

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ

ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «ЛЭТИ»

им. В.И. Ульянова (Ленина)

# Уважаемые читатели!

Стратегия научно-технологического развития Российской Федерации определяет глобальные вызовы и национальные приоритеты страны, важнейшими из которых являются качество жизни, эффективность и безопасность человека. Учитывая наиболее часто декларируемый на государственном уровне стратегический вектор – технологическая независимость и как следствие импортозамещение, а также ориентируясь на общемировые тенденции перехода к так называемой цифровой экономике, в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» в качестве базового приоритета определены социальноориентированные технологии в трех областях деятельности:

- инфотехносфера;
- биотехносфера;
- энерготехносфера.

Данный специализированный выпуск журнала обобщает комплекс оригинальных работ сотрудников «ЛЭТИ», посвященных становлению в России междисциплинарного высокотехнологичного направления «Гибкая печатная электроника и фотоника».

Наряду с современными аддитивными технологиями каплеструйной печати для оперативного создания электронной компонентной базы на гибких субстратах, реализуемой на разработанной и сформированной коллективом центра микротехнологии и диагностики СПбГЭТУ «ЛЭТИ» кластерной роботизированной линии, в специализированном выпуске журнала обсуждаются вопросы разработки изделий микро- и нанотехники в таких инновационных направлениях, как интернет вещей, персонифицированная медицина, пищевая и фармацевтическая безопасность и рекуперация энергии из окружающей среды.

В основе современных разработок СПбГЭТУ «ЛЭТИ» в области гибкой печатной электроники и фотоники лежат не заимствованные, а собственные, отечественные инженерные решения, что позволило в 2016 г. выиграть конкурс на право открытия на базе университета Инжинирингового центра «Гибкая печатная электроника и фотоника».

В настоящее время в образовательный процесс бакалавров и магистров по направлениям «Электроника и наноэлектроника» и «Нанотехнологии и микросистемная техника» включены дисциплины по конструированию и технологии изделий гибкой печатной электроники и фотоники.

Высоко оценивая отечественный интеллектуальный потенциал в области научно-технологического базиса современной микро- и нанотехники, преподаватели и сотрудники СПбГЭТУ «ЛЭТИ» с благодарностью воспримут замечания и предложения, стимулирующие развитие и использование в России данного инновационного направления.

Заведующий кафедрой микро- и наноэлектроники, директор Центра микротехнологии и диагностики СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

В.В. Лучинин

# Том 19. № 8 🔶 2017

# ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ 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 и в перечень научных и научно-технических изданий ВАК России по техническим, физико-математическим и химическим наукам. Журнал выпускается при научно-методическом руководстве Отделения нанотехнологий и информационных технологий Российской академии наук Статьи имеют DOI и печатаются в журнале на русском и английском языках

ISSN 1813-8586 DÓI: 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)

#### Релакционный совет:

Редакционный совет: Агеев О. А., д.т.н., проф., чл.-кор. РАН Аристов В. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Асеев А. Л., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Гапонов С. В., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Грибов Б. Г., д.х.н., чл.-кор. РАН Каляев И. А., д.т.н., проф., акад. РАН Квардаков В. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Климов Д. М., д.т.н., проф., акад. РАН Ковальчук М. В. д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Кульчин Ю. Н., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Дабунов В. А., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Никитов С. А., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН Никитов С. А., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Килий В. И., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН Сауров А. Н., д.т.н., проф., акад. 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) Андриевский Р. А., д.х.н., проф. Астахов М. В., д.х.н., проф. Быков В. А., д.т.н., проф. Викулин В. В., к.х.н., д.т.н., проф. Горнев Е. С., д.т.н., проф. Градецкий В. Г., д.т.н., проф. Кальнов В. А., к.т.н. Кальнов В. А., К.т.н. Карякин А. А., д.х.н., проф. Колобов Ю. Р., д.т.н., проф. Кузин А. Ю., д.т.н., проф. Леонович Г. И., д.т.н., проф. Панич А. Е., д.т.н., проф. Петросянц К. О., д.т.н., проф. Петрунин В. Ф., д.ф.-м.н., проф. Пожела К., д.ф.-м.н. (Литва) Путилов А. В., д.т.н., проф. Рыжий М. В., к.ф.-м.н., проф. (Япония) Телец В. А., д.т.н., проф. Тимошенков С. П., д.т.н., проф. Тодуа П. А., д.т.н., проф. Хабибуллин Р. А., к.ф.-м.н. Шашкин В. И., д.ф.-м.н., проф. Шептунов С. А., д.т.н., проф.

Шубарев В. А., д.т.н., проф. Редакция: Антонов Б. И. (директор изд-ва) Лысенко А. В. (отв. секретарь)

Григорин-Рябова Е. В. Чугунова А. В. Фокин В. А., к.х.н. (ред. перевода) Щетинкин Д. А. (сайт)

#### СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

**Лучинин В. В.** Российский пилотный проект инжинирингового центра "Гибкая печатная электроника и фотоника" . . . . . . . . . . . . 451

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

Бороденков Н. И., Бохов О. С., Смирнов А. В., Шилков В. М. Разработка программных средств для проектирования и создания 459

#### МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

| Афанасьев П. В., Бохов О. С., Мандрик И. В., Старцев В. А. Капле-<br>струйная технология гибкой печатной электроники для изготовления<br>пассивных элементов | 465 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Топталов С. И., Устинов Е. М., Афанасьев П. В., Бохов О. С.,<br>Мандрик И. В., Старцев В. А. Создание антенных печатных модулей<br>каплеструйной технологией | 470 |
| Бохов О. С., Афанасьев П. В. Электрогидродинамический способ печати наноразмерных 2D- и 3D-структур                                                          | 475 |

#### элементы мнст

Лучинин В. В., Ильин С. Ю. Механоактивируемые ультрагибкие 

#### БИОЭЛЕКТРОНИКА

Ильин С. Ю., Лучинин М. В. Интеллектуальная искусственная кожа эпидермальный мониторинг и коррекция биообъектов . . . . . 499

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 Роспечати (индекс 79493); по каталогу "Пресса России" (индекс 27849) в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10) Адрес для переписки: 107076 Москва, Стромынский пер., д. 4 e-mail: nmst@novtex.ru

© Издательство "Новые технологии", "Нано- и микросистемная техника", 2017

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

INTERDISCIPLINARY, SCIENTIFIC, TECHNIQUE AND PRODUCTION JOURNAL

# NANO- and MICROSYSTEMS TECHNOLOGY

# (Title "NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEKHNIKA")

ISSN 1813-8586 DOI: 10.17587/issn1813-8586

Vol. 19 No. 8

2017

#### Maltsev P. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof. – CHIEF EDITOR Luchinin V. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof. DEPUTY CHIEF EDITOR

Shur M. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (USA) – **DEPUTY CHIEF EDITOR** 

#### **Editorial council:**

Ageev O. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Aristov V. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Aseev A. L., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS Chaplygin Ju. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS Gaponov S. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Gribov B. G., Dr. Sci. (Chem.), Cor.-Mem. RAS Kaljaev I. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS Klimov D. M., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS Kovalchuk M. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Kvardakov V. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS Kuljchin Yu. N., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS Labunov V. A., (Belorussia), Sci. (Phys.-Math.), Acad. NASB Narajkin O. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Cor.-Mem. RAS Nikitov S. A., Dr. Sci. (Phys.-Math.), 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. (Belorussia), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Andreev A. (UK), Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Andrievskii R. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Astahov M. V., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Bykov V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Gornev E. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Gradetskiy V. G., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Kalnov V. A., Cand. Sci. (Tech.) Karjakin A. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. Khabibullin R. A., Cand. Sci. (Phys.-Math.) Kolobov Ju. R., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Kuzin A. U., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Leonovich G. I., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Petrosjants C. O., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Petrunin V. F., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Pozhela K.(Lithuania), Dr. Sci. (Phys.-Math.) Putilov A. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Ryzhii M. V., (Japan), PhD (Phys.), Prof. Shubarev V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Shashkin V. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. Sheptunov S. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Telets V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Timoshenkov S. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof. Todua P. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof. 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. Grigorin-Ryabova E. V. Fokin V. A., Cand. Sci. (Chem.) 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

#### **GENERAL QUESTIONS**

#### MODELLING AND DESIGNING OF MNST

# SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

Afanas'ev P. V., Bokhov O. S., Mandric I. V., Startsev V. A. UsingInkjet Technology for Manufacturing Flexible Printed Passive Elec-<br/>tronic ElementsToptalov S. I., Ustinov E. M., Afanas'ev P. V., Bokhov O. S.,<br/>Mandrik I. V., Startsev V. A. Development of Antenna Printed<br/>Modules for the Drop-Jet TechnologiesModules for the Drop-Jet TechnologiesBokhov O. S., Afanas'ev P. V. Using Electrospinning Technology for<br/>Printing 2D- and 3D-Nanostructures479

#### MICRO- AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

#### BIOELECTRONICS

Our:

Web: www.microsistems.ru/eng; e-mail: nmst@novtex.ru To subscribe, please contact with: JSC "MK-Periodica": Tel: +7 (495) 672-7012 Fax: +7 (495) 306-3757 E-mail: import@periodicals.ru

# Общие вопросы General Question

УДК 621.383

DOI: 10.17587/nmst.19.451-458

**В. В. Лучинин,** д-р техн. наук, проф., зав. каф., директор ИЦ ЦМИД, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), e-mail: cmid\_leti@mail.ru

## РОССИЙСКИЙ ПИЛОТНЫЙ ПРОЕКТ ИНЖИНИРИНГОВОГО ЦЕНТРА "ГИБКАЯ ПЕЧАТНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И ФОТОНИКА"

#### Поступила в редакцию 15.05.2017

Создание на базе Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета "ЛЭТИ" инжинирингового центра "Гибкая печатная электроника и фотоника" обеспечивает эффективное использование научно-технологического и кадрового потенциала вуза в рамках одного из востребованных приоритетных инженерных направлений формирующейся национальной инновационной системы цифровых микропроизводств на основе аддитивных микро- и нанотехнологий.

**Ключевые слова:** гибкая печатная электроника, фотоника, инжиниринговый центр, экспресс-производство микротехники

#### Введение

Ярко выраженной тенденцией последних лет стало сокращение сроков выхода новой продукции на рынок как массовой, так и специализированной микро- и нанотехники. При этом потребности заказчиков могут быть vдовлетворены с использованием контрактного (аvтсорсинг) и собственного производства. Возможной эффективной формой организации производства высокотехнологичной продукции является обращение к услугам инжиниринговых компаний для изготовления опытных партий или развертывания технологической линии экспресс-прототипирования продукции. Инжиниринговый центр "Гибкая печатная электроника и фотоника" должен занять именно эту востребованную нишу. Применительно к реализуемому инновационному проекту следует отметить, что он направлен на развертывание в России процесса создания гибких кластерных мультифункциональных малобюджетных технологических линий нового поколения для экспресс-производства микротехники различного функционального назначения.

Цель данной статьи — представление пилотного проекта по созданию первого в России специализированного инжинирингового центра "Гибкая печатная электроника и фотоника", формируемого на базе Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета "ЛЭТИ" (СПбГЭТУ "ЛЭТИ") в рамках программы по реализации пилотных проектов по созданию и развитию инжиниринговых центров на базе образовательных организаций высшего образования, подведомственных Министерству образования и науки РФ, от 02 июня 2016 г., четвертая очередь, шифр 2016-И-04 (исполнение поручения Правительства Российской Федерации от 23 мая 2013 года № ДМ-П8 3464).

#### Научно-технологический приоритет СПбГЭТУ "ЛЭТИ" — цифровые микропроизводства гибкой печатной электроники и фотоники

В рамках анализа возможных направлений инновационного развития вуза СПбГЭТУ "ЛЭТИ" в качестве

приоритетного направления была определена организация инжинирингового центра, ориентированного на создание цифровых микропроизводств микро- и нанотехники нового поколения. Общей целью создания инжинирингового центра "Гибкая печатная электроника и фотоника" являлось: эффективное использование научно-технологического и кадрового потенциала вуза в рамках реализации востребованных наукоемких инновационных инженерных разработок как формы динамичной коммерциализации идей и технологий [1, 2].

Направление предметно-профессиональной деятельности инжинирингового центра было определено как создание кластерно-гибридных микропроизводств — "микрофабрик на столе", обеспечивающих реализацию технологических маршрутов по изготовлению интегрированных 2D- и 3D-микросистем печатной электроники и фотоники на основе гибких роботизированных технологических линий, формируемых по мультфункциональному модульному принципу под заказчика, с ориентацией на прогрессивные аддитивные технологии.

Особенностью таких микропроизводств является унифицированность аппаратного базиса при вариабельности, реализуемой на них продукции в виде широкой номенклатуры миниатюрных интегрированных систем, объединяющих механические, электронные, оптические и химические компоненты, при полной автоматизации пооперационных процессов. Дополнительными условиями при реализации "микрофабрик на столе" является снижение требований к инфраструктуре и чистоте помещений для размещения оборудования, минимизации энергетических затрат и расходных материалов, высокая степень автоматизации процессов с обеспечением надежности эксплуатации.

Базисом для развития работ инжинирингового центра являлся комплекс исследований и разработок, выполненных СПбГЭТУ "ЛЭТИ". В области заказной микротехники, включая создание специализированного роботизированного технологического кластера изделий гибкой печатной 2D- и 3D-электроники для ее мелкосерийного производства (см. статью в настоящем выпуске журнала).

Организационный план реализации пилотного проекта по созданию на базе СПбГЭТУ "ЛЭТИ" инжинирингового центра "Гибкая печатная электроника и фотоника" осуществлялся в рамках исполнения поручения Правительства Российской Федерации от 23 мая 2013 г. № ДМ-П8 3464 и в соответствии с протоколом заседания межведомственной комиссии по реализации пилотных проектов по созданию и развитию инжиниринговых центров на базе образовательных организаций высшего образования, подведомственных Министерству образования и науки РФ от 02 июня 2016 г. (четвертая очередь, шифр 2016-И-04). Одно из ведущих научно-образовательных подразделений вуза, имеющее большой опыт выполнения НИОКР и оказания инжиниринговых услуг — Научно-образовательный центр микротехнологии и диагностики был преобразован в Инжиниринговый центр микротехнологии и диагностики с передачей части научно-образовательных функций в ранее созданный в СПбГЭТУ "ЛЭТИ" НОЦ "Нанотехнологии". Отдельным юридическим лицом с участием СПбГЭТУ "ЛЭТИ" как этого требует поручение Правительства РФ стало ООО "Инжиниринговый центр "Гибкая печатная электроника и фотоника", являющееся полноправным преемником имущественных и неимущественных прав и обязанностей ранее созданного на базе университета ООО "Межвузовский центр прототипирования и контрактного производства", имеющего положительный опыт работы в сфере оказания инжиниринговых услуг в области микро- и нанотехники.

#### Профессиональные приоритеты инжинирингового центра

Инжиниринговые центры являются одной из наиболее эффективных динамичных форм участия высших учебных заведений в формирующейся национальной



Рис. 1. Предметно-профессиональная деятельность ООО "Инжиниринговый центр "Гибкая печатная электроника и фотоника"

Fig. 1. Scientific and engineering activities of the Engineering Center "Flexible printed electronics and photonics"

инновационной системе, обеспечивая экспресс-прототипирование разработок и трансфер технологий, организацию мелкосерийного выпуска продукции и оперативную профессионально-ориентированную инженерную подготовку кадров.

Целесообразность государственной поддержки проекта определяется в первую очередь тем, что инжиниринговый центр, как объект инновационной структуры государства, должен взять на себя решение национально-значимой задачи по снижению импортозависимости от зарубежных производителей и занять определенную нишу в создании интеллектуальной инновационной продукции (рис. 1).

Предметно-профессиональная деятельность инжинирингового центра "Гибкая печатная электроника и фотоника" определена как создание производственных кластеров нового поколения на базе мультифункционального модульного принципа организации гибкой роботизированной технологической линии для изготовления широкой номенклатуры миниатюрных интегрированных систем, объединяющих электронные, оптические, механические и химические компоненты.

