



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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

Département de Chimie Physique des Réactions, UMR 7630 CNRS-INPL

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L' INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Discipline : Génie des Procédés

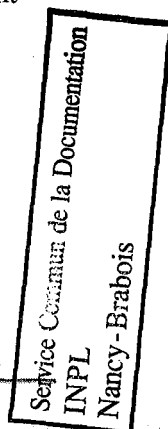
Ecole Doctorale Science et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement

présentée et soutenue publiquement

par

Christophe PROVIN

le 19 Décembre 2002



MICROSTEREOLITHOGRAPHIE DE CERAMIQUES

Directeur de thèse :

Serge Corbel

Co-Directeur de thèse :

Serge Monneret

JURY

Michaël

Claude J

Daniel-Joseph LOUGNONOT, Rapporteur

Nicolas CHAILLET

Serge CORBEL

Serge MONNERET



D 136 031482 4

LSGC, CNRS-INPL, ENSIC, Nancy
IM, CNRS-UR, INSA-Rouen, Mont Saint-Aignan
LPG, CNRS-UHA, ENSCMu, Mulhouse
LAB, CNRS-UFC, ENSMM, Besançon
DCPR, CNRS-INPL, ENSIC, Nancy
DCPR, CNRS-INPL, ENSIC, Nancy

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

Département de Chimie Physique des Réactions, UMR 7630 CNRS-INPL

[F] 2002 PROVIN, C.

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L' INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Discipline : Génie des Procédés

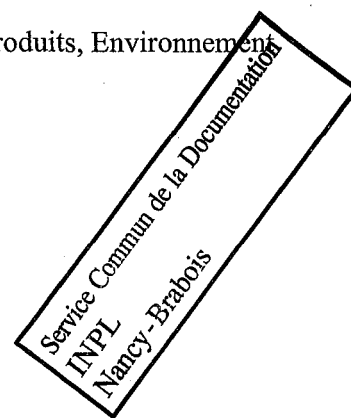
Ecole Doctorale Science et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement

présentée et soutenue publiquement

par

Christophe PROVİN

le 19 Décembre 2002



MICROSTEREOLITHOGRAPHIE DE CERAMIQUES

Directeur de thèse :

Serge Corbel

Co-Directeur de thèse :

Serge Monneret

JURY

Michaël MATLOSZ, Président
Claude BUNEL, Rapporteur
Daniel-Joseph LOUGNOT, Rapporteur
Nicolas CHAILLET
Serge CORBEL
Serge MONNERET

LSGC, CNRS-INPL, ENSIC, Nancy
L2M, CNRS-UR, INSA-Rouen, Mont Saint-Aignan
LPG, CNRS-UHA, ENSCMu, Mulhouse
LAB, CNRS-UFC, ENSMM, Besançon
DCPR, CNRS-INPL, ENSIC, Nancy
DCPR, CNRS-INPL, ENSIC, Nancy

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Marie-Laure Viriot, Directrice de Recherche au CNRS et responsable du laboratoire, pour la confiance qu'elle m'a témoigné en m'accueillant au sein du Département de Chimie-Physique des Réactions.

Mes remerciements vont au Professeur Claude Bunel du Laboratoire de Matériaux Macromoléculaires à l'INSA de Rouen, et Daniel-Joseph Lougnot, Directeur de Recherche au Département de Photochimie Générale de l'ENSCMu à Mulhouse qui ont accepté de rapporter ce mémoire; ainsi qu'au Professeur Nicolas Chaillet du Laboratoire d'Automatique de Besançon à l'ENSMM, et au Professeur Michaël Matlosz du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique de l'ENSIC à Nancy, pour avoir participé à ce jury.

Les discussions que j'ai eues avec mon Directeur et mon co-Directeur de thèse, Serge Corbel et Serge Monneret, ainsi que les conseils qu'ils m'ont prodigués m'ont été fort utiles. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Le personnel du DCPR dans son ensemble, de par sa disponibilité, sa compétence, et sa gentillesse mérite mes plus sincères remerciements, et particulièrement Marie-Jo Belgy, Valérie Conraud, Céline Frochot, Nicole Groos, Denise Hagnier, Nathalie Petitjean, ainsi que Pierre-Alexandre Glaude, Sébastien Hupont, Hervé Le Gall, et Pierre Pommier.

Enfin, je souhaite dire un grand "MERCI" à tous ceux qui ont, par leur amitié et leur soutien, contribué à leur manière à ce travail. Tout d'abord, ceux qui ont travaillé directement avec moi sur la microstéréolithographie : Caroline Abel, Cécile Lesuisse, Clara Minetti, Mariana Tasso, et puis ceux que j'ai côtoyés en salle de stéréolithographie : Cyril Champmartin, et Amélie Dusch.

Ensuite, les thésards (désormais docteurs) et post-docs qui sont loin d'ici, mais qui m'accompagnèrent, quelques mois, ou quelques années durant cette thèse: Isabelle Da Costa, Pascale Even, Barbara Heyberger, Vanessa Marchal, Caroline Muller, Patrick Berroy, Frédéric Gimenez, Vincent Mathieu, et Fabrice Rossignol.

Enfin, ceux qui sont encore ici, à l'heure où j'écris ces lignes: les "méchants" de la FT6 : Frédéric Buda, Benoît Di Stasio, Nicolas Doucet, Olivier Dufaud, Julien Gornay; et les "gentils" de la FT3 : Noroanja Razafinarivo, Isabelle Ziegler, Guillaume Dayma, et Luc Selve. J'ai pu également compter sur des personnes d'autres laboratoires comme Elise Bernard, Manuelle Brice, Aurélien Thureau, ou encore mes "vrais" amis de la fac que j'ai connu en DEA, mais qui ont été des amis fidèles durant ces trois années de thèse: Sabrina Aury, Céline Caillet, Delphine Champmartin, Angéline Van der Heyden, Sébastien Giroux, Marc Hébrant, Patrick Oliger, et Stéphane Parant.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	9
A. Obtention de microcéramiques tridimensionnelles	12
A.I. Introduction	13
A.II. La réalisation de microcéramiques par réplication	14
A.II.1. Injection basse pression (low-pressure injection molding) dans un moule créé à partir de microstéréolithographie (RPPC).....	14
A.II.2. Moulage par injection (injection moulding) dans un moule créé à partir de LIGA	15
A.II.3. Moulage à partir d'un moule créé par photolithographie UV.....	15
A.II.4. Compression isostatique à chaud (hot isostatic pressing) dans des moules micro-usinés	16
A.II.5. Co-extrusion de céramique.....	17
A.II.6. Conclusion sur les techniques de microfabrication de céramiques par réplication.....	18
A.III. Les procédés de fabrication directe.....	19
A.III.1. Ablation par laser (laser machining)	19
A.III.2. Dépôt de vapeurs chimiques assisté par laser (Laser-assisted Chemical Vapour Deposition).....	19
A.III.3. Conclusion sur les techniques de microfabrication directes de céramiques	20
A.IV. Conclusion sur les techniques de microfabrication de céramiques existantes	21
A.V. La microstéréolithographie	22
A.V.1. Rappels sur la stéréolithographie	22
A.V.2. Les procédés de microstéréolithographie.....	23
A.V.3. Conclusion sur les procédés de microstéréolithographie et la fabrication de céramique	29
A.VI. Bibliographie.....	30
B. Développement d'un procédé de microstéréolithographie par masque dynamique	32
B.I. Introduction - Historique	33
B.II. Schéma	34
B.III. Description des différents éléments	36
B.III.1. La source lumineuse.....	36
B.III.2. Le masque dynamique.....	37
B.III.3. Déplacement vertical de l'objet fabriqué.....	39
B.III.4. Photoréacteur et régulation de température.....	39
B.III.5. Dispositifs optiques	39
B.III.6. Logiciel de pilotage.....	40
B.III.7. Cycle de fabrication	40
B.IV. Bibliographie.....	43
C. Microstéréolithographie de pièces en composite	44
C.I. Introduction	45
C.II. Matériaux et méthodes	46
C.II.1. Choix de la résine.....	46
C.II.2. Choix de l'amorceur	46
C.II.3. Choix de la charge.....	48
C.II.4. Choix du dispersant.....	48
C.II.5. Méthode de formulation d'une suspension	49
C.III. Caractérisation de la formulation	51

C.III.1.	Introduction	51
C.III.2.	Caractérisation de la suspension - Mesures de rhéologie.....	51
C.III.3.	Obtention de rhéogrammes à l'équilibre.....	57
C.III.4.	Caractérisation des suspensions - Mesure de sédimentation.....	60
C.III.5.	Caractérisation de la suspension - Propriétés optiques et réactivité.....	61
C.III.6.	Conclusion sur la caractérisation de la formulation	64
C.IV.	Caractérisation de la résolution du procédé en condition de fabrication	65
C.IV.1.	Introduction	65
C.IV.2.	Préliminaires aux tests de résolution en fabrication.....	65
C.IV.3.	Tests de résolution en fabrication.....	71
C.V.	Mise en forme de pièces composites.....	79
C.V.1.	Micromécanique et microrobotique	79
C.V.2.	Biomédical	80
C.V.3.	Microfluidique.....	81
C.V.4.	Conclusion.....	88
C.VI.	Bibliographie.....	89
D.	Microstéréolithographie de pièces en alumine.....	91
D.I.	Introduction	92
D.II.	Formulation de la barbotine	93
D.II.1.	Introduction	93
D.II.2.	Taux de charge	93
D.II.3.	Taux optimal de dispersant	94
D.II.4.	Taux d'amorceur.....	95
D.III.	Modification de la machine en vue de l'étalement de photomatériaux pâteux.....	96
D.IV.	Fabrication de pièces frittées.....	98
D.IV.1.	Etape thermique de déliantage/frittage.....	98
D.IV.2.	Résolution.....	101
D.IV.3.	Retrait et porosité	102
D.IV.4.	Microstructure	103
D.IV.5.	Résistance mécanique	104
D.IV.6.	Exemples de pièces frittées	104
D.V.	Conclusion.....	105
D.VI.	Bibliographie.....	106
E.	Aspects cinétiques de la photopolymérisation et inhibition par l'oxygène	107
E.I.	Introduction	108
E.II.	Photopolymérisation radicalaire.....	109
E.II.1.	Généralités sur la polymérisation.....	109
E.II.2.	Equations cinétiques de la photopolymérisation radicalaire	109
E.II.3.	Cinétique de polymérisation.....	112
E.III.	Montage expérimental.....	115
E.III.1.	Principe.....	115
E.III.2.	Schéma du montage	116
E.III.3.	Détail de l'appareillage.....	116
E.IV.	Résultats et interprétations	120
E.IV.1.	Introduction	120
E.IV.2.	Résultats expérimentaux	121
E.V.	Modélisation.....	129
E.V.1.	Introduction	129

E.V.2.	Hypothèses émises	129
E.V.3.	Valeurs des paramètres.....	130
E.V.4.	Algorithme	131
E.V.5.	Comparaisons expérience/modèle.....	132
E.VI.	Conclusion.....	138
E.VII.	Bibliographie.....	139
Conclusion générale et perspectives		140

INTRODUCTION GENERALE

forme des objets obtenus et le contrôle de la résolution sont fortement dépendants de cette cinétique. Un modèle simple pouvant tout à la fois servir pour ce montage et celui de microstéréolithographie est développé dans cette même partie.

A. OBTENTION DE MICROCERAMIQUES TRIDIMENSIONNELLES

A.I. INTRODUCTION

L'obtention de céramiques comme matériau pour les microtechnologies est particulièrement avantageuse par rapport à d'autres matériaux comme le métal, les polymères, le silicium ou le verre selon de nombreux aspects. En général, l'utilisation d'une céramique permet d'offrir une forte résistance aux températures élevées, de bonnes propriétés mécaniques, une certaine inertie chimique. De plus, certaines céramiques permettent d'apporter d'autres capacités comme la biocompatibilité (hydroxyapatite), la piézoélectricité¹ (P.Z.T., BaTiO₃), le magnétisme (MnFe₂O₄).

Cependant, actuellement, l'utilisation de ce type de matériau est peu effective en microfabrication. En effet, la réalisation de microcomposants en céramique coûte cher en temps et en coût de production : par exemple, la résistance à l'abrasion limite l'utilisation de techniques comme le micro-usinage, et la température de fusion élevée empêche le coulage direct du matériau dans un moule. Le transfert direct des technologies utilisées pour la microfabrication de métaux ou de silicium est donc délicate.

Il existe néanmoins quelques technologies qui permettent de produire des microcéramiques. Elles se classent suivant deux catégories selon qu'elles sont basées sur la réplique d'une forme prédéfinie (appelée "master"), ou sur la fabrication directe d'un modèle unique.

A.II. LA REALISATION DE MICROCERAMIQUES PAR REPLICATION

Ces procédés sont basés sur le moulage. Ils diffèrent sur la technique d'obtention du moule, la manière de le remplir, ainsi que la nature du matériau à mouler.

A.II.1. Injection basse pression (low-pressure injection molding) dans un moule créé à partir de microstéréolithographie (RPPC)²

Le "master" est ici créé par un procédé de microstéréolithographie (procédé basé une réaction de photopolymérisation résolue dans l'espace, dont le principe sera bien entendu détaillé plus loin dans ce mémoire). Il est ensuite rempli avec du silicone qui servira de moule. Une suspension contenant 62 % massique de poudre d'alumine dans de la paraffine est alors coulée dans le moule en silicone porté à une température excédant celle de fusion de la paraffine. Après refroidissement, l'objet est démoulé et peut subir une opération thermique de déliantage/frittage visant à éliminer la paraffine et agglomérer la poudre d'alumine pour lui donner ses propriétés finales (Figure 1).

La résolution de ce procédé est d'environ une trentaine de microns³ avec des objets pouvant mesurer plusieurs centimètres de côté, et il permet d'utiliser différents types de céramiques (ZrO₂, BaTiO₃, PZT, ...).

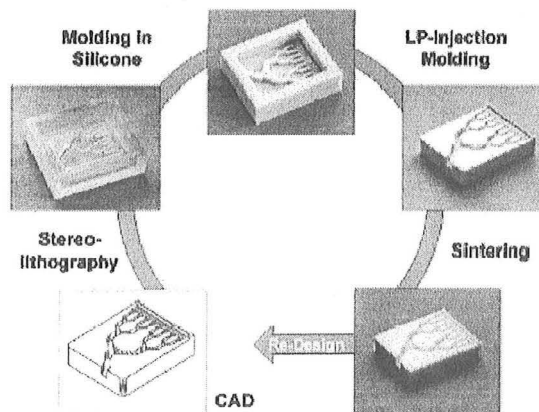


Figure 1 - Schéma du procédé d'injection basse pression dans un moule créé par microstéréolithographie²

A.II.2. Moulage par injection (injection moulding) dans un moule créé à partir de LIGA⁴

La création du master par LIGA (acronyme allemand pour Lithographie Electrodeposition et moulage) permet d'obtenir un moule de quelques centaines de microns d'épaisseur avec des résolutions excellentes (de l'ordre de 0,1 μm). Le LIGA est basé sur l'irradiation d'une résine photoresist (généralement le polyméthylméthacrylate, ou PMMA) par un rayonnement X généré par un synchrotron passant au travers d'un masque. La résine est ensuite développée chimiquement (les zones irradiées sont éliminées). On obtient alors un moule en polymère qui peut être au besoin électroformé pour produire un moule métallique. L'inconvénient principal vient du coût très élevé de cette technologie.

Une pâte contenant de la poudre d'alumine nanométrique, de l'alcool polyvinylique (le liant), de l'acide polyacrylique (le dispersant) et de l'eau est pressée à environ 60 Mpa dans le moule en PMMA précédemment créé. La température est progressivement augmentée à 100 °C pour éliminer l'eau, puis à 500 °C pour pyrolyser le liant ainsi que le moule en PMMA, et enfin portée à 1130 °C pour fritter la poudre. Une méthode similaire a permis de créer une pièce magnétique à partir de MnFe_2O_4 avec une résine époxyde comme liant (Figure 2).

La technique du LIGA est complexe (nécessité d'un rayonnement synchrotron), lente (plusieurs heures pour irradier le PMMA), et les pièces créées sont généralement petites (moins d'un millimètre en hauteur). Enfin, la troisième dimension donnée à ces pièces est limitée à une simple extrusion des contours du masque, limitant ainsi les formes réalisables.

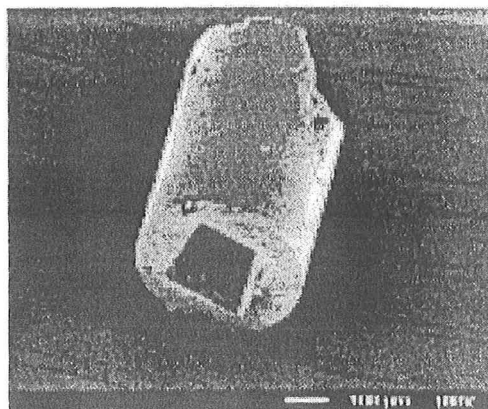


Figure 2 – Micro-objet magnétique créé par moulage par injection dans un moule obtenu à partir de LIGA⁴

A.II.3. Moulage à partir d'un moule créé par photolithographie UV

Le moule est ici obtenu en irradiant au travers d'un masque une résine photoresist UV. La résine est ensuite développée, et le moule en polymère peut également être métallisé. La résolution obtenue pour cette technologie est de quelques microns latéralement pour une épaisseur pouvant atteindre environ 200 microns. La surface du moule peut faire quelques centimètres carrés. Cette technique est bien moins coûteuse que le LIGA, mais est en revanche moins précise.

Une suspension aqueuse contenant de la poudre d'alumine à 50 % volumique⁵ (voir Figure 3), ou une suspension aqueuse d'oxyde d'étain⁶ est étalée sur le moule en photoresist. Le moule est ensuite dissous dans l'acétone, et l'objet est fritté.

Une autre technique consiste à déposer un polymère précurseur de céramique chauffé à 120 °C (pour un bon remplissage) dans un moule en polydiméthylsiloxane (PDMS)⁷. La polymérisation se produit en augmentant la température à 200 °C pendant une heure. Le précurseur est ensuite démoulé, puis pyrolysé à 1050 °C sous argon pour donner une structure en SiBNC (Figure 4).

Les objets créés ne sont pas très épais (quelques microns), et l'utilisation de polymère précurseur indisponible commercialement nécessite une phase de synthèse longue et délicate.

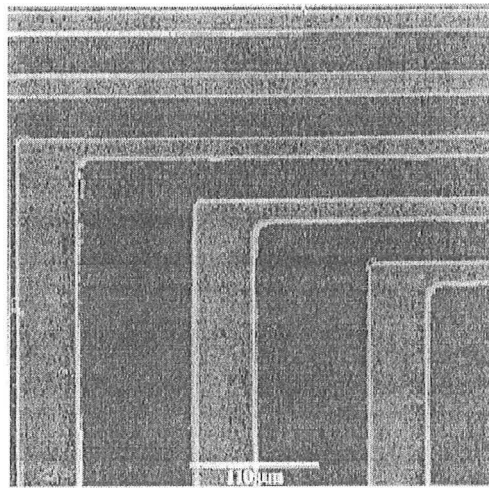


Figure 3 - Structure en alumine (3 μm d'épaisseur) sur un cristal de saphire⁵

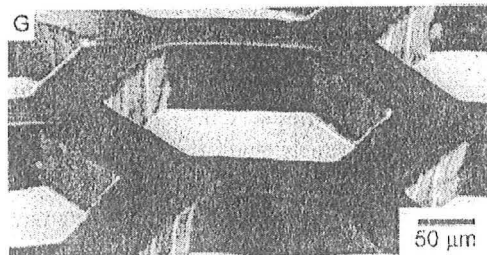


Figure 4 - Détail d'une grille hexagonale en SiBNC⁷

A.II.4. Compression isostatique à chaud (hot isostatic pressing) dans des moules micro-usinés⁸

Le moule est ici en silicium. Il est usiné par "Deep Reactive Ion Etching" (gravure ionique) et photolithographie. L'originalité vient principalement du fait que la fabrication se fait à moule perdu, le silicium du moule servant de matériau à l'objet fabriqué. Le procédé nécessite d'ailleurs la réalisation de deux moules.

Un mélange de poudre d' α -SiC, de graphite, de liant et de solvant est comprimé sous 70 MPa dans chacun des deux moules. Ils sont alors mis en vis-à-vis et alignés, et un adhésif est placé entre eux. Le tout est entouré de poudre de nitrure de bore (pour empêcher la

réaction entre le moule et le Pyrex) et placé dans un tube en Pyrex. La température est alors augmentée jusqu'à 1700 °C sous 100 MPa. Le silicium du moule va couler et réagir avec le graphite pour former du carbure de silicium (la poudre d' α -SiC sert de "germe"), permettant d'obtenir une seule pièce du même matériau. Les restes du moule sont alors éliminés par un nettoyage à l'acide. Un exemple d'objet obtenu par cette technique est visible Figure 5.

L'inconvénient de cette technique vient du fait qu'elle est lente (création du moule), et chère (création du moule, et installations pour le frittage à haute température et sous pression). De plus, le moule ne sert qu'une seule fois.

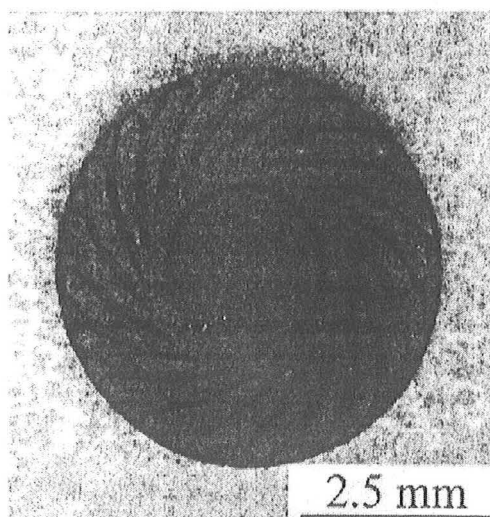


Figure 5 - Microrotor en carbure de silice créé par Hot Isostatic Pressing⁸

A.II.5. Co-extrusion de céramique⁹

Dans ce procédé un peu à part, un objet en pâte de céramique (liant, plastifiant et poudre de céramique) de forme bidimensionnelle extrudée est moulé par une technique quelconque, la taille de l'objet étant d'environ un centimètre cube. Une pâte de noir de carbone (même liant et plastifiant que pour la céramique, et de même viscosité) est utilisée pour remplir les trous entre la forme de l'objet et celle d'une buse rectangulaire utilisée comme système d'alimentation d'un piston d'extrusion. Le rapport d'extrusion est de 5:1, ce qui signifie que la buse rectangulaire de sortie est 5 fois plus petite qu'en entrée. On obtient donc un ruban allongé rectangulaire qui garde la forme de l'objet en pâte de céramique, mais dont la surface est 25 fois plus petite qu'en entrée. Le ruban est alors découpé, et chaque morceau est accolé aux autres de manière à recréer la forme de la buse rectangulaire initiale. Cette forme est réextrudée. Le procédé se poursuit jusqu'à la taille désirée (qui peut aller jusqu'à une dizaine de microns). Les objets ainsi fabriqués subissent ensuite une opération de déliantage/frittage, pour donner de l'alumine pure.

On évite par ce système la fabrication d'une buse de forme spécifique coûteuse. Mais il faut se contenter de formes bidimensionnelles extrudées; et même si les pâtes de céramique et de noirs de carbone ont à peu près le même comportement rhéologique, la forme finale est quand même différente de l'initiale (Figure 6).

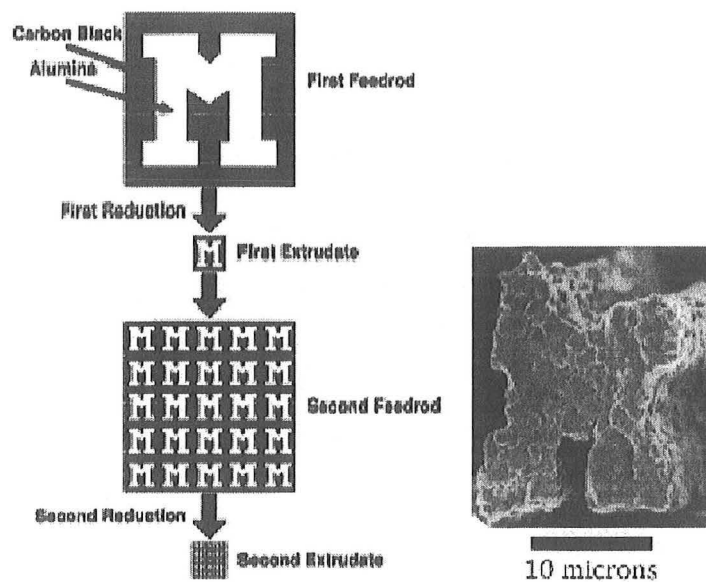


Figure 6 - Schéma du procédé par co-extrusion (à gauche), et forme finale en alumine après frittage (à droite)⁹

A.II.6. Conclusion sur les techniques de microfabrication de céramiques par réplication

Les techniques par réplication permettent d'utiliser de grandes variétés de céramiques, ont des résolutions qui vont de moins d'un micron à quelques microns. Cependant elles ne permettent guère de créer des objets de "grande taille" (quelques centimètres cubes par exemple) permettant de les interfacer et les manipuler facilement, tout en comprenant des détails microniques (excepté pour le moulage basse pression avec un moule créé par microstéréolithographie). La phase de création du moule est souvent lente et coûteuse. De plus, de par la nature même du moulage, les formes utilisables sont limitées (les techniques de fabrication de moule par lithographie X ou UV limitent même ces formes à des objets bidimensionnels extrudés). Naturellement, tout dépend de l'application visée: pour fabriquer des objets très fins en série, les procédés, en particulier ceux basés sur le moulage par injection, sont intéressants.

A.III. LES PROCEDES DE FABRICATION DIRECTE

Les procédés précédents permettent d'accéder à la microfabrication de céramiques, mais seulement par reproduction d'une forme. D'autres techniques permettent de créer directement la forme voulue en céramique.

A.III.1. Ablation par laser (laser machining)¹⁰

C'est une technique par enlèvement de matière, c'est-à-dire que l'on procède en érodant une pièce en céramique. On utilise pour cela un laser pulsé nanoseconde ou picoseconde (Ti-saphir, Nd:YAG, ou excimère...) avec des taux de tirs allant de quelques Hertz à quelques kiloHertz, et une énergie de quelques milliJoules à plusieurs centaines. Un système de translation permet de déplacer l'objet avec une précision de moins d'un micron.

La résolution est de quelques microns, mais la vitesse d'érosion est faible (environ 1 mm/min) pour une épaisseur érodée de 250 μm . De plus, les formes sont également limitées, puisque l'on n'obtient que du bidimensionnel extrudé (Figure 7). Des formes légèrement plus complexes peuvent être créées en utilisant un système de rotation de la pièce devant le rayon laser¹¹.

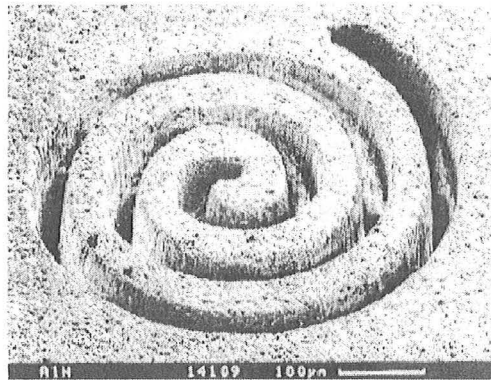


Figure 7 - Structure en spirale en nitrure d'aluminium¹⁰

A.III.2. Dépôt de vapeurs chimiques assisté par laser (Laser-assisted Chemical Vapour Deposition)

Le dépôt de vapeurs chimiques est un procédé dans lequel deux gaz sont introduits dans une enceinte et réagissent ensemble sous l'action d'un apport d'énergie adaptée (chaleur). Si la réaction est composée d'une transformation vapeur-liquide-solide, le gaz est déposé sur un substrat sous forme liquide, puis se solidifie. Un film solide peut être formé directement si la réaction se compose d'une transformation vapeur-solide. Avec un laser focalisé, un film peut être déposé localement. En déplaçant le substrat, il est alors possible de créer des fibres (Figure 8).

Suivant la pression régnante dans l'enceinte ($<$ ou $>$ 1 bar), la vitesse de fabrication va de moins de 100 $\mu\text{m/s}$ (basse pression) à plus de 1,1 mm/s (haute pression). Le diamètre de la fibre est d'environ 10 μm , et la taille totale de la structure de 350 μm .

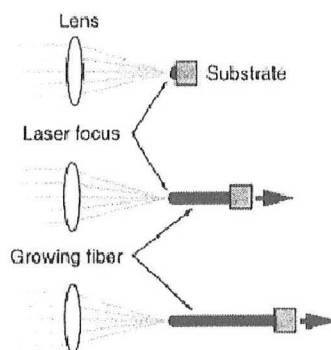


Figure 8 - Schéma de principe du système de LCVD¹²

Avec un système à deux faisceaux lasers¹², il est possible de créer des structures tridimensionnelles (Figure 9).

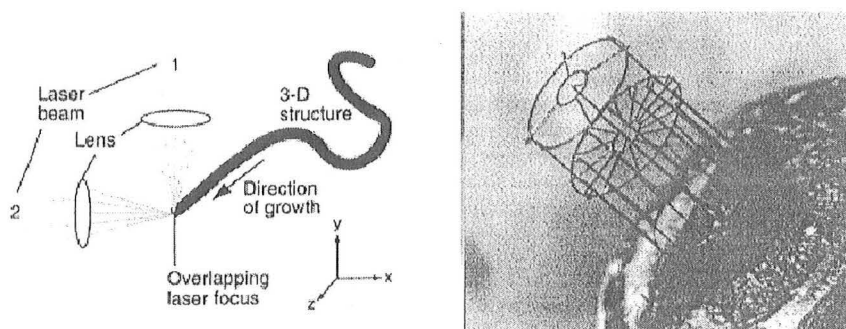


Figure 9 - Schéma de principe du LCVD à deux faisceaux, et exemple de microstructure en alumine (diamètre de la fibre: 20 μm)¹²

A.III.3. Conclusion sur les techniques de microfabrication directes de céramiques

Concernant les méthodes de fabrication directes disponibles, celle par usinage laser subit les mêmes inconvénients que les méthodes par réplique (formes limitées), et celle par LCVD est lente et ne permet pas de faire des objets de taille supérieure au millimètre cube à cause des temps de fabrication. Ces techniques sont donc peu nombreuses et assez limitées.

A.IV. CONCLUSION SUR LES TECHNIQUES DE MICROFABRICATION DE CERAMIQUES EXISTANTES

Les différents avantages et inconvénients des principales techniques de microfabrication de céramiques sont résumés dans le Tableau 1.

Tableau 1 - Récapitulatif des avantages et inconvénients des différentes techniques de microfabrication de céramiques

	Fabrication indirecte				Fabrication directe	
Nom	LIGA	Photolithographie UV	RPPC (empreinte +moule silicone)	Gravure ionique	Ablation laser	Dépôt de vapeurs chimiques
Avantages	Excellente résolution ($< 1 \mu\text{m}$)	Résolution ($1 \mu\text{m}$)	Temps de fabrication	Résolution ($5 \mu\text{m}$)	Etat de surface	Résolution ($10 \mu\text{m}$)
Inconvénients	Coût Temps de fabrication Formes extrudées	Formes extrudées	Formes démoulables	Temps de fabrication Formes démoulables	Temps de fabrication Formes creusées	Temps de fabrication Formes (création d'une fibre)

La plupart de ces procédés permettent d'atteindre de très bonnes résolutions. Cependant, ces techniques, qu'elles soient par réplique ou par fabrication directe, donnent naissance à des objets de formes limitées, ce qui constitue un handicap certain.

A.V. LA MICROSTEREOLITHOGRAPHIE

D'autres techniques permettent la fabrication totalement libre de formes de céramiques¹³. Elles sont toutes basées sur une fabrication couche par couche des objets que ce soit pour le Laminated Object Manufacturing (LOM, empilement de feuilles adhésives constituées de liant et de céramique dont les formes sont découpées au laser), le 3D Printing (3DP, dépôt d'un liant suivant une forme définie sur une couche de poudre de céramique), le Fused Deposition Modelling (FDM, dépôt d'un liant thermoplastique et d'une céramique au travers d'une buse chauffante positionnable en x et y), le Solid Laser Sintering (SLS, agglomération d'une poudre de céramique par la chaleur fournie par un laser de puissance CO₂ selon la forme désirée), ou la Stéréolithographie^{14,15} (SL, photopolymérisation d'un mélange liant et céramique par un laser UV dont le faisceau est positionnable en x et y). Mais si le côté "formes libres" est bien là, l'aspect microfabrication ne l'est pas. Les résolutions obtenues pour toutes ces techniques ne sont guère meilleures qu'une centaine de microns¹⁶.

Néanmoins, une évolution d'une de ces techniques vers la microfabrication, appelée microstéréolithographie, a commencé à être développée depuis quelques années et permet d'espérer la réalisation de microcomposants en céramique par cette voie.

A.V.1. Rappels sur la stéréolithographie

La stéréolithographie^{17,18} (SL) est une technique de prototypage rapide permettant la fabrication d'objets en polymère à partir de leur conception sur ordinateur. Le principe de base est l'empilement de couches de polymère solide obtenues par photopolymérisation résolue dans l'espace d'un monomère liquide.

Tout commence par la création par C.A.O. (Conception Assistée par Ordinateur) de l'objet à réaliser. Celle-ci étant effectuée, le fichier obtenu est numériquement tranché. Chacune de ces tranches va être ensuite envoyée séquentiellement à la machine de stéréolithographie qui va gérer le déplacement d'un faisceau laser pour photopolymériser chaque couche. L'empilement successif des différentes couches de polymère permet alors la construction de l'objet préalablement conçu.

L'irradiation est effectuée par un laser Ultraviolet (UV). Le déplacement de ce faisceau laser sur la surface de monomère est assuré par un système de miroirs galvanométriques contrôlé par ordinateur. Le passage du laser provoque la transformation du monomère liquide en polymère solide selon la forme désirée. Une fois qu'une couche est polymérisée, le plateau mobile plonge dans le monomère afin que le dessus de l'objet en cours de fabrication soit totalement recouvert de résine liquide, puis il remonte jusqu'à la surface de liquide moins la profondeur égale à une épaisseur de couche. La surface déformée par ce mouvement est aplanie par un système de raclage. Le système est alors prêt pour la réalisation de la couche suivante. Le processus se poursuit jusqu'à la polymérisation de toutes les couches (Figure 10).

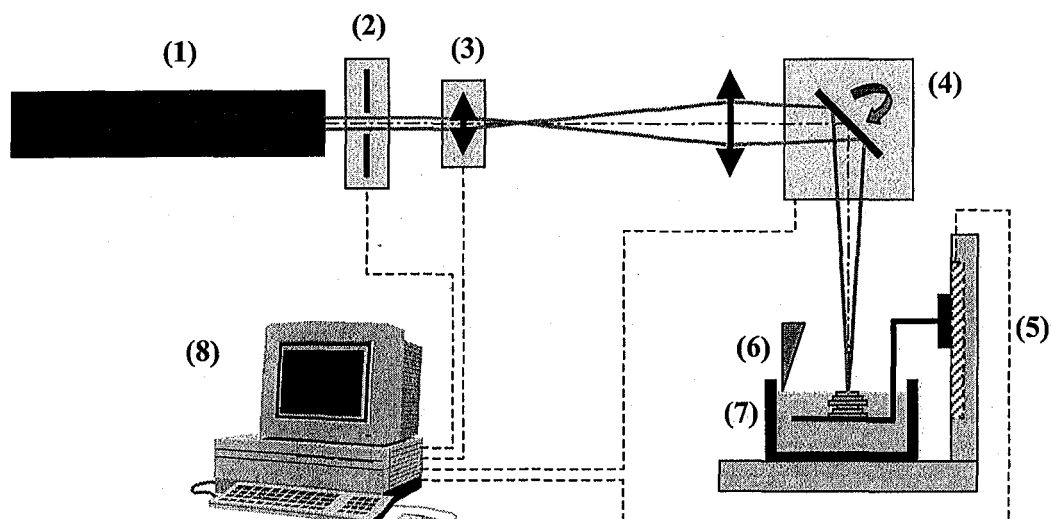


Figure 10 - Le procédé de stéréolithographie : (1) laser UV à Argon ionisé, (2) obturateur acousto-optique, (3) lentille de focalisation dynamique, (4) miroirs galvanométriques, (5) positionnement vertical, (6) racleur, (7) photoréacteur, (8) ordinateur de commande

La résolution obtenue est d'environ 100 μm dans les trois directions de l'espace, ce qui est insuffisant pour créer des objets de taille millimétrique. L'utilisation tel quel de ce principe de fabrication ne permet donc pas d'accéder au domaine de la microfabrication.

A.V.2. Les procédés de microstéréolithographie¹⁹

Il n'existe pas un, mais des procédés de microstéréolithographie. Ils sont tous plus ou moins dérivés de la stéréolithographie. Leurs principaux points communs sont : l'utilisation d'un fichier C.A.O. représentant l'objet à construire, l'emploi comme matériau de base d'un monomère amorcé photoniquement, et la recherche d'une résolution micronique.

On peut cependant les classer suivant la méthode employée pour gérer spatialement la polymérisation : par traçage vectoriel (un laser focalisé balaie la surface de résine à la manière d'un crayon lumineux), par absorption à deux photons (la polymérisation se produit au point de rencontre de deux faisceaux laser dans la résine), par masquage dynamique (les photons passent au travers d'une matrice à cristaux liquides sur laquelle est représenté le motif à polymériser qui sera imagé sur la surface de résine).

A.V.2.1. Microstéréolithographie par traçage vectoriel

Cette méthode est directement issue de la stéréolithographie classique. La résolution nécessaire à la réalisation d'objets millimétriques nécessite néanmoins quelques aménagements spécifiques du procédé. En effet, le système de déplacement du faisceau laser basé sur les miroirs galvanométriques ne permet pas de conserver une bonne précision du spot laser (défocalisation sur les bords de l'objet). Le faisceau lumineux (laser UV) reste donc fixe et est extrêmement focalisé (1-2 μm), et c'est la cuve contenant la résine qui subit un déplacement selon les axes x-y afin de reproduire le motif demandé²⁰ (Figure 11). La résine étant de viscosité relativement faible, la cuve ne peut pas être déplacée très vite pour éviter les effets de vague pendant la polymérisation²¹. L'épaisseur des couches varie de 1 à 10 μm .

Ce procédé a cependant permis de créer des objets en céramique (alumine et PZT) à partir de suspensions de poudre dans le photomatériau^{22,23} (Figure 12).

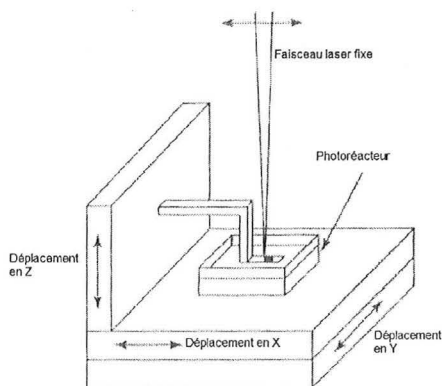


Figure 11 - Schéma de principe de la microstéréolithographie par traçage vectoriel¹⁹

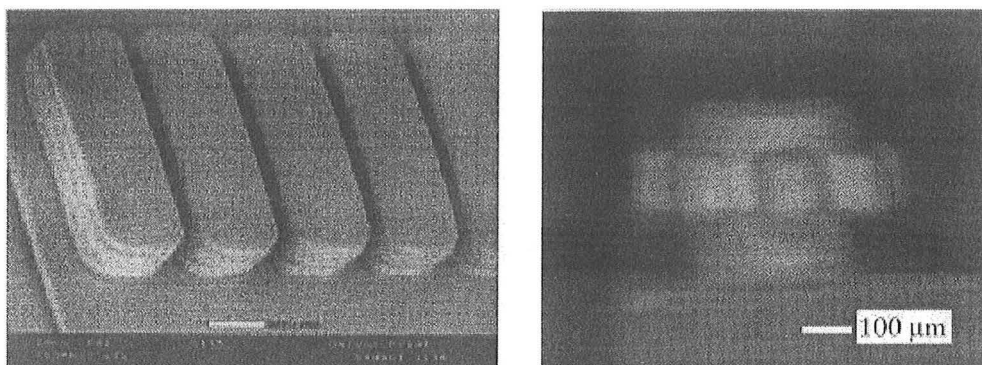
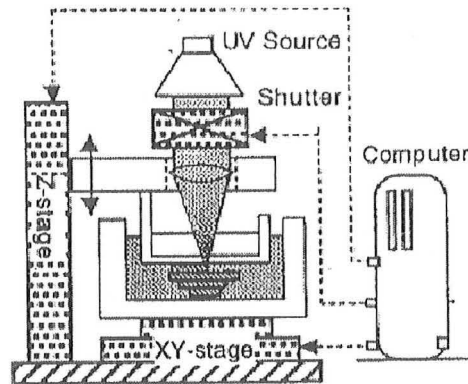


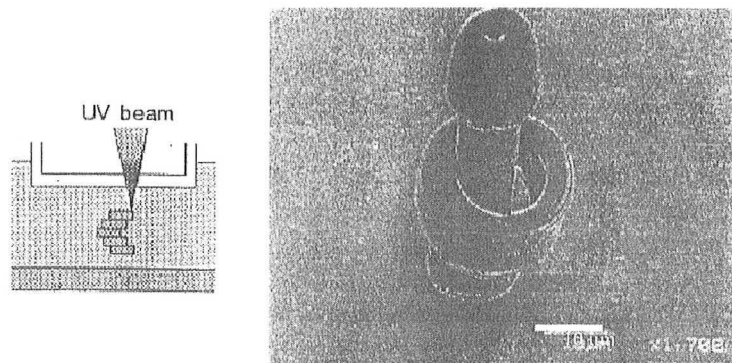
Figure 12 - Exemples d'objets en alumine crée par μ SL vectorielle²³.
A gauche, des microcanaux de 430 μ m de long, et à droite un

D'autres variantes existent, comme celle du "IH process"²⁴ (Integrated Harden process) dans laquelle le faisceau lumineux extrêmement focalisé (5 μ m de diamètre) provenant d'une lampe UV au Xénon irradie la résine au travers d'une vitre (Figure 13). Le faisceau est fixe, et encore une fois, c'est l'objet qui est déplacé en X et Y. L'épaisseur de couche est contrôlée par l'espace entre la dernière couche polymérisée et la vitre. Il arrive fréquemment que l'objet soit détruit pendant la fabrication à cause d'un trop fort accrochage sur la vitre. Les tailles des objets fabriqués peut aller jusqu'à 10x10x10 mm³ avec un volume minimal de solidification de 5x5x3 μ m³.

Figure 13 - Schéma de principe du IH process²⁴

Ce procédé a connu deux évolutions intéressantes: la première, le "Mass-IH", où la lumière est amenée directement par plusieurs fibres optiques au dessus de la surface de résine²⁵. L'avantage réside dans le fait que l'on peut utiliser plusieurs fibres optiques en parallèle pour créer plusieurs objets en même temps, passant ainsi d'une technologie de prototypage rapide à une technique de production de petites séries. Les résolutions obtenues sont à peu près les mêmes que pour l'IH process.

La seconde évolution (Figure 14) appelée "Super IH process"^{26,27} utilise la focalisation extrême d'un faisceau laser à l'intérieur de la résine pour obtenir une résolution très bonne (inférieure au micron), et permet de créer directement des parties mobiles sans création de support (à la condition que le volume polymérisé soit très faible pour éviter que la pièce en suspension dans la résine ne coule).

Figure 14 - Principe et exemple d'objet créé par Super IH process²⁷.

A.V.2.2. Microstéréolithographie par masquage dynamique

Ce procédé est assez différent du procédé classique de stéréolithographie. L'intensité du faisceau lumineux est ici modulée soit en transmission par un passage au travers d'un afficheur à cristaux liquides ou LCD^{28,29}, soit par réflexion sur une matrice à micromiroirs digitaux^{30,31} (ou Digital Micromirror Device) afin de lui donner la forme d'une des tranches

de l'objet à réaliser (Figure 15), un peu à la manière d'un pochoir. On polymérise ainsi une couche en une seule irradiation indépendamment de sa complexité, et la vitesse de fabrication en est grandement accélérée.

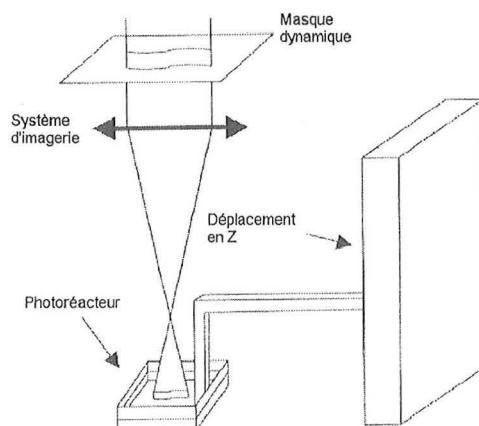


Figure 15 - Schéma de principe de la μ SL par masque dynamique¹⁹

A.V.2.2.1. Irradiation par laser UV et masquage par LCD

Un laser défocalisé sert ici de source lumineuse UV^{32,33}. Le masque est constitué d'une matrice à cristaux liquides de résolution 800x600 pixels, mais les longueurs d'onde ultraviolettes sont très peu transmises par les LCD, ce qui implique des temps d'irradiation assez longs. L'avantage est que l'on peut utiliser les mêmes photomatériaux qu'en SL. Un exemple de pièce créée par cette technique est donnée par la Figure 16.

