(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4240721号
(P4240721)
(45)発行日　平成21年3月18日(2009.3.18)　(24)登録日　平成21年1月9日(2009.1.9)

(51)Int.Cl.			F I	
C03C	4/12	(2006.01)	C03C	4/12
C03C	3/062	(2006.01)	C03C	3/062
C03C	3/064	(2006.01)	C03C	3/064
C03C	3/068	(2006.01)	C03C	3/068
C03C	3/095	(2006.01)	C03C	3/095

請求項の数 3　(全 8 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2000-17449(P2000-17449)
(22)出願日　平成12年1月26日(2000.1.26)
(65)公開番号　特開2001-213636(P2001-213636A)
(43)公開日　平成13年8月7日(2001.8.7)
審査請求日　平成17年11月9日(2005.11.9)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号
(72)発明者　杉本　直樹
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社内
(72)発明者　伊藤　節郎
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社内

審査官　増山　淳子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光増幅ガラスおよびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
マトリクスガラスにＥｒが質量百分率表示で０．０１～１０％添加されている光増幅ガラスであって、該マトリクスガラスが下記酸化物基準のモル％表示で、実質的に、
Bi_2O_3　２０～８０、
B_2O_3　０～７５、
SiO_2　０～７５、
Al_2O_3　０～１０、
Ga_2O_3　０～３０、
WO_3　０～３０、
TeO_2　０～３０、
GeO_2　０～３０、
TiO_2　０～３０、
SnO_2　０～３０、
からなり、B_2O_3およびSiO_2の含有量の合計が５～７５モル％、Ga_2O_3、WO_3およびTeO_2の含有量の合計が０．１～３５モル％であり、かつ、CeO_2を実質的に含有しないことを特徴とする光増幅ガラス。
【請求項２】
マトリクスガラスが下記酸化物基準のモル％表示で、実質的に、
Bi_2O_3　３０～６０、

B_2O_3　　０～４０、
SiO_2　　１０～４０、
Al_2O_3　　０～１０、
Ga_2O_3　　０～２５、
WO_3　　０～１０、
TeO_2　　０～２０、
GeO_2　　０～１０、
TiO_2　　０～１０、
SnO_2　　０～１０、

からなり、B_2O_3およびSiO_2の含有量の合計が１０～５５モル％、Ga_2O_3、WO_3およびTeO_2の含有量の合計が５～３５モル％、SiO_2およびTeO_2の含有量の合計が１０～４５モル％であり、かつ、CeO_2を実質的に含有しないことを特徴とする請求項１に記載の光増幅ガラス。

【請求項３】

原料を溶解して請求項２に記載の光増幅ガラスを製造する方法であって、前記光増幅ガラスの原料を溶解する温度が１２００℃以下であることを特徴とする光増幅ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光増幅ガラスに関し、特に１．５５～１．６５μｍの波長域で動作可能な広帯域光増幅ガラスに関する。

【０００２】

【従来の技術】

光通信分野への応用を目的としてコアに希土類元素を添加した光ファイバを光増幅媒体とした光ファイバ増幅器、Ｅｒ（エルビウム）添加光ファイバ増幅器（ＥＤＦＡ）の研究開発が進められ、光通信システムへの応用が盛んに進められている。一方で、将来見込まれる通信サービスの多様化に対応するために、伝送容量の拡大を図る波長多重光通信方式（ＷＤＭ）が提案されている。波長多重のチャンネル数が増加するほど、伝送容量が大きくなる。このような波長多重伝送方式へのＥＤＦＡの応用も検討されている。現在、提案されているＥＤＦＡとしては、Ｅｒ添加石英系ファイバとＥｒ添加フッ化物ファイバが知られている。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

従来知られているＥｒ添加石英系ファイバの場合、利得の波長依存性が急峻であり、充分な利得が得られる波長幅は１０～３０ｎｍ程度と狭い。その結果、従来のＥＤＦＡを使用するかぎり、波長多重チャンネル数は、３０～４０チャンネル程度に限られる。

【０００４】

より広い波長領域でフラットな利得を示すＥＤＦＡが実現されれば、使用できる信号波長が広げられ伝送容量の格段の向上が期待できるため、そのようなＥＤＦＡの実現が望まれている。

