

Les premières années du club nanoMétrologie

Par F. Piquemal¹, K. Aguir², D. Bernard³, V. Cappronnier¹, J. Carimalo⁴, D. Chambonnet⁵, Y. De Wilde⁶, S. Ducourtieux¹, G. Favre¹, N. Feltin¹, B. Gautier⁷, P. Gournay¹, P. Lambert⁸, A. Levenson⁴, G. Louarn⁹, T. Macé¹, J.M. Moschetta¹, B. Poyet¹

Créé en 2011 conjointement par le LNE et NanoSciences France-C’Nano, le club nanoMétrologie rassemble les industriels, le secteur académique et les agences gouvernementales afin de partager des problématiques métrologiques dans tous les domaines que recouvrent les nanosciences et les nanotechnologies. Plus de 280 adhérents provenant de près de 140 laboratoires, entreprises, départements ou services sont actuellement recensés dont un tiers provient du secteur industriel. Les principaux résultats obtenus par les groupes de travail du club sont reportés dans cet article avant de conclure par quelques perspectives.

Nanotechnologies

Les applications

Depuis plus d’une décennie, les nanotechnologies couvrent un domaine tout à fait nouveau pour lequel les fabricants, les agences gouvernementales et les citoyens ont des attentes très fortes. En effet, les nanotechnologies offrent un nombre toujours croissant d’applications potentielles dans tous les secteurs clés de l’industrie [1] :

- l’énergie (cellules photovoltaïques avancées, éclairage à diodes électroluminescentes, dispositifs de stockage, *etc.*) ;
- le transport (pneumatiques, membranes pour piles à combustible économiques, surfaces vitrées intelligentes, *etc.*) ;
- la construction et le bâtiment (peintures réfléchissantes solaires autonettoyantes et antimicrobiennes, béton, *etc.*) ;
- le médical et l’industrie pharmaceutique (implants et revêtements pour la médecine régénérative, biocapteurs, *etc.*) ;
- les technologies de l’information et de la communication (électroniques de grande consommation, lasers, écrans flexibles, impression à jet d’encre, *etc.*) ;
- le textile dans des applications de sécurité et de protection individuelle, médicales ou sportives ;

- les biens de consommation en cosmétique (hydratants, maquillage, protection solaire, *etc.*) ou en produits d’entretien ménagers (nettoyants, savon, *etc.*) ;
- l’emballage (alimentation, boisson, médicaments, vêtements, *etc.*).

Nanomatériaux

Une métrologie spécifique aux dispositifs nanométriques : la nanométrie

Certaines de ces applications recouvrent également le domaine de la santé (imagerie par médication vectorielle, thérapie) et de l’environnement (énergie verte, traitement durable de l’eau). Les nanomatériaux, produits ou procédés les mettant en œuvre existent déjà, mais les moyens de mesurer leurs propriétés n’en sont encore qu’à leurs balbutiements. Il est souvent difficile de mettre en place une instrumentation

capable de mesurer la taille, la forme et les propriétés physico-chimiques des nano-objets avec les incertitudes requises et cela d’autant plus dans le cas de milieux complexes. Par ailleurs, les processus industriels impliquent la mise en place de systèmes d’assurance qualité qui s’appuient sur des outils fiables pour lesquels la métrologie détient toujours un rôle clé.

Le soutien aux industriels dans le domaine en pleine croissance des nanotechnologies et l’analyse du rapport bénéfices / risques des nanomatériaux exigent ainsi le développement d’une métrologie spécifique aux dispositifs nanométriques : la nanométrie [2-5]. Il ne s’agit pas seulement d’étendre la métrologie dimensionnelle à l’échelle nanométrique mais de développer toute une métrologie au service des nanosciences et des nanotechnologies. Elle se distingue alors de la métrologie traditionnelle par son aspect multidis-

¹LNE, 29 avenue Roger Hennequin, 78197 Trappes Cedex, France

²Aix-Marseille Université – IM2NP, St. Jérôme, 13397 Marseille, France

³CEA/PNS, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

⁴NanoSciences France (C’Nano), CNRS/LPN, Route de Nozay, 91460 Marcoussis, France

⁵3S Photonics, Route de Villejust, 91625 Nozay, France

⁶Institut Langevin, ESPCI/ParisTech, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France

