Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

DOSSIER DE PRÉSENTATION 2009 > DÉBAT PUBLIC

Développement et régulation des NANO technologies

DÉVELOPPEMENT ET RÉGULATION DES NANOTECHNOLOGIES

DOSSIER DE PRÉSENTATION 2009 > DÉBAT PUBLIC

Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE, DE L'ÉNERGIE, DU DÉVELOPPEMENT DURABLE ET DE LA MER

MINISTÈRE DE L'ÉCONOMIE, DE L'INDUSTRIE ET DE L'EMPLOI

MINISTÈRE DU TRAVAIL, DES RELATIONS SOCIALES, DE LA FAMILLE, DE LA SOLIDARITÉ ET DE LA VILLE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE

MINISTÈRE DE LA DÉFENSE

MINISTÈRE DE LA SANTÉ ET DES SPORTS

MINISTÈRE DE L'ALIMENTATION, DE L'AGRICULTURE ET DE LA PÊCHE

MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE, DE L'ÉNERGIE, DU DÉVELOPPEMENT DURABLE ET DE LA MER • MINISTÈRE DE L'ÉCONOMIE, DE L'INDUSTRIE ET DE L'EMPLOI • MINISTÈRE DU TRAVAIL, DES RELATIONS SOCIALES, DE LA FAMILLE, DE LA SOLIDARITÉ ET DE LA VILLE • MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE • MINISTÈRE DE LA DÉFENSE • MINISTÈRE DE LA SANTÉ ET DES SPORTS • MINISTÈRE DE L'ALIMENTATION, DE L'AGRICULTURE ET DE LA PÊCHE

Dossier du maître d'ouvrage sur des options générales en matière de développement et de régulation des nanotechnologies

introduction

Plusieurs constats préoccupants pour le citoyen et les pouvoirs publics marquent ce début de XXIe siècle au premier rang desquels la raréfaction des ressources naturelles, le renchérissement de leurs coûts d'exploitation, les émissions polluantes et leurs conséquences sur le climat et la santé ou le vieillissement de la population.

Les progrès de la science, l'amélioration de la connaissance et les facilités de communication laissent entrevoir des possibilités de maîtriser ces évolutions rapides ou leurs conséquences. La prise de conscience de l'imbrication des aspects liés à l'environnement, à l'économique et au social, et leur approche globale ont permis l'émergence du concept de développement durable et sa mise en œuvre politique.

Dans ce contexte, marqué en outre par la concurrence internationale, les nanotechnologies o rent de nombreuses perspectives : susceptibles d'entraîner des économies de matière première et de coûts, performantes dans certaines applications médicales, permettant d'améliorer les qualités et l'accès par tous à de nombreux produits, elles peuvent apporter des réponses à des problèmes collectifs et satisfaire de nombreux besoins individuels. Si elles restent le sujet de nombreuses controverses, elles n'en sont pas moins devenues un enjeu majeur dans la recherche et le développement et béné cient de nancements prioritaires au sein de tous les pays ambitieux en matière de hautes technologies.

Cependant ces technologies, qui s'appuient sur des nanomatériaux et nano-objets fabriqués pour les propriétés particulières qui s'expriment à l'échelle du nanomètre, soit du milliardième du mètre, sont à ce jour largement inconnues du grand public alors que des usages sont déjà répandus, et posent de très nombreuses questions, parmi lesquelles : de quoi s'agit-il exactement ? Où les trouve-t-on ? Quels sont leurs béné ces et leurs limites ? Auront-elles au bilan des e ets plutôt positifs ou négatifs considérant leur impact potentiel sur la santé, l'environnement, l'économie, l'emploi, le bien être, les libertés fondamentales ? Que deviendront-elles après utilisation des produits qui les intègrent ? Quels pourront être leurs impacts sur l'équilibre entre les pays, pour la place du nôtre sur la scène internationale ? Quelles sont les possibilités de choix individuel et collectif à ce stade de leur développement et dans un contexte de mondialisation ? Vont-elles bouleverser notre mode de vie ? Quels en sont les risques ? Quelles précautions élémentaires faut-il prendre ?

Depuis cinq ans, en France, plusieurs initiatives, ancrées sur la recherche et sa valorisation, ont été prises par les pouvoirs publics et des organismes compétents sur les plans scienti que et technique, a n d'appeler l'attention sur l'importance de cette innovation technologique majeure et ses enjeux. Des avis ont été sollicités auprès d'instances spécialisées (agences de sécurité sanitaire notamment) sur des aspects touchant à la prévention des risques pour la santé, et auprès de comités d'éthique.

En 2007, le temps fort du Grenelle environnement, rassemblant aux côtés des représentants de la Nation les partenaires de la société civile (professionnels, experts,

nano-v2.indd 1 3/09/09 15:32:20

associations…), a permis d'aborder ce sujet dans le cadre du groupe de travail intitulé « instaurer un environnement respectueux de la santé ».

Cette concertation a conduit le Gouvernement à s'engager à organiser un débat public sur les nanotechnologies, dont le besoin a été con rmé par les travaux du comité opérationnel dédié à la veille sanitaire et aux risques émergents (Comop 19). Ce Comop a particulièrement mis l'accent sur la nécessité d'informer le public et d'approfondir les recherches et les études. Ainsi les projets de lois Grenelle I et Grenelle II déposés devant le Parlement ont-ils porté mention d'un débat et de mesures opérationnelles envisageables.

C'est dans ce contexte que les pouvoirs publics ont saisi en février 2009 la Commission nationale du débat public (CNDP), autorité administrative indépendante, pour organiser un débat public sur des options générales en matière de développement et de régulation des nanotechnologies. La CNDP, réunie en mars 2009, a répondu favorablement à cette demande et a désigné une Commission particulière du débat public (CPDP) pour conduire celui-ci.

Organisé sur le fondement de l'article L121-10 du code de l'environnement, autour d'options générales et non de propositions préétablies, ce débat concerne l'ensemble du territoire national, de sa population et de ses acteurs et intégrera les aspects internationaux et européens du sujet.

Le débat permettra à la fois d'informer l'ensemble de la population et de recueillir ses interrogations, ses attentes et ses suggestions a n de disposer pour l'avenir d'éléments d'appréciation susceptibles de guider les choix des décideurs.

La maîtrise d'ouvrage de ce débat est assurée par les ministres cosignataires de la saisine, respectivement chargés au sein du Gouvernement de l'écologie et du développement durable, de l'économie et de l'industrie, du travail, de la recherche, de la défense, de la santé et de l'agriculture. Leurs ministères ont à ce titre collaboré pour établir ce dossier qui vise à présenter, de manière transparente et neutre, la problématique des nanotechnologies.

Devant des changements potentiels aussi importants pour l'homme et la société, il constitue un support à une ré exion collective tant sur les béné ces que sur les limites de ces nouvelles technologies, sur leur utilité sociale et sur celle des produits qui en sont issus, et pour estimer les améliorations attendues autant que pour évaluer les craintes et les risques éventuels qu'elles peuvent susciter.

Le débat devra en particulier permettre d'identi er les priorités de l'action publique dans les domaines suivants : modalités de soutien à la recherche et aux innovations en matière de nanotechnologies, caractérisation de l'exposition et évaluation de la toxicité, information et protection des travailleurs et des consommateurs, organisation du contrôle et du suivi, gouvernance.

Pour accompagner le débat, le dossier est organisé en cinq parties.

Une première partie rassemble les dé nitions indispensables, décrit et explique les mécanismes et les propriétés de la matière à l'échelle du nanomètre et montre des applications concrètes ou potentielles des nanotechnologies (Voir *Champs et dé nitions et Applications actuelles et envisagées*).

Une fois ce cadre dé ni, les e ets indésirables qu'elles pourraient présenter pour la santé et pour l'environnement sont abordés (Voir *Risques pour la santé et l'environnement*).

Leurs enjeux sont ensuite mesurés au regard de la capacité de notre pays à rechercher, à innover, et à conforter son rang sur les marchés internationaux (Voir *Recherche, innovation et développement économique*).

Pour compléter cet état des connaissances, sont abordées les questions sociétales et éthiques et notamment, les e ets pervers ou les dérives éventuelles qu'elles pourraient entraîner, pour la société comme pour l'individu (Voir *Enjeux sociaux et éthiques*).

Souhaitant conjuguer, dans une attitude responsable, les béné ces des avancées technologiques et de leurs applications avec le respect du principe de précaution, les pouvoirs publics mettent à la disposition de tous l'état des principaux constats et données aujourd'hui disponibles et esquissent des perspectives en vue d'un développement maîtrisé des nanotechnologies (Voir *Gouvernance et régulation, Synthèse des problématiques et perspectives* et *Pour en savoir plus*).

