



HAL
open science

Développement de résines photosensibles et de procédés de microfabrication 3D à deux photons de matériaux hybrides et céramiques à haut indice

Anne Desponds

► **To cite this version:**

Anne Desponds. Développement de résines photosensibles et de procédés de microfabrication 3D à deux photons de matériaux hybrides et céramiques à haut indice. Matériaux. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSEN005 . tel-04036762

HAL Id: tel-04036762

<https://theses.hal.science/tel-04036762>

Submitted on 20 Mar 2023

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

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



Numéro National de Thèse : 2021LYSEN005

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée par

l'Ecole Normale Supérieure de Lyon

Ecole Doctorale N° 206

Ecole Doctorale de Chimie (Chimie, Procédés, Environnement)

Spécialité de doctorat : Chimie des matériaux

Discipline : Chimie

Soutenue publiquement le 19/03/2021, par :

Anne Desponds

Développement de résines photosensibles et de procédés de microfabrication 3D à deux photons de matériaux hybrides et céramiques à haut indice

Devant le jury composé de :

Dr. Philippe BELLEVILLE
Prof. Céline CROUTXE-BARGHORN
Prof. Jérôme CHEVALIER
Dr. Alexandra CHAUMONNOT
Prof. Clément SANCHEZ

CEA Le Ripault, Université de Tours
Université de Haute-Alsace
INSA de Lyon
IFPEN
Collège de France

Rapporteur
Rapporteuse
Examinateur
Examinatrice
Examinateur

Prof. Stéphane PAROLA

Université Lyon 1

Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Stéphane Parola, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe « Matériaux fonctionnels et photoniques » et encadré ma thèse par ses conseils avisés.

J'exprime ma gratitude à Philippe Belleville et Céline Croutxe-Barghorn qui ont accepté d'évaluer mon manuscrit en tant que rapporteurs de ma thèse. Je remercie Alexandra Chaumonnot et Clément Sanchez pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse, ainsi que Jérôme Chevalier, qui a également suivi mon travail pendant ce projet.

Je remercie le consortium européen Phenomenon et le programme H2020 de l'Union Européenne d'avoir financé ces travaux, ainsi que Patrice Baldeck pour m'avoir fait confiance sur ce projet et pour son appui durant ma thèse. J'adresse ma sympathie à tous mes collègues qui ont participé à ce consortium.

Merci à toute l'équipe « MFP » pour m'avoir épaulée dans mes expériences et à l'équipe « Photophysique » qui a suivi mes résultats au quotidien, tout particulièrement Akos pour son aide constante.

J'adresse mes remerciements aux autres personnes m'ayant prêté main forte : Azeddine pour les caractérisations optiques, Gilles du laboratoire de géologie pour les analyses de microRaman, les physiciens, en particulier Vincent, et Sylvain du laboratoire Mateis pour son aide dans la réalisation des caractérisations mécaniques.

Je témoigne également ma reconnaissance aux personnels techniques et administratifs du laboratoire qui ont permis le bon déroulement de mon travail.

Enfin je remercie chaleureusement tous mes amis m'ayant soutenue durant ce travail, particulièrement ceux du labo pour leur bonne humeur quotidienne. J'exprime ma reconnaissance à ma famille et en particulier envers mes parents pour leur soutien de toujours. Mes petites sœurs, votre joie et votre bienveillance ont toujours été un support, merci. Damien, merci énormément pour ton soutien et tes encouragements quotidiens au cours de ces dernières années.

Résumé

Les microstructures optiques en 2D et en 3D permettent de dépasser les limites de l'optique conventionnelle (diffractive et réfractive), comme la courbure de la lumière, les aberrations ou dispersions de longueurs d'ondes, les rapports poids/volume, la luminosité dans des conditions de faible luminosité ou les contraintes optiques pour des applications ultraplates ou ultra-compactes. Elles sont en pleine expansion et donnent lieu à de nombreux articles scientifiques pour leur utilisation dans des applications optiques. La fabrication de ces structures avec des matériaux à haut indice de réfraction permet de réduire significativement l'espace qu'elles occupent ce qui est indispensable pour développer des systèmes compacts. De plus, la fabrication de tels systèmes dans des matériaux résistants aux conditions difficiles (température haute, pression etc.) est indispensable pour assurer une fonctionnalité durable et exploitable. L'objectif de ce projet de thèse était de mettre au point des formulations et des procédés permettant la microfabrication d'objets en 3D, via la technique de l'impression 3D à deux photons, présentant un haut indice de réfraction et une haute résolution d'impression. Pour cela, des résines photosensibles à base de métaux de transitions tels que le titane ou le zirconium ont été formulées en adaptant la composition pour la stéréolithographie à deux photons. Trois stratégies ont été proposées au niveau de la chimie du système. La première consiste à utiliser des matrices de monomères acrylates pour y disperser des éléments précurseurs d'oxydes métalliques ou des nanoparticules inorganiques. La deuxième se base sur la chimie sol-gel et consiste à utiliser et contrôler la réactivité du procédé sol-gel à partir de précurseurs de type alcoxydes métalliques. Enfin la troisième approche est une solution hybride qui consiste à exploiter d'une part la chimie sol-gel des précurseurs métalliques et d'autre part la chimie des acrylates dans une seule résine hybride organique-inorganique pour réaliser des réseaux interpénétrés. Pour chacune de ces approches, des caractérisations complètes ont été réalisées à la fois sur les résines et sur les objets fabriqués. Des microstructures 3D possédant un haut indice de réfraction et une haute résolution, composées de zircone, dioxyde de titane et silice, ont pu être imprimées et étudiées.

Abstract

Microstructured opticals in 2D and 3D enable to go beyond the limits of conventional optics (diffractive and refractive), such as the curvature of light, aberrations or dispersions of wavelengths, weight/volume ratios, luminosity in low light conditions or optical constraints for ultra-thin or ultra-compact applications. They are in full expansion and give rise to numerous scientific articles for their use in optical applications. In particular, the manufacture of these structures with high refractive index materials allows to significantly reduce the volume, which is essential for developing compact systems. In addition, the manufacture of such structures made of materials resistant to harsh conditions (high temperature, pressure, etc.) is essential to ensure long-lasting and usable functionality. The objective of this thesis was to develop formulations and processes allowing the microfabrication of 3D objects, via the technique of two-photon 3D printing, presenting a high refractive index and high spatial resolution. For this, photosensitive resins based on transition metals such as titanium or zirconium have been formulated by adapting the composition for two-photon stereolithography. Three strategies have been proposed depending on the chemistry process. The first is to use matrices of acrylate monomers to disperse metal oxide precursor elements or inorganic nanoparticles. The second is based on sol-gel chemistry and consists in using and controlling the reactivity of the sol-gel process from precursors of the metal alkoxides. Finally, the third approach is a hybrid solution which consists in exploiting, on the one hand, the sol-gel chemistry of metal precursors and, on the other hand, the chemistry of acrylates in an organic-inorganic hybrid resin, to create interpenetrating networks. For each approaches, complete characterizations were carried out on both photosensitive resins and manufactured objects. 3D microstructures, with a high refractive index and a high resolution, composed of zirconia, titanium dioxide and silica, were obtained.

Liste des publications

Articles scientifiques

- Anne Desponds, Akos Banyasz, Gilles Montagnac, Chantal Andraud, Patrice Baldeck, Stephane Parola. (2020). Microfabrication by two-photon lithography, and characterization, of SiO₂/TiO₂ based hybrid and ceramic microstructures. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 95, 733–745. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05355-3>
- Anne Desponds, Akos Banyasz, Denis Chateau, Azeddine Tellal, Amandine Venier, Sylvain Meille, Gilles Montagnac, Jérôme Chevalier, Chantal Andraud, Patrice Baldeck, Stephane Parola. 3D printing and pyrolysis of optical ZrO₂ nanostructures by two-photon lithography: reduced shrinkage and crystallization mediated by nanoparticles seeds. *Submitted*.

Communications orales

- Anne Desponds, Caroline Arnoux. Microfabrication par impression à deux photons. *Journée de la plateforme 3Dfab, 18 décembre 2018, Lyon, France*.
- Anne Desponds. Two-photon microfabrication for high-resolution 3D printing of hybrids and ceramics: processes and materials. *PhD Day de l'ENS de Lyon, 01 juillet 2019, Lyon, France*.
- Anne Desponds. Two-photon microfabrication for high-resolution 3D printing of hybrids and ceramics. *Sol Gel International Conference, du 24 au 30 août 2019, St Petersburg, Russie*.

Tables des matières

Remerciements.....	2
Résumé	3
Abstract	4
Liste des publications	5
Introduction générale	10
Chapitre 1 – Etat de l’Art.....	13
Introduction	14
1. Les matériaux du projet : oxydes de titane et de zirconium	14
1.1. Intérêt des matériaux à haut indice de réfraction.....	14
1.2. Matériaux à haut indice de réfraction	18
1.3. Présentation des oxydes de titane et de zirconium	22
1.3.1. Le dioxyde de titane	22
1.3.2. Le dioxyde de zirconium	24
2. Le procédé de fabrication.....	26
2.1. Introduction à la microfabrication	26
2.2. L’impression 3D et ces différents procédés.....	29
2.3. La stéréolithographie à deux photons	37
2.3.1. L’absorption à deux photons	38
2.3.2. La polymérisation à deux photons	41
2.3.3. Procédé de microfabrication à deux photons.....	44
2.4. Stéréolithographie de matériaux céramiques et hybrides	45
3. Chimie et formulation des résines pour la stéréolithographie.....	52
3.1. Polymérisation organique	52
3.1.1. Différents modes d’action.....	52
3.1.2. Incorporation de matériaux inorganiques	59
3.2. Chimie sol-gel.....	64
3.2.1. Le procédé sol-gel.....	65
3.2.2. Systèmes hybrides organiques-inorganiques	69
Conclusions du chapitre	73
Chapitre 2 – Approche organique : Développement de résines à base d’acrylate de zirconium pour la micro-impression 3D via photopolymérisation à deux photons.....	74
Introduction	75
1. Préparation des résines	76
1.1. Formulation des résines.....	76
1.2. Fonctionnalisation des nanoparticules de ZrO_2	79
1.3. Récapitulatif des résines considérées	84

2.	Caractérisation des résines et photopolymérisation vers un système solide	85
2.1.	Aspect des résines.....	85
2.2.	Caractérisation UV-Vis des résines	86
2.3.	Suivi des réactions de polymérisation par spectroscopie FTIR	87
2.3.1.	Photopolymérisation des résines sous lampe UV	88
2.3.2.	Notion de degré de conversion et calcul.....	89
3.	Microfabrication à deux photons	91
3.1.	Evaluation du seuil de fabrication et de la résolution.....	91
3.2.	Impact des paramètres de la formulation sur la fabrication	95
3.3.	Impact de la présence des nanoparticules	100
3.4.	Microfabrication de pièces complexes.....	102
4.	Traitement thermique des microfabrications.....	109
4.1.	Étude du comportement en température des systèmes	109
4.2.	Aspect visuel des microfabrications après traitement thermique	111
4.3.	Comparaison du retrait selon la présence des nanoparticules.....	113
5.	Caractérisations structurales des matériaux microfabriqués	115
5.1.	Analyses des matériaux issus de la résine HZr45 : système sans nanoparticules.....	115
5.2.	Analyses des matériaux issus de la résine HZr58 : système avec nanoparticules	116
6.	Caractérisations optiques	117
6.1.	Détermination des indices de réfractions.....	117
6.2.	Réalisation de microstructures optiques.....	119
7.	Caractérisations mécaniques : essais de compression.....	120
	Conclusions du chapitre	125
	Chapitre 3 – Approche inorganique : Développement de résines pour la micro- impression 3D via processus inorganiques induits par une photobase.....	127
	Introduction	128
1.	Elaboration de la photobase	129
1.1.	Synthèse de la photobase.....	129
1.2.	Caractérisations	130
1.2.1.	Spectroscopie UV-Vis.....	130
1.2.2.	Activation de la photobase sous irradiation UV	131
2.	Résines sol-gel intégrant des nanoparticules de TiO ₂	134
2.1.	Synthèse et caractérisation des nanoparticules	134
2.2.	Préparation des résines	137
2.3.	Caractérisations	140
2.3.1.	Analyse de la taille des particules dans les résines par DLS.....	140
2.3.2.	Caractérisations spectroscopiques.....	141
2.3.3.	Variation du pH sous irradiation UV	145
2.4.	Microfabrication à deux photons	146
2.5.	Traitement thermique	148

2.6.	Détermination des indices de réfraction	150
3.	Résines sol-gel à base d'alcoxydes de titane.....	151
3.1.	Préparation des résines	152
3.2.	Caractérisations.....	153
3.2.1.	Caractérisation UV-Vis des résines.....	153
3.2.2.	Spectroscopie FTIR et RMN de l'alcoxyde de titane modifié	154
3.3.	Microfabrication à deux photons	156
3.4.	Traitement thermique	157
3.5.	Détermination des indices de réfraction	159
4.	Solutions colloïdales.....	160
4.1.	Préparation des solutions	162
4.2.	Gélation des particules.....	163
4.2.1.	Comportement des solutions en milieu basique	163
4.2.2.	Déstabilisation sous irradiation à 1 photon	163
4.2.3.	Agrégation sous irradiation à 2 photons	164
4.3.	Détermination des indices de réfraction	164
	Conclusions du chapitre	166
	Chapitre 4 – Approche hybride : Etude de résines hybrides acrylate-sol-gel et micro- impression 3D via photopolymérisation à deux photons	168
	Introduction	169
1.	Tétraisopropoxyde de titane modifié par un acrylate.....	169
1.1.	Modification du TiP	170
1.2.	Microfabrication à deux photons	173
2.	Résines hybrides MAPTMS/TiP/MAA : influence de la préparation.....	174
2.1.	Préparation et caractérisation UV-Vis des résines	174
2.2.	Etude des solutions hydrolysées de MAPTMS	178
2.3.	Microfabrication à deux photons	180
2.3.1.	Influence du vieillissement pré-fabrication.....	180
2.3.2.	Influence des solutions pré-hydrolysées de MAPTMS	181
2.3.3.	Influence du rapport molaire TiP/MAA	183
2.3.4.	Influence du rapport Ti/Si.....	183
3.	Résines hybrides MAPTMS/TiB/MAA : réalisation de microstructures SiO ₂ /TiO ₂	185
3.1.	Préparation des résines	185
3.2.	Microfabrication à deux photons	186
3.3.	Etude de la solidification des résines lors du procédé de stéréolithographie.....	188
3.4.	Traitement thermique des microstructures	191
4.	Vers un mécanisme hybride : photoréactions simultanées organiques/inorganiques	195
4.1.	Préparation de la résine.....	196
4.2.	Mécanismes mis en jeu.....	196
4.3.	Microfabrication à deux photons	198

5. Détermination des indices de réfraction	199
Conclusions du chapitre	202
Conclusion générale	204
Annexes	208
Annexe 1 – Symboles et abréviations	209
Annexe 2 – Imprimante à deux photons et procédé de fabrication des objets	211
Annexe 3 – Détails expérimentaux des synthèses et formulations.....	218
Annexe 4 – Détails expérimentaux des caractérisations	224
Annexe 5 – Détermination des indices de réfraction	228
Annexe 6 – Essais mécaniques de compression avec un nanoindenteur	235
Sources bibliographiques.....	238

Introduction générale

Les microstructures optiques en 2D et en 3D permettent de dépasser les limites de l'optique conventionnelle, comme la courbure de la lumière, les aberrations, la dispersion de longueur d'onde, l'intensité dans des conditions de faible luminosité ou les contraintes physiques pour des applications ultra-compactes. Elles sont en pleine expansion et donnent lieu à de nombreux articles scientifiques pour leur utilisation dans diverses applications optiques. La fabrication de telles structures dans des matériaux à haut indice permet de réduire significativement l'espace qu'elles occupent ce qui est indispensable pour développer des systèmes compacts. De plus la fabrication de ces structures constituées de matériaux résistants aux conditions difficiles (températures élevées, haute pression, etc.) est nécessaire.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du consortium européen n° 780278 « Laser Manufacturing of 3D nanostructured optics using Advanced Photochemistry - PHENOMENON » impliquant les organisations publiques et privées suivantes : AIMEN (Espagne), Thales (France), CNRS (France), MPO (Allemagne), ICFO (Espagne), Flexim (Suisse), IMT-Atlantique (France), Flexen (Royaume-Uni), CDA (Allemagne), PSA-Citroën (France), FNMT (Espagne), DLED (Royaume-Uni). Le but général de ce projet est de développer une technologie de fabrication directe à grande vitesse par absorption multiphotonique pour réaliser des optostructures 2D et 3D avec une résolution submicronique. Les résultats seront exploités commercialement dans des applications diverses tel que des lentilles optiques, écrans flexibles, dispositifs de sécurité anti-contrefaçon ou encore des concentrateurs photovoltaïques.

Cette thèse s'articule autour des matériaux optiques à haut indice nécessaires à l'élaboration des futures structures. L'objectif est de développer un procédé de fabrication permettant d'obtenir des objets aux formes 3D complexes, de la formulation des précurseurs à la mise en forme des matériaux finaux. A l'issue du procédé, les structures devront pouvoir présenter un haut indice de réfraction, typiquement $n=2$ et une haute résolution, typiquement des détails de 300 nm en largeur et 1000 nm en hauteur.

Le premier chapitre consacré à l'état de l'art présente les différentes possibilités pour parvenir à ce but et soulève les contraintes présentes pour l'élaboration des matériaux à haut indice selon les

choix retenus. Il en résulte un affinage du cahier des charges pour le développement du procédé. Ainsi, suite à cette étude bibliographique, les objectifs sont précisés. Il s'agit de développer des résines intégrant du titane ou du zirconium, car leurs oxydes respectifs, TiO_2 et ZrO_2 présentent un haut indice de réfraction. Il faut que ces résines soient suffisamment photosensibles et transparentes dans le visible, pour réaliser des fabrications à haute résolution par le procédé de stéréolithographie à deux photons. Il faut ensuite s'en servir pour réussir à réaliser des objets de formes complexes à haute résolution.

Différentes approches ont été envisagées pour produire des résines intégrant ces oxydes métalliques. La première, dite approche organique, est présentée dans le chapitre 2. Elle consiste à utiliser des matrices de monomères acrylates, classiquement exploitées pour la microfabrication à 2 photons, pour y disperser des atomes ou des particules inorganiques. Pour obtenir des matériaux à haut indice, un traitement thermique sera appliqué afin d'évacuer la matière organique et cristalliser les phases inorganiques. Il existe deux contraintes principales pour cette approche. La première est de réussir à disperser des éléments inorganiques au sein d'une matrice organique en maintenant une certaine stabilité pour permettre le contrôle des réactions chimiques. La seconde contrainte provient du post-traitement thermique, qui peut entraîner des retraits et des déformations suite à l'élimination des parties organiques. Différentes résines ont été formulées, caractérisées et étudiées dans le procédé d'impression. Les matériaux obtenus à l'issue du procédé ont également été caractérisés.

La deuxième approche, dite approche inorganique, est présentée dans le chapitre 3. Plus originale, elle se base sur la chimie sol-gel et consiste à utiliser des précurseurs d'alcoxydes métalliques pour introduire le titane ou le zirconium dans les formulations. La principale difficulté consiste à gérer la forte réactivité des alcoxydes métalliques afin de contrôler les réactions de polymérisations inorganiques, qui sont sensibles à l'environnement de la fabrication (humidité, température...). Pour cette approche aussi, plusieurs stratégies ont été adoptées, parmi lesquelles l'intégration de nanoparticules au sein de résines sol-gel.

Enfin la troisième approche est une solution hybride qui consiste à exploiter d'une part la chimie sol-gel des précurseurs métalliques et d'autre part la chimie des acrylates dans une seule résine organique-inorganique. Les résultats sont proposés dans le chapitre 4. Les résines étudiées sont des hybrides organiques-inorganiques, pouvant devenir des matériaux selon des processus de

polymérisation organique et de polymérisation inorganique. La caractérisation des résines, des fabrications et des matériaux en résultant sera présentée. En regroupant les précédentes stratégies, nous verrons qu'il est possible d'allier leurs avantages et de réduire leurs inconvénients.

A l'issu de cette thèse, l'efficacité du procédé via la stéréolithographie à deux photons pour obtenir des microstructures en 3D de matériaux à haut indice sera démontrée. Les différentes approches proposées seront détaillées, les avantages et inconvénients de chacune d'entre elles seront précisés.

Chapitre 1 – Etat de l'Art

Sommaire

Introduction	14
1. Les matériaux du projet : oxydes de titane et de zirconium	14
1.1. Intérêt des matériaux à haut indice de réfraction	14
1.2. Matériaux à haut indice de réfraction	18
1.3. Présentation des oxydes de titane et de zirconium	22
1.3.1. Le dioxyde de titane	22
1.3.2. Le dioxyde de zirconium	24
2. Le procédé de fabrication	26
2.1. Introduction à la microfabrication	26
2.2. L'impression 3D et ces différents procédés	29
2.3. La stéréolithographie à deux photons	37
2.3.1. L'absorption à deux photons	38
2.3.2. La polymérisation à deux photons	41
2.3.3. Procédé de microfabrication à deux photons	44
2.4. Stéréolithographie de matériaux céramiques et hybrides	45
3. Chimie et formulation des résines pour la stéréolithographie	52
3.1. Polymérisation organique	52
3.1.1. Différents modes d'action	52
3.1.2. Incorporation de matériaux inorganiques	59
3.2. Chimie sol-gel	64
3.2.1. Le procédé sol-gel	65
3.2.2. Systèmes hybrides organiques-inorganiques	69
Conclusions du chapitre	73

Introduction

Cette première partie est le résultat d'une étude bibliographique pour répondre à l'objectif de la thèse, c'est-à-dire de développer un procédé permettant d'obtenir des objets aux formes 3D complexes, présentant un haut indice de réfraction et une haute résolution. Tout d'abord sont introduits les matériaux à haut indice et ceux retenus pour ce projet, qui sont le dioxyde de titane et de zirconium. Ensuite sont présentés les procédés de fabrication par impression 3D. Les différentes techniques sont comparées pour expliquer le choix du procédé de mise en forme retenu, qui est la stéréolithographie à deux photons, encore appelée microfabrication à deux photons ou impression 3D à deux photons puis le principe de cette technique est exposé. Un point est fait sur l'état de l'art des formulations et des processus chimiques des résines utilisées pour la stéréolithographie des céramiques incluant du zirconium ou du titane. Dans un premier temps, les différents types de polymérisations organiques sont comparés et des exemples d'utilisation de cette chimie avec la stéréolithographie à deux photons sont montrés. Dans un second temps, les réactions de polymérisations inorganiques et leurs applications à la stéréolithographie deux photons sont présentées.

1. Les matériaux du projet : oxydes de titane et de zirconium

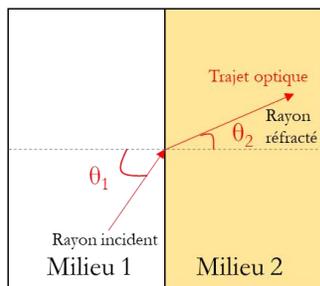
L'objectif du projet est d'obtenir des microstructures à haut indice avec une bonne résistance mécanique afin de les utiliser pour des applications dans l'optique. Les propriétés optiques ont en effet un intérêt pour différents domaines telles que les télécommunications ou l'imagerie.

1.1. Intérêt des matériaux à haut indice de réfraction

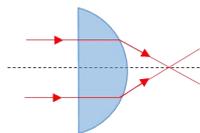
Dans le domaine de l'imagerie, les lentilles sont des éléments optiques indispensables à l'observation par leur rôle de focalisation et de concentration de la lumière sur une zone précise. Historiquement, cette focalisation a été basée sur la réfraction de la lumière, c'est-à-dire la déviation du trajet lumineux lorsqu'il traverse un milieu spécifique. L'angle de courbure de la lentille, allié au changement d'indice de réfraction, permet ainsi de faire converger les rayons lumineux en un point de focalisation (Figure 1 (a)). Il s'agit alors de lentilles dites réfractives.

Maitriser l'indice de réfraction permet de moduler la taille des lentilles et de limiter les aberrations optiques [1]. La focalisation de la lumière peut également être réalisée via la diffraction de la lumière. Lorsqu'une onde lumineuse entre en contact avec des petits éléments, la lumière est diffractée, c'est-à-dire que les rayons lumineux sont déviés de leur trajectoire lorsqu'ils rasant les bords d'un obstacle. La lumière se comportant comme une onde, l'interaction de deux rayons diffractés mènent à des interférences lumineuses constructives (où la lumière passe) ou destructives (où la lumière ne passe pas) comme cela est observé en Figure 1 (b). Quand la lumière rencontre un réseau de structure périodique inférieure à sa longueur d'onde, les ondes lumineuses sont propagées et se concentrent pour focaliser la lumière à une distance connue. Il s'agit alors de lentilles dites diffractives, qui ont la particularité de ne pas être courbées.

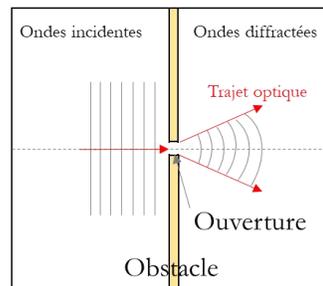
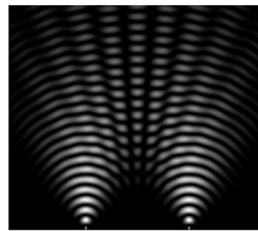
(a) Réfraction de la lumière



Lentille conventionnelle réfractive



(b) Diffraction de la lumière



Lentille plate diffractive

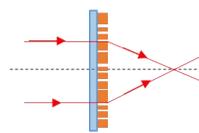


Figure 1. (a) Réfraction de la lumière : observation du phénomène par la déviation de l'image du stylo lorsque le milieu change de l'air à l'eau (Wikipedia commons), trajet optique d'un rayon lumineux réfracté et schéma de principe d'une lentille réfractive convergente (b) Diffraction de la lumière : observation du phénomène d'interférence de deux faisceaux d'ondes diffractées (Wikipedia commons), trajet optique d'un rayon lumineux diffracté et schéma de principe d'une lentille diffractive

De par leur forme plate, les lentilles diffractives ont l'avantage de réduire la distance focale. Elles trouvent donc des applications concrètes dans le domaine de l'imagerie compacte (appareils photo de smartphone) et de la microscopie [2]. Ces lentilles sont constituées d'un réseau d'éléments microstructurés qui permet de concentrer la lumière.

Dans le domaine des lentilles diffractives, il existe des lentilles aplaties, qui présentent néanmoins une structuration en hauteur (dites multi-niveaux) et des lentilles parfaitement plates, appelées métalentilles ou metalens en anglais (Figure 2). S'il est possible d'utiliser des matériaux avec un indice de réfraction bas pour fabriquer des lentilles multi-niveaux, avoir un indice de réfraction élevé est avantageux pour les métalentilles [3].

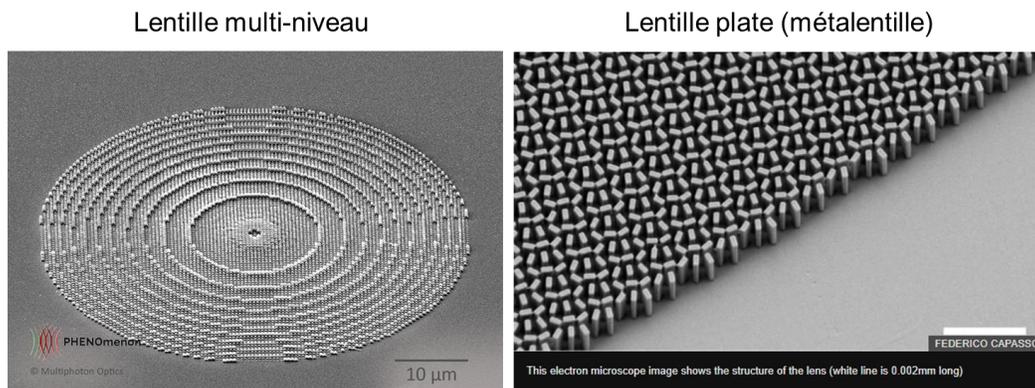


Figure 2. Images au microscope d'une lentille aplatie multi-niveaux (projet PHENOMenon, 2019) et d'une métalentille plate [2]

L'augmentation de l'indice de réfraction permet de diminuer la distance focale et ainsi d'obtenir des lentilles encore plus petites. Bayati a récemment démontré l'importance de l'indice de réfraction dans les performances des métalentilles [4], précisant que si la distance focale est significativement réduite, la taille du point focal reste équivalente à des lentilles classiques. Une métalentille plate en dioxyde de titane a été fabriquée en 2017 permettant ainsi d'exploiter le haut indice de réfraction de ce matériau [5].

Le haut indice de réfraction confère un potentiel élevé pour créer des microsystèmes capables de moduler les ondes lumineuses, ce qui est très intéressant pour le domaine des télécoms. Les cristaux photoniques sont des structures périodiques de matériaux diélectriques modifiant la

propagation des ondes électromagnétiques en créant des bandes d'énergie autorisées et interdites [6]. La bande interdite (en anglais, band gap) représente la plage d'énergie interdite où les photons, se comportant en ondes, ne peuvent pas être transmis à travers le matériau et elle peut être adaptée en fonction du motif du cristal. Un indice de réfraction élevé combiné avec des propriétés diélectriques modulables permet un plus grand contraste d'indice avec le milieu environnant, ce qui conduit à un confinement de la lumière plus étroit et à des structures de guidage de la lumière plus précises [7]. En 2007, une équipe japonaise a ainsi proposé des cristaux photoniques à base de dioxyde de zirconium pour moduler les ondes terahertz. Ils ont notamment réussi à générer des bandes interdites dans la gamme de fréquence 0,1-10 THz [8].

L'augmentation de l'indice de réfraction des matériaux pour applications optiques, comme pour les lentilles ou les cristaux photoniques, permet notamment de réduire les dimensions, les distances focales et de gérer des gammes de longueurs d'ondes plus larges.

De par leurs petites tailles, les micro-éléments sont plus fragiles et sujets à la casse. Malgré une protection physique, il faut que ces éléments puissent supporter les contraintes liées à l'utilisation. Il faut donc considérer des matériaux pouvant résister face à la température, la pression, les solvants ou les contraintes. Ainsi dans divers domaines, de nombreux microcomposants sont fabriqués en céramique [9-11]. En ce qui concerne les matériaux optiques, certaines utilisations requièrent une résistance mécanique particulière. Les composants des fibres optiques, comme les férules (Figure 3 (a)), sont assez fragiles et requièrent l'utilisation de matériaux plus résistants tout en gardant de bonnes propriétés optiques : le dioxyde de zirconium est ainsi utilisé depuis les années 1990 à cet effet [12]. Les éléments présents dans les équipements de défense doivent également être suffisamment résistants (températures variables, eau, secousses, etc.), or dans ce domaine, les lentilles et matériaux optiques sont particulièrement présents pour les observations [13]. L'utilisation d'équipements dans l'espace nécessite également des matériaux pouvant fonctionner dans des conditions extrêmes (basse température, rayonnement cosmique, vide, etc.). Une étude de Gilliéron explique les différents challenges

concernant les matériaux optiques nécessaires à la réalisation des télescopes spatiaux [14]. Par exemple, les radiations spatiales conduisent souvent à la dégradation des matériaux (Figure 3 (c)).



Figure 3. (a) Photo d'un connecteur pour fibre optique (Diamond SA) (b) Equipement officiel de l'armée française, dispositif passif de vision nocturne grossissant (Ministère des armées) (c) Changement des propriétés optiques des matériaux sous l'effet de rayonnement gamma (ESA)

1.2. Matériaux à haut indice de réfraction

L'indice de réfraction, noté n , est une caractéristique optique qui mesure le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et la vitesse de la lumière dans un milieu. En effet, en raison des interactions lumière-matière, la vitesse de la lumière dans le vide se trouve diminuée lorsqu'elle traverse un milieu contenant de la matière. La variation d'indice entre deux milieux de propagation conduit à la déviation du rayon lumineux incident à l'interface des deux milieux, on parle alors du rayon réfracté. Selon les lois de Snell-Descartes pour la réfraction, la déviation se caractérise en fonction de l'indice de réfraction des deux milieux (Figure 4 et Eq. 1)

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_2$$

Eq. 1

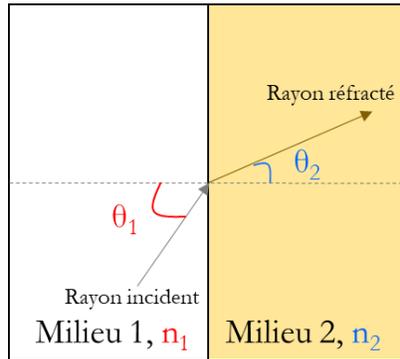


Figure 4. Illustration du phénomène de réfraction

Les matériaux à haut indice sont alors les matériaux présentant des capacités à réfracter fortement la lumière. Ils présentent généralement une grande organisation structurale et il s'agit souvent de matériaux cristallins. Ils s'opposent aux matériaux non organisés, tel que les gaz et les liquides, dont l'indice ne dépasse pas la valeur de 1,5. La nature des matériaux à haut indice peut être très variée, on trouvera des matériaux organiques tels que des polymères, des verres, des céramiques ou encore des métaux. Le Tableau 1 rassemble des exemples de valeurs d'indice de réfraction de différents matériaux à la longueur d'onde de 589,3 nm.

Tableau 1. Exemples d'indice de réfraction pour quelques matériaux [15-19]

Classe	Matériau	Indice de réfraction (589,3 nm)
Gaz	Air	1,00027715
	Dihydrogène (H ₂)	1,000132
Liquide	Eau	1,333
	Ethanol	1,361
Polymères	Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	1,33 – 1,35
	Polydimethylsiloxane (PDMS)	1,4302
	Polyméthylméthacrylate (PMMA)	1,4905
	Chlorure de polyvinyle (PVC)	1,5424

	Polyethylene terephthalate (PET)	1,5691
	Polystyrène (PS)	1,5915
	Polythiométhacrylate	1,64
	Poly(thioéther sulfone)	1,68
	Polytrithiocarbonates	1,78
	Argent	0,052
	Aluminium	1,207
Métal/métalloïde	Fer	2,928
	Silicium	3,972
	Tellure	4,804
	Germanium	5,729
	CaF ₂ (Fluorure de calcium)	1,433
	NaCl (Sel)	1,5441
	Alumine (Al ₂ O ₃)	1,7682
Cristal	ZnO (Monoxyde de zinc)	2,0028
	ZrO₂ (Zircone)	2,1585
	CeO₂ (Dioxyde de cérium)	2,215
	Diamant	2,4166
	TiO₂ (Dioxyde de titane)	2,6129
	TiC (Carbure de titane)	3,0253
	Fe ₂ O ₃ (Hématite)	3,3145
	Quartz (SiO ₂)	1,4584
Verre	BK7	1,5233
	BaLF4 (SiO ₂ -B ₂ O ₃ -BaO-PbO-R ₂ O)	1,5795
	LaSF30 (B ₂ O ₃ (SiO ₂)-La ₂ O ₃ -MO-PbO)	1,8032

Dans ce tableau, les matériaux présentant un indice de réfraction autour de 2 ont été mis en gras car cette valeur correspond à l'indice de réfraction visé dans le cadre du projet. Bien que les polymères et les verres optiques puissent éventuellement se rapprocher de cette valeur, seuls les

métaux et les cristaux sont capables de l'atteindre et de la dépasser largement. Les métaux ont cependant peu de propriétés optiques intéressantes pour les applications visées.

Le Tableau 2 regroupe quelques caractéristiques pour comparer les matériaux considérés pour leur indice de réfraction. Au niveau des propriétés mécaniques, le module d'Young indique la rigidité du matériau. Parmi les matériaux proposés ici, le diamant présente une haute rigidité tandis que les autres matériaux sont relativement similaires. La constante diélectrique est relativement haute pour TiO_2 , moyenne pour ZrO_2 et plutôt basse pour les autres. Au niveau des prix et de la disponibilité, le diamant est très coûteux et le cérium est relativement peu disponible. En revanche, TiO_2 est massivement utilisé en tant que charge minérale dans les peintures ou pour ses propriétés photocatalytiques, ce qui en fait un composé disponible sous de nombreuses formes et tailles. Le ZrO_2 est massivement utilisé en médecine pour réaliser des prothèses et en joaillerie où il est réputé pour sa capacité à imiter le diamant.

Tableau 2. Comparatif de différentes propriétés de matériaux potentiels

<i>Matériau</i>	<i>Module d'Young (GPa) [20]</i>	<i>Constante diélectrique (approx.)</i>	<i>Prix/Disponibilité en 2020</i>
ZnO	140	6-12	247€/kilo Disponible
ZrO ₂	200	20-40	50€/kilo Très disponible
CeO ₂	140	N.D.	300€/kilo Peu disponible
Diamant	1000	6-16	1-5M€/kilo Peu disponible
TiO ₂	250	40-170	50€/kilo Très disponible

Au vu des considérations du projet et des différents matériaux disponibles, nous nous sommes focalisés sur les matériaux inorganiques à base d'oxyde de titane ou d'oxyde de zirconium, pour leurs propriétés optiques et plus précisément leur haut indice de réfraction. Par ailleurs, ces deux composés sont résistants, largement disponibles et reconnus pour leurs propriétés diélectriques ce qui en font des matériaux particulièrement courants dans les microsystèmes optoélectroniques.

1.3. Présentation des oxydes de titane et de zirconium

1.3.1. Le dioxyde de titane



Figure 5. Aspect du dioxyde de titane sous différentes formes (Wikipedia commons)

Le dioxyde de titane, de formule chimique TiO_2 , est un composé inorganique pouvant présenter différents polymorphes selon sa phase cristalline (Figure 6). Les propriétés optiques ainsi que les propriétés diélectriques sont fortement dépendantes des caractéristiques structurales du matériau. L'anatase, de structure tétragonale (aussi appelée quadratique), est la forme la plus répandue. Son indice de réfraction dans l'air est de 2,55 ($\lambda = 600 \text{ nm}$) et sa constante diélectrique moyenne est de 45 [21]. Cette forme est stable jusqu'à environ 800°C . Au-dessus de cette température, c'est la phase rutile qui se forme majoritairement. Il s'agit d'un système quadratique présentant un indice de réfraction plus élevé, de 2,75 ($\lambda = 600 \text{ nm}$) et avec une constante diélectrique moyenne plus forte aussi, de 127 [21]. La brookite, qui présente une structure orthorhombique, est une phase structurale moins étudiée du TiO_2 . Elle se trouve facilement à l'état naturel mais est plus difficile à synthétiser [22].

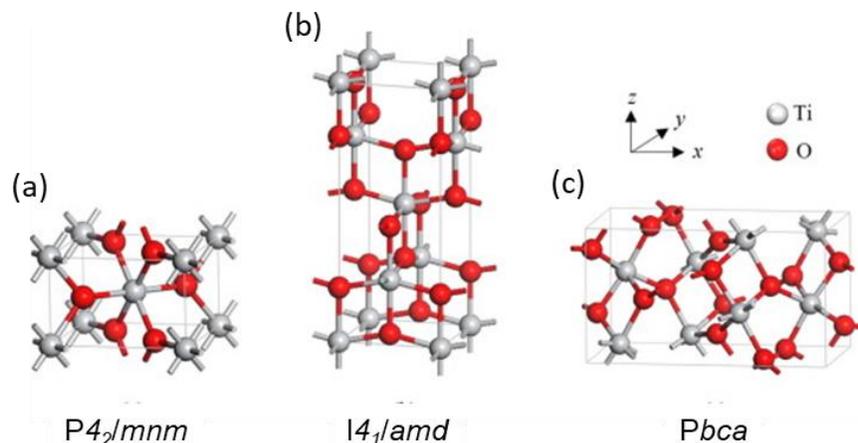


Figure 6. Les phases du TiO₂ (Ti – blanc ; O – rouge) : (a) rutile (b) anatase (c) brookite

A noter que le dioxyde de titane sous forme de films minces ou de poudres micro- ou nanométriques est très utilisé dans des systèmes photocatalytiques grâce à ses propriétés de semi-conducteur. Lorsqu'un photon arrive sur le TiO₂, un électron de la bande de valence est promu vers le niveau d'énergie supérieur. Ce phénomène crée une charge e⁻ sur la bande de conduction et une charge h⁺ vide sur la bande de valence. Ces espèces fortement réactives peuvent alors se recombiner immédiatement ou réagir en surface avec un fort potentiel redox [23]. Cette propriété est appliquée dans l'industrie chimique pour décomposer certains composés organiques (alcane, alcène, alcool...) ou pour réduire ou oxyder des polluants (NO_x, CO₂, bactéries, virus...).

Les propriétés optiques et électriques du TiO₂ sont dépendantes de l'état du matériau et peuvent varier selon que la taille des particules soit micro- ou nanoscopique ou encore selon leur forme. Par exemple, le cristal massif est transparent dans le visible mais dispersé en particules micrométriques, il renvoie, par diffusion, dans toutes les directions de l'espace, la lumière qu'il reçoit et apparaît opaque (Figure 5). En revanche sous formes de particules nanométriques, il transmet la lumière visible car les grains sont trop petits pour diffuser la lumière et apparaît alors transparent. Le spectre d'absorption réalisé par Chen en 2012 montre cet effet de taille sur les propriétés optiques des poudres de TiO₂ (Figure 7 (a)). En dessous de 20 nm, les particules n'absorbent plus dans le visible. Les propriétés électriques peuvent être également modifiées

selon la forme des particules. Enyashin a ainsi montré une différence de l'énergie du band gap selon l'aspect de nanotubes, droits ou en zigzag (Figure 7 (b)).

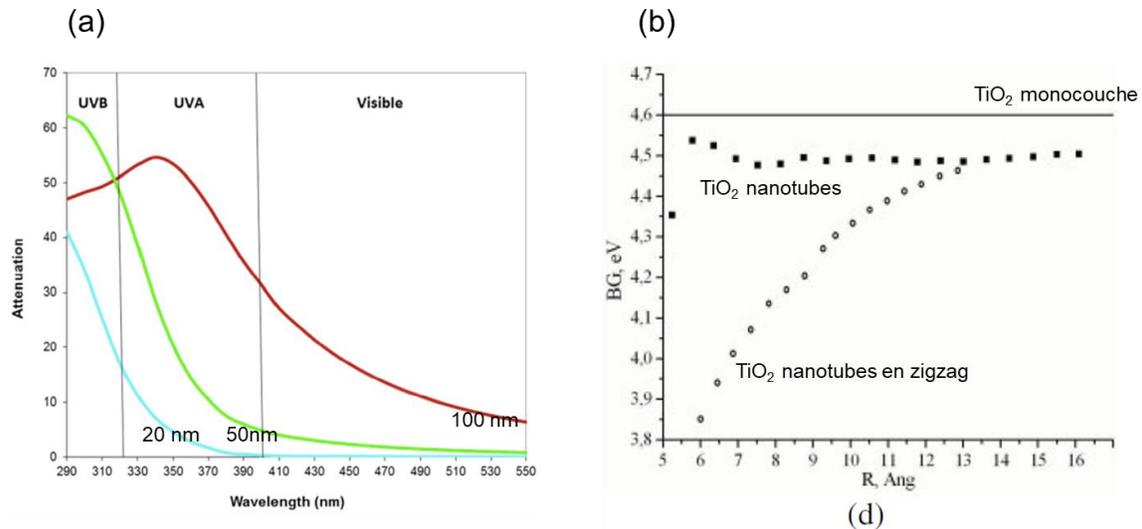


Figure 7. Exemples d'influence de la taille et la forme des particules de TiO₂ : (a) Absorption de la lumière en fonction de la taille des particules [24] (b) Calcul du band-gap en fonction de l'aspect des particules [25]

1.3.2. Le dioxyde de zirconium



Figure 8. Aspect du dioxyde de zirconium sous différentes formes (Wikipedia commons)

Tout comme le titane, le zirconium forme un dioxyde, ZrO₂, ou zircon, présentant différentes phases cristallines (Figure 9). Ces phases ont évidemment un impact sur les propriétés optiques et électroniques du composé [26].

L'indice de réfraction du ZrO_2 se situe entre 2,1 et 2,2. La zircone présente principalement 3 phases : quadratique, cubique et monoclinique. La zircone est particulièrement sensible au changement de température, que ce soit en montée ou en descente, entraînant des changements de phase. En particulier, il existe une réversibilité des phases monoclinique et quadratique, conduisant à une variation de volume (les mailles ayant des volumes différents) dont la conséquence peut être la présence de déformations ou de cassures dans le matériau formé.

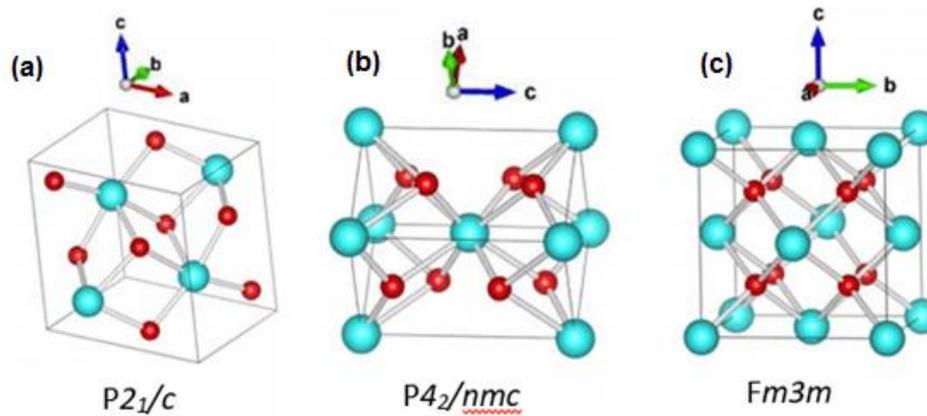


Figure 9. Les phases de ZrO_2 (Zr – bleu ; O – rouge), les volumes augmentent de la gauche vers la droite :
 (a) monoclinique (b) quadratique (c) cubique

La zircone sous sa forme cubique présente des propriétés optiques similaires à celles du diamant. De plus, elle présente l'avantage d'être biocompatible et trouve donc de nombreuses applications dans la médecine, comme les prothèses dentaires (Figure 8). La miniaturisation d'objets en ZrO_2 peut également permettre de réaliser des substrats pour produire des biocapteurs plus petits, comme par exemple des analyseurs de glucose pour les personnes diabétiques [27] ou les détecteurs d'arsenic dans l'eau potable [28]. En 2010, une équipe de recherche a réalisé une micro-valve en ZrO_2 pour des instruments chirurgicaux [29].

2. Le procédé de fabrication

L'objectif du projet est de réaliser des pièces complexes ayant pour spécificité d'être microscopiques, avec une résolution de 300 nm en largeur et 1000 nm en hauteur. Au vu des dimensions, il s'agit donc de microfabrication, dont les techniques traditionnelles limitent les possibilités de conception. Les récents progrès dans l'impression 3D ont démontré sa capacité à réaliser des pièces complexes et la possibilité de multiplier des essais de design, sans contraintes.

2.1. Introduction à la microfabrication

La microfabrication concerne l'ensemble des techniques de production d'objets de l'ordre du micromètre [30]. Historiquement elle fut utilisée pour la production des circuits intégrés, indispensables à la miniaturisation des ordinateurs. De façon plus générale, elle intervient dans la production des minuscules éléments microélectroniques présents dans les appareils technologiques. Ces éléments sont regroupés sous le terme générique de MEMS (microelectromechanical systems) [31]. Il s'agit de tous les éléments miniatures utiles au fonctionnement d'un système : capteurs de pression, de température ou de champ magnétique, actionneurs (micro interrupteur thermique ou électrostatique), systèmes pour convertir et gérer la lumière et les signaux radio-fréquences comme les guides d'ondes, les microlentilles, les technologies dans les écrans comme les DMDs (digital micro mirrors) ou les cristaux photoniques.

La microfabrication est aussi répandue dans le domaine des systèmes microfluidiques tels que les « lab-on-chip », des micro-réacteurs chimiques. Ces dispositifs peuvent permettre l'analyse médicale de fluides biologiques, la recherche pour les produits dangereux, et pourraient permettre de réaliser d'importantes avancées dans l'énergie, en fournissant des nanocatalyseurs [32].

Globalement, trois grands principes de techniques de fabrication de micro-objets se distinguent : la matière peut être enlevée, moulée ou ajoutée [33].

- Quand la matière est enlevée, on parle d'« etching » (ou excavation, en français). Par exemple le « chemical wet etching » consiste à provoquer la destruction de certaines

parties non protégées par un masque, à l'aide d'un réactif chimique agressif, comme de la soude [34]. Depuis les années 70, l'« etching » peut aussi être réalisé par gravure ionique [35] ou laser, on parle alors d'ablation laser [36].

- Les procédés de moulage et de répliques sont très utilisés. Par exemple, le « microcontact printing » ou « nano-imprinting » consiste à appliquer l'empreinte d'un motif sur le matériau encore sous forme intermédiaire malléable, avant qu'il ne soit figé dans sa forme définitive [37]. Pour réaliser des micro-objets en pièces céramiques ou métalliques, la technique du microPIM a été développée [38]. Il s'agit d'une adaptation du procédé PIM (powder injection moulding) qui consiste à injecter dans un moule un mélange de poudres et de liant. Un traitement thermique élimine ensuite le liant, et le frittage de la poudre donne la pièce finale.
- Les techniques de fabrication par dépôt requièrent l'utilisation de masques, permettant de donner la forme finale voulue à la matière. On parle alors de « patterning » car ces techniques sont limitées à la production de design en 2D [39]. Les techniques de pulvérisation (« sputtering ») tel que l'ion beam sputtering sont connues depuis plus de 50 ans mais requièrent des conditions de travail sous haute pression [40]. Dans le micropatterning par photolithographie UV [41], des rayons UV sont diffusés à travers un masque ce qui permet de durcir la matière seulement aux localisations voulues.

Le Tableau 3 reprend les trois principes en fonction de leurs avantages et inconvénients. La stratégie choisie dépend du matériau à mettre en forme. Un matériau très dur par exemple sera plus simple à microstructurer par ablation laser qu'à mettre en forme via un moulage. Dans tous les cas, ces stratégies ne permettent pas la réalisation de designs complexes incluant des cavités ou des entrelacements par exemple.

Tableau 3. Comparaison des différentes stratégies de microfabrication

<i>Fabrication par ...</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
Etching	<ul style="list-style-type: none"> - Nombre d'étapes limité - Précis 	<ul style="list-style-type: none"> - Conditions lourdes - Utilisation de produits potentiellement dangereux - Non compatible avec tous les matériaux
Moulage	<ul style="list-style-type: none"> - Réplifications simples - Permet un design complexe 	<ul style="list-style-type: none"> - Fabrication des moules - Conditions pour que la matière épouse parfaitement le moule - Démoulage/compatibilité moule-matériau - Formulations spécifiques
Déposition via masque	<ul style="list-style-type: none"> - Mise en œuvre simple - Adaptable à la plupart des matériaux 	<ul style="list-style-type: none"> - Fabrication des masques - Eventuel problème de précision (si le masque bouge pendant l'exposition par exemple) - Conditions pouvant être lourdes - Pas de design complexe, 2D - Perte de matière

Par ailleurs, les industries utilisent en général des procédés mixtes qui intègrent différentes étapes incluant ces trois types de fabrication, tel que le LIGA (Lithographie, Galvanoplastie, Moulage). Par exemple un moule en PMMA est réalisé par lithographie, un dépôt de cuivre est fait par galvanoplastie puis le moule est dissous pour révéler la pièce métallique microstructurée [42].

La multiplication des étapes, la nécessité d'utiliser des moules ou masques dont il faut aussi assurer la production et certaines conditions de préparation limitent les possibilités en termes de développement de nouveaux designs et requiert un temps considérable. Le développement récent de l'impression 3D permet de faire tomber ces limites, et cette technologie apparait donc plus adaptée aux objectifs du projet que les procédés classiques.

2.2. L'impression 3D et ces différents procédés

L'impression 3D regroupe l'ensemble des procédés de fabrication de pièces en volume par ajout ou agglomération de matière, en empilement de couches successives. L'impression 3D permet de réaliser un objet à partir d'un modèle numérique : un concepteur dessine l'objet en 3D avec un outil de conception assistée par ordinateur (CAO). Le fichier 3D obtenu est traité par un logiciel qui réalise le découpage en tranches bidimensionnelles des différentes couches nécessaires à la réalisation de la pièce. Le découpage est envoyé à l'imprimante 3D qui met en forme la matière couche par couche jusqu'à obtenir la pièce finale [43].

Cette idée a d'abord relevé de la science-fiction : Arthur C. Clarke évoquait une « machine à répliquer » dans un roman [44], le professeur Tournesol de Tintin inventait une photocopieuse tridimensionnelle dans un film [45]. Le 16 juillet 1984, le premier brevet est déposé, par trois Français : Jean-Claude André, Olivier de Witte, et Alain le Méhauté, pour l'entreprise Cilas-Alcatel [46]. Il s'agit alors de la fabrication d'objets par stéréolithographie laser. Basée sur la photopolymérisation, les matériaux imprimés sont premièrement des polymères avant que l'intégration de charges minérales permettent de diversifier les matériaux imprimés. D'autres techniques d'impression 3D seront ensuite développées, comme le frittage sélectif par laser au milieu des années 1980 [47], qui est surtout orienté pour la fabrication d'objets inorganiques (métaux, céramiques), ou le dépôt de fils en fusion dans les années 1990 [48], principalement destiné à l'élaboration de pièces plastiques. L'impression 3D est utilisée en industrie depuis les années 2000. D'abord consacrée à la réalisation des prototypes, elle gagne peu à peu la production d'objets tels que des pièces de voitures, d'avions, de bâtiments ou de biens de consommation. Parallèlement, les logiciels de dessin tridimensionnel et autres outils numériques, comme les applications de scannage 3D (Freecad, Solidworks, SketchUp, Autodesk, Tinkercad...) se sont peu à peu développés pour faciliter la création directe du modèle et son transfert vers l'imprimante 3D.

Il existe plusieurs méthodes associées à l'impression 3D. Elles diffèrent par la nature de la forme initiale sous laquelle est le matériau (poudre, liquide, solide) et la mise en forme de l'objet par

voie physique ou chimique. Au fil du développement de l'impression 3D, les procédés ont été classés en sept familles [49-50]. La Figure 10 présente cette classification.

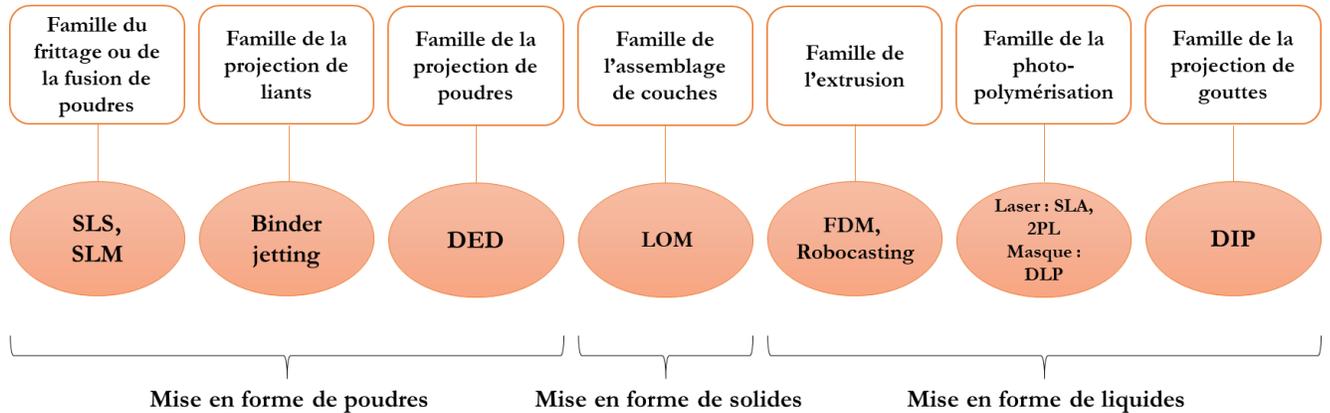


Figure 10. Les sept familles de l'impression 3D et les procédés associés

Frittage ou fusion de poudres

Le procédé de frittage ou fusion par laser (SLS ou SLM – selective laser sintering ou selective laser melting) est une technique de prototypage rapide à partir de poudres qui sont frittées ou fusionnées grâce à l'énergie d'un laser de forte puissance. Elle a été développée et brevetée par Carl Deckard à l'Université du Texas dans le milieu des années 1980 [47]. Une couche de poudre est déposée sur une plateforme et est balayée par le laser selon le modèle 3D. La plateforme descend et un racleur vient déposer une nouvelle couche de poudre (située dans un bac adjacent) et niveler la zone de travail. Le laser balaye ensuite la deuxième couche et l'objet se construit peu à peu (Figure 11). Ces techniques sont utilisées pour la mise en forme de métaux, polymères ou céramiques. Cette technique a l'avantage d'être précise et nécessite peu de post-traitement. Par exemple avec une poudre céramique, la pièce est directement frittée et ne nécessite pas de traitement thermique pour présenter les propriétés mécaniques caractéristiques [51].

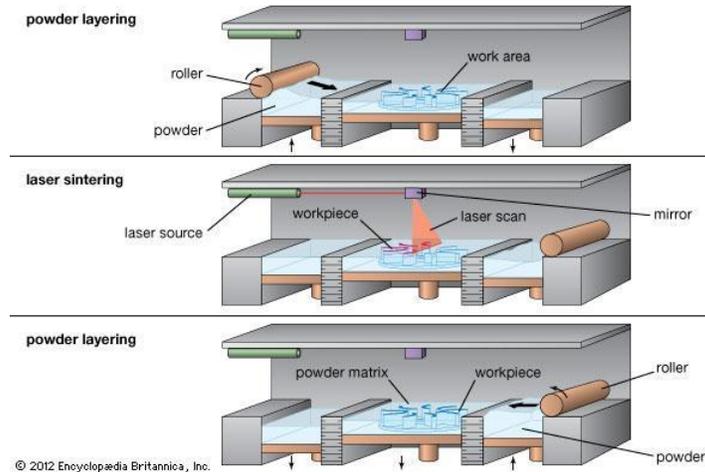


Figure 11. Procédé SLS (Encyclopædia Britannica)

Projection de liants

Cette technique dite du « binder jetting » date du début des années 1990 [52] et consiste à assembler une poudre avec un liant couche par couche. Un rouleau dépose une couche très fine de poudre puis une buse se déplace dans le plan bidimensionnel pour déposer le liant selon la forme voulue. La plateforme sur laquelle l'objet se construit descend au fur et à mesure des couches successives. Le rouleau permet de débarrasser l'excès de poudre de chaque couche et de niveler la nouvelle couche. Une fois la pièce réalisée, il faut effectuer un post-traitement pour évacuer la poudre non utilisée et pour consolider la pièce à l'aide d'un durcisseur. Cette technique permet une plus grande capacité de production.

Projection de poudres

La technique DED (direct energy deposition) consiste à faire fondre une poudre à travers une buse grâce à l'action d'un laser. La poudre se place dans le faisceau du laser de sorte à créer la fusion en sortie de buse et de pouvoir alors déposer couche par couche le matériau en fusion avant qu'il ne refroidisse dans sa nouvelle forme. Cette technique a été développée lors de la thèse de Schneider en 1998 [53].

Assemblage de couches

L'assemblage de couches solides la plus répandue est basée sur une ablation laser. La LOM (laminated object manufacturing) consiste à déposer des feuilles du matériau solide pour procéder à une découpe laser suivant la forme souhaitée avant de coller une nouvelle feuille sur la structure et ainsi de suite [54]. Il existe aussi des techniques semi-manuelles, où les différentes couches découpées sont assemblées à l'aide de vis.

Extrusion

Le dépôt de fils en fusion ou FDM (« fused deposition modelling ») consiste à faire fondre un filament de thermoplastique à travers une buse chauffée à une température variant entre 160 et 400 °C suivant la température de plasticité du polymère. Le fil en fusion est alors déposé sur le modèle et vient se coller par re-fusion sur la couche précédente. Cette technique est la plus répandue industriellement dans le domaine de l'impression 3D. Cependant la résolution est limitée à cause des contraintes physiques liées à la taille des buses.

Le procédé a des variantes qui diffèrent par la nature de la matière injectée. Par exemple le robocasting, largement utilisé pour fabriquer des pièces en matériaux céramiques, consiste à faire fondre une suspension très visqueuse (pâte) fortement chargée en particules. Par l'action du chauffage, la suspension est rendue moins visqueuse et peut être mise en forme avec la buse d'extrusion. Ensuite la couche déposée se re-solidifie et après séchage de la pièce, un traitement thermique est réalisé pour fritter la céramique et obtenir un matériau débarrassé de tous liants organiques (Figure 12). Cette technique nécessite une bonne maîtrise de la formulation de la suspension, notamment de la stabilité des particules et de la rhéologie qui est un paramètre déterminant dans cette technique [55-56]. A noter que la technique extrusive a été appliquée pour obtenir des pièces 3D en verre, à partir de silice fondue [57], ou de résines sol-gel qui se transforment en quartz après un traitement thermique [58].

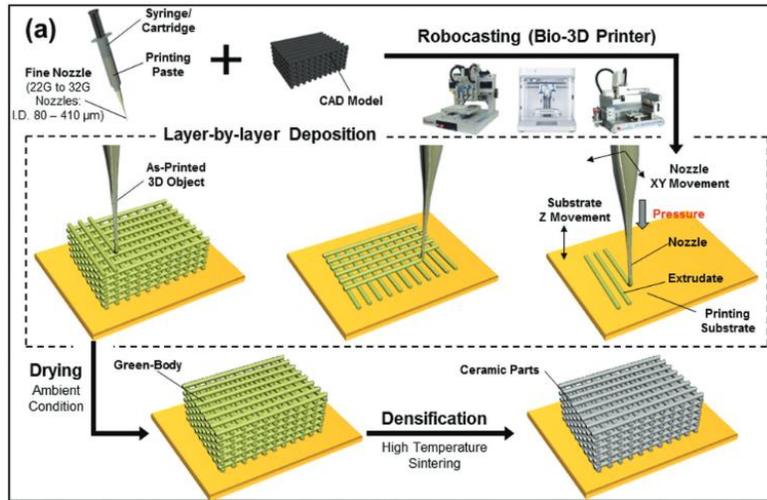


Figure 12. Procédé robocasting [56]

Photopolymérisation

La stéréolithographie ou SLA (stereolithograph apparatus) est une technologie développée par Charles Hull de la société 3D Systems dans les années 80 [59]. Elle est basée sur un processus de photochimie. L'objet est construit en couches successives en utilisant un laser ou une source UV qui polymérise une résine liquide photosensible (Figure 13). Il existe différents procédés dérivés de ce principe. Le système DLP (Digital Light Processing) permet la projection de l'image à travers des masques de la zone à irradier pour construire couche par couche l'objet [60]. Le masque est constitué de miroirs (DMD, digital mirror device) pouvant s'orienter indépendamment afin de créer une image en surface de la résine. Cette technique permet de réduire le temps de fabrication car la couche est polymérisée en un flash au lieu d'un tracé laser. Le CLIP (Continuous Liquid Interface Production) permet de produire l'objet en continu ce qui représente un gain de temps.

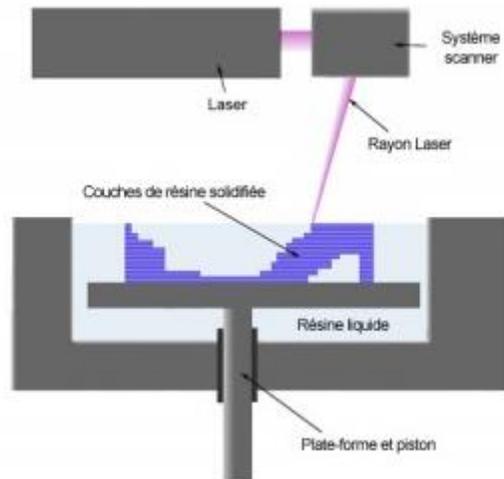
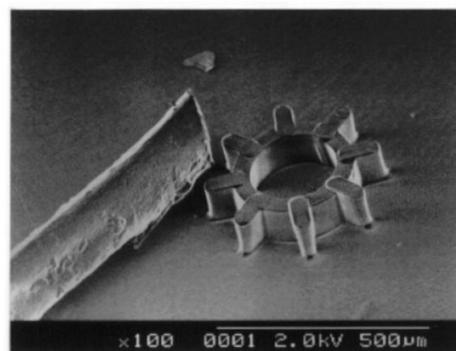


Figure 13. Procédé SLA (Wikipedia commons)

Les méthodes de photopolymérisation se sont adaptées à la production d'objets microscopiques. On trouvera ainsi les techniques de microstéréolithographie (μ SLA) qui est une adaptation directe de la méthode SLA, et la microstéréolithographie par projection (P μ SL), qui utilise des masques, similairement à la méthode DLP. Ces techniques ont été développées peu de temps après la stéréolithographie classique. Ainsi, en 1996, Nakamoto a utilisé la technique de microstéréolithographie pour fabriquer des micro-roues (Figure 14). La P μ SL utilise des miroirs de très petites tailles (quelques microns) afin de fabriquer des pièces à cette échelle [61].



(b) Micro gear

Figure 14. Une micro-roue fabriquée par microstéréolithographie [62]

Ces adaptations se basent comme leurs homologues sur une absorption linéaire de la lumière afin de réaliser le processus de photopolymérisation. Le développement des lasers pulsés a permis d'utiliser des approches optiques non linéaires pour induire une photopolymérisation à deux photons. Ce processus permet de focaliser le laser dans un très petit volume, d'ordre nanométrique. Il en résulte la technique de la stéréolithographie à deux photons (2PL) qui offre une résolution d'impression nanométrique [63], mais se limite à la production de petites pièces de l'ordre millimétrique.

Projection de gouttes

Le procédé DIP (direct inkjet printing) consiste à projeter des gouttes de résines liquides, sous lampe UV, sur un substrat pouvant se déplacer grâce à une plateforme mobile. La source UV permet de polymériser, donc de solidifier, le matériau sitôt le dépôt réalisé (Figure 15). Cette technique a notamment l'avantage d'éviter le contact entre la buse et la pièce imprimée [64].

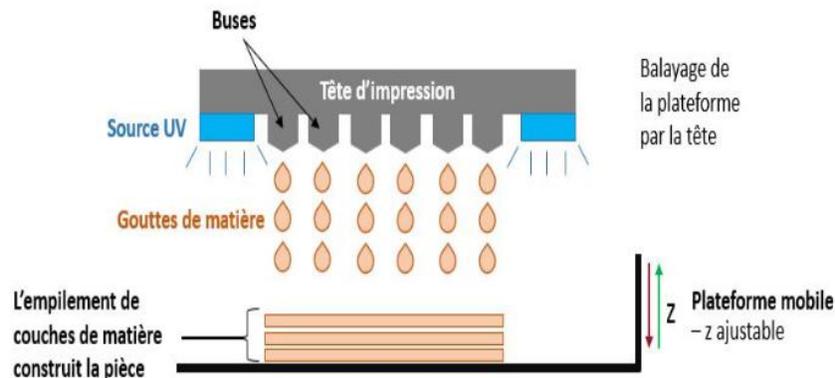


Figure 15. Procédé DIP [65]

Récapitulatif

Le Tableau 4 regroupe, pour chaque procédé, les résolutions d'impression, les matériaux imprimables ainsi que leurs avantages et inconvénients.

Tableau 4. Quelques caractéristiques des différents procédés d'impression 3D

<i>Famille</i>	<i>Procédé</i>	<i>Résolution</i>	<i>Matériaux imprimables</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
Solidification de poudres	SLS/SLM	50-100 μm	Polymères, métaux, céramiques	-Propriétés mécaniques -Large choix de matériaux	-Coût -Nettoyage de l'imprimante -Surface rugueuse -Choc thermique
Projection de liants	Binder jetting	50-100 μm	Plastiques, céramiques, métaux et alliages	-Choix de matériaux -Vitesse -Grandes dimensions	-Post traitement
Projection de poudres en fusion	DED	100-300 μm	Métaux et alliages	-Vitesse -Nettoyage de l'imprimante	-Maitrise du laser -Gestion du flux de poudre -Choix des matériaux
Assemblage de couches solides	LOM	La couche initiale	Métaux, papiers, plastiques, tissus biologiques	-Large choix de matériaux -Précision -Coût -Résistant -Grandes dimensions	-Extraction de la pièce -Automatisme -Résolution -Adhérence inter-couches
Extrusion de liquides	FDM/ Robocasting	100-300 μm	Thermo-plastiques, suspensions chargées en céramique ou métaux	-Coût -Vitesse	-Surface rugueuse -Résolution

Photopolymérisation de résines liquides	SLA	50-100 μm	Photo-polymères, cire, polymères	-Précision -Reproductibilité -Peu de post-traitement -Pièces complexes	-Coût -Vitesse -Déformation, retrait
	DLP	50 μm	chargés en	-Vitesse	-Ventilation nécessaire
	μSLA	1-20 μm	céramiques ou métaux	-Résolution	-Vitesse -Coût
	2PL	100 nm		-Pièces complexes	-Petite dimension
Projection de gouttes	DIP	50-100 μm	Photo-polymère	-Propriétés mécaniques -Pièces complexes	-Vitesse -Coût -Rhéologie

Parmi toutes les méthodes d'impression 3D, seule la stéréolithographie à deux photons permet d'atteindre les résolutions nanométriques nécessaires à l'élaboration de microsystèmes optiques complexes pour le projet, c'est pourquoi ce procédé a été retenu.

2.3. La stéréolithographie à deux photons

Le procédé de stéréolithographie à deux photons 2PL est basé, comme la SLA, sur la photopolymérisation d'une résine. Cependant pour atteindre la résolution nanométrique, il a fallu envisager des approches non-linéaires permettant de confiner la réaction chimique dans l'espace. Ainsi, ce procédé utilise le phénomène d'absorption à deux photons afin de fortement restreindre le volume de polymérisation et ainsi d'accéder à une haute résolution.

2.3.1. L'absorption à deux photons

En 1931, Maria Göppert-Mayer a décrit théoriquement le phénomène d'absorption multiphotons, processus dans lequel les interactions entre plusieurs photons et un atome ou une molécule ont lieu lors d'un seul événement [66] (Göppert-Mayer, 1931). Une unité caractérisant la section efficace d'absorption moléculaire est d'ailleurs donnée en son nom (molecular two-photon cross-section) : le GM qui équivaut à $10^{-50} \cdot \text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photons}^{-1}$. Ensuite, Kaiser et Garrett ont démontré expérimentalement deux excitations photoniques en 1961 [67] puis cela a été appliqué à la microscopie par Webb en 1990, qui a montré que « cette double excitation procure une résolution tridimensionnelle intrinsèque en microscopie de fluorescence à balayage laser » [68].

L'absorption à deux photons fait partie des processus d'optique non linéaires. Cela s'observe lorsque des ondes électromagnétiques intenses se propagent dans un milieu et que la réponse du milieu n'est pas proportionnelle aux causes qui les ont produites. En optique linéaire, la polarisation P , induite par le champ électromagnétique généré, est proportionnelle à la force électrique E (Eq. 2) tandis qu'en optique non linéaire, la polarisation est décrite comme une équation polynomiale de la force électrique (Eq. 3).

$$P = \chi^1 E \quad \text{Eq. 2}$$

$$P = \chi^1 E + \chi^2 E^2 + \chi^3 E^3 + \dots \quad \text{Eq. 3}$$

L'absorption à deux photons correspond à un processus optique non linéaire du troisième ordre dans lequel un système est excité par l'absorption simultanée de deux photons. Son état électronique passe alors d'un état d'énergie fondamental à un état d'énergie supérieur excité par la somme des énergies des deux photons. Il existe deux types de processus d'absorption à deux photons : le processus dégénéré, où la molécule absorbe deux photons de même fréquence ($\Delta E = 2h\omega_1$ avec h la constante de Planck et ω_1 la fréquence de l'onde incidente) et le processus non dégénéré, où les photons absorbés n'ont pas la même fréquence ($\Delta E = h(\omega_1 + \omega_2)$). Le processus d'absorption à deux photons peut être décrit par des modèles quantiques complexes [69]. Deux grandeurs sont caractéristiques de ce processus : le coefficient de l'absorption non

linéaire à deux photons et la section efficace de l'absorption non linéaire à deux photons σ . Le premier représente les pertes d'intensité dues à l'absorption par l'échantillon, il correspond par analogie avec le coefficient d'absorption α dans la loi de Beer Lambert (Eq. 4 avec x la distance lumineuse parcourue, $I(x)$ l'intensité lumineuse à la distance x , I_0 l'intensité incidente). Le deuxième, qui caractérise la force d'absorption d'un système, est relié au premier en intégrant une dimension spatiale (Eq. 5 avec N le nombre d'atomes par unité de volume, h la constante de Planck et f la fréquence de l'onde incidente). Contrairement à l'absorption monophotonique qui augmente linéairement avec l'intensité incidente, l'absorption biphotonique est proportionnelle au carré de l'intensité incidente.

(Absorption monophotonique) $I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$ Eq. 4

(Absorption biphotonique) $I(x) = \frac{I_0}{1 + \beta x I_0}$ Eq. 5

$\beta = 2N \frac{\sigma}{hf}$

La Figure 16 présente le transfert d'un état électronique stable à un état excité suite à l'absorption de photons par une molécule exposée à une source lumineuse. Dans le cas de l'absorption à 1 photon, la molécule passe d'un niveau d'énergie fondamental S_0 à un niveau excité S_1 grâce à la transmission de l'énergie d'un seul photon. Dans le cas de l'absorption à 2 photons, ce même niveau est atteint par l'absorption simultanée de l'énergie de 2 photons d'énergies plus basses.

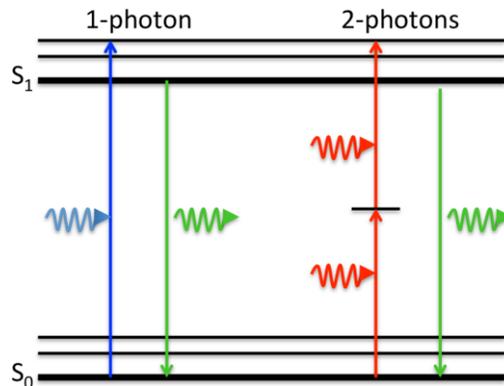


Figure 16. Diagramme de Jablonski de l'absorption à un ou deux photons

Ce phénomène est très rare car la probabilité d'absorption de deux photons est extrêmement faible et la section efficace d'absorption à deux photons d'une molécule est bien inférieure à celle à un photon. Dans la nature, une molécule de Rhodamine B exposée au soleil absorbe une paire de photons simultanément une fois tous les 10 millions d'années.

L'efficacité d'absorption étant bien plus faible à deux photons qu'à un photon, il faut donc apporter un maximum d'énergie pour augmenter la probabilité d'absorption simultanée de deux photons et provoquer une réaction. Cela requiert l'utilisation d'une source de photons avec des intensités élevées de l'ordre du TW/cm². Pour cela il existe des lasers très puissants, les lasers pulsés. Ces lasers à impulsions ultra-brèves permettent de générer une puissance instantanée très forte. La puissance correspond à l'énergie divisée par le temps, ainsi plus l'énergie est concentrée sur un temps réduit, plus la puissance est forte. Pour ces lasers, l'intervalle entre chaque impulsion est 100 000 fois plus long que la durée de l'impulsion elle-même (Figure 17), de sorte que la puissance maximale est 100 000 fois supérieure à la puissance moyenne [70]. Les lasers à impulsions ultra-brèves sont généralement de type titane-saphir Ti-S avec 80 millions de pulses de 100 fs par secondes.

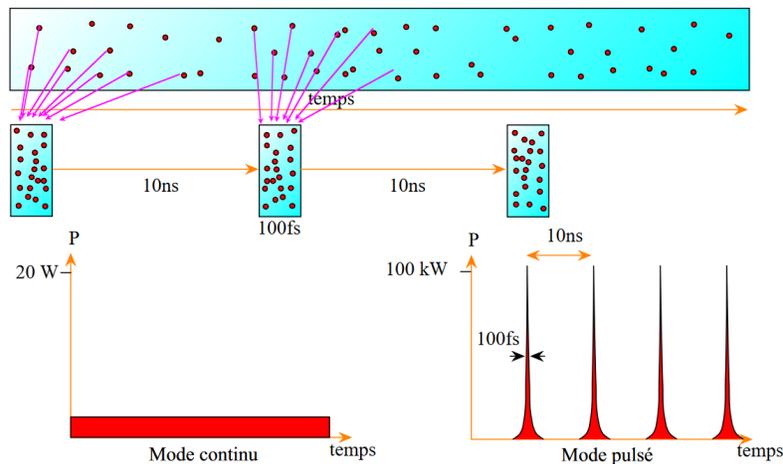


Figure 17. Illustration de la différence entre un laser continu et un laser pulsé [71]

La Figure 18 illustre le phénomène d'absorption à deux photons avec la fluorescence. Un laser est focalisé à travers un objectif de microscope et irradie un fluorochrome vert qui absorbe dans le proche UV. Cette molécule va donc fluorescer lors de sa désexcitation après une exposition à une source bleue. Dans le cas du laser à 488 nm, la focalisation induit une concentration de

l'énergie dans un certain volume mais le phénomène d'absorption (à 1 photon dans ce cas) se produit tout de même sur tout le faisceau laser. Dans le cas d'un laser à 900 nm par contre, seul un tout petit volume fluoresce, le phénomène non-linéaire d'absorption (à 2 photons) est réduit à la zone de focalisation du laser.

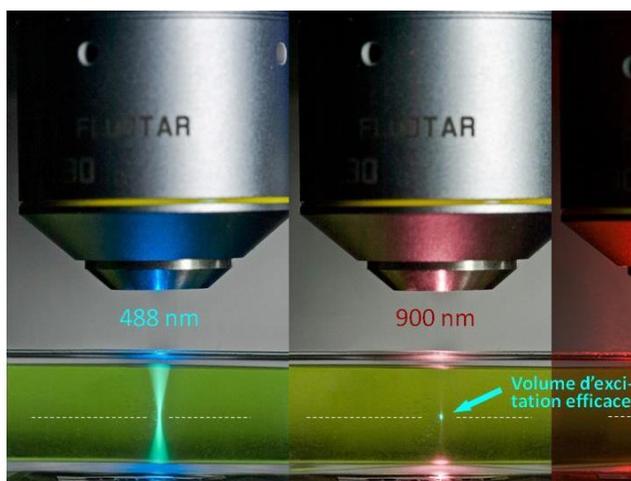


Figure 18. Illustration du phénomène d'absorption à deux photons par la fluorescence [72]

La focalisation du laser à travers l'objectif permet de concentrer au maximum l'énergie dans un volume très restreint. Statistiquement, l'absorption à deux photons ne peut se produire que là où la densité de photons est maximale c'est-à-dire au point focal de l'objectif, quand le diamètre du faisceau laser est minimal. Dans ce très petit volume, la probabilité que deux photons arrivent de façon simultanée au niveau d'un même atome est donc maximale. Cela apporte ainsi une dimension 3D aux réactions photochimiques impliquées.

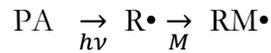
2.3.2. La polymérisation à deux photons

Une résine liquide photosensible est en général constituée d'au moins un photoamorceur et d'au moins une espèce pouvant être polymérisée. La polymérisation à deux photons est une réaction photochimique basée sur l'absorption à deux photons induisant la génération d'espèces réactives. Elle s'apparente au processus de photopolymérisation radicalaire mais diffère par la méthode de production des radicaux. Le mécanisme général de la photopolymérisation radicalaire est

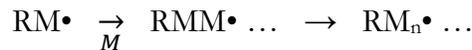
présenté ci-dessous (R. 1). Sous l'énergie des ondes lumineuses, le photoamorceur PA forme un radical libre qui se combine avec une molécule de monomère M pour former une espèce radicalaire RM• pouvant se propager aux autres molécules de monomère et ainsi engendrer une chaîne polymérique. La croissance se stoppe par recombinaison de deux espèces radicalaires.

