(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4540034号
(P4540034)
(45)発行日　平成22年9月8日(2010.9.8)　(24)登録日　平成22年7月2日(2010.7.2)

(51)Int.Cl.　F I
C03B 37/014 (2006.01)　C03B 37/014 Z

請求項の数 3　(全 26 頁)

(21)出願番号	特願2002-552867(P2002-552867)
(86)(22)出願日	平成13年11月16日(2001.11.16)
(65)公表番号	特表2004-523454(P2004-523454A)
(43)公表日	平成16年8月5日(2004.8.5)
(86)国際出願番号	PCT/US2001/043889
(87)国際公開番号	WO2002/051762
(87)国際公開日	平成14年7月4日(2002.7.4)
審査請求日	平成16年11月16日(2004.11.16)
(31)優先権主張番号	60/258,061
(32)優先日	平成12年12月22日(2000.12.22)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　397068274
コーニング　インコーポレイテッド
アメリカ合衆国　ニューヨーク州　１４８３１　コーニング　リヴァーフロント　プラザ　１
(74)代理人　100073184
弁理士　柳田　征史
(74)代理人　100090468
弁理士　佐久間　剛
(72)発明者　ジェイムズ，ティファニー　エル
アメリカ合衆国　ノースカロライナ州　２８４１２　ウィルミントン　デルハム　コート　１１２

最終頁に続く

(54)【発明の名称】還元剤を用いたスート・プリフォームの処理

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
スート・プリフォームを炉中で、一酸化炭素を含むが実質的に塩素を含まない雰囲気に暴露し、
一酸化炭素および一般式C_nF_{2n+2}（ここで、ｎは正の整数）で示される少なくとも１種のフッ素含有化合物を含む雰囲気中で前記スート・プリフォームをドープする、
各工程を有してなり、
前記暴露する工程およびドープする工程の間、それぞれの雰囲気を少なくとも１１００℃の温度にし、前記暴露する工程の雰囲気の一酸化炭素の濃度が、前記ドープする工程の雰囲気のフッ素の濃度の１／１０から３倍の範囲にあることを特徴とする光ファイバのプリフォームを作製する方法。
【請求項２】
一酸化炭素を含む雰囲気中で前記スート・プリフォームを焼結して焼結体を形成する工程をさらに有することを特徴とする請求項１記載の方法。
【請求項３】
前記暴露する工程において前記実質的に塩素を含まない雰囲気を昇温させていくことを特徴とする請求項１記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【関連出願の説明】
【０００１】

本出願人の譲受人に譲渡された、いずれも「還元剤を用いたスート・プリフォームの処理」との名称により出願された、同時係属中の米国特許出願第６０／２９５，０５２号（２００１年５月３１日出願）および米国特許出願第６０／２５８，０６１号（２０００年１２月２２日出願）を引用することにより、優先権を主張する。

【技術分野】

【０００２】

本発明は一般に、スート・プリフォームの製造、特に還元剤を用いたスート・プリフォームの処理に関する。

【背景技術】

【０００３】

スート・プリフォームから製造可能な光ファイバ（以後「ファイバ」と呼ぶ）および他の製品の製造において、プリフォームに種々の不純物が含まれていると、最終製品に各種の欠陥を招く可能性がある。これらの欠陥の影響は、ファイバの中を伝搬される信号の減衰や、得られたガラス物品の中での特定の波長の光信号の透過率の著しい低下などに表れやすい。光ファイバを製造する場合、減衰を最小に抑える、したがって減衰の原因となる欠陥を排除することが望ましい。ファイバに不純物が含まれているのが表面化するのは、そのファイバを長く使用するにつれて、特定の波長でのファイバの減衰が大きくなってくる現象である。減衰が大きくなるというこの影響は、波長が少なくとも１２００ｎｍの付近で最も表れやすい。

【特許文献１】米国特許第５，５３４，９９４号明細書
【特許文献２】米国特許出願第６０／２０８３４２号明細書
【特許文献３】米国特許出願第６０／２１７９６７号明細書
【特許文献４】米国特許出願第６０／１９３０８０号明細書
【特許文献５】米国特許出願第６０／１１９，８０５号明細書
【特許文献６】米国特許出願第６０／１２３，８６１号明細書
【特許文献７】米国特許出願第６０／１３５，２７０号明細書
【特許文献８】米国特許出願第６０／１５９，０７６号明細書
【特許文献９】米国特許出願第０９／３９７，５７７号明細書
【特許文献１０】米国特許出願第０９／３９７，５７３号明細書
【特許文献１１】米国特許出願第０９／３９７，５７２号明細書
【非特許文献１】ＦＯＴＰ－７８
【非特許文献２】ＦＯＴＰ－６７
【非特許文献３】ＦＯＴＰ－２０Ａ
【非特許文献４】ＴＩＡ４５５－６７
【非特許文献５】スチュワート・Ｅ・ミラー（Ｓｔｅｗａｒｔ　Ｅ．Ｍｉｌｌｅｒ）およびアラン・Ｇ・キノウェス（Ａｌａｎ　Ｇ．Ｃｈｙｎｏｗｅｔｈ）編『光ファイバ通信（Ｏｐｔｉｃａｌ　Ｆｉｂｅｒ　Ｔｅｌｅｃｏｍｍｕｎｉｃａｔｉｏｎｓ）』、ｐ．２１４～２１８
【非特許文献６】ＦＯＴＰ－６１

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

ファイバが上記のような減衰増となる可能性を最小限にとどめるために、従来試みられてきた方法の中には、プリフォームを塩素ガスを用いて乾燥させる方法がある。通常は、プリフォームを炉にいれてから、固結化を行う。その炉に約２％の塩素（Cl_2）を含むヘリウムガス流れを導入して、炉の温度を約１０００℃に上げ、最高約２時間加熱する。しかしながら、スート・プリフォームを塩素ガスで処理しても、上記のようなファイバに表れる減衰増加を、充分には抑えることはできなかった。

【０００５】

スート・プリフォームを塩素で処理することにおける別の制約は、それが塩素処理に対

して比較的不活性なガラス組成に限定されるところにある。塩素処理に対して比較的不活性なガラス組成の例としては、シリカガラスまたはゲルマニウムでドープしたシリカガラスがある。しかしながら、ケイ酸塩ガラス組成のすべてが、上記の塩素処理に不活性であるわけではないであろう。上記の塩素処理に不活性ではないそのようなケイ酸塩ガラス組成の例としては、アルミナ、アンチモン、アルカリ酸化物類、ホウ素酸化物類、リン酸化物類、またはアルカリ土類酸化物類などを含む組成がある。上記の塩素処理により、プリフォームから、アルミナ、アンチモン、アルカリまたはアルカリ土類含有化合物が除去されてしまうことが見出されている。

【０００６】

さらに上記の塩素処理では、塩素処理後にフッ素化するようなある種のガラス製品には不適当であることも判明したが、その理由は、そのプリフォームをフッ素でドープした後でもプリフォーム中に塩素処理が原因の塩素が幾分か残るためである。塩素が残存すると、最終のガラス製品の光学的特性に影響がでる可能性がある。たとえば、塩素が混入しては好ましくないガラス製品としては、リソグラフィ用フォトマスクプレートがある。たとえば、リソグラフィ用フォトマスクプレート中に塩素が存在すると、重要な各種の波長での透過率が低下する。そのような波長の１つが１５７ｎｍである。フォトマスクプレート中に塩素が約７５ｐｐｍ存在するだけで、約１５７ｎｍの波長を有する光の透過率が少なくとも約５０％は低下することが判っている。少なくとも以上のような理由からも、スート・プリフォームを処理するための新規な方法が必要である。

【０００７】

その上に、フッ素でドープした光ファイバは、いくつかの波長でも減衰の増加を示した。フッ素でドープした光ファイバの減衰スペクトルには、１４４０ｎｍ、１５４６ｎｍ、１５８３ｎｍおよび１６１０ｎｍなど、各種の波長に吸収ピークがある。少なくとも、１５８３ｎｍの波長はＬバンドの透過窓（ｔｒａｎｓｍｉｓｓｉｏｎ　ｗｉｎｄｏｗ）であるため、フッ素でドープした領域を有する光ファイバでは、１５８３ｎｍの波長またはその他の上述の波長では、吸収ピークを持たないようにする必要がある。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明は、光学製品を製造するために使用できるスート・プリフォームおよび、そのスート・プリフォームの処理に関する。本発明の一実施の形態は、スート・プリフォームを処理する方法である。この方法は、炉中に存在している過剰の酸素を消費するための少なくとも１種の還元剤を含み、実質的に塩素を含まない雰囲気下で、スート・プリフォームを炉中に暴露する工程を含む。好適な還元剤は一酸化炭素である。

【０００９】

本発明の上記の方法を実施する利点は、この方法を、明らかに酸化性の環境ではない環境中で、スート・プリフォームを固結化させるのに使用できるところにある。本発明の方法ではさらに、プリフォームから過剰な酸素を除去し、長期にわたって良好な減衰性が維持できる光ファイバを製造することが可能となる。上記の方法を実施することにより得られるさらなる利点は、ファイバの線引き速度を上げることが可能となることである。本発明の１つの優れた具体的な用途は、上記の方法を非ゼロ分散シフト光ファイバを製造するプロセスに使用することである。

【００１０】

本発明を実施する第２の方法においては、プリフォームを約１０００℃未満の温度に加熱して、プリフォームを還元性の雰囲気に暴露する。好適な還元性雰囲気には、一酸化炭素を含む。本発明の上記の方法を実施する利点は、上記の方法に従って製造したプリフォームでは、塩素を含まないガラスを作ることができる点である。塩素を含まないガラスとは、少なくとも、製造過程において塩素に暴露されたことのないプリフォームを意味する。塩素を含まないガラスは、リソグラフィ用フォトマスクプレートとして優れた用途を有しており、塩素を含まないフォトマスクは、約１６０ｎｍ未満の波長の光を充分に透過させることが可能である。本発明の上記の実施の形態を実施するその他の利点は、塩素と反

応して蒸発してしまったり結晶性の塩化物に転化されたりするような、アルミナ、アンチモン、アルカリ酸化物、アルカリ土類酸化物、その他の化合物を含むスート・プリフォームを処理するのに、この態様を使用できることである。本発明の上記の実施の形態のさらなる利点は、低温すなわち約１０００℃未満の温度でそれを実施することが可能なことである。

【００１１】

本発明を実施する第３の方法は、光ファイバ用プリフォームを製造する方法である。この方法には、一酸化炭素および少なくとも１種の一般式C_nF_{2n+2}を有するフッ素含有化合物を含んだ雰囲気中で、スート本体をドープする工程を含む。「ｎ」は正の整数であるのが好ましい。フッ素含有領域を有する光ファイバを製造するためのプロセスに本発明の上記の方法を組み込む１つの利点は、このファイバが、約１４４０ｎｍ、約１５４６ｎｍ、約１５８３ｎｍまたは約１６１０ｎｍの波長の所に吸収ピークを示さないことである。

【００１２】

本発明のさらなる特徴および利点を、以下の詳細な説明で述べるが、当業者には本明細書からある程度明らかであろうし、以下の説明、特許請求項および添付の図面を含めて本明細書の記載にしたがって本発明を実施することにより理解されることであろう。

【００１３】

これまでの一般的説明および以下における詳細な説明は、本発明のあくまでも例示に過ぎず、特許請求しているような本発明の性質と特徴を理解させるための概観または骨子を提供することを目的としたにすぎない。添付の図面は、本発明のさらなる理解をもたらすために加えたものであり、本明細書に組込み、その一部をなすものである。これらの図面は、本発明の各種の実施の形態を示し、明細書の記載と合わせて、本発明の原理と運用を説明するのに役立つことであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１４】

ここで、本発明の現在の好適な実施の形態に関して詳細に説明するが、その例を添付の図面の中に示している。各図を通じて、同一または類似の部品に関しては可能な限り同一の参照番号を使用する。スート・プリフォームを還元剤を用いて処理する、本発明の方法の例示的な実施の形態を図１に示し、全体を参照番号１０と名付ける。

