

# Impression 3D par processus multiphotoniques

Laurent Gallais<sup>1</sup>, Jean-Claude André<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Aix Marseille Univ, CNRS, Centrale Méditerranée

<sup>2</sup>LRGP, CNRS, Université de Lorraine, Nancy

[laurent.gallais@fresnel.fr](mailto:laurent.gallais@fresnel.fr)

# Plan de la présentation

Introduction

Photo-polymérisation à 1 photon

Photo-polymérisation à 2 photons

Extension à des matériaux non-organiques

Conclusions et perspectives

# Introduction

## Présentation du laboratoire



Les travaux effectués sur l'impression 3D se positionnent dans le domaine des procédés laser (thème « Composants Optiques »)

### FRESNEL INSTITUTE

**210** people all included

**100** Permanents

**52** CDD Post Doc

**63** PhD students

**50** Internships /jobs offers by year

**6** Technical Platforms

Electromagnetism  
Metamaterials  
Signal processing  
Image processing  
Random waves  
Advanced imaging  
Biophotonics  
Biomedical imaging  
Nanophotonics  
Plasmonics  
Optical components  
Optical thin films  
Laser damage and processing

<http://www.fresnel.fr>

# Plan de la présentation

Introduction

Photo-polymérisation à 1 photon

Photo-polymérisation à 2 photons

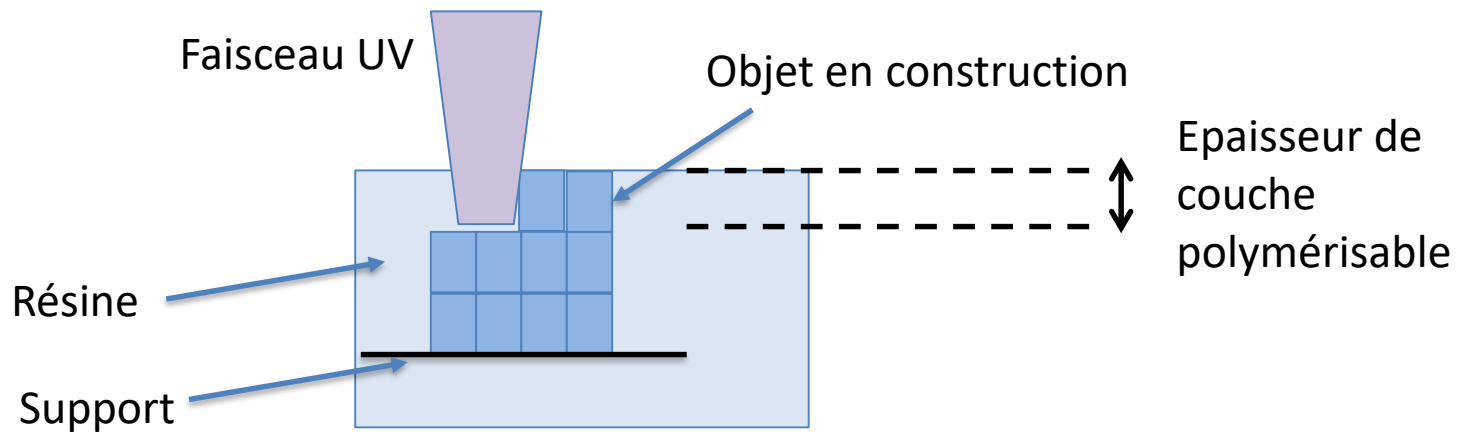
Extension à des matériaux non-organiques

Conclusion et perspectives

# Photo-polymérisation à 1 photon

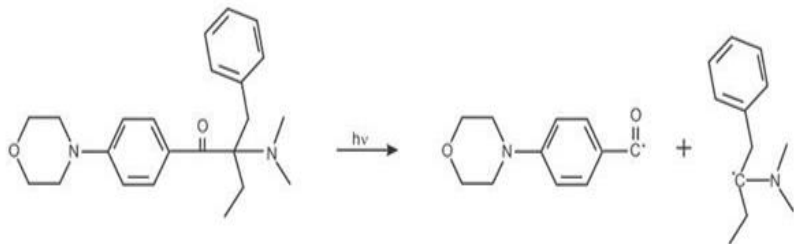
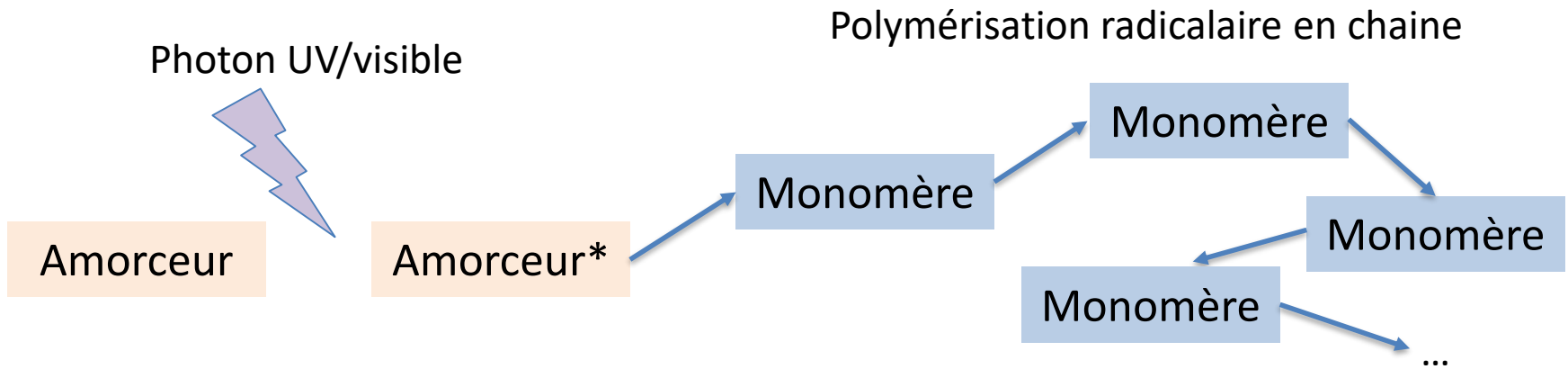
## Principe

Le principe consiste à transformer une résine (monomères, oligomères + amorceur) en un solide par polymérisation d'une couche, voxel après voxel ou par projection d'un motif

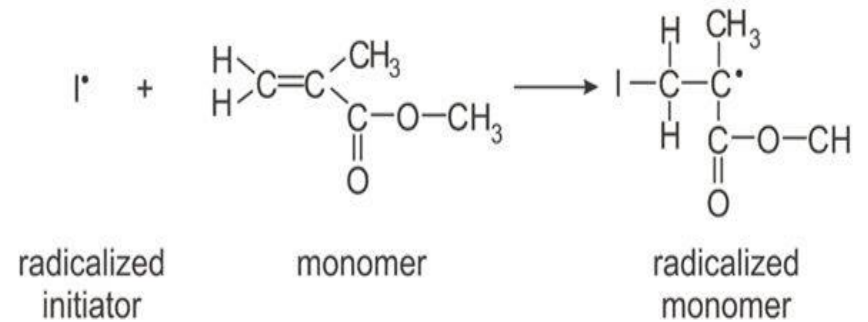


# Photo-polymérisation à 1 photon

## Photo-polymérisation



## Polymérisation radicalaire en chaîne



# Photo-polymérisation à 1 photon

## Amorçage

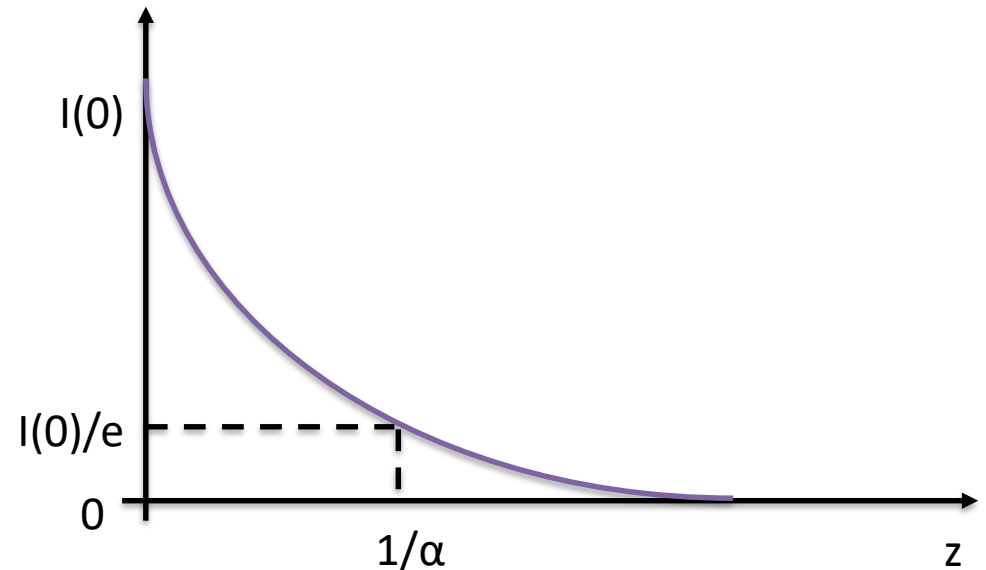
Dans la résine, l'absorption à 1 photon d'un amorceur photochimique, suit la loi de Beer-Lambert :

$$I(z) = I(0)e^{-\alpha z}$$

$I$ : Intensité en  $W/m^2$  ;

$\alpha$  : coefficient d'absorption en  $m^{-1}$   
(dépend de la concentration et des propriétés optiques de l'amorceur)

$1/\alpha$  : épaisseur de pénétration en m



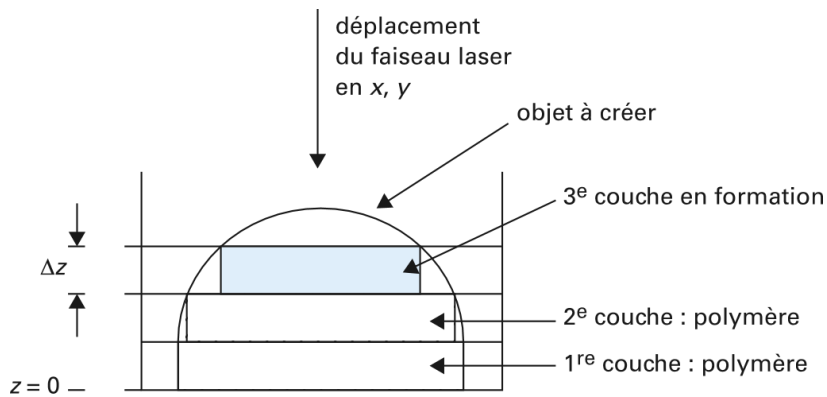
La concentration / l'épaisseur de couche doivent être adaptées l'une à l'autre

La résolution optique doit être adaptée à l'épaisseur

# Photo-polymérisation à 1 photon

## Stéréolithographie

- Développement à partir de 1984 du procédé de photo-polymérisation à un photon (stéréolithographie)\*



*Schéma historique du principe de réalisation d'un objet couche par couche\*\**



*Exemple d'une machine SLA (Formlabs)*

\*J. C. André, A. Leméhauté, O. Dewitte' 'Dispositif pour réaliser un modèle de pièce industrielle. Brevet français, n° 8411241 (1984).