Sur cette base, apportant une information aussi complète que possible et à l'écoute, ils attendent en retour les questions et observations qui seront exprimées auprès de la CPDP et, une fois le débat tenu, conduiront à des choix responsables et durables, dans une double ambition de progrès et de régulation, soucieuse de l'homme, de la société et de l'environnement.

nano-v2.indd 2 3/09/09 15:32:21

sommaire

Nanotechnologies et nanomatériaux : état des lieux et axes de développement

Champ et définitions 8

Applications actuelles et envisagées 26

Risques pour la santé et l'environnement 52

Recherche, innovation et développement économique 66

Nanotechnologies et société : des enjeux, des questions

Enjeux sociaux et éthiques 82

Pour un développement maîtrisé des nanotechnologies

Gouvernance et régulation 98

Synthèse des problématiques et perspectives 116

nano-v2.indd 3 3/09/09 15:32:21

Nanotechnologies et nanomatériaux : état des lieux et axes de développement

Les quatre premiers chapitres du dossier apportent une information synthétique sur ces technologies et leurs applications. Les propriétés spéci ques des particules et objets à l'échelle nanométrique permettent de nombreuses applications, dans des domaines très diversi és, résumées dans ce dossier et situées en terme d'enjeux pour la recherche et le développement économique. Une présentation de l'état des connaissances concernant les risques associés, pour la santé et l'environnement, complète cet état des lieux.

nano v2.indd 4 3/09/09 15:32:22

Nanotechnologies et nanomatériaux : état des lieux et axes de développement

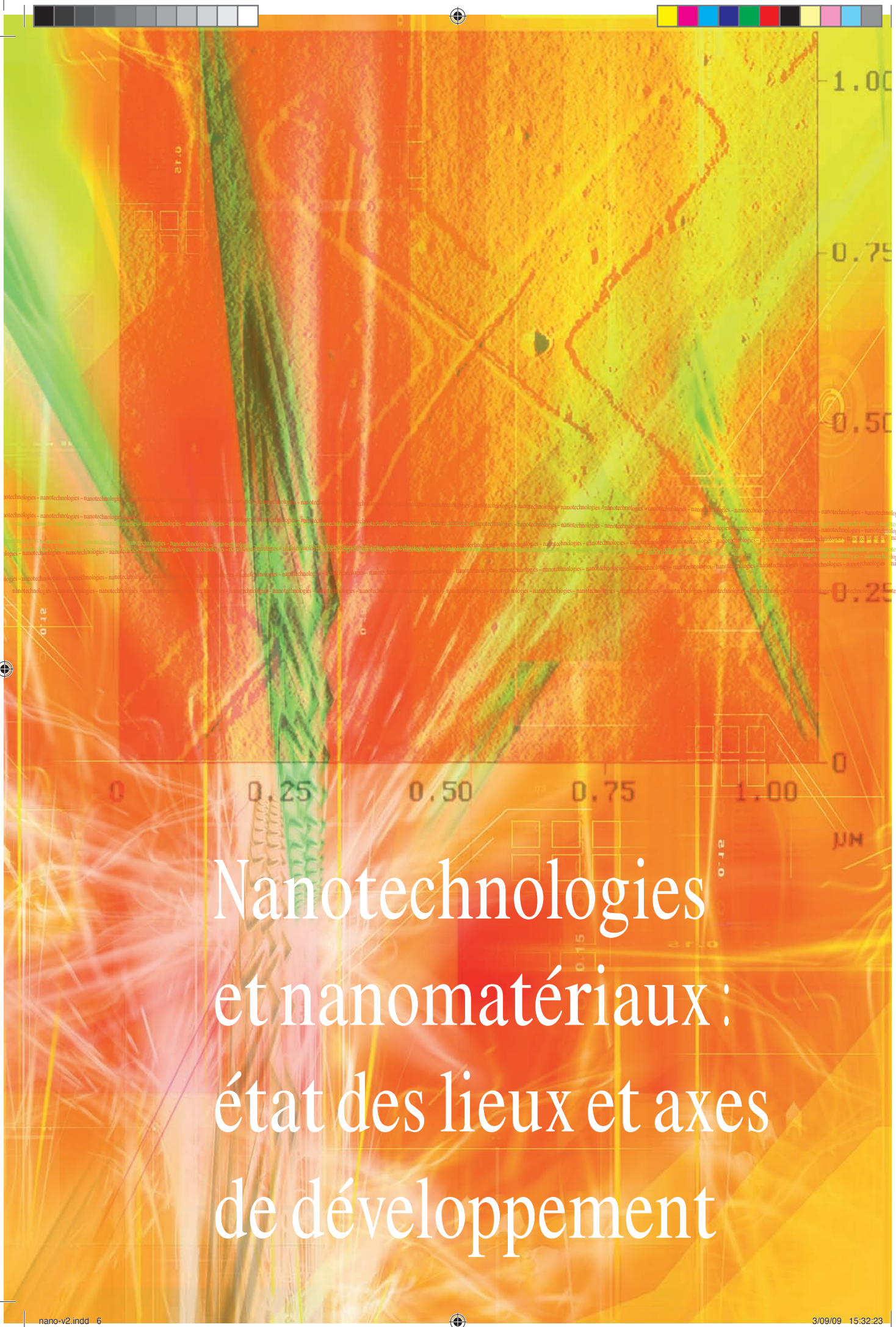
Champ et définitions 8

Applications actuelles et envisagées 26

Risques pour la santé et l'environnement 52

Recherche, innovation et développement économique 66

nano-v2.indd 5 3/09/09 15:32:22



Nanotechnologies et nanomatériaux : état des lieux et axes de développement

nano-v2.indd 6 3/09/09 15:32:23

Champ et définitions

Des nanosciences aux nanotechnologies : de quoi parle-t-on ?

Définitions 8

Les nanomatériaux et leurs propriétés 14

L'atome au cœur de la recherche en nanosciences 16

Les procédés de fabrication 19

DEFINITION

*Un **nano**mètre, c'est environ :*

- 500 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un trait de stylo à bille

- 30 000 à 100 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu

- 100 fois plus petit qu'une molécule d'ADN

- de la taille de 4 atomes de silicium placés côte à côte

CITATION

Richard P. Feynman, prix Nobel de physique en 1965, déclarait, dès 1959, devant la Société américaine de physique : « Il y a beaucoup de place en bas » pour désigner les perspectives offertes par la physique à très petite échelle. Cette phrase est passée un peu inaperçue à l'époque. Elle est pourtant citée, depuis les années 1990, comme ayant annoncé l'ère des nanosciences.

Si Feymann a eu le mérite d'être parmi les premiers à percevoir les enjeux de la miniaturisation, il n'a toutefois jamais travaillé dans ce champ de recherche.

REPERES

Des années 1980-1990 décisives :

En 1981, Gerd Binnig et Heinrich Rohrer (prix Nobel 1986) inventent le premier appareil permettant de voir les atomes en trois dimensions, le microscope à effet tunnel (STM).

En 1985, Richard Smalley, Robert Curl et Harold Kroto découvrent les « fullerènes », molécules composées de 60 atomes de carbone, disposés en forme de ballon de football.

En 1990, Donald Eigler parvient, à l'aide d'un STM, à dessiner trois lettres montrant ainsi qu'il est possible de manipuler la matière, atome par atome.

En 1991, Sumio Ijima découvre les nanotubes de carbone.

REPERES

On doit le terme nanotechnologies à l'universitaire japonais Norio Taniguchi qui le créa en 1974. Mais c'est un ingénieur américain du MIT (Massachusetts Institute of Technology), Éric Drexler, qui l'a popularisé en 1986 dans un essai traduit en français sous le titre Engins de création.

Avant de s'attacher aux aspects scientifiques et aux propriétés de systèmes et d'objets fabriqués, il convient de prendre la dimension du « nano ».

DÉFINITIONS

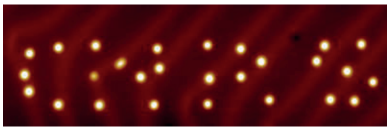
Le préfixe **nano** vient du grec *nanos* qui signifie nain. Les scientifiques l'utilisent comme préfixe dans les unités de mesure pour exprimer le milliardième de l'unité de base : le nanomètre est donc le milliardième de mètre, soit 0,000 000 001 mètre (ou 10^{-9} mètre). Il est d'usage de l'écrire en abrégé nm.

Il représente un milliardième de mètre. Aussi, comment se figurer le nanomètre ? Il y a autant de différence de taille entre la Terre et une meule de fromage qu'entre cette meule et un nanomètre.

C'est à cette échelle que sont menées, depuis une vingtaine d'années, des recherches sur les propriétés de la matière et la compréhension des phénomènes au niveau de l'atome ou de la molécule, qu'il s'agisse des sciences physiques, chimiques, mais aussi biologiques. Elles ont abouti progressivement à la capacité à observer et à façonner des échantillons de matière toujours plus petits et à mieux exploiter et contrôler leurs propriétés.

Nanosciences et nanotechnologies

Les termes de nanosciences et de nanotechnologies se sont véritablement imposés dans les années 1980 avec l'invention du microscope à effet tunnel et la synthèse de nouveaux matériaux et objets ayant au moins une dimension nanométrique. Les progrès, tant en caractérisation qu'en synthèse, ont été impressionnants depuis ces travaux pionniers de sorte qu'aujourd'hui la manipulation de la structure et des mouvements de la matière à l'échelle nanométrique permet d'envisager leur exploitation dans de nombreuses applications.



En 1990, pour la première fois, Donald Eigler parvient à déplacer la matière, atome par atome, à l'aide d'un microscope à effet tunnel (STM). Ici, des atomes de cobalt ainsi manipulés forment le mot CNRS.

Nanosciences et nanotechnologies se réfèrent donc à une même échelle même si elles présentent des finalités distinctes :

- les nanosciences regroupent les recherches visant à comprendre et mettre en œuvre les phénomènes, lois physiques et propriétés apparaissant dans les objets, dispositifs et systèmes dont au moins une dimension est nanométrique. Elles constituent une base de connaissances sur les phénomènes nouveaux et spécifiques liés à cette échelle ;
- les nanotechnologies regroupent les instruments, les techniques de fabrication et les applications dérivées exploitant les phénomènes spécifiques liés à cette échelle nanométrique.

