

講 義

光ファイバとその応用—V 光ファイバ材料・製造方法・信頼性（2）

飯 野 顕・大久保勝彦

古河電気工業(株)光技術研究所 〒290 市原市八幡海岸通 6

(1989年11月11日受理)

Optical Fiber and Its Applications—V Materials, Fabrication Process, and Reliability (2)

Akira IINO and Katsuhiko OKUBO

Opto-Technology Laboratory, The Furukawa Electric Co., Ltd.,
6, Yawatakaigandori, Ichihara 290

1. はじめに

前稿では光ファイバの材料と基本的特性、そして最近の新しい構造の光ファイバについて記した。本稿では、最も広く使われている石英系光ファイバを中心に、製造方法および信頼性について解説する。

2. 光ファイバの製造方法

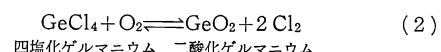
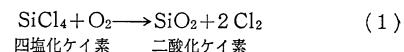
石英系光ファイバは、それと同一のコア／外径比をもったプリフォームロッド（外径 20~70 mm）を作製し、外径 125、または 140 μm に線引することで得られる。プリフォームロッドは、主として以下に示す方法によって作られている。

- i) 米国 AT & T ベル研究所で開発された MCVD (modified chemical vapor deposition) 法
- ii) 米国コーニング社で開発された OVD (outside vapor deposition) 法
- iii) NTT 茨城電気通信研究所で開発された VAD (vapor-phase axial deposition) 法

本章では、これらの方法に加え液体からガラスを合成するゾル-ゲル法、および線引技術について記す。

2.1 MCVD 法

MCVD 法の概念を図 1¹⁾ に示す。供給系から送られる原料ガス (SiCl_4 , GeCl_4 , O_2) は、回転している出発石英管内に導入され、外部からの酸素-水素火炎の加熱によって以下の反応を起こす。

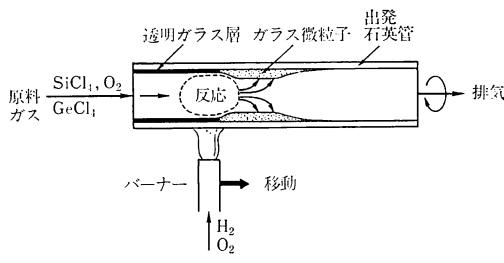


生成した石英系ガラス微粒子（サブミクロン径）は、移動する酸素-水素火炎加熱部の前方（石英管内でより温度の低い部分）に堆積する。これをサーモフォレシス効果といい、層流中でブラウン運動を起こすような微粒子の場合、次式に示す気体分子の運動によって説明することができる。

$$u^2 = 3RT/M \quad (3)$$

u : 気体分子の平均速度, R : 気体定数, T : 絶対温度, M : 分子量

(3)式より温度勾配があると、気体分子の平均速度に差が生じるため、生成したガラス微粒子はそれによって運ばれ、温度の高い所から低い所へ動く。管内に堆積したガラス微粒子は、酸素-水素火炎加熱部の移動に伴って焼結され、薄いガラス層となる。 GeO_2 は、 GeCl_4 の濃度に比例してガラス層中にドープされる。そこで、酸素-水素火炎の移動ごとに SiCl_4 と GeCl_4 の導入量比を変え、屈折率プロファイルを制御することができる。本方法では始めクラッド部に相当するガラス層を作り、次いでコア部を積層させる。所定のコア、外径比となる厚さまで積層させたのち、原料ガスの導入を止め、約 1900°C に強熱すると表面張力により収縮が起こり、中空部を完全につぶすことができる。こうして得られたプリフォームロッドは、気相反応によって合成されたコアお

図 1 MCVD 法¹⁾

よりクラッド部の周りを出発石英管（クラッドの一部となる）がとり囲む構造となっている。

本方法は、ガラスの合成速度が約 2 g/min と小さく、出発石英管のサイズによってプリフォームロッドの大きさが制限を受けてしまう（光ファイバ長として 10~30 km）という短所をもっているにもかかわらず、製造工程が単純かつ屈折率プロファイルの制御が容易なので、現在世界で最も普及している製造方法の一つになっている。