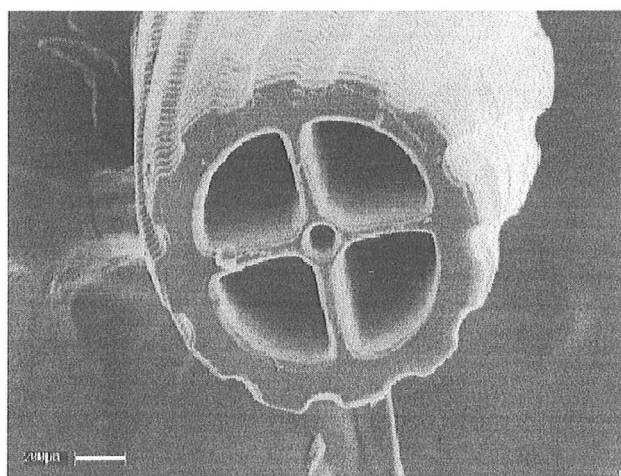


Figure 16 - Micro engrenage constitué de couches de 50 μ m d'épaisseur créé par irradiation laser UV³³

Une autre approche développée au laboratoire consiste à utiliser un cristal doubleur de fréquence^{34,35} pour convertir une image verte à 532 nm en image UV à 355 nm. L'irradiation se fait par un laser YAG émettant deux faisceaux de longueurs d'onde différentes: l'un à 1064

nm, et l'autre à 532 nm. Ce dernier passe au travers d'un afficheur à cristaux liquides permettant de générer une image visible. Cette image ainsi que le faisceau infrarouge arrivent dans un cristal optique non linéaire générant une image UV identique par sommation des fréquences optiques. Cette image dynamique servira à polymériser une résine industrielle photosensible dans l'UV. La résolution est pour l'instant limitée par le nombre de points définissant l'image (environ 200 par 200). Les temps d'irradiation sont de l'ordre de quinze secondes.

A.V.2.2.2. Irradiation par lampe UV et DMD^{30,31,36}

Ce système emploie une lampe UV comme source lumineuse, et une matrice de micromiroirs DMD comme masque dynamique. Le DMD est constitué de micromiroirs actionnés électrostatiquement (résolution de 1024x768 pixels). Suivant leur positionnement, ils renvoient ou non une lumière incidente.

L'utilisation d'une puce DMD offre certains avantages sur un afficheur à cristaux liquides. En premier lieu, le principe étant basé sur la réflexion, la puissance en sortie est plus élevée. Cet effet est augmenté par l'inutilité du système de polariseurs corrélaire à l'utilisation d'un afficheur à cristaux liquides. De plus la possibilité d'irradier avec les UV permet d'utiliser les résines développées pour la SL.

La résolution de ce procédé est de $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$, et la vitesse de fabrication est élevée (environ une heure pour un objet d'une centaine de couches d'une dizaine de microns).

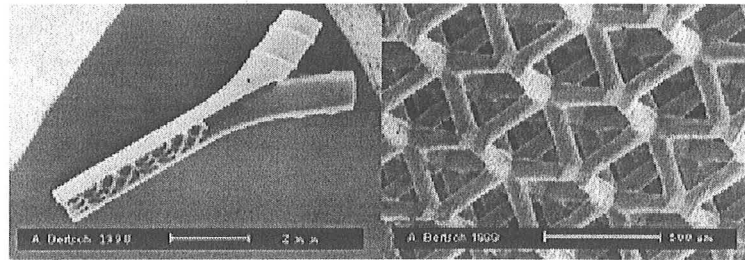


Figure 17 - Exemples d'objets créés par μSL UV par DMD³⁶

A.V.2.2.3. Irradiation par lampe visible et L.C.D.²⁹

La partie de spectre visible d'une lampe est utilisée pour l'irradiation. Le masquage dynamique se fait par un afficheur à cristaux liquides.

Le problème principal vient du fait qu'il faut formuler un milieu réactionnel sensible aux longueurs d'onde visibles (différent de ceux commercialement disponibles pour la stéréolithographie), mais une fois ceci fait, la résolution et la vitesse de fabrication sont comparables à celles obtenues par l'utilisation d'un masque par DMD.

Ce procédé et ses évolutions seront développés plus en détail dans une section suivante.

A.V.2.2.4. Microstéréolithographie par absorption à deux photons

Dans ce cas, la polymérisation est obtenue au point de rencontre de deux faisceaux laser pulsés focalisés au cœur de la résine^{37,38}. Le principe repose sur l'absorption à deux

photons : deux photons d'une certaine longueur d'onde peuvent être absorbés de façon équivalente à un seul photon de longueur d'onde environ moitié moindre. Ce phénomène ne fonctionne que si les photons sont localisés dans une zone restreinte de l'espace et si les deux photons sont absorbés quasi simultanément (qui nécessite des lasers pulsés très rapides : quelques femtosecondes). L'énergie de chacun des faisceaux laser est trop faible pour amorcer seule la réaction, mais en focalisant extrêmement ces deux rayons au même endroit de l'espace, la polymérisation peut être démarrée par absorption simultanée de leur énergies combinées (voir Figure 18). L'énergie nécessaire étant confinée dans un très faible volume, la précision obtenue est extrêmement bonne (de l'ordre de la centaine de nanomètres), mais, en contrepartie, le volume des objets à recréer est limité à environ 1 mm^3 sous peine de temps de fabrication prohibitif et de mauvais empilement des éléments de volume polymérisés (l'objet en fabrication étant en suspension dans la résine). Une structure représentant un taureau de $2 \times 3 \times 10 \text{ } \mu\text{m}^3$ a été réalisée récemment en utilisant cette technique³⁹, démontrant les performances qu'on peut en attendre (Figure 19). Il faut aussi noter que la photopolymérisation se faisant au cœur de la résine, celle-ci doit être transparente aux longueurs d'onde utilisées. Il est donc impossible d'utiliser des résines chargées en céramique.

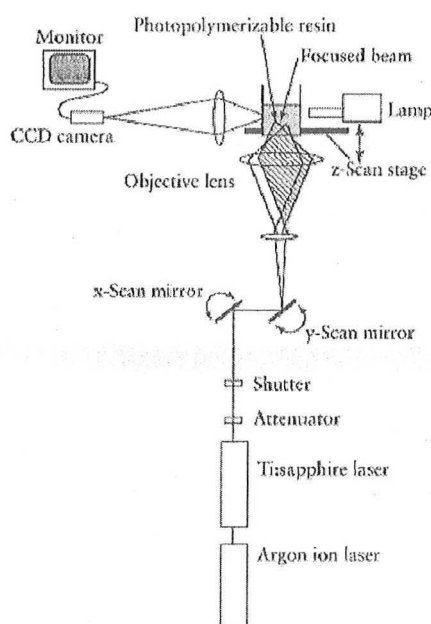


Figure 18 - Schéma de principe de la μ SL par absorption biphotonique³⁸

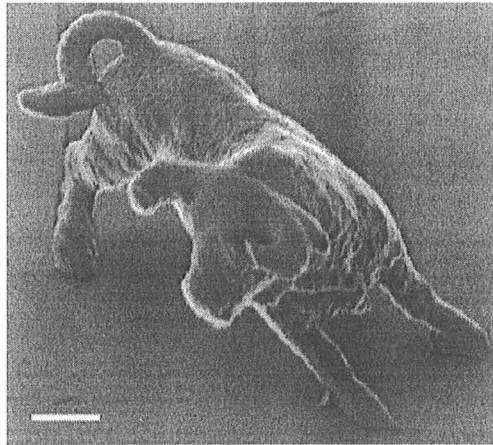


Figure 19 - Structure de démonstration créée par μ SL biphotonique³⁹ (la barre blanche représente 2 μ m)

A.V.3. Conclusion sur les procédés de microstéréolithographie et la fabrication de céramique

Les procédés de microstéréolithographie présentés permettent tous de créer des pièces tridimensionnelles complexes avec des résolutions de quelques microns. La plupart des procédés n'utilisent que du polymère (à base d'acrylate ou d'époxyde) comme matériau de base. Les procédés IH, Mass-IH, Super-IH, ainsi que l'absorption biphotonique permettent difficilement de faire des objets de plus d'un millimètre cube pour des raisons de temps et/ou de contraintes de fabrication.

L'utilisation de matériau chargé avec de la céramique n'a été effectuée qu'avec la microstéréolithographie par traçage vectoriel avec un certain succès. En effet, les techniques Super-IH et l'absorption biphotonique restreignent fortement l'utilisation de charges minérales, puisque la fabrication se produit au cœur de la résine qui doit impérativement rester transparente aux longueurs d'onde d'amorçage. De plus, le maintien d'une bonne résolution nécessite que la charge ne présente pas un indice de réfraction différent de celui de la phase continue, ce qui limite donc leur choix.

Nous avons donc décidé d'appliquer l'utilisation de suspensions de céramique au procédé de microstéréolithographie par lumière visible et masquage par afficheur à cristaux liquides précédemment développé au laboratoire.

A.VI. BIBLIOGRAPHIE

- ¹ O. Dufaud, S. Corbel, Stereolithography of PZT, *Rapid Prototyping Journal*, 8, 2, 83-90, 2002.
- ² R. Knitter, W. Bauer, D. Göhring, J. Hausselt, Manufacturing of ceramic microcomponents by a rapid prototyping process chain, *Advanced Engineering Materials*, 3, 1-2, 49-54, 2001.
- ³ U. Kaufmann, J. Hausselt, H. Moritz, Fabrication of ceramic microcomponents, *MST News*, 4, 2001.
- ⁴ J. Hruby, S. Griffiths, L. Domeier, A. Morales, D. Boehme, M. Bankert, W. Bonivert, J. Hachman, D. Skala, A. Ting, LIGA: metals, plastics and ceramics, *Proceedings of SPIE*, 3874, 32-43, 1999.
- ⁵ U. Schönholzer, R. Hummel, L. Gauckler, Microfabrication of ceramics by filling of photoresist molds, *Advanced Materials*, 12, 17, 1261-1263, 2000.
- ⁶ M. Heule, L. Gauckler, Microfabrication of ceramics based on colloidal suspensions and photoresist masks, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 14, 3, 449-452, 2001.
- ⁷ H. Yang, P. Deschatelets, S. Brittain, G. Whitesides, Fabrication of high performance ceramic microstructures from a polymeric precursor using soft lithography, *Advanced Materials*, 13, 1, 54-58, 2001.
- ⁸ J.F. Li, S. Sugimoto, S. Tanaka, M. Esashi, R. Watanabe, Manufacturing silicon carbide microrotors by reactive hot isostatic pressing within micromachined silicon molds, *Journal of the American Ceramic Society*, 85, 1, 261-263, 2002.
- ⁹ C. Van Hoy, A. Barda, M. Griffith, J. Halloran, Microfabrication of ceramics by co-extrusion, *Journal of the American Ceramic Society*, 81, 1, 152-158, 1998.
- ¹⁰ H.K. Tönshoff, F. von Alvensleben, A. Ostendorf, G. Willmann, T. Wagner, Precision machining using UV and ultrashort pulse lasers, *Proceedings of SPIE*, 3680, 536-545, 1999.
- ¹¹ R. Weichenhain, A. Horn, E.W. Kreutz, Three dimensional microfabrication in ceramics by solid state lasers, *Applied Physics A – Materials Science & Processing*, 69, 855-858, 1999.
- ¹² F.T. Wallenberger, Rapid prototyping directly from the vapor phase, *Science*, 267, 1274-1275, 1995.
- ¹³ J. Halloran, Freeform fabrication of ceramics, *British Ceramic Transactions*, 98, 6, 299-303, 1999.
- ¹⁴ M.L. Griffith, Stereolithography of ceramics, Ph. D Thesis, University of Michigan, 1995.
- ¹⁵ C. Hinczewski, S. Corbel, T. Chartier, Stereolithography for the fabrication of ceramic three dimensional parts, *Rapid Prototyping*, 4, 3, 104-11, 1998.
- ¹⁶ Y.P. Kathuria, Overview of laser based rapid prototyping in microdomain, *Proceedings of SPIE*, 4157, 129-134, 2001.
- ¹⁷ J.C. André, A. Le Methauté, O. de Witte, Brevet Français n°84 11 241, 1984.
- ¹⁸ P.F. Jacobs, Stereolithography and other RP&M technologies: from rapid prototyping to rapid tooling, *Society of Manufacturing Engineers*, 1996.
- ¹⁹ V.K. Varadan, X.Jiang, V.V. Varadan, Microstereolithography and other fabrication techniques for 3D MEMS, Ed. Wiley, 2001.
- ²⁰ S. Zissi, A. Bertsch, J.Y. Jézéquel, S. Corbel, D.J. Loughnot, J.C. André, Stereolithography and microtechniques, *Microsystem Technologies*, 2, 2, 97-102, 1996.
- ²¹ S. Zissi, A. Bertsch, S. Ballandras, S. Corbel, J.Y. Jézéquel, C. Belin, D.J. Loughnot, J.C. André, Limites de la stéréolithographie pour des applications microtechniques, *Actes des 3^e Assises Européennes du Prototypage Rapide*, Paris, 19, 1994.
- ²² X. Zhang, X. Jiang, C. Sun, Microstereolithography of polymeric and ceramic microstructures, *Sensors and Actuators A*, 77, 149-156, 1999.
- ²³ X. Jiang, C. Sun, X. Zhang, Microstereolithography of 3D complex ceramic microstructures and PZT thick films on Si substrate, *ASME MEMS*, 1, 67-73, 1999.

- ²⁴ K. Ikuta, K. Hirowatari, Real three dimensional micro fabrication using stereo lithography and metal molding, Proceedings of the 6th IEEE Workshop on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS'93), 42-47, 1993.
- ²⁵ K. Ikuta, T. Ogota, M. Tsubio, S. Kojima, Development of mass productive micro stereo lithography, Proceedings of the 8th IEEE Workshop on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS'96), 301-306, 1996.
- ²⁶ K. Ikuta, S. Maruo, S. Kojima, New micro stereo lithography for freely movable 3D micro structure – Super IH Process with submicron resolution, Proceedings of the 11th IEEE Workshop on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS'98), Heidelberg, 290-295, 1998.
- ²⁷ S. Maruo, K. Ikuta, Three dimensional microfabrication by use of single photon absorbed polymerization, Applied Physics Letters, 76, 2656-2658, 2000.
- ²⁸ A. Bertsch, S. Zissi, J.Y. Jézéquel, S. Corbel, J.C. André, Nouveau procédé de microstéréolithographie utilisant des filtrages dynamiques, Actes des 4^{èmes} assises européenne du prototypage rapide, Paris, 12, 1995.
- ²⁹ V. Loubère, S. Monneret, S. Corbel, Microstereolithography using a mask-generator display, Proceedings of the 4th Japan-France Congress and 2nd Asia-Europe Congress on Mechatronics, Kitakyushu, Japan, 160-163, 1998.
- ³⁰ A. Bertsch, H. Lorentz, P. Renaud, Combining microstereolithography and thick resist UV lithography for 3D microfabrication, Proceedings of the 11th IEEE Workshop on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS'98), Heidelberg, 18-23, 1998.
- ³¹ L. Beluze, A. Bertsch, P. Renaud, Microstereolithography: a new process to build complex 3D objects, Proceedings of the SPIE Symposium on Design, Test and Microfabrication of MEMS/EMS, Paris, 3680, 808-817, 1999.
- ³² C.R. Chatwin, M. Farsari, S. Huang, M.I. Heywood, P.M. Birch, R.C.D. Young, J.D. Richardson, UV microstereolithography system that uses spatial light modulator technology, Applied Optics, 37, 7514-7522, 1998.
- ³³ M. Farsari, F. Clarte-Tournier, S. Huang, C. R. Chatwin, D. Budgett, P. M. Birch, R. C. D. Young, J. D. Richardson, A novel high-accuracy microstereolithography method employing an adaptative electro-optic mask, Journal of Materials Processing Technology, 107, 167-172, 2000.
- ³⁴ F. Devaux, A. Mosset, E. Lantz, S. Monneret, H. Le Gall, Image upconversion from the visible to the UV domain: application to dynamic UV microstereolithography, Applied Optics, 40, 28, 4953-4957, 2001.
- ³⁵ S. Monneret, H. Le Gall, V. Badé, F. Devaux, A. Mosset, E. Lantz, Dynamic UV microstereolithography, European Physical Journal, 20, 213-218, 2002.
- ³⁶ A. Bertsch, P. Bernhard, P. Renaud, Microstereolithography: concepts and applications, Proceedings of the 8th IEEE International Conference on Emerging Technologies and Factory Automation (ETFA'01), Juan les Pins, France, 2, 289-299, 2001.
- ³⁷ S. Maruo, O. Nakamura, S. Kawata, Three dimensional microfabrication with two-photon absorbed photopolymerization, Proceedings of the SPIE – Optics for Science and New Technology, 2778, 165-166, 1996.
- ³⁸ S. Maruo, S. Kawata, Two-photon-absorbed near-infrared photopolymerization for three-dimensionnal microfabrication, Journal of Microelectromechanical Systems, 7, 4, 411-415, 1998.
- ³⁹ S. Kawata, S. Hong Bo, T. Tanaka, K. Takada, Finer features for functional microdevices, Nature, 412, 697-698, 2001.

**B. DEVELOPPEMENT D'UN PROCEDE DE
MICROSTEREOLITHOGRAPHIE PAR MASQUE
DYNAMIQUE**

B.I. INTRODUCTION - HISTORIQUE

La technique de microfabrication tridimensionnelle que nous développons au laboratoire est née en 1996. Auparavant, la microstéréophotolithographie, comme elle était nommée à l'époque, avait été expérimentée¹, mais en employant un laser fixe focalisé associé au déplacement de l'objet en X et Y (voir section précédente pour plus de détails). Cependant la très faible vitesse de fabrication et les relativement faibles résolutions atteintes ont conduit à chercher une nouvelle manière de procéder. Celle-ci est venue en utilisant une technique d'irradiation par masque dynamique en lieu et place du traçage vectoriel². Le masque dynamique choisi est un afficheur à cristaux liquides sur lequel il est possible d'afficher en temps réel des images issues d'un ordinateur. La première version de la machine de microstéréolithographie utilisait un laser défocalisé à argon ionisé (515 nm) comme source lumineuse³. Un exemple de pièce créée par ce premier montage est donné Figure 1.

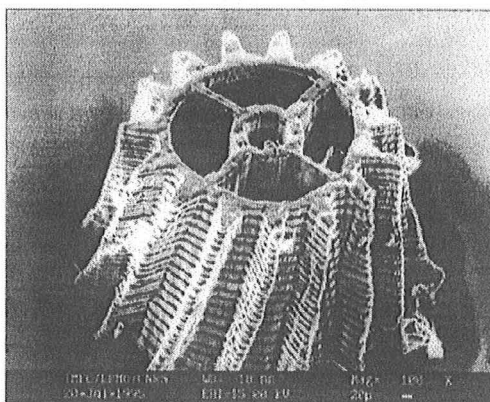


Figure 1 - Micro-engrenage conique hélicoïdal créé par source laser et afficheur à cristaux liquides²

Mais le faisceau laser était fortement gaussien, ce qui rendait la lumière peu homogène, et de plus un effet de speckle dû au laser était également présent. Ceci amena la modification du type de source lumineuse avec le passage du laser défocalisé à une lampe émettant un faisceau de lumière blanche⁴. Cette nouvelle version de la machine était basée sur un vidéoprojecteur dont on empruntait la lampe et l'afficheur à cristaux liquides, l'optique étant modifiée pour produire une image de quelques millimètres carrés. L'homogénéité de la lumière était meilleure qu'avec le laser, mais néanmoins loin d'être pleinement satisfaisante. De plus, le système du vidéoprojecteur laissait peu de libertés quant aux possibilités d'amélioration de la machine et du système d'imagerie. Cependant, la qualité des objets fabriqués était grandement améliorée par rapport au système par irradiation laser (voir Figure 2).

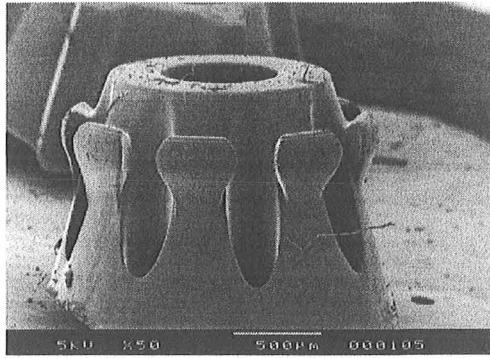


Figure 2 - Pièce de démonstration créée en utilisant le montage avec lampe visible et masque dynamique⁴

Malgré les améliorations apportées, la machine était toujours dédiée à la fabrication d'objets en polymère. Or la réalisation d'objets tridimensionnels complexes à partir de polymère ne présente pas particulièrement d'intérêt du fait des mauvaises propriétés mécaniques et chimiques du matériau utilisé, excepté quand une certaine souplesse est requise pour, par exemple, la réalisation d'actionneur⁵. La production de pièces en composite ou en céramique est beaucoup plus intéressante de ce point de vue, mais du fait de l'adjonction d'une poudre de céramique, elle nécessite des perfectionnements au niveau de l'appareillage et donc un système plus ouvert pour obtenir une plus grande liberté de modifications et d'améliorations, et également l'utilisation d'une lampe plus puissante avec un système optique permettant d'obtenir une lumière plus homogène.

B.II. SCHEMA

Si la machine actuelle est très différente des versions précédentes uniquement destinées à la fabrication de pièces en polymère, le schéma de principe quant à lui est resté assez proche. Il est présenté ci-après avec la description des éléments constitutifs de la machine actuelle (Figure 3). Le plus important changement vient du choix d'une lampe à vapeur de mercure haute pression à la place de la lampe visible à halogénure métallique du vidéoprojecteur. Cette lampe est plus adaptée à la photolithographie et possède donc une meilleure homogénéité et une plus forte puissance. Enfin, elle est plus "standard" que la lampe présente dans le vidéoprojecteur. Les autres changements concernent l'amélioration de la qualité de l'afficheur à cristaux liquides, celle des lentilles, et des polariseurs.

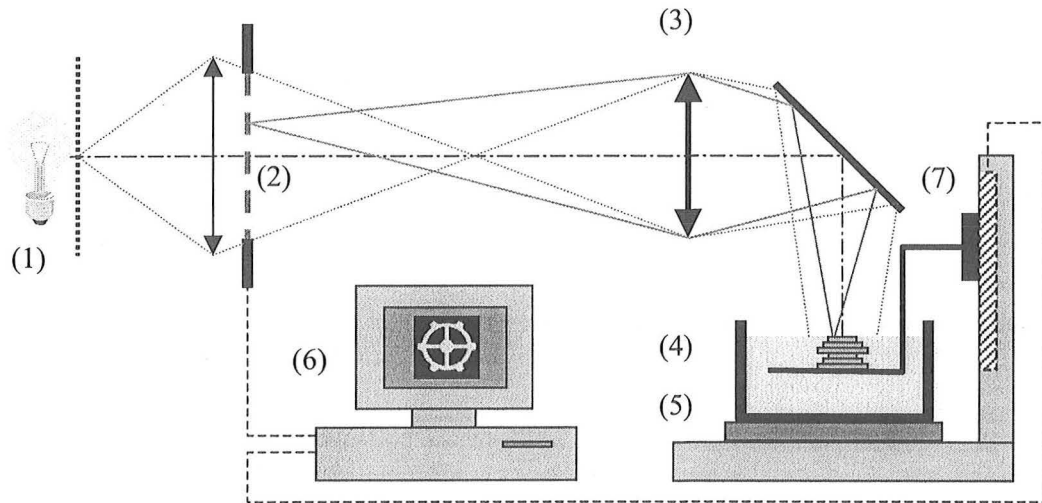


Figure 3 - L'appareillage de microstéréolithographie : (1) lampe Hg haute pression, (2) afficheur à cristaux liquides et polariseurs, (3) projection de l'image, (4) photoréacteur ; (5) régulateur de température, (6) ordinateur ; (7) plateau verticalement mobile

Le principe de base, très proche de celui proposé initialement par A. Bertsch en 1996², est rappelé ici :

Tout commence par la création par C.A.O. de l'objet à réaliser. Celle-ci étant effectuée, le fichier obtenu est numériquement tranché. Chacune de ces tranches va être ensuite envoyée séquentiellement à la machine de microstéréolithographie (μ SL) qui va générer le masque au travers duquel la lumière passera pour photopolymériser chaque couche. L'empilement successif des différentes couches de polymère permet alors la construction de l'objet préalablement conçu (Figure 4).

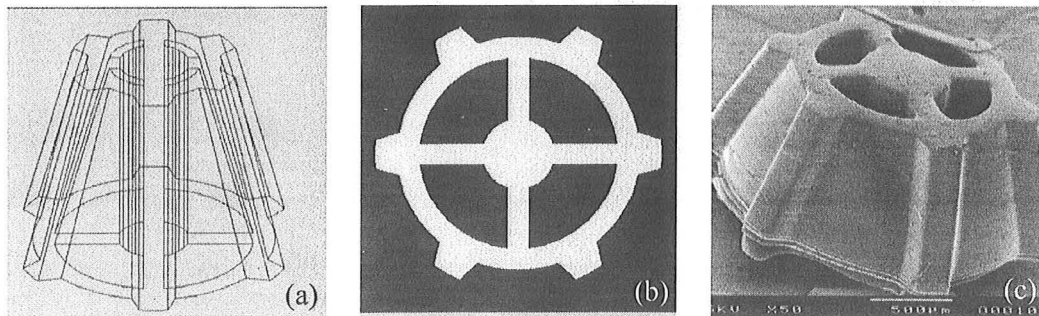


Figure 4 - Les 3 étapes principales de la microstéréolithographie : (a) objet créé par conception assistée par ordinateur, (b) jeu de masques binaires généré par tranchage numérique du fichier C.A.O., (c) objet recréé après l'étape de fabrication

B.III. DESCRIPTION DES DIFFERENTS ELEMENTS

L'irradiation est effectuée par un faisceau lumineux provenant d'une lampe à arc à haute pression (Hg) et passant au travers d'un afficheur à cristaux liquides piloté par ordinateur. Celui-ci sert de masque binaire utilisé en transmission, affichant en temps réel les tranches successives de l'objet. Un système optique permet d'imager ce masque sur la surface de monomère liquide, provoquant son passage à l'état solide selon la forme projetée. La couche suivante de résine liquide est obtenue par immersion du plateau. Le processus se poursuit jusqu'à la polymérisation de toutes les couches.

La machine est donc constituée de différents éléments qui vont être détaillés ci-après:

- une source lumineuse
- un masque dynamique
- un dispositif de déplacement vertical de l'objet à fabriquer
- des dispositifs optiques (lentilles, filtres)
- un logiciel de pilotage.

B.III.1. La source lumineuse

La base de la microstéréolithographie étant la photopolymérisation, l'un des éléments les plus importants est donc naturellement la source de photons. Celle-ci doit présenter plusieurs caractéristiques:

- avoir un spectre d'émission adapté aux photomatériaux utilisés
- posséder une puissance lumineuse suffisante pour amorcer la réaction de photopolymérisation dans différents cas de figures (sur des surfaces de tailles différentes, sur des épaisseurs plus ou moins importantes, sur des photomatériaux différents...)
- éclairer de manière homogène (au niveau de la puissance) toute la surface irradiée afin que la photopolymérisation soit régulière sur toute une couche d'un objet en fabrication
- dans une optique plus industrielle, présenter un coût d'achat et d'entretien peu élevé.

Ces caractéristiques peuvent être toutes ou parties fournies par des lasers ou des lampes. La première machine fonctionnait avec une source lumineuse cohérente constituée d'un laser. Les versions suivantes (y compris la version actuelle) utilisaient une lampe. En effet, il existe certaines différences entre ces deux sources d'énergie qui ont leur importance pour une machine de microstéréolithographie :

- Un laser est potentiellement plus puissant, d'autant plus qu'une lampe génère beaucoup de lumière inutile dans des domaines spectraux différents de celui où la résine est photosensible.
- La distribution d'intensité gaussienne d'un faisceau laser mène à un éclairage non uniforme de la surface du masque.
- La cohérence d'un faisceau laser provoque de fortes inhomogénéités locales de l'intensité lumineuse à cause des effets de speckle.
- Le large spectre d'émission d'une lampe la rend plus flexible quant aux résines utilisables, contrairement à un laser monochromatique qui doit être utilisé avec une résine spécifiquement adaptée à sa longueur d'onde.
- L'utilisation d'une lampe fait baisser fortement le coût de production des objets fabriqués.

La précédente version de la machine utilisait une lampe à halogénure métallique, mais désormais nous utilisons une lampe de marque Oriel (modèle 66 057) à vapeur de mercure haute pression. Celle-ci possède un spectre d'émission s'étalant principalement des longueurs d'onde ultraviolettes (UV) aux longueurs d'onde visibles (voir Figure 5). Le faisceau n'est pas particulièrement homogène et nécessite d'être modifié, soit par une défocalisation importante, soit par l'utilisation de diffuseur (dans les deux cas au prix d'une forte baisse de puissance). Ceci met en exergue le principal défaut de notre source lumineuse: le compromis entre puissance et homogénéité.

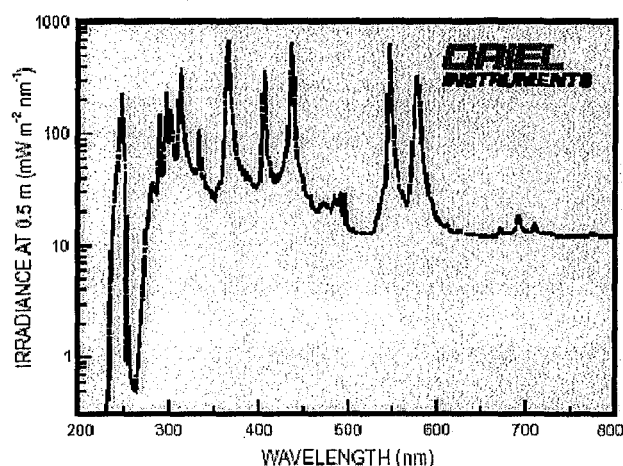


Figure 5 - Spectre de l'ampoule à haute pression de Hg utilisée dans l'appareillage de microstéréolithographie (Document Oriel)

B.III.2. Le masque dynamique

Le deuxième élément important du montage de microstéréolithographie est le système de masque dynamique. En effet, ce procédé de microfabrication est basé sur la superposition de couches polymérisées de formes différentes. L'utilisation d'un masque dynamique permet de reconfigurer celui-ci pour chaque couche, évitant ainsi le recours à des masques physiques qu'il faudrait réaliser spécifiquement pour chaque couche de chaque objet. L'utilisation d'un masque offre plusieurs avantages. En particulier, la durée de fabrication d'un objet est indépendante de sa complexité (on irradie une couche entière en une seule fois). De plus, on évite les problèmes de défocalisation du faisceau sur les bords des objets dus à la déviation par miroir galvanométrique.

La solution est donc d'utiliser un masque qui peut être généré en temps réel et modifié à loisir. Ceci peut être réalisé par l'utilisation d'afficheurs à cristaux liquides ou LCD.

Les LCD ont maintenant une résolution usuelle de 1024 x 768 pixels sur une surface de quelques centimètres carrés. Leur principe de fonctionnement réside dans le blocage ou non d'une lumière polarisée. Ceci est réalisé en appliquant ou non une tension aux cristaux liquides constitutifs de chaque pixel. Dans leur état naturel, ils font pivoter d'un angle droit l'axe de polarisation de la lumière, et sous tension, ils sont orientés spécifiquement, et ne modifient pas cet axe. Un polariseur positionné en sortie, dont l'axe de polarisation est perpendiculaire à celui de la lumière en entrée, laisse passer uniquement la lumière correspondante aux pixels dans leur état naturel dont l'axe de polarisation est pivoté de 90° (Figure 6).

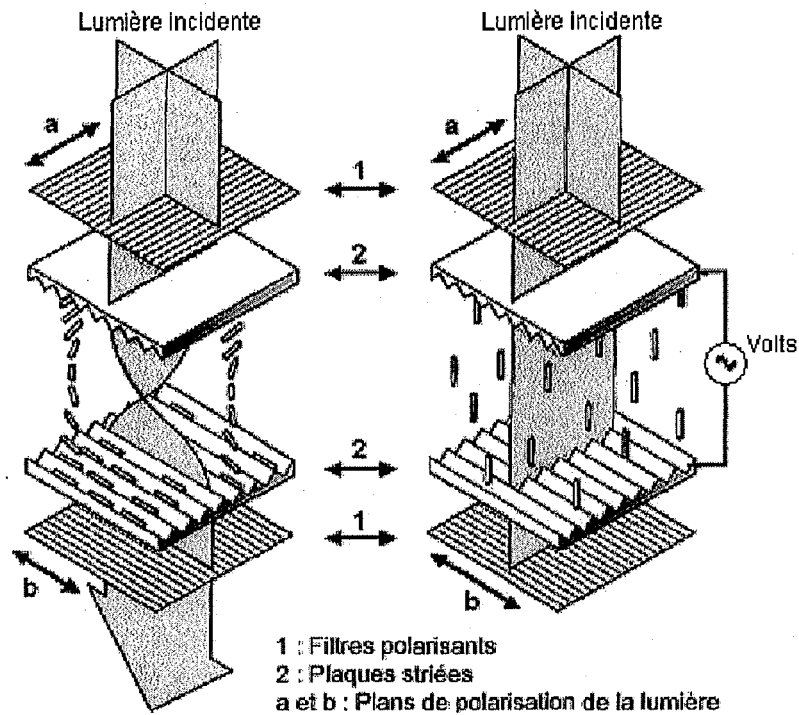


Figure 6 - Principe de l'afficheur à cristaux liquides

Le masquage est donc réalisé en transmission, ce qui diminue grandement la puissance utile (la transmission est d'environ 30 %); de plus il faut utiliser conjointement des polariseurs qui absorbent également une part de la lumière. Le domaine spectral est aussi limité au domaine visible (voir Figure 7), l'UV étant absorbé. Les photomatériaux que nous utiliserons conjointement avec cet afficheur seront donc adaptés aux longueurs d'onde visibles.

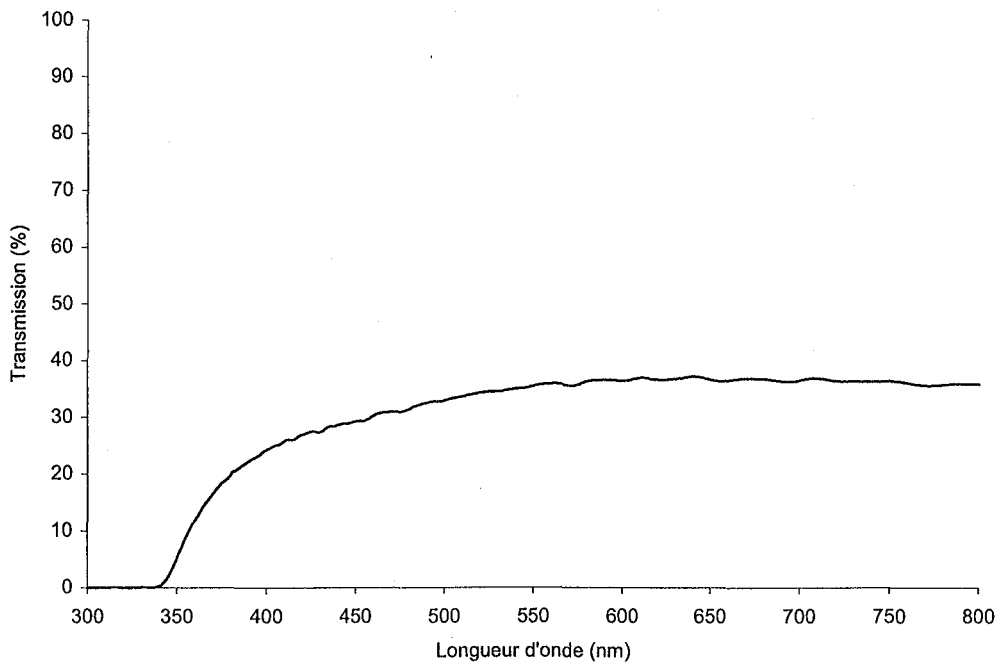


Figure 7 - Spectre UV-visible en transmission de l'afficheur utilisé dans le montage de microstéréolithographie

Le système de masque dynamique que nous utilisons sur l'appareillage de microstéréolithographie est un afficheur fourni par CRL Ltd. Il est composé de 1024x768 pixels (résolution XGA) mesurant 26x26 μm^2 chacun, et sa vitesse de rafraîchissement est de 60 Hz. Cependant la résolution effective pendant la fabrication est de 640x480 pixels, à cause de certaines limitations du logiciel de commande. Le contraste de l'afficheur est également suffisant pour s'en servir comme obturateur et bloquer l'irradiation en cas de besoin.

B.III.3. Déplacement vertical de l'objet fabriqué

Le moteur qui sert à effectuer ce mouvement est de marque Physik Instrumente (modèle PI M-125.11). Il permet des déplacements d'un minimum de 200 nanomètres avec une répétabilité de deux microns, soit une résolution suffisamment supérieure à celle nécessaire pour créer les couches. Le support métallique qui soutient l'objet en fabrication est constitué d'une grille en inox, afin de permettre à la résine de s'écouler, que ce soit pour recouvrir plus vite l'objet au cours de la plongée, ou que ce soit pour l'évacuer de la nouvelle couche créée dans le but d'éviter les accumulations.

B.III.4. Photoréacteur et régulation de température

Le photomatériau est disposé dans une cuve en aluminium, ce qui le protège latéralement contre toute polymérisation induite par une lumière parasite, et procure une bonne conductivité thermique afin d'assurer une température homogène.

Le réglage de la température est assuré par un bain thermostaté réglé sur 25°C qui vient chauffer une plaque en cuivre située sous le photoréacteur. La température au sein du photomatériau n'est donc pas strictement de 25°C, mais oscille dans une fourchette de 0,5°C suivant la température extérieure.

B.III.5. Dispositifs optiques

L'appareil de microstéréolithographie nécessite plusieurs dispositifs optiques afin de réguler le flux lumineux. La présence de rayonnement UV étant préjudiciable à l'afficheur à cristaux liquides, un filtre passe-haut à $\lambda_{\text{coupure}} = 400 \text{ nm}$ et $T = 90 \%$ est utilisé. La lampe à vapeur de mercure haute pression générant également des infra-rouges, il faut aussi les éliminer pour éviter des dégâts dus à une élévation de température, ce qui est fait par l'ajout d'un filtre passe-bas à $\lambda_{\text{coupure}} = 800 \text{ nm}$, refroidi par eau.

Deux polariseurs sont présents en amont et en aval de l'afficheur à cristaux liquides pour assurer sa fonction de masque binaire. Entre l'afficheur et la surface de la résine, un objectif photographique est disposé pour collecter la lumière et imager le masque sur la surface de la résine. L'utilisation d'un objectif à la place d'une lentille évite les problèmes d'aberrations chromatiques dues à la pluralité des longueurs d'onde utilisées.

De plus, un filtre passe-bleu (dont le spectre est donné Figure 8) est utilisé entre la lampe et la matrice, ceci pour que les longueurs d'onde qui arrivent sur le photomatériau soient les plus proches possibles de celles pour lesquelles il est sensible (pour un spectre d'absorption UV-visible du photomatériau, voir la description des produits dans le chapitre dédié aux composites). Ainsi, la mesure de la puissance irradiée, en utilisant un wattmètre couplé à un détecteur de puissance Thorlabs inc. modèle S20MM, est la plus réaliste possible, le spectre pris en compte étant voisin de celui absorbé.

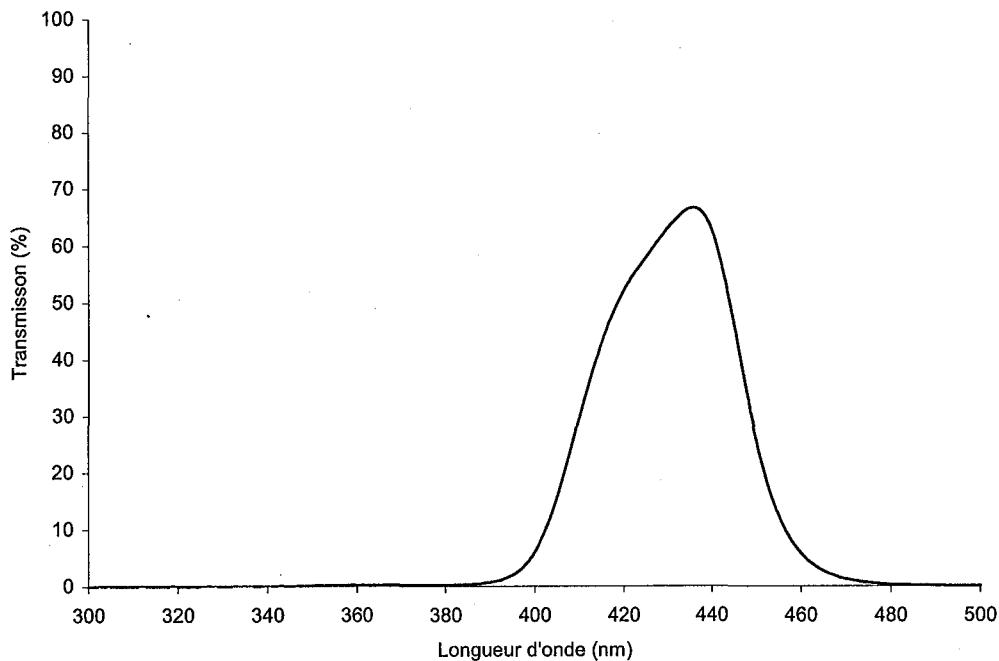


Figure 8 - Spectre UV-visible du filtre passe-bleu

B.III.6. Logiciel de pilotage

La gestion de l'ensemble afficheur/déplacement vertical du plateau est effectuée par ordinateur. Le fichier créé par CAO représentant l'objet à fabriquer est converti au format STL, un format de fichier 3D compact et commun à de nombreux procédés de prototypage rapide. Pour cela, sa surface est transformée en une suite de facettes triangulaires. Ceci est important à savoir, car cela peut induire certaines aberrations (un cercle se transformant en octogone par exemple). L'amélioration de cette partie du procédé peut apporter une augmentation de la résolution⁶. Le fichier STL sera ensuite numériquement tranché, et ces tranches seront utilisées par le logiciel comme masques binaires (noir et blanc). Le logiciel permet de leur affecter une durée d'exposition, de régler le délai entre chaque masque (temps nécessaire au système de mise en place des couches), ainsi que l'épaisseur des couches.

B.III.7. Cycle de fabrication

Le procédé de microstéréolithographie étant basé sur la superposition de couches photopolymérisées, il faut disposer d'un moyen de créer ces couches et de les empiler avec la précision nécessaire (l'épaisseur usuelle de chaque couche varie entre 10 et 50 μm). Cette action est dénommée par l'anglicisme "recoating". Le recoating doit prendre en compte différents aspects:

- formation d'une couche d'épaisseur contrôlée de photomatériau liquide sur le support ou l'objet en cours de fabrication
- homogénéité de l'épaisseur de cette couche sur toute la surface à irradier
- respect de l'intégrité des couches précédemment polymérisées.

La technique de recoating utilisée avec le polymère ou le composite est l'écoulement libre. Elle consiste à plonger le support (ou plateau mobile) profondément dans le photomatériau pour qu'il soit entièrement recouvert, puis à le remonter jusqu'à son niveau précédent, diminué de l'épaisseur de couche souhaitée. Le plateau est alors immobilisé pendant un certain laps de temps (quelques secondes à quelques dizaines de secondes) appelé délai, pour permettre à la résine de s'étaler par gravité (Figure 9). L'objet fabriqué ne subit aucune contrainte, si ce n'est les frottements du liquide contre lui. Pour des photomatériaux peu visqueux et/ou des objets à fabriquer ayant des structures fragiles, cette méthode est très adaptée. Un système de raclage n'est pas utilisé ici car il est, d'une part, inutile vu les temps d'étalement et la planéité des couches obtenues et, d'autre part, il est soupçonné de pouvoir être dommageable pour la pièce en cours de fabrication.

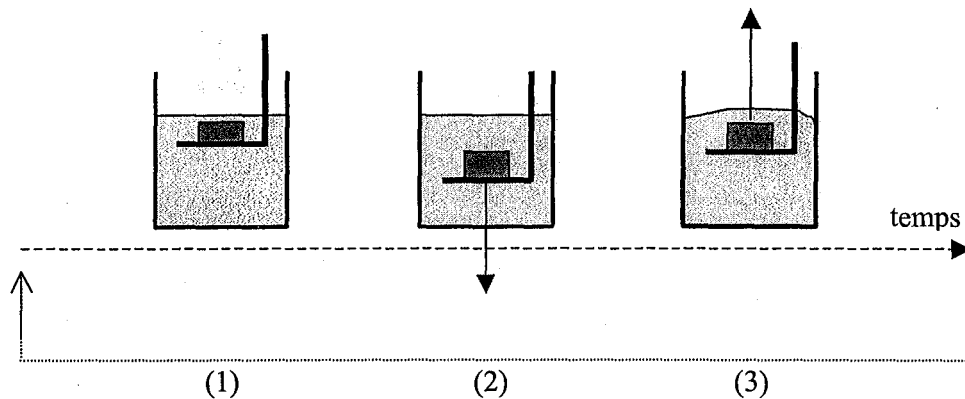


Figure 9 - Cycle d'empilement des couches. (1) irradiation, (2) recouvrement de résine fraîche, (3) contrôle de l'épaisseur de couche et étape de relaxation

Cependant, ce système d'étalement n'est pas parfait, et son utilisation provoque certains défauts de l'objet. Selon la configuration du support et des couches précédentes, ainsi que la viscosité et la tension superficielle du photomatériau, la planéité de la surface met plus ou moins longtemps à être obtenue, et si le délai de recouvrement est trop faible, on obtient une déformation en forme de ménisque qui va s'accumuler avec chaque couche supplémentaire. Les paramètres qui influencent le plus la vitesse et la qualité d'étalement ont été étudiés¹. En premier lieu, les déformations diminuent linéairement avec l'augmentation de l'épaisseur de couche; l'effet de la couche précédente sur le mouillage du photomatériau liquide se faisant de moins en moins sentir. En second lieu, la diminution de la viscosité du photomatériau (obtenue ici par augmentation de la température) permet également de limiter les déformations. La diminution de viscosité nécessite également une augmentation de la durée d'exposition pour obtenir la même qualité de polymérisation (baisse de qualité due à la vitesse de diffusion des molécules inhibantes de la réaction de polymérisation radicalaire comme l'O₂ qui est augmentée en milieu plus fluide). Enfin, un temps de cycle adapté permet également de contenir ces déformations, tout en gardant à l'esprit qu'une durée trop longue devient gênante pour la durée totale de fabrication et que les déformations ne peuvent être totalement éliminées de cette manière pour des raisons de tension superficielle du photomatériau et de géométries des couches précédentes.

¹ C. Abel, Déformations d'objets dans le procédé de microstéréolithographie, Rapport de stage DUT, DCPR, INPL, 2001.