Nanosciences et nanotechnologies recouvrent un ensemble de connaissances et de technologies communes à beaucoup de disciplines scientifiques traditionnelles : chimie, physique, science des matériaux, technologie, biosciences, médecine et sciences de l'environnement. L'élément unificateur est la dimension nanométrique des objets étudiés et/ou des outils permettant leur manipulation.

nano-v2.indd 8 3/09/09 15:32:28

Au-delà de la taille, de nouvelles propriétés

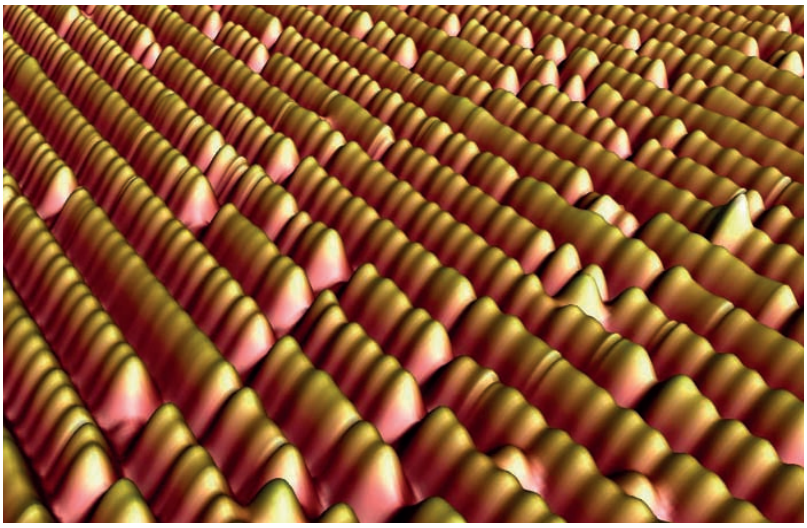
Nanosciences et nanotechnologies ne se présentent pas comme de nouveaux champs disciplinaires. Elles se caractérisent plutôt comme une forme d'appréhension nouvelle de disciplines classiques déjà existantes. Pour autant, elles ne sont pas une simple étape de la miniaturisation : elles se caractérisent par la mise en œuvre au sein des nano-objets, nano-dispositifs ou nano-systèmes de nouvelles lois de comportement et de nouvelles propriétés qui apparaissent et déterminent leur fonctionnement.

En e et, à cette échelle, les matériaux et les systèmes peuvent révéler des caractéristiques qu'ils n'ont pas lorsque la taille est plus importante. Pour comprendre et exploiter ces propriétés, il faut faire appel aux lois de la physique quantique, qui prédit des phénomènes parfois inhabituels, comme l'**e et tunnel**.

Ainsi, les lois de la mécanique quantique montrent que les nanomatériaux possèdent aussi très souvent des propriétés optiques (absorption de la lumière par exemple), électriques et magnétiques di érentes de celles de leurs homologues macrostructurés. Ils se prêtent par exemple au déclenchement de la réaction **catalytique**. Une grande partie de la chimie utilise les interactions de surface (lire l'encadré sur les produits e ervescents) : on comprend dès lors l'avancée considérable que constituent les nanotechnologies.

Outre les effets particuliers issus de la mécanique quantique, d'autres propriétés inhérentes aux nano-objets proviennent en grande partie de leur grand rapport surface volume comparativement aux objets de plus grande taille.

Chaînes d'atomes d'or sur une surface de silicium observées au microscope à e et tunnel.



CITATION

Heinrich Rohrer, prix Nobel de physique en 1986, dé nissait ainsi la nanoscience : « Elle s'intéresse aux nano-objets individualisés dont il convient de mesurer, de comprendre mais aussi de modi er sélectivement les propriétés ; ces nano-objets, on souhaite par ailleurs pouvoir les manipuler, les positionner et les usiner. Il s'agit donc du développement de nouveaux concepts permettant de traiter ces nano-objets et tout spécialement une grande collection d'entre eux ».

DEFINITION

L'e et tunnel

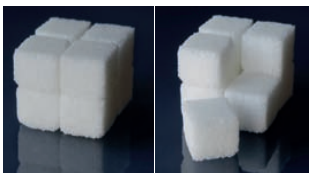
L'e et tunnel est un e et déroutant se produisant à l'échelle du nanomètre. Il désigne la propriété que possède un objet quantique de franchir une barrière de potentiel, franchissement impossible selon la mécanique classique. Prenons un exemple imagé : d'après les lois de la mécanique classique, il est impossible à un ballon de football de passer par-dessus une colline si on ne lui donne pas une énergie initiale su sante (un coup de pied…). Il montera à une certaine hauteur, puis redescendra en rebroussant chemin. La mécanique quantique permet de montrer qu'un électron, même si son énergie est insu sante, a une probabilité non nulle de franchir la colline : il peut passer de l'autre côté comme s'il avait trouvé un tunnel (voir aussi microscope à e et tunnel page 16)

DEFINITION

Catalyse

Action d'un élément qui accélère ou ralentit une réaction chimique, sans lui-même se modi er. Les secteurs du ra nage, de la pétrochimie, de la chimie de spécialité et de la chimie ne, par exemple, sont sans cesse à la recherche de catalyseurs plus actifs (permettant d'économiser de l'énergie), plus sélectifs (générant moins de sous-produits), à durée de vie accrue et à coûts plus compétitifs.

nano-v2.indd 9 3/09/09 15:32:28



Une organisation qui offre plus d'atomes en surface

En organisant un volume de matière en nanoéléments, il est possible de disposer de plus d'atomes en surface qu'avec des éléments plus gros. On peut ainsi améliorer les propriétés de certains matériaux. Pour comprendre ce rapport surface volume avantageux, prenons un cristal d'atomes disposés en cube : un cube de 1 000 nm de côté est formé d'environ 1 milliard d'atomes dont 0,6 % se trouvent en surface. Un cube de 10 nm de côté ne compte plus que 1 000 atomes, mais 50 % d'entre eux sont en surface. À quantité d'atomes égale, il y a donc environ cent fois plus d'atomes en surface dans l'organisation en petits cubes que ceux o erts par le gros cube.

Surface et réactivité : l'exemple des produits e ervescents

Un exemple imagé permet de comprendre l'importance de la surface par rapport à la quantité de matière même s'il n'est pas tiré de l'univers nanométrique. Les comprimés e ervescents se dissolvent dans l'eau grâce à une réaction chimique entre l'eau et les molécules présentes à la surface du comprimé. Avec un comprimé normal, la dissolution prend environ une minute et nous avons l'habitude de voir le comprimé s'agiter et diminuer progressivement de taille. Mais si on broie préalablement le comprimé avant de le verser dans l'eau, la dissolution ne dure plus que quelques secondes car la surface de réaction entre l'eau et la poudre broyée est beaucoup plus importante.

Cet énorme accroissement du rapport surface volume entre un matériau nanostructuré et le même matériau structuré à une plus grande échelle (on dit alors micro ou macrostructuré, le terme macro désignant l'échelle supérieure au micromètre) a un e et considérable sur les propriétés : ainsi comparé à son équivalent micro ou macrostructuré, un nanomatériau est en général beaucoup plus réactif chimiquement. Par exemple, il fond plus vite car l'énergie de surface est plus importante et vient compenser l'énergie de volume.

Loin d'être uniquement liées à sa composition chimique, les propriétés d'un matériau dépendent beaucoup de la taille de sa structure interne, du type de molécules se trouvant en surface et d'e ets quantiques lorsque le matériau est structuré à l'échelle nanométrique. Structurer la matière à cette échelle permet ainsi de disposer de matériaux aux propriétés nouvelles o rant des applications technologiques dans de nombreux domaines de la science : optique, électronique, magnétisme, chimie…

Des nanoparticules d'origine naturelle

Les nanoparticules ne sont pas toutes une invention humaine. De nombreux matériaux naturels doivent leurs propriétés au fait d'être nanostructurés ou au fait de contenir des nanoparticules.

Divers phénomènes naturels sont responsables de la présence de quantités considérables de particules de poussières micro et nanoscopiques dans l'atmosphère et la haute atmosphère. Mais l'homme a aussi sa part dans la production de nanoparticules atmosphériques, en particulier par la combustion liée aux moteurs qu'ils soient diesel ou à essence. On estime qu'en atmosphère urbaine, il y a typiquement entre 10 millions et 20 millions de particules par litre d'air (dans

Les poussières volcaniques

Des nanoparticules errantes sont générées par la nature (embruns, poussières désertiques, volcanisme comme ici) ou par des activités humaines.

la gamme <100 nm), ce qui représente entre 1 et 2 nanogrammes de matière.

Les nanoparticules manufacturées n'ont toutefois pas attendu la n du XXe siècle pour voir le jour. Bien avant l'utilisation du pré xe nano, les premières nanoparticules que l'homme a émises datent d'il y a 500 000 ans, quand l'humanité a commencé à maîtriser le feu. La fumée contient en e et de la suie constituée de recombinaisons d'atomes de carbone issus de la décomposition, à très haute température, des molécules élémentaires du bois.

D'autres produits ont été créés par l'homme en recourant aux propriétés de l'in niment petit sans qu'il soit encore conscient du véritable potentiel o ert à cette échelle. On sait par exemple que les femmes de l'Antiquité se teignaient les cheveux d'un noir profond grâce à une teinture, qui comportait des cristaux de sulfure de plomb (galène) d'une taille d'environ 5 nanomètres. Ces nanoparticules, présentes en milliards dans une poudre très ne, étaient su samment petites pour pénétrer à l'intérieur du cheveu et se substituer à la mélanine, qui le colore naturellement.

