

# 紫外光固化有机-无机纳米复合材料成型 衍射光学元件制造技术

王伦, 薛常喜\*, 兰喜瑞, 李闯, 吴百融, 贾孟, 王蕾

长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022

**摘要** 针对衍射光学元件制造中材料选择的局限以及遮挡效应, 采用了紫外光固化有机-无机纳米复合材料快速成型技术制造衍射光学元件, 获得高折射率、高色散的衍射光学元件。通过有机-无机纳米复合材料制备实验获得了一种适合制造衍射光学元件的复合材料配方, 配方各成分包括质量分数为 57.97% 的 2 官脂肪族聚氨酯丙烯酸酯(2PUA)、质量分数为 38.64% 的季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)、质量分数为 1.45% 的光引发剂 184(Irgacure 184)、质量分数为 1.93% 的分散剂 163(Disperbyk 163)和质量分数可控的纳米粒子 ITO。使用该方法制备了紫外光固化衍射光学元件, 并使用台阶仪测量得到衍射光学元件模芯表面的平均微结构高度为 13.26  $\mu\text{m}$ , 光固化衍射光学元件表面的平均微结构高度为 12.58  $\mu\text{m}$ , 使用光固化衍射光学元件与模芯微结构的相对误差为 5.141%。紫外光固化有机-无机纳米复合材料的衍射光学元件制造技术突破了材料选择局限, 减小了遮挡误差, 对宽波段的折衍射混合光学系统的快速成型具有重要意义。

**关键词** 光学设计; 紫外光固化; 有机-无机纳米复合材料; 衍射光学元件; 相对误差

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.0722001

## Manufacturing Technology of Diffractive Optical Elements Formed by Ultraviolet-Cured Organic-Inorganic Nanocomposites

Wang Lun, Xue Changxi\*, Lan Xirui, Li Chuang, Wu Bairong, Jia Meng, Wang Lei

*School of Optoelectronic Engineering, Changchun University of Science and Technology,  
Changchun, Jilin 130022, China*

**Abstract** By considering the limitations of material selection and shielding effect associated with the manufacturing of diffractive optical elements, this study introduces the fabrication of diffractive optical elements based on the rapid prototyping technology of the ultraviolet (UV)-cured organic-inorganic nanocomposites. Thus, we can obtain diffractive optical elements exhibiting a high refractive index and a high dispersion. Further, a composite formulation suitable for manufacturing diffractive optical elements is obtained based on an experiment on the organic-inorganic nanocomposite preparation. The formulation contains aliphatic polyurethane acrylate (2PUA) with mass fraction of 57.97%, pentaerythritol triacrylate (PETA) with mass fraction of 38.64%, photoinitiator 184 (Irgacure 184) with mass fraction of 1.45%, dispersant 163 (Disperbyk 163) with mass fraction of 1.93%, and ITO nanoparticles with controllable mass fraction. Diffractive optical elements are fabricated using this method. The average microstructural height of the mold-core surface of the diffractive optical elements measured using the step instrument is 13.26  $\mu\text{m}$ . Subsequently, we fabricate the UV-cured diffractive optical elements. Further, the average surface microstructural height of the diffraction optical elements using UV-cured organic-inorganic nanocomposites is 12.58  $\mu\text{m}$ . The relative error between the diffraction optical elements and the mold-core microstructures fabricated by the UV-cured organic-inorganic nanocomposites is 5.141%. The manufacturing technology of diffractive optical elements for the UV-cured organic-inorganic nanocomposites overcomes the limitation of material selection and reduces the occlusion error, making it considerably significant for the rapid prototyping of the refractive-diffractive hybrid optical systems in a wide band.