Les différents essais effectués montrent que ce système reste efficace pour des photomatériaux présentant des viscosités apparentes jusqu'à environ 100 mPa.s pour un gradient de cisaillement de 50 s^{-1} . Au-delà, même en augmentant l'épaisseur de couche et le délai de recouvrement dans des proportions très élevées, les déformations deviennent trop importantes et empêchent la réalisation d'objets de bonne qualité. Il est nécessaire alors d'utiliser un autre système de recoating.

B.IV. BIBLIOGRAPHIE

- ¹ S. Zissi, Microstéréophotolithographie, Thèse de Doctorat I.N.P.L., Nancy, 1995.
- ² A. Bertsch, Microstéréophotolithographie par masquage dynamique, Thèse de Doctorat I.N.P.L., Nancy, 1996.
- ³ A. Bertsch, S. Zissi, J.Y. Jézéquel, S. Corbel, J.C. André, Microstereolithography using a liquid crystal display as dynamic mask generator, *Microsystem Technologies*, 3, 2, 42-47, 1997.
- ⁴ V. Loubère, Optimisation de la microstéréolithographie par masque : application à la réalisation de microactionneurs, Thèse de Doctorat I.N.P.L., Nancy, 2000.
- ⁵ V. Loubère, S. Monneret, H. Le Gall, S. Corbel, Microstereolithography using a dynamic mask for microactuators fabrication, 8^{èmes} AEPR, 2000.
- ⁶ C. Vogt, A. Bertsch, P. Renaud, P. Bernhard, Methods and algorithms for the slicing process in microstereolithography, *Rapid Prototyping Journal*, 8, 3, 190-199, 2002.

C. MICROSTEREOLITHOGRAPHIE DE PIECES EN COMPOSITE

C.I. INTRODUCTION

Les différents micro-objets créés précédemment étaient tous constitués de polymère, ce qui induit des inconvénients comme une certaine fragilité ou une mauvaise tenue à la température. Ce matériau cantonne donc principalement ces objets au prototypage rapide, c'est-à-dire la création rapide de maquettes uniques. La réalisation de pièces fonctionnelles est, quant à elle, assez limitée. De plus, sans l'ajout d'additifs adaptés, le matériau de base est très transparent aux longueurs d'onde d'irradiation utilisées. Ainsi au cours d'une irradiation, la lumière pénètre profondément dans le photomatériau et provoque une polymérisation non désirée au-delà de l'épaisseur de couche définie par le déplacement vertical du plateau.

L'utilisation de charges minérales telles que des poudres de céramique autorise la fabrication d'objets composites qui permettent de surmonter les problèmes de propriétés physiques et chimiques. Un composite se définit comme un assemblage intime d'au moins deux corps non miscibles à structures différentes dont les qualités individuelles se combinent et se complètent en donnant un matériau hétérogène dont les performances globales sont améliorées. La combinaison d'un photopolymère et d'une charge permet d'améliorer les propriétés mécaniques¹, ou d'apporter des propriétés différentes à la pièce finale comme la piézoélectricité² ou des propriétés électromagnétiques³. Le choix d'une charge ayant des propriétés optiques d'absorption et ou de diffusion permettra également de résoudre les problèmes de résolution verticale.

L'incorporation de telles charges dans des mélanges destinés à la stéréolithographie a déjà été réalisée au laboratoire^{4,5,6}, et donc son adaptation au procédé de microstéréolithographie a été développée; le but étant d'utiliser ces nouvelles propriétés données par l'emploi de ces matériaux pour des applications telles que la microfluidique ou la micromécanique. Le choix de la charge minérale s'est porté sur l'alumine de par ses propriétés, et le savoir-faire dont le laboratoire disposait quant à son utilisation.

C.II. MATERIAUX ET METHODES

C.II.1. Choix de la résine

La résine qui sera utilisée pour créer le composite ne doit pas nécessairement présenter les mêmes caractéristiques que celles requises pour les pièces en polymère pur. En effet, elle devra répondre aux qualités suivantes:

- avoir une bonne réactivité
- être disponible commercialement
- présenter un pouvoir solvatant correct pour les photoamorceurs adaptés aux longueurs d'onde utilisées
- donner une suspension homogène et stable avec la charge.

Nous avons choisi une résine de la famille des acrylates, le diacrylate de 1,6-hexanediol (ou HDDA, UCB Chemicals) (voir Figure 1), qui présente une masse volumique de $1,03 \text{ kg/dm}^3$, une masse molaire de 226 mol.L^{-1} , une viscosité de 10 mPa.s à 25°C , et un indice de réfraction d'environ 1,4 dans l'ultraviolet.

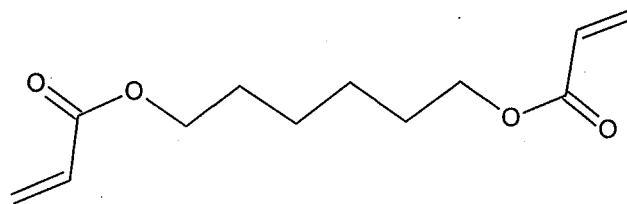


Figure 1 - Molécule de HDDA

Il s'agit d'un diluant réactif utilisé pour rendre moins visqueuses d'autres résines. Il présente une bonne capacité de solvation des amorceurs et un bon mouillage des charges. Ses propriétés mécaniques sont plutôt faibles, mais il faut tenir compte du fait que ce sont les propriétés finales du composite qui sont intéressantes. Le HDDA a de plus été utilisé comme liant pour des suspensions d'alumine destinées à la stéréolithographie^{4,7}.

Le choix d'une résine époxyde a également été envisagé, car celles-ci ont de bien meilleures propriétés mécaniques, et présentent une insensibilité à l'inhibition par l'oxygène (ce point est important puisque la surface irradiée de résine est en contact avec l'air ambiant). Cependant, les résines époxydes disponibles avaient une forte viscosité (au minimum environ 10 fois supérieure à celle du HDDA), et surtout les amorceurs cationiques visibles n'étaient pas disponibles commercialement, excepté l'Irgacure 261 de chez Ciba Specialty Chemicals qui n'a pas fonctionné avec la résine époxyde testée (Uvacure 1500, UCB Chemicals).

C.II.2. Choix de l'amorceur

L'amorceur choisi présente une sensibilité dans le domaine des longueurs d'onde visibles, puisque c'est le seul qui puisse convenir au masque dynamique, et donc laisser la lumière atteindre la surface de la résine. Celui que nous avons utilisé est un membre de la famille des oxydes de phosphine, c'est le "Bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phenylphosphineoxyde" (nom commercial Irgacure 819, Ciba Specialty Chemicals) (Figure 2), qui présente une bonne absorption dans le bleu (Figure 3). L'irradiation lumineuse

provoque une scission au niveau d'une liaison C-P produisant un radical benzoyle et un radical phosphonyl⁸.

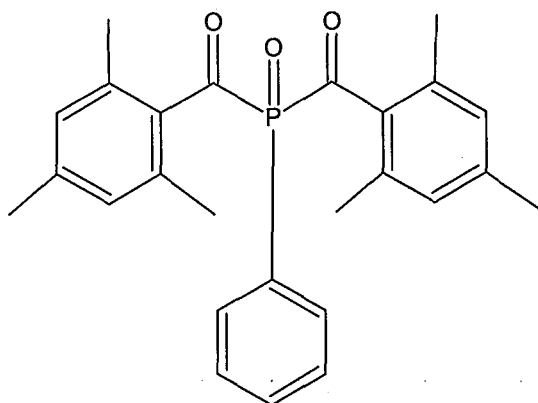


Figure 3 - Molécule de "Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxyde"

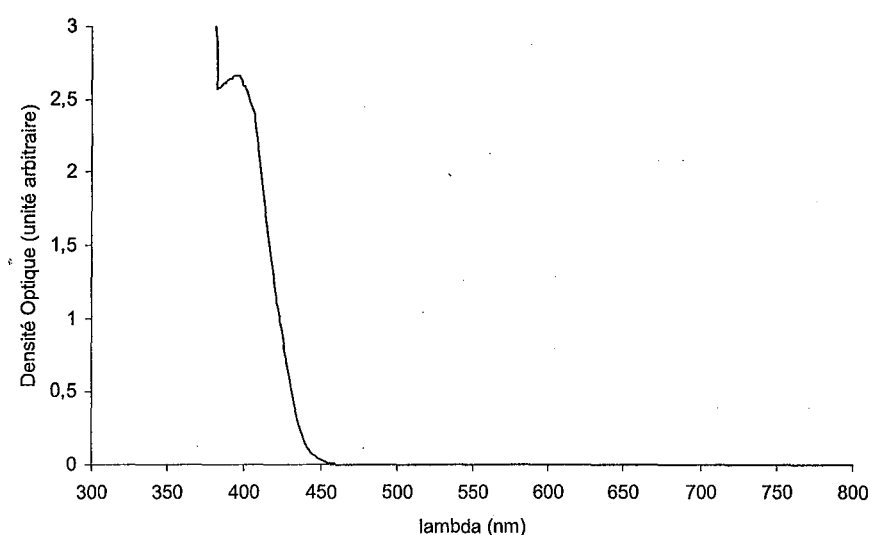


Figure 2 - Spectre d'absorption de l'irgacure 819 à une concentration de $4,6 \cdot 10^{-3}$ mol/L (concentration massique de 0,1853%) dans le HDDA, et pour une cellule présentant un chemin optique de 1 cm

La masse molaire est de 418,5 g/mol, le coefficient d'extinction molaire $\epsilon_{\lambda=423}$ est de $220 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 423 nm.

Un autre amorceur plus spécifiquement réactif dans le visible a été essayé. Il s'agit du "Bis(eta.5-2-4,-cyclopentadien-1-yl)-bis(2,6-difluoro-3-(1H-pyrrol-1-yl)-phenyl)titanium" ou Irgacure 784 (Ciba Specialty Chemicals). Mais celui-ci donnait naissance à des objets de consistance friable, sans que la raison exacte de ce fait n'ait été découverte.

C.II.3. Choix de la charge

La charge utilisée ici est de la poudre d'alumine. Elle a été choisie pour ses propriétés optiques qui doivent permettre de diminuer la profondeur de polymérisation, et pour les propriétés mécaniques qu'elle peut apporter. De plus, les suspensions contenant de l'alumine sont connues de notre laboratoire⁹. L'alumine utilisée est de la poudre d'alumine- α (P172SB, Pêchiney, France). Son diamètre moyen est de $0,5\ \mu\text{m}$ et sa surface spécifique de $10,2\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Son indice de réfraction est d'environ 1,7 dans l'ultraviolet. La Figure 4 montre une photographie prise au microscope à balayage de la poudre d'alumine. On constate qu'elle se présente sous forme d'agrégats de particules plus petites.

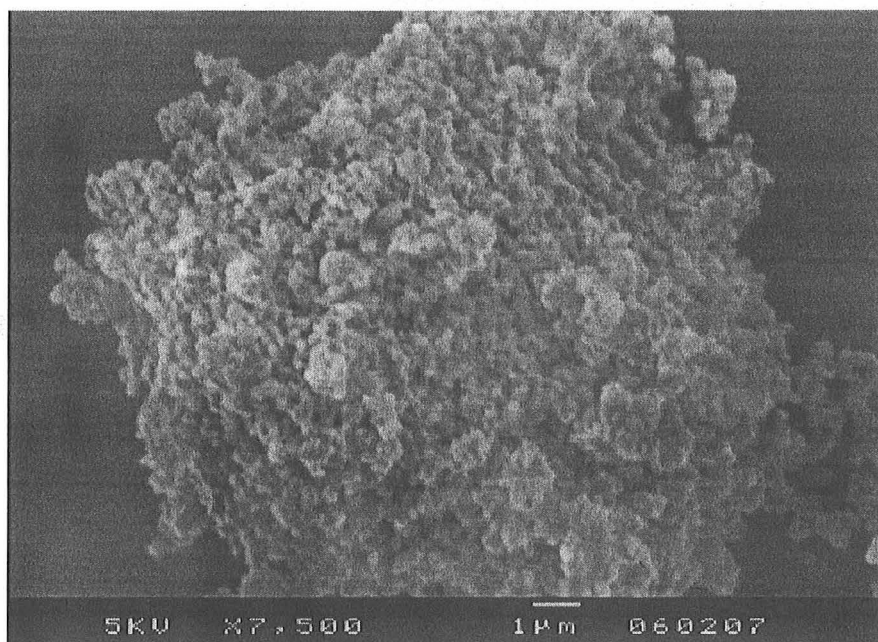


Figure 4 - Agrégat de poudre d'alumine

C.II.4. Choix du dispersant

La poudre d'alumine ayant tendance à s'agglomérer, il faut utiliser un dispersant, c'est-à-dire un tensioactif qui va se greffer sur la poudre et limiter ses interactions avec les autres particules. Celui choisi est le BeycoStat C213 de chez CECA, France⁴. C'est un mélange de mono et poly ester phosphorique (Figure 5). Son efficacité pour disperser les oxydes céramiques comme l'alumine dans des solvants peu ou pas polaires a été prouvée¹⁰.

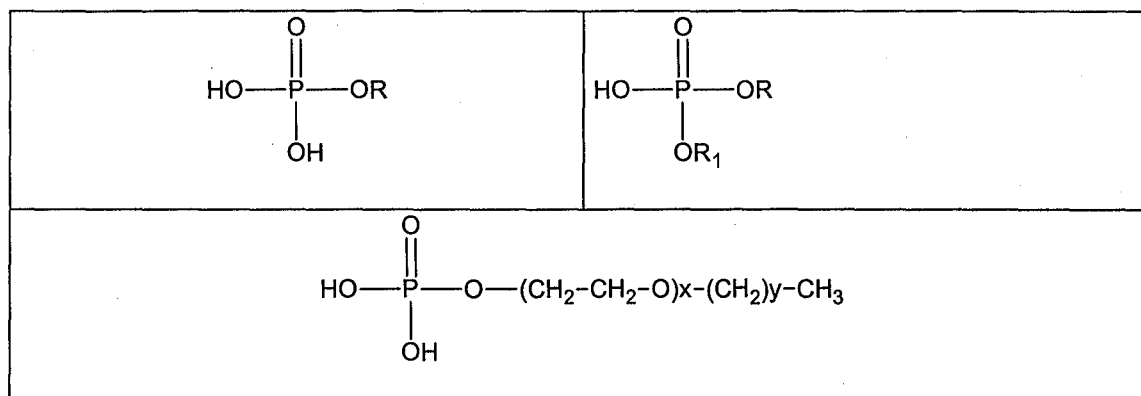


Figure 5 - mono et diester phosphorique

L'action d'un dispersant peut s'effectuer selon deux mécanismes: la répulsion électrostatique, et la répulsion stérique (ou entropique). Avec la répulsion électrostatique, les charges ioniques s'adsorbent à la surface des particules et repoussent celles de même signe, stabilisant ainsi la dispersion. Cependant ce mécanisme est beaucoup plus efficace en milieu aqueux, la constante diélectrique élevée de l'eau permettant une meilleure dissociation des charges électriques que dans un milieu organique. En milieu organique, la plus grande part de l'effet dispersif provient de la répulsion stérique. Elle vient des couches de dispersant adsorbées sur les particules qui les empêchent d'approcher suffisamment près pour flocculer. Quand les particules approchent, leurs couches adsorbées deviennent encombrées, diminuant ainsi le nombre de conformations possibles pour les molécules de la couche adsorbée. Cette diminution du désordre réduit donc l'entropie, ce qui a pour effet d'augmenter l'énergie libre, et nécessite donc un apport d'énergie. La résistance à cet apport crée la répulsion.

L'action du Beycostat sur la dispersion est à la fois stérique et électrostatique¹¹. La fonction ester va en effet se dissocier partiellement pour donner des protons qui s'adsorbent sur la particule d'oxyde d'aluminium. La partie anionique restante, qui est également hydrophobe puisque constituée d'une chaîne de plusieurs carbones, va être attirée à la surface des particules, et ainsi constituer une barrière stérique.

C.II.5. Méthode de formulation d'une suspension

La suspension utilisée est composée d'un mélange photopolymérisable appelé liant et d'une poudre d'alumine. Le protocole de préparation est décrit Figure 6. Il ne contient volontairement aucune proportion, puisque celles-ci seront données et justifiées ultérieurement dans ce manuscrit.

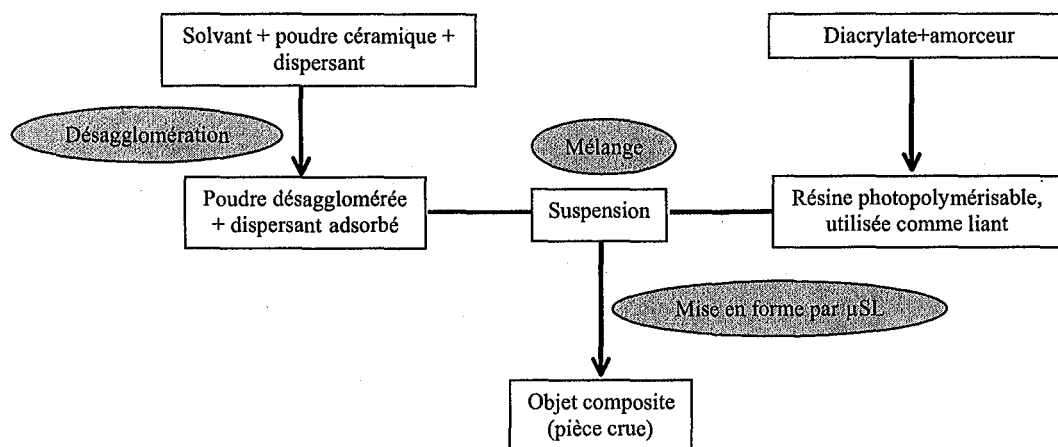


Figure 6 - Formulation détaillée de la suspension

Le liant est préparé en mélangeant l'amorceur (ici, l'I819) au monomère (HDDA), à l'aide d'un barreau magnétique pendant quelques heures à environ 50°C. La poudre d'alumine est greffée avec un dispersant pour assurer sa désagglomération. Pour ce faire, le dispersant est dissous dans de l'acétone en même quantité que l'alumine, puis mélangé avec la poudre. L'ensemble est soumis à l'action d'une sonde à ultrason pendant 20 minutes avant que le solvant ne soit évaporé. La poudre greffée ainsi obtenue est passée au tamis (seuil de coupure de 80 µm) avant d'être mélangée au liant et agitée au broyeur planétaire pendant 20 minutes à 350 tours/minute.

C.III. CARACTERISATION DE LA FORMULATION

C.III.1. Introduction

La qualité de la formulation dépend de sa stabilité dans le temps et d'une bonne homogénéité. Ces critères dépendent de la bonne dispersion de la charge dans le liant (mélange du monomère et du photoamorceur), du taux de charge, et d'une faible vitesse de sédimentation. Ils ont été contrôlés par des mesures de rhéologie et de sédimentation. La suspension utilisée pour la fabrication doit également présenter une bonne limitation à la pénétration lumineuse, seule garante de la polymérisation de couches fines.

C.III.2. Caractérisation de la suspension - Mesures de rhéologie

L'hypothèse de base est que plus la suspension est fluide, mieux elle est dispersée, car la présence d'agrégats est moindre. Une bonne dispersion permet d'avoir une suspension qui sédimente moins vite, qui est plus fluide, et qui est aussi plus homogène. La sédimentation est un paramètre important à connaître car elle détermine la capacité à produire un objet de composition uniforme. En effet, durant le temps de la fabrication, elle doit être inférieure à une épaisseur de couche afin de ne pas obtenir un objet plus chargé en alumine dans sa partie basse que dans sa partie haute, ce qui nuirait à la qualité mécanique du composite. La faible viscosité permet de garantir l'efficacité du système de recoating actuel (immersion du plateau mobile dans la résine).

Les expériences ont été menées de façon à mesurer l'influence du pourcentage de dispersant, du taux de charge, et de la température sur la viscosité apparente de la suspension. Ceci afin de connaître la charge maximale qu'il est possible d'utiliser sans modifier la machine, ainsi que les conditions de fabrication optimales à utiliser.

Avant d'aller plus loin dans le détail des résultats, il convient de faire quelques rappels sur la rhéologie, le rhéomètre, et les différentes grandeurs utilisées¹².

C.III.2.1. Grandeurs fondamentales utilisées en rhéologie

C.III.2.1.1. Contrainte de cisaillement

Au cours d'un mouvement laminaire (c'est-à-dire un mouvement au cours duquel le matériau présente une structure en couches), les couches d'épaisseur infiniment mince sont animées d'un mouvement relatif les unes par rapport aux autres. Il en résulte des forces de frottement, ou forces de cisaillement qui s'exercent tangentiellement à la surface de la couche. Ces forces de cisaillement dF rapportées à l'unité de surface dS sur laquelle elles s'exercent définissent la contrainte de cisaillement τ : $\tau = \frac{dF}{dS}$, avec τ en Pascals ou Newton/m².

C.III.2.1.2. Déformation de cisaillement

Pour définir la déformation de cisaillement, il est souhaitable d'envisager le cas particulier d'un mouvement laminaire de cisaillement; le matériau est donc cisailé entre deux plans parallèles, l'un mobile, l'autre immobile. En prenant en considération les particules de matière qui se trouvent au temps origine $t=0$ (arbitrairement choisi) dans une certaine section

Avec τ_0 choisi arbitrairement.

Equation rhéologique d'état

L'équation rhéologique d'état représente la relation entre la déformation de cisaillement γ et la contrainte de cisaillement τ , relation qui dépend des propriétés et de la nature du matériau. Elle dépend donc également de la température T , et de la pression extérieure P :

$$\gamma = f[\tau, P, T]$$

La pression sera considérée comme constante et ne sera plus utilisée dans la suite.

C.III.2.1.5. Les différents types de comportement rhéologique

Les matériaux réagissent différemment à l'imposition d'un gradient de cisaillement. Ces différents comportements sont recensés ci-après (Figure 8):

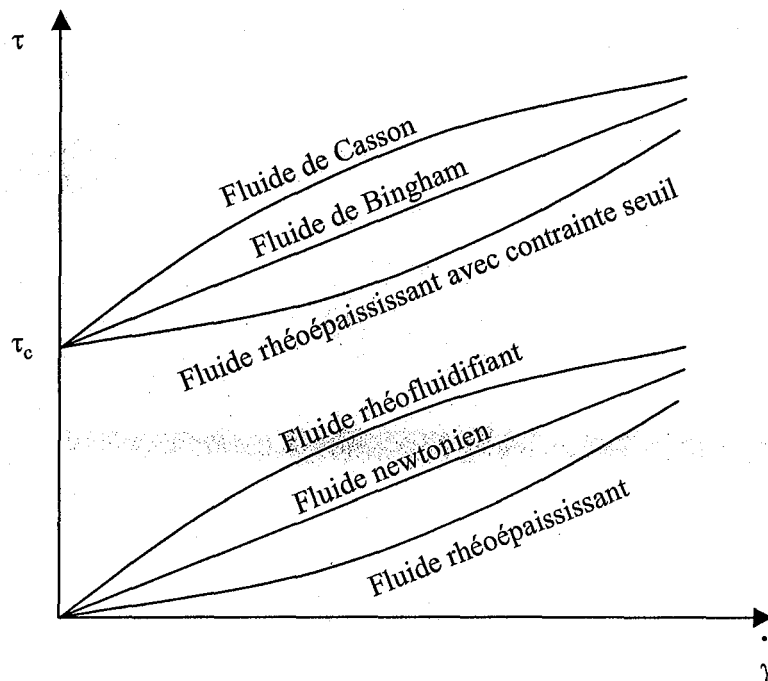


Figure 8 - Courbes types reflétant les différents comportements rhéologiques

❖ Les liquides sans contrainte seuil:

- Les liquides de Newton

Ils sont également appelés liquides parfaits ou liquides de Newton. La contrainte créée dans le matériau répond linéairement à un changement de gradient. L'équation d'état correspondante est: $\tau = \eta \dot{\gamma}$

Avec η viscosité absolue du liquide. Elle est indépendante de la contrainte et du temps.

- Les liquides rhéofluidifiants

Ce sont des liquides dont le coefficient de viscosité apparente diminue avec le cisaillement. L'interprétation moléculaire de ce fait est que les molécules s'alignent progressivement dans le sens de l'écoulement au fur et à mesure de l'augmentation du gradient de cisaillement pour favoriser l'écoulement des différentes couches de liquide.

Il existe différents modèles tentant de décrire le comportement rhéofluidifiant. Ils utilisent un nombre croissant de paramètres. Cependant le modèle le plus simple suffira dans le cas présent pour décrire correctement le comportement des suspensions d'alumine. Il s'agit d'un modèle à deux paramètres appelé loi de puissance et qui a pour expression:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n$$

Avec: n un exposant à déterminer (dont la valeur est inférieure à 1) qui traduit l'écart avec le comportement newtonien pour lequel n=1, et K est un coefficient à déterminer.

Dans ce cas, le coefficient de viscosité apparente s'écrit $\mu = \frac{K}{\dot{\gamma}^{(1-n)}}$

- Les liquides rhéoépaississants

Il s'agit de liquides dont le coefficient de viscosité apparente augmente avec le cisaillement. Ce comportement est peu fréquent, et il est également généralement approximé par une loi de puissance.

- ❖ Les liquides à seuil d'écoulement

Il s'agit de liquides qui ne s'écoulent qu'à partir d'une certaine valeur de contrainte notée τ_c appelée seuil d'écoulement. L'interprétation habituelle de ce comportement est que le matériau possède au repos une structure tridimensionnelle rigide; le seuil d'écoulement correspond à la force nécessaire pour la détruire.

- Les liquides de Bingham

Au-delà du seuil d'écoulement τ_c , ils se comportent comme des liquides newtoniens. Ils ont un comportement plastique idéal.

- Les liquides de Casson

Ils présentent un comportement plastique fluidifiant. Au delà du seuil d'écoulement, leur viscosité diminue avec l'augmentation du gradient.

- Les liquides rhéoépaississants à seuil d'écoulement

Ils manifestent un comportement plastique épaississant. Cependant, ce comportement est quasi-inexistant dans la nature.

C.III.2.1.6. Le rhéomètre utilisé

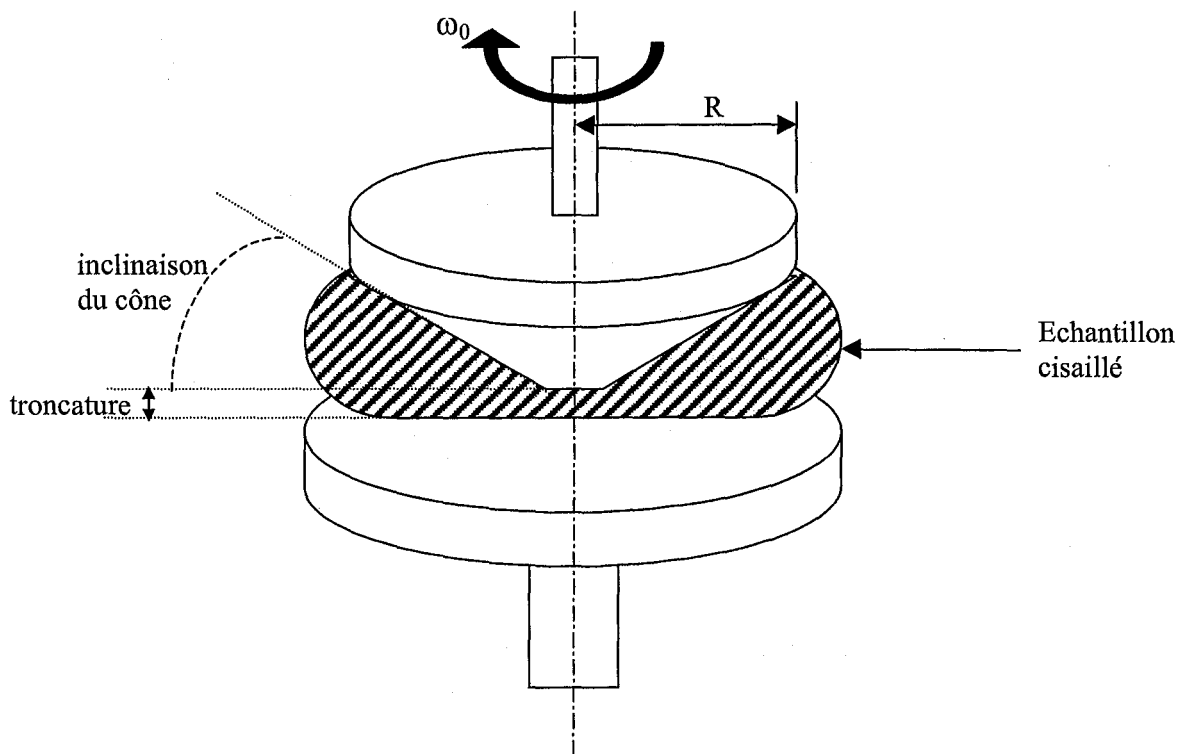


Figure 9 - Schéma de principe du rhéomètre cône-plan

Les suspensions ont été caractérisées par mesures de rhéologie sur un rhéomètre à contrainte imposée de marque Carri-Med (modèle CSL100) en utilisant une géométrie de mesure de type cône-plan (Figure 9). Le principe en est le suivant: la rotation du cône de rayon R à une vitesse ω_0 provoque un mouvement laminaire de cisaillement de la suspension. Cette dernière se décompose alors en couches animées de vitesses angulaires de rotation différentes variant continûment de 0 (pour la couche en contact avec le plateau) à ω_0 (pour la couche en contact avec le cône). Par suite du mouvement relatif des couches les unes par rapport aux autres, il apparaît en tout point de l'échantillon une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ et une contrainte de cisaillement τ .

C.III.2.2. Mise en évidence de la thixotropie

Les échantillons ont été soumis à des expériences de montée puis descente en contrainte. La géométrie de mesure est donnée dans le Tableau 1. Les courbes de montée et de descente n'étant pas superposables, on obtient alors une boucle d'hystérésis (Figure 10). La viscosité apparente dépend donc du temps, et les suspensions présentent de la thixotropie.

Tableau 1 - Géométrie de mesure cône-plan

Géométrie de mesure:	Diamètre	2 cm
	Inclinaison du cône	1 °
	Moment d'inertie	1,07 $\mu\text{N.m.s}^2$
	Troncature	28 μm

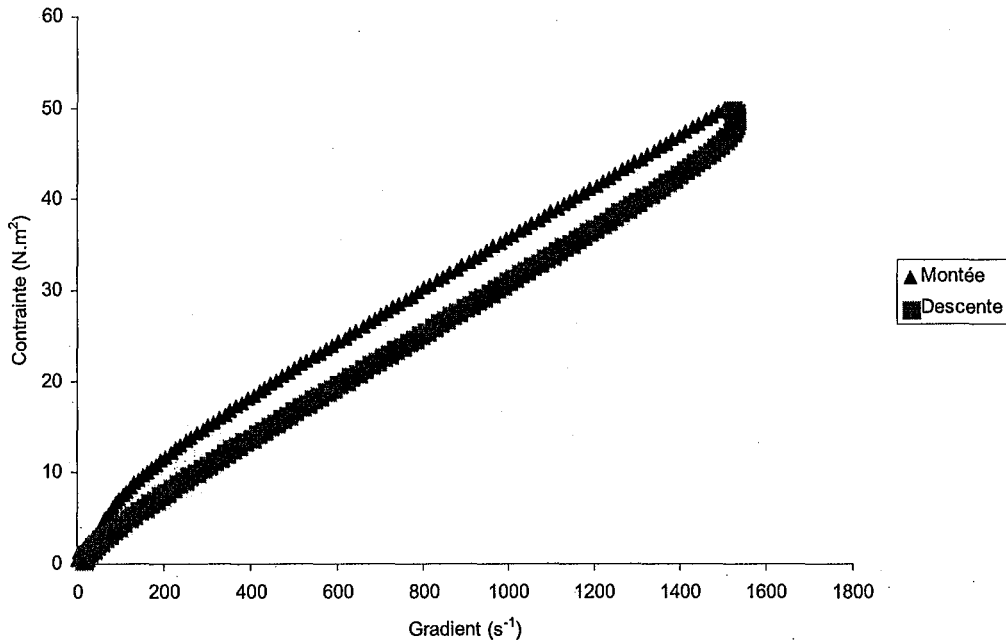


Figure 10 - Contrainte d'une suspension chargée à 55 % en masse d'alumine à 20 °C en fonction du gradient de cisaillement

La thixotropie qualifie tout corps dont la viscosité apparente a tendance à décroître dans le temps quand on lui applique une contrainte (ou un gradient de cisaillement) constante, pourvu qu'après la suppression du cisaillement et un temps de repos suffisant, sa structure initiale se régénère.

Le problème provient du fait que les expériences de charge-décharge deviennent difficilement exploitables, puisque si l'on ne prend pas de précautions, les valeurs de viscosité apparentes trouvées vont dépendre de l'historique de la suspension (agitation préalable...). Le moyen existant pour obtenir un rhéogramme classique qui permet de déterminer l'équation rhéologique d'état du fluide est d'appliquer un cisaillement constant pendant un temps suffisant pour que la viscosité atteigne une valeur d'équilibre.

Ces expériences montrent quand même que le comportement des suspensions d'alumine est rhéofluidifiant légèrement thixotrope. Donc plus la contrainte est importante, plus elles sont fluides.

C.III.3. Obtention de rhéogrammes à l'équilibre

Les rhéogrammes ont été obtenus en utilisant la méthode décrite ci-avant. Les caractéristiques exactes de la géométrie, ainsi que les paramètres utilisés sont récapitulés dans le

Tableau 2:

Type de mesure:	Balayage en contrainte, mesure à l'équilibre	
Géométrie de mesure:	Diamètre	2 cm
	Inclinaison du cône	1°
	Moment d'inertie	1,07 $\mu\text{N.m.s}^2$
	Troncature	28 μm
Protocole de mesure:	Temps d'attente	1 minute
	Contrainte initiale	2 N/m ²
	Contrainte finale	25 N/m ²
	Nombre de paliers	5
	Durée maximum d'un palier	15 minutes

Tableau 2 - Paramètres de géométrie, et protocoles utilisés pendant les mesures de rhéologie

Ces conditions ont été choisies de manière à ce qu'elles puissent être utilisées sur une large gamme de charges massiques et de températures, en obtenant des gradients de cisaillement ni trop faibles, ni trop forts et ceci dans un temps de mesure acceptable.

De plus, quand les valeurs de viscosité apparente données pour un gradient particulier n'étaient pas disponibles, elles ont été extrapolées en appliquant une loi de puissance de type

$\tau = K \dot{\gamma}^n$. Les paramètres K et n ont été déterminés en appliquant une courbe de tendance sur les graphiques représentant $\log \tau = f(\log \dot{\gamma})$.

C.III.3.1. Influence du pourcentage de dispersant sur la viscosité de la suspension

Comme vu précédemment, le dispersant, en se greffant sur les particules d'alumine permet de les désagglomérer et de les garder dans cet état en provoquant des répulsions d'ordre stérique et électrostatique. Un trop faible pourcentage (en regard du pourcentage d'alumine) de dispersant n'offre pas une désagglomération optimale (et donc une viscosité plus élevée) et un trop fort taux augmente l'épaisseur de couche de dispersant entourant les particules, ce qui élève également la viscosité¹³. Il existe donc un taux optimal de dispersant qu'il convient de déterminer. Celui-ci a été évalué pour une suspension composée de 55 % massique en alumine à une température de 20 °C, en comparant la viscosité apparente pour un gradient de cisaillement de 50 s⁻¹ (Figure 11). La valeur optimale est comprise entre 1 et 1,5 % massique par rapport à l'alumine. C'est la valeur de 1,5 % qui sera retenue (choix arbitraire).

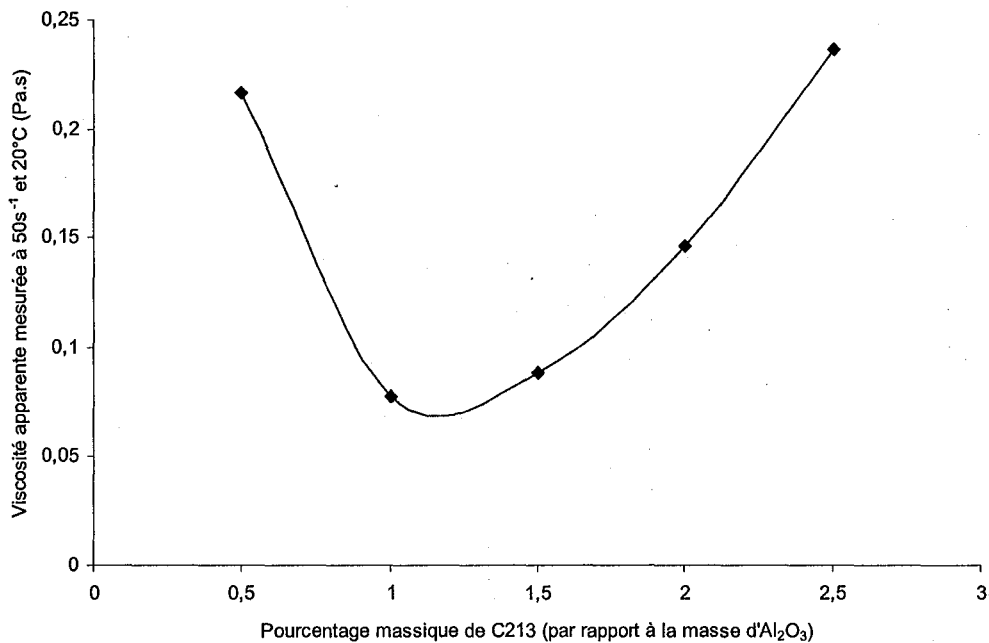


Figure 11 - Influence du pourcentage de dispersant sur la viscosité apparente de la suspension

C.III.3.2. Influence du taux de charge sur la viscosité à températures variables

Les viscosités apparentes données ici le sont pour un gradient de cisaillement de 50 s^{-1} . Ce gradient a été choisi parce qu'il était ainsi aisé d'avoir des résultats pour tous les taux de charge et températures mesurés. Les valeurs données permettent donc simplement de comparer les différentes suspensions entre elles, mais ne permettent pas de deviner le comportement de la résine en condition réelle d'utilisation, c'est-à-dire à gradient de cisaillement nul (dans le processus de recoating utilisé, la seule contrainte imposée est le mouvement vertical du plateau dans la résine, qui peut être estimée comme négligeable). Les résultats sont donnés dans la Figure 12:

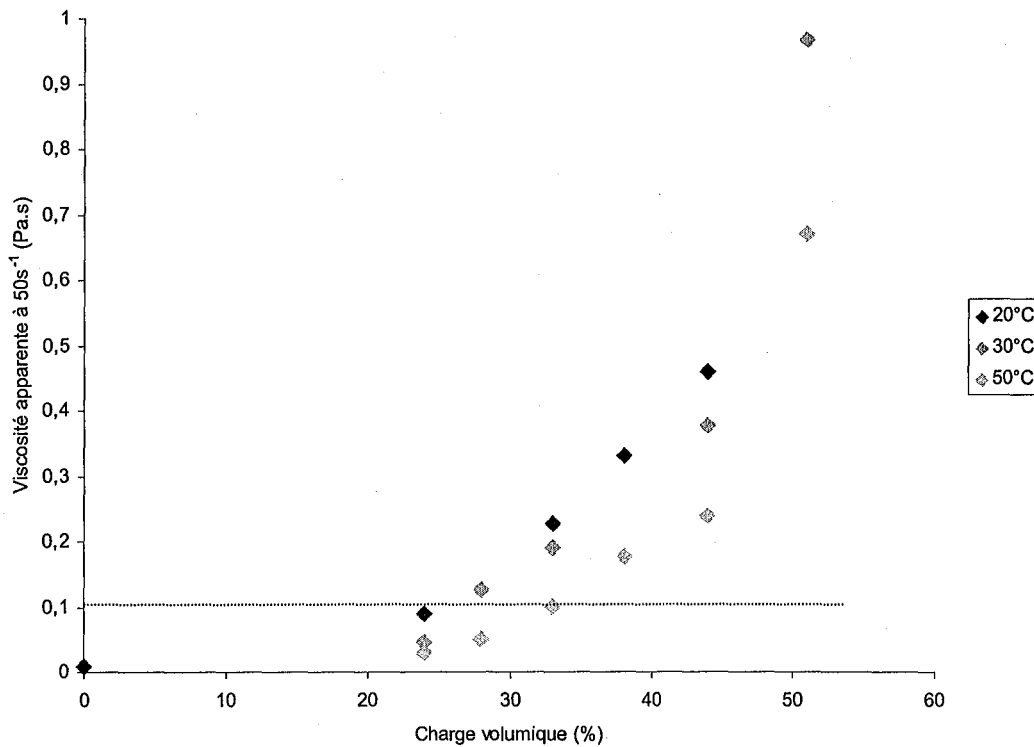


Figure 12 - Influence du taux de charge en alumine sur la viscosité des suspensions

On constate naturellement que plus le taux de charge augmente, plus la viscosité augmente. Ceci suit une loi de type exponentielle avec la charge, ce qui implique qu'il est difficile d'augmenter celle-ci sans procéder à des modifications sur la machine. En effet, différents essais de fabrication avec ces mêmes suspensions ont montré qu'il était difficile de mettre en forme correctement les objets si la viscosité apparente dépassait environ 100 mPa.s à 50 s⁻¹ (représenté par le trait en pointillé sur la Figure 12). Or d'après les résultats obtenus avec le rhéomètre, un taux de charge supérieur à 33% volumique (ou 65% massique) conduit à une viscosité apparente incompatible avec le procédé actuel. De plus, sans chauffage, le taux habituel de 24% volumique ou 55% massique est le seul utilisable.

Une autre remarque que l'on peut faire est que la viscosité apparente change grandement pour une température qui varie de 20 à 30°C, soit une gamme de températures dans laquelle se situe la température ambiante. Donc, si l'on ne prend pas de précautions quant à la température utilisée, des problèmes de reproductibilité pourront être rencontrés à cause d'écoulements de résine différents, de quantités d'oxygène dissoutes différentes..., tous liés au changement de viscosité. La baisse de viscosité apparente avec l'augmentation de température d'une suspension d'alumine dans un acrylate est principalement due à la baisse de viscosité du liant lui-même, ainsi qu'à la dilatation qui fait diminuer la fraction volumique de la charge, comme l'ont montré Chu et Halloran¹⁴ (mais en considérant la viscosité apparente à une forte vitesse de cisaillement, de l'ordre de plusieurs centaines de s⁻¹).

C.III.4. Caractérisation des suspensions - Mesure de sédimentation

Une autre méthode de caractérisation de ces suspensions est la mesure de la vitesse de sédimentation. Deux renseignements peuvent être obtenus de cette expérience: la possibilité d'obtenir ou non une pièce de composition homogène, et également une idée de la taille des agrégats d'alumine.

La mesure a été effectuée en suivant au cours du temps la variation de hauteur de l'interface entre liant et charge, à partir d'une suspension fraîchement préparée constituée de 55% massique d'alumine greffée, et 45 % de liant, disposée dans une éprouvette graduée à l'abri de la lumière et à température ambiante.

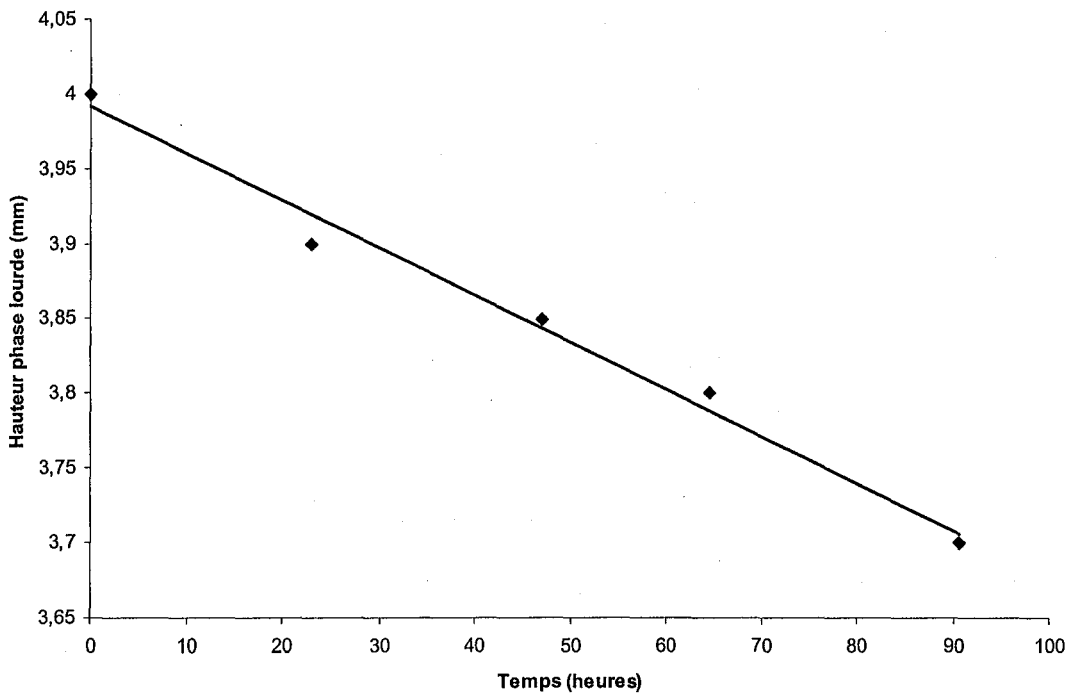


Figure 13 - Hauteur de l'interface liant/poudre

Pour qu'une démixtion de plus de 10 μm apparaisse (épaisseur typique d'une couche), il faut plus de trois heures, soit largement plus que le temps nécessaire pour fabriquer un objet. Les objets fabriqués ne présenteront donc pas de variation dans leur composition.

