

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.97:535.8; 541.147

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА НАНОИМПРИНТА ДЛЯ ЕДИНИЧНОГО КОПИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ФРЕНЕЛЕВСКОЙ И МИКРООПТИКИ

© 2008 г. Н. Н. Арефьева, И. Ю. Денисюк, доктор физ.-мат. наук

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: natali-arefeva@mail.ru

Исследовано применение метода наноимпринта для единичного копирования полимерной френелевской и микрооптики. Определены условия проведения процесса, обеспечивающие наилучшую точность передачи мелких деталей, в частности вакуумирование силоксана и отверждаемого ультрафиолетом (УФ) акрилата при затекании в матрицу. Проведена оценка точности передачи формы оптической поверхности при копировании.

Коды OCIS: 220.3740, 220.4610.

Поступила в редакцию 26.12.2007.

Введение

Технология изготовления полимерной френелевской оптики известна и базируется на использовании процесса горячего прессования термопластиков, таких как полиметилметакрилат и поликарбонат. Технология предполагает изготовление первичного оригинала линзы методом токарной обработки полиметилметакрилата (ПММА). Затем на оригинал напыляется в вакууме металл, далее металл гальванически наращивается до толщины 0,5–1 мм, и затем металлическая “зеркальная” матрица используется для горячего прессования [1].

В последнее время при использовании светодиодов в железнодорожных светофорах и необходимости обеспечения их высокой яркости были разработаны и изготовлены френелевские линзы для получения излучения в конусе $1,5^\circ$. Результатом работы стало создание светодиода с линзой Френеля на поверхности шестигранника (диаметр описанной окружности равен 18 мм, толщина шестигранника 10 мм). При испытании линз оказалось, что одна центральная индикатриса сопровождается появлением шести паразитных индикатрис по шести углам шестиугольной линзы. В результате потери света на паразитных индикатрисах оказались значительны, и это существенно ухудшало энергетику светофора. Таким образом, при уменьшении ширины индикатрисы до $1,5^\circ$ разработчики столкнулись с физическими ограничениями процесса горячего прессования.

В настоящей работе проведено исследование, направленное на поиск альтернативных методов изготовления френелевской оптики, свободных от вышеуказанных недостатков и обеспечивающих возможность изготовления единичных копий.

Метод наноимпринта

В работе в качестве основного оптического материала используются УФ-полимеризуемые (полимеризуемые ультрафиолетом) композиции [2].

УФ-отверждаемые композиции – это новый тип материала, разработанный за рубежом в начале 90-х годов. Композиция обычно состоит из олигомера, мономера и фотоинициатора. Преимуществами УФ-полимеризуемых мономерных композиций являются: быстрое отверждение, обеспечивающее высокую производительность, отсутствие растворителей и выделяющихся летучих органических соединений.

Использованные компоненты УФ-отверждаемой композиции:

1. Феноксипропилакрилат (PEA) мономер,
2. Бисфенол А глицеролат диакрилат (бифункциональный мономер, поперечно-сшивающий агент),
3. Диметоксифенилацетофенон (инициатор).

Важной для оптических применений особенностью УФ-отверждаемых композиций является возможность варьирования ее показателя преломления в широких пределах при изменении соотношения компонентов. На рис. 1 показана возможность из-

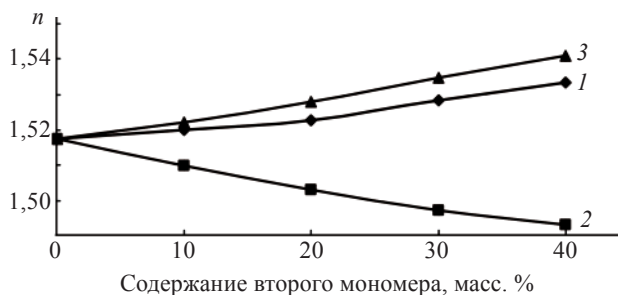


Рис. 1. Изменение показателя преломления бинарной композиции 1 – бисфенол А глицеролат диактилата, 2 – 1,6 гександиол диактилата 3 – RDX – торговое название бромированного эпоксиакрилата фирмы UCB, США.

менения показателя преломления бинарной композиции в УФ диапазоне 1,49–1,54 при изменении соотношения компонентов [3].

Основной метод изготовления френелевской линзы, использованный в работе – метод наноимпринта, основанный на процессе двукратного копирования оригинала с получением промежуточной “зеркальной” копии на гибком штампе из силиксана и второй копии на УФ-акрилате.

Метод наноимпринтной литографии предложен в 1995 г. По существу наноимпринт заключается в передаче топологической формы требуемой детали от образца к копии [3, 4]. Относительная дешевизна метода вместе с возможностью получения пространственного разрешения $\approx 1,5$ нм делают его перспективным для копирования необходимой детали с большой точностью и минимальными затратами. Поскольку силиоксан обладает низкой адгезией в отвержденном состоянии и легко снимается с оригинала линзы без повреждения ее поверхности, оригинал можно использовать многократно и получаемые копии будут идентичны друг другу.

Таким образом, для изготовления небольшой или штучной партии деталей целесообразно применить технологию наноимпринта.