【０００５】

このような課題を解決するために、波長に対する増幅利得特性が異なる増幅器を直列や並列に配置することによって、広い波長域で使用できる光増幅器が提案されているが、構造が煩雑になったり、波長域の中心付近に増幅できない領域が存在する課題があった。また、広帯域を増幅可能なガラスとして酸化テルライト系ガラスが特開平８－１１０５３５で提案されている。しかしテルライト系ガラスは一般にガラス転移点が低く、熱的に不安定である。光増幅器の増幅利得を向上させるためには、高強度の励起レーザ光をガラス中に入射する必要があるが、強いレーザ光によって熱的に損傷を生じる可能性があった。

【０００６】

本発明の目的は、以上の課題を解決し、ガラス転移点が高く、かつ利得が得られる波長幅が大きな光増幅ガラスを提供することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

本発明は、マトリクスガラスにＥｒが質量百分率表示で０．０１～１０％添加されている光増幅ガラスであって、該マトリクスガラスが下記酸化物基準のモル％表示で、実質的に、

Bi_2O_3　２０～８０、
B_2O_3　０～７５、
SiO_2　０～７５、
Al_2O_3　０～１０、
Ga_2O_3　０～３０、
WO_3　０～３０、
TeO_2　０～３０、
GeO_2　０～３０、
TiO_2　０～３０、
SnO_2　０～３０、

からなり、B_2O_3およびSiO_2の含有量の合計が５～７５モル％、Ga_2O_3、WO_3およびTeO_2の含有量の合計が０．１～３５モル％であり、かつ、CeO_2を実質的に含有しないことを特徴とする光増幅ガラスを提供する（第１発明）。

【０００８】

また、前記マトリクスガラスが下記酸化物基準のモル％表示で、実質的に、

Bi_2O_3　３０～６０、
B_2O_3　０～４０、
SiO_2　１０～４０、
Al_2O_3　０～１０、
Ga_2O_3　０～２５、
WO_3　０～１０、
TeO_2　０～２０、
GeO_2　０～１０、
TiO_2　０～１０、
SnO_2　０～１０、

からなり、B_2O_3およびSiO_2の含有量の合計が１０～５５モル％、Ga_2O_3、WO_3およびTeO_2の含有量の合計が５～３５モル％、SiO_2およびTeO_2の含有量の合計が１０～４５モル％であり、かつ、CeO_2を実質的に含有しないことを特徴とする光増幅ガラスを提供する（第２発明）。

【０００９】

さらに、原料を溶解して第２発明の光増幅ガラスを製造する方法であって、前記光増幅ガラスの原料を溶解する温度が１２００℃以下であることを特徴とする光増幅ガラスの製造方法を提供する。

【００１０】

【発明の実施の形態】

本発明の光増幅ガラスは、通常はファイバ化して使用される。

本発明の光増幅ガラスにおいては、マトリクスガラスにＥｒが質量百分率表示で０．０１～１０％添加されている。なお、マトリクスガラスを１００％とする。また、本発明の光増幅ガラスにおけるマトリクスガラスを以下、単に本発明のマトリクスガラスという。

【００１１】

前記Ｅｒ添加量が０．０１％未満では所望の光増幅率が得られない。好ましくは０．１％以上、より好ましくは０．３％以上である。１０％超では濃度消光現象が起り、かえって光増幅率が低下する。好ましくは８％以下、より好ましくは５％以下、特に好ましくは４

％以下である。なお、本発明の光増幅ガラスをファイバ化して使用する場合、Ｅｒ添加量はファイバの長さに応じて調整することが好ましい。すなわち、ファイバが長い場合は添加量を少なく、ファイバが短い場合は添加量を多くすることが好ましい。

【００１２】

本発明の光増幅ガラスのガラス転移点は３６０℃以上であることが好ましい。３６０℃未満では、励起光として強度の大きいレーザ光を使用してガラスの温度が局所的に高くなったときにガラスが熱的に損傷し、所望の光増幅が得られないおそれがある。より好ましくは３８０℃以上、特に好ましくは４００℃以上である。