R. 1. Mécanisme de la photopolymérisation radicalaire

Initiation



Propagation



Terminaison



Le seuil de polymérisation correspond à la puissance minimale à fournir pour que la concentration en radicaux soit suffisante pour initier la réaction. Cette puissance peut correspondre soit à une intensité laser pour un temps d'irradiation constant, soit à un temps d'irradiation minimum pour une intensité laser constante. La Figure 19 montre la distribution de l'intensité de la lumière au sein du point focal d'un laser. La polymérisation se déclenche si l'intensité de la lumière atteint le seuil. Le volume est réduit dans le cas d'une polymérisation à deux photons, par rapport à une polymérisation à un photon.

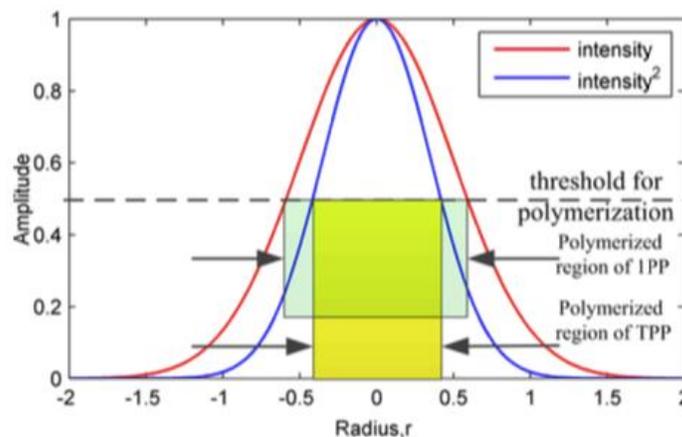


Figure 19. Distribution de l'intensité de la lumière au point focal du laser [73]

Les effets combinés de la non linéarité optique restreignant le volume excité couplé au seuil de polymérisation génèrent un rayon de polymérisation, appelé voxel, qui est le volume dans lequel la polymérisation se produit. Par analogie avec le pixel, qui mesure la définition d'une image 2D, le voxel mesure la définition d'un élément 3D. De par sa taille réduite dans le procédé de stéréolithographie à deux photons, il permet d'atteindre de très hautes résolutions d'impression, de l'ordre du nanomètre [74]. Le voxel ressemble à une ellipsoïde en rotation dont le diamètre latéral d est plus petit que la longueur axiale l , le rapport entre ces deux dimensions est appelé rapport d'aspect f avec $f = l/d$. Ce rapport peut varier selon les conditions de fabrication. Par exemple, la Figure 20 montre l'allongement en hauteur du voxel quand l'ouverture numérique de l'objectif (NA), à travers lequel le laser est focalisé, diminue.

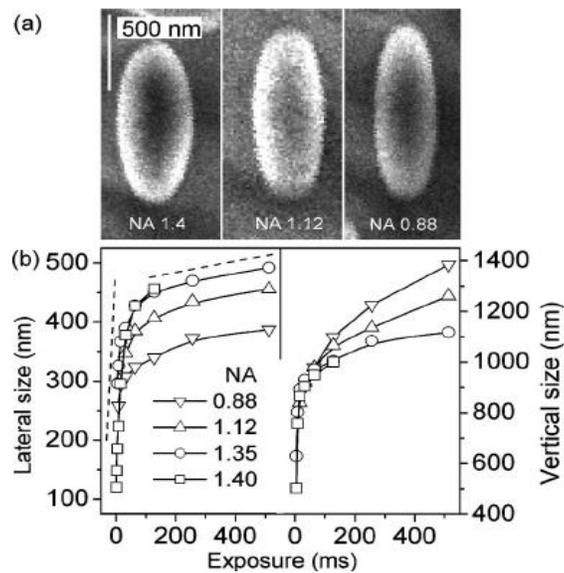


Figure 20. Influence de l'objectif sur la forme du voxel [75]

La polymérisation à deux photons permet une très haute résolution d'impression car le volume réactionnel (voxel) est très fortement réduit. La taille du voxel, donc la résolution d'impression, dépend de plusieurs paramètres, comme le temps d'exposition, la puissance du laser, l'ouverture numérique de l'objectif et la sensibilité de la résine.

2.3.3. Procédé de microfabrication à deux photons

Le procédé fondamental de la microfabrication par 2PL est très proche de l'impression 3D SLA mais se distingue par sa capacité à proposer une écriture en 3D directement dans la résine, sans recourir à une fabrication par couches successives [76-78]. Le groupe de Kawata ont été les premiers à mettre en œuvre cette technique de fabrication en 1997 [63]. Assez rapidement des études avec différents matériaux ont suivi incluant des polymères [79-80], ou des hybrides organiques-inorganiques [81]. On pourra noter que des articles de presse témoignent de l'intérêt grandissant pour cette technologie [82-83].

Le procédé, illustré en Figure 21, consiste à focaliser un laser pulsé dans une résine photosensible pour solidifier certaines parties afin de produire un objet. Le reste de la résine non polymérisée est ensuite évacué par lavage.

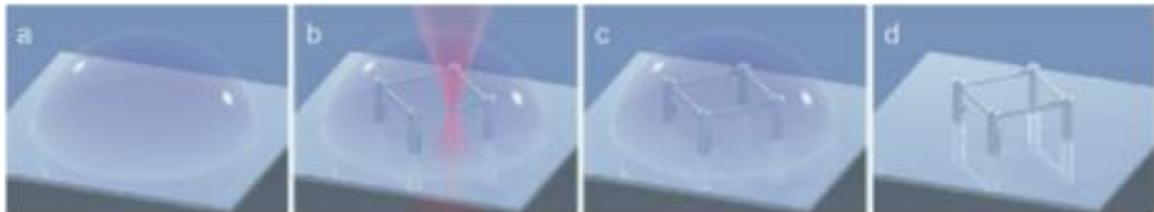


Figure 21. Procédé de microfabrication à deux photons [84] : (a) une goutte de résine photosensible est déposée sur une lamelle en verre (b) le laser est focalisé dans la résine et la polymérisation se fait dans ce volume (c) le laser ou la lamelle se déplace selon le modèle pour créer l'objet (d) la lamelle est placée dans un solvant afin d'enlever l'excès de résine

Deux modes d'écriture sont disponibles (Figure 22). Dans le mode piezo, le laser reste fixe et un moteur piézo-électrique est utilisé pour déplacer la platine sur laquelle est déposé l'échantillon. Ce mode est très précis mais la fabrication est plus longue et limitée au déplacement du moteur piézo [73]. Le moteur peut se déplacer dans les trois directions de l'espace mais son extrême précision limite les dimensions de l'objet imprimé à quelques centaines de micromètres. Le mode galvo consiste à utiliser des miroirs devant l'objectif pour faire bouger le point focal dans les trois directions de l'espace. Cela permet d'aller plus vite et sur des distances plus larges, de plusieurs millimètres.

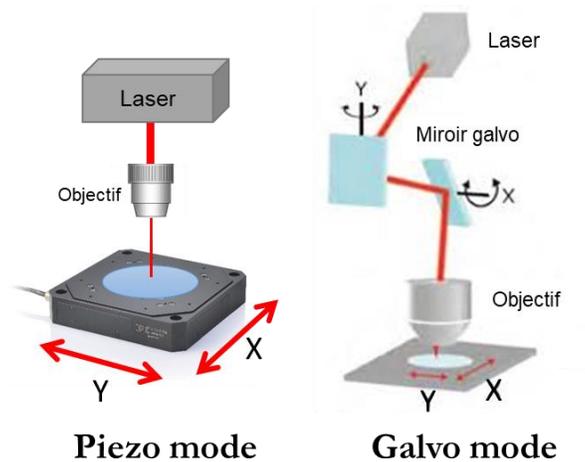


Figure 22. Les deux modes d'écritures pour la stéréolithographie à deux photons

Plusieurs sociétés ont entrepris la commercialisation d'instruments destinés à ce type de fabrication (WorkshopofPhotonics, Nanoscribe, MPO, Microlight 3D) qui diffèrent par le type de laser ou de mode d'écriture. Nanoscribe et MultiPhotonOptics utilisent ainsi une technologie de laser fs Ti-S opérant vers une longueur d'onde de 800 nm. La société française Microlight 3D dispose d'une technologie laser moins coûteuse, avec des lasers ps visibles à 530 nm [85].

La technique de stéréolithographie à deux photons a été utilisée pour fabriquer divers objets aux applications variées. Par exemple, pour la médecine, l'équipe de Chichkov ont réalisé des micro aiguilles pour l'administration de médicaments [86], Kim a proposé des capteurs de glucose fabriqués en deux photons [87] et les systèmes à base d'hydrogels sont étudiés pour leur biocompatibilité [88-89]. Dans la microfluidique, cette technologie a été testée par Wu pour réaliser des « lab-on-chip » [90]. La fabrication de microlentilles a également été faite avec ce procédé pour des applications dans l'imagerie [91]. Des cristaux photoniques fabriqués ainsi ont été testés pour les télécommunications [92].

2.4. Stéréolithographie de matériaux céramiques et hybrides

Les matériaux retenus pour remplir les objectifs du projet étant les oxydes de titane et zirconium qui sont des céramiques, l'étude s'est orientée vers les stratégies permettant de réaliser des pièces

3D par stéréolithographie intégrant ces matériaux. Il peut alors s'agir d'une céramique pure ou de mélanges hybrides organiques/inorganiques.

La stratégie en générale mise en œuvre pour la stéréolithographie de céramiques (Figure 23) consiste à ajouter des particules inorganiques dans une matrice photosensible qui réticule et durcit lors de l'exposition à un laser ou une source UV. Un post-traitement thermique permet de déliant les particules inorganiques ainsi que les lier entre elles, c'est l'étape de densification ou de frittage. Cette étape peut engendrer un changement de densité et une perte de matière dans la pièce finale.

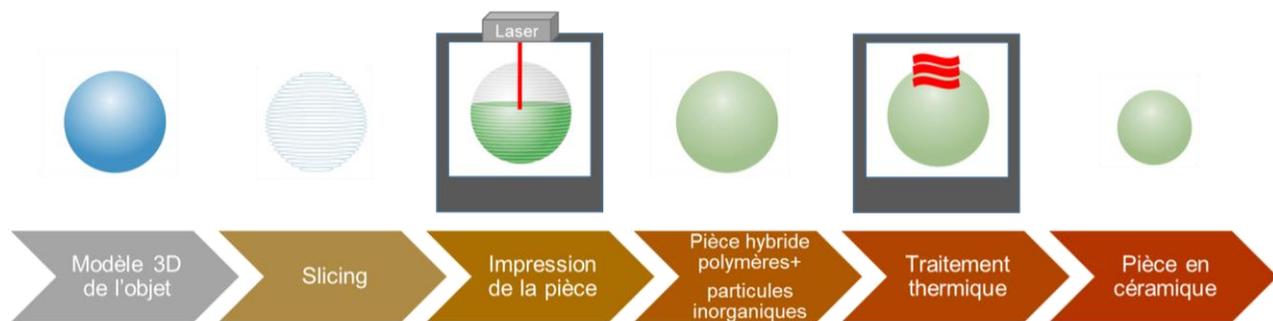


Figure 23. Schéma de la stéréolithographie de céramiques

Cette technologie est mature et date des années 1990 quand Griffith a intégré des poudres inorganiques dans des résines photosensibles, créant ainsi une suspension capable de polymériser en formant un composite [93-94].

De nombreuses poudres peuvent être intégrées, et parmi elles on retrouve les oxydes à haut indice, tels que TiO_2 et ZrO_2 [95-98]. Cette technique fut, par exemple, mise en œuvre pour réaliser des prothèses dentaires en TiO_2 , présentant l'avantage de s'adapter parfaitement aux patients car sur-mesure, sans nécessiter de moule spécifique [99].

Les matériaux céramiques ne sont donc pas imprimés directement par cette voie. Ils sont mis en formulation dans un milieu permettant la mise en forme avec l'imprimante 3D puis sont post-traités thermiquement pour obtenir le matériau final. Ces conditions ont un impact sur le procédé de fabrication et le traitement thermique doit être maîtrisé.

Les poudres peuvent générer une diffusion de la lumière une fois dispersées dans les résines. La diffusion de la lumière est liée à la taille et la nature des particules. La théorie de Mie s'applique pour des particules plus grosses que le rayonnement incident (typiquement de l'ordre du micromètre) et jusqu'à des rayons de l'ordre de $\lambda/10$ [100]. D'après cette théorie, la diffusion est déterminée par la taille de la particule et le rapport d'indice de réfraction particule/milieu.

C'est un phénomène important à prendre en compte car il va fortement influencer l'efficacité du procédé. Dans le cas d'un système diffusant, la profondeur de polymérisation est beaucoup plus faible [101]. De plus Sun a montré qu'une diffusion importante de la lumière augmente le rayon de polymérisation, et en conséquence la résolution spatiale se trouve diminuée [102]. Des études ont mis en évidence le rôle des indices de réfraction [103]. Ainsi, plus la différence entre l'indice de la poudre et l'indice du liant est grande, moins la conversion est grande sous irradiation UV (Figure 24). Typiquement, comme la plupart des monomères ont un indice situé vers 1,5, les résines chargées de silice ($n=1,5$) seront plus efficacement polymérisées que celle chargées de zirconium ($n=2,1$).

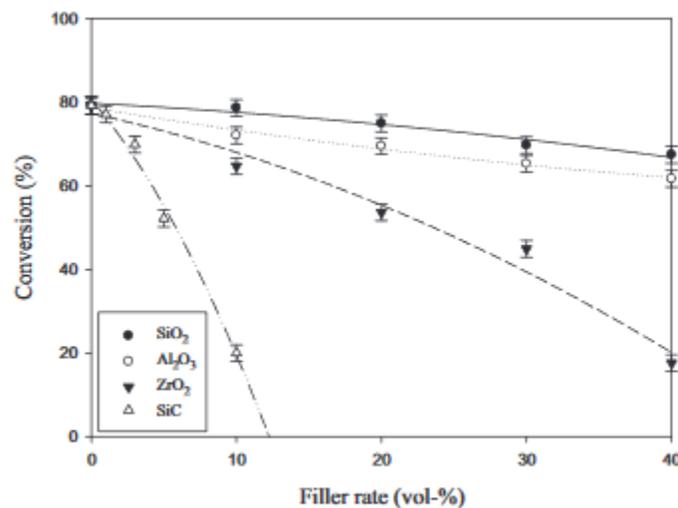


Figure 24. Taux de conversion des résines en fonction de la charge pour différentes poudres [103]

Cependant, à l'échelle nanométrique, les particules peuvent devenir transparentes dans la lumière visible. La dispersion de telles particules dans un monomère permet ainsi de travailler avec un système transparent. Par exemple, Nakayama proposait en 2007 une résine photopolymérisable à

haut indice, par l'utilisation de TiO_2 et de ZrO_2 de diamètre inférieur à 10 nm dispersés dans un acrylate, présentant une haute transmittance à la lumière visible [104].

Le traitement thermique est une étape clé dans la production de pièces céramiques. Sa maîtrise est nécessaire pour éviter les fissures ou formation de résidus. Il faut distinguer deux grandes étapes du traitement thermique : le déliantage et le frittage. Le déliantage consiste à enlever le liant organique tandis que le frittage permet de consolider la pièce, donner une cohésion entre les différents grains. Ces processus ont lieu à des températures différentes car les processus moléculaires requièrent plus ou moins d'énergie (Figure 25).

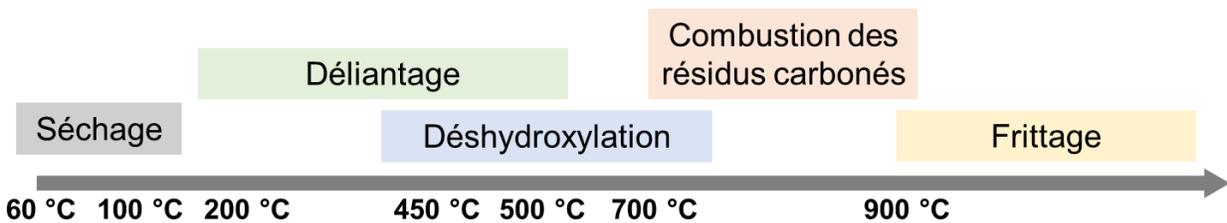


Figure 25. Processus se déroulant durant un traitement thermique

Le déliantage thermique signifie l'élimination thermique des polymères. Sous l'effet thermique, un processus de dégradation se met en place. Les atomes sont évacués sous forme de gaz comme du méthane (CH_4), des oxydes de carbone (CO , CO_2), etc. [105]. Les paramètres du déliantage (température, atmosphère) dépendent de la nature du liant et de la nature des particules. Une élimination incomplète des liants provoque une augmentation des résidus carbonés dans la pièce.

Le frittage est la réaction des particules entre elles. Le principe du frittage est basé sur la diffusion atomique : des particules métalliques ou céramiques en contact se soudent par des phénomènes de transport atomique par diffusion si elles sont soumises à des températures supérieures à la moitié de leur température absolue de fusion [106]. Les particules peuvent se regrouper suite au développement de ponts entre molécules ou suite au grossissement des grains [107]. Le frittage est la conséquence de l'évolution vers un système thermodynamique stable, qui correspond dans ce cas à une réduction de l'énergie de surface, où le scénario le plus favorable va en faveur de la

formation de ponts (joints de grains) entre les molécules pour limiter la surface (Figure 26). Le frittage se fait par transport de masse (par diffusion de surface ou de volume).

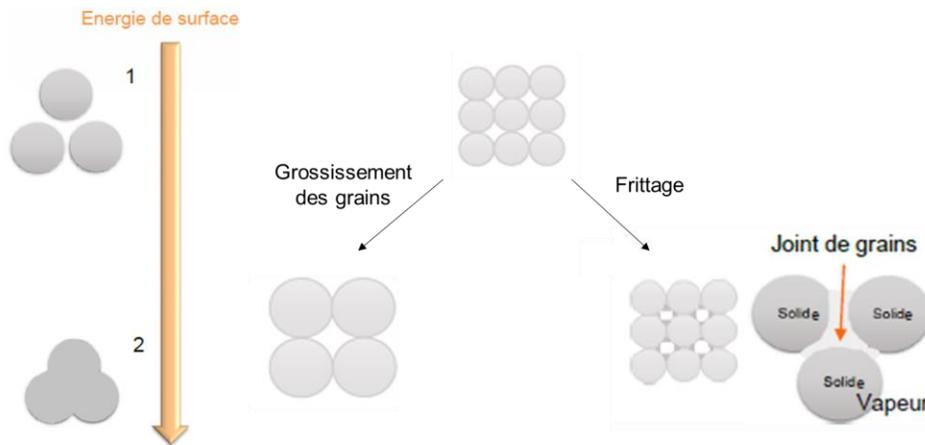


Figure 26. Illustration du grossissement des grains et du frittage pour abaisser l'énergie de surface (d'après [107])

Finalemnt pour obtenir des céramiques avec le procédé de stéréolithographie, les résines utilisées sont chargées en poudre puis une fois les pièces imprimées, un traitement thermique est réalisé. Parallèlement une autre stratégie de formulation, basée sur l'utilisation de précurseurs hybrides organiques-inorganiques, s'est développée afin de travailler à partir de résines sans particules.

Des formulations hybrides, basées sur les polymères céramiques (ORMOCERs pour ORganically MOdified CERamics), ont été considérées pour réaliser des résines photosensibles. Ces matériaux composites sont composés de groupements inorganiques polymérisés, le plus commun étant des chaînes polysiloxanes -Si-O-Si-, dispersées dans d'autres éléments organiques (Figure 27 (a)). Lors de la photopolymérisation, ces éléments copolymérisent pour former un réseau hybride organique-inorganique. Ces matériaux, issus de la chimie sol-gel, ont été mis au point par le Fraunhofer Silicate Research Institute à Würzburg [108]. De nombreuses céramiques peuvent être employées, parmi lesquelles les dérivés de titane et de zirconium associés aux dérivés de silicium [109]. Par exemple, la Figure 27 (b) présente un matériau hybride inorganique-organique constitué d'un polysiloxane de zirconium. Ces matériaux ont notamment l'avantage

d'allier les propriétés mécaniques des polymères (souples) et des céramiques (résistants). Ce n'est que récemment qu'ils ont été utilisés pour des impressions 3D par voie photochimique. En 2016, Eckel a été le premier à mettre en forme des polymères céramiques par procédé DLP, il s'agissait alors d'un matériau SiOC [110].

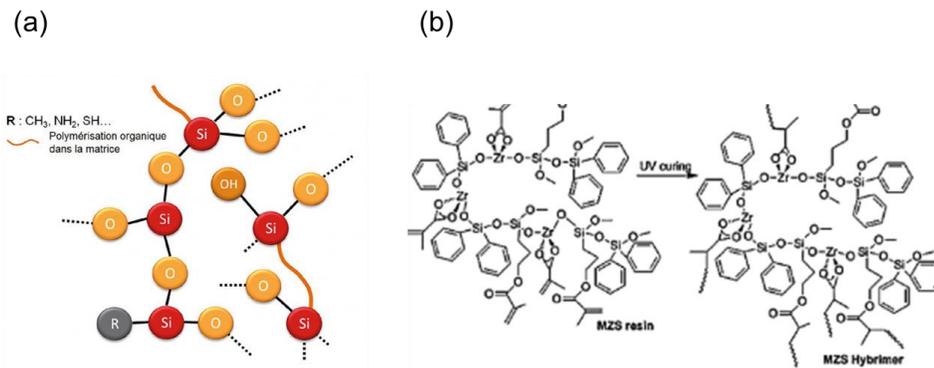


Figure 27. (a) Schéma d'un groupe siloxane intégré à des chaînes polymériques [108] (b) Exemple d'un polysiloxane incluant du zirconium [111]

La stéréolithographie à deux photons nécessite une transparence de la résine à la longueur d'onde de travail, c'est-à-dire dans le visible. Ainsi l'utilisation de résines chargées en particule est limitée car la diffusion de la lumière fait perdre l'intérêt du procédé. C'est pourquoi pour contourner le problème, la matière inorganique a été apportée via des résines hybrides organique-inorganique. La Figure 28 montre des fabrications avec de telles résines. Bhuian a étudié une résine incluant du zirconium dès 2006 [112] puis Ovsianikov et le groupe de Chichkov et Farsari ont développé ces systèmes [113-115]. Les propriétés optiques du TiO₂ ont conduit Declerck à l'intégrer dans des résines hybrides pour augmenter l'indice de réfraction selon les mêmes stratégies [116].

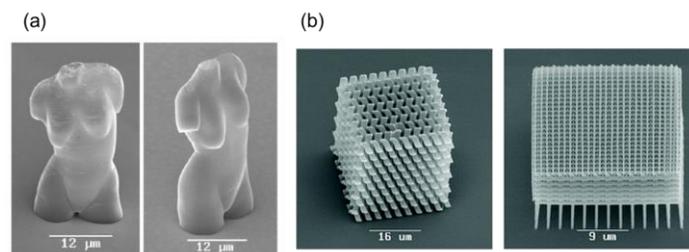


Figure 28. Exemples de fabrications en matériaux hybrides : (a) Buste de venus en résine ORMOCER commerciale [81] (b) Cristaux photoniques en polysiloxane Si-Zr [113]

Plus récemment, des équipes de recherche ont procédé à des post-traitements thermiques, tout comme dans la SLA de céramique classique, afin d'obtenir des matériaux finaux purement inorganiques. En 2016, Bauer a ainsi démontré la formation d'un matériau inorganique à partir de la pyrolyse de microstructures imprimées par 2PL [117]. Le groupe de Greer a réalisé des micro-objets en nickel [118] et en zinc [119]. Yu a procédé à un traitement thermique d'une pièce hybride contenant du titane pour faire des structures en TiO_2 et TiC [120]. De par la faible proportion de matière inorganique présente, le traitement thermique des pièces imprimées ainsi mène à de fortes déformations et à des retraits. Les objets en zinc réalisés par Yee perdent ainsi 87% de leurs dimensions après déliantage à 500°C (Figure 29). Pour maîtriser ce phénomène, une équipe a tenté de réaliser des modèles théoriques afin de prédire les déformations qui arriveront lors du traitement thermique [121].

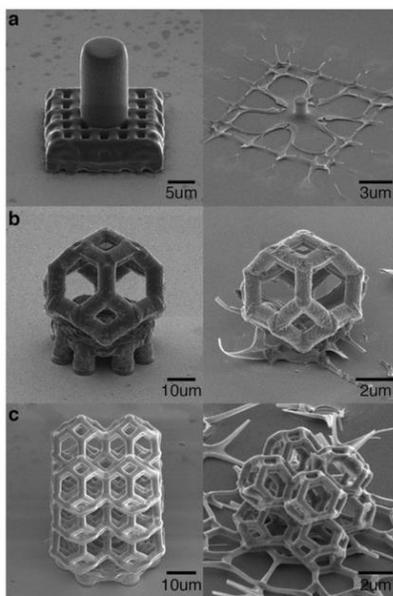


Figure 2. Scanning electron microscope (SEM) images of a) a cylindrical pillar, b) a tetrakaidcahedron unit cell, and c) a microlattice of tetrakaidcahedrons made via TPL of the aqueous Zn-ion photoresin before (left) and after (right) calcination. The linear dimensions of all structures were reduced by $87 \pm 2\%$.

Figure 29. Déformations liées à la pyrolyse de micro-objets [119]

La stéréolithographie à deux photons est la technique d'impression 3D permettant la meilleure résolution et adaptée à notre objectif. La chimie mise en œuvre dans ce procédé est basée sur la photopolymérisation. L'intégration de matériaux inorganiques se fait via l'utilisation de résines hybrides organiques-inorganiques dérivées de la chimie sol-gel. Cependant, les formulations incluant du titane ou du zirconium sont peu nombreuses et aucun objet constitué de ces matériaux purs n'a été fabriqué ainsi.

3. Chimie et formulation des résines pour la stéréolithographie

Comme nous venons de le voir, les chimies permettant d'obtenir un objet 3D se basent sur la polymérisation organique de monomères et la modification de précurseurs organiques-inorganiques issue de la chimie sol-gel. L'intégration d'éléments minéraux peut être envisagée par ajout de poudres céramiques mises en formulation ou directement dans le squelette moléculaire du précurseur monomère.

3.1. Polymérisation organique

La polymérisation est la réaction qui conduit des petites molécules (monomères) à réagir entre elles pour former un réseau. Dans le cas de la stéréolithographie, la polymérisation est amorcée par une irradiation permettant l'excitation d'un système photosensible, c'est la photopolymérisation. Le photoamorçage de la réaction est réalisée par des photoamorceurs, dont le mode d'action dépend de la nature chimique de la molécule.

3.1.1. Différents modes d'action

Deux principaux types de polymérisation sont connus pour la stéréolithographie : la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique. Dans les deux cas, il s'agit de réactions en chaîne, c'est-à-dire que la croissance de la chaîne polymérique est réalisée par l'addition de molécules sur un centre actif (radicalaire ou ionique). Il y a trois grandes étapes : l'initiation (la

formation d'un premier site actif), la propagation (la croissance de la chaîne), et la terminaison (fin de croissance de la chaîne).

La photopolymérisation radicalaire utilise un centre actif radicalaire généré par un photoamorceur. L'étape d'initiation consiste donc à générer une espèce radicalaire sous rayonnement (UV ou laser). Sous l'énergie générée par l'absorption des photons, le photoamorceur (PA) se décompose en deux radicaux libres $R_1\bullet$ et $R_2\bullet$ (R. 2). Les radicaux se recombinaient rapidement ou réagissent avec une molécule de monomère (M) pour former le centre actif radicalaire $RM\bullet$ (R. 3).



Le centre actif est alors capable de réagir avec une nouvelle molécule de monomère (M) qui formera alors un nouveau centre actif $RMM\bullet$ (R. 4). Par additions successives de molécules de monomère, la chaîne polymérique se forme, c'est l'étape de propagation (R. 5).



La croissance de chaîne s'arrête lorsque le centre actif se combine avec un autre centre radicalaire, c'est la terminaison (R. 6).



A ces réactions typiques peuvent s'ajouter d'autres réactions :

- Les réactions de transferts : Le radical est transféré sur une autre espèce telle que le solvant, un autre monomère, le polymère (cela donne alors un polymère ramifié).
- Les réactions d'inhibitions : Le radical réagit avec une espèce chimique et donc n'est plus disponible pour le processus de polymérisation. Cela peut être par un ajout d'espèce chimique type hydroquinone ou par les espèces environnantes comme le dioxygène. Il s'agit de réactions entraînant la terminaison de la croissance de chaîne.

Les cinétiques de polymérisation dépendent de la vitesse d'amorçage de la réaction et de la propagation. Les photoamorceurs radicalaires présentent en général une vitesse rapide d'amorçage par leur haute réactivité, la majorité des molécules irradiées se décomposant immédiatement en radicaux [122-123]. La vitesse de propagation dépend du taux de réticulation du polymère et des réactions de terminaison. Un polymère peu réticulé, en début de croissance de chaîne, réagit rapidement puis une fois réticulé, il crée une gêne spatiale à la diffusion de nouveaux radicaux ce qui ralentit alors la croissance de chaîne. De plus la présence d'oxygène inhibe la réaction, ce qui limite également la croissance de chaîne. Ces deux phénomènes réduisent le volume spatial de la réaction, ce qui permet d'éviter la diffusion et donc d'avoir une bonne résolution d'impression. Cela fait de la photopolymérisation radicalaire un mécanisme de choix pour la stéréolithographie.

Les photoamorceurs doivent présenter une forte absorption dans le domaine d'émission lumineuse, avoir des états excités singulet et triplet d'une courte durée de vie et avoir un rendement de production élevé. La Figure 30 (a) présente les divers processus chimiques qui interviennent après l'absorption d'un photon par un photoamorceur. Un système amorceur peut être constitué seulement de molécules amorceurs ou accompagné de photosensibilisateurs, c'est-à-dire de molécules capables de transférer leur énergie absorbée à l'amorceur. Le recours à des photosensibilisateurs est indispensable dans le mécanisme d'annihilation triplet-triplet, où l'énergie d'amorçage est atteinte via un transfert d'énergie des états excités triplet du photosensibilisateur vers ceux de l'amorceur (Figure 30 (b)).

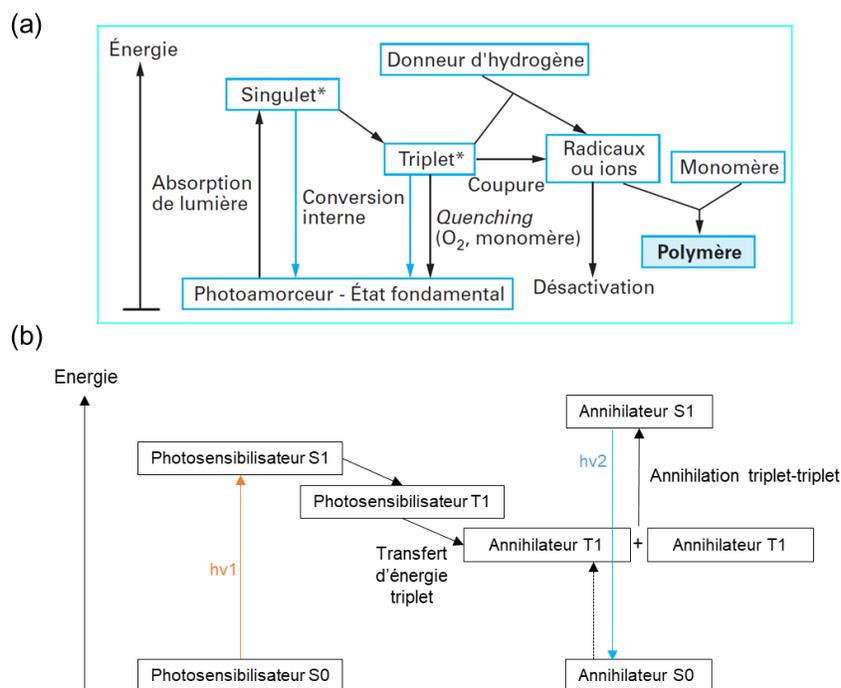


Figure 30. Diagrammes de Jablonski de systèmes photoamorceurs : (a) Voies de désactivation d'une molécule de photoamorceur excitée [124] (b) Principe de l'annihilation triplet-triplet (d'après [125])

Les photoamorceurs radicalaires sont principalement des cétones aromatiques qui subissent une coupure homolytique (Norrish I) lors de l'exposition laser. Certaines cétones aromatiques, telles que la benzophénone, ne subissent pas de fragmentation lorsqu'elles sont excitées, mais elles arrachent un atome d'hydrogène d'une molécule donneur d'hydrogène, avec formation d'un radical cétyle et du radical alkyle du donneur, c'est un mécanisme de type Norrish II (Figure 31). Ces mécanismes, en particulier le type II, sont sensibles à l'oxygène, la réaction de photopolymérisation peut alors être terminée par inhibition de l'oxygène [126].

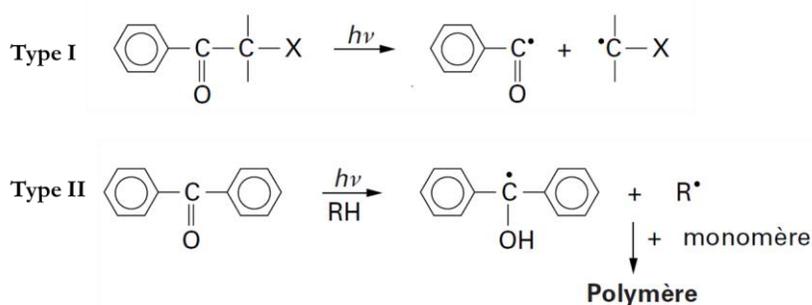


Figure 31. Mécanismes de photoamorcage radicalaire [124]

De façon générale, on distingue 4 grandes classes de résines sensibles à la polymérisation radicalaire : les résines polyesters insaturés-styrènes, les résines thiol-polyènes, les résines acrylates et les monomères couples de monomères donneurs/accepteurs, tel que les dimaléates. Les acrylates sont les plus réactifs de par la disponibilité de leur double liaison en bout de chaîne. Pour former un polymère solide, il faut obtenir un haut taux de réticulation dans le polymère, c'est pourquoi les monomères di-acrylates ou triacrylates, capables de former un réseau dense lors de la réaction vont être privilégiés (Figure 32).

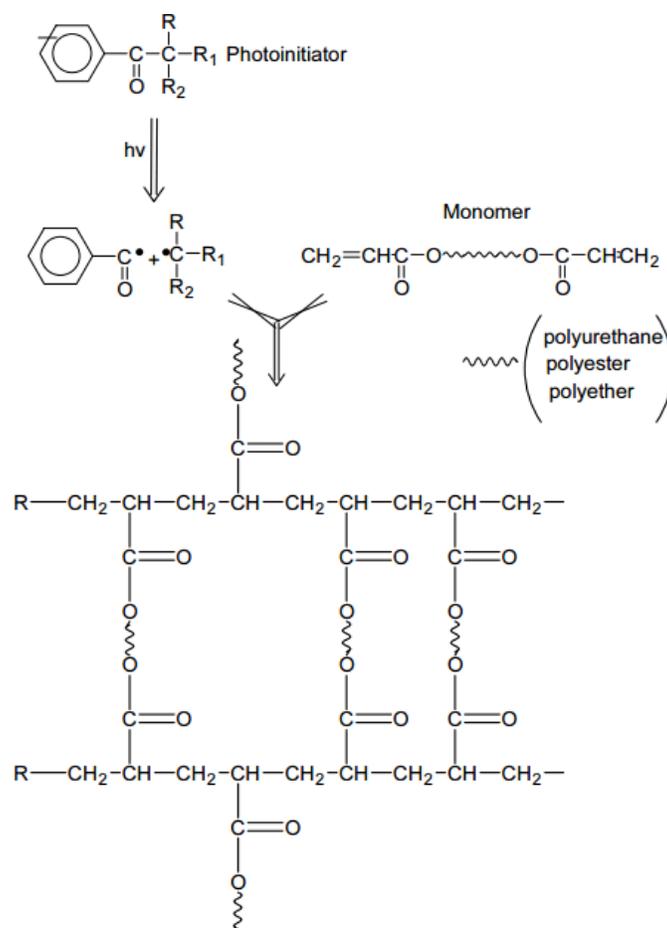


Figure 32. Photopolymérisation radicalaire d'un diacrylate menant à un polymère réticulé [127]

L'utilisation de la photopolymérisation radicalaire est très courante en stéréolithographie car ce processus chimique a l'avantage d'être réactif et permet de contenir le volume polymérisé. De plus la diversité des monomères et photoamorceurs disponibles et leurs coûts accessibles contribue à ce succès. Parmi les limitations de cette technique, on trouve l'inhibition des réactions par l'oxygène et l'odeur pouvant être désagréable.

La photopolymérisation ionique utilise un centre actif ionique (anionique ou cationique) généré par un photoamorceur. En général en stéréolithographie, il s'agit de polymérisation cationique, c'est-à-dire que le centre actif est un carbocation initié par un acide de Brønsted H^+ . Les monomères sensibles à la génération d'acide fort sont les éthers vinyliques et les époxydes. Les étapes sont les mêmes que la photopolymérisation radicalaire mais le mécanisme de propagation diffère selon le type de monomère. Dans le cas des éthers vinyliques, une attaque électrophile de l'acide fort a lieu sur la double liaison du monomère (Figure 33 (a)). Des réactions de transpositions peuvent ensuite se produire pour arriver au carbocation le plus stable. L'époxyde forme d'abord un ion oxonium par addition nucléophile de l'oxygène sur l'acide. L'attaque nucléophile de l'hétéroatome du monomère sur le carbone en α du site actif mène alors à l'ouverture du cycle et à la formation d'un nouvel ion oxonium (Figure 33 (b)). Pour la terminaison, les chaînes en croissance ne se recombinent pas, la réaction se termine avec un contre ion anionique ou par transfert de chaîne avec le monomère (Figure 33 (c)).

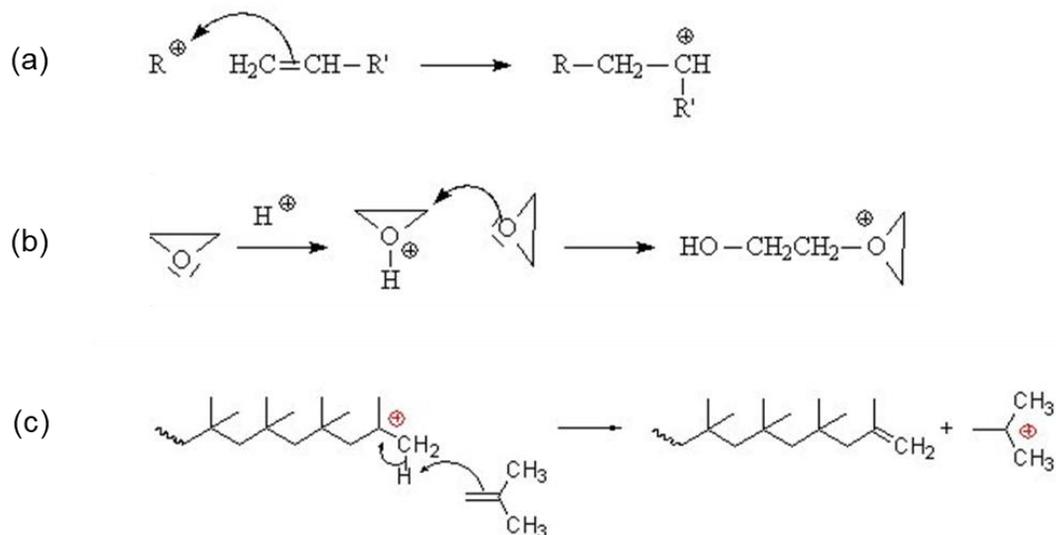


Figure 33. Mécanismes de la polymérisation cationique : (a) propagation type éther vinylique (b) propagation type époxyde (c) terminaison par transfert au monomère [128]

Les photoamorceurs cationiques peuvent être des acides de Brønsted comme l'acide sulfurique, perchlorique ou fluorosulfonique. On retrouve majoritairement des sels d'oniums comme les sels de sulfonium ou de diaryliodonium et des complexes organométalliques [124]. Ces générateurs d'acides peuvent être qualifiés de « photoacides » c'est-à-dire une molécule générant un acide suite à une irradiation lumineuse. Par analogie, une photobase sera une molécule générant une base sous irradiation, et pouvant ainsi être employée comme photoamorceur dans des réactions de polymérisations anioniques.

La polymérisation ionique permet d'obtenir des taux de conversions plus élevés que la polymérisation radicalaire et ne subit pas l'inhibition par l'oxygène. En revanche, elle est moins réactive et sensible à l'humidité.

En stéréolithographie à deux photons, ces deux types de polymérisation (radicalaire et ionique) ont été exploités, avec des spécificités propres à l'absorption à deux photons. Les photoamorceurs pour la polymérisation à deux photons peuvent être les mêmes que ceux à un photon mais ils sont d'autant plus performants que leur section efficace d'absorption à deux

photons est élevée. Avoir un bon initiateur à deux photons contribue à abaisser le seuil de polymérisation, ce qui entraîne une augmentation de la résolution spatiale [129]. Si les photoamorceurs radicalaires type benzophénone ont été régulièrement utilisés pour leur accessibilité [130], certaines organisations moléculaires favorisent l'absorption simultanée de deux photons, comme les systèmes π -conjugués à longues chaînes planes [129].

Bien que les premières résines pour la 2PL reposaient sur la polymérisation radicalaire et que ce processus chimique reste le plus employé [63;76], la polymérisation à deux photons par voie cationique a été très rapidement envisagée [131-132]. Le développement de photobases et photoacides plus ciblés ont ensuite permis à cette voie d'avoir plus de possibilités [133]. Outre ces deux types de polymérisation, d'autres processus chimiques peuvent être initiés par l'absorption à deux photons. Ainsi des photopolymérisations par réaction redox [134], réaction de Diels-Alder [135], ou encore par photothermie [136] ont été envisagées. Plus récemment, des systèmes de polymérisations non ioniques et sans radicaux ont été étudiés. Il s'agit de résines intégrant un photosensibilisateur à base de zinc capable d'initier une réaction de polymérisation d'un monomère acrylate par annihilation triplet-triplet [137].

3.1.2. Incorporation de matériaux inorganiques

Dans le cadre de l'impression par SLA de matériaux céramiques ou hybrides, les précédentes réactions de photopolymérisation sont mises en œuvre en présence de poudres céramiques. Il s'agit de disperser des particules de céramiques dans une résine à base de monomères. Cette technique comporte donc des contraintes de dispersions des particules dans la matrice : agrégation, homogénéité des particules, quantité de charge, viscosité, etc. De plus, les oxydes inorganiques comme le dioxyde de titane et la zircone ne sont pas miscibles avec les milieux organiques, les particules s'agrègent induisant des hétérogénéités. Il faut donc stabiliser les particules inorganiques dans la formulation et les rendre compatibles par fonctionnalisation de surface.

Les forces d'interaction entre particules dans une solution colloïdale sont décrites dans le cadre de la théorie DLVO [138]. Les deux principales sont les forces de London, qui sont les forces attractives, et la force de double couche électrique, qui est répulsive et augmente lorsque le potentiel de surface (ou charge de surface) augmente. Le potentiel d'interaction total V_T entre deux particules (supposées sphériques), séparées d'une distance d , est la somme du potentiel attractif V_A (Van der Waals) et répulsif V_R (double couche électrique). L'équation ci-dessous (Eq. 6) correspond au profil énergétique du potentiel, avec A , la constante de Hamaker, R le rayon d'une particule, ϵ la permittivité diélectrique du milieu, Φ le potentiel électrique de surface, et K une constante.

$$V_T(d) = V_A(d) + V_R(d) = -\frac{AR}{12d} + 2\pi\epsilon R\Phi^2 e^{-Kd} \quad \text{Eq. 6}$$

Ce profil énergétique du potentiel total en fonction de la distance entre deux particules (Figure 34 (a)) fait apparaître deux potentiels minimums séparés par une barrière de potentiel. Si la barrière d'énergie correspondant au maximum est suffisamment haute, les collisions entre particules ne peuvent pas fournir assez d'énergie pour la passer et la suspension de particules reste stable. Dans le cas contraire, les particules vont se regrouper, c'est l'agglomération ou coagulation (Figure 34 (b)).

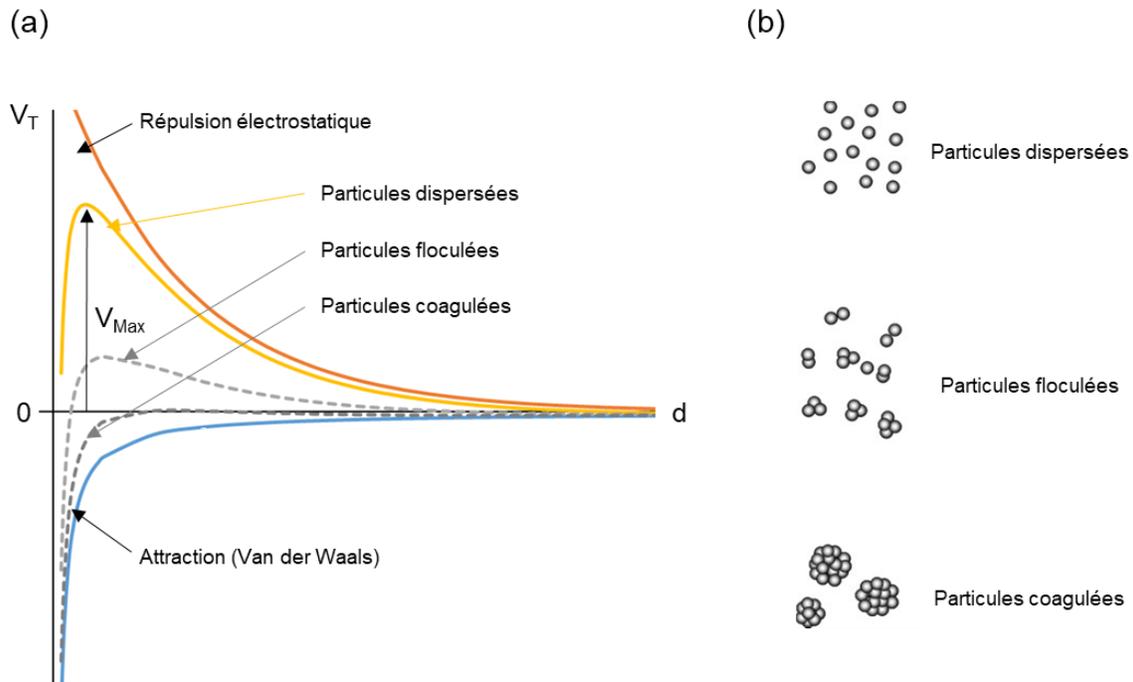


Figure 34. Interaction entre particules : (a) Profil énergétique en fonction de la distance entre deux particules (b) schéma de différents états d'interactions entre particules

Pour éviter ce phénomène, la surface des nanoparticules doit être adaptée de sorte à repousser les autres particules, c'est la stabilisation. Il existe différentes stratégies de stabilisation, notamment la stabilisation stérique qui consiste à repousser les particules par la présence de ligands volumineux en surface, comme des surfactants (Figure 35 (a)) et la stabilisation électrostatique où les particules se repoussent par leurs charges électriques de surface (Figure 35 (b)). Cette dernière stabilisation dérive de la théorie DLVO, il s'agit d'augmenter la barrière de potentiel par l'augmentation des forces répulsives au sein du système. C'est cette dernière approche qu'utilise par exemple Cadman pour stabiliser des nanoparticules de TiO_2 anatase de très petit diamètre (inférieur à 10 nm), dans un milieu alcoolo-aqueux à pH très acide [139].

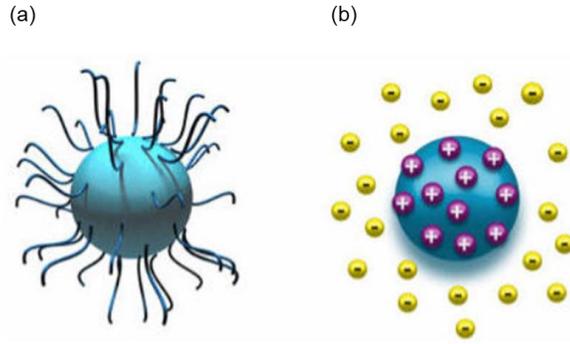


Figure 35. Stabilisation des particules : (a) stabilisation stérique (b) stabilisation électrostatique

La fonctionnalisation en surface des particules permet de rendre des particules naturellement hydrophiles compatibles avec un milieu organique hydrophobe. La surface des particules des oxydes métalliques comme l'oxyde de titane ou de zirconium présente trois types de fonctions : les ponts métal-oxane, où deux atomes métalliques sont liés entre eux par un atome d'oxygène à la surface, les groupements hydroxydes (M-OH) isolés et les groupements hydroxydes vicinaux, où deux fonctions hydroxyles liées à deux atomes de titane différents interagissent par liaisons hydrogènes [140]. La surface est donc plutôt hydrophile, et les particules seront plus stables dans un solvant polaire comme l'eau ou l'alcool. Dans le cas d'un solvant organique, elles vont chercher à se regrouper afin de minimiser leur surface totale de contact avec le milieu hydrophobe, ce qui mène à une agrégation. Il faut alors utiliser des dispersants qui ont des chaînes carbonées hydrophobes compatibles avec le solvant organique et présentant une tête hydrophile pouvant interagir avec la surface inorganique. Ces molécules sont attachées aux particules via différents types d'interactions comme par physisorption, par formation d'un lien covalent ou par chimisorption. Un exemple de liaison par physisorption est quand des polyélectrolytes interagissent avec une particule présentant des charges en surface. Ce type d'interaction est donc basé sur un équilibre qui peut être facilement rompu, en cas de dilution par exemple. La formation de lien covalent assure une excellente stabilité, qui dure dans le temps, mais nécessite une synthèse chimique organique dans des conditions pouvant éventuellement perturber les nanoparticules, par exemple en faisant réagir un alcoxysilane fonctionnalisé et les groupes -OH en surface des particules. On parlera de chimisorption quand les liens entre la particule et le ligand sont assurés par des liaisons de coordination, comme des interactions métal-ligand ou des liaisons hydrogènes. Ceci est régulièrement utilisée pour fonctionnaliser les surfaces

d'oxydes métalliques en jouant sur l'affinité de groupes fonctionnels chimiques et les particules. En général, les particules présentant une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques assurent une bonne fonctionnalisation de surface par interaction entre le métal et le groupe carboxylate COO. La Figure 36 montre que différents modes de coordination sont possibles avec l'exemple du titane. Les motifs de coordination peuvent se faire par adsorption moléculaire ou dissociative. Dans le mode monodente (un seul oxygène engagé) la liaison peut intervenir sur le groupe carbonyle ou le groupe hydroxyl. Avec le mode bidente (deux oxygènes engagés), soit un seul atome métallique est engagé (bidente chelatant), soit un pont est formé avec deux atomes métalliques (bidente pontant). Le mode prévalent dépend de la structure de la molécule, de l'état de surface des particules, du pH et du mode de préparation [141].

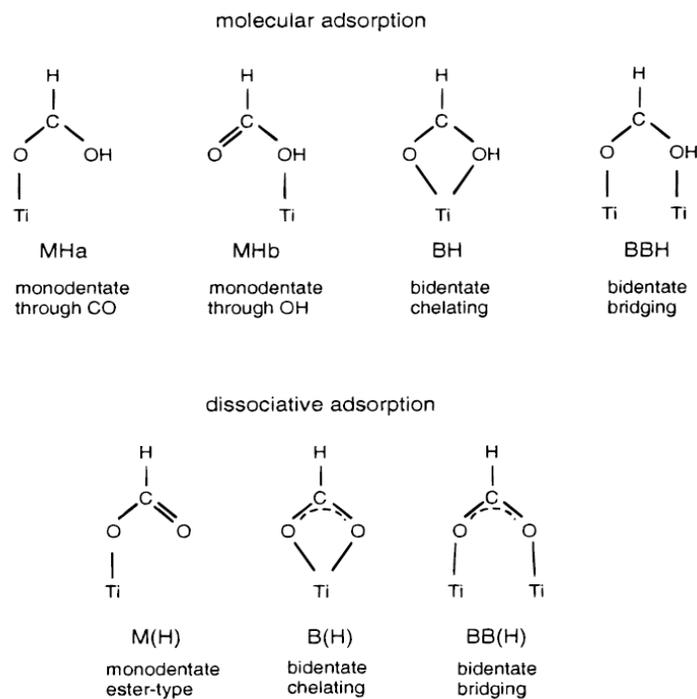


Figure 36. Modes de coordination possibles entre le carboxylate et la surface de l'oxyde métallique [141]

Cette stratégie a été mise en place par exemple par l'équipe de Charpentier en 2007 pour rendre le TiO₂ dispersable dans les résines acrylates [142]. Ils ont utilisé l'acide acrylique pour greffer une molécule polymérisable et ont ainsi obtenu un dérivé de cette molécule présentant une fonction acide carboxylique. En présence des particules de titane, celle-ci s'est coordonnée en

surface et l'équipe a alors pu réaliser la polymérisation de la molécule autour des nanoparticules pour obtenir un matériau hybride.

La présence de particules peut également augmenter fortement la viscosité de la formule rendant la surface de la résine inhomogène lors du procédé de stéréolithographie. La viscosité dépend de la taille des particules, de leur nature et de leur forme. Typiquement, dans le cas de particules d'oxydes métalliques comme TiO_2 , la viscosité augmente avec la proportion volumique [143]. Ce problème se pose moins en stéréolithographie à deux photons car l'impression de l'objet se fait directement dans la résine, sans notion d'écoulement ou d'empilement de couches.

La dispersion de poudres inorganiques est la méthode la plus commune en stéréolithographie pour intégrer de la matière inorganique dans une résine photopolymérisable. Les oxydes métalliques étant hydrophiles, ils requièrent une fonctionnalisation de surface pour être dispersés de façon homogène et garantir la stabilité de la résine. Une bonne maîtrise de la formulation est requise mais la méthode présente l'avantage de pouvoir intégrer un haut taux de matériaux céramiques.

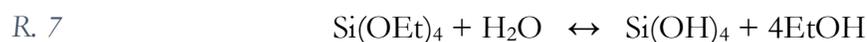
3.2. Chimie sol-gel

Le terme sol-gel vient de la contraction de solution-gélification. La réaction permet d'élaborer des verres, céramiques ou matériaux organométalliques à partir de solutions de précurseurs liquides, pour former un réseau d'oxydes [144]. Les conditions température/pression sont plus basses que les voies de synthèses traditionnelles. La première polymérisation sol-gel a été observée en 1845 par Ebelmen qui a reporté la formation d'un verre à partir d'acide silicique [145]. Le procédé a finalement été exploité dans les années 1930 par la société Schott, pour fabriquer des récipients en verre et des rétroviseurs [146].

3.2.1. Le procédé sol-gel

Le matériau est fabriqué à partir d'une solution de précurseurs, typiquement des alcoxydes ou sels métalliques. Les alcoxydes sont de formule $M(OR)_m$ ou $R'_nM(OR)_m$, avec M un métal ou métalloïde (Si, Al, Ti, Zr, ...) et R_m ou R'_n des groupes organiques, répétés m ou n fois, qui sont généralement des chaînes alkyles pouvant intégrer des fonctions chimiques (acide, acrylate, ...). La chaîne R' étant liée par une liaison non hydrolysable, elle est conservée tout au long du procédé. Il est alors possible d'intégrer des fonctions pour obtenir des propriétés spécifiques dans le matériau final.

Le procédé sol-gel est constitué de deux réactions principales : l'hydrolyse et la condensation [147]. Il s'agit de réactions de substitutions nucléophiles provoquées en mettant les précurseurs en présence d'eau et parfois de catalyseurs. Ces deux réactions se font généralement en parallèle mais peuvent être contrôlées séparément, par exemple selon le pH ou le solvant du milieu. La première étape est l'hydrolyse (ou l'hydroxylation) des groupements alcoxy (-OR) partielle ou totale par un mécanisme de substitution nucléophile type S_N^2 . La réaction R. 7 montre l'exemple de la réaction d'hydrolyse avec le tétraéthoxysilane (TEOS) dans le cas d'une hydrolyse totale. L'attaque de la molécule d'eau sur le silicium électrophile crée la substitution des groupes -OEt par des groupes -OH.



Dans le cas du silicium, cette réaction nécessite un catalyseur en raison de la faible réactivité du précurseur : le silicium étant particulièrement électronégatif, les liaisons OEt sont fortes. La catalyse est réalisée par ajustement du pH du milieu, acide ou basique (Figure 37). Dans un milieu acide, l'intermédiaire réactionnel pentacoordonné issu de la S_N^2 présente un groupe protoné qui est un bon groupe partant. La substitution des groupes alcoxy est de moins en moins simple avec la formation des groupes -OH car le remplacement du groupe inductif donneur -OEt par un autre moins donneur -OH diminue la stabilisation de la charge de l'intermédiaire réactionnel. L'hydrolyse est donc souvent partielle et la condensation conduit à des chaînes peu ramifiées. En revanche en milieu basique, l'attaque directe d'un ion OH^- nucléophile augmente la vitesse de réaction. En effet, le remplacement des groupes inductifs donneurs par des groupes moins

donneurs rend le silicium de plus en plus électrophile. L'hydrolyse est alors souvent totale et la condensation conduit à des chaînes plus ramifiées, plus denses.

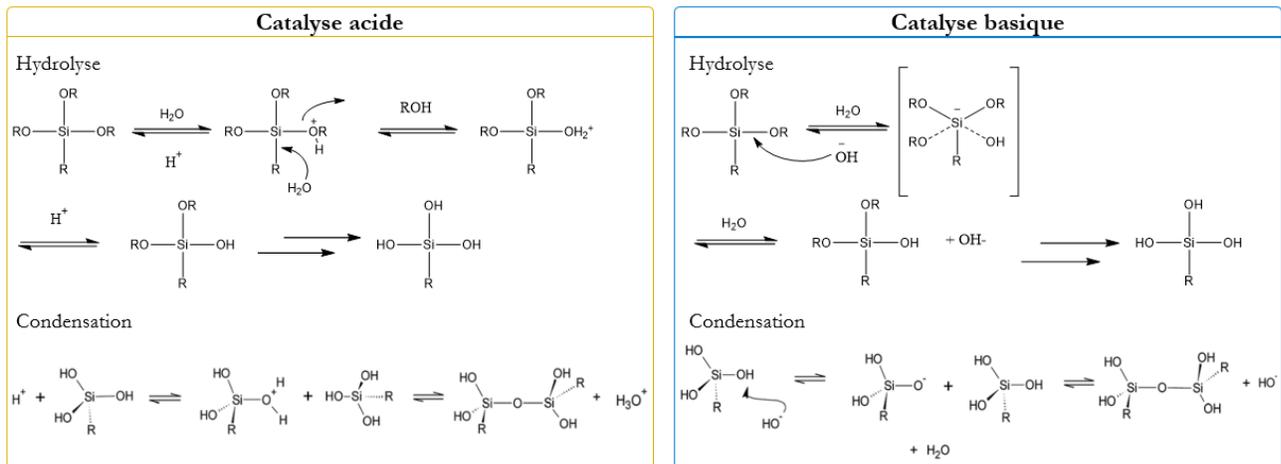
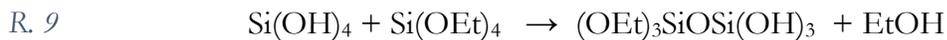


Figure 37. Catalyse de la réaction sol-gel pour $\text{Si}(\text{OR})_4$ en milieu acide et basique

Les groupements silanols formés par l'étape d'hydrolyse peuvent alors condenser, ce qui est une polymérisation inorganique. Deux réactions principales peuvent se dérouler : les groupements peuvent condenser entre eux, c'est la réaction d'oxolation au cours de laquelle une molécule d'eau est libérée (R. 8), ou condenser avec l'alcoxyde, c'est la réaction d'alkoxolation au cours de laquelle une molécule d'alcool est libérée (R. 9).



Lors de la condensation se forme donc des chaînes polymériques plus ou moins ramifiées, dont la viscosité va augmenter avec la ramification jusqu'à ce que le liquide se fige pour former un matériau. Cette étape de gélification est appelée la transition sol-gel. Selon le procédé de mise en forme et de séchage utilisé, les propriétés des matériaux seront différentes (Figure 38).

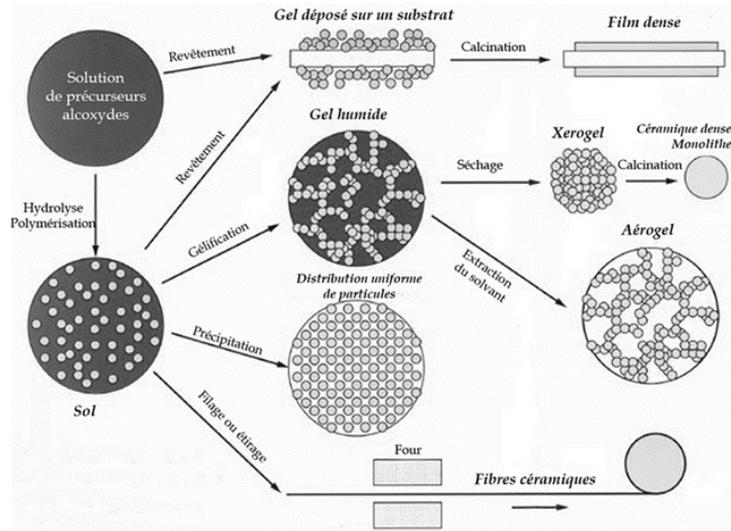


Figure 38. Différentes possibilités de mise en forme par le procédé sol-gel [148]

Dans le domaine de la stéréolithographie à deux photons, Kustra a exploité ce procédé, et notamment le recours à la catalyse dans le cas de précurseurs silicium, pour réaliser des microfabrications en matériaux inorganiques [149]. Dans ce procédé, des précurseurs silicium liquides sont formulés avec une photobase activée à deux photons. Sous irradiation, celle-ci génère un ion OH^- catalyseur de la réaction sol-gel. Ainsi, au point focal du laser, la transition sol-gel est achevée tandis que le reste des précurseurs demeure liquide, ce qui permet la structuration contrôlée du sol et ainsi d'obtenir un matériau inorganique imprimé en 3D (Figure 39).

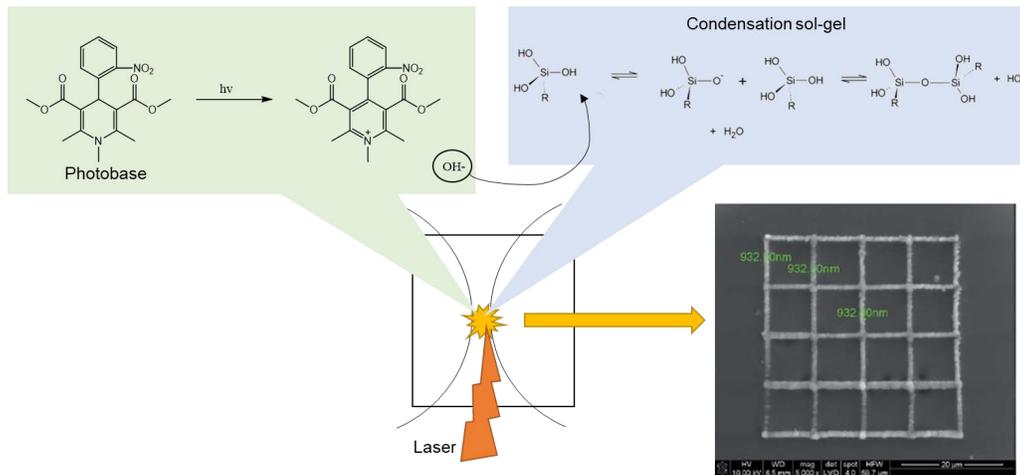


Figure 39. Micro impression 3D à partir d'une résine sol-gel (d'après [149])

Dans le cas des métaux qui nous intéressent, c'est-à-dire le titane et le zirconium, la réactivité des précurseurs est plus forte alors le procédé sol-gel ne nécessite pas de catalyse. Cette réactivité est liée au caractère électrophile du métal. Le titane et le zirconium sont plus nucléophiles que le silicium donc les additions nucléophiles décrites précédemment se feront beaucoup plus facilement. Par ailleurs, la forte réactivité est aussi due au nombre de coordination du métal qui est plus élevé que sa valence (Tableau 5). Ainsi les réactions d'additions nucléophiles sont favorisées car, comme la coordination du centre métallique n'est pas pleinement satisfaite ($N-Z \neq 0$), la sphère de coordination des métaux peut s'expanser [150].

Tableau 5. *Electronégativité (χ), charge partielle (δ), nombre de coordination (N) et degré d'insaturation ($N-Z$) pour quelques alcoxydes tétravalents à un degré d'oxydation $Z=4$ [151-152]*

<i>Alcoxyde</i>	χ	δ	N	$N-Z$
Si(OiPr) ₄	1,74	+ 0,32	4	0
Ti(OiPr) ₄	1,32	+ 0,61	6	2
Zr(OiPr) ₄	1,29	+ 0,63	7	3

Pour pallier à cela et garder le contrôle de la réaction, des modifications peuvent être effectuées pour stabiliser les précurseurs [153]. Par exemple, l'acétylacétone est un composé communément utilisé pour cela (Figure 40), les réactions entre les alcoxydes de titane et ce composé ont été étudiées par Leautic en 1989 [154]. Ce ligand permet au centre métallique de se retrouver dans un état de coordination naturel ($N=6$ pour le titane), ce qui le rend moins électrophile donc moins sujet aux attaques nucléophiles. De façon plus générale, on pourra stabiliser les métaux de transition avec les ligands tel que le methoxyethanol [155], mais aussi les acétates [156] ou les acides carboxyliques [157]. Il est également possible d'utiliser plusieurs groupements différents au sein d'un même monomère afin de jouer sur leurs réactivités respectives.

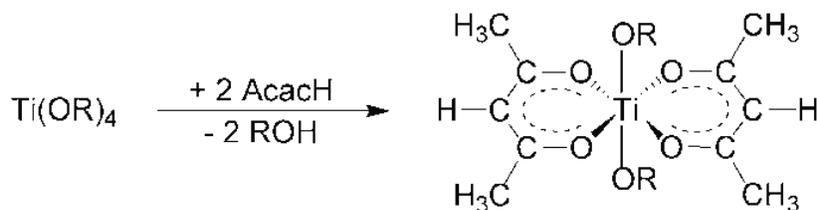


Figure 40. *Réaction entre un alcoxyde de titane et l'acétylacétone [153]*

Le procédé sol-gel est relativement simple à mettre en œuvre et permet d'accéder aux matériaux hybrides organique-inorganique et à leur structuration directe. Cependant la forte réactivité des alcoxydes des métaux de transition limite le contrôle indispensable à une fabrication par stéréolithographie.

3.2.2. Systèmes hybrides organiques-inorganiques

Comme nous l'avons vu précédemment, une stratégie employée régulièrement pour incorporer de la matière inorganique au sein d'une résine photopolymérisable consiste à synthétiser des monomères intégrant directement des atomes métalliques. La modification chimique de précurseurs inorganiques permet d'obtenir des précurseurs hybrides pouvant être utilisés dans une résine photopolymérisable.

Il existe deux classes de matériaux organiques-inorganiques. Pour la classe I, les liaisons entre les composants organiques et inorganiques sont faibles (Van der Waals, liaison ionique ou hydrogène), comme les dispersions de particules. Pour la classe II, les liaisons sont fortes (covalentes ou ionocovalentes). Les matériaux issus du procédé sol-gel par modification organique des alcoxydes métalliques (ORMOCERs) font partis dans la classe II [151]. La Figure 41 présente des exemples de synthèses de précurseurs de silicium modifiés. Ceux-ci peuvent ensuite être utilisés pour former un réseau hybride organique-inorganique, par polymérisation sol-gel et/ou par photopolymérisation dans le cas où une fonction photopolymérisable a été introduite au sein du précurseur hybride. Ces systèmes trouvent de nombreuses applications dans l'optique, l'électronique, l'énergie ou encore les sciences de la vie [158-159].

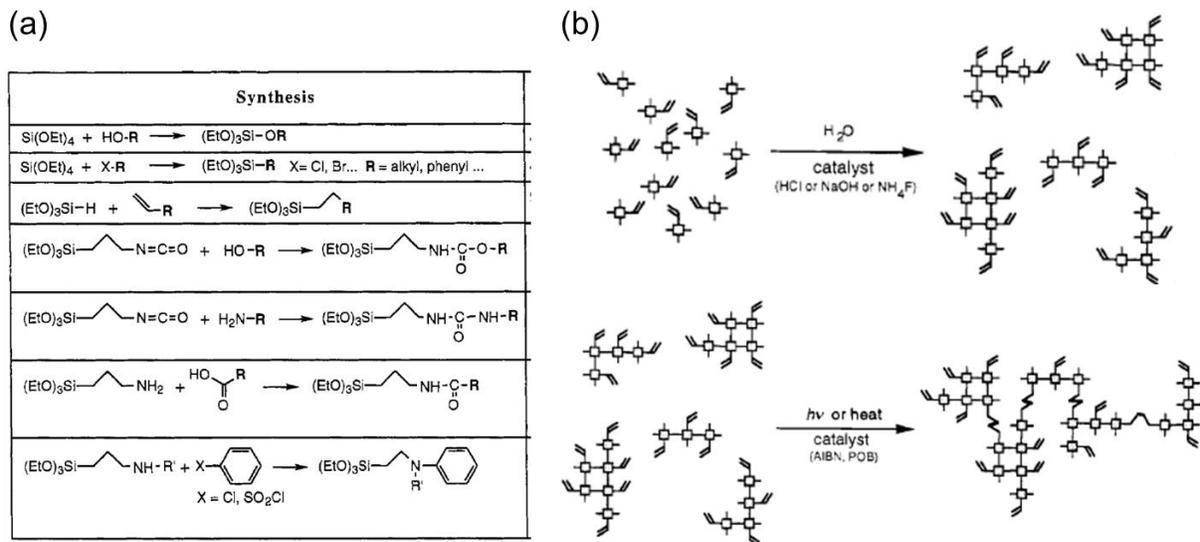


Figure 41. (a) Synthèses de précurseurs de silicium, avec R un monomère (b) Formation du matériau hybride par photopolymérisation [151]

Dans le cas du titane, la réactivité de la réaction entre un alcoxyde et un acide carboxylique conduit immédiatement à la formation de clusters inorganiques. Si l'acide possède une fonction acrylate, tel que l'acide acétique ou l'acide méthacrylique, les clusters agiront alors comme des « building blocks » pour l'obtention de matériaux organométalliques après photopolymérisation [160]. Le même type de réaction se déroule avec des précurseurs de zirconium [161]. Dans un premier temps, un ou plusieurs groupes alcoxy M-OR sont substitués par les groupes carboxylates de l'acide R'COOH pour donner $\text{M}(\text{OR})_{x-n}(\text{OOCR}')_n$, l'alcool libéré ROH subit une estérification avec l'acide, ce qui génère de l'eau. Celle-ci hydrolyse alors les groupes alcoxy restants ce qui crée des groupes oxo et hydroxo au sein du cluster $\text{M}_a\text{O}_b(\text{OR})_c(\text{OOCR}')_d$ [162]. La Figure 42 montre des exemples de clusters hybrides à base de titane et de zirconium.

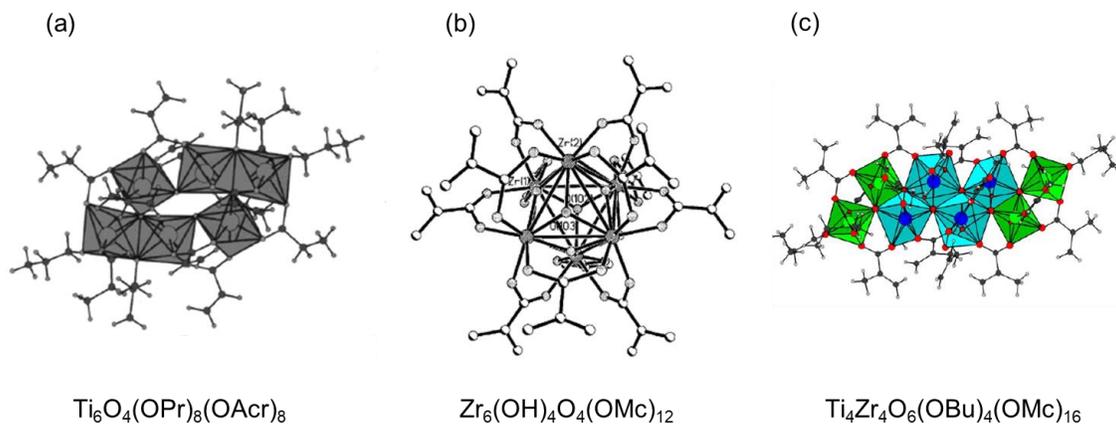


Figure 42. Exemples de structures moléculaires de clusters : (a) issu de la réaction entre le propoxyde de titane et l'acide acrylique [163] (b) issu de la réaction entre le propoxyde de zirconium et l'acide méthacrylique [161] (c) issu de la réaction entre le butoxyde de titane, le butoxyde de zirconium et l'acide méthacrylique [162]

Finalement ces précurseurs obtenus par procédé sol-gel sont compatibles avec les acrylates. Ils peuvent donc être inclus au sein d'une formule photosensible. L'avantage est que les espèces inorganiques sont directement intégrées dans la solution liquide. Camail a proposé ainsi la synthèse de monomères acrylate organotitane dans le but de réaliser la synthèse de copolymères [164]. On trouve des acrylates de zirconium qui ont pu être mis dans une formulation de résine liquide photopolymérisable [165]. Comme nous l'avons déjà vu, ce type de résine a été massivement utilisé pour la stéréolithographie à deux photons car la formulation liquide transparente est compatible avec le procédé. Dès 2003, Serbin a utilisé une résine hybride ORMOCERs en présence d'un photoamorceur pour imprimer des pièces en 3D à haute résolution [81]. Des systèmes dérivés, intégrant du zirconium et du titane ont ensuite été réalisés [113-115;166]. La Figure 43 présente des exemples de synthèses de résines utilisées pour la 2PL.

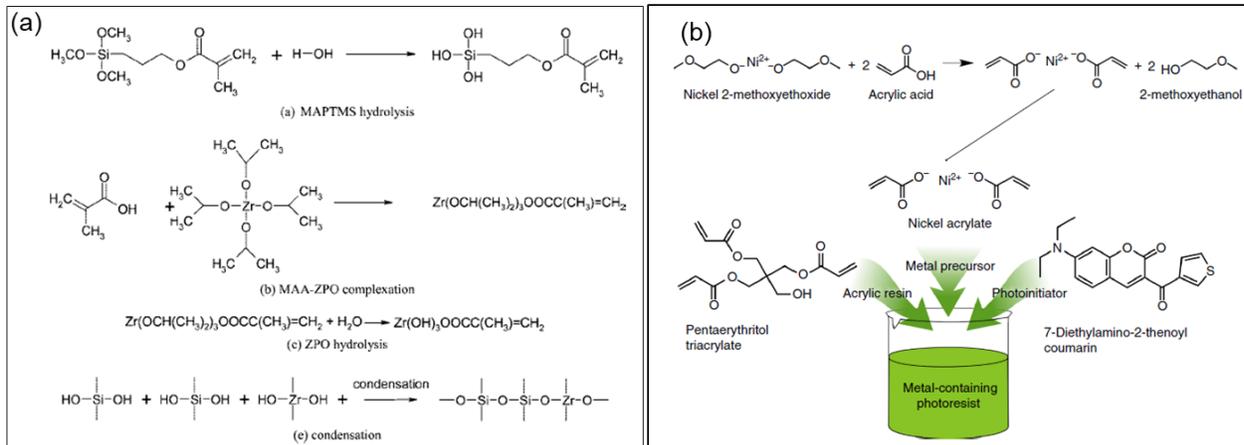


Figure 43. Exemples de procédés chimiques hybrides mis en œuvre en 2PL : (a) résine avec du zirconium [114] (b) résine acrylate avec du nickel [118]

L'intégration d'atomes métalliques par l'utilisation de précurseurs hybrides est une approche permettant d'augmenter la proportion de matière inorganique dans une résine photosensible, en s'affranchissant des limites liées à la dispersion de poudres céramiques (diffusion, absorption, viscosité). Cependant la réactivité des alcoxydes métalliques limite le contrôle des précurseurs hybrides et le taux d'inorganiques est assez faible.

Conclusions du chapitre

L'objectif de cette thèse est de développer un procédé permettant d'imprimer en 3D des micro-objets de forme complexe, avec une résolution nanométrique, et en matériaux résistants ayant un haut indice de réfraction. D'après l'état de l'art, les matériaux intéressants sont les oxydes de titane et de zirconium, qui présentent un indice de réfraction de 2,1 à 2,8 et sont résistants mécaniquement. La seule technique de fabrication permettant d'atteindre la résolution souhaitée est la stéréolithographie à deux photons. Les stratégies chimiques mises en œuvre avec cette technique sont la photopolymérisation, qui a l'avantage d'être une technique très connue et reproductible mais qui nécessite un haut taux de matière organique, et la voie sol-gel, qui permet d'augmenter la proportion de matière inorganique mais qui est moins évidente à contrôler. L'élimination des parties organiques est réalisable par traitement thermique mais entraîne, par la proportion non négligeable de matière organique, des déformations et des retraits des pièces imprimées en 3D. Pour obtenir des microstructures en céramiques ou matériaux hybrides, à base de titane ou de zirconium, les deux approches chimiques déjà connue seront donc envisagées dans cette thèse pour permettre de fortement augmenter la teneur en matière inorganique qui est une voie peu explorée dans ce domaine.

Chapitre 2 – Approche organique :

Développement de résines à base d'acrylate de zirconium pour la micro- impression 3D via photopolymérisation à deux photons

Sommaire

Introduction	75
1. Préparation des résines	76
1.1. Formulation des résines.....	76
1.2. Fonctionnalisation des nanoparticules de ZrO ₂	79
1.3. Récapitulatif des résines considérées	84
2. Caractérisation des résines et photopolymérisation vers un système solide	85
2.1. Aspect des résines.....	85
2.2. Caractérisation UV-Vis des résines	86
2.3. Suivi des réactions de polymérisation par spectroscopie FTIR	87
2.3.1. Photopolymérisation des résines sous lampe UV	88
2.3.2. Notion de degré de conversion et calcul.....	89
3. Microfabrication à deux photons	91
3.1. Evaluation du seuil de fabrication et de la résolution.....	91
3.2. Impact des paramètres de la formulation sur la fabrication	95
3.3. Impact de la présence des nanoparticules	100
3.4. Microfabrication de pièces complexes.....	102
4. Traitement thermique des microfabrications.....	109
4.1. Étude du comportement en température des systèmes	109
4.2. Aspect visuel des microfabrications après traitement thermique	111
4.3. Comparaison du retrait selon la présence des nanoparticules.....	113
5. Caractérisations structurales des matériaux microfabriqués	115
5.1. Analyses des matériaux issus de la résine HZr45 : système sans nanoparticules.....	115
5.2. Analyses des matériaux issus de la résine HZr58 : système avec nanoparticules	116
6. Caractérisations optiques	117
6.1. Détermination des indices de réfractons.....	117
6.2. Réalisation de microstructures optiques.....	119
7. Caractérisations mécaniques : essais de compression.....	120
Conclusions du chapitre	125

Introduction

Pour répondre à l'objectif de cette thèse, qui est d'avoir un procédé permettant d'obtenir des microfabrications 3D de matériaux hybrides et céramiques à base de titane ou de zirconium via la stéréolithographie à deux photons, différentes approches sont envisageables. La photopolymérisation radicalaire est la voie la plus commune et la plus simple à mettre en œuvre pour obtenir des objets imprimés en 3D par microfabrication à deux photons. Ce chapitre présente cette première approche. Les objets obtenus par la photopolymérisation radicalaire de monomères organiques subissent ensuite un traitement thermique pour obtenir la phase finale du matériau. La difficulté consiste à apporter le plus de matière inorganique possible afin de limiter le retrait induit par la perte de la matière organique lors du traitement thermique.

