

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	ゾルゲル法による単一モード光ファイバ母材の作製
Title(English)	
著者(和文)	北川毅, 柴田修一, 堀口正治
Authors(English)	Takeshi Kitagawa, SHUICHI SHIBATA, Masaharu Horiguchi
出典(和文)	電子情報通信学会論文誌, Vol. 72, No. 1, pp. 403
Citation(English)	, Vol. 72, No. 1, pp. 403
発行日 / Pub. date	1989,
URL	http://search.ieice.org/
権利情報 / Copyright	本著作物の著作権は電子情報通信学会に帰属します。 Copyright (c) 1989 Institute of Electronics, Information and Communication Engineers.

ゾルゲル法による単一モード光ファイバ母材の作製

正員 北川 毅[†] 正員 柴田 修一[†] 正員 堀口 正治[†]

Fabrication of Single-Mode Optical Fiber Preform by Sol-Gel Method

Takeshi KITAGAWA[†], Shuichi SHIBATA[†] and Masaharu HORIGUCHI[†], Members

あらまし 光ファイバ母材の新しい作製法の開発を目的として、ゾルゲル法によるふっ素添加石英ガラスの合成と光ファイバ母材製造法を検討した。液相ふっ素添加法によるふっ素添加石英ガラスの屈折率制御技術を確認すると共に、均質なガラスが得られる透明ガラス化工程の適正化条件を明らかにした。更に、光ファイバ母材作製法として、ふっ素外部拡散法を提案し、波長 1.30 μm において伝送損 0.43 dB/km の単一モード光ファイバを実現した。

1. ま え が き

加入者光伝送方式の実現には、光ファイバの低価格化が不可欠の要件となっている。このため、各国の研究機関で様々な角度から活発な研究開発が進められている。例えば、光ファイバ母材合成の高速化については、多重火炎 VAD 法により、毎分 10 g 以上の高速母材全合成が達成されている⁽¹⁾。また、線引き・被覆速度の高速化に関しては、加圧ダイス法により、毎分 1200 m の高速線引き技術が実現されている⁽²⁾。これらの光ファイバ高速製造技術の進展によって、光ファイバに占める材料費の割合が増してきていることから、より原料収率の高いゾルゲル法が注目されてきている。

ゾルゲル法は、シリコンアルコキシドを加水分解、縮合反応させることにより、液相中でガラス微粒子を生成し、ゲル化した後、アルコールや水を蒸発させ乾燥多孔質体とし、これを高温熱処理して透明ガラス体を得る方法である。本方法は、原料収率がほぼ 100 % と高く、製造工程の並列化が容易なことから大量生産に適したガラス合成法として期待されている⁽³⁾。

我々は、ゾルゲル法を光ファイバ製造に適用し、伝送損 1.8 dB/km の純粋石英ガラスコア単一モード光ファイバを得た⁽⁴⁾。この光ファイバの伝送損内訳の解析

から、損失の大部分がコアと VAD 法により形成したクラッド界面の構造不整に起因する散乱損であることを明らかにした。そこで、ゾルゲル法で作製した光ファイバの一層の低損失化を図るためには、導波構造の形成方法を含め、ガラス母材全体をゾルゲル法で合成する母材作製技術の開発が大きな課題となっていた。

本研究では、導波構造を形成するための添加材としてふっ素をとり上げ、ふっ素添加石英ガラスの合成と光ファイバ母材への適用を検討した。その結果、所定の屈折率を有し散乱損が小さく、均質なふっ素添加石英ガラスを実現した。また、光ファイバ母材作製法として、ふっ素外部拡散法を提案した。本方法により、コアクラッド界面の構造不整に基づく散乱損の低減に成功し、波長 1.30 μm において伝送損 0.43 dB/km のシングルモード光ファイバを実現した。

2. 実 験

2.1 ふっ素添加石英ガラスの作製

光ファイバ母材用ガラスには、所定の比屈折率差を形成し得ると共に、気泡や異物など光散乱体が残存しないことが不可欠の条件として要求される。このため、液相ふっ素添加ゾルゲル法において、ふっ素添加石英ガラスの屈折率と作製条件の関係を明らかにし、ガラスの散乱損を低減するためガラス化条件の最適化を図った。