La pente de la droite correspond à la vitesse terminale de descente. Celle-ci obéit à la loi de Stokes, qui établit la relation entre la vitesse finale de descente d'une particule supposée sphérique et rigide dans un fluide visqueux, et qui s'écrit comme suit :

$$v = \frac{2gr^2(\rho_2 - \rho_1)}{9\eta}$$

avec: v : vitesse terminale de descente en m/s
 g : accélération de la pesanteur ($9,81 \text{ m/s}^2$)
 r : rayon des agrégats en m
 ρ_2 : masse volumique de la poudre d'alumine ($3,96 \text{ kg/m}^3$)

ρ_1 : masse volumique du liant (1,03 kg/m³)
 η : viscosité du liant (9.10⁻³ Pa.s)

La vitesse de sédimentation expérimentale est de 3,2 µm/heure. En utilisant cette valeur dans la loi de Stokes, on trouve des particules de 2,3 µm de diamètre. Cette valeur n'est pas à utiliser telle quelle, car la loi de Stokes s'applique à des sphères parfaites. Cependant, elle permet quand même de supposer raisonnablement que si des agrégats existent, ceux-ci ne sont guères constitués que de quelques particules, et qu'ils ne sont en rien gênant pour la mise en forme ou les caractéristiques mécaniques du composite.

C.III.5. Caractérisation de la suspension - Propriétés optiques et réactivité

L'épaisseur polymérisée dépend de plusieurs paramètres: la densité d'énergie irradiée, la densité d'énergie critique du matériau, et la profondeur de pénétration. La densité d'énergie critique (DE_c) correspond à un seuil au dessous duquel il est impossible d'obtenir une polymérisation. La profondeur de pénétration (D_p pour depth of penetration) indique la profondeur de matériau z qu'il faut traverser pour que la valeur de la densité d'énergie irradiée

DE soit atténuée d'un facteur e (exponentielle de 1), soit $DE_{(z=D_p)} = \frac{DE_{(z=0)}}{e}$.

L'épaisseur polymérisée (C_d pour Cure Depth) suit une loi de type Beer-Lambert, appelée équation de Jacobs¹⁵:

$$C_d = D_p \ln \frac{DE}{DE_c}$$

Expérimentalement, les mesures ont été effectuées en photopolymérisant le matériau sous une lame de verre, puis en mesurant les épaisseurs des motifs obtenus par profilométrie optique. Le motif utilisé pour ces mesures est constitué d'une grille dont les espaces seront polymérisés au fur et à mesure avec des temps d'irradiation croissants (Figure 14). La grille est polymérisée pendant une durée importante afin d'être bien accrochée à la lame de verre et éviter ainsi que les espaces polymérisés ne se détachent ou vrillent sous l'action du solvant de rinçage. Une fois polymérisé, le motif est rincé avec précautions. La mesure de l'épaisseur se fait alors par profilométrie optique. Cette technique permet de mesurer des épaisseurs, profils ou surfaces sans aucun contact avec l'objet de la mesure. Elle est basée sur la focalisation d'un laser à la surface de l'objet. Quand la hauteur de celui-ci varie, cela provoque une défocalisation qui est détectée par l'appareil. La lentille de focalisation va alors se mouvoir pour récupérer le signal correspondant à une mise au point optimale. Le déplacement de cette lentille est alors converti en épaisseur. La résolution verticale est excellente puisqu'elle est de 10 nm dans la gamme de mesure la plus précise (selon le fabricant). La résolution latérale est au maximum de 0,25 µm.

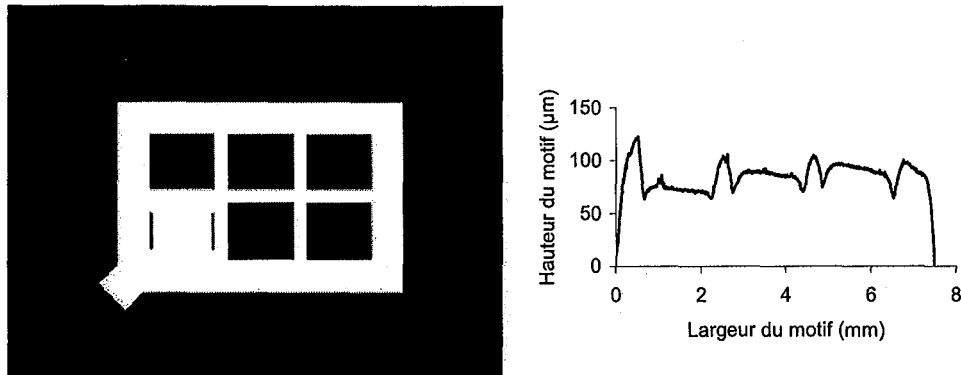


Figure 14 - Motif servant à déterminer les épaisseurs polymérisées (à g.) et exemple de mesure au profilomètre (à d.)

La pente de la droite donnant l'épaisseur polymérisée en fonction de la densité d'énergie irradiée nous donne le D_p . Les valeurs trouvées sont donc différentes de celles que l'on pourrait obtenir en condition réelle sur la machine de microstéréolithographie puisque dans le cas présent, elles le sont en absence d'apport d'oxygène atmosphérique (molécule inhibant la polymérisation). Cependant, les résultats obtenus permettent d'effectuer des comparaisons entre les différentes suspensions et les différentes conditions expérimentales.

Un exemple de droite obtenue par cette méthode est donné Figure 15.

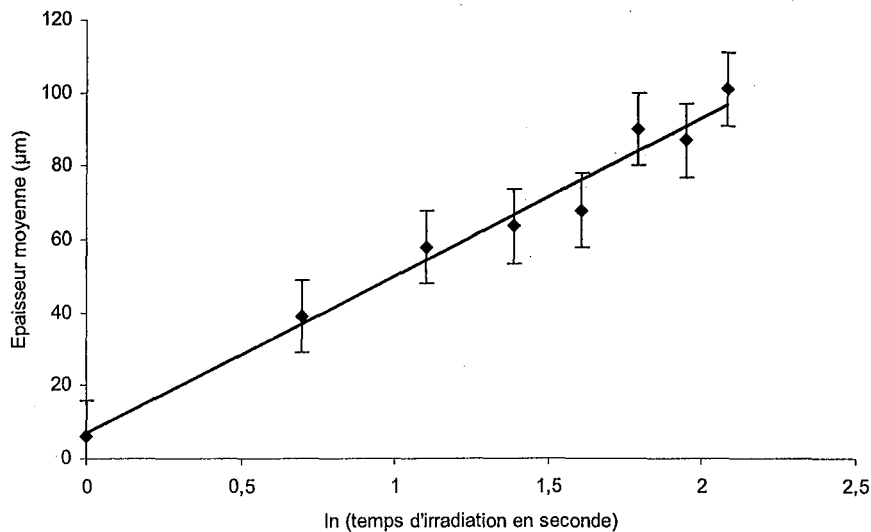


Figure 15 - Epaisseur polymérisée d'une suspension (55 % massique d'alumine greffée et 45 % massique de liant) en fonction du logarithme népérien du temps d'irradiation pour une densité de puissance de $2,9 \text{ mW/cm}^2$

En faisant cette expérience pour différentes valeurs de concentration en amorceur, et en comparant les D_p obtenus (qui caractérisent la "transparence" du matériau), on peut déterminer une valeur optimale de cette concentration qui amènera à la plus faible pénétration de la lumière (Figure 16).

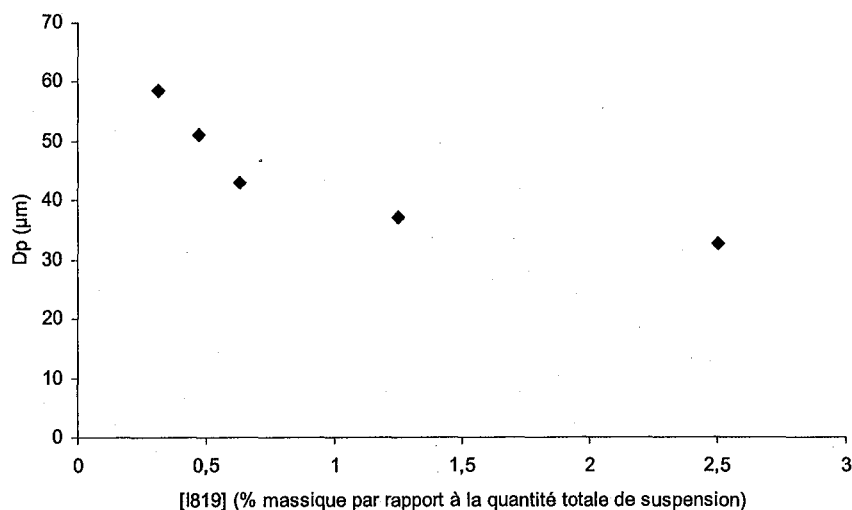


Figure 16 - Dp obtenus pour une suspension contenant 55 % en masse d' alumine greffée et 45 % massique de liant, en fonction de la concentration massique en amorceur, toutes choses égales par ailleurs

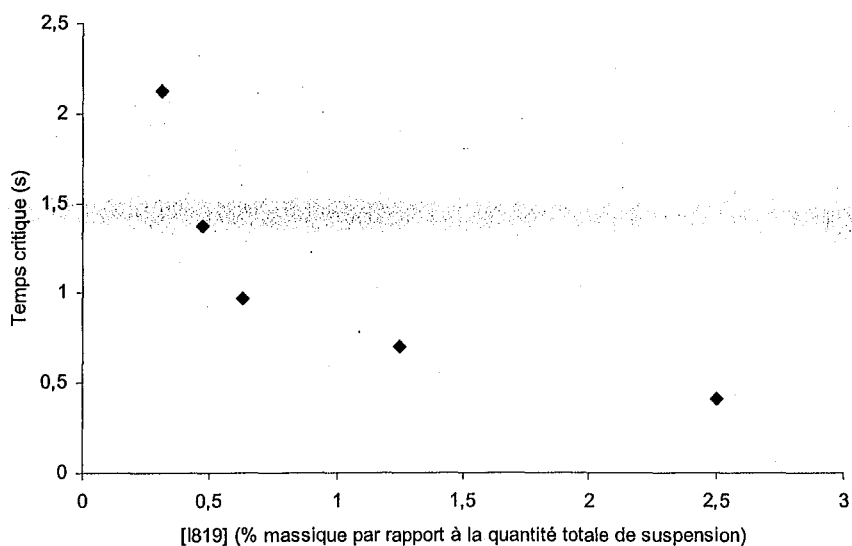


Figure 17 - Temps critiques en fonction de la concentration massique en amorceur dans la suspension (55 % massique d' alumine greffée et 45 % massique de liant)

Un autre point à considérer pour le choix de la concentration en amorceur est la densité d'énergie critique. Dans le cas présent, il s'agit plus exactement d'un temps critique ou t_c (avec la densité d'énergie critique égale au produit de la densité de puissance par le temps critique). Plus le t_c sera court, et plus la polymérisation sera réalisée rapidement (Figure 17, obtenue en appliquant l'équation de Jacobs aux mêmes expériences que la Figure 16), ce qui signifie également une plus grande facilité à consommer les inhibiteurs de la réaction dissous dans la suspension (comme l'oxygène atmosphérique).

Les variations de D_p en fonction de la concentration en amorceur montrent que l'augmentation de cette concentration au-dessus de 1 % massique par rapport à la quantité totale de suspension ne fait que très peu baisser la pénétration de la lumière. En revanche, le bénéfice de l'augmentation de la concentration en amorceur au-delà de cette valeur se fait sentir sur les valeurs de temps critique.

Une valeur aux alentours de 2-2,5 % massique semble être idéale pour avoir une bonne absorption de la part du matériau et également une bonne réactivité. Les essais ayant été menés en l'absence d'apport d'oxygène atmosphérique, il a été choisi de prendre la valeur supérieure de concentration en amorceur, soit 2,5 % massique par rapport à la quantité totale de suspension (équivalent à 5,56 % massique ou 0,14 mol/L de liant pour une suspension à 55 % de charge et 45 % de liant); un excès d'amorceur aidant à consommer les molécules inhibantes.

La valeur du D_p obtenu avec la concentration optimale d'amorceur est de 40 microns environ, soit quatre fois moindre qu'avec le polymère seul. La capacité à produire des couches minces provient de ce faible D_p , lui-même dû à la diffusion et à l'absorption de la lumière par les particules de céramique qui empêchent une trop grande pénétration de la lumière.

C.III.6. Conclusion sur la caractérisation de la formulation

Les expériences ont montré que la mise en forme d'objets composites est possible avec le montage actuel si la viscosité est assez faible, ce qui correspond à un taux de charge maximal de 55 % massique en alumine. Pour que cette alumine soit bien dispersée et que la suspension soit la plus stable possible, il faut qu'elle soit greffée avec un dispersant, le Beycostat C213, à un pourcentage de 1,5 % massique par rapport à la masse d'alumine. Enfin, la quantité d'amorceur nécessaire pour allier absorption et réactivité est placée à 5,56 % massique par rapport au liant.

Pour la suite du chapitre concernant les composites, quand le terme suspension ou photomatériau sera utilisé, il fera référence à la formulation définie ci-dessus.

C.IV. CARACTERISATION DE LA RESOLUTION DU PROCEDE EN CONDITION DE FABRICATION

C.IV.1. Introduction

Les mesures précédentes sous lame de verre permettent de caractériser le matériau d'un point de vue fondamental, mais elles ne permettent pas vraiment de savoir à quelles performances on peut s'attendre en conditions réelles de fabrication. En effet, une des principales questions à laquelle il faut pouvoir répondre dans le cas d'un procédé de microfabrication est la résolution que l'on peut atteindre. Le problème vient du fait qu'ici, il est difficile de donner une réponse globale. En effet, suivant le type d'objet que l'on veut créer, on n'obtiendra pas la même résolution selon que l'on veuille créer des murs, des trous, des canaux... Ceci dépendra de plusieurs paramètres liés à l'appareil (résolution optique, puissance irradiée) et du matériau (propriétés mécaniques, absorption et diffusion lumineuse, inhibition par l'oxygène, viscosité) qui, de plus, peuvent être différents suivant les directions transversales ou latérales.

C.IV.2. Préliminaires aux tests de résolution en fabrication

Avant de commencer les tests de résolution effective, il faut expliquer certains paramètres et phénomènes qui guideront l'interprétation ultérieure des résultats.

C.IV.2.1. Résolution optique

Comme vu précédemment au chapitre concernant la résolution obtenue avec du polymère, la résolution optique ne dépend que de la résolution de la matrice à cristaux liquides et du grossissement utilisé. On peut arriver à une résolution de 2 μm avec du polymère (soit la taille d'un pixel projeté à la surface). Elle ne constitue donc pas une limitation. Il convient de noter qu'en conditions usuelles, la taille des pixels projetés est d'environ une dizaine de microns, ce qui est largement suffisant vu les limitations imposées par le matériau.

C.IV.2.2. Influence de l'oxygène - Inhibition

La microstéréolithographie étant basée sur un mécanisme de photopolymérisation radicalaire, elle est sensible aux inhibiteurs de cette réaction, et en particulier à l'oxygène^{16,17}. En effet, les radicaux amorceurs réagissent préférentiellement avec l'oxygène, plutôt qu'avec le monomère, créant ainsi des radicaux peroxydes qui sont incapables de démarrer la polymérisation. Ainsi, après que l'oxygène atmosphérique ait diffusé lentement dans la suspension et ait atteint une concentration d'équilibre, il va être consommé par les radicaux amorceurs. Tant que la concentration en oxygène est suffisamment élevée pour que cette réaction ait lieu, la polymérisation ne se produit pas. Cette durée est appelée période d'induction, ou temps d'inhibition.

L'oxygène consommé va être remplacé par de l'oxygène dissous par un mécanisme de diffusion de type loi de Fick, ce qui va provoquer un ralentissement de la cinétique de polymérisation comparée à sa vitesse maximale en l'absence d'oxygène.

Tout ceci, ainsi que les mécanismes, sera expliqué plus en détail dans un chapitre dédié.

C.IV.2.3. Influence de la céramique - Diffusion lumineuse

Les particules d'alumine en suspension dans le monomère ont la particularité de diffuser la lumière incidente, c'est-à-dire que celle-ci n'est pas directement transmise, mais est redistribuée dans différentes directions de l'espace.

La lumière diffusée dépend de plusieurs paramètres dont la longueur d'onde d'irradiation, le diamètre des particules, leur fraction volumique, la différence d'indices de réfraction entre les particules et la phase continue.

Cette diffusion lumineuse permet de diminuer la profondeur de polymérisation (ce qui est un avantage pour la création de couches minces), mais elle augmente également la largeur polymérisée en permettant à la lumière de se propager au-delà des contours du masque (ce qui nuit à la résolution latérale).

La plupart des modèles décrivant ce phénomène dans le cas des suspensions de céramiques destinées à la stéréolithographie ne s'intéressent qu'à l'aspect vertical des choses, et ne donnent aucune indication sur la dégradation de la résolution latérale¹⁸.

Cependant, ils mettent en évidence que l'épaisseur polymérisée est inversement proportionnelle au taux de charge et au carré de la différence d'indices de réfraction entre les particules et la phase continue¹⁹.

L'utilisation de la théorie de Mie n'est pas adaptée aux suspensions fortement chargées comme celles que l'on utilise en microstéréolithographie. Les modèles de diffusion multiple ne donnent quant à eux pas de solution analytique pour des particules de diamètre de même grandeur que la longueur d'onde. L'utilisation d'un modèle combinant simulation de Monte-Carlo de la diffusion selon Mie et photopolymérisation a permis d'assez bien reproduire les résultats expérimentaux de mesures de largeur et d'épaisseur polymérisée²⁰. Un tel modèle ne sera pas utilisé ici, mais semble utile pour améliorer la précision et le contrôle de la fabrication par microstéréolithographie.

Du point de vue expérimental, la diffusion lumineuse peut être limitée par l'utilisation d'absorbant (p. ex. un pigment coloré), mais l'absorption supplémentaire de la lumière induite par son utilisation nécessite une plus forte puissance d'irradiation. Si celle-ci ne peut être fournie, cela peut conduire à une non-polymérisation.

Les effets de la diffusion lumineuse et de l'inhibition par l'oxygène sont antagonistes, mais ne se compensent pas puisqu'ils ne dépendent pas des mêmes paramètres. Ils influencent cependant tous les deux la forme qui sera réellement polymérisée.

C.IV.2.4. Lavage des pièces

Toutes les pièces sont rincées à l'isopropanol pour éliminer l'excédent de suspension. Ce solvant attaque peu les objets créés, même si dans le cas d'un degré de polymérisation peu élevé (et donc des pièces un peu molles), on peut observer une séparation des couches (ou délamination) après rinçage.

Dans tous les cas, l'éthanol, et pire encore l'acétone, sont à proscrire, les objets se craquelant et se délaminant après lavage.

C.IV.2.5. Précision, répétabilité, et reproductibilité des expériences

Un point important des expériences en microstéréolithographie concerne la qualité et la confiance que l'on peut placer dans les résultats. En effet, si des variations de 50 ou 100 μm peuvent être considérées comme infimes dans le cas d'objets macroscopiques, ce n'est plus le cas quand il s'agit de rechercher des résolutions microniques. Il faut être capable d'estimer ces valeurs, et voir ce qui peut être fait pour les minimiser.

C.IV.2.5.1. Précision

Dans toutes les mesures ci-après, une barre d'erreur est accolée à chaque point. Elle englobe l'erreur de mesure, ainsi que les variations du mesurande (par exemple, un mur n'a pas une largeur toujours exactement identique de tout son long). Pour la réalisation d'une forme unique (un mur, un trou...) de taille ni trop grande ni trop petite, elle équivaut à $\pm 10 \mu\text{m}$.

C.IV.2.5.2. Répétabilité

La répétabilité donne une idée de la dispersion des mesures à conditions opératoires strictement identiques, c'est-à-dire même opérateur, même lampe, même suspension, même réglage de l'appareil, même durée d'illumination. Elle est excellente, puisqu'égalée à $\pm 10 \mu\text{m}$.

C.IV.2.5.3. Reproductibilité

La reproductibilité quant à elle est mauvaise. En effet suivant le type de mesure, on peut observer des variations de ± 50 à $\pm 100 \mu\text{m}$.

Les causes sont multiples: cela peut se passer à l'occasion d'un changement d'ampoule sur la machine ce qui va modifier l'homogénéité de l'éclairement; un changement de la suspension qui n'a jamais exactement les mêmes propriétés (à la manière des lots de peinture); une mauvaise réhomogénéisation de la suspension au cours de sa durée de vie qui conduit à de petites différences de taux de charge; une modification des réglages de la machine si, par exemple, deux opérateurs utilisent des facteurs de grossissement différents; ou encore les conditions atmosphériques, s'il fait très chaud ou très froid.

Les études qui suivent ont donc été menées de manière à respecter des conditions opératoires strictement identiques au long de chaque expérience.

C.IV.2.6. Influence de la puissance irradiée et du temps d'irradiation à énergie constante

Avant toute chose, il faut préciser que certains résultats donnés à différentes puissances irradiées et différents temps d'irradiation, mais offrant une énergie (puissance x temps) égale peuvent ne pas être égaux. Ceci est normal, comme les résultats suivants le prouvent (Tableau 3). En effet, la quantité totale de photons n'est pas la seule à influencer la polymérisation, l'importance de son flux compte également. Si le flux de photons ne

compense pas le flux d'oxygène diffusant, la polymérisation n'a pas lieu, quel que soit le temps d'irradiation.

Puissance mesurée sur tout le spectre émis (mW/cm ²) (sans filtre bleu)	Temps d'irradiation (s)	Largeur polymérisée (μm) Avec largeur éclairée=1378μm
7,0	35,3	0
11,8	20,9	1169
19,3	12,8	1311
28,1	8,8	1363
36,4	6,8	1382
42,1	5,9	1402
47,4	5,2	1421
49,6	5,0	1414

Tableau 3 - Largeurs polymérisées pour P x t constant

Les résultats varient grandement suivant les combinaisons choisies, et montrent que pour polymériser la forme désirée, il est judicieux de tester différentes puissances et différents temps d'irradiation.

N.B. : les puissances données ici ont été mesurées en absence de filtre passe bleu. Les puissances mesurées correspondent donc au domaine complet des longueurs d'onde visibles, et les valeurs fournies sont bien supérieures aux valeurs réelles de la puissance efficace. Les mesures de puissance données par la suite ont été effectuées en présence du filtre passe bleu, et ne sont donc pas comparables.

C.IV.2.7. Influence de la surface éclairée sur l'épaisseur polymérisée

Des mesures d'épaisseur polymérisée sous lame de verre ont été faites en faisant varier le diamètre du masque en forme de disque. La puissance ainsi que le temps d'irradiation sont toujours les mêmes. Les résultats montrent (Figures 18 et 19) que l'épaisseur peut doubler de 50 à 90 μm si la surface est multipliée par dix de 0,1 à 1 mm². Au-delà de cette valeur, la variation de la surface n'a que peu d'importance.

Cela est encore une fois dû à l'inhibition par l'oxygène. La diffusion d'oxygène qui compense sa consommation par les radicaux provient de la suspension, et donc du dessous et des côtés du motif éclairé. La diffusion verticale de l'oxygène étant la même sur tout le motif, la seule différence provient de la diffusion latérale. En effet, latéralement, l'oxygène ne peut provenir que de l'extérieur du motif irradié. Il peut donc arriver très vite sur les bords du motif, mais pour atteindre le cœur cela lui prendra un certain temps. Ce qui explique que plus la surface est importante, plus l'épaisseur sera élevée, et qu'au-delà d'une certaine valeur, la diffusion latérale de l'oxygène ne se fait plus sentir.

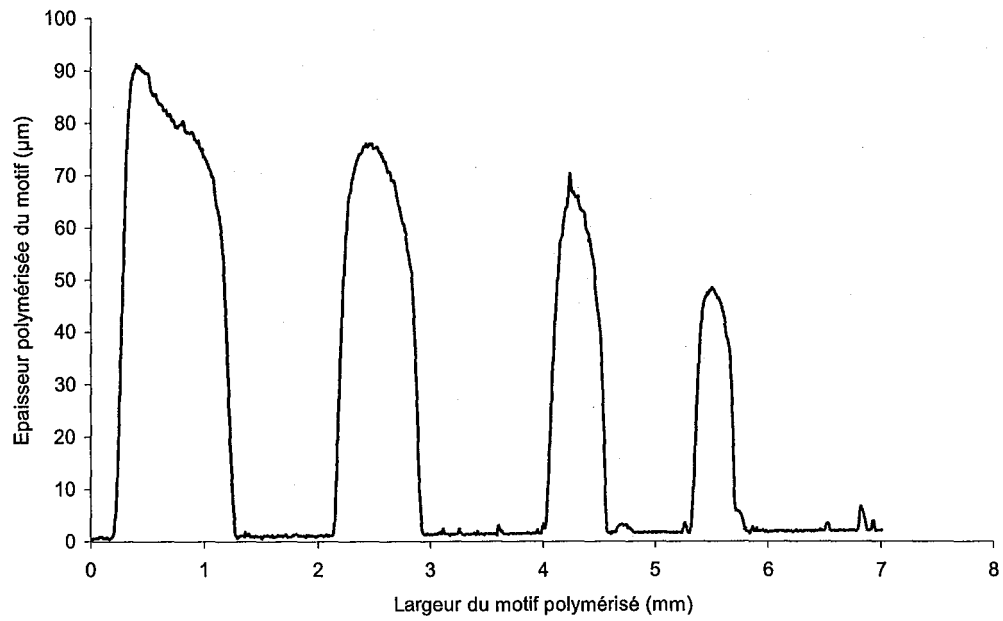


Figure 18 - Profil des motifs obtenus (mesure par profilométrie)

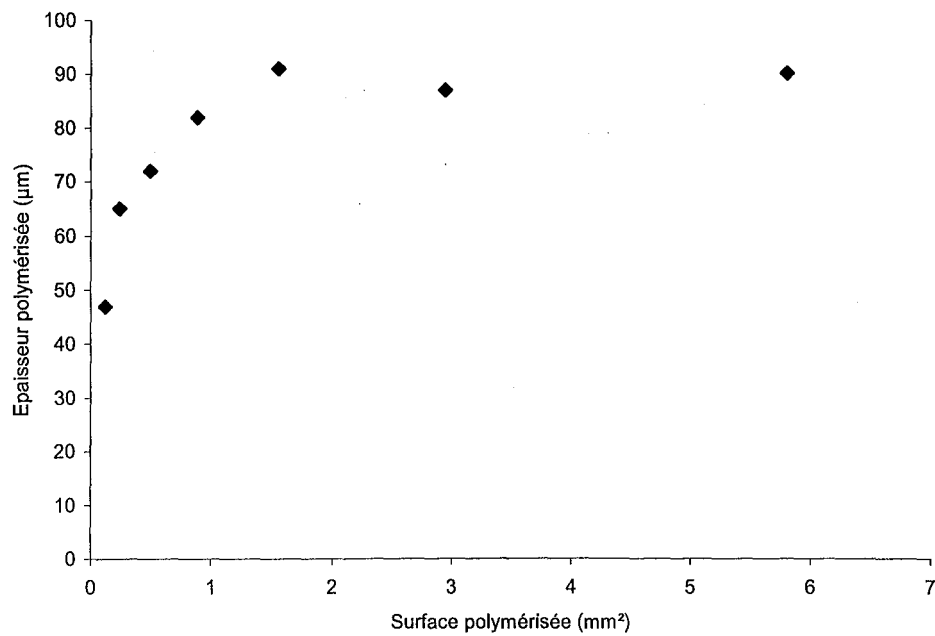


Figure 19 - Influence de la surface irradiée sur l'épaisseur polymérisée pour une même puissance et un même temps d'irradiation de 10 s

C.IV.2.8. Influence de la puissance sur la résolution latérale

On utilise un fichier test représentant un support surmonté d'un mur suffisamment large (Figure 21) pour qu'il puisse être considéré comme affranchi des problèmes de résistance mécanique (écroulement des murs).

Les résultats sont donnés dans la Figure 20.

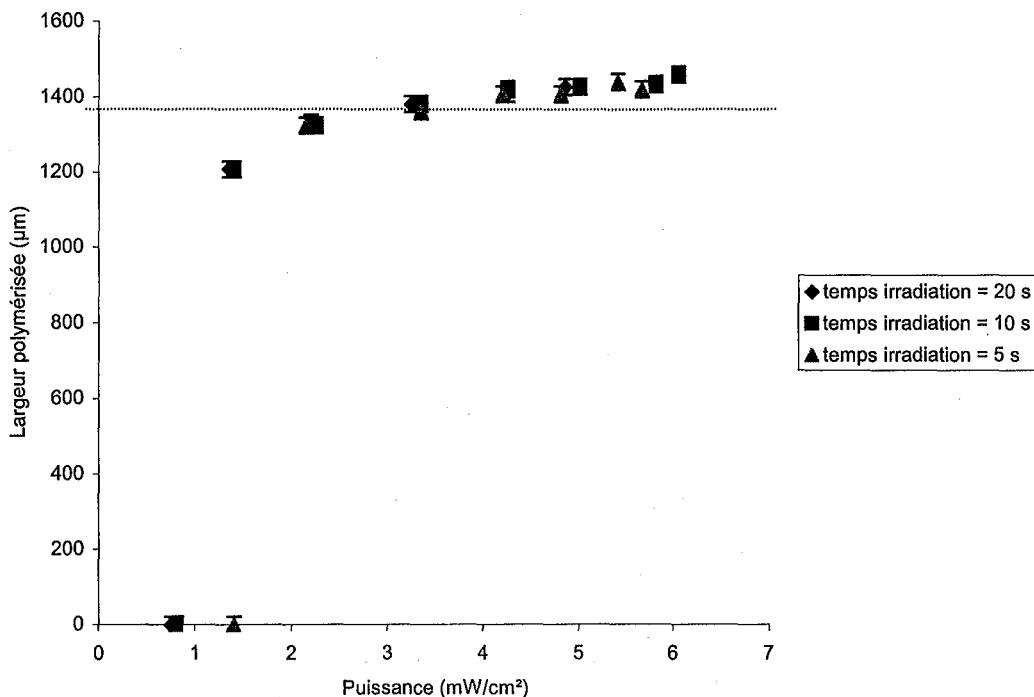


Figure 20 - Largeur polymérisée d'un mur créé à partir de suspension contenant 55 % massique d'alumine et 45 % massique de liant, avec une largeur irradiée de 1378 μm

Pour une largeur irradiée de 1378 μm (représentée sur la Figure 20 par un trait en pointillés), il est possible de polymériser plus ou moins large en jouant sur la puissance irradiée. En fait, il existe une compétition entre lumière diffusée par la céramique qui tend à diminuer la résolution latérale en augmentant la surface irradiée, et apport d'oxygène en zone irradiée qui a tendance à améliorer la résolution en diminuant la surface effectivement polymérisée.

En dessous d'une certaine densité d'énergie (densité d'énergie critique), la polymérisation n'a pas lieu, cela correspond au fait que la vitesse de création de radicaux (liée à la puissance) est inférieure à celle de diffusion de l'oxygène sur la zone irradiée. On constate peu de différences entre les différents temps d'irradiation, quelle que soit la puissance. Cependant, pour des temps inférieurs à 5 s, il est difficile de prendre des mesures, surtout pour les faibles puissances. La faible polymérisation conduit à des contours mal définis, à des objets délaminés et mous, et à des objets plus sensibles au lavage à l'isopropanol, ce qui rend les mesures difficiles voire impossibles à effectuer.

Le paramètre important pour contrôler la largeur polymérisée est donc la puissance de la lampe qui peut faire varier la largeur polymérisée de plus de 20 %, soit quasiment 300 μm d'écart (Figure 21).

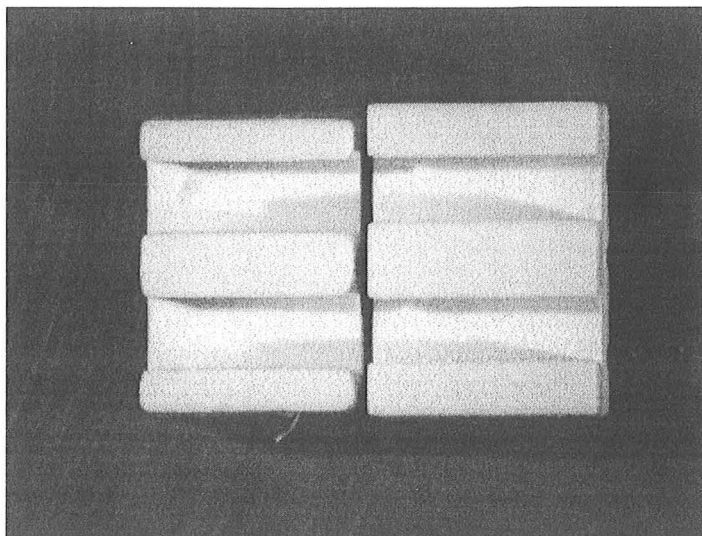


Figure 21 - Effet de la puissance ($1,4 \text{ mW/cm}^2$ à g. et $5,8 \text{ mW/cm}^2$ à d.) sur la largeur polymérisée pour un même masque éclairé et un même temps d'irradiation

C.IV.3. Tests de résolution en fabrication

Avec des réglages fixes (grossissement, épaisseur de couche), on peut tester les résolutions obtenues pour différentes configurations d'objets en fonction de la taille du masque, de la puissance irradiée et du temps d'irradiation.

C.IV.3.1. Réalisation de murs fins

Cette série d'expériences a pour but de déterminer la finesse des détails que l'on peut créer, ainsi que les meilleures combinaisons de paramètres pour les obtenir (choix entre temps d'irradiation ou puissance d'irradiation). La faisabilité de murs fins a été estimée en utilisant des pièces tests composées d'un support et de murs de largeurs différentes hauts d'environ $200 \mu\text{m}$ (pour éviter les problèmes de stabilité mécanique). L'épaisseur théorique de chaque couche composant l'objet est de $30 \mu\text{m}$.

Une photographie d'une des pièces tests réalisées est donnée Figure 22.

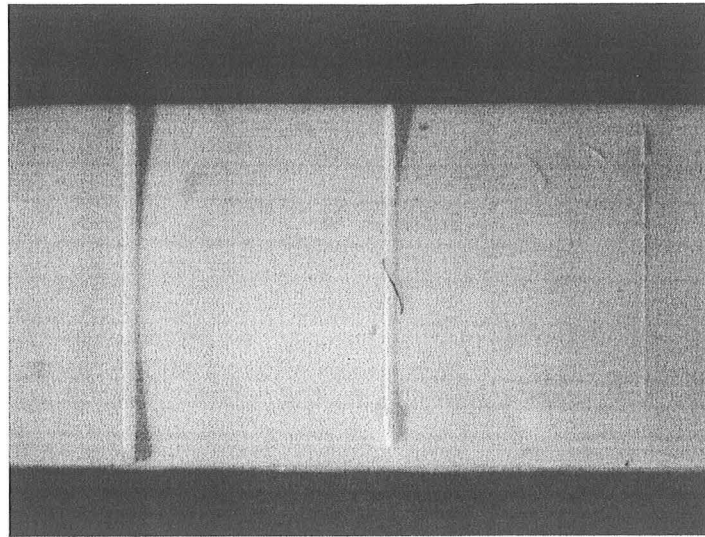


Figure 22 - Exemple de pièce test pour la mesure de murs fins (le plus petit à droite fait 40 μm de large)

C.IV.3.1.1. Influence de la puissance

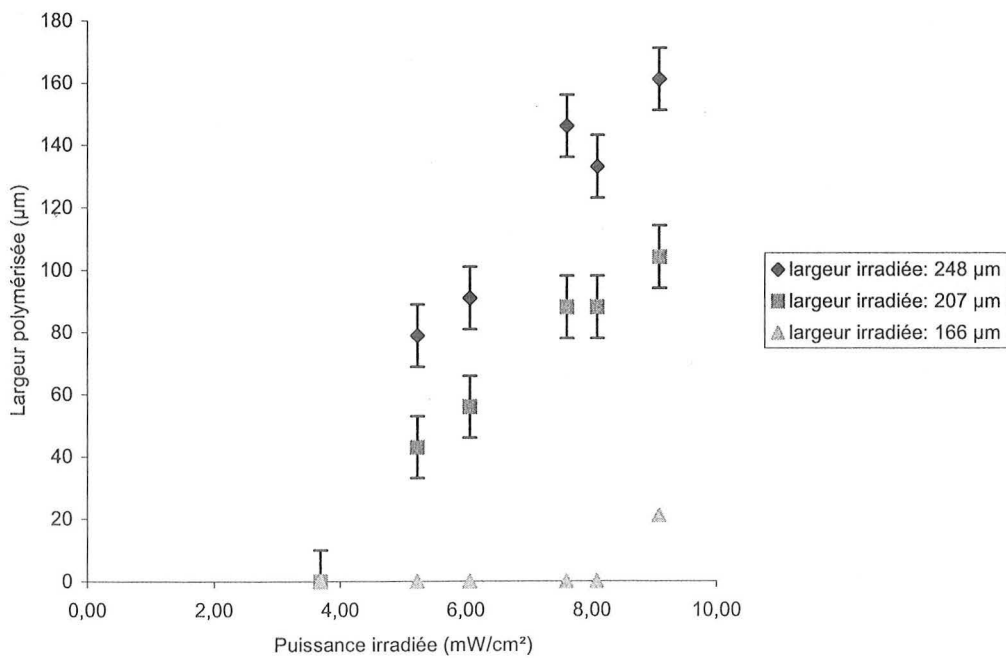


Figure 23 - Largeur polymérisée pour différentes largeurs de masques et différentes puissances (temps d'irradiation = 5 s)

On constate sur la Figure 23 que la largeur effectivement polymérisée est environ 100 μm plus faible que le masque irradié aux fortes puissances, et que l'écart s'agrandit à mesure que la puissance diminue. Cela est dû à l'effet de la diffusion latérale de l'oxygène qui vient réagir avec les radicaux amorceurs et les désactiver. Les masques trop fins ne sont ainsi pas polymérisés. La largeur minimale obtenue est d'environ 20 μm . Il semble qu'il soit impossible de descendre sous cette valeur, même s'il est difficile de savoir avec exactitude si

la polymérisation n'a pas lieu du tout, ou bien si elle n'est pas suffisante et donne naissance à un gel sans résistance structurale, ou encore si la résistance mécanique est trop faible pour soutenir un mur d'une telle largeur. Cette valeur est obtenue pour le plus fin des masques et la puissance la plus élevée, mais on peut également descendre à une largeur faible de 40 μm , avec une puissance plus faible et un masque plus large.

C.IV.3.1.2. Influence du temps d'irradiation

Sur la même pièce que précédemment, et pour une puissance moyenne, l'influence du temps d'irradiation sur la largeur polymérisée a été évaluée, ceci pour voir si un contrôle de cette largeur par le temps plutôt que par la puissance d'irradiation est plus efficace pour l'obtention de murs fins.

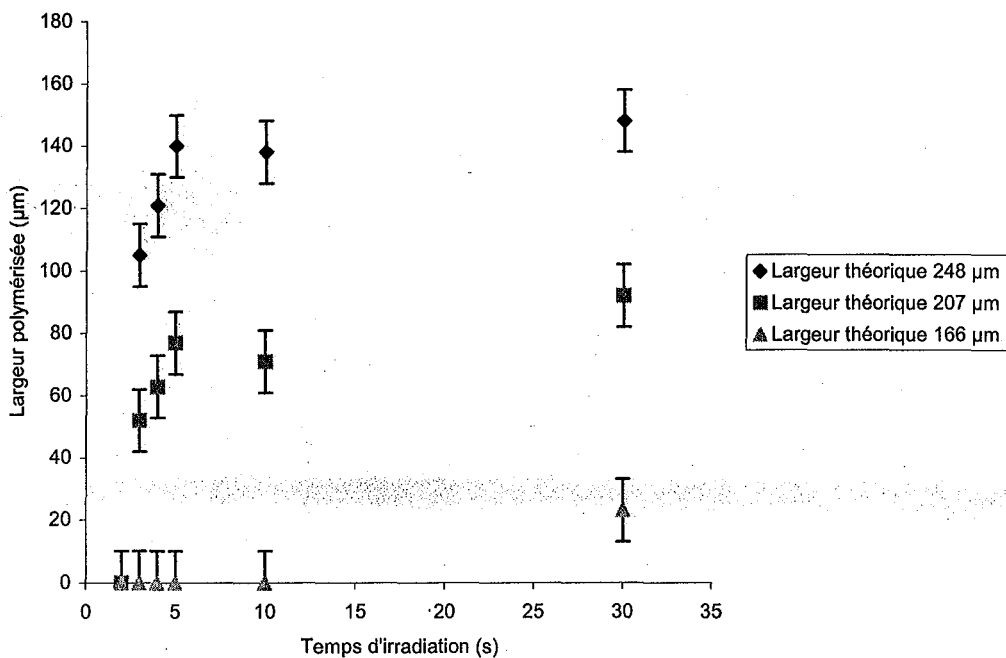


Figure 24 - Influence du temps d'irradiation sur l'obtention de murs fins ($P = 6,41 \text{ mW/cm}^2$)

Sur la Figure 24, on peut voir que le temps ne permet qu'un faible contrôle de la largeur polymérisée. En effet, au-dessus d'une durée de 5 secondes, la variation est infime, et en-deçà de 3 secondes la polymérisation n'a plus lieu. Cependant, le passage de 5 à 3 secondes d'irradiation fait diminuer la largeur de 30 %, et permet d'optimiser le résultat voulu, même s'il semble difficile d'obtenir une largeur inférieure à 40 μm .

L'utilisation d'un temps d'irradiation extrêmement long permet de polymériser le mur le plus fin, et d'obtenir une largeur encore plus faible d'environ 25 μm . En pratique, une telle durée d'illumination ne sera jamais adoptée du fait d'un temps de fabrication qui deviendrait trop élevé.

La largeur minimale obtainable est donc d'environ 20 μm . Dans tous les cas un masque projeté plus large (d'environ 100-150 μm) que la largeur polymérisée désirée est nécessaire. Le contrôle de la largeur polymérisée par l'intermédiaire de la puissance irradiée semble plus

efficace que par le temps d'irradiation, même si un temps plus élevé permet une meilleure qualité de polymérisation (à 3 secondes d'irradiation, les pièces sont molles).

Enfin, plus la puissance est élevée, et plus la largeur effectivement polymérisée est proche de celle projetée, et le contrôle du résultat est plus aisé (il y a moins de "retouches" à effectuer sur la C.A.O. pour obtenir des masques plus larges). Il faut noter que les valeurs de puissance les plus hautes données ici sont celles maximales délivrables par la source utilisée, et qu'il est difficile de se rapprocher davantage des valeurs de largeur projetée.

Il convient également de remarquer que ces résultats semblent incohérents (au niveau quantitatif) avec ceux mettant en évidence l'influence du temps et de la puissance d'irradiation sur des murs épais. Mais ceux-ci ayant été effectués avec une configuration différente de la machine (filtres différents, réglages de la lampe différents), il convient de ne pas y prêter attention, l'aspect qualitatif étant respecté.

C.IV.3.2. Réalisation de trous

La microstéréolithographie peut aussi être utilisée pour créer des canaux verticaux (des buses par exemple). Pour cela, il faut connaître la résolution que l'on peut obtenir pour ce type de pièces. L'obstacle principal à la réalisation de ces formes provient de la diffusion de l'oxygène. En périphérie de la pièce, l'oxygène diffuse continuellement vers la zone d'irradiation, et sa quantité peut être considérée comme infinie : l'apport d'oxygène est constant au cours du temps. Au cœur de la pièce, en revanche, cette quantité est limitée et l'apport d'oxygène va diminuer au cours de l'irradiation. Cette différence de quantité va conduire à ce que la diffusion lumineuse par les céramiques soit prépondérante plus rapidement au cœur de la pièce qu'au bord, et provoquer la polymérisation des trous. En pratique, pour éviter cela, on doit modifier le fichier C.A.O. pour que les trous imagés en surface soit plus gros que nécessaire.

Le but de ces tests est donc d'estimer le diamètre réel que l'on peut obtenir avec différentes tailles de masques, et différentes énergies. La pièce test est composée d'un bloc comportant plusieurs trous de diamètres différents, et d'environ 240 μm de haut. L'épaisseur théorique de chaque couche composant l'objet est de 20 μm .

Une photographie d'une des pièces tests réalisées est donnée Figure 25.

