

ISSN 1813-8586

НАНО-И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

- Нанотехнологии
- Зондовая микроскопия
- Микромашины и наносистемы
- Молекулярная электроника
- Биоактивные нанотехнологии
- Элементы датчиков и биочипы
- Микроэлектромеханические системы
- Микрооптоэлектромеханические системы
- Биомикроэлектромеханические системы

Том 24, № 5, 2022





ПОЗДРАВЛЯЕМ ЮБИЛЯРА!

**28 сентября 2022 г. исполняется 75 лет
Заслуженному деятелю науки,
доктору технических наук, профессору,
научному руководителю ИСВЧПЭ РАН,
главному редактору журнала
«Нано- и микросистемная техника»
Петру Павловичу Мальцеву.**

П. П. Мальцев является известным специалистом в области электроники, он активно участвовал в разработке комплексно-целевых программ по разработке микросистемной техники двойного назначения и созданию приборов нанoeлектроники. За разработку и создание интегральных схем на арсениде галлия в 2000 г. в составе коллектива ученых ему была присуждена Премия Правительства Российской Федерации в области науки и техники за 1999 г.

П. П. Мальцев являлся научным руководителем тем при выполнении работ по заказу Минобрнауки России в рамках ФЦП «Развитие электронной компонентной базы и радиоэлектроники» на 2008–2015 гг. и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России» на 2007–2013 гг. и на 2014–2020 гг.

В 2010 г. П. П. Мальцев принимал участие в разработке технологической платформы «ТП 104 «Мобильные и беспроводные коммуникации в миллиметровом диапазоне длин (60–90 ГГц)» (организатор ИСВЧПЭ РАН), которая вошла в Технологическую платформу «СВЧ технологии», включенную в Перечень технологических платформ (утверждена решением Правительственной комиссии по высоким технологиям и инновациям в 2011 г.).

В 1999 г. по инициативе П. П. Мальцева был создан журнал «Микросистемная техника», который с 2005 г. выходит под названием «Нано- и микросистемная техника». Научная жизнь П. П. Мальцева тесно переплелась с работой в качестве главного редактора этого журнала. Он активно внедрял научные результаты в образовательный процесс и с 1999 по 2016 гг. возглавлял кафедру «Микросистемной техники» в Московском институте радиотехники, электроники и автоматики (МИРЭА). За время работы кафедры было подготовлено более трехсот специалистов по «Микросистемной технике», а также около десятка кандидатов технических наук.

П. П. Мальцев внес большой вклад в подготовку специалистов высшей квалификации, работая в составе экспертного совета Высшей аттестационной комиссии России (с 1998 по 2022 гг.).

П. П. Мальцев имеет государственные награды «Заслуженный деятель науки Российской Федерации» (2014 г.), медаль ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени (2021 г.) и награжден рядом медалей Минобороны. В 2015 г. ему присуждена «Премия им. А. А. Расплетина» Российской академии наук за цикл публикаций по созданию СВЧ систем-на-кристалле на широкозонных полупроводниках.

**Редакционный совет, редакционная коллегия и коллектив редакции журнала
сердечно поздравляют Петра Павловича Мальцева с юбилеем
и желают ему здоровья, благополучия и дальнейших творческих успехов
на благо российской науки и техники!**

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

Том 24. № 5 ✧ 2022

МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал включен в международные базы данных на платформе Web of Science: Chemical Abstracts Service (CAS), которая входит в Medline, и Russian Science Citation Index (RSCI).

Журнал индексируется в системе Российского индекса научного цитирования (РИНЦ) и включен в международную базу INSPEC. Журнал включен в Перечень международных реферируемых баз данных по научной специальности 1.4.15. Химия твердого тела и в Перечень научных и научно-технических изданий ВАК России по научным специальностям 1.3.11. Физика полупроводников и 2.2.2. Электронная компонентная база микро- и нанoeлектроники, квантовых устройств.

Журнал выпускается при научно-методическом руководстве Отделения нанотехнологий и информационных технологий Российской академии наук. Статьи имеют DOI

ISSN 1813-8586 DOI: 10.17587/issn1813-8586

Издается с 1999 г.

Главный редактор

Мальцев П. П., д.т.н., проф.

Зам. гл. редактора

Лучинин В. В., д.т.н., проф.

Шур М., д.ф.-м.н., проф. (США)

Редакционный совет:

Асеев А. Л., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Кульчин Ю. Н., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Лабунов В. А., д.т.н., проф., акад. НАНБ (Беларусь)

Нарайкин О. С., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН

Рыжий В. И., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

Сауров А. Н., д.т.н., проф., акад. РАН

Сигов А. С., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Чаплыгин Ю. А., д.т.н., проф., акад. РАН

Шевченко В. Я., д.х.н., проф., акад. РАН

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И., д.ф.-м.н., проф. (Беларусь)

Андреев А., к.ф.-м.н. (Великобритания)

Астахов М. В., д.х.н., проф.

Бакланов М. Р., д.х.н., проф. (Китай)

Басаев А. С., к.ф.-м.н.

Васильев А. А., д.т.н.

Викулин В. В., к.х.н., д.т.н., проф.

Дайнеко А. В., к.ф.-м.н.

Кальнов В. А., к.т.н.

Карякин А. А., д.х.н., проф.

Леонович Г. И., д.т.н., проф.

Панич А. Е., д.т.н., проф.

Пожела К., д.ф.-м.н. (Литва)

Рыжий М. В., Ph.D, проф. (Япония)

Сантос Э. Х. П., Ph.D, Ful. Prof. (Бразилия)

Сингх К., к.т.н. (Индия)

Телец В. А., д.т.н., проф.

Тимошенков С. П., д.т.н., проф.

Хабибуллин Р. А., к.ф.-м.н., доц.

Шубарев В. А., д.т.н., проф.

Редакция:

Антонов Б. И. (директор изд-ва)

Лысенко А. В. (отв. секретарь)

Чугунова А. В. (науч. ред.)

Шетинкин Д. А. (сайт)

СОДЕРЖАНИЕ

НАНОТЕХНОЛОГИИ

Мальцев П. П., Ганжа А. А., Павлов В. Ю., Михалев А. О., Козлитин А. И. Формирование полимерных нитей с наноразмерными образованиями из алюминия 219

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

Горюнов И. В., Иовдальский В. А., Федоров Н. А., Терёшкин Е. В., Медякова Е. В. Улучшение электрических характеристик ГИС генераторного модуля СВЧ диапазона 223

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Гусев Е. Э., Вертянов Д. В., Дюжев Н. А., Махиборода М. А., Тимошенков С. П. Технология временного бондинга для интеграции полупроводниковых пластин разного диаметра 230

Мустафаев М. Г., Мустафаев Г. А., Мустафаева Д. Г. Повышение эффективности микроэлектронной технологии при создании функционально-интегрированных элементов 237

Дрозд А. В., Яфясов А. М., Барабан А. П., Никифорова И. О. Технология молекулярного наслаивания при создании микроканальных пластин с высоким аспектным отношением 240

Кошелева Н. Н. Материал чувствительного элемента на основе диоксида олова для датчика газов 247

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

Филиппов И. А., Пронин И. А., Китаев А. С. Золь-гель-синтез полупроводникового порошка оксида цинка для варисторных структур 253

ПРИМЕНЕНИЕ МНСТ

Спивак Ю. М., Муратова Е. Н., Безверхний В. П., Мошников В. А. Пористый оксид алюминия для применения в медицине, включая адресную доставку лекарств 258

Аннотации и статьи на русском и английском языках доступны на сайте журнала (<http://microsystems.ru>; <http://novtex.ru/nmst/>) в разделе "Архив статей с 1999 г."

ПОДПИСКА:

по каталогу "Пресса России"
(индекс 27849)
в редакции журнала
(тел. 8(499) 270-16-52)

Адрес для переписки:

107076, Москва,
ул. Матросская Тишина,
д. 23, стр. 2, оф. 45
e-mail: nmst@novtex.ru

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

NANO- and MICROSYSTEMS TECHNOLOGY

(Title "NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEKHNIKA")

ISSN 1813-8586 DOI: 10.17587/issn1813-8586

Vol. 24

No. 5

2022

CHIEF EDITOR

Maltsev P. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

DEPUTY CHIEF EDITOR

Luchinin V. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

DEPUTY CHIEF EDITOR

Shur M. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (USA)

Editorial council:

Aseev A. L., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS
 Chaplygin Ju. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS
 Kuljchin Yu. N., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS
 Labunov V. A. (Belorussia), Sci. (Tech.), Acad. NASB
 Narajkin O. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS
 Ryzhii V. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
 Saurov A. N., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS
 Shevchenko V. Ya., Dr. Sci. (Chem.), Prof., Acad. RAS
 Sigov A. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS

Editorial board:

Abramov I. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (Belorussia)
 Andreev A., Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (UK)
 Astahov M. V., Dr. Sci. (Chem.), Prof.
 Baklanov M. R., Dr. Sci. (Chem.), Prof. (China)
 Basaev A. S., Cand. Sci. (Phys.-Math.)
 Dayneko A. V., Cand. Sci. (Phys.-Math.)
 Kalnov V. A., Cand. Sci. (Tech.)
 Karjakin A. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof.
 Khabibullin R. A., Cand. Sci. (Phys.-Math.), Ass. Prof.
 Leonovich G. I., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
 Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
 Pozhela K., Dr. Sci. (Phys.-Math.) (Lithuania)
 Ryzhii M. V., Ph. D., Prof. (Japan)
 Santos E. J. P., Ph. D., Prof. (Brasil)
 Shubarev V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
 Singh K., PhD (India)
 Telets V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
 Timoshenkov S. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
 Vasiliev A. A., Dr. Sci. (Tech.)
 Vikulin V. V., Cand. Chem. Sci., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

Editorial staff:

Antonov B. I. (Director Publ.)
 Lysenko A. V. (Executive secretary)
 Chugunova A. V. (Research Editor)
 Shchetinkin D. A. (site)

The Journal is included in the international databases of the chemical sciences — Chemical Abstracts Service (CAS) and of the engineering sciences — INSPEC, and it is also indexed in the Russian Science Citation Index (RSCI) based on the Web of Science platform. The Journal is included in the Russian System of Science Citation Index and the List of Journals of the Higher Attestation Commission of Russia. Its articles have DOI and are printed in the Journal in Russian and English languages. The Journal is published under the scientific-methodical guidance of the Branch of Nanotechnologies and Information Technologies of the Russian Academy of Sciences.

CONTENTS

NANOTECHNOLOGY

Maltsev P. P., Ganzha A. A., Pavlov V. Yu., Mikhalev A. O., Kozlitsin A. I. Polymer Threads Formation with Nanosized Aluminium Formation 219

MODELLING AND DESIGNING OF MNST

Goryunov I. V., Iovdalskiy V. A., Fyodorov N. A., Tereshkin E. V., Medyankova E. V. Improving the HICs Electrical Characteristics of the Microwave Generator Module 223

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

Gusev E. E., Vertyanov D. V., Djuzhev N. A., Makhboroda M. A., Timoshenkov S. P. Temporary Bonding Technology for Integration of Wafers of Different Diameters 230

Mustafaev M. G., Mustafaev G. A., Mustafaeva D. G. Increasing the Efficiency of Microelectronic Technology in the Creation of Functionally Integrated Elements 237

Drozd A. V., Yafyasov A. M., Baraban A. P., Nikiforova I. O. Technology of the Atomic Layer Deposition for modification Microchannel Plates with High Aspect Ratio 240

Kosheleva N. N. The Material of the Sensing Element based on tin Dioxide for the Gas Sensor 247

MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

Filippov I. A., Pronin I. A., Kitaev A. S. Sol-Gel Synthesis of Zinc oxide Semiconductor Powder for Varistor Structures 253

APPLICATION OF MNST

Spivak Yu. M., Muratova E. N., Bezverkhniy V. P., Moshnikov V. A. Porous Aluminum Oxide for Medical Applications Including Targeted Drug Delivery 258

Web: www.microsystems.ru/eng; e-mail: nmst@novtex.ru

П. П. Мальцев, д-р техн. наук, проф., науч. руководитель ИСВЧПЭ РАН; зав. лаб., ИЦМР РТУ МИРЭА

А. А. Ганжа, канд. техн. наук, вед. науч. сотр., **В. Ю. Павлов**, мл. науч. сотр.,

А. О. Михалев, мл. науч. сотр., e-mail: m2lkeny@yandex.ru,

Федеральное государственное автономное научное учреждение "Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники имени В. Г. Мокерова Российской академии наук" (ИСВЧПЭ РАН)

А. И. Козлитин, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., руководитель Центра высоких технологий и ЦКП "Синхротрон", ФГУП Научно-исследовательский институт Физических проблем им. Ф. В. Лукина Национального исследовательского центра "Курчатовский институт"

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НИТЕЙ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ОБРАЗОВАНИЯМИ ИЗ АЛЮМИНИЯ

Поступила в редакцию 02.06.2022

Рассмотрены вопросы формирования полимерных нитей с гетероструктурным покрытием из алюминия в виде наноразмерных островков.

Ключевые слова: полимерные нити, гетероструктурные покрытия, алюминий, магнетронное напыление, квантово-размерные структуры

Введение

В ряде тонких, субмикрометровой толщины пленках полимеров наблюдаются уникальные электрофизические явления. В работе [1] отмечено, что в пленках полиарилефталидов такой толщины существует высокая степень локализации валентных электронов вблизи атомов углерода в скелетной части молекулы. В связи с этим они являются диэлектрическими материалами с большой шириной запрещенной зоны. Однако при определенных условиях они демонстрируют аномально высокие уровни электропроводности, сопоставимые с электропроводностью металлов.

Существует вполне обоснованное предположение о том, что возникновение высокой электропроводности в тонких пленках полимеров является следствием нескольких факторов [2, 3].

Во-первых, критическая толщина всегда коррелирует с глубиной проникновения поверхностного заряда в полимерную пленку, это означает, что

весь объем пленки находится в поле поверхностного заряда.

Во-вторых, в полимерном материале должны быть созданы условия для инжекции заряда на глубокие долгоживущие ловушки.

При выполнении этих условий и контактировании полимера с металлическим электродом вследствие выравнивания уровней Ферми возникает диффузия носителей заряда на глубокие электронные состояния. При достаточно высокой концентрации электронов возможно перекрытие волновых функций соседних электронов и формирование узких зон делокализованных состояний.

В ряде работ [4–8] было экспериментально показано наличие узких электронных зон в тонких пленках полимеров и влияние на характер их формирования положения уровня Ферми контактирующего с пленкой металла. Очевидно, что на электронные свойства тонких полимерных пленок будут оказывать большое влияние электронная (хими-

ческая) структура полимеров, надмолекулярное объемное и поверхностное упорядочение.

Структура пленок, толщина которых находится в интервале от нескольких нанометров до микрометра, должна сильно влиять на электронные свойства.

Ранее в литературе были рассмотрены варианты взаимодействия гетероструктур полимерных материалов с металлами на плоских двухмерных структурах. В данной работе рассмотрены вопросы формирования полимерных нитей с гетероструктурным покрытием из алюминия, т. е. создание трехмерных гетероструктур.

Формирование полимерных нитей

Один из способов формирования полимерных нитей с гетероструктурным покрытием из алюминия состоит из двух этапов. На первом этапе из-

готовления нитей формируется полимерная нить (диаметром до 500 мкм) с использованием пучка свободно переплетающихся нескольких десятков волокон (диаметром до 10 мкм), которые показаны на рис. 1, *a—z*.

На втором этапе изготовления проводится напыление алюминия магнетронным способом на перемещающуюся в вакуумной камере полимерную нить. На поверхности полимерной нити возникают отдельные образования из алюминия размером от 100 до 1000 нм, показанные на рис. 1, *a*, в виде белых образований. В местах контактов алюминия (оксида алюминия на воздухе) с полимерной нитью возникают, предположительно, гетероструктуры с квантово-размерными эффектами.

Полимерные нити с гетероструктурным покрытием из алюминия, изготовленные ООО "НИИ эластомерных материалов и изделий", выполнены

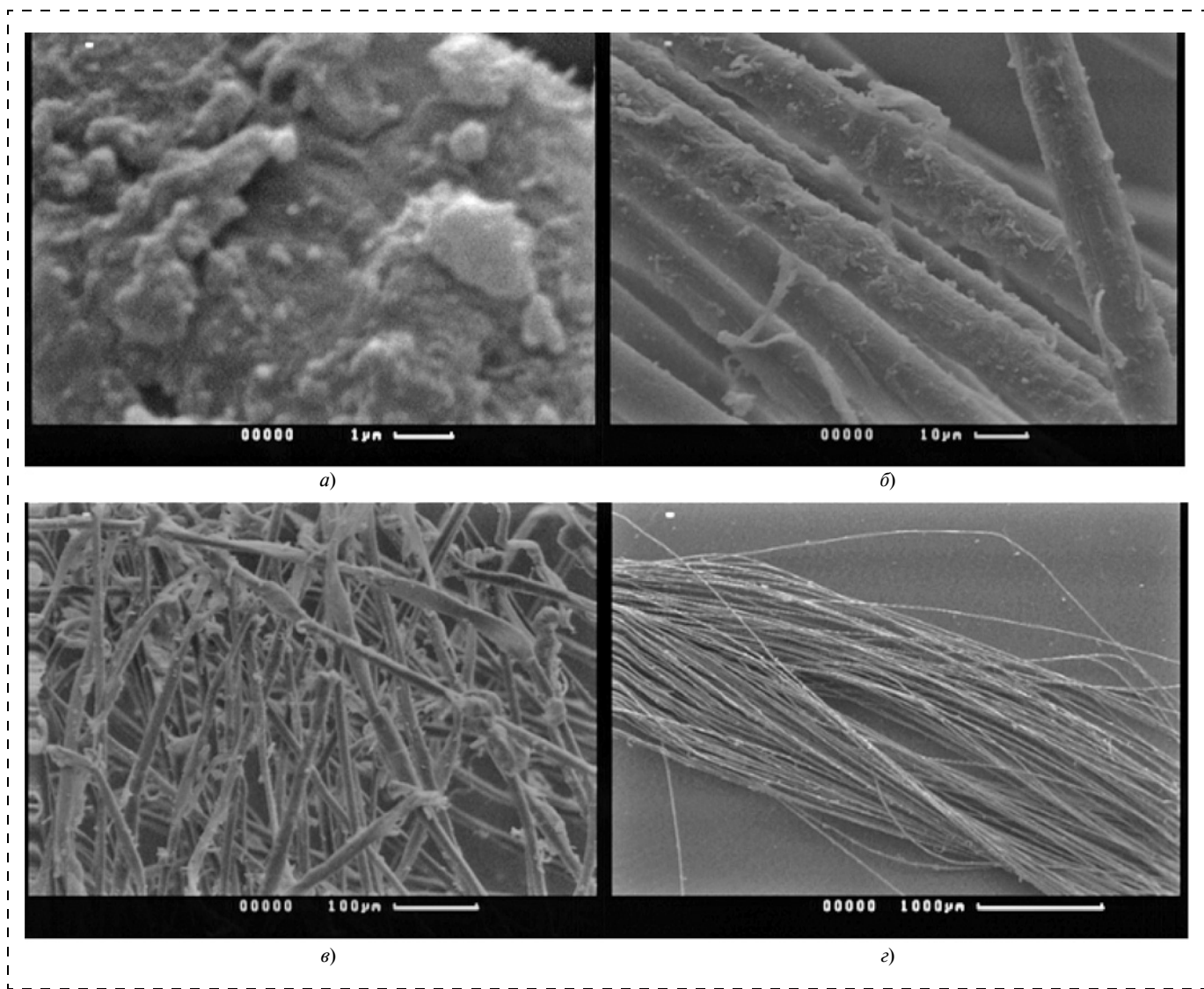


Рис. 1. Фотографии фрагментов полимерной нити с гетероструктурным покрытием алюминием с различным увеличением: *a* — 1 мкм; *б* — 10 мкм; *в* — 100 мкм; *г* — 1000 мкм

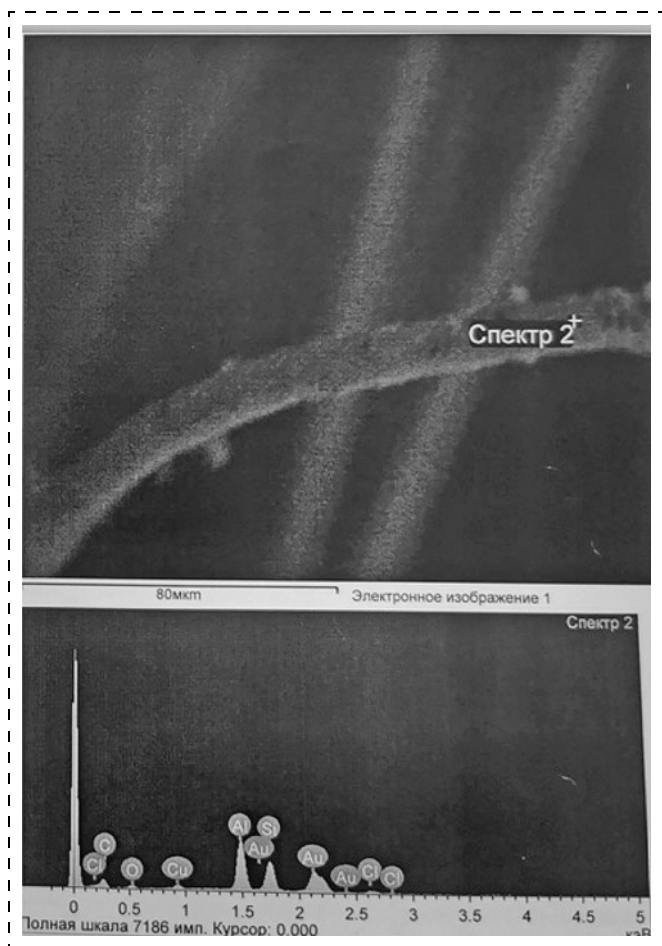


Рис. 2. Фотографии нити и результатов рентгено-спектрального анализа поверхности нити с гетероструктурным покрытием

путем металлизации нитей ароматического полиамида при вакуумном магнетронном напылении на технологической установке "МИР-2". В процессе металлизации нить наматывается на барабан, установленный в вакуумной камере:

- скорость вращения барабана: ~5 об/мин;
- время напыления бобины с нитью: ~10 мин;
- напыляемый металл: алюминий;
- сила тока в магнетроне 2,5 А.

На рис. 2 приведены фотографии результатов анализа состава поверхности полимерных нитей с

Состав полимерной нити

Элемент	Весовая доля	Атомная доля
C	66,43	76,36
O	19,68	16,98
Al	7,25	3,71
Si	5,19	2,55
Cl	0,49	0,19
Cu	0,95	0,21

гетероструктурным покрытием. Фотографии полимерных нитей сделаны в Центре высоких технологий и ЦКП "Синхротрон" ФГУП Научно-исследовательский институт физических проблем им. Ф. В. Лукина Национального исследовательского центра "Курчатовский институт" на растровом электронном микроскопе CAMSCAN — S4 с энергодисперсионной и волнодисперсионной приставками Oxford INCA Energy 350 и INCA Wave 700 (Cambridge, Англия).

В таблице приведен состав полимерной нити, откуда видно, что основу полимерных нитей составляют углерод и кислород, на поверхности нити возникают отдельные включения алюминия.

Заключение

В работе показано, что при формировании полиамидных нитей с гетероструктурным покрытием из алюминия образуется не сплошная пленка на поверхности волокон, а отдельные островки алюминия с размером от 100 до 1000 нм.

В местах наноразмерных контактов алюминия с полимерной нитью могут возникать дефекты, приводящие к высокой концентрации электронов в квантовой яме, которые возможно приводят к электронной эмиссии при микрозаряде и образованию лавинообразного процесса.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01158, <https://rscf.ru/project/22-29-01158/>

Список литературы

1. Карамов Д. Д. Атомно-силовая микроскопия субмикронных пленок полидифениленфталата: дис. ... канд. физ.-мат. наук. ФГБУ Уфимский научный центр РАН, 2016. 145 с.
2. Simmons J. G., Verderber R. R. New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films // Proc. Roy. Soc. 1967. A301. N. 1464. P. 77—102.
3. Mousa M. S., Lorenz K., Xu N. S. In situ observation of the transition process from cold to hot electron emission during field emission assisted vacuum deposition of polymer on W tips // Ultramicroscopy. 1999. Vol. 79, N. 1—4. P. 43—49.
4. Праттон М. Введение в физику поверхности // Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2000. 256 с.
5. Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А. и др. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
6. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Т. 2. // М.: Мир, 1983. 480 с.
7. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ. 2002. 604 с.
8. Ганжа А. А. Исследования атмосферного электричества с помощью квантово-структурных нитей // Материалы Восемнадцатой Всероссийской Открытой конференции с международным участием "Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса". 16—20 ноября. 2020. ИКИ РАН, 2020. С. 145. DOI: 10.21046/18DZZconf-2020a

P. P. Maltsev, D. Sc., Professor, Scientific Supervisor of the Institute of Microbiology and Economics of the Russian Academy of Sciences; Head of the Laboratory, ECMS RTU MIREA,
A. A. Ganzha, Ph. D., Leading Researcher, **V. Yu. Pavlov**, Junior Researcher,
A. O. Mikhalev, Junior Researcher, e-mail: m2lkeny@yandex.ru
Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Ultra-High Frequency Semiconductor Electronics, RAS
A. I. Kozlitin, Ph. D., Senior Researcher,
Head of the Center of High Technologies and the Collective Use Center "Synchrotron" Federal State Unitary Enterprise Research Institute of Physical Problems named after F. V. Lukin of the National Research Center "Kurchatov Institute"

Corresponding author:

Mikhalev Artem O., Junior Researcher, Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Ultra-High Frequency Semiconductor Electronics, RAS, Moscow, Russian Federation, e-mail: m2lkeny@yandex.ru

Polymer Threads Formation with Nanosized Aluminium Formation

Received on 02 June, 2022

Accepted on 17 July, 2022

The article deals with the formation of polymer filaments with a heterostructure coating of aluminum in the form of nanoscale islands.

Keywords: *polymer threads, heterostructural coatings, aluminum, magnetron sputtering, quantum size structures*

For citation:

Maltsev P. P., Ganzha A. A., Pavlov V. Yu., Mikhalev A. O., Kozlitin A. I. Polymer Threads Formation with Nanosized Aluminium Formation, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2022, vol. 24, no. 5, pp. 219–222.

DOI: 10.17587/nmst.24.219-222

References

1. **Karamov D. D.** Atomic force microscopy of submicron films of polydi phenylenephthalide. Dissertation for Ph. D. Federal State Budgetary Institution Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 2016, 145 p.
2. **Simmons J. G., Verderber R. R.** New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films, *Proc. Roy. Soc.* 1967. A301, no. 1464, pp. 77–102.
3. **Mousa M. S., Lorenz K., Xu N. S.** In situ observation of the transition process from cold to hot electron emission during field emission assisted vacuum deposition of polymer on W tips, *Ultramicroscopy*, 1999, vol. 79, no. 1–4, pp. 43–49.
4. **Pratton M.** Introduction to surface physics, Izhevsk, Research Center "Regular and Chaotic Dynamics", 2000, 256 p.
5. **Oura K., Lifshits V. G., Saranin A. A.** et al. Introduction to surface physics, Moscow, Nauka, 2006, 490 p.
6. **Rabek Ya.** Experimental methods in polymer chemistry, vol. 2. Moscow, Mir, 1983, 480 p.
7. **Averko-Antonovich I. Yu., Bikmullin R. T.** Methods for studying the structure and properties of polymers. Kazan, KSTU, 2002, 604 p.
8. **Ganzha A. A.** Research of atmospheric electricity with the help of quantum-structural threads, *Proc. of the Eighteenth All-Russian Open Conference with International Participation "Modern problems of remote sensing of the Earth from space"*, november 16–20, 2020, IKI RAS, 2020, p. 145. DOI: 10.21046/18DZZconf-2020a

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ MODELLING AND DESIGNING OF MNST

УДК 621.3.049.77.029.64

DOI: 10.17587/nmst.24.223-229

И. В. Горюнов¹, нач. лаб., **В. А. Иовдальский**^{1,2}, д-р техн. наук, доц.; нач. лаб.¹, проф. каф.², teh.buro208@gmail.com, **Н. А. Федоров**¹, вед. инж., **Е. В. Терёшкин**¹, нач. отделения, **Е. В. Медянцева**^{1,2}, канд. юр. наук, вед. специалист¹, доц. каф.²

¹ АО "НПП "Исток" им. А. И. Шокина г. Фрязино;

² Российский технологический университет (РТУ) МИРЭА, филиал в г. Фрязино

УЛУЧШЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИС ГЕНЕРАТОРНОГО МОДУЛЯ СВЧ ДИАПАЗОНА

Поступила в редакцию 29.04.2022

Представлены результаты, подтверждающие улучшение электрических характеристик гибридной интегральной схемы (ГИС) генераторного модуля СВЧ диапазона на коаксиальном диэлектрическом резонаторе за счет изменения конструкции, путем использования объемной компоновки для размещения элементов и компонентов схемы в объеме многослойной печатной платы и металлического корпуса. Приведены преимущества такой конструкции ГИС и объяснение причин улучшения электрических и массогабаритных характеристик.

Ключевые слова: многослойная печатная плата, топологический рисунок проводников, металлический корпус, коаксиальный диэлектрический резонатор, паразитные емкости и индуктивности, генератор, управляемый напряжением, выборка, углубление, отверстие, диэлектрический слой, спектральная плотность мощности фазовых шумов

Введение

Растущая потребность в бортовой радиоэлектронной аппаратуре сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона специального назначения заставляет разработчиков искать новые пути совершенствования конструкции и технологии изготовления таких изделий, а также улучшения их электрических и массогабаритных характеристик. Основным конструкторско-технологическим вариантом устройств СВЧ диапазона, по-прежнему, остается гибридно-интегральный, обладающий универсальностью свойств для создания и производства широкого спектра устройств. Отечественными и зарубежными специалистами еще в 80-х годах прошлого столетия обращалось серьезное внимание на перспективность создания объемных гибридных интегральных схем (ГИС) [1, 2]. Дальнейшие исследования подтвердили перспективность данного направления [3–7].

Возможность улучшения конструкции ГИС

Пути решения задач по повышению эксплуатационных характеристик генераторов следует ис-

кать, в том числе, и в освоении перспективных направлений конструирования ГИС, наработанных к настоящему времени, но используемых не в полной мере. Одним из таких направлений является эффективное использование объема подложек плат, корпусов и других элементов ГИС, применяемых для реализации плотной объемной компоновки изделий [1–7]. Способы решения задач по совершенствованию компоновки ГИС генераторов СВЧ диапазона на коаксиальных диэлектрических резонаторах (КДР) вытекают из анализа недостатков уже существующих и широко применяемых конструкций. В частности, известны широко применяемые конструкции ГИС генераторных модулей СВЧ диапазона, в том числе, генераторов, стабилизированных коаксиальным диэлектрическим резонатором [8, 9], выполненных в виде многослойной печатной платы (МПП) с нанесенным металлизированным топологическим рисунком проводников на одной или двух сторонах каждого диэлектрического слоя МПП и экранной заземляющей металлизацией на обратной стороне нижнего диэлектрического слоя. Конструкция предполагает установку МПП на дно металлического корпуса, герметизи-

руемого крышкой. Навесные компоненты ГИС, в том числе КДР, размещены на лицевой стороне верхнего диэлектрического слоя и соединены своими выводами с проводниками его топологического рисунка. Обратная сторона верхнего диэлектрического слоя многослойной платы имеет экранную заземляющую металлизацию.

Говоря о недостатках данного технического решения следует отметить, что при реализации на его основе генератора на КДР в диапазоне частот от 3 ГГц и выше, создание прибора с низким уровнем спектральной плотности мощности фазовых циклов (СПМФШ) и одновременно с приемлемым диапазоном электрической перестройки является трудной задачей по причине низкой нагруженной добротности КДР, вызванной наличием высоких значений паразитных емкостей ($C_{\text{пар}}$) платы формирования СВЧ сигнала.

В данной работе рассмотрены варианты эффективного использования объемов МПП и корпуса изделия, позволяющие повысить рабочую частоту генератора и снизить его СПМФШ с сохранением диапазона электрической перестройки частоты, необходимого для применения генератора в составе петель с фазовой автоподстройкой частоты (ФАПЧ).

Варианты конструкций рассмотрены на примере генератора с рабочей частотой 3600 МГц, стабилизированного КДР с варакторной перестройкой частоты и расположенного на верхнем слое МПП из материала Ro4003. Многослойность платы в данном случае объясняется расположением на ней, наряду с генератором, элементов системы ФАПЧ, тем не менее, сделанные в работе выводы справедливы для плат с любым числом слоев.

При создании генераторов на КДР в диапазоне от сотен мегагерц до двух—трех гигагерц обычно не возникает серьезных проблем с получением достаточно высоких параметров СПМФШ генерируемого сигнала в совокупности с необходимым диапазоном перестройки частоты. Применяемые в этом диапазоне резонаторы имеют оптимальные размеры и достаточную добротность, а номенклатура варакторных диодов достаточно широка для обеспечения необходимого диапазона электрической перестройки. Однако с ростом рабочих частот ситуация кардинально меняется. Значения паразитных емкостей и индуктивностей, обусловленных особенностями конструкции генератора и топологией платы, становятся соизмеримы с номиналами частотоподающих элементов схемы, необходимыми для выхода ГУН в диапазон рабочих частот. Переход на материал подложки с меньшими значениями диэлектрической проницаемости не решает проблему полностью. Наиболее ощутимо влияние паразитных составляющих топологии схемы генератора проявляется на высоких частотах (для генераторов на КДР это 3,5...5 ГГц). В этом случае об-

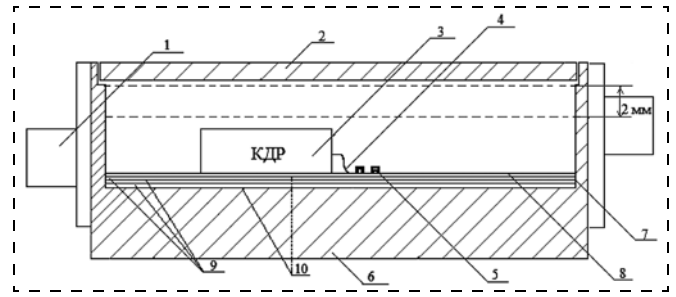


Рис. 1. Исходная конструкция (№ 0) генераторного модуля в разрезе:

1 — СВЧ-ввод/вывод энергии; 2 — крышка модуля; 3 — КДР; 4 — вывод КДР; 5 — ГУН; 6 — металлический корпус (его дно); 7 — МПП; 8 — топологический рисунок металлизации; 9 — диэлектрические слои МПП; 10 — экранная заземляющая металлизация

щая толщина четырехслойной МПП из Ro4003 составляет 1 мм при толщине каждого слоя 0,25 мм, толщина нанесенной медной металлизации — 18 мкм. Межслойные связи выполнены с помощью сквозных металлизированных отверстий диаметром 0,2 мм. Топология генератора занимает верхний слой диэлектрика с двухсторонней металлизацией, где нижний слой металлизации является экранным.

На рис. 1 представлена исходная конструкция серийно выпускаемого генераторного модуля, сообщение о разработке которого и его описание представлены в работе [9].