Dans ce contexte, deux stratégies ont été adoptées : introduire des atomes de zirconium au niveau du squelette carboné et introduire des nanoparticules de zircone ZrO_2 dans une matrice à base de monomères. Le premier cas se base sur l'utilisation d'un réactif commercial à base d'acrylate de zirconium en combinaison avec des monomères acrylates. Pour apporter encore plus de zirconium, une deuxième stratégie est l'introduction de nanoparticules de ZrO_2 au sein de la résine précédente, permettant ainsi l'apport de matière inorganique par l'acrylate de zirconium et les particules de zircone. Cette dispersion de particules nécessite plus d'élaboration. La difficulté est de maintenir une formulation conciliable avec le procédé de stéréolithographie à deux photons, tout en maîtrisant les challenges liés à la dispersion de particules, notamment la fonctionnalisation pour rendre le ZrO_2 compatible avec le milieu acrylate.

Ce chapitre se découpe selon les étapes du procédé de fabrication. Tout d'abord les résines sont présentées en fonction de leur formulation. Leurs caractérisations sont ensuite étudiées puis elles sont employées pour réaliser des micro-objets. L'impact de la formulation sur la qualité et la résolution des fabrications est ensuite examiné. Après la fabrication des micro-objets, un traitement thermique est réalisé pour obtenir la phase finale du matériau. Les résultats de l'analyse thermique et les effets du traitement sur les fabrications sont alors montrés suivis de l'analyse des matériaux obtenus pendant cette étape. Enfin, les résultats des études optiques et mécaniques menées à différentes étapes du procédé sont présentés. Tout au long de l'étude, une attention particulière a été portée sur les différences de résultats entre l'approche acrylate de zirconium pur et l'approche acrylate de zirconium en présence des nanoparticules de ZrO_2 .

1. Préparation des résines

1.1. Formulation des résines

Typiquement la formulation d'une résine photosensible nécessite, un ou des monomère(s), un photoamorceur et d'éventuels adjuvants selon les besoins du procédé. Comme nous l'avons vu dans l'état de l'art, dans le cas de la stéréolithographie à deux photons, la résine nécessite une formule transparente dans le visible (longueur d'onde de fabrication), et que le photoamorceur soit suffisamment efficace dans l'UV pour déclencher une polymérisation à deux photons [129]. Différentes formulations ont été étudiées pour évaluer les impacts des constituants tout au long du procédé. Les détails expérimentaux sont fournis en Annexe 3.

Afin d'introduire les atomes de zirconium au sein des résines, des acrylates de zirconium ont été utilisés comme précurseurs. L'acrylate de zirconium pur (Figure 44 (a)) est un composé qui manque cependant de compatibilité avec certains solvants et monomères acrylates. Les premières formulations préparées utilisant ce composé étaient trop instables (formation de précipités), c'est pourquoi pour plus de souplesse au niveau de la formulation, un acrylate commercial, le bromonorbornanelactone carboxylate triacrylate de zirconium (Figure 44 (b)) a été utilisé. Ce composé présente un encombrement stérique qui permet une meilleure stabilité et dispose de plusieurs fonctions acrylates, capables de former un réseau réticulé.

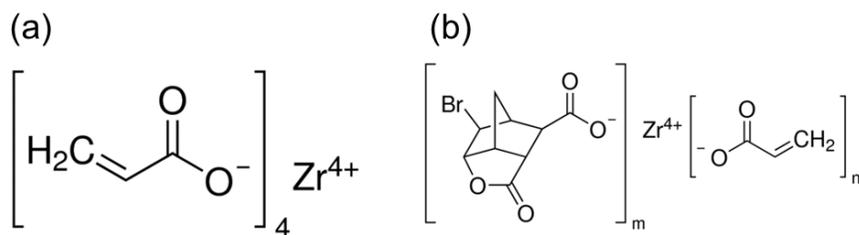


Figure 44. Structures chimiques des précurseurs : (a) zirconium acrylate (b) zirconium bromonorbornanelactone carboxylate triacrylate avec typiquement $m=1$ et $n=3$

Le produit, de poids moléculaire élevé, est solide et se présente sous forme de poudre. Pour l'introduire dans une résine photopolymérisable liquide, il est donc nécessaire d'apporter des solvants ou des diluants dans la formulation. Les solvants à base de cétones (type acétone) sont

généralement utilisés pour solubiliser les acrylates et les photoamorceurs. La 2-butanone a ainsi été utilisée pour solubiliser le zirconium bromonorborelactone carboxylate triacrylate. Une solution mère à 12 % pds d'acrylate de zirconium dans la 2-butanone a été réalisée afin de disperser l'acrylate en présence des autres constituants de la formulation. La majorité de ce solvant sera par la suite évaporée pour concentrer les acrylates réactifs à la photopolymérisation.

Afin de former un matériau solide, il est nécessaire de pouvoir former un réseau réticulé. Il n'est pas envisageable d'utiliser un réactif constitué d'une seule fonction acrylate, au risque d'avoir un taux de polymérisation très faible. En effet, la densité de réticulation augmente lorsque la fonctionnalité des monomères augmente [167]. L'ajout d'autres polyacrylates a été réalisé pour favoriser cette réticulation, ce sont donc des agents de réticulation ou « cross-linkers » en anglais. Ces composés, présentés en Figure 45, ont un poids moléculaire plus léger et ils se présentent sous forme de liquides plus ou moins visqueux à température ambiante. Ils ont également un rôle de solubilisant de l'acrylate de zirconium afin que lors de l'élimination du solvant (2-butanone), la résine ne cristallise pas et se présente sous forme de liquide visqueux à température ambiante. Un composé présentant un nombre de fonctions acrylates élevé, à l'instar du DPHPA et ses six fonctions acrylates (Figure 45 (a)), permet d'augmenter la réticulation. Cependant le composé est dense et très visqueux, il ne permet pas donc de diluer efficacement l'acrylate de zirconium et de fournir une résine facilement maniable. Le DDA (Figure 45 (b)) apporte moins de réticulation avec ses deux fonctions acrylates mais il est très liquide à température ambiante et donc efficace pour la dilution. Le PETA (Figure 45 (c)) peut être un compromis, avec ses trois fonctions acrylates il permet la réticulation tout en apportant plus de maniabilité à la résine. Ces trois composés ont donc été intégrés dans différentes proportions avec la solution d'acrylate de zirconium afin d'évaluer leurs effets sur la stabilité des résines et sur le procédé.

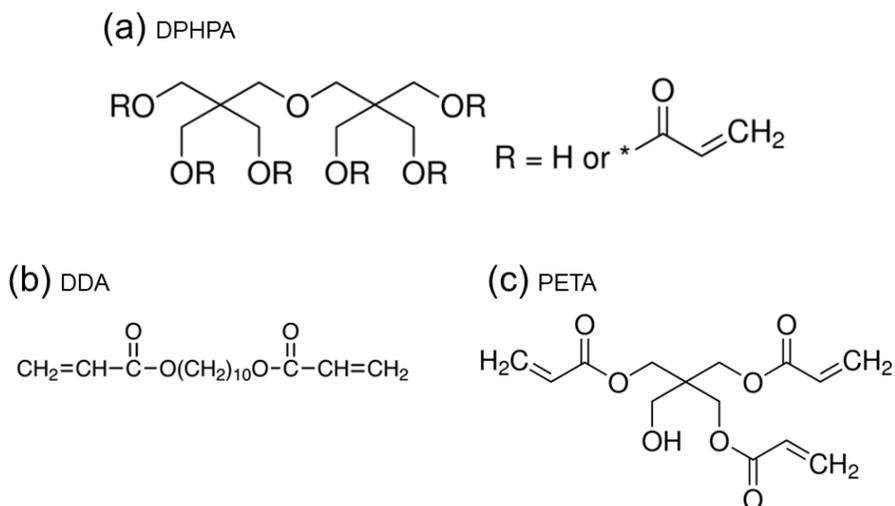


Figure 45. Structures chimiques des cross-linkers : (a) dipentaerythritol hexa-/penta-acrylate (DPHPA) (b) 1,10-decanediol diacrylate (DDA) (c) pentaerythritol triacrylate (PETA)

Avec ces premiers éléments, l'apport de la matière inorganique se fait par une première stratégie d'intégration des atomes de zirconium dans le squelette carboné via l'acrylate de zirconium. Afin d'apporter encore plus de matière inorganique, une seconde stratégie consiste à incorporer des nanoparticules (NPs) de zircone (ZrO_2). Celles-ci ont été introduites dans les résines déjà formulées à base d'acrylate de zirconium, afin d'apporter l'atome de zirconium par le squelette carboné d'une part, et par les nanoparticules d'autres part. La part massique inorganique se retrouve ainsi fortement élevée au sein de la résine. Cependant, les conditions de fabrication de l'impression à deux photons requièrent l'utilisation de résines transparentes dans le visible. Les charges créant souvent de l'opacité, un important défi est de limiter l'effet de diffusion de la lumière par les particules, qui limite fortement la stéréolithographie à deux photons [168]. Pour cela il a fallu utiliser des nanoparticules suffisamment petites pour éviter cet effet de diffusion. Des nanoparticules de zircone de 5 nm de diamètre ont été utilisées en collaboration avec la société Mathym, issue du laboratoire. Elles ont été fonctionnalisées pour être compatibles avec les autres constituants de la formulation (cf. paragraphe 1.2).

Enfin, pour rendre les résines photosensibles, un photoamorceur a été introduit. Le choix s'est porté sur la cétone de Michler (4,4'-bis(diméthylamino)benzophénone), déjà connue dans la littérature pour permettre d'initier des réactions de polymérisation à deux photons [169]. Ce composé se solubilise facilement dans l'acétone et peut ainsi être introduit dans les formulations.

Ce photoamorceur absorbe très peu à notre longueur d'onde de travail (532 nm) mais absorbe à la moitié (266 nm) ce qui permet de provoquer la polymérisation à deux photons. Ce n'est pas le plus efficace, avec une cross section d'environ 300 GM alors que des photoamorceurs développés plus récemment atteignent des cross sections de 100 000 GM [129]. La cétone de Michler, dont la structure moléculaire est présentée en Figure 46, présente néanmoins l'intérêt d'être bon marché, disponible en quantité et déjà connue dans la littérature.

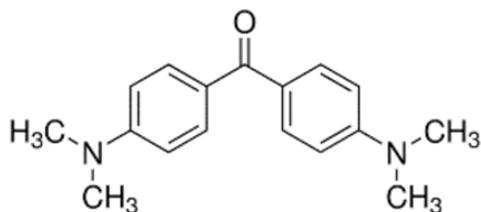


Figure 46. Structure chimique de la cétone de Michler

Ensuite une étape d'évaporation du solvant est nécessaire afin de concentrer les acrylates et d'obtenir une résine suffisamment visqueuse pour permettre la réalisation de pièces 3D. En général, la présence de 10 à 20 % pds de solvant permet d'obtenir un aspect satisfaisant. Eliminer la totalité du solvant peut induire la recristallisation des composés solides comme l'acrylate de zirconium ou la cétone de Michler. La méthode d'évaporation la plus adaptée consiste à laisser le solvant s'évaporer à l'air.

Les résines sont donc constituées d'un acrylate de zirconium, de solvant (2-butanone), d'un ou plusieurs autres acrylates organiques jouant le rôle de cross-linker et de diluant, d'un photoamorceur pour initier les réactions de photopolymérisation radicalaires et le cas échéant, de nanoparticules de zircone fonctionnalisées.

1.2. Fonctionnalisation des nanoparticules de ZrO₂

Comme précisé au précédent paragraphe, les nanoparticules de zircone présentent l'avantage d'être de très petits diamètres (5 nm), ce qui permet ainsi de garder une résine transparente sans diffusion de lumière nécessaire au procédé de stéréolithographie à deux photons. Afin de les

introduire en formulation dans la résine avec les autres acrylates, elles ont été fonctionnalisées en surface par un ligand copolymérisable avec les monomères. Cela assure leur stabilité en évitant qu'elles ne s'agrègent.

Les nanoparticules sont synthétisées par voie solvothermale à partir de $ZrCl_4$, puis dispersées en milieu aqueux. Elles sont stabilisées par de l'yttrium, ce qui permet d'éviter la transformation de phase de la zircone lors de la montée ou de la descente en température, pouvant provoquer des déformations [170]. Dans le protocole de synthèse initial, elles présentent un ligand en surface pour assurer leur stabilité, l'acide aminohexanoïque. Pour changer le milieu de dispersion des particules tout en les gardant stables, ce ligand a été remplacé par le 2-carboxyethyl acrylate. Grâce à l'interaction entre les groupes carboxylates et la surface des particules, la zircone est entourée de ligands compatibles avec les acrylates ce qui va permettre de la disperser dans les résines. La quantité exacte de ligand initial (acide aminohexanoïque) en surface des particules n'étant pas précisée, un excès de 2-carboxyethyl acrylate (1,5 molécules pour 1 atome de zirconium) a été introduit afin de déplacer l'équilibre vers la fonctionnalisation des particules par ce dernier à la place du ligand initial. La Figure 47 présente cette substitution de ligand. Il est possible qu'il reste une partie d'acide aminohexanoïque en surface des particules après l'introduction du 2-carboxyacrylate.

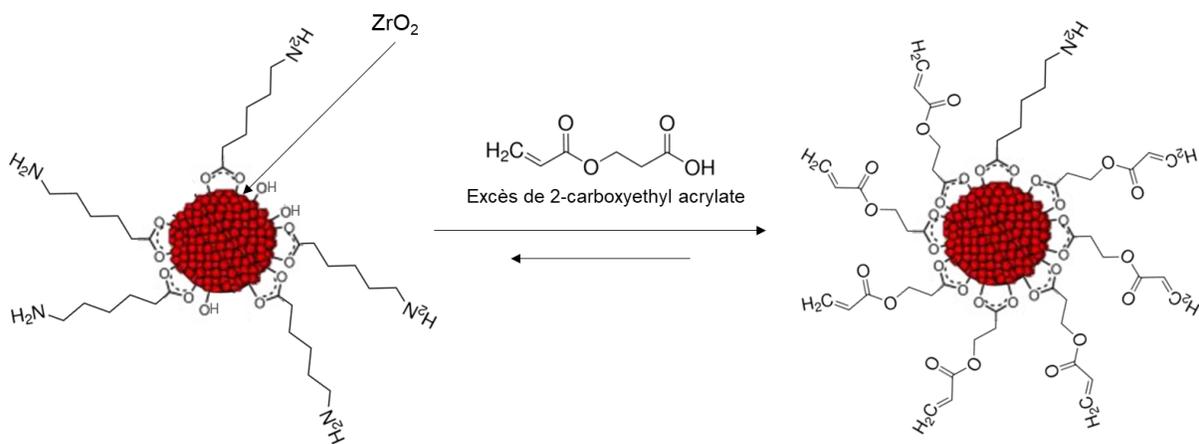


Figure 47. Fonctionnalisation des nanoparticules de ZrO_2 : les particules en présence d'acide aminohexanoïque se trouve ensuite stabilisées par un excès de 2-carboxyethyl acrylate

Afin de contrôler l'efficacité de la fonctionnalisation, des analyses FTIR et RMN sont menées. D'après le spectre FTIR (Figure 48), le 2-carboxyethyl acrylate présente deux bandes de vibration superposées attribuées aux liaisons C=O. A 1721 cm^{-1} il s'agit de la liaison C=O de la cétone tandis qu'à 1702 cm^{-1} il s'agit de la liaison C=O de l'acide carboxylique. Une fois que le composé a réagi, seule la bande de la liaison C=O de la cétone est visible. Les bandes associées aux liaisons C-O de ces fonctions sont déplacées de 1165 à 1179 cm^{-1} . Par ailleurs, deux bandes à 1549 et 1451 cm^{-1} font leurs apparitions après la fonctionnalisation. Il s'agit des bandes de vibration de la fonction carboxylate COO^- , correspondant respectivement à la bande de la vibration asymétrique ν_{as} et la bande de la vibration symétrique ν_{s} [171]. En évaluant la différence de nombre d'onde entre ces deux bandes, il est possible de déterminer le mode de coordination en surface des particules. En effet, la chimisorption du groupe COOH sur les particules d'oxydes de zirconium peut former différentes liaisons comme visible sur la Figure 48 à droite des spectres. Dans notre cas le $\Delta(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$ est de 98 cm^{-1} . De ce fait, la liaison monodente, qui aurait nécessité un delta d'au moins 160 cm^{-1} est exclue [172]. Il s'agit donc d'une liaison bidente, et de part ce delta assez faible (autour de 100 cm^{-1}), cela correspondrait plutôt à une interaction de type bidente chelatant [173].

Sur le spectre FTIR des particules fonctionnalisées on observe une petite bande vers 1340 cm^{-1} qui correspond à l'élongation de la liaison C-N et témoigne de la présence de reste du ligand initial, l'acide aminohexanoïque. La bande due à la déformation de la liaison N-H vers 1640 cm^{-1} est masquée par la bande de la fonction acrylate. Bien que l'intensité soit faible, cette bande nous permet de penser que la substitution de ligands n'est pas totale et qu'il reste donc partiellement en surface quelques molécules d'acide aminohexanoïque.

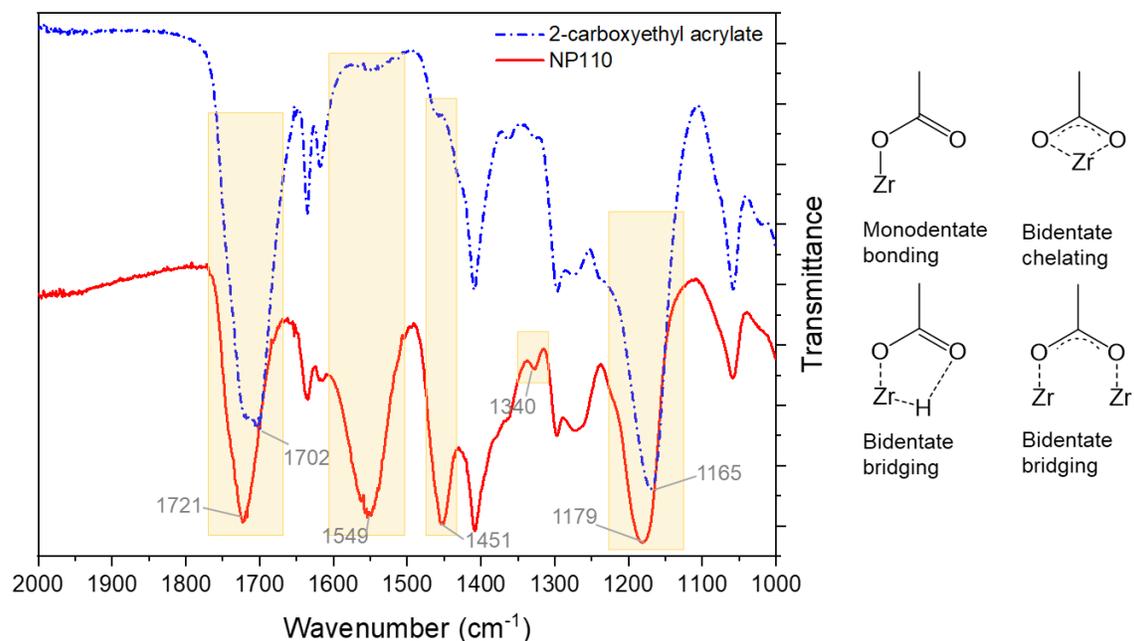


Figure 48. Spectres FTIR du 2-carboxyethyl acrylate et des nanoparticules de ZrO_2 fonctionnalisées par celui-ci (NP110), et modes de coordination possibles en surface de l'oxyde de zirconium

En 1H -RMN ($CDCl_3$), le 2-carboxyethyl acrylate présente 6 pics : 10,22 ppm (s, 1H, fonction carboxylique), 6,46 ppm (m, 1H, fonction acrylate), 6,13 ppm (m, 1H, fonction acrylate), 5,90 ppm (m, 1H, fonction acrylate), 4,42 ppm (m, 2H), 2,71 (m, 2H). Après la fonctionnalisation des nanoparticules de ZrO_2 , le composé ne présente plus que 5 pics : 6,32 ppm (m, 1H, fonction acrylate), 6,03 ppm (m, 1H, fonction acrylate), 5,78 ppm (d, $J=9$ Hz, 1H, fonction acrylate), 4,31 ppm (m, 2H), 2,61 ppm (m, 2H). Le déplacement des signaux ainsi que la disparition du proton de l'acide carboxylique confirment le résultat de l'analyse des spectres FTIR, le composé est bien lié à la surface de la zircone.

Visuellement, la solution de nanoparticules transmet toujours bien la lumière après la fonctionnalisation (Figure 49), il n'y a pas ou très peu de phénomène de diffusion.

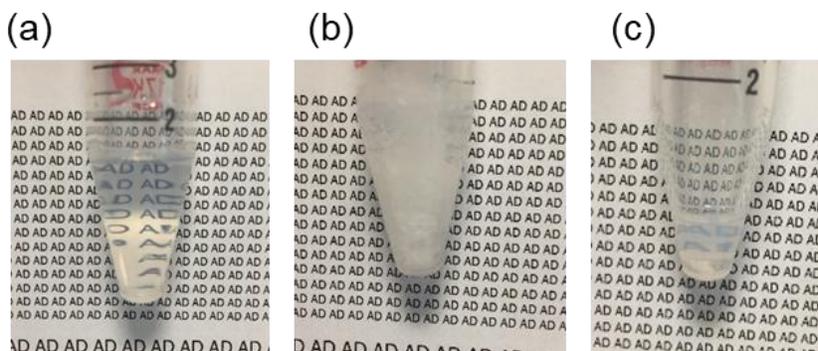


Figure 49. Etapes de la fonctionnalisation : (a) solution de ZrO_2 dans l'eau (b) fonctionnalisation avec le 2-carboxyethyl acrylate (c) solution de ZrO_2 dans la 2-butanone

Des analyses de la taille des particules par DLS et observation au MET ont été menées pour mesurer le diamètre moyen des particules. L'interprétation des analyses par DLS indique que la taille moyenne (en nombre) des particules se situe autour de 5 nm. L'imagerie MET permet de confirmer ces ordres de diamètre (Figure 50 (a)). Les particules sont de formes sphériques et sont homogènes. Une étude statistique a été faite sur 50 particules d'après l'imagerie MET. Leurs tailles ont été mesurées et réparties selon la population (Figure 50 (b)). L'histogramme montre que les diamètres des particules mesurent majoritairement de 4 à 7 nm et que la répartition est homogène.

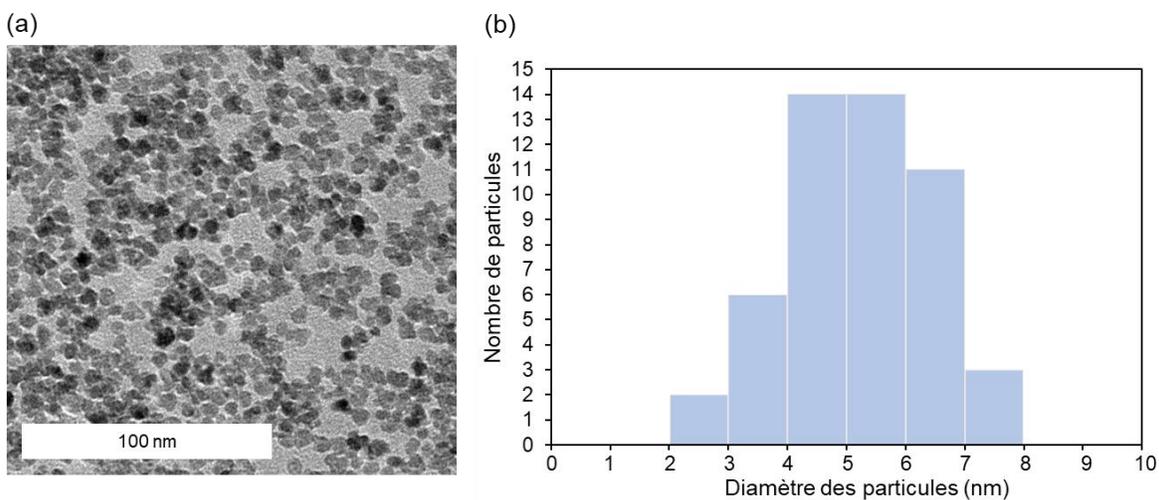


Figure 50. (a) Nanoparticules de ZrO_2 fonctionnalisées observées au MET (b) Répartition statistique des tailles des particules sur 50 individus

Les résultats IR et RMN montrent la fonctionnalisation des nanoparticules par le 2-carboxyethyl acrylate. Elles sont alors compatibles pour être dispersées dans un solvant organique puis introduites dans les résines à base d'acrylate. La taille des particules reste suffisamment petite pour éviter les phénomènes de diffusion de la lumière et permet ainsi la compatibilité avec le procédé d'impression.

1.3. Récapitulatif des résines considérées

Les différents constituants présentés dans cette première partie ont été introduits dans des formulations variées pour évaluer leurs influences respectives sur les conditions de microfabrication. Le Tableau 6 propose un récapitulatif des formules testées et considérées pour les résultats présentés dans ce chapitre. Les résines HZr11, HZr45 et HZr10 présentent une proportion d'acrylate de zirconium de moins en moins élevée, au profit d'une augmentation du cross-linker DPHPA. Les résines HZr45, HZr47 et HZr19 sont similaires mais intègrent un cross-linker différent : DPHPA pour HZr45, PETA pour HZr19 et un mélange DPHPA/DDA pour HZr47. Les résines HZr58 et HZr59 intègrent une proportion identique de nanoparticules (45% pds ou 15% vol.) mais différent par la proportion massique d'acrylate de zirconium et DPHPA. Dans le cas de la résine HZr59, le rapport acrylate de zirconium/DPHPA est identique à celui des résines HZr45, HZr47 et HZr19, qui est de 2,4. Tout cela dans le but de comparer les effets des différents constituants.

Tableau 6. Compositions massiques des résines considérées (hors solvant résiduel)

Nom	% pds Acrylate de Zr	Cross-linker et % pds	% pds NPs ZrO ₂	% pds Cétone de Michler
HZr10	48%	DPHPA 48%	0%	4%
HZr45	68%	DPHPA 28%	0%	4%
HZr11	96%	0%	0%	4%
HZr19	68%	PETA 28%	0%	4%
HZr47	68%	DPHPA 22%, DDA 5%	0%	4%
HZr58	21%	DPHPA 30%	45%	4%
HZr59	36%	DPHPA 15%	45%	4%

2. Caractérisation des résines et photopolymérisation vers un système solide

2.1. Aspect des résines

Visuellement, les résines se présentent sous forme de liquides visqueux, jaunes et transparents. La Figure 51 montre l'aspect typique des différentes résines. Cependant il arrive qu'une recristallisation de certains constituants, l'acrylate de zirconium et la cétone de Michler notamment, induisent une déstabilisation de la résine, qui devient alors trouble et opaque (Figure 51 (b)). La présence des autres acrylates permet de limiter la recristallisation de l'acrylate de zirconium et donc d'améliorer nettement la stabilité de la formule dans le temps. Le rajout d'un peu de DDA par exemple dans la résine HZr47 permet de bien solubiliser les composants et d'éviter ce phénomène mais tend à rendre la résine moins visqueuse. Dans le cas où des nanoparticules sont présentes, la résine reste transparente grâce à leurs petites tailles (Figure 51 (d)). Avec ces résines intégrant des nanoparticules, il est arrivé que celles-ci s'agrègent menant à la déstabilisation de la résine (par exemple dans le cas d'une évaporation trop rapide du solvant). Elle apparaît alors opaque et granuleuse (Figure 51 (e)) et ne peut donc plus être utilisée pour le procédé.

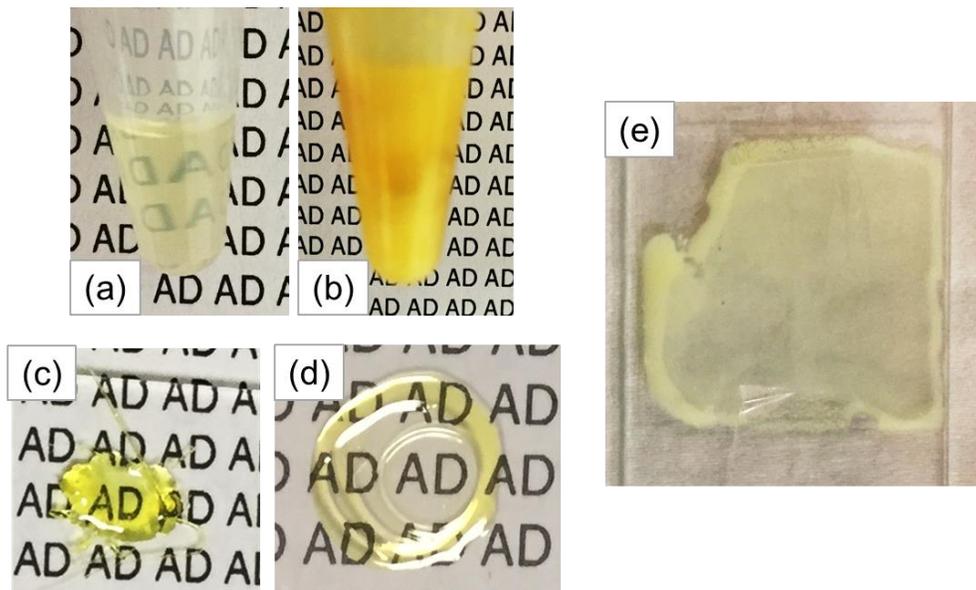


Figure 51. Aspect des formulations : (a) HZr19 diluée dans la 2-butanone, (b) HZr45 (déstabilisée), (c) HZr45, (d) HZr58, (e) HZr58 (déstabilisée)

Le Tableau 7 propose une évaluation de l'aspect des différentes résines. La stabilité et la viscosité sont jugées de façon comparative. Une résine dite « très stable » signifie qu'aucune cristallisation ni agrégation n'a été constatée dans des conditions normales, « stable » signifie que la résine change peu d'aspect en général mais qu'une cristallisation ou une agrégation a pu être observée, dans le cas d'une baisse de température par exemple, « peu stable » signifie que la résine subit régulièrement des changements d'aspect tel qu'une recristallisation ou une agrégation. La viscosité est jugée d'après la sensorialité. Une résine ayant une viscosité dite « très forte » indique une viscosité semblable à celle d'une pâte à tartiner, « forte » signifie que la résine s'écoule de façon similaire au yaourt et « moyenne » correspond à une viscosité semblable à de l'huile. Il existe un lien entre ces deux évaluations : plus une résine paraît visqueuse, plus cela signifie qu'elle s'approche d'une recristallisation et est donc plus susceptible de se déstabiliser.

Tableau 7. Observations visuelles des résines considérées

<i>Nom</i>	<i>Rappel de composition (% pds)</i>	<i>Stabilité</i>	<i>Viscosité</i>
HZr10	DPHPA 48%	Stable	Forte
HZr45	DPHPA 28%	Stable	Forte
HZr11	Acrylate de Zr 96%	Peu stable	Très forte
HZr19	PETA 28%	Très stable	Moyen
HZr47	DPHPA 22%, DDA 5%	Très stable	Moyen
HZr58	DPHPA 28%, NPs ZrO ₂ 45%	Stable	Forte
HZr59	DPHPA 15%, NPs ZrO ₂ 45%	Stable	Forte

2.2. Caractérisation UV-Vis des résines

Le mécanisme de photopolymérisation à deux photons implique l'utilisation d'une source lumineuse à un photon à laquelle le système photopolymérisable est peu sensible [80]. Ainsi, afin que les résines soient polymérisables à deux photons à 532 nm, elles doivent présenter un maximum d'absorption à la moitié de la longueur d'onde de travail soit 266 nm. Si l'absorption est trop forte à 532 nm, on aura affaire à une absorption à un photon parasite, pouvant se réaliser sur l'ensemble du faisceau et non juste en son point focal. La résolution d'impression sera alors

fortement réduite et on perd la notion de structuration en 3D au sein de la résine. Il faut donc une résine transparente à 532 nm mais absorbante à $532/2 = 266$ nm. Pour s'assurer de cela, les spectres UV-Visible des résines entre 600 et 250 nm ont été réalisés. Les spectres (Figure 52) montrent deux bandes d'absorption assez larges dont la principale culmine à 365 nm et s'étale jusqu'à 420 nm, c'est pourquoi les résines apparaissent colorées en jaune. La seconde est moins forte et son maximum se situe à 255 nm. A 532 nm, l'absorption est très limitée tandis qu'elle est plus haute à 266 nm, l'absorption à deux photons sera donc bien privilégiée sur l'absorption à un photon lors de l'utilisation du laser à 532 nm. Les spectres attestent aussi de la bonne transmittance des résines dans le visible. Les résines HZr58 et HZr59, qui contiennent des particules de ZrO_2 , présentent une plus forte absorption dans l'UV, notamment vers 266 nm, ce qui indique que les particules de zircone absorbent une partie de la lumière UV.

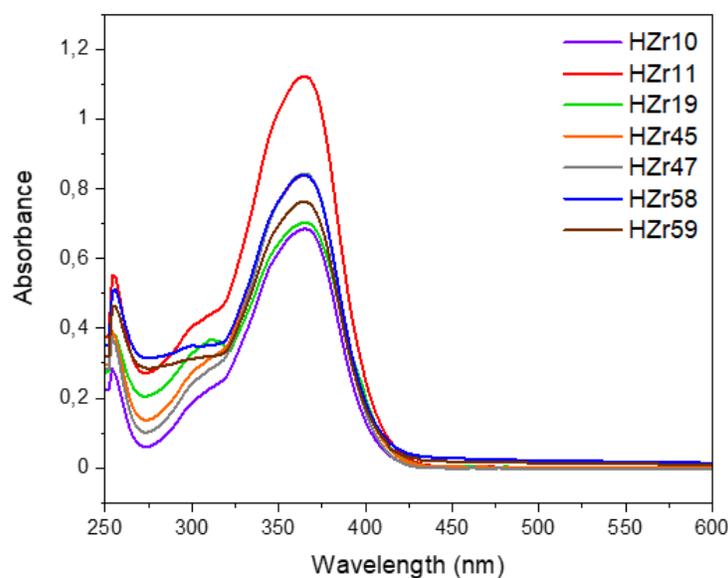


Figure 52. Spectres UV-Vis des résines HZr

2.3. Suivi des réactions de polymérisation par spectroscopie FTIR

La spectroscopie FTIR est utilisée pour suivre la réaction de polymérisation. En effet, les bandes typiques liées à la fonction acrylate (élongation C=C vers 1640 cm^{-1} , déformation C=C vers 810 cm^{-1} , élongation =CH₂ vers 3100 cm^{-1} , déformation =CH₂ vers 1410 cm^{-1}) des monomères

disparaissent lors de la polymérisation, indiquant la formation de liaisons C-C à la place des liaisons C=C.

2.3.1. Photopolymérisation des résines sous lampe UV

Afin de vérifier la capacité des résines à se solidifier, un suivi de polymérisation est réalisé en comparant les spectres FTIR de films de résines avant et après une irradiation sous une lampe UV (255 nm, 20 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$; 15 min). Les résultats sont similaires pour l'ensemble des résines et la Figure 53 montre les spectres FTIR résultants avec l'exemple de la résine HZr45. La bande correspondant à la vibration de la liaison C=C à 1636 cm^{-1} est beaucoup moins intense après l'exposition à la lampe UV, tout comme la bande correspondant à la vibration des liaisons =CH₂ à 1408 cm^{-1} , ce qui confirme que les fonctions acrylates ont été converties et que la résine est donc polymérisée. La bande à 1723 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison C=O présente dans la fonction acrylate. Cette liaison n'est pas affectée par la polymérisation, elle peut être utilisée comme référence pour déduire le taux de conversion de la résine.

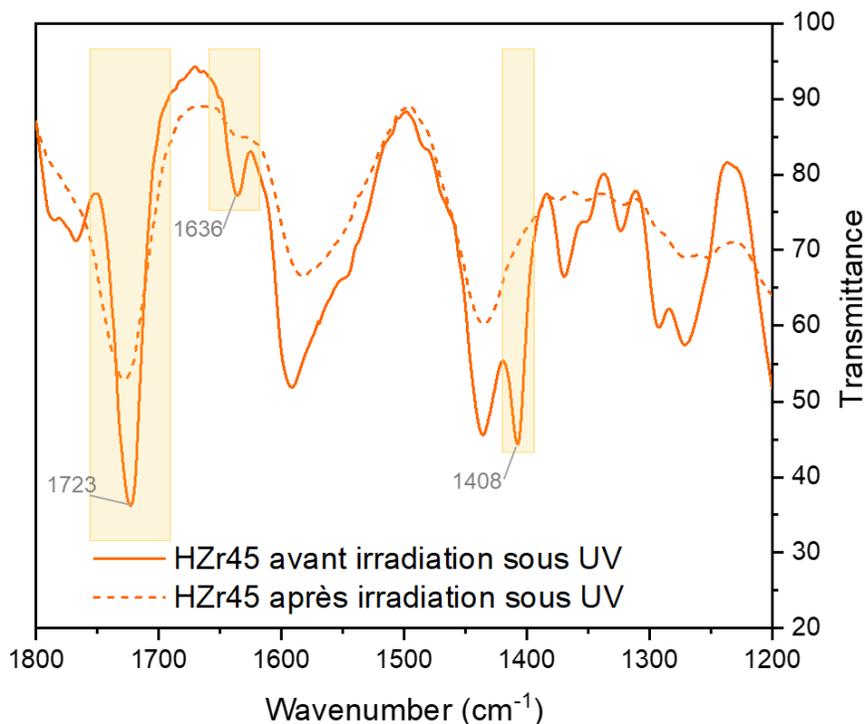


Figure 53. Spectres FTIR avant et après irradiation UV de la résine HZr45

2.3.2. Notion de degré de conversion et calcul

Le degré de conversion (DC) correspond théoriquement à la part de monomère converti en polymère, plus précisément à la part de fonctions vinyliques converties en fonctions aliphatiques. Il indique ainsi l'avancement de la réaction de polymérisation. Ce degré est influencé par l'environnement (l'oxygène qui agit comme un inhibiteur ou le nombre de radicaux formés à la zone d'irradiation par exemple) mais dépend aussi de la nature et de la formulation de la résine. Par exemple, augmenter la quantité de photoamorceur conduit à une augmentation du degré de conversion [174]. La présence d'atomes de Zr ou de nanoparticules de ZrO_2 peut influencer l'avancement de la réaction. D'une part, la présence d'hétéroéléments au sein d'une résine pourrait améliorer la photopolymérisation [175] mais d'autre part, l'absorption des UVs par les particules d'oxydes métalliques peut diminuer l'efficacité de la polymérisation [102].

Le degré de conversion peut être évalué en spectroscopie FTIR avec l'aire des bandes d'absorption. Celles-ci sont proportionnelles à la concentration des fonctions responsables de ces bandes [176]. Ainsi, en considérant que pendant la polymérisation le nombre de groupes carbonyles $C=O$ est constant et le nombre de groupes vinyliques $C=C$ varie, une relation (Eq. 7) peut être établie entre l'aire des bandes à $1636 (A_{C=C})$ et $1723 (A_{C=O}) \text{ cm}^{-1}$ du spectre du matériau après polymérisation et l'aire des bandes à $1636 (A'_{C=C})$ et $1723 (A'_{C=O}) \text{ cm}^{-1}$ du spectre de la résine avant polymérisation.

$$\%DC = 100. \left(1 - \frac{A_{C=C}/A_{C=O}}{A'_{C=C}/A'_{C=O}} \right) \quad \text{Eq. 7}$$

La réaction de polymérisation avec les résines irradiées sous lampe UV est différente de la réaction se passant durant la microfabrication à deux photons. Le degré de conversion n'est donc pas représentatif pour les fabrications réalisées avec les résines. Pour cela il faut analyser directement les objets fabriqués en stéréolithographie à deux photons, par exemple avec la nanospectroscopie IR ou le micro-Raman [176]. Cependant, le degré de conversion en fonction des formulations nous donne des indications sur le comportement général des résines pendant la polymérisation.

L'étude des spectres FTIR avant et après exposition UV des différentes résines dans les mêmes conditions a permis de calculer le degré de conversion en fonction de la proportion de cross-linker (Figure 54). La résine HZr59 n'a pas été expérimentée dans cette étude et une seule série a été réalisée, c'est pourquoi l'erreur de mesure n'est pas estimée. Elle met en lumière la tendance qu'une proportion plus haute de cross-linker mène à un taux de conversion plus élevé. La réaction de polymérisation est donc plus avancée et il en résulte un matériau plus solide car plus réticulé. L'utilisation de différents cross-linkers (DPHPA pour HZr45, PETA pour HZr19, mélange DPHPA/DDA pour HZr47) semble avoir une légère influence sur la conversion des résines mais sans une estimation de l'erreur il est difficile de conclure sur ce point. En revanche, la résine HZr58, contenant les nanoparticules, présente un degré de conversion moins élevé que les résines sans particules. Par analogie avec la stéréolithographie classique, cela est très probablement dû à l'absorption d'une partie du rayonnement par les particules de zircone [101-102], comme cela était d'ailleurs prévisible d'après le spectre d'absorption UV-Vis de la résine.

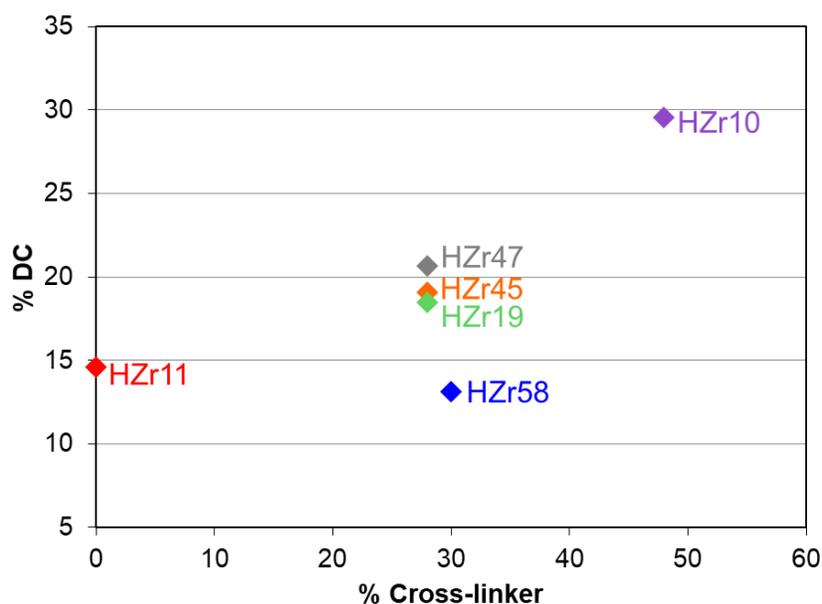


Figure 54. Evolution du DC en fonction du pourcentage massique de cross-linkers

Les caractérisations des résines ont été menées pour vérifier la faisabilité du procédé de 2PL. La spectroscopie UV-Vis montre que le processus d'absorption à deux photons pourra être réalisé efficacement. La spectroscopie FTIR permet de suivre la transformation de la résine liquide en système solide par la réaction de photopolymérisation induite sous l'effet d'une irradiation UV et il est possible d'en déduire un degré de conversion de la résine. La formulation de la résine a un impact sur la réticulation du système. Notamment, la présence d'autres acrylates jouant le rôle de cross-linkers aide à former un matériau solide.

3. Microfabrication à deux photons

Après avoir formulé les différentes résines et montré la faisabilité du procédé d'impression, elles ont été utilisées pour réaliser des fabrications par stéréolithographie à deux photons. Le détail du procédé avec l'imprimante à deux photons est disponible en Annexe 2. La fabrication comprend notamment trois étapes : le dépôt de la résine sur un substrat (lamelle de microscope), la fabrication à la surface de ce substrat et le rinçage de la résine non convertie pour révéler les microfabrications retenues à la surface du substrat. L'aspect et la tenue, ainsi que la résolution et le seuil de fabrication sont les paramètres étudiés pour évaluer la qualité du procédé.

3.1. Evaluation du seuil de fabrication et de la résolution

Tout d'abord, nous allons expliciter la démarche effectuée pour évaluer le seuil de fabrication et la résolution d'impression.

Sur l'imprimante à deux photons, deux paramètres de fabrications sont disponibles, il s'agit de la puissance du laser envoyée sur la résine et du temps d'exposition du laser sur la résine. Ces paramètres ont une influence majeure sur la qualité des fabrications. En effet, plus la puissance nécessaire pour faire la fabrication est haute, plus la résine est convertie mais plus la résolution baisse.

La résolution a été étudiée en mesurant la largeur et la hauteur des lignes. Le voxel ayant une forme ellipsoïdale, il faut distinguer la résolution horizontale en x/y de la résolution verticale en z . Les limites de ces études sont le seuil en dessous duquel aucune fabrication n'est possible et la

limite d'explosion, c'est-à-dire le niveau au-dessus duquel la résine brûle sous l'effet de l'énergie laser.

La notion de seuil de fabrication peut différer dans la littérature : il peut s'agir par exemple de la formation d'un changement d'état (pas nécessairement solide) ou de la formation d'un matériau solide qui ne possède pas forcément de tenue mécanique intéressante, ou encore de la formation d'un matériau qui présente une tenue mécanique souhaitée etc. [78]. Dans ce chapitre consacré à des résines organiques constituées d'acrylates, le seuil de fabrication correspond à la puissance minimum fournie à la résine pour permettre la formation d'un matériau résistant au rinçage de la résine non convertie, à un temps d'exposition donné.

Typiquement, le seuil et la résolution ont été évalués en effectuant la fabrication en série de lignes entre deux supports, en suspension, de sorte qu'il est possible d'évaluer la taille en largeur et en hauteur de la ligne ainsi fabriquée. Par exemple sur la Figure 55, la ligne suspendue présentée mesure 200 nm de largeur et 400 nm de hauteur. Le gain de puissance ou le temps d'exposition du laser est varié sur les lignes de la série. La Figure 55 montre une série de lignes suspendues où le gain de puissance est varié de 0,08 à 0,16 à un temps d'exposition constant de 5 ms. Il n'y a alors pas de lignes fabriquées en dessous de 0,12 (ce qui correspond à une puissance de 140 μW), cela correspond donc au seuil de fabrication pour cette résine, dans ces conditions. Avec l'augmentation du gain, on observe l'augmentation de la hauteur des lignes. Il faut noter que les résultats de fabrication peuvent être influencés par des paramètres extérieurs comme la température, l'humidité, ou encore le substrat. Pour cette raison, il convient que pour comparer l'effet d'un constituant sur la fabrication les conditions de fabrication soient identiques.

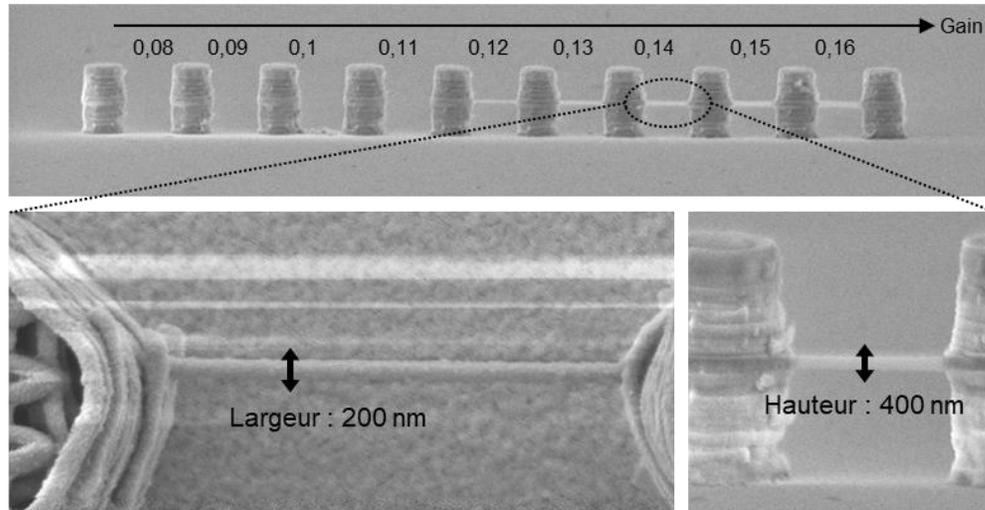


Figure 55. Images MEB d'un exemple de fabrication de lignes avec la résine HZr58 (temps d'exposition de 5 ms)

Nous avons cherché à avoir une idée de la reproductibilité de cette méthode. La Figure 56 montre un exemple de plusieurs séries de mesures de largeurs et hauteurs de lignes réalisées avec la résine HZr19 en faisant varier la puissance et le temps d'exposition du laser. Comme attendu, l'augmentation de la puissance ou du temps d'exposition conduit à l'augmentation des largeurs et hauteurs des lignes. Sur les trois séries, le seuil est identique mais les lignes présentent des tailles pouvant varier. Cela peut être dû à une différence d'humidité ou de température influençant la diffusion de la réaction au sein de la résine. Les trois séries permettent de déterminer une erreur de reproductibilité à partir de l'écart entre les trois mesures. Les courbes de pourcentage d'erreur présentées en dessous des courbes de mesures correspondent à la variation observée pour la largeur et la hauteur des lignes, en fonction de la puissance et du temps d'exposition. L'écart de mesure est plus fort quand la puissance du laser augmente, mais tend à se stabiliser pour atteindre un pourcentage d'erreur autour de 20-25%. En revanche, l'écart est assez homogène quand le temps d'exposition augmente, conduisant un pourcentage d'erreur autour de 20-30%. Ce sont des pourcentages assez hauts, la méthode est donc plus indicative que véritablement quantitative.

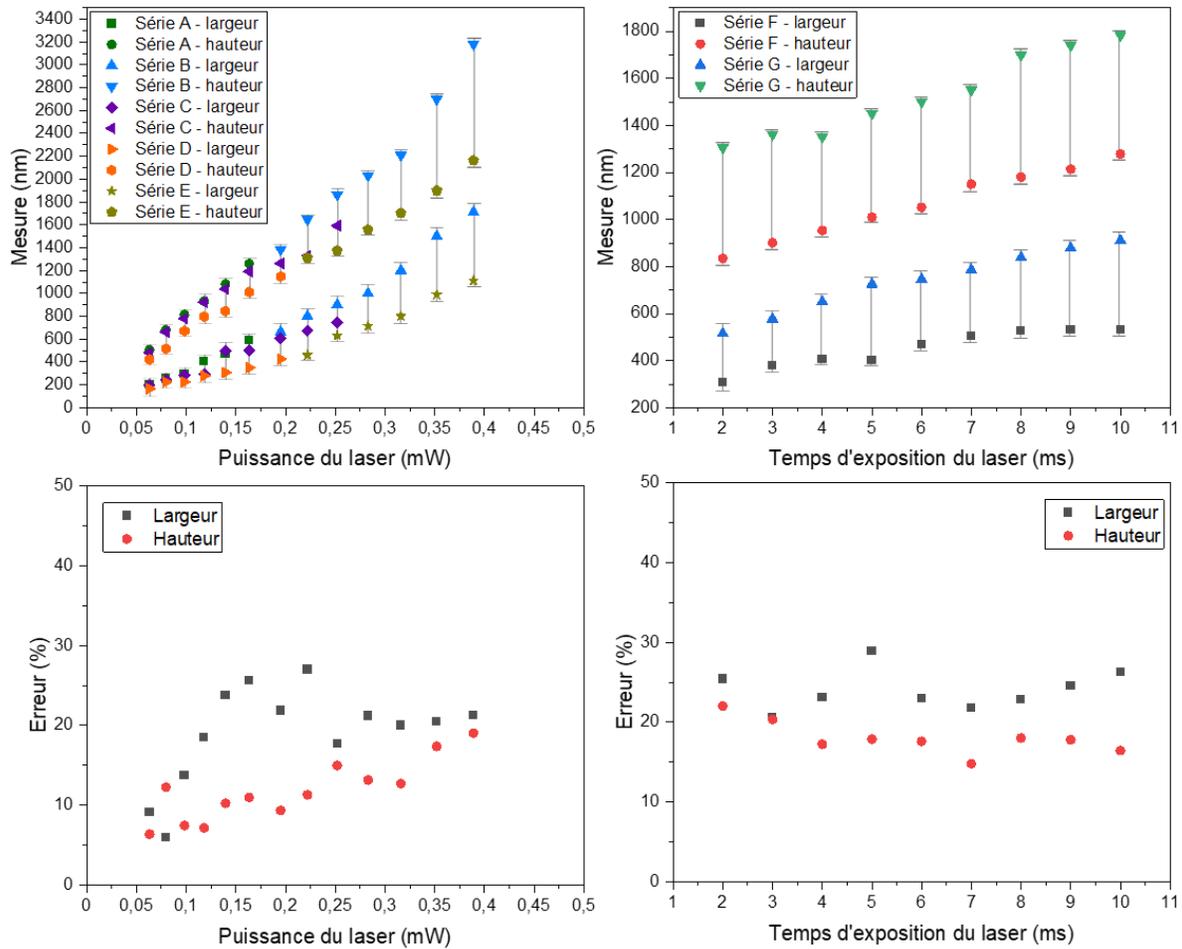


Figure 56. Mesure des largeurs et hauteurs de lignes fabriquées avec la résine HZr19 sur trois séries en fonction de la puissance et du temps d'exposition du laser et détermination de l'erreur de mesure en fonction des mêmes paramètres

Deux paramètres de fabrication sont disponibles, la puissance du laser et le temps d'exposition de la résine au laser. Le seuil de fabrication et la résolution seront évalués en fonction de ces deux paramètres. Le seuil de fabrication correspond à la puissance du laser à fournir pour former le matériau à un temps d'exposition donné. La résolution est déterminée par la mesure de la taille des largeurs et hauteurs de lignes imprimées en suspension. Sur trois séries fabriquées dans des conditions similaires, le seuil de fabrication est identique mais la taille des lignes est différente. Le pourcentage d'erreur sur la mesure de la taille des lignes en fonction des paramètres de fabrication est assez élevé, pouvant aller jusqu'à 30%.

3.2. Impact des paramètres de la formulation sur la fabrication

Lors de la mise au point des formulations des résines, l'ajout de cross-linkers dans différentes proportions s'est avéré important afin d'optimiser la résine, pour éviter une recristallisation et qu'elle soit plus facile à manier. Afin d'évaluer l'influence de ces changements sur les objets imprimés, plusieurs fabrications ont été réalisées pour évaluer comment les constituants influencent l'aspect visuel des objets, la résolution et le seuil de fabrication.

La Figure 57 présente des grilles fabriquées dans les mêmes conditions avec des résines présentant différentes formulations de cross-linkers. La résine HZr11 ne contient aucun cross-linker. La grille tend à se décoller, et semble plus fragile (Figure 57 (a)) alors que les autres grilles ne présentent pas ce problème. Cela est en accord avec le calcul du degré de conversion des résines (cf. paragraphe 2.3.2). En effet la résine HZr11 présentait le plus faible taux de réticulation. Le matériau étant moins réticulé, la tenue mécanique est moins bonne. Les résines HZr45, HZr19 et HZr47 ont un cross-linker différent, le DPHPA, le PETA et un mélange DPHPA/DDA respectivement. Ces changements ne semblent pas affecter énormément l'aspect visuel des fabrications, comme visible sur la Figure 57. La présence d'une plus forte proportion de cross-linker dans la résine HZr10 ne semble pas non plus affecter l'aspect visuel des fabrications. Finalement, si la nature du cross-linker n'a pas une influence marquée, sa présence est importante car il assure meilleure tenue mécanique aux objets en apportant la réticulation.

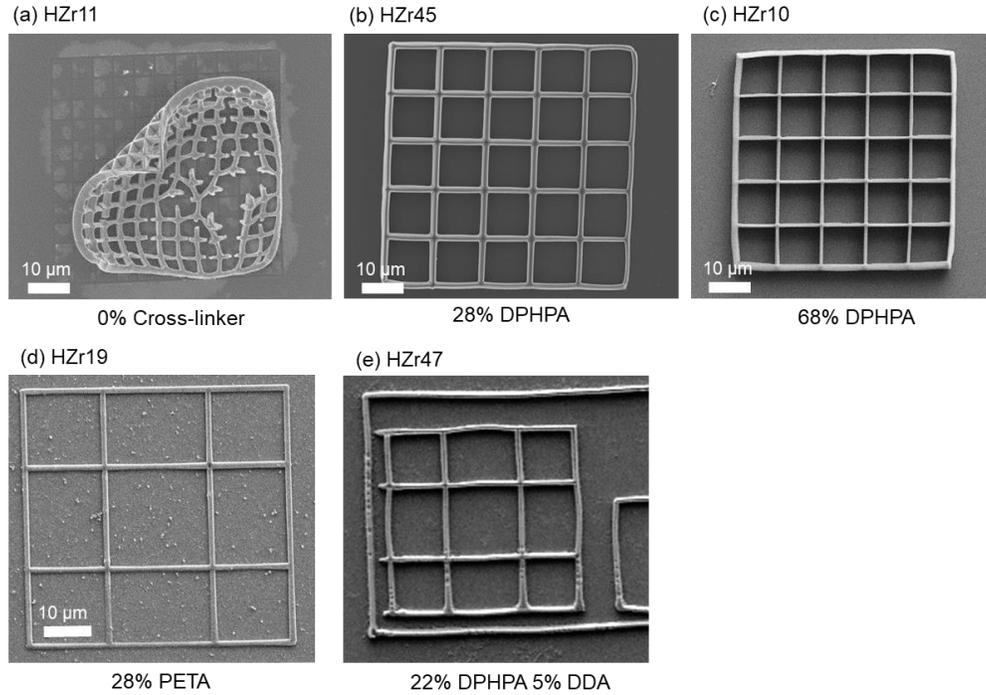


Figure 57. Images MEB de grilles fabriquées à partir des différentes résines : (a) HZr11 (b) HZr45 (c) HZr10 (d) HZr19 (e) HZr47

Les résines HZr10, HZr11, HZr19, HZr45 et HZr47 ont été utilisées pour fabriquer des lignes suspendues avec des variations de puissance et de temps d'exposition du laser dans des conditions similaires, afin de déterminer le seuil de fabrication et d'évaluer la résolution selon les formules. L'influence du cross-linker sur la qualité des fabrications obtenues est ainsi étudiée. Le Tableau 8 présente les différents seuils de fabrication obtenus pour un temps d'exposition de 5 ms, la Figure 58 et la Figure 59 présentent les résultats de mesure de lignes en fonction des paramètres de fabrication (puissance et temps d'exposition du laser).

Tableau 8. Comparaison du seuil de fabrication des résines dans les mêmes conditions

Résine – % pds cross-linker	Seuil pour 5 ms d'exposition (μW)
HZr10 – 68% DPHPA	139
HZr11 – 0% cross-linker	222
HZr19 – 28% PETA	63
HZr45 – 28% DPHPA	63
HZr47 – 22% DPHPA 5% DDA	79

Les seuils (dans ces conditions de fabrication) apparaissent influencés par les proportions de la formulation tandis que la nature des constituants semble avoir peu de répercussions. Ainsi, la nature du cross-linker n'a pas d'influence sur le seuil comme les résines HZr45, avec le DPHPA comme cross-linker, et HZr19, avec le PETA, ont un seuil identique de 63 μ W. La présence du DDA a précédemment démontré son intérêt pour préserver la stabilité de la résine et son utilisation semble avoir un léger impact sur les fabrications, le seuil de la résine HZr47 étant ainsi légèrement plus haut que son équivalent sans DDA, HZr45. En revanche, la proportion du cross-linker a un impact non négligeable sur le seuil de fabrication. En effet, les résines HZr11, HZr10 et HZr45 ont une proportion de cross-linker différente et présentent des seuils éloignés. Il n'y a pas de linéarité entre la proportion du cross-linker et le seuil, les plus hauts étant pour la résine sans cross-linker, HZr11 et la résine avec une forte proportion de cross-linker HZr10. Cela est sûrement dû à deux phénomènes distincts. Dans le cas de la résine HZr10, on suppose qu'un effet de gêne stérique est responsable d'une limitation de la réaction. En effet, lorsque la réticulation est plus forte, comme cela est le cas pour cette résine (cf. paragraphe 2.3.2), la cinétique de la réaction de polymérisation décroît fortement [103]. Dans le cas de HZr11, on suppose que la présence d'une seule espèce acrylate abaisse le nombre de fonction acrylates disponibles pour polymériser.

La Figure 58 présente les mesures de lignes, en largeur (courbes à gauche) et en hauteur (courbes à droite), en fonction de la puissance du laser utilisée pour la fabrication en conditions similaires pour chacune des résines. Au niveau de la résolution, il y a ainsi également peu d'influence de la nature du cross-linker, les courbes de HZr45 et HZr19 étant très similaires. La courbe de HZr47 est proche mais diffère légèrement ce qui pourrait indiquer une légère influence du DDA, bien que cela peut être insignifiant si une erreur de 20% est appliquée, tel que déterminé précédemment. La résolution des résines HZr11 et HZr10 est meilleure car il est possible d'obtenir des lignes très fines (150 nm). De la même façon que leurs seuils de fabrication sont plus élevés à cause de leurs formulations, la résolution est augmentée par la limitation de la diffusion de la réaction. Dans le cas de la résine HZr10, par le haut taux de réticulation qui abaisse la cinétique des réactions et dans le cas de la résine HZr11, par la disponibilité plus faible du nombre de fonction acrylates. La résolution en hauteur est différente de la résolution planaire à cause de la forme du voxel. Les mêmes tendances que les mesures de largeurs se retrouvent,

c'est-à-dire que les résines HZr11 et HZr10 se distinguent et présente une meilleure résolution, tandis que les résines HZr45, HZr47 et HZr19 sont similaires. Le rapport hauteur/largeur, présenté en dessous des courbes, se situe entre 1 et 3 ce qui est comparables aux résines acrylates classiques [78].

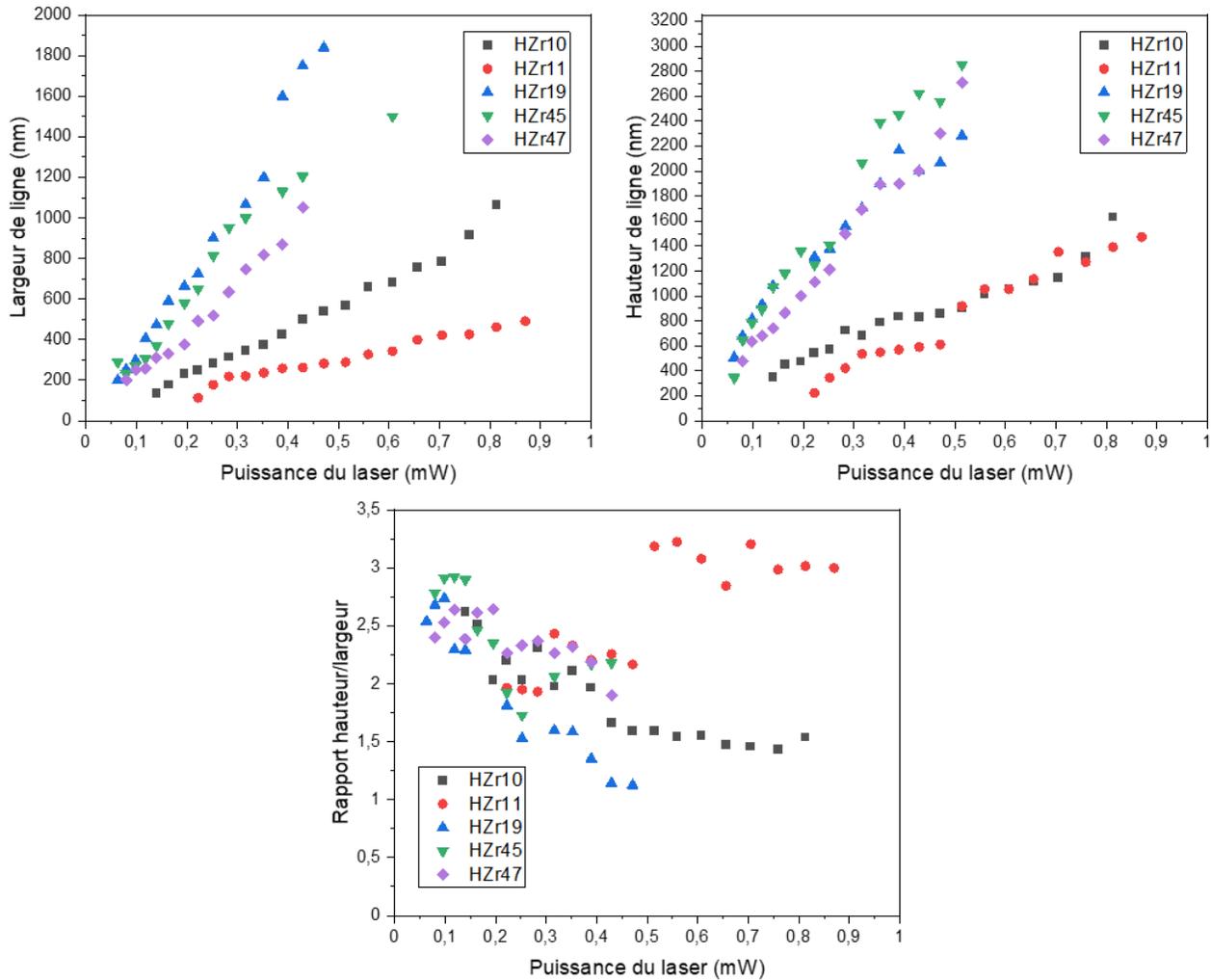


Figure 58. Mesures de lignes en largeur et en hauteur en fonction de la puissance du laser (pour un temps d'exposition de 5 ms) et leurs rapports hauteur/largeur, fabriquées avec les résines HZr10, HZr11, HZr19, HZr45 et HZr47

De la même façon, la Figure 59 montre les mesures de lignes, en largeur (courbes à gauche) et en hauteur (courbes à droite), en fonction du temps d'exposition du laser pour chacune des résines. Pour chaque cas, l'influence du temps d'exposition sur les tailles de lignes est bien plus limitée

que l'influence de la puissance du laser étudiée ci-dessus. En effet, elles semblent même commencer à atteindre une taille constante en largeur et en hauteur lorsque le temps d'exposition s'allonge, à partir de 5 ms, peu importe la résine utilisée pour réaliser les lignes. Entre les deux paramètres de fabrication disponibles, il est donc plus important de déterminer une puissance de laser adaptée en se plaçant à un temps d'exposition fixé.

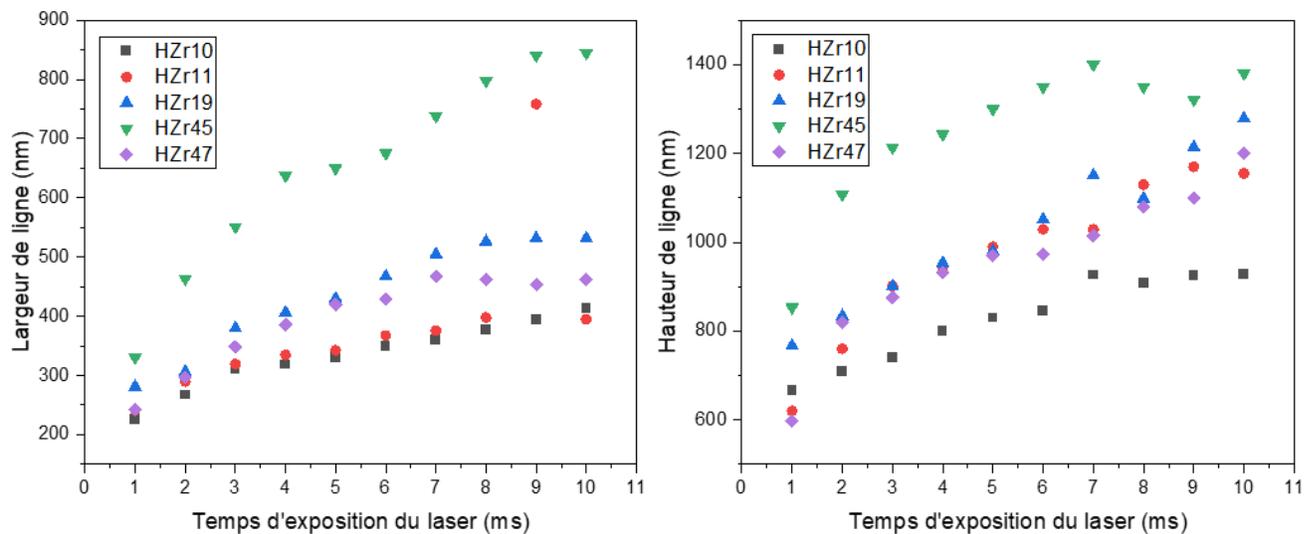


Figure 59. Mesures de lignes en largeur et en hauteur en fonction du temps d'exposition (pour un gain laser de 0,15) fabriquées avec les résines HZr10, HZr11, HZr19, HZr45 et HZr47

Finally, the parameter that seems to have a real influence on the threshold and the resolution of the fabrications is the proportion of cross-linker present in the resin. The presence of cross-linkers is essential because it ensures good mechanical strength of the objects. A high proportion allows for a decrease in resolution, due to kinetic limitation of the polymerization reaction, but this can increase the fabrication threshold. Among the two laser parameters, power influences resolution much more than exposure time. It is necessary to place oneself in lower powers to obtain finer line widths and heights.

3.3. Impact de la présence des nanoparticules

Afin d'introduire plus de matière inorganique, la deuxième stratégie consiste à disperser des nanoparticules de zircone. Comme expliqué dans l'état de l'art, les particules peuvent influencer le procédé SLA.

Deux résines intégrant des NPs ont été considérées. La résine HZr59 intègre 45% massique (15% volumique) de nanoparticules de ZrO_2 et est similaire à la résine HZr45 par la proportion massique du cross-linker par rapport à l'acrylate de zirconium. C'est-à-dire que dans ces deux résines le rapport acrylate de zirconium/DPHPA est constant. Ces deux systèmes ont donc été étudiés et comparés en termes de résolution et de seuil. La résine HZr58 contient la même proportion de nanoparticules que la résine HZr59 mais la proportion du cross-linker est différente. Ainsi le DPHPA représente 15% pds dans HZr59 et 28% pds dans HZr58. Comme il a été démontré précédemment que la proportion du cross-linker avait une influence importante sur la fabrication, le but est de vérifier si cela est toujours le cas en présence des nanoparticules.

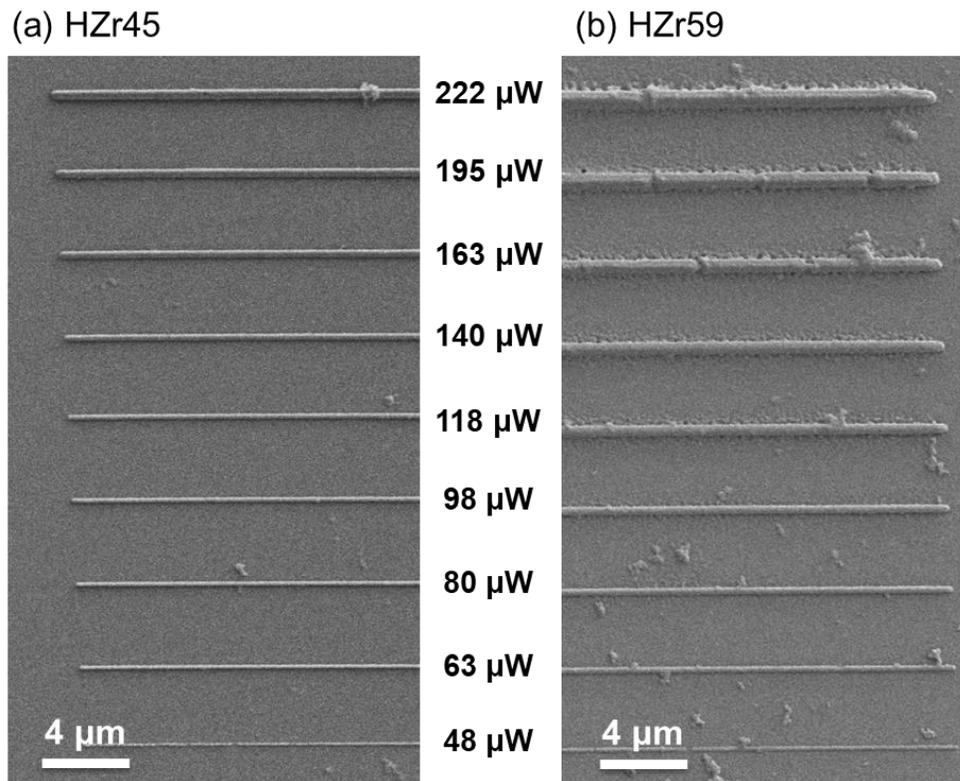


Figure 60. Images MEB de lignes fabriquées avec un gradient de puissance à partir des résines : (a) HZr45, sans nanoparticules (b) HZr59, avec nanoparticules

Tout d'abord, il apparaît que pour des conditions de fabrications similaires, le seuil est identique, à 48 μW , pour les résines HZr45 et HZr59 qui diffèrent seulement par la présence ou non des particules (Figure 60). En revanche le seuil de la résine HZr58 se situe plus haut, à 139 μW . L'influence de la proportion du cross-linker est donc toujours marquée en présence des nanoparticules de zircone. Dans ce cas aussi, une proportion plus haute de DPHPA entraîne une augmentation du seuil, comme dans le cas de la résine HZr10 (cf. paragraphe 3.2). Comme on peut le voir sur la Figure 60, les lignes fabriquées à une plus forte puissance sont plus larges en présence des NPs, ce qui indique que leur présence fait baisser la résolution pour des puissances plus élevées. Les raisons de cette observation ne sont pas claires. Par la présence des particules, une différence entre les deux résines est le rapport monomère/photoamorceur et d'après Houbertz, la quantité de monomère par rapport à la quantité de photoamorceur a une incidence sur la résolution [174]. Il est donc probable que cette observation y soit relié.

La Figure 61 regroupe les mesures des largeurs des lignes fabriquées à différentes puissances pour les résines HZr45, HZr59 et HZr58. Comme observé sur les images MEB en Figure 60, la présence des particules fait perdre de la résolution car la résine HZr59 produit des lignes plus épaisses que la résine HZr45 à puissance égale. En revanche, il est intéressant de noter que les lignes sont plus fines, donc la résolution meilleure, pour la résine HZr58, qui diffère par la proportion plus haute du cross-linker. On retrouve aussi la même tendance observée précédemment avec la résine HZr10, c'est-à-dire que l'augmentation de la proportion du cross-linker mène à des lignes plus fines à puissance du laser égale.

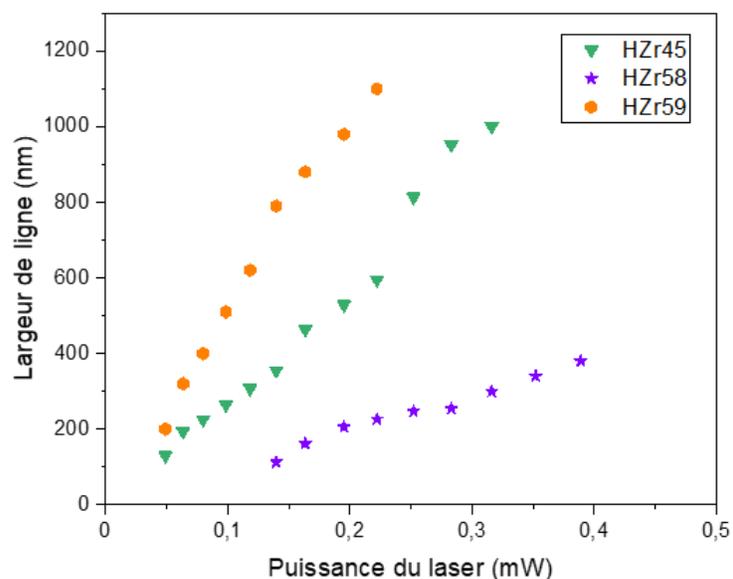


Figure 61. Mesures de lignes en largeur en fonction de la puissance du laser (pour un temps d'exposition de 3 ms) pour les résines HZr45, HZr59 et HZr58

Finally, the presence of nanoparticles leads to a less good resolution but the effect of the proportion of the cross-linker is much more important and prevails over that of the particles. This allows obtaining very interesting resolutions by playing on this parameter, despite the presence of nanoparticles.

3.4. Microfabrication de pièces complexes

Two-photon microfabrication allows creating 3D parts by direct writing. The realization of 3D parts based on polyhedra, such as the cube of 64 truncated octahedra (or Archimedean tetrakaidécaèdre) distributed in 4 rows and 4 columns, presented in Figure 62, was performed with the resins based on zirconium acrylate as well as the resins based on nanoparticles of ZrO_2 .

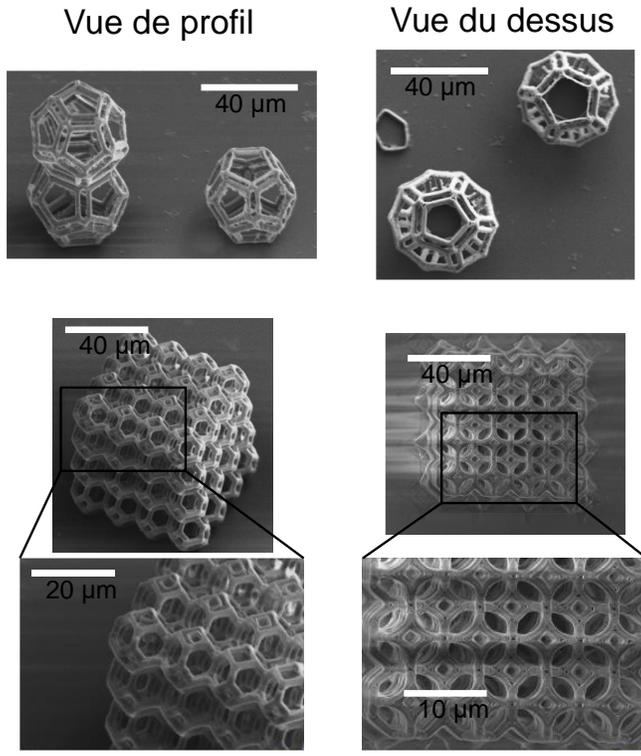


Figure 62. Images MEB d'exemples de fabrications 3D à base de polyèdres (ici avec la résine HZr45)

Une différence est constatée entre le modèle 3D et les fabrications obtenues (Figure 63 (a) et (b)). La taille théorique des côtés du cube dans le fichier 3D est 80 µm, mais la longueur obtenue expérimentalement se situe plutôt autour de 70 µm. Il y a donc un phénomène de retrait bien connu dans la 2PL lors du séchage [78]. Il est par ailleurs plus fort en haut de la structure, ce qui crée un léger angle de décalage. En fait, la microstructure n'est pas remplie, seules les parois sont fabriquées, comme cela est visible sur la Figure 63 (c) d'une structure s'étant ouverte. Ce vide participe au phénomène de retrait en fournissant une certaine élasticité au matériau. Il arrive même, dans le cas d'un objet aux parois très fines (typiquement si la puissance de fabrication est proche de la puissance seuil), que le retrait lors du séchage entraîne un phénomène de déformation de la structure (Figure 63 (d)).

