

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3977329号
(P3977329)

(45) 発行日 平成19年9月19日(2007.9.19)

(24) 登録日 平成19年6月29日(2007.6.29)

(51) Int.Cl.

C O 3 B 37/016 (2006.01)

F I

C O 3 B 37/016

請求項の数 8 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-518244 (P2003-518244)	(73) 特許権者	501094502
(86) (22) 出願日	平成14年4月30日(2002.4.30)		デグサ ノヴァラ テクノロジー ソチエ
(65) 公表番号	特表2004-536775 (P2004-536775A)		タ ペル アツィオーニ
(43) 公表日	平成16年12月9日(2004.12.9)		D e g u s s a N o v a r a T e c h
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/004371		n o l o g y S . p . A .
(87) 国際公開番号	W02003/013211		イタリア国 ペロ (ミラノ) ヴィア
(87) 国際公開日	平成15年2月20日(2003.2.20)		ピサカーネ 7/ビー
審査請求日	平成16年4月12日(2004.4.12)		V i a P i s a c a n e 7 / B , 1
(31) 優先権主張番号	01118511.3		- 2 0 0 1 6 P e r o (M I) , 1
(32) 優先日	平成13年8月1日(2001.8.1)		t a l y
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光ファイバプレフォームの製造のためのゾルーゲル法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光ファイバプレフォーム用クラッドの製造のために、ゾルを製造して、円筒形ゲルを得るために高速回転下にゾルをゲルにして、ウェットゲルを超臨界乾燥によって多孔質ドライゲルへと乾燥させ、かつ該ドライゲルを熱処理によって緻密化して完全緻密化ガラスにするゾルーゲル法において、緻密化熱処理が純粋酸素下での焼成処理を含み、かつこの処理の間にゲルを少なくとも1回の減圧段階にさらし、その際、前記の減圧が300ミリバール ($0.3 \times 10^5 \text{ Pa}$) に等しいか又はそれ未満であることを特徴とする方法。

【請求項 2】

少なくとも1回の減圧段階における圧力が0.05～0.1バール ($0.05 \sim 0.1 \times 10^5 \text{ Pa}$) である、請求項1記載のゾルーゲル法。

【請求項 3】

焼成処理を350℃～900℃の温度で実施する、請求項1記載のゾルーゲル法。

【請求項 4】

ゾルを、1種以上のシリコンアルコキシドか、熱分解シリカの懸濁液か、又は1種以上のシリコンアルコキシドと熱分解シリカとの混合物を使用して製造する、請求項1記載のゾルーゲル法。

【請求項 5】

光ファイバクラッドを、ゾル容量より大きい内部容量を有する円筒形鋳型中にゾルを注入し、該鋳型を完全なゲル化のために必要な全時間にわたってその軸を中心に高速で回転

させることによって得る、請求項 1 記載のゾルーゲル法。

【請求項 6】

クラッド及び中央ロッドを有する完全な光ファイバプレフォームを、鋳型と同軸で配置されたロッドを有する円筒形鋳型中にゾルを注入し、かつ該ロッドの直径により規定される速度で鋳型を回転させることによる、請求項 1 記載のゾルーゲル法。

【請求項 7】

ロッドが混合組成物 $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2$ の円筒形の完全緻密化ガラスロッドであり、かつゾルが酸化ケイ素前駆物質だけを含む、請求項 6 記載のゾルーゲル法。

【請求項 8】

ウェットゲルを超臨界乾燥する前に、ゲル細孔中の液体をより低い超臨界定数を有する別の液体と少なくとも 1 回交換する、請求項 1 記載のゾルーゲル法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は光ファイバプレフォーム又はクラッドの製造のためのゾルーゲル法に関する。

【0002】

よく知られているように、遠距離通信で広範に使用される光ファイバは中央部、いわゆる「コア」及びコアを取り囲む、一般に「クラッド」と呼ばれる外被によって構成される。コアとクラッドとの間の 0.1～1% の範囲の屈折率の差によってコア中に光が閉じこめられる。前記の屈折率の差はコアとクラッドに関する化学組成の差によって得られる。 20