Анализ конструкции генераторного модуля, показанной на рис. 1, позволяет выявить ряд недостатков, не дающих возможности существенно улучшить характеристики модуля в части повышения его рабочей частоты и снижения, или хотя бы сохранения уровня СПМФШ.

Таковыми недостатками являются следующие:

- 1) установка КДР на поверхность МПП, приводящая к увеличению длины вывода 4 до 2,5 мм, а значит добавлению паразитной индуктивности;
- 2) наличие паразитных емкостей и индуктивностей пленочных элементов топологии платы генератора, управляемого напряжением (ГУН), соизмеримых или даже превосходящих по своим значениям номиналы частотоподающих элементов схемы;
- 3) большая неиспользуемая толщина дна металлического корпуса, обусловленная размерами применяемых стандартных коаксиальных СВЧ вводов/выводов энергии (разъемов).

Недостатки, указанные в первых двух пунктах, оказывают наибольшее влияние на параметры генераторов в СВЧ диапазоне. Они приводят к нежелательному снижению частоты генерируемого сигнала и затрудняют реализацию генераторов на КДР с высокими эксплуатационными характеристиками. Попытки минимизировать снижение генерируемой частоты за счет уменьшения электричес-

кой длины резонатора $L/4$ (где L — длина волны), неминуемо приводят к нарушению оптимальных соотношений в размерах КДР, снижению его добротности и, как следствие, высокой СПМФШ генератора. Применение же КДР длиной $L/2$ чревато большим влиянием объема корпуса изделия на генерируемую частоту и проявляется обычно после герметизации прибора. Как следствие этого — сдвиг частоты генерации и изменение оптимального соотношения рабочая частота/управляющее напряжение.

К недостаткам представленного варианта исполнения также можно отнести неоптимальную компоновку элементов генератора, не позволяющую уменьшить габаритные размеры корпуса изделия, в частности, его высоту.

В настоящее время при проектировании гибридных интегральных модулей все чаще применяют так называемую объемную компоновку элементов схем [4—7, 10, 11]. В данном случае можно говорить об объемной компоновке, реализуемой путем формирования емкостей в объеме платы и размещения КДР на дне металлического корпуса модуля в отверстии, выполненном в МПП, а еще лучше, в углублении на дне корпуса с глубиной, обеспечивающей расположение выхода резонатора непосредственно на пленочный элемент платы, к которому он присоединяется. Это позволяет минимизировать длину вывода 4 (рис. 1) на порядок, с 2,5 до 0,25 мм, снизив его индуктивную и емкостную составляющие. Такая конструкция представлена на рис. 2.

Следующим и наиболее важным этапом оптимизации конструкции генераторного модуля является минимизация значений паразитных емкостей, образованных пленочными элементами топологии платы генератора [10].

Формирование паразитных емкостей топологии платы происходит так же как и формирование любой другой емкости:

- за счет площади обкладок конденсатора, которыми в данном случае являются элементы топологии лицевой стороны МПП и экранного слоя платы;
- за счет значения ϵ диэлектрика, находящегося между этими обкладками;
- за счет расстояния между обкладками.

При этом выбор площади проводников и значений ϵ подложки ограничен типами и номиналами используемых компонентов схемы, номенклатурой применяемых материалов подложек, а в ряде случаев и значениями требуемых волновых сопротивлений. Добиться эффективного снижения номинала $C_{\text{пар}}$ возможно за счет изменения суммарного значения ϵ диэлектриков ее образующих, используя двухслойный диэлектрик, состоящий из материала подложки и воздуха. Удалив часть экранной заземляющей металлизации и диэлектрика

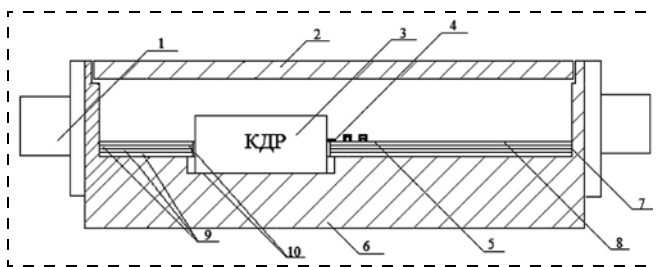


Рис. 2. Конструктивный вариант № 1 генераторного модуля в разрезе:

1 — СВЧ-ввод/вывод энергии; 2 — крышка модуля; 3 — КДР; 4 — вывод КДР; 5 — ГУН; 6 — металлический корпус (его дно); 7 — МПП; 8 — топологический рисунок металлизации; 9 — диэлектрические слои МПП; 10 — экранная заземляющая металлизация

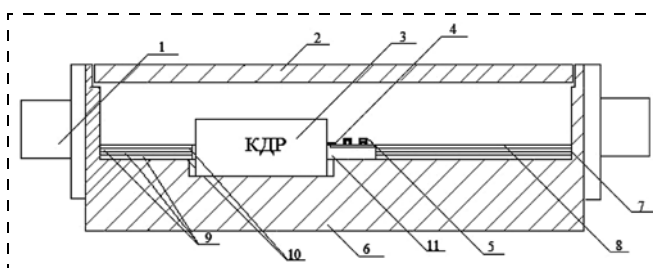


Рис. 3. Конструктивный вариант № 2 генераторного модуля в разрезе:

1 — СВЧ-ввод/вывод энергии; 2 — крышка модуля; 3 — КДР; 4 — вывод КДР; 5 — ГУН; 6 — металлический корпус (его дно); 7 — МПП; 8 — топологический рисунок металлизации; 9 — диэлектрические слои МПП; 10 — экранная заземляющая металлизация; 11 — выборка в плате 0,8 мм

с нижней стороны верхнего слоя МПП путем фрезерования выборки с нижней стороны платы на глубину 0,8 мм (в данном случае), можно сформировать емкость с новым, гораздо более низким значением номинала [10]. Толщина остаточного слоя диэлектрика верхнего слоя ограничена при этом только механической прочностью МПП. Конструктивно-технологический вариант № 2 такого модуля представлен на рис. 3.

Из рис. 3 следует, что диэлектрик, определяющий значение паразитных емкостей пленочных элементов топологии, стал двухслойным и формируется остаточной толщиной диэлектрика верхнего слоя МПП и воздуха, заполняющего выборку в плате. Верхней обкладкой сформированной таким образом емкости служит пленочный элемент топологии платы, а нижней обкладкой становится дно металлического корпуса.

Дальнейшее снижение номинала паразитной емкости пленочных элементов топологии может быть достигнуто увеличением расстояния между обкладками, путем создания дополнительного углубления в дне металлического корпуса [10]. Однако влияние дополнительных углублений на изменение значения емкости в этом случае невелико

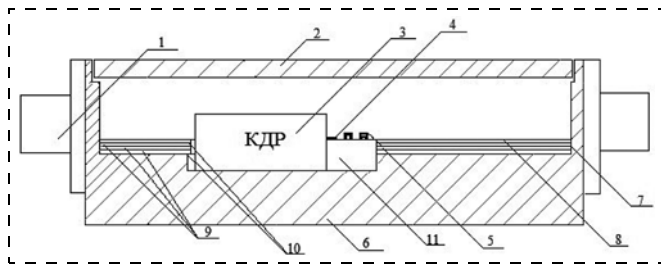


Рис. 4. Конструктивный вариант № 3 генераторного модуля в разрезе:

1 — СВЧ-ввод/вывод энергии; 2 — крышка модуля; 3 — КДР; 4 — вывод КДР; 5 — ГУН; 6 — металлический корпус (его дно); 7 — МПП; 8 — топологический рисунок металлизации; 9 — диэлектрические слои МПП; 10 — экранная заземляющая металлизация; 11 — выборка в плате и углубление в дне корпуса на 1 мм

в связи с низким значением ϵ воздуха. Конструктивно-технологический вариант № 3 такого модуля представлен на рис. 4.

Конструктивно-технологические варианты № 4, № 5 и № 6 на рисунках не представлены и отличаются от варианта № 3 глубиной выборки в дне корпуса.

Если для варианта № 3 глубина равна 1 мм, то для № 4 — 2 мм, № 5 — 3 мм и № 6 — 4 мм соответственно. Следует отметить, что основное влияние на электрические характеристики генератора оказывает часть топологии платы, связывающая КДР с транзистором и варакторным диодом. Именно здесь в первую очередь необходимо исключить шунтирующий эффект емкости $C_{\text{пар}}$, образованной топологией платы, в виду того, что связь активной части генератора с резонатором должна быть максимально ослаблена в то время как связь КДР с варактором должна обеспечить требуемый диапазон перестройки частоты. Учитывая это, в дальнейшем при упоминании $C_{\text{пар}}$ будем иметь в виду именно эти цепи топологии.

Экспериментально-аналитическое исследование возможности улучшения характеристик генераторного модуля

Для проведения сравнительного исследования при модернизации конструкции генераторного модуля были зафиксированы электрические и массогабаритные характеристики исходной конструкции. В частности, измерено

значение СПМФШ исходной конструкции генераторного модуля с рабочей частотой 3600 МГц и полосой электрической перестройки 12 МГц в диапазоне управляющих напряжений 1...12 В. Далее была исследована зависимость изменения значения паразитной емкости, образованной пленочными элементами топологии ГУН, от изменения расстояния до экранной заземляющей металлизации. Измерения проводили при фиксированном значении напряжения на варакторе. Дополнительно контролировали ширину диапазона электрической перестройки частоты генератора. Было определено влияние паразитной индуктивности и емкости вывода КДР и паразитной емкости пленочных элементов ГУН на значение СПМФШ.

Результаты экспериментальных исследований с постепенным увеличением выборки в корпусе представлены в табл. 1 под номерами № 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6. В то же время исследование вариантов конструкции с постепенным добавлением воздушной прослойки к исходной толщине диэлектрика, равной 0,2 мм, проведено расчетным путем и обоз-

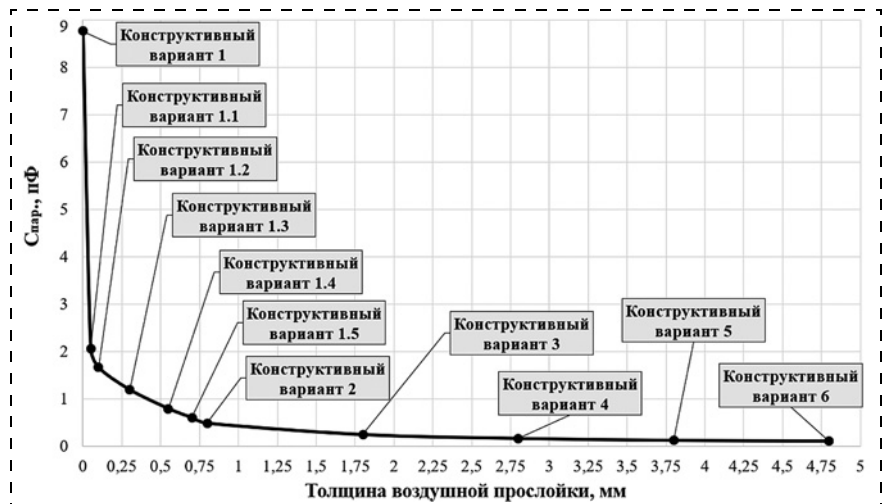


Рис. 5. График зависимости паразитной емкости топологии ГУН от размера между обкладками

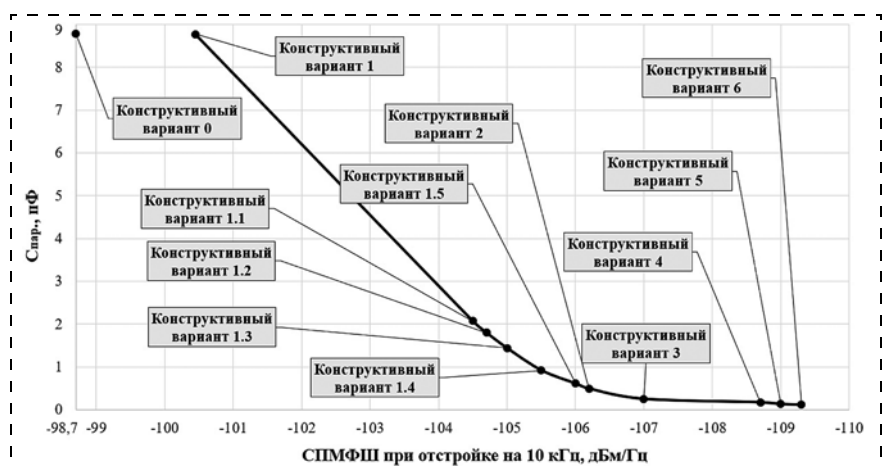


Рис. 6. График зависимости СПМФШ от паразитной емкости топологии ГУН

№ конструкторивного варианта	Способ получения результата	Толщина диэлектрика конденсатора, мм	Параз. емк. топологии ГУН, пФ	СПМФШ, дБн/Гц 10 кГц $F_{\text{раб}} = 3600 \text{ МГц}$ ($U_{\text{упр}} = 6 \text{ В}$)	Диапазон электрической перестройки ГУН, МГц
0	Измерения при обычной длине вывода КДР (рис. 1)	1,0 (Ro4003)	8,77	-98,7	14,2
1	Измерения при минимальной длине вывода КДР (рис. 2)	1,0 (Ro4003)	8,77	-100,45	13,4
1.1	Расчет	0,2 (Rogers) + 0,05 (воздух)	2,07	-104,5	18
1.2	Расчет	0,2 (Rogers) + 0,1 (воздух)	1,67	-104,7	18,2
1.3	Расчет	0,2 (Rogers) + 0,3 (воздух)	1,44	-105,0	18,4
1.4	Расчет	0,2 (Rogers) + 0,55 (воздух)	0,92	-105,5	18,2
1.5	Расчет	0,2 (Rogers) + 0,7 (воздух)	0,61	-106,0	18
2	Измерения	0,2 (Rogers) + 0,8 (воздух)	0,49	-106,2	12,3
3	Измерения	0,2 (Rogers) + 1,8 (воздух)	0,25	-107,0	11,8
4	Измерения	0,2 (Rogers) + 2,8 (воздух)	0,169	-108,7	11,8
5	Измерения	0,2 (Rogers) + 3,8 (воздух)	0,127	-109	11,6
6	Измерения	0,2 (Rogers) + 4,8 (воздух)	0,113	-109,3	11,5

начено в табл. 1 как, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5. Это связано с тем, что в серийном (исходном) варианте многослойную плату из Ro4003 изготавливают с уже удаленным на глубину 0,8 мм диэлектриком.

Графики, представленные на рис. 5 и рис. 6, наглядно иллюстрируют результаты, представленные в табл. 1.

Расчетно-аналитическое исследование электрических характеристик генераторного модуля

Для определения точки отсчета, возможности сравнения и определения эффективности проводимых изменений выполним натурные измерения СПМФШ генератора различных конструкций. Исследование начнем с исходного конструктивного варианта № 0, представленного на рис. 1. Нетрудно заметить, что в исходном варианте длина коаксиального вывода КДР равна примерно 2,5 мм, а $C_{\text{пар}}$ топологического рисунка металлизации ГУН высока и равна 8,77 пФ, что отрицательно сказывается на СПМФШ генератора и обусловлено подробно изложенными выше соображениями.

На рис. 2 представлен вариант № 1 установки КДР в углублении в дне металлического корпуса, при котором по-прежнему сохраняется высокое шунтирующее значение емкости $C_{\text{пар}}$ пленочных элементов топологического рисунка генератора, но длина вывода КДР уменьшается до 0,25 мм. Это решение, хотя и снижает уровень СПМФШ генератора до уровня минус 100,4 дБ/Гц/10 кГц для данной рабочей частоты, но гарантированно не позволит рассчитывать на улучшение электрических параметров изделия на более высоких частотах.

Значительное улучшение СПМФШ изделия наблюдается при измерениях генератора, выполненного по конструктивному варианту № 2 (см. рис. 3). В этом конструктивном варианте за счет выпол-

ненной в диэлектрике платы выборки удалось добиться существенного снижения значения $C_{\text{пар}}$ топологии генератора до 0,49 пФ (табл. 1), что позволило снизить уровень СПМФШ до уровня в минус 106 дБ/Гц/10 кГц. Дальнейшее снижение номинала паразитной емкости за счет выполнения углубления в дне корпуса изделия ожидаемо оказалось не столь существенным.

Для проверки соответствия сделанных измерений результатам математического моделирования поведения генератора на КДР при различных типах и глубинах выборок в специализированной программе САПР проанализированы изменения номиналов $C_{\text{пар}}$, образованных топологией платы генератора, в зависимости от различных по значению углублений в корпусе, и влияние проведенных изменений на СПМФШ генератора. Результаты расчетов представлены в табл. 2 и проиллюстрированы на рис. 7.

Сравнение теоретического расчета с практическими результатами и близость полученных характеристик доказывают верность рассуждений о способах улучшения электрических параметров генераторов на КДР и путях решения возникающих при этом задач.

Таблица 2

№ конструктивного варианта	Заглубление в дне корпуса, мм	Толщина воздушной прослойки паразитной емкости, мм	$C_{\text{пар}}$, пФ	СПМФШ, дБн/Гц
				Расчетная/измеренная
2	0	0,8	0,49	-104,6/-106,2
3	1	1,8	0,25	-106,394/-107,0
4	2	2,8	0,169	-108,6/-108,7
5	3	3,8	0,145	-109,6/-109
6	4	4,8	0,113	-/-109,3

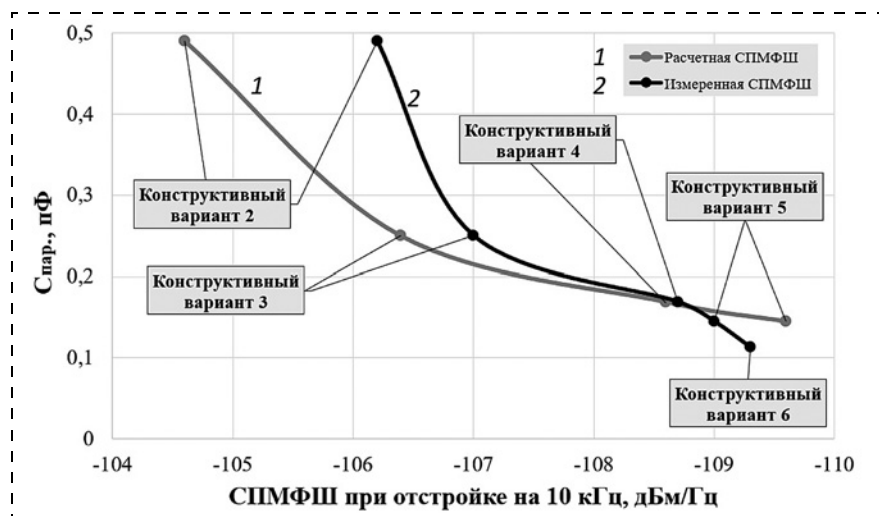


Рис. 7. График зависимости СПМФШ от паразитной емкости топологии ГУН

Анализ результатов исследования электрических характеристик

Анализ полученных результатов проведенных исследований показывает, что в результате поэтапного изменения конструкции постепенно улучшаются электрические и массогабаритные характеристики генераторного модуля. Причем выбор поэтапного изменения конструкции и исследование влияния каждого из них позволяют качественно и количественно оценить эффективность каждого этапа.

1. Размещение КДР в отверстии в МПП и в углублении, выполненном в дне корпуса, позволяет значительно (примерно на порядок) сократить длину вывода КДР, уменьшить его паразитную индуктивность и тем самым снизить СПМФШ на 1,7 дБ/Гц.

2. Изменение конструкции МПП путем выполнения выборки под верхним диэлектрическим слоем приводит к существенному снижению значений паразитной емкости пленочных элементов топологического рисунка ГУН и улучшает электрические характеристики генератора за счет снижения СПМФШ до уровня в -106 дБ/Гц/10 кГц.

3. Выполнение углубления в дне металлического корпуса генераторного модуля глубиной до 4 мм под выборкой в многослойной плате позволило дополнительно снизить значение $C_{\text{пар}}$ пленочных элементов топологического рисунка ГУН и тем самым улучшить электрические характеристики генератора за счет снижения СПМФШ до уровня $-109,3$ дБ/Гц/10 кГц.

Заключение

Результатом проведенной работы является разработанная конструкция генератора на КДР, имеющая улучшенные электрические и массогабаритные характеристики в диапазоне частот 3...5 ГГц и использующая объемную компоновку генератор-

ного модуля для более эффективных расположения компонентов схемы и использования объема металлического корпуса и материала МПП. Показаны дополнительные пути снижения СПМФШ генераторов на КДР с электрической перестройкой, возникающие с ростом рабочей частоты. Данное техническое решение имеет мировую новизну, изобретательский уровень и промышленную применимость, и в связи с этим на него получен патент РФ на изобретение [10].

Результаты полученных научных исследований использованы при разработке (модернизации) опорного генератора Ф1800 и внедрены в серийное производство АО "НПП "Исток" им. Шокина.

Список литературы

1. Гвоздев В. И., Нефедов Е. И. Объемные интегральные схемы СВЧ — элементная база аналоговой и цифровой радиоэлектроники. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1987. 110 с.
2. Волков А. В., Заводян А. В., Яшин А. А. Технология и конструкторско-технологические решения для реализации объемных интегральных модулей: учеб. пособие. М.: МИЭТ, 1992. 83 с.
3. Устройство для измерения электрических параметров среды: патент РФ № 2109274, приоритет 30.09.94 г., регистрация в Гос. реестре 20.09.03 г. / В. И. Гвоздев, В. А. Иовдальский, А. А. Линева, С. И. Подковырин.
4. Гвоздев В. И., Иовдальский В. А., Линева А. А. Фазовый метод контроля диэлектрической проницаемости различных сред // Измерительная техника. 1996. № 4. С. 53—55.
5. Иовдальский В. А., Олихов И. М., Прокофьева С. П. Измеритель диэлектрических характеристик жидкостей на основе микрополоскового датчика // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2002. Вып. 2 (480). С. 18—23.
6. Иовдальский В. А. Размещение элементов и компонентов ГИС СВЧ-диапазона в подложке МПП; учеб. пособие / Под научной редакцией А. А. Борисова. М.: КУРС, 2018. 190 с.
7. Кондрашин А. А., Лямин А. Н., Слепцов В. В. Современные технологии изготовления трехмерных электронных устройств: учеб. пособие. Изд-е 2-е, испр. и доп. М.: Техносфера, 2019. 210 с.
8. Баронов А. А., Шадский В. А. Особенности проектирования гетеродина с петлей ФАПЧ Ku-диапазона // Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника. 2015. Вып. 4 (160). С. 18—22.
9. Самохин С. А., Горюнов И. В., Иовдальский В. А., Терешкин Е. В., Федоров Н. А. Малогабаритный опорный СВЧ-генератор на коаксиальном резонаторе // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2019. Вып. 2 (541). С. 58—66.
10. Патент РФ № 2750860, МПК Н 01L 21/00, 23/00. Приоритет 21.09.2020 г. Гибридная интегральная схема СВЧ-диапазона / С. А. Самохин, И. В. Горюнов, В. А. Иовдальский, Е. В. Терешкин.
11. Ченакин А. Фазовые шумы в СВЧ-генераторах. Методы решения проблемы // Электроника НТБ. 2011. № 4.

I. V. Goryunov¹, Head of Laboratory, goryunov@mail.ru,
V. A. Iovdalskiy^{1,2}, D. Sc., Associate Professor, Head of Laboratory¹, teh.buro208@gmail.com,
Professor of the Branch of the Russian Technological University MIREA in Fryazino²,
E. V. Tereshkin¹, Head of Scientific and Production Complex, evteryoshkin@gmail.com,
N. A. Fyodorov¹, Leading Engineer, terpincode.90@mail.ru,
E. V. Medyankova^{1,2}, Ph. D., Associate Professor, Leading Specialist¹, Associate Professor²,
medyankova111@yandex.ru

¹ JSC "RPC "Istok" named after A. I. Shokin", Fryazino

² Branch of the Russian Technological University MIREA in Fryazino

Corresponding author:

Iovdalskiy Viktor A., D. Sc., Associate Professor, Head of Laboratory¹, Professor²

JSC "RPC "Istok" named after A. I. Shokin", Fryazino, Branch of the Russian Technological University MIREA
in Fryazino,

E-mail: teh.buro208@gmail.com

Improving the HICs Electrical Characteristics of the Microwave Generator Module

Received on April 29, 2022

Accepted on June 1, 2022

The article presents the results confirming the improvement of electrical characteristics of a hybrid integrated circuit (HIC) of the microwave generator module on coaxial dielectric resonator (CDR) at the expense of improving the design and using a 3D volumetric packaging to place elements and components of the circuit in the volume of a multilayer printed circuit board and a metal case. The advantages of such a HIC design and the explanation of the reasons for improving the electrical and weight and size characteristics are given.

Keywords: multilayer printed circuit board, topological layout of conductors, metal case, coaxial dielectric resonator, parasitic capacitances and inductances, voltage controlled oscillator, sampling, deepening, hole, dielectric layer, phase noise power spectral density

For citation:

Goryunov I. V., Iovdalskiy V. A., Fyodorov N. A., Tereshkin E. V., Medyankova E. V. Improving the HICs Electrical Characteristics of the Microwave Generator Module, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2022, vol. 24, no. 5, pp. 223–229.

DOI: 10.17587/nmst.24.223-229

References

1. **Gvozdev V. I., Nefyodov E. I.** Objomnyje integralnyje skhemy SVCH — elementnaya baza analogovoy i tsifrovoy radioelektroniki, Moscow, Nauka, Glavnaja redaktsiya phisiko-matematicheskoy literatury, 1987, 110 p.

2. **Volkov A. V., Zavodjan A. V., Yashin A. A.** Tekhnologiya i konstruktorsko-tekhnologicheskiye resheniya dlja realizatsii objomnykh integralnykh modulej, Uchebnoje posobije, Moscow, MIET, 1992, 83 p.

3. **Patent RF № 2109274**, prioritet 30.09.94., registratsija v Gos. Rejestre 20.09.03, *Ustroystvo dlja izmerenija elektricheskikh parametrov sredy*, V. I. Gvozdev, V. A. Iovdalskiy, A. A. Linev, S. I. Podkovyrin.

4. **Gvozdev V. I., Iovdalskiy V. A., Linev A. A.** Phazovyy metod kontrolja dielektricheskoy pronitsaemosti razlichnykh sred, *Izmeritel'naja tekhnika*, 1996, no. 4, pp. 53–55.

5. **Iovdalskiy V. A., Olikhov I. M., Prokophjeva S. P.** Izmeritel dielektricheskikh kharakteristik zhidkostej na osnove mikropoloskovogo datchika, *Elektronnaya tekhnika. Ser. 1. SVCH-tekhnika*, iss. 2002, 2 (480), pp. 18–23.

6. **Iovdalskiy V. A.** Razmeshchenije elementov GIS SVCH-diapazona v podlozhke MPP, Uchebnoje posobije. Pod nauchnoy redaktsiej A. A. Borisova, D. T. Sc., general'nogo direktora AO "NPP "Istok" im. A. I. Shokina", Moscow, izd. KURS, 2018, 190 p.

7. **Kondrashin A. A., Lyamin A. N., Sleptsov V. V.** Sovremennyye tekhnologii izgotovlenija trjokhmernykh elektronnykh ustrojstv, Uchebnoje posobije, iss. 2, ispr. i dop. Moscow, TEKHNOSPHERA, 2019, 210 p. (in Russian).

8. **Baronov A. A., Shadskiy V. A.** Osobennosti projectirovaniya geterodina s petley FAPCH Ku-diapazona, *Elektronnaya tekhnika. Serija 3. Mikroelektronika*, 2015, iss. 4 (160), pp. 18–22.

9. **Samokhin S. A., Goryunov I. V., Iovdalskiy V. A., Tereshkin E. V., Fyodorov N. A.** Malogabaritnyy opornyy SVCH-generator na koaxialnom rezonatore, *Elektronnaya tekhnika. Ser. 1. SVCH-tekhnika*, 2019, iss. 2 (541), pp. 58–66.

10. **Patent RF № 2750860** na izobretenije, MPK H 01L 21/00, 23/00, prioritet 21.09.2020. // Gibridnaya integral'naya skhema SVCH-diapazona. S. A. Samokhin, I. V. Goryunov, V. A. Iovdalskiy, E. V. Tereshkin.

11. **Chenakin A.** Phazovyje shumy v SVCH-generatorakh. Metody reshenija problemy, *Elektronika NTB*, 2011, no. 4.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ MNST SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

УДК 621.3.049.76

DOI: 10.17587/nmst.24.230-236

Е. Э. Гусев, канд. техн. наук, нач. НИЛ МС, bubbledouble@mail.ru,
Д. В. Вертянов, канд. техн. наук, руководитель центра, vdv.vertyanov@gmail.com,
Н. А. Дюжев, канд. физ.-мат. наук, директор центра ЦКП "МСТ и ЭКБ", djuzhev@ckp-miet.ru,
М. А. Махиборода, канд. физ.-мат. наук, директор центра НТЦ "НМСТ", maximm@ckp-miet.ru,
С. П. Тимошенко, д-р техн. наук, директор института "НМСТ", spt@miee.ru,
Национальный исследовательский университет "МИЭТ"

ТЕХНОЛОГИЯ ВРЕМЕННОГО БОНДИНГА ДЛЯ ИНТЕГРАЦИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИН РАЗНОГО ДИАМЕТРА

Поступила в редакцию 07.02.2022

Описана технология временного бондинга, разработанная для проведения технологических операций с полупроводниковыми пластинами диаметром 100 мм и менее на оборудовании для диаметра пластин 150 мм. Представлены основные технологические процессы изготовления кремневой подложки толщиной 300 мкм с глухими микроотверстиями (вертикальными канавками) диаметром 100 мкм с применением технологии временного бондинга. Проведены исследования элементного анализа сформированной структуры металлов в глухих микроотверстиях на основе спектральной эллипсометрии. Металлизацию осуществляли комбинацией методов атомно-слоевого и магнетронного распыления, химического и электрохимического осаждения. Показан эффект расширения стенок канавок при глубоком плазмохимическом травлении кремния. Разработанная технология временного бондинга предназначена для производства кремневых интерпозеров с TSV-отверстиями, 2,5D- и 3D-микросборок.

Ключевые слова: технология временного бондинга, сквозные металлизированные отверстия в кремнии, микросборка, трехмерная интеграция, прогиб пластин

Введение

В настоящее время технологию временного бондинга активно применяют в зарубежных странах [1–4]. Однако в России по состоянию на 2021 год крайне мало научных публикаций с результатами экспериментов по данной тематике [5]. Это связано с высокой стоимостью оборудования для экспериментов и сложностью технологических операций. Отрасль микроэлектроники динамично развивается в текущие годы, что подтверждается сравнительным анализом объема рынка и валового внутреннего продукта (ВВП) страны. Согласно оценкам компании *Yole Developpement* объем рынка полупроводниковой микроэлектроники по состоянию на 2020 г. составляет 400 млрд долл. По сравнению с 2019 г. объем рынка уменьшился на 12 % процентов вследствие влияния коронавирусной инфекции. Данные значения всего лишь в несколько раз меньше ВВП ведущих мировых стран.

ВВП в 2019 г. составил 1700 млрд долл. в России, 2004 млрд долл. в Италии и 3861 млрд долл. в Германии. Объем мирового рынка систем в корпусе, микросборок, в котором технология временного бондинга занимает одно из лидирующих мест, составила 53,2 млрд долл. в 2014 г., 67,5 млрд долл. в 2019 г. и ожидается, что к 2025 г. составит 85 млрд долл. Нельзя не отметить тенденцию по увеличению доли рынка с более технологичными микросборками: 38 % — 2014 г. и 43 % — 2019 г.

Технология временного бондинга позволяет выполнять технологические операции на утоненной пластине с последующим отделением от "пластины-носителя". Выполнение технологических операций на отдельной утоненной пластине крайне затруднительно ввиду низкой жесткости конструкции. К достоинствам технологии можно отнести несколько особенностей. Низкая температура выполнения процесса (около 200 °C) позволяет не

допускать тепловой деградации (диффузии, окисления) наиболее традиционных в полупроводниковой промышленности металлов (например, алюминия, меди) для слоев коммутации в интегральных схемах. Возможность работы с пластинами, имеющими значительный перепад высот (рельеф), осуществляется посредством нанесения относительно толстого слоя адгезива (20...35 мкм) для формирования ровной поверхности перед соединением рабочей пластины и "пластины-носителя". Процесс дебондинга осуществляется при комнатной температуре путем механического разделения лезвием-активатором. В результате при разделении пластин удается избежать необходимости нагревания структуры, использования ультрафиолетового лазера, применения химических реактивов.

Нельзя не отметить тренд на увеличение диаметра пластин, позволяющий снизить себестоимость полупроводниковых изделий. Очевидно, что при увеличении диаметра пластины возрастает ее толщина, но при этом толщина активного слоя остается неизменной и не превышает десятки микрон. Например, пластина диаметром 100 мм имеет толщину 460 ± 20 мкм, а пластина диаметром 300 мм — толщину 775 ± 20 мкм. Таким образом, большая часть объема кремния не выполняет активную функцию, при этом занимает полезную площадь в микросборке из нескольких кремниевых пластин. Так как конечное изделие состоит из нескольких элементов, выполненных по различным технологическим нормам для снижения себестоимости, то формирование на одной пластине различных функциональных элементов невыгодно. Процесс утонения структур для повышения интеграции ведет к снижению их жесткости, поэтому необходимо временное увеличение жесткости конструкции за счет использования "пластины носителя".

Известны разные технические решения для создания микросборок: встроенный "кремниевый мост" для соединения кристаллов внутри органической подложки [6, 12], 3D сборка с периферийной коммутацией кристаллов с помощью микропроводочных или ленточных выводов (3D stacking) [7, 12], 3D сборка с соединением контактов кристаллов через сквозные металлизированные отверстия в кремнии (TSV) [8, 9, 12], микробампы [10], гибридный бондинг [11], распределенная сборка кристаллов на уровне пластины (FO WLP) [13—15]. Очевидно, что для формирования сборки на уровне пластин крайне важно контролировать прогиб (кривизну) соединяемых элементов [16]. В данной работе формируются глухие микроотверстия в подложке (TSV-структуры), заполненные металлом, предназначенные для вертикальной передачи сигнала между полупроводниковыми элементами или компонентами.