原料のテトラエトキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ をエタノ-

[†] NTT 光エレクトロニクス研究所、茨城県
NTT Opto-electronics Laboratories, Ibaraki-ken, 319-11 Japan

ルで希釈後、加水分解して、異なる粒径のガラス微粒子を分散させた3種類のゾル溶液 A, B, C (それぞれ、乾燥ゲルの比表面積が 650, 450, 340 m^2/g) を作製した。このゾル溶液にふっ素添加剤 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{F}$ を加え、十分かくはんした後、ガラス製の鋳型に注入した。室温に放置してゲル化させた後、110 $^\circ\text{C}$ までゆっくりと昇温し乾燥した。得られた乾燥ゲル体を、塩素を含む酸素・ヘリウム混合気流中で一定昇温速度で 1350 $^\circ\text{C}$ まで加熱して透明ガラス化を行い、円柱状ガラスを得た。

得られた乾燥ゲル体の比表面積測定は、窒素ガス吸着法 (BET 法) により行った。乾燥ゲル試料を 300 $^\circ\text{C}$ に加熱し、吸着した溶媒や水分を蒸発させた後、窒素ガスを吸着させ、吸着量より比表面積値を算出した。また、ふっ素添加石英ガラスの比屈折率差を、純石英ガラスを標準として、空間フィルタリング法により測定した。更に、得られたふっ素添加ガラスの光学的品質を評価するため、光散乱特性を測定した。光源としてアルゴンレーザを用い、波長 0.488 μm の光を円柱状ガラスの軸に垂直な方向から入射し、散乱光強度の角度分布を光電子増倍管により検出した⁽⁵⁾。

2.2 光ファイバ母材の作製

導波構造形成法として提案したふっ素外部拡散法は、加熱によるふっ素添加石英ガラス管内壁からのふっ素の選択的な蒸発と拡散を利用する方法である。ふっ素添加石英ガラス体を高温に保持すると、表面よりふっ素が蒸発し、ふっ素濃度の低い拡散層が表面に形成される。ふっ素は石英ガラスの屈折率を低下させる添加材であるため、拡散層ではふっ素濃度の低下により屈折率が上昇する。ふっ素添加ガラス管では、ふっ素は管の内壁からも蒸発し、内壁に高屈折率層を生じる。続いて、MCVD 法と同様の手法でガラス管を中実化すると、管径の縮小に伴い拡散層は次第に厚くなり、最終的に母材中心軸に拡散層と等しい体積の高屈折率部 (コア部) を有する光ファイバ母材が得られる。

母材作製工程を模式的に図 1 に示す。まず、ふっ素添加石英ガラス管を得るため、作製したふっ素添加 SiO_2 ゾルを、ガラス製外部管とプラスチック製内部管からなる同軸形状の鋳型に注入した。ゲル化後、プラスチック内部管を除去し、ゲル体をゆっくりと乾燥させた。乾燥ゲル管を 1350 $^\circ\text{C}$ で透明ガラス化し、屈折率が純粋石英ガラスより 0.30 % 低いふっ素添加石英ガラス管 (外径 24 mm, 内径 10 mm, 長さ 130 mm) を得た。

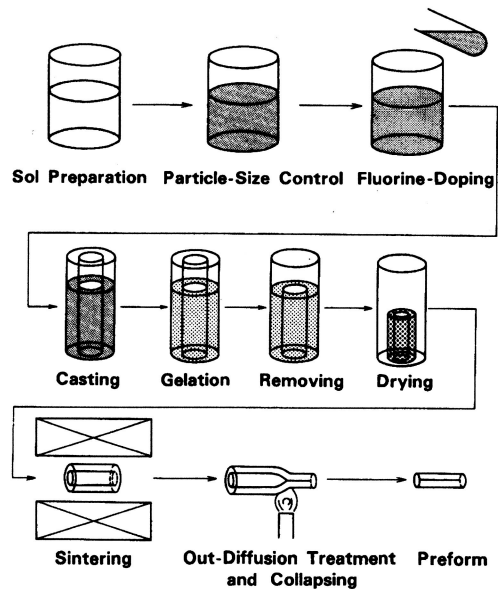


図 1 光ファイバ母材の作製工程
Fig. 1 Fabrication process of optical fiber preforms.

