



# НАНОТЕХНОЛОГИЯ: ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЧАСТИЦ

В.Калечиц,  
vik@clri.ru

Нанотехнологии требуются приборы и методы измерения наночастиц в диапазоне 1–100 нм. Это могут быть также макрообъекты, структура которых контролируемо создается с разрешением на уровне отдельных атомов либо макрообразования, содержащие нанобъекты.

## Взаимосвязь технологии чистых помещений и нанотехнологий

Очевидно, что для работы с нанобъектами требуется технологическая среда, в которой отсутствуют загрязнители соответствующего размерного диапазона.

Технология чистых помещений сумела добиться внушительных успехов, обеспечивая постоянно растущие требования достаточно давно работающей в области наноразмеров микроэлектроники.

Еще в 2007 году Intel сообщил о прототипе процессора, наименьший структурный элемент которого примерно равен 45 нм. Компания намерена достичь размеров структурных элементов порядка 5 нм.

Компания AMD совместно с IBM анонсировала образцы процессоров с транзисторами в 32 нм и опытные изделия со структурными элементами в 22 нм.

Чистоту технологической среды для их производства обеспечивает глубокая очистка воздуха от частиц в нанодиапазоне и от молекулярных загрязнений.

Технология чистых помещений – типичный пример технологии, граничащей и кри-

тической по отношению к нанотехнологиям, поскольку без соответствующего уровня чистоты контролируемые операции с нанобъектами бессмысленны.

Следует отметить, что рабочей группой по чистым помещениям (WG 3) технического комитета Международной организации по стандартизации ISO/TC 209 разработан стан-

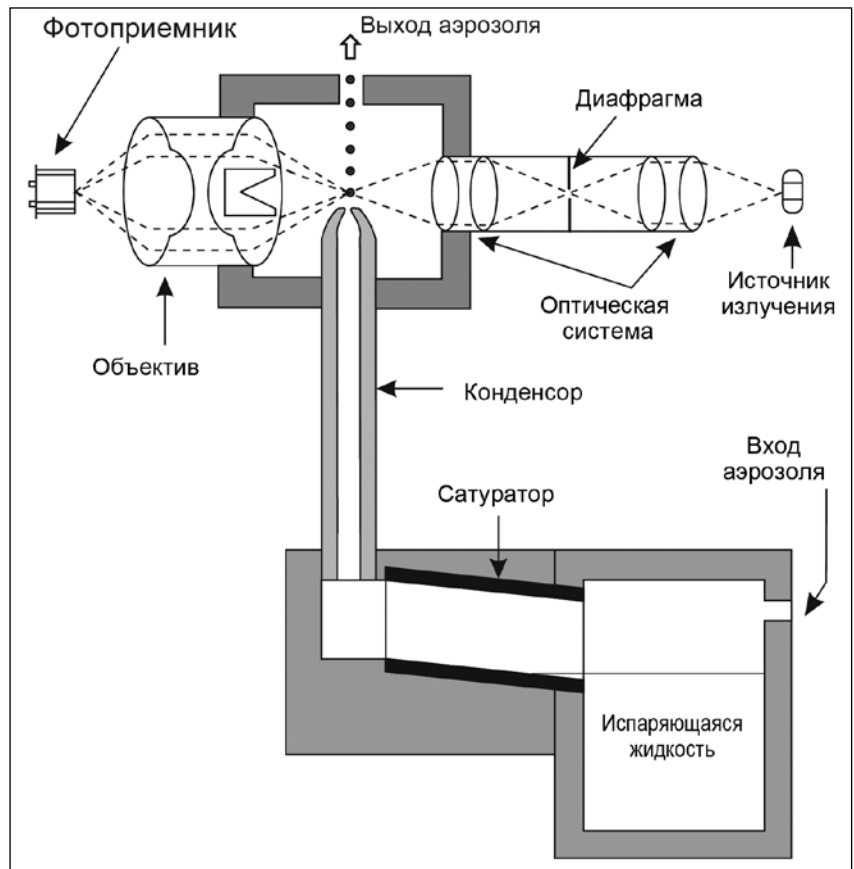


Рис.1. Принципиальная схема счетчика ядер конденсации

\* Существуют лазерные счетчики частиц с чувствительностью 50 нм – высокоточные приборы лабораторного класса, рассчитанные прежде всего на применение в исследованиях.