【００１５】

本明細書に記載する本発明は、スート・プリフォームおよび、そのスート・プリフォームを処理する革新的な方法に関する。このプリフォームは還元剤を用いて処理する。このプリフォームは、ＣＯまたはSO_2を含み塩素を含まない化合物で処理するのが好ましい。

【００１６】

スート・プリフォーム

参照番号１０で表した図１には、炉３０中にあるスート・プリフォーム１２を示している。スート・プリフォーム１２では、スート本体を形成するためにどのような公知の技術を用いていてもよい。そのような技術にはたとえば、外付け気相蒸着法（ＯＶＤ）、軸付け気相蒸着法（ＶＡＤ）、改良化学気相蒸着法（ＭＣＶＤ）、プラズマ化学気相蒸着法（ＰＣＶＤ）、その他公知の方法、たとえばゾルゲル加工法などがあるが、これらに限定される訳ではない。ＯＶＤ、ＶＡＤ、ＭＣＶＤおよびＰＣＶＤは、一般に化学蒸着（ＣＶＤ）法と呼ばれているものである。スートを出発部材に堆積させてプリフォーム１２を形成させるのが好ましい。出発部材の上に堆積させるスート粒子の粒径は典型的には、約２０ミクロン未満、好ましくは約１０ミクロン未満、より好ましくは約０．１～約１．０ミクロン、最も好ましくは約０．１～約０．３ミクロンである。

【００１７】

プリフォーム１２にはコア領域１４とクラッド領域１６とが含まれる。プリフォーム１２には任意に近クラッド領域（ｎｅａｒ　ｃｌａｄｄｉｎｇ　ｒｅｇｉｏｎ）が存在して

いてもよい（図示せず）。コア１４には中央流路１８が設けてある。クラッド１６がコア１４の周りに配されている。コア１４は典型的にはシリカまたはドープしたシリカでできている。コア１４は、コア１４の屈折率を上げるために任意にゲルマニウムでドープされていてもよい。コア１４には任意に、フッ素のような第２のドーパントを含んでいてもよいし、またはより好ましくは円環状にフッ素でドープした領域を有していてもよい。その他有用なスートのドーパントとしては、アルカリ金属酸化物類、アルカリ土類酸化物、遷移金属、アルミナ、酸化アンチモン、ホウ素酸化物、酸化ガリウム、酸化インジウム、酸化スズ、酸化鉛、リン酸化物、酸化ヒ素、酸化ビスマス、酸化テルル、酸化セレン、酸化チタン、およびそれらの混合物がある。コア１４では、スートに複数のドープした領域とドープしていない領域とがあっても構わない。

【００１８】

クラッド１６には典型的には、少なくともシリカを含む。クラッド１６はコア１４の屈折率よりは低い屈折率にするのがよい。本発明でコア１４およびコア１６に使用されるのは、上記の材料に限定される訳ではない。プリフォーム１２は、どのような酸化物系のガラスで構成されていてもよい。

【００１９】

図１に見られるように、プリフォーム１２にはハンドル２０が備わっていて、それには標準のボールジョイントハンドル２２が融着されているのが好ましい。コア１４の、ハンドル２０とは反対側の端に、プラグ２４があり、それには任意に毛細管２６が付属していてもよい。プリフォーム１２は、ハンドル２０によって炉３０中に吊り下げられる。

【００２０】

スート・プリフォームの処理方法

少なくとも温度約１０００℃での処理

スート・プリフォームを処理する第１の方法は、ファイバを長く使用するにつれて、１２００ｎｍ以上の波長での減衰が増加するのを抑えることを目的としている。上記の減衰の増加は加工後に表れる欠陥で、その原因は、線引きされたファイバの中で、過剰な酸素と、少なくとも１種の還元されたゲルマニウム化合物との両方が互いに直ぐ近傍の位置に存在するためである。還元されたゲルマニウムは、ファイバ中のゲルマニウム元素で、ファイバ中の酸素元素との間に４つの結合を持たないものである。ファイバ中に存在しうる還元されたゲルマニウム化合物を列挙してみると、Ge^{+2}、GeO^{+1}、Ｇｅ－Ｇｅなどがあるが、これで全てではない。「近傍に」という用語は、過剰な酸素が還元されたゲルマニウム化合物から約５ｎｍ以内、好ましくは還元されたゲルマニウム化合物から約１ｎｍ以内、最も好ましくは還元されたゲルマニウム化合物から約０．５ｎｍ以内に存在するということを意味している。線引きされたファイバ中に過剰の酸素が存在する有力な理由の一つは、過剰の酸素の存在する環境でスート・プリフォームを固結化させたことにある。固結化とは、プリフォーム１２を約８００℃を超える温度に加熱して、スート・プリフォームをたとえば、以下のことに限定される訳ではないが、乾燥、ドーピング、焼結など各種のプロセスを実施することであると定義する。過剰の酸素とは、これらの固結化の工程を実施するために存在している必要がある量を超えて、雰囲気中に存在する酸素の量と定義する。過剰な酸素の原因となる可能性があるものをいくつか上げてみると、混入酸素、固結化炉への漏れ込み、それに固結化プロセス中に発生する酸素などがある。本発明のこの方法では、スート・プリフォーム１２には少なくとも１カ所のゲルマニウムでドープした領域、好ましくは少なくとも２カ所のゲルマニウムでドープした領域を含んでいるのが好ましい。プリフォーム１２を、炉３０中の雰囲気から過剰な酸素をすべて除去する還元剤を用いて、炉３０の中で処理する。この還元剤は、矢印３２の方向に流してプリフォーム１２と接触させ、過剰な酸素を除去する。好ましい還元剤の例としてはＣＯがある。この還元剤は過剰な酸素と反応して、安定な反応生成物を形成し、過剰な酸素を消費するのが好ましい。たとえば、ＣＯは過剰な酸素と反応してCO_2を形成する。好適な還元剤の他の例としては、Ｃ Ｏ／CO_2混合ガスのような、ＣＯの作用が抑えられた還元剤が

ある。

【００２１】

還元剤に加えて炉中の雰囲気には、不活性物質、たとえば、ヘリウム、アルゴン、窒素またはそれらの混合物を任意に加えておくこともできる。この不活性物質は、上記のものだけに限定されない。この雰囲気には、塩素含有化合物は実質的に一切含まないのが好ましい。処理雰囲気に一酸化炭素と不活性物質とがあって、プリフォーム１２をフッ素でドープしない場合には、一酸化炭素の濃度は少なくとも約１００ｐｐｍでかつ約３０００ｐｐｍ以下、より好ましくは少なくとも約２００ｐｐｍ、最も好ましくは約３００～約６００ｐｐｍである。

【００２２】

還元剤は、プリフォーム１２の乾燥操作の間またはプリフォーム１２の焼結の間に、炉３０に供給すればよい。乾燥操作の間に還元剤を炉３０に供給する場合には、プリフォーム１２を乾燥温度の約１０００～約１２００℃に加熱する。プリフォーム１２を約１１００～約１２００℃に加熱するのが好ましい。プリフォーム１２をその乾燥温度に約１～約６時間維持する。プリフォーム１２をその乾燥温度に約４時間維持するのが好ましい。乾燥操作の間の炉３０の雰囲気は、ハロゲン化物を含まない雰囲気とするのが好ましい。本発明を実施すれば、顕著に不純物濃度が低下したプリフォーム（別称、ブランク）、および前述のような減衰増加を示さないファイバを製造することができる。

【００２３】

乾燥または焼結の間に任意に、プリフォーム１２をフッ素でドープすることもできる。フッ素ドーピングは、プリフォーム１２を約１０００℃～約１６００℃のドーピング温度に加熱して実施する。プリフォーム１２を加熱し適切なドーピング温度になったら、プリフォーム１２をドーピングガスに暴露する。そのドーピングガスには以下の、CF_4、SiF_4、C_2F_6、SF_6、F_2、C_3F_8、NF_3、ClF_3、BF_3、クロロフルオロカーボン、およびそれらの混合物からなるフッ素含有ガスの内の少なくとも１種を含んでいるのが好ましい。プリフォーム１２をそのドーピングガスに約１～約６時間暴露する。還元剤を、ドーピング雰囲気中に存在させるのが好ましい。その他の任意工程としては、プリフォーム１２をフッ素ドーピングする前か、プリフォーム１２をフッ素ドーピングとプリフォーム１２の還元剤処理との両方を実施する前かのいずれかのタイミングで、スート・プリフォーム１２をハロゲン化物含有化合物、たとえばCl_2または$GeCl_4$で処理することを含む。炉３０の雰囲気からハロゲン化物含有化合物をパージした後で、還元剤を炉３０に供給するのが好ましい。このハロゲン化物含有ガスはハロゲン化金属含有化合物またはジハロゲン化化合物であるのが好ましい。プリフォーム１２をハロゲン化物含有化合物で処理する時の温度は、好ましくは約８００℃～約１２００℃であり、より好ましくは温度を約１０００℃～約１１００℃とする。プリフォーム１２のハロゲン化物処理は、好ましくは約１時間～約４時間、より好ましくは約２時間続ける。ハロゲン化物処理の間、炉３０内の雰囲気には、先に述べたように、ヘリウム、アルゴンまたは窒素のような不活性物質が含まれていてもよい。プリフォーム１２をハロゲン化物処理した後は、不活性ガスを用いて炉３０の雰囲気を少なくとも約５分から約２時間までの間パージするのが好ましい。

【００２４】

プリフォーム１２を還元剤で処理した後は、中央流路１８を閉じてもよく、プリフォーム１２を焼結する。流路１８を閉じる任意の一つの方法は、中央流路１８を真空にすることである。プリフォーム１２を焼結するためには、必要に応じて還元剤を炉３０から追い出して、炉３０を加熱しその温度を約１２００～約１６００℃、より好ましくは約１４００℃以上とする。焼結の間の炉３０内の雰囲気に、必要に応じて還元剤を加えてもよい。少なくとも１種の不活性ガス、たとえばヘリウム、アルゴン、または上述のその他の不活性物質を雰囲気中で焼結するのが好ましい。プリフォーム１２を焼結するのに好適な時間は、約０．５時間～約６時間である。好適な実施の形態では、焼結時間は約４～約６時間である。しかしながら焼結に要する時間は、焼結温度、プリフォームの大きさと密度、お

よび、プリフォームの化学組成に応じて変化させるのがよい。焼結を実施するのは、乾燥の場合と同一の炉でも、別な炉でもよい。

【００２５】

コア領域１４にゲルマニウムのようなドーパントを含む場合には、ゲルマニウムを過剰に堆積させて、還元剤と堆積させた二酸化ゲルマニウムとの間で起きる可能性のある副反応に備えるのが好ましい。

【００２６】

全体を参照番号４０と名付け、図２に示したように、焼結したプリフォーム４２を線引きしてファイバ４４とすることができる。焼結したプリフォーム４２を加熱して温度約１８００℃以上とし、線引きしてファイバ４４にする。好ましくは、焼結したプリフォーム４２を線引き炉４６に移して、プリフォーム４２を線引きしてファイバ４４とする。マッフル炉を線引き炉４６の出口に配置するのが好ましい。ファイバ４４はトラクタ５０により引き出され、スプール５２に巻き取られる。トラクタ５０は矢印５４の方向に回転している。スプール５２は軸Ａの周りを矢印５６の方向に回転している。典型的な線引き速度は、約１０ｍ／秒以上、好ましくは約２０ｍ／秒以上である。ファイバを線引きする際には、好ましくは約７５～約２００ｇ、より好ましくは約９０～約１５０ｇの張力をかける。この方法での他の実施の形態においては、還元剤処理を焼結の間だけに実施する。そのスートはフッ素以外のものでドープしたスートであるのが好ましい。この実施の形態においては、還元剤を炉３０の中に供給し、炉を加熱して焼結温度の約１２００～約１６００℃、より好ましくは温度約１４００℃以上とする。焼結工程にかける時間は、少なくとも約０．５時間～約６時間である。焼結雰囲気中での還元剤の濃度は、約３００～約６００ｐｐｍとするのが好ましい。焼結工程の最後に必要に応じて、プリフォーム１２を不活性ガスに約０．５時間暴露してもよい。上述の方法に追加される実施の形態においては、図１に示したようなプリフォーム１２がコア・ケーン・プリフォームであって、このプリフォームを延伸してコア・ケーンにすることも可能である。この実施の形態では、プリフォーム１２を延伸してコア・ケーンとした後で、追加のスートをプリフォーム１２の上に堆積させる。最も高い屈折率を有するコア領域の屈折率よりは、この追加のスートの屈折率が高くないことが好ましい。このコア・ケーンの上に堆積させるのに好ましい物質の例としてはシリカ（SiO_2）がある。このシリカは、屈折率増加用ドーパントまたは屈折率減少用ドーパントを用いてドープすることができる。このようにスートで被覆したコア・ケーンは、オーバークラッディッド・プリフォームまたはオーバークラッディッド・コア・ケーンとも呼ばれている。