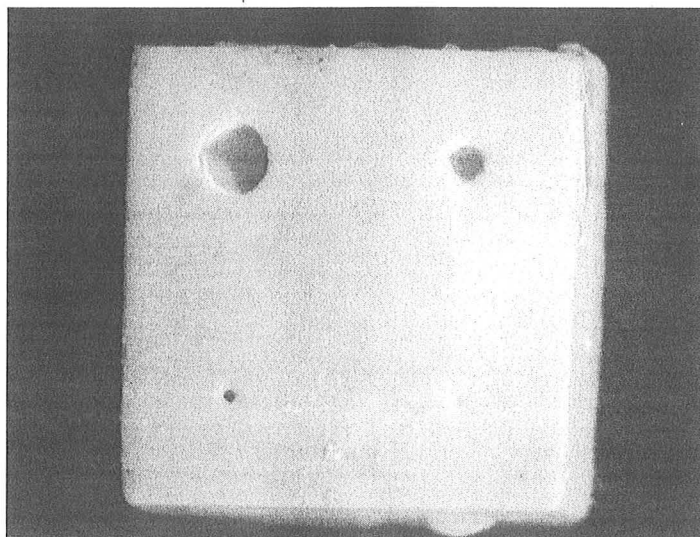


Figure 25 - Exemple de pièce test pour la mesure des trous (le plus petit en bas à gauche fait 60 μm de diamètre)

C.IV.3.2.1. Influence de la puissance

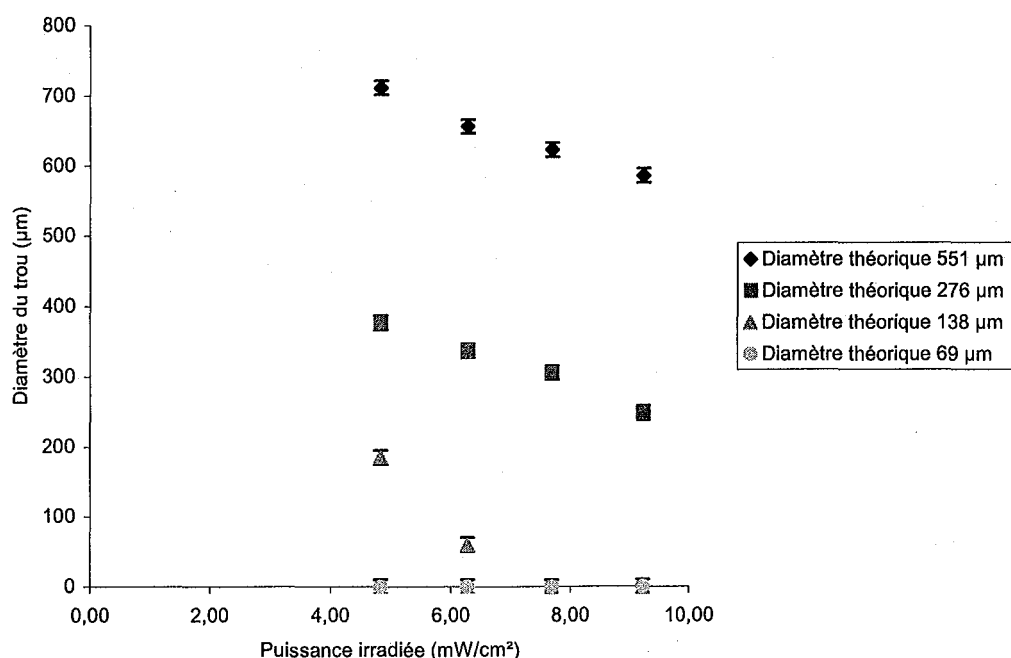
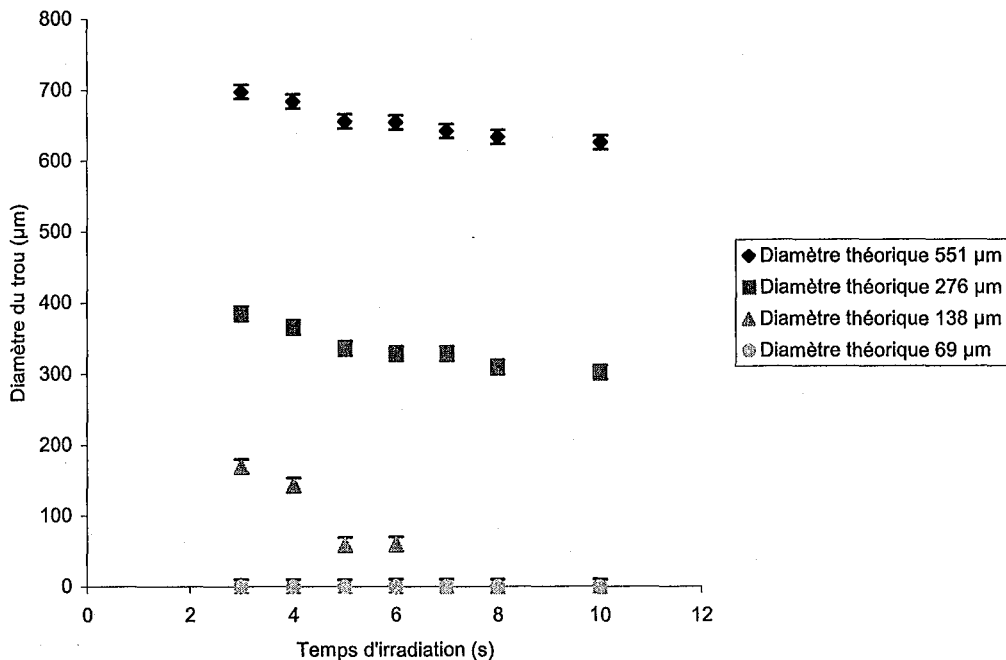


Figure 26 - Influence de la puissance irradiée sur le diamètre apparent de trous pour un temps d'irradiation de 5 s

Les comportements que l'on observe (Figure 26) suivant les diamètres des trous sont assez différents. En effet pour le plus gros (théoriquement de 551 µm), le trou mesuré est plus large de 50 µm que le diamètre théorique, même aux puissances les plus élevées. Quand le diamètre théorique baisse à 276 µm, on arrive à égaler le diamètre prévu et même à créer un trou plus petit d'environ 30 µm aux plus fortes puissances. Le diamètre théorique de 138 µm permet d'obtenir un trou de 60 µm de large, pour une puissance moyenne. Ceci est le plus petit trou que l'on puisse obtenir en optimisant le couple puissance/diamètre théorique des trous. Pour un diamètre plus petit ou en augmentant la puissance, le trou n'est pas formé, tout au plus observe-t-on une "cuvette".

C.IV.3.2.2. Influence du temps d'irradiation

Figure 27 - Influence du temps d'irradiation sur le diamètre apparent de trous ($P = 6,3 \text{ mW/cm}^2$)

De nouveau, on arrive à un diamètre minimal de $60 \mu\text{m}$, et si le temps d'irradiation augmente, le trou n'est tout simplement plus présent (Figure 27).

De même que pour les largeurs polymérisées, de grandes variations du temps d'irradiation font peu bouger les valeurs de diamètre relevées pour les trous les plus gros, et encore une fois, la variation de la puissance semble être la plus efficace pour contrôler le diamètre des trous.

On remarque également que le diamètre théorique fourni par le masque doit être plus gros que celui voulu pour qu'il ait une chance d'être présent. S'il est conçu trop petit, on ne peut pas l'obtenir. Cela est une nouvelle fois dû à l'oxygène dissout. L'oxygène consommé sur la périphérie des trous ne peut être remplacé par diffusion que par celui dissout au sein du trou. Il constitue alors un réservoir fini. Ainsi, quand la concentration d'oxygène est quasiment nulle, la lumière diffusée par les particules de céramique vers l'intérieur du trou est suffisante pour amorcer la polymérisation.

La présence d'oxygène qui était gênante dans le cas de la fabrication de murs fins, devient ici un atout.

C.IV.3.3. Réalisation de canaux

Avec le matériau polymère, la microstéréolithographie présentait des limitations au niveau de la résolution verticale, à cause d'une trop forte pénétration de la lumière. Les couches précédemment créées étaient de nouveau irradiées au travers de la nouvelle, ce qui pouvait polymériser des parties évidées. Les essais de polymérisation sous lame de verre ont

montré qu'il était faisable de créer des épaisseurs de quelques microns avec une suspension d'alumine, mais il est difficile d'extrapoler en conditions réelles de fabrication.

C'est donc le but de cette série d'expériences. Pour cela, une pièce simple contenant plusieurs canaux horizontaux de différentes hauteurs a été conçue. Le test consiste simplement à vérifier que le canal est bel et bien ouvert.

Une photographie d'une des pièces tests réalisées est donnée Figure 28.

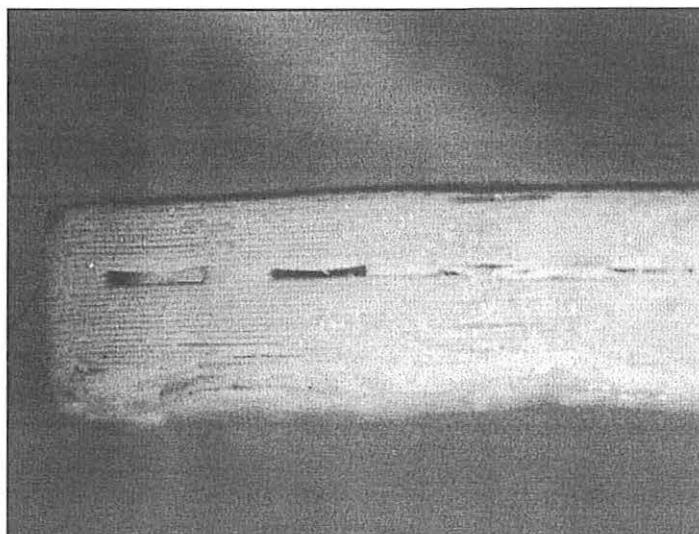


Figure 28 - exemple de pièce test pour la mesure des canaux (seul celui de gauche est ouvert)

Les différents essais montrent qu'il est difficile de créer des canaux si la hauteur théorique est inférieure à 150 μm (avec $P = 7,5 \text{ mW/cm}^2$). De plus, dans ce cas, la hauteur réelle du canal est d'environ 90 μm , la couche supérieure surpolymérisant plus bas que l'épaisseur de couche qui lui est imposée (d'environ 60 μm). La forme du dessus du canal n'est pas rectiligne comme elle devrait être: le centre est beaucoup plus bas que les bords. Il faut aussi noter qu'une hauteur théorique de 100 μm ne peut donner naissance à un canal, alors que la surpolymérisation de la couche supérieure est donnée à 60 μm . Ceci peut être dû à plusieurs paramètres. Tout d'abord, il se peut que le canal soit bien présent, mais qu'on ne puisse tout simplement pas enlever l'excédent de suspension (à cause des forces de capillarité). Il se peut également qu'avec une faible hauteur de canal, le "réservoir" d'oxygène soit limité, et qu'au cœur de la pièce, la couche supérieure surpolymérise bien plus bas que dans le cas d'une hauteur de canal de 150 μm .

En ce qui concerne les conditions opératoires, les puissances trop élevées donnent lieu à des canaux bouchés, et sont donc à éviter. Les variations de temps d'irradiation, quant à elles, ne changent rien.

C.IV.3.4. Conclusion

Les résolutions obtenues en fabrication varient suivant le type de formes que l'on souhaite obtenir, elles sont de l'ordre de (environ) 20 μm pour la fabrication de murs, 60 μm pour les trous, et 90 μm pour des canaux.

Les conditions nécessaires à leur obtention sont par contre assez contradictoires car, par exemple, une puissance élevée est nécessaire à l'obtention de murs fins, alors qu'elle n'est pas du tout désirable pour la création de trous ou de canaux.

Les objets fabriqués par microstéréolithographie présentant généralement ces différents éléments en même temps, la réalisation du premier coup de ces pièces est assez difficile. Dans la pratique cela nécessite de faire varier beaucoup de paramètres, et également de modifier la forme originelle de l'objet (par exemple rendre les trous plus gros, et les murs plus larges) afin d'arriver à ses fins.

De plus, des caractéristiques du photomatériau, comme l'inhibition de la polymérisation par l'oxygène, peuvent gêner la création de certaines formes, ou au contraire en favoriser d'autres.

Il n'y a donc pas de paramètres types qui permettent de fabriquer toutes les formes voulues. Cela doit se faire au cas par cas, ce qui demande du temps. De plus, la mauvaise reproductibilité empêche de retrouver instantanément des paramètres efficaces, ce qui nécessite de nouveaux essais dès que les conditions opératoires sont modifiées. Tout ceci constitue de sérieux inconvénients au procédé.

C.V. MISE EN FORME DE PIÈCES COMPOSITES

L'utilisation de la suspension chargée à 55 % massique d'alumine a permis de mettre en forme des objets de tailles et formes différentes afin d'illustrer les différents domaines d'application de la microstéréolithographie de pièces composites ainsi que les possibilités qu'offre ce procédé de microfabrication par rapport à d'autres.

C.V.1. Micromécanique et microrobotique

La microstéréolithographie peut être d'un grand intérêt pour les domaines d'applications que sont la micromécanique et la microrobotique. Habituellement, que ce soit pour produire des pièces proprement dites ou des "packaging" pour ces pièces, le micro-usinage est la technique préférentielle (pièces de nature tridimensionnelle s'entend).

Celle-ci ne permet pas de créer certaines formes et ne peut être utilisée qu'avec certains matériaux (métal, silicium). Pour illustrer le type de pièces que l'on peut créer, un microengrenage de 5 mm de hauteur, composé de 100 couches a été produit (voir Figure 29).

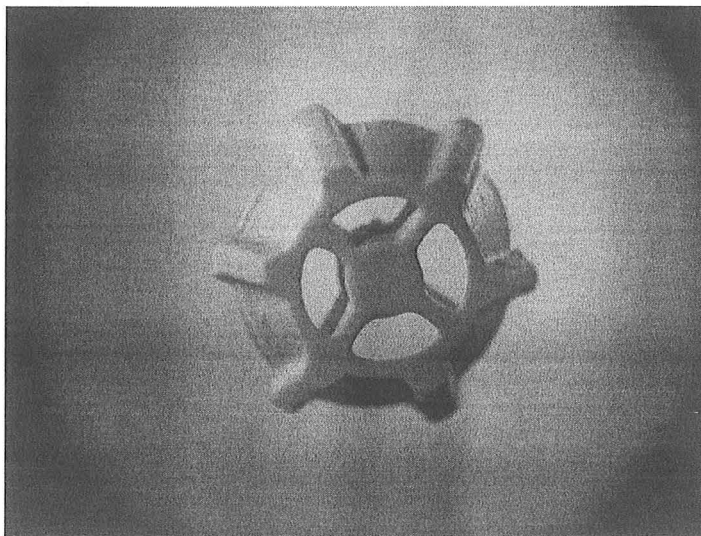


Figure 29 - Micro engrenage

Une partie d'un cardan a également été créée²¹ (Figure 30). On peut y voir un axe qui est mobile. Ce morceau a été créé en même temps que le reste avec l'aide de supports sacrificiels, sans phase d'assemblage postérieure. Cela constitue un gain de temps, et démontre un des intérêts majeurs de la microstéréolithographie. Il est constitué de 144 couches de 20 μm d'épaisseur polymérisées en 7 secondes.

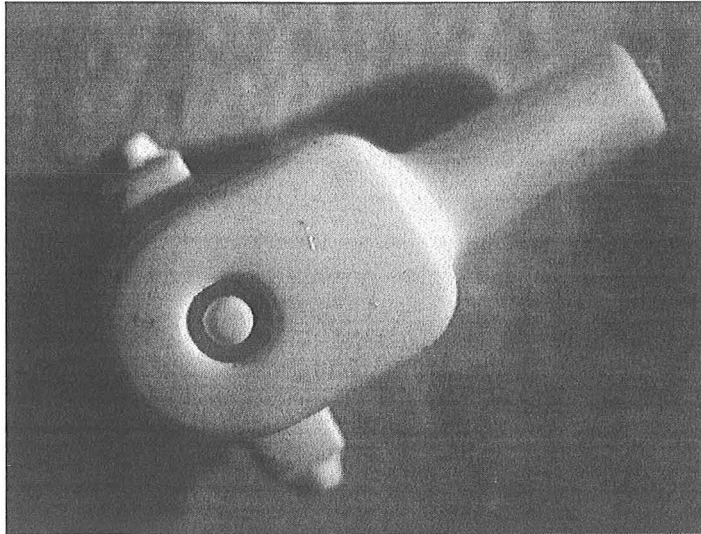


Figure 30 - Élément d'un micro cardan possédant un axe mobile

Naturellement, il est difficile d'utiliser ces pièces en composite en lieu et place de pièces généralement métalliques créées par les techniques habituelles. Cependant, la faisabilité de ces pièces est démontrée, et l'utilisation d'autres types de charges (en particulier métalliques) pourra rendre effective leur utilisation pratique.

C.V.2. Biomédical

Un embout de microcatheter avec son bras de préhension a été fabriqué (Figure 31). Il a été créé selon des spécifications fournies par une société Franc-comtoise. Donc proches de ce qui pourrait être demandé dans l'industrie. Sa hauteur est d'environ 3,5 mm, son diamètre extérieur d'environ 1 mm. Il est formé de 120 couches de 18 μm . Sa construction a duré moins d'une heure (avec un temps d'irradiation de 6 secondes). Malheureusement, pour une utilisation interne au corps humain, il faudrait utiliser un matériau biocompatible comme l'hydroxyapatite, ou de l'alumine pure.

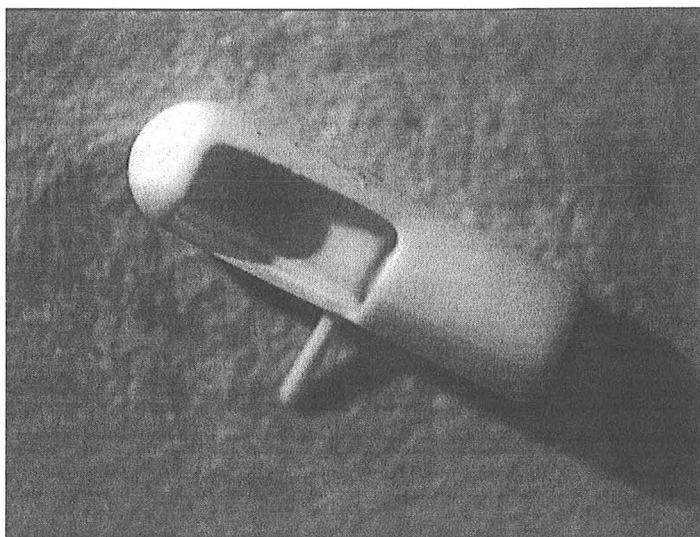


Figure 31 - Embout de micro cathéter

C.V.3. Microfluidique²²

La microfluidique concerne tout ce qui est écoulement de fluides (liquide ou gaz) dans des canaux de faible diamètre (ordre de grandeur: micron), cela recoupe les microéchangeurs de chaleur, les micromélangeurs,...

La plupart des pièces créées en microfluidique sont de nature bidimensionnelle, et sont obtenues par lithographie, ou moulage^{23,24}. Elles nécessitent souvent en plus d'être recouvertes d'une autre partie et d'être scellées pour obtenir des canaux étanches, ce qui ajoute des étapes de fabrication supplémentaires. Enfin la connexion entre la partie microfluidique et les entrées/sorties de fluide doit être faite, entraînant également une étape de plus.

La microstéréolithographie permet de créer ces pièces en une seule étape, ce qui apporte un gain de temps, mais évite également les problèmes d'étanchéité. Elle permet également d'apporter une vraie 3^e dimension à ces objets, de par son mode de fonctionnement même.

C.V.3.1. Microéchangeurs de chaleur

Etant donné les faibles diamètres des canaux, le rapport surface/volume des microéchangeurs est beaucoup plus élevé que celui des échangeurs classiques. De plus, les épaisseurs de parois intercanaux sont plus fines améliorant ainsi le transfert de chaleur. L'intérêt des microéchangeurs est donc évident. Actuellement, les microéchangeurs tridimensionnels sont constitués d'un assemblage de plaques.

La nature tridimensionnelle des structures créées par microstéréolithographie ouvre la porte vers la conception de nouveaux types d'échangeur de formes originales²⁵.

Ci-dessous, deux exemples de microéchangeurs, l'un classique de type croisé (seule la partie interne a été construite) sur la Figure 32, l'autre composé d'un canal droit autour duquel serpente par 7 fois un deuxième (Figure 33). Le premier est constitué de 30 canaux parallèles séparés par des murs d'épaisseur 75 μm et a une taille globale de 5,5 x 5,5 x 4,3 mm³. Le second est constitué de 110 couches d'épaisseur 30 μm et mesure 7,8 x 3 x 3,3 mm³. Sur la structure centrale de l'échangeur croisé, on peut remarquer quelques fissures, mais cette pièce a surtout été créée pour montrer la faisabilité de canaux fins par microstéréolithographie.

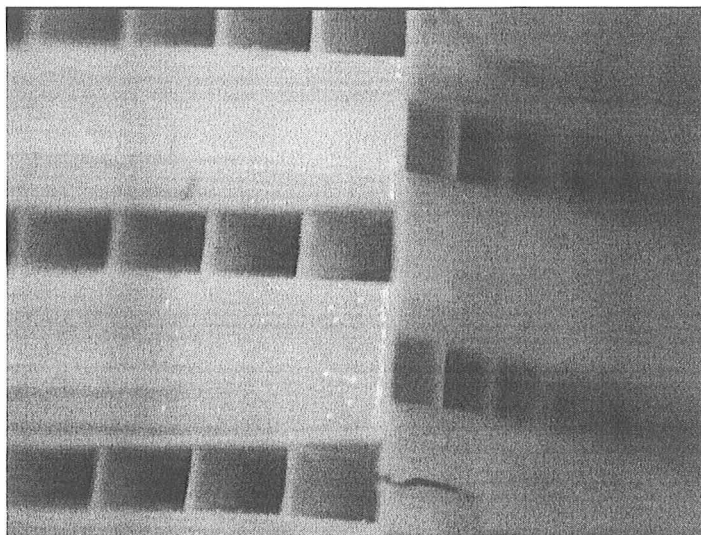


Figure 32 - Structure centrale d'un microéchangeur croisé

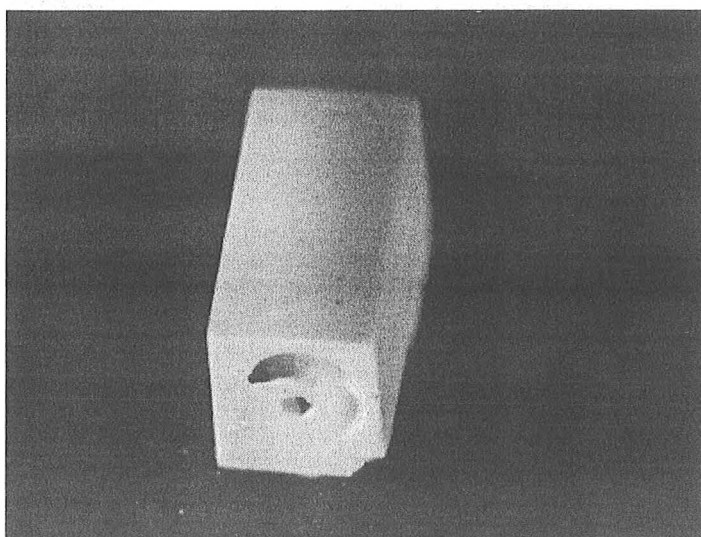


**Figure 33 - Microéchangeur comportant un canal central
autour duquel serpente un autre canal**

C.V.3.2. Microréacteurs

La diminution de la taille des réacteurs permet tout naturellement de diminuer les quantités de produits nécessaires, ce qui est intéressant pour tout ce qui concerne les analyses. De plus, une moindre quantité de produit permet un meilleur contrôle des réactions (il est par exemple plus facile d'évacuer la chaleur d'une réaction exothermique quand les quantités sont faibles), ou permet de manipuler des produits dangereux avec un moindre risque²⁶.

Une pièce de démonstration comprenant plusieurs réservoirs reliés à différents types de canaux, dont certains internes, a été fabriquée par microstéréolithographie. Sa taille est de $5,3 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$ (Figure 34).

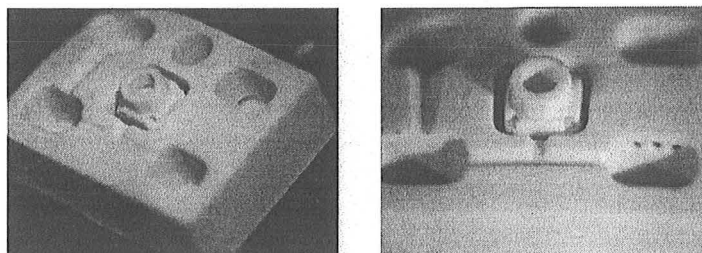


Figure 34 - Exemple de microréacteur contenant des réservoirs et des canaux

C.V.3.3. Microanalyses

Les pièces précédemment présentées étaient, pour la plupart, des pièces de démonstration. La pièce suivante fait partie d'un projet effectué en collaboration avec l'Institut Fresnel de Marseille et destiné à permettre la détection de cellules uniques grâce à l'association de microcavités optiques et de microfluidique capillaire.

C.V.3.3.1. Introduction - historique

La détection et la spectroscopie d'une molécule unique a motivé un nombre considérable de recherches dans les quelques années passées que ce soit à des températures cryogéniques²⁷, ou ambiante²⁸. Depuis la première détection d'un unique fluorophore dans un milieu biologique²⁹, de gros efforts ont été fournis pour étudier des biomolécules uniques³⁰. D'énormes progrès sont attendus dans les domaines de l'analyse d'ADN³¹, la dynamique moléculaire³², et dans les études fondamentales des phénomènes physiques, chimiques, et biochimiques au niveau de la molécule. La détection au niveau moléculaire permet à la taille de l'échantillon d'être réduite à l'échelle micrométrique ; le moyennage sur une population étendue de molécules n'est plus nécessaire à la caractérisation.

L'association d'une molécule cible et d'un ligand que l'on cherche à identifier est l'archétype d'une analyse biologique d'association moléculaire. Celle-ci peut se faire de différentes manières: soit par association de la cible avec un ligand greffé sur un substrat (comme sur les "puces à ADN"), soit par réaction cible/ligand directement dans la solution biologique. La première solution nécessite l'élaboration d'un support avec une localisation très précise des ligands greffés, ainsi qu'un nombre important de ces ligands. Le support ainsi créé n'est, de plus, utilisable qu'une seule fois. La deuxième solution permet de détecter "en ligne" l'association ligand/cible en faisant circuler séquentiellement des couples ligand/cible à l'aide de capillaires dans une microchambre d'analyse. La détection se fait alors par luminescence.

Le principe de la microstructure produite est basé sur la solution précédente, c'est-à-dire la microfluidique capillaire. L'originalité du projet repose dans le dépôt d'un miroir diélectrique sur une des parois du capillaire afin d'exalter la luminescence et améliorer le rapport signal sur bruit³³. Le signal peut également être amplifié de manière plus importante en déposant un deuxième miroir en regard du premier, en constituant ainsi une microcavité optique. La luminescence va résonner au sein de cet interféromètre, ce qui aura pour effet

d'annuler des émissions selon certaines directions, et d'amplifier fortement certaines autres. Pour une émission préférentielle selon la normale aux miroirs, la condition de résonance s'écrit: $2l = m\lambda$, avec l l'écart entre les miroirs, m un entier, et λ la longueur d'onde dans le milieu actif. Il faut donc pouvoir régler l'écart des miroirs de telle sorte qu'il soit proche de la longueur d'onde de fluorescence. Le miroir diélectrique situé entre le milieu réactionnel et le système de détection doit être transparent à la longueur d'onde d'excitation des molécules.

C.V.3.3.2. Fabrication de la microstructure

Le schéma de la microstructure proposée est donné en Figure 35a. Les principales difficultés de la fabrication de cette pièce sont de créer des canaux fins mais solides pour garantir l'étanchéité de la structure. Une pièce de $4 \times 2 \times 1,5 \text{ mm}^3$ a été réalisée (Figure 35b). L'épaisseur du canal central est de $75 \mu\text{m}$, mais elle peut être ensuite diminuée par une opération de polissage.

Elle est composée d'un canal d'arrivée se resserrant et s'aplatissant au milieu, puis d'une partie centrale ouverte et plane de 75 microns de haut constituant la chambre d'analyse, et enfin d'un canal de sortie (Figure 36a). La partie centrale est soutenue par une poutre qui permet par un système de contrôle extérieur piézo-électrique de régler précisément l'écart entre le haut de la pièce et le fond du canal central (Figure 36b), afin de contrôler la cavité optique.

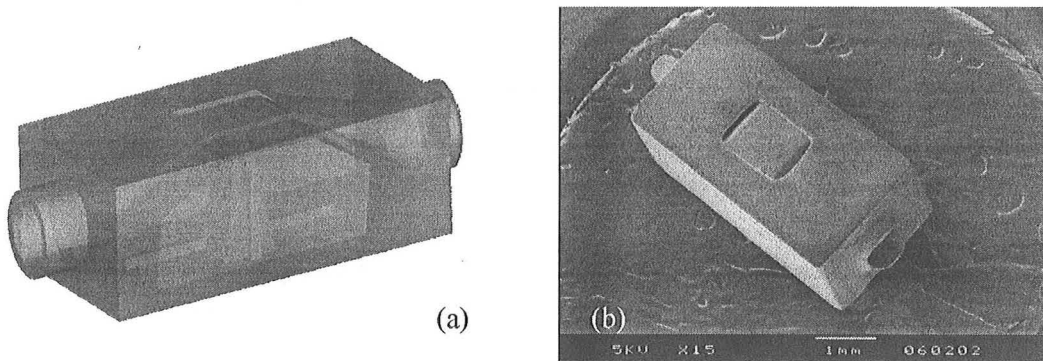


Figure 35 - Microstructure capillaire proposée (a). Vue au microscope électronique de cette pièce après fabrication (b)

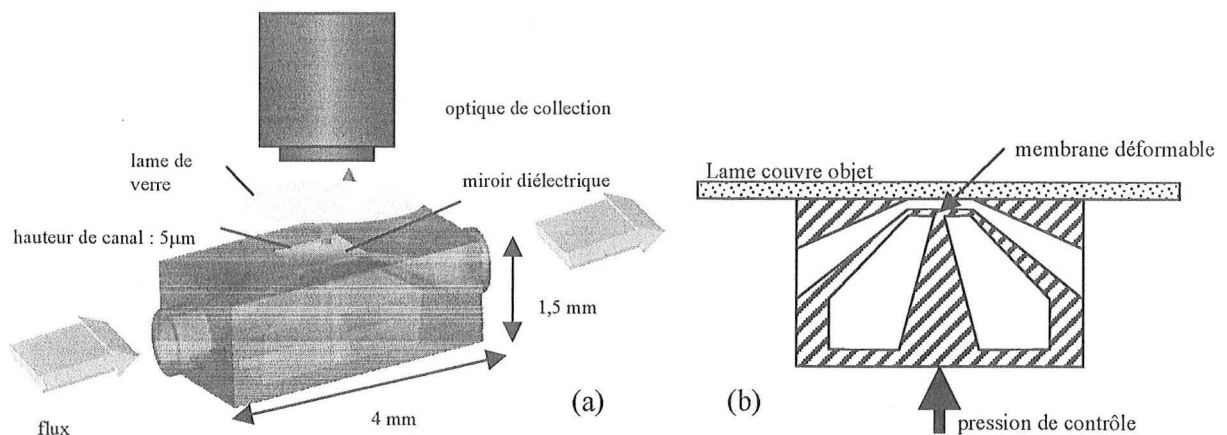


Figure 36 - Principe d'utilisation de la microstructure capillaire (a). Vue de coupe de la poutre permettant la déformation de la chambre d'analyse (b)

Les Figures 36 (a) et (b) sont représentées avec un seul miroir diélectrique déposé sur la microstructure. Dans le cas de l'amplification du signal par l'utilisation d'une microcavité optique, il faudrait bien entendu remplacer la lame couvre objet par un second miroir diélectrique.

C.V.3.3.3. Tests réalisés à l'Institut Fresnel de Marseille

Une fois la microstructure produite, des tests ont pu être effectués pour vérifier la possibilité du dépôt de miroir, la circulation et la détection de solution en son sein, et la déformation de la chambre d'analyse.

❖ Dépôt de miroir

Le dépôt de miroir diélectrique (15 couches – $\text{Ta}_2\text{O}_5, \text{SiO}_2$) est fait sur toute la partie supérieure de la pièce (même si la partie intéressante est la chambre d'analyse) par la technologie Ion Plating (dépôt assisté par plasma). Cette technologie de couches dures assure une résistance mécanique suffisante du miroir pour subir le contact avec la solution aqueuse comportant les molécules à étudier.

Cette opération se fait sous vide à 150°C . Or la partie polymère du composite se détériore à cette température et provoque des déformations. Nous avons donc dû fabriquer une pièce plus chargée en poudre de céramique (65% massique) afin de lui faire subir un traitement thermique et obtenir un objet en alumine pure. Ce taux est très inférieur à celui utilisé pour la réalisation des objets frittés présentés en Partie D, et les pièces créées ainsi présentent des craquelures. Cependant, le dépôt du miroir a pu être fait avec succès sur quelques unes de ces pièces, et prouver ainsi la validité du procédé. On peut quand même souligner que la finalité de ce microcanal ne peut pas être atteinte avec le composite.

❖ Circulation de solution lumineuse

Les tests ont été effectués sur une molécule de Cyanine 5 (Cy5), molécule organique lumineuse (cyanine carboxylique) qui présente une longueur d'onde d'émission située au voisinage de 680 nm. Cette molécule est intéressante dans un contexte biologique car elle peut être greffée à des oligonucléotides, des peptides ou des protéines. Son maximum d'absorption est situé autour de 645 nm ce qui rend possible son excitation à l'aide d'un laser He-Ne à 633 nm. Cette longueur d'onde d'excitation, relativement décalée vers le rouge, permet de minimiser le bruit de fluorescence de la solution ou du matériau hôte lors d'une expérience de détection de molécules individuelles.

La microstructure produite permet la détection d'une seule molécule de cyanine 5 (Cy5) contenue dans un flux. Après avoir relié la microstructure à des cônes d'interfaçage permettant l'acheminement et l'évacuation des molécules à étudier (Figure 37), la structure permet le passage d'une solution diluée dans une chambre de réaction de $30\text{ }\mu\text{m}$ de profondeur. La chambre est placée devant la lentille d'un microscope dédié à la détection des molécules lumineuses. Le mouvement moléculaire est contrôlé par spectroscopie de corrélation de fluorescence qui analyse les fluctuations de la lumière venant des molécules passant dans le volume de détection. Ce volume de détection est ici d'environ 10 femtolitres ($10\text{ }\mu\text{m}^3$), et permet la détection d'une seule molécule de Cy5. La spectroscopie de corrélation de fluorescence donne le temps moyen de séjour du Cy5 dans le volume de détection quand celle-ci diffuse ou passe au travers.

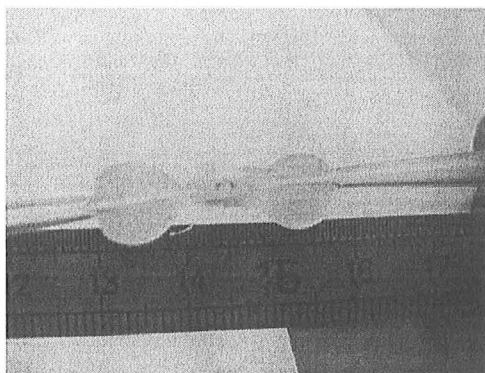


Figure 37 - Microsystème finalisé associant la microstructure fluidique optique et les cônes d'interfaçage

La Figure 38 montre l'évolution du temps de séjour moyen en fonction de la tension appliquée pour des molécules de Cy5 chargées négativement se déplaçant dans la microstructure par électrophorèse. Pour une tension nulle, Cy5 diffuse librement, et le temps moyen de séjour est directement relié au coefficient de diffusion. A des tensions différentes, un flux électrophorétique s'ajoute au mouvement brownien, diminuant ainsi le temps de séjour moyen.

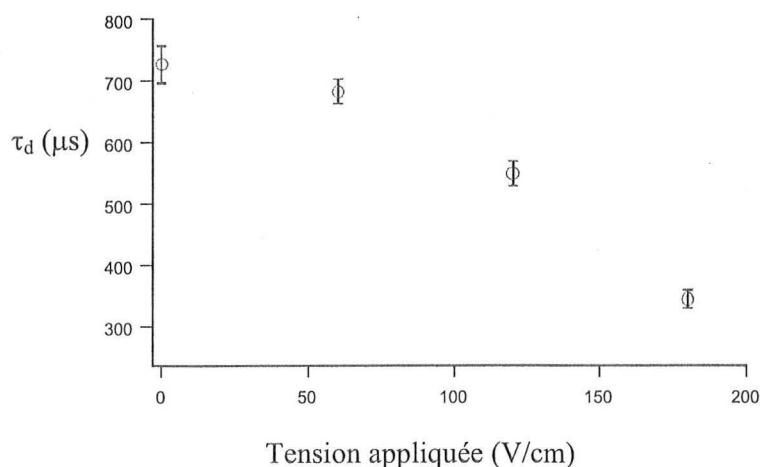


Figure 38 - Diffusion laminaire : évolution du temps de résidence moyen d'une molécule dans le volume d'analyse en fonction de la tension appliquée

❖ Exaltation de la luminescence de Cy5 en utilisant des miroirs diélectriques

L'exaltation de la luminescence de la Cyanine 5 grâce à l'utilisation d'un miroir diélectrique a été vérifiée dans le cadre d'une expérience préliminaire à la mise en œuvre dans la microstructure. Les molécules luminescentes de Cy5 ont été placées devant un substrat nu et devant un miroir multicouche diélectrique de haut facteur de réflexion (97 % sur la bande spectrale du Cy5). La Figure 39 présente les courbes de corrélation obtenues avec un substrat nu puis avec un miroir, lorsqu'on focalise le faisceau exciteur sur la surface de l'échantillon.

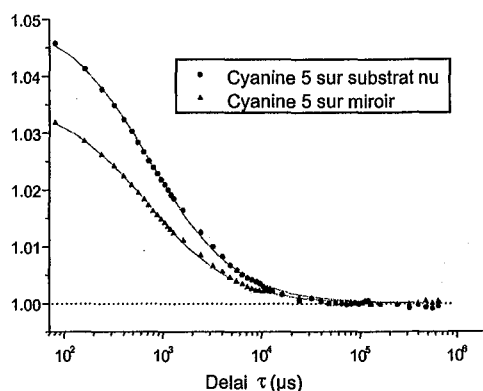


Figure 39 - Courbes de corrélation obtenues pour Cy5 sur substrat nu et sur miroir

D'après les courbes d'ajustement des fonctions de corrélation et du taux de comptage obtenu lors de l'expérience, on tire les résultats suivants (Tableau 4) :

	Taux de comptage par molécule	Exaltation par rapport au substrat nu	Exaltation théorique par rapport au substrat nu
Substrat nu	18 kHz	1	
Miroir 15 couches	60 kHz	3,3	3,2

Tableau 4 - Taux de comptage par molécule obtenus et calculés pour une molécule placée sur un substrat nu et sur un miroir 15 couches

On constate que le taux de comptage des molécules de Cy5 sur miroir est 3,3 fois plus élevé que le taux de comptage sur substrat nu. Ce résultat démontre ainsi la potentialité des miroirs diélectriques pour exalter la luminescence de molécules diffusant librement devant la structure. Ce résultat est en bon accord avec l'analyse théorique effectuée par l'Institut Fresnel de Marseille.

❖ Déformation du fond de la chambre d'analyse (réalisé au Lycée Jean Mermoz de Saint-Louis)

Pour utiliser l'exaltation lumineuse par microcavité optique, il faut pouvoir régler précisément l'écart entre deux miroirs diélectriques dont l'un est disposé au fond de la chambre d'analyse, et l'autre sur la lame couvre objet scellant cette même chambre. Cet écart doit être un multiple de la longueur d'onde de luminescence et usuellement proche d'elle. De plus cette longueur d'onde dépend de la nature de la molécule luminescente, et si l'on veut créer un système capable de détecter plusieurs types de molécules, il est intéressant de pouvoir adapter cet écart selon ses besoins. C'est ici que réside l'intérêt de la poutre supportant la chambre d'analyse. Des mesures, alliant déplacement de la poutre par un actionneur piézoélectrique et observation de la déformation de la chambre d'analyse par interférométrie de speckle, ont été menées au Lycée Jean Mermoz de Saint-Louis et ont montré qu'on pouvait obtenir une déformation contrôlée de 400 nm du miroir diélectrique déposé sur le fond de la chambre d'analyse (Figure 40).

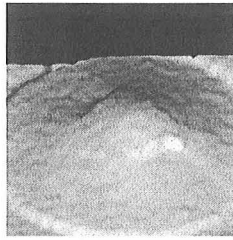


Figure 40 - Image de la déformation du fond de la chambre d'analyse de la microstructure obtenue par interférométrie de speckle (hauteur de la déformation: 400 nm)

C.V.3.3.4. Conclusion

Cette pièce montre l'intérêt, du point de vue pratique, de la microstéréolithographie. Elle prouve que cette technologie n'est pas limitée qu'à des pièces de démonstration. Du point de vue du projet, les premiers résultats montrent l'intérêt de travailler avec des objets frittés en céramique pure, et la réalisation d'un système de détection complet mettant en jeu notre microstructure capillaire et un système de détection utilisant la luminescence exaltée par microcavité optique ne pourra être totalement achevée qu'avec ce type de matériaux.

C.V.4. Conclusion

L'utilisation de composite en lieu et place du polymère seul a permis l'obtention de pièces impossibles à obtenir autrement, en particulier quand la création de canaux est nécessaire. De plus, tels quels, ils peuvent être utilisés dans certains domaines de la microfluidique. Cependant, lorsque certaines propriétés particulières sont demandées (résistance mécanique, thermique ou chimique), le matériau composite utilisé montre des limites.

Le composant limitant étant le polymère, il serait intéressant de s'en affranchir, c'est pour cela que les recherches se sont orientées vers la création d'objets en pure céramique.

C.VI. BIBLIOGRAPHIE

- ¹ S.N. Goyanes, J.D. Marconi, P.G. König, M.D. Martin, I. Mondragon, Dynamical properties of epoxy composites filled with quartz powder, *J. of Alloys and Compounds*, 310, 374-377, 2000.
- ² O. Dufaud, S. Corbel, Stereolithography of PZT ceramic suspensions, *Rapid Prototyping Journal*, 8, 2, 83-90, 2002.
- ³ S. Kirihaara, Y. Miyamoto, Fabrication of ceramic-polymer photonic crystals by stereolithography and their microwave properties, *Journal of the American Ceramic Society*, 85, 6, 1369-1371, 2002.
- ⁴ C. Hinczewski, Stéréolithographie de céramique, Thèse de doctorat, INPL, 1998.
- ⁵ F. Gimenez, Prototypage rapide d'intérêt médical: application aux reconstructions osseuses, Thèse de Doctorat, INPL, 1999.
- ⁶ O. Dufaud, Prototypage rapide de composites céramiques fonctionnels, Thèse de Doctorat, INPL, 2002.
- ⁷ G.A. Brady, J.W. Halloran, Differential photo-calorimetry of photopolymerizable ceramic suspensions, *Journal of Materials Science*, 33, 4551-4560, 1998.
- ⁸ J.C. André, A.B. Vannes, Techniques d'utilisation des photons, Ed. Electra, 1992.
- ⁹ C. Hinczewski, S. Corbel, T. Chartier, Stereolithography for the fabrication of ceramic three dimensional parts, *Rapid Prototyping*, 4, 3, 104-11, 1998.
- ¹⁰ T. Chartier, E. Streicher, P. Boch, Phosphate ester as dispersants for the tape casting of alumina, *Ceramic Bulletin*, 66, 11, 1653-1655, 1987.
- ¹¹ T. Chartier, R. Penarroya, C. Pagnoux, J.F. Baumard, Tape casting using UV curable binders, *Journal of the European Ceramic Society*, 17, 765-771, 1997.
- ¹² G. Couarraze, J.L. Grossiord, Initiation à la rhéologie, 2nd édition, Ed. Lavoisier Tec & Doc, 1991.
- ¹³ Z. Wicks, F. Jones, S. Pappas, Pigment dispersion:I, *Journal of Coatings Technology*, 73, 921, 145-149, 2001.
- ¹⁴ T.M. Chu, J. Halloran, High-temperature flow behavior of ceramic suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 9, 2189-2195, 2000.
- ¹⁵ P.F. Jacobs, Stereolithography and other RP&M techniques: from rapid prototyping to rapid tooling, Society of Manufacturing Engineers, 1996.
- ¹⁶ N.S. Allen, Photopolymerisation and photoimaging science and technology, Elsevier Science Publisher ltd., 1989.
- ¹⁷ A. Espanet, C. Ecoffet, D.J. Lounnot, PEW: photopolymerization by evanescent waves II. revealing dramatic inhibiting effects of oxygen at submicron scale, *Journal of Polymer Science; Part A: Polymer chemistry*, 37, 2075-2085, 1999.
- ¹⁸ H. Liao, T.W. Coyle, Photoactive suspensions for stereolithography of ceramics, *Journal of the Canadian Ceramic Society*, 65, 4, 254-262, 1996.
- ¹⁹ M.L. Griffith, J.W. Halloran, Scattering of ultraviolet radiation in turbid suspensions, *Journal of Applied Physic*, 81, 2538-2546, 1997.
- ²⁰ C. Sun, X.N. Jiang, X. Zhang, Experimental and numerical study on micro-stereolithography of ceramics, *ASME MEMS'99*, 1, 339-345, 1999.
- ²¹ S. Monneret, C. Provin, H. Le Gall, S. Corbel, Microfabrication of freeform and articulated alumina-based components, *Microsystem Technologies*, 8, 368-374, 2002.
- ²² C. Provin, S. Monneret, H. Le Gall, H. Rigneault, P.F. Lenne, H. Giovannini, New process for manufacturing ceramic microfluidic devices for microreactor and bioanalytical applications, *Proceedings of the Fifth International Conference on Microreaction Technology (IMRET 5)*, 103-112, 2001.

- ²³ N. Giordano, J.T. Cheng, Microfluid mechanics: progress and opportunities, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13, 271-295, 2001.
- ²⁴ H. Becker, C. Gärtner, Polymer microfabrication methods for microfluidic analytical applications, *Electrophoresis*, 21, 12-26, 2000.
- ²⁵ L. Luo, B. Hoareau, U. D'ortogna, D. Tondeur, H. Le Gall, S. Corbel, Design, fabrication and experimental study of new compact mini heat- exchangers, *Proceedings of the Fifth International Conference on Microreaction Technology (IMRET 5)*, 68-69, 2001.
- ²⁶ H. Löwe, W. Ehrfeld, State-of-the-art in microreaction technology: concepts, manufacturing and applications, *Electrochimica Acta*, 44, 3679-3689, 1999.
- ²⁷ W.E. Moerner, M. Orrit, Illuminating Single Molecules in Condensed Matter, *Science*, 283, 1670-1676, 1999.
- ²⁸ S.M. Nie, R.N. Zare, Optical detection of single molecules, *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure*, 26, 567-596, 1997.
- ²⁹ E.B. Shera, N.K. Seitzinger, L.M. Davis, R.A. Keller, S.A. Soper, Detection of single fluorescent molecules, *Chemical Physics Letters*, 174, 553-557, 1990.
- ³⁰ S. Weiss, Fluorescence spectroscopy of single biomolecules, *Science*, 283, 1676-1683, 1999.
- ³¹ W.P. Ambrose, P.M. Goodwin, J.H. Jett, M.E. Johnson, J.C. Martin, B.L. Marrone, J.A. Schecker, C.W. Wilkerson, R.A. Keller, A.Haces, P.-J. Shih, J.D. Harding, Application of single molecule detection to DNA sequencing and sizing, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft - Physical Chemistry*, 97, 1535-1542, 1993.
- ³² T. Funatsu, Y. Harada, M. Tokunaga, K. Saito, T. Yanagida, Imaging of single fluorescent molecules and individual ATP turnovers by single myosin molecules in aqueous solution, *Nature*, 374, 555-559, 1995.
- ³³ H. Rigneault, S. Monneret, Modal analysis of spontaneous emission in a planar microcavity, *Physical Review A*, 54, 2356-2368, 1996.

D. MICROSTEREOLITHOGRAPHIE DE PIECES EN ALUMINE

D.I. INTRODUCTION

L'obtention de pièces en céramique à partir de composites polymère/céramique peut-être réalisée grâce à un traitement thermique de déliantage/frittage sur la pièce mise en forme. La faisabilité du procédé a déjà été démontrée avec des pièces produites par stéréolithographie^{1,2}, et en microstéréolithographie par traçage vectoriel³.

