

Polymères et lumière

Introduction

Jean-Pierre Fouassier, coordinateur

Polymères et lumière : un vaste domaine ! Depuis des millions d'années, la lumière interagit avec les polymères d'origine naturelle. Les matériaux polymères de synthèse employés de nos jours et indispensables à notre vie quotidienne se trouvent eux aussi la plupart du temps dans un environnement baigné de lumière et sont ainsi soumis à une agression de chaque instant : la lumière a donc un rôle destructeur que le chercheur essaie de comprendre afin de mieux le combattre. Depuis peu, les polymères peuvent aussi être créés par la lumière et conduire à des matériaux possédant des propriétés que le chercheur sait définir *a priori* ; la lumière, grâce à ses diverses caractéristiques, est donc maintenant un remarquable outil pour façonner la matière.

Le vieillissement des polymères sous l'action de la lumière apparaît comme une limitation évidente à leur utilisation qui, elle, est cependant incontournable vu les énormes besoins dans notre monde moderne. Les conséquences de la perte des propriétés fonctionnelles des matériaux polymères sont évidemment importantes au niveau économique ; elles peuvent aussi mettre en jeu la sécurité des biens ou des personnes. Il est donc nécessaire de comprendre l'origine de cette dégradation. Une des clés du problème consiste à élucider les mécanismes de la transformation chimique du polymère, notamment en présence d'oxygène (processus de photooxydation). Il faut ensuite trouver le moyen de lutter contre ces réactions néfastes en étudiant les diverses voies possibles pour les bloquer ou au moins les ralentir (processus de photostabilisation). De fantastiques progrès ont été réalisés depuis une trentaine d'années. Aujourd'hui, grâce à ces travaux, chacun peut utiliser dans la vie de tous les jours des produits à base de matériaux polymères qui ont des durées de vie tout à fait acceptables et sans cesse améliorées.

Les photopolymères (contraction des mots « photon » et « polymère ») sont devenus des matériaux remarquables

dans le développement des nouvelles technologies. Outre le progrès permanent des procédés industriels habituels, le besoin d'innover dans les hautes technologies a rendu ce domaine très attractif et dynamique. Les récents développements ont conduit à la mise en œuvre de matériaux dans des applications aussi diversifiées que les revêtements ou les peintures, mais aussi les circuits électroniques, les processeurs, les éléments optiques ou les dispositifs optoélectroniques... Dans le domaine des revêtements, la polymérisation sous rayonnement lumineux connaît une croissance continue, renforcée ces dernières années par la nouvelle législation européenne portant sur la réduction de l'émission des composés organiques volatils (COV). Le marché mondial était de 80 000 t en 1995 et 177 000 t en 2004⁽¹⁾ ; on l'attend à 460 000 t en 2015. Les applications bois, les arts graphiques et l'industrie automobile représenteront à l'horizon 2008 près de 70 % du total (respectivement 25, 42 et 1 %) ; on estime que la part automobile sera de 6 % en 2015. Par ailleurs, l'utilisation de lumières lasers est aussi la clef de voûte d'importants domaines tels que la structuration micro- ou nanométrique de la matière, la microélectronique, la micromachinerie, les technologies optiques de télécommunication... Aujourd'hui, l'insertion de particules nanométriques confère aux matériaux des propriétés optiques, électriques ou magnétiques tout à fait inhabituelles. Similairement, le développement de la réticulation de sol-gel hybrides permet de développer des revêtements aux propriétés mécaniques exceptionnelles particulièrement adaptées à des utilisations dans la dentisterie, l'optique ophtalmique, la microélectronique ou l'aéronautique par exemple.

Les articles qui suivent font le point sur l'état de l'art dans ces deux domaines et montrent les grandes tendances de développement.

(1) Paulus W., Int. Conf. RadTech Europe, Barcelone, 2005, www.radtech-europe.com.

Les photopolymères : de la chimie verte aux hautes technologies

Xavier Allonas, Dominique Burget, Céline Croutxe-Barghorn, Carole Ecoffet, Jean-Pierre Fouassier, Patrice Jacques, Jacques Lalevée, Daniel-Joseph Lougnot, Jean-Pierre Malval, Fabrice Morlet-Savary et Olivier Soppera

Résumé	La photochimie est largement employée dans le domaine de la chimie des polymères, en particulier les photopolymères, les réactions de photopolymérisation et leurs applications dans plusieurs secteurs industriels importants : l'obtention de matériaux polymères sous lumière, la formation d'images et les nanotechnologies. Les bases des processus impliqués, le rôle des photoamorceurs, des photosensibilisateurs, de la matrice monomère oligomère, de la source de lumière, ainsi que les réactions rencontrées dans différents secteurs tels que les revêtements, les adhésifs, les photomatériaux, les nano-objets, les arts graphiques, l'écriture directe sous laser, la microélectronique, l'optique, la médecine, le stockage d'informations sont détaillés.
Mots-clés	Photopolymère, photopolymérisation, photoamorceur, obtention de matériaux polymères sous lumière, formation d'image sous laser, nanotechnologie.
Abstract	Photopolymers: from green chemistry to high tech applications Photochemistry is largely used in the polymer chemistry area, in particular in photopolymers, photopolymerization reactions and their applications in several important fields: radiation curing (laser), imaging and nanotechnology. The basics of the processes involved, the role of the photoinitiators, the photosensitizers, the monomer/oligomer matrix, the light sources and the reactions encountered in various industrial sectors such as coatings, adhesives, photomaterials, nano-objects, graphic arts, direct laser writing, microelectronics, optics, medicine, information storage are detailed.
Keywords	Photopolymer, photopolymerization, photoinitiator, radiation curing, laser imaging, nanotechnology.

