



**HAL**  
open science

# Microstéréophotolithographie par masquage dynamique

Arnaud Bertsch

► **To cite this version:**

Arnaud Bertsch. Microstéréophotolithographie par masquage dynamique. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1996. Français. NNT : 1996INPL033N . tel-01776329

**HAL Id: tel-01776329**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776329>**

Submitted on 24 Apr 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Institut National Polytechnique de Lorraine

(M) 1996 BERTSCH, A.

# THESE

pour l'obtention du diplôme de  
Docteur de l'I.N.P.L.

par

Arnaud BERTSCH

Ingénieur E.N.S.I.C.

Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois

MICROSTEREOPHOTOLITHOGRAPHIE  
PAR MASQUAGE DYNAMIQUE

Soutenue le 5 avril 1996 devant la Commission d'Examen:

J.C.	ANDRE	
G.	BRASSART	
J.	FAURE	<i>Rapporteur</i>
C.	FROEHLI	
J.J.	GAGNEPAIN	
J.P.	GODGEBUER	<i>Rapporteur</i>
H.	LAUNOIS	



## AVANT PROPOS.

---

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été financés par une bourse BDI CNRS (départements SC et SPI).

La recherche a été effectuée au sein du Groupe de Recherches et Applications en Photophysique et Photochimie (GRAPP-DCPR-URA 328 du CNRS, ENSIC-INPL à Nancy) sous la direction de J.C. André, D.R. CNRS. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir témoigné sa confiance en m'accueillant dans son laboratoire et de m'avoir toujours laissé agir en totale liberté.

Je voudrais vivement remercier madame H. Launois et messieurs G. Brassart, C. Froehly et J.J. Gagnepain d'avoir accepté de juger ce travail et messieurs J. Faure et J.P. Godgebuer d'avoir accepté d'être rapporteurs.

Je ne saurais oublier S. Corbel, J.Y. Jézéquel et S. Zissi pour leurs nombreux conseils ainsi que tous les autres membres de l'équipe du GRAPP. Je remercie également S. Ballandras (LPMO-CNRS) et M. Calin (LAB-ENSMM) avec lesquels une collaboration fructueuse a été menée.

J'adresse toute ma sympathie aux techniciens et au personnel administratif du DCPR.

Enfin, je prie tous ceux qui m'ont apporté leur concours de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.



## SOMMAIRE.

<b>Nomenclature.</b>	7
<b>Introduction.</b>	9
<b>CHAPITRE 1: MICROFABRICATION.</b>	11
1.1. Introduction.	11
1.2. Echelles.	12
1.3. Les techniques de microfabrication les plus classiques.	13
1.3.1. Les techniques horlogères et micromécaniques traditionnelles.	13
1.3.2. Microfabrication par des techniques d'usinage du silicium.	14
1.3.2.1. Usinage chimique.	14
1.3.2.2. Usinage de surface.	16
1.3.3. Microfabrication par faisceau d'ions focalisés (FIB).	17
1.3.4. La technique LIGA.	18
1.3.5. Microfabrication par dépôt de vapeurs chimiques (LCVD).	20
1.4. Techniques de microfabrication émergentes.	22
1.5. Intérêt des techniques de type prototypage rapide pour la microfabrication.	23
<b>CHAPITRE 2: LE PROTOTYPAGE RAPIDE ET SON EVOLUTION VERS LES MICROTECHNIQUES.</b>	25
2.1. Introduction.	25
2.2. Prototypage rapide.	26
2.2.1. Les procédés classiques de prototypage rapide.	26
2.2.2. Procédés émergents de prototypage rapide.	26
2.2.3. Stéréolithographie (SPL).	29
2.2.3.1. Configurations possibles des procédés de SPL.	29
2.2.3.2. Configuration la plus couramment utilisée dans les dispositifs de SPL.	31
2.2.3.3. Le système chimique.	32
2.2.3.4. Epaisseur polymérisée.	33
2.3. Microfabrication par des procédés dérivés des techniques de prototypage rapide.	36

2.3.1. Microfabrication réalisée à l'aide d'un dispositif classique de SPL.	36
2.3.1.1. Causes des limitations de résolution transversale du procédé de SPL.	37
2.3.1.2. Causes de limitation de résolution verticale du procédé de SPL.	37
2.3.1.3. Résultats et enseignements de cette étude des limitations en résolution de la stéréophotolithographie.	39
2.3.2. Montage de microstéréophotolithographie développé au Kyushu Institute of Technology (K.I.T. Japon).	41
2.3.2.1. Intérêt d'un tel dispositif en microstéréophotolithographie.	42
2.3.2.2. Limitations d'un tel dispositif.	42
2.3.3. Montage de microstéréophotolithographie réalisé à Nancy.	43
2.3.3.1. Intérêt d'un tel dispositif en microstéréophotolithographie.	44
2.3.3.2. Limitations de ce dispositif.	44
2.3.4. Microfabrication par « spatial forming », un procédé dérivé de la technique de « 3D printing ».	45
2.3.4.1. Principe du « spatial forming ».	45
2.3.4.2. Points forts d'un tel dispositif.	47
2.3.4.3. Limitations d'un tel dispositif.	47
2.4. Conclusion.	48

## **CHAPITRE 3: CONCEPTION DU MONTAGE DE MICROSTEREOPHOTOLITHOGRAPHIE PAR MASQUAGE DYNAMIQUE.**

3.1. Introduction.	49
3.2. Principe de fonctionnement.	49
3.3. Analyse des diverses parties composant le montage.	51
3.3.1. L'écran à cristaux liquides.	51
3.3.1.1. Description du dispositif utilisé.	51
3.3.1.2. Contraste.	51
3.3.1.3. Résolution.	52
3.3.1.4. Intérêt de l'utilisation d'un tel dispositif en microstéréophotolithographie.	52
3.3.1.5. Inconvénients résultant de l'utilisation d'un tel dispositif en microstéréophotolithographie.	53
3.3.2. Le laser.	53
3.3.2.1. Description.	53
3.3.2.2. Intérêt et inconvénients liés à l'utilisation d'un laser.	54
3.3.3. L'obturateur électro-mécanique.	54
3.3.3.1. Utilité.	54
3.3.3.2. Commande.	55
3.3.4. Le dispositif à dépoli tournant.	55
3.3.4.1. Description.	55
3.3.4.2. Intérêt.	55
3.3.5. Les dispositifs optiques d'expansion et de focalisation du faisceau.	56
3.3.5.1. Description.	56

3.3.5.2. Diffraction	56
3.3.6. Le micro-positionneur vertical.	58
3.3.6.1. Description.	58
3.3.6.2. Commande.	58
3.3.7. La grille de support.	59
3.3.7.1. Pourquoi une grille.	59
3.3.7.2. Géométrie imposée à la construction de la grille.	59
3.3.8. Commande du procédé.	61
3.4. Récapitulatif des avantages et contraintes du dispositif réalisé.	62
3.4.1. Avantages.	62
3.4.2. Limitations.	63

## **CHAPITRE 4: PHOTOPOLYMERISATION.** 65

4.1. Généralités sur la photopolymérisation.	65
4.1.1. Polymérisation radicalaire.	65
4.1.2. Amorçage par voie photonique.	65
4.2. Cinétique de polymérisation.	67
4.3. Amorçage des réactions utilisées en stéréophotolithographie.	68
4.3.1. Photopolymérisation dans le domaine ultra-violet.	68
4.3.2. Photopolymérisation par des longueurs d'onde visibles.	68
4.4. Mélange chimique polymérisable utilisé.	69
4.4.1. Photosensibilisateur.	69
4.4.2. Monomère.	70
4.4.3. Le co-amorceur générant des radicaux libres.	71
4.5. Mécanisme.	72
4.6. Composition des mélanges chimiques utilisés.	74
4.7. Problèmes de résolution spatiale liés au mélange chimique.	74
4.7.1. Diffusion de la matière.	74
4.7.2. Photoblanchiment.	75
4.7.3. Fluorescence.	75
4.8. Conclusion.	76

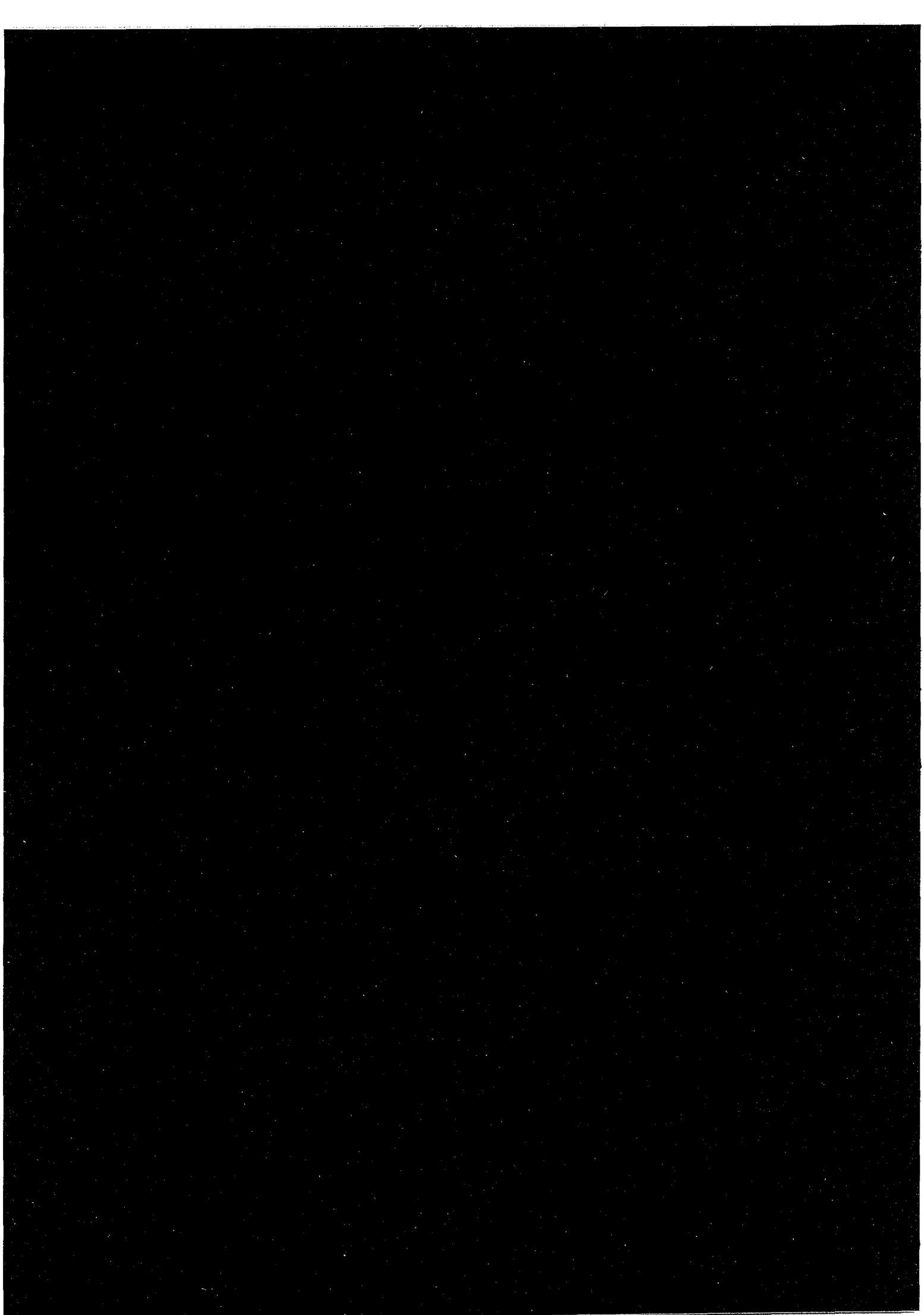
## **CHAPITRE 5: MODELE DE PHOTOBLANCHIMENT.** 77

5.1. Introduction.	77
5.2. Hypothèses utilisées pour évaluer l'influence du photoblanchiment sur la résolution verticale de la polymérisation.	77
5.3. Résolution.	79
5.3.1. Evolution du flux lumineux dans le matériau.	80
5.3.2. Evolution temporelle de la concentration en photosensibilisateur dans le matériau.	81
5.3.3. Evolution de la vitesse d'absorption lumineuse dans le matériau.	82

5.3.3.1. Cas d'un photoblanchiment total ( $\alpha_B=0$ ):	82
5.3.3.2. Cas d'un photoblanchiment partiel.	83
5.3.4. Evolution de la profondeur polymérisée en fonction du temps.	84
5.3.4.1. Cas où le photoblanchiment est total.	84
5.3.4.2. Cas où le photoblanchiment est partiel.	86
5.3.4.3. Incidence du photoblanchiment sur la résolution verticale.	87
5.3.5. Etude de l'influence du rendement quantique efficace d'amorçage $\varphi_0$ sur la profondeur de polymérisation.	88
5.4. Conclusion.	90
<b>CHAPITRE 6: MODELE DE FLUORESCENCE.</b>	<b>93</b>
6.1. Introduction.	93
6.2. Cas de l'irradiation complète d'un milieu infini dans ses dimensions latérales.	93
6.2.1. Hypothèses.	93
6.2.2. Résolution.	96
6.2.2.1. Evolution de l'épaisseur polymérisée obtenue sans fluorescence.	96
6.2.2.2. Evolution de la résolution verticale avec le temps et la probabilité $P_b$ d'émission d'un photon de fluorescence.	97
6.2.2.3. Evolution de la résolution verticale avec le temps et la probabilité $P_c$ qu'un photon de fluorescence soit absorbé.	98
6.2.2.4. Schéma récapitulatif des effets de la fluorescence sur la résolution verticale.	99
6.3. Cas de l'irradiation d'une bande de longueur infinie et de largeur finie.	100
6.3.1. Hypothèses.	100
6.3.2. Résolution.	101
6.3.2.1. Evolution de la résolution du phénomène de polymérisation obtenue sans fluorescence.	101
6.3.2.2. Evolution de la résolution de la polymérisation d'un mélange chimique fluorescent et subissant un photoblanchiment.	102
6.3.2.3. Incidence de la largeur de la zone irradiée en surface sur la dégradation de la résolution spatiale d'un mélange fluorescent et subissant un photoblanchiment complet.	104
6.4. Conclusion.	106
<b>CHAPITRE 7: MESURES DE RESOLUTION SPATIALE .</b>	<b>109</b>
7.1. Introduction.	109
7.2. Etude expérimentale de la résolution spatiale.	109
7.2.1. Principe de la mesure.	109
7.2.2. Incertitude sur les mesures.	110
7.3. Détermination expérimentale des paramètres entrant dans le modèle d'évaluation de l'incidence du photoblanchiment sur la résolution spatiale.	111
7.3.1. Détermination des coefficients d'extinction molaires.	111
7.3.2. Détermination de la valeur du rendement quantique d'amorçage.	112
7.3.2.1. Principe de détermination de $\varphi_B$ .	113

7.3.2.2. Montage experimental permettant la détermination de $\varphi_B$ .	115
7.3.2.3. Valeur mesurée de l'efficacité $\varphi_B$ du photoblanchiment.	116
7.3.2.4. Estimation du rendement quantique d'amorçage.	118
7.3.3. Détermination de l'énergie seuil S.	119
7.3.3.1. Principe de l'évaluation du seuil de la polymérisation.	119
7.3.3.2. Estimation expérimentale de S.	120
7.4. Mesures de résolution.	121
7.4.1. Incidence d'une variation du rendement quantique d'amorçage sur les courbes modélisées à partir des paramètres mesurés expérimentalement et confrontation de ces résultats avec les mesures.	121
7.4.2. Mesures de résolution verticale.	122
7.4.3. Non équivalence temps d'irradiation-éclairage.	125
7.4.3.1. Incidence de l'évolution de la viscosité du milieu sur la résolution verticale.	125
7.4.3.2. Incidence de la température du milieu réactionnel sur la résolution verticale.	130
7.4.4. Mesures de résolution transversale.	133
7.5. Conclusion.	135
<b>CHAPITRE 8: APPLICATIONS ET PERSPECTIVES .</b>	137
8.1. Introduction.	137
8.2. Démonstrateurs.	137
8.2.1. Objet formé de trois cercles placés dans des plans orthogonaux.	137
8.2.2. Micro-engrenage conique hélicoïdal.	138
8.2.3. Résolution spatiale du plus petit microengrenage réalisé.	140
8.2.3.1. Résolution spatiale verticale.	140
8.2.3.2. Résolution spatiale transversale.	140
8.3. Réalisation de microactionneurs	141
8.3.1. Principe.	142
8.3.2. Réalisations.	142
8.4. Perspectives.	145
<b>Conclusion.</b>	147
<b>Annexes.</b>	151
<b>Bibliographie.</b>	157





**NOMENCLATURE.****Majuscules.**

$C_x$	Concentration molaire de l'espèce x ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).
$E$	Energie d'activation ( $\text{J.mol}^{-1}$ ).
$F_o, F_a, F_r, F_t$	Densités de flux incidente, absorbée, réfléchie, transmise ( $\text{photon.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ).
$I_a$	Vitesse d'absorption de la lumière ( $\text{photon.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ).
$K, K'$	Constantes de proportionalité.
$L$	Largeur (cm).
$N$	Nombre d'Avogadro.
$N'_F$	Nombre de Fresnel.
$P_a, P_b, P_c$	Probabilités.
$Q$	Quantité de photons par unité de volume ( $\text{photon.m}^{-3}$ ).
$R$	Constante des gaz parfaits.
$R_1, R_2$	Constantes.
$S$	Seuil de la polymérisation (s).
$T$	Facteur de transmission (adimensionnel).
$\mathcal{T}$	Température absolue (K).
$V$	Volume d'un voxel ( $\mu\text{m}^3$ ).

**Minuscules.**

$a$	Facteur d'absorption (adimensionnel).
$b$	distance (m).
$c$	Vitesse de la lumière dans le vide.
$d$	Distances (m).
$d_1, d_2, d_3, d_4$	Distances (cm).
$e$	Epaisseur polymérisée ( $\mu\text{m}$ ).
$h$	Constante de Planck.
$k_a, k_p, k_t, k'_t$	Constantes de vitesse de réactions élémentaires.
$k_0, k_1, k_2$	Constantes de vitesse de réactions élémentaires.
$l$	Epaisseur de matériau (cm).
$n$	Nombre de photons par unité de surface et par seconde ( $\text{photons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).
$r$	Rayon (cm).
$t$	Temps (s).
$t_o$	Temps seuil (s).
$v_a, v_p$	Vitesses d'amorçage et de polymérisation.
$x, y, z$	Directions de l'espace.

**Symboles.**

$\alpha_x$	Coefficient népérien d'extinction molaire de l'espèce x ( $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ ).
$\Delta r$	Rayon du faisceau lumineux lors de la création d'un voxel ( $\mu m$ ).
$\Delta z$	Épaisseur de la couche polymérisée lors de la création d'un voxel ( $\mu m$ ).
$\epsilon$	Coefficient d'extinction molaire ( $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ ).
$\eta$	Viscosité.
$\lambda$	Longueur d'onde (nm).
$\mu$	épaisseur optique (cm).
$\phi$	Rendement quantique efficace d'amorçage.
$\Phi_a$	Rendement quantique d'amorçage.
$\phi_B$	Rendement quantique efficace de photoblanchiment.

**Produits chimiques.**

Diacryl 101	2,2'-bis[4-(méthacryloxy-éthoxy)phényl]propane.
DMEA	diméthyléthanolamine.
DMPA	2,2'-diméthoxy-2-phénylacétophénone.
HDDA	1,6-hexanediol diacrylate.
MDEA	méthyl-diéthanolamine.
PETIA	pentaérythritol triacrylate.
TEA	triéthanolamine.
TIEGDA	tri(éthylèneglycol)diacrylate.
TMPTA	triméthylolpropane triacrylate.

## INTRODUCTION.

---

Les progrès de la miniaturisation conditionnent depuis longtemps déjà les avancées dans les domaines de la microélectronique et de ses applications. Si l'évolution technologique qui en a résulté dans le champ du traitement de l'information est indéniable, ce n'est que plus récemment que la construction de composants mécaniques miniaturisés réalisés par les techniques d'usinage du silicium a été envisagée, ouvrant la voie à de nombreuses et nouvelles applications susceptibles de créer des systèmes mécaniques et optiques. Toutefois, contrairement aux applications en microélectronique, la réalisation de structures planes ne suffit généralement pas à la fabrication de composants mécaniques miniaturisés ; aussi, une évolution des techniques d'usinage du silicium a été entamée afin de générer des pièces plus complexes. De même, la mise au point de nouvelles techniques de microfabrication dérivées des procédés de prototypage rapide permet d'envisager la réalisation rapide de structures sans limitations de formes et ce, directement à partir d'une conception assistée par ordinateur.

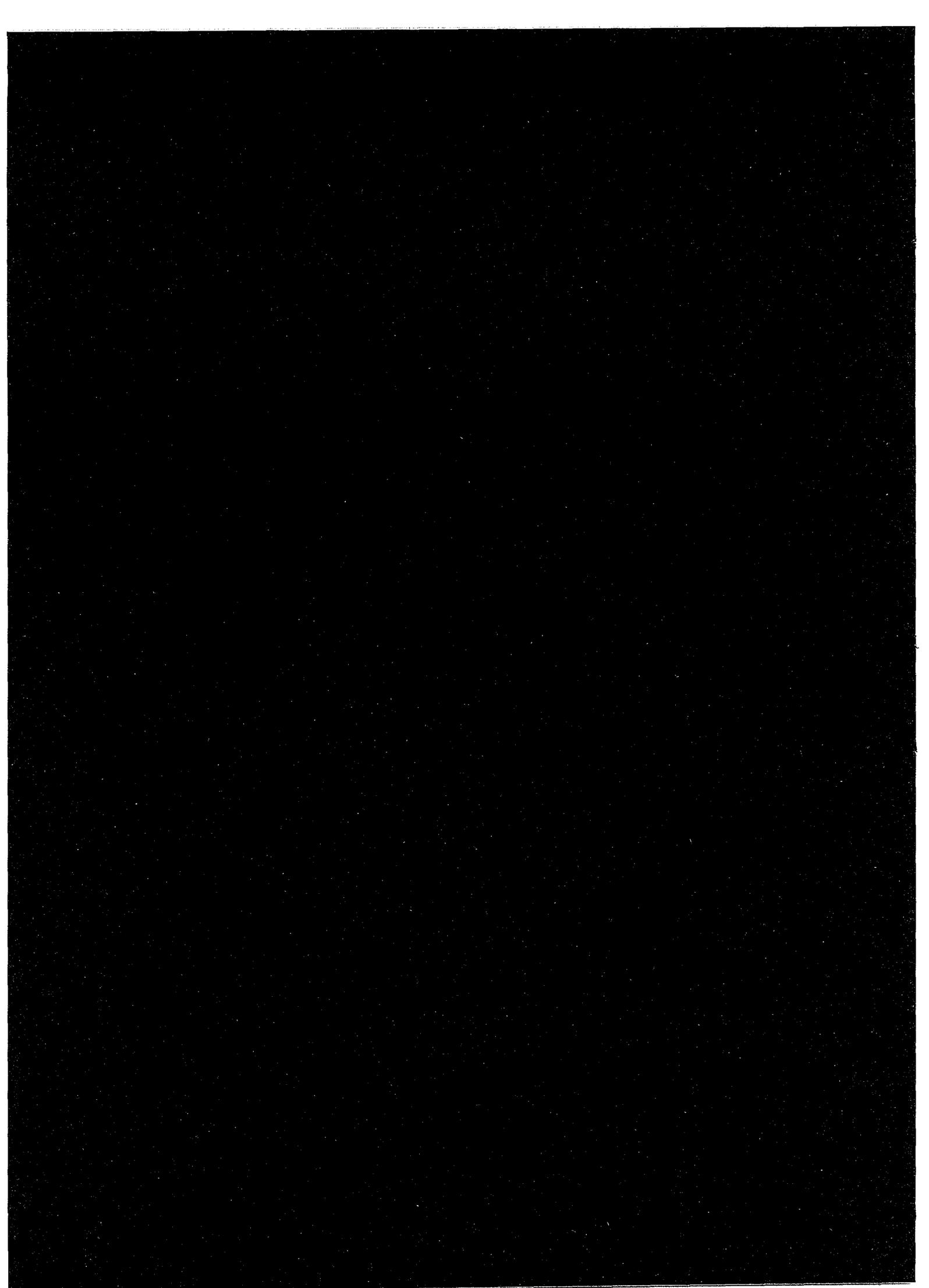
Les techniques de prototypage rapide connaissent actuellement un grand succès industriel en ce qui concerne la fabrication de pièces prototypes. Parmi elles, la stéréophotolithographie qui est basée sur la photopolymérisation résolue dans l'espace d'une résine monomère, est le procédé qui semble le plus prometteur. Quelques travaux de recherche ont déjà porté sur son adaptation à la microfabrication, mais leur portée reste limitée. Dans cette étude, nous nous proposons de mettre au point un nouveau procédé de microstéréophotolithographie, reposant sur l'utilisation d'un écran à cristaux liquides comme masque dynamique et permettant de s'affranchir du principe de construction vecteur par vecteur des couches de l'objet à fabriquer en réalisant l'irradiation d'une couche entière en une seule fois.

Pour ce faire, une démarche linéaire sera adoptée dans ce mémoire. La présentation du montage expérimental réalisé indiquera l'intérêt d'un tel procédé, et les inconvénients qui lui sont liés. Parmi ces derniers, le plus contraignant provient de la structure même de l'écran à

cristaux liquides et de ses qualités médiocres tant en résolution qu'en contraste. Pour y palier, le choix d'un système chimique photopolymérisable approprié, réagissant dans le domaine de longueurs d'onde visibles est nécessaire. Dans ce domaine spectral, on a généralement recours à l'utilisation de systèmes chimiques multicomposants, amorçant la polymérisation par l'intermédiaire de mécanismes de photosensibilisation. Parmi ceux-ci, peu sont compatibles avec les contraintes liées au montage expérimental.

La résine utilisée étant sujette au photoblanchiment et à la fluorescence, une modélisation simplifiée de ces phénomènes permettra d'évaluer leur effet sur la résolution spatiale de la photopolymérisation. Une étude expérimentale des résolutions spatiales, verticale et transversale, du procédé de microstéréolithographie par masquage dynamique définira ses conditions de fonctionnement et l'effet du photoblanchiment et de la fluorescence de la résine chimique utilisée sur la précision des pièces fabriquées.

L'application du procédé à la fabrication d'objets tridimensionnels de formes complexes comportant un grand nombre de couches sera ensuite proposé. Différents micro-objets comme un micro-engrenage conique hélicoïdal dont le volume est inférieur à un demi-millimètre cube ou une structure de guidage pouvant servir à la réalisation d'un micro-actionneur de type bras articulé seront présentés et ouvrent des perspectives intéressantes pour cette technique originale.



# CHAPITRE 1

## MICROFABRICATION.

---

### 1.1. Introduction.

L'Homme, dans sa quête continue de progrès, essaie d'améliorer ses outils en augmentant leur efficacité et leurs potentialités ou d'en créer de nouveaux. L'évolution des performances de l'outil pris ici dans son acception générique, passe généralement par un confinement d'un nombre toujours plus grand de fonctionnalités dans des volumes de plus en plus réduits. Cette démarche de miniaturisation, quelle que soit la taille de l'outil, fait l'objet d'un effort important grâce à l'apparition des techniques de microlithographie et de microfabrication.

Dans ce cadre, l'évolution technologique dans le domaine du traitement et du stockage de l'information liée à l'utilisation en électronique des microprocesseurs a eu un impact très important dans l'industrie, et a profondément affecté l'organisation de la Société. Les progrès de l'électronique et de ses applications par la modification majeure des appareillages divers que nous utilisons quotidiennement, ont bouleversé notre façon de travailler et de communiquer. Comme chacun le sait, le microprocesseur est le fruit des progrès de la miniaturisation<sup>[1]</sup>. Il résulte de l'intégration de millions de composants électroniques fabriqués simultanément sur un même substrat. Les mêmes techniques de fabrication collective qui ont rendu possible la micro-électronique tentent de transformer maintenant les systèmes mécaniques et optiques.

Récemment, des éléments mécaniques ont été intégrés aux « puces » sur silicium, comme des moteurs<sup>[2]</sup>, des ressorts, ou des engrenages miniaturisés. Ces assemblages de composants mécaniques miniaturisés sont regroupés sous la dénomination MEMs (pour Micro Electro Mechanical Systems)<sup>[3]</sup>. De nombreuses applications de tels systèmes mécaniques miniaturisés sont envisagées, par exemple leur utilisation comme microcapteurs,

micropositionneurs<sup>[4]</sup>, micromanipulateurs, gyroscopes, connecteurs, microvalves<sup>[5]</sup>, microcomposants optiques<sup>[6,7]</sup>, etc. Les potentialités de ces systèmes mécaniques miniaturisés ouvrent de nouvelles perspectives et permettent d'envisager la création de microsystèmes susceptibles de réaliser une prise d'information environnementale par l'intermédiaire de microcapteurs, d'effectuer un traitement de l'information pouvant conduire à une prise de décision grâce à une électronique intégrée et, éventuellement, de réaliser une action en retour à l'aide de microactionneurs.

Un certain nombre de tels microsystèmes font déjà partie intégrante d'objets dont nous nous servons quotidiennement : en effet, un nombre grandissant de voitures utilisent des microdétecteurs de pression fabriqués sur silicium, ainsi que des microaccéléromètres qui constituent la partie capteur des systèmes « airbag » ou de suspension active. Un autre exemple de microsystème est la tête de lecture laser utilisée dans de nombreuses techniques de lecture optique de documents numériques (compact disc audionumérique, CD-photo, CD-interactif, CD-ROM, CD-vidéo). La tête de lecture est en effet formée d'une source laser miniaturisée et de microcomposants optiques (lentille, réseau, réflecteur, lame, etc.).

Grâce à une approche collective et fiable, conduisant à des coûts de fabrication de plus en plus bas, cette démarche de miniaturisation aiguillonne l'inventivité des scientifiques et des ingénieurs, et ouvre tous les jours de nouvelles perspectives. Le développement de micromachines destinées à l'investigation, au diagnostic et à la réparation dans des espaces réduits<sup>[8,9]</sup>, comme l'intérieur du corps humain, ou inaccessibles par des moyens conventionnels, comme les tuyauteries de centrales nucléaires ou de moteurs, qui a pu être rêvé, est maintenant imaginé et sera réalisé demain.

## **1.2. Echelles.**

Dans le domaine des microtechniques, on définit traditionnellement trois échelles<sup>[10]</sup> :

- L'échelle humaine : elle correspond aux objets dont la dimension caractéristique la plus petite est de l'ordre de quelques millimètres;
- L'échelle microscopique qui correspond aux objets dont la dimension caractéristique la plus petite est comprise entre 1 micromètre et quelques millimètres;

- L'échelle submicronique correspondant aux objets dont la dimension caractéristique la plus petite est comprise entre 0,1 nanomètre et 1 micromètre.

Notons que ces échelles ne correspondent pas à celles des physiciens du solide pour qui la limite entre le domaine « macroscopique » et « microscopique » est située à quelques dizaines de nanomètres. Cette limite est fixée par le passage du continu au discret, de la physique classique à la physique quantique.

L'échelle microscopique définie dans le domaine des microtechniques s'appuie donc sur la physique des milieux continus où les lois fondamentales de modélisation sont identiques à celles utilisées à l'échelle humaine. Si dans l'étude faisant l'objet de ce mémoire, les effets quantiques ne jouent aucun rôle sur le comportement des systèmes, ils deviennent par contre prépondérants dans les domaines de nanofabrication et de nanoélectronique<sup>[11,12]</sup>.

### **1.3. Les techniques de microfabrication les plus « classiques ».**

#### **1.3.1. Les techniques horlogères et micromécaniques traditionnelles.**

Les techniques horlogères et micromécaniques traditionnelles (usinage classique de matériaux métalliques, collage de céramiques solides frittées) permettent la réalisation de composants de quelques millimètres de côté, ayant une précision de l'ordre de quelques micromètres. Quoique de taille importante par rapport aux dimensions des objets réalisables par les méthodes microtechniques, les pièces ainsi réalisées ont l'avantage de pouvoir être assemblées facilement.

Les techniques horlogères et micromécaniques traditionnelles ont ainsi permis la réalisation de microsystèmes originaux et dont certaines fonctionnalités n'ont pas encore été égalées. Parmi ces microsystèmes, on peut noter le vibromoteur piezo résonnant<sup>[13]</sup> réalisé conjointement au L.M.A. et au CETEHOR à Besançon, qui a un diamètre de 5 mm, une épaisseur de 2 mm et une vitesse de rotation de 100 tours par minute, et de nombreux microrobots<sup>[14]</sup> dont la taille est de l'ordre du cm<sup>3</sup>.

La combinaison des techniques d'usinage par machines à contrôle numérique associées à celle de fabrication des circuits intégrés<sup>[15]</sup> permet aussi de réaliser le « capot » de micromachines

par l'intermédiaire de techniques de moulage métallique ou de moulage de résines (figure 1.1). On peut ainsi réaliser des pièces de quelques mm<sup>3</sup> de contours complexes et de précision micronique. Une production de masse de tels objets peut de plus être envisagée.

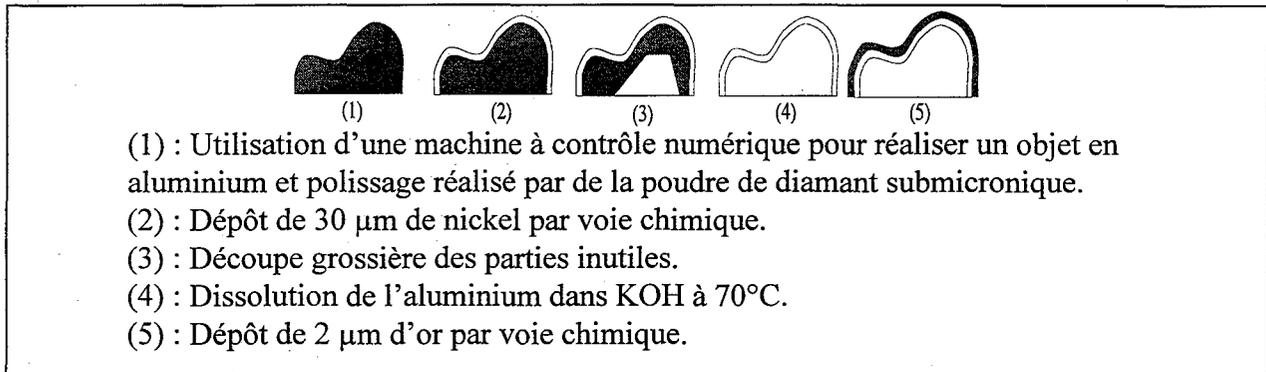


figure 1.1 : Réalisation d'une pièce unique de type « capot » de micromachine.

### 1.3.2. Microfabrication par des techniques d'usinage du silicium.

#### 1.3.2.1. Usinage chimique.

L'usinage chimique du silicium est une technique simple à mettre en œuvre et sans doute la plus utilisée actuellement. Elle consiste à creuser le substrat par voie chimique<sup>[16]</sup>. La première étape consiste en la reproduction d'un motif prédéterminé à la surface du silicium par microphotolithographie (figure 1.2).

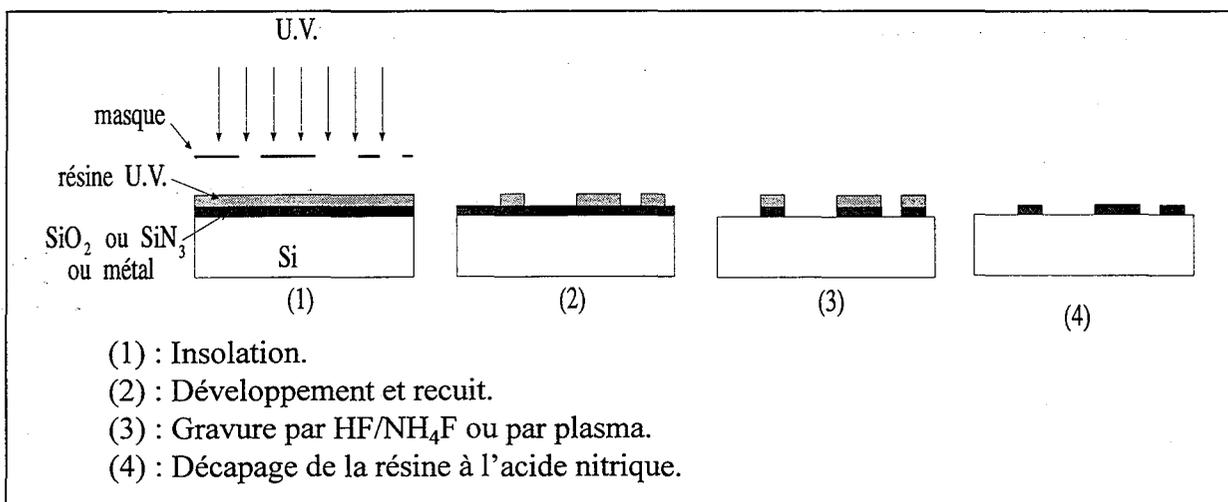
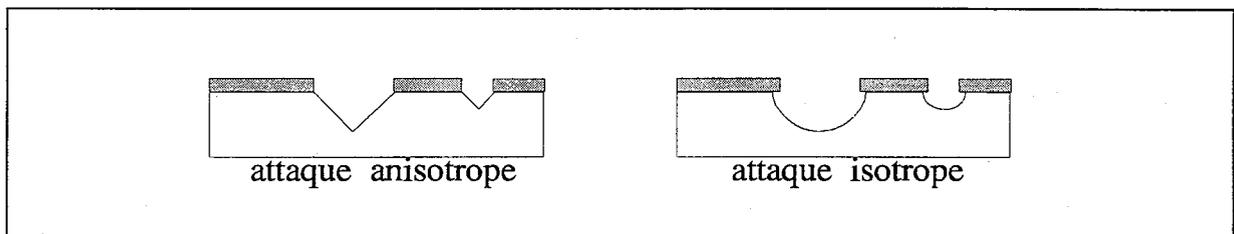


figure 1.2 : Reproduction d'un motif sur silicium par microphotolithographie.

Une fois cette première étape achevée, une attaque chimique sélective est réalisée. Celle-ci peut être isotrope ou anisotrope. Dans le cas d'une attaque isotrope, le cristal de Si est attaqué à la même vitesse dans toutes les directions, et les cavités obtenues ont des contours arrondis. L'utilisation d'agents d'attaque anisotrope ayant des directions préférentielles d'attaque liées aux différences importantes de vitesses d'attaque des divers plans cristallins d'un bloc de silicium monocristallin, conduit à la formation de cavités limitées par des faces planes (figure 1.3).



*figure 1.3 : Cavités obtenues par des attaques chimiques isotropes et anisotropes.*

Pour le silicium, le plan caractéristique est le plan dit  $\langle 111 \rangle$  qui est le plan de plus forte densité atomique, et présente une vitesse d'attaque nettement plus faible que les plans moins denses comme ceux orientés selon les directions  $\langle 100 \rangle$  ou  $\langle 110 \rangle$  par exemple. Ainsi, il est possible de graver dans des plaquettes d'orientation  $\langle 100 \rangle$  des cavités pyramidales délimitées par des plans  $\langle 111 \rangle$  orthogonaux (figure 1.4).

Cette technique de gravure chimique anisotrope permet de réaliser des pièces de grande précision telles que des buses d'injecteurs, positionneurs, microfiltres, microactionneurs, microtranslateurs, etc. Une des plus importantes applications de ce procédé est la réalisation d'éléments membranaires utilisés pour la réalisation de capteurs de pression, d'accélération, de microvalves et micropompes. La microfabrication par gravure chimique peut être utilisée conjointement avec les techniques de liaison de substrats afin d'assembler les différents éléments de structures tridimensionnelles complexes. De nombreux microsystèmes ont ainsi été développés : capteurs mécaniques intégrés, systèmes de contrôle de flux, etc.

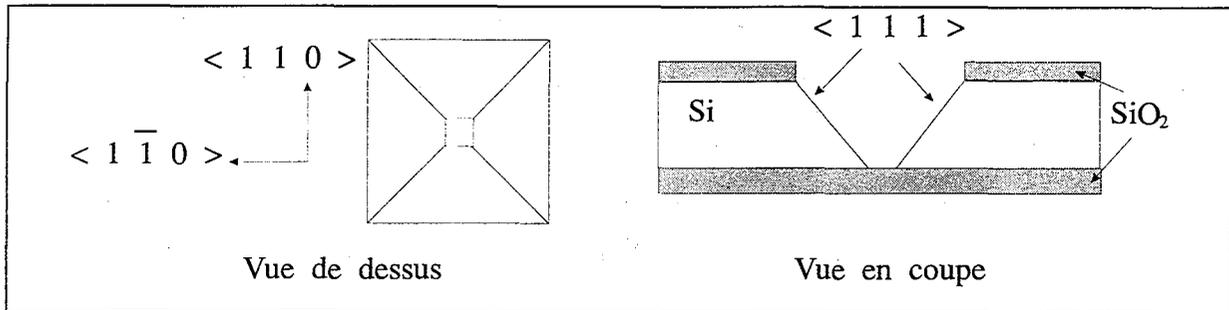


figure 1.4 : Gravure d'une cavité pyramidale délimitée par les plans  $\langle 111 \rangle$ .

Cette technique d'usinage chimique anisotrope peut être appliquée à d'autres matériaux que le silicium comme par exemple au quartz et à certains métaux<sup>[17]</sup>.

### 1.3.2.2. Usinage de surface.

La technique d'usinage de surface du silicium est aussi nommée technique à couche sacrifiée<sup>[17]</sup>. Le principe est illustré sur la figure 1.5. Une couche d'oxyde de silicium est déposée sur le substrat de silicium. Sur cette couche est appliqué le processus de microphotolithographie permettant d'y reproduire un motif déterminé (figure 1.2). Une couche de silicium polycristallin est alors déposée sur toute la surface par une technique de dépôt chimique basse pression puis elle est structurée par attaque plasma. Cette couche constituera le composé mécanique désiré. La couche d'oxyde de silicium est alors attaquée par une gravure chimique latérale sélective, libérant la pièce mécanique.

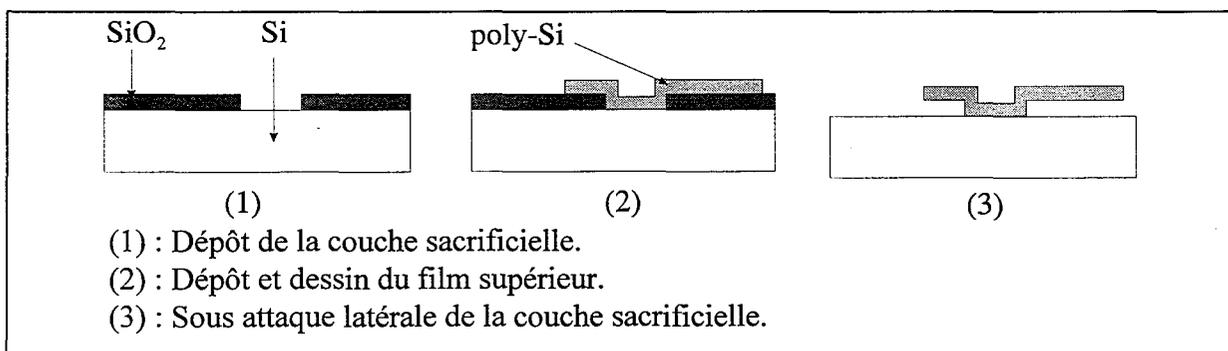


figure 1.5 : Usinage de surface du silicium.

Ce procédé est utilisé pour réaliser une variété importante de micropièces autosupportées ou mobiles, comme par exemple des microengrenages, micropinces, micropoutres, micromoteurs, etc. Le premier micromoteur fabriqué par cette méthode fonctionne sur le

principe électrostatique et a été réalisé à l'université de Berkeley en 1988. Il a un diamètre de 200  $\mu\text{m}$ . En réalisant le dépôt métallique du film supérieur en alliage Ni-Fe, on peut aussi fabriquer des systèmes se déformant en présence de champs magnétiques<sup>[23]</sup>.

Il faut noter que l'épaisseur des microsystèmes fabriqués par micro usinage de surface est limitée à la valeur de l'épaisseur de la couche en polysilicium déposée, soit typiquement de quelques micromètres.

### **1.3.3. Microfabrication par faisceau d'ions focalisés (FIB).**

Un faisceau d'ions est focalisé à l'aide de lentilles électrostatiques et peut éventuellement être guidé par des dispositifs de déflexion. Il dispose alors de dimensions submicroniques. Ce faisceau d'ions permet de réaliser un usinage sans l'utilisation de masque, soit par dépôt d'une couche de matériau par décomposition induite ioniquement d'un précurseur gazeux, soit par attaque de la surface du matériau, le faisceau d'ions effectuant alors une érosion à froid de la matière qu'il touche.

Les techniques de microfabrication utilisant des faisceaux d'ions focalisés sont dignes d'intérêt; en effet, leur résolution est excellente (0,1  $\mu\text{m}$ ), et elles permettent de faire des dépôts et des ablations de matière dont l'épaisseur est proportionnelle au temps d'exposition du substrat par le faisceau d'ions. De plus, la technique d'ablation n'impose aucune contrainte sur les propriétés cristallographiques du matériau à usiner.

Cette technique a pour application principale la réparation des masques optiques utilisés pour la lithographie de microcircuits ou pour la lithographie à rayons X. Une autre application est la réparation de circuits intégrés (« chip surgery »)<sup>[18,19]</sup>. Toutefois, pour le moment, cette technique ne peut être utilisée que comme complément à d'autres techniques de micro usinage pour ce qui concerne la production de microstructures en raison de sa lenteur d'usinage. Il faut aussi noter que lors des phases d'ablation, la redéposition du matériau enlevé diminue la résolution.

### 1.3.4. La technique LIGA.

La technique LIGA<sup>[20,21]</sup> (pour Lithographie, Galvanoformung, Abformung) mise au point par l'équipe du professeur W. Ehrfeld au début des années 80, a été initialement développée pour un dispositif destiné à la séparation des isotopes de l'uranium. Cette technique permet la fabrication de microstructures tridimensionnelles à haut facteur de forme, dans des matériaux autres que le silicium, de dimensions latérales minimales de l'ordre du micromètre. Le facteur de forme est défini comme le rapport entre l'épaisseur de l'objet et sa plus petite dimension latérale. La précision des dimensions et de la planéité des parois obtenues par la technique LIGA reste inégalée.

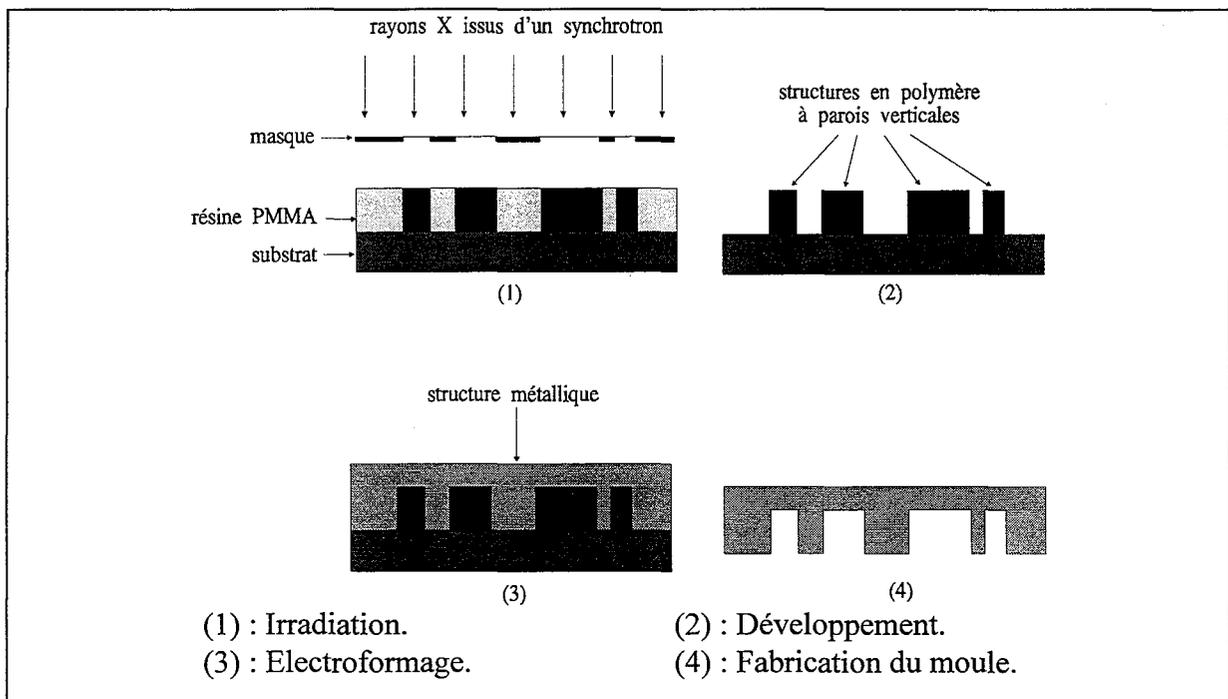


figure 1.6 : Etapes de fabrication d'un moule par la technique LIGA.

Ce procédé comporte de nombreuses étapes (figures 1.6 et 1.7) :

- Réalisation d'un masque nécessaire à la lithographie par rayons X;
- Dépôt d'une résine sensible aux rayons X (PMMA) sur un substrat métallique ou métallisé;
- Lithographie profonde de cette résine par rayons X provenant d'un synchrotron;
- Développement de la résine insolée;
- Electroformage dans l'empreinte réalisée;

- Dissolution de la résine polymérisée pour l'obtention d'un moule permettant la production en masse de micropièces;
- Utilisation du moule pour la production de masse de micropièces.

Les résultats remarquables obtenus par le procédé LIGA sont essentiellement dus à l'étape de lithographie par rayons X. En effet, les trajectoires quasi parallèles des radiations X provenant du rayonnement synchrotron permettent d'atteindre des résolutions voisines du micromètre sur des épaisseurs de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ . La phase de fabrication en masse de microstructures permet ainsi de compenser l'investissement initial nécessaire à la lithographie synchrotron.

Le champ d'applications industrielles de la technique LIGA concerne principalement la réalisation de pièces monolithiques, même si des démonstrateurs ont été réalisés en superposant plusieurs couches par lithographies multiples ou grâce à l'intégration de cette technique dans le procédé à couche sacrifiée. Diverses équipes de recherche ont utilisé la technique LIGA pour développer des applications dans divers domaines : roues dentées en nickel de 50 à 200  $\mu\text{m}$  de diamètre enchaînées<sup>[22]</sup> les unes aux autres, micromoteurs électromagnétiques ou électrostatiques, micropinces, composants optiques, etc.