В качестве отличительных особенностей новой производственно-технологической ниши кластерно-гибридных мультифункциональных микропроизводств следует отметить следующие:

- широкое использование при изготовлении изделий в условиях "микрофабрик на столе" прецизионных аддитивных, капельно-струйных, корпускулярных и инпринт-технологий;
- реализация процессов в условиях 2D- и 3D-субстратов различной физико-химической природы;
- развитие конвергентных технологий на основе органонеорганической и бионеорганической гибридизации.
   В 2015—2016 гг. в ряде директивных документов Минэкономразвития, Минпромторга и ГК "Ростехно-

логии" в качестве общих приоритетов развития отраслей, наряду с импортозамещением, определено увеличение доли социально-ориентированной продукции. Данная планируемая динамика потребует от предприятий оперативных решений в отношении поиска востребованных рыночных ниш и динамичного их заполнения. В рамках сформировавшихся компетенций при создании кластерных микропроизводств основной рынок реализуемой на их базе продукции (с высоким уровнем интеллектуально добавленной стоимости) направлен на импортозамещение и может быть определен как социально-ориентированная микротехника для пищевой и фармацевтической промышленности, агропромышленного комплекса, мелицины и биотехнологии.

Основываясь на имеющемся заделе по созданию кластерных микропроизводств, в качестве основных направлений, определяющих предметно-отраслевой рынок их назначения, можно выделить следующие востребованные виды конечной продукции, которые могут быть реализованы на производственной базе нового поколения:

- микроаналитические системы "лаборатории на чипе" для высокочувствительного биомедицинского экспресс-контроля, определения безопасности пищевых продуктов и мониторинга биотехносферы;
- сверхминиатюрные информационно-коммуникационные модули, легко интегрируемые в упаковку продовольственных и промышленных товаров в целях сбора и передачи информации об условиях хранения, транспортировки, продажи;
- мультифункциональные сенсорно-исполнительные элементы, интегрируемые в одежду и размещаемые на теле человека в целях биомониторинга и коррекции состояния организма;
- малобюджетные распределенные сенсорные поля для контроля агропараметров в индивидуальных и промышленных секторах сельского хозяйства;
- сенсорно-исполнительные сверхминиатюрные модули для бионических робототехнических комплексов и систем замещения функциональных элементов в организме человека.

Исходя из актуальности решения инновационных задач создания как крупных, так и "мелких" производств, ориентированных на пищевой, сельскохозяйственный, медико-биологический и биотехнический секторы, предварительно был проведен анализ рынка изделий, исходя из их востребованности и возможности технической реализации и экономической эффективности. Данный анализ показал, что в рамках вышеуказанных социально-ориентированных секторов наиболее востребованными изделиями являются гибридные миниатюрные устройства, интегрирующие сенсорные и инфокоммуникационные микросистемы, обеспечивающие оперативный сбор, обработку и передачу информации. Наиболее перспективными направлениями следует признать пищевую и агропромышленную сенсорику с ориентацией на обеспечение контроля безопасности продукции, а также биомедицинскую экспресс-диагностику в виде "лабораторий на чипе" и "умной одежды" (рис. 2).

#### Научно-инжиниринговая деятельность центра

Основные направления научно-практической деятельности инжинирингового центра непосредственно соответствуют ряду критических технологий Российской Федерации:

- технологии наноустройств и микросистемной техники;
- нано-, био-, информационные, когнитивные технологии.

В качестве основных видов деятельности инжинирингового центра определены:

 проектирование и техническая реализация наукоемкого оборудования и производственных систем;

 разработка и адаптация новых технологических операций и процессов;

 проведение монтажных и пусконаладочных работ, гарантийного и постгарантийного обслуживания оборудования и технических систем производственного назначения, являющихся предметом инженерной деятельности;

 разработка аппаратно-программных средств для кластерных технологических линий микропроизводств и их техническая реализация;



**Рис. 2. Социально-ориентированная инновационная продукция** *Fig. 2. Socially oriented innovation-based produce* 

 сборка, наладка и запуск технологических линий микропроизводств;

 разработка технологических маршрутов изделий микротехники для реализации в условиях микропроизводств;

 — разработка трансфер-технологий и их адаптация в условиях микропроизводств;

 оказание инжинирингово-консультативных услуг по проектированию изделий для реализации на базе микропроизводств и информационно-технологическому обеспечению работы базовых технологических модулей;

 — разработка метрологического обеспечения для базовых операций и производственной линии в целом;

 – гарантийное и постгарантийное обслуживание микропроизводств, являющихся предметом деятельности;

 кадровое обеспечение эффективной эксплуатации наукоемкого оборудования.

Таким образом, в нише инжиниринговых услуг центр должен взять на себя функцию профессиональной фирмы-интегратора, не ограничиваясь поставкой оборудования, а реализуя весь инфраструктурно-технологический цикл, где оборудование является лишь составной частью.

#### Инфраструктурный базис и компетенции СПбГЭТУ "ЛЭТИ" в области производства микро- и нанотехники

Характеризуя состояние имеющегося задела, следует особо выделить реализованные на базе электротехнического университета совместно с созданным при его участии и ранее указанным ООО "Межвузовский центр прототипирования и контрактного производства" проект "Кластер гибкой печатной электроники". Целью данного проекта являлось создание кластерного производства

#### Специализированное оборудование, размещенное в чистой комнате СПбГЭТУ "ЛЭТИ" для обеспечения процессов отработки технологических маршрутов изделий гибкой печатной электроники и фотоники

Specialized equipment situated in the LETI University's clean room for flexible printed electronics and photonics items' process lines development

| Название<br>установки<br><i>Name</i><br>of facility           | Функциональное<br>назначение<br>Function                                                                        | Фотография<br><i>Photo</i> |
|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| PixDro LP'50,<br>Нидерланды<br>PixDro LP'50,<br>Netherlands   | Каплеструйная<br>2D-печать<br>2D drop-on-demand<br>printing                                                     |                            |
| МісгоDгор,<br>Германия<br><i>МісгоDrop,</i><br><i>Germany</i> | Каплеструйная<br>2D-печать<br>2D drop-on-demand<br>printing                                                     |                            |
| LPKF, Гер-<br>мания<br>LPKF,<br>Germany                       | Лазерное<br>модифицирова-<br>ние поверхности<br>Surface laser<br>modification                                   |                            |
| Stratasys,<br>CША<br><i>Stratasys, USA</i>                    | 3D-печать<br>полимерами<br><i>3D printing with</i><br><i>polymers</i>                                           |                            |
| Asiryl Pocket,<br>Швейцария<br>Asiryl Pocket,<br>Switzerland  | 3D-микросборка<br>3D microassembly                                                                              |                            |
| Beneq, Фин-<br>ляндия<br>Beneq, Finland                       | Атомно-молеку-<br>лярная сборка<br>из газовой фазы<br>Atomic-molecular<br>assembly from gas<br>phase            |                            |
| KSV, Фин-<br>ляндия<br><i>KSV, Finland</i>                    | Молекулярная<br>сборка на поверх-<br>ности жидкой фа-<br>зы<br>Molecular assembly<br>on liquid phase<br>surface |                            |

микротехники на основе гибких печатных и роботизированных сборочных технологий.

В настоящее время СПбГЭТУ "ЛЭТИ" имеет собственную достаточную материально-техническую базу для обеспечения работы инжинирингового центра, ориентированного на создание микропроизводств для изготовления микротехники, а также обеспечивает сторонним организациям доступ к его уникальной технологической базе за счет заключения договоров на оказание услуг и выполнения НИОКР. Применительно к решению задач, непосредственно связанных с гибкой печатной электроникой и фотоникой, технологическая база университета была укомплектована малогабаритным оборудованием для 2D- и 3D-печати и прецизионной микросборки изделий, а также комплексом технологических установок для молекулярного нанесения из газовой и жидкой фазы, размещенных в чистой комнате СПбГЭТУ "ЛЭТИ" (см. таблицу).

Структура инжинирингового центра носит открытый мобильный характер для привлечения педагогического и научно-инженерного персонала вуза: приглашенных исследователей на условиях совместительства из числа преподавателей и сотрудников вуза, аспирантов и студентов; научного, педагогического и инженерного персонала, привлекаемого из других организаций, в том числе зарубежных.

Значение инжинирингового центра "Гибкая печатная электроника и фотоника", для СПбГЭТУ "ЛЭТИ" определяется возможностью решения следующих задач:

- обеспечение селективной поддержки наиболее перспективных научных и педагогических школ, конкурентоспособных на международном рынке наукоемкой продукции и образовательных услуг в целях развития и функционирования экономики, основанной на знаниях;
- интеграциия в формирующуюся национальную инновационную систему в целях обеспечения эффективного взаимодействия с реальным сектором экономики и коммерциализации инновационной продукции с доминирующей интеллектуальной составляющей;
- обеспечение динамичной сетевой концентрации знаний, человеческих и инфраструктурных ресурсов для реализации востребованных проектов в формирующихся импортозамещающих технологических нишах производства высокоинтеллектуальной микротехники для продовольственного, сельскохозяйственного и медицинского секторов российской экономики.

#### Заключение

Гибкие кластерные быстроперестраиваемые микропроизводства могут стать "оперативной" основой для формирования инновационных отечественных технологических ниш. Создание отечественного инжинирингового центра "Гибкая печатная электроника и фотоника" обеспечивает достижение следующих целей:

 разработку и освоение современной технологической базы для производства изделий микро- и нанотехники, включая проектирование на заказ, и инженернотехническую реализацию микрофабрик в рамках гармоничного сочетания российских и зарубежных технических решений;

 освоение технологических маршрутов, реализуемых на основе конформной инфраструктурной модульной организации создаваемых технологических линий микропроизводств при высокой степени автоматизации процессов, обеспечивающих динамичность перестройки линии и быстроту адаптации операций;

 обеспечение экспресс-прототипирования и организации производства достаточно широкой номенклатуры изделий микро- и нанотехники нового поколения с ранее недостижимыми массогабаритными, энергетическими и техническими характеристиками при минимизации временных и экономических затрат на реализацию изделий;

 подготовка, повышение квалификации и переподготовка кадров для обеспечения трансфера и освоения новых технологий, эксплуатации и обслуживания наукоемкого оборудования.

Таким образом, создание инжинирингового центра по разработке и внедрению роботизированных малобюджетных технологических линий гибкой печатной электроники и фотоники открывает новый сегмент рынка инжиниринговых услуг в России, позволяя сделать шаг к обеспечению конкурентоспособности на международном рынке современных роботизированных микропроизводств. Работа выполнялась в рамках "Программы повышения конкурентоспособности вузов среди ведущих мировых научно-образовательных центров" (постановление Правительства РФ от 16 марта 2013 г., № 211), а также в рамках исполнения поручения Правительства Российской Федерации от 23 мая 2013 г. № ДМ-П8 3464 и в соответствии с протоколом заседания межведомственной комиссии по реализации пилотных проектов по созданию и развитию инжиниринговых центров на базе образовательных организаций высшего образования, подведомственных Министерству образования и науки РФ, от 02 июня 2016 г. (четвертая очередь, шифр 2016-И-04).

#### Список литературы

1. **Лучинин В. В.** Мультидисциплинарные технологии. Гибкая печатная электроника и фотоника // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 12 (161). С. 2—7.

2. Афанасьев П. В., Бохов О. С., Лучинин В. В. Научно-технологический комплекс экспресс-прототипирования изделий гибкой электроники и фотоники // Наноиндустрия. 2013. № 6 (44). С. 94—104.

V. V. Luchinin, D. Sc., Professor, Head of the Chair, CMID, Saint-Petersburg State University "LETI", Saint-Petersburg, 197376, Russian Federation, cmid\_leti@mail.ru

#### Corresponding author:

**V. V. Luchinin**, D. Sc., Professor, Head of the Chair, CMID, Saint-Petersburg State University "LETI", Saint-Petersburg, 197376, Russian Federation, cmid\_leti@mail.ru

# Russian Pilot Project on Engineering Center "Flexible Printed Electronics and Photonics"

Received on May 15, 2017 Accepted on June 01, 2017

Title engineering center creation using the resources of St.-Petersburg State Electrotechnical University (LETI) will ensure the efficient use of scientific, technological, and human resources of the University within the frames of one of the most called-for priority engineering directions of the emerging national system of innovative digitized micromfabrication based on additive micro- and na-nomanufacturing technologies.

*Keywords:* flexible printed electronics, photonics, engineering center, microtechnics/ microcircuit/ microelectronics, express production

#### For citation:

Luchinin V. V., Russian Pilot Project on Engineering Center "Flexible Printed Electronics and Photonics", *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2017, no. 8, pp. 451–458.

DOI: 10.17587/nmst.19.451-458

#### Introduction

Reduction of the time of new produce emergence in ofthe-shelf or specialized micro- and nanoelectronics markets is the pronounced trend of today. Customer's requirements can be met using either contract manufacturing (outsourcing), or in-house production. One of possible efficient forms of production organization is using the services of engineering companies for pilot batches production or a process line deployment for the rapid production of prototypes. The engineering center "Flexible printed electronics and photonics" is intended to occupy this very niche. The Center is implied to realize an innovative project aimed at launching in Russia new-generation lines for various-purpose microelectronics flexible, cluster, multifunction, cost-efficient, and rapid production.

The aim of the present paper is presentation of the pilot project on establishment of the first Russian specialized engineering center "Flexible printed electronics and photonics" formed on the base of LETI University within the framework of the program on realization of pilot projects of engineering centers organization and development on the base of higher education institutions within the jurisdiction of the Ministry of Education and Science RF of June 2, 2016 (fourth stage, code 2016-I-04; fulfillment of the task of the Government RF of May 23, 2013, no. DM-P8 3464).

#### Scientific and technology priority of LETI University: digitized microfabrication of flexible printed electronics and photonics

Organization of an engineering center for launching digitized production of new-generation micro- and nanoelectronics was recognized as the priority direction of LETI University's innovative development. The general purpose of Flexible Printed Electronics and Photonics Center establishment was the efficient use of the University's scientific, engineering, and personnel resources for realization of required science-intensive innovative engineering developments as a form of ideas and technologies dynamic commercialization [1, 2].

The Engineering Center's activity line is defined as the development of cluster-hybrid microfabrication ("micro-fab on a table") providing for realization of routing options for integrated 2D- and 3D-microsystems of printed electronics and photonics based on flexible robotized multimodule process lines shaped to meet customer's requirements and oriented toward advanced additive manufacturing technologies.

Feature of microfabrication is the commonality of facilities along with the variability of products realized with the use thereof, that is, a wide range of miniature integrated systems comprising mechanical, electronic, optical, and chemical components and complete automation of paced processes. Additional conditions at micro-fab-on-table realization are reduction of requirements to the infrastructure and cleanness of premises for equipment placement, energy expenditures minimization, and high level of automation with the simultaneous service reliability provision.

A number of R & D works of LETI University in the field of taylor-made microelectronics, including creation of a specialized robotized technology cluster for flexible printed 2Dand 3D-electronics low-volume production (see the paper in this issue of the journal) served the basis of the Engineering Center's activities.

Organizational schedule of the pilot project on the Engineering Center "Flexible printed electronics and photonics" establishment was realized in pursuance of the assignment of the Government RF of May 23, 2013, no. DM-P8 3464 and in accordance with the protocol of a sitting of an inter-departmental commission for realization of pilot projects on engineering centers organization and development on the base of higher education institutions within the jurisdiction of Ministry of Education and Science RF of June 2, 2016 (fourth stage, code 2016-I-04).

One of the leading science-and-education departments of the University highly experienced in R & D activities and engineering services — the Science-and-Education Center for Microtechnology and Diagnostics — is transformed into the Engineering Center for Microtechnology and Diagnostics; a part of scientific and educational functions were transferred to the earlier established LETI Science-and-Education Center "Nanotechnology". As it is required by the Government assignment, the engineering center "Flexible printed electronics and photonics" Ltd., became an individual legal person with the participation of LETI University. The legal person is the rightful successor of the property- and non-property rights and liabilities of Inter-University Center for Prototypization and Contract Production/Outsourcing Ltd. earlier established on the base of the University and possessing positive experience in the field of information services on micro- and nanoelectronics.

#### Professional priorities of the Engineering Center

Engineering centers are one of the most efficient dynamic forms of higher education institution participation in the emerging national innovation system; the engineering centers ensure rapid prototyping of the developments and technology transfer, low-volume output organization and efficient vocation-oriented engineering personnel training.

Appropriateness of the state support to the project is determined, in the first place, by the fact that being an entity of the state's innovation structure, the Engineering Center should take on the nationally significant task of decreasing the level of import-dependence and occupy a certain niche in smart innovation-based produce fabrication (*Fig. 1*).

Professional activity of the engineering center "Flexible printed electronics and photonics" is defined as new-generation production clusters development based on multifunction modular principle of flexible robotized process line organization for production of a wide range of miniature integrated systems combining electronic, optical, mechanical, and chemical components.

The following features of the new production-technology niche of cluster-hybrid multifunction micro-production should be mentioned:

- wide use of precision additive, drop-on-demand-, corpuscular-, and imprint techniques for articles fabrication in "micro-fab on a table" conditions;
- processes realization with 2D- and 3D-substrate of different physicochemical nature;
- convergent technologies development based on organoinorganic and bio-inorganic hybridization.

