB/km、より好ましくは＜１０dB/kmであり、（４）基本モードカットオフが１８００nmより大きく、（５）第２モードカットオフが＜１４８０nm、好ましくは＜９８０nm。これらの同じファイバー規格が、図２～８の設計の実施態様においても用いられてよい。

50

【0031】

図2は、本発明による整合クラッド整合リング(MCMR)設計を有する光導波路物品200の第2の実施態様の屈折率プロファイル202の図及び対応する略示断面図である。例示的实施態様において、光学物品200は、単一モード光学プリフォームであり、整合屈折率クラッド230(r_3)を有し、薄い整合屈折率高フッ素含有量リング220(r_2)がコア210(r_1)の周りにある。

【0032】

図3は、本発明による低下クラッド下限リング(depressed-clad lower-ring; DCLR)設計を有する光導波路物品300の第3の実施態様の屈折率プロファイル302の図及び対応する略示断面図である。例示的实施態様において、物品300が単一モード光学プリフォームであり、低下屈折率(d_1)内側クラッド330(r_3)及び外側クラッド350設計を有し、薄い更に低下した屈折率(d_2)の高フッ素含有量リング320(r_2)がコア310(r_1)の周りにある。 d_1 は、「井戸深さ」、すなわち、外側クラッドに対して内側クラッドの低下屈折率の屈折率の差である。 d_2 は、外側クラッドに対してリングの屈折率の屈折率の差である。図4は、本発明による低下クラッド低下リング(DCDR)設計を有する光導波路物品400の第4の実施態様の屈折率プロファイル402の図及び対応する略示断面図である。例示的实施態様において、物品400は単一モード光ファイバーであり、低下屈折率の内側クラッド430及び整合屈折率外側クラッド450設計(r_3)を有し、薄い低下屈折率(d_2)高フッ素含有量リング420(r_2)がコア410(r_1)の周りにある。

【0033】

図5は、本発明による整合クラッド増加リング(MCRR)設計を有する光導波路物品500の第5の実施態様の屈折率プロファイル502の図及び対応する略示断面図である。この例示的な物品500は、単一モード光学プリフォームであり、整合屈折率クラッド530設計(r_3)を有し、薄い増加屈折率高フッ素含有量リング520(r_2)が、大体、コア510/クラッド530の境界面(r_1)にある。コア/クラッド境界面は、測定された屈折率が相当ステップ屈折率(equivalent step index; ESI)コア及びESIクラッド値の平均に等しい半径方向位置と定義される。

【0034】

図6は、本発明による低下クラッド増加リング(DCRR)設計を有する光導波路物品600の第6の実施態様の屈折率プロファイル602の図及び対応する略示断面図である。例示的な物品600が単一モード光学プリフォームであり、低下屈折率の内側クラッド630及び整合屈折率の外側クラッド650(r_3)有し、薄い増加屈折率(d_1)高フッ素含有量リング620(r_2)が、大体、コア/クラッド境界面610(r_1)にある。低下クラッド630及びフッ素リング620の屈折率が本質的に整合される。

【0035】

図7に示された、光学プリフォーム700の更に別の実施態様において、高シリカリングなどの拡散隔壁層760が、隣接したフッ素リング720よりコア710から大きい距離で配置される。拡散隔壁層層760は、概して高シリカであるか、クラッド層中のフッ素の拡散速度と比較してフッ素の拡散速度を減少させる、他の材料である。その目的は、フッ素のクラッド730中への拡散を低減させ、それによってリザーバ720内のフッ素の大半をコア710中に最終的に拡散させることである。拡散隔壁層760は、ファイバーの導波性質に実質的に影響を及ぼさない。

【0036】

隔壁層が光ファイバー中に組み込まれてコア付近の領域中への損失増加不純物の拡散を妨ぐ標準とは対照的に、この実施態様は、隔壁層を用いてコア付近の領域からのフッ素の拡散を妨ぎ、コア中のフッ素の量を増大させる。拡散隔壁層760は、コアからのフッ素の拡散を減少させ、その大半を最終的にコア中に拡散させることを可能にする。

【0037】

本発明の隔壁層及びリザーバのコンセプトの使用は、フッ素拡散領域を有する新規な実施

態様を作製することを可能にする。図 8 に示された別の実施態様 800 において、第 1 の隔壁層 860 は、コア領域 810 内またはその付近、例示的には、高フッ素濃度 820 の領域との境界に配置されてもよい。第 1 の隔壁層 860 は、コア 810 の内部部分へのフッ素の拡散速度を減少させる。第 2 の隔壁層 862 が、クラッド領域 830 内または付近に配置され、クラッドの外部部分にわたってまたはクラッド層間のフッ素の拡散速度を減少させることができる。

【0038】

図 1～図 8 に示した実施態様を参照すると、本発明は、フルオロシリケートコアガラスを有する光学物品を形成するために特に有用である。本発明において達成可能なフッ素濃度を有するフルオロアルミノシリケートまたはフルオロアルミノゲルマノシリケートホスト中に不動態希土類を含有する、活性希土類でドーパされた組成物が、新規であると考えられる。一実施態様において、コアガラスは、希土類イオンを含有するフルオロシリケートである。より好ましくは、コアガラスは、1 種以上の活性希土類イオンを含有するフルオロシリケートである。活性希土類イオンは、近赤外において有用な蛍光を示すイオン（例えば、 Yb^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tm^{3+} 、及び／または Er^{3+} ）として定義される。他の実施態様において、フルオロシリケートガラスは、追加のガラス形成ドーパント（例えば、 Al 、 Ge 、 Sb 、及び／または Sn ）及び 1 種以上の活性希土類イオンを含有する。別の実施態様において、フルオロシリケートガラスは追加のガラス改質イオン（例えば、 Na 、 Ca 、 Ti 、 Zr 、及び／または希土類）及び 1 つ以上の活性希土類イオンを含有する。

10

20

【0039】

本発明による 1 つの特定の光学物品は、コア及び同心クラッドを備え、前記コアがカチオン+ハロゲン化物に対するモルパーセントでおよそ、85～99 モル%の SiO_2 、0.25～5 モル%の Al_2O_3 、0.05～1.5 モル%の La_2O_3 、0.0005～0.75 モル%の Er_2O_3 、0.5～6 モル%の F 、0～1 モル%の Cl を含む、ハロゲン化物でドーパされたシリケートガラスを含む。別の実施態様において、前記ガラスは、93～98 モル%の SiO_2 、1.5～3.5 モル%の Al_2O_3 、0.25～1.0 モル%の La_2O_3 、0.0005～0.075 モル%の Er_2O_3 、0.5～2 モル%の F 、0～0.5 モル%の Cl を含む。

【0040】

カチオン+ハロゲン化物に対するモルパーセント（以下、簡単にモル%とする）という用語は、波長分散 X 線分析または他の適した技術によって測定した時の、特定の原子の数を非酸素原子の合計数で割った値の 100 倍として定義される。例えば、オキシハロゲン化物ガラス中のケイ素原子の相対量を確認するために、ケイ素原子の数をケイ素+アルミニウム+ランタン+エルビウム+フッ素+塩素原子の数で割り、その結果を 100 で乗ずる。いずれのあいまい性をも避けるために、第 1 の上の組成範囲を近似の重量パーセントにおいても記載する。すなわち、78.2～99.1 重量%の SiO_2 、0.4～7.7 重量%の Al_2O_3 、0.3～7.4 重量%の La_2O_3 、0.003～4.35 重量%の Er_2O_3 、0.16～1.7 重量%の F 、0～5 重量%の Cl 。前記ガラスは、電荷の中性を維持するために必要な量の酸素を含有する。前記ガラスは、少量の水素、例えば、1 ppm より少ない水素を、主にヒドロキシルイオンの形で含有し、原料材料からの他の元素の少量を、イオンまたは中性化学種の形で、例えば 100 ppb より小さい濃度で含有してもよい。

30

40

【0041】

更に別の実施態様において、フルオロシリケートガラスが、ガラス形成ドーパント及びガラス改質イオン及び活性希土類イオンを（例えば、 Yb^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tm^{3+} 、及び／または Er^{3+} ）を含有する。他の実施態様において、フルオロシリケートガラスが、非活性希土類改質イオン（例えば、 La 、 Lu 、 Y 、 Sc 、 Gd 、または Ce ）、活性希土類イオン、及びゲルマニウムを含有してもよい。別の実施態様において、フルオロシリケートガラスが、非活性希土類改質イオン、活性希土類イオン、及びアルミニウムを含有

50

する。フルオロシリケートガラスはまた、アルミニウム、ランタン、及びエルビウムを含有してもよい。

【0042】

光増幅のために用いた特定の実施態様において、コアが、約1.5～3.5モル%の Al_2O_3 、0.25～1モル%の La_2O_3 、5～750ppmの Er_2O_3 、0.5～6.0モル%のF、及び0～0.5モル%のClを含む、ハロゲン化物でドーブされたシリケートガラスを含む。特定の例示的実施態様はまた、0～15モル%の GeO_2 を更に含有してもよい。別の特定の実施態様において、コアが、カチオン+ハロゲン化物に対するモルパーセントでおおよそ、1.5～3.5%の Al_2O_3 、0.25～1.0%の La_2O_3 、5～750ppmの Er_2O_3 、0.5～2.0%のF、0～0.5%のClを含有する、シリケート(SiO_2)ガラスを含む。 10

【0043】

エルビウムでドーブされた $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ 、及び $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ ガラスが、光増幅に有用である。例えば、SPCVDによって作製されたような、高濃度のフッ素（例えば、少なくとも2重量%）を含有する第1のタイプのオキシフッ化物組成物は、広範囲の Er^{3+} 放射スペクトル、及び低減衰を提供する。本発明による光増幅ファイバーは、コア中に相対的に低濃度のフッ素>0.5モル%（～0.15重量%）を混入することによりアルミノケイ酸ランタンタイプのガラスに予想外の利点、すなわち、小さいモードフィールド径の維持、980nmより小さい基本モードカットオフ、及び他の光ファイバーへの接続可能性と共に、バックグラウンド減衰の低減を示す。フッ化物の拡散速度が希土類イオンの拡散速度よりずっと大きいので、本発明による光ファイバーは、均一なオキシフッ化物溶融体から形成されない、オキシフッ化物ガラス中の希土類イオンの非平衡分布（すなわち、エルビウム及びフッ素リッチドメイン）を可能にする。これは、前記ガラス中のより多様な希土類イオン部位につながることもあり、それは、DWDM光増幅器に非常に有利な、より広い利得スペクトルに寄与する。 20

【0044】

製造方法

本発明は更に、拡散によってフッ素を光ファイバーのコアに導入してファイバーの光学的及び物理的性質を改良する方法など、光導波路物品の製造方法に関する。より具体的には、本発明は、ファイバープリフォームのコアに近接した領域に高濃度のフッ素含有ガラスを堆積させる方法を開示する。 30