【００１３】

次に、マトリクスガラスの組成について、モル％を単に％と表示して説明する。

Bi_2O_3は必須成分である。２０％未満では利得が得られる波長幅（以下、利得が得られる波長幅をΔλと記す。）が小さくなりすぎる。好ましくは３０％以上、より好ましくは４０％以上である。８０％超では、ガラス化が困難になる、または、ファイバ加工時に失透する、または、ガラス転移点が低くなりすぎる。好ましくは７０％以下、より好ましくは６０％以下である。ここでいう失透とは結晶析出の顕著なものであり、ファイバ加工時にファイバ切れを起したり、光増幅ガラスファイバとしての使用時にファイバ破壊を起したりするものである。

【００１４】

B_2O_3およびSiO_2はネットワークフォーマであり、ガラス作製時の結晶析出を抑制してガラス形成を容易にするために、少なくともいずれか一方は含有しなければならない。これらの含有量の合計が５％未満ではガラス化が困難になるおそれがある、または、光増幅率が不充分になるおそれがある、または、ファイバ加工時に失透するおそれがある。より好ましくは１０％以上、特に好ましくは１５％以上、最も好ましくは１９％以上である。７５％超では、光増幅率が不充分となるおそれがある。より好ましくは５５％以下、特に好ましくは４９％以下である。

【００１５】

B_2O_3の含有量は７５％以下でなければならないが、好ましくは５０％以下、より好ましくは４０％以下、特に好ましくは３０％以下である。B_2O_3を含有する場合、その含有量は１％以上であることが好ましい。

【００１６】

SiO_2の含有量は７５％以下でなければならないが、好ましくは５０％以下、より好ましくは４０％以下である。SiO_2を含有する場合、その含有量は１％以上であることが好ましい。より好ましくは１０％以上、特に好ましくは１９％以上である。

【００１７】

Al_2O_3は必須ではないが、ガラス作製時の結晶析出を抑制してガラス形成を容易にするために１０％まで含有してもよい。１０％超では光増幅率が低下するおそれがある。より好ましくは９％以下、特に好ましくは８％以下、最も好ましくは７％以下である。Al_2O_3を含有する場合、その含有量は０．１％以上であることが好ましい。より好ましくは１％以上である。

【００１８】

Ga_2O_3、WO_3およびTeO_2はΔλを大きくする成分であり、これら３成分のいずれか１種を含有しなければならないが、他の２成分は必須ではない。これら３成分の含有量の合計が０．１％未満ではΔλが小さくなりすぎる。好ましくは３％以上、より好ましくは５％以上である。３５％超では光増幅率が低下する。好ましくは３０％以下、より好ましくは２５％以下である。

【００１９】

Ga_2O_3の含有量は３０％以下でなければならないが、好ましくは２５％以下、より好ましくは２０％以下である。Ga_2O_3を含有する場合、その含有量は１％以上であることが好ましい。より好ましくは５％以上である。

【００２０】

WO_3の含有量は３０％以下でなければならないが、好ましくは２０％以下、より好ましくは１０％以下である。WO_3を含有する場合、その含有量は１％以上であることが好ましい。より好ましくは３％以上である。

【００２１】

TeO_2の含有量は３０％以下でなければならないが、好ましくは２０％以下である。TeO_2を含有する場合、その含有量は１％以上であることが好ましい。より好ましくは３％以上である。

【００２２】

ガラス作製時の結晶析出を抑制してガラス形成を容易にするために、Al_2O_3およびGa_2O_3の少なくともいずれか一方を含有し、これらの含有量の合計が３０％以下であることが好ましい。３０％超ではガラス化が困難になるおそれがある、またはガラス転移点が低くなりすぎるおそれがある。より好ましくは２５％以下である。これらの含有量の合計は１％以上であることが好ましい。より好ましくは３％以上である。

【００２３】

Bi_2O_3は、ガラス溶融中に金属ビスマスとして析出しガラスの透明性を低下させる傾向を有するが、これを抑制するために、SiO_2およびTeO_2の含有量の合計は１０～４５％であることが好ましい。４５％超では失透しやすくなるおそれがある。より好ましくは４０％以下、特に好ましくは３８％以下である。また、前記含有量の合計は、より好ましくは１２％以上、特に好ましくは１４％以上である。