In 2015–2016, in a number of the executive directives of the Ministry of Economic Development, Ministry of Industry and Trade, and Russian Technologies State Corporation ("Rostekhnologii"), an increase in the share of socially oriented produce is considered the general priority of the branch development along with the import substitution. The thus envisaged dynamics will require that enterprises take operative decisions on searching for market niches in demand and their dynamic occupation. Within the frameworks of competences formed in the course of cluster microfabrication development, the main market for the related produce realization (with a high level of intelligence-added value) is oriented toward import substitution and can be defined as socially-oriented microelectronics for food- and pharmaceutical industry, agricultural sector, medicine, and biotechnology.

Basing on a backlog available on cluster microfabrication organization, it is possible to formulate the main directions of the microfabrication development and, consequently, the kinds of end products, which can be realized using the industrial resources of new generation:

- vicroanalytical "lab-on-chip" systems for high-sensitivity biomedical quick check, food safety control, and biotechnosphere monitoring;
- vinute infocommunication modules that can be easily integrated into industrial product and food packaging in order to collect and transmit information on storage-, transportation-, and sales conditions;

- vultifunction sensing and executing devices integrated into clothes or fixed on a human body for human organism's state monitoring and correction;
- low-budget distributed sensor fields for agricultural parameters control in the individual and industrial sectors of agriculture;
- subminiature sensing and executing modules for bionic robotic systems and devices replacing human functional elements.

Preliminary market analysis was carried out as regards the demand for, feasibility of technical realization, and cost-effectiveness of goods intended for solving innovation-related problems of major and small-scale companies in food, agricultural, medicobiological, and biotechnological sectors. The analysis demonstrated that within the frames of above socially-oriented sectors, the most sought for are miniature hybrid devices integrating sensing and infocommunication microsystems. The latter provide for information on-line collection, processing and transmission. Sensing devices for agriculture and food industry should be considered the most promising ones among the facilities intended for product's safety control and rapid biomedical check like "labs-on-chip" and "smart clothes" (*Fig. 2*).

#### Scientific and engineering activities of the Center

Main lines of theoretical and practical activities of the Engineering Center directly correspond with the list of critical technologies of RF:

- technologies of nanodevices and microsystems equipment;
- nano-, bio-, information-, and cognitive technologies.

The main kinds of activity of the Engineering Center are defined as follows:

- design and technical realization of science-intensive equipment and production systems;

 development and adaptation of new manufacturing operations and processes;

 assembly and commissioning, as well as warranty- and post-warranty maintenance of equipment and industrial technical systems, provided the latter are the object of engineering activity;

- development of hard- and software for microfabrication cluster process lines and their technical implementation;

- assembly, checkout, and launch of microfabrication process lines;

- development of microelectronic items' process lines for their realization in microfabrication conditions;

- technologies development, transfer, and adaptation to the conditions of microfabrication;

 rendering engineering and consulting services on design of articles intended for realization using microfabrication resources; rendering information- and engineering support provision to the basic production modules operation;

- development of metrological assurance of basic operations and process line as a whole;

 warranty- and post-warranty maintenance of microfabrications, provided the latter are the object of the activity;

- personnel procurement for the efficient use of science intensive equipment.

Thus, in the niche of engineering services, the Center is suggested to take on the function of a professional integrator firm not bounded by the delivery of equipment, but realizing the whole infrastructure-technology cycle, which comprises the equipment as a component.

#### Infrastructural basis and competences of LETI University in the field of micro- and nanoelectronics production

Considering the state of the backlog available, special attention should be paid to the project "Flexible printed electronics cluster" realized using the resources of LETI jointly with the "Inter-University Center for Prototyping and Contract Production/Outsourcing" mentioned earlier. The goal of the project was to organize microelectronics cluster production based on flexible printing and robotic assembly techniques.

LETI University possesses its own facilities and equipment sufficient for maintenance of the work of an engineering center preoccupied with microfabrication organization, as well as for provision of third parties with the access to the unique technological base by conclusion of contracts on rendering services or R & D works execution. As regards solving the problems directly related to flexible printed electronics or photonics, the technical basis of the University comprises small-sized equipment for 2D- and 3D-printing and precision microassembly of items; the University also is the owner of systems for molecular deposition from gas and liquid phase situated in a clean room (see the Table).

Engineering Center's structure is open and flexible, which makes it attractive for the University's faculty, researchers, and engineers; invited (on second job terms) researchers, postgraduates, and students from among University's personnel; research, teaching, and engineer staff from other organizations, including foreign ones.

The importance of the engineering center "Flexible printed electronics and photonics" for LETI University is dictated by the ability to meet the following challenges:

- selective backup provision to the most promising scientific and teaching teams competitive in the international markets of science-intensive products and educational services for the sake of knowledge-based economy development and operation;
- integration into the emerging national innovation system, in order to ensure the efficient interaction with the real sector of the economy and commercialization of innovative products with the predominating intelligent component;
- provision of dynamic network concentration of knowledge, human, and infrastructure resources for realization of projects demanded-for in the emerging import-substituting technology niches of highly intelligent microelectronics fabrication for food, agricultural, and medical sectors of the economy of Russia.

#### Conclusion

Flexible cluster easily modified microfabrication may become a basis for domestic innovative technological niches formation. Organization of the national engineering center "Flexible printed electronics and photonics" provides for the following goals achievement:

— development of and mastering a modern technological base for micro- and nanoelectronics items fabrication, including engineer-to-order design and engineering and technical realization of a microfactory by perfectly matching Russian and foreign technical solutions;  acquiring process lines based on conformal infrastructural modular organization of created microfabrication process lines with the high level of automation of processes providing for the line's easy modification and quickness of operations adaptation;

— ensuring rapid prototyping and organization of production of rather wide range of new-generation items of microand nanoelectronics with earlier unattainable mass-, size-, energy-, and technical parameters at minimized time- and economic expenditures on the produce realization;

- preparation, advanced training, and retraining of personnel for technology transfer and new technologies adaptation and science-intensive equipment operation and maintenance.

Therefore, organization of the Engineering Center for development and introduction of robotized low-cost processing lines for flexible printed electronics and photonics fabrication opens a new segment of engineering services market in Russia, thus enabling us to make a new step toward achievement of competitiveness in the international market of today's robotized microfabrications. The work was executed within the framework of the "Program of increasing the competitiveness of higher education institutions among world leading science-and-education centers" (Regulation no.211 of March 16, 2013, of the Government of RF) "On Measures of Governmental Support to Leading Universities of the RF to Increase Their Competitiveness Among World-Leading Research and Educational Centers" and also in pursuance of the assignment of the Government RF of May 23, 2013, no. DM-P8 3464) and in accordance with the protocol of an inter-departmental commission sitting devoted to the realization of pilot projects on engineering centers establishment and development on the base of higher education institutions within the jurisdiction of Ministry of Education and Science RF of June 2, 2016 (fourth stage, code 2016-I-04).

#### References

1. Luchinin V. V. Mul'tidisci plinarnye tehnologii. Gibkaja pechatnaja jelektronika i fotonika, *Nano- i mikrosistemnaja tekhnika*, no. 12 (161), 2013, pp. 2–7 (in Russian).

2. Afanas'ev P. V., Bohov O. S., Luchinin V. V. Nauchno-tehnologicheskij kompleks jekspress-prototi pirovanija izdelij gibkoj jelektroniki i fotoniki, *Nanoindustrija*, no. 6 (44), 2013, pp. 94–104.



# Моделирование и конструирование MHCT Modelling and designing of MNST

УДК 621.3.049.75:004.415.2

DOI: 10.17587/nmst.19.459-464

Н. И. Бороденков, инженер, nikitaborodenkov@rambler.ru, О. С. Бохов, канд. техн. наук, зав. лаб., tech@contractmanufacturing.ru, А. В. Смирнов, аспирант, инженер, fuuuteeem@yandex.ru,
В. М. Шилков, канд. техн. наук, науч. сотр., shilkov49@mail.ru
ИЦ ЦМИД, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет

иц цмид, Санкт-Петероургский государственный электротехнический ун им. Ульянова (Ленина)

# РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И СОЗДАНИЯ УСТРОЙСТВ ГИБКОЙ ПЕЧАТНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Поступила в редакцию 08.06.2017

Разработан комплекс программных средств, включающий программное обеспечение и технологическую базу данных, для создания микроустройств методами печатной технологии. Набор программных средств позволяет выполнять схемотехническое и топологическое проектирование, а также преобразование топологии в формат, необходимый для реализации на каплеструйном печатном принтере.

Ключевые слова: печатная электроника, программное обеспечение, схемотехника, топология, каплеструйная печать

#### Введение

Перспективным направлением производства изделий гибридно-пленочной электроники являются печатные технологии [1—3]. Данное направление обеспечивает низкую стоимость и меньший цикл изготовления устройств по сравнению с классическими технологиями микроэлектронного производства [4—5]. Поэтому гибкая печатная электроника привлекательна при реализации дешевых и массовых устройств (радиочастотные метки, гибкие дисплеи, датчики) [6—8].

На сегодняшний день устройства гибкой печатной электроники находятся на стадии исследований и разработок в целях обеспечения достижения необходимых параметров и их приемлемой воспроизводимости. Процесс проектирования микроэлектронных устройств, создаваемых с использованием печатных технологий, недостаточно автоматизирован [9].

Для сквозного проектирования устройств микроэлектроники по классической технологии широко используют программные продукты компаний *Cadence Design Systems, Synopsys, Mentor Graphics* и др. Однако их приобретение связано со значительными экономическими затратами, требует специального уровня подготовки для работы с ними и для большинства текущих задач, решаемых методами печатной технологии, фактически избыточно. Поэтому для проектирования устройств гибкой печатной электроники целесообразно использование, развитие и адаптация существующих программных средств, распространяемых, например, по лицензии GNU или находящихся в открытом доступе. Целью данной работы являлась разработка комплекса программных средств, включающего программное обеспечение и технологическую базу данных, для создания микроустройств методами печатной технологии.

#### Методика проектирования микроэлектронных устройств на основе конструкторско-технологических решений печатной электроники

Основные этапы проектирования микроэлектронных устройств, реализуемых методами печатной электроники, и предлагаемые для этого программные средства представлены на рис. 1.

Методика проектирования предполагает использование программного обеспечения (ПО) и базы данных. Таким образом, помимо разработки ПО необходимо также создание и поддержка базы данных, которая содержит библиотеку элементов, электрические модели, информацию о технологии и правила проектирования.

На каждом этапе проектирования с помощью создаваемых и адаптируемых программных средств предполагается решение совокупности задач.

Схемотехническое проектирование:

- разработка, ввод электрической схемы и расчет параметров используемых элементов (транзисторов, резисторов, конденсаторов и т.д.);
- моделирование схемы во временной и частотной областях с учетом технологических разбросов, температуры, напряжения питания, временных дрейфов;
- моделирование схемы с учетом паразитных элементов, полученных из топологического анализа. *Топологическое проектирование:*
- проектирование с использованием элементов параметризованных ячеек (PCell);
- верификация топологии устройства;



Рис. 1. Основные этапы проектирования микроэлектронных устройств для изготовления методами печатной технологии

Fig. 1. Basic stages of designing microelectronic devices based on printed electronics

- экстракция паразитных параметров схемы;
- создание базы проекта в формате GDSII. Синтез управляющей информации:
- получение управляющей информации для технологического комплекса печатной электроники;
- модификация и коррекция управляющей информации с учетом технологических ограничений и методов повышения выхода годных.

Программные средства выбирали в рамках установленных критериев по результатам проведенного анализа существующего ПО, позволяющего решать совокупность вышеперечисленных задач.

Первичными критериями были следующие:

- предоставление ПО бесплатно, либо по GNU-лицензии;
- наличие версий для операционных систем Windows 7/10 и Linux;
- возможность программирования функций программ с использованием языков программирования (TCL, Python и т.д.).

Для схемотехнического проектирования выбрано ПО LTSPICE (фирма *Linear Technology*) [10], топологического проектирования — GLADE (фирма *Peardrop Design System*) [11], для получения управляющей информации — LAYOUT2BITMAP (*UAB Barcelona*) [12].

#### Пример конструкторско-технологической разработки микроэлектронного изделия на основе печатной технологии

В рамках подхода, изложенного на рис. 1, рассмотрим пример сквозного проектирования устройства, включая создание электрических моделей, моделирование схемы, построение топологии и преобразование файлов из формата GDSII в формат BMP для печати схемы на принтере. В качестве тестового изделия выбран достаточно часто используемый схемотехнический объект в виде кольцевого генератора, построенного на базе *N* инверторов [14].

Схемотехническое проектирование. В генераторе (рис. 2) инверторы X1-X5 включены по кольцевой схеме (N = 5), нагрузкой которой служит выходной каскад X6.

Известно, что при создании таких устройств в виде полупроводниковых интегральных микросхем широко используют КМОП-элементную базу. Однако в настоящее время при использовании печатной технологии подвижность носителей заряда в *n*-канальных транзисторах обычно значительно ниже чем у *p*-канальных тонкопленочных транзисторов [3, 16, 17].

Данное обстоятельство было учтено при выборе элементной базы для разрабатываемого устройства.

Использована схема элементарного инвертора, в которой активный транзистор *M*1 и нагрузочный *M*2 имеют каналы *р*-типа (рис. 3).

Входной сигнал IN поступает на затвор транзистора М1, выходом ОUT

служит его сток, источник питания подключен к узлу VDD. Так как пороговое напряжение нагрузочного транзистора отрицательно, то его затвор соединен со стоком для обеспечения режима каскада по постоянному току.

При моделировании в рамках программного обеспечения LTSPICE использованы следующие значения основных параметров модели тонкопленочного транзистора PTFT1 [18, 19]: пороговое напряжение  $V_{TO} = -12$  B; тол-



**Рис. 2. Структурная схема кольцевого генератора** *Fig. 2. Block diagram of the ring oscillator* 



**Рис. 3.** Принципиальная схема инвертора Fig. 3. Schematic diagram of the inverter



*Fig. 4. Timing diagram of the output voltage of the X5 inverter* 

щина подзатворного диэлектрика  $T_{OX} = 1$  мкм; эффективная подвижность носителей в канале  $\mu_0 = 0,1 \text{ см}^2/(\text{B} \cdot \text{c});$ плотность тока насыщения перехода подложки  $J_S = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ A/m}^2;$  параметр модуляции длины канала Lambda =  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ 1/B};$  емкости перекрытия затвор — исток и затвор — сток на метр ширины канала  $C_{GSO} = C_{GDO} = 1,38 \cdot 10^{-9} \text{ Ф/м};$  поверхностное сопротивление слоя стока и истока  $R_{SH} = 2,5$  МОм. Для лучшего согласования параметров активный и нагрузочный транзисторы имеют одну и ту же длину каналов  $L_1 = L_2 = 40$  мкм. Соотношение ширин каналов  $W_1/W_2 = 1000/200 = 5$  обеспечивает необходимые высокий и низкий уровни логических сигналов при напряжении источника питания  $U_{VDD} = 40$  В.

Результаты моделирования переходного процесса на выходе инвертора X5 (рис. 4) показывают, что частота генерации составляет  $f_{OSC} = 270$  Гц при полном размахе напряжения  $U_{OSC} = U_{MAX} - U_{MIN} = 15$  В. Оценкой предельного быстродействия [13] может служить временная задержка инвертора  $t_{INV} = 1/(2Nf_{OSC}) = 370$  мкс.

**Топологическое проектирование.** На данном этапе разрабатывают топологию устройства, проводят ее верификацию и получают выходные данные в формате GDSII.

Для упрощения разработки и верификации топологии в ПО GLADE на языке программирования Python [20] создана технологическая база данных, которая включает в себя набор скриптов: параметризованных ячеек (PCell); контроля правил проектирования (Design Rule Checker); экстракции списка связей схемы (Netlist Extraction); контроля правил электрических связей (Electrical Rule Checker); соответствия топологии списку связей схемы (Layout Versus Schematic).

Параметризованная ячейка — это геометрический объект, состоящий из одного или более слоев, который автоматически генерируется в соответствии со значениями некоторых заданных переменных. Так, например, параметризованная ячейка транзистора в данном случае содержит три переменных: ширина канала; длина канала; число пар "пальцев" транзистора. Таким образом, для создания нового транзистора необходимо лишь изменить перечисленные параметры и при этом не нужно повторно рисовать слои транзистора (металл, полупроводник, диэлектрик). Использование параметризованных ячеек позволяет значительно ускорить процесс разработки топологии [21].