【0003】

多くの組み合わせが研究されているが、最も一般的なものは酸化ゲルマニウムでドーパされた酸化ケイ素ガラスコア ($\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$) が SiO_2 ガラスクラッドによって取り囲まれたものである。最も広範に使用される光ファイバは 1 つの光路だけを許容する特徴を有するモノモード光ファイバである。これらの光ファイバは一般に 4～8 μm のコア径並びに 125 μm のクラッドの外径を有する。

【0004】

光ファイバの品質を評価するのに最も重要なパラメータは、その光損失であり、光損失は主に光ファイバにおける光の吸収及び散乱機構によるものであり、かつファイバ 1 km あたりのデシベル (dB/Km) で測定される。 30

【0005】

当業者によく知られているように、UV 減衰は主にファイバコア中に存在するカチオン（例えば遷移金属カチオン）による吸収によるものであるが、一方で IR 領域での減衰は主にガラス中に存在することがある $-\text{OH}$ 基による吸収によるものである。その間に、光損失は主にガラス密度の不均一性並びにファイバ構造中の欠陥、例えばコア-クラッド接触面での欠陥、ファイバ中の気泡又は亀裂又は製造プロセスの結果としてファイバ中に混入した不純物による屈折率の変動に起因する散乱現象によるものである。

【0006】

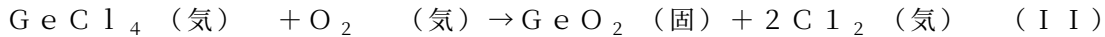
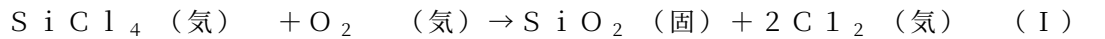
光ファイバは 2200℃ 周辺の温度でプレフォームを線引することによって製造される。該プレフォームは最終的なファイバにおけるコアとクラッドに相当する内部ロッド及び外被からなるファイバ製造における中間製品である。プレフォーム中のマントル対ロッドの直径比は最終的なファイバにおけるクラッド対コア比と同一である。以降、用語ロッド及びコアはプレフォームの内側部分と最終的なファイバの内側部分のそれぞれのために用いられ、一方で用語クラッドはプレフォームとファイバの両者の外側部分を示すために用いられる。 40

【0007】

市販の光ファイバのクラッドが基本的な化学蒸着 (CVD) 法の幾つかの変法によって製造されることは公知である。全ての CVD に由来する方法は一般に酸素 (O_2) 及び塩化ケイ素 (SiCl_4) 又は塩化ゲルマニウム (GeCl_4) を含む気体混合物を酸水素炎トーチ中で使用して、以下の反応に従って SiO_2 及び GeO_2 を製造することを含 50

む。

【0008】



こうして製造される酸化物を、心棒上に粒子形（いわゆる「スート」）で堆積させて、該心棒を抜き去るか、又は選択的に最終的なファイバの一部として後に線引される管状シリカ支持体の内表面上に堆積させてよい。

【0009】

CVDを基礎とする方法は約0.2 dB/Km（1.55 μmの透過光の波長で）ほどの低い損失を有する光ファイバの製造を可能し、かつこの分野の技術水準であると判明している。

10

【0010】

これらの製造法は性能の観点では非常に満足のいく形態であるが、その製造速度は制限されており、従って高い製造費用をもたらす。

【0011】

ゾルゲル法は、CVDに関して多くの変更が考慮されるが、その全てが以下の工程を含むことを特徴とする、溶液から出発するガラス又はセラミックの製造のための化学的方法である：

ー ゼルの製造。この工程で、その酸化物が生成されるべきカチオンを含有する前駆物質を液体媒体中に分散又は溶解させる。前駆物質の性質に依存して、該液体媒体は水、アルコール又は水性アルコール混合物であってよい。前駆物質の分散又は溶解は、酸のような化学的な措置又は激しい攪拌又は超音波攪拌のような機械的及び／又は物理的な措置を用いて促進できる。ケイ素の場合に、通常使用される前駆物質は、アルコキシド、例えば $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ （テトラメチルオルトシラン又はTMOS）及び $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ （テトラエチルオルトシラン又はTEOS）又は前記の反応（I）に従って製造される熱分解シリカのナノ粒子であり、この形のシリカの市販されている例はデグッサAG社によって製造されるアエロシルOX50（Aerosil OX 50）である。混合酸化物組成物は前記の工程で1種以上のカチオンの前駆物質を含むゾルを製造することによって得られる。