Le principe consiste à mettre tout d'abord en forme la pièce en composite, puis à éliminer le polymère (déliantage) et à assurer la cohésion des grains d'alumine (frittage). Mais l'opération de déliantage/frittage nécessite un taux de charge en particules de céramique supérieur à 50% volumique pour assurer une pièce finale exempte de craquelures ou fissures, ainsi que de bonnes propriétés mécaniques. La suspension utilisée dans le chapitre précédent doit donc être reformulée. L'augmentation de la charge modifiant également la rhéologie, le système de recoating doit subir des modifications.

D.II. FORMULATION DE LA BARBOTINE

D.II.1. Introduction

L'expression "barbotine" décrit une pâte liquide destinée à la réalisation de céramiques par coulage. Elle sera utilisée ici pour nommer la suspension très chargée qui servira à la fabrication de pièces en céramique frittées.

Tous les produits utilisés, ainsi que les méthodes, sont identiques à ceux détaillés dans la Partie C concernant la microstéréolithographie de pièces en composite. Néanmoins, l'augmentation du taux de charge par rapport à la suspension utilisée précédemment modifie son comportement. Certains résultats trouvés dans la Partie C doivent donc être réévalués ou tout du moins reconsidérés.

D.II.2. Taux de charge

La fabrication d'objets en céramique à partir d'une opération de déliantage/frittage appliquée à une pièce en composite nécessite que le taux de charge de celle-ci soit particulièrement élevé. En effet, un faible taux provoque fissures et craquelures de l'objet final. Il faut se rendre compte que le taux massique de 55 % d'alumine n'équivaut qu'à un taux volumique de 24 %. Ainsi, on conçoit très bien que le traitement thermique administré à une telle pièce ne peut conduire qu'à un objet déformé.

Le taux minimal habituellement préconisé est de 50 % volumique, soit pour l'alumine un taux massique de 80 %. Les mesures de rhéologie ont déjà été présentées dans le chapitre précédent, et pour rappel le résultat obtenu pour une barbotine contenant 80 % massique d'alumine et 20 % de liant et un gradient de cisaillement de 50 s^{-1} est donné sur la Figure 1. Le comportement rhéologique est toujours rhéofluidifiant thixotrope. La viscosité apparente est donc quasiment 100 fois supérieure à ce qu'elle est pour les suspensions chargées à 55 % massique. Le procédé de recoating utilisé précédemment pour étaler les nouvelles couches de résine fraîche ne peut donc pas être utilisé ici: il faut un nouveau système qui permette d'amener et d'étaler la nouvelle couche. Ceci sera discuté dans une section dédiée.

Les suspensions d'alumine précédemment utilisées en stéréolithographie étant préparées avec un taux de charge de 80 % massique et donnant de bons résultats en termes de stabilité et de qualité de pièce après frittage, c'est cette même valeur qui sera choisie pour les formulations destinées à la microstéréolithographie.

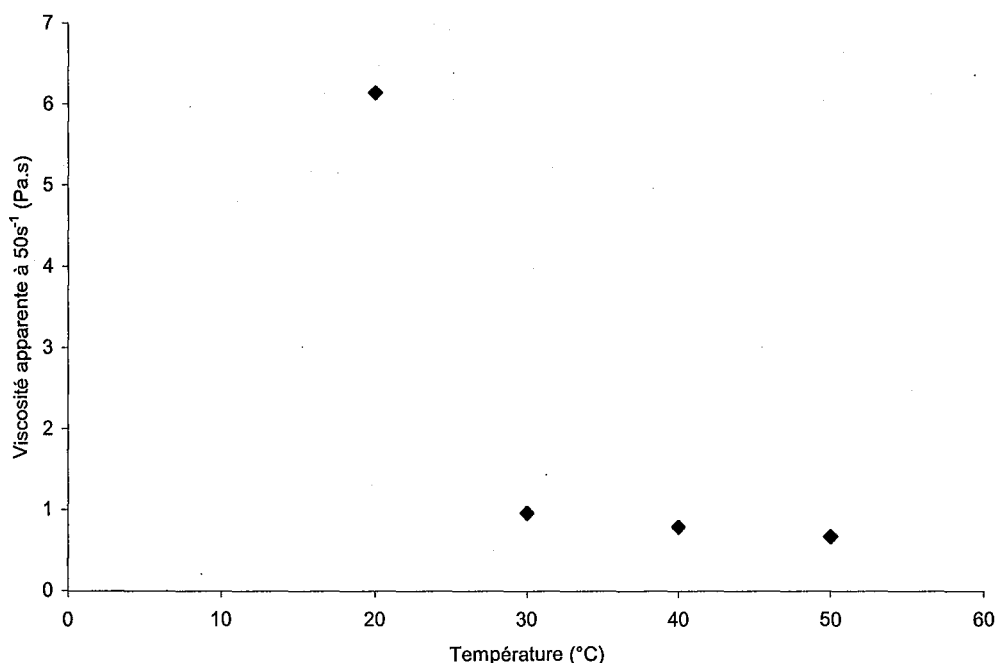


Figure 1 - Viscosité apparente à 50 s⁻¹ de la barbotine chargée à 80 % pour différentes température

La très grande viscosité du photomatériau entraîne de nouveaux problèmes quant au nettoyage des pièces. Pour des canaux très fins par exemple, le simple rinçage à l'isopropanol ne suffit pas pour éliminer l'excédent de suspension. Une immersion dans un bain de ce solvant, ainsi qu'un passage à la sonde à ultrasons améliore grandement cette étape. On ne peut néanmoins pas assurer que toutes les pièces seront parfaitement nettoyées grâce à ce système. De plus, ce protocole est quelque peu agressif pour la pièce fabriquée, ce qui peut induire des cassures, délaminations... Ainsi, des objets réalisés par microstéréolithographie pourront ne pas être parfaitement fonctionnels à cause de problèmes induits par l'étape de nettoyage.

D.II.3. Taux optimal de dispersant

L'augmentation du taux de charge entraînant une augmentation des interactions interparticulaires, la quantité de dispersant (Beycostat C213) utilisée pour stabiliser la suspension contenant 55 % en masse d'alumine peut ne plus être optimale. La variation de cette quantité pour une barbotine contenant 80 % massique a été réalisée. Le même comportement que pour la suspension moins chargée se retrouve dans ce cas, avec un optimum vers 1-1,5 % massique de dispersant par rapport à la masse d'alumine.

La valeur de 1,5 % massique est celle qui sera utilisée pour greffer les particules d'alumine.

D.II.4. Taux d'amorceur

La quantité d'amorceur dissoute dans le liant restera quant à elle égale à ce qu'elle était pour la suspension à 55 % massique d'alumine, soit 5,56 % massique. La profondeur de pénétration doit cependant être plus faible en raison de l'augmentation de la diffusion lumineuse avec l'accroissement de la fraction volumique en céramique.

D.III. MODIFICATION DE LA MACHINE EN VUE DE L'ETALEMENT DE PHOTOMATERIAUX PATEUX

L'utilisation de barbotine de consistance pâteuse ne permet plus de se servir du même système de recoating qui était de mise pour la fabrication de pièces en polymère ou composite (écoulement libre). Le recouvrement par le photomatériau se ferait très mal et les couches ne seraient pas planes, conduisant à des objets totalement déformés. Il faut donc avoir recours à un autre système de recoating, adapté à la microstéréolithographie de pâtes céramiques.

Comme il était expliqué dans la description de l'appareil, pour l'utilisation du polymère et du composite, le recoating doit prendre en compte différents aspects:

- formation d'une couche d'épaisseur contrôlée de photomatériau pâteux sur le support ou l'objet en cours de fabrication.
- homogénéisation de l'épaisseur de cette couche sur toute la surface à irradier.
- respect de l'intégrité des couches précédemment polymérisées.

Les techniques de recoating qui ont été essayées sont les suivantes: épaisseur bloquée, et raclage.

La première technique essayée est celle de l'épaisseur bloquée. Au lieu de définir l'épaisseur polymérisée comme l'espace entre la dernière couche fabriquée et la surface du photomatériau, on contraint la polymérisation à s'arrêter sur une vitre téflonnée (film Teflon® FEP 500C, épaisseur 125 µm, encollable une face, DuPont de Nemours, France). L'épaisseur est donc parfaitement contrôlée, et la mise en place d'une couche parfaitement plane est très rapide. De plus, les contraintes induites sur la pièce sont très faibles, comparativement à celles imposées par un système de raclage.

Le principal problème vient du fait qu'une fois polymérisée, la dernière couche est en contact avec le téflon et qu'elle en est séparée par un mouvement vertical d'arrachage. Or ceci provoque un effet de "ventouse" qui induit, au bout de quelques couches, la cassure de la pièce. De plus, la photopolymérisation au travers d'une vitre d'un matériau diffusant la lumière (ce qui est le cas du photomatériau utilisé) entraîne une très forte baisse de la résolution latérale due à la propagation des radiations lumineuses à l'interface. Enfin, il est difficile d'obtenir un parallélisme correct de la vitre conduisant ainsi à la réalisation de couches planes, mais de travers. Cette technique, pourtant intéressante sur le papier, n'a donc jamais fourni les résultats escomptés.

La deuxième technique tentée est celle mettant en jeu un racleur. Dans celle-ci, la surface du photomatériau est aplanie par le passage d'un racleur (qui peut être de différents types: lame souple, dure, rouleau...). Le cycle de fabrication est modifié comme suit: après l'aller-retour du plateau dans la barbotine, le racleur va effectuer un passage très au-dessus de la surface, puis arriver en fin de course, il repartira en sens inverse cette fois-ci au contact de la surface afin d'aplanir et d'éliminer l'excédent de pâte.

La maîtrise de l'épaisseur dépend du type du racleur (par exemple un rouleau possède un certain jeu au niveau de son axe, jeu qui induit une erreur dans le réglage de l'épaisseur) et du bon parallélisme du racleur avec le plateau. La mise en place du système est donc délicate. En revanche l'étalement de matériaux pâteux ne pose pas de problème contrairement à l'écoulement libre. De plus les temps d'étalement sont comparables (moins d'une minute par couche). L'inconvénient majeur du passage du racleur est qu'il provoque un gradient de cisaillement au sein du matériau, qui est susceptible de provoquer des dommages dans l'objet.

Ce gradient $\dot{\gamma}$ est donné par la formule: $\dot{\gamma} = \frac{v}{e}$, avec v la vitesse du racleur, et e l'épaisseur de la couche mise en place.

Deux types de racleur ont été expérimentés: une lame dure (lame de rasoir) et un rouleau (rouleau en téflon).

Le racleur composé d'un rouleau en téflon de 5 mm de diamètre tournant librement autour de son axe a été testé. Le rouleau permet d'avoir une vitesse nulle au point de contact entre le racleur et la surface (la rotation libre se faisant en sens inverse du mouvement de raclage), ce qui évite les problèmes de gradient de cisaillement. L'utilisation du téflon évite l'accumulation de matière sur le rouleau. En pratique, si la quantité de pâte à étaler est trop importante, le rouleau ne tourne plus, et son passage va être dommageable à l'objet. De plus, le jeu existant autour de son axe provoque certaines variations de l'épaisseur suivant la forme précédemment polymérisée. Pour éviter cela, il faut modifier le fichier de fabrication pour créer un mur d'enceinte autour de l'objet pour servir de support au rouleau.

La lame dure consiste en une lame de rasoir (fine et résistante) de 10 mm de long inclinée de 45° vers l'arrière du sens de passage. La vitesse de passage est de 1,2 mm/s. Avec une épaisseur de couche variant de 20 à 50 μm , le gradient imposé va donc de 60 à 24 s^{-1} , ce qui n'est pas préjudiciable à la pièce. En effet, des essais de fabrication de plots de 440 μm de côté et 400 μm de haut se sont déroulés sans problèmes avec une épaisseur de couche de 20 μm . C'est donc ce système qui a été choisi pour la suite de la fabrication d'objets en céramique.

Il faut noter que, les barbotines étant rhéofluidifiantes, le gradient de cisaillement imposé par le racleur rend le photomatériau plus fluide à son contact, et améliore l'étalement.

D.IV. FABRICATION DE PIÈCES FRITTEES

Les modifications apportées à la machine, ainsi que la nouvelle formulation choisie permettent la réalisation d'objets tridimensionnels avec un matériau très chargé. La réalisation de telles pièces nécessite l'utilisation de nouveaux concepts comme le déliantage, le frittage, ... Cela impose également de réévaluer les différentes résolutions obtenues précédemment avec le composite.

D.IV.1. Etape thermique de déliantage/frittage

La première partie du traitement thermique -le déliantage- consiste à éliminer la partie organique du composite. Le polymère est calciné lentement pour que les produits volatils de cette pyrolyse puissent être évacués sans détériorer la structure de l'objet. Ensuite, l'objet qui n'est plus constitué que de poudre céramique subit un frittage pour apporter une cohésion mécanique à l'ensemble. La température est augmentée brutalement pour atteindre environ 80% de la température de fusion du matériau. Les grains se touchent et se soudent pour diminuer le rapport surface/volume et ainsi la surface libre⁴. L'objet se densifie et subit un retrait volumique.

D.IV.1.1. Le déliantage

Lors de cette étape, une quantité importante de liant est éliminée de la pièce. La quantité restante constitue des liens entre les grains de poudre et assure la cohésion de la pièce.

Il existe quatre mécanismes principaux de destruction du liant. Le choix entre ces mécanismes est dicté par la nature de tous les composants du liant et par la nécessité de maintenir une cohésion suffisante de la pièce entre le déliantage et le frittage.

D.IV.1.1.1. Déliantage thermique

Le déliantage thermique permet l'élimination du liant par augmentation de température. Le polymère est décomposé en espèces volatiles qui diffusent à travers la pièce vers la surface. Différents gaz peuvent être ajoutés pour accélérer la décomposition ou éviter la formation de résidus. Dans certains cas, un four sous vide sera utilisé pour accélérer l'évacuation du liant. Ce système est cependant plus coûteux en équipements.

Le fait que la température soit la même à la surface et au cœur de la pièce entraîne une dégradation du liant dans des zones ne communiquant pas encore avec l'extérieur, et donc le risque de déformation ou de création de bulles. Ce déliantage est accompagné d'une relaxation des contraintes qui conduit à un risque supplémentaire de déformation de la pièce.

C'est le type de déliantage le plus couramment utilisé et le plus facile à mettre en œuvre. C'est également celui qui a été choisi pour éliminer le polymère dans les pièces mises en forme par microstéréolithographie.

D.IV.1.1.2. Déliantage par extraction

Le déliantage par extraction nécessite l'immersion de la pièce dans un liquide ou une vapeur condensée qui va dissoudre le liant, mais sans réagir avec la poudre. La liaison entre les particules se fera alors par une fraction du liant non soluble dans le milieu. Un tel équipement est particulièrement simple, tout du moins tant que le solvant n'est ni toxique, ni inflammable. Dans ce cas, le solvant idéal est l'eau, mais il y a peu de systèmes compatibles sur le marché.

Ce procédé a l'avantage d'être rapide et de progresser de la surface vers l'intérieur de la pièce, ce qui limite les risques de déformations (il subsiste néanmoins un risque de gonflement avant dissolution totale). Le solvant peut être recyclé.

D.IV.1.1.3. Déliantage par lyophilisation

Le liant congelé est éliminé par sublimation de l'eau ou du solvant qui en constitue le composant essentiel. Les additifs restants servent à maintenir la cohésion jusqu'au frittage. La sublimation se fait en général sous pression réduite.

D.IV.1.1.4. Déliantage par catalyse

Le dernier mécanisme utilisé pour éliminer le liant consiste à décomposer par catalyse le composant principal du liant en-dessous de son point de ramollissement. Il en résulte une transformation directe du polymère solide en sous-produits gazeux.

D.IV.1.2. Le frittage

D.IV.1.2.1. Généralités

Le frittage se définit comme la consolidation sous l'action de la chaleur d'un matériau dispersé sans fusion totale de celui-ci. Cette consolidation est le plus souvent accompagnée d'une augmentation de la densité qui se traduit par un retrait volumique.

Si au cours de cette consolidation une partie de la matière atteint son point de fusion, on parle de frittage en phase liquide, dans le cas contraire de frittage en phase solide. Dans les deux cas, le frittage peut se faire sous la pression atmosphérique (frittage naturel ou classique), ou sous une pression extérieure (frittage sous charge, uniaxial ou isostatique).

Pour les poudres de grande pureté, le frittage se fait en phase solide. Les particules se frittent ensemble sous l'effet de mouvements atomiques visant à réduire l'énergie superficielle des grains. Plus la particule est petite, et plus le frittage est rapide, car l'énergie superficielle par unité de volume est fonction inverse du diamètre des particules.

Le frittage en phase solide s'effectue en trois étapes:

La première étape débute par l'établissement de liens (ponts, cous ou cols) entre les grains de poudre en contact et se termine par l'apparition de joints de grains. L'objet présente alors une certaine tenue mécanique. Les pores sont ouverts sur l'extérieur, le retrait est faible.

Au cours de la seconde étape, les pores, ouverts sur l'extérieur, vont diminuer peu à peu de volume, et vont alors se scinder en de nombreux pores fermés. La densification est très importante au cours de cette étape.

La dernière étape consiste en l'élimination de la porosité fermée, et au grossissement des grains.

Ces mécanismes sont régis par des phénomènes complexes de diffusion (superficielle, volumique, intergranulaire) qui ne seront pas détaillés ici.

Pour que le frittage soit réussi, il faut que la pièce crue possède une répartition homogène de la poudre. Il faut également éviter le phénomène de grossissement de grains. Ce phénomène, qui concurrence le mécanisme de densification, provoque en général l'obtention d'une microstructure inhomogène. Tout ceci étant néfaste aux propriétés finales, en particulier les propriétés mécaniques. Dans le cas présent, l'utilisation d'une suspension stable ainsi qu'un frittage rapide permettent de limiter ces problèmes.

D.IV.1.3. Conditions expérimentales

Concernant les objets faits à partir de HDDA et d'alumine, les conditions de déliantage/frittage utilisées sont les suivantes (basées sur des travaux précédents du DCPR : C. Hinczweski⁵, F. Tétardⁱ, F. Rossignolⁱⁱ):

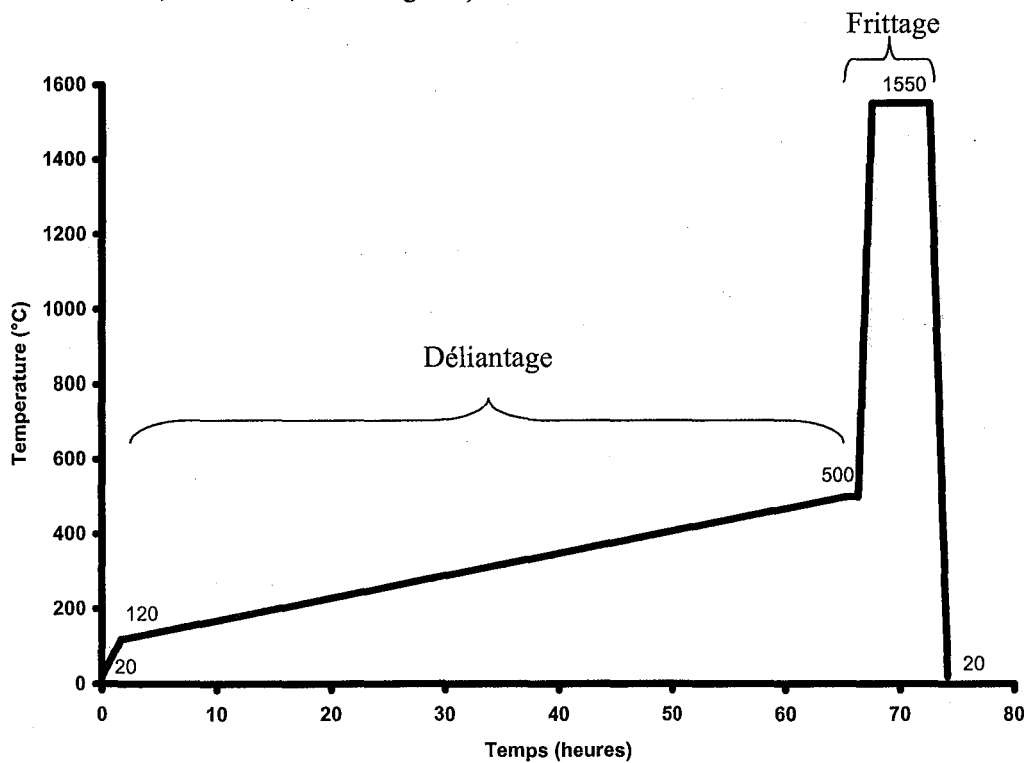


Figure 2 - Rampes de déliantage/frittage utilisées

ⁱ F. Tétard (1998-1999), post-Docteur, Programme Européen Brite-Euram Photopolymer Rapid Opto-electronic Manufacture of macro/micro Prototype products (PROMPT)", Contrat n° BRPR-CT 98-0784, 1998-2001.

ⁱⁱ F. Rossignol (1999), post-Docteur, Programme Européen Brite-Euram Photopolymer Rapid Opto-electronic Manufacture of macro/micro Prototype products (PROMPT)", Contrat n° BRPR-CT 98-0784, 1998-2001.

La phase de déliantage commence par une augmentation rapide de la température (1 °C/min) de l'ambiante jusqu'au début de la pyrolyse du HDDA (estimée à 120 °C). Après un palier d'une durée de 20 minutes, la température augmente très lentement de 0,1 °C/min, pour atteindre 500 °C pendant 1 heure. Puis le frittage commence: la température est augmentée de 15 °C/min jusqu'à 1550 °C, et elle va y être maintenue pendant 5 heures, et sera ensuite ramenée à l'ambiante à une vitesse de 15 °C/min.

Le choix des conditions de déliantage s'est fait à partir d'analyses thermogravimétriques, et de différents essais. Les analyses thermogravimétriques ont montré que le HDDA se dégrade aux environs de 100 °C et qu'il est totalement dégradé vers 550 °C. Cependant l'expérience prouve qu'en démarrant véritablement le déliantage à 120 °C et en le stoppant à 500 °C, on n'induit pas de déformations supplémentaires. Cette étape étant la plus lente, on gagne plusieurs heures sur la durée totale du déliantage/frittage, ceci par rapport à des paramètres basés seulement sur la thermogravimétrie. La faible vitesse du déliantage minimise les déformations susceptibles de se passer.

La température de frittage est quant à elle généralement comprise entre la moitié et les trois quarts de la température de fusion du matériau. Pour l'alumine, des températures comprises entre 1500 et 1600 °C sont généralement utilisées.

D.IV.2. Résolution

Les études se limiteront aux paramètres qui semblaient les meilleurs pour le composite, le but étant simplement d'avoir une idée des performances de la fabrication de céramiques.

Les fichiers utilisés seront les mêmes que pour tester la résolution pour la fabrication de composites.

D.IV.2.1. Fabrication de murs fins

En utilisant les paramètres suivant : temps d'irradiation de 5 s, puissance de 7,8 mW/cm², délai de 50 s, et épaisseur de couche de 50 µm, on obtient un mur de 60 µm de large pour une largeur irradiée de 166 µm. La valeur trouvée est donc comparable à celle obtenue pour le composite. Il faut noter également que les murs étaient construits perpendiculairement au sens de raclage, là où, a priori, les contraintes sont les plus élevées. Le type et la vitesse du raclage choisi semblent donc ne pas être trop agressifs vis-à-vis des objets créés.

D.IV.2.2. Fabrication de trous

Avec une puissance de 6,6 mW/cm², un temps d'irradiation de 5 s, un délai de 50 s, et une épaisseur de couche de 20 µm, on arrive à un diamètre de trou de 125 µm pour un diamètre théorique de 138 µm. Cette fois-ci, la résolution est deux fois moindre que pour le composite, mais il faut noter que dans ce cas, on avait procédé à beaucoup plus d'essais pour obtenir ce résultat. Il ne faut donc pas tirer de conclusions trop hâtives, même si en première approche la fabrication de trous fins est plus délicate avec le matériau plus chargé.

D.IV.2.3. Fabrication de canaux

Les paramètres suivants ont été utilisés: temps d'irradiation de 5 s, puissance de 7,9 mW/cm², délai de 50 s, et épaisseur de couche de 50 µm pour créer des canaux. Seul le canal constitué de trois couches évidée n'est pas bouché. Le résultat est dans ce cas comparable au composite, et même mieux puisque qu'avec une hauteur théorique de 150 µm, on obtient un canal de 150 µm. Cela est dû à la diffusion lumineuse plus importante du matériau plus chargé qui limite la pénétration de la lumière au sein du matériau. Il faut noter que comme avec le composite -et même si ici on arrive à un canal réel de 150 µm- les canaux de hauteur théorique 100 et 50 µm ne sont pas débouchés. Il semble donc qu'il existe un problème de nettoyage et/ou de diffusion d'oxygène au cœur du canal quand la hauteur descend sous les 150 µm.

D.IV.3. Retrait et porosité

La densification imposée par le frittage provoque un retrait volumique dans les trois directions de l'espace. Le retrait est simplement le pourcentage de variation de la taille d'un objet fritté comparé à sa taille avant frittage. La formule utilisée est:

$$R=100 \times \frac{X_c - X_f}{X_c}$$

avec:

X_c une dimension de la pièce crue

X_f la même dimension une fois la pièce frittée.

Ce retrait n'est pas équivalent selon les directions. Cela est dû à la fabrication couche par couche du procédé de microstéréolithographie. Selon la direction perpendiculaire aux couches (selon l'axe Z), il sera plus important.

Le retrait dû au frittage est cependant répétable à charge volumique et température de frittage identiques. Une fois connu, on peut en tenir compte soit dans la conception soit dans la fabrication pour pouvoir le compenser, ce qui est particulièrement utile pour l'obtention de pièces cotées.

L'existence de ce phénomène de retrait a également un avantage: celui d'améliorer la résolution, puisque les détails obtenus sur la pièce crue seront réduits après le frittage.

Avec les conditions opératoires utilisées, le retrait expérimental, mesuré sur des parallélépipèdes rectangles d'environ 4 mm de côté et 3 de haut, est selon la direction parallèle aux couches (axe XY) de (16,5±1,0)% et de (19,6±1,0)% selon l'axe Z. Les erreurs sur le retrait sont principalement dues aux erreurs cumulées sur les mesures avant et après frittage.

A l'aide des mêmes pièces tests que précédemment, on trouve une masse volumique expérimentale de 3,66±0,07 kg/dm³. La classique méthode de mesure par pycnométrie n'ayant pu être effectuée du fait de la trop faible masse des échantillons créés (moins de 100 mg), elle a consisté simplement à calculer le rapport de la masse de l'échantillon sur son volume mesuré à l'aide d'un micromètre. La densité relative, représentant le rapport de la masse volumique réelle de l'échantillon à la masse volumique théorique de l'échantillon (supposé totalement dense), soit 3,96 kg/dm³ pour l'alumine, est de 92,4 %. La porosité est donc très importante au sein de la céramique, et les propriétés mécaniques seront donc bien moins bonnes qu'elles ne le devraient.

D.IV.4. Microstructure

Après frittage, des pièces ont été polies avec des disques abrasifs en SiC de grains de plus en plus fins, puis avec un feutre humidifié avec une solution de poussière de diamant ($1\text{ }\mu\text{m}$) afin d'obtenir un effet "miroir", indiquant que la qualité de polissage requise est atteinte.

La surface est alors observée au microscope optique (Figure 3). Sur la photo prise au plus faible grossissement, on observe une répartition homogène des particules. Il n'y a pas de fissures ou cassures visibles. Les nombreuses zones qui apparaissent en noir confirment la grande porosité des objets réalisés.

La photo prise à fort grossissement montre que la taille des particules est également homogène, et qu'il n'y a pas non plus de différences d'aspect révélant la présence d'autres phases. La taille des grains va de quelques microns à une vingtaine environ.

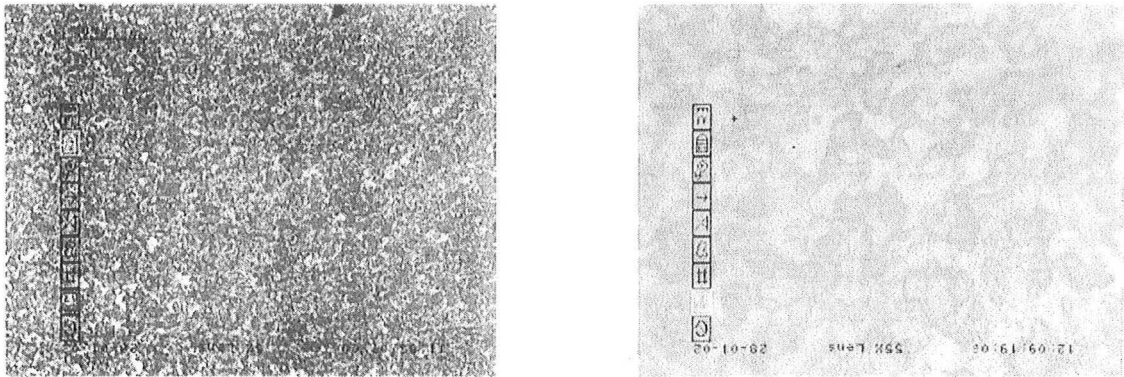


Figure 3 - Surface polie d'une pièce en alumine frittée. Grossissement de 5X (à g.).

Grossissement de 50X (à d.)

D.IV.5. Résistance mécanique

La résistance mécanique des pièces créées par microstéréolithographie n'a pas pu être déterminée, du fait de la trop petite taille des objets réalisables, qui nécessite une adaptation de notre machine d'essais mécaniques. Cependant, ces pièces ne sont pas destinées (en tout cas pour le moment) à subir de grandes contraintes mécaniques, l'objectif étant plutôt la microfluidique. Les principales propriétés recherchées sont thermiques et chimiques. Une certaine tenue mécanique est nécessaire, mais elle n'a pas besoin d'être exceptionnelle.

A titre informatif, des essais de flexion trois points sur des éprouvettes en alumine frittée créées par stéréolithographie⁵ (à partir d'une barbotine contenant 50 % vol. en Al_2O_3) ont donné une contrainte à la rupture d'environ 230 MPa, contre environ 300 MPa pour des éprouvettes fabriquées par d'autres procédés. Il faut également noter que cette valeur est donnée pour une charge s'appliquant perpendiculairement au sens de fabrication des couches. Une charge s'appliquant parallèlement à ce sens conduit à une valeur de contrainte à la rupture bien plus faible (ordre de grandeur 4 à 5 fois moindre).

D.IV.6. Exemples de pièces frittées

D.IV.6.1. Pièce à haut facteur de forme

Cette pièce consiste en 9 plots de 500 μm de haut et 350 μm de côté. L'épaisseur des couches est de 50 μm . Le léger arrondi que l'on peut apercevoir sur les bords des barres est dû à la diffusion de la lumière par les céramiques. Cette pièce montre qu'avec une vitesse de raclage faible, on peut créer des couches fines sans casser l'objet pendant la fabrication.

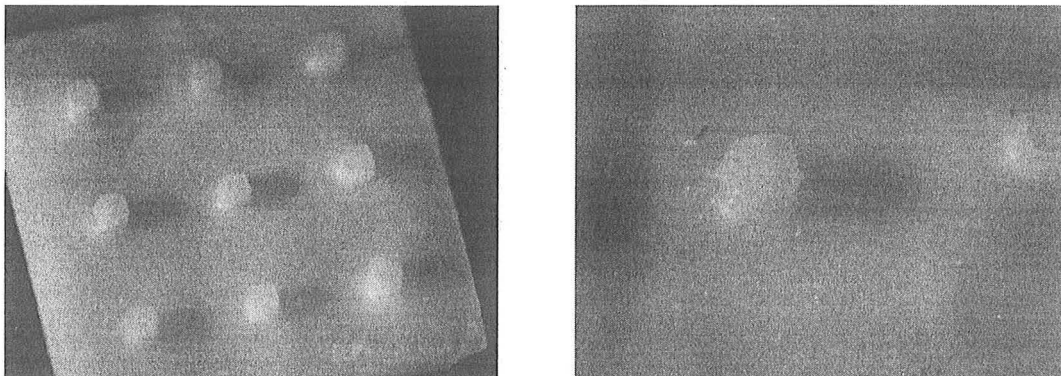


Figure 4 - Vue globale des 9 plots frittés, et gros plan sur un des plots (350 μm de côté)

D.IV.6.2. Canal microfluidique

Cette pièce est la même que celle présentée dans le chapitre dédié aux composites. La forme extérieure est légèrement différente pour permettre une meilleure préhension. L'objectif de pouvoir y déposer un miroir n'avait pu être atteint avec la pièce en composite pour des raisons de résistance thermique. La pièce frittée, elle, ne présente plus ces inconvénients puisque les objets en alumine peuvent être utilisés couramment à des températures supérieures

à 1000 °C (le dépôt du miroir se fait à environ 200 °C). Elle pourra donc être soumise à ce dépôt et être utilisée pour ce dessein, même si cela ne sera pas présenté dans ce mémoire.

La pièce est constituée de 93 couches de 30 μm d'épaisseur avec un temps d'irradiation de 5s, une puissance de 8,8 mW/cm^2 , et un délai d'étalement de couche de 50 s. Elle mesure 7 mm de diamètre extérieur, et l'arrivée du canal au centre a une hauteur de 90 μm (valeurs avant frittage). Après frittage (Figure 5) le diamètre n'est plus que de 5,8 mm.

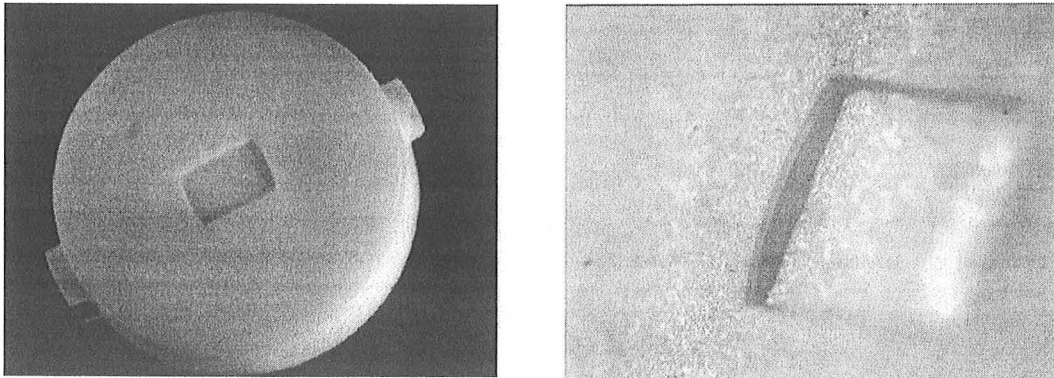


Figure 5 - Canal microfluidique fritté. (a) vue globale. (b) gros plan de l'arrivée du canal

D.V. CONCLUSION

Une nouvelle formulation plus chargée en poudre d'alumine (50 % volumique, soit 80 % massique) a été créée. Celle-ci est stable dans le temps et réactive, et elle réagit bien à une irradiation de la machine de microstéréolithographie. Le seul problème est que sa viscosité est trop importante pour étaler des couches fines et homogènes de la même manière que pour le composite.

Les modifications apportées à la machine (racleur) ont permis de pouvoir déposer des couches de matériau pâteux jusqu'à 20 μm d'épaisseur, autorisant ainsi la microfabrication de pièces fortement chargées en poudre d'alumine. Ces pièces "cruées" une fois mises en forme ont subi un traitement thermique qui a permis d'obtenir au final des microobjets complexes en alumine pure. Ces objets présentent des propriétés mécaniques plus intéressantes que celles du polymère ou du composite, et peuvent être utilisées à des températures très élevées, au-delà de 1000 °C. Certains d'entre eux (le canal microfluidique) vont même avoir une application réelle, ce qui tend à prouver que la volonté de passer du polymère au composite puis à la céramique était justifiée.

Les résolutions obtenues avec ce matériau sont similaires à celles obtenues avec le composite.

D.VI. BIBLIOGRAPHIE

- ¹ M.L. Griffith, J.W. Halloran, Freeform fabrication of ceramics via stereolithography, *Journal of the American Ceramic Society*, 79, 10, 2601-2608, 1996.
- ² C. Hinczewski, S. Corbel, T. Chartier, Stereolithography for the fabrication of ceramic three-dimensional parts, *Rapid Prototyping Journal*, 4, 3, 104-111, 1998.
- ³ X. Zhang, X.N. Jiang, C. Sun, Microstereolithography of polymeric and ceramic microstructures, *Sensors and Actuators A*, 77, 149-156, 1999.
- ⁴ D. Bernache-Assolant, *Chimie-physique du frittage*, Ed. Hermès, 1993.
- ⁵ C. Hinczewski, *Stéréolithographie de céramique*, Thèse de Doctorat, INPL, 1998.

**E. ASPECTS CINETIQUES DE LA
PHOTOPOLYMERISATION ET INHIBITION PAR
L'OXYGENE**

E.I. INTRODUCTION

Le contrôle précis de la fabrication est assez délicat, comme l'ont montré les résultats de résolution et de reproductibilité. Ceci est en grande partie dû à la présence d'oxygène dissout dans le matériau qui vient inhiber la réaction de polymérisation radicalaire. La compréhension de ce phénomène et la quantification de son importance sont donc capitales pour la maîtrise du procédé de microstéréolithographie.

L'inhibition par l'oxygène pouvant avoir des effets à la fois positifs et négatifs, il semble plus intéressant de chercher à maîtriser cet effet, plutôt que de tenter de l'éliminer complètement en procédant par exemple sous atmosphère inerte, ou en utilisant des agents anti-oxygène¹.

Dans la plupart des travaux traitant de la cinétique de photopolymérisation d'acrylates, les résultats expérimentaux sont généralement tirés de techniques comme la photocalorimétrie différentielle à balayage (photo-DSC), et la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR). La première souffre d'un temps de réaction trop long (quelques secondes) qui gêne le suivi rapide de la polymérisation et qui ne permet pas d'avoir accès aux premiers instants de la réaction caractéristiques du phénomène d'inhibition, et la seconde ne peut être effectuée que sur des échantillons de très faible épaisseur (quelques microns), bien loin des hauteurs de couches utilisées au cours du procédé.

Il convient donc de mettre au point une nouvelle technique complémentaire des précédentes et permettant de caractériser la cinétique de photopolymérisation dans les conditions utilisées en microstéréolithographie. Elle doit également permettre de modifier aisément les principaux paramètres (concentration en oxygène, température, intensité lumineuse, durée d'irradiation, et composition du photomatériau) et d'analyser plus facilement les résultats obtenus que sur la machine de microstéréolithographie.

Les résultats devront permettre de comprendre plus précisément l'inhibition par l'oxygène et, grâce au modèle trouvé, expliquer les résultats obtenus au cours de la fabrication d'objets par microstéréolithographie.

E.II. PHOTOPOLYMERISATION RADICALAIRE

Avant d'entrer dans le détail de l'appareillage et pour pouvoir correctement interpréter les futurs résultats, il convient de présenter la polymérisation, ainsi que les équations qui régissent sa cinétique.

E.II.1. Généralités sur la polymérisation

Il existe deux types de polymérisation: par étapes ou en chaîne. La polymérisation par étapes concerne les mécanismes de polyaddition et de polycondensation qui se définissent comme la réaction entre monomères de tout degré de polymérisation, avec ou sans libération de molécules. La polymérisation en chaîne est relative aux mécanismes de polymérisation radicalaire, ionique, ou par coordination qui mettent en jeu la ou les réactions entre un monomère et un site réactif de la chaîne polymère, avec régénération du ou des sites réactifs à la fin de chaque étape de croissance.

En stéréolithographie, les deux familles de monomères utilisées sont les époxydes et les acrylates. Toutes les deux sont régies par des mécanismes de polymérisation en chaîne, les premiers obéissant à un mécanisme de photopolymérisation cationique, et les seconds à un mécanisme de photopolymérisation radicalaire. La famille des acrylates, dont fait partie le monomère utilisé ici, se polymérise en suivant un mécanisme radicalaire. Ce mécanisme est basé sur la présence d'espèces hautement réactives, ayant des durées de vie très courtes (de l'ordre de la nanoseconde), possédant un électron non apparié et appelées radicaux libres. Ces espèces réagissent sur les doubles liaisons C=C des monomères. A chaque addition, leur centre actif est transféré en fin de chaîne.

Cette réaction de photopolymérisation radicalaire peut se diviser en trois étapes: l'amorçage, la propagation, et la terminaison.

E.II.2. Equations cinétiques de la photopolymérisation radicalaire

E.II.2.1. Première étape: l'amorçage

Généralement, cette étape se découpe en deux parties: la première consiste en l'absorption d'un photon par l'amorceur conduisant à sa photolyse et à la création des centres actifs, la deuxième à la réaction de ces radicaux nouvellement créés avec le monomère.

Dans le cas de l'Irgacure 819 de la famille des phosphines oxydes, l'absorption d'un photon d'énergie adaptée amène l'amorceur dans un état excité singulet pouvant générer un état excité triplet de moindre énergie. Cet état instable pourra produire, pour quelques molécules, une scission générant des radicaux. Ceci est résumé dans la Figure 1²:

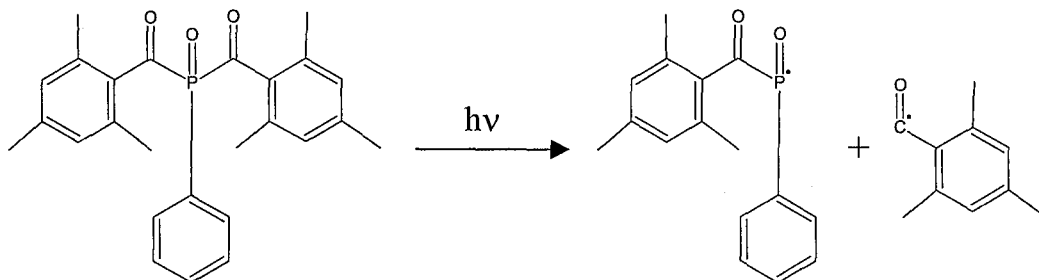


Figure 1 - Photolyse de l'amorceur Irgacure 819

Ce qui donne en écriture simplifiée:

$Am \xrightarrow{h\nu} 2Am^\bullet$, avec Am l'amorceur, et $Am^\bullet$ le radical amorceur.

Ces radicaux benzoyles et phosphonyles réagiront ensuite avec le monomère (1,6-hexandiol diacrylate). Au sein de la Figure 2, la réaction du phosphonyle sur le monomère est représentée en premier, et la réaction du benzoyle sur le monomère en deuxième:

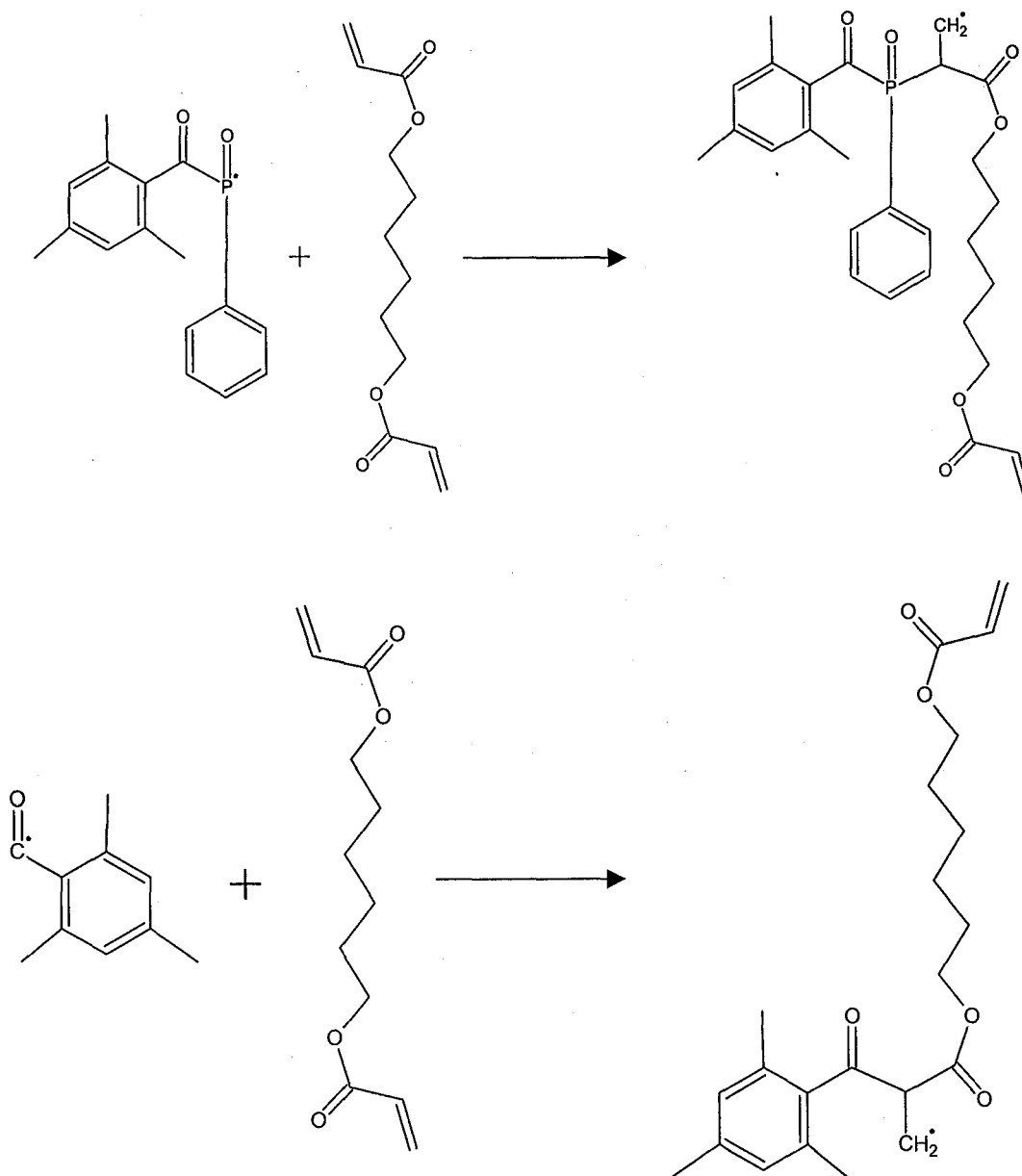
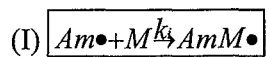


Figure 2 – Etape d'amorçage

On émettra l'hypothèse que ces deux radicaux ont la même réactivité, et l'écriture se simplifiera comme suit:



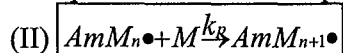
avec M le monomère, et k_i la constante de vitesse d'initiation.

