

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03B 11/08

C03C 3/32



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380102246. X

[43] 公开日 2005 年 12 月 14 日

[11] 公开号 CN 1708460A

[22] 申请日 2003. 10. 20

[21] 申请号 200380102246. X

[30] 优先权

[32] 2002. 10. 29 [33] US [31] 10/283,402

[86] 国际申请 PCT/US2003/033261 2003. 10. 20

[87] 国际公布 WO2004/039736 英 2004. 5. 13

[85] 进入国家阶段日期 2005. 4. 28

[71] 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 B·G·艾特肯 D·H·拉古恩

D·K·查特济

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

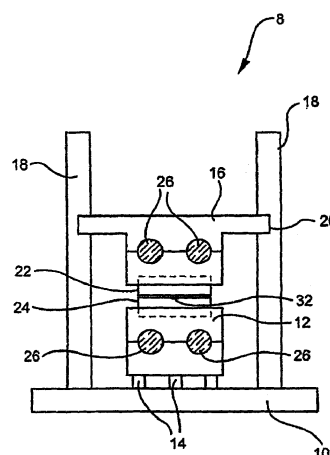
代理人 朱黎明

权利要求书 5 页 说明书 19 页 附图 10 页

[54] 发明名称 玻璃光学组件的低温制备

[57] 摘要

一方面提供了一种用玻璃模塑复杂光学组件的方法,所述光学组件如透镜、显微透镜、显微透镜阵列和具有精细或超精细微结构的光栅或表面浮雕散射体,它们适用于光学或光电应用。为此,采用确定光学组件轮廓的模具,所述模具由金属合金,特别是钛合金或镍合金,或难熔组合物制备,可以涂布非反应活性涂层,也可以不涂布。由于用氧化物玻璃模塑而成的光学组件具有许多缺陷,本发明发现非氧化物玻璃基本上可消除这些缺陷。非氧化物玻璃,如硫族、硫族-卤化物和卤化物玻璃可以块状、平面状或粉末形式用于模具中。玻璃在模具里加热到比玻璃化转变温度(T_g)高约 10-110℃,宜约 50℃ 的温度,此时玻璃的粘度允许它完全顺着模具的图案流动并与之吻合。



1. 一种制造精密光学元件的方法，所述方法包括：
 - a) 提供玻璃化转变温度(T_g)约为 550℃的非氧化物玻璃；
 - 5 b) 提供模具，所述模具具有活性表面，所述表面具有光学抛光面，可在施涂保护涂层或不施涂保护涂层的条件下使用，其中，所述活性表面任选：(A) 涂布非反应活性材料层；或(B)由结晶温度至少高于操作温度的材料制备；或(C)用结晶温度至少高于操作温度的材料制备，并涂布非反应活性材料层；
 - c) 将所述玻璃放在模具中；
 - 10 d) 将所述模具和玻璃加热至比 T_g 约高 10-110℃的操作温度下；
 - e) 当玻璃粘度达到约 10^6 - 10^{12} 泊时挤压模具。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述玻璃呈玻璃料粉末、平面体、形状规则或不规则的实心块或它们组合的形式。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述玻璃是硫族化物玻璃。
- 15 4. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述玻璃是硫化物玻璃。
5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述硫化物选自 GeAs_2S_2 、 As_2S_3 、 Ga_2S_3 和 In_2S_3 。
6. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述玻璃是硒化物玻璃。
7. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述玻璃是碲化物玻璃。
- 20 8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述玻璃是硫族化物-卤化物玻璃。
9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述玻璃是卤化物玻璃。
10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述非反应活性材料层是氮化硼。
- 25 11. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述模具还包括至少第一部分和第二部分。
12. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述活性表面由钛合金或镍合金制得。
13. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述至少一个活性模塑表面由
30 钛合金形成，以重量百分数计，所述钛合金的组成是约 98-80 重量%Ti、1-10 重量%Al 和 1-10 重量%V。

14. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 形成所述至少一个活性模塑表面的材料选自钛合金、镍合金、碳化硅、氮化硅或碳化硅与氮化硅的难熔陶瓷复合物。
15. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述操作温度比 T_g 高约 20-90 °C。
16. 如权利要求 21 所述的方法, 其特征在于, 所述操作温度比 T_g 高约 30-70 °C。
17. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述玻璃的粘度约为 10^7 - 10^{11} 泊。
18. 如权利要求 17 所述的方法, 其特征在于, 所述玻璃的粘度约为 10^9 泊。
19. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 它还包括对所述模具中的玻璃加热加压, 直到所述玻璃下垂并变形为所述光学元件所需的形状。
20. 如权利要求 19 所述的方法, 其特征在于, 所述压力用机械方法加在所述模具的第一部分上, 并传递到所述模具的第二部分上。
21. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 它还包括将模块插入模具的步骤。
22. 如权利要求 21 所述的方法, 其特征在于, 所述模块在所述玻璃呈片状或粉状时插入。
23. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 它还包括在所述模块的模塑表面上放置一层材料的步骤, 在操作温度下所述材料与所述玻璃不发生反应。
24. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 它还包括硬化模具中的所述玻璃, 取出玻璃, 然后进一步加工所得玻璃制品的步骤。
25. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述加热和加压步骤在大气环境气氛中进行。
26. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述光学元件的表面特征结构小于 1 毫米。
27. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述光学元件具有小于或等于约 100 微米的精细微结构。
28. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述光学元件具有小于或等于 10 微米的超精细微结构。
29. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述光学元件是透镜、显微透

镜、透镜或显微透镜阵列、光栅、表面浮雕散射体或非涅耳透镜。

30. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述光学元件是前视红外 (FLIR) 系统的一部分。

31. 根据如权利要求 1 所述方法制造的精密光学元件。

5 32. 一种制造光电元件的方法，所述方法包括：

提供玻璃化转变温度(T_g)至多 550℃的粒状、平面状或实心块状非氧化物玻璃；提供由两部分组成的模具，所述模具具有活性表面，所述表面具有光学抛光面，可以在施涂保护涂层或不施涂保护涂层的条件下使用，其中，所述活性表面任选：(A)涂布非反应活性材料层；或(B)由钛合金或镍合金制备；或(C)
10 用钛合金或镍合金制备，并涂布非反应活性材料层；将所述玻璃装在模具中，将所述模具加热至比所述 T_g 高至少 10℃的操作温度下；当玻璃粘度达到约 10^7 - 10^{12} 泊时热压所述玻璃。

33. 如权利要求 32 所述的方法，其特征在于，所述热压步骤在含氧气氛中进行。

15 34. 如权利要求 32 所述的方法，其特征在于，所述操作温度不超过所述 T_g 约 110℃。

35. 如权利要求 32 所述的方法，其特征在于，所述模具具有金属活性表面，没有保护涂层。

36. 如权利要求 32 所述的方法，其特征在于，形成所述至少一个活性模塑表面的材料选自钛合金、镍合金、碳化硅、氮化硅或碳化硅与氮化硅的难熔陶瓷复合物。
20

37. 如权利要求 32 所述的方法，其特征在于，所述至少一个活性模塑表面由钛合金形成，以重量百分数计，所述钛合金的组成是约 98-80 重量%Ti、1-10 重量%Al 和 1-10 重量%V。

25 38. 如权利要求 32 所述的方法，其特征在于，所述玻璃是硫族化物玻璃。

39. 如权利要求 38 所述的方法，其特征在于，所述玻璃是硫化物玻璃。

40. 如权利要求 38 所述的方法，其特征在于，所述玻璃是硒化物玻璃。

41. 如权利要求 38 所述的方法，其特征在于，所述玻璃是碲化物玻璃。

42. 如权利要求 32 所述的方法，其特征在于，所述玻璃是硫族化物-卤化物
30 玻璃。

43. 如权利要求 32 所述的方法，其特征在于，所述玻璃是卤化物玻璃。

44. 如权利要求 32 所述的方法, 其特征在于, 所述光电元件具有精细或超精细微结构。

45. 如权利要求 32 所述的方法, 其特征在于, 所述光电元件是透镜、显微透镜、透镜或显微透镜阵列、光栅、表面浮雕散射体或非涅耳透镜。

5 46. 如权利要求 32 所述的方法, 其特征在于, 所述光学元件是前视红外 (FLIR) 系统的一部分。

47. 一种精密光学元件, 它包括通过热模塑或压印方法形成的、具有精细或超精细微结构的非氧化物玻璃体。

10 48. 如权利要求 47 所述精密光学元件, 其特征在于所述光学元件是透镜、显微透镜、透镜或显微透镜阵列、衍射光栅、表面浮雕散射体或非涅耳透镜。

49. 如权利要求 47 所述精密光学元件, 其特征在于所述光学元件是前视红外 (FLIR) 系统的一部分。

50. 如权利要求 47 所述精密光学元件, 其特征在于所述玻璃是硫族化物玻璃。

51. 如权利要求 50 所述精密光学元件, 其特征在于所述玻璃是硫化物玻璃。

15 52. 如权利要求 50 所述精密光学元件, 其特征在于所述玻璃是硒化物玻璃。

53. 如权利要求 50 所述精密光学元件, 其特征在于所述玻璃是碲化物玻璃。

54. 如权利要求 47 所述精密光学元件, 其特征在于所述玻璃是硫族化物-卤化物玻璃。

55. 如权利要求 47 所述精密光学元件, 其特征在于所述玻璃是卤化物玻璃。

20 56. 一种通过模塑或压印方法由非氧化物玻璃制得的精密光学元件, 其特征在于, 所述方法包括: 提供玻璃化转变温度 (T_g) 至多 550°C 的粒状、平面状或实心块状非氧化物玻璃; 提供由两部分组成的模具, 所述模具具有活性表面, 所述表面具有光学抛光面, 可以在施涂保护层或不施涂保护层的条件下使用, 其中, 所述活性表面任选: (A) 涂布非反应活性材料层; 或 (B) 由钛合金或镍合金制备; 或 (C) 用钛合金或镍合金制备, 并涂布非反应活性材料层; 将所述玻璃装在模具中, 将所述模具加热至比所述 T_g 高至少 10°C 的操作温度下; 并热压所述玻璃。