Экспериментальная часть

Технологический процесс временного адгезивного бондинга состоит из нескольких последовательных операций. Сначала на рабочую пластину из кремния КДБ12 диаметром 100 мм, толщиной 460 мкм нанесли методом центрифугирования адгезионный слой ВВ305-30 толщиной 22,2 мкм и динамической вязкостью 3300 сП. В процессе отработки операции был выявлен эффект деградации качества адгезива при использовании шприца с резиновым поршнем для дозированной подачи материала. Использование шприца с пластиковым поршнем позволяет достичь лучшей равномерности слоя по пластине. Следующий шаг на "пластину носитель" из кремния КДБ12 диаметром 150 мм, толщиной 675 мкм нанесли антиадгезионный слой ВВ 530 толщиной 310 нм также методом центрифугирования. Термическую обработку нанесенных слоев выполняли при температуре 200 °С в течение нескольких минут. Корректировка режимов процесса позволила избежать эффекта затекания наносимых функциональных материалов (жидкостей) на обратную сторону пластин. Посредством варьирования максимальной скорости вращения цент-

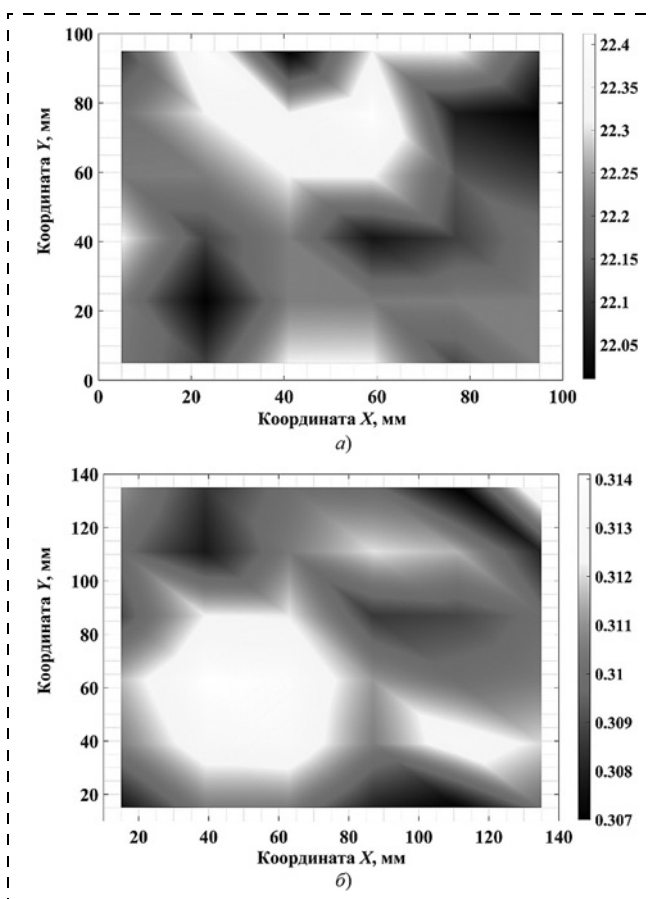


Рис. 1. Карта распределения толщины функционального слоя по пластине:

а — адгезионный слой; б — антиадгезионный слой



Рис. 2. Изображение пластин разного диаметра после бондинга

рифуги воспроизведены толщины слоев, которые хорошо коррелируют со значениями из справочных данных с сайта разработчика материала [17]. Карта распределения адгезива и антиадгезива представлена на рис. 1. Относительная погрешность составляет 0,95 % для адгезионного слоя и 1,15 % для антиадгезионного слоя.

Затем проводился процесс термокомпрессионного бондинга при температуре, аналогичной температуре сушки функциональных материалов, при давлении атмосферы внутри рабочей камеры 1 мбар. Длительность процесса составляла 30 мин. Активная стадия при максимальном давлении плит на пластины и максимальной температуре составляла 5 мин. Необходимо отметить, что центр рабочей пластины совпадает с центром "пластины-носителя" (рис. 2). Это позволяет избежать возможных проблем при последующих операциях. Смещение центра масс пластин при нанесении фоторезиста на центрифуге ведет к вылету образца с вакуумного столика и его деформации, а также к повреждению установки. Автоматическая загрузка роботом перед Bosch-процессом может быть не выполнена вследствие превышения суммарной толщины пластин с функциональными элементами интерпозера микроборки.

Для оценки качества бондинга был проведен контроль рельефа поверхности посредством оптического профилометра (рис. 3).

Заметно, что прогиб двух соединенных пластин не превышает 10 мкм, что свидетельствует о крайне малом значении механических напряжений. Для проверки наличия пузырей воздуха или газов использовали ИК датчик (рис. 4). Крайнее малое количество пустот свидетельствует о высоком качестве соединения поверхностей.

Следующий шаг — проведение процессов фотолитографии. Нанесен слой фоторезиста толщиной 2,0 мкм, выполнена сушка, экспонирование, проявление и задубливание. Слой фоторезиста является маской для последующего травления. Открытые для травления области представляют собой окружности диаметром 100 мкм. Для создания глухих микроотверстий в пластине было использовано глубокое плазмохимическое травление с применением попеременных процессов травления и пассивации, так называемый Bosch-процесс [9]. Микроотверстия формировали глубиной 200 мкм. На последнем этапе проведен механический дебондинг рабочей пластины диаметром 100 мм с микроотверстиями от пластины диаметром 150 мм. После разделения слой адгезива удален с рабочей пластины.

Таким образом, на пластине $\varnothing 100$ мм с использованием оборудования под пластины 150 мм, включающего в себя комплекс установок для технологии временного бондинга, изготовлен массив TSV-структур, каждая из которых представляет собой микроотверстие в кремнии глубиной 200 мкм и диаметром 100 мкм. Все последующие технологические операции выполняли на оборудовании для пластин диаметром 100 мм. Методом атомно-слоевого осаждения нанесен затравочный слой TiN толщиной 80 нм. Посредством растрового электронного микроскопа (РЭМ) FEI Quanta 3D FEG при напряжении 7 кВ получено изображение сформированного слоя (рис. 5).

Далее, методом магнетронного распыления в одном процессе (из двух мишеней) нанесен слой Ti 40 нм и слой Cu 1 мкм. Процесс осаждения металла в отверстия с помощью магнетронного распыления сопровождался решением таких проблем как неравномерность пленки по толщине и затенение отдельных областей стенок микроотверстий. Следующим шагом один из вариантов технологического маршрута предусматривает комбинацию химического и гальванического осаждения меди. В основе химического способа металлизации лежит гетерогенный катализ на поверхности раздела двух фаз, в качестве катализатора выступает палладий. Процесс является двухстадийным: сенсibilизация поверхности в растворе хлорида олова; вос-

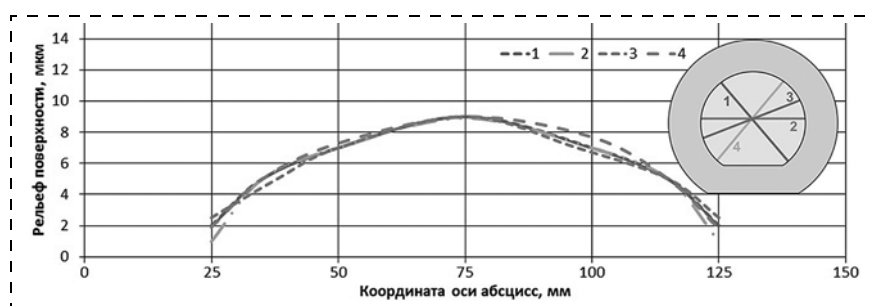


Рис. 3. Контроль рельефа поверхности в различных направлениях (1, 2, 3, 4)

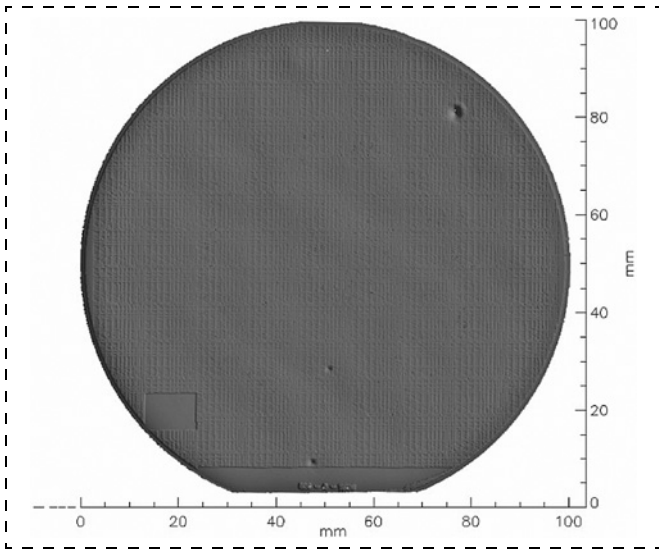


Рис. 4. Результат контроля пустот в структуре соединенных пластин

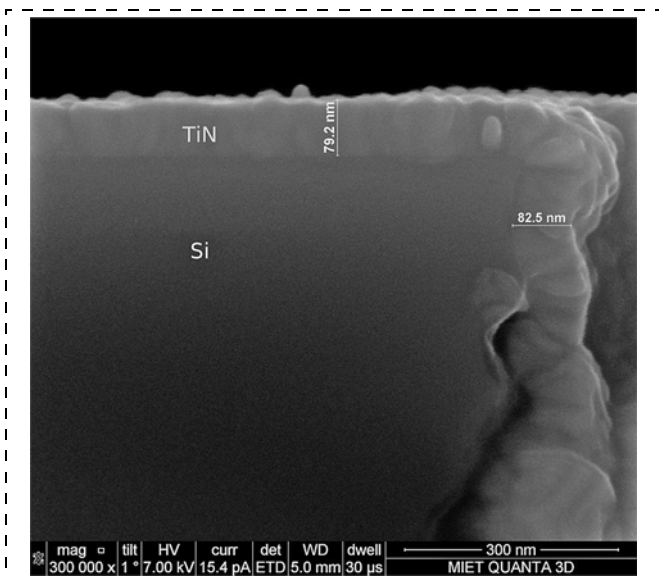


Рис. 5. Фрагмент структуры микроотверстия на РЭМ после осаждения TiN

становление палладия на поверхности кремния из соляно-кислого раствора. Во время первой стадии происходит реакция гидролиза и осаждение хлорида олова. После чего выполняется вторая стадия — восстановление палладия ионами олова [9].

Схема структуры представлена на рис. 6.

Затем был сделан срез *A—B* ионным пучком на установке FEI Quanta 3D FEG.

Общий вид микроотверстия с нанесенной медью показан на рис. 7.

Изображение на виде сбоку после среза *A—B* показано на рис. 8.

Ввиду нечетких границ между слоями Ti и TiN, на РЭМ была определена их общая толщина, которая составила 123 нм. Следующим шагом было

выполнение разреза *B—Г* посредством алмазного диска. Изображение фрагмента угла TSV-структуры представлено на рис. 9.

По результатам исследований установлено, что толщина слоя меди на поверхности возле микроотверстия составляет 8,38 мкм.

Вид сбоку на TSV-структуры в кремниевой подложке показан на рис. 10. Морфология медного слоя в значительной степени зависит от скорости осаждения, при этом возможно получение как пористых, так и плотных непористых слоев. При отработке процесса электролитического осаждения режимы были выбраны таким образом, чтобы обеспечить максимально плотную непористую структуру осаждаемой пленки [9].

Далее был проведен элементный анализ структуры меди на поверхности возле глухого микро-

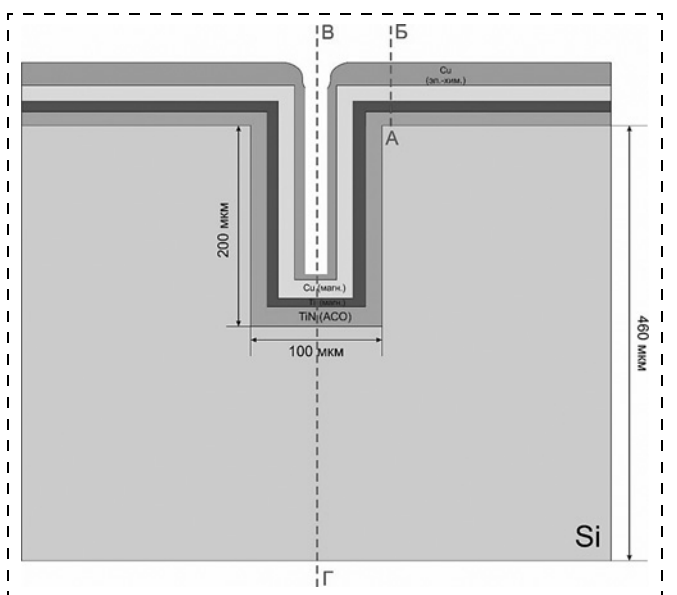


Рис. 6. Схема структуры глухого микроотверстия кремниевой подложки

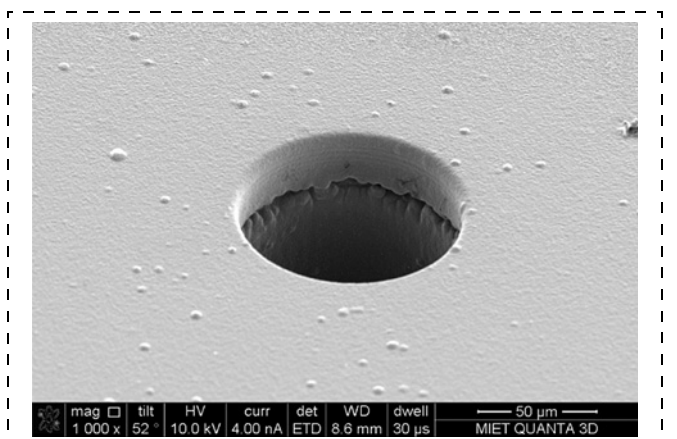


Рис. 7. Общий вид микроотверстия на РЭМ после проведения процессов металлизации

отверстия, при глубине сканирования 3,1 мкм (рис. 11, см. третью сторону обложки).

Также был проведен элементный анализ при глубине сканирования 2,5 мкм в области, которая представляет собой дно TSV-структуры глухого микроотверстия (рис. 12, см. третью сторону обложки).

Результаты

С применением технологии временного бондинга изготовлены кремниевые подложки диаметром 100 мм и толщиной 300 мкм с глухими микроотверстиями на оборудовании для диаметра пластин 150 мм. Шероховатость поверхности перед операцией бондинга составляла 20 ± 5 нм. Прогиб двух соединенных пластин не превысил 10 мкм, что свидетельствует о крайне малом значении механических напряжений в полученной структуре.

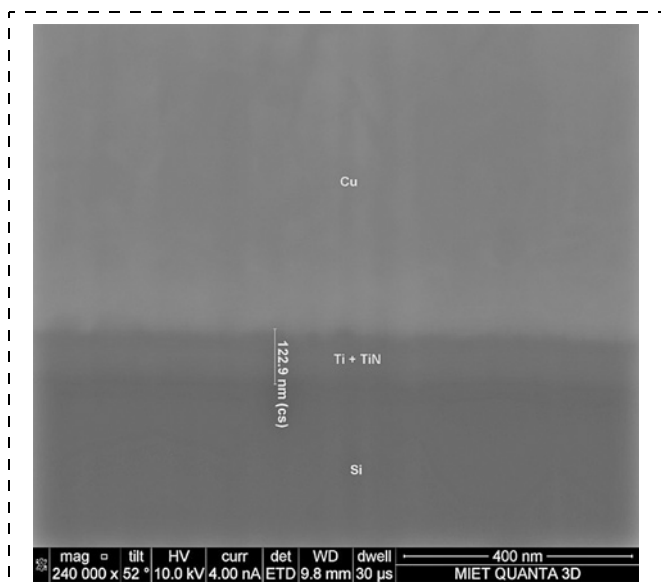


Рис. 8. РЭМ-изображение структуры в области затравочного слоя

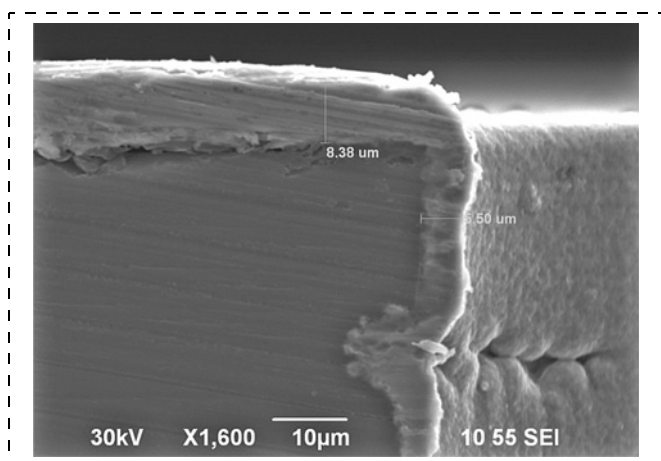


Рис. 9. РЭМ-изображение фрагмента угла TSV-структуры

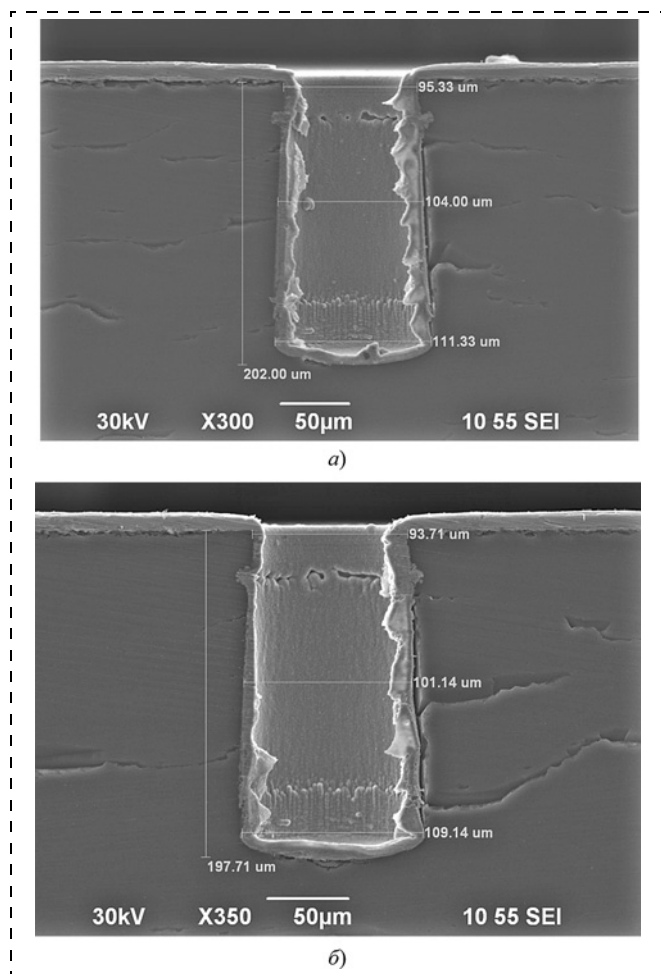


Рис. 10. Вид сбоку на TSV-структуры в кремниевой подложке: а — первая структура; б — вторая структура

Контроль наличия пузырей воздуха или газов показал крайне малое количество пустот, что свидетельствует о высоком качестве соединения поверхностей.

Сформированные глухие микроотверстия посредством Bosch-процесса представляют собой цилиндрическую канавку высотой 200 мкм и шириной 100 мкм. Показан эффект расширения стенок канавок при глубоком плазмохимическом травлении: при размере открытой области в фотошаблоне 100 мкм диаметр в верхней области канавки составил 94 ± 2 мкм, в средней области — 103 ± 2 мкм, в нижней области — 110 ± 2 мкм. Таким образом, угол отклонения стенок канавок от вертикали при глубоком плазмохимическом травлении кремния составил 2° .

После проведения всех технологических процессов по формированию глухих микроотверстий с TSV-структурой на рабочей и утоненной подложке пластины были отделены друг от друга с помощью операции механического дебондинга при комнатной температуре без использования специальных химических реагентов.

Закключение

Разработана технология временного бондинга для проведения технологических операций с полупроводниковыми пластинами диаметром 100 мм и менее на оборудовании для диаметра пластин 150 мм. Температура процесса соединения пластин не превышала 200 °С. Изготовлены кремниевые подложки с TSV-структурами цилиндрической формы высотой 200 мкм и диаметром 100 мкм с применением разработанной технологии временного бондинга. Угол отклонения стенок канавок от вертикали при глубоком плазмохимическом травлении кремния составил 2°. TSV-структуры получены с медной металлизацией, в качестве основного проводящего металла, с толщиной стенок около 5,5 мкм и порядка 8,5 мкм по поверхности глухих микроотверстий.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "МСТ и ЭКБ" (МИЭТ) при финансовой поддержке Минобрнауки России (№ 075-03-2020-216, 0719-2020-0017, мнемокод FSMR-2020-0017).

Список литературы

1. **Khachatryan H., Lee S.-N., Kim Y.-H., Kim K.-B., Kim M.** Temporary bonding of a thin metal foil to a glass substrate using glass powder for fabricating optical sensors // Journal of the Korean Physical Society. 2021. Vol. 79 (1). P. 19–24. DOI: 10.1007/s40042-021-00182-3.
2. **Lee S., Liang R., Miwa Y.** et al. Multichip thinning technology with temporary bonding for multichip-towafer 3D integration // Japanese Journal of Applied Physics. 2020. Vol. 59 (SB1). DOI: 10.7567/1347-4065/ab4f3c.
3. **Song P., Si C., Zhang M.** et al., A Novel Piezoresistive MEMS Pressure Sensors Based on Temporary Bonding Technology // Sensors. 2020. Vol. 20 (2), N. 337. DOI: 10.3390/s20020337
4. **Masuda S., Yamauchi A., Iwai Y.** et al. Temporary Bonding and Debonding Study with the Newly Developed Room Temperature Mechanical Debonding Material // Journal of Photopolymer Science and Technology. 2019. Vol. 32 (2). P. 203. DOI: 10.2494/photopolymer.32.203
5. **Fomichev M. Y., Makhboroda M. A., Djuzhev N. A., Dedkova A. A., Gusev E. E.** Development of Adhesive Wafer Bonding Technology // Proceedings of the 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus. 2021. P. 2558, N. 9396080. DOI: 10.1109/ElConRus51938.2021.9396080

6. **Mahajan R., Qian Z., Viswanath R. S.** et al. Embedded Multidie Interconnect Bridge — A Localized, High-Density Multichip Packaging Interconnect // IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology. 2019. Vol. 9, N. 10. P. 1952–1962. DOI: 10.1109/TCPMT.2019.2942708

7. **Su C. J., Huang M. K., Lee K. S.** et al. 3D Integration of Vertical-Stacking of MoS₂ and Si CMOS Featuring Embedded 2T1R Configuration Demonstrated on Full Wafers // Technical Digest — International Electron Devices Meeting. 2020. № 9371988. P. 1221. DOI: 10.1109/IEDM13553.2020.9371988

8. **Ni H., He L., Chen H., Jia X.** Reliability Simulation and Life Prediction of TSV Under a Thermoelectric Coupling Field in a 3D Integrated Circuit // Journal of Electronic Materials. 2021. Vol. 50, N. 6. P. 3592. DOI: 10.1007/s11664-021-08866-z

9. **Burakov M. M., Vertyanov D. V., Boyko A. N., Sosnovsky A. V.** // Proceedings of the 2018 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus. 2018. № 135266. P. 1599. DOI: 10.1109/ElConRus.2018.8317406

10. **Qiu X.** Investigation of TSV Metallization for MEMS Packaging Technology // Journal of Electronic Packaging, Transactions of the ASME. 2021. Vol. 143 (3). DOI: 10.1115/1.4049129

11. **Ghaemi M., Jafary-Zadeh M.** Effect of Annealing-Induced Tensions on the Mechanical Failure of Copper/Copper Interface in Wafer-to-Wafer Hybrid Bonding // Journal of Solid State Science and Technology. 2021. Vol. 10 (2). DOI: 10.1149/2162-8777/abe590.

12. **Вертянов Д. В., Сидоренко В. Н., Тимошенко С. П., Ковалев А. А.** Перспективные конструктивно-технологические решения для производства "систем в корпусе" // Технологии в электронной промышленности. 2019. № 4. С. 60–64.

13. **Vertyanov D. V., Timoshenkov S. P., Sidorenko V. N., Pogudkin A. V., Belyakov I. A.** Effects of Multilayer Structures Made of Epoxy Compounds with Different Filler Contents on Thermo-Mechanical Stresses in 3D packages // Proceedings of the 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus. 2021.

14. **Вертянов Д., Евстафьев С., Виллунд П., Сидоренко В.** Технологии внутреннего монтажа бескорпусных элементов и особенности проектирования микросистем со встроенными кристаллами // Электроника. Наука/технология/бизнес. 2020. № 6 (00197). С. 96–102.

15. **Batalova M. S., Alpsbayeva B. E., Korobova N. E.** Influence of the drying method on the structure of aluminum oxide capillary-porous nanomembranes // Journal of physics: Conference series 2021. DOI: 10.1088/1742-6596/1954/1/012001.

16. **Дюжев Н. А., Махиборода М. А., Гусев Е. Э., Катеетв М. В.** Формирование планарной поверхности пластин для проведения технологических операций контактной литографии и бондинга // Нано- и микросистемная техника. 2017. Т. 19, № 1. С. 30–33.

17. <https://www.brewerscience.com/>

E. E. Gusev, Ph. D., Head of Laboratory, e-mail: bubbledouble@mail.ru,
D. V. Vertyanov, Ph. D., Center Manager, e-mail: vdv.ertyanov@gmail.com,
N. A. Djuzhev, Ph. D., Director of Center for Collective Use, e-mail: djuzhev@ckp-miet.ru,
M. A. Makhboroda, Ph. D., General Director, e-mail: maximm@ckp-miet.ru,
S. P. Timoshenkov, D. Sci, Director of In-t NMST, e-mail: spt@miee.ru,
National Research University of Electronic Technology

Corresponding author:

Gusev Evgeniy E., Ph. D., Head of Laboratory, National Research University of Electronic Technology
e-mail: bubbledouble@mail.ru

Temporary Bonding Technology for Integration of Wafers of Different Diameters

Received on February 07, 2022

Accepted on March 14, 2022

The research paper describes the technology of temporary bonding for carrying out technological operations with semiconductor wafers with a diameter of 100 mm or less on equipment for a wafer diameter of 150 mm.

The main technological processes for manufacturing a silicon substrate 300 μm thick with blind microholes (vertical grooves) 100 μm in diameter using temporary bonding technology are presented. Investigations of the elemental analysis of the formed structure of metals in blind microholes were carried out on the basis of spectral ellipsometry. Metallization was carried out by a combination of methods of atomic layer and magnetron sputtering, chemical and electrochemical deposition. The effect of expansion of the groove walls during deep plasma-chemical etching of silicon is shown. The developed technology of temporary bonding is intended for the production of silicon interposers with TSV holes, 2.5D and 3D microassemblies.

Keywords: temporary bonding technology, plated through holes in silicon, microassembly, 3D integration, deflection of wafer

For citation:

Gusev E. E., Vertyanov D. V., Djuzhev N. A., Makhboroda M. A., Timoshenkov S. P. Temporary Bonding Technology for Integration of Wafers of Different Diameters, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2022, vol. 24, no. 5, pp. 230–236.

DOI: 10.17587/nmst.24.230-236

References

1. Khachatryan, H., Lee, S.-N., Kim, Y.-H., Kim, K.-B., Kim, M. Temporary bonding of a thin metal foil to a glass substrate using glass powder for fabricating optical sensors, *Journal of the Korean Physical Society*, 2021, vol. 79 (1), pp. 19–24, DOI: 10.1007/s40042-021-00182-3
2. Lee S., Liang R., Miwa Y. et al. Multichip thinning technology with temporary bonding for multichip-towafer 3D integration, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2020, vol. 59 (SB1), DOI: 10.7567/1347-4065/ab4f3c
3. Song P., Si C., Zhang M. et al. A Novel Piezoresistive MEMS Pressure Sensors Based on Temporary Bonding Technology, *Sensors*, 2020, vol. 20 (2), no. 337, DOI: 10.3390/s20020337
4. Masuda S., Yamauchi A., Iwai Y. et al. Temporary Bonding and Debonding Study with the Newly Developed Room Temperature Mechanical Debonding Material, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2019, vol. 32 (2). P. 203. DOI: 10.2494/photopolymer.32.203
5. Fomichev M. Y., Makhboroda H. A., Djuzhev N. A., Dedkova A. A., Gusev E. E. Development of Adhesive Wafer Bonding Technology, *Proceedings of the 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus*, 2021, p. 2558, no. 9396080, DOI: 10.1109/ElConRus51938.2021.9396080
6. Mahajan R., Qian Z., Viswanath R. S. et al. Embedded Multidie Interconnect Bridge — A Localized, High-Density Multichip Packaging Interconnect, *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, 2019, vol. 9 (10), p. 1952, DOI: 10.1109/TCPMT.2019.2942708
7. Su C. J., Huang M. K., Lee K. S. et al. 3D Integration of Vertical-Stacking of MoS₂ and Si CMOS Featuring Embedded 2T1R Configuration Demonstrated on Full Wafers, *Technical Digest — International Electron Devices Meeting*, 2020, no. 9371988, p. 1221, DOI: 10.1109/IEDM13553.2020.9371988
8. Ni H., He L., Chen H., Jia X. Reliability Simulation and Life Prediction of TSV Under a Thermoelectric Coupling Field in a 3D Integrated Circuit, *Journal of Electronic Materials*, 2021, vol. 50 (6), p. 3592, DOI: 10.1007/s11664-021-08866-z
9. Burakov M. M., Vertyanov D. V., Boyko A. N., Sosnovsky A. V. *Proceedings of the 2018 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus* 2018, no. 135266, p. 1599, DOI: 10.1109/ElConRus.2018.8317406
10. Qiu X. Investigation of TSV Metallization for MEMS Packaging Technology, *Journal of Electronic Packaging, Transactions of the ASME*, 2021, vol. 143 (3). DOI: 10.1115/1.4049129
11. Ghaemi M., Jafary-Zadeh M. Effect of Annealing-Induced Tensions on the Mechanical Failure of Copper/Copper Interface in Wafer-to-Wafer Hybrid Bonding, *Journal of Solid State Science and Technology*, 2021, vol. 10 (2). DOI: 10.1149/2162-8777/abe590.
12. Vertjanov D. V., Sidorenko V. N., Timoshenkov S. P., Kovaljov A. A. Perspektivnye konstruktivno-tehnologicheskie reshenija dlja proizvodstva "sistem v korpuse", *Tehnologii v jelektronnoj promyshlennosti*, 2019, no. 4, pp. 60–64 (in Russian).
13. Vertyanov D. V., Timoshenkov S. P., Sidorenko V. N., Pogudkin A. V., Belyakov I. A. Effects of Multilayer Structures Made of Epoxy Compounds with Different Filler Contents on Thermo-Mechanical Stresses in 3D packages, *Proceedings of the 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus*, 2021.
14. Vertjanov D., Evstafev S., Viklund P., Sidorenko V. Tehnologii vnutrennego montazha beskorpusnyh jelementov i osobennosti proektirovanija mikrosistem so vstroennymi kristallami, *Jelektronika, nauka/tehnologija/biznes*, 2020, vol. 1, no. 6 (00197), pp. 96–102 (in Russian).
15. Batalova M. S., Alpysbayeva B. E., Korobova N. E. Influence of the drying method on the structure of aluminum oxide capillary-porous nanomembranes, *Journal of physics: Conference series*, 2021, DOI: 10.1088/1742-6596/1954/1/012001.
16. Djuzhev N. A., Mahiboroda M. A., Gusev E. E., Kakteev M. V. Formirovanie planarnoj poverhnosti plastin dlja provedenija tehnologicheskikh operacij kontaktnoj litografii i bondinga, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2017, vol. 19, no. 1, pp. 30–33 (in Russian).
17. <https://www.brewerscience.com/>

М. Г. Мустафаев, канд. техн. наук, ассистент, **Г. А. Мустафаев**, д-р техн. наук, проф.,
Д. Г. Мустафаева, канд. техн. наук, доц., dzhamilya79@yandex.ru
ФГБОУ ВО "Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный
технологический университет)", г. Владикавказ

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МИКРОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ СОЗДАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ИНТЕГРИРОВАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Поступила в редакцию 03.02.2022

Существенное влияние на параметры изделий интегральной электроники оказывают качественные характеристики технологии изготовления, учет которых при формировании приборных структур обеспечивает их воспроизводимость в технологическом цикле производства. В совершенствовании и развитии микроэлектронной технологии важную роль играют материаловедческие и технологические разработки, приводящие к рациональному решению возникающих технологических проблем. Высокая эффективность изделий интегральной электроники обеспечивается разработкой структур элементов на основе высокоэффективных материалов и технологий, позволяющих воспроизводить исходный состав и свойства применяемых материалов, а также возможность их реализации в производственных условиях.

Ключевые слова: изделие, технология, параметр, структура, качество, совершенствование, элемент, эффективность, характеристика, фактор

Введение

На качественные характеристики изделий интегральной электроники существенное влияние оказывает технология создания пассивных и активных элементов [1–7]. Учет технологических факторов и показателей при формировании технологии приборных структур позволяет улучшить параметры изделий и обеспечивает их воспроизводимость в технологическом цикле производства [8–21].

В совершенствовании микроэлектронной технологии существенную роль играют материаловедческие и технологические разработки, приводящие к рациональному решению возникающих технологических проблем. При этом высокую эффективность микроэлектронных устройств обеспечивает разработка структур элементов на основе высокоэффективных материалов и технологий.

Развитие и улучшение микроэлектронной технологии

При решении материаловедческих и технологических проблем формируют физико-технологические подходы, позволяющие воспроизводить исходный состав и свойства применяемых материалов и дающие возможность их реализации в производственных условиях.

Для этого необходимо развить и обобщить теоретические принципы выбора материалов для приборных структур, провести оптимизацию свойств

и параметров материалов, исследовать взаимосвязь формирования структур, параметров испарения и конденсации материалов на подложке и разработать режимы пленочной технологии.

В микроэлектронной технологии стоит важная проблема межсоединений. Элементы интегральной электроники, расположенные на подложке, коммутированы между собой для обеспечения надежных межсоединений и точного выполнения обусловленных операций. Данная задача решается с помощью многоуровневой разводки. Вначале формируют логические элементы, затем узлы, блоки и так по нарастающей степени функциональной сложности. При выполнении межсоединений возможно использование меди вместо алюминия с учетом того, что удельное сопротивление меди меньше и она меньше выделяет теплоту.

Актуальными являются также вопросы отвода теплоты от изделий интегральной электроники. Уменьшение размеров элементов, увеличение степени интеграции, снижение расстояний между элементами обуславливают рост рассеиваемой мощности, что естественно снижает надежность изделий. В обычном режиме работы элементов микроэлектроники мощность рассеивания составляет сотые доли ватт на миллиметр. Повышение степени интеграции элементов на подложке можно обеспечить за счет:

— понижения напряжения питания;

- микрорежима активных интегральных элементов;
- новой элементной базы;
- искусственного охлаждения.

При этом учитывают, что у предложенных вариантов имеют место характерные трудности, связанные с игнорированием протекания различных физических процессов в изделиях интегральной электроники, применяемых в составе аппаратуры, обуславливающих ухудшение параметров интегральных элементов. Так, в частности, понижение напряжения способствует понижению помехоустойчивости.

В технологии производства изделий микроэлектроники возникают вопросы несовершенств подложки, что требует улучшения технологии и проведения дополнительных операций для снижения дефектности.

Повышение степени интеграции достигается изменением площади кристалла в сторону его увеличения, что способствует возрастанию вероятности несовершенств структуры, приводящих к ухудшению технологии формирования интегральных элементов. Для устранения несовершенств структуры проводят работы по улучшению технологии подложек.

Задача обеспечения надежности технологического оборудования и качества измерения параметров элементов интегральной электроники имеет важное значение, особенно при их применении в составе сложной многофункциональной аппаратуры и контроля. Отказ такой аппаратуры приводит к непредсказуемым результатам.