作製したふっ素添加石英ガラス管をガラス旋盤に装着し、酸水素炎により 1700 $^\circ\text{C}$ まで加熱して外部拡散処理を行った。加熱工程では、雰囲気から OH 不純物がガラスに混入するのを防ぐため、ガラス管内にヘリウムガスで希釈した塩素ガスを導入した。また、加熱工程では、ガラス管の内圧を制御する方法⁽⁶⁾により、ガラス管の外径を一定に保持した。5 時間の加熱処理後、温度を更に上昇させ、ガラス管を中実化して光ファイバ母材を得た。これをカーボン抵抗炉で加熱して線引きを行い、単一モード光ファイバを作製した。

得られた光ファイバ母材の屈折率分布は、空間フィルタリング法により測定した。また、光ファイバの損失波長特性はカットバック法により測定した。

3. 結 果

3.1 ふっ素添加石英ガラス

ゾル溶液 A, B, C より作製したふっ素添加石英ガラスの純粋石英ガラスに対する比屈折率差 $-\Delta n$ とふっ素添加量 (ふっ素と Si のモル比 F/Si で示す) の関係を図 2 に示す。比屈折率差 $-\Delta n$ は、ふっ素添加量の増加と共に、ゾル溶液の種類によらずほぼ等しいこう配で直線的に大きくなる。その後、比屈折率差はゾル溶液中のガラス微粒子の比表面積によって決まる最大値をとった後、減少傾向を示す。ゾル溶液 A より作製した

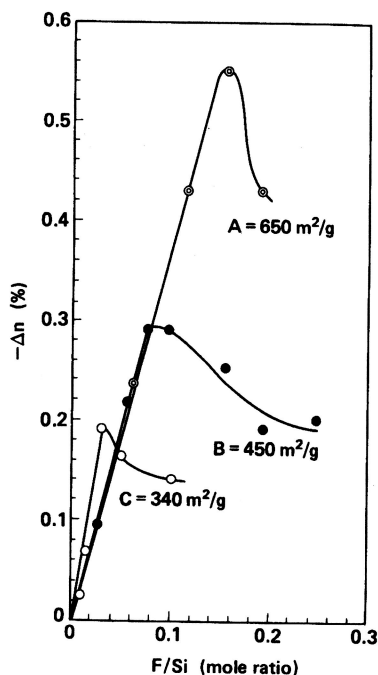


図2 比表面積の異なるゾル溶液から作製したふっ素添加石英ガラスの比屈折率差 $-\Delta n$ とふっ素添加量 F/Si の関係
Fig. 2 Refractive index difference between fluorine-doped silica glass and pure silica glass against F/Si mole ratio in starting sol solutions.

場合、最大比屈折率差 0.55 % のふっ素添加石英ガラスが得られた。

図3は、ゾル溶液Bより作製した乾燥ゲルの比表面積とふっ素添加量の関係を示す。ふっ素添加量が小さい領域では、乾燥ゲルの比表面積はふっ素添加量によらずほぼ一定であるが、ガラスの比屈折率差が最大値を示すふっ素添加量 ($F/Si=0.08$) を境界として、それ以上の添加に対しては、比表面積が急速に減少する。

図4に、種々の昇温速度で透明ガラス化したふっ素添加石英ガラスについて、散乱光強度の角度分布を示す。図4には、それぞれ昇温速度 5, 2, 1 °C/min で透明化したガラスについて示してある。昇温速度が大きい場合には、前方散乱が強く現れており、散乱体が多く残存していることがわかる。昇温速度が 1 °C/min のガラスでは、前方散乱は少なく、図に示すようにガラス固有のレイリー散乱と相似の散乱角依存性 ($I=I_0(1+\cos^2\theta)/2$) を示すことがわかった。

