國立臺灣大學電機資訊學院光電工程學研究所碩士論文

Graduate Institute of Photonics and Optoelectronics

College of Electrical Engineering and Computer Science

National Taiwan University

Master's Thesis

以雙材料光固化 3D 列印技術製造低損耗光波導
Low-Loss Polymer Waveguide Fabricated by
Photopolymerization Based Two-Material 3D Printing
Technique

花聖硯 Sheng-Yen Hua

指導教授: 黄定洧 博士

Advisor: Ding-Wei Huang, Ph.D.

中華民國 113 年 1 月 January, 2024

國立臺灣大學碩士學位論文口試委員會審定書

MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

以雙材料光固化 3D 列印技術製造低損耗光波導 Low-Loss Polymer Waveguide Fabricated by Photopolymerization Based Two-Material 3D Printing Technique

本論文係花聖硯君(學號 R09941054)在國立臺灣大學光電工程 學研究所完成之碩士學位論文,於民國 113 年 1 月 17 日承下列考試委 員審查通過及口試及格,特此證明

The undersigned, appointed by the Graduate Institute of Photonics and Optoelectronics, on 17 January 2024 have examined a Master's thesis entitled above presented by HUA, SHENG-YEN (student ID: R09941054) candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

(指導教授 Advisor)

以 及 对 新 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	黄定	消	事計	東山	104.	林灵薇
---	----	---	----	----	------	-----

所長 Director: 美有纪

誌謝

首先,謝謝我的指導教授黃定洧教授提供研究資源並設立開放自由的學習環境,讓我得以學習與探索自己有興趣的領域,並在我做研究的過程中循循善誘地教 導我做研究的方法以及如何面對與解決未知的問題。在每次的討論與報告中,您提 供的啟發性的建議與思考面向,都讓我獲益良多,謝謝老師。

特別感謝實驗室夥伴奕清,在我遇到瓶頸與困難時能夠跟我一起思考討論,一起取暖打拼,同時幫我分擔實驗室的公共事務。謝謝學長蔡培崧分享職場的心得,提攜與幫助我。感謝所有幫助與指導過我的人。最後感謝實驗室的所有成員,謝謝你們的陪伴與幫助,祝大家未來順遂。

最後要感謝我的家人與父母,謝謝你們這二十六年來無怨無悔地付出與養育 我,謝謝你們總是信任與支持我做的決定,並當我遇到不如意的事情時總會讓我知 道有個避風港可以靠岸,同時讓我可以在心無旁鶩的狀態下做研究,最後得以完成 這本論文,謝謝你們,能生活在這個家庭很幸福。

摘要

聚合物光波導元件是短距離光通訊產品之關鍵零組件。目前製作聚合物光波導元件之方法包括半導體微影製程、熱壓成型及射出成形,然而這些技術通常製程複雜高、彈性度低且設備昂貴,較無法滿足未來光通訊產品低價位、普及化以及可快速客製化的發展趨勢。因此,本研究主要目的在於開發低成本、高製程彈性及高品質的聚合物光波導元件之製作技術。

此技術創新之處有兩方面:首先是透過模擬軟體分析缺陷對於光波導的影響,並利用不同材料的特性以及材料的預處理,解決列印品內部的缺陷,以降低光波導內部之散射損耗;第二是首次使用雙材料之 3D 列印製程技術來製作長直光波導元件,利用足夠折射率差的材料組合並輔以合適的曝光參數,可避免列印品內部層與層之間脫落,同時減少核心層與披覆層介面的散射損耗,並增加光波導設計的彈性。

本論文進一步開發 3D 列印光波導之表面平滑化方法,利用 3D 列印本身所使用之樹脂搭配自製之微米級筆刷以及真空系統進行平滑化處理,成功解決樹脂表面之厭氧性造成的固化不完全,藉此技術降低表面粗糙。

實驗結果顯示,使用合適的材料組合及列印製程,可成功批次製作出截面積分別為200×198、459×421、712×667、997×933平方微米之3D列印長直波導,並搭配平滑化製程進行後處理。光損耗量測結果顯示截面積為997×933平方微米之波導在650奈米波長時平均傳播損耗為0.27dB/cm。此結果顯示,本論文所使用之雙材料3D列印技術具有高製程彈性與低成本的優勢,使其成為未來製作光波導的最佳選擇方案之一。

Abstract

Polymer waveguides are key components for short-haul optical communication. Recently, several methods for fabricating polymer waveguides have been developed, including photolithography, hot embossing and injection molding, etc. However, these technologies are usually complicated, non-flexible and need expensive facility.

In the thesis, a low-cost low-loss two-material polymer waveguide was designed, fabricated and tested. The waveguide was fabricated using photopolymerization based two-material 3D printing technique. In this technique, the optical transmission influenced by defects in the printed object was analyzed through simulation software in advance. The scattering loss caused by defects was minimized by choosing suitable material combination and proper material preparation.

In addition, a surface smoothing treatment for 3D printed optical waveguides was proposed. The process involves the use of a micrometer-scale brush and a vacuum system for smoothing treatment, which successfully addressed the issue of incomplete curing caused by the oxygen inhibition on the resin surface. This treatment can significantly reduce surface roughness.

The effects of printing process on the quality of fabricated polymer waveguides were also investigated. Under proper processing conditions, polymer waveguides with cross-sectional dimensions of 200×198 , 459×421 , 712×667 , and $997 \times 933~\mu\text{m}^2$ were successfully fabricated. The average propagation loss of those waveguides is 0.27~dB/cm measured at the wavelength of 650~nm. These results indicate the great potential of using photopolymerization 3D printing for rapid fabrication of polymer waveguides with high process flexibility and low cost.

目次

摘要ii
Abstract iv
目次
圖次vii
表次x
第1章 緒論
1.1 前言 1
1.2 研究動機1
1.3 論文架構2
第2章 文獻回顧
2.1 使用數位光處理器之 3D 列印技術製作單步驟光學整合系統以及在感測的
應用
2.2 透過消費者等級之 3D 列印機自製三維大核心之多模光纖分光器
2.3 利用 3D 列印製造柔軟可拉伸之光學元件7
2.4 使用熱塑性塑膠和熱固化樹脂壓印製作具有可對準連接至塑膠光纖之大
核芯聚合物光波導元件
第 3 章 研究方法與原理11
3.1 實驗設備
3.1.1 光固化 3D 列印機11
3.1.2 固化與清洗機11
3.1.3 立體顯微鏡
3.1.4 真空系統

	3.1.5 光功	率偵測器		13
3.2	LCD 光固化	.列印原理與流程		14
	3.2.1 紫外;	光固化樹脂的成份		14
	3.2.2 光聚/	合反應		14
	3.2.3 LCD 3	BD 列印原理		15
	3.2.4 LCD 3	BD 列印流程與列印品	質探討	17
3.3	幾何光學與	光線追跡		19
第4章	光波導元件:	之設計製作與缺陷消息	余	22
4.1	光波導元件	設計與模擬		22
	4.1.1 光波	導元件設計		22
	4.1.2 光波	導元件模擬		24
4.2	材料的選擇	與列印品質改善技術		26
	4.2.1 不同	材料之列印品質探討。		26
	4.2.2 製程	改良對於缺陷之影響		28
4.3	光波導元件	製作流程		31
	4.3.1 雙材	料光波導的設計與列!	印步驟	31
	4.3.2 不同日	暴光秒數之影響		32
4.4	光波導表面	平滑化手法		35
	4.4.1 平滑/	化製程之流程		35
	4.4.2 樹脂;	表面厭氧特性之驗證		36
	4.4.3 真空3	環境下平滑化處理後:	之結果	38
第5章	光波導量測	與結果討論		40
5.1	光波導之光	功率量測		40
5.2	光波導傳輸	損耗檢測結果		42
5.3	與其他文獻	中的聚合物光波導之	比較	44

第6章 結論與未來展望	45
參考文獻	46
, - , -	

圖次

圖	2.1 架高波導之結構示意圖和其模態限制在脊結構中的模擬[31]
圖	2.2 (a) 波導設計圖 (b)波導的前視,由於印表機的解析度(50 微米),結構具
	有粗糙度 (c)波導的斜視圖 (d)俯視圖顯示波導樣本底部區域的粗糙度。
	[31]
昌	2.3 3D 列印之多模態分光器(a) 1×2 分光器(b) 1×4 分光器[21]5
置	2.4 一公分正方體的列印品,左圖為剛列印完之列印品。右圖為同樣列印手法
	所列印的正方體,但經過浸塗製程(dip coating),浸塗之材料為原列印材料
	[21]
圖	2.5 3D 列印光纖之傳播損耗量測架構圖[21]6
圖	2.6 微米擠出成型之凝膠列印系統(a)列印噴塗示意圖(b)噴頭結構與加熱腔(c)
	自製之列印系統(1)控制軟體(2)溫度控制器(3)壓力調節(4)基板(5)影像系統
	(6)噴頭[32]7
昌	2.7 3D 列印之分光器與合光器(combiner) (a)列印於圓拱形表面的分光器與合光
	器(b)右視圖(c)左視圖(d)上視圖(e)平面型 1×4 分光器和(f)平面型合光器[32]
	8
置	2.8 (a) 木材堆型之結構 (b) 剖面圖 (柱狀結構直徑約為 810 微米) 比例尺為
	1600 微米[32]
昌	2.9 大核芯之聚合物波導之熱壓印製程步驟[33]9
昌	2.10 (a) 壓印模具(stamper) (b) 光波導之截面圖[33]9
置	3.1 Anycubic 光固化 3D 列印機11
昌	3.2 清洗與後固化機器12
昌	3.3 立體顯微鏡
昌	3.4 真空系統
昌	3.5 光功率偵測器
圖	3.6 LCD 3D 列印逐步列印流程16
	3.7 3D 列印流程圖
	3.8 列印測試品之設計圖

圖	3.9 列印測試品之成品圖
邑	3.10 樹脂混勻手法示意圖
昌	3.11 離型膜與列印品脫離過程之作用示意圖
圖	3.12 波導內全內反射示意圖
圖	3.13 Zemax 光線追跡法模擬光波導的示意圖
置	4.1 3D 繪圖軟體所設計之光波導元件圖
邑	4.2 無缺陷之光波導模擬結構圖
置	4.3 直徑 100 微米數量兩排之缺陷模擬結構圖 (a)波導結構圖 (b)正視圖 (c)俯
	視圖25
置	4.4 模擬結果圖(a)無缺陷之結果圖(b) 100 微米直徑,缺陷數量為兩排之結果圖
圖	4.5 Anycubic 廠牌之列印品圖(a) 整體元件圖 (b) (c)元件內部之缺陷圖 27
圖	4.6 XYZ Printing 廠牌之列印品圖(a)整體元件圖 (b)元件外部之缺陷圖 (c)元件
	內部之缺陷圖
啚	4.7 劇烈之均勻搖晃並靜置 1 小時後之列印品圖(a)光波導完整俯視圖 (b), (c)
	局部分大圖29
圖	4.8 批次列印品圖
圖	4.9 雙材料 3D 列印流程圖
邑	4.10 曝光秒數 3 秒 (a) 俯視圖 (b) 1 毫米之波導核心層完全脫落圖 (c) 0.75 毫
	米核心層脫落俯視圖 (d) 0.75 毫米核心層脫落前視圖
圖	4.11 曝光秒數 4 秒(a)俯視圖(b)層與層之間之脫落缺陷圖
置	4.12 曝光秒數 5 秒(a)俯視圖(b)1 毫米波導之尺寸圖
圖	4.13 曝光秒數 6 秒(a)俯視圖(b)1 毫米波導之尺寸圖
置	4.14 曝光秒數 5 秒之(a)元件俯視圖 (b)元件正視圖,(c) 0.25 毫米波導 (d) 0.5 毫
	米波導 (e) 0.75 毫米波導 (f) 1 毫米波導局部放大圖
置	4.15 平滑化製程流程圖
圖	4.16 不同環境下之未清洗前之表面圖 (a) 大氣下 (b) 真空下 (c) 無氧環境下
呂	417 不同環培下之清洗後之表而圖 (a) 大氫下 (b) 直空下 (c) 無氫環培下 37