【0045】

本発明による光導波路物品を製造するために、管140、240、340、440、540及び640など、サブストレート管が最初に提供される。サブストレート管は概して、米国のゼネラル・エレクトリック社から入手できるような、中空合成シリカロッドである。前記管は、酸洗浄剤などによって清浄にされ、いずれの異物をも除去し、旋盤に取付けられ、内側層を堆積する。

【0046】

MCVD、ゾルーゲル、ガラス溶融及びコーティングなど、内側層を堆積させる方法は周知である。1つ以上のクラッド層が形成される。特定の実施態様において、前記管を、CVD旋盤上に配置した。1回以上の清浄パスを行い、管の内側を清浄にし、腐蝕することができる。ガスをガラス管の内側に供給した。水素/酸素トーチなど、トーチを、清浄パスの間に管の長さに沿って移動させた。トーチのガスの流量、火炎温度、及びキャリッジ速度を、製造された製品のための所望の化学組成に従ってコンピュータ制御する。 40

【0047】

図3及び図4で示したような、特定の実施態様は、外側クラッド層及び内側クラッド層を備える。清浄パスの後に、外側クラッドが、MCVD(modified chemical vapor deposition)によって堆積される。この方法において、多孔ガラスが熱泳動によってバーナーの下流のサブストレート管の内壁上に堆積される。バ 50

ーナーは、火炎の中心の堆積ガラスを固める。内側クラッドが多数のパスを用いて堆積される。クラッド層の屈折率を、各パスにおいて化学組成物によって制御することができる。特定の一実施態様において、最内側クラッドは、98.5モル%のシリカ、0.8モル%のフッ素及び0.7モル%の酸化リン（全部、 $\text{PO}_2.5$ として）を含む。

【0048】

フッ素リングが、フッ素の所望のより高い濃度を導入する間、トーチの1回以上のパスを用いて適用される。フッ素リザーバ領域はまた、相対的に高い含有量の屈折率増加ドーパント（例えばP）を含有し、整合屈折率を維持することができる。フッ素リザーバを堆積させる方法には、MCVD、プラズマ増強CVD（PECVD）、ゾルーゲルドーピング、及び溶融フッ化物ガラスによる管のコーティング、などがあるがそれらに制限されない。

【0049】

化学物質及びリザーバ内のこれらの物質の濃度は、異なった適用のために及び異なった所望の拡散領域のために調節される。コア及びクラッド中のフッ素濃度もまた、リザーバ内のフッ素の所望の濃度に影響を及ぼすことがある。例えば、フッ素化クラッドは、リザーバのフッ素濃度をもっとより長く維持することによって、リザーバからコア中へのフッ素の正味内部拡散を増大させる。クラッド中へ拡散する一部のフッ素は、クラッドからリザーバ中に拡散するフッ素と入れ替わる（濃度勾配はリザーバの外側では内側ほど急でなく、正味拡散速度はリザーバの外側では内側ほど低くない）。更に、フッ素リザーバの内側のコア領域に酸化リンなどの拡散促進剤を添加して、フッ素の優先的な内部拡散を生じさせることもできる。

【0050】

フッ素濃度は、フッ素前駆物質対他の成分の相対的なフローによって決定される。例示的实施態様において、フッ素リザーバの前記フッ素濃度は、前記コアまたは前記最内側クラッド層のいずれのフッ素濃度よりも少なくとも30%高い。別の設計において、フッ素リザーバの前記フッ素濃度は、前記コアまたは前記最内側クラッド層のいずれのフッ素濃度よりも少なくとも50%高い。最後に、更に別の設計において、フッ素リザーバの前記フッ素濃度は、前記コアまたは前記最内側クラッド層のいずれのフッ素濃度よりも少なくとも100%高い。

【0051】

例示的实施態様は、少なくとも0.7モル%から少なくとも4.0モル%のフッ素リザーバのフッ素濃度を有する。他の例示的实施態様は、80モル%より多いシリカ及び20モル%より少ないフッ素から5モル%より少ないフッ素、の範囲の更により高いフッ素濃度を有する。

【0052】

フッ素リザーバはまた、リン酸化物を含んでもよい。リン酸化物の濃度が、大体、フッ素の濃度以下であるか、より大きい。例示的实施態様は、1%より少ないリン酸化物から20%より少ないリン酸化物を有する。別の例示的な整合屈折率の実施態様において、前記リザーバは、約95.7~99.7モル%のシリカ、約0.3~4モル%のフッ素及び約0~0.3モル%のリン酸化物を含む。

【0053】

コアは、MCVD、溶液ドーピング、ゾルーゲルドーピング、またはPECVDなどのいろいろな方法によって形成されてもよい。

【0054】

いろいろな実施態様において、コアは、シリカ、活性希土類ドーパント、及び少なくとも1つの追加の成分を含む。追加の成分には、F及びClなどが挙げられる。コアの追加の成分はまた、Ge、P、B、Cl、Al、Ga、Ge、Bi、Se、及びTeなどの1つ以上のガラス形成剤または条件付きガラス形成剤を含んでもよい。追加の成分はまた、Zr、Ti、希土類、アルカリ金属、及びアルカリ土類金属など、1つ以上の改質剤を含んでもよい。

10

20

30

40

50

【0055】

活性希土類ドーパントは、近赤外で蛍光を発する希土類イオン（例えば、 Yb^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tm^{3+} 、または Er^{3+} ）を含有してもよい。前記活性希土類ドーパントの他に、コアはまた、La、Al、Geの1つ以上を含有してもよい。特定の一実施態様において、Alは10モル%より少ない。更に別の特定の例示的实施態様において、Al濃度は7モル%より少ない。特定の実施態様において、ドーパントがLaを含有し、Laが3.5モル%より少ない。特定の実施態様において、ドーパントがGeを含有し、Geが25モル%より少ない。

【0056】

コアはまた、La、Y、Lu、Scなど、1種以上の非活性希土類イオン（RE）を含有してもよい。一実施態様において、非活性希土類の濃度が5モル%より少ない。特定の実施態様において、コアの組成物は、 SiO_2 75～99%、 Al_2O_3 0～10%、 RE_2O_3 0～5%、のモル組成を有する。

【0057】

コアの堆積後に、次いで管を固め、シードプリフォームに圧潰した。

【0058】

一実施態様において、後続の熱加工を行い、コア対クラッド比を調節し、最終ファイバーの所望のコア直径を達成する。このような後続の加工は、多数の伸張（ストレッチ）及び過圧潰工程を必要とすることがある。次に、完成プリフォームを、光ファイバーに延伸することができる。特定の実施態様において、プリフォームは延伸塔（ドロータワー）に垂下した。延伸塔は、プリフォームを溶融するためのトーチまたは炉、及びコーティング、硬化、及びアニール用などの、多数の加工設備を備えた。

【0059】

作製されたプリフォームを、加熱などによって加工すると、近接高フッ素濃度層のフッ素の一部がコア中及び／またはクラッド中に拡散する。フッ素は、圧潰の間に、プリフォームの熱処理の間に、延伸／過圧潰プロセスの間に、得られた光ファイバーの延伸の間に、及び／または、単独の工程としてファイバーの後処理の間に、リザーバから拡散することができる。例えば、コアからクラッドにフッ素を拡散させることは前に記載したが、本発明は、延伸の前に、間に、または後にリザーバからコア中に及び／またはクラッド中にフッ素を拡散させて損失を低減させ、希土類でドーパされたファイバー中のドーパントイオン分布を改良する新規な方法を提供すると考えられる。

【0060】

管状炉内での等温加熱など、上に記載した熱処理以外の、プリフォームの熱処理を用いて、ファイバーのコア内のフッ素含有量を更に増大させるか、またはフッ素の径方向の分布を改良することができる。リザーバ内の、F及びPなどの異なった化学物質が異なった速度で拡散するので、成分がはっきりした「濃度領域」を形成することができる。

【0061】

図9及び図10のグラフは、フッ素をフッ素リザーバから拡散させるように加工された光学物品、プリフォームまたは光ファイバーの、コアからの距離の関数としてのフッ素濃度を示す。得られた光学物品はコア及び同心クラッドを備える。コア及びクラッドは互いに近接しており、上に規定したように、コア／クラッド境界面を有する。フッ素濃縮領域は、コア及びクラッドの少なくとも一部分と重なり合う。フッ素が拡散されたとき、フッ素濃縮領域の物理的分布は、光学機能上の見地から、クラッド及び／またはコアの一部である。

【0062】

図9は、コア中の均一な初期フッ素濃度を有する（クラッド中のフッ素無し）プリフォームについて拡散時間－拡散率の積の異なった値対コアの中心を起点とする半径方向位置のフッ素濃度のグラフである。曲線は拡散率－拡散時間の積の異なった値に対する濃度プロフィルを表す：（1） $Dt = 0.001$ 、（2） $Dt = 0.01$ 、（3） $Dt = 0.1$ 、（4） $Dt = 1$ 。直接フッ素化の場合の図9（均一に分散されたコアドーパント）におい

て、フッ素の最大濃度は常にコアの中心にある。

【0063】

図10は、本発明に記載したようなフッ素高濃度リングを有するプリフォームについて拡散時間－拡散率の積の異なった値対コアの中心を起点とする半径方向位置についてのフッ素濃度のグラフである。ここでもまた、曲線は、拡散率－拡散時間の積の異なった値の濃度プロファイルを表す：(1) $Dt = 0.001$ 、(2) $Dt = 0.01$ 、(3) $Dt = 0.1$ 、(4) $Dt = 1$ 。図10のフッ素リザーバ拡散設計において、最大濃度を、コア／クラッド境界面からコアの中心まで調節することができる。これは、ファイバーの延伸条件及び最終応力状態の大きな融通性を可能にする。

【0064】

本発明による予備処理プリフォームのフッ素リザーバは概して、コア／クラッド境界面に配置される。したがって、たいていの場合、拡散処理された光学物品の最も高いフッ素濃度は、境界面にある。しかしながら、図9及び図10に示したように、拡散時間が増大するとき、フッ素の分布が正規化される。したがって、フッ素濃度がコア及び／またはクラッド全体にわたってより均一に分布させられる処理光学物品の実施態様があってもよい。あるいは、コアの同心形状を利用してよく、半径方向の拡散勾配の重なりを使用してコアの中心かそれに近接してより高フッ素濃度の領域を作ってもよい。同様に、拡散速度は、異なった領域のドーピング及び材料、並びに拡散処理工程に依存して、コア及びクラッド中で異なっていることがある。更に、拡散隔壁が、コア及びクラッド中に配置され、フッ素の半径方向の濃度分布を調節することができる。

【0065】

本発明によって記載された異なった用具を用いて、多様なフッ素濃度プロファイルを達成することができる。特定の一実施態様において、コアの中心付近のフッ素濃度は、クラッドの外端縁のフッ素濃度より高い。別の実施態様において、反対のことが当てはまり、コアの中心においてよりもクラッドにおいて、より高いフッ素濃度を有する。