20

【0012】

ー ゼルのゲル化。この工程では、前駆物質分子又は粒子を反応させ、カチオンー酸素結合の三次元網状構造を形成させる。このプロセスの最終結果は、最初に前駆物質の形で添加されたカチオンの全量を実質的に含む無機ポリマーから構成される多孔質モノリスである。

30

【0013】

ー ウェットゲルの乾燥。先の工程で製造されたゲルは、その細孔中に、最初にゾルの溶剤として存在していた液体、あるいはプロセス間に添加又は生成する他の液体を含有する。この工程で、ゲル細孔中の液相を完全に除去される。これは、いわゆる「キセロゲル」が得られる液相の通常の蒸発又はいわゆる「エアロゲル」が得られる液体の超臨界抽出によって達成できる。キセロゲル及びエアロゲルは幾つかの物理的特徴について異なる。キセロゲルは一般にエアロゲルの細孔より小さい直径の細孔を有し、またキセロゲルは一般に親水性表面を有するが、一方でエアロゲルは一般に疎水性表面を有する。上記の差異にかかわらず、ドライゲル（キセロゲルとエアロゲルの両者）は実質的にCVD法の生成物に相当する。

40

【0014】

こうして得られたドライゲルを次いで適当な熱処理によって相応のガラスに緻密化してよい。ドライゲルの緻密化温度は使用される前駆物質及び製造法に依存して約900℃～高くても1500℃である。エアロゲルは一般にキセロゲルよりも高い緻密化温度を有する。

【0015】

50

よく知られているように、ドライゲルの完全な緻密化のための熱処理の間に、化学洗浄のための作業を含んでよい。これらの処理によって、有機金属前駆物質（例えば前記のTMOs及びTEOS）からのゲル中に残る有機不純物並びに水、ゲル網状構造中のカチオンに結合されたヒドロキシ基又は不所望の金属の原子を除去することができる気相「洗浄」工程のためにドライゲルの多孔性を利用できる。

【0016】

一般に有機不純物の除去は、約200～800℃の温度でドライゲル中に酸化性雰囲気（酸素又は空気）を注入することによって実施される焼成処理によって実現される。

【0017】

水、ヒドロキシ基及び金属異物の除去は、ゲル細孔中に Cl_2 、 HCl 又は CCl_4 を、あるいは窒素又はヘリウムのような不活性ガスとの混合物で約400～800℃の温度で注入する精製処理によって実現される。

【0018】

最後の工程は、一般に不活性ガス、例えば窒素、ヘリウム又はアルゴンで実現される洗浄処理であり、それにより塩素又は塩素含有ガスがゲル細孔から完全に除去される。上記の処理の後に、ゲルを最終的に、He雰囲気下に900℃より高い温度、通常は1200℃を超過した温度で加熱することによって緻密化させ、完全緻密化ガラスにする。

【0019】

上記に簡単に述べた洗浄処理は、緻密化の後に得られるガラスが殆どの適用（一般に機械的部材又は光学部材）のために好適な程度にまでゲルを洗浄する際に効果的である。

【0020】

しかしながらこれらの洗浄処理は微量の気体状化合物を緻密化ガラス中に残すことが判明している。ファイバを線引するために必要とされる1900～2200℃の範囲の温度での加熱の間に、前記の微量の気体状化合物は微視的な気泡をもたらし、該気泡は破壊開始の中心となり、ひいてはファイバ破断を引き起こし、かつ従来の方法を光ファイバ製造のために不適なものとしている。

【0021】

気泡の形成を回避することは幾つかの特許の課題である。

【0022】

米国特許第4,707,174号からゾルーゲル法によって製造されたガラス体の焼結の間に、多孔質シリカ体にフッ素化合物を添加することによって気泡を回避することは公知である。しかしながらフッ素はガラスの屈折率に悪影響（特に下げる）を及ぼすので、その使用は光学的適用のためのガラスの製造においては望ましくない。