【００２４】

GeO_2は必須ではないが、ガラス形成を容易にするとともに屈折率を高くする効果を有し、３０％まで含有してもよい。３０％超ではガラスが結晶化しやすくなるおそれがある。好ましくは１０％以下、より好ましくは５％以下である。GeO_2を含有する場合、その含有量は０．１％以上であることが好ましい。より好ましくは１％以上である。

【００２５】

TiO_2およびSnO_2はいずれも必須ではないが、ファイバ加工時の失透を抑制するために、それぞれ３０％までの範囲で含有してもよい。それぞれの含有量は１０％以下であることがより好ましい。

【００２６】

マトリクスガラスは実質的に上記成分からなるが、上記成分以外の成分（「その他成分」）を本発明の目的を損なわない範囲で含有してもよい。たとえば、ファイバ加工時の失透を抑制したり、ガラス化を容易にしたりするために、BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、Li_2O、Na_2O、K_2O、Cs_2O、ZrO_2、La_2O_3、ZnO、CdO、In_2O_3、PbO、などを含有してもよい。これらその他成分の含有量の合計は２０％以下であることが好ましい。より好ましくは１０％以下である。

【００２７】

なお、CeO_2はガラスを黄色またはオレンジ色に着色する傾向のある成分であり、本発明におけるマトリクスガラスはCeO_2を実質的に含有しない、すなわちその含有量は不純物レベル以下である。

【００２８】

本発明の光増幅ガラスの製造方法については特に制限はなく、たとえば、原料を調合して混合し、白金ルツボ、アルミナルツボ、石英ルツボやイリジウムルツボ中に入れ、溶解温度８００～１３００℃で空気中で溶解し、得られた融液を所定のモールドにキャストする溶融法によって製造できる。また、ゾルゲル法や気相蒸着法などの溶融法以外の方法で製造してもよい。

このようにして作製したガラスからプリフォームを作成してファイバ化したり、二重ルツボ法によってファイバ化することによって光増幅ファイバを作製できる。

【００２９】

なお、第２発明の光増幅ガラスを製造するに際しては、前記溶融法における溶解温度を１２００℃以下にすることが好ましい。１２００℃超では、Bi_2O_3がガラス溶融中に金属

ビスマスとして析出しガラスの透明性を低下させる傾向が強くなるおそれがある。より好ましくは１１５０℃以下、特に好ましくは１１００℃以下である。また前記溶解温度はガラスを溶解できる温度以上であればよく、たとえば１０００℃以上であることが好ましい。

【００３０】

【実施例】

表１のBi_2O_3からCeO_2までの欄にモル％表示で示す組成のマトリクスガラスにＥｒを添加した例１～１２のガラスを作製した。Ｅｒの添加量は、マトリクスガラスを１００％とする質量百分率表示で示す。なお、例１～１１は溶解温度１１００℃の溶融法により、Ｅｒ添加石英系ガラスである例１２は気相蒸着法により、それぞれ作製した。例１～１０は実施例、例１１、１２は比較例である。

【００３１】

例１～１２のガラスについて、波長１．５５μｍにおける屈折率ｎ、ガラス転移点T_g（単位：℃）、利得波長幅Δλ（単位：ｎｍ）を下記方法によって測定した。ｎ、T_g、Δλ、およびガラスの色を表に示す。

ｎ：エリプソメータにより測定した。

T_g：示差熱分析（ＤＴＡ）により測定した。

Δλ：波長９８０ｎｍのレーザ光によって励起し、この励起によって得られた発光スペクトルから求めた。４０ｎｍ以上であることが好ましい。

【００３２】

【表１】

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Bi_2O_3	43	43	43	45	40	43	43	43	43	43	42.9	－
B_2O_3	－	－	－	5	1	29	27	28	28	－	－	－
SiO_2	29	36	22	20	20	14	20	21	14	32	31.9	97.9
Al_2O_3	3	3	3	2	2	7	1	－	1	3.5	3.5	0.1
Ga_2O_3	18	18	18	8	19	7	－	1	－	18	18	2
WO_3	－	－	－	2	2	－	7	－	－	－	－	－
TeO_2	7	－	14	12	10	－	－	7	14	3.5	3.5	－
GeO_2	－	－	－	－	－	－	2	－	－	－	－	－
TiO_2	－	－	－	－	6	－	－	－	－	－	－	－
SnO_2	－	－	－	6	－	－	－	－	－	－	－	－
CeO_2	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－	0.2	－
Er	0.5	0.5	0.5	3.5	1.0	0.7	1.0	0.5	0.5	0.7	0.7	0.05
n	2.02	2.01	2.01	2.10	2.05	2.01	2.01	2.01	2.02	2.01	2.01	1.49
T_g	450	475	420	440	445	430	420	415	410	470	470	1010
△λ	42	40	45	50	40	65	58	69	74	40	38	38
色	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	濃黄	ﾋﾟﾝｸ

