

Презентация:

**«ИННОВАЦИИ В РАЗВИТИИ КОМПАНИИ «ЭСТО-ВАКУУМ» - процессы и оборудование для вакуумно-плазменного формирования наноструктурированных пленок, слоев и покрытий»**

Presentation:

**«INNOVATIONS IN THE DEVELOPMENT COMPANY «ESTO-VACUUM» - vacuum & plasma processes and equipment for formation nanostructured films, layers and coating»**

Докладчик: **Киреев Валерий Юрьевич** – д.т.н., зам. директора департамента научных исследований и перспективных разработок компании «ЭСТО-Вакуум».

Presenter: **Valeri Yu Kireev** – Dr. Sci., depute head R&D department company “ESTO-Vacuum” (valerikireev@mail.ru)

Компания ООО «ЭСТО-Вакуум»: 124460, Москва, Зеленоград, проезд 4806, дом 4, стр.1; тел/факс: +7-(499)-710-60-00; эл. почта: [info@esto-vacuum.ru](mailto:info@esto-vacuum.ru)  
Компания ООО «ЭСТО-Вакуум»: 124460, Москва, Зеленоград, проезд 4806, дом 4, стр.1; тел/факс: +7-(499)-710-60-00; эл. почта: [info@esto-vacuum.ru](mailto:info@esto-vacuum.ru); сайт: [www.esto-vacuum.ru](http://www.esto-vacuum.ru)  
Joint stock company “ESTO-Vacuum”: 124460, proezd 4806, 4, bld.1, Moscow, Zelenograd; tel/fax: +7-(499)-710-60-00; e-mail: [info@esto-vacuum.ru](mailto:info@esto-vacuum.ru)  
Joint stock company “ESTO-Vacuum”: 124460, proezd 4806, 4, bld.1, Moscow, Zelenograd; tel/fax: +7-(499)-710-60-00; e-mail: [info@esto-vacuum.ru](mailto:info@esto-vacuum.ru); site: [www.esto-vacuum.ru](http://www.esto-vacuum.ru)

Москва, 2011

Moscow, 2011

Перевод вещества в коллоидное (ультрадисперсное) состояние называется наноструктурированием, под которым следует понимать не только получение его в виде свободных наночастиц и нанослоев, но создание и формирование на поверхности вещества наноструктур и нанослоев, а в объеме физических и/или химических нанофаз, а также нанополостей, которые можно рассматривать как своеобразные нанообъекты, отделенные от остальной структуры поверхностями раздела (см. табл. 1).

Вещества, материалы и среды в коллоидном состоянии с размерами фаз, частиц, структур и слоев в диапазоне 1,0-100 нм хотя бы по одной координате, принято называть наносистемами, а сами такие объекты - наночастицами, наноструктурами, нанослоями, (нанопленками), нанофазами и нанополостями, обычно обозначая их совокупность термином «**нанообъекты**».

Под технологией, в производственном смысле, понимаются способы контролируемого преобразования вещества, энергии, информации в процессе изготовления продукции, обработки и переработки материалов, сборки готовых изделий, контроля качества, управления.

**Тогда: нанотехнологии - это способы контролируемого получения веществ, материалов и сред в наноструктурированном (коллоидном) состоянии с новыми физико-химическими свойствами, сопровождающиеся исследованием этих свойств и измерением характеристик и последующим использованием в различных отраслях науки, техники и промышленности.**

Таким образом, в настоящее время установлено, что в основе нанотехнологий лежит контролируемое наноструктурирование веществ и материалов, приводящее к получению новых искусственных (отсутствующих в природе) внутренних структур этих веществ и материалов, определяющих их уникальные физико-химические свойства. Практически, контролируя процессы наноструктурирования, можно получить неограниченные наборы искусственных аллотропных и полиморфных

Классификация состояния вещества по степени его дисперсности приведена в табл. 1.

