

Matériaux nanostructurés industriels

Impact de la maîtrise de la taille sur les propriétés

Thierry Le Mercier est docteur en sciences des matériaux, il a réalisé sa thèse au laboratoire de Cristallochimie du Solide à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris). Il est aujourd'hui responsable du Département des matériaux inorganiques fonctionnels au Centre de Recherche d'Aubervilliers de l'entreprise Solvay¹.

1 L'impact de la taille sur les propriétés des nanomatériaux

1.1. Introduction aux nanomatériaux : définition, propriétés et applications

Il n'existe pas encore de définition légale internationale commune concernant les nanomatériaux (**Encart : « Nano = quelque chose de petit, en grec ancien », Figure 1**). En France, un décret datant de 2012 définit un nanomatériau

comme une substance fabriquée intentionnellement à l'échelle nanométrique, contenant des particules, non liées, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat. Une proportion minimale de ces particules, dans la distribution des tailles en nombre, présente une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 et 10 nanomètres (nm). Par dérogation à cette définition, les fullerènes, les flocons de graphène et les nanotubes de carbone à paroi simple présentant une ou plusieurs dimensions externes inférieures à 1 nm

1. www.solvay.fr

NANO = QUELQUE CHOSE DE PETIT (GREC ANCIEN)

Nanomatériaux : pas de définition internationale commune.

Décret français du 19 février 2012

Substance *fabriquée intentionnellement* à l'échelle nanométrique, contenant des *particules*, non liées ou sous forme d'*agrégat* ou sous forme d'*agglomérat*, avec une proportion minimale de 50 % des particules, dans la distribution des tailles en nombre et présentant une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm.

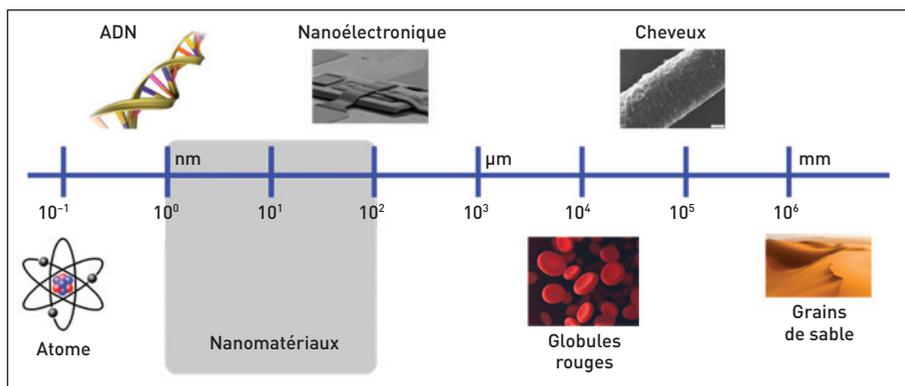


Figure 1

La taille d'un nano-objet est comprise entre 1 et 100 nanomètres.

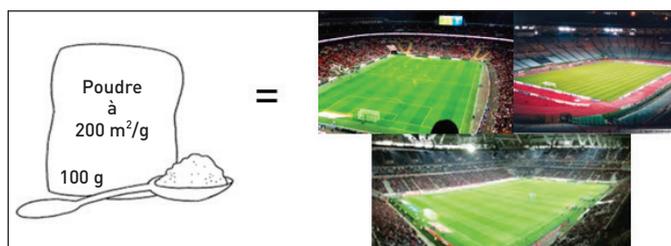
sont aussi à considérer comme des substances à l'état nanoparticulaire.

Les nanomatériaux présentent un rapport surface sur volume très important qui leur confère des propriétés uniques. Par exemple, ils peuvent développer une surface considérable : la surface développée de 100 grammes d'une poudre dont la surface spécifique est de 200 m²/g est l'équivalent

de trois terrains de football (Figure 2). Cette surface, correspondant à l'aire totale en contact avec le milieu extérieur, donne lieu à une exaltation des phénomènes liés à la surface tels que les effets de catalyse, d'absorption, de réactivité chimique... De plus, les atomes situés sur cette surface peuvent présenter des structures cristallographiques, des liaisons chimiques et des

Figure 2

La surface d'une poudre de nanomatériau est immense. Par exemple, la surface totale développée de 100 grammes de poudre présentant une surface spécifique de 200 m²/g est équivalente à trois terrains de football.



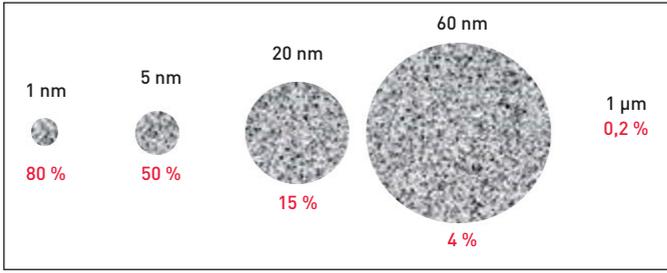


Figure 3

Si on regarde à l'échelle nanométrique, on observe que les atomes de surface sont très différents de ceux du cœur de l'objet. Leur proportion augmente avec la réduction de la taille des particules

contraintes mécaniques différentes de celles du cœur de la particule. Dans une particule de taille micronique, seuls environ 0,2 % des atomes sont différents de ceux présents dans les mailles plus régulières du cœur. En revanche, pour des particules de 5 nm de diamètre, ce sont 50 % de leurs atomes qui sont différents, et pour une taille de 1 nm, 80 %. Les propriétés du matériau vont s'en ressentir drastiquement (*Figure 3*).