Для эксперимента в качестве образца была использована линза Френеля, изготовленная методом литья под давлением поликарбоната по стандартной технологии. Суть эксперимента заключается в создании копии данной линзы с помощью метода наноимпринта и измерении ее оптических характеристик.

Изготовление гибкого штампа

В качестве полимера для изготовления штампа использовался силиоксан Т-4. Этот полимер по своим свойствам наиболее подходит для наноимприн-

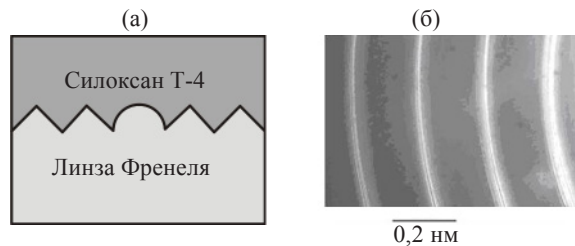


Рис. 2. а – заливка силиксана Т-4 на линзу Френеля (оригинал), б – фотография поверхности оригинала.

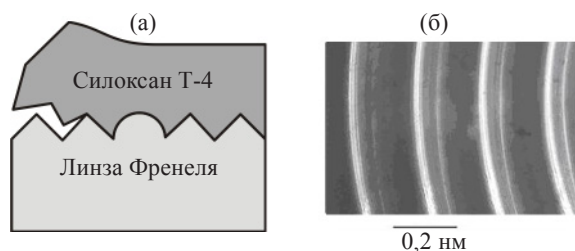


Рис. 3. а – снятие гибкого штампа, б – фотография поверхности гибкого штампа.

та и подобен силиксанам, используемым в зарубежных работах. Силоксан Т-4 легко отделяется от любой поверхности, не повреждая ее, поэтому форма поверхности передается с большой точностью и процесс копирования может быть повторен многократно.

На рис. 2 в схематичном виде представлен процесс изготовления гибкого штампа, который заключается в заполнении формы поверхности образца силиксаном Т-4 с последующим обезгаживанием в вакууме.

Проведенные эксперименты показали необходимость проведения обезгаживания силиксана, залитого на матрицу. При отсутствии обезгаживания в вакууме в силиксане остаются пузырьки воздуха, а также, вероятно, и растворенный воздух. В результате мелкие канавки и острые углы не прорабатываются. Напротив, при удалении газов в вакууме (10^{-3} мм. рт. ст.) в течение 30–40 минут жидкий силиоксан кипит, что свидетельствует о выходе воздуха. После этого штамп полимеризуется в течение 18–24 часов и (рис. 3) отделяется от образца. Рассмотрение отвердевшей силиконовой копии в микроскоп показывает, что в этом случае обеспечивается затекание силиксана во все мелкие элементы оригинала, а форма передается правильно.

Изготовление акриловой копии

На рис. 4 и рис. 5 приведена последовательность операций при получении акриловой копии с гибкого штампа.

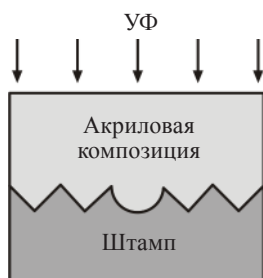


Рис. 4. Заполнение гибкого штампа жидкой акриловой композицией и ее полимеризация УФ-излучением.

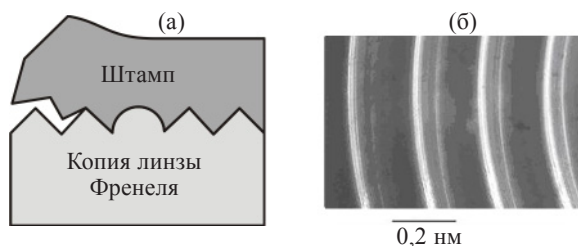


Рис. 5. а – снятие гибкого штампа с готовой линзы, б – фотография поверхности копии линзы (акрилат).

После заполнения объема штампа акриловой композицией, в течение 45 минут акрилат обезгаживали в вакууме, чтобы уменьшить возникновение пузырей воздуха в копии. Кроме того, силикопан прозрачен для кислорода. В результате обнаружено, что без вакуумирования акрилат вовсе не полимеризуется на силикопане, что может быть объяснено следующим образом: известно, что УФ-отверждаемые акрилаты ингибируются кислородом воздуха и на воздухе реакция полимеризации не проходит [6]. Обычно для УФ-полимеризации без использования вакуума или аргона процесс проводят в закрытом объеме. Здесь силикопан мог бы являться одной из поверхностей этого объема. Однако оказалось, что силикопан прозрачен для кислорода, а его емкость по кислороду столь значительна, что УФ-отверждение акрилата, контактирующего с силикопаном Т-4, не начинается даже через 30 минут после начала экспонирования. Только вакуумирование или напуск аргона позволяет начаться процессу фотополимеризации.