啚	4.18	3 平滑化前後之表面比較圖(a),(c)分別為平滑化前之俯視圖與側視圖(b)	
		分別為平滑化後同區域之俯視圖與側視圖	. 39
圖	4.19)平滑化製程過後之波導側視圖	. 39
置	5.1	波導光能量量測系統圖	. 40
		光損耗量測實體圖	
置	5.3	平滑化處理前之量測俯視圖	. 41
圖	5.4	平滑化處理後之量測俯視圖	. 42
置	5.5	未平滑化前之光波導對應光損耗圖	. 43
昌	5.6	平滑化處理後之光波導對應光損耗圖	. 43

表次

表	4.1	不同廠牌之樹脂比較表	17/7	A I	. 23
· 表	4.2	缺陷所產生的波導額外損耗		要,學	. 25
表	5.1	本論文之光固化 3D 列印波導與其他文獻之比較		0)(9)(9)(9)(9)	. 44

第1章 緒論



1.1 前言

早期 3D 列印技術專利掌握在美國 3D System 與德國的 EOS 等大廠手中[1-3],體積龐大且儀器昂貴,較少被使用於製造技術上,近年來專利技術陸續到期,越來越多人開始投入 3D 列印相關技術開發的行列,動輒上百萬的儀器下降至一台手機的價格,甚至可以用更低的成本 DIY 自行組裝,因此 3D 列印被視為第三次工業革命的關鍵科技。有別於一般移除材料的傳統機械式加工,3D 列印將模型切成片狀圖形,進行堆疊加工,以一層一層的方式堆疊成三維結構,此種加工方法稱為積層製造(Additive Manufacturing)。目前應用於建築、食品、航太工業、國防科技,並跨足至醫療工程領域[4],可看出其應用範圍廣泛,已經逐漸成為各行各業發展的主流趨勢。

3D 列印技術可分為七大技術[5-9],其中光固化成型技術是發展最早也是最為成熟的技術之一,該方法是以紫外光固化樹脂為原料,以雷射光或是紫外光照射後,固化所形成之完整元件。而利用雷射光達到的雙光子聚合製造技術(Two-photon polymerization)是目前唯一可以達到奈米等級的積層製造技術,但是設備相對昂貴許多,因此目前許多文獻朝向於使用低成本之單光子固化機進行產品的研發[10-18]。

1.2 研究動機

隨著 3D 列印技術的蓬勃發展,目前有各式的應用領域,不過在光學元件方面, 光固化型 3D 列印機有一些先天上的因素不利於製造高效率之光學元件,例如:像 素與像素之間不連續的介面造成的表面粗糙[19-26]、列印品內部有缺陷[27-30]等。 上述問題皆會造成光的散射,降低元件的導光效率。因此,本研究利用不同的材料 組合與材料預處理來減少列印品內部的缺陷,並使用雙材料之 3D 列印技術,以解決目前單材料製程所製造的波導產生的高傳播損耗,最後使用特殊之平滑化手法減少波導表面粗糙所造成的散射。透過本論文所提出的方法,期能在昂貴的雙光子儀器系統外,利用低成本之光固化 3D 列印機器建立一個製作步驟簡單且製程快速的光波導製作技術,同時兼具有能有良好的光學特性,使不管是學生、DIY 玩家或實驗機構都能在不需要龐大複雜的機台環境下完成低損耗光波導元件之製作。

1.3 論文架構

本論文共有六個章節,分別為緒論、文獻回顧、研究方法與原理、光波導元件 之設計製作與缺陷消除、光波導量測與結果討論,最後為結論與未來展望。

第1章為前言與研究動機之說明;第2章為文獻回顧,主要介紹目前光固化3D列印之光波導,其製作方法以及表面平滑化手法之差異,並比較之間的傳播損耗,同時與不同製程的光波導進行比較;第3章為研究方法與原理,說明實驗中所採用的軟體儀器、製程流程以及實驗原理;第4章為光波導元件之設計製作與缺陷消除,設計並模擬光波導後,利用不同製程方法來解決內部缺陷問題,並探討不同的雙材料製程參數情況底下的製程影響,最後為表面平滑化之製程方法;第5章為光波導量測與結果討論,最後為結論與未來展望。

第2章 文獻回顧

在本章節首先回顧目前光固化 3D 列印所製造之光波導,探討其不同的製程方法、元件設計以及表面平滑化手法,並列出其傳播損耗;除此之外也討論並比較不同的製程方法所製作光波導的製程流程與限制,同時比較其元件之傳播損耗。

2.1 使用數位光處理器之 3D 列印技術製作單步驟光學整合系統以及在感測的應用

單步驟之光固化 3D 列印之光波導[31],結構如圖 2.1,整體波導核芯層與披覆層的材料皆使用同一種光固化樹脂所製作完成,架高的區域為光傳播之波導區域,可發現其具有強的光侷限效果。光波導區域之截面積為 600×600 平方微米,較細之架高區域截面積為 200×200 平方微米。此光波導可使用於氣體感測應用。

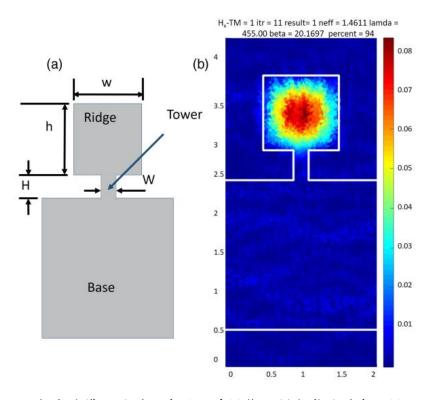


圖 2.1 架高波導之結構示意圖和其模態限制在脊結構中的模擬[31]

而為降低製作完成之波導的表面粗糙如圖 2.2,此文獻中波導在製作並清洗過後,依序使用 200、400、600、800、1000、1200 和 2000 號之砂紙進行表面拋光,最後再使用丙烯酸漆料進行表面噴塗,以達透明且反光之表面,降低散射損耗。而最終長直波導的傳播損耗為 4.47 dB/cm。

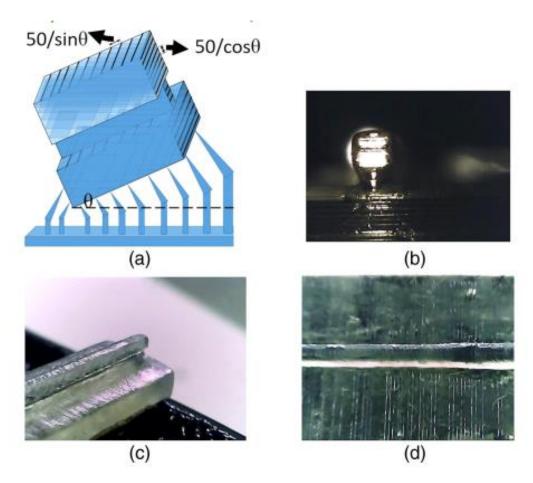


圖 2.2 (a) 波導設計圖 (b)波導的前視,由於印表機的解析度 (50 微米),結構具有粗糙度 (c)波導的斜視圖 (d)俯視圖顯示波導樣本底部區域的粗糙度。[31]

2.2 透過消費者等級之 3D 列印機自製三維大核心之多模光纖分光器

透過消費者等級之光固化 3D 列印機所列印之不同分光比的光纖分光器 (splitter) [21]如圖 2.3,可分為 1×2 與 1×4 的對稱型分光器,以及可達到不同分光比的非對稱型的 1×2 分光器。圖中可發現,每一批的 3D 列印製程皆可以在每次的製程中列印大量且皆不同規格之元件,每次製程時間約為一個半小時,體現出 3D 列印可快速客製化與製作速度快之優點。

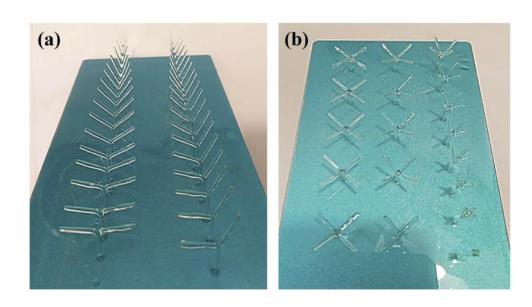


圖 2.3 3D 列印之多模態分光器(a) 1×2 分光器(b) 1×4 分光器[21]

此文獻列印之元件有明顯表面粗糙的問題如圖 2.4,所以此文獻採用浸塗(dip coating)的手法進行表面平滑化處理,可發現在經過浸塗處理後的元件,表面粗糙得到大幅改善如圖 2.4中的右圖,因此可以得到更低之散射損失。而為了解元件在平滑化製程後的傳播損耗,此研究採用回切法(cut-back method)進行量測,其光纖核心層同樣也使用浸塗法進行表面平滑,外圍則是浸塗另一種較高折射率的材料(NOA85)。其核心層折射率在波長為 589 奈米時為 1.5366 披覆層折射率為 1.4920。量測架構如圖 2.5,最後測得波導在 650 奈米時的傳播損耗約為 1.3 dB/cm。

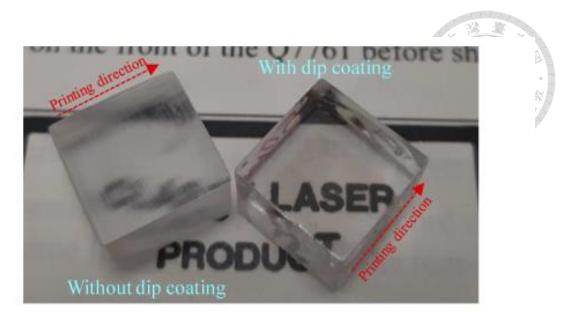


圖 2.4 一公分正方體的列印品,左圖為剛列印完之列印品。右圖為同樣列印手法 所列印的正方體,但經過浸塗製程(dip coating),浸塗之材料為原列印材料[21]

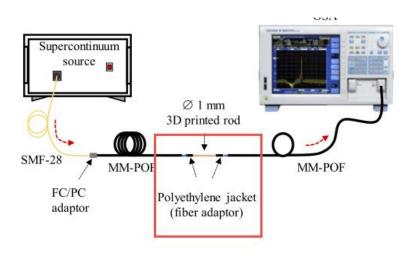
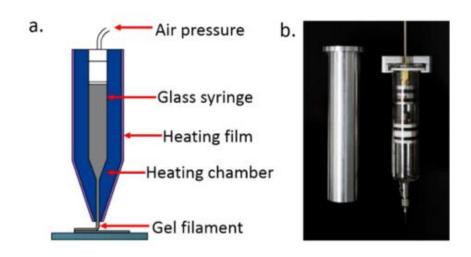


圖 2.5 3D 列印光纖之傳播損耗量測架構圖[21]

2.3 利用 3D 列印製造柔軟可拉伸之光學元件

此文獻採用熱熔融層積式的 3D 列印機製造光波導[32],圖 2.6 為其列印系統,透過加熱熔融與擠壓的方式搭配移動平台將聚合物材料擠出並依造設計之形貌進行冷卻固化成形。而其選擇的材料為低損耗之 Ballistic Gel,此種膠具有柔軟且具有高度彈性之特性,約於溫度 70 度時呈現熔融態。列印機之解析度則主要受限於噴嘴的尺寸,此研究使用 840 以及 210 微米之噴嘴,最高解析度為 154 微米。



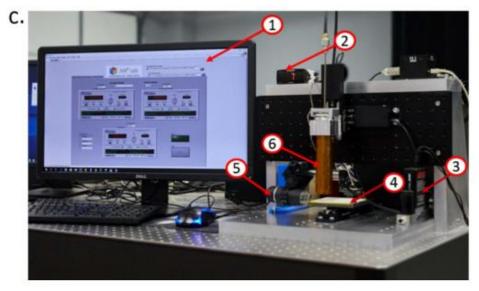


圖 2.6 微米擠出成型之凝膠列印系統(a)列印噴塗示意圖(b)噴頭結構與加熱腔(c) 自製之列印系統(1)控制軟體(2)溫度控制器(3)壓力調節(4)基板(5)影像系統(6)噴頭 [32]