⁷INL/INSA Lyon, 7 avenue Capelle, 69621 Villeurbanne Cedex, France

⁸C’Nano Grand-Est, Institut Jean Lamour, CNRS/Université de Lorraine, BP 70239, 54506 Vandoeuvre les Nancy, France

⁹Institut des Matériaux Jean Rouxel – IMN, BP 32229, 2 rue de la Houssinière, 44322, Nantes Cedex 3, France

Recherche et développement

ciplinaire mais aussi par le fait qu'elle nécessite l'émergence de nouveaux concepts (métrologie hybride, fusion de données, phénomènes de transport électrique, thermique, etc.).

Réglementation et risques

En parallèle, le développement des nanomatériaux pose la question de leur réglementation et des risques possibles en matière de santé et d'environnement. Dans le cadre de la loi dite « Grenelle 2 », un décret sur une déclaration annuelle obligatoire des produits contenant des substances à l'état nanoparticulaire a été publié en février 2012 et a pris effet à partir de janvier 2013. Parmi les informations demandées figurent notamment les caractéristiques clés d'un nanobjet (taille, forme, état d'agrégation). Cependant, tous les rapports publiés par les agences gouvernementales et les organisations de normalisation [6-9] soulignent le manque d'outils, de matériaux de référence et de méthodes qui permettraient d'établir la traçabilité des mesures, d'améliorer ainsi leurs comparaisons et de faciliter *in fine* l'application du décret. Cela soulève une seconde différence par rapport aux secteurs traditionnels.



Le Club nanoMétrologie

Pour les deux raisons principales mentionnées plus haut qui pourraient expliquer l'absence actuelle d'un véritable secteur industriel des nanotechnologies en France (pas de fédération ni de syndicat), le LNE (Laboratoire national de métrologie et d'essais) et NanoSciences France, un réseau interdisciplinaire initié par le CNRS, le CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives) et le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, ont créé en 2011, le Club nanoMétrologie.

Son objectif est de rassembler industriels, secteur académique et agences gouvernementales au sein d'un véritable réseau pour :

- dresser un état des lieux en matière d'instruments disponibles sur le territoire national, d'étalons et de chaînes de traçabilité métrologique pour toutes les grandeurs mesurées dans le domaine des nanosciences et des nanotechnologies ;
- recueillir et préciser les besoins en nanométrologie venant directement des industriels ;
- mettre en commun des problématiques métrologiques y compris celles relatives aux aspects toxicologiques et éco-toxicologiques des nanomatériaux ;
- venir en soutien aux travaux de normalisation ;
- assurer la diffusion de connaissances métrologiques au monde industriel et académique ;
- aider à la réflexion pour l'élaboration de programmes de recherche.

Dans ce cadre là, le club fait également office d'incubateur de projets partenariaux.

Le pilotage du club est assuré par un comité exécutif constitué de membres du LNE et de NanoSciences France ainsi que de deux industriels. Il donne un cadre aux travaux du club réalisées au sein de groupes de travail (GT). Ces derniers ont pour objectifs de dresser un état des lieux sur les besoins métrologiques dans des thématiques spécifiques afin d'établir des priorités.

Résultats des groupes de travail

Les travaux réalisés sur les deux premières années ont abouti aux résultats résumés ci-après. Ils ont été obtenus majoritairement à l'issue de journées thématiques inter-groupes de travail (comptes rendus des réunions disponibles sur la plateforme collaborative du club).

Organisation du club

Les groupes de travail sont actuellement au nombre de trois et traitent les aspects suivants :

- les besoins de mesures dans le domaine de la santé et de l'environnement (GT1) ;
- la traçabilité métrologique des mesures à l'échelle nanométrique : besoins en matériaux de référence, étalons, chaîne de traçabilité, méthodologie, bilan d'incertitudes (GT2) ;
- les besoins en instruments de mesure spécifiques aux nanotechnologies (GT3).

Ces groupes sont organisés de façon à équilibrer la représentativité du secteur industriel, académique et des agences gouvernementales, pour prendre en compte toutes les facettes des nanosciences et des nanotechnologies.

En parallèle aux travaux réalisés par les groupes, des actions transverses sont également menées et concernent aujourd'hui l'appui à la normalisation et les besoins en modélisation et simulation en lien avec la nanométrologie.