\*\*J.C. André, 'Stéréolithographie par photopolymérisation', Techniques de l'ingénieur, BM7910 V1 (2017).



# Photo-polymérisation à 1 photon

## Intérêt

Technologie très bien maîtrisée avec de nombreuses applications (bio-printing, pièces prototypes, pièces d'usage, maquette, art, etc.).

Possibilité d'utiliser des résines chargées (alumine, zircone, ...) permettant d'obtenir des céramiques



*Exemples tirés de prodways.com*

# Photo-polymérisation à 1 photon

## Difficultés

Nécessité de supports transitoires pour certaines pièces

Impossibilité de fabrication de certaines pièces

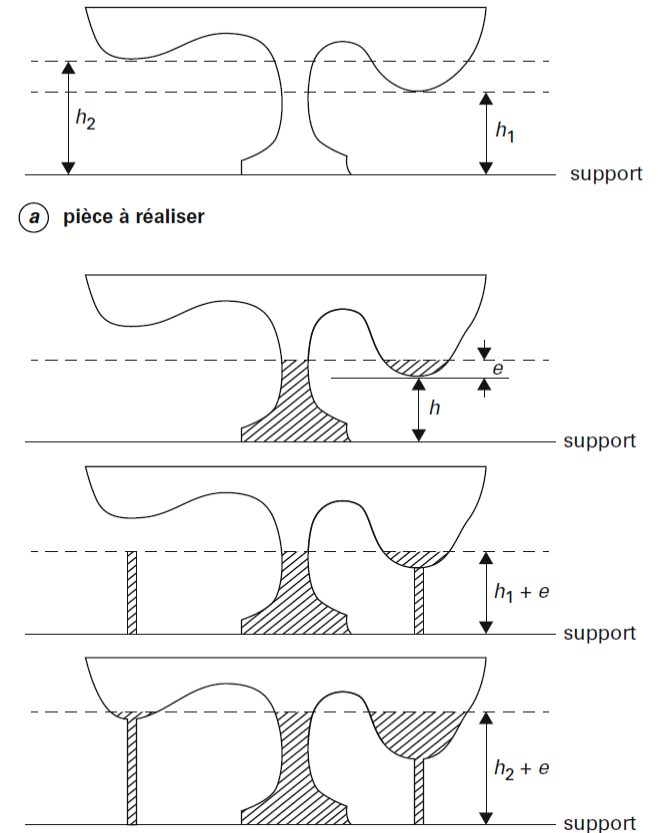
Retrait volumique

Temps de mise en place des couches

Anisotropie et déformations mécaniques

Etapes de post-traitement

Résolution limitée



J.C. André, 'Stéréolithographie par photopolymérisation', Techniques de l'ingénieur, BM7910 V1 (2017).

# Plan de la présentation

Introduction

Photo-polymérisation à 1 photon

Photo-polymérisation à 2 photons

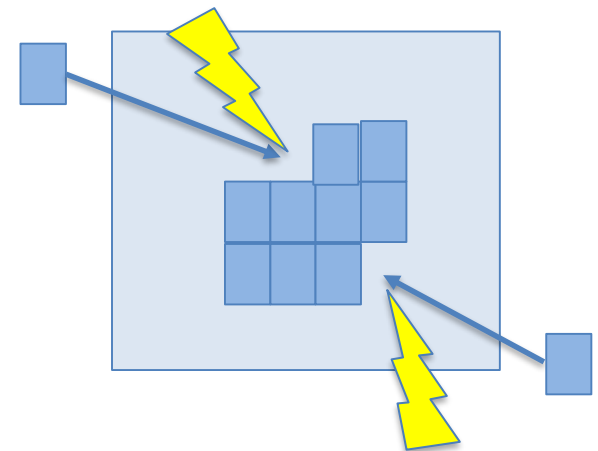
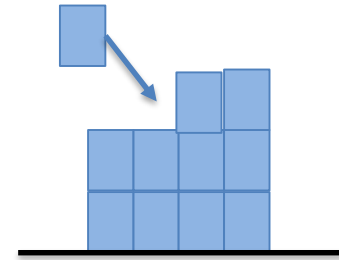
Extension à des matériaux non-organiques

Conclusion et perspectives

# Introduction

## Impression 3D

- La plupart des techniques de fabrication additives reposent sur l'empilement de couches successives, elles mêmes constituées de l'addition de voxels
- En exploitant des procédés optiques non-linéaires il est possible de réaliser directement des objets en 3D par photo-polymérisation dans une solution de monomères/oligomères transparente à 1 photon

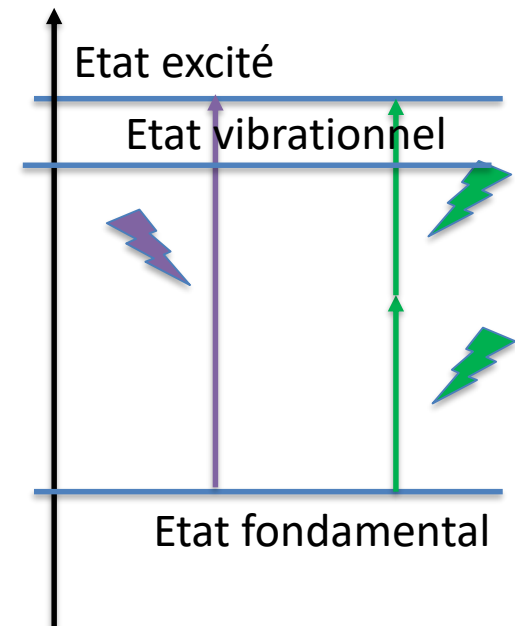


# Photo-polymérisation à 2 photons

## Absorption à 2 photons

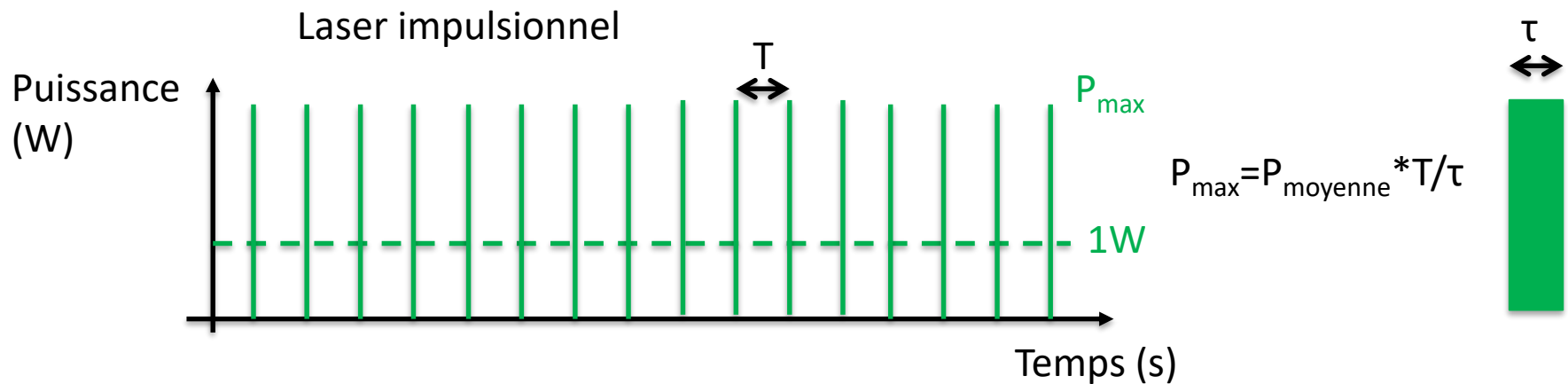
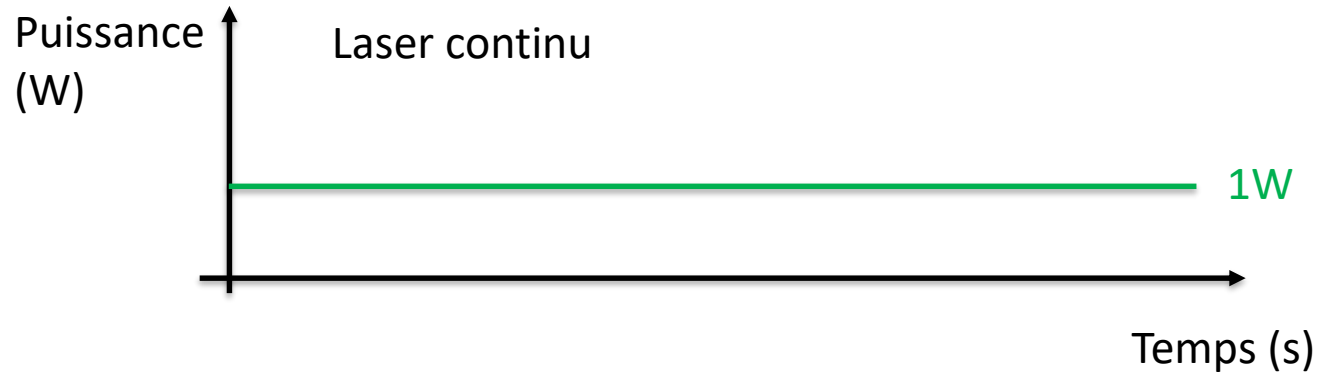
- Absorption multiphotonique :
  - absorption simultanée de plusieurs photons
  - La probabilité d'absorption à  $n$  photons par unité de temps est donnée par  $W_n = \sigma_n I^n$
- Pour être efficace le processus nécessite :
  - Une forte section efficace d'absorption multiphotonique ( $\sigma_n$ )  
et/ou
  - Un flux de photons par unité de surface très important ( $I$ )

Energie



# Photopolymérisation à 2 photons

Source Laser à fort flux de photon

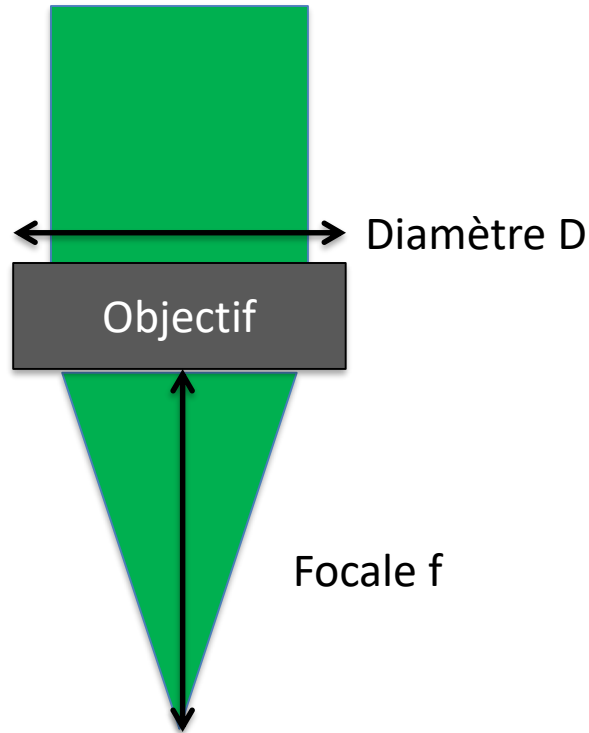


Exemple :  $P_{moy} = 1W$ ,  $F = 1MHz$ ,  $\tau = 1ps \Rightarrow P_{max} = 1 MW$