дарт ISO 14644-3 "Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды. Часть 3. Методы измерений" (в России – ГОСТ Р ИСО 14644-3: 2007 [1]), в котором уже содержатся описания приборов и методики измерений ультратонких (сверхмелких) частиц с размерами менее 100 нм.

Многие методы и приборы для контроля чистоты производственных помещений в нанодиапазоне могут применяться и для измерений характеристик продукции нанотехнологий (порошков, аэрогелей, кристаллов, других нанобъектов).

### Счетчики ядер конденсации

Основной прибор для контроля чистоты помещений – лазерный счетчик частиц в воздухе – имеет предельную чувствительность 100 нм\*. Перейти к меньшим частицам мешают чисто физические причины – необходимость увеличения мощности лазера приводит к нагреву и даже сгоранию исследуемых частиц, становится заметным рассеяние на флуктуациях плотности воздуха.

Для измерений в нанодиапазоне еще в середине XX века в дополнение к оптическому счету частиц применялось их укрупнение. Приборы, в которых используется такой принцип, получили название счетчиков ядер конденсации (*condensation nucleus counters – CNC*). Для их обозначения получил рас-

пространение и другой термин – счетчик конденсированных частиц (*condensation particle counter – CPC*).

Поступающие на вход прибора частицы (рис.1) оказываются в среде насыщенного пара специального вещества и затем в конденсоре, где их размер увеличивается вследствие конденсации пара на каждой отдельной частице, в силу особенностей процесса укрупняются до одного и того же размера (обычно порядка 30–60 нм), т. е. информация о первоначальном размере наночастиц теряется.

Укрупненные частицы попадают в лазерный счетчик (один из составных блоков CNC) и прокачиваются поодиночке через луч лазера. Концентрация наночастиц после их укрупнения определяется как в обычном счетчике аэрозолей по числу импульсов рассеянного частицами света и с учетом объема прокаченного воздуха.

Поскольку такая концентрация часто весьма велика, во многих приборах при превышении некоторой величины предусмотрен переход от счета отдельных частиц к определению их концентрации менее точным, чем счет отдельных частиц, фотометрическим методом, что следует учитывать при анализе результатов измерений.

При применении счетчиков ядер конденсации крайне нежелательно использование пробоотборных трубок, что связано с очень высокими значениями коэффициентов диффузии наночастиц, приводящей к их существенным потерям в таких трубках.

Первые счетчики ядер конденсации работали на бутиловом спирте (*n-butyl*). Со временем были разработаны приборы, в которых использовались более нейтральные вещества. В 1990-е годы появились счетчики, работающие на деионизованной воде. Вместе с тем ряд характеристик приборов на бутаноле пока непревзойден.

Приборы различных фирм довольно близки по основным

метрологическим характеристикам. При их выборе большую роль играют вспомогательные технические параметры – в частности, фоновые значения счета, время отклика, заметно влияющие на точность измерений, эргономические факторы – прежде всего, наличие встроенного насоса, память, информативность отображаемых на дисплее данных, внешние подключения, возможность выбора скорости пробоотбора.

По таким параметрам отличным потенциалом обладают приборы фирмы НСТ (Ю. Корея), имеющие хорошее соотношение цена/качество. Лидером же в разработке новых моделей подобных приборов по-прежнему остается американская компания TSI, выпускающая, в частности, ручной счетчик конденсированных частиц, мод. 3007 (рис.2), работающий от аккумуляторной батареи, и прецизионные счетчики для исследовательских работ, например, модели 3776 и 3786, позволяющие измерять размеры наночастиц от 2,5 до 20 нм.