【実施例】

【0066】

本発明は、以下の実施例から、より良く理解することができる。

【0067】

実施例1－対照

低下屈折率内側クラッドを有するプリフォームを、MCVD技術によって作製した。SiF₄ (30 sccmの流量)、POCl₃ (100 sccm)、及びSiCl₄ (950 sccm)によって5回の堆積パスを行い、内側クラッドを作製した。コアは、エルビウムでドーブされたアルミノケイ酸ランタンであった。圧潰プリフォームを延伸のために分割し、伸張し、過圧潰した。ファイバーをこのプリフォームから延伸し、測定を、モードフィールド径、カットオフ波長、及び1200 nmでの損失について行った。プリフォームドロップの波長分散X線分析は、コア中の～0.3モル%のフッ素、低下屈折率内側クラッド層中の～2.1モル%のフッ素及び<0.3モル%のリン、となった。

【0068】

実施例2－フッ素リザーバ

図3に示したプロファイルに似たプロファイルを有するDCLRプリフォームを、MCVD技術によって作製した。SiF₄ (30 sccm)、POCl₃ (100 sccm)、及びSiCl₄ (950 sccm)による5回の堆積パスを行い、内側クラッドを作製し、SiF₄ (350 sccmの流量)、POCl₃ (100 sccm)、及びSiCl₄ (350 sccm)による6回の堆積パスを行い、～4モル%のフッ素を有するフルオロシリケートリザーバ領域を生じた。コアは、エルビウムでドーブされたアルミノケイ酸ランタンであった。圧潰プリフォームを延伸のために分割し、伸張し、過圧潰した。ファイバーを延伸し、実施例1と同様にして特性を決定した。プリフォームドロップの波長分散X線分析は、コア中に>0.5モル% (>0.15重量%)のフッ素を有するコア、～4モル%のフッ素を有するフッ素リング、及び約2.1モル%のフッ素を有する内側クラッド、

10

20

30

40

50

となった。

【0069】

【表1】

表1－実施例1及び2のファイバーの比較

ファイバーのタイプ	Fコア（プリフォームドロップのコア中のフッ素）	Fリング（プリフォームドロップのリング中のフッ素）	Mfd（ファイバーのモードフィールド径）	カットオフ	1200 nm でのバックグラウンド損失
対照	～0.3 モル%	無し	5.1 μm	890 nm	10.0 dB/km
DCLR	>0.5 モル%	～4 モル%	5.3 μm	920 nm	7.0 dB/km

10

【0070】

DCLR（フッ素リングを有する）ファイバーの利得形状は、Cバンド領域の大きな信号利得のわずかな増大を示す。Lバンドの利得形状は実質的に同じである。

【0071】

実施例3－フッ素リザーバを有する、及び有さないLバンドファイバー
Lバンドに使用するのに適したファイバーを実施例1及び2と同様に作製した。両方のファイバーが、同じ公称ドーパント及び改質カチオン濃度を有した。プリフォーム及びファイバーのデータを以下に示す。

20

【0072】

【表2】

表2－実施例3のファイバーの比較

ファイバーのタイプ	Fコア（プリフォームドロップのコア中のフッ素）	Fリング（プリフォームドロップのリング中のフッ素）	Mfd（ファイバーのモードフィールド径）	カットオフ	1160 nm でのバックグラウンド損失
対照	～0.3 モル%	無し	5.2 μm	922 nm	13.7 dB/km
DCLR	>0.5 モル%	～4 モル%	5.2 μm	890 nm	5.9 dB/km

30

40

【0073】

実施例4－直接ドーピングされたファイバー対フッ素リザーバ設計ファイバーの熱処理の影響の比較

本発明はまた、フッ素分布を半径方向に調節する方法を提供する。本発明において、コアの外側の領域からコア中へのフッ素の拡散による熱膨張率（CTE）及び粘度の半径方向の分布を提供する。

【0074】

50

拡散方程式を、円柱座標において分散供給源からの拡散のケースについて解くことができる。半径方向の座標は r 、時間は t であり、濃度プロファイルは $c(r, Dt)$ である。初期濃度 c_0 は、半径 r_1 から r_2 のシェルにわたって分布される。拡散率 D は濃度から独立にとられる。この方程式の導出を、カースロー (Carslaw) 及びイエーガー (Jaeger) 著、「固体の熱伝導 (Conduction of Heat in Solids)」、1948 年に見いだすことができる。

【数 1】

$$c(r, Dt) = \frac{c_0}{2Dt} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \int_{r_1}^{r_2} \exp\left(-\frac{\rho^2}{4Dt}\right) I_0\left(\frac{r\rho}{2Dt}\right) \rho d\rho$$

10

【0075】

実施例 5 低下クラッドリング無し及び DC LR 設計のファイバー CAD 計算
カナダ、オタワのオプティウェーブコーポレーション (OPTIWAVE CORPORATION (Ottawa, Canada)) から入手できる「ファイバー CAD」(Fiber CAD) などのモデリングソフトウェアによって、ファイバー寸法に調整されたプリフォームをインプットとして用いて、2つのプリフォームからのファイバーの光学的性質を計算した。第1のファイバープリフォームは、エルビウムでドープされた低下井戸プロファイルである。第2は、フッ素リングを有する、エルビウムでドープされた低下井戸 (DC LR) である。

20

【0076】

【表 3】

コアの直径 (μm)	MFD の測定値 (μm)	MFD の計算値 (μm)	カットオフの 測定値 (nm)	カットオフの 計算値 (nm)	基本モードカット オフの計算値 (nm)
3.21	5.21	5.24	919	780	1837
3.46	5.3	5.3	919	790	1804

30

【0077】

Peterman II モードフィールド径はよく予想されるが、LP (1, 1) モードのカットオフ波長はそうではない。これらのファイバー低下井戸設計のために、基本モードカットオフが生じ、計算値が上に記載される。フッ素パスの井戸がより深くなるために、わずかにより短いカットオフが、フッ素リングプリフォームのファイバーについて予想される。前記計算は、DC LR 設計が動作波長範囲においてファイバーのモードフィールド径を有意に変えないことを示す。

40

【0078】

当業者は、本発明がいろいろな光学物品設計で用いられてもよいことを理解するであろう。本発明は好ましい例示的实施態様を参照して記載されたが、本発明は、本発明の精神から外れることなく、他の特定の形で実現されてもよい。したがって、本願明細書に記載及び示された実施態様は例として役立つだけであり、本発明の範囲を限定すると考えられる

50

べきではないことは理解されるはずである。他の変形及び変更が、本発明の精神及び範囲に従って実施されてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0079】

【図1】本発明による整合クラッド低下リング（`matched-clad depressed-ring`；MC DR）設計を有する光導波路物品の第1の実施態様の屈折率プロフィール図及び対応する略示断面図である。

【図2】本発明による整合クラッド整合リング（`matched-clad matched-ring`；MCMR）設計を有する光導波路物品の第2の実施態様の屈折率プロフィール図及び対応する略示断面図である。

10

【図3】本発明による低下クラッド下限リング（`depressed-clad lower-ring`；DC LR）設計を有する光導波路物品の第3の実施態様の屈折率プロフィール図及び対応する略示断面図である。

【図4】本発明による低下クラッド低下リング（`depressed-clad depressed-ring`；DC DR）設計を有する光導波路物品の第4の実施態様の屈折率プロフィール図及び対応する略示断面図である。

【図5】本発明による整合クラッド増加リング（`matched-clad raised-ring`；MC RR）設計を有する光導波路物品の第5の実施態様の屈折率プロフィール図及び対応する略示断面図である。

【図6】本発明による低下クラッド増加リング（`depressed-clad raised-ring`；DC RR）設計を有する光導波路物品の第6の実施態様の屈折率プロフィール図及び対応する略示断面図である。

20

【図7】本発明による隔壁層設計を有する光導波路物品の第7の実施態様の略示断面図である。

【図8】本発明による二重隔壁層設計を有する光導波路物品の第8の実施態様の略示断面図である。

【図9】コア内の均一な初期フッ素濃度を有するプリフォームについてのフッ素濃度対コアの中心を起点とする半径方向位置のグラフである。

【図10】本発明に記載したようなフッ素高濃度リングを有するプリフォームについてフッ素濃度対コアの中心を起点とする半径方向位置のグラフである。

30

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
12 December 2002 (12.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/098809 A1(51) International Patent Classification: C03C 3/06,
13/04, 23/00, 25/60, G02B 6/22, H01S 5/00, C03B 37/018

(21) International Application Number: PCT/US02/13901

(22) International Filing Date: 2 May 2002 (02.05.2002)

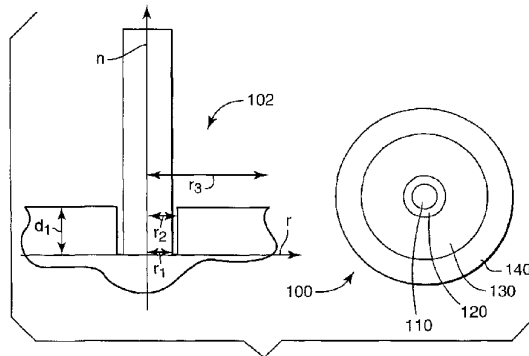
(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/294,740 30 May 2001 (30.05.2001) US
09/934,388 21 August 2001 (21.08.2001) US(71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COM-
PANY [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint
Paul, MN 55133-3427 (US).(72) Inventors: ANDERSON, Mark, T.; 3M Center, Post
Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
SCHARDT, Craig, R.; 3M Center, Post Office Box
33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). ONSTOTT,James, R.; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint
Paul, MN 55133-3427 (US). DONALDS, Lawrence,
J.; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN
55133-3427 (US). CHIARELLI, Alessandra, O.; 3M Center,
Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427
(US).(74) Agents: HO, Nestor, F. et al.; Office of Intellectual
Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN
55133-3427 (US).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

[Continued on next page]

(54) Title: OPTICAL WAVEGUIDE ARTICLE INCLUDING A FLUORINE-CONTAINING ZONE

(57) Abstract: An optical article including a core; at least one cladding layer; and a narrow fluorine reservoir between the core and the cladding layer. The fluorine reservoir has a higher concentration of fluorine than either the cladding layer or the core. One particular embodiment includes a core including a halide-doped silicate glass that comprises approximately the following in cation-plus-halide mole percent: 0.25-5 mol% Al_2O_3 , 0.05-1.5 mol% La_2O_3 , 0.0005-0.75 mol% Ti_2O_3 , 0.5-6 mol% F, 0-1 mol% Cl.