Pour  $\lambda = 515nm \Rightarrow 3.9 \times 10^{25}$  Photons/s, soit  $3.9 \times 10^{13}$  photons par impulsion

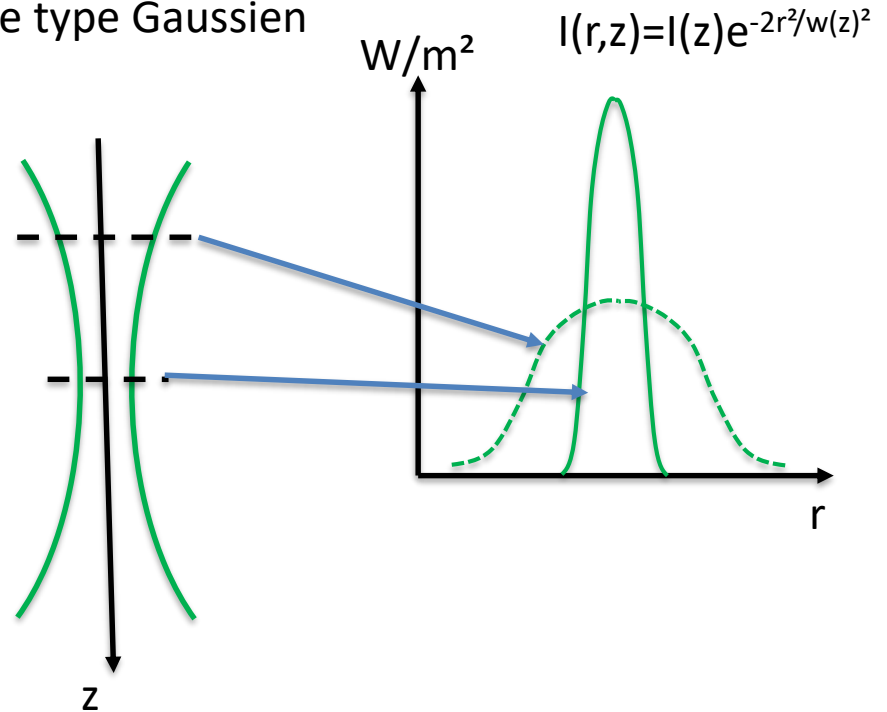
# Photo-polymérisation à 2 photons

## Focalisation d'un faisceau laser



Nombre d'Ouverture :  $N=f/D$

Focalisation d'un faisceau laser de type Gaussien



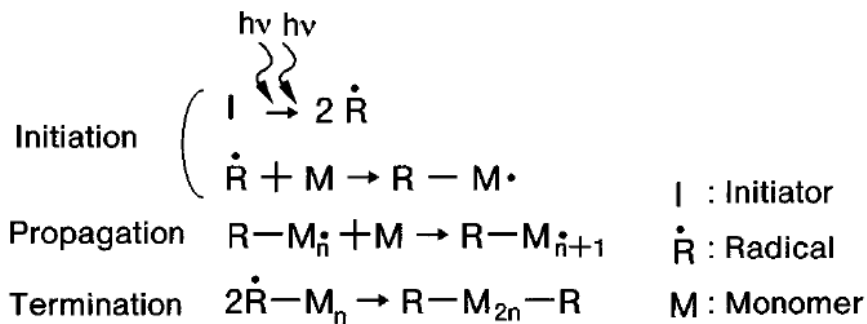
Diamètre de focalisation :  $4\lambda f/\pi D \sim \lambda N$

# Photo-polymérisation à 2 photons

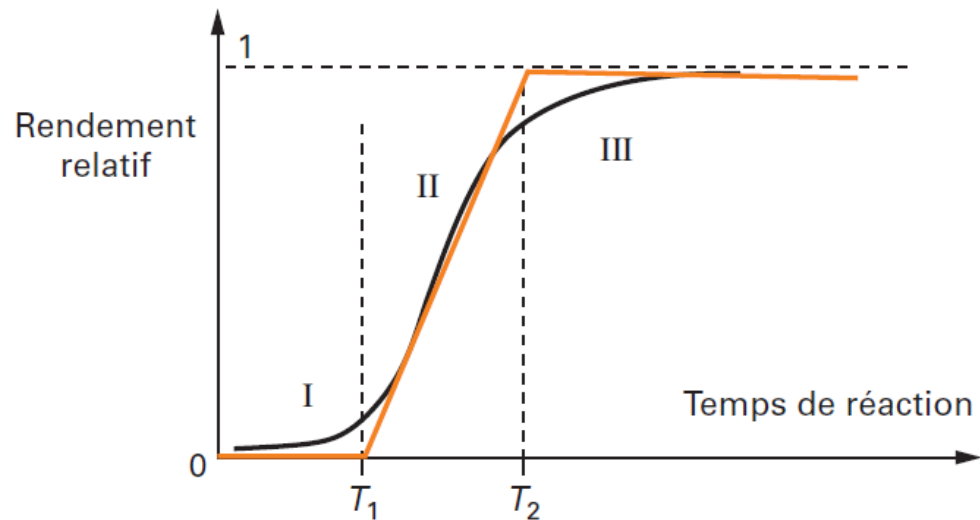
## Amorçage à 2 photons

Un amorceur classique utilisable pour la photopolymérisation à 1 photon peut être utilisé, mais certaines molécules disposent d'un bon rendement d'absorption bi photonique

L'amorçage entraîne la réaction de polymérisation radicalaire en chaîne permettant de transformer un grand nombre de molécules



*S. Maruo et al, Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization, Opt. Lett. 22, 132 (1997)*



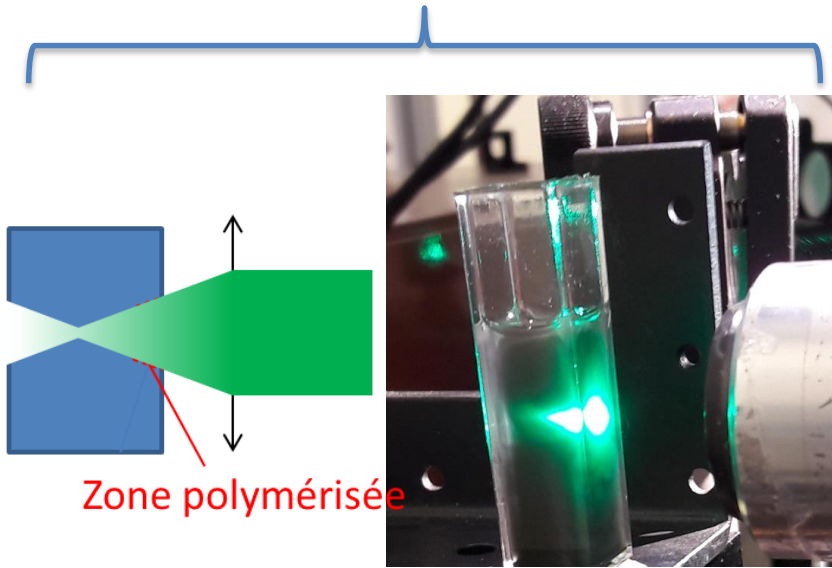
J.C. André, 'Stéréolithographie par photopolymérisation', Techniques de l'ingénieur, BM7910 V1 (2017).



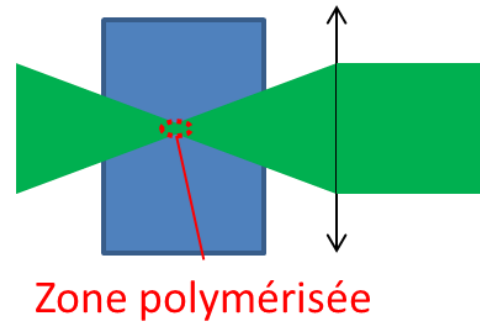
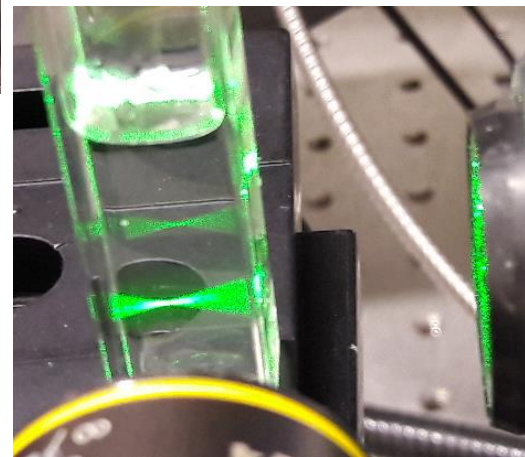
# Photo-polymérisation à 2 photons

