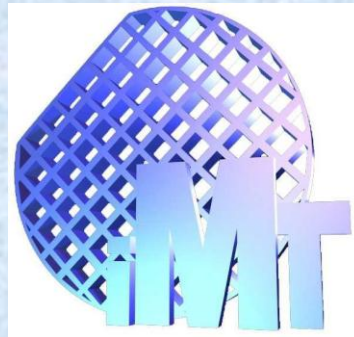




TEHNICI DE RAPID PROTOTYPING PE BAZĂ DE LUMINĂ

Dr. MOAGĂR-POLADIAN Gabriel
Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Microtehnologie





Procese controlate cu ajutorul luminii care sunt / pot fi utilizate în Rapid Prototyping:

Aditive:

- topirea
- fotopolimerizarea
- fotoevaporare
- depunere electrochimică asistată optic
- Laser-Induced Forward Transfer (LIFT) process

Subtractive:

- fotocorodare
- ablație

Nici aditive, nici subtractive:

- recristalizare / amorfizare
- fotodopare



Metode pentru construcția 3D:

- construirea strat cu strat (cele pe bază de topire, fotopolimerizare, fotoevaporare)
- construirea prin topire și depunere directă (DMD, LENS)
- construirea prin “sculptare” în material (recristalizare, fotocorodare)
- construirea matriței, util în special la scară micro- și sub-micro (fotodopare, depunere electrochimică asistată optic)
- depunere directă a unei structuri de straturi subțiri (laser induced forward transfer)



Metode folosind topirea indusă de către lumină: (varianta depunerii strat cu strat)

- sinterizare selectivă laser (SLS)
- topire selectivă laser (SLM)
- sinterizare selectivă prin mască (SMS)

Toate aceste tehnici pornesc de la un material inițial aflat sub formă de pulbere, material din care este construit obiectul dorit strat cu strat.

Materiale folosite:

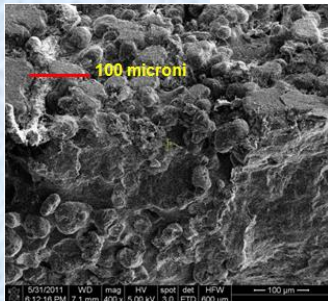
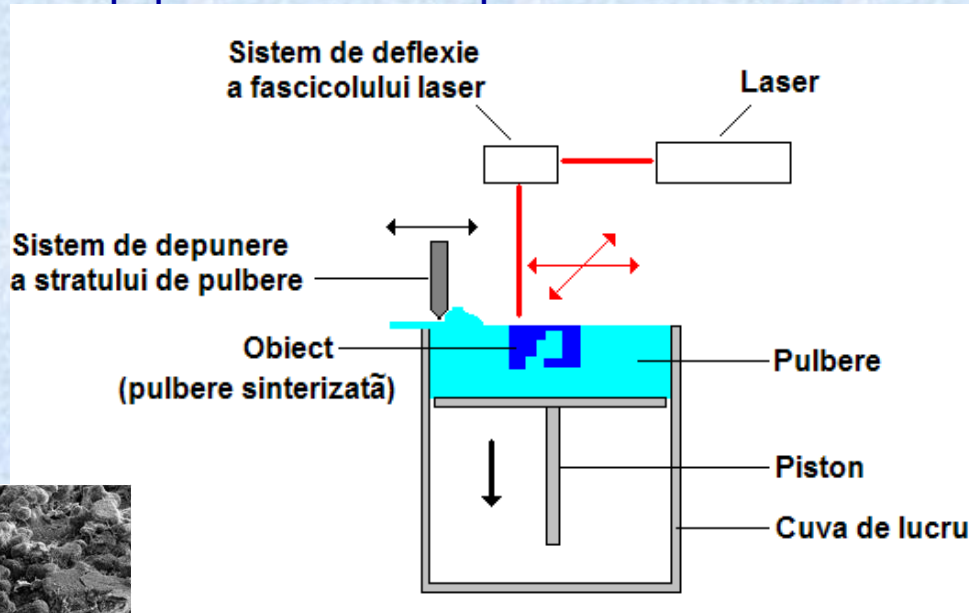
- **polimeri** (în special pe baza de nylon)
- **metale** (titan, oțel de tip stainless, bronz, inconel, cobalt-crom, AlSi10Mg, oțel de tip maraging, aliaj nichel-crom)
- **ceramici** (ex. nisip de silicat de aluminiu acoperit cu o rășină fenolică)
- **cuarț** (nisip de cuarț acoperit cu o rășină sintetică)

Metode folosind topirea indusă de către lumină



Sinterizare selectivă laser (SLS)

- topirea superficială, locală, a grăunților de pulbere de către fascicolul laser (30 W – 100 W)
- obiectul rezultat este microporos (*în unele situații poate fi un avantaj*)
- obiectele pot fi făcute mai dense modificând parametrii de lucru
- suprafața obiectului este rugoasă, mai ales în cazul polimerilor
- în unele situații poate necesita procese de infiltrare sau de burn-out



Imagine la microscopul electronic (polimer PA2200)



