

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C03B 20/00

(11) 공개번호 특2000-0076000
(43) 공개일자 2000년 12월 26일

(21) 출원번호	10-1999-7008086		
(22) 출원일자	1999년 09월 06일		
번역문제출일자	1999년 09월 06일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/03656	(87) 국제공개번호	WO 1998/39496
(86) 국제출원출원일자	1998년 02월 25일	(87) 국제공개일자	1998년 09월 11일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴		

국내특허 : 일본 대한민국 미국

(30) 우선권주장	60/040,048 1997년 03월 07일 미국(US)
(71) 출원인	코닝 인코포레이티드 알프레드 엘. 미첼슨
	미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자
(72) 발명자	블랙웰, 제퍼리, 엘. 대셔, 데이비드 미국 14830 뉴욕, 코닝, 더블유. 윌리암스 트리트 289
	미국 14830 뉴욕, 코닝, 필드스트리트 45번 가 137
	슈톤, 에이. 레니 미국 14830 뉴욕, 코닝, 1/2 얼스트리트 25
	트루스데일, 칼튼, 엠. 미국 14830 뉴욕, 코닝, 리버로드 11922
(74) 대리인	이철, 이인실, 염승윤

심사청구 : 없음

(54) 티타늄-도핑 용융 실리카의 제조 방법

요약

본 발명은 티타늄 킬레이트로 도핑된 고 순도 용융 실리카 유리의 제조에 관한 것이다. 유용한 킬레이트는 여러 다른 물질 중 티타늄 아세틸아세토네이트 및 티타늄 에틸 아세토아세테이트를 포함한다.

대표도

도1

색인어

티타늄, 용융, 실리카, 티타늄, 킬레이트,

영세서

기술분야

본 발명은 일반적으로 고 순도의 금속 산화물 유리의 제조방법에 관한 것으로, 특히 유기티타늄(organotitanium) 물질을 이용하여 고 순도의 용융 실리카(fused silica)를 도핑(doping)하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

티타늄-도핑 실리카 유리들은 우수한 내약화성 뿐만 아니라, 저 팽창 특성 때문에 산업적으로 많이 사용되고 있다. 또한, 타타늄이 도핑된 하나 또는 그 이상의 외층을 갖는 광섬유는 동질의 실리카 클래드(clad) 섬유들과 비교하여, 뛰어난 강도를 나타내었다. 이러한 뛰어난 강도는 균열(rupture) 및 결과적인 교체 가능성을 감소시키기 때문에 광섬유에서 바람직하다.

고 순도 금속 산화물들의 제조를 위한 다양한 장치 및 다양한 방법, 특히, 염소를 기초로 한 공급원료로부터 얻은 용융 실리카는 잘 알려져 있다. 이러한 설비는 일반적으로 많은 버너 부품과 원료 공급 시스

템을 포함하고 있으며, 이들은 모두 불꽃 가수분해 또는 열분해(pyrolysis)를 통한 염화 금속의 산화에 모두 근거하고 있다. 실제로는, 미국특허 제4,491,604호(Lesk et al.)에서 트리클로로실란(trichlorosilane), 디클로로실란(dichlorosilane) 및 실리콘 테트라클로라이드(silicon tetrachloride)는 불꽃 가수분해되어 검명(soot)을 형성하고, 미국특허 제3,666,414호(Bayer)에서는 실리콘 클로로포름(silicon chloroform)과 같은 염화실리콘(silicon halide)가 불꽃 가수분해된다. 유사한 공정들로는, 미국특허 제3,486,913호(Zirngibl) 및 제2,269,059호(McLachlan)는 할로겐화물의 산화를 개시하고 있다; '913호에서는 $TiCl_4$, $CrCl_3$, CrO_2Cl_2 , $SiCl_4$, $AlCl_3$, $ZrCl_4$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, 또는 $SnCl_4$ 와 같은 증기 형태의 무기 할로겐화물 성분이 공기, 증기 또는 산소를 이용하여 산화된다; 한편, '059호에서는 실리콘 할로겐화물 및 $AlCl_3$, $TiCl_4$, 및 $ZrCl_4$ 가 사용되었다.