Au-delà de la composition chimique des nanomatériaux, leurs formes sont très variées et leur confèrent des propriétés particulières. La *Figure 4* en donne toute une variété : des nanobâtonnets, des nanofils qui peuvent avoir des dimensions de plusieurs centaines de microns de long sur quelques nanomètres d'épaisseur, des nanocubes, des nanopyramides...

Ces nano-objets ne sont pas isolés mais situés dans un environnement particulier déterminé par leur histoire chimique et leur application. Leur chimie de surface (*Figure 5*) est soit subie par les conditions de synthèse, soit modifiée volontairement à posteriori ; on parle alors de fonctionnalisation. Cette dernière est très souvent d'origine organique et permet de

désagglomérer les nanoparticules, de les stabiliser en solution ou encore de les rendre compatibles avec des milieux polymères pour faire des nanocomposites. La *Figure 6* donne l'exemple de l'effet de la chimie de surface sur la dispersion des nanoparticules ou sur leur empilement. Dans certaines conditions elle pourra donner naissance à des empilements extrêmement réguliers pour former des structures en cristaux photoniques² (voir le *Chapitre de J. Livage* dans cet ouvrage *Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies*, EDP Sciences, 2019).

2. Photonique : branche de la physique concernant l'étude et la fabrication de composants permettant la génération, la transmission, le traitement ou la conversion de signaux optiques.

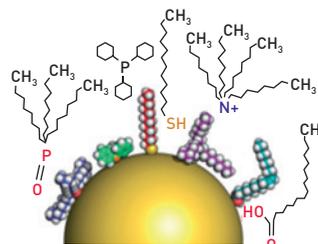


Figure 5

La chimie de surface des nano permet leur utilisation dans diverses applications.

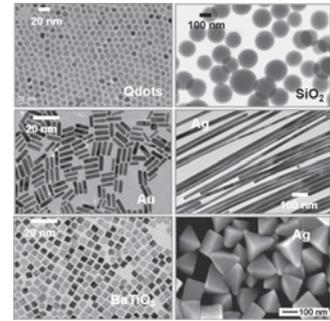


Figure 4

La chimie permet de créer toutes sortes de formes de nano-objets.

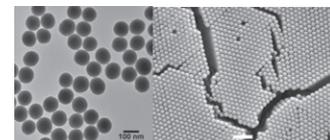


Figure 6

Des chimies de surface différentes peuvent donner des structures de matériaux très différentes.

Les nanoparticules peuvent aussi être recouvertes de coatings³, souvent inorganiques, qui permettent de protéger l'intérieur du milieu extérieur, par exemple, vis-à-vis de l'humidité. On peut par exemple enrober des nanoparticules d'or de silice (on parle de particules core-shells⁴) pour générer de nouvelles propriétés (plasmonique, par exemple).

Beaucoup d'autres caractéristiques des nanoparticules doivent être considérées comme la cristallinité⁵ (facteur important pour déterminer certaines propriétés toxicologiques), la charge de surface, la distribution de tailles de particules, la porosité, les

3. Coating : revêtement sur un substrat.

4. Core-shell : structure cœur-écorce.

5. Cristallinité : propriété d'un composé macromoléculaire correspondant à une disposition régulière des macromolécules les unes par rapport aux autres.

impuretés, et bien sûr, s'y ajoute le coût qui conditionne la faisabilité de certaines applications industrielles.

Les nanomatériaux peuvent se trouver sous plusieurs formes très dépendantes des applications dans lesquelles on les utilise :

– dispersées en solutions colloïdales⁶. Sur la **Figure 7**, qui concerne des nanocristaux, l'exemple de dispersions de quantum dots⁷ et de matériaux anti-UV est donné ;

6. Colloïdal : suspension d'une ou plusieurs substances, dispersées régulièrement dans une autre substance, formant un système à deux phases séparées.

7. Quantum dot : une nanostructure de semi-conducteurs. De par sa taille et ses caractéristiques, elle se comporte comme un puits de potentiel qui confine les électrons (et les trous) dans les trois dimensions de l'espace, dans une région d'une taille de l'ordre de la longueur d'onde des électrons, soit quelques dizaines de nanomètres dans un semi-conducteur.

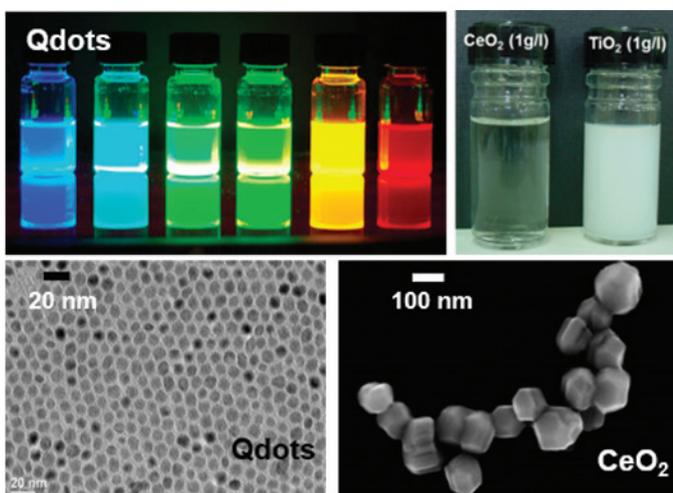


Figure 7

On peut trouver les particules nanométriques dispersées dans une solution colloïdale.

– sous forme de poudres, dans lesquels les nanoparticules sont regroupées sous forme d'agglomérats peu liés et à l'échelle inférieure sous forme agrégats plus fortement liés. La **Figure 8** donne deux exemples de nanomatériaux de composition SiO_2 et de LaPO_4 .