Obiecte realizate din polimer 2200A la IMT-Bucuresti

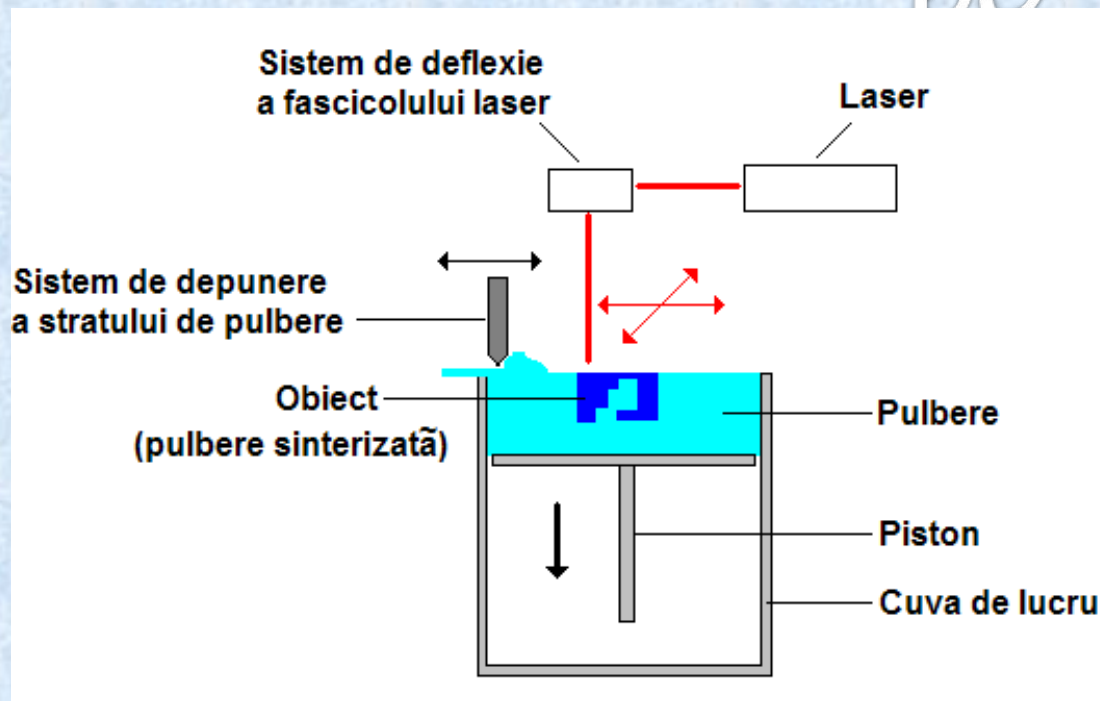


Metode folosind topirea indusă de către lumină



Topire selectivă laser (SLM)

- topirea totală, locală, a grăunților de pulbere
- obiectul rezultat este compact
- lucrează mai ales cu metal și ceramică
- suprafața, deși mai necesită unele mici prelucrări, este mai netedă decât în cazul SLS

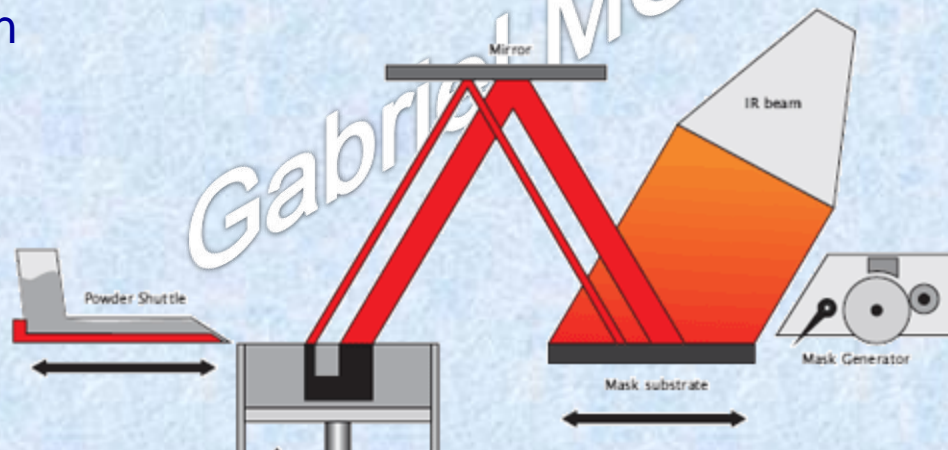


Metode folosind topirea indusă de către lumină



Sinterizare selectivă prin mască (SMS)

- similar sinterizării selective laser
- în loc de baleierea fascicolului laser pe suprafața de pulbere, se aplică iluminarea pe toată suprafața care trebuie topită
- folosește o lampă de putere (10 kW) în infraroșu în locul fascicolului laser
- tehnologie dezvoltată în Suedia, primele sisteme care au demonstrat conceptul fiind prezentate în 2007, actualmente comercializate de către firma Sintermask GmbH din Germania
- pentru moment lucrează cu poliamidă (nylon), alte tipuri de materiale polimerice sunt în studiu
- sursa de lumină poate emite în oricare parte a domeniului spectral 300 nm (UV) – 3 microni (MIR), actualmente sistemele lucrând pe o lungime de undă de vârf de 1 micron



← Copyright Sintermask GmbH



Avantaje SLS, SLM, SMS:

- pot fi realizate obiecte cu forme complicate
- nu necesită structuri de sprijin → obiectul realizat poate fi folosit direct (SLM) sau după o minimă post-procesare (SLS, SMS)
- sunt disponibile o gamă largă de materiale (polimeri, metal, ceramici), inclusiv de tip polimer compozit (nylon cu miez de Aluminiu, nylon cu miez de sticlă, nylon cu miez de Carbon)
- rezoluție spațială (SLS):
 - 400 micrometri (XY), 60 micrometri (Z) pentru nylon
 - 40 micrometri (XY), 20 micrometri (Z) pentru metal

Metode folosind topirea indusă de către lumină

Dezavantaje SLS, SLM, SMS:

- preț de cost ridicat (pentru instalațiile profesionale)
- materialele costă scump, în special dacă există un singur producător la nivel mondial
→ cazul PA220, dar prețul lor începe să scadă
- în unele situații (SLS sau SMS) poate fi necesară post-procesare suplimentară
- nu se pot depune mai multe materiale în același timp
- viteză relativ mică de construire
- limitarea volumului maxim construibil
- în cazul polimerilor: re-utilizare limitată a pulberii nesinterizate → trebuie amestecat cu pulbere proaspătă → consum de materiale



Metode folosind topirea indusă de către lumină: (varianta depunerii în jet)

- Depunere Directă de Metal (DMD) și Laser Engineered Net Shaping (LENS)

Aceste tehnici pornesc de la materialul sub formă de pulbere. Aceasta este suflată peste suprafața pe care trebuie construit / depus împreună cu un gaz (inert) de lucru și topită cu laser.

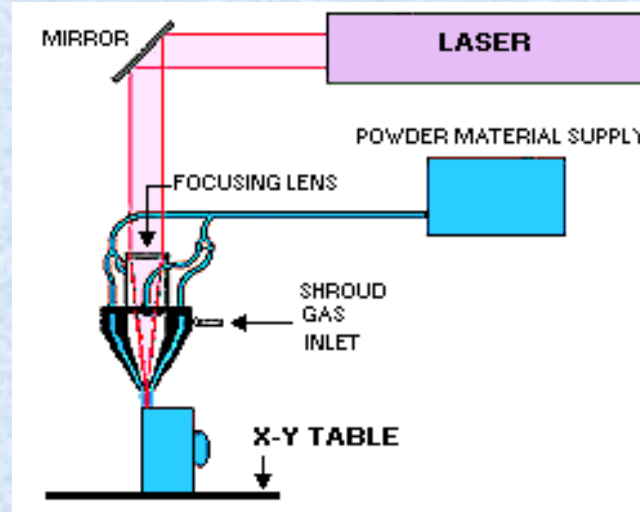
Materiale folosite:

- **metale** (titan, diferite tipuri de oțel, aliaj inconel, hastalloy, cobalt-crom, aliaje Ti-6Al-4V, aliaje pe bază de cupru, aliaje pe bază de tungsten, cermeturi)



Metode folosind topirea indusă de către lumină: (variantea depunerii în jet)

Depunere Directă de Metal (DMD) și Laser Engineered Net Shaping (LENS)



Copyright: http://www.additive3d.com/len_int.htm (10 Octombrie 2012)

- metodă dezvoltată de către Sandia National Laboratory din SUA
- se pot construi obiecte 3D de sine stătătoare sau se pot completa părțile lipsă ale unor obiecte 3D
- capul de lucru ori suportul de lucru se pot transla și roti, astfel încât să se poată construi pe oricare parte se dorește



Metode folosind topirea indusă de către lumină: (varianta depunerii în jet)

Avantaje DMD, LENS:

- obiectul 3D se poate realiza pe suprafețe plane sau curbe
- compoziția părții construite poate fi uniformă sau poate fi variată (*gradient de compoziție*)
- obiectele realizate sunt compacte, similar materialului obținut prin turnare
- consum extrem de redus de material
- se pot fabrica obiecte de dimensiuni mari



Metode folosind topirea indusă de către lumină: (varianta depunerii în jet)

Dezavantaje DMD, LENS:

- în unele situații sunt necesar structuri suport → greu de îndepărtat ulterior, fiind compacte
- poate fi necesară post-procesare (finisare)

Gabriel MOAGĂR-POLADIAN

Metode folosind fotopolimerizarea



- obiectul este realizat dintr-un material (fotopolimer) care se întărește ca urmare a iluminării cu lumină cu o anumită lungime de undă
→ din lichid se trece într-o fază solidă
- fotopolimeri: un amestec de monomer, de fotoinițiator și un oligomer) sub acțiunea luminii sunt posibile două mecanisme:
 - a) sunt creați radicali liberi care promovează reacția de polimerizare, legând monomerii și oligomerii în lanțuri polimerice
 - b) eliberare puternică de acid (ioni de hidrogen) sub acțiunea iluminării, de către fotoinițiator, proces ce pornește reticularea procesul poate fi inițiat prin absorbție de un foton (1PP) sau prin absorbție de doi fotoni (2PP)
- în cazul 1PP, depunerea se face strat cu strat, fiind iluminate doar zonele care trebuie polimerizate (obiectul în sine)
- în cazul 2PP, se iluminează voxel cu voxel sau, în anumite situații, se iluminează cu CGH și se realizează întregul obiect dintr-o dată → necesită consum mare de energie
- este o reacție în lanț până în momentul în care toate speciile reactive se recombina în produși nereactivi