Все ведущие производители CNC выпускают модификации счетчиков ядер конденсации, специально сконструированные для контроля выхлопных газов двигателей, поскольку по



Рис. 2. Ручной счетчик конденсированных частиц модель 3007 (фирма TSI)



Рис.3. Счетчик конденсированных частиц модели 4312 с выведенной на экран зависимость счетной концентрации частиц от времени (фирмы НСТ)

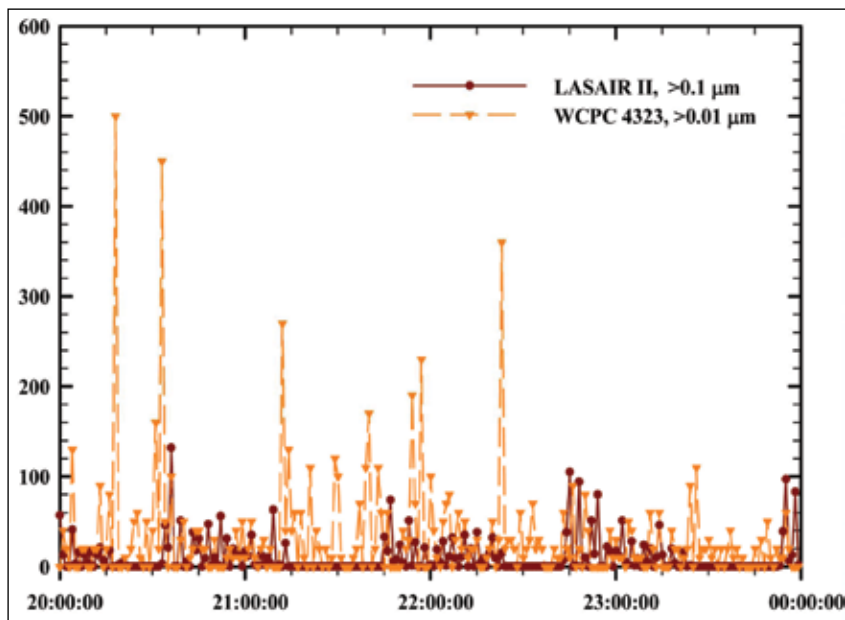


Рис.4. Зависимость счетной концентрации частиц размером более 0,1 мкм от времени (Lasair II); аналогичная зависимость для частиц размером более 0,01 мкм (счетчик конденсированных частиц 4323 (фирмы НСТ))

измеренная счетчиком конденсационных частиц 4323 фирмы НСТ. Измерения проводились на действующей линии по производству микрочипов [4]. В некоторых случаях наблюдалось совпадение результатов. Очевидно, регистрируются действия, приводящие к генерации субмикронных частиц, однако в большинстве случаев результаты, полученные с помощью счетчика ядер конденсации в несколько раз превышают данные, полученные с использованием традиционного счетчика частиц. Это означает, что в первом случае удается зафиксировать события, характеризующиеся образованием значительного числа наночастиц.

нормам выбросов Евро V обязательен контроль содержания частиц в нанодиапазоне.

Следует подчеркнуть, что такие счетчики важны не только для нанотехнологий, но и непосредственно для контроля чистоты помещений, поскольку измерение наночастиц в чистых помещениях уже свя-

зано с нанообъектами и кроме того высокоинформативно. Для иллюстрации на рис.4 приведена зависимость от времени счетной концентрации частиц размером более 0,1 мкм, измеренная с помощью прибора Lasair II (PMS, США), и такая же зависимость для частиц размером более 0,01 мкм,

**Дифференциальные анализаторы подвижности**

Как отмечалось, при измерениях наночастиц с помощью счетчиков ядер конденсации информация об их первоначальном размере теряется, поэтому для нанодиапазона требуется комплекс приборов, в который должен входить также дифференциальный анализатор подвижности – ДАП (differential mobility analyzer – DMA). ГОСТ Р ИСО 14644-3:2007 определяет ДАП как "устройство, позволяющее получить распре-