– intégrés dans les polymères, appelés dans ce cas parfois nanocomposites (**Figure 9**). Les nanoparticules sont introduites soit sous forme de nanocristaux bien dispersés soit sous forme d'agrégats selon l'application. Par exemple, si l'on veut conserver la transparence, il est souvent nécessaire de se placer dans le premier cas ;

– en couche mince nanostructurée. La **Figure 10** donne un exemple de revêtement anti-infrarouge ;

– dans la nanoélectronique (**Figure 11**) : l'échelle nanométrique est nécessaire pour obtenir la miniaturisation.

1.2. L'intérêt industriel de l'échelle nanométrique

L'intérêt de descendre à l'échelle nanométrique est bien évidemment de créer de nouvelles fonctionnalités qui permettront de développer des technologies innovantes.

Le premier facteur d'intérêt de la réduction de taille est l'augmentation de la surface accessible ; cela va par exemple permettre de réaliser des réactions catalytiques nécessaires pour fabriquer ou transformer des molécules (chimie fine, dépollution de l'air...), pour absorber des métaux lourds pour la

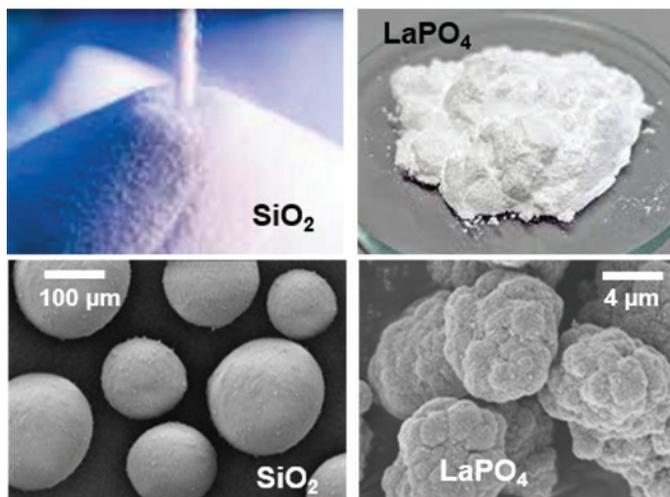


Figure 8

On peut trouver des particules nanométriques sous forme agglomérée de poudre.

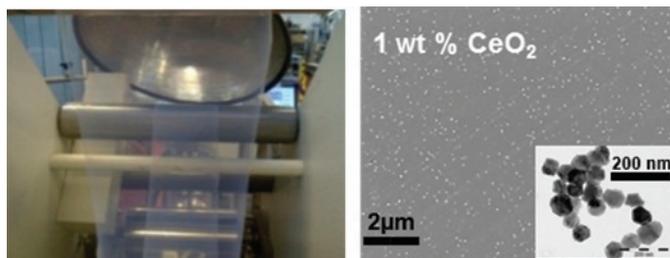


Figure 9

On peut trouver des poudres ou des nanocristaux dans les matériaux nanocomposites.

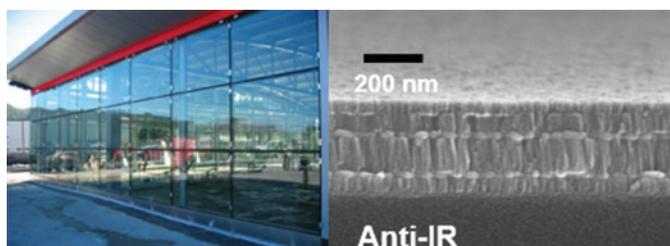


Figure 10

On retrouve des particules nanométriques dans les couches minces nanostructurées.

Figure 11

On trouve des particules nanométriques dans la nanoélectronique, nécessaire à la miniaturisation.



dépollution de l'eau, ou encore réaliser des réactions de photocatalyse⁸ dans le cadre de la production d'hydrogène par water-splitting.

Un deuxième facteur concerne l'interaction lumière-matière. Lorsque la taille devient nanométrique, elle devient beaucoup plus faible qu'avec les particules microniques. Cela permet de conférer de la transparence à des milieux tout en leur apportant une nouvelle fonctionnalité. Citons

8. Photocatalyse : technique d'oxydation fondée sur l'absorption de lumière, solaire ou ultraviolette, par un catalyseur semi-conducteur. Ses applications concernent notamment la dépollution de l'air et de l'eau.

par exemple les matériaux anti-UV ou les électrodes transparentes conductrices (Figure 12).

Un troisième facteur important est le renfort mécanique des polymères qui augmente avec la diminution de la taille des charges inorganiques introduites à cet effet (Figure 13). Les interactions des nanoparticules avec les chaînes polymères sont beaucoup plus nombreuses qu'avec des particules microniques. Le développement de polymères plus résistants permet l'allègement de nombreuses structures. Des nanocomposites sont également utilisés pour augmenter les propriétés de perméation des gaz (bouteilles, balles de tennis...).

La réduction de la taille des particules jusqu'à l'échelle nanométrique est également mise à profit pour :

- augmenter la réactivité chimique (Figure 14) : agents pyrophoriques (l'aluminium

Figure 12

Les interactions avec la lumière visible sont fortement réduites, ce qui permet de conférer des propriétés de transparence aux objets.



Figure 13

L'augmentation des interactions entre les chaînes polymère et les particules de petite taille permet de créer du renfort mécanique, des propriétés barrières, et d'alléger certaines structures.





Figure 14

La réduction de la taille des particules permet d'augmenter la réactivité chimique, ce qui est utile dans de nombreux domaines applicatifs. Ici, les feux d'artifices ou le domaine médical.