De même, on a découvert que la dureté exceptionnelle des fameuses épées de Damas, dont le tranchant était redouté des croisés, était due à la présence, dans leur acier, de nano bres de carbure de fer, encapsulées dans des nanotubes de carbone. Celles-ci résultaient de divers traitements thermiques d'un minerai de fer très chargé en carbone, provenant d'Inde. Si cet exemple permet de montrer que les nanotubes de carbone avaient déjà été utilisés empiriquement au Moyen Âge, il souligne surtout une propriété précieuse des nanoparticules : la capacité à modi er les caractéristiques des matériaux massifs lorsqu'ils sont incorporés dans ceux-ci à des doses in mes.

Plus récemment, et dans un registre moins guerrier, les chercheurs ont découvert que les vitraux de certaines cathédrales contiennent des nanoparticules. En e et, les artistes verriers de l'époque obtenaient diverses couleurs du verre en y incorporant de l 'or. Il s'avère que leurs techniques leur permettaient de maîtriser la taille des particules d'or qui se formaient dans le verre en fusion et que c'est cette taille qui donnait les di érentes couleurs.

Vitrail, épée de Damas,

Des produits ont été créés par l'homme en recourant aux propriétés de l'in niment petit sans qu'il soit encore conscient du véritable potentiel o ert à cette échelle. On a retrouvé des nanotubes de carbone dans des épées produites avant le XIe siècle. Les verriers du Moyen-Âge, pour réaliser des vitraux, avaient constaté que, selon le temps de broyage, l'or, réduit à l'état de poudre très ne, changeait de couleur.

DEFINITIONS

Plusieurs termes, qui font encore débat aux niveaux scienti que, juridique et politique, sont employés pour décrire la technologie et les matériaux utilisés à l'échelle nanométrique. Ils ont comme caractéristique commune leur dimension approximative entre 1 et 100 nm dans au moins une des trois dimensions et ils font intervenir de nouvelles propriétés physiques et chimiques spéci ques à cette petite échelle.

***Nanomatériaux** : terme générique utilisé pour les matériaux dont la structure interne ou externe est de dimension nanométrique dans au moins une des trois dimensions. Les nanomatériaux incluent les nano-objets.*

***Nano-objet** : objet de dimension nanométrique dans au moins une des trois dimensions, en particulier les nanoparticules, les nano bres et les nanoplaques (ou nanofeuillets).*

***Nanoparticule** : nano-objet ayant les trois dimensions à l'échelle nanométrique. Il convient de distinguer les nanoparticules d'origine naturelle (poussières volcaniques par exemple), les nanoparticules d'origine humaine non intentionnelles (particules émises lors de combustion par exemple) et les nanoparticules manufacturées.*

***Nanosystème** : système résultant de l'assemblage de plusieurs composants d'échelle nanométrique. Si les nanomatériaux existent à l'heure actuelle, les nanosystèmes verront le jour dans un futur plus ou moins éloigné.*

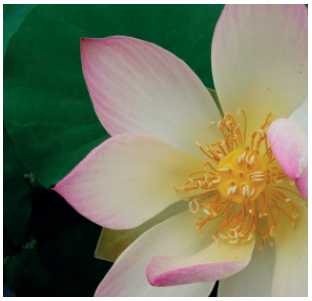
nano-v2.indd 11 3/09/09 15:32:36

L'adhérence du gecko

Le gecko parvient à monter le long d'un mur jusqu'au plafond et à y rester accroché par une seule patte, tête en bas. Ses doigts sont munis de nanopoils extrêmement ns. Ils se collent aux parois par des interactions électrochimiques, dites liaisons de Van Der Waals, qui se produisent lorsque deux molécules s'approchent à des distances de l'ordre du nanomètre. Ces interactions sont extrêmement faibles, et c'est d'ailleurs la raison pour laquelle il faut au gecko des milliards de nanopoils sur chaque doigt pour pouvoir s'accrocher dans toutes les circonstances. Pour se déplacer, l'animal doit rompre les liaisons des nanopoils avec la paroi : il procède pour cela par arrachement, comme on le fait lorsque l'on décolle un ruban adhésif d'un mur.

Le lotus

Les gouttelettes d'eau n'adhèrent pas du fait de la nanostructure des feuilles de lotus : celles-ci sont en e et hérissées de nanopointes semi-rigides qui empêchent l'eau de former des microgoutelettes collées à la feuille. L'eau qui tombe sur une feuille se voit ainsi rejetée par les nanopointes et perle à vitesse élevée entraînant la saleté avec elle. Une source d'inspiration pour les fabricants de vitres autonettoyantes.



Des exemples de nanostructuration biologique

L'architecture du vivant (la molécule d'ADN, les protéines, les réactions chimiques permanentes…) repose sur une capacité d'organisation atome par atome de la matière. Quelques exemples sont souvent cités pour illustrer la maîtrise par la nature de cette ingénierie à l'échelle nanométrique. Le lézard **gecko** parvient à grimper sur les surfaces les plus lisses et à adhérer à un plafond grâce aux nanopoils dont sont pourvus ses doigts. Les feuilles du **lotus** ne retiennent ni eau ni poussières, restant donc toujours parfaitement propres et lisses au toucher (lire page 15).

Les fils de l'araignée

L'araignée o re un exemple de merveille naturelle à l'échelle nanométrique. Elle fabrique un l, constitué d'un tressage de protéines, qui combine trois qualités : résistance, capacité d'allongement et légèreté. Ce l est plus résistant à diamètre égal qu'un l d'acier tout en étant beaucoup plus souple et léger.

En n, le phénomène de biominéralisation à l'œuvre dans la production des coquillages aboutit à des nanostructures très résistantes. La nacre, par exemple, est constituée d'un échafaudage très ordonné de plaquettes de carbonate de calcium d'une épaisseur nanométrique. L'ensemble lui confère une résistance exceptionnelle, chaque couche encaissant une partie des chocs reçus.

Une avancée comparable à la di usion de l'électricité

Les nanostructures et nanoparticules ont donc toujours fait partie de notre univers. Les discontinuités constatées dans les propriétés de la matière lorsque la taille diminue et atteint l'échelle nanométrique sont connues et ont été intégrées dans de nombreux procédés artisanaux et industriels. Avec les progrès technologiques, le nanomonde devient **visible** et il est maintenant possible de **saisir**, de déplacer les atomes et nalement d'envisager de tirer parti intentionnellement des nanoparticules.

Bien qu'il reste encore de nombreuses applications et potentialités à l'état de recherche, certaines sont entrées dans une phase de production et de commercialisation courante. Ces débuts laissent présager une avancée scienti que et technologique dont l'ampleur évoque la di usion de l'électricité.

nano-v2.indd 12 3/09/09 15:32:36

Deux grands types d'approche : réduire ou construire

Historiquement, le nanomonde réunit plusieurs communautés scienti ques : celles des physiciens, des chimistes, des biologistes, des métallurgistes, des céramistes et plus généralement des sciences des matériaux. Les spécialistes de la ***matière divisée*** ont constaté que l'a nement des microstructures modi ait fortement leurs propriétés. Les physico-chimistes de la ***matière molle*** ont, de leur côté, mis en évidence les propriétés de la matière construite à partir d'agrégats auto-organisés.

Ainsi, les matériaux et composants nanométriques sont généralement obtenus de deux manières di érenciées.

L'approche descendante ou top-down consiste à réduire vers le nanomètre les dimensions critiques des éléments existant déjà aux tailles macro ou microscopiques. Ainsi les matériaux de taille nanométrique peuvent être obtenus à partir de matériaux massifs par des méthodes telles que les techniques de broyage, de compactage et de forte déformation.

Les nanocomposants sont, quant à eux, obtenus par di érentes méthodes physiques ou chimiques. Un exemple emblématique est celui des composants électroniques où la diminution constante des dimensions conduit à une augmentation de la vitesse de fonctionnement et de la capacité de stockage des ordinateurs et puces (voir la loi de Moore page 39). Les progrès enregistrés par cette approche tiennent à une amélioration des techniques de fabrication qui sont devenues de plus en plus précises.

Cependant, plus on s'approche des dimensions nanométriques, plus la miniaturisation trouve ses limites. En e et, d'une part, les phénomènes physiques mis en jeu aux échelles nanométriques sont di érents des phénomènes physiques observés à l'échelle macroscopique ; d'autre part, dans plusieurs domaines d'activités comme la nanoélectronique, il devient di cile de réaliser ces structures à des coûts raisonnables.

La deuxième, dite **approche ascendante** ou bottom-up, consiste à assembler des briques élémentaires (atomes, molécules…) a n d'obtenir des nano-objets arti ciels exploitables pour leurs propriétés. Il est ainsi possible de synthétiser des nanoparticules, c'est-à-dire des assemblages d'une centaine d'atomes.

Parmi les nano-objets synthétisés par l'approche ascendante, les nanotubes de carbone ont été le sujet de nombreuses études à cause de leur potentiel d'applications multiples (résistance mécanique, propriétés électroniques, optiques, etc.). La synthèse et l'exploitation d'autres éléments simples ont déjà été démontrées en laboratoire, mais les perspectives d'applications sont encore lointaines.

C'est ainsi que le concept de moteur moléculaire a vu le jour : le transport contrôlé de molécules d'un endroit à un autre sur une surface est désormais une quasi-réalité.