Aujourd'hui, la photochimie connaît un de ses principaux développements industriels dans le domaine des photopolymères [1]. Un photopolymère, au sens strict du terme, est un polymère sensible à la lumière (souvent de type laser) et utilisé dans un secteur d'applications qui est basé sur la formation d'une image (« laser imaging »). Une classe particulière concerne des polymères dont les propriétés de solubilité (lors du développement, une image en relief sera ainsi créée) peuvent être modifiées sous l'action de la lumière (« photoresists » en microélectronique). Par extension, le terme photopolymère est utilisable pour des milieux constitués de monomères, d'oligomères ou de prépolymères qui conduisent à la formation d'un polymère sous irradiation lumineuse. Le champ d'applications industrielles est vaste : on le désigne habituellement par durcissement ou séchage UV (« UV curing », « radiation curing », « photocuring »).

On appellera ici « photomatériaux » des photopolymères qui ont des propriétés de fonction spécifiques et sont utilisables dans des applications de haute technologie. Ce sont des domaines qui croissent de façon très importante chaque année et qui sont manifestement promus à des développements encore plus prometteurs dans les années à venir compte tenu de deux éléments importants. Il s'agit d'une part, pour l'« UV curing », d'un secteur industriel particulièrement florissant compte tenu de son caractère « technologie verte ». Il est bien admis d'autre part que l'utilisation croissante des nanotechnologies va continuer à ouvrir de nouveaux horizons pour la mise au point de photomatériaux à propriétés contrôlées.

Nous allons rappeler brièvement les principes de base qui conduisent à ces réactions, évoquer les contraintes scientifiques qui justifient toute une recherche en amont sur les systèmes (photo)chimiques utilisables, situer les applications industrielles actuelles et approcher les développements en cours vers les nanotechnologies.

Réactions de photopolymérisation : principes

Une réaction de photopolymérisation [1c] est considérée comme une réaction en chaîne semblable à celle que l'on rencontre dans les réactions de polymérisation par voie thermique. La seule différence fondamentale réside dans le

fait que l'amorçage est gouverné par un processus photochimique. On peut aussi observer des réactions de réticulation (formation de pontage entre deux chaînes macromoléculaires). Quand on utilise des monomères ou des oligomères multifonctionnels, la réaction conduit à la création d'un réseau polymère (on emploie souvent le terme « photoréticulation » au lieu de « photopolymérisation ») et non pas d'un polymère linéaire. Ainsi, la matrice de départ – constituée de monomères radicalaires (par exemple des acrylates) ou cationiques (comme des époxy ou des vinyl éthers) – qui est visqueuse est convertie en un film de polymère qui devient sec au touché.

Pour amorcer la réaction de polymérisation, il est nécessaire d'introduire un photoamorceur (PA) susceptible d'absorber la lumière et de conduire à la formation d'espèces actives (radicaux ou cations mais aussi anions, acides, bases) selon des mécanismes généraux bien établis. Ces espèces doivent ensuite réagir avec le monomère pour créer le premier centre actif à partir duquel se fera l'addition de nouveaux motifs monomères. Il faut souvent ajouter un photosensibilisateur (PS) qui, après absorption, transfère son énergie au photoamorceur. Par exemple, dans le cas d'un photoamorceur radicalaire, on rencontre des composés (des cétones aromatiques dans la plupart des cas) capables de conduire directement à la formation de radicaux par coupure et d'autres nécessitant l'addition d'un donneur d'hydrogène (une amine par exemple). Les photosensibilisateurs peuvent être d'autres cétones, des colorants... On peut même être amené à employer des systèmes photosensibles multi-composants. Ce processus de création des radicaux rentre évidemment en compétition avec tous les processus de relaxation habituels des états excités des molécules, auxquels s'ajoutent les processus de désactivation par le monomère et l'oxygène. On comprend ainsi que la réactivité des états excités va avoir une influence importante sur la vitesse d'amorçage (dont dépend la vitesse de polymérisation) : la recherche fondamentale sur les mécanismes mis en jeu occupe une place de choix. Un problème important réside dans l'adaptation des spectres d'absorption de PA et PS au spectre d'émission du système d'irradiation utilisé : lampe industrielle (par exemple de type à vapeur de mercure, à xénon, à mercure-xénon), LED, sources lasers, éventuellement soleil.

Le développement de nouveaux systèmes nécessite aussi une bonne compréhension des processus (photo)chimiques

impliqués : c'est en effet par cette seule voie que l'on peut espérer modifier les systèmes actuels afin d'en exalter les propriétés intéressantes. Le système photosensible génère des espèces réactives au travers des états excités de PA ou PS qui ont des durées de vie pouvant varier de quelques millisecondes à quelques dizaines de picosecondes, voire moins. Afin de les étudier, diverses techniques de spectroscopie résolues dans le temps ont été employées, par exemple la spectroscopie par laser (en absorption) dans des échelles de temps nanoseconde et picoseconde [2] : la carte de visite de ces états (absorption, durée de vie) et les processus mis en jeu deviennent directement accessibles.