Depuis septembre 2011 les adhérents bénéficient d'un accès à une plate-forme collaborative en ligne qui diffuse des informations

générales, des bibliographies, des documents de normalisation ainsi que des rapports synthétisant les travaux des groupes de travail et des présentations effectuées lors des diverses réunions organisées au sein du club. Un forum de discussion a été mis en place pour favoriser les échanges entre adhérents.

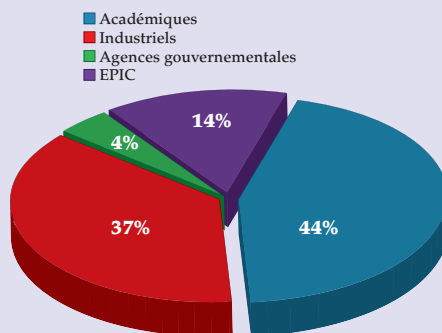
Un site internet [10] a été créé et permet une meilleure visibilité sur les objectifs et les activités du club. Un journal électronique de type « Newsletter » disponible sur le site, publie les articles soumis uniquement par les membres du club (résultats scientifiques et techniques, nouvelles générales : organisation, infrastructure, etc.) et donne un aperçu des actions en cours.

Le club est largement ouvert à toutes les personnes intéressées par les thématiques proposées. Il organise annuellement en fin d'année, une journée ouverte (adhérents et non adhérents) « Les rencontres annuelles en nanométrologie », lors de laquelle les résultats des travaux de chaque groupe de travail sont restitués et des interventions sur des aspects scientifiques, industriels ou politiques phares sont organisées.

Statistiques

281 adhérents ont été recensés fin novembre 2013 (contre 154 à fin 2011 soit une progression de 82 %), avec une proportion inchangée de plus d'un tiers provenant du secteur industriel qui augmente à 37 % si les clés de répartition reposent non pas sur les individus mais sur les entités auxquelles appartiennent les adhérents, 137 au total comprenant laboratoires, entreprises, départements ou services (Fig. 1).

Au sein du club, le secteur industriel est représenté par 59 entreprises comprenant 30 PME et 21 grandes compagnies et 8 « start-up ». Le principal secteur d'activité des PME est l'instrumentation (électronique, optique, mécanique, électrique et magnétique, gaz, technologie du vide, logiciel), secteur dans lequel les PME interviennent majoritairement en tant que fabricant, distributeur ou assistant en ingénierie. Les autres secteurs identifiés comprennent l'ingénierie, les prestations d'analyses (surface de matériaux, sol, eau, gaz, déchets...), de traitement de surfaces optiques, la biopharmaceutique (technologie innovante dans l'administration de médicament), les matériaux impliqués dans l'industrie du bâtiment (enduit, béton et additifs, ciment, plâtre, granulats...), l'emballage, l'équipement, le textile, et le métier de l'édition.



▲ Figure 1. Répartition des entités adhérentes du club en fonction de leur secteur d'activité.

Les secteurs d'activités des grandes entreprises couvrent l'instrumentation, la conception et le développement de composants (électroniques, optiques, mécaniques) et d'équipements (matériel en environnement contrôlé, etc.), l'élaboration de produits chimiques (colles, etc.) et de matériaux, mais également de combustibles, métaux et autres minéraux. Certaines d'entre elles interviennent au sein du club par l'intermédiaire de leurs centres de recherche et développement.

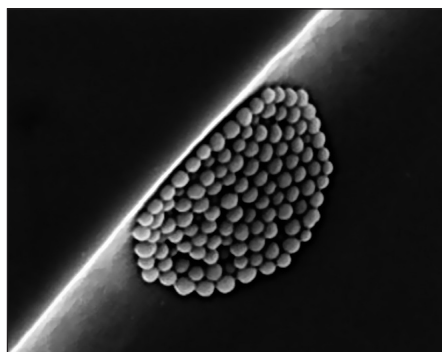
Les activités de toutes ces entreprises industrielles s'inscrivent dans les filières technologiques

suivantes : micro, nano et opto-électronique, chimie, biologie, santé, énergie, environnement, bâtiment, textile et papier, aérospatial, automobile, matériaux et procédés, défense et sécurité.