透明ガラス雰囲気中の酸素流量比 $O_2/(O_2+He)$ と散乱角 90° における散乱光強度の関係を図5に示す。散乱強度は、酸素流量比が大きくなると共に増大する。酸素流量比 $O_2/(O_2+He)$ を 0.17 とすることにより、

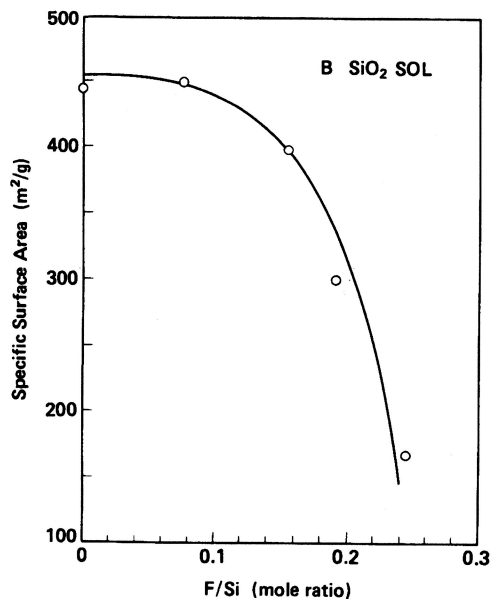


図3 ふっ素添加量と乾燥ゲルの比表面積の関係(ゾル溶液B)
Fig. 3 Specific surface area of dry gel made from sol B against F/Si mole ratio.

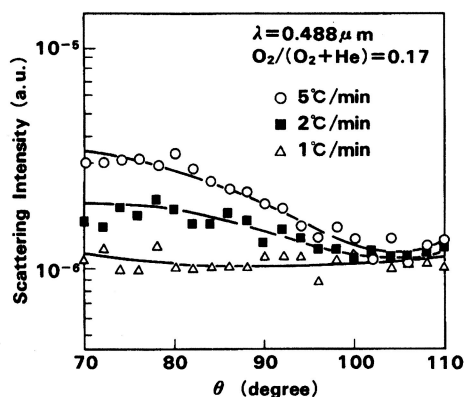


図4 各昇温速度で作製したふっ素添加石英ガラスの散乱光強度の角度分布
Fig. 4 Scattering light intensity against scattering angle for fluorine-doped silica glass sintered at different heating rates.

散乱強度は VAD 法で作製した純粋石英ガラスに近い値となることが確認できた。酸素流量比が 0.10 以下の条件で作製したガラスでは、ガラス中の散乱体より指向性の強い光が散乱され、散乱光強度の角度分布が測定困難であった。

3.2 光ファイバ母材

外部拡散法により作製したシングルモード光ファイ

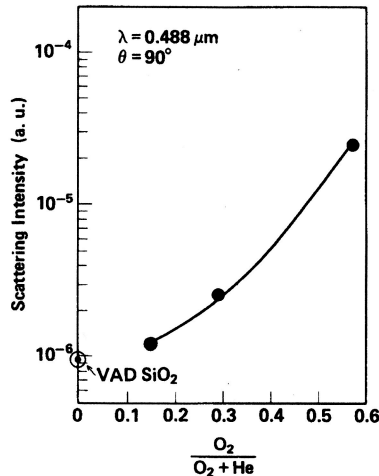


図5 散乱光強度と酸素流量比との関係
Fig. 5 Scattering light intensity against oxygen flow ratio $O_2/(O_2 + He)$ in sintering atmosphere.

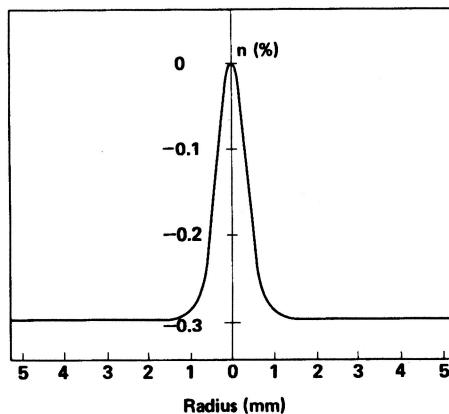


図6 外部拡散法で作製した光ファイバ母材の屈折率分布
Fig. 6 Refractive index profile of optical fiber preform made by the outdiffusion method.