Metode folosind fotopolimerizarea



Fotopolimerii:

- oligomerii: molecule lungi, cuasi-liniare, asigură proprietățile mecanice (și alte proprietăți) ale solidului final
- monomerii: molecule mici, asigură o vâscozitate redusă a fotopolimerului inițial (lichid) și oferă ruta de polimerizare (reticulare, împreună cu oligomerii)
- fotoinițiatorii: molecule care pot fi rupte în două sau mai multe părți, foarte reactive, sub acțiunea luminii având o lungime de undă corespunzătoare

Gabriel MOAGAR-POLADIAN



Metode folosind fotopolimerizarea

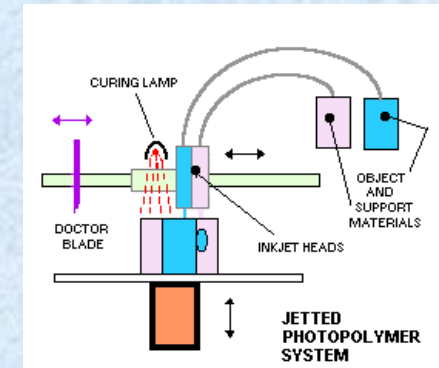
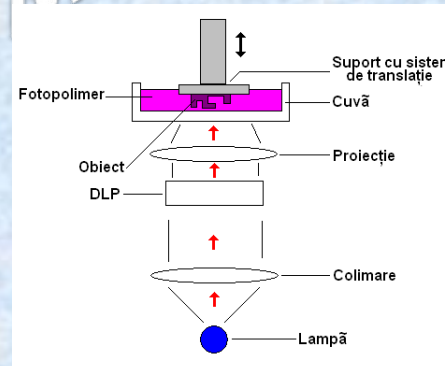
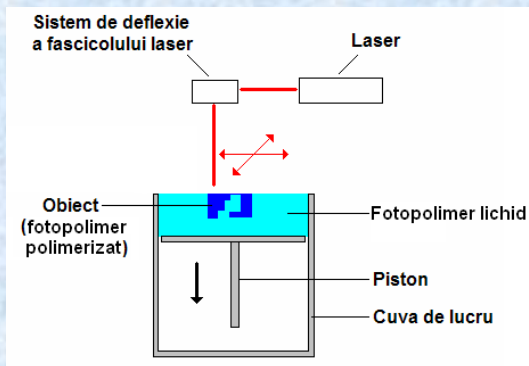
Fotopolimerizarea cu absorbție de un foton:

- scanarea suprafeței stratului de fotopolimer cu un fascicol laser
- utilizarea DLP (Digital Light Projector) sau a unui LCD-SLM
→ iluminarea simultană a întregii suprafețe dar doar în zonele în care trebuie inițiată fotopolimerizarea
- printarea unei cerneli fotopolimerizabile (împreună cu un material suport)
→ varianta oferită de firma Objet Ltd. . Stratul este iluminat după ce a fost depus de către capul de scriere. Materialul suport se îndepărtează la final, după realizarea întregii structuri 3D.

Rezoluție:

XY: 2 micrometri – 30 micrometri

Z: 1 micrometri – 25 micrometri



Copyright:

http://www.additive3d.com/len_int.htm

(10 Octombrie 2012)

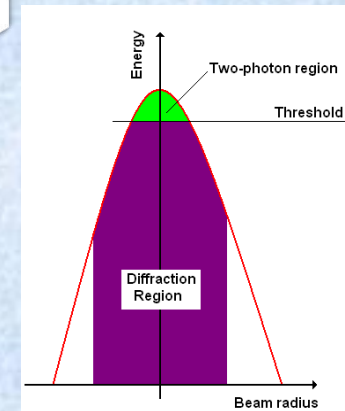
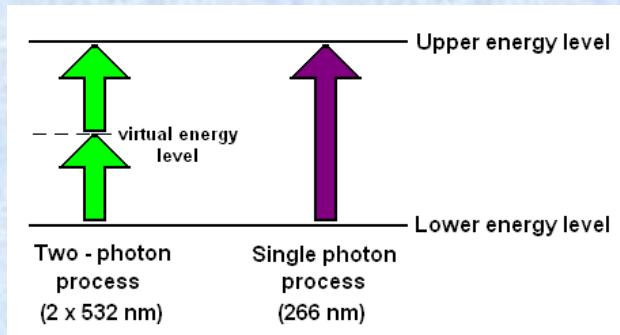


Metode folosind fotopolimerizarea

Fotopolimerizarea cu absorbție de doi fotoni:

- în cazul unor fotonițatori speciali este posibilă absorbția simultană de doi fotoni
- fotopolimerul inițial este transparent la lumina utilizată
- absorbția apare numai în zonele în care intensitatea luminii este foarte mare
→ se poate “ocoli” limita de difracție

Rezoluție:
XYZ: 50 nm – 500 nm



- este necesară crearea unui profil neuniform al intensității luminoase
→ prin focalizare sau cu CGH
- se poate lucra strat cu strat (scanare 2D) sau cu voxelii (scanare 3D)