此研究列印測試了各式波導與照明應用,包括藝術照明、光合器(Optical Combiner)以及分光器如圖 2.7,同時測試了列印於平面,以及非平面之基板結構如圖 2.7(a),該分光器列印於圓拱型的表面上,分光比為 1:0.95。圖 2.8 為直徑約為 800 微米之木材堆型之結構,體現出其印製 3 維結構之能力。最終在使用回切法的量測手法下,測得利用 840 微米的噴嘴列印而成之長直波導的傳播損耗為 0.22 dB/cm。

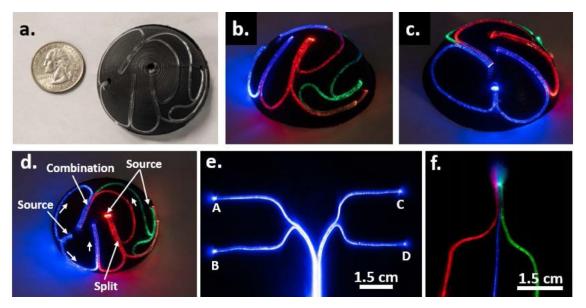


圖 2.7 3D 列印之分光器與合光器(combiner) (a)列印於圓拱形表面的分光器與合光器(b)右視圖(c)左視圖(d)上視圖(e)平面型 1×4 分光器和(f)平面型合光器[32]

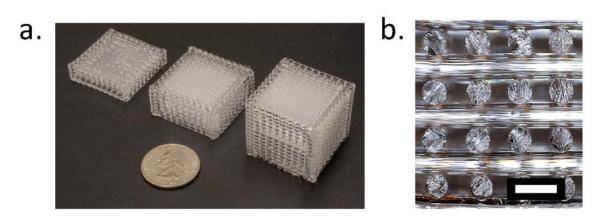


圖 2.8 (a) 木材堆型之結構 (b) 剖面圖 (柱狀結構直徑約為 810 微米) 比例尺為 1600 微米[32]

2.4 使用熱塑性塑膠和熱固化樹脂壓印製作具有可對準連接至塑膠光纖之大核芯聚合物光波導元件

利用壓印技術所製造之大核心光固化之光波導元件[33]如圖 2.10,製程流程步驟如圖 2.9,核心層採用的材料為 UV 光固化之環氧樹脂,大小為 1000 微米,折射率為 1.52,披覆層材料為 PMMA 折射率為 1.49。此研究所測得之元件傳播損耗在 650 奈米時則為 0.21dB/cm。

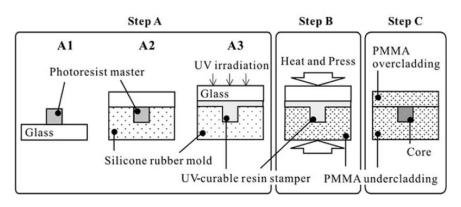
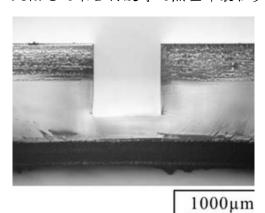


圖 2.9 大核芯之聚合物波導之熱壓印製程步驟[33]



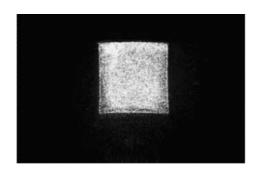


圖 2.10 (a) 壓印模具(stamper) (b) 光波導之截面圖[33]

至此,本章節已回顧了利用光固化 3D 列印機來製造光波導的方法,由最新文獻可發現目前尚無將雙材料之製程方式導入光固化 3D 列印的光波導製作,因此無法使用與傳統的高效率波導相同的結構(核心層與披覆層分別為不同材料)。這不但會限制設計時波導的尺寸大小以及自由度,同時也會因為底部漏光導致損耗大幅上升。至於平滑化製程的部分,不論是使用研磨拋光搭配噴塗法或是採用浸塗法方式,都會使其結構以及尺寸受到影響,不利於微小結構。與其他製程相比,光固化3D 列印擁有較高之機器解析度,同時保有更高的製程彈性與製程速度,因此光固化3D 列印擁有較高之機器解析度,同時保有更高的製程彈性與製程速度,因此光固化3D 列印為未來製作光波導的最佳選擇方案之一。

第3章 研究方法與原理



3.1 實驗設備

3.1.1 光固化 3D 列印機

本研究所使用的光固化 3D 列印機,為 Anycubic 公司所生產,型號 Anycubic Photon Mono X 6K,如圖 3.1,LCD 面板為 6K 畫質(5760×3600 像素),大小為 9.25 吋,每個像素大小為 34×34 平方微米,列印品之最大列印體積為 24×19×12cm,最高列印速度為每小時 8 公分。



圖 3.1 Anycubic 光固化 3D 列印機

3.1.2 固化與清洗機

光固化 3D 列印機列印完成的列印品表面會有殘留的樹脂,因此使用清洗機或搭配紫外光燈進行二次固化。本研究使用的固化清洗機為 Anycubic 的 Wash & Cure Plus Machine,如圖 3.2。在後續研究中,此機器不僅是用來做為清洗以及二次固

化,也用來當作探討樹脂表面厭氧特性與平滑化處理的工具。





3.1.3 立體顯微鏡

立體顯微鏡型號為 SG-730 搭配數位相機 SAGE vision SGHD-3.6C,總放大倍率為 8X 到 50X,如圖 3.3,此儀器是用來觀察列印品表面與內部的品質。



圖 3.3 立體顯微鏡

3.1.4 真空系統

本研究使用之真空系統型號為 VE-160 1/2HP, 其能抽到的極限真空值 5Pa, 腔體則是使用玻璃之食品包存盒搭配 3M 氣密膠自製而成, 如圖 3.4。此機器在本研究中是用於樹脂表面的厭氧性驗證以及光波導之平滑化製程。

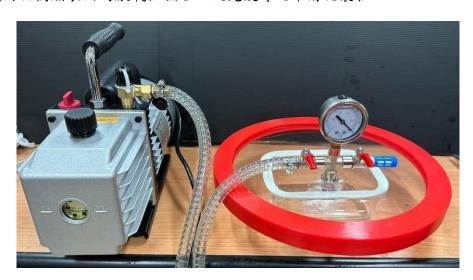


圖 3.4 真空系統

3.1.5 光功率偵測器

本研究製作完之光波導是使用 ThorLabs 的 PM100D 搭配 Thorlabs 的 S120C 可見光波段的光偵測器進行量測,光源為紅光雷射,如圖 3.5。



圖 3.5 光功率偵測器

3.2 LCD 光固化列印原理與流程

3.2.1 紫外光固化樹脂的成份



在本研究中所使用的紫外光固化樹脂的組成大體上包括反應單體、光起始劑、 寡聚物、添加劑等[34-36]。

寡聚物是紫外光固化樹脂中的成份,其基本結構為分子鍊末端具有雙鍵的大分子,平均分子量通常在幾百至幾千之間,通常黏度較高。寡聚物的化學結構能決定光硬化樹脂的最終物體性質,例如機械性質、耐磨性、附著性等。而反應單體本身具有低分子量與低黏度的特性,可與寡聚物同時使用,降低黏度使加工容易。光起始劑是整個紫外光固化樹脂系統的關鍵成份,其在吸收紫外光線後產生自由基,與單體以及寡聚物進行聚合反應。而添加劑的加入是為了增加某種特性或幫助操作過程中減少瑕疵,例如添加奈米顆粒可以調整材料的折射率、添加消泡劑能夠幫助減少樹脂中的殘留氣泡等。

由此可知 3D 列印所使用的紫外光固化樹脂的組成相當多元,而且可能在使用 前有沉澱的現象,因此使用材料前需混勻。

3.2.2 光聚合反應

利用特定波長的光照射於光感樹脂(Photo-sensitive resin)或光感高分子聚合體 (Photo-sensitive polymer)上,使樹脂中之光起始劑(photoinitialtor)吸收光子後由基態 (ground state)升至激發態(excited state)而產生自由基(free radical),經由自由基串聯分子型聚合物結構,此種藉由照光來進行聚合反應的過程,稱之為光聚合反應 (photo-polymerization)。

聚合反應過程如下:

光起始劑 I 吸收光能 hv 產生自由基 R·

$$I \xrightarrow{hv} R$$
.

自由基與單體 M 反應產生新的自由基

$$R \cdot + M \to M_1 \cdot \tag{3.2}$$

成長反應(propagation), M_1 ・與M反應後產生 M_2 ,經過n次後產生

$$M_n \cdot + M \to M_{n+1} \cdot \tag{3.3}$$

當起始劑R·完成反應後即停止聚合與終結反應(Termination)

此種起始劑之作用須經由一個光子來反應的方式,稱為單光子吸收光致聚合作用 Single-photon absorption(SPA)。此技術搭配步進馬達的移動,定義每層固化的厚度,即可使 3D 列印機器完成層層堆疊列印之光固化技術,其列印原理如下節。

3.2.3 LCD 3D 列印原理

圖 3.6 (a)顯示了 LCD 3D 列印系統的結構。其包含用於投影切片影像的液晶 螢幕、一個容納未固化樹脂的容器、一個載台,以及一片透明且具有彈性的離型膜。

在列印之前,3D 模型(即 STL 檔案)被切片以形成一系列 2D 影像,其中包含特定圖層上物件的細節(即表示特定圖層上的橫截面)。列印開始時(步驟 a),載台向下移動,浸入未固化的樹脂中。載台與離型膜之間的間隙由使用者定義為第一層的厚度。接下來,打開液晶面板,投影第一層的切片影像。僅照亮要固化的區域(步驟 b)。根據樹脂的反應性和液晶屏的光強度,第一層的固化時間為 30 秒完成。第一層固化完成後,載台向上移動使第一層列印結構與離型膜脫離後(步驟 c與 d),並向下移動到第二層的預定位置,並開始對第二層進行圖案化(步驟 e)。第二層固化後,並與離型膜脫離後(步驟 f),第一層與第二層就會結合形成雙層的 3D 幾何結構(步驟 g)。重複步驟 e 至 g,直到所有切片並固化相應的層。

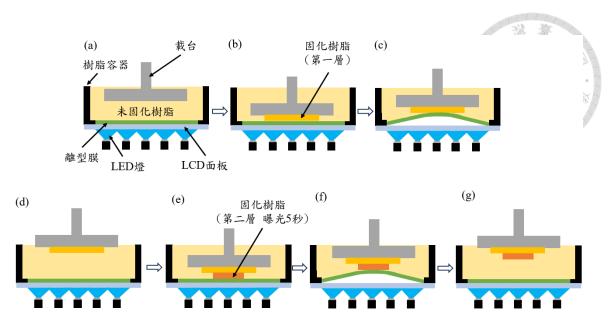


圖 3.6 LCD 3D 列印逐步列印流程

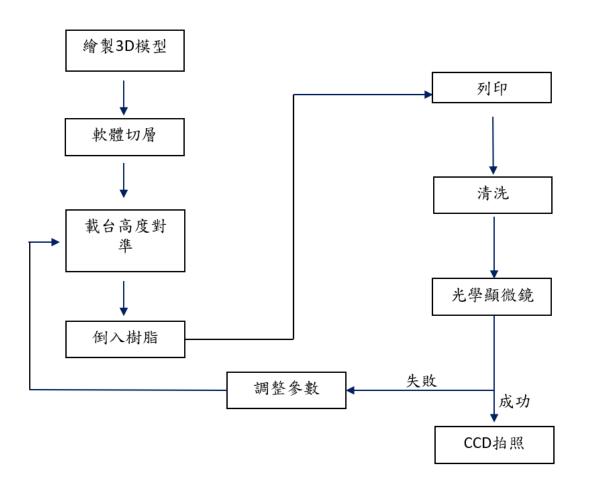


圖 3.7 3D 列印流程圖

3.2.4 LCD 3D 列印流程與列印品質探討

本實驗的 3D 列印流程如圖 3.7 所示,利用 Fusion 360 繪製欲列印的 3D 模型,並儲存為.stl 檔,在 Anycubic Workshop 切層軟體中開啟,調整模型位置、切層厚度、曝光時間、平台移動速度等參數後即可進行切層,接著倒入混勻的樹脂,並將載台零點位置較正過後,即可開始列印。