57. 如权利要求 56 所述的精密光学元件, 其特征在于, 所述温度至少比所述 T_g 高 50°C。

30 58. 如权利要求 47 所述的精密光学元件, 其特征在于, 所述方法还包括将模块插入所述模具中, 至少一个所述模块有一部分面向所述片或粉末。

59. 如权利要求 47 所述的精密光学元件, 其特征在于, 所述方法还包括在所述模块的一个表面上放置一层非反应活性材料, 所述材料与所述玻璃在操作温度下不发生反应。

60. 如权利要求 47 所述的精密光学元件, 其特征在于, 所述非反应活性材料
5 是氮化硼。

玻璃光学组件的低温制备

5 相关申请

本申请要求提交于 2002 年 10 月 29 日的美国专利申请 No. 10/283402 的优先权，该申请的内容在此引为参考。

发明领域

- 10 本发明涉及光学组件和用玻璃制备它们的方法。特别地，本发明涉及将玻璃化转变温度 (T_g) 较低的非氧化物玻璃(例如硫族玻璃)模塑或压印成具有各种几何形状的器件的方法和装置，所述器件具有复杂或精细的表面特征。

发明背景

- 15 光学元件在许多不同的技术领域具有各种用途，这些领域包括传感器、图像投影仪、显示器(例如液晶显示器(LCD)、等离子体显示器和电致发光显示器)以及远程通信用光电器件。随着远程通信工业的发展，对嵌入微结构的精密光学元件的发展需求也增加了。在远程通信器件中，举例来说，光学元件可用于纤维和激光耦合器、光学开关，或用作 WDM 应用中的衍射光栅和密堆积显微透
- 20 镜阵列(MLA)或网络，用于波长控制模块或瞄准仪。精密光学元件需要高度抛光的表面或精确的表面图案和质量。各表面在制备时要求彼此间具有恰当的几何关系；若用元件透射光，则制备它们的材料应当具有受控的均匀各向同性折射率。

- 许多方法和材料都可用来制备复杂的精密光学元件。由于制备光学元件的
- 25 大部分传统方法不适合形成极小的结构，表面结构或尺寸为 500 微米或更小的组件通常只能用少数几种用途有限的方法制备。用聚合物制备微结构表面的方法借用了半导体工业为制备集成电路而开发的工艺。用平版印刷和离子蚀刻技术制备的一些表面产生了亚微米特征结构。但是，这些方法不利于大规模生产。蚀刻微结构的加工时间与微结构所要求的总深度成正比。此外，这些方法不仅
- 30 成本高，而且只能产生类型有限的特征结构。另外，蚀刻工艺产生的表面粗糙。光滑的凹面或凸面轮廓或正棱柱轮廓不容易用前述两种技术中的任何一种获

得。

另一方面，对塑料或玻璃材料进行模塑或热压印可形成亚毫米级特征结构。塑料容易顺应模具，并能精确复制复杂图案或精细微结构。遗憾的是，对于许多远程通信应用，塑料并不理想，因为它们有几个缺点。塑料一般不够坚固，难以长久抵抗环境侵蚀。首先，它们的热膨胀系数大，机械性能有限。塑料光学器件往往难以长时间经受潮湿或高温环境。塑料的体积和折射率基本上随着温度的变化而变化，从而限制了它们适用的温度范围。由于内部发热，塑料不能透射高功率的光。因此，就在塑料组件真正熔化之前，其表面特征结构就发生变形，折射率也可能发生变化。这其中的任何一种变化在光学领域都是不可接受的。不仅如此，由于塑料用于光学应用时的色散率和折射率范围有限，塑料的透光范围也非常有限。因此，即使在有限波宽内的应用也因容易聚集内部应力而受到限制，应力过大将使它们在实际应用中透过的光发生畸变。此外，许多塑料容易受到刮损，容易发黄或雾化，且发生双折射。遗憾的是，即使涂敷耐磨涂层和防反射涂层，仍然不能完全弥补这些缺陷。最后，许多化学和环境试剂可使塑料发生降解，这使得它们难以得到有效清洁。

与此形成对照的是，玻璃所具有的性质使得它成为比塑料更为优越的一类光学材料。玻璃通常没有塑料的这些缺点，它能更好地抵抗有害的环境或操作条件。因此，玻璃是更佳的材料。玻璃光学组件代表了一类不同于制自塑料的器件，所用模塑工艺条件更苛刻。

在传统上，精密玻璃光学元件是用两种复杂的多步工艺之一制备的。第一种方法是将一批玻璃原料在高温下熔化，使熔体形成具有受控、均匀折射率的玻璃体或玻璃块，然后用再压技术重整玻璃体，产生与所需最终制品大致相当的形状。然而，玻璃体在此生产阶段的表面质量和抛光效果不能充分满足成像光学器件的要求。对粗制品进行精细退火，使之获得恰当的折射率，并用传统打磨和抛光技术改善表面特征。在第二种方法中，使玻璃熔体形成块体，随后立即精细退火，切割、研磨成具有所需构型的制品。

这两种方法均有其局限性。一方面，研磨和抛光只限于产生较简单的形状，如平面形、球形和抛物线形。其他形状和一般非球形表面难以研磨，且抛光复杂。另一方面，传统的热压玻璃技术没有提供精确的表面特征和质量，而精确的表面特征和质量对于形成清晰的像或透光应用来说是必需的。表面上因遇冷而形成的皱纹和表面图案偏差长期困扰着人们。

传统的玻璃模塑技术也存在其他许多问题。一般地，模塑玻璃必须使用高温，通常约高于 700℃ 或 800℃，以便使玻璃顺应或流进模具所确定的必要轮廓。首先，在这种较高的温度下，玻璃的化学反应活性增强。由于玻璃具有这种高反应活性，需要采用表面呈惰性且高度难熔的模具。用来制备模具的一些材料包括碳化硅、氮化硅或其他陶瓷材料，或金属间材料如铝化铁，或硬质材料如钨。但是在许多情况下，这些材料不具有足够的表面光滑度或光学质量，难以进行令人满意的光学表面抛光。精密光学元件需要高度抛光的表面，这些表面具有精确的微结构和很高的质量。金属模具在高温下会发生变形和重结晶，这会对正在进行模塑的制品的表面和光学质量造成负面影响。这意味着需要额外的费用来维护模具，修补产品中的缺陷。其次，同样由于玻璃在高温下具有反应活性，模塑往往需要在惰性氛围中进行，这使该过程变得复杂了。第三，模塑制品中可能包埋气泡是高温模塑的另一个缺陷。如果气泡残留在玻璃中，它们容易破坏制品的光学性质。第四，即使在高温下，热玻璃模塑也难以在表面上有效地产生复杂的、高度重复的亚微米微结构，如衍射光栅所需要的。

过去，模塑技术领域的研究人员努力开发多种技术生产光学元件。但是，这些技术仍然难以有效克服玻璃模塑的缺陷。因此，需要一种新技术或对原有技术进行改进，以生产具有深度或精细微结构的精密光学元件，如衍射光栅或显微透镜。这种方法应当成本低廉、操作简便，能大规模生产多个相同的玻璃光学元件中构图精细的微结构。本发明就能满足这些要求。

20

发明概述

本发明部分涉及通过模塑或压印制备具有精细光学微结构的精密光学元件的经济方法。本发明已经发现，通过采用非氧化物基玻璃作为模塑原料，基本上可以消除玻璃模塑的缺点。合适的玻璃组合物包括硫族玻璃、硫族化物-卤化物玻璃和卤化物玻璃，它们通常都具有低玻璃化转变温度(T_g)。卤化物玻璃的一个例子是氟-锆酸盐玻璃(例如 ZBLAN)。在这三种玻璃中，优选硫化物玻璃，特别是锗-砷-硫化物玻璃。非氧化物或硫属元素化物的优点包括折射率高、模塑温度低、热稳定性好且环境耐受力强。这些玻璃的高折射率特别有用，因为在制备具有指定焦距的透镜时，高折射率可减少所需要的下垂程度。这些玻璃的低模塑温度是具有吸引力的，因为这样就不需要使用昂贵的模具或母本，如高温模塑氧化物玻璃所需要的化学气相沉积碳化硅或氮化硅。