Si l'approche descendante a déjà fait ses preuves, puisque des composants électroniques de dimension nanométrique font désormais partie des processeurs et des téléphones portables, les perspectives d'applications de l'approche ascendante, souvent encore au stade du concept ou de prototypes de laboratoires, sont plus lointaines.

Il existe une méthode intermédiaire permettant de déplacer de plus grandes quantités d'atomes en s'appuyant sur la manipulation de nanoparticules (et non plus d'atomes seuls) ou en faisant appel à l'auto-organisation. Cette méthode est appelée métasynthèse.

EXPLICATION

La matière divisée

Domaine des chercheurs (chimie, environnement, informatique…) qui se consacrent à l'étude de toutes les formes divisées de la matière (suspensions, gels, pâtes, solides poreux, bres, composites, couches minces ou agrégats). Leur objectif : comprendre comment cet état de division contrôle la manière dont le matériau s'organise, se déforme, réagit, s'use, se corrode et vieillit.

EXPLICATION

La matière molle

La physique de la matière molle décrit les propriétés de uides complexes et de systèmes moléculaires organisés de manière intermédiaire entre un liquide et un solide.

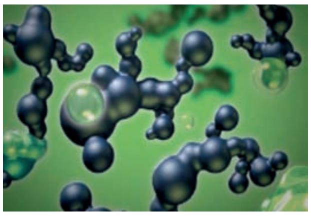
Les échelles de taille pertinentes sont entre 1 nm et 100 nm.

nano-v2.indd 13 3/09/09 15:32:38

DEFINITION

Rhéologie

La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'e et d'une contrainte appliquée. Quelques exemples de champs d'application : la fabrication du verre, la mise au point des lubri ants, la mise en forme de pièces plastiques ou métalliques, l'étude des glissements de terrain en géologie, le comportement des fruits et légumes sous une contrainte d'écrasement en agronomie ou le comportement du sang en médecine…



Noir de carbone

Certains nanomatériaux vont béné cier au secteur des transports (matériaux plus légers et plus résistants, meilleure tenue aux températures élevées et donc allongement de la durée de vie des pièces et économies de carburant).

Les nanomatériaux et leurs propriétés

Les innovations techniques actuelles dans le secteur des nanotechnologies reposent à 70 % sur l'amélioration des propriétés des matériaux. Elles concernent tous les secteurs industriels, des plus sophistiqués (électronique, santé, espace) aux plus traditionnels comme la construction ou la mécanique. La recherche sur les matériaux vise de nombreux objectifs : l'amélioration des performances, la réduction des pollutions, les économies d'énergie, la conservation des ressources naturelles, l'amélioration de la sécurité des transports et la médecine.

La structuration à l'échelle nanométrique, et les propriétés nouvelles qui en découlent, permettent de concilier des propriétés jusqu'ici impossibles à obtenir simultanément dans un même matériau, comme la exibilité et la résistance.

Alléger et renforcer : l'exemple des transports

Aujourd'hui, les nanomatériaux permettent entre autres de gagner en légèreté et en résistance, de conférer des propriétés particulières (hydrophobie, absorption des UV…) à leur surface sans modi er les propriétés de résistance, de couleur ou de transparence et augmenter la réactivité de la catalyse chimique.

Selon un rapport de la Commission européenne (2006), les nanotechnologies pourraient concerner 60 % de la conception et de la fabrication des véhicules dans les dix prochaines années. En particulier, les nanomatériaux et la nanoélectronique constituent la base des études actuelles sur les accumulateurs et les nouveaux systèmes de motorisation comme la traction hybride ou électrique.

Les fonctionnalités des vitrages et des plastiques (antire et, adaptation à la luminosité, autonettoyant, bactéricide) peuvent être augmentées. Les pots catalytiques tirent aussi pro t de   ltres céramiques nanostructurés pour augmenter l'e   cacité de la réaction catalytique tout en diminuant la quantité de platine – rare et coûteux – utilisé. En   n, l'ajout de nanoparticules céramiques dans les lubri ants diminue les frottements, améliore les propriétés de **rhéologie** et de conductivité thermique, avec là encore un allongement de la durée de vie des pièces et du lubri ant.

Parmi les nanomatériaux les plus couramment utilisés aujourd'hui   gure le noir de carbone. Composé de particules de 10 à 1 000 nm, il est notamment employé pour renforcer la structure du caoutchouc des pneumatiques. Plus récemment, il lui a été ajouté des agrégats de nanoparticules de silice o rant des propriétés améliorées de roulement et de durée de vie.

La sécurité des passagers (absorption active des chocs par airbag notamment) et leur confort (isolation phonique, vitres autodégivrantes…) peuvent être améliorés par les nanomatériaux à l'origine de revêtements allégés, plus résistants et fonctionnels, et par l'ensemble des systèmes d'aide à la conduite faisant appel à des réseaux de nanocapteurs.

Donner des propriétés particulières à une surface : les applications en mécanique

Des revêtements à base de nanomatériaux sont utilisés dans l'industrie mécanique pour rendre les pièces plus dures, plus résistantes à la corrosion et pour diminuer le frottement des pièces mécaniques.

Le domaine des outils de coupe et d'usinage est particulièrement concerné. Des revêtements nanostructurés à base de nitrure de

nano-v2.indd 14 3/09/09 15:32:38

titane permettent, par exemple, d'augmenter de manière drastique la vitesse de coupe et la durée de vie des outils destinés à l'usinage de superalliages aéronautiques.

Grâce à d'autres nanomatériaux, il est également possible de diminuer l'usage des métaux polluants comme le chrome ou le béryllium, très utilisés pour les revêtements mécaniques. Il est toutefois nécessaire de s'assurer, au préalable, de leur innocuité. (voir pages 52 à 63)

Augmenter la réactivité de la catalyse chimique : l'exemple de l'industrie pétrolière

Les nanomatériaux sont utilisés comme catalyseurs du fait de leur rapport surface sur volume favorable à une grande réactivité. Ils sont aussi en général très sélectifs, ce qui tend à réduire la quantité de produits résultant de réactions annexes secondaires et les déchets. L'industrie pétrolière les utilise (nanodispersions de platine sur alumine par exemple) en grandes quantités pour obtenir un indice d'octane élevé dans les carburants.

Autre exemple : les oxydes de cérium sont utilisés comme additifs dans les diesels a n d'en optimiser la combustion, de diminuer les émissions de certains gaz polluants et de réduire les dépôts préjudiciables aux moteurs. Leur utilisation augmente toutefois l'émission d'autres polluants.

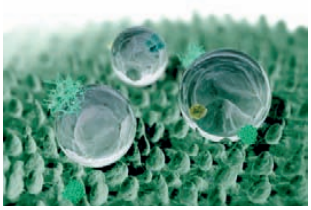
Examiner la nature pour imaginer les matériaux de demain

L'homme n'a cessé de s'inspirer de la nature pour concevoir outils et matériaux. Les nanotechnologies ouvrent de nouvelles possibilités pour mettre en œuvre cette démarche. Le biomimétisme s'inspire des propriétés physiques des espèces naturelles, animales et végétales (lire page 12). Il en va de même des applications liées au phénomène de l'adhérence. La fabrication de nouveaux adhésifs puissants, détachables et n'utilisant pas de colle pourrait être rendue possible en imitant la structure de l'extrémité des doigts du gecko.

La moule commune est, elle aussi, une artiste de l'adhérence qui pourrait inspirer les chercheurs. Son pied est constitué de muscles et d'une glande qui sécrète des laments. Ils sont pourvus à leur extrémité d'une sorte de pastille adhésive permettant la xation de la moule sur un support.

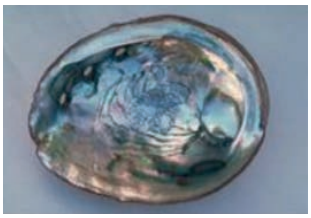
Certaines voies de recherche envisagent d'ailleurs de combiner les propriétés d'adhérence du gecko et de la moule a n de mettre au point un nouveau matériau qui colle aussi bien sous l'eau qu'à l'air libre et qui puisse se détacher facilement tout en gardant son adhérence lors d'une nouvelle utilisation.

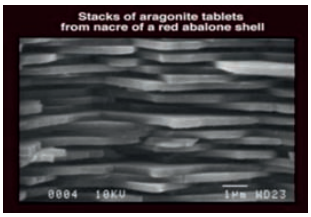
La nacre des ormeaux résiste mieux aux acides que la coquille et se reconstitue lorsqu'elle est percée ou abîmée chez l'animal vivant. Elle est formée par la superposition régulière de couches de conchyoline – une substance protéinique – et de cristaux d'aragonite – un minéral à base de carbonate de calcium. La conchyoline, présente en très petite quantité dans la nacre (4 à 6 %), sert de ciment aux cristaux d'aragonite (présente à 90 %) ce qui donne une grande résistance à ce matériau naturel. C'est grâce à cette même structure que certains oursins peuvent renforcer leurs épines de trente centimètres et résister au ressac.



S'inspirer des phénomènes naturels pour créer des nouvelles applications

Des phénomènes naturels, observés à l'échelle nanométrique, servent de modèles pour développer des applications. Ainsi, un voile de cire à la surface des feuilles de lotus et de capucine forme un relief hydrophobe sur lequel rien n'adhère. Cet « e et lotus » a inspiré la structure de certaines surfaces vitrées pour empêcher les souillures de se xer.