**Key words** optical design; ultraviolet curing; organic-inorganic nanocomposites; diffractive optical element; relative errors

**OCIS codes** 220.4241; 230.3990; 050.1970

收稿日期: 2018-12-21; 修回日期: 2019-01-23; 录用日期: 2019-03-21

基金项目: 国家自然科学基金(60878030)

\* E-mail: xcx272479@sina.com

## 1 引 言

衍射光学元件在各类光学系统中展现出优异的特性,它的应用使得系统的光学元件的数量较少、体积小、质量小等<sup>[1-6]</sup>。现有的衍射光学元件加工方法有很多种,采用掩模刻蚀技术加工的二元相位型衍射光学元件在可见光波段的微结构高度约为  $1\ \mu\text{m}$ ,实现连续相位的难度较大,且衍射效率受到台阶数量、掩模对准等因素的影响<sup>[7-8]</sup>,掩模制作困难。随着复制加工技术的发展,出现了模压全息技术、平面热压技术、溶胶凝胶技术等,这些技术对于微结构高度较小的元件,制作困难,难以脱模。利用光学塑料注塑的方法制造衍射光学元件需在高温高压下进行,制备微结构高度大的多层衍射光学元件时遮挡效应影响巨大,且可注塑的材料种类有限。很多光学系统中,受透镜的构成以及玻璃材料种类的限制,难以充分地校正色差,而宽波段高衍射效率的多层衍射光学元件需要组合使用高折射率、高色散和低折射率、低色散的材料<sup>[9]</sup>。利用紫外光固化有机-无机纳米复合材料的方法制造衍射光学元件<sup>[10-12]</sup>,该制造过程可在常温常压下进行,且该方法在现有光学材料选择的局限性上有所突破,可获到高折射率和高色散的光学材料并降低衍射光学元件的遮挡效应<sup>[13]</sup>,而且可替代多层衍射光学元件之间的空气层,制造效率高。

本文采用紫外光固化有机-无机纳米复合材料制造衍射光学元件,研究了复合材料各成分不同比例对脱模的影响,以及环境因素对紫外固化过程以及复合材料的影响,获得了容易脱模的复合材料配方,并对衍射光学元件表面微结构高度进行测量。

## 2 有机-无机纳米复合材料的制备

有机-无机纳米复合材料的制备分为两个部分:1)针对复合材料有机部分的比例分配,在铝基平面模芯上进行初步的紫外光固化材料有机成分调试实验,通过实验获得不同成分比例对脱模效果的影响,以及环境因素对紫外固化反应的影响;2)在铝基平面模芯上进一步进行紫外光固化有机-无机纳米复合材料的制备实验,通过实验获得无机纳米粒子对紫外光固化反应的影响。

### 2.1 实验材料

紫外光固化有机-无机纳米复合材料是通过向紫外光固化有机物中掺杂无机纳米粒子获得的。复合材料由有机部分和无机部分组成,其中有机部分

包括活性单体、低聚物、光引发剂和其他助剂。根据相关文献数据,得到复合材料的折射率与无机纳米粒子的含量关系图<sup>[14-15]</sup>,如图 1 所示。由图可以看出复合材料的折射率与无机纳米粒子的含量呈线性关系。通过无机纳米粒子的掺杂可获得高折射率、高色散的材料,但其不参与光固化反应,且纳米粒子的掺杂会降低复合材料的透过率,纳米粒子的体积分数大于 29% 时成型性劣化。

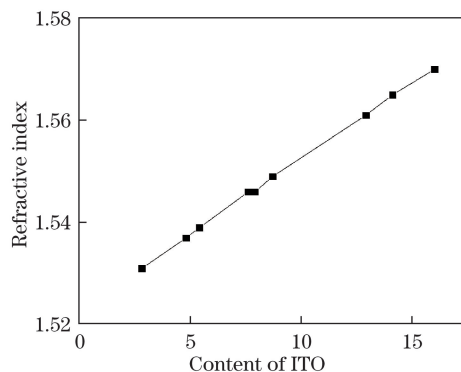


图 1 复合材料的折射率与 ITO 粒子含量关系图  
Fig. 1 Refractive index of composites as a function of content of ITO

有机-无机纳米复合材料的制备,首先使用 Nanoform 700 ultra 单点金刚石超精密光学加工设备在铝质的模芯上车削一平面,模芯口径为 27 mm,使用半径  $R=0.5\ \text{mm}$  的弧形天然金刚石刀具,进给量为  $1\ \text{mm}/\text{min}$ ,主轴转速为  $2000\ \text{r}/\text{min}$ ,切削深度为  $3\ \mu\text{m}$ ;复合材料制备实验所涉及的材料包括 2 官脂肪族聚氨酯丙烯酸酯 (2PUA)、季戊四醇三丙烯酸酯 (PETA)、disperbyk 163、Irgacure 184、ITO 纳米粒子 (20 nm)、Irgacure 819、Darocur 1173 等。