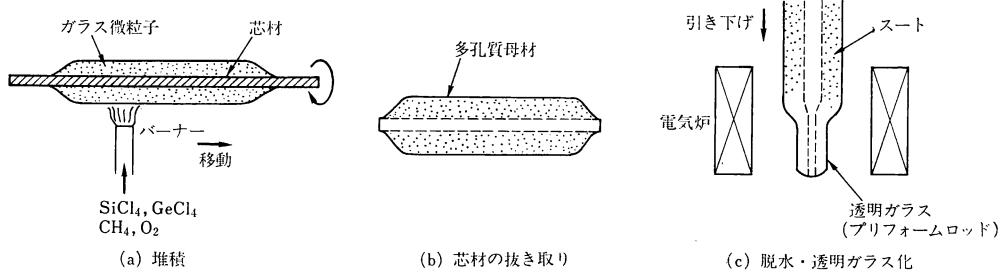
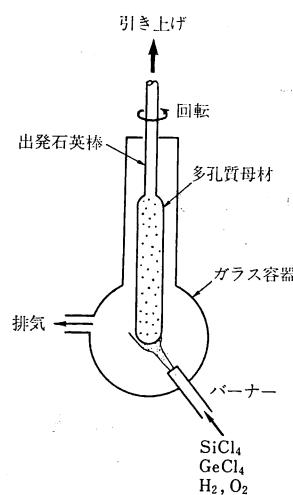
2.2 OVD 法

OVD 法の概念を図 2¹⁾ に示す。酸素-メタン火炎中に SiCl_4 や GeCl_4 を導入すると、(1)および(2)式に示した反応によって石英系ガラス微粒子（サブミクロン径）が生成し、芯材上に堆積する。さらに、酸素とメタンとの反応で生じた水は以下の反応を起こす²⁾。

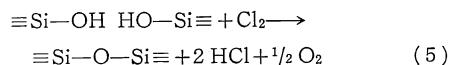


(4)式の反応によって塩素が消費されるので、(1)および(2)式の反応は SiO_2 や GeO_2 が生成する方向へ進む。はじめコア部を次いでクラッド部を積層させる。屈折率プロファイルの制御は、火炎中に導入する原料の組成を一層ごとに変化させて行う。堆積物を所定のサイズとしたのち、芯材を抜き、千数百度の電気炉中で焼結する（図 2 参照）。

OVD 法では、(4)式に示すように、水の存在する火炎中に石英系ガラス微粒子を合成する。したがって、微粒子中へ水および水酸（OH）基の混入を避けることがで

図 2 OVD 法¹⁾図 3 VAD 法¹⁾

きない。これらを除去するため、電気炉中で焼結する際塩素系のガスを用いる。反応は次のように考えられている。



このような方法で得られたプリフォームロッド中の OH 基濃度は数 ppb 以下であり、その吸収ピーク（1.39 μm）の裾は公衆通信で用いられる波長帯（1.3 および 1.55 μm）の損失にほとんど影響しない。本方法は、合成速度が大きく（約 10 g/min）、しかも大型のプリフォームロッドが得られる（光ファイバとして約 100 km）という特徴をもっている。

2.3 VAD 法

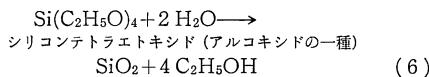
VAD 法の概念を図 3¹⁾ に示す。供給系から送られる原料ガスは酸素-水素火炎の中に導入され、OVD 法と同様に主として、(1), (2) および(4)式によって石英系ガラス微粒子が生成する。サブミクロンの径をもつ粒子は、火炎上方に位置した出発石英棒上に付着堆積する。堆積物（多孔質母材）を、成長に従って上方へ引き上げ

ていく。多孔質母材は光の散乱により白色を呈している。所定の長さとしたのち、電気炉中で水の除去(2.2節参照)および焼結を行い、透明なガラスロッドを得る。さらにそのロッド上へ、石英系ガラス微粒子を堆積したのち焼結するか、または石英管をジャケットすることによってクラッドの一部とする。

VAD法では、1本のバーナーによって多孔質母材半径方向の屈折率プロファイル—GeO₂ドープ量—を制御することが可能である。これは、GeO₂のドープ効率を決める多孔質母材堆積表面の温度や火炎中におけるゲルマニウムの空間濃度分布を母材の半径方向に変化させれば良く、バーナーに導入するガスの流量や、多孔質母材に対するバーナーの位置などを調整することによって行うことができる。屈折率プロファイルが多孔質母材中にできるので、MCVDやOVD法のように中空部をつぶす工程が存在せず、コア部の屈折率プロファイルが乱れないという長所をもつ。さらに本方法は、工程が単純で、ガラスの合成速度が約10 g/minと大きく、しかも大型のプリフォームロッド(光ファイバとして約100 km)が得られるなど量産技術として優れた特徴をもっており、わが国の主たる製造方法になっている。