Exemple

1 photon

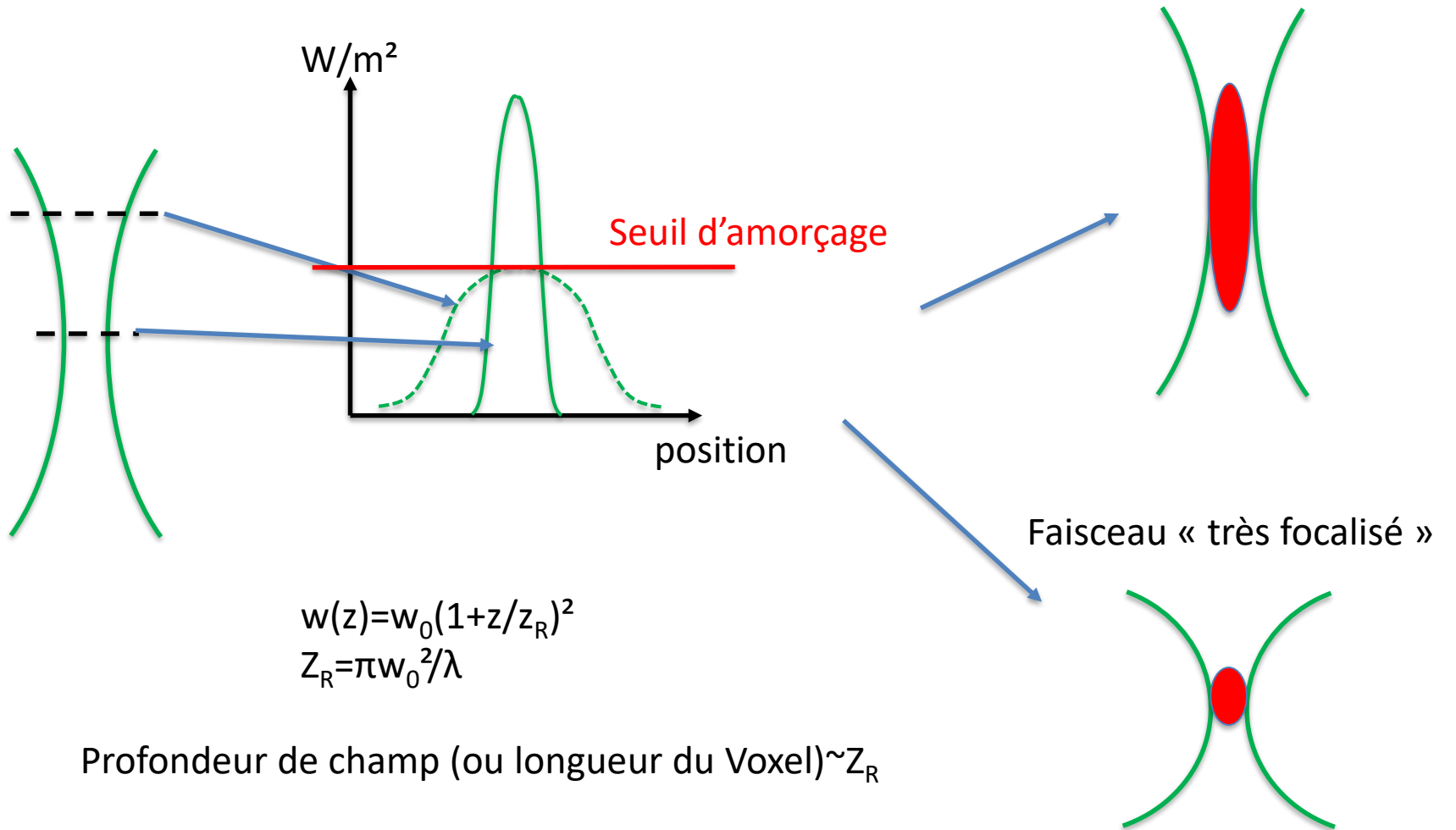


2 photons



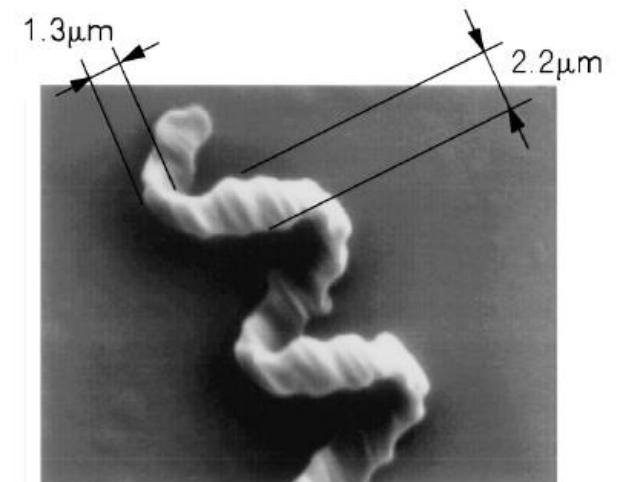
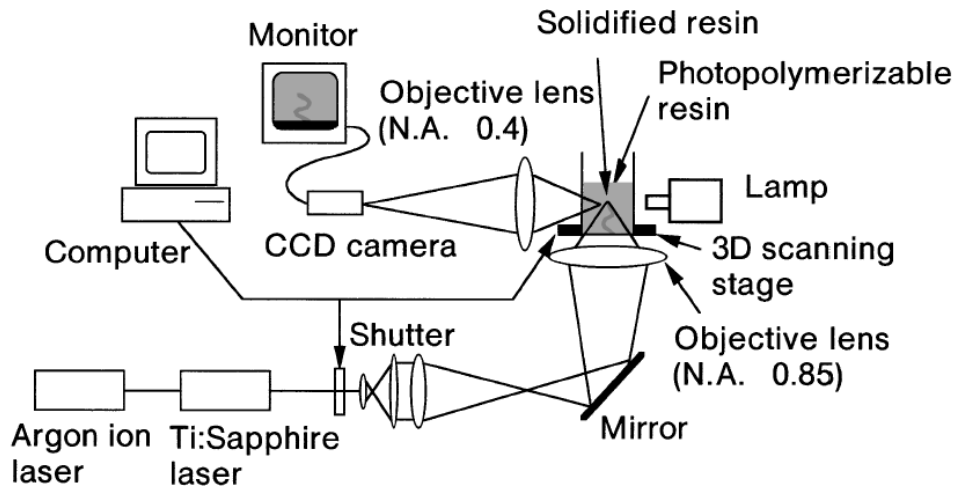
# Photo-polymérisation à 2 photons

## Forme du Voxel



# Photo-polymérisation à 2 photons

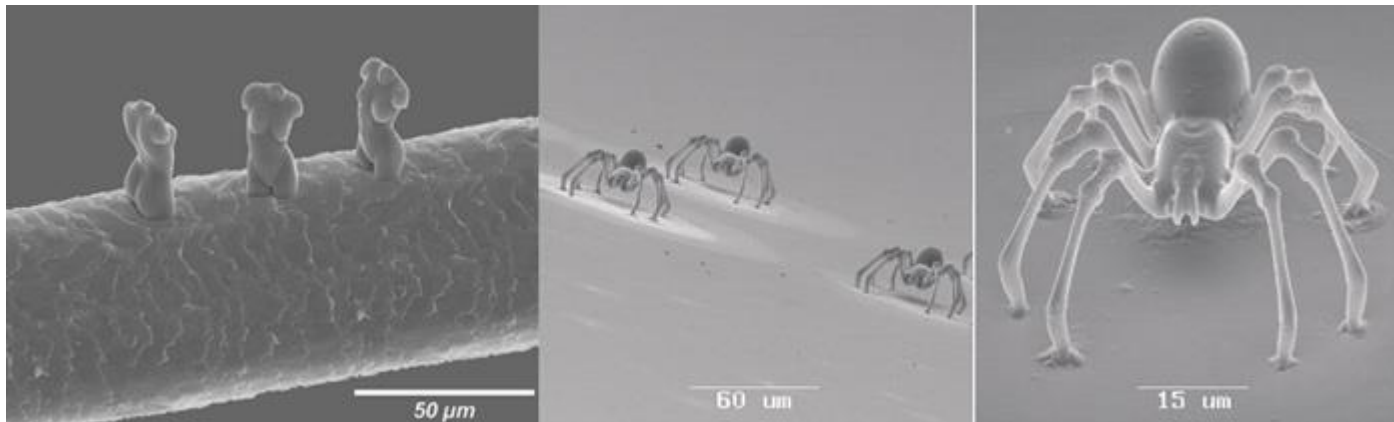
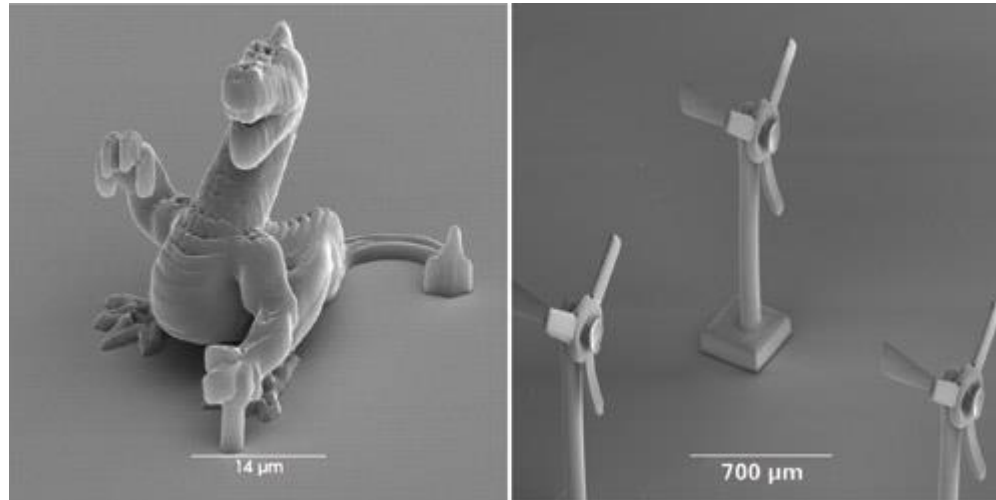
1<sup>ère</sup> mise en oeuvre



*S. Maruo et al, Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization, Opt. Lett. 22, 132 (1997)*