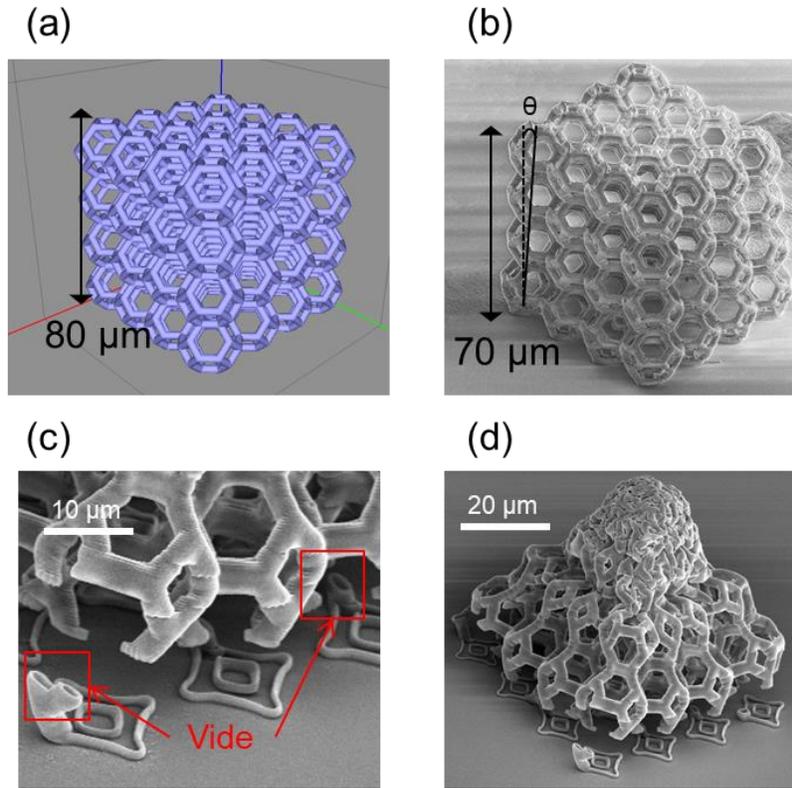


Figure 63. Images MEB montrant des phénomènes de retraits sur les objets (ici avec HZr45) : (a) modèle 3D (b) micro-objet imprimé (c) vide à l'intérieur de l'objet (d) déformation de l'objet suite au séchage

Par ailleurs, le procédé reste à optimiser pour minimiser des défauts dus à des zones de fragilité des microstructures 3D. Sur la Figure 64, on observe ainsi une irrégularité typique de fabrication, où un canal de la microstructure a rompu, en raison de la tenue mécanique moins forte dans cette zone. Cela indique qu'il faudrait renforcer ces zones afin que la structure résiste mieux. On peut noter sur ces images très résolues les lignes tracées par le laser pour solidifier la matière.

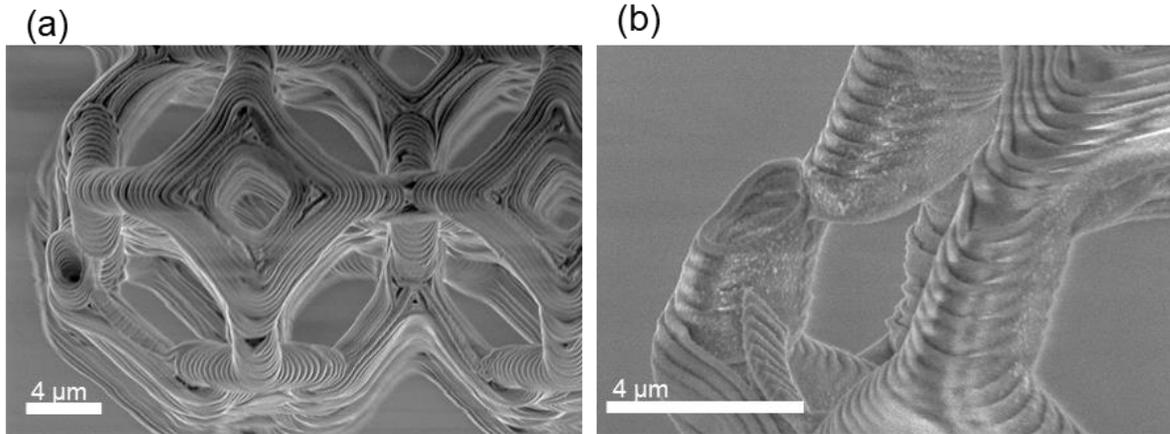


Figure 64. Images MEB de microstructures imprimées avec HZr58 montrant une fissure : (a) vue de haut (b) vue à 45°

Plusieurs cubes type tétradécaèdres ont été fabriqués en série, par réplication afin d'évaluer la reproductibilité de l'aspect des microstructures. La Figure 65 montre un exemple de ce type de fabrication, où 12 cubes identiques ont été fabriqués par réplication. Il apparaît que le processus est efficace et fournit des microstructures relativement similaires. En effet, nous avons vu précédemment que des défauts peuvent survenir au cours du processus (cf. Figure 64), à cause de la manipulation lors du rinçage de la résine non convertie par exemple, qui peuvent engendrer des légères différences de propriétés parmi les microstructures.

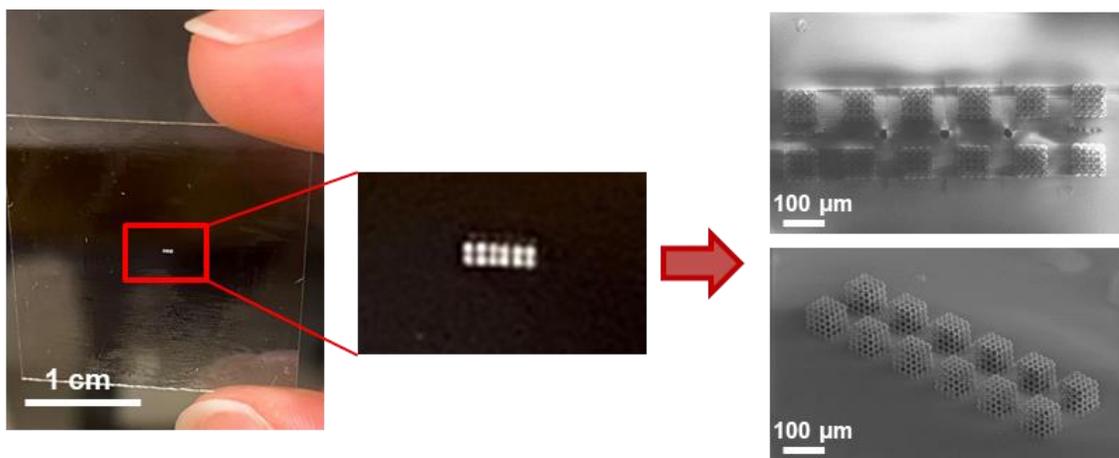


Figure 65. Exemple d'une fabrication de microcubes par réplifications (ici avec HZr58)

Enfin, jusqu'ici le substrat utilisé était du verre, or des fabrications ont été réalisées sur un substrat en quartz afin de pouvoir réaliser un traitement thermique à haute température sur les pièces imprimées. Comme l'imprimante est basée sur un microscope inversé, le substrat peut avoir une influence sur les paramètres de fabrication, car le laser doit le traverser pour réaliser la polymérisation (cf. Annexe 2).

Afin d'évaluer cette influence, des lignes ont été tracées à partir de la même résine (HZr10) dans des conditions similaires mais sur les deux substrats différents. La Figure 66 présente les résultats des mesures des largeurs de lignes en fonction de la puissance, pour un temps d'exposition constant de 1 ms, pour le substrat en verre et le substrat en quartz. Une différence de seuil et de résolution est constatée. Il apparaît que le seuil de fabrication est significativement plus haut avec un substrat quartz qu'avec un substrat verre, la fabrication étant possible dès 800 μW sur le verre tandis qu'il faut attendre 1800 μW avec le quartz, dans ces conditions de fabrication. La largeur des lignes en est parallèlement affectée. Les tailles sont globalement décalées par rapport au seuil, ce qui indique que le substrat influence principalement le seuil de fabrication et non la résolution.

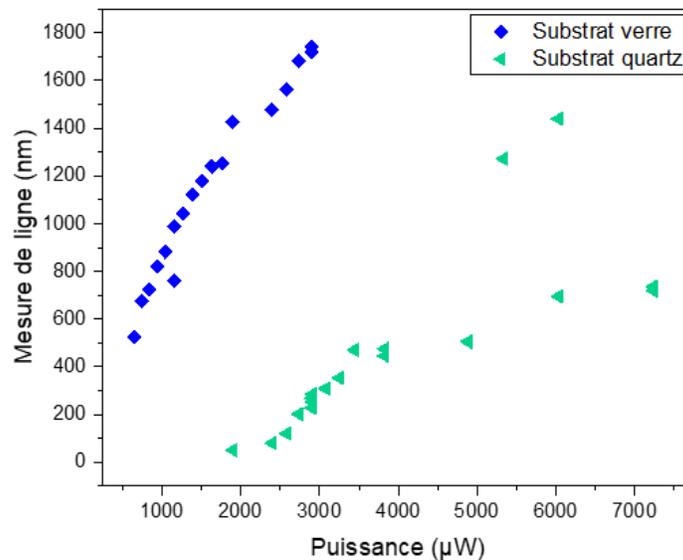


Figure 66. Largeurs de lignes fabriquées avec HZr10 en fonction de la puissance du laser (temps d'exposition 1 ms)

Des cubes 3D ont aussi été réalisés sur les lamelles en quartz par réplifications et des différences avec les mêmes fabrications réalisées sur du verre ont été constatées. Ces réplifications ont été effectuées dans une goutte de résine. Le premier cube est fabriqué à $t=0$ et la fabrication dure une heure. Le second est fabriqué juste après, à $t=1h$ et ainsi de suite jusqu'au dernier cube, le 12, à $t=11h$. Dans le premier cas, la goutte de résine (environ $100 \mu L$) a été déposée sur le substrat puis la fabrication est immédiatement lancée sur du verre (Figure 67 (a)) à $222 \mu W$. Les réplifications sont identiques après 12h de fabrication. Pour le deuxième cas, la réplification est réalisée dans les mêmes conditions mais sur du quartz (Figure 67 (b)). Les cubes ne se fabriquent pas immédiatement, c'est-à-dire que le seuil est plus haut avec le quartz. La fabrication ne se lance qu'à partir de 5 à 6h, donc cela signifie que le seuil s'est abaissé avec le temps. Cependant, après développement les structures ne tiennent pas, elles sont trop fragiles, seules les dernières sont retenues. Pour le troisième cas (Figure 67 (c)), la réplification est réalisée sur du quartz à une puissance plus importante ($870 \mu W$). Ainsi la fabrication se lance immédiatement. Dans ce cas, les premières structures évoluent et sont de moins en moins résolues avec le temps, ce qui est en concordance avec l'évolution de la valeur du seuil observée précédemment. Dans le dernier cas (Figure 67 (d)), la goutte a été déposée sur le substrat en quartz et la fabrication a été lancée 24h après à $222 \mu W$. Finalement, les fabrications n'ont pas évolué dans le temps. Il faut donc une étape préalable de temps d'équilibre résine/substrat quartz avant de lancer la fabrication, ce qui n'est pas nécessaire dans le cas d'un substrat en verre.

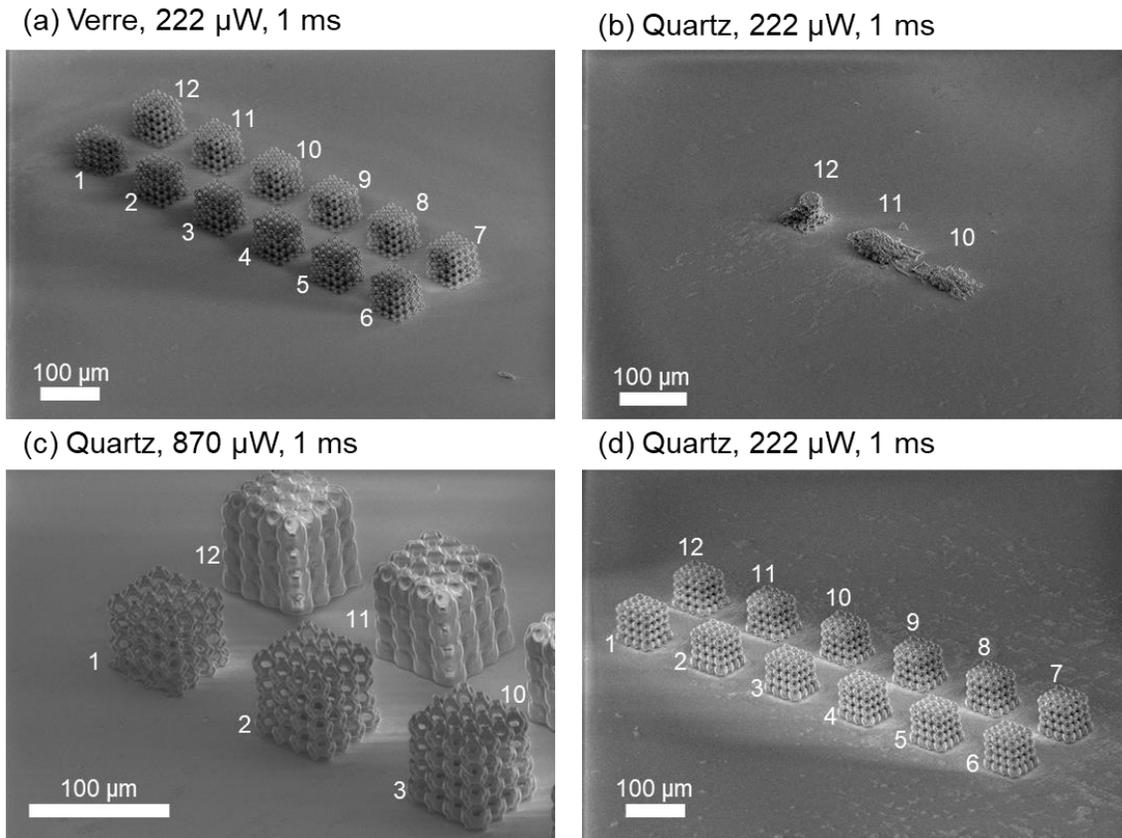


Figure 67. Images MEB des répliques de micro-objets avec la résine HZr45 : (a) sur le verre immédiatement après le dépôt de la résine, à 222 μW (b) sur le quartz immédiatement après le dépôt de la résine, à 222 μW (c) sur le quartz immédiatement après le dépôt de la résine, à 870 μW (d) sur le quartz 24h après le dépôt de la résine, à 222 μW

Les raisons de cette différence ne sont pour l'instant pas claires. Les deux substrats sont de dimensions identiques (24 x 24 x 0,17 mm), seul le matériau diffère. Le Tableau 9 propose un comparatif des propriétés des deux matériaux. La cristallinité et le pourcentage de SiO₂ ne devraient pas perturber directement la fabrication, tout comme la masse volumique. L'indice de réfraction pourrait éventuellement jouer mais ils restent quand même assez proches pour les deux matériaux. La température est soupçonnée d'être responsable de cette différence car les propriétés thermiques du verre et du quartz sont très différentes. En effet en sortie de vial, la température de la résine a été mesurée à 17°C et la température des substrats a été mesurée à 23°C. Cette différence thermique pourrait jouer un rôle, il faudrait peut-être atteindre un équilibre thermique avec le substrat en quartz.

Tableau 9. Comparaison de quelques propriétés du verre (BK7) et du quartz

	Verre (BK7)	Quartz
Cristallinité	Amorphe	Cristallin
% SiO ₂	70-80	99
Masse volumique	2,48 g/cm ³	2,21 g/cm ³
Indice de réfraction	1,51 ($\lambda = 532$ nm)	1,46 ($\lambda = 532$ nm)
Température max	500 °C	1300 °C
Conductivité thermique	1,4 W/mK	0,87 W/mK
Diffusivité thermique	0,5.10-6 m ² /s	0,87.10-6 m ² /s

Les résines mènent à des microfabrications en 3D de forme géométrique complexes avec une haute résolution. Les pièces sont relativement reproductibles, l'apparition de petits défauts restant difficile à maîtriser. Le substrat joue un rôle important dans la reproductibilité des pièces, son effet peut être limité si la résine est déposée sur le substrat quelques heures avant la fabrication.

4. Traitement thermique des microfabrications

Les micro-objets fabriqués par 2PL sont issus d'une résine de monomères, ils contiennent donc une part de matière organique non négligeable. Pour créer des microfabrications en céramique, il faut réaliser un traitement thermique pour déliantier le polymère et fritter la céramique.

4.1. Étude du comportement en température des systèmes

Afin d'identifier les étapes du processus de déliantage en fonction de la température, des analyses ATG ont été effectuées sur les résines. Cette technique permet d'identifier la variation de masse en fonction de l'augmentation de la température. Lorsqu'il est soumis au chauffage, le matériau

se transforme en perdant de la matière jusqu'à la formation d'un composé stable à haute température. Des différences notables sont établies entre les résines sans NPs (avec l'exemple de la résine HZr45) et les résines avec NPs (HZr58 pour cette étude). La Figure 68 présente les courbes ATG de ces deux résines. Dans les deux cas, la perte de masse se fait en trois temps. Tout d'abord on observe entre 30 et 200°C la perte rapide du solvant résiduel présent dans la résine. Dans le cas de HZr45, cette perte est plus importante ce qui signifie que plus de solvant est retenu dans la résine par rapport à HZr58. Cela peut être corrélé à la proportion massique plus importante de cross-linker pouvant retenir le solvant dans cette résine. Ensuite on observe une bande vers 350°C qui témoigne d'une différence de cinétique de dégradation entre les différentes matières organiques qui composent la résine [105;177]. Enfin, de 450 à 700°C, l'augmentation de température entraîne la dégradation des dérivés carbonés à travers la décarboxylation et la déshydroxylation des composés. Cette dégradation se termine plus vite dans le cas de HZr58 (à 650°C) que HZr45 (à 730°C) ce qui est sans doute lié à la présence plus forte de matières organiques dans le cas de HZr45. Au-delà, la masse du matériau est stable, ce qui signifie qu'à partir de ces températures les changements de phase du matériau seront seulement liés aux phénomènes de frittage des particules inorganiques.

Au cours de la totalité du processus, la résine HZr45 perd environ 90% de sa masse initiale pour devenir un matériau inorganique alors que la résine HZr58 ne perd que 60% de sa masse initiale. Les pertes de masses constatées en ATG sont cohérentes avec les proportions de zirconium présentes dans les formulations.

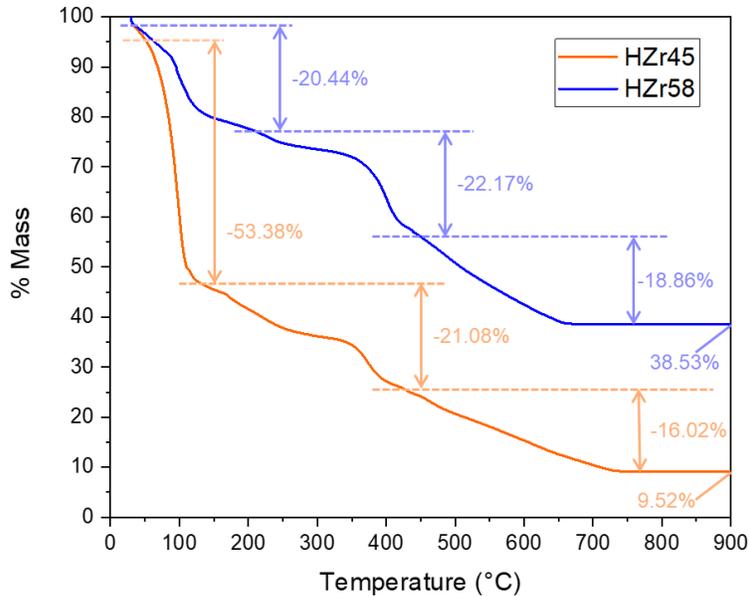


Figure 68. Courbes ATG des résines HZr45 et HZr58

4.2. Aspect visuel des microfabrications après traitement thermique

La calcination de la matière organique entraîne un rétrécissement de la structure fabriquée. Ce retrait est influencé par le lien entre la structure et le substrat. La Figure 69 (a) montre une grille qui a été calcinée. Une partie de la grille était initialement liée au substrat tandis que l'autre partie s'est légèrement décollée du substrat. Il apparaît que la partie liée au substrat semble avoir beaucoup moins rétrécie que la partie libre. Cela indique que les forces de liaisons objet/substrat sont fortes et peuvent créer d'importantes tensions au sein du matériau lors du retrait avec la température. La Figure 69 (b) montre une structure 3D après calcination, la partie basse, plus proche du substrat, présente ainsi de nombreuses micro-fissures (signalées par des flèches rouges sur la photo MEB) dues à ces tensions, tandis que pour les étages supérieurs, la pyrolyse a entraîné moins de fractures. Ces défauts ont un impact sur les propriétés mécaniques des matériaux, qui sont ainsi fragilisés au niveau de ces fissures.

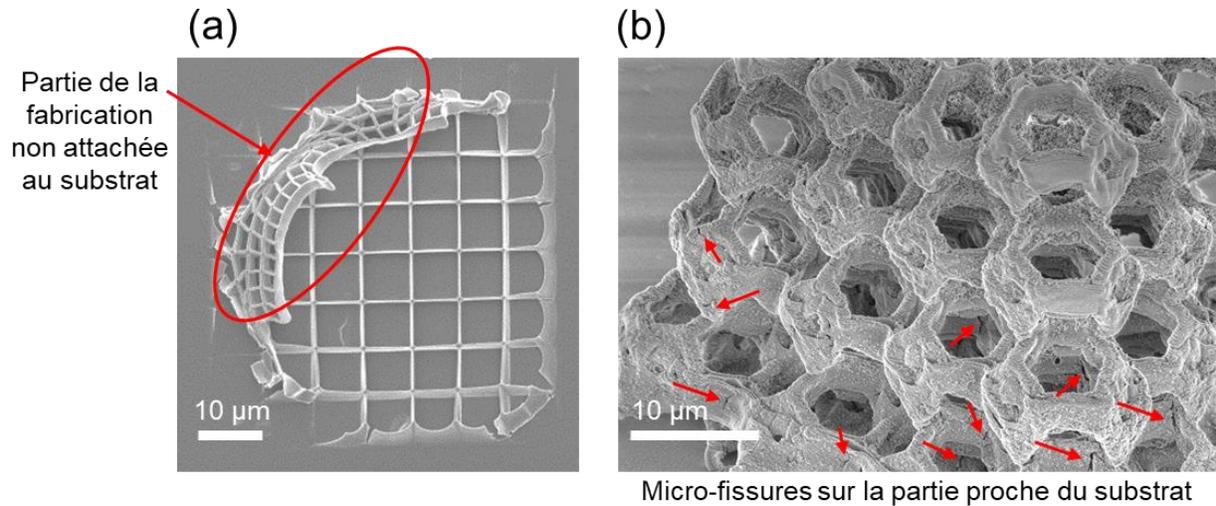


Figure 69. Photos MEB d'exemples d'aspect des objets après une pyrolyse à 600°C : (a) grille avec la résine HZr10, (b) micro-objet avec la résine HZr58

Dans les processus courants de déliantage, la rampe de température appliquée doit être choisie minutieusement. En effet la perte de matière organique entraîne un retrait des objets et des déformations associées. Une rampe trop rapide peut par exemple entraîner des fragilités dans la structure, une rampe trop lente fait perdre du temps, il faut donc un compromis.

L'influence de la rampe de température sur les phénomènes de retrait et déformation des micro-objets a été évaluée pour déterminer le meilleur compromis qualité/temps. La Figure 70 montre ainsi le même type de structure avant et après une pyrolyse à 500°C, avec différentes rampes de température. Dans le premier cas, une rampe de 15°C/min a été appliquée, dans le second c'est une rampe de 3°C/min et dans le dernier cas une rampe de 0,1°C/min. La différence n'est pas significative que ce soit au niveau du retrait, qui est similaire dans les trois cas (environ 50% de retrait linéaire), ou au niveau des déformations. En effet des cassures sont observables avec les trois rampes. Calciner plus lentement ne permet donc pas d'éviter ces défauts. Finalement nous avons choisi une rampe de 3°C/min pour réaliser les traitements thermiques.

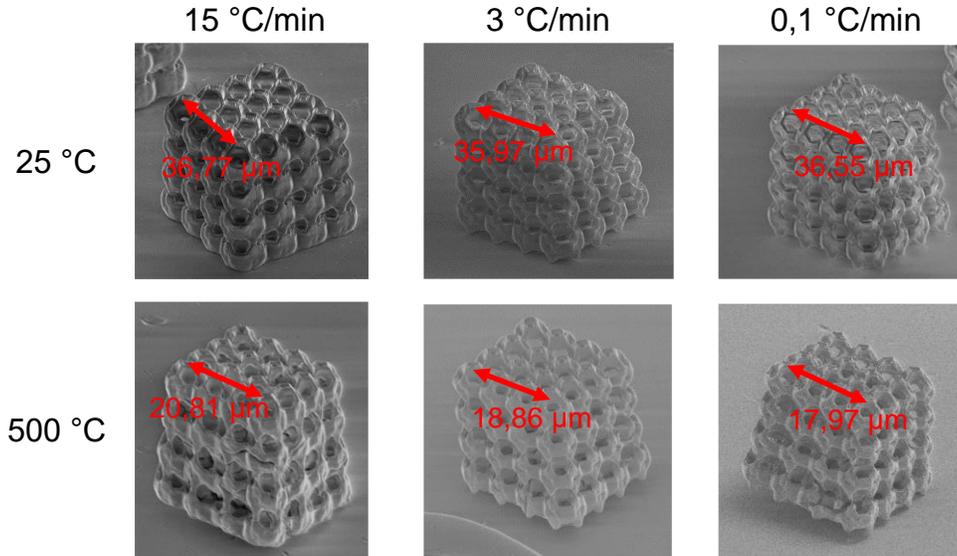


Figure 70. Images MEB du retrait de micro-objets fabriqués avec la résine HZr45 après une pyrolyse à 500 °C selon différentes rampes de température : 15 °C/min, 3 °C/min et 0,1 °C/min

4.3. Comparaison du retrait selon la présence des nanoparticules

Comme montré ci-dessus, la perte de matière organique entraîne un retrait des microfabrications. Cela dépend de la part de matière organique présente au sein du matériau. Le retrait d'un cube est observé en fonction de la température de pyrolyse pour des fabrications de cubes issues des résines HZr45 et HZr58. Le système HZr58 présente plus de matière inorganique grâce à la présence des nanoparticules. La Figure 71 (a) montre une comparaison entre ces deux systèmes. Visuellement le système comprenant les nanoparticules mène à un retrait moins fort que le système sans NPs. La Figure 71 (b) montre l'évolution d'une longueur des cubes. La portion A correspond à la longueur en haut du cube tandis que la portion B correspond à la longueur en bas du cube, elles sont indiquées sur la première photo MEB. L'évolution est similaire pour ces deux portions, ce qui indique que le retrait est homogène sur l'ensemble de la structure. Pour le système HZr45, le retrait linéaire est de 53% tandis que pour le système HZr58 il n'est que de 19%. L'intérêt des nanoparticules pour limiter le retrait est évident.

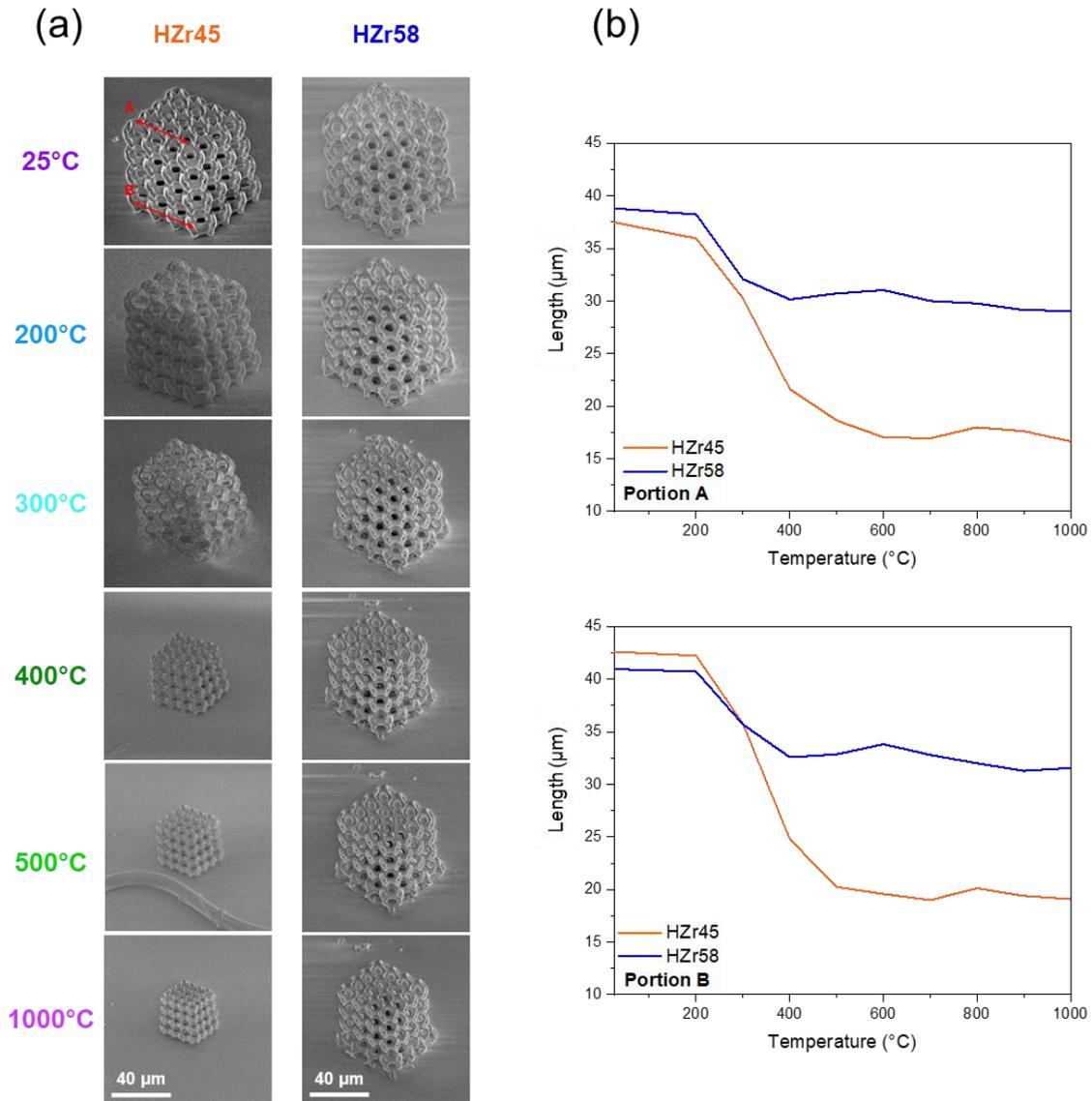


Figure 71. Comparaison du retrait avec la température de pyrolyse entre les objets fabriqués avec HZr45 et HZr58 :
 (a) images MEB (b) retrait linéaire de deux portions A et B des objets (indiquées sur la première image MEB)

Le traitement thermique des microstructures est nécessaire pour évacuer les composés organiques et former un matériau inorganique. Il entraîne cependant un retrait non négligeable des structures. L'introduction de nanoparticules de la céramique, déjà sous forme cristalline, permet de limiter ce phénomène. Le retrait linéaire passe d'environ 50% pour une résine à base d'acrylate de zirconium seul à environ 20% pour une résine comprenant des NPs.

5. Caractérisations structurales des matériaux microfabriqués

Le traitement thermique change évidemment la phase du matériau. L'analyse de l'évolution du matériau composant les micro-objets au cours de ce traitement a été menée par diffraction des rayons X (DRX) sur des poudres obtenues par broyage des résines polymérisées sous UV, ainsi que par spectroscopie microRaman directement sur les microstructures fabriquées par microfabrication à deux photons. Les protocoles d'analyses plus précis sont disponibles en Annexe 4. Deux systèmes, HZr45, sans nanoparticules, et HZr58, qui contient des nanoparticules de zircone, ont été étudiés.

5.1. Analyses des matériaux issus de la résine HZr45 : système sans nanoparticules

Le profil DRX (Figure 72 (a)) de la poudre de résine HZr45 photopolymérisée montre un matériau amorphe. La zircone se forme à partir de 500 °C, mais la largeur des pics ne permet pas de différencier la phase cubique de la phase quadratique. Un changement de phase s'opère à partir de 700 °C vers la phase monoclinique. Généralement, la phase monoclinique est formée à partir de 1000 °C mais il y a probablement un effet de taille des cristallites, qui peuvent subir des transformations de phases à des températures plus basses lorsqu'elles sont plus petites [178]. A 1100 °C, la zircone est définitivement sous forme monoclinique.

Les spectres Raman (Figure 72 (b)) concordent avec les résultats DRX. Le micro-objet initial est composé de matière amorphe jusqu'à 100°C puis celle-ci se décompose à partir de 300 °C. A partir de 500 °C, le spectre typique de la zircone apparaît [179-180]. Le spectre microRaman indique que c'est la phase quadratique qui est formée et lève donc le doute sur l'analyse DRX précédente. Le passage à la phase monoclinique à partir de 700 °C puis sa formation complète à 1100 °C est également constatée.

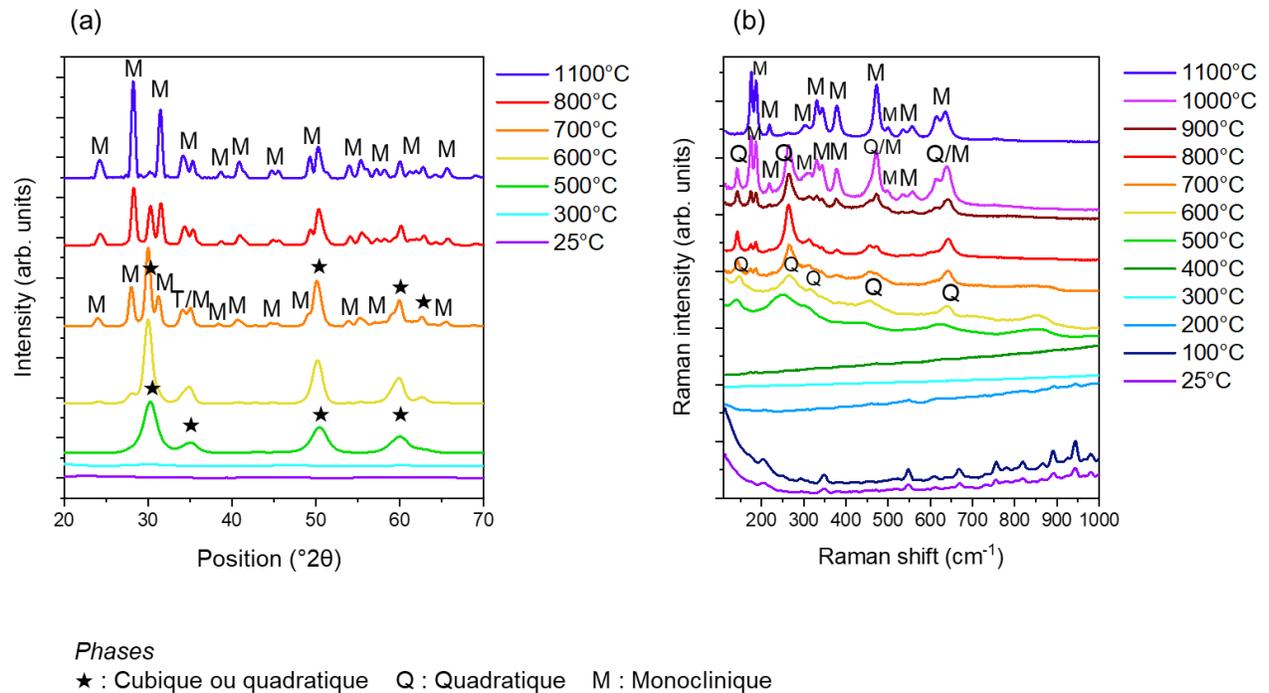


Figure 72. Analyses des matériaux issus de HZr45 en fonction de la température : (a) DRX (b) microRaman

5.2. Analyses des matériaux issus de la résine HZr58 : système avec nanoparticules

Dès la polymérisation de la résine HZr58, la présence des nanoparticules de zircon est constatée par DRX (Figure 73 (a)) qui sont sous la forme cubique. Lorsque la température augmente, le matériau devient de plus en plus cristallin. Le rétrécissement des pics de diffraction indique que les tailles de cristallites augmentent, donc que les particules se frittent. La phase cubique est persistante, malgré l'augmentation de température, grâce à la stabilisation des particules par l'yttrium. Ce qui est remarquable est que cet effet stabilisant est transmis à l'ensemble de la structure, ce qui permet d'obtenir des microstructures dans une seule phase cubique pure, et non un mélange cubique/monoclinique.

Tout comme la résine HZr45, les résultats des analyses microRaman concordent avec la DRX (Figure 73 (b)) bien que le signal des NPs de zircon soit masqué par les signaux Raman de la matière organique avant la pyrolyse. La présence des NPs est constatée à partir de 300 °C quand

la matière organique a commencé à se décomposer. Le signal Raman typique de la zircone cubique est alors persistant avec l'augmentation de la température [181].

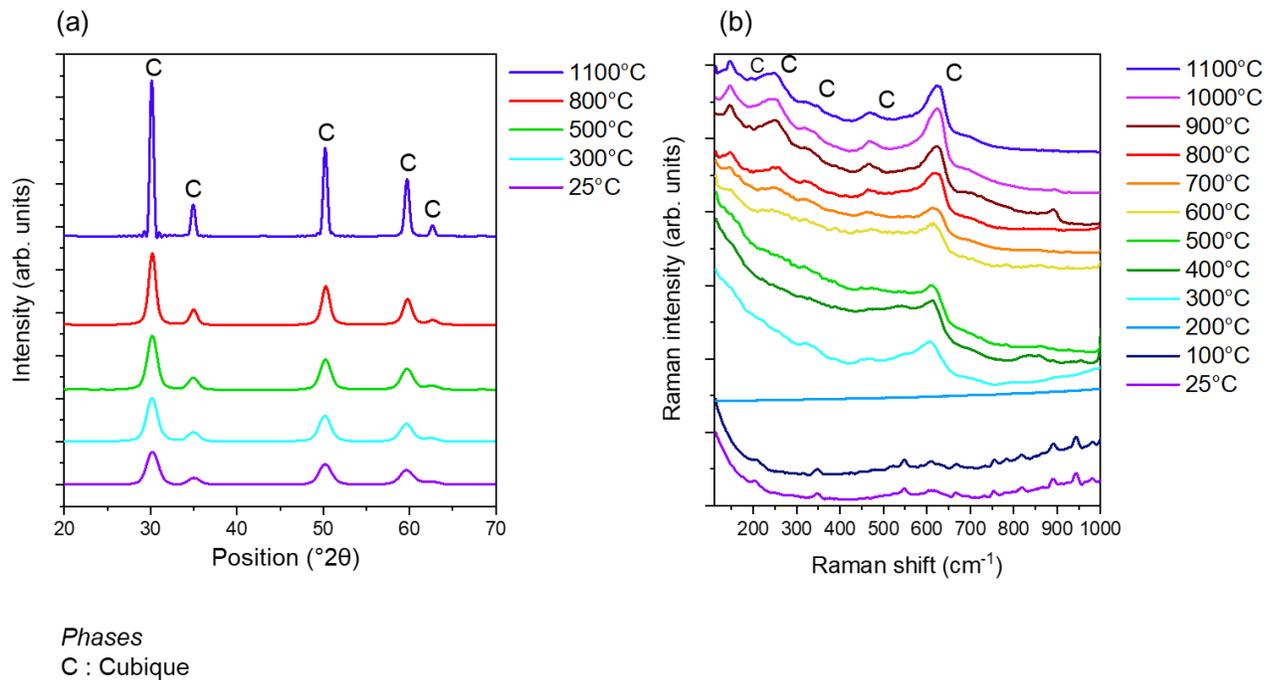


Figure 73. Analyses des matériaux issus de HZr58 en fonction de la température : (a) DRX (b) microRaman

Finalement, les deux stratégies mènent à des matériaux différents. L'analyse par DRX et microRaman a permis de déterminer les phases des matériaux. L'intégration de nanoparticules de ZrO_2 permet d'obtenir de la zircone sous forme cubique après le traitement thermique, tandis que le système à base d'acrylate de zirconium mène à de la zircone monoclinique.

6. Caractérisations optiques

6.1. Détermination des indices de réfractions

La détermination de l'indice de réfraction est essentielle pour ce projet mais la mesure précise des indices n'est pas si simple. Les méthodes de déterminations d'indice de solide sont assez limitées. Les indices des résines crues, des résines polymérisées ainsi que certains systèmes calcinés ont été

évalués selon les méthodes décrites en Annexe 5. Les valeurs théoriques peuvent être confrontées avec les mesures expérimentales. Le Tableau 10 présente les indices de réfraction des produits utilisés dans les formulations.

Tableau 10. Indice de réfraction des produits (d'après le fournisseur)

<i>Produit</i>	<i>Indice</i>
Zirconium bromonorbornanelactone carboxylate triacrylate	1,6
DHPHA	1,49
PETA	1,483
DDA	1,46
2-butanone	1,379
1-propanol	1,384
ZrO ₂	2,15

Les résultats des mesures expérimentales sont présentés dans le Tableau 11. Certaines résines n'ont pas pu être déterminées. La résine HZr59 donne probablement des résultats très similaires à ceux de HZr58. Après calcination, les systèmes devenant de la zircone, les indices de réfraction devraient être tous similaires. De façon générale, les résines à base d'acrylate de zirconium ont un indice autour de 1,52 plus ou moins élevé en fonction de la composition, évalué avec le réfractomètre. Par exemple HZr11 n'a pas de diluant ce qui lui permet d'avoir un meilleur indice. Ces valeurs sont concordantes avec les valeurs d'indice des produits purs. La résine contenant les nanoparticules de ZrO₂ a un indice bien plus haut, autour de 1,8 grâce à la présence de la zircone, il n'a donc pas été possible de faire la mesure sur le réfractomètre, mais seulement par ellipsométrie spectroscopique. La réticulation entraîne une augmentation légère des indices, ce qui correspond à l'augmentation d'organisation dans le matériau suite à la polymérisation. Après l'élimination des parties organiques à haute température, le matériau est composé essentiellement de zircone et présente donc un haut indice proche de 2. Il est probable que l'indice de la zircone pure (2,15) n'est pas atteint à cause d'éventuelles porosités dans le matériau qui abaisse un peu la valeur mesurée.

Tableau 11. Indices de réfraction des différentes résines

Résine	Mesure résine réfractomètre	Mesure films réticulé ellipsomètre	Mesure films calcinés ellipsomètre
HZr11	1,541	1,622	N.D.
HZr45	1,515	1,577	1,997
HZr47	1,53	1,572	N.D.
HZr19	1,526	1,555	N.D.
HZr10	1,519	1,541	N.D.
HZr58	N.A.	1,771	2,115
HZr59	N.A.	N.D.	N.D.

6.2. Réalisation de microstructures optiques

Nous avons cherché à réaliser des réseaux de lignes, sous forme de grilles présentant des propriétés optiques intéressantes, comme la capacité de diffracter la lumière. Un réseau fabriqué avec la résine HZr58 a été étudié (indice de réfraction autour de 2). La microstructure est présentée en Figure 74, elle est constituée de lignes d'une épaisseur de 200 nm et d'hauteur 800 nm, avec un espacement de 0,8 μm .

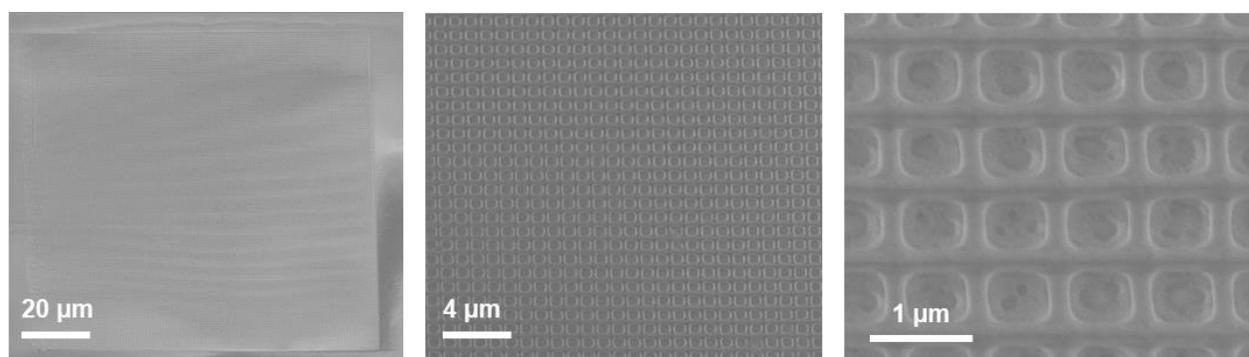


Figure 74. Exemple d'une microstructure pour applications optiques (résine HZr58)

Cette structure a été illuminée afin d'observer son comportement optique en termes de focalisation et de diffraction de la lumière. La Figure 75 montre les modèles XZ de microfocalisation mesurés pour les plages spectrales rouge, verte et bleue. Le haut indice de

réfraction du matériau conduit à une efficacité de diffraction suffisamment grande pour obtenir une microfocalisation avec des largeurs de raie de $0,1 \mu\text{m}$ ouvrant la possibilité d'obtenir des périodes de réseau inférieures à $1,2 \mu\text{m}$.

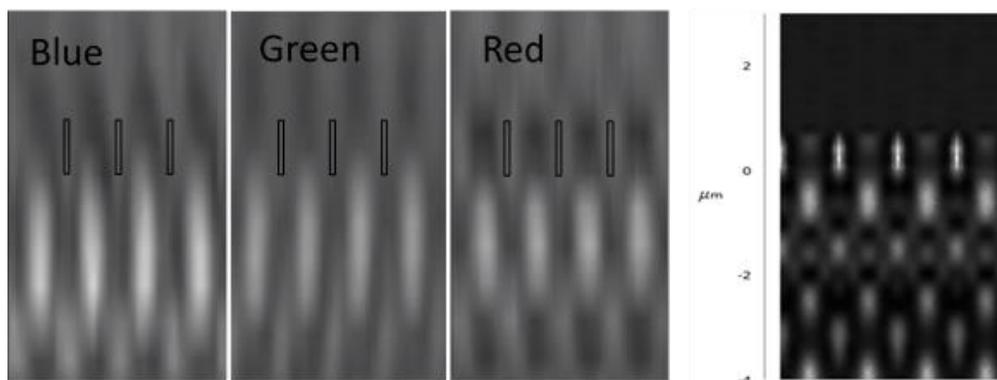


Figure 75. Modèle XZ de microfocalisation pour les plages spectrales rouge, verte et bleue avec la microstructure réalisée à partir de HZr58

Grâce à la présence de l'élément zirconium, l'indice de réfraction est haut dans les résines. Après traitement thermique, les fabrications sont formées de zircone et présentent donc un haut indice de réfraction, ce qui permet de créer des objets avec des propriétés optiques intéressantes.

7. Caractérisations mécaniques : essais de compression

Afin d'avoir une idée des propriétés mécaniques des matériaux imprimés, des essais de compression uniaxiale, ont été réalisés avec un nanoindenteur équipé d'une pointe diamant plate. Les détails d'expérimentation et de calcul sont disponibles en Annexe 6. Pour ces essais, des cubes composés de 64 octaèdres tronqués ont été fabriqués. Certains cubes ont été calcinés à 600°C afin de comparer les propriétés mécaniques avant (matériau polymère) et après (matériau inorganique).

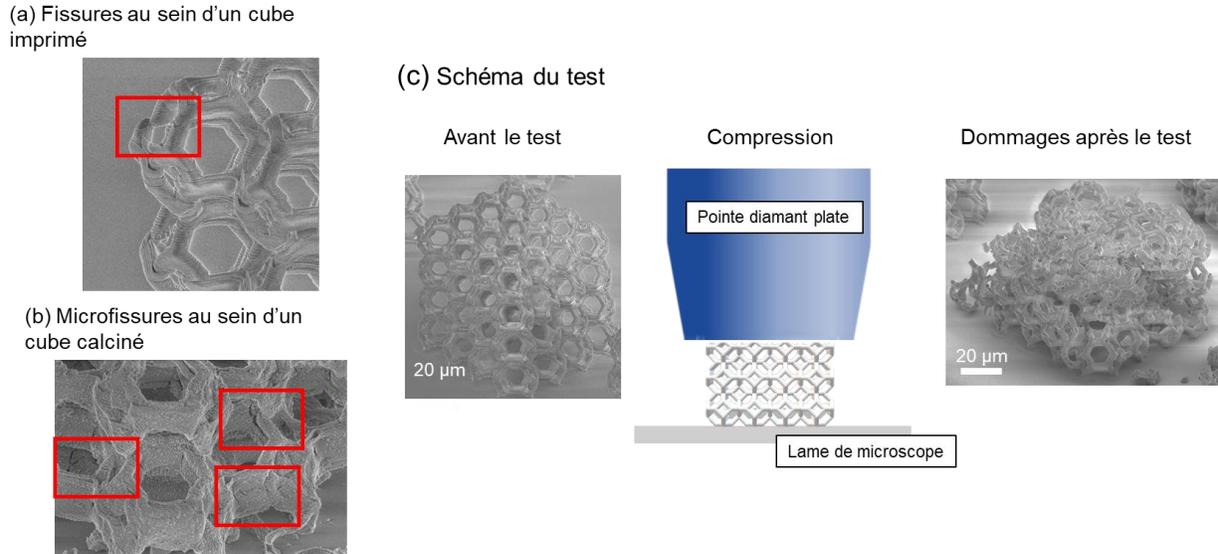


Figure 76. Illustration du test de compression avec des structures imprimées avec HZr45 : (a) Grandes fissures dans un cube imprimé (b) Microfissures dans un cube calciné (c) Schéma du test de compression et aspect d'une microstructure avant et après rupture

Une valeur cible de déplacement est imposée à chaque échantillon (cube) jusqu'à rupture. L'évolution de la charge (force) appliquée sur l'échantillon par rapport au déplacement en surface est enregistrée. Il faut noter que certains défauts, comme des fissures dans les bords des micro-objets, sont présents dans les microstructures (Figure 76 (a)). De plus, nous avons vu que le processus de pyrolyse induit la formation de micro-fissures au sein des cubes frittés (Figure 76(b)). Ces irrégularités sont des zones de fragilités susceptibles de provoquer une fracture précoce sous compression. Quatre essais de compression sont présentés sur des cubes 3D imprimés avec les résines HZr45 (sans NPs) et HZr58 (avec NPs). Il s'agit des échantillons 1 à 4 pour le système HZr45 et des échantillons 5 à 8 pour le système HZr58. Trois essais de compression sont présentés sur les cubes 3D calcinés à 600 °C (échantillons 9 à 11 pour le système HZr45 et les échantillons 12 à 14 pour le système HZr58). Toutes les structures sont fragiles et ont tendance à s'effondrer soudainement, cela est visible sur la courbe charge-déplacement par un saut soudain, correspondant à la rupture (indiquée par deux tirets sur la Figure 77). La contrainte à la rupture apparente $\sigma_{\text{app fracture}}$, la rigidité à la charge (S_{load}), le module à la charge (E_{load}) et la déformation à la rupture $\varepsilon_{\text{fracture}}$ peuvent être déduites à partir des courbes

charge-déplacement et des dimensions géométriques (cf. Annexe 6). Le Tableau 12 regroupe les différents paramètres mesurés pour les échantillons testés.

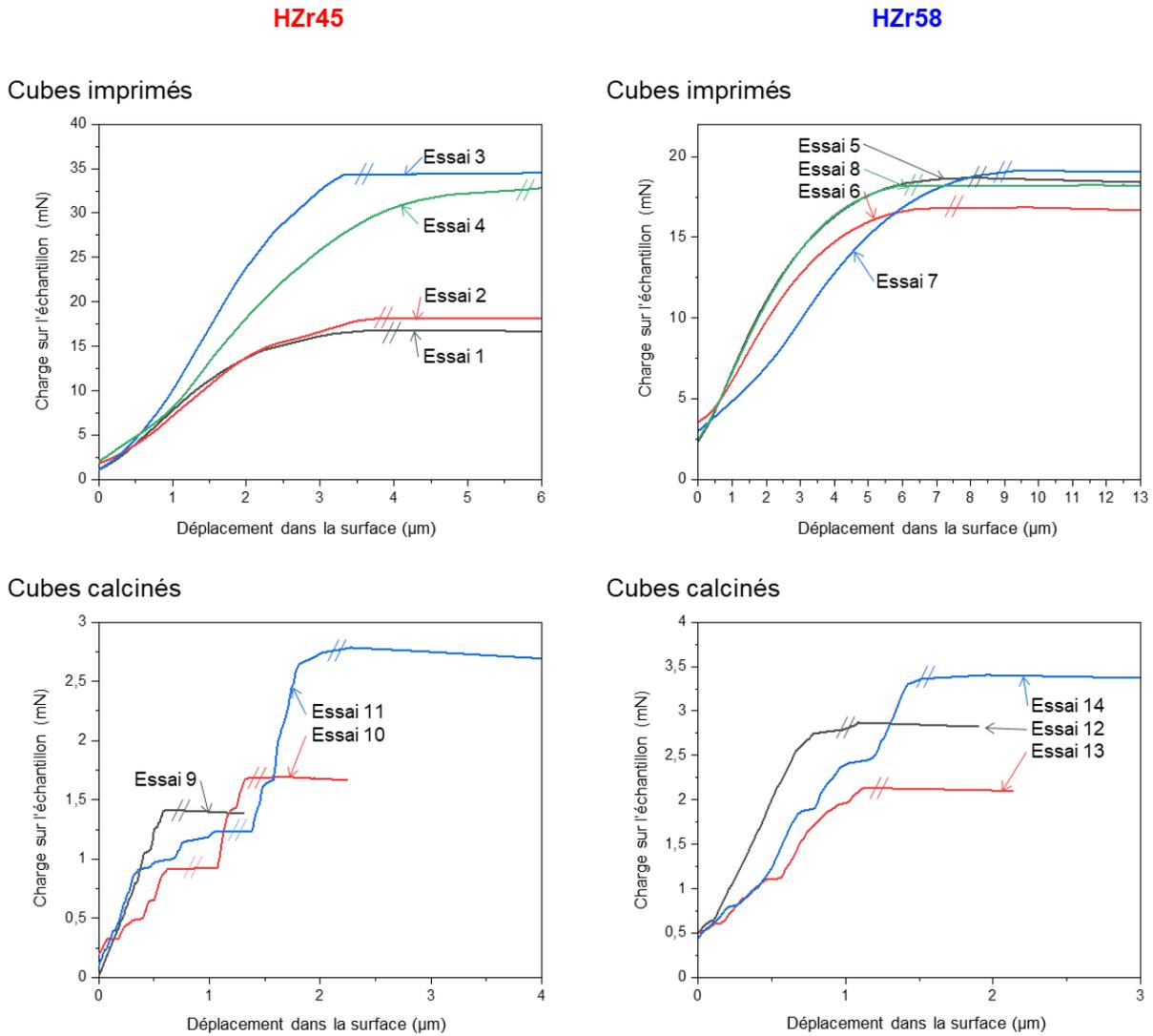


Figure 77. Charge appliquée sur l'échantillon en fonction du déplacement dans la surface pour les cubes imprimés et les cubes calcinés à 600 °C, à partir des résines HZr45 et HZr58

Les propriétés mécaniques sont inférieures aux propriétés typiques des matériaux purs. Ceci est lié à la fraction volumique de pores (vide) dans l'architecture des microstructures. En effet, dans le domaine de la fabrication à deux photons, des études antérieures montrent que les propriétés mécaniques des objets imprimés dépendent largement de la structuration du matériau [182-183]. La contrainte que le matériau est capable de supporter avant rupture ($\sigma_{app \text{ fracture}}$) et la déformation

à la rupture ($\epsilon_{\text{fracture}}$) sont plus élevées pour les cubes imprimés que pour les cubes calcinés, ce qui est pertinent car les matériaux céramiques sont plus fragiles et moins déformables que les matériaux polymères. Pour les cubes imprimés, la dispersion des valeurs est probablement liée à la présence de défauts dans les microstructures comme sur la Figure 76(a). Les cubes intégrant des nanoparticules présentent une contrainte à la rupture plus faible et moins dispersée par rapport aux cubes sans NPs. Cependant leur déformation en compression est deux fois plus importante, comme si l'ajout de nanoparticules rendait le matériau moins rigide. La rigidité à la charge (S_{load}) et le module en résultant (E_{load}) vont également dans ce sens.

Après le traitement thermique, la présence de micro-fissures (Figure 76 (b)) est responsable de la dispersion des valeurs de contrainte à la rupture. En raison de la fragilité des matériaux céramiques, la résistance des cubes est logiquement plus basse après la pyrolyse. Comme le montre la Figure 77, les cubes calcinés issus du système HZr45 commencent à s'endommager à partir de 1 mN et finissent par se briser autour de 1,5-3 mN tandis que les cubes frittés issus du système HZr58 se cassent soudainement en une seule étape autour de 1,8-3 mN. Les cubes sont beaucoup moins déformables après calcination, avec une compression $\epsilon_{\text{fracture}}$ qui passe d'environ 5-10% avant calcination à 2-3%. Les cubes sont également plus rigides, le module double avec le traitement thermique, passant de 100-200 avant calcination, à 200-500 MPa après calcination pour le système HZr45, et de 40-60 à 110-140 MPa pour le système HZr58.

Tableau 12. Propriétés mécaniques des différents échantillons

<i>Essais</i>	$\sigma_{app\ fracture}$ (MPa)	$\epsilon_{fracture}$ (%)	S_{load} (N/mm)	E_{load} (MPa)
HZr45, cube imprimé				
Essai 1	4.4	6.0	7.7	121
Essai 2	4.7	6.3	6.6	103
Essai 3	8.4	5.5	13.3	195
Essai 4	8.2	7.2	8.1	126
HZr58, cube imprimé				
Essai 5	3.6	10.4	3.9	60
Essai 6	3.2	12.7	3.5	53
Essai 7	3.6	14.2	2.7	41
Essai 8	3.5	8.7	3.1	47
HZr45, cube calciné				
Essai 9	2.0	2.4	6.0	214
Essai 10	5.8	4.4	5.3	547
Essai 11	7.7	5.0	3.8	530
HZr58, cube calciné				
Essai 12	2.1	3.3	3.3	122
Essai 13	1.7	3.6	2.9	114
Essai 14	2.4	2.3	3.9	139

Finalement, en ce qui concernent les propriétés mécaniques, une réelle différence est présente entre le système intégrant des particules et celui sans particules, avant calcination. Le système HZr58 à base de nanoparticules est moins rigide mais également moins résistant que le système à base d'acrylate HZr45. Après le traitement thermique, la phase de zircone formée est différente pour ces deux systèmes comme nous l'avons précédemment démontré (monoclinique pour HZr45, cubique pour HZr58) mais les propriétés mécaniques semblent proches.

Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre, deux types de résines à base d'acrylates ont été étudiées, dans une approche organique de photopolymérisation radicalaire. Une première stratégie consistait à introduire des atomes de zirconium au niveau du squelette moléculaire et une seconde était d'introduire des nanoparticules de ZrO_2 .

Pour la première stratégie, la formulation et les rapports de constituants comme les cross-linkers ou les diluants ont été étudiés. L'ajout de cross-linkers comme le DPHPA ou le PETA a permis une meilleure réticulation des matériaux. Le DDA, jouant à la fois le rôle de cross-linker et de diluant, a démontré son intérêt pour limiter la recristallisation de l'acrylate de zirconium, qui se trouve à l'état solide à température ambiante. Les résines ont des indices de réfraction autour de 1,5. La caractérisation spectroscopique des résines a permis de montrer la faisabilité du procédé et elles ont été employées pour réaliser des objets par 2PL. La proportion des différents constituants impacte sur la résolution des fabrications, notamment une proportion plus élevée de cross-linker permet de limiter la diffusion de la polymérisation et d'accéder à des largeurs de lignes plus fines. Les objets obtenus présentent une haute résolution, en accord avec les objectifs du projet, de moins de 300 nm en largeur et 1000 nm en hauteur. Le traitement thermique mené ensuite a permis d'obtenir une céramique en zircone monoclinique avec un indice de réfraction proche de 2. La formation de cette phase a été suivie par DRX et microRaman. Au cours du traitement thermique, un fort retrait est observé, de par la présence importante de matière organique initiale dans le matériau polymérisé.

La seconde stratégie, consistant à intégrer des nanoparticules de zircone, a donné une résine plus compliquée à mettre en œuvre. Il a fallu notamment utiliser des nanoparticules de diamètre très petits (5-10 nm) afin d'éviter la diffusion de lumière. Elles ont été fonctionnalisées avec le 2-carboxyethyl acrylate. La présence initiale de la zircone permet d'augmenter l'indice des résines autour de 1,8. Les particules influencent négativement la résolution mais la présence d'un cross-linker permet de contrebalancer cet effet et d'obtenir des résultats en résolution similaires à la première stratégie. Le traitement thermique mené ensuite a permis dans ce cas d'obtenir une céramique en zircone cubique (d'indice de réfraction autour de 2), ce qui indique que la présence initiale des particules a maintenu la phase sur l'ensemble des microstructures. L'élimination des

parties organiques mène à un retrait plus faible grâce à la présence des nanoparticules qui assurent plus de matière inorganique dans le matériau polymérisé.

Des premières caractérisations optiques et mécaniques ont été réalisées mais les propriétés des objets imprimés doivent être mieux évaluées, bien que cela reste limité à ces échelles.

Chapitre 3 – Approche inorganique :

Développement de résines pour la micro-impression 3D via processus inorganiques induits par une photobase

Sommaire

Introduction	128
1. Elaboration de la photobase	129
1.1. Synthèse de la photobase.....	129
1.2. Caractérisations	130
1.2.1. Spectroscopie UV-Vis.....	130
1.2.2. Activation de la photobase sous irradiation UV	131
2. Résines sol-gel intégrant des nanoparticules de TiO ₂	134
2.1. Synthèse et caractérisation des nanoparticules	134
2.2. Préparation des résines	137
2.3. Caractérisations	140
2.3.1. Analyse de la taille des particules dans les résines par DLS.....	140
2.3.2. Caractérisations spectroscopiques.....	141
2.3.3. Variation du pH sous irradiation UV	145
2.4. Microfabrication à deux photons	146
2.5. Traitement thermique	148
2.6. Détermination des indices de réfraction	150
3. Résines sol-gel à base d'alcoxydes de titane.....	151
3.1. Préparation des résines	152
3.2. Caractérisations.....	153
3.2.1. Caractérisation UV-Vis des résines.....	153
3.2.2. Spectroscopie FTIR et RMN de l'alcoxyde de titane modifié	154
3.3. Microfabrication à deux photons	156
3.4. Traitement thermique	157
3.5. Détermination des indices de réfraction	159
4. Solutions colloïdales.....	160
4.1. Préparation des solutions	162
4.2. Gélation des particules.....	163
4.2.1. Comportement des solutions en milieu basique	163
4.2.2. Déstabilisation sous irradiation à 1 photon	163
4.2.3. Agrégation sous irradiation à 2 photons	164
4.3. Détermination des indices de réfraction	164
Conclusions du chapitre	166

Introduction

Différentes approches sont envisageables pour la réalisation de microfabrications 3D de matériaux hybrides et céramiques à base de titane ou de zirconium. Après avoir étudié l'approche de fabrication par photopolymérisation radicalaire organique, nous allons introduire une approche de fabrication par polymérisation inorganique. Ce nouveau chapitre présente ainsi une approche photochimique basée sur les réactions inorganiques menant à la formation d'un matériau, comme la chimie sol-gel ou l'assemblage de particules. En effet, de récentes expériences menées au laboratoire ont permis d'imprimer des objets en provoquant une réaction sol-gel par catalyse basique photoinduite par une photobase [149]. Cette stratégie est intéressante pour le projet car elle permet de proposer des résines inorganiques et de s'affranchir des contraintes liées à la présence de parties organiques, notamment en termes de perte de matière après le traitement thermique. La difficulté consiste ici à maîtriser ces réactions et plus particulièrement à contrôler la forte réactivité des précurseurs inorganiques tout en adaptant la formulation au procédé de stéréolithographie à deux photons. L'utilisation de la photobase nécessite également une maîtrise du pH des formules.

L'introduction de titane et de zirconium, requis pour apporter un indice de réfraction plus haut dans le système, a été envisagée selon différentes stratégies. Tout d'abord une résine sol-gel en présence de nanoparticules de TiO_2 est présentée. Les contraintes liées à la dispersion des particules dans la résine s'ajoutent aux contraintes spécifiques du procédé à deux photons avec la photobase. Ensuite, un précurseur de type alcoxyde, intégrant des atomes de titane dans sa structure moléculaire, a été considéré. La difficulté est de maîtriser sa forte réactivité, avec le recours à des ligands ou des précurseurs de silicium. Enfin, l'étude d'une dernière stratégie avec des nanoparticules de ZrO_2 est proposée. Il s'agit de réaliser une déstabilisation colloïdale, par le changement local de pH induit par la photobase, menant à la gélification du système.

Ce chapitre se présente selon les différentes stratégies étudiées. Après avoir introduit la photobase pour réaliser un système de photoamorçage à deux photons des réactions de polymérisations inorganiques, chaque stratégie a été étudiée de façon similaire. Les systèmes et leur voie de polymérisation sont présentés suivis de leurs caractérisations. Puis les résultats de microfabrication avec la stéréolithographie à deux photons sont discutés. Enfin, les mesures des

indices de réfraction menées sur les solutions ou matériaux à différentes étapes du procédé sont présentées.

1. Elaboration de la photobase

La photobase est une espèce pouvant produire une base et donc induire une augmentation de pH sous l'effet d'une excitation lumineuse. En se basant sur les travaux réalisés en amont au laboratoire, la photobase a été synthétisée dans le but d'être soluble dans un maximum de milieux possibles, d'absorber suffisamment dans l'UV pour pouvoir absorber simultanément 2 photons à 532 nm, et de produire suffisamment d'espèces basiques pour provoquer les réactions inorganiques.

1.1. Synthèse de la photobase

La photobase est un dérivé de la nifedipine, ainsi la synthèse de Hantzsch [184] a été adaptée pour réaliser cette molécule, en condensant, en présence de la méthylamine CH_3NH_2 , du nitrobenzaldehyde avec le 2-methoxyethyl acetoacetate (Figure 78). Les détails de la synthèse sont disponibles en Annexe 3. Comme le β -cétoester est lourd ($M = 160,17 \text{ g/mol}$), la réaction a nécessité des conditions de synthèse à une température de 80°C pendant 24h, la synthèse classique de Hantzsch se réalisant en général entre 1 à 5h. Le rendement pur de synthèse est de 46% et le produit obtenu est une poudre légèrement jaune. La photobase synthétisée, PB3, présente un fragment $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ permettant d'apporter une compatibilité avec les composés polaires.

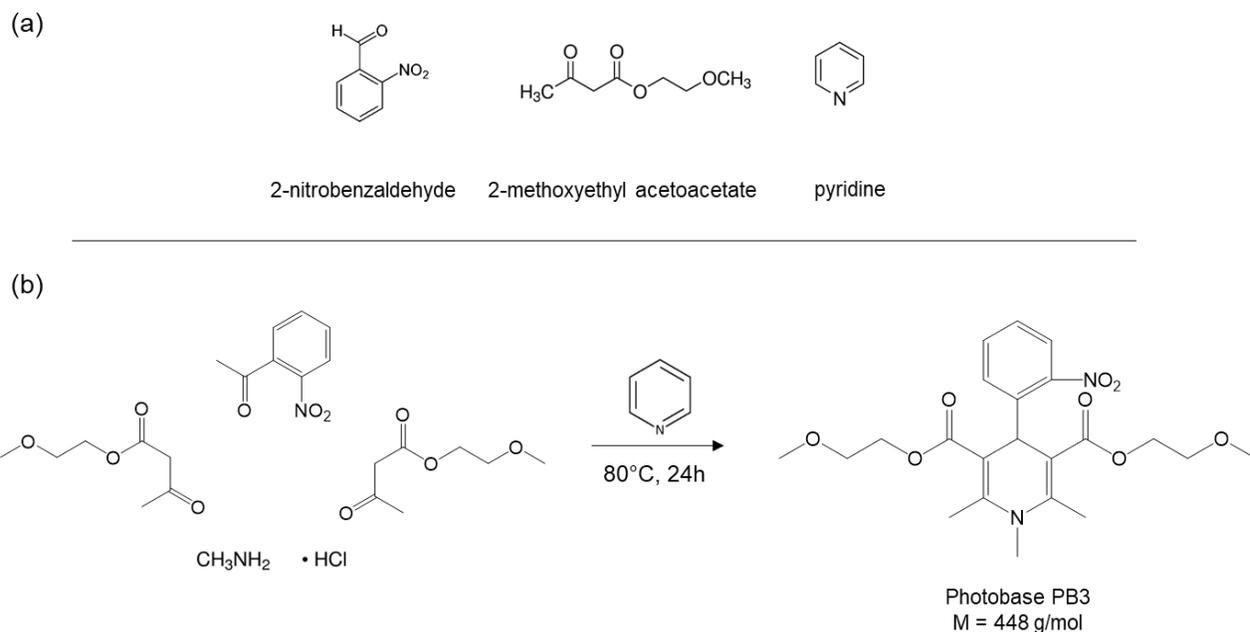


Figure 78. Synthèse de la photobase : (a) Structures chimiques des réactifs (b) Schéma de la synthèse

La photobase PB3 est compatible avec les solvants organiques (acétone, THF, chloroforme ...) et les solvants alcooliques (éthanol, propylène glycol ...). Elle peut se dissoudre dans des azéotropes eau/éthanol 40/60 (massique) mais n'est pas soluble dans l'eau seule, qui est pourtant un solvant de choix pour les composés minéraux. Néanmoins la compatibilité avec les solvants alcooliques permet une certaine souplesse pour la formulation des résines.

1.2. Caractérisations

1.2.1. Spectroscopie UV-Vis

Tout comme le photoamorceur considéré au chapitre 2, pour être efficace en tant que photoamorceur à deux photons, la photobase doit être transparente à la longueur d'onde de travail (532 nm) mais absorber la lumière à la moitié (266 nm). Le spectre UV-Vis de la photobase PB3 (Figure 79) montre deux bandes d'absorption assez larges. Une première bande présente un pic à 375 nm s'étalant jusque dans le visible, ce qui donne un aspect jaune au composé. La seconde, qui absorbe plus que la première, présente un maximum d'absorption à 260 nm, ce qui confirme que la molécule pourra être efficace pour initier une réaction à deux photons avec notre imprimante. A 535 nm, l'absorption est très faible, le laser de l'imprimante

sera donc transparent et l'absorption à deux photons sera largement majoritaire sur l'absorption à un photon, ce qui assure la haute résolution du procédé.

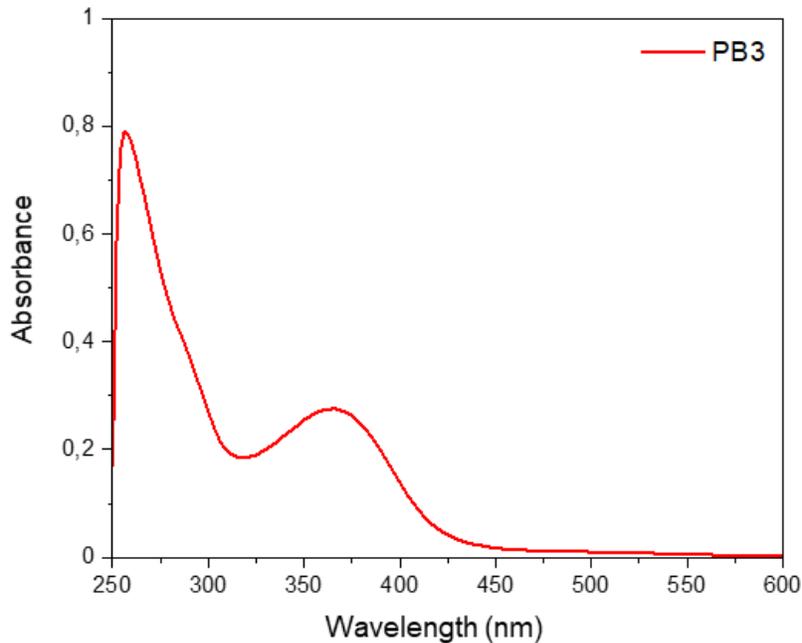


Figure 79. Spectre UV-Vis de PB3 dans l'acétone (0,02 g/L)

1.2.2. Activation de la photobase sous irradiation UV

L'objectif de la photobase est de former une espèce basique suite à une excitation lumineuse. Pour vérifier l'efficacité de la production d'espèce basique capable de moduler le pH, une solution de photobase dans un mélange eau/éthanol a été analysée avant et après une exposition à une source UV (255 nm, 20 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$). Dans un premier temps, un test visuel avec papier pH permet de confirmer le changement de pH de la solution neutre (vers 6) à basique (vers 9) en quelques secondes d'exposition UV comme le montre la Figure 80 (a). Par ailleurs, la réaction de la photobase avec la lumière UV est visible par un changement de couleur avant et après l'exposition, passant de jaune à marron (Figure 80 (b)).

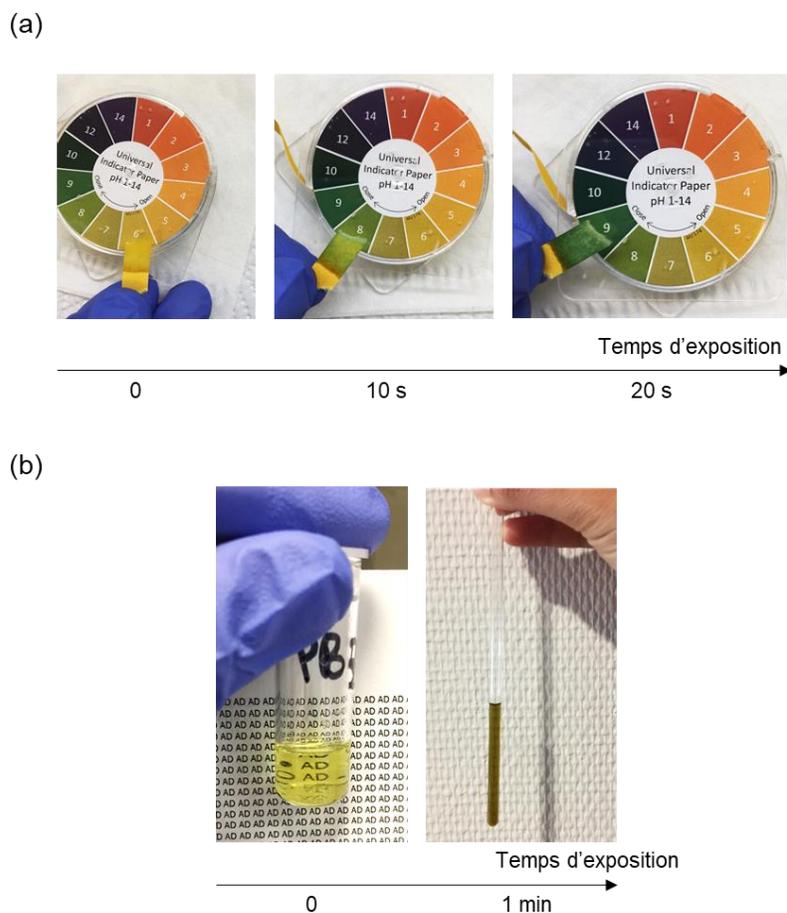


Figure 80. Observations d'une solution de PB3 sous irradiation UV : (a) suivi sur papier pH (b) changement de couleur de la solution

Afin d'étudier la réaction de la photobase sous irradiation, une solution de photobase à 5 g/L a été analysée par spectroscopie FTIR avant et après exposition UV (255 nm, 20 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) pendant 30 minutes dans un tube en quartz. Les spectres résultants sont présentés en Figure 81. Après l'exposition UV, une bande large vers 3500 cm^{-1} , correspondant à l'élongation O-H fait son apparition. En revanche les bandes du groupe nitro NO_2 , à 1528 cm^{-1} pour l'élongation asymétrique, et 1356 cm^{-1} pour l'élongation symétrique, ont perdu en intensité. Par ailleurs une bande apparait à 1717 cm^{-1} , qui pourrait correspondre à l'élongation C=N. La bande à 1210 cm^{-1} diminue beaucoup sous l'effet de l'exposition UV. Elle a été attribuée à l'élongation C-N.

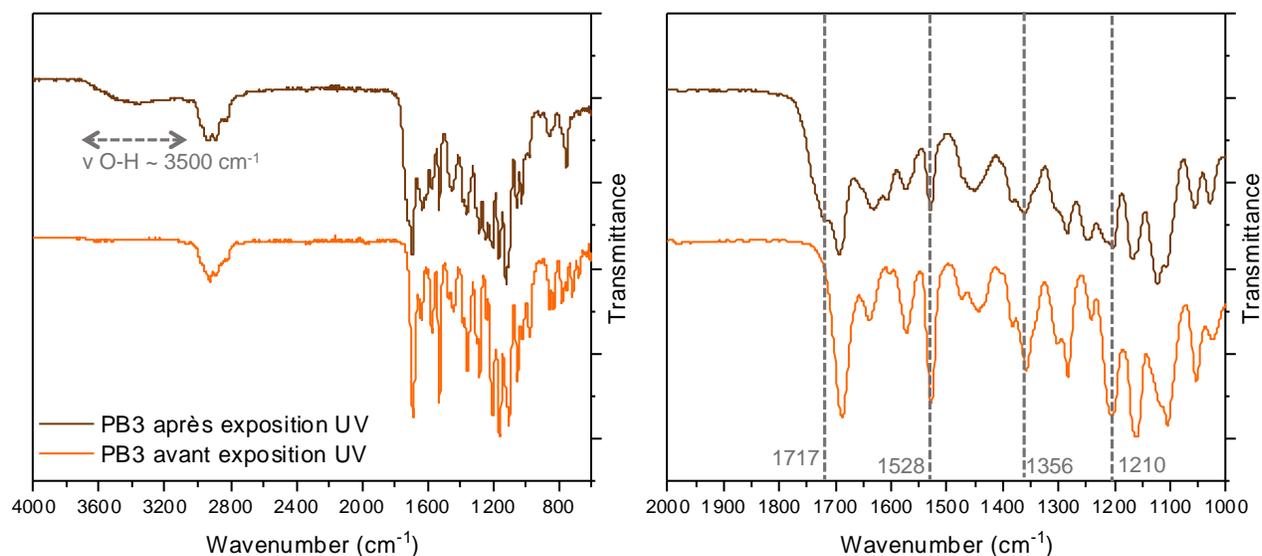


Figure 81. Spectres FTIR de PB3 avant et après l'exposition UV

D'après l'analyse FTIR et par analogie avec la littérature [149], le schéma d'activation de la molécule pourrait être celui proposé en Figure 82. Sous l'effet du rayonnement, une molécule de OH⁻ est libérée, issue de la transformation du groupe nitro en groupe nitrosyle.