2.4 ゾル-ゲル法

コロイド溶液(ゾル)およびジェリーのような固化状態(ゲル)を経て、ガラスを得る方法をゾル-ゲル法と呼ぶ。アルコキシド等の有機金属化合物を加水分解する、またはガラス微粒子を溶液に分散させてゲル化したのち水を除去する、という二つの方法がある。前者の反応を以下に示す。



いずれの方法も、前記した3種のCVD法より高速かつ高効率で石英系ガラスを製造できる見込みがあるが、まだ損失のレベルが高く実用の域に達していない。そこでゾル-ゲル法は、安価で大型のプリフォームロッドを得るために、クラッド用石英ガラスの製造に応用される可能性がある³⁾。

2.5 線引

上記の諸方法で得られたプリフォームロッドを約2000°Cの電気炉内に挿入すると、ガラスの粘度が著しく下がり、線引することが可能になる。線引の概念を図4¹⁾に示す。局部的に軟化したプリフォームロッドは、先端部から下方に数十~数百 m/minの速度で引き出され、プラスチック材料(紫外線硬化型ウレタンアクリレート樹脂または熱硬化型シリコーン樹脂など)でコーティン

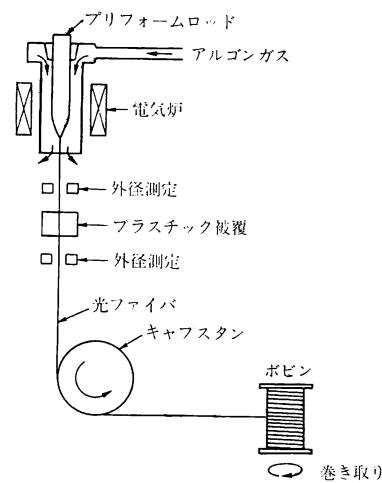


図4 線引方法¹⁾

グされたのち巻き取られる。線引中の光ファイバ外径をレーザーを用いた非接触型の測定器によってモニターし、その信号をキャフスタンの回転速度にフィードバックして、ファイバ外径を一定に保つ制御機構が設けられている。公衆通信用光ファイバでは、外径125 μmに対して±1 μm以内の変動となっている。コーティング外径は、通常250または400 μmであり、さらにナイロンがジャケットされる場合がある。

中赤外光ファイバ(主としてフッ化物ガラス)では、通常円筒状としたクラッド部にコア用ガラス融液を流し込み、急冷によって得たプリフォームロッドを線引する。さらに、ロッドを経ないで二重るつばから直接線引する方法(図5¹⁾参照)も試みられている。多成分系光ファイバにおいても二重るつばを用いて線引する。プラ

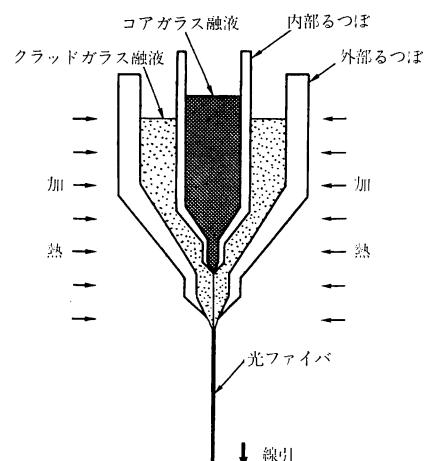
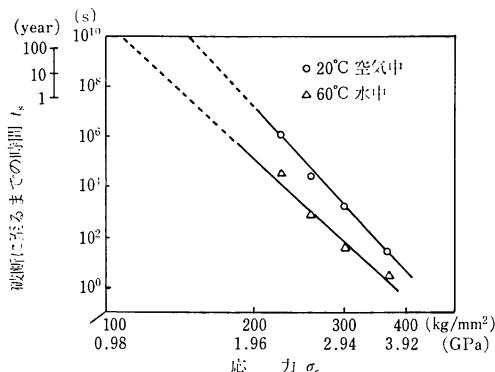