# Photo-polymérisation à 2 photons

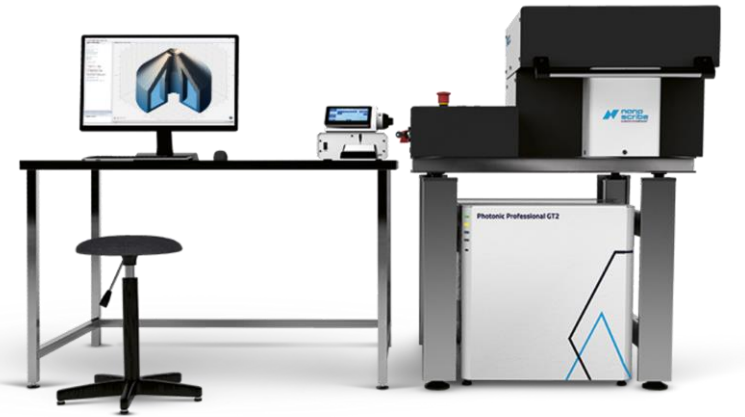
## Exemples



*Laser Zentrum Hannover*

# Photo-polymérisation à 2 photons

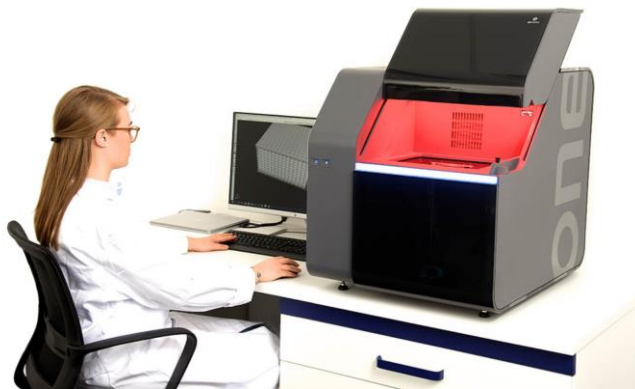
## Systèmes Commerciaux



nanoscribe



microlight3D



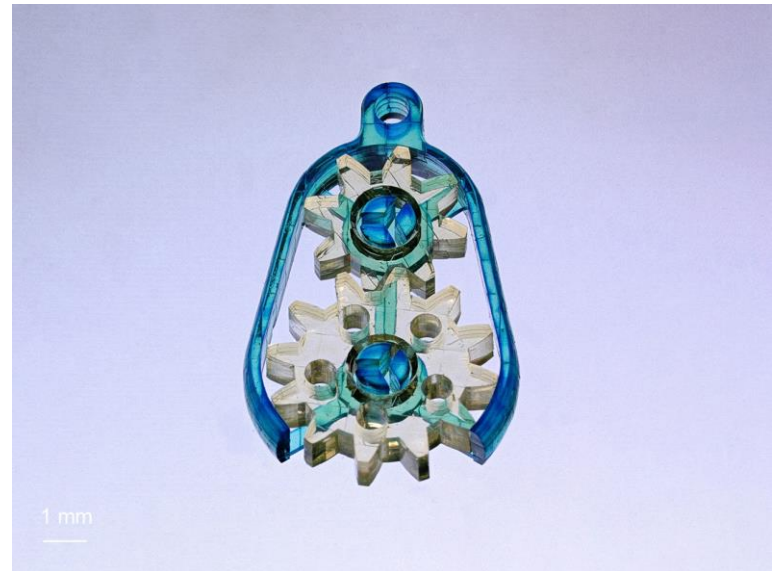
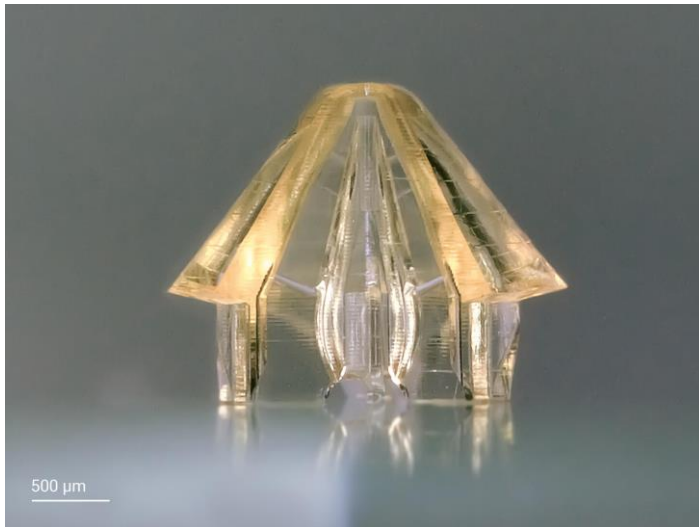
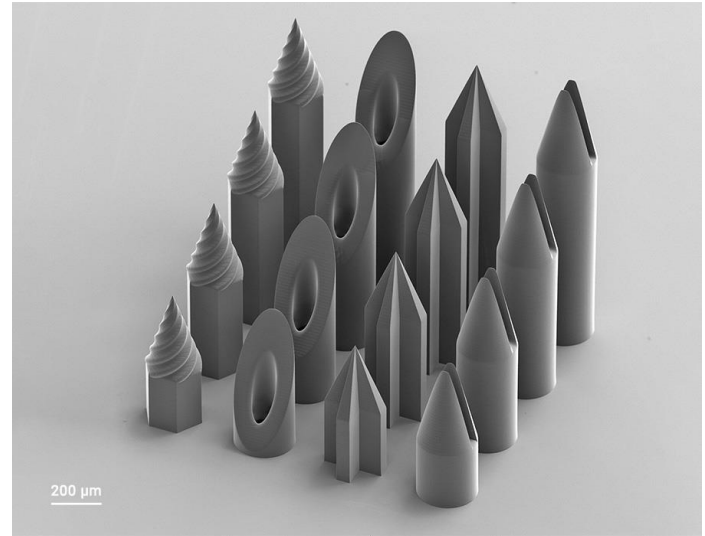
upnano



Moji-nano

# Introduction

Exemples\*



\*tirés de nanoscribe.com

# Plan de la présentation

Introduction

Photo-polymérisation à 1 photon

Photo-polymérisation à 2 photons

Extension à des matériaux non-organiques

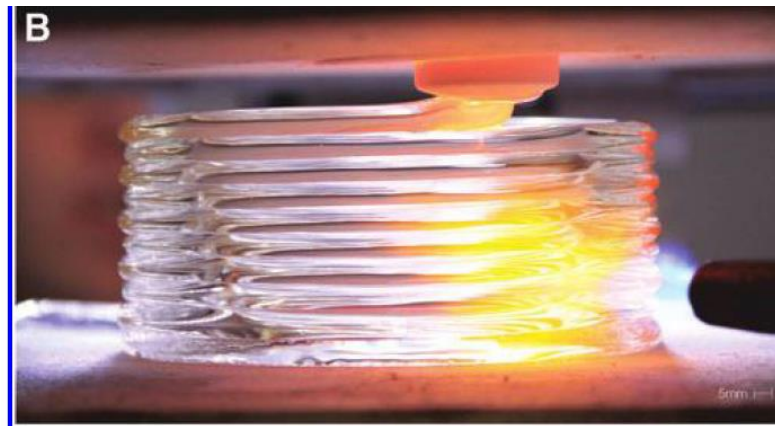
Conclusion et perspectives

# Extension à des matériaux non-organiques

Impression de pièces en silice

Some reported fabrication techniques:

- Extrusion of molten glass\*



*\*J. Klein et al, Additive Manufacturing of Optically Transparent Glass,, 3D Printing and Additive Manufacturing 2, 92 (2015)*

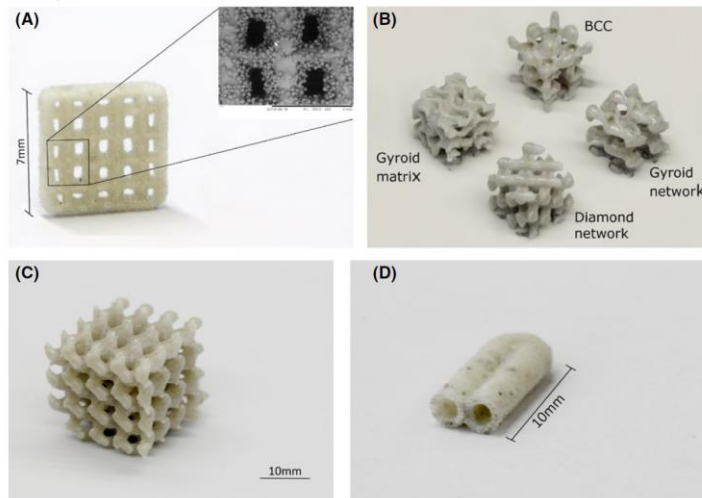


# Extension à des matériaux non-organiques

Impression de pièces en silice

Some reported fabrication techniques:

- Extrusion of molten glass
- Laser powder bed fusion\*



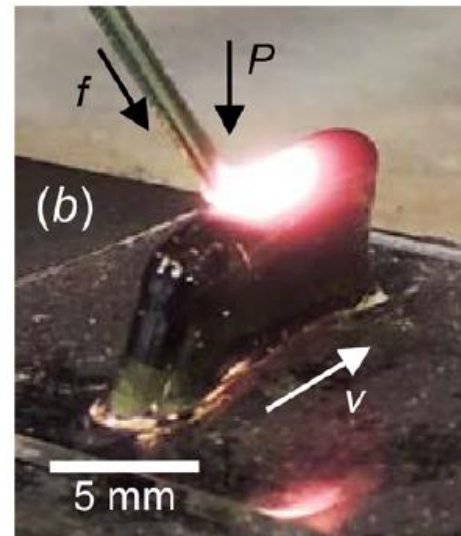
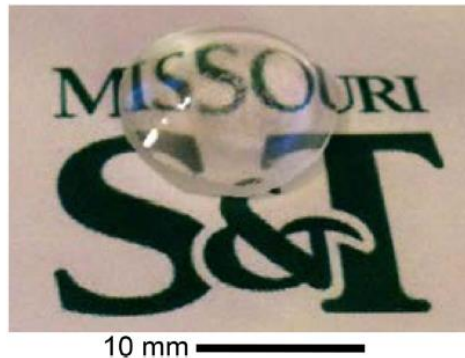
\*K. C. Datsiou, E. Saleh, F. Spirrett, R. Goodridge, I. Ashcroft, and D. Eustice, *Additive manufacturing of glass with laser powder bed fusion*, *J. Am. Ceram. Soc.* 102, 4410 (2019).

# Extension à des matériaux non-organiques

Impression de pièces en silice

Some reported fabrication techniques:

- Extrusion of molten glass
- Laser powder bed fusion
- Filament fed process\*



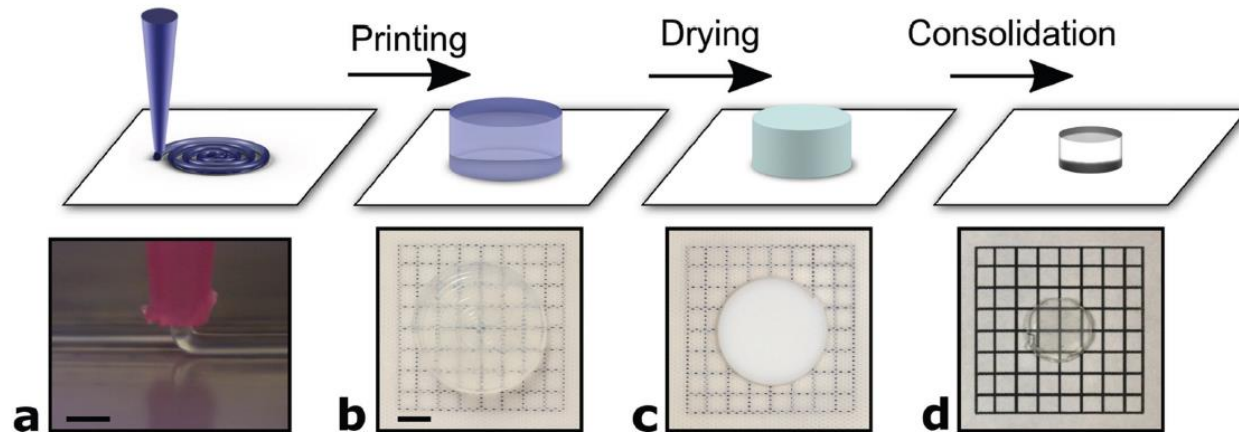
\*J. Luo, L.J. Gilbert, C. Qu, R. G. Landers, D.A. Bristow, and E. Kinzel, 'Additive Manufacturing of Transparent Soda-Lime Glass Using a Filament-Fed Process', *J. Manuf. Sci. Eng.* 139, 061006 (2017).