WO 02/098809 A1

WO 02/098809 A1 

European patent (AI, BL, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IL, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

Declarations under Rule 4.17:

as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for all designations
as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

5 BACKGROUND OF THE INVENTION

The term optical waveguide article is meant to include optical preforms (at any stage of production), optical fibers and other optical waveguides. Optical fibers usually are manufactured by first creating a glass preform. There are several methods to prepare preforms, which include modified chemical vapor deposition (MCVD), outside vapor deposition (OVD), and vapor axial deposition (VAD). The glass preform comprises a silica tube. In MCVD different layers of materials are deposited inside the tube; in OVD and VAD different layers are deposited on the outside of a mandrel. The resulting construction typically is then consolidated and collapsed to form the preform, which resembles a glass rod. The arrangement of layers in a preform generally mimics the desired arrangement of layers in the end-fiber. The preform then is suspended in a tower and heated to draw an extremely thin filament that becomes the optical fiber.

Introduction of high concentrations of fluorine into the core glass lowers the loss and improves rare earth solubility. Fluorine is used in the core of optical fibers in

WO 02/098809

PCT/US02/13901

which the fluorine diffuses out of the core to raise the core index or to provide optical coupling uniformity or mode field diameter conversion.

There are several methods to introduce fluorine into the core of an optical fiber: (1) chemical vapor deposition (CVD), which includes modified chemical vapor deposition (MCVD), outside vapor deposition (OVD), vapor axial deposition (VAD), and surface plasma chemical vapor deposition (SPCVD); (2) solution doping CVD-derived soot with fluoride particles or doping with a cation solution and then providing a source of fluoride (gas or HF solution); (3) sol-gel deposition of a fluoride containing core layer; (4) direct melting techniques with fluoride salts; and (5) gas phase diffusion of fluorine into the core layer before or during collapse.

Each method has drawbacks. For example, method (1), direct incorporation of fluorine by CVD methods, currently is limited to about <2 wt% fluorine unless plasma CVD is used. Deposition conditions generally must be reengineered every time the relative amount of fluorine is changed. In a solution doping embodiment, soot porosity along with the doping solution concentration determine the final glass composition. Constant re-engineering is especially problematic for solution doping where the melting point and viscosity of the glass, and thus soot porosity change rapidly with fluorine concentration.

In method (2), solution doping with fluoride particles may lead to inhomogeneities from particles settling out of solution during the contact period. Exposure of a cation-doped soot to a fluoride containing solution can lead to partial removal of cations owing to resolubilization in the fluoride containing liquid. In the case that a gas is used as a fluoride source, the gas may etch the porous soot and alter the silica to metal ion ratio.

For method (3), sol-gel deposition, drawbacks include the propensity of sol-gel derived layers to crack and flake. If thin layers are used to attempt to avoid these problems, the need arises for multiple coating and drying passes.

For (4), direct melting techniques, drawbacks include the handling of hygroscopic metal salts, many of which present a contact hazard. In addition, there are difficulties uniformly coating a melt on the inside of a tube.

Finally, for method (5), gas phase reactions, the gas may etch some of the silica and change the silica to dopant ion concentration.

WO 02/098809

PCT/US02/13901

Fluorine (in the form of fluoride ions) has a high diffusion coefficient in oxide glasses. Fluorine will rapidly diffuse from a region of higher concentration to lower concentration. The ability of fluorine to rapidly diffuse is utilized to mode match fibers of dissimilar physical core dimensions. Fluorine diffusion out of the core into the cladding layer is used in the production of fiber optic couplers and splitters to improve the uniformity of optical coupling. Fluorine diffusion out of the core also may be used for mode field diameter conversion fiber.

Direct fluorination of the core of a fiber to provide a graded coefficient of thermal expansion (CTE) and viscosity may be beneficial to the optical properties, such as a reduction in the stimulated Brillouin scattering.

Also, it is further recognized that the presence of large amounts of fluoride in oxyfluoride glasses is beneficial to prevent phase separation and clustering of rare earth, and also that clustering of fluorescing rare earth ions, such as Er^{3+} , has deleterious effects on spectral breadth, excited-state lifetimes, amplification threshold (pump power needed to invert an optical amplifier), and power conversion efficiency of an optical amplifier. Rare-earth-doped aluminosilicate glasses have been doped with fluorine. For example, it has been reported that rare-earth-doped aluminosilicate glass doped with fluorine exhibits remarkable light emission characteristics, including high-gain amplification and broad spectral width.

Fluorine also may be doped into the cladding of optical fiber preforms. Depressed index claddings can, for example, suppress leaky mode losses in single mode fibers. Depressed index clad designs, where the index lowering dopant ions, such as F and B, are in the cladding have been used to control chromatic dispersion, for example.

Preforms may be made from fluorine-containing substrate tubes. Such tubes may be used to form silica core waveguides by diffusion of index lowering species, such as fluorine, out of the inner portion of the tube prior to collapse. In depressed index substrate tubes, there is fluorine in the substrate tube to provide favorable waveguiding properties or to diffuse out of the tube entirely to raise the local index of the innermost region.

WO 02/098809

PCT/US02/13901

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is a depiction of the refractive index profile and a corresponding schematic cross-section of a first embodiment of an optical waveguide article having a matched-clad depressed-ring (MCDR) design in accordance with the present invention.

Figure 2 is a depiction of the refractive index profile and a corresponding schematic cross-section of a second embodiment of an optical waveguide article having a matched-clad matched-ring (MCMR) design in accordance with the present invention.

Figure 3 is a depiction of the refractive index profile and a corresponding schematic cross-section of a third embodiment of an optical waveguide article having a depressed-clad lower-ring (DCLR) design in accordance with the present invention.

Figure 4 is a depiction of the refractive index profile and a corresponding schematic cross-section of a fourth embodiment of an optical waveguide article having a depressed-clad depressed-ring (DCDR) design in accordance with the present invention.

Figure 5 is a depiction of the refractive index profile and a corresponding schematic cross-section of a fifth embodiment of an optical waveguide article having a matched-clad raised-ring (MCRR) design in accordance with the present invention.

Figure 6 is a depiction of the refractive index profile and a corresponding schematic cross-section of a sixth embodiment of an optical waveguide article having a depressed-clad raised-ring (DCRR) design in accordance with the present invention.

Figure 7 is a depiction of the schematic cross-section of a seventh embodiment of an optical waveguide article having a barrier layer design in accordance with the present invention.

Figure 8 is a depiction of the schematic cross-section of an eighth embodiment of an optical waveguide article having a double barrier layer design in accordance with the present invention.

Figure 9 is a graph of fluorine concentration vs. radial position starting from the center of the core for a preform with an initial uniform fluorine concentration in the core.

WO 02/098809

PCT/US02/13901

Figure 10 is a graph of fluorine concentration vs. radial position starting from the center of the core for a preform having a fluorine high concentration ring as described in the present invention.

5 **DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION**

Figure 1 illustrates the refractive index profile depiction and schematic cross-section of a first embodiment of an optical waveguide article 100 in accordance with the present invention. Figures 2-6 similarly illustrate the refractive index profile and cross-section of a second, third, fourth, fifth, and sixth embodiment, respectively, of the present invention. Similar elements are identified using reference numerals having the same last two digits. The axes of the refractive index profile depictions for Figs. 1-6 are distance from center (r) vs. refractive index (n). The axes are unitless and the n -axis is not necessarily intersected at the zero point by the r axis, because the purpose of the Figures is to illustrate the profile shapes and index relations rather than profiles for specific optical articles. Please note that the drawings are for illustrative purposes only, and are not necessarily meant to be to scale. Those skilled in the art will readily appreciate a variety of other designs that are encompassed by the present invention.

The term optical waveguide article is meant to include optical preforms (at any stage of production), optical fibers, and other optical waveguides. Figure 1 includes a depiction of the refractive index profile 102 and a corresponding schematic cross-section of a first embodiment of an optical waveguide article 100 having a matched-clad depressed-ring (MCDR) design in accordance with the present invention. The article 100 includes a core 110 having a radius r_1 , a fluorine-containing zone or ring 120 having a radius r_2 surrounding and concentric with the core, one or more cladding layers 130 having a radius r_3 adjacent to the ring 120 and concentric with the core, and a substrate tube 140 surrounding the cladding layer 130. The cladding 130 is a layer of high purity glass concentric with the core 110. The cladding 130 may be circular, oval, square, rectangular, or other shapes in cross-section. In an optical preform, the substrate tube 140 is a high-silica tube, which is hollow before formation of the inner layers and collapse. The base component of the core 110, the zone 120, and the cladding layers 130 generally also is silica, doped with different chemicals for

WO 02/098809

PCT/US02/13901

desired optical characteristics. In alternative embodiments, the cladding layer 130 may include more than one cladding layer.

As explained in more detail in the method of manufacture discussion below, optical fibers are drawn from the optical preforms. The optical fibers maintain the core and cladding arrangement of the preform. Therefore, Figures 1-6 also may illustrate the cross-sectional index profile for an optical fiber resulting from a similar optical preform. However, the fluorine zone generally diffuses into the core and/or the cladding, creating a fluorine "zone" rather than a reservoir. In the present and following embodiments, it must be understood that when the fluorine has been diffused, the fluorine concentration zone will be functionally either part of the cladding or core with respect to optical performance.

When the optical article is a preform, the fluorine containing zone 120 acts as a "reservoir" outside of the core from which fluorine may be diffused into the core in subsequent processing steps. The concentration of fluorine in the zone 120 is greater than that in the innermost cladding 130 and the core 110. Optionally, the zone 120 also has an index similar to that of the cladding. In the present invention, the zone 120 allows net diffusion of fluorine into the core from the surrounding glass, not diffusion from the core to the surrounding glass.

The zone 120 also is "optically narrow". The term optically narrow is defined such that the fluorine-ring differential width (outer radius of fluorine ring minus the inner radius of the fluorine ring) is approximately less than 1/4 the core diameter and that the presence of the fluorine ring does not significantly negatively impact the waveguiding properties of the final fiber. The inventive article is intended to have optical properties substantially identical to an article of similar design without the fluorine ring, referred to as the standard. Having a similar design is defined as occurring when the difference in the Δ (Δ is the core refractive index minus the refractive index of silica) of the cores of the fibers are less than 5%; the difference in the Δ of the claddings is less than 5%, the core diameters are within 2%, and the cladding diameters (minus the fluorine-ring differential width in the fluorine-ring case) are within 2%.

Negative impact is defined as not being able to simultaneously meet the following specifications in the present inventive fiber as compared to a standard fiber of similar design without the fluorine reservoir: the fundamental mode can propagate

WO 02/098809

PCT/US02/13901

at operating wavelength, mode field diameter is 4.5 to 6 microns, background loss at operating wavelength <15 dB/km, and the (second mode) cutoff is less than the amplifier pump wavelength (e.g. for erbium this is either 850 – 950 nm or < 1480 nm, depending on the pump wavelength used for the amplifier).

5 The present invention includes a method to manufacture optical fiber having a low loss and a uniform distribution of rare earth ions. Such fiber is particularly useful in optical amplification applications, especially in dense wavelength division multiplexing (DWDM) systems.