バ母材の屈折率分布を図6に示す。母材は、三角形の屈折率分布を有することが判明した。コア・クラッド間の比屈折率差 Δ は0.30%であり、母材作製に使用したふっ素添加石英ガラスの比屈折率差 $-\Delta n$ と等しい値であった。

ゾルゲル法で作製したふっ素添加石英ガラスに外部拡散法を適用して得られた単一モード光ファイバの伝送損失波長依存性を図7に示す。損失は1.30 μm において0.43 dB/kmとゾルゲル法で作製した光ファイバとしてこれまで報告されたうちで最も小さい値であった。波長1.39 μm の吸収損失は1.9 dB/kmであり、この損失

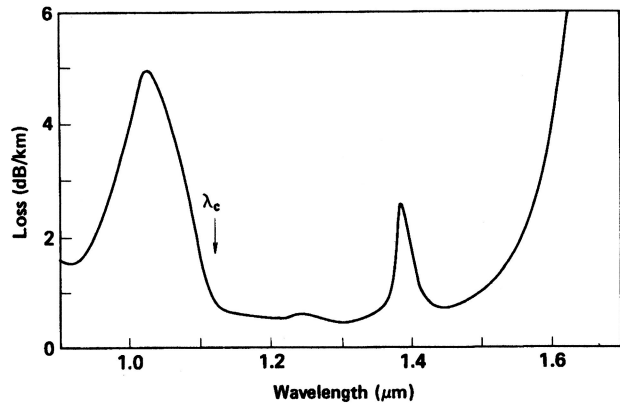


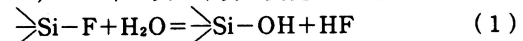
図7 ゾルゲル法で作製した光ファイバの損失波長特性
Fig. 7 Transmission loss spectrum of single-mode optical fiber made from gel-derived fluorine-doped silica glass.

から残留 OH 不純物量は、約 30 ppb と推定される。

4. 考 察

4.1 液相ふっ素添加法におけるふっ素の挙動

本研究のふっ素添加石英ガラス作製法では、液相で添加したふっ素は、以下に示す過程を経てガラスに添加されるものと考えられる。ふっ素添加剤 $Si(OC_2H_5)_3F$ は、シリコンエトキシド $Si(OC_2H_5)_4$ のアルコキシ基の一つをふっ素で置換した構造であり、シリコンエトキシドと同様に加水分解する。充分時間が経過した後は、ゾル中に次の平衡が実現される。



乾燥工程において溶媒を蒸発させることにより、ガラス微粒子表面に吸着したふっ素が多孔質体に残留する。続く透明ガラス化工程では、吸着ふっ素は温度の上昇につれ熱的に活性化されて蒸発する一方で、ガラス微粒子表面から内部へ拡散し、多孔質体の閉孔によりガラス中に添加される。

図2から、比屈折率差 $-\Delta n$ はふっ素添加量のみならず、出発ゾル溶液に含まれるガラス微粒子の比表面積によっても変化することがわかる。このことは、ふっ素添加の過程でガラス微粒子表面への吸着が関係していることを示している。ふっ素添加量と比屈折率差の関係をみると、あるふっ素添加量までは比屈折率差は大きくなり、それ以上の添加量では逆に減少する。比屈折率差が減少する原因は、縮合反応の触媒として作用する⁽⁷⁾ふっ素イオン濃度が式(1)、(2)に従って増大する結果、ふっ素添加量 F/Si が0.08以上では、図3に示

