ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

INTERNATIONAL WORKSHOP

**«Multiscale Biomechanics and Tribology
of Inorganic and Organic Systems»**

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

**«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**VIII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ,
ПОСВЯЩЕННАЯ 50-ЛЕТИЮ ОСНОВАНИЯ
ИНСТИТУТА ХИМИИ НЕФТИ**

«Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа»

DOI: 10.17223/9785946218412/295

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДАМИ МЕТАЛЛ-СТимуЛИРОВАННОГО ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Круковский К.В., Кашин О.А., Лотков А.И.

Институт физики прочности и материаловедения, Томск

В настоящее время пористый кремний рассматривается [1] как перспективный материал-носитель для адресной доставки лекарств. Для доставки лекарственного препарата используют, как правило, частиц кремния с поровой структурой. С помощью специальных методик эти частицы доставляются в конкретное место, например, в раковую опухоль, где требуется лекарственное воздействие. Надежная оценка эффективности разрабатываемых противоопухолевых препаратов и методик лечения онкологических заболеваний, в том числе направление, связанное с таргетной доставкой материалов-носителей, содержащих противоопухолевые лекарственные препараты, обеспечивающих пролонгированное лечебное воздействие является актуальной проблемой.

Чтобы обеспечить выделение лекарственного препарата после доставки в течение заданного промежутка времени, который определяется в зависимости от назначения препарата, контейнерный материал должен обладать определёнными характеристиками. Во многом эти характеристики определяются параметрами поровой структуры. Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC) в 2001 году была принята классификация пористых материалов по размерам (поперечному диаметру) пор без учёта их морфологии [2]: микропористые (с порами менее 2 нм); мезопористые (с порами от 2 до 50 нм); макропористые (поры более 50 нм).

Целью работы являлась отработка методики получения контейнерных материалов на основе пористого кремния с различными параметрами поровой структуры для последующей разработки *in vitro* методики оценки эффективности действия противоопухолевых препаратов.

Для получения пористой структуры в кремнии использовались двухстадийный метод металл-стимулированного химического травления (metal-assisted chemical etching (MACE)) и метод электрохимического травления. На первой стадии метода MACE частицы серебра осаждались на поверхности кремниевых пластин из раствора (1 мМ AgNO_3 и 0,5 об.% HF) в течение 15 с (режим I), 30 с (режим II), и 45 с (режим III). На второй стадии в растворе (12 об.% HF, 3 об.% H_2O_2 и деионизированная вода) происходило образование пор в течение 6 часов. Для метода MACE использовались пластины Si (100) N-типа (8 Ом см). Кремниевые пластины имели диаметр 20 мм и толщину 2 мм. Электрохимическое травление проводили в однокамерной ячейке в растворе HF: CH_3COOH (OH) CH_3 : H_2O = 1: 1: 18. Время обработки составляло от 2 до 3 часов. Плотность тока составляла $j = 20\text{--}100$ мА / см². Для метода электрохимического травления использовались пластины Si (100) P-типа (0,005 Ом см). Кремниевые пластины были квадратными с размерами 15 × 15 мм и толщиной 0,25 мм.

После завершения первой стадии методики MACE было проанализировано распределение частиц по размерам и особенности их расположения на поверхности кремния в зависимости от времени процесса. Показано, что частицы имеют одинаковый характер распределения по размерам и близкий по значениям средний диаметр независимо от времени формирования частиц серебра. С увеличением времени осаждения на первой стадии метода MACE увеличивается количество частиц на поверхности образцов и происходит их конгломерация; размер данных конгломератов тем больше, чем больше время осаждения. Поры на поверхности образцов расположены отдельно друг от друга и имеют округлую форму со средним диаметром 300 нм. Кроме того, встречаются поры большего «диаметра», но эти поры не имеют округлой формы и образуются из сообщающихся пор меньшего диаметра. Такие поры – результат конгломерации частиц серебра. Сформированная по режиму I пористая структура имеет пористость ~ 24 %. По всей видимости, частицы, которые образуют конгломераты после первой стадии осаждения, далее формируют поры в соответствии с

Секция 4. Научные основы разработки материалов с многоуровневой иерархической структурой, в том числе для экстремальных условий эксплуатации

размером данного конгломерата, то есть действуют как одна частица. Этот механизм также наблюдается на образцах, полученных по режимам II и III: с увеличением времени выдержки на первой стадии, увеличивается плотность частиц, количество и размер конгломератов. В результате количество пор, образованных единичными частицами уменьшается, а количество пор образованных конгломератами частиц увеличивается. Такой механизм подтверждается тем, что на дне пор образцов, полученных по режиму I, наблюдаются в основном единичные частицы серебра, а в образцах, полученных по режимам II и III, на дне пор наблюдаются конгломераты частиц. Конгломераты частиц серебра на дне пор тем больше, чем больше время осаждения на первой стадии метода МАСЕ. Обнаружено, что толщина пористого слоя независимо от времени осаждения серебра составила 95 мкм. В поверхностных слоях пористого слоя при всех режимах наблюдаются поры параллельные поверхности образца, которые пересекают основную пористую структуру. Диаметр, длина и количество данных пор было тем больше, чем больше размер конгломератов частиц, образовавшихся на поверхности образцов на стадии осаждения частиц серебра.

Для реализации электрохимического способа получения пористого кремния была изготовлена однокамерная ячейка. Корпус ячейки в виде стакана выполнен из фторопласта. На дне стакана по центру дна расположено отверстие. Кремниевая пластина размещается под стаканом по центру отверстия, прокладка из кислотостойкой резины располагается между кремниевой пластиной и стаканом. Пластина из кремния поджимается снизу алюминиевой пластиной, которая является электродом. Противоположный электрод выполнен из платиновой проволоки в виде спирали.

Методом электрохимического травления пористую структуру формировали в образцах по двум схемам. По первой схеме формировали слой определённой толщины, по второй схеме формирование пористого слоя происходило на всю толщину кремниевой пластины. Было сделано предположение, что сквозная пористая структура, сформированная по второй схеме, будет лучше адсорбировать лекарственные препараты. Методом электрохимического травления была сформирована пористая структура со средним размером пор на поверхности около 12 нм и общей пористостью 72 %, Толщина пористого слоя составила ~ 170 мкм. Однако при попытках изготовить образцы по второй схеме пористый слой разрушался. По всей видимости, это происходило по причине действия сил поверхностного натяжения при высыхании электролита после формирования пористой структуры.

Установлено, что методами металл-стимулированного химического (МАСЕ) и электрохимического травления с использованием оригинальных химических растворов и параметров процесса в кремниевых пластинах можно целенаправленно формировать пористые структуры в слоях заданной толщины и с определённой пористостью. Показано, что методом МАСЕ при использованных химических растворах и параметрах травления можно сформировать пористую структуру в образцах кремния в слое толщиной до 100 мкм с пористостью от 24 до 57 %, а методом электрохимического травления удаётся получать пористую структуру с пористостью 72% в слое толщиной до 170 мкм. Полученные данные позволяют сделать вывод о перспективности использования оригинальных химических растворов и параметров травления для разработки лабораторной технологии изготовления образцов кремния с заданными параметрами пористой структуры. Эти образцы в дальнейшем могут быть использованы в качестве контейнерных материалов для лекарственных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (идентификатор проекта RFMEFI60718X0202).

1. D Savage, X Liu, S Curley, M Ferrari, R Serda, Current Opinion in Pharmacology 13, pp. 1–8 (2013)
2. Nomenclature of structural and Compositional Characteristics of Ordered Microporous and Mesoporous Materials with Inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001), Pure Appl. Chem. pp. 381–394.