

Charakterisierung der Aushärtekinetik von fotosensitiven Harzen für den 3D-Druck optischer Komponenten

Manuel Rank^{***}, Andreas Heinrich^{*}

^{*}Zentrum für optische Technologien, Hochschule Aalen

^{**}Universität Augsburg

<mailto:manuel.rank@hs-aalen.de>

Additive Fertigung von optischen Komponenten erfolgt häufig über UV-aushärtende Harze, deren Brechungsindex während der Aushärtung zunimmt. Mittels eines kombinierten Messaufbaus können Harze strukturiert ausgehärtet und der Verlauf der Brechungsindexänderung lokal verfolgt werden. Das Aushärteverhalten hängt dabei von Bestrahlungsstärke und -intervallen ab.

1 Einführung

3D-Druck bietet auch in der Optik viele Vorteile durch individuell, in geringen Mengen herstellbare, komplexe Geometrien. Statt metallischen Werkstoffen, die für reflektive Optiken eingesetzt werden können, werden in der additiven Fertigung optisch transparenter Komponenten häufig fotosensitive Harze eingesetzt, die unter UV-Strahlung aushärten. Oberflächenartefakte wie Treppenbildung oder Rauheit sind bei Verwendung von Standard-Druckverfahren bekannt und die Hauptursache für Streuung. Aber auch im Vollmaterial nach Ausblendung der Oberflächen kann es zu optischen Effekten kommen wie beispielsweise Beugung [1].

Unsere Annahme für die Ursache des Beugungseffekts im Vollmaterial ist eine Brechungsindexvariation durch die lokale bzw. lagenweise Aushärtung des Materials im Druckprozess.

Für das Inkjet-Verfahren, bei dem tröpfchenweise das Material lokal aufgetragen und global ausgehärtet wird, als auch für die Stereolithographie-Technik, bei der Harz in einem Becken lokal ausgehärtet wird, werden eine Vielzahl Materialien angeboten. Meistens bestehen die Harze hauptsächlich aus Monomermischungen, die über einen Fotoinitiator in einer radikalischen Kettenreaktion zum Polymer umgewandelt werden. Je nach Prozess unterscheiden sich die Harze, bspw. rheologisch. Erwartet wird aber auch eine Unterscheidung bzgl. des Aushärteverhaltens, da sich die Bestrahlungszeiten im Inkjetdrucker ($t < 0.5$ s) und Stereolithographie-Drucker ($t \approx 2$ s) stark unterscheiden. Teilweise werden über Zusätze wie UV-Blocker die Eindringtiefe der UV-Strahlung limitiert, sodass hier evtl. die Aushärtung langsamer abläuft. Die Analyse der Aushärtekinetik verschiedener Harze hinsichtlich eines Projection Micro-Stereolithography-Druckers (P μ SL) wird in dieser Arbeit vorgestellt.

2 Aufbau

Der Messaufbau basiert auf der „Scanning Focused Refractive Index Microscopy“ (SFRIM) von Sun et al. [2] und ist in Abb. 1 skizziert. Das Harz befindet sich auf einem hochbrechenden, gleichseitigen Prisma. Ein Laser wird durch das Prisma auf die Grenzfläche zwischen Prisma und Probe fokussiert. An der Grenzfläche findet abhängig vom lokalen Brechungsindex der Probe Totalreflektion statt. Der totalreflektierte Teil des Lasers fällt auf einen Kamerachip. Im Kamerabild kann anhand des Intensitätsverlaufs der Fresnelreflektion, bzw. der Position der Hell-Dunkel-Kante, auf den Brechungsindex geschlossen werden. Durch den fokussierten Strahl wird die Messung unter hoher Ortsauflösung durchgeführt. Ein Verschieben des Prismas bei statischem Strahlengang ermöglicht dann das Abrastern der Probe. In Immersion können auch bspw. Glasobjekte analysiert werden.

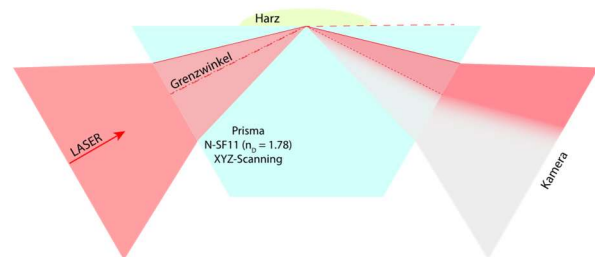


Abb. 1 Skizze vom SFRIM-Setup.

Im Setup kann ebenfalls durch das Prisma das Harz strukturiert mit UV-Strahlung in unterschiedlicher zeitlicher Abfolge oder Intensität bestrahlt werden. Die Bestrahlung im Messaufbau ermöglicht eine Live-Betrachtung der Brechungsindexentwicklung.

Neben Standardmaterialien werden basierend auf einer Open Source-Materialzusammensetzung eigene Mischungen mit variablem Fotoinitiator- und UV-Blockeranteil hergestellt.

3 Ergebnisse

Beispielhaft für die orts aufgelöste Brechungsindexmessung zeigt Abb. 2 die 2D-Brechungsindexkarte für den ausgehärteten Schriftzug „ZOT“ auf einer Fläche von ca. $1 \times 2,5 \text{ mm}^2$. Die bestrahlten Bereiche der Maske haben einen zum restlichen flüssigen Harz einen signifikant höheren Brechungsindex ($\Delta n \approx 0.03$).