【００２７】

このオーバークラッディッド・プリフォームは、全体を参照番号６０と名付け、図３に示したように、炉の中に配置して還元剤で処理することができる。オーバークラッディッド・プリフォーム６２には、コア・ケーン６４と、ケーン６４の上に堆積させたスート６６の少なくとも１層の追加の層とが含まれる。ケーン６４は焼結されてガラスになっているのが好ましい。還元剤は先に述べたものと同じである。この炉を、前述の温度範囲（約８００～約１２００℃または約１２００～約１６００℃）で、前述の時間（約０．５～約６時間）加熱する。プリフォーム６２を、焼結の間は、還元剤に暴露するのが好ましい。

【００２８】

本発明の前述の方法ならば、固結化の際に炉３０の中に過剰な酸素が存在する可能性を最小にとどめることができる。したがって、上述のように処理したプリフォームから線引きしたファイバは、前述のような減衰増加を示すことはないであろう。

【００２９】

還元剤を用いてスート・プリフォームを処理する上述の方法はノンゼロ分散シフト光ファイバの製造などにおいて優れた用途を有しているが、そのようなファイバとしては、たとえばコーニング（Ｃｏｒｎｉｎｇ）（登録商標）サブマリンＬＥＡＦ（Ｓｕｂｍａｒｉｎｅ　ＬＥＡＦ）（登録商標）（コーニング社（Ｃｏｒｎｉｎｇ　Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄ）、ニューヨーク州、コーニング）などがある。ノンゼロ分散シフト光ファイバとは

、表Ａに列記した性質（各種の定義は表の後ろに記載）を有する、ファイバ、好ましくはセグメンティッドコアファイバである。

【表１】

表Ａ

性質	好ましくは	より好ましくは	最も好ましくは
１５５０ｎｍでの減衰	約０．２８ｄＢ／ｋｍ以下	約０．２３ｄＢ／ｋｍ以下	約０．１８ｄＢ／ｋｍ以下
波長範囲１５２５～１５７５ｎｍでの減衰	約０．２８ｄＢ／ｋｍ以下	約０．２３ｄＢ／ｋｍ以下	約０．１８ｄＢ／ｋｍ以下
１５５０ｎｍでのモードフィールド径	約８．５～約１０．０μｍ	約８．９５～約９．６μｍ	約９．０～約９．５５μｍ
１５６０ｎｍでの全分散	約－４．０～約－０．５ｐｓ／ｎｍ－ｋｍ	約－３．４～約－１．０ｐｓ／ｎｍ－ｋｍ	約－３．４～約－１．１ｐｓ／ｎｍ－ｋｍ
ゼロ分散波長（λ_0）	約１５６０～約１５９５ｎｍ	約１５６７～約１５８９ｎｍ	約１５８０ｎｍ
ゼロ分散スロープ（S_0）	約０．１５ｐｓ／ｎｍ^2－ｋｍ以下	約０．１２ｐｓ／ｎｍ^2－ｋｍ以下	約０．１１ｐｓ／ｎｍ^2－ｋｍ以下
有効面積（A_{eff}）	約２００μｍ^{2}以下	少なくとも約６５μｍ^2	少なくとも約７１μｍ^2
直径３２ｍｍのマンドレルの周りに１回巻き付けたファイバでの、１５５０ｎｍでの誘導減衰	約０．５０ｄＢ以下	約０．５０ｄＢ未満	
直径７５ｍｍのマンドレルの周りに１００回巻き付けたファイバでの、１５５０ｎｍでの曲げ誘導減衰	約０．０５ｄＢ以下	約０．０５ｄＢ未満	

【００３０】

上記の性質を規定するために、以下の定義を用いる。

【００３１】

定義

以下の定義は当該技術分野で通常に使用されているものと同じである。

【００３２】

「屈折率プロファイル」は、屈折率と導波ファイバ半径との間の関係である。

【００３３】

「セグメンティッドコア」とは、少なくとも第１および第２の導波ファイバコア部分またはセグメントに分割されているコアである。それぞれの部分またはコアは、特定の放射状の距離に位置し、導波ファイバの中心線のまわりに実質的に対称的であって、関連した屈折率プロファイルを有している。

【００３４】

「有効面積」は、次式で表され、

【数１】

$$A_{eff} = 2\pi \left(\int E^2 r\, dr\right)^2 / \left(\int E^4 r\, dr\right)$$

【００３５】
ここで、積分の範囲は０から無限大までで、Ｅは導波路内を伝搬する光に伴う電場である。有効直径、Ｄｅｆｆは次式で定義できる。
【００３６】
Ａｅｆｆ＝π（Ｄｅｆｆ／２）^{2}
有効面積が大きいという場合には、ファイバの有効面積が約６０μｍ^{2}より大きい、より好ましくはファイバの有効面積が約６５μｍ^{2}より大きい、最も好ましくはファイバの有効面積が７０μｍ^{2}より大きいことを意味する。有効面積が約８０～９０μｍ^{2}より大きいファイバを得ることも可能であり、そのようなファイバが好ましい。「相対屈折率パーセント」は、Δ％＝１００×（ｎｉ^2－ｎｃ^2）／２ｎｉ^{2}であって、ここでｎｉは、特に断らない限り、領域ｉにおける最大屈折率であり、ｎｃは、特に断らない限り、クラッド領域の平均屈折率である。
【００３７】
「α－プロファイル」という用語は屈折率プロファイルに関するもので、Δ（ｂ）％で表されるが、ここでｂは半径であって、次式にしたがうが、
Δ（ｂ）％＝Δ（ｂ０）（１－［｜ｂ－ｂ０|］／（ｂ１－ｂ０）］$^\alpha$、
ここで、ｂ０はΔ（ｂ）％が最大となる点であり、ｂ１はΔ（ｂ）％がゼロとなる点であり、ｂはｂｉ≦ｂ≦ｂｆの範囲にあり、ここでデルタは上で定義したもの、ｂｉはα－プロファイルの開始点、ｂｆはα－プロファイルの終了点であり、αは実数の指数である。α－プロファイルの開始点および終了点を選択して、コンピュータモデルに組み入れる。本明細書で使用する場合、α－プロファイルがステップ・インデックス・ファイルまたは他のファイル形に先行されている場合には、α－プロファイルの開始点は、α－プロファイルとステッププロファイルまたは他のプロファイルとの交点とする。
【００３８】
上記の減衰は、１９９６年７月９日発行の特許文献１にしたがって測定できるが、その特許の明細書は本明細書に取り入れたものとみなす。減衰を測定するのに使用可能なその他の操作手順としては、非特許文献１～４がある。
【００３９】
本発明の方法は、少なくとも１つのゲルマニウムでドープした領域と少なくとも１つのフッ素でドープした領域とを有するファイバにも、適用することができる。その方法のこの実施の形態においては、プリフォーム１２には、好ましくはスート堆積の段階の間に形成された少なくとも１つのゲルマニウムでドープした領域と、フッ素でドープした領域とが含まれる。プリフォーム１２には少なくとも１つのフッ素でドープした領域が含まれているのが好ましい。このフッ素でドープした領域は、先に述べたようにフッ素ドーピング工程の間に形成してもよいし、またはスートの堆積の間に形成してもよい。フッ素ドーピング工程は、温度約１１００℃以上で実施することができる。ゲルマニウムでドープした領域とフッ素でドープした領域は、プリフォーム１２の中では全然別の領域であってもよいし、それらの領域が重なっていて、プリフォーム１２中の少なくとも１つの領域がゲルマニウムとフッ素の両方を含んでいてもよいし、あるいは、前記のフッ素領域とゲルマニウム領域が組み合わさっていてもよい。
【００４０】
この実施の形態においては、プリフォーム１２を焼結の間に還元剤で処理するのが好ましい。しかしながら、本発明のこの実施の形態では、プリフォーム１２を処理するのは、焼結の間だけに限定される訳ではない。プリフォーム１２を、焼結とフッ素ドーピング工程の間に任意に処理してもよい。還元剤雰囲気の温度は、好ましくは少なくとも約１１０

０℃、より好ましくは少なくとも約１３００℃である。先に述べたように、この還元剤雰囲気には、塩素含有化合物または元素は実質的に一切含まないのが好ましい。

【００４１】

フッ素でドープしたプリフォームの場合には、雰囲気中の還元剤の濃度は、ドーピング雰囲気中でのフッ素ドーピング剤の濃度と同じオーダ（ｏｒｄｅｒ　ｏｆ　ｍａｇｎｉｔｕｄｅ）でよい。本明細書で「同じオーダ」という場合、還元性雰囲気中での還元剤の濃度が、フッ素ドーピング雰囲気中でのフッ素の濃度の、少なくとも約１／１０から約３倍以下までであることを意味している。たとえば、ドーピング雰囲気中のCF_4濃度が約１重量％であるなら、ＣＯ還元剤の濃度は好ましくは少なくとも約０．５重量％、より好ましくは少なくとも約１．０重量％である。本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【００４２】

フッ素でドープしたプリフォームを還元剤で処理することが有利である理由の一つは、フッ素ドーピングプロセスでドーピング雰囲気中で過剰の酸素が生成するからである。フッ素がプリフォーム１２の中に取り込まれるには、以下の化学反応が関与している。

【化１】

(1)　$F + SiO_2 \rightleftarrows SiO_{1.5}F + 0.5O_2$、および

(2)　$F + GeO_2 \rightleftarrows GeO_{1.5}F + 0.5O_2$.

【００４３】

還元剤は、フッ素ドーピング反応で生成した酸素と反応して、CO_2を形成する。雰囲気中の還元剤の量は、フッ素ドーピング反応の間に生成する酸素に対する化学量論量よりも多くするのが好ましく、それによって、余剰の還元剤が固結化プロセスの間に存在する過剰の酸素との反応に利用できるようになる。過剰な酸素を生成源として可能性のあるものを挙げてみると、混入酸素、固結化プロセスへの酸素の漏れ込み、固結化プロセスの間に発生する酸素、それに固結化ガス中の残存酸素などがあるが、これで全てではない。上記のような還元剤処理をすることで、炉の中に存在する過剰の酸素がすべて消費される。

【００４４】

プリフォーム１２を任意に、フッ素ドーピングまたは還元処理をする前に、塩素含有雰囲気で処理してもよい。好適な塩素処理工程は、先に述べたのと同じである。本発明のこの方法を実施する上では、塩素処理工程は必要ない。

【００４５】

上記の方法によって作製されてフッ素でドープした領域を有するファイバは、ファイバを長く使用するにつれて減衰が増加するという前述のような現象を示すことはない。このファイバは先に述べた方法によって、プリフォーム１２から線引きする。

【００４６】

本発明はさらに、フッ素でドープしたファイバの減衰スペクトル上での、吸収ピークを除去することにも使用できる。吸収ピークとは、スペクトル中で、減衰がベースラインの減衰から偏差が生じてくる領域のことである。この偏差では典型的には、減衰が増加する。図１１には、従来法により製造した、フッ素でドープした領域を有する光ファイバの減衰スペクトルを示していて、全体を１１０と名付けている。スペクトル測定結果は線１１２で示されている。この分析１１０では、吸収ピーク１１４が約１４４０ｎｍに、第２の吸収ピーク１１６が約１５４６ｎｍに、第３の吸収ピーク１１８が約１５８０に、第４の吸収ピーク１１９が約１６１０ｎｍに存在する。これらの吸収ピーク、１１４、１１６、１１８および１１９は、図１１の上では、検出された減衰と、分析１１０のベースラインとの間の偏差として示され、ベースラインはそれぞれ、点線で示した１２０、１２２、１２４および１２６である。吸収というのは、光信号の光学的エネルギーが熱に転化されて生じる減衰の部分である。