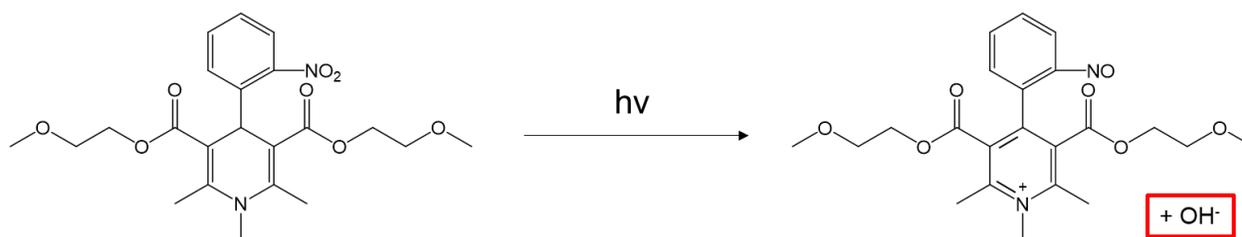


Figure 82. Schéma d'activation de PB3 sous rayonnement UV

L'élaboration d'une photobase efficace est la première étape pour aller vers des processus chimiques de polymérisation inorganique. Elle permet de libérer des espèces basiques et donc de moduler le pH localement sous irradiation. Ainsi, il sera possible de favoriser dans un espace confiné, au point focal du laser, la réaction de condensation des espèces inorganiques afin de structurer les matériaux.

2. Résines sol-gel intégrant des nanoparticules de TiO₂

Pour cette première approche, des nanoparticules de TiO₂ ont été introduites dans un sol de MTEOS photosensible qui était déjà développé au laboratoire. La structuration à deux photons a été réalisée grâce au contrôle de la réaction sol-gel du MTEOS. Cette réaction mène à l'obtention d'un matériau par une succession de réactions d'hydrolyse et de condensation. Cette seconde étape s'apparente à une polymérisation, inorganique, les groupes hydrolysés se regroupant alors pour former un réseau tridimensionnel. Un catalyseur basique, tel qu'un anion OH⁻ permet de favoriser cette réaction, comme rappelé en Figure 83. C'est grâce à cela qu'il est possible de contrôler l'avancement de la condensation de façon locale avec la photobase. La Figure 83 présente le principe du procédé. Le sol, à base d'alcoxyde de silicium hydrolysé, est mis en présence de la photobase. Sous l'effet du rayonnement du laser, la photobase produit des ions OH⁻ favorisant la condensation des silanols en liaisons Si-O-Si et donc la formation du réseau.

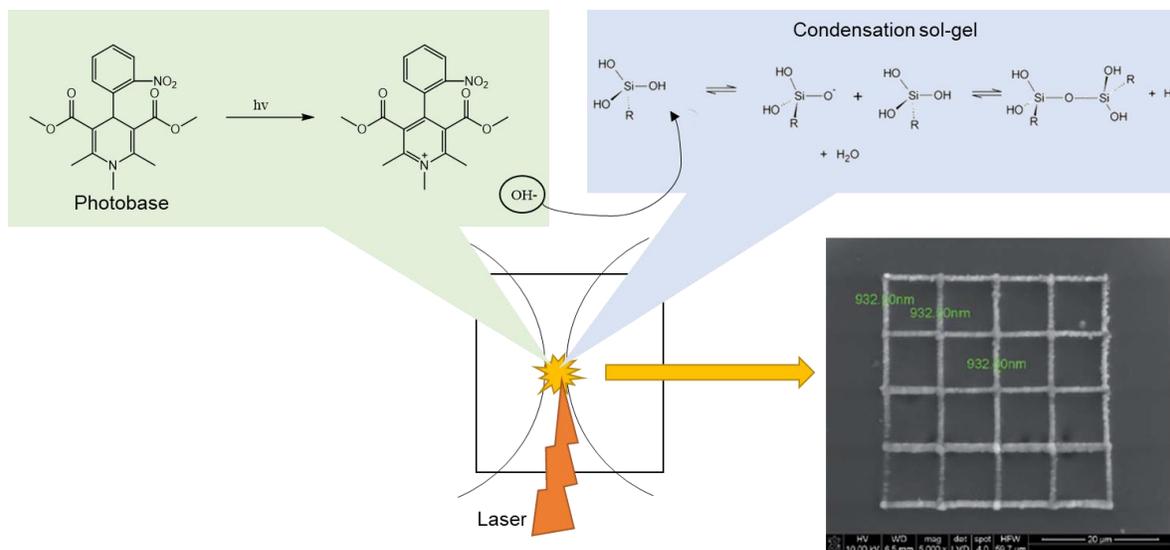


Figure 83. Schéma de la stéréolithographie à 2 photons par voie sol-gel (d'après [149])

2.1. Synthèse et caractérisation des nanoparticules

Pour intégrer des nanoparticules de titane dans la formulation sol-gel, deux paramètres liés au procédé sont importants à prendre en compte. Tout d'abord, comme dans le chapitre précédent, la taille des particules doit être bien maîtrisée afin d'éviter la diffusion de la lumière, qui générerait

l'absorption à deux photons. Pour apparaître transparente dans le visible, la solution doit intégrer des nanoparticules de très petites tailles. D'autre part, comme la photobase n'est pas compatible avec tous les solvants, et notamment avec l'eau, la dispersion des nanoparticules doit donc intégrer cette contrainte. Les nanoparticules de titane ont été directement synthétisées au laboratoire en tenant compte de ces contraintes.

La synthèse a été effectuée en milieu alcoolique acide à partir du tétraisopropoxyde de titane (TiP) dans de l'alcool benzylique en présence d'acide chlorhydrique, d'après un protocole déjà existant [139]. Le milieu acide permet d'assurer la stabilité de la solution colloïdale par répulsion électrostatique. La croissance des nanoparticules est ensuite basée sur une croissance thermique dans l'alcool benzylique chauffé. Enfin elles sont redispersées à 10% en masse dans un mélange eau/éthanol 40/60 en volume. Les détails expérimentaux sont en Annexe 3.

L'analyse de la taille par DLS indique que leurs diamètres mesurent entre 3 et 10 nm, ce qui assure une faible diffusion de lumière, comme visible sur la Figure 84 qui présente la distribution de taille en nombre des particules dans la solution. Sur trois mesures réalisées sur la même synthèse, deux sont concordantes pour des tailles de 2 à 3 nm et une indique des tailles de 10 nm. Il est probable que des agrégats locaux puissent se former et engendrer une distribution de taille plus large.

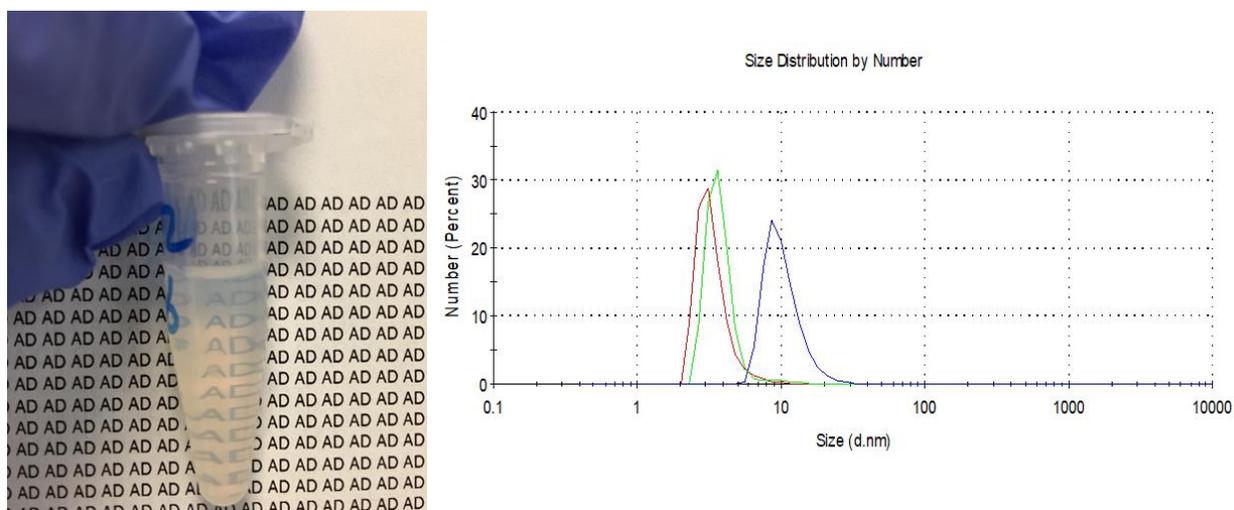


Figure 84. Distribution de taille en nombre des particules et aspect de la solution colloïdale de nanoparticules de TiO_2 après synthèse (10% pds dans eau/éthanol 40/60 vol)

L'analyse DRX révèle que les NPs ainsi obtenues sont cristallines, sous forme de TiO₂ anatase (Figure 85). On note que les pics sont tout de même assez larges, indiquant que les cristallites sont petites [185]. D'après les résultats et en utilisant la formule de Scherrer (Eq. 8 avec H la largeur à mi-hauteur, k le facteur de forme de valeur 0,89, λ la longueur d'onde des rayons X soit 1,54 Å dans notre cas, et τ le diamètre des cristallites), elles mesurent autour de 10 nm, ce qui est cohérent avec les résultats de l'analyse DLS. Les positions des pics correspondent aux différents plans cristallographiques présents dans les cristaux d'anatase.

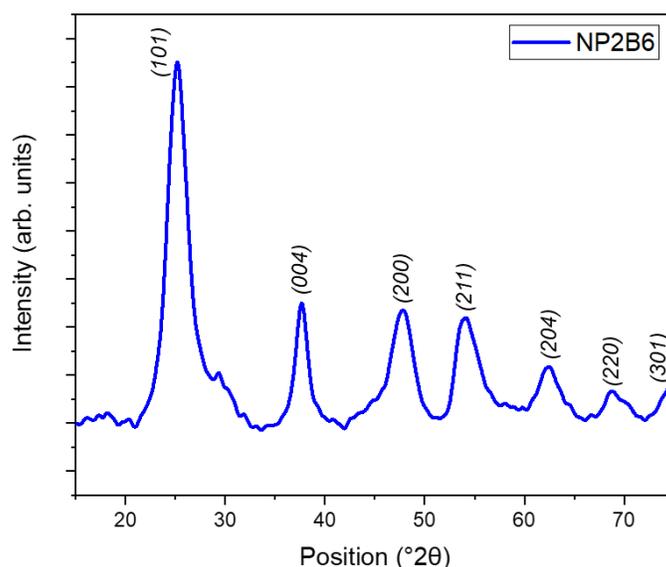


Figure 85. Diffractogramme des nanoparticules de TiO₂

$$H = k \cdot \lambda / (\tau \cdot \cos(\theta)) \quad \text{Eq. 8}$$

Dans le protocole de synthèse, les charges électriques sont nécessaires pour stabiliser les nanoparticules en suspension dans le milieu. On a vu que la photobase libère des ions OH⁻ sous irradiation, or la quantité n'est pas infinie. Un milieu trop acide peut consommer la totalité des espèces formées et ainsi la rendre inefficace. Pour cette raison il est nécessaire de remonter un peu le pH acide de la solution des nanoparticules.

Une dialyse a donc été réalisée pour amener le pH vers 6 mais il apparaît que les particules s'agrègent et forment un gel, comme montré sur la Figure 86 (a). Cela est dû à la perte de la répulsion électrostatique. En effet, le potentiel Zeta a été mesuré pour quelques valeurs de pH

(Figure 86 (b)) et ce gel se forme lorsque le pH se rapproche du point isoélectrique. Les particules n'ont plus de charges pour se repousser donc elles se rapprochent et s'agrègent. La solution est théoriquement stable dans un milieu très acide mais aussi dans un milieu très basique. Cependant le passage au milieu basique nécessite de passer par le point isoélectrique où les nanoparticules s'agrègent. La solution diffuse alors plus la lumière comme les entités sont plus grosses.

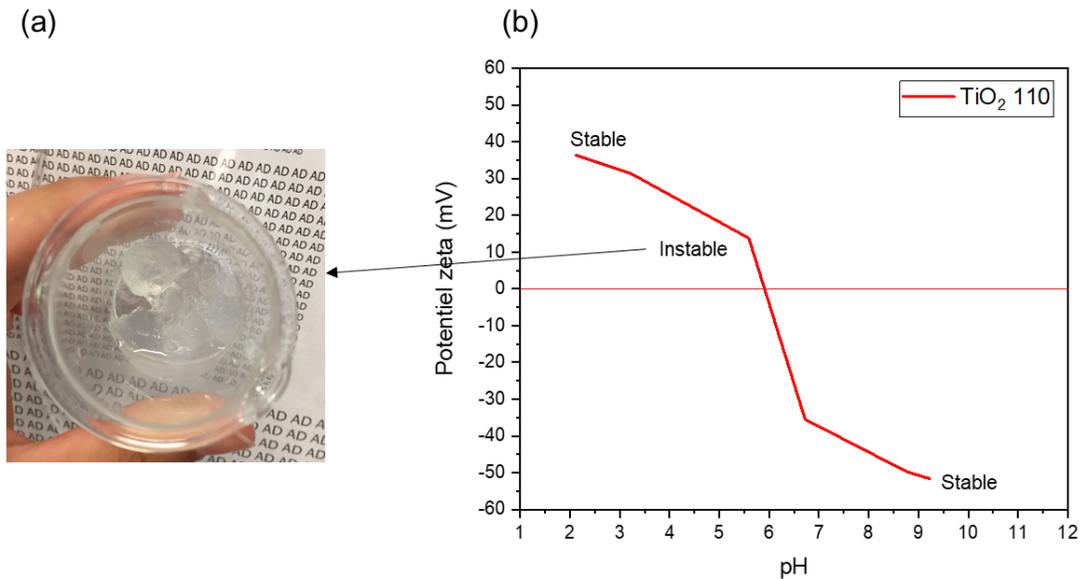


Figure 86. Stabilité des particules selon le pH : (a) gel de particules à pH 6 (b) potentiel zeta en fonction du pH

La synthèse de petites nanoparticules en milieu alcoolique est possible grâce à la stabilisation en milieu acide. Les particules ne peuvent rester stables que dans certaines conditions de charges électriques [186]. A partir d'un pH 5-6, les particules se rapprochent trop et cela mène à une agrégation.

2.2. Préparation des résines

Les résines ont été formulées à partir du mélange d'un sol avec la photobase. La préparation des sols est réalisée à partir d'un alcoxyde de silicium, le methyltriéthoxysilane (MTEOS). Ce précurseur est d'abord hydrolysé en milieu acide, la réaction est présentée en Figure 87. Ensuite

le sol est dispersé dans l'éthanol pour y intégrer les nanoparticules de TiO₂. La réaction sol-gel est un milieu instable, en évolution, et la résine peut donc changer dans le temps. Pour limiter cet effet, les sols sont stockés au congélateur à -24 °C et utilisés rapidement.

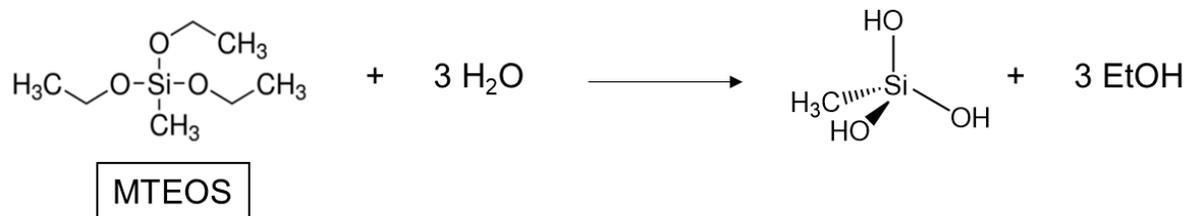


Figure 87. Schéma de l'hydrolyse du MTEOS

La préparation des sols a été envisagée de deux manières différentes : soit la réaction d'hydrolyse est faite par un excès d'eau qui est ensuite évacué, soit par ajout de la quantité d'eau stœchiométrique. Le détail des expériences est en Annexe 3.

La première méthode, dite méthode DS, consiste à utiliser un montage Dean Starck (Figure 88). L'alcool formé lors de l'hydrolyse est évacué, permettant au sol hydrolysé de se concentrer. Deux phases se forment alors, d'un côté la phase sol et de l'autre la phase aqueuse. Cette dernière est évacuée et, après un lavage dans l'eau et l'éther, le sol peut être redispersé dans l'éthanol. L'extrait sec est d'environ 30 % pds. Deux résines ont été considérées avec cette méthode. La résine SSi2 ne contient pas de particules, il s'agit d'une référence, tandis que la résine S8 contient les particules de TiO₂ (environ 5 % en masse au final dans la solution), introduites pendant l'étape d'hydrolyse.

La deuxième méthode, dite méthode douce, consiste à ajouter l'eau nécessaire en stœchiométrie et à chauffer sous reflux pendant 10 h. Après l'évacuation de l'alcool formé, le sol est redispersé dans l'éthanol pour obtenir un extrait sec d'environ 30 % pds. Deux résines ont été considérées : la résine SSi3, qui est une référence sans particules et la résine S3, où les particules ont été introduites (environ 5 % en masse au final dans la solution) à la fin de la préparation du sol.

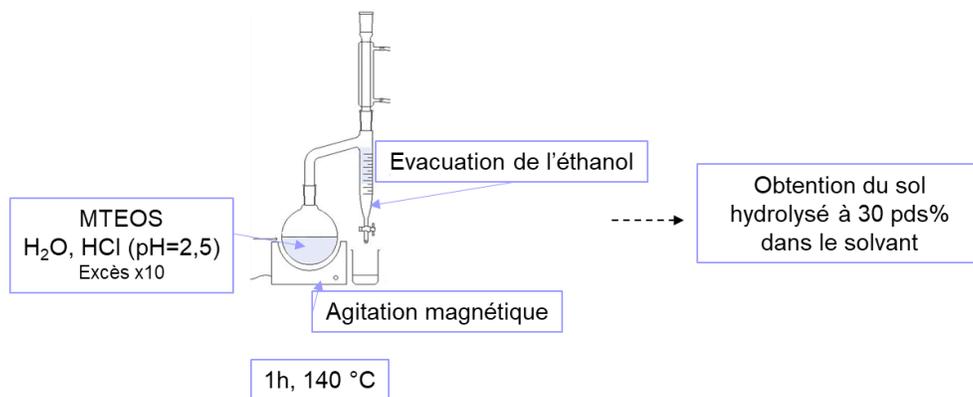


Figure 88. Schéma de la préparation des sols par méthode Dean-Starck

La photobase est ensuite introduite dans les sols. La Figure 89 présente les solutions obtenues. Les résines sans particules SSi2 et SSi3 sont transparentes et présentent une couleur jaune suite à l'introduction de la photobase. Les résines contenant les nanoparticules sont différentes : dans le cas de S3, les particules sont bien stables et la résine est transparente. En revanche pour S8 la solution est trouble, signe probable d'une agrégation des particules. Cela est probablement lié au pH des solutions. Les nanoparticules en solution après synthèse ont un pH autour de 2. Dans le cas de la résine S8, le lavage réalisé à la fin de la méthode DS ramène le pH vers 5/6, alors que la dispersion des NPs acides sans relavage du sol amène le pH de la solution S3 vers 3/4. Ainsi l'agrégation des particules dans la résine S8 est due à la perte de la répulsion électrostatique.

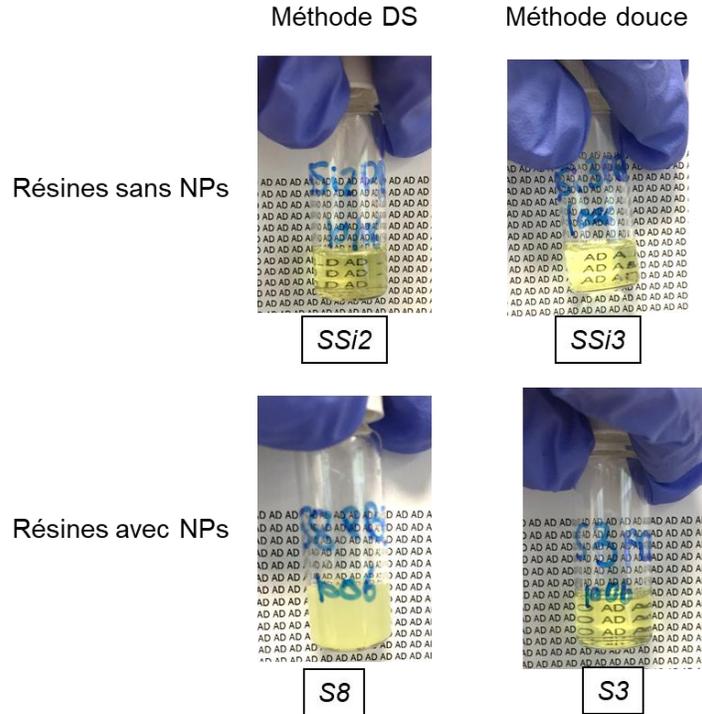


Figure 89. Photos des résines considérées : SSi2, SSi3, S3 et S8

2.3. Caractérisations

2.3.1. Analyse de la taille des particules dans les résines par DLS

Les résines S3 et S8 ont été analysées par diffusion dynamique de la lumière (DLS) pour mesurer la taille des particules et déterminer si elles ont grossi par rapport à la sortie de synthèse. La technique de mesure des tailles de particules par DLS repose sur la vitesse de déplacement des particules dans la solution. En effet, à ces échelles nanoscopiques, les particules se déplacent selon le mouvement thermique Brownien dû aux entrechoquements entre elles. Plus les entités sont grosses plus elles se déplacent lentement [187]. La DLS mesure donc une réponse de diffusion lumineuse en fonction du temps. C'est ce qui est présenté sur la Figure 90 pour la solution initiale de nanoparticules de TiO_2 (NPs en sortie de synthèse) et les solutions préparées avec les particules S3 et S8. Le temps de réponse des particules dans la résine S8 est plus long que pour la résine S3 et la solution de nanoparticules initiales. Cela signifie que les particules sont plus grosses, car elles se déplacent moins vite. Elles se sont donc agglomérées au contact du sol via la méthode DS et forment des agglomérats de 250 nm d'après les interprétations des analyses

DLS. Par contre la résine S3 donne des résultats similaires à la solution initiale. Les particules mesurent une vingtaine de nanomètres dans le sol réalisé par méthode douce, elles ne sont pas agglomérées.

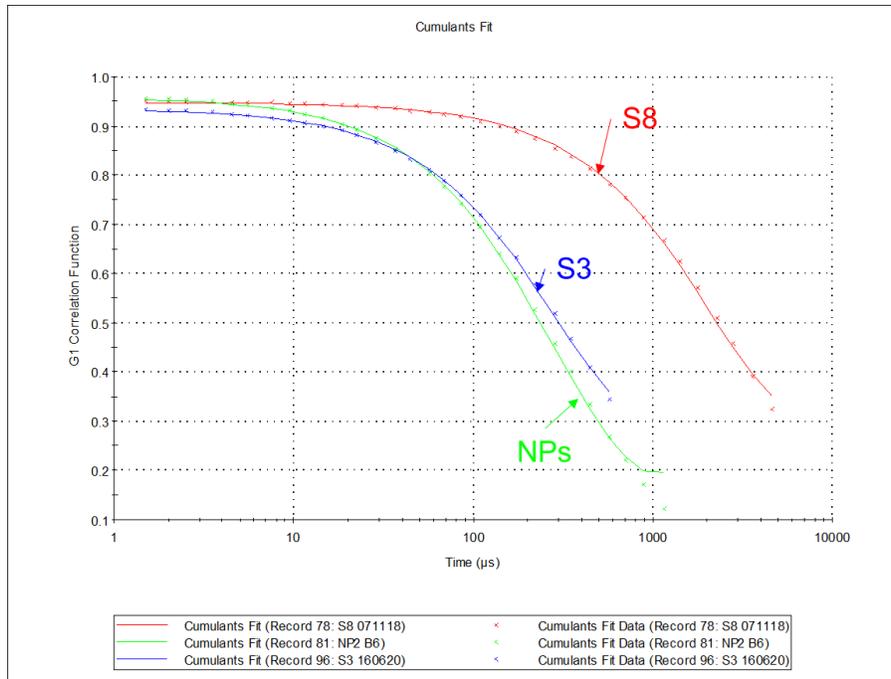


Figure 90. Comparaison des temps de réponse de l'analyse DLS entre les résines S8, S3 et les nanoparticules de TiO_2 (NPs)

2.3.2. Caractérisations spectroscopiques

Dans la même démarche que le chapitre précédent, les spectres d'absorption UV-Visible des résines sont requis pour se rendre compte des phénomènes d'absorption de lumière qui peuvent impacter le procédé de stéréolithographie.

Les spectres des résines SSi2, SSi3 et S3 sont présentés en Figure 91. Ils ressemblent à celui de la photobase seule. Peu d'absorption est observée à la longueur d'onde du laser (532nm). L'absorption est maximale vers 260 nm, ce qui assure l'efficacité de l'absorption à deux photons. La légère absorption vers 400 nm est responsable de la couleur jaune. La résine S8 tend à absorber plus de lumière UV, à cause de la présence des particules de TiO_2 agglomérées. Le dioxyde de titane est connu pour sa forte absorption dans l'UV.

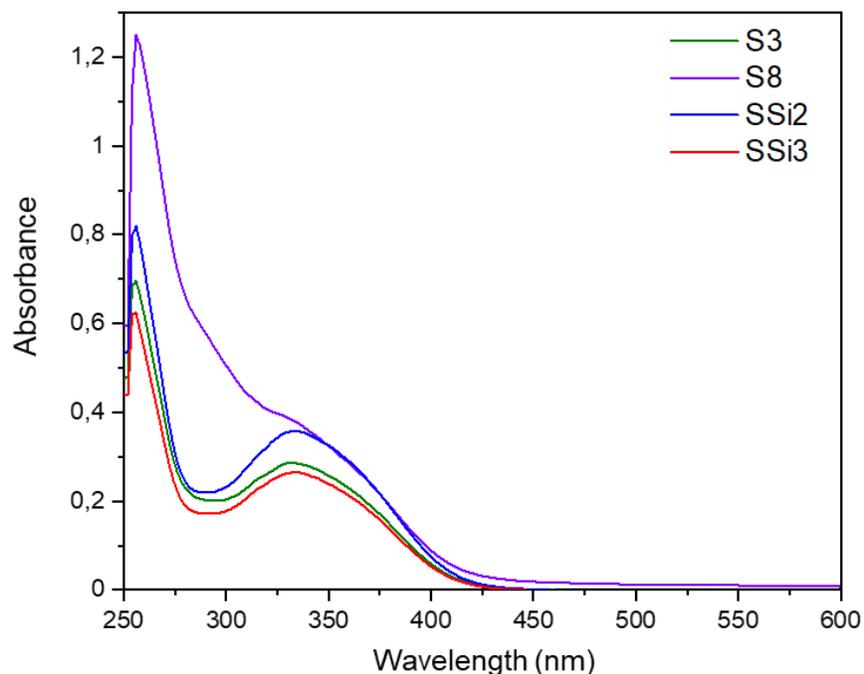


Figure 91. Spectres UV-Visible des résines SSi2, SSi3, S3 et S8

Des analyses spectroscopiques en FTIR et en RMN ont été menées pour établir l'avancement de la réaction sol-gel dans les solutions après la première étape de pré-hydrolyse/pré-condensation.

Les spectres FTIR des résines et du précurseur pur MTEOS sont présentés en Figure 92. Ils montrent notamment la création de liaisons O-H par rapport au précurseur MTEOS pur, avec la bande d'élongation de cette liaison vers 3500 cm^{-1} ainsi que l'élargissement des bandes dues aux liaisons Si-O vers 1000 cm^{-1} . Cela indique que la réaction sol-gel est déjà engagée dans les résines même si le matériau est maintenu à un état liquide.

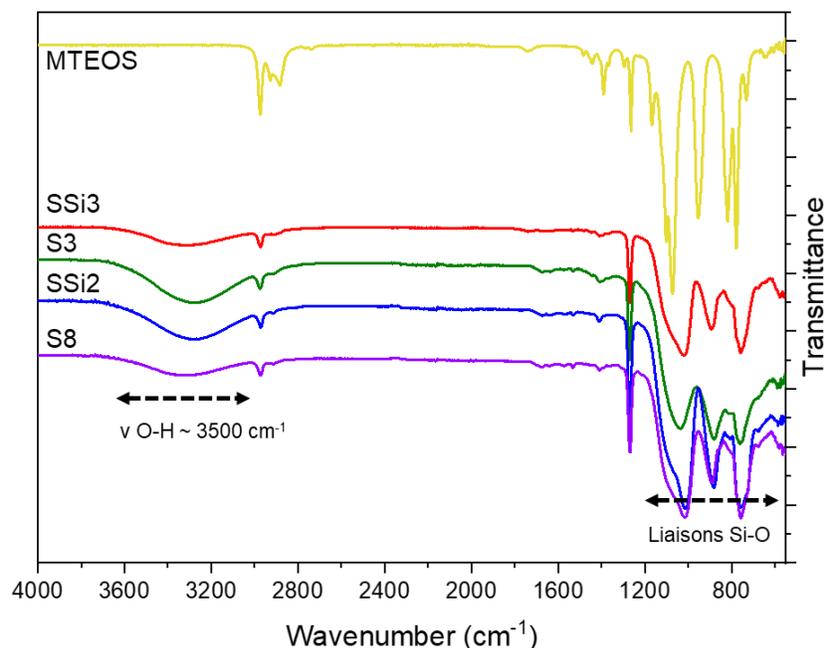


Figure 92. Spectres FTIR du MTEOS et des résines SSi3, SSi2, S3 et S8

D'autre part, des analyses ^{29}Si -RMN ont été menées pour déterminer le niveau de condensation des groupes silanols au sein des résines. Par convention, pour établir le degré de condensation des siloxanes, les atomes de silicium avec trois sites réactifs sont appelés unités T. Ils sont nommés en fonction du degré de condensation : T_1 pour un groupe condensé, T_2 pour deux et T_3 pour trois groupes condensés (Figure 93).

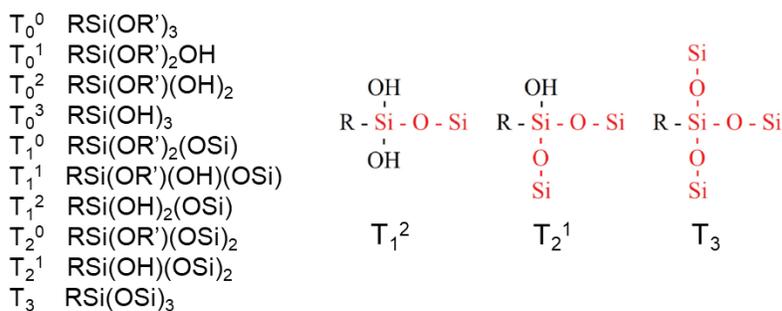


Figure 93. Nomenclature des unités T pour un précurseur type $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ (d'après [188])

Les résultats de la RMN du silicium pour les résines et le MTEOS pur sont présentés en Figure 94. Ils montrent que les résines possèdent toutes des groupes condensés par rapport au MTEOS pur qui présente un seul pic correspondant à l'espèce T_0^0 . Les pics vers -40 ppm sur le spectre de

SSi3 sont attribués aux espèces hydrolysées T_0^2 et T_0^3 [189]. La présence de plusieurs pics par zone de groupes condensés indique aussi que plusieurs espèces sont formées. Il est possible de calculer le taux de condensation (TC) à partir des quantités relatives dans chaque résine (Eq. 9). Pour la résine SSi2, les trois types de condensation sont formés, le taux de condensation est de 74,2 %. Dans le cas des résines S3 et S8, il y a peu de groupes T_1 , ce qui indique que ces résines sont plus condensées que les autres, elles ont un taux de condensation d'environ 84%. A l'inverse, la résine SSi3 ne présente pas de groupes T_3 , elle est moins condensée, avec un taux à 44,6 %. Les conditions de réalisation de la résine SSi3 sont plus douces ce qui explique que les réactions d'hydrolyse/condensation soient moins avancées et conduisent à un sol moins pré-hydrolysé/pré-condensé avec un taux de condensation plus bas. Dans le cas des résines S3 et S8, la présence des particules fait avancer la condensation. En effet les particules sont très acides en surface et l'acidité est un catalyseur des réactions d'hydrolyse/condensation, c'est pourquoi le taux de condensation est plus élevé.

$$TC = \frac{1}{3}T_1 + \frac{2}{3}T_2 + T_3 \quad \text{Eq. 9}$$

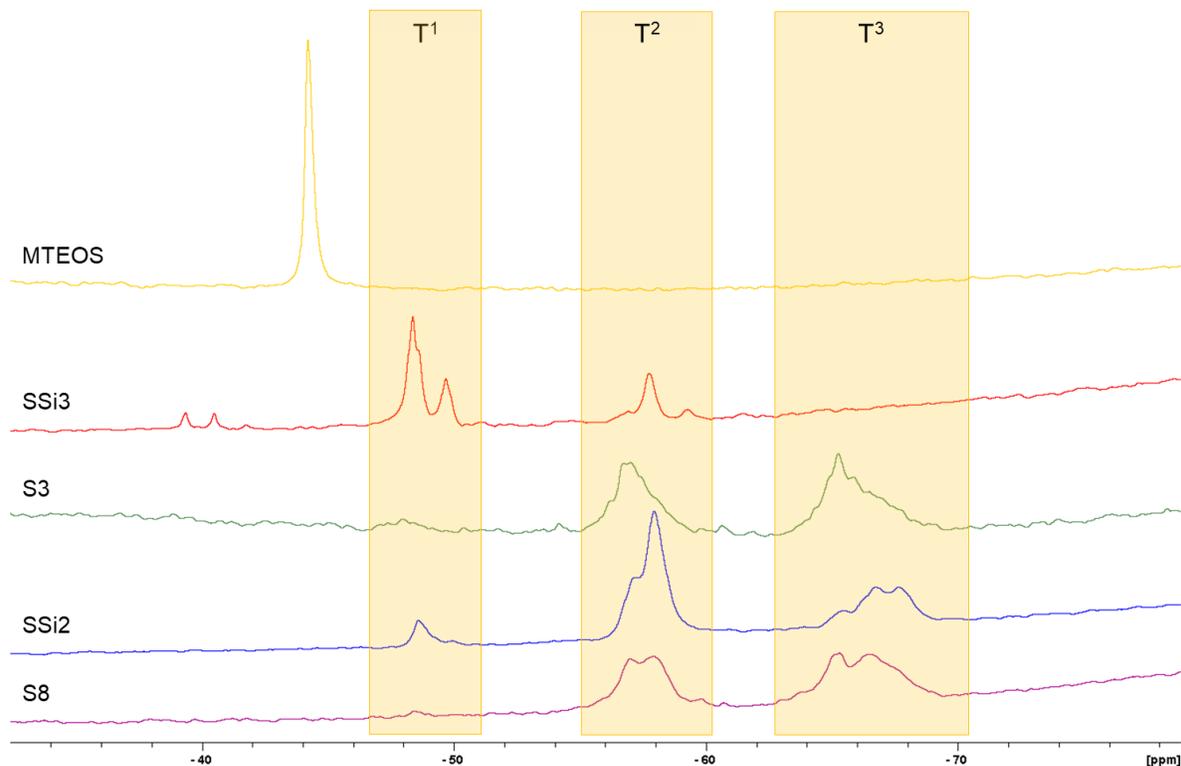


Figure 94. ^{29}Si -RMN (Acétone D6) du MTEOS et des résines SSi2, SSi3, S3 et S8

2.3.3. Variation du pH sous irradiation UV

Le pH de la solution est un paramètre essentiel dans le procédé de stéréolithographie à deux photons par photobase. Cette dernière doit pouvoir agir localement sur le milieu afin de catalyser la condensation. Le changement de pH après irradiation sous lampe UV donne une bonne indication de l'efficacité de la photobase au sein de la résine. En effet, une résine trop acide ne pourra pas atteindre des pH basiques car les OH^- relargués seront immédiatement consommés par les ions H^+ présents. Dans ce cas la réaction sol-gel pourrait être compromise car il y aura moins de catalyseurs disponibles.

La Figure 95 montre les résines déposées sur papier pH avant et après irradiation UV (255 nm, $20 \mu\text{W}/\text{cm}^2$). Pour les résines SSi2, SSi3 et S8, le pH initial autour de 5/6 passe à 7/8 après environ 20 secondes d'exposition, ce qui indique que la photobase agit. Dans le cas de la résine S3, le pH initial est plus acide, autour de 3/4. La photobase met plus de temps à agir, environ 30 secondes, pour atteindre un pH autour de 5/6, ce qui indique qu'elle est moins efficace en partant d'un milieu plus acide. Comme montré précédemment, l'acidité permet de maintenir la stabilité des particules de TiO_2 mais elle peut compromettre la fabrication en limitant l'efficacité de la photobase.

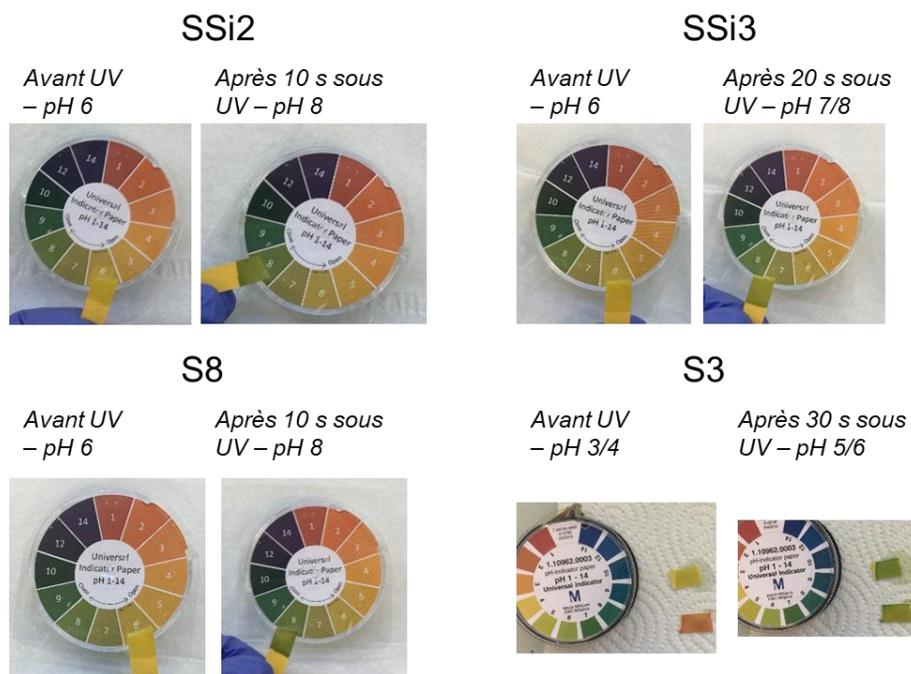


Figure 95. Observations du pH avant et après exposition UV pour les résines considérées

Les caractérisations des résines SSi2, SSi3, S3 et S8 donnent des indications sur la faisabilité du procédé à deux photons. Les spectres FTIR et RMN confirment la formation d'espèces pré-condensées à l'issue de la préparation. Les spectres UV montrent que les résines absorbent dans l'UV et non dans le visible. Enfin le changement de pH suite à une exposition UV indique que la photobase peut réagir pour catalyser le précurseur sol-gel. Cependant, il faut noter que la résine S8 présente une diffusion de la lumière et que la photobase est moins efficace dans la résine S3.

2.4. Microfabrication à deux photons

Pour cette partie, il est difficile d'établir des paramètres de fabrication comparatifs, comme cela se fait traditionnellement avec les résines acrylates. La notion de seuil et de résolution peut dépendre d'une grande variété de conditions (humidité, température, solvant...) et n'a pas forcément une signification cohérente entre les différentes résines inorganiques. Les résultats de microfabrication obtenus à partir de ces résines sont donc uniquement qualitatifs.

La microfabrication d'objets à partir des résines de référence sans particules, SSi2 et SSi3 a été réalisée. Des images sont présentées en Figure 96. La maîtrise de la fabrication reste rudimentaire : la réaction sol-gel tend à se diffuser dans la résine, ce qui baisse la résolution et crée un effet de flou lors des observations au microscope. La résine SSi2 semble fournir des objets d'un meilleur aspect que la résine SSi3. Par ailleurs, les fabrications ne sont pas reproductibles d'une journée à l'autre, la qualité de la fabrication est ainsi très dépendante de nombreux paramètres, de la résine qui peut évoluer mais aussi de l'environnement. En termes de seuils de polymérisation, la puissance nécessaire est plus haute que celle des systèmes acrylates classiques (pour une proportion de photobase plus élevée que la proportion de photoamorceur dans les résines acrylates). Ainsi les fabrications ont été réalisées avec SSi2 pour des puissances d'environ 300 $\mu\text{W}/5$ ms ou 200 $\mu\text{W}/15$ ms au minimum. Le sol SSi3 obtenu par méthode douce était plus difficile à structurer, certainement à cause de son taux de condensation initial plus bas. La puissance du laser a dû être augmentée vers environ 1 mW/10 ms pour obtenir des structurations.

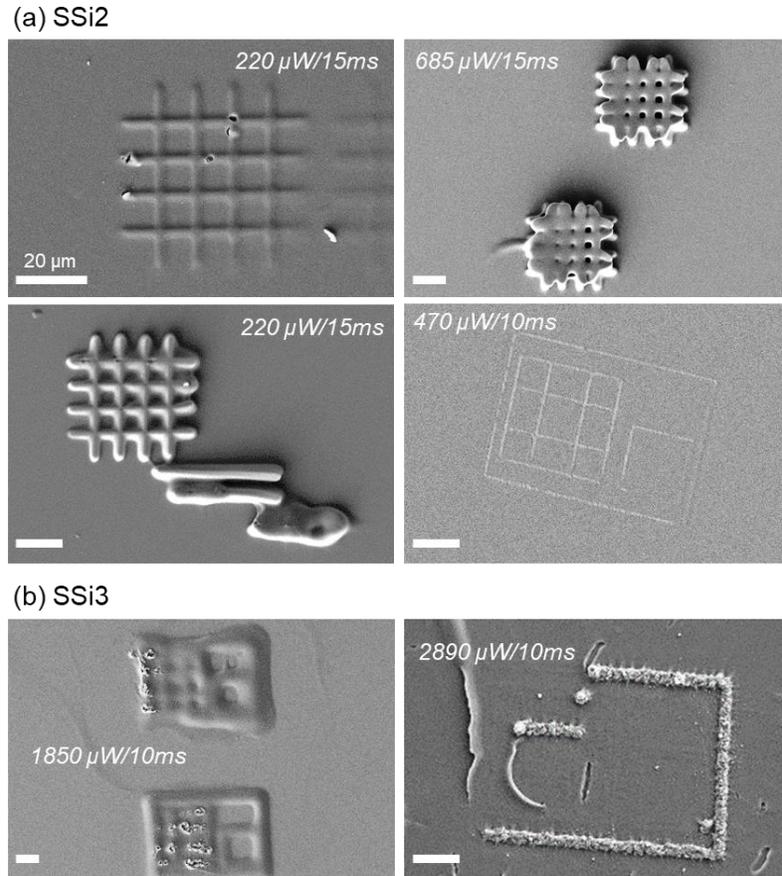


Figure 96. Photos MEB de fabrications dans des conditions diverses (barre blanche = 20 μm) : (a) avec SSi2 (b) avec SSi3

En présence des nanoparticules, la fabrication s'est révélée plus compliquée à mettre en œuvre. Il est probable que le pH soit trop acide et empêche la photobase de libérer les anions catalyseurs de la réaction, ce qui entrave la condensation.

La résine S8 n'a ainsi pas pu être structurée dans les conditions de microfabrication. La résine S3 a pu être structurée (Figure 97), mais elle requiert une puissance élevée (1300 $\mu W/5$ ms) et la structure reste assez mal définie. Cela démontre néanmoins la possibilité de réaliser une fabrication à base de résine sol-gel incluant des NPs de TiO_2 .

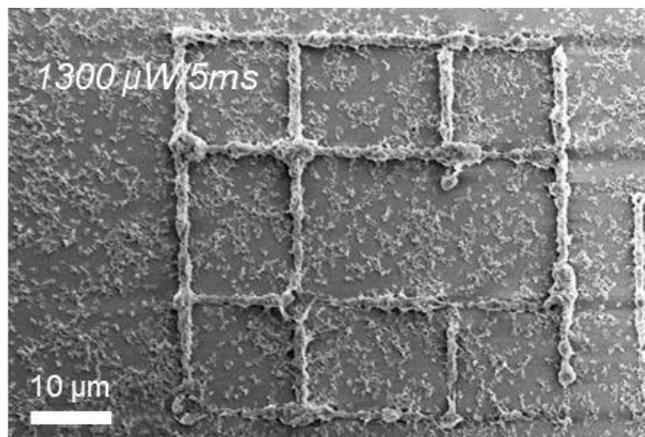


Figure 97. Photo MEB d'une fabrication avec S3

Les résines sol-gel requièrent une maîtrise du développement des fabrications, qui sont difficiles à contrôler et présentent un aspect non satisfaisant. Les objets fabriqués sont essentiellement des grilles et il n'a pas été possible de réaliser des objets en 3D. L'intégration de nanoparticules de titane est possible mais rajoute une nouvelle difficulté.

2.5. Traitement thermique

Afin d'évaluer l'effet d'un traitement thermique sur la composition des matériaux, les résines SSi2 et S3 ont été réduites en poudre et analysées par DRX avant et après un traitement thermique à 500 et 1000°C. La résine SSi2 est composée de sol de silicium tandis que la résine S3 intègre des nanoparticules de titane. Les résines SSi3 et S8 sont chimiquement similaires aux résines SSi2 et S3, c'est pourquoi seules ces dernières ont été étudiées thermiquement. Les diffractogrammes, présentés en Figure 98, indiquent que les deux matériaux présentent au départ (à 25°C) un état amorphe. Il n'est pas possible de distinguer la présence des particules de titane dans la résine S3. Avec l'augmentation de température, les matériaux sont de plus en plus cristallins, composés de silice SiO_2 . Après le traitement thermique à 1000°C, il est possible de distinguer la présence des nanoparticules de TiO_2 anatase. La faible intensité des pics de diffraction indique que la quantité de titane est faible par rapport à la quantité de SiO_2 , ce qui correspond avec la faible proportion initiale de TiO_2 dans la résine (environ 5% pds).

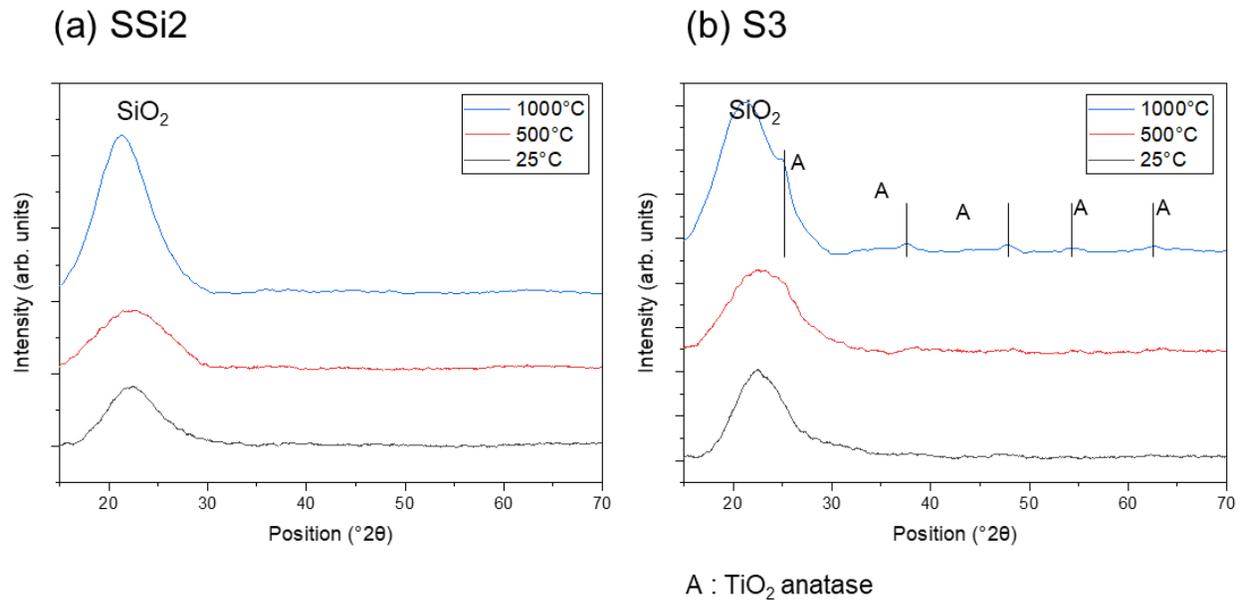


Figure 98. Diffractogrammes des résines à 25, 500 et 1000 $^{\circ}$ C : (a) SSi2 (b) S3

Des microstructures fabriquées à partir de SSi2 sur un substrat en quartz ont été calcinées à 500 et 1000 $^{\circ}$ C afin d'évaluer l'effet de la température sur une microstructure. Il apparaît que le traitement thermique a une incidence importante sur ces matériaux car la moitié des structures se brisent avec la variation de température. Par exemple, sur la Figure 99 (a), on peut voir une microstructure qui apparaît entière après fabrication à 25 $^{\circ}$ C, puis à 500 $^{\circ}$ C, elle présente une fissure et l'objet est rompu en deux après le second traitement, à 1000 $^{\circ}$ C. Un faible retrait lié au frittage est également noté (Figure 99 (b)). Le retrait linéaire est d'environ 10% à 500 $^{\circ}$ C puis de 20 % à 1000 $^{\circ}$ C. Ce retrait lié au frittage est bien plus faible que celui lié à la perte de matière organique observé dans le chapitre 2.

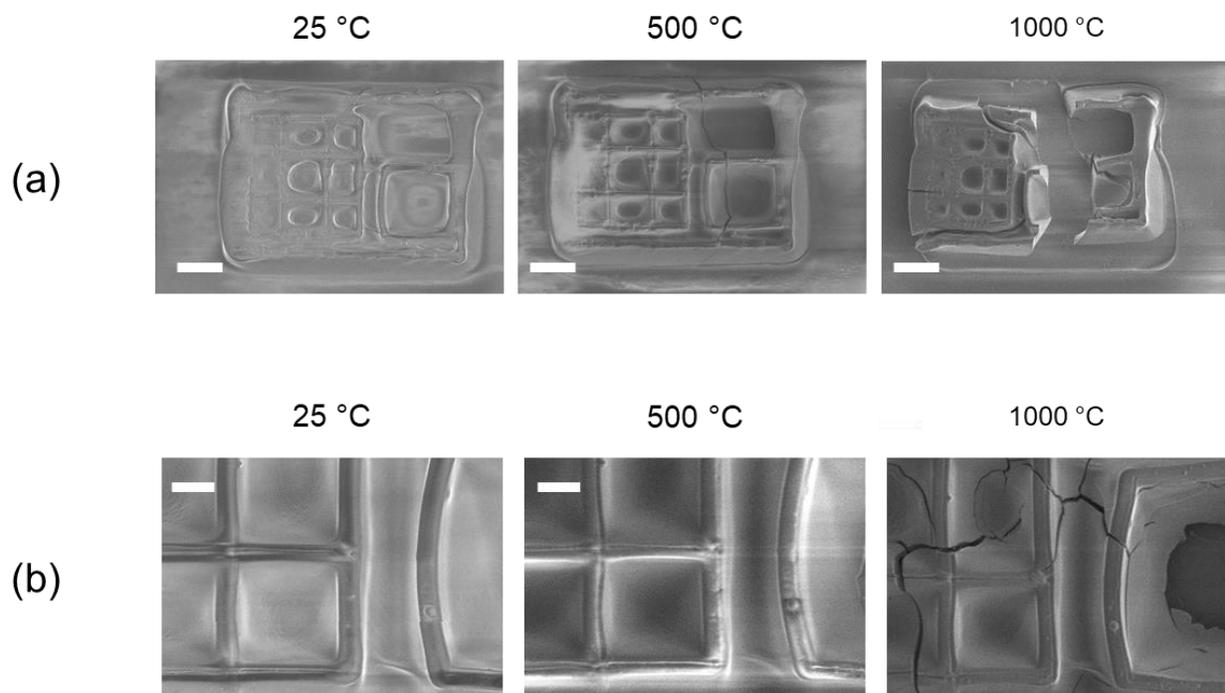


Figure 99. Evolution des fabrications avec SSi2 en fonction de la température, le repère blanc équivaut à 5 μm : (a) exemple d'une microstructure rompue sous l'effet des variations de température (b) évolution de la largeur de ligne

2.6. Détermination des indices de réfraction

Les indices de réfraction des résines ont été déterminés selon les différentes méthodes décrites en Annexe 5. Les indices des résines SSi3 et S8 ont été mesurés au réfractomètre. Des films de toutes les résines séchées ont été analysés en ellipsométrie et certains ont été calcinés à 1000°C puis l'indice a été mesuré. Le Tableau 13 présente les résultats. Les résines SSi2 et S3 n'ont pas été caractérisés en réfractométrie et après traitement thermique. En théorie, les systèmes SSi2 et SSi3 sont similaires en termes d'indices de réfraction, ainsi que les systèmes S3 et S8. La différence entre les valeurs mesurées en ellipsométrie depuis les films est peut-être due à une réticulation plus haute, qui fait augmenter l'indice. L'indice du précurseur de silicium MTEOS est assez bas (1,38), et correspond avec la mesure de la résine SSi3 au réfractomètre. Le but de l'ajout des nanoparticules de TiO_2 est d'améliorer l'indice. En effet les résines S3 et S8 présentent des indices autour de 1,46 qui est donc plus haut que les résines SSi2 et SSi3 vers 1,4. Le traitement thermique à 1000 °C permet de remonter légèrement l'indice vers 1,5 dans le cas où des

nanoparticules de titane sont incluses. Cependant cette augmentation est faible et les résines ne présentent pas un meilleur indice que des polymères organiques classiques.

Tableau 13. Indices de réfraction des différentes résines sol-gel

Résine	Valeur résine réfractomètre	Valeur film ellipsomètre	Valeur film ellipsomètre à 1000°C
SSi2	N.D.	1,406	N.D.
SSi3	1,387	1,414	1,459
S3	N.D.	1,475	N.D.
S8	1,449	1,456	1,501

La microstructuration avec des résines à base de MTEOS et de nanoparticules de TiO_2 est possible mais le contrôle est très limité. Le faible taux de titane ne permet pas d'obtenir un indice de réfraction suffisamment haut pour être intéressant. En revanche, le traitement thermique entraîne beaucoup moins de retrait qu'avec l'approche organique grâce au taux de matière inorganique initial élevé.

3. Résines sol-gel à base d'alcoxydes de titane

L'intégration de nanoparticules de titane dans les résines sol-gel à base de silicium n'a pas permis d'améliorer significativement les propriétés optiques. Afin de créer un matériau contenant beaucoup plus de titane, des résines sol-gel à base de précurseurs de Ti ont été synthétisées. Après un traitement thermique pour cristalliser le précurseur, l'indice pourrait ainsi être largement augmenté.

L'utilisation de précurseurs de titane est plus ardue que les précurseurs de silicium. En effet, comme expliqué dans l'état de l'art, ceux-ci sont beaucoup plus réactifs et le procédé sol-gel peut

se faire très rapidement, sans avoir recours à un catalyseur, et même simplement avec l'humidité ambiante. Il est donc indispensable de stabiliser le précurseur pour contrôler le procédé sol-gel avec le titane, dont un schéma de principe est présenté en Figure 100. Deux stratégies ont été considérées : d'une part la stabilisation du précurseur par l'acétylacétone et d'autre part, l'abaissement de la réactivité du précurseur de titane par dilution avec un précurseur silicium moins réactif.

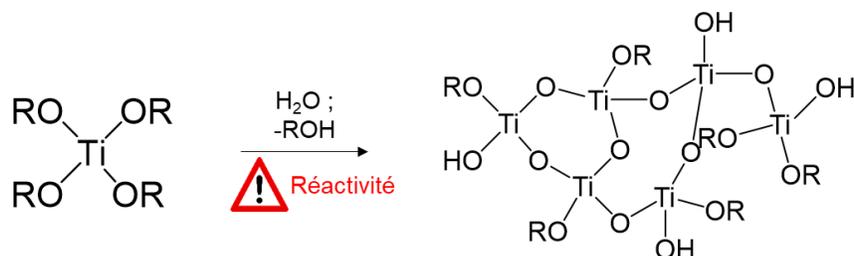


Figure 100. Schéma de principe du procédé sol-gel à partir d'un alcoxyde de titane $Ti(OR)_4$

3.1. Préparation des résines

Parmi les nombreux précurseurs de titane, le tétrabutoxyde de titane (TiB), dont la structure est montrée en Figure 101 (a), a l'avantage d'être légèrement moins réactif grâce à un encombrement stérique élevé. Notamment, ce composé ne s'hydrolyse pas spontanément par l'humidité présente dans l'air. Le TiB a été stabilisé avec deux équivalents molaires d'acétylacétone (acac), dont la structure chimique est montrée en Figure 101 (a). Après évacuation de l'alcool et l'eau formés, il en résulte un liquide huileux orange visible sur la photo en Figure 101 (b). Ce liquide a ensuite été intégré dans les résines en présence de la photobase. Deux résines ont été considérées : la résine S20 qui intègre du MTEOS (structure chimique présenté en Figure 101 (a)) et la résine S21 qui n'est composée que du TiB/acac dilué dans l'éthanol en présence de la photobase. Contrairement aux résines précédentes présentées au paragraphe 2.2, de par la réactivité de l'alcoxyde de titane, il n'est pas nécessaire d'initier le procédé par une étape de pré-hydrolyse/pré-condensation. Les résines obtenues sont jaune transparentes (Figure 101 (b)).

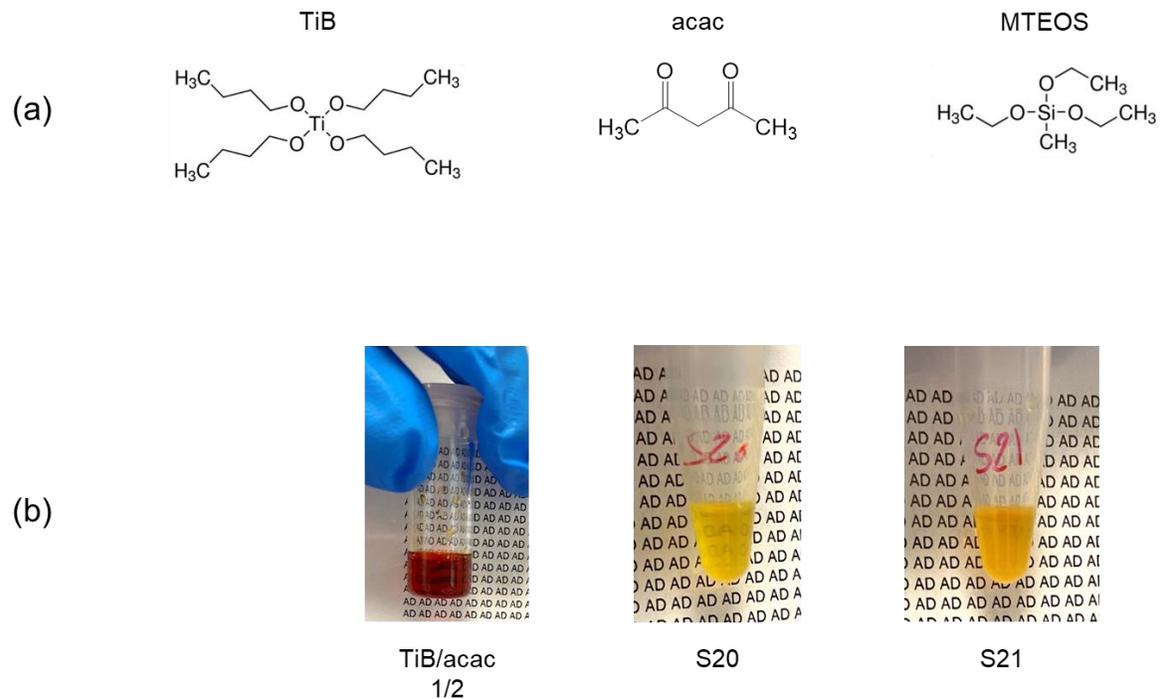


Figure 101. Préparation des résines : (a) structures chimiques des réactifs utilisés (b) aspect visuel des résines

3.2. Caractérisations

3.2.1. Caractérisation UV-Vis des résines

Comme précédemment, les spectres UV-Vis des résines sont réalisés. Les spectres, présentés en Figure 102, présentent une absorption forte dans l'UV. On trouve le maximum d'absorption vers 260 nm et un pic d'absorption moins important vers 330 nm, qui traîne jusque dans le visible, qui explique l'apparence jaune des résines. Les conditions optimales permettant de réaliser la microfabrication à deux photons sont donc réunies, c'est-à-dire que les résines sont transparentes à 532 nm mais absorbent à 266 nm.

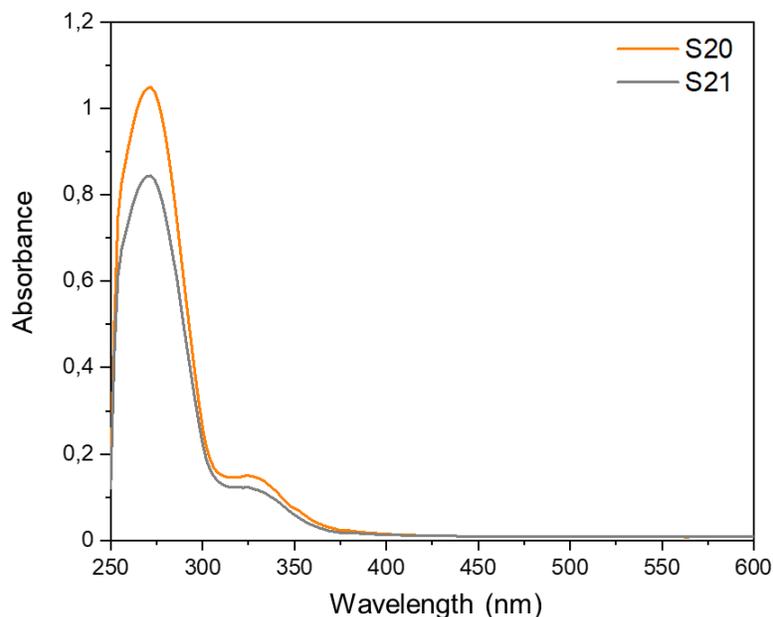


Figure 102. Spectres UV-Vis des résines S20 et S21

3.2.2. Spectroscopie FTIR et RMN de l'alcoxyde de titane modifié

Le précurseur de titane TiB a été stabilisé avec l'acétylacétone. Ce composé présente deux formes cétone et énol, présentées en Figure 103. La modification du précurseur par l'acac a pu être mise en évidence à travers des analyses spectroscopiques FTIR et RMN. Les réactions mises en œuvre ont été profondément étudiées par différents groupes de recherche [153-154;190]. La structure attendue est donc connue (Figure 103).

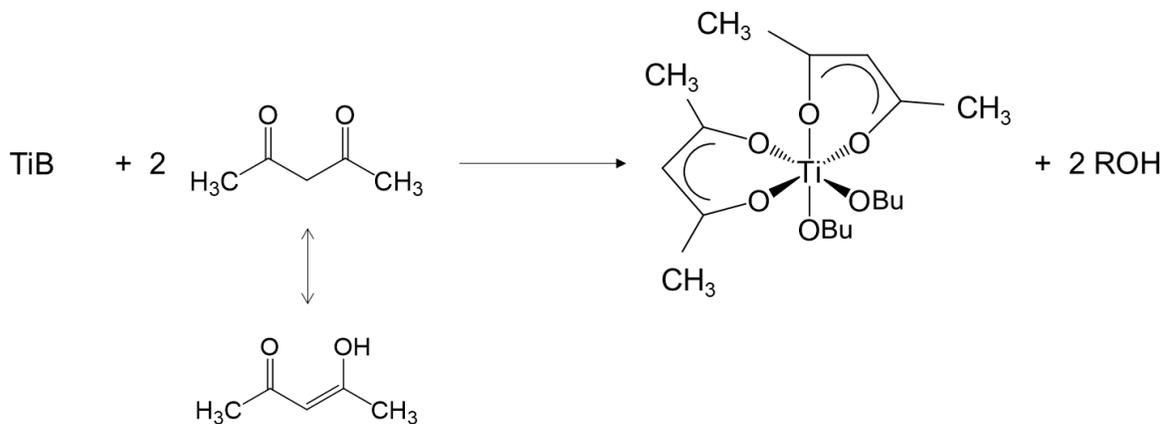


Figure 103. Schéma de la modification des alcoxydes de titane avec 2 équivalents d'acac (d'après [153])

Le spectre FTIR de TiB/acac 1/2 (molaire) a été comparé avec les spectres des réactifs de départ. Ils sont présentés en Figure 104. Sur le spectre du composé TiB/acac, la bande attribuée à l'élongation de C=O dans l'acac libre (sous forme cétone) situé à 1713 cm⁻¹ a disparue, ce qui indique que l'acac a été engagé. La bande à 1604 cm⁻¹, qui correspond à l'élongation C-O et C-C de la forme énol de l'acac libre se sépare en deux bandes à 1515 et 1581 cm⁻¹ qui correspondent aux élongations C-C et C-O des groupes acetylacetonato liés au titane. De même la bande à 1240 cm⁻¹, attribuée à l'élongation C-CH₃ de l'acac, est déplacée vers 1274 cm⁻¹ lorsque le composé est lié au titane. Par ailleurs la bande élargie vers 600-650 cm⁻¹ sur le spectre du TiB, correspondant aux liaisons Ti-O-C est réduite sur le spectre de TiB/acac mais toujours présente. Cela indique que quelques groupes butyl restent liés au titane après la réaction. Ces résultats concordent donc bien avec le schéma présenté en Figure 103.

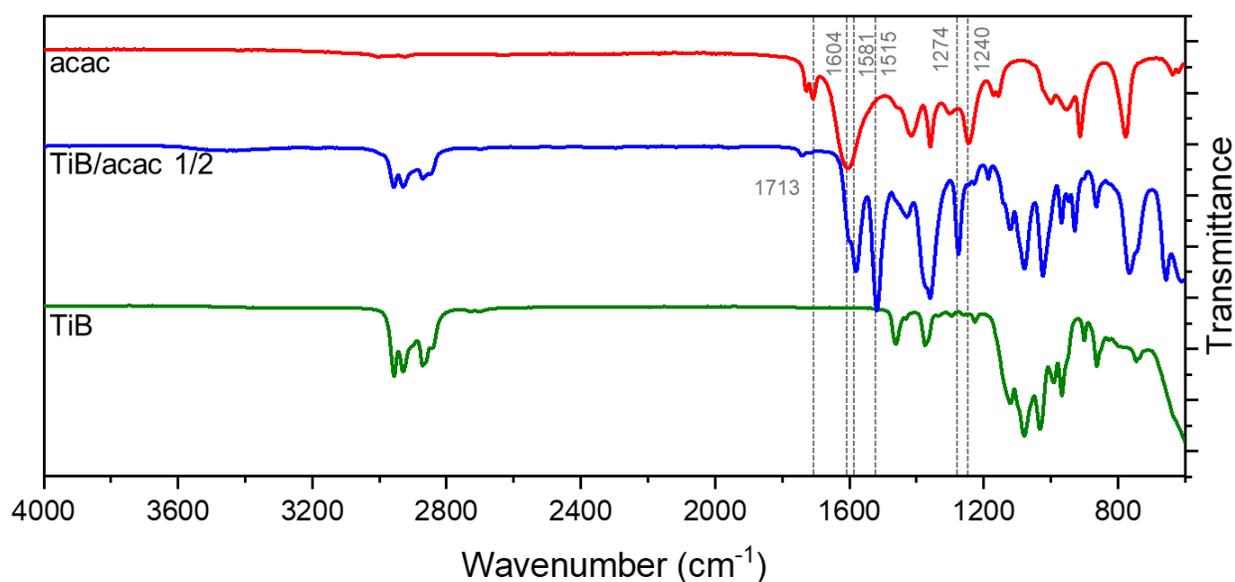


Figure 104. Comparaison des spectres FTIR de TiB, acac et TiB/acac 1/2

Les mêmes composés ont été comparés en ¹H-RMN (Figure 105). Le spectre de l'acac seul indique que les deux formes, énol et cétone, sont présentes : 5,51 ppm (0,5H, CH), 3,6 ppm (0,5H, OH), 2,26 ppm (1H, CH₂), 2,06 ppm (6H, CH₃). Sur le spectre du TiB, les groupements butyl sont détectés : 3,39 ppm (8H, OCH₂), 1,58 ppm (8H, CH₂), 1,37 ppm (8H, CH₂), 0,94 ppm (12H, CH₃). Sur le spectre de TiB/acac 1/2, les déplacements chimiques se retrouvent : 5,6 ppm

(2H, CH acac), 4,4 et 3,65 ppm (4H, OCH₂ butyl), 2,04 et 1,93 ppm (12H, CH₃ acac), 1,55 (4H, CH₂ butyl), 1,35 (4H, CH₂ butyl), 0,9 (6H, CH₃ butyl). Ces résultats concordent avec les résultats de la spectroscopie FTIR.

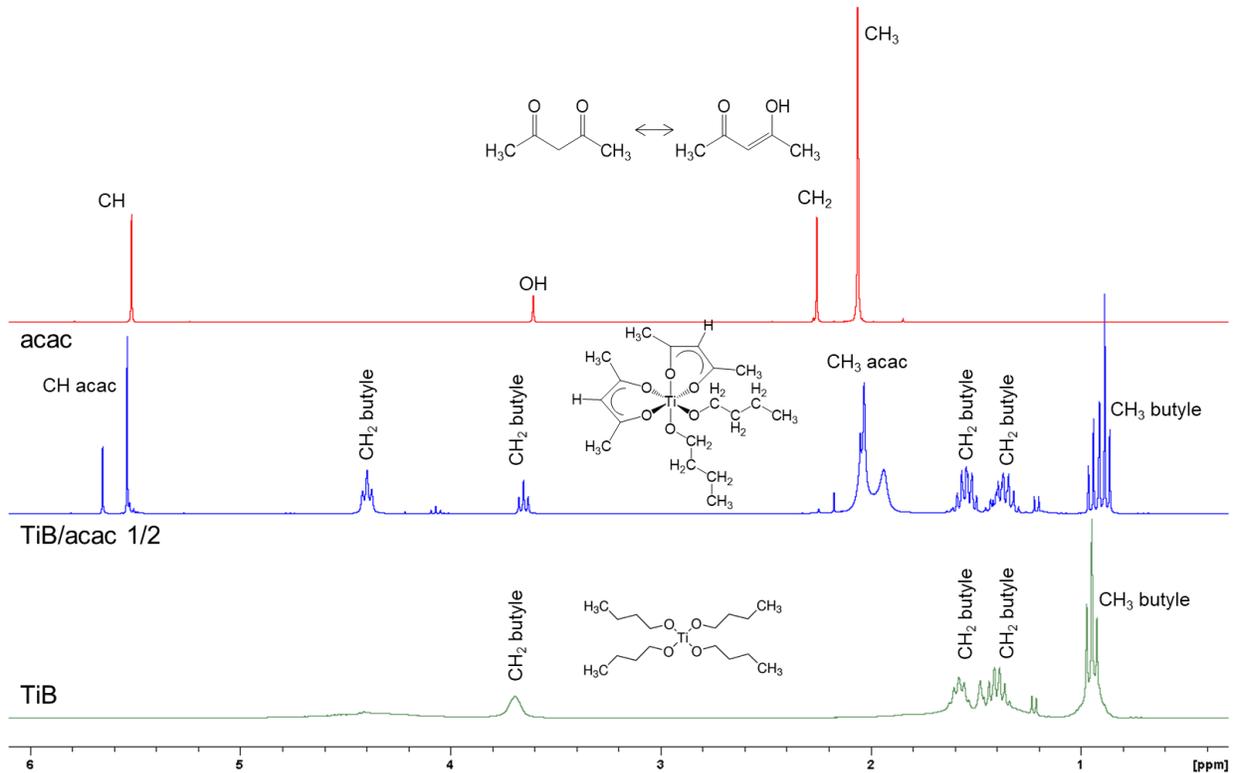


Figure 105. Comparaison des spectres ¹H-RMN (CDCl₃) de TiB, acac et TiB/ acac 1/2

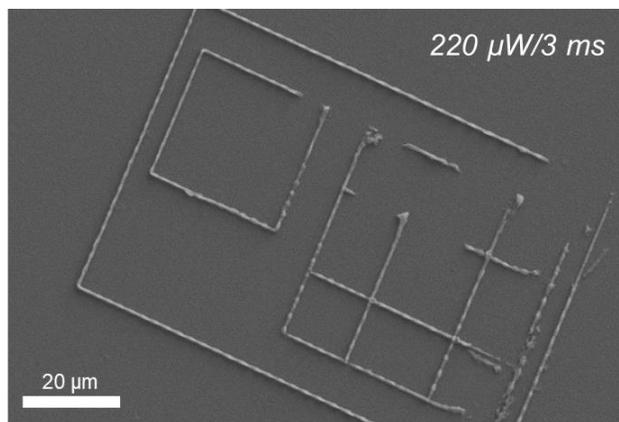
L'analyse des spectres FTIR et ¹H-RMN des composés de départ, TiB pur et acac pur, et du composé TiB/acac 1/2 permet de confirmer la modification du TiB par l'acac. Le précurseur est ainsi stabilisé.

3.3. Microfabrication à deux photons

Des grilles ont été imprimées avec les deux résines (Figure 106). La résine S20 a permis de fabriquer des objets relativement bien résolus, présentant moins de diffusion qu'avec les résines pré-hydrolysées. Le contrôle est donc meilleur. Les paramètres de fabrication sont similaires, voir meilleurs, que les résines précédentes et nécessitent moins de temps d'exposition (entre 3 et 5

ms) pour des puissances similaires (environ 300 μW). La présence des stabilisants (acac et MTEOS) constitue donc une amélioration pour obtenir des objets mieux résolus, ils limitent les effets de diffusion de la réaction sol-gel. Par contre la résine S21 a donné des fabrications moins abouties. Bien qu'il ait été possible de fabriquer quelques parties de grille, le processus est moins maîtrisé, et il requiert plus de puissance.

(a) S20



(b) S21

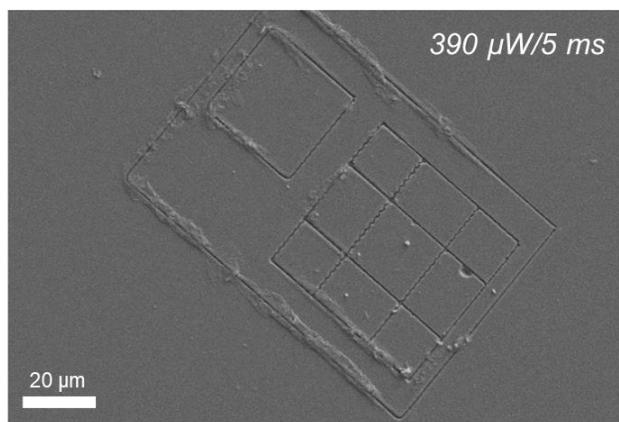


Figure 106. Photos MEB de fabrications : (a) avec S20 (b) avec S21

3.4. Traitement thermique

Les résines S20 et S21 ont été réduites en poudre et calcinées à 500 et 1000 $^{\circ}\text{C}$. Une analyse DRX a été réalisée pour déterminer les structures des matériaux qui en résultent (Figure 107). Avant le traitement thermique, les matériaux sont sous forme amorphe. Les matériaux obtenus suite au traitement thermique sont différents selon les deux résines. A 500 $^{\circ}\text{C}$, tandis que S20

conduit à un système présentant un diffractogramme ressemblant à de la silice, S21 indique la présence de TiO_2 sous forme anatase. A 1000 °C, les matériaux sont cristallins. La résine S20 présente un mélange de phase SiO_2 et TiO_2 anatase. Pour la résine S21, le TiO_2 est passé sous sa forme rutile sous l'effet de la température et est bien cristallisé.

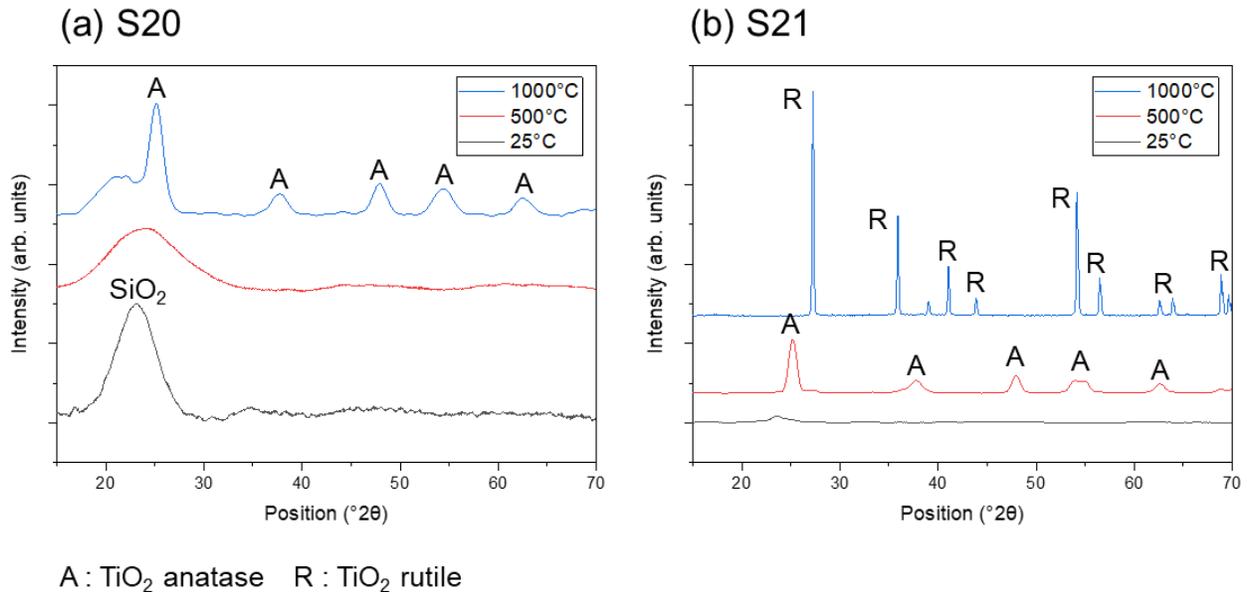


Figure 107. Diffractogrammes des résines en fonction de la température : (a) S20 (b) S21

La résine S20 a également été utilisée pour réaliser une étude du retrait lié au changement de matériaux avec la température. Pour cela une ligne, fabriquée par 2PL sur un substrat en quartz a été calcinée à 500 et 1000 °C (Figure 108). La ligne présente une largeur moyenne de 1,58 μm avant traitement thermique, 1,31 μm après 500 °C et 1,29 μm après 1000 °C, ce qui représente un retrait linéaire d'environ 20 %. Ce retrait est très faible et permet à nouveau de s'affranchir des limites liées à une perte de matière, comme cela était le cas avec les résines précédentes (cf. paragraphe 2.5).