### 2.2 紫外光固化材料有机成分的实验

采用紫外光固化有机-无机纳米材料的衍射光学元件的制造实验的总体流程如图 2 所示。

在铝基平面模芯上进行紫外光材料有机成分比例的调试实验。如图 2 所示,首先分组取定量的试剂放入烧杯中,其用量如表 1 所示,将紫外光固化材料的各组分充分混合,搅拌 1 h 得到紫外光固化材料 2,使用玻璃棒蘸取适量的紫外光固化材料 2 滴在铝质的平面模芯 3 上;使用 1 mm 厚的石英镜片 (基底 1) 盖压,垫片 4 ( $10\ \mu\text{m}$ ,  $30\ \mu\text{m}$ ) 可控制紫外固化层的厚度;然后在石英片侧用 2000 W 的高压汞灯 (紫外灯和固化元件的距离为 25 cm) 照射;最后将基底 1 和紫外固化层 2 一同从模芯 3 脱离,形成基底 1 和紫外光固化层密接的光学元件。

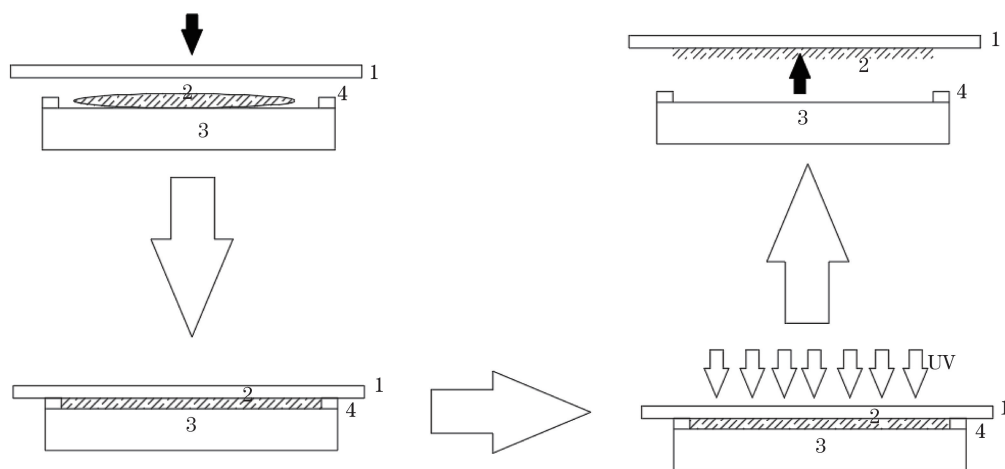


图 2 紫外光固化实验流程图。其中:1 代表透紫外光的基底;2 代表紫外光固化有机-无机纳米复合材料;  
3 代表金属模芯;4 代表垫片,可调整紫外光固化层的厚度

Fig. 2 Flow chart of UV curing experiment. 1: substrate that transmits UV light; 2: UV-cured organic-inorganic nanocomposites; 3: metal mold-core; 4: shim that can adjust thickness of UV-cured layer

表 1 调试实验的紫外光固化材料有机各成分表

Table 1 Organic components of UV-cured materials for debugging experiments

Number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2PUA /g	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
PETA /g	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Irgacure 184 /g	0.24	0.23	0.26	0.23	0.25	0.27	0.24	0.25	0.25	0.26

前三组紫外光固化实验中的光照时间控制在 15,30,45,60,75,90,105,120,135 s。光照时间在 15,30,45 s 时,脱模失败、粘模现象严重;光源不仅会辐射紫外光束,还会辐射大量的红外光束,从而产生热效应,光照时间在 2 min 以上时模芯温度可达到 100 °C 以上。综合考虑,光照时间控制在 60~105 s 之间效果较好。