E.II.2.2. Seconde étape: la propagation

Au cours de cette étape, la chaîne polymère va rapidement croître par addition séquentielle de monomère sur le centre actif.

Le HDDA étant bifonctionnel, l'addition peut également se faire sur une chaîne déjà formée, sans que cela entraîne obligatoirement une recombinaison des radicaux, et donc la fin de la propagation.

La structure des chaînes devenant très complexes, elles ne seront pas reproduites ici, et seule l'écriture simplifiée sera utilisée pour décrire cette étape:



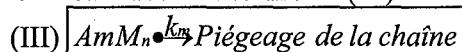
où n représente le nombre, variant de un à l'infini, de monomères constituant la chaîne radiale, et k_p la constante de vitesse de propagation.

L'équation (II) suppose que la réactivité est indépendante de la longueur de la chaîne polymère portant le radical, et de ce fait, inclut l'équation (I).

E.II.2.3. Troisième étape: la terminaison

La croissance de la chaîne polymère prend fin au cours de cette étape. Le mécanisme impliqué peut-être soit monomoléculaire, soit bimoléculaire.

Le mécanisme monomoléculaire a lieu quand l'augmentation de viscosité du milieu due à la croissance des chaînes devient si importante qu'elle empêche leur diffusion au sein de la matrice. La chaîne radicale se trouve piégée. Sa mobilité réduite l'empêche ainsi, soit de rencontrer et de réagir avec un monomère pour continuer à croître par propagation, soit de rencontrer le centre actif d'une deuxième chaîne radicale pour créer une terminaison par mécanisme bimoléculaire. Ce mécanisme est résumé en (III):



avec k_m constante de vitesse de terminaison monomoléculaire.

Le mécanisme bimoléculaire de terminaison peut se produire de différentes manières: par combinaison, ou par dismutation. Quand deux chaînes portant un radical se rencontrent, on obtient une terminaison par combinaison:



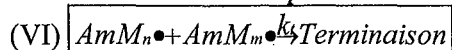
avec n et m représentant le nombre, variant de un à l'infini, de monomères constituant les deux chaînes radicales, et k_c la constante de vitesse de terminaison par combinaison.

Il arrive également qu'ait lieu un transfert d'hydrogène entre les deux radicaux produisant une chaîne polymère se terminant par un groupe saturé et une autre par un groupe insaturé:



avec k_d la constante de vitesse de terminaison par dismutation.

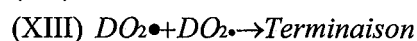
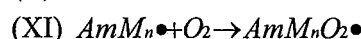
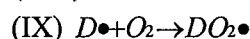
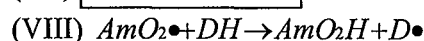
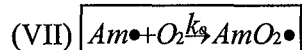
La prédominance de la combinaison ou de la dismutation dépend du monomère et des conditions de polymérisation. L'un ou l'autre de ces deux mécanismes bimoléculaires de terminaison influe sur la longueur de la chaîne polymère, mais peu sur la cinétique globale de polymérisation³, et donc généralement on utilise l'équation suivante pour la terminaison:



avec k_t la constante de vitesse de terminaison ($k_t = k_c + k_d$).

E.II.2.4. Oxydation⁴

Lors de l'irradiation en présence d'air, on assiste à une période, appelée temps d'inhibition, durant laquelle la polymérisation n'a pas lieu. La cinétique est également ralentie par rapport à la même expérience effectuée en milieu dégazé. Cela est dû à la réaction entre l'oxygène présent et les radicaux issus de la photolyse de l'amorceur. Cette réaction est préférentielle vis-à-vis de celle de propagation, la constante de vitesse de la réaction d'oxydation étant typiquement mille fois plus élevée. La réaction d'oxydation des radicaux au cours de la polymérisation d'acrylates suit généralement une réaction en chaîne qui peut s'écrire formellement comme suit⁵:



avec DH représentant un donneur d'hydrogène (le monomère dans notre cas), et k_o la constante d'oxydation.

Les radicaux peroxydes des réactions (VII), (IX), et (XI) sont donc incapables d'amorcer la polymérisation puisqu'on n'observe pas de polymérisation dans les systèmes saturés d'air. Ils disparaissent par réaction avec les donneurs d'hydrogène ou par mécanisme bimoléculaire.

Les réactions (VII) à (X) ont lieu pendant la période d'inhibition. Quand la concentration en O_2 a suffisamment baissé pour qu'il y ait compétition entre l'oxydation et la propagation (*i.e.* $k_o[O_2] \approx k_p[M]$), alors la réaction (XI), qui correspond à l'inhibition des chaînes radicales, peut également avoir lieu.

E.II.3. Cinétique de polymérisation

Tout d'abord écrivons les cinétiques des différentes équations:

Pour la génération des radicaux, on part de l'équation (I):

La vitesse de génération des radicaux amorceurs par photolyse (r_i) dépend du rendement quantique de formation des radicaux amorceurs (ϕ_a) et de l'intensité lumineuse absorbée (I_{abs}), elle-même fonction de la concentration en amorceur (C), du coefficient d'absorption molaire de l'amorceur aux longueurs d'onde utilisées (ε), de l'épaisseur du film traversé (e), et de l'intensité du rayonnement incident utilisé (I_0), soit:

$$(1) \quad r = \frac{d[Am\bullet]}{dt} = 2\phi_a I_{abs} = 2\phi_a I_0 [1 - \exp(-2,303 \varepsilon e C)]$$

Le facteur 2 provient du fait que 2 radicaux sont créés lors de la photolyse.

Le rendement quantique de formation des radicaux ϕ_a a été mesuré pour des acylphosphines oxydes égal à 0,6², et est estimé pour les bisacylphosphine oxydes (dont l'Irgacure 819) à 0,55⁶.

Le rayonnement utilisé en microstéréolithographie étant polychromatique, il est difficile de définir un coefficient d'absorption molaire ϵ , ainsi que l'intensité exacte pour chaque longueur d'onde. Il est dans ce cas plus pratique et plus précis d'utiliser la profondeur de pénétration de la lumière, le D_p , définie dans la Partie C. Pour mémoire, le D_p définit la profondeur à partir de laquelle l'intensité lumineuse est divisée par un facteur exponentiel de un. Celui-ci est mesuré comme étant la pente de la droite décrivant l'épaisseur polymérisée en fonction de la densité d'énergie irradiée, et correspond à $D_p = \frac{1}{2,303 \epsilon C}$, et l'expression (1) peut s'écrire:

$$(2) \quad n = 2 \phi_a I_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{e}{D_p}\right) \right]$$

Les radicaux une fois générés vont pouvoir engendrer le polymère, en suivant l'équation (IV). La vitesse R_p de la réaction de propagation est donnée par:

$$(3) \quad R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p [Am\bullet][M] + k_p [AmM\bullet][M] + k_p [AmM_2\bullet][M] + \dots + k_p [AmM_n\bullet][M] + \dots$$

On suppose pour simplifier que la constante de vitesse est la même quelle que soit la longueur de la chaîne portant le radical.

Posons $[X\bullet]$ la somme des concentrations de toutes les espèces de type $AmM\bullet$, $Am\bullet$ inclus ($[X\bullet] = \sum_{n=1}^{\infty} [M_n\bullet]$). Soit:

$$(4) \quad R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p [X\bullet][M]$$

La propagation s'arrête par terminaison et sa vitesse de terminaison r_t , découlant de (VIII), s'écrit simplement:

$$(5) \quad r_t = k_t [X\bullet][X\bullet]$$

Les radicaux peuvent réagir avec l' O_2 qui va inhiber la réaction de polymérisation. La vitesse d'inhibition par oxydation r_o peut s'écrire, en suivant l'équation (IX):

$$(6) \quad r_o = k_o [X\bullet][O_2]$$

Au début de la polymérisation, la vitesse de création de $[X\bullet]$ est nettement supérieure à celle de terminaison ou d'inhibition. La concentration en $[X\bullet]$ augmente rapidement pour que l'on atteigne un équilibre entre vitesse de création des radicaux et consommation par terminaison et inhibition, c'est-à-dire $d[X\bullet]/dt = 0$ et donc $r_i = r_t$ en l'absence d' O_2 et $r_i = r_t + r_o$ en sa présence. Cette hypothèse s'appelle l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS). Si cette hypothèse n'était pas vérifiée, $[X\bullet]$ augmenterait continûment, et la réaction serait hors de contrôle. On peut alors écrire:

$$(7) \quad r_i = r_t + r_o = k_t [X\bullet]^2 + k_o [X\bullet][O_2]$$

Les radicaux créés s'écrivent sous la forme:

$$(8) [X\bullet] = \frac{((k_o[O_2])^2 + 4r_i k_t)^{1/2} - k_o[O_2]}{2k_t}$$

et la vitesse de consommation du monomère s'écrit quant à elle:

$$(9) R_p = \frac{k_p[M]}{2k_t} [(k_o^2[O_2]^2 + 4r_i k_t)^{1/2} - k_o[O_2]]$$

Il convient de noter que ces équations ne prennent pas en compte d'autres réactions comme les réactions de transfert, au cours desquelles une chaîne radicale réagit avec une autre molécule pour lui arracher un fragment (souvent un atome d'hydrogène ou d'halogène) et former une chaîne polymère et un autre radical constitué du fragment restant de la molécule. Ce type de réaction a beaucoup d'importance pour la longueur de chaîne, mais peu pour la cinétique globale de la réaction³.

E.III. MONTAGE EXPERIMENTAL

Pour la réalisation de l'appareil permettant de mesurer la cinétique de photopolymérisation dans les conditions de la microstéréolithographie, il fallait que le principe utilisé possède une résolution temporelle élevée, qu'il permette de suivre la réaction sur des épaisseurs importantes, et enfin qu'il puisse permettre de modifier facilement les conditions opératoires, en particulier la quantité d'oxygène présente. Le principe choisi est basé sur l'analyse des déphasages d'un interféromètre de Michelson induits par la photopolymérisation, grâce à laquelle on va pouvoir surveiller la modification d'épaisseur et d'indice de réfraction. La résolution temporelle est excellente, et l'épaisseur de photopolymère utilisée peut être très importante (plusieurs millimètres). La technique employée pour mettre ce principe en œuvre autorise une grande liberté pour la conception de la cellule de mesure, et permet ainsi d'adapter aisément un système de contrôle d'atmosphère autour de l'échantillon (et donc la quantité d'oxygène dissoute).

E.III.1. Principe

Deux ondes qui interfèrent produisent une figure modulée spatialement en intensité. Cette figure s'appelle franges d'interférence. Le contraste Γ de ces franges s'écrit:

$$\Gamma = \frac{(I_{\max} - I_{\min})}{(I_{\max} + I_{\min})}, \text{ où } I_{\max} \text{ et } I_{\min} \text{ désignent respectivement le maximum et le minimum d'intensité}$$

de la figure d'interférence, suivant que les ondes sont en phase, ou en opposition de phase.

Dans le cas présent, on se basera sur un interféromètre de Michelson⁷. Le faisceau incident est séparé en deux faisceaux d'égales amplitudes (appelés bras) à l'aide d'un dispositif semi-réfléchissant. Ces deux faisceaux sont réfléchis par deux miroirs qui les redirigent sur le dispositif semi-réfléchissant, où ils ne forment plus qu'un faisceau qui interfère. Si une différence de marche variable existe entre les deux bras (par exemple due à un changement d'indice de réfraction), on observera une alternance de zones sombres et claires sur la figure d'interférence, assimilable à un déplacement des franges.

Au point de vue expérimental, nous utiliserons un double Michelson exploitant une source laser dédoublée. Un des deux interféromètres va servir de référence, en faisant passer un de ses bras très près de la zone irradiée, ce qui va permettre de suivre les variations de bruit de fond (qui pourraient être dues à l'augmentation de température par la réaction, ou bien à des vibrations indépendantes de l'expérience...), et l'autre traversera l'échantillon à photopolymériser. La photopolymérisation va transformer le photomatériau liquide en polymère solide dont l'indice de réfraction n va se modifier d'une valeur Δn . Ceci va produire des variations dans le chemin optique p suivi par le faisceau traversant la cellule de mesure irradiée et induire un déphasage. Ce chemin optique est égale au produit de l'indice de réfraction du milieu traversé n par la longueur de la cellule de mesure l : $p = ln$ ⁸. Les variations induites correspondent à la dérivée: $dp = n dl + l dn$. Si le motif polymérisé ne traverse pas de part en part la cellule (où il pourrait induire un rapprochement à cause du phénomène de retrait), la longueur de cette dernière peut être considérée comme fixe, et donc dl est nul et $dp = l dn$. Le déplacement des franges au cours du temps sera donc fonction de: $\frac{dp}{dt} = l \frac{dn}{dt}$, ou autrement écrit: $\Delta p(t) = l \Delta n(t)$.

Le déphasage au cours du temps $\Delta\phi(t)$, quant à lui, s'écrit $\Delta\phi(t) = \frac{4\pi}{\lambda} \Delta p(t)$, avec λ la longueur d'onde de la source utilisée par l'interféromètre. Une frange passe quand $\Delta\phi(t) = 2\pi$. Etant donné que le faisceau est réfléchi par un miroir, il passe deux fois dans la cellule de mesure, ce qui explique le facteur 2 (qui est inclus dans le 4π). C'est ce déphasage que l'on observera avec l'appareil réalisé.

E.III.2. Schéma du montage

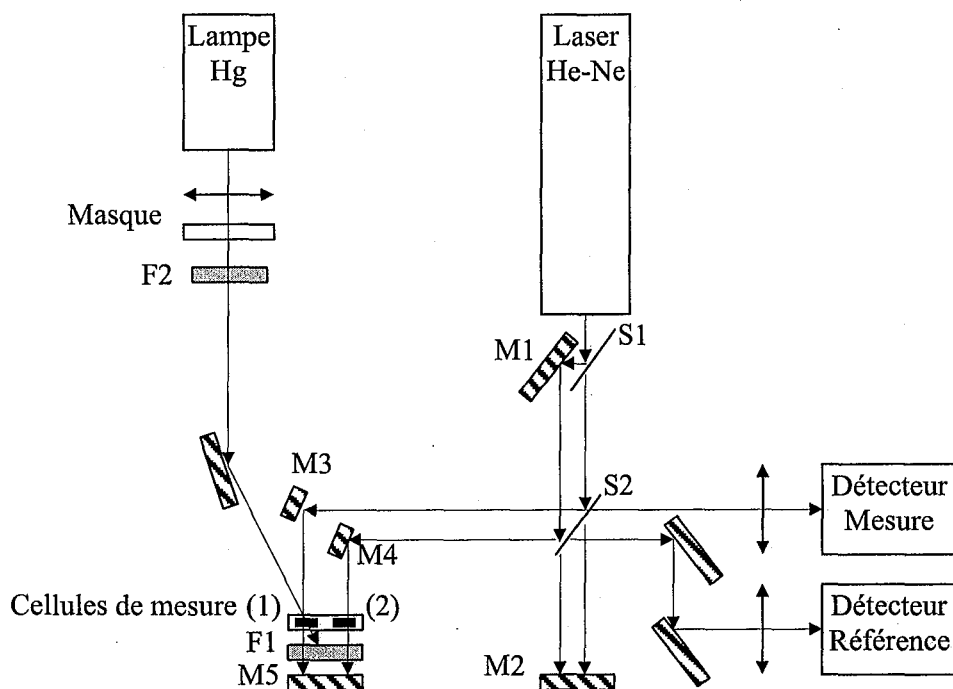


Figure 3 - Schéma de principe de l'appareil de mesure de cinétique par interférométrie

E.III.3. Détail de l'appareillage

L'ensemble de l'appareil (schématisé sur la Figure 3) est disposé sur une table optique afin de minimiser les vibrations. Il est également protégé par une boîte opaque pour éviter tout risque d'amorçage par la lumière ambiante.

Le faisceau laser He-Ne est dédoublé grâce à la lame semi-réfléchissante S1, puis se dirige vers la deuxième lame séparatrice S2. Les deux faisceaux vont alors pour moitié de leur intensité traverser S2 et atteindre M2 d'où ils seront renvoyés de nouveau vers S2 et vers les détecteurs, et pour moitié vers la cellule de mesure. Le faisceau de référence atteint le miroir M4 puis passe par la cellule (2) non irradiée. En atteignant le miroir M5, il repart vers le détecteur de référence qui va enregistrer les variations d'interférences dues au bruit de fond. Le faisceau de mesure quant à lui passe par le miroir M3 puis au travers de la cellule (1), qui subit l'irradiation de la lampe provoquant la polymérisation, et atteint le miroir M5 d'où il

repart vers le détecteur de mesure qui enregistre les variations d'interférences dues à la polymérisation.

E.III.3.1. Source lumineuse de l'interféromètre

La source lumineuse utilisée dans ce montage est un laser Hélium-Néon de marque JDS Uniphase, d'une puissance de 4 mW et émettant à une longueur d'onde de 633 nm. Cette longueur d'onde est très éloignée du domaine d'absorption du mélange (inférieur à 450 nm), afin de ne pas amorcer la polymérisation. Le rayon du spot lumineux est inférieur à 1 mm.

E.III.3.2. Source lumineuse de la photopolymérisation

La source utilisée ici est une lampe à vapeur de mercure haute pression de marque Hamamatsu, de même type que celle utilisée en microstéréolithographie. Les conditions d'irradiation sont donc comparables à celles que l'on a en fabrication.

E.III.3.3. Masque

Le masque utilisé ici est constitué de la partie centrale d'un obturateur. En effet pour contrôler précisément la durée d'éclairement, un ordinateur permet d'activer un shutter de laser Uniblitz D122, lui-même couplé au dispositif d'acquisition pour synchroniser l'enregistrement des mesures. La partie centrale de l'obturateur étant de forme circulaire et de quelques millimètres de diamètre, elle est parfaite pour faire également office de masque afin de n'irradier qu'une partie de la cellule de mesure.

E.III.3.4. Cellules de mesure

Les zones 1 et 2 du schéma de principe ne sont pas réellement séparées. Le bras de l'interféromètre mesurant l'influence de la polymérisation passe au milieu du motif polymérisé (cercle d'environ 5 mm de diamètre), et celui correspondant à la référence passe à environ 1 mm de la zone irradiée.

La cellule de mesure (Figure 4) est constituée d'une cuve en aluminium thermostatée (8 cm de diamètre) remplie de photomatériau, dans laquelle plonge un tube fini par une vitre (voir Figure 2). La polymérisation au travers d'une vitre permet au motif polymérisé de ne pas se déformer, ce qui pourrait provoquer un effet de lentille et modifier ainsi la forme des franges d'interférences et leur contraste. La vitre n'est pas parallèle à la surface de la table optique afin d'améliorer l'évacuation des bulles de gaz lors de la mise sous vide.

Cette partie de la cellule est surmontée par un couvercle transparent aux longueurs d'onde utilisées mais permettant de faire le vide à l'intérieur de la cellule à l'aide d'une pompe à vide, ou d'ajouter un mélange gazeux pour modifier l'atmosphère de la cellule (capacité qui ne sera pas exploitée dans le présent travail). Le tube plongeant dans le photomatériau ne couvre pas toute la surface, ce qui permet aux gaz présents dans le photomatériau de s'échapper quand le vide est fait. L'utilisation d'un tube de bonne longueur empêche les bulles de gaz explosant en surface de projeter du photomatériau sur la surface de la vitre, ce qui dévierait les faisceaux de l'interféromètre.

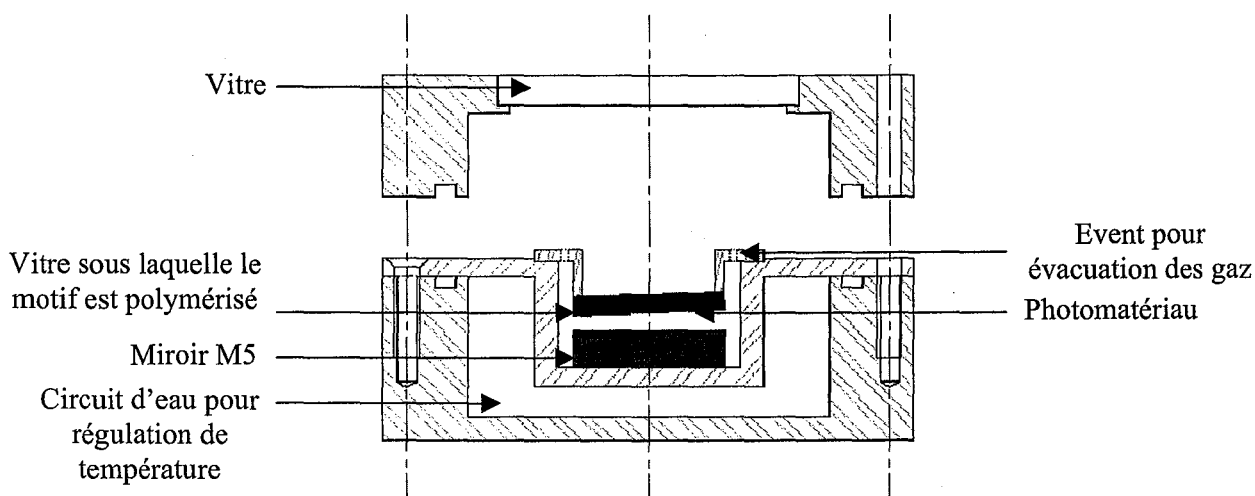


Figure 4 - Vue en coupe de la cellule de mesure

Une autre cellule de mesure plus facile d'emploi a aussi été mise au point. Moins de paramètres sont contrôlés, mais en revanche, celle-ci permet de mesurer le retrait linéaire dû à la polymérisation. Cette cellule se compose de deux lames de verres maintenues espacées (400 μm) par un support rectangulaire métallique évidé en son centre. L'une est collée au support, et le photomatériau est ajouté en excès au centre de ce support. L'excès va recouvrir le support et servir de joint compressible pour la deuxième lame de verre qui est déposée par dessus.

La hauteur de résine est donc connue (il suffit de mesurer l'épaisseur totale au micromètre et de soustraire celle des deux lames) et libre. Si l'épaisseur de polymère créée est suffisamment importante, le polymère va toucher la deuxième lame, et les deux lames vont alors se rapprocher du fait du phénomène de retrait (qui correspond au passage de molécules de monomères indépendantes et éloignées par des forces de Van der Waals à des unités de polymères tenus par des forces covalentes, donc plus proches). La mesure du nombre de franges passant au niveau du détecteur (qui ne peut varier qu'à cause du bruit de fond et/ou d'une variation de la longueur de résine traversée par le faisceau) à partir de ce point donne accès au pourcentage de retrait linéaire⁹ en utilisant la formule suivante:

$$\frac{N\lambda}{2l(n_{\text{monomère}} - n_{\text{air}})} \times 100$$

avec:

N le nombre de franges passant sur la référence

λ la longueur d'onde d'émission du laser en μm

l l'écart initial entre les lames en μm

$n_{\text{monomère}}$ et n_{air} les indices de réfraction du monomère et de l'air, respectivement

Le facteur 2 provient du fait que le faisceau laser traverse deux fois la résine (puisqu'il est renvoyé par le miroir M5). Le résultat est ainsi beaucoup plus précis qu'une simple mesure différentielle au micromètre.

E.III.3.5. Filtres

Plusieurs filtres sont utilisés pour minimiser le bruit de fond. Le filtre F1 est un filtre passe-rouge qui empêche le rayonnement utilisé pour la polymérisation d'être réfléchi par un des miroirs M3 ou M4, et ainsi de contribuer une seconde fois à l'amorçage de la réaction. Le filtre F2 est constitué d'un filtre passe-bleu de même type que celui utilisé sur la machine de microstéréolithographie, permettant ainsi d'avoir les mêmes longueurs d'onde d'irradiation et une mesure de puissance comparable, et d'un filtre infra-rouge pour éviter un échauffement de la résine.

E.III.3.6. Détecteurs

Les détecteurs sont des photodiodes au silicium, D122 de marque Thorlabs. Ils sont couverts d'un diaphragme permettant de contrôler la quantité de lumière rencontrant le détecteur, et de n'observer qu'une frange pour suivre avec le plus de contraste possible le passage du sombre (interférences destructives) au lumineux (interférences constructives).

E.III.3.7. Acquisition

Les détecteurs sont reliés à un oscilloscope numérique NI 5102 National Instruments, qui permet de suivre et d'enregistrer les variations d'intensité en fonction du temps traduites par les détecteurs.

E.IV. RESULTATS ET INTERPETRATIONS

E.IV.1. Introduction

L'appareil construit étant basé sur les interférences initiées par un laser, le milieu analysé doit être transparent à sa longueur d'onde d'émission. Les expériences n'ont donc pas été effectuées sur des suspensions chargées, mais uniquement sur le liant, soit 5,56% en masse d'I819 et q.s.p. 100% massique d'HDHA. Les données que l'on recueille sont le déphasage ϕ en fonction du temps t . La période comprise entre le début de l'irradiation et l'apparition de la première frange nous donne le temps d'inhibition. Après irradiation et lavage à l'isopropanol, les motifs polymérisés peuvent être mesurés au micromètre, ce qui permet d'établir les courbes donnant les épaisseurs polymérisées en fonction du temps d'irradiation.

Le type de courbes que l'on obtient sur l'oscilloscope ressemble à celle de la Figure 5:

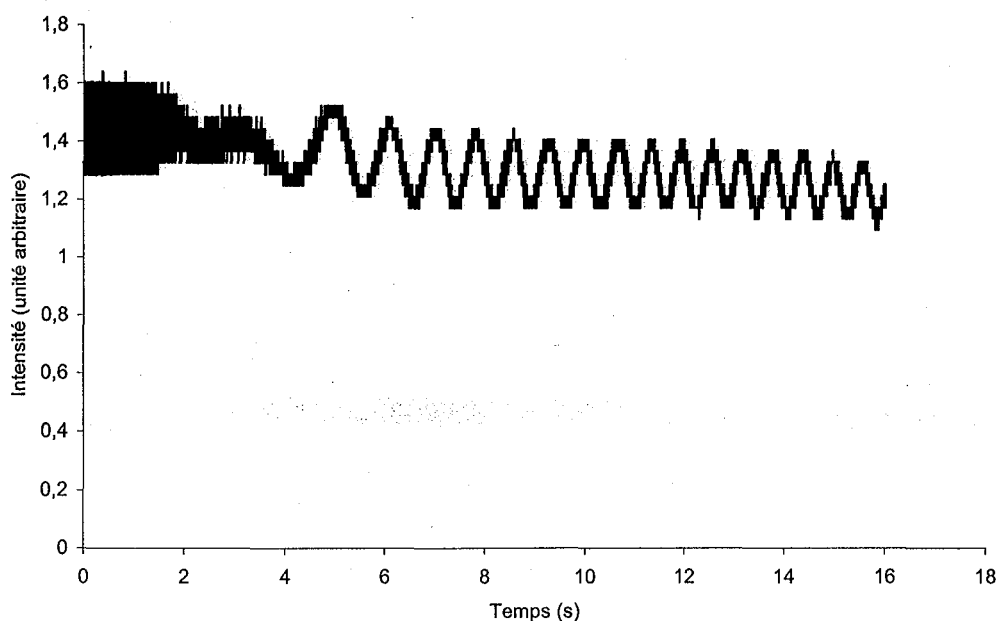


Figure 5 - Interférogramme type

Il faut alors extraire de ces oscillations les franges en fonction du temps d'irradiation.

Nous pensions remonter facilement aux constantes cinétiques, et pouvoir exploiter les résultats d'une façon similaire à celle employée pour d'autres techniques de mesure cinétique, cependant, les résultats trouvés sont délicats à interpréter. En effet, les passages de franges sont dus à l'épaisseur du polymère qui va principalement augmenter, soit au changement d'indice de réfraction dû au passage du solide au liquide. Mais l'épaisseur peut également diminuer par le phénomène du retrait qui dépend du taux de conversion des fonctions acrylates. L'indice de réfraction, quant à lui, dépend également de ce même taux de conversion. Hors ce taux de conversion va être différent suivant l'épaisseur à laquelle on se trouve et suivant le temps d'irradiation. De plus, les variations d'épaisseur, d'indice et de taux

de conversion se produisent toutes en même temps! On mesure ainsi une moyenne sur toute l'épaisseur, ce qui empêche de savoir exactement ce qui se passe au sein de l'échantillon polymérisé. D'autre part, concernant les importantes épaisseurs étudiées, il est difficile d'utiliser les hypothèses simplificatrices utilisées en FTIR ou photo-DSC qui consistent à considérer l'échantillon comme isotrope. Enfin, on assiste à un phénomène de "dark cure", c'est-à-dire que des franges passent après l'extinction de l'irradiation, indiquant que la polymérisation se poursuit. Ces franges se produisent donc hors équilibre, ce qui complique leur interprétation (est-ce dû au retrait? à une augmentation d'épaisseur polymérisée?).

En première approche, on pourra tirer plusieurs renseignements de cette expérience. On peut vérifier la reproductibilité de l'expérience, sa sensibilité à l'oxygène. La détermination des temps d'inhibition ne pose pas non plus de problèmes. Enfin, des interprétations qualitatives des résultats peuvent être envisagées.

L'exploitation complète des résultats ne semble, vu la complexité et la simultanéité des phénomènes mis en jeu, possible que par une modélisation et une simulation de ce qui se passe durant l'irradiation. De plus ce modèle servirait également à expliquer les observations faites en microstéréolithographie.

E.IV.2. Résultats expérimentaux

Tout d'abord, une caractérisation de la machine permettant de valider les choix techniques a été entreprise. Puis une variation des paramètres expérimentaux et la mesure, en particulier, de leurs influences sur le temps d'inhibition a été entreprise.

E.IV.2.1. Caractérisation de la machine

E.IV.2.1.1. Reproductibilité

Les courbes de la Figure 6 ont été obtenues avec le même mélange et dans les mêmes conditions opératoires, mais sur plusieurs jours. Sur 4 courbes, l'écart-type moyen sur les temps est de 1,9 et ne dépasse pas 5, indiquant que la technique utilisée et les solutions envisagées pour la réalisation de l'appareil (en particulier la mise à l'obscurité et la régulation de température) autorise l'obtention de résultats répétables et reproductibles.

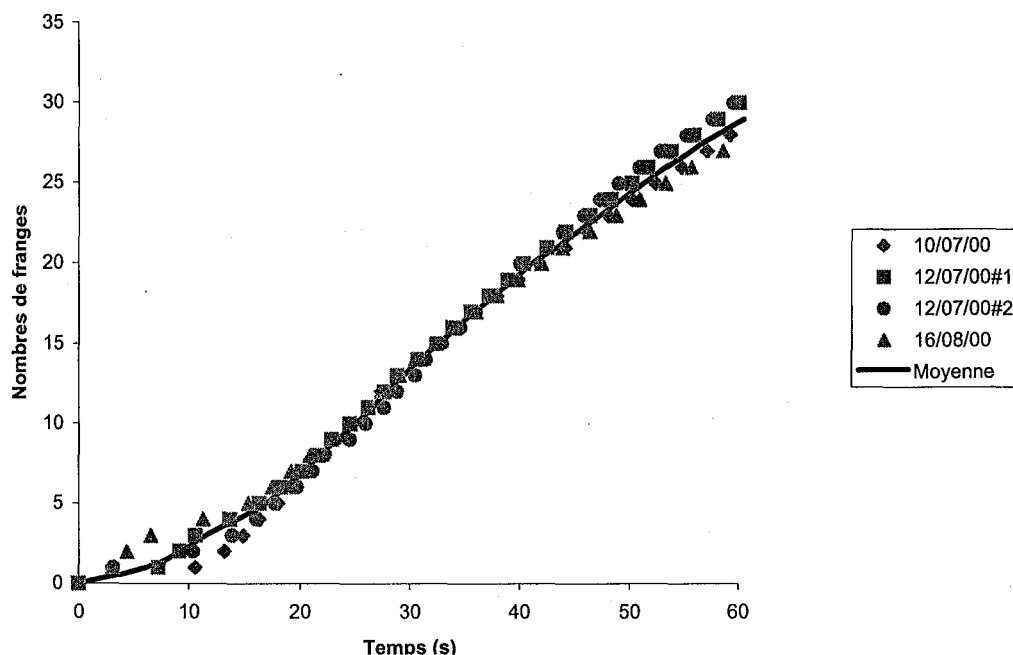


Figure 6 - Exemple de reproductibilité des mesures sur plusieurs jours

N.B.: Les temps et épaisseurs ne sont cependant pas comparables avec d'autres résultats présentés ici, car ils ont été obtenus avec une version simplifiée de la machine.

E.IV.2.1.2. Sensibilité à l'oxygène

En utilisant le système de mise sous vide afin d'éliminer les gaz dissous, la sensibilité de la technique choisie pour l'étude de l'influence de l'oxygène peut être mise en évidence. Pour cela, en utilisant le mélange dans sa composition standard, à 25 °C, une irradiation de même durée et même puissance ($P = 17,5 \text{ mW/cm}^2$, mesurée sans le filtre F2) a été employée, et ce pour différents temps de dégazage. La concentration en oxygène dissout reste inconnue, mais elle diminue évidemment avec le temps de dégazage. On remarque (Figure 7) une diminution du temps d'inhibition de moitié (de 9 à 4,5 s) et une accentuation des pentes à mesure que le dégazage se poursuit jusqu'à atteindre deux heures.

Un dégazage de plusieurs heures rend le liant si réactif, qu'une irradiation de quelques secondes permet une polymérisation sur plus de 2 mm, ainsi que la création d'un gel épais de plusieurs centaines de microns sur toute la surface vitrée de la cellule (la lumière ambiante qui irradie la cellule quand la boîte est ouverte ayant sûrement une intensité suffisante pour amorcer la photopolymérisation dans ces conditions). Il n'a donc pas été possible d'atteindre un palier au-delà duquel une augmentation de la durée de dégazage n'affecte plus les temps d'inhibition.

L'étude des effets de l'oxygène sur la photopolymérisation du HDDA semble donc être faisable avec l'appareil créé. Cependant la réalisation de tels essais est délicate, car elle nécessite de prendre de grandes précautions pour éviter tout risque d'irradiation parasite, et

pour obtenir des résultats reproductibles (par exemple le temps de dégazage pour obtenir un temps d'inhibition donné va dépendre du volume de résine).

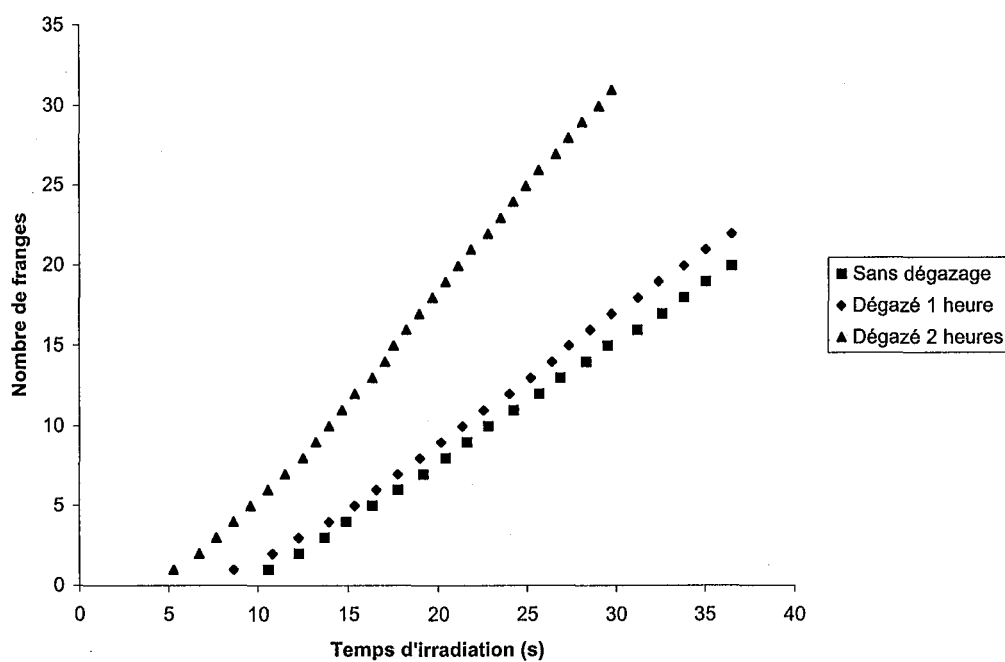


Figure 7 - Influence de la durée de dégazage sur la cinétique de polymérisation
($P = 17,5 \text{ mW/cm}^2$)

E.IV.2.2. Variation des paramètres expérimentaux

E.IV.2.2.1. Influence de la puissance d'irradiation sur le temps d'inhibition

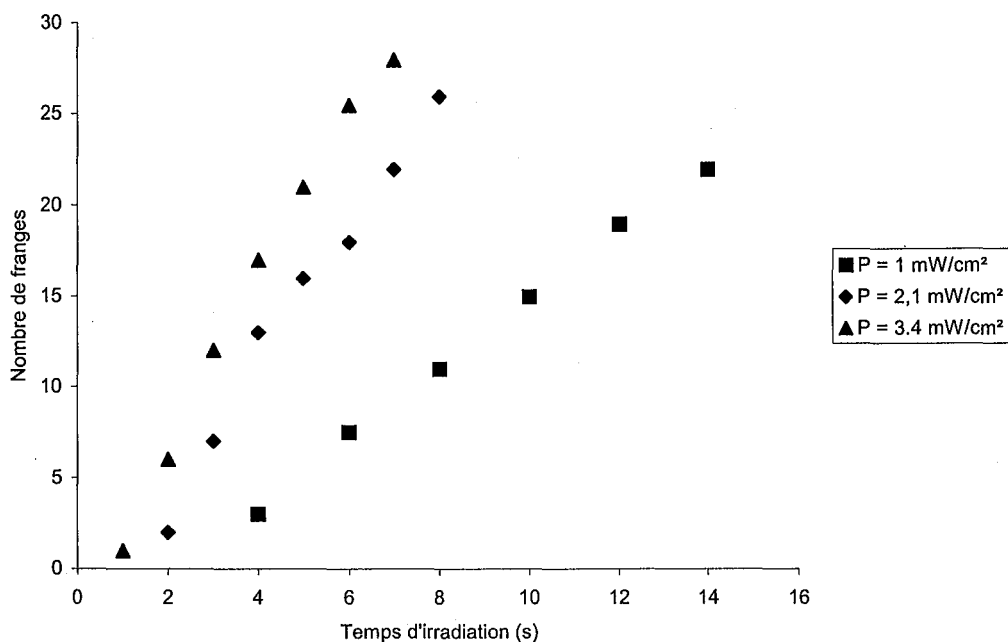


Figure 8 - Influence de la puissance irradiée sur la cinétique de polymérisation

L'augmentation de la puissance d'irradiation produit un résultat similaire à un dégazage: plus elle augmente et plus les temps d'inhibition diminuent et les "pentes" des courbes augmentent (Figure 8), traduisant une cinétique de polymérisation plus rapide.

En traçant les temps d'inhibition (t_i) recueillis en fonction de la puissance P (en Log-Log), on peut obtenir l'ordre de la dépendance de t_i vis-à-vis de P (voir Figure 9).

L'ordre est ici de 0,54. Un ordre de 1 serait signe d'un mécanisme d'oxydation non en chaîne, où un radical consommerait une seule molécule d'oxygène⁵. Cette pente bien marquée indique qu'un mécanisme d'oxydation en chaîne est bel et bien présent.

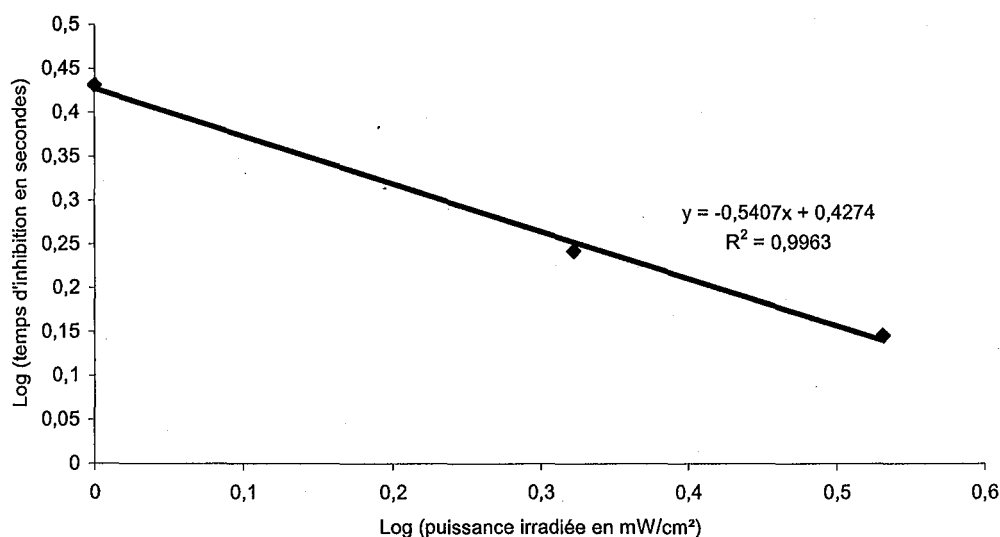


Figure 9 - Logarithme du temps d'inhibition en fonction du logarithme de l'intensité irradiée. La droite est une courbe de tendance

E.IV.2.2.2. Efficacité de la chaîne de peroxydation: nombre de molécules d'oxygène consommées par radical créé

Le nombre de molécules d'oxygène consommées par radicaux grâce à ce mécanisme en chaîne peut être estimé. Il est égal au rapport du nombre de radicaux créés pendant le temps d'inhibition sur la concentration d'oxygène dissout (en négligeant les molécules apportées pendant ce temps par diffusion, et en considérant égal à zéro la quantité d'oxygène restant après cette période). Le nombre de radicaux N est égal au produit de r_i par le temps t_i soit:

$$N = 2\phi_a t_i I_a$$

avec:

$$\phi_a = 0,55$$

D_p profondeur de pénétration de la lumière (135 μm)

e l'épaisseur polymérisée extrapolée pour un nombre de frange nul (car la polymérisation démarre quand la première frange commence à apparaître)

I_a l'intensité lumineuse absorbée par le volume délimité par e

Cette intensité absorbée s'écrit:

$$I_a = P \frac{\lambda}{N_a h c} \left[1 - \exp\left(-\frac{e}{D_p}\right) \right] \frac{10^7}{e} \text{ en Einstein.s}^{-1}.\text{L}^{-1}$$

avec:

P la puissance en W/cm^2

N_a le nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$)

h la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$)

c la célérité de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)

λ la longueur d'onde en mètre de l'irradiation considérée comme monochromatique (le rayonnement polychromatique étant absorbé entre 400 et 450 nm, une valeur moyenne de 425 nm peut être prise).

Le facteur 10^7 permet d'unifier les unités, et obtenir le résultat en $E.s^{-1}.L^{-1}$.

Pour le calcul du rapport radicaux créés/oxygène, la quantité d'oxygène dissoute a été mesurée expérimentalement⁶ dans le tripropylène glycol diacrylate à une valeur de 8.10^{-4} mol.L⁻¹ à 25°C. C'est la valeur qui sera utilisée pour ce calcul. Les valeurs non données ci-dessus sont résumées dans le Tableau 1 suivant.

P (W/cm ²)	10^{-3}	$2,1.10^{-3}$	$3,4.10^{-3}$
I _a (E.L ⁻¹ .s ⁻¹)	$0,36.10^{-3}$	$0,66.10^{-3}$	$1,17.10^{-3}$
e (μm)	25	60	35
t _i (s)	2,70	1,75	1,4
N (moles de radicaux)	$1,06.10^{-3}$	$1,28.10^{-3}$	$1,81.10^{-3}$
N/O ₂	1,32	1,60	2,26

Tableau 1 - Récapitulatif calcul longueur de chaîne de peroxydation

Plus la puissance augmente, plus le nombre de molécules d'oxygène consommée par radical créé augmente. Le mécanisme en chaîne gagne en performance à mesure que la puissance augmente puisqu'il va de 1,3 à presque 2,3 molécules d'oxygène consommées par radical créé. La présence de ce mécanisme permet de diminuer notablement le temps d'inhibition, et rend la photopolymérisation radicalaire plus efficace.

E.IV.2.2.3. Retrait linéaire

Le montage expérimental permet d'atteindre une autre grandeur: le retrait linéaire de polymérisation. En effet, au cours de la polymérisation, le passage de molécules de monomères indépendantes et éloignées par des forces de Van der Waals à des unités de polymères tenus par des forces covalentes provoque une diminution du volume polymérisé.

En utilisant la cellule constituée de deux lames, dont l'une est mobile, on peut mesurer avec une bonne précision une valeur de ce retrait linéaire en appliquant la formule:

$$\frac{N\lambda}{2l(n_{\text{monomère}} - n_{\text{air}})} \times 100, \text{ avec:}$$

N le nombre de franges passant sur la voie de référence

λ la longueur d'onde d'émission du laser en μm

l l'écart initial entre les lames en μm

$n_{\text{monomère}}$ et n_{air} les indices de réfraction de, respectivement, le monomère et l'air. La différence entre ces deux indices de réfraction provient de la diminution du chemin optique dans le monomère de Δl et de son augmentation dans l'air de Δl .

On obtient ainsi un retrait linéaire de 7,4 % pour une puissance de 1,6 mW/cm² et une température de 23 °C, un nombre de franges N de 42, un écart initial l de 448 μm, un indice de réfraction dans le monomère de 1,4, et dans l'air de 1. Si l'on considère un retrait isotrope dans l'espace (ce qui n'est pas forcément le cas vu qu'on polymérise sous forme de front, dont la nature même est anisotrope), le retrait volumique serait de 23,9 %. Il faut souligner que l'indice de réfraction du monomère est donné dans l'ultraviolet, et que mesurée à la longueur

d'onde d'émission du laser, sa valeur devrait être supérieure. Ainsi, une valeur précise du retrait ne peut être donnée qu'en connaissant cet indice de réfraction avec exactitude.