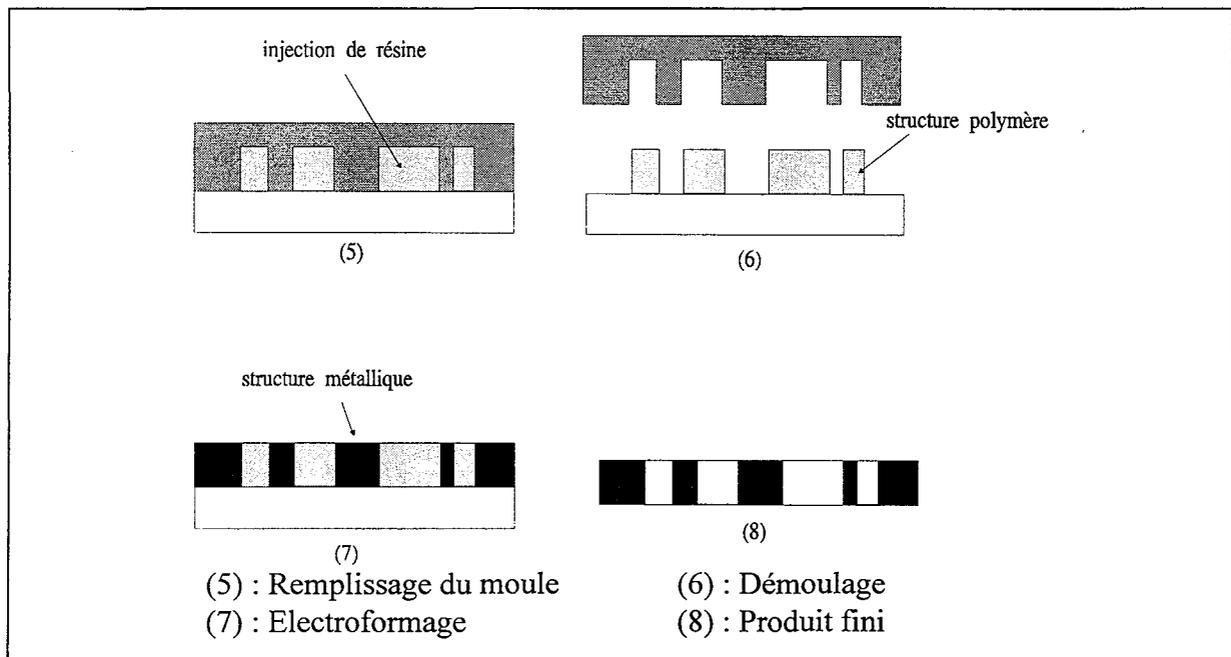


figure 1.7 : Production de masse de micropièces à partir d'un moule obtenu par technique LIGA.

Un substitut du procédé LIGA est appelé LIGA-UV. Il permet de réaliser des objets microtechniques complexes pour des investissements moindres. Cette technique repose sur la lithographie U.V. sur résine épaisse et sur l'électrodéposition. Elle ne permet pas d'atteindre la résolution du procédé LIGA, mais est toutefois attractive pour de nombreuses applications microtechniques.

Ainsi, grâce à ce procédé, en réalisant une électrodéposition d'alliages NiFe, on peut fabriquer directement des matériaux ferromagnétiques<sup>[23]</sup>, ce qui permet d'obtenir des microvalves à mécanisme d'ouverture magnétique, ou des bobinages susceptibles de générer un champ magnétique.

### **1.3.5. Microfabrication par dépôt de vapeurs chimiques (LCVD).**

La technique LCVD (pour Laser Chemical Vapor Deposition) consiste en une déposition de métal sur un substrat par dissociation photolytique ou pyrolytique d'un précurseur gazeux. Contrairement à la plupart des méthodes de réalisation de microstructures, il ne s'agit pas d'une technique « couche par couche » mais d'une fabrication par croissance continue du dépôt métallique.

Deux procédés différents ont été développés :

Le premier permet de faire « croître » des micro-objets par dépôt métallique directement réalisé sur un substrat. La construction de pièces de formes complexes peut ainsi être envisagée en utilisant un micromanipulateur 5 axes asservi par ordinateur pour déplacer et modifier l'orientation du substrat sur lequel est réalisé l'objet et ainsi permettre la croissance d'un dépôt métallique dans la direction souhaitée. Grâce à ce procédé, la fabrication de pièces de formes simples comme des poutres<sup>[24]</sup> ou des blocs métalliques a été effectuée sur des substrats de polycarbonate. Plus récemment, des formes plus complexes ont été réalisées<sup>[25]</sup>.

Le second procédé de LCVD qui a été développé consiste en la déposition de métal sous la forme d'un réseau de lignes denses de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, déposé sur un substrat en polycarbonate préformé<sup>[26]</sup> par gravure ou ablation laser (figure 1.8). La phase de dépôt achevée, le substrat est dissous sélectivement et la structure métallique subsiste. On obtient ainsi un objet tridimensionnel de forme complexe, autosupporté. Cette approche de la

technique LCVD a pour majeure inconvénient de nécessiter l'utilisation d'un support préformé pour soutenir l'objet pendant sa phase de construction, ce qui limite assez fortement la forme des objets réalisés. En effet, tous les plans du substrat doivent être accessibles au faisceau laser pour la réalisation du dépôt métallique. Il n'est donc pas possible d'obtenir des objets concaves. De plus, la dissolution du substrat est une étape délicate car la structure réalisée peut alors subir des détériorations.

Récemment une technique de même type que la LCVD, nommée déposition induite par faisceau d'électrons<sup>[27]</sup> a été développée pour réaliser des structures tridimensionnelles en forme d'aiguilles de 2  $\mu\text{m}$  de haut et de facteur de forme important. La déposition du matériau est ici obtenue à l'aide du faisceau d'électrons d'un microscope électronique à émission de champ, le précurseur étant apporté près du substrat sous forme d'un jet moléculaire de composés organo-métalliques. Les applications de cette nouvelle méthode permettant la génération de structures fines reste néanmoins très limitée actuellement. La fabrication d'objets de grande complexité demanderait de plus, l'utilisation de positionneurs 5 axes de résolution nanométrique.

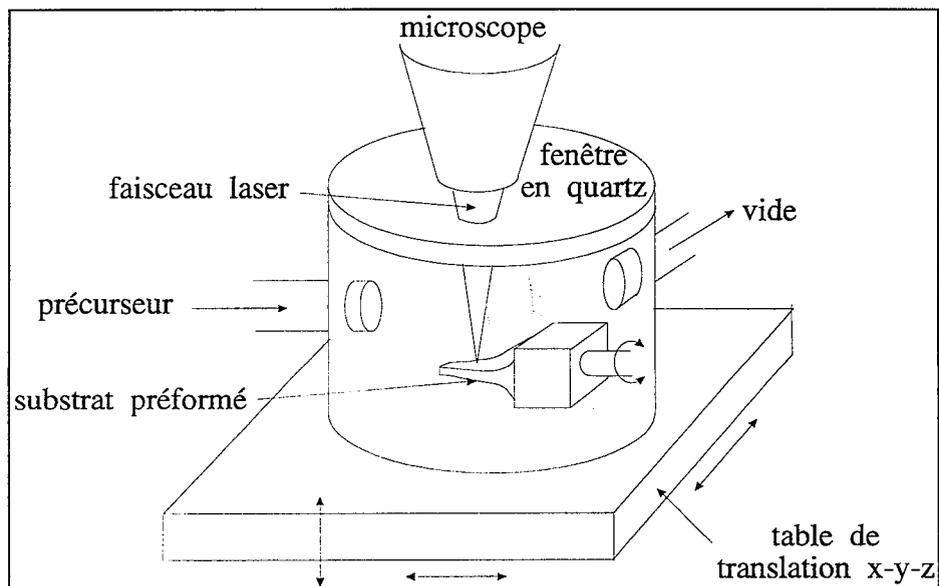


figure 1.8 : LCVD sur substrat préformé.

### **1.4. Techniques de microfabrication émergentes.**

Les perspectives que laisse envisager la miniaturisation excitent l'inventivité des scientifiques; aussi, de nouvelles techniques de microfabrication voient le jour, afin d'apporter des solutions spécifiques aux limitations actuelles des procédés présentés ci-dessus, en particulier en termes de coût de productions de micropièces, de complexité, de temps de fabrication, voire de précision.

Parmi elles, il faut citer la technique de gravure sur silicium par micro réaction thermique<sup>[28]</sup> qui permet la réalisation de structures tridimensionnelles surfaciques (pyramides). En atmosphère de chlore, le silicium est chauffé à sa température de fusion au point de focalisation d'un faisceau laser. Il réagit sur le chlore pour donner un composé gazeux ( $\text{SiCl}_4$ ), ainsi, l'érosion chimique d'une première couche de silicium est réalisée en surface selon un profil choisi en déplaçant le point de focalisation du laser. Ensuite, l'objectif de focalisation du dispositif est abaissé d'une hauteur égale à l'épaisseur de la couche de matériau enlevé pour éliminer les éléments de la couche suivante.

Cette méthode a permis la réalisation de diverses structures pyramidales de formes complexes ou de spirales tridimensionnelles.

Une méthode appelée « grey-tone lithography »<sup>[29]</sup> permet la microfabrication de surfaces de topographies complexes en une seule étape de lithographie. Les masques utilisés contiennent l'image de la couche à réaliser en nuances de gris, ce qui permet d'avoir une distribution d'intensité choisie parvenant sur la résine lors de l'exposition. Toutes les structures tridimensionnelles réalisées par cette méthode sont surfaciques de profils bien définis, car elles ne comportent qu'une seule couche d'épaisseur variable.

De telles microstructures sont d'un grand intérêt dans de nombreux systèmes mécaniques, optiques ou électroniques. En particulier en optique, il y a une grande demande de tels composés pour la réalisation d'éléments réfractifs ou diffractifs.

La manipulation de particules de tailles comprises entre 250 Å et 10 micromètres, d'indice adéquat, en suspension dans l'eau, piégées au point de focalisation d'un faisceau laser<sup>[30]</sup>, ou

sur les maximums d'intensité d'une figure d'interférence<sup>[31]</sup>, ou encore selon une figure bidimensionnelle quelconque à l'aide d'un système de balayage laser par miroirs galvanométriques réalisé en choisissant la vitesse du faisceau de façon appropriée<sup>[32]</sup>, est une technique qui envisage aussi d'évoluer vers la microfabrication selon deux voies, soit par ablation de matière effectuée sur une particule immobilisée pour lui donner une fonctionnalité<sup>[33]</sup> (par exemple réaliser une microcapsule), soit par collage successif de particules pour réaliser une structure tridimensionnelle<sup>[34]</sup>.

### **1.5. Intérêt des techniques de type prototypage rapide pour la microfabrication.**

Les techniques de microfabrication citées au long de ce chapitre présentent encore toutes l'inconvénient de ne pouvoir engendrer que des pièces de géométrie relativement simple. Les techniques d'usinage du silicium permettent la fabrication de toutes sortes de géométries planaires mais sont limitées dans la troisième dimension, car les épaisseurs de matériau déposées sont typiquement de quelques micromètres. La technique LIGA peut créer des objets à grand facteur de forme, toutefois, en raison des coûts de production de telles structures, seule la réalisation d'objets monolithiques est effectivement entreprise pour tirer parti des possibilités de production de masse de micro-objets par moulage. La technique LCVD, quand à elle, ne permet actuellement que la création de structures formées d'un assemblage de microfibres métalliques et les procédés de type « grey tone lithography » ou de gravure sur silicium par microréaction chimique n'engendrent que des surfaces de topographies complexes formées d'une seule couche d'épaisseur variable.

L'intérêt de l'obtention de microstructures vraiment tridimensionnelles est évident. D'une part, des micro-objets tridimensionnels sont plus rigides que les structures planaires ce qui améliore leurs performances mécaniques et diminue le frottement des parties mobiles dû à la rugosité de surface. D'autre part, la réalisation d'actionneurs réellement tridimensionnels, et en particulier de moteurs, devant permettre d'obtenir des couples nettement plus importants que pour des géométries surfaciques. Il est donc intéressant de tenter d'utiliser des techniques de type prototypage rapide permettant la génération d'objets de géométries complexes formés d'un nombre important de couches pour réaliser des pièces tridimensionnelles de petite taille.



## CHAPITRE 2

### LE PROTOTYPAGE RAPIDE ET SON EVOLUTION VERS LES MICROTECHNIQUES.

---

#### 2.1. Introduction.

Les techniques de prototypage rapide sont un ensemble de nouvelles technologies permettant de produire des maquettes et des pièces prototypes. La stéréolithographie laser est la première de ces techniques à avoir été mise en œuvre, et à avoir fait l'objet d'une industrialisation. Les premiers brevets la concernant datent de 1984<sup>[35]</sup>.

Toutes les machines de prototypage rapide actuellement disponibles fonctionnent sur un même principe : un modèle informatique de l'objet à réaliser provenant d'un logiciel de conception assistée par ordinateur (C.A.O.) est tranché. Les tranches parallèles sont ensuite construites successivement à l'aide d'une machine de prototypage rapide, réalisant un changement d'état localisé de la matière<sup>[36]</sup>. L'empilement de l'ensemble des couches constitue alors un modèle physique des données informatiques initiales.

Ces procédés présentent de nombreux avantages par rapport aux méthodes de fabrication traditionnelles de pièces uniques. Ils permettent un gain de temps conséquent<sup>[37]</sup>, un prototype pouvant être généré en quelques heures là où les méthodes plus traditionnelles de fabrication demandent plusieurs jours voire plusieurs semaines. De plus, les étapes de moulage sont éliminées, et il n'y a pas de limitation dans les techniques de prototypage rapide des formes des objets créés. Notons aussi que comme ces techniques ne sont pas fondées sur des méthodes d'usinage, elles ne présentent pas de dégradations de performances au cours du temps liées à l'usure des outils.

Les utilisateurs de ces technologies partiellement commercialisées sont de façon générale des domaines utilisateurs de maquettes<sup>[38 à 42]</sup> et de pièces prototypes, et en particulier les industries automobile et aérospatiale. La demande se porte surtout sur des objets dont la taille varie du centimètre au mètre et dont la précision est de l'ordre de 100 micromètres dans

chaque dimension de l'espace, ainsi, actuellement, la plupart des pièces d'une voiture ou d'un avion peuvent être fabriquées par prototypage rapide.

## **2.2. Prototypage rapide.**

### **2.2.1. Les procédés classiques de prototypage rapide.**

Diverses techniques de prototypage rapide sont disponibles sur le marché<sup>[43]</sup>. Elles reposent toutes sur l'un des principes de fonctionnement résolus dans l'espace suivants : frittage de poudres par effet thermique<sup>[44 à 46]</sup>, dépôt de matériaux thermofusibles, collage de découpes réalisées dans des feuilles de matériaux divers, ou stéréolithographie<sup>[47]</sup> (tableau 2.1). Cette dernière technique reste de loin la plus utilisée. Elle tire son origine de la transformation locale d'un monomère liquide en un polymère solide, induite par un faisceau lumineux.

### **2.2.2. Procédés émergents de prototypage rapide.**

Le marché du prototypage rapide est en expansion rapide, et si certaines solutions technologiques ont déjà fait leurs preuves dans ce domaine, d'autres continuent à être développées. Parmi ces procédés émergents, certains méritent qu'on leur porte une attention particulière car ils pourraient à court terme entrer en concurrence avec des procédés plus traditionnels ou parce qu'ils permettent la réalisation de pièces prototypes disposant de caractéristiques jusqu'alors inégalées dans le domaine du prototypage rapide.

Le procédé nommé « laser generating »<sup>[48]</sup> réalise la fabrication d'objets par une technique assez complexe à mettre en œuvre : une poudre métallique propulsée par un gaz inerte est apportée localement par l'intermédiaire d'une buse, à proximité de l'endroit où la fabrication va être réalisée. Au moment de sa déposition, le matériau est porté à son point de fusion au point de focalisation d'un laser. Les objets réalisés par cette méthode ont une précision de 100 µm dans les trois dimensions. Les temps de fabrication sont encore très importants, de l'ordre d'une journée pour une pièce de quelques cm<sup>3</sup>. Toutefois, les qualités mécaniques volumiques du matériau déposé sont proches de celles de pièces métalliques réalisées par moulage, ce qui est rarement le cas pour des objets réalisés par des procédés de frittage de poudres, qui présentent des porosités importantes.

Nom du procédé. Société le commercialisant.	Matériaux utilisables. Principe de fabrication.	Dimensions max. des objets fabriqués (mm).
<b>SLA</b> (StereoLithographie Apparatus) 3D-Systems Inc., Valencia/USA	Photopolymères. Traçage vectoriel des couches. Laser He-Cd.	190 x 190 x 250 250 x 250 x 250 500 x 500 x 600
<b>Stereos</b> EOS GmbH, Planegg, Munich/Allemagne	Photopolymères. Traçage vectoriel des couches. Laser He-Cd ou Argon ionisé.	300 x 300 x 250 600 x 600 x 400
<b>Solider 5600</b> Cubital Ltd., Herzlia/Israël	Cire Photopolymérisable. Irradiation par une lampe U.V. à travers un masque réalisé par dépôt électrostatique.	508 x 356 x 508
<b>FDM</b> (Fused Deposition Modeling) Stratasys Inc., Mineapolis/USA	Filaments thermoplastiques, cire. Extrusion d'un filament thermoplastique par une buse chauffante pilotée en x-y.	305 x 305 x 305
<b>LOM</b> (Laminated Object Manufacturing) Helisys Inc., Torrance/USA	Feuilles de papier, de plastique, ou composites. Collage de découpes successives réalisées à l'aide d'un laser CO <sub>2</sub> .	368 x 250 x 355 813 x 588 x 509
<b>SCS</b> (Solid Creation System) Sony Japan Synthetic Rubber, Yokyo/Japon	Photopolymère. Traçage vectoriel des couches. Laser He-Cd ou Argon ionisé.	500 x 500 x 500 1016 x 813 x 508
<b>SOUP</b> (Solid Object Ultra Violet Laser Plotting) Mitsubishi Corporation et Cmet Inc., Japon	Photopolymère. Traçage vectoriel des couches. Laser He-Cd ou Argon ionisé.	406 x 406 x 406 533 x 355 x 355 609 x 406 x 406 863 x 609 x 508
<b>COLAMM</b> (Computer Operated Laser Active Modeling Machine) Mitsui Ship Building Company, Tokyo/Japon	Photopolymère. Traçage vectoriel des couches à travers une vitre, réalisé à l'aide d'une fibre optique. Laser He-Cd.	305 x 305 x 305
<b>LSI</b> (Light Sculpting Inc.) LSI, Milwaukee/USA	Photopolymère. Irradiation par une lampe U.V. à travers un masque.	152 x 152 x 228 279 x 279 x 381 559 x 559 x 609
<b>Somos/Soliform</b> Du Pont Imaging Systems, New Castle/USA et Teijin-Seiki, Tokyo/Japon	Photopolymère : résine SOMOS. Traçage vectoriel des couches. Laser Argon ionisé.	305 x 305 x 305
<b>Hot Plot</b> Sparx, Mölndal/Suède	Plaques de polystyrène, films plastiques adhésifs. Découpe de plaques de matériau par filament chauffant et collage des découpes.	400 x 300 x 290
<b>Sinterstation 2000</b> DTM Corp., Austin/USA	Poudres métalliques ou céramiques, cire, matériaux thermoplastiques. Fusion de fines couches par effet laser.	305 x 381

tableau 2.1 : Les diverses techniques de prototypage rapide disponibles sur le marché.

En dépit des qualités de pièces réalisées par « laser generating » inégalées par les méthodes classiques de prototypage rapide, l'avenir de cette technique est incertain car les utilisateurs de pièces prototypes étudient parallèlement la génération de pièces métalliques par des procédés de moulage intégrant une étape de stéréophotolithographie<sup>[49]</sup>.

Parmi les procédés originaux susceptibles d'entrer en concurrence avec les techniques actuellement commercialisées de prototypage rapide, il faut noter les techniques de « 3D printing » et de « ballistic particle manufacturing », reposant toutes deux sur l'utilisation de dispositifs de type tête d'imprimante à jet d'encre.

Le procédé « 3D printing » a été développé au Massachusetts Institute of Technology. Une fine couche de poudre est déposée sur la surface d'un piston qui fait office de positionneur vertical, à l'aide d'un racleur. Un mécanisme de type tête d'imprimante à jet d'encre dispose alors un liant liquide selon le profil de la couche à réaliser. Le piston supportant la pièce en construction est alors abaissé de façon à pouvoir recommencer le processus de dépôt de couches. Une fois toutes les couches de l'objet construites, son frittage est effectué. Comme pour les procédés de type frittage de poudres, les objets sont construits sans adjonction de supports.

Le procédé « ballistic particle manufacturing » (BPM) quand à lui, génère des objets tridimensionnels par projection directe de gouttes de matériau fusible par l'intermédiaire d'un dispositif proche d'une tête d'imprimante, piloté par ordinateur. De nombreux matériaux sont utilisables : cires, polymères thermoplastiques, polymères photodurcissables, céramiques, métaux.

De nombreux autres procédés ont également été imaginés. Ils n'ont pour le moment qu'un intérêt restreint. Parmi ceux-ci, on trouve par exemple le procédé de « shape melting » combinant la technologie de soudure à l'arc pour déposer du métal à un équipement de robotique effectuant le positionnement, ou encore le procédé « masking and depositing »

(MD\*) qui réalise la projection d'un « spray » d'alliage métallique à bas point de fusion sur un substrat à travers des masques réalisés par découpe au laser de feuilles de papier.

### 2.2.3. Stéréolithographie (SPL).

Parmi les techniques qui ont été développées depuis une dizaine d'années dans le domaine du prototypage rapide, la stéréolithographie a une place particulière. C'est le procédé qui connaît le plus grand succès commercial, mais c'est aussi celui qui a jusqu'alors été l'objet du plus grand nombre de tentatives d'adaptation à la microfabrication. Il paraît donc utile d'en rappeler rapidement le principe.

La stéréolithographie permet la réalisation d'objets tridimensionnels par superposition de couches de polymère réalisées par polymérisation résolue dans l'espace d'une résine liquide sous l'effet d'une radiation généralement ultra-violette. Une fois la polymérisation d'une couche de l'objet terminée, la partie construite, fixée à un positionneur vertical est immergée dans le bain de résine, puis remontée vers la surface de manière à ce qu'il reste entre la partie supérieure de l'objet et la surface du liquide une épaisseur égale à la hauteur de la couche qui doit être réalisée par la suite.

#### 2.2.3.1. Configurations possibles des procédés de stéréolithographie.

Plusieurs configurations peuvent être envisagées pour mettre en œuvre le procédé de stéréolithographie (figure 2.1) suivant la méthode d'illumination choisie et la configuration de la surface du liquide, chacune a évidemment ses avantages et ses inconvénients.

Les configurations à surface de liquide libre sont faciles à mettre en œuvre, mais elles nécessitent l'utilisation d'un racleur égalisant l'épaisseur de résine comprise entre la partie de l'objet déjà formé et la surface. En effet, les résines utilisées sont généralement visqueuses et les temps nécessaires à la relaxation de la surface sont de ce fait importants. Toutefois, dans le cas où les épaisseurs de couches polymérisées sont faibles ou lorsque les objets fabriqués

sont fragiles, les contraintes de cisaillement résultant de l'utilisation de racleurs peuvent endommager l'objet en cours de réalisation.

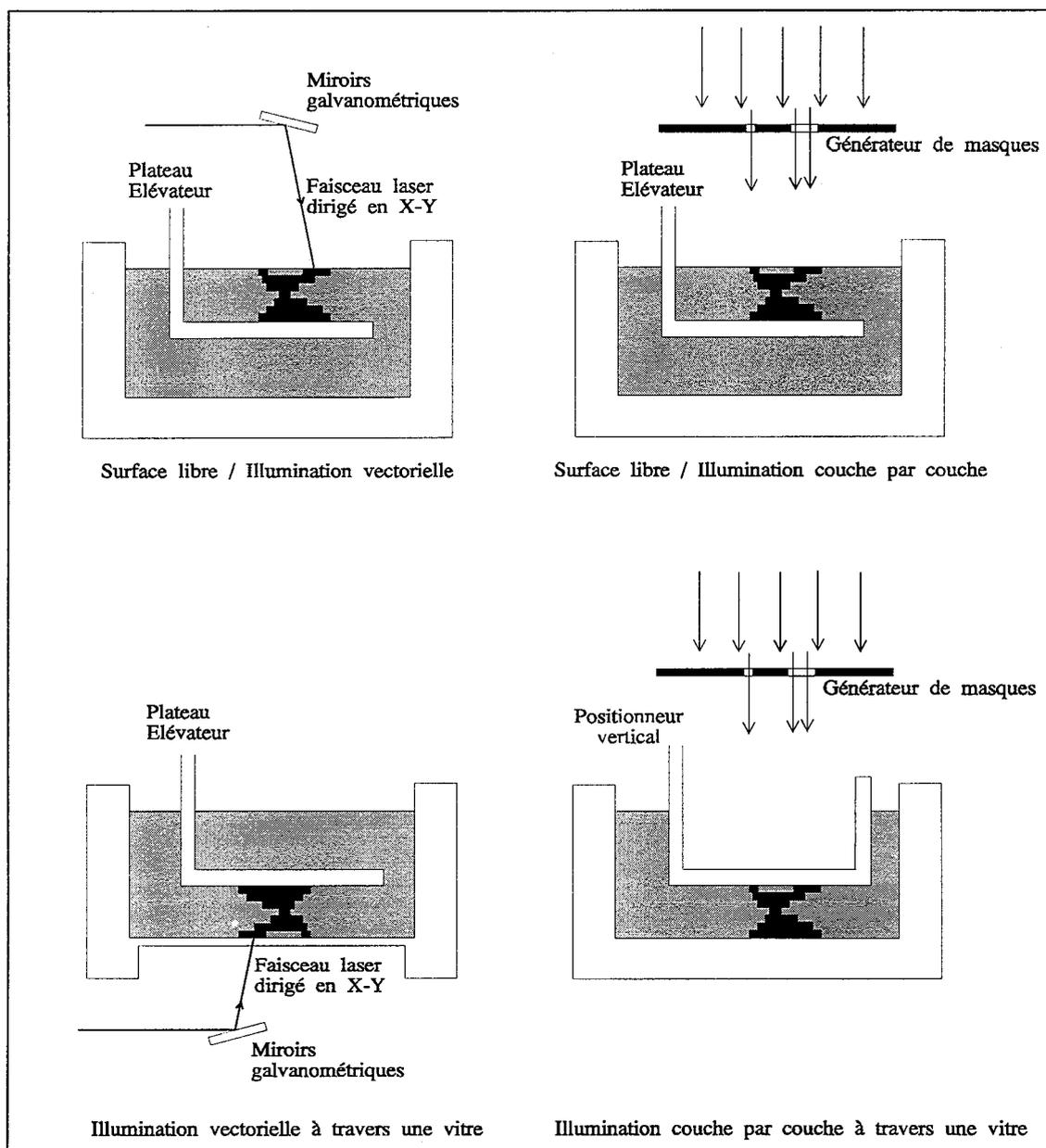


figure 2.1 : Configurations possibles du procédé de stéréolithographie.

Les méthodes mettant en œuvre une illumination du monomère à travers une lame transparente pour la radiation utilisée lors de la photopolymérisation, permettent un contrôle facile des épaisseurs de liquide comprises entre la lame et la partie de l'objet déjà construite. Toutefois en raison des propriétés relativement adhésives du polymère formé, il est courant que l'objet en construction adhère à la vitre et se brise lors de la mise en mouvement du plateau élévateur<sup>[50]</sup>.

L'utilisation de générateurs de masques à l'avantage de permettre la fabrication d'une couche entière en une seule fois. Son principal inconvénient réside dans la façon même de les réaliser : il s'agit soit de dispositifs de masquage utilisant des découpes de feuilles opaques ou des appareillages fonctionnant sur le principe de dépôt électrostatique de « toner », lents et lourds à mettre en œuvre, soit de matrices de LEDs ou d'écrans à cristaux liquides dont la précision tant en résolution qu'en contraste est encore limitée.

L'irradiation vectorielle de la résine par des miroirs galvanométriques a pour avantage sa simplicité de mise en œuvre mais nécessite l'utilisation d'un système de focalisation dynamique commandé parallèlement aux miroirs galvanométriques afin de focaliser le faisceau lumineux non pas sur une surface sphérique, mais sur la surface plane du liquide. Lors d'un traçage vectoriel des couches, la polymérisation est réalisée voxel par voxel. Un voxel définit un élément unitaire de volume  $V$  polymérisé. Le mot voxel a été créé par similitude avec le mot pixel provenant de la contraction de l'expression « picture element ». Si  $\Delta r$  est le rayon du faisceau sur la résine et  $\Delta z$  l'épaisseur de la couche polymérisée, on a :

$$V = \pi \Delta r^2 \Delta z \quad (2.1)$$

### 2.2.3.2. Configuration la plus couramment utilisée dans les dispositifs de stéréophotolithographie.

Le procédé de stéréophotolithographie qui a connu le plus grand développement industriel utilise une configuration à surface de liquide libre et un traçage vectoriel, généralement réalisé à l'aide de miroirs galvanométriques de faible inertie, défléchissant le faisceau d'un laser hélium-néon ou argon ionisé émettant dans l'ultra-violet. Un racleur réalise l'étalement des couches successives de résine (figure 2.2).

Chaque fabricant de machines de stéréophotolithographie préconise l'utilisation de logiciels de C.A.O. compatibles avec le matériel qu'il commercialise, et livre un logiciel réalisant le tranchage du fichier informatique<sup>[51]</sup> contenant les données. Pour la réalisation de pièces de géométries complexes, l'adjonction de supports peut être nécessaire à la fabrication de l'objet.

L'étape de fabrication est gérée par un logiciel qui commande les diverses parties mobiles du procédé, et effectue le tracé des courbes de niveau provenant du tranchage à l'aide des miroirs galvanométriques, ainsi que le remplissage des surfaces planes à partir d'un algorithme minimisant les déformations<sup>[52]</sup> dues au phénomène de retrait volumique provenant de la différence de masse volumique entre le polymère et le monomère.

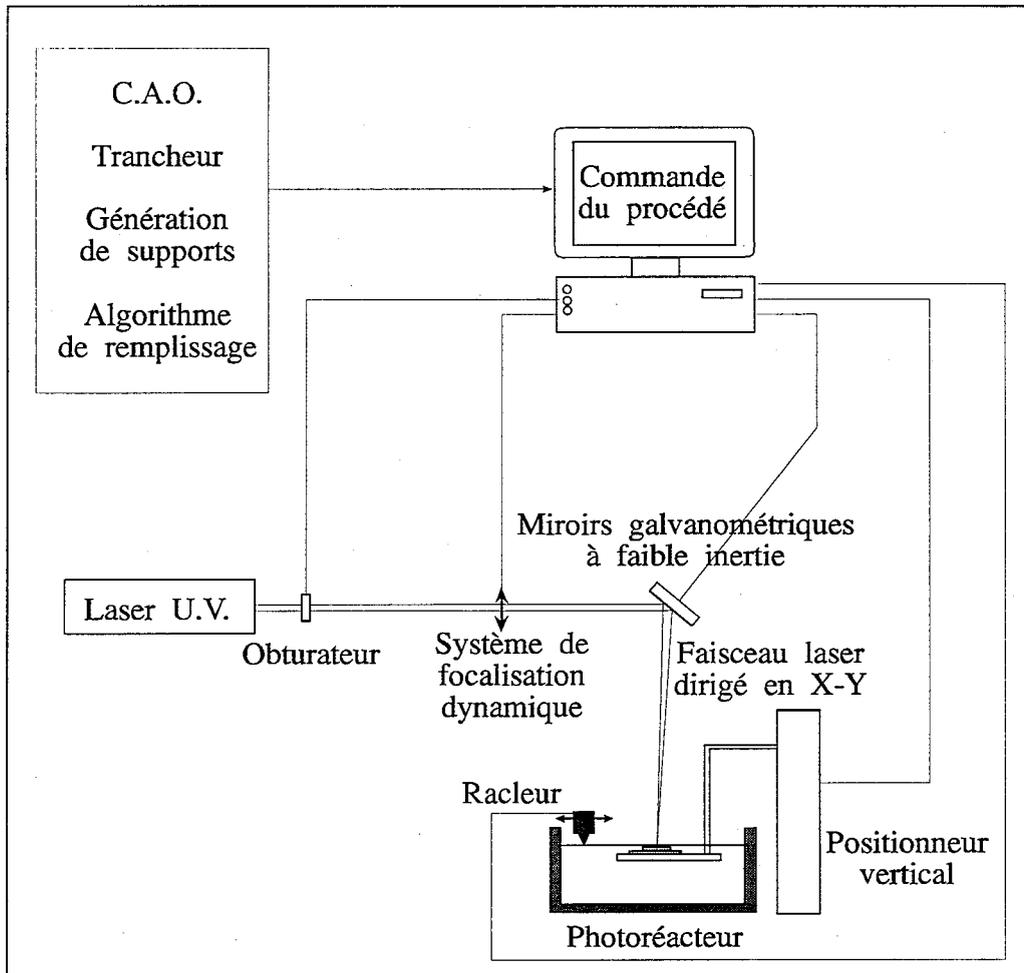


figure 2.2 : Schéma du procédé de stéréophotolithographie.

### 2.2.3.3. Le système chimique.

La photopolymérisation peut être représentée par un système à seuil<sup>[58]</sup> (figure 2.3). Ce seuil  $S$  est atteint lorsqu'une quantité de photons par unité de volume  $Q$  a été absorbée par le mélange réactionnel. Il peut être sensiblement représenté par une loi de la forme :

$$S = K I_a t \quad \text{avec} \quad I_a t < Q \quad (2.2)$$

- avec S la valeur du seuil correspondant au point de gel ( $\text{photon.m}^{-3}$ );  
 $I_a$  la vitesse d'absorption de la lumière ( $\text{photon.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ );  
 t le temps d'irradiation (s);  
 K une constante de proportionnalité.

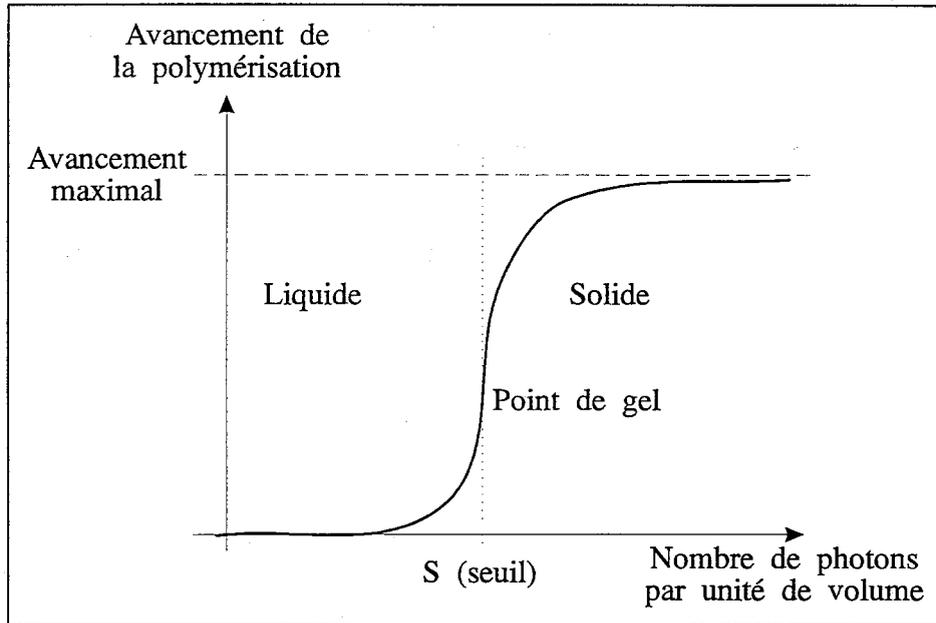


figure 2.3 : Cinétique de photopolymérisation.

#### 2.2.3.4. Epaisseur polymérisée.

Lorsqu'une radiation électromagnétique arrive à la surface d'un milieu absorbant avec une densité de flux  $F_o$ , une partie de densité de flux  $F_r$  est réfléchiée, une autre partie  $F_t$  est transmise et enfin une troisième  $F_a$  est absorbée.

$$F_o = F_a + F_t + F_r \quad (2.3)$$

On peut ainsi définir un facteur d'absorption  $a$  et un facteur de transmission  $T$ .

$$a = \frac{F_a}{F_o} \quad \text{et} \quad T = \frac{F_t}{F_o} \quad (2.4)$$

Dans le cas d'un milieu homogène, isotrope, contenant une seule substance absorbante à la longueur d'onde d'irradiation, et de l'utilisation de lumière monochromatique, le facteur de transmission est régi par la loi de Beer-Lambert :

$$T = 10^{-\varepsilon c l} \quad (2.5)$$

avec  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ );  
 $c$  la concentration en substance absorbante ( $\text{mol.l}^{-1}$ );  
 $l$  l'épaisseur de matériau absorbant traversé (cm).

Le flux transmis est donné par la loi suivante :

$$F_t = F_0 \exp(-\alpha c l) \quad (2.6)$$

avec  $\alpha$  le coefficient népérien d'extinction molaire. ( $\alpha = 2,3 \cdot \varepsilon$ )

Dans le cas des réactions de photopolymérisation applicables en stéréophotolithographie, le flux incident  $F_0$  et le flux réfléchi  $F_r$  sont constants, l'intensité lumineuse absorbée à la profondeur  $z$  est exprimée par :

$$I_a(z) = \frac{dF_a}{dz} = -\frac{dF_t}{dz} = F_0 \alpha c \exp(-\alpha c z) \quad (2.7)$$

En combinant cette expression avec la relation (2.2) décrivant le seuil où commence la photopolymérisation, on déduit la loi d'évolution temporelle de l'épaisseur polymérisée  $e$  :

$$e = \frac{1}{\alpha \cdot c} \text{Ln} \left( \frac{\alpha c F_0 t}{Q} \right) = \frac{1}{\alpha \cdot c} \text{Ln} \left( \frac{t}{t_0} \right) \quad \text{avec} \quad t_0 = \frac{Q}{\alpha c F_0} \quad (2.8)$$

$t_0$  correspond au temps de seuil à partir duquel un élément de volume de monomère polymérise pour former un voxel.

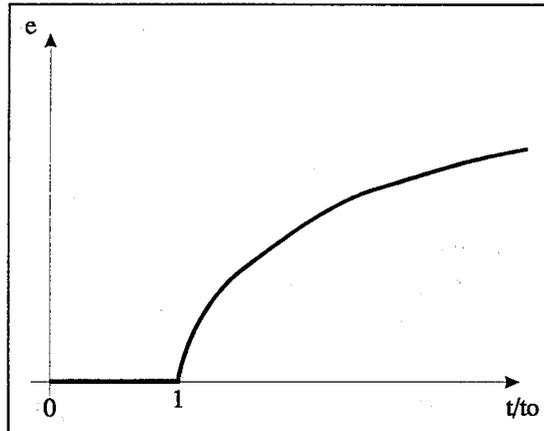


figure 2.3 : Variation de l'épaisseur polymérisée en fonction du temps d'irradiation  $t$ .

Comme l'indique la figure 2.3, l'évolution de l'épaisseur polymérisée en fonction du temps d'irradiation est logarithmique, ce qui permet *a priori* de choisir l'épaisseur polymérisée en imposant de façon appropriée la puissance du faisceau lumineux, la vitesse de balayage, le rayon du point de focalisation du faisceau laser sur la surface, et la composition de la résine photopolymérisable. Toutefois, pour des temps d'irradiation proches de  $t_0$ , une faible variation du temps d'exposition aura une grande incidence sur l'épaisseur de couche, la relation (2.8) se simplifiant comme suit :

$$e \cong \frac{1}{\alpha c} \frac{t - t_0}{t_0} \quad (2.9)$$

Le procédé de stéréophotolithographie par traçage vectoriel ne se prête pas à une maîtrise du temps d'irradiation permettant un choix effectif des épaisseurs polymérisées pour des temps proches de  $t_0$ . En effet, lors du tracé d'une couche, il est fréquent que plusieurs vecteurs soient sécants, ce qui peut provoquer localement des différences importantes d'épaisseurs polymérisées en tout point d'intersection.

Les procédés de stéréophotolithographie par traçage vectoriel fonctionnent en fait dans des conditions où les temps d'irradiation sont grands devant  $t_0$ , la relation (2.8) se simplifiant alors comme suit :

$$e \cong \frac{R_1}{\alpha c} \quad \text{avec } R_1 \text{ sensiblement égal à } \text{Ln} \left( \frac{\alpha c F_0 t}{Q} \right) \quad (2.10)$$

Dans ces conditions, une fluctuation du temps d'irradiation n'a qu'une faible influence sur l'épaisseur polymérisée, celle-ci dépend alors essentiellement des caractéristiques physico-chimiques de la résine utilisée. Le système de positionnement vertical, doit alors être réglé de façon à ce que l'épaisseur des couches de l'objet fabriqué soient légèrement inférieures à la valeur de l'épaisseur polymérisée de façon à réaliser un accrochage des couches entre elles.

### **2.3. Microfabrication par des procédés dérivés des techniques de prototypage rapide.**

A notre connaissance, les essais de microfabrication effectués à l'aide de techniques de prototypage rapide ou de procédés qu'elles ont directement engendrées, sont rares. Divers objets de petite taille réalisés par stéréolithographie sont présentés dans la littérature. On peut aussi y trouver deux essais concernant la réalisation de machines spécifiquement destinées à la microstéréolithographie, et une adaptation du procédé de « 3D printing » à la microfabrication.

#### **2.3.1. Microfabrication réalisée à l'aide d'un dispositif classique de stéréolithographie.**

Parmi les objets de petite taille réalisés par stéréolithographie, certains ont été conçus de façon à s'accommoder au mieux des limitations liées à la précision de ce procédé, sans toutefois chercher à les analyser pour tenter de les dépasser. C'est par exemple le cas d'une micropompe fabriquée par stéréolithographie et dont la partie mécanique est un disque de matériau piézoélectrique<sup>[53]</sup>, réalisé au Art/Mitech Lab de Pise (Italie), dont le volume est de quelques cm<sup>3</sup>, et dont le débit peut varier de 0 à 45 microlitres par seconde.

Une autre étude réalisée à Nancy analyse les causes possibles des limitations en résolution des machines de stéréolithographie<sup>[54 à 56]</sup>.

### 2.3.1.1. Causes des limitations de résolution transversale du procédé de stéréolithographie.

Les pertes de résolution transversale dans leur majeure partie, sont liées au fonctionnement des parties mécaniques présentes dans le dispositif.

- L'abondance des parties mobiles (lentille de focalisation, miroirs galvanométriques) dans le processus de guidage du faisceau laser, rend difficile la fabrication de petits objets car une bonne résolution latérale des traits polymérisés passe par une focalisation extrêmement précise du faisceau lumineux sur la surface de la résine. De plus, l'utilisation de miroirs galvanométriques est la source de déformations connues sous le nom de « pin-cushion » ou « pin-barrel » provenant de la difficulté de maintenir le faisceau sur l'axe de rotation des deux miroirs.
- L'intersection entre la surface du monomère et le faisceau laser n'est plus un cercle mais une ellipse dès que ce dernier n'est pas perpendiculaire à la surface du monomère, ce qui se traduit par un élargissement du volume d'interaction photon-matière lorsque l'on s'écarte de l'incidence verticale, et provoque une diminution de résolution transversale.
- Le diamètre du point de focalisation du faisceau laser sur la surface de résine est typiquement de l'ordre de 100 à 200  $\mu\text{m}$ , ce qui est une limitation importante pour la microfabrication.

### 2.3.1.2. Causes de limitation de résolution verticale du procédé de stéréolithographie.

Dans la direction verticale, la résolution du procédé de stéréolithographie est liée à la physico-chimie du système photopolymérisable utilisé vis-à-vis du spectre d'émission de la source lumineuse employée. Le procédé de stéréolithographie fonctionne dans les conditions où l'épaisseur polymérisée varie peu avec le temps, comme le montre la relation (2.10). Aussi, pour minimiser l'épaisseur polymérisée, il convient de choisir des résines pour lesquelles la valeur du produit  $\alpha \cdot c$  est le plus grand possible. Pour réaliser de telles résines, plusieurs solutions sont envisageables :

- Choisir des amorceurs ayant un coefficient d'extinction élevé à la longueur d'onde d'irradiation. Cette solution n'est pas réalisable car les amorceurs U.V. les plus efficaces, de la famille des cétones aromatiques, ont des valeurs typiques du coefficient népérien d'extinction molaire  $\alpha$  de l'ordre de quelques centaines de  $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ , ce qui permet l'obtention de valeurs de l'épaisseur polymérisée comprises entre 100 et 200  $\mu m$ , insuffisantes pour la microfabrication.
- Augmenter la concentration en amorceur dans le mélange chimique photopolymérisable. Cette solution n'est envisageable que dans une faible mesure, car l'augmentation de la concentration en amorceur a une incidence sur les propriétés du polymère formé et à trop forte concentration induit des réactions secondaires.
- Ajouter au mélange réactif une substance neutre, n'intervenant pas dans les mécanismes de photopolymérisation, qui a pour rôle de réduire l'épaisseur optique  $\mu$  de la résine pour la longueur d'onde d'amorçage de la polymérisation.

$$\mu = \frac{1}{\alpha c} \quad (2.11)$$

Dans le cas d'une source monochromatique, si la substance neutre à une concentration  $c_N$  et un coefficient népérien d'extinction molaire  $\alpha_N$  à la longueur d'onde d'irradiation, l'intensité absorbée à la profondeur  $z$  est donnée par la relation :

$$I_a(z) = I_0 \alpha c \exp [ -(\alpha c + \alpha_N c_N)z ] \quad (2.12)$$

L'épaisseur polymérisée est alors:

$$e = \frac{R_2}{\alpha c + \alpha_N c_N} \quad \text{où} \quad R_2 = \text{Ln} \left[ \frac{\alpha c I_0 t}{Q} \right] \quad (2.13)$$

L'ajout d'une substance neutre chimiquement, de coefficient d'extinction élevé, permet donc de diminuer l'épaisseur polymérisée et d'améliorer la résolution verticale du procédé de stéréophotolithographie.

Notons enfin que pour obtenir une résolution verticale optimale, avec un mélange chimique donné, une utilisation rationnelle du système de positionnement vertical réalisant l'empilement des couches est nécessaire. Pour ce faire, l'épaisseur de la couche de liquide comprise entre la surface et la partie déjà polymérisée de l'objet en cours de réalisation doit être légèrement inférieure à la profondeur de polymérisation, de façon à réaliser un accrochage des couches entre elles, par pénétration d'une partie de la lumière dans la couche inférieure. Une mauvaise utilisation du système de positionnement vertical peut entraîner la pénétration du flux lumineux jusque dans les couches profondes de la partie de l'objet en construction, et être à l'origine d'une perte de résolution.

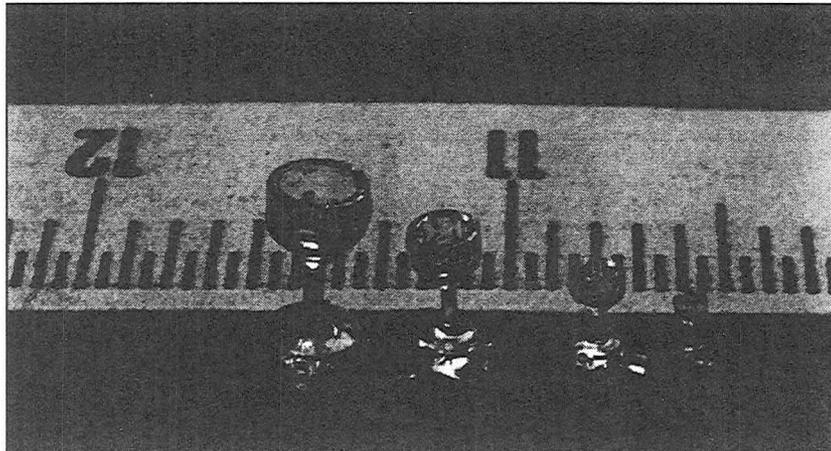
La résolution du positionneur vertical n'est généralement pas un facteur limitant la résolution verticale car le pas de positionnement de ce type de dispositif est généralement de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{m}$ , ce qui est de taille nettement inférieure à la dimension verticale de voxels obtenus lors du phénomène de photopolymérisation.

#### 2.3.1.3. Résultats et enseignements de l'étude des limitations en résolution de la stéréophotolithographie.

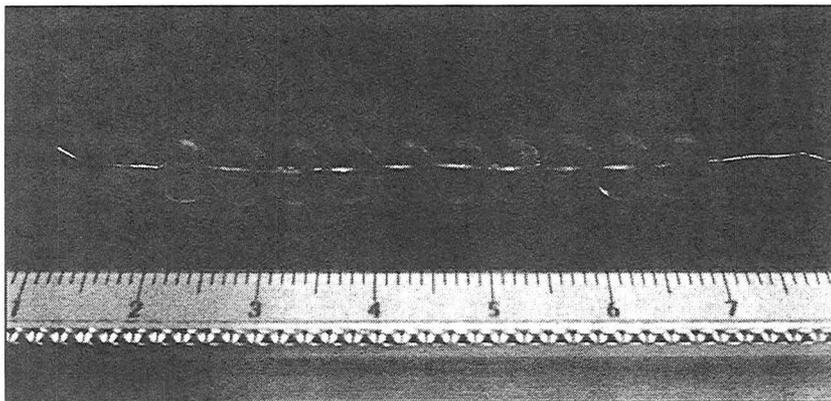
Divers mélanges chimiques ont été formulés et testés par S. Zissi<sup>[56]</sup>, en particulier des résines à forte concentration en amorceur, et des résines contenant une substance neutre à coefficient d'extinction élevé, réalisées à partir de monomères de viscosités variées. Un intérêt particulier a été porté sur la recherche de mélanges chimiques de faible viscosité afin d'accéder à des temps de relaxation de la surface de liquide courts (de l'ordre de quelques secondes) et d'éliminer de ce fait l'utilisation d'un racleur égalisant la surface de liquide, qui pourrait endommager les objets en cours de fabrication.

A l'aide d'un dispositif de stéréophotolithographie classique, la taille minimale de voxels envisageable semble être de l'ordre de  $45 \times 45 \times 20 \mu\text{m}^3$ , lorsque l'on utilise des mélanges

chimiques polymérisables conçus spécialement pour des applications microtechniques. Divers objets ont été construits, comme une mini bielle de 5 mm de long, une série de petits verres à pied de hauteurs variant entre 0,8 et 4 mm (figure 2.4), ou une microsonde électrochimique utilisable en réacteur à lit fixe (figure 2.5).