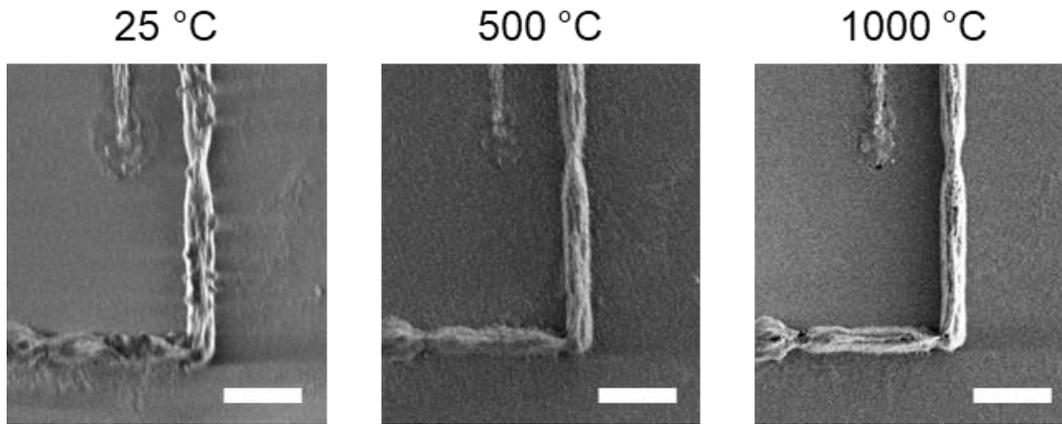


Figure 108. Evolution d'une ligne fabriquée à partir de S20 avec la température, le repère blanc correspond à 5 μm

3.5. Détermination des indices de réfraction

Les indices de réfraction ont été mesurés avec le réfractomètre. Des films séchés ont été analysés par ellipsométrie avant et après un traitement thermique à 1000°C. Le Tableau 14 montre les résultats. Malgré la présence de titane, les indices restent bas vers 1,5 car les matériaux sont amorphes. Après un traitement thermique à 1000°C, les indices remontent. La résine S20 présente un indice de 1,58 qui reste plutôt bas à cause de la présence de la silice mais la résine S21 atteint un indice de 2,4, ce qui est très proche de l'indice du TiO_2 . Cela est cohérent avec l'analyse DRX précédente qui indiquait la formation de rutile à ces températures.

Tableau 14. Indice de réfraction des résines sol-gel Ti

Résine	Valeur résine réfractomètre	Valeur film ellipsomètre	Valeur film ellipsomètre à 1000°C
S20	1,511	1,513	1,583
S21	1,534	1,576	2,415

Finally for these resins, microfabrication proves difficult to control despite the addition of stabilizers. The presence of MTEOS favors more control during fabrication than the use of an organic ligand such as acetylacetone. As for the resins containing nanoparticles, the shrinkage due to treatment is very low. For the S20 system, thermal treatment leads to a $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixture with a relatively low refractive index (1,5), the S21 system allows obtaining pure TiO_2 rutile with a high refractive index (2,4).

4. Colloidal solutions

This part concerns a more exploratory fabrication route, based on the gelation of nanoparticles.

The gelation of particles is a phenomenon that has been observed by Gacoin, since 1997, starting from CdS dots stabilized by thiol ligands. The introduction of an oxidant in a controlled way then allowed the removal of ligands and led to the controlled aggregation of particles [191-192]. It is a matter of mastering attractive and repulsive interactions and of making them evolve by slowly destabilizing them so that the particles aggregate in a controlled way forming a 2D or 3D network. This type of fabrication of materials from nanoparticles is a route studied in recent years. Niederberger has for example used it to synthesize very performing aerogels [193-194]. Odziomek has demonstrated the possibility of creating monolithic luminescent materials from solutions of luminescent oxides or fluorides nanoparticles [195]. Starting from a stable YAG solution, it is possible to induce an assembly of these particles by changing the permittivity of the solution. This assembly of nanoparticles is then capable of transforming into a 3D solid, xerogel or aerogel.

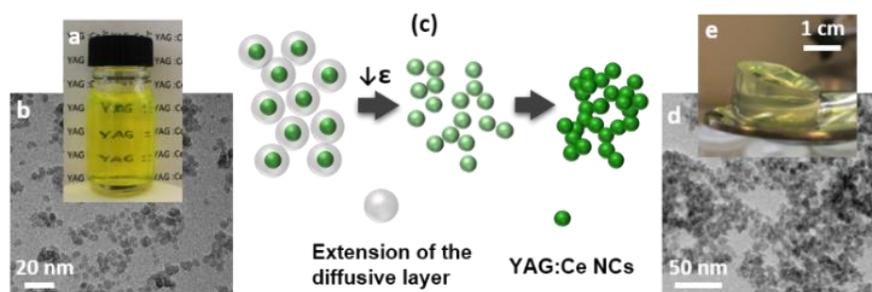


Figure 109. Fabrication of luminescent materials from YAG nanoparticles [195]

L'assemblage de particules par déstabilisation est une voie chimique inexplorée dans le domaine de l'impression 3D à haute résolution. Le développement de photoarmoeurs au mode d'action varié (photoinitiateurs, photoacides, photobases, photosensibilisateurs etc.) pourrait permettre d'utiliser le rayonnement lumineux pour induire une déstabilisation contrôlée menant à la formation de matériau hautement inorganique.

Dans les résines préparées pour cette démarche, la photobase a été utilisée afin de déclencher, localement, un changement de charges pouvant induire la gélification des particules. Le principe du procédé est montré en schéma sur la Figure 110. Des essais ont été effectués à partir de solutions de nanoparticules de TiO_2 et de ZrO_2 et la possibilité de fabrication à deux photons avec de tels systèmes est discutée.

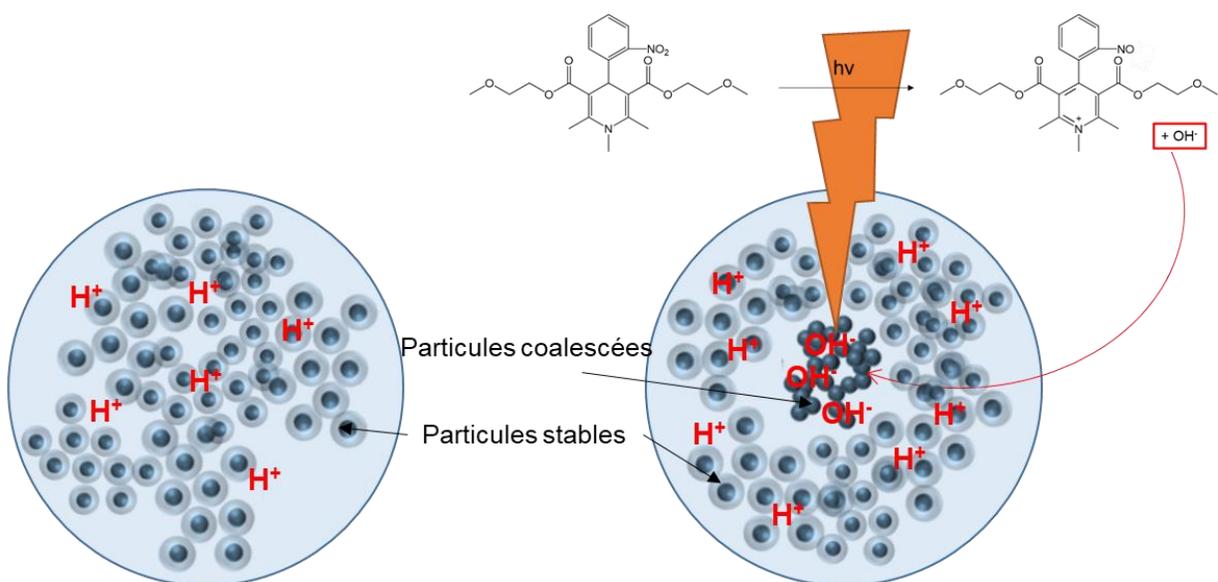


Figure 110. Schéma de l'idée de la gélification des particules locale via absorption à deux photons

La photobase permet de changer localement le pH en produisant sous irradiation des ions OH^- , qui alcalinise l'environnement au point focal du laser. Pour fabriquer des microstructures par gélification de particules, l'idée consiste à partir d'une solution colloïdale stable à pH acide et pouvant se déstabiliser par modulation du pH. L'utilisation de la photobase permet alors de

structurer le matériau en déclenchant cette gélification de façon locale, avec la création d'un environnement basique ponctuel via l'absorption à deux photons.

4.1. Préparation des solutions

Les prérequis pour la préparation de ces solutions sont nombreux. Outre la compatibilité des constituants, il faut que le pH soit peu acide afin que la photobase puisse conserver son efficacité et que la concentration de particules soit suffisamment haute pour que celles-ci puissent se rencontrer. Trois solutions de nanoparticules ont été considérées : C100, une solution de ZrO_2 , TiO_2 CGA (C200) et C201, deux solutions de TiO_2 .

La solution de ZrO_2 , C100, a été préparée à partir de NPs commerciales fournies par la société Mathym. Il s'agit de particules de zircone de 5 nm de diamètre dispersées dans du propylène glycol. La photobase a été introduite en présence d'éthanol. La solution C200 est issue est d'une solution commerciale de TiO_2 (fournies par la société GNM), les particules ont un diamètre de 20 nm, dispersées dans l'eau. Elles ont été dialysées pour atteindre un pH d'environ 5 et la photobase a été introduite dans un mélange eau/dioxane. La solution C201 a été préparée à partir des nanoparticules de titane réalisées précédemment (cf. paragraphe 2.1). Le pH a été ramené vers 3 par lavage et redispersion dans l'eau. La photobase a été introduite avec de l'éthanol. Visuellement, les résines sont des liquides jaune pâle (Figure 111).

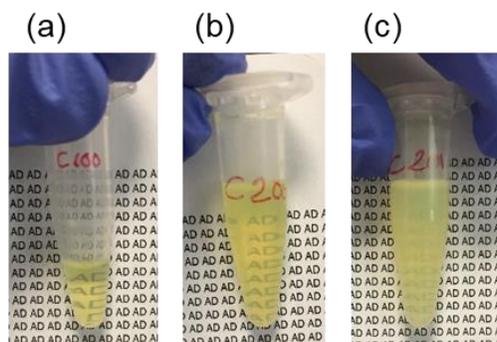


Figure 111. Aspect visuel des solutions colloïdales : (a) C100 (b) C200 (c) C201

4.2. Gélation des particules

4.2.1. Comportement des solutions en milieu basique

Pour que la gélation se produise en milieu basique, cela signifie que les particules doivent non seulement s'agglomérer mais également coalescer et créer des liaisons fortes entre elles. Pour observer cela, une solution basique de NaOH a été ajoutée sur les solutions afin d'observer le comportement. Dans le cas de la solution de ZrO₂ C100 et de la solution de TiO₂ C201, les particules s'agrègent fortement à pH 8/9 et la solution se transforme en gel. En revanche la solution de TiO₂ C200 présente bien une agglomération de particules mais la solution demeure sous forme liquide. Il n'y a donc pas de gélation créée, ce qui va limiter la possibilité de structurer cette solution sous forme de matériau.

4.2.2. Déstabilisation sous irradiation à 1 photon

Avec la solution de nanoparticules de titane C200, un test sur une plaque de verre a été fait sous un laser. La solution stable a été irradiée par un laser pendant 2 minutes (405 nm, 35mW/cm²) et s'est alors déstabilisée à l'endroit où le laser a impacté, prouvant ainsi l'efficacité de la photobase et le changement de pH local (Figure 112). Cependant, avec cette solution, l'aggrégation des particules n'est pas assez forte, et les particules se redispersent facilement.

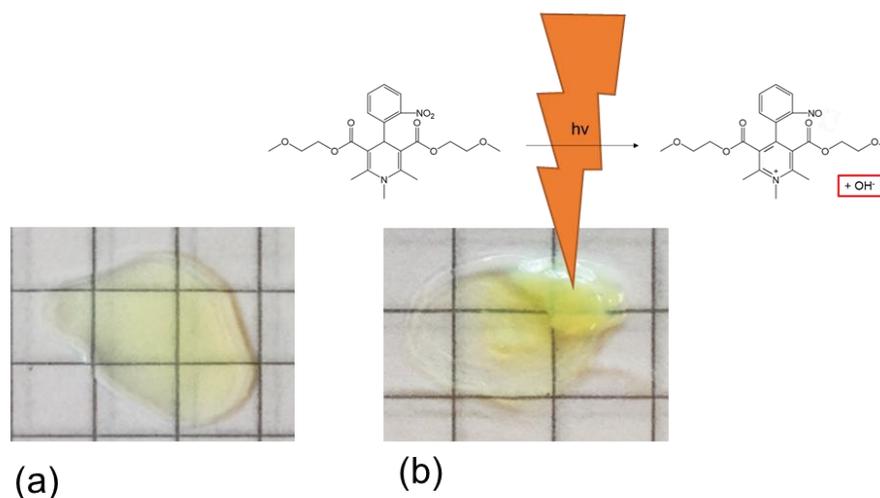


Figure 112. Agrégation des particules localement : (a) solution stable (b) particules agrégées suite à l'impact du laser

4.2.3. Agrégation sous irradiation à 2 photons

Les résines ont été utilisées ensuite avec l'imprimante à 2 photons. La résine C100, avec la zircone, a permis d'obtenir une structuration d'une grille (Figure 113 (a)). Les conditions sont mal maîtrisées, il a notamment fallu attendre que le solvant s'évapore légèrement afin que les particules puissent être moins diluées et puissent se rencontrer. Elles ont été suffisamment coalescées pour former un début d'objet. Cependant cette fabrication n'est pas reproductible et limitée à un motif 2D. La résine C200 n'a pas permis d'obtenir des fabrications par microfabrication à deux photons. Il est possible que le taux de particules soit trop bas (environ 20 % pds) pour qu'elles puissent être à proximité pour réagir entre-elles lors de l'irradiation dans le volume confiné du point focal du laser en 2PL. La résine C201 n'a pas non plus pu être structurée, en raison de la déstabilisation des particules lors de l'évaporation du solvant. Un film de matériau se forme, rendant impossible une structuration contrôlée (Figure 113 (b)).

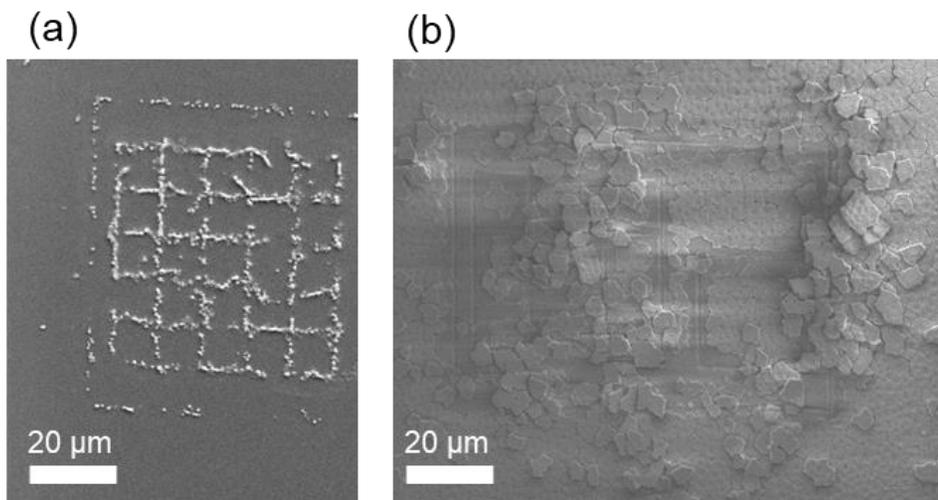


Figure 113. Photos MEB des résultats de la stéréolithographie à deux photons : (a) avec C100 : structuration d'une grille (b) avec C201 : le laser a détruit une couche de matière déjà formée, pas de structuration

4.3. Détermination des indices de réfraction

Pour ces résines composées de nanoparticules déjà cristallines, l'indice de réfraction est bien plus haut (Tableau 15). Il n'est pas possible de mesurer les résines avec le réfractomètre donc seule l'analyse de films par ellipsométrie permet de fournir une valeur d'indice expérimentale. Dans le

cas de C201, l'indice est de 2,4 et dans le cas de C100, il est de 1,9, ce qui est très proche des valeurs d'indices théoriques pour le dioxyde de titane et la zircone. La présence de stabilisants organiques sur les particules commerciales peut contribuer à abaisser l'indice.

Tableau 15. Indice de réfraction des solutions colloïdales

<i>Résine</i>	<i>Valeur film ellipsomètre</i>
C201 (TiO ₂)	2,431
C100 (ZrO ₂)	1,917

Ces résines plus exploratoires ne permettent pas d'obtenir des microfabrications satisfaisantes. Cependant avec une meilleure maîtrise des formulations et de l'utilisation de la photobase, elles pourraient permettre de réaliser des microstructurations de matériaux à haut indice de réfraction sans nécessiter de traitement thermique à haute température.

Conclusions du chapitre

Ce chapitre a mis l'accent sur une approche nouvelle pour la microfabrication à deux photons, celle de la voie inorganique. Bien qu'un certain nombre de problèmes restent à être résolus, cette approche fonctionne et permet de fabriquer des objets à partir de réactions photochimiques inorganiques.

Plusieurs stratégies ont été considérées, elles reposent sur l'utilisation d'une photobase. Cette espèce capable de produire des ions OH^- sous irradiation a été synthétisée de sorte à être compatible avec le maximum de milieux possibles. Le rôle du pH dans la stratégie de stéréolithographie inorganique à deux photons a été démontré. Il faut maintenir celui-ci le plus neutre possible afin que l'activation de la photobase soit optimale, c'est-à-dire que les ions OH^- servent à initier les réactions inorganiques et ne soient pas consommés par d'autres espèces ioniques. L'efficacité de la photobase reste malgré tout limitée, avec la production d'un seul anion par molécule activée. Il faudrait développer des photobases avec un pouvoir alcalinisant plus fort.

La photobase a d'abord été utilisée pour mener la réaction sol-gel photo-induite du MTEOS en présence des nanoparticules de TiO_2 . La synthèse de très petites particules de TiO_2 (5-10 nm) a permis d'obtenir des solutions transparentes. Celles-ci ont été intégrées au sein d'un sol de MTEOS. Comme la résine et la stabilisation des particules sont sensibles au pH, cela crée une compétition qui limite le taux de nanoparticules introduites à un faible ratio, autour de 5% en masse. En conséquence, les indices de réfraction de ces systèmes restent relativement bas, proches de ceux des précurseurs de silicium, vers 1,4-1,5. Ensuite, la photobase a été utilisée pour mener une réaction sol-gel photo-induite à base de tétrabutoxyde de titane. La forte réactivité de ce composé a nécessité de le stabiliser en présence d'acétylacétone et de MTEOS. Des caractérisations RMN et FTIR ont été menées pour mettre en évidence les modifications du précurseur. Bien que des fabrications aient été obtenues, le contrôle des réactions reste à être maîtrisé. L'indice de réfraction est cependant amélioré, allant vers la valeur de 1,6. Dans une dernière stratégie plus exploratoire, la photobase a été utilisée pour induire localement la gélification de solutions colloïdales par déstabilisation de la stabilisation électrostatique en milieu acide. La démonstration de la faisabilité a été établie mais la consolidation des matériaux, pour former des

objets solides, reste à déverrouiller. En revanche, les indices de réfraction sont suffisamment hauts, autour de 2, pour s'inscrire dans le cadre du projet. La possibilité de micro-structurer directement de la zircone est très intéressante.

Chapitre 4 – Approche hybride :

Etude de résines hybrides acrylate-sol-gel et micro-impession 3D via photopolymérisation à deux photons

Sommaire

Introduction	169
1. Tétraisopropoxyde de titane modifié par un acrylate	169
1.1. Modification du TiP	170
1.2. Microfabrication à deux photons	173
2. Résines hybrides MAPTMS/TiP/MAA : influence de la préparation.....	174
2.1. Préparation et caractérisation UV-Vis des résines	174
2.2. Etude des solutions hydrolysées de MAPTMS	178
2.3. Microfabrication à deux photons	180
2.3.1. Influence du vieillissement pré-fabrication.....	180
2.3.2. Influence des solutions pré-hydrolysées de MAPTMS	181
2.3.3. Influence du rapport molaire TiP/MAA	183
2.3.4. Influence du rapport Ti/Si.....	183
3. Résines hybrides MAPTMS/TiB/MAA : réalisation de microstructures SiO ₂ /TiO ₂	185
3.1. Préparation des résines	185
3.2. Microfabrication à deux photons	186
3.3. Etude de la solidification des résines lors du procédé de stéréolithographie.....	188
3.4. Traitement thermique des microstructures	191
4. Vers un mécanisme hybride : photoréactions simultanées organiques/inorganiques	195
4.1. Préparation de la résine.....	196
4.2. Mécanismes mis en jeu	196
4.3. Microfabrication à deux photons	198
5. Détermination des indices de réfraction	199
Conclusions du chapitre	202

Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons vu deux approches différentes pour réaliser la fabrication d'objets 3D complexes avec un haut indice de réfraction et une haute résolution. Il a été distingué d'une part les réactions chimiques organiques, avec la photopolymérisation radicalaire et d'autre part les réactions inorganiques avec la réaction sol-gel. Cependant il existe toute une division de matériaux, résultants de mécanismes hybrides organiques et inorganiques, qui ont une grande place dans la stéréolithographie à deux photons. Ces matériaux composites allient une base organique pour maintenir une structure à des parties inorganiques qui apportent des propriétés spécifiques. Ce chapitre est ainsi consacré à l'étude de tels matériaux, à travers une approche hybride de fabrication par réactions croisées sol-gel et photopolymérisation radicalaire.

Dans ce chapitre, les résines ont été élaborées à partir d'alcoxydes de titane mis en formulation avec des composés à base d'acrylates. La difficulté est la forte réactivité des alcoxydes de titane. Afin de diminuer cette réactivité pour permettre un meilleur contrôle des réactions, les alcoxydes de titane peuvent être combinés avec des silanes moins réactifs. L'objectif est alors de maintenir un haut taux de titane dans les résines tout en modulant la forte réactivité des alcoxydes.

Après avoir démontré les difficultés liées à la forte réactivité des précurseurs de titane, l'influence des paramètres de préparation sur les fabrications obtenues à l'issue de la 2PL est présentée. Puis viennent les résultats d'analyses menées pour investiguer les processus chimiques mis en jeu pour solidifier le matériau et les phases formées après le post-traitement thermique des fabrications obtenues. Enfin, une étude pour réaliser un mécanisme de fabrication hybride, combinant l'action d'une photobase et d'un photoinitiateur est proposée. Les résultats des mesures d'indices de réfraction, déterminés tout au long du procédé, sont présentés en fin de chapitre.

1. Tétraisopropoxyde de titane modifié par un acrylate

Pour obtenir une résine hybride organique-inorganique incluant l'élément titane, la première stratégie envisagée a été de modifier chimiquement un alcoxyde de titane, le tétraisopropoxyde de titane (TiP), de sorte à le lier à des fonctions acrylates pouvant être polymérisées par photopolymérisation radicalaire. L'acide méthacrylique (MAA) a été utilisé pour cela car sa

fonction acide peut réagir avec le TiP, permettant de créer un composé intégrant sa fonction acrylate.

1.1. Modification du TiP

La réaction entre le TiP, de formule chimique $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, et le MAA, de formule, $\text{HOOCC}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$, est connue et a été précédemment étudié [153;160]. Selon ces précédents résultats, la réaction entre le TiP et le MAA mène à un composé différent selon le rapport molaire TiP/MAA, comme cela est présenté en Figure 114. A l'issue de cette réaction, le titane, initialement tétracoordinné en théorie, se retrouve hexacoordinné, ce qui correspond à une coordination plus stable pour ce centre métallique [150].

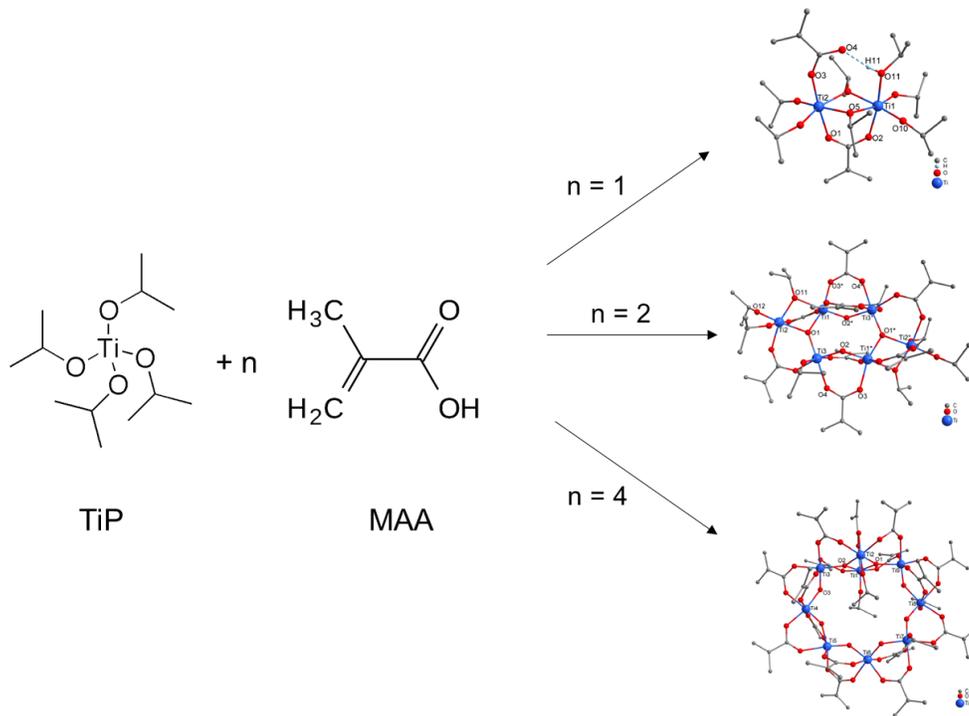


Figure 114. Réaction entre TiP et MAA : les différentes structures obtenues selon n , le rapport molaire TiP/MAA [160]

Pour la préparation de nos résines, l'acide méthacrylique a été ajouté sur une solution de TiP diluée dans le solvant selon différents rapports molaires TiP/MAA : 1/1, 1/2 et 1/4. Les détails

de la préparation des solutions sont disponibles en Annexe 3. L'impact du rapport molaire TiP/MAA sur les composés obtenus a été évalué par spectroscopie FTIR et RMN.

La Figure 115 présente les spectres FTIR des réactifs purs de départ, le TiP et le MAA, et des solutions préparées aux différents rapports molaires TiP/MAA. Tout d'abord, la bande due à l'élongation de la liaison O-H (entre 3000 et 3300 cm^{-1}) de la fonction acide carboxylique du MAA disparaît complètement sur les spectres des solutions, ce qui indique que cette fonction a réagi et est engagée dans la structure des composés. Les autres bandes de la fonction de l'acide carboxylique sont aussi impactées. La bande à 1688 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C=O. Elle est décalée à 1711 cm^{-1} en présence du TiP. La bande qui s'étale de 1650 à 1590 cm^{-1} regroupe une bande due à la liaison C-O-H de la fonction acide (généralement située vers 1630 cm^{-1}) et une bande due à la liaison C=C de la fonction acrylate (généralement située vers 1640 cm^{-1}). Cette bande est aussi décalée en présence du TiP et son intensité a fortement baissé. Cela est dû à la perte de la liaison C-O-H, seule la liaison C=C est responsable de cette bande dans les composés TiP/MAA. Ces résultats confirment que l'alcoxyde de titane et l'acide méthacrylique ont réagi ensemble.

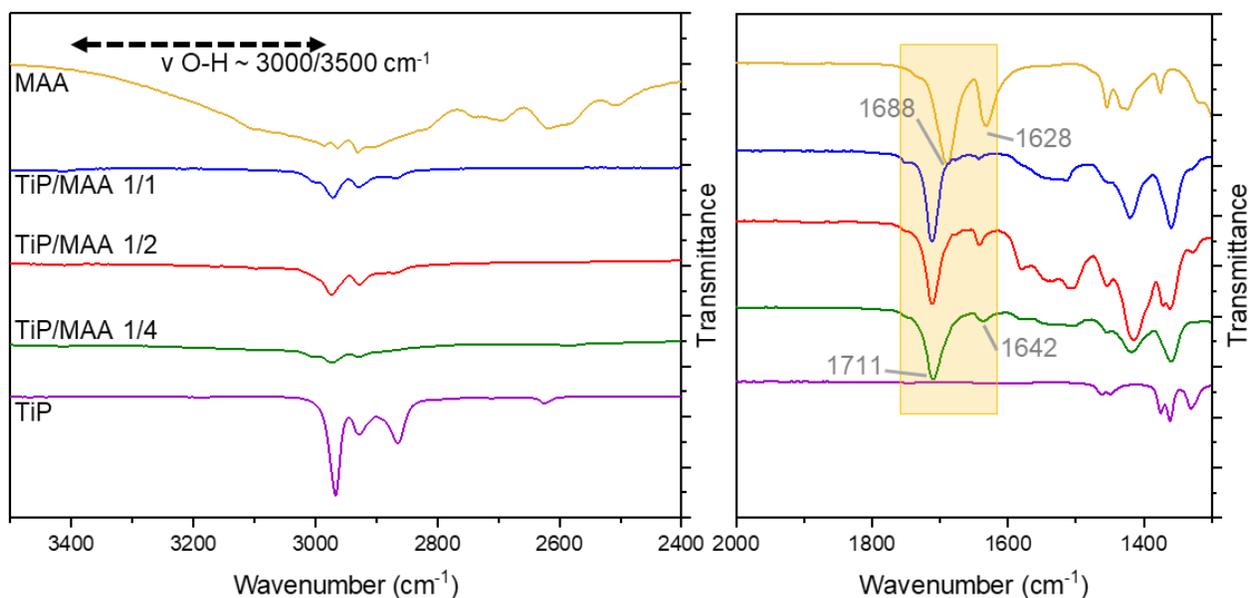


Figure 115. Spectres FTIR du TiP, du MAA et des solutions à différents rapports molaires

Les solutions ont ensuite été analysées par RMN du proton (dans CDCl_3). La Figure 116 présente les spectres des réactifs et des solutions. Le spectre du MAA montre le signal du groupe CH_3 à 1,98 ppm et les deux protons du groupe CH_2 à 5,71 ppm et 6,28 ppm. Le spectre du TiP montre les groupes isopropyl détectés et l'analyse des pics donne 4 protons à 4,5 ppm (sept.), correspondant aux groupes CH , 24 protons à 1,27 ppm (d), correspondant aux groupes CH_3 , ce qui indique la présence de 4 groupes isopropyl. Des pics liés à l'isopropanol, présent dans le composé commercial, sont observés (4,04 ppm, sept., 1H et 1,22 ppm, d, 6H) et le signal à 2,18 ppm est attribué à une contamination avec de l'acétone [196].

L'étude est portée sur la détection du nombre de groupes isopropyl par atome de titane en fonction du rapport TiP/MAA. Pour le rapport 1/1, le signal à 1,27 ppm indique la présence de 18 protons présents dans les groupes *iPr* donc 3 groupes isopropyl sont présents. Le titane est donc lié à un groupe acrylate. Pour le rapport 1/2 et 1/4, le signal à 1,27 ppm indique respectivement 12 protons et 6 protons. Les groupes isopropyl diminuent donc avec l'augmentation du rapport indiquant que, comme attendu, le titane est lié à plusieurs groupes acrylates.

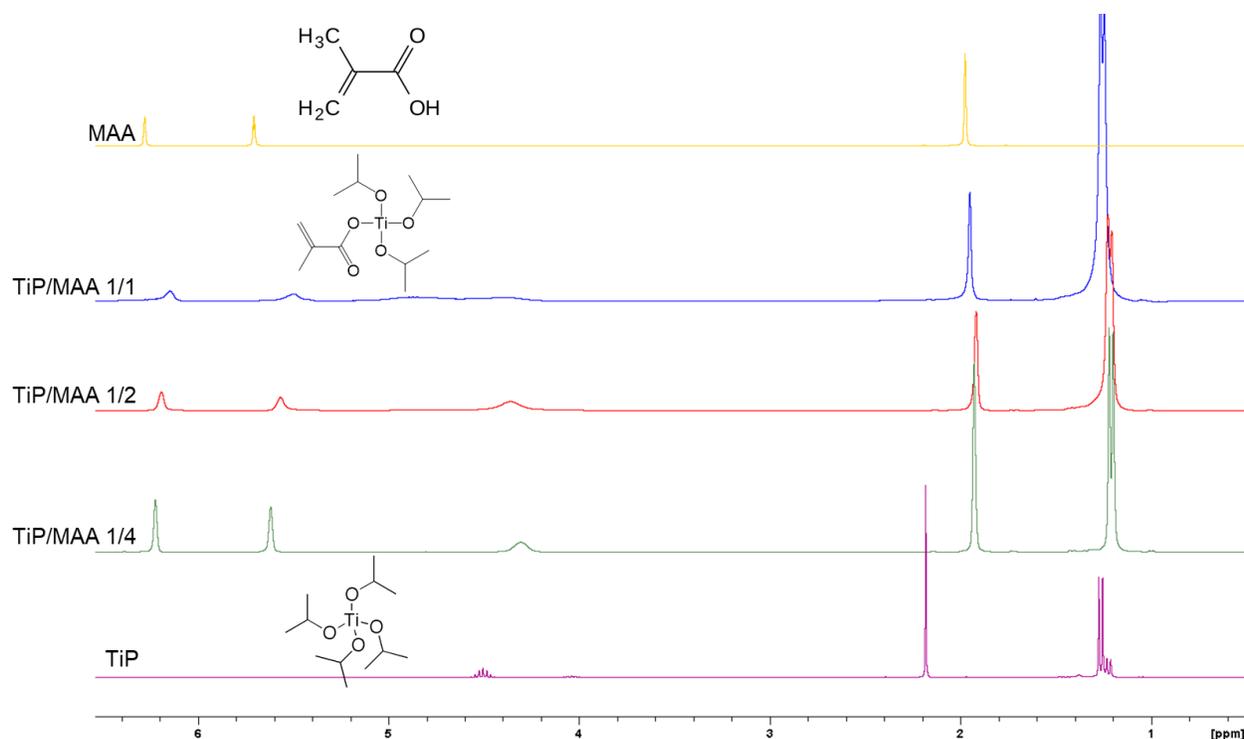


Figure 116. Spectres $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) du TiP, du MAA et des solutions à différents rapports molaires

Les analyses FTIR et RMN confirment que la réaction entre l'isopropoxyde de titane et l'acide méthacrylique a été effective avec différents rapports molaires TiP/MAA et que le titane est lié à des fonctions acrylates polymérisables.

1.2. Microfabrication à deux photons

Comme les composés TiP-MAA comportent des fonctions acrylates, le système peut se polymériser suite à une exposition en présence d'un photoamorceur, ce qui mènerait alors à la formation d'un matériau hybride [163].

Un photoamorceur, la cétone de Michler déjà utilisée pour les résines acrylates (cf. Chapitre 2), a été ajouté dans les solutions de TiP/MAA précédentes. Les détails expérimentaux sont disponibles en Annexe 3. Ensuite ces formules ont été mises en œuvre avec l'imprimante à deux photons. La Figure 117 présente des photos prises depuis la caméra de l'imprimante, pendant le procédé de fabrication, pour montrer le phénomène se produisant avec ces formules. Quand le laser est projeté sur la matière, une réaction spontanée se propage au sein de la résine. La structure n'a donc pas la forme souhaitée et des craquelures apparaissent rapidement. Ce comportement a été observé pour les trois rapports molaires de TiP/MAA sans qu'une différence significative soit constatée.

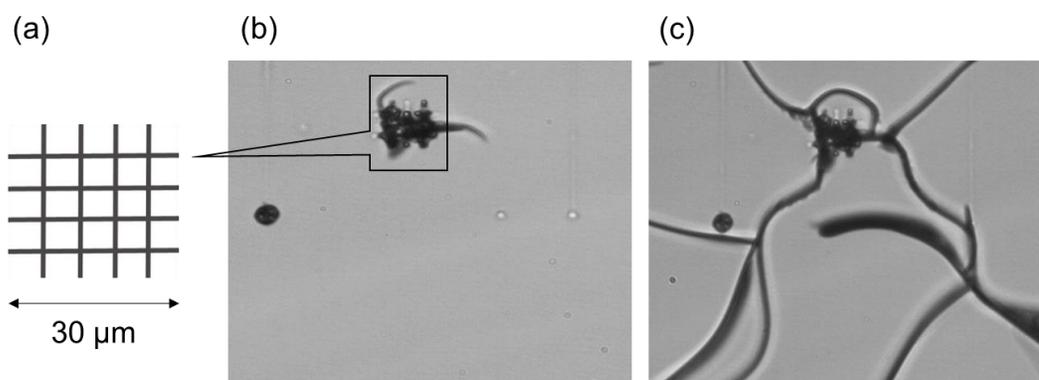


Figure 117. Test de microfabrication avec la formule TiP/MAA de rapport molaire 1/2 ($220 \mu W / 5 ms$) : (a) structure commandée (b) structure au cours de la fabrication (c) structure fabriquée, après 30 secondes

Finalement, le contrôle de la fabrication avec ces formules est difficile à ce stade, elles sont trop réactives. Il faut abaisser la réactivité, due à l'alcoxyde de titane, pour pouvoir obtenir une structuration maîtrisée.

2. Résines hybrides MAPTMS/TiP/MAA : influence de la préparation

Comme la réactivité de l'isopropoxyde de titane-acrylate est trop forte, la deuxième stratégie envisagée est de combiner ces composés trop réactifs avec un silane moins réactif. Cette stratégie a déjà été proposée dans une précédente étude et se compose d'un mélange de TiP/MAA avec du MAPTMS pré-hydrolysé [166]. Dans cette étude, la proportion de titane introduite par rapport à la proportion de silicium était assez faible, le rapport molaire entre le précurseur de titane et de silicium ne dépassant pas 1. Pour notre étude, les paramètres de synthèse ont été modulés afin de déterminer leur influence sur les fabrications et améliorer le taux de titane dans les matériaux finaux.

2.1. Préparation et caractérisation UV-Vis des résines

Les résines sont obtenues à partir du mélange du silane MAPTMS pré-hydrolysé et du composé TiP-MAA étudié ci-dessus (cf. paragraphe 1). Le MAPTMS a été choisi pour sa compatibilité avec le composé TiP-MAA et la présence d'une fonction acrylate polymérisable, comme visible sur la Figure 118 avec les structures moléculaires des réactifs introduits dans les résines.

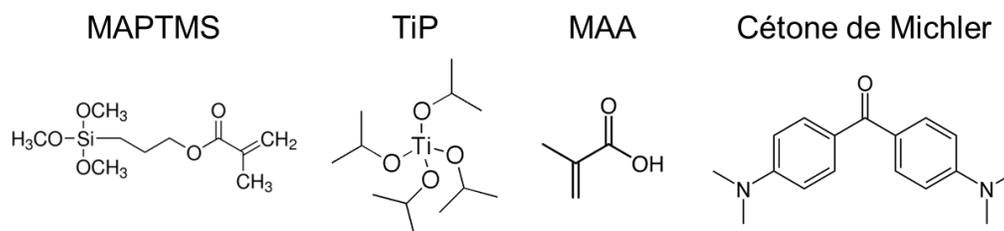


Figure 118. Structures chimiques des réactifs

Les résines sont réalisées en trois étapes. Le MAPTMS a été dilué dans un solvant, l'acétone, et une solution aqueuse d'acide chlorhydrique est ajoutée. Parallèlement, le TiP a été dilué dans l'acétone avec le MAA pour former le composé TiP-MAA. Ces deux solutions ont été mélangées

suivant différents rapports entre la solution de titane et la solution de silicium. Ce rapport, noté Ti/Si pour simplifier, correspond à la quantité molaire de précurseurs de titane introduite par rapport à la quantité molaire de précurseurs de silicium introduite. Enfin le photoamorceur, la cétone de Michler, est ajoutée pour rendre les résines photosensibles afin de réaliser la stéréolithographie à deux photons. Le détail des préparations est en Annexe 3.

Pour évaluer l'influence des conditions de préparation, différents paramètres ont été étudiés. Au niveau de l'hydrolyse de MAPTMS, le rapport molaire H₂O/MAPTMS ainsi que le pH de la solution d'hydrolyse ont été étudiés. Au niveau du composé TiP-MAA, l'impact du rapport molaire TiP/MAA a été examiné. Enfin les quantités de précurseurs introduites dans les résines ont été variées afin de suivre l'influence du rapport Ti/Si. Les paramètres étudiés en fonction des résines sont présentés dans le Tableau 16 et un récapitulatif de l'ensemble des paramètres en fonction des résines est proposé dans le Tableau 17.

Tableau 16. Paramètres de préparation étudiés selon les résines

Résine	Rapport molaire H ₂ O/MAPTMS	Résine	pH d'hydrolyse	Résine	Rapport molaire TiP/MAA	Résine	Rapport Ti/Si
Hh	0,25	Hd	1	Hd	1/1	Hd	0,4
Hd	0,5	Hd2	2	Hw	1/2	Hc	0,7
Hf	1	Hd5	5	Hx	1/4	Hb	1
Hi	3	Hd7	7			Ha	1,5

Tableau 17. Récapitulatif des paramètres de préparation selon les résines

Résine	Rapport molaire H ₂ O/MAPTMS	pH d'hydrolyse	Rapport molaire TiP/MAA	Rapport Ti/Si
Ha	0,5	1	1/1	1,5
Hb	0,5	1	1/1	1
Hc	0,5	1	1/1	0,7
Hd	0,5	1	1/1	0,4
Hd2	0,5	2	1/1	0,4
Hd5	0,5	5	1/1	0,4

Hd7	0,5	7	1/1	0,4
Hf	1	1	1/1	0,4
Hh	0,25	1	1/1	0,4
Hi	3	1	1/1	0,4
Hw	0,5	1	1/2	0,4
Hx	0,5	1	1/4	0,4

Comme montré en Figure 119, les résines sont d'aspect transparent et leur couleur varie selon les paramètres. Notamment, l'augmentation du rapport $H_2O/MAPTMS$, ainsi que l'augmentation du rapport TiP/MAA fait tendre la couleur vers le rouge. Les solutions sont diluées dans l'acétone. Lorsque le solvant est évaporé, les solutions se gélifient, probablement à cause de réactions d'hydrolyse/condensation des précurseurs. Le solvant permet donc de limiter la cinétique des réactions. Pour cette raison, il doit être éliminé en dernière minute avant le procédé de fabrication, durant un temps de vieillissement pré-fabrication.

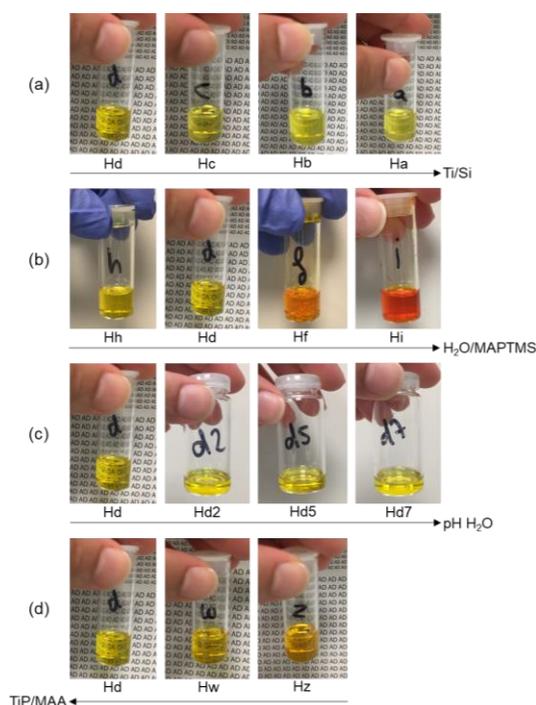


Figure 119. Aspect visuel des résines en fonction des paramètres de préparation : (a) augmentation du rapport Ti/Si , (b) augmentation du rapport $H_2O/MAPTMS$ (c) augmentation du $pH H_2O$ (d) diminution du rapport TiP/MAA

Comme déjà expliqué dans le Chapitre 2, afin que les résines soient polymérisables à deux photons à 532 nm, elles doivent présenter un maximum d'absorption à la moitié de la longueur d'onde de travail soit 266 nm. Pour s'assurer de cela, les spectres UV-Visible des résines entre 600 et 250 nm ont été réalisés (Figure 120). Les spectres montrent deux bandes d'absorption, une de forte intensité vers 260 nm et une de moindre intensité, mais plus étalé, vers 360 nm. Cette dernière déborde plus ou moins dans la zone du visible c'est pourquoi les résines apparaissent colorées. A 532 nm, l'absorption est très limitée tandis qu'elle est efficace à 266 nm, donc l'absorption à deux photons sera bien privilégiée sur l'absorption à un photon lors de l'utilisation du laser à 532 nm

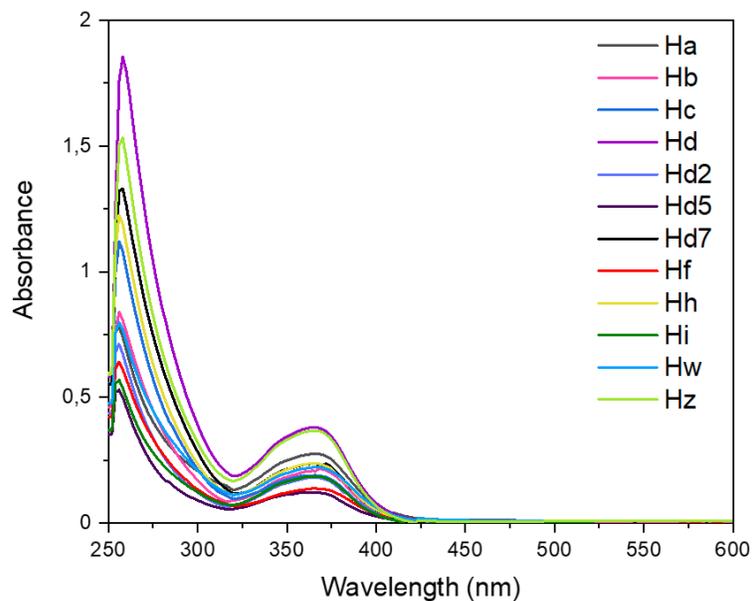


Figure 120. Spectres UV-Vis des résines MAPTMS/TiP/MAA

Les paramètres de préparation étudiés sont le rapport molaire $H_2O/MAPTMS$, le pH d'hydrolyse du MAPTMS, le rapport molaire TiP/MAA et le rapport Ti/Si qui correspond à la quantité de précurseur de titane par rapport à la quantité de précurseur de silicium. La présence de solvant dans la préparation nécessite une évaporation avant l'utilisation des résines. L'influence de ce temps d'évaporation, ou temps de vieillissement, sur le procédé sera également étudiée.

2.2. Etude des solutions hydrolysées de MAPTMS

Les solutions de MAPTMS pour les résines Hh, Hd, Hf et Hi, pour lesquelles le rapport molaire $H_2O/$ MAPTMS varie, et celles pour les résines Hd, Hd2, Hd5 et Hd7, pour lesquelles le pH d'hydrolyse varie, ont été analysées en spectroscopie FTIR et RMN. La réaction entre l'eau et le MAPTMS est une réaction sol-gel, induisant l'hydrolyse/condensation des trois groupes alcoxy (OCH_3) du MAPTMS.

Les spectres FTIR du MAPTMS pur ou des solutions de MAPTMS hydrolysées selon différents rapports $H_2O/$ MAPTMS sont présentés en Figure 121 (a). Les spectres FTIR des solutions de MAPTMS hydrolysées à différents pH sont présentés en Figure 121 (b). Pour un rapport $H_2O/$ MAPTMS inférieur à 1, aucune différence n'est constatée avec le spectre du MAPTMS pur. En revanche le spectre de la solution hydrolysée à un rapport molaire de 3 montre une hydrolyse du silane : les bandes correspondant à l'élongation O-H (3500 cm^{-1}) apparaissent, et les bandes attribuées aux liaisons Si-O vers $900-1000\text{ cm}^{-1}$ s'élargissent. La variation du pH en revanche ne semble pas avoir une influence marquée, les spectres FTIR étant identiques.

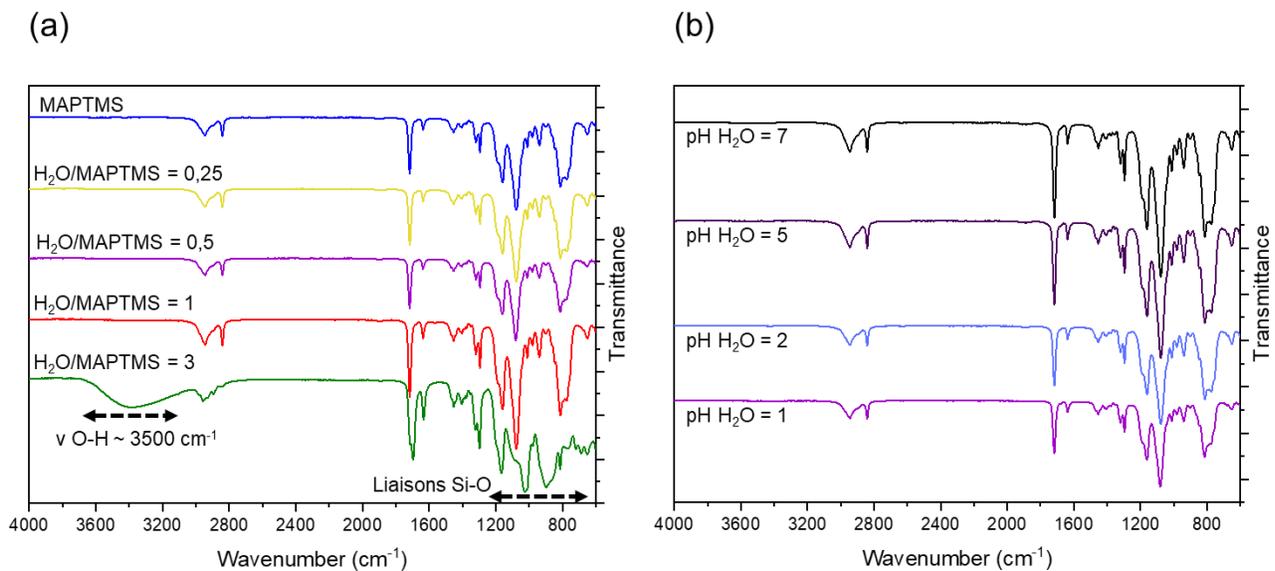


Figure 121. Spectres FTIR du MAPTMS pur et des solutions de MAPTMS hydrolysé : (a) en fonction du rapport d'hydrolyse (b) en fonction du pH

Suite à ces premiers résultats, la RMN du silicium a été menée sur les solutions de MAPTMS hydrolysées avec différents rapports H₂O/MAPTMS. Les spectres du MAPTMS pur et ceux des solutions hydrolysées sont présentés en Figure 122. Ces analyses permettent d'apporter une information sur le taux de condensation du MAPTMS. Ce composé présente trois sites réactifs, nommés unités T en fonction du degré de condensation du composé : T₁ pour un groupe condensé, T₂ pour deux et T₃ pour trois groupes condensés (cf. Chapitre 3, paragraphe 2.3.2). Seul le rapport 3 présente des groupes condensés T₁ et T₂, les autres solutions ne présentent pas de condensation.

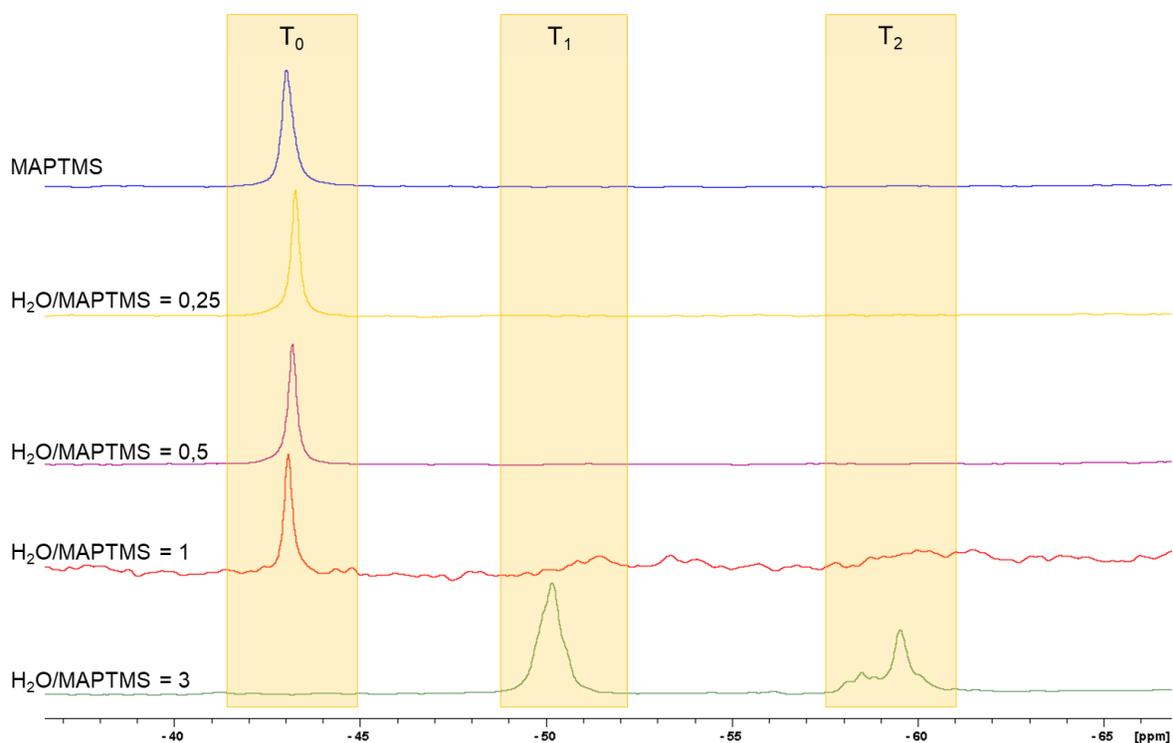


Figure 122. Spectres ²⁹Si-RMN (Acétone D₆) du MAPTMS et des résines Hh, Hf, Hd et Hi

Finalement, les résultats FTIR et RMN montrent que les solutions de MAPTMS hydrolysées avec un rapport H₂O/MAPTMS inférieur à 1 ne présentent pas de groupes condensés Si-O-Si, tandis que la solution hydrolysée avec un rapport H₂O/MAPTMS de 3 présente déjà des groupes condensés.

2.3. Microfabrication à deux photons

Les différentes résines ont été mises en œuvre avec l'imprimante à deux photons pour structurer les matériaux afin d'évaluer l'influence des paramètres de préparation des résines. Nous avons vu que les résines doivent être préalablement débarrassées du solvant, la procédure de fabrication est donc de déposer une goutte de résine sur une lamelle de microscopie et de la laisser ainsi pendant un temps déterminé avant de réaliser la stéréolithographie à deux photons (cf. Annexe 2 pour le détail complet de la procédure de fabrication avec l'imprimante).

Ces résines hybrides pouvant évoluer spontanément par réaction inorganique, le seuil, la résolution et la qualité de la fabrication peuvent évoluer de façon significative pour une résine identique en fonction des conditions expérimentales (température, humidité etc.). Pour considérer des résultats cohérents, les résines ont été préparées et structurées dans des conditions identiques, à des fins de comparaison.

2.3.1. Influence du vieillissement pré-fabrication

Tout d'abord un temps de vieillissement est respecté avant d'utiliser l'imprimante à deux photons pour évaporer le solvant dans lequel est diluée la résine. Ce temps a été varié pour voir s'il a un impact sur la fabrication.

La Figure 123 montre des lignes réalisées dans les mêmes conditions à partir de la résine Hd après un temps de vieillissement de 1h, 1h30 et 2h. La largeur des lignes est mesurée et il apparaît qu'elle augmente avec le temps de vieillissement, passant de 450 à 1000 nm. Parallèlement, le seuil de fabrication diminue, passant de 80 μW pour un temps de vieillissement de 5 minutes, à 5 μW après 24 heures (Tableau 18). Comme nous avons observé que les résines se gélifient pendant l'évaporation du solvant, il est probable que des réactions inorganiques d'hydrolyse/condensation avancent pendant ce temps de vieillissement, ce qui influe sur la structuration des matériaux.

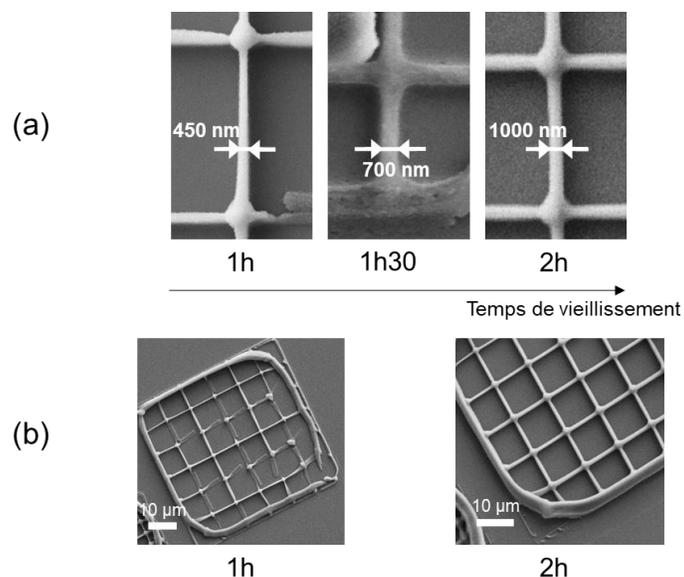


Figure 123. Photos MEB de fabrications en fonction du temps de vieillissement (avec Hd, $68 \mu\text{W}/5 \text{ ms}$) : (a) largeur de lignes (b) aspect global

Tableau 18. Seuils comparatifs de fabrications pour différents temps de vieillissement (avec Hd)

Temps de vieillissement	Seuil
5 min	$80 \mu\text{W}/5 \text{ ms}$
1h	$30 \mu\text{W}/5 \text{ ms}$
1h30	$20 \mu\text{W}/5 \text{ ms}$
2h	$10 \mu\text{W}/5 \text{ ms}$
24h	$5 \mu\text{W}/5 \text{ ms}$

2.3.2. Influence des solutions pré-hydrolysées de MAPTMS

Deux paramètres ont été étudiés pendant la préparation des solutions de MAPTMS : le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{MAPTMS}$ et le pH de la solution aqueuse. Les différentes résines préparées à partir de ces différentes solutions ont été structurées dans des conditions identiques afin de comparer l'influence de ces paramètres sur la fabrication.

La Figure 124 présente des lignes fabriquées à partir des résines présentant un rapport molaire H₂O/MAPTMS différent. Les largeurs des lignes fabriquées ont été mesurées et il ne semble pas y avoir une influence, les largeurs variant sans linéarité. Les seuils de fabrication sont similaires pour les rapports inférieurs à 1 (Tableau 19). En revanche pour la résine Hi, qui a un rapport de 3 et présentait des groupes condensés (cf. paragraphe 2.2.), le seuil est plus élevé. Il y a donc une influence de l'état de condensation de la résine.

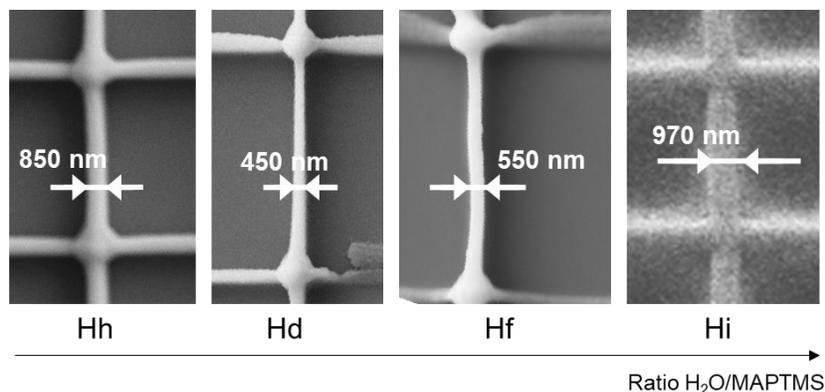


Figure 124. Photos MEB de fabrications en fonction du rapport molaire H₂O/MAPTMS (70 μW/5ms/1h de vieillissement)

Tableau 19. Seuils comparatifs de fabrications pour différents rapports molaires H₂O/MAPTMS

Résine	Rapport H ₂ O/MAPTMS	Seuil
Hh	0,25	10 μW/3 ms
Hd	0,5	10 μW/3 ms
Hf	1	10 μW/3 ms
Hi	3	60 μW/3 ms

Concernant le pH de la solution, aucune différence n'été constatée au niveau des aspects ou de la résolution des fabrications. Les seuils sont identiques, l'expérience de seuil comparatif donnant 10 μW/3 ms pour les 4 pH testés.

2.3.3. Influence du rapport molaire TiP/MAA

Trois résines présentant un rapport molaire TiP/MAA différents ont été structurées avec l'imprimante pour évaluer l'influence de ce paramètre. La Figure 125 présente des fabrications de lignes avec un gradient de puissance pour un rapport TiP/MAA et 1/1, 1/2 et 1/4. Ce paramètre semble avoir peu d'influence sur la fabrication. Les seuils sont identiques dans les trois cas (Tableau 20). La résolution semble légèrement meilleure pour le rapport 1/1.

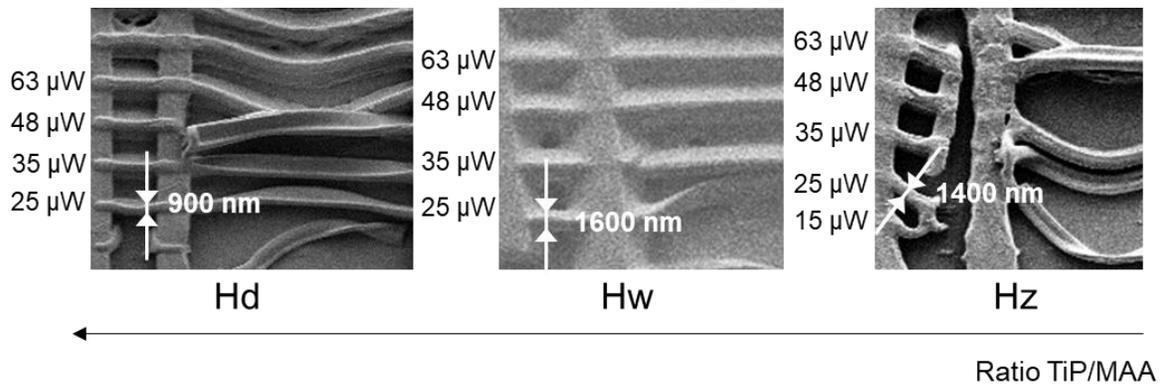


Figure 125. Photos MEB de fabrications en fonction du rapport molaire TiP/MAA (3ms/1h de vieillissement)

Tableau 20. Seuils comparatifs de fabrications pour différents rapports molaires TiP/MAA

Résine	TiP/MAA	Seuil
Hd	1/1	10 μW/3 ms
Hw	1/2	10 μW/3 ms
Hz	1/4	10 μW/3 ms

2.3.4. Influence du rapport Ti/Si

Nous aimerions intégrer un maximum de titane dans les fabrications, c'est pourquoi le rapport Ti/Si a été varié et les fabrications résultantes étudiées. La Figure 126 présente les fabrications réalisées pour des résines à différents rapports Ti/Si. Comme attendu étant donné les premiers résultats de fabrication avec TiP-MAA (cf. paragraphe 1.2.), ce paramètre est très influent sur les fabrications. C'est d'ailleurs un paramètre limitant puisqu'au-delà de 1, il n'est plus possible de

réaliser de fabrication par impression à deux photons. La résolution baisse fortement quand le rapport augmente. L'augmentation donne un aspect craquelé aux structures (Figure 126 (b)), ce qui indique que la présence du titane rend les structures plus rigides et donc plus fragiles. Le seuil de fabrication semble peu impacté (Tableau 21). La proportion plus importante de l'alcoxyde de titane augmente la réactivité au sein de la résine et en conséquence, le contrôle de la fabrication est plus difficile.

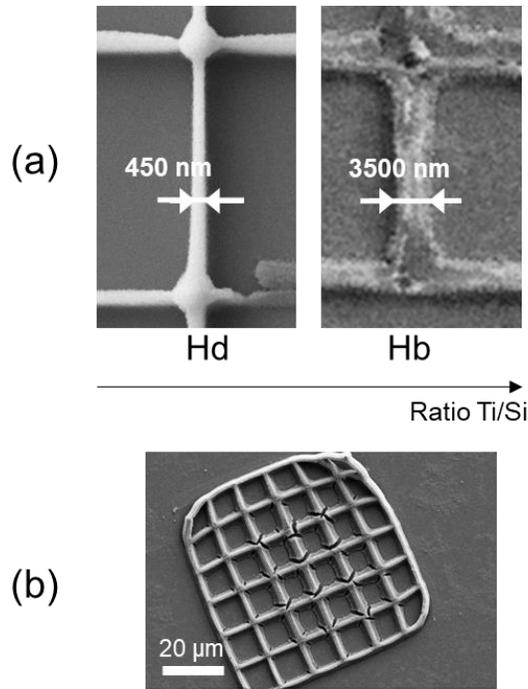


Figure 126. Photos MEB de fabrications en fonction du rapport Ti/Si : (a) largeur de lignes ($68 \mu W/5 ms/1h$ de vieillissement) (b) aspect d'une fabrication (avec Hb, $48 \mu W/5ms/1h$ de vieillissement)

Tableau 21. Seuils comparatifs de fabrications pour différents rapports Ti/Si

Résine	Rapport Ti/Si	Seuil
Hd	0,4	$30 \mu W/5 ms$
Hc	0,7	$30 \mu W/5 ms$
Hb	1	$20 \mu W/5 ms$
Ha	1,5	Pas de fabrication

Les paramètres influents sur le procédé de fabrication ont été déterminés. Les solutions pré-hydrolysées de MAPTMS et le rapport molaire TiP/MAA ont globalement peu d'impact sur les résultats. En revanche, le temps de vieillissement et le rapport Ti/Si influence les fabrications. Cela est certainement lié aux réactions inorganiques se déroulant dans les résines. L'augmentation du rapport Ti/Si entraîne une baisse du contrôle des réactions. Il n'a pas été possible d'augmenter ce rapport au-delà de 1. Ces résines présentent un intérêt limité pour le projet car elles ne peuvent pas comporter une proportion de titane très élevée.

3. Résines hybrides MAPTMS/TiB/MAA : réalisation de microstructures SiO₂/TiO₂

Dans la partie précédente, la stéréolithographie à deux photons n'est pas réalisable pour un rapport Ti/Si supérieur à 1. Cela est dû à la forte réactivité de l'alcoxyde de titane malgré la présence du MAPTMS qui permet de la réduire. Pour tenter d'abaisser encore cette réactivité, une troisième stratégie a été envisagée. Il s'agit de remplacer l'isopropoxyde de titane par un autre précurseur de titane moins réactif, le tétrabutoxyde de titane.

3.1. Préparation des résines

Ces nouvelles résines hybrides composées de MAPTMS/TiB/MAA sont préparées de façon similaire aux résines précédentes MAPTMS/TiP/MAA, seulement le précurseur de titane est changé. La Figure 127 présente les différents constituants de ces résines. Comme on peut le voir, le butoxyde de titane (TiB) présente des chaînes alcoxy (OBu) plus longues, ce qui permet d'abaisser sa réactivité. Le détail des compositions est disponible en Annexe 3.

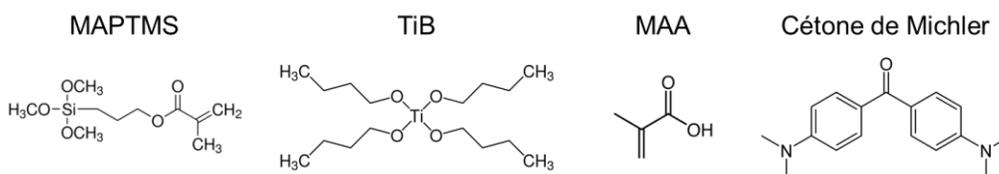


Figure 127. Structures chimiques des réactifs

D'après les précédents résultats, certains paramètres de préparation ont été fixés. Les solutions de MAPTMS ont été préparées avec une solution aqueuse de pH=1 et un rapport molaire

H₂O/MAPTMS de 1. Le rapport molaire entre le TiB et le MAA reste à 1. Seul le rapport Ti/Si a été varié pour cette partie, avec l'objectif de l'augmenter au maximum. Différentes résines ont été préparées : Hr1 (Ti/Si=0,4), Hr2 (Ti/Si=0,7), Hr3 (Ti/Si=1), Hr4 (Ti/Si=1,5) et Hr5 (Ti/Si=2,3). Les deux formules des solutions de précurseurs ont également été considérées comme références : HrSi issue de l'hydrolyse de MAPTMS est ainsi la référence sans titane (Ti/Si=0), tandis que HrTi est le composé TiB-MAA pur, référence sans silicium (Ti/Si=∞).

3.2. Microfabrication à deux photons

Les résines hybrides ont été structurées par la stéréolithographie à deux photons avec le même temps de vieillissement de 1h. Les références HrSi et HrTi ont également été considérées.

La Figure 128 montre les résultats des fabrications. La référence HrSi permet de faire des fabrications mais requiert des puissances plus élevées, au moins 5 fois plus que la résine Hr1 pour un même temps d'exposition et les objets sont moins bien résolus comme le montre la Figure 128 (a). Aucune fabrication n'a été réalisée avec la référence HrTi. Tout comme les résines avec TiP-MAA, la réaction s'emballe spontanément, un matériau solide est formé (Figure 128 (a)) il n'est alors plus possible de structurer la résine par polymérisation à deux photons. Avec les résines hybrides, la présence du MAPTMS permet de contrôler les fabrications avec des hautes résolutions (Figure 128 (b)). Comme le montre la Figure 128 (b), le rapport Ti/Si peut ainsi être augmenté jusqu'à 2,3. La Figure 128 (c) montre une comparaison de l'aspect des fabrications en fonction du précurseur de titane utilisé. La résolution est meilleure car les réactions de polymérisation sont mieux contrôlées. De plus les fabrications sont lisses et ne présentent pas d'aspect craquelé contrairement au système Hb. Pour les mêmes conditions de fabrication, le seuil de fabrication des systèmes augmente avec la proportion de titane (Tableau 22). Cela est cohérent avec les analyses FTIR précédentes qui indiquaient que la photopolymérisation se faisait plus difficilement pour un haut rapport Ti/Si.

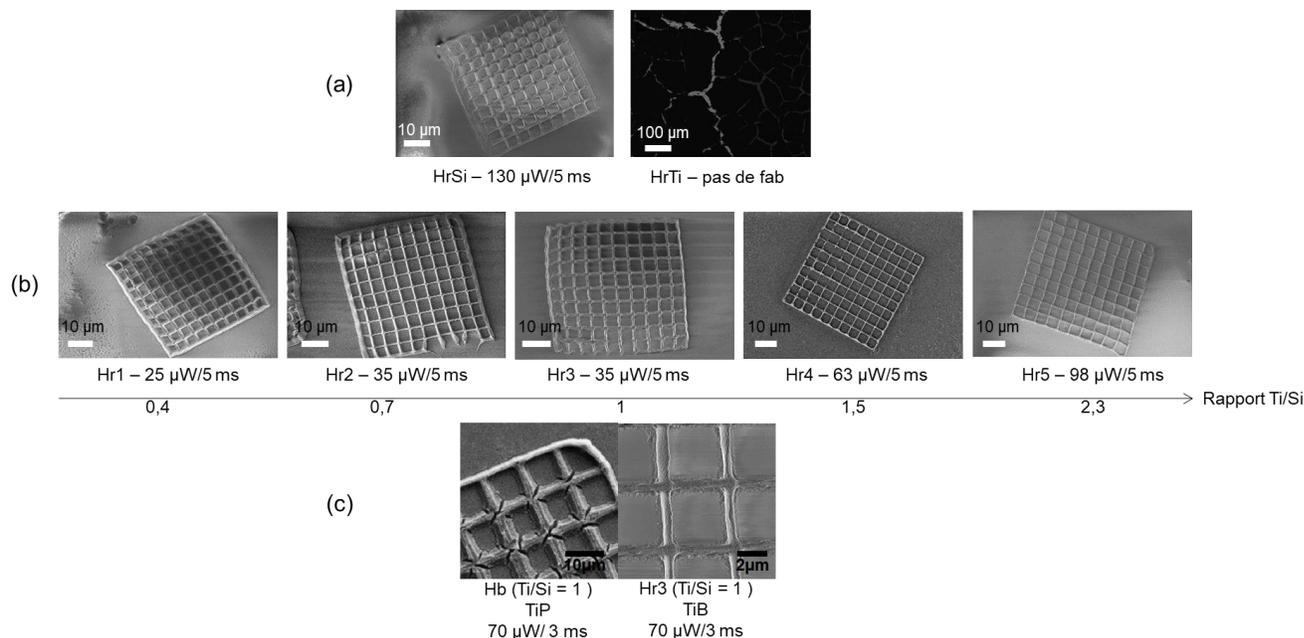


Figure 128. Photos MEB de fabrications : (a) avec les résines de référence HrSi et HrTi (b) avec les résines Hr1, Hr2, Hr3, Hr4 et Hr5 (c) comparaison entre les fabrications obtenues des résines Hb et Hr3

Tableau 22. Seuils comparatifs de fabrications avec les résines MAPTMS/TiB/MAA

Résine – Rapport Ti/Si	Seuil
Hr1 – 0,4	25 μ W/5 ms
Hr2 – 0,7	35 μ W/5 ms
Hr3 – 1	35 μ W/5 ms
Hr4 – 1,5	63 μ W/5 ms
Hr5 – 2,3	98 μ W/5 ms

Le changement du précurseur de titane, de l'isopropoxyde de titane par le butoxyde de titane, est efficace pour structurer des résines avec un plus haut taux de titane. Il permet d'augmenter le rapport Ti/Si maximal dans les fabrications de 1 à 2,3. Le contrôle reste plus simple quand la proportion de titane diminue. La résolution d'impression permet de fabriquer des lignes autour de 300 nm de largeur, ce qui correspond aux attentes du projet.

3.3. Etude de la solidification des résines lors du procédé de stéréolithographie

Une fois l'intérêt du changement du précurseur démontré, ces formules ont été utilisées pour essayer comprendre les mécanismes mis en jeu pendant la solidification des résines. Nous avons précédemment remarqué que le temps de vieillissement pré-fabrication et le rapport Ti/Si jouent un rôle important dans la structuration des matériaux. Il est probable que des réactions inorganiques, typiquement hydrolyse/condensation, avancent différemment selon ces paramètres. Pour vérifier cela, des analyses en spectroscopie FTIR ont été menées.

Les différentes résines ont été étudiées en fonction du temps de vieillissement. Pour cela, des films de résines Hr1, Hr3 et Hr5 ont été analysés à différents temps après leurs réalisations. L'objectif était de voir si une polymérisation inorganique type condensation sol-gel avançait effectivement durant ce temps de vieillissement. La Figure 129 présente l'évolution dans le temps de films de trois résines à un rapport Ti/Si différent : 0,4, 1 et 2,3. Le suivi de la condensation est réalisé sur la bande vers $3000-3500\text{ cm}^{-1}$, correspondant à l'élongation des liaisons O-H présentes au sein des groupes non condensés Si-O-H ou Ti-O-H, et les bandes vers $800-1000\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent aux liaisons Si-O-Si, Ti-O-Si ou Ti-O-Ti dans les groupes condensés [197]. Avec le temps, l'intensité de la bande des liaisons OH diminue et l'intensité des bandes à $960-1060\text{ cm}^{-1}$ attribuées aux liaisons Si-O-Si et des bandes à $870-950\text{ cm}^{-1}$ attribuées aux liaisons Ti-O-Si augmente. Cela signifie que la condensation avance avec le temps de vieillissement, comme cela était attendu.

La présence plus ou moins importante du titane influence fortement la réaction. Ainsi, le spectre du système Hr1, qui a le plus faible rapport Ti/Si, présente une bande pour la liaison Si-O-Si faible au début de l'analyse, signe que peu d'espèces ont condensées. En revanche sur le spectre du système Hr5, qui a le plus haut rapport Ti/Si, la bande est déjà formée dès le départ, signe que la condensation est déjà engagée. De plus en fin d'analyse, après un temps de 2h, la bande des liaisons OH a quasiment disparu pour le système Hr5, ce qui signifie qu'il ne reste pratiquement plus de groupes Si-O-H ou Ti-O-H et qu'ils se sont donc condensés. En comparaison, dans le cas du système Hr1, il reste des liaisons OH, signe que la condensation n'est pas finie. Le

système Hr3, qui a un rapport situé entre les deux autres systèmes suit logiquement la tendance établie.

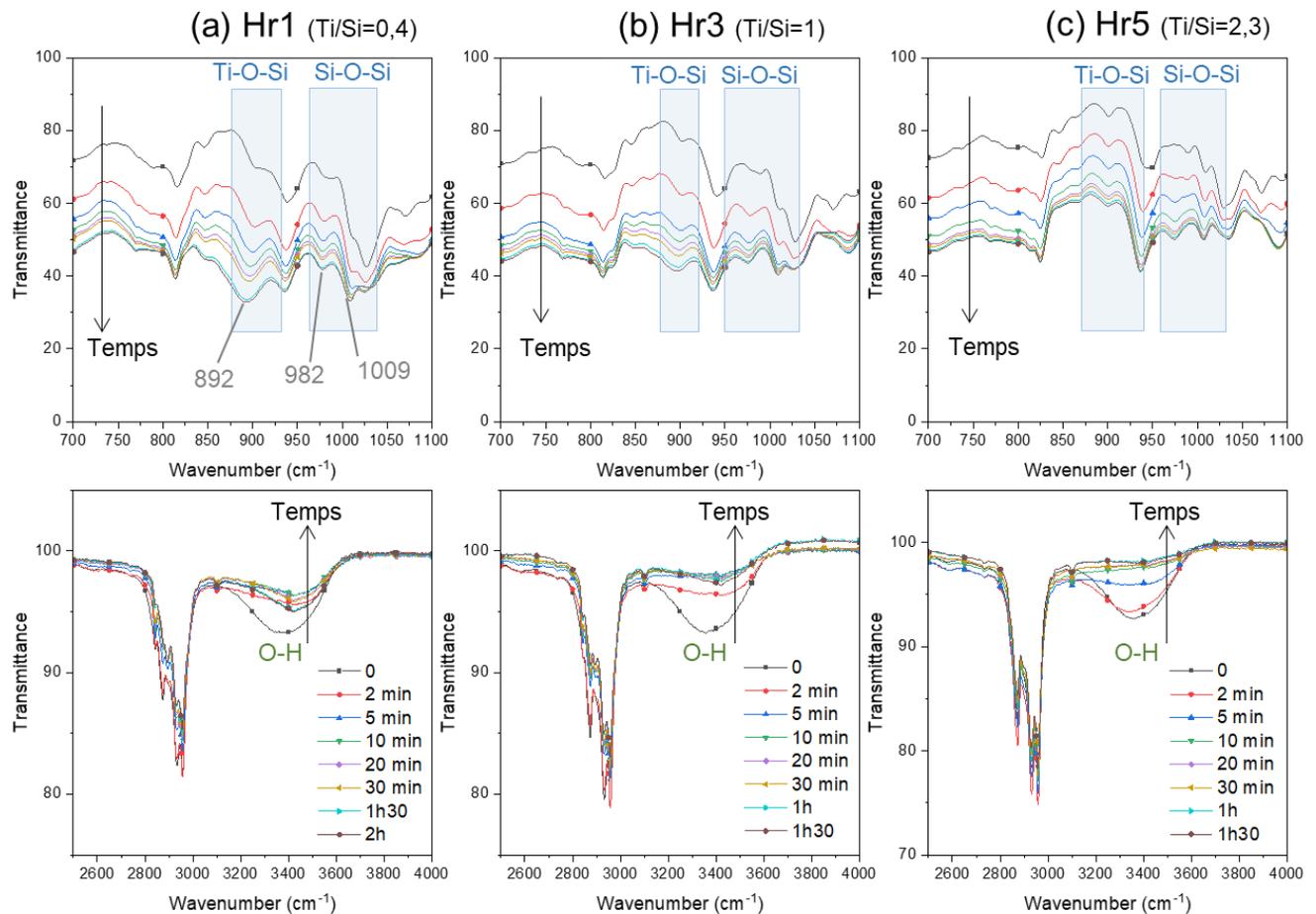


Figure 129. Spectres FTIR de films de résines en fonction du temps : (a) Hr1 (b) Hr3 (c) Hr5

Ensuite des films de résines Hr1, Hr3 et Hr5 ont été analysés par spectroscopie FTIR avant et après exposition à une source UV (255 nm ; 20 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$; 15 min) après un temps de vieillissement de 15 minutes ou 1 heure. L'objectif de cette caractérisation est de déterminer si la conversion des fonctions acrylates, présentes sur le MAPTMS et le MAA, est influencée par le temps de vieillissement et le rapport Ti/Si. La conversion s'observe sur les bandes vers 1640 cm^{-1} et 1410 cm^{-1} , correspondant aux elongations $\text{C}=\text{CH}_2$: si les fonctions acrylates sont polymérisées, l'intensité de ces bandes diminue.