Il faut ensuite optimiser la réactivité des espèces produites. La connaissance des paramètres physico-chimiques est alors un point de passage obligé pour le développement de nouvelles structures plus innovantes. Récemment, les principaux paramètres guidant le processus d'addition d'un radical sur un acrylate ont pu être extraits grâce à des études combinant à la fois la détermination expérimentale des constantes de vitesse et la modélisation moléculaire [3]. Cette approche originale permet de séparer et de quantifier le rôle des différents facteurs : répulsion stérique entre le radical et les substituants de la double liaison dans l'état de transition, enthalpie de réaction ΔH_r (l'énergie d'activation E_a étant associée à une augmentation de l'exothermicité de la réaction), effet polaire (en terme orbitalaire, il caractérise l'interaction de l'orbitale occupée du radical avec l'orbitale la plus basse vacante de l'alcène). On peut donc maintenant prévoir l'efficacité d'addition d'une nouvelle structure radicalaire et, dans le même ordre d'idée, aborder l'étude des réactions de polymérisation radicalaire contrôlée (maîtrise des masses moléculaires et de la polydispersité).

Une chimie riche

Toute cette chimie est très variée. Il peut s'agir :

- de réactions classiques de photopolymérisation par voie radicalaire ou cationique ou de photoréticulation par voie acide ou basique de systèmes simples conduisant à un réseau polymère ne comportant qu'une espèce chimique ;
- de réactions qui conduisent à la formation de réseaux interpénétrés de nature chimique différente (« hybrid cure »), de copolymères alternés, de copolymères blocs, de polymères hybrides organiques-inorganiques, de composés de type cristaux liquides, de polymères dendritiques, de polymères à motifs terminaux définis (par un contrôle de la réaction), etc. ;
- de réactions qui font intervenir à la fois la lumière dans une première étape et un effet thermique dans un second temps (« dual cure ») ;
- de réactions de polymérisation à deux photons ;
- de réactions contrôlées spatialement...

Les réactions de photopolymérisation peuvent présenter de très nombreux aspects allant des réactions très classiques pour former un simple film à des réactions beaucoup plus spécifiques, comme par exemple des réactions de polymérisation de molécules assemblées en multicouches ou orientées sur des surfaces, des réactions en phase gaz, en aérosol, en milieu *in vivo* ou dans des dispositifs microfluidiques, des réactions dans des liquides ioniques, à l'état solide, dans des milieux microhétérogènes, des réactions sous champ magnétique... En dehors des propriétés mécaniques et physiques classiques, de fantastiques propriétés nouvelles peuvent ainsi être obtenues dans les matériaux

photopolymérisés : anisotropie, changement d'indice de réfraction, gradient d'indice, photoalignement dans des structures cristal/liquide, biréfringence, chiralité, propriétés électro-optiques...

Photopolymérisation et « UV curing » : un grand secteur industriel

Une formulation photopolymérisable contient un monomère (dont le rôle est d'ajuster la viscosité), un oligomère ou un prépolymère (ces structures confèrent au matériau ses propriétés caractéristiques), un système photosensible (PA, PS), et des additifs de formulation. Un large éventail de structures chimiques peut être utilisé pour ces réactions de photopolymérisation ou de photoréticulation : acrylates, époxy, vinyl et allyl éthers, maléates, oxétanes, maléimides, silicones modifiés, polybutadiènes liquides...

Une base pour une technologie verte

Ces réactions de photopolymérisation présentent un certain nombre d'avantages au niveau industriel qui aident à mieux prendre en compte les problèmes environnementaux : i) réduction considérable de la pollution par les solvants organiques et de l'émission de composés organo-volatils grâce à l'emploi de systèmes sans solvants ou à base aqueuse (dispersion, latex...); ii) utilisation de l'énergie lumineuse (produite par une source électrique) au lieu de l'énergie thermique; iii) gain de place dans les ateliers de production (utilisation de fours UV beaucoup moins volumineux que les tunnels de séchage thermique); iv) abaissement des coûts de production; v) travail à température ambiante.

Efficacité/propriété

La recherche d'une efficacité maximale pour la réaction de photopolymérisation revêt un certain nombre d'aspects [4] : i) obtention d'un rendement quantique de production des espèces actives le plus élevé possible (il dépend très étroitement de la réactivité photochimique du système photosensible et de l'efficacité des interactions espèces actives/monomères); ii) mise au point de matrices à polymériser hautement réactives (création du premier motif actif sur le monomère, propagation de la réaction, terminaison, transfert, réticulation...); iii) connaissance du rôle des additifs présents dans la formulation (par exemple les pigments, les charges, les photostabilisants...) et du milieu environnant (oxygène, trace d'eau...); iv) adaptation du spectre d'absorption du système au spectre d'émission de la source.

Les propriétés que l'on attend d'une formulation photopolymérisable sont les suivantes : i) réaction rapide (il faut alors une excellente absorption du système photosensible, une très grande réactivité photochimique et chimique...); ii) facilité de mise en œuvre (solubilité/compatibilité des différents éléments, viscosité de la formulation...); iii) sécurité des produits employés (pas d'odeur, pas de toxicité...); iv) propriétés finales qui correspondent évidemment au but recherché (pas de jaunissement, pas de composés extractibles, une bonne stabilité dans le temps, des propriétés diverses et variées en fonction de la nature des applications...); v) meilleur prix de revient possible.