列印完成後將樣品從載台上取下,以 IPA 清洗並風乾,透過立體顯微鏡做初步觀察,若判斷其印製成功即可紀錄參數。反之,則重新回到切片軟體重新調整參數後再進行列印。

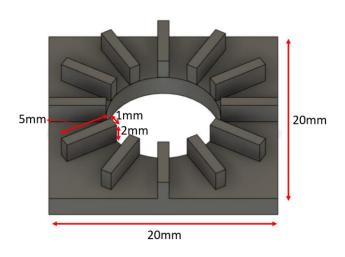


圖 3.8 列印測試品之設計圖

為了在正式列印光波導之前,能夠對 3D 列印各製程參數與列印品有更深的了解與掌握度,本研究事先列印了測試品並進行觀察。圖 3.8 為測試樣品之 3D 繪圖軟體設計圖,其各個結構皆為實心、內部無特殊設計之設計。經由上述的列印流程印製後,實際列印品則如圖 3.9 所示,可發現其整體幾何形貌皆十分完整,不過同時也發現,原本應該透明無暇的列印品內部卻殘留明顯的缺陷,其缺陷大小約為100 微米的大小,且缺陷的分佈皆靠近整體元件之中央。

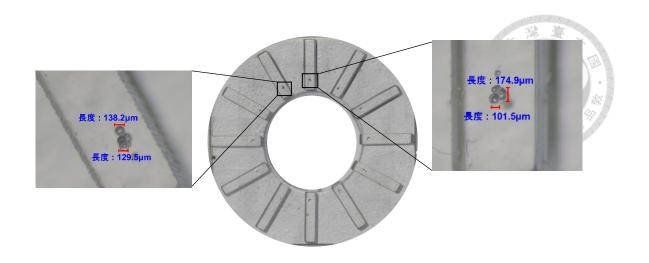


圖 3.9 列印測試品之成品圖

在測試品的列印結果中,所看到明顯的缺陷,其可能是樹脂內部於混勻過程中產生的氣泡,如 3.2.1 小節所述,樹脂使用前必須混勻,不過此過程將不可避免的將大氣中的氣體混入樹脂中,產生大量的氣泡後,再行靜置等候氣泡自行破裂消失。為了初步解決此種可能的氣泡殘留問題,因此本次前導實驗以及後續的列印製程,為了降低其缺陷可能會對列印品造成的影響,皆提前採用慢速之混勻手法使材料均勻分布,並使較少空氣混入樹脂。其步驟為將實特瓶狀之樹脂瓶,使用約二十秒的時間將瓶身從正立狀態轉 180 度至倒立狀態再轉回正立狀態,如此之混勻步驟重複五次,如圖 3.10 所示。

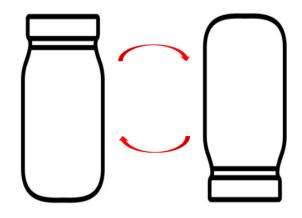


圖 3.10 樹脂混勻手法示意圖

透過文獻[27, 28]可得知,當具有彈性的離型膜被拉高,並與樣品脫離時如圖

3.6 步驟 3 至步驟 4,該區域會產生一個相對負壓如圖 3.11,本研究懷疑缺陷分布 皆靠近於中央,與其最晚脫膜所產生的負壓將氣泡往中央最晚脫模處吸引可能相 關。而為近一步了解此缺陷可能會對於光波導導光效率產生的影響,本研究於下一 章節,先針對此缺陷進行模擬與探討,以利於後續之低損耗 3D 列印設計與製作。

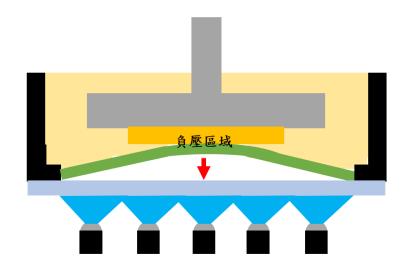


圖 3.11 離型膜與列印品脫離過程之作用示意圖

3.3 幾何光學與光線追跡

由於本篇論文討論的光波導結構其大小比光波長大上數百倍,並不適合使用波動光學法進行模擬分析,因此本研究採用幾何光學分析此結構。幾何光學最基本的概念來自於光的直線傳播,並衍生出反射以及折射的現象。

光線發生反射時遵守兩個原則,一是入射光以及反射光傳播方向與界面的法線在同一平面上,且入射光以及反射光的傳播方向分別在法線的兩側。二是入射角等於反射角,入射角的定義為入射光的傳播方向與界面法線的夾角;反射角則為反射光傳播方向與界面法線的夾角。而折射是光從一介質進入另一介質時,行進方向在介面發生改變之現象,此現象發生的條件為入射光與折射光的行進方向與法線位於同一平面上,且折射與入射光的行進方向分別在法線的兩側。

折射的重要定理為 Snell's law, 其為荷蘭物理學家 Willebrord Snellius 所提出, 公式如下:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \tag{3.5}$$

其中 n_1 與 n_2 分別為入射光所在介質的折射率以及折射後所在介質的折射率, θ_1 與 θ_2 分別為入射角及折射角,其中折射率為介質中的光速相對於空氣中的光束 的比值。

如果光線是由折射率高的光密介質(核心層)入射折射率小的光疏介質時(披覆層)時, 當入射角超過某個角度時,會讓折射角超過 90 度,產生反射,此概念稱做全反射, 此時光的行為無法滿足 Snell's law,因此數學上推導出一個結論,即

$$\theta_c = \sin^{-1}(\frac{n_2}{n_1}) \tag{3.6}$$

 θ_c 稱為臨界角(critical angle),當入射角超過此角度時,會發生全反射,如圖 3.12。

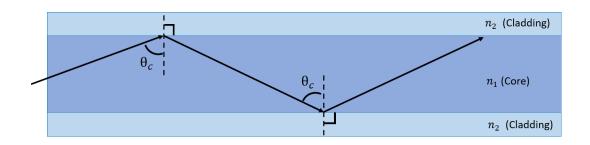


圖 3.12 波導內全內反射示意圖

光線追跡法(ray tracing)為幾何光學上的一項通用模擬技術,透過將光波視為理想化的窄波束(即光線),將光波在介質中的傳播情況改用光線追跡來計算。光線追跡方法首先是先計算一條光線在被介質吸收或因反射折射而改變方向前,光線在介質中傳播的距離、方向以及到達的新位置,然後從這個新的位置再產生出另一條光線,分析光線在物體表面或內部所發生的反射、折射或吸收現象,得到其經過路徑的模擬,最終計算出光線在介質中傳播的路徑。如果要計算特定模態場型的光源在介質中的傳播特性,則需要以多條光線來等同於光源的特性,再針對這些光線進行追跡計算,得到最終總體的光線的傳播路徑及光強度分布,而這些計算可以在Zemax、TracePro等光學設計軟體上完成。圖 3.13 為使用 Zemax 光線追跡法來模擬光波導中入射一個光強度分布平均,並具有發散角的光源,並透過波導內的全反

射,使光線在核心層傳播的模擬示意圖,因此後續本研究終將以此法來設計所想要製作的光波導的導波特性,並且分析光波導中有缺陷時,會產生的影響。

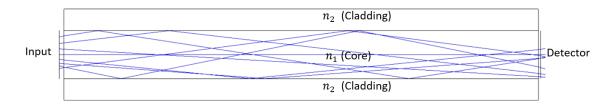


圖 3.13 Zemax 光線追跡法模擬光波導的示意圖

第4章 光波導元件之設計製作與缺陷消除

本章主要針對 3D 列印聚合物光波導之設計模擬以及列印製程與表面平滑化製程進行探討。首先是針對光波導元件的設計與模擬進行探討,接著探討各種候選材料列印製程所產生的缺陷。其次針對所選的最佳材料組合進行光波導列印製作。最後是光波導表面平滑化處理之探討。

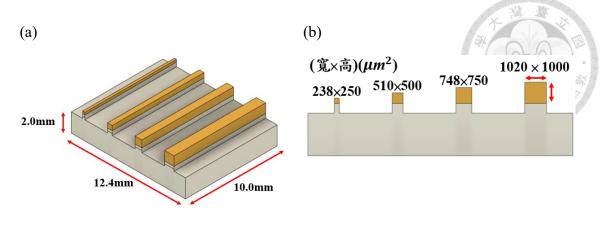
4.1 光波導元件設計與模擬

4.1.1 光波導元件設計

本章節將介紹以光固化 3D 列印技術製作低損耗波導之設計過程,包括光波導 架構設計、模擬。

在元件設計方面,本研究在一列印品內設計了四種不同尺寸的光波導如圖 4.1, 其核心層寬度×高度尺寸分別為 238×250、510×500、748×750、1020×1000 平方微 米,長度皆為 1 公分,為降低設計尺寸與實際 LCD 曝光所形成之波導尺寸之誤差, 波導的寬度尺寸皆根據列印機本身的像素大小進行整數倍放大,LCD 像素大小為 34×34 平方微米,下方披覆層部分則有一個高度為 450 微米長寬相同的結構,此設 計是為了方便觀察以及搭配後續製程。

首先,為了使光在光波導的核心層擁有足夠之傳播,披覆層與核心層必須有足夠的折射率差,本研究整理了兩篇國際期刊的光固化 3D 列印材料的折射率量測數值[24,31],同時也針對了 XYZ Printing Superfine 材料進行折射率量測,最後統整成表 4.1,而折射率較高的兩材料 Anycubic, XYZ Printing 當作核心層的候選材料,以及折射率較低的 PX8880 當作披覆層。



(c)

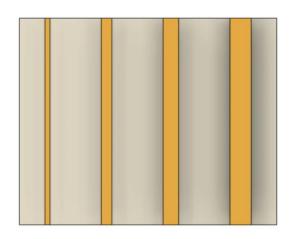


圖 4.1 3D 繪圖軟體所設計之光波導元件圖

表 4.1 不同廠牌之樹脂比較表

	Refractive Index	Viscosity (cP)	Hardness (D)	UV Wavelength (nm)
Anycubic Standard [24]	1.5187	175	84	365-405
XYZ Printing Superfine	1.5209	250	80	NA
Hex-polymer PX8880 [31]	1.4759	500	85	365-420

4.1.2 光波導元件模擬

實際製作元件之前,本研究利用 ZEMAX 軟體內的 non-sequential mode 進行 光跡追蹤模擬,材料性質之設定為在 650 奈米波長時核心層折射率為 1.5209 披覆 層折射率為 1.4759,表面為理想的光滑平面,光源設定為直徑為 0.98 毫米的圓形, 總發光瓦數為 1 毫瓦,光點位置為隨機均勻分布,追跡光束為 10000 條,最大發散 角為 15 度,而為簡化計算時長,波導材料簡化為無內部損耗以及無 Fresnel reflection, 波導末端則架設一個較大以及一個與波導同尺寸的偵測器,以同時觀察光損耗發 生的位置以及波導的傳輸效率。最終理想波導模擬的導光效率為 100%。圖 4.2 為 所模擬的波導結構圖。

然而在 3.3 節的測試列印品探討中,可發現圖 3.9 之內部具有明顯之缺陷,該 缺陷可能使後續製作的光波導中發生嚴重散射損失,因此本研究提前針對缺陷進 行光損耗評估。有缺陷光波導之模擬是基於圖 4.2 的結構並於波導內部加上缺陷 結構,本研究預想會有直徑 50 微米之球型缺陷 20 個一排,總共有一到三排如圖 4.3,以及直徑 100 微米之球型缺陷 10 個一排,總共有一到三排之缺陷結構,其內 部折射率設為空氣,這兩種不同的缺陷大小與三種數量作為模擬條件,整體缺陷其 位置皆位於波導之中央區域如圖 4.3。 圖 4.4 為模擬結果圖,透過較大之光偵測 器可觀察出,有缺陷之損耗來源明顯有一部分來自於底下披覆層,推測是由於內部 缺陷使部分光線產生大角度的散射角,並且超過了波導之全反射角,導致光線無法 維持於核心層內傳播。而波導內缺陷所產生的額外散射損耗的模擬結果如表 4.2 所 示。從上述結果可得知,有缺陷的光波導有高機率會產生明顯的波導散射損失,從 文獻[28, 37, 38] 可得知其應力表現也會低於具無缺陷的元件,因此本研究認為欲 製作出高品質且低損耗的 3D 列印光波導,內部缺陷為必須解決的一項問題。