# Extension à des matériaux non-organiques

## Impression de pièces en silice

Some reported fabrication techniques:

- Extrusion of molten glass
- Laser powder bed fusion
- Filament fed process
- Silica inks extrusion\*



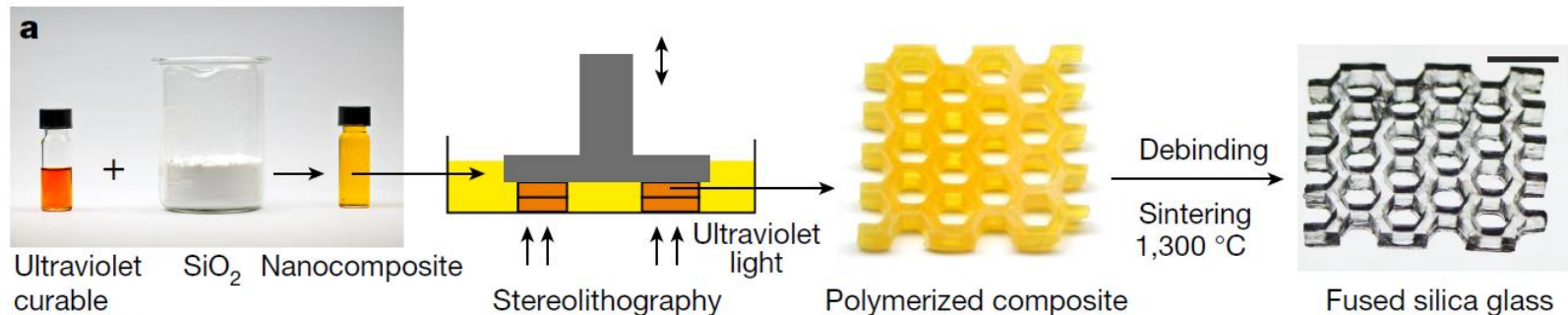
\*D. T. Nguyen et al, '3D-Printed Transparent Glass', *Advances Materials* 1701181 (2017)

# Extension à des matériaux non-organiques

## Impression de pièces en silice

Some reported fabrication techniques:

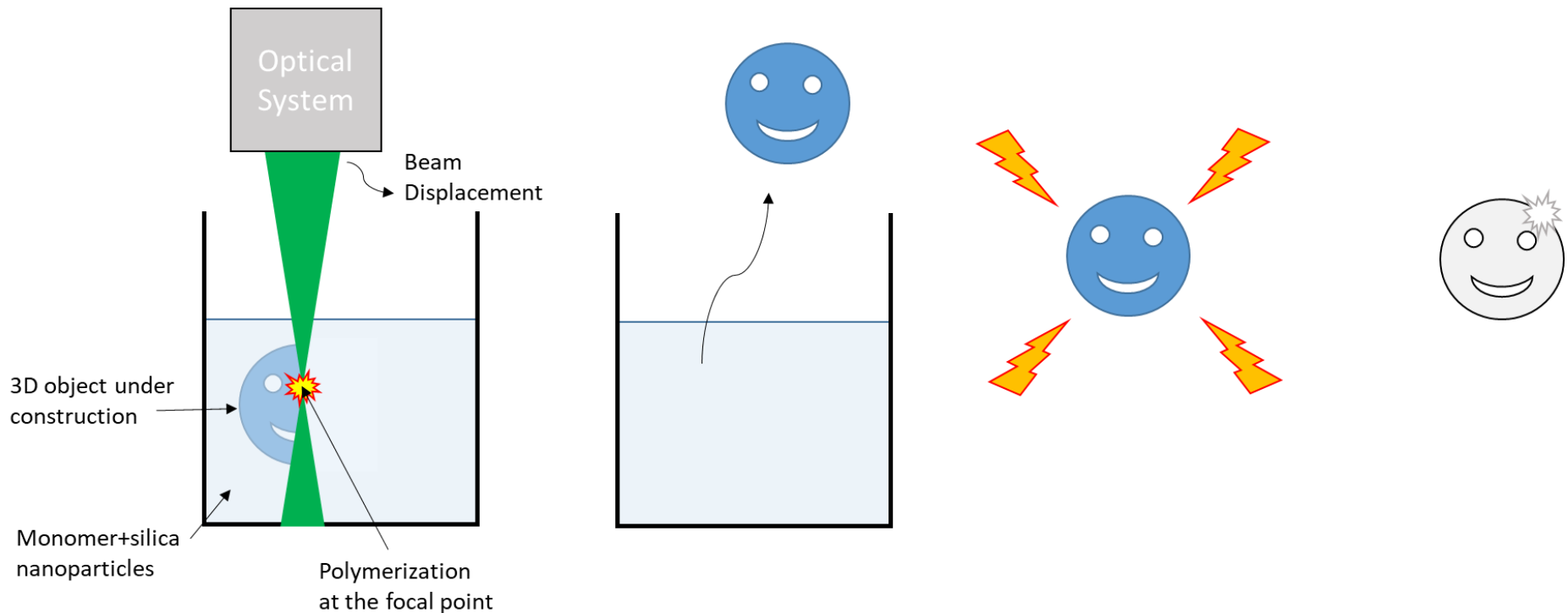
- Extrusion of molten glass
- Laser powder bed fusion
- Filament fed process
- Silica inks extrusion
- Polymerisation of silica nanocomposite\*



\*F. Kolz et al, *Three-dimensional printing of transparent fused silica glass*, *Nature* 544, 337 (2017)

# Extension à des matériaux non-organiques

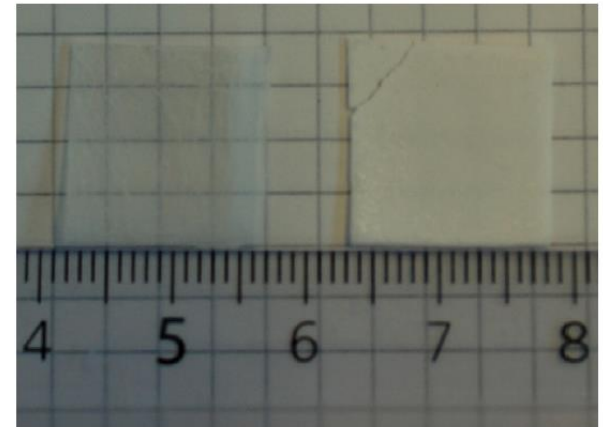
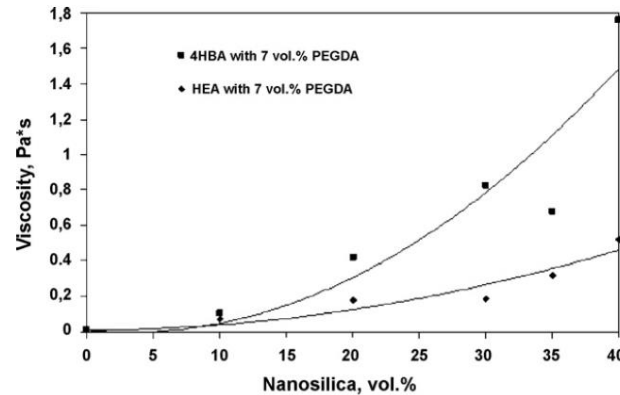
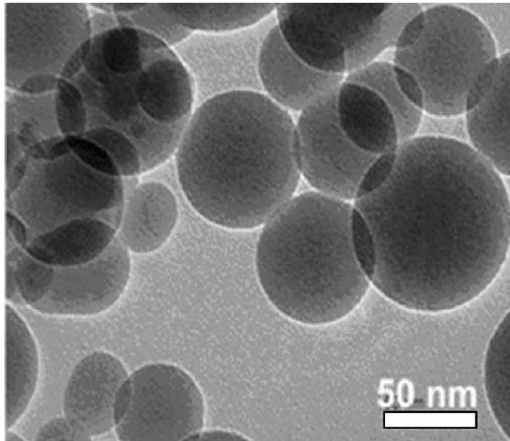
Méthode explorée



# Extension à des matériaux non-organiques

Résines chargées en nanoparticules de silice

UV curable transparent silica nanodispersions for stereolithography applications\* :



- ⇒ High amount of silica nanoparticles
- ⇒ Viscosity can be adjusted with nanosilica content
- ⇒ High transparency can be achieved
- ⇒ Silica dispersions can be transformed to silica glass with debinding and sintering process

\*M. Wozniak et al, Highly loaded UV curable nanosilica dispersions for rapid prototyping applications, *Journal of the European Ceramic Society* 29, 2259 (2009)

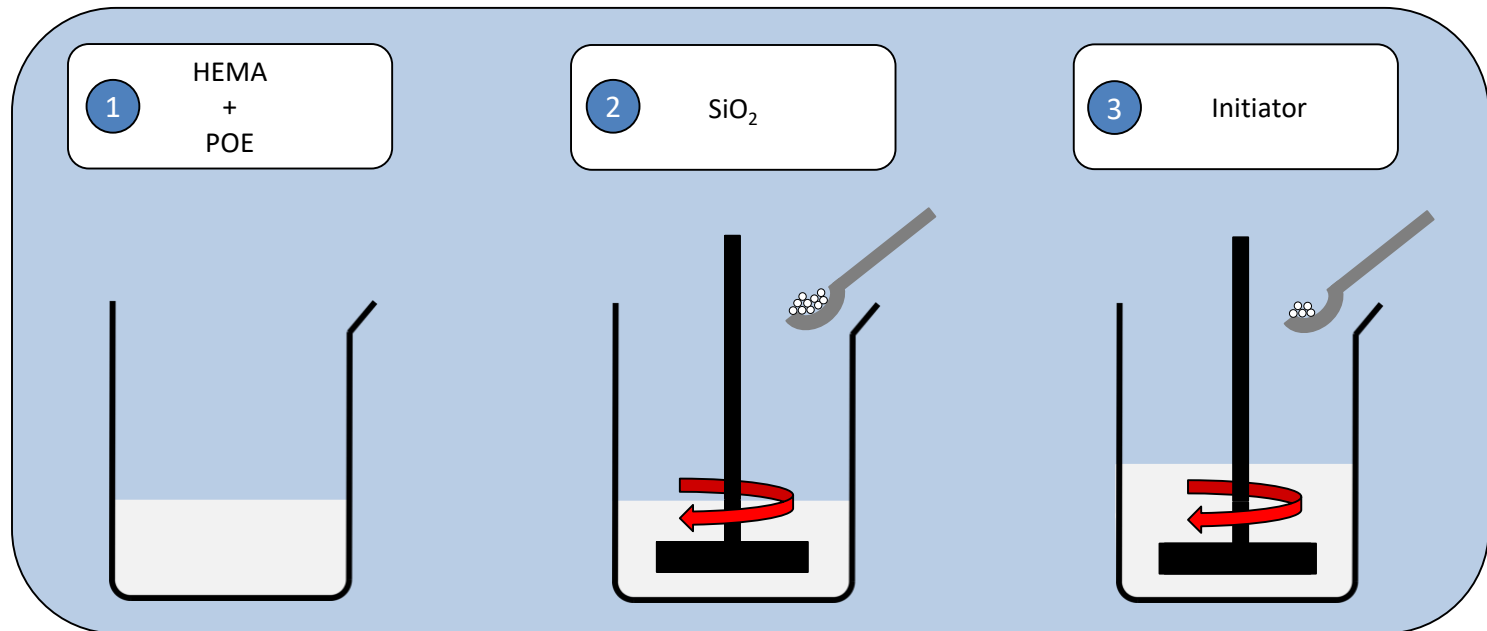
# Extension à des matériaux non-organiques

## Résines chargées en nanoparticules de silice

50 wt% of hydrophilic fumed silica nanoparticles (40 nm)

Dispersed in a mixture of:

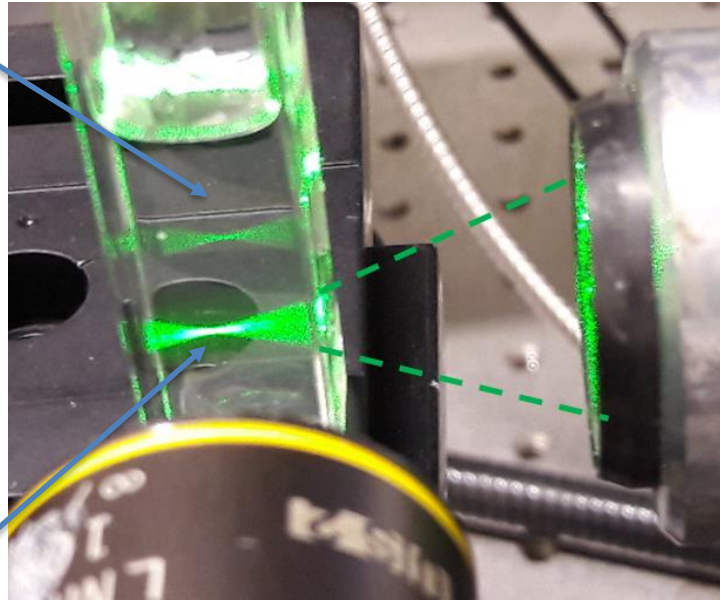
- HEMA monomer (2-Hydroxyethyl methacrylate)- 80 wt%
- POE solvant (Phenoxyethanol) - 20 wt%
- Photo-Initiator (2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone)



# Extension à des matériaux non-organiques

Résines chargées en nanoparticules de silice

Monomer+Photoinitiat  
or + SiO<sub>2</sub> nanoparticles  
(50% wt)



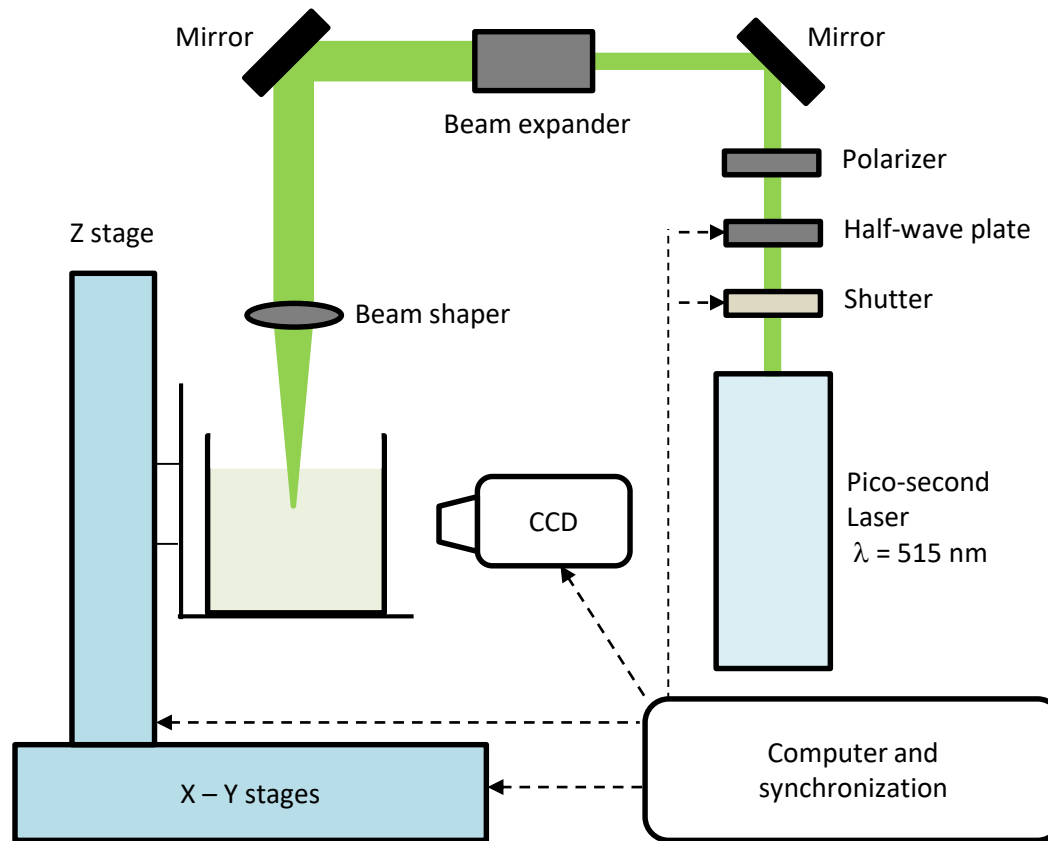
Laser 500 fs / 515 nm

2 photon polymerization  
in this area



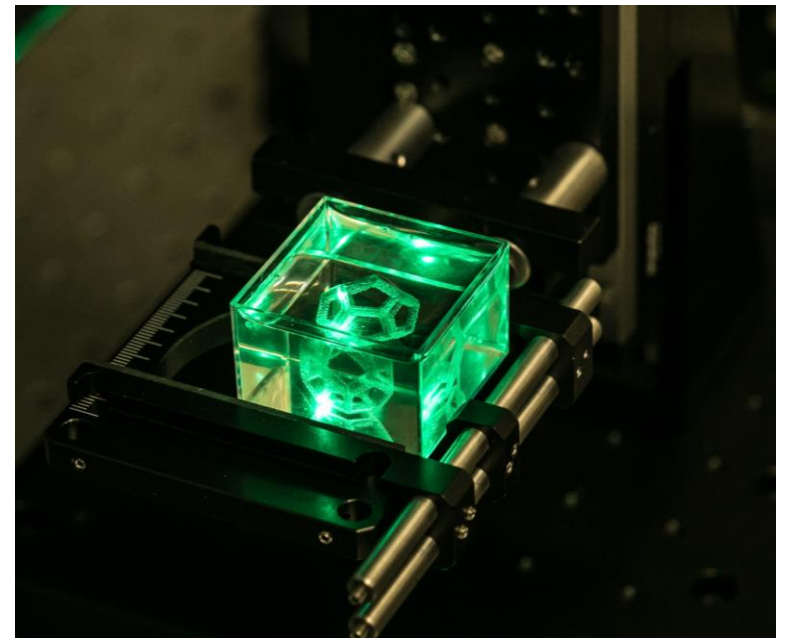
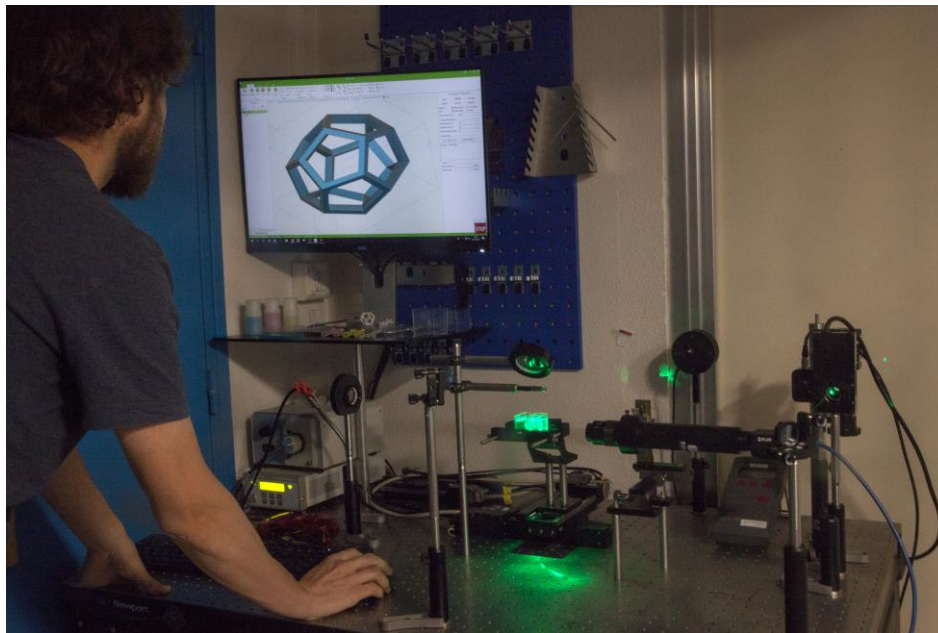
# Extension à des matériaux non-organiques

## Système d'impression 3D



# Extension à des matériaux non-organiques

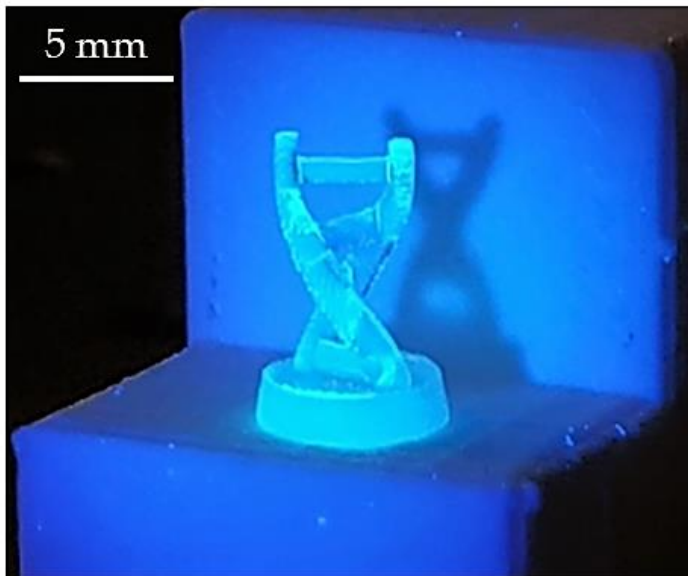
## Système d'impression 3D



# Extension à des matériaux non-organiques

Pièces en polymère

$P_{\text{laser}} = 10 \text{ mW}$   
 $V_{\text{déplacement}} = 20 \text{ mm/s}$   
Focal point

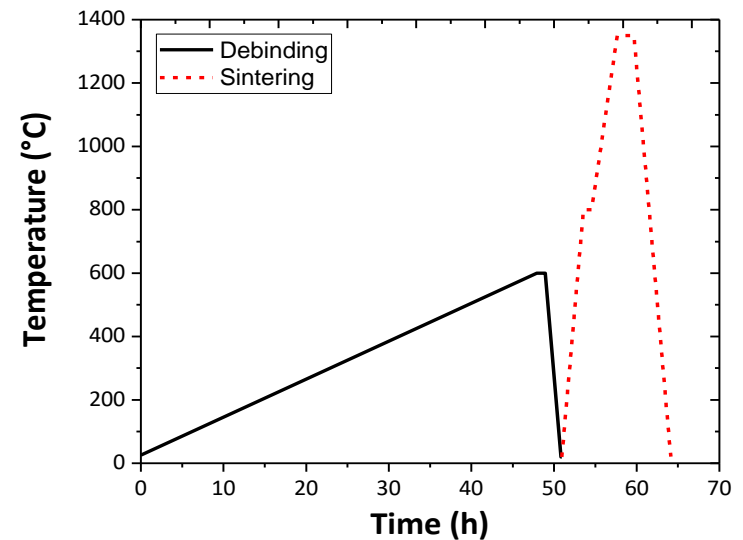
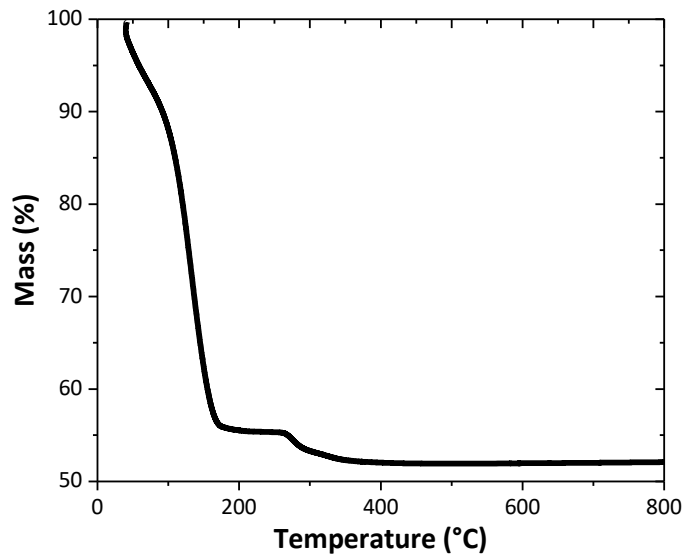