Les développements actuels concernent bien évidemment la synthèse de nouveaux systèmes qui

permettent d'obtenir des performances encore meilleures ou des propriétés extrêmement spécifiques [4]. Tout ceci dépend bien entendu des domaines d'application que l'on envisage. Par exemple, dans le domaine des revêtements, on recherche tout un ensemble de propriétés spécifiques et très différentes comme : i) des propriétés physiques et mécaniques (dureté, flexibilité, résistance à l'abrasion et à la rayure, adhésion, résistance à la chaleur...); ii) des propriétés de surface (hydrophilicité, hydrophobicité, propriétés de barrière vis-à-vis des gaz, perméabilité à l'eau...); iii) des propriétés chimiques (résistance aux solvants, à l'eau, aux acides, aux bases...); iv) des propriétés optiques (brillance, transparence, couleur...); v) des propriétés d'usage (faible odeur, faible volatilité, faible irritation, super absorbance, propriété bactéricide, propriété antisalissure...). Cette course vers des produits à propriétés de plus en plus maîtrisées et définies à la demande engendre un développement et un perfectionnement incessants de nouvelles structures qui ne sont limitées que par l'ingéniosité des chercheurs.

Des applications multiples et des problèmes à résoudre

Les applications concernent de très nombreux domaines, très brièvement par exemple : i) le « radiation curing » : obtention de revêtements, vernis, peintures sur une large variété de substrats (bois, plastique, métal, papier, verre...) dans des domaines très différents (produits pour sols, emballage alimentaire, films antiadhérents, gainage des fibres optiques, industrie automobile...), formation d'adhésifs, matériaux composites, séchage des encres et réalisation de plaques d'impression conventionnelles (industries des arts graphiques...), polymérisation en trois dimension (fabrication d'objets par prototypage) ; ii) la microélectronique (photorésists pour circuits imprimés et circuits intégrés, résines pour soudure, réparation de masques ou encapsulation, encres conductrices...) ; iii) le « laser imaging » (écriture directe par laser de microcircuits en électronique ou de plaques d'impression par formation d'images complexes en relief... ; iv) la dentisterie et la médecine (traitements des caries, lentilles ophtalmiques, microencapsulation de médicaments...) ; v) l'optique (stockage d'informations par holographie, fabrication d'éléments optiques...)... Les aspects industriels sont soulignés dans l'article d'Henri Strub (p. 22). Quelques exemples caractéristiques d'études de laboratoires concernent les points suivants :

- **De nouveaux systèmes sensibles.** Le développement de méthodes d'investigation tant au niveau expérimental qu'à celui de l'utilisation des calculs de modélisation moléculaire ouvre d'excellentes perspectives (voir dans [1c]) pour la mise au point de systèmes photosensibles dans le domaine proche UV et visible [5] (récupération des photons visibles généralement perdus, utilisation de lasers, meilleure absorption de la lumière en présence de pigments, possibilité d'utiliser des lumières solaires...).

- **De nouvelles peintures et de nouveaux revêtements.** Des peintures aqueuses basées sur des matrices constituées d'un oligomère et d'un latex fonctionnalisé, réticulables sous lumière visible ou solaire, conduisent à des films dont les propriétés sont supérieures à celles des films de peintures classiques [6a]. Les revêtements obtenus par photoréticulation de poudres peuvent être aisément employés sur des substrats sensibles à la chaleur, par exemple les panneaux de bois MDF (« medium density

fiber ») car la réaction se déroule aux environs de 100 °C en un temps très bref [6b]. Les vernis sur bois présentent un gros marché et sont l'objet de nombreuses études [6c,d].

- **Des vernis à propriétés améliorées grâce aux nanocomposites.** Des matériaux nanocomposites, sous forme de films de plusieurs mm d'épaisseur comportant une charge minérale (telle que des silicates naturels) se retrouvent dans le domaine des revêtements protecteurs, des films barrières, des matériaux antifeu, du gainage de câbles électriques... Ils présentent tous une excellente résistance chimique, une grande stabilité thermique, de meilleures propriétés mécaniques et viscoélastiques [7].

- **Des matrices organiques pour la fabrication d'objets moulés.** On peut photopolymériser une formulation sous une lumière visible pour la création d'objets qui se présentent alors comme des verres organiques [8]. De nombreuses possibilités d'application existent, comme la fabrication de lentilles ophtalmiques.

- **Des structures rigidifiées pour l'industrie spatiale et des matériaux composites.** Les matériaux composites (constitués d'une matrice fibreuse et d'une résine) peuvent aussi être réticulés sous action de la lumière. Les applications concernent portes, panneaux plats, parties de bateaux ou de toitures, planches de surf, tuyaux, bouteilles de plongée, membranes souples composites pour structures à déploiement par gonflage utilisables dans l'espace (radars, panneaux solaires, réflecteurs, pare-soleil, antennes, miroirs ou voiles solaires [9]).

- **Du prototypage rapide ou la fabrication d'objet par stéréolithographie.** La méthode consiste à construire, tranche par tranche, un objet aux formes complexes [10]. Une tranche est formée par photopolymérisation d'une résine liquide sous irradiation à l'aide d'un faisceau laser (piloté par un ordinateur) qui se déplace en surface.

- **De l'écriture laser ou la technologie « computer-to-plate ».** Une plaque d'impression pour les arts graphiques, enduite d'une résine photosensible, est balayée par un faisceau laser dont le déplacement est asservi à l'aide d'un ordinateur : le document à reproduire est ainsi « écrit » sur la plaque (voir dans [1c]).