La Figure 130 présente les spectres FTIR des résines avant et après exposition UV pour les deux temps de vieillissement. Là encore, on voit que le rapport Ti/Si a une forte influence. Dans le cas de la résine Hr1, qui contient peu de titane, le temps de vieillissement influence beaucoup la conversion des fonctions acrylates. Ainsi après un temps de vieillissement de 1 h, la conversion est moins effective qu'après un temps de vieillissement de 15 min, comme le montre la diminution des bandes liées à la fonction acrylate sur les spectres. Pour la résine Hr5, qui contient plus de titane, le temps de vieillissement semble avoir moins d'impact sur la conversion des acrylates. La conversion est aussi plus élevée si le rapport Ti/Si est plus faible. Une explication à ces phénomènes pourrait être que si la réaction de condensation sol-gel est plus avancée, comme cela est le cas dans le système Hr5, la réaction de photopolymérisation est ralentie par la réticulation déjà avancée dans la résine.

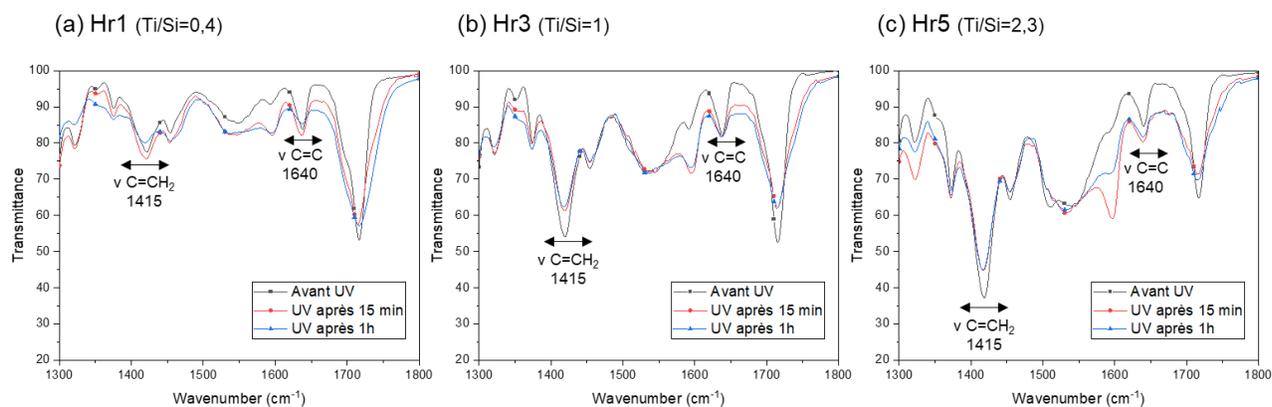


Figure 130. Spectres FTIR de films de résines avant et après une exposition UV avec différents temps de vieillissement : (a) Hr1 (b) Hr3 (c) Hr5

Ces résultats nous permettent de mieux comprendre les processus chimiques mis en jeu lors de la solidification des résines. D'une part, dans un premier temps, une condensation sol-gel inorganique se fait spontanément dans le temps et contribue à réticuler la résine dans un réseau oligomère hybride. D'autre part, dans un second temps, le rayonnement UV (ou laser) convertit les fonctions acrylates par un mécanisme de photopolymérisation. Cette étape permet de consolider le réseau d'oligomères en attachant les différents blocs entre eux pour structurer le matériau solide.

3.4. Traitement thermique des microstructures

Afin de mettre en évidence la présence du titane plus ou moins importante en fonction du rapport Ti/Si, des analyses des matériaux obtenus à partir des différentes résines à l'issue de deux traitements thermiques, à 600 et 1000°C, ont été effectuées. D'une part, l'analyse DRX sur des poudres issues des résines polymérisées et d'autre part l'analyse Raman qui a été faite directement sur les microstructures fabriquées par 2PL (cf. Annexe 4). Les résultats combinés de ces deux analyses fournissent des informations sur la nature des micro-objets obtenus après un post-traitement thermique.

La Figure 131 montre l'aspect des poudres formées à partir des résines HrSi, Hr1, Hr3, Hr5 et HrTi polymérisées, après un traitement thermique à 600 et 1000 °C. Après un traitement à 600 °C, les matériaux obtenus à partir des résines hybrides sont grisâtres, probablement à cause d'une formation de charbon pendant la pyrolyse de la matière organique. En revanche, après un traitement à 1000°C, les poudres sont blanches, indiquant probablement que seuls des oxydes métalliques sont présents.

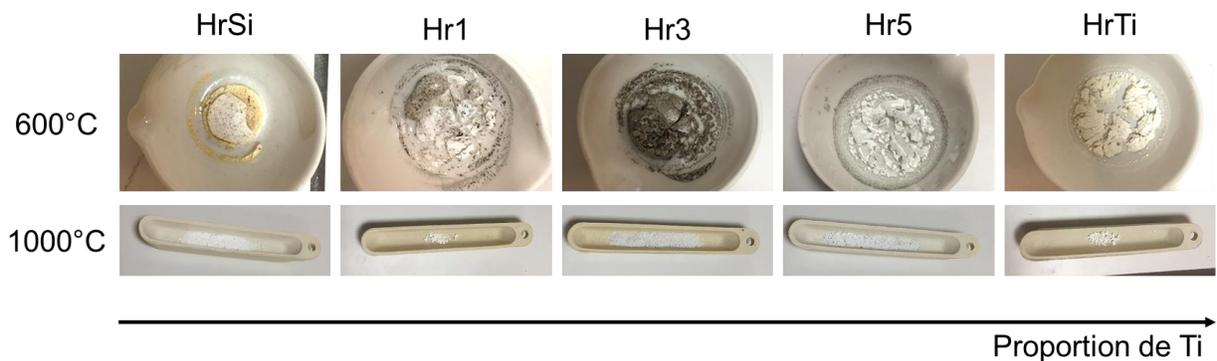


Figure 131. Aspect visuel des systèmes après traitement thermique

Les diffractogrammes de ces poudres ont été réalisés (Figure 132). Les systèmes HrSi et HrTi sont les références et mènent à la formation de SiO₂ ou de TiO₂ pur. On peut noter qu'à 600 °C, la référence HrTi se trouve être un mélange de phases rutile et anatase, tandis qu'à 1000°C, la phase pure rutile est obtenue, ce qui est en accord avec la littérature (Lin et al., 2015). Les pics sont également plus fins, ce qui indique que les particules ont réagi entre elles avec l'augmentation de température. La référence HrSi présente quant à elle le profil caractéristique de la silice pour les deux températures considérées. Les diffractogrammes des systèmes hybrides montrent un

mélange de phases SiO_2 et TiO_2 . Lorsque le rapport Ti/Si augmente, les pics liés aux plans cristallographiques du titane anatase ou rutile sont de plus en plus intenses, confirmant la présence plus importante de titane. Pour les systèmes hybrides, le dioxyde de titane obtenu à 1000°C est un mélange de phase anatase et rutile.

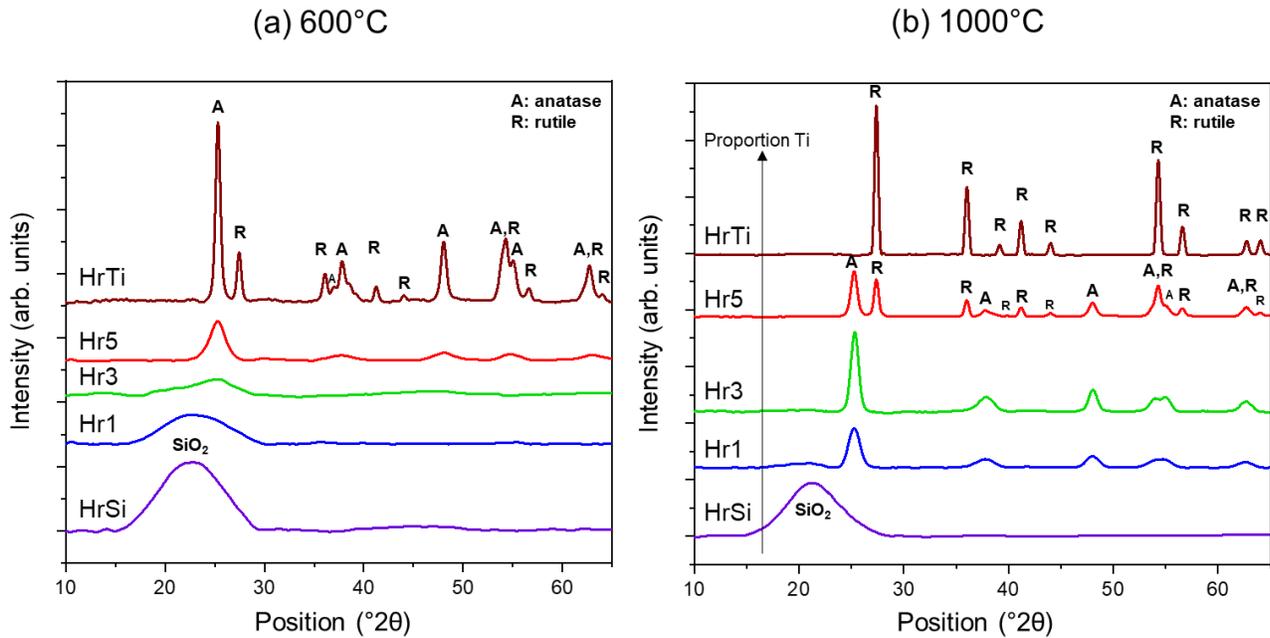


Figure 132. Diffractogrammes des poudres issues des résines Hr1, Hr3 et Hr5 ainsi que des références HrSi et HrTi après le traitement thermique : (a) à 600°C (b) à 1000°C

Pour les spectres Raman, des microgrilles de $50\ \mu\text{m}$ ont été fabriquées avec les résines en faisant varier le rapport Ti/Si et elles ont été traitées à 600°C et à 1000°C sur des substrats en quartz avant de procéder à l'analyse. Dans le cas de la référence HrTi, comme il n'était pas possible de réaliser de fabrications avec cette résine, l'analyse Raman a été menée directement sur la poudre issue de cette formulation. Les spectres sont présentés en Figure 133. A 600°C , pour le système de référence HrTi les bandes typiques du signal Raman de l'anatase sont observés à 141 , 197 , 395 , 517 et $638\ \text{cm}^{-1}$, et celle de la forme rutile à 145 , 445 et $610\ \text{cm}^{-1}$, il s'agit d'un mélange de phases. Après 1000°C , seule la phase rutile persiste, comme cela a été constaté avec l'analyse DRX. Pour le système HrSi le signal Raman, assez faible et élargi, de la silice à $490\ \text{cm}^{-1}$ est présent pour les deux températures. A 600°C , pour les système hybrides, les bandes Raman sont

peu intenses, plus larges et éventuellement décalées. Par exemple, le pic de l'anatase à 141 cm^{-1} est décalé vers 150 cm^{-1} pour le système Hr3. Cela est probablement lié à la présence de composés carbonés, comme le charbon observé lors du traitement des poudres. Un mélange de phases silice et anatase est constaté à partir d'un rapport Ti/Si supérieur à 1. Pour les rapports inférieurs à 1, la présence du dioxyde de titane est masquée. L'origine de la bande à 550 cm^{-1} n'est pas claire. Cela peut être attribué soit à la présence de carbure de titane à cette température, soit à des artefacts dus à des effets de surface [198]. Après la pyrolyse à 1000 °C , les bandes sont mieux définies et des phases cristallisées sont obtenues. Les objets issus des résines hybrides présentent systématiquement un mélange entre les phases rutile et anatase du TiO_2 , avec la tendance de préférer la phase rutile lorsque la proportion du titane augmente au sein de la résine initiale. Ces résultats sont en accord avec d'autres rapports évoquant l'influence du SiO_2 sur la phase de TiO_2 ainsi qu'avec le diagramme de phase $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [199-200].

Les résultats Raman concordent avec l'analyse DRX. Les matériaux issus du procédé de microfabrication à deux photons puis calcination présentent les mêmes phases cristallographiques que celles obtenues à partir de la calcination des poudres de résines polymérisées. Ainsi, ni le processus de fabrication à deux photons ni la taille réduite des objets n'ont d'influence sur le matériau obtenu après traitement thermique.

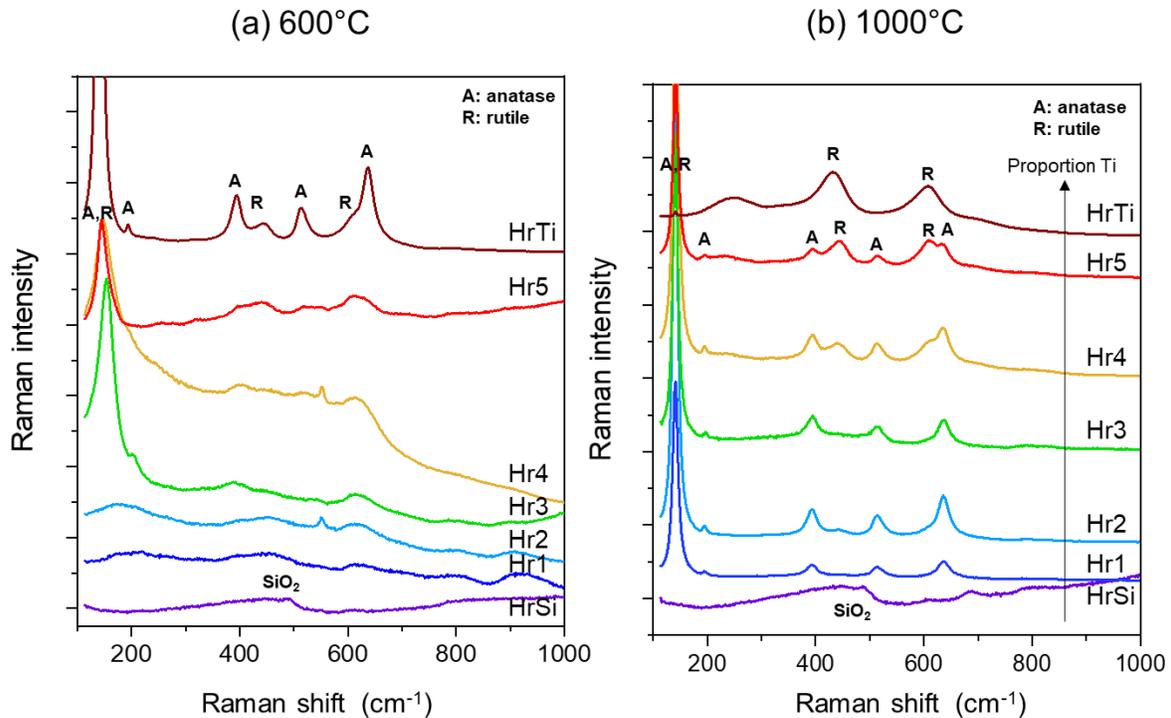


Figure 133. Spectres Raman des systèmes Hr1, Hr2, Hr3, Hr4 et Hr5 ainsi que des références HrSi et HrTi après le traitement thermique : (a) à 600 °C (b) à 1000 °C

Les résultats combinés de DRX et microRaman fournissent des informations sur les phases formées lors du traitement thermique. Avant la pyrolyse, le système est partiellement organique. Après le traitement thermique à 600°C, des composés carbonés apparaissent, ainsi qu'un mélange de phases TiO₂/SiO₂. Après 1000°C, seules des céramiques inorganiques TiO₂/SiO₂ sont formées, avec une augmentation de la proportion de TiO₂ avec l'augmentation du rapport Ti/Si initial dans les systèmes.

Le traitement thermique, avec l'élimination de la matière organique, peut entraîner un retrait de la taille des objets et éventuellement des déformations. Pour vérifier cela, un objet fabriqué à partir de la résine Hr1 a été traité à 600 et 1000°C sur un substrat en quartz et observé avant et après ce traitement thermique (Figure 134). Le retrait linéaire est d'environ 18% entre 25 et 600 °C et d'environ 10% entre 600 et 1000 °C.

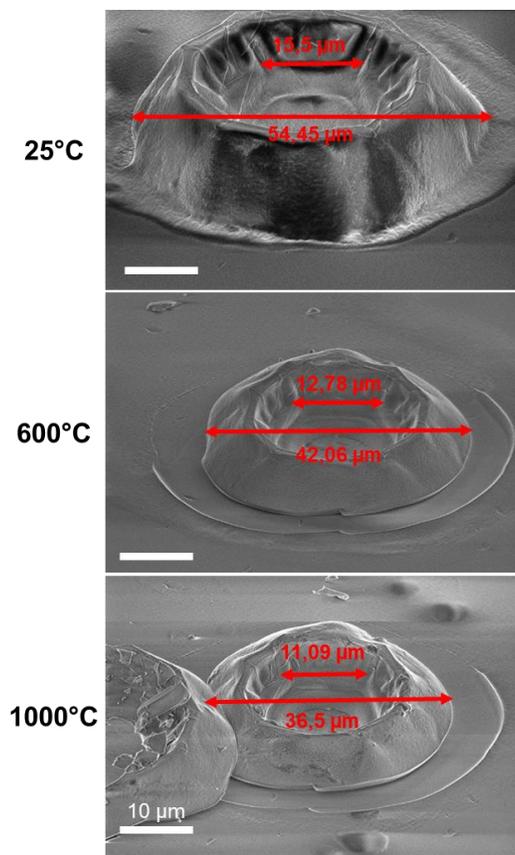


Figure 134. Photos MEB d'un objet fait avec Hr1 avant et après traitement thermique à différentes températures

Grâce à la proportion plus importante de matière inorganique initiale dans le matériau, le retrait est beaucoup plus limité que celui observé avec les résines HZr (Chapitre 2, paragraphe 4), ce qui constitue un véritable avantage.

4. Vers un mécanisme hybride : photoréactions simultanées organiques/inorganiques

Nous avons vu que le procédé de solidification des résines hybrides comporte deux réactions chimiques, la condensation sol-gel suivie de la photopolymérisation radicalaire. Cela a lieu en deux étapes, la condensation étant effectuée pendant l'étape de vieillissement pré-fabrication. Cette étape est essentielle à l'obtention de fabrications de qualité mais elle est réalisée en amont de la structuration avec le laser. Dans le Chapitre 3, nous avons vu qu'il était possible de

condenser le sol sous le rayonnement laser grâce à la photobase. Pour réaliser une structuration issue d'un mécanisme hybride, exécutant les deux réactions (condensation et polymérisation) de façon simultanée, la photobase PB3 a été utilisée. L'idée est donc de mener les deux polymérisations en même temps en ayant d'un côté la photobase qui favorise la réaction sol-gel et de l'autre côté le photoamorceur qui assure la réaction de photopolymérisation. Afin d'évaluer l'influence de son action lors de l'irradiation laser, la photobase a été ajoutée dans une formulation similaire à la résine Hr1 pour comparaison avec les précédents résultats.

4.1. Préparation de la résine

La préparation de cette résine, nommée Ht8, se base sur la préparation de la précédente résine Hr1. La photobase PB3 a été ajoutée directement dans la préparation, en même temps que le photoamorceur. La quantité de photobase est équivalente à celles utilisées dans le Chapitre 3 précédent pour obtenir la structuration par condensation sol-gel, pour s'assurer qu'elle puisse s'activer et avoir un effet. La résine obtenue ressemble aux résines précédentes, se présentant sous forme d'un liquide jaune transparent. Le détail de la préparation est en Annexe 3.

4.2. Mécanismes mis en jeu

Afin de comprendre les processus chimiques mis en œuvre lors de la fabrication, des analyses ont été menées par spectroscopie FTIR et RMN du silicium.

Un film de résine Ht8 a été analysé avant et après irradiation sous lampe UV (255 nm ; 20 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$; 30 min) par spectroscopie FTIR. La Figure 135 présente les spectres obtenus. La bande liée à l'élongation $\text{C}=\text{CH}_2$ vers 1410 cm^{-1} n'est pas observable car recouverte par d'autres bandes. En revanche la bande correspondant à la présence de la liaison $\text{C}=\text{C}$ à 1636 cm^{-1} est observable. Elle diminue sous exposition UV, ce qui indique que la photopolymérisation a été réalisée. La réaction organique est donc toujours efficace en présence de la photobase. Concernant la condensation sol-gel, la présence de changements au niveau des bandes vers 1000 cm^{-1} , pourrait indiquer une éventuelle transformation inorganique avec la diminution de la bande à 1097 cm^{-1} , attribuée à la liaison $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ et l'élargissement des bandes vers $900-950\text{ cm}^{-1}$ qui sont

attribuées aux liaisons M-O-M avec M=Si ou Ti. L'analyse des spectres FTIR reste cependant limitée pour déterminer si une condensation inorganique a eu lieu.

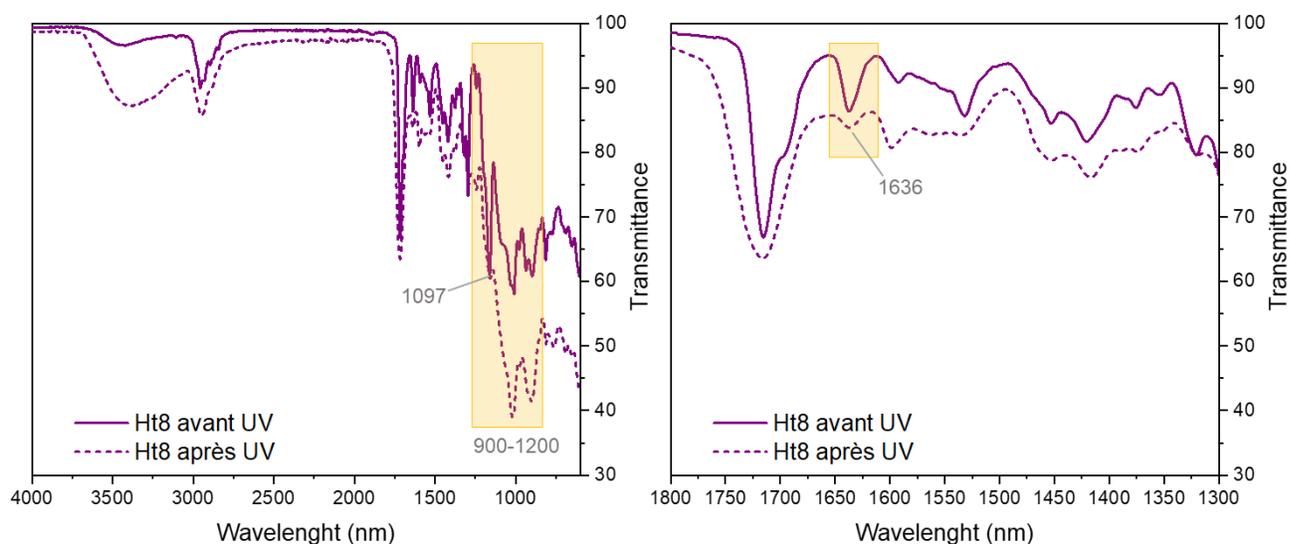


Figure 135. Spectres FTIR du système Ht8 avant et après exposition UV

Pour évaluer si une condensation est amorcée par la photobase, la résine Ht8 fraîchement préparée a été analysée par ^{29}Si -RMN avant et après irradiation sous lampe UV (255 nm ; 20 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) dans un tube en quartz pendant 30 minutes. Les résultats sont présentés en Figure 136 avec le spectre du MAPTMS pur comme référence. La résine non irradiée est jaune tandis que la résine irradiée a foncé pour devenir orange. Avant irradiation, la résine Ht8 présente déjà des espèces condensées, avec un taux de condensation calculé à environ 40%. Deux groupes T_0 sont présents, attribués à l'espèce pure $\text{RSi}(\text{OMe})_3$ soit le groupe T_0^0 , et à l'espèce hydrolysée $\text{RSi}(\text{OMe})_2(\text{OH})$ soit le groupe T_0^1 [188]. Après l'exposition UV, le nombre de groupes condensés T_0 a réduit par rapport aux autres groupes T_1 , T_2 et T_3 . La formation de massifs au lieu de pics définis est attribuée à la présence de liaisons Si-O-Ti menant à une variété d'unités T possibles. Le taux de condensation est passé à environ 50%. Ces résultats montrent que l'action de la photobase a permis de participer à la condensation.

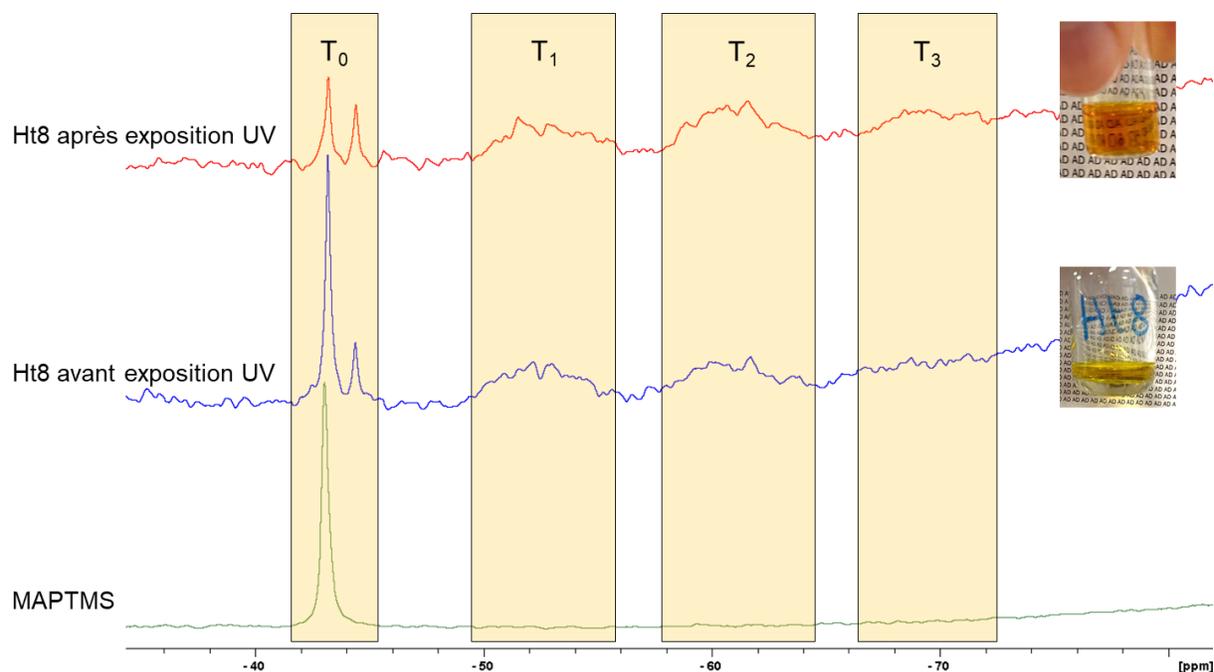


Figure 136. Spectres ^{29}Si -RMN (Acétone D6) de MAPTMS, Ht8 fraîchement préparée, Ht8 après une irradiation UV et aspect de Ht8 avant et après l'irradiation

Les analyses de FTIR confirment que la photopolymérisation organique a eu lieu tandis que les analyses de la RMN du silicium montrent que la condensation inorganique a eu lieu, après une irradiation de la résine Ht8 sous UV. Les actions du photoamorceur et de la photobase sont combinées.

4.3. Microfabrication à deux photons

La résine Ht8 a ensuite été utilisée dans le procédé de stéréolithographie à deux photons pour être comparée avec la résine Hr1, qui est son équivalent sans photobase. La Figure 137 montre des fabrications de lignes avec un gradient de puissance pour les deux résines. Le seuil de fabrication est légèrement plus haut avec Ht8 ($35\mu\text{W}$) qu'avec Hr1 ($25\mu\text{W}$) dans ces mêmes conditions de fabrication. Le contrôle des réactions semble être mieux maîtrisé avec Ht8, pour des puissances plus hautes il y a moins de diffusion qu'avec Hr1. La combinaison des deux photoamorceurs serait ainsi bénéfique au contrôle des fabrications.

des résines sont principalement influencés par le rapport Ti/Si et très peu par les autres paramètres de synthèse. Plus la proportion du titane est importante, plus l'indice est haut. Pour les résines liquides, le manque de cristallinité de système cantonne les indices à des valeurs assez basses autour de 1,5. Le traitement thermique permettant d'accéder à des matériaux céramiques, les indices obtenus suite à celui-ci sont plus hauts mais restent en dessous de 2. La présence du TiO₂, dont l'indice théorique se situe autour de 2,5 permet d'augmenter les indices de réfraction dans les systèmes mais la présence du SiO₂, dont l'indice théorique est de 1,45, contribue très certainement à abaisser la valeur d'indice du matériau final.

Tableau 23. Indice de réfraction des produits

<i>Produit</i>	<i>Indice</i>
TiP	1,464
TiB	1,491
MAPTMS	1,431
MAA	1,431

Tableau 24. Indice de réfraction des résines hybrides

<i>Résine – Rapport Ti/Si</i>	<i>Mesure résine réfractomètre</i>	<i>Mesure films réticulés ellipsomètre</i>	<i>Mesure films calcinés ellipsomètre</i>
Ha – 1,5	1,522	1,695	N.D.
Hb – 1	1,511	1,671	N.D.
Hc – 0,7	1,501	1,661	N.D.
Hd – 0,4	1,492	1,571	N.D.
Hd2 – 0,4	1,495	N.D.	N.D.
Hd5 – 0,4	1,491	N.D.	N.D.
Hd7 – 0,4	1,489	N.D.	N.D.
Hf – 0,4	1,497	N.D.	N.D.
Hh – 0,4	1,487	N.D.	N.D.
Hi – 0,4	N.D.	N.D.	N.D.
Hw – 0,4	1,492	N.D.	N.D.

Hz – 0,4	1,487	N.D.	N.D.
Hr1 – 0,4	1,488	1,494	1,616
Hr2 – 0,7	1,492	N.D.	N.D.
Hr3 – 1	1,495	1,506	1,753
Hr4 – 1,5	1,503	N.D.	N.D.
Hr5 – 2,3	1,507	1,527	1,855

Grâce à la présence de l'élément titane, l'indice de réfraction est plus élevé dans les résines. Après traitement thermique, les fabrications sont composées de minéraux et présentent donc un plus haut indice de réfraction, ce qui permettra d'amener des propriétés optiques aux objets imprimés.

Conclusions du chapitre

Ce chapitre a permis d'étudier des résines hybrides organique-inorganique pour la stéréolithographie à deux photons. De plus, l'idée d'un mécanisme hybride, combinant réaction sol-gel photo-induite et photopolymérisation radicalaire a été considérée.

Tout d'abord, la réaction entre un alcoxyde de titane et l'acide méthacrylique a été étudiée. Bien que les composés formés intègrent des fonctions acrylates, la réactivité est trop forte pour être contrôlée en stéréolithographie à deux photons. Pour réduire cette réactivité, un silane, le MAPTMS, a été introduit dans les formules. Une étude des étapes de synthèse a permis d'identifier les paramètres clés influençant la qualité de la fabrication. Le temps de vieillissement pré-fabrication s'est avéré indispensable et particulièrement influent sur les objets obtenus car il permet de pré-former des blocs oligomères. Il apparaît que le rapport Ti/Si est très important pour contrôler le procédé, l'augmentation de la proportion de titane faisant baisser le contrôle. Le remplacement de l'isopropoxyde de titane par le butoxyde de titane a permis de proposer des résines avec des rapports Ti/Si plus élevés. Quand avec le TiP le rapport maximal permettant le contrôle était $Ti/Si = 1$, il est augmenté à $Ti/Si = 2,3$ avec le TiB. Ensuite la formation des matériaux a été caractérisée. L'investigation des différents processus mis en jeu pour obtenir des objets solides a montré un enchaînement de la réaction sol-gel pour préformer le matériau, suivi de la consolidation par photopolymérisation radicalaire. Les phases des matériaux dans les fabrications issues du post-traitement thermique ont été étudiées par des analyses croisées de DRX et microRaman. Elles ont mis en évidence la création de micro-céramiques composées de mélanges de phases de SiO_2 et de TiO_2 . Le retrait lié à la perte de la matière organique est faible (environ 20% de retrait linéaire) grâce à la forte proportion de matière inorganique initiale dans les pièces imprimées. Enfin, la résine Ht8, intégrant une photobase en plus du photoamorceur radicalaire, a été étudiée. L'objectif était d'induire les deux types de polymérisations, organique et inorganique, pour fabriquer les objets. La résolution n'est pas encore maîtrisée. Les indices de réfraction ont montré que le rapport Ti/Si influe sur les valeurs, particulièrement après le traitement thermique. Ils se situent ainsi entre 1,48 et 1,52 selon ce rapport avant traitement thermique et 1,61 et 1,85 après l'obtention de la phase finale du matériau post-traitement.

Enfin, cette approche permet d'apporter plus de matière inorganique au matériau imprimé tout en atteignant la haute résolution, ce qui est un avantage par rapport à l'approche inorganique précédente. Les indices de réfraction ne sont pas aussi hauts que ceux atteints avec le procédé de la première approche organique mais le post-traitement thermique mène à beaucoup moins de retrait et de déformations des objets imprimés grâce à la forte proportion de matière inorganique initiale.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de développer un procédé de fabrication permettant d'obtenir des objets aux formes 3D complexes composés de matériaux présentant un haut indice de réfraction, typiquement $n=2$ et une haute résolution, typiquement des détails de 300 nm en largeur et 1000 nm en hauteur.

A l'issu de l'état de l'art, nous avons déterminé que les matériaux intéressants étaient le titane et le zirconium car leurs oxydes respectifs, TiO_2 et ZrO_2 , présentent un haut indice de réfraction. Afin de pouvoir effectuer des pièces complexes à haute résolution, le procédé de fabrication a été composé d'une première étape de microfabrication à deux photons, suivi d'une deuxième étape de traitement thermique pour obtenir la phase du matériau final. Ce choix de procédé a amené des contraintes au niveau de la formulation des résines précurseurs. Elles devaient être photosensibles à l'absorption à deux photons afin de pouvoir former un matériau solide par interaction avec une source laser, et intégrer du titane ou du zirconium. La longueur d'onde du laser de l'imprimante étant 532 nm, les résines devaient être transparentes dans le visible et absorbées à la moitié, soit 266 nm. Il a été montré que différentes stratégies sont possibles pour incorporer des matériaux inorganiques, comme la dispersion de poudres ou l'utilisation de précurseurs métalliques.

Pour parvenir à atteindre les objectifs, trois approches très différentes dans le processus chimique ont été envisagées. La première était l'approche organique. La fabrication des objets a été menée par photopolymérisation radicalaire à partir de résines acrylates intégrant du zirconium. L'intégration de cet élément s'est faite selon deux stratégies. La première consistait à introduire des atomes de zirconium au niveau du squelette moléculaire et la seconde était d'introduire des nanoparticules de ZrO_2 . La première stratégie a été plutôt simple à mettre en œuvre, avec l'utilisation de solvant pour solubiliser un acrylate de zirconium avec d'autres composants comme des cross-linkers, et a donné des résines aux indices de réfraction autour de 1,5. La seconde stratégie, consistant à intégrer des nanoparticules de zircone, a été plus compliquée à réaliser car il a fallu réussir à stabiliser des particules de diamètre très petits (5-10 nm), afin d'éviter la diffusion de lumière dans le visible, dans une matrice organique. Pour cela

une fonctionnalisation de la surface des particules a été réalisée avec le 2-carboxyethyl acrylate. La présence initiale de la zircone a permis d'augmenter les indices de réfraction autour de 1,8. L'impact de la formulation des résines sur les fabrications obtenues par stéréolithographie à deux photons a été étudié. Il en résulte que l'ajout de cross-linkers, comme le DPHPA ou le PETA, est nécessaire pour assurer une bonne tenue mécanique aux objets et que les nanoparticules influencent négativement sur la résolution mais que cet effet peut être modulé en jouant sur les autres constituants. Il a été possible de réaliser des objets de formes 3D complexes présentant une haute résolution. Le traitement thermique mené ensuite a permis d'obtenir une céramique en zircone. La phase de zircone obtenue dépend de la stratégie réalisée. A l'issue d'un traitement thermique à 1100°C, on obtient une zircone monoclinique dans le cas de la première stratégie, à base d'acrylate de zirconium, et une zircone cubique dans le cas de la seconde stratégie, incluant les nanoparticules de ZrO_2 . L'indice de réfraction est alors fortement augmenté pour atteindre des valeurs autour de 2. Au cours du traitement thermique, un fort retrait est observé, de par la présence importante de matière organique initiale dans le matériau polymérisé.

La deuxième approche, l'approche inorganique, consistait à explorer de nouvelles voies de polymérisations induites par le rayonnement laser, basées sur la chimie sol-gel. Pour cela une photobase a été synthétisée. Cette espèce capable de produire des ions OH^- sous irradiation a été utilisée pour favoriser la condensation inorganique ou initier une déstabilisation électrostatique. Trois stratégies ont alors été considérées. Pour la première stratégie, une stratégie déjà explorée, par catalyse locale photoamorcée par la photobase, a été étudiée en présence de nanoparticules de TiO_2 . Les nanoparticules, sous forme anatase, ont été synthétisées et stabilisées en milieu acide avant d'être dispersées au sein d'un sol pré-hydrolysé de MTEOS. Le pourcentage massique des nanoparticules a dû être limité à 5% pour que les résines restent compatibles avec le procédé de fabrication. En effet, le pH acide permettant la stabilisation des particules empêche la photobase de s'activer sous irradiation. En conséquence, les indices de réfraction de ces systèmes sont bas vers 1,4-1,5. La fabrication a été compliquée à contrôler et la résolution est très basse. Le post-traitement thermique n'a pas permis d'atteindre de meilleurs indices mais la forte proportion d'atomes inorganiques permet d'avoir peu de retrait. La seconde stratégie a été d'utiliser du tétrabutoxyde de titane comme précurseur. La forte réactivité de ce composé a nécessité une modification avec l'acétylacétone et le MTEOS. Malgré cela, la fabrication a été

compliquée à contrôler. Les indices de réfraction obtenus ont néanmoins été améliorés. En effet, à l'issue d'un post-traitement thermique, le matériau est devenu du dioxyde de titane sous forme rutil, avec un indice atteignant 2,4. Dans une dernière stratégie, la photobase a été utilisée pour induire localement la gélification de solutions colloïdales de ZrO_2 par déstabilisation électrostatique. La démonstration de la faisabilité a été établie mais la consolidation des matériaux, pour former des objets solides, reste à déverrouiller. En revanche, les indices de réfraction sont suffisamment hauts, proche de 2, sans nécessiter de post-traitement thermique.

Enfin la dernière approche, l'approche hybride, proposait de combiner les deux premières pour aller vers un processus impliquant à la fois des polymérisations organiques et inorganiques. Des résines hybrides, à base d'acrylates et de mélanges de précurseurs de type alcoxydes de titane et alcoxydes de silicium, ont été considérées. Tout d'abord une étude a permis de mettre en valeur l'impact de la formulation sur le procédé de fabrication. Il en résulte que le rapport alcoxyde de titane/alcoxyde de silicium est primordial : plus la proportion des alcoxydes de titane est importante, plus le contrôle de la fabrication est difficile. L'utilisation d'un alcoxyde de titane plus stable, le tétrabutoxyde de titane, permet un meilleur contrôle et il a alors été possible d'augmenter sa proportion dans la résine. Les indices de réfractances sont situés entre 1,5 et 1,7. Un temps de vieillissement pré-fabrication s'est avéré indispensable et influe la qualité des objets. Les analyses spectroscopiques ont montré que ce temps servait à la formation de blocs oligomères pré-condensés. Le post-traitement thermique conduit à un faible retrait. A l'issue de ce traitement thermique, les matériaux obtenus sont un mélange de phases SiO_2/TiO_2 qui dépend du rapport de la quantité initiale de précurseurs Ti/Si. Selon cette quantité, les indices de réfraction varient entre 1,6 et 1,9.

Finalement, les trois approches ont des avantages et des inconvénients. L'avantage de l'approche organique est qu'elle est relativement simple à mettre en œuvre et permet un bon contrôle des fabrications. Son inconvénient est le recours à un post-traitement thermique entraînant du retrait dans les objets. Avec l'approche inorganique, le post-traitement thermique n'amène pas de problème de retrait ou déformation et que les indices obtenus peuvent être hauts mais la résolution est basse et le contrôle de la fabrication des objets est difficile. L'approche hybride permet de regrouper les avantages des précédentes approches, c'est-à-dire d'amener le contrôle de la fabrication tout en permettant d'avoir plus de matière inorganique dès le départ dans le

matériau. Cependant des inconvénients demeurent, les indices de réfraction à l'issu du procédé restent bas et la reproductibilité du procédé d'impression est très moyenne.

Concernant le projet PHENOMenon, l'approche organique est plus satisfaisante. Notamment, la résine HZr58 est stable, permet de former des objets complexes à haute résolution et a un indice de réfraction autour de 1,8. Elle a été utilisée par les partenaires du projet et les résultats obtenus, notamment en termes de résolution, sont similaires à ceux décrits dans cette thèse. Cependant les autres approches seront intéressantes dans d'autres contextes, par exemple si l'obtention d'un matériau à forte teneur en matière inorganique est primordiale mais qu'un post-traitement n'est pas envisageable.

La réalisation de pièces en matériaux hybrides et céramiques à haut indice par micro-impression 3D à deux photons a été démontrée et ces pièces pourront être exploitées pour diverses applications dans le domaine de la défense, des télécommunications ou de l'imagerie. Les différentes approches permettent de nombreuses perspectives. L'approche organique pourra être adaptée à d'autres systèmes pour l'élaboration de pièces dans divers matériaux. L'approche inorganique est au stade de découverte et de nombreuses études restent à faire pour comprendre et maîtriser le procédé. Enfin il reste encore à éclaircir plus en détail les mécanismes mis en jeu dans l'approche hybride afin de l'exploiter pleinement.

Annexes

Annexe 1 – Symboles et abréviations	209
Annexe 2 – Imprimante à deux photons et procédé de fabrication des objets	211
Annexe 3 – Détails expérimentaux des synthèses et formulations.....	218
Annexe 4 – Détails expérimentaux des caractérisations	224
Annexe 5 – Détermination des indices de réfraction	228
Annexe 6 – Essais mécaniques de compression avec un nanoindenteur	235

Annexe 1 – Symboles et abréviations

Unités courantes: g – gramme; m – mètre; °C – degré Celsius; s – seconde; min – minute; h – heure

Préfixes récurrents: f/p/n/μ/m/c/k – femto/pico/nano/micro/milli/centi/kilo

Symboles chimiques récurrents: C – carbone; H – hydrogène; N – azote; O – oxygène; Si – silicium; Ti – titane; Zr – zirconium

% mol – Pourcentage molaire

% pds – Pourcentage massique

2PA – **T**wo-**p**hoton **a**bsorption (Absorption à deux photons)

2PP – **2**-**p**hotons **p**olymerization (polymérisation à deux photons)

2PL – **2**-**p**hotons stereolithography (stéréolithographie à deux photons)

2D – **2** dimensions

3D – **3** dimensions

acac – Acétylacétone

ATG – **A**nalyse thermogravimétrique

CAO – **C**onception assistée par **o**rdinateur

DC – **D**egré de conversion

DDA – 1,10-decanediol diacrylate

DLP – **D**igital **l**ight **p**rocessing

DLS – **D**ynamic **l**ight **s**cattering (Diffusion dynamique de la lumière)

DMD – **D**igital **m**irror **d**evice

DPHPA – dipentaerythritol hexa-/penta-acrylate

DRX – **D**iffraction des **r**ayons **X**

FT – **F**ourier **t**ransform (transformée de Fourier)

IR – **I**nfrarouge

MAA – Acide méthacrylique

MAPTMS – 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate

MEMS – **M**icro**e**lectrom**e**chanical **s**ystem (composants de micro-électronique)

MEB – **M**icroscopie **é**lectronique à **b**alayage

MTEOS – triethoxymethylsilane

mN - milli**N**ewton

NA – **N**umerical **a**perture (Ouverture numérique)

N.A. – **N**on **a**pplicable

N.D. – **N**on **d**éterminé

NPs – **N**anoparticules

PETA – pentaerythritol triacrylate

ppm – **P**articules **p**ar **m**illion

RMN – **R**ésonnance **m**agnétique **n**ucléaire

rpm – **R**ound **p**er **m**inute (tour par minute)

SLA – **S**tereolithography **a**pparatus

STL – **S**tereolithography (Stéréolithographie)

MET – **M**icroscopie **é**lectronique à **t**ransmission

TiB – Tétrabutoxyde de titane

TiP – Tétraisopropoxyde de titane

UV – **U**ltraviolet

V – **V**olt

VIS – **V**isible

W – **W**att

Annexe 2 – Imprimante à deux photons et procédé de fabrication des objets

Afin de fabriquer les micro-objets, nous avons utilisé une imprimante 3D à deux photons. Cet appareil de stéréolithographie permet de solidifier une résine par réaction photochimique induite par un laser selon un motif défini. L'imprimante 3D à deux photons concentre un maximum d'intensité lumineuse en un minimum de temps et dans un volume 3D restreint, le voxel. C'est en déplaçant ce voxel que l'objet prend forme. Une fois que le motif est réalisé, la résine qui n'a pas réagi est évacuée par lavage pour révéler l'objet imprimé sur un substrat, typiquement une lamelle de microscope. Pour changer la phase du matériau ainsi imprimé, un post-traitement thermique est appliqué. Après une présentation de l'imprimante 3D à deux photons, les différentes étapes du procédé sont décrites dans cette Annexe.

L'imprimante à deux photons, montrée en Illustration 1, est commercialisée par Microlight3D. Elle est basée sur un microscope inversé. La source d'irradiation est un laser Nd-YAG à impulsion Q-Switched (532 nm, 12 kHz, 560 ps). Il est focalisé par un objectif du microscope. Deux objectifs (Zeiss) peuvent être utilisés pour la microfabrication : un objectif x40 Plan-Apochromat ayant une ouverture numérique $NA=0,95$ et un objectif à huile x100 de $NA=1,4$. Plus l'ouverture numérique est grande, plus les objectifs sont précis et plus la résolution est haute. Le mode d'écriture est le mode piezo, c'est-à-dire que l'échantillon est déposé sur une platine dont les déplacements sont assurés grâce à un moteur piézoélectrique. Il s'agit d'un moteur de PI Mars pouvant réaliser des déplacements sur 100 μm dans les trois directions de l'espace. La platine grande course assure quant à elle les déplacements planaires classiques et son moteur est relié à un joystick. Deux caméras sont disponibles pour observer le point focal et les microstructures. L'ensemble est situé sur une table optique, dans un caisson, afin que les vibrations ou la variation de température extérieure affecte le moins possible les fabrications.

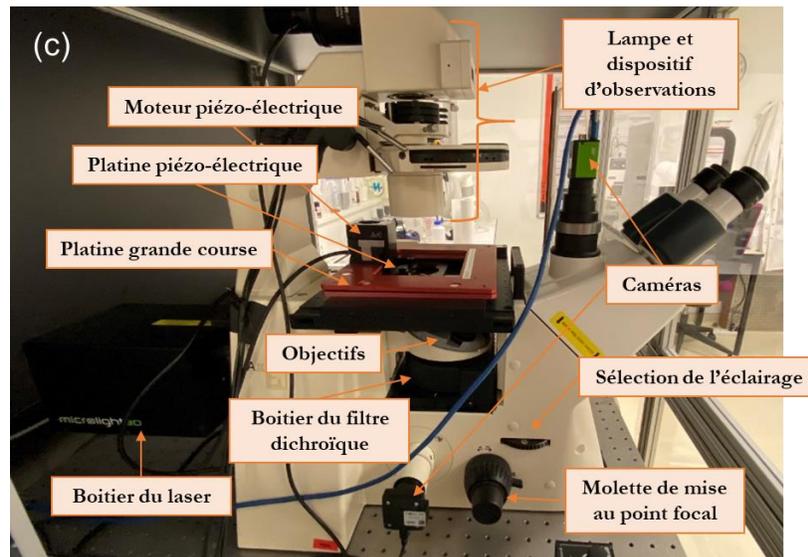
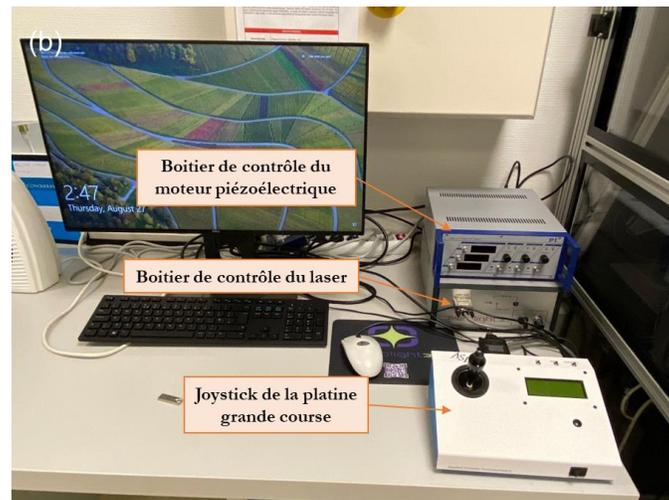


Illustration 1. Photos de l'imprimante 3D (Microlight3D) : (a) vue d'ensemble du dispositif (b) vue des équipements externes (c) vue du microscope

L'illustration 2 représente schématiquement le dispositif. Dans le boîtier laser, outre les dispositifs de gestion d'ouverture et d'intensité, un télescope permet d'élargir le laser pour qu'il soit homogène sur toute la lentille de l'objectif du microscope. Cela assure ensuite que la focalisation par l'objectif soit homogène, bien que le voxel (polymerization point) garde une forme ellipsoïdale. Un filtre dichroïque est utilisé pour permettre d'orienter le laser vers l'objectif tout en assurant l'observation de son point focal par un capteur CCD.

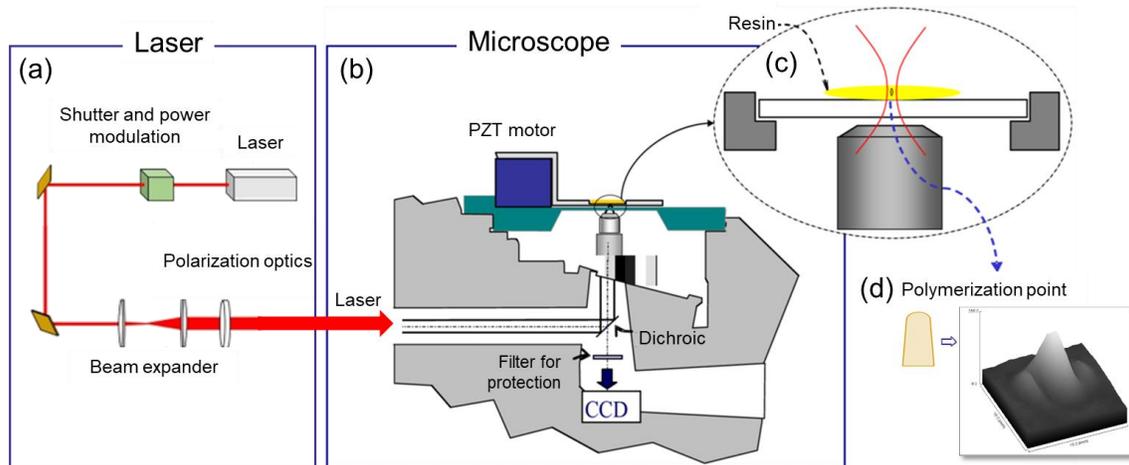


Illustration 2. Schéma du microscope pour l'imprimante 3D à deux photons : (a) boîtier laser (b) microscope (c) focalisation du laser dans la résine (d) voxel (polymerization point)

La procédure pour obtenir des objets avec l'imprimante est décrite ci-dessous. Elle consiste en 4 étapes : la génération d'un fichier de commande, la mise en place de l'échantillon, la fabrication et le développement de la pièce imprimée. Eventuellement, une dernière étape de traitement thermique est ensuite réalisée pour obtenir la phase finale du matériau.

1) Génération d'un fichier de commande

Pour que l'imprimante fabrique un objet il faut tout d'abord lui fournir les commandes à appliquer. La première étape consiste à dessiner l'objet 3D par CAO. Ce fichier est généré dans un format STL. Ce type de fichier décrit la géométrie de surface de l'objet par un pavage triangulaire, un triangle étant appelé facette. Chaque facette contient des informations géométriques, il s'agit des coordonnées des sommets du triangle par rapport au vecteur normal

du triangle orienté vers l'extérieur. De nombreux logiciels sont disponibles pour générer ce type de fichier. Par exemple, sur l'illustration 3 le modèle est généré avec le logiciel FreeCAD.

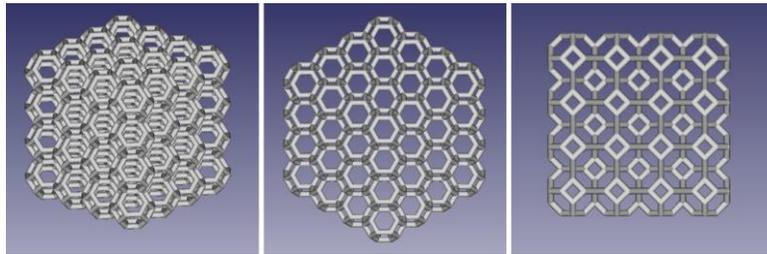


Illustration 3. Différentes vues d'un objet dessiné par CAO (format STL) sur FreeCAD

Le logiciel SimpolyV4, fourni par le constructeur de l'imprimante, est utilisé afin de convertir le fichier STL en fichier TSK, c'est-à-dire en fichier commande pour l'imprimante. Le logiciel réalise d'abord un « slicing » de l'objet, c'est-à-dire qu'il découpe l'objet en couches. Ensuite le logiciel réalise un autre découpage, cette fois-ci en points, chaque point correspond alors au centre d'un voxel et indique la zone où le laser doit s'allumer pour irradier la matière. L'illustration 4 montre ce processus. Ces paramètres sont ajustables, on peut ainsi procéder à un slicing plus ou moins fin pour rapprocher ou éloigner les voxels, ce qui influence la résolution et le temps de fabrication.

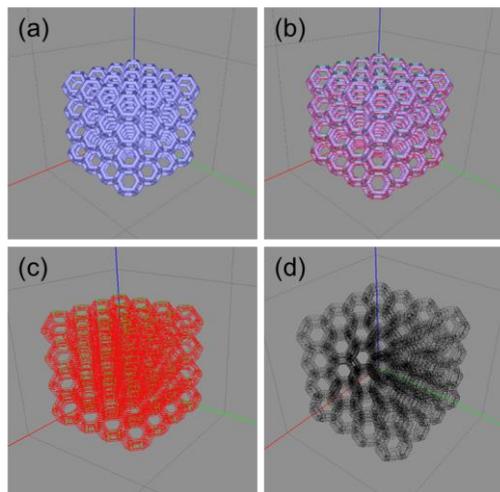


Illustration 4. Les étapes du slicing pour générer le fichier commande avec SimpolyV4 : (a) l'objet sous format STL (b) le slicing de l'objet sur le format STL (c) le découpage en couche (d) les positions des voxels dans le fichier commande

2) Mise en place de l'échantillon

Une résine photosensible est déposée sur une lamelle de microscopie et ce substrat est ensuite placé sur un support s'adaptant sur la platine piézo-électrique.

Les deux types de lamelles disponibles sont le verre borosilicaté BK7 et le verre de quartz. Les dimensions des lamelles sont 24 mm x 24 mm x 0,17 mm (longueur x largeur x hauteur). Les lamelles sont dégraissées : tout d'abord elles sont traitées avec un bain à ultrasons d'une solution de KOH 5% massique dans l'eau pendant 10 minutes avant d'être rincées à l'eau claire, puis elles sont traitées avec un bain à ultrasons d'acétone pendant 10 minutes. Enfin, elles sont séchées sous vapeurs d'isopropanol. La déposition de la résine peut se faire selon différentes méthodes. Comme le montre l'illustration 5, elle peut être simplement déposée sur la lamelle avec une pipette ou elle peut être déposée par spin-coating. Ce dernier procédé consiste à déposer la résine sur la surface du substrat qui tourne à vitesse élevée. Le spin coater utilisé provient de chez SPS Europe, une goutte d'environ 10 μL est déposée à 6000 rpm (acc. 1000) pendant 30 secondes. Dans ce cas, la résine se présente sous forme d'un film mince très étalé.

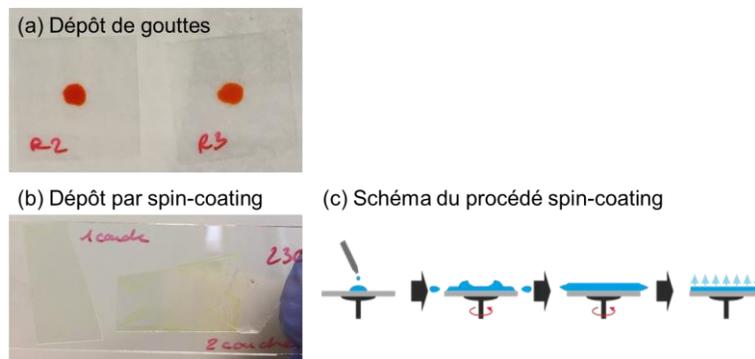


Illustration 5. Dépôt de la résine sur une lamelle de microscopie : (a) dépôt d'une goutte de 5 μL (b) dépôt par spin coating (c) Schéma du procédé spin-coating

3) Fabrication

La fabrication est gérée par un autre logiciel intégré, Lithos. L'illustration 6 (a) présente son interface. Ce logiciel permet de réunir le fichier TSK (Select source), définissant la trajectoire à suivre, avec le contrôle du gain de puissance du laser et du temps d'exposition au laser (Fabrication parameters). Il permet également d'observer le point focal du laser (AF Camera).

La fabrication est réalisée à la surface de la lamelle. Le laser focalisé est balayé à travers la résine en suivant les points définis par le fichier TSK. Pour effectuer cette tâche, c'est le moteur piézo-électrique qui fait varier la position de la platine dans les trois directions. Les contrôles du laser assurent quant à eux l'intensité envoyée et le temps d'exposition. La caméra CCD permet de suivre la fabrication en temps réel, comme le montre l'illustration 6 (b).

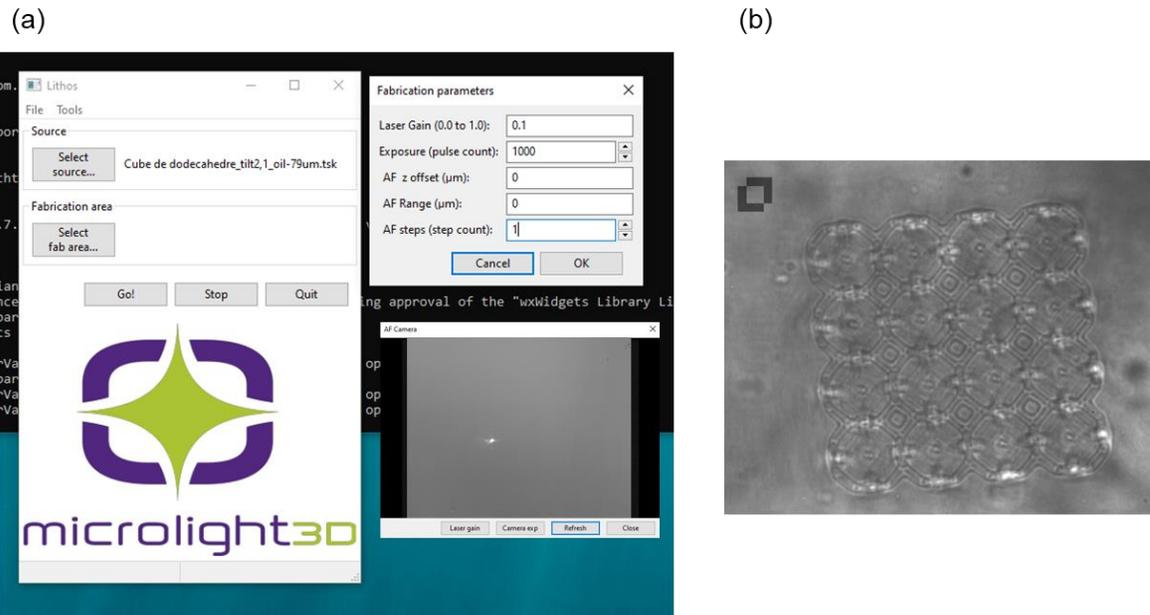


Illustration 6. (a) Interface utilisateur du logiciel Lithos (b) Observation avec la caméra CCD d'un micro-objet en cours de fabrication

Pour réaliser nos fabrications, le temps d'exposition au laser a été varié entre 1 et 20 ms. Le gain de puissance du laser peut être modulé de 0 à 1. Il correspond au contrôle électronique de l'ouverture du laser, laissant ainsi passer plus ou moins d'intensité lumineuse, 0 signifiant que le laser est entièrement filtré et 1 que l'intensité est à son maximum. La puissance du laser correspondante a été mesurée en entrée d'objectif, il s'agit donc de la puissance moyenne et non de la puissance réelle envoyée dans la résine une fois le laser focalisé. Le résultat est présenté en Illustration 7. On peut voir que la puissance n'est pas linéaire avec le gain aux extrémités. Il faut donc systématiquement se référer à la courbe expérimentale de calibration pour convertir la valeur. L'objectif x100 fournit moins de puissance car le diamètre de la lentille est plus petit. Une partie de l'intensité lumineuse du laser est donc tronquée.

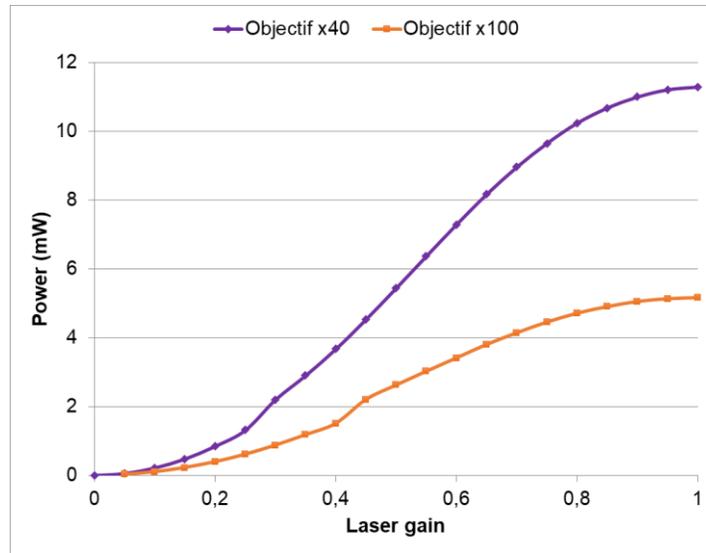


Illustration 7. Mesure de la puissance en entrée d'objectif en fonction du gain

4) Développement de la pièce imprimée

Une fois la fabrication effectuée, le substrat est retiré de l'appareil. Il est placé dans un bain de solvant, typiquement de l'acétone ou de l'éthanol, afin d'éliminer l'excès de résine n'ayant pas réagi. Les microstructures fabriquées sont alors révélées et peuvent être observées en microscopie, comme visible sur l'illustration 8.

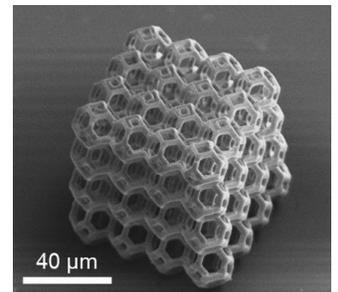


Illustration 8. Photo MEB d'un micro-objet fabriqué par lithographie à deux photons

5) Post-traitement thermique

Le cas échéant, des pièces ainsi imprimées ont subies un post-traitement thermique pour obtenir la phase finale du matériau. Les structures sont calcinées directement sur leur substrat (en quartz) placé dans un creuset en alumine. Le chauffage est mené dans un four à moufle (Thermolyne FB1300, Thermo Scientific) sans régulation d'air particulière. Une rampe de température, typiquement de 3°C/min, est appliquée jusqu'à atteindre la température de travail, qui est maintenu pendant 60 minutes avant de laisser le four se refroidir sans contrôle particulier.

Annexe 3 – Détails expérimentaux des synthèses et formulations

Produits

Le bromonorbornanelactone carboxylate triacrylate de zirconium, le 2-carboxyethyl acrylate, le pentaerythritol triacrylate, le dipentaerythritol penta-/hexa-acrylate, l'acétylacétone, le 2-nitrobenzaldehyde, le 2-methoxyethyl acetoacetate, le 3-(Triméthoxysilyl)propyl méthacrylate proviennent de Sigma Aldrich. Le 1,10-decanediol diacrylate, l'alcool benzylique et la pyridine proviennent de TCI. L'isopropoxyde de titane, le tétrabutoxyde de titane, le MTEOS, la méthylamine hydrochloride proviennent de chez Acros. L'acide méthacrylique provient de chez Alfa. Les solvants 2-butanone et 1-propanol ont été achetés chez Acros Organics. Les solvants éthanol, isopropanol, pentane, dioxane et éther, ainsi que le HCL 37% ont été achetés chez Fisher. La 4,4'-Bis(diméthylamino)-benzophénone a été achetée chez Merck et a subi une recristallisation dans le toluène. Les nanoparticules de zircone, d'une taille de 5 nm, ont été fournies par la société Mathym. Les nanoparticules de TiO₂ de diamètre 20 nm ont été fournies par la société GNM.

Préparation des résines HZr

Les résines ont été préparées dans des proportions différentes décrites dans le Tableau 1 mais suivent le même protocole de formulation. Tout d'abord, l'acrylate de zirconium a été dissous à 12 % pds dans la 2-butanone sous forte agitation pendant 24h. La solution a été centrifugée à 6000 rpm pendant 2 minutes pour éliminer les éventuelles traces non dissoutes. Ensuite la cétone de Michler a été dissoute dans un mélange de 2-butanone et de 1-propanol et ajoutée à la préparation. Les cross-linkers DPHPA, DDA et PETA ont été dilués avec la 2-butanone à 80 % pds et ajoutés. La préparation a été homogénéisée sous agitation magnétique pendant 5 min. Environ 80 % de la masse du solvant est enlevée par simple évaporation du solvant sous hotte pendant 24 h.

Tableau 1. Composition des résines

Résine	Zirconium acrylate (mg)	Cross-linker (mg)	Cétone de Michler (mg)	DDA (mg)	2-butanone (mg)	1-propanol (mg)
HZr10	72	DPHPA, 100	7,5	0	748	210
HZr45	183,6	DPHPA, 80	13,8	0	1946	40
HZr47	131,6	DPHPA, 64	8,1	11	1180	240
HZr11	79,2	0	8	0	741	208
HZr19	131,5	PETA, 93	8,1	0	1164	240

Pour la résine HZr58, les nanoparticules de ZrO_2 (dispersées à 65% en masse dans l'eau soit 25% en volume) ont été fonctionnalisées. Dans un tube de centrifugation, 0,24 g de nanoparticules de zircone ont été dissous dans 4 mL d'eau déminéralisée puis 0,41g de 2-carboxyethyl acrylate ajoutés. La préparation a été agitée vigoureusement et placée dans un micro-onde (700W) pendant 10 secondes. Après un lavage dans l'éthanol, les particules ont été dispersées dans 200 μ L de 2-butanone. Dans un vial, 5 mg de cétone de Michler ont été pesées puis 0,1 g de la solution de nanoparticules de zircone fonctionnalisées ajoutés, avec 0,2 g d'une solution de d'acrylate de zirconium à 12 % pds dans la 2-butanone et 0,05 g de dipentaerythritol penta-/hexa-acrylate. Pour la résine HZr59, 5 mg de cétone de Michler ont été pesés puis 0,1 g de la solution de nanoparticules de zircone fonctionnalisées ajoutés, avec 0,3 g d'une solution de d'acrylate de zirconium à 12 % pds dans la 2-butanone et 0,02 g de dipentaerythritol penta-/hexa-acrylate.

Synthèse de la photobase PB3

Dans un tube fermé de 20 mL sous agitation magnétique, 1,525 g de 2-nitrobenzaldehyde ont été introduits avec 3,568 g de 2-methoxyethyl acetoacetate, 0,741 g de méthylamine hydrochloride et 1 mL de pyridine. Le mélange a été chauffé à 80°C dans un bain d'huile pour 24 heures puis il a été cristallisé dans le pentane (5°C) et lavé sur filtre Buchner. Les cristaux ont été séchés à l'évaporateur rotatif. 1H -RMN (solvant $CDCl_3$): 2,39 (s, 6H), 3,22 (s, 3H), 3,29 (s, 6H), 3,57 (m, 4H), 4,18 (m, 4H), 5,76 (s, 1H), 7,2-7,6 (m, 4H).

Synthèse des nanoparticules de TiO₂

NP2B6 : Dans un ballon de 50 mL sous agitation magnétique, 8 g d'alcool benzylique ont été introduits avec 0,35 mL d'HCl 37%. Le mélange a été chauffé au bain marie à 85°C et 1 mL de TiP a été ajouté puis laissé pendant 1 heure à reflux. La solution a été pipetée sur 90 mL d'éther, ce qui a provoqué la floculation des nanoparticules. Une fois centrifugée à 8000 tr/min pendant 5 min, les particules ont été lavées avec de l'éthanol puis redispersées dans 4 mL d'EtOH/H₂O 60/40 (en volume). Les nanoparticules étaient donc à environ 10% pds (environ 3% en volume) dans la solution.

Préparation des résines inorganiques

SSi2 : Dans un ballon de 250 mL sous agitation magnétique, 60 mL de MTEOS ont été mélangés avec 70 mL d'une solution d'HCl (pH 3,5) pendant 1 h à température ambiante. Le ballon a ensuite été équipé d'un dispositif Dean-Starck et chauffé à 140°C pendant 1 h. La réaction a été arrêtée par l'ajout de 100 mL d'eau et décantée. Le sol a été isolé et redispersé dans l'éthanol à 33% en masse. Finalement, 5 mg de PB3 ont été mélangés avec 0,15g d'éthanol et 0,8 g du sol.

SSi3 : Dans un ballon de 50 mL sous agitation magnétique, 4 g de MTEOS ont été placés avec 4,7 g d'éthanol et 1,35 mL d'une solution d'HCl (pH 3,5). Le mélange a été laissé ainsi pendant 24 h. Après un passage à l'évaporateur rotatif pour concentrer le sol, celui-ci a été dilué dans l'éthanol à 33% en masse. Finalement, 5 mg de PB3 ont été mélangés avec 0,15 g d'éthanol et 0,8 g du sol.

S8 : Dans un ballon de 50 mL sous agitation magnétique, 4,94 g de MTEOS ont été mélangés avec 5 g d'une solution d'HCl (pH 3,5) pendant 1 h à température ambiante. Ensuite, 3g de NP2B6 ont été introduits, soit une teneur en nanoparticules de 4,7% en masse par rapport au sol. Le ballon a ensuite été équipé d'un dispositif Dean-Starck et chauffé à 140°C pendant 1 h. La réaction a été arrêtée par l'ajout de 50 mL d'eau et laissé décantée. Le sol a été isolé et redispersé dans l'éthanol à 33% en masse. Finalement, 5 mg de PB3 ont été mélangés avec 0,15g d'éthanol et 0,8 g du sol.

S3 : Dans un ballon de 50 mL sous agitation magnétique, 4 g de MTEOS ont été placés avec 4,7 g d'éthanol et 1,35 mL d'une solution d'HCl (pH 3,5). Le mélange a été laissé ainsi pendant 24 h. Après un passage à l'évaporateur rotatif pour concentrer le sol, celui-ci a été dilué dans l'éthanol à 33% en masse. Puis 2 g de NP2B6 ont été ajoutés pour que la teneur en nanoparticules dans le sol atteigne 5% en masse. Finalement, 5 mg de PB3 ont été mélangés avec 0,15g d'éthanol et 0,8 g du sol.

S20 : Dans un flacon Schlenk de 10 mL, 1,4 mL d'acétylacétone ont été dilués dans 2 mL d'isopropanol puis 2 mL de TiB ont été ajoutés. La solution a été placée sous agitation pendant 24 h puis évaporé sous vide. Puis 0,045g de cette solution ont été mélangés avec 0,1 g du sol de SSi2 et 3 mg de PB3.

S21 : Dans un flacon Schlenk de 10 mL, 1,4 mL d'acétylacétone ont été dilués dans 2 mL d'isopropanol puis 2 mL de TiB ajoutés. La solution a été placée sous agitation pendant 24 h puis évaporé sous vide. Puis 0,093g de cette solution ont été mélangés avec 5 mg de PB3.

C100 : Dans un flacon de 2 mL, 1 mg de PB3 a été dissous avec 0,15 g d'éthanol puis 0,1 g de nanoparticules de ZrO_2 (dispersées à 53% en masse dans le propylène glycol) ont été ajoutés.

C200 : Environ 10 mL de la solution commerciale de TiO_2 (dispersées à 15% en masse dans l'eau) ont été dialysés pendant 48 h pour atteindre un pH d'environ 5. Dans un flacon de 2 mL, 1 mg de PB3 a été dissous avec 0,15 g de dioxane puis environ 0,2 g de nanoparticules dialysées ont été ajoutées.

C201 : Environ 3 mL de solution NP2B6 ont été lavés dans un mélange eau/acétone. La solution a été centrifugée à 8000 rpm pendant 15 min et redispersée dans l'eau. Cette opération a été répétée 3 fois pour atteindre un pH d'environ 3. Dans un flacon de 2 mL, 5 mg de PB3 ont été mélangés avec 0,8 g de solution de NPs lavée.

Préparation des résines hybrides

TiP-MAA : Dans un flacon, 20 mmol de $Ti(OiPr)_4$ sont dissous dans 50 mmol de chloroforme. Puis la quantité d'acide méthacrylique (MAA) est ajoutée selon le rapport molaire TiP/MAA souhaité : 20, 40 et 80 mmol pour un rapport 1/1, 1/2 et 1/4. Les solutions dans les flacons ont

été placées sous agitation magnétique pendant 1h à température ambiante. Pour les expériences de stéréolithographie à deux photons, 0,3 mmol de cétone de Michler ont été ajoutés directement dans les solutions.

MAPTMS/TiP/MAA : Dans un flacon ambré, une solution de MAPTMS à 80% en poids dans l'acétone est préparée, et une solution d'HCl diluée à 0,1 mol/L est ajoutée pour hydrolyser le silane. Simultanément, dans un autre flacon ambré, une solution de de Ti(OiPr)₄ est diluée à 70% pds dans l'acétone, et l'acide méthacrylique est ajoutée lentement sous agitation. Les deux réactions sont agitées pendant une heure. La cétone de Michler est ajoutée dans la première solution de MAPTMS. La deuxième solution de titane est ensuite ajoutée pour obtenir la résine finale. Les quantités précises pour chaque résine sont dans le Tableau 2.

Tableau 2. Compositions des résines en mmol

Résine	MAPTMS	Acétone (MAPTMS)	HCl 0,1 M	TiP	Acétone (TiP)	MAA	Cétone de Michler
Ha	4,43	4,73	4,43	6,72	14,09	6,72	0,15
Hb	5,64	6,03	5,64	5,66	11,88	5,66	0,15
Hc	6,89	7,36	6,89	4,57	9,59	4,57	0,15
Hd	8,13	8,69	4,07	3,48	7,31	3,48	0,15
Hd2	8,13	8,69	4,07	3,48	7,31	3,48	0,15
Hd5	8,13	8,69	4,07	3,48	7,31	3,48	0,15
Hd7	8,13	8,69	4,07	3,48	7,31	3,48	0,15
Hf	8,13	8,69	8,13	3,48	7,31	3,48	0,15
Hh	8,13	8,69	2,03	3,48	7,31	3,48	0,15
Hi	8,13	8,69	24,40	3,48	7,31	3,48	0,15
Hw	8,13	8,69	4,07	3,48	7,31	6,69	0,15
Hz	8,13	8,69	4,07	3,48	7,31	13,92	0,15

MAPTMS/TiB/MAA : Dans un flacon ambré, une solution de MAPTMS à 80% en poids dans l'acétone est préparée, et une solution d'HCl diluée à 0,1 mol/L est ajoutée pour hydrolyser le silane. Simultanément, dans un autre flacon ambré, une solution de de Ti(OBu)₄ est diluée à 70%

pds dans l'acétone, et l'acide méthacrylique est ajoutée lentement sous agitation. Les deux réactions sont agitées pendant une heure. La cétone de Michler est ajoutée dans la première solution de MAPTMS. La deuxième solution de titane est ensuite ajoutée pour obtenir la résine finale. Les quantités précises pour chaque résine sont dans le Tableau 3.

Tableau 3. Compositions des résines en mmol

Résine	MAPTMS	Acétone (MAPTMS)	HCl 0,1 M	TiP	Acétone (TiP)	MAA	Cétone de Michler
Hr1	8,70	9,30	8,70	3,73	9,37	3,73	0,15
Hr2	7,21	7,70	7,21	4,82	12,10	4,82	0,15
Hr3	5,84	6,24	5,84	5,82	14,61	5,82	0,15
Hr4	4,47	4,78	4,47	6,82	17,12	6,82	0,15
Hr5	3,30	3,53	3,30	7,67	19,26	7,67	0,15
HrSi	13,81	14,76	13,81	0	0	0	0,15
HrTi	0	0	0	10,08	25,31	10,08	0,15

Résine Ht8 : Dans un flacon ambré, 8,70 mmol de MAPTMS sont dilués avec 9,30 mmol d'acétone et 8,70 mmol d'HCl dilué (0,1 mol/L) sont ajoutés pour hydrolyser le silane. La réaction est agitée pendant une heure. Simultanément, dans un autre flacon ambré, 3,73 mmol de $Ti(OBu)_4$ sont dissoutes dans 9,37 mmol d'acétone. 3,73 mmol d'acide méthacrylique sont ajoutées lentement sous agitation. La réaction est agitée pendant une heure. Enfin, la résine est préparée dans un troisième flacon. La cétone de Michler (0,15 mmol) et la photobase PB3 (0,41 mmol) sont ajoutées dans la solution de silicium avant d'ajouter la solution de titane. Pour assurer une solubilisation complète de la photobase, 86 mmoles d'acétone ont ensuite été ajoutées.