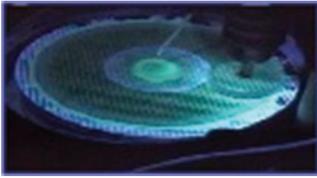


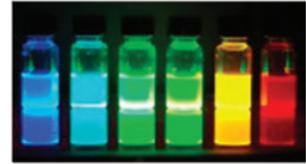
Figure 15

Les matériaux de petite taille permettent aussi de créer des abrasifs plus fins générant des défauts de plus petites tailles, notamment dans le polissage des semi-conducteurs.



Figure 16

Un des effets physiques observé à l'échelle nano est le confinement quantique, qui produit des effets optiques mis à profit dans les télévisions.



est stable à l'état massif mais s'enflamme rapidement sous forme nanométrique) ou agents antimicrobiens (l'argent massif est inerte alors que sous forme de nanoparticules, il est très actif) ;

- obtenir des poudres abrasives de petite taille, ce qui permet en conséquence la réduction de la taille des défauts liés à la rayure (industrie verrière ou électronique) (Figure 15) ;

- vectoriser des médicaments, effet particulièrement intéressant pour les diagnostics et la thérapie ciblée.

La réduction de la taille des particules permet aussi l'exploitation des phénomènes physiques nouveaux, par exemple :

- le confinement quantique⁹ (Figure 16), qui conduit à la technologie des « quantum dots » (voir le *Chapitre de P. Rabu*). Quand la taille des particules de certains matériaux (généralement des semi-conducteurs) diminue en dessous d'une certaine taille (< 5 nm typiquement), leurs propriétés d'absorption et d'émission varient fortement sur toute la gamme spectrale du visible (Figure 17). Ce phénomène quantique est mis à profit aujourd'hui dans certains écrans de télévision. Incidemment, contrôler la taille des particules entre 2 et



Figure 17

L'effet plasmonique des nanoparticules d'or. Ici, la coupe de Lycurgue datant du IV^e siècle conservée au British Museum, à Londres.

Source : British Museum.

9. Confinement quantique : situation dans laquelle les déplacements des électrons ou des trous d'un semi-conducteur sont limités dans une ou plusieurs dimensions.

5 nm avec un indice de dispersion très faible est une réelle prouesse industrielle ;

- l'effet plasmon, autre phénomène quantique, met en jeu les oscillations collectives des électrons de conduction des métaux. La réduction de la taille des particules entraîne, là encore, une variation importante de la coloration. Par exemple, l'or massif est jaune alors qu'une solution colloïdale de nanoparticules sphériques d'or présente une couleur rouge. Ces « pigments » très stables ont été utilisés dès le IV^e siècle pour la coloration des verres (voir la coupe de Lycurgue conservée au British Museum, à Londres) ;

- le superparamagnétisme¹⁰, utilisé dans le stockage d'information ou les ferrofluides (*Figure 18*) ;

- les métamatériaux¹¹ mettant en jeu des tailles nanométriques permettent d'obtenir des propriétés optiques intéressantes concernant par exemple la transparence, ou, de façon imagée, la cape d'invisibilité ;

- la structuration de surface à l'échelle nanométrique permet aussi de réaliser industriellement des matériaux antireflets, par exemple pour augmenter le rende-

ment des cellules photovoltaïques, ou encore des surfaces hydrophobes (effet lotus) (*Figure 19*).

On voit ainsi que la taille nano apporte des nouvelles fonctionnalités ouvrant vers de nouvelles applications industrielles. Cependant, dans certains cas, réduire trop la taille des particules entraîne une baisse drastique des propriétés. C'est le cas par exemple des propriétés de luminescence¹², de phosphorescence¹³ ou de photocatalyse (dans ce cas une grande surface spécifique est toutefois primordiale, ce qui nécessite la recherche d'un compromis). La réduction d'efficacité de ces systèmes est liée aux effets néfastes de la surface, siège de pièges électroniques.

De nos jours, finalement assez peu de matériaux nanométriques sont réalisés à l'échelle industrielle. Les plus gros tonnages concernent le noir de carbone et la silice amorphe (supérieurs au million de tonnes par an). À une moindre échelle, on peut citer les différents oxydes nanométriques : argile, alumine, oxyde de titane, de zinc et de terres rares. Citons aussi les nanoparticules d'argent, utilisées comme agents antimicrobiens. Les matériaux industriels émergents sont les nanotubes de carbone (250 tonnes par an), que l'on utilise actuellement à petite



Figure 18

Un exemple de ferrofluide qui illustre le phénomène de superparamagnétisme.

10. Paramagnétisme : comportement d'un milieu matériel qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation orientée dans le même sens que le champ magnétique appliqué.

11. Métamatériau : matériau composite artificiel qui présente des propriétés électromagnétiques qu'on ne retrouve pas dans un matériau naturel.

12. Luminescence : émission d'un rayonnement électromagnétique d'origine non thermique.

13. Phosphorescence : propriété qu'ont certains corps d'émettre de la lumière après en avoir reçu.



Figure 19

Effet lotus : les nanomatériaux sont aussi utilisés en industrie pour faire des traitements hydrophobes et antireflets.

échelle mais qui devraient se développer, notamment dans le cadre de l'amélioration des propriétés mécaniques de composites. Ce bilan non exhaustif concerne les nanopoudres et non les matériaux pour l'électronique.

Nous pouvons exemplifier un peu plus le cas de la silice amorphe qui, de par ses nombreuses propriétés, est utilisée dans de nombreuses applications comme :

- agent de renfort mécanique dans les pneumatiques ;
- abrasif dans les dentifrices ou pour le polissage du verre ;
- agent rhéo-épaississant conférant des textures innovantes par exemple dans les pâtes dentifrices ou pour les peintures ;
- agent antimottant¹⁴ dans un grand nombre d'applications comme le béton et encore les peintures ;
- agent hydrophobant dans certains textiles ;

- support de catalyseur ;
- support ou vecteur de produits actifs dans l'alimentaire, la pharmaceutique, la cosmétique et les produits d'entretien.