Стадия верификации обычно включает три этапа:

 контроль правил проектирования, т. е. проверка технической реализации схемы только с геометрической точки зрения (допустимые расстояния, ширина, перекрытия слоев);

- экстракция списка связей схемы и контроль правил электрических связей, т. е. фактически проверка ошибок электрических соединений в топологии (короткое замыкание или разомкнутая цепь);
- установление соответствия топологии списку связей,
   т. е. проверка идентичности схемы и топологии.

Результат выполненного топологического проектирования кольцевого генератора представлен на рис. 5.

Данная топология кольцевого генератора состоит из библиотечных элементов — инверторов, которые, в свою очередь, состоят из параметризованных ячеек транзисторов. Размеры кольцевого генератора составляют 13 600 на 5700 мкм. Топология подтверждена всеми этапами верификации и полностью соответствует списку связей схемы.

Для перехода к заключительному этапу проектирования кольцевого генератора проведена экстракция топологии в формат GDSII в целях использования информации для управления комплексом печатной технологии.

Получение управляющей информации. Заключительным этапом проектирования является получение управляющей информации для технологического комплекса печатной электроники. Преобразования файлов из формата GDSII в формат BMP реализуется с использованием ПО LAYOUT2BITMAP.

В данное ПО загружают файл формата GDSII, в котором описана топология устройства, и файл, содержащий описание технологии. Затем ПО преобразовывает файл формата GDSII в набор файлов формата BMP. Число BMP-файлов соответствует числу слоев, используемых в топологии. Например, в топологии кольцевого генератора используются четыре слоя: первый металл, второй металл, полупроводник, диэлектрик. Тогда после преобразования ПО создает четыре BMP-файла, в каждом из которых обозначена область, занимаемая соответствующим слоем. Пример слоя первого металла представлен на рис. 6.



**Рис. 5. Топология кольцевого генератора** *Fig. 5. Layout of ring oscillator* 



Рис. 6. Слой первого металла после преобразования топологии из формата GDSII в формат BMP

Fig. 6. The first metal layer after conversion the topology from GDSII format to BMP format

Данные ВМР-файлы далее передают на печать в принтер.

#### Заключение

Разработаны программные средства для реализации микроэлектронных устройств методами печатной технологии. Набор программного обеспечения (LTSPICE, GLADE, LAYOUT2BITMAP) и технологической базы данных существенно облегчает и ускоряет процесс проектирования, обеспечивает для разработчиков необходимый уровень представления схемотехнических и технологических параметров элементов печатной электроники без глубокой детализации параметров технологии изготовления устройств.

Предполагается, что по мере накопления опытных данных комплекс программных средств будет модифицирован и расширен, реализовано смешанное проектирование, структурное проектирование, синтез и моделирование цифровых устройств.

#### Список литературы

1. Chason M., Brazis P. W., Zhang J. et al. Printed Organic Semiconducting Devices // Proc. IEEE. 2005. Vol. 93, N. 7. P. 1348–1356.

2. Ramon E. Inkjet Printed Microelectronic Devices and Circuits: Ph. D. dissertation, UAB, 2014. 286 p.

3. **Guo X., Xu Y., Ogier S., Nga T.** et al. Current Status and Opportunities of Organic Thin-Film Transistor Technologies // Proc. IEEE. 2017. Vol. 64, N. 5. P. 1906–1921.

4. **Mashayekhi M., Conde A., Nga T., Mei P.** et al. Inkjet Printing Design Rules Formalization and Improvement // IEEE/OSA Journal of Display Technology. 2015. Vol. 11, N. 8. P. 658–665.

5. **Vila F.** From Characterization Strategies to PDK & EDA Tools for Printed Electronics: Ph. D. dissertation, UAB. 2015. 121 p.

6. Subramnian V., Freehet J., Chang P. et al. Progress towards development of all-printed RFID-tags: materials, processes and devices // Proc. IEEE. 2005. Vol. 93, N. 7. P. 1330–1338.

7. Gelinek G., Huitena H., Veenendaal E. et al. Flexible activematrix displays and shift registers based on solution processed organic transistors // Nat. Mater. 2004. Vol. 3, N. 2. P. 106–110. 8. Lakafosis V., Kida A., Vyas R., Yang L. Progress towards the first wireless sensor networks consisting of inkjet-printed, paperbased RFID-enabled sensor tags // Proc. IEEE. 2009. Vol. 98, N. 9. P. 1601–1609.

9. Mashayekhi M., Llamas M., Pallares J. et al. Development of Standard Cell Library and ASPEC design flow for organic thinfilm transistor technology // DCIS. 2014. Spain, Madrid. P. 1–6.

10. **LTSPICE** — Official Website of Linear Technology, 2017. URL: http://www.linear.com.

11. **Sabine K.** Peardrop Design Systems, U. K. Glade IC layout editor. 2017. Available: http://www.peardrop.co.uk/glade.

12. **Vila F.** LAYOUT2BITMAP. 2017. Available: http://www.cnm.es/~icas/l2b.

13. Abdinia S., Roermund A., Cantatore E. Design of Organic Complementary Circuits and Systems on Foil. Switzerland: Springer International Publishing, 2015. 131 p.

14. **Chen H., Kung C., Houng W.** et al. Polymer Inverter Fabricated by Inkjet Printing and Realized by Transistors Arrays on Flexible Substrates // IEEE/OSA Journal of Display Technology. 2009. Vol. 5, N. 6. P. 216–223.

15. Li F., Nathan A., Wu Y., Ong B. Organic Thin Film Transistor Integration. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. 250 p.

16. **Marien H., Steyaert M., Heremans P.** Analog Organic Electronics. New York: Springer Science + Business Media, 2013. 164 p.

17. Llamas M., Mashayekhi M., Carrabina J. et al. Optimization on Cell-library Design for Digital Application Specific Printed Electronics Circuits //  $24^{\rm th}$  International Workshop on Power and Timing Modeling, Optimization and Simulation, 2014. P. 1–6.

18. **Kim H., Castro-Carranza A., Estrada M.** et al. A Compact Model for Organic Field-Effect Transistors With Improved Output Asymptotic Behaviors // Proc. IEEE. 2013. Vol. 60, N. 3. P. 1136–1141.

19. Володин В. Я. LTspice: компьютерное моделирование электронных схем. СПб.: БХВ-Петербург, 2010. 400 с.

20. **Python Programming Language** — Official Website Python Software Foundation, 2017. Available: http://www.python.org.

21. **Carrabina J., Ramon E., Vila F.** et al. Design rules checking for printing electronic devices: Concept, generation and usage // Proc. 40<sup>th</sup> Int. Res. Conf. Advances in Printing and Media Technol., Germany, Chemnitz, 2013. P. 1–9.

N. I. Borodenkov, Engineer, nikitaborodenkov@rambler.ru, O. S. Bokhov, Ph. D., Head of Laboratory, tech@contractmanufacturing.ru, A. V. Smirnov, Post-graduate Student, Engineer, fuuuteeem@yandex.ru, V. M. Shilkov, Ph. D., Researcher, shilkov49@mail.ru

Saint Petersburg State Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 197376, Russian Federation

Corresponding author:

**Bokhov Oleg S.,** Ph. D., Head of Laboratory, Saint Petersburg State Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 197376, Russian Federation, tech@contractmanufacturing.ru

# **Development of Software for Designing and Creation of the Devices of Flexible Printed Electronics**

Received on June 07, 2017 Accepted on June 13, 2017

A package of software and a technological database were developed for creation of microdevices by the methods of the printed technology. The package of software will make possible the circuit and topological designing, and also transformation of the topology into the format, necessary for realization in a bubble-jet printer.

Keywords: printed electronics, software, circuitry, topology, bubble-jet printing

For citation:

Borodenkov N. I., Bokhov O. S., Smirnov A. V., Shilkov V. M. Development of Software for Designing and Creation of the Devices of Flexible Printed Electronics, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2017, vol. 19, no. 8, pp. 159–464.

DOI: 10.17587/nmst.19.459-464

#### Introduction

A promising trend in manufacture of products of hybridfilm electronics is development of printed technologies [1-3]. They ensure lower costs and shorter manufacturing cycles of the devices in comparison with the classical technologies of the microelectronic productions [4-5]. Therefore, the flexible printing electronics is attractive for realization of inexpensive and mass devices (radio-frequency labels, flexible displays, sensors) [6-8].

The devices of flexible printed electronics are still at the research and development stage, aimed to achieve the demanded parameters and their acceptable reproducibility. The process of designing of the microelectronic devices, produced with the use of the printed technologies, is not automated enough [9].

For a through designing of the microelectronic devices by traditional technology the software products of companies *Cadence Design Systems, Synopsys, Mentor Graphics*, etc. are widely used. However, their acquisition is connected with considerable expenses, demands a special level of training for the workers operating with them, and for most tasks solved by the methods of printed technology they are actually superfluous. Therefore, for designing of the devices of the flexible printed electronics it would be expedient to use, develop and adapt the existing software, which are distributed, for example, under the licence of GNU or are available in free access. The aim of the work is development of a complex of software products and a technological database for creation of microdevices by the methods of the printed technology.

#### Methods for designing of the microelectronic devices on the basis of the design-technological solutions of the printed electronics

The main design stages of the microelectronic devices realized by the methods of the printed electronics and the software offered for this purpose are presented in fig. 1.

The designing methods envisage the use of software (SW) and a database. Thus, besides SW it is necessary to create and ensure support of a database, which contains a library of elements, electric models, information concerning the technology and rules of designing.

At each design stage of designing the created and adapted software is expected to solve a set of the following tasks.

Circuit designing:

- development, introduction of an electric circuit and calculation of the parameters of the employed elements (transistors, resistors, condensers);
- modeling of the circuit in the time and frequency spheres taking into account the technological variations, temperature, supply voltage, and time drifts;
- modeling of the circuit taking into account the parasitic elements received from a topological analysis. *Topological designing*:
- designing with the use of the elements of the parametrized cells (PCell);
- verification of the topology of a device;
- extraction of the parasitic parameters of the circuit;
- creation of a base of the project in GDSII format. *Synthesis of the control information (CI):*
- reception of CI for a technological complex of the printed electronics;
- modification and correction of CI taking into account the technological restrictions and methods for increase of a product yield.

The software was selected within the framework of the established criteria by the results of the undertaken analysis of the existing SW, allowing us to solve the set of the above tasks. The primary criteria were the following:

- provision of SW free of charge, or by a GNU licence;
- availability of versions for the operational systems Windows 7/10 and Linux;
- possibility of programming of the program functions with the use of the programming languages (TCL, Python, etc.). For circuit designing LTSPICE SW (LinearTechnology)

was chosen [10], for topological designing — GLADE (Peardrop Design System) [11], for reception of the control information — LAYOUT2BITMAP (UAB Barcelona) [12].

#### An example of the design-technological development of a microelectronic product on the basis of the printed technology

Within the framework of the approach (fig. 1), let us consider an example of a through designing of a device, including creation of electric models, circuit modeling, topology design and transformation of files from GDSII format into BMP format for printing of a circuit on a printer.

As a test product a rather frequently used circuit object was chosen in the form of a ring oscillator constructed on the basis of N inverters.

**Circuit designing**. In the oscillator (fig. 2) X1–X5 inverters are connected into a ring circuit (N=5), the load of which is provided by the output cascade of X6.

As is known, for creation of such devices in the form of the semi-conductor integrated microcircuits CMOS element base is widely used. However, when printed technology is used, the mobility of the charge carriers in n-channel transistors is usually considerably lower, than in p-channel thin-film transistors [3, 16, 17]. This circumstance was considered in selection of the element base for the developed device.

The circuit of the elementary inverter with active transistor M1 and loading transistor M2 has channels of *p*-type (fig. 3).

The input signal IN comes to the gate of transistor  $M_1$ , OUT is its drain, the power source is connected to VDD node. Since the threshold voltage of the load transistor is negative, its gate is connected to the drain in order to ensure the cascade mode on the direct current.

During modeling within the framework of LTSPICE software the following values of the basic parameters of PTFT1 thin-film transistor were used [18, 19]: threshold voltage  $V_{\text{TO}} = -12$  V; thickness of the subgate dielectric  $T_{OX} = 1 \, \mu \text{m}$ ; effective mobility of the carriers in channel  $\mu_0 = 0, 1 \, \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ; density of the saturation current of the substrate transition  $J_S = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ A/m}^2$ ; modulation parameter of the channel length Lambda =  $1,2 \cdot 10^{-3} \, 1/\text{V}$ ; overlapping capacities of gate — source and gate — drain per a meter of the width of channel  $C_{GSO} = C_{GDO} = 1,38 \cdot 10^{-9}$  F/m; surface resistance of the layer of the drain and source  $R_{SH} = 2,5 \, \text{M}\Omega$ . For a better coordination of the parameters, the active and the load transistors have the same length of channels  $L_1 = L_2 = 40 \, \mu \text{m}$ . The correlation of the widths of channels  $W_1/W_2 = 1000/200 = 5$  ensures the necessary high and low levels of the logic signals at voltage of the power supply  $U_{VDD} = 40 \, \text{V}$ .

The results of modeling of the transition process at the output of inventor X5 (fig. 4) demonstrate, that the frequency of generation equals to  $f_{OSC} = 270$  Hz at swing voltage of  $U_{OSC} = U_{MAX} - U_{MIN} = 15$  V. The limit speed [13] can be estimated by the time delay of the inverter  $t_{INV} = 1/(2Nf_{OSC}) = 370$  µs.

**Topological designing.** At the given stage the device topology is being developed, its verification is done and the output data is obtained in GDSII format.

For simplification of development and verification of topology in GLADE SW in Python programming language [20] a technological database was created, which included a set of scripts: parametrized cells (PCell), and control of the rules of designing (Design Rule Checker), extraction of the list of the circuit communications (Netlist Extraction), control of the rules of electric communications (Electrical Rule Checker), correspondence of the topology to the list of the circuit communications (Layout Versus Schematic).

A parametrized cell is a geometrical object from one or more layers, which is generated automatically according to the values of certain set variables. Thus, for example, in this case a parametrized transistor cell contains three variables: width of the channel, length of the channel, number of pairs of "fingers" of the transistor. So, for creation of a new transistor it is necessary only to change the listed parameters and, at that, it is not necessary to draw the transistor layers (metal, semiconductor, dielectric). The use of the parametrized cells allows us to accelerate considerably the process of the topology development [21].

The verification stage usually includes three substages:

- Control of the designing rules, i.e. checking of the technical realization of the circuit only from the geometrical point of view (admissible distances, width, overlappings of the layers).
- Extraction of the list of communications of the circuit and control of the electric communication rules, i.e. actually, checking of the errors of the electric connections in the topology (short circuit or broken circuit).
- Establishment of correspondence of the topology to the list of communications, i.e. checking of the identity of the circuit and the topology.

The result of the implemented topological designing of a ring oscillator is presented in fig. 5.

The given topology of a ring oscillator consists of the library elements — inverters, which, in turn, consist from the parametrized cells of transistors. The dimensions of the ring oscillator are 13 600 × 5700  $\mu$ m. The topology has been confirmed by all the stages of verification and completely corresponds to the list of communications of the circuit.

For a transition to the final stage of designing of the ring oscillator an extraction of the topology into GDSII format was done with a view to use information for control of the complex of the printed technology.

**Reception of the control information.** The final stage of designing is reception of the control information for the technological complex of the printed electronics. The transformation of the files from GDSII format into BMP format is realized with use of LAYOUT2BITMAP SW.

In the given SW a file of GDSII format is loaded, describing the topology of the device, and a file containing the technology description. Then SW transforms the file of GDSII format into a set of files of BMP format. The number of BMP files corresponds to the number of the layers used in the topology. For example, the topology of the ring oscillator uses four layers — first metal, second metal, semiconductor and dielectric. Then, after the transformation, SW creates four BMP files, in each of which the area occupied by the corresponding layer is marked. An example of the layer of the first metal is presented in fig. 6. Then the given BMP files are transferred to the printer for printing.

#### Conclusion

Software has been developed for realization of the microelectronic devices by the methods of the printed technology. A software package (LTSPICE, GLADE, LAYOUT2BITMAP) and a technological database facilitate and accelerate considerably the designing process, provide for the developers the necessary level of presentation of the circuit and technological elements of the printed electronics without deep detailed parameters of the manufacturing techniques of the devices.

It is expected, that in the process of accumulation of the experimental data the software complex will be modified and expanded, while the combined designing, structural designing, synthesis and modeling of the digital devices will be realized.

#### References

1. Chason M., Brazis P. W., Zhang J., et al. Printed Organic Semiconducting Devices, *Proc. IEEE*, 2005, vol. 93, no. 7, pp. 1348–1356.

