

(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2006-524839

(P2006-524839A)

(43) 公表日 平成18年11月2日(2006.11.2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02B 6/02 (2006.01)	G02B 6/10 C	2H147
G02B 6/13 (2006.01)	G02B 6/16	2H150
G02B 6/122 (2006.01)	G02B 6/12 M	
C03B 37/10 (2006.01)	G02B 6/12 A	
	C03B 37/10 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2006-508712 (P2006-508712)
 (86) (22) 出願日 平成16年2月10日 (2004. 2. 10)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年10月3日 (2005. 10. 3)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/003918
 (87) 国際公開番号 W02004/095096
 (87) 国際公開日 平成16年11月4日 (2004. 11. 4)
 (31) 優先権主張番号 10/406, 926
 (32) 優先日 平成15年4月4日 (2003. 4. 4)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

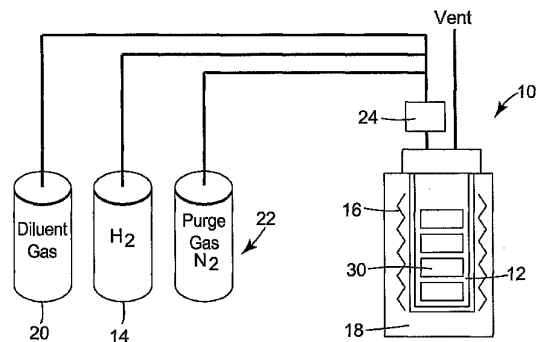
(71) 出願人 599056437
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
 1000, セント ポール, スリーエム
 センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光ファイバーの光増感のための方法および装置

(57) 【要約】

本発明は、光ファイバーの感光性を増大させることに関する。本発明の一態様は、光ファイバーの屈折率変化を引き起こすべく低い全水素含有率を有するガス混合物から光ファイバー中に水素またはジウムを迅速に拡散させるための方法を含む。得られる感光性ファイバーは、ブラッググレーティングやブラッググレーティングに基づくデバイスなどの光デバイスの作製に使用可能である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス状材料の感光性を増大させるための方法であって、

- a) 圧力チャンバー中に該ガラス状材料を配置するステップと；
 - b) ガスの混合物で該チャンバーを加圧するステップであって、該混合物は、水素と少なくとも 1 種の希釈ガスとを含み；該混合物中の水素は第 1 の分圧を有し、該混合物中の希釈ガスは第 2 の分圧を有するステップと；
 - c) 指定の温度および全圧の該ガス混合物に該ガラス状材料を暴露するステップと；
- を含む方法。

【請求項 2】

前記混合物中の水素が同一の温度および分圧の条件下で純粋水素のフガシティーよりも大きいフガシティーを有するように、前記希釈ガス、前記温度、ならびに前記第 1 および第 2 の分圧が選択される、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記混合物中の水素のフガシティーが同一の温度および分圧の条件下で純粋水素のフガシティーの少なくとも 2 倍の大きさになるように、前記希釈ガス、前記温度、ならびに前記第 1 および第 2 の分圧が選択される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記混合物中の水素のフガシティーが同一の温度および分圧の条件下で純粋水素のフガシティーの少なくとも 5 倍の大きさになるように、前記希釈ガス、前記温度、ならびに前記第 1 および第 2 の分圧が選択される、請求項 2 に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記混合物中の水素の分圧が 0.1 MPa 未満である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記混合物中の水素の分圧が 1 MPa 未満である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記水素が、4%以下の体積濃度を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

最初に前記圧力チャンバーが水素で加圧され、次に少なくとも 1 種の希釈ガスが添加されて、より高い全圧の前記混合物が形成される、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 9】

前記圧力チャンバーが、水素と少なくとも 1 種の希釈ガスとよりなる前混合流体で加圧される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

ガラス状材料がガラス光ファイバーである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

少なくとも 50 の温度に前記ガス混合物を加熱することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

少なくとも 80 の温度に前記ガス混合物を加熱することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 13】

少なくとも 250 の温度に前記ガス混合物を加熱することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

少なくとも 1 種の希釈ガスが、二酸化炭素、メタン、エタン、およびプロパンよりなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

少なくとも 1 種の希釈ガスが、希ガス、亜酸化窒素、部分ハロゲン化炭化水素、完全ハロゲン化炭化水素、および六フッ化硫黄よりなる群から選択される、請求項 1 に記載の方

50

法。

【請求項 16】

光デバイスを製造するための方法であって、

- a) 圧力チャンバー中にガラス状材料を配置するステップと；
 - b) ガスの混合物で該チャンバーを加圧するステップであって、該混合物は、水素と少なくとも 1 種の希釈ガスとを含むステップと；
 - c) 指定の温度および全圧の該ガス混合物に該ガラス状材料を暴露するステップと；
 - d) 該ガラス状材料に化学線を照射するステップと；
- を含む方法。

【請求項 17】

前記光デバイスが光グレーティングであり、かつ前記化学線がパターン化されている、請求項 16 に記載の方法。

10

【請求項 18】

- a) 圧力チャンバー中に光ファイバーを配置するステップと；
 - b) ガスの混合物で該チャンバーを加圧するステップであって、該混合物は、水素と少なくとも 1 種の希釈ガスとを含むステップと；
 - c) 指定の温度および全圧で該光ファイバーを水素化するステップと；
- を含む方法により生成される、増大された感光性を有する光ファイバー。

【請求項 19】

前記温度において、前記水素が、前記混合物中の水素の圧力分圧に等しい分圧を有する純粋水素のフガシティーよりも大きいフガシティーを前記混合物中で有するように、前記混合物の温度および圧力が選択される、請求項 18 に記載の光ファイバー。