.Таблица 1

Состояние вещества	Раздробленность вещества	Размер частиц, нм	Степень дисперсности D, см <sup>-1</sup>	Число атомов в одной частице шт.	Средство наблюдения
Макроскопическое	Грубодисперсная	10 <sup>7</sup> - 10 <sup>5</sup>	10 <sup>0</sup> - 10 <sup>2</sup>	>10 <sup>18</sup>	Невооруженный глаз
Микроскопическое	Тонкодисперсная	10 <sup>5</sup> - 10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>5</sup>	>10 <sup>9</sup>	Оптические микроскопы
Коллоидное или наноструктурированное	Ультрадисперсная	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>0</sup>	10 <sup>5</sup> - 10 <sup>7</sup>	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>2</sup>	Ультрамикроскопы, РЭМ, ТЭМ, СЗМ
Молекулярное, атомное и ионное	Молекулярная, атомная и ионная	10 <sup>0</sup> - 10 <sup>-1</sup>	>10 <sup>7</sup>	<10 <sup>2</sup>	Высокоразрешающие (<0,1 нм) РЭМ, ТЭМ, СЗМ

Примечание: РЭМ и ТЭМ – сканирующие и просвечивающие электронные микроскопы; СЗМ – сканирующие зондовые микроскопы.

модификаций любых веществ и материалов, устойчивых в условиях получения и эксплуатации, и имеющих регулируемые новые (требуемые) физико-химические свойства.

К таким свойствам относятся: прочность, теплоемкость, температура плавления, электрические и магнитные характеристики, реакционная способность. Подобные различия называются размерными (или масштабными) эффектами. Кроме того, если размеры нанобъектов, хотя бы в одном измерении меньше критических длин, характеризующих многие физические явления, то у них появляются физико-химические свойства квантовомеханической природы.

Обобщив в 1904-1910 гг. результаты исследований дисперсных систем, профессор Санкт-Петербургского Горного института П.П. фон Веймарн сформулировал фундаментальный принцип универсальности коллоидного состояния вещества:

**«Коллоидное (наноструктурированное) состояние не является обособленным, обусловленным какими-либо особенностями состава вещества. При определенных условиях каждое вещество может быть получено в коллоидном (наноструктурированном) состоянии».**

Таким образом, любое вещество может быть получено в виде коллоида и, следовательно, целесообразно говорить не о **коллоидных (наноструктурированных) веществах**, а именно о **коллоидном (наноструктурированном) состоянии, как свойстве Материи.**

Именно поэтому можно говорить о неисчерпаемости нанотехнологий и с полным основанием считать П. фон Веймарна, а не Р. Фейнмана, основателем нанотехнологий

Принцип универсальности требует введения **в качестве пятого агрегатного (фазового) состояния**, наряду с твердым, жидким, газообразным и плазменным, **коллоидного (ультрадисперсного, наноструктурированного) состояния вещества.**

**В наносистемах (наноструктурированных веществах, материалах и средах)** можно выделить следующие **нанообъекты**:

- свободные наночастицы;
- свободные нанослои (нанопленки);
- наночастицы различных веществ в аэрозолях и эмульсиях;
- нанопузырьки (газовые наноячейки) в жидких пенах различных веществ;
- наночастицы различных веществ в коллоидных растворах (золях) или в коагулированных коллоидных растворах (гелях);
- поверхностные физические и химические наноструктуры (наноямки, нановыступы, наноканавки, наностенки);
- поверхностные химические наноструктуры (кластеры, фуллерены, углеродные нанотрубки и т.д.);
- поверхностные физические и химические нанослои (нанопленки) и их наборы;
- объемные физические наноструктуры (нанокристаллические зерна, наноразмерные полиморфные фазы, нанопоры, нанопузырьки и наноканалы);
- объемные химические наноструктуры в виде наночастиц и нанослоев вещества, чужеродных данному веществу;
- макромолекулы полимеров (следует отметить, что наличие распределения по размерам является признаком, отличающим наночастицы от макромолекул);
- супрамолекулярные наноструктуры: макромолекулы, мицеллы, везикулы, липосомы, дендриты, полимолекулярные ансамбли, молекулярные слои, клатраты - молекулярные комплексы типа «хозяин – гость» и др.;
- биологические наноструктуры: вирусы, белки, хромосомы, нуклеиновые кислоты ДНК и РНК, гены и др.