Il existe beaucoup d'autres exemples de nanoparticules qui sont aujourd'hui utilisées industriellement à petits tonnages : plus de 3 000 références existent dans certaines bases de données. Ce domaine est très actif, notamment dans les laboratoires académiques. Aujourd'hui les travaux portent entre autres sur le graphène, les matériaux 2D comme les sulfures de molybdène ou de tungstène, les quantum-dots et les matériaux plasmoniques. Ce sont peut-être les produits industriels de demain.

2 Exemples de matériaux nanostructurés industriels

Venons-en à quelques exemples de nanomatériaux inorganiques réalisés à l'échelle industrielle

14. Antimottant : substance limitant ou empêchant l'agglomération des particules d'un produit.

et commercialisés par l'entreprise Solvay.

2.1. La silice amorphe de précipitation

Le premier exemple concerne la silice amorphe de précipitation, qui est aujourd'hui très largement utilisée comme renfort mécanique dans les pneus des véhicules légers, et de façon croissante dans les pneus poids lourds. La silice amorphe substitue la majeure partie du noir de carbone dans les pneus à basse consommation d'énergie, le rôle du noir de carbone dans les pneus étant de les renforcer mécaniquement, de les protéger contre les rayonnements UV, et de permettre l'évacuation des charges électriques générées par le frottement.

L'introduction de la silice permet d'améliorer les performances des véhicules sur trois niveaux interdépendants : augmenter la sécurité du voyageur en améliorant l'adhérence par temps de pluie, réduire les émissions de CO₂ en diminuant la résistance au roulement et améliorer la durée de vie en augmentant la résistance à

l'usure des pneumatiques. La silice amorphe est introduite dans la bande de roulement en caoutchouc du pneu.

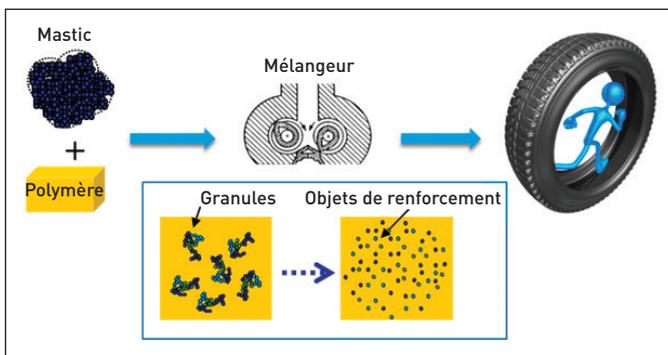
Pour ce faire, la silice et le noir de carbone sont introduits dans un mélangeur avec le caoutchouc en présence d'un catalyseur (Figure 20), puis le mélange est mis en forme par extrusion. La silice, développée chez Solvay, se présente sous la forme d'une microperte nanostructurée dont la taille est comprise entre 200 et 300 microns. Après l'étape d'extrusion, la silice est sous forme d'agrégats parfaitement dispersés.

Le procédé de synthèse permet de faire varier la surface spécifique et la chimie de surface afin d'augmenter les interactions et créer des liaisons plus fortes avec le caoutchouc. Sa nanostructuration et sa dimension fractale¹⁵ sont parfaitement gérées, afin d'assurer sa dispersibilité et donc l'homogénéité de l'objet final (Figure 21).

15. Fractale : qui représente des formes découpées, fragmentaires, laissant apparaître des motifs similaires à des échelles d'observation de plus en plus fines.

Figure 20

Une partie du noir de carbone utilisée dans les pneus va être remplacée par de la silice. Durant le procédé de fabrication, les micropertes de silices vont parfaitement se disperser sous forme d'agrégats de taille contrôlée.



Au final, l'utilisation de la silice Solvay permet d'élargir le triangle de performance du pneumatique (**Figure 22**).

La fabrication de la silice amorphe (**Figure 23**) sous forme de microperles est une invention de Solvay. En quoi consiste-t-elle ? On mélange du sable et du carbonate de sodium, et on porte le mélange à haute température. On obtient un verre que l'on dissout en milieu aqueux pour

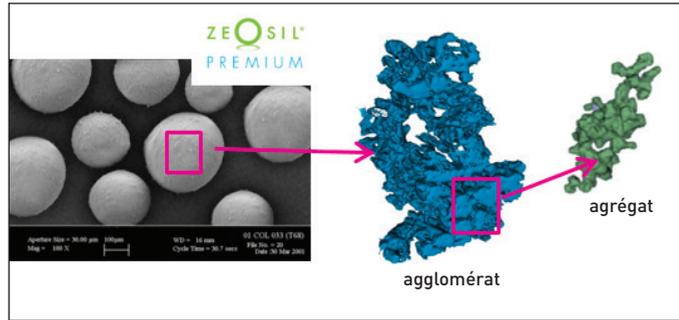


Figure 21

La silice Solvay est fabriquée sous la forme d'une microperle nanostructurée.