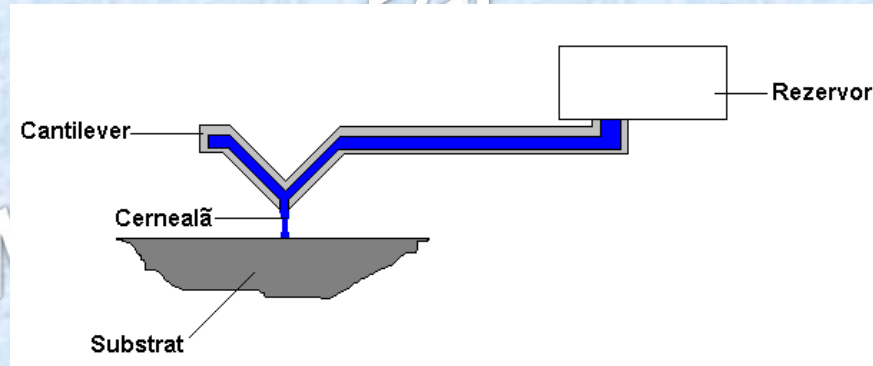
Metode folosind fotopolimerizarea

Fotopolimerizarea cu aperturi pen (OAAP):

- este o tehnică concepută în România pornind de la nanolitografia de tip aperturi pen (IMT-București)
- fotopolimerul este “scris” pe substrat simultan cu iluminarea sa
- utilizabil pentru construirea 2D și 3D la scară nano

rezoluție estimată 2D: 10 nm

rezoluție estimată 3D: 30 nm



- se bazează pe controlul optic al vâscozității fotopolimerului depus pe substrat
 - gradul de iluminare dictează viteza de reticulare a fotopolimerului
 - controlul optic al difuziei acestuia

Este diferit de variantele anterioare care se bazează pe o reticulare de tip on / off



Metode folosind fotopolimerizarea

Avantaje:

- se obțin rezoluții spațiale bune (1PP) și foarte bune (2PP, OAAP)
- se pot folosi o gamă largă de materiale (1PP, OAAP), inclusiv compozite de tip fotopolimer – nanoparticule
- obiectul 3D realizat necesită o post-procesare minimă (post-curing)
- grad de finisare a suprafeței foarte bun la 1PP (mai ales în varianta Objet Ltd.), excepțional la 2PP și OAAP
- acces la construirea 3D la scară nano (OAAP) și sub-micronică (2PP)
- posibilitate de obținere gradient de compoziție (în special OAAP, 1PP în varianta Connex 50TM de la Objet Ltd.)
- monitorizarea în timp real, in-situ, a procesului de construcție 2D / 3D (OAAP)
- 1PP și OAAP pot lucra și cu surse necoerente de lumină (lămpi, LED-uri)



Metode folosind fotopolimerizarea

Dezavantaje:

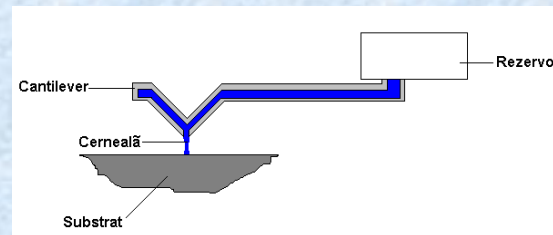
- necesită structuri suport
- gamă limitată de materiale (2PP)
- viteză mică de lucru (2PP în varianta cu scanare, OAAP)
- în timpul fotopolimerizării materialul poate suferi contracții → deformarea obiectului
→ la ora actuală sunt dezvoltați fotopolimeri care minimizează acest aspect
- sistemele sunt în general scumpe
- materialele sunt scumpe



Metoda folosind fotoevaporarea

- în acest caz se folosește un material dizolvat în solventul său, amestecul având o vâscozitate mică spre medie
 - o sare sau zahăr în apă
 - o substanță organică solidă în solventul său (ceară, polimeri, etc.)
- fascicolul de lumină provoacă evaporarea mai rapidă sau mai lentă a solventului

- aplicabil în cazul OAAP



Avantaje:

- se pot depune materiale care altfel sunt greu / imposibil de depus prin alte tehnici
- nivelul de iluminare controlează vâscozitatea lichidului → controlul difuziei lichidului
- se poate obține gradient de compoziție

Dezavantaje:

- procesul nu este încă pus la punct / controlabil la nivelul necesar unei tehnologii aplicabile practic
- cu săruri nu se pot face decât pereți verticali, eventual piramidali, dar nu și structuri de tip “acoperiș”



Metoda folosind laser induced forward transfer (LIFT)

- un fascicol laser este focalizat, printr-o fereastră transparentă, pe un material care trece din solid în vapori (ex. triazina). Acest material formează DRL (Dynamic Release Layer).
- Metodă studiată în țară de către grupul Dr. Maria Dinescu de la INFLPR.
- stratul donor de deasupra DRL este desprins de substratul propriu și împins către substratul țintă
- energia cinetică a donorului este suficientă pentru a-l fixa pe substratul țintă
- donorul poate fi format dintr-un singur material sau dintr-un număr de straturi de materiale diferite