図5 二重るつばによる線引¹⁾

図 6 光ファイバの静疲労⁵⁾

スチッククラッド光ファイバでは、プリフォームロッドの線引中に、コアとなるガラスより屈折率の低いシリコーンやフッ素化アクリル樹脂をコーティングする。全プラスチック光ファイバは押し出しによって作製する。

3. 光ファイバの信頼性

3.1 強度と疲労

石英系光ファイバの強度は、第一近似として、それを構成している原子間（ここでは主として Si と O）の化学結合の強さで決まる。結合エネルギーと単位面積当たりの結合の数から計算すると、石英ガラスの理論強度は、23~24 GPa（約 29 kg/外径 125 μm の光ファイバ）と推定される⁴⁾。しかし実際には、応力集中部として働く表面の傷やガラス中の原子結合の不整などによってそれよりかなり低下した値、5~6 GPa となる。Griffith によれば、ガラス表面の傷が破断の開始点になり、それは統計的に存在するという。したがって、表面積が大きければそれだけ破断する確率が高くなる。板ガラスの強度は、理論強度の約 1/100 になることが報告されている⁴⁾が、上記のように光ファイバでは 1/4 程度にすぎない。これは、光ファイバの表面積が小さいこと、線引後直ちにプラスチック材料でコーティングされるため、傷が少數であることの二つに依っている。

図 6⁵⁾に示すように、光ファイバを一定の荷重（5~6 GPa より小さい）をかけた状態で放置すると、ある時間経過したのち破断に至る。さらに、周囲の環境を変えて測定すると、水中においては強度が低下することがわかる。このような現象を静疲労と呼び。その原因は、プラスチック材料を通過したわずかな水がガラス表面に存在する傷と反応するためと考えられている。反応によって傷が拡大されていく様子を図 7 に示す。そこで、実際の光ケーブルではファイバにかかる応力を 0.16 GPa

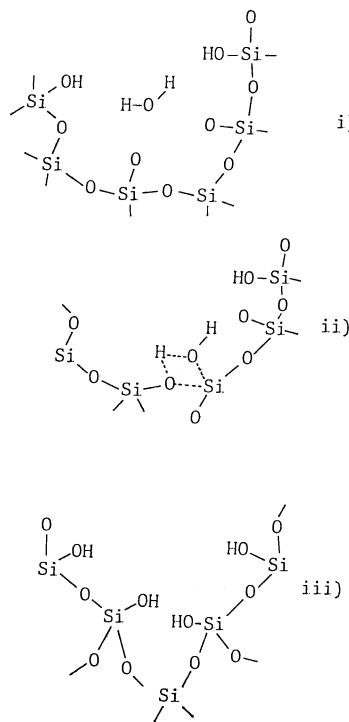


図 7 水による表面傷の成長
i) 水分子の侵入
ii) 反応
iii) 傷の成長

以下としており、しかもケーブル内はほとんど水が存在しないように管理されている。したがって、25 年の長期に及んでも破断に至ることは全くといってよいほどない（図 6 参照）。また、図 6 の曲線は、以下の式で表すことができる。

$$\log t = -n \log \sigma + \log k \quad (7)$$

t : 破断に至るまでの時間、 σ : 応力、 n , k : 組成、形状、環境で決まる定数

定数 n を静疲労係数と呼び、この値が大きいほど疲労が起こりにくい。 n を向上させる一傷内への水の侵入を防ぐため、ガラス表面に非晶質カーボンなどを数百 Å コーティングすることが提案されている⁶⁾。これをハーメチックコート光ファイバ（図 8 参照）と呼んでおり、かなりの応力がかかりかつ表面に水滴が付着するような劣悪環境下でも長期にわたり使用できる。

3.2 耐熱性

石英ガラス自身は約 1000°Cにおいてもほとんど軟化せず連続使用に耐えるが、前記したプラスチックのコーティング材料にはこのような耐熱性が備わっておらず、光ファイバの最高使用温度はそれによって制限され、通