미국특허 제2,326,059호(Nordberg)에서는 산소-기체 버너의 기체 스트림(stream) 속으로 Si와 Ti의 사염화물(tetrachloride)을 기화시키는 단계, 결과적으로 형성된 혼합물을 증착시켜 예형(preform)을 제조하는 단계, 상기 예형을 1500°C에서 유리질화시켜 오펠 유리(opal) 유리를 제조하는 단계, 및 상기 오펠 예형을 투명화시키는 온도보다 더 높은 온도에서 가열하는 단계에 의해 실리카가 풍부한, 초-저 팽창 유리를 제조하는 기술을 상세히 설명하고 있다. 본 발명과는 달리, 상기 언급된 참고 문헌에는 무-할로겐화물(halide-free), 즉 티타늄-함유 원료 혼합물들을 사용하지 않다.

미국특허 제4,501,602호(Miller et al.)에서는 IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB 그룹 및 주기율 표상의 희토류 원소로부터 선택된 금속의 β -디케토네이트(β -diketonate) 복합체가 증기화하고, 상기 증기가 증착 기판에 인접하거나, 증착관 내에 있는 버너 또는 고온 플라즈마(hot plasma) 영역과 같은 산화 자리로 이송되고, 상기 증기 상 내에서 산화되어 특정한 금속 산화물 겉殼을 형성하는 증기 상 산화 공정(vapor phase oxidation process)에 의해 유리 및 유리/세라믹 제품의 제조를 기술하고 있다. 또한, β -디케토네이트 복합체들은 주기율표상의 VA 그룹 내의 금속들, 특히 탄탈룸(tantalum)과 바나듐(vanadium)을 사용할 수 있다. 밀러 등(Miller et al.)은 무-할로겐화물을 언급하지 않았으며, 티타늄-함유 원료 화합물이 본 발명에 사용되었다.

"MANUFACTURING METHOD OF QUARTZ GLASS PREFORM FOR OPTICAL TRANSMISSION" 제목의 일본특허 제90838-1985호(Okamoto et al.)에서는 일반식 $R^nSi(OR^3)_{4-n}$ 으로 표시되는 에스테르 실란(ester silane) 및 일반식 $Ge(OR^3)_3$, $B(OR^3)_3$ 및 PH_3 로 정의된 하나 또는 그 이상의 도판트(dopants)를 이용하여 석영 유리의 도핑(doping) 방법을 기술하고 있으며, 여기서 R^1 은 수소 원자, 메틸(methyl) 또는 에틸(ethyl) 그룹이고; R^2 은 메틸 또는 에틸 그룹이며, R^3 은 1 가의 탄화수소이고; n은 0 내지 4의 정수이다. 메틸트리메톡시실란(methyl trimethoxysilane), 디메틸디메톡시실란(dimethyl dimethoxysilane), 트리메틸메톡시실란(trimethylmethoxysilane), 테트라메톡시실란(tetramethoxysilane), 메틸트리에톡시실란(methyl triethoxysilane), 및 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane)을 포함하고 있는 과잉(plethora) 또는 유기금속 화합물들이 기술되고 있으며, 본 발명에서의 무-할로겐화 티타니아-함유 원료 화합물 중 어느 것도 언급하고 있지 않다.

최근, 티타니아-도핑된(titania-doped) 실리카의 제조를 위한 다양한 방법들이 제안되었다. 예를 들면, 공-양도된, 미국특허 제5,067,975호에서는 광섬유 적용에 $SiCl_4$ 와 $TiCl_4$ 를 사용한 티타니아로 실리카를 도핑하는 방법을 기술하고 있다. 결과적으로 형성된 광섬유는 코아(core), 하나의 내부 클래딩(inner cladding), 및 두 개의 외부 클래딩(outer cladding)을 포함하며, 종종 약 8중량%의 TiO_2 및 10.5중량% 이상의 TiO_2 농도를 갖는 범프 층(bump layer)을 포함한다. 범프 층의 유일한 목적은 고화(consolidation) 단계 동안 티타니아의 손실을 조절하는데 있다.