Annexe 4 – Détails expérimentaux des caractérisations

Spectroscopie Raman directe des microstructures

Pour réaliser les spectres Raman directement sur les microstructures, un dispositif de microscopie Raman a été utilisé. Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre Horiba LabRAM HR Evolution, présenté en Illustration 1. L'échantillon est déposé sur une platine, en dessous des objectifs. Le laser d'excitation (532 nm) est focalisé à travers un objectif de microscope. Pour réaliser les mesures, c'est un objectif Olympus x100 avec NA=0,9 qui est sélectionné. La lumière issue de la diffusion Raman est collectée via ce même objectif et est diffractée à travers un réseau de 600 lignes/mm avant d'arriver au capteur CCD, qui fournit alors un spectre d'intensité lumineuse en fonction du nombre d'onde. Le laser étant d'une forte puissance, l'exposition induit de la chaleur pouvant détruire ou abimer l'échantillon.



Illustration 1. Micro-spectromètre Raman : (a) microscope confocal (b) source laser (c) détecteurs (d) spectromètre Raman

Les analyses microRaman ont été menées sur des microstructures, fabriquées avec l'imprimante à deux photons, de type grilles d'environ 50 μm . La taille de la sonde du dispositif (le spot laser) est inférieure à 1 μm , ce qui est donc adapté pour effectuer des mesures Raman à une localisation précise de la microstructure. Après une mise au point, les microstructures ont été observées grâce à une caméra sur le logiciel (Labspec 6) comme visible en Illustration 2. Pour sélectionner la zone à analyser, le logiciel indique un témoin vert, visible sur la photo. Cela correspond à la position du point focal du laser sur la microstructure.

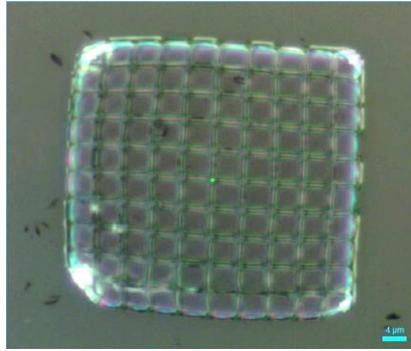


Illustration 2. Détermination de la localisation du spot laser sur une microstructure fabriquée en impression 3D à deux photons (point vert)

Pour tous les systèmes étudiés, les grilles fabriquées ont été analysées (dans les mêmes paramètres) en différents emplacements, et il en a résulté que peu importe la résine ou les conditions de fabrication, le spectre Raman obtenu était systématiquement similaire malgré le changement de zone d'analyse, indiquant ainsi une homogénéité des structures en tout point. L'illustration 3 montre un exemple avec le système HZr45 (traitement à 600°C) de correspondance position/spectre Raman résultant. Aucune différence n'est observée selon la position de prise de spectre, si ce n'est la variation du bruit, due à une différence de focalisation du laser du spectromètre Raman pendant la mesure.

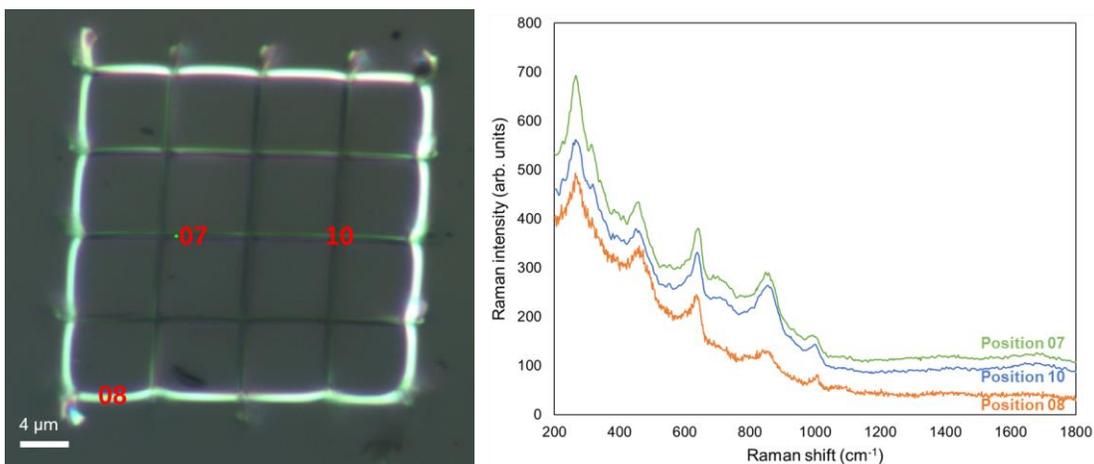


Illustration 3. Spectres Raman (10 accumulations de 5 s) d'une microgrille à différents emplacements

Diffraction des rayons-X (DRX)

Pour faire les mesures DRX des nanoparticules, celles-ci ont été préalablement séchées dans l'étuve à 80 °C pendant 8h et réduites en poudre par broyage avec un mortier. Pour les mesures DRX des matériaux issus des résines, celles-ci ont d'abord été polymérisées sous lumière UV (255nm, 20 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) pendant une heure jusqu'à formation d'un matériau solide. Ensuite de la poudre a été formée par broyage manuel avec un mortier. Le diffractomètre est un Malvern Panalytical Empyrean (source Cu $K\alpha$).

Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée dans un creuset en alumine sur une ATG NETZSCH STA 409 PC Luxx. Une rampe de 10°C/min a été appliquée jusqu'à 1000 °C. Les résultats ont été traités avec le logiciel intégré dans l'instrument.

Microscopie électronique

Les microstructures ont été observées au MEB (Supra55VP, Zeiss) grâce à un détecteur d'électrons secondaires. Quand cela était requis, afin d'avoir des images de meilleure qualité, les microstructures ont été métallisées par une couche de 5 nm de platine dans un métaliseur sous vide (EM ACE600, Leica). L'imagerie TEM a été réalisée avec un microscope JEOL-1400 40-120 kV.

Analyses physico-chimiques

Les analyses de pH ont été menées sur un pHmètre Mettler Toledo (FiveEasy) avec une électrode en verre. Les mesures de potentiel Zeta et de DLS ont été réalisées avec un appareil Malvern (Zetasizer). Le potentiel Zeta a été mesuré dans des cuvettes en plastiques munies d'électrode en or. Les solutions ont été directement injectées dans la cuvette. Pour les analyse DLS, les solutions ont été diluées et placées dans des cuvettes en plastiques si le milieu de dispersion était de l'eau ou dans des cuvettes en quartz si le milieu de dispersion était du solvant

organique. Le milieu de dispersion ainsi que le type de cuvette ont été spécifiés avant la mesure afin que l'appareil les prenne en compte.

Spectroscopie UV-Visible

Pour les caractérisations de spectroscopie UV-Vis, les résines ont été diluées dans l'éthanol (environ 0,005 g/L) et placées dans une cuvette de spectroscopie en plastique pour effectuer la mesure. Les analyses sont menées sur un spectrophotomètre de PerkinElmer (Lambda750) avec un pas de 2 nm.

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN du proton a été réalisée à 300 MHz sur un spectromètre Bruker (UltraShield) possédant une sonde 5mm large bande BBFO $^1\text{H-X}$ gradient Z. La RMN du silicium a été réalisée à 400 MHz sur un spectromètre Bruker possédant une sonde directe 5mm large bande Prodigy $^1\text{H-X}$ gradient Z.

Spectroscopie infrarouge FTIR

Les mesures FTIR ont été réalisées sur un spectromètre équipé d'une plateforme ATR de PerkinElmer (Spectrum65) avec un pas de 5 cm^{-1} . Si le produit n'était pas placé directement sur le cristal, un film a été réalisé sur une lamelle de verre par spin-coating à 6000 rpm (acc. 1000) pendant 30 secondes. Les lamelles de verre ont été placées sur la plateforme et leurs signaux soustraits pendant l'enregistrement du background pour ne garder que les signaux de l'échantillon.

Annexe 5 – Détermination des indices de réfraction

La détermination de l'indice de réfraction d'un matériau peut se faire par de nombreuses techniques qui diffèrent selon l'état du matériau (gaz, liquide ou solide). Pour les liquides, la réfractométrie est la technique la plus courante¹, elle est fiable avec une erreur relative de l'ordre de 10^{-6} . En revanche pour les solides, il est plus difficile de réaliser des mesures précises de l'indice de réfraction, cela requiert des techniques plus complexes avec des erreurs relatives de l'ordre de 10^{-3} . Les méthodes spectroscopiques comme l'ellipsométrie ont ainsi été utilisées pour déterminer l'indice de réfraction de matériaux déposés en couche mince.

Réfractométrie

Le réfractomètre d'Abbe, présenté sur l'illustration 1 (a), effectue la mesure de l'angle limite de réfraction, c'est-à-dire l'angle d'incidence de la lumière pour lequel celle-ci sera totalement réfléchi et que donc il n'y aura plus de rayons réfractés. En connaissant cet angle il est possible ensuite d'en déduire l'indice de réfraction ². L'échantillon est placé entre un prisme éclairant et un prisme réfractant. L'illustration 1 (b) présente le schéma de principe du réfractomètre. Le prisme réfractant possède un indice de réfraction élevé connu et ne peut servir qu'à la mesure d'échantillons de plus bas indices, typiquement l'indice du prisme est situé vers 1,75. La surface du prisme lumineuse est rugueuse, de sorte que chaque point de la surface peut générer des rayons lumineux voyageant dans toutes les directions, jusqu'à une incidence rasante. La lumière à l'incidence rasante est réfractée dans le prisme jusqu'à l'angle critique. L'image résultante, visible grâce à une lunette afocale, est alors une extinction lumineuse, plus aucune lumière ne peut passer par cet angle. Une échelle calibrée permet de lire la valeur de l'indice.

¹ Mohan, S., Kato, E., Drennen, J. K., & Anderson, C. A. (2019). Refractive Index Measurement of Pharmaceutical Solids: A Review of Measurement Methods and Pharmaceutical Applications. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 108(11), 3478-3495. <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2019.06.029>

² Florentin, E. (2004). Le réfractomètre. <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/le-refractometre-916>

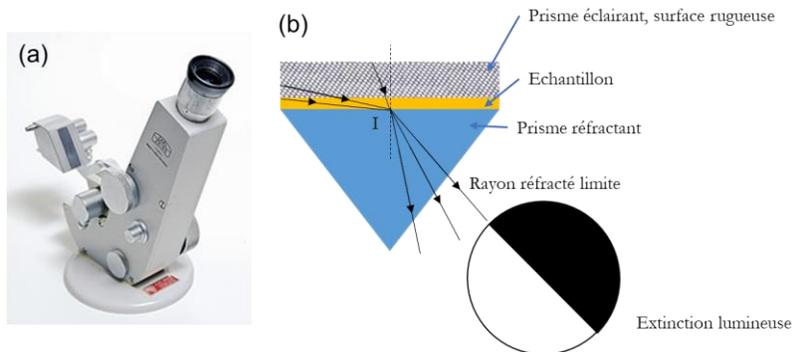


Illustration 1. (a) Un réfractomètre d'Abbe (b) Schéma de principe du réfractomètre (I est le point d'incidence)

Expérimentalement, les résines liquides dont l'indice de réfraction était en dessous de 1,7 ont donc été mesurées ainsi. Dans le cas des résines hybrides (Chapitre 4), une part importante de solvant reste présente dans la formulation, ce qui abaisse l'indice. Pour mieux distinguer les variations d'indice selon la méthode de préparation, un volume de 50 μL de solution a été déposée sur le prisme puis 1 minute est laissée pour que le solvant s'évapore avant de procéder à la mesure.

Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique de caractérisation optique, consistant à mesurer la modification de la polarisation d'un faisceau lumineux, dans la gamme UV-Visible, suite à sa réflexion sur la surface d'un échantillon ³. Il est possible de remonter à l'indice de réfraction du matériau à partir de ces mesures.

L'illustration 2 montre la trajectoire d'un faisceau incident, il est polarisé linéairement et peut être décomposé entre le plan d'incidence (p) et la normale au plan d'incidence (s) par les composantes E_{ip} et E_{is} . La réflexion de la lumière sur l'échantillon crée un changement de polarisation (elliptique) de la lumière, dont les composantes sont E_{rp} et E_{rs} .

³ Ghellai, N., Benmansour, A., & Chabane Sari, N.-E. (2011). Ellipsométrie spectroscopique. *Photoniques*, 51, 22-27. <https://doi.org/10.1051/photon/20115122>

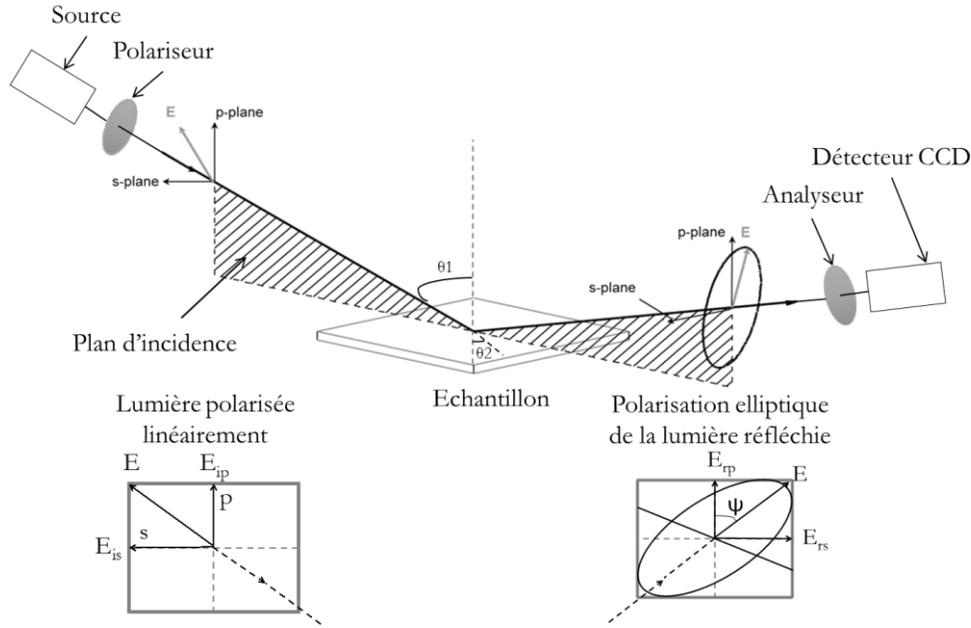


Illustration 2. Schéma de principe de l'ellipsomètre

L'instrument mesure les angles ellipsométriques Ψ et Δ . Ils permettent d'obtenir les propriétés optiques du système réfléchissant. Ils se définissent en fonction de la quantité mesurée p (Eq. 6), qui est aussi fonction des coefficients de réflexion parallèle (r_p) et perpendiculaire (r_s) (Eq. 7).

$$p = \tan \psi e^{i\Delta} \quad \text{Eq. 6}$$

$$p = \frac{r_p}{r_s} \quad \text{Eq. 7}$$

Or ces coefficients, qui sont des grandeurs complexes, correspondent aux rapports des polarisations E_p et E_s incidentes et réfractées, comme le montre les équations 9 et 11. Dans le cas d'une interface plane et mince (interface de Fresnel), ces coefficients peuvent être exprimés en fonction des indices de réfraction des deux milieux (air – échantillon) et de l'angle incident (θ_1) et réfracté (θ_2) en utilisant la loi de Snell-Descartes (rappelé en Eq. 8). Les équations 10 et 12 présentent l'expression des coefficients en fonction des indices de réfraction permettant de remonter à l'indice de réfraction du matériau par la mesure des angles ellipsométriques.

Loi de Snell-Descartes
$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad \text{Eq. 8}$$

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p| e^{j\delta p} \quad \text{Eq. 9}$$

Coeff. r_p

$$r_p = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad \text{Eq. 10}$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = |r_s| e^{j\delta s} \quad \text{Eq. 11}$$

Coeff. r_s

$$r_s = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad \text{Eq. 12}$$

L'ellipsométrie n'est pas une mesure directe des propriétés optiques, elle nécessite une procédure de régression, présenté en Illustration 3. Une fois l'échantillon analysé, les spectres des angles ellipsométriques en fonction de la longueur d'onde sont comparés à des bases de données et des modèles afin de remonter par ajustement aux résultats propres à l'échantillon. Pour évaluer la régression, un coefficient de régression χ^2 est calculé en fonction de la ressemblance entre un modèle théorique et les résultats mesurés. Plus le coefficient est faible plus cela signifie que le modèle fit avec les mesures et que donc les résultats sont proches de la réalité.

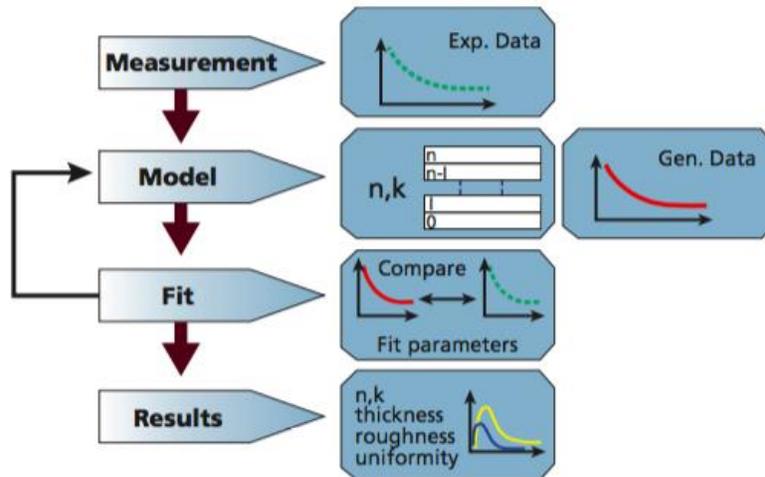


Illustration 3. Procédure pour les mesures ellipsométriques (Ghellai, 2011. *Ellipsométrie spectroscopique. Photoniques*, 51, 22-27)

Expérimentalement, les échantillons doivent d'abord être conditionnés sous forme de films minces pour pouvoir être mesurés en ellipsométrie. La réalisation des films se fait avec un procédé de spin-coating sur des substrats en silicium. Après avoir dilué la résine dans un solvant, la solution est déposée sur la surface du substrat, préalablement dégraissé, qui tourne à vitesse élevée. Le spin coater utilisé provient de chez SPS Europe. La formation d'un film mince homogène présentant une bonne réflexion est nécessaire pour assurer la qualité de la mesure par ellipsométrie. Il a donc fallu trouver des paramètres optimaux pour réaliser ces films. L'illustration 4 présente des essais de dépôts en spin-coating. Dans le premier cas, une goutte de 10 μL de résine a été déposée à 6000 rpm (acc. 1000) pendant 30 secondes. Le film obtenu est convenable car il présente une bonne homogénéité au centre. Dans le second cas, une quantité de résine plus importante a été déposée (20 μL) à 4000 rpm (acc. 1000) pendant 30 secondes. Le film résultant n'est pas homogène, il ne brille pas ce qui indique qu'il y a une rugosité de surface. Il ne pourra donc pas refléter la lumière correctement. Dans le dernier cas, la goutte de résine de 30 μL a été déposée à 4000 rpm (acc. 1000) pendant 1 minute. Le film obtenu n'est pas du tout homogène donc il est inexploitable. Les conditions du premier cas, donnant le meilleur résultat, ont donc été retenues pour réaliser les films pour les mesures ellipsométriques. La photo MEB (Illustration 4 (d)) montre que le dépôt de la résine sur le substrat est bien homogène, dans cet exemple le dépôt est de 730 nm. Une fois le dépôt réalisé, le film est irradié sous lampe UV (255 nm ; $20\mu\text{W}/\text{cm}^2$) pendant 15 minutes pour solidifier le matériau.

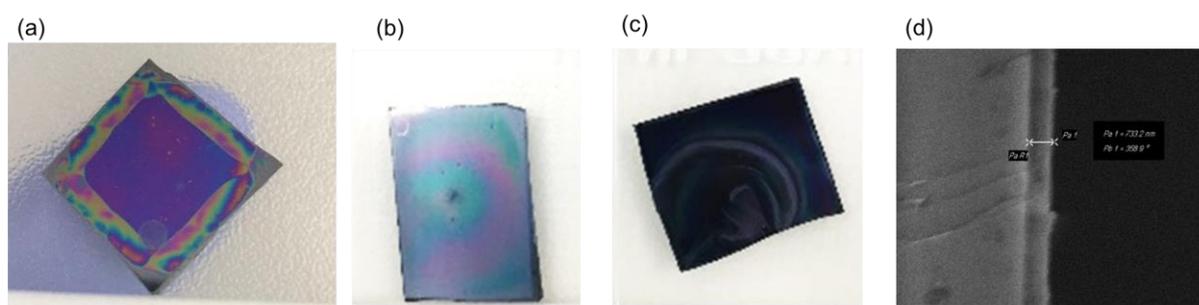


Illustration 4. Exemple de dépôts spin : (a) Résine Hr1, 10 μL , 6000 rpm, 30 s (b) Hr3, 20 μL , 4000 rpm, 30 s (c) Hr5, 30 μL , 4000 rpm, 1 min (d) Observation au MEB d'un film de résine HZr10 après un dépôt par spin-coating

Les échantillons sont analysés par l'ellipsomètre, qui est un UVISEL VIS de chez Horiba. Les mesures sont effectuées avec un angle d'incidence à 70° , l'analyseur est à 45° , le détecteur CCD considère un temps d'intégration de 200 ms pour 1 accumulation. La gamme spectrale disponible est 250-880 nm. En raison de l'interaction de la lumière UV avec les oxydes de titane ou de zirconium, les mesures ont été effectuées sur la gamme visible.

En effet, le choix de la gamme spectrale de mesure est important. Comme la région UV est la région absorbante pour les matériaux diélectriques, il n'y aura pas de franges d'interférences, comme le montre l'illustration 5⁴. Sans interférences, il sera alors très compliqué d'extraire des informations. Pour cette raison, les matériaux, contenant du TiO_2 ou ZrO_2 , sont analysés uniquement entre 450 et 800 nm.

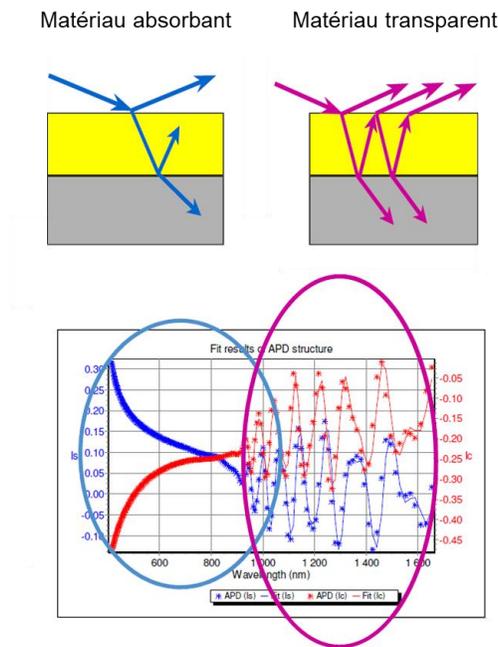


Illustration 5. Analyse en fonction de la gamme spectrale : les franges d'interférences ne sont présentes que si le matériau est transparent (Source : Horiba)

Les mesures sont ensuite analysées par régression avec le modèle de Cauchy (Eq. 13). Adapté pour les films minces, ce modèle est communément utilisé. Il s'agit d'une formule empirique où l'indice n est exprimé fonction de la longueur d'onde λ . Les coefficients a , b et c sont des

⁴ Gaillet, M. (2008). L'ellipsométrie spectroscopique. <https://slideplayer.fr/slide/518846/>

constantes spécifiques au matériau qui sont déterminées par des algorithmes effectuant une modélisation à partir des angles ψ et Δ mesurés. Par exemple dans le cas du TiO_2 , on peut avoir $a=2,374$, $b=1,932$ et $c=6,885$ ⁵.

$$n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} \quad \text{Eq. 13}$$

Lors de la régression, la confrontation entre les courbes expérimentales et théoriques mène à un coefficient de régression, χ^2 . Plus le coefficient est bas, plus la régression est de qualité. Comme valeur de référence théorique, dans la gamme 450-800 nm, un fit sera considéré comme acceptable si la valeur de χ^2 ne dépasse pas 10 mais dans le cas d'une valeur supérieure le résultat pourra être considéré dans certaines conditions.

L'illustration 6 présente en exemple deux résultats de régression avec les résines Hr1 et Hr5. Les spectres mesurés (symboles croix) sont superposés aux spectres théoriques (symboles triangle). A gauche, les résultats pour la résine Hr1 donnent un coefficient de 7. Même si des différences sont remarquables, les spectres se superposent et surtout les positions des pics sont respectées. L'indice de réfraction qui sera extrait de cette régression sera donc cohérent. A droite, les résultats de la résine Hr5 donnent un coefficient de 169. En théorie, on ne peut pas exploiter ce modèle mais il faut remarquer que les spectres mesurés et calculés se ressemblent et les positions des pics sont respectées. Les résultats fournis pourront alors être considérés mais requiert d'être croisés avec d'autres méthodes de mesure. Dans le cas où les courbes mesurées et calculées sont trop éloignées, les résultats de la régression ne sont pas exploitables. L'indice de réfraction est calculé par le logiciel intégré à l'instrument à partir des régressions effectuées.

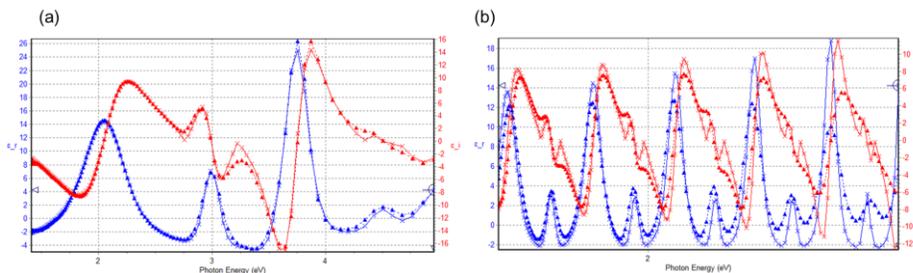


Illustration 6. Régression des mesures expérimentales : (a) avec Hr1, $\chi^2=7$ (b) avec Hr5, $\chi^2=169$

⁵ What is Cauchy dispersion module? https://www.horiba.com/en_en/spectroscopic-ellipsometry-cauchy-dispersion-module/

Annexe 6 – Essais mécaniques de compression avec un nanoindenteur

La nanoindentation est une technique de caractérisation de la rigidité de films minces ou de micro-objets. Dans cette thèse nous avons utilisé un nanoindenteur pour réaliser des caractérisations mécaniques.

L'illustration 1 (a) montre le schéma de principe du fonctionnement de la nanoindentation. L'essai consiste à faire pénétrer une pointe, de géométrie et de matériau connu, dans un matériau pour appliquer une charge, de l'ordre du micronewton (μN) sur des profondeurs de l'ordre du nano ou du micromètre (μm), à l'aide d'un capteur électromagnétique. Sous l'effet d'un courant électrique, le champ magnétique créé par la bobine déplace le support de pointe en avant ou en arrière selon la polarité. Cela permet d'appliquer des forces sur des faibles distances. La profondeur de pénétration est mesurée avec des capteurs capacitifs ¹. Le nanoindenteur suit l'évolution de l'enfoncement de la pointe avec la charge d'indentation afin d'observer la réponse plastique et élastique du matériau ².

La courbe d'indentation, présentée en Illustration 1 (b), montre deux parties distinctes. La première partie de charge correspond à l'enfoncement de la pointe d'indentation jusqu'à la pénétration maximale (h_{max}), et la deuxième partie, la décharge, représente le retrait de la pointe d'indentation, laissant une empreinte résiduelle de profondeur h_f . La courbe de décharge représente la restitution élastique du matériau dont la pente initiale (au début de la décharge) correspond à la raideur de contact S .

¹ Maciejak, O., & Aubert, P. (2007). Mesure de dureté par nano-indentation. Techniques de l'Ingénieur (Vol. NM7200).

² Fischer-Cripps, A. C. (2011). Nanoindentation (3e éd.). Springer (USA).

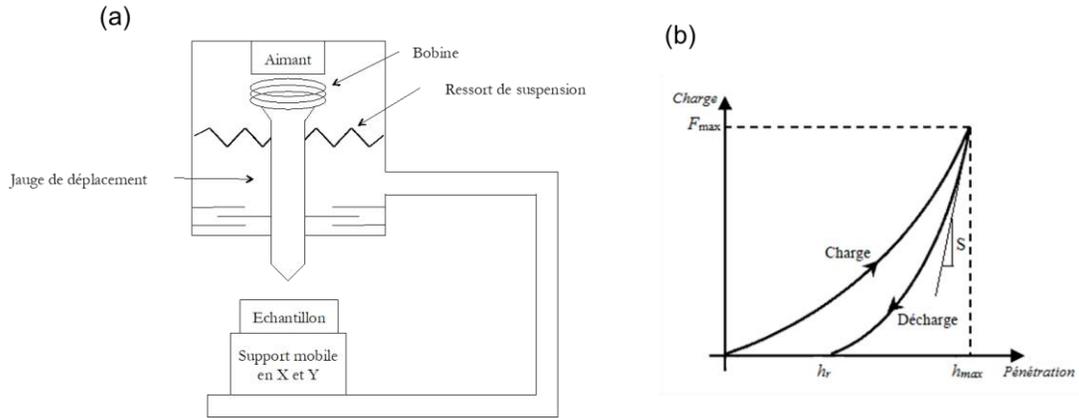


Illustration 1. (a) Schéma de principe du nanoindenteur (b) Courbe d'indentation typique (<https://www.institut-numerique.org/chapitre-iii-caracterisation-mecanique-des-couches-minces-par-nanoindentation-519f4d008c6e9>)

De façon expérimentale, les lamelles contenant les microfabrications sont collées à des blocs d'acier par une colle très dure (Illustration 2). Ceci est réalisé afin d'être certain que le déplacement (indétectable par un humain à ces échelles) n'impacte que les micro-objets. Ce bloc est alors placé dans la platine prévue sur l'instrument qui est un nanoindenteur G200 commercialisé par Agilent.

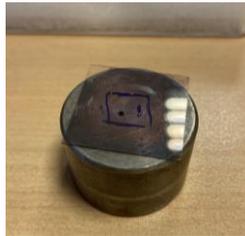


Illustration 2. Lamelle collée à un bloc

Le nanoindenteur, présenté en Illustration 3, est constitué d'un axe optique, c'est un microscope pour les observations, et un axe d'indentation pour faire les mesures. La platine est motorisée et se déplace entre ces deux axes. Tout d'abord, la distance entre l'objectif du microscope et la pointe du nanoindenteur a été calibrée. La zone à indenter a été localisée et sélectionnée sous microscope, puis la platine motorisée l'a amenée sous la pointe. La pointe est en diamant, il s'agit d'un poinçon plat ("flat punch") de 100 μ m de diamètre. Elle s'abaisse sur la microstructure en

deux étapes : la détection de la surface (par la recherche d'une résistance) puis l'enfoncement dans l'objet. L'essai a alors été réalisé puis la platine revient sous l'objectif afin de visualiser l'empreinte. La courbe de la charge appliquée en fonction du déplacement dans l'objet a alors été enregistrée.

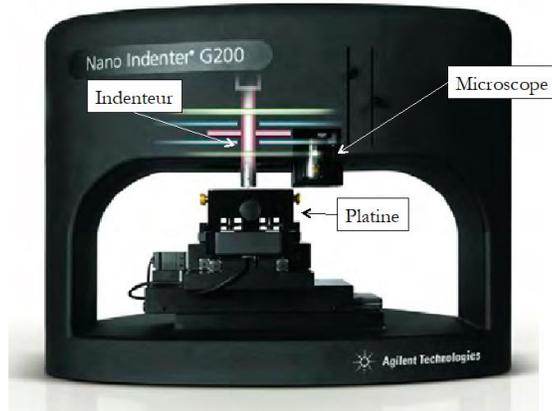


Illustration 3. Nanoindenteur G200, Agilent

Dans le cadre de nos essais, la totalité du micro-objet est soumis à la force compressive, il s'agit donc d'un essai qui s'apparente à un essai de compression. Les grandeurs considérées dans cette thèse ont été calculées à partir des courbes charge-déplacement et de la géométrie des objets. La contrainte apparente σ_{app} correspond alors à la force maximale de compression F_{max} divisée par l'aire de contact (ou section) de la surface de l'objet A_c (Eq. 1) et le module d'Young E_r a été calculé à partir de la raideur S à la charge (la pente du cycle de charge) et des paramètres géométriques des objets, la hauteur h et la section A (Eq. 2). La déformation ε correspond au rapport du déplacement effectué dans l'objet Δh et de sa hauteur initiale h (Eq. 3).

$$\sigma_{app} = \frac{F_{max}}{A_c} \quad Eq. 1$$

$$E_r = S \times \frac{h}{A_c} \quad Eq. 2$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h} \quad Eq. 3$$

Sources bibliographiques

- [1] Microscope objectives. <http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/basics/objectives.html> (Consulté le 04 janvier 2021)
- [2] Pease, R. (2016). Flat lens promises possible revolution in optics. <https://www.bbc.com/news/science-environment-36438686> (Consulté le 17 mars 2018).
- [3] Banerji, S., Meem M., Majumder A., Vasquez F., Sensale-Rodriguez B. & Menon R. (2019). Imaging with flat optics: metalenses or diffractive lenses?. *Optica*, 6, 805-810. <https://doi.org/10.1364/OPTICA.6.000805>
- [4] Bayati, E., Zhan, A., Colburn, S., Zhelyeznyakov, M. V., & Majumdar, A. (2019). Role of refractive index in metalens performance. *Applied Optics*, 58(6), 1460-1466. <https://doi.org/10.1364/AO.58.001460>
- [5] Khorasaninejad, M., Chen, W. T., Zhu, A. Y., Oh, J., Devlin, R. C., Roques-Carnes, C., Mishra, I., & Capasso, F. (2017). Visible Wavelength Planar Metalenses Based on Titanium Dioxide. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 23(3), 43-58. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2016.2616447>
- [6] Yablonovitch, E., & Gmitter, T. J. (1989). Photonic band structure: The face-centered-cubic case. *Physical Review Letters*, 63(18), 1950-1953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.63.1950>
- [7] Joannopoulos, J. D., Johnson, S. G., Winn, J. N., & Meade, R. D. (2011). Photonic Crystals: Molding the Flow of Light - Second Edition. *Princeton University Press (Princeton, USA)*.
- [8] Chen, W., Kiriwara, S., & Miyamoto, Y. (2007). Three-dimensional microphotonic crystals of ZrO₂ toughened Al₂O₃ for terahertz wave applications. *Applied Physics Letters*, 91(15). <https://doi.org/10.1063/1.2783199>
- [9] Hampshire, M. J. (1981). The role of microelectronics technology in vehicles. *Electronics and Power*, 27(1), 64-69. <https://doi.org/10.1049/ep.1981.0013>
- [10] Piotter, V., Bauer, W., Benzler, T., & Emde, A. (2001). Injection molding of components for microsystems. *Microsystem Technologies*, 7(3), 99-102. <https://doi.org/10.1007/s005420100094>
- [11] Ruh, A., Piotter, V., Plewa, K., Ritzhaupt-Kleissl, H.-J., & Haußelt, J. (2012). Studies on size accuracy of microgear wheels produced by powder injection molding of zirconia feedstocks. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 58(9), 1051-1059. <https://doi.org/10.1007/s00170-011-3461-9>

- [12] Nagase, R., Sugita, E., Iwano, S., Kanayama, K., & Ando, Y. (1991). Miniature optical connector with small zirconia ferrule. *IEEE Photonics Technology Letters*, 3(11), 1045-1047. <https://doi.org/10.1109/68.97857>
- [13] Charbonnier, V. (2009). Un pilote unique pour l'optique et la photonique. <https://www.usinenouvelle.com/article/un-pilote-unique-pour-l-optique-et-la-photonique.N70255> (Consulté le 09 septembre 2018).
- [14] Gilliéron, D. (2017). Les matériaux pour l'espace : application aux instruments optiques. *Colloque Chimie, aéronautique et espace*. 8 novembre 2017, Fondation de la Maison de la chimie, 85-98. https://www.mediachimie.org/sites/default/files/Espace_p85.pdf
- [15] Speight, J.G. & Lange N.A. (2005). Lange's handbook of chemistry 16e ed. *McGraw-Hill* (New York, NY, USA).
- [16] Liu, J., & Ueda, M. (2009). High refractive index polymers: Fundamental research and practical applications. *Journal of Materials Chemistry*, 19(47), 8907-8919. <https://doi.org/10.1039/B909690F>
- [17] Adachi, S. (2012). The Handbook on Optical Constants of Metals. *World Scientific* (Singapore).
- [18] Optics, 4e édition, Pearson Higher Education
- [19] Refractive Index Database. <https://refractiveindex.info/> (Consulté le 24 août 2020)
- [20] Materials database. <https://materialsproject.org/> (Consulté le 05 janvier 2021)
- [21] Blanchart, P. (2019). Dioxyde de titane—Propriétés et applications. *Techniques de l'Ingénieur* (Vol. N4813, p. 17).
- [22] Di Paola, A., Bellardita, M., & Palmisano, L. (2013). Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. *Catalysts*, 3(1), 36-73. <https://doi.org/10.3390/catal3010036>
- [23] Herrmann, J.M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53, 115-129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)
- [24] Chen, L. & Wang, S. (2016). Chapter 18 - Nanotechnology in Photoprotection dans Nanoscience in Dermatology, 229-236. *Academic Press* (Cambridge, MA, USA)
- [25] Enyashin, A. N., & Seifert, G. (2005). Structure, stability and electronic properties of TiO₂ nanostructures. *Physica Status Solidi (b)*, 242(7), 1361-1370. <https://doi.org/10.1002/pssb.200540026>

- [26] French, R. H., Glass, S. J., Ohuchi, F. S., Xu, Y.-N., & Ching, W. Y. (1994). Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of three phases of ZrO₂. *Physical Review B*, 49(8), 5133-5142. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.5133>
- [27] Vodnala, S. (2018). 3D-printed glucose biosensors created by WSU. <https://news.wsu.edu/2018/12/05/3d-printed-glucose-biosensors-created-wsu/> (Consulté le 12 septembre 2020).
- [28] Kaur, H., Kumar, R., Babu, J.N. & Mittal, S. (2014). Advances in arsenic biosensor development – A comprehensive review. *Biosensors and Bioelectronics*, 63, 533-545. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.08.003>
- [29] Schizas, C., Melissinaki, V., Gaidukeviciute, A., Reinhardt, C., Ohrt, C., Dedoussis, V., Chichkov, B. N., Fotakis, C., Farsari, M., & Karalekas, D. (2010). On the design and fabrication by two-photon polymerization of a readily assembled micro-valve. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 48(5), 435-441. <https://doi.org/10.1007/s00170-009-2320-4>
- [30] Madou, M. J. (2002). Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization (2e éd.). CRC Press (Florida, USA).
- [31] Civera, D. (2012). MEMS : Le monde microscopique de votre smartphone. <https://www.tomshardware.fr/mems-le-monde-microscopique-de-votre-smartphone/> (Consulté le 26 mars 2018).
- [32] Mann, N. (2020). Recycler le CO₂ avec des nano-catalyseurs—Transition énergétique. <https://www.usinenouvelle.com/editorial/recycler-le-co2-avec-des-nano-catalyseurs.N935929> (Consulté le 17 septembre 2020).
- [33] Zaouk, R., Park, B. Y., & Madou, M. J. (2005). Introduction to Microfabrication Techniques dans *Microfluidic Techniques*, 3-16). Humana Press (NJ, USA).
- [34] Kikyuama, H., Miki, N., Saka, K., Takano, J., Kawanabe, I., Miyashita, M., & Ohmi, T. (1991). Principles of wet chemical processing in ULSI microfabrication. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 4(1), 26-35. <https://doi.org/10.1109/66.75861>
- [35] Lee, R. E. (1979). Microfabrication by ion-beam etching. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 16(2), 164-170. <https://doi.org/10.1116/1.569897>
- [36] Gower, M. C. (2000). Industrial applications of laser micromachining. *Optics Express*, 7(2), 56-67. <https://doi.org/10.1364/OE.7.000056>
- [37] Ruiz, S. A., & Chen, C. S. (2007). Microcontact printing: A tool to pattern. *Soft Matter*, 3(2), 168-177. <https://doi.org/10.1039/B613349E>

- [38] Zauner, R. (2006). Micro powder injection moulding. *Microelectronic Engineering*, 83(4), 1442-1444. <https://doi.org/10.1016/j.mec.2006.01.170>
- [39] Geissler, M., & Xia, Y. (2004). Patterning: Principles and Some New Developments. *Advanced Materials*, 16(15), 1249-1269. <https://doi.org/10.1002/adma.200400835>
- [40] Buot, F. A. (1987). Theory of coupling of electronic systems: Experimental structures using advanced lithographic techniques. *Superlattices and Microstructures*, 3(4), 399-408. [https://doi.org/10.1016/0749-6036\(87\)90213-8](https://doi.org/10.1016/0749-6036(87)90213-8)
- [41] Yeh, C.-C., Liu, H.-C., Heni, W., Berling, D., Zan, H.-W., & Soppera, O. (2017). Chemical and structural investigation of zinc-oxo cluster photoresists for DUV lithography. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(10), 2611-2619. <https://doi.org/10.1039/C6TC05201K>
- [42] Allen, D. M. (2000). Microelectrodischarge machining for MEMS applications. IEE Seminar on Demonstrated Micromachining Technologies for Industry. *IEE Seminar on Demonstrated Micromachining Technologies for Industry*. <https://doi.org/10.1049/ic:20000186>
- [43] André, J.-C. (2018). De la fabrication additive à l'impression 3D/4D 1 : Des concepts aux réalisations actuelles. *ISTE (London, UK)*.
- [44] BBC Horizon with Arthur C. Clarke (1964). <https://www.youtube.com/watch?v=XosYXxwFPkg>
- [45] Leblanc, R. (1972). Tintin et le lac aux requins. *Associated Artists (France)*.
- [46] Andre, J.-C., Mehaute, A. L., & Witte, O. D. (1986). Device for producing a model of an industrial part (*Patent No FR2567668A1*).
- [47] Deckard, C. R. (1989). Method and apparatus for producing parts by selective sintering (*Patent No US4863538A*).
- [48] Crump, S. S. (1992). Apparatus and method for creating three-dimensional objects (*United States Patent No US5121329A*).
- [49] Barlier, C., Bernard, A. (2015). Fabrication additive à l'impression 3D : du prototypage rapide à l'impression 3D. *Dunod (Paris, France)*.
- [50] Norme NF EN ISO / ASTM 52900 : Fabrication additive - Principe généraux - Terminologie (2017)
- [51] Bertrand, Ph., Bayle, F., Combe, C., Goeuriot, P., & Smurov, I. (2007). Ceramic components manufacturing by selective laser sintering. *Applied Surface Science*, 254(4), 989-992. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.08.085>

- [52] Sachs, E.M., John S. Haggerty, J.S., Cima, M.J., Williams, P.A. (1993). Three-dimensional printing techniques (*United States Patent No US5204055A*).
- [53] Schneider, M.F. (1998). Laser cladding with powder. *Thèse de doctorat, Université Twente (Netherlands)*
- [54] Lefevre, G. (2015). Procédé d'impression 3D LOM. <https://www.a3dm-magazine.fr/news/autres-materiaux/procede-dimpression-3d-lom-sl> (*Consulté le 18 septembre 2020*).
- [55] Cesarano, J. (1998). A Review of Robocasting Technology. *MRS Proceedings*, 542(133). <https://doi.org/10.1557/PROC-542-133>
- [56] Peng, E., Zhang, D., Ding, J. (2018). Ceramic Robocasting: Recent Achievements, Potential, and Future Developments. *Advanced Materials*, e1802404. <https://doi.org/10.1002/adma.201802404>.
- [57] Inamura, C., Stern, M., Lizardo, D., Houk, P., & Oxman, N. (2018). Additive Manufacturing of Transparent Glass Structures. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 5(4), 269-283. <https://doi.org/10.1089/3dp.2018.0157>
- [58] Putz, F., Scherer, S., Ober, M., Morak, R., Paris, O., & Hüsing, N. (2018). 3D Printing of Hierarchical Porous Silica and α -Quartz. *Advanced Materials Technologies*, 3(7). <https://doi.org/10.1002/admt.201800060>
- [59] Hull, C. W. (1986). Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography (*United States Patent No US4575330A*).
- [60] He, R., Liu, W., Wu, Z., An, D., Huang, M., Wu, H., Jiang, Q., Ji, X., Wu, S., Xie, Z. (2018). Fabrication of complex-shaped zirconia ceramic parts via a DLP- stereolithography-based 3D printing method. *Ceramics International*, 44(3), 3412-3416. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.135>.
- [61] Chartier, T., Duterte, C., Delhote, N., Baillargeat, D., Verdeyme, S., Delage, C. and Chaput, C. (2008). Fabrication of Millimeter Wave Components Via Ceramic Stereo- and Microstereolithography Processes. *Journal of the American Ceramic Society*, 91, 2469-2474. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02482.x>
- [62] Nakamoto, T., Yamaguchi, K., Abraha, P. A., & Mishima, K. (1996). Manufacturing of three-dimensional micro-parts by UV laser induced polymerization. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 6(2), 240–253. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/6/2/006>

- [63] Maruo, S., Nakamura, O., & Kawata, S. (1997). Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. *Optics Letters*, 22(2), 132-134. <https://doi.org/10.1364/OL.22.000132>
- [64] Guo, Y., Patanwala, H.S., Bognet, B. and Ma, A.W.K. (2017). Inkjet and inkjet-based 3D printing: connecting fluid properties and printing performance. *Rapid Prototyping Journal*, 23(3), 562-576. <https://doi.org/10.1108/RPJ-05-2016-0076>
- [65] Aspar, G. (2019). L'impression 3D polymère appliquée au packaging en microélectronique. *Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes (France)*.
- [66] Göppert-Mayer, M. (1931). Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. *Annalen Der Physik*, 401(3), 273-294. <https://doi.org/10.1002/andp.19314010303>
- [67] Kaiser, W., & Garrett, C. G. B. (1961). Two-Photon Excitation in Ca²⁺. *Physical Review Letters*, 7(6), 229-231. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.229>
- [68] Denk, W., Strickler, J. H., & Webb, W. W. (1990). Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, 248(4951), 73-76. <https://doi.org/10.1126/science.2321027>
- [69] Boyd, R.W. (2020). Nonlinear Optics Fourth Edition. *Academic Press (Cambridge, USA)*.
- [70] Mourou, G. A., Barty, C. P. J., & Perry, M. D. (1998). Ultrahigh-Intensity Lasers: Physics of the Extreme on a Tabletop. *Physics Today*, 51(1), 22. <https://doi.org/10.1063/1.882131>
- [71] Guillaud, P. (2014). Microscopie multiphotonique. <https://docplayer.fr/1725025-Microscopie-multiphotonique.html> (Consulté le 05 janvier 2021).
- [72] Cochard, P. (2014). L'imagerie multiphotonique. <https://trigenotoul.com/wp-content/uploads/2014/09/Multiphoton-cours.pdf> (Consulté le 26 août 2020).
- [73] Zhou, X., Hou, Y., & Lin, J. (2015). A review on the processing accuracy of two-photon polymerization. *AIP Advances*, 5(3), 030701. <https://doi.org/10.1063/1.4916886>
- [74] Wu, S., Serbin, J., & Gu, M. (2006). Two-photon polymerisation for three-dimensional micro-fabrication. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181(1), 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.03.004>
- [75] Sun H.-B., Maeda, M., & Takada, K. (2003). Experimental investigation of single voxels for laser nanofabrication via two-photon photopolymerization. *Applied Physics Letters*, 83(5), 819-821. <https://doi.org/10.1063/1.1598293>
- [76] Sun, H.-B., & Kawata, S. (2004). Two-Photon Photopolymerization and 3D Lithographic Microfabrication dans NMR • 3D Analysis • Photopolymerization, Vol. 170, 169-273. *Springer (New York, NY, USA)*.

- [77] Farsari, M., & Chichkov, B. N. (2009). Two-photon fabrication. *Nature Photonics*, 3(8), 450-452. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.131>
- [78] Baldacchini, T. (2015). Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization: Fundamentals, Technology, and Applications (1re éd.). *William Andrew* (New York, NY, USA).
- [79] Miwa, M., Juodkazis, S., Kawakami, T., Matsuo, S., & Misawa, H. (2001). Femtosecond two-photon stereo-lithography. *Applied Physics A*, 73(5), 561-566. <https://doi.org/10.1007/s003390100934>
- [80] Baldacchini, T., LaFratta, C. N., Farrer, R. A., Teich, M. C., Saleh, B. E. A., Naughton, M. J., & Fourkas, J. T. (2004). Acrylic-based resin with favorable properties for three-dimensional two-photon polymerization. *Journal of Applied Physics*, 95(11), 6072-6076. <https://doi.org/10.1063/1.1728296>
- [81] Serbin, J., Egbert, A., Ostendorf, A., Chichkov, B. N., Houbertz, R., Domann, G., Schulz, J., Cronauer, C., Fröhlich, L., & Popall, M. (2003). Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic-organic hybrid materials for applications in photonics. *Optics Letters*, 28(5), 301-303. <https://doi.org/10.1364/OL.28.000301>
- [82] Devillard, A. (2019). David Bowie sur 0,3 mm : Le plus petit personnage jamais créé en 3D. https://www.sciencesetavenir.fr/high-tech/informatique/david-bowie-en-stop-motion-sur-0-3-mm_139322 (Consulté le 24 novembre 2019).
- [83] Loumé, L. (2018). Voici la plus petite maison du monde, qui fait seulement 0,3 millimètre. https://www.sciencesetavenir.fr/fondamental/materiaux/video-voici-la-plus-petite-maison-du-monde-qui-fait-seulement-0-3-millimetre_124506 (Consulté le 24 novembre 2019).
- [84] Barner-Kowollik, C., Bastmeyer, M., Blasco, E., Delaittre, G., Müller, P., Richter, B., & Wegener, M. (2017). 3D Laser Micro- and Nanoprinting : Challenges for Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(50), 15828-15845. <https://doi.org/10.1002/anie.201704695>
- [85] Wang, I., Bouriau, M., Baldeck, P. L., Martineau, C., & Andraud, C. (2002). Three-dimensional microfabrication by two-photon-initiated polymerization with a low-cost microlaser. *Optics Letters*, 27(15), 1348-1350. <https://doi.org/10.1364/OL.27.001348>
- [86] Gittard, S. D., Ovsianikov, A., Chichkov, B. N., Doraiswamy, A., & Narayan, R. J. (2010). Two-photon polymerization of microneedles for transdermal drug delivery. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 7(4), 513-533. <https://doi.org/10.1517/17425241003628171>

- [87] Kim, J. M., Park, J.-J., Lee, H.-J., Kim, W.-S., Muramatsu, H., & Chang, S.-M. (2009). Development of glucose sensor using two-photon adsorbed photopolymerization. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 33(1), 47. <https://doi.org/10.1007/s00449-009-0368-z>
- [88] Jhaveri, S. J., McMullen, J. D., Sijbesma, R., Tan, L.-S., Zipfel, W., & Ober, C. K. (2009). Direct Three-Dimensional Microfabrication of Hydrogels via Two-Photon Lithography in Aqueous Solution. *Chemistry of Materials*, 21(10), 2003-2006. <https://doi.org/10.1021/cm803174e>
- [89] Balčiūnas, E., Baldock, S. J., Dreizė, N., Grubliauskaitė, M., Coultas, S., Rochester, D. L., Valius, M., Hardy, J. G., & Baltriukienė, D. (2019). 3D printing hybrid organometallic polymer-based biomaterials via laser two-photon polymerization. *Polymer International*, 68(11), 1928-1940. <https://doi.org/10.1002/pi.5909>
- [90] Wu, D., Chen, Q.-D., Niu, L.-G., Wang, J.-N., Wang, J., Wang, R., Xia, H., & Sun, H.-B. (2009). Femtosecond laser rapid prototyping of nanoshells and suspending components towards microfluidic devices. *Lab on a Chip*, 9(16), 2391-2394. <https://doi.org/10.1039/B902159K>
- [91] He, M., Yuan, X.-C., Ngo, N. Q., Bu, J., & Tao, S. H. (2003). Single-step fabrication of a microlens array in sol-gel material by direct laser writing and its application in optical coupling. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 6(1), 94-97. <https://doi.org/10.1088/1464-4258/6/1/017>
- [92] Deubel, M., von Freymann, G., Wegener, M., Pereira, S., Busch, K., & Soukoulis, C. M. (2004). Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications. *Nature Materials*, 3(7), 444-447. <https://doi.org/10.1038/nmat1155>
- [93] Griffith, M. L., & Halloran, J. W. (1996). Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(10), 2601-2608. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb09022.x>
- [94] Halloran, J. W., Griffith, M., & Chu, T.-M. (2000). Stereolithography resin for rapid prototyping of ceramics and metals (*United States Patent No US6117612A*).
- [95] Licciulli, A., Esposito Corcione, C., Greco, A., Amicarelli, V., & Maffezzoli, A. (2005). Laser stereolithography of ZrO₂ toughened Al₂O₃. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(9), 1581-1589. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.12.003>
- [96] Caillet, S. (2018). Développement de composants céramiques en zircone stabilisée par stéréolithographie pour applications médicales. *Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes (France)*.

- [97] Kaneko, M. & Kirihara, S. (2009). Millimeter Wave Control Using TiO₂ Photonic Crystal with Diamond Structure Fabricated by Micro-Stereolithography. *Materials Science Forum*, 631-632, 293-298. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.631-632.293>
- [98] Chen, Z., Li, Z., Li, J. Liu, C., Lao, C., Fu, Y., Liu, C., Li, Y., Wang, P. & He, Y. (2019). 3D printing of ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(4), 661-687. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013>.
- [99] Totu, E. E., Nechifor, A. C., Nechifor, G., Aboul-Enein, H. Y., & Cristache, C. M. (2017). Poly(methyl methacrylate) with TiO₂ nanoparticles inclusion for stereolithographic complete denture manufacturing – the future in dental care for elderly edentulous patients? *Journal of Dentistry*, 59, 68-77. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2017.02.012>
- [100] Bohren, C.F. & Huffman, D.R. (1983). Absorption and scattering of light by small particles. *Wiley (New York, NY, USA)*.
- [101] Griffith, M. L., & Halloran, J. W. (1997). Scattering of UV radiation in turbid suspensions. *Journal of Applied Physics*, 81(6), 2538-2546. <https://doi.org/10.1063/1.364311>
- [102] Sun, C., & Zhang, X. (2002). The influences of the material properties on ceramic micro-stereolithography. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 101(3), 364-370. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(02\)00264-9](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(02)00264-9)
- [103] Badev, A., Abouliatim, Y., Chartier, T., Lecamp, L., Lebaudy, P., Chaput, C., & Delage, C. (2011). Photopolymerization kinetics of a polyether acrylate in the presence of ceramic fillers used in stereolithography. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 222(1), 117-122. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.05.010>
- [104] Nakayama, N., & Hayashi, T. (2007). Preparation and characterization of TiO₂-ZrO₂ and thiol-acrylate resin nanocomposites with high refractive index via UV-induced crosslinking polymerization. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(9), 1996-2004. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.05.005>
- [105] Pielichowski, K., & Njuguna, J. (2005). Thermal Degradation of Polymeric Materials. *Rapra Technology Publishing (Shawbury, UK)*.
- [106] Moinard, D., & Rigollet, C. (2011). Procédés de frittage PIM. *Techniques de l'Ingénieur (Vol. M3320)*.
- [107] Bourret, J. (2020). Procédés de fabrication des matériaux céramiques. *ENSIL-ENSCI (FUN-MOOC numéro 39001)*.
- [108] Vinatier, C., Réthoré, G., Weiss, P. (2017). Qu'est-ce qu'un Ormocer ?. *Biomatériaux Cliniques*, 2, 14-23.

- [109] Haas, K.-H. (2000), Hybrid Inorganic–Organic Polymers Based on Organically Modified Si-Alkoxides. *Adv. Eng. Mater.*, 2, 571-582. [https://doi.org/10.1002/1527-2648\(200009\)2:9<571::AID-ADEM571>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1527-2648(200009)2:9<571::AID-ADEM571>3.0.CO;2-M)
- [110] Eckel, Z.C., Zhou, C., Martin, J.H., Jacobsen, A.J., Carter, W.B. & Schaedler, T.A. (2016). Additive manufacturing of polymer-derived ceramics. *Science*, 351(6268), 58-62. <https://doi.org/10.1126/science.aad2688>
- [111] Wang, Y., Wang, D., Qing, X. & Kim, H. (2017). Synthesis and characterization of hysteresis-free zirconium oligosiloxane hybrid materials for organic thin film transistors. *Synthetic Metals*, 223, 226-233.
- [112] Bhuian, B., Winfield, R. J., O'Brien, S., & Crean, G. M. (2006). Investigation of the two-photon polymerisation of a Zr-based inorganic–organic hybrid material system. *Applied Surface Science*, 252(13), 4845-4849. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.07.094>
- [113] Ovsianikov, A., Chichkov, B., Oubaha, M., MacCraith, B., Sakellari, I., Gray, D., Vamvakaki, M., & Farsari, M. (2008). Two-Photon Polymerization of Hybrid Sol-Gel Materials for Photonics Applications. *Laser Chemistry*. <https://doi.org/10.1155/2008/493059>
- [114] Ovsianikov, A., Viertl, J., Chichkov, B., Oubaha, M., MacCraith, B., Sakellari, I., Giakoumaki, A., Gray, D., Vamvakaki, M., Farsari, M., & Fotakis, C. (2008). Ultra-Low Shrinkage Hybrid Photosensitive Material for Two-Photon Polymerization Microfabrication. *ACS Nano*, 2(11), 2257-2262. <https://doi.org/10.1021/nn800451w>
- [115] Ovsianikov, A., Shizhou, X., Farsari, M., Vamvakaki, M., Fotakis, C., & Chichkov, B. N. (2009). Shrinkage of microstructures produced by two-photon polymerization of Zr-based hybrid photosensitive materials. *Optics Express*, 17(4), 2143-2148. <https://doi.org/10.1364/OE.17.002143>
- [116] Declerck, P., Houbertz, R., Jakopic, G., Passinger, S., & Chichkov, B. (2007). High Refractive Index Inorganic-Organic Hybrid Materials for Photonic Applications. *MRS Online Proceedings*, 1007. <https://doi.org/10.1557/PROC-1007-S01-02>
- [117] Bauer, J., Schroer, A., Schwaiger, R., & Kraft, O. (2016). Approaching theoretical strength in glassy carbon nanolattices. *Nature Materials*, 15, 438–443. <https://doi.org/10.1038/nmat4561>
- [118] Vyatskikh, A., Delalande, S., Kudo, A., Zhang, X., Portela, C. M., & Greer, J. R. (2018). Additive manufacturing of 3D nano-architected metals. *Nature Communications*, 9(1), 1-8. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03071-9>

- [119] Yee, D. W., Lifson, M. L., Edwards, B. W., & Greer, J. R. (2019). Additive Manufacturing of 3D-Architected Multifunctional Metal Oxides. *Advanced Materials*, 31(33). <https://doi.org/10.1002/adma.201901345>
- [120] Yu, S.-Y., Schrodj, G., Mougin, K., Dentzer, J., Malval, J.-P., Zan, H.-W., Soppera, O., & Spangenberg, A. (2018). Direct Laser Writing of Crystallized TiO₂ and TiO₂/Carbon Microstructures with Tunable Conductive Properties. *Advanced Materials*, 30(51). <https://doi.org/10.1002/adma.201805093>
- [121] Cardenas-Benitez, B., Eschenbaum, C., Mager, D., Korvink, J. G., Madou, M. J., Lemmer, U., Leon, I. D., & Martinez-Chapa, S. O. (2019). Pyrolysis-induced shrinking of three-dimensional structures fabricated by two-photon polymerization: Experiment and theoretical model. *Microsystems & Nanoengineering*, 5(1), 1-13. <https://doi.org/10.1038/s41378-019-0079-9>
- [122] Decker, C. (1996). Photoinitiated crosslinking polymerisation. *Progress in polymer science*, 21(4), 593-650. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(95\)00027-5](https://doi.org/10.1016/0079-6700(95)00027-5)
- [123] Fouassier, JP. (1995). Photoinitiation, photopolymerization and photocuring: fundamentals and applications. *Hanser (Munich, Germany)*.
- [124] Decker, C. (2000). Polymérisation sous rayonnement UV. *Techniques de l'Ingénieur (Vol. AM3044, p. 19)*.
- [125] Shang, Y., Hao, S., Yang, C. & Chen, G. (2015). Enhancing Solar Cell Efficiency Using Photon Upconversion Materials. *Nanomaterials*, 27, 1782-1809. <https://doi.org/10.3390/nano5041782>
- [126] Studer, K. (2003). Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting, Part I. *Progress in organic coatings*, 48(1), 92-100. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(03\)00120-6](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00120-6)
- [127] Milinavičiūtė, A., Jankauskaitė, V. & Narmontas, P. (2011). Properties of UV-Curable Hyperbranched Urethane-Acrylate Modified Acrylic Monomer Coatings. *Materials Science* 17(4), 378–383.
- [128] Polymérisation cationique. <http://spiralconnect.univ-lyon1.fr/webapp/page/page.html?id=1497743> (Consulté le 11 décembre 2020)
- [129] Pawlicki, M., Collins, H. A., Denning, R. G., & Anderson, H. L. (2009). Two-Photon Absorption and the Design of Two-Photon Dyes. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(18), 3244-3266. <https://doi.org/10.1002/anie.200805257>
- [130] Schafer, K. J., Hales, J. M., Balu, M., Belfield, K. D., Van Stryland, E. W., & Hagan, D. J. (2004). Two-photon absorption cross-sections of common photoinitiators. *Journal of*

Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 162(2), 497-502.
[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00394-0](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00394-0)

- [131] Kuebler, S.M., Cumpston, B.H., Ananthavel, S., Barlow, S., Ehrlich, J.E., Erskine, L.L., Heikal, A.A., McCord-Maughon, D., Qin, J., Rockel, H., Rumi, M., Marder, S.R. & Perry, J.W. (2000). Three-dimensional microfabrication using two-photon activated chemistry. *Micro- and Nano-photonics Materials and Devices, Proc. SPIE* 3937, 97–105.
- [132] Boiko, Y., Bowen, M., Wang, M., Costa, J. & Esener, S. (2000). Threshold enhancement in two-photon photo-polymerization. *Complex Mediums, Proc. SPIE* 4097, 254–263.
- [133] Zivic, N., Kuroishi, P.K., Dumur, F., Gimes, D., Dove, A.P. & Sardon, H. (2018). Recent Advances and Challenges in the Design of Organic Photoacid and Photobase Generators for Polymerizations. *Angewandte Chemie*, 58(31), 10410-10422.
<https://doi.org/10.1002/anie.201810118>
- [134] Kabouraki, E., Giakoumaki, A. N., Danilevicius, P., Gray, D., Vamvakaki, M., & Farsari, M. (2013). Redox Multiphoton Polymerization for 3D Nanofabrication. *Nano Letters*, 13(8), 3831-3835. <https://doi.org/10.1021/nl401853k>
- [135] Quick, A. S., Rothfuss, H., Welle, A., Richter, B., Fischer, J., Wegener, M., & Barner-Kowollik, C. (2014). Fabrication and Spatially Resolved Functionalization of 3D Microstructures via Multiphoton-Induced Diels–Alder Chemistry. *Advanced Functional Materials*, 24(23), 3571-3580. <https://doi.org/10.1002/adfm.201304030>
- [136] Kim, W. J., Vidal, X., Baev, A., Jee, H. S., Swihart, M. T., & Prasad, P. N. (2011). Photothermal-reaction-assisted two-photon lithography of silver nanocrystals capped with thermally cleavable ligands. *Applied Physics Letters*, 98(13).
<https://doi.org/10.1063/1.3565245>
- [137] Awwad, N., Bui, A.T., Danilov, E.O. & Castellano, F.N. (2020). Visible-Light-Initiated Free-Radical Polymerization by Homomolecular Triplet-Triplet Annihilation. *Chem*, 6(11), 3071-3085. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.08.019>
- [138] Verwey, E. J. W. (1947). Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 51(3), 631-636. <https://doi.org/10.1021/j150453a001>
- [139] Cadman, C., Pucci, A., Cellesi, F., & Tirelli, N. (2014). Water-Dispersible, Ligand-Free, and Extra-Small Titania Nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, 24, 993-1003.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201301998>
- [140] Zhuravlev, L. T. (2000). The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173, 1–38.
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00556-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2)

- [141] Vittadini, A., Selloni, A., Rotzinger, F. P., & Grätzel, M. (2000). Formic Acid Adsorption on Dry and Hydrated TiO₂ Anatase (101) Surfaces by DFT Calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(6), 1300-1306. <https://doi.org/10.1021/jp993583b>
- [142] Hojjati, B., Sui, R., & Charpentier, P. A. (2007). Synthesis of TiO₂/PAA nanocomposite by RAFT polymerization. *Polymer*, 48(20), 5850-5858. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.07.054>
- [143] Kamal, M.R. & Mutel, A. (1995). Rheological Properties of Suspensions in Newtonian and Non-Newtonian Fluids. *Journal of Polymer Engineering*, 5(4), 293-382. <https://doi.org/10.1515/POLYENG.1985.5.4.293>
- [144] Livage, J., Henry, M. & Sanchez, C. (1998). Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, 18(4), 259-341. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2)
- [145] Ebelmen, JJ. (1847). *Compte-Rendu de l'Académie des Sciences*, 25, 854.
- [146] Geffcken, W. & Berger, E. (1939). *Dtsch. Reichspatent 736 411, Jenaer Glaswerk Schott & Gen, Jena*
- [147] Brinker, C.J. & Scherer, G.W. (1990). Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. *Academic Press (Cambridge, MA, USA)*.
- [148] Pierre, A.C. (1992). Introduction aux procédés sol-gel. *Ed. Septima (Paris, France)*.
- [149] Kustra, J., Martin, E., Chateau, D., Lerouge, F., Monnereau, C., Andraud, C., Sitarz, M., Baldeck, P. L., & Parola, S. (2017). Two-photon controlled sol-gel condensation for the microfabrication of silica based microstructures. The role of photoacids and photobases. *RSC Advances*, 7(74), 46615-46620. <https://doi.org/10.1039/C7RA08608C>
- [150] Rozes, L., D'Arras, L., Hoffman, C., Potier, F., Halttunen, N., & Nicole, L. (2015). Titania-Based Hybrid Materials: From Molecular Precursors to the Controlled Design of Hierarchical Hybrid Materials dans *Chemistry of Organo-Hybrids*, 114-167. *John Wiley & Sons (Hoboken, NJ, USA)*.
- [151] Judeinstein, P., & Sanchez, C. (1996). Hybrid organic-inorganic materials: A land of multidisciplinary. *Journal of Materials Chemistry*, 6(4), 511-525. <https://doi.org/10.1039/JM9960600511>
- [152] Perrin, F.-X. (2007). Films inorganiques et hybrides protecteurs obtenus par voie sol-gel. *Techniques de l'Ingénieur (Vol. M1722)*.
- [153] Schubert, U. (2005). Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35-36), 3701-3715. <https://doi.org/10.1039/B504269K>

- [154] Leautic, A., Babonneau, F., & Livage, J. (1989). Structural investigation of the hydrolysis-condensation process of titanium alkoxides $Ti(OR)_4$ ($OR = OiPr, OEt$) modified by acetylacetone. 1. Study of the alkoxide modification. *Chemistry of Materials*, 1(2), 240-247. <https://doi.org/10.1021/cm00002a015>
- [155] Sedlar, M., & Sayer, M. (1995). Reactivity of titanium isopropoxide, zirconium propoxide and niobium ethoxide in the system of 2-methoxyethanol, 2,4-pentanedione and water. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 5(1), 27-40. <https://doi.org/10.1007/BF00486708>
- [156] Barboux-Doeuff, S., & Sanchez, C. (1994). Synthesis and characterization of titanium oxide-based gels synthesized from acetate modified titanium butoxide precursors. *Materials Research Bulletin*, 29(1), 1-13. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(94\)90099-X](https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)90099-X)
- [157] Dunuwila, D. D., Gagliardi, C. D., & Berglund, K. A. (1994). Application of Controlled Hydrolysis of Titanium(IV) Isopropoxide to Produce Sol-Gel-Derived Thin Films. *Chemistry of Materials*, 6(9), 1556-1562. <https://doi.org/10.1021/cm00045a013>
- [158] Sanchez, C., Julián, B., Belleville, P. & Popall, M. (2005). Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 15, 3559-3592. <https://doi.org/10.1039/B509097K>
- [159] Belon, C., Chemtob, A., Croutxé-Barghorn, C., Rigolet, S., Schmitt, M., Bistac, S., Le Houérou, V. & Gauthier, C. (2010). Nanocomposite coatings via simultaneous organic-inorganic photo-induced polymerization: synthesis, structural investigation and mechanical characterization. *Polymer international*, 59(8), 1175-1186. <https://doi.org/10.1002/pi.2846>
- [160] Czakler, M., Artner, C., & Schubert, U. (2015). Influence of the $Ti(OiPr)_4$: Methacrylic acid ratio on the formed oxo/alkoxo clusters. *Monatshefte Fur Chemie*, 146(6), 897-902. <https://doi.org/10.1007/s00706-015-1443-6>
- [161] Kickelbick, G., & Schubert, U. (1997). Oxozirconium Methacrylate Clusters: $Zr_6(OH)_4O_4(OMc)_{12}$ and $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ ($OMc =$ Methacrylate). *Chemische Berichte*, 130(4), 473-478. <https://doi.org/10.1002/cber.19971300406>
- [162] Schubert, U. (2004). Organofunctional Metal Oxide Clusters as Building Blocks for Inorganic-Organic Hybrid Materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 31(1), 19-24. <https://doi.org/10.1023/B:JSST.0000047954.70820.dd>
- [163] Moraru, B., Hüsing, N., Kickelbick, G. & Schubert, U. (2002). Inorganic-Organic Hybrid Polymers by Polymerization of Methacrylate- or Acrylate-Substituted Oxotitanium Clusters with Methyl Methacrylate or Methacrylic Acid. *Chemistry of Materials*, 14(6), 2732-2740. <https://doi.org/10.1021/cm021113f>

- [164] Camail, M., Humbert, M., Margaillan, A., Riondel, A., & Vernet, J. L. (1998). New acrylic titanium polymers: 1. Synthesis and characterisation of new titanium trialkoxide methacrylate monomers prepared via the esterification of methacrylic acid by titanium tetraalkoxides. *Polymer*, *39*(25), 6525-6531. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00145-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00145-1)
- [165] Jeong, Y. J., Yun, D.-J., Nam, S., Suh, E. H., Park, C. E., An, T. K., & Jang, J. (2016). Photo-patternable high-k ZrO_x dielectrics prepared using zirconium acrylate for low-voltage-operating organic complementary inverters. *Organic Electronics*, *33*, 40-47. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.03.005>
- [166] Sakellari, I., Gaidukeviciute, A., Giakoumaki, A., Gray, D., Fotakis, C., Farsari, M., Vamvakaki, M., Reinhardt, C., Ovsianikov, A., & Chichkov, B. N. (2010). Two-photon polymerization of titanium-containing sol-gel composites for three-dimensional structure fabrication. *Applied Physics A*, *100*(2), 359-364. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5864-0>
- [167] Ballard, N. & Asua, J.M. (2018). Radical polymerization of acrylic monomers: an overview. *Progress in Polymer Science*, *79*, 40-60. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.11.002>
- [168] Farahani, R. D., Dubé, M., & Therriault, D. (2016). Three-Dimensional Printing of Multifunctional Nanocomposites: Manufacturing Techniques and Applications. *Advanced Materials*, *28*(28), 5794-5821. <https://doi.org/10.1002/adma.201506215>
- [169] Kan, R. O. (1966). Organic photochemistry. *McGraw-Hill (New York, NY, USA)*.
- [170] Kelly, J. R. & Denry, I. (2008). Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. *Dental Materials*, *24*(3), 289-98. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.005>
- [171] Smith, B. (2018). The Carbonyl Group, Part V: Carboxylates. Spectroscopy Online. <https://www.spectroscopyonline.com/view/carbonyl-group-part-v-carboxylates-coming-clean> (Consulté le 17 mai 2020).
- [172] De Roo, J., Baquero, E., Coppel, Y., De Keukeleere, K., Van Driessche, I., Nayral, C., Hens, Z. & Delpech, F. (2016). Insights into the Ligand Shell, Coordination Mode and Reactivity of Carboxylic Acid Capped Metal Oxide Nanocrystals. *ChemPlusChem*, *81*, 1216-1223. <https://doi.org/10.1002/cplu.201600372>
- [173] Faccini, F., Fric, H., Schubert, U., Wendel, E., Tsetsgee, O., Müller, K., Bertagnolli, H., Venzo, A. & Gross, S. (2007). Mercapto-functionalized hafnium- and zirconium-oxoclusters as nanosized building blocks for inorganic-organic hybrid materials: synthesis, characterization and photothiol-ene polymerization. *Journal of Material Chemistry*, *17*, 3297-3307. <https://doi.org/10.1039/b702714a>

- [174] Houbertz, R., Domann, G., Schulz, J., Olsowski, B., Fröhlich, L., & Kim, W.-S. (2004). Impact of photoinitiators on the photopolymerization and the optical properties of inorganic–organic hybrid polymers. *Applied Physics Letters*, *84*(7), 1105-1107. <https://doi.org/10.1063/1.1647706>
- [175] Luo, X., Zha, C., & Luther-Davies, B. (2005). Preparation and optical properties of titania-doped hybrid polymer via anhydrous sol–gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *351*(1), 29-34. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.09.001>
- [176] LaFratta, C. N., & Baldacchini, T. (2017). Two-Photon Polymerization Metrology: Characterization Methods of Mechanisms and Microstructures. *Micromachines*, *8*(4). <https://doi.org/10.3390/mi8040101>
- [177] Schild, H. G. (1993). Thermal degradation of poly(methacrylic acid) : Further studies applying TGA/FTIR. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *31*(9), 2403-2405. <https://doi.org/10.1002/pola.1993.080310925>
- [178] Bouvier, P., Djurado, E., Ritter, C., Dianoux, A. J., & Lucazeau, G. (2001). Low temperature phase transformation of nanocrystalline tetragonal ZrO₂ by neutron and Raman scattering studies. *International Journal of Inorganic Materials*, *3*(7), 647-654. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00196-9](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00196-9)
- [179] Bauer, A. J. R. (2018). ZrO₂ phase identification with Raman spectroscopy. *TSI Application note for Raman-020*.
- [180] Naumenko, A. P., Berezovska, N., Biliy, M. M., & Shevchenko, O. V. (2008). Vibrational Analysis and Raman Spectra of Tetragonal Zirconia. *Physics and chemistry of solid state*, *9*(1), 121-125.
- [181] Keramidas, V. G., & White, W. B. (1974). Raman Scattering Study of the Crystallization and Phase Transformations of ZrO₂. *Journal of the American Ceramic Society*, *57*(1), 22-24. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb11355.x>
- [182] Meza, L. R., Zelhofer, A. J., Clarke, N., Mateos, A. J., Kochmann, D. M. & Greer, J. R. (2015). *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *112*, 11502. <https://doi.org/10.1073/pnas.1509120112>
- [183] Bauer, J., Hengsbach, S., Tesari, I., Schwaiger, R. & Kraft, O. (2014). High-strength cellular ceramic composites with 3D microarchitecture. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *111*, 2453. <https://doi.org/10.1073/pnas.1315147111>
- [184] Hantzsch Pyridine Synthesis. <https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/hantzsch-dihydropyridine-synthesis.shtm> (*Consulté le 15 septembre 2020*)

- [185] Dang Ngoc Chan, C. (2002). Diffraction des rayons X – 7.
<http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx7.html> (Consulté le 21 janvier 2021).
- [186] Hydrodynamique des suspensions, Mines d'Albi (2018). https://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/_CG2.html (Consulté le 16 septembre 2021)
- [187] Dynamic light scattering. <https://www.horiba.com/fr/scientific/products/particle-characterization/technology/dynamic-light-scattering/> (Consulté le 22 janvier 2021)
- [188] Oubaha, M., Dubois, M., Murphy, B. & Etienne, P. (2006). Structural characterisation of a sol-gel copolymer synthesized from aliphatic and aromatic alkoxy silanes using ^{29}Si -NMR spectroscopy. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 38, 111–119.
<https://doi.org/10.1007/s10971-006-7114-7>
- [189] De Monredon-Senani, S. (2004). Interaction Organosilanes / Silice de précipitation Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux. *Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (France)*.
- [190] Smith, G. David., Caughlan, C. N., & Campbell, J. A. (1972). Crystal and molecular structures of di-Oxo-bis(diacetylacetonatotitanium(IV))-bisdioxane, $(\text{TiO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, di-Oxo-bis(diacetylacetonatotitanium(IV)), $(\text{TiO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2)_2$. *Inorganic Chemistry*, 11(12), 2989-2993.
<https://doi.org/10.1021/ic50118a024>
- [191] Gacoin, T., Malier, L., & Boilot, JP. (1997). Sol–gel transition in CdS colloids. *Journal of Materials Chemistry*, 7, 859-860. <https://doi.org/10.1039/A701035D>
- [192] Gacoin, T., Lahlil, K., Larregaray, P. & Boilot, JP. (2001). Transformation of CdS Colloids: Sols, Gels, and Precipitates. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(42), 10228–10235.
<https://doi.org/10.1021/jp011738l>
- [193] Rechberger, F., & Niederberger, M. (2016). Synthesis of aerogels: From molecular routes to 3-dimensional nanoparticle assembly. *Nanoscale Horizons*, 2(1), 6-30.
<https://doi.org/10.1039/C6NH00077K>
- [194] Niederberger, M. (2017). Multiscale Nanoparticle Assembly: From Particulate Precise Manufacturing to Colloidal Processing. *Advanced Functional Materials*, 27(47).
<https://doi.org/10.1002/adfm.201703647>
- [195] Odziomek, M., Chaput, F., Lerouge, F., Dujardin, C., Sitarz, M., Karpati, S., & Parola, S. (2018). From Nanoparticle Assembly to Monolithic Aerogels of YAG, Rare Earth Fluorides, and Composites. *Chemistry of Materials*, 30(15), 5460-5467.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02443>

- [196] Fulmer, G. R., Miller, A. J. M., Sherden, N. H., Gottlieb, H. E., Nudelman, A., Stoltz, B. M., Bercaw, J. E., & Goldberg, K. I. (2010). NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics*, 29(9), 2176-2179. <https://doi.org/10.1021/om100106e>
- [197] Zeitler, V.A. & Brown, C.A. (1957). The Infrared Spectra of Some Ti-O-Si, Ti-O-Ti and Si-O-Si Compounds. *Journal of Physical Chemistry*, 61(9), 1174–1177. <https://doi.org/10.1021/j150555a010>
- [198] Thirumalai, J. (2017). Thin Film Processes: Artifacts on Surface Phenomena and Technological Facets. *IntechOpen (London, UK)*.
- [199] Hakki, A., Yang, L., Wang, F., & Macphee, D. E. (2017). The Effect of Interfacial Chemical Bonding in TiO₂-SiO₂ Composites on Their Photocatalytic NO_x Abatement Performance. *Journal of Visualized Experiments*, 125. <https://doi.org/10.3791/56070>
- [200] Kirillova, S. A., Almjashv, V. I., & Gusarov, V. V. (2011). Phase relationships in the SiO₂-TiO₂ system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 56(9), 1464. <https://doi.org/10.1134/S0036023611090117>