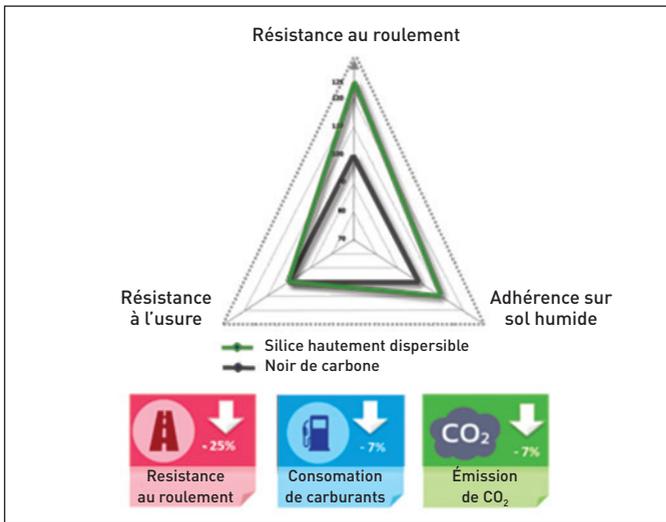
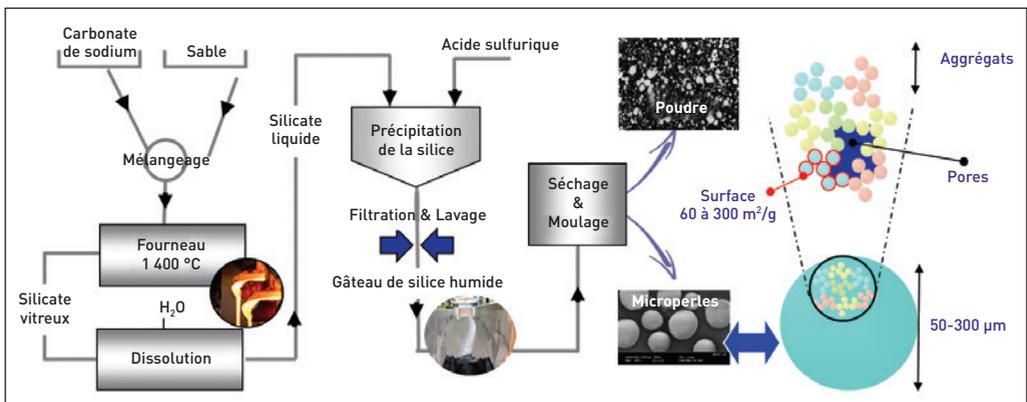


Figure 22

L'ajout de silice amorphe permet d'augmenter considérablement les performances du pneumatique, en termes d'adhérence sur sol humide et de résistance à l'usure et au roulement.

Figure 23

Le procédé d'obtention de silice amorphe par précipitation est réalisé à partir de sable et de carbonate de sodium. La gestion rigoureuse de toutes les étapes permet de contrôler la taille de microperles, la surface spécifique et la nanostructuration.



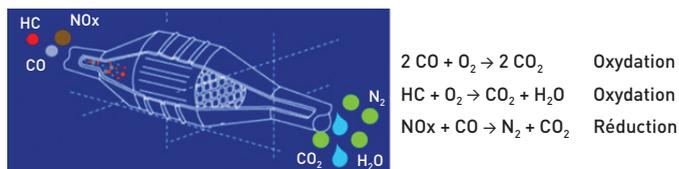


Figure 24

La catalyse trois voies permet d'effectuer des réactions d'oxydation et de réduction quasi simultanément afin de rendre plus efficace la dépollution de l'air.

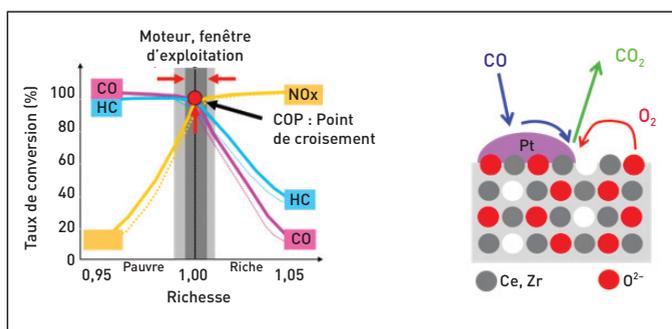


Figure 25

La réaction se fait entre le monoxyde de carbone capté par le platine, qui réagit ensuite avec l'oxygène de l'oxyde mixte.

obtenir au final un silicate liquide. Ce silicate est ensuite attaqué par l'acide sulfurique pour donner la « silice amorphe de précipitation ». Après lavage, séchage, on obtient un « gâteau humide ». La gestion rigoureuse de toutes ces étapes permet de parfaitement contrôler la taille de micropertes, leur surface spécifique et leur nanostructuration.

2.2. Des oxydes mixtes de terres rares pour la dépollution automobile

Le deuxième exemple emblématique est celui des oxydes mixtes de terres rares,

développés pour améliorer la dépollution des véhicules essence (pot catalytique). Le mécanisme de conversion des polluants se fait par un mécanisme dit de « catalyse trois voies » (Figure 24), par lequel on convertit simultanément le monoxyde de carbone et les hydrocarbures (par oxydation), et les oxydes d'azote (par réduction) en CO_2 , eau et azote.

Le catalyseur utilisé est un métal précieux dispersé sur un oxyde mixte cérium/zirconium (Ce, Zr) O_2 , qui joue le rôle de réservoir d'oxygène. La Figure 25 schématise le mécanisme : le monoxyde de carbone est capté par le platine, il réagit avec l'oxygène de l'oxyde mixte pour donner du gaz carbonique CO_2 , qui s'élimine.

L'objet final, le pot catalytique, est représenté sur la Figure 26. C'est une enceinte de cordiérite¹⁶ enduite d'alumine de haute surface spécifique sur laquelle sont dispersés l'oxyde mixte et le métal précieux.

L'oxyde mixte de terres rares et de zirconium est réalisé par un procédé humide (Figure 27), qui comporte les étapes de précipitation, mûrissement, de lavage, dans les conditions de pH et de température contrôlées, afin de réaliser un précurseur hydraté. Suivent ensuite les étapes de calcination et de finition qui permettent d'obtenir la poudre nanostructurée,

16. Cordiérite : espèce minérale du groupe des silicates, de formule $\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$, avec des traces de manganèse, fer, titane, calcium, sodium et potassium.