아주 최근에는, 공-양도된, 미국특허 제5,154,744호에서는 상기 섬유의 강도에 손상을 입히지 않고, 상기 범프 층의 필요성을 제거하는, 티타니아로 실리카를 도핑하는 방법을 기술하고 있다. 상기 특허는 티타늄 테트라 이소프로포사이드(titanium tetra isopropoxide), 티타늄 테트라 에톡사이드(titanium tetra ethoxide), 티타늄 테트라 2-에틸헥실옥사이드(titanium tetra 2-ethylhexyloxide), 티타늄 테트라 싸이클로펜틸옥사이드(titanium tetra cyclopentyloxide), 및 티타늄 아마이드(titanium amides)로부터 선택된 유기금속 화합물로부터 티타니아를 추출함으로써, 고화(consolidation) 후 티타니아의 우수한 잔류(retention)는 물론, 우수한 내약화성(fatigue resistance)을 갖는 티타니아-도핑된 실리카 유리의 제조 방법을 기술하고 있다.

상기 특허에서 기술된 방법은 티타니아-도핑된 용융 실리카의 제조에 적합하다는 것이 발견되어, 상기 제품을 제조하는 더 효과적인 방법에 대한 요구가 계속되고 있다. 특히, 향상된 물리적 특성을 갖는 티타니아-도핑된 용융 실리카를 제조하는데 사용될 수 있는 방법이 계속해서 필요하다.

발명의 요약

요약하면, 본 발명은 공기와 습기에 덜 민감한 하고, 상술된 유기티타늄 물질보다 적게 분해되는 경향이 있는 유기티타늄 물질 그룹을 사용하여 티타니아-도핑된 용융 실리카의 제조 방법에 관한 것이다.

한 목적으로, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 티타니아로 도핑된 고 순도 용융 실리카 유리의 비-다공성(non-porous) 바디(body)의 제조 방법에 관한 것이다;

- 고 순도 용융 실리카의 무정형 입자를 제조하는 단계;
- 증기 상태에서 티타니아로 상기 입자를 도핑시키는 단계;
- 지지체(support) 위에 상기 티타니아-도핑된 무정형 입자들을 증착시키는 단계; 및
- 상기 비-다공성 바디 내에 티타니아-도핑된 무정형 입자들의 증착물을 증착시키거나, 필수적으로 동시에 계속적으로 고화시키는 단계.

상기 티타니아는 티타늄-함유 화합물과 같은 티타늄 칼레이트(chelate)를 사용하여 제조됨이 향상된 점이다. 바람직한 칼레이트는 티타늄 아세틸아세토네이트(titanium acetyl-acetonate), 티타늄 에틸아세토네이트(titanium ethyl acetonate), 및 이들의 조합을 포함한다.

본 발명의 또 다른 목표는 티타니아 원료로서, 상기 유기티타늄 물질의 발명의 그룹을 이용하여 우수한 강도를 갖는 티타니아-도핑된 광섬유의 제조방법을 제공하는데 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 상기 본원 발명의 유기티타늄 물질 중 하나를 이용하여 티타니아로 도핑된 실리카 블랭크 (silica blank)의 표면 층의 주사 전자 현미경 사진(scanning electron micrograph)이다.

도 2는 또 다른 발명 유기티타늄 물질을 이용하여 도핑된 실리카 블랭크의 표면 층 주사 전자 현미경 사진이다.