Первоначально объективные физические и химические закономерности ультрадисперсного (коллоидного) состояния вещества изучала **коллоидная химия**, которая сформировалась в начале 20-го века в самостоятельную научную дисциплину и, впоследствии, стала **научной основой** промышленных производств многих материалов.

Основные отрасли науки и промышленности, изучающие коллоидное (ультрадисперсное, наноструктурированное) состояние веществ и материалов (наносистемы) и использующие нанотехнологии для их получения, исследования и применения, приведены на рис. 1.



Рис. 1. Основные отрасли науки и промышленности, изучающие коллоидное (ультрадисперсное, наноструктурированное) состояние веществ и материалов и использующие нанотехнологии для их получения, исследования и применения.

**Нанообъекты** занимают промежуточное состояние **между атомно-молекулярным и конденсированным непрерывным (континуальным) состоянием вещества**, к которому относятся объекты микро- и макромира .

Поэтому **нанообъекты** могут формироваться:

- из более крупных непрерывных объектов макро- или микроскопического уровня **путем их диспергирования** (измельчения, рассеяния) (**диспергационные методы нанотехнологий** - подход «**сверху вниз**» или «**top-down**»);
- и из более мелких дискретных объектов (молекул, атомов, ионов, структурных единиц) атомно-молекулярного уровня вещества **их конденсацией** (объединением, уплотнением) (**конденсационные методы нанотехнологий** - подход «**снизу вверх**» или «**bottom up**»).

**Наносистемы** (наноструктурированные вещества, материалы и среды) также могут формироваться из **нанообъектов диспергационными и конденсационными методами**.

Если **нанообъекты** образованы из непрерывного вещества **диспергационным методом**, а **наносистема** сформирована из этих **нанообъектов конденсационным методом**, то обычно формулируется, что **наносистема** образована из непрерывного вещества **дисперсионно-конденсационным методом** (рис. 2 ).

Если же **нанообъекты** образованы из дискретных молекул, атомов, ионов или структурных единиц **конденсационным методом**, а **наносистема** из этих **нанообъектов** сформирована **диспергационным методом**, то часто отмечается, что **наносистема** образована из дискретных частиц вещества **конденсационно-диспергационным методом** (рис. 2).