La valeur trouvée paraît *a priori* élevée. Cependant des essais de fabrication avec le liant pur ont donné naissance à des objets distordus et difformes, et ce retrait important expliquerait parfaitement ces résultats.

E.IV.2.2.4. Variation du pourcentage de conversion du monomère en fonction du temps d'irradiation

La polymérisation va produire un gel (de faible pourcentage de conversion) qui va se transformer en un film solide (de pourcentage de conversion bien plus élevé) d'épaisseur de plus en plus importante à mesure de l'augmentation du temps d'irradiation. Le défilement des franges étant dû au produit de l'épaisseur polymérisée par son indice de réfraction (lui-même directement dépendant du taux de conversion), en mesurant l'épaisseur pour plusieurs temps d'irradiation, et en connaissant le nombre de franges qui passent on peut en déduire la variation de l'indice de réfraction et avoir une idée de la façon dont évolue le taux de conversion du monomère.

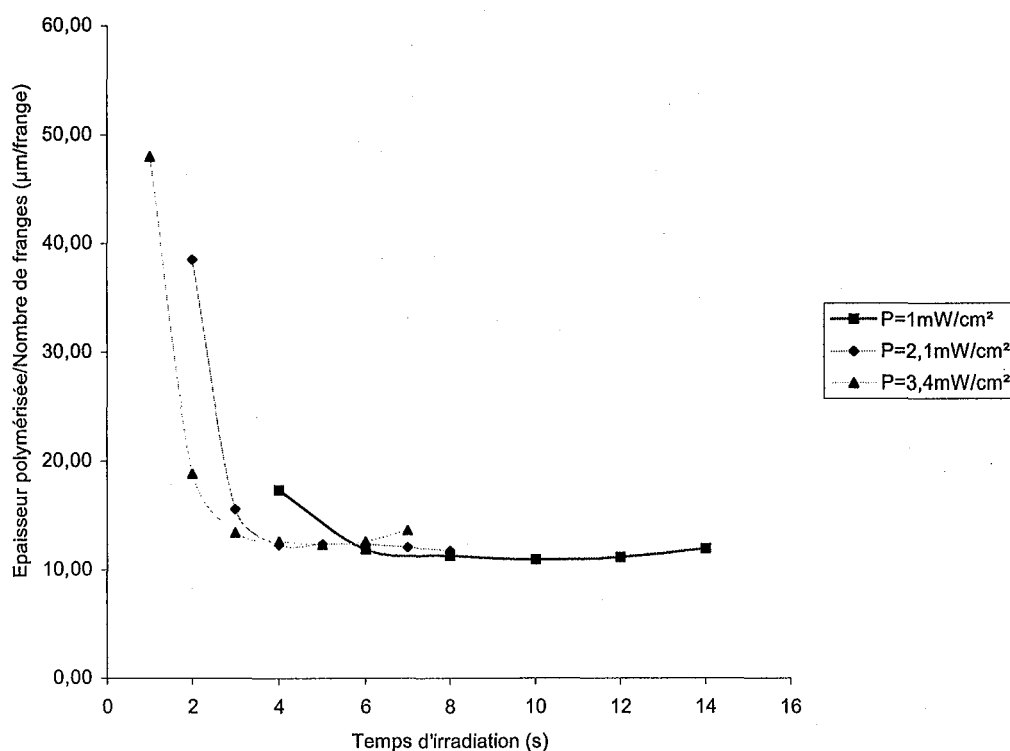


Figure 10 - Variation du rapport épaisseur/frange en fonction de la durée d'irradiation pour différentes puissances

Au cours des premières secondes d'irradiation, le défilement des franges est principalement dû à l'augmentation de l'épaisseur polymérisée, avec un faible taux de conversion. Ensuite l'indice augmente (puisque l'épaisseur par frange diminue, elle doit être compensée par une augmentation d'indice) jusqu'à atteindre un palier qui correspond au taux

de conversion maximal du monomère. Le taux de conversion au sein de l'épaisseur polymérisée peut être à ce moment là considéré comme homogène. Ce palier est le même quelle que soit la puissance utilisée, mais est atteint plus rapidement pour des puissances plus élevées. A partir d'une valeur moyenne de ce palier, on peut déduire la variation maximale d'indice. On a $\Delta\phi(t) = \frac{4\pi}{\lambda} l \Delta n(t)$. Pour que le déphasage soit un nombre entier, il faut que

$\Delta\phi(t) = 2\pi$ et donc que $\Delta n_{\max}(t) = \frac{\lambda}{2} \frac{\Delta\phi(t)}{l}$. En prenant la valeur de $\frac{l}{\Delta\phi(t)}$ au niveau du palier (égale à 12 $\mu\text{m/frange}$), on trouve $\Delta n_{\max} = 26.10^{-3}$, ce qui est de l'ordre de grandeur de ce que l'on trouve dans la littérature pour d'autres acrylates¹⁰.

E.V. MODELISATION

E.V.1. Introduction

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, il est difficile de tirer toutes les informations cinétiques des résultats aux moyens de calculs et d'hypothèses simples. En effet, beaucoup de paramètres (comme la température générée par la réaction, le pourcentage de conversion, la concentration en oxygène, la viscosité, les coefficients de diffusion...) interviennent simultanément et leurs variations interdépendantes ont une incidence sur les observations faites. De plus, les mesures se faisant sur des épaisseurs importantes, les conditions au sein du matériau (intensité, degré de conversion...) sont très différentes. Cette inhomogénéité se traduit par l'impossibilité d'utiliser les hypothèses simplificatrices qui sont faites habituellement en FTIR ou photo-DSC où l'on considère le matériau comme homogène avec un degré de conversion égal sur toute l'épaisseur. Les mesures faites ne reflètent donc que des moyennes et cachent de grandes disparités.

Toutes ces raisons font qu'il semblait intéressant de développer un modèle afin de simuler ce qui se passe dans le matériau durant la photopolymérisation, et ainsi avoir accès plus facilement à certaines données et à la compréhension de la cinétique dans les conditions comparables à la microstéréolithographie (pour une épaisseur inférieure à 50 μm). Le modèle créé pourrait être utilisé pour l'interprétation des résultats de mesure de résolution en microstéréolithographie, et pourrait par exemple servir de base à une simulation complète des objets réalisés à partir des formes des masques, et ainsi faciliter la réalisation de pièces aux cotes.

La version du modèle présentée ici est cependant loin de ces objectifs à long terme, et implique beaucoup d'hypothèses simplificatrices. Ce premier modèle est néanmoins suffisant pour retrouver l'allure des courbes expérimentales. Il permet de connaître les épaisseurs polymérisées, les variations d'indice de réfraction, les taux de conversion et les nombres de franges.

E.V.2. Hypothèses émises

Le modèle se base sur les équations présentées au paragraphe E.II.3. Les hypothèses utilisées pour la réalisation du modèle sont décrites ci-dessous.

- La principale hypothèse est l'approximation de l'état quasi-stationnaire qui stipule des vitesses de création et de consommation des radicaux équivalentes. Celle-ci est généralement admise et a été justifiée précédemment au paragraphe E.II.3.
- On négligera tous les phénomènes de transferts de masse. Qu'ils soient dus à la diffusion du monomère, de l'amorceur, ou encore de l'oxygène, ceci pour simplifier la programmation du modèle en évitant une intégration supplémentaire sur le volume. La diffusion de l' O_2 et son influence sur la polymérisation étant un des phénomènes que l'on cherche à comprendre, sa non prise en compte est par là-même gênante.
- On considérera que la concentration en oxygène après la période d'inhibition est nulle. En fait, elle diminue jusqu'à ce qu'il y ait compétition entre la polymérisation et la peroxydation, mais pour cela, elle doit au moins diminuer d'un facteur cent⁵, ce qui permet de justifier cette hypothèse.

- Durant la période d'inhibition, les radicaux ne réagissent qu'avec l'oxygène. Comme écrit précédemment, il y a compétition avec la réaction sur le monomère, mais la cinétique de cette dernière est très inférieure à celle de la réaction sur l'oxygène.
- La température est tenue pour constante pendant toute la durée de l'irradiation. La réaction de polymérisation étant fortement exothermique, cette hypothèse est peu justifiable en particulier si l'on tient compte du volume polymérisé. Cependant, une mesure de la température au niveau de la vitre supportant le motif n'a pas montré d'élévation significative.

Cette assertion entraîne avec elle l'élaboration d'hypothèses complémentaires :

- les constantes de vitesses sont indépendantes de la température. Généralement, elle suivent une loi d'Arrhénius.
- la variation d'indice de réfraction n'est pas modifiée par l'élévation de température. L'ordre de grandeur de la modification due à l'augmentation de température est de -10^{-5} K^{-1} pour un gel d'acide polyacrylique¹¹.
- Le photoblanchiment de l'amorceur est négligé. Il est cependant connu que les acylphosphines perdent leur pouvoir absorbeur une fois photolysés.
- Le phénomène de "dark cure" qui a lieu après l'irradiation ne sera pas pris en compte, car c'est un phénomène hors équilibre qui ne satisfait pas à l'approximation de l'état quasi-stationnaire.
- Le processus de terminaison de la polymérisation est considéré comme bimoléculaire uniquement. Il est probable qu'il y ait compétition entre mécanismes uni- et bimoléculaires, et qu'à fort degré de conversion, les radicaux se trouvent piégés dans la matrice, ce qui correspondrait à un mécanisme unimoléculaire, mais en première approximation, l'hypothèse d'un mécanisme bimoléculaire ne semble pas irréaliste. De plus elle pourra être confirmée ou infirmée par la suite à partir des valeurs de R_p qui varient selon k_t ou $k_t^{1/2}$ selon que ce soit respectivement un mécanisme uni- ou bimoléculaire qui gouverne la terminaison.
- Le mécanisme en chaîne de peroxydation n'est pas pris en compte.
- Les constantes de vitesse sont considérées comme constantes. En fait, elles dépendent, en plus de la température, du taux de conversion du monomère¹².

E.V.3. Valeurs des paramètres

Le modèle utilise pour son fonctionnement différentes variables et constantes qui sont soit tirées de la littérature, soit déterminées expérimentalement. Les valeurs, références et commentaires sont récapitulés ci-dessous (Tableau 2).

Paramètres du modèle (unité)	Valeurs	Références	Commentaires
D_p (μm)	135	Ce travail	Mesure
ϕ_a	0,55	[Scherzer, 2001] ⁶	Estimation à partir du (2,4,6-triméthylbenzoyl) diphénylphosphine oxyde
λ (μm)	0,6328	Laser He-Ne	
$[\text{O}_2]_{\text{initiale}}$ (mol.L^{-1})	8.10^{-4}	[Scherzer, 2001] ⁶	Mesure sur le

			tripropylène glycol diacrylate à 25°C
$\Delta n_{\max}$	0,026	Ce travail	Moyenne des mesures à différentes puissances d'irradiation
$[\text{HDDA}]_{\text{initiale}} (\text{mol.L}^{-1})$	4,56		
$k_o (\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1})$	5.10^8	[Decker, 1979] ¹	
$k_p (\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1})$	10^4	[Decker, 1995] ¹²	
$k_t (\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1})$	3.10^6	[Decker, 1979] ¹	Valeur moyenne pour les diacrylates

Tableau 2 - Valeurs des paramètres utilisés dans le modèle

E.V.4. Algorithme

Le programme a été écrit sous Matlab 6.1. Pour l'instant le modèle permet de reproduire les résultats à partir des équations et des paramètres initiaux pour les comparer à l'expérience, mais ne permet pas de remonter numériquement aux paramètres initiaux. On peut néanmoins affiner certaines variables comme la fraction de gel (qui ne sera pas pris en compte dans le calcul de l'épaisseur), ou le taux de conversion afin de mieux reproduire les valeurs expérimentales, mais ceci se fait manuellement.

La résolution numérique des équations différentielles se fait par une formule de type Runge-Kutta. Celle-ci permet de résoudre ce type d'équations quand on connaît les conditions initiales. Le principe repose sur la division de l'intervalle d'intégration en pas très petits, puis en l'évaluation de la fonction recherchée pour chaque point de subdivision.

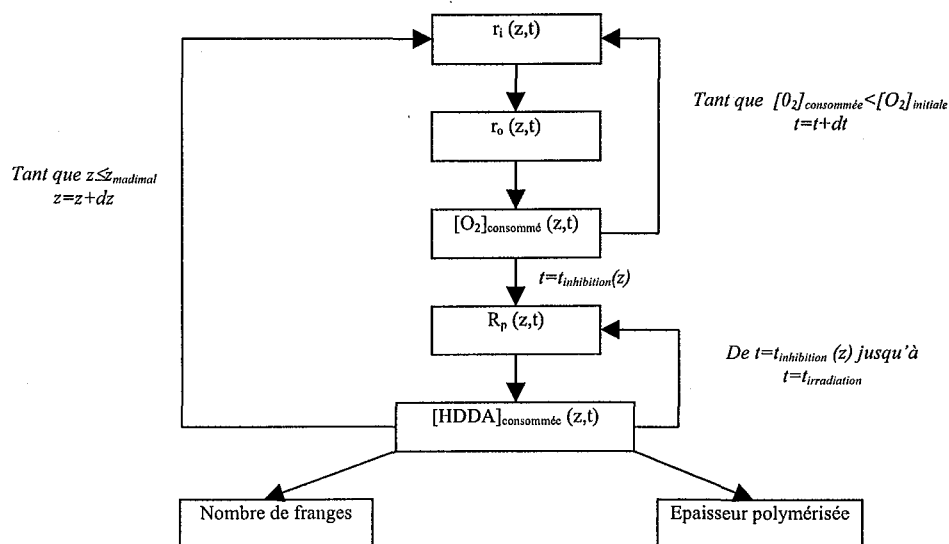


Figure 11 - Algorithme du programme de modélisation

L'algorithme est représenté Figure 11. Pour une distance à la surface donnée et un temps donné, on calcule la vitesse de création des radicaux r_i dans une couche d'épaisseur dz qui sert à calculer la vitesse de peroxydation r_o (avec les radicaux provenant uniquement de la photolyse de l'amorceur). L'expression de r_o est ensuite intégrée par rapport au temps pour connaître la concentration en oxygène consommé : si cette valeur est inférieure à la concentration initiale en oxygène, le temps est augmenté, et la nouvelle concentration en oxygène consommé est recalculée. Quand il n'y a plus d'oxygène à consommer par peroxydation, le temps nécessaire pour obtenir cet état est enregistré et considéré comme étant le temps d'inhibition. Le programme calcule alors la vitesse de polymérisation R_p telle que décrite dans l'équation (6) (en définissant comme nulle la concentration en oxygène dissout). L'intégration par rapport au temps de l'expression de R_p donne la valeur de la concentration en monomère consommé. Le calcul se poursuit ainsi de suite avec une valeur du temps augmentée à chaque itération jusqu'à ce que le temps d'intégration atteigne le temps d'irradiation défini dans le programme. La valeur de la distance à la surface est alors augmentée et une nouvelle boucle de calcul est lancée.

Les valeurs de concentration en monomère consommé permet de calculer le taux de conversion. La variation d'indice de réfraction est considérée comme directement proportionnelle à ce taux de conversion pondéré par le pourcentage maximal de conversion atteignable. On peut ainsi calculer le nombre de franges $\Delta\phi$ en fonction du temps. Une valeur du taux maximal de conversion de 80% semble adéquate pour obtenir une bonne correspondance entre nombre de franges théorique et expérimental en fonction du temps. L'épaisseur polymérisée quant à elle est définie comme la valeur de z maximale correspondant à un taux de conversion permettant d'obtenir un réseau suffisamment réticulé pour qu'il puisse donner naissance à un polymère solide. La valeur choisie de 35% minimum est celle qui permet d'avoir la meilleure adéquation entre épaisseurs théoriques et épaisseurs expérimentales mesurées au micromètre après rinçage de l'échantillon à l'isopropanol.

E.V.5. Comparaisons expérience/modèle

Les résultats donnés par le modèle ont été comparés à l'expérience dans les domaines suivants: épaisseur polymérisée, nombre de franges observées, et temps d'inhibition et ceci pour plusieurs puissances d'irradiation.

E.V.5.1. Epaisseur polymérisée

Les résultats théoriques (en trait plein) et expérimentaux (sous forme de points) pour les trois puissances $P = 1, 2, 1$, et $3,4 \text{ mW/cm}^2$ sont récapitulés ci-dessous:

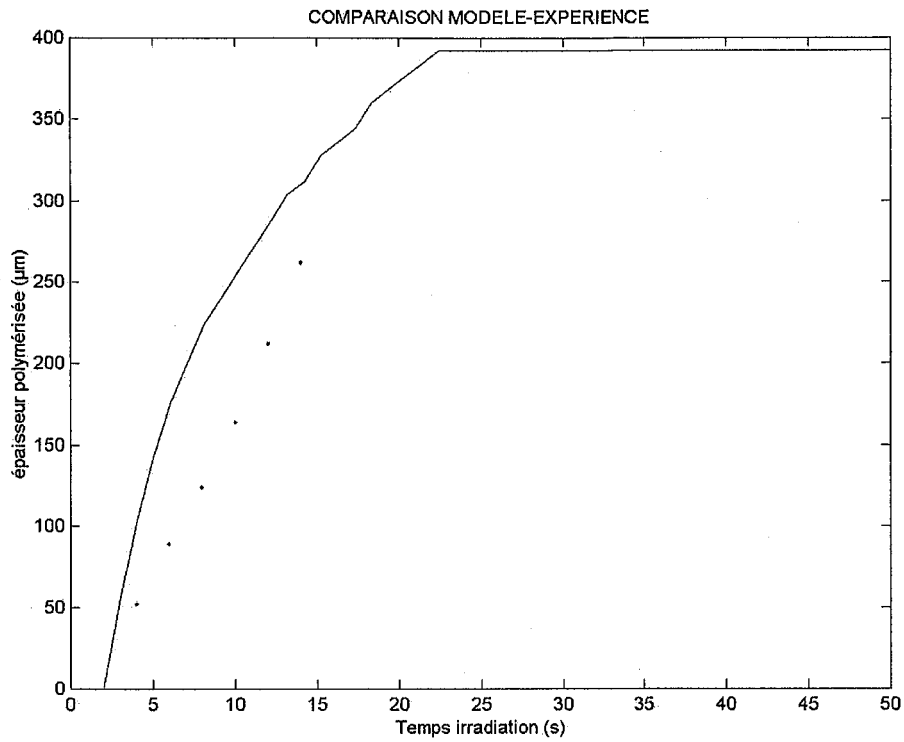


Figure 12 – Comparaison modèle-expérience à $P=1 \text{ mW/cm}^2$

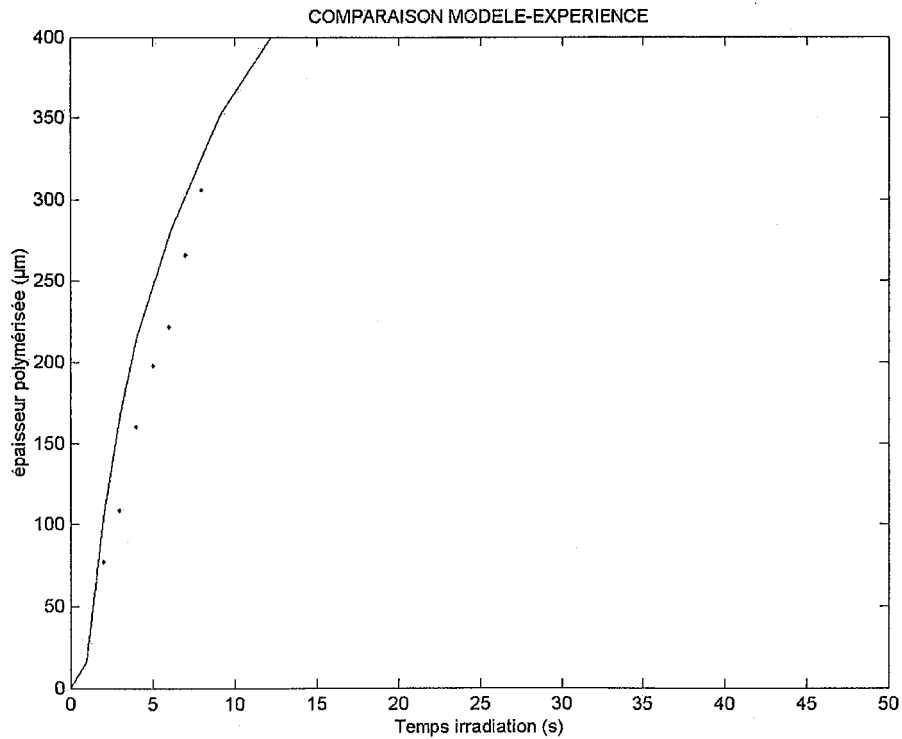


Figure 13 - Comparaison modèle-expérience à $P=2,1 \text{ mW/cm}^2$

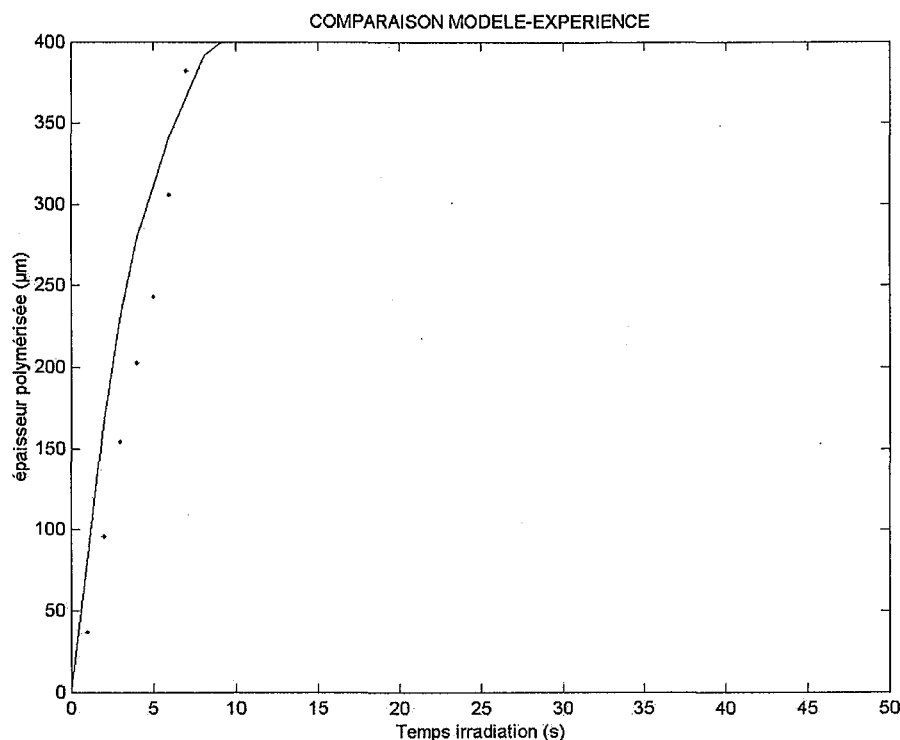


Figure 14 - Comparaison modèle-expérience à $P=3,4 \text{ mW/cm}^2$

On remarque sur les Figures 12 à 14 que plus la puissance augmente, plus les paramètres choisis (en particulier le pourcentage de gel qui définit le taux de conversion minimale pour obtenir un polymère solide) permettent de coller à l'expérience. L'épaisseur étant trop importante pour les puissances les plus faibles, on peut en déduire que le pourcentage de gel est plus important dans ces cas, et donc que la proportion de polymère faiblement réticulé est plus importante.

Le modèle semble donc, malgré ses imperfections, capable de fournir une idée assez précise des épaisseurs rencontrées. Il faut aussi noter qu'il existe une erreur de mesure importante sur les épaisseurs, d'une part avec le rinçage au solvant, et d'autre part par la mesure au micromètre qui a tendance à écraser les échantillons, particulièrement si la réticulation est faible.

E.V.5.2. Nombre de franges enregistrées

Les résultats théoriques (en trait plein) et expérimentaux (sous forme de points) pour les trois puissances $P = 1, 2, 1, 3, 4 \text{ mW/cm}^2$ sont récapitulés ci-dessous:

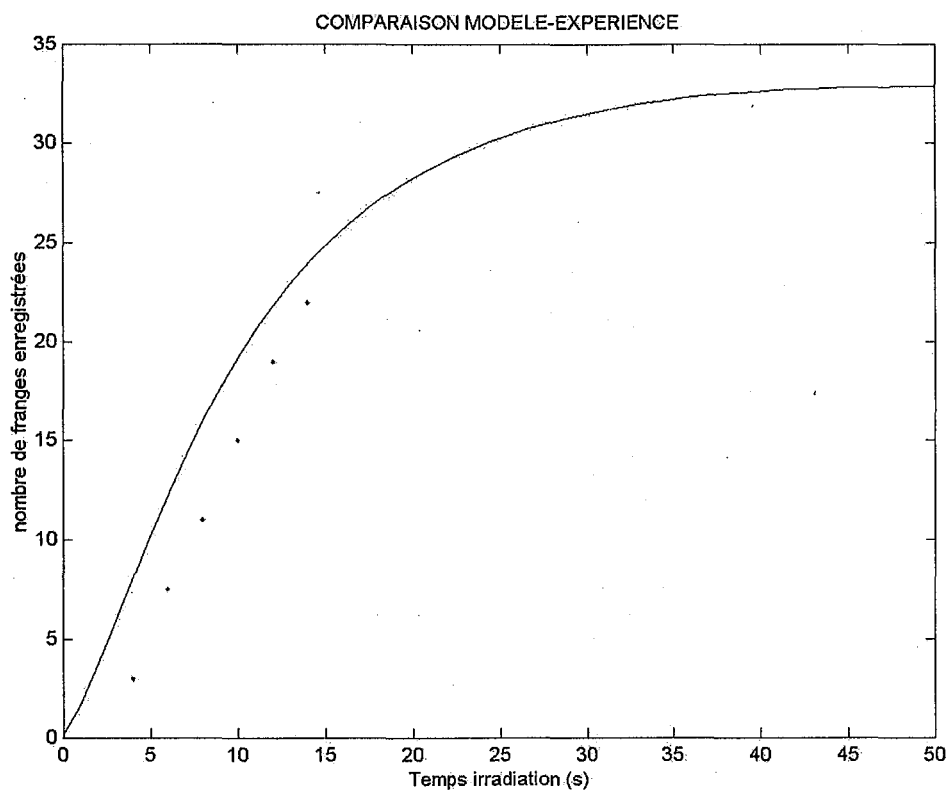


Figure 15 - Comparaison modèle-expérience à $P=1 \text{ mW/cm}^2$

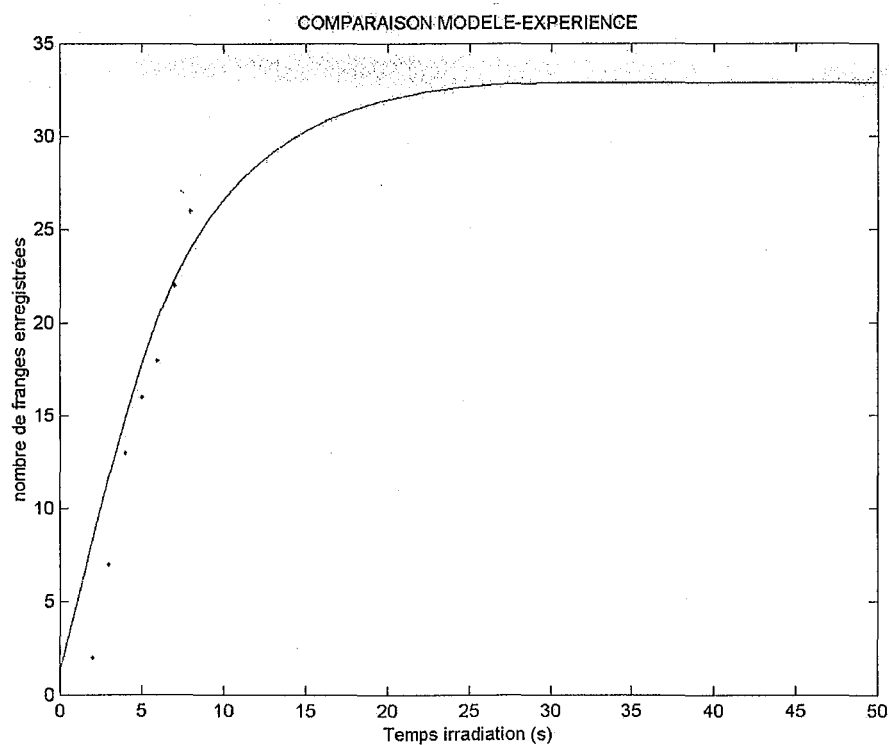
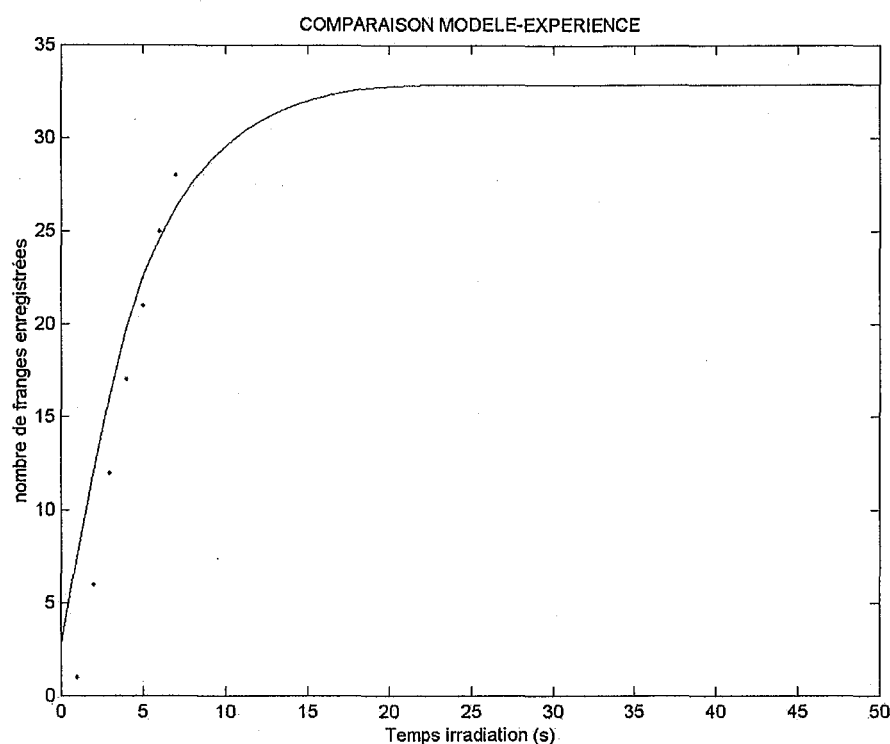


Figure 16 - Comparaison modèle-expérience à $P=2,1 \text{ mW/cm}^2$

Figure 17 - Comparaison modèle-expérience à $P=3,4 \text{ mW/cm}^2$

L'écart entre expérience et théorie (Figures 15 à 17) ne dépasse pas trois franges dans le pire des cas (celui de la puissance la plus faible). La barre d'erreur pratique étant de plus ou moins une demie-frange, l'écart trouvé n'est pas considéré comme excessif. La saturation observée sur les courbes expérimentales correspond au pourcentage de conversion maximal. Quand celui-ci est atteint pour la majeure partie de l'épaisseur polymérisée, le nombre de franges n'évolue plus que très lentement, voire plus du tout.

E.V.5.3. Temps d'inhibition

Les valeurs de temps d'inhibition théoriques correspondent au temps calculé pour consommer tout l'oxygène présent. Les valeurs expérimentales quant à elles correspondent au temps à partir duquel commence la première frange (relevé sur l'interférogramme). On obtient les résultats suivants :

P (W/cm^2)	10^{-3}	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
Temps d'inhibition théorique (s)	0,72	0,34	0,22
Temps d'inhibition expérimental (s)	2,70	1,75	1,40

L'erreur sur les valeurs expérimentales est de $\pm 0,1 \text{ s}$.

L'écart important entre expérience et théorie s'explique de la manière suivante: l'apport d'oxygène par diffusion est négligé théoriquement. Hors celui-ci est capable de venir réalimenter la zone irradiée et provoquer une augmentation importante de la durée d'inhibition. Il faut noter que cet effet est légèrement contrebalancé par la non prise en compte du mécanisme en chaîne de la peroxydation qui rend plus efficace la consommation d'oxygène, et donc diminue le temps d'inhibition.

Ainsi pour obtenir une bonne correspondance entre théorie et expérience, il faudra nécessairement prendre en compte le phénomène de transfert de matière au sein du matériau.

E.VI. CONCLUSION

La réalisation d'objets tridimensionnels par microstéréolithographie a montré certains écueils dans le contrôle précis des formes obtenues. L'origine de ce problème vient de la chimie sous-jacente à ce procédé, c'est-à-dire la photopolymérisation radicalaire. Les réactions photochimiques mises en œuvre sont sensibles à l'oxygène: en sa présence, la polymérisation est ralentie, voire totalement inhibée. On assiste alors à un temps de décalage entre l'irradiation et le démarrage effectif de la polymérisation. Ce temps d'inhibition correspond au délai nécessaire à une consommation suffisante de l'oxygène pour que la réaction de polymérisation devienne compétitive. Cependant l'oxygène présent est réalimenté par diffusion à partir de l'atmosphère et du matériau. Suivant la forme du masque irradiée, la diffusion provenant de l'oxygène dissout va être ou non favorisée, ce qui va provoquer des variations dans les temps d'inhibition dans les différents endroits de la surface irradiée. Ceci combiné à la diffusion lumineuse par les particules d'alumine conduit à des formes soit plus larges que prévu, soit plus fines.

Pour étudier ce phénomène dans les meilleures conditions possibles, ainsi que l'influence sur celui-ci de paramètres expérimentaux comme la puissance irradiée ou la pression partielle en oxygène, un montage basé sur le principe de l'interférométrie et permettant de suivre *in situ* et en temps réel la cinétique de photopolymérisation du liant a été réalisé. Les temps d'inhibition, l'épaisseur polymérisée et le taux de conversion du monomère sont fortement dépendant de la puissance irradiée. Les résultats expérimentaux ont servi de référence dans le paramétrage d'un programme modélisant la photopolymérisation.

Le modèle utilisé est basé sur les équations classiques régissant la polymérisation et utilise un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. Il permet cependant, en modifiant juste deux variables, de retrouver les valeurs expérimentales d'épaisseur polymérisée et de changement d'indice de réfraction. Seuls les temps d'inhibition ne correspondent pas, ce qui peut s'expliquer facilement par le fait que la diffusion de l'oxygène est négligée, alors que c'est précisément ce phénomène qui nous intéresse.

Les résultats sont cependant encourageants, et même meilleurs que ce que l'on pouvait espérer au vue des nombreuses hypothèses simplificatrices émises. Il est d'ailleurs probable que certaines approximations imputables à ces hypothèses se compensent, et rendent le modèle apparemment plus efficace qu'il ne l'est intrinsèquement.

Ce modèle pourra être amélioré en particulier par l'incorporation des phénomènes de transfert de masse¹³. L'incorporation de la diffusion lumineuse pourra également permettre de reproduire également les résultats obtenus en microstéréolithographie avec une suspension chargée en particules d'alumine.

Dans un futur plus éloigné, on pourrait imaginer gérer, avec une évolution de ce modèle, les trois dimensions de l'espace, c'est-à-dire prédire, en plus de l'épaisseur polymérisée, la largeur polymérisée. Le modèle pourrait servir à une modification automatique de la forme des masques, afin que la forme polymérisée soit la plus proche possible de celle voulue, ce qui constituerait un gain de temps, ainsi qu'une avancée pour améliorer et contrôler la résolution.

E.VII. BIBLIOGRAPHIE

- ¹ C. Decker, J. Faure, M. Fizet, L. Rychla, Elimination of oxygen inhibition in photopolymerization, *Photographic Science and Engineering*, 23, 3, 137-139, 1979.
- ² U. Kolczak, G. Rist, K. Dietliker, J. Wirz, Reaction mechanism of monoacyl- and bisacylphosphine oxide photoinitiators studied by ³¹P-, ¹³C-, and ¹H-CIDNP and ESR, *Journal of the American Chemical Society*, 118, 6477-6489, 1996.
- ³ R.J. Young, P.A. Lovell, *Introduction to polymers*, Ed. Chapman&Hall, 2nd edition, 1991.
- ⁴ M. Fizet, C. Decker, J. Faure, Photopolymérisation de macromères multifonctionnels-II Analyse cinétique par néphélémétrie-laser, *European Polymer Journal*, 21, 5, 427-434, 1985.
- ⁵ C. Decker, A.D. Jenkins, Kinetic approach of O₂ inhibition in ultraviolet- and laser-induced polymerizations, *Macromolecules*, 18, 1241-1244, 1985.
- ⁶ T. Scherzer, H. Langguth, The effect of temperature on the induction period in the photoinitiated polymerization of tripropylene glycol diacrylate, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 185, 276-282, 2001.
- ⁷ Sextant, *Optique expérimentale*, Hermann éditeurs des sciences et des arts, Paris, p.143, 1997.
- ⁸ O. Dudi, W.T. Grubbs, Laser interferometric technique for measuring polymer cure kinetics, *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 2133-2142, 1999.
- ⁹ E.A. Fogleman, M.T. Kelly, W.T. Grubbs, Laser interferometric method for measuring linear polymerization shrinkage in light cured dental restoratives, *Dental Materials*, 18, 324-330, 2002.
- ¹⁰ C. Triger, Utilisation des photopolymères pour les nanotechnologies. Nanofabrication en champ proche optique, Thèse, Université de Haute-Alsace, Mulhouse, p. 94, 2001.
- ¹¹ Y. Guan, Q. Chen, X. Zhang, Y. Peng, J. Xu, *In situ* interferometric study on the gelation process of polyacrylic acid gels, *Chinese Journal of Polymer Science*, 18, 4, 373-377, 2000.
- ¹² C. Decker, B. Elzaouk, Photopolymérisation de monomères multifonctionnels –VII. Evaluation des constantes de vitesse de propagation et de terminaison, *European Polymer Journal*, 31, 12, 1155-1163, 1995.
- ¹³ M.D. Goodner, C.N. Bowman, Development of a comprehensive free radical photopolymerization model incorporating heat and mass transfer effects in thick films, *Chemical Engineering Science*, 57, 887-900, 2002.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le travail de cette thèse a permis d'une part de caractériser et d'optimiser la résolution du procédé de microstéréolithographie, et d'autre part d'élargir le champ des matériaux utilisables afin d'ouvrir la voie vers de nouveaux types d'applications. Il est ainsi possible de réaliser des murs de 20 μm de large ou des trous de 60 μm de diamètre, valeurs comparables à celles obtenues par d'autres procédés de microfabrication de céramiques tridimensionnelles. L'utilisation de la microstéréolithographie avec des suspensions de monomère photosensible fortement chargées en poudre de céramique a permis de réaliser des pièces frittées. Les objets ainsi obtenus offrent des propriétés très intéressantes notamment aux niveaux mécaniques, chimiques, et thermiques, ce qui permet le passage du prototypage rapide de pièces de design à la réalisation de micro-objets fonctionnels.

Cet objectif a été atteint par étapes. La formulation d'une suspension modérément chargée en céramique, stable, et réactive aux longueurs d'onde visibles, a tout d'abord été réalisée. Il s'agissait d'une part de renforcer les propriétés mécaniques des pièces fabriquées, et d'autre part de limiter l'épaisseur de polymérisation. La viscosité de la suspension a été optimisée de manière à augmenter le taux de charge tout en gardant une fluidité compatible avec le procédé de microstéréolithographie dépourvu de système de raclage.

Cette première étape a conduit à la réalisation de pièces composites acrylate/alumine comprenant de nouvelles formes comme des canaux fins ou des parties articulées, difficilement réalisables avec le polymère seul. Ces objets, qui intéressent typiquement les utilisateurs de prototypes de pièces de précision et/ou de petite taille (bijoutier, injection plastique, horlogers...), n'ont pas les caractéristiques dimensionnelles requises, à cause de problèmes dus à la diffusion d'oxygène dans la formulation, lors de la fabrication.

En conséquence, il semblait nécessaire de bien contrôler la cinétique de photopolymérisation sous oxygène. Pour ce faire, une solution consistait à modéliser cette réaction complexe, à partir de paramètres obtenus expérimentalement. Un montage parallèle basé sur un double interféromètre de Michelson a donc été développé afin d'étudier cette cinétique de photopolymérisation en présence d'oxygène dans des conditions expérimentales contrôlables. Celui-ci offre la possibilité de suivre la variation d'indice de réfraction du milieu due à l'irradiation en fonction de différents paramètres comme: la puissance, le temps d'illumination, ou encore la pression partielle en oxygène. Le modèle proposé actuellement permet de suivre relativement bien les résultats expérimentaux concernant l'épaisseur polymérisée ainsi que la cinétique de polymérisation.

Après l'implémentation de variables comme le transfert de masse des espèces, le transfert thermique ou encore la diffusion lumineuse par les particules de céramiques, le modèle simulant le processus de photopolymérisation pourra être utilisé pour expliquer quantitativement les résultats obtenus en fabrication. Dans le futur, on pourrait espérer qu'il permette d'anticiper les différences entre forme irradiée et forme polymérisée, et -pourquoi pas- de modifier en conséquence le contour des masques afin d'optimiser le procédé.

En parallèle, la fabrication de pièces frittées en alumine a été démontrée, grâce essentiellement à la modification du procédé (ajout d'un racleur) et à l'augmentation du taux de charge en céramique dans la formulation. L'étalement de couches homogènes de matériau de 20 μm d'épaisseur a été effectuée. La première application en microfluidique a concerné une pièce complexe pour la détection de molécules fluorescentes en solution, contenant à la fois une zone d'écoulement et une microcavité optique.

En liaison avec ces travaux, il a été montré par ailleurs que le procédé de microstéréolithographie étendu aux matériaux pâteux permettait la mise en forme de pièces à base de cuivre. La polymérisation et le frittage de ces suspensions ont cependant nécessité l'élimination de l'oxygène à la surface du photomatériau et l'utilisation d'une atmosphère inerte pendant le traitement thermique. L'utilisation de nouveaux matériaux ne semble donc pas poser d'obstacles majeurs, une fois la formulation déterminée. C'est pourquoi le CNRS,

par l'intermédiaire de sa Mission Ressources et Compétences Technologiques, a décidé de financer la mise au point d'une nouvelle génération de prototype destinée à une utilisation "pluri-matériaux", comprenant une enceinte sous atmosphère contrôlée. On peut donc espérer dans l'avenir la fabrication de pièces constituées d'autres types de composites, céramiques, ou métaux suivant les applications visées.

Devant cet élargissement des possibilités du procédé de microstéréolithographie, il semble intéressant de transférer le procédé dans l'industrie afin de répondre aux attentes des industriels vis-à-vis du prototypage rapide de micropièces d'une part, et de la réalisation de pièces fonctionnelles d'autre part.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

000

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur BUNEL Claude, Professeur, INSA Rouen, Mont Saint Aignan

Monsieur LOUGNOT Daniel-Joseph, Directeur de Recherches, Département Photochimie
Générale ENSCMu, Mulhouse

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise

Monsieur PROVIN Christophe

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

«Microstéréolithographie de céramiques».

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANCEUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

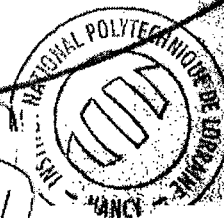
Spécialité : «GENIE DES PROCEDES»

Fait à Vandoeuvre le, 9 décembre 2002

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER

[Signature]



Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Microstéréolithographie de céramiques

La microstéréolithographie est une technique de microfabrication permettant de réaliser des objets tridimensionnels complexes de quelques millimètres cubes de volume. Le principe repose sur la superposition de couches photopolymérisées résolues dans l'espace. Le présent travail s'est porté sur l'adaptation du procédé à des matériaux composites et céramiques. Pour ce faire, la formulation et la caractérisation d'une suspension fluide de poudre d'alumine dans un monomère photoréactif a été effectuée. Elle a permis la réalisation de pièces illustrant différentes possibilités d'applications dans des domaines comme la micromécanique, la microrobotique, ou la microfluidique.

La mise au point d'un système de racleur adapté aux exigences de la microstéréolithographie a permis de mettre en forme des photomatériaux pâteux, plus précisément des suspensions fortement chargées en alumine. Les objets ainsi créés ont pu subir sans dommage un traitement thermique de déliantage/frittage ayant pour but d'éliminer le polymère et de densifier la céramique. Les pièces résultantes -en alumine pure- doivent offrir de très bonnes propriétés chimiques, thermiques, et mécaniques.

Enfin, un montage parallèle basé sur un interféromètre de Michelson a été développé afin d'étudier la cinétique de photopolymérisation en présence d'un agent inhibant, l'oxygène. Un modèle permettant de prévoir les épaisseurs polymérisées ainsi que le degré d'avancement de la réaction a été conçu.

Mots-clés : microfabrication, stéréolithographie, céramique, alumine, acrylate, composite, photopolymère, cinétique, inhibition par l'oxygène.

Microstereolithography of ceramics

Microstereolithography is a microfabrication process that allows the manufacturing of complex three-dimensional objects with a volume of a few cubic millimeters. The principle is based on the stacking-up of photopolymerized layers. This work deals with the adaptation of this process to composite and ceramic materials. In order to do this, a fluid alumina powder suspension has been formulated and characterized. This suspension allowed the fabrication of microparts illustrating possible application fields such as micromechanics, microrobotics, or microfluidics.

The development and fabrication of a scrapping system adapted to microstereolithography's needs allowed the shaping of highly viscous photomaterials, especially highly loaded alumina suspensions. Objects made by this way stand without damage a thermal treatment of debinding/sintering, in order to remove polymer and densify ceramic. The resulting parts -in pure alumina- can show good chemical, thermal, and mechanical properties.

Then, a parallel set-up based on Michelson interferometer was developed to study the photopolymerization kinetic with an inhibiting agent, the oxygen. A model which can predict polymerized thickness and reaction advancement was conceived.

Keywords : microfabrication, stereolithography, ceramic, alumina, acrylate, composite, photopolymer, kinetic, oxygen inhibition.

Département de Chimie-Physique des Réactions
U.M.R. 7630 C.N.R.S.-I.N.P.L., Groupe ENSIC
1, rue Grandville
54001 Nancy Cedex