【0023】

米国特許第5,145,510号は、ドライゲル粉末中の残留OH基をほぼ完全に排除し、これらを1000℃を超過する温度で10%～100%の蒸気を含む雰囲気中で処理することによってゾルーゲル法により得られたガラス中の気泡の形成を回避することが可能であることが開示されている。しかしながらこの方法はゾルーゲル法により得られた粉末のために特異的であり、従って光ファイバプレフォームのゾルーゲル法を介してその最終形に直接製造するためには適用できない。

【0024】

米国特許第5,236,483号は、キセロゲル由来のガラスに適用されて、該ガラスを気泡の形成が引き起こされることなく光ファイバに線引できる方法を開示している。前記の方法は、1500～2200℃の温度で10秒から5時間の時間にわたり緻密化ガラスを熱的後処理し、引き続き最終的なガラスに機械的応力を生じさせないために1200℃未満に徐々に冷却することからなる。前記の特許に開示される方法はキセロゲル由来のガラスにのみ適用できる。しかしながらキセロゲルは乾燥のために非常に長い時間を要するという欠点を有する（該特許中の実施例で、より大きな寸法の試験片について少なくとも7日から20日までの乾燥時間が示されている）。

【0025】

10

20

30

40

50

工業的方法の観点から、乾燥ゲル体の寸法にかかわらず、超臨界的な乾燥は2～3日を要するのでエアロゲル経路を介してガラスを製造することがより良好である。

【0026】

US 5, 236, 483号による方法は、エアロゲル由来のガラスに米国特許第5, 236, 483号の熱処理を行うことは後続のファイバ線引作業における気泡の形成を妨げないことを示している。

【0027】

従って本発明の課題は、線引して技術水準のCVDにより得られるファイバに匹敵する特性を有する光ファイバを得るのに適当な、光ファイバプレフォーム又はクラッドの製造のためのゾルーゲルに基づく方法を提供することである。

10

【0028】

前記課題は、光ファイバクラッド又は完全なプレフォームの製造のために、ゾルを製造して、高速回転下にゾルをゲルにして、円筒形ゲルを得て、そのウェットゲルを超臨界乾燥によって多孔質ドライゲルへと乾燥させ、かつ該ドライゲルを熱処理によって緻密化して完全緻密化ガラスを得るゾルーゲル法において、緻密化熱処理が純粋な酸素又は酸素及び1種以上の不活性ガスの混合物下での焼成処理を含み、かつこの処理の間にゲルを少なくとも1つの減圧段階にさらし、その際、前記の減圧が300ミリバール(0.3×10^5 Pa)に等しいか、又はそれ未満であることを特徴とする方法によって解決される。

【0029】

不活性ガスとしてヘリウム、アルゴン又は窒素のような希ガスを使用してよい。

20

【0030】

本発明の方法はエアロゲル由来のガラスからファイバを線引する間に気泡が形成する問題を克服している。本発明により、意想外にもキセロゲルとは異なり、エアロゲルは比較的低い温度で微量のガスを吸収し、これは後続の多孔質ゲルのガス洗浄処理又は得られる緻密化ガラスのアニーリング処理、例えば米国特許第5, 236, 483号の処理によって排除できないが、一方でこれらの微量のガスは比較的低い温度で焼成の間に少なくとも1つの減圧段階で排除することができることが判明した。

【0031】

本発明によるゾルーゲル法の第一工程はいずれの公知のゾルーゲル法によっても実施できる。例えばゾルをアルコキシド(TMOS又はTEOS又は類似の化合物)又は、代わりに前記のアエロシルOX50のような熱分解シリカの懸濁液を使用して製造できる。またゾルを、米国特許第4, 680, 048号に開示されるアルコキシド及び熱分解シリカの混合物を使用して製造することもできる。