В сверхбольших интегральных элементах вследствие множества выполняемых и сложных функций число информационных выводов варьируется до сотен. Контроль параметров одного сложного интегрального элемента осуществляется на основе проведения сотни измерений. Для проведения контроля параметров интегрального элемента применяют измерительную и испытательную аппаратуру, программное обеспечение, различные методики измерений, которые должны быть аттестованы.

Повышение плотности упаковки сверхбольших интегральных элементов достигается на этапе разработки конструкторско-технологических решений, обеспечивающих технологическую и параметрическую реализацию в виде функционально-интегрированных элементов. Однако процессы увеличения плотности упаковки элементов интегральной электроники сопровождаются следующими вытекающими факторами:

- усложнение уровня схемотехники и системотехники вследствие возникновения иных явлений в применяемых материалах, не проявлявшихся при других уровнях проектирования;

- поиск новых назначений формирования микроэлектроники — формирование технологий в продолжение тенденций иных путей развития;
- направленность, где рассматриваются перспективы, обусловленные переходом на нанотехнологии и совершенные материалы.

Совершенствование технологических подходов обеспечивает повышение эффективности микроэлектронной технологии при создании функционально-интегрированных элементов.

Заключение

На выходные параметры изделий интегральной электроники значительное влияние оказывает технология создания пассивных и активных элементов, учет которой при формировании приборных структур обеспечивает их воспроизводимость в технологическом цикле производства. В совершенствовании микроэлектронной технологии существенную роль играет решение материаловедческих и технологических задач, которые приводят к целесообразной реализации возникающих технологических проблем.

Список литературы

1. **Комник Ю. Ф.** Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. М.: Атомиздат, 1979. 196 с.
2. **Чопра К. Л.** Электрические явления в тонких пленках. М.: Мир, 1972. 260 с.
3. **Любимова Л. К.** Металлизация в полупроводниковых приборах // Электронная техника. Сер. 2. 1977. Вып. 3. С. 35—38.
4. **Лихтман Е. Н., Донишев Б. Г.** Многослойные контактные системы на основе молибдена и алюминия // Электронная техника. Сер. 2. 1971. Вып. 4. С. 46—51.
5. **Andricacos P. C., Uzoх C., Dukovic J. O., Horkans J. and Deligianni H.** Damascene Copper Electroplating for Chip Interconnections // IBM J. Res. & Dev., 1998. Vol. 42. P. 567—574.
6. **Hussein M., Sivakumar S., Brain R.** et. al. A novel approach to dual damascene patterning, International Interconnect Technology Conference 2002 // Proceedings of the IEEE 2002 International. 2002. P. 18—20.
7. **Rosenberg R., Edelstein D. C., Hu C.-K., Rodbell K. P.** Copper Metallization for High Performance Silicon Technology. Annu. Rev. Mater. Sci., 2000, Vol. 30, pp. 229—262.
8. **Cabral C., Andricacos P. C., Cignac L. M., Noyan I. C.** Room temperature annealing of damascene plated Cu chip metallization // Adv. Metallization Conf. Proc., ULSI XIV. 1998. Vol. 81.
9. **Plombon J. J., Andideh E., Dubin V. M., Maiz J.** Influence of phonon, geometry, impurity, and grain size on copper line resistivity // Applied Physics Letters. 2006. Vol. 89. P. 113124.
10. **Reid J., Mayer S.** Proceedings of Advanced Metallization Conference. MRS, Warrendale, PA. 2000. P. 53.
11. **Moffat T. P., Bonevich J. E., Huber W. H., Stanishevsky A., Kelly D. R., Stafford G. R., Josell D.** Superconformal Electrodeposition of Copper in 500–90 nm Features // Journal of the Electrochemical Society. 2000. Vol. 147. P. 4524—4535.
12. **Reid J., Mayer S., Broadbent E.** et. al. Factors influencing damascene feature fill using copper PVD and electroplating // Solid State Technology. 2000. Vol. 43. P. 86—94.

13. **Bodde M. D.** Silicon planar ACCUFET improved power MOSFET structure // *Electron Lett.* 1989. Vol. 36, N. 10. P. 913–915.

14. **Alok D., Baliga B. J.** High voltage (450 V) 6H-SiC lateral MEFET structure // *Electron Lett.* 1996. Vol. 32, N. 20. P. 1929–1931.

15. **Syau T., Venkatraman P., Baliga B. J.** Extended trench-gate power UMOSFET structure with low specific on-resistance // *Electron Lett.* 1992. Vol. 28, N. 9. P. 865–867.

16. **Ajit J. S., Baliga B. J., Tandon S., Reisman A.** The minority carrier injection controlled field-effect transistor (MICFET): a new MOS-gated power transistor structure // *IEEE Transaction Electron Devices.* 1992. Vol. 39, N. 8. P. 1954–1960.

17. **Baliga B. J.** Power semiconductor devices for variable-frequency drives // *Proc. IEEE.* 1994. Vol. 82, N. 8. P. 1112–1122.

18. **Averbuch A., Israeli M., Ravve I., and Yavneh I.** Computation for electromigration in interconnects of microelectronics devices // *Journal of Computational Physics.* 2001. Vol. 167. P. 316–371.

19. **Manghisoni M., Ratti L., Re L., Speziali V.** Submicron CMOS Technologies for Low-Noise Analog Front-End Circuits // *IEEE Transactions on Nuclear Science.* 2002. Vol. 49, N. 4. P. 1783–1790.

20. **Manghisoni M., Ratti L., Re V., Speziali V., Traversi G.** 130 and 90 nm CMOS technologies for detector front-end applications // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* 2007. A572. P. 368–370.

21. **Protic D., Krings T., Schleichert R.** Development of Double-Sided Microstructured Si(Li) Detectors // *IEEE Trans. on Nuclear Science.* 2002. Vol. 49, N. 4. P. 1993–1998.

M. G. Mustafaev, Ph. D., Assistant, **G. A. Mustafaev**, D. Sci., Professor,
D. G. Mustafaeva, Ph. D., Associate Professor, dzhamilya79@yandex.ru
North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladikavkaz,
Russian Federation

Corresponding author:

Mustafaeva Dzamilya G., Ph. D., Associate Professor, North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy, Vladikavkaz,
e-mail: dzhamilya79@yandex.ru

Increasing the Efficiency of Microelectronic Technology in the Creation of Functionally Integrated Elements

Received on February 03, 2022

Accepted on March 04, 2022

A significant influence on the parameters of integrated electronics products is exerted by the qualitative characteristics of the manufacturing technology, taking into account which during the formation of device structures ensures their reproducibility in the technological production cycle. In the improvement and development of microelectronic technology, materials science and technological developments play an important role, leading to a rational solution of arising technological problems. The high efficiency of integrated electronics products is ensured by the development of element structures based on high-performance materials and technologies that allow reproducing the original composition and properties of the materials used, as well as the possibility of their implementation in production conditions.

Keywords: product, technology, parameter, structure, quality, improvement, element, efficiency, characteristic, factor

For citation:

Mustafaev M. G., Mustafaev G. A., Mustafaeva D. G. Increasing the Efficiency of Microelectronic Technology in the Creation of Functionally Integrated Elements, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2022, vol. 24, no. 5, pp. 237–240.

DOI: 10.17587/nmst.24.237-240

References

1. **Komnik Ju. F.** Fizika metallicheskih plenok. Razmernye i strukturnye jeffekty. Moscow, Atomizdat, 1979. 196 p. (in Russian).

2. **Chopra K. L.** Jelektricheskie javlenija v tonkih plenkah. Moscow, Mir, 1972. 260 p. (in Russian).

3. **Ljubimova L. K.** Metallizacija v poluprovodnikovyh priborah. Jelektronnaja tehnika ser. 2., 1977, vyp. 3, pp. 35–38 (in Russian).

4. **Lihtman E. N., Donishev B. G.** Mnogoslojnye kontaktne sistemy na osnove molibdena i aljuminija. *Jelektronnaja tehnika* ser. 2, 1971, vyp. 4, pp. 46–51 (in Russian).

5. **Andricacos P. C., Uzoh C., Dukovic J. O., Horkans J. and Deligianni H.** Damascene Copper Electroplating for Chip Interconnections, *IBM J. Res. & Dev.*, 1998, vol. 42, pp. 567–574.

6. **Hussein M., Sivakumar S., Brain R.** et. al. A novel approach to dual damascene patterning, *International Interconnect Technology Conference 2002, Proceedings of the IEEE 2002*, 2002, pp. 18–20.

7. **Rosenberg R., Edelstein D. C., Hu C.-K., Rodbell K. P.** Copper Metallization for High Performance Silicon Technology, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2000, vol. 30, pp. 229–262.

8. **Cabral C., Andricacos P. C., Cignac L. M. and Noyan I. C.** Room temperature annealing of damascene plated Cu chip metallization, *Adv. Metallization Conf. Proc.*, ULSI XIV, 1998, vol. 81.

9. **Plombon J. J., Andideh E., Dubin V. M., Maiz J.** Influence of phonon, geometry, impurity, and grain size on copper line resistivity. *Applied Physics Letters*, 2006, vol. 89, p. 113124.

10. **Reid J., Mayer S.** *Proc. of Advanced Metallization Conf.*, MRS, Warrendale, PA, 2000, 53 p.

11. Moffat T. P., Bonevich J. E., Huber W. H., Stanishvsky A., Kelly D. R., Stafford G. R. and Josell D. Superconformal Electrodeposition of Copper in 500-90 nm Features, *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, vol. 147, pp. 4524–4535.

12. Reid J., Mayer S., Broadbent E. et. al. Factors influencing damascene feature fill using copper PVD and electroplating. *Solid State Technology*, 2000, vol. 43, pp. 86–94.

13. Bodde M. D. Silicon planar ACCUFET improved power MOSFET structure, *Electron Lett.*, 1989, vol. 36, no. 10, pp. 913–915.

14. Alok D., Baliga B. J. High voltage (450 V) 6H-SiC lateral MESFET structure, *Electron Lett.*, 1996, vol. 32, no. 20, pp. 1929–1931.

15. Syau T., Venkatraman P., Baliga B. J. Extended trenchgate power UMOSFET structure with low specific on-resistance, *Electron. Lett.*, 1992, vol. 28, no. 9, pp. 865–867.

16. Ajit J. S., Baliga B. J., Tandon S., Reisman A. The minority carrier injection controlled field-effect transistor (MICFET): a

new MOS-gated power transistor structure, *IEEE Transaction Electron Devices*, 1992, vol. 39, no. 8, pp. 1954–1960.

17. Baliga B. J. Power semiconductor devices for variable-frequency drives, *Proc. IEEE.*, 1994, vol. 82, no. 8, pp. 1112–1122.

18. Averbuch A., Israeli M., Ravve I., and Yavneh I. Computation for electromigration in interconnects of microelectronics devices, *Journal of Computational Physics*, 2001, vol. 167, pp. 316–371.

19. Manghisoni M., Ratti L., Re L., Speziali V. Submicron CMOS Technologies for Low-Noise Analog Front-End Circuits, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2002, vol. 49, no. 4, pp. 1783–1790.

20. Manghisoni M., Ratti L., Re V., Speziali V., Traversi G. 130 and 90 nm CMOS technologies for detector front-end applications, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2007, A572, pp. 368–370.

21. Protic D., Krings T., Schleichert R. Development of Double-Sided Microstructured Si(Li) Detectors, *IEEE Trans, on Nuclear Science*, 2002, vol. 49, no. 4, pp. 1993–1998.

УДК 537.311.322; 537.9; 538.97

DOI: 10.17587/nmst.24.240-247

А. В. Дрозд¹, инженер ИЦ ЦМИД, аспирант, e-mail: adrozd93@mail.ru,
А. М. Яфясов², д-р физ.-мат. наук, проф. каф ЭТТ, e-mail: yafyasov@bk.ru,
А. П. Барабан², д-р физ.-мат. наук, проф. каф ЭТТ, e-mail: alnbaraban@yandex.ru,
И. О. Никифорова², канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник, e-mail: iniki62@mail.ru

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ) имени В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский государственный университет (СПбГУ), Санкт-Петербург

ТЕХНОЛОГИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ ПРИ СОЗДАНИИ МИКРОКАНАЛЬНЫХ ПЛАСТИН С ВЫСОКИМ АСПЕКТНЫМ ОТНОШЕНИЕМ

Поступила в редакцию 17.03.2022

Исследованы возможности применения метода молекулярного наслаивания (Atomic Layer Deposition) для модификации микроканальных пластин в целях повышения их эффективности. Объектом исследования являлись два типа нанослоев — резистивный и эмиссионный. В качестве резистивного слоя были выбраны составы: оксид цинка и оксид индия-олова, в качестве эмиссионного слоя — оксид алюминия.

Ключевые слова: молекулярное наслаивание, микроканальная пластина, нанослои, резистивный, эмиссионный, аспектное отношение

Актуальность работы

Микроканальные пластины (МКП) широко используют в промышленности, науке и технике специального назначения [1, 2]. Основное назначение — это усиление электрического сигнала (потока электронов) и его пространственное распределение. Одним из распространенных применений является инфракрасная техника для создания приборов ночного видения. Также МКП используют в исследовательских приборах для регистрации потоков высокоэнергетических частиц и в других

аналитических приборах. Важной областью применения МКП является астрономия, где их используют для усиления сигнала от удаленных звездных объектов [3]. Матрицы МКП для астрономии имеют большие размеры (от 100 × 100 мм и более) и их стоимость достигает до 100 тыс долл. за штуку. Изготовление таких матриц представляет особую сложность. Существующие стеклянные МКП очень хрупкие и не могут быть использованы, например, в конструкции летательных дронов для обработки и усиления оптических сигналов (разведки). Актуальной задачей является создание тех-



Рис. 1. Внешний вид установки Молекулярного Наслаивания "Наносерф"

нологии МКП на новых принципах. Нами была исследована возможность применения метода Молекулярного Наслаивания (*Atomic Layer Deposition*) (МН) (ALD), который придает необходимые свойства инертным матрицам. Его применение позволит не только улучшить некоторые характеристики МКП, но и существенно облегчит изготовление МКП, особенно больших размеров [4]. Основной идеей работы является исследование возможности замены дорогостоящих подложек из свинцово-силикатного стекла, производимых в настоящее время по сложной и дорогой технологии, на доступные инертные матрицы [5]. В работе использованы производственные заготовки микроканальных пластин диаметром 25 мм, толщиной 300 мкм и диаметром канала 5 мкм, с высоким аспектным отношением диаметра канала к толщине, которое составляло 60. Переход на новые матрицы резко расширит диапазон их применения в гражданской и специальной технике и снизит их цену. Для решения поставленной задачи необ-

ходимо нанесение двух слоев — резистивного и эмиссионного. При этом сопротивление резистивного слоя должно лежать в определенном диапазоне значений. Эмиссионный слой должен обладать максимально достижимыми коэффициентами вторичной эмиссии. Исходя из этих требований, были выбраны в качестве резистивных слоев оксиды цинка, индия и олова, а в качестве эмиссионного слоя оксид алюминия.

Методика экспериментальных исследований

Синтез резистивных и эмиссионных слоев внутри каналов МКП методом молекулярного наслаивания проводили на установке "Наносерф", изготовленной фирмой ООО "Наноинженерия" (рис. 1, 2). Данная установка позволяет наносить пленки различных химических составов. Объем реактора составляет 1 дм³, рабочий температурный диапазон от 20 до 400 °С, число прекурсоров — 4, скорость роста пленки в зависимости от режимов достигает 50 нм/ч.

Для обеспечения равномерности нанесения слоев методом Молекулярного Наслаивания внутри каналов МКП была разработана ячейка, которая помещалась внутрь реактора установки "Наносерф" (рис. 3).

Исходя из принципов метода Молекулярного Наслаивания известно, что для полного покрытия поверхности структурными единицами синтезируемого слоя, необходимо обеспечить поступление молекул прекурсоров в достаточном количестве. При несоблюдении этого условия часть функциональных групп на поверхности подложки не смогут участвовать в процессе синтеза. Другими словами, недостаток молекул прекурсора на любой стадии синтеза приведет к формированию несплошного

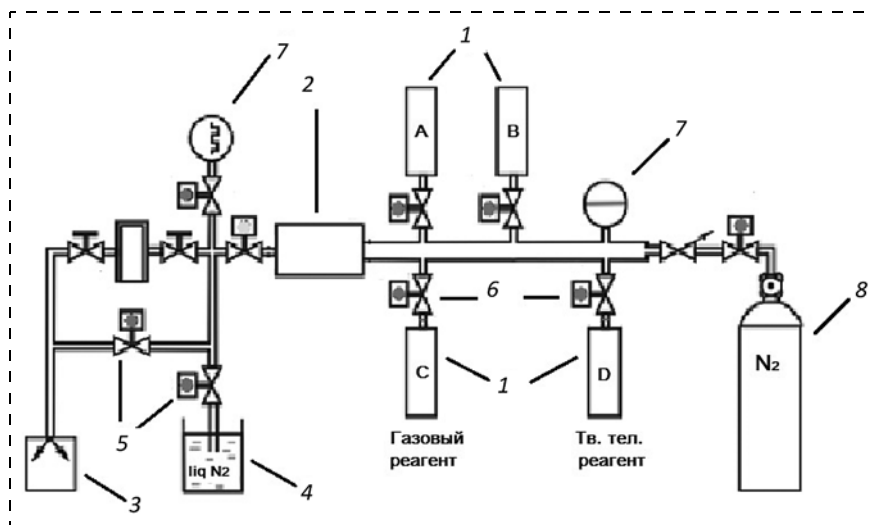


Рис. 2. Схема установки по нанесению молекулярных слоев методом ALD:

1 — ампулы с прекурсорами; 2 — реакционная камера; 3 — вакуумный насос; 4 — охлаждаемая ловушка; 5 — вакуумные запорные вентили; 6 — электромагнитные клапаны напуска паров; 7 — датчики давления; 8 — баллон с азотом ОСЧ

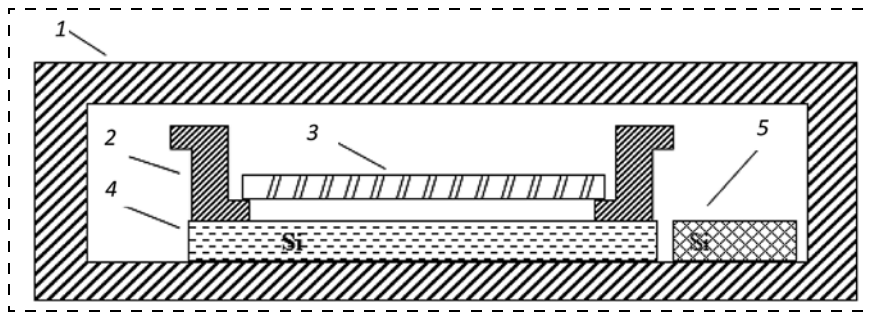


Рис. 3. Конструкция ячейки для обеспечения равномерности покрытия каналов МКП с высоким аспектным отношением

растущего слоя. Предлагаемая конструкция обеспечивает выполнение таких требований.

Внутри реакционной камеры для синтеза пленок методом Молекулярного Наслаивания 1, находится ячейка, которая содержит микроканальную пластину 3, установленную на держатель 2 с отверстием, диаметр которого меньше диаметра МКП на 2 мм. Держатель установлен на подложку-индикатор 4, выполненную из пластины полированного кремния, и создает зазор от 2 до 5 мм между МКП, расположенной на дне держателя, и подложкой-индикатором; подложка-контролер 5, также выполненная из пластины полированного кремния, установлена на расстоянии 5 мм от держателя МКП.

В соответствии с требованием технологии Молекулярного Наслаивания внутрь реактора попеременно подают пары химических прекурсоров, что приводит к послойному росту пленки внутри каналов МКП. Конструкция устройства позволяет убедиться, что реакция прошла по всей длине канала путем измерения толщины пленки на поверхности образца-индикатора с помощью эллипсометрии. Сравнение толщины пленки на индикаторе и контролере проводят также с помощью эллипсометрии. Если доза подаваемых прекурсоров в реактор достаточна, то на образце-индикаторе, находящемся под МКП, толщина полученной пленки будет такая же, как и толщина пленки на образце-контролере. Это свидетельствует о правильном выборе дозы подачи молекул на вход канала и обеспечении их перемещения по каналу вплоть до выхода из канала. Если толщины пленок на образцах отличаются, то это означает, что доза прекурсоров недостаточна для получения равномерного сплошного покрытия внутри каналов МКП.

С помощью разработанной конструкции были проведены исследования влияния режимов синтеза на сплошность и равномерность покрытия, получаемого в тонких каналах МКП. При синтезе пленки на поверхности кремниевых пластин, лежащих на плоском держателе, образуется равномерное желто-коричневое покрытие, видимое глазом при его толщине более 30 нм. На обратной стороне

пластины кремния в области соприкосновения его с держателем образуется пятно с покрытием меньшей толщины. Данная закономерность хорошо известна и происходит потому, что ширина зазора между пластиной и держателем мала. В данную область не попадает необходимая доза молекул прекурсора. Также известно, что изменение режимов синтеза приводит к изменению формы и размера этого пятна, зависящего

и от зазора между пластиной и держателем, и от режимов синтеза. Данный эффект дал толчок к разработке ячейки для контроля равномерности покрытия каналов внутри МКП, которая приведена на рис. 3. Очевидно, что стандартный режим синтеза для плоских подложек не пригоден для обработки МКП, поэтому путем экспериментальной работы был разработан алгоритм процесса обработки образцов, содержащих каналы и щели с высоким аспектным отношением длины канала к его толщине. Проведенные предварительные оценки показали, что для каналов с аспектным отношением 60, соответствующим случаю МКП, доза подачи паров прекурсора должна быть в 3000 раз больше, чем для гладкой плоской подложки. Для плоской гладкой поверхности подложки расчет дозы прекурсора дает значение $3 \cdot 10^{-6}$ Торр \cdot с для полного насыщения поверхности функциональных групп до получения монослойного покрытия. Соответственно, для покрытия поверхности рассматриваемого канала потребуется $9 \cdot 10^{-3}$ Торр \cdot с. Синтез проводили методом прерывания скорости потока (FIM). Этот метод позволяет увеличить концентрацию паров прекурсора для лучшего заполнения поверхности функциональными группами.

Исследование процессов нанесения нанослоев различных составов

В качестве резистивного слоя были выбраны три состава: ZnO, ZnO + TiO₂ и In₂O₃ + SnO₂. Исследуемая МКП представляла собой стеклянный диск с 4 млн каналов, каждый из которых является вторичным электронным умножителем. Диаметр каждого канала 5 мкм, а длина (толщина пластины) 300 мкм. Так как каналы МКП имеют диаметр 5 мкм, а периметр порядка 15 мкм, то учитывая число микроканалов на пластине (порядка 4 млн), мы можем измерить проводимость пленки шириной 300 мкм при соответствующей длине (15 мкм \times 4 \cdot 10⁷ = 6 \cdot 10⁷ мкм) 60 м. Такого вида образец получить в обычных лабораторных условиях практически невозможно, а структура МКП при конформном заполнении каналов с достижением сплошности слоев обеспечивает возможность изу-

чать проводимость, начиная с наноразмерных толщин.

Исследование нанослоев оксида цинка. На рис. 4 приведены результаты измерений сопротивления трех образцов МКП с нанесенными слоями оксида цинка в зависимости от толщины слоя. Измерение сопротивления структуры МКП проводили при фиксированном напряжении 100 В. За один цикл МН вырастала пленка оксида цинка толщиной 0,2 нм. Время синтеза одного цикла МН составляло 25 с.

На рис. 5 приведены зависимости сопротивления структуры МКП со слоями оксида цинка от напряжения в диапазоне от 10 до 250 В. Значение сопротивления было практически постоянным во всем диапазоне напряжений. Измерения сопротивления проводили поэтапно после проведения 3, 6, 11, 15, 16, 20, 25 циклов МН, что соответствует толщинам 0,6; 1,2; 2,2; 3; 3,2; 4; 5 нм.

Из рис. 4 видна зависимость сопротивления МКП от толщины пленки оксида цинка внутри каналов МКП. По модели, предложенной в диссертации С. И. Кольцова, формирование структурных единиц синтезированной пленки начинается примерно с четырех монослоев растущего вещества [6]. Из полученных нами зависимостей следует вывод, что основные изменения в свойствах (проводимости) пленок происходят до толщины слоя примерно в 10 монослоев. Дальнейший рост толщины пленки вызывает существенно меньшие изменения электрического сопротивления пленки и значение выходит на практически постоянную величину.

Исследование композиции оксида цинка и оксида алюминия. Известно, что оксид цинка может сильно изменять свое сопротивление при легировании его атомами алюминия. Нами были проведены дополнительные исследования влияния легирования оксидом алюминия пленок оксида цинка, были измерены оптические и электрофизические характеристики слоев. Полученные данные приведены в таблице, где T_{SSH} — среднее значение пропускания в диапазоне 400...1100 нм; D , нм — толщина слоя оксида; R_4 — поверхностное сопротивление,

Электрофизические и оптические характеристики структур

Состав пленки	T_{SSH} , %	D , нм	R_4 , Ом · кв	N , см ⁻³
300 · ZnO	81,6	51,4	n/a	3,40E + 19
(50ZnO + 1Al ₂ O ₃) · 5	83,5	64,1	569	1,70E + 20
(40ZnO + 1Al ₂ O ₃) · 7	84,6	56,1	594	1,60E + 20
(30ZnO + 1Al ₂ O ₃) · 9	85,2	52,6	501	2,10E + 20
(19ZnO + 1Al ₂ O ₃) · 15	86	53,9	375	4,67E + 20
(19ZnO + 1Al ₂ O ₃) · 20	86,5	53,2	416	6,40E + 20
(9ZnO + 1Al ₂ O ₃) · 30	87	52,3	1068	4,80E + 20
(4ZnO + 1Al ₂ O ₃) · 60	90,8	61,1	n/a	n/a

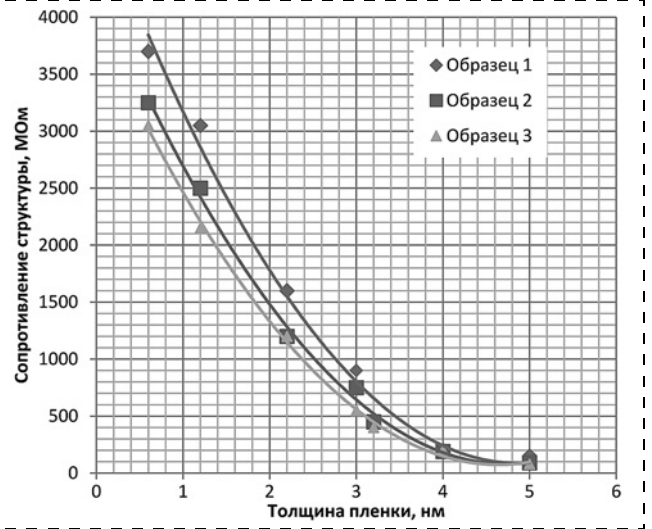


Рис. 4. Зависимость сопротивления структуры МКП со слоем оксида цинка от толщины нанесенной пленки

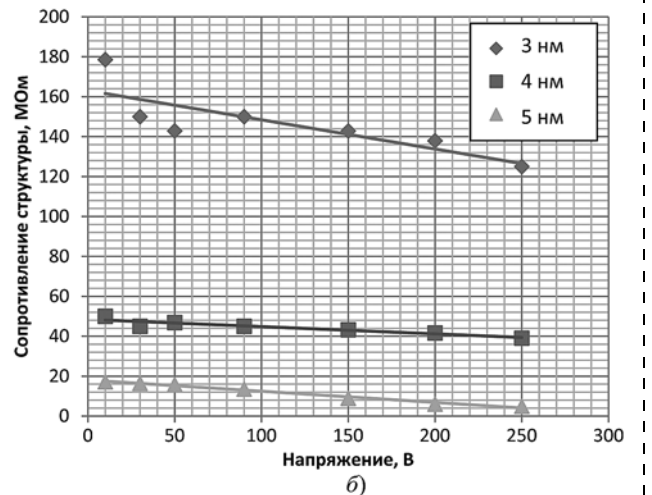
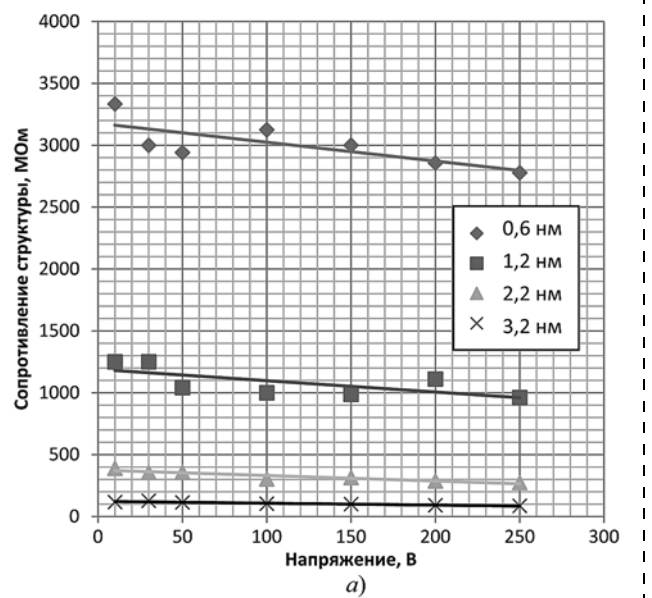


Рис. 5. Зависимость сопротивления структуры МКП со слоями оксида цинка от напряжения для пленок различной толщины

измеренное четырехзондовым методом; N — концентрация носителей из эффекта Холла.

Была исследована возможность снижения, а по возможности, исключения заряжения каналов МКП с нанесенными толстыми слоями оксида алюминия. Для этого были проведены синтезы многослойных пленочных покрытий на основе оксида алюминия и оксида цинка. Из литературы известно, что для получения прозрачных, высокопроводящих покрытий для разных применений можно использовать слои оксида цинка, легированные различными оксидами металлов. Наиболее распространенными являются оксиды алюминия. Для получения образцов с высокими эмиссионными свойствами были синтезированы пленки оксида цинка, легированного с помощью оксида алюминия.

Оксид цинка в нормальных условиях обладает структурой вюрцита, в которой и цинк, и кислород находятся в тетраэдрической координации. Для такой структуры характерны сравнительно большие пустоты, где могут располагаться междоузельные атомы и ионы. Известно, что нелегированный ZnO является полупроводником n -типа ввиду отклонения от стехиометрии, обусловленного собственными точечными дефектами. К собственным дефектам относят дефекты кристаллической решетки, в которой участвуют только ее составные компоненты (вакансии, дефекты внедрения, замещения и антиструктурные дефекты).

Для повышения электронной проводимости оксида цинка в качестве доноров электронов часто используют элементы III группы (Al, Ga, In). При легировании атомами Al образуются твердые растворы замещения Zn^{2+} на Al^{3+} . Взаимодействие проходит легко, так как ионные радиусы Zn^{2+} (0,6 Å) и Al^{3+} (0,53 Å) близки. В результате этого увеличивается концентрация носителей и снижается сопротивление пленки ZnO. Максимальный уровень растворения оксида алюминия в оксиде цинка составляет от 0,25 до 2,26 %. Если содержание Al_2O_3 превышает этот уровень, то легирующая примесь занимает междоузлия, вызывая рассеяние электронов, и взаимодействует с ZnO, образуя непроводящую шпинельную фазу $ZnAl_2O_4$. При низких концентрациях Al^{3+} встраивается в подрешетку Zn в оксиде ZnO и выступает при этом в качестве донора электронов. С увеличением концентрации Al^{3+} встраивается в междоузлия кристаллической решетки и поглощает электрон. В этом случае акцепторное поведение Al преобладает над донорным эффектом и в результате проводимость снижается. Максимальное содержание примеси Al_2O_3 ограничено пределом его растворимости в решетке ZnO. С ростом

концентрации на границах зерен ZnO выделяется соответствующая фаза, и электропроводность определяется свойствами этой фазы — диэлектрическими свойствами Al_2O_3 . Для оксида алюминия наиболее известна тригональная α -модификация в виде минерала корунда. Кроме того оксид алюминия существует в гексагональной χ -фазе, а также в виде кубической γ -формы. Легирование оксида алюминия оксидом цинка в малых концентрациях приводит к формированию кластеров шпинельной фазы $ZnAl_2O_4$. Проводимость таких структур низкая и носит обычно прыжковый, активационный характер.

Приведенная пара оксидов была выбрана, исходя из перечисленных свойств, связанных с близостью ионных радиусов и, соответственно, возможностью регулирования электропроводности в очень широких пределах. Кроме того, следует учитывать тот факт, что пленки указанных оксидов, получаемые при относительно низких температурах, имеют некристаллическую, стеклообразную структуру, что существенно облегчает сопряжение октаэдров оксида алюминия и тетраэдров оксида цинка. В оксиде цинка атомы кислорода образуют плотнейшую гексагональную упаковку, а атомы цинка расположены в центрах тетраэдров, образованных атомами кислорода. Исследование спектральных зависимостей пленок оксида алюминия показывает возможность существования тетраэдрической координации атомов алюминия. Легкость перехода одной кристаллической структуры в другую облегчает сопряжение структурных единиц растущих пленок, с одной стороны, и затрудняет однозначность формирования их электронной подсистемы.

Синтез оксида цинка, легированного оксидом алюминия, проводили по методу МН послойным

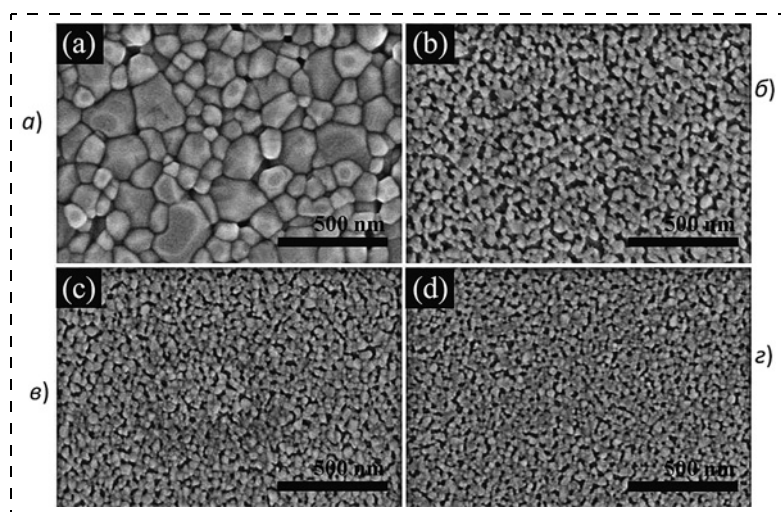


Рис. 6. Микрофотографии образцов оксида цинка, наноламинированного оксидом алюминия в соотношении:

a — 0 % Al_2O_3 ; b — 1 % Al_2O_3 ; c — 2 % Al_2O_3 ; d — 3 % Al_2O_3

чередованием монослоев оксидов. Морфология структур оксида цинка с различным процентным содержанием оксида алюминия была исследована с помощью растровой электронной микроскопии. Полученные результаты приведены на рис. 6. Как видно из рисунка, легирование пленки способствует уменьшению зернистости и повышению однородности слоев.

В наших экспериментах эмиссионными слоями являлись слои оксида алюминия. Другими словами пленки оксида цинка и оксида алюминия находятся в плотном контакте в интерфейсе. Сравнительно высокие температуры синтеза (200...300 °С) неминуемо приводили к формированию легированного слоя в интерфейсе, обладающего высокой проводимостью.