20

【請求項 20】

- a) 圧力チャンバー中にガラス状材料を配置するステップと；
 - b) ガスの混合物で該チャンバーを加圧するステップであって、該混合物は、水素と少なくとも 1 種の希釈ガスとを含むステップと；
 - c) 該ガス混合物に該ガラス状材料を暴露するステップと；
 - d) 該ガラス状材料に化学線を照射するステップと；
- を含む方法により作製される、光デバイス。

【請求項 21】

前記光デバイスが光グレーティングであり、かつ前記化学線がパターン化されている、請求項 20 に記載の方法により作製される光デバイス。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガラス状材料の感光性を増大させるための装置および方法に関する。詳細には、一態様において、本発明は、低い全水素含有率を有するガス混合物から光ファイバー中に水素またはジウテリウムを迅速に拡散させるための方法を含む。

【背景技術】

【0002】

光ファイバーおよび光ファイバーデバイスは、信号の伝送および処理の用途に広く使用されている。光ファイバーに基づくデバイスは、今日の拡大する大容量光通信インフラストラクチャーに不可欠の素子である。これらのデバイスの多くは、光の操作をファイバーブラッググレーティング (FBG) に依存する。FBG は、導波路の導光領域中にその長さに沿って屈折率の周期的、非周期的、または擬似周期的な変化を有する光ファイバーである。ファイバー中にこれらの屈折率摂動を生成する能力は、FBG の製造の鍵であり、したがって、光センサー、波長選択フィルター、および分散補償子のようないくつかの光学素子の製造の鍵でもある。

40

【0003】

グレーティングは、通常は感光性現象を介して光ファイバー中に書き込まれる。感光性

50

は、ガラス構造の化学線誘起変化によりガラスの屈折率を変化させる効果として定義される。「化学線」という用語は、ガラス中に屈折率変化を誘起する可視光、UV、IR線、および他の形態の放射線を包含する。所与のガラスは、同一の供給放射線量でより大きい屈折率変化がその中に誘起される場合、他のガラスよりも感光性が大きいとみなされる。

【0004】

ガラスの感光性のレベルは、光子線を照射したときにどの程度の大きさで屈折率変化を誘起しうるかを決定するので、実際に作製しうるグレーティングデバイスに制限を加える。感光性はまた、所与の放射線強度により所望の屈折率変化をガラス中に誘起しうる速度にも影響を及ぼす。ガラスの感光性を増大させることにより、より速い速度でより大きい屈折率摂動をその中に誘起することが可能である。

10

【0005】

高品質光ファイバーの主成分であるシリカ系ガラスの固有感光性は、非常に高いというわけではない。典型的には、標準的ゲルマニウムドープドファイバーを使用して、約 10^{-5} の屈折率変化が可能であるにすぎない。

【0006】

しかしながら、分子状水素をガラスに充填した後でそれに化学線を照射することにより、ガラスの感光性を顕著に増大させることが観測されている。特定の温度および圧力の純粋水素または純粋ジュウテリウムの雰囲気にてGeドープド石英系光ファイバーを暴露すると、ファイバーは光増感される。水素化石英系光ファイバーにおいて、 10^{-2} 程度の大きさの屈折率変化が実証されている。たとえば、米国特許第5,235,659号('659)明細書、同第5,287,427号明細書、および同第5,500,031号明細書、'659特許の一部継続出願を参照されたい。

20

【0007】

現在業界で書き込まれているグレーティングのほとんどは、書き込まれるグレーティングのタイプに依存して、約5cm(2インチ)以下のファイバーの長さを必要とする。伝統的には、特定の温度および圧力の純粋水素または純粋ジュウテリウムの雰囲気を含む容器中に光ファイバーの全長を配置するように教示されている。グレーティングの製造法は、通常、水素またはジュウテリウムを含む容器中にファイバースプールを配置し、容器をオープン中に配置し、そしてファイバーのポリマーコーティングを介して水素をファイバー全体に充填する第1のプロセスを要する。

30

【0008】

ファイバーの長さにより水素充填した後、グレーティングが書き込まれる領域からコーティングをストリッピングする(機械的に、化学的に、または他の手段により)。次に、技術者は、化学線源を使用して各グレーティングを個別に書き込む。次に、ファイバーを再び加熱することによりファイバーをアニーリングしてグレーティングの劣化曲線を修正する。次に、ストリッピングされたファイバーの部分にリコーティングを行う。

【0009】

従来の水素化法を用いて光ファイバー中の所望の水素レベルを達成するために、典型的には数日間、場合によっては数週間、ファイバーを純粋水素雰囲気中に暴露する。例示的な暴露としては、21、738気圧で600時間(25日間)、または21、208気圧で13日間が挙げられる。明らかに、そのような長時間暴露は、感光性ガラスに依存する光デバイスを作製するのに必要な時間を延長する。

40

【0010】

より迅速かつより効率的な水素充填法に対する要望に応じて、スリーエム・カンパニー(3M Company)は、より高い温度および/または圧力を用いて加速水素充填法を開発した。米国特許出願第10/028,837号明細書(参照により本明細書に組み入れられるものとする)には、そのような方法が記載されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