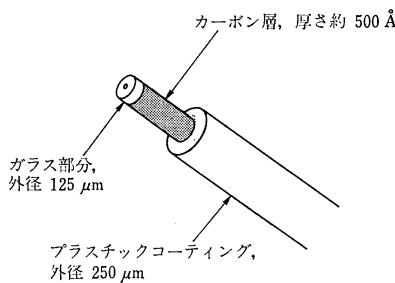
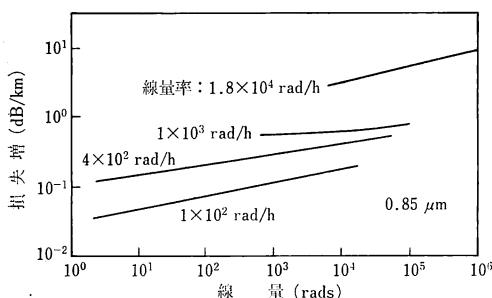
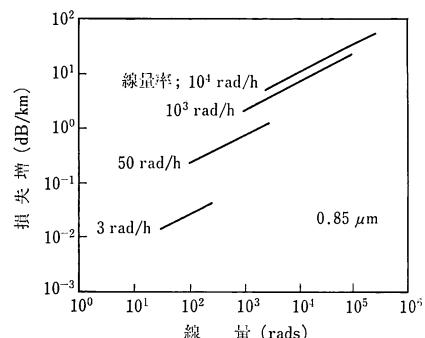


図8 ハーメチックコート光ファイバ

常100~150°Cである。そこで、石英系光ファイバをより高温で使うためにフッ素系樹脂、ポリイミド、アルミニウムなどをコーティングすると、最高使用温度をそれぞれ200、300、600°C程度まで引き上げることができる。フッ素系樹脂、ポリイミドコーティングのものはほぼ実用化段階にあるが、アルミニウムをコーティングすると⁷⁾、ガラス部分と熱膨張係数が大きく異なるため冷却過程で微細な曲げが発生し、損失が通常の石英系光ファイバに比べかなり大きくなってしまうのが欠点である。

3.3 耐放射線性

光ファイバが放射線を受けると、ガラス中に光の吸収を伴う構造欠陥が生成したり、その構造欠陥が再結合する際の光が発生する。システムの設計で問題となるのは、構造欠陥の生成による損失増である。構造欠陥の光吸收ピークは主として紫外域に現れ、その裾が近赤外域まで及ぶ。したがって、通常0.85より1.3μm帯のほうが放射線による損失増が少ない。最も耐放射線性に優れた材料は、金属不純物を含まない石英ガラスであることが明らかにされている。純石英ガラスコアを用いたマルチモード光ファイバのγ線誘起損失増を図9⁸⁾に示す。損失増はγ線の線量率に依存し、10⁶rad(ラド)被曝してもかなり小さい。GeO₂のみをコアにドープ(その他の金属不純物を含まない)した光ファイバにおいて

図9 純石英ガラスコア光ファイバ(マルチモードSI型)のγ線誘起損失増⁸⁾図10 GeO₂ドープコア光ファイバ(マルチモードGI型)のγ線誘起損失増⁸⁾

も損失増は線量率に依存し、石英ガラスコアの光ファイバに似た特性を示す(図10⁸⁾参照)。しかし、コアにGeO₂と五酸化リン(P₂O₅)をともにドープしたファイバでは、損失増がほとんど線量率に依存せず、10⁶radの被曝で約1000dB/km(0.85μm帯)にも及ぶ。

光ファイバは、図9~10に示すような中・高線量率(数rad/h以上)の放射線を浴びることはほとんどない。陸上に敷設された光ケーブルは、土壤中に極微量存在するU₂₃₈、K₄₀、Th₂₃₂などの放射性核種によって約0.15rad/y被曝するという⁹⁾。放射性核種の存在は地域によって大きな差があるが、北米大陸における最大値は0.5rad/yと推定される⁹⁾。また海底においても0.4rad/y程度と予想されている¹⁰⁾。これらの値はきわめて微小であり、通常の光ファイバでは、影響はまったくといってよいほどない。しかし、原子力施設内の光ケーブルでは、それより800~1000倍多い被曝(25年間で最大10³~10⁴rad程度)を考える必要がある。線量率は0.5rad/h程度となり、このような環境下でのγ線誘起損失増が見積られた¹¹⁾。四つの構造欠陥が生成することを仮定した半理論的方法によれば、図10に示したマルチモードGI型ファイバで、25年後の損失増は0.05dB/km(0.85μm帯)以下であった。さらに1.3μm帯では、0.007dB/km程度と推定されており、いずれも無視できるレベルである。なお、光ファイバの引張り強度は、γ線の被曝で2×10⁶radまではほとんど劣化しない¹²⁾。以上のように、光ファイバは原子力施設内においても十分使用可能であることが明らかにされており、そのシステムが漸次導入されている。