Исследование нанослоев оксида цинка со слоем оксида титана. Ранее была исследована проводимость ZnO без слоя TiO₂ [7]. Для предотвращения эффекта диффузии была предложена наноламинированная структура, в которой слои оксида цинка и оксида алюминия разделяли путем введения в интерфейс тонких прослоек оксида титана.

В эксперименте со слоем оксида титана и оксида цинка использовали четыре образца МКП. На каждую из подложек был нанесен слой оксида титана от 10 до 20 нм, а поверх него наносили слои оксида цинка толщиной до 5 нм. На рис. 7 представлена зависимость сопротивления полученных пленок от толщины. Резистивный слой был исследован на самых начальных этапах роста пленки. На образцах 1 и 2 был подслой TiO₂ толщиной 10 нм, на образцах 3 и 4 — подслой TiO₂ толщиной 20 нм. В качестве прекурсоров для слоя TiO₂ использовали хлорид титана и воду. Время напуска составило 150 мс, температура синтеза 200 °С. Скорость роста пленки была равна 0,05 нм за цикл. Для нанесения оксида цинка использовали прекурсоры диэтилцинк и воду. Время напуска составило 150 мс, температура синтеза 200 °С. Скорость роста пленки была равна 0,2 нм за цикл. Как видно из рис. 7, зависимость носит нелинейный характер.

Нелинейное изменение сопротивления может быть связано с ростом пленок на начальных этапах синтеза. Также сопротивления образцов 1, 2 и образцов 3, 4 отличаются на одинаковое небольшое значение, это связано с толщиной подслоя оксида титана. У образцов 3 и 4 толщина подслоя была больше на 10 нм, соответственно их сопротивление было ниже.

Исследование нанослоев оксид индия—олово. Метод Молекулярного Наслаивания позволяет формировать композитную структуру из пленок оксида индия и оксида олова. В качестве прекурсоров для роста пленки оксида олова первоначально использовали тетраэтилолово и озон, но скорость роста была мала — 0,14 Å за цикл МН. В качестве

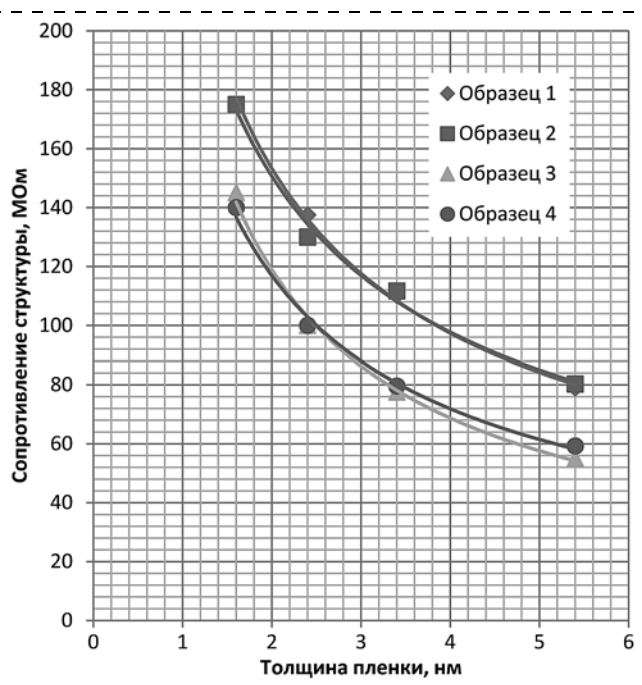


Рис. 7. Зависимость сопротивления структуры МКП со слоями оксида цинка и оксида титана от толщины пленок оксида цинка

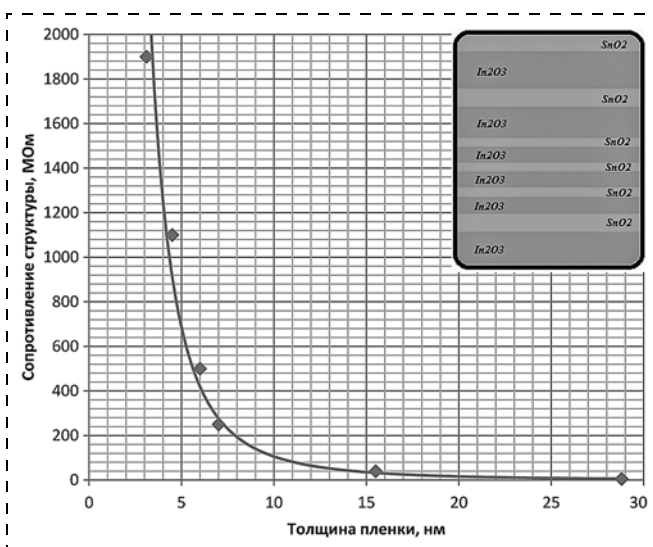


Рис. 8. Зависимость сопротивления структуры МКП от толщины пленки

прекурсоров для оксида индия использовали этилдиметилиндий ((CH₃)₂In(C₂H₅)) и озон. Время подачи прекурсоров составляло 150 мс для этилдиметилиндия и 5 с для озона. При температуре синтеза 200 °С рост пленки практически отсутствовал, поэтому температура была повышена до 280 °С. Рост пленки составил около 0,16 Å за цикл для оксида индия. Для того чтобы увеличить толщину роста пленки за цикл, во время подачи озона добавляли катализатор — пары воды. На рис. 8 приведена зависимость сопротивления от толщины пленки.

Заключение

Сопротивление ультратонких резистивных слоев, выращенных методом МН, сильно зависит от толщины слоя. Основные изменения происходят в диапазоне до 10 нм. Последующее наслаивание приводит к незначительному изменению проводимости слоя.

Контакт пленок оксида цинка и оксида алюминия оказывает сильное воздействие на проводимость таких пленок на начальных стадиях роста. Одним из путей уменьшения этого влияния явилась возможность введения в интерфейс туннельно-тонкой прослойки оксида титана. Это позволило существенно уменьшить разброс проводимости получаемых структур.

Проведены исследования других составов слоев, в которых данные факторы играют меньшую роль. При синтезе пленок оксида индия и олова отдельно каждый из оксидов не создавал необходимого сопротивления, даже при относительно больших толщинах (более 20 нм). Значение сопротивления резко изменялось, когда было введено чередование слоев, причем на этот процесс оказывало влияние не только число чередований слоев оксида олова и индия, но и толщина каждого из слоев. Определен классический вариант состава, где на 80 % оксида индия приходится 20 % оксида олова.

Полученные данные, благодаря особой геометрии МКП, позволяют исследовать ранние стадии роста пленки, и в первую очередь, ее электропро-

водность. Практическое значение полученных результатов важно для управления характеристиками невосстановленных МКП или МКП на основе силикатных стекол, являющихся диэлектриками.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ "Инновационные технологии композитных наноматериалов".

Список литературы

1. Antamanova E., Bearden I., Garcia-Solis E., Harton A., Kaplin V., Karavicheva T., Klay J., Melikyan Yu., Serebryako D., Slupectif M., Trzaskaf W. Anode current saturation of ALD-coated Planacon® MCP-PMTs // Journal of Instrumentation. 2018. Vol. 13. P. T09001.
2. Tremsin A., Vallerga J. Unique capabilities and applications of Microchannel Plate (MCP) detectors with Medipix/Timepix readout // Radiation Measurements. 2020. Vol. 130. P. 106228.
3. Siegmund O. High-performance microchannel plate detectors for UV/visible astronomy // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2004. Vol. 525. P. 12–16.
4. Cremer T., Aviles M., Butler S., Ertley C., Foley M., Hamel C., Lyashenko A., Minot M., Popecki M., Stochaj M., Mane A., Elam J., Siegmund O. High-Performance Large-Area Microchannel Plate Detectors for Particle Identification Applications // 2020 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC). 2020. P. 1–8.
5. Ghods A., Zhou C., Ferguson I. XPS characterization of Al₂O₃/ZnO ultrathin films grown by atomic layer deposition // Surface Science Spectra. 2020. Vol. 27. P. 024012.
6. Кольцов С. И. Автореферат дисс. ... доктора техн. наук "Синтез твердых веществ методом Молекулярного Наслаивания". ЛТИ им. Ленсовета, 1971.
7. Yafyasov A., Drozd A., Drozd V., Kesaev S. Genesis of ZnO Nanolayers Grown by ALD in Micro Channel Plates // Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. 2017. P. 31–32.

A. V. Drozd¹, Engineer, e-mail: adrozd93@mail.ru, A. M. Yafyasov², Dr. Sci., Professor, e-mail: yafyasov@bk.ru, A. P. Baraban², Dr. Sci., Professor, e-mail: alnbaraban@yandex.ru, I. O. Nikiforova², Ph. D., Researcher, e-mail: iniki62@mail.ru

¹ Saint-Petersburg Electrotechnical University ETU "LETI", St. Petersburg, 197376, Russian Federation

² Saint-Petersburg Electrotechnical University, St. Petersburg, 199034, Russian Federation

Corresponding author:

Drozd Arsenii V., Engineer, Saint-Petersburg Electrotechnical University ETU "LETI", Petersburg, 197376 St, Russian Federation, e-mail: adrozd93@mail.ru

Technology of the Atomic Layer Deposition for modification Microchannel Plates with High Aspect Ratio

Received on March 17, 2022

Accepted on April 18, 2022

The possibilities of using the method of molecular layering (Atomic Layer Deposition) for the modification of microchannel plates in order to increase their efficiency have been studied. The object of the study were two types of nanolayers — resistive and emission. The following compositions were chosen as the resistive layer: zinc oxide and indium-tin oxide, and aluminum oxide as the emission layer.

Keywords: atomic layer deposition, microchannel plate, nanolayers, resistive, emission, aspect ratio

For citation:

Drozd A. V., Yafyasov A. M., Baraban A. P., Nikiforova I. O. Technology of the Atomic Layer Deposition for modification Microchannel Plates with High Aspect Ratio, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2022, vol. 24, no. 5, pp. 240–247.

DOI: 10.17587/nmst.24.240-247

References

1. **Antamanova E., Bearden I., Garcia-Solis E., Harton A., Kaplin V., Karavicheva T., Klay J., Melikyan Yu., Serebryako D., Slupeckif M., Trzaskaf W.** Anode current saturation of ALD-coated Planacon® MCP-PMTs, *Journal of Instrumentation*, 2018, vol. 13, pp. T09001.

2. **Tremsin A., Vallerga J.** Unique capabilities and applications of Microchannel Plate (MCP) detectors with Medipix/Timepix readout, *Radiation Measurements*, 2020, vol. 130, pp. 106228.

3. **Siegmund O.** High-performance microchannel plate detectors for UV/visible astronomy, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2004, vol. 525, pp. 12–16.

4. **Cremer T., Aviles M., Butler S., Ertley C., Foley M., Hamel C., Lyashenko A., Minot M., Popecki M., Stochaj M., Mane A., Elam J., Siegmund O.** High-Performance Large-Area Microchannel Plate Detectors for Particle Identification Applications, *2020 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC)*, 2020, pp. 1–8.

5. **Ghods A., Zhou C., Ferguson I.** XPS characterization of Al₂O₃/ZnO ultrathin films grown by atomic layer deposition, *Surface Science Spectra*, 2020, vol. 27, pp. 024012.

6. **Koltsov S.** Sintez tverdiy veshestv metodom molekularno-go naslaivania, *LTI im. Lensovetu*, 1971 (in Russian).

7. **Yafyasov A., Drozd A., Drozd V., Kesaev S.** Genesis of ZnO Nanolayers Grown by ALD in Micro Channel Plates, *Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.*, 2017, pp. 31–32.

УДК 539.21

DOI: 10.17587/nmst.24.247-252

Н. Н. Кошелева, канд. техн. наук, доцент, доцент каф., nndirda@yandex.ru
Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, Россия

МАТЕРИАЛ ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА ДЛЯ ДАТЧИКА ГАЗОВ

Поступила в редакцию 20.05.2022

С помощью ионно-лучевого распыления составной мишени в атмосфере аргона и кислорода получены пленки на основе диоксида олова с добавкой оксида иттрия. Установлено, что содержание добавки иттрия изменяется от 0,4 до 6,2 ат. %. Определено, что шероховатость поверхности уменьшается с увеличением добавки иттрия в пленках. С помощью электронного микроскопа HRTEM получена картина микроструктуры пленки Sn—(5 ат. %)Y—O, на которой различимы зерна размером 5 нм. Данные о шероховатости совпадают с результатами, полученными с помощью электронного микроскопа. Поверхностное сопротивление пленок возрастает с увеличением содержания добавки иттрия. С помощью эффекта Холла определены электрофизические параметры пленок после их кристаллизации. Подвижность носителей заряда в пленках растет, а концентрация носителей заряда уменьшается с увеличением содержания добавки. Исследована газовая чувствительность пленок к парам этилового спирта в воздухе (3000 ppm) для пленок с содержанием 2,8 и 3,6 ат. % иттрия. Выявлено, что увеличение содержания иттрия способствует повышению газовой чувствительности.

Ключевые слова: диоксид олова, оксид иттрия, структура, электрофизические свойства, размер зерна, газовая чувствительность

Введение

Во многих сферах деятельности человека (например, криминалистика, экспресс-мониторинг качества продуктов, предотвращение взрывов, пожаров, загрязнения окружающей среды) имеется большой спрос на использование датчиков токсичных и взрывоопасных газов. Повышенный спрос стимулирует развитие научных исследований в области газовой сенсорики.

Для создания новых материалов сформировалось целое направление, связанное с синтезом и изучением смесей оксидов на основе диоксида олова [1, 2]. Но основным материалом для изготовления газочувствительных материалов по-прежнему остается диоксид олова. Преимуществом оксида олова перед другими оксидами является низкая стоимость, простота изготовления пленок, химическая стойкость. Недостатком диоксида олова яв-

ляется большое число различных типов адсорбционных центров на его поверхности [3], а это способствует низкой селективности. Ведутся работы по увеличению газовой чувствительности и уменьшению потребляемой мощности датчика газов [4]. Для достижения этих целей возможно введение оксида металла в матрицу оксида олова [5, 6]. В данной работе рассматривается влияние на структуру, электрофизические и газочувствительные свойства введения в диоксид олова добавки оксида иттрия.

Образцы и методика эксперимента

Для изготовления пленок на основе диоксида олова с добавкой оксида иттрия было применено высокочастотное ионно-лучевое реактивное распыление составной мишени на стеклянные подложки в атмосфере аргона и кислорода, в соотношении давлений 1:1 в течение 1 ч. Составная мишень изготовлена из олова чистотой 99,98 и навесок из шести пластин иттрия, расположенных на разном расстоянии друг от друга.

Вдоль держателя стеклянных подложек через каждые 1,5 см размещали маркеры (15 шт) для контроля элементного состава синтезированных пленок. Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионного анализа вторичных электронов на приставке INCA X-MAX к электронному микроскопу JXA-840. Для контроля сопротивления использовали четырехзондовый метод и автоматизированную установку ВИК-УЭС. Для изучения поверхности использовали атомно-силовой микроскоп FemtoScan-001, находящийся в Центре коллективного пользования научным оборудованием Воронежского госуниверситета. Исследование структуры проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого расширения (HRTEM) на микроскопе H-800 Philips Tecnaï F30, использовали образцы пленок на кремниевых подложках со специальной подготовкой механическим и ионным утонением. Подвижность и концентрацию носителей заряда измеряли на установке исследования эффекта Холла ($B = 0,63$ Тл). Измерение температурной зависимости сопротивления проводили на автоматизированной установке с использованием приборов фирмы ОВЕН. Газовую чувствительность (S) определяли по относительному изменению сопротивления пленки на воздухе R_B к сопротивлению пленки в атмосфере паров исследуемого газа R_T в воздухе: $S = R_B/R_T$ [7].

Структурные свойства

По результатам элементного анализа пленок Sn—Y—O вдоль расположения образцов по длине 25 см содержание иттрия изменяется от 0,4 до 6,2 ат. %, содержание олова от 48,3 до 59,8 ат. %. Таким образом, в одном технологическом процес-

се получена партия образцов с разным содержанием добавки.

Пленки после изготовления имеют высокое сопротивление (четырёхзондовым методом воспроизводимо не измеряется) и аморфную структуру. Для кристаллизации был выполнен изотермический отжиг на воздухе (температура 400 °С, 1 ч).

Для выяснения влияния добавки иттрия на структуру пленок SnO₂ были получены АСМ-изображения морфологии поверхности после отжига (рис. 1 и 2). Из полученных данных следует, что рельеф поверхности пленок Sn—Y—O уменьшается по мере увеличения концентрации примеси Y: для пленки Sn—(0,3 ат. %) Y—O среднее значение шероховатости равно 40 ± 5 нм, для пленки Sn—(1 ат. %) Y—O, — 5 ± 1 нм, для пленки Sn—(6 ат. %) Y—O — 4 ± 1 нм.

Таким образом, с увеличением содержания добавки иттрия в пленках на основе диоксида олова уменьшается размер шероховатости. С уменьшением шероховатости пленки увеличивается поверхность, контактирующая с газовой фазой, что способствует улучшению газочувствительных свойств.

Известно, что шероховатость поверхности может определяться не только отдельными зернами поликристалла, но и их агломератами, а также их частями, выходящими на поверхность. Поэтому для уточнения размера зерна необходимо воспользоваться дополнительными данными. С помощью просвечивающего электронного микроскопа H800 фирмы Philips Tecnaï F-30 получена микроструктура пленки Sn—(5 ат. %)Y—O (рис. 3).

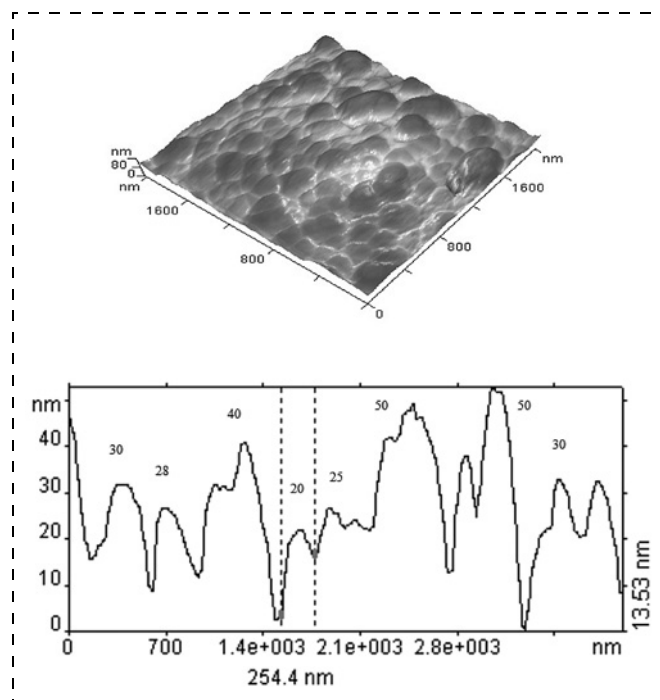


Рис. 1. Данные АСМ для пленки Sn—(0,3 ат. %) Y—O

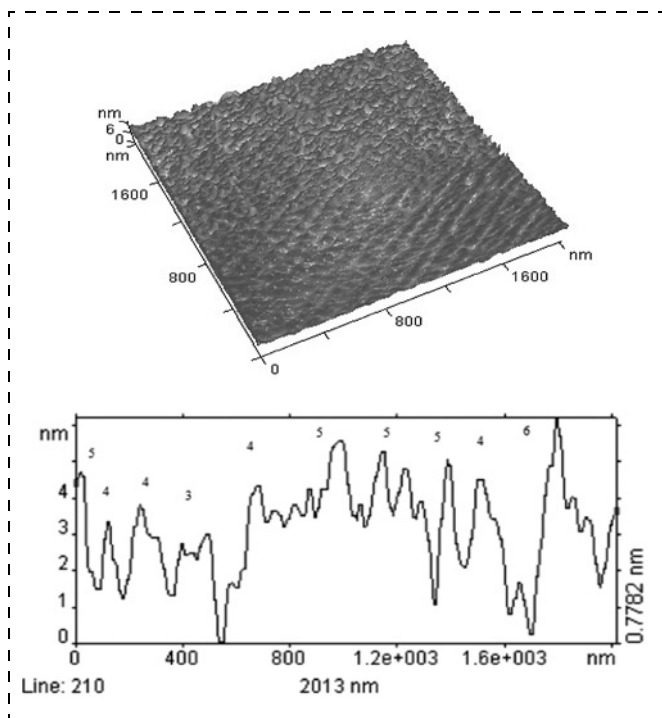


Рис. 2. Данные АСМ для пленки Sn—(1 ат. %) Y—O

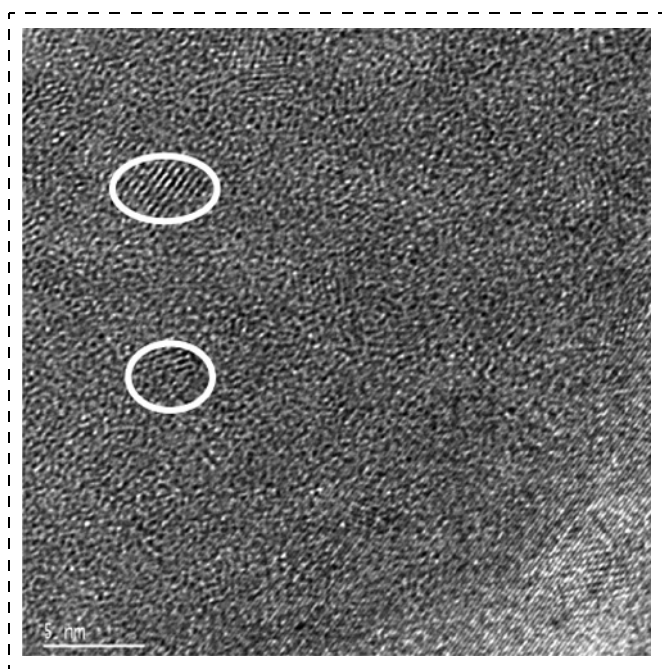


Рис. 3. Данные HRTEM для пленки Sn—(5 ат. %) Y—O

В выделенных местах видны дифракционные изображения рядов атомов в пределах зерен размером около 5 нм. С помощью программы Digital Micrograf рассчитывали межплоскостные расстояния. Их значение после усреднения составляет 0,3706 нм. В тетрагональной кристаллической решетке SnO₂ типа рутила периоды решетки $a = 0,4734$ нм, $c = 0,3185$ нм [8]. Увеличение пара-

метра может быть связано с образованием анизотропного напряжения в кристаллической структуре зерен, что приводит к перераспределению плотности электронных состояний [9].

Таким образом, наблюдаемые объекты представляют собой зерна диоксида олова размером 5 нм, что коррелирует с данными АСМ.

Электрофизические свойства

Поверхностное сопротивление пленок Sn—Y—O возрастало от 0,5 до 21 кОм/□ с увеличением содержания добавки иттрия (рис. 4).

Экспериментально получены зависимости подвижности и концентрации носителей заряда в пленках Sn—Y—O от содержания добавки. Определено, что с увеличением содержания добавки наблюдается увеличение подвижности носителей заряда в интервале 5...60 см²/(В·с), а концентрация носителей заряда в пленках уменьшается от 10¹⁹ до 10¹⁶ см⁻³ (рис. 5).

Уменьшение концентрации носителей заряда при увеличении концентрации добавки оксидов

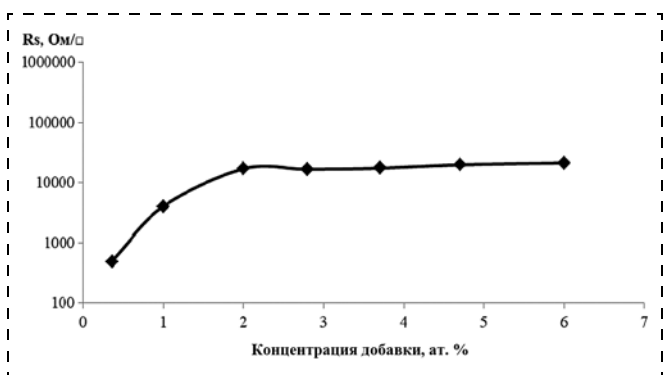


Рис. 4. Зависимость поверхностного сопротивления в пленках Sn—Y—O от содержания добавки иттрия

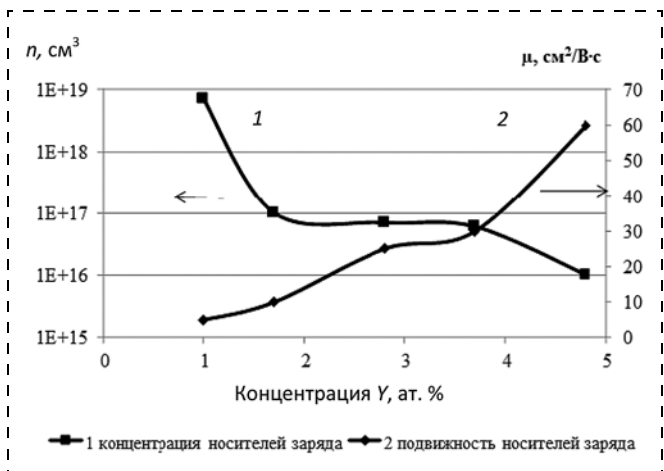


Рис. 5. Зависимость концентрации (1) и подвижности (2) носителей заряда в пленках Sn—Y—O от содержания добавки иттрия

металла (Si, Zr, Y) может произойти по нескольким причинам.

Например, добавка оксида металла может создать глубокий уровень в запрещенной зоне SnO_2 и частично компенсировать мелкий примесный уровень, обусловленный вакансиями кислорода.

Другой причиной уменьшения концентрации носителей в SnO_2 может быть появление в объеме пленки или на ее поверхности включений оксида металла с работой выхода электронов, превышающей работу выхода из пленки SnO_2 , что приводит к уменьшению концентрации электронов за счет увеличения областей пространственного заряда на границе кристалл—оксид металла.

Сравнивая область пространственного заряда (или дебаевской длины экранирования L_D) с размерами кристаллитов, можно оценить механизм проводимости. Значение L_D вычисляем, зная концентрацию носителей заряда, полученную экспериментально.

Существуют следующие модели проводимости [10, 11].

1. Зернограничная модель, для которой диаметр зерна намного больше удвоенной дебаевской длины экранирования — электросопротивление поликристаллической пленки определяется зернограничными контактами.

2. Модель "узкого горла", для которой диаметр зерна больше удвоенной дебаевской длины экранирования — электросопротивление определяется в основном каналами между зернами и частично границами зерен.

3. Модель "сверхмалых частиц", для которой диаметр зерна меньше удвоенной дебаевской длины экранирования — электронная проводимость осуществляется зерном в целом.

Для пленок $\text{Sn}-(0,3 \text{ ат. \%})\text{Y}-\text{O}$ и $\text{Sn}-(1 \text{ ат. \%})\text{Y}-\text{O}$ рассчитанные значения $2L_D$ равны 1 и 4 нм, размер зерна (D) — 40 нм и 9 нм ($D > 2L_D$), поэтому в данном случае применима модель проводимости "узкое горло". Для пленки $\text{Sn}-(6 \text{ ат. \%})\text{Y}-\text{O}$ рассчитанная $2L_D$ равна 70 нм, а размер зерна равен 5 нм ($D < 2L_D$), следовательно, применима модель "сверхмалых частиц".

Выявлено, что основными моделями для описания протекания тока в пленках на основе диоксида олова являются модели "узкого горла" (проводимость осуществляется в основном каналами между зернами и частично границами зерен) и сверхмалых частиц (проводимость осуществляется зерном в целом), обеспечивающие достаточно высокую газовую чувствительность.

Газочувствительные свойства

Исследовалась газовая чувствительность пленок на основе диоксида олова с добавкой оксида ит-

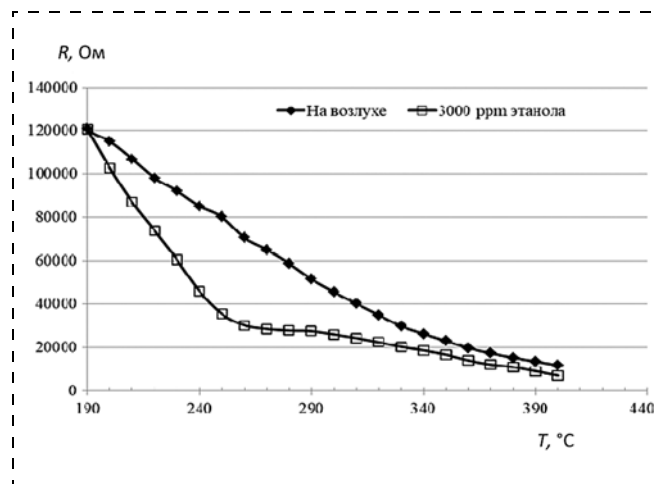


Рис. 6. Температурная зависимость сопротивления пленки $\text{Sn}-(3,6 \text{ ат. \%})\text{Y}-\text{O}$ на воздухе и в парах этанола (3000 ppm) в воздухе

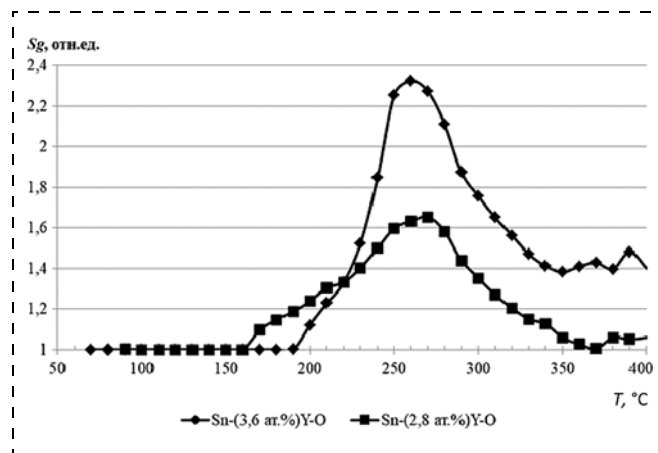


Рис. 7. Температурная зависимость газовой чувствительности пленки $\text{Sn}-\text{Y}-\text{O}$ к парам этанола (3000 ppm) в воздухе

трия к парам этанола в воздухе. На рис. 6 приведена температурная зависимость поверхностного сопротивления пленки $\text{Sn}-(3,6 \text{ ат. \%})\text{Y}-\text{O}$ на воздухе и в парах этанола в воздухе (3000 ppm).

По экспериментальным данным построена зависимость газовой чувствительности S_g от температуры и определена температура максимальной газовой чувствительности для пленок $\text{Sn}-(3,6 \text{ ат. \%})\text{Y}-\text{O}$ и $\text{Sn}-(2,8 \text{ ат. \%})\text{Y}-\text{O}$ (рис. 7).

Для пленки на основе SnO_2 с добавкой 2,8 ат. % иттрия температура максимальной газовой чувствительности равна 270 °C, а значение газовой чувствительности составляет 1,65 отн. ед. или 65 %; для пленки $\text{Sn}-(3,6 \text{ ат. \%})\text{Y}-\text{O}$ $T_{\text{max}} = 260$ °C, а значение газовой чувствительности — 2,3 отн. ед. или 130 %. В таблице приведены сведения о температуре, максимальной газовой чувствительности различных материалов диоксида олова. Видно, что исследованные нами пленки обладают высокой га-

Температура, максимальная газовая чувствительность различных материалов диоксида олова

Сенсорный материал	Концентрация, ppm	$T_{max}, ^\circ C$	$S_g, \%$	Ссылка на работу
SnO ₂	100	300	25	[12]
SnO ₂ пористый нанолистовой	100	250	20	[13]
SnO ₂	100	225	17	[14]
Пористый SnO ₂ /Zn ₂ SnO ₄	100	250	30	[15]
Наночастицы SnO ₂	25	220	37	[16]
SnO ₂ , легированный Er	100	240	46	[17]
Пленки SnO ₂	50	300	15	[18]
Легированные наночастицы SnO ₂	2000	300	92	[19]
SnO ₂	20	200	5,3	[20]
Sn—Y—O	3000	260	130	Эта работа

зовой чувствительностью и низкой температурой максимальной газовой чувствительности.

Заключение

С помощью ионно-лучевого распыления составной мишени в одном технологическом цикле изготовлены пленки на основе диоксида олова с различным содержанием добавки иттрия (от 0,4 до 6,2 ат. %). Определено, что с увеличением концентрации добавки уменьшается размер зерна исследуемых пленок до 5 нм.

Уменьшением размера зерен до 5 нм способствует увеличению газовой чувствительности, что подтверждено экспериментально.

Список литературы

1. Рембеза С. И., Кошелева Н. Н., Рембеза Е. С. и др. Многокомпонентные наноструктурированные пленки (SnO₂)_x(ZnO)_{1-x} (x = 0,5...1) для газовой сенсорики и прозрачной электроники // Нано- и микросистемная техника. 2014, № 8. С. 32–36.
2. Рембеза С. И., Кошелева Н. Н., Свистова Т. В. и др. Электрофизические свойства пленок пленки (SnO₂)_x(ZnO)_{1-x} (x = 0,5...1) для прозрачной электроники // Нано- и микросистемная техника. 2016. Т. 18, № 11. С. 699–707.
3. Gurlo A. Interplay between O₂ and SnO₂: Oxygen ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen // ChemPhysChem. 2006. N. 7. P. 2041–2052.
4. Рембеза С. И., Овсянников С. А., Буслов В. А. Газовая чувствительность при комнатной температуре полевого

транзистора с металлооксидным затвором // Нано- и микросистемная техника. 2018. Т. 20, № 10. С. 633–638.

5. Ситников А. В., Жилова О. В., Бабкина И. В. Структура и электрические свойства пленок на основе оксида олова, легированного цирконием // Физика и техника полупроводников. 2018. Т. 52, № 8. С. 995–999.

6. Аверин И. А., Мошников В. А., Пронин И. А. Анализ влияния направленного легирования газочувствительного диоксида олова на формы и концентрацию адсорбированного кислорода // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 8. С. 31–34.

7. Watson J., Itohura K., Coles G. S. V. The tin dioxide gas sensor // Meas. Sci. Technol. 1993. N. 4. P. 711–719.

8. Самсонов Г. Л., Борисова А. Л. Физико-химические свойства окислов. М.: Металлургия, 1978. 472 с.

9. Terekhov V. A., Nesterov D. N., Domashevskaya E. P. The electronic structure peculiarities of a strained silicon layer in silicon-on-insulator: Experimental and theoretical data // Applied Surface Science. 2016. N. 382/ P. 331–335.

10. Ippommatsu M., Ohnishi H., Sasaki H., Matsumoto T. Study on the sensing mechanism of tin oxide flammable gas ensor using the Hall effect // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69 (12), N. 15. P. 8368–8374.

11. Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. Relationship between gas sensitivity and microstructure of porous SnO₂ // J. Electrochem. Soc. 1990. Vol. 58, N. 12. P. 1143–1148.

12. Zhou X. M. Novel SnO₂ hierarchical nanostructures: Synthesis and their gas sensing properties // Mater. Lett. 2013. N. 90. P. 53–55.

13. Changhui Z. Facile synthesis of SnO₂ hierarchical porous nanosheets from graphene oxide sacrificial scaffolds for high-performance gas sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. 2018. Vol. 258. P. 492–500.