50

純粋水素またはジウテリウム充填雰囲気は、いかなる条件下においても、安全性およびコストの問題を呈する。水素はきわめて引火性である。ジウテリウムは、通信用途において対象の波長で吸収に基づく損失が改善されることが理由で使用されることが多い。しかしながら、ジウテリウムのコストは高いので、ガスをより効率的に使用することが好ましい。水素充填光増感効果の恩恵を受けると同時に関連する危険性およびコストをいくらかでも低減できるようにすることが望ましいであろう。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の少なくとも一態様は、ガラス状材料の感光性を増大させるための方法である。この方法は、圧力チャンパー中に該ガラス状材料を配置するステップと；ガスの混合物で該チャンパーを加圧するステップであって、該混合物は、水素と少なくとも1種の希釈ガスとを含み；該混合物中の水素は第1の分圧を有し、該混合物中の希釈ガスは第2の分圧を有するステップと；指定の温度および全圧の該ガス混合物に該ガラス状材料を暴露するステップと；を含む。

10

【0013】

本発明の少なくとも一態様は、光デバイスを製造するための方法である。この方法は、圧力チャンパー中にガラス状材料を配置するステップと；ガスの混合物で該チャンパーを加圧するステップであって、該混合物は、水素と少なくとも1種の希釈ガスとを含むステップと；指定の温度および全圧の該ガス混合物に該ガラス状材料を暴露するステップと；該ガラス状材料に化学線を照射するステップと；を含む。本発明の少なくとも一実施形態では、光デバイスは光グレーティングであってよく、化学線はパターン化されていてもよい。

20

【0014】

本発明の少なくとも一態様は、圧力チャンパー中に光ファイバーを配置するステップと；ガスの混合物で該チャンパーを加圧するステップであって、該混合物は、水素と少なくとも1種の希釈ガスとを含むステップと；指定の温度および全圧で該光ファイバーを水素化するステップと；該光ファイバーに化学線のパターンを照射するステップと；を含む方法により生成される、増大された感光性を有する光ファイバーである。

【0015】

本発明の少なくとも一態様は、圧力チャンパー中にガラス状材料を配置するステップと；ガスの混合物で該チャンパーを加圧するステップであって、該混合物は、水素と少なくとも1種の他の希釈ガスとを含むステップと；該ガス混合物に該ガラス状材料を暴露するステップと；該ガラス状材料に化学線を照射するステップと；を含む方法により作製される、光デバイスである。本発明の少なくとも一実施形態では、光デバイスは光グレーティングであってよく、化学線はパターン化されていてもよい。

30

【0016】

本発明の少なくとも一態様は、高圧ガス混合物中で0.1MPa(1気圧)近傍またはそれ未満の水素分圧を利用する方法に関する。これにより、従来のファイバーを用いて、 7×10^{-5} を超えるガラス状材料の屈折率変化を引き起こすことができる。そのような低い分圧の H_2 または D_2 を用いてファイバーを増感することにより、著しいコスト削減およびいくつかの安全性の問題の軽減が可能になるとともに、ファイバーを十分に増感することも可能になる。

40

【0017】

定義：

本明細書中で使用する場合、以下の用語は、次のように定義された意味を有する：

- ・本明細書中で使用される「水素」という用語は、一般的には、水素ガス(H_2)を意味するが、ジウテリウムガス(D_2)および水素-ジウテリウムガス(HD)をも包含する。
- ・本明細書中で使用される「希釈ガス」という用語は、プロセス条件下で水素ともガラス状材料とも化学反応しないガスまたは超臨界流体である。

50

・本明細書中で使用される「分圧」という用語は、ガスまたは超臨界流体の混合物中の成分のモル分率に混合物の全圧を掛けた値を意味する。

・本明細書中で使用される「増強率」または「増幅率」という用語は、純粋水素充填サンプルの圧力を、ファイバー中に同一の内部水素含有率レベル（損失測定または感光性測定のいずれかにより測定される）を生成する混合ガスサンプル中の水素の分圧で割った比として定義される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

一般的には、非増感ファイバーよりも改善されるように、UV照射に基づく屈折率変化は約 5×10^{-5} を超えることが望ましい。本発明とは異なり、純粋高圧水素雰囲気中では、典型的なグレーティング品質ファイバーを60で3日間暴露することにより光増感すれば、 1×10^{-3} の屈折率変化を引き起こすことができる。他の選択肢として、高温（たとえば260）、10分間、純粋高圧水素雰囲気中の条件で同一のファイバーの加速光増感を行えば、 4×10^{-4} の屈折率変化を引き起こしうる。

10

【0019】

1MPa未満の純粋水素の圧力では、典型的なファイバーで所望の感受性レベルを達成するのに不十分であることが観測されている。これとは対照的に、本発明では、1MPa未満、より典型的には0.1MPa（1気圧）近傍またはそれ未満の水素分圧を利用することにより、水素を含む高圧ガス混合物中において従来のファイバーを用いて 7×10^{-5} を超えるガラス状材料の屈折率変化を引き起こす。そのような低い分圧のH₂、D₂、またはHDを用いてファイバーを増感することにより、著しいコスト削減およびいくつかの安全性の問題の軽減が可能になるとともに、ファイバーを十分に増感することも可能になる。この光増感法は、プレーナ導波路のような他の材料系に適合する。

20

【0020】

図1は、本発明に係る水素充填装置の実施形態10の簡易概略図である。水素充填装置10は、圧力容器12、水素源14、および希釈ガス源を含む。本発明の例示的な一実施形態では、容器12は、約20MPa程度の大きさのガス圧力に耐えることのできる高圧ガスチャンバーである。装置10は、圧力容器12の周りに配置されたヒーターユニット16および付属断熱材18をさらに含む。N₂源のようなパージガス源22を配設することも可能である。