$P_{\text{laser}} = 100 \text{ mW}$   
 $V_{\text{déplacement}} = 20 \text{ mm/s}$   
Focal line

# Extension à des matériaux non-organiques

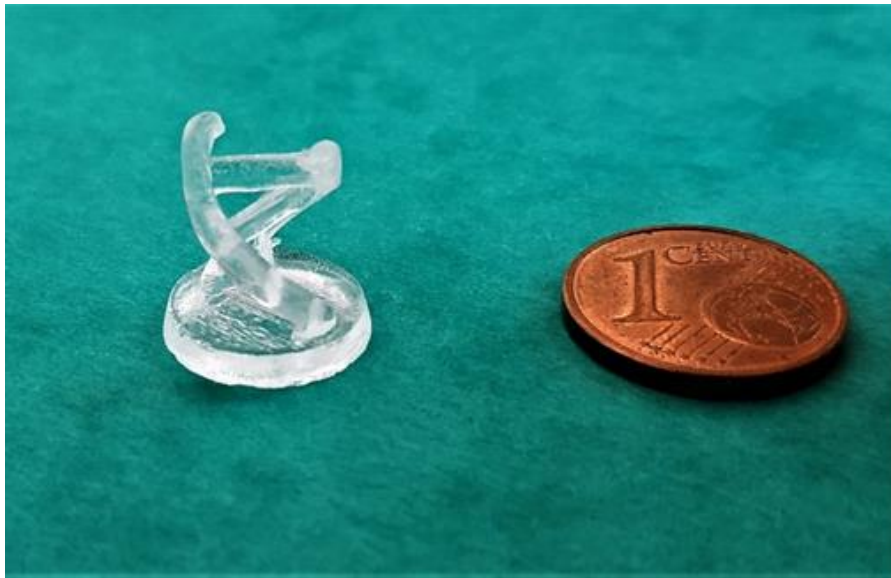
## Post-Traitements

- Cleaning: isopropyl alcohol + Ultrasound.
- Thermal processing: Debinding + sintering  
Protocol based on Thermogravimetric Analysis (TGA) to evaluate the thermal debinding kinetics



# Extension à des matériaux non-organiques

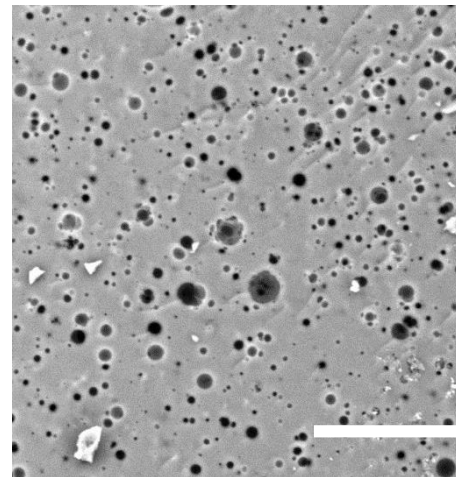
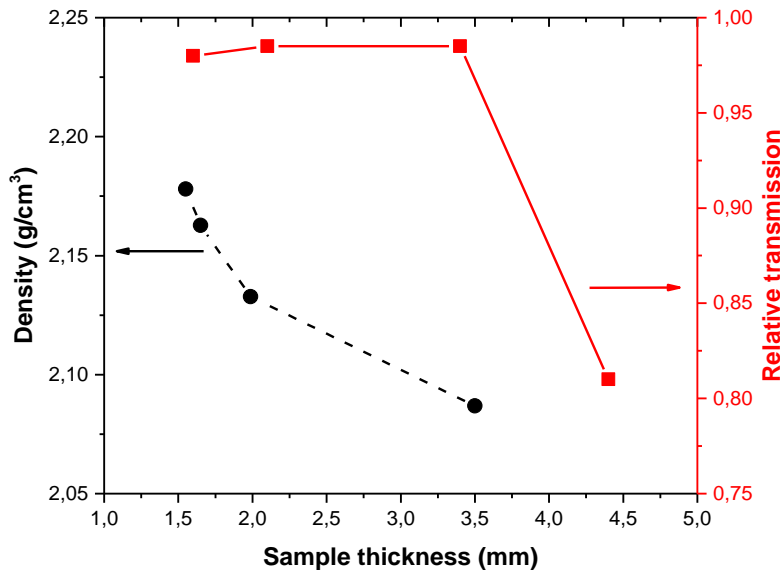
Pièces en verre



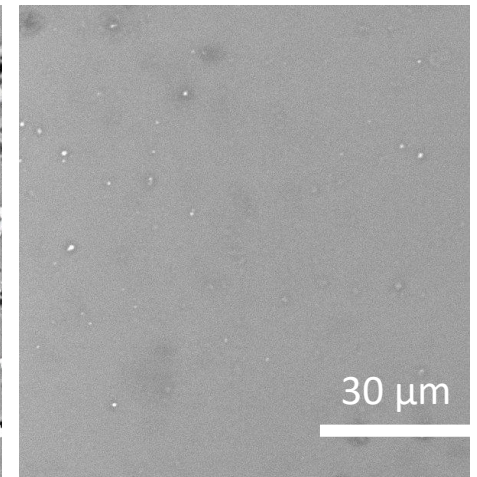
# Extension à des matériaux non-organiques

## Propriétés du verre « imprimé »

- Density in the range 2.08-2.18 g/cm<sup>3</sup> (silica: 2,2 g/cm<sup>3</sup>)
- Linear shrinkage 30%
- Optical transmission 91% in the range 500-1500nm for a 3 mm thick sample (silica: 93%)



Sintering in air



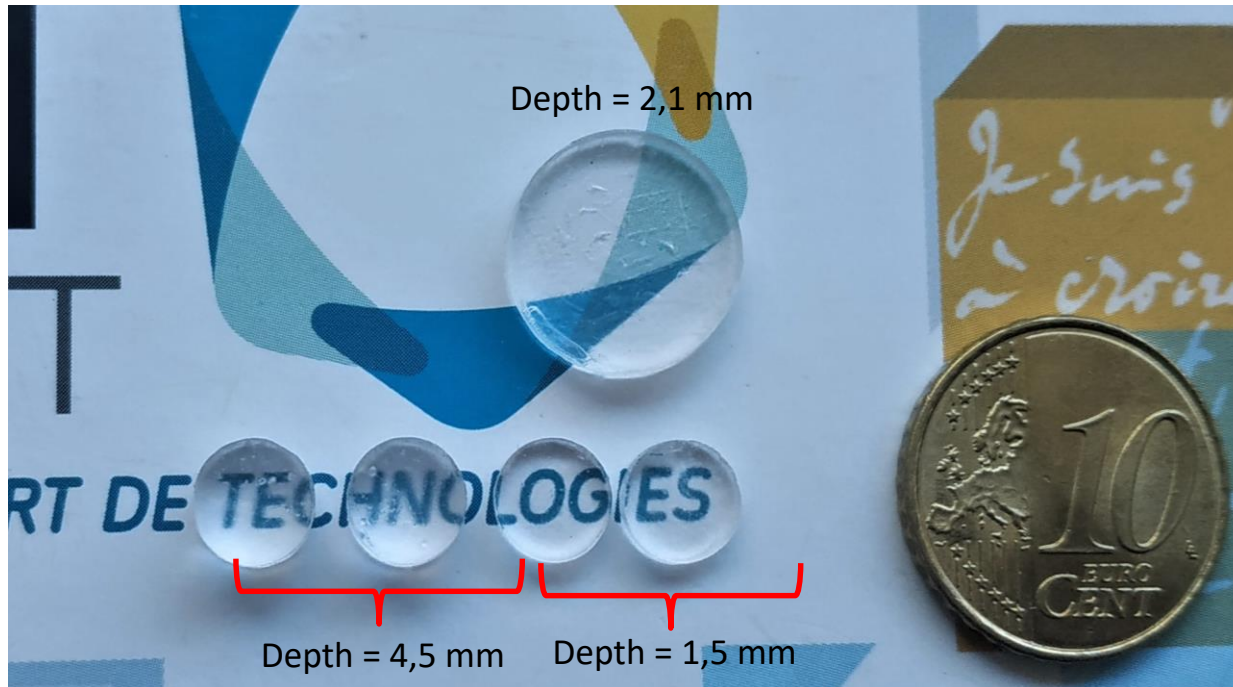
Sintering under vacuum



# Extension à des matériaux non-organiques

Propriétés du verre « imprimé »

Transparency



# Extension à des matériaux non-organiques

## Exemples

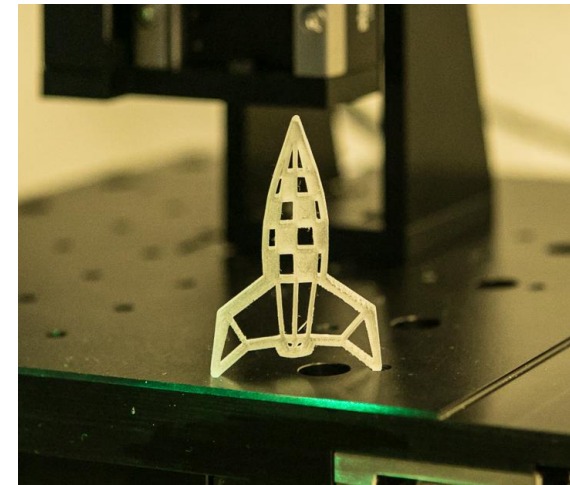
### 3D printed glass parts





# Conclusions

- La photo-polymérisation 2 photons est un procédé bien établi et maîtrisé
- Des pièces en 3D peuvent être créées directement dans le volume, permettant de s'affranchir de certaines limitations de la photo-polymérisation à 1 photon
- Des résines chargées et des post-traitements associés permettent de réaliser des pièces en silice, de dimensions centimétrique avec une densité proche du verre massif
- La mise en oeuvre reste à ce stade au niveau laboratoire (source laser ps, post traitements haute température)



# Références

- T. Doualle, J.C. André, L. Gallais, ‘3D printing of silica glass through a multiphoton polymerization process’, **Optics Letters** **46**, 364 (2021)  
<https://doi.org/10.1364/OL.414848>
- T. Doualle, L. Gallais, J.C. André, ‘Light–Matter Complex Interactions in Stereolithographies’, **Applied Sciences** **13**, 6844 (2023)  
<https://doi.org/10.3390/app13116844>