3.4 水素との相互作用および反応

1983年の秋、光ファイバ中に水素が侵入すると、それによって損失が増大することが報告された¹³⁾。メカニズムは次のように推定されている。光ケーブル内の材料

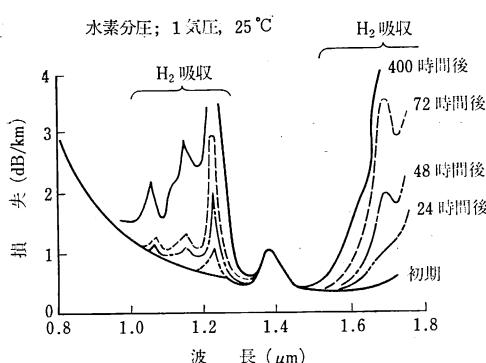


図 11 損失スペクトル(マルチモード GI 型光ファイバ, MCVD 法)

から微量の水素が発生した。石英系ガラス中の水素の拡散係数は室温でも比較的大きく ($1.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$)¹⁴⁾, しかも光ファイバは細径であるので数十時間でコア中心まで侵入することができる。光の伝播部分(コアおよびその周辺)に存在する水素分子は、ガラス構成原子との相互作用によって、光吸収を引き起こした。損失スペクトルを図 11 に示す。水素分子は、通常赤外線を吸収しないが、石英系ガラス内では双極子モーメントが変化するような振動をもつ。さらに、光ファイバ中に存在する水素分子は、かなり低い温度でも(200°C以下)ガラス構成原子と反応することがわかった。

水素と石英系光ファイバとの反応で生じる損失増を図 12¹⁵⁾に示す。主として紫外域における吸収ピークの裾と思われるエッジ(short wavelength loss edge: SLE¹⁶⁾と呼ばれる)と $1.39 \mu\text{m}$ における OH 基吸収ピークの増大が認められる。これら損失増は、 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ コア中に P_2O_5 ¹⁷⁾ またはアルカリ不純物^{15, 18)}が存在すると著しく増大する。一方、 GeO_2 や P_2O_5 を含まないフッ素ドープクラッドファイバでは、SLE および OH 基吸収ピークの増大はまったくといってよいほど生じない。電

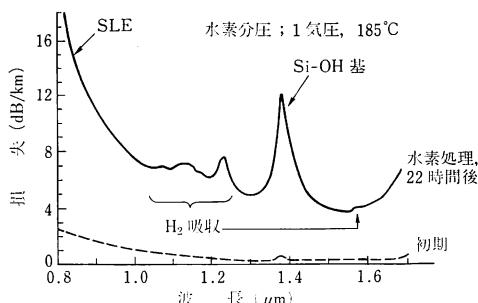
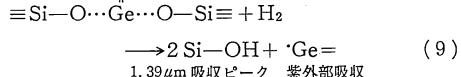
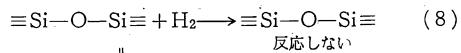


図 12 損失スペクトル¹⁵⁾(標準シングルモード光ファイバ, VAD 法)

子スピノ共鳴によるガラス構造の分析と併せて、反応は以下のように考えられている¹⁷⁾。



(……は弱い結合を示す)

石英系光ファイバの水素による損失増を防ぐには、i) 水素を発生させない, ii) コアおよびその周辺部分まで水素を侵入させない, iii) ガラスと水素との反応を抑制する、ことが挙げられる。水素は、主として光ファイバのコーティング材料に用いるシリコーン樹脂から発生することが明らかにされた¹⁹⁾。そこで代わりに水素発生のほとんどない紫外線硬化型樹脂や水素の発生基(SiH と考えられている)を極力減らした改良シリコーン樹脂が用いられるようになっている。またケーブル材料にも同様な配慮がなされている。次に光ファイバガラス部分への侵入を防ぐ方法として、その表面に数百 Å 厚の非晶質カーボン層をコートする(図 8 参照)ことが有効であるという報告⁶⁾がなされており、研究が進められている。現在 VAD 法で得られる光ファイバは、水素ときわめて反応しにくい(P_2O_5 やアルカリ不純物を含まない)全合成タイプのものが主流となっている。標準シングルモード光ファイバを 30°C の水素雰囲気(分圧: 1 気圧)に 25 年間放置しても、反応による損失増は 0.02 dB/km ($1.3 \mu\text{m}$ 帯) 以下と推定されている¹⁵⁾。以上の検討によって、通常の使用では数十年の長期にわたっても水素損失増の生じない光ケーブルが得られ、1984 年当初から導入されている。