발명의 상세한 설명

스텝퍼 렌즈(stepper lens)와 광 도파관(optical waveguide)용으로 사용되는 것과 같은 용융 실리카의 제조를 위해 산업적으로 개발된 모든 공정들은 화학증착(chemical vapor deposition-CVD) 개념 또는 이의 수정된 방법을 사용한다. 통상적인 CVD 공정에서는, 각각의 구성 액체들 (즉, 실리카 및 티타니아 전구체)은 적당한 비율의 침전을 생성시키기에 충분한 증기압에서 항온(constant temperature)으로 가열된다. 상기 개개의 증기들은 운반 가스 흐름(carrier gas stream) 내에 비말동반되어지며, 균일한 생산을 위해 연소(combustion)에 앞서 서로 혼합되고, 그 후, 버너 불꽃을 통과하며, 이는 통상적으로 종종 과잉 산소를 포함하고 있는 천연 기체/산소 (natural gas/oxygen)혼합물이다. 상기 혼합물 내의 증기들은 하나의 휘발성 기체의 흐름을 형성하기 위하여 버너 오리피스(orifice)를 벗어날 때 그들 각각의 산화물들로 전환되며, 미세하게 분할된, 무정형(amorphous), 구형의 집합체, 소위 검댕(soot)이 된다. 상기 검댕을 지지체, 예를 들면 맨드렐(mandrel-증착 외연)위, 또는 유인관(bait tube-증착 축)의 표면 위에 수집하고, 비-다공성 단일결정으로 된 유리질 바디(non-porous monolithic glassy body) 안에 상기 예형(preform)을 고화시키기 위해 고온처리된 다공성 예형의 박층 내에 증착된다.

또한, 상기 도핑된 용융 실리카의 제조를 위한 2-단계 공정을 설명한다. 첫 번째 단계에서, 산소 또는 질소를 운반 기체로, 티타니아 및 실리카 전구체의 액상 공급 원료를 통하여 기포를 형성하였다. 예를 들면, 상기 공급 원료는 티타늄 테트라 이소프로포사이드(titanium tetra isopropoxide), 티타늄 테트라 에톡사이드(titanium tetra ethoxide), 티타늄 테트라 2-에틸헥실옥사이드(titanium tetra 2-ethylhexyloxide), 티타늄 테트라 싸이클로펜틸옥사이드(titanium tetra cyclopentyloxide), 티타늄 아미드(titanium amide)와 같은 티타니아 전구체와 옥타메틸싸이클로테트라실록산(octamethylcyclotetrasiloxane-OMCTS)과 같은 실리카 전구체를 포함할 수 있으며, 상온으로 유지된다. 한 실용적인 예로, 티타니아 및 실리카 전구체의 두 공급원료는 기체상 반응물을 발생시키기 위하여 100-170°C 범위에서 가열된다. 상기 기체상의 반응물을 운반 기체에 의해 버너와 같은 반응 자리로 이송되고, 여기서 상기 운반 기체 흐름은 천연 기체 및 산소와 함께 공급된 버너 불꽃에서 연소되는 된다. 산소의 존재는 휘발성 기체의 흐름 및 기판상에 증착되는 미세하게 분할된, 구형 입자의 검댕을 형성하기 위해 상기 버너 오리피스를 빠져나갈 때 상기 기체상 반응물을 이들 각각의 산화물로 전환시키는 작용을 하며, 불투명한, 흰 실리카 검댕의 다공성 블랭크, 또는 예형(preform)을 형성한다. 2 단계에서, 상기 블랭크, 또는 예형(preform)은 충분한 고화를 위해 헬륨/염소 대기 하에서 열처리된다. 광섬유 제조를 위해, 3단계 및 최종 단계에서, 고화된 예형으로부터 광 도파관 섬유(optical waveguide fiber)를 뽑아내는데 통상적인 섬유-인발(fiber-draw) 기술이 이용된다.

발명에서 할 수 있는 특히 유용한 한 공정으로, 두 원료 물질, 즉, 티타니아 및 실리카 전구체는 두 탱크를 경유하여 로(furnace)에 각각 공급된다. 상기 탱크는 상기 원료 물질들을 증기화하기에 적당한 온도로 유지한다. 그 후, 상기 증기는 구유통(udder)으로 이송되고, 거기에서 혼합되고, 연소되어, 실리콘 및 티타니아 디옥사이드(titania dioxide)를 생성한다. 한 예로, 상기 증기는 특정 작용을 위해 적절한 흐름 속도에서 상기 탱크들을 통하여 질소 기체를 흐르게 함으로써, 상기 탱크로부터 상기 구유통으로 이송된다. 상기 원료 물질 탱크의 온도는 물론 상기 탱크들의 크기는 또한 각각의 원료 물질 증기화와 생산의 바람직한 수준에 따라 달라질 수 있다.