30

简而言之，所述生产方法包括以下几个步骤。首先，提供 T_g 约为 550°C 的非氧化物玻璃。其次，提供至少包含第一部分和第二部分的模塑表面。至少形成一个活性模塑表面，所用材料选自：钛合金；镍合金；碳化硅；氮化硅；或碳化硅和氮化硅的难熔陶瓷复合物，或诸如钨及其合金这样的难熔金属。模具组件具有活性表面，该表面具有光学抛光面，可在施涂保护层或不施涂保护层的条件下使用。将玻璃放在模具中。然后加热玻璃、模具或同时加热二者至比 T_g 约高 $10\text{--}110^\circ\text{C}$ 的操作温度下。当玻璃粘度达到约 $10^6\text{--}10^{12}$ 泊时挤压模具。室温下，玻璃的形式可以是粒状、平面状、实心体状物品（分别如玻璃料粉、片状或平面状（盘状）玻璃体、具有任何实用三维形状的实心块或整体结构），或者它们的组合。若玻璃是片或粉末形式，则该方法还包括将玻璃块（block）插入模具。若使用玻璃块，则该方法还包括在玻璃块与玻璃材料接触的表面上施涂或放置一层材料，该材料在操作温度下不与玻璃发生反应。这种隔离涂层，如氮化硼，可以喷涂或溅涂在决定轮廓的模具或决定图案的母本表面上。该方法还包括如下步骤：通过自然冷却或强制冷却使玻璃硬化，然后取下玻璃。可以对所得压印或模塑玻璃制品进一步加工，如精细退火或抛光。本方法允许玻璃在有氧气氛，如普通的空气中模塑，也允许模具封闭在常规惰性气氛中。

一旦加热到操作温度就可以加压，使玻璃下垂到模具中，形成母本图案，从而将母本的表面浮雕结构转移到玻璃中。若原料是粒状的，如玻璃料粉，则模塑过程可将单个玻璃颗粒烧结到实心制品中，而不会形成气包或其他封闭物，它们会损害最终的产品。与前面提到的基于材料的精确移动过程的某些方法，如研磨、抛光、反应离子蚀刻不同，在本发明的生产过程中，生产时间既不依赖于，也不直接取决于微结构的深度。

另一方面，本发明涉及含有第一或上组件和第二或下组件的模具装置。所述模具可用各种材料制备，例如，可包括碳化硅；氮化硅；难熔陶瓷，或两种或多种金属、合金、陶瓷和玻璃的复合物。优选材料是钛合金，以重量百分比计，所述组合物基本上由约 $80\text{--}98\%\text{Ti}$ （钛）； $1\text{--}10\%\text{Al}$ （铝）；和 $1\text{--}10\%\text{V}$ （钒）组成。具有这种组成的钛合金已经用于军用飞机压缩机和生物移植，但没有用作玻璃模塑中的模具材料。 Ti-6Al-4V 合金的表面处理，如氮化，可提高材料表面的耐磨性质。

本发明模塑/压印玻璃的方法的其他特征和优点将在下面的详细描述中解释。应当理解，前面的一般性描述和下面的详细描述及实施例都仅仅是为了说

明本发明，意在为理解已经提出如权利要求的本发明提供概貌。

附图简述

在结合附图阅读以下说明后，本发明的前述及其他目标、特征和优点将变得显而易见。

- 图 1 是柱面透镜阵列的等距视图；
图 2 是棱镜阵列的等距视图；
图 3 是具有高密度因子的超精细透镜阵列的等距视图；
图 4 是具有低密度因子的超精细透镜阵列的等距视图；
10 图 5 是超精细炫耀光栅的等距视图；
图 6 是正弦曲线形超精细光栅的等距视图；
图 7 是模塑装置的前视图，本发明所提供的模塑/压印方法可在该装置中进行；
图 8A、B 和 C 是成对模块的截面图，这些模块可用于图 7 所示装置中；
15 图 9 所示为表面浮雕显微透镜的截面示意图；
图 10 所示为焦距为 1000 微米(μm)时，显微透镜的下垂程度与不同光圈数的 Δn 之间的函数关系曲线，见方程(3)。注意，显微透镜的下垂程度随着折射率差异的增加而下降。
图 11 所示为炫耀光栅的示意图；
20 图 12 是由硫族玻璃模塑而成的显微透镜型轮廓的机械表面的表面轮廓径迹。母本是钛合金基材，用研磨机加工成厚 513 微米(μm)的片。
图 13 是由硫属元素化物模塑而成的、区间间隔为 $9\mu\text{m}$ 的衍射透镜的表面轮廓测定数据。重复区域的置信度非常好，所测定的过渡区域宽度主要受到成像装置的侧向分辨率的限制。

25

发明详述

- 一方面，本发明提供了复杂光学组件，如光栅、短焦距透镜或高密度显微透镜阵列(MLA)的单步生产方法。该方法克服了其他玻璃模塑方法的缺陷。光学透镜可用于许多不同的技术或应用领域，如电视或计算机显示器(例如 LCD)。
- 30 为保证技术上的精确性，模塑是指使延展性或流动性原料形成最终物品的过程，压印特别指在最终物品上印上图案的过程。但就本发明的目的而言，模

塑和压印是同义词。这里所用术语“模具”和“母板”也是同义的：模具通常用于成型过程，母板用于压印设计。

这里所用术语“精细微结构”是指单透镜、小透镜或透镜阵列，它们具有光滑的曲线特征，至少在一个维度上小于或等于约 500 微米。单透镜元件可以是凹透镜或凸透镜；球面镜、非球面镜或非涅耳透镜；柱面透镜(如图 1 所示)或棱镜(图 2 所示)；并置于平面基材或曲面基材上。所生产的阵列透镜可具有各种密度。在“高密度因子”阵列中，如图 3 所示，透镜元件彼此相邻或靠近；在如图 4 所示“低密度因子”阵列中，透镜元件彼此隔开较大的距离。在全部 4 张图中，“a”均小于或等于 500 微米。

10 这里所用术语“超精细微结构”是指单透镜、小透镜或透镜或显微透镜阵列，它们具有光滑的曲线特征，至少在一个维度上小于或等于约 100 微米，宜小于或等于 10 微米。

这里所用术语“精细光栅”是指图 5 所示炫耀光栅，或者表面浮雕漫射体，凹槽间距“a”小于或等于约 500 微米；或者图 6 所示曲线轮廓光栅，凹槽间距“a”小于或等于 500 微米。凹槽深度可达约 100 微米。凹槽间距可以变化，也可以固定。凹槽本身可位于平面或曲面上。

这里所用术语“超精细光栅”是指图 5 所示炫耀光栅，或者表面浮雕漫射体，凹槽间距“a”小于或等于约 100 微米，宜小于或等于约 10 微米。

根据具体材料的不同，超精细光栅和透镜可以反射或透射光辐射。一般地，对氧化物玻璃进行模塑、等温挤压和/或压印是高温过程，所涉及的温度在约 700-1200℃ 范围内或更高。氧化物基玻璃，特别是含硅酸盐和氧化铅的玻璃，在软化状态下具有很高的反应活性。为防止模具材料与软化玻璃之间发生化学反应，需要使用昂贵的模具材料，如化学气相沉积(CVD)碳化硅、反应粘结氮化硅和难熔金属和合金，同时还需要在磨损表面上形成隔离涂层。

25 作为另一种方法，研究者利用溶胶工艺生产高度透明的玻璃、不太透明的陶瓷或具有超精细特征结构的表面，如美国专利 5076980 或 PCT 专利公开 93/21120 所述，它们在此引为参考。本领域的技术人员相信，模塑玻璃中的超精细特征结构比较困难，因为玻璃材料在实际操作温度下仍具有相当高的粘性，这不利于熔融玻璃准确、可靠地顺应超精细特征结构模具。

30 但是，我们发现，非氧化物玻璃，特别是硫族玻璃，很适合用于模塑超精细特征结构表面，这与含有某些类型的氧化物，如氧化硅、氧化铝、氧化硼、

氧化铅等的普通光学或非光学玻璃不同。对于光学、光电子，特别是光通信中的许多专门应用，开发和应用非传统玻璃可能是工程师唯一能够采用的实用方法。据信，原来采用氧化物或非氧化物玻璃的玻璃模塑技术，不太可能用来稳定地生产光学元件，如显微透镜或衍射光栅，它们具有尖锐的折角和微米级或亚微米级的特征结构。

在材料组成上，硫族玻璃与传统光学玻璃族的不同在于，它们在形成玻璃的基体中含有硫族元素而不是氧。硫族元素可以是周期表中硫族(例如 S、Se 或 Te)中的一种或多种，且可以与砷、锑、锗、磷、镓、铟等组合使用。此外，硫族元素可与卤素(氟、氯、溴、碘)混合，形成硫族-卤化物玻璃。由于硫族元素在高温下通常与环境中的氧反应，可以认为这种玻璃的反应活性是开发模塑工艺的主要障碍。但是，硫族玻璃在常温常压下对化学反应却出人意料地稳定，在生产过程中很少有可能发生不利的变形或受污染。