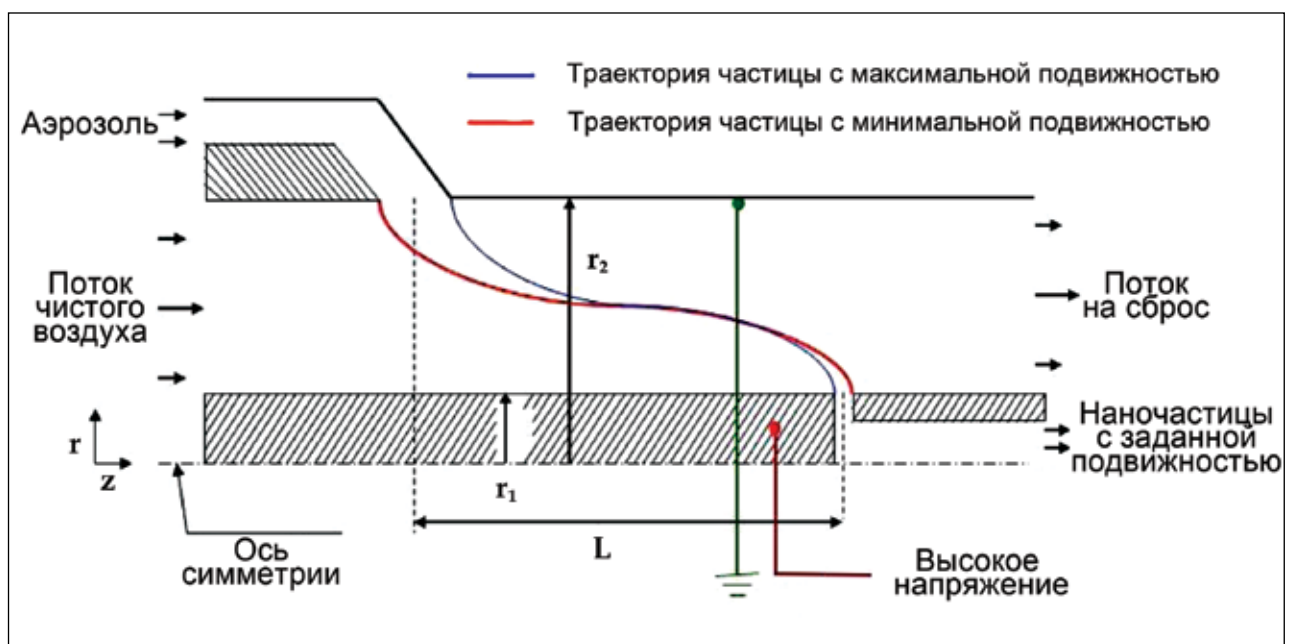


Рис.5. Принцип действия дифференциального анализатора подвижности

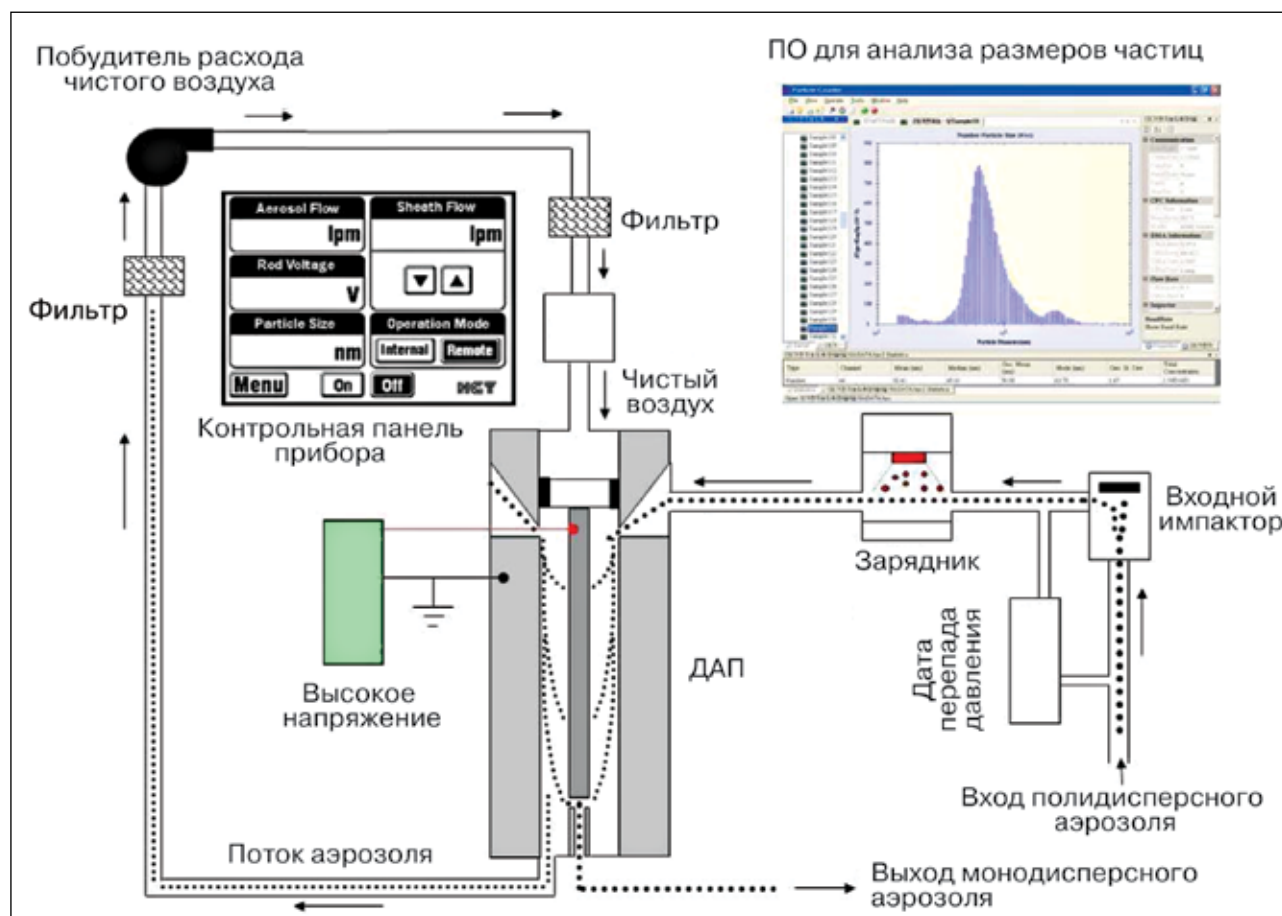


Рис.6. Схема сканирующего спектрометра наночастиц SNPS (НСТ)

деление частиц по размеру, при этом его действие основано на принципе разделения частиц в электрическом поле по их подвижности" [3].

ДАП представляет собой цилиндрический коаксиальный конденсатор, наружный металлический цилиндр которого заземлен, а на центральный цилиндр-электрод подается высокое напряжение. Поток заряженных аэрозольных частиц проходит между наружным и центральным цилиндрами. Подвижность аэрозольной частицы определяется ее электростатическим зарядом и массой, т.е. частицы одного размера и заряда будут вести себя в электромагнитном поле одинаково.

В зазор между наружным цилиндром внутреннего радиуса  $r_2$  и центральным цилиндром наружного радиуса  $r_1$  поступает поток не содержащий загрязнений чистого воздуха

(рис.5). Предварительно заряженный анализируемый аэрозоль поступает через отверстия, сделанные по окружности радиуса  $r_2$ , лежащей на внутренней поверхности наружного цилиндра. Под действием электромагнитного поля частицы движутся к центральному ци-

линдру, причем чем больше их заряд и меньше масса, тем быстрее они достигают его. Если на расстоянии  $L$  от точки ввода частиц в поток на поверхности внутреннего цилиндра сделано отверстие, в него попадут только частицы с одним и тем же зарядом (при их равновесной за-



Рис.7. Сканирующий спектрометр наночастиц SNPS



Рис.8. Зарядное устройство фирмы НСТ



Рис.9. Коллектор наночастиц NAS, модель 3089 (TSI)

ряженности – частицы одинакового размера).

В результате, поток воздуха, выходящий из внутреннего канала в центральном цилиндре, содержит частицы одинакового размера и заряда, т.е., подавая на вход ДАП полидисперсный аэрозоль, на выходе можно получить выделенные из потока монодисперсные частицы.

Это, в частности, позволяет использовать ДАП в качестве генератора монодисперсных частиц, причем, меняя напря-

жение на центральном цилиндре, можно, например, изменять их размер.