Rezoluție (2D): câțiva microni

Materiale:

metale

oxizi metalici

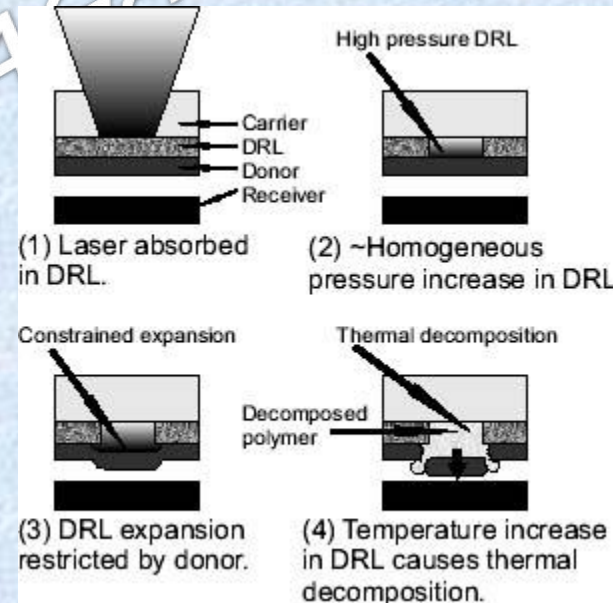
supraconductori de temperaturi înalte

semiconductori

substanțe organice

biomolecule

celule și țesuturi



D. P. Banks, K. Kaur, R. Gazia, R. Fardel, M. Nagel, T. Lippert, R. W. Eason – “Triazene photopolymer dynamic release layer-assisted femtosecond laser-induced forward transfer with an active carrier substrate”, Europhysics Letters Volume 83, Number 3, p. 38003, (2008)

←

Metoda folosind laser induced forward transfer (LIFT)

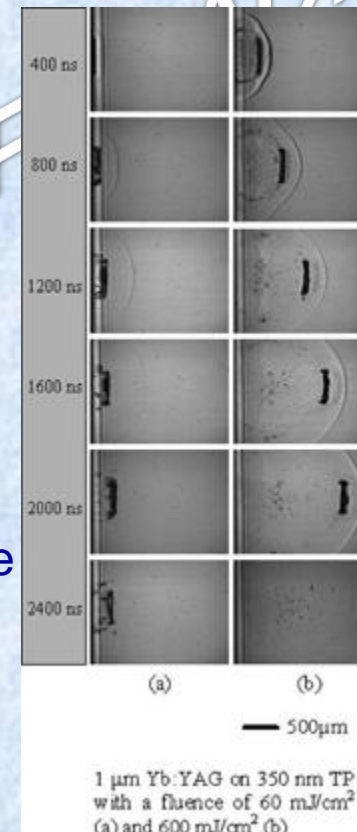


Avantaje:

- se pot depune o gamă largă de materiale
- foarte utilă atunci când materialul depus necesită configurare printr-un proces care poate afecta substratul
- se pot depune materiale diferite în același ciclu de fabricare (arie configurată după necesități)

Dezavantaje:

- necesită încă punere la punct în vederea trecerii la aplicarea de tip industrial
- poate crea doar pereți, nu și structuri de tip “acoperiș”
→ grad de complexitate scăzut al structurilor realizate
- necesită prepararea probelor sensibile (acoperire)
→ în cazul biomoleculelor și mai ales al celulelor
- este mai degrabă o metodă 2,5D decât 3D



← K. S. Kaur, R. Fardel, T. C. May-Smith, M. Nagel, D. P. Banks, C. Grivas, T. Lippert, R. W. Eason – “Shadowgraphic studies of triazene assisted laser-induced forward transfer of ceramic thin films”, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 105, 113119(1) – 113119(8), (2009)



Alte metode aditive de construire folosind lumina

- aceste metode au fost demonstrate experimental, dar încă nu există echipamente dedicate specifice aplicațiile de construcție tip Rapid Prototyping
- acestea sunt:
 - depunerea electrochimică asistată laser
 - depunerea chimică din fază de vapori asistată laser (LCVD)

Depunerea electrochimică asistată laser:

- inventată de către von Gutfeld de la IBM (1979)
- radiația laser încălzește catodul pe care se depune metalul
 - rată de depunere mult mai mare în zona iluminată laser
- aplicabilă metalelor
- fluctuațiile de densitate / indice de refracție ale lichidului fac dificilă controlarea precisă a formei geometrice a structurilor
- câmpul electric este mai intens în zonele ascuțite (depuse preferențial)
 - crește rata de depunere → dificil de controlat



Alte metode aditive de construire folosind lumina

Depunerea chimică din fază de vapori asistată laser (LCVD)

- substratul se află în camera de reacție
 - lumina aplicată local, chiar deasupra substratului, inițiază reacția între vapori cu formarea compusului care se dorește fi depus
 - baleierea fascicolului de lumină asigură depunerea produsului de reacție numai în zona dorită
- mecanisme de reacție:
 - creșterea locală a temperaturii
 - fotodescompunerea speciilor reactante
 - excitarea speciilor reactante

Rezoluție:
XYZ: 2 microni

Viteză de construcție:
sute de microni până la câțiva mm/sec
(dependent de material)

Materiale care se pot depune:

- metale (ex. Au, Al, Ni, Fe) inclusiv refractare (W, Mo)
- Germaniu, Siliciu, SiC
- carburi de metale tranziționale
- carbură de bor
- nanotuburi de carbon
- fibră de carbon
- aliaje normal nemiscibile (ex. W-Hg, W-Pb)



Alte metode aditive de construire folosind lumina

Depunerea chimică din fază de vapori (LCVD)

Avantaje:

- gamă largă de materiale, unele imposibil de obținut prin alte metode
- se poate construi 2D (proces maskless) dar și 3D, la scară micro
- se pot construi geometrii complexe (ex. solenoizi, resorturi) la scară micro
- temperatura procesului CVD indus laser poate scădea, în anumite situații, până la 100°C → foarte util în cazul utilizării unor materiale sensibile la căldură

Dezavantaje:

- necesită gaze de lucru scumpe și instalații complexe și costisitoare
- viteză de creștere redusă pentru aplicații macro, convenabilă pentru aplicații micro (dar nu obiecte compacte, ci doar tip fibre sau fire cu forme complexe)
- necesitatea de a baleia fascicolul laser
 - construire “punct-cu-punct”
 - construcție lentă atunci când sunt mai multe structuri de construit



Metode non-aditive / non-subtractive de Rapid Prototyping

- au la bază inducerea locală a unor transformări în material, transformări care modifică proprietățile de material (în special cele mecanice și chimice)
- transformările pot fi de tip amorfizare / recristalizare sau de tip fotodopare
- materialul este transparent la radiația laser, dar laserul focalizat furnizează suficientă energie pentru a modifica local structura materialului
- o metodă inventată în România (IMT-București) presupune realizarea unor zone amorfizate / recristalizate care au o rezistență mecanică mai mică decât restul materialului. Supunerea materialului la un efort de forfecare produce clivarea acestuia după direcțiile preferențiale definite prin iluminarea laser.
- metoda este aplicabilă semiconductorilor și dielectricilor transparenți la radiația laser utilizată
- poate necesita post-procesare pentru obținerea unor suprafețe foarte netede



Metode non-aditive / non-subtractive de Rapid Prototyping

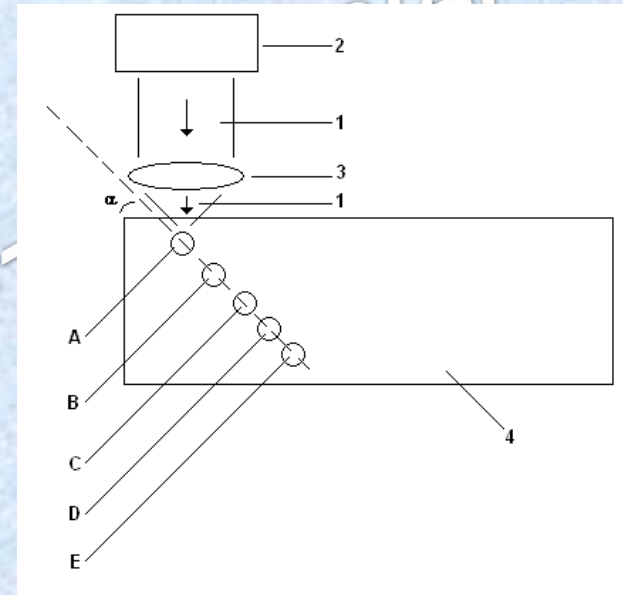
Metoda de amorfizare / recristalizare

Avantaje:

- se pot obține suprafețe planare și non-planare cu geometrii complexe
- gamă largă de materiale cu care se poate lucra
- util pentru felierea materialului și pentru obținerea de suprafețe non-planare cu forme speciale
- rezoluție de microni – zeci de microni

Dezavantaje:

- este o tehnică lentă, lucrându-se voxel cu voxel
- nu se poate obține o diversitate mare de structuri geometrice
- nu este aplicabil metalelor





Metode non-aditive / non-subtractive de Rapid Prototyping

Metoda de fotodopare

- aplicabilă în special sticlelor calcogenice
- iluminarea unui strat de Ag depus peste stratul calcogenic provoacă difuzia Ag în sticla calcogenică
- adâncimea de difuzie este dictată de intensitatea locală a luminii
- materialul fotodopat cu Ag are selectivitate la atacul chimic față de materialul neiluminat

Avantaje:

- rezoluție spațială foarte bună (sub-micronică)
- permite obținerea de suprafețe complexe la scară nano
- poate fi folosit ca atare sau ca matriță

Dezavantaje:

- gamă relativ redusă de materiale
→ parțial compensat de utilizarea ca matriță
- necesită post-procesare (corodare)
- este o tehnică 2,5D, greu de extins la 3D (oricum numai la scară micro/nano)

Metode subtractive de Rapid Prototyping



- în acest caz, lumina provoacă îndepărtarea materialului supus prelucrării atunci când acesta este iluminat
- există două procese importante:
 - ablația (evaporarea) laser
 - gravare
 - tăiere
 - găurire
 - fotocorodarea
 - cu absorbție de un foton
 - cu absorbție de doi fotoni



Metode subtractive de Rapid Prototyping

Ablația laser

- orice material poate fi prelucrat prin ablație laser (metale, ceramici, sticlă, carburi, nitruri, diamant, safir, polimeri, lemn, substanțe organice, semiconductori)
- procesele care au loc în momentul evaporării nu sunt pe deplin elucidate
- rezoluția spațială este de la câțiva microni la câteva sute de microni

Avantaje:

- poate prelucra orice material
- poate “sculpta” în 3D → definirea formei prin evaporări succesive

Dezavantaje:

- proces lent, mai ales în cazul “sculptării” unor obiecte voluminoase
- vaporii rezultați trebuie îndepărtați rapid pentru a evita re-depunerea pe obiectul inițial

*Imagine la microscopul optic a unor microstructuri gravate în cristal de KDP
(jos – cantilever, centru – suspended inertial mass, sus – microbridge) IMT-București*





Metode subtractive de Rapid Prototyping

Fotocorodarea

- este folosită corodarea chimică indusă de către lumină; la întuneric nu are loc nici o reacție între corodant și materialul de corodat (sau reacția este foarte lentă).
- mecanismul poate fi:
 - fonic: se generează purtători de sarcină liberi care contribuie la cinetica de reacție → aplicabil semiconductorilor și dielectricilor
 - termic: încălzirea locală contribuie la creșterea ratei de reacție → aplicabil la toate materialele
 - fotochimic (fonic): crearea de specii reactive în corodant (prin rupere de legături) → aplicabil la toate materialele
- metoda pe bază de încălzire locală are o problemă
 - căldura este disipată către zonele mai reci
 - control imprecis al regiunii în care are loc reacția îmbunătățită
- corodantul poate fi lichid sau gazos
- în cazul fonic și fotochimic, absorbția poate fi de tip un foton (1PA) sau de tip doi fotoni (2PA)



Metode subtractive de Rapid Prototyping

Fotocorodarea

Exemplu: fotocorodarea Siliciului în soluție de HF

- este vorba de o reacție de foto-oxidare ($\text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2$) urmată de corodarea SiO_2 de către HF

Cazul 1PA:

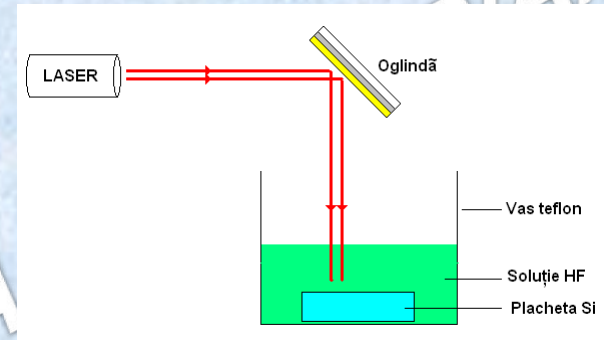
- HF nu atacă Siliciul în condiții obișnuite

- la iluminare cu lumină cu lungimea de undă mai mică de 1 micron apare porozificarea; la intensități mari, apare fotocorodarea

- iluminarea se face dinspre soluție spre Siliciu

- probleme:

- nu se pot coroda structuri complexe
- fluctuațiile existente în lichid, la interfața cu Siliciul, reduc controlul procesului
- pentru corodările adânci, rata de reacție este fixată de difuzia reactantului (HF) în zona de lucru
- marginile sunt ușor porozificate (zona de intensitate luminoasă mai mică)



Metode subtractive de Rapid Prototyping

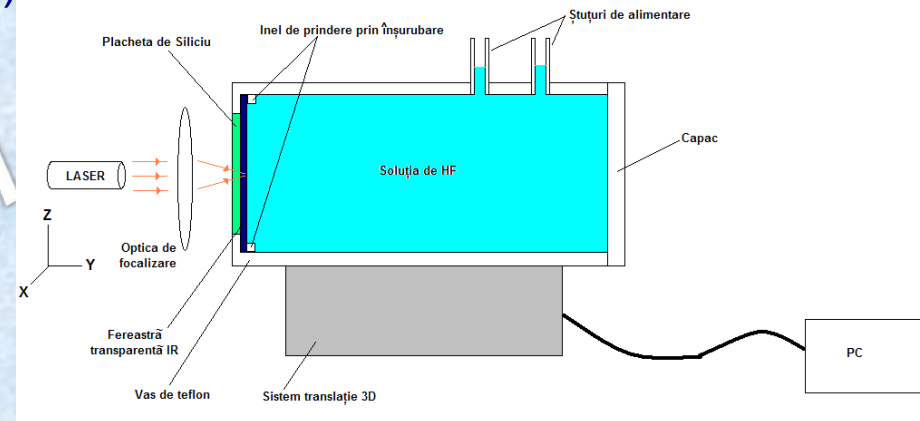


Fotocorodarea

Exemplu: fotocorodarea Siliciului în soluție de HF

Cazul 2PA:

- iluminarea se face din spatele plachetei, dinspre Siliciu spre soluție; Si este transparent la lungimi de undă mai mari de 1,2 microni
- focalizarea luminii la interfața Siliciu – soluție → apare absorbția de doi fotoni
 - absorbție neliniară (ca în cazul 2PP)
 - absorbție pe stările Tamm
 - posibil, efect termic în cazul Si puternic dopat (pe purtători liberi)
- baleind focarul X-Y-Z, se pot “sculpta” structuri complexe în Siliciu
- fluctuațiile din lichid nu afectează fotocorodarea
- margini mai bune, absorbția de doi fotoni depinzând puternic de intensitate
- probleme: pentru corodările adânci, rata de reacție este limitată de difuzia reactantului (HF) în zona de lucru





TEHNICI DE RAPID PROTOTYPING PE BAZĂ DE LUMINĂ

MULȚUMESC PENTRU ATENȚIE !

Gabriel MOAGAR-POLADIAN