À l'issue de la première année, un questionnaire avait été diffusé auprès des adhérents pour mieux définir les attentes que suscite le club et ainsi mieux préciser les objectifs. La synthèse des résultats de l'enquête (72 répondants, 57 % provenant d'organismes publics, 43 % du secteur privé, issus dans 55 % des cas du domaine de la R&D, les autres domaines d'activité les plus représentatifs et de poids équivalent (8 %) étant le service, la valorisation, les essais, la production et la distribution), montre principalement que le type d'amélioration attendu par les participants au travers du club concerne la compétitivité, la qualité du produit et du service avec un souhait unanime du rapprochement entre la recherche et l'industrie. Les trois raisons principales qui ont motivé leur adhésion sont (i) l'intégration à un réseau de métrologie / nanométrie, (ii) le développement de compétences techniques complémentaires et (iii) la découverte de nouveaux débouchés (clients, nouvelles technologies / techniques).

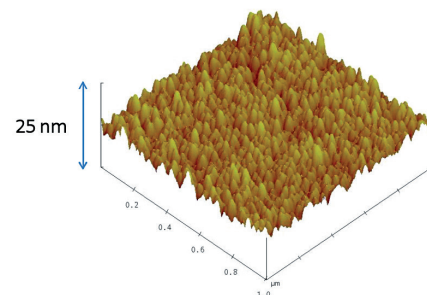
- **Un état des lieux sur la mesure dimensionnelle** des nanoparticules en solution ou déposées sur substrat (Fig. 2) avec un focus sur l'instrumentation, l'échantillonnage, l'étalonnage et la détermination des bilans d'incertitudes ;
- **Une vue d'ensemble sur la métrologie des nano-aérosols** : cette métrologie est déterminante pour établir une traçabilité des mesures sur site et pour mieux étudier l'impact sanitaire des nanoparticules. Le manque d'un nano-aérosol de référence a largement été mentionné.
- **L'identification de besoins criants en matière de métrologie** pour la mesure de rugosité (Fig. 3) et de couches minces par ellipsométrie et profilométrie optique (sujet touchant le domaine de la microélectronique et de l'optique) : les besoins s'expriment en termes d'étalons de référence pour des comparaisons *in situ*, des moyens d'étalonnage d'ellipsomètres à mettre en œuvre

en France, des étalons de transfert à base de couches minces et des étalons de valeurs d'indice avec une exactitude de l'ordre de 10^{-4} . Il a été décidé de poursuivre le sujet par un recensement exhaustif des étalons de référence pour la mesure de couches minces par ellipsométrie et par la définition d'un cahier des charges sur les différents étalons pour construire un projet de R&D qui comprendra 9 partenaires dont 5 industriels.



▲ Figure 2. Nanoparticules de SiO₂ sur du Mica.

- **Une revue des besoins en métrologie des grandeurs électriques à l'échelle nanométrique** : ils recouvrent les techniques de mesure électrique à sondes locales (courant, impédances, potentiel de surface) et les aspects normatifs associés, les moyens de mesure en microélectronique en milieu industriel, la mesure du potentiel zêta concernant les nanoparticules et la modélisation des phénomènes de transport dans



▲ Figure 3. Mesure de rugosité sur un film d'or par microscope à force atomique (rugosité arithmétique $R_a = 2,3$ nm mesurée sur une image de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$).

Recherche et développement

les nanodispositifs. Les besoins se répartissent en deux catégories : (i) les pointes et les interactions pointe-échantillon, (ii) les mesures et leur interprétation.

- **Le recensement des différentes techniques et moyens de mesures** disponibles en France pour la nanométrie : un fichier a été constitué collaborativement où figurent aujourd'hui 150 instruments et pour chacun d'entre eux, les informations sur une quarantaine de paramètres (les grandeurs accessibles par la technique de mesure, la gamme de mesure, les points faibles et les points forts, les conditions de mesure, l'existence d'une éventuelle traçabilité métrologique et le mode de la mesure (destructive, intrusive) ainsi qu'un contact expert au sein du club). Ce fichier est régulièrement mis à jour. Ces informations pourront, dans un futur proche, être disponibles gracieusement sur simple demande, sous certaines conditions.
- Une première enquête menée au sein du club a permis d'identifier deux domaines dans lesquels les attentes en matière de modélisation et simulation sont les plus précises pour les nanotechnologies : le domaine regroupant les activités relatives à la micro et nano électronique et aux micro/nanosystèmes, et le domaine de la caractérisation physicochimique des nanomatériaux.