Если на выходе ДАП поставить регистрирующий прибор, например, счетчик ядер конденсации, можно, меняя напряжение, построить функцию распределения по размерам частиц, подаваемых на вход прибора.

По такой схеме функционируют приборы для определения размеров частиц в нанодиапазоне, хотя в их состав входят не только ДАП и СРС, но

и зарядное устройство, НЕРА-фильтры, побудитель расхода, датчики и контроллер, обеспечивающий слаженную работу систем комплекса и отображающий на дисплее счетчика ядер конденсации или на экране компьютера параметры процесса.

На рис.6 представлена схема, а на рис.7 – внешний вид сканирующего спектрометра наночастиц SNPS (scanning nanoparticle spectrometer) (НСТ). Аналогичные приборы других произво-

**Характеристики некоторых сканирующих счетчиков наночастиц**

	НСТ SNPC (EPS 4410+СРС 4312) (Южная Корея)	TSI SMPS 3034 (США)	TSI SMPS 3785 (США)	MSP 1000XP (SMS) (США)	GRIMM SMPS+C (Германия)
Размеры измеряемых частиц, нм	5 ~ 900	10 ~ 487	2,5 ~ 1000	10 ~ 500	5 ~ 350
Число каналов (размерных диапазонов)	64	54	167	96	128
Входная концентрация, част./см <sup>3</sup> , макс.	10 <sup>7</sup>	10 <sup>8</sup>	2,4 x 10 <sup>6</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup>
Скорость пробоотбора, л/мин	0 ~ 1,5 регулируется	1,0 фиксирована	0,2 ~ 2 регулируется	0,3 фиксирована	0,3/1,5 фиксирована
Скорость потока чистого воздуха, л/мин	2~15 регулируется	4,0 фиксирована	2 ~ 20 регулируется	3,0 фиксирована	3,0 фиксирована
Время прогрева, мин	10	12	10	–	н. д.
Время сканирования, с	150	180	600	300	300
Зарядное устройство	Мягкий рентген (радиоактивные изотопы не применяются)	Kr-85	Kr-85	Po-210	Am-241
Дисплей	ЖК сенсорный LCD (320 x 240 pxl)	ЖК LCD (320 x 240 pxl)	ЖК LCD (320 x 240 pxl)	ЖК LCD	ЖК LCD (2 строки)
Выходы	USB	RS232	RS232, USB, Ethernet	Встроенный PC	RS232
Габариты, мм	290 x 310 x 340	590 x 360 x 450	640 x 410 x 460	318 x 521 x 432	220 x 260 x 300
Масса, кг	20	28	23,2	21,4	12



дителей могут носить названия – SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) (TSI), DMPS (Differential Mobility Particle Sizer), SMS (Scanning Mobility Sizer) (MSP).

Сравнение метрологических и потребительских характеристик некоторых сканирующих счетчиков наночастиц приведено в таблице.

Кроме НСТ практически все производители сканирующих счетчиков наночастиц используют радиоактивные источники излучения, ионизирующие воздух в камере, через которую проходит поток аэрозоля. НСТ удалось разработать зарядное устройство, в котором применяется мягкое рентгеновское излучение (рис.8).

Отсутствие источника радиоактивности, требующего особых мер безопасности и защиты, – серьезное конкурентное преимущество изделий НСТ, поскольку по остальным характеристикам ее зарядное устройство не уступает аналогичным изделиям с радиоактивными изотопами и рассматривается как безопасная альтернатива изделиям с радиоактивными источниками излучения. Это весьма актуально для российских потребителей, поскольку ввоз в нашу страну изделий с радиоактив-

ными источниками практически невозможен.

#### Коллекторы наночастиц

На выходе ДАП для регистрации отсепарированных монодисперсных заряженных наночастиц могут устанавливаться различные приборы. Простым и информативным выбором может быть коллектор наночастиц – устройство, где заряженные частицы осаждаются на подложку, в качестве которой используются силиконовые или стеклянные пластины, сетки-подложки для электронной микроскопии.

На рис.9 представлен общий вид коллектора наночастиц Nanometer Aerosol Sampler (NAS), мод. 3089 (TSI), а на рис.10 – схема его действия. Поток заряженных аэрозольных частиц поступает на вход прибора.