在铝基平面模芯上进行有机成分的各比例的调试并对此实验结果进行分析,分析结果如下:当活性单体 PETA 的质量分数控制在 38.64% 时,脱模效果最好;当活性单体 PETA 的质量分数在 20% 以下时,紫外固化材料 2 粘模现象严重,甚至不能脱模;紫外光照射的时间控制在 75 s 左右时,脱模效果最佳,光照射时间少于 60 s 时粘模现象明显,不能脱模的现象严重;紫外光固化过程实质上是一个化学聚合反应的过程,在固化后体积会有所缩减,随着垫

片 4 厚度的增加体积缩变量增加,相应的附着力会减小;与此同时,在固化材料中存在严重的气泡问题。

### 2.3 紫外光固化有机-无机纳米复合材料的实验

通过对铝基平面模芯进行紫外光固化材料有机部分各成分比例调试实验结果的分析,进一步在铝基平面模芯上进行紫外光固化有机-无机纳米复合材料实验。其流程与紫外固化有机成分的调试实验相同,如图 2 所示,分组取定量的紫外光固化材料有机物和无机纳米粒子,各成分质量如表 2 所示,搅拌 1 h,在阴暗干燥处静置 24 h 以除去其中气泡,然后用注射器抽取紫外固化有机-无机纳米复合材料滴到铝基平面模芯上,用 1 mm 厚的石英镜片盖上,再用 2000 W 的高压汞灯进行照射,光照射时间控制在 75 s,最后脱模。此外,紫外灯距紫外光固化元件的距离由原来的 25 cm 增加到 50 cm,以减小高压汞灯热效应的影响。

表 2 有机-无机纳米复合材料的实验表

Table 2 Experimental table of organic-inorganic nanocomposites

2PUA /g	PETA /g	Irgacure 184 /g	Irgacure 1173 /g	Irgacure 819 /g	ITO /g	Content of ITO /%
6	4	0.14	0	0	0.22	2.1
6	4	0	0.15	0	1.06	10.5
6	4	0	0	0.15	5.04	33.5

图 3 中第一、第二张样品厚度为  $30\ \mu\text{m}$ , 第三张样品厚度为  $150\ \mu\text{m}$ 。在铝基平面模芯上进行紫外光固化有机-无机纳米材料制备实验, 获得了如图 3 所

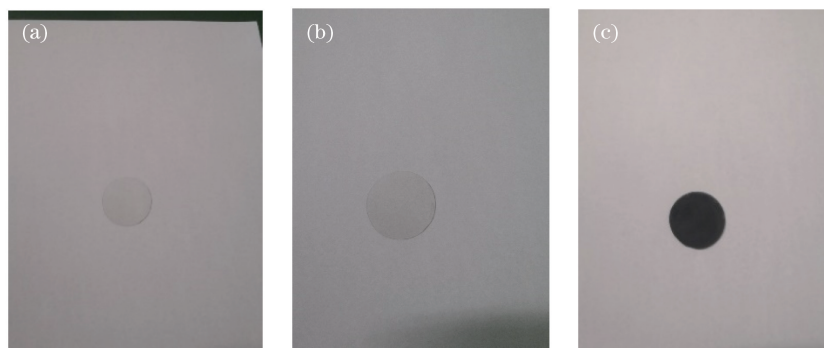


图 3 同模芯、不同质量分数的 ITO 纳米粒子。(a) 2.1%; (b) 10.5%; (c) 33.5%

Fig. 3 ITO nanoparticles with same mold core and different mass fractions. (a) 2.1%; (b) 10.5%; (c) 33.5%

### 3 衍射光学元件制造实验

采用紫外光固化有机-无机纳米复合材料制造衍射光学元件的实验中, 使用的模芯为镍铜合金质的衍射光学元件模芯, 并使用单点金刚石车床在材质为镍铜合金的模芯上车削出具有衍射结构的面, 模芯口径为  $16\ \text{mm}$ , 使用  $R=0.15\ \text{mm}$  的半弧天然金刚刀具, 进给量为  $0.2\ \text{mm}/\text{min}$ , 切削深度为  $2\ \mu\text{m}$ , 转速为  $2000\ \text{r}/\text{s}$ , 有机-无机纳米复合材料的成分为  $6\ \text{g}$  的 2PUA、 $4\ \text{g}$  的 PETA、 $0.15\ \text{g}$  光引发剂