30

【0021】

本発明の方法の一実施形態では、プレーナ導波路、光ファイバーなどのようなガラス状材料を圧力チャンバー中に配置する。次に、ガスの混合物（ここで、該混合物は、水素と少なくとも1種の希釈ガスとを含む）で、典型的には少なくとも約40MPa、より好ましくは少なくとも100MPaにチャンバーを加圧する。一実施形態では、この混合物の圧力、温度、および組成は、混合物中の水素のフガシティーが同一の分圧および温度の条件下で純粋水素のフガシティーよりも大きくなるように選択される。一実施形態では、混合物中の水素のフガシティーは、純粋水素のフガシティーの少なくとも2倍である。他の実施形態では、少なくとも5倍である。この混合物は、ガラス状材料を水素化するために使用される。混合物中の水素の初期分圧は、典型的には1MPa未満かつ全圧未満であり、ガス混合物中の水素の体積濃度は、典型的には4%以下である。

40

【0022】

ガス混合物は、所定の濃度比の混合済みガスを含有する源からチャンバーを加圧することによりまたは*in situ*で混合物を形成することにより、形成しうる。最初に純粋水素をチャンバーに充填し、次に希釈ガスを添加する場合、純粋水素の初期圧力は、希釈ガスと混合した後の水素の初期分圧よりも小さいであろう。この排除体積効果は、ガスの混合物中の成分の分圧の増加であり（理想気体の法則により予測されない）、希釈ガスが添加されて混合物の圧力が増大された場合に観測される。本発明で教示される希釈高圧混合物中の水素のフガシティーの増加は、排除体積効果とは異なる。

【0023】

50

希釈ガスは、希ガス（アルゴン（Ar）、ネオン（Ne）など）、部分または完全ハロゲン化（とくにフッ素化）炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素（CO₂）、窒素（N₂）、亜酸化窒素（N₂O）、小炭化水素（メタン（CH₄）、エタン（C₂H₆）、プロパン（C₃H₈）など）、六フッ化硫黄、および水素との混合物中の主要成分として使用したときに水素のフガシティーを顕著に増大させる他の実質的非反応性ガスよりなる群から選択される。

【0024】

ガラス状材料を光増感する方法は、少なくとも50に、より好ましくは少なくとも80にガス混合物を加熱するさらなるステップを含みうる。加速光増感法では、少なくとも250にガス混合物を加熱しうる。

10

【0025】

得られる感光性ガラス状材料は、典型的には 1×10^{-3} dB/mよりも大きい第一倍音水素吸収ピーク値を有する。水素充填は、充填プロセス時の水素のフガシティーと直接的な関係がある。希釈ガスを含む系では、水素のフガシティーは、全圧、系の温度、ガスのアイデンティティー、および水素の分圧に依存するであろう。

【0026】

次に、得られた感光性ガラス状材料またはその一部分に化学線を照射してそれらの屈折率を変化させることが可能である。化学線または化学線が照射されるファイバー部分は、パターン化されていてもよい。たとえば、水素充填ファイバーを用いて、ブラッググレーティングのような光グレーティングやブラッググレーティングに基づくデバイスなどの光

20

【0027】

試験方法

ファイバー中に拡散した水素の濃度を2つの異なる方法により測定して定量化した。第1の方法では、ファイバーコア中の水素に基づく1.24ミクロンにおける吸光度ピーク（ ）を以下に記載のカットバック法により測定した。

【0028】

ゲルマノ-シリケートファイバー中の水素吸収は、1.24ミクロンの第一吸収倍音に基づく特徴的な吸光度ピークを有する。異なる充填条件下でファイバー中に拡散した水素の濃度は、吸光度ピーク（ ）を測定することにより算出しうる。測定を行うには、約1.2ミクロン~1.3ミクロンの波長（ ）を有する広帯域光源（83437-A, カリフォルニア州パロアルトのアジレント・テクノロジーズ（Agilent Technologies, Palo Alto, CA））からファイバー内に投光して、所定の距離にわたる変化を光スペクトルアナライザー（AQ 6315-A, 日本国東京の安藤電気株式会社）により測定することが必要である。カットバック法として知られる方法では、ファイバーを光源に接続して遠端からパワーを測定することが必要とされる。次に、ファイバーを検出器の近傍でカットし、再接続し、そして再びパワーを測定する。光源におけるパワー（ P_S ）とファイバーの端部におけるパワー（ P_E ）とファイバーの長さ（ L ）とがわかれば、 $[(P_E - P_S) / L]$ を計算することにより吸光度ピーク（dB/m単位）を決定することが可能である。典型的には、1つの充填条件につきファイバー1本あたり3回のカットバック測定を行って、増強を計算すべく平均値を比較する。

30

40

【0029】

第2の方法では、書込み時間の関数としてグレーティング強度（透過率単位）を測定することにより、光増感ファイバー中へのブラッググレーティングのUV書込みに基づく屈折率変化を計算した。ファイバーのUV誘起屈折率変化は、その感光性およびファイバー中に拡散した水素の濃度に直接関連付けられる。244nmで動作する周波数二重倍CW Ar+レーザー（セイバー（Sabre）（登録商標）フレッド（Fred）（登録商標）レーザー, カリフォルニア州サンタクララのコヒレント（Coherent, Santa Clara, CA））が、異なる条件下で水素充填されたファイバー中にグレーティングを書き込むために使用したUV光源であった。トールボット（Talbot）干渉