2. Ramon E. Inkjet Printed Microelectronic Devices and Circuits. Ph. D. dissertation, UAB, 2014, 286 p.

3. Guo X., Xu Y., Ogier S., Nga T., et al. Current Status and Opportunities of Organic Thin-Film Transistor Technologies, *Proc. IEEE*, 2017, vol. 64, no. 5, pp. 1906–1921.

4. Mashayekhi M., Conde A., Nga T., Mei P., et al. Inkjet Printing Design Rules Formalization and Improvement, *IEEE/OSA Journal of Display Technology*, 2015, vol. 11, no. 8, pp. 658–665.

5. Vila F. From Characterization Strategies to PDK & EDA Tools for Printed Electronics, Ph. D. dissertation, UAB, 2015, 121 p.

6. Subramnian V., Freehet J., Chang P., et al. Progress towards development of all-printed RFID-tags: materials, processes and devices, *Proc. IEEE*, 2005, vol. 93, no. 7, pp. 1330–1338.

7. Gelinek G., Huitena H., Veenendaal E., et al. Flexible activematrix displays and shift registers based on solution processed organic transistors, *Nat. Mater*, 2004, vol. 3, no. 2, pp. 106–110.

8. Lakafosis V., Kida A., Vyas R., Yang L. Progress towards the first wireless sensor networks consisting of inkjet-printed, paperbased RFID-enabled sensor tags, *Proc. IEEE*, 2009, vol. 98, no. 9, pp. 1601–1609.

9. **Mashayekhi M., Llamas M., Pallares J.,** et al. Development of Standard Cell Library and ASPEC design flow for organic thin-film transistor technology, *DCIS*, 2014, Spain, Madrid, pp. 1–6.

10. **LTSPICE** — Official Website of Linear Technology, 2017. Available: http://www.linear.com

11. **Sabine K.** Peardrop Design Systems, U. K. Glade IC layout editor. 2017. Available: http://www.peardrop.co.uk/glade

12. **Vila F.,** LAYOUT2BITMAP. 2017. Available: http:// www.cnm.es/~icas/l2b

13. Abdinia S., Roermund A., Cantatore E. Design of Organic Complementary Circuits and Systems on Foil. Switzerland: Springer International Publishing, 2015. 131 p.

14. **Chen H., Kung C., Houng W.,** et al. Polymer Inverter Fabricated by Inkjet Printing and Realized by Transistors Arrays on Flexible Substrates, *IEEE/OSA Journal of Display Technology*, 2009, vol. 5, no. 6, pp. 216–223.

15. Li F., Nathan A., Wu Y., Ong B. Organic Thin Film Transistor Integration, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. 250 p.

16. Marien H., Steyaert M., Heremans P. Analog Organic Electronics, New York: Springer Science + Business Media, 2013. 164 p.

17. Llamas M., Mashayekhi M., Carrabina J., et al. Optimization on Cell-library Design for Digital Application Specific Printed Electronics Circuits, 24<sup>th</sup> International Workshop on Power and Timing Modeling, Optimization and Simulation, 2014, pp. 1–6.

18. **Kim H., Castro-Carranza A., Estrada M.,** et al. A Compact Model for Organic Field-Effect Transistors With Improved Output Asymptotic Behaviors, *Proc. IEEE*, 2013, vol. 60, no. 3, pp. 1136–1141.

19. **Volodin V. Ja.** *LTspice: komp'juternoe modelirovanie jelektronnyh shem.* St. Petersburg, BHV-Peterburg, 2010. 400 p. (in Russian).

20. **Python Programming Language** — Official Website Python Software Foundation, 2017. Available: http://www.python.org

21. Carrabina J., Ramon E., Vila F., et al. Design rules checking for printing electronic devices: Concept, generation and usage, *Proc.* 40<sup>th</sup> Int. Res. Conf. Advances in Printing and Media Technol., Germany, Chemnitz, 2013, pp. 1–9.

# Материаловедческие и технологические основы MHCT Science of materials and technological basics of MNST

#### УДК 621.38

DOI: 1017587/nmst.19.465-470

**П. В. Афанасьев**, канд. техн. наук, нач. лаб., **О. С. Бохов**, канд. техн. наук, нач. лаб., e-mail: tech@contractmanufacturing.ru, **И. В. Мандрик**, инженер, **В. А. Старцев**, инженер, ИЦ ЦМИД, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург

## КАПЛЕСТРУЙНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ГИБКОЙ ПЕЧАТНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПАССИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Поступила в редакцию 07.06.2017

Рассмотрена практическая реализация так называемого технологического подхода к изготовлению пассивных компонентов: резисторов, конденсаторов, индуктивностей с использованием микроразмерной технологии нанесения нанокомпозитных материалов. Также выполнены измерения основных параметров полученных структур, проведен краткий обзор некоторых технологических особенностей и ограничений.

Ключевые слова: струйная печать, пассивные элементы, наночастицы

#### Введение

Эволюция современных конструкторских технологических решений в области создания изделий гибридно-пленочной электроники определяется развитием методов гибкой пленочной электроники, включая каплеструйные технологии, гибкие субстраты, микросборку бескорпусных элементов, включая 3D-стековую интеграцию.

Простота и дешевизна таких изделий позволяет открывать для них новые рынки, такие как маркировка упаковки продуктов питания, лекарств или иных изделий с ограниченным сроком годности, контроль условий хранения, одноразовые экспресс-тесты и другие перспективные направления.

В статье рассматривается создание пассивных элементов (резисторы, конденсаторы, индуктивности) на полиимиде методом струйной печати. Данная технология является аддитивной, т. е. материал наносится только в тех местах, где он требуется, следовательно, происходит значительная экономия на материале. Это не единственное преимущество технологии, кроме того упрощается технологический процесс изготовления изделия. Каплеструйные технологии позволяют избавиться от дорогостоящего изготовления масок, а также ускорить процесс внесения изменений в изделие.

#### Особенности каплеструйной технологии

Каплеструйная печать является наиболее перспективной технологией аддитивного локального бесконтактного послойного создания устройств ГПЭ (гибкой печатной электроники). Современные каплеструйные принтеры способны формировать капли чернил объемом от 1 пл и обеспечивать топологическую норму печати в несколько микрометров [2]. Существуют две наиболее распространенные технологии каплеструйной печати. Согласно технологии Continuous inkjet (CIJ) капли чернил формируются непрерывно, но в момент, когда нанесение на подложку необходимо прекратить, капли отклоняются в специальный желоб, и чернила возвращаются в резервуар подачи. В рамках данной работы использовался струйный принтер, который работает по технологии Drop on demand (DoD), согласно которой капли чернил образуются исключительно в те моменты, когда требуется нанесение материала (рис. 1) [1].

Формирование капли осуществляется в пьезоэлектрическом сопле. Для создания капли на пьезоэлектрик подается управляющий импульс, который вызывает сжатие пьезоэлемента и выталкивание некоторого объема чернил из канала. На рис. 2 и 3 показан процесс формирования капли пьезоэлектрическим соплом.

Одним из важнейших параметров струйной печати является поверхностная энергия подложки, определяющая контактный угол смачивания (рис. 4). Данный параметр определяет размер пятна капли чернил на поверхности подложки, а следовательно, минимальную ширину линии и сплошность слоя. С помощью различ-



Рис. 1. Сравнение технологии функционирования струйных принтеров: a — непрерывная подача; b — капля по требованию Fig. 1. Comparison of inkjet printers' operation technologies: a continuous inkjet; b — drop on demand



**Рис. 2. Процесс формирования капли** Fig. 2. Droplet formation process



**Рис. 3.** Создание капли пьезоэлектрической печатающей головой Fig. 3. Droplet formation by a piezoelectric print head



Рис. 4. Контактный угол капли чернил до обработки и после

Fig. 4. Ink droplet's wetting angle before and after substrate surface treatment

ных способов подготовки поверхности (к примеру, плазменная обработка в парах прекурсоров [3]) находится баланс между слишком большим углом смачивания, при котором капли собираются в шарики на поверхности подложки и не образуют сплошного слоя, и малым углом смачивания, который приводит к неконтролируемому растеканию чернил по поверхности подложки.

#### Изготовление резисторов методом каплеструйной печати

Для определения конструктивных параметров различных номиналов резисторов необходимо знать удельное сопротивление материала резистора. Одним из методов определения удельного сопротивления является классический метод ван дер Пау [4].

Для проведения измерений были напечатаны тестовые образцы, представленные на рис. 5.

В результате проведенных измерений было получено значение сопротивления квадрата — 5,8 кОм для одного слоя, 2 кОм для двухслойной структуры и 1,25 кОм для образцов, напечатанных в три слоя. На основании этих данных были спроектированы и изготовлены образцы резисторов различных номиналов.

Резисторы одинакового размера были реализованы в однослойном, двухслойном и трехслойном вариантах для

изучения факторов, влияющих на отклонение удельного сопротивления слоя, и изучения возможности получения заданного рядономинала резисторов. Фотографии образцов полученных резистивных элементов приведены на рис. 6.

Диапазон полученных номиналов сопротивления R варьировался от 260 Ом до 20 МОм, при этом достигнутое среднее относительное отклонение сопротивления резисторов от проектного варьируется в интервале от ±5 до ±8 %.

Осуществлена оценка линейности зависимости сопротивления образца от аспектного соотношения (отношения длины резистора к ширине) (рис. 7). Помимо аспектного соотношения сопротивление образцов также определяется дефектами структуры, поскольку требуемая ширина формируется единичными каплями, и, следовательно, любая неточность в позиционировании капли или ее отсутствие приводит к значительному отклонению сопротивления.



Рис. 5. Образцы для измерения удельного сопротивления по методу ван дер Пау: *a* — требуемая конфигурация слоя со схематически изображенными точками подсоединения контактов; *b* — образец на полиимиде; *c* — образец на PEN (полиэтилен нафталат) пленке

Fig. 5. Samples for resistivity measuring by Van der Pauw method: a - the required layer configuration with the delineated contact connection points; <math>b - sample on a polyimide; c - sample on PEN (polyethylene naphthalate) film



**Рис. 6.** Фотография полученных резистивных элементов Fig. 6. Photos of the obtained resistive components



Рис. 7. Графики зависимости сопротивления образца от аспектного соотношения

Fig. 7. Plots of sample resistance vs. aspect ratio





Рис. 8. Фотография экспериментального образца гребенчатого конденсатора на полиимиде

Fig. 8. Photo of the experimental sample of an interdigitated contact capacitor on a polyimide

параллельного конденсатора на полиимиде Fig. 9. Photo of the experimental sample of a parallel-plate capac-

itor on a polyimide

Рис. 9. Фотография экспери-

ментального образца плоско-

Полученная зависимость является линейной, что позволяет сделать вывод об омическом контакте между резистивным слоем и контактными площадками, а также о малом вкладе сопротивления контакта в общее сопротивление структуры.

Кроме того, были проведены испытания резисторов на влияние номинальной мощности рассеивания. За номинальную рассеиваемую мощность было принято значение в 0,1 Вт (напряжение 3,3 В). Отклонение сопротивления происходило в течение 1...2 мин и составило 5 % от номинала после включения резистора в измерительную цепь.

# Изготовление конденсаторов методом каплеструйной печати

Из пассивных элементов наиболее конструктивнотехнологически сложными является конденсатор. Существуют две наиболее распространенные конструкции печатных конденсаторов: встречно-штыревой конденсатор и плоскопараллельный. Первые занимают значительные площади на подложке и требуют высокой разрешающей способности при создании топологии. Вторые, образуемые структурой металл — диэлектрик металл, более требовательны к однородности слоев и шероховатости их поверхности.

Для создания классических конденсаторов требуется сформировать многослойную композицию, причем необходимо обеспечивать как целостность диэлектрического слоя, так и минимальную шероховатость поверхности диэлектрика.

На рис. 8 и 9 представлены конструкции изготовленных экспериментальных образцов конденсаторов. Были изготовлены образцы гребенчатых конденсаторов и матрица плоских конденсаторов. В результате измерений были получены емкости в диапазоне от 20 до 200 пФ.

# Изготовление индуктивностей методом каплеструйной печати

Печатные катушки индуктивности изготавливались методом каплеструйного нанесения проводящего нанокомпозита на полиимидную подложку. Классическая топология катушек индуктивности с круглой и квадратной формой витков представлена на рис. 10.

Значения индуктивности таких катушек оценивались по общей эмпирической формуле:

$$L = 0,001 N^2 D_{avg} C_1 \left( \ln \left( \frac{C_2}{\varphi} \right) + C_3 \varphi + C_4 \varphi^2 \right),$$

где  $D_{avg} = \frac{D+d}{2}$ ,  $\varphi = \frac{D-d}{D+d}$ , а коэффициенты  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  и  $C_4$  приведены в таблице.

В целях уменьшения активного сопротивления, т. е. увеличения добротности катушки, печать проводится в несколько слоев. Однако слишком большая толщина может приводить к отслаиванию структуры от подложки. Для оптимизации процесса была проведена тестовая печать катушки индуктивности с различным числом проводящих слоев.

В качестве тестового образца была изготовлена индуктивность по шаблону, который приведен на рис. 11.

После оценки зависимости сопротивления от числа слоев были рассчитаны параметры катушек индуктивности L для ряда номиналов (с шагом 20 нГн) от 40 до 420 нГн. При этом были зафиксированы внутренний радиус (3,5 мм), шаг намотки (1,5 мм) и ширина проводника (0,8 мм). Значение индуктивности варьировалось исключительно внешним радиусом и числом витков. Фотография изготовленных образцов приведена на рис. 12.

Результаты измерений номиналов опытных образцов показали отклонение реальных значений индуктивности от расчетных (рис. 13). Отклонение описывается линейной зависимостью и может быть компенсировано на эта-



Рис. 10. Плоские печатные катушки с круглой и квадратной формой витков [5]

Fig. 10. Flat printed coils with round and square turn shapes [5]



Рис. 11. Зависимость сопротивления катушки индуктивности от числа слоев

Fig. 11. Inductance coil resistance dependence on the number of layers

Коэффициенты для расчета индуктивностей Coefficients for inductance value calculation

| Катушка<br><i>Coil</i>     | $C_1$ | <i>C</i> <sub>2</sub> | <i>C</i> <sub>3</sub> | <i>C</i> <sub>4</sub> |
|----------------------------|-------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Квадратная                 | 1,27  | 2,07                  | 0,18                  | 0,13                  |
| Square<br>Круглая<br>Round | 1,00  | 2,46                  | 0,00                  | 0,20                  |



**Рис. 13.** График зависимости отношения реальной индуктивности образца к рассчитанному значению в зависимости от номинала *Fig. 13. Plot of the real inductance values deviation from the estimated ones depending on the rated value* 

пе проектирования посредством введения дополнительного корректирующего масштабного коэффициента в расчетную формулу.

#### Выводы

Экспериментально показано, что метод каплеструйной печати является эффективным бесшаблонным оперативным технологическим способом формирования пассивных элементов интегральной электроники с достижением достаточно широкой номенклатуры номиналов, что реализуется использованием различных видов базовых нанокомпозитов, применением многослойной и многоуровневой печати и простым гибким изменением топологических параметров.

В настоящее время проводится комплекс исследований, направленный на установление температурной и временной стабильности параметров пассивных элементов на различных субстратах с учетом реальных теплоэнергетических режимов эксплуатации.

#### Список литературы

1. **Tim Phillips.** Introduction to industrial inkjet printing. URL: http://imieurope.com/inkjet-blog/2016/2/8/industrial-inkjet-printing.

2. Kazuhiro Murata, Kazuyuki Masuda. Super Inkjet Printer Technology and Its Properties. URL: http://lasallescientific.com/wp-content/uploads/2014/06/Article.pdf.

3. **Pietrikova A. and others.** Surface analysis of polymeric substrates used for inkjet printing technology. URL: https://www.deepdyve.com/lp/emerald-publishing/surface-analysis-of-polymericsubstrates-used-for-inkjet-printing-bP3qUfUIsj.

4. **Van der Pauw L. J.** A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape // Philips Technical Review 20. 1958. P. 220—224. URL: http://electron.mit.edu/~gs-teele/vanderpauw/vanderpauw.pdf.

5. Калантаров П. Л., Цейтлин Л. А. Расчет индуктивностей: Справоч. книга. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Энергоатомиздат, 1986. 488 с.