10 Introduction of fluorine into aluminosilicates or germano-aluminosilicates provides high gain, wider bandwidth, and ease of splicing to silica glasses. The present invention offers designs with high total rare-earth ion concentrations (e.g. La+Er) in which surprisingly low concentrations of fluorine (> ~0.15 wt% (>0.5 mol%)) can provide high rare earth solubility and low background attenuation. Additionally, in a solution-doping/ MCVD approach, direct fluorination of the core
15 requires re-engineering the soot deposition and solution doping processes. Thus, the invention provides unexpectedly low-loss rare-earth-doped glass in a manufacturing process compatible with standard solution-doping/MCVD.

In addition, except in the infinite time/temperature limit, direct fluorination of the core gives a different fluorine concentration profile across the fiber than a fluorine
20 ring design. It appears to be quite advantageous to optical properties (esp. loss) and fusability to have a high concentration of fluorine in the core and in the zone between core and cladding. This is a major difference between the present fluorine ring approach and methods (2)-(5) listed above (i.e. solution doping, sol-gel, direct melting, or gas phase reactions during collapse).

25 An advantage of the present invention over preparing, for example, erbium-doped oxide fiber with no fluorine reservoir, is a reduction of >~3 dB/km in background loss measured at 1200 nm. In an MCVD/solution doping manufacturing process, one major advantage of a fluorine reservoir approach over direct fluorination of the core is that the silica soot does not have to be re-engineered to contain fluorine.

30 A fiber in accordance with the present invention is readily spliceable and may be prepared with desirable fundamental mode cutoff, acceptable dispersion and mode field diameter, and low polarization mode dispersion. The method and article of the present invention also provide lower viscosity of the glass proximate to the core, and

WO 02/098809

PCT/US02/13901

allow lower background attenuation than in depressed-well erbium-doped fiber without a fluorine ring. The invention also provides a method to tailor the fluorine distribution radially. As the diffusion rate of fluorine ions is much greater than that of the rare earth ions, the invention also allows embodiments having a non-equilibrium distribution of rare earth ions in an oxyfluoride glass (i.e. rare-earth-rich regions that can be fluorinated) that would not form from a homogeneous oxyfluoride melt. This can lead to a wider variety of rare earth ion sites in the glass, which contributes to a broader gain spectrum. Broader gain spectra are highly advantageous for DWDM optical amplifiers.

Referring back to Fig. 1, the zone 120 includes glass of high fluorine content proximate to the core 110. The fluorine concentration in the zone 120 is greater than the fluorine concentration in either the core 110 or the cladding 130. Concentration may be measured in mol percent using wavelength dispersive X-ray analysis (WDX) or secondary ion mass spectrometry (SIMS). The zone 120 also is generally narrower than either the core 110 or the cladding 130, and it is designed not to interfere with the optical functioning of either the core 110 or the cladding 130.

In an embodiment of the optical article of Fig. 1, the optical article 100 is single mode optical preform and has a matched-index cladding design (r_3) with a thin depressed-index (d_1) high-fluorine-content ring (r_2) around the core (r_1). d_1 is the index profile difference between the ring 120 and the cladding 130. It is intended generally that the fluorine ring (reservoir) not substantially impact the waveguiding properties of the fiber. For example, the fundamental mode cutoff still allows single-mode operation in the 1500-1650 nm region and the dispersion profile of the fiber is not significantly changed relative to a control fiber without the fluorine reservoir region.

The zone of high fluorine concentration 120 has a different chemical composition than the cladding 130. However, the reservoir region 120 will still interact with transmitted light and will serve optically as part of the cladding 130, especially in the final fiber after fluorine diffusion has occurred.

In one specific version of the embodiment illustrated in Fig. 1, the fiber has these properties: (1) NA is >0.2 , preferably >0.25 , (2) the mode field diameter is <6 μm , preferably <5.5 μm , (3) background attenuation measured at 1200 nm is <20 dB/km, preferably <15 dB/km, more preferably <10 dB/km, (4) fundamental mode

WO 02/098809

PCT/US02/13901

cutoff is greater than 1800 nm (5) second mode cutoff is <1480 nm, preferably <980 nm. These same fiber specifications also may be used in embodiments of the designs in Figs 2-8.

Figure 2 is a depiction of the refractive index profile 202 and a corresponding schematic cross-section of a second embodiment of an optical waveguide article 200 having a matched-clad matched-ring (MCMR) design in accordance with the present invention. In an exemplary embodiment, the optical article 200 is a single mode optical preform and has a matched-index cladding 230 (r_3) with a thin matched-index high-fluorine-content ring 220 (r_2) around the core 210 (r_1).

Figure 3 is a depiction of the refractive index profile 302 and a corresponding schematic cross-section of a third embodiment of an optical waveguide article 300 having a depressed-clad lower-ring (DCLR) design in accordance with the present invention. In an exemplary embodiment, the article 300 is single mode optical preform and has a depressed-index (d_1) inner cladding 330 (r_3) and outer cladding 350 design with a thin further-depressed-index (d_2) high-fluorine-content ring 320 (r_2) around the core 310 (r_1). d_1 is the "well depth", that is, index difference of the depressed index for the inner cladding with respect to the outer cladding. d_2 is the index difference of the refractive index for the ring with respect to the outer cladding.

Figure 4 is a depiction of the refractive index profile 402 and a corresponding schematic cross-section of a fourth embodiment of an optical waveguide article 400 having a depressed-clad depressed-ring (DCDR) design in accordance with the present invention. In an exemplary embodiment, the article 400 is single mode optical fiber and has a depressed-index inner cladding 430 and matched-index outer cladding 450 design (r_3) with a thin depressed-index (d_2) high-fluorine-content ring 420 (r_2) around the core 410 (r_1).

Figure 5 is a depiction of the refractive index profile 502 and a corresponding schematic cross-section of a fifth embodiment of an optical waveguide article 500 having a matched-clad raised-ring (MCRR) design in accordance with the present invention. The present exemplary article 500 is single mode optical preform and has a matched-index cladding 530 design (r_3) with a thin raised-index high-fluorine-content ring 520 (r_2) approximately at the core 510/clad 530 interface (r_1). The core/clad interface is defined as the radial position where the measured refractive index equals the average of the equivalent step index (ESI) core and ESI clad values.

WO 02/098809

PCT/US02/13901

Figure 6 is a depiction of the refractive index profile 602 and a corresponding schematic cross-section of an sixth embodiment of an optical waveguide article 600 having a depressed-clad raised-ring (DCRR) design in accordance with the present invention. The exemplary article 600 is single mode optical preform and has a depressed-index inner cladding 630 and matched-index outer cladding 650 (n_3) with a thin raised-index (d_1) high-fluorine-content ring 620 (n_2) approximately at the core/clad interface 610 (n_1). The refractive index of the depressed clad 630 and the fluorine ring 620 are essentially matched.

In yet another embodiment of an optical preform 700, illustrated in Figure 7, a diffusion barrier 760, such as a high silica ring, is placed at a distance greater from a core 710 than the proximate fluorine ring 720. The diffusion barrier layer 760 is generally high silica or other material that decreases the diffusion rate of fluorine compared to the diffusion rate of fluorine in the cladding layers. Its purpose is to reduce the diffusion of fluorine into the cladding 730 thereby allowing more of the fluorine in the reservoir 720 to eventually diffuse into the core 710. The diffusion barrier 760 does not substantially impact the waveguiding properties of the fiber.

In contrast with references in which barrier layers have been incorporated into optical fibers to prevent diffusion of loss-raising impurities into regions near the core, the present embodiment uses barrier layers to prevent diffusion of fluorine out of the region near the core, and enhance the amount of fluorine in the core. The diffusion barrier 760 decreases the diffusion of fluorine away from the core and allows more of it to eventually diffuse into the core.

The use of barrier layer and the reservoir concept of the present invention, allows for the crafting of novel embodiments having fluorine diffusion regions. In an alternative embodiment 800, illustrated in Figure 8, a first barrier layer 860 may be placed in or near the core region 810, exemplarily near the boundary with a zone of high-fluorine concentration 820. The first barrier layer 860 decreases the rate of diffusion of fluorine into the inner portions of the core 810. A second barrier layer 862 may be placed in or near the cladding region 830 to decrease the rate of diffusion of fluorine across the outer portions of the cladding or between cladding layers.

Referring to the embodiments illustrated in Figs. 1-8, the present invention is particularly useful for forming optical articles having fluorosilicate core glasses. Active rare-earth-doped compositions that contain passive-rare-earths in a

WO 02/098809

PCT/US02/13901

fluoroaluminosilicate or fluoroaluminogermanosilicate host with the concentrations of fluorine achievable in our invention are believed to be novel. In one embodiment, the core glass is a fluorosilicate that contains rare earth ions. More preferably, the core glass is a fluorosilicate that contains one or more active rare earth ions. An active rare earth ion is defined as one that exhibits a useful fluoresce in the near infrared (e.g. Yb³⁺, Nd³⁺, Pr³⁺, Tm³⁺, and/or Er³⁺). In other embodiments, the fluorosilicate glass contains additional glass forming dopants (e.g. Al, Ge, Sb, and/or Sn) and one or more active rare earth ions. In another embodiment the fluorosilicate glass contains additional glass modifier ions (e.g. Na, Ca, Ti, Zr, and/or rare earths) and one or more active rare earth ions.

One particular optical article according to the present invention includes a core and a concentric cladding in which the core comprises a halide-doped silicate glass that comprises approximately the following in cation-plus-halide mole percent: 85-99 mol% SiO₂, 0.25-5 mol% Al₂O₃, 0.05-1.5 mol% La₂O₃, 0.0005-0.75 mol% Er₂O₃, 0.5-6 mol% F, 0-1 mol% Cl. In another embodiment the glass comprises: 93-98 mol% SiO₂, 1.5-3.5 mol% Al₂O₃, 0.25-1.0 mol% La₂O₃, 0.0005-0.075 mol% Er₂O₃, 0.5-2 mol% F, 0-0.5 mol% Cl.

The term cation-plus-halide mole percent (hereafter simply mol%) is defined as: 100 times the number of specified atoms divided by the total number of non-oxygen atoms, as determined by wavelength dispersive X-ray analysis or other suitable technique. For example, to determine the relative amount of silicon atoms in the oxyhalide glass one would divide the number of silicon atoms by the number of silicon plus aluminum plus lanthanum plus erbium plus fluorine plus chlorine atoms and multiply the result by 100. To avoid any ambiguity we state the first above compositional ranges in approximate weight percent also: 78.2-99.1 wt% SiO₂, 0.4-7.7 wt% Al₂O₃, 0.3-7.4 wt% La₂O₃, 0.003-4.35 wt% Er₂O₃, 0.16-1.7 wt% F, 0-5 wt% Cl. The glass contains oxygen in the requisite amount to maintain charge neutrality. The glass may additionally contain small amounts of hydrogen, for example less than 1 ppm, predominantly in the form of hydroxyl ions and may further contain small amounts of other elements from source materials, in the form of ions or neutral species, for example in concentrations less than 100 ppb.