50

計に基づくFBG（ファイバーブラッググレーティング）作製システムを用いて、100 mWの固定UVパワー、1 mm×0.1 mmのスポットサイズで、試験ファイバー中にグレーティングを書き込んだ。コンピューター制御式光スペクトルアナライザー（Q68384，日本国東京の株式会社アドバンテスト）を用いて、グレーティング書込み時の時間の関数として透過率単位でグレーティングの成長をモニターした。グレーティング書込み時に時間の関数としてファイバー中に誘起される屈折率変調 n は、ブラッグ波長 λ_B 、グレーティング長さ L_g 、およびグレーティングの透過率最小値 T_{\min} から次のように計算可能である。

【数1】

$$\Delta n(t) = \left(\lambda_B / \pi L_g \right) \tanh^{-1} \left[\sqrt{1 - T_{\min}(t)} \right]$$

10

【0030】

典型的には、各ファイバー中に約10分間かけて3つのグレーティングを書き込んだ。しかしながら、増大された感光性を有するファイバーでは、グレーティング強度は、書込みから数分以内に測定システムのダイナミックレンジ（最大約30 dB）を超えたので、最初に用いた10分間の書込み時間ではなく2～5分間に書込み時間を減少させた。計算された n の平均値を用いて、異なる水素充填条件に付された異なるファイバーのファイバー感光性を比較する。標準 H_2 充填条件と本発明に開示されている希釈 H_2 充填条件の両方で得られた n の値を比較すれば、本発明に論述されている増強率を計算することができる。

20

【0031】

ファイバー

図1について再度説明する。ここで、Geおよび/またはBがドーピングされたコアおよび/クラッドを有するシリカガラス光ファイバーのスプール30のようなガラス状材料を提供した。好適なファイバーは、ニューヨーク州コーニングのコーニング・インコーポレーテッド（Corning, Inc. of Corning, NY）のような会社から容易に入手可能である。光ファイバーの製造、ドーピング、およびコーティングの方法は、当業者に周知である。ガラス状材料は、長距離構造秩序を有しておらずしかも観測可能なタイムスケールで流動を呈しない程度に十分に堅固かつ剛直である材料として定義される。

30

【0032】

2つの異なるタイプのシングルモードファイバーをこの試験で使用した。それぞれ、対照例（CE）1～7および実施例8～23用として3.5モルパーセントの平均コアゲルマニウム濃度を有するファイバー（ニューヨーク州コーニングのコーニング（Corning, Corning, NY）から入手可能なSMF-28（登録商標）光ファイバー）ならびに対照例24～30および実施例31～43用として5モルパーセントの平均コアゲルマニウム濃度を有するファイバー（ニューヨーク州コーニングのコーニング（Corning, Corning, NY）から入手可能なピュアモード（Pure Mode）（登録商標）HI1060光ファイバー）であった。

40

【0033】

対照例

純粋高圧水素雰囲気を用いて最新の水素充填法により対照サンプルを作製した。水素化されるコーテッド光ファイバーをスプール30に巻き付けて、スプール30を圧力容器12に入れた。次に、窒素（ペンシルバニア州アレタウンのエア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ・インコーポレーテッド（Air Products and Chemicals Inc., Allentown, PA））で容器を3時間パーキングし、そして80℃まで加熱した。所望の圧力（表1および2に示す）まで水素（ペンシルバニア州アレタウンのエア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ・インコーポレーテッド（Air

50

Products and Chemicals Inc., Allentown, PA) を 80 の容器に充填し、次にファイバーを水素含有雰囲気中に 24 時間暴露した。24 時間後、圧力容器のガス抜きを行い、スプール 30 を容器 12 から迅速に取り出し、-40 のフリーザーに入れることにより急冷し、光増感もしくは水素取込みの度合を評価できるようになるまでまたは光デバイスを形成すべく使用されるまでファイバーをフリーザー中で保存した。

【0034】

評価される各充填条件について、先に記載した第 1 の試験方法を用いて、1.24 ミクロンにおける単位長さあたりの吸光度(「損失」または)を決定した。先に記載した第 2 の試験方法を用いて、グレーティング書込みの感受性(「dn」または「n」)を

10

【実施例】

【0035】

SMF-28 (登録商標) 光ファイバー (実施例 8 ~ 23) およびピュアモード (Pure Mode) (登録商標) HI1060 光ファイバー (実施例 31 ~ 43) のセットを、希釈ガス中の水素の混合物、たとえば、アルゴン、二酸化炭素、亜酸化窒素、メタン、またはエタンとの混合物に暴露した。

【0036】

光増感を行うために 80 の所望の温度に前加熱された容器 12 の内部に、水素化されるコーテッド光ファイバーを入れた。本発明の実施例では、光ファイバーをスプール 30 に巻き付けて、スプール 30 を圧力容器 12 に入れた。次に、容器を窒素で 3 回パーキングした。本発明の方法に従って、各ファイバータイプの同一ロットのファイバーに、アルゴンガスまたは二酸化炭素ガス (ペンシルバニア州アレンタウンのエア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ・インコーポレーテッド (Air Products and Chemicals Inc., Allentown, PA)) のいずれかと前混合された千分率 (ppt) 濃度 1 の高純度グレード圧縮水素ガスを充填した。水素を含有する前混合されたガスについては、パーキングされた 80 の容器に約 100 MPa までの種々の圧力の混合物を充填した。容器中で混合した純粋ガスについては、80 の容器に約 1 MPa までの水素を充填し、次に、ガス抜きして約 0.1 MPa (大気圧) にした。次に、希釈ガスを用いて全圧約 100 MPa に容器を加圧し、圧力を記録した。ペン・ロビンソン (Peng - Robinson) 状態方程式 (ディー・ワイ・ペン (D. Y. Peng), ディー・ビー・ロビンソン (D. B. Robinson), 工業技術化学の基礎 (Ind. Eng. Chem. Fundam.), 第 15 巻、p. 59 (1976 年)) を用いて水素の分圧を計算した。次に、所望の光増感温度において低分圧水素含有雰囲気中にファイバーを 24 時間暴露した。24 時間後、圧力容器のガス抜きを行い、ファイバーを容器 12 から迅速に取り出し、-40 のフリーザーに入れることにより急冷し、光増感もしくは水素取込みの度合を評価できるようになるまでまたは光デバイスを形成すべくファイバーが使用されるまでファイバーをフリーザー中で保存した。