此外，硫族玻璃具有非常有趣的性质，这使它们与传统的氧化物玻璃进一步区别开来。硫属元素化物在近红外和远红外(IR)光谱区($>700\text{nm}$)具有极好的光学透明性。这是用硫族玻璃生产光学透镜的一个重要特性，因为光通信利用的就是红外波谱区的透光性。与此相反，硅酸盐容易吸收或不能透过中 IR 光。此外，硫属元素化物可用在热传感应用中，如前视红外(FLIR)系统或导弹前端的导向系统。某些硫族玻璃有可能用作红外光透过材料，以及用作计算机存储器中的开关装置，因为超过特定阈值后，它们的电导率发生急剧变化。此外，硫族玻璃可用作半导体，而不是像多数普通氧化物玻璃那样作为绝缘体，并且是更好的热导体；因此，将它们安装在通信用模块中，可更好地控制热量。

硫族玻璃的其他优点包括高折射率。如果可用折射率更高的非氧化物玻璃制备透镜，则无需制备非球面透镜。一般地，硫族玻璃具有更高的折射率，其范围约为 1.8 至 3 以上，宜 ≥ 2.0 ，这使得设计参数有很大的弹性，如透镜的下垂度或光栅的周期。与折射率 ≤ 1.5 的氧化物玻璃相比，使用较小的下垂度可以制备曲率半径较小的透镜和光路中变形较小的光学折射透镜。因此，球面透镜在这种情况下不是障碍。基材顶点到平面的距离更小。这样，所需下垂度更小、更浅。硫族玻璃还具有比氧化硅玻璃高约 80-1000 倍的第三级非线性折射率；它们的声子能量水平非常低($\sim 300\text{cm}^{-1}$)，这使它们成为掺有稀土元素离子(例如铕(Er)、铈(Nd)、镨(Pr)、铥(Tm)、镱(Yb)等)的光学放大器或激光器的优异宿主。

与氧化物玻璃相比，硫族玻璃具有更低的软化温度和更低的玻璃化转变温度 T_g ($\sim 10^{13.4}$ 泊)。此特征使硫族玻璃在模塑或压印中具有诱人的使用前景。这里所用“低 T_g ”是指玻璃的 $T_g \leq$ 约 500°C 。氧化物玻璃，如硅酸盐玻璃通常具有超过约 600°C 的高 T_g ，容易与模具材料发生化学反应。尽管磷酸盐玻璃的 T_g 约为 $300\text{--}320^\circ\text{C}$ ，且可以在约 $400\text{--}450^\circ\text{C}$ 下进行模塑，它们的折射率却比硫族玻璃低很多。因此，磷酸盐需要有更大程度的下垂才能得到相当的透镜或其他光学元件。

硫族玻璃可在约 $200\text{--}600^\circ\text{C}$ ，或稍低一些，通常约为 $250\text{--}350^\circ\text{C}$ 的温度下进行模塑，具体温度取决于组成，因为它们的特征玻璃化转变温度 (T_g) 约小于 500°C 。虽然某些硫族玻璃的 T_g 约为 $350\text{--}480^\circ\text{C}$ ，更一般地， T_g 小于或等于约 300°C (例如 $\sim 130^\circ\text{C}$ 或 $\sim 190^\circ\text{C}$ 或 $\sim 200^\circ\text{C}$ 或 $\sim 250^\circ\text{C}$)。因此，我们可以利用硫族玻璃的低温性质获得合适的流动性，以便进行“超精细结构”模塑。

硫族玻璃的热膨胀系数约在 $10\text{--}50\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 数量级，或者如表 1 所示，在约 $20\text{--}40\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 数量级。所选模具材料的热膨胀系数可以在约 $2\text{--}40\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 数量级，宜在约 $5\text{--}30\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 数量级。考虑 Ge-As-硫化物玻璃领域，要满足模塑参数的可模塑玻璃的组成范围包括约 $0\text{--}35\%$ Ge，约 $0\text{--}55\%$ As，约 $30\text{--}85\%$ S。为改进这些玻璃的光学、热学和/或机械性质，可以加入磷(P)、镓(Ga)、铟(In)、硒(Se)、锡(Sn)、锑(Sb)、碲(Te)、铊(Tl)、氯(Cl)、溴(Br)和碘(I)，作为光学组分。也可以加入其他元素如稀土元素，或助熔剂(例如 Li、Na、K)。

在表 1 中，我们选择了一些硫族元素化物和氧化物玻璃，比较了它们的材料和光学性质。对于两种硫族玻璃，即实施例 1 和 2，表 1 给出了它们的性质和锗、砷和硫的原子百分比浓度。实施例 3 是低 T_g ($\sim 330^\circ\text{C}$) 氧化物玻璃，它在组成中不含氟，如美国专利 No. 5021366 所述，该专利在此引为参考。实施例 3 所述玻璃现在生产并销售给模塑光学元件的公司(例如 Geltech, Orlando, FL; Eastman Kodak, Rochester, NY)。实施例 4 是 Schott Glass Technologies, Inc. 生产的氧化物玻璃，实施例 5 是 Corning, Inc. 生产的熔融氧化硅(HPFS®)。从表 1 可以看到，每种硫族玻璃的 T_g 低于其他氧化物玻璃的 T_g ，包括实施例 3。

表 1 选定硫族元素化物&氧化物基玻璃的材料&光学性质

性质	实施例 1 (8. 75% Ge 17. 5% As 73. 75% S)	实施例 2 (12. 5% Ge 25% As 62. 5% S)	实施例 3 (磷酸盐玻璃 Corning, Inc.)	实施例 4 (氧化物玻璃, Schott Glass Technologies, Inc.)	实施例 5 (熔融氧化硅, Corning, Inc. 生产的 HPFS)
钠 D 线, 589nm 处的折射率(n_D)	~2. 37	~2. 48	1. 60	1. 51	1. 46
1549nm 处的折 射率(n_{1549})	2. 186	2. 284			
dn/dT (ppm/° K)	NA	NA	-11. 0	2. 5	10(在氮气中)
透射光波长范围 (nm)	530- > 2400	560- > 2400	400-1600	350-2000	200-2000
CTE(ppm/°C)	40	20	15	7. 1	0. 52
密度(g/cm³)	2. 72	3. 03	3. 80	2. 51	2. 20
Tg(°C)	~150-160	~245	330	559	1585
软化点 Ts(°C)	~261	~348			

一般地，硫族玻璃在空气中受热后，比传统氧化物玻璃更容易发生氧化或发生其他化学反应。但除此之外，我们意外地发现硫族玻璃(Ge-As 硫化物)可在空气中模塑，不会发生任何可探测到的氧化反应。实施例中的玻璃 $Ge_{25}As_{50}S_{60}$ 和 $Ge_{8.76}As_{17.5}S_{73.75}$ 的 Tg 分别为 245℃和 150℃，CTE 分别为 20 和 35ppm/℃。因此，当本发明采用硫族玻璃时，在加工玻璃的过程中使用惰性气氛的必要性就大为降低甚至消除，这是一个极大的优点。

举例来说，许多其他的合适硫族玻璃可包括硫化物玻璃、硒化物玻璃或碲化物玻璃，其中硫化物玻璃的组成包含 25-90% S、0-50% As、0-45% Ge(原子/元素百分数)，硒化物玻璃包含约 25-100% Se、0-60% As、0-45% Ge(原子/元素百分数)，碲化物玻璃包含约 25-90% Te、0-50% As、0-45% Ge(原子/元素百分数)。锗-砷-硫化物的具体类型见述于美国专利 No. 6277775，它含有磷离子源，作为帮助玻璃中稀土金属离子掺杂剂有效分散的共掺杂剂，该专利在此引为参考。共同授权的美国专利申请 No. 09/894587 介绍了另一类含有分子簇的

硫族玻璃, 该专利在此引为参考。另一种具体的硫族玻璃实例包括 Ge-As-硒化物玻璃, 其组分为: 约 12.5% Ge、25% As、62.5% Se(原子/元素百分数), T_g 约为 219°C 。

5 其他种类的玻璃可包括硫族-卤化物玻璃。硫族-卤化物玻璃在组成上类似于硫族玻璃, 不同的是加入了 Cl、Br 和 I。典型的系统是含有 As-S-I 组分的玻璃, 其 T_g 范围可从富碘玻璃的低于室温到贫碘玻璃的约 250°C 。类似的玻璃存在于以下系统中: As-S、Se-Cl、Br; Ge-S、Se-Cl、Br、I 和 Ge-As-S、Se-Cl、Br、I, 见 J. S. Sanghera 等在 J. Non-Cryst. Solids, 103(1988), 155-178 所做综述, 该文献在此引为参考。

10 另一大类硫族-卤化物玻璃是所谓的 TeX 或 TeXAs 玻璃, 它们含有 Te 和卤素 X, 可以加入交联元素如 As, 也可以不加入。对于热稳定透镜, TeXAs 玻璃优于 TeX 玻璃。上述及其他硫族-卤化物玻璃的典型例子见述于 J. Lucas 和 X-H. Zhang, J. Non-Cryst. Solids, 125(1990), 1-16 和 H-L. Ma 等, J. Solid State Chem. 96, 181-191(1992), 它们在此引为参考。

15 卤素玻璃也可用于本发明所述应用。具体的玻璃实例见一大类氟锆酸盐玻璃, 其中一个称作 ZBLAN 的典型例子具有如下组成: 53% ZrF_4 , 20% BaF_2 , 4% LaF_3 , 3% AlF_3 , 20% NaF(摩尔百分数), T_g 约为 $257-262^{\circ}\text{C}$ 。其他可能的卤素玻璃包括卤化镉, 其中一个典型的例子是: 17% CdF_2 , 33% CdCl_2 , 13% BaF_2 , 34% NaF 和 3% KF, T_g 约为 125°C 。这些类型的卤化物玻璃的组成范围较宽, 见美国专利
20 5346865(在此引为参考), 它包含: 42-55% CdF_2 和/或 CdCl_2 , 30-40% NaF 和/或 NaCl, 2-20% BaF_2 和/或 BaCl_2 + KF 和/或 KCl, 以及所列任选卤化物。

这两种示例性卤化物玻璃系列未必要包含所有的卤素, 因为还有氟化铟(fluoroindate)和氟化镓(fluorogallate)玻璃, 其主要组分通常是碱土金属氟化物(例如 ZnF_2 、 CdF_2 和 InF_3 和/或 GaF_3)。它们的 T_g 类似于 ZBLAN, 约在
25 $260-300^{\circ}\text{C}$ 范围内。代表性实例是: 19% SrF_2 、16% BaF_2 、25% ZnF_2 , 5% CdF_2 , 35% InF_3 , T_g 为 285°C 。当按照本发明方法模塑卤化物玻璃时, 宜在模具材料上涂布非反应活性涂层, 以防卤化物与空气反应。

本发明方法部分自 Corning Inc. 的 J. Mareshal 和 R. Maschmeyer 所开发并具有所有权的工艺改进而来, 该工艺见述于美国专利 No. 4481023、4734118、
30 4854958 和 4969944, 它们的内容在此引为参考。根据 Mareshal 和 Maschmeyer 工艺, 将总体几何形状非常接近于所需最终产品的玻璃预制品放置在模具中,

将模具和预制品一起加热到一定温度，使玻璃的粘度在 10^8 - 10^{12} 泊之间，增加负载，使玻璃根据模具成型，然后在高于玻璃化转变温度范围的温度下从模具中取出玻璃成型体，并退火。

与之不同的是，本发明的模塑工艺不要求使用熔融或固化玻璃块，也不要求预制品的形状接近最终产品的形状。要模塑或压印的玻璃材料可以是形状规则或不规则的块状固体，如块或盘或片。例如，可以将厚度为 0.25-2mm、直径为 50-300mm 的玻璃片放在两半模具之间。或者，也可以使用精细玻璃粉（例如粒径小于 0.1mm）。如果用玻璃粉，粉末应当含有尺寸不统一但足够小的玻璃微粒，使得加压后能够在受热模具中将它们压实。粉末先压缩成预制品（如片、块或粗成型透镜或光栅），令人意外的是，它们所含杂质微乎其微。这种能够使用几乎任何形状的玻璃材料可降低生产成本，简化模塑过程。

相当宽的温度和压力范围可成功地用来形成高精度玻璃制品，只要能够满足某些最低标准：

首先，模塑操作与传统玻璃挤压程序相比，可在玻璃能够获得更高粘度的温度下进行。因此，玻璃可在约 10^6 - 10^{12} 泊的粘度下进行模塑，粘度的优选范围约为 10^7 - 5×10^{11} 泊，更加优选的范围约为 10^8 - 10^{10} 泊。任何非氧化物玻璃组合物注定适用于本发明的模塑过程，只要能够获得合适的模具材料，该材料适合进行很好的表面抛光，其难熔程度足以经受压制温度和压力，在模塑温度下基本上不受玻璃组合物侵蚀。

其次，在形成成型制品的最后形状时，本发明的模塑操作涉及表面上等温的条件。这里所用术语“等温”是指模具和玻璃预制品至少在靠近模具的地方接近相同。允许的温度差取决于最终玻璃成型体的总体尺寸和具体设计，但温度差宜低于 20°C ，更宜低于 10°C 。此等温条件要维持足够长的时间，以便施加在模具上的压力能够迫使玻璃顺着模具表面流动。

一般地，根据本发明方法模塑而成的玻璃产品包含太大的热应力，不适合光学应用，因此模塑之后需要进行精细退火。由于挤压过程中采用了等温环境，而且模塑制品基本上完全顺着模具表面成型，制品发生各向同性收缩，因而可以对它们进行精细退火，而不会引起相应的表面形状发生明显变形。此外，这种不发生变形的退火可以在模具外面完成，不需要复杂的物理载体来支撑模塑成型体。这种方法大大缩短了模塑周期，而且不需要回收模具。总之，不需要在玻璃成型体仍然留在模具中的时候让模具在载重情况下冷却到玻璃的转

化温度范围或玻璃化转变温度以下。也就是说，模具仍可保持在玻璃的粘度约为 10^{13} 泊时的温度下(从模具中取出压制产品的最低温度)，而不需要将模具冷却到转化温度范围甚至室温以后再加热。后面这种循环过程消耗大量的能，并对模具的寿命有不利影响。

- 5 开发玻璃模塑或压印工艺的一个重要细节是对形成模具或母板的材料的选择。模具材料在模塑操作温度下应当保持化学稳定性，在模塑过程中不能与玻璃发生化学反应。换句话说，为模具选择的材料不仅决定了将要在玻璃上形成的轮廓或图案，而且应当具有类似于玻璃的热膨胀系数，其重结晶温度应当明显高于加热模具的温度。通常，模具的热膨胀系数(CTE)宜与玻璃材料的 CTE
- 10 相适应。但是，满足这种 CTE 要求及其他标准的材料很难找到。设计参数必须考虑，当模具和玻璃的 CTE 有很大差距时，冷却模具的时候玻璃会发生很大的收缩。(必须指出，选择 CTE 有些差异的模具/母板材料和玻璃有时也是必要的，目的是利用二者的膨胀和/或收缩差异将模塑/压印部件从模具/母板上剥离下来。)虽然使模具材料和玻璃的 CTE 相匹配很重要，但更重要的是模具材料的
- 15 重结晶温度大大高于模塑操作温度。

- 尽管碳化硅(SiC)、氮化硅(Si_3N_4)、二者的难熔陶瓷复合物可以用来形成模具，但陶瓷材料比较昂贵，而且需要涂层。难熔金属(如钨)和合金也可以用作模具，但某些材料如钛合金更适合本发明。一般情况下，金属合金表面与玻璃表面之间在热膨胀系数上存在较大差别。但出人意料的是，钛合金如
- 20 Ti-6Al-4V 合金非常适合压印和模塑硫族(硫化物)玻璃，特别是热膨胀系数约在 20-40ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 之间的玻璃。钛合金的热膨胀系数约在 8-12ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 之间，重结晶温度约在 700-800 $^{\circ}\text{C}$ 之间。

- 用钛合金制备的模具可用来在高达 500-550 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下加工纯硫族玻璃，这适合模塑 T_g 约达 450 $^{\circ}\text{C}$ 或 500 $^{\circ}\text{C}$ 的玻璃。钛合金宜按如下标称组分制备：约
- 25 80-98 重量%Ti(钛)、10-1 重量%Al(铝)、10-1 重量%V(矾)，更宜基本上由 90 重量%Ti、6 重量%Al 和 4 重量%V 组成。

- 市售 Ti-6Al-4V 合金通常用于化学工业和军用飞机领域的相关结构中，一般没有用来生产玻璃模具。按照本发明，模具块可由陶瓷及其复合物、金属或合金，宜为钛或镍合金，特别是 Ti-6Al-4 V 合金制备，此时加工成光学组件
- 30 的玻璃是非氧化物玻璃，特别是硫族玻璃。

 对于本发明工艺的操作来说，模塑设备的具体结构并不重要。压力装置应

当包含某种机制，用来使模具相对于玻璃预制品移动，还要包含一些约束机制，用来限制模具的运动。要满足光学表面之间所要求的几何关系，这种约束机制是必不可少的。应当理解，这种约束机制有多种构建方法。实验室用来模塑透镜的装置如图 7 所示，该图仅作为示例而不构成任何限制。因此，举例来说，

5 增加自动加载和卸载玻璃的机制，替换加热、冷却和压动的装置，分配独立或不同机械元件的主要功能，都可以认为包括在本领域普通技术人员的技术能力或创造性范围之内。

图 7 是所用模塑装置 8 的结构的正视图。装置 8 包括底板 10，固定模具的一半就搁在底板上，模板立在绝缘支架 14 上。另一半可移动的模板 16 受导向柱 18 引导。与一半模板 16 上的模塑装置所用的导向器件 20 相连的机构(未示出)与促动器相连，用来通过两半模具对要模塑或压印的玻璃材料施加压力。此材料位于两个模块 22 和 24 之间。模块进入两半模具 12 和 16 的空穴中。两半模具 12 和 16 分别用安装在它们里面的电加热元件加热。两半模具可劈开，然后装入加热元件 26。

15 图 8A、B 和 C 是图 7 所示装置中可能用到的三对模块的剖面图。图 8B 所示母板可具有各种形式，如球形和非球形，单平凸、平凹，这些透镜的一个阵列，以及透镜阵列。模块的形状可以是圆柱形。模块 22 和 24 的相对模具表面 28 和 30 确定了要模塑的光学组件或元件的轮廓。模具上的轮廓孔穴可在要模塑的玻璃材料基材的一个面上形成各种类型的透镜。模塑物件的轮廓可以是凸

20 起或凹陷球面透镜，由模具表面的单凹陷半球形模塑孔穴 32(形成凹透镜轮廓的孔穴未示出)确定，如图 8A 所示。或者，所述模塑孔穴可以是非球形的(未示出)，用于生产非球形透镜。至于凸透镜(图 3 或 4)和凹透镜(未示出)的透镜阵列，如图 8B 所示，可以采用半球形或非球形(未示出)多孔穴 32。其他轮廓图形，如双凸或双凹甚至可以在玻璃基材的相对面上形成，例如借助图 8C 所示模块 22 和 24，其中基材形成于模具中。

在基材(42)上制备表面浮雕显微透镜(41)时，一个关键参数是透镜的下垂度， s 。如图 9 所示，此参数表示显微透镜顶部(45)到基材上表面(43)之间的高度。对于半径为 R 的球形显微透镜，下垂度由方程(1)给出：

$$s=R-(R^2-(D/2)^2)^{1/2}, \quad (1)$$

30 其中 D 是显微透镜的直径。曲率半径 R 根据入射介质和基材的折射率 n_1 和 n_2 以及所需焦距 f ，用方程(2)给出：

$$R = (n_2 - n_1) f \quad (2)$$

将方程(2)代入方程(1)，可得

$$s = f \Delta n [1 - (1 - (NA / \Delta n)^2)^{1/2}] \quad (3)$$

其中， $\Delta n = n_2 - n_1$ ，NA 是由 $1/(2F/\#)$ 确定的透镜光圈数，其中透镜的 f 数
5 (F/#) 是 f/D 。在 $f=1000 \mu m$ 固定而光圈数不同的情况下，根据显微透镜的下垂度 s 和 Δn 的函数关系作图，可得到图 10 所示曲线。可以看到，随着 Δn 的增加，显微透镜的下垂度减小。通过减小透镜的下垂度，可以降低透镜生产难度（例如在模塑工艺中，如果显微透镜的下垂度较小，空气就不大可能包埋在模具中）。但是，采用高折射率玻璃的一个重要原因是减少光像差。

10 从成像角度看，球形表面并非理想表面。为使给定物体成像，理想的情况是得到非球形表面，这样可以减少像差。但是，非球形表面比球形表面更难生产和测试。对于低光圈数 (<0.1)，所需非球形表面与可生产非球形表面之间的误差通常很小。但是，对于较大的光圈数，这种偏差就增加了，从而降低了光学系统的成像质量。通过采用折射率高的材料（例如 $n_2 > 2.0$ 的硫族玻璃），
15 可以减少球形透镜的偏差，因为焦距固定时，所需曲率半径减小了。

对于炫耀光栅，在基材 (51) 上形成了一系列横穿其表面之一的炫耀 (blazed) 小平面，见图 11。这些小平面的所需深度由下式给出：

$$d = \lambda / \Delta n \quad (4)$$

其中， λ 为工作波长， $\Delta n = n_2 - n_1$ 。因此，光栅深度随着 Δn 的增加而线性下降。
20 通过增加光栅深度，可以减小光栅阴影区域 (53) 的宽度。从几何光学角度分析，阴影区是没有光照射到的区域，原因是光栅小平面的侧壁挡住了光线。由于引入了不需要的衍射效应，阴影降低了衍射效率，其程度对正常需要造成影响。通过减小光栅深度（例如增加 Δn ），可以增加光栅的理论衍射效率。

在实施本模塑方法的一种方式中，将块、片或粉末形式的玻璃材料放置在
25 模块 22 和 24 的两个相对模塑表面 28 和 30 上。同时加热上下两半模块或母板 22 和 24。加热和冷却速率以及停留时间根据工作条件和特定的玻璃种类确定，可用数字控温仪精确控制。一般地，通过增大加热元件 26 的功率，可以预定速率将模具或母板加热到操作温度，该操作温度至少比模具中的特定玻璃材料的 T_g 高约 $10^\circ C$ 。一般地，操作温度比 T_g 高出的范围约为 $10-110^\circ C$ 。换句话说
30 说，玻璃的粘度约为 10^6-10^{12} 泊。温度宜比 T_g 高约 $20-90^\circ C$ ，更宜高约 $30-70^\circ C$ 。对于 T_g 约在 $100-350^\circ C$ ，或约 $130-250^\circ C$ 的某些硫族玻璃样品，模块 22

和 24 的工作温度宜高出 T_g 约 50°C ，或者在 $150\text{--}400^\circ\text{C}$ 范围内。

在加热玻璃前体材料的同时，通过机械方式在模具的上半部施加预定的压力，从而挤压模具的下半部，形成具有所需形状和超精细微结构的光学组件（即透镜、显微透镜阵列或衍射光栅，衍射光学图案，或这些透镜和图案的组合）。

- 5 机械动力器件，例如螺杆传动，可与模具上半部 16 上的导向器件 20 相连，用来驱动挤压过程。后者，可将模具 8 放置在水压机或电动压力机这样的机械的两个压盘之间，在模块 22 和 24 上施加压力。随着加热的进行，压力的具体大小取决于多个因素，包括玻璃的 T_g 或要模塑的轮廓特征结构的复杂程度。模具受到的压力转化为模具表面受到的压强，约为 $10\text{--}5000$ 磅/平方英寸 (psi)。
- 10 例如，对于前面提到适合本发明模塑工艺的玻璃种类，压力范围为 $1\text{--}100\text{psi}$ 。当玻璃的粘度达到约 $10^7\text{--}10^{11}$ 泊，宜约为 10^{10} 泊时，开始挤压模具。到达预选的操作峰温后，将模块上受到的压力保持一段时间，合适的停留时间约为 $0.1\text{--}10$ 分钟，以保证玻璃材料全部流进模具轮廓或设计的图案。对于特定组成的硫族玻璃，在高于 T_g 50°C 的最佳温度和 20psi 的压力下，采用的停留时间为 10 秒，以便粘性玻璃完成移动，并注满模具孔穴。然后逐渐撤消压力。让
- 15 模具以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的预定速率冷却到 50°C ，将具有所需轮廓的光学组件从模具 8 取出。对于工业生产，模具温度不宜一路冷却到室温，并强制鼓入空气或氮气冷却。取出模塑产品的其他工艺步骤见述于 Mareschal 和 Maschmeyer 的专利或本领域其他文献。

- 20 对于某些玻璃组合物，可能需要在两半模具 22 和 24 的相对模塑表面 28 和 30 上涂布隔离涂层。隔离涂层可包括：石墨碳涂层、二硅化钼、氟碳化合物 (CF_x)、氮化硼、贵金属和合金，以及某些市售隔离涂层。经测定，对于硫族玻璃的模塑/压印，氮化硼 (BN) 是最好的隔离涂层。隔离涂层材料可有效地喷涂或溅镀在模具表面上。应当指出，本研究中的模塑和压印工艺在常温常压
- 25 空气中进行。这种模塑和压印工艺不需要惰性气氛或真空密封装置。但是，在使用这些材料时，应当注意到涂有氮化硼的模具表面比没有涂氮化硼的模具表面具有更长的使用寿命（即再次抛光模具表面之前循环进行模塑/压印的次数更多）。

- 前面对生产玻璃光学组件的方法和实施这些方法的装置的总体描述只是
- 30 说明性的，不对各种可能的变体或改进形式构成任何限制。下面的实施例进一步阐明了本发明的优点。

实施例

在一系列研究中，人们用块状固体或粉末形式(片、方块、不规则形状的团聚物或粉末)的非氧化物玻璃，努力在模具中模塑并/或压印光学组件，这些组件具有精细的复杂微结构，形状且尺寸紧凑。光学组件，如 MLA 要求许多复杂的形状，以便紧密地组装成一个个透镜、非球形透镜或衍射光栅，用于光控开关、光显示器等。特别地，不含氧化物的硫族玻璃具有格外优秀的模塑特性。对于下面的要描述的实验实施例，所有的模塑过程都在空气中进行，没有使用惰性气氛，如氮气或氩气。在某些具体情况下，采用鼓入空气或氮气的方法帮助模塑部件的冷却和移出。

实验选用的硫族玻璃样品的玻璃化转变温度(T_g)约在 160–245°C 之间，折射率约为 2.3–2.5。前体玻璃材料的形式是厚度为 0.25–2mm、直径为 20–300mm 的片。或者，也可以用精细玻璃粉(直径小于 0.1mm)和立方或不规则形状的实心玻璃块作为前体材料。注意，这与 Kodak(欧洲 1069082 A2)、Corning(美国专利 4481023)还可能有 Geltch 开发的模塑工艺所要求的预制品不同。我们将片状或粉末形式的玻璃放在模块的两个相对模塑表面之间。提高加热元件的输入功率，将模块的温度从室温升高到比模具中特定玻璃材料的 T_g 高约 50°C。对于所用硫族玻璃(表 1，实施例 1&2)，模块的温度在 220–300°C 之间。在加热玻璃前体材料的同时，我们对模具上半部分施加 1–100psi 的机械压力。所加压力的大小取决于多个因素，如要模塑的轮廓中特征结构的间隔频率和深度，以及玻璃的 T_g 。为了在模块上加压，我们将模塑装置放在水压或电动压力机的压盘之间，如 Instron 机械。达到预选峰温后，在模块上施加压力并保持一段时间，通常约 5–60 秒，以保证玻璃材料在模具中完成流动。停留时间过后，我们逐渐撤消压力，将模块的温度降低到室温，降温过程由控温仪按程序控制。

研究若干模具材料之后(包括钛及其合金，铝及其合金，钢，特别是 440 系列不锈钢)，选择特定的钛合金、Ti-6Al-4V 合金和/或无电镀高磷镍合金作为合适的模具材料，因为用它们模塑这些硫化物玻璃时，在模塑温度下具有很好的稳定性。这些材料的热膨胀系数(CTE)约为 10–20ppm/°C，重结晶温度在 700–900°C 之间。某些模具材料，特别是铝和铁合金容易发生氧化反应，这妨碍了它们在这方面的使用。

我们模塑了精密的显微透镜，如校准纤维所需要的那些显微透镜，用来测

定母板和模塑玻璃之间表面轮廓(例如曲率半径)的差异。模具孔穴用碳化物工具加工,然后用 $10\text{ }\mu\text{m}$ 粒度的金刚石粉末抛光。我们模塑的高精母板用单点金刚石旋转法制备。但是,模具材料没有经过其他任何处理,只是进行退火,以释放加工过程中形成的应力。

5 本发明在 1 小时的时间段里能在硫族玻璃中复制深至 $500\text{ }\mu\text{m}$ 的微结构。这种工艺在商业上非常有利于以低成本生产表面浮雕光学元件的精密光学微结构。相反,反应离子蚀刻技术在熔融二氧化硅中蚀刻 $50\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$ 深的显微透镜需要花 12-24 小时。反应离子蚀刻技术和相关的支持设备及人力需要投入巨大资本,通常以数百万美元计。

10 图 12 所示用实施例 1 指定的玻璃作为精细前体粉末($\sim 10\text{ }\mu\text{m}$)模塑的显微透镜轮廓的结果,玻璃组成见表 1($8.75\%\text{Ge}$, $17.5\%\text{As}$, 和 $73.75\%\text{S}$)。在本实验中,钛模具或母板含有未堵孔直径为 3mm 的凹表面浮雕结构,下垂度为 $513\text{ }\mu\text{m}$ 。为了模塑这种结构,用气溶胶辅助喷镀法在模具表面涂布 BN。玻璃粉在室温下沉积到模具孔穴中后,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率将模具温度升高到 300°C 。材料在
15 300°C 维持约 5 分钟,然后施加 20psi 的压力。约 1 分钟后撤去压力,以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率将模具冷却到室温。从图 12 所示轮廓径迹可以看到,本模塑工艺在复制 $513\text{ }\mu\text{m}$ 深的结构时没有困难。

精细至 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的微结构的模塑也可用实施例 1 的玻璃解决。在模塑操作温度和压力分别只有 245°C 和 50psi 的情况下,我们能够制备直径为 1.3mm 、深
20 $0.94\text{ }\mu\text{m}$ 、最小栅格周期为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的衍射透镜,母板采用单点金刚石旋转的高磷无镀镍基材。表 2 列出了实验条件。对于此实验,将实施例 1 所用的片状材料插入模具,只要它达到 245°C 即可。根据所得衍射区的尖锐程度,我们相信实施例 1 所制玻璃的分辨率大大小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。本模塑工艺和硫族玻璃的分辨率限度有可能可以再细化,用来复制栅格周期约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 或更小的波长分散光栅,如
25 波分多路器(WDM)模块。

表 2 模塑实验参数

参数	数值
玻璃	为片状形式的实施例 1(直径 5mm, 厚 2mm)
母板	高磷无镀镍
隔离涂层	无
最高温度	245℃
压力	50psi
模塑时间(加热、加压、冷却)	30min

然后, 用检测表面粗糙度和光栅特征结构重现精度的 Zygo NewView 100 检测用玻璃模塑而成的衍射光学微结构。结果发现, 模塑结构的表面抛光度平均为 55Å rms, 母板的表面抛光度为 40 Å rms。图 13 所示为用本发明方法复制的衍射结构的二维和三维轮廓图。复制结构(9 μm 或更大的光栅凹槽)的重现精度非常好。至于 NewView 的侧向分辨率(1 μm), 将母板与复制体相比较, 我们没有发现尖锐区域转变(sharp zone transition)下降的迹象。周期区域约 8 μm 或约 5 μm 宽的二维截面光栅可制成并用作衍射透镜。但是要提醒注意, 可以利用隔离涂层克服粘性问题。虽然粘性问题会降低亚 8 μm 周期区域的质量, 但实施例 1 所用玻璃的粘性足够低, 可以极佳的重现精度复制镍衍射母板的尖锐区域转变。因此, 我们相信实施例 1 中模塑工艺受粘度限制的分辨率比 5 μm 小得多。

除了研究该方法的分辨率限制外, 我们还研究了不同的隔离涂层。以提高模塑光学组件的表面光滑度和模塑表面的使用寿命的有效性为标准, 测定了若干隔离涂层, 如碳石墨、二硅化钼、氟碳化合物、氮化硼和一些市售隔离涂层(例如硬脂酸锌隔离剂、热固性隔离剂、干膜模塑隔离剂、Rocket 隔离剂等, Stoner Incorporated, Quarryville, PA 生产)。对于每种隔离涂层, 我们测定了它们在维持模具孔穴的表面质量和带隔离涂层的模塑表面的寿命这两方面的有效性。从若干实验中, 我们确定在用于模塑的各种隔离材料中, 氮化硼(BN)是最有效的隔离涂层材料。涂有氮化硼的模具表面, 特别是涂有钛合金的模具, 与无涂层模具表面相比具有更长的使用寿命(即清洁或抛光模具表面之间进行模塑/压印的次数更多)。

一般地，用于隔离模具中的表面敏感性组分的涂层最好用物理或化学气相沉积技术涂布。在没有薄膜涂层帮助的情况下，隔离涂层材料可有效地喷涂在模具表面。但是，由于喷涂材料的粒子性，在抛光模具表面上喷涂容易增加模具表面的粗糙度。结果，模塑透镜的表面也复制了喷涂引起的模具表面的粗糙度。

5 溅镀膜/涂层更适合光学表面隔离，因为所得隔离涂层的表面更光滑。对于硫族玻璃，特别是硫化物玻璃和硫族-卤化物玻璃，当使用镍合金和高磷无镀镍模具时，却意外地不需要隔离涂层。其他镍合金表面也不一定需要隔离涂层。

上面已经对本发明进行了整体描述，并结合实例和附图以及优选实施方式

10 进行了详细描述。但是，本领域的技术人员应当理解，本发明不受所介绍的具体实施方式的限制，它们的替代形式、改进形式和变化形式均适用于本发明及其应用，只要不超出本发明的范围。因此，各种变化形式均当包括在本发明之列，除非它们超出了附属如权利要求及其等价形式所确定的范围。

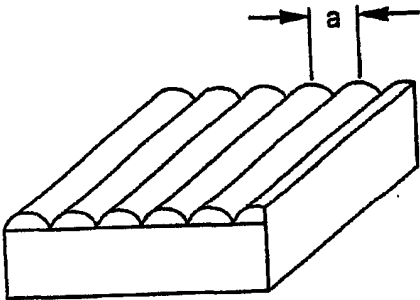


图 1

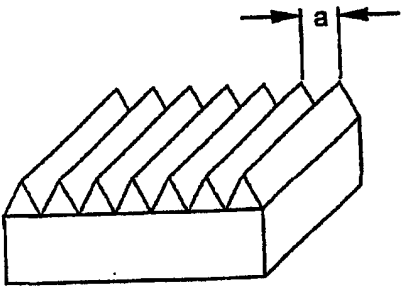


图 2

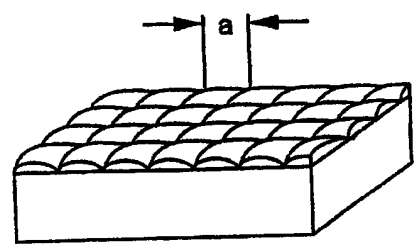


图 3

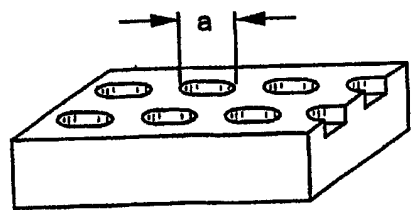


图 4

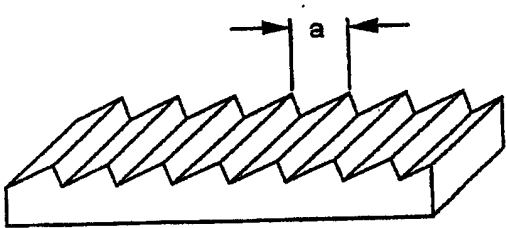


图 5

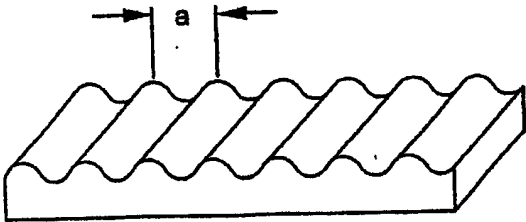


图 6

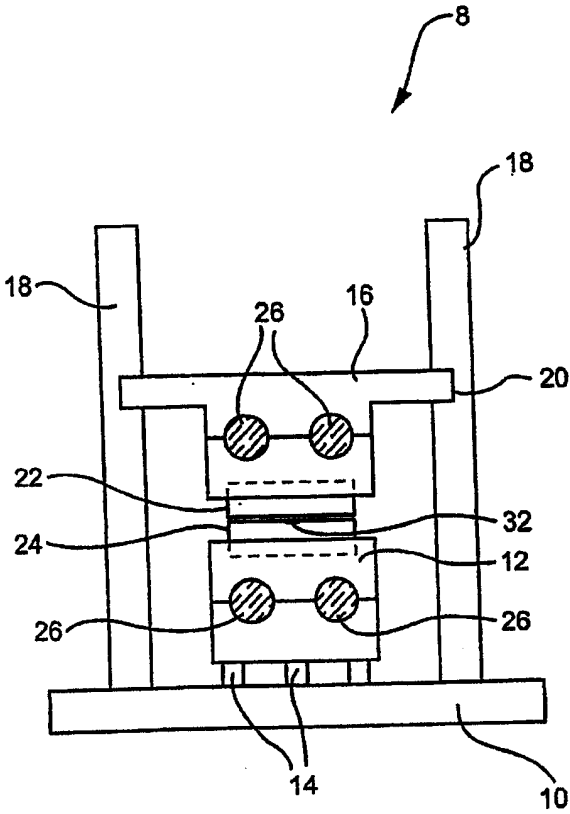


图 7

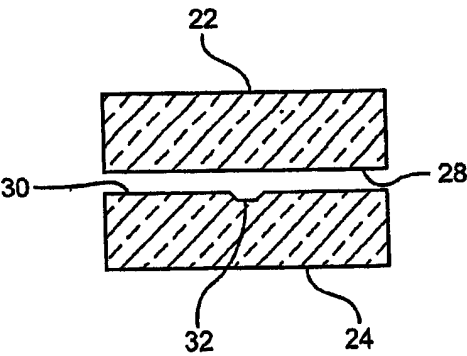


图 8A

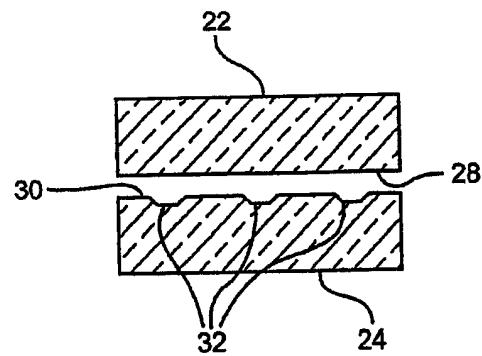


图 8B

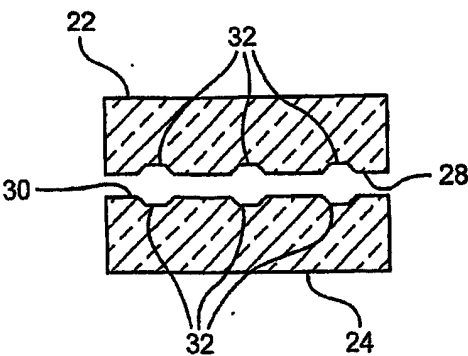


图 8C

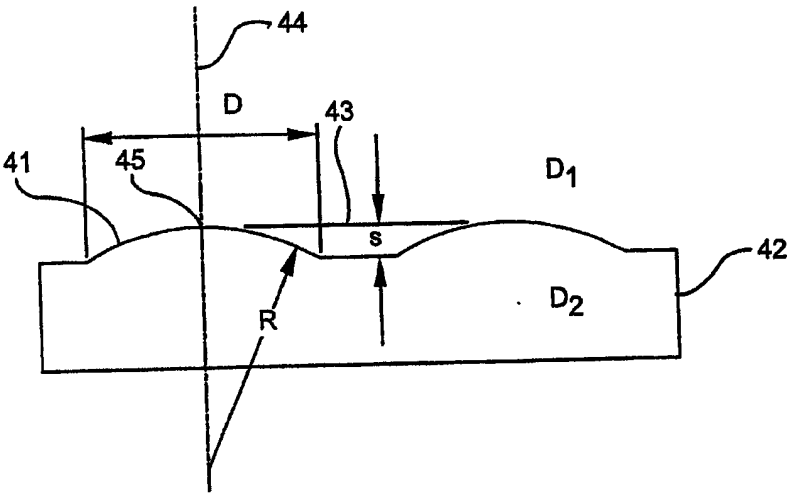


图 9

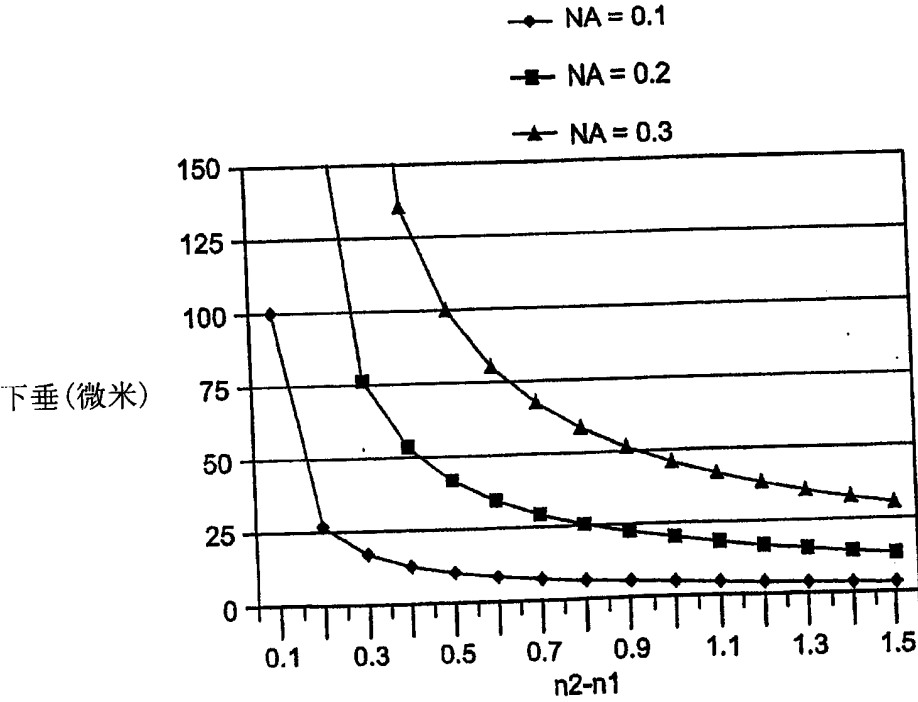


图 10

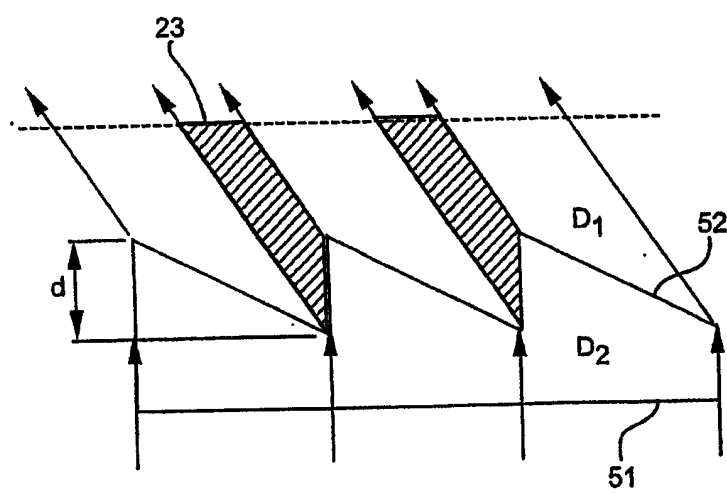


图 11