表 4.2	缺陷	昕産り	上的波	導額	外損耗
-------	----	-----	-----	----	-----

	數量1排	數量2排	數量3排
直徑 100 微米	6%	8%	9%
直徑 50 微米	3%	4%	6%

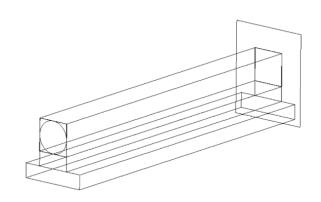


圖 4.2 無缺陷之光波導模擬結構圖

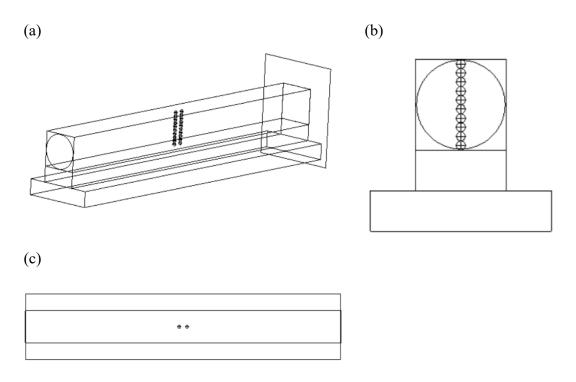
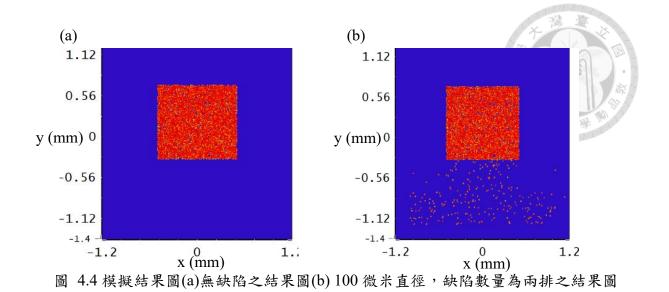


圖 4.3 直徑 100 微米數量兩排之缺陷模擬結構圖 (a)波導結構圖 (b)正視圖 (c)俯

視圖



4.2 材料的選擇與列印品質改善技術

使用光固化 3D 列印技術來製作光波導元件,是一種低成本、步驟簡單且可快速客製化之製程。但在正式組前的測試實驗中發現利用光固化 3D 列印製程成型光波導仍會產生列印缺陷。因此,本章 4.1 小節針對列印品內部缺陷作一詳實探討與解決。

4.2.1 不同材料之列印品質探討

由不同廠牌的樹脂成分表可得知不同廠牌間的樹脂配方與成分皆不盡相同,因此本研究中會採用三種候選材料,其中兩種較高折射率的材料是作為導光核心層,分別為 Anycubic standard resin 與 XYZ printing superfine resin,另一個較低折射率作為披覆層及基底支撐材料。首先,一開始使用的材料是列印機本身所搭配的原廠樹脂(型號:Anycubic standard resin),列印結果如圖 4.5 所示,可發現列印品透明度與整體形貌良好,不過列印品內部會夾雜著明顯的缺陷[27-30,39],由圖可觀察元件內部之缺陷尺寸數量眾多,分布於列印品內部的不同高度與位置,尺寸則從個位數微米至上百微米,其整體分布位置與圖 3.9 同樣是較靠近元件的正中央。此現象推測與脫膜的時間點相關,如示意圖圖 3.11 離型膜(FEP)與列印品於最後完全

脫離時,FEP將會從高處彈回下方LCD面板之位置,回彈過程中會於樹脂內產生一個相對負壓的區域[27,28],此吸力會使樹脂內之缺陷向該區域靠近如圖 3.11。因此可觀察出缺陷的整體分布位置皆較靠近元件中央。

本研究測試了第二個適合當作核心層的高折射率樹脂(型號:XYZ printing superfine resin),在所有製程步驟與過程都保持一致的印製手法下,可發現元件內部的缺陷數量從數十數百的數量級減少至個位數如圖 4.6,而且不只有內部缺陷的數量減少,其大小也從原本的上百微米減小至 50 微米左右。不過圖中亦可發現,元件表面有圓形狀的孔洞,以及側邊粗糙之表面型貌,推測這些不平整的表面也會對於後續低損耗波導之製作產生阻礙。

(a)

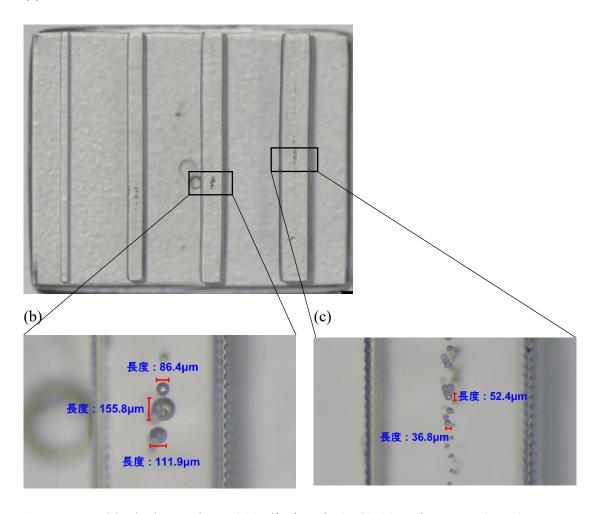


圖 4.5 Anycubic 廠牌之列印品圖(a) 整體元件圖 (b) (c)元件內部之缺陷圖

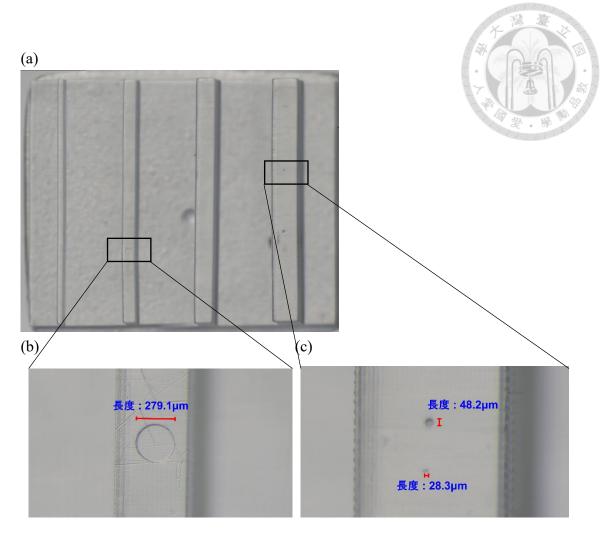


圖 4.6 XYZ Printing 廠牌之列印品圖(a)整體元件圖 (b)元件外部之缺陷圖 (c)元件 內部之缺陷圖

4.2.2 製程改良對於缺陷之影響

針對利用 4.1.1 小節所得到之較佳的列印材料選擇後,本研究亦發現在不同的 樹脂混勻手法上,也會對於內部之缺陷產生影響。首先,由於樹脂本身是由多種化 學成分與原料所組成,因此各間廠商的使用說明上皆標示樹脂在使用前需要搖晃 均勻,不過過程中發現在大氣中搖晃時,氣體將不可避免的大量混入樹脂內部,導 致列印品內產生缺陷[27,28],而如同 3.2.3 的前導實驗所述,廠商的建議解決方案 為均勻搖晃後靜置一段時間。因此本小節將特別測試並驗證透過其作法所製作之 列印品的品質,並與本研究所採用的緩慢混勻作比較。圖 4.7 為快速且劇烈的均勻 摇晃, 並靜置一小時後的列印品。圖 4.6 的則是使用慢速之均勻搖晃, 同樣靜置一小時後列印的列印品圖片。

由兩張圖片比較比較可發現,列印品內部的缺陷數量明顯減少,此也意味著廠商的使用說明內的均勻搖晃後靜置的方法相較之下較不利於低損耗之光波導製作,證明本研究所使用的慢速混勻的手法為較佳的作法。

(a)

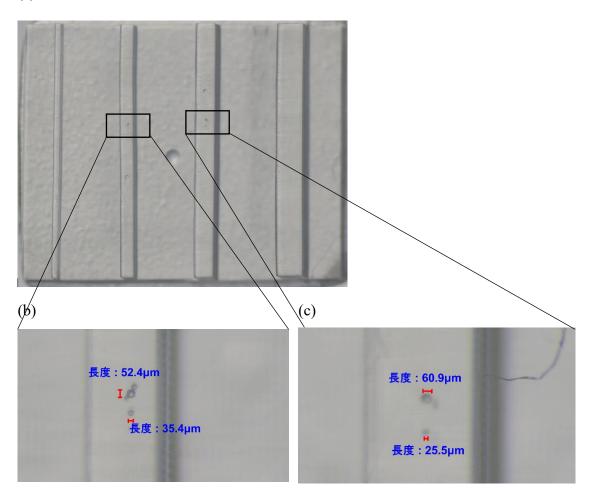


圖 4.7 劇烈之均勻搖晃並靜置 1 小時後之列印品圖(a)光波導完整俯視圖 (b),(c) 局部分大圖

從上述列印前搖晃處理結果可得知,雖然目前列印品內部之缺陷已減少,搭配模擬結果也已達到與預期符合的損耗結果,不過 3D 列印之其中一個優勢是其快速之製程速度,因此本小節最後一部分為批次列印,單次製程的列印數量從一個列印品增加至九個。由圖 4.8 可觀察出所有的列印品內部依然維持相對少的缺陷,且列

印品間無明顯差異,各圖片的相對位置與載台上列印時的位置相同。不過如圖 4.5 所示,缺陷同樣會傾向往最晚脫膜處靠近,因此可看到圖 4.8 (e)與圖 4.8 (d)的偏載台中央處(圈起處),擁有最多的缺陷,此部分與前述實驗結果預期相同。

雖然少數部分之列印品內部仍然會有少許缺陷,不過經過模擬軟體之評估過後即使是缺陷最多的樣品,其因缺陷產生的散射損耗也低於3%以下,因此不會造成明顯影響。而其餘之大部分列印品則有幾乎完全觀察不到缺陷的列印品,因此再次驗證了3D列印的快速之批次列印能力以及能夠同時能夠保有品質之穩定。

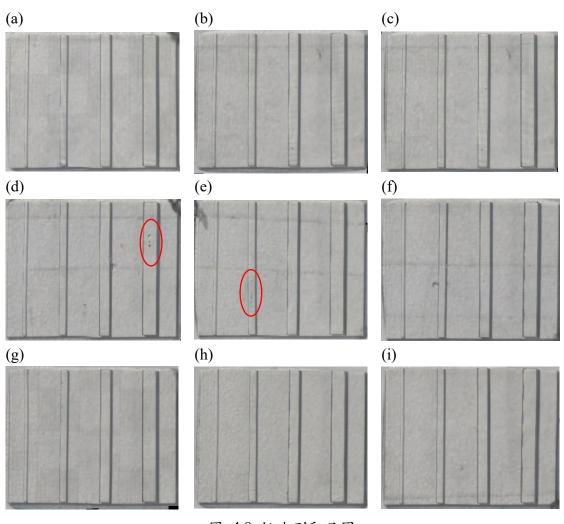


圖 4.8 批次列印品圖

4.3 光波導元件製作流程

本章節將採用上節所得到的最佳製程參數與方法,並將其使用在雙材料的光 固化 3D 列印製程。第一部份是介紹雙材料光波導的設計與列印製程步驟。接著是 探討曝光參數對於列印品成型製作的影響。最後則是表面平滑化的製程方法與厭 氧性驗證。