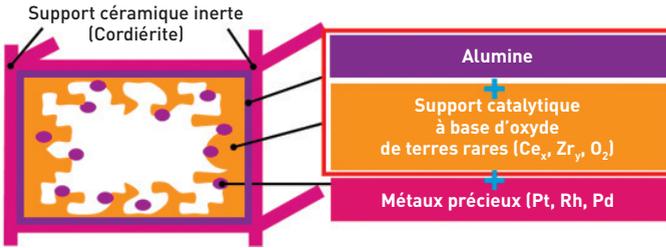
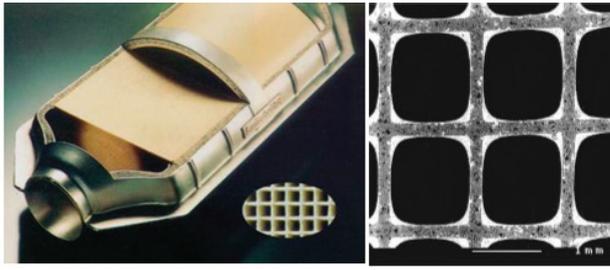


Figure 26

L'objet final est une superposition d'alumine, d'oxyde de cérium et zirconium, et d'un métal précieux, tout cela sur un support inerte en cordiérite.

Sels de terres rares

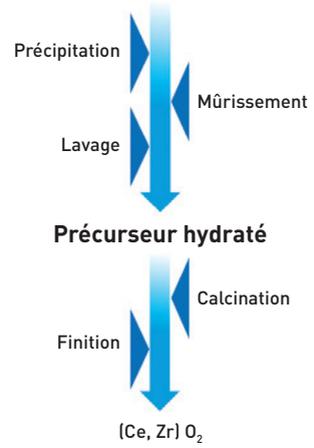


Figure 27

Cet oxyde de terres rares est fabriqué via un procédé humide. Les étapes de calcination et finition sont responsables de la nanostructuration du matériau.

formée d'agglomérats de cristallites (**Figure 28**) fortement liés, de taille inférieure à 10 nm. Le procédé assure une très bonne homogénéité chimique entre le cérium et le zirconium, comme on le voit sur la **Figure 28**.

La nanostructuration de l'oxyde mixte lui confère une bonne surface spécifique, particulièrement stable à haute température, nécessaire pour sa performance dans l'utilisation visée. Elle permet aussi une rapidité d'échange des gaz

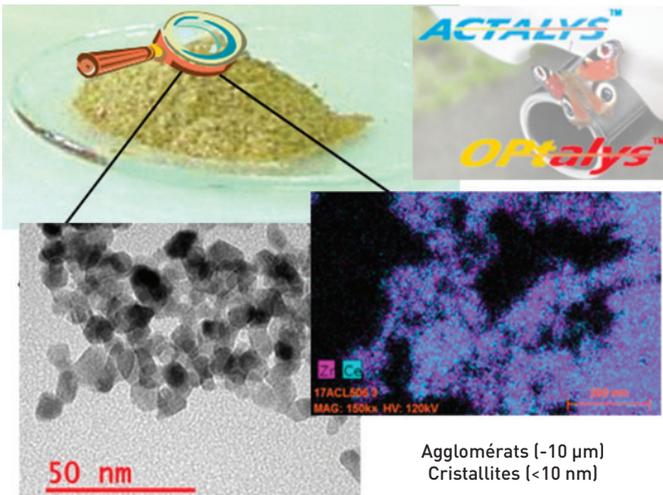
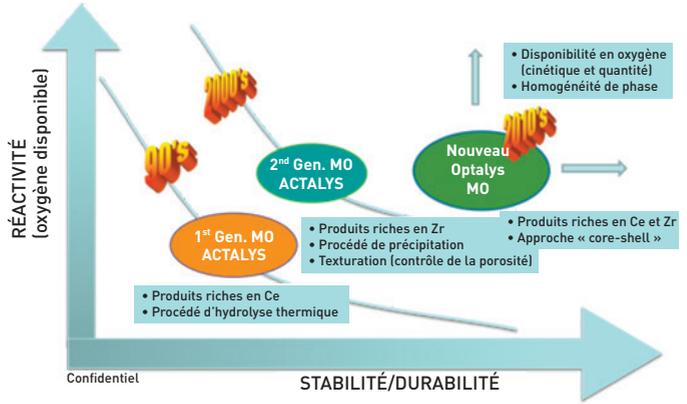


Figure 28

Ce procédé permet d'obtenir une poudre nanostructurée composée de cristallites et d'agglomérats, avec une parfaite homogénéité.

Figure 29

Au fil des années, le rapport réactivité sur stabilité devient meilleur, avec des produits extrêmement efficaces.



lors des phases oxydantes et réductrices. Au fil des générations, l'amélioration de la nanostructuration (Figure 29) a rendu possible le développement de produits extrêmement efficaces en termes de durabilité, de capacité d'oxygène et de rapidité de réponse.