*figure 2.4 : Série de petits verres à pied.*



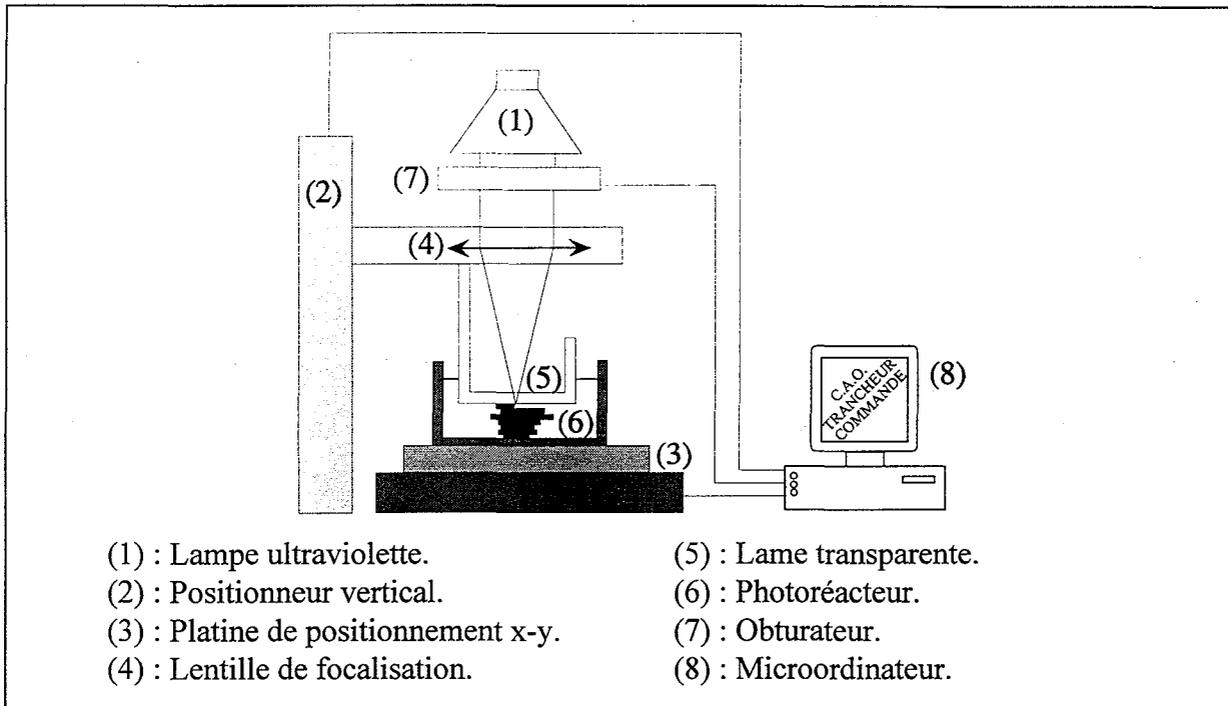
*figure 2.5 : Microsonde électrochimique.*

De l'étude concernant les limitations en résolution de la stéréolithographie, certains enseignements applicables à la réalisation de dispositifs spécifiques de microstéréolithographie peuvent être tirés :

- Pour améliorer la précision de la focalisation du faisceau lumineux sur la surface du monomère, et de ce fait la résolution transversale des objets réalisés, il est judicieux de diminuer autant que possible le nombre de parties mobiles intervenant dans le système qui le défléchit.
- Pour obtenir une résolution verticale compatible avec la réalisation d'objets miniaturisés, l'utilisation de systèmes chimiques photopolymérisables de faible épaisseur optique est indispensable.

### **2.3.2. Montage de microstéréophotolithographie développé au Kyushu Institute of Technology (K.I.T. Japon).**

Pour tenter d'améliorer la précision de la technique de stéréophotolithographie, Ikuta et Hirowatari du K.I.T. proposent une solution fondée sur l'irradiation de la résine à photopolymériser à travers une vitre à l'aide d'une lampe ultraviolette<sup>[57]</sup> (figure 2.6), la focalisation du faisceau lumineux étant réalisée sur la partie de la vitre en contact avec le mélange réactif. Il n'y a plus ici de miroirs galvanométriques ni de lentille de focalisation dynamique pour diriger le faisceau lumineux. Celui-ci reste fixe pendant la construction de l'objet et est occulté par un obturateur lorsqu'un positionnement sans polymérisation est nécessaire, ou lors du fonctionnement du positionneur vertical entre deux couches successives. Une platine de positionnement x-y permet de déplacer la cuve contenant l'objet en cours de réalisation et d'effectuer le tracé des vecteurs composant chacune de ses couches. Ce procédé a été baptisé « IH process » (Integrated Harden Polymer Stereo Lithography). Il a permis la réalisation d'un certain nombre de démonstrateurs de géométries simples comme un microtuyau d'un millimètre de long, un microressort de 250  $\mu\text{m}$ , et une microvalve.



*figure 2.6 : Microstéréolithographie par traçage vectoriel réalisé à travers une lame transparente.*

### 2.3.2.1. Intérêt d'un tel dispositif en microstéréolithographie.

L'utilisation de platines de positionnement x-y déplaçant la cuve contenant le mélange réactif plutôt que des miroirs galvanométriques, permet une meilleure résolution du spot en x-y. En effet, l'imprécision due au positionnement dynamique est éliminée.

L'utilisation d'une lame transparente plutôt qu'un dispositif à surface de liquide libre permet d'éviter les problèmes d'étalement du monomère en surface, et de maîtriser l'épaisseur apparente de la couche polymérisée.

### 2.3.2.2. Limitations d'un tel dispositif.

Le temps de réalisation d'une couche complexe à l'aide de platines de positionnement est nettement plus long que lors de l'utilisation de miroirs galvanométriques.

La polymérisation à travers une vitre a un inconvénient majeur : le polymère formé a tendance à coller à la vitre ce qui peut entraîner une détérioration de l'objet réalisé. Ainsi, pour fabriquer une pièce de bonne qualité avec une telle méthode, il faut généralement effectuer

plusieurs essais et éliminer les objets qui ont été déformés ou détériorés au cours de la phase de construction.

L'utilisation d'une lame intermédiaire permet certes de maîtriser l'épaisseur apparente de la couche polymérisée, mais elle ne permet pas à elle seule une maîtrise réelle de l'épaisseur polymérisée, celle-ci dépendant uniquement de facteurs physico-chimiques comme la puissance, la vitesse de déplacement du spot, sa taille au point focal et la composition du mélange réactif.

Ce procédé n'est pas adaptable facilement à une fabrication collective.

### **2.3.3. Montage de microstéréolithographie réalisé à Nancy.**

Un dispositif de microstéréolithographie a été développé à Nancy (figure 2.7), réalisant un traçage vectoriel sur la surface libre d'une résine liquide<sup>[58]</sup>. La source lumineuse est un laser argon ionisé monochromatique émettant à 363,8 nm. Le faisceau lumineux est focalisé de façon statique sur la surface de la résine et une platine de positionnement x-y permet le tracé des vecteurs composant chaque couche de l'objet à réaliser en déplaçant simultanément la cuve contenant la résine photopolymérisable et l'axe vertical sur lequel est attaché le plateau soutenant l'objet.

L'utilisation d'un tel dispositif impose une connaissance précise de la position de la surface libre du liquide, car le faisceau lumineux doit y être focalisé aussi précisément que possible pour obtenir une résolution transversale optimale. Pour ce faire, une mesure de la position de la surface du liquide à polymériser est réalisée avant chaque expérience à l'aide d'un dispositif à diode laser afin de régler au mieux l'appareillage.

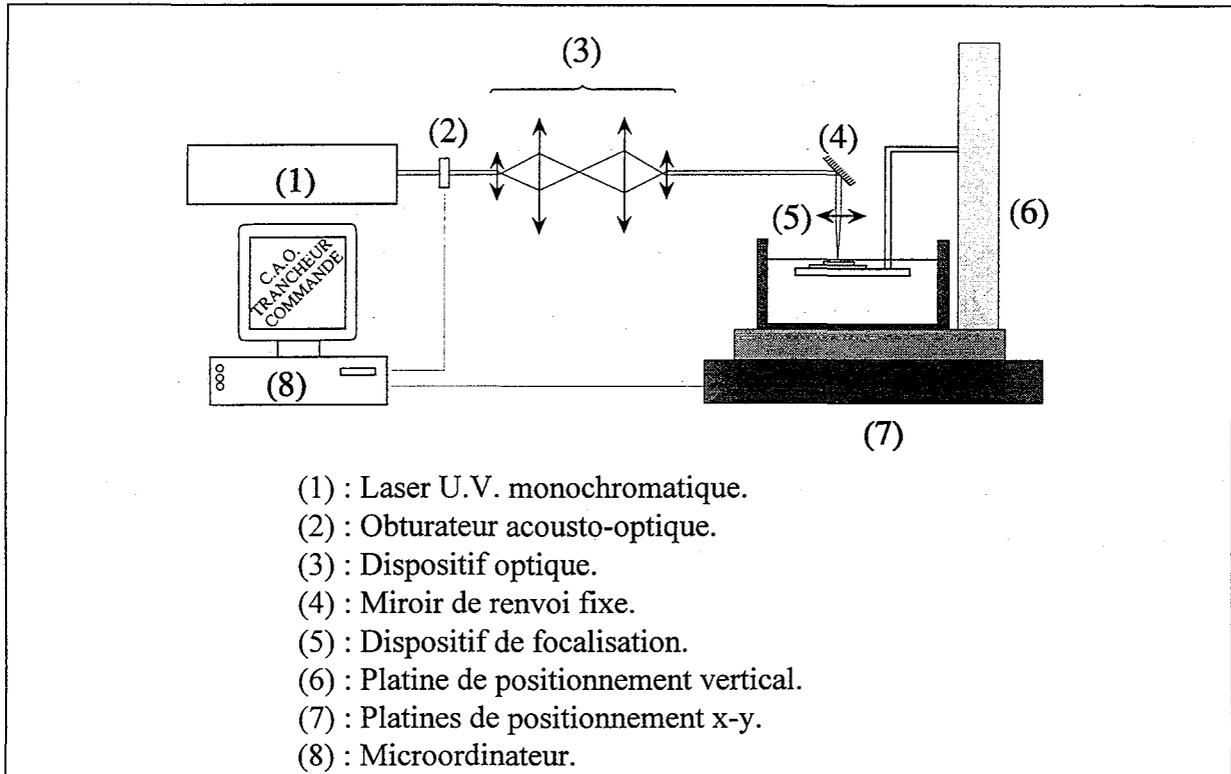


figure 2.7 : Microstéréolithographie par traçage vectoriel  
réalisé sur la surface libre d'une résine liquide.

### 2.3.3.1. Intérêt d'un tel dispositif en microstéréolithographie.

L'utilisation de platines de positionnement x-y et d'un dispositif de focalisation statique permet l'élimination de l'imprécision liée au positionnement dynamique du faisceau dans le procédé classique de stéréolithographie.

Contrairement au dispositif d'irradiation au travers d'une lame transparente, il est rare d'avoir à recommencer un objet.

L'utilisation d'une source laser monochromatique permet par ailleurs une meilleure maîtrise des processus physico-chimiques liés à la photopolymérisation.

### 2.3.3.2. Limitations de ce dispositif.

Le temps de réalisation d'une couche complexe à l'aide de platines de positionnement est nettement plus long que lors de l'utilisation de miroirs galvanométriques.

L'utilisation d'une configuration de stéréolithographie à surface de liquide libre, sans racleur, impose l'utilisation de résines photopolymérisables de faible viscosité.

L'utilisation d'un laser comme source lumineuse est à l'origine de difficultés de focalisation.

La recherche d'un volume d'interaction photon-matière aussi petit que possible réalisé en focalisant le faisceau lumineux sur la surface de la résine de façon précise induit une augmentation importante de la densité d'énergie en ce point. En effet, lorsque le diamètre du faisceau est divisé d'un facteur  $n$ , à puissance d'irradiation constante, la densité d'énergie incidente est multipliée par un facteur  $n^2$ . Ce phénomène est à l'origine de polymérisations parasites par effet thermique et peut même entraîner la volatilisation de la résine plutôt que sa polymérisation. Il peut être atténué par l'adjonction de filtres sur le chemin optique du faisceau ou par l'ajout de substance inhibant la polymérisation dans le mélange chimique photopolymérisable

#### **2.3.4. Microfabrication par « spatial forming »<sup>[59]</sup>, un procédé dérivé de la technique de « 3D printing ».**

A notre connaissance, ce procédé nommé « spatial forming » est la seule tentative de microfabrication à l'aide d'un procédé dérivé du prototypage rapide autre que la stéréolithographie. Ce procédé combine plusieurs technologies pour générer des objets solides métalliques de petites tailles à partir de poudres fines.

##### **2.3.4.1. Principe du « spatial forming ».**

Dans un premier temps, un modèle informatique est tranché et les données obtenues permettent la réalisation de masques lithographiques utilisés dans un procédé proche de la technique d'imprimerie offset. Avec une presse, on « imprime » le matériau négatif sur un substrat puis on l'irradie par la lumière U.V.. Le matériau négatif est une encre chargée en particules céramiques. La microcouche réalisée a une épaisseur moyenne de 0,5  $\mu\text{m}$  environ. Avant de déposer le matériau positif, on superpose 20 à 30 microcouches successives de façon

à avoir une épaisseur de matériau négatif de 10 à 15  $\mu\text{m}$ . Le matériau positif est une encre fortement chargée en poudre métallique. Ce matériau est déposé dans les trous de la couche de matériau négatif à l'aide d'un racleur, puis irradiée par un rayonnement U.V. (figure 2.8).

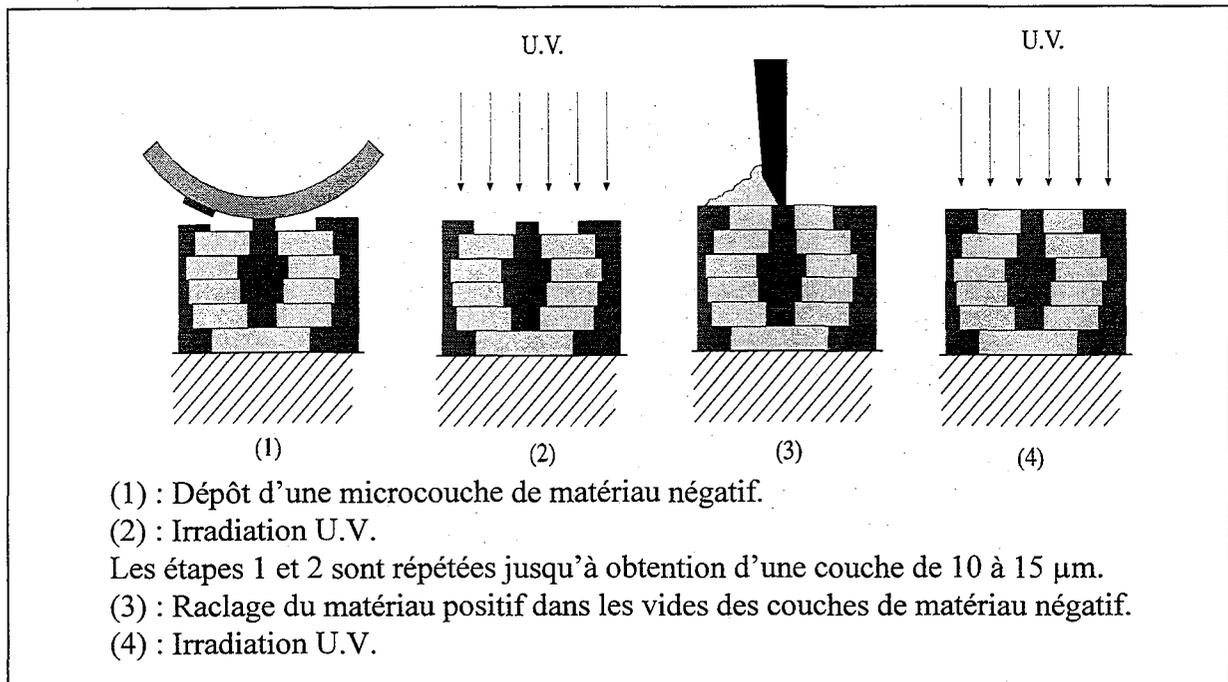


figure 2.8 : Réalisation d'une couche par « spatial forming ».

Le processus d'impression de microcouches de matériau négatif par une technique de type impression offset suivi de dépôt de matériau positif par raclage est répété jusqu'à ce que l'objet soit terminé. Les encres jouant le rôle de liant sont alors séparées et l'ensemble objet-négatif est fritté sous atmosphère inerte. Finalement le matériau négatif tombe en poussières et la pièce en métal peut être séparée de son substrat.

Diverses pièces de démonstration ont été réalisées, de tailles comprises entre 0,1 et 20 mm avec des détails de 10  $\mu\text{m}$ . Pour le moment, seules des structures de formes bidimensionnelles extrudées (objets cylindriques de bases quelconques) ont été construites mais des objets de formes réellement tridimensionnelles devraient pouvoir être réalisés par cette technique. Il faut noter que les objets de démonstration réalisés, même s'ils sont de géométries simples, sont les plus petites pièces obtenues jusqu'alors par frittage de poudres métalliques.

#### 2.3.4.2. Points forts d'un tel dispositif.

Le principe de lithographie offset utilisé pour créer des pièces 3D est *a priori* applicable à beaucoup de matériaux : métaux, céramiques, piézo-céramiques, plastiques, etc.

Les pièces réalisées sont auto-supportées lors de la fabrication car on fabrique simultanément le moule et la pièce moulée.

La fabrication de pièces pré-assemblées est envisageable, ainsi que la fabrication collective de microstructures.

L'utilisation de la technique de façon à utiliser un masque différent par microcouche permettrait d'envisager la réalisation d'objets ayant une précision de l'ordre de 0,5  $\mu\text{m}$  dans chaque dimension.

#### 2.3.4.3. Limitations d'un tel dispositif.

Lors de la phase de frittage, le matériau présente un retrait de l'ordre de 20 % dans les trois dimensions. Pour obtenir des pièces de dimensions précises, il faut donc être capable de modéliser le retrait et de le corriger dans l'étape de création de masques lithographiques.

Le matériau final obtenu après frittage est de plus légèrement poreux.

L'inconvénient majeur de cette technique réside dans la difficulté et dans le prix de sa mise en œuvre, la réalisation de pièces de géométrie complexe nécessite en effet un masque de lithographie différent pour chaque couche ou pour chaque microcouche, ce qui est particulièrement coûteux. Dans ce cadre, une forte évolution de la technique d'imprimerie offset vers des machines pour lesquelles le changement de plaques lithographiques serait très rapide et complètement automatisé paraît indispensable.

## **2.4. Conclusion.**

En dépit de la grande diversité des méthodes de prototypage rapide, un très faible nombre de tentatives a été menée pour faire évoluer ces techniques vers le domaine de la microfabrication. En effet, la demande de pièces prototypes au niveau industriel est grande et la miniaturisation n'est pas pour l'heure une priorité pour les fabricants de machines dans ce domaine.

Toutefois, les études des causes de limitation de résolution du procédé de stéréolithographie ainsi que les problèmes rencontrés lors des divers essais effectués pour faire évoluer les techniques de prototypage rapide vers le domaine des microtechniques présentés au cours de ce chapitre sont une « mine » de renseignements utiles pour la conception du procédé de microstéréolithographie qui a fait l'objet de ce travail.

## CHAPITRE 3

# CONCEPTION DU MONTAGE DE MICROSTEREOPHOTO- LITHOGRAPHIE PAR MASQUAGE DYNAMIQUE.

---

### **3.1. Introduction.**

Ce chapitre concerne le montage de microstéréophotolithographie par masquage dynamique conçu à Nancy. Contrairement aux procédés de microstéréophotolithographie réalisés jusqu'alors, fondés sur une irradiation vectorielle d'une résine photopolymérisable, une configuration nouvelle a été choisie, reposant sur un procédé de stéréophotolithographie de type irradiation d'une couche entière en une seule fois, réalisée sur la surface libre d'un mélange chimique photopolymérisable.

### **3.2. Principe de fonctionnement.**

Le schéma du montage expérimental est présenté sur la figure 3.1. L'illumination de la résine photopolymérisable est réalisée couche par couche. L'image de la couche est affichée sur l'écran à cristaux liquides commandé par ordinateur, le faisceau de lumière qui y arrive est occulté par les cristaux liquides dans leur état opaque, mais, en dehors des pertes dues au système, n'est pas modifié par ceux qui sont dans leur état transparent. Ainsi, le faisceau sortant de l'écran à cristaux liquides contient l'image affichée sur celui-ci. Ce faisceau lumineux est ensuite réduit et focalisé sur la surface de la résine photopolymérisable et une polymérisation a lieu sélectivement dans les zones projetées correspondant aux parties transparentes de l'écran à cristaux liquides. Seul le positionnement vertical est réalisé à l'aide d'une platine motorisée. Comme dans le procédé classique, la partie de l'objet en construction, soutenue par une grille métallique, est immergée de façon à être recouverte de résine liquide, puis remontée vers la surface et positionnée afin de laisser entre la partie déjà polymérisée et la surface une quantité donnée de liquide dont on impose l'épaisseur.

Pour pouvoir illuminer une portion de l'écran à cristaux liquides suffisamment grande pour qu'il soit possible d'y afficher le profil d'une couche de l'objet à construire avec une précision correcte, il est nécessaire de réaliser une expansion du faisceau laser à l'aide d'un dispositif optique approprié. Un obturateur électro-mécanique commandé par ordinateur permet d'occulter le faisceau laser entre deux phases d'illumination, et d'effectuer les autres tâches nécessaires à la fabrication de l'objet. Le dispositif à dépoli permet d'éliminer les effets de « speckle » dus à l'utilisation d'une source cohérente.

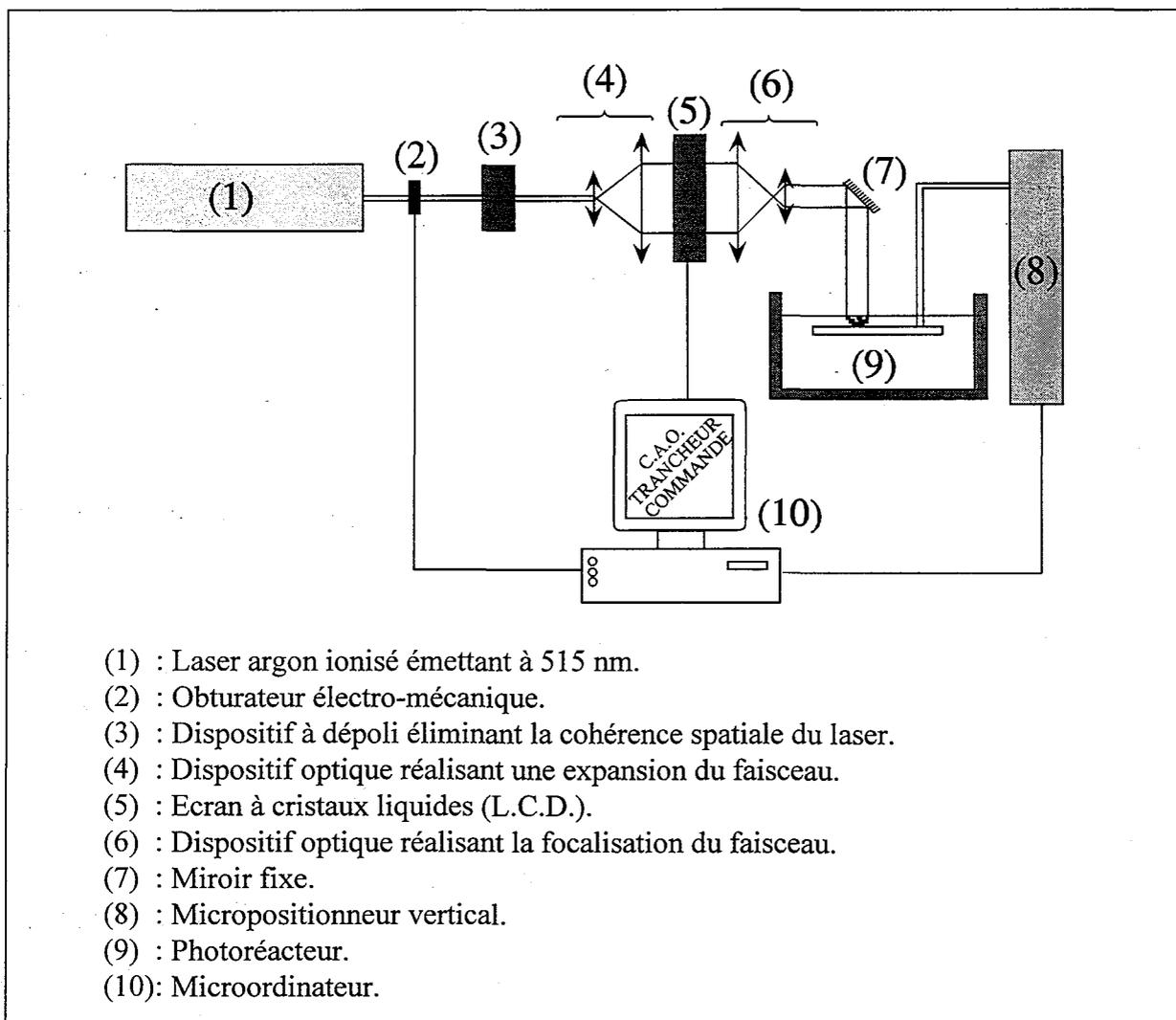


figure 3.1 : Montage de microstéréophotolithographie par masquage dynamique.

### **3.3. Analyse des diverses parties composant le montage.**

#### **3.3.1. L'écran à cristaux liquides.**

##### 3.3.1.1. Description du dispositif utilisé.

L'écran à cristaux liquides utilisé (Infocus System 1600GS PC VIEWER<sup>®</sup> LCD Projection Panel) est formé de pixels séparés par une trame contenant les connexions électriques permettant de contrôler l'état de chacun d'entre eux. Ce type d'écran est commercialisé pour des applications de rétro-projection. La dimension de l'écran est de 21x16 cm pour 640x480 pixels. Chaque pixel est en fait une cellule contenant une substance organique qui se trouve dans l'état cristal liquide. A l'aide d'un ordinateur connecté à ce dispositif chaque pixel peut être rendu transparent ou non aux longueurs d'onde visibles et polarisées en changeant l'orientation des molécules de cristaux liquides qui le composent. Ainsi, ce dispositif peut être employé comme masque dynamique. L'examen par transparence fait apparaître des réseaux de lignes horizontales et verticales qui correspondent aux conducteurs électriques du système de commande multiplexé. Ces conducteurs occultent quelques pourcents de la surface du champ optique.

##### 3.3.1.2. Contraste.

Le contraste de ce dispositif est loin d'être aussi efficace que celui d'un masque réalisé par découpe. En effet, une partie de la lumière traverse les pixels même s'ils sont dans leur état le moins transparent. Ceci implique que le système chimique utilisé dispose d'un seuil de réactivité tel que l'amorçage de la polymérisation n'ait lieu que dans les zones les plus fortement éclairées.

En outre, chaque pixel peut disposer de plusieurs nuances : noir, blanc, et quatre autres nuances de gris. Cette particularité ne sera pas exploitée, seules les composantes possibles noires et blanches ont été utilisées.

### 3.3.1.3. Résolution.

De fait, la zone de l'écran à cristaux liquides utilisée par le dispositif expérimental est un cercle de 8 cm de diamètre ce qui correspond au diamètre de la dernière lentille du système optique d'expansion du faisceau laser. Ce cercle contient 67 000 pixels environ. Chaque pixel à la forme d'un carré d'environ 330 micromètres de côté et est relié à une trame de fils conducteurs nécessaire au fonctionnement de l'appareil. Cette dernière réagit optiquement comme un pixel de couleur noire. Cette trame séparant chaque pixel est à l'origine de phénomènes de diffraction car elle se comporte comme un réseau sous l'effet de la lumière laser qui illumine le dispositif.

### 3.3.1.4. Intérêt de l'utilisation d'un tel dispositif en microstéréophotolithographie.

L'utilisation d'un écran à cristaux liquides comme générateur de masques permet d'effectuer une polymérisation couche par couche de l'objet à réaliser. Ainsi, la densité d'énergie parvenant sur la résine photosensible est faible en comparaison des procédés où un traçage vectoriel est réalisé par le déplacement du point de focalisation d'un faisceau laser sur la surface d'une résine photopolymérisable. On peut donc penser disposer d'une meilleure maîtrise des processus physico-chimiques qui ont lieu lors de la polymérisation avec ce procédé utilisant un tel générateur de masque. Dans ce cas, les phénomènes de propagation parasites et d'amorçage induits thermiquement peuvent être totalement négligés.

Un autre avantage de l'utilisation d'un tel générateur de masques pour la microstéréophotolithographie est la limitation du nombre de parties mécaniques présentes dans le dispositif. En particulier, les parties mobiles nécessaires au traçage des vecteurs composant chaque couche présentes dans les autres procédés ont été éliminées. De ce fait, on s'affranchit de l'imprécision de positionnement et de focalisation du faisceau laser résultant de l'utilisation de miroirs galvanométriques couplés à une lentille de focalisation dynamique et de la lenteur du traçage de couches complexes rencontrée dans les procédés utilisant des platines de positionnement x-y, la fabrication des couches étant ici indépendante de leur complexité.

### 3.3.1.5. Inconvénients résultant de l'utilisation d'un tel dispositif en microstéréolithographie.

Les problèmes principaux liés à l'utilisation d'un écran à cristaux liquides comme générateur de masques proviennent des qualités encore médiocres de ce type de dispositif tant en résolution qu'en contraste. La zone utilisable de l'écran comme masque dynamique est un cercle contenant 67 000 pixels seulement, ce qui ne permet pas d'envisager la construction d'objets ayant un niveau de détail très élevé. Le contraste médiocre du dispositif impose l'utilisation d'un système chimique photopolymérisable à seuil, dont les propriétés de réactivité compensent la mauvaise qualité de l'image projetée.

Comme cela a déjà été signalé, les conducteurs électriques du système de commande multiplexé de l'écran forment des réseaux de lignes verticales et horizontales, ce qui est à l'origine de phénomènes d'interférences conduisant à un effet de trame apparent sur toutes les surfaces polymérisées à l'aide de ce dispositif. Celles-ci ont un aspect « gaufré » car les conducteurs électriques formant cette trame sont opaques et la projection de leur image entraîne une variation locale du taux de réticulation du polymère formé.

Il faut aussi noter que la matrice de cristaux liquides est prisonnière de 4 parois de verre opaque au rayonnement ultra-violet, ce qui impose l'utilisation d'une source lumineuse rayonnant dans le domaine de longueurs d'onde visibles, et par suite d'une chimie capable de réagir sous l'effet de ces mêmes radiations.

## **3.3.2. Le laser.**

### 3.3.2.1. Description.

En raison des contraintes imposées par l'écran à cristaux liquides, un laser émettant dans le domaine de longueurs d'onde visible doit être utilisé. Pour des raisons liées à la composition du système chimique utilisé pour effectuer la photopolymérisation, c'est la raie de longueur

d'onde 515 nm qui a retenu notre intérêt. Le laser utilisé est alors un laser à argon ionisé (Coherent<sup>®</sup> INOVA 90) fonctionnant dans son mode gaussien. Il est susceptible de délivrer une puissance de 1,5 W pour la radiation concernée.

### 3.3.2.2. Intérêt et inconvénients liés à l'utilisation d'un laser.

L'utilisation d'un laser monochromatique permet à la fois une maîtrise de l'épaisseur optique globale du système et de la réaction de photopolymérisation, mais présente un inconvénient majeur à cause de la répartition d'énergie gaussienne du faisceau. En effet, la densité d'énergie présente au centre de l'image imprimée sur la résine est nettement supérieure à celle présente à la périphérie, ce qui implique que le taux de réticulation des zones polymérisées va varier selon le rayon. De plus, on peut craindre que dans le cas où le centre de la couche à polymériser présente un vide et que la périphérie seule doit être solidifiée, le résultat présente des anomalies avec des polymérisations parasites dans les zones où la densité d'énergie est la plus forte en raison du contraste médiocre des cristaux liquides qui, même dans leur état opaque, laissent passer une partie de la lumière. Pour palier ce problème de façon partielle, on peut tenter d'utiliser un diaphragme afin de n'utiliser que la partie la plus centrale de la gaussienne et de diminuer ainsi le gradient de densité d'énergie dans la zone éclairée, présent lors de la polymérisation.

### **3.3.3. L'obturateur électro-mécanique.**

#### 3.3.3.1. Utilité.

L'obturateur électro-mécanique permet d'occulter le faisceau laser avant passage par les diverses parties optiques du dispositif. Ceci permet d'éviter une surchauffe de certains composants optiques situés sur le trajet du faisceau lumineux lorsque l'illumination du générateur de masques à cristaux liquides n'est pas nécessaire. En particulier, c'est le cas pendant l'immersion de la partie de la pièce en cours de réalisation dans le monomère et pendant le temps d'attente permettant la stabilisation de la surface de liquide.

### 3.3.3.2. Commande.

L'obturateur électro-mécanique utilisé (UNIBLITZ<sup>®</sup>, modèle LS6Z2) a pour particularité d'être commandable par l'intermédiaire d'un boîtier (UNIBLITZ<sup>®</sup> D122 shutter driver controller) interprétant des instructions envoyées sur la sortie RS232 d'un microordinateur de type PC, ce qui est fort utile pour l'automatisation du montage, étape nécessaire à la fabrication de pièces comportant un nombre important de couches et au positionnement précis imposé par l'orientation vers la microfabrication du procédé. La commande via RS232 a pour inconvénient d'être un moyen « lent » de transmission de l'information. Cependant, dans le dispositif, un temps de réponse de l'obturateur de l'ordre de la milliseconde n'est pas nécessaire. La commande de l'obturateur a été réalisée en langage C, et intégrée au programme de fabrication d'objets.

### **3.3.4. Le dispositif à dépoli tournant.**

#### 3.3.4.1. Description.

A l'aide d'un objectif de microscope, le faisceau laser est focalisé sur la surface dépolie d'une pièce de verre circulaire dont une surface est dépolie alors que l'autre est plane et polie optiquement. Le dépoli (qui a un grain de 1000) est entraîné par un moteur à courant continu à une vitesse constante de 3 000 tours par minute. Après passage par le dépoli, le faisceau lumineux est coupé par un diaphragme et redressé par une lentille. Il a alors pratiquement perdu ses propriétés de cohérence spatiale.

#### 3.3.4.2. Intérêt.

La cohérence spatiale importante de la source lumineuse utilisée lors des expériences, un laser argon ionisé émettant à 515 nm, est la cause d'une dégradation des images produites par le système optique en raison du phénomène de speckle. L'utilisation d'un dispositif à dépoli tournant permet de s'affranchir de ces effets. Toutefois, le faisceau issu de ce dispositif ne peut être assimilé à une onde plane car si l'on a effectivement créé une source lumineuse qui

peut être considérée comme ponctuelle parce qu'elle provient du point du dépoli situé au foyer de l'objectif de microscope, et dont les caractéristiques quant à sa phase sont comparables à celles des ondes planes, la répartition en intensité du faisceau provenant du dispositif reste encore sensiblement gaussienne.

### **3.3.5. Les dispositifs optiques d'expansion et de focalisation du faisceau.**

#### **3.3.5.1. Description.**

Le dispositif d'expansion du faisceau laser permet de faire passer son diamètre de 1,5 mm en sortie laser, à 80 mm sur l'écran à cristaux liquides. Le dispositif de contraction de faisceau est similaire au dispositif d'expansion et permet sa contraction après masquage jusqu'à un diamètre proche de sa taille initiale. En sortie de ces dispositifs optiques, on devrait donc disposer d'un faisceau contenant l'image imprimée sur l'écran à cristaux liquides. Effectivement, la structure en pixels séparés par une trame de l'écran utilisé agit comme un réseau. Après contraction du faisceau, on obtient donc une figure de diffraction de l'écran et de l'image qu'il contient.

#### **3.3.5.2. Diffraction.** <sup>[60 à 62]</sup>

En première approximation, on peut considérer l'écran à cristaux liquides utilisé comme une trame opaque dans laquelle des ouvertures de forme carrée sont matérialisées. Selon le dessin affiché sur ce dispositif, un certain nombre de ces ouvertures laissent passer la lumière alors que les autres réagissent comme la trame et l'arrêtent. On peut donc décrire l'écran par une fonction  $p(x,y)$  telle que  $p(x,y) = 0$  dans la partie opaque et  $p(x,y) = 1$  dans la partie transparente. A une distance suffisamment importante de l'écran on observe ainsi le phénomène de diffraction.

L'approximation de Fraunhofer peut être utilisée lorsque la distance  $d$  entre l'ouverture et le plan d'observation est suffisamment grande pour que la relation suivante soit vérifiée :

$$N_F' = \frac{b^2}{\lambda d} \ll 1 \quad (3.1)$$

- avec  $N_F'$  le nombre de Fresnel;  
 $b$  la distance la plus grande de l'ouverture (cf. infra);  
 $\lambda$  la longueur d'onde transmise;  
 $d$  la distance entre l'ouverture et le plan d'observation.

Pour être dans les conditions de diffraction de Fraunhofer, il faut se trouver d'après (3.1) à une distance qui est suffisamment grande par rapport à  $b^2/\lambda$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la radiation transmise et  $b$  représente la plus grande dimension d'une partie transparente de l'image de l'écran après passage par le dispositif optique réduisant le diamètre du faisceau de lumière issu du masque. De façon très approximative, on peut considérer que chaque pixel est un carré de côté 330 micromètres, et qu'après réduction du faisceau, leur taille est au moins 30 fois plus petite, soit 11 micromètres. La plus grande dimension d'un carré étant sa diagonale, la valeur de  $b$  dans l'approximation de Fraunhofer est de 15,5 microns. La longueur d'onde utilisée est  $\lambda = 515$  nm. On déduit donc que la distance à partir de laquelle on peut utiliser l'approximation de Fraunhofer est de  $4,7 \cdot 10^{-4}$  m soit à 0,47 mm de la sortie du dispositif optique, dans le cas le moins favorable, où le dispositif optique ne diminue la taille de l'image que d'un facteur 30.

Pratiquement, comme la cuve contenant la résine se trouve à plusieurs centimètres de la sortie du dispositif comprimant l'image du masque affiché sur l'écran à cristaux liquides, on se trouve toujours dans les conditions de Fraunhofer. Quand l'utilisation de l'approximation de Fraunhofer concernant la propagation d'une onde plane peut être acceptée, l'intensité de la figure de diffraction est alors proportionnelle à la transformée de Fourier à deux dimensions de la fonction  $p(x,y)$  décrivant l'écran qui est à l'origine du phénomène. Pour arriver néanmoins à réaliser la photopolymérisation de la résine selon le contour imposé par le générateur de masque, il est avantageux d'ajouter un dispositif qui réalise une transformée de Fourier inverse de la figure de diffraction obtenue. Ceci peut être réalisé à l'aide d'une lentille au foyer de laquelle l'image du contour généré par l'écran à cristaux liquides apparaît sans déformations. L'adjonction d'une lentille au dispositif de réduction du diamètre du faisceau parvenant de l'écran à cristaux liquides permet ainsi de s'affranchir en grande partie du

phénomène de diffraction. De plus, une focalisation de l'image à polymériser sur la surface de la résine est réalisée.

Il faut toutefois noter que l'écran à cristaux liquides ne peut effectivement être décrit correctement par une fonction du type  $p(x,y)$  telle que  $p(x,y) = 0$  dans la partie opaque et  $p(x,y) = 1$  dans la partie transparente, car sa structure est complexe, en particulier, l'opacité de pixels ne laissant pas passer la lumière et du réseau de connecteurs électriques n'est pas totale. La fonction de transfert qui lui est associée ne peut donc être décrite de façon simple, et entraîne une structure de diffraction complexe qu'il n'est pas aisé de modéliser. Les calculs effectués précédemment précisant le type de diffraction auquel est soumis le dispositif de fabrication restent néanmoins valables, et l'adjonction d'une lentille au montage pour s'affranchir dans une certaine mesure de leurs effets est de ce fait efficace.

### **3.3.6. Le micropositionneur vertical.**

#### **3.3.6.1. Description.**

Le micropositionneur vertical soutient une grille métallique sur laquelle l'objet va être réalisé. Il permet l'immersion de la partie de l'objet en construction dans la résine liquide, puis la remonte vers la surface et la positionne afin de laisser entre la partie déjà polymérisée et la surface une quantité donnée de liquide dont on impose l'épaisseur. Le micro-positionneur utilisé (Polytec PI M-125.10 Linear Positioner) est formé d'une platine de translation placée verticalement, reliée à un moteur à courant continu. Une carte (Polytec PI C-832 DC-Motor controller) insérée dans un ordinateur réalise sa commande. Le chariot peut être déplacé sur une longueur maximale de 25 mm avec une résolution de 0,06  $\mu\text{m}$ . La répétabilité du positionnement est supérieure au micromètre.

#### **3.3.6.2. Commande.**

La commande du micro-positionneur vertical a été réalisée en langage C, et intégrée au programme de fabrication d'objets. Elle permet en particulier d'éviter tout blocage du dispositif en testant en permanence l'état d'indicateurs de fin de course du chariot. Des rampes d'accélération et de décélération ont été programmées pour avoir une précision de

positionnement maximale et éviter le décollement des couches polymérisées de la grille de support métallique qui pourrait survenir lors d'une immersion brutale de la partie en construction de l'objet dans la résine.

### **3.3.7. La grille de support.**

#### **3.3.7.1. Pourquoi une grille?**

La fabrication des objets doit être réalisée sur un support en raison du principe de construction utilisé. Ce support ne peut être une plaque pleine car l'écoulement de la résine, relativement visqueuse, ne pourrait se faire de façon satisfaisante. La réalisation d'un racleur compatible avec les épaisseurs de couches très fines envisagées semble très délicate; en effet, les contraintes de cisaillement qu'engendrerait un tel système risqueraient d'endommager des parties de l'objet déjà polymérisées. Pour obtenir un étalement correct du monomère sur le support, une grille métallique a fait l'objet de notre choix.

#### **3.3.7.2. Géométrie imposée à la construction de la grille.**

Pour avoir des conditions hydrodynamiques compatibles avec la fabrication de petits objets, il convient d'éviter autant que possible l'effet de jet résultant de l'écoulement de la résine par les trous de la grille. Un écoulement de ce type risquerait d'endommager les couches de l'objet en construction, et nuirait à une relaxation rapide de la surface du liquide. Il convient donc de rechercher des conditions d'écoulement de type laminaire « bavant ». Pour ce, il est nécessaire, d'une part, de choisir des vitesses de translation verticales de la grille lentes, et d'autre part, il faut que la surface des trous de la grille soit maximale par rapport à celle de la partie non trouée pour perturber au minimum l'écoulement du liquide. Pour la réalisation d'une grille dont les trous sont de dimensions compatibles avec la taille des objets fabriqués, un compromis doit être trouvé entre la surface de la grille et celle des trous, car une rigidité suffisante de ce dispositif est requise pour sa construction et sa manipulation. Les spécialistes de rhéologie et de mécanique de fluides<sup>[63]</sup> préconisent l'utilisation de grilles dont la surface des trous soit au moins égale à la surface portante pour minimiser l'effet de jet. Nous avons donc cherché à nous placer dans de telles conditions.

En utilisant les notations portées sur la figure 3.2, l'égalité des surfaces portantes et trouées impose la relation :

$$d1 d2 = \pi r^2 \quad (3.2)$$

Lors de la réalisation de la grille, le rayon des trous va être fixé par le choix du foret. Une condition supplémentaire est imposée afin d'obtenir une solidité correcte du support. Elle s'énonce de la façon suivante :

$$d3 = d4 \quad (3.3)$$

Ainsi, la géométrie de la grille est totalement déterminée par ces deux relations qui peuvent aussi s'écrire :

$$d1 = \sqrt[4]{3} \cdot \sqrt{\pi \cdot r^2} \quad \text{et} \quad d2 = \frac{\sqrt{\pi \cdot r^2}}{\sqrt[4]{3}} \quad (3.4)$$

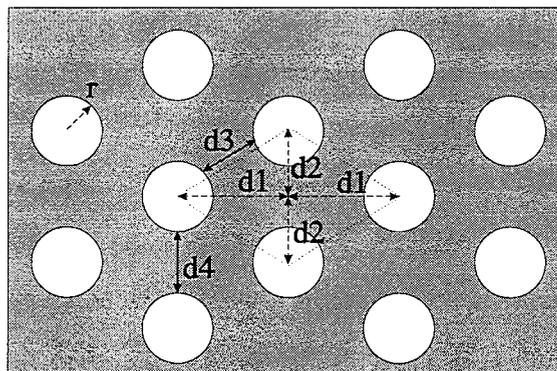


figure 3.2 : Schéma de la grille support.

Plusieurs grilles rectangulaires de 65 mm de long et 40 mm de large, ont été réalisées sur ce principe en forant des trous de divers diamètres ( 1; 0,8 et 0,6 mm de diamètre) dans des plaques planes d'acier de 2 mm d'épaisseur à l'aide d'une fraiseuse numérique. Pour éviter que les petits objets polymérisés ne soient détériorés lors de leur séparation du support en raison d'éventuelles bavures métalliques provenant des opérations de perçage, un chanfrein a été réalisé à l'extrémité de chaque trou.

### **3.3.8. Commande du procédé.**

La réalisation d'objets de petite taille impose une automatisation complète du procédé de fabrication. Pour des raisons évidentes de précision, la commande séquentielle des différentes parties composant le montage (obturateur électro-mécanique, écran à cristaux liquides, micropositionneur vertical) est pilotée par un microordinateur. L'ensemble des routines formant le programme de fabrication a été écrit en langage C, de même que les programmes définissant la géométrie des objets et réalisant leur tranchage. L'utilisation de logiciels de C.A.O. disponibles dans le commerce pour la réalisation des fichiers de données tridimensionnels primaires décrivant les objets à construire n'a pas été envisagée dans ce travail.

Les couches des objets à fabriquer sont de natures différentes de celles réalisées par les machines fonctionnant sur le principe de traçage vectoriel. En effet, elles ne sont plus formées de vecteurs dont on stocke les coordonnées dans un fichier, mais d'un ensemble de surfaces. La façon la plus appropriée de stocker les couches d'un objet formé de surfaces du type de celles employées dans ce procédé, est l'utilisation de fichiers « bitmap » contenant l'état de chacun des pixels qui composent l'image qu'ils représentent. De nombreux formats de tels fichiers ont été développés pour des applications de stockage et de traitement d'image ou de création d'images de synthèse<sup>[64]</sup>. Les plus couramment utilisés sont les formats targa (TGA), compuserve GIF, TIFF, et JPG. Ils s'appliquent à la représentation d'images complexes en couleur. Leur utilisation pour définir les images des couches des objets qui sont relativement simples, en noir et blanc, formées d'un faible nombre de pixels, semble particulièrement mal adaptée. En effet, pour la plupart d'entre eux, l'ensemble des entêtes nécessaires à la définition des composants de la palette de couleur, du type de données, de l'algorithme de compression, des attributs de l'image stockée, etc. aurait souvent une taille supérieure à celle des données à stocker. Il nous a donc paru indiqué de définir un type de fichier « bitmap » compact, adapté spécifiquement à nos besoins, c'est-à-dire permettant le stockage de chaque couche des objets à réaliser dans un fichier dont la taille varie de quelques octets à quelques kilo-octets, et dont l'affichage sur l'écran à cristaux liquides peut être réalisé très rapidement.

### **3.4. Récapitulatif des avantages et contraintes du dispositif réalisé.**

#### **3.4.1. Avantages.**

L'utilisation d'un dispositif de microstéréophotolithographie fonctionnant sur un principe de masquage dynamique réalisé par l'intermédiaire d'un écran à cristaux liquides et d'une configuration à surface libre du mélange photopolymérisable présente l'avantage de temps d'irradiation des couches indépendants de leur complexité, et de n'avoir plus aucune partie mécanique mobile dans le système de traçage des couches. De ce fait, le montage réalisé est robuste et peu coûteux. D'autre part, son réglage est nettement plus aisé que celui des machines fonctionnant par traçage vectoriel qui demandent une focalisation extrêmement précise du faisceau lumineux sur la surface du monomère.

Alors qu'il est délicat de régler de façon précise et constante la vitesse de traçage des vecteurs, dans un montage fonctionnant sur le principe de traçage vectoriel des couches, et d'éviter de multiples irradiations de certains voxels, situés aux points d'intersection de vecteurs sécants, on s'affranchit de ce type de problèmes lors d'un traçage couche par couche. Aussi, il est *a priori* envisageable de travailler à des valeurs du temps d'exposition  $t$  proches du temps de seuil  $t_0$ , et ce, en réglant de façon adéquate le temps d'ouverture de l'obturateur électromécanique. Il est ainsi envisageable de s'affranchir dans une certaine mesure des contraintes imposées par la composition du mélange chimique pour la réalisation de couches d'épaisseurs compatibles avec les applications microtechniques.

La densité d'énergie parvenant sur la résine est relativement faible en comparaison des procédés focalisant un faisceau lumineux en un point, et de ce fait, des polymérisations parasites sous l'effet thermique ne sont pas à craindre.

Une adaptation du dispositif en vue d'une fabrication collective est de plus envisageable.

### **3.4.2. Limitations.**

Les inconvénients principaux du dispositif réalisé proviennent principalement des qualités médiocres en résolution et en contraste de l'écran à cristaux liquides, qui imposent l'utilisation d'une résine photopolymérisable dont le seuil compense la mauvaise qualité de l'image projetée lors de l'irradiation des couches. La présence de nombreuses parois de verre dans le dispositif à cristaux liquides impose l'utilisation d'une source lumineuse rayonnant dans le domaine des longueurs d'onde visibles, de pièces optiques appropriées et d'un mélange chimique réactif pour ces mêmes radiations.

La recherche d'un mélange chimique photopolymérisable répondant à toutes les exigences imposées par le montage expérimental est un point particulièrement important pour permettre un fonctionnement correct de la machine réalisée.





## CHAPITRE 4

### PHOTOPOLYMERISATION.

---

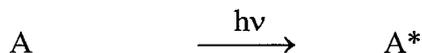
#### 4.1. Généralités sur la photopolymérisation.

##### 4.1.1. Polymérisation radicalaire.

Le mécanisme de la polymérisation radicalaire met en jeu un amorceur qui se décompose sous l'effet d'un apport d'énergie, en radicaux libres (figure 4.1). Ceux-ci réagissent ensuite avec le monomère ou l'oligomère en présence pour former une chaîne polymère, linéaire ou réticulée, selon la nature de la résine employée<sup>[65]</sup>. Lorsqu'elle est composée d'une substance plurifonctionnelle, un réseau tridimensionnel se forme rapidement, entraînant une gélification du milieu réactionnel qui rend insoluble dans la résine qui lui a donné naissance, le polymère obtenu. Cette étape peut conduire à une réaction de terminaison par occlusion du macroradical en croissance dans le réseau. Des mécanismes de terminaison mettant en jeu deux macroradicaux peuvent également intervenir, soit par recombinaison, soit par disproportion.

##### 4.1.2. Amorçage par voie photonique.

Lors d'un amorçage par voie photonique, l'amorceur A absorbe un rayonnement lumineux, conduisant directement ou indirectement à un état excité instable A\* qui génère des radicaux libres. Celui-ci, qui peut être un état singulet ou un état triplet.



Il existe trois grands types d'amorçage photochimiques radicalaires<sup>[66]</sup>:

- Scission homolytique d'une liaison de l'amorceur pour former deux espèces radicalaires dont l'une au moins peut amorcer la réaction de polymérisation.



- Arrachement d'un atome d'hydrogène par l'amorceur A\* à une espèce donneur d'hydrogène RH et formation d'une espèce radicalaire réactive R•



- Formation d'un complexe de transfert de charge à l'état excité entre une espèce absorbant la lumière et un co-amorceur générateur de radicaux libres. Cet exciplexe se dissocie en espèces radicalaires dont au moins l'une amorce la réaction.



Ce processus de photosensibilisation est principalement employé pour amorcer les réactions dans le domaine visible de longueurs d'onde.

Amorçage.	$\left\{ \begin{array}{l} A \xrightarrow{\text{Energie}} R^\bullet + R'^\bullet \\ R^\bullet + M \xrightarrow{k_a} RM^\bullet \end{array} \right.$	Décomposition de l'amorceur A par apport d'énergie, et création d'un radical amorceur R• Attaque d'une molécule de monomère M par le centre actif du radical.
Propagation.	$RM_n^\bullet + M \xrightarrow{k_p} RM_{n+1}^\bullet$	Réaction exothermique en chaînes. Piégeage du macroradical dans une structure tridimensionnelle « visqueuse ».
Terminaison.		
Monomoléculaire	$RM_n^\bullet \xrightarrow{k'_t} \text{occlusion}$	
Bimoléculaire	$\left\{ \begin{array}{l} RM_i^\bullet + RM_j^\bullet \xrightarrow{k_t} RM_{i+j}R \\ RM_i^\bullet + RM_j^\bullet \xrightarrow{k_t} RM_i + RM_j \end{array} \right.$	Combinaison. Disproportion.

figure 4.1 : Etapes de la polymérisation radicalaire.