30

【0032】

種々のゾルの安定化は、公知技術による化学添加剤を使用することによって達成できる。例えばアルコキシドをベースとするゾルは約2未満のpH値(酸の添加)でゲル化に対して安定であり、一方で熱分解シリカをベースとするゾルは、例えば11を上回る高いpH値(塩基の添加)で安定である。他の添加剤、例えば高められた機械的強度のゲルを得るのに役立つ孔隙径分布の制御のための薬剤を添加してよい。これらの添加剤は、例えばグリセロール、ホルムアミド及び米国特許第4, 851, 150号に開示されるシュウ酸のような酸、米国特許第4, 810, 674号に開示されるトリオキサン、米国特許第5, 240, 488号に開示されるポリマー又は米国特許第5, 196, 382号のケトマロン酸である。ゾルの均一性は機械的攪拌又は超音波攪拌によって保証できる。

40

【0033】

こうして製造されるゾルは温度変化又は、特にpH変化、酸性ゾルの場合に4～6の範囲のpH増加又は塩基性ゾルの場合に約10.5未満のpH値の低下によって不安定化させ、かつゲルを生じさせることができる。

【0034】

よく知られているように、クラッドの形状はゾル容量より高い内部容量を有する円筒形鋳型中にゾルを注入し、該鋳型を完全なゲル化のために必要な時間全体にわたってその軸

50

を中心に高速で回転させることによって容易に得ることができる。

【0035】

その技術は、例えば米国特許第4,680,045号及び同第4,726,828号に記載されている。

【0036】

選択的にクラッドと中央ロッドを有する光ファイバプレフォームは、適当な外径の第二の円筒体を備え、それが第一の鋳型円筒体の内側に中央に包含されている円筒形鋳型中にゾルを注入することによって得ることができる。第二の円筒体は抜去によって除去でき、かつゾルのゲル化の後、離液が生じる前に除去せねばならない。この技術は米国特許第5,240,488号に記載されている。このようにしてプレフォームのクラッドを作成で

10

【0037】

本発明によればクラッド及び中央ロッドを有する完全な光ファイバプレフォームは、鋳型と同軸に配置された前記ロッドを有する円筒形鋳型中にゾルを注入し、かつロッドの直径により規定される速度で回転させることによって得られる。

【0038】

完全なプレフォームは国際特許出願WO00/53536号の教示により当該出願の名において得ることができ、ハードボディの周りにゲルが形成する問題を克服している。これは一般に、ゲル化の間に三次元ゲル網状構造の形成が該材料に数パーセントの側方寸法の収縮及び減少をもたらすので不可能である。

20

【0039】

通常ハードボディの周りに形成するゲルはこの収縮効果のゆえに亀裂を生じる。しかしながら前記の国際出願によれば、鋳型と同軸に配置された前記のボディを有する鋳型中にゾルを注入し、かつハードボディの直径により規定される速度で鋳型を回転させることによってハードボディの周りにゲルが得られる。完全な光ファイバプレフォームの製造の場合に、ハードボディは混合組成物 $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2$ の円筒形の完全緻密化ガラスロッドであってよく、一方でゾルは SiO_2 ガラス前駆物質だけを含有する。

【0040】

得られたウェットゲル（場合により内部ロッドを有するクラッド）を次いで細孔中の液体の超臨界抽出の技術に従って、場合によりゲル細孔中の液体とより低い超臨界定数を有する別の液体と少なくとも1回交換した後に、当業者によく知られた原理に従って乾燥させる。

30

【0041】

前記の工程で製造されたドライゲルを次いで有機残留物の除去のための焼成を含む熱処理、金属イオンの除去のための塩化物又は塩化物含有ガスでの処理、及び前記の処理の残りを除くための不活性ガスによる最終的な「洗浄」の順序を行ってから、ガラスへの完全緻密化を行ってよい。

【0042】

本発明によれば少なくとも1つの減圧段階を焼成処理の間に実施する。焼成処理は35～900℃の温度で実施してよい。本発明の有利な変法において減圧段階の間の圧力は0.005～0.1バール（ $0.005 \sim 0.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）であってよい。減圧段階（実質的に真空中で行う）とは別に、かかる処理を酸素単独を含有するか又は希ガス又は1種以上の不活性ガスとを組み合わせた雰囲気下に実施してよい。