20

30

【0037】

評価される各充填条件について、純粋水素で増感されたファイバーに対して使用したのと同じ条件下で、1.24 ミクロンにおける単位長さあたりの吸光度(「損失」または)を決定した。同様に、純粋水素で増感されたファイバーに対して使用したのと同じ条件下で、グレーティング書込みの感受性(「dn」または「n」)を決定した。次に、これらの結果を用いて、損失または dn のいずれかの観測されたレベルを達成するのに必要な純粋水素の圧力を計算した。約 100 MPa および 80 の CO₂ 希釈ガスの場合、この「必要とされる計算された等価な純粋 H₂ 圧力」は、常に、実際の水素分圧の 2.5 倍を超えていた。Ar 希釈ガスの場合、計算された有効圧力と分圧との比は 2 に近かった。結果を表 1 および 2 に示す。

40

【0038】

約 100 MPa において CO₂ 中の千分率 (ppt) 1.37 の H₂ (H₂ の分圧 = 0.

50

137 MPa)を用いて作製されたサンプルは、5.8 MPaの純粋H₂を必要とすると予想されるレベルの暴露による屈折率変化を示す。この増幅は40倍を超える。約100 MPaにおいてCO₂中の1.37 pptのジウテリウム(D₂の分圧=0.137 MPa)を用いた場合、6.27 MPaの純粋D₂を必要とすると予想されるレベルの暴露による屈折率変化を示すので、CO₂中のジウテリウムの分圧の45倍の増幅となる。

【0039】

次のガス：N₂O(亜酸化窒素)、CH₄(メタン)、またはC₂H₆(エタン)のうちの1つを100 MPaの全圧になるように添加して0.1 MPaの水素から形成された約100 MPaの圧力の混合物に、いくつかのSMF-28(登録商標)光ファイバーおよびピュアモード(Pure Mode)(登録商標)HI1060光ファイバーを暴露した。得られたファイバーで、1.24ミクロンにおける単位長さあたりのそれらの吸光度(「損失」)およびグレーティング書込みのそれらの感受性(「dn」)の両方を測定した。これらを純粋水素で増感されたファイバーからデータと比較した。先の場合と同じように、これらの結果を用いて、損失およびdnの両方の観測されたレベルを達成するのに必要な純粋水素の圧力を計算した。亜酸化窒素では損失増幅率は約11である。メタンでは約45であり、エタンでは約54である。dnの比較から得られた値は、典型的にはさらに大きかった。

10

【0040】

表1および2は、それぞれ、SMF-28(登録商標)光ファイバーおよびピュアモード(Pure Mode)(登録商標)HI1060光ファイバーで、最新の水素充填法の効果を本発明に開示された低圧水素充填法の効果と比較した光増感結果を示している。表中の第1列は、ガス混合物の生成に用いた手段を示している。「純粋」という表記は、純粋H₂でチャンバーを加圧したことを表している。「前混合」という表記は、ガス混合物がガス供給業者により調製されたものであり、それを供給されたままの状態を用いてチャンバーを加圧したことを表している。「in situ」という表記は、約1 MPaの水素を容器に添加し、約0.1 MPaまでチャンバーのガス抜きを行い、最後に、選択された希釈ガスを用いて所望のレベルにチャンバーを加圧するプロセスを表している。表1および2の第2列は、所与の実験で使用した希釈ガスを示している。第3列は、容器に仕込んだH₂のモルパーセントである。第5列は、指定の圧力(第4列)および80の充填温度におけるH₂の分圧である。第6列は、カットバック法を用いて測定したときの損失である。第7列は、低分圧系で測定されたのと同じの損失数を達成するために純粋水素雰囲気が必要とされる水素圧力の計算値である。第8列は、損失増幅率である。これは、第6列から計算された水素圧力数と系中の実際の水素分圧(第5列)との比である。第9列は、UV放射線を用いてブラッググレーティングを5分間書き込んだ後で測定されたガラスの屈折率変化である。より大きい屈折率変化が見いだされたいいくつかの場合にはわずか2分間で書き込まれたグレーティングから測定値を得たことに留意されたい。第10列は、低分圧系で測定したのと同じの屈折率変化を達成するために純粋水素雰囲気が必要とされる水素圧力の計算値である。第11列はdn増幅率である。これは、第9列から計算された水素圧力数と系中の実際の水素分圧(第5列)との比である。