Photochimie et photomatériaux

Les exemples sélectionnés montrent la richesse des applications possibles dans des secteurs très différents.

Les matériaux hybrides photopolymérisables : une nouvelle chimie

Obtenus par une méthode d'élaboration connue sous le nom de « procédé sol-gel » et reposant sur des réactions de condensation de précurseurs métallo-organiques, les matériaux sol-gel hybrides ont des propriétés inhabituelles et fascinantes. En effet, la présence d'une composante organique dans une matrice minérale a permis d'élargir l'éventail des matériaux accessibles, de modifier les propriétés mécaniques et thermiques du matériau, de moduler son indice de réfraction, ou de contribuer à des propriétés électrochimiques, magnétiques et électriques. Les principaux domaines d'application actuellement identifiés sont : i) matériaux hybrides à propriétés mécaniques modulables ; ii) revêtements et membranes hybrides ; iii) matériaux pour l'optique (lentilles ophtalmiques...) ; iv) composés hybrides présentant des propriétés électroniques, ioniques et magnétiques ; v) matériaux hybrides et biologie ; vi) biomatériaux.

Parmi la grande variété de techniques et de possibilités de synthèse par voie sol-gel, l'obtention de matériaux hybrides à partir de précurseurs hétérofonctionnels de type organo-alcoxysilanes présente divers avantages : i) la stabilité de la liaison Si-C évite les phénomènes de séparation de phase ; ii) l'important développement de la chimie des silicones autorise une grande variété de précurseurs disponibles commercialement ; et iii) la faible toxicité des dérivés silicés permet d'envisager des applications dans le domaine du biomédical. De surcroît, lorsque la composante organique est une fonction polymérisable, il est possible d'envisager l'application de ces matériaux dans le domaine du « radiation curing ».

Il est très vite apparu que le suivi des mécanismes conduisant à la formation du squelette silicique est une étape clé indispensable dans l'optimisation du processus photochimique et dans la compréhension des propriétés finales du matériau. L'incorporation d'alcoxydes de métaux de transition permet d'améliorer les propriétés du matériau final : propriétés mécaniques (résistance à la rayure, dureté) ou optiques (indice de réfraction plus élevé). Ainsi, en contrôlant de façon précise la formation du réseau inorganique puis en rationalisant et en optimisant l'étape photochimique [11], il est possible de développer des photomatériaux aux propriétés intéressantes et prometteuses à la frontière entre les verres et les polymères et destinés à des applications à haute valeur ajoutée.

L'enregistrement holographique dans les photopolymères

Depuis le début des années 70, les systèmes photopolymères ont été identifiés comme des matériaux particulièrement intéressants pour l'enregistrement holographique et plus généralement pour le stockage passif d'informations optiques. Leurs domaines d'applications vont des éléments optiques intégrés aux mémoires optiques à très haute densité, des microcapteurs aux systèmes de communication par fibres, du calcul optique au contrôle non destructif ou aux afficheurs utilisés dans la réalité augmentée ou la réalité virtuelle. Deux types de conditionnement peuvent être envisagés : les matériaux laminés qui enregistrent l'information sous la forme d'une modulation d'indice de réfraction et les matériaux à surface libre qui peuvent aussi bien donner lieu à de la modulation d'indice qu'à de la modulation d'épaisseur.

De façon très schématique, la modulation d'indice de réfraction trouve son origine dans le phénomène de microségrégation qui résulte de différences de réactivité – et éventuellement de diffusivité – entre plusieurs monomères constituant la formulation photosensible. Les plus réactifs s'accumulent dans les régions où l'intensité lumineuse est la plus forte, conduisant ainsi à une composition du copolymère qui reflète, à l'échelle microscopique, la répartition de l'éclairement reçu. Il en résulte une distribution de l'indice de réfraction dans le film polymère qui « image » cette répartition spatiale de l'éclairement. La modulation d'épaisseur résulte quant à elle de phénomènes de diffusion induits par les gradients de potentiel chimique et de phénomènes d'écoulement induits par les gradients d'énergie de surface qui, l'un comme l'autre, sont causés par les gradients d'éclairement contenus dans l'information optique devant être enregistrée. La réaction de photopolymérisation s'interrompt spontanément par occlusion : elle confère la propriété tout à fait remarquable au film polymère d'être

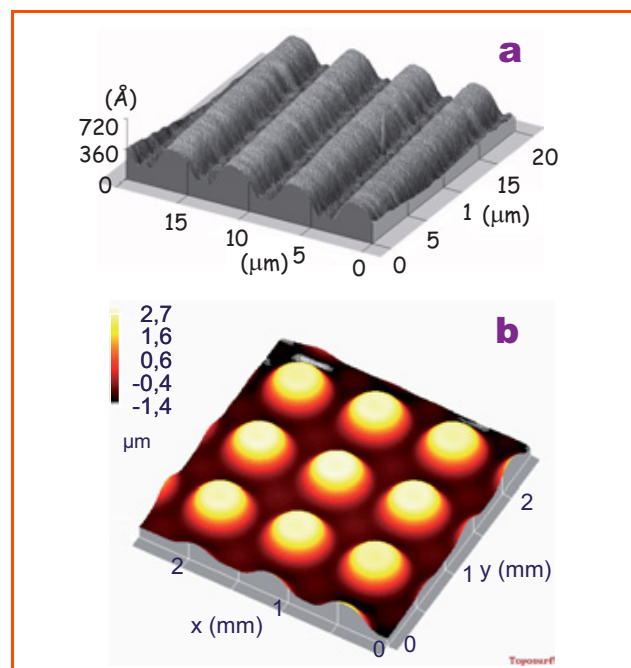


Figure 1 - Réseau optique, 200 traits/mm, relief de 300 Å (a) et microlentilles (b) obtenus par photopolymérisation spatialement contrôlée dans une formulation photosensible.