또한, 본 발명의 방법은 미국특허 제5,043,002호에 언급되어 있으며, 본 명세서에 참고로 삽입한 것과 같은 다른 용융 실리카 제조 공정들에 적용될 수 있다. 본 발명의 방법은 또한 일찍이 1941년 Nordberg(미국특허 제2,239,551호)의 특허 및 1942년 Hyde(미국특허 제2,272,342호)의 특허에서 밝힌 바와 같이, 불꽃 열분해나 가수분해 (flame pyrolysis or hydrolysis)에 의한 고 순도 용융 실리카의 공지의 제조방법에 적용될 수 있다.

실리카의 다공성 예형(porous preforms)이 고화(consolidation)되는 동안, 상기 고화 대기 중의 염소는 상기 유리로부터 애를 제거하여 결과적으로 형성된 유리의 광전송을 제한시킨다. 그러므로, 상기 화합물은 유기실리콘 화합물(organosilicone)과 상용성이 있어야 한다. "상용성(compatible)" 이런 상기 유기티타늄 화합물이 실리카의 유기금속 전구체(organometallic precursor)와 중합되거나 자가-중합하지 않는 것을 의미한다. 티타니아 검댕 제조의 용이성 외에, 상기 유기티타늄 화합물은 또한 열 및 습도 안정성을 나타내는 것이 중요하다.

우리는 특히 상기 설명된 2-단계 공정에서, 티타늄 테트라 이소프로포사이드(titanium tetra isopropoxide) 및 다른 유사 전구체와 같은 전형적인 전구체가 공기와 습기에 민감하고, 상기 공정은 높은 온도로 장기간 노출하면 분해되는 경향이 있다는 것을 알아냈다. 그러므로, 상기 물질을 사용하는 적용에서, 일반적으로 상기 물질에 습기가 없도록 유지할 필요가 있으며, 예를 들면, 공기 중에 있는 습기의 축적을 방지하기 위하여 상기 물질을 순수 질소 압력을 갖는 환경 속에 보관한다. 또한, 티타늄 테트라 이소프로포사이드는 티타니아의 원료로서의 효력이 없게 하는 수분의 존재 하에서 가수분해되는

경향이 있다.

또한, 우리는 티타늄(테트라) 프로포사이드와 같은 통상적인 유기티타늄 물질들은 분무기를 사용하여 상기 실리카와 티타니아 기체 흐름을 제조하는 공정에 유용할 수 있다는 것을 알아냈으며, 상기 통상적인 티타니아 전구체는 분무기를 사용하지 않는 공정에는 유용하지 않음을 발견하였다. 상기 공정에서, 상기 전구체가 긴 시간 동안 고온처리되기 때문에, 거품기(bubbler)를 이용하는 공정이 특히 정확하다. 몇몇 경우에 있어서, 상기와 같이 장시간에 걸쳐 높은 온도에 노출되는 경우는 상기 전구체의 탈색/또는 분해를 초래하고, 상기 유리에 시드(seed) 및 내포물(inclusion)과 같은 품질상의 문제를 일으킬 수 있다. 다른 문제점들로는 장비에 문제가 발생할 수 있으며, 결과적으로 비용이 발생하여 높은 제조 비용을 초래할 수 있다. 가장 의미 있게는, 통상적인 유기티타늄 물질들은 낮은 티타니아 검댕 증착물을 형성시키는 것이다. 대조적으로, 우리는 하기에 설명되는 유기티타늄 물질들의 사용을 고려하지 않는다면, 상기한 문제점들을 상당히 감소될 수 있다는 것을 알았다.