20

30

【0041】

40

【表 1】

表1. SMF-28光ファイバーで最新の水素充填法と低圧水素充填法とを比較した光増感の結果

実施例	混合物 生成方法	希釈 ガス	% H ₂	全圧 (Mpa)	H ₂ 分圧 (Mpa)	損失	同一損失 の純粋H ₂ (Mpa) 計算値	損失 増強率	Dn	同一Dn の純粋H ₂ (Mpa) 計算値	Dn増強率
CE1	純粋	-	100	0.00	0.00	0.0005	0.000	-	7.11E-05	0.081	-
CE2	純粋	-	100	0.83	0.83	0.0048	0.845	1.02	1.60E-04	0.628	0.76
CE3	純粋	-	100	2.07	2.07	0.0123	2.310	1.12	3.70E-04	1.926	0.93
CE4	純粋	-	100	5.34	5.34	0.0260	4.986	0.93	9.54E-04	5.529	1.03
CE5	純粋	-	100	7.34	7.34	0.0390	7.525	1.02	1.27E-03	7.481	1.02
CE6	純粋	-	100	10.41	10.41	0.0537	10.396	1.00	1.76E-03	10.506	1.01
CE7	純粋	-	100	13.72	13.72	0.0707	13.716	1.00	2.24E-03	13.469	0.98
8	前混合	Ar	5	42.96	2.07	0.0200	3.806	1.84	7.07E-04	4.006	1.94
9	前混合	Ar	5	72.16	3.62	0.0290	5.571	1.54	1.22E-03	7.173	1.98
10	前混合	Ar	5	108.39	5.41	0.0410	7.915	1.46	1.83E-03	10.938	2.02
11	前混合	Ar	5	176.33	8.83	0.0677	13.130	1.49	2.78E-03	16.802	1.90
12	前混合	Ar	0.1	41.06	0.04	0.0011	0.118	2.86	7.62E-05	0.113	2.72
13	前混合	Ar	0.1	77.71	0.08	0.0014	0.173	2.22	9.73E-05	0.242	3.11
14	前混合	Ar	0.1	112.22	0.11	0.0016	0.224	1.99	1.10E-04	0.324	2.88
15	前混合	Ar	0.1	147.10	0.15	0.0019	0.275	1.87	1.21E-04	0.386	2.63
16	前混合	Ar	0.1	181.39	0.18	0.0021	0.325	1.79	1.41E-04	0.510	2.81
17	in situ	CO2	0.13	110.20	0.14	0.0210	4.010	28.85	1.00E-03	5.832	41.96
18	in situ	CO2	0.13 ^a	110.20	0.14	-	-	-	1.07E-03	6.271	45.11
19	前混合	CO2	0.1	105.60	0.11	0.0168	3.188	30.36	7.69E-04	4.388	41.79
20	in situ	N2O	0.13	104.29	0.14	0.0090	1.665	12.07	2.74E-04	1.377	9.98
21	in situ	CH4	0.14	106.80	0.15	0.0349	6.724	45.07	1.32E-03	8.363	56.05
22	in situ	C2H6	0.15	111.66	0.17	0.0470	9.087	53.61	1.63E-03	10.360	61.12
23	in situ	C2H6	0.23	47.9	0.11	0.0037	0.63	5.82	-	-	-

^a 水素(H₂)の代わりにジエチレン(0₂)を使用した。

10

20

30

40

【表 2】

表2. ピュアモード (PUREMODE) -1060光ファイバーで最新の水素充填法と低圧水素充填法とを比較した光増感の結果

実施例	混合物 形態	希釈 ガス	% H ₂	全圧 (Mpa)	H ₂ 分圧 (Mpa)	損失	同一損失 の純粋H ₂ (Mpa) 計算値	損失 増強率	Dn	同一Dn の純粋H ₂ (Mpa) 計算値	Dn増強率
CE24	純粋	-	100	0.00	0.00	0			1.07E-04	0.081	-
CE25	純粋	-	100	0.83	0.83	--			2.40E-04	0.627	0.76
CE26	純粋	-	100	2.07	2.07	0.0123			5.55E-04	1.925	0.93
CE27	純粋	-	100	5.34	5.34	0.0253			1.43E-03	5.528	1.03
CE28	純粋	-	100	7.34	7.34	0.0377			1.91E-03	7.498	1.02
CE29	純粋	-	100	10.41	10.41	0.0520			2.65E-03	10.533	1.01
CE30	純粋	-	100	13.72	13.72	0.0684			3.36E-03	13.476	0.98
31	前混合	Ar	5	42.96	2.07				9.93E-04	3.728	1.80
32	前混合	Ar	5	72.16	3.62				1.80E-03	7.049	1.95
33	前混合	Ar	5	108.39	5.41				2.73E-03	10.876	2.01
34	前混合	Ar	5	176.33	8.83				4.51E-03	18.201	2.06
35	前混合	Ar	0.1	41.06	0.04				1.07E-04	0.082	1.99
36	前混合	Ar	0.1	77.71	0.08				1.37E-04	0.205	2.64
37	前混合	Ar	0.1	112.22	0.11				1.51E-04	0.262	2.34
38	前混合	Ar	0.1	147.10	0.15				1.82E-04	0.389	2.65
39	前混合	Ar	0.1	181.39	0.18				2.07E-04	0.495	2.73
40	in situ	N20	0.13	104.29	0.14	0.008	1.498	10.86	2.56E-04	-	-
41	in situ	CH4	0.14	106.80	0.15	0.034	6.761	45.32	0.00141*	-	-
42	in situ	C2H6	0.15	111.66	0.17	0.047	9.393	55.42	0.00213*	-	-
43	in situ	C2H6	0.23	47.90	0.11	0.0048	0.960	8.71	-	-	-

* グレーティング書込みプロセス時、120秒間のUV照射。

10

20

30

40

50

【0043】

グレーティング書込みに関係する化学プロセスは複雑である。したがって、ファイバー書込みの感受性に及ぼす水素フガシティーの影響は、とくに低水素レベルで、かなり非線形的であると予想される。同様に、特定のファイバーの挙動は、存在する水素の濃度だけ