Grâce à une structuration par superposition, la nacre des ormeaux est particulièrement résistante.

nano-v2.indd 15 3/09/09 15:32:39

DEFINITION

***Le microscope à e et tunnel** a été inventé en 1981 par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, prix Nobel de physique, et utilise les interactions qui se produisent entre deux molécules très proches. Ainsi, lorsqu'une pointe nanométrique conductrice passe près d'une surface, un courant électrique très faible se crée permettant d'imager les atomes ou d'obtenir une information sur leur nature chimique (voir aussi dé nition de l'e et tunnel page 9).*

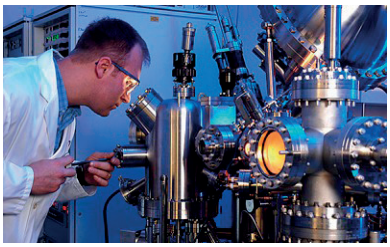
L'ATOME AU CŒUR DE LA RECHERCHE EN NANOSCIENCES

A n de mettre à pro t l'échelle nanométrique dans diverses applications (évoquées des pages 38 à 40), il est nécessaire au préalable de connaître et de maîtriser les caractéristiques de la matière à cette échelle. Si la théorie de la mécanique quantique décrivant les lois qui régissent le mouvement des atomes, formulée dans les années 1920, permet de relativement bien décrire les nanoparticules et nano-objets (briques de base pour de futures applications), il n'en reste pas moins qu'une description par l'expérience reste indispensable, a n de mieux les comprendre et les maîtriser.

Les nanosciences sous-tendent les connaissances des propriétés de la matière et de sa manipulation. Elles permettent de fournir les méthodes et les outils nécessaires pour que se développent pleinement et, en sécurité, les nanotechnologies, c'est-à-dire la création de produits et d'objets exploitant les propriétés de l'échelle nanométrique.

Voir et manipuler la matière à l'échelle nanométrique, l'exemple du microscope à e et tunnel

Observer et manipuler sont deux aspects indispensables pour comprendre un phénomène. Ainsi, en rendant possible l'observation des cellules, le microscope traditionnel, mis au point par Robert Hooke en 1665, a permis à la biologie et à la médecine d'avancer considérablement dans la compréhension du fonctionnement du vivant. **Le microscope à e et tunnel** puis le microscope à force atomique sont deux outils permettant d'observer la matière à l'échelle atomique et, sous certaines conditions, de la déplacer, atome par atome. Ces outils, associés à des logiciels de modélisation et de calcul, constituent actuellement les yeux et les bras des scienti ques dans l'exploration de la matière : sans eux, il ne serait pas possible d'étudier précisément l'agencement de la matière et les propriétés inédites présentes à la surface des atomes essentielles à de nombreuses applications en cours de développement.



Microscope à effet tunnel

Le microscope à e et tunnel, inventé en 1981, permet d'observer la surface de la matière à l'échelle des atomes et de les déplacer sous certaines conditions.

Étudier les di érentes formes de la matière

Comprendre la structure et l'agencement des particules est l'une des missions essentielles des nanosciences. En e et, chaque structuration donne à la matière des propriétés spéci ques : l'eau, par exemple, présente des caractéristiques (solidité, transparence, conduction de l'électricité…) bien di érentes selon qu'elle est liquide ou gelée, c'est-à-dire si les molécules qui la composent sont libres de se déplacer ou gées en cristal.

Les agencements du carbone sont actuellement l'un des secteurs les plus dynamiques en nanosciences. Il s'agit d'étudier les façons dont les atomes de carbone peuvent s'assembler entre eux, puis de déterminer les propriétés qui en découlent.

Comprendre le mouvement des nanoparticules

Le mouvement d'une particule de taille nanométrique est très di érent du mouvement d'une particule de grosse taille comme une poussière ou une balle. Aux échelles micro et nanométrique, intervient en e et le phénomène d'agitation thermique qui joue un rôle important et parfois même prépondérant dans le positionnement des particules.

L'agitation thermique correspond au fait qu'à l'échelle nanométrique, toute particule est en mouvement incessant. Cette agitation est liée à la température : plus un objet est chaud, plus les particules qui le composent sont agitées. Dans un cristal, les atomes, liés les uns aux autres, sont ainsi en vibration constante, la fréquence et l'amplitude de la vibration déterminant des caractéristiques importantes comme la conductivité ou l'absorption de la lumière.

Dans un gaz, chaque particule, par exemple de **fullerène**, se déplace en permanence : il en résulte des collisions incessantes entre les particules et un mouvement d'ensemble complexe à prévoir. Les mouvements et les

REPERE

Nanotubes et fullerènes

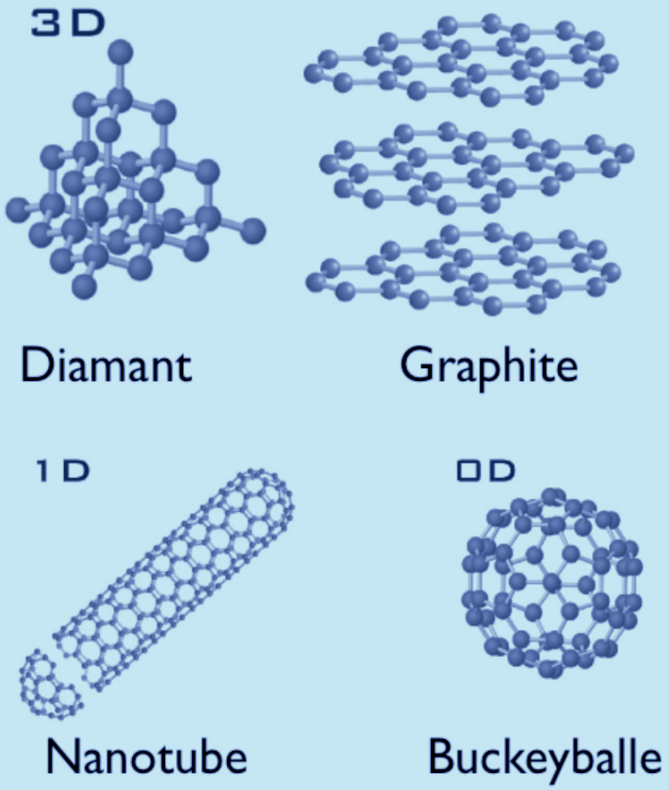
Jusqu'en 1985, on ne connaissait que deux matériaux constitués de carbone pur : le graphite et le diamant. Puis deux nouveaux agencements, qui vont ouvrir des perspectives inédites, vont être découverts : les fullerènes, en 1985, par Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley (prix Nobel de chimie en 1996) et les nanotubes de carbone, en 1991, par Sumio Ijima.

Les deux semblent voués à une utilisation croissante dans les matériaux du XXIe siècle (voir aussi dans Risques pour la santé et l'environnement *pages 56 à 59 les données relatives à leur toxicité).*

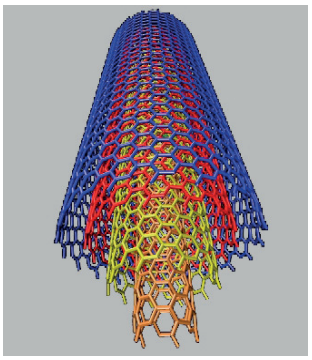
L'agencement des atomes de carbone

Parmi les di érents types d'agencement connus du carbone, quatre donnent lieu à des applications dans la vie courante :

- l'agencement en cristal, qui donne les diamants. La formation d'un tel cristal nécessite des conditions de température et de pression particulières qui se trouvent peu fréquemment dans le manteau de la terre ;
- l'agencement en feuillet, qui donne le charbon ou le graphite utilisé communément dans les pointes de crayon. Il s'agit de l'agencement commun du carbone soumis à des conditions de pression et de température peu élevées ;
- l'agencement en nanotube de carbone où les feuillets d'atomes se referment sur eux-mêmes pour donner des tubes creux. Ces tubes, qui ne se forment naturellement qu'en quantité in me, présentent des caractéristiques très intéressantes qui dépendent de la taille du tube et de sa longueur : grande résistance à l'étirement, conductivité, absorption… ;
- l'agencement en fullerène (ou buckeyballe) où les atomes de carbone s'ordonnent sous forme de ballon de football de 60 atomes. Ces fullerènes présentent des caractéristiques radicalement di érentes des autres formes et pourraient constituer des vecteurs pour transporter des molécules emprisonnées en leur sein.



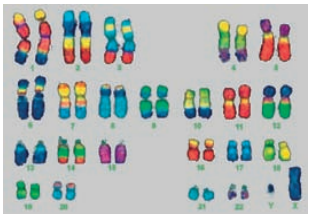
nano-v2.indd 17 3/09/09 15:32:40



La modélisation informatique, indispensable pour l'étude des nanomatériaux

La taille des nanoéléments rend la modélisation informatique indispensable pour l'étude de nouveaux matériaux. Ici un nanotube de carbone.

Fluorescence de solutions de nanocristaux de tailles croissantes, excités par une même source UV à 365 nm.



Chromosomes humains

La uorescence est une propriété déjà utilisée en imagerie médicale et dont l'utilisation pourrait être largement perfectionnée grâce aux nanotechnologies. Ici, la visualisation des chromosomes humains rendus uorescents.

collisions incessantes, nommés mouvement Brownien, ont par exemple pour e et la di usion rapide dans une pièce d'une odeur émise à un endroit particulier. Comprendre ces phénomènes de di usion est essentiel, notamment pour être en mesure de connaître la vitesse à laquelle les particules peuvent s'agglomérer et la distance de propagation de certaines nanoparticules dans l'environnement.