autodéveloppant, c'est-à-dire de ne nécessiter aucun traitement physique ou chimique pour révéler et stabiliser l'image enregistrée. D'intéressantes innovations ont ainsi pu être introduites [12] : renforcement de la modulation d'indice de réfraction, amélioration de la sensibilité photochimique et de la stabilité à long terme, adaptation aux diodes laser dans le rouge lointain (700-820 nm), mise au point de formulations à très haute résolution (réseaux à plus de 6 000 traits/mm)... L'amélioration des performances passe par la compréhension du mécanisme d'enregistrement.

L'une des questions qui suscite l'intérêt est la compréhension et la modélisation du comportement des systèmes photoréticulables ouverts qui, sous irradiation spatialement contrôlée, donnent lieu à une auto-organisation de leur surface libre sous l'influence conjuguée des phénomènes diffusifs et de convection capillaire [13a]. Ces systèmes également autodéveloppants, qui répondent dans un domaine fréquentiel allant de quelques traits/mm à une centaine de traits/mm, sont particulièrement intéressants pour des applications en microfabrication de réseaux ou galettes de microlentilles (figure 1) [13b,c]. Des modèles permettent d'introduire une part d'approche prédictive dans la mise au point de nouvelles formulations.

Le contrôle spatial d'une réaction de photopolymérisation : un pas vers les nanotechnologies

Dans la course à la miniaturisation, il existe une limite physique exprimée par le critère de Rayleigh : on ne peut pas focaliser la lumière dans un volume de dimension caractéristique inférieure à la moitié de la longueur d'onde. En réduisant le volume d'interaction entre un faisceau actinique et un mélange photopolymérisable, on peut, par contre, repousser les limites actuelles des systèmes de stockage d'information et envisager ainsi la fabrication de micro- et nano-objets.

Dans ce contexte, deux grandes voies sont envisageables. La première met en œuvre des sources d'irradiation de longueur d'onde de plus en plus faible : c'est la voie privilégiée à l'heure actuelle dans l'industrie de la microélectronique. Elle permet de repousser progressivement les dimensions caractéristiques des objets photostructurés sans nécessiter de sauts technologiques. La seconde utilise le champ proche optique (le critère de Rayleigh ne s'appliquant qu'aux ondes propagatives, la limite de résolution des dispositifs utilisant les ondes non propagatives caractéristiques du champ proche est indépendante de la longueur d'onde). Tout un pan de la photolithographie peut alors être repensé : les processus utilisant de la lumière visible deviennent dès lors parfaitement compétitifs en termes de performance et largement plus intéressants en termes de facilité de mise en œuvre et de coût.

- Les ondes évanescentes : une nouvelle voie ? La photopolymérisation par les ondes évanescentes permet de fabriquer de manière contrôlée des films transparents dont l'épaisseur peut varier de quelques nanomètres à un micron. Lors de la réflexion totale d'un faisceau lumineux à une interface, l'énergie pénètre dans une très faible couche du second milieu : c'est ce que l'on appelle l'onde évanescente. Cette fine couche de lumière peut induire des réactions photochimiques (par comparaison, lorsque la pénétration de la lumière dans le matériau est limitée par l'absorption, les films les plus minces obtenus sont de l'ordre de quelques microns). Des structures tridimensionnelles ont été obtenues (*figure 2*) [14]. On peut aussi inscrire un hologramme au sein de la zone d'évanescence : grâce aux photopolymères, on peut enregistrer des réseaux avec une fréquence spatiale élevée (6 380 traits/mm) et dont le rendement de diffraction de 0,4 % est tout à fait honorable. Pour les applications submicroniques, le comportement du matériau intervient également et la non-linéarité de la réponse (due notamment à la diffusion moléculaire d'espèces réactives) peut limiter ou renforcer sa capacité à enregistrer les moindres détails du champ lumineux incident. Le développement d'applications en nanostéréolithographie ne pourra donc s'affranchir de la compréhension et de la maîtrise du couplage réaction/diffusion.

- La photopolymérisation par plasmon pour créer des nano-objets. Dans le domaine du champ proche optique ou SNOM (« scanning near field optical microscopy »), de

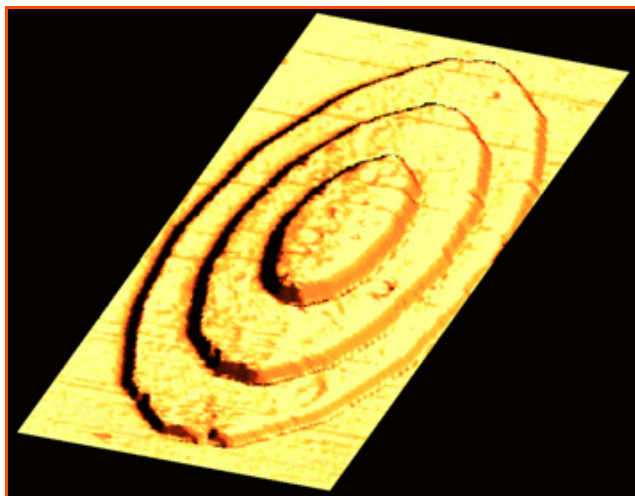


Figure 2 - Objet fabriqué par photopolymérisation utilisant des ondes évanescentes (les couches ont une épaisseur inférieure à 1 μm).