示的结果, 可以看出紫外光固化材料的透过率随着 ITO 纳米粒子含量的增加而有所减小; ITO 纳米粒子的加入有利于紫外光固化材料抑制氧化(抑制变黄)。

$184$ 、 $0.2\ \text{g}$  的 ITO 纳米粒子 ( $20\ \text{nm}$ )、 $0.2\ \text{g}$  分散剂 163。

实验流程与有机-无机纳米复合材料的制备实验相同, 如图 2 所示, 取定量的试剂放入烧杯并搅拌  $1\ \text{h}$ , 用注射器抽取复合材料, 放置干燥阴暗处  $24\ \text{h}$  待气泡消去, 滴适量的复合材料在衍射光学元件的模芯上, 用  $1\ \text{mm}$  厚的石英晶片盖上, 用  $2000\ \text{W}$  紫外灯照射  $75\ \text{s}$ , 最后脱模, 图 4 所示为衍射光学元件模芯, 以及脱模前、脱模后的衍射光学元件。

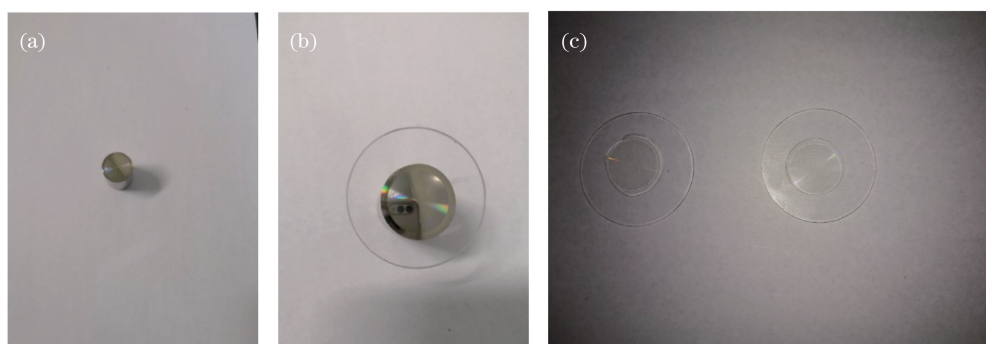


图 4 口径为  $16\ \text{mm}$  的衍射光学元件。(a) 模芯; (b) 脱模前; (c) 脱模后

Fig. 4 Diffractive optical elements with  $16\ \text{mm}$  diameter. (a) Mold core; (b) pre-molding; (c) post-molding

使用光学测量仪器前后对镍铜合金基衍射光学元件模芯和紫外光固化元件进行测量, 如图 5 所示。在白光干涉仪下测量模芯与元件多处的平均粗糙度  $R_a$ 。模芯的粗糙度  $R_a$  的平均值为  $4.645\ \text{nm}$ , 紫外光固化元件测得的粗糙度  $R_a$  的平均值为  $5.442\ \text{nm}$ , 紫外固化件复制模芯的相对误差为  $0.797\ \text{nm}$ , 固化表面的光洁度较好, 可抑制衍射光学元件表面杂散光, 满足成像光学系统的使用要求。

使用台阶仪对镍铜合金制得的衍射光学元件模

芯和紫外光固化的衍射光学元件表面微结构高度进行测量。在不同紫外光固化元件和模芯的不同位置进行多次测量, 结果如表 3 和图 6 所示。

### 4 分析与讨论

采用紫外光固化有机-无机纳米复合材料技术并以光学塑料或者光学玻璃为基底制备衍射光学元件, 复合材料与衍射光学元件的材料相比具有高折射率、高色散的特点, 可减小衍射光学元件的遮挡效



表 3 台阶仪多次测量得到的衍射光学元件模芯与紫外光固化元件的微结构高度  
Table 3 Microstructure heights of mold core of diffraction optical elements and UV-cured elements multi-measured by step instrument

Number	1	2	3	4	5	Average value	Relative error	Percent /%
Height of mold / $\mu\text{m}$	13.05	13.29	13.38	13.42	13.17	13.26	-	-
Height of element / $\mu\text{m}$	13.00	12.56	12.54	12.41	12.40	12.58	-0.68	5.141