14. Wang Y. Horseshoe-shaped SnO₂ with annulus-like mesoporous for ethanol gas sensing application // Sensors and Actuators B: Chemical. 2017. Vol. 240. P. 1321–1329.

15. Yang X., Li H., Li T. et. al. Highly efficient ethanol gas sensor based on hierarchical SnO₂/Zn₂SnO₄ porous spheres // Sensors and Actuators B: Chemical. 2019. Vol. 282. P. 339–346.

16. Chiu H., Yeh C. Hydrothermal Synthesis of SnO₂ Nanoparticles and Their Gas-Sensing of Alcohol // J. Phys. Chem. 2007. Vol. 111, N. 20. P. 7256–7259.

17. Singh G., Virpal, Singh R. C. Highly sensitive gas sensor based on Er-doped SnO₂ nanostructures and its temperature dependent selectivity towards hydrogen and ethanol // Sensors and Actuators B: Chemical. 2019. Vol. 282. P. 373–383.

18. Tan W., Yu Q., Ruan X., Huang X. Design of SnO₂-based highly sensitive ethanol gas sensor based on quasi molecular-cluster imprinting mechanism // Sensors and Actuators B: Chemical. 2015. Vol. 212. P. 47–54.

19. Shaikh F. I., Chikhale L. P., Nadargi D. Y. et al. Structural, Optical and Ethanol Sensing Properties of Dy-Doped SnO₂ Nanoparticles // Journal of Electronic Materials. 2018. Vol. 47. P. 3817–3828.

20. Ge W., Zhang G., Wang P., et al. Highly selective detection of ethanol based on hierarchical three-dimensional SnO₂: Combining experiment with first-principles calculation // Sensors and Actuators A: Physical. 2021. N. 331. P. 112994.

Kosheleva N. N., Ph. D., Associate Professor, e-mail: vstu-ppe@mail.ru
Voronezh State Technical University Voronezh, 394006, Russian Federation

Corresponding author:

Natalia N. Kosheleva, Ph. D. (Technical), Associate Professor, Voronezh State Technical University, Voronezh, 394006, Russian Federation, e-mail: vstu-ppe@mail.ru

The Material of the Sensing Element based on tin Dioxide for the Gas Sensor

Received on May 20, 2022

Accepted on June 15, 2022

Using ion-beam sputtering of a composite target in an atmosphere of argon and oxygen, films based on tin dioxide with the addition of yttrium oxide were obtained. It was found that the content of the yttrium additive varies from 0.4 to 6.2 at. %. It was determined that the surface roughness decreases with an increase in the addition of yttrium in films. Using the HRTEM electron microscope, a picture of the microstructure of the Sn—(5 at. %)Y—O film was obtained, on which grains with a size of 5 nm are distinguishable. The roughness data coincide with the data obtained using an electron microscope. The surface resistance of the films increases with an increase in the content of the yttrium additive. The electrophysical parameters of films after their crystallization were determined using the Hall effect. The mobility of charge carriers in the films increases, and the concentration of charge carriers decreases with an increase in the content of the additive. The gas sensitivity of films to ethanol vapors in the air (3000 ppm) was studied for films with a content of 2.8 and 3.6 at. % yttrium. It was found that an increase in the content of yttrium contributes to an increase in the gas sensitivity.

Keywords: tin dioxide, yttrium oxide, structure, electrical and physical properties, grain size, gas sensitivity

For citation:

Kosheleva N. N. The Material of the Sensing Element based on tin Dioxide for the Gas Sensor, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2022, vol. 24, no. 5, pp. 247–252.

DOI: 10.17587/nmst.24.247-252

References

1. Rembeza S. I., Kosheleva N. N., Rembeza E. S. et al. Mnogokomponentnye nanostruk-turovannye plenki $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ($x = 0,5\dots 1$) dlya gazovoj sensoriki i prozrachnoj elektroniki, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2014, no. 8, pp. 32–36 (in Russian).
2. Rembeza S. I., Kosheleva N. N., Svistova T. V. et al. Elektrofizicheskie svoystva plenok plenki $(\text{SnO}_2)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ ($x = 0,5\dots 1$) dlya prozrachnoj elektroniki, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2016, vol. 18, no. 11, pp. 699–707 (in Russian).
3. Gurlo A. Interplay between O_2 and SnO_2 : Oxygen ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen, *ChemPhysChem*, 2006, no. 7, pp. 2041–2052.
4. Rembeza S. I., Ovsyannikov S. A., Buslov V. A. Gazovaya chuvstvitel'nost' pri komnat-noj temperature polevogo tranzistora s metallooksidnym zatvorom, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 10, pp. 633–638 (in Russian).
5. Sitnikov A. V., ZHilova O. V., Babkina I. V. Struktura i elektricheskie svoystva plenok na osnove oksida olova, legirovanogo cirkoniem, *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 2018, vol. 52, no. 8, pp. 995–999 (in Russian).
6. Averin I. A., Moshnikov V. A., Pronin I. A. Analiz vliyaniya napravlenno go legiro-vaniya gazochuvstvitel'nogo dioksida olova na formy i koncentraciyu adsorbirovannogo kisloroda, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2013, no. 8, pp. 31–34 (in Russian).
7. Watson J., Ihokura K., Coles G. S. V. The tin dioxide gas sensor, *Meas. Sci. Technol.*, 1993, no. 4, pp. 711–719.
8. Samsonov G. L., Borisova A. L. Fiziko-himicheskie svoystva oksidov. Moscow: Metallurgiya, 1978. 472 p.
9. Terekhov V. A., Nesterov D. N., Domashevskaya E. P. et al. The electronic structure peculiarities of a strained silicon layer in silicon-on-insulator: Experimental and theoretical data, *Applied Surface Science*, 2016, no. 382, pp. 331–335.
10. Ippommatsu M., Ohnishi H., Sasaki H., Matsumoto T. Study on the sensing mechanism of tin oxide flammable gas ensor using the Hall effect, *J. Appl. Phys.*, 1991, vol. 69 (12), no. 15, pp. 8368–8374.
11. Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. Relationship between gas sensitivity and mi-crostructure of porous SnO_2 , *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 58, no. 12, pp. 1143–1148.
12. Zhou X. M. Novel SnO_2 hierarchical nanostructures: Synthesis and their gas sensing properties, *Mater. Lett.*, 2013, no. 90, pp. 53–55.
13. Changhui Z. Facile synthesis of SnO_2 hierarchical porous nanosheets from graphene oxide sacrificial scaffolds for high-performance gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, vol. 258, pp. 492–500.
14. Wang Y. Horseshoe-shaped SnO_2 with annulus-like mesoporous for ethanol gas sensing application, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, vol. 240, pp. 1321–1329.
15. Yang X., Li H., Li T. et al. Highly efficient ethanol gas sensor based on hierarchical $\text{SnO}_2/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ porous spheres, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, vol. 282, pp. 339–346.
16. Chiu H., Yeh C. Hydrothermal Synthesis of SnO_2 Nanoparticles and Their Gas-Sensing of Alcohol, *J. Phys. Chem.*, 2007, vol. 111, no. 20, pp. 7256–7259.
17. Singh G., Virpal, Singh R. C. Highly sensitive gas sensor based on Er-doped SnO_2 nanostructures and its temperature dependent selectivity towards hydrogen and ethanol, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, vol. 282, pp. 373–383.
18. Tan W., Yu Q., Ruan X., Huang X. Design of SnO_2 -based highly sensitive ethanol gas sensor based on quasi molecular-cluster imprinting mechanism. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, vol. 212, pp. 47–54.
19. Shaikh F. I., Chikhale L. P., Nadargi D. Y. et. al. Structural, Optical and Ethanol Sensing Properties of Dy-Doped SnO_2 Nanoparticles, *Journal of Electronic Materials*, 2018, vol. 47, pp. 3817–3828.
20. Ge W., Zhang G., Wang P., et. al. Highly selective detection of ethanol based on hierar-chical three-dimensional SnO_2 : Combining experiment with first-principles calculation, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2021, no. 331, pp. 112994.

И. А. Филиппов, магистрант, ifilippoff@yandex.ru, **И. А. Пронин**, д-р техн. наук, проф., pronin_i90@mail.ru, **А. С. Китаев**, аспирант, ar7style436@gmail.com
Пензенский государственный университет, г. Пенза

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-СИНТЕЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ПОРОШКА ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ ВАРИСТОРНЫХ СТРУКТУР

Поступила в редакцию 14.04.2022

Проведен синтез варисторного порошка на основе ZnO с дальнейшим изготовлением приборной структуры в рамках золь-гель-метода. Для контроля процессов, протекающих в золе, был использован метод ИК-Фурье спектроскопии; исследование структуры поверхности материала было проведено с помощью растровой электронной микроскопии. Построенная вольт-амперная характеристика варисторной структуры нелинейна, с коэффициентом нелинейности 2,36. Использование золь-гель-метода для изготовления приборов данного типа позволило получить размер зерна 0,25 мкм и добиться снижения температуры спекания до 900 °С.

Ключевые слова: варистор, золь-гель-синтез, ИК-Фурье спектроскопия, растровая электронная микроскопия, вольт-амперная характеристика

Введение

Варистор — это резистор, электрическое сопротивление которого зависит от приложенного напряжения. Варисторы являются одними из самых распространенных элементов защиты от перенапряжения в цепях переменного тока, благодаря их неомическому поведению и рациональному соотношению цена—качество [1]. Варисторы защищают схемы в широком диапазоне напряжений — от нескольких вольт в полупроводниковых схемах и до десятков киловольт в электрических распределительных сетях. Также варисторы используют для защиты обмоток машин от перенапряжения в приводах с инверторным питанием [2] и в выключателях постоянного тока [3].

Варисторы были разработаны в первой половине XX века и состояли из спрессованных зерен SiC. В 70-х годах прошлого века появились работы по варисторам на основе зерен ZnO, имеющим более совершенные нелинейные характеристики. Они впервые подробно рассмотрены Мацуокой, что отражено в его статье 1971 г. [4, 5]. В свою очередь, природа нелинейного поведения электрического сопротивления объясняется наличием двойного потенциального барьера на границе зерен [6, 7].

Поэтому нелинейные характеристики находятся в сильной зависимости от микроструктуры варистора: размера зерен, их формы и функции распределения по размерам [8].

На данный момент доступно два основных метода получения варисторного порошка: классический и мокрый химический синтез. Классический, или твердотельный метод смешивания оксидов в шаровой мельнице, коммерчески более привлекателен, чем метод химического синтеза. Тем не менее, твердотельный метод требует высокой температуры спекания (1200...1400 °С) и формирует крупные зерна размером 10...20 мкм. В связи с этим он не способен обеспечить равномерного распределения размеров зерен ZnO и легирующих добавок в структуре варистора, что негативно отражается на характеристиках, включая деградиационные свойства варистора [8—11]. Среди методов химического синтеза варисторов можно выделить следующие: химическое сжигание [12]; металлоорганический метод [13]; полимерное литье [14]; термическое окисление [15]; ленточное литье [16]; золь-гель-метод.

Из приведенных методов одним из перспективных является золь-гель-синтез. Этот метод поз-

воляет смешивать добавки на атомарном уровне, что способствует гомогенному распределению примеси, дает возможность контролировать размер частиц, а это помогает миниатюризации варистора и не требует вторичного нагрева, а также является экологически чистым методом изготовления [8, 11, 17, 18].

Целью работы является разработка методики изготовления варисторного порошка ZnO в рамках золь-гель-метода, позволяющая управлять размером зерна материала, а также исследование вольт-амперной характеристики (ВАХ) полученной структуры.

1. Эксперимент

Синтез материалов для изготовления варисторных структур выполнен в рамках золь-гель-технологии. В качестве прекурсоров использованы: дигидрат ацетата цинка ((CH₃COO)₂Zn · 2H₂O), этиленгликоль C₂H₄(OH)₂, изопропанол (CH₃CH(OH)CH₃), глицерин (C₃H₈O₃) и моноэтаноламин (C₂H₇NO). На первом этапе для приготовления золя к дигидрату ацетата цинка был добавлен этиленгликоль, полученную смесь нагревали при постоянной температуре 150 °С в течение 15 мин. Затем к полученной суспензии при постоянном перемешивании последовательно добавляли изопропанол, глицерин и моноэтаноламин. Полученный золь созрел при комнатной температуре в течение 24 ч. Образцы прошли отжиг в муфельной печи при температуре 750 °С. Время отжига составляло 5 ч.

Для создания варисторных структур полученный порошок был смешан с глицерином до получения пластичной массы и нанесен на подложку из ситалла. Полученные образцы высушены при температуре 200 °С в течение 20 мин, а затем подверглись спеканию при температуре 900 °С в течение 1,5 ч. Для создания контактов использовали токопроводящий клей "Контактол".

Для контроля процессов, протекающих на этапе созревания золя, образцы были исследованы методами ИК-Фурье-спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1201 (ООО "Инфроспек"). Поверхность приборной структу-

ры контролировали с помощью растровой электронной микроскопии.

2. Метод измерения вольт-амперных характеристик

Измерение вольт-амперных характеристик проводили с использованием источника постоянного напряжения в диапазоне от -220 до 220 В. Коэффициент нелинейности α рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{\lg I_2 - \lg I_1}{\lg U_2 - \lg U_1}, \quad (1)$$

где I_1, I_2, U_1, U_2 — значения токов и напряжений в выбранном диапазоне.

3. Полученные результаты и обсуждение

Методом ИК-Фурье-спектроскопии исследован исходный золь. Спектр золя, снятый в диапазоне 1000...3000 см⁻¹, представлен на рис. 1.

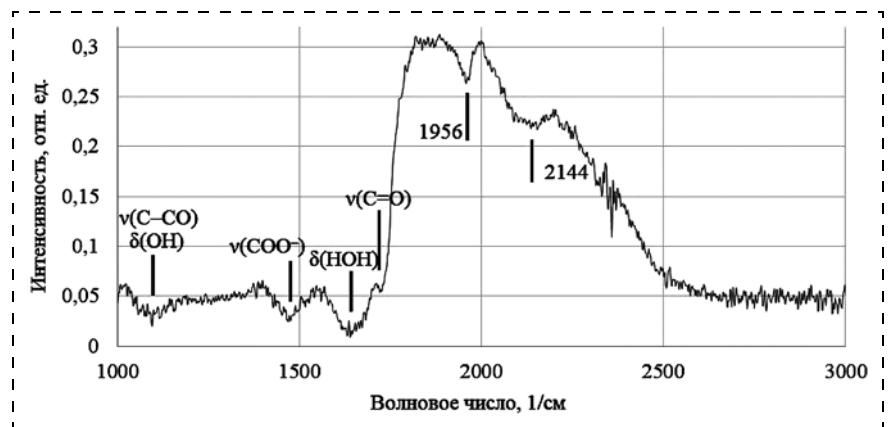


Рис. 1. ИК-Фурье-спектр исходного золя

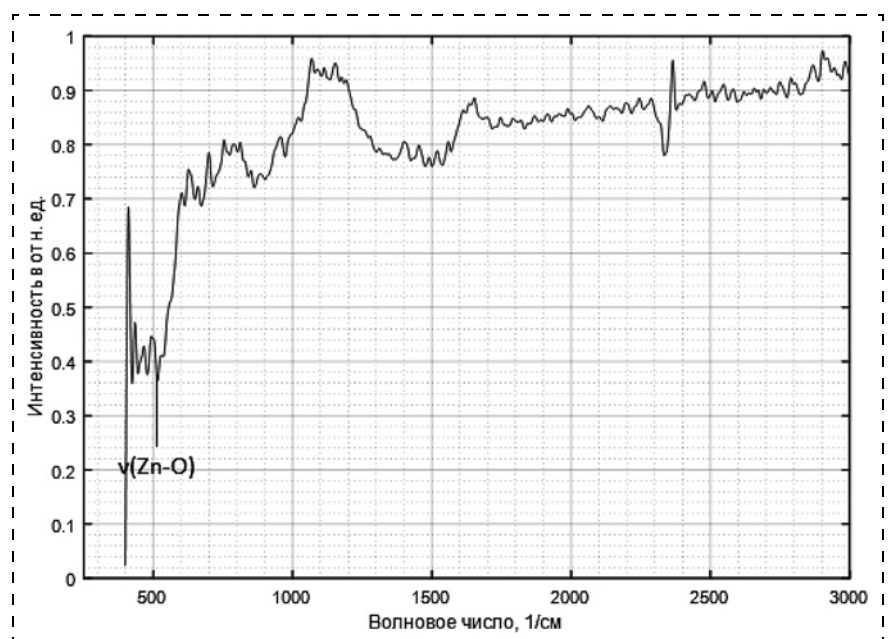


Рис. 2. Спектр диффузионного отражения порошка ZnO

Полученный спектр демонстрирует три полосы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям исходных веществ, имеющих в геле. Полоса поглощения, максимум которой находится на 1730 см^{-1} , соответствует валентному $\text{C}=\text{O}$ колебанию в группе сложных эфиров. Это указывает на протекание гидролитической поликонденсации в золе и является типичным для золь-гель-процессов. Полосы поглощения на 1956 и 2144 см^{-1} на данный момент не идентифицированы. Полученные результаты указывают на протекание процессов гидролитической поликонденсации, что кос-

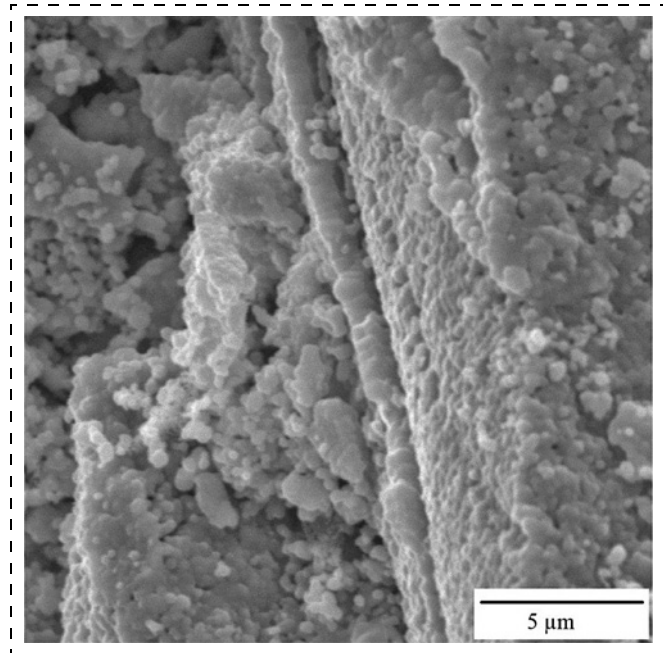


Рис. 3. Микрофотография полученной структуры

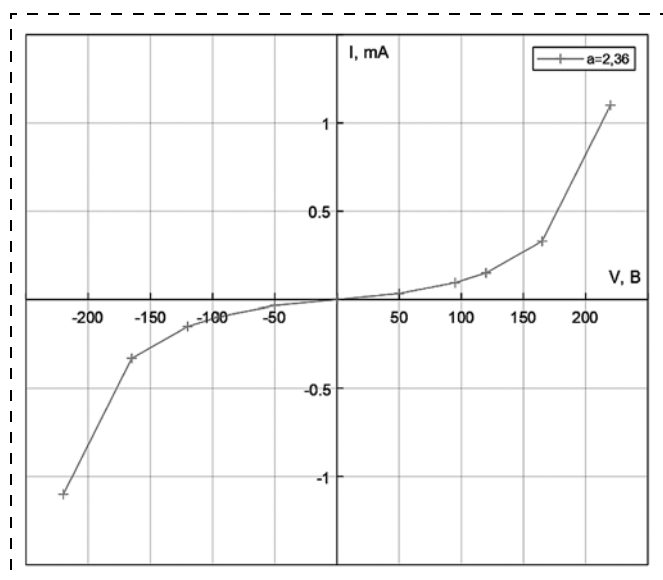


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика варисторной структуры

венно может свидетельствовать о формировании наноагрегатов.

Полученные порошки оксида цинка также прошли исследование с помощью ИК-Фурье-спектроскопии с использованием приставки диффузного отражения. Полученный спектр показан на рис. 2.

На данном спектре полоса поглощения на волновом числе в 500 см^{-1} соответствует валентным колебаниям $\text{Zn}-\text{O}$ в кристаллической решетке, также наблюдаются полосы колебаний адсорбированных органических загрязнителей на поверхности сформированной структуры.

Микрофотография сформированной структуры ZnO , полученная методом растровой электронной микроскопии, приведена на рис. 3.

На рис. 3 видно, что микроструктура представлена спеченными зернами со средним размером $0,25\text{ мкм}$, что значительно меньше зерен, полученных классическим методом, размер которых составляет порядка 10 мкм [8].

На рис. 4 изображена вольт-амперная характеристика сформированной варисторной структуры.

Полученные результаты структуры отчетливо демонстрируют нелинейность с коэффициентом $2,36$, что указывает на варисторное поведение спеченного материала.

Заключение

Таким образом в настоящей работе успешно развита методика синтеза порошка ZnO для изготовления варисторных структур. Показано, что за счет использования золь-гель-метода удалось снизить размер зерна на два порядка относительно классического метода с использованием размол в планетарной мельнице, при этом температура спекания варисторного материала была уменьшена до $900\text{ }^\circ\text{C}$ без утраты нелинейности, значение которой составило $2,36$.

Работа выполнена при поддержке ректорского гранта Пензенского государственного университета и Минобрнауки РФ (проект МД-172.2021.4).

Список литературы

1. Shengtao Li., Jianying Li., Wenfeng Liu., Jiajun Lin., Jinqiang He., Cheng Pen. Advances in ZnO varistors in China during the past 30 years—fundamentals, processing, and applications. IEEE Electrical Insulation Magazine. 2015. Vol. 31 (4). P. 35—44.
2. Rocks A., Hinrichsen V. "Application of varistors for overvoltage protection of machine windings in inverter-fed drives", IEEE International Symposium on Diagnostics for Electric Machines, Power Electronics and Drives. 2007. P. 335—340.
3. Zhang X., Yu Z., Chen Z., Huang Y., Zhao B., Zeng R. Modular Design Methodology of DC Breaker Based on Discrete Metal Oxide Varistors With Series Power Electronic Devices for HVdc Application // IEEE Transactions on Industrial Electronics. 2019. Vol. 66, N. 10. P. 7653—7662.

4. **Clarke D. R.** Varistor Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1999. Vol. 82, P. 485–502.
5. **Matsuoka M.** Nonohmic properties of ZnO ceramics // Jpn. J. Appl. Phys. 1971. Vol. 10. P. 736–746.
5. **Blatter G., Greuter F.** Electrical Properties of Grain Boundaries in Polycrystalline Compound Semiconductors // Semicond. Sci. Technol. 1990. Vol. 5 [1]. P. 111–37.
6. **Pike G. E.** Electronic Properties of ZnO Varistors: A New Model // MRS Proceedings. 1981. Vol. 5. P. 369.
7. **Hamdelou S., Guergouri K., Arab L.** The effect of the starting powders particle size on the electrical properties of sintered Co doped ZnO varistors // Applied Nanoscience. 2015. Vol. 5 (7). P. 817–825.
8. **Duran P., Tartaj J., Moure C.** Fully Dense, Fine-Grained, Doped Zinc Oxide Varistors with Improved Nonlinear Properties by Thermal Processing Optimization // Journal of the American Ceramic Society. 2003. Vol. 86 (8).
9. **Anas S., Metz R., Sanoj M. A., Mangalaraja R. V., Ananthakumar S.** Sintering of surfactant modified ZnO–Bi₂O₃ based varistor nanopowders // Ceramics International. 2010. Vol. 36 (8). P. 2351–2358.
10. **Pillai S. C., Kelly J. M., Ramesh R., McCormack D. E.** Advances in the synthesis of ZnO nanomaterials for varistor devices // Journal of Materials Chemistry C. 2013 Vol. 1 (20). P. 3268–3281.
11. **Riahi-Noori N., Sarraf-Mamoory R., Alizadeh P.** Synthesis of ZnO nano powder by a gel combustion method // Journal of Ceramic Processing Research. 2008. Vol. 9. P. 246–249.
12. **Macary L. S., Kahn M. L., Estournes C., Fau P., Trémouilles D., Bafleur M., Chaudret B.** Size Effect on Properties of Varistors Made From Zinc Oxide Nanoparticles Through Low Temperature Spark Plasma Sintering // Advanced Functional Materials. 2009. Vol. 19 (11). P. 1775–1783.
13. **Bidadi H., Olad A., Parhizkar M., Mohammadi Aref S., Ghafouri M.** Nonlinear properties of ZnO-polymer composites prepared by solution-casting method // Materials Science. 2013. Vol. 87. P. 50–54.
14. **Jeen Maria M., Balanand S., Anas S., Peer Mohamed A., Ananthakumar S.** Zn-dust derived ultrafine grained ZnO nonlinear ceramic resistors via in-situ thermal oxidation of cermet reactant mixture // Materials & Design. 2013. Vol. 92. P. 387–396.
15. **Wang L., Tang G., Xu Z.** Preparation and electrical properties of multilayer ZnO varistors with water-based tape casting // Ceramics International. 2009. Vol. 35 (1). P. 487–492.
17. **Cheng L.-H., Zheng L.-Y., Meng L., Li, G.-R., Gu Y., Zhang F.-P., Xu Z.-J.** Electrical properties of Al₂O₃-doped ZnO varistors prepared by sol-gel process for device miniaturization // Ceramics International. 2012. Vol. 38. P. 457–461.
18. **Siswanto Rochman N. T., Akwalia P. R.** Fabrication and characterization of Zinc Oxide (ZnO) nanoparticle by sol-gel method // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 853. P. 012041.

I. A. Filippov, Student, iffilippoff@yandex.ru, **I. A. Pronin**, D. Sci., Professor, pronin_i90@mail.ru, **A. S. Kitaev**, Postgraduate Student, ar7style436@gmail.com, Penza State University

Corresponding author:

Filippov Ivan A., Student, Penza State University
E-mail: iffilippoff@yandex.ru

Sol-Gel Synthesis of Zinc Oxide Semiconductor Powder for Varistor Structures

Received on April 14, 2022

Accepted on May 12, 2022

Synthesis of ZnO powders created by the sol-gel method for the use in the production of varistors is currently one of the promising areas. This method allows mixing of additives at the atomic level, which promotes a homogeneous distribution of impurities, it also makes it possible to control the particle size, which contributes to the miniaturization of the varistor and does not require secondary heating, and is also an environmentally friendly method. In this work, we carry out the synthesis of ZnO varistor powder with further fabrication of the varistor structure within the framework of the sol-gel method, as well as the study of the obtained samples at all stages of work. During the synthesis process, the ZnO powder was obtained by the sol-gel method, from which samples of varistor structures were made, at a sintering temperature of 900 °C. During the synthesis, the sol was studied at all stages of maturation by IR-Fourier spectroscopy; during the study, the formation of nano-aggregates in the gel and the presence of ZnO in the resulting powder were obtained. The structure of the instrumental samples was studied by scanning electron microscopy, during which the average grain size of ZnO was calculated as 0.25 μm. The constructed volt-ampere characteristics in the voltage range of –220...220 V had a distinct non-linearity with a coefficient of 2.36.

Keywords: varistor, sol-gel synthesis, IR-Fourier spectroscopy, scanning electron microscopy, current-voltage characteristic

For citation:

Filippov I. A., Pronin I. A., Kitaev A. S. Sol-Gel Synthesis of Zinc oxide Semiconductor Powder for Varistor Structures, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2022, vol. 24, no. 5, pp. 253–257.

DOI: 10.17587/nmst.24.253-257

References

1. Shengtao Li., Jianying Li., Wenfeng Liu., Jiajun Lin., Jinqiang He., Cheng Pen. Advances in ZnO varistors in China during the past 30 years—fundamentals, processing, and applications, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2015, vol. 31 (4), pp. 35–44.
2. Rocks A., Hinrichsen V. Application of varistors for overvoltage protection of machine windings in inverter-fed drives, *IEEE International Symposium on Diagnostics for Electric Machines, Power Electronics and Drives*, 2007, pp. 335–340.
3. Zhang X., Yu Z., Chen Z., Huang Y., Zhao B. & Zeng R., "Modular Design Methodology of DC Breaker Based on Discrete Metal Oxide Varistors With Series Power Electronic Devices for HVdc Application, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2019, vol. 66, no. 10, pp. 7653–7662.
4. Clarke D. R., Varistor Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, vol. 82, pp. 485–502.
5. Matsuoka M., Nonohmic properties of ZnO ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1971, vol. 10, pp. 736–746.
6. Blatter G., Greuter F. Electrical Properties of Grain Boundaries in Polycrystalline Compound Semiconductors, *Semicond. Sci. Technol.*, 1990, vol. 5 [1], pp. 111–37.
7. Pike G. E., Electronic Properties of ZnO Varistors: A New Model, *MRS Proceedings*, 1981, no. 5, 369 p.
8. Hamdelou S., Guergouri K., Arab L., The effect of the starting powders particle size on the electrical properties of sintered Co doped ZnO varistors, *Applied Nanoscience*, 2015, vol. 5 (7), pp. 817–825.
9. Duran P., Tartaj J., & Moure C., Fully Dense, Fine-Grained, Doped Zinc Oxide Varistors with Improved Nonlinear Properties by Thermal Processing Optimization, *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, vol. 86 (8).
10. Anas S., Metz R., Sanoj, M. A., Mangalaraja R. V. & Ananthakumar S., Sintering of surfactant modified ZnO–Bi₂O₃ based varistor nanopowders, *Ceramics International*, 2010, vol. 36 (8), pp. 2351–2358.
11. Pillai S. C., Kelly J. M., Ramesh R., McCormack D. E., Advances in the synthesis of ZnO nanomaterials for varistor devices, *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, vol. 1 (20), pp. 3268–3281.
12. Riahi-Noori N., Sarraf-Mamoory R., Alizadeh P., Synthesis of ZnO nano powder by a gel combustion method, *Journal of Ceramic Processing Research*, 2008, no. 9, pp. 246–249.
13. Macary L. S., Kahn M. L., Estournes C., Fau P., Trémouilles D., Baffleur M., Chaudret B., Size Effect on Properties of Varistors Made From Zinc Oxide Nanoparticles Through Low Temperature Spark Plasma Sintering, *Advanced Functional Materials*, 2009, vol. 19 (11), pp. 1775–1783.
14. Bidadi H., Olad A., Parhizkar M., Mohammadi Aref S., Ghafouri M., Nonlinear properties of ZnO-polymer composites prepared by solution-casting method, *Materials Science*, 2013, vol. 87, pp. 50–54.
15. Jeen Maria M., Balanand S., Anas S., Peer Mohamed A., Ananthakumar S., Zn-dust derived ultrafine grained ZnO nonlinear ceramic resistors via in-situ thermal oxidation of cermet reactant mixture, *Materials & Design*, 2013, vol. 92, pp. 387–396.
16. Wang L., Tang G. & Xu Z., Preparation and electrical properties of multilayer ZnO varistors with water-based tape casting, *Ceramics International*, 2009, vol. 35 (1), pp. 487–492.
17. Cheng L.-H., Zheng L.-Y., Meng L., Li, G.-R., Gu Y., Zhang F.-P., Xu Z.-J., Electrical properties of Al₂O₃-doped ZnO varistors prepared by sol-gel process for device miniaturization, *Ceramics International*, 2012, vol. 38, pp. 457–461.
18. Siswanto, Rochman N. T., Akwalia P. R., Fabrication and characterization of Zinc Oxide (ZnO) nanoparticle by sol-gel method, *Journal of Physics: Conference Series*, 2017. Vol. 853. P. 012041.

Ю. М. Спивак, канд. физ.-мат. наук, доц., ymkanageeva@yandex.ru,
Е. Н. Муратова, канд. техн. наук, доц., SokolovaEkNik@yandex.ru, **В. П. Безверхний**, аспирант,
vlad15089@yandex.ru, **В. А. Мошников**, д-р физ.-мат. наук, проф., vamoshnikov@mail.ru
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ"
им. В. И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург

ПОРИСТЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ, ВКЛЮЧАЯ АДРЕСНУЮ ДОСТАВКУ ЛЕКАРСТВ

Поступила в редакцию 07.02.2022

Проведен всесторонний обзор современного уровня исследований в области разработки интеллектуальных гибридных наносистем на основе пористых неорганических материалов, в частности пористого оксида алюминия.

Представленные работы показали интересные возможности для разработки интеллектуальных, многофункциональных оптических устройств с микроциповой конструкцией.

Ключевые слова: пористый оксид алюминия, адресная доставка лекарств, тераностика, флуорофоры, квантовые точки, пористый кремний, наночастицы, высвобождение лекарственных субстанций

Введение

Пористые материалы вызывают большой интерес для разработки платформ контролируемой доставки лекарств ввиду их высокой эффективной площади поверхности и регулируемого размера пор [1]. Одним из основных определяющих факторов общей нагрузки лекарственного средства, поступающего в поры, и профиля высвобождения является геометрия пор. Трехмерные (3D) пористые структуры со сложной геометрией пор и увеличивающейся площадью поверхности являются многообещающими конструкциями платформ для длительного высвобождения лекарств. Но есть определенные конструкционные и финансовые сложности при их изготовлении.

Нанопористый анодный оксид алюминия (НАОА), который можно легко и экономично изготовить путем электрохимического анодирования, позволяет получать сложные и воспроизводимые трехмерные геометрические формы пор. Уникальные физические и химические свойства НАОА делают этот материал перспективной платформой для контролируемого высвобождения лекарств. НАОА имеет высокоупорядоченное распределение пор, а хорошо известные электрохимические методы его

изготовления позволяют точно контролировать расстояние между порами, диаметр, длину и геометрию пор [2–8].

Целью данной работы является анализ современного уровня исследований в области разработки интеллектуальных гибридных наносистем на основе пористого оксида алюминия с разными характеристиками для применения в медицине.