4.3.1 雙材料光波導的設計與列印步驟

本實驗的雙材料 3D 列印流程如圖 4.9 所示,其前面步驟與 3.2.3 節的單材料的步驟相同,唯有在披覆層的最後一層列印完成之後,需按下暫停列印鍵,接著將載台取出並使用 IPA 搭配清洗機清洗 4 分鐘後並風乾。接著將樹脂從低折射率之PX8880 材料換成高折射率的材料,材料更換完成之後,將載台鎖回列印機,並按下繼續列印,即可完成雙材料 3D 列印製程。而列印品清洗並風乾後,透過立體顯微鏡做初步觀察,若判斷其印製成功即可紀錄參數。反之,則重新回到切片軟體重新調整參數後再進行列印。

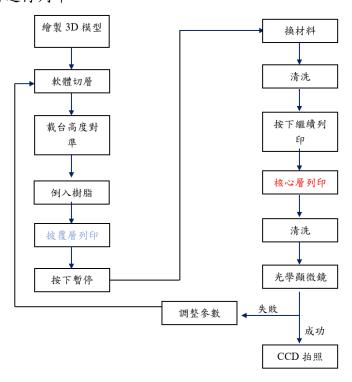
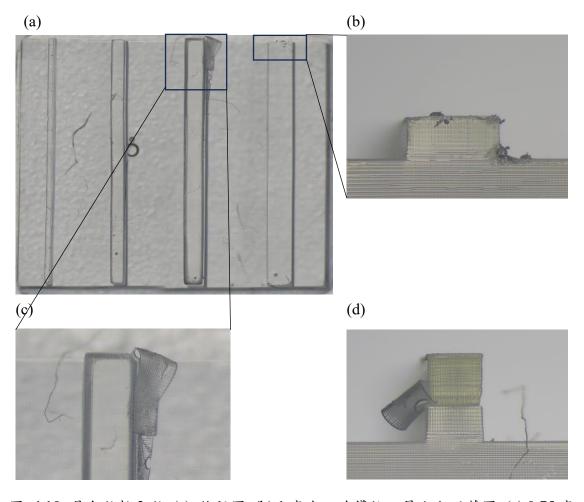


圖 4.9 雙材料 3D 列印流程圖

4.3.2 不同曝光秒數之影響

在雙材料 3D 列印製程上,兩材料間的接合狀況是一個重要且不可忽略的參數如同圖 4.10(c)(d)與圖 4.11(b)所示,當單層曝光秒數不足時,透過層層堆疊的 3D 列印結構會出現層與層之間脫離的狀況,甚至出現核心層整層的結構無法附著上坡覆層而脫落的現象如圖 4.10(b)。然而隨著曝光秒數從 3s 一路升高至 5s 時,此一問題得到解決。波導之結構尺寸也相當接近原先繪圖軟體所建置之大小,誤差約為 0.8%。不過當曝光秒數上升至 6s 時,過度曝光的情形可能導致樹脂黃化影響材料穿透率,因此本研究後續是以 5 秒的曝光秒數進行波導製作。



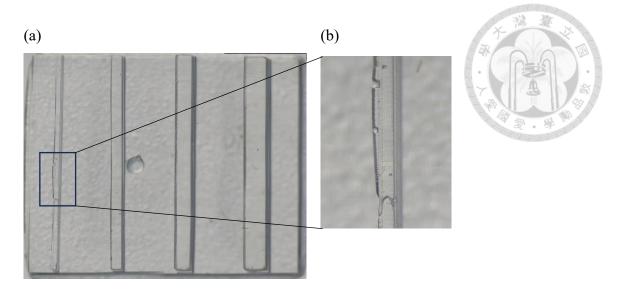


圖 4.11 曝光秒數 4 秒(a)俯視圖(b)層與層之間之脫落缺陷圖

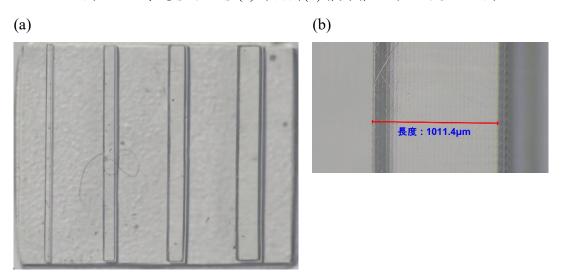


圖 4.12 曝光秒數 5 秒(a)俯視圖(b)1 毫米波導之尺寸圖

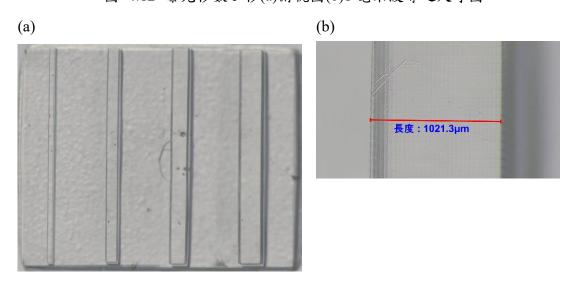


圖 4.13 曝光秒數 6 秒(a)俯視圖(b)1 毫米波導之尺寸圖

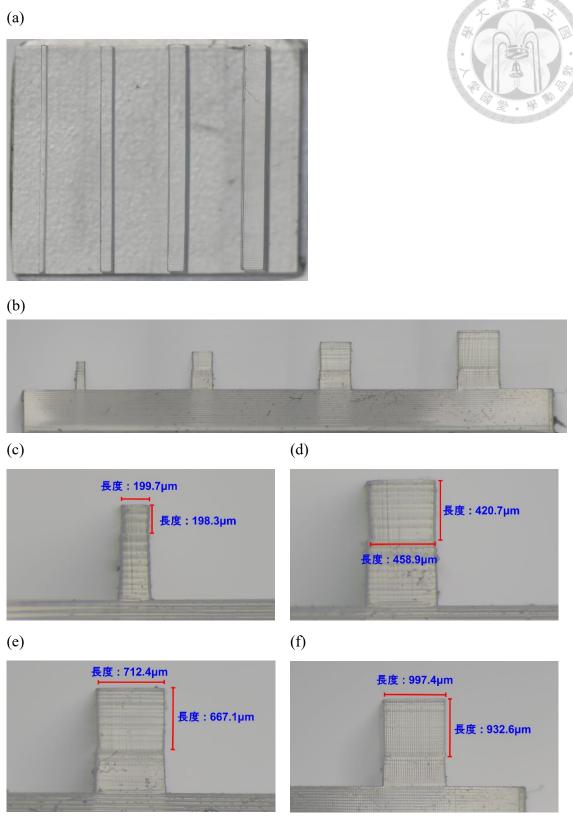


圖 4.14 曝光秒數 5 秒之(a)元件俯視圖 (b)元件正視圖, (c) 0.25 毫米波導 (d) 0.5 毫米波導 (e) 0.75 毫米波導 (f) 1 毫米波導局部放大圖

圖 4.14 為透過每層曝光 5 秒以及前述的 4.2 節之缺陷改善製程參數所製作而成的元件俯視圖、正視圖,以及該元件的各尺寸之光波導的局部放大圖,可發現雙材料之接合面十分平整與精準,沒有任何層與層或核心層與披覆層脫離之狀況,並且內部同時保持低的缺陷數量。寬度的尺寸部分,最大的誤差約為一個像素的大小附近,高度部分最大誤差於兩個層厚之內。驗證了本論文提出的雙材料以及缺陷改善手法之有效性。

4.4 光波導表面平滑化手法

圖 4.14 為雙材料 3D 列印之列印完成品,整體幾何尺寸與內部缺陷皆符合製作低損耗之光波導所需的要求,然而其表面粗糙的問題目前仍待解決的棘手問題 [20,22,23],因此本節將利用特殊的製程手法進行平滑化處理,並且針對平滑化過程中所遇到的樹脂表面厭氧性的問題進行解決與驗證。

4.4.1 平滑化製程之流程

針對 3D 列印品表面因不連續所造成之表面崎嶇不平問題,目前已有一些文獻提出不同的平滑化解決方案: (1)機械研磨,例如打磨[29,30,40]或鑽石研磨[29,41] (2)化學表面處裡例如溶劑拋光[42] (3)樹脂表面塗佈[23,43,44]或是表面噴塗[45]。本研究也嘗試了噴塗法、浸塗等手法。在幾經嘗試且分析過後決定採用[23]研究中的塗抹法,然而其方法由於專利之限制,並無公開其製程流程之細節,因此本研究採用了自製的微米級筆刷進行平滑化,並在固化過程中搭配真空系統進行固化,以下為平滑化製程的流程步驟如圖 4.15。

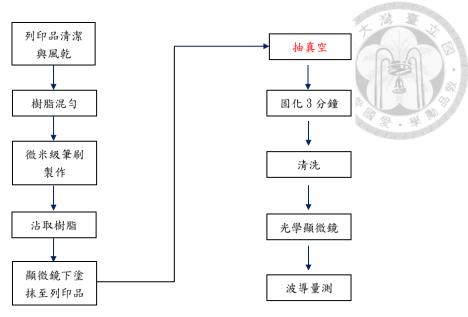


圖 4.15 平滑化製程流程圖

4.4.2 樹脂表面厭氧特性之驗證

在 4.3.1 小節中,在固化前本研究特別將腔體抽成真空才進行固化的步驟,額 外進行此步驟是因為每次的實驗總會遇到列印品在列印並清洗後,利用微米級筆 刷塗抹樹脂至列印品表面並固化過後,去碰觸到列印品時,會發現其表面仍然留存 有明顯未成為固體的樹脂液體,顯微鏡下面也看到被碰觸到或用風槍吹過的列印 品表面明顯有液體狀的物質在流動。經由文獻[46,47]可得知大部分樹脂本身皆有 表面厭氧之特性。而無法忽略此現象的原因為,原本塗抹上去的液體在固化並清洗 過後,表面會產生因為未完全固化而坑坑巴巴的形貌,如圖 4.17(a),導致平滑化 的效果不如預期。

因此本研究針對了此現象進行驗證並提出解決方法。首先,經由文獻可得知大部分樹脂本身皆有厭氧性的特性,而此特性將導致樹脂之固化不完全。透過 3.2.1 小節可了解光固化的化學過程為光起始劑在照到光之後鍵結斷裂而與樹脂單體進行反應,而反應過後的單體會與下一個單體進行鍵結,最終形成固體。不過氧氣的存在可能會與於受激態(excited state of the photoinitiator)的光啟始劑反應,導致光固化過程失敗[47]。綜上所述,可以合理懷疑其表面是否也有與文獻所提到之表面厭

氧特性,因此本研究設計了以下三組實驗進行驗證。

首先,利用使用為微量吸管吸取 1 微升之 3D 列印樹脂並滴上透明片,並在以下三種情境下進行固化,分別為大氣下、真空下、去除氧氣環境下。圖 4.16 為三種環境下之固化後清洗前的圖片,圖 4.17 則為三種環境下清洗後的表面圖。圖 4.16 與圖 4.17 比較後可發現,唯有在大氣下的固化環境其表面粗糙度落差最為明顯,其清洗前與清洗後,表面從原本的相對光滑的液體球狀表面,變成明顯粗糙的表面形貌。而真空下與除氧環境下其清洗前與清洗後則無明顯差別如圖 4.16(b)(c) 與圖 4.17(b)(c),因此本研究成功驗證出其固化過程中表面確實有厭氧之特性,導