でなくコア組成にも依存するであろうと予想される。感受性曲線はファイバーごとになんらかの変化があると予想されるが、純粋水素を用いて作製されるファイバーと、高圧で水素の希釈混合物から作製される同一のファイバーとを比較すると、後者では、ファイバーを増感するために使用される混合物中の水素のフガシティーに特有な増強値が得られるはずである。

【0044】

本明細書中の開示内容から教示されるように、水素充填材料の感光性は、充填プロセス時に純粋水素ではなくガスの混合物を用いることによって顕著に影響される。いくつかの希釈ガスを用いた場合、ガラス状材料中の水素濃度は、系中に存在する水素の分圧に基づいて予想される濃度の30～50倍である。さらに、ファイバーのコア中の水素の濃度は、希釈ガスの選択に強く影響を及ぼすことが判明した。いくつかの希釈ガスは、時間、温度、および圧力の類似した条件で他の希釈ガスの30倍の効果を示す。希釈ガスの選択が増感に影響を及ぼしたので、この増幅効果は、分圧増加および排除体積効果だけに起因すると考えることはできない。もっと正確に言えば、これらの増強は、同一の分圧および温度の純粋水素のフガシティーに対して混合物中の水素のフガシティーが増大されることに基づく。そのような増幅レベルのおかげで、水素またはジュウテリウムは、非常に低い分圧で使用可能であり、純粋水素の増感が無視できる条件下の0.1MPa(1気圧)近傍またはそれ未満の圧力でさえも使用可能である。そのような低分圧を用いることにより、著しいコスト削減およびいくつかの安全性の問題の軽減が可能になるとともに、光増感材料中に光デバイスを作製できるようにファイバーを十分に増感することも可能になる。

10

20

【0045】

当業者であれば、さまざまな光学素子の製造に本発明を使用しうることがわかるであろう。例示的な好ましい実施形態を参照して本発明について説明してきたが、本発明の範囲から逸脱することなく他の特定の形態で本発明を具体化することも可能である。したがって、当然のことながら、本明細書中で説明および例示された実施形態は、単なる例にすぎず、本発明の範囲を限定しようとするものではない。本発明の範囲に準拠して他の変更および修正を加えることも可能である。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】本発明に係る水素充填装置の第1の実施形態の簡易概略図である。

30

【 図 1 】

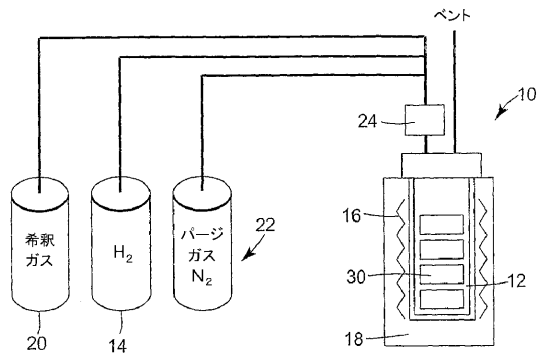


FIG. 1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US2004/003918
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 G02B6/16 G02B6/12 C03C25/60 C03C25/62 C03C3/06		
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		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 901 264 A (CAMLIBEL IRFAN ET AL) 4 May 1999 (1999-05-04) abstract column 2, line 28 - line 29 column 3, line 12 - line 19 table	1-20
X	EP 0 569 182 A (AMERICAN TELEPHONE & TELEGRAPH) 10 November 1993 (1993-11-10) cited in the application the whole document	18-21
X	US 2003/039747 A1 (VOHRA SANDEEP T ET AL) 27 February 2003 (2003-02-27)	18-21
A	the whole document	1-17
P,A	US 2003/074925 A1 (SLOAN DIANN A ET AL) 24 April 2003 (2003-04-24) the whole document	1-21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 doubts 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		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* 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 *Y* 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. *Z* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 19 August 2004		Date of mailing of the international search report 01/09/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Somann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/003918

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 5901264	A	04-05-1999	AU 7827498 A	30-12-1998
			EP 0988566 A1	29-03-2000
			WO 9857203 A1	17-12-1998
EP 0569182	A	10-11-1993	US 5287427 A	15-02-1994
			US 5235659 A	10-08-1993
			DE 69315886 D1	05-02-1998
			DE 69315886 T2	16-04-1998
			EP 0569182 A1	10-11-1993
			JP 6118257 A	28-04-1994
			US 5478371 A	26-12-1995
			US 5500031 A	19-03-1996
US 2003039747	A1	27-02-2003	NONE	
US 2003074925	A1	24-04-2003	US 6311524 B1	06-11-2001
			US 2002121115 A1	05-09-2002
			AU 3434701 A	30-01-2002
			CA 2411007 A1	24-01-2002
			CN 1454326 T	05-11-2003
			EP 1311885 A1	21-05-2003
			JP 2004509361 T	25-03-2004
			WO 0206875 A1	24-01-2002

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, 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, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, 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, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72) 発明者 ダウアー, ウィリアム ブイ.

アメリカ合衆国, テキサス 78726-9000, オースティン, リバー プレイス ブールバード 6801, スリーエム オースティン センター

(72) 発明者 ビスワナザン, ニルマル ケー.

アメリカ合衆国, テキサス 78726-9000, オースティン, リバー プレイス ブールバード 6801, スリーエム オースティン センター

(72) 発明者 パオルッチ, ドラ エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72) 発明者 バーレラ, マイケル ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

F ターム(参考) 2H147 AB16 BC02 BC05 EA14A EA14B EA35A EA36A FA25 FE02 FF01

FF02 FF05 FF06

2H150 AB05 AB09 AG01 AG14 AG77