Оценка перспектив применения нанопористых композиций на основе оксида алюминия для медицины

В работах [9–12] проанализировано влияние условий электрохимического анодирования на особенности морфологии мембран НАОА. Установлено, что поверхность НАОА, полученного в электролите на основе серной кислоты, более однородная по сравнению с поверхностью НАОА, полученного в электролите на основе ортофосфорной кислоты. Это связано с тем, что в первом случае диаметр пор не превышает 30 нм, а расстояние между порами около 100 нм (рис. 1, а). В то время как для второго случая диаметра пор порядка 200 нм при толщине стенок также равной 100 нм (рис. 1, б). Поэтому на поверхности НАОА, полученного в электролите

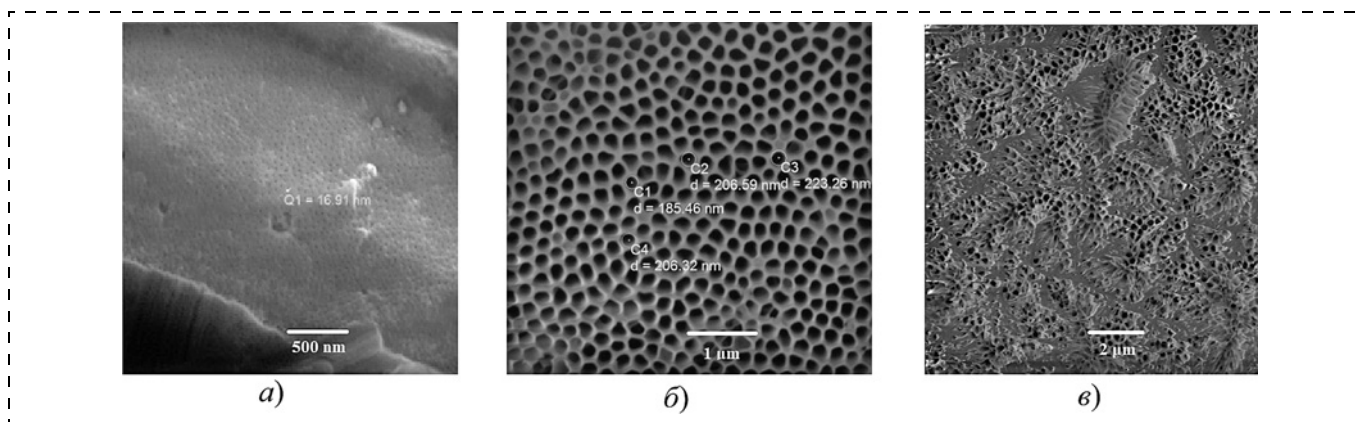


Рис. 1. Микрофотографии поверхности НАОА:

a — НАОА на основе серной кислоты; *б* — НАОА на основе ортофосфорной кислоты; *в* — разрушенная структура ("нанотрава")

на основе ортофосфорной кислоты, часто можно наблюдать немного разрушенную структуру в виде "нанотравы" (рис. 1, *в*). Кроме того, чем больше этапов анодирования, тем более равномерная пористая поверхность формируется. Это связано с тем, что при каждом последующем этапе анодирования удаляется приповерхностный жертвенный слой, оставляя затравки для дальнейшего упорядоченного роста пористого слоя. Такой материал обладает высокой стабильностью при физиологическом рН и его успешно используют в широком спектре медицинских и биологических применений, таких как ортопедическое протезирование, стоматологические и коронарные стенты, каркасы для клеточных культур, иммуноизолирующие устройства и биомолекулярная фильтрация [13–16]. НАОА часто применяют в качестве субстрата для конструкций из костной ткани [17].

Исследования реакции остеобластов на поверхности из оксида алюминия показали значительную биоинтеграцию и рост клеток [18, 19]. Однако их реакцию на оксид алюминия можно улучшить с помощью наноразмерной архитектуры [20]. Использование НАОА интересно тем, что размер пор соответствует диапазону размеров неорганических компонентов в кости [21]. Топография пористой поверхности влияет на ориентацию, миграцию и прикрепление клеток: вариации текстуры и формы определяют клеточный ответ и скорость образования кости в месте установки имплантата.

Мембраны из НАОА химически и термически стабильны и инертны, и их можно производить с широким разнообразием распределения пор по размерам. В работе [22] эти особенности были использованы при реализации эффекта электростатического просеивания для разделения белков с аналогичной молекулярной массой. В работе [23] мембраны из НАОА рассматривают для реализации метода экструзии в технологии получения липосом. Суть метода заключается в пропускании ли-

посомальной дисперсии через мембранный фильтр с определенным размером пор под давлением с использованием специального оборудования — экструдера или подходящей индивидуальной установки.

Высокая удельная площадь поверхности делает НАОА перспективным материалом для устройств доставки лекарств. Поры выступают в роли наноконтейнеров с регулярными и контролируемыми структурными особенностями для загрузки активных агентов, таких как лекарства [24, 25]. Более того, поверхность НАОА может быть функционализирована, чтобы быть селективной для определенных молекул, и покрыта биоразлагаемыми, химическими или чувствительными к рН агентами для запуска и регулирования высвобождения лекарственного средства. Хотя подобное высвобождение из нанопористых покрытий уже изучено, отсутствует понимание кинетики высвобождения из платформ НАОА со сложной геометрией пор и методики, управляющей ими [26].

В работе [27] исследуют кинетику высвобождения лекарственного средства для простых и сложных структур пор НАОА: с прямыми стенками и трехмерными структурами пор с многослойной воронкой и геометрией перевернутой воронки. Авторы используют химиотерапевтический доксорубин для изучения механизма высвобождения лекарственного средства из пор и представляют теоретическую модель математическими выражениями.

Ниже рассмотрим более подробно несколько актуальных НАОА биомедицины.

Структуры на основе НАОА для высвобождения лекарственного средства

Высвобождение лекарства — это процесс, в котором композит или устройство извлекает лекарство контролируемым образом. Далее оно подвергается абсорбции, распределению, метаболизму и

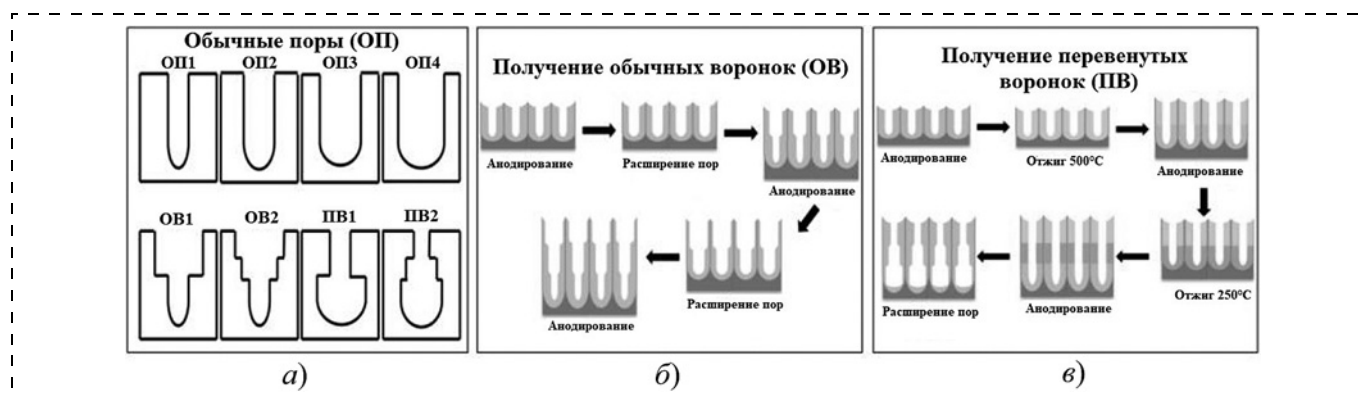


Рис. 2. Схематическое изображение и маркировка пор с различной геометрией (а); схемы производства обычных воронок (б) и перевернутых воронок (в)

эксекреции, наконец становясь доступными для фармакологического действия. Для достижения и сохранения терапевтически эффективных концентраций в плазме необходимо ежедневно принимать несколько доз, что может вызвать значительные колебания уровня в плазме. Ввиду этих колебаний уровней лекарства в плазме концентрация лекарства может упасть ниже минимальной эффективной концентрации или превысить минимальную токсическую концентрацию. Такие изменения приводят к нежелательным побочным эффектам или к потере терапевтической пользы для пациента.

Системы доставки лекарств с замедленным высвобождением и контролируемым высвобождением могут уменьшить указанные нежелательные последствия. Термины "замедленное высвобождение" и "контролируемое высвобождение" относятся к двум различным типам систем доставки лекарств (DDS), хотя их часто используют как взаимозаменяемые.

В работе [27] пористые структуры НАОА были приготовлены электрохимическим анодированием алюминиевых пластин в фосфорной кислоте. Для всех типов пористых структур этапы анодирования выполнялись в условиях жесткого анодирования, а длина пор точно контролировалась с помощью общего заряда. Для получения обычных пор (ОП) с постоянным диаметром пор по всей длине использовали один этап жесткого анодирования (рис. 2, а).

Длина пор всех ОП составляет 30 мкм. Для расширения пор проводили влажное химическое травление водным раствором 5 % H_3PO_4 в течение 0 (ОП 1), 45 (ОП 2), 90 (ОП 3) и 120 мин (ОП 4).

Обычные воронки (ОВ) были изготовлены путем последовательной комбинации этапов твердого анодирования и расширения пор и маркированы в соответствии с конечным числом слоев. ОВ2 состоит из верхнего слоя толщиной 15 мкм, расширенного в 5 %-ном H_3PO_4 в течение 90 мин, и нижнего слоя толщиной 15 мкм. Точно так же ОВ3 состоит из верхнего слоя толщиной 10 мкм, рас-

ширенного в общей сложности в течение 90 мин (2×45 мин), среднего слоя толщиной 10 мкм, расширенного в течение 45 мин, и нижнего слоя толщиной 10 мкм (рис. 2, б).

Изготовление перевернутых воронок (ПВ) требовало термической обработки при 250 и 5000 °С для изменения кристаллографической фазы оксида алюминия. Перевернутые воронки были обозначены как ПВ2 и ПВ3 в соответствии с их соответствующим общим числом слоев (рис. 2, в). ПВ2 состоял из верхнего слоя толщиной 15 мкм с последующей термообработкой при 500 °С. На следующем этапе анодирования был добавлен нижний слой толщиной 15 мкм. Точно так же ПВ3 состоял из трех слоев, каждый толщиной 10 мкм. После анодирования верхнего и среднего слоя была применена термическая обработка при 500 и 250 °С соответственно. На заключительном этапе влажного химического травления поры ПВ2 и ПВ3 были расширены в течение 2 ч.

В качестве модельного препарата был выбран доксорубин (DOX), самофлуоресцентный химиотерапевтический агент. Загрузка лекарственного средства в поры НАОА осуществлялась за счет капиллярного действия путем погружения НАОА в раствор DOX с концентрацией 1 мг/мл. Суспензию перемешивали в течение ночи в темноте с погруженными структурами НАОА. Исследования высвобождения проводили *in vitro* с применением фосфатно-солевого буфера, который обычно используют для моделирования условий высвобождения лекарственного средства *in vivo*. Высвобождение DOX оценивали путем прямого измерения фотолуминесценции высвобождающей среды.

Соотношение между общим числом лекарственной нагрузки и объемом показано на рис. 3. Общая лекарственная нагрузка прямых пор линейно пропорциональна объему пор, на что указывает линейная регрессия для ОП1 — ОП4 (сплошная линия). Точно так же общая лекарственная нагрузка ОВ следует тенденции образцов ОП, хотя все

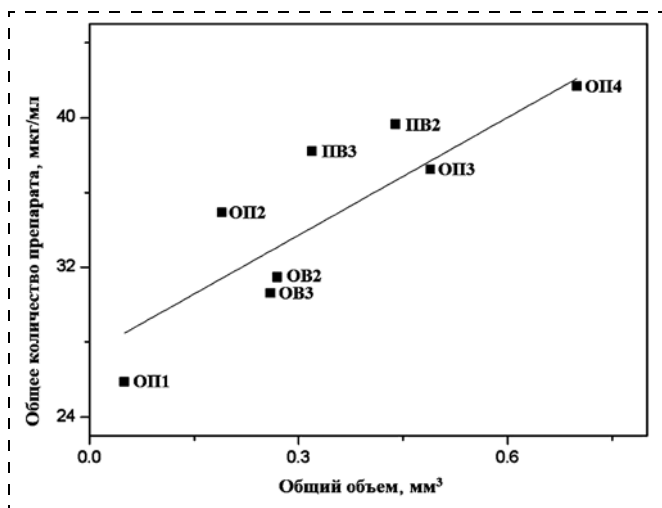


Рис. 3. Общая нагрузка лекарственного средства в порах по сравнению с соответствующим общим объемом для различных структур НАОА. Линейная регрессия для образцов с обычными порами (ОП) (сплошная линия)

больше отклоняется от этой тенденции с большим числом слоев воронки. Интересно, что образцы ПВ, по-видимому, содержат более высокую нагрузку лекарственного средства на объем пор по сравнению с ОП, что указывает на влияние геометрии пор на общую нагрузку лекарственным средством. Это можно объяснить контуром пор ПВ, который включает в себя малые диаметры пор верхнего слоя, более широкие диаметры пор более глубоких слоев и резкие коленчатые переходы между соседними слоями. Эта сложная геометрия сохраняет более высокую общую нагрузку лекарством в порах, что делает ПВ-структуры более эффективными для загрузки лекарственного средства, чем ОП-структуры.

Влияние геометрии пор на кратковременное и долгосрочное высвобождение лекарственного средства было изучено для всех изготовленных структур НАОА. На рис. 4 показана реакция высвобождения лекарственного средства в течение первых 8 ч и для времени полного высвобождения, равного 1512 ч (63 дня). Все структуры НАОА, представленные в этой работе, можно рассматривать как платформы для устойчивой доставки лекарств ввиду очень длительного времени высвобождения лекарств. Интересно, что эти структуры НАОА не демонстрируют высокого начального всплеска высвобождения лекарства в первые минуты, в отличие от большинства платформ доставки лекарств [28–30]. Отсутствие всплеска начального высвобождения указывает на то, что доставка лекарства с этих платформ НАОА более постоянна во времени и предотвращает нежелательную высокую начальную дозу. И устойчивая доставка, и отсутствие начального выброса являются важными и отличающимися свойствами и решают две основные проблемы локальной доставки лекарств.

Профиль высвобождения лекарственного средства для всех форм пор можно описать, выделив две фазы:

- кратковременное высвобождение с более высокой скоростью высвобождения в течение первых 8 ч;
- медленное и продолжительное высвобождение, при котором почти все лекарства доставляются из НАОА через 63 дня.

Профили высвобождения для изученной геометрии пор выявили два интересных и многообещающих свойства: 1) очень долгое время высвобождения лекарственного средства, что определяет представленную матрицу НАОА в качестве плат-

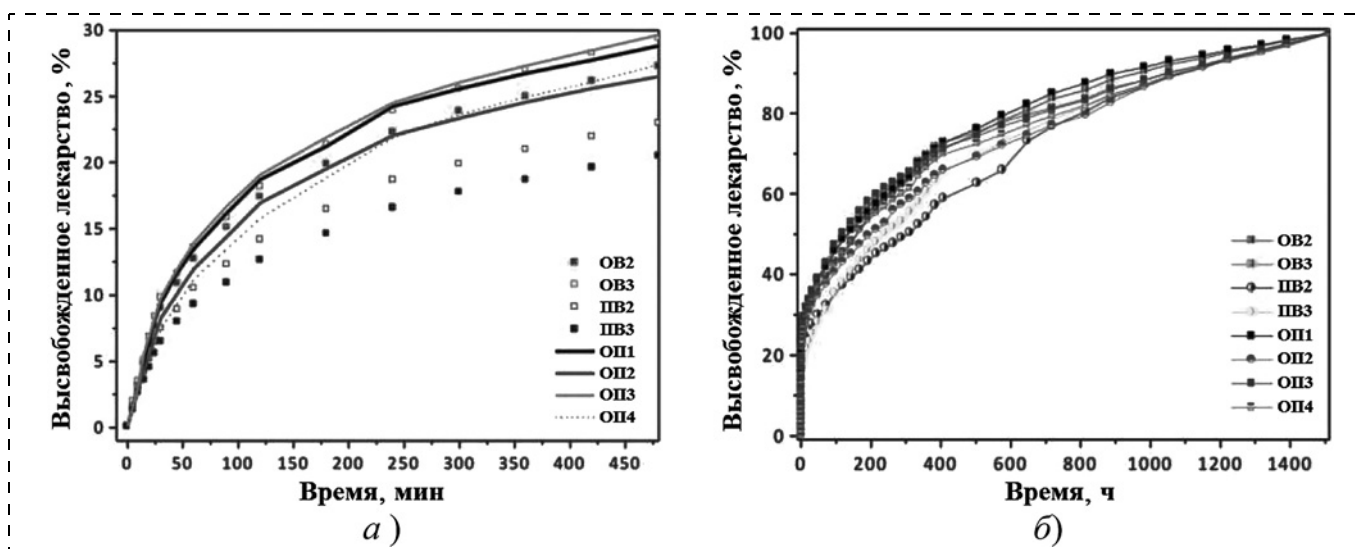


Рис. 4. Кумулятивное высвобождение лекарства из различных пористых структур:

a — краткосрочное и *б* — долгосрочное

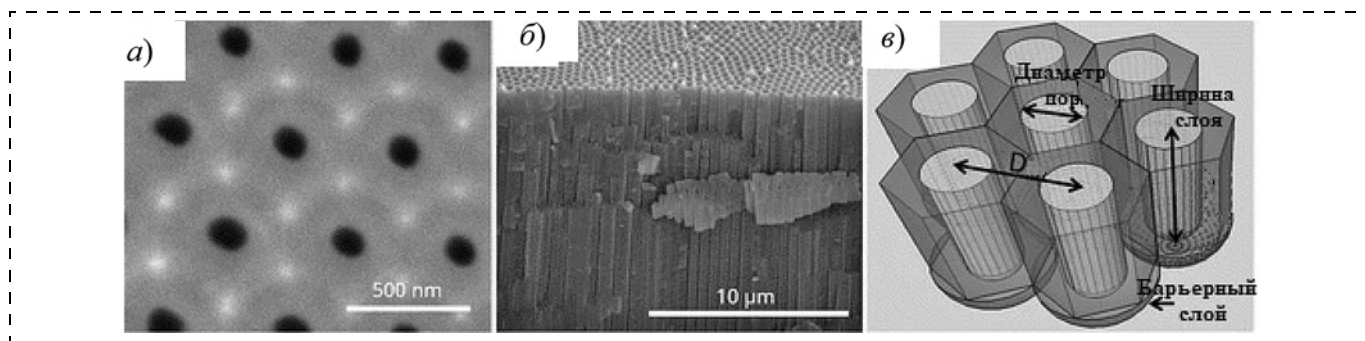


Рис. 6. РЭМ изображение НАОА:

a — вид сверху; *б* — поперечное сечение; *в* — схематическое изображение пор оксида алюминия, образующих плотноупакованный гексагональный и перпендикулярно ориентированный массив столбчатых ячеек

формы для устойчивой доставки лекарственного средства; 2) постоянная доставка лекарственного средства без всплеска начальной дозы высвобождения лекарств, что способствует предотвращению нежелательных последствий. Эти результаты являются шагом вперед в решении двух основных проблем современных платформ для передовых систем доставки лекарств.

Полученные результаты показывают, что геометрия пор влияет на общую нагрузку лекарственного средства в порах. ПВ удерживают большее количество лекарства внутри пор, чем ОП и ОВ с тем же объемом или верхним диаметром пор. Геометрия пор также влияет на кинетику высвобождения. Во время краткосрочного высвобождения ПВ показал более низкие скорости высвобождения, чем ОВ с таким же верхним диаметром пор.

В работе [31] платформы НАОА с диаметром пор 130 нм и глубиной пор 15 мкм использовали в качестве модельного пористого материала. Чтобы реализовать контролируемое высвобождение лекарственного средства, для покрытия пористых матриц использовали послойную сборку (LbL) из полиэлектролита, реагирующего на рН-стимулы. Доксорубицин (DOX) — мощный противоопухолевый агент против широкого спектра опухолей человека был выбран в качестве модельного препарата для проведения испытаний. Многослойный полиэлектролит на поверхности предотвращает преждевременное высвобождение лекарства и позволяет использовать всю улучшенную поверхность в образцах НАОА. Изучалось и обсуждалось влияние рН и числа бислоев полиэлектролита на кинетику высвобождения лекарственного средства.

Чтобы покрыть стенки нанопор слоями полиэлектролита, НАОА сначала был покрыт 3-аминопропилтриэтоксисилоном. Положительно заряженные подложки позволили отрицательно заряженным полиэлектролитам прикрепиться к стенкам пор (рис. 5, *a*, см. четвертую сторону обложки). Для осаждения LbL субстраты НАОА были последовательно погружены в отрицательно заряжен-

ный раствор поли (стиролсульфоната) (PSS, 1 мг/мл в 5 мМ CaCl₂ в деионизированной воде) (рис. 5, *б*) и положительно заряженный раствор поли (аллиламина, гидрохлорид) (ПАУ, 1 мг/мл в 5 мМ CaCl₂ в деионизированной воде) (рис. 5, *в*), чередуя ополаскивание деионизированной водой между каждым погружением. Время погружения в растворы полиэлектролитов составляло 30 мин, а стадия промывки в деионизированной воде длилась 10 мин. Все шаги были повторены два, пять и восемь раз для получения двух, пяти и восьми бислоев соответственно.

На рис. 6 показаны изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, окружающей среды одного из изготовленных образцов НАОА и схематический рисунок пористой структуры. Вид сверху на рис. 6, *a* показывает хорошее упорядочение в сотовой структуре пор на коротком расстоянии, в то время как поперечное сечение на рис. 6, *б* демонстрирует прямой и параллельный рост пор. В результате анализа изображений оценочное значение среднего диаметра пор (d_{pore}) составляет 150 нм, длина поры (L_{pore}) — 15 мкм, а расстояние между отверстиями (D_{int}) — 480 нм. Рис. 6, *в* иллюстрирует определение этих величин.

Трубчатые мембраны НАОА, покрытые полиэлектролитами, представляют собой реагирующую на стимуляцию рН-зависимую систему доставки лекарств (DDS). Мембраны были изготовлены с использованием двухэтапного процесса анодирования, который привел к очень однородному распределению пор по размерам. Эти мембраны покрыты рН-чувствительным полиэлектролитом и эффективно загружены DOX для оценки влияния рН и числа полиэлектролитных бислоев на динамику высвобождения. Более высокие общие количества высвобожденного DOX были обнаружены в образцах, погруженных в кислую среду, что подтверждает чувствительность DDS к рН. Количество высвобожденного DOX в кислой среде коррелирует с числом полиэлектролитных бислоев, хотя увеличе-

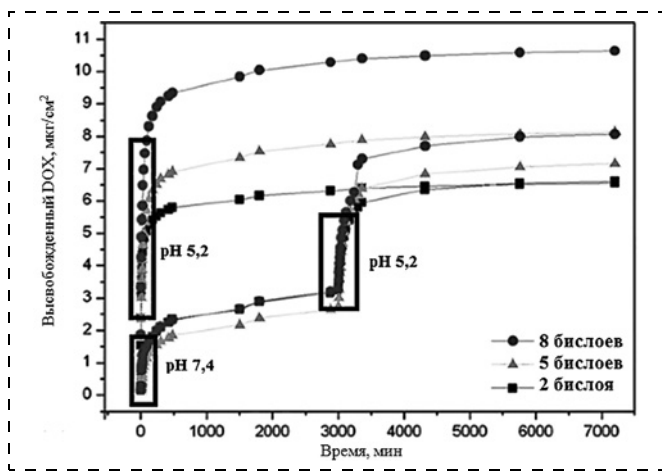


Рис. 7. Полные профили высвобождения DOX из НАОА, покрытого разным числом двойных слоев полиэлектролита при pH 5,2 и 7,4 с различными всплесками высвобождения, обозначенными рамками

ние высвобожденного лекарственного средства не масштабируется линейно с числом полиэлектролитных бислоев.

На рис. 7 сравнивается профиль высвобождения DOX из образцов с разным числом слоев при pH = 5,2 и 7,4. Как видно, есть две группы кривых: одна группа при pH = 5,2, а другая группа при pH = 7,4.

Отмечено, что на всех кривых в течение первых минут наблюдается массовый выброс. После того, как эта первая стадия произошла, скорость высвобождения снижается, вызывая сглаживание кривой. Это говорит о том, что только внешние бислои в структуре полиэлектролита вносят вклад в высвобождение при этом pH. Вместе с тем, когда высвобождение осуществляется при pH = 7,4, количество высвобождаемого лекарственного средства не зависит от числа слоев полиэлектролита, это позволяет сделать вывод, что высвобождается только лекарственное средство, ближайшее к среде. Проведенный авторами количественный анализ кривых высвобождения также показал, что динамика высвобождения (связанная с показателем n в модели Ритгера—Пеппаса) сильно зависит от pH, но число слоев полиэлектролита не влияет на него. Если к DDS применяется резкое изменение pH с нейтральной на кислую среду, запускается второй импульсный выброс.

Этот второй всплеск высвобождения демонстрирует динамику, отличную от первого высвобождения при pH 5,2. Это можно объяснить ограниченной доступностью лекарства во внешних слоях после первого высвобождения при pH 7,4. В заключение, результаты показывают, что нанопористый анодный оксид алюминия,

покрытый послойным pH-чувствительным полиэлектролитом, имеет потенциальное применение для локальной доставки лекарств.

Биозонды на основе нанопористого анодного оксида алюминия

Авторы работы [32] предложили использовать мезопористые органо-неорганические закрытые носители в качестве подходящих материалов для разработки новых протоколов распознавания и зондирования. За счет того, что подготовка НАОА проста и масштабируема с использованием хорошо известных методов, сама пористая матрица на его основе является стабильной, биосовместимой и не разлагается в водных растворах, все это может способствовать разработке надежных воспроизводимых устройств. В частности, сообщается о новом гибридном закрытом материале на основе НАОА, купированном двухцепочечной олигонуклеотидной последовательностью для флуорогенного обнаружения ДНК геномных ферментантов микоплазмы. Микоплазма — это небольшая бактерия (диаметр 0,2 мкм) без клеточной стенки, иммунная к обычным антибиотикам, способная проходить через бактериальные фильтры и имеющая большое значение ввиду ее обычного присутствия в культурах клеток в клинической, исследовательской и биофармацевтической промышленности. Кроме того, микоплазма также связана с развитием важных патологий, таких как пневмония, ревматоидный артрит, рак и негонококковые уретеритальные заболевания.

Схематическое изображение обычной пористой структуры с двухцепочечной ДНК показано на рис. 8 (см. четвертую сторону обложки). На рис. 9 приведены РЭМ-изображения чистой поверхности НАОА и с двухцепочечной ДНК.

Носители НАОА применяли ранее для изготовления электрохимических ДНК-сенсоров. В этих сенсорах олигонуклеотидные последовательности были привиты во внутреннюю часть пор носителя НАОА, и гибридизация с определенными последовательностями ДНК контролировала доступ элек-

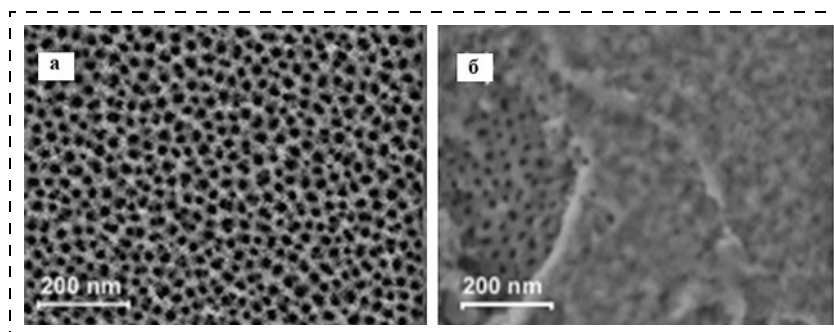


Рис. 9. РЭМ-изображения чистого каркаса НАОА (а) и покрытого двухцепочечной ДНК (б)

трохимического маркера к поверхности электрода. В предложенном авторами [32] подходе олигонуклеотиды прививаются на внешнюю поверхность подложки из оксида алюминия, и присутствие определенной ДНК (например, ДНК геномных ферментантов микоплазмы) контролирует доставку молекул красителя, захваченных в порах.

Реакцию S3 тестировали в отсутствие и в присутствии геномной ДНК микоплазмы ферментантов путем измерения эмиссии красителя родамина В при 585 нм ($\lambda_{\text{ex}} = 555$ нм), доставленного из пор носителя НАОА. В типичном эксперименте два независимых образца S3 погружали в 1,0 мл ТРИС-буфера (рН 7,4). В то же время водный раствор, содержащий 5000 шт/мкл ферментов микоплазмы стандартного качества, нагревали до 95 °С в течение 5 мин (чтобы дегибридизировать двойную спиральную структуру), а затем охлаждали на ледяной бане в течение 3 мин. После охлаждения к одной из подложек добавляли 50 мкл раствора геномной ДНК микоплазмы ферментантов, а к другой — 50 мкл воды. Оба раствора поддерживали при 25 °С, и аликвоты отбирали в запланированное время. Выпуск груза затем определяли по выделению красителя родамина В в раствор.

Как показано на рис. 10, в отсутствие ДНК геномных ферментантов микоплазмы было обнаружено низкое высвобождение полезной нагрузки (около 15 % от общего количества красителя, доставленного через 60 мин), что указывает на эффективное закрытие пор, тогда как в присутствии ДНК геномной микоплазмы, наблюдалась заметная доставка родамина В. Этот выброс был приписан открытию пор в результате вытеснения O_2 из S3.

Таким образом, авторы работы [32] сообщают о возможности использования НАОА в качестве неорганической основы для приготовления сенсорных материалов для чувствительного и селектив-

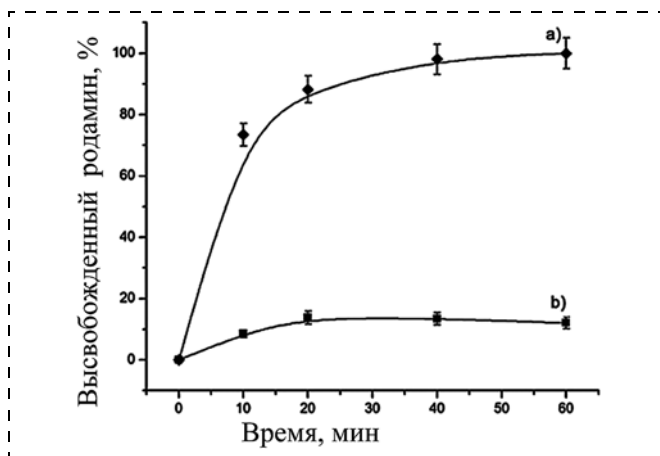


Рис. 10. Высвобождение родамина В из опоры S3 в отсутствие (б) и в присутствии (а) ДНК геномных ферментов микоплазмы (100 копий · мкл⁻¹) в буфере TRIS при рН 7,4

ного обнаружения ДНК геномных ферментантов микоплазмы. Поры НАОА были загружены родамином В и закрыты ковалентно связанной двухцепочечной ДНК, содержащей высоко консервативную последовательность рибосомной субъединицы 16S генома *Mycoplasma* *views*. В присутствии геномной ДНК ферментантов микоплазмы наблюдалась заметная доставка захваченного красителя. Предел LOD был определен как 20 ДНК на 1 мкл. Кроме того, геномная ДНК *Legionella pneumophila* и *Candida albicans* не смогли вызвать раскрытие пор и доставку груза. Также было продемонстрировано эффективное использование S3 для обнаружения микоплазм в зараженных питательных средах без какой-либо сложной предварительной обработки образцов. Зонд очень прост в изготовлении, в обращении, многократном использовании, не требует обученного персонала и имеет высокий потенциал для селективного и чувствительного обнаружения микоплазм в реальных условиях.

Авторы других работ [33, 34] рассматривают возможность использования пленок НАОА для реализации высокочувствительного метода оптического зондирования, основанного на взаимодействии белого света с тонкими пленками, — рефлектометрической интерференционной спектроскопии (RifS).

На рис. 11 показана установка RifS, используемая для обнаружения связывающих молекул в нанопорах НАОА. Длина волны каждого максимума пика в спектре RifS соответствует соотношению Фабри — Перо, т. е. $2n_{\text{eff}}L_p = m\lambda$, где n_{eff} — эффективный показатель преломления НАОА, L_p — длина поры, а m — порядок полосы RifS, максимум которой расположен на длине волны λ . Эти пики в спектре RifS полезны для зондирования, поскольку связывающие молекулы на поверхностях внутри пор могут быть обнаружены по сдвигам в положениях пиков. Спектр RifS НАОА, т. е. число, интенсивность и положение полос, может быть настроен путем изменения структур НАОА (длины пор и ее диаметра). Это позволяет генерировать несколько спектров RifS, которые предусмотрены для разработки точных сенсорных устройств с возможностью качественных, высокочувствительных количественных измерений в УФ-видимой области.

Другими учеными [35] представлен первый зонд НАОА для обнаружения гибридизации ДНК с помощью вольтамперметрических измерений изменения проводимости через нанопоры. Гибридизация 21-мерной одноцепочечной ДНК (оцДНК) на структурах внутренних пор, модифицированных ковалентной иммобилизацией оцДНК, была обнаружена в результате блокирующего эффекта при диффузии электроактивных частиц $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$, измеренных по убыванию пиков циклической вольтамперметрии. Значительный вклад в улучшение этой концепции вольт-

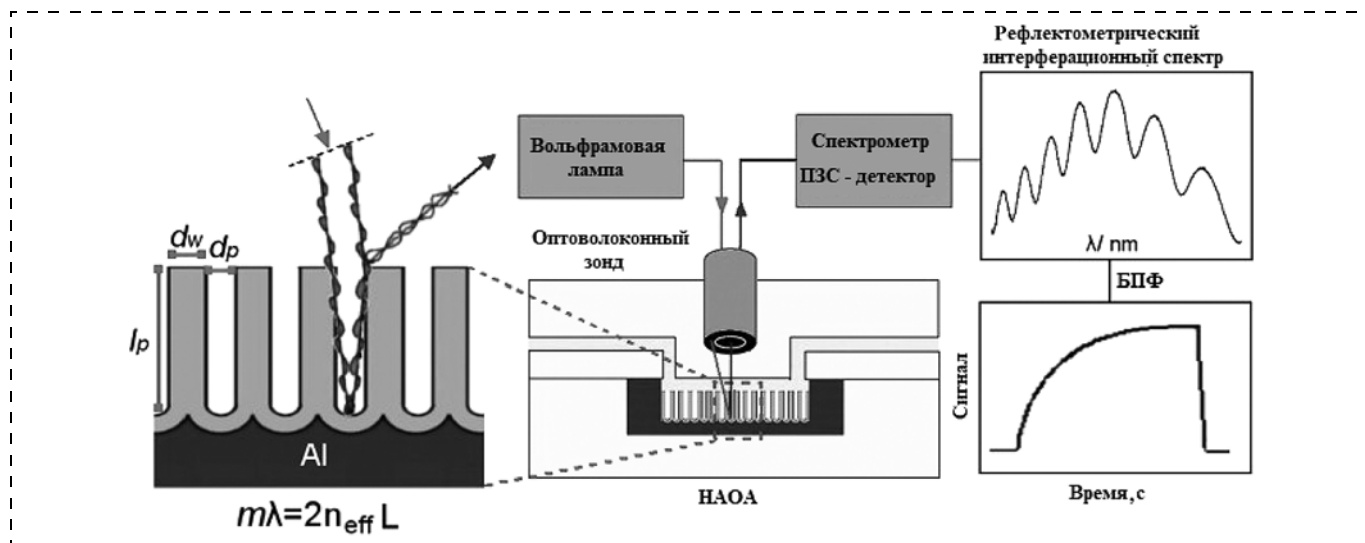


Рис. 11. Принципиальная схема установки для рефлектометрической интерференционной спектроскопии анодного оксида алюминия (RIFS-NAOA) для приложений биодатчика, показывающая отражение света от структуры НАОА, установку RIFS, типичный необработанный сигнал и обработанный интерференционный сигнал

амперометрического электрохимического биосенсора на основе мембран НАОА был сделан группами Merkosі и Toh, которые разработали иммунобиосенсоры НАОА.

Учеными было успешно продемонстрировано связывание антигена внутри пор и был достигнут предел обнаружения LOD (limit of detection) 100 нг/л путем измерения изменения вольтамперометрического сигнала, вызванного затрудненной диффузией окислительно-восстановительного зонда (т. е. ферроценметанола). Подобное биосенсорное устройство, полученное путем модификации НАОА с помощью 5'-аминированного ДНК-зонда, показало сверхчувствительный LOD, равный $3,1 \times 10^{-13}$ М, для количественной оценки одноцепочечных последовательностей ДНК.