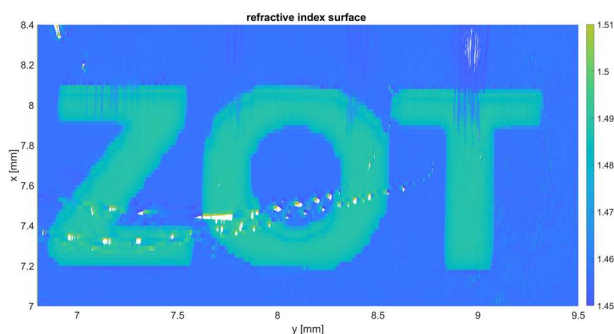


Abb. 2 2D-Brechungsindexmessung für den Schriftzug „ZOT“.

In Abb. 3 kann beispielhaft der Verlauf der Hell-Dunkel-Kante während einer Intervallbestrahlung zu sehen. Jede Zeile des Bildes entspricht einer eigenen Messung. Jeweils für eine Sekunde wird das Harz bestrahlt (weiße Striche im Balken links) gefolgt von 20 Sekunden Pause vor dem nächsten „Blitz“. Die Verschiebung der Hell-Dunkel-Kante von rechts nach links während der Aushärtung (Anfang oben, Ende unten) bedeutet eine Brechungsindexzunahme. Die Zunahme des Brechungsindex ist nicht auf die Bestrahlungszeit begrenzt, sondern setzt sich in der Bestrahlungspause weiter fort. Der Verlauf einer einzelnen Stufe ähnelt dem des beschränkten Wachstums.

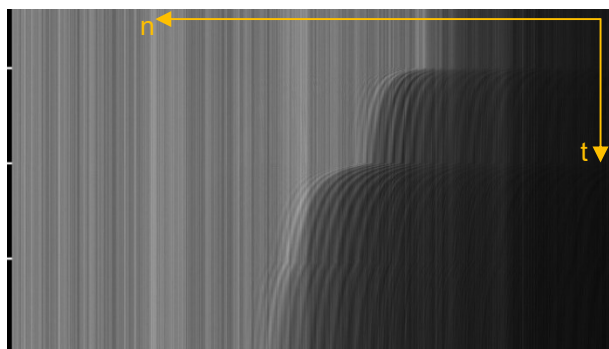


Abb. 3 Bildliche Zusammenfassung fortlaufender Messungen während der Aushärtung mit Verschiebung der Hell-Dunkel-Kante, die dem Brechungsindex entspricht.

Abb. 4 zeigt die Brechungsindexentwicklung aus der Verschiebung der Hell-Dunkel-Kante im Kamerabild für verschiedene Standardharze bei gleichen Aushärtebedingungen. Die UV-Dosis nimmt durch die Intervallbestrahlung stufenförmig zu. Passend dazu zeigen die drei P μ SL-Harze einen stufenartigen Anstieg. P μ SL-Harz A und B sind vom gleichen Hersteller und haben durch die sehr ähnlichen

Start- und Endwerte vermutlich sehr ähnliche Monomermischungen. Die beiden Harze vom gleichen Hersteller (P μ SL-Harz A und B) unterscheiden sich in der Design-Aushärtewellenlänge, d.h. es kommt vermutlich ein anderer Fotoinitiator zum Einsatz, wodurch der unterschiedliche Verlauf erklärt werden kann. Das Inkjet-Harz zeigt bei der ersten Bestrahlung direkt einen steilen Anstieg und erreicht damit fast den finalen Brechungsindexwert. Der schnelle Anstieg passt zur Erwartung der schnellen Aushärtung durch die prozessbedingten sehr kurzen Bestrahlungszeiten.

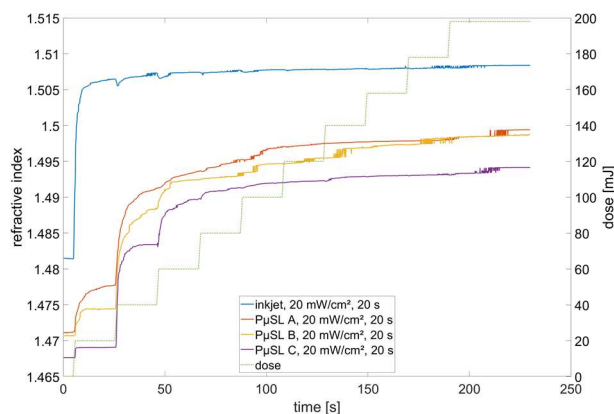


Abb. 4 Vergleich der Brechungsindexzunahme für verschiedene kommerzielle Harze.

Die Aushärtekinetik der einzelnen Harze ändert sich mit den Bestrahlungsbedingungen, bspw. andere Intervalle oder andere Bestrahlungsstärken.

Für die Charakterisierung der lokalen Auflösung der Harze kann bspw. mit einem Streifenmuster strukturiert bestrahlt werden. Mehrere Bestrahlungsvorgänge erhöhen zwar den Brechungsindex für die bestrahlten Bereiche, verbreitern, bzw. verwaschen die Struktur aber auch. Als Ursache dafür kann die Hintergrundstrahlung als auch Streuung im Material angenommen werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Der Messaufbau ermöglicht die orts aufgelöste Brechungsindexmessung zur Bestimmung der Aushärtekinetik von 3D-Druckharzen bei gleichzeitiger Aushärtung mittels UV-Projektor. Mit dem kombinierten Setup können Zeitkonstanten für die Aushärtung für verschiedene Harze ermittelt werden und trägt so zum Prozessverständnis bei.

Literatur

- [1] M. Rank and A. Heinrich, *Three-dimensional printing of optics*. Bellingham, Washington (1000 20th St. Bellingham WA 98225-6705 USA): SPIE, 2018.
- [2] T.-Q. Sun et al., "Scanning focused refractive-index microscopy," *Scientific reports*, vol. 4, p. 5647, 2014, doi: 10.1038/srep05647