すようにガラス微粒子の凝集が顕著となり比表面積が小さくなるためと考えられる。

石英ガラス微粒子表面に吸着したふっ素は、透明ガラス化工程で高温処理する際に蒸発する。図2より、ゾル溶液Bを用い、ふっ素添加量 F/Si が0.08の場合には、0.30%の比屈折率差が生じている。石英ガラスに含まれるモル比 $F/Si=0.01$ のふっ素は屈折率を0.32%低下させる⁽⁶⁾ことから、本方法においては乾燥工程と透明ガラス化工程で約90%のふっ素が蒸発することが明らかとなった。

このように液相からふっ素を添加するゾルゲル法では、ガラス微粒子表面へ吸着したふっ素が、透明ガラス化工程においてガラス微粒子内部に熱拡散することにより、ガラス中に添加される。このためふっ素添加量を決定する因子は、ゾル溶液へのふっ素添加量、ゾル溶液に含まれるガラス微粒子の比表面積および乾燥・透明ガラス化工程におけるふっ素の蒸発量であり、これらを制御することにより、所要の屈折率を形成できることが明らかとなった。

4.2 ふっ素添加石英ガラスの散乱損低減化

ゾルゲル法で作製したゲルには、溶媒や原料からの有機物が多く含まれている。これらの有機物は、高温で熱分解すると炭素不純物としてガラス中に閉じ込められ、光吸収や散乱の原因となる。また、ゾルゲル法で作製したガラス微粒子は粒径が $0.01\mu m$ 程度と小さく、表面活性であることから、透明化温度以上の高温で表面に吸着したガスが蒸発し、気泡となり光散乱の原因となる。ゾルゲル法により高品質な光学ガラスを得るためには、透明ガラス化工程における作製条件の適正化が不可欠である。

図4より、昇温速度の大きい条件で透明化したガラスには、散乱角の小さい方向(前方)に光の偏った散乱が生じている。これは、気泡などの散乱体が光の波長と比較して大きい場合に生じるミー散乱と考えられる。こうした散乱体を含むガラスは、散乱による光損が非常に大きく光ファイバ用としては使用できない。一方、昇温速度の小さい条件で透明ガラス化を行うと、前方散乱の少ないガラスを作製することができた。これは、①ゲル中の有機物や表面に吸着したガスの除去が容易になる、②閉気孔に閉じ込められたガスがガラス中に溶解、拡散しやすくなる、などの理由により、散乱体の発生を抑制できたためと考えられる。

図5によると、酸素ガス流量比0.17の条件で透明ガラス化を行うことにより、光散乱の少ないガラスを得

ることができる。酸素ガスはヘリウムガスと比較して石英ガラス内での拡散定数が小さいため、酸素ガス雰囲気中で透明ガラス化を行うと、焼結過程で生じる閉気孔が残存しやすい。より拡散しやすいヘリウムガスで酸素ガスを希釈することにより、散乱の原因となる気泡を低減化できたものと考えられる。なお、酸素流量比が0.10以下の条件で作製した試料に観察された指向性の強い散乱光は、酸素流量比が0.17以上の条件では観察されないことから、残留炭素不純物に起因するものと推測される。

4.3 光ファイバの損失要因

作製した単一モード光ファイバの損失要因を明らかにするため、伝送損波長依存性からレイリー散乱損、OH基に起因する吸収損、波長に依存しない構造不完全性損失および曲げ損を分離した。その結果、レイリー散乱損係数は、 $0.7\text{ dB/km}(\mu m)^4$ と小さく、純粋石英ガラスのレイリー散乱損係数とほぼ等しい値であった。これは、本方法で作製したふっ素添加石英ガラスの均質性を裏付けるものと言える。一方、構造不完全性損失は 0.18 dB/km であり、母材作製法の改善により従来法と比較して大幅に低減化されたものの、まだ導波構造の不均一が残存している。また、 $1.5\mu m$ 帯で $1.3\mu m$ 帯よりも損失が大きくなっている原因は、カットオフ波長が $1.12\mu m$ と短波長側にあることによる曲げ損の影響である。波長 $1.30\mu m$ における損失 0.43 dB/km の内訳は、レイリー散乱損 0.25 dB/km 、構造不完全性損失 0.18 dB/km である。