**P. V. Afanas'ev,** Ph. D., Head of Laboratory, **O. S. Bokhov**, Ph. D., Head of Laboratory, tech@contractmanufacturing.ru, **I. V. Mandric,** Engineer, **V. A. Startsev**, Engineer, Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Russian Federation

Corresponding author:

**Bokhov Oleg S.**, Ph. D., Head of Laboratory, Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 197376, Russian Federation, e-mail: tech@contractmanufacturing.ru

#### Using Inkjet Technology for Manufacturing Flexible Printed Passive Electronic Elements

Reseived on June 07, 2017 Accepted on June 14, 2017

In the article, practical implementation of the so-called "technological approach" to passive component manufacture is reported. Resistors, capacitors, and inductance are produced using micro-dimensional nanocomposite material deposition technology. Also, the main parameters of the structures are measured and a brief review of some technological features and limitations is made.

Keywords: inkjet, printed electronics, nanoparticles, RLC

#### For citation:

Afanas'ev P. V., Bokhov O. S., Mandric I. V., Startsev V. A. Using Inkjet Technology for Manufacturing Flexible Printed Passive Electronic Elements, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2017, vol. 19, no. 8, pp. 465–470. DOI: 1017587/nmst19.465-470

Introduction

Evolution of engineering solutions in the field of film hybrid electronics is guided by the development of flexible film electronics fabrication methods, including inkjet technologies, flexible substrates, unpackaged component microassembly, including die-stacking 3D integration.

Simplicity and cheapness of the printed items paves the way for discovery of new markets like the one for storage con-

ditions control labels for food packages, drugs, or other items with a limited storage period, or single-use rapid tests and other promising fields.

In the article, passive element (resistor, capacitor, and inductance/inductance coilfabrication by inkjet printing on a polyimide substrate is discussed. The technology is additive, which means that the material is applied only in places, where it is required, and thus the material is saved. The technology has other advantages as well: the technical process of item fabrication is simplified; inkjet technique makes it possible to avoid expensive mask fabrication; also, it makes shorter item modification process.

#### Inkjet technology features

Inkjet technology is a promising method for additive local contactless layer-by-layer fabrication of FPE (flexible printed electronics) device fabrication. Modern inkjet printers are capable of formation an ink drop from 1 pl in volume and meet the printing topology rules of a few micrometers [2]. Two inkjet printing technologies are the most popular. Continuous Inkjet (CIJ) technology implies that ink droplets are formed continuously but at the moment, when the ink application onto a substrate should be interrupted, the droplets are deflected into a special collection gutter for re-use. In the present work, an ink-jet printer was used that worked on the Drop on Demand (DoD) principle; this technology implies that ink droplets are formed only when the material deposition is necessary (Fig. 1) [1].

A droplet is formed in a piezoelectric nozzle. To form a drop, a control pulse is applied to the piezoelectric; the piezoelectric compaction is thus induced, this leading to the ejection of some ink volume from the channel. The process of a droplet formation in a piezoelectric nozzle is illustrated with the Figs. 2 and 3.

One of the most important parameters of inkjet printing is the substrate's surface energy, which determines the wetting angle (Fig. 4). The parameter determines the size of the ink spot on the surface of a substrate and, consequently, the line width and layer continuity. Various methods are used for the substrate surface pretreatment (for instance, plasma treatment in precursors' vapors [3]), in order to find balance between a too large wetting angle, when the droplets form spheres on the surface of a substrate and no continuous layer is formed, and a small wetting angle, which leads to the ink incontrollable spreading over the substrate surface.

#### Resistor fabrication by inkjet printing

To determine the design factors of resistors of various rates, it is necessary to know the resistivity of the resistor material. Classical method by Van der Pauw [4] is one of the ways to determine the resistivity.

Test samples were printed for measurement execution (Fig. 5).

The measurements have shown the resistance of a square to be equal to 5,8 k $\Omega$  for a single-layer-, 2 k $\Omega$  for a two-layer structure, and 1,25 k $\Omega$  for a three-layer sample. Basing on these data, the samples of resistors of different rated resistance were designed and fabricated.

Resistors of the same size were implemented in single-, double-, and three-layer versions, in order to study factors affecting layer's resistivity divergence and to research the possibility to obtain a family of resistive components with assigned rated resistivity values (Fig. 6).

The range of the obtained resistance rates R varied from 260  $\Omega$  to 20 M $\Omega$ . Average relative deviation of the resistor's resistivity from the design values varied from  $\pm 5$  to  $\pm 8$  %.

The linearity of the sample's resistance correlation with its aspect ratio (resistor's length to width ratio) is estimated (Fig. 7). Besides the aspect ratio, the resistivity of the samples is determined by structural defects, since the required width is formed of individual droplets and any inaccuracy in droplet positioning or the absence of a droplet results in considerable resistance deviation.

The obtained dependence is linear, and so, a conclusion can be made about the ohmic contact between the resistive layer and contact pads and also about a small contribution the contact's resistance makes into the total resistance of the structure.

Also, the resistors were tested for the rated dissipated power effect. The value of 0,1 W (3,3 V) was considered as the rated dissipated power value. The resistivity deviation occurred within the period of 1 to 2 min and made 5 % of the rated value after the resistor connection to a measuring loop.

#### Capacitor fabrication by inkjet printing

Capacitor is the most complicated of passive components, as regards its design and technology. There exist two the most widely used structures of printed capacitors: interdigitated and parallel-plate ones. Capacitors of the first type require significant substrate area and high resolution at topology creation. The capacitors of the second type formed by a metal-dielectric-metal structure are more sensitive to layer's homogeneity and surface smoothness.

To produce a classical capacitor, it is necessary to form a multilayer composition and provide for the integrity of the dielectric layer and its minimal roughness.

The structures of the experimental capacitor samples are presented in the Figs. 8 and 9. Samples of interdigitated capacitors and a matrix of parallel-plate ones are fabricated. The measured capacity values lied within the range of 20 to 200 pF.

#### Inductance fabrication by inkjet printing

Printed inductance coils were fabricated by a conductive nanocomposite ink-jet application onto a polyimide substrate. Classical topology of the coils with round and square turn shape is presented in the Fig. 10.

Inductance values of the coils were estimated using the empirical formula

$$L = 0,001 N^2 D_{avg} C_1 \left( \ln \left( \frac{C_2}{\varphi} \right) + C_3 \varphi + C_4 \varphi^2 \right),$$

where  $D_{avg} = \frac{D+d}{2}$ ,  $\varphi = \frac{D-d}{D+d}$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ , and  $C_4$  coefficients are the ones presented in the *Table* below.

In order to reduce the ohmic resistance and increase the coil constant, several ink layers were used. Too great thickness, though, might lead to the structure flaking off the substrate. To reduce the ohmic resistance, the test samples of inductance coils with different numbers of conductive layers were printed.

A mask used for printing a test coil sample is presented in the Fig. 11.

After estimation of the resistance dependence on the number of layers, the *L* parameters of the inductance coils were calculated for a number of rates within the range from 40 to 420 nH (with the step of 20 nH) at the fixed inner radius of 3,5 mm, coil pitch 1,5 mm, and conductor width 0.8 mm. The inductance value was ruled exclusively by the external radius and the number of turns. For the photo of the samples see Fig. 12.

The results of the test samples' rates measuring demonstrated that real inductance values deviated from the estimated ones (Fig. 13). The deviation obeys a linear dependence and it can be compensated at the design stage by introduction of an additional correcting scale factor into the design equation.

#### Conclusions

Inkjet printing is experimentally shown to be an efficient maskless technology for integrated electronics' passive component formation. The method ensures fabrication of a rather wide rating range by using various basic nanocomposites, multilayer and multitier printing, and simple flexible changes in the topologic parameters.

Presently, researches are in progress on the elucidation of thermal and temporal stability of the parameters of the passive components on various substrates, taking into consideration real heat-and-power operative conditions.

#### References

1. **Tim Phillips.** *Introduction to industrial inkjet printing.* URL: http://imieurope.com/inkjet-blog/2016/2/8/industrial-inkjet-printing

#### УДК 621.396.67

2. Kazuhiro Murata, Kazuyuki Masuda. Super Inkjet Printer Technology and Its Properties. URL: http://lasallescientific.com/wp-content/uploads/2014/06/Article.pdf

3. **Pietrikova A.** et al. Surface analysis of polymeric substrates used for inkjet printing technology. URL: https://www.deepdy-ve.com/lp/emerald-publishing/surface-analysis-of-polymeric-sub-strates-used-for-inkjet-printing-bP3qUfUIsj

4. Van der Pauw L. J. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Technical Review 20, 1958,* pp. 220–224. URL: http://electron.mit.edu/~gs-teele/vanderpauw/vanderpauw.pdf

5. Kalantarov P. L., Tseitlin L. A. Raschet inductivnostey: Spravochnaya kniga, 3-e izd., Leningrad, Energoatomizdat, 1986, 488 p. (in Russian).

#### DOI: 10.17587/nmst.19.470-475

С. И. Топталов, канд. техн. наук, доц., вед. науч. сотр., Е. М. Устинов, инженер, П. В. Афанасьев, канд. техн. наук, нач. лаб., О. С. Бохов, канд. техн. наук, нач. лаб., e-mail: tech@contractmanufacturing.ru, И. В. Мандрик, инженер, В. А. Старцев, инженер, e-mail: startcev\_victor@protofab.ru, ИЦ ЦМИД, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург

## СОЗДАНИЕ АНТЕННЫХ ПЕЧАТНЫХ МОДУЛЕЙ КАПЛЕСТРУЙНОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ

#### Поступила в редакцию 07.06.2017

Рассмотрены особенности реализации антенн на различных субстратах каплеструйной печатной технологией. Проанализированы характеристики антенн при использовании различных способов печати. Проведена оценка влияния материала подложки на параметры печатных антенн. Разработаны модели печатных антенн и проведен комплексный анализ их характеристик. Созданы образцы печатных антенн для различных частотных диапазонов.

Ключевые слова: печатная антенна, каплеструйная технология, подложка

#### Введение

В последние годы наблюдается значительный рост интереса к изделиям радиоэлектроники, выполненным с использованием печатных технологий быстроперестраиваемым методом каплеструйной печати. В настоящее время наиболее широко печатные технологии применяют для изготовления низкочастотных радиоэлектронных устройств. Однако широкие возможности каплеструйной печати все больше привлекают разработчиков высокочастотной радиоаппаратуры. Обязательным элементом высокочастотных приемопередающих модулей являются антенны.

Цель данной статьи — оценка возможности реализации методом каплеструйной печати антенн различного конструктивного исполнения для основных частотных диапазонов.

#### Описание технологии струйной печати антенн

Для изготовления печатных антенн был использован струйный принтер PixDroLP50, представленный на рис. 1. Проводящие "чернила" наносит на подложку пьезоэлектрическая печатающая головка.

Чернила представляют собой органическую композицию с серебряными наночастицами. Наноразмерные серебряные частицы находятся в органической оболочке. При нагреве растворитель испаряется, а органическая оболочка разрушается, что приводит к спеканию наночастиц в единый тонкий слой. Данная технология позволяет реализовать послойное нанесение. В ходе исследования было опробовано нанесение чернил на подложки, выполненные из различных материалов: пленки полиимида, поликора, Rogers 4350, стекла. Выбор материала подложки обусловлен частотным диапазоном изготовляемой антенны [1, 2].

Процесс изготовления печатных антенн включает несколько этапов:

- очистка поверхности для печати;
- печать проводящих слоев на поверхности подложки;
- термическая обработка композиции;
- монтаж SMA-разъема.



Рис. 1. Струйный принтер PixDroLP50 в лаборатории инжинирингового центра микротехнологий и диагностики СПбГЭТУ "ЛЭТИ" Fig. 1. PixDroLP50 jet printer in the laboratory of the Engineering Centre for Microtechnologies and Diagnostics of "LETI"



**Рис. 2.** Пример нанесения чернил на полимид Fig. 2. An example of deposition of ink on polyimide

На первом этапе осуществляется подготовка поверхности для нанесения чернил.

Процедура очистки в изопропиловом спирте обеспечивает одинаковые контактные углы смачивания чернил поверхности подложки.

На втором этапе происходит формирование проводников по технологии струйной печати путем последовательного нанесения нескольких проводящих слоев для обеспечения требуемого значения сопротивления. Между этапами последовательного нанесения слоев проводится сушка для удаления растворителя и обеспечения равномерности нанесения чернил на поверхность подложки. На рис. 2 представлен пример нанесения чернил на полиимид.

На третьем этапе многослойную композицию отжигают в течение 150 мин при 230 °С для окончательного удаления растворителя, спекания наночастиц между собой и обеспечения оптимального значения проводимости.

На четвертом этапе процесса изготовления антенн выполняют монтаж SMA-разъема. Разъем крепят к антенне проводящим двухкомпонентным клеем (CW2400 CircuitWorks). SMA-разъем является необходимым конструктивным элементом для измерения характеристик антенн [3].

В качестве примера реализации печатных антенн на рис. 3 приведены варианты исполнения диполя и ПАТЧ-антенн.

# Результаты исследования характеристик печатных антенн

Антенное устройство должно выполнять задачи преобразования электрической энергии в электромагнитную и ее направленного излучения в пространство [1].

Эффективность решения этих задач определяется типовыми характеристиками: сопротивлением излучения, входным сопротивлением, коэффициентом направленного действия, КПД.

Эффективность печатных антенн может быть оценена путем сравнения их характеристик с характеристиками антенн, выполненных по традиционным технологиям.

Для печатных антенн наиболее критичным является КПД. Это обусловлено возможным большим активным сопротивлением проводящих элементов антенн, что связано с особенностями технологии их нанесения и отжига, составом чернил, а также возможным влиянием скин-эффекта.

Однако, как показали эксперименты, технология послойного нанесения чернил с последующим отжигом позволяет получить активное сопротивление проводящих элементов печатных антенн, идентичное сопротивлению медных проводников конечных размеров.

Для оценки эффективности печатных антенн в ходе работы были проведены исследования полуволновых диполей и микрополосковых антенн (ПАТЧ) для частот 900, 1600, 5300, 7000 МГц.

В ходе исследования были протестированы четыре материала подложек на возможность их использования в технике струйной печати: полиимид, стекло, Rogers 4350 и поликор. Критериями применимости материалов выбраны потери (значение параметра  $S_{12}$  минус 3 дБ), вносимые в частотном диапазоне и степень адгезии чернил.

Экспериментально установлено:

 наибольшую эффективность имеют антенны, выполненные на основе подложечного материала Rogers 4350;

 толщина и частотные электрофизические свойства полиимида не позволяют использовать этот диэлектрик для изготовления ПАТЧ-антенн;

— степень адгезии чернил со всеми исследованными диэлектриками, кроме стекла, позволяет обеспечивать требуемые механические характеристики антенн. Применение стеклянных подложек целесообразно при использовании дополнительных способов защиты напечатанных поверхностей.

Далее представлен анализ результатов исследований дипольной антенны для частоты 900 МГц и ПАТЧ-антенны для частоты 5300 МГц.

Для анализа влияния особенностей конструкции на характеристики антенн было проведено компьютерное моделирование. Моделирование выполнено в прикладной компьютерной программе HFSS. На основании результатов моделирования разработаны макеты плоских диполей и ПАТЧ-антенн.

По разработанной технологии методом струйной печати изготовлены образцы антенн. Для изготовления диполей в качестве подложки использовали полиимидную пленку. Для изготовления ПАТЧ-антенн использовали различные материалы подложки: поликор, стекло, Rogers 4350.

В ходе экспериментальных исследований получены частотные зависимости параметра  $S_{11}$  данных антенн. На рис. 4, *a*, *b* приведены расчетная и экспериментальная зависимости для дипольной антенны на частоту 900 МГц.



**Рис. 3. Внешний вид дипольной и микрополосковой (ПАТЧ) антенн** Fig. 3. Appearance of the dipole and microstrip (PATCH) antennas



a — расчетная зависимость; b — экспериментальная зависимость Fig. 4.  $S_{11}$  parameter of a printed dipole for the frequency of 900 MHz: a — calculated dependence; b — experimental dependence



a — расчетная зависимость; b — экспериментальная зависимость Fig. 5.  $S_{11}$  parameter of the PATCH printed antenna for frequency of 5300 MHz: a — calculated dependence; b — experimental dependence



Рис. 6. Исследование антенного модуля в безэховой камере

Fig. 6. Research of the antenna module in an anechoic chamber



Рис. 7. Диаграмма направленности диполя на частоту 900 МГ $\mu$ Fig. 7. Diagram of the dipole directivity of 900 MHz



Рис. 8. Диаграмма направленности ПАТЧ-антенны на частоту 5300 МГц Fig. 8. Diagram of the PATCH antenna directivity of 5300 MHz

На рис. 5, *a*, *b* приведены аналогичные зависимости для ПАТЧ-антенны на частоту 5300 МГц, выполненной на диэлектрике Rogers 4350.