4. おわりに

ここでは、技術的にはほぼ完成の域に達した石英系光ファイバを中心に、各種製造方法および信頼性について記した。

文 献

- 1) 大久保勝彦: ISDN 時代の光ファイバ技術(理工学社, 東京, 1989) 2-3 章。
- 2) A. J. Morrow: "Introduction to optical fibers," Conf. on Optical Fiber Commun. (Atlanta, 1986) Minitutorial MF1.
- 3) J. W. Fleming and S. A. Fleming: "Preform overcladding using plasma fusion of sol-gel powder," 10th Eur. Conf. Opt. Commun. Vol. 1 (Gothenburg, 1989) Tug-10.
- 4) 安井至, 川副博司: 材料テクノロジー 14 高機能性ガラス, 堂山昌男, 山本良一編(東京大学出版会, 東京, 1985) 3 章。
- 5) 満永豊, 勝山豊, 小林敬和, 石田之則: "スクリーニ

- ング試験による光ファイバ強度保証法”, 電子通信学会論文誌, **J66-B** (1983) 829-836.
- 6) K. E. Lu, G. S. Glaesemann, R. V. Vandewoestine and G. Kar: “Recent developments in hermetically coated optical fiber,” *J. Lightwave Technol.*, **LT-6** (1988) 240-244.
 - 7) S. Tanaka, T. Saito, R. Yamauchi and K. Inada: “Low-loss hermetically coated optical fiber,” Conf. on Optical Fiber Commun. (New Orleans, 1984) WF 7.
 - 8) A. Iino and J. Tamura: “Radiation resistivity in silica optical fibers,” *J. Lightwave Technol.*, **LT-6** (1988) 145-149.
 - 9) J. B. Harber, E. Mies, J. R. Simpson and S. Wang: “Assessment of radiation-induced loss for AT&T fiber-optic transmission systems in the terrestrial environment,” *J. Lightwave Technol.*, **LT-6** (1988) 150-154.
 - 10) H. T. Schulte: “Radiation effects on undersea light-guide cables,” Conf. on Optical Fiber Commun. (San Diego, 1985) TUQ 2.
 - 11) 飯野 顯: “耐放射線光ファイバの最近の進歩”, FAPIG, 120号 (1988) 36-41.
 - 12) H. Yashima: “Effect of gamma-radiation on optical fiber strength,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-29** (1982) 1026-1027.
 - 13) N. Uchida, N. Uesugi, Y. Murakami, N. Nakahara, T. Tanifuji and N. Inagaki: “Infrared loss increase in silica optical fiber due to chemical reaction of hydrogen,” 9th Eur. Conf. Opt. Commun. (Geneva, 1983) Post Deadline Paper.
 - 14) J. E. Shelby: “Molecular diffusion and solubility of hydrogen isotopes in vitreous silica,” *J. Appl. Phys.*, **48** (1977) 3387-3394.
 - 15) M. Ogai, A. Iino and K. Matsubara: “Behavior of alkali impurities and their adverse effect on germania-doped silica fibers,” *J. Lightwave Technol.*, **LT-9** (1987) 1214-1218.
 - 16) A. Tomita and P. J. Lemaire: “Observation of a short wavelength loss edge caused by hydrogen in optical fibers,” 10th Eur. Conf. Opt. Commun. (Stuttgart, 1984) Post Deadline Paper PD-1.
 - 17) A. Iino, M. Kuwabara and Y. Matsuda: “Mechanisms of hydrogen-induced losses in silica based optical fibers,” Conf. on Optical Fiber Commun., TUB 3 (San Francisco, 1990).
 - 18) A. Iino, M. Ogai and K. Matsubara: “Impurity diffusion from jacketing material in silica optical fiber,” *Trans. IECEJ*, **E70** (1987) 278-279.
 - 19) E. W. Mies, D. L. Philen, W. D. Reents and D. A. Meade: “Hydrogen susceptibility studies pertaining to optical fiber cables,” Conf. on Optical Fiber Commun. (New Orleans, 1984) Post Deadline Paper WI 3.