In yet another embodiment, the fluorosilicate glass contains glass forming dopants and glass modifier ions and an active rare earth ion (e.g. Yb³⁺, Nd³⁺, Pr³⁺,

WO 02/098809

PCT/US02/13901

Tm³⁺, and/or Er³⁺). In other embodiments, the fluorosilicate glass may contain non-active rare earth modifier ions (e.g. La, Lu, Y, Sc, Gd, or Ce), active rare earth ions, and germanium. In another embodiment the fluorosilicate glass contains non-active rare earth modifier ions, active rare earth ions, and aluminum. The fluorosilicate glass
 5 also may contain aluminum, lanthanum, and erbium.

In a specific embodiment used for optical amplification, the core comprises a halide-doped silicate glass that comprises approximately 1.5-3.5 mol% Al₂O₃, 0.25-1 mol% La₂O₃, 5-750 ppm Er₂O₃, 0.5-6.0 mol% F, and 0-0.5 mol% Cl. One particular exemplary embodiment also may further include 0-15 mol% GeO₂. In another
 10 particular embodiment, the core comprises silicate (SiO₂) glass including approximately the following in cation-plus-halide mole percent: 1.5-3.5% Al₂O₃, 0.25-1.0% La₂O₃, 5-750 ppm Er₂O₃, 0.5-2.0% F, 0-0.5% Cl.

Erbium-doped SiO₂-Al₂O₃; SiO₂-Al₂O₃-La₂O₃; SiO₂-Al₂O₃-GeO₂; and SiO₂-Al₂O₃-La₂O₃-GeO₂ glasses are useful in optical amplification. Oxyfluoride compositions of the first type that contain a high concentration of fluorine (e.g. at least 2 wt%), as made by SPCVD, for example, provide broad Er³⁺ emission spectra, and low attenuation. Optical amplifier fibers in accordance with the present invention show unexpected benefits in lanthanum aluminosilicate type glasses from the incorporation of relatively low concentrations of fluorine >0.5 mol% (~0.15 wt%) in
 20 the core, namely, a reduction in background attenuation with retention of small mode field diameter, fundamental mode cutoff less than 980 nm, and spliceability to other optical fibers. Since the diffusion rates of fluoride are much greater than those of the rare earth ions, optical fibers in accordance with the present invention allow a non-equilibrium distribution of rare earth ions in an oxyfluoride glass (i.e. erbium and
 25 fluorine rich domains) that would not form from a homogeneous oxyfluoride melt. This may lead to a wider variety of rare earth ion sites in the glass, which contributes to a broader gain spectrum, highly advantageous for DWDM optical amplifiers.

Method of manufacture

The present invention further relates to methods of manufacture of an optical
 30 waveguide article, including methods to introduce fluorine into the core of the optical fiber by diffusion to modify optical and physical properties of the fiber. More specifically the invention discloses methods to deposit a high concentration of fluorine-containing glass in a region proximate to the core in a fiber preform.

WO 02/098809

PCT/US02/13901

To manufacture an optical waveguide article in accordance with the present invention, a substrate tube, such as tubes 140, 240, 340, 440, 540 and 640, is first provided. The substrate tube generally is a hollow synthetic silica rod, such as those available from General Electric, USA. The tube is cleaned, such as by an acid wash,
5 to remove any foreign matter and is mounted in a lathe for deposition of the inner layers.

The methods to deposit the inner layers are well known, such as MCVD, sol-gel, glass melting and coating. One or more cladding layers are formed. In a particular embodiment, the tube was placed on a CVD lathe. One or more clearing
10 passes may be made to clean and etch the inside of the tube. Gasses were delivered to the inside of the glass tube. A torch, such as a hydrogen/oxygen torch, was traversed along a length of the tube during the clear pass. Flow rates of the gases, flame temperature, and carriage speeds for the torch are computer controlled in accordance with the desired chemical compositions for the manufactured product.

Certain embodiments, such as those illustrated in Figs. 3 and 4, include an outer cladding layer and an inner cladding layer. Following the clearing pass, the outer cladding is deposited by modified chemical vapor deposition (MCVD). In this process porous glass is deposited on the inner walls of the substrate tube downstream
15 of the burner by thermophoresis. The burner consolidates the deposited glass in the center of the flame. The inner cladding is deposited using a number of passes. The refractive index of the cladding layers may be controlled by the chemical composition in each pass. In one particular embodiment, the innermost cladding comprises 98.5 mol % silica, 0.8 mol % fluorine and 0.7 mol % phosphorus oxide (as $\text{PO}_{2.5}$ throughout).

The fluorine ring is applied using one or more passes of the torch while
25 introducing the desired higher concentration of fluorine. The fluorine reservoir region also may contain relatively high contents of index raising dopant (e.g. P) to maintain a matched index. Methods to deposit the fluorine reservoir include, but are not limited to, MCVD, plasma enhanced CVD (PECVD), sol-gel doping, and coating the tube
30 with a melted fluoride glass.

The chemical materials and the concentration of these materials in the reservoir are tailored for different applications and for different desired zones of diffusion. The concentration of fluorine in the core and the cladding also may affect

WO 02/098809

PCT/US02/13901

- the desired concentration of fluorine in the reservoir. For example, a fluorinated cladding would increase the net inward diffusion of fluorine from the reservoir into the core, by keeping the fluorine concentration in the reservoir high longer. Some fluorine diffusing out into the cladding would be replaced by fluorine diffusing into the reservoir from the cladding (the concentration gradient would be less steep on the outside of the reservoir than on the inside, so the net diffusion rate would be lower on the outside of the reservoir than on the inside.) Additionally, one could also add a diffusion enhancer such as phosphorus oxide to the core region inside the fluorine reservoir, to create a preferential inward diffusion of fluorine.
- Fluorine concentration is determined by the relative flows of fluorine precursor vs. other components. In an exemplary embodiment, the fluorine concentration in the fluorine reservoir is at least 30% higher than the fluorine concentration in either the core or the innermost cladding layer. In another design, the fluorine concentration in the fluorine reservoir is at least 50% higher than the fluorine concentration in either the core or the innermost cladding layer. Finally, in yet another design, the fluorine concentration in the fluorine reservoir is at least 100% higher than the fluorine concentration in either the core or the innermost cladding layer.
- Some exemplary embodiments include fluorine concentrations in the fluorine reservoir of between at least 0.7 mol % to at least 4.0 mol %. Other exemplary embodiments include even higher fluorine concentrations ranging from greater than 80 mol% silica and less than 20 mol% fluorine, to less than 5 mol% fluorine.
- The fluorine reservoir also may comprise phosphorus oxide. The concentration of phosphorus oxide may be approximately equal to, less than, or greater than the concentration of fluorine. One exemplary embodiment includes between less than 1% phosphorus oxide to less than 20% phosphorus oxide. In another exemplary matched index embodiment, the reservoir comprises about 95.7-99.7 mol% silica, about 0.3-4 mol% fluorine and about 0-0.3 mol% phosphorus oxide.
- The core may be formed by a variety of methods, including MCVD, solution doping, sol-gel doping, or PECVD.
- In various embodiments, the core comprises silica, an active rare earth dopant, and at least one additional component. The additional components may include F and Cl. The additional components of the core also may comprise one or more glass

WO 02/098809

PCT/US02/13901

formers or conditional glass formers, such as Ge, P, B, Cl, Al, Ga, Ge, Bi, Se, and Te. The additional components also may comprise one or more modifiers, such as Zr, Ti, rare earths, alkali metals, and alkaline earth metals.

The active rare earth dopant may include rare earth ions that fluoresce in the near infrared (e.g. Yb^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Tm^{3+} , or Er^{3+}). In addition to the active rare earth dopant, the core also may include one or more of La, Al, and Ge. In one particular embodiment, the Al is less than 10 mol%. In an even more particular exemplary embodiment, the Al concentration is less than 7 mol %. In a particular embodiment, the dopant includes La, in which La is less than 3.5 mol%. In a particular embodiment, the dopant includes Ge, in which Ge is less than 25 mol%.

The core also may include one or more non-active rare earth ions (RE), such as La, Y, Lu, Sc. In one embodiment, the non-active rare earth concentration is less than 5 mol%. In particular embodiments, the composition of the core has molar composition of: SiO_2 75-99%, Al_2O_3 0-10%, RE_2O_3 0-5%.

After deposition of the core, the tube was then consolidated and collapsed into a seed preform.

In one embodiment subsequent thermal processing is performed to adjust the core-to-clad ratio to achieve a desired core diameter in the final fiber. Such subsequent processing may involve multiple stretch and overcollapse steps. The completed preform may then be drawn into an optical fiber. In a particular embodiment, the preform was hung in a draw tower. The draw tower included a torch or furnace to melt the preform, and a number of processing stations, such as for coating, curing and annealing.

The prepared preform is processed, such as by heating, such that a portion of the fluorine in the proximate high fluorine concentration layer diffuses into the core and/or the cladding. The fluorine may diffuse out of the reservoir during collapse, during heat-treatment of the preform, during the stretch/overcollapse process, during the draw of the resulting optical fiber, and/or, during a post-treatment of the fiber as an independent step. While diffusing fluorine from, for example, the core to the cladding, has been previously discussed, it is believed that the present invention offers a novel method to diffuse fluorine from a reservoir into the core and/or the cladding before, during, or after draw to reduce loss and improve dopant ion distribution in rare-earth-doped fibers.

WO 02/098809

PCT/US02/13901

Thermal processing of the preform, other than that described above, such as isothermal heating in a tube furnace may be used to further enhance the fluorine content in the core of the fiber or to modify the radial distribution of fluorine. Different chemicals, such as F and P, in the reservoir will diffuse at different rates, so components may form distinct "concentration zones".

The graphs in Figs. 9 and 10 show fluorine concentration as a function of distance from the core for an optical article, a preform or an optical fiber, which has been processed to diffuse fluorine from the fluorine reservoir. The resulting optical article includes a core and a concentric cladding. The core and the cladding are proximate to each other and have a core/clad interface, as defined above. A fluorine concentration zone overlaps at least a portion of the core and the cladding. When the fluorine has been diffused, the physical distribution of the fluorine concentration zone will be, from an optical functionally perspective, part of the cladding and/or the core.

Figure 9 is a graph of fluorine concentration for differing values of the diffusion time-diffusivity product vs. radial position starting from the center of the core for a preform with an initial uniform fluorine concentration in the core (no fluorine in the cladding). The curves represent concentration profiles for different values of the diffusivity-diffusion time product: (1) $Dt = 0.001$, (2) $Dt = 0.01$, (3) $Dt = 0.1$, (4) $Dt = 1$. In the directly fluorinated case, Figure 9, (uniformly distributed core dopant), the maximum concentration of fluorine is always at the center of the core.