Полученные результаты измерений соответствуют расчетным данным, указывают на возможность использования печатных технологий для изготовления антенн.

Однако одним из наиболее важных критериев применимости печатных антенн является соответствие их диаграмм направленности расчетным данным.

Исследование направленности печатных антенн проводили в безэховой камере (рис. 6). Данная камера не является метрологически аттестованной и позволяет получить лишь оценочные значения направленности антенн.

На рис. 7 приведена снятая в безэховой камере диаграмма направленности диполя на частоту 900 МГц.

На рис. 8 приведен аналогичный результат для ПАТЧантенны на частоту 5300 МГц.

Экспериментально установлено, что направленные свойства печатных антенн идентичны направленным свойствам антенн, выполненных по классическим технологиям.

В ходе исследования аналогичные результаты получены для других типов антенн и других частотных диапазонов. Все полученные экспериментальные характеристики печатных антенн соответствуют расчетным данным и их значения не хуже характеристик антенн, выполненных по традиционным технологиям.

#### Заключение

Применение печатных технологий для изготовления высокочастотных радиотехнических модулей является новым эффективным технологическим направлением. Печатные технологии упрощают процесс оптимизации характеристик изделий, уменьшают их стоимость, обеспечивая воспроизводимость параметров при серийном изготовлении. Проведенные исследования с использованием различных подложек показали полную идентичность характеристик антенных устройств, выполненных по печатным технологиям с характеристиками традиционных антенн в частотном диапазоне от сотен мегагерц до единиц гигагерц.

#### Список литературы

1. Корбанский И. Н. Антенны. М.: Энергия, 1973. 336 с. 2. Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.

**S. I. Toptalov**, Ph. D., Associate Professor, Leading Researcher, **E. M. Ustinov**, **P. V. Afanasiev**, Ph. D., Head of Laboratory, **O. S. Bokhov**, Ph. D., Head of Laboratory, **I. V. Mandrik**, Engineer, **V. A. Startsev**, Engineer, Saint Petersburg State Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 197376, Russian Federation, cmid leti@mail.ru

#### Corresponding author:

**Bokhov Oleg S.,** Ph. D., Head of Laboratory, Saint Petersburg State Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 197376, Russian Federation, tech@contractmanufacturing.ru

#### **Development of Antenna Printed Modules for the Drop-Jet Technologies**

Received on June 07, 2017 Accepted on June 16, 2017

The authors consider the specific features of the antennas based on various substrates of the drop-jet technologies and analyze the characteristics of the antennas, when different kinds of printing are used. They also estimate the influence of a substrate material on the parameters of the printed antennas. Models of patch antennas were developed and a complex analysis of their characteristics was carried out. Samples of the patch antennas for various frequency ranges were created.

Keywords: patch antennas, jet-drop technology, substrate

#### For citation:

Toptalov S. I., Ustinov E. M., Afanasiev P. V., Bokhov O. S., Mandrik I. V., Startsev V. A. Development of Antenna Printed Modules for the Drop-Jet Technologies, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2017, vol. 19, no. 8, pp. 470–475.

DOI: 10.17587/nmst.19.470-475

#### Introduction

There is a growing interest to the products of radio electronics made with the use of the printed technologies by the quick-set method of drop-jet printing. The printed technologies are most widely applied for manufacturing of the lowfrequency radio-electronic devices. However, wide opportunities of the drop-jet printing attract more and more attention of the developers of the high-frequency radio equipment. The indispensable elements of the high-frequency transmittingreceiving modules are antennas. The aim of the article is estimation of the opportunities of the drop-jet method for printing of antennas of various designs for the basic frequency bands.

#### Description of the drop-jet technology for printing of antennas

For manufacturing of the printed antennas the PixDroLP50 jet printer (fig. 1) was used. The conducting ink was deposited on a substrate by a printing head.

The ink is an organic composition with silver nanoparticles, which are in an organic envelope. During heating the solvent evaporates, and the organic envelope disappears, which results in sintering of the nanoparticles in a uniform thin layer. The technology allows us to implement a level-bylevel deposition.

During the research tests were done with deposition of the ink on the substrates from various materials: polyimide films, polycore, Rogers 4350. The choice of the substrate material was determined by the frequency range of the manufactured antenna [2].

The process of manufacturing of the printed antennas includes several stages:

- cleaning of a surface for printing;
- printing of the conducting layers on the substrate surface;
- thermal processing of the composition;
- installation of a SMA socket.

At the first stage a preparation of the surface for printing and deposition of ink is carried out.

The procedure of cleaning in the isopropyl alcohol ensures equal contact angles for moistening of the substrate surface by the ink.

The second stage is formation of the conductors by the technology of jet printing and a consecutive deposition of several conducting layers, which are necessary to ensure the demanded value of the resistance. Between the stages of the consecutive deposition of the layers, drying is done in order to remove the solvent and ensure a uniformity of deposition of ink on the substrate surface. An example of the ink deposition on polyimide is presented in fig. 2.

At the third stage the composition is annealed during 150 min at 230  $^{\circ}$ C for the final removal of the solvent, sintering of the nanoparticles and ensuring of the optimal conductivity.

At the fourth stage of the manufacturing process of the antennas the installation of a SMA socket is carried out. The socket is fixed to an antenna by a conducting two-component glue (CW2400 CircuitWorks). The SMA socket is a design element necessary for measurement of the antenna's characteristics.

Fig. 3 presents an example of realization of the printed antennas: versions of dipole and PATCH antennas.

# Results of the research of characteristics of the printed antennas

An antenna device should solve the tasks of transformation of the electric energy into electromagnetic energy and its directed radiation in space [1].

The efficiency of solving of those tasks is determined by the typical characteristics: resistance of radiation, input resistance, directivity factor, and coefficient of efficiency.

The efficiency of the printed antennas can be estimated by comparison of their characteristics with the characteristics of the antennas made by traditional technologies.

For the printed antennas the most critical is the coefficient of efficiency. This is due to a possible high active resistance of the conducting elements of the antennas, which is connected with the specific features of the technology of their deposition and annealing, of the ink, and also of a possible influence of the skin effect.

However, as experiments show, the technology of a levelby-level deposition of ink with a subsequent annealing allows us to receive the active resistance of the conducting elements of the printed antennas identical to the resistance of the copper conductors of the final sizes.

During the work, for estimation of the efficiency of the printed antennas a research was done of the half-wave dipoles

and microstrip (PATCH) antennas for the frequencies of 900, 1600, 5300, and 7000 MHz.

During the research four materials of the substrates were tested for their possible use in the jet printing technology: polyimide, glass, Rogers 4350 and polycore. The criteria for applicability of the materials were the losses (parameter  $S_{12}$  minus 3 dB), sustained in the frequency range, and a degree of adhesion of the ink.

It was experimentally established that:

- the antennas made on the basis of Rogers 4350 material had the greatest efficiency;

- the thickness and the frequency electrophysical properties of the polyimide did not allow us to use this dielectric for production of PATCH antennas;

— the degree of adhesion with all the researched dielectrics, except glass, was sufficient to meet the required mechanical characteristics of the antennas. The use of the glass substrates was expedient with application of additional ways of protection of the printed surfaces.

Further, the analysis of the results of the research of a dipole antenna for the frequency of 900 MHz and a PATCH antenna for the frequency of 5300 MHz is presented.

For the analysis of the influence of the specific features of a design on the characteristics of the antennas a computer modeling was done in HFSS applied software.

On the basis of the results of modeling, breadboard models of the flat dipoles and PATCH antennas were developed.

On the basis of the developed technology, samples of the antennas were made by the ink-jet printing method. For manufacturing of the dipoles a polyimide film was used as a substrate. For manufacturing of PATCH antennas various substrate materials were used: polycore, glass, Rogers 4350.

During the experimental research the frequency dependences of parameter  $S_{11}$  of the given antennas were obtained. Fig. 4, *a*, *b* presents the calculated and experimental dependences for the dipole frequency of 900 MHz.

Fig. 5, *a*, *b* presents similar dependences for 5300 MHz frequency PATCH antenna made on dielectric Rogers 4350.

The results of the measurements correspond to the calculated data and testify to a possibility of the use of the printed technologies for manufacturing of the antennas.

However, one of the most important criteria for applicability of the printed antennas is the conformity of their directional diagrams to the calculated data.

Research of the directivity of the printed antennas was done in an anechoic chamber (fig. 6). The given chamber was not metrologically certified and allowed to receive only estimated values of the antennas' directivity.

Fig. 7 presents the diagrams of the directivity of a dipole of 900 MHz. The diagrams demonstrate similar distortions, presumably caused by the specific features of the manufacturing technologies of the printed antennas.

Fig. 8 presents similar results for the PATCH antenna of 5300 MHz.

It was experimentally established, that the directivity properties of the printed antennas were identical to the directivity properties of the antennas made by the traditional technologies.

During the research, similar results were received for the other types of antennas and the other frequency bands.

All the received experimental characteristics of the printed antennas corresponded to the calculated data and their values were not worse than the characteristics of the antennas made by the traditional technologies.

#### Conclusion

Application of the printed technologies for manufacturing of high-frequency radio engineering modules is a new and effective technological trend. The printed technologies simplify the process of optimization of the products' characteristics, reduce their costs, ensuring reproducibility of the parameters in batch productions. The research carried out with the use of various substrates demonstrated a complete identity of the characteristics of the antenna devices made by the printed technologies to the characteristics of the traditional antennas within the range from hundreds of megahertz up to units of gigahertz.

#### References

1. Korbansky I. N. Antenny, Moscow, Energiya, 1973, 336 p. (in Russian).

2. Mikhajlin Ya. A. Termoustoiychivye polimery i polimernye materialy, St.-Peterburg, 2006, 624 p. (in Russian).

#### УДК 620.3 + 539.23

DOI: 10.17587/nmst.19.475-480

**О. С. Бохов,** канд. техн. наук, нач. лаб., e-mail: tech@contractmanufacturing.ru,

**П. В. Афанасьев**, канд. техн. наук, нач. лаб., e-mail: petr80@inbox.ru,

ИЦ ЦМИД, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург

# ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПЕЧАТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ 2D- И 3D-СТРУКТУР

Поступила в редакцию 19.06.2017

Рассмотрен электрогидродинамический способ создания нанопроводов, основанный на технологии электроспиннинга, а также представлено новейшее технологическое оборудование для осуществления этого процесса. Кроме того, описано применение специализированных серебряных чернил для создания проводящих сеток для сенсорных экранов.

Ключевые слова: электроспиннинг, нанопровод, органические полимеры, чернила

#### Введение

Технология электроспиннинга известна десятилетиями и широко используется для производства фильтров и нетканых материалов для текстильной промышленности. С помощью данной технологии производятся электропровода толщиной в несколько нанометров. Типичная установка электроспиннинга состоит из шпри-



**Рис. 1. Схематичное изображение установки электроспиннинга** *Fig. 1. Schematic of the setup of electrospinning* 



**Рис. 2. Конус Тейлора** *Fig. 2. Taylor cone*  цевого насоса, источника высокого напряжения, иглы и коллектора (рис. 1).

Довольно хаотичное случайное осаждение волокон осуществляется на относительном дальнем расстоянии (от 300 мм) и под напряжением 20...30 кВ. Благодаря электростатическому отталкиванию растворенный полимер или расплавленное полимерное волокно растягивается и вытекает из так называемого конуса Тейлора на вращающемся наконечнике или игле (рис. 2). Растворитель испаряется из раствора в полете. В случае расплава волокно затвердевает во время полета. Затем следует закручивание (whipping), которое приводит к дальнейшему удлинению волокна и создает хаотическое осаждение на коллекторе (рис. 3). Процесс закручивания обусловлен переносом заряда на поверхность волокна, что приводит к переходу от омического к конвективному потоку (рис. 4). Процесс закручивания создает резкое уменьшение диаметра волокна и увеличение длины волокна.

В последнее время исследования в области электроспиннинга сосредоточены на нанотехнологиях в электронике. При расстоянии от 10 до 20 мм возможно контролируемое осаждение волокон, что создает новые возможности, такие как нанесение по шаблону или маскирование для процесса литографии или прямое осаждение функциональных материалов.

#### Материалы и применение

В качестве используемого материала, как показывает таблица ниже, подходят все виды полимеров.

Существует много параметров, влияющих на создание нанопроводов по технологии электроспиннинга. Эти параметры можно разделить на три группы: параметры материала, параметры процесса и условия окружающей среды.



**Рис. 3.** Процесс образования полимерной нити Fig. 3. The process of formation of a polymer filament







**Рис. 5. РЭМ-изображения:** *а* — серебряный нанопровод; *b* — не отожженный; *с* — термически отожженный; *d* — отожженный фотонно

Fig. 5. SEM images of: a - silver nanowires; b - not annealed; c - thermally annealed; d - annealed photonic

Недавние исследования выявили материалы для электроспиннинга, которые позволяют получать проводящие серебряные нанопровода после фотонного отжига или термического спекания.

Эти новые, уникальные, запатентованные чернила на основе наночастиц серебра (AgNP) и технология электроспиннинга были разработаны организацией The Dow

Сhemical Company. Чернила имеют варьируемые параметры, а также улучшенное соотношение низкой вязкости и содержания серебра по сравнению с другими чернилами. Чернила могут быть отожжены до высокой проводимости с помощью классического термического или фотонного отжига (рис. 5). Электроспиннинг позволяет наносить узкие линии и также подходит для создания прозрачных проводящих пленок на больших подложках (≥25,4 мм).

Возможны различные применения серебряных нанопроводов в электронике, к примеру, сенсорные экраны для OLED/OPV, прозрачные проводящие пленки для замены ITO, транзисторы на гибких подложках и прозрачные нагревательные элементы. Также допускается изготовление прозрачных проводящих слоев и пленок, поскольку волокна диаметром менее 3...5 мкм не видны невооруженным глазом.

Создание металлической сетки с применением технологии электроспиннинга является перспективной технологией из-за высокой проводимости при низких затратах (рис. 6).

Металлическую сетку можно создавать с помощью аддитивной технологии нанесения коаксиальных поли-

|          |                                         | Мини-        | Макси-       |
|----------|-----------------------------------------|--------------|--------------|
| м        | 0                                       | мальныи      | мальныи      |
| материал | Описание                                | диаметр,     | диаметр,     |
| Material | Description                             | HM           | MKM          |
|          |                                         | Minimum      | Maximum      |
|          |                                         | diameter, nm | diameter, µm |
| PVDF     | Поливинилиденфторид                     | 300          | 1,40         |
| DEO      | Polyvinylidene fluoride                 | 400          | 1.20         |
| PEO      | Polvethylene oxide                      | 400          | 1,50         |
| PVA      | Поливиниловый спирт                     | 300          | 2.30         |
|          | Polyvinyl Alcohol                       |              | ,            |
| PLLA     | Полилактид                              | 400          | 3,00         |
| Nylon6 6 | Polylactide                             | 300          | 2 70         |
| Typono,0 | Nvlon 6.6                               | 500          | 2,70         |
| Nylon6   | Нейлон 6                                | 100          | 1,00         |
| DET      | Nylon 6                                 | 400          | 1.80         |
| 1 1 1    | PolvEthvlene Terenthalate               | 400          | 1,00         |
| PS       | Полистирол                              | 400          | 8,50         |
| DU       | Polystyrene                             | 400          | 1.20         |
| PU       | Полиуретан<br>Рофитерале                | 400          | 1,20         |
| PMMA     | Полиметилметакрилат                     | 900          | 3,00         |
|          | Polymethyl methacrylate                 |              |              |
| PP       | Полипропилен                            | 1500         | 12,00        |
| PE       | Гогургоругене<br>Полиэтилен             | 1200         | 6.30         |
|          | Polyethylene                            |              | - ,          |
| PSU      | Полисульфон                             | 400          | 1,40         |
| PAN      | Polysuljone<br>Полиакрилонитрил         | 300          | 5.00         |
| 1111     | Polyacrylonitrile                       | 500          | 5,00         |
| PCL      | Поликапролактон                         | 500          | 15,00        |
| PI GA    | Polycaprolactone<br>Попилактилениголина | 1000         | 3.00         |
| 1 20/1   | Polylacticacid                          | 1000         | 5,00         |
| PES      | Полисульфон                             | 400          | 2,60         |
| DEC      | Polysulfone                             | 700          | 2 40         |
| FEU      | Polvethylene glycol                     | /00          | 2,40         |
| CA       | Ацетат целлюлозы                        | 400          | 5,10         |
|          | Cellulose acetate                       |              |              |
|          |                                         |              |              |

**Диаметры получаемых волокон для различных материалов** The charge redistribution in the curing process



Рис. 6. Соотношение стоимости и проводимости для различных технологий создания сенсорных экранов

Fig. 6. The ratio of the resistance and conductance for various technologies to create touch screens



Рис. 7. Сравнение параметров сеток, полученных электроспиннингом и литографией

Fig. 7. Comparison of the parameters of the meshes obtained by electrospinning and lithography



**Рис. 8. Примеры недавних исследований применения электроспиннинга** *Fig. 8. Examples of recent research applying electrospinning* 



**Рис. 9. Установка DM50-ENP** *Fig. 9. DM50-ENP* 



**Рис. 10. Печатающая платформа DM50-ENP** *Fig. 10. DM50-ENP printing platform* 

мерных/серебряных наночастиц или с помощью субтрактивного метода (маскирование и литография). Последние исследования показывают возможность создания на основе данной технологии сеток с большими значениями удельного сопротивления и прозрачности (рис. 7).