우리는 OMCTS와 상용성이 있고, 공기와 습기에 덜 민감하며, 티타늄 이소프로포사이드보다 덜 분해되는 경향이 있는 유기티타늄 물질 그룹을 발견하였다. 상용성이라함은 중합반응이 증기압의 감소를 초래하며, 증기가 없는 상태에서, 이는 수집되는 티타니아 검댕의 양의 감소를 초래하기 때문에, 상기 티타늄 퀄레이트(chelate)가 그 자체 또는 실리카 전구체와 충합하지 않음을 의미한다. 상기 실리콘 전구체와 상용성이 있는 티타늄 퀄레이트는 공기와 습기에 상대적으로 영향을 받지 않으며, 조기에 분해하거나 충합되지 않는 티타늄 퀄레이트가 본 발명에 사용될 수 있다. 티타늄 이소프로포사이드와 같은 통상적인 유기티타늄 물질은 공정 기간(7일 미만, 및 어떤 경우에는 4일 미만)이 끝나기 전에 조기 붕괴(분해)되는 경향이 있다. 이상적인 공정 시간은 약 6 내지 7일이며, 바람직하게는 160 시간이다. 우리는 본원 발명의 퀄레이트(chelate) 물질이 장시간 동안 운전 온도를 견디어 낼 수 있으며, 통상적인 알콕사이드(alkoxide) 물질에서 조기 분해가 나타나지 않는 것을 밝혀냈다. 바람직한 티타늄 퀄레이트는 250°C 또는 그 미만의 비점(boiling point)을 갖는다. 우리는 티타늄 퀄레이트의 한 종류인, 아민(amine), 특히, 티타늄 디에탄올아민(titanium diethanolamine)이 실록산(siloxane), 특히 OMCTS와 상용성이 없음을 발견하였다. 본 발명에서 사용할 수 없는 기타 티타늄 퀄레이트로는 티타늄 디(디옥틸파이로포스페이트) 옥시아세테이트(titanium di(dioctylpyrophospho-ate) oxyacetate), 티타늄 디(부틸, 옥틸파이로포스페이트) 디(디옥틸, 하이드로겐 포스파이트) 옥시아세테이트(titanium di(butyl, octylpyrophosphate) di(dioctyl, hydrogen phosphite) oxyacetate)가 있다. 상기 화합물들은 낮은 휘발성을 보이며, 유리 내에 인(phosphorous)을 도입시킬 수 있기 때문에 사용할 수 없다. 특히 바람직하지 못한 또 다른 화합물로는 저 휘발성 고체인 티타늄 테트라 아세테이트(titanium tetra acetate)가 있다.

유용한 티타늄 퀄레이트의 예로는 티타늄 아세틸로아세토네이트(titanium acetylacetonates), 및 티타늄 에틸 아세토아세테이트, 특히 비스(에틸아세토아세테이트) 디이소프로포시 티타네이트(bis(ethylacetoacetate) diisopropoxy titanate) (TYZOR^R DC)와 아세틸아세토네이트 티타네이트 퀄레이트(acetylacetone titanate chelate, TYZOR^R GBA)이 있으며, 이들은 모두 듀퐁(DuPont), 윌밍تون(Wilmington), 델라웨어(Deaware)로부터 입수할 수 있다. OMCTS와 상용성이 있는 것에 부가하여, 상기 퀄레이트들은 또한 일반적으로 상기 실리카 전구체와 혼화할 수 있다.

실시예

하기 실시예에서, 우리는 본원 발명의 티타늄 전구체를 사용하여 티타니아 검댕(titania soot)의 제조를 설명하였다. 두 개의 바람직한 티타늄 퀄레이트인, 티타늄 아세틸아세토네이트(titanium acetylacetonate, GBA)와 티타늄 에틸 아세토아세테이트(titanium ethyl acetoacetate, DC)를 하기 조건 하에 화학 증착법(chemical vapor deposition, CVD)을 이용하여 티타니아 검댕의 제조에 사용하였다:

전혼합 CH ₄ (1pm)	4.0
전혼합 O ₂ (1pm)	3.6
내부 가리움 O ₂ (1pm)	2.0
외부 가리움 O ₂ (1pm)	6.3
운반 N ₂ (1pm)	2.5
증발기 온도 (°C)	230
증발기 증기 온도(°C)	215
전달 속도 (a.min)	2.0

비교를 위하여, 세 번째 전구체인, 티타늄 디에탄올아민(titanium diethanol amine, TYZOR^R DEA)을 하부의 증발기와 증기 온도를 각각 120°C 및 100°C로 한 것을 제외하고 상기 조건하에서 사용하였다. 상기 조건에서, 티타니아 검댕이 활판(slide)위에 관찰 또는 수집되지 않았다. 상기 증발기 온도는 230°C 까지 상승하였으며, 상기 온도에서 매우 적은 양의 검댕만이 활판 위에 수집되었다.