nombreuses études concernent les phénomènes d'exaltation de champ qui apparaissent à proximité des nanostructures formées à partir de certains métaux (or, argent, platine). Ils sont liés à l'existence de plasmons : ce sont des ondes électroniques (liées aux oscillations collectives des électrons de conduction du métal induites par l'onde incidente). Sous certaines conditions d'illumination, on peut observer, à proximité de ces structures, un champ électromagnétique non propagatif nettement plus important que le champ incident : les expériences mettent donc à profit la différence d'intensité entre le champ incident et le champ local. Seules les zones d'exaltation polymérisent, ce qui conduit à une empreinte tridimensionnelle du champ proche. Des plots de polymère de 70 nm de largeur à mi-hauteur ont été obtenus par photopolymérisation sous pointe de microscope en champ proche [15a,b] : on est largement en dessous du critère de Rayleigh.

- L'optique guidée : un nouveau pas. Une nouvelle technique de réalisation de micro-éléments sur fibres optiques, basée sur la photopolymérisation, permet de fabriquer des lentilles de polymères de dimension micronique ou submicronique et de géométrie variable. De tels éléments optiques présentent un grand potentiel pour des applications en connectique optique et surtout en SNOM. Le procédé de fabrication de la sonde est relativement simple puisqu'il consiste, après avoir déposé en extrémité de fibre optique clivée une goutte de formulation photopolymérisable, à injecter la lumière à l'autre extrémité de la fibre optique. Le trou le plus petit par lequel la lumière émerge de la sonde est actuellement de 200 nm. Ce micro-élément joue le rôle d'une microlentille de focale environ 4,5 μm et d'ouverture numérique pouvant varier de 0,3 à 0,9 selon la forme de son extrémité [15c]. Un travail d'analyse de l'influence des différents paramètres expérimentaux intervenant dans la fabrication de la sonde permet aujourd'hui de contrôler les dimensions de la sonde ainsi que la forme de son extrémité.

Photopolymérisation à deux photons : une voie prometteuse

Le développement de l'absorption à deux photons (ADP) constitue à l'heure actuelle un champ prometteur dans différents domaines d'application de pointe, par exemple : la microscopie par émission de fluorescence pour imager des systèmes biologiques, la thérapie photodynamique, la photopolymérisation à deux photons qui ouvre la voie à des résolutions spatiales importantes, la limitation optique pour protéger les capteurs ou les yeux des faisceaux lasers de puissance. Ce nouveau mode d'excitation présente de très nombreux avantages : confinement spatial de la réaction, grande sélectivité de la cible, meilleure résolution spatiale en comparaison de celle obtenue en absorption linéaire, grand pouvoir de pénétration du faisceau exciteur. L'aptitude d'un système moléculaire à absorber deux photons est d'autant plus élevée qu'il présente une forte section efficace d'absorption biphotonique. L'ingénierie moléculaire dans ce domaine est très prolifique [16]. La photopolymérisation par voie multiphotonique n'en est qu'à ses prémices et n'est pas encore économiquement viable du fait des contraintes techniques liées aux sources excitatrices et à la complexité d'élaboration de ces photoamorceurs à haute valeur ajoutée. Pourtant, les avantages sont réels et la course inexorable à la miniaturisation aboutira de toute évidence à l'ouverture prochaine de ces verrous technologiques.