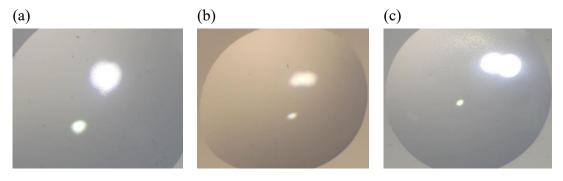


圖 4.16 不同環境下之未清洗前之表面圖 (a) 大氣下 (b) 真空下 (c) 無氧環境下

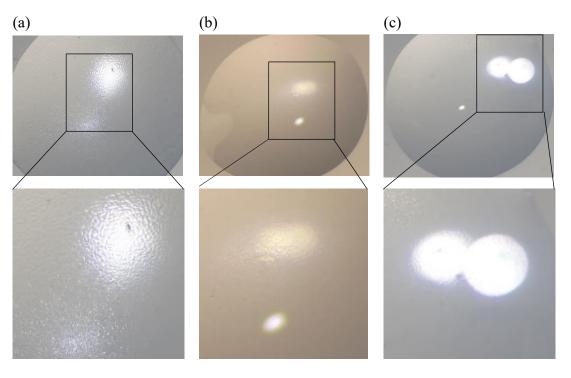


圖 4.17 不同環境下之清洗後之表面圖 (a) 大氣下 (b) 真空下 (c) 無氧環境下

致原本液珠狀的平滑表面在固化不完全的情況下,表面反而變得粗糙。

在本節的實驗中本研究利用食品保存的玻璃盒當作真空容器,並使用 3M 的氣密膠黏於容器的四周圍,搭配真空幫浦與真空計,自製了一個小型的低真空用的固化腔體,並於每次平滑化過後進行抽真空一分鐘並放置於固化機中進行三分鐘的固化,其成果如圖將於下一小節探討。而除氧環境的則是使用 O-BUSTER 脫氧劑搭配食品用密封盒進行脫氧,而其氧氣濃度能夠達到 0.1%以下,最終於脫氧環境下利用固化機固化三分鐘。

4.4.3 真空環境下平滑化處理後之結果

在經過前幾小節的列印製程與表面平滑化過後,本節將探討平滑化對於列印品之表面缺陷以及表面因為 LCD 像素點之間不連續造成的高粗糙度,所能夠帶來的平滑化效果。如圖 4.18(a),(c)所示,平滑化之前,波導本身有因為列印而產生的細小的裂縫以及表面的缺陷,平滑化過後則幾乎無法觀察出來

另外,相比圖 4.19 上半部為有平滑化過後的核心層區域,而下方為未平滑化區域,也可明顯觀察出其表面粗糙度的差別,因此再次驗證了在無氧的環境下固化,確實可以有效的解決樹脂表面厭氧的特性,並將 LCD 像素點間造成的不連續的表面粗糙[22]以及列印製程中造成的小裂縫進行修補以及平滑化,最終達到了低內部缺陷以及表面光滑的光固化 3D 列印之波導,因此下一章節將針對此製程製作之光波導進行光功率與傳播損耗量測。

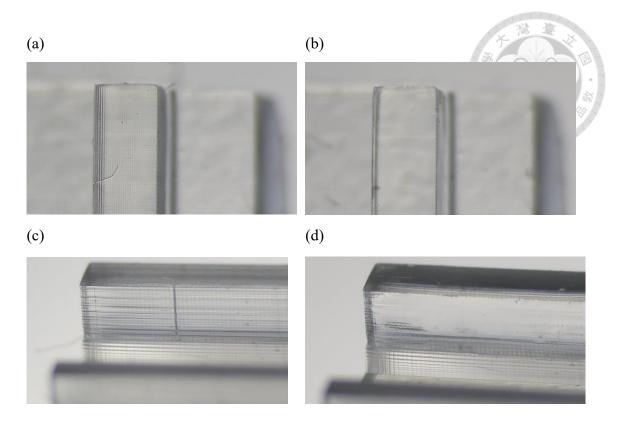


圖 4.18 平滑化前後之表面比較圖(a),(c)分別為平滑化前之俯視圖與側視圖(b),(d) 分別為平滑化後同區域之俯視圖與側視圖

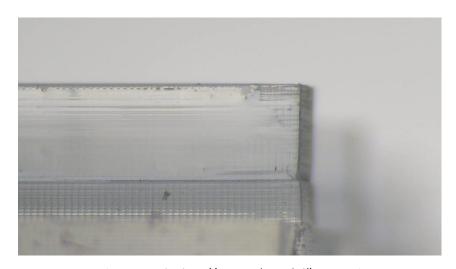


圖 4.19 平滑化製程過後之波導側視圖

第5章 光波導量測與結果討論

本文第四章已證明使用光固化 3D 列印製程技術是一種低成本、快速且製程步驟簡單的製程方式。因此本章節皆針對應用此法製作的聚合物光波導進行光功率量測以及傳播損耗(propagation loss)之量測,以論證此 3D 列印方法應用在製作光波導元件的可行性。

5.1 光波導之光功率量測

首先將直徑為 0.98 毫米的 PMMA 光纖對準於波導的入射端,再利用核心層直徑為 2 毫米的多模 PMMA 光纖接收從一公分長的波導末端發出的紅光雷射,並將光源、偵測器與待量測之波導元件依圖 5.1 之相對位置擺設後,即可測得波導元件之總體損耗。量測此波導光功率所架的光場實體如圖 5.2 所示,光源是使用 650 奈米之紅光雷射,功率為 3 毫瓦。

圖 5.3 為表面平滑化處理前的光波導元件量測過程中的俯視圖,圖 5.4 則為表面平滑化處理後的光波導量測俯視圖,從圖中可發現有平滑化處理的波導表面明顯較為光滑,而同一樣品在平滑化製程前與後之比較,最終量到的光功率也從原本的 0.733 毫瓦上升至 0.972 毫瓦,可看出處理過後之量到功率較高,更精確的波導傳播損耗會在下一節做詳細的說明與量測。

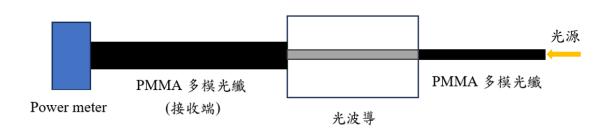


圖 5.1 波導光能量量測系統圖



圖 5.2 光損耗量測實體圖

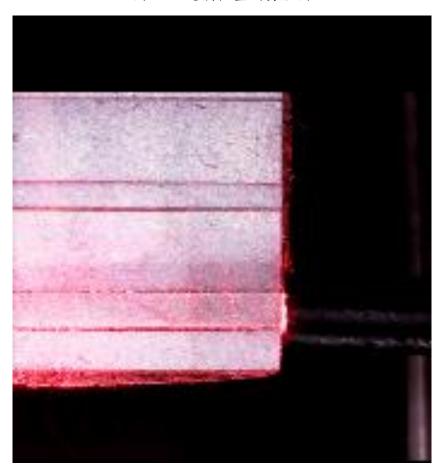


圖 5.3 平滑化處理前之量測俯視圖

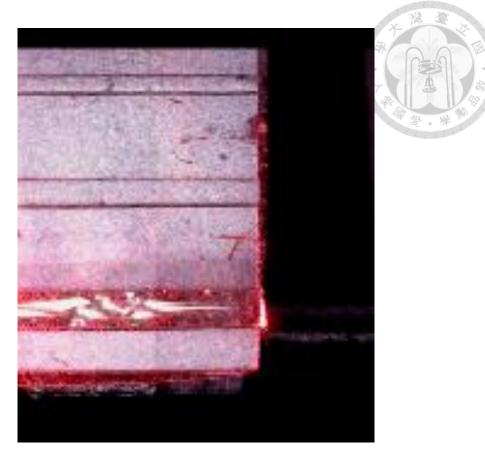


圖 5.4 平滑化處理後之量測俯視圖

5.2 光波導傳輸損耗檢測結果

本研究利用回切法(cut-back method)來計算製作波導的傳輸損耗。回切法是一種以量測同一光波導元件在不同長度下的光功率大小,再經由計算光損耗與波導長度的對應關係來算出波導元件的傳輸損耗。計算光傳播損耗的公式為

$$Loss = 10 \log \frac{P_o}{P_i} \tag{5.1}$$

其中 Loss 為光波導之光損耗(dB), P_i 為波導輸入端之光功率(mW), P_o 則為接收端之 PMMA 光纖末端之光功率(mW)

由於回切法是每次從波導的光輸出端切除一定長度的波導,再量測波導輸出端的光功率值,因此波導前端與光纖光源的耦合(coupling)效率始終維持固定值,每次切除後所量測得到的光損耗都僅會是光波導內部的傳輸損耗。故可以利用回切法精確測得波導的傳輸損耗。量測傳播損耗所架設的環境如圖 5.2 所示,圖 5.1

為其示意圖。

圖 5.6 為截面積為 997×933 平方微米之波導的長度與光損耗對應圖,橫軸是波導的長度,而縱軸是波導元件的損耗。如圖所示,未平滑化前之光波導傳播損耗為 0.65 dB/cm。平滑化處理過後之光固化 3D 列印聚合物光波導元件於 650 奈米波段的平均光損耗為 0.27 dB/cm,此元件在量測每個回切的長度時,皆將樣品從夾具完整取出並重新裝上並對準後測量三次,每次誤差皆在 2%以內,論證本系統的量測品質與穩定度。

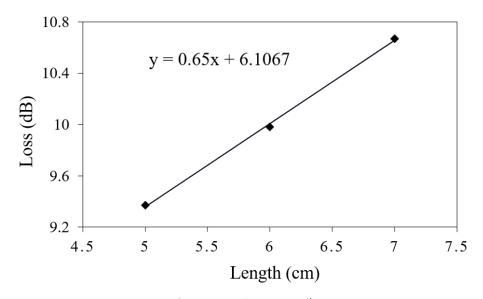


圖 5.5 未平滑化前之光波導對應光損耗圖

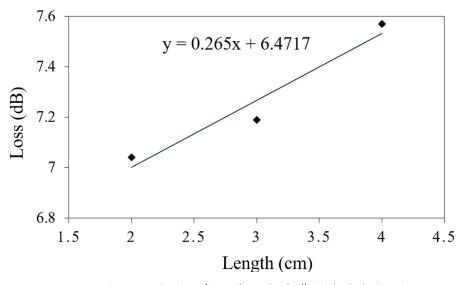


圖 5.6 平滑化處理後之光波導對應光損耗圖

5.3 與其他文獻中的聚合物光波導之比較

表 5.1 為本論文之光固化 3D 列印波導與文獻中不同製程所製作之波導的比較表,由表中可以看到,與其他製程相比本研究擁有較適合列印多材料與高製程彈性的優勢,與最新的光固化 3D 列印機所製造的光波導文獻[21,31]比較,也擁有最低的傳播損耗與最小的元件尺寸,且其傳播損耗已經相當接近傳統壓印製程所製造之光波導[33]。

表 5.1 本論文之光固化 3D 列印波導與其他文獻之比較

Method	Multimaterial Capability	Minimum Feature Resolution (μm)	Optical Loss (dB/cm)	Waveguide Dimension (μm)
Photopolymerization [21]	No	47	1.3	φ 1000
Extrusion 3d printing [32]	No	154	0.22	φ154 - 800
Hot embossing [33]	Yes	NA	0.21	1000×1000
Photopolymerization [31]	No	50	4.47	600×600
This work	Yes	34	0.27	200×198 - 997 × 933

第6章 結論與未來展望



結論

本研究利用選擇合適的材料與材料預處理方法來減少列印品內部的缺陷,並首次將雙材料之光固化 3D 列印製程導入光波導的製作,以解決目前單材料製程方式所製造之波導產生的高傳播損耗以及波導設計彈性度低的問題。本研究中所製作的長直光波導元件截面尺寸分別為 200×198、459×421、712×667、997×933 平方微米。並開發 3D 列印光波導之表面平滑化方法,利用 3D 列印本身所使用之樹脂搭配自製之微米級筆刷以及真空系統進行平滑化處理,成功解決樹脂表面之厭氧性造成的固化不完全,藉此技術降低表面粗糙。最終 997×933 微米之光固化 3D 列印聚合物之波導於 650 奈米波段的平均光損耗為 0.27 dB/cm。

透過本論文所提出的方法,成功利用低成本之光固化 3D 列印機器建立一個製作步驟簡單且製程快速的光波導製作技術,同時兼具能有良好的光學特性,使不管是學生、DIY 玩家或實驗機構都能在不需要龐大複雜的機台環境下完成低損耗光波導元件之製作。