Напротив входного патрубка на электроде, подключенном к источнику высокого напряжения, устанавливается подложка, на которую частицы осаждаются под действием электростатических сил. Хотя наночастицы имеют большие коэффициенты диффузии, используемая геометрия аэрозольного потока обеспечивает высокую эффективность их осаждения.

Подобные коллекторы получили широкое распростране-

ние в нанотехнологических исследованиях, в частности, как простой способ регистрации наночастиц, а также как удобный и эффективный метод подготовки образцов для исследования наноматериалов при электронной или сканирующей микроскопии.

NAS, мод. 3089 позволяет отбирать пробы наночастиц в диапазоне от 2 до 200 нм. Аналогичные характеристики имеет коллектор наночастиц Nanoparticle Collector 4650 (НСТ). Приборы такого типа выпускаются и другими производителями.

В целом следует отметить, что нанотехнология – одно из наиболее быстро развивающихся и перспективных направлений науки, поэтому следует ожидать значительного прогресса в области приборов и методов контроля наночастиц и других нанообъектов. Это делает понятным принятие в 2009 году решения техническим комитетом (ISO/TC 209) о создании рабочей группы WG 10 для разработки проекта стандарта ISO 14644-3 «Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды. Часть 10. Нанотехнология». Несомненно, результаты этой работы будут важны как для ученых, работающих над новыми наноматериалами, так и для специалистов по технологиям чистых помещений.

#### Литература

1. Концепция развития в Российской Федерации работ в области нанотехнологий на период до 2010 года (от 18 ноября 2004 г. № МФ-П7-6194).
2. <http://www.iso.org>
3. ГОСТ Р ИСО 14644-3-2007 "Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды. Ч 3. Методы испытаний". – М.: Стандартинформ, 2008, с.50.
4. J.H.Ahn, K.T.Kang, J.U.Yoon, Y.T.Kwon (HCT Co., Ltd.), K.S.Jeon, K.H.Ahn (Hanyang University). Characterization of a High Flow Rate Water-Based CPC for Clean-Room Monitoring. AAAR's 27th Annual Conference October 20-24, 2008, Rosen Shingle Creek Orlando (USA).

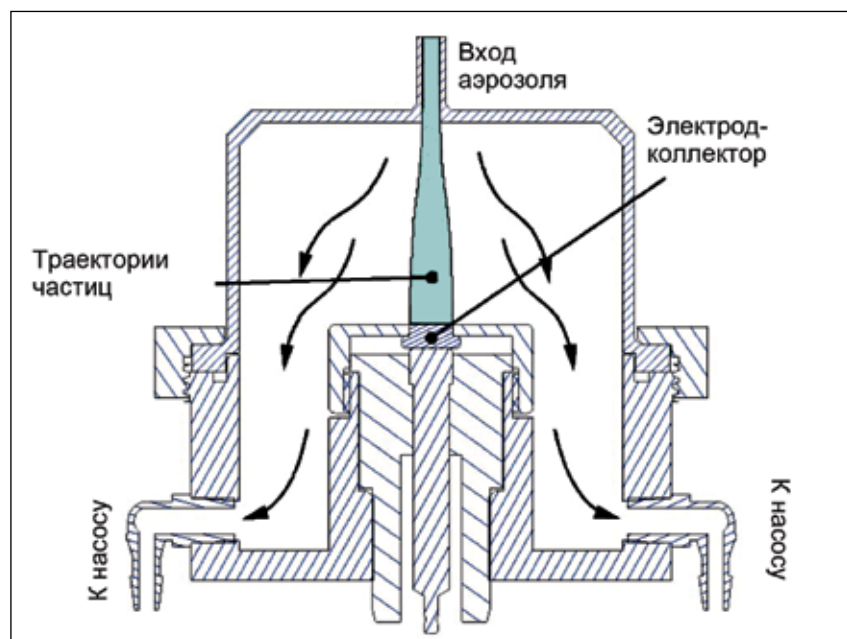


Рис.10. Схема действия коллектора наночастиц NAS 3089