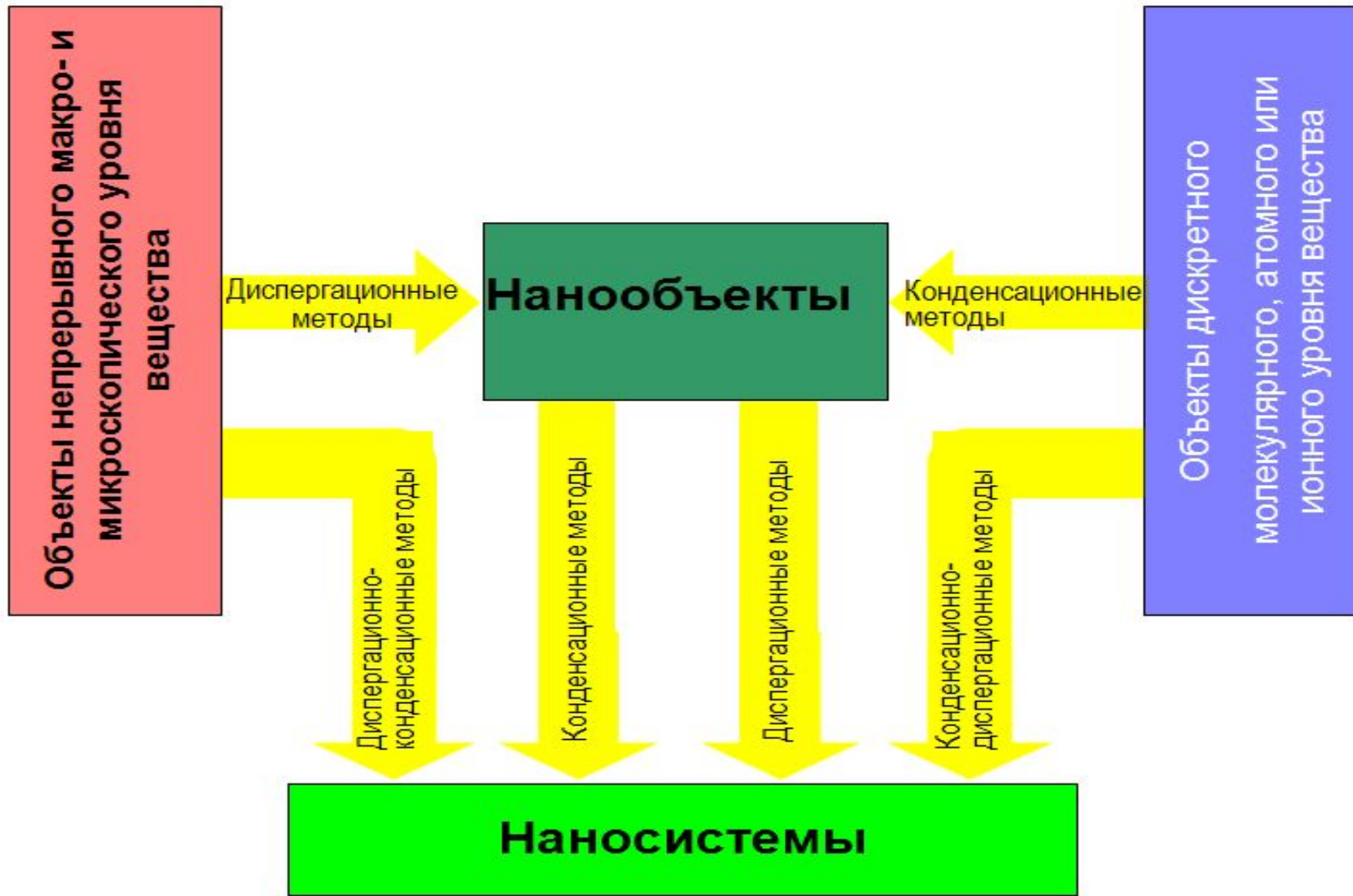


Рис. 2. Классификация методов нанотехнологий для получения нанообъектов и наносистем.



В отличие от объектов атомно-молекулярного уровня и непрерывных веществ и материалов микро- и макроскопических уровней физико-химические свойства **нанообъектов и наносистем в значительной степени определяются параметрами внешней среды.**

При этом **под параметрами внешней среды** понимаются:

- вид и агрегатное состояние среды, в которой происходит процесс получения нанообъектов и наносистем;
- режимы процессов получения и обработки нанообъектов и наносистем;
- конструкция, материал и размеры процессных камер и их элементов, в которых происходит процесс получения нанообъектов и наносистем;
- материал, качество обработки и очистки поверхности подложек, на которых происходит процесс получения нанообъектов и наносистем.

Таким образом, **в основе классификации нанообъектов и наносистем обычно лежат способы (методы) их получения** ([1] - Киреев В.Ю. Введение в технологии микроэлектроники и нанотехнологии. – М.:ФГУП «ЦНИИХМ», 2008. – 432 с.).

Автор настоящей презентации согласен с утверждением академика РАН Бучаченко А.Л. ([2] -А.Л. Бучаченко. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века. – Успехи химии. 2003, том 72, № 5, с. 419 – 437.), что **границы области размеров в нанометрах не могут быть корректными критериями наноструктурированного состояния вещества**, изучаемого нанохимией.

Однако, размерные границы коллоидного (наноструктурированного) состояния вещества были введены еще в начале 20-го века, когда при определении нижней границы не были точно известны размеры атомов и молекул, а верхней граница оценивалась по предельному разрешению оптических микроскопов ([3] - В. Киреев. Нанотехнологии: история возникновения и развития. - Наноиндустрия, 2008, № 2, с. 2 - 8.).

В настоящее время наноструктурированное состояние вещества или мир нанообъектов можно охарактеризовать с четырех точек зрения: классической коллоидной химии; физики низкоразмерных структур; нанохимии и полевой физики.

Коллоидная химия использует только размерный критерий, т.е. диапазон (1,0 – 100) нм.