40

【0043】

処理室中の減圧は含有ガスを、該処理室中に配置されたポートの1つに連結されたメカニカルポンプで抜き出すことによって簡単に得られる。

【0044】

本発明を添付の図面を参照して以下に詳細に記載する：

— 図1は第一の実施態様における本発明の方法の間の温度及び圧力のプロファイルを図示するものである。

50

【0045】

— 図2は第二の実施態様における本発明の方法の間の温度及び圧力のプロフィールを図示するものである。

【0046】

図1によれば温度及び圧力のプロフィールは本発明の方法の特徴的な区分、すなわち焼成の間に時間（時間の正確な値は示されていない）の関数として表される。温度プロフィールは実線で示され、一方で圧力プロフィールは点線で示される。該図において最も単純な本発明の方法の実施態様を表しており、その際、焼成の間に1つの減圧段階が適用される。熱処理の開始時に、ドライゲルを含む処理室を減圧し、所望の雰囲気、例えば純粋な酸素で再充填する。次いで加熱を開始し、ゲルを室温から350℃を超過する温度にし、この温度は900℃程度の高さであってよい。図1による熱処理の間に、圧力をその初期値の1バール（ $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）から0.01～0.5バール（ $0.01 \sim 0.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）（図ではS. A. P、すなわち大気圧以下として示される）の値にまで1回低下させ、次いで酸化性雰囲気中で1バール（ $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）にまで戻す。有利には減圧値は0.05～0.1バール（ $0.05 \sim 0.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）である。該図では加熱速度を全温度範囲で一定に保った単純な場合を表している。しかしながら当業者に公知のように、ドライゲルの熱処理（焼成の間）は、加熱傾斜と平坦温度が交互の幾つかの部分をも有してよい。

10

【0047】

図2によれば、本発明の方法の第二の可能な実施態様を図示しており、そこでは同じ記号は図1と同じ意味を有する。この第二の方法は図1に関して記載された方法と実質的に類似しており、1つより多い減圧段階を使用する（該図はかかる処理3回の場合を例示している）ことだけが異なる。この場合に、単純に例として種々の工程段階の温度が示されている。特にこの方法では、第一の減圧段階を比較的低い温度で、焼成が始まったばかりでは約400℃周辺で適用する。第二の減圧段階は中間温度、約500～700℃の温度で適用され、かつ第三の減圧段階は焼成処理の終点あたりで、約900℃の温度でかつ平坦温度期間の間に適用される。

20

【0048】

前記の任意の実施態様による焼成処理の完了後にドライゲルを引き続き公知のように処理、すなわち塩素又は塩素含有ガス中での洗浄工程並びに最終緻密化処理し、その際、該処理は一般に希ガス、例えばヘリウム下又は減圧下に実施される。

30

【0049】

前記の方法により得られる緻密化ゲルは、亀裂を生じずにCVDにより得られるファイバの特性に匹敵する特性を有する光ファイバに線引するのに適している。線引作業はCVDにより得られるプレフォームに通常採用される標準的な方法に従って実施する。

【0050】

本発明を更に以下の実施例により説明するが、該実施例は本発明を遂行する発明者によって目下考慮されたベストモードを表している。

【0051】

例1（比較）

この例は従来技術による石英クラッドの製造を記載している。

40

【0052】

微粒子汚染を伴わないクリーンな雰囲気でゾルを以下のように製造する。900gのTEOS（テトラエチルオルトシラン）を0.01NのHCl 2700gに添加し、機械的に混合し、2種の不混和性の液体の液体エマルジョンを得て、かつ25分間超音波攪拌を行いTEOS（テトラエチルオルトシラン）を加水分解する。加水分解により得られるエタノールを減圧下に蒸発器中で除去する。570gの熱分解SiO₂（アエロシルOX-50）を添加し、かつ3000rpmで20分間、かつ10000rpmで10分間の機械的攪拌によって均質化する。該懸濁液を10分間超音波攪拌し、1000gで20分間遠心分離し、激しく攪拌しながら希NH₄OHを添加することによってpH4にし、かつ

50

軸回転に適した円筒形鋳型に注入する。該鋳型の内部容量は2262mlである。該鋳型中に注入された懸濁液の容量は1965mlである。密封された鋳型を1200rpmで回転させ、懸濁液をゲル化させる。8時間後に該ゲルをアセトン中で、ゲルを取り巻く液体中の H_2O 含量が ≤ 0.1 容量%になるまで脱水する。次いでアセトンをn-ヘプタンに取り替え、該ゲルを280℃の温度及び55バールの圧力で超臨界乾燥させた。