【００４７】
光ファイバの減衰スペクトルは種々の方法を用いて測定できる。公知の技術を記載してあるものの一つが非特許文献５である。非特許文献５の第２１４～２１８ページは、ここに引用することにより、本明細書に取り入れたものとする。上述の測定をするために使用できるタイプの装置の例としては、ＧＮ　ネッテスト社（ＧＮ　Ｎｅｔｔｅｓｔ、マサチューセッツ州、ホプキントン）から入手可能なＰＫ減衰ベンチがある。好適なＰＫベンチの１例が、ＰＫ－２５００である。
【００４８】
フッ素でドープした部分を有する多くの光ファイバを分析したところ、このファイバには少なくとも４つの異なった吸収ピークがあることが見出された。吸収ピークが存在する波長は、公称約１４４０ｎｍ（好ましくは少なくとも約１４００ｎｍ、より好ましくは少なくとも約１４１０ｎｍ、最も好ましくは少なくとも約１４２０ｎｍ、かつ、好ましくは約１４７０ｎｍ以下、より好ましくは約１４６０ｎｍ以下、最も好ましくは約１４５０ｎｍ以下）、公称約１５４６ｎｍ（好ましくは少なくとも約１５２０ｎｍ、より好ましくは少なくとも約１５３０ｎｍ、最も好ましくは少なくとも約１５４０ｎｍ、かつ好ましくは約１５６０ｎｍ以下、より好ましくは約１５５５ｎｍ以下、最も好ましくは約１５５０ｎｍ以下）、公称約１５８３（好ましくは少なくとも約１５６５ｎｍ、より好ましくは少なくとも約１５７０ｎｍ、最も好ましくは少なくとも約１５７５ｎｍ、かつ好ましくは約１５９５ｎｍ以下、より好ましくは約１５９０ｎｍ以下、最も好ましくは約１５８５ｎｍ以下）、および公称約１６１０ｎｍ（好ましくは少なくとも約１５９５ｎｍ、より好ましくは少なくとも約１６００ｎｍ、最も好ましくは少なくとも約１６０５ｎｍ、かつ好ましくは約１６２５ｎｍ以下、より好ましくは約１６２０ｎｍ以下、最も好ましくは約１６１５ｎｍ以下）である。
【００４９】
本発明者らが見出したところでは、上述の吸収ピークの原因は、固結化の間に、プリフォーム１２を一般式C_nF_{2n+2}（ここでｎは正の整数）を有するフッ素化合物でドープしたことにある。上述の吸収ピークがスペクトル分析に現れるのは、光ファイバ中に以下の化合物、すなわち、ＣＯ、CO_2、COF_2、ＣＯＣｌＦ、C_nF_{2n+2}およびそれらの混合物、の少なくとも１種が存在するためであることが判った。上記の化合物類がどのようにして形成されるかを、CF_4の場合について一般式の例で挙げると次のようになる（この式では、化学量論的関係は無視されている）。
【化２】

$$CF_4 + SiO_2 \rightleftarrows CO + CO_2 + COF_2 + SiF_x$$

$$CF_4 + SiO_2 + Cl_2 \rightleftarrows CO + CO_2 + COF_2 + SiF_x + COClF$$

【００５０】
添字「ｘ」は、約１～約４、好ましくは約１～約３の数である。
【００５１】
この吸収ピークの大きさが、デルタ％（Δ％）が約－０．３５％以下、好ましくは－０．３８％以下の光ファイバの場合に大きくなることもさらに判明した。デルタ％は相対屈折率パーセントであって、$\Delta\% = 100 \times (n_i^2 - n_c^2) / 2n_i^2$の関係で、ここで、$n_i$は、特に断らない限り、領域ｉにおける最大屈折率であり、n_cは、特に断らない限り、クラッド領域の平均屈折率である。上に記したデルタ％の数値は、ファイバの低下した屈折率の領域での最大降下を示している。その例を、全体を１４０として表して、図１４で説明する。図１４は、半径の関数としてデルタ％で表した光ファイバの屈折率プロファイルである。屈折率プロファイル１４０では、最大のデルタ％が１４２で示した約－０．４未満のところにある。上述の吸収ピークを消失させるための方法の１つの態様は、光ファイバプリフォームを作製する方法である。この方法には、一酸化炭素および少な

くとも１種の一般式C_nF_{2n+2}（ここで「ｎ」は正の整数）を有するフッ素含有化合物を含んだ雰囲気中で、スート本体をドープする工程を含む。ドーピング雰囲気にはフッ素含有化合物を、好ましくは少なくとも約５容積％、より好ましくは少なくとも約１０容積％、さらにより好ましくは少なくとも約１５容積％、最も好ましくは少なくとも約２０容積％含む。また、その雰囲気中にフッ素含有化合物が約５０容積％以下であるのも好ましい。このスート本体は、図１に示したスート本体１２の上述の実施の形態のどれであっても構わない。本発明のこの方法の実施の形態を図１２に示す。図１２が図１と異なっている点は、一酸化炭素およびフッ素含有化合物を含むガス３２を、矢印３２の方向に流すが、プリフォーム１２の外側に沿ってだけ流し、プリフォーム１２の中心部を通しては流さないところにある。しかしながら、本発明は図１２に示した実施の形態に限定されるものではない。全てを挙げる訳にはいかないが、好適なフッ素含有化合物には、CF_4、C_2F_6またはC_3F_8などがあり、より好ましい化合物はCF_4である。

【００５２】

好ましくは上記の方法にさらに追加の工程を加えて、スート本体を、一酸化炭素を含有し実質的にハロゲン化物を含まない雰囲気に暴露する。この暴露工程はドーピング工程より前に実施するのが好ましい。任意にこの暴露工程を、任意の塩素処理工程の後に実施してもよい。塩素処理工程とこの任意の暴露工程との間で、炉をパージするのが好ましい。さらに、最終の塩素処理温度からフッ素ドーピング温度まで、スート・プリフォームを昇温させる工程の間に、この暴露工程を実施しても差支えない。塩素工程およびドーピング工程の温度と時間は、本明細書に先に記したのと同様である。本発明のこの方法の一つの実施の形態においては、暴露工程の間の雰囲気は、実質的に塩素を含まない雰囲気とする。暴露工程の間のプリフォームの温度は、好ましくは少なくとも約１０００℃、より好ましくは少なくとも約１１００℃、最も好ましくは少なくとも約１２００℃とする。

【００５３】

暴露工程で昇温させていく場合には、炉の中の温度を好ましくは、約１０００℃より上から約１２００℃より上まで、より好ましくは少なくとも約１０００℃から少なくとも約１２００℃まで、最も好ましくは少なくとも約１０００℃から少なくとも約１３００℃まで昇温させる。

【００５４】

この暴露工程にかける時間は、約１５分から約６０分までの間であればよいが、暴露工程のために好適な時間は、約３０分、約４５分、約６０分である。炉の温度は、毎分約２℃～約１０℃の速度で昇温させる。暴露工程の間の昇温速度は変化させることもできる。また、暴露工程加熱の間の温度は、暴露工程の全部の時間にわたって連続的に昇温させねばならないということではない。しかしながら本発明は、暴露工程の間に炉の温度を上昇させることに限定される訳ではない。暴露工程を等温条件下で実施してもよいし、あるいは、暴露工程の一部で等温条件としてもよい。

【００５５】

暴露工程の間の炉の雰囲気には不活性物質および一酸化炭素を含み、一酸化炭素の不活性物質に対する比が少なくとも約０．００１２であるのが好ましい。その比が約０．４８以下であればさらに好ましい。不活性物質はどのような不活性ガスでもよく、たとえば、アルゴン、窒素、ヘリウム、およびそれらの混合物などであるが、これらに限定される訳ではない。さらに、暴露工程のどの過程においても炉の中での一酸化炭素の濃度は、好ましくは少なくとも約３００ｐｐｍ、より好ましくは少なくとも約６００ｐｐｍ、最も好ましくは少なくとも約１２００ｐｐｍである。さらに、その濃度は、好ましくは約４８００ｐｐｍまで、より好ましくは約４０００ｐｐｍまで、最も好ましくは約３０００ｐｐｍまでである。

【００５６】

ドーピング工程の間の炉の一酸化炭素の濃度は、暴露工程に関する上述の濃度いずれかと同様でよい。ドーピング工程の間の炉の一酸化炭素の濃度は、暴露工程の間の炉の一酸化炭素の濃度と同じである必要はない。暴露工程に関する上述の一酸化炭素の不活性物質

に対する比は、ドーピング工程で実施する比で実施してもよいが、その比は、ドーピング工程と同一にしなければならないという訳ではない。

【００５７】

この方法では、先にも述べたように、プリフォームを焼結する工程をさらに含めてもよい。別な方法として本発明には、一酸化炭素を含む雰囲気中でプリフォームを焼結する工程が含まれていてもよい。焼結雰囲気に一酸化炭素を添加すること以外は、プリフォームは先に開示したのと同じ方法で焼結する。その一酸化炭素の濃度は暴露工程に関して先に記載したのと同じでよいが、焼結雰囲気中での一酸化炭素の濃度は、他の工程での炉中の一酸化炭素の濃度と同じである必要はない。

【００５８】

さらに本発明には、プリフォームを線引きして光ファイバにする工程も含む。炉からファイバを線引きする際には、好ましくは、ファイバが炉を出してから、熱伝導率がヘリウムより低いガスで充満させたチャンバを通過させる。そのガスの温度は、線引きされたファイバの温度よりは低くしておくのが好ましい。ガスの温度がほぼ室温またはそれ以下であれば、より好ましい。熱伝導率が低いガスの例を挙げれば、窒素、アルゴン、空気、およびそれらの混合物がある。そのチャンバの位置は、線引き炉からのファイバ出口の直ぐそばでもよいし、線引き炉からのファイバ出口からかなり下流であってもよい。このチャンバは、処理炉とか、低温拡張マッフル炉（ｌｏｗｅｒ　ｅｘｔｅｎｄｅｄ　ｍｕｆｆｌｅ、ＬＥＭ）とも呼ばれている。ＬＥＭに関するさらなる詳細は、２００１年５月３０日頃に出願された、「光ファイバを形成するための方法と装置（Ｍｅｔｈｏｄｓ　ａｎｄ　Ａｐｐａｒａｔｕｓ　ｆｏｒ　Ｆｏｒｍｉｎｇ　Ｏｐｔｉｃａｌ　Ｆｉｂｅｒ）」と題する米国特許出願に記載があるが、この特許出願はここに引用することにより、本明細書に取り入れたものとする。

【００５９】

本発明の１つの具体的な実施の形態においては、既に炉の中にあるプリフォーム１２と共に、炉を約１０分、好ましくは約５分、より好ましくは約３分間ウォームアップする。炉には２つのゾーン、すなわちゾーン１（別称、固結化ゾーン）とゾーン２（別称、焼結ゾーン）があって、それぞれのゾーンが独立して温度調節できるようにしてあるのが好ましい。炉のゾーン１は、温度を約１２００℃以上、好ましくは約１２２５℃以上に加熱する。炉のゾーン２は、約１３００℃以上、好ましくは約１３２５℃以上、より好ましくは１３５０℃以上、最も好ましくは約１３８０℃以上に加熱する。ウォームアップの間、炉には不活性ガスを約１０ｓｌｐｍ（ｓｔａｎｄａｒｄ　ｌｉｔｅｒｓ　ｐｅｒ　ｍｉｎｕｔｅ＝１分あたり標準リットル）、好ましくは約１５ｓｌｐｍ、より好ましくは約２０ｓｌｐｍ流す。

【００６０】

プリフォームを、炉のゾーン１において約２．２％の塩素雰囲気下で、少なくとも約３０分間、より好ましくは約４５分間、最も好ましくは少なくとも約６０分間処理するのが好ましい。炉の温度は、ウォームアップ工程の間は同じにしておくのが好ましい。塩素化工程の間、炉の中には約２０ｓｌｐｍのヘリウムと約０．４５ｓｌｐｍの塩素を流す。塩素化工程が終了したら、炉の中の雰囲気を炉から排出するのが好ましかった。