未來展望

未來展望可以分成三點,第一點是隨著光固化 3D 列印機的迅速發展,未來像素的大小有望持續縮減,能夠進一步改善光波導的製作最小線寬與表面粗糙;第二點是本論文的平滑化手法尚須以人力進行,可能的做法是將其改成自動化製程;第三點是隨著環保意識抬頭,目前有越來越多的研究轉往使用環保材料進行 3D 列印,後續也可朝向環保材料製造本研究所提出的雙材料聚合物光波導。

参考文獻

- [1] A. Savini and G. Savini, "A short history of 3D printing, a technological revolution just started," in 2015 ICOHTEC/IEEE international history of high-technologies and their socio-cultural contexts conference (HISTELCON), 2015: IEEE, pp. 1-8.
- [2] C. A. G. Lengua, "History of rapid prototyping," *Rapid Prototyping in Cardiac Disease: 3D Printing the Heart*, pp. 3-7, 2017.
- [3] Yan, Y., Li, S., Zhang, R., Lin, F., Wu, R., Lu, Q., Xiong, Z., & Wang, X., "Rapid prototyping and manufacturing technology: principle, representative technics, applications, and development trends," *Tsinghua Science and Technology*, vol. 14, no. S1, pp. 1-12, 2009.
- [4] T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Nguyen, and D. Hui, "Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges," *Composites Part B: Engineering*, vol. 143, pp. 172-196, 2018.
- [5] M. Srivastava, S. Rathee, V. Patel, A. Kumar, and P. G. Koppad, "A review of various materials for additive manufacturing: Recent trends and processing issues," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 21, pp. 2612-2641, 2022.
- [6] J. R. C. Dizon, A. H. Espera Jr, Q. Chen, and R. C. Advincula, "Mechanical characterization of 3D-printed polymers," *Additive manufacturing*, vol. 20, pp. 44-67, 2018.
- [7] Gao, W., Zhang, Y., Ramanujan, D., Ramani, K., Chen, Y., Williams, C. B., Wang, C. C., Shin, Y. C., Zhang, S., & Zavattieri, "The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering," *Computer-Aided Design*, vol. 69, pp. 65-89, 2015.
- [8] J.-Y. Lee, J. An, and C. K. Chua, "Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials," *Applied materials today*, vol. 7, pp. 120-133, 2017.
- [9] D. Kazmer, "Three-dimensional printing of plastics," in *Applied plastics engineering handbook*: Elsevier, 2017, pp. 617-634.
- [10] T. Xu, H. Li, Y. Xia, S. Ding, Q. Yang, and G. Yang, "Three-Dimensional-Printed Oral Films Based on LCD: Influence Factors of the Film Printability and Received Qualities," *Pharmaceutics*, vol. 15, no. 3, p. 758, 2023.
- [11] M. Ali, F. Alam, Y. F. Fah, O. Shiryayev, N. Vahdati, and H. Butt, "4D printed thermochromic Fresnel lenses for sensing applications," *Composites Part B: Engineering*, vol. 230, p. 109514, 2022.
- [12] F. Alam, M. Elsherif, A. E. Salih, and H. Butt, "3D printed polymer composite optical fiber for sensing applications," *Additive Manufacturing*, vol. 58, p. 102996,

2022.

- [13] Ozkan, B., Sameni, F., Bianchi, F., Zarezadeh, H., Karmel, S., Engstrøm, D. S., & Sabet, E. "3D printing ceramic cores for investment casting of turbine blades, using LCD screen printers: the mixture design and characterisation," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 42, no. 2, pp. 658-671, 2022.
- [14] M. J. Yin, M. Yao, S. Gao, A. P. Zhang, H. Y. Tam, and P. K. A. Wai, "Rapid 3D patterning of poly (acrylic acid) ionic hydrogel for miniature pH sensors," *Advanced Materials*, vol. 28, no. 7, pp. 1394-1399, 2016.
- [15] Peterson, G. I., Schwartz, J. J., Zhang, D., Weiss, B. M., Ganter, M. A., Storti, D. W., & Boydston, A. J. "Production of materials with spatially-controlled cross-link density via vat photopolymerization," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 8, no. 42, pp. 29037-29043, 2016.
- [16] Kotz, F., Arnold, K., Bauer, W., Schild, D., Keller, N., Sachsenheimer, K., Nargang, T. M., Richter, C., Helmer, D., & Rapp, B. E., "Three-dimensional printing of transparent fused silica glass," *Nature*, vol. 544, no. 7650, pp. 337-339, 2017.
- [17] A. Al Rashid, W. Ahmed, M. Y. Khalid, and M. Koc, "Vat photopolymerization of polymers and polymer composites: Processes and applications," *Additive Manufacturing*, vol. 47, p. 102279, 2021.
- [18] T. Hafkamp, G. van Baars, B. de Jager, and P. Etman, "A feasibility study on process monitoring and control in vat photopolymerization of ceramics," *Mechatronics*, vol. 56, pp. 220-241, 2018.
- [19] V. G. Colin, T. Travers, D. Gindre, R. Barillé, and M. Loumaigne, "Cheap, versatile, and turnkey fabrication of microfluidic master molds using consumergrade LCD stereolithography 3D printing," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 116, no. 1-2, pp. 537-544, 2021.
- [20] Namgung, H., Kaba, A. M., Oh, H., Jeon, H., Yoon, J., Lee, H., & Kim, D, "Quantitative determination of 3D-printing and surface-treatment conditions for direct-printed microfluidic devices," *BioChip Journal*, vol. 16, no. 1, pp. 82-98, 2022.
- [21] R. Oliveira, R. Nogueira, and L. Bilro, "Do-it-yourself three-dimensional large core multimode fiber splitters through a consumer-grade 3D printer," *Optical Materials Express*, vol. 12, no. 2, pp. 593-605, 2022.
- [22] Y. Shan, A. Krishnakumar, Z. Qin, and H. Mao, "Reducing lateral stair-stepping defects in liquid crystal display-based vat photopolymerization by defocusing the image pattern," *Additive Manufacturing*, vol. 52, p. 102653, 2022.
- [23] N. Vaidya and O. Solgaard, "3D printed optics with nanometer scale surface

臺

- roughness," Microsystems & nanoengineering, vol. 4, no. 1, p. 18, 2018.
- [24] H. Mao, J. Hua, Y. Shan, and R. Voyles, "Characterizing the Effect of Pixelations on Surface Profile and Refractive Index of 3D Printed Diffractive Optical Elements," *Optica open*, 2023.
- [25] Y. Pan, X. Zhao, C. Zhou, and Y. Chen, "Smooth surface fabrication in mask projection based stereolithography," *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 14, no. 4, pp. 460-470, 2012.
- [26] R. Oliveira, R. Nogueira, and L. Bilro, "3D printed long period gratings and their applications as high sensitivity shear-strain and torsion sensors," *Optics Express*, vol. 29, no. 12, pp. 17795-17814, 2021.
- [27] Gad, M. M., Fouda, S. M., Abualsaud, R., Alshahrani, F. A., Al-Thobity, A. M., Khan, S. Q., Akhtar, S., Ateeq, I. S., Helal, M. A., & Al-Harbi, F. A., "Strength and surface properties of a 3D-printed denture base polymer," *Journal of Prosthodontics*, vol. 31, no. 5, pp. 412-418, 2022.
- [28] A. KEßLER, R. Hickel, and N. Ilie, "In vitro investigation of the influence of printing direction on the flexural strength, flexural modulus and fractographic analysis of 3D-printed temporary materials," *Dental Materials Journal*, vol. 40, no. 3, pp. 641-649, 2021.
- [29] L. D. Vallejo-Melgarejo, R. G. Reifenberger, B. A. Newell, C. A. Narváez-Tovar, and J. M. Garcia-Bravo, "Characterization of 3D-printed lenses and diffraction gratings made by DLP additive manufacturing," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 25, no. 10, pp. 1684-1694, 2019.
- [30] P. J. van der Linden, A. M. Popov, and D. Pontoni, "Accurate and rapid 3D printing of microfluidic devices using wavelength selection on a DLP printer," *Lab on a Chip*, vol. 20, no. 22, pp. 4128-4140, 2020.
- [31] K. Swargiary, P. Jarutatsanangkoon, P. Suwanich, R. Jolivot, and W. S. Mohammed, "Single-step 3D-printed integrated optical system and its implementation for a sensing application using digital light processing technology," *Applied Optics*, vol. 59, no. 1, pp. 122-128, 2020.
- [32] E. N. Udofia and W. Zhou, "3D printed optics with a soft and stretchable optical material," *Additive Manufacturing*, vol. 31, p. 100912, 2020.
- [33] H. Mizuno, O. Sugihara, S. Jordan, N. Okamoto, M. Ohama, and T. Kaino, "Replicated polymeric optical waveguide devices with large core connectable to plastic optical fiber using thermo-plastic and thermo-curable resins," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 24, no. 2, p. 919, 2006.
- [34] Xing, Jin-Feng, Mei-Ling Zheng, and Xuan-Ming Duan., "Two-photon polymerization microfabrication of hydrogels: an advanced 3D printing

- technology for tissue engineering and drug delivery," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 15, pp. 5031-5039, 2015.
- [35] J. Zhang and P. Xiao, "3D printing of photopolymers," *Polymer Chemistry*, vol. 9, no. 13, pp. 1530-1540, 2018.
- [36] M. Ramezanpour and B. Pourabbas, "High-resolution 3D printing resin reinforced by polyurethane filler particles; physical and mechanical properties," *Polymer Composites*, vol. 44, 2023.
- [37] V. O. Väyrynen, J. Tanner, and P. K. Vallittu, "The anisotropicity of the flexural properties of an occlusal device material processed by stereolithography," *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 116, no. 5, pp. 811-817, 2016.
- [38] X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, and D. Hui, "3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective," *Composites Part B: Engineering*, vol. 110, pp. 442-458, 2017.
- [39] L. Schittecatte, V. Geertsen, D. Bonamy, T. Nguyen, and P. Guenoun, "From resin formulation and process parameters to the final mechanical properties of 3D printed acrylate materials," *MRS Communications*, pp. 1-21, 2023.
- [40] A. L. Beckwith, J. T. Borenstein, and L. F. Velásquez-García, "Monolithic, 3D-printed microfluidic platform for recapitulation of dynamic tumor microenvironments," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 27, no. 6, pp. 1009-1022, 2018.
- [41] O'Neill, P. F., Fouda, S. M., Abualsaud, R., Alshahrani, F. A., Al-Thobity, A. M., Khan, S. Q., Akhtar, S., Ateeq, I. S., Helal, M. A., & Al-Harbi, F. A., "Advances in three-dimensional rapid prototyping of microfluidic devices for biological applications," *Biomicrofluidics*, vol. 8, no. 5, 2014.
- [42] Y. He, G. Huai Xue, and J. Zhong. Fu, "Fabrication of low cost soft tissue prostheses with the desktop 3D printer," *Scientific reports*, vol. 4, no. 1, p. 6973, 2014.
- [43] B. C. Gross, K. B. Anderson, J. E. Meisel, M. I. McNitt, and D. M. Spence, "Polymer coatings in 3D-printed fluidic device channels for improved cellular adherence prior to electrical lysis," *Analytical chemistry*, vol. 87, no. 12, pp. 6335-6341, 2015.
- [44] E. Sirjani, M. Migas, P. J. Cragg, and M. K. Dymond, "3D printed UV/VIS detection systems constructed from transparent filaments and immobilised enzymes," *Additive Manufacturing*, vol. 33, p. 101094, 2020.
- [45] C. Tang, A. Vaze, and J. Rusling, "Automated 3D-printed unibody immunoarray for chemiluminescence detection of cancer biomarker proteins," *Lab on a Chip*, vol. 17, no. 3, pp. 484-489, 2017.

- [46] J. Benkhoff, K. Dietliker, K. Powell, T. Jung, K. Studer, and E. Sitzmann, "Photolatent effect additives for coatings," *JCT coatingstech*, vol. 4, no. 4, pp. 40-46, 2007.
- [47] S. C. Ligon, B. Husár, H. Wutzel, R. Holman, and R. Liska, "Strategies to reduce oxygen inhibition in photoinduced polymerization," *Chemical reviews*, vol. 114, no. 1, pp. 557-589, 2014.