【００３３】

CeO_2含有の影響を調べるために、CeO_2を含有しない例１０とCeO_2を含有する例１１をそれぞれ厚さ４ｍｍに研磨し、波長４００～２０００ｎｍにおける透過率を測定し

た。結果を図１に示す。太線が例１０の透過率曲線、細線が例１１の透過率曲線である。CeO_2を含有する例１１は、CeO_2を含有しない例１０に比べ、波長が１４００ｎｍ以下の領域において透過率が低下している。例１１が濃黄色を呈することは、波長６００ｎｍ付近における急激な透過率低下の開始に現われている。

【００３４】

図２は前記透過率データから算出した吸収係数曲線（縦軸は対数目盛り）である。太線が例１０の吸収係数曲線、細線が例１１の吸収係数曲線である。

図２から、４００～１７００ｎｍの波長範囲において、例１１のバックグラウンドの吸収係数が例１０より大きいことがわかる。これは、Ｃｅイオンに起因する４００ｎｍ付近の吸収ピークが、１７００ｎｍまで尾を引いているためと考えられる。前記吸収係数の増加は、波長９８０ｎｍの励起光における損失増加、および波長１５５０～１６５０ｎｍの信号光における損失増加をもたらし、いずれの点からも好ましくない。

【００３５】

波長１５００ｎｍにおける吸収ピークの吸収が、例１１においては被増幅光の領域にまで尾を引く傾向が認められる。これは、波長１５５０～１６５０ｎｍの領域における増幅に際しては損失となり好ましくない。

【００３６】

【発明の効果】

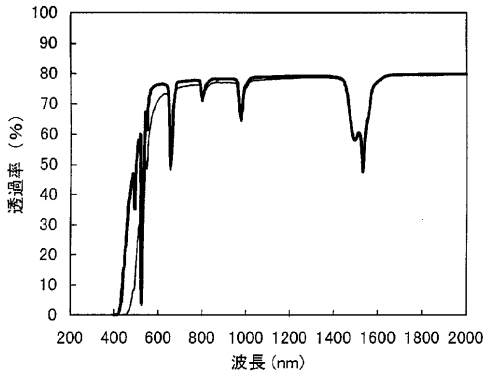
本発明の光増幅ガラスを用いることにより、より広帯域の光増幅が可能となり、波長多重伝送方式による大容量の情報伝送が可能になる。また、励起光として強度の大きいレーザ光を使用しても熱的な損傷が起りにくい。さらに、波長４００～１７００ｎｍにおける吸収係数も小さく、光増幅率を大きくできる。

【図面の簡単な説明】

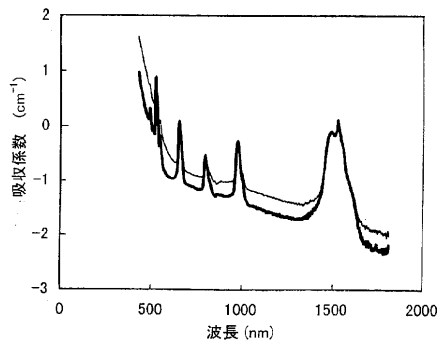
【図１】例１０および例１１のガラスの透過率曲線を示す図。

【図２】例１０および例１１のガラスの吸収係数曲線を示す図。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
C03C	*3/12*	*(2006.01)*	C03C	3/12
H01S	*3/17*	*(2006.01)*	H01S	3/17

(56)参考文献 特開平８－１１０５３５（ＪＰ，Ａ）
特開平３－２１８９４５（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２３６２４５（ＪＰ，Ａ）
特開平８－２８３０３７（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－３１７５６１（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２３６２４０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C03C 1/00 - 14/00
INTERGLAD