【００６１】

次いで、プリフォーム１２を上記の温度で、ヘリウムおよび一酸化炭素の雰囲気に暴露する。この暴露は、約１５分から約４５分までの間続ければよい。この暴露雰囲気にはヘリウムと一酸化炭素とを含み、約１９．００ｓｌｐｍのヘリウム、好ましくは約１９．２４ｓｌｐｍ（より好ましくは約１９．４８ｓｌｐｍ、最も好ましくは少なくとも約１９．７６）と、約１．００ｓｌｐｍの一酸化炭素（より好ましくは約０．７６ｓｌｐｍ、最も好ましくは少なくとも約０．５２ｓｌｐｍ、最も好ましくは約０．４５ｓｌｐｍ以下）を炉に導入する。一酸化炭素とヘリウムの１０％混合物であるのが好ましい。

【００６２】

この実施の形態にはさらに、ヘリウム、一酸化炭素およびCF_4を含む雰囲気でのプリ

フォーム１２のドーピングを含む。炉へのヘリウムの流量は、約１４．００ｓｌｐｍ、好ましくは約１４．５ｓｌｐｍ、より好ましくは約１５．０ｓｌｐｍ、最も好ましくは約１５．７６ｓｌｐｍである。炉へのCF_4の流量は、少なくとも約２ｓｌｐｍ、好ましくは少なくとも約３ｓｌｐｍ、最も好ましくは少なくとも約４ｓｌｐｍである。炉への一酸化炭素の流量は、少なくとも約０．０２０ｓｌｐｍ、好ましくは少なくとも約０．０２４ｓｌｐｍである。ドーピング工程にかける時間は、少なくとも約３０分、好ましくは少なくとも約４５分、より好ましくは少なくとも約６０分、最も好ましくは少なくとも約９０分である。

【００６３】

この実施の形態にはさらに、炉からドーピング雰囲気を脱気することを含む。脱気工程の間、炉のゾーン２における温度を、少なくとも約１４００℃、好ましくは少なくとも約１４２０℃、より好ましくは少なくとも約１４４０℃に上げる。脱気工程の間の炉の雰囲気には、ヘリウムおよび一酸化炭素を含んでいる。好ましくは少なくとも約１９．０ｓｌｐｍ、より好ましくは少なくとも約１９．５ｓｌｐｍ、最も好ましくは少なくとも１９．７６ｓｌｐｍのヘリウムを炉に注入する。炉への一酸化炭素の流量は、好ましくは少なくとも約０．０２０ｓｌｐｍ、より好ましくは少なくとも約０．０２４ｓｌｐｍである。ドーピング雰囲気の脱気にかける時間は、好ましくは少なくとも約１０分、より好ましくは少なくとも約２０分、最も好ましくは少なくとも約３０分である。

【００６４】

次にプリフォームを焼結するが、プリフォームを炉のゾーン２の中に少なくとも約４ｍｍ／分の速度で移動させる。この速度は約１２ｍｍ／分まで上げてもよいが、好ましくは約８ｍｍ／分とするのがよい。炉のゾーン２における温度を、少なくとも約１４００℃、好ましくは少なくとも約１４２０℃、より好ましくは少なくとも約１４４０℃に保持する。プリフォームを焼結するための時間は、少なくとも約１２０分、好ましくは少なくとも約１５０分、より好ましくは少なくとも約１７０分である。焼結工程の間は、一酸化炭素およびヘリウムの雰囲気を炉の中に供給する。好ましくは少なくとも約１９．０ｓｌｐｍ、より好ましくは少なくとも約１９．５ｓｌｐｍ、最も好ましくは少なくとも１９．７６ｓｌｐｍのヘリウムを炉に注入する。炉への一酸化炭素の流量は、好ましくは少なくとも約０．０２０ｓｌｐｍ、より好ましくは少なくとも約０．０２４ｓｌｐｍである。

【００６５】

プリフォームを完全に炉のゾーン２の中に移動させたら、焼結工程は完了で、プリフォームを炉のゾーン２に保持し、その時間はヘリウム雰囲気中で、約５分未満、好ましくは約３分未満、より好ましくは約２分未満、最も好ましくは約１分未満とする。この工程の間、炉へ供給するヘリウムは２０ｓｌｐｍであれば好ましい。

【００６６】

本発明のこの具体的な実施の形態の最後は、仕上げ工程である。仕上げ工程の間、炉のゾーン２の温度を下げて、約１４００℃未満、好ましくは約１３９０℃未満、最も好ましくは約１３８０℃とする。仕上げ工程の間の炉の中の雰囲気にはアルゴンを含んでいるのが好ましい。炉中に供給するアルゴンは好ましくは約１０ｓｌｐｍ、より好ましくは約１５ｓｌｐｍより多くする。最も好ましくは少なくとも約２０ｓｌｐｍとする。得られるファイバの減衰スペクトルで、約１５６５ｎｍ～約１５９５ｎｍの波長範囲で示される減衰の偏差が約０．０１２ｄＢ／ｋｍ以下であるのが好ましい。より好ましくは、この偏差が約０．００６ｄＢ／ｋｍ以下、より好ましくは約０．００３ｄＢ／ｋｍ以下、最も好ましくは偏差がゼロの場合である。この波長の範囲は、好ましくは約１５７０ｎｍ～約１５９０ｎｍ、最も好ましくは約１５７５ｎｍ～約１５８５ｎｍの範囲である。

【００６７】

得られるファイバの減衰スペクトルで、約１４００ｎｍ～約１４７０ｎｍの波長範囲で示される減衰の偏差が約０．０１２ｄＢ／ｋｍ以下であるのが好ましい。より好ましくは、この偏差が約０．００６ｄＢ／ｋｍ以下、より好ましくは約０．００３ｄＢ／ｋｍ以下、最も好ましくは偏差がゼロの場合である。この波長の範囲は、好ましくは約１４１０ｎ

ｍ～約１４６０ｎｍ、最も好ましくは約１４２０ｎｍ～約１４５０ｎｍの範囲である。

【００６８】

得られるファイバの減衰スペクトルで、約１５２０ｎｍ～約１５６０ｎｍの波長範囲で示される減衰の偏差が約０．０１０ｄＢ／ｋｍ以下であるのが好ましい。より好ましくは、この偏差が約０．００６ｄＢ／ｋｍ以下、より好ましくは約０．００３ｄＢ／ｋｍ以下、最も好ましくは偏差がゼロの場合である。この波長の範囲は、好ましくは約１５３０ｎｍ～約１５５５ｎｍ、最も好ましくは約１５４０ｎｍ～約１５５０ｎｍの範囲である。

【００６９】

得られるファイバの減衰スペクトルで、約１５９５ｎｍ～約１６２５ｎｍの波長範囲で示される減衰の偏差が約０．０１２ｄＢ／ｋｍ以下であるのが好ましい。より好ましくは、この偏差が約０．００６ｄＢ／ｋｍ以下、より好ましくは約０．００３ｄＢ／ｋｍ以下、最も好ましくは偏差がゼロの場合である。この波長の範囲は、好ましくは約１６６０ｎｍ～約１６２０ｎｍ、最も好ましくは約１６０５ｎｍ～約１６１５ｎｍの範囲である。

【００７０】

線引きされたファイバのスペクトルが、上述の吸収ピーク類（公称約１４４０ｎｍ、約１５４３ｎｍ、約１５８３ｎｍおよび約１６１０ｎｍ）の少なくとも１つを示さないのが好ましい。スペクトルが上述の吸収ピークの少なくとも２つを示さなければより好ましく、スペクトルが上述の吸収ピークの全部を示さなければ最も好ましい。

【００７１】

最大偏差はさらに、平方２乗平均（以後ＲＭＳと表す）の形で測定することができる。ＲＭＳを計算するための方法は、以下の式にしたがう。

【数２】

$$RMS = ((1/n) \sum_{\lambda 1}^{\lambda n} (attn_i)^2)^{1/2}$$

【００７２】

ここで「ｎ」は、与えられた波長範囲内の区間の数であり、「λｎ」は波長の上限、「λ１」は波長の下限であり、「ａｔｔｎ$_{i}$」はｎと１との間の任意の波長「ｉ」でファイバによって示される減衰である。たとえば、１５８３吸収ピークの場合、その波長範囲には、約１５６５ｎｍ～約１５９５ｎｍが含まれる。好ましくはＲＭＳが約０．００９０以下、より好ましくは約０．００８８以下、最も好ましくは約０．００８６以下である。

【００７３】

上述の方法は、光ファイバを製造するためのプロセスにも取り込むことができる。たとえば、上述の方法は、大有効面積光ファイバまたは分散制御光ファイバを製造するためのプロセスに取り入れることができる。この分散制御ファイバは、屈折率低下ドーパントを含む少なくとも１つの領域を有しているのが好ましく、その領域の最大Δ％は、好ましくは約－０．３５％以下、より好ましくは約－０．３８％以下、さらにより好ましくは約－０．４０％以下、最も好ましくは約－０．４２％以下である。分散制御光ファイバのさらなる詳細については以下の、特許文献２（２０００年５月３１日に出願）、特許文献３（２０００年５月３１日に出願）および特許文献４（２０００年３月３０日に出願）に記載があり、これらはここに引用することにより、本明細書に取り入れたものとする。

【００７４】

約１０００℃以下の温度での処理

この方法では、炉３０に懸架させたプリフォーム１２を、約１０００℃未満の温度に加熱する。スート・プリフォーム１２の加熱温度は、好ましくは約８００℃未満、より好ましくは約２５℃～約６００℃、最も好ましくは約４００℃以下である。

【００７５】

図１に示すように、炉３０には還元剤を供給する。この還元剤は矢印３２の方向に流れ、プリフォーム１２と接触する。この還元剤は、式Ｍ$_{x}$Ｏ$_{y}$の形の酸化物と反応する化合

物であるのが好ましいが、ここで「M」は、周期律表で原子番号が２１～３０、３９～４７、５７～７９、８９～１０７の少なくとも１種の元素およびそれらの混合物であり、「O」は酸素、「x」と「y」は１以上の整数である。より好ましくは「M」は、Ｚｒ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｚｎおよびそれらの混合物からなる元素の群より選択される少なくとも１つの元素である。

【００７６】

好適な還元剤は一酸化炭素である。この還元剤がM_xO_y化合物と反応して、少なくとも１種のカルボニル錯体（－ＣＯ）を含む反応生成物が得られれば、より好ましい。たとえば、プリフォーム１２に酸化ニッケルが含まれている場合には、酸化ニッケルが一酸化炭素還元剤と反応して、$Ni(CO)_4$が生成する。カルボニル錯体反応生成物が大気圧条件下で約２００℃未満の温度で揮発するようならば、最も好ましい。代わりに使用できる還元剤にはSO_2がある。還元剤に加えて、不活性ガス、たとえばヘリウム、窒素、アルゴンまたはそれらの混合物を還元剤と同時に炉３０の中に供給するのが好ましい。本発明は、ここに記載した不活性ガスだけに限定されない。プリフォーム１２を還元剤に、約１～約４時間暴露するのが好ましい。

【００７７】

スート・プリフォーム１２は、アルカリ金属酸化物類、アルカリ土類酸化物類、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、およびそれらの混合物からなる群より選択される少なくとも１種の成分を含む、ケイ酸塩体であるのが好ましい。プリフォーム１２には、Ｓｂ、Ａｌ、Ｂ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｔｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｐ、Ａｓ、Ｂｉ、Ｔｅ、Ｓｅおよびそれらの混合物からなる元素の群からの少なくとも１種の元素を含む酸化物が含まれているのがより好ましい。プリフォーム１２は任意に、ガラス溶融のための粉体バッチ材料から製造してもよい。好適な粉体バッチ材料の例には、シリカ、アルミナ、アルカリ酸化物類、および少なくとも上記のその他の酸化物が含まれる。