Conclusion et perspectives

Au cours de ces deux premières années d'expérience, le Club nanoMétrologie a montré son fort potentiel dans l'établissement d'une véritable passerelle entre les secteurs industriel et académique pour faire face aux enjeux métrologiques que soulèvent les nanosciences et les nanotechnologies. Son mode de fonctionnement en réseau avec la mise en place d'une plateforme collaborative, un site internet, l'organisation de journées thématiques, la publication

d'une newsletter *etc.*, permet une mise en contact efficace des participants et l'émergence de projets communs. Le club a également tenu son rôle de diffuseur de connaissances vers le monde industriel [11].

Dans le cadre des actions menées au sein des différents groupes de travail, les problématiques telles que la métrologie des nanoparticules (en solution, déposées sur substrat ou en aérosol) et la nanométrie dédiée à la micro et opto-électronique sur des grandeurs dimensionnelles et électriques montrent des besoins précis et pour certains urgents en termes d'étalons et de moyens d'étalonnage. De plus, un recensement important des instruments utilisés sur le plan national à des fins nanométriques a été réalisé.

En termes de perspectives à court terme, de nouveaux sujets nanométriques vont être traités dans le cadre de journées thématiques spécifiques à venir. Il en est ainsi de la nanotopographie (nanométrie dimensionnelle sur de grandes surfaces), des mesures locales de propriétés thermiques, de grandeurs magnétiques, de flux optique, de la mesure de propriétés mécaniques sur des nanosystèmes simples (nanoparticules sur une surface par exemple)...

Pour faire suite à une forte demande des adhérents, deux comparaisons inter-laboratoires sont en préparation.

La première concerne la mesure dimensionnelle d'étalons ou de structures de référence (par exemple un réseau bidimensionnel) dédié à la microscopie champ proche et plus particulièrement à la microscopie à force atomique (AFM). En fonction du choix porté sur l'étalon « voyageur », la comparaison pourrait également concerner d'autres techniques telles que la microscopie électronique à balayage (SEM). Le but principal est de fournir aux participants une idée de l'état d'étalonnage des équipements.

La seconde comparaison concerne les mesures dimensionnelles de nanoparticules. Ce travail permettra aussi de comparer les mesures provenant de différentes méthodes fondées sur des principes physiques différents. La restitution des résultats sera suivie d'une discussion sur les protocoles utilisés. Plusieurs types de nanoparticules ont d'ores et déjà été choisis et serviront de matériaux de référence (NP de SiO₂, d'Or et d'hématite) et sept techniques ont été retenues pour les mesures dimensionnelles : microscopie électronique à transmission (TEM) ou à balayage (SEM), microscopie à force atomique (AFM), spectrométrie à lumière diffusante (DLS), méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) de mesure de surface spécifique par adsorption d'un gaz, diffraction par rayons X (XRD) et technique de fractionnement par couplage flux-force (FFF).

Références

- [1] Nanofutures, "Integrated Research and Industrial Roadmap for European Nanotechnology", 2012 www.nanofutures.info/
- [2] R. Bogue, *Sensor Rev.* **27**, 2007
- [3] Co-nanomet project output, www.co-nanomet.eu
- [4] International Technology Roadmap for semi-conductors, www.itrs.net
- [5] R.K. Leach *et al.*, *Nanotechnology*, **22**, 2011.
- [6] Rapport d'expertise collective, AFSSET, « Les nanomatériaux – Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement », juillet 2006.
- [7] Rapport d'expertise collective, AFSSET, « Evaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement », mars 2010.
- [8] Rapport NanoDM, AFFSAPS : évaluation biologique des dispositifs médicaux contenant des nanomatériaux, février 2011
- [9] "Scientific opinion: the potential risks arising from nanoscience and nanotechnologies on food and feed safety", *The EFSA Journal*, **959**, 2009.
- [10] www.club-nanometrologie.fr
- [11] « Nanométrie », *Spectra Analyse*, numéro spécial Septembre 2013.