5. む す び

ゾルゲル法による液相からのふっ素添加技術、および、ふっ素添加石英ガラス管を用いた光ファイバ母材作製法の検討を行い、以下の結論を得た。

(1) ガラス中に添加されるふっ素の量は、ゾル溶液へのふっ素添加量、ゲルの比表面積、および乾燥・透明ガラス化時の蒸発量により決定されることを明らかにし、石英ガラスに対する比屈折率差 Δn が最大0.55%のふっ素添加石英ガラスを実現した。

(2) 透明ガラス化工程における昇温速度と酸素・ヘリウム流量比の最適化により、光ファイバのレイリー散乱損係数が $0.7\text{ dB/km}(\mu m)^4$ と小さく、気相法で作製した純粋石英ガラスに匹敵する低散乱損ふっ素添加石英ガラスを得た。

(3) ゾルゲル法で作製したふっ素添加石英ガラス管を出発材料とする導波構造形成法として、外部拡散法

を提案し、三角形の屈折率分布を有する光ファイバ母材が得られることを実証した。同方法により、構造不完全性損失の大幅な低減化が可能となり、波長 1.30 μm において伝送損 0.43 dB/km の単一モード光ファイバを実現した。

謝辞 研究を進めるに当たり、終始御指導頂いた枝広隆夫氏、木村隆男氏に御礼申し上げます。熱心に議論して頂いた、藤浦和夫氏、大森保治氏、日比野善典氏、清水誠氏に深謝致します。

文 献

- (1) H. Suda and M. Horiguchi : "High-rate synthesis mechanism in the multi-flame VAD method", Proc. 12th European Conf. on Opt. Commun., Barcelona, p. 59 (1986).
- (2) S. Sakaguchi and T. Kimura : "High-speed drawing of optical fibers with pressurized coating", IEEE J. Lightwave Technol., LT-3, 3, p. 669(1985).
- (3) A. L. Harmer, R. Puyane and C. Gonzalez-Oliver : "The Sol-Gel method for optical fiber fabrication", Fiber Opt., Nov./Dec., p. 40(1982).
- (4) S. Shibata, F. Hanawa and M. Nakahara : "Low-OH-content fiber fabrication using particle-size control Sol-Gel method", Electron. Lett., 21, 24, p. 1145 (1985).
- (5) H. N. Daglish : "Light-scattering in selected optical glasses", Glass Tech., 11, 2, p. 30(1970).
- (6) M. Okada, M. Kawachi and A. Kawana : "Improved chemical vapour deposition method for long-length optical fiber", Electron. Lett., 14, 4, p. 89(1978).
- (7) E. M. Rabinovich and D. L. Wood : "Fluorine in silica Gel", Mat. Res. Soc. Sym. Proc., 73, p. 251(1986).
- (8) K. Rau, A. Muhlich and N. Treber : "Progress in silica fibers with fluorine dopant", Opt. Fiber Trans. 2, Williamsburg, TuC4-1(1977).

(平成元年 2 月 15 日受付)

柴田 修一



昭 46 北大・理・化学第 2 卒, 昭 48 同大学院修士課程了。同年日本電信電話公社茨城電気通信研究所入所。以来, 光ファイバ用ガラス材料の研究に従事。現在, NTT 光エレクトロニクス研究所光複合部品研究部主任研究員。工博。

堀口 正治



昭 44 茨城大・工・電子卒, 昭 46 同大学院修士課程了。同年日本電信電話公社茨城電気通信研究所入所。以来, 石英系光ファイバの研究に従事。現在, NTT 光エレクトロニクス研究所光複合部品研究部主幹研究員。工博。1976 年英国 IEE 論文賞, 52 年度本学会業績賞, 53 年度科学技術庁長官賞受賞。

北川 毅



昭 58 九大・理・物理卒, 昭 60 同大学院修士課程了。同年 NTT 茨城電気通信研究所入所。以来, 石英系光ファイバの研究に従事。現在, NTT 光エレクトロニクス研究所光複合部品研究部研究主任。