Физика низкоразмерных структур оперирует размерами, меньшими критических длин, характеризующих изучаемые физические явления, т.е. началом проявления квантовомеханических эффектов.

**Согласно нанохимии [2], мир нанообъектов простирается от индивидуальных атомов или молекул до континуальных (непрерывных) систем, составляющих объекты (фазы) микроскопического или макроскопического уровня, причем нанообъекты проявляют физико-химические свойства отличные от других объектов идентичного химического состава, и эти свойства зависят от размера нанообъектов (количества атомов, молекул или структурных единиц в них).**

**С точки зрения полевой физики, основное отличие нанообъектов от других объектов заключается в том, что для первых потеря или приобретение одного элемента (атома, молекулы, структурной единицы) значительно изменяет форму и (или) набор их энергетических полевых оболочек, а, следовательно, их внутреннюю структуру и (или) химический состав и, в конечном итоге, физико-химические свойства ([4] - Киреев В.Ю., Врублевский Э.М., Недзвецкий В.С. и Сосновцев В.В. Философские, физические и химические аспекты объектов и методов нанотехнологий. – Информация и инновации. 2010, специальный выпуск, с. 1 – 90.) .**

Таким образом, в соответствии с классической наукой могут существовать нанообъекты, не являющиеся таковыми с точки зрения нанохимии, так как не обладают размерным эффектом относительно изменения физико-химических свойств.

Например, частица железо почти полностью теряет специфические физико-химические свойства (энергия ионизации, магнетизм) и приближается к металлическому железу при числе атомов в частице  $n = 15$ . При  $n > 15$  она остается наночастицей в размерном смысле, но теряет качества нанообъекта, в котором, согласно нанохимии, свойства являются функцией размера [2].

Контролируемое наноструктурирование материалов пленок, пленочных структур и покрытий, наносимых в вакууме, эффективнее всего проводить непосредственно в процессе их осаждения на подложки (или изделия), используя управляемые ионно-плазменные обработки подложек и/или попеременное использование источников нанесения пленок различных материалов (рис. 3).

Например, изменяя энергию и плотность тока потока ионов аргона, облучающих подложку в процессе нанесения на нее пленок меди из магнетронного источника, можно получить слои меди с различной степенью наноструктурирования и ориентации зерен, а, следовательно, с различной удельной проводимостью. Аналогичным образом, только используя ионы газовой смеси аргон/метан/водород можно получить различные пленки углерода: от аморфного графита до алмазоподобных слоев. Формируя с помощью реактивного магнетронного нанесения структуру из сотни чередующихся слоев нитридов ниобия и тантала толщиной по 20 нм, можно получить сверхтвердое наноструктурированное покрытие.