Comprendre les processus à l'œuvre et exploiter les propriétés : l'exemple de la uorescence

Parmi les nombreuses voies ouvertes, l'utilisation d'une propriété connue, la uorescence, pourrait être considérablement accrue grâce à la maîtrise des propriétés optiques des nanomatériaux. Elle est très sollicitée en médecine, dans les laboratoires, car elle permet de suivre à la trace des molécules spéci ques. Elle est en e et utilisée pour augmenter le contraste des images du corps (radiographies, IRM…) ou pour permettre de visualiser des tissus qui ne seraient pas visibles autrement.

La uorescence repose sur la capacité de certaines molécules à absorber les rayons lumineux, puis à réémettre (quasi instantanément ou après quelques secondes) des rayons lumineux spéci ques facilement observables. En injectant ces molécules ou en les faisant se lier à d'autres molécules ciblées, on obtient ainsi un traceur très utile pour repérer par exemple des tumeurs ou des lésions. L'e cacité et le type d'utilisation de ces molécules uorescentes dépendent beaucoup de leur taille et de leur forme : l'emploi de particules nanométriques permettrait ainsi des applications plus nombreuses, plus ables et plus précises.

Les procédés de fabrication

Les nanotechnologies couvrent des domaines d'application très variés et à chacun sont associés des procédés spéci ques. On peut distinguer la fabrication des nanoparticules utilisées comme renforts dans des matériaux existant par ailleurs (métaux, polymères, céramiques) et les procédés de la nanoélectronique, mis en œuvre pour la fabrication des nanocomposants et nanosystèmes intégrés dans les dispositifs des technologies de l'information et de la communication (TIC).

L'élaboration des nanoparticules

Il existe trois grandes classes de procédés de fabrication de nanopoudres : les procédés physiques, chimiques et mécaniques. Ils visent à faire « germer » l'espèce chimique que l'on souhaite obtenir, puis à en limiter la croissance à la taille que l'on souhaite obtenir ou en contrôler la forme. Ces poudres sont ensuite soumises à des procédés de conditionnement visant à empêcher toute dispersion et à garantir leur innocuité avant leur incorporation dans des matrices pour obtenir des objets. En n, les procédés de consolidation visent à obtenir des pièces intégrées dans des systèmes ou utilisées comme telles.

nano-v2.indd 18 3/09/09 15:32:41

Ces procédés se distinguent également par leur capacité de production. Certains sont déjà très largement utilisés dans l'industrie ; d'autres sont spéci ques aux activités de laboratoire.

Les méthodes physiques de fabrication des nanoparticules font toujours intervenir le changement d'état vapeur-liquide en phase saturée en atomes ou en ions métalliques, suivi d'une trempe rapide à partir de ces états. La condensation brutale de la vapeur métastable dans un gaz inerte (généralement l'argon) favorise la germination de très petits agrégats dont la croissance est à l'origine de la production de poudres ultra nes. La vitesse de refroidissement et la densité de la sursaturation locale in uencent la nesse des poudres obtenues.

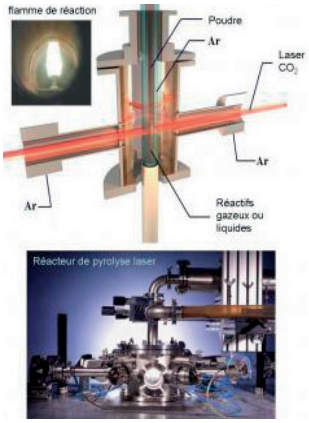
Dans **les procédés chimiques d'élaboration** des nanoparticules, une réaction utilisant des réactifs appropriés favorise la germination, limite au maximum la croissance des grains et peut modi er la géométrie, voire la nature des produits formés.

Les méthodes mécaniques, issues directement de procédés bien maîtrisés pour des matériaux classiques, sont probablement celles qui sont le plus utilisées et qui conduisent aux plus fortes productivités (plusieurs tonnes / heure). Elles sont connues sous le terme générique de « mécanosynthèse », réactive (c'est-à-dire accompagnée de réactions chimiques modi ant la nature de la poudre) ou non.

Après avoir été produites, les nanopoudres doivent être conditionnées. En e et, elles sont très pulvérulentes et présentent la propriété d'occuper spontanément l'espace disponible et, de façon antagoniste (mais non contradictoire), en raison de leur forte énergie de surface, elles ont spontanément tendance à s'agglomérer. Il convient également de prévenir les risques d'explosion, toujours très présents en raison de la forte réactivité de surface des nanoparticules. Les nanopoudres sont donc méticuleusement stockées.

Une fois produites, les nanopoudres doivent être consolidées pour réaliser des objets. Diverses méthodes sont disponibles, dont le frittage classique, mais qui, en général, en raison des hautes températures associées à la compression, détruisent une bonne partie de la structure nanométrique. Des méthodes associant compaction et activation par plasma ou encore compression et décharge électrique sont les plus utilisés et conduisent à des pièces qui peuvent être « proches des cotes » et utilisées moyennant un très léger usinage nal.

nano-v2.indd 19 3/09/09 15:32:41



*Pilote de synthèse par **pyrolyse laser** du CEA. (détail du réacteur et vue d'ensemble)*

Nouvelle machine SPS installée sur la plate-forme de la société Mécachrome à Vibraye (Sarthe). Caractéristiques maximales : force : 2 000 kN ; courant : jusqu'à 30 000 ampères sous une tension de 10V ; température 2 400 °C ; diamètre maximum de pièces réalisables : 350 mm. (équipement opéré en partenariat avec le CEA).

Les procédés physiques d'élaboration des nanoparticules

Les procédés physiques se distinguent par la technique utilisée pour vaporiser le matériau que l'on souhaite obtenir sous forme nanoparticulaire. On trouve ainsi :

- **l'évaporation-condensation** sous pression partielle inerte ou réactive. Elle permet d'obtenir en condition industrielle (plusieurs dizaines de tonnes par an) des nanoparticules métalliques ou céramiques. Cette méthode consiste à évaporer un métal par chau age puis à condenser la vapeur métallique a n d'obtenir une poudre de taille nanométrique. Les conditions opératoires, le recours à une atmosphère réactive ou non, dépendent beaucoup de la nature chimique des poudres fabriquées. Ainsi, en atmosphère oxydante on peut obtenir, en particulier, des nanopoudres d'oxydes métalliques ;
- **la pyrolyse laser.** La **pyrolyse laser** repose sur l'interaction en jets croisés entre l'émission d'un laser CO_2 et un ux de réactifs. Selon les mélanges de précurseurs introduits dans le réacteur, une grande variété de poudres peut être synthétisée, telles Si, SiC, SiCN, Si_3N_4, TiO_2 etc. Bien qu'encore limité aux activités de recherche (avec une productivité de l'ordre du kg/h), ce procédé pourrait se développer industriellement très rapidement ;
- **les ammes de combustion.** La synthèse des nanoparticules est obtenue par oxydation dans des ammes à partir de précurseurs gazeux ou liquides. Cette technologie est très utilisée industriellement, en particulier pour la production de dioxyde de titane (TiO_2) utilisée en cosmétologie ;
- **le plasma thermique.** Le matériau d'apport est vaporisé dans les hautes températures produites par un plasma. Les vapeurs produites sont ensuite condensées sous l'e et d'un refroidissement très rapide suivant l'étape de fusion-vaporisation. Ce procédé est bien adapté aux matériaux réfractaires. Il permet de produire des nanopoudres de TiC, SiC, pérovskites que l'on aurait du mal à synthétiser autrement ;
- **le dépôt physique en phase vapeur.** Cette technique sous vide (appelée PVD pour *Physical Vapor Deposition*), qui consiste à pulvériser une cible métallique solide, permet de déposer des couches d'épaisseur nanométrique sur des substrats que l'on souhaite revêtir. Des dépôts de TiN, CrN, (Ti,Al)N ont ainsi pu être obtenus par PVD cathodique magnétron, évaporation par arc ou dépôt ionique ;
- **les autres procédés.** D'autres technologies sont utilisées pour la production de nanopoudres à l'échelle du laboratoire. On peut citer par exemple l'utilisation des uides supercritiques (sans réaction chimique), les micro-ondes, l'irradiation ionique ou électronique. Ces procédés en développement ne sont pas utilisés de façon signi cative à l'échelle industrielle.

Les procédés chimiques d'élaboration des nanoparticules

Quelques considérations générales s'appliquent à ces procédés chimiques : la synthèse peut s'opérer en phase solide, liquide ou gazeuse ; les synthèses en phase liquide ou solide demandent des quantités importantes de réactifs et de produits ; en n, en phase gazeuse, la production de nanopoudres est faible et dispersée dans un grand volume de gaz. Les grandes productivités sont donc di ciles à atteindre.

Les procédés chimiques sont les suivants :

- **les réactions en phase vapeur.** Le procédé CVD (*Chemical Vapor Deposition*) repose sur une réaction chimique entre un composé volatil du matériau à déposer et la surface du substrat à recouvrir. Elle peut être activée par un chau age du substrat (CVD thermique) ou par l'action d'un plasma électrique (CVD assistée plasma). Le procédé est mis en œuvre dans une chambre de dépôt, généralement sous pression réduite.