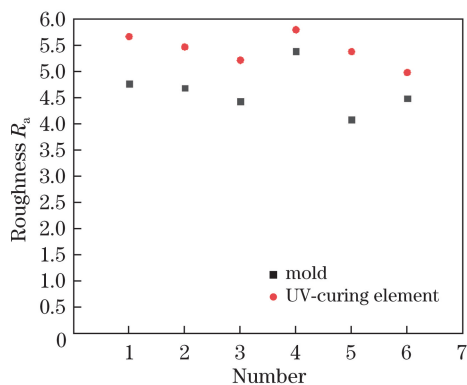


图 5 白光干涉仪测得模芯与紫外光固化元件的粗糙度  $R_a$   
Fig. 5 Roughness  $R_a$  of mold core and UV-cured elements measured by white-light interferometer

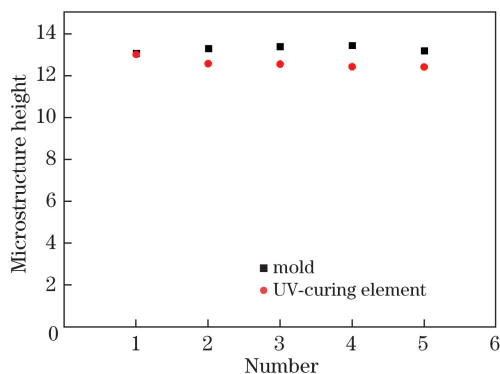


图 6 台阶仪多次测量得到的衍射光学元件模芯与紫外光固化元件的微结构高度

Fig. 6 Microstructure heights of mold core of diffraction optical elements and UV-cured elements multi-measured by step instrument

应,向高透光的紫外光固化有机物中掺杂  $n_d=1.85$ 、阿贝数  $\nu_d=5.53$  的 ITO 纳米粒子,所得复合材料与  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$  等纳米粒子相比具有更高的色散,更适用于衍射光学元件的制造,且可根据纳米粒子的含量计算复合材料的折射率和阿贝数。通过复合材料的制备实验可知:活性单体 PETA 的质量分数控制在 38.64%、光照时间在 75 s 时脱模效果最佳,当光照时间较少时固化不完全,对模芯的附着力大,脱模困难,控制紫外固化工件与光源的距离以减小红外光束引起的误差;紫外固化层

随着厚度的增加对模芯和基底上的附着力都减小。使用白光干涉仪对镍铜基衍射光学元件模芯以及紫外光固化元件进行测量,其多点表面平均粗糙度相差 0.797 nm,该方法制备的衍射光学元件对复制表面粗糙度的影响不大,紫外固化复合材料固化;对两者的表面微结构高度进行多次测量,模芯的表面微结构高度的平均值为 13.26  $\mu\text{m}$ ,紫外光固化元件的表面微结构高度的平均值为 12.58  $\mu\text{m}$ ,其相对于模芯的误差为 0.68  $\mu\text{m}$ ,占模芯微结构高度的 5.141%。

紫外光固化的过程实质上是光聚合的化学变化过程,光固化后体积会有所缩减,产生收缩应力,体积会收缩,此外紫外光固化材料和模芯的热膨胀系数不同,在固化中高压汞灯不仅辐射紫外光束,还会辐射大量的红外光束,而红外辐射产生的热效应具有两重性,适量的红外辐射产生的热效应有利于促进固化的进行,但温度过高不仅有破坏固化层的可能性,而且会增加材料内应力,降低紫外固化工件面形精度。复合材料为黏性液体,复合材料在流变填充过程中受到多种力的影响,包括:压力、毛细作用力、范德华力、表面张力、界面阻力、摩擦力、剪切力等,也会产生不可避免的误差。

## 5 结 论

利用紫外光固化有机-无机纳米复合材料快速成型技术制造衍射光学元件突破了衍射光学材料的选择局限,获得了高折射、率高色散的衍射光学元件,通过有机-无机纳米复合材料制备实验得到了一种适合制造衍射光学元件的有机-无机纳米复合材料的配方,其配方中有机各成分包括质量分数为 57.97% 的 2PUA、38.64% 的 PETA、1.45% 的 Irgacure 184、1.93% disperbyk 163 和质量分数可控的 ITO 纳米粒子,光照时间在 75 s 时最佳,且随着厚度的增加,紫外光固化层对模芯和基底的附着力都减小。在平面石英基底上制备了平均微结构为 12.58  $\mu\text{m}$  的衍射光学元件,其相对于模芯的误差为 0.68  $\mu\text{m}$ ,约占模芯微结构高度的 5.141%,测得其表面粗糙度  $R_a$  值为 5.442 nm。该方法不仅突破了衍射光学元