Figure 10 is a graph of fluorine concentration for differing values of the diffusion time-diffusivity product vs. radial position starting from the center of the core for a preform having a fluorine high concentration ring as described in the present invention. Again, the curves represent concentration profiles for different values of the diffusivity-diffusion time product: (1) $Dt = 0.001$, (2) $Dt = 0.01$, (3) $Dt = 0.1$, (4) $Dt = 1$. In the fluorine reservoir diffusion design of Figure 10, the maximum concentration can be tailored from the core/clad interface to the center of the core. This allows a large degree of flexibility in draw conditions and final stress states of the fiber.

The fluorine reservoir in a pre-treated preform according to the present invention is generally placed at the core/clad interface. Accordingly, in most cases, the highest concentration of fluorine for the diffusion treated optical article will be at the interface. However, as illustrated in Figs. 9 and 10, as the diffusion time increases

WO 02/098809

PCT/US02/13901

the distribution of fluorine becomes more normalized. Accordingly, there may be embodiments of treated optical articles in which the fluorine concentration is more evenly distributed across the core and/or the cladding. Alternatively, one may take advantage of the concentric geometry of the core and use the overlap of radial

- 5 diffusion gradients to create zones of higher fluorine concentration at or proximate the center of the core. Similarly, the speed of diffusion may be different within the core and the cladding, depending on the doping and materials of the different regions, as well as the diffusion treatment steps. Moreover, diffusion barriers may be placed within the core and the cladding to tailor the radial concentration distribution of
- 10 fluorine.

- Using the different tools described by the present invention, a large variety of fluorine concentration profiles may be achieved. In one particular embodiment, the fluorine concentration near the center of the core is higher than the fluorine concentration at the outer edge of the cladding. In another embodiment, the reverse is
- 15 true, having a higher concentration of fluorine in the cladding than in the center of the core.

Examples

The present invention may be better understood in light of the following examples:

20 **Example 1 - Control**

- A preform with a depressed index inner clad was fabricated by MCVD techniques. Five deposition passes with SiF_4 (flow rates of 30 sccm), POCl_3 (100 sccm), and SiCl_4 (950 sccm) were made to prepare the inner cladding. The core was erbium-doped lanthanum aluminosilicate. The collapsed preform was sectioned,
- 25 stretched, and overcollapsed for draw. Fiber was drawn from this preform and measurements were made of the mode field diameter, cutoff wavelength, and loss at 1200 nm. Wavelength dispersive X-ray analysis of the preform drop yielded ~0.3 mol% fluorine in the core and ~2.1 mol% fluorine and <0.3 mol% phosphorous in the depressed index inner cladding layer.

30 **Example 2 - Fluorine Reservoir**

A DCLR preform, having a profile similar to that illustrated in Fig. 3, was fabricated by MCVD techniques. Five deposition passes with SiF_4 (30 sccm), POCl_3 (100 sccm), and SiCl_4 (950 sccm) were made to prepare the inner cladding, and a

WO 02/098809

PCT/US02/13901

- sixth deposition pass with SiF_4 (flow rates of 350 sccm), POCl_3 (100 sccm), and SiCl_4 (350 sccm) was made to yield a fluorosilicate reservoir region with ~4 mol% fluorine. The core was erbium-doped lanthanum aluminosilicate. The collapsed preform was sectioned, stretched, and overcollapsed for draw. The fiber was drawn and characterized in the same manner as in Example 1. Wavelength dispersive X-ray analysis of the preform drop yielded a core with >0.5 mol% (>0.15 wt%) fluorine in the core, a fluorine ring with ~4 mol% fluorine, and an inner cladding with ~2.1 mol% fluorine.

10 **Table 1 - Comparison of Fibers in Examples 1 and 2**

Fiber type	Fcore (fluorine in the core of the preform drop)	Fring (fluorine in the ring of the preform drop)	Mfd (mode field diameter of fiber)	Cutoff	Bkgd. Loss at 1200 nm
Control	~0.3 mol%	N.A.	5.1 μm	890 nm	10.0 dB/km
DCLR	>0.5 mol%	~4 mol%	5.3 μm	920 nm	7.0 dB/km

The gain shape of the DCLR (having an fluorine ring) fiber shows a slight enhancement of large signal gain in the C-band region. Gain shapes in the L-band are virtually identical.

15 **Example 3 - L-band Fiber with and without Fluorine Reservoir**

Fibers suitable for L-band use were fabricated as in examples 1 and 2. Both fibers had the same nominal dopant and modifier cation concentrations. Data on the preforms and fiber are shown below.

20 **Table 2 - Comparison of Fibers in Example 3**

Fiber type	Fcore (fluorine in the core of the preform drop)	Fring (fluorine in the ring of the preform drop)	Mfd (mode field diameter of fiber)	Cutoff	Bkgd. Loss at 1160 nm
Control	~0.3 mol%	N.A.	5.2 μm	922 nm	13.7 dB/km
DCLR	>0.5 mol%	~4 mol%	5.2 μm	890 nm	5.9 dB/km

WO 02/098809

PCT/US02/13901

Example 4 - Comparison of effect of thermal processing on directly doped vs fluorine reservoir design fiber

The present invention also provides a method to tailor radially the fluorine distribution. In the present invention we provide a radial distribution of the coefficient of thermal expansion (CTE) and viscosity via diffusion of fluorine into the core from a region outside the core.

The diffusion equation can be solved for the case of diffusion from a distributed source in cylindrical coordinates. The radial coordinate is r , the time is t and the concentration profile is $c(r,Dt)$. The initial concentration, c_0 , is distributed over the shell from radius r_1 to r_2 . The diffusivity, D , is assumed independent of concentration. A derivation of this equation may be found in *Conduction of Heat in Solids*, by Carslaw and Jaeger, 1948.

$$c(r, Dt) = \frac{c_0}{2Dt} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \int_{r_1}^{r_2} \exp\left(-\frac{\rho^2}{4Dt}\right) I_0\left(\frac{r\rho}{2Dt}\right) \rho d\rho$$

Example 5. FiberCAD calculations on depressed clad no ring and DCLR Designs

With modeling software, such as Fiber_CAD from OPTIWAVE CORPORATION in Ottawa, Canada, using as input preform profiles scaled to fiber dimensions, the optical properties of fibers from two preforms were calculated. The first fiber preform is an erbium-doped depressed well profile. The second is an erbium-doped depressed well with a fluorine ring (DCLR)

Core diameter (um)	Measured MFD (um)	Calculated MFD (um)	Measured cutoff (nm)	Calculated cutoff (nm)	Calculated Fundamental Mode Cutoff (nm)
3.21	5.21	5.24	919	780	1837
3.46	5.3	5.3	919	790	1804

The Peterman II mode field diameter is predicted well, but the cutoff wavelength for the LP(1,1) mode is not. Because of the depressed well design of these fibers, a fundamental mode cutoff occurs and the calculated values are given above. Because

WO 02/098809

PCT/US02/13901

of the deeper well of the fluorine pass, a slightly shorter cutoff is predicted for fiber from the fluorine ring preform. The calculations show that a DCLR design does not significantly alter the mode field diameter of the fiber in the operating wavelength range.

- 5 Those skilled in the art will appreciate that the present invention may be used in a variety of optical article designs. While the present invention has been described with a reference to exemplary preferred embodiments, the invention may be embodied in other specific forms without departing from the scope of the invention. Accordingly, it should be understood that the embodiments described and illustrated
- 10 herein are only exemplary and should not be considered as limiting the scope of the present invention. Other variations and modifications may be made in accordance with the spirit and scope of the present invention.

WO 02/098809

PCT/US02/13901

CLAIMS

WHAT IS CLAIMED IS:

1. An optical article (100) comprising:
 - a) a core (110);
 - 5 b) at least one cladding layer (130); and
 - c) a narrow fluorine reservoir (120) between the core and the cladding layer;
 - d) wherein the fluorine reservoir has a higher concentration of fluorine than either the cladding layer or the core.
- 10 2. The optical article of claim 1, where the optical article is an optical fiber and the core has a higher concentration of fluorine at the edges of the core than the center of the core.
3. The optical article of any one of claims 1 to 6, further comprising a diffusion barrier (760) in the cladding.
- 15 4. The optical article of any one of claims 1 to 7, further comprising a diffusion barrier (860) in the core.
5. The optical article of claim 1, wherein the core comprises silica, fluorine, and one or more rare earth ions.
6. The optical article of claim 5, wherein the core comprises at least one
- 20 additional modifier ion.
7. The optical article of claim 5 or 6, wherein the core comprises at least one additional glass former ion.
8. The optical article of claim 1, wherein the core further comprises a rare earth ion, lanthanum and aluminum.
- 25 9. The optical article of claim 1, wherein the core further comprises a rare earth ion, germanium and aluminum.
10. The optical article of claim 1, wherein the core further comprises a rare earth ion, germanium, aluminum, and lanthanum.
11. The optical article of claim 1 wherein the core comprises a halide-doped
- 30 silicate glass that comprises approximately the following in cation-plus-halide mole percent: 1.5-3.5 mol% Al_2O_3 , 0.25-1.0 mol% La_2O_3 , 0.0005-0.075 mol% Er_2O_3 , 0.5-2 mol% F, 0-0.5 mol% Cl.

WO 02/098809

PCT/US02/13901

12. The optical article of claim 1, wherein the optical article is an optical fiber preform.
13. An optical fiber comprising:
 - a) a core;
 - 5 b) a concentric cladding, the core and the cladding having an core/clad interface; and
 - c) a fluorine concentration zone extending from the core/clad interface of the core and the cladding and overlapping across at least a portion of the core and the cladding, the zone comprising a highest concentration of fluorine approximately at the core/clad interface.
- 10 14. The optical fiber of claim 13, the core having a center, wherein the fluorine concentration near the center of the core is higher than the fluorine concentration proximate the outer edge of the cladding.
15. The optical fiber of claim 13, wherein the concentration of fluorine in the cladding is higher than the concentration of fluorine in the core.
16. The optical fiber of claim 13, wherein the zone does not substantially impact the waveguiding properties of the fiber.
17. The optical fiber of claim 13, further comprising a diffusion barrier in the cladding.
- 20 18. The optical fiber of claim 13, wherein the optical fiber is a rare earth doped fiber.
19. An optical system including the fiber of claim 13.
20. An optical system including the optical article of claim 1.
21. An optical fiber comprising:
 - 25 a) a silicate core; and
 - b) a cladding concentric to the core,
 - i) wherein the core comprises a halide-doped silicate glass that comprises approximately the following in cation-plus-halide mole percent:
 85-99 mol% SiO₂, 0.25-5 mol% Al₂O₃, 0-15 mol% GeO₂ 0.05-1.5
 30 mol% La₂O₃, 0.0005-0.75 mol% Er₂O₃, 0.5-6 mol% F, 0-1 mol% C1.
22. The article of claim 21, wherein the core comprises a halide-doped silicate glass that comprises approximately the following in cation-plus-halide mole