Штамп из силикопана оптически прозрачен на длине волны более 280 нм, поэтому возможна полимеризация УФ излучением при экспонировании через него. Реакцию полимеризации обеспечивает фотоинициатор, входящий в состав акриловой композиции, который активизируется под действием энергии фотонов и, расщепляясь, вступает в химическую реакцию с олигомерами и мономерами, сшивая их в длинные трехмерные цепочки полиме-

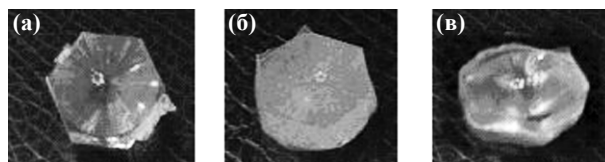


Рис. 6. Фотографии линзы оригинала (ПММА) (а), гибкого штампа (силикопан Т-4) (б) и копии (УФ-акрилат) (в).

ра. Сравнение спектров пропускания силикопановой композиции, в которой проводится полимеризация, спектра поглощения фотоинициатора и спектра излучения ртутной лампы показывает возможность фотоотверждения с использованием излучения линий 313 и 365 нм. В данной работе фотоотверждение проводилось на длине волны 365 нм. Для этого использовалась лампа OSRAM OSW 125 с УФ люминофором, т. е. люминофор поглощал жесткий ультрафиолет и излучал его на длине волны 365 нм. Мощность УФ на линии 365 нм составляла 5 Вт. Результаты эксперимента приведены на рис. 6.

Для контроля формы поверхности гибкий штамп был разрезан и разрез сфотографирован. Результаты сведены в таблице. Сравнение полученных углов структуры с рассчитанными на чертеже

Сравнение углов гибкого штампа с расчетом

№	α_N теор.	α_N теор.	№	α_N теор.	α_N теор.
1	1°20'	1°20'	26	59°10'	59°10'
2	4°	4°	27	60°20'	60°15'
3	7°30'	7°35'	28	61°10'	61°10'
4	10°50'	10°55'	29	62°45'	62°40'
5	13°30'	13°30'	30	63°50'	63°50'
6	16°30'	16°30'	31	64°55'	64°55'
7	19°30'	19°30'	32	66°10'	66°20'
8	22°30'	22°30'	33	67°	67°
9	25°30'	25°25'	34	67°50'	67°50'
10	28°10'	28°10'	35	68°45'	68°45'
11	30°30'	30°35'	36	69°40'	69°40'
12	32°50'	32°40'	37	70°40'	70°45'
13	35°10'	35°10'	38	71°20'	71°15'
14	37°40'	37°35'	39	72°05'	72°05'
15	39°50'	39°50'	40	72°40'	72°40'
16	42°	42°	41	73°20'	73°20'
17	44°10'	44°10'	42	74°	74°
18	46°10'	46°10'	43	74°40'	74°40'
19	48°10'	48°10'	44	75°17'	75°20'
20	50°	50°	45	75°55'	75°50'
21	52°10'	52°10'	46	76°33'	76°35'
22	54°	54°	47	77°12'	77°12'
23	55°20'	55°20'	48	78°05'	78°10'
24	56°30'	56°30'	49	79°10'	79°10'
25	57°50'	57°50'	50	80°05'	80°05'

показало их идентичность с точностью 5–10 минут. Данный метод позволяет копировать линзы различных размеров диаметром от 2 до 300 мм.

Выводы

С помощью метода наноимпринта была получена копия линзы Френеля. Процесс не требует применения дорогостоящего оборудования и экономически оправдан даже при изготовлении одиночных копий. Важно отметить, что в связи с отсутствием необходимости нагрева (например, метод литья под давлением) в полимерной копии линзы Френеля не возникают деформации и напряжения, а это в свою очередь позволяет изготавливать линзы с большой толщиной (в данном случае 10 мм, так как на линзе конструктивно укреплен кристалл светодиода), не изменяя их оптических характеристик. Также в ходе эксперимента была установлена необходимость вакуумирования, как силикона, так и акриловой композиции. Использование УФ-отверждаемых композиций позволяет варьировать показатель преломления линзы в широких пределах от 1,49 до 1,6 без ухудшения других параметров.

Данная работа выполнялась при поддержке гранта РФФИ № 05-02-08048.

ЛИТЕРАТУРА

1. Окатов А.М., Антонов Э.А., Байгожин А. и др. Справочник технолога-оптика // СПб.: Политехника. 2004. 679 с.
2. Se-Jin C.H., Pil J.Y., Seung J.B., Tae W.K. An Ultraviolet-Curable Mold for Sub-100-nm Lithography // American Chemical Society. 2004. V. 126. № 25. P. 7744–7745.
3. Смирнова Т.В., Бурункова Ю.Э., Денисюк И.Ю. Измерение усадок УФ-отверждаемых композиций на основе акрилатов и диакрилатов // Оптический журнал. 2006. № 5. С. 57–61.
4. Gates D. Nanofabrication with molds and stamps // Materials today. 2005. February. P. 44–49.
5. Sotomayor Torres C.M., Zankovych S. Nanoimprint lithography: an alternative nanofabrication approach // Materials Science and Engineering. 2003. № 23. P. 23–31.
6. Andrejewska E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers // Progress in polymer science. 2001. № 26. P. 605–665.