상기 DC와 GBA 전구체에 대한 결과를 도 1과 2, 및 실시예 1과 2로 각각 하기 표에 나타내었다. 티타늄 테트라 이소프로포사이드(titanium tetra isopropoxide, Ti-POX) 전구체를 비교하기 위하여 (C-1)로 표시하였다.

실시 예	전구체	끓는점(°C)	점도(c 포이즈(pois e))	(¹)(%T i)	성능
C-1	Ti-POX	232	3	17	하이드롤라이즈(hydrolyzes), 상용 가능
1	GBA	70	6	10	안정, 습기 및 공기에 덜 민감, 몇몇 상을 가짐
2	DC	220	37	11	매우 안정, 공기 및 습기에 덜 민감, 상용 가능

(¹) 상기 유기티타늄 전구체 내의 티타늄 농도.

나타낸 바와 같이, 상기 티타늄 퀼레이트들은 매우 우수한 물성과 성능 특성을 보이는 티타니아 검댕을 만들어 낸다. 투과 현미경(transmission microscopy)을 이용한 검댕 분석은 상기 유기티타늄 화합물이 만족할 만큼 높은 성능 (상기 TiO₂ 대비 SiO₂의 강도 측정)을 낼 수 있음을 보여 준다. 상기 결과들을 도 1과 2에 나타내었다.

DC를 사용하는, 실시예 2는 안정도(stability) 및 검댕 제조(soot production)에 관하여 본원 발명의 가장 바람직한 실시예를 나타내고 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

- (a) 고 순도 용융 실리카의 무정형 입자를 성형하는 단계;
- (b) 증기 상태에서 상기 입자들을 티타니아로 도핑시키는 단계; 및
- (c) 지지체 위에 상기 티타니아-도핑 무정형 입자를 증착시키는 단계를 포함하고, 여기서, 상기 티타니아는 티타늄 아세틸아세토네이트, 티타늄 에틸 아세토아세테이트, 및 이들의 결합물로 이루어진 군으로부터 선택된 티타늄-함유 화합물로부터 제조됨을 특징으로 하는 티타니아로 도핑된 고 순도 용융 실리카 바디의 제조방법:

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 방법이 상기 증착 단계, 또는 이에 수반되는 단계와 동시에 비-다공성 바디 내로 티타니아-도핑 무정형 입자의 증착을 고화시키는 단계를 필수적으로 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 티타니아-도핑 무정형 입자들은 금홍석과 주결정상으로 금홍석을 갖는 아나타제(anatase)의 극 미세 결정임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 티타늄-함유 화합물은 할라이드가 없는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 비-다공성 바디는 광섬유인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 지지체는 맨드럴 및 유인관으로 이루어진 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제2항에 있어서, 상기 방법이 도파관 섬유를 제조하기 위해 상기 고화된 비-다공성 바디를 인발하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