【００７８】

プリフォーム１２を還元剤に暴露させたあとで任意に、プリフォーム１２をフッ素でドープする。フッ素ドーピングは、プリフォーム１２を約１０００℃～約１６００℃のドーピング温度に加熱して実施する。プリフォーム１２が加熱されて適切なドーピング温度になったら、プリフォーム１２をドーピングガスに暴露する。そのドーピングガスには以下の、CF_4、SiF_4、C_2F_6、SF_6、F_2、C_3F_8、NF_3、ClF_3、クロロフルオロカーボン、およびそれらの混合物から選択されたフッ素含有ガスの内の少なくとも１種を含んでいるのが好ましい。プリフォーム１２をそのドーピングガスに約１～約６時間暴露する。

【００７９】

プリフォーム１２を焼結温度の約１２００℃～約１６００℃に加熱して、スート・プリフォーム１２を焼結してガラスにする。フッ素でドープしたプリフォームの場合には、プリフォームをフッ素ドーピングの間または後に焼結することができる。プリフォーム１２はその焼結温度に、約１～約６時間、好ましくは約４～約６時間維持する。焼結の間は、そのプリフォームは不活性雰囲気に暴露するのがよい。好適な不活性雰囲気とは、Ｈｅ、Ａｒ、N_2またはそれらの混合物からなるものである。図４および５の管状のプリフォームを形成させるためには、先にも述べたように穴１８は閉じなかった。

【００８０】

図４および図５に示すように、焼結したプリフォーム１２は縦方向の長さがＬで、切れ目を入れたプリフォーム１２では、この縦方向の長さに沿って切れ目を入れ、縦方向の切れ目２５を形成している。好ましい実施の形態においては、プリフォーム１２には切れ目を１つだけしか入れず、その結果、切れ目２５によって得られるガラスは１つであり、非常に口の狭い「Ｃ」の形に似た横切りしたプリフォームが得られる。切れ目を入れたプリフォーム１２を次に平らにする。

【００８１】

別の実施の形態においては、プリフォーム１２に少なくとも２つの縦方向の切れ目を入

れて、少なくとも２つの縦方向の断片に切断するが、好ましくはこの切れ目をプリフォーム１２の円周方向で均等な距離を開けて入れる。プリフォーム１２の内周が所望のフォトマスクの幅の２倍、３倍または４倍ある場合には、プリフォーム１２を切断して、１／２、１／３または１／４の大きさの複数の断片にするのが好ましい。プリフォーム１２の内周が所望のフォトマスクブランクの幅よりも実質的に大きい場合には、いくつかの切片に切断するのが好ましい方法である。

【００８２】

図６に示すように、プリフォーム１２のＣ形の断片２３は、平坦化して平面状のフォトマスクブランク部材にすることができるが、それには、張力をかけて伸ばし、さらにサギングさせるが、それは単一の切れ目２５を有するプリフォーム１２を平坦化するのと同様である。別な方法として、半分にしたプリフォームを直接炉の中でサギングさせることもできる。同様にして、プリフォーム１２の１／３の断片やプリフォーム１２の１／４の断片も、炉３１の中で直接サギングすることができる。平坦化させるためには、プリフォームの切片は曲面を上にして置くのが好ましい。

【００８３】

固結化させたガラスプリフォーム１２は、所望の内径と壁厚にしてから、切れ目を入れて平坦化するのが好ましい。そのような内径と壁厚は、たとえばコアドリルなどの機械加工を行って調整するのが好ましい。

【００８４】

固結化させたプリフォーム１２の断片２３を平坦化させるには、断片２３を加熱し、加熱した断片２３に変形のための力を加える。図６に示すように、断片２３を平坦化させる工程としては、加熱したガラス細工炉３１の中に断片２３を吊り下げて、たとえば錘をとりつけて、断片２３に下向きの力を加えるのが好ましい。吊り下げ留め具５１に留めることによって、炉３１の天井近くから断片２３を吊り下げる。吊り下げ留め具５１の白金製の針金を、断片２３の切れ目２５の近傍に取り付けるのが好ましい。この白金製の針金は、断片２３に穴を開け、針金を通すことで取り付けることができる。吊り具５１と白金製の針金は直接炉３１の天井に取り付けてもよいし、間接的に炉３１に付けてもよい。

【００８５】

同様にして、平坦化のための下向きの力は、白金製の針金を同様に断片２３に取り付けて、錘、好ましくはシリカ製の錘をプリフォーム１２の断片２３の反対側の切れ目の端に吊り下げる。力を加えるための部材５３が断片２３に平坦化のための力を与え、加熱した断片２３の曲げを延ばすように働く。炉３１は少なくとも約１４８０℃に加熱するのが好ましく、それによって力を加えるための部材５３が断片２３をほぼ平坦にする。この吊り下げ伸張によって曲げを延ばすための、炉３１の中の断片２３の加熱に適した温度は、約１４８０～約１５８０℃の範囲、好ましくは約１６００℃未満で、たとえば約１５００℃である。

【００８６】

そのような吊り下げ法に加えて、断片２３をさらに平坦化させるのは、断片２３をサギング温度に加熱して、加熱した断片２３に変形力を加える。図７に示すように、図６に示した吊り下げ法によって得られる巻きを戻した切断片２３をさらに、ガラス細工炉３１中でサギングさせてさらに平坦にすることができる。断片２３をサギングさせて平坦な切断片にするこの好適な工程では、炉３１を充分に高い温度に加熱し、それによって、切断片２３の浮き上がっている部分の重量が充分な変形力として働いて、この切開させた管をサギングさせて、平坦な表面を有するガラス部材が得られるようにする。

【００８７】

炉３１を切断片２３をサギングさせるのに充分な程高い軟化温度まで加熱して、流動温度より低い温度に保つのが好ましく、それによって断片２３を平坦化させながら、しかもガラスが流動したり薄くなったりすることを実質的に抑制する。サギング温度は、好ましくは約１７００～約１８００℃の範囲、より好ましくは約１７２０～約１７６０℃、最も好ましくは約１７３０℃である。吊り下げおよび／またはサギングなどの方法で断片２３

に変形力を加えて平坦化させるのに加えて、炉で加熱した断片２３にプレスによって変形力を与えることもできる。

【００８８】

断片自体の重みに加えて、断片２３にプレス力を加える場合には、使用する変形温度を下げることができる。プレス力を加える場合には、管を温度約１５５０～約１６５０℃で処理することができ、プレス力は、平坦な平面状加圧部材を用いて断片２３に加え、分散させることができる。圧力をかける断片２３の表面は、ガラスのプリフォームから単離させるために白金箔で覆う。その代わりに使用できる平坦な平面状部材としては、高純度高密度のグラファイトスラブがある。高純度高密度グラファイトスラブは、本発明の実施においては、有用な配置材（ｓｅｔｔｅｒ）や炉の表面材にも使用することができる。

【００８９】

断片２３を平坦化させることに加えて、断片２３の加熱は水素ゼロの加熱環境で実施するのが好ましく、それによって、ガラスに水素が混入してくるのを防ぎ、ガラス中に捕捉されているH_2分子をすべて逃して脱気し、その結果として検出可能な水素を含まないフォトマスクブランクが得られる。

【００９０】

断片２３の加熱には、断片２３をガラス変形軟化点温度にまで加熱することが含まれ、そこではガラスの粘度が低下して、変形力を加えるとガラスの管が変形する。

【００９１】

固結化させたプリフォームからフォトマスク基材を形成するプロセスに関してのさらに詳しい開示は、以下の米国特許出願にあり、これらの出願の全体をここに引用することにより、本明細書に取り入れたものとする。特許文献５（１９９９年2月１２日に出願）、特許文献６（１９９９年3月１２日に出願）、特許文献７（１９９９年5月２１日に出願）、特許文献８（１９９９年１０月１２日に出願）、特許文献９（１９９９年、９月１６日に出願）、特許文献１０（１９９９年9月１６日に出願）および特許文献１１（１９９９年9月１６日に出願）。

【００９２】

本発明の前記の方法は、塩素を含まないフォトマスクを作製するプロセスにも取り入れることができる。塩素を含まないフォトマスクは、波長約１５７ｎｍの光の少なくとも約９０％を透過、より好ましくは波長約１５７ｎｍの光の約１００％を透過することが可能であるという利点を有している。

【実施例】

【００９３】

本発明について以下の実施例を用いてさらに詳しく説明するが、これらの実施例の目的は本発明を例示することにある。

【００９４】

参考例

石英管および石英ボートからなるプリフォームアセンブリーで、管の中には、平均粒子径が１０ミクロン未満のシリカサンドのイオター６（Ｉｏｔａ－６、ユニミン社（ＵＮＩＭＩＮ、コネチカット州、ニューケーナン）より入手可能）および$\gamma-Al_2O_3$粉体（アルファ・アエザル社（Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ、マサチューセッツ州、ワードヒル）より入手可能）が充填されているものを、水平管状炉中で約２００℃で約４時間加熱した。この加熱の間、プリフォームはＣＯ還元剤に暴露させた。ＣＯガスを約１リットル／分の流量で連続的にボートの一端から供給した。このＣＯガスは純度約９９．７％で、ＢＯＣガス（ＢＯＣ　ｇａｓ、ニュージャージー州、マレーヒル）から入手したものである。

【００９５】

$\gamma-Al_2O_3$の遷移金属含量を、ＣＯ処理の前および後に測定した。この遷移金属含量は、シバ・テクノロジーズ社（Ｓｈｉｖａ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ、ニューヨーク州、シラキュース）で製作された誘導結合プラズマ質量分析（ＩＣＰ－ＭＳ）により測定

した。測定結果を以下の表１－１に示す。
【表２】

表１－１

元素	ＣＯ処理前濃度（ｐｐｍ）	ＣＯ処理後濃度（ｐｐｍ）
Ｔｉ	１０．０	１．０
Ｖ	１．４	＜０．０５
Ｃｒ	１．５	＜１．０
Ｍｎ	１．６	＜０．０５
Ｆｅ	６０．０	＜２．０
ＣＯ	０．２	＜０．０５
Ｚｎ	２．０	１．０

【００９６】
ＣＯ処理によって、それぞれの元素の濃度が少なくとも１／３にまで減少した。
【００９７】
実施例１
ファイバを作製するための、プリフォームを還元剤で処理した効果を試験した。サブマリンＬＥＡＦ（Ｓｕｂｍａｒｉｎｅ　ＬＥＡＦ）（登録商標）ファイバ（コーニング社（Ｃｏｒｎｉｎｇ　Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄ、ニューヨーク州、コーニング）から入手可能）を製造するための２つのプリフォームを、塩素含有雰囲気で処理した後に、焼結の間にＣＯで約２時間処理した。還元性雰囲気中のＣＯ濃度を変化させた。１つのプリフォームは、ＣＯを約３００ｐｐｍ含む雰囲気で処理し、もう１つのプリフォームはＣＯを約６００ｐｐｍ含む雰囲気で処理した。これらのプリフォームを線引きして、サブマリンＬＥＡＦ（Ｓｕｂｍａｒｉｎｅ　ＬＥＡＦ、登録商標）ファイバとした。ファイバの試料の線引きは、図８に示したように、２種類の異なった線引き速度で行い、張力も低張力の約９０ｇと高張力の約１５０ｇのいずれかとした。既定の線引き速度で線引きしたそれぞれのファイバにおける減衰を、それぞれの２ｋｍの長さのファイバ試料について、波長約１５５０ｎｍで測定した。この長さ２ｋｍのファイバを加熱して、環境チャンバ内で温度約２００℃で約２０時間保持した。使用した環境チャンバは、ヤマト（Ｙａｍａｔｏ）ＤＫＮ６００型（ＶＷＲ社（ペンシルバニア州、ウェストチェスター）から入手可能）であった。減衰の変化を測定した。対照のファイバも測定した。この対照ファイバが、試験したファイバと違う点は、コントロールファイバを線引きするためのプリフォームをCl_2で処理し、ＣＯでは処理していないところである。それぞれの試料の減衰を、ＰＫ－８スペクトル減衰ベンチ（フォトン・カイネティックス社（Ｐｈｏｔｏｎ　Ｋｉｎｅｔｉｃｓ、オレゴン州、ビーバートン）から入手可能）を用いて測定したが、ＰＫ－８ベンチの操作手順にしたがった。
【００９８】
この試料についての結果を図８に示す。図からわかるように、ファイバを還元剤で処理するプロセスによって、誘導減衰が減少する。このことが最も顕著にあらわれるのが、少なくとも約１０ｍ／秒の速度で、低張力で線引きしたファイバの場合である。本発明にしたがって作製したファイバでは、誘導減衰の顕著な減少が認められた。
【００９９】
実施例２
フッ素でドープしたプリフォームを上述の還元剤で処理した時の効果を試験した。３つのプリフォームを、温度約１０００℃で、塩素含有化合物を用いて処理した。次いで炉の温度を４℃／分で昇温していって、温度約１４５０℃とした。それぞれのプリフォームを