件材料的选择局限,对于宽波段的衍射混合光学系统的快速成型具有重要意义,制造成本低,周期小,可实现批量化。

## 参 考 文 献

- [1] Li F, Cheng J G, Wang M Y, *et al.* An amplitude and phase hybrid modulation Fresnel diffractive optical element[J]. *Optics Communications*, 2018, 413: 44-47.
- [2] Gao L, To S, Yang H F, *et al.* Effect of assembling errors on the diffraction efficiency for multilayer diffractive optical elements[J]. *Applied Optics*, 2014, 53(31): 7341-7347.
- [3] Herrera-Fernandez J M, Sanchez-Brea L M. Double diffractive optical element system for near-field shaping[J]. *Applied Optics*, 2011, 50(23): 4587-4593.
- [4] Fujikawa K, Hirakawa G, Shiono T, *et al.* Optical properties of a Si binary optic microlens for infrared ray[C]//Proceedings IEEE the Tenth Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems, January 26-30, 1997, Nagoya, Japan. New York: IEEE, 1997: 360-365.
- [5] Beretta S, Cairoli M M, Viardi M. Optimum design of phase gratings for diffractive optical elements obtained by thin-film deposition[J]. *Proceedings of SPIE*, 1991, 1544: 2-9.
- [6] Xue C X, Cui Q F, Yang L L, *et al.* Design and analysis of multi-layer diffractive optical elements with Cauchy dispersion formula[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(6): 0623002.  
薛常喜, 崔庆丰, 杨亮亮, 等. 基于柯西色散公式的多层衍射光学元件的设计和分析[J]. *光学学报*, 2011, 31(6): 0623002.
- [7] Ma Z B, Kang F Z, Wang H. Effect of fabrication errors of double-layer BOE on diffractive efficiency[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(9): 0918001.
- 马泽斌, 康福增, 王昊. 双层 BOE 加工误差对衍射效率的影响分析[J]. *红外与激光工程*, 2016, 45(9): 0918001.
- [8] Yoo S, Song H Y, Lee J, *et al.* Cost-effective large-scale fabrication of diffractive optical elements by using conventional semiconducting processes[J]. *Applied Optics*, 2012, 51(33): 8052-8056.
- [9] Xue C X, To S. Analysis of materials selected for multilayer diffractive optical elements[J]. *Optik*, 2014, 125(13): 3245-3248.
- [10] Liu X, Zhang M, Pang H, *et al.* Fabrication of large-angle diffractive optical element based on nanoimprint lithography[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, 45(6): 0605001.  
刘鑫, 张满, 庞辉, 等. 基于纳米压印的大角度衍射光学元件批量化制备方法[J]. *光子学报*, 2016, 45(6): 0605001.
- [11] Liu Y F, Lü C L, Li M J, *et al.* High refractive index organic-inorganic hybrid coatings with TiO<sub>2</sub> nanocrystals[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 328(1/2/3): 67-72.
- [12] Mataka H, Yamaki S, Fukui T. Nanostructured organic/inorganic composites as transparent materials for optical components[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, 43(8B): 5819-5823.
- [13] Yang L L, Cui Q F, Liu T, *et al.* Effects of manufacturing errors on diffraction efficiency for multilayer diffractive optical elements[J]. *Applied Optics*, 2011, 50(32): 6128-6133.
- [14] Iwasa H, Ukuda H. Stacked diffraction optical element including an optical element made organic-inorganic composite resin material: US8804245 [P]. 2014-08-12[2018-12-01]. <https://patents.google.com/patent/US8804245B2/en>.
- [15] Niwa M. Laminated diffraction optical element and production method therefor: US9557454 [P]. 2017-01-31[2018-12-02]. <https://patents.google.com/patent/US20130301132>.