На рис. 12 (см. четвертую сторону обложки) показан этот датчик биосенсора ДНК: для электрохимического (вольтамперометрического) определения гибридизации ДНК (а) и иммунобиосенсор белка НАОА (б), показывающий клетки крови за пределами нанопор и молекулы белка, входящие внутрь, чтобы связывать специфические антитела, создавая блокировку при диффузии электроактивных частиц (слева). Определение биомаркера рака СА 16-3 в крови и буфере, показывающее две функции сенсора: фильтрацию (клетки крови) и обнаружение (справа).

Эта концепция восприятия была дополнительно расширена при разработке сверхчувствительных нанобиосенсоров для обнаружения вирусов и патогенных бактерий (например, вируса комаров денге 2-го типа, вирусных частиц Западного Нила и *Legionella pneumophila*) с использованием специфических антител, иммобилизованных внутри пор НАОА.

Заключение

За последние годы отмечены достижения в применении слоев и мембран НАОА в качестве платформы для разработки химико-чувствительных устройств и биосенсоров. Основными особенностями НАОА являются простое, недорогое самоупорядочивающееся производство, большая площадь поверхности, четко определенные и контролируемые пористые структуры в нанометрическом масштабе, биосовместимость, легкая функционализация внутренних поверхностей пор и стабильные оптические, термические и химические свойства.

Химические сенсоры и биосенсоры НАОА используют в широком диапазоне применений для газов, паров, органических молекул, биомолекул (ДНК, белки, антитела) и клеток (вирусы, бактерии, раковые клетки) в воздухе, воде и биологических средах. В целом устройства, основанные на оптическом обнаружении, показали более низкие LOD, чем устройства, основанные на электрохимических аналитических системах. В частности, развитие небольших оптических спектрометров (например, мобильных спектрометров) и их конкурентоспособная цена делают их привлекательным инструментом для разработки портативных биосенсорных систем для пунктов оказания медицинской помощи. Дополнительными преимуществами оптических систем являются простота их изготовления и внедрения в более сложные системы (например, микрофлюидику). Стоит отметить, что скорость оптических измерений выше, чем у электрохимических систем.

Представленные работы показали интересные возможности для разработки интеллектуальных, многофункциональных оптических устройств с микрочиповой конструкцией. Дизайн импланти-

руемых биосенсоров с возможностью мониторинга биологических систем *in vivo* и в реальном времени является многообещающим для применения иммуносенсоров НАОА.

Работа выполнена при поддержке "Программы развития СПбГЭТУ "ЛЭТИ" в рамках программы стратегического академического лидерства "Приоритет-2030" № 075-15-2021-1318 от 29 сентября 2021 г.

Список литературы

1. Romero V., Vega V., García J., Prida V., Hernando B., Benavente J. Effect of Porosity and Concentration Polarization on Electrolyte Diffusive Transport Parameters through Ceramic Membranes with Similar Nanopore Size // *Nanomaterials*. 2014. N. 4 P. 700—711. DOI: 10.3390/nano4030700
2. Aerts T., Dimogerontakis Th., Graeve I. De, Fransaer J., Terryn H. Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film // *Surf. Coat Tech.* 2007. Vol. 201. Is. 16—17. P. 7310—7317.
3. Nagaura T., Takeuchi F., Inoue S. Fabrication and structural control of anodic alumina films with inverted cone porous structure using multi-step anodizing // *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53. Is. 5. P. 2109—2114. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.09.016>.
4. Thompson G. E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications // *Thin Solid Films*. 1997. Vol. 297. P. 192—201.
5. Nakajima D., Kikuchi T., Natsui S. et. al. Fabrication of a novel aluminum surface covered by numerous high-aspect-ratio anodic alumina nanofibers // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 356. P. 54—62.
6. Su Z., Zhou W. Porous Anodic Metal Oxides // *Sci. Foundation in China*. 2008. Vol. 16. N. 1. P. 36—56.
7. Sulka G. D. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing, in *Nanostructured Materials in Electrochemistry* / Ed. A. Eftekhari. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
8. Ono S., Saito M., Ishiguro M., Asoh H. Controlling Factor of Self-Ordering of Anodic Porous Alumina // *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151, N. 8. P. 473—478.
9. Муратова Е. Н., Спивак Ю. М., Мошников В. А., Петров Д. В., Шемухин А. А., Шиманова В. В. Влияние технологических параметров получения слоев нанопористого Al_2O_3 на их структурные характеристики // *Физика и химия стекла*. 2013. Т. 39. С. 473—480.
10. Муратова Е. Н. Искусственно и естественно упорядоченные микро- и наноразмерные капиллярные мембраны на основе анодного оксида алюминия: дис. ... канд. техн. наук. СПбГЭТУ, СПб, 2014. 118 с.
11. Matyushkin L. B., Muratova E. N., Panov M. F. Determination of the alumina membrane geometrical parameters using its optical spectra // *Micro Nano Lett.* 2017. Vol. 12. P. 100—103. DOI: 10.1049/mnl.2016.0353
12. Cheng C., Ngan A. H. W. Fast fabrication of self-ordered anodic porous alumina on oriented aluminum grains by high acid concentration and high temperature anodization // *Nanotechnology*. 2013. Vol. 24. P. 215602.
13. Losic D., Simovic S. Self-ordered nanopore and nanotube platforms for drug delivery applications // *Expert Opin. Drug Deliv.* 2009. Vol. 6. P. 1363—1381. DOI: 10.1517/17425240903300857
14. Hanawa T. Materials for metallic stents // *J. Artif. Organs*. 2009. Vol. 12. P. 73—79. DOI: 10.1007/s10047-008-0456-x.
15. Swan E. E. L., Popat K. C., Grimes C. A., Desai T. A. Fabrication and evaluation of nanoporous alumina membranes

for osteoblast culture // *J. Biomed. Mater. Res. Part A*. 2005. Vol. 72. P. 288—295. DOI: 10.1002/jbm.a.30223.

16. Osmanbeyoglu H. U., Hur T. B., Kim H. K. Thin alumina nanoporous membranes for similar size biomolecule separation // *J. Membr. Sci.* 2009. Vol. 343. P. 1—6. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.07.027

17. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jbm.a.30223>

18. Азادي Ф., Каримижашни А., Зерафат М. М., Саадат С. Изготовление, оптимизация и эксплуатационные характеристики новой двухслойной керамической нанокompозитной мембраны $AlO \cdot TiO_2$ для применения прямого осмоса // *Экологические технологии и инновации*. 2021. Т. 22. С. 101423.

19. Ли Ч. Ч., Чен Ч. В., Линь Ц. Ш., Ван Ш. Х., Чжанг-Шэн Ли, Чен Ч. Ч., Линь Я. Х., Чен Ч. Ю. Влияние обработки анодированием на толщину, твердость и микроструктурные характеристики пленки анодного оксида алюминия на AA 6061 и критический патентный анализ // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2021. Vol. 10. DOI: 1007/s11665-021-06205-1.

20. Хрынюк Ю. Ю., С. В., Цуркан М. В., Вялых И. В., Маркарян А. Ю., Карабаналов М. С., Попов А. А., Високовский М., Поверхностно зависимых остеобласты Ответ на TiO_2 нанотрубками различной кристалличности // *Наноматериалы*. 2020. Т. 10, № 2. С. 320. DOI: 10.3390/nano10020320

21. Сунь С. Т., Цзян Л., Ван Ч., Сун Ш., Мэй Л., Хуанг Л. Систематическое исследование поведения внутриклеточного трафика одномерных нанотрубок оксида алюминия // *Журнал химии материалов В*. 2019. 10.1039/C8TB03349H

22. <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-455930c2-1507-3f45-9cb8-cfe8619d27c5>

23. Дмитриева М. В., Булугэнь, Оборотова Н. А., Краснюк И. И., Краснюк И. И. (мл.), Беляцкая А. В., Степанова О. И., Боков Д. О., Нарышкин С. Р., Мазяркин Е. В. Метод экструзии в технологии получения липосом // *Вестник ВГУ. Серия: ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ. ФАРМАЦИЯ*, 2020. № 3.

24. Porta-i-Batalla M., Eckstein C., Xifré-Pérez E., Formentín P., Ferré-Borrull J., Marsal L. F. Sustained. Controlled and Stimuli-Responsive Drug Release Systems Based on Nanoporous Anodic Alumina with Layer-by-Layer Polyelectrolyte // *Nanoscale Res. Lett.* 2016. Vol. 11. P. 372. doi: 10.1186/s11671-016-1585-4.

25. Jeon G., Yang S. Y., Kim J. K. Functional nanoporous membranes for drug delivery // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 14814. DOI: 10.1039/c2jm32430j.

26. Vázquez M. I., Romero V., Vega V., García J., Prida V. M., Hernando B., Benavente J. Morphological, Chemical Surface, and Diffusive Transport Characterizations of a Nanoporous Alumina Membrane // *Nanomaterials*. 2015. Vol. 5. P. 2192—2202. DOI: 10.3390/nano5042192

27. Porta-I-Batalla M., Xifré-Pérez E., Eckstein C., Ferré-Borrull J., Marsal L. F. 3D Nanoporous Anodic Alumina Structures for Sustained Drug Release // *Nanomaterials*. 2017. Vol. 7, N. 8. P. 227. DOI: 10.3390/nano7080227

28. Iskakov R. M., Kikuchi A., Okano T. Time-programmed pulsatile release of dextran from calcium-alginate gel beads coated with carboxy-n-propylacrylamide copolymers // *J. Control. Release*. 2002. Vol. 80. P. 57—68. DOI: 10.1016/S0168-3659(01)00551-X.

29. Aukunuru J. V., Sunkara G., Ayalasomayajula S. P., Deruiter J., Clark R. C., Kompella U. B. A biodegradable injectable implant sustains systemic and ocular delivery of an aldose reductase inhibitor and ameliorates biochemical changes in a galactose-fed rat model for diabetic complications // *Pharm. Res.* 2002. Vol. 19. P. 278—285. DOI: 10.1023/A:1014438800893.

30. Horcajada P., Chalati T., Serre C., Gillet B., Sebrie C., Baati T., Eubank J. F., Heurtaux D., Clayette P., Kreuz C., et al. Porous metal—organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging // *Nat. Mater.* 2010. Vol. 9. P. 172—178. DOI: 10.1038/nmat2608.

31. **Porta-i-Batalla, M., Eckstein, C., Xifré-Pérez, E.** et al. Sustained, Controlled and Stimuli-Responsive Drug Release Systems Based on Nanoporous Anodic Alumina with Layer-by-Layer Polyelectrolyte // *Nanoscale Res Lett.* 2016. Vol. 11. P. 372. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1585-4>

32. **Pla L., Xifré-Pérez E., Ribes A., Azna E., M. D. M. D., Marsal L. F., Martínez-Mañez R., Sancenón F.** A Mycoplasma Genomic DNA Probe using Gated Nanoporous Anodic Alumina // *ChemPlusChem.* 2016. Vol. 82. Is. 3. P. 337–341. <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cplu.201600651>

33. **Gauglitz G., Ingenhoff J.** Design of new integrated optical substrates for immuno-analytical applications // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry.* 1994. Vol. 349. Is. 5. P. 355–359.

34. **Alvarez S. D., Li C.-P., Chiang C. E., Schuller I. K., Sailor M. J.** A label-free porous alumina interferometric immunosensor // *ACS Nano.* 2009. Vol. 3. Is. 10. P. 3301–3307.

35. **Santos A., Kumeria T., Losic D.** Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors // *TrAC Trends in Analytical Chemistry.* 2013. Vol. 44. P. 25–38. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.11.007>

Yu. M. Spivak, Associate Professor, e-mail: [ymkanageeva@yandex.ru](mailto:yamkanageeva@yandex.ru),

E. N. Muratova, Associate Professor, e-mail: SokolovaEkNik@yandex.ru,

V. P. Bezverkhniy, Postgraduate, e-mail: vlad15089@yandex.ru,

V. A. Moshnikov, Professor, e-mail: vamoshnikov@mail.ru

Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", St. Petersburg, 197022, Russian Federation

Corresponding author:

Muratova Ekaterina N., Associate Professor, Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", St. Petersburg, 197022, Russian Federation

e-mail: SokolovaEkNik@yandex.ru

Porous Aluminum Oxide for Medical Applications Including Targeted Drug Delivery

Received on February 07, 2022

Accepted on March 31, 2022

A comprehensive review of the current level of research in the development of intelligent hybrid nanosystems based on porous inorganic materials, in particular porous alumina, has been carried out.

Porous materials are of great interest for the development of controlled drug delivery platforms due to their high effective surface area and controlled pore size. One of the main determinants of the overall pore drug loading and release profile is pore geometry. Three-dimensional pore structures with complex pore geometries and increasing surface area are promising platform designs for sustained drug release. But there are certain structural and financial difficulties in their manufacture.

Porous anodic alumina, which is easily and economically produced by electrochemical anodization, allows complex and reproducible three-dimensional pore geometries to be obtained. The unique physical and chemical properties of porous anodic alumina make this material a promising platform for controlled drug release. Porous anodic alumina has a highly ordered pore distribution, and its well-known electrochemical fabrication methods allow precise control of pore spacing, diameter, length, and pore geometry.

The purpose of this work is to analyze the current level of research in the development of intelligent hybrid nanosystems based on porous alumina with different characteristics for use in medicine.

The presented works have shown interesting opportunities for the development of intelligent, multifunctional optical devices with a microchip design. The design of implantable biosensors with the ability to monitor biological systems in vivo and in real time is promising for the use of porous anodic alumina immunosensors.

Keywords: porous alumina, targeted drug delivery, theranostics, fluorophores, quantum dots, porous carrier matrices, porous silicon, nanoparticles, release of drug substances

For citation:

Spivak Yu. M., Muratova E. N., Bezverkhniy V. P., Moshnikov V. A. Porous Aluminum Oxide for Medical Applications Including Targeted Drug Delivery, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2022, vol. 24, no. 5, pp. 258–268.

DOI: 10.17587/nmst.24.258-268

References

1. **Romero V., Vega V., García J., Prida V., Hernando B., Benavente J.** Effect of Porosity and Concentration Polarization on Electrolyte Diffusive Transport Parameters through Ceramic Membranes with Similar Nanopore Size, *Nanomaterials*, 2014, no. 4, pp. 700–711. DOI: 10.3390/nano4030700

2. **Aerts T., Dimogerontakis Th., Graeve I. De, Fransaeer J., Terry H.** Influence of the anodizing temperature on the porosity

and the mechanical properties of the porous anodic oxide film, *Surf. Coat Tech.*, 2007, vol. 201, is. 16–17, pp. 7310–7317.

3. **Nagaura T., Takeuchi F., Inoue S.** Fabrication and structural control of anodic alumina films with inverted cone porous structure using multi-step anodizing, *Electrochimica Acta*, 2008, vol. 53, is. 5, pp. 2109–2114. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.09.016>.

4. **Thompson G. E.** Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, *Thin Solid Films*, 1997, vol. 297, pp. 192–201.

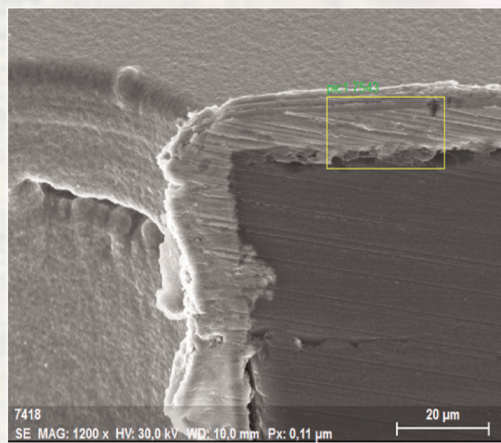
5. Nakajima D., Kikuchi T., Natsui S. et al. Fabrication of a novel aluminum surface covered by numerous high-aspect-ratio anodic alumina nanofibers, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, vol. 356, pp. 54–62.
6. Su Z., Zhou W. Porous Anodic Metal Oxides. *Sci. Foundation in China*, 2008, vol. 16, no. 1, pp. 36–56.
7. Sulka G. D. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing, in *Nanostructured Materials in Electrochemistry* (ed A. Eftekhari), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
8. Ono S., Saito M., Ishiguro M., Asoh H. Controlling Factor of Self-Ordering of Anodic Porous Alumina, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, no. 8, pp. 473–478.
9. Muratova E. N., Spivak Yu. M., Moshnikov V. A., Petrov D. V., Shemuhin A. A., Shimanova V. V. Vliyanie tehnologicheskikh parametrov poluchenija sloev nanoporistogo Al_2O_3 na ih strukturnye karakteristiki, *Fizila i Chimia stekla*, 2013, vol. 39, pp. 473–480 (in Russian).
10. Muratova E. N. Iskusstvenno i estestvenno uporyadochenye mikro- i nanorazmernye kapilljarnye membrany na osnove anodnogo oksida aljuminija: dis. ... kand. tehn. nauk / SPbETU, SPb, 2014, 118 p.
11. Matyushkin L. B., Muratova E. N., Panov M. F. Determination of the alumina membrane geometrical parameters using its optical spectra, *Micro Nano Lett.*, 2017, vol. 12, pp. 100–103. DOI: 10.1049/mnl.2016.0353
12. Cheng C., Ngan A. H. W. Fast fabrication of self-ordered anodic porous alumina on oriented aluminum grains by high acid concentration and high temperature anodization, *Nanotechnology*, 2013, vol. 24: 215602.
13. Losic D., Simovic S. Self-ordered nanopore and nanotube platforms for drug delivery applications, *Expert Opin. Drug Deliv.*, 2009, vol. 6, pp. 1363–1381. DOI: 10.1517/17425240903300857
14. Hanawa T. Materials for metallic stents, *J. Artif. Organs*, 2009, vol. 12, pp. 73–79. DOI: 10.1007/s10047-008-0456-x.
15. Swan E. E. L., Popat K. C., Grimes C. A., Desai T. A. Fabrication and evaluation of nanoporous alumina membranes for osteoblast culture, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, 2005, vol. 72, pp. 288–295. DOI: 10.1002/jbm.a.30223.
16. Osmanbeyoglu H. U., Hur T. B., Kim H. K. Thin alumina nanoporous membranes for similar size biomolecule separation, *J. Membr. Sci.* 2009, vol. 343, pp. 1–6. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.07.027
17. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jbm.a.30223>
18. Azadi F., Karimzhashni A., Zerfat M. M., Saadat S. Izgotovlenie, optimizacija i jekspluatacionnye karakteristiki novoj dvuhslonnoj keramicheskoj nanokompozitnoj membrany $AlO \cdot TiO_2$ dlja primenenija prjamogo osmosa, *Jekologicheskie tehnologii i innovacii*, 2021, vol. 22: 101423.
19. Li Ch. Ch., Chen Ch. V., Lin' C. Sh., Van Sh. H., Chiang-Shjen Li, Chen Ch. Ch., Lin' Ja H., Chen Ch. Ju. Vliyanie obrabotki anodirovaniem na tolshhinu, tverdost' i Mikrostrukturnye karakteristiki plenki anodnogo oksida aljuminija na AA 6061 i kriticheskij patentnyj analiz, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2021, 10.1007/s11665-021-06205-1.
20. Hrynjuk Ju. Ju., S. V., Curkan M. V., Vjalyh I. V., Markarjan A. Ju., Karabanalov M. S., Popov A. A., Visokovskij M., Poverhnostno zavisimyh osteoblasty Otvet na TiO_2 nanotrubkami razlichnoj kristallichnosti, *Nanomaterialy*, 2020, vol. 10, no. 2, p. 320. DOI: 10.3390/nano10020320
21. Sun S., Czjan L., Van Ch., Sun Sh., Mjej L., Huang L. Sistematičeskoe issledovanie povedenija vnutrikletocnogo trafika odnomernyh nanotrubok oksida aljuminija, *Zhurnal himii materialov B*, 2019. DOI: 10.1039/C8TB03349H
22. <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-455930c2-1507-3f45-9cb8-cfe8619d27c5>
23. Dmitrieva M. V., Bu Lugjen', Oborotova N. A., Krasnjuk I. I., Krasnjuk I. I. (ml.), Beljackaja A. V., Stepanova O. I., Bokov D. O., Naryshkin S. R., Mazjarkin E. V. Metod jekstruzii v tehnologii poluchenija liposom, *Vestnik VGU, Serija: HIMIJA. BIOLOGIJA. FARMACIJA*, 2020, no. 3. (in Russian).
24. Porta-i-Batalla M., Eckstein C., Xifré-Pérez E., Formentín P., Ferré-Borrull J., Marsal L. F. Sustained. Controlled and Stimuli-Responsive Drug Release Systems Based on Nanoporous Anodic Alumina with Layer-by-Layer Polyelectrolyte, *Nanoscale Res. Lett.*, 2016, vol. 11, pp. 372. DOI: 10.1186/s11671-016-1585-4.
25. Jeon G., Yang S. Y., Kim J. K. Functional nanoporous membranes for drug delivery, *J. Mater. Chem.* 2012, V. 22:14814. DOI: 10.1039/c2jm32430j.
26. Vázquez M. L., Romero V., Vega V., García J., Prida V. M., Hernando B., Benavente J. Morphological, Chemical Surface, and Diffusive Transport Characterizations of a Nanoporous Alumina Membrane, *Nanomaterials*, 2015, vol. 5, pp. 2192–2202. DOI: 10.3390/nano5042192
27. Porta-I-Batalla M., Xifré-Pérez E., Eckstein C., Ferré-Borrull J., Marsal L. F. 3D Nanoporous Anodic Alumina Structures for Sustained Drug Release, *Nanomaterials*, 2017, vol. 7, no. 8, pp. 227. DOI: 10.3390/nano7080227
28. Iskakov R. M., Kikuchi A., Okano T. Time-programmed pulsatile release of dextran from calcium-alginate gel beads coated with carboxy-n-propylacrylamide copolymers, *J. Control. Release*, 2002, vol. 80, pp. 57–68. DOI: 10.1016/S0168-3659(01)00551-X.
29. Aukunuru J. V., Sunkara G., Ayalasomayajula S. P., Deruiter J., Clark R. C., Kompella U. B. A biodegradable injectable implant sustains systemic and ocular delivery of an aldose reductase inhibitor and ameliorates biochemical changes in a galactose-fed rat model for diabetic complications, *Pharm. Res.*, 2002, vol. 19, pp. 278–285. DOI: 10.1023/A:1014438800893.
30. Horcajada P., Chalati T., Serre C., Gillet B., Sebrie C., Baati T., Eubank J. F., Heurtaux D., Clayette P., Kreuz C., et al. Porous metal–organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging, *Nat. Mater.*, 2010, vol. 9, pp. 172–178. DOI: 10.1038/nmat2608.
31. Porta-i-Batalla M., Eckstein C., Xifré-Pérez E. et al. Sustained, Controlled and Stimuli-Responsive Drug Release Systems Based on Nanoporous Anodic Alumina with Layer-by-Layer Polyelectrolyte, *Nanoscale Res Lett.*, 2016, vol. 11, pp. 372. DOI: org/10.1186/s11671-016-1585-4
32. Pla L., Xifré-Pérez E., Ribes A., Azna E., Marcos M. D., Marsal L. F., Martínez-Mañez R., Sancenón F. A Mycoplasma Genomic DNA Probe using Gated Nanoporous Anodic Alumina, *ChemPlusChem*, 2016, vol. 82, is. 3, pp. 337–341. <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cplu.201600651>
33. Gauglitz G., Ingenhoff J. Design of new integrated optical substrates for immuno-analytical applications, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1994, V. 349, Is. 5, P. 355–359.
34. Alvarez S. D., Li C.-P., Chiang C. E., Schuller I. K., Sailor M. J. A label-free porous alumina interferometric immunosensor, *ACS Nano*, 2009, vol. 3, is. 10, pp. 3301–3307.
35. Santos A., Kumeria T., Losic D. Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2013, vol. 44, pp. 25–38. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.11.007>

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, ул. Матросская Тишина, д. 23, стр. 2, оф. 45. Телефон редакции журнала 8(499) 270-1652. E-mail: nmst@novtex.ru
Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.
Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

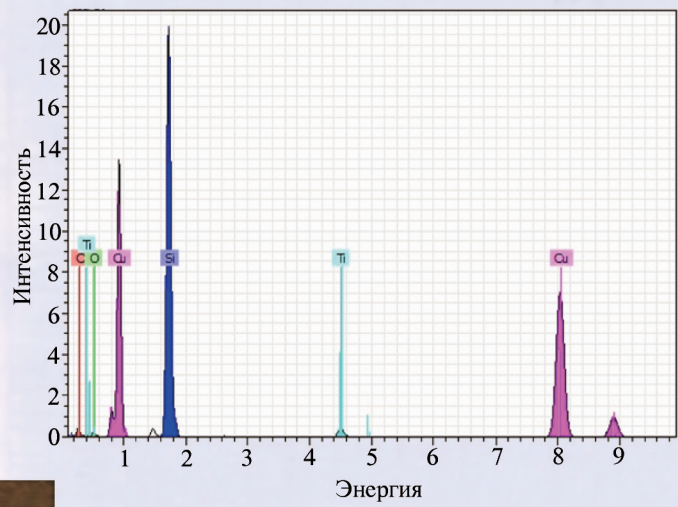
Технический редактор Т. А. Шацкая.

Сдано в набор 19.08.2022. Подписано в печать 23.09.2022. Формат 60×88 1/8. Заказ МС522. Цена договорная
Оригинал-макет ООО «Авансед солюшнз». Отпечатано в ООО «Авансед солюшнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1. Сайт: www.aov.ru

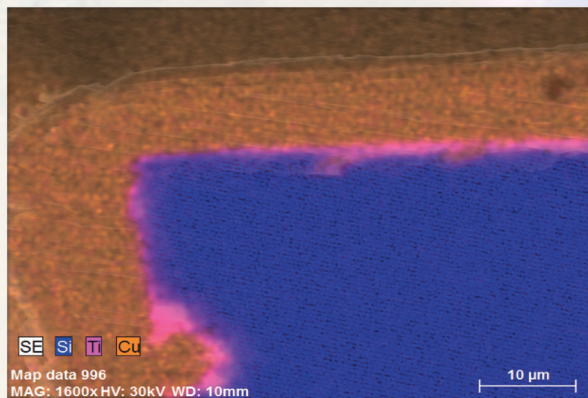
Рисунок к статье Е. Э. Гусева, Д. В. Вертянова, Н. А. Дюжева, М. А. Махибороды, С. П. Тимошенко
«ТЕХНОЛОГИЯ ВРЕМЕННОГО БОНДИНГА ДЛЯ ИНТЕГРАЦИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИН РАЗНОГО ДИАМЕТРА»



а)



б)



в)

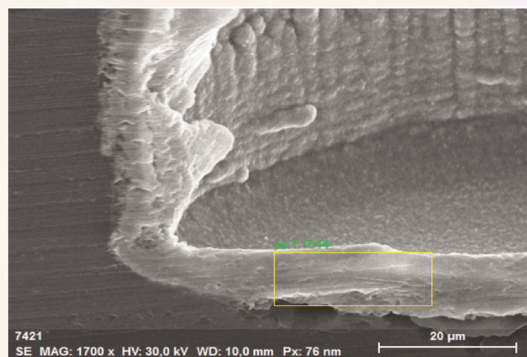
Рис. 11. Элементный анализ на поверхности возле глухого микроотверстия:

а – область измерения;

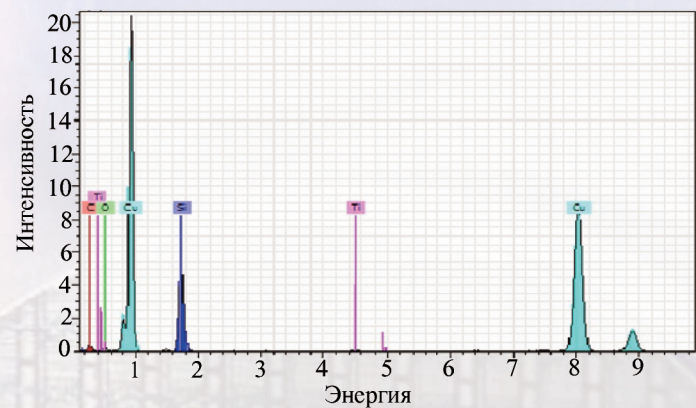
б – энергетическая диаграмма;

в – картирование;

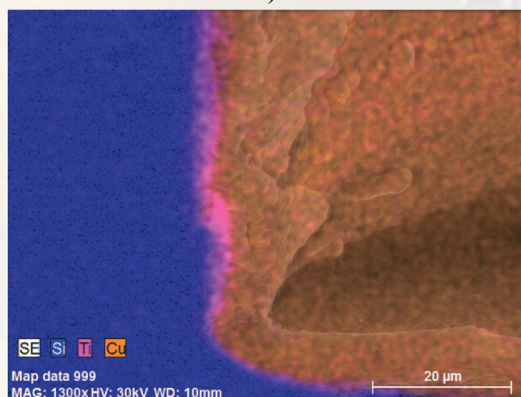
■ – C; ■ – Ti; ■ – O; ■ – Cu; ■ – Si



а)



б)



в)

Рис. 12. Элементный анализ для области дна TSV-структуры глухого микроотверстия:

а – область измерения;

б – энергетическая диаграмма;

в – картирование;

■ – C; ■ – Ti; ■ – O; ■ – Cu; ■ – Si

Рисунки к статье Ю. М. Спивак, Е. Н. Муратовой, В.П.Безверхнего, В.А. Мошникова
**«ПОРИСТЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ,
 ВКЛЮЧАЯ АДРЕСНУЮ ДОСТАВКУ ЛЕКАРСТВ»**

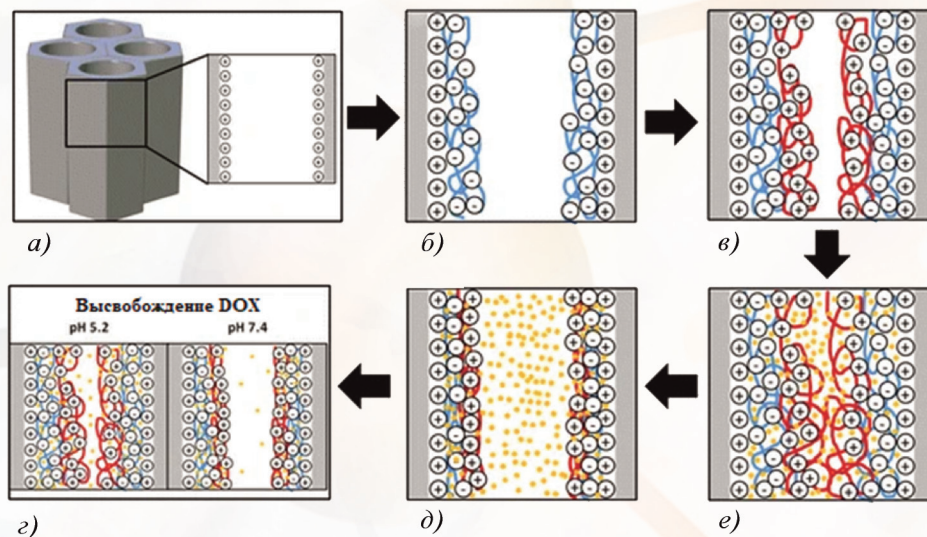


Рис. 5. Схематическое изображение процедуры послойного нанесения полиэлектролита:

a – НАОА поры с положительно заряженными стенками после обработки АРТЕС; *b* – осаждение PSS путем погружения обработанной поверхности АРТЕС; *c* – осаждение ПАУ путем погружения субстрата, покрытого PSS; *d* – загрузка DOX в набухшей пленке PEM при pH 2,0; *e* – удержание DOX вследствие сжатия слоя PEM при pH 8,0; *e* – высвобождение DOX в среде с разным pH

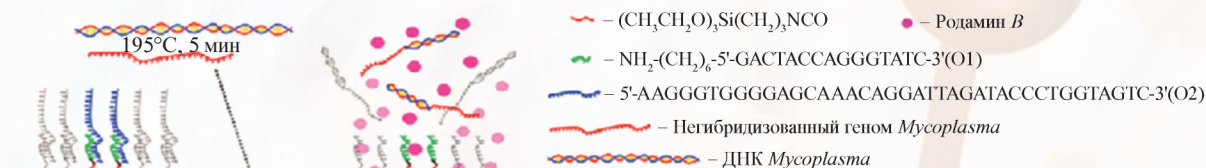


Рис. 8. Схематическое изображение НАОА, покрытого двухцепочечной ДНК. Доставка захваченного красителя (родамина В) избирательно достигается в присутствии ДНК геномной микроплазмы

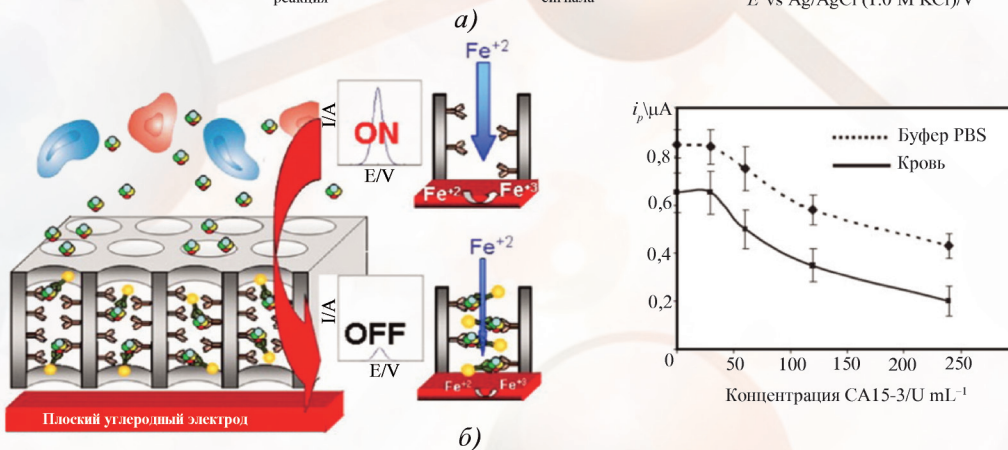
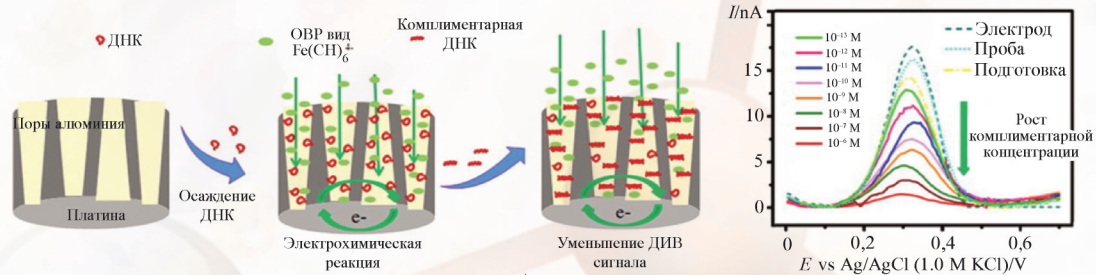


Рис. 12. Электрохимические сенсоры на основе НАОА