表３－１に示した条件で、約１時間、フッ素含有雰囲気中で処理した。表３－１にも記してあるように、この試験用ファイバのためのフッ素ドーピング雰囲気には、ＣＯも含まれていた。このプリフォームを線引きして、フッ素でドープした円環状領域を有する、セントラルコアステップインデクスのシングルモードファイバとした。ファイバ試料は、同じ速度、同じ張力で線引きした。それぞれのファイバで２ｋｍの長さの試料についての減衰を、ＰＫ－２５００スペクトル減衰ベンチ（フォトン・カイネティックス社（Ｐｈｏｔｏｎ　Ｋｉｎｅｔｉｃｓ、オレゴン州、ビーバートン）から入手可能）を用いて波長約１５５０ｎｍで測定したが、ＰＫ－２５００ベンチの操作手順にしたがった。このファイバ試料を、温度約２００℃で約２０時間保持した。減衰の変化を測定した。対照のファイバも、同じ方法で試験した。対照のファイバが試験のファイバと違う点は、対照のファイバは、上述の本発明の還元剤およびフッ素含有化合物の代わりに、Cl_2で乾燥させてからCF_4を用いて処理しているところにある。

【表３】

表３－１

処理環境	１５５０ｎｍ（ｄＢ／ｋｍ）での誘導減衰
１％CF_4（対照）（前処理：Cl_2乾燥）	１．２２
１％CF_4＋１％ＣＯ（前処理：$GeCl_4$乾燥）	０．００
１％CF_4＋１％ＣＯ（前処理：Cl_2乾燥）	０．０５

【０１００】

本発明で開示された還元剤を用いて作製したファイバでは、減衰の増加は最小限か、全く認められなかった。対称的に、対照のファイバでは減衰の顕著な増加が認められた。

【０１０１】

実施例３

焼結の間プリフォームをＣＯで処理した場合の効果を、水素環境に対する抵抗性の改良の面からさらに調べた。２つのプリフォームを、ヘリウムと約４重量％までのCl_2の雰囲気下で乾燥させた。このプリフォームを温度約１０００℃～約１１５０℃で、約４時間乾燥させた。プリフォームの１つは、ＣＯおよびヘリウムを少なくとも約２００ｐｐｍ含む雰囲気下で、約１１００℃以上約１６００℃までの温度で、焼結した。もう１つのプリフォームは不活性雰囲気下で焼結した。これらのプリフォームを線引きして、コーニング社からのＳＭＦ－２８（商標）光ファイバとした。

【０１０２】

それぞれのファイバの２ｋｍの試料を、水素を１％含む雰囲気に、室温常圧で、約１４４時間暴露した。ファイバの減衰を、水素暴露前と、１４４時間の暴露で認められる最大の減衰について測定した。減衰は、フォトン・カイネティックス社（Ｐｈｏｔｏｎ　Ｋｉｎｅｔｉｃｓ）ＰＫ－６減衰ベンチを用い、非特許文献６にしたがって測定した。

【０１０３】

ハロゲン化物による乾燥工程の後でＣＯで処理したプリフォームから線引きしたファイバは、図９にみられるように対照のファイバに比較すると、水素誘導減衰を受けにくく、どのファイバ線引き張力の場合でも減衰の変化が少なかった。

【０１０４】

実施例４

フッ素でドープしたプリフォームを還元剤で処理した時の効果をこの実施例で試験した。それぞれのプリフォームには、ゲルマニウムでドープした中央コア領域、ゲルマニウム中央コアに隣接したフッ素でドープした領域、および少なくともフッ素でドープした領域で中央コアから隔てられたゲルマニウム環状領域を存在させた。フッ素でドープした領域による周縁凹地（ｍｏａｔ　ｄｅｐｒｅｓｓｉｏｎ）があるので、このプリフォームを線引きすれば、デルタ％が約－０．５％以下のフッ素でドープした領域を有するシングルモ

ードのファイバが得られる。

【０１０５】

第１のプリフォームは固結化の前に、一酸化炭素を用いて温度約１０００℃で処理した。第２のプリフォームは、ＣＯおよびＣｌ$_2$の雰囲気で温度約１１２５℃で処理し、第３のプリフォームはＣｌ$_2$の雰囲気で処理した。それぞれのプリフォームを、少なくとも約１０ｍ／秒の線引き速度で線引きしてシングルモードファイバを作製した。

【０１０６】

所定の線引き速度で線引きしたそれぞれのファイバにおける減衰を、それぞれ２ｋｍの長さのファイバ試料について、波長約１５５０ｎｍで測定した。この長さ２ｋｍのファイバを加熱して、環境チャンバ内で温度約２００℃で約２０時間保持した。使用した環境チャンバは、ヤマト（Ｙａｍａｔｏ）ＤＫＮ６００型（ＶＷＲ社（ペンシルバニア州、ウェストチェスター）から入手可能）であった。減衰の変化を測定した。対照のファイバも測定した。この対照ファイバが、試験したファイバと違う点は、対照のファイバを線引きするためのプリフォームをＣｌ$_2$で処理し、ＣＯでは処理していないところにある。それぞれの試料の減衰を、ＰＫ－８スペクトル減衰ベンチ（フォトン・カイネティックス社（Ｐｈｏｔｏｎ　Ｋｉｎｅｔｉｃｓ、オレゴン州、ビーバートン）から入手可能）を用いて測定したが、ＰＫ－８ベンチの操作手順にしたがった。

【０１０７】

試料についての結果を図１０に示す。図からわかるように、ファイバを還元剤で処理するプロセスによって、誘導減衰が顕著に減少する。塩素のみまたは、還元剤と同時に使用して処理したファイバは、誘導減衰が高めとなった。塩素処理したプリフォームから線引きしたファイバで誘導減衰が増加するこの現象は、ファイバの線引き速度が大きくなると一層顕著になった。本発明にしたがって作製したファイバでは、誘導減衰の顕著な減少が認められた。

【０１０８】

実施例５

バスキュール（Ｖａｓｃｕｌｅ（商標））ファイバ（コーニング社、ニューヨーク州、コーニングから入手可能）のような分散制御光ファイバを形成させるために使用することを目的として、上述の吸収ピークを除去するためにプリフォームを一酸化炭素で処理した場合の効果を試験した。４つのプリフォームについて試験した。それぞれのプリフォームを形成するプロセス工程は、以下に特に記す点以外は、すべて同じであった。対照のプリフォームは、すべてのプロセス工程において、一酸化炭素での処理は行わなかった。対照のプリフォームを作製するためのプロセス条件は以下のとおりである。

【０１０９】

１．対照のプリフォームは、塩素およびヘリウムの雰囲気下で約９０分間、温度約１１５０℃で処理したが、炉への塩素の流量は約０．８２５ｓｌｐｍ、炉へのヘリウムの流量は約２０ｓｌｐｍであった；

２．対照のプリフォームをヘリウムの不活性雰囲気に暴露したが、その間に炉の温度を約１１５０℃から約１２２５℃に昇温し、その昇温時間は約３０分であった；

３．この対照のプリフォームを１５％ＣＦ$_4$およびヘリウムを含む雰囲気下で温度約１２２５℃で約１２０分間ドープしたが、炉へのＣＦ$_4$およびヘリウムの流量はそれぞれ、３ｓｌｐｍ（ＣＦ$_4$）および１７ｓｌｐｍ（ヘリウム）であった；

４．対照のプリフォームを約１４９０℃で焼結した。追加のスートをこの焼結したプリフォームの上に堆積させた。こうしてスートをコーティングさせたプリフォームを焼結してから、線引きしてファイバにした。このファイバを張力約２００ｇ、線引き速度約９ｍ／秒で線引きした。

【０１１０】

この対照のプリフォームに加えて、３つの試験プリフォームを作製した。この試験プリフォームが異なっているのは、プリフォームを形成させるプロセスの間に、プロセス工程に一酸化炭素を使用した点にある。一酸化炭素を使用するプロセス工程ではいずれも、一

酸化炭素の濃度は１２００ｐｐｍ一定に保った。一酸化炭素の使用で変化させたのは、第１のプリフォームでは、昇温工程およびドーピング工程の間、炉中に一酸化炭素を存在させて作製した。第２のプリフォームでは、昇温工程、ドーピング工程および焼結の間、炉中に一酸化炭素を存在させた。最後の試験プリフォームでは、昇温工程、ドーピング工程、およびドーピング後の脱気工程の間、一酸化炭素を存在させた。乾燥、昇温およびドーピング工程は、試験プリフォームのそれぞれで条件は一定で、次の通りであった。

【０１１１】

１．試験プリフォームは、塩素およびヘリウムの雰囲気下で約９０分間、温度約１１５０℃で処理したが、炉への塩素の流量は約１ｓｌｐｍ、炉へのヘリウムの流量は約４０ｓｌｐｍであった；

２．試験プリフォームをヘリウムおよび二酸化炭素の不活性雰囲気に暴露したが、その間に炉の温度を約１１５０℃から約１２２５℃に昇温し、その昇温時間は約３０分であった；

３．この試験プリフォームを１５％CF_4およびヘリウムを含む雰囲気下で温度約１２２５℃で約９０分間ドープしたが、炉へのCF_4およびヘリウムの流量はそれぞれ、３ｓｌｐｍ（CF_4）および１７ｓｌｐｍ（ヘリウム）であった；

４．試験プリフォームを約１４９０℃で焼結した。追加のスートをそれぞれの焼結したプリフォームの上に堆積させた。こうしてスートをコーティングさせたプリフォームを焼結してから、線引きしてファイバにした。このファイバを張力約２００ｇ、線引き速度約９ｍ／秒で線引きした。

【０１１２】

４つのプリフォームのそれぞれを線引きして、光ファイバにした。約１４２０ｎｍ～約１６２０ｎｍの波長範囲におけるそれぞれのファイバの減衰スペクトルを測定したが、それらを図１３に示し、全体を１３０として表した。このファイバをフォトン・カイネティックス（Ｐｈｏｔｏｎ　Ｋｉｎｅｔｉｃｓ、以後「ＰＫ」と略す）ベンチ減衰測定装置で試験した。好適な装置は２５００型の光ファイバ分析システムで、ＧＮ　ネッテスト社（ＧＮ　Ｎｅｔｔｅｓｔ、マサチューセッツ州、ホプキントン）から入手可能である。その型の使用者マニュアルは、ここに引用することにより、本明細書に取り入れたものとする。２５００型を使用して、減衰測定する方法はそのマニュアル中に説明されている。この実施例では１ｎｍのステップサイズを使用した。試験に用いたファイバ試料それぞれの長さは約２ｋｍで、それぞれの試料はルーズコイルの形で用いた。

【０１１３】

図１３に示したように、この対照のファイバでは、先に述べた約１４４０ｎｍ、約１５４３ｎｍ、約１５８０ｎｍおよび約１６１０ｎｍの上述のピークが認められた（線１３２参照）。対照のファイバに認められるそれぞれの吸収ピークは、０．０１２ｄＢ／ｋｍよりも大きかった。試験プリフォームのそれぞれでは、上述の吸収ピークはいずれも測定可能な大きさでは認められなかった（線１３４、１３６および１３８参照）。

【０１１４】

本発明の精神と範囲から逸脱することなく、本発明に各種の修正や変法を実施することが可能であることは当業者には明らかであろう。したがって、付属の特許請求の範囲およびそれと等価物の範囲内にあるかぎり、本発明の修正および変法は本発明に含まれるものとする。