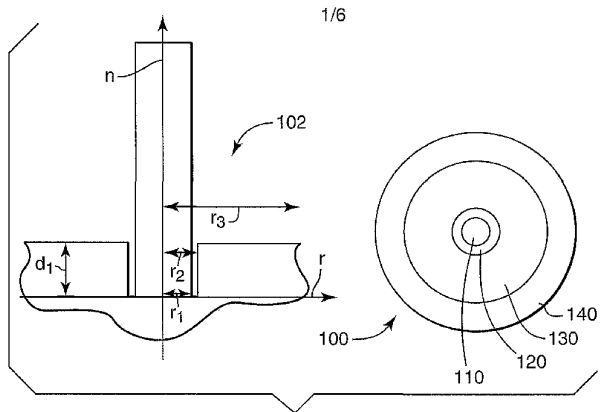
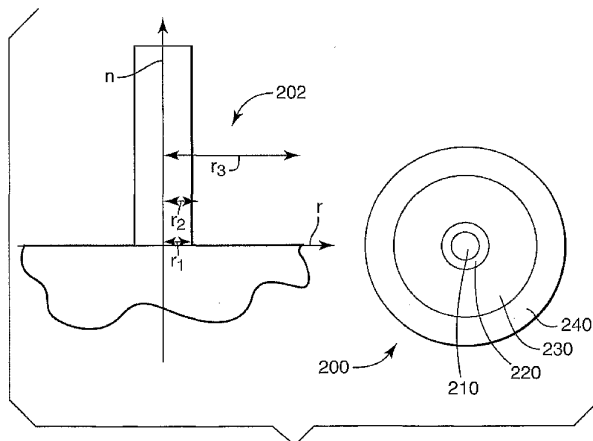
WO 02/098809

PCT/US02/13901

percent: 93-98 mol% SiO₂, 1.5-3.5 mol% Al₂O₃, 0.25-1.0 mol% La₂O₃,
0.0005-0.075 mol% Er₂O₃, 0.5-2 mol% F, 0-0.5 mol% Cl.

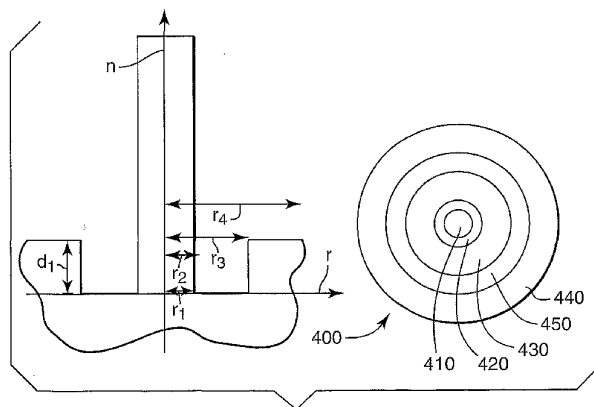
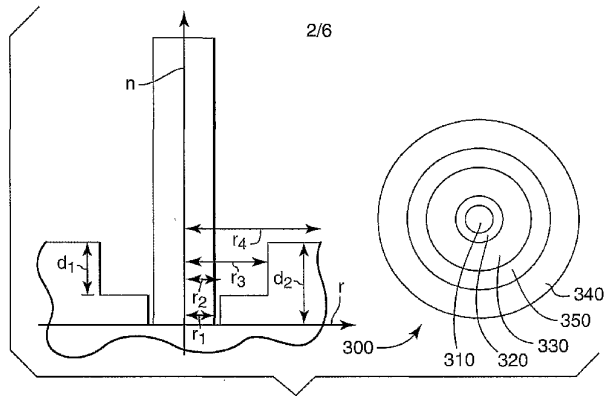
WO 02/098809

PCT/US02/13901

**FIG. 1****FIG. 2**

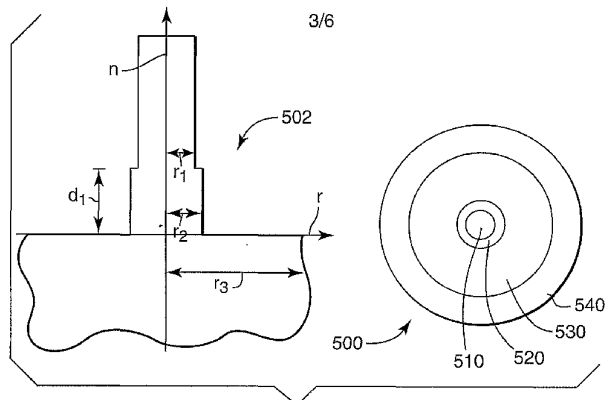
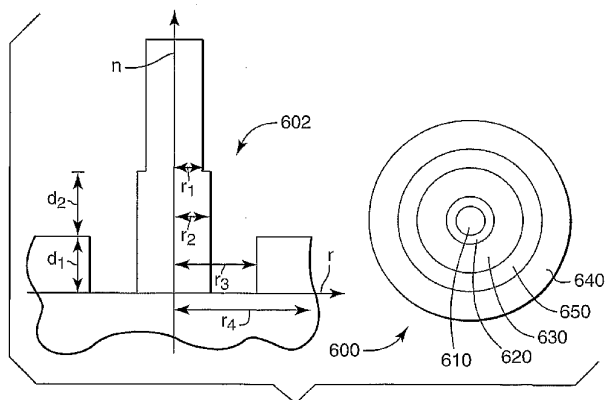
WO 02/098809

PCT/US02/13901



WO 02/098809

PCT/US02/13901

**FIG. 5****FIG. 6**

WO 02/098809

PCT/US02/13901

4/6

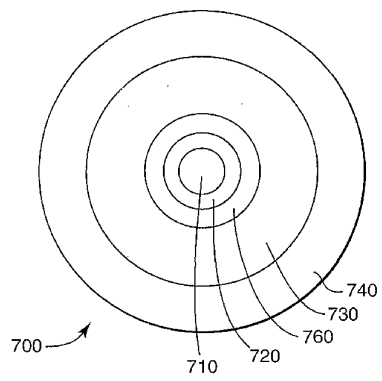


FIG. 7

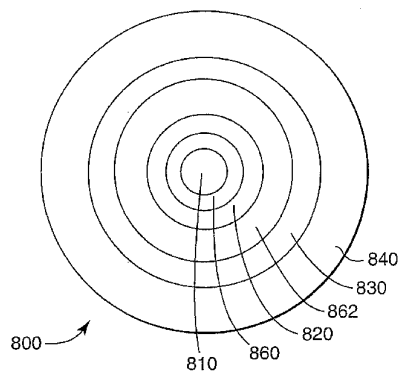
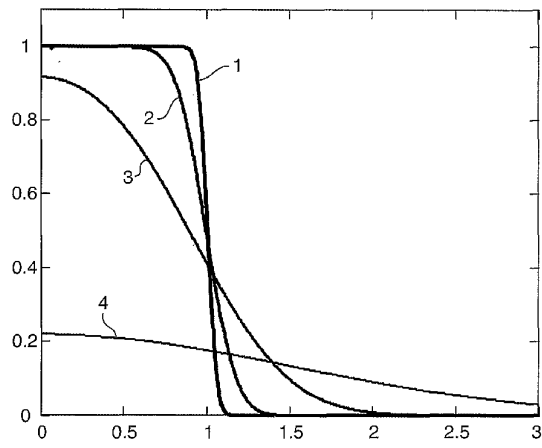


FIG. 8

WO 02/098809

PCT/US02/13901

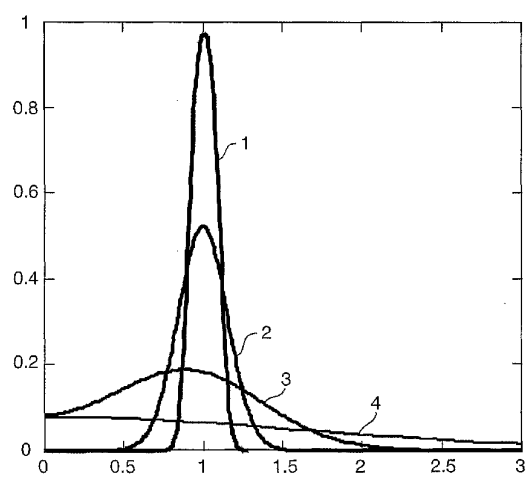
5/6

**FIG. 9**

WO 02/098809

PCT/US02/13901

6/6

**FIG. 10**

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 02/13901
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C03C3/06 C03C13/04 C03C23/00 C03C25/60 G02B6/22 H01S5/00 C03B37/018		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C03C G02B H01S C03B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 01 92173 A (KIRCHHOF JOHANNES ; UNGER SONJA (DE); SCHMUCHOW ANKA (DE); SCHNEIDE) 6 December 2001 (2001-12-06) page 11, line 4 -page 12, line 37 figures 1,2	1-22
X	EP 0 443 781 A (AMERICAN TELEPHONE & TELEGRAPH) 28 August 1991 (1991-08-28) examples figures 2-5	1-22
X	EP 0 469 795 A (AMERICAN TELEPHONE & TELEGRAPH) 5 February 1992 (1992-02-05) column 10, line 36 - line 56 examples figures 2-4	1-22
	--- -/-	
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *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 doubt 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 ** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention **A* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone **O* 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. *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 October 2002		Date of mailing of the international search report 21/10/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-5016		Authorized officer SOMANN, K

Form: PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internat PCT/US 02/13901	Application No
G.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
X	DIANOV E M ET AL: "APPLICATION OF REDUCED-PRESSURE PLASMA CVD TECHNOLOGY TO THE FABRICATION OF ER-DOPED OPTICAL FIBERS" OPTICAL MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, vol. 3, no. 3, 1 August 1994 (1994-08-01), pages 181-185, XP000485708 ISSN: 0925-3467 the whole document	1-22	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 Internal Application No
 PCT/US 02/13901

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0192173	A	06-12-2001	DE 10027263 A1 AU 7635001 A WO 0192173 A1	13-12-2001 11-12-2001 06-12-2001
EP 0443781	A	28-08-1991	EP 0443781 A1 JP 7053232 A US 5123940 A	28-08-1991 28-02-1995 23-06-1992
EP 0469795	A	05-02-1992	US 5058976 A DE 69104439 D1 DE 69104439 T2 EP 0469795 A1 JP 2102777 C JP 4273187 A JP 7109920 B	22-10-1991 10-11-1994 02-03-1995 05-02-1992 22-10-1996 29-09-1992 22-11-1995

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 アンダーソン, マーク ティー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3-3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 スチャート, クレイグ アール.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3-3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 オンストット, ジェイムズ アール.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3-3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ドナルズ, ローレンス ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3-3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 チアレリ, アレッサンドラ オー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3-3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

Fターム(参考) 2H050 AB05X AB07X AB10X AB10Y AB18X AB20X AC13 AC15 AC38

4G062 AA06 BB02 LA02 LA03 LA08 LA10 NN01