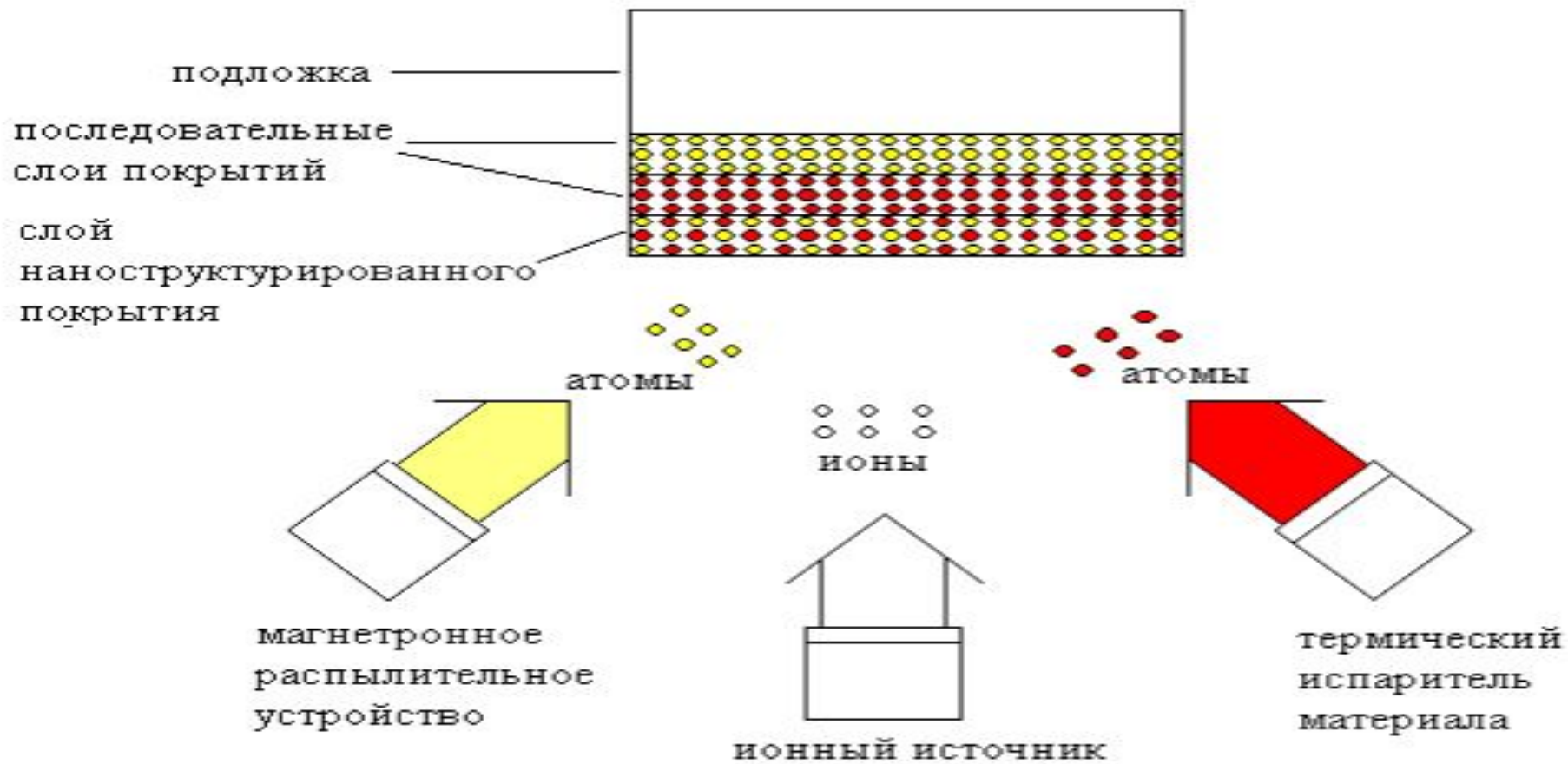


Рис. 3. Принципы наноструктурирования пленок и покрытий при их нанесении на подложку с использованием вакуумно-плазменных и ионных процессов

Стратегическим направлением компании ООО «ЭСТО-Вакуум» в области развития nanoиндустрии является разработка и изготовление серийного технологического вакуумно-плазменного оборудования, позволяющего энергетически с помощью независимого варьирования параметрами ионного пучка и потока материала управлять процессом формирования структуры наносимых или выращиваемых на подложке пленок, пленочных структур и покрытий различных материалов (рис. 4).

Таким образом, на установках компании ООО «ЭСТО-Вакуум» серии «Caroline» получение пленок, пленочных структур и покрытий с уникальными (требуемыми) физико-химическими свойствами может быть поставлено на поток, так как длительные и дорогостоящие научные исследования заменяются независимым варьированием параметров энергетического потока и потока конденсирующего (наносимого) вещества или материала.

В настоящее время компания ООО «ЭСТО-Вакуум» ведет разработку кластерной вакуумной установки на базе интегрированного комплекса запатентованных ионно-плазменных устройств с независимой регулировкой операционных параметров каждого устройства, которая будет являться универсальным инструментом для получения новых пленочных материалов, структур и покрытий с уникальными (требуемыми) физико-химическими свойствами.