【0053】

以下の寸法を有する円筒形エアロゲルが得られる：

外径＝79.5mm、

内径＝29.0mm、

長さ＝440mm

10

該エアロゲルに次いで一連の熱処理を行い、完全緻密化二酸化ケイ素ガラスに変換する。

【0054】

これらの処理を実施し、該エアロゲルを石英製の試料室を有する炉中に導入する。該石英室はコンピュータ制御開閉弁を介して吸気路と排気路に連結し、かつ逆止弁を介して真空ポンプに連結されている。

【0055】

特に該エアロゲルに以下の処理を行う：

i) 有機成分を除去するための、試料室を室温で1バール ($1 \times 10^5 \text{ Pa}$) の純粋酸素で充填し、8時間にわたり800℃に加熱することによる焼成工程、

20

ii) ヘリウム中20% HCl のガス混合物、総圧1バール ($1 \times 10^5 \text{ Pa}$) を使用することによる、800℃で46時間続く金属原子の除去工程；

iii) 微量のHCl 及び任意の他のガス種を除去するための800℃で10時間行われる1バール ($1 \times 10^5 \text{ Pa}$) における純粋なヘリウム中での洗浄工程；

iv) 最後に100℃/時間の速度でゲルを800℃から1380℃にまで1バール ($1 \times 10^5 \text{ Pa}$) でヘリウム下に加熱することによる緻密化処理。

【0056】

前記方法の結果としてガラス円筒体を得られ、これは

・外径＝42.0mm、

・内径＝15.3mm、

・長さ＝232mm

30

を有する。

【0057】

この円筒体は試料1である。目視検査によって評価されたガラス品質は優れている。レーザ検査によっても気泡は観察されない。

【0058】

例2（本発明による）

この例は本発明による石英クラッドの製造を記載している。

【0059】

ドライエアロゲルを例1に記載されるのと同じ手順により製造する。このエアロゲルに例1に記載されるのと同様に調整及び緻密化を行い、焼成段階のために別個に以下のように実施する：室温で1バール ($1 \times 10^5 \text{ Pa}$) の純粋酸素により試料室を充填し、4時間にわたって800℃に加熱し、0.05バール ($0.05 \times 10^5 \text{ Pa}$) で2時間、次いで更に2時間1バール ($1 \times 10^5 \text{ Pa}$) で、常に800℃の温度を維持しつつ酸素中で減圧下する。1バール ($1 \times 10^5 \text{ Pa}$) から0.05バール ($0.05 \times 10^5 \text{ Pa}$) への圧力変化を、プリセット時間において真空ポンプを動かし、一方で同時に吸気口及び排気路弁を閉じ、次いで該ポンプを切り、かつ吸気口を開き、かつ排気路弁を開いて、所望のガス中で大気圧に戻すコンピュータ使用プログラムを介して実施する。実質的に試料1の寸法を有する完全緻密化ガラス円筒体を得られる。

40

【0060】

50

この円筒体は試料 2 である。目視検査によって評価されたガラス品質は優れている。気泡はレーザ検査によって観察されない。

【0061】

例 3

試料 1 及び 2 の高温挙動を比較する。

【0062】

試料 1 及び 2 を適切な炉中で空気中で 1750℃ の温度に 1 時間さらす。冷却後に、1 cm 厚のスライドを前記の 2 試料から切り出し、透過型光学顕微鏡及びレーザ散乱によって気泡に関して検査する。結果を第 1 表にまとめる。

【0063】

第 1 表

【0064】

【表 1】

試料	鏡検法	レーザ散乱
1	幾つかの小さな気泡、 他は全て光学的品質	幾つかの小さな気泡、 他は全て光学的品質
2	気泡なし、優れた光学的品質	気泡なし、優れた光学的品質