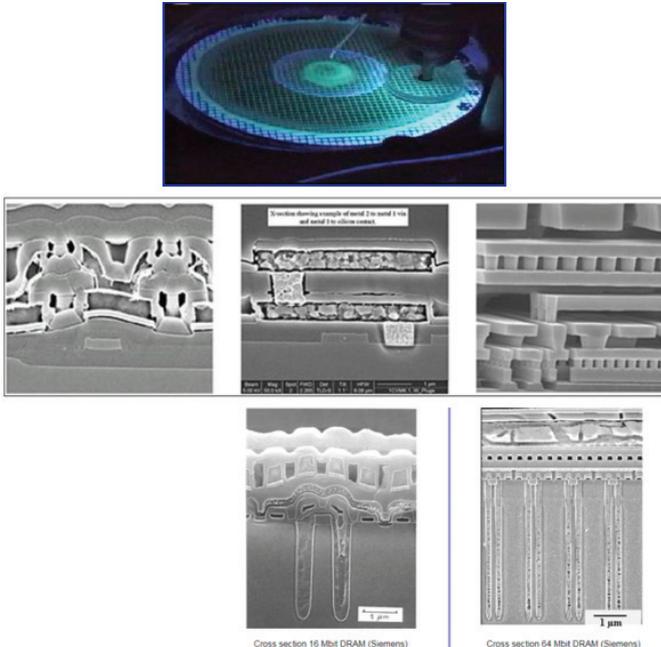
2.3. Le polissage des semi-conducteurs

Le dernier exemple sera celui du polissage des semi-conducteurs¹⁷. Les composants électroniques des équipements modernes sont constitués d'empilements de couches nanométriques. La miniaturisation des composants demande que ces couches soient parfaitement planes. Pour chacune des couches et selon leur nature, on utilise un abrasif particulier. Pour les couches isolantes de type SiO_x, on utilise des abrasifs de type SiO₂ ou CeO₂, le second étant environ cent fois plus efficace.

La Figure 30 permet de comparer des structures CMOS sans polissage et avec polissage : l'utilisation de structures parfaitement planes a permis l'augmentation drastique de la performance des processeurs et des mémoires. Le procédé utilisé est le CMP (polissage mécano chimique). Les deux critères primordiaux sont l'efficacité d'enlèvement

Figure 30

Le polissage mécano-chimique permet de passer de couches d'oxyde avec une planéité très mauvaise à un matériau totalement plan.



17. Semi-conducteur : matériau présentant une conductivité intermédiaire entre les métaux et les isolants.

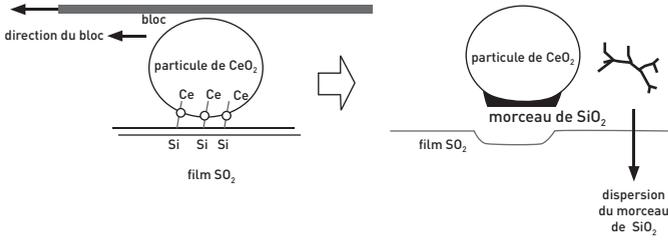


Figure 31

La qualité du polissage dépend de la taille de l'abrasif, qui doit être compatible avec la structuration de la couche pour avoir la meilleure finesse de gravure.

et la qualité du polissage. Pour optimiser le taux d'enlèvement, on joue à la fois sur l'aspect mécanique (la taille et la dureté de l'abrasif, qui est très favorable dans le cas de l'oxyde de cérium) et sur l'affinité chimique entre l'abrasif et le substrat. La qualité du polissage (Figure 31) est donnée par la taille de l'abrasif utilisé ; elle détermine la taille des rayures et des défauts et doit permettre d'obtenir la finesse de gravure visée.

Là encore, pour fabriquer l'abrasif à partir des sels de terres rares, on utilise un procédé humide (Figure 32) : précipitation, mûrissement, lavage. On peut obtenir une solution colloïdale en maîtrisant parfaitement la taille des cristaux (entre 10 et 100 nm), avec une répartition granulométrique resserrée. La dernière innovation technologique permet d'obtenir différents types d'oxydes de cérium (Figure 33) parfaitement facettés, parfaitement contrôlés en taille et dont la chimie de surface est adaptée au polissage des semi-conducteurs.

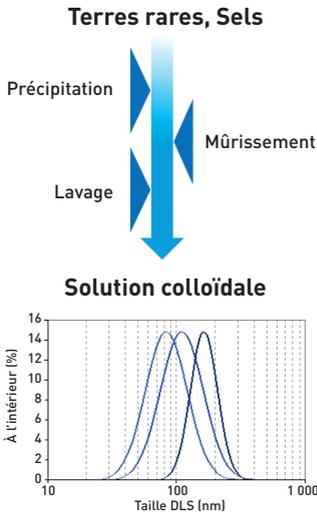


Figure 32

Ce matériau est fabriqué par voie humide et mène à l'obtention d'une solution colloïdale.

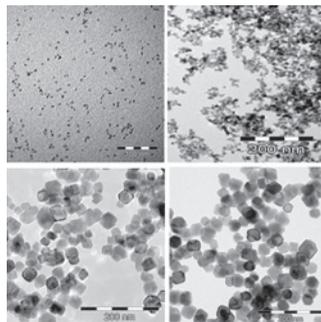


Figure 33

Cette suspension colloïdale contient des cristaux parfaitement facettés et dont la distribution de taille est très réduite.

Développement industriel : passage du laboratoire à l'utilisateur

La structuration nanométrique des matériaux ouvre la voie vers de multiples applications, dans des domaines techniques extrêmement variés. Les « preuves de concept » de ces applications se font dans les laboratoires de recherche ; elles doivent être suivies de travaux de développement qui valident les possibilités d'applications à grande échelle. Elles sont ensuite suivies de la mise au point de procédés industriels de fabrication des produits respectant les contraintes de qualité, de coût, d'hygiène industrielle, et de développement durable.

L'importance de cette étape de « mise au point de procédé » a été illustrée par trois développements technologiques de la société Solvay :

- la silice amorphe de précipitation hautement dispersible pour les pneus ;
- les oxydes mixtes de terres rares pour les pots catalytiques pour l'automobile ;
- le dioxyde de cérium CeO_2 pour le polissage des semi-conducteurs.