Références

- [1] a) *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, J.-P. Fouassier, J.F. Rabek (eds), Chapman & Hall, London, **1993**; b) Fouassier J.-P., *Photoinitiation, Photopolymerization, Photocuring*, Hanser Gardner, Munich, **1995**; c) *Photochemistry and UV Curing: New Trends*, J.-P. Fouassier (ed), Research Signpost, Trivandrum India, **2006**.
- [2] a) Allonas X., Morlet-Savary F., Lalevée J., Fouassier J.-P., *Photochem. Photobiol.*, **2006**, *82*, p. 88; b) Morlet-Savary F., Ley C., Jacques P., Fouassier J.-P., *J. Phys. Chem.*, **2001**, *105*, p. 11026.
- [3] Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.-P., *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, p. 4326; *ibid.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 961; *ibid.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 9377; *ibid.*, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, p. 814; *ibid.*, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **2006**; *ibid.*, *Macromolecules*, **2006**, *39*, p. 1872; *ibid.*, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *415*, p. 287.
- [4] Fouassier J.-P., Allonas X., Lalevée J., *Macromolecular engineering: from precise macromolecular synthesis to macroscopic materials properties and applications*, vol. 1, K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler (eds), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, p. 643.
- [5] a) Fouassier J.-P., Allonas X., Burget D., *Progress in Org. Coat.*, **2003**, *43*, p. 16; b) Billaud C., Sarakha M., Bolte M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38(21)*, p. 3997; c) Djoumani F., Israel Y., Frezet L., Rivaton A., Lessard R.A., Bolte M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2005**, *44*, p. 1317.
- [6] a) Burget D., Bibaut C., Fouassier J.-P., Varelas C.G., Tсарapoulos G., Thomatou J., Ryrfors L.O., *J. Polym. Sci.*, **2002**, *40(18)*, p. 3171; b) Burget D., Mallein C., Mauguière-Guyonnet F., Fouassier J.-P., Varelas C.G., Apostolatos S., Manea M., Lundmark S., *Proc. RadTech Asia 05*, **2005**, *A25*, p. 406; c) George B., Godard V., Merlin A., *Trends in Photochemistry & Photobiology*, **2001**, *7*, p. 159; d) Mauguière-Guyonnet F., Burget D., Fouassier J.-P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, *103(5)*, p. 3285.
- [7] Decker C., Keller L., Zahouily K., Benfarhi S., *Polymer*, **2005**, *46*, p. 6640.
- [8] Grotzinger C., Burget D., Fouassier J.-P., Richard G., Prinel O., Yean S., Brevet WO 2004070427, 16/09/2004, Essilor.
- [9] Defoort B., Coqueret X., Laccour D., Brevet F 2876983, 28/04/2006, EADS.
- [10] Bertsch A., Zissi S., Jézequel J.-Y., Corbel S., André J.-C., *Microsystèmes Technologies*, **1997**, *3*, p. 42.
- [11] a) Soppera O., Croutxé-Barghorn C., *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **2003**, *41*, p. 831; b) Feuillade M., Croutxé-Barghorn C., Carré C., *J. Non-Cryst. Solids*, **2006**, *352*, p. 334; c) Hu D., Croutxé-Barghorn C., Feuillade M., Carré C., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109(32)*, p. 15214.
- [12] a) Lounnot D.J., *Critical Reviews of Optical Science, Polymers in Optics: Physics, Chemistry and Applications*, **1996**, *CR63*, p. 190; b) Sainov S., Ecoffet C., Lounnot D.J., *J. Optoelec. Adv. Mat.*, **2005**, *7*, p. 131; c) Carré C., Saint Georges P., Laenets C., Renotte Y., *Synthetic Metals*, **2002**, *127*, p. 291.
- [13] a) Lounnot D.J., Jost P., Lavielle L., *Pure Appl. Opt.*, **1997**, *6*, p. 225; b) Croutxé-Barghorn C., Lounnot D.J., *Pure Appl. Opt.*, **1996**, *5*, p. 811; c) Croutxé-Barghorn C., Soppera O., Lounnot D.J., *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **2001**, *13*, p. 31.
- [14] a) Ecoffet C., Espanet A., Lounnot D.J., *Adv. Mat.*, **1998**, *10*, p. 411; b) Triger C., Ecoffet C., Lounnot D.J., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2003**, *36*, p. 2553.
- [15] a) Wurtz G., Bachelot R., H'dhilli F., Royer P., Ecoffet C., Espanet A., Lounnot D.J., *J. Appl. Phys.*, **2000**, *39*, p. 98; b) Wurtz G., Burget D., Carré C., *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2004**, *5458*, p. 278; c) Hocine M., Fressengeas N., Kugel G., Bachelot R., Royer P., Carré C., Lounnot D.J., *OSA Trends in Optics and Photonics Photoreactive Effects, Materials and Devices*, **2003**, *87*, p. 275.
- [16] Martineau C., Anémian R., Andraud C., Wang I., Bouriau M., Baldeck P.L., *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *362*, p. 291.



X. Allonas



C. Croutxé-Barghorn



J.-P. Fouassier



C. Ecoffet



F. Morlet-Savary



O. Soppera



J. Lalevée



J.-P. Malval

Xavier Allonas est professeur et directeur de l'UMR 7525, Céline Croutxé-Barghorn, Jean-Pierre Fouassier (auteur correspondant) et Patrice Jacques sont professeurs, Carole Ecoffet, Fabrice Morlet-Savary et Olivier Soppera sont chargés de recherches CNRS, Jacques Lalevée et Jean-Pierre Malval sont maîtres de conférences, Daniel-Joseph Lounnot est directeur de recherches CNRS, au Département de Photochimie Générale de Mulhouse*.

Le professeur Dominique Burget est décédé dans l'explosion du 24 mars 2006 qui a détruit le bâtiment recherche de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse.

* Département de Photochimie Générale, UMR CNRS 7525, Université de Haute-Alsace, ENSCMu, 3 rue A. Werner, 68093 Mulhouse Cedex.
Courriel : jp.fouassier@uha.fr

Photopolymérisation : développements industriels

Henri Strub

La photopolymérisation, vous l'avez déjà vue en œuvre dans au moins une des quatre situations suivantes : i) chez le dentiste, les plombages sont remplacés par des composites qui sont appliqués en couches minces successives avec une étape de réticulation induite par une lampe après chaque dépôt de composite ; ii) dans certains salons de manucure, les ongles sont consolidés et décorés par collage d'un film à l'aide d'un adhésif gel que l'on durcit par exposition des doigts à une

lampe montée dans un boîtier ; iii) lors de la consolidation d'un pare-brise fissuré, on injecte une résine fluide et incolore dans la fissure puis on l'y réticule à l'aide d'une lampe ; iv) lors de la réparation d'un objet cassé, en verre ou en cristal, on utilise une colle monocomposant « spéciale verre » qui polymérise sous la lumière du jour. Au-delà de ces exemples, nous côtoyons tous les jours une quantité d'objets qui ont été peints, vernis, imprimés, collés grâce à la photopolymérisation.