【図面の簡単な説明】

【０１１５】

【図１】本発明により炉中に置いたプリフォームを示す断面概略図である。

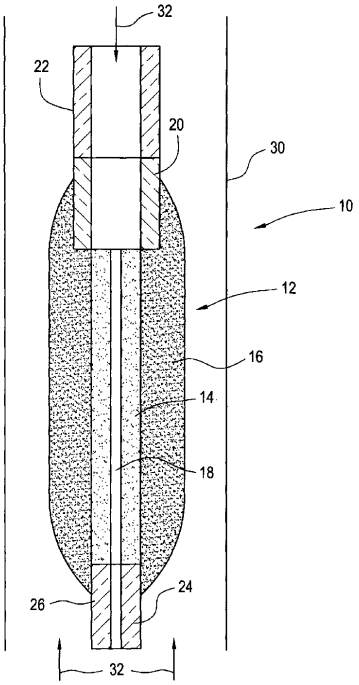
【図２】固結化させたプリフォームを線引きして光ファイバとしているところを示す、部分断面概略図である。

【図３】本発明により炉中においた、スートで覆ったコア・ケーンの部分断面概略図である。

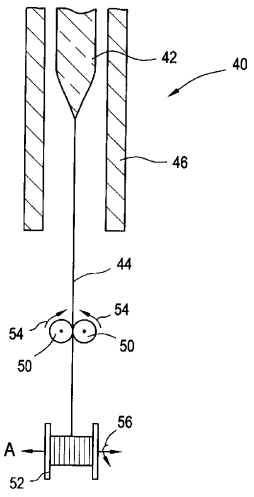
【図４】本発明により作製した、管状の固結化させたプリフォームの斜視図である。

【図５】本発明により作製した管状の固結化させたプリフォームで、長手方向に切れ目を入れたものの斜視図である。
【図６】管状の固結化させたプリフォームの断片を拡張している斜視図である。
【図７】固結化させたプリフォームの断片のサギングを示す側面図である。
【図８】本発明により作製したファイバと対照のファイバとを、２００℃で２０時間暴露させた後の、１５５０ｎｍでの誘導減衰の棒グラフである。
【図９】１５３０ｎｍでの減衰の水素誘導による変化とファイバの線引き張力との関係を表すグラフで、ハロゲン化物処理した後でＣＯ処理したプリフォームから作製したファイバと、ハロゲン化物処理した後でＣＯ処理をしなかったプリフォームから作製した対照としてのファイバとを用いたものである。
【図１０】本発明により作製したファイバと対照のファイバとを、２００℃で２０時間暴露させた後の、１５５０ｎｍでの誘導減衰のグラフである。
【図１１】フッ素でドープした部分を有する光ファイバで見られる、減衰と波長の関係を示すスペクトルである。この光ファイバは従来プロセスにより作製したものである。
【図１２】本発明の１つの方法により炉中においたプリフォームを示す断面概略図である。
【図１３】本発明の少なくとも１種の方法により作製した３つのプリフォームと、対照のプリフォームにおける、減衰と波長の関係を示すスペクトル図である。
【図１４】半径の関数としてのデルタ％を表した光ファイバの屈折率プロファイルで、屈折率が抑制されている領域を示している。

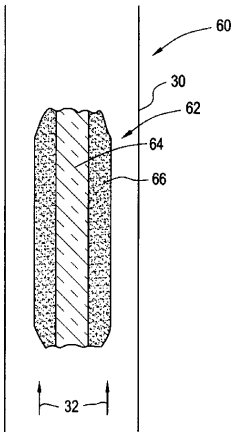
【図１】
FIG. 1



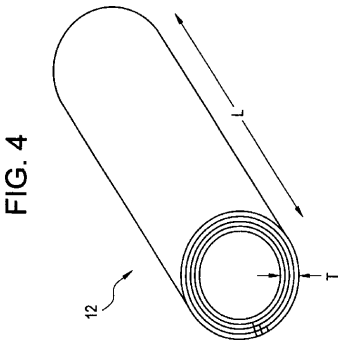
【図２】
FIG. 2



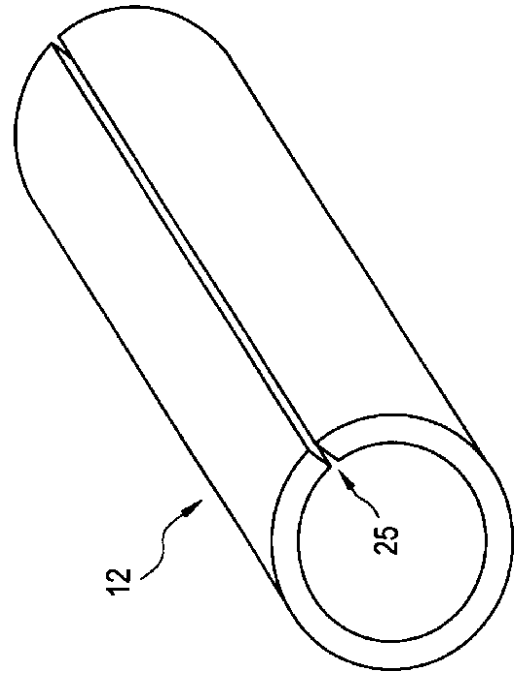
【図３】
FIG. 3



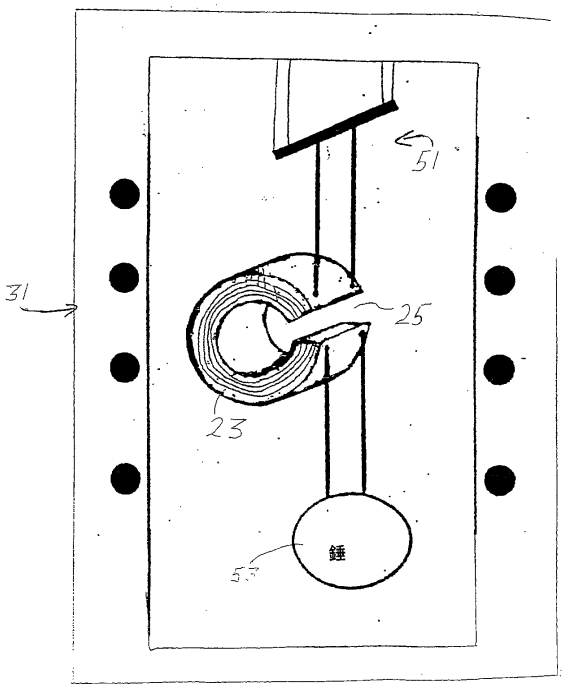
【図４】
FIG. 4



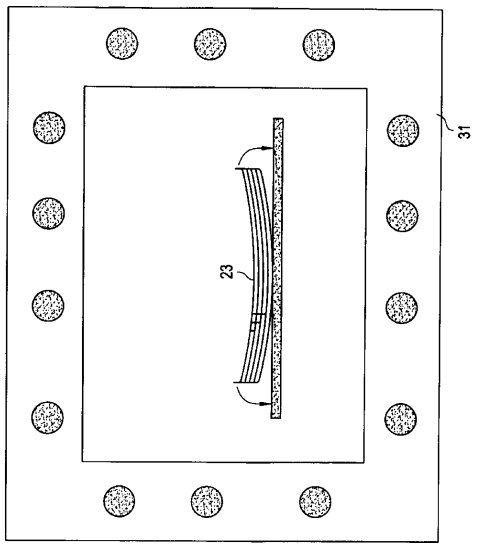
【図５】
FIG. 5



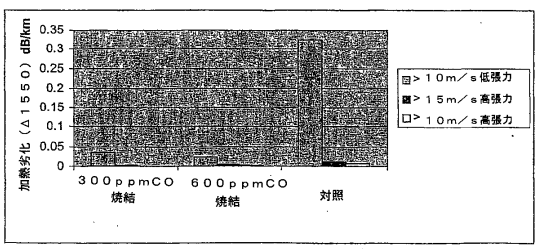
【図６】



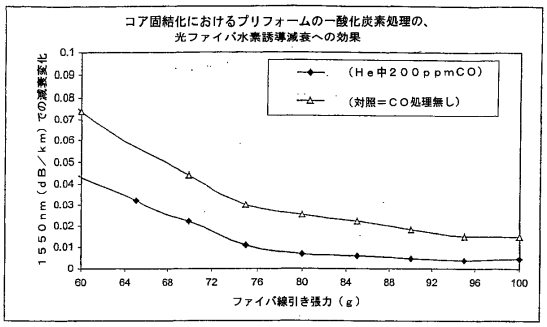
【図７】
FIG. 7



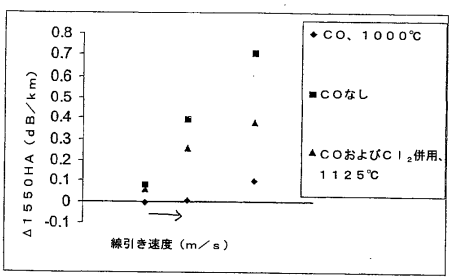
【図８】



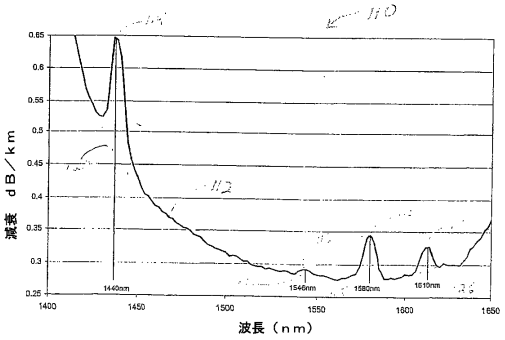
【図９】



【図１０】

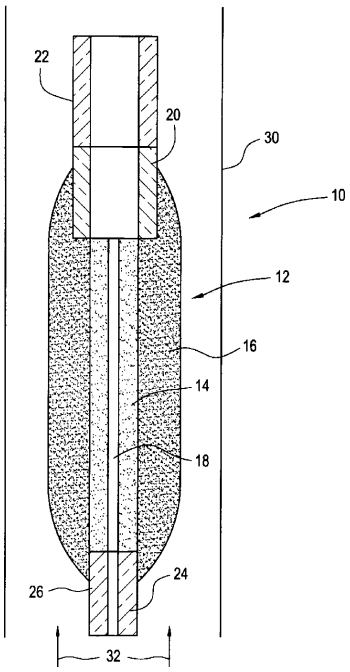


【図１１】

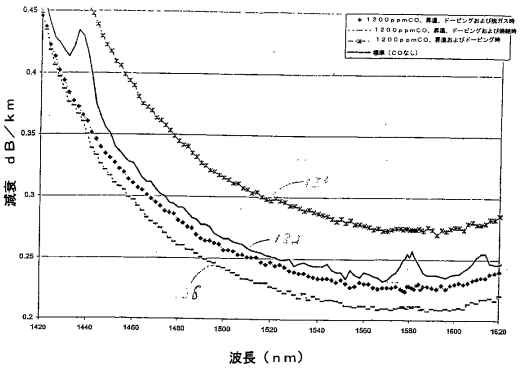


【図１２】

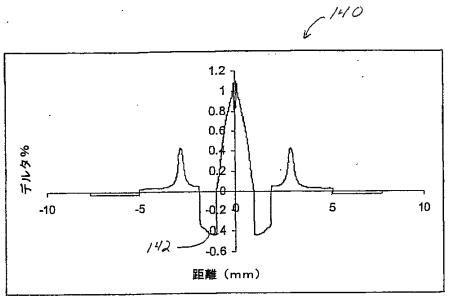
FIG. 12



【図１３】



【図１４】



フロントページの続き

(72)発明者 レイシー，クロード エル
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 １４８７０ ペインテッド ポスト ドッグウッド レイン ５
(72)発明者 マシューズ，ヘイゼル ビー
アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 ２８４１１ ウィルミントン メンデンホール ドライヴ １３６
(72)発明者 オヌー，チェクウエメカ ビー
アメリカ合衆国 ノースカロライナ州 ２８４０９ ウィルミントン ウェイブリッジ レイン ４８０９
(72)発明者 シーフェルベイン，スーザン エル
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 １４８３０ コーニング キャトン－リンリー ロード １０８７９

審査官 柿崎 美陶

(56)参考文献 特開平１１－１７１５７５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２２５５４３（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０５０１３０（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１０９２２３（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１２６２３６（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２７５４４２（ＪＰ，Ａ）
特表２００４－５０９８２９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C03B 8/00-8/04,19/12-19/14,20/00,37/00-37/16