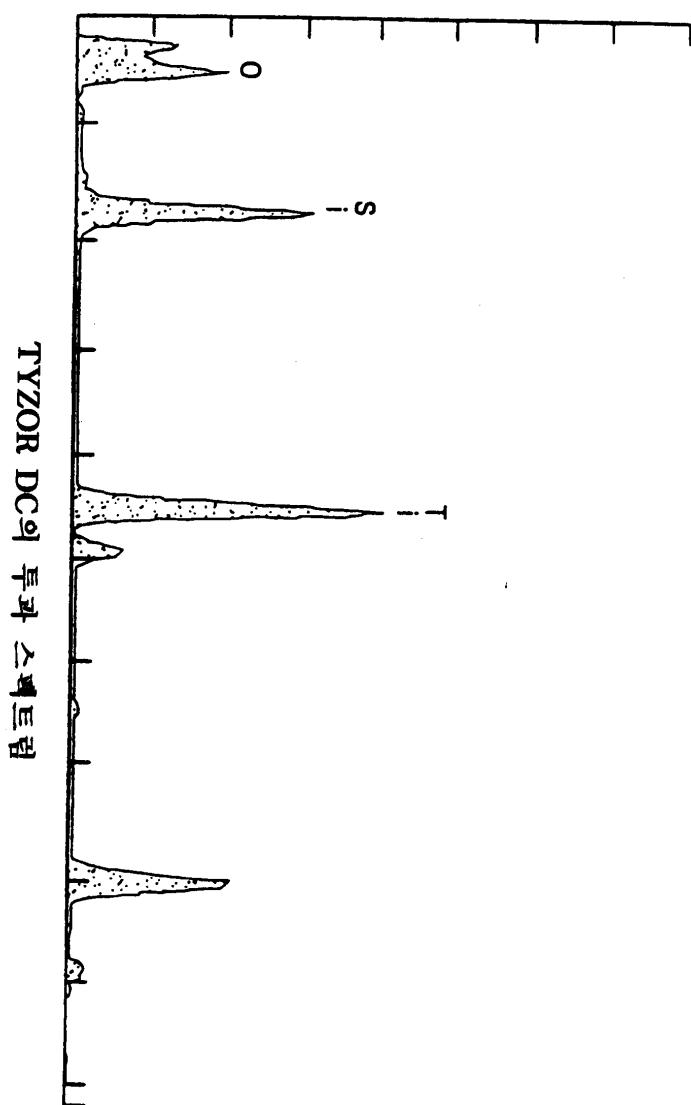
청구항 8

제1항 내지 제4항에 따른 방법에 의해 제조된 용융 실리카.

도면

도면1

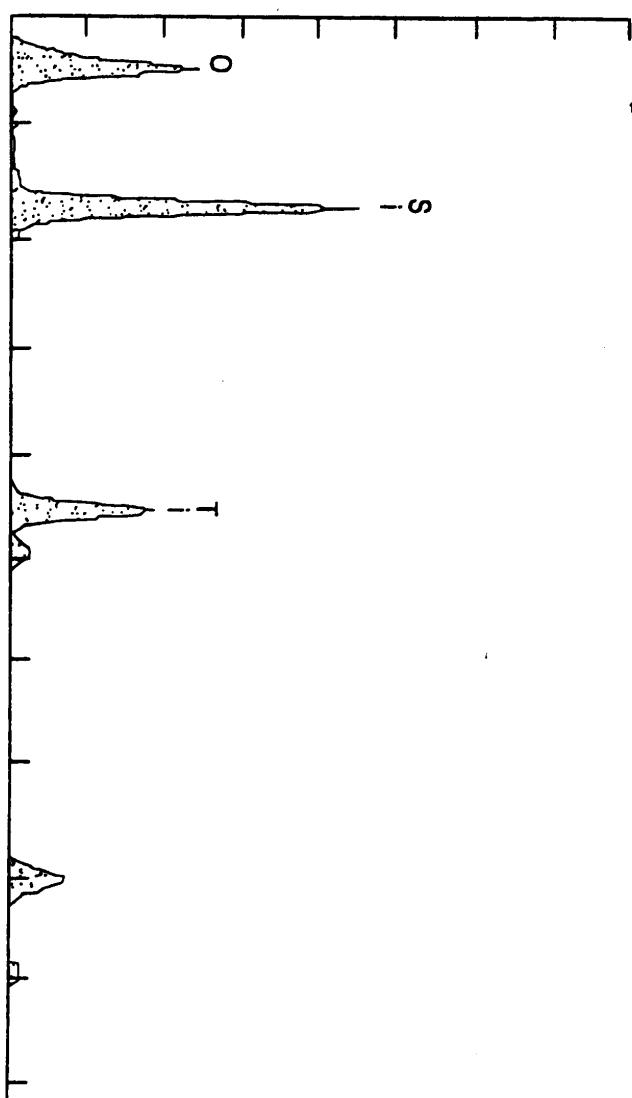
신호 세기 (흡광도 단위)



TYZOR DC의 투과 스펙트럼

도면2

신호 세기 (흡광도 단위)



TYZOR GBA의 투과 스펙트럼