【0065】

試料 1 及び 2 を次いで両者とも、光ファイバ線引のための線引塔の炉中で窒素雰囲気下に 2200℃ の温度にさらす。

【0066】

試料 1 は試験温度で該材料中に発生したかなりの気泡の存在のために効果的に線引することはできない。

【0067】

試料 2 は完全な円筒形状の 5 mm の直径の管に線引され、明らかに優れた光学的品質を有する。

【0068】

次いで両方の試料からの材料を気泡の存在について透過型光学顕微鏡及びレーザ散乱によって検査する。結果を第 2 表にまとめる。

【0069】

第 2 表

【0070】

【表 2】

試料	鏡検法	レーザ散乱
1	数ミリメートルまでの寸法の 多くの気泡が見られる	数ミリメートルまでの寸法の 多くの気泡が見られる
2	気泡なし、優れた光学的品質	気泡なし、優れた光学的品質

10

【0071】

前記の高温試験の結果から明らかなように、本発明の方法により製造される試料2は非常に高い温度（2200℃）で処理し、かつ線引して、その断面を小さくすることができる。前記の方法において、試料中の機械的欠陥による機械的な問題を証拠づけるものではなく、線引作業から得られる円筒体の光学的分析は気泡を示さず、光ファイバ通信における使用のために適当な優れた光学的特性を示す。

【0072】

20

それに対して、従来の技術の試料1はより低い試験温度（1750℃）で既に小さい気泡の形成を示し、該気泡はより高い試験温度（2200℃）では数及び容量において増大する。そのため試料1を光ファイバ形成に使用することは不可能である。

【0073】

試料1はこれらの気泡の存在のゆえに高い光散乱及び線引時の粗悪な機械的耐性をもたらす。

【図面の簡単な説明】

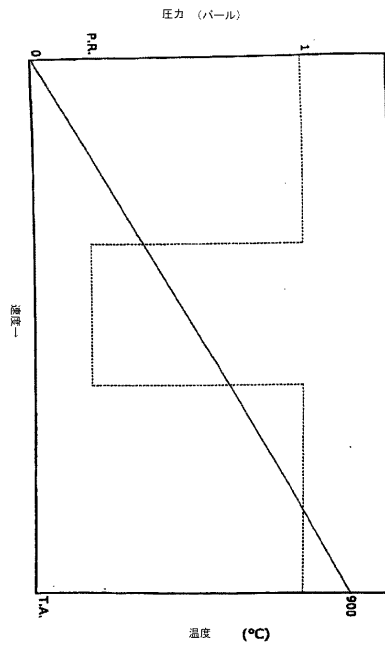
【0074】

【図1】図1は第一の実施態様における本発明の方法の間の温度及び圧力のプロフィールを図示するものである

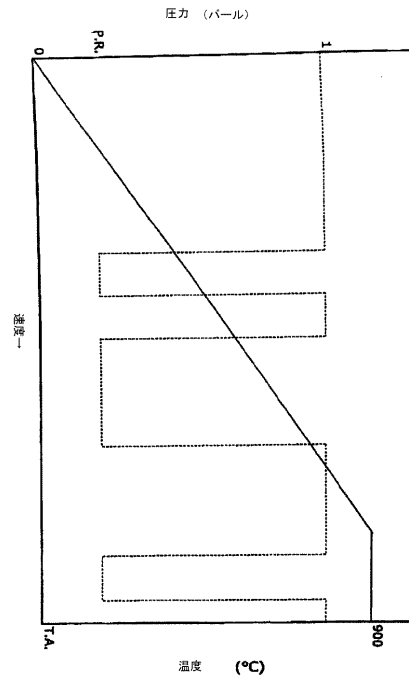
30

【図2】図2は第二の実施態様における本発明の方法の間の温度及び圧力のプロフィールを図示するものである

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 ロレンツォ コスタ
イタリア国 ソンモ ヴィア ローマ 92
- (72)発明者 フルヴィオ コスタ
イタリア国 ソンモ ヴィア ローマ 92
- (72)発明者 マッテオ クレパルディ
イタリア国 ロメンティーノ ヴィア ガンバーロ 59／アー

審査官 三崎 仁

- (56)参考文献 特開平05-147950 (JP, A)
特開平02-271928 (JP, A)
特開昭63-190729 (JP, A)
特開昭59-116134 (JP, A)
特表平07-507033 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03B37/016
C03B8/02