## 4.2. Cinétique de polymérisation.

L'approche cinétique du phénomène de photopolymérisation radicalaire la plus fréquemment rencontrée dans la littérature est présentée ci-dessous. Les constantes de vitesse des réactions élémentaires de la polymérisation sont définies sur la figure 4.1.

Vitesse d'amorçage :  $v_a$

$$v_a = 2 I_a \Phi_a \quad (4.1)$$

$\Phi_a$  représente le rendement quantique d'amorçage.

$$\Phi_a = \frac{\text{Nombre de macroradicaux formés}}{\text{Nombre de photons absorbés}} \quad (4.2)$$

Vitesse de polymérisation :  $v_p$

- Terminaison bimoléculaire :

$$v_p = -\frac{d(M)}{dt} = \frac{k}{(2k_t)^{0,5}} v_a^{0,5} (M) = \frac{k_p}{(k_t)^{0,5}} I_a^{0,5} \Phi_a^{0,5} (M) \quad (4.3)$$

(M) est la concentration en monomère.

- Terminaison monomoléculaire :

$$v_p = -\frac{d(M)}{dt} = \frac{k_p}{2k_t} v_a (M) = \frac{k_p}{k_t} I_a \Phi_a (M) \quad (4.4)$$

Ce modèle cinétique est fondé sur les deux hypothèses<sup>[67]</sup> suivantes: La réactivité d'un radical est considérée indépendante de la longueur de la chaîne polymère qui le porte, et l'approximation de l'état quasi stationnaire peut être appliquée. Elle conduit à une expression de la vitesse de polymérisation dépendant de la vitesse d'absorption lumineuse  $I_a$  à un exposant égal à 0,5 ou à 1 suivant la voie de terminaison. Dans le cas où les deux mécanismes de terminaison sont concurrents, la valeur de l'exposant apparent<sup>[68]</sup> est comprise entre 0,5 et 1.

Ce modèle ne peut toutefois être appliqué à fort taux de conversion du monomère, à flux lumineux élevé, ni en présence de stabilisants. Les réactions de photopolymérisation utilisées en stéréolithographie se placent toujours dans au moins l'un de ces cas. L'expression de

la vitesse reste néanmoins utilisable mais les valeurs des exposants sont différentes et varient au cours de la polymérisation avec l'accroissement de la température<sup>[69]</sup> et de la viscosité du milieu. On montre par ailleurs que les conditions de concentrations stationnaires des radicaux ne sont pas respectées<sup>[70]</sup>.

### **4.3. Amorçage des réactions utilisées en stéréolithographie.**

#### **4.3.1. Photopolymérisation dans le domaine ultra-violet.**

Les appareils de stéréolithographie fonctionnant sur un principe de traçage vectoriel utilisent des longueurs d'onde situées dans le domaine ultra-violet<sup>[71]</sup>. Pour ces radiations, il existe de nombreux photoamorceurs permettant un amorçage des réactions de photopolymérisation par l'intermédiaire d'un processus de coupure homolytique directe ou d'abstraction d'hydrogène<sup>[72-73-74-75]</sup>.

Parmi les molécules susceptibles d'amorcer une réaction de photopolymérisation de résine acrylate par photofragmentation, on trouve des dérivés de la benzoïne et de l'acétophénone.

Parmi les molécules réagissant sur ces mêmes résines par arrachement d'hydrogène, on trouve la benzophénone, l'antraquinone et certains de ses dérivés, ainsi que certaines xanthones et thioxanthones. Pour ce type d'amorçage, un donneur d'hydrogène doit faire partie du mélange réactif. De nombreuses amines tertiaires telles que les trialkylamines ou les alcanolamines sont utilisables.

#### **4.3.2. Photopolymérisation par des longueurs d'onde visibles.**

Pour les longueurs d'onde situées au-dessus de 400 nm, moins énergétiques que les radiations U.V., les photoamorceurs capables d'amorcer seuls la photopolymérisation sont rares, et on a généralement recours à l'utilisation de systèmes chimiques multicomposants, amorçant la photopolymérisation par l'intermédiaire de mécanismes de photosensibilisation<sup>[76-77]</sup>.

Une formulation de résine photopolymérisable dans le visible doit contenir au moins trois composants: un photosensibilisateur, un générateur de radicaux libres et un monomère. Le photosensibilisateur est généralement un colorant photosensible, en particulier dans le cas de l'utilisation d'un monomère de type acrylate, des colorants de type hydroxyxanthènes, thioxanthènes, coumarines, thiazines peuvent jouer ce rôle. Les donneurs d'hydrogène

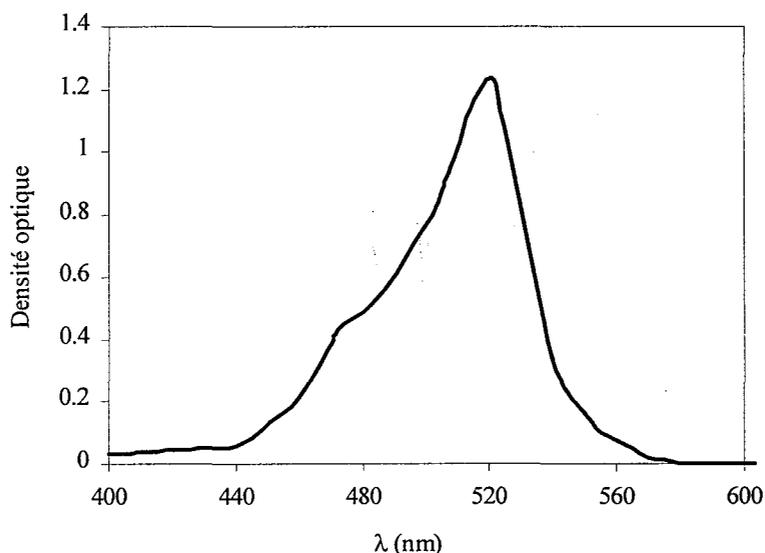
peuvent être des éthanolamines, certaines alkyl ou arylamines et certains acides aminés. En particulier, les amines tertiaires ayant un hydrogène en  $\alpha$  sont des donneurs d'hydrogène très efficaces.

#### **4.4. Mélange chimique polymérisable utilisé.**

Un mélange chimique photopolymérisable compatible avec le dispositif de microstéréolithographie par masquage dynamique décrit au cours du chapitre 3 doit réagir pour les longueurs d'onde visibles. De plus, il doit avoir une épaisseur optique faible pour la longueur d'onde d'irradiation afin de pouvoir utiliser des couches d'épaisseurs faibles.

##### **4.4.1. Photosensibilisateur.**

Parmi les colorants photosensibles les plus efficaces pour réaliser l'amorçage des réactions de photopolymérisation des monomères de la famille des acrylates par un mécanisme de photosensibilisation par des longueurs d'onde visibles, l'éosine Y<sup>[78]</sup> présente l'avantage d'une bande d'absorption dont le maximum se situe vers 520 nm (figure 4.2), proche de la longueur d'onde d'émission des lasers argon ionisé. Son coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  est de l'ordre de  $50\,000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  dans les conditions des expériences.



*figure 4.2 : Spectre d'absorption de l'éosine Y dans le mélange eau/acétonitrile, 30/70, v/v (soit  $13,4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en acétonitrile).*

L'éosine Y (produit Fluka), ou tétrabromofluorescéine, est donc utilisée. C'est un colorant de la famille des hydroxyxanthènes<sup>[79-80]</sup> comme la fluorescéine, l'érythrosine, le rose bengale (tableau 4.1). Les composés de cette famille sont connus pour leur rendement quantique de fluorescence élevé.

Composé	X	Y	Z	$\lambda_{\max}$ dans H <sub>2</sub> O	$\lambda_{\max}$ dans EtOH
Rose Bengale	I	I	Cl	549	557
Phloxine	Br	Br	Cl	538,5	547,5
Erythrosine	I	I	H	526,5	532
Fluoresceine	H	H	H	490	499
Eosine Y	Br	Br	H	517	523

tableau 4.1 : Les principaux hydroxy xanthènes.

L'éosine peut exister sous différentes formes selon la nature du solvant, du pH, etc., car elle possède plusieurs groupes susceptibles de s'ioniser. A forte concentration, elle peut exister sous forme de dimères ou de trimères, ce qui a pour effet de modifier son spectre d'absorption et ses propriétés de fluorescence<sup>[81]</sup>.

#### 4.4.2. Monomère.

Le monomère choisi fait partie de la famille des acrylates. Ces composés sont réputés pour leur grande réactivité de polymérisation radicalaire. Pour pouvoir être à la base d'un mélange chimique compatible avec les épaisseurs de couches recherchées en microstéréolithographie, le monomère doit pouvoir dissoudre une concentration relativement élevée d'éosine, comprise entre 0,008 et 0,05 mol.L<sup>-1</sup>. Cette condition limite fortement le choix des monomères utilisables. Parmi tous les monomères qui ont été testés (tableau 4.2), un seul, le PETIA, dissout l'éosine de façon satisfaisante. Sa formule chimique est présentée sur la figure 4.3.

Nom	Type	Fournisseur	Viscosité à 25 °C (mPa.s)
<i>2,2'-bis[4-(méthacryloxy-éthoxy)phényl] propane</i> (Diacryl 101)	bifonctionnel	Akzo chemicals	1300-1800
<i>triméthylolpropane triacrylate</i> (TMPTA)	bifonctionnel	Total	60-135
<i>pentaérythritol triacrylate</i> (PETIA)	trifonctionnel	UCB-Rad cure	190-880
<i>tri (éthylèneglycol) diacrylate</i> (TIEGDA)	trifonctionnel	Total	10-20
<i>1,6-hexanediol diacrylate</i> (HDDA)	trifonctionnel	Total	5-12

tableau 4.2 : Monomères testés.

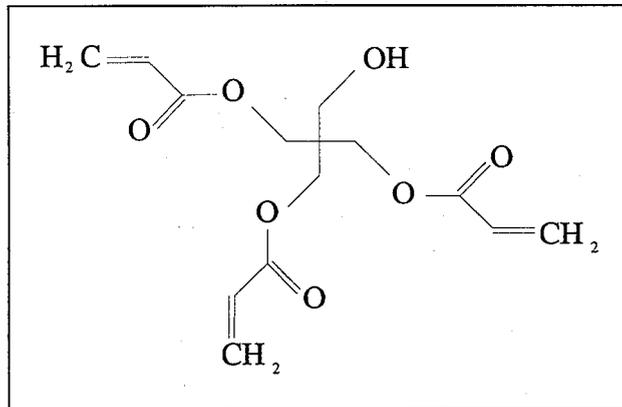


figure 4.3 : Formule chimique du PETIA.

#### 4.4.3. Le co-amorceur générant des radicaux libres.

Diverses amines tertiaires (Fluka) ont été testées comme molécules générant des radicaux libres: la diméthyléthanolamine (DMEA), la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) et la triéthanolamine (TEA). Le donneur d'hydrogène le plus efficace combiné à l'éosine et au PETIA est la MDEA (figure 4.4).

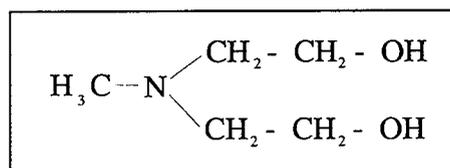
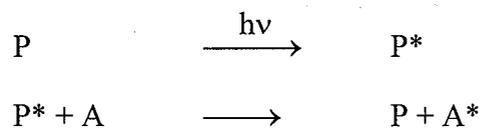


figure 4.4 : Formule de la MDEA.

**4.5. Mécanisme.** <sup>[81]</sup>

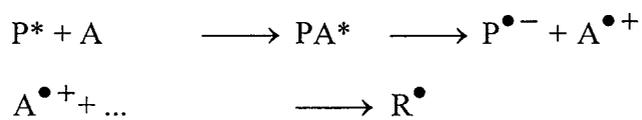
Le processus de photosensibilisation permettant l'amorçage de la polymérisation dans le visible, admet un mécanisme bimoléculaire. La molécule de photosensibilisateur P absorbe la lumière, et transmet ensuite l'énergie correspondant à la radiation absorbée à un accepteur A, en retournant à son état fondamental.



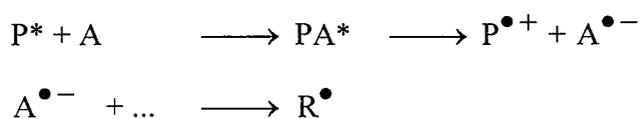
Le transfert d'énergie entre l'état excité du photosensibilisateur et une autre molécule qui pourrait générer des radicaux amorceurs, est un processus physique généralement défavorisé énergétiquement. Aussi, les radicaux sont-ils formés la plupart du temps par l'intermédiaire d'un mécanisme de transfert d'électron qui implique un exciplexe (PA). Celui-ci se décompose ensuite en une paire de radicaux, anion et cation.

Deux types de transferts d'électrons sont envisageables, selon que le sensibilisateur fonctionne comme accepteur ou comme donneur d'électron. Le radical est formé soit par transfert de proton, soit par dismutation de l'ion radical concerné.

Cas d'un colorant photoréductible:

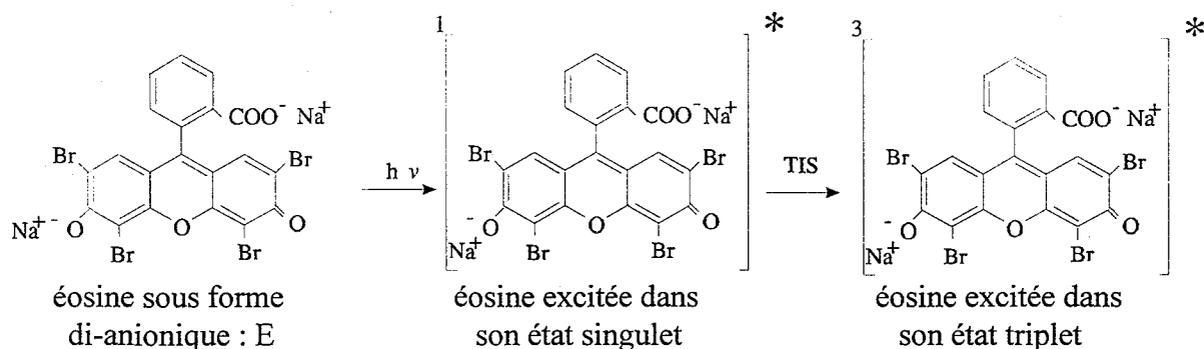


Cas d'un colorant photooxydable:

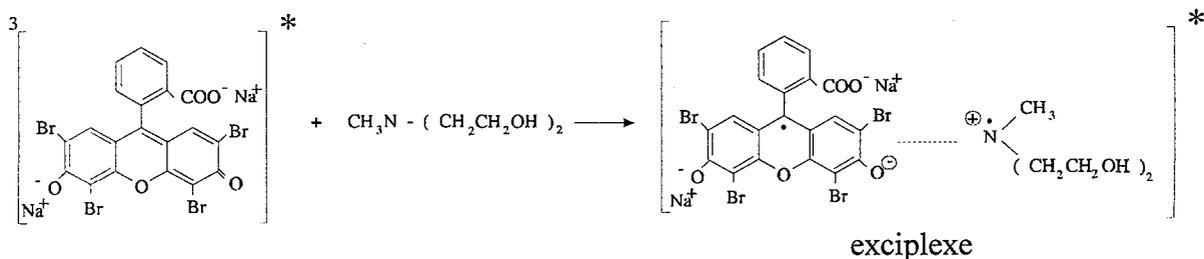


Ce mécanisme s'applique au système éosine / amine de la façon suivante:

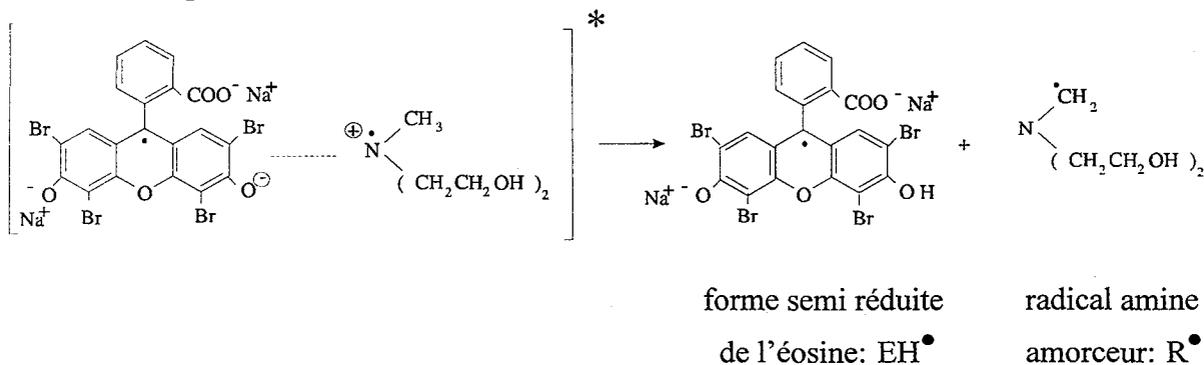
- Formation de l'état excité triplet de l'éosine par irradiation et transition inter systèmes (TIS):



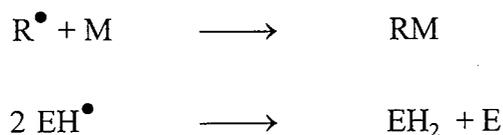
- Transfert d'électron de l'amine vers l'éosine et formation de l'intermédiaire exciplexe:



- Transfert de proton de l'amine vers le colorant:



- Le radical R<sup>•</sup> amorce la polymérisation, tandis que EH<sup>•</sup> se dismute pour conduire au colorant dans sa forme leuco incolore EH<sub>2</sub>:



#### **4.6. Composition des mélanges chimiques utilisés.**

Les travaux de C. Belin<sup>[81]</sup> mettent en évidence une concentration optimale en MDEA dans les mélanges éosine / MDEA / PETIA permettant une réactivité maximale lors de la réaction de photopolymérisation. Cette concentration optimale est de 0,8 mol.L<sup>-1</sup> environ. Cette valeur sera utilisée pour la formulation de la totalité des mélanges chimiques utilisés dans ce travail.

En comparaison des amorceurs utilisés dans le domaine ultra-violet, l'éosine a un coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  très élevé à la longueur d'onde d'irradiation. Aussi, pour obtenir des mélanges photopolymérisables d'épaisseur optique faible compatibles avec l'application de microfabrication envisagée, il ne semble pas nécessaire *a priori* d'utiliser des substances neutres absorbant à la même longueur d'onde que le photosensibilisateur comme c'est le cas pour les résines formulées spécifiquement pour la microstéréolithographie dans le domaine ultra-violet. L'obtention de mélanges chimiques photopolymérisables à base d'éosine, d'épaisseur optique variant entre 5 et 30  $\mu\text{m}$  nécessitent des concentrations de colorant de 0,05 à 0,008 mol.L<sup>-1</sup> respectivement. La dissolution de telles concentrations de photosensibilisateur dans le PETIA ne pose pas de problème majeur.

#### **4.7. Problèmes de résolution spatiale liés au mélange chimique.**

##### **4.7.1. Diffusion de la matière.**

Au cours de la réaction de polymérisation, diverses espèces chimiques sont soumises au phénomène de diffusion. Si la diffusion de molécules inhibitrices présentes dans le mélange photopolymérisable va dans le sens d'une amélioration de la résolution spatiale, la diffusion des espèces réactives hors de la zone irradiée va quant à elle, la dégrader.

Ces effets de diffusion de la matière sont difficilement quantifiables car ils dépendent de la viscosité globale du milieu réactionnel. Cette cohésion est fonction de la température, de l'avancement de la réaction car liée à la présence de macroradicaux réticulés qui emprisonne plus ou moins de molécules de monomère. Par ailleurs, lors de la polymérisation, le

phénomène de retrait volumique met en mouvement macroscopique la résine se trouvant à proximité de la zone réactionnelle et participe de ce fait à la migration des diverses espèces chimiques.

#### **4.7.2. Photoblanchiment.**

Lors du photoamorçage de la réaction de polymérisation du mélange éosine / amine / monomère acrylate, l'éosine passe de sa forme di-anionique de couleur rouge, à sa forme leuco incolore. Cette décoloration du polymère lors d'une exposition à la lumière modifie ses propriétés optiques. En particulier, le photoblanchiment du colorant augmente la profondeur de pénétration de la lumière dans le milieu. La réaction de polymérisation n'est plus limitée à un film fin proche de la surface, mais se propage de plus en plus profondément au fur et à mesure du changement de coloration du polymère en formation, entraînant une perte de résolution verticale du phénomène de polymérisation. Ce phénomène sera décrit plus loin, au chapitre 5.

#### **4.7.3. Fluorescence.**

Comme cela a été signalé au paragraphe 4.4.1, l'éosine entrant dans la composition du mélange chimique utilisé, est un colorant de la famille des hydroxyxanthènes, renommée pour ses propriétés de fluorescence. La figure 4.5 présente des spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de l'éosine. Ces deux spectres se recoupent partiellement, aussi, un photon absorbé par une molécule d'éosine peut donner lieu à une émission d'un photon de fluorescence, et ce dernier peut à son tour être absorbé par une autre molécule d'éosine pour amorcer la polymérisation. Si les photons provenant de la source lumineuse utilisée dans le dispositif de microstéréolithographie par masquage dynamique ont une incidence sensiblement orthogonale à la surface du mélange chimique photopolymérisable, il n'en est pas de même des photons de fluorescence émis de façon aléatoire dans les trois directions de l'espace. Ceux-ci peuvent donc être à l'origine de pertes de résolution à la fois dans les directions transversale et verticale.

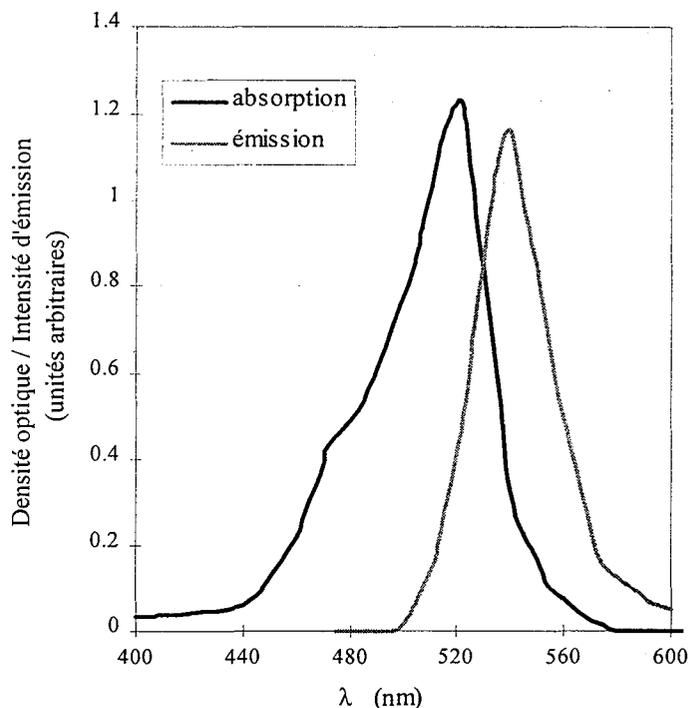


figure 4.5 : Spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de l'éosine Y dans le mélange eau/acétonitrile, 30/70, v/v (soit  $13,4 \text{ mol.L}^{-1}$  en acétonitrile)<sup>[78]</sup>.

#### **4.8. Conclusion.**

Le mélange photopolymérisable retenu est le système éosine / MDEA / PETIA. Il est compatible avec les exigences imposées par le montage de microstéréolithographie par masquage dynamique réalisé à l'aide d'un écran à cristaux liquides. En particulier, il est polymérisable par des radiations visibles, avec un maximum de réactivité lors de l'amorçage pour des longueurs d'onde proches de celle d'émission des lasers à argon ionisé (515 nm). Il a un seuil tel que la polymérisation a lieu sélectivement dans les zones les plus fortement éclairées uniquement, compensant ainsi le contraste médiocre de l'écran à cristaux liquides utilisé. Un autre avantage non déterminant en microstéréolithographie de ce mélange chimique est d'être particulièrement peu cher, ses composants étant tous d'usage courant en chimie des polymères.

La formulation chimique est toutefois à l'origine de certaines pertes de résolution spatiale du phénomène de polymérisation, en raison du photoblanchiment et de propriétés de fluorescence de l'éosine. L'incidence de ces deux phénomènes sur la résolution spatiale aussi bien verticale que transversale fera l'objet de modélisations présentées dans des chapitres ultérieurs.

## CHAPITRE 5

### MODELE DE PHOTOBLANCHIMENT.

---

#### **5.1. Introduction.**

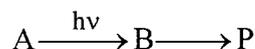
Le dispositif experimental a été conçu pour minimiser autant que possible les pertes de résolution provenant d'éléments mécaniques mobiles ainsi que les polymérisations parasites liées aux effets thermiques engendrés par la focalisation d'un faisceau lumineux en un point sur la surface de la résine. Toutefois, la nécessité d'utiliser des radiations du domaine de longueurs d'onde visibles pour amorcer la réaction implique pour l'instant l'utilisation d'un système chimique photopolymérisable fluorescent et sujet au photoblanchiment. Il convient donc d'étudier l'influence de ces deux phénomènes sur la résolution spatiale afin de déterminer quelles sont les conditions optimales de fonctionnement du dispositif réalisé et ainsi d'optimiser la composition du système chimique utilisé. Dans ce chapitre, on s'attachera à évaluer l'effet du photoblanchiment sur la résolution verticale, l'incidence de la fluorescence associée à une épaisseur optique élevée sera modélisée au cours du chapitre suivant. Notons que comme les photons incidents sont considérés comme pénétrant orthogonalement l'interface et que le photoblanchiment n'est à l'origine d'aucun changement de leurs directions dans le modèle utilisé, seule la résolution verticale sera affectée par ce phénomène.

#### **5.2. Hypothèses utilisées pour évaluer l'influence du photoblanchiment sur la résolution verticale de la polymérisation.**

Pour arriver à un modèle numérique simple, permettant d'évaluer l'incidence du phénomène de photoblanchiment du colorant photosensible entrant dans la composition de la résine photopolymérisable, des hypothèses simplificatrices ont été utilisées. On considère ainsi que

la cinétique de la réaction de photosensibilisation est du premier ordre par rapport à la vitesse d'absorption lumineuse. On ne tient pas compte non plus des effets d'inhibition de la polymérisation dus à la présence d'oxygène à l'interface gaz-liquide.

On considère ainsi la réaction étudiée du type:



- où
- A est l'espèce photosensibilisatrice, de coefficient népérien d'extinction molaire  $\alpha_A$  ;
  - B est l'espèce transformée ayant permis la réaction, de coefficient népérien d'extinction molaire  $\alpha_B$  ;
  - P est la chaîne polymère.

En choisissant des valeurs de  $\alpha_A$  et  $\alpha_B$  adéquates, le phénomène de photopolymérisation avec ou sans photoblanchiment de l'espèce réactive peut être décrit, en faisant ici l'hypothèse de la stationnarité des constantes de vitesse avec l'avancement de la réaction.

Dans ces conditions, l'évolution des concentrations en espèces A et B au cours du temps est liée à la vitesse d'absorption de la lumière par la relation :

$$\frac{dC_A(z, t)}{dt} = -\frac{dC_B(z, t)}{dt} = -\varphi I_a(z, t) \quad (5.1)$$

- où
- $C_A$  est la concentration molaire en espèce photosensibilisatrice A ;
  - $C_B$  la concentration molaire en espèce réactive B ;
  - $\varphi$  un coefficient de proportionnalité correspondant au rendement quantique efficace d'amorçage ;
  - $I_a$  la vitesse d'absorption de la lumière.

$\varphi$  est défini par :

$$\varphi = \varphi_0 \frac{\alpha_A C_A(z, t)}{\alpha_A C_A(z, t) + \alpha_B C_B(z, t)} \quad (5.2)$$

où  $\varphi_0$  est la valeur initiale du rendement quantique efficace d'amorçage.

$I_a$  est défini par :

$$I_a = \frac{dF(z,t)}{dz} \quad (5.3)$$

L'évolution de la densité de flux lumineux  $F$  dans le mélange réactif est donnée par :

$$F(z,t) = F_0 \exp \left[ - \int_0^z (\alpha_A C_A(z,t) + \alpha_B C_B(z,t)) dz \right] \quad (5.4)$$

où  $F_0$  est la densité de flux lumineux incidente ;

Comme cela a été montré par ailleurs (chapitre 2, paragraphe 2.2.3.3), pour avoir polymérisation, il faut que la quantité absorbée utile localement par unité de volume par le matériau photosensible soit supérieure à une valeur seuil  $S$ .

$$Q = \int_0^T \frac{\alpha_A C_A(z,t)}{\alpha_A C_A(z,t) + \alpha_B C_B(z,t)} \frac{dF(z,t)}{dz} dt \geq S \quad (5.5)$$

### **5.3. Résolution.**

L'ensemble de ces équations a été résolu numériquement. En choisissant  $\alpha_A = \alpha_B$ , on se place dans le cas où la réaction a lieu sans décoloration des espèces ayant réagi, et si l'on utilise  $\alpha_B = 0$ , on se place dans le cas où il y a photoblanchiment total du colorant. Si le rapport  $\alpha_B/\alpha_A$  est compris entre 0 et 1, on se place dans un cas intermédiaire où il y a photoblanchiment partiel du photosensibilisateur. Les unités portées sur les graphiques sont arbitraires (notées u.a.).

**5.3.1. Evolution du flux lumineux dans le matériau.**

Les figures 5.1 et 5.2 présentent l'évolution temporelle du flux lumineux pénétrant dans le matériau photopolymérisable et sujet à un photoblanchiment. Le cas  $\alpha_B/\alpha_A = 0$  correspond à une décoloration totale du matériau lors de la photopolymérisation, alors que ce phénomène n'est que partiel lorsque le rapport  $\alpha_B/\alpha_A$  a pour valeur 0,1.

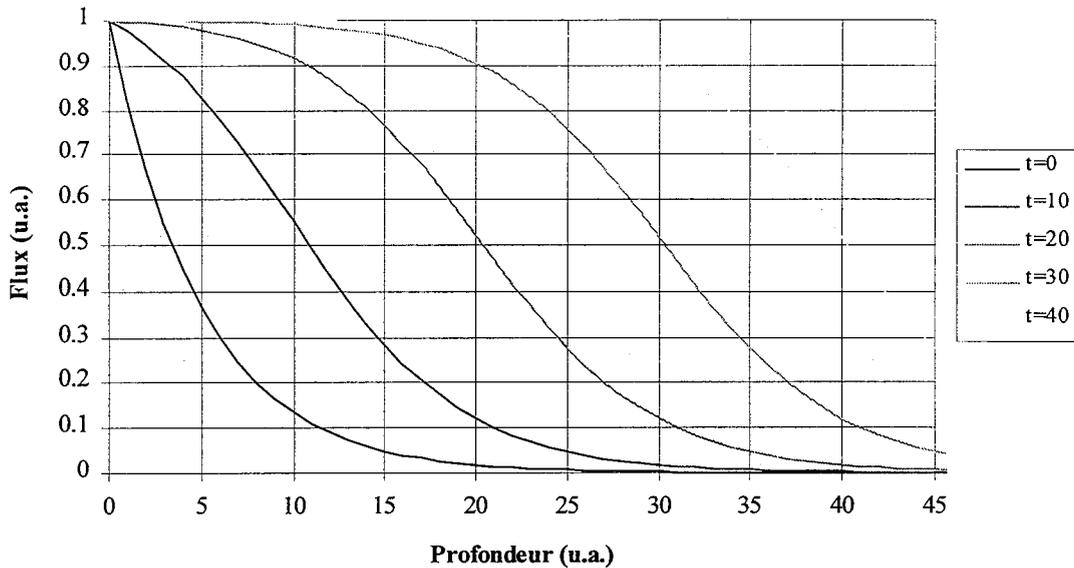


figure 5.1 : Evolution du flux lumineux pénétrant dans le matériau au cours du temps pour le rapport  $\alpha_B/\alpha_A = 0$ .

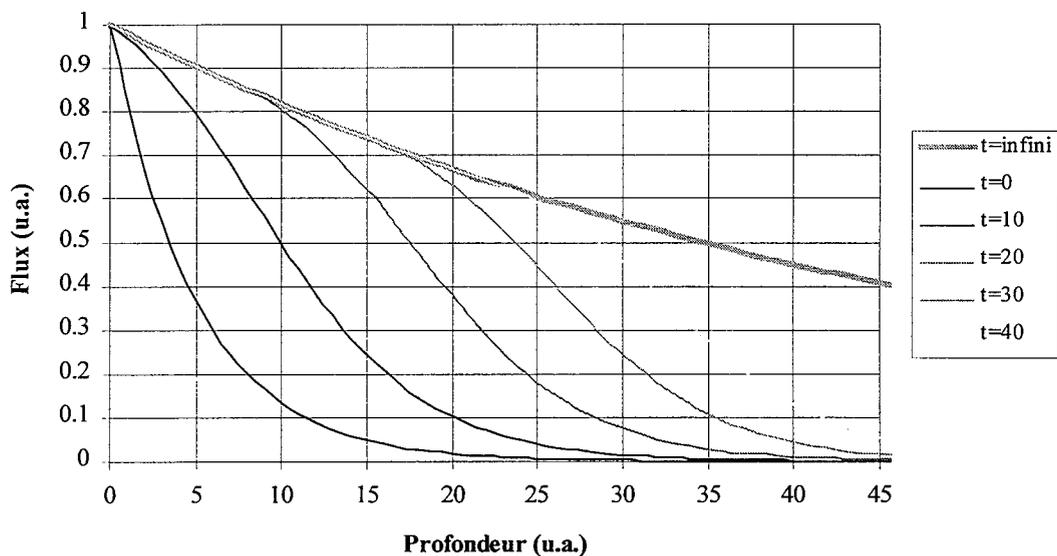


figure 5.2 : Evolution du flux lumineux pénétrant dans le matériau au cours du temps pour le rapport  $\alpha_B/\alpha_A = 0,1$ .

A l'instant initial, la concentration en B est nulle, ce qui implique que la pénétration de la lumière dans le matériau est identique à celle obtenue pour un matériau qui n'est pas sujet au

photoblanchiment. Par la suite, la lumière se propage de plus en plus profondément dans le milieu réactionnel.

Pour une valeur du temps infinie, la concentration en espèce A dans la solution devient nulle, et la relation (5.4) se simplifie en :

$$F=F_0 \exp(-\alpha_B C_B z) \quad (5.6)$$

Cette dernière expression indique le profil de pénétration du flux lumineux dans le matériau après phototransformation complète de l'espèce A en B. Dans le cas où le photoblanchiment est total ( $\alpha_B = 0$ ), le matériau est alors devenu complètement transparent, et le flux n'est pas atténué lors de sa traversée du milieu.

### **5.3.2. Evolution temporelle de la concentration en photosensibilisateur dans le matériau.**

La figure 5.3 représente l'évolution de la concentration locale en photosensibilisateur au cours du temps dans un mélange chimique qui n'est pas sujet à une décoloration. La figure 5.4 représente cette même évolution lorsque le photosensibilisateur subit une décoloration complète.

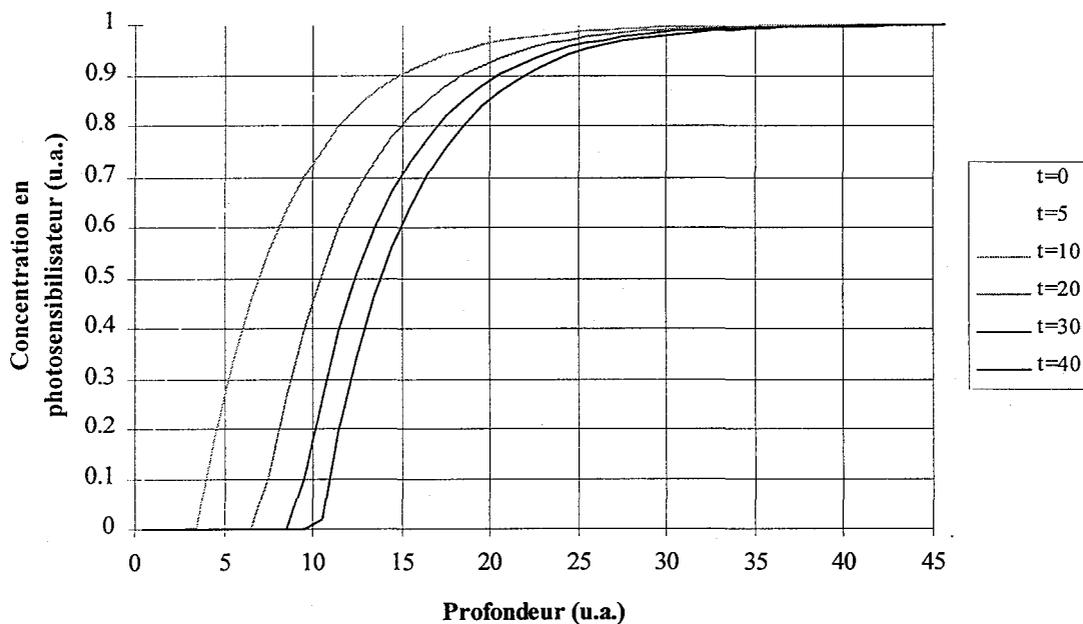


figure 5.3 : Evolution de la concentration locale en photosensibilisateur d'un mélange chimique qui n'est pas sujet à une décoloration.

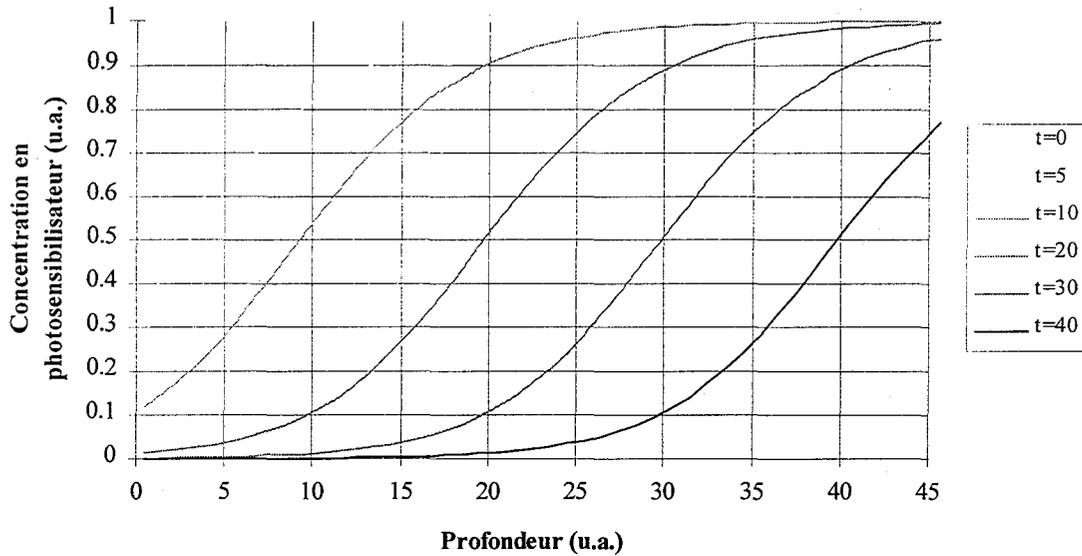


figure 5.4 : Evolution de la concentration locale en photosensibilisateur d'un mélange chimique qui est sujet à un photoblanchiment total.

La lumière pénétrant plus profondément dans le matériau dans le cas d'une réaction avec photoblanchiment du photosensibilisateur, la concentration en espèce photosensible évolue rapidement à des profondeurs plus importantes.

### **5.3.3. Evolution de la vitesse d'absorption lumineuse dans le matériau.**

#### **5.3.3.1. Cas d'un photoblanchiment total ( $\alpha_B = 0$ ).**

La figure 5.5 présente l'évolution de la vitesse d'absorption lumineuse  $I_a$  en fonction du temps, dans le cas d'un photoblanchiment total du photosensibilisateur.

Aux temps longs, l'intensité est absorbée de plus en plus profondément dans le matériau, et la courbe de vitesse d'absorption de la lumière a une forme similaire quel que soit l'instant où l'observation est réalisée, cette courbe subissant uniquement une translation au cours du temps vers des profondeurs plus importantes. On peut parler dans ce cas d'un régime permanent d'absorption de l'intensité lumineuse dans le matériau.

Aux temps courts, la forme de la courbe de vitesse d'absorption de la lumière en fonction de la profondeur varie. Aux premiers instants, elle est égale à la courbe d'évolution de la vitesse

d'absorption de la lumière avec la profondeur d'un mélange sans photoblanchiment car la décoloration n'est pas encore entamée. Par la suite, elle va évoluer pour arriver aux formes de courbes de régime permanent. Aux temps courts, on peut donc parler de régime transitoire d'absorption lumineuse dans le matériau.

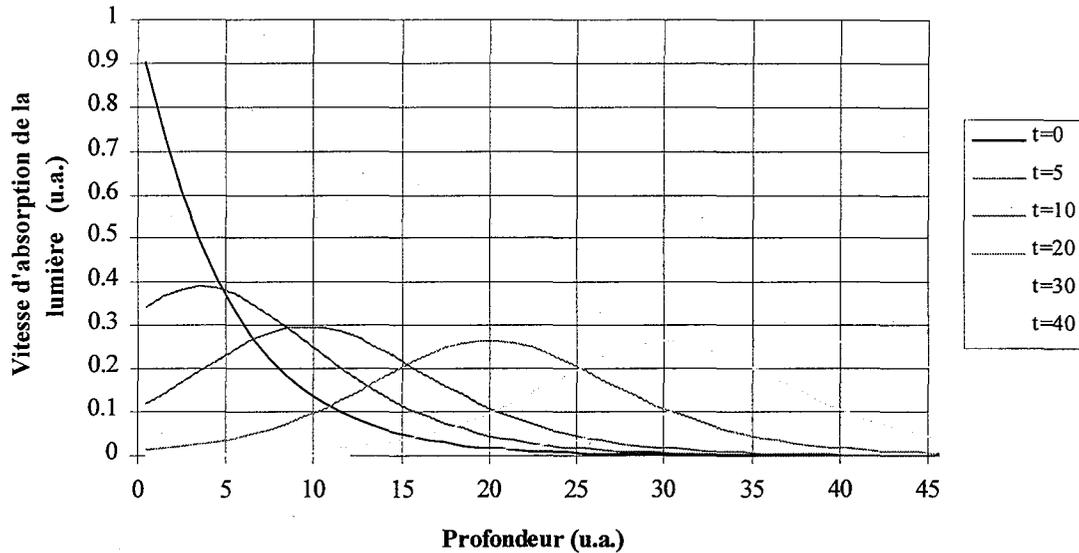


figure 5.5 : Evolution de la vitesse d'absorption de la lumière en fonction du temps pour le rapport  $\alpha_B/\alpha_A = 0$ .

5.3.3.2. Cas d'un photoblanchiment partiel.

La figure 5.6 présente l'évolution de  $I_a$  en fonction du temps pour un mélange chimique dont le photoamorceur subit un photoblanchiment partiel ( $\alpha_B/\alpha_A = 0,1$ ).

Aux premiers instants, la courbe d'évolution de la vitesse d'absorption de la lumière en fonction de la profondeur se confond avec celle d'un mélange non sujet au photoblanchiment, car seule l'espèce A est présente. Pour une valeur du temps infinie, la courbe d'évolution de la vitesse d'absorption de la lumière se confond avec celle qui serait obtenue en présence de l'espèce chimique B seule.

Contrairement aux résultats du cas limite où  $\alpha_B/\alpha_A = 0$ , on ne peut pas considérer qu'on a un régime permanent d'absorption lumineuse après une période transitoire.

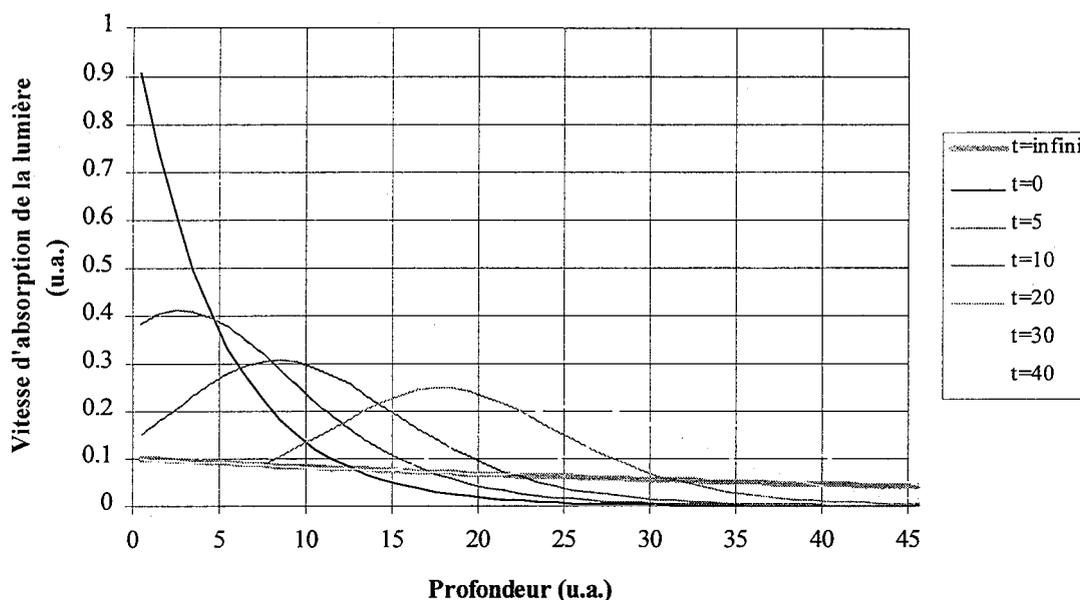


figure 5.6 : Evolution de la vitesse d'absorption de la lumière en fonction du temps pour le rapport  $\alpha_B/\alpha_A = 0,1$ .

### **5.3.4. Evolution de la profondeur polymérisée en fonction du temps.**

#### **5.3.4.1. Cas où le photoblanchiment est total.**

Les figures 5.7 et 5.8 représentent l'évolution de la profondeur polymérisée en fonction du temps d'un mélange subissant une décoloration complète. La figure 5.7 est un « zoom » à l'origine des axes de la figure 5.8.

Sur ces figures, on constate que l'évolution de la profondeur polymérisée en fonction du temps d'un mélange chimique contenant un photosensibilisateur subissant un photoblanchiment complet, a un comportement simple, comme le laissait prévoir l'étude des courbes d'évolution de la vitesse d'absorption de la lumière en fonction du temps et de la dimension verticale.

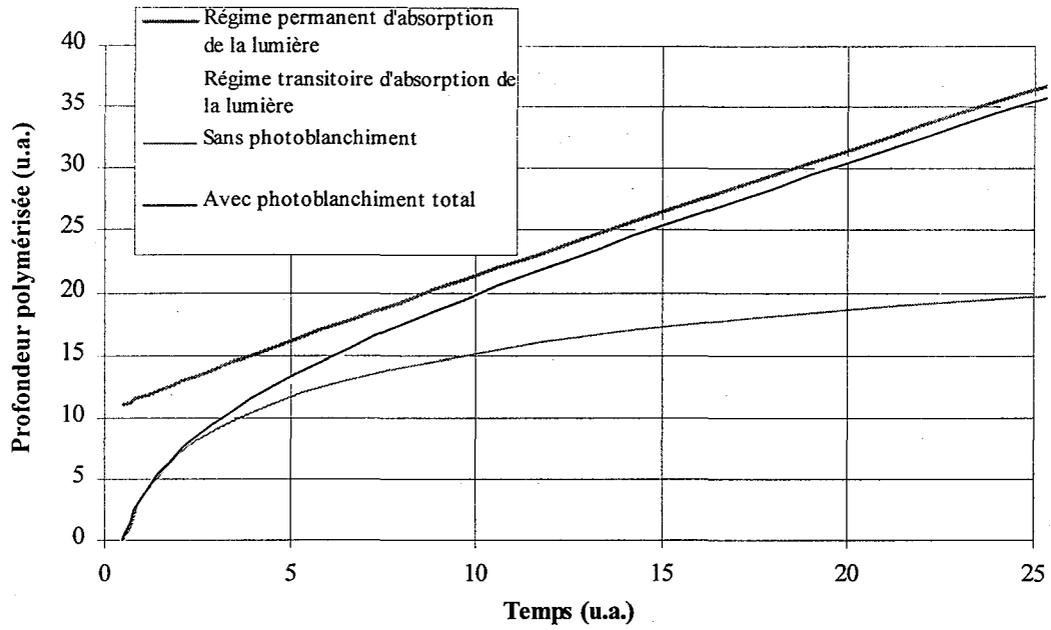


figure 5.7 : Evolution aux temps courts, de la profondeur polymérisée d'un mélange chimique contenant un photosensibilisateur subissant un photoblanchiment complet.

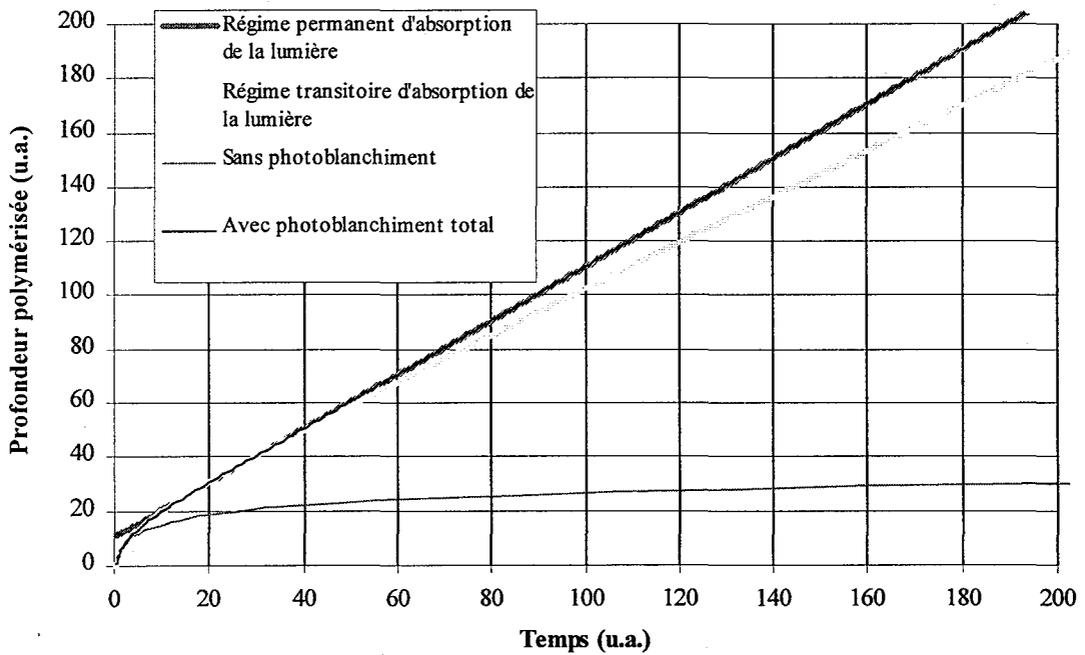


figure 5.8 : Evolution aux temps longs, de la profondeur polymérisée d'un mélange chimique contenant un photosensibilisateur subissant un photoblanchiment complet.