  Cette technique permet d'élaborer des couches minces de matériaux de natures très diverses (carbures, nitrures, oxydes, alliages métalliques, etc.). Elle permet également la synthèse de masse de nano-objets tels que des nanotubes de carbone ;

- **les réactions en milieu liquide.** La synthèse en milieu liquide est réalisée à partir de la mise en solution de réactifs qui vont conduire à la formation des nanoparticules, dont la taille est contrôlée par l'utilisation de surfactants ou en réalisant la réaction à l'intérieur de nanoréacteurs. Ce procédé permet d'obtenir des quantités industrielles de nanopoudres ;

- **les techniques sol-gel.** Elles permettent de produire en conditions industrielles des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Les matériaux sont élaborés sous forme de monolithes, de nanopigments cristallisés ou de couches minces. Ce sont des techniques fondées sur des réactions de polymérisation inorganiques. Les techniques sol-gel sont utilisées dans de nombreux domaines : optique, magnétique, électronique, supraconducteurs à haute température, catalyseurs, et plus particulièrement céramiques inorganiques et matériaux en verre, matériaux amorphes et nanostructurés, oxydes multicomposés ;

- **les réactions en milieu solide.** De nombreux procédés de synthèse reposent sur les transformations à l'état solide, comme l'obtention d'oxydes mixtes à partir de poudres (nanométriques) des oxydes purs correspondant ($Y_2Ti_2O_7$ à partir d'Y_2O_3 et TiO_2), ou bien par réaction sur des sites spéci ques, comme Fe_2O_3 au sein d'une matrice polymère. Tous ces procédés sont toutefois peu productifs et ne permettent d'obtenir que des quantités limitées de produits. Ils sont donc aujourd'hui limités aux activités de développement ;

- **les uides supercritiques** avec réaction chimique. Les procédés utilisant les uides supercritiques (CO_2 ou eau avec réaction chimique) permettent d'ajuster continûment les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel sur une grande échelle par ajustement des paramètres pression et température sur de petites échelles. La maîtrise des propriétés physico-chimiques du milieu permet alors de contrôler la réaction chimique et ainsi l'élaboration du matériau. Ces procédés permettent la synthèse de matériaux inorganiques nement divisés, comme les métaux, les oxydes et les nitrures. Néanmoins, leur faible productivité les cantonne actuellement aux activités de développement.

Les procédés mécaniques de fabrication des nanoparticules (la mécanosynthèse)

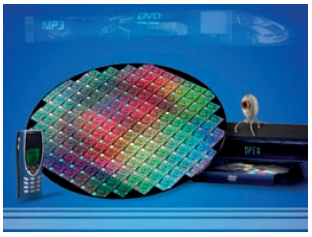
La mécanosynthèse consiste à broyer des poudres micrométriques (1 à 50 m) de plusieurs alliages. Elles sont introduites dans un conteneur scellé, agité fortement en présence de billes en acier ou en tungstène dont le mouvement accroît l'énergie du système. La matière est alors a née en continu jusqu'à l'obtention de la taille nanométrique désirée. C'est selon ce type de procédés que sont produits les alliages dits ODS (*Oxydes Dispersed Strenthening*), constitués d'une dispersion nanométrique homogène d'oxydes dans une matrice métallique (déjà utilisés dans les applications transport et énergie). L'intérêt de cette technologie consiste à permettre l'élaboration de matériaux nanostructurés ou nanorenforcés sans recours à la manipulation de nanopoudres.

Deux grandes voies de conditionnement des nanoparticules

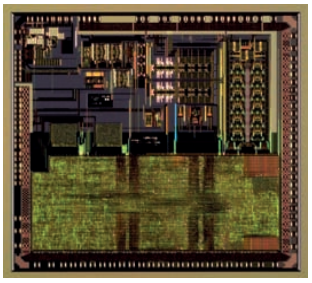
Il existe deux grandes voies de conditionnement : le conditionnement en phase liquide et l'agglomération en granules micrométriques. La première vise à mettre en suspension les nanopoudres dans des solutions de natures diverses (eau, alcool, solvant, polymères ou des polymères visqueux) mais dépendant des transformations ultérieures.

La seconde consiste à former des agglomérats à partir d'une transformation à l'état solide comme l'atomisation-séchage (séchage de suspensions) ou la granulation par trempe rapide (*freeze-granulation*). Dans les deux cas on obtient un milieu sécurisé du point de vue sanitaire et environnemental qui doit être redivisé à l'échelle nanométrique avant transformation en objets nals pour ne pas perdre les avantages de la nanostructuration.

nano-v2.indd 21 3/09/09 15:32:48



Plaquette de silicium de 300 mm réalisée à l'usine STMicroelectronics de Crolles (Isère)



*Exemple de circuit nanoélectronique comportant plusieurs dizaines de millions de **transistors***

***Salle blanche** pour la fabrication de circuits nanoélectroniques.*

La fabrication des nanocomposants et nanosystèmes

Les nanocomposants et nanosystèmes recouvrent un champ très important de produits et d'applications : « puces » électroniques, MEMS et NEMS (Micro/Nano Electro Mechanical Systems) qui peuvent être des capteurs de température, de pression, inertiels, etc., des imageurs, des cellules solaires, des têtes de lecture magnétique, des disques durs, des écrans plats LCD (*Liquid Crystals Display*)…

Tous ces composants se caractérisent par l'utilisation de technologies nanométriques pour leur réalisation, mais le produit nal est un produit macroscopique. Celui-ci peut faire quelques millimètres carrés ou centimètres carrés pour les puces électroniques, les MEMS et NEMS ou les capteurs d'image (appareils de photographie numérique) jusqu'à des mètres carrés pour des panneaux solaires ou des écrans LCD.

Ces produits se caractérisent par des procédés de fabrication développés depuis plusieurs dizaines d'années et dont les performances et la précision se sont a nées au cours des ans, de dimensions millimétriques ou submillimétriques dans les années soixante, à des dimensions micrométriques dans les années quatre-vingt, puis submicrométriques à nanométriques dans les années quatre-vingt-dix à deux mille. Au-delà du changement d'échelle, les procédés industriels sont restés fondamentalement les mêmes.

Ces opérations se font dans des salles propres appelées **salles blanches** dont les niveaux de contamination chimique et particulaire contrôlée sont extrêmement bas pour éviter toute contamination des substrats.

Les procédés de fabrication des nanocomposants

Les procédés utilisés pour fabriquer les nanocomposants consistent à venir insérer un motif fonctionnel sur ou dans un substrat initial. Il peut s'agir aujourd'hui d'une plaquette de silicium d'un diamètre de 200 mm à 300 mm (gure 4) ou d'un autre semi-conducteur, d'un substrat de verre ou de plastique, ou même d'un substrat métallique. Les procédés sont les suivants :

- **Modi cations locales de composition** en utilisant des techniques d'épitaxie, de di usion ou d'implantation d'éléments chimiques à des concentrations extrêmement faibles, inférieures à 1 ppm (partie par million).

L'épitaxie consiste à faire croître une couche généralement monocristalline de composition parfaitement dé nie de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres d'épaisseur sur le substrat, de façon à obtenir de nouvelles propriétés semi-conductrices. Les procédés utilisés sont généralement la MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapour Deposition*) qui est un dépôt sous vide en phase vapeur utilisant des composés organométalliques, ou l'épitaxie par jets moléculaires (MBE) qui est un dépôt sous vide poussé à partir d'une ou plusieurs sources solides chau ées.

La di usion consiste à faire di user dans un four à haute température (à environ 1 000 °C) un composé chimique dans la plaquette de semi-conducteur.

L'implantation se fait sous vide. Un équipement d'implantation ionique se compose d'une source de production d'ions, d'un accélérateur de particules et d'une chambre où se trouvent les substrats ;

- **Oxydation ou dépôts de couches de composition et d'épaisseur extrêmement bien dé nies** : dépôts de couches inorganiques ou de polymères à partir de solutions, dépôts PVD, CVD ou PECVD tels que décrits dans le chapitre précédent, ainsi que des méthodes dérivées encore plus précises telles que la MOCVD ou l'ALD (Atomic Layer Deposition). Les épaisseurs de ces couches peuvent aller de quelques nanomètres à quelques micromètres. Jusqu'à très récemment, les couches déposées étaient de l'oxyde de silicium, des borophosphosilicates, de l'aluminium, du cuivre, du titane, de l'or, du platine et du nitrure de titane. De nouveaux composés apparaissent aujourd'hui pour améliorer les performances électriques ou électroniques des composants, tels que les oxydes d'hafnium ;

- **photolithographie et gravure pour dé nir des motifs**. Ce procédé permet d'atteindre aujourd'hui des dimensions de motifs extrêmement réduites de quelques dizaines de nanomètres et donc de mettre sur une seule puce électronique d'un centimètre carré de surface des centaines de millions de **transistors** ;

- **photolithographie**. Elle utilise des équipements d'exposition sous rayonnement UV (= 365 nm, 248 nm ou 193 nm) dont le principe est le même que celui des chambres d'exposition photographique classiques, la longueur d'onde étant simplement plus basse et la résolution meilleure, puisqu'on atteint aujourd'hui des résolutions de 40 nm (dimension minimale d'un motif). Pour descendre encore plus bas en résolution (10-20 nm), sont actuellement développés des équipements à source dite « Deep UV », de longueur d'onde de 13,5 nm.

- Il existe deux types de procédés de gravure : les procédés de gravure humide qui utilisent des solutions chimiques pour graver les couches déposées et les procédés de gravure par plasma, réactif ou non, qui utilisent une décharge dans un milieu gazeux pour attaquer ces couches ;

- **autres procédés :** à ces procédés s'ajoutent des recuits thermiques ou sous ux lumineux, laser ou autres, des procédés de polissage mécanique ou mécano-chimique et éventuellement d'autres procédés très spéci ques pour certaines applications.

nano-v2.indd 23 3/09/09 15:32:51