Помимо сенсорных экранов может быть рассмотрена возможность применения электроспиннинга в таких областях, как источники питания, память, биочипы, технология MEMS и микроэлектроника. Благодаря контролируемому аддитивному осаждению также возможно применение функциональных компонентов, таких как транзисторы и гибкие подложки для микроэлектроники. Некоторые примеры недавних исследований приведены на рис. 8.

#### Установка для создания нанопроводов DM50-ENP

Для обеспечения аддитивной технологии используется многофункциональная и универсальная платформа принтера (рис. 9). Установка DM50-ENP осуществляет создание нанопроводов по технологии электроспиннинга в ближнем поле (рис. 10).

Эта печатающая платформа основана на струйном принтере PiXDRO LP50 от компании Meyer Burger.

#### Технические характеристики

| Максимальный размер подложки          | 327 × 227 мм<br>(A4)   |
|---------------------------------------|------------------------|
| Точность системы (повторяемость)      |                        |
| по осям Хи Ү                          | ±5 мкм (3σ)            |
| Скорость прямого хода по оси <i>Y</i> | макс. 500 мм/с         |
| Скорость перемещения по оси Х         | макс. 200 мм/с         |
| Повторяемость перемещения по оси Z    | ±5 мкм (3σ)            |
| Возможный угол поворота стола         | $-1^{\circ}/1^{\circ}$ |

#### Список литературы

1. Kamyshny A., Magdassi Sh. Conductive Nanomaterials for Printed Electronics. 17, s. 1.: Wiley, 2014. P. 3515–3535.

2. Vonch J., Yarin A. and Megaridis C. M. Electrospinning: A study in the formation of nanofibers. 1, Chicago: Journal of Undergraduate Research, 2007. Vol. 1.

3. Reneker D. H. and Yarinb A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. 10, s. 1, Elsevier, 2008. Vol. 49.

4. Qu Honglin, Wei Suying and Guo Zhanhu. Coaxial electrospun nanostructures and their applications. Beaumont: RSC Publishing, 2013. Vol. 1.

5. Li Z. and Wang C. Effects of Working Parameters on Electrospinning. One-Dimensional Nanostructures. s. l, The Author(s), 2013.

6. **Yang Qingbiao**, et al. Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly(vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning // Polymer physics. s. 1, Wiley, 2004.

7. **Basu Sandip, Jassal Manjeet and Agrawal Ashwini.** Understanding the effect of electrospinning distance on the morphology of PAN nanofibers. New Delhi: Taylor & Francis, 2013. Vol. 104. 2.

8. Ko Sueng Hwang and Grigoropolous Costas. Hierarchical Nanostructures for Energy Devices. Cambridge: The royal society of chemistry, 2015. P. 978-1-84973-628-2.

9. Hecht D. S., Hu Liangbing and Irvin Glen. Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures. Wienheim: Wiley-VHC, 2011. Vol. 2011.

10. Xia Y., et al. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. Advanced Materials. s. l, Wiley and Sons, 2003.

11. **Dasgupta Neil P.**, et al. 25th Anniversary Article: Semiconductor Nanowires — Synthesis, Characterization, and Applications. Advanced materials. s. l, Wiley and Sons, 2014.

12. Wang Zhong Ling. Nanowires and nanobelts Materials, properties and devices. New York: Springer, 2003. P. 978-0-387-28745-4.

13. **Khalil Abdullah**, et al. Electrospun metallic nanowires: Synthesis, characterization, and applications. Abu Dhabi: AIP Publishing, 2013.

14. **Mihailovic Dragan.** Inorganic molecular wires: Physical and functional properties of transition metal chalco-halide polymers. Elsevier, Ljubljana. 2008.

15. **Mou Yun**, et al. Computational design of co-assembling protein-DNA nanowires. Pasadana: Macmillan Publishers Limited, 2015.

16. **Meden A.**, et al. Atomic and electronic structure of Mo6S9-xIx nanowires. Ljubljana: IOP Publishing, 2005.

17. **Miao J. and Liu B.** II–VI semiconductor nanowires: ZnO. [book auth.] J. Arbiol and Q. Xiong. Semiconductor Nanowires. s. l, Elsevier, 2015.

18. **Wu Yiying, Yan Haoquan and Yang Peidong.** Semiconductor nanowire array: potential substrates for photocatalysis and photovoltaics. Berkeley: Plenum publishing coorperation, 2002.

19. Dogan P., Chècze C. and Calarco R. III–V semiconductor nanowires: nitrides (N-based; III-N) // J. Arbiol and Q. Xiong. Semiconductor Nanowires. Elsevier, 2015.

20. **Coskun Sahin, Aksoy Burcu and Unalan Husnu Emrah.** Polyol Synthesis of Silver Nanowires: An Extensive Parametric Study. Ankara: American Chemical Society, 2011. 10.1021/cg200874g.

21. Wiley Benjamin, et al. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 10.1002/chem.200400927.

22. Silver Nanowire Transparent Electrodes: Fabrication, Characterization, and Device Integration. Waterloo: Khaligh, Hadi Hosseinzadeh. s. n., 2013.

23. **Krajnika B.**, et al. Fluorescence Mapping of PCP Light-Harvesting Complexes Coupled to Silver Nanowires. 122, Torun: ACTA PHYSICA POLONICA A, 2011, Vol. 2.

24. **Park Sung-Eun** et al. Fabrication of silver nanowire transparent electrodes using electrohydrodynamic spray deposition for flexible organic solar cells. Seoul: RSC publishing, 2013.

25. Liu Cai-Hong and Yu Xun. Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film. Duluth: Springer, 2011.

26. Jinting Jiu, Tohru Sugahara, Masaya Nogi, Shijo Nagao and Katsuaki Suganuma. Silver Nanowires Transparent Conductive Films:

Fabrication Using Different Sintering Techniques. Beijing: IEEE, 2013. 27. Hu Liangbing, Wu Hui and Cui Yi. s. l, MRS Bulletin, Metal nanogrids, nanowires. 2011. Vol. 36.

28. **Mastropietro Mike.** Overview of Transparent Metal Mesh Electrode Technologies. [Power Point] San Francisco: NovaCentrix, 2015.

29. **Song Jie**, et al. Direct electrospinning of Ag/polyvinylpyrrolidone nanocables. Aarhus: The Royal Society of Chemistry, 2011.

30. **Yang T. L.,** et al. Synthesis and fabrication of silver nanowires embedded in PVP fibers by near-field electrospinning process. Kaohsiung: Elsevier, 2014.

31. **Satoungar Mohammad Taghi** et al. Electrospinning of Polylactic Acid / Silver Nanowire Biocomposites: Antibacterial and Electrical Resistivity Studies. Yazd: Wiley Online Library, 2016.

32. Jie Bai, Yaoxian Li, Meiye Li, Shugang Wang, Chaoqun Zhang, Qingbiao Yang. Electrospinning method for the preparation of silver chloride nanoparticles in PVP. Changchun: Elsevier, 2008.

33. **Wang Yongzhi** et al. Preparation of silver nanoparticles dispersed in polyacrylonitrile nanofiber film spun by electrospinning. Changchun: Elsevier, 2005.

34. **Zhuanga Xupin** et al. Electrospun chitosan/gelatin nanofibers containing silver nanoparticles. Tianjin: Elsevier, 2010.

35. **Joo Jaebum** et al. Method of manufacturing a patterned transparent conductor. US 9295153 B2 United State of America, 22.03.2016. Granted.

36. **Dietzel J. M.** et al. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers. s. l, Elsevier, 2001.

37. **Teo Wee-Eong.** Electrospinning Starter Guide. Electrospin-Tech. [Online] ElectrospinTech, 2016. [Cited: 08 03 2017.]. URL: http://electrospintech.com/espinstarter.html.

38. Frey Margaret W. and Li Lei. Electrospinning and Porosity Measurements of Nylon-6/Poly(ethylene oxide) Blended Nonwovens. 1, Ithaca // Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 2007, Vol. 2.

39. **Deitzel J. M.,** et al. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. s. l, Elsevier, 2000.

40. **Chang Chieh, Limkrailassiri Kevin and Lin Liwei.** Continuous near-field electrospinning for large area deposition of orderly nanofiber patterns. Berkeley: AIP, 2008. O. S. Bokhov, Ph. D., Head of Laboratory, e-mail: tech@contractmanufacturing.ru,
P. V. Afanas'ev, Ph. D., Head of Laboratory, e-mail: petr80@inbox.ru,
Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 197376, Russian Federation

#### Corresponding author:

**Bokhov Oleg S.,** Ph. D., Head of Laboratory, tech@contractmanufacturing.ru, Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 197376, Russian Federation, e-mail: tech@contractmanufacturing.ru

## Using Electrospinning Technology for Printing 2D- and 3D-Nanostructures

Received on June 19, 2017 Accepted on July 11, 2017

An overview of electrospinning technology for nanowire creating is presented, as well as the latest equipment for implementing this process. A brief review of recent researches in electrospinning is made. In addition, the creating of conductive mesh for touch screens using specialized silver inks is described.

Keywords: electrospinning, nanowire, organic polymer, inks

#### For citation:

Bokhov O. S., Afanas'ev P. V. Using Electrospinning Technology for Printing 2D- and 3D-Nanostructures, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2017, vol. 19, no. 8, pp. 475–480.

DOI: 10.17587/nmst.19.475-480

#### Introduction

Electrospinning technology is known for decades and commonly used for producing filters and non-wovens for the textile industry. By electrospinning wires of several nanometres thick are produced. A typical electrospinning setup is configured by a syringe pump, high voltage supply, needle and collector (Fig. 1).

Traditionally a rather chaotic random deposition of fibres is deployed on a relative far field spinning distance of about 300 mm and under 20 K to 30 K electrostatic voltage. By this electrostatic repulsion a polymer solution or melted polymer fibre is stretched and streaming out of a so called 'Tailor cone' at the spinning tip or needle (Fig. 2). The solvent evaporates out of the solution during flight. In case of a melt the fibre solidifies during flight. This is followed by whipping. The whipping process causes the fibre to be elongated further and is creating chaotically deposition on the collector (Fig. 3). The whipping process is caused by the relocation of the charge to the surface of the fibre, which causes the flow to go from ohmic to convective characteristic (Reneker & Yarin, 2008). The whipping process creates a drastic decrease in fibre diameter and an increase in fibre length (Fig. 4).

Recently application research on electrospinning is focused on nanotechnology in electronics. By near field electrospinning at about 10 to 20 mm distance, controlled deposition of fibres creates new possibilities such as patterning and masking for lithographic process or direct deposition of functional materials.

#### **Materials & Applications**

For materials all kinds of polymers are applicable as underneath table shows.

There are many parameters that effect the creation of nanowires with the electrospinning process. The parameters can be distinguished into three groups: materials, process and environmental conditions. Recent research presents electrospinning of coaxial nanofiber material. Production of silver nanowires is feasible being conductive after photonic curing of thermal sintering.

These new, unique, proprietary silver nanoparticle (AgNP) inks and electrospinning deposition technology has been developed by The Dow Chemical Company. The inks have tunable properties, especially a significantly improved balance of low viscosity and silver load versus other inks in the market. The inks can be sintered to high conductivity using typical photonic or thermal sintering methods (Fig. 5). The process in combination with the inks enables deposition of narrow lines and is also suitable for transparent conductive films on large substrates ( $\geq$ 50 inch) keeping excellent transmission, resistivity and haze.

With conductive silver nanowires all kinds of applications in electronics become feasible: OLED/OPV Electrodes, Transparent Conductive Films for ITO replacement, Transistors on flexible substrates and for instance transparent heating functionality. As fibres below 3 to 5 microns are not visible by naked eye, manufacturing transparent conductive layers and films are enabled.

Creating metal mesh by electrospinning is an attractive technology because of high conductivity at low cost (Fig. 6).

Metal mesh can be created in direct write mode by coaxial polymer/silver-nanoparticle ink or by using a subtractive method via masking and lithography. Recent research is showing the capability of this technology creating great resistivity and transparency properties (Fig. 7).

Besides Touch Screens research and development can be performed and explored in fields like Batteries, Memory, Bio chips, MEMS technology and Micro Electronics. By controlled 'direct write' electrospinning deposition also functional components like transistors and flexible substrates for microelectronics are possible applications. Underneath pictures show some research examples from recent research (Fig. 8).

#### Nano-Wire printing platform DM50-ENP

For enabling such a direct write mode a multifunctional and versatile printer platform is introduced (Fig. 9). The DM50-ENP features a direct write mode for near field electrospinning technology (Fig. 10).

This printing platform is based on the PiXDRO LP50 Inkjet Printer by Meyer Burger of which over the last decade more the 200 units are sold worldwide.

#### **General Specification:**

| Substrates max size                        | 327 × 227 mm<br>(A4)   |
|--------------------------------------------|------------------------|
| System accuracy $X - Y$ axis Repeatability | ±5 μm (3σ)             |
| <i>Y</i> -axis direct drive velocity       | max 500 mm/s           |
| X-axis stepper motor driven velocity       | max 200 mm/s           |
| Z-axis stepper motor driven repeatability  | ±5 μm (3σ)             |
| Rotate substrate table on Z-axis stroke    | $-1^{\circ}/1^{\circ}$ |

#### References

1. Kamyshny A., Magdassi Sh. Conductive Nanomaterials for Printed Electronics. 17, s. 1, Wiley, 2014, pp. 3515–3535.

2. Vonch J., Yarin A. and Megaridis C. M. Electrospinning: A study in the formation of nanofibers. 1, Chicago: *Journal of Undergraduate Research*, 2007, vol. 1.

3. Reneker D. H. and Yarinb A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. 10, s. 1, *Elsevier*, 2008. Vol. 49.

4. Qu Honglin, Wei Suying and Guo Zhanhu. Coaxial electrospun nanostructures and their applications. *Beaumont: RSC Publishing*, 2013, vol. 1.

5. Li Z. and Wang C. Effects of Working Parameters on Electrospinning. *One-Dimensional Nanostructures*. s. l.: The Author(s), 2013.

6. **Yang Qingbiao**, et al. Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly(vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning, *Polymer physics*. s. 1, Wiley, 2004.

7. Basu Sandip, Jassal Manjeet and Agrawal Ashwini. Understanding the effect of electrospinning distance on the morphology of PAN nanofibers. New Delhi: Taylor & Francis, 2013, vol. 104. 2.

8. Ko Sueng Hwang and Grigoropolous Costas. *Hierarchical Nanostructures for Energy Devices*. Cambridge: The royal society of chemistry, 2015, pp. 978-1-84973-628-2.

9. Hecht D. S., Hu Liangbing and Irvin Glen. Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures. 23, Wienheim: Wiley-VHC, 2011, vol. 2011.

10. Xia Y., et al. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced Materials.* s. 1, Wiley and Sons, 2003.

11. **Dasgupta Neil P.**, et al. 25th Anniversary Article: Semiconductor Nanowires — Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced materials*. s. 1, Wiley and Sons, 2014.

12. Wang Zhong Ling. Nanowires and nanobelts Materials, properties and devices. New York: Springer, 2003, pp. 978-0-387-28745-4.

13. **Khalil Abdullah**, et al. *Electrospun metallic nanowires: Synthesis, characterization, and applications*. Abu Dhabi: AIP Publishing, 2013.

14. **Mihailovic Dragan.** Inorganic molecular wires: Physical and functional properties of transition metal chalco-halide polymers. Ljubljana: Elsevier, 2008.

15. **Mou Yun**, et al. *Computational design of co-assembling protein-DNA nanowires*. Pasadana: Macmillan Publishers Limited, 2015. 16. Meden A., et al. *Atomic and electronic structure of Mo6S9-xIx nanowires*. Ljubljana: IOP Publishing, 2005.

17. **Miao J. and Liu B.** II–