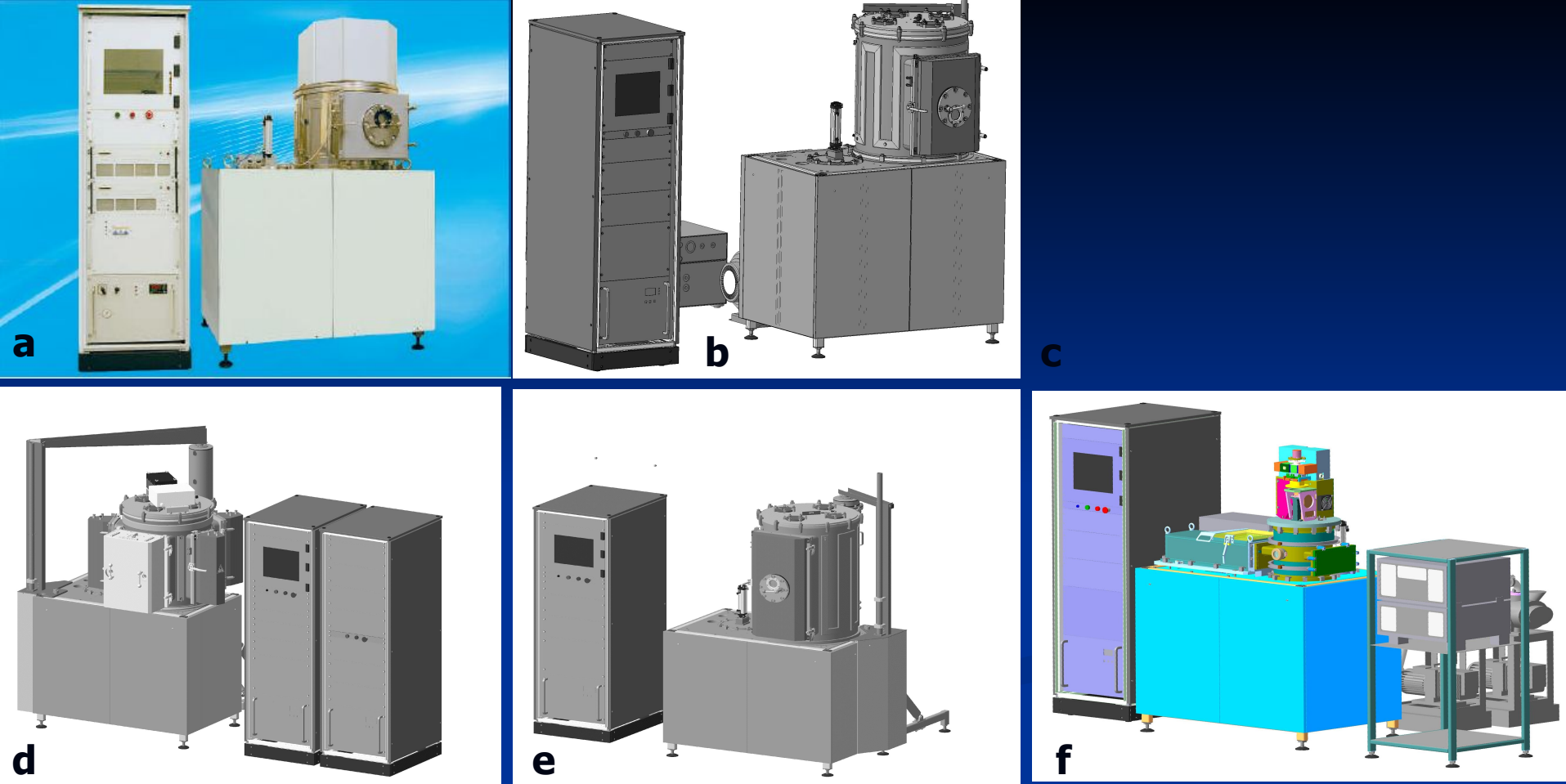


Рис. 4. Оборудование серии «Caroline» для получения наноструктурированных пленок, слоев и покрытий фирмы «ЭСТО-Вакуум»: **a** – модель D12A1 для термического, ионно-лучевого магнетронного нанесения с ионным ассистированием; **b, e** – модели D12B и D12C для магнетронного одностороннего нанесения с ионным ассистированием; **c, d** – модели D12B1 и D12B3 для магнетронного двустороннего нанесения с ионным ассистированием; **f** – модель PECVD 15 для химического осаждения из газовой фазы с плазменным ассистированием.