Trois zones peuvent être distinguées :

- Pour des temps grands correspondant au régime permanent d'absorption de la lumière dans le matériau, l'épaisseur polymérisée évolue de façon linéaire en fonction du temps. Elle peut être approximée par une droite de pente  $\varphi_0$ .
- Pour les temps très faibles, la courbe d'épaisseur polymérisée se confond avec celle obtenue en l'absence de décoloration.
- Pour les temps faibles, correspondant au régime transitoire d'absorption lumineuse, l'épaisseur polymérisée évolue de façon intermédiaire entre ces deux cas limites. Elle peut être représentée avec une bonne précision par la somme pondérée d'une droite passant par l'origine des axes et de pente  $\varphi_0$ , et de la courbe logarithmique d'évolution de l'épaisseur polymérisée en l'absence de décoloration.

#### 5.3.4.2. Cas où le photoblanchiment est partiel.

La figure 5.9 présente l'évolution de la profondeur de polymérisation en fonction du temps dans le cas de mélanges chimiques plus ou moins fortement sujets à un photoblanchiment du photoamorceur.

A temps d'exposition égal, les profondeurs polymérisées sont d'autant plus importantes que le rapport  $\alpha_B/\alpha_A$  est petit. Les courbes calculées ne peuvent pas être décrites de façon aussi simple que pour les valeurs limites  $\alpha_B = 0$  et  $\alpha_B = \alpha_A$  correspondant respectivement à un photoblanchiment total et à l'absence de décoloration du photosensibilisateur. Leur représentation en coordonnées semi-logarithmiques (figure 5.10), montre qu'elles sont confondues avec la courbe correspondant à un mélange chimique non sujet au photoblanchiment à l'origine, mais qu'elles ne peuvent ensuite être simplement modélisées ni par des droites comme c'est le cas lorsque  $\alpha_B = 0$ , ni par des courbes logarithmiques comme c'est le cas pour  $\alpha_B = \alpha_A$ .

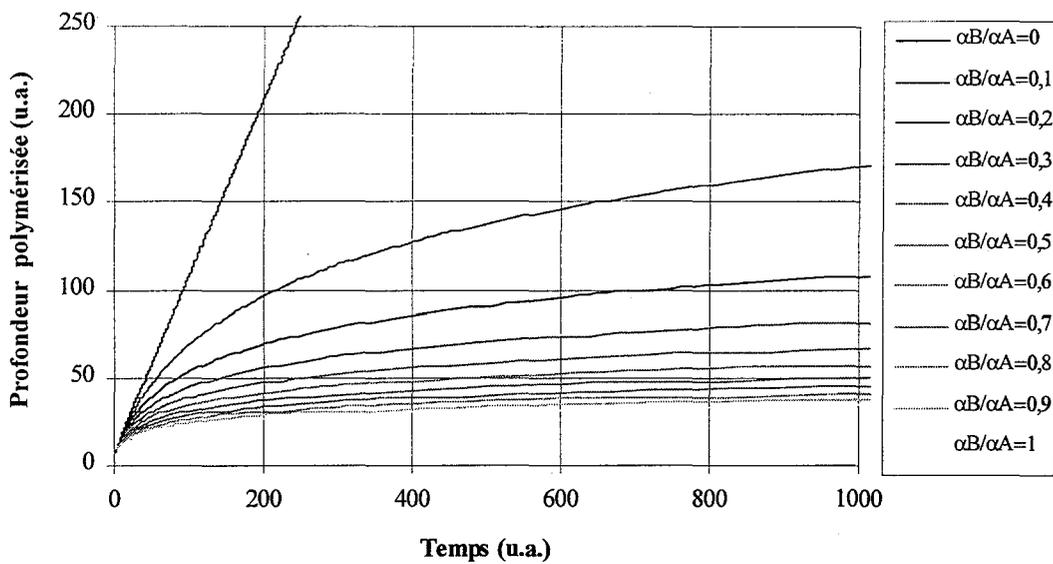


figure 5.9 : Evolution de la profondeur polymérisée en fonction du temps pour diverses valeurs du rapport  $\alpha_B/\alpha_A$ .

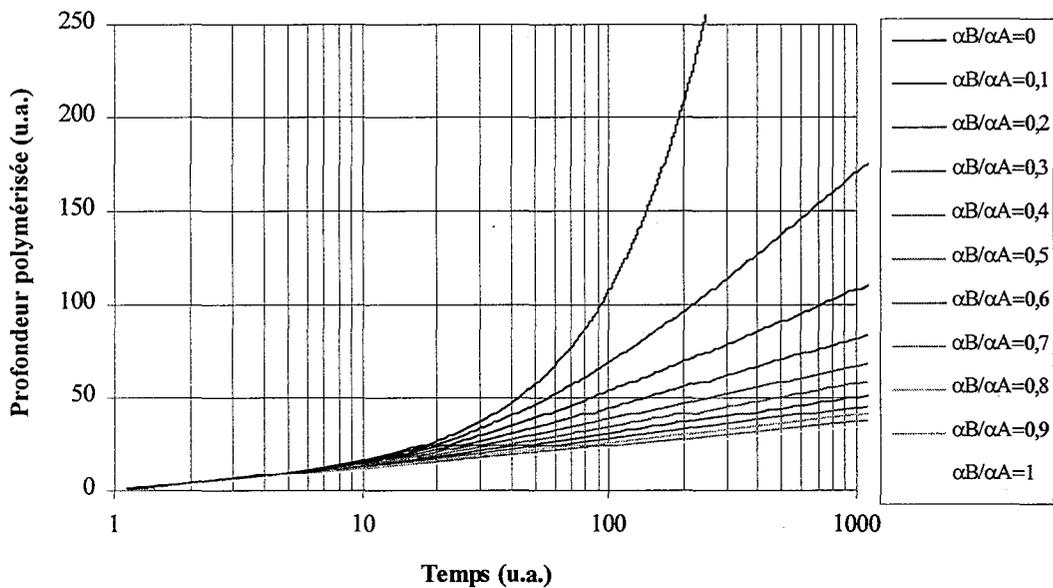


figure 5.10 : Représentation en coordonnées semi-logarithmiques de l'évolution de la profondeur polymérisée en fonction du temps pour diverses valeurs du rapport  $\alpha_B/\alpha_A$ .

5.3.4.3. Incidence du photoblanchiment sur la résolution verticale.

Les diverses courbes présentant l'évolution de l'épaisseur polymérisée en fonction du temps des mélanges plus ou moins fortement sujets au phénomène de photoblanchiment indiquent clairement la dégradation importante de la résolution verticale liée à la décoloration du colorant photosensible. Cette perte de résolution verticale est d'autant plus grande que le

mélange utilisé est sujet au phénomène de photoblanchiment, c'est-à-dire que la valeur du rapport  $\alpha_B/\alpha_A$  est proche de zéro.

**5.3.5. Etude de l'influence du rendement quantique efficace d'amorçage  $\phi_0$  sur la profondeur de polymérisation.**

Les figures 5.11 à 5.13 représentent l'évolution de la profondeur polymérisée en fonction du rendement quantique d'amorçage  $\phi_0$ , pour diverses valeurs du rapport  $\alpha_B/\alpha_A$ . Plus les valeurs de  $\phi_0$  sont élevées, plus l'épaisseur polymérisée est importante. On note néanmoins que pour des valeurs du rapport  $\alpha_B/\alpha_A$  proches de l'unité, l'influence de  $\phi_0$  sur l'épaisseur polymérisée est faible, tandis que plus la valeur de ce rapport est proche de zéro, plus l'influence du rendement quantique d'amorçage  $\phi_0$  sera importante, et amplifiera la dégradation de la résolution verticale liée au photoblanchiment du photosensibilisateur. Dans le cas où  $\alpha_B = 0$ , l'évolution temporelle de l'épaisseur polymérisée est linéaire, pour les temps grands et, comme on l'a montré précédemment, il est possible de faire une approximation des courbes d'évolution de l'épaisseur polymérisée en fonction du temps par des droites de pente  $\phi_0$ .

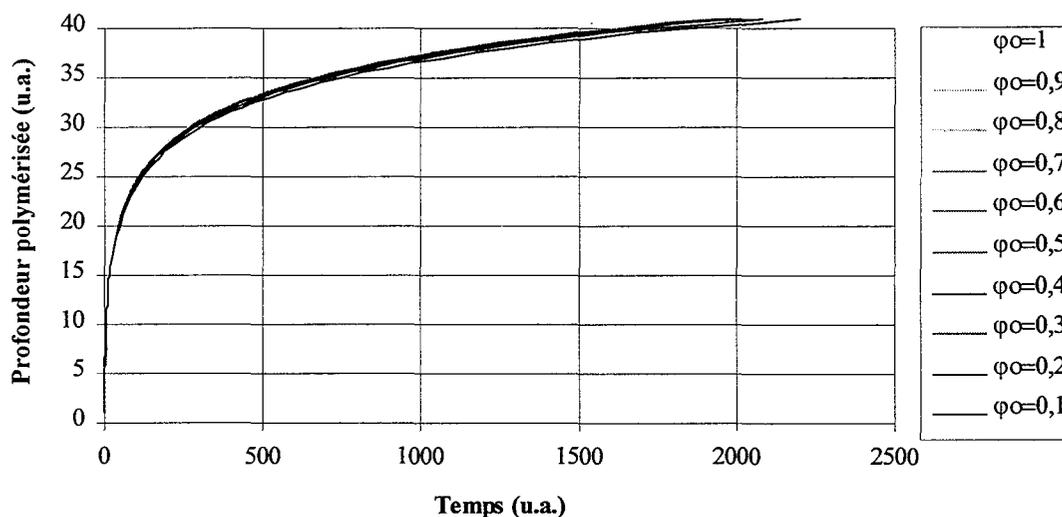


figure 5.11 : Evolution de la profondeur polymérisée en fonction du rendement quantique du phénomène de photoblanchiment dans le cas où  $\alpha_B/\alpha_A = 0,9$ .

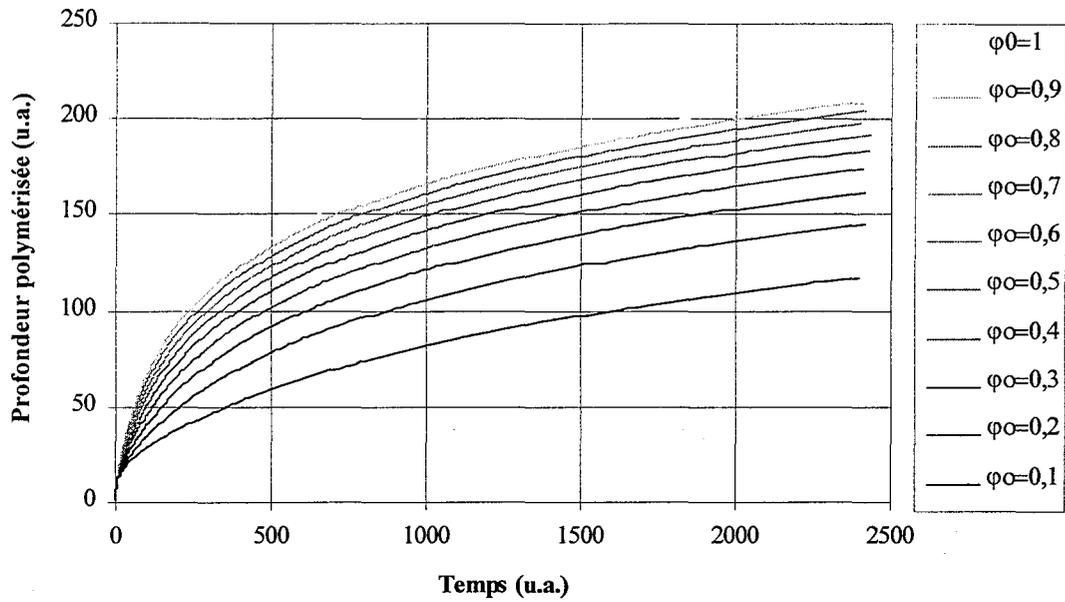


figure 5.12 : Evolution de la profondeur polymérisée en fonction du rendement quantique  $\phi_0$  du phénomène de photoblanchiment dans le cas où  $\alpha_B/\alpha_A = 0,1$ .

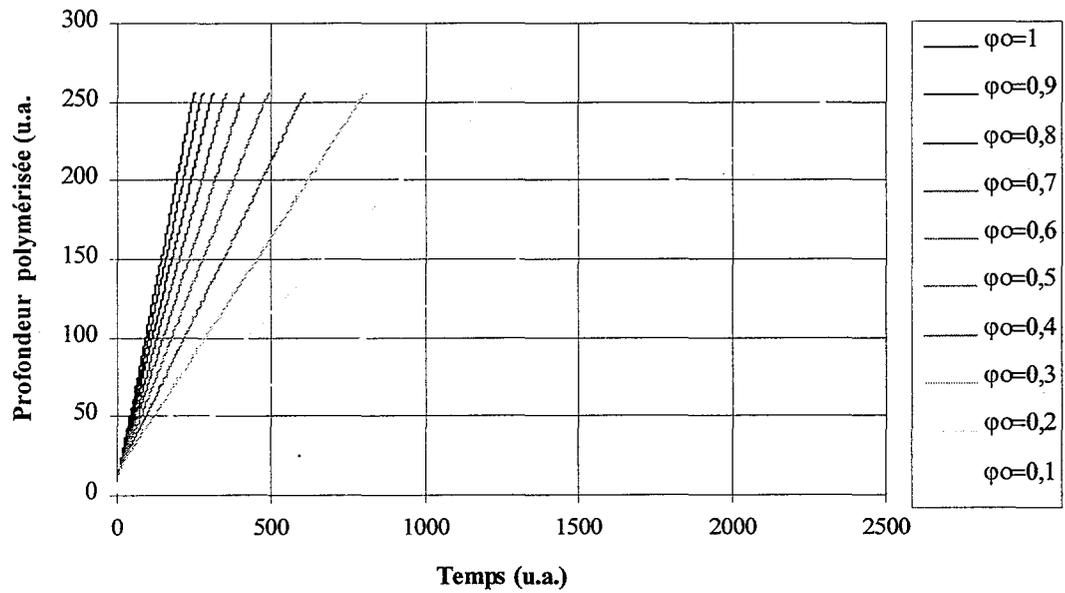


figure 5.13 : Evolution de la profondeur polymérisée en fonction du rendement quantique du phénomène de photoblanchiment dans le cas où  $\alpha_B/\alpha_A = 0$ .

#### **5.4. Conclusion.**

La résolution numérique des équations utilisées pour rendre compte de l'incidence du phénomène de photoblanchiment sur la résolution verticale de la photopolymérisation des mélanges chimiques du type de celui utilisé dans le dispositif de microstéréolithographie par masquage dynamique montre clairement une augmentation au cours du temps de l'épaisseur polymérisée nettement plus importante que dans le cas des mélanges ne subissant pas de décoloration lors de leur irradiation. La perte de résolution verticale étant d'autant plus forte que le mélange utilisé est sensible au phénomène de photoblanchiment, c'est-à-dire que le rapport  $\alpha_B/\alpha_A$  est proche de zéro. Cet effet est de plus amplifié par des valeurs importantes du rendement quantique d'amorçage du phénomène de photopolymérisation.

Si pour des appareils de stéréolithographie ou de microstéréolithographie fonctionnant par traçage vectoriel réalisé sur des résines sensibles aux ultra-violets, qui ne sont pas soumises au phénomène de photoblanchiment, il est commode de se placer dans des conditions opératoires où l'évolution de la profondeur polymérisée avec le temps est faible, obtenues pour des valeurs du temps d'irradiation des voxels importantes devant le temps de seuil  $t_0$ , il paraît tout à fait impossible de faire fonctionner le dispositif de microstéréolithographie par masquage dynamique dans des conditions analogues, car l'évolution de l'épaisseur polymérisée subit peu (ou pas du tout) de ralentissement au cours du temps. La maîtrise des épaisseurs polymérisées de mélanges chimiques subissant une décoloration ne semble donc pas réalisable par des moyens chimiques, comme c'est le cas pour les résines photopolymérisables dans l'ultra-violet, et s'il convient néanmoins d'utiliser des résines de faible épaisseur optique pour éviter une pénétration trop importante de la lumière dans le milieu réactionnel, le contrôle des épaisseurs polymérisées devra être réalisé par des moyens mécaniques, en utilisant un dispositif permettant une irradiation des voxels pendant une durée mesurée avec précision. Notons que si un tel contrôle du temps d'irradiation des voxels est quasi impossible dans les dispositifs fonctionnant sur un principe de traçage vectoriel, il est tout à fait envisageable dans le cas d'une phototransformation réalisée couche par couche. Ainsi, l'utilisation d'une résine photopolymérisable dont le

photosensibilisateur subit un photoblanchiment pour la fabrication de couches d'épaisseurs compatibles avec la technique de microstéréolithographie impose-t-elle de travailler avec des temps d'irradiation de la résine correctement maîtrisés qui soient proches du temps de seuil  $t_0$ .



## CHAPITRE 6

### MODELE DE FLUORESCENCE.

---

#### **6.1. Introduction.**

Ce chapitre concerne l'élaboration d'un modèle de tendances permettant de rendre compte de l'effet de la fluorescence du photosensibilisateur entrant dans la composition du mélange chimique utilisé, sur les résolutions verticale et transversale de la photopolymérisation avec photoblanchiment complet du polymère formé. Cet effet sera évalué dans le cas de diverses géométries de la zone irradiée en surface du mélange chimique utilisé.

#### **6.2. Cas de l'irradiation complète d'un milieu infini dans ses dimensions latérales.**

##### **6.2.1. Hypothèses.**

La méthode de Monte-Carlo a été utilisée pour évaluer l'effet du phénomène de fluorescence sur l'épaisseur polymérisée, dans le cas d'un mélange chimique contenant un photosensibilisateur subissant un photoblanchiment. De nombreuses hypothèses simplificatrices ont été introduites pour modéliser ce phénomène :

- Les photons issus du laser ont tous une incidence perpendiculaire par rapport à l'interface ;
- Le milieu est infini dans les dimensions latérales, et complètement irradié par un flux lumineux homogène ;
- Il est très grand par rapport à l'épaisseur optique dans la direction verticale ;

- Les changements de viscosité du milieu n'influent pas sur la propagation de la lumière ;
- Avant le début de la phase d'irradiation, la concentration  $C_0$  en photosensibilisateur dans le milieu est uniforme ;
- Tout radical créé diminue localement la concentration  $C(z)$  en espèce photosensible ;
- Les constantes de vitesse de polymérisation sont indépendantes de l'avancement de la réaction ;
- Un photon de fluorescence peut être émis dans toutes les directions de l'espace de façon équiprobable ;
- Les photons de fluorescence peuvent être soit absorbés, soit perdus s'ils franchissent l'interface, mais ils ne peuvent donner lieu à une seconde émission de fluorescence (la probabilité de deux absorptions consécutives étant faible) ;
- Le phénomène de réflexion totale des photons de fluorescence à l'interface sont négligés ;
- Tout photon absorbé et ne donnant pas lieu à une émission de fluorescence est à l'origine de la formation d'un radical ;
- Il faut un nombre seuil  $S$  de radicaux pour qu'il y ait localement polymérisation ;
- La probabilité pour qu'un photon soit absorbé à la profondeur  $z$  est :  $P_a \frac{C(z)}{C_0}$  ;
- La probabilité pour qu'un photon absorbé donne lieu au phénomène de fluorescence est :  $P_b$  ;
- La probabilité pour qu'un photon de fluorescence soit absorbé à la profondeur  $z$  est :  $P_c \frac{C(z)}{C_0}$ .

La figure 6.1 schématise les devenir possibles d'un photon traversant l'interface dans le cadre fixé par les hypothèses précitées.

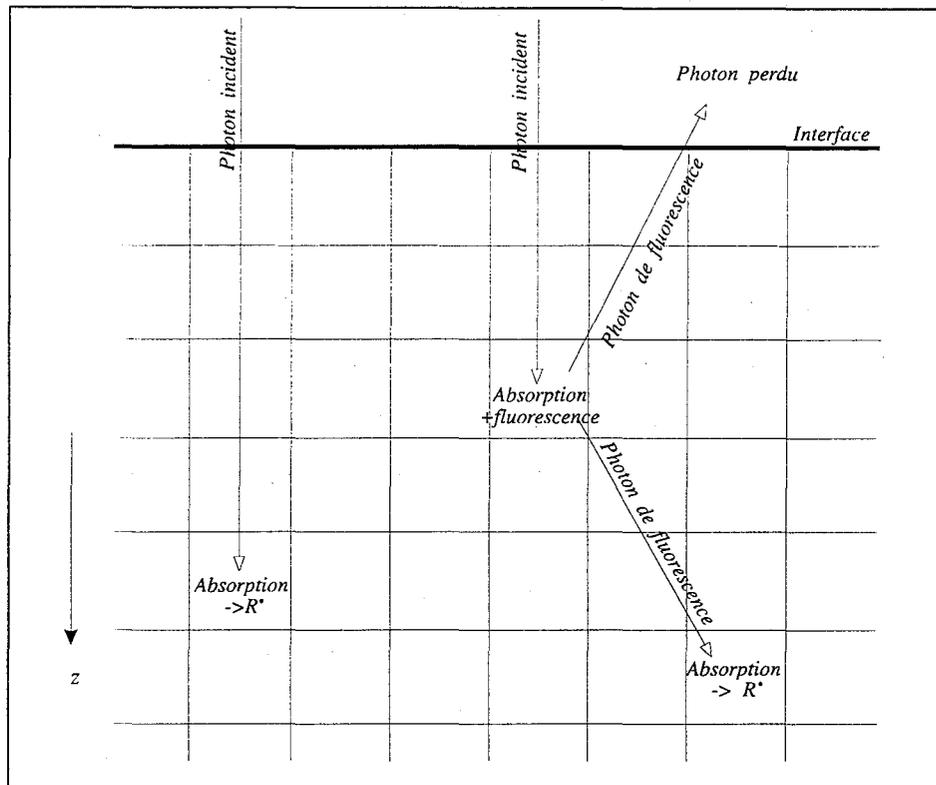


figure 6.1: Devenirs possibles d'un photon dans le modèle utilisé.

L'ensemble des hypothèses introduites pour élaborer ce modèle ne peut facilement donner lieu à une explication quantitative de l'influence de la fluorescence sur la résolution spatiale, mais permet toutefois de rendre compte des tendances qu'induit ce phénomène sur la photopolymérisation. En effet, si les probabilités  $P_a$  et  $P_b$  peuvent être facilement reliées aux rendements quantiques d'absorption et de fluorescence, il n'en est pas de même pour la probabilité  $P_c$ , car les photons de fluorescence sont émis dans un domaine de longueurs d'onde étendu, avec des intensités d'émission plus ou moins importantes, puis absorbés par le mélange chimique plus ou moins fortement, en fonction de leur longueur d'onde. Ainsi, à certaines longueurs d'onde, l'intensité de fluorescence est importante mais l'absorption faible, et inversement (figure 6.2).

La probabilité  $P_c$  pour qu'un photon de fluorescence soit absorbé est donc liée d'une part à l'intensité de fluorescence et d'autre part à l'épaisseur optique du mélange photopolymérisable pour les photons émis, ces deux paramètres variant fortement avec la longueur d'onde.  $P_c$  rend globalement compte de ces phénomènes mais ne peut être déterminé rigoureusement, toutefois, en lui donnant diverses valeurs, le modèle permettra d'« imager » l'influence de la fluorescence sur la résolution spatiale.

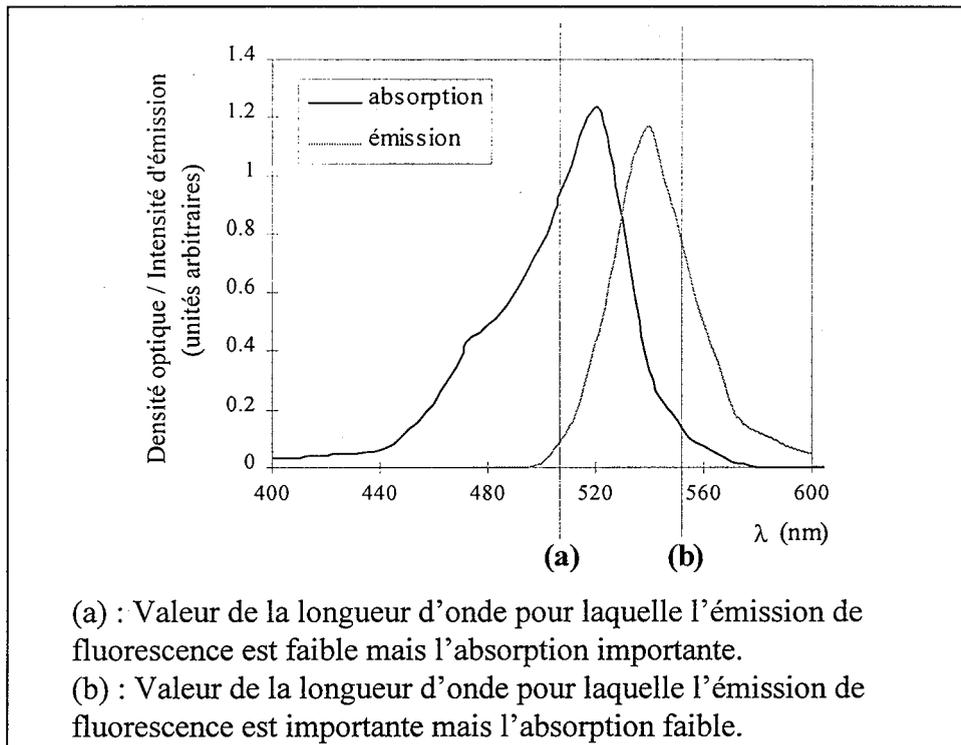


figure 6.2 : Disparités des intensités d'émission de fluorescence et d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

### 6.2.2. Résolution.

La résolution du problème par la méthode de Monte-Carlo est effectuée par le lancé successif d'un grand nombre de photons, le temps étant incrémenté lors de chaque lancé. Dans ce paragraphe, toutes les courbes ont été obtenues par lancé de  $4 \cdot 10^6$  photons, le seuil du phénomène de polymérisation étant fixé arbitrairement à une valeur de  $4 \cdot 10^2$  photons absorbés localement.

#### 6.2.2.1. Evolution de l'épaisseur polymérisée obtenue sans fluorescence.

En donnant à Pb une valeur nulle, le phénomène de fluorescence est éliminé de la modélisation. On se trouve alors dans des conditions de polymérisation avec photoblanchiment complet de l'espèce photosensible. Si, de plus, on force en permanence la valeur locale de la concentration  $C(z)$  à la valeur de la concentration initiale  $C_0$ , dans tout le milieu, on obtient alors des conditions de polymérisation sans photoblanchiment ni

fluorescence. Ces deux hypothèses simplificatrices permettent la comparaison des résultats obtenus par Monte-Carlo (figure 6.3) à ceux présentés au chapitre précédent, par le modèle ne tenant pas compte du phénomène de fluorescence.

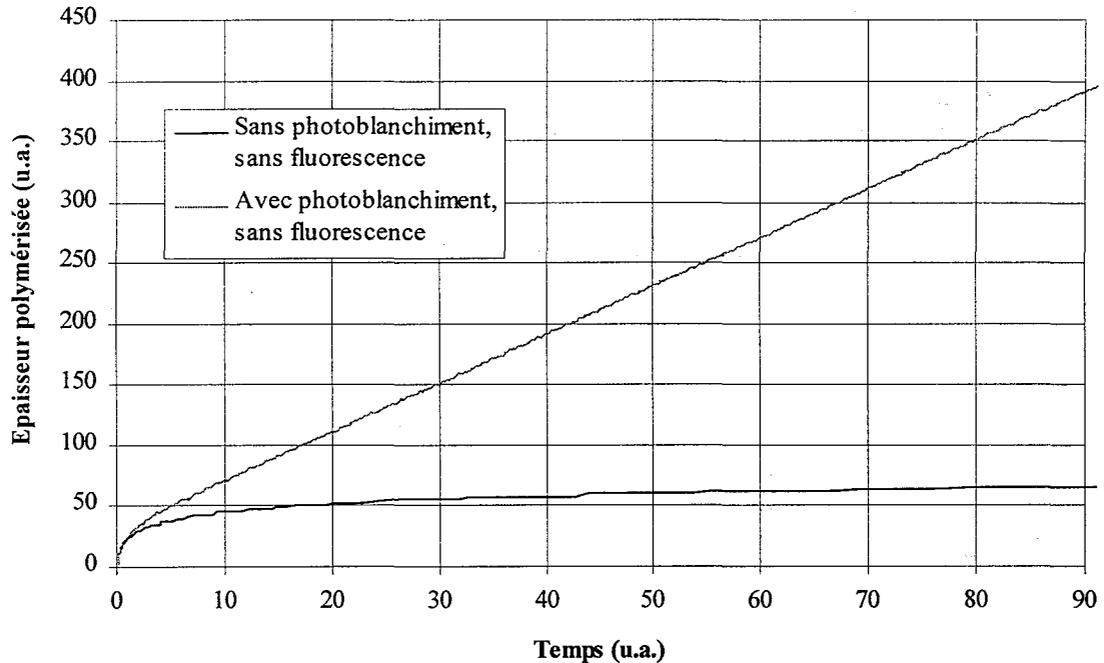


figure 6.3 : Evolution temporelle de l'épaisseur polymérisée en l'absence de fluorescence, dans le cas de l'irradiation complète d'un milieu infini dans ses dimensions latérales.

On reconnaît la courbe logarithmique issue de la loi de Beer-Lambert dans le cas où il n'y a pas ni photoblanchiment, ni fluorescence. Dans le cas où il y a photoblanchiment complet sans fluorescence, la courbe d'évolution de l'épaisseur polymérisée en fonction du temps se confond avec celle obtenue en l'absence de décoloration aux temps faibles, et peut être approximée par une droite aux temps longs. Ce résultat avait déjà pu être observé lors de la modélisation réalisée par le modèle de photoblanchiment.

#### 6.2.2.2. Evolution de la résolution verticale avec le temps et la probabilité $P_b$ d'émission d'un photon de fluorescence.

La probabilité  $P_b$  d'émission d'un photon de fluorescence après absorption d'un photon incident peut être considérée comme une mesure du rendement quantique de fluorescence de l'espèce photosensibilisatrice. La figure 6.4 indique que la perte de résolution verticale dans le

cas d'un mélange fluorescent et subissant un photoblanchiment est d'autant plus grande que le composé photosensibilisateur est fortement fluorescent.

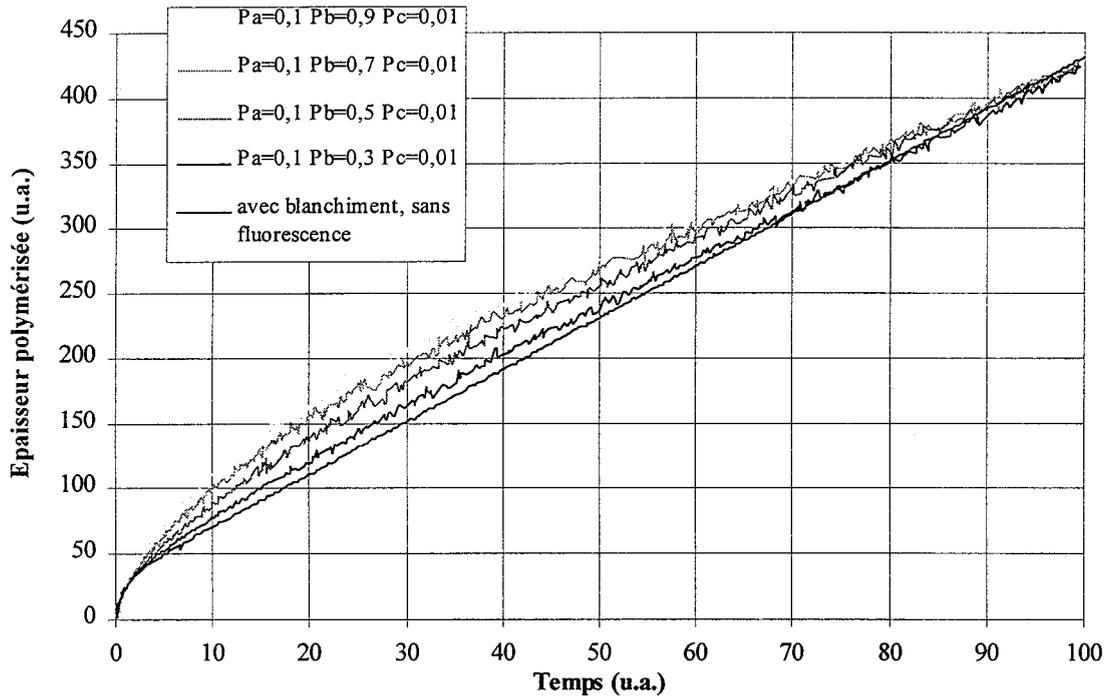


figure 6.4 : Evolution temporelle de la résolution verticale d'un mélange fluorescent et subissant un photoblanchiment avec la probabilité  $P_b$  d'émission d'un photon de fluorescence dans le cas de l'irradiation complète d'un milieu infini dans ses dimensions latérales.

### 6.2.2.3. Evolution de la résolution verticale avec le temps et la probabilité $P_c$ qu'un photon de fluorescence soit absorbé.

Pour pouvoir visualiser aisément l'effet de la fluorescence sur la résolution verticale dans le cas étudié, il suffit de donner une valeur importante à  $P_b$ , probabilité pour qu'un photon absorbé donne lieu à une émission de fluorescence ( $P_b = 0,7$ ). Les courbes obtenues pour des valeurs de  $P_c$  variant de 0,1 à 0,005 sont présentées sur la figure 6.5. La valeur de  $P_c$  peut être interprétée comme une mesure de l'épaisseur optique du milieu à la longueur d'onde des photons de fluorescence : plus la valeur de  $P_c$  est importante, plus cette épaisseur optique sera faible, et plus les photons de fluorescence interagiront avec la matière à un endroit proche de leur lieu d'émission.

Les courbes regroupées sur la figure 6.5 indiquent que la fluorescence peut être un facteur important de perte de résolution verticale lors de la polymérisation, en particulier lors de l'utilisation de molécules fortement fluorescentes et si l'épaisseur optique du milieu à la longueur d'onde des photons de fluorescence est également importante.

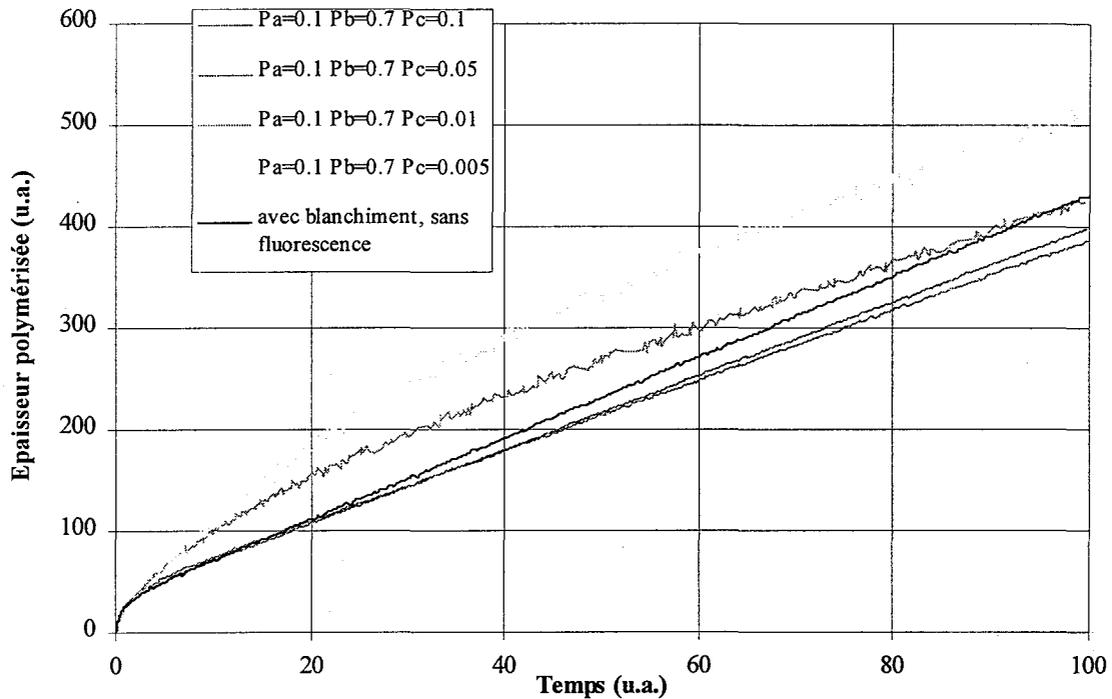


figure 6.5 : Evolution temporelle de la résolution verticale d'un mélange chimique contenant un photosensibilisateur fluorescent et photoblanchissable, avec la probabilité  $P_c$  pour qu'un photon de fluorescence soit absorbé, dans le cas de l'irradiation complète d'un milieu infini dans ses dimensions latérales.

#### 6.2.2.4. Schéma récapitulatif des effets de la fluorescence sur la résolution verticale.

On peut distinguer trois zones caractéristiques des effets de la fluorescence sur la résolution verticale lors de la polymérisation d'un mélange contenant un photosensibilisateur photoblanchissable, ces zones étant plus ou moins importantes en fonction de la valeur du rendement quantique de fluorescence de l'espèce photosensible d'une part, et, d'autre part, de l'épaisseur optique du milieu pour la longueur d'onde de fluorescence (figure 6.6) :

- La première zone concerne des effets pour des énergies proches du seuil de polymérisation. L'émission de fluorescence diminue le nombre de photons disponibles pour la création de radicaux et de ce fait on observe une légère augmentation de l'énergie nécessaire à amorcer la polymérisation ;

- Dans la seconde zone, la fluorescence va augmenter l'épaisseur polymérisée en apportant un surplus d'énergie ;
- Dans la dernière zone correspondant aux temps d'exposition longs et aux apports énergétiques importants, l'épaisseur polymérisée dans le cas d'un mélange fluorescent devient plus faible que celle qu'on obtiendrait sans fluorescence et l'évolution des deux courbes devient parallèle pour les temps suffisamment longs.

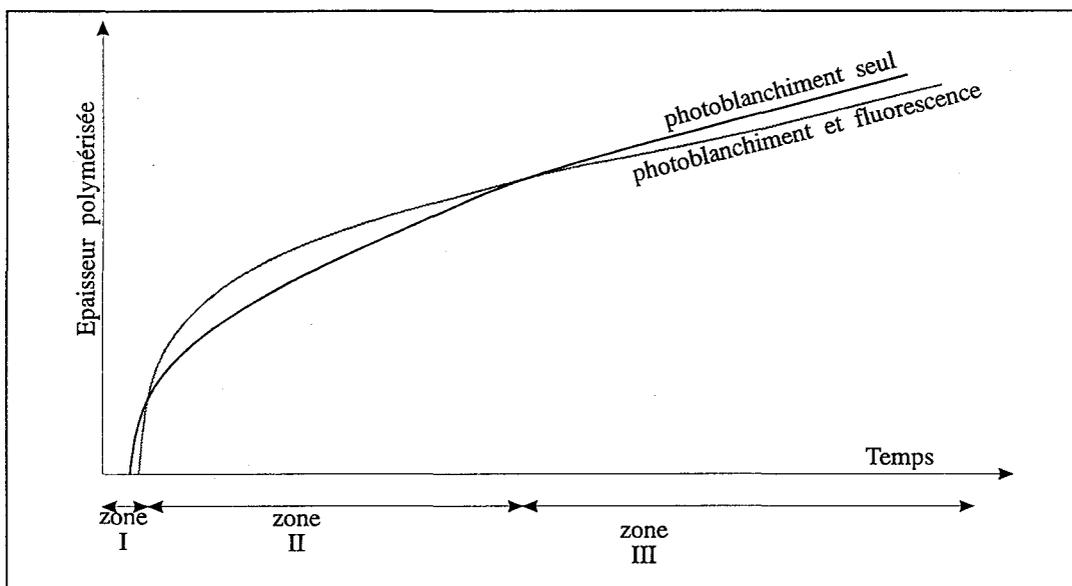


figure 6.6 : Représentation schématique des effets de la fluorescence sur la résolution verticale d'un mélange chimique photopolymérisable, dont le photosensibilisateur subit un photoblanchiment, dans le cas de l'irradiation complète d'un milieu infini dans ses dimensions latérales.

### **6.3. Cas de l'irradiation d'une bande de longueur infinie et de largeur finie.**

#### **6.3.1. Hypothèses.**

Les hypothèses utilisées ici pour évaluer l'incidence de la fluorescence sur la résolution spatiale sont identiques à celles présentées au paragraphe 6.2.1, à la différence près que l'irradiation n'est plus réalisée sur la totalité de la surface du milieu, mais sur une bande de longueur infinie et de largeur finie. En dehors de cette zone, aucun photon n'arrive. Remarquons que l'utilisation d'un écran à cristaux liquides comme masque dynamique ne permet pas de se placer rigoureusement dans ce type de situation vis-à-vis du flux incident

car, comme on l'a vu précédemment, le contraste de ce type de dispositif reste relativement médiocre.

### **6.3.2. Résolution.**

L'ensemble des courbes présentées dans ce paragraphe a été obtenu pour un lancé de  $6.10^5$  photons par élément élémentaire de surface irradié. Le seuil de polymérisation est toujours fixé à  $4.10^2$  photons absorbés localement. L'évolution temporelle de la résolution spatiale est présentée sur des graphiques représentant la vue en coupe de la zone polymérisée. Celle-ci est visualisée par des nuances de gris d'autant plus sombres que le temps nécessaire à la polymérisation est élevé.

#### **6.3.2.1. Evolution de la résolution du phénomène de polymérisation obtenue sans fluorescence.**

Lorsque le phénomène de fluorescence est éliminé du modèle utilisé, on se trouve dans des conditions de photopolymérisation avec photoblanchiment complet de l'espèce photosensible (figure 6.7). Dans ce cas, l'ensemble de photons pris en compte a une incidence verticale car selon les hypothèses choisies, seule la fluorescence est à l'origine d'une émission de photons dans toutes les directions de l'espace. Il en résulte que la résolution transversale n'est soumise à aucune dégradation, alors que la résolution verticale suit un comportement déjà longuement décrit précédemment, avec un accroissement logarithmique important de l'épaisseur polymérisée aux temps courts, et une évolution linéaire aux temps longs correspondant au régime permanent d'absorption de la lumière dans le matériau.

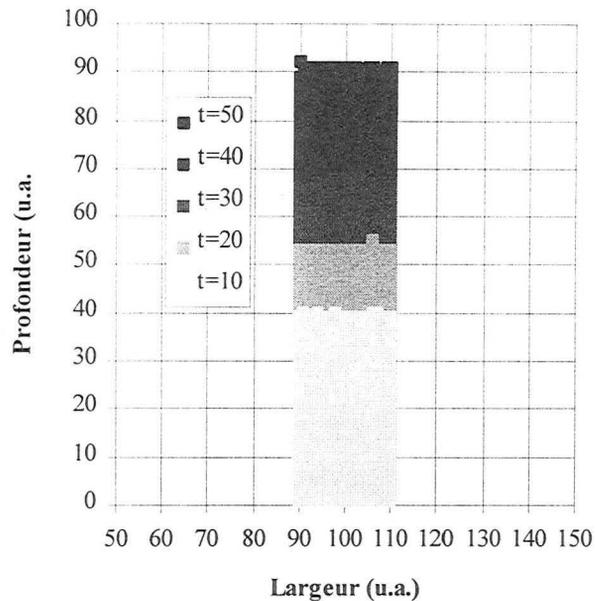


figure 6.7 : Evolution temporelle de l'épaisseur polymérisée d'un mélange subissant un photoblanchiment en l'absence de fluorescence dans le cas de l'irradiation d'une bande de longueur infinie et de largeur finie.

### 6.3.2.2. Evolution de la résolution de la polymérisation d'un mélange chimique fluorescent et subissant un photoblanchiment.

L'évolution de l'épaisseur polymérisée obtenue pour diverses valeurs de  $P_b$  et  $P_c$ , représentant respectivement les probabilités d'émission et d'absorption d'un photon de fluorescence, est présentée sur la figure 6.8 dans le cas où la largeur de la bande irradiée en surface est faible.

Aux temps courts, l'effet de la fluorescence sur la résolution spatiale transversale est quasiment inexistant. Les photons se propagent dans la direction verticale de façon privilégiée en raison de l'incidence orthogonale du flux lumineux incident sur l'interface. Aussi, une augmentation de la largeur polymérisée ne peut avoir lieu que dans le cas où un nombre de photons de fluorescence supérieur à la valeur seuil est absorbé localement dans une zone qui n'est pas située à la verticale de la bande irradiée. Contrairement aux photons incidents, les photons de fluorescence sont émis de façon équiprobable dans toutes des directions de l'espace, ce qui limite fortement les polymérisations qu'ils peuvent induire aux temps courts.

Aux temps longs, l'effet transversal de la fluorescence est d'autant plus important que l'épaisseur optique du milieu pour les photons de fluorescence est faible (c'est-à-dire que la

probabilité  $P_c$  est grande), et que l'émission de fluorescence est importante (c'est-à-dire que la probabilité  $P_b$  est grande). La forme de la zone polymérisée par les photons de fluorescence présente un maximum de largeur qui se situe légèrement en-dessous de l'interface.

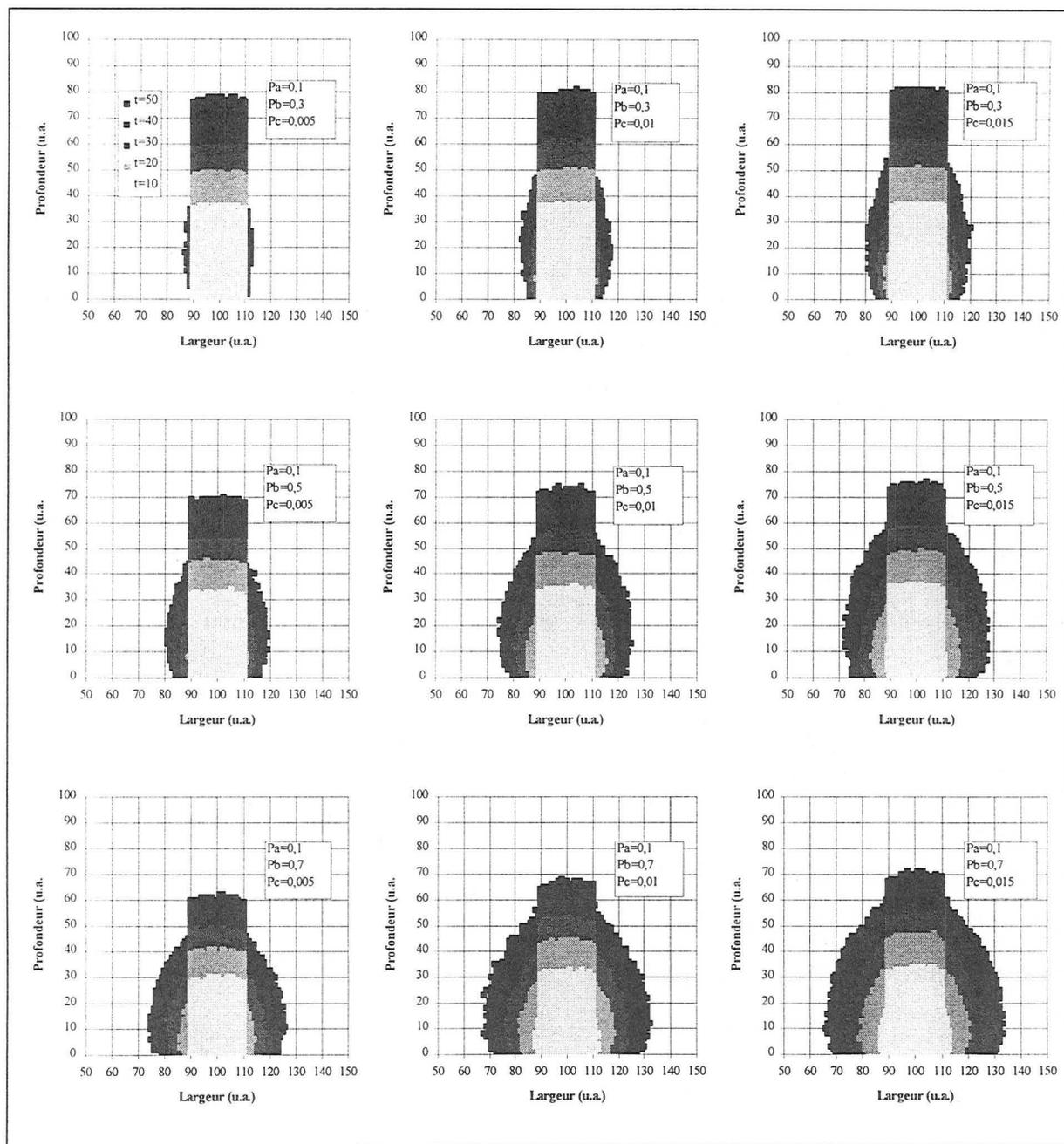


figure 6.8 : Evolution temporelle de la résolution verticale et transversale de mélanges chimiques contenant un photosensibilisateur photoblanchissable et fluorescent, pour diverses valeurs des probabilités  $P_b$  et  $P_c$ , dans le cas de l'irradiation d'une bande de longueur infinie et de largeur finie.

Dans la direction verticale, l'incidence du phénomène de fluorescence va dans le sens d'une amélioration de la résolution en comparaison des résultats obtenus dans le cas où seul le

photoblanchiment est présent (figure 6.7). Ceci provient de la diminution du nombre de photons efficaces disponibles pour effectuer le photoamorçage de la réaction de polymérisation. En effet, les photons de fluorescence étant émis dans toutes les directions de l'espace, le nombre de photons se propageant dans une direction proche de la verticale diminue avec l'intensité du phénomène de fluorescence. Il faut toutefois noter que si la résolution verticale est légèrement améliorée par ce phénomène, la propagation de la réaction selon la verticale au cours du temps est toujours soumise au régime permanent d'absorption de la lumière dans le matériau. La fluorescence n'annihile donc pas la dégradation importante de résolution due au photoblanchiment.

### 6.3.2.3. Incidence de la largeur de la zone irradiée en surface sur la dégradation de la résolution spatiale d'un mélange fluorescent et subissant un photoblanchiment complet.

La figure 6.9 présente l'évolution temporelle de la résolution spatiale d'un mélange polymérisable fluorescent et photoblanchissable pour diverses largeurs de la zone d'irradiation, comprises entre 20 et 100 unités élémentaires de largeur. Pour des raisons de symétrie, seule la moitié des coupes transversales des zones polymérisées est représentée.

Pour des temps d'irradiation courts, l'incidence de la fluorescence sur la résolution transversale est quasiment inexistante, et ce, quelle que soit la largeur de la zone d'irradiation, le flux photonique étant faible dans cette direction et ne permettant pas l'amorçage de la polymérisation. Dans la direction verticale, l'épaisseur polymérisée est légèrement inférieure à celle obtenue en l'absence de fluorescence, car ce phénomène diminue le flux lumineux efficace. Toutefois, le front de polymérisation dans la direction verticale qui est sensiblement plat pour des zones d'irradiation de faibles largeurs prend une forme bombée lorsque la largeur de la zone d'irradiation augmente. Cet effet provient de la pré-sensibilisation sous l'effet du rayonnement incident, de la zone en aval du front de polymérisation dans la direction verticale. Dans cette zone, l'action d'un faible nombre de photons de fluorescence permettra de dépasser localement l'énergie seuil nécessaire à l'amorçage du phénomène de polymérisation, alors que dans des zones non pré-sensibilisées, le nombre de photons de fluorescence nécessaire pour atteindre ce seuil devra être nettement plus élevé.

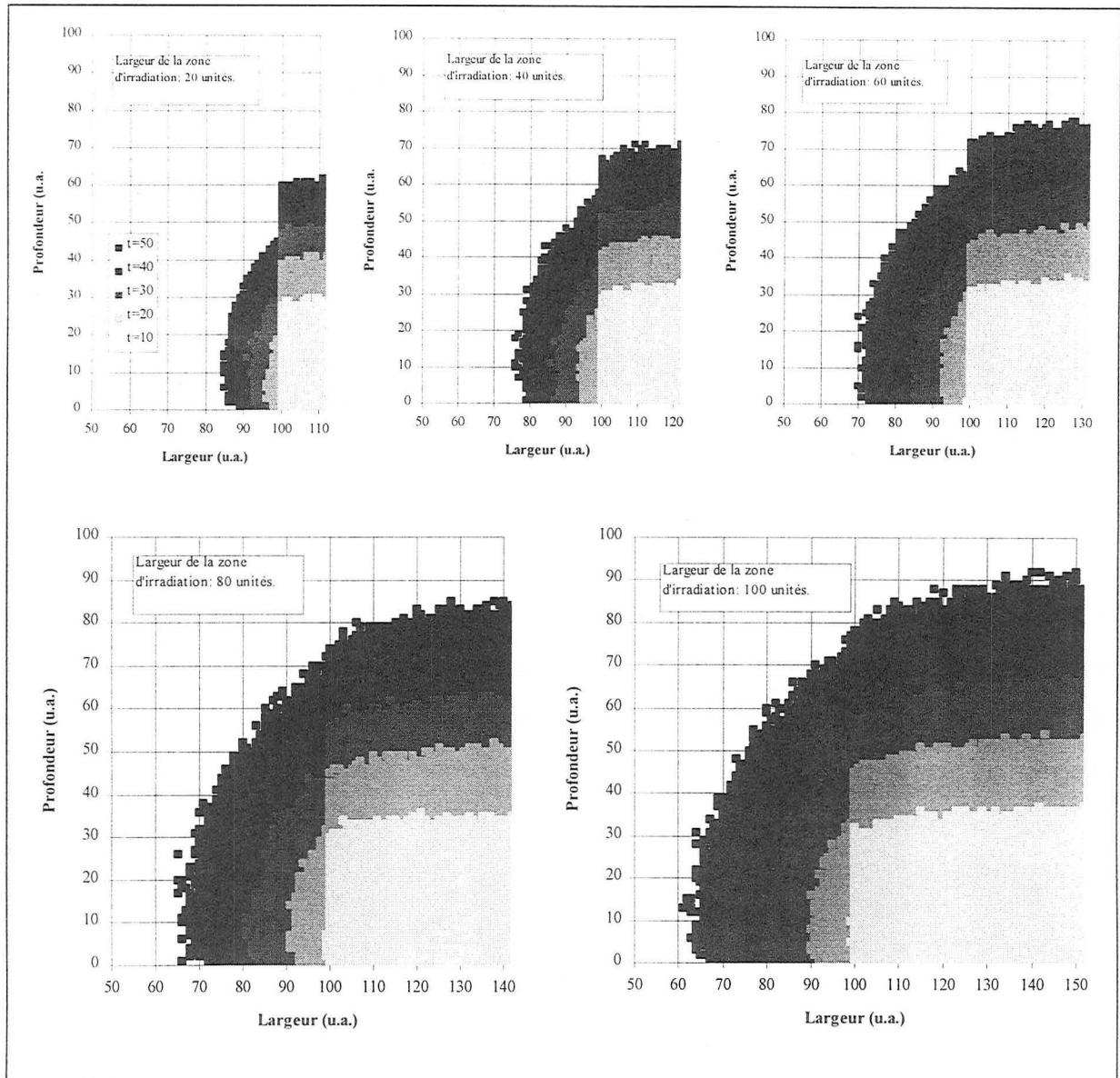


figure 6.9 : Evolution temporelle de la résolution spatiale d'un mélange fluorescent et photoblanchissable pour diverses largeurs de la zone d'irradiation, dans le cas de l'irradiation d'une bande de longueur infinie et de largeur finie. Les courbes sont déterminées pour  $P_a = 0,1$   $P_b = 0,7$  et  $P_c = 0,05$ .

Aux temps longs, l'effet de la fluorescence dans la direction transversale est d'autant plus important que la largeur de la zone d'irradiation est importante. La dégradation transversale de résolution présente toujours un maximum situé sous la surface de la zone polymérisée. Dans la direction verticale, l'amélioration de la résolution due à la diminution du flux photonique en raison du phénomène de fluorescence est d'autant plus importante que la largeur de la zone d'irradiation est de faibles dimensions. Cette amélioration de la résolution verticale s'atténue

pour des largeurs de zones irradiées importantes. En particulier, la profondeur polymérisée évaluée dans le cas d'une zone d'irradiation de 100 unités (figure 6.9) est identique à celle obtenue en l'absence de fluorescence (figure 6.7). Les résultats correspondant au cas d'une zone irradiée de dimensions infinies dans les directions latérales (paragraphe 6.3) montrent que la fluorescence peut être dans certains cas à l'origine d'une perte de résolution dans la direction verticale.

Cette perte de résolution provient de l'augmentation du nombre de photons efficaces dans les phénomènes d'amorçage de polymérisation avec la surface des zones d'irradiation. Ainsi, dans la direction verticale, les zones pré-sensibilisées étant de plus grandes tailles, et le flux de photons de fluorescence plus important, l'effet sur la résolution ira dans les sens d'une augmentation de la profondeur polymérisée. Cet effet sera maximal au centre de la zone car le flux de photons de fluorescence y est le plus important. Latéralement, le flux de photons de fluorescence est d'autant plus important que la zone irradiée est large, il est donc plus facile d'atteindre localement le nombre de photons nécessaire pour dépasser le seuil à partir duquel la polymérisation peut commencer.

#### **6.4. Conclusion.**

Aux temps courts, les effets de la fluorescence sur la résolution spatiale sont faibles :

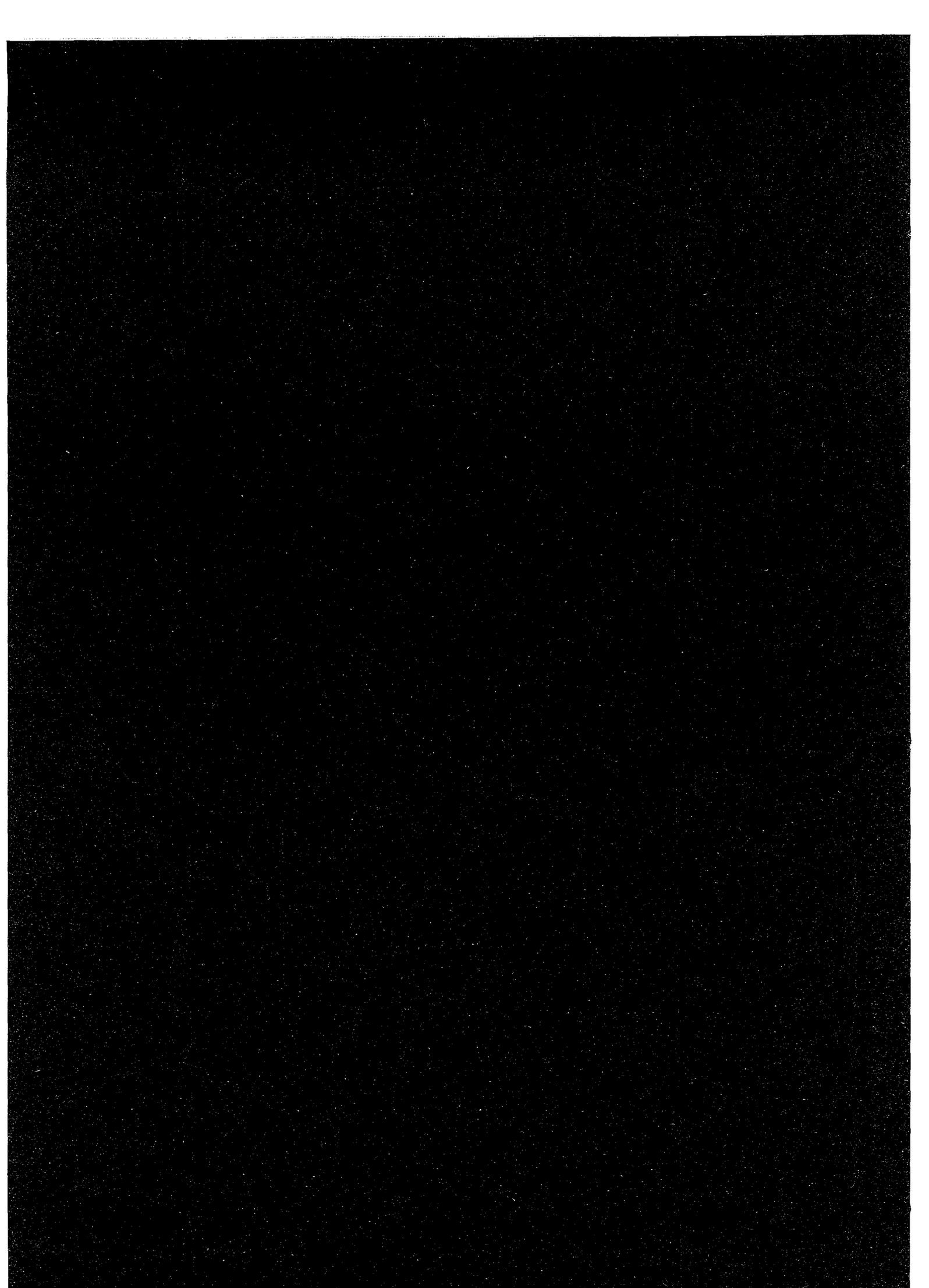
- Il y a un léger déplacement de l'énergie incidente nécessaire à atteindre le seuil de l'amorçage de la réaction de photopolymérisation, car l'émission de fluorescence diminue le nombre de photons disponibles.
- La résolution transversale est peu affectée par la fluorescence car les photons ayant un effet dans cette direction proviennent tous du phénomène de fluorescence. Leur flux est faible par rapport au flux photonique incident et ne permet pas d'atteindre localement le seuil du phénomène d'amorçage de la photopolymérisation.
- La résolution verticale est améliorée car le flux efficace est diminué par l'émission de fluorescence.

Aux temps longs, les effets de la fluorescence sur la résolution spatiale peuvent être importants :

- Dans la direction transversale, l'effet de la fluorescence est à l'origine d'une dégradation de résolution d'autant plus importante que le mélange chimique utilisé a une épaisseur optique faible pour les photons de fluorescence et que l'émission de fluorescence est importante.
- La géométrie de la zone irradiée influe sur la dégradation transversale de résolution due à la fluorescence. Plus la zone éclairée est de faibles dimensions, plus la dégradation de la résolution liée à la fluorescence est faible.
- Dans la direction verticale, l'effet de la fluorescence sur la résolution dépend très fortement de la géométrie de la zone irradiée. Il peut aller dans le sens d'une diminution de l'épaisseur polymérisée, et ainsi atténuer la perte de résolution liée au photoblanchiment, si la zone irradiée est de faibles dimensions, car le nombre de photons efficaces pour l'amorçage de la photopolymérisation est alors plus faible qu'en l'absence de fluorescence. Dans le cas de couches de grandes surfaces, la fluorescence peut diminuer la résolution verticale, en particulier au centre de la zone irradiée. Dans ce cas les photons de fluorescence vont provoquer le changement d'état liquide-solide dans des zones pré-sensibilisées, ce changement d'état sera facilement réalisé par un faible nombre de photons de fluorescence car le milieu est déjà proche de l'état de gel dans la partie se trouvant juste en-dessous du front de polymérisation.

Dans le procédé de microstéréolithographie que nous cherchons à mettre en œuvre, la perte de résolution dans la direction transversale va dans le sens d'une diminution de la précision des objets fabriqués, mais permet aussi d'assurer la cohésion des couches réalisées en faisant le lien entre les divers pixels polymérisés. Pour pouvoir fabriquer des objets relativement précis, il convient donc de se placer dans des conditions où les effets de la fluorescence seront faibles latéralement, et où verticalement, ils iront plutôt dans le sens d'une amélioration de la résolution.





## CHAPITRE 7

### MESURES DE RESOLUTION SPATIALE.

---

#### 7.1. Introduction.

L'étude expérimentale de la résolution spatiale du phénomène de photopolymérisation a été effectuée à l'aide du montage de microstéréophotolithographie par masquage dynamique. Pour pouvoir comparer les mesures réalisées aux résultats du modèle d'évolution de la résolution spatiale verticale en présence du phénomène de photoblanchiment présenté au chapitre 5, il est nécessaire de déterminer préalablement les divers paramètres qui doivent être introduits dans le modèle, en particulier les valeurs des coefficients d'extinction molaires de l'éosine avant et après décoloration dans le mélange chimique photopolymérisable utilisé, le rendement quantique d'amorçage et la valeur du seuil à partir duquel la polymérisation commence. La confrontation des résultats expérimentaux d'évolution des résolutions verticale et transversale aux modèles présentés au cours des chapitres précédents permettra d'évaluer l'incidence du photoblanchiment et de la fluorescence sur la fabrication des couches dans le procédé de microstéréophotolithographie que nous avons développé.

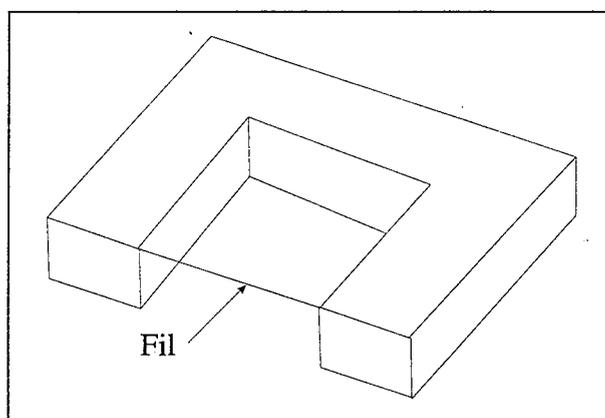
#### 7.2. Etude expérimentale de la résolution spatiale.

##### 7.2.1. Principe de la mesure.

Les résolutions spatiales verticale et transversale sont évaluées par la mesure des dimensions d'un fil polymérisé à la surface du mélange chimique photopolymérisable étudié. En effet, la véritable épaisseur des couches fabriquées par stéréophotolithographie ne correspond pas à la profondeur imposée mécaniquement par le positionneur vertical réalisant leur empilement,

mais à la profondeur de polymérisation, cette dernière étant plus importante pour permettre l'accrochage des couches entre elles.

Afin de réaliser expérimentalement un tel fil polymérisé en surface, et de discerner aisément ses dimensions transversales et verticales, ce dernier est intégré à une pièce simple en forme de « U » (figure 7.1). Ainsi, il est supporté par des parties préalablement polymérisées et peut être manipulé sans être endommagé. La forme de cette pièce permet de plus un positionnement aisé du fil sous l'objectif d'un microscope optique afin d'en mesurer les résolutions verticale et transversale.



*figure 7.1 : Objet en forme de U permettant l'évaluation des résolutions spatiales verticales et transversales de la photopolymérisation.*

### **7.2.2. Incertitude sur les mesures.**

La technique utilisée pour évaluer la résolution spatiale, permet d'effectuer une mesure dans des conditions identiques à celles de réalisation de pièces complexes. Les principales causes d'incertitudes qui lui sont liées proviennent, d'une part, de l'étape de lavage à l'alcool des fils formés qui peut entraîner une dégradation de ces derniers, et, d'autre part, de l'étape de mesure de leur géométrie par microscopie optique, le positionnement sous l'objectif du microscope étant délicat de même que la mise au point sur la partie la plus large du fil.

Pour évaluer l'incertitude sur les points expérimentaux obtenus par cette technique, on pourrait envisager de répéter chaque expérience un nombre important de fois de façon à tracer des barres d'erreurs pour chacun des points portés sur les graphiques présentés. En raison du

temps important de fabrication de la structure soutenant le fil permettant l'estimation de la résolution, cette évaluation n'a été réalisée que dans le cas d'un seul point expérimental. Pour ce faire, une trentaine de fils ont été construits dans des conditions identiques, par irradiation pendant 5s avec une énergie de  $1,40 \text{ mJ/mm}^2$  d'une résine photopolymérisable contenant  $1,69.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  d'éosine. Les fils construits ont une épaisseur moyenne de  $22,4 \text{ }\mu\text{m}$  avec un écart type de  $2,3 \text{ }\mu\text{m}$  et une largeur moyenne de  $39,3 \text{ }\mu\text{m}$  avec un écart type de  $5,0 \text{ }\mu\text{m}$ . L'erreur relative sur nos expériences peut donc être estimée à environ 10%, ce qui correspond à une reproductibilité acceptable.

### **7.3. Détermination expérimentale des paramètres entrant dans le modèle d'évaluation de l'incidence du photoblanchiment sur la résolution spatiale.**

#### **7.3.1. Détermination des coefficients d'extinction molaires.**

La détermination du coefficient d'extinction molaire de l'éosine par mesure de la densité optique ne peut être réalisée aisément dans les conditions d'expérience. En effet, l'absorbance du mélange chimique est très importante, et l'utilisation d'une cellule de mesure standard de quelques millimètres de largeur est inappropriée car elle demanderait une forte dilution préalable de la solution. L'utilisation d'une cellule à pas variable permettant un ajustement très précis de la largeur de l'échantillon dont on souhaite connaître les caractéristiques n'est pas non plus possible car il y a risque de polymérisation du mélange chimique lors de la mesure du coefficient d'absorption molaire, ce qui détériorerait la cellule de mesure.

La valeur du coefficient d'extinction molaire de l'éosine non photoblanchie  $\epsilon_A$  qui sera utilisée dans la suite de cette étude est celle proposée dans la littérature par C. BELIN<sup>[83]</sup> qui a effectué ses travaux avec des mélanges chimiques polymérisables de compositions proches de celui qui a été retenu. Sa valeur est de  $50\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Son évaluation a été réalisée dans le 2-méthoxyéthanol.

La valeur du coefficient d'extinction molaire de l'éosine photoblanchie a été évaluée par la mesure du rapport  $\epsilon_B/\epsilon_A$ . Pour cette détermination, une cellule réalisée à l'aide d'une plaque d'aluminium trouée de 16 micromètres de largeur séparant deux lames de verre a été utilisée.

Elle permet une mesure de la densité optique du mélange chimique avant et après décoloration totale, dans des conditions où la concentration en éosine est la même que lors des expériences de photopolymérisation, sans nécessiter de dilution préalable. Cette méthode ne permet toutefois pas de mesurer de façon précise les coefficients d'extinction molaires car l'épaisseur exacte de la cellule ainsi réalisée n'est pas connue avec une précision suffisante. Par contre, elle est tout à fait appropriée à la détermination du rapport  $\varepsilon_B/\varepsilon_A$ . La mesure de ce rapport conduit à une valeur de 0,06 ce qui permet de déduire la valeur du coefficient d'extinction molaire de l'éosine décolorée  $\varepsilon_B = 3\ 300\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

### **7.3.2. Détermination de la valeur du rendement quantique d'amorçage.**

La mesure de la valeur initiale du rendement quantique efficace d'amorçage  $\phi$  ne peut être déterminée directement dans les conditions d'expérience. Une méthode permettant de l'estimer est la mesure préalable de la vitesse de polymérisation à l'aide d'un dispositif de spectroscopie infra-rouge en temps réel. L'injection de la valeur de la vitesse mesurée dans les équations cinétiques issues de modèles simples (voir paragraphe 4.2) permet une évaluation de la valeur du rendement quantique d'amorçage.

Les valeurs du rendement quantique efficace d'amorçage présentées dans la littérature<sup>[84,85]</sup> et obtenues par spectroscopie infra-rouge en temps réel sont de l'ordre de 0,4 radical formé par photon incident dans le cas de la photopolymérisation d'acrylates par amorçage dans l'ultra-violet à l'aide de DMPA. Ne disposant pas d'un appareillage permettant cette détermination pour des longueurs d'onde visibles, nous n'avons pu évaluer la valeur du rendement quantique efficace d'amorçage par cette méthode. Toutefois, on peut remarquer que dans le cas de réactions de photopolymérisation dont l'amorçage résulte d'un mécanisme de photosensibilisation par transfert d'énergie d'un colorant vers une molécule co-amorceur, la création du radical amorceur met en jeu un plus grand nombre d'étapes intermédiaires que dans le cas de mécanismes de photofragmentation directe. On peut donc supposer que le rendement quantique d'amorçage correspondant est inférieur à celui obtenu pour les réactions de polymérisation des acrylates amorcées par la DMPA.

Le mécanisme d'amorçage photonique de la réaction de polymérisation mise en œuvre expérimentalement montre que pour deux radicaux amorceurs formés, une molécule d'éosine

est photoblanchie, à condition toutefois que la distance entre deux molécules d'éosine sous forme semi-réduite soit suffisamment faible pour qu'une dismutation puisse avoir lieu. On peut donc en conclure que le rendement quantique efficace d'amorçage photonique  $\varphi$  est au moins deux fois plus important que le rendement quantique efficace de photoblanchiment  $\varphi_B$  :

$$\varphi > 2 \varphi_B \quad (7.1)$$

La mesure du rendement quantique efficace de photoblanchiment  $\varphi_B$  peut être réalisée en suivant la décoloration d'un échantillon au cours du temps. Ainsi, deux bornes encadrant la valeur du rendement quantique efficace d'amorçage de la réaction de photopolymérisation étudiée peuvent être déterminées : cette valeur est inférieure à celle du rendement quantique efficace d'amorçage des réactions de photofragmentation directe amorcées dans l'ultra-violet, et est supérieure au double du rendement quantique de photoblanchiment.

### 7.3.2.1. Principe de détermination de $\varphi_B$ .<sup>[86]</sup>

La valeur du rendement quantique de photoblanchiment peut être évaluée en emprisonnant une couche fine d'épaisseur connue de mélange chimique sujet au phénomène de photoblanchiment dans une cellule que l'on soumet à une irradiation à flux photonique constant. Le suivi du flux transmis au cours du temps permet alors une détermination de la valeur de  $\varphi_B$ .

Si l'on néglige la contribution à la diminution de flux de l'espèce photoblanchie, c'est en particulier le cas aux temps d'exposition courts, lorsque le photoblanchiment du matériau est faible, la relation (5.4) se simplifie en :

$$F(z, t) = F_0 \exp\left(-\int_0^z \alpha_A C_A(z, t) dz\right) \quad (7.2)$$

On définit par ailleurs  $j$  par :

$$j = \int_0^z C_A(z, t) dz \quad (7.3)$$

L'évolution de la concentration en colorant au cours du temps est donnée par :

$$\frac{dC_A(z,t)}{dt} = -\sigma \phi_B C_A(z,t) n(z,t) \quad (7.4)$$

où  $\sigma$  est la surface d'interaction d'une molécule de colorant à la longueur d'onde  $\lambda$  ;  
 $n(z,t)$  est le nombre de photons absorbés par unité de surface et par seconde à la longueur d'onde  $\lambda$ .

on a :

$$\sigma = \frac{10^3 \alpha_A}{N} \quad (7.5)$$

et

$$n(z,t) = F(z,t) \frac{\lambda}{hc} \quad (7.6)$$

d'où:

$$\begin{aligned} \frac{dC_A(z,t)}{dt} &= -\frac{10^3 \lambda}{h c N} \phi_B \alpha_A C_A(z,t) F(z,t) \\ &= -K \phi_B \alpha_A C_A(z,t) F(z,t) \end{aligned} \quad (7.7)$$

où  $N$  est le nombre d'Avogadro  $N = 6,023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;  
 $K$  est une constante dépendant de  $\lambda$  ;  
 $h$  est la constante de Planck  $h = 6,626.10^{-34} \text{ J.s}$  ;  
 $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide  $c = 2,997.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ .

La combinaison des équations (7.3) et (7.7) conduit à :

$$\begin{aligned} \frac{dj(L,t)}{dt} &= -K \phi_B \int_0^L \alpha_A C_A(z,t) F(z,t) dz \\ \frac{dj(L,t)}{dt} &= -K \phi_B F_0 \int_0^L \alpha_A C_A(z,t) \exp \left[ -\int_0^{z'} \alpha_A C_A(z',t) dz'' \right] dz' \\ \frac{dj(L,t)}{dt} &= -K \phi_B F_0 \left\{ 1 - \exp \left[ -\alpha_A j(L,t) \right] \right\} \end{aligned} \quad (7.8)$$

où  $L$  est la largeur de la cellule de mesure.

Connaissant les conditions limites suivantes :

$$\begin{cases} j(L, \infty) = 0 \\ j(L, 0) = C_{A0}L \end{cases}$$

on déduit :

$$j(L, t) = \frac{1}{\alpha_A} \ln \left\{ 1 + \left[ \exp(\alpha_A C_{A0}L) - 1 \right] \exp(-K F_0 \varphi_B \alpha_A t) \right\} \quad (7.9)$$

et :

$$T(t) = \frac{F(L, t)}{F_0} = \left\{ 1 + \left[ \exp(\alpha_A C_{A0}L) - 1 \right] \exp(-K F_0 \varphi_B \alpha_A t) \right\}^{-1} \quad (7.10)$$

ce qui est équivalent à écrire :

$$\ln\left(\frac{1}{T(t)} - 1\right) = \ln\left(\frac{1}{T(0)} - 1\right) - \alpha_A K F_0 \varphi_B t = \ln\left(\frac{1}{T(0)} - 1\right) - \beta t \quad (7.11)$$

avec :

$$\beta = \alpha_A K F_0 \varphi_B = K \ln(10) \varepsilon_A F_0 \varphi_B \quad (7.12)$$

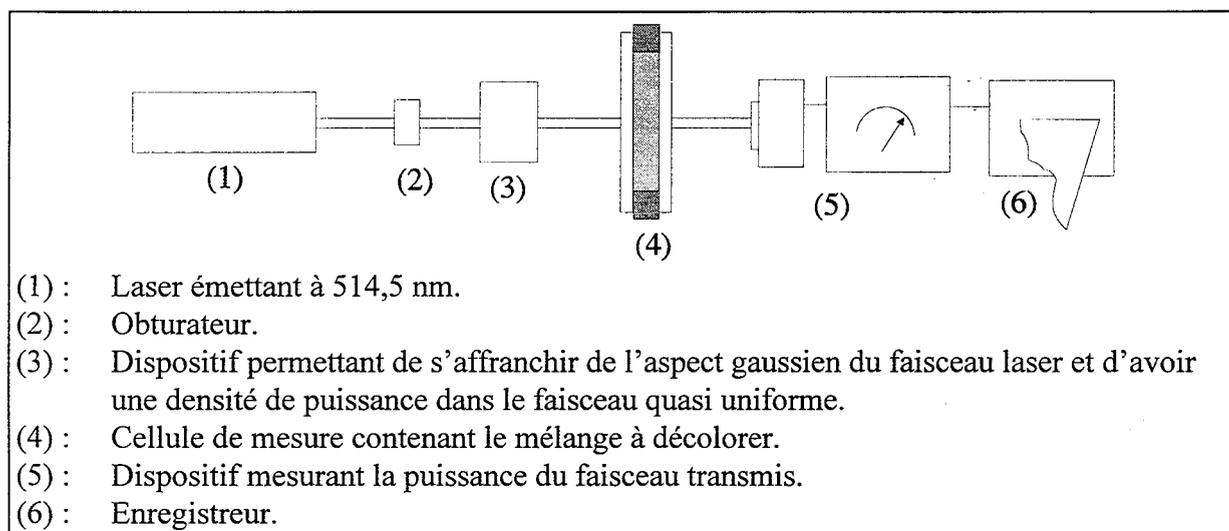
Cette dernière relation montre qu'en traçant  $\ln(T^{-1}(t) - 1)$  en fonction de  $t$ , on doit obtenir une droite dans la partie où l'on peut considérer que le coefficient d'extinction molaire  $\alpha_B$  de l'espèce photoblanchie contribue de façon très minoritaire aux propriétés d'absorption du matériau. La pente de cette droite vaut  $-\beta$  et permet un calcul de la valeur de  $\varphi_B$ .

### 7.3.2.2. Montage expérimental permettant la détermination de $\varphi_B$ .

La cellule contenant le mélange chimique à analyser est formée de deux lames de verre entre lesquelles est insérée une plaque d'aluminium d'épaisseur calibrée (de 16  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) perforée en son centre. Le trou ménagé dans la plaque d'aluminium contient le mélange chimique.

Cette cellule de mesure est dans un premier temps insérée dans un spectrophotomètre pour déterminer sa densité optique avant photoblanchiment de l'espèce, puis soumise à décoloration avec un suivi de l'évolution du flux la traversant, et, une fois la décoloration terminée, elle est à nouveau introduite dans un spectrophotomètre pour déterminer la densité optique du mélange décoloré.

Le montage expérimental réalisé pour suivre l'évolution de la décoloration du mélange chimique au cours du temps (figure 7.2) permet l'irradiation de l'échantillon contenu dans la cellule de mesure par un faisceau laser dont on a modifié la répartition énergétique en éliminant les « bords de la gaussienne » à l'aide d'un diaphragme, pour ne garder que la partie centrale du faisceau dont la répartition énergétique est relativement uniforme. Le diamètre du faisceau est aussi modifié par des éléments optiques adéquats afin d'avoir une surface d'irradiation de l'échantillon assez importante. L'utilisation d'un obturateur et d'un enregistreur permet une connaissance précise du temps d'irradiation de l'échantillon. Un dispositif de mesure de puissance couplé à l'enregistreur permet la mesure de la puissance transmise par l'échantillon au cours du temps, et un calcul du rendement quantique efficace de photoblanchiment  $\phi_B$  à l'aide des équations développées plus haut.



*figure 7.2 : Dispositif permettant la mesure du rendement quantique efficace de photoblanchiment.*

### 7.3.2.3. Valeur mesurée de l'efficacité $\phi_B$ du photoblanchiment.

La mesure de la puissance transmise par l'échantillon au cours du temps permet de déterminer l'évolution du coefficient de transmission  $T$ , rapport du flux transmis et du flux incident, en fonction du temps (figure 7.3).

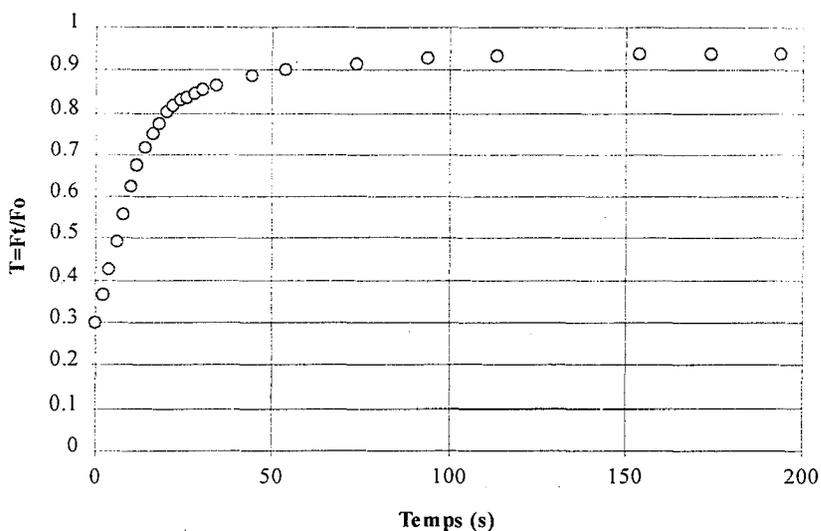


figure 7.3 : Evolution du coefficient de transmission en fonction du temps.

Lorsque l'on trace  $\ln(\frac{1}{T}-1)$  en fonction du temps (figure 7.4), on obtient une droite de pente  $\beta$  dans la zone où l'on peut considérer que le coefficient de transmission observé est le résultat de l'absorption du colorant non photoblanchi et que la contribution de l'espèce décolorée est négligeable. Cette zone correspond évidemment aux temps courts où le photoblanchiment est faible.

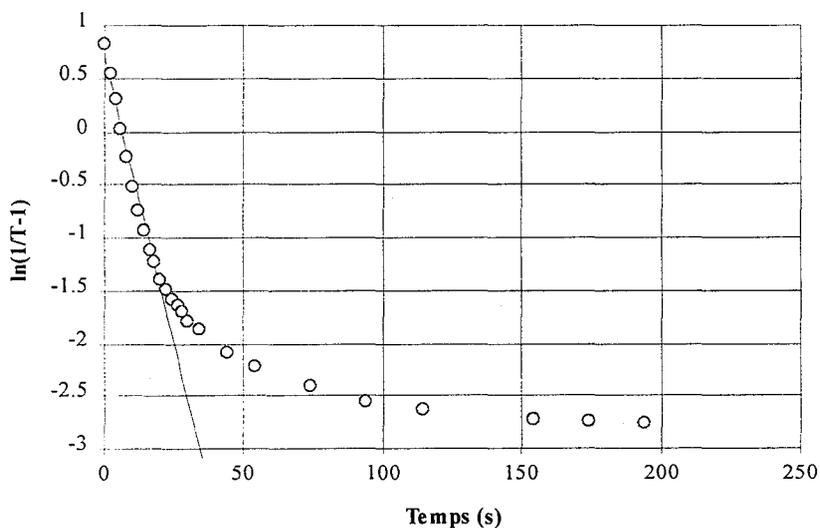


figure 7.4 : Evolution de  $\ln(\frac{1}{T}-1)$  en fonction du temps.

La mesure de  $\beta$  permet la détermination expérimentale de  $\phi_B$  à l'aide de la relation (7.12). Pour pouvoir comparer les résultats ainsi obtenus aux valeurs données dans la littérature, la détermination du nombre de photons incidents nécessaires pour qu'une molécule soit décolorée  $B_{PM}$  a été calculée.  $B_{PM}$  est liée à  $\phi_B$  par la relation :

$$B_{PM} = \frac{1}{K \ln(10) \varphi_B} = \frac{h c N}{10^3 \ln(10) \lambda} \varphi_B \quad (7.13)$$

Les valeurs mesurées de  $\beta$ ,  $\varphi_B$ , et  $B_{PM}$  sont regroupées dans le tableau 7.1.

	Valeur moyenne mesurée	Ecart type
$\beta$ ( $s^{-1}$ )	$1,02.10^{-1}$	$7,22.10^{-3}$
$\varphi_B$ (mol/J)	$1,14.10^{-8}$	$1,87.10^{-9}$
$B_{PM}$ (photon/molécule)	$8,88.10^2$	$1,57.10^2$

tableau 7.1 : Valeurs mesurées de  $\beta$ ,  $\varphi_B$ , et  $B_{PM}$ .

I.P. Kaminow et coll.<sup>[86]</sup> ont réalisé des mesures de  $B_{PM}$  dans le cas de la Rhodamine 6G, de la Triphénotioxyzine et de l'Isoquinoline rouge emprisonnées dans des matrices de PMMA ou de résines époxy polymérisées. Les valeurs varient de  $0,8.10^5$  à  $14.10^5$  photons par molécule. L'éosine combinée à la MDEOA dans le PETIA est donc 10 à 1000 fois plus efficacement photoblanchie que les colorants utilisés par ces auteurs. On peut penser que cette différence de comportement est liée à la composition du mélange chimique dans lequel est solubilisée l'éosine, et en particulier à l'effet synergétique de l'éthanolamine, donneur d'hydrogène, favorisant le passage de l'éosine vers sa forme leuco incolore.

#### 7.3.2.4. Estimation du rendement quantique d'amorçage.

Le rendement quantique de photoblanchiment  $\varphi_B$  vaut  $1,1.10^{-8}$  J.mol<sup>-1</sup>, ce qui correspond à  $1,12.10^{-3}$  molécule d'éosine décolorée par photon incident. On peut en déduire que le rendement quantique efficace d'amorçage est supérieur à  $2,24.10^{-3}$  radical formé par photon incident. La valeur du rendement quantique efficace d'amorçage  $\varphi$  dans le cas du mélange expérimental est donc probablement comprise entre 0,4 et  $2,24.10^{-3}$  radical formé par photon incident.

**7.3.3. Détermination de l'énergie seuil S.**

On peut envisager d'obtenir la valeur du seuil S de polymérisation en extrapolant les courbes expérimentales d'épaisseur polymérisée en fonction de l'énergie arrivant sur la surface de la résine pour des valeurs de l'épaisseur nulles.

**7.3.3.1. Principe de l'évaluation du seuil de la polymérisation.**

Pour les temps faibles, les courbes d'évolution de l'épaisseur polymérisée en fonction du temps d'un mélange photopolymérisable sujet au phénomène de photoblanchiment sont confondues avec celles que l'on obtiendrait en l'absence de décoloration. L'épaisseur évolue donc de façon logarithmique en fonction de l'énergie incidente pour les temps courts selon la loi :

$$e = \frac{1}{\alpha \cdot c} \ln\left(\frac{\alpha \cdot c \cdot F_0 \cdot t}{Q}\right) = \frac{1}{\alpha \cdot c} \ln\left(\frac{E_{in}}{E_0}\right) \quad (7.14)$$

où Q est la quantité de photons absorbés par unité de volume.

$E_{in}$  est l'énergie incidente par unité de surface.  $E_{in} = F_0 \cdot t$

$E_0$  est donné par :  $E_0 = \frac{Q}{\alpha \cdot c}$

La relation (7.14) montre que la polymérisation commence lorsque  $E_{in} = E_0$ . A cet instant, l'énergie lumineuse incidente  $E_{in}$  est l'énergie minimale  $E_{min}$  pour amorcer la polymérisation. Les expériences menées pour étudier l'évolution de la résolution verticale en fonction de l'énergie incidente doivent donc permettre de déterminer la valeur du seuil S en interpolant les points expérimentaux correspondant aux valeurs faibles de l'énergie avec laquelle a été irradié le mélange réactif, par une courbe logarithmique, et en cherchant le point d'intersection de celle-ci avec l'axe des abscisses. Dans ces conditions, l'énergie seuil S est donnée par la relation :

$$S = \alpha_A C_{A0} E_{min} = \varepsilon_A \ln(10) C_{A0} E_{min} \quad (7.15)$$

### 7.3.3.2. Estimation expérimentale de S.

Lors des mesures de l'épaisseur polymérisée en fonction de l'énergie, deux séries d'expériences ont été menées, l'une à puissance d'irradiation constante, en faisant varier le temps d'exposition, l'autre à temps d'exposition constant, en faisant varier la puissance d'irradiation. Les valeurs de l'énergie seuil S ont été calculées pour les expériences qui ont permis la mesure d'un nombre de points expérimentaux suffisamment important pour permettre le tracé d'une courbe logarithmique pour les valeurs faibles de l'énergie incidente. Cette détermination a pu être menée pour les mélanges chimiques de concentration  $8,4.10^{-3}$ ;  $1,26.10^{-2}$  et  $1,69.10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> en éosine. La dispersion des valeurs du seuil S mesurées est très importante (tableau 7.2).

Concentration en éosine (mol.L <sup>-1</sup> )	Valeur du seuil S déterminée (J.cm <sup>-3</sup> )
$8,4.10^{-3}$	26.6
$8,4.10^{-3}$	69.5
$1,26.10^{-2}$	50.2
$1,26.10^{-2}$	117.4
$1,69.10^{-2}$	137.3
$1,69.10^{-2}$	160.1

tableau 7.2 : Valeurs du seuil mesurées.

Il faut une quantité suffisante de matière polymérisée pour pouvoir effectuer une mesure de résolution verticale ou transversale. Or, dans des conditions proches du seuil de polymérisation, donc proches du point de gel, il est délicat de faire une mesure expérimentale par manque de tenue mécanique de la petite quantité de polymère formé. Les mesures expérimentales de la valeur de S présentées précédemment sont donc probablement toutes fortement surestimées, en particulier pour les épaisseurs optiques faibles, ce qui explique leurs disparités.

Une valeur du seuil fiable n'a pu être estimée. Cette valeur est probablement très inférieure à la plus faible des valeurs mesurées.

#### **7.4. Mesures de résolution.**

La fabrication de fils polymérisés a été entreprise pour des concentrations du mélange chimique en éosine variant entre  $8,4 \cdot 10^{-3}$  et  $2,1 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. Des expériences ont été entreprises en réalisant une irradiation à flux incident constant et faible, en choisissant des durées d'irradiation différentes pour chaque mesure effectuée. D'autres ont été menées à temps d'exposition constant et faible, en choisissant des valeurs du flux d'irradiation différentes pour chaque mesure réalisée.

Les fils polymérisés obtenus pour des valeurs importantes de l'énergie incidente sont prisonniers d'un film polymérisé, provenant du faible contraste des cristaux liquides qui laissent passer une partie de la lumière même dans leur état opaque. De telles conditions sont évidemment inappropriées à la microfabrication, mais permettent néanmoins de faire une mesure de la résolution du fil construit.

Il est toutefois important de noter que l'intervalle dans lequel la fabrication d'objets peut être entreprise est particulièrement limité, d'une part, par le seuil à partir duquel la polymérisation commence et, d'autre part, par la transmission des pixels dans leur état opaque induisant des polymérisations parasites sur toute la surface du mélange chimique pour des valeurs importantes de l'énergie incidente.

##### **7.4.1. Incidence d'une variation du rendement quantique d'amorçage sur les courbes modélisées à partir des paramètres mesurés expérimentalement et confrontation de ces résultats avec les mesures.**

Sur la figure 7.4 sont portés les points expérimentaux obtenus lors de la mesure de l'épaisseur de fils polymérisés en surface pour un mélange chimique contenant  $2,1 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> en éosine, ainsi que les courbes provenant de la modélisation de la polymérisation en présence de photoblanchiment, avec les valeurs des paramètres suivants :  $\epsilon_A = 50\,000$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>,  $\epsilon_B = 3\,300$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>,  $S = 5$  J.cm<sup>-3</sup>. Deux courbes sont tracées pour les deux valeurs limites du rendement quantique efficace d'amorçage:  $\phi = 2,24 \cdot 10^{-3}$  et  $\phi = 0,4$  radical formé par photon incident.

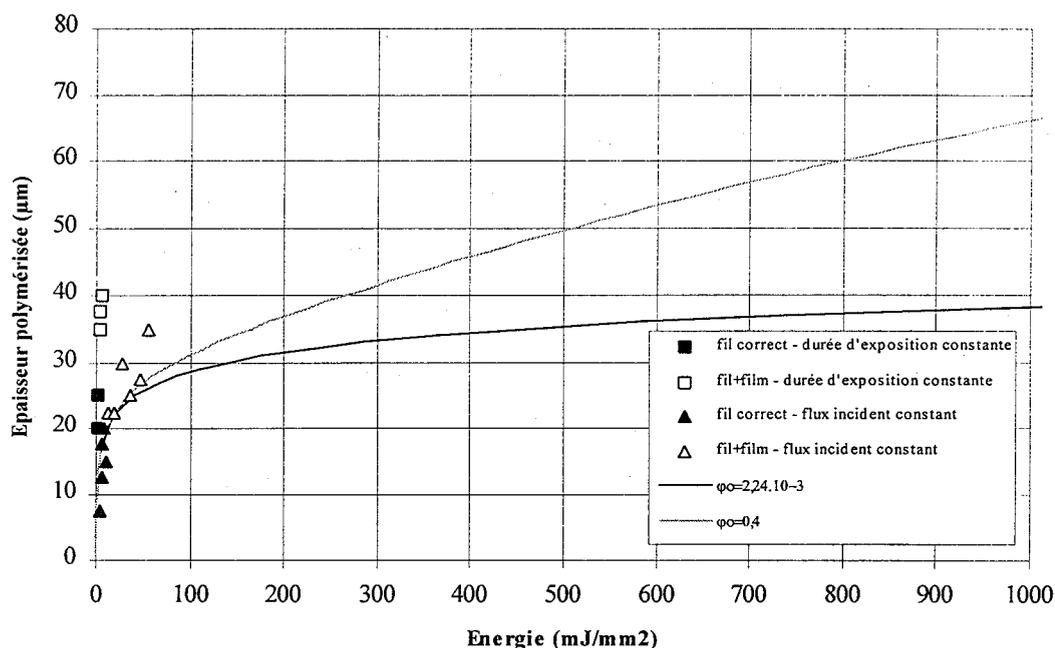


figure 7.4 : Courbes obtenues pour les deux valeurs limites du rendement quantique efficace d'amorçage.

Dans la zone où sont regroupés les résultats expérimentaux, on constate que l'influence du rendement quantique efficace d'amorçage est faible. Le contraste médiocre de l'écran à cristaux liquides, associé aux propriétés du mélange chimique utilisé impose donc de travailler dans des conditions relativement proches du seuil du phénomène de photopolymérisation, où le photoblanchiment n'a qu'une faible influence sur la profondeur polymérisée. Notons que dans de telles conditions, l'influence de la fluorescence est faible et va dans le sens d'une amélioration de la résolution verticale, sans provoquer d'importantes pertes de résolution dans la direction transversale.

#### 7.4.2. Mesures de résolution verticale.

La comparaison des résultats du modèle de polymérisation en présence de photoblanchiment et des résultats expérimentaux de mesures de résolution verticale est présentée sur les courbes des figures 7.5 à 7.8, pour des concentrations en éosine du mélange chimique variant de  $8,4 \cdot 10^{-3}$  à  $2,1 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. Les courbes ont été calculées pour diverses valeurs du seuil S, variant entre 0,01 et 100 J.cm<sup>-3</sup>. Les autres paramètres sont constants et ont les valeurs suivantes :  $\epsilon_A = 50\,000$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>,  $\epsilon_B = 3\,300$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>,  $\phi = 0,4$  radical formé par photon incident.

Ces courbes indiquent une relative adéquation des points expérimentaux et du modèle pour une valeur du seuil  $S$  de l'ordre de  $1 \text{ J.cm}^{-3}$ , du moins en ce qui concerne les résultats expérimentaux obtenus lors des expériences menées à flux d'irradiation constant et faible mais en faisant varier le temps d'irradiation.

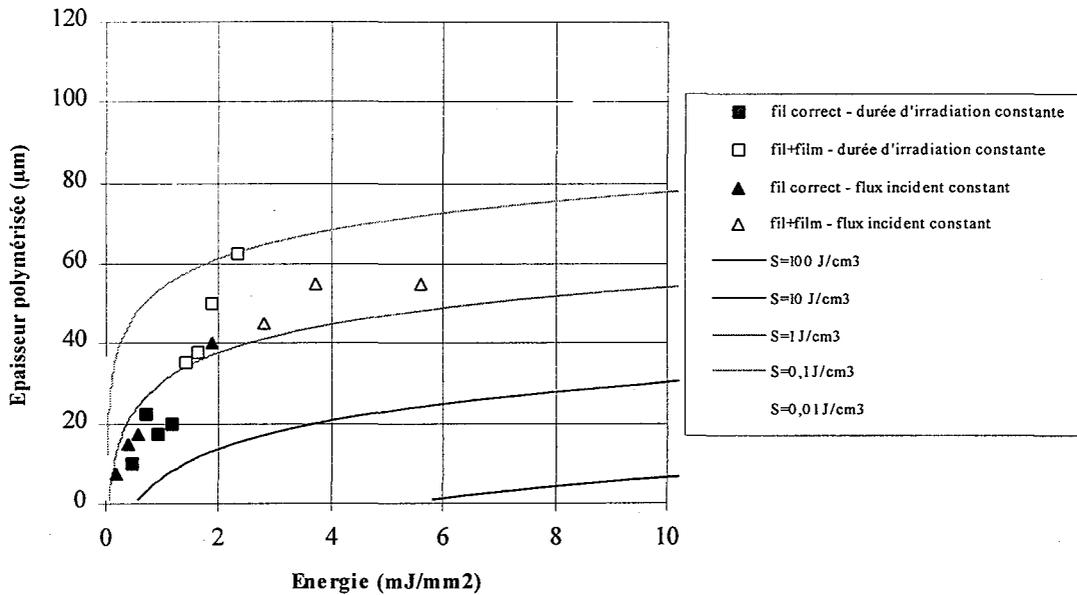


figure 7.5 : Comparaison des résultats expérimentaux de résolution verticale aux résultats du modèle de polymérisation en présence de photoblanchiment, obtenus pour diverses valeurs du seuil. Résine contenant  $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en éosine.

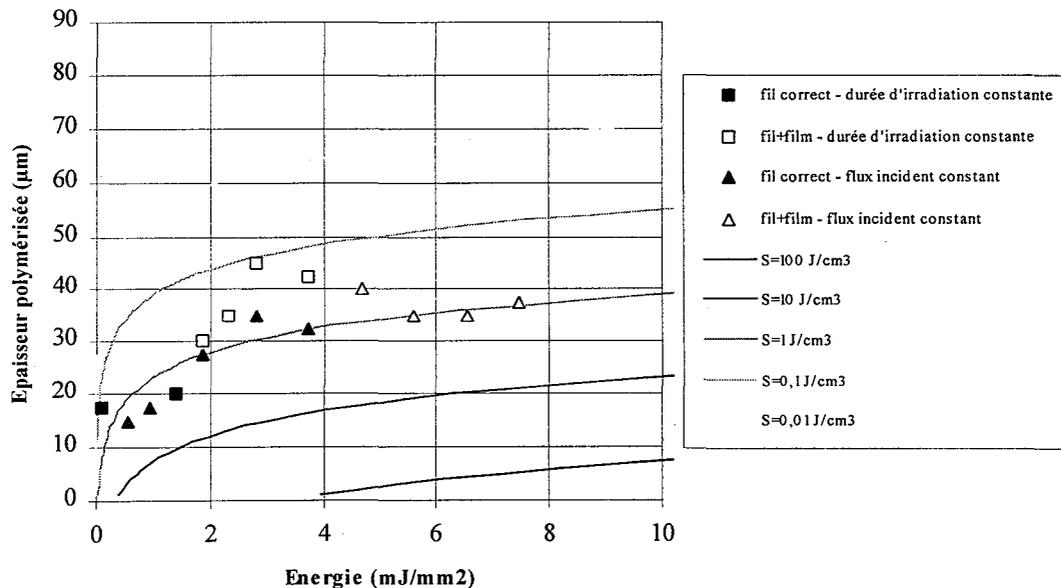


figure 7.6 : Comparaison des résultats expérimentaux de résolution verticale aux résultats du modèle de polymérisation en présence de photoblanchiment, obtenus pour diverses valeurs du seuil. Résine contenant  $1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en éosine.

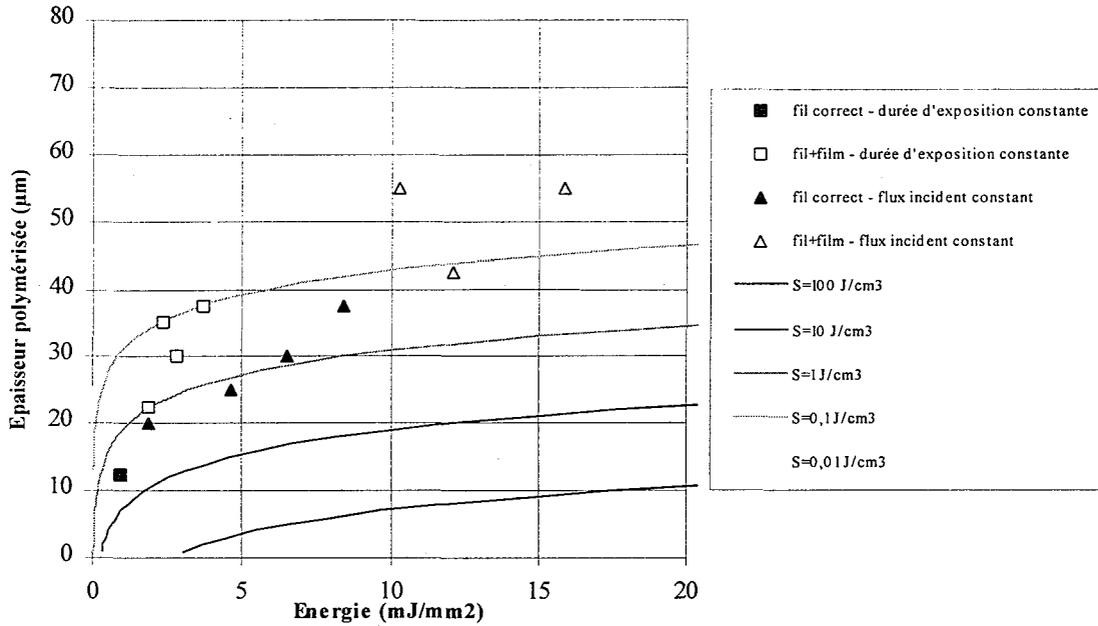


figure 7.7 : Comparaison des résultats expérimentaux de résolution verticale aux résultats du modèle de polymérisation en présence de photoblanchiment, obtenus pour diverses valeurs du seuil. Résine contenant  $1,69 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en éosine.

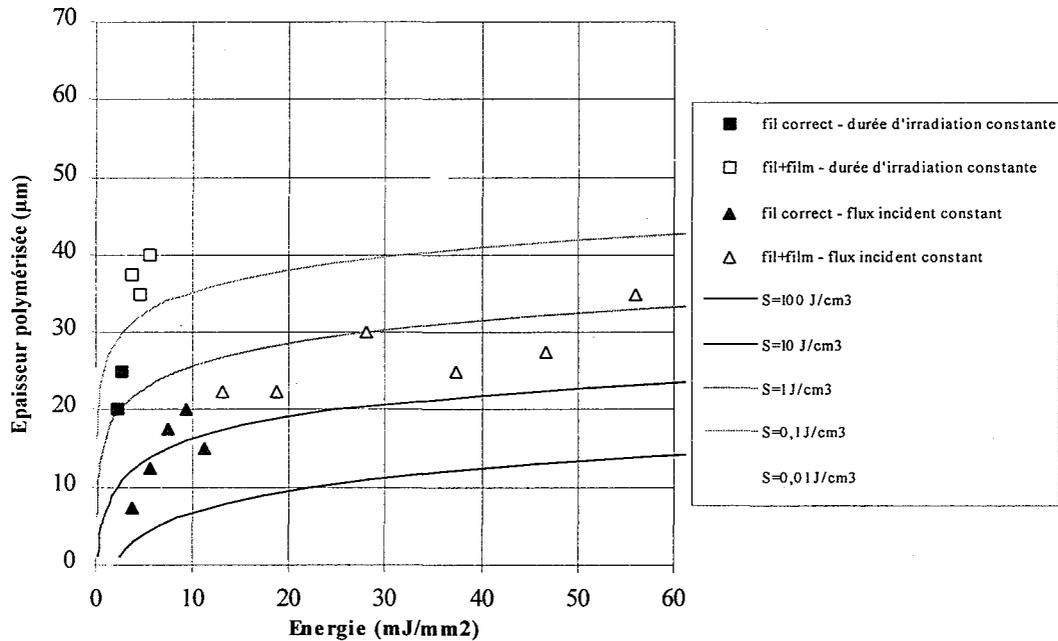


figure 7.8 : Comparaison des résultats expérimentaux de résolution verticale aux résultats du modèle de polymérisation en présence de photoblanchiment, obtenus pour diverses valeurs du seuil. Résine contenant  $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en éosine.

### 7.4.3. Non équivalence temps d'irradiation-éclairage.

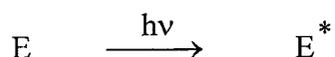
L'énergie par unité de surface permettant la polymérisation est le produit du flux incident et du temps d'irradiation. L'épaisseur polymérisée est dépendante du mode opératoire utilisé pour apporter une énergie donnée au milieu réactionnel. Divers auteurs ont pu le constater<sup>[56,83]</sup>, et les résultats expérimentaux portés sur les figures 7.5 à 7.8 indiquent clairement qu'une irradiation de courte durée réalisée à flux incident important conduit à des épaisseurs polymérisées nettement plus grandes qu'une irradiation de même énergie réalisée à flux incident faible, mais à temps d'irradiation long.

Plusieurs raisons à cette réalité expérimentale peuvent exister. Elles sont traitées ci-après.

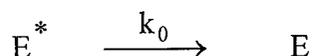
#### 7.4.3.1. Incidence de l'évolution de la viscosité du milieu sur la résolution verticale.

Pour tenter d'expliquer la non équivalence du temps d'irradiation et de l'éclairage lors de la photopolymérisation, on se propose d'examiner l'incidence de l'évolution de la viscosité du milieu sur la cinétique de la réaction. On considère le mécanisme simplifié suivant, définissant les processus d'amorçage des chaînes de polymérisation :

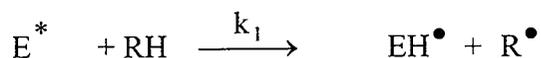
L'éosine E absorbe un rayonnement lumineux avec la vitesse d'absorption  $I_a$  et conduit à un état excité instable  $E^*$  :



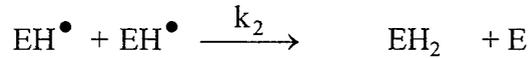
L'amorceur dans son état excité peut se désactiver par fluorescence, fluorescence retardée, ou par des transitions non radiatives :



Il peut de plus être à l'origine de la formation d'un radical amorceur  $R^\bullet$  et de la forme semi-réduite de l'éosine  $EH^\bullet$ , par réaction sur une amine RH :



La forme semi-réduite de l'éosine peut alors se dismuter pour régénérer l'éosine d'une part, et conduire à la formation d'une molécule d'éosine réduite  $\text{EH}_2$  d'autre part :



La constante  $k_1$  est une constante « vraie », c'est-à-dire chimique, liée au fait que la concentration en amine est élevée. Il n'y a donc en principe pas de problème de migration des amines pour atteindre l'état excité de l'éosine. Ceci est d'autant plus vrai que la durée de vie de  $\text{E}^*$  responsable de la réaction est élevée (la durée de vie de l'état triplet de l'éosine est de l'ordre de  $30 \mu\text{s}$ <sup>[78]</sup>).

On suppose que la viscosité locale du milieu réactionnel  $\eta(z,t)$  varie avec l'avancement de la réaction selon une loi du type :

$$\eta(z,t) = \eta_0 \exp\left(\frac{Q}{K'}\right) \quad (7.16)$$

avec  $\eta_0$  la viscosité initiale du mélange chimique photopolymérisable ;  
 $K'$  une constante de proportionnalité ;  
 $Q$  la quantité de radicaux amorceurs formés localement.

La viscosité macroscopique du milieu réactionnel augmente progressivement jusqu'au point de gel et peut être considérée comme infinie par la suite car le changement d'état liquide/solide a eu lieu. Toutefois, après le point de gel, la réticulation du réseau polymère continue, entraînant un piégeage de plus en plus important des radicaux dans le réseau et s'opposant à la dismutation de formes semi-réduites de l'éosine. La viscosité du milieu « vue » par les radicaux est donc différente de la viscosité macroscopique, c'est pourquoi la relation 7.16 est employée pour la décrire plutôt qu'une expression faisant intervenir le seuil du phénomène de photopolymérisation. Rappelons que dans la description présentée ici on cherche plus à comprendre qu'à modéliser finement les phénomènes observés. L'évolution temporelle  $\eta(z,t)$  devrait permettre de définir un modèle de tendance acceptable.

L'ensemble de ces hypothèses implique que compte tenu de la durée de vie importante de l'état triplet excité de l'éosine, on se trouve dans des conditions stationnaires vis-à-vis de cette espèce :

$$\frac{d(E^*)}{dt} = [I_a - [k_0 + k_1(RH)](E^*)] = 0 \quad (7.17)$$

$$\text{d'où } (E^*) = \frac{I_a}{k_0 + k_1(RH)} \quad (7.18)$$

(E), (E<sup>\*</sup>), (EH<sup>•</sup>), (RH) sont les concentrations molaires respectives des espèces E, E<sup>\*</sup>, EH<sup>•</sup>, RH.

Les vitesses de disparition des espèces E et EH<sup>•</sup> sont données par les relations :

$$\frac{d(E)}{dt} = -\frac{k_1(RH) I_a}{k_0 + k_1(RH)} + k_2 (EH^{\bullet})^2 = -\Phi I_a + k_2 (EH^{\bullet})^2 \quad (7.19)$$

$$\frac{d(EH^{\bullet})}{dt} = \frac{k_1(RH) I_a}{k_0 + k_1(RH)} - 2 k_2 (EH^{\bullet})^2 = \Phi I_a - 2 k_2 (EH^{\bullet})^2 \quad (7.20)$$

$$\text{avec } \Phi = \frac{k_1(RH)}{k_0 + k_1(RH)} \quad (7.21)$$

Les variations de viscosité sont susceptibles de modifier les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$ , si les processus réactionnels étaient cinétiquement limités par la diffusion, on pourrait écrire :

$$k_1 = k_1^0 \frac{\eta_0}{\eta} = k_1^0 \exp\left(-\frac{Q}{K'}\right) \quad (7.22)$$

$$k_2 = k_2^0 \frac{\eta_0}{\eta} = k_2^0 \exp\left(-\frac{Q}{K'}\right) \quad (7.23)$$

Si l'on considère que la valeur de la constante  $k_0$  est grande devant le produit  $k_1$  (RH), on peut assimiler l'influence de la variation de la viscosité sur la constante  $k_1$  à une modification de la valeur de  $\Phi$  telle que :

$$\Phi = \Phi^0 \exp\left(-\frac{Q}{K'}\right) \quad (7.24)$$

L'évolution de la vitesse d'absorption de la lumière et celle du flux lumineux dans le matériau sont données par les relations suivantes :

$$I_a = \frac{dF(z, t)}{dz} \quad (7.25)$$

$$F(z, t) = F_0 \exp\left(-\int_0^z \left(\alpha_E(E) + \alpha_{EH\bullet}(EH\bullet)\right) dz\right) \quad (7.26)$$

avec  $\alpha_E$  et  $\alpha_{EH\bullet}$  les coefficients népériens d'extinction molaire des espèces E et  $EH\bullet$  respectivement.

Pour que la polymérisation démarre, il faut qu'une quantité minimale S de radicaux amorceurs  $R\bullet$  soit formée car on peut considérer que la polymérisation est une réaction à seuil :

$$Q = \int_0^t \frac{d(R\bullet)}{dt} dt = \Phi \int_0^t \frac{dF(z, t)}{dz} dt \geq S \quad (7.27)$$

L'ensemble des relations présentées ci-dessus se prête à une résolution numérique. En choisissant de façon appropriée les paramètres du modèle, une variation de l'épaisseur polymérisée dépendant du flux peut être mise en évidence. Une augmentation de la profondeur polymérisée avec le flux incident pour des valeurs de l'énergie absorbée égales peut alors être observée (figure 7.9).

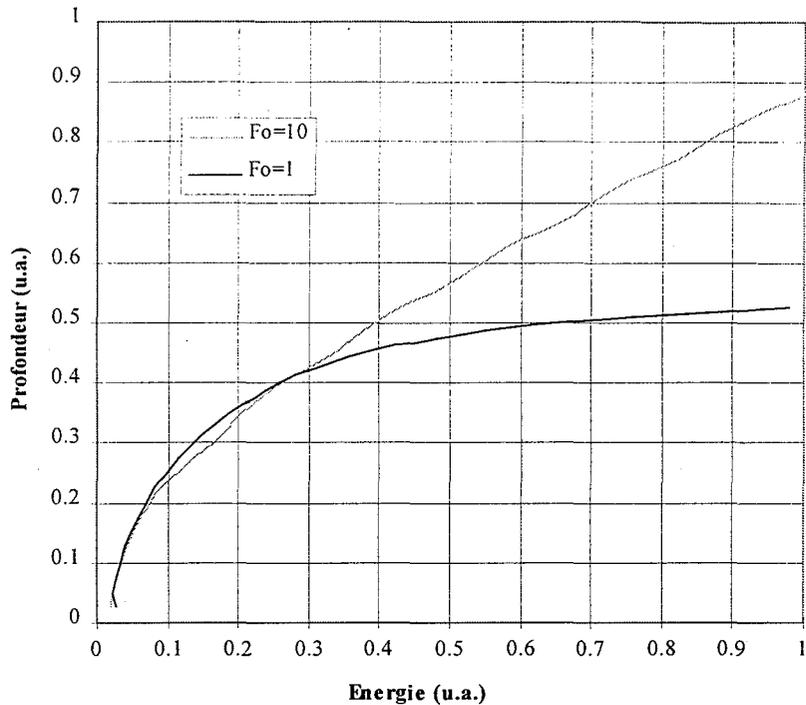


figure 7.9 : Modélisation de l'incidence de l'augmentation de la viscosité du milieu réactif lors de la polymérisation sur la résolution verticale en fonction du flux d'irradiation incident.

Ainsi, l'évolution de la viscosité du milieu lors de la photopolymérisation est susceptible d'expliquer, dans une certaine mesure, la non équivalence entre les résultats obtenus à énergie d'irradiation égale, à l'aide de deux modes opératoires différents :

- Lors d'une irradiation de longue durée du milieu, effectuée à faible flux incident, la viscosité du mélange évolue de façon progressive, piégeant les radicaux amorceurs d'une part et empêchant dans une certaine mesure la recombinaison des formes semi-réduites de l'éosine provoquant le photoblanchiment du milieu.
- Lors d'une irradiation à fort flux, de faible durée, les radicaux amorceurs sont formés alors que la viscosité du mélange réactif est faible, ainsi, le rendement de dismutation des formes semi-réduites de l'éosine va être plus important et conduire à une augmentation de la pénétration de la lumière dans le matériau.

### 7.4.3.2. Incidence de la température du milieu réactionnel sur la résolution verticale.

D'autres phénomènes peuvent aussi être à l'origine de cette incidence du mode opératoire sur l'épaisseur polymérisée. C'est en particulier le cas de l'augmentation de température du milieu réactionnel dû à l'effet conjoint de l'irradiation et de l'exothermicité de la réaction chimique, qui peut modifier les constantes de vitesse des réactions élémentaires impliquées dans la photopolymérisation.

L'effet de la température sur les diverses constantes de vitesse des réactions élémentaires est très différent suivant les cas : les réactions de formation d'un état excité par absorption photonique et de désactivation par fluorescence et transitions non radiatives sont indépendantes de la température. Il en est de même pour la réaction de dismutation des formes semi-réduites de l'éosine qui peut être assimilée à une réaction de terminaison. Parmi les réactions élémentaires proposées dans le modèle précédent, c'est donc celle qui conduit à la formation du radical amorceur qui est probablement la plus influencée par une augmentation de la température. Ce phénomène peut être exprimé par une constante de vitesse du type :

$$k_1 = k_1^0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7.28)$$

où E est une énergie d'activation ( $\text{J.mol}^{-1}$ ) ;  
 R la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ;  
 T la température absolue du milieu réactionnel (K).

Un calcul rapide permet d'estimer l'élévation locale de la température de la résine due à l'absorption de la lumière. Lors de l'irradiation d'une couche d'un objet dont la durée est de l'ordre d'une seconde, la densité de puissance du faisceau arrivant sur la surface du mélange photopolymérisable est de l'ordre de  $1 \text{ mW.mm}^{-2}$ . L'épaisseur optique de la solution réactive étant de  $20 \text{ }\mu\text{m}$  environ, on en déduit que la puissance arrivant dans la solution par unité de volume est de l'ordre de  $40 \text{ W.g}^{-1}$ . Si l'on accepte que 50% de l'énergie est perdue et sert à chauffer la solution réactive dont la capacité calorifique est de l'ordre de  $2 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , l'élévation de température due au flux lumineux n'amorçant pas la réaction de

photopolymérisation en l'absence de transfert de chaleur est de l'ordre de 10 degrés. L'enthalpie de polymérisation est  $\Delta H = 55 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dans le cas étudié. Connaissant la masse molaire de la résine utilisée ( $M = 298$ ), on déduit  $\Delta H = 184,5 \text{ J.g}^{-1}$ . La polymérisation d'un volume de monomère d'une surface de  $1 \text{ mm}^2$  et de  $20 \text{ }\mu\text{m}$  de profondeur induit une augmentation de température de 92 degrés en l'absence de transfert de chaleur. L'élévation totale de température en l'absence de transfert est donc de l'ordre de 100 degrés lors d'une irradiation de densité de puissance de  $1 \text{ mW.mm}^{-2}$  conduisant à la polymérisation d'une épaisseur de  $20 \text{ }\mu\text{m}$  de solution.

Pour évaluer l'effet réel de la température sur la réaction, il convient d'estimer le temps nécessaire au transfert thermique et de la comparer à la durée d'une irradiation. En première approximation, le temps de transfert peut être estimé par la relation approchée :

$$\mu \cong \sqrt{D t} \quad \text{où } D \text{ est le coefficient de diffusion thermique.} \quad (7.29)$$

La valeur du coefficient de diffusion thermique habituellement admise dans le cas du transfert thermique dans les acrylates dont la viscosité est du même ordre que celle du mélange chimique que nous avons utilisé est  $D = 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ , ce qui conduit à un temps de transfert de l'ordre de  $4.10^{-3} \text{ s}$ . Le transfert de chaleur de l'élément en cours de polymérisation vers le reste du milieu est donc très rapide en comparaison de la durée de l'irradiation.

L'élévation de température due à l'irradiation est donc plutôt négligeable car le temps caractéristique du transfert thermique est très petit devant celui de l'irradiation. En ce qui concerne l'élévation de température locale due à l'exothermicité de la réaction, il n'est pas possible d'être aussi catégorique. En effet, comme le montre la figure 7.10, le temps d'irradiation peut être considéré comme une succession de phases pendant lesquelles le dégagement de chaleur dû à la réaction de polymérisation est très variable dans le temps et dans l'espace. Dans un premier temps correspondant à la durée d'irradiation nécessaire pour atteindre le seuil du phénomène de photopolymérisation, le dégagement de chaleur provenant de la polymérisation peut être considéré comme nul car la réaction n'a pas encore commencé. Par la suite, lorsque la réaction en chaînes démarre, la majeure partie de la chaleur provenant de l'exothermicité de la réaction est dégagée en un temps relativement court noté  $\Delta t$  sur la

figure. Pour finir, le dégagement de chaleur sera plus limité car la vitesse de polymérisation diminue. Si la durée globale de l'irradiation conduisant à la polymérisation est très grande par rapport au temps caractéristique du transfert de chaleur, la durée  $\Delta t$  pendant laquelle la plus grande partie du dégagement thermique provenant de l'exothermicité de la réaction a lieu, peut être du même ordre de grandeur que ce dernier, et peut conduire dans ce cas à des effets non négligeables sur la constante de réaction  $k_1$ .

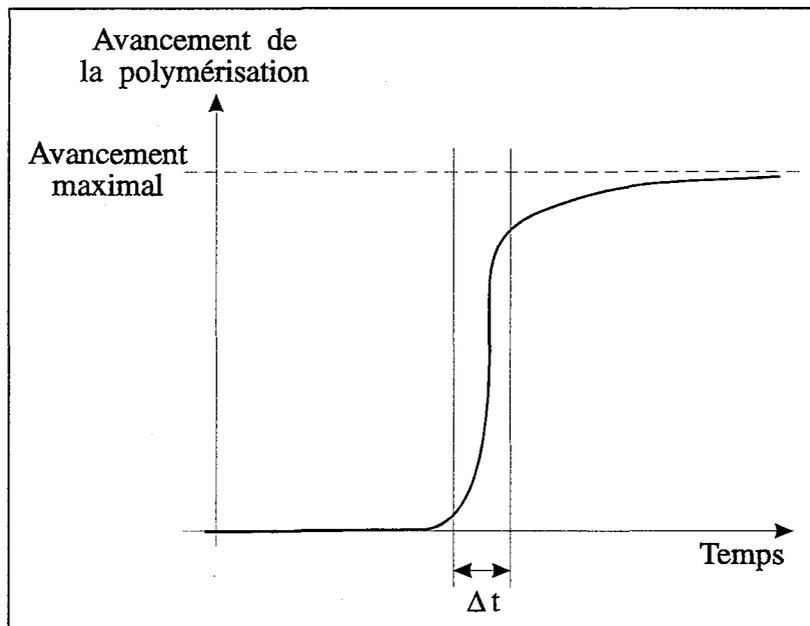


figure 7.10 : Cinétique de photopolymérisation.

Dans ce cas et selon les équations présentées précédemment, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la valeur de  $k_1$  et par conséquent de celle de  $\Phi$  qui est une grandeur proportionnelle au rendement quantique d'amorçage de la photopolymérisation. Comme cela a été présenté dans le paragraphe 5.3.5, une augmentation de ce paramètre provoque une pénétration plus importante de la lumière dans le matériau lorsque celui-ci est sujet au phénomène de photoblanchiment et de ce fait à une augmentation de l'épaisseur polymérisée.

Comme la durée  $\Delta t$  est plus courte dans le cas d'une irradiation à fort flux incident que lors d'une irradiation de même énergie mais de durée plus longue à flux faible, l'augmentation de la température du milieu réactionnel peut être plus importante dans le premier cas que dans le second car la diffusion de la chaleur est la plus efficace lorsque  $\Delta t$  est grand devant le temps

caractéristique du transfert thermique que lorsqu'il y a une concurrence entre diffusion thermique et exothermicité de la réaction.

Pour pouvoir déterminer l'influence réelle de la température sur la résolution il convient de réaliser une mesure expérimentale de la cinétique de la réaction de photopolymérisation dans des conditions correspondant à celles des expériences de mesure de résolution afin d'avoir une idée de la durée  $\Delta t$  pendant laquelle la majeure partie de l'énergie due à l'exothermicité de la réaction de propagation est libérée dans le milieu. Cette détermination pourrait être réalisée à l'aide d'un dispositif de suivi par spectrométrie infra-rouge résolue dans le temps adapté à nos conditions expérimentales. Ne disposant pas de cet appareillage, elle n'a pu être menée à bien.

Les éléments présentés ici montrent qu'il existe une voie d'explication aux phénomènes observés concernant la non équivalence temps d'irradiation - éclairement. Toutefois, dans ce travail, ne maîtrisant pas suffisamment de paramètres, je ne saurais aller plus loin dans la description fine du système. Cependant, les tendances définies par les deux effets discutés vont plutôt dans le sens de l'explication du phénomène.

#### **7.4.4. Mesures de résolution transversale.**

Les fils polymérisés en surface qui ont permis la détermination de l'évolution de la résolution verticale peuvent aussi être mesurés suivant leur dimension transversale. Il faut toutefois noter que la largeur des fils réalisés a été fixée arbitrairement à trois pixels de façon à assurer leur rigidité pour que la manipulation de la structure qui les soutient ne provoque pas leur destruction.

Si l'on considère que le flux incident est perpendiculaire à l'interface, que l'on se trouve dans des conditions où l'effet du photoblanchiment sur la résolution spatiale verticale est faible et que l'effet du phénomène de fluorescence sur la résolution verticale et transversale est négligeable, comme on l'a montré précédemment, il en résulte que la largeur polymérisée devrait être indépendante de l'énergie appliquée lors de la polymérisation.

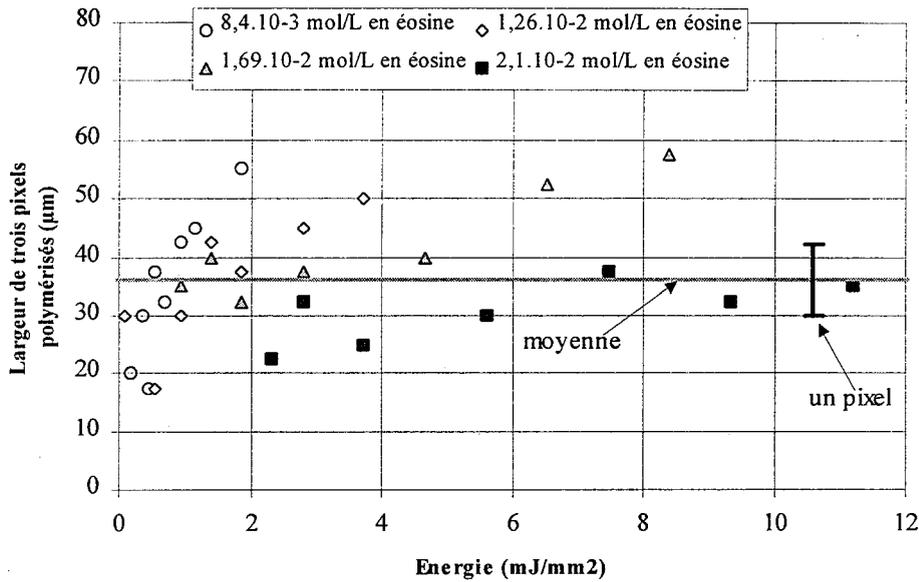


figure 7.11 : Résultats expérimentaux de résolution transversale.

La figure 7.11 présente les points expérimentaux obtenus dans des conditions telles que la résolution transversale est susceptible d'être mesurée, c'est-à-dire dans les cas où le fil polymérisé en surface n'est pas emprisonné dans un film provenant des polymérisations parasites dues à la transmission non nulle des pixels dans leur état opaque.

Les résultats expérimentaux de mesure de la largeur des fils polymérisés sont légèrement dispersés autour de la valeur moyenne. Notons que cette valeur n'est pas la largeur la plus petite qu'il soit possible de polymériser à l'aide du dispositif expérimental ; en effet, pour pouvoir manipuler les fils fabriqués sans les endommager, le dispositif optique de réduction du faisceau lumineux inclus dans l'appareillage n'a pas été utilisé dans ses conditions ultimes.

Pour des valeurs faibles de l'énergie d'irradiation, la taille transversale des fils polymérisés a tendance à être inférieure à celle prévue initialement. Ceci provient probablement de l'étape de lavage à l'alcool des objets terminés. En effet, les conditions d'irradiation étant proches du seuil du phénomène de photopolymérisation, les qualités mécaniques des fils construits sont médiocres et l'étape de lavage peut conduire à une abrasion des fils formés ainsi qu'à leur déformation.

Les fils dont la largeur est la plus importante ont été obtenus lors d'irradiations effectuées dans des conditions énergétiques proches de celles conduisant à la formation d'un film sur toute la surface de la résine.

A la vue de la dispersion des résultats expérimentaux de résolution transversale, il peut paraître délicat de tenter de maîtriser les dimensions latérales des objets fabriqués par le procédé de microstéréolithographie par masquage dynamique de façon fiable. Il faut toutefois être conscient qu'un fil d'une seule couche polymérisée en surface est une configuration qui n'est pratiquement jamais rencontrée lors de la fabrication d'objets contenant un grand nombre de couches. Les détériorations de résolution transversale intervenant au cours du lavage sont fortement atténuées lors de la fabrication d'objets complexes car les couches successives s'interpénètrent partiellement pour assurer leur accrochage, et donnent de ce fait à la pièce réalisée de meilleures qualités mécaniques.

### **7.5. Conclusion.**

En dépit des difficultés rencontrées pour déterminer les valeurs des coefficients d'extinction molaires avant et après décoloration, du rendement quantique efficace d'amorçage et de l'énergie seuil du mélange chimique utilisé, l'étude de résolution spatiale effectuée apporte néanmoins plusieurs enseignements sur les conditions d'utilisation du dispositif de microstéréolithographie réalisé :

- La zone de fonctionnement correct du dispositif est relativement réduite d'une part par la valeur de l'énergie seuil du phénomène de photopolymérisation et, d'autre part, par le contraste médiocre de l'écran à cristaux liquides qui laisse passer une faible partie de l'énergie incidente dans ses zones les plus opaques, conduisant lors d'une irradiation d'énergie incidente importante à la polymérisation d'un film couvrant toute la surface de la résine.
- Des irradiations de très courte durée à flux incident important ne sont pas réalisables dans la configuration actuelle du dispositif expérimental car les parties optiques risquent alors d'être endommagées.

- Dans la zone de fonctionnement normal du dispositif, la polymérisation a lieu dans des conditions qui sont relativement proches du seuil du phénomène de photopolymérisation et de ce fait le photoblanchiment du mélange chimique n'a qu'une faible incidence sur la profondeur polymérisée et la fluorescence de la résine va dans le sens d'une légère amélioration de la résolution verticale sans influencer la résolution transversale.
- La réalisation d'objets dont certains détails sont assimilables au profil d'une couche seule polymérisée en surface peuvent être partiellement déformés ou endommagés par l'étape de lavage à l'alcool qui suit la fabrication.

La résolution ultime du procédé n'a pu être mesurée par la méthode de fabrication d'un fil polymérisé en surface car il est très délicat de manipuler un tel objet sans le détériorer lorsque ses dimensions deviennent trop petites. La fabrication d'objets plus complexes présentés au cours du chapitre suivant montre que les voxels les plus petits qui ont été réalisés à l'aide du dispositif de microstéréolithographie par masquage dynamique ont pour taille  $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}$  environ.

## CHAPITRE 8

### APPLICATIONS ET PERSPECTIVES.

---

#### **8.1. Introduction.**

L'étude décrite dans les chapitres précédents nous a permis de mettre au point une technique de microfabrication originale, reposant sur le principe du procédé de stéréolithographie dont on a cherché à accroître la résolution spatiale de façon importante. Une partie du travail a évidemment consisté à tenter de réaliser des objets tridimensionnels complexes illustrant l'intérêt de ce procédé dans le domaine de la microfabrication.

#### **8.2. Démonstrateurs.**

##### **8.2.1. Objet formé de trois cercles placés dans des plans orthogonaux.**

La figure 8.1 présente un objet formé de trois cercles placés dans trois plans orthogonaux. Sa taille est certes relativement importante (2 mm de diamètre), mais il présente l'intérêt d'être réalisé d'un grand nombre de couches (110 couches de 18 micromètres d'épaisseur), celles-ci ayant un faible recouvrement.

Sa fabrication a duré 70 minutes environ. La majeure partie du temps de fabrication de l'objet sert à effectuer les déplacements du micropositionneur vertical afin de réaliser la superposition des couches successives. Sur les 40 secondes requises pour la réalisation d'une couche, une seule est nécessaire à l'irradiation, tout le reste du temps sert à effectuer les mouvements du positionneur vertical.

Cet objet a été réalisé sans adjonction de supports durant sa phase de construction, ce qui est tout à fait « remarquable » pour une pièce creuse de telle géométrie.

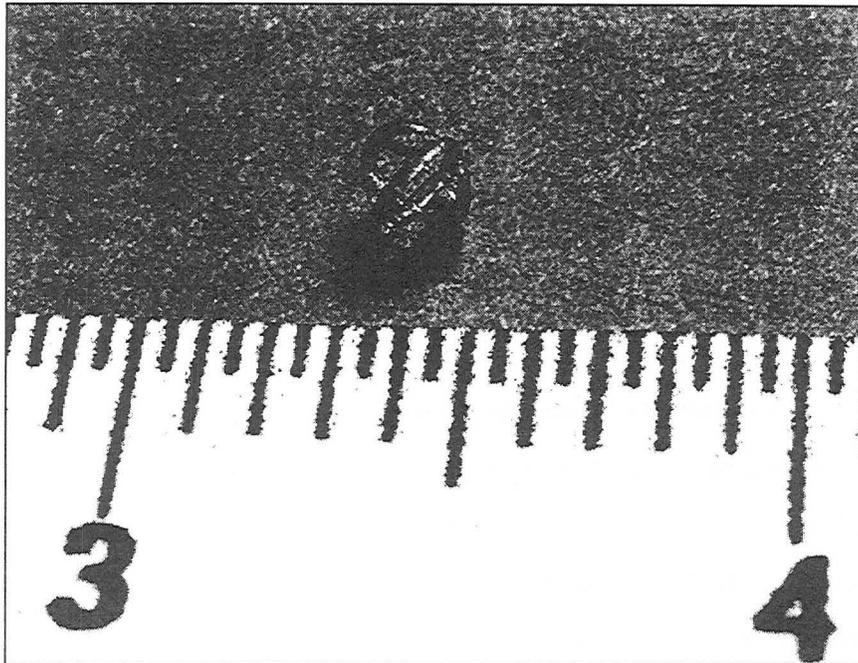


figure 8.1: Photographie d'un objet formé de trois cercles orthogonaux.

### **8.2.2. Micro engrenage conique hélicoïdal.**

La figure 8.2 est une représentation schématique de l'engrenage conique hélicoïdal réalisé. Son axe est un cylindre creux relié à la partie conique par quatre arêtes verticales. Cet objet est formé de 110 couches. Il a été réalisé à plusieurs échelles en choisissant des grossissements différents du dispositif de focalisation. Les dimensions des diverses parties des pièces réalisées sont regroupées dans le tableau 8.1. Le temps de construction des engrenages réalisés est de 70 minutes environ quelle que soit leur taille. Les épaisseurs de couches plus ou moins importantes nécessaires à leur réalisation ont été obtenues en faisant varier le flux d'irradiation incident.

Sur la photographie en microscopie électronique à balayage présentée en figure 8.3, représentant le plus petit des engrenage réalisés, on peut constater la bonne résolution des pièces formées à l'aide de la technique de microstéréolithographie par masquage dynamique.

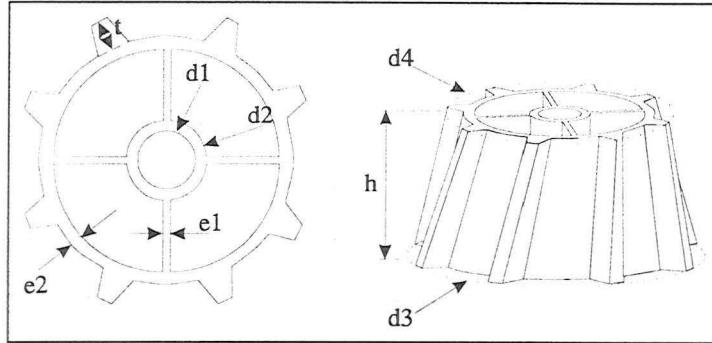


figure 8.2 : Schéma d'un engrenage conique hélicoïdal.

	Engrenage 1 ( $\mu\text{m}$ )	Engrenage 2 ( $\mu\text{m}$ )	Engrenage 3 ( $\mu\text{m}$ )
d1	210	150	90
d2	380	225	130
d3	1775	1100	690
d4	1375	900	510
e1	70	30	15
e2	85	37.5	15
t	175	112.5	60
h	1675	750	350
épaisseur de couche	15	7	3

tableau 8.1 : Dimensions de microengrenages réalisés.

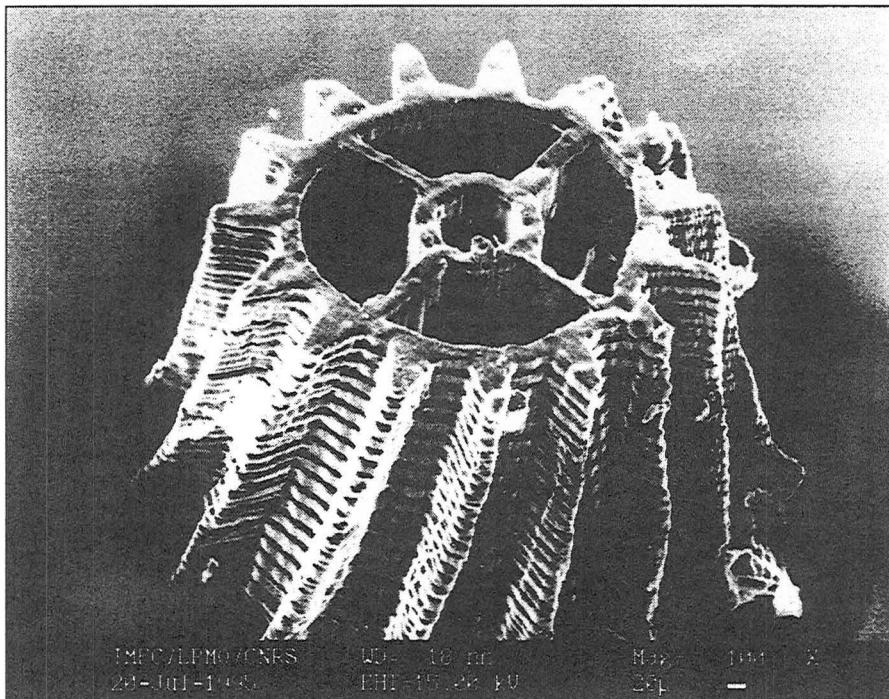
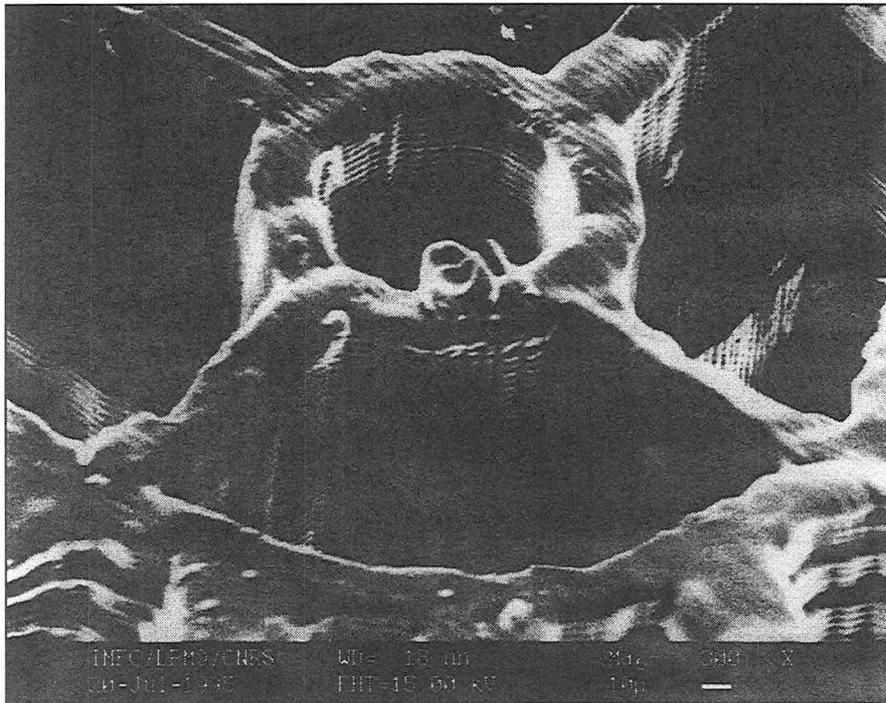


figure 8.3 : Photographie au microscope électronique à balayage d'un microengrenage conique hélicoïdal.

### 8.2.3. Résolution spatiale du plus petit microengrenage réalisé.

#### 8.2.3.1. Résolution spatiale verticale.

Dans la direction verticale, la précision est limitée, d'une part, par les qualités du positionneur vertical utilisé dans le dispositif, et, d'autre part, par les propriétés physico-chimiques du mélange photopolymérisable. Le positionneur vertical a une précision et une répétabilité inférieure au micromètre et n'est pas pour le moment le facteur limitant la résolution verticale. Le mélange chimique utilisé permet actuellement de réaliser des couches d'environ 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur avec une précision correcte (figure 8.4). L'évolution de la résolution verticale passe évidemment par une évolution des mélanges chimiques utilisés.

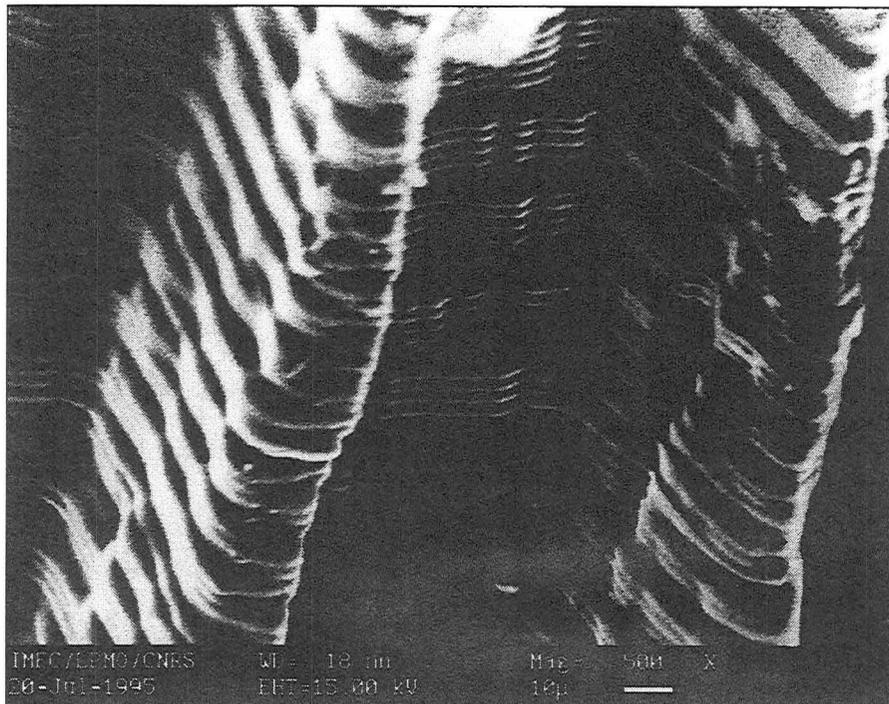


*figure 8.4: Détail de la partie centrale du microengrenage conique hélicoïdal.*

#### 8.2.3.2. Résolution spatiale transversale.

Pour l'instant, le facteur principal limitant la résolution transversale des objets formés est le nombre relativement faible de pixels présents sur l'écran à cristaux liquides par unité de surface. Cette limitation de résolution est visible sur la figure 8.3, en effet, la surface extérieure de l'objet présente des stries horizontales. Sur la figure 8.5 qui présente un détail de cette zone, on constate clairement que ces stries correspondent à 4 ou 5 couches successives

de polymère. L'origine de ce défaut provient d'un décalage transversal d'un pixel intervenant localement après le dépôt de quelques couches, dû à la structure complexe de l'objet réalisé. L'utilisation d'un écran à cristaux liquides de meilleure résolution permettrait l'obtention d'objets plus réguliers.



*figure 8.5: Détail de la surface extérieure d'un engrenage conique hélicoïdal.*

Les progrès accomplis récemment dans le domaine des écrans à cristaux liquides laissent des espoirs importants quant à l'amélioration de la résolution transversale de la technique de microstéréolithographie par masquage dynamique. En particulier, des écrans à cristaux liquides dont la résolution est nettement supérieure à celle du dispositif que nous avons employé sont commercialisés depuis peu.

### **8.3. Réalisation de microactionneurs.**

Les objets présentés au cours du paragraphe précédent indiquent le degré de complexité et la résolution qu'il est possible d'atteindre à l'aide du dispositif de microstéréolithographie par masquage dynamique. Une étude a été menée en collaboration avec l'Institut des Microtechniques de Franche-Comté en vue de fonctionnaliser les objets fabriqués par microstéréolithographie et de réaliser des microactionneurs.

### **8.3.1. Principe.**

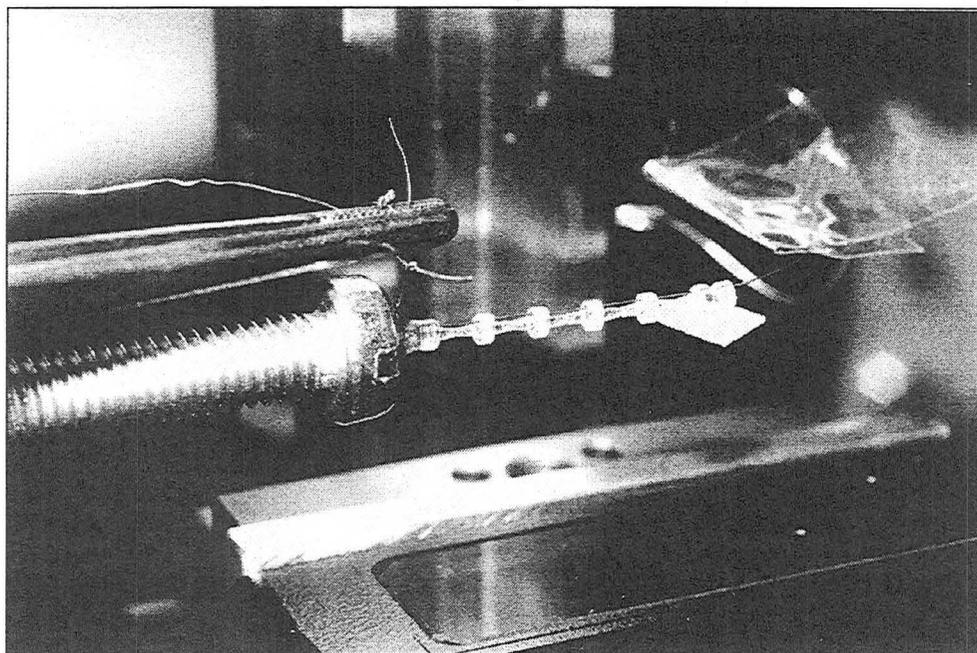
Le principe de réalisation de tels actionneurs repose sur l'intégration de fils en alliage à mémoire de forme (AMF) au sein d'une structure de guidage passive élaborée par microstéréolithographie, conçue pour distribuer de façon optimale les tensions mécaniques qui s'exercent sur elle (études de S. Ballandras et M. Calin). Durant la phase de conception de la structure, des zones d'ancrage non polymérisées sont prévues, de façon à pouvoir y insérer des fils en AMF. Une fois positionnés dans la structure, certains fils sont soumis à une pré-contrainte mécanique. L'ensemble des éléments en AMF est ensuite collé à la structure par photopolymérisation d'une résine sensible au rayonnement ultra-violet.

Les éléments d'AMF pré-contraints peuvent alors subir un échauffement qui donne lieu à une transition de phase solide/solide<sup>[87,88]</sup> engendrant un déplacement mécanique moteur. Pour ce faire, on utilise le comportement résistif de l'élément d'AMF qui, inséré dans une boucle de courant, induit un effet Joule. L'association de fils en AMF et de structures à élasticité répartie ou à charnières déformables fabriquées par microstéréolithographie permet d'envisager la fabrication de composants mécaniques de type tentacule articulée ou préhenseur.

### **8.3.2. Réalisations.**

Plusieurs architectures mécaniques en polymère ont été fabriquées en mettant bout à bout cinq modules élémentaires identiques afin de visualiser de façon nette et mesurable les déplacements engendrés en bout de structure. Des structures de grande taille (2 à 4 mm de section de base et 2,5 cm de longueur) dans lesquelles ont été insérés des fils d'AMF de 130  $\mu\text{m}$  de diamètre ont été réalisées pour démontrer la faisabilité de tels actionneurs et déterminer la fiabilité et la reproductibilité des mouvements obtenus. Etant donnée la taille importante des actionneurs élaborés au cours de cette étude, c'est la technique « classique » de stéréolithographie poussée à ses limites par l'utilisation de résines spécifiquement formulées pour la microfabrication qui a été choisie pour les réaliser.

La figure 8.6 présente une structure à charnière déformable positionnée sur le banc d'essai. Des déplacements de plus de 5 mm ont été mesurés lors des expériences menées sur de tels composants, ce qui correspond à des déplacements en bout de structure de l'ordre de 15 à 20% de la longueur totale du composant. Plusieurs centaines de mouvements ont pu être réalisés sans modification sensible de la réponse de l'actionneur.



*figure 8.6 : Microactionneur en polymère formé de 5 modules à charnière déformable contenant des fils en alliages à mémoire de forme de 130  $\mu\text{m}$  de diamètre, positionné sur son banc d'essai.*

S'il a été préférable d'utiliser des structures de grande taille réalisées à l'aide d'un montage de stéréophotolithographie classique pour montrer l'intérêt de combinaisons de fils en AMF et de structures de guidage polymères réalisées par microstéréophotolithographie, des composants équivalents de taille très nettement inférieures peuvent être fabriqués par la méthode de microstéréophotolithographie par masquage dynamique.

La figure 8.7 présente les structures polymères de deux microactionneurs équivalents, l'un réalisé par le procédé de stéréophotolithographie classique poussé à ses limites, l'autre fabriqué par la technique de microstéréophotolithographie par masquage dynamique. Ce dernier est présenté en gros plan sur la figure 8.8. Il est formé de 5 modules à élasticité répartie composés chacun de trois ressorts en polymère reliant des supports susceptibles d'accueillir des fils en AMF de 20  $\mu\text{m}$  de diamètre. Il est formé de 1040 couches de

4 micromètres d'épaisseur environ. Sa longueur est de 4,2 mm et son plus grand diamètre de 700  $\mu\text{m}$ . Sa construction dure environ 10 heures.

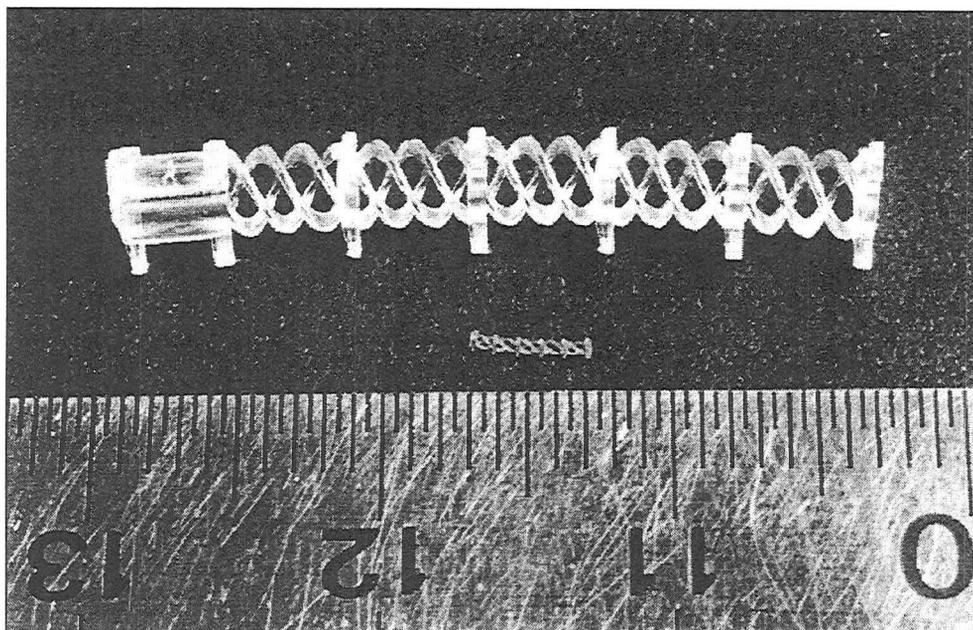


figure 8.7 : Structures polymères de deux microactionneurs équivalents formés chacun de 5 modules identiques à élasticité répartie. Le plus grand à été réalisé par SPL « classique » poussée à ses limites, l'autre par microstéréolithographie par masquage dynamique.



figure 8.8 : Photographie en microscopie électronique à balayage d'une structure polymère d'un microactionneur à élasticité répartie formé de 5 modules identiques réalisé par microstéréolithographie par masquage dynamique.

#### **8.4. Perspectives.**

Les résultats précédents indiquent que la technique de microstéréolithographie par masquage dynamique utilisant un écran à cristaux liquides s'inscrit complètement dans le domaine des microtechniques. Les recherches doivent néanmoins être poursuivies afin d'améliorer la résolution du procédé et d'en étendre le champ d'application.

La modification du montage expérimental en vue d'en améliorer la résolution passe par l'utilisation de systèmes optiques de meilleure qualité et d'un écran à cristaux liquides plus performant ayant des qualités de contraste et de résolution supérieures à celui que nous avons employé. L'utilisation d'une lampe monochromatique plutôt qu'un laser éliminerait les problèmes liés à la répartition gaussienne de l'énergie dans le faisceau lumineux ainsi que les phénomènes de « speckle » dus à sa cohérence spatiale.

Dans le domaine des matériaux, la mise au point de résines photopolymérisables de moindre viscosité et permettant de faire fonctionner le montage expérimental dans un intervalle plus étendu de valeurs de l'énergie incidente contribuerait à une plus grande souplesse d'utilisation du dispositif. Une étude approfondie des caractéristiques mécaniques des polymères obtenus par stéréolithographie apporterait des renseignements utiles à la conception de structures de guidage pouvant être utilisées dans la réalisation de microactionneurs de formes diverses.

Dans le domaine du prototypage rapide enfin, l'utilisation d'un écran à cristaux liquides comme générateur de masques n'a jamais jusqu'alors été sérieusement envisagée en raison des propriétés médiocres de ce type de dispositifs, en particulier en ce qui concerne leur contraste. Leur utilisation pour la réalisation de machines de stéréolithographie destinées à la construction de pièces de grande taille contribuerait à diminuer de façon conséquente les temps de fabrication de tels objets. En effet, dans les machines de stéréolithographie fonctionnant par traçage vectoriel, l'étape de dessin des couches à l'aide de miroirs galvanométriques limite généralement la vitesse de construction des objets. Ceci est d'autant plus vrai lorsque des structures internes complexes doivent être générées pour réaliser un remplissage des pièces créées. Dans un procédé basé sur l'utilisation d'un écran à cristaux

liquides, la durée d'irradiation d'une couche est indépendante de sa complexité. Les résultats obtenus à l'aide du dispositif de microstéréolithographie réalisé dans le cadre de cette étude indiquent que les temps de fabrication des couches sont typiquement de l'ordre de la seconde. Il en serait probablement de même pour un dispositif conçu pour réaliser des objets de grande taille, pour lequel l'utilisation d'un racleur permettant de réaliser un étalement rapide du liquide sur la surface de la pièce en construction serait de plus, tout à fait envisageable. Ainsi, à l'aide d'un tel dispositif, le temps de fabrication d'une couche quelconque serait de seulement quelques secondes.

## CONCLUSION.

---

Depuis quelques années, les progrès de la miniaturisation, dont le champ d'application principal est la microélectronique, trouvent des débouchés économiques dans la réalisation de microsystèmes mécaniques et optiques. Les techniques actuellement développées pour la fabrication de tels systèmes, qui ont évolué à partir des procédés d'usinage du silicium, présentent certaines limitations dans la complexité des objets générables et dans la gamme de matériaux utilisables. La mise au point de nouvelles techniques de microfabrication dérivées du domaine du prototypage rapide permet d'envisager la fabrication d'objets de petite taille, de géométries complexes, vraiment tridimensionnels.

Parmi les techniques de prototypage rapide développées jusqu'alors, la stéréophotolithographie semble la plus à même d'évoluer vers la microfabrication. Ce procédé consiste à fabriquer couche par couche un objet issu d'une étape de conception assistée par ordinateur, par photopolymérisation résolue dans l'espace d'un monomère liquide en un polymère solide. Tous les montages destinés à la microstéréophotolithographie mis au point jusqu'à maintenant étaient basés sur la réalisation vecteur par vecteur des couches composant les objets. Dans ce travail, une nouvelle approche d'un tel procédé a été abordée, reposant sur la fabrication d'une couche entière à la fois, grâce à l'utilisation d'un écran à cristaux liquides comme générateur de masques dynamiques.

L'utilisation d'un écran à cristaux liquides est à l'origine de certains inconvénients liés à la résolution et au contraste encore médiocre de tels dispositifs. De plus, sa structure implique l'utilisation de radiations de longueurs d'onde visibles. Aussi, le savoir-faire du laboratoire concernant la formulation de résines photopolymérisables dans l'ultra-violet utilisables en stéréophotolithographie n'était pas directement applicable dans le dispositif de microstéréophotolithographie par masquage dynamique. Il est nécessaire d'utiliser des mélanges chimiques photopolymérisables complexes dont l'amorçage a lieu dans le visible et selon un mécanisme de photosensibilisation.

De telles résines sont fluorescentes et sujettes à des processus de photoblanchiment. Une étude théorique de l'influence de ces phénomènes sur la résolution spatiale verticale et transversale de la photopolymérisation a été réalisée afin de pouvoir évaluer leur incidence sur la précision des objets construits.

Une étude expérimentale de résolution a été menée. Elle définit les conditions d'utilisation du montage réalisé :

- La zone de fonctionnement correct du dispositif est relativement limitée, d'une part par la valeur de l'énergie seuil nécessaire à amorcer le phénomène de photopolymérisation et, d'autre part, par le contraste médiocre de l'écran à cristaux liquides qui laisse passer une faible partie de l'énergie incidente dans ses zones opaques, conduisant à la polymérisation d'un film couvrant toute la surface de la résine lors d'une irradiation d'énergie trop importante.
- Dans la zone de fonctionnement normal du dispositif, la polymérisation a lieu dans des conditions relativement voisines de celles nécessaires à l'atteinte du seuil du phénomène de photopolymérisation. Aussi, le photoblanchiment du mélange chimique n'a qu'un effet limité sur la résolution verticale, et la fluorescence va dans le sens d'une légère diminution de l'épaisseur polymérisée sans détériorer la résolution transversale.
- Contrairement aux appareillages de microstéréolithographie fonctionnant sur un principe de traçage vectoriel des couches, l'irradiation de la résine se fait dans des conditions où l'influence du temps d'exposition est très importante sur l'épaisseur polymérisée, ce qui implique la nécessité de la maîtrise des durées d'irradiation de chaque couche.

Ce travail a conduit à la fabrication de petits objets illustrant l'intérêt de ce procédé dans le domaine de la microfabrication. Pour l'instant, le procédé de microstéréolithographie par masquage dynamique présente l'inconvénient de réaliser des pièces dont la taille est plus importante et dont la précision est moindre que celles obtenues par les méthodes d'usinage du silicium. De plus, pour le moment, seuls des objets en polymère peuvent être réalisés. Ce procédé a néanmoins de nombreux atouts. Il permet la réalisation rapide d'objets complexes de petite taille, vraiment tridimensionnels, composés d'un grand nombre de couches. Il

présente de plus de nombreux avantages sur les procédés de microstéréolithographie fonctionnant sur un principe de traçage vectoriel des couches, car il réalise l'irradiation d'une couche entière à la fois, et de ce fait, leur temps de fabrication est indépendant de leur géométrie. Le dispositif expérimental ne contient plus qu'une partie mécanique mobile, le positionneur vertical. Il est particulièrement peu coûteux et peut facilement être modifié pour donner lieu à une fabrication collective.

Ce travail permet d'envisager les évolutions futures de la microstéréolithographie :

- Une diversification des matériaux utilisables peut être imaginée, comme celle qui touche actuellement le domaine du prototypage rapide, où des objets en polymères de propriétés mécaniques variées, en céramiques et en métaux sont fabriqués par des techniques dérivées de la stéréolithographie.
- Un développement des applications microtechniques des objets fabriqués par microstéréolithographie peut être entrepris, visant l'utilisation de ce procédé pour réaliser des microactionneurs, des microcapteurs ou des éléments de microrobots.
- Une évolution des procédés de microstéréolithographie vers des résolutions encore meilleures peut être imaginée, reposant sur l'amélioration des montages existants et la formulation de résines chimiques plus adaptées à la microfabrication, mais aussi sur la recherche de voies jusqu'à présent inexplorées qui permettraient d'aborder le domaine de la nanostéréolithographie de façon novatrice. Tel pourrait être le cas en utilisant des polymérisations induites par des ondes évanescentes.



## ANNEXE A

**MESURES DE PUISSANCE.**

L'évolution de l'énergie du faisceau lumineux dans le montage de microstéréophotolithographie par masquage dynamique est représentée sur la figure A.1, au passage des principaux éléments constituant ce dispositif.

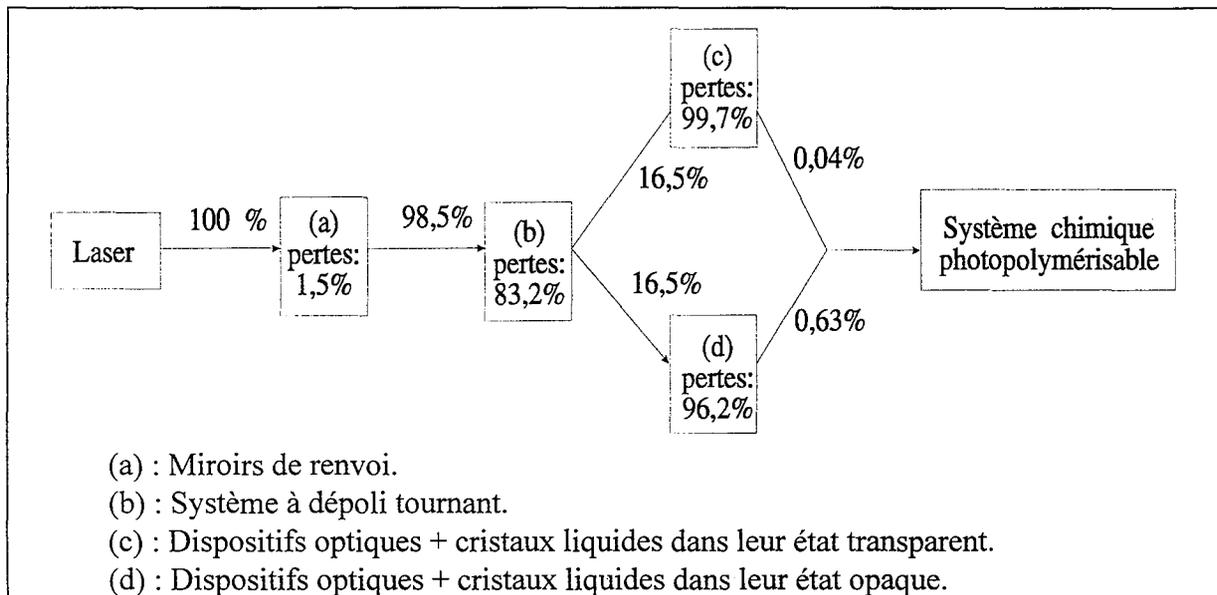


figure A.1 : Pertes d'énergie du faisceau lumineux dans le montage de microstéréophotolithographie par masquage dynamique.

D'importantes pertes d'énergie sont constatées lors du passage du faisceau par le système à dépoli tournant servant à éliminer la cohérence spatiale du faisceau laser et à atténuer le caractère gaussien de sa répartition énergétique en « coupant » les bords du faisceau lumineux pour n'en garder que sa partie la plus centrale.

Les systèmes optiques d'expansion et de contraction du faisceau laser et l'écran à cristaux liquides sont eux aussi à l'origine de pertes d'énergie importantes, que les pixels soient dans leur état transparent ou opaque. Le faisceau lumineux doit en effet traverser un ensemble de

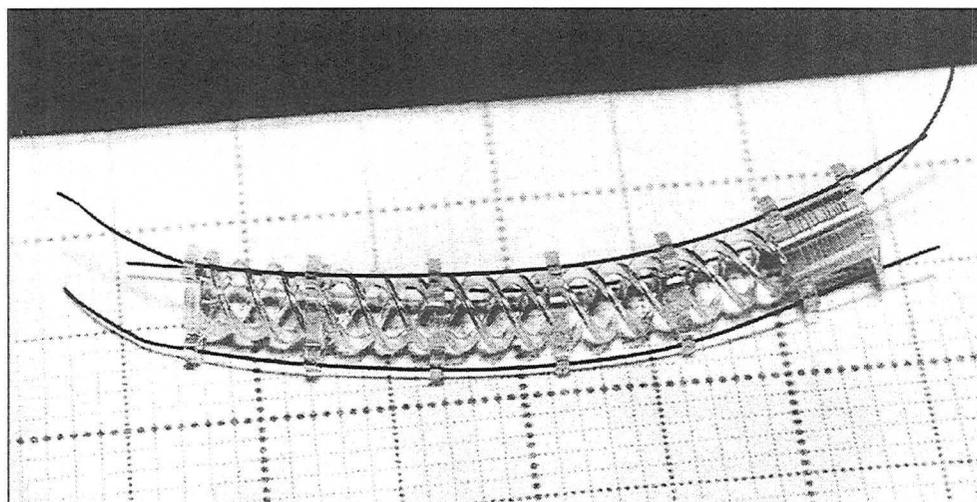
lentilles servant à l'élargir de 2 mm à 8 cm de diamètre, puis quatre plaques de verre, deux filtres polarisants et la matrice de cristaux liquides, enfin, un second ensemble de lentilles réalisant une réduction du faisceau à sa taille initiale.

La fraction de l'énergie lumineuse émise par le laser arrivant sur la résine photopolymérisable est très faible, ce qui constitue plutôt un avantage en microstéréolithographie car on cherche à obtenir le volume d'interaction photon/matière le plus petit possible, ainsi, avoir une faible énergie lumineuse irradiant la résine permet d'éviter les problèmes de polymérisations parasites qui pourraient survenir sous l'effet de la chaleur.

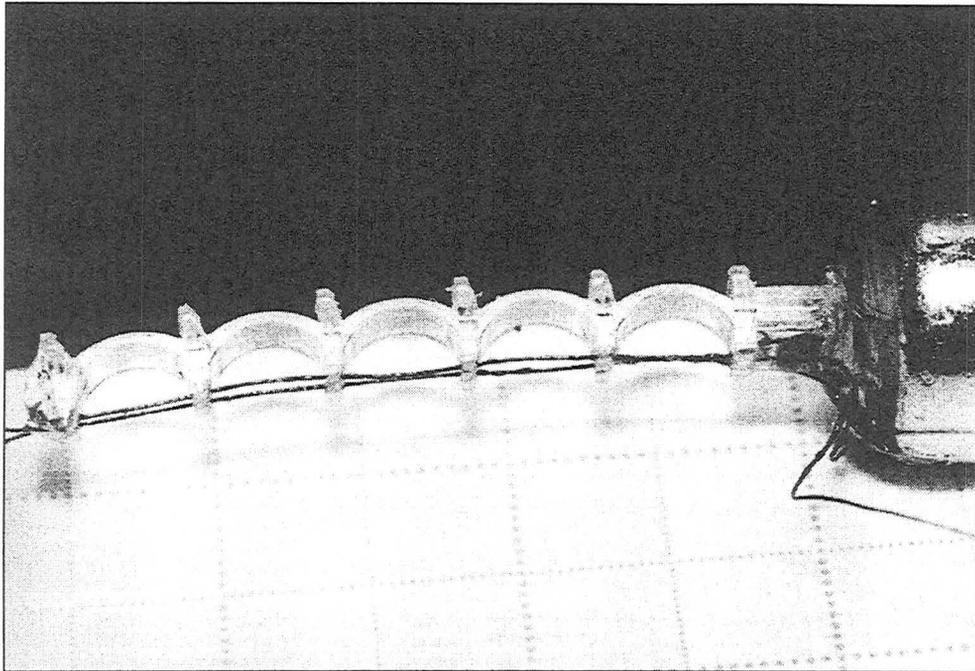
## ANNEXE B

MICROACTIONNEURS.

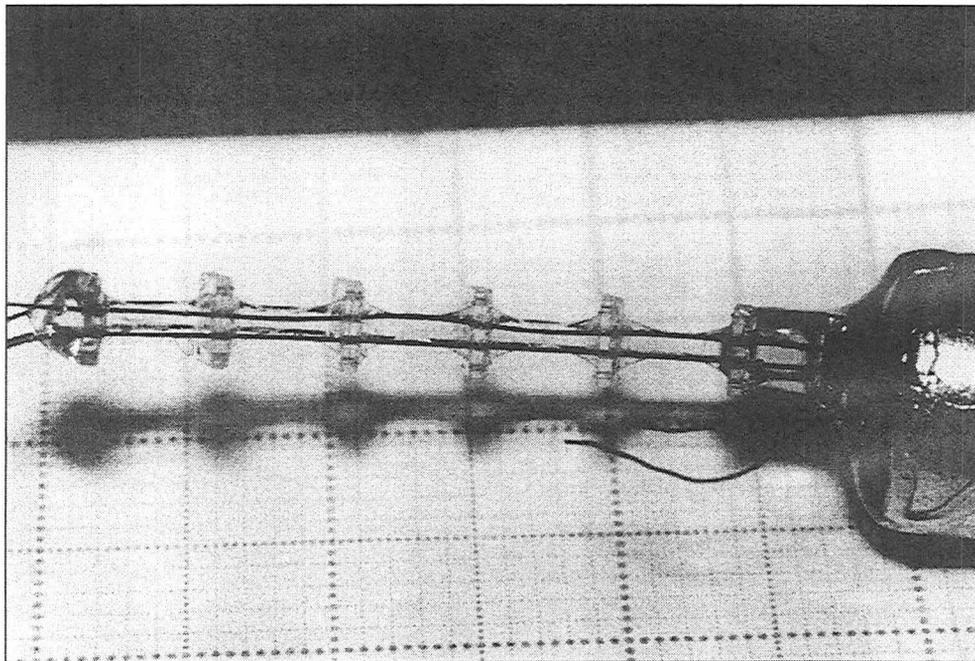
Une étude a été menée en collaboration avec l'Institut des Microtechniques de Franche-Comté réaliser des objets fonctionnels par microstéréolithographie de type bras articulé miniature dont l'actionnement commandé électriquement à l'aide de fils en alliages à mémoire de forme permettrait d'obtenir des déplacements d'amplitude importante. Plusieurs architectures en polymère ont été réalisées et sont détaillées sur les photographies présentées ci dessous. Elles ont été fabriquées à l'aide d'un dispositif de stéréolithographie « classique » en raison de leur taille importante ( 2,5 cm de longueur environ ). Comme cela a été démontré au cours du chapitre 8, leur réalisation à plus petite échelle est possible en utilisant le dispositif de microstéréolithographie par masquage dynamique utilisant un écran à cristaux liquides.



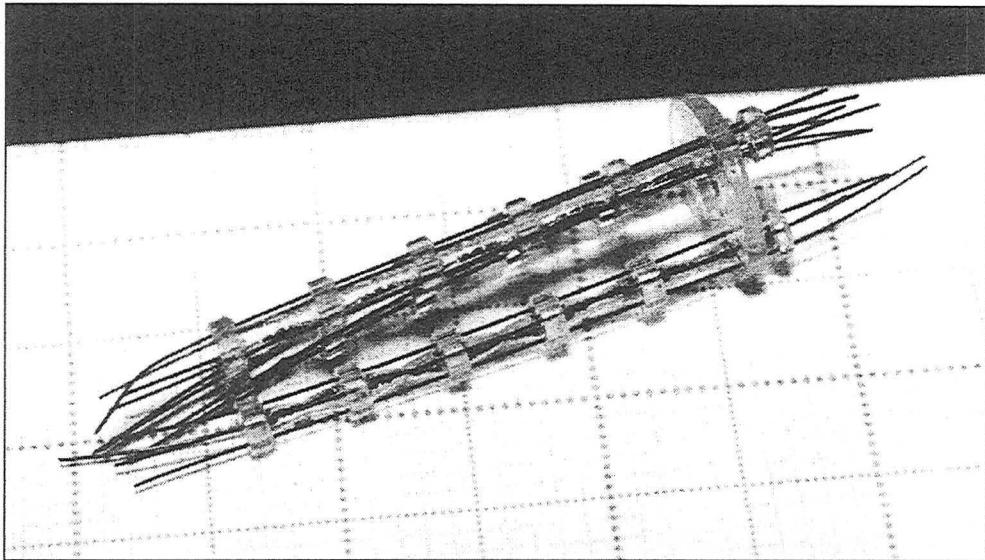
*figure B.1 : Microactionneur à élasticité répartie formé de 5 modules en forme de ressorts. Trois fils en AMF ont été insérés dans la structure.*



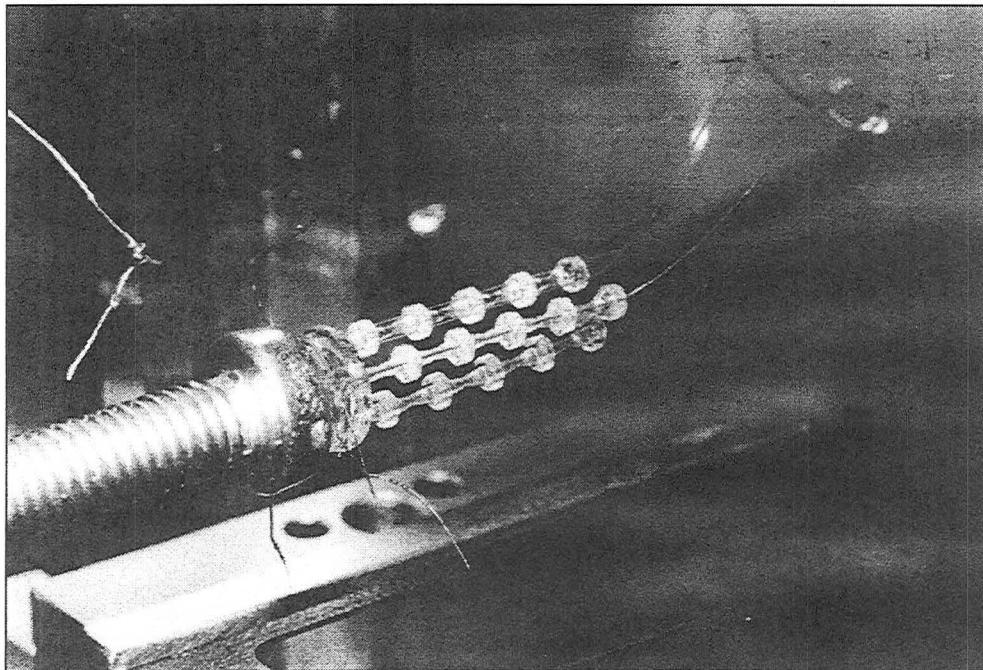
*figure B.2 : Microactionneur à élasticité répartie formé de 5 modules en forme de « pont » non profilé, collé sur un support.*



*figure B.3 : Microactionneur à élasticité répartie formé de 5 modules en forme de « pont » profilé, collé sur un support.*



*figure B.4 : Pince formée de trois bras articulées constitués chacun de 5 modules à charnière déformable. 12 fils en AMF y ont été insérés.*



*figure B.5 : Microactionneur en forme de pince monté sur banc d'essais.*



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

---

**1 R.W. Keyes**

« Miniaturization and its limits », IBM J. Res. Develop. , 32, 24-28, (1988).

**2 J.C. André, J.C. Charpentier, J.J. Gagnepain**

« Recherches en microtechnique : réalités et perspectives », Collection du livre vert, Institut des Microtechniques-CETEHOR Ed., Besançon France, 444 p., (1992).

**3 C. Bang, J. Melzak, M. Mehrengany**

« From microchips to MEMS », Microlithography World Spring, 15-16, (1994).

**4 P. Blind**

« Microtranslateur silicium », Cetehor Inform., 98, 17-19, (1993).

**5 M. Esashi**

« Silicon micromachining and micromachines », Wear, 169, 181-187, (1993).

**6 J.P. Goure**

« La micro-optique », Cetehor Inform., 96, 14-17, (1992).

**7 G. Bagordo, K.H. Brenner, T.M. Merklein, A. Rohrbach**

« Fabrication of micro-optic elements by U.V.-initiated polymerization », Teubner Texte Zur Physik, 27, 117-191, (1993).

**8 J. René**

« De l'horlogerie et des micromachines », Cetehor Inform., 96, 14-17, (1993).

**9 L. Deschamps**

« Les micromachines du 21<sup>e</sup> siècle seront japonaises », Science&Technologie, 37, 58-64, (1991).

**10 R. Duffait, F. Bastien, J.F. Manceau, M. Froelicher**

« Micromoteurs: possibilités de miniaturisation et enjeux économiques »  
5<sup>ème</sup> congrès de chronométrie, Session systèmes, composants et technologies de fabrication, communication 20, Besançon, 101-105, (1994).

**11 H. Rohrer**

« Limits and possibilities of miniaturization », Jpn. J. Appl. Phys., 32, 1335-1341, (1993).

**12 R. Dagani**

« Scientists rapidly breaking new ground for nanoscale technology »  
 Science&Technology, 22, 20-25, (1993).

**13 R. Duffait, P. Minotti**

« Moteur piézo-électrique: perspectives de miniaturisation », Cetehor Info., 98, 13-16, (1993).

**14 R. Jacques**

« De l'horlogerie et des micromachines », Cetehor Info., 98, 27-34, (1993).

**15 H. Suzuki, N. Ohya, N. Kawahara, M. Yokoi, S. Ohyanagi, T. Kurahashi, T. Hattori**

« Shell-body fabrication for micromachines », J. Micromech. Microeng., 5, 36-40, (1995).

**16 J.S. Daniel, H. Camon**

« Le micro-usinage du silicium », L'onde électrique, 74, 21-27, (1994).

**17 P. Blind, S. Ballandras**

« Nouvelles technologies de microfabrication »,  
 5<sup>ème</sup> congrès européen de chronométrie, session systèmes, composants et technologies de  
 fabrication, communication 19, Besançon, 101-106, (1994).

**18 P.D. Prewett**

« Focused Ion Beams - microfabrication methods and applications »,  
 Vacuum, 44, 345-351, (1993).

**19 R.J. Young**

« Micro-machining using a focused ion beam », Vacuum, 44, 353-356, (1993).

**20 W. Menz, W. Bacher, M. Harmening, A. Michel**

« The LIGA technique - a novel concept for microstructures and the combination with Si-  
 technologies by injection molding », IEEE, 69-73, (1991).

**21 S. Ballandras**

« Exemples de réalisation de microdispositifs en technique LIGA »,  
 Micronora 94, Besançon, 110-121, (1994).

**22 H. Guckel, K.J. Skrobis, T.R. Christenson, J. Klein, S. Han, B. Choi, E.G. Lovell**

« Fabrication of assembled micromechanical components via deep x-ray lithography »,  
 IEEE, 74-79, (1991).

**23 B. Löchel, A. Maciossek, H.J. Quenzer, B. Wagner, G. Engelmann**

« Magnetically driven microstructures fabricated with multilayer electroplating »,  
 Sensors and Actuators A, 46-47, 98-103, (1995).

**24 J. Pegna J.L. Maxwell**

« Laser induced microfabrication for micro electromechanical systems and electronic  
 packaging », Actes des 3<sup>èmes</sup> assises européennes du prototypage rapide, chapitre 5, nouveaux  
 procédés. Remark S.A. Ed., Paris, 9 p., (1994).

- 25 **F.T. Wallenberg**  
« Rapid prototyping directly from the vapor phase », *Science*, 267, 1274-1275, (1995).
- 26 **O. Lehmann M. Stuke**  
« Generation of three-dimensional free-standing metal micro-objects by laser chemical processing », *Appl. Phys. A*, 53, 343-345, (1991).
- 27 **J. Kretz, M. Rudolph, M. Weber, H.W.P. Koops**  
« Three-dimensional structurization by additive lithography, analysis of deposits using TEM and EDX, and application to field-emitter tips », *Microelectronic Engineering*, 23, 477-481, (1994).
- 28 **R.R. Kunz, M.W. Horn, T.M. Bloomstein, D.J. Ehrlich**  
« Applications of lasers in microelectronics and micromechanics », *Applied Surface Science*, 79/80, 12-24, (1994).
- 29 **B. Wagner, H.J. Quenzer, W. Henke, W. Hoppe, W. Pilz**  
« Microfabrication of complex surface topographies using grey-tone lithography », *Sensors and Actuators A*, 46-47, 89-94, (1995).
- 30 **H. Misawa, M. Koshioka, K. Sasaki, N. Kitamura, H. Masuhara**  
« Laser trapping, spectroscopy, and ablation of a single latex particle in water », *Chemistry letters*, 1479-1482, (1990).
- 31 **H. Misawa, M. Koshioka, K. Sasaki, N. Kitamura, H. Masuhara**  
« Spatial pattern formation, size selection, and directional flow of polymer latex particles by laser trapping technique », *Chemistry letters*, 469-472, (1991).
- 32 **H. Misawa, M. Koshioka, K. Sasaki, N. Kitamura, H. Masuhara**  
« Laser-scanning micromanipulation and spatial patterning of fine particles », *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 907-909, (1991).
- 33 **H. Masuhara, N. Kitamura**  
« Microchemical functionalization and fabrication of polymeric materials », 10<sup>th</sup> symposium on future electron devices, Tokyo, Japan, (1991).
- 34 **N. Kitamura, H. Masuhara**  
« Micrometer photochemical dynamics in organized molecular systems », *Photochemical Processes in Organized Molecular Systems*, Elsevier Science, 509-524, (1991).
- 35 **J.C. André, A. Le Mehaute, O. De Witte**  
« Dispositif pour réaliser un modèle de pièce industrielle », *Brevet français* 84.11.241 (16.07.1984).
- 36 **J.C. André, S. Corbel**  
« Stéréophotolithographie laser », *Ed. Polytechnica, Paris*, 26-51, (1994).

**37 Dugaurd**

« Le prototypage rapide comme outil stratégique pour l'industrie PME/PMI »,  
Rapport de fin de contrat SGDN, (1993).

**38 J.P. Perrin, D. Bur, S. Corbel, P. Desprez, A. Bertsch, J.C. André**

« Applications de la stéréophotolithographie en architecture »,  
Actes des 3<sup>èmes</sup> assises européennes du prototypage rapide, chapitre5, nouveaux procédés.,  
Remark S.A. Ed., Paris, 14p., (1994).

**39 W.J. Skawinski, T.J. Busanic, A.D. Ofsievich, T.J. Venanzi, V.B. Luzhkov,  
C.A. Venanzi**

« The application of stereolithography to the fabrication of accurate molecular models »,  
Journal of Molecular Graphics, 13, 126-135, (1995).

**40 T. Studt**

« Rapid prototyping key to fast development », R&D Magazine,05/94, 55-56, (1994).

**41 C. Mole, H. Gerard, P. Bouchet, R. Della Malva, S. Corbel, N. Miller, J. Penaud**

« Imagerie médicale, exploitation et perspectives, modélisation 3-D et reconstruction  
plastique stéréophotolithographique », Extrait de l'encyclopédie du praticien, Actualités  
Odonto-Stomatologiques, 181,127-141, (1993).

**42 J. Townsend, A.A. Ogale**

« Processing and characterisation of honeycombs fabricated by stereolithography »,  
J. of Adv. Mater., 13-20, (1994).

**43 P. Eyerer, P. Elsner, B. Wiedemann, F. Baumann, B. Keller**

« Rapid Prototyping », Kunststoffe, 83, 949-955, (1993).

**44 H. Dalaut-Chen, S. Corbel, J.C. André**

« Céramiques par agglomération de pates induites par laser infrarouge », Actes des 3<sup>ème</sup>  
assises européennes du prototypage rapide, chapitre5, nouveaux procédés., Remark S.A. Ed.,  
Paris, 10p., (1994).

**45 H. Dalaut-Chen**

« Etude de l'agglomération de pates céramiques: Applications au prototypage rapide »,  
Thèse INPL, Nancy, (1994).

**46 E.W. Kreutz, G. Backes, A. Gasser, K. Wissenbach**

« Rapid prototyping with CO<sub>2</sub> laser radiation », Appl. Surf. Sci., 86, 310-316, (1995).

**47 G. Lart**

« Comparison of Rapid Prototype System », Proceedings of the 1<sup>st</sup> European Conference on  
Rapid Prototyping, Nottingham, P.M. Deckens Ed., 243-254, (1992).

**48 W. König, T. Celiker, Y. Song**

« Rapid metal prototyping », Actes des 3<sup>èmes</sup> assises européennes du prototypage rapide,  
chapitre5, nouveaux procédés, Remark S.A. Ed., Paris, 12p., (1994).

**49 T. Dormal**

« Des moules d'injection pas comme les autres », Actes des 4<sup>èmes</sup> assises européennes du prototypage rapide, session applications technologiques du prototypage rapide, Remark S.A. Ed., Paris, 7p., (1995).

**50 J.C. André, P. Schaeffer, J.L. Helle**

« Procédé de production d'objets à trois dimensions par phototransformation et appareillage de mise en oeuvre d'un tel procédé », Brevet français 90 03521 du 20-03-1990. Brevet européen (DE, GB) 91 400733-1 du 11-04-1991.

**51 T. Nagae, T. Agui, H. Nagahashi**

« Interpolation of CT Slices for laser Stereolithography », IEICE Trans. Inf. & Syst., E76-D, 905-911, (1993).

**52 H. Narahara**

« Accuracy Improvement Procedures for Stereolithography Parts », Int. J. Japan Soc. Proc. Eng., 28, 301-304, (1994).

**53 M.C. Carrozza, N. Croce, B. Magnani, P. Dario**

« A piezoelectric-driven stereolithography-fabricated micropump », J. Micromech. Microeng., 5, 177-179, (1995).

**54 S. Zissi, S. Corbel, J.Y. Jezequel, S. Ballandras, J.C. André**

« Microstéréophotolithography : a reality or a dream for tomorrow? », Microchemistry, 65-77, (1994).

**55 S. Zissi, A. Bertsch, S. Ballandras, S. Corbel, J.Y. Jezequel, C. Belin, D.J. Lougnot, J.C. André**

« Limites de la stéréophotolithographie pour des applications microtechniques », Actes des 3<sup>èmes</sup> assises européennes du prototypage rapide, chapitre5, nouveaux procédés, Remark S.A. Ed., Paris, 20p., (1994).

**56 S. Zissi**

« Microstéréophotolithographie », Thèse INPL, (1995).

**57 K. Ikuta, K. Hirowatari**

« Real Three Dimensional Micro Fabrication Using Stereo Lithography and Metal Molding », Proc. of IEEE International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS'93), 42-47, (1993).

**58 S. Zissi, A. Bertsch, J.Y. Jézequel, S. Corbel, J.C. André, D.J. Lougnot**

« Stereolithography and Microtechnologies », Micro.Tech., 41, sous presse, (1996).

**59 C.S. Taylor, P. Cherkas, H. Hampton, J.J. Frantzen, B.O. Shah, W.B. Tiffany, L. Nanis, P. Booker, A. Salahieh, R. Hansen**

« Spatial forming, a three dimensional printing process », Proc. of IEEE, Micro Electro Mechanical Systems (MEMS'95), 203-209, (1995).

**60 B.E.A. Saleh, M.C. Teich**

« Fundamentals of Photonics », John Wiley & Sons inc., New York, 966 p., (1991).

**61 G. Bruhat**

« Cours de physique générale - Optique », Masson, Paris, 1110 p., (1992).

**62 J.W. Goodman**

« Introduction à l'optique de Fourier et à l'holographie »,  
Masson et C<sup>ie</sup> Ed., Paris, 254 p., (1972).

**63 N. Midoux**

« Mécanique et Rhéologie des fluides en génie chimique »,  
Technique et Documentation - Lavoisier, Paris, 513p., (1985).

**64 C. Lepecq, N. Rimoux**

« Les fichiers graphiques sur ordinateur », Info PC, Armand Colin Ed., Paris, 250 p., (1991).

65 « Techniques d'utilisation des photons, principes et applications »,  
collection ELECTRA, Dopee diffusion, Paris, 708 p., (1992).

**66 J.P. Fouassier**

« An introduction to the basic principles in U.V. Curing »,  
Radiation curing in Polymer Science and Technology, Vol. I, fundamentals and methods,  
Elsevier Science Publishers LTD, London, 195-233, (1993).

**67 J.P. Mercier**

« Polymérisation des monomères vinyliques », Presses polytechniques romandes,  
Lausanne, (1983).

**68 C. Decker**

A.C.S. Symp., Series in Materials for microlithography, 266, 207, (1984).

**69 M. Cabrera, J.Y. Jezequel, J.C. André**

« Three-dimensional machining by laser photopolymerisation », Lasers in Polymer Science  
and technology : Applications coord. J.P. Fouassier, J.F. Rabek, 3, 74-94, CPC Press Ed.,  
(1990).

**70 C. Mauchassé**

« Photochimie de matériaux utilisables en restauration dentaire »,  
D.E.A. I.N.P.L. (1985).

**71 P. Bernhard, M. Hoffmann, M. Hunziker, B. Klingert, A. Schultess, B. Steinmann**

« Three-dimensional laser polymerisation »,  
Radiation curing in Polymer Science and Technology, Vol. IV, practical aspects and  
applications, Elsevier Science Publishers LTD, London, (1993).

**72 J.M. Abadie**

« Photopolymères : considérations théoriques et réaction de prise »,  
Double liaison - Chimie des peintures, 435-436, 28/16-34/22, (1992).

**73 V.D. McGinniss**

« Photoactive Catalyst Used in Light Induced Photocuring of Coating Systems »,  
Photographic science and engineering, 23, 124-136, (1979).

**74 C. Carlini, L. Angiolini**

« Polymeric photoinitiators », Radiation curing in Polymer Science and Technology, Vol. II,  
photoinitiating systems, Elsevier Science Publishers LTD, London, 283-321, (1993).

**75 K.I. Jacobson, R.E. Jacobson**

« Polymeric systems », Imaging systems, The focal press, London, 181-221, (1976).

**76 J.P. Fouassier**

« Visible laser light induced polymerization : An overview of photosensitive formulations »,  
Photopolymer device physics, Chemistry and applications, 1559, 76-88, (1991).

**77 J.P. Fouassier, E. Chesneau**

« Polymerisation induite sous irradiation laser visible, 5<sup>a</sup>) Le système éosine/amine/sel de  
iodonium », Makromol. Chem., 192, 1307-1315, (1991).

**78 J.P. Fouassier, E. Chesneau**

« Polymérisation induite sous irradiation laser visible, 4<sup>a</sup>) Le système éosine/photoamorceur  
ultra-violet/amine », Makromol. Chem. 192, 245-260, (1991).

**79 D.C. Neckers, O.M. Valdes-Aguilera**

« Photochemistry of the xanthese dyes », Advances in photochemistry, 18, 315-394, (1993).

**80 E. Chesneau, D.C. Neckers**

« Electron Transfer sensitized Photobleaching of rose bengal induced by triplet  
benzophenones », Journal of photochemistry and photobiology, A: chemistry, 42, 269-281,  
(1988).

**81 J.C. André, M.L. Viriot**

« Complément d'étude à l'inventaire des substances fluorescentes susceptibles d'être utilisées  
comme traceurs en hydrologie. Etudes de l'Amino-G-Acide et de la rhodamine W.T. »,  
Rapport LCG-ENSIC, (1978).

**82 H.J. Timpe, S. Jockusch, K. Körner**

« Dye sensitised Photopolymerisation », Radiation curing in Polymer Science and  
Technology, Vol. II, photoinitiating systems, Elsevier Science Publishers LTD, London, 575-  
601, (1993).

**83 C. Belin**

« Application de la photopolymérisation résolue dans l'espace au stockage d'informations optiques, étude d'une nouvelle technique utilisant les ondes évanescentes », Thèse de l'université de Haute-Alsace, 154 p., (1994).

**84 C. Decker**

« Etude cinétique de polymérisations amorcées par irradiation laser », Bull. Soc. Chim. Belg., 99, 1019-1030, (1990).

**85 C. Decker**

« Real-time monitoring of polymerization quantum yields », Macromolecules, 23, 5217-5220, (1990).

**86 I.P. Kaminow, L.W. Stulz, E.A. Chandross, C.A. Pryde**

« Photobleaching of organic laser dyes in solid matrices », Applied Optics, 11, 1563-1567, (1972).

**87 E. Patoor, M. Berveiller**

« Les alliages à mémoire de forme », Editions Hermès, Paris, 64 p., (1990).

**88 T.W. Duering, K.N. Melton, D. Stöckel, C.M. Wayman**

« Engineering aspects of shape memory alloys », Butterworth-Heinemann Ltd., London, 669 p., (1990).

**Bibliographie par ordre alphabétique des auteurs:**

Abadie J.M.	72	Desprez P.	38
Agui T.	51	De Witte O.	35
André J.C.	2, 35, 36, 38, 44, 50, 54,55, 58, 69, 81	Dormal T.	49
Angiolini L.	74	Duering T.W.	88
Bacher W.	20	Duffait R.	10, 13
Backes G.	46	Dugaurd	37
Bagordo G.	7	Ehrlich D.J.	28
Ballandras S.	17, 21, 54, 55	Elsner P.	43
Bang C.	3	Engelmann G.	23
Bastien F.	10	Esashi M.	5
Baumann F.	43	Eyerer P.	43
Belin C.	55, 83	Fouassier J.P.	66, 76, 77, 78
Bernhard P.	71	Frantzen J.J.	59
Bertsch A.	38, 55, 58	Froelicher M.	10
Berveiller M.	87	Gagnepain J.J.	2
Blind P.	4, 17	Gasser A.	46
Bloomstein T.M.	28	Gerard H.	41
Booker P.	59	Goodman J.W.	62
Bouchet P.	41	Goure J.P.	6
Brenner K.H.	7	Guckel H.	22
Bruhat G.	61	Hampton H.	59
Busanic T.J.	39	Han S.	22
Bur D.	38	Hansen R.	59
Cabrera M.	69	Harmening M.	20
Camon H.	16	Hattori T.	15
Carlini C.	74	Helle J.L.	50
Carrozza M.C.	53	Henke W.	29
Celiker T.	48	Hirowatari K.	57
Chandross E.A.	86	Hoffmann M.	71
Charpentier J.C.	2	Hoppe W.	29
Cherkas P.	59	Horn M.W.	28
Chesneau E.	77, 78, 80	Hunziker M.	71
Choi B.	22	Ikuta K.	57
Christenson T.R.	22	Jacobson K.I.	75
Corbel S.	36, 38, 41, 44, 54, 55, 58	Jacobson R.E.	75
Croce N.	53	Jacques R.	14
Dagani R.	12	Jezequel J.Y.	54, 55, 58, 69
Dalaut-Chen H.	44, 45	Jockusch S.	82
Daniel J.S.	16	Kaminow I.P.	86
Dario P.	53	Kawahara N.	15
Decker C.	68, 84, 85	Keller B.	43
Della Malva R.	41	Keyes R.W.	1
Deschamps L.	9	Kitamura N.	30, 31, 32, 33, 34
		Klein J.	22
		Klingert B.	71

- |                |                    |                      |                |
|----------------|--------------------|----------------------|----------------|
| König W.       | 48                 | Pegna J.             | 24             |
| Koops H.W.P.   | 27                 | Penaud J.            | 41             |
| Körner K.      | 82                 | Perrin J.P.          | 38             |
| Koshioka M.    | 30, 31, 32         | Pilz W.              | 29             |
| Kretz J.       | 27                 | Prewett P.D.         | 18             |
| Kreutz E.W.    | 46                 | Pryde C.A.           | 86             |
| Kunz R.R.      | 28                 | Quenzer H.J.         | 23, 29         |
| Kurahashi T.   | 15                 | René J.              | 8              |
| Lart G.        | 47                 | Rimoux N.            | 64             |
| Lehmann O.     | 26                 | Rohrbach A.          | 7              |
| Le Mehaute A.  | 35                 | Rohrer H.            | 11             |
| Lepecq C.      | 64                 | Rudolph M.           | 27             |
| Löchel B.      | 23                 | Schultess A.         | 71             |
| Lougnot D.J.   | 55, 58             | Shah B.O.            | 59             |
| Lovell E.G.    | 22                 | Salahieh A.          | 59             |
| Luzhkov V.B.   | 39                 | Saleh B.E.A.         | 60             |
| Maciossek A.   | 23                 | Sasaki K.            | 30, 31         |
| Magnani B.     | 53                 | Schaeffer P.         | 50             |
| Manceau J.F.   | 10                 | Skrobis K.J.         | 22             |
| Masuhara H.    | 30, 31, 32, 33, 34 | Skawinski W.J.       | 39             |
| Mauchausse C.  | 70                 | Song Y.              | 48             |
| Maxwell J.L.   | 24                 | Steinmann B.         | 71             |
| McGinniss V.D. | 73                 | Stöckel D.           | 88             |
| Mehrengany M.  | 3                  | Studt T.             | 40             |
| Melton K.N.    | 88                 | Stuke M.             | 26             |
| Melzak J.      | 3                  | Stulz L.W.           | 86             |
| Menz W.        | 20                 | Suzuki H.            | 15             |
| Mercier J.P.   | 67                 | Taylor C.S.          | 59             |
| Merklein T.M.  | 7                  | Teich M.C.           | 60             |
| Michel A.      | 20                 | Tiffany W.B.         | 59             |
| Midoux N.      | 63                 | Timpe H.J.           | 82             |
| Miller N.      | 41                 | Townsend J.          | 42             |
| Minotti P.     | 13                 | Valdes-Aguilera O.M. | 79             |
| Misawa H.      | 30, 31, 32         | Venanzi C.A.         | 39             |
| Mole C.        | 41                 | Venanzi T.J.         | 39             |
| Nagae T.       | 51                 | Viriot M.L.          | 81             |
| Nagahashi H.   | 51                 | Wagner B.            | 23, 29         |
| Nanis L.       | 59                 | Wallenberg F.T.      | 25             |
| Narahara H.    | 52                 | Wayman C.M.          | 88             |
| Neckers D.C.   | 79, 80             | Weber M.             | 27             |
| Ofsievich A.D. | 39                 | Wiedemann B.         | 43             |
| Ogale A.A.     | 42                 | Wissenbach K.        | 46             |
| Ohya N.        | 15                 | Yokoi M.             | 15             |
| Ohyanagi S.    | 15                 | Young R.J.           | 19             |
| Patoor E.      | 87                 | Zissi S.             | 54, 55, 56, 58 |

# **MICROSTEREOPHOTOLITHOGRAPHY** **using a dynamic mask-generator.**

---

## **Abstract.**

This research work leads to a new microstereophotolithography process based on the use of a liquid crystal display as dynamic mask-generator.

Its potential application area is the diversification of the microfabrication techniques used to manufacture micromechanical components. As of this writing, these techniques were, limited to the silicon-based processes, which do not allow the manufacture of real three-dimensional parts with a high geometrical complexity along the third dimension.

We report the operating principle of such a device and its advantages. The use of a liquid crystal display as active component of the apparatus forced us to choose a photopolymerizable chemical mixture that reacts at visible wavelengths. The influences of the photobleaching and of the fluorescence of the resin on the spatial resolution of the photopolymerisation phenomenon has been described by a mathematical model. We also made an experimental study of the spatial resolution of the microstereophotolithography device which allowed us to optimize its operating conditions.

We manufactured small three-dimensional objects (less than 1 mm<sup>3</sup>) made of a large number (over 100) of complex layers to prove its applicability in the field of microfabrication.

## **Keywords :**

Stereolithography, Microtechniques, Rapid prototyping, Acrylates, Photopolymerization.

# **MICROSTEREOPHOTOLITHOGRAPHIE**

## **par masquage dynamique.**

---

### **Résumé.**

Cette étude traite de la réalisation d'une nouvelle méthode de microstéréolithographie utilisant un écran à cristaux liquides comme masque dynamique.

Elle s'inscrit dans l'optique d'une diversification des techniques de microfabrication susceptibles d'être utilisées pour la construction de composants mécaniques miniaturisés, ces dernières étant pour le moment limitées aux procédés dérivés des techniques d'usinage du silicium qui ne permettent pas la fabrication de pièces tridimensionnelles de grande complexité géométrique.

Nous présentons le principe de fonctionnement d'un tel dispositif, son intérêt. L'utilisation d'un écran à cristaux liquides comme partie active du procédé impose le choix d'un système chimique photopolymérisable approprié, réagissant dans le domaine de longueurs d'onde visibles. Une modélisation simplifiée de l'effet du photoblanchiment et de la fluorescence de la résine utilisée permet d'évaluer l'incidence de ces phénomènes sur la résolution spatiale de la photopolymérisation. Une étude expérimentale de la résolution spatiale du dispositif réalisé permet de définir ses conditions de fonctionnement.

L'application du procédé à la fabrication d'objets tridimensionnels de petites dimensions formés d'un grand nombre de couches de géométries complexes illustre ses potentialités dans le domaine des microtechniques.

### **Mots clés :**

Stéréolithographie, Microtechniques, Prototypage rapide, Acrylates, Photopolymérisation

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur GOEDGEBUER J.P., Professeur Université de Besançon,  
Monsieur FAURE J., Professeur, E.N.S. Cachan**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur BERTSCH Arnaud**

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Microstéréolithographie par masquage dynamique".**

en vue de l'obtention du titre de :

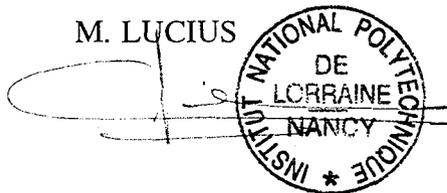
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
LORRAINE**

Spécialité : **"GENIE DES PROCEDES"**

Fait à Vandoeuvre le, **21 Mars 1996**

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. LUCIUS



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur GOEDGEBUER J.P., Professeur Université de Besançon,  
Monsieur FAURE J., Professeur, E.N.S. Cachan**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur BERTSCH Arnaud**

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Microstéréolithographie par masquage dynamique".**

en vue de l'obtention du titre de :

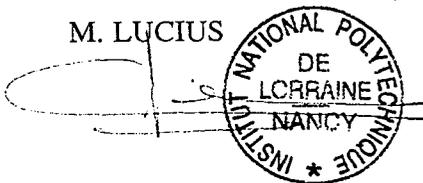
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
LORRAINE**

Spécialité : **"GENIE DES PROCÉDES"**

Fait à Vandoeuvre le, **21 Mars 1996**

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. LUCIUS



**Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois**



# **MICROSTEREOPHOTOLITHOGRAPHIE**

## **par masquage dynamique.**

---

### **Résumé.**

Cette étude traite de la réalisation d'une nouvelle méthode de microstéréolithographie utilisant un écran à cristaux liquides comme masque dynamique.

Elle s'inscrit dans l'optique d'une diversification des techniques de microfabrication susceptibles d'être utilisées pour la construction de composants mécaniques miniaturisés, ces dernières étant pour le moment limitées aux procédés dérivés des techniques d'usinage du silicium qui ne permettent pas la fabrication de pièces tridimensionnelles de grande complexité géométrique.

Nous présentons le principe de fonctionnement d'un tel dispositif, son intérêt. L'utilisation d'un écran à cristaux liquides comme partie active du procédé impose le choix d'un système chimique photopolymérisable approprié, réagissant dans le domaine de longueurs d'onde visibles. Une modélisation simplifiée de l'effet du photoblanchiment et de la fluorescence de la résine utilisée permet d'évaluer l'incidence de ces phénomènes sur la résolution spatiale de la photopolymérisation. Une étude expérimentale de la résolution spatiale du dispositif réalisé permet de définir ses conditions de fonctionnement.

L'application du procédé à la fabrication d'objets tridimensionnels de petites dimensions formés d'un grand nombre de couches de géométries complexes illustre ses potentialités dans le domaine des microtechniques.

### **Mots clés :**

Stéréolithographie, Microtechniques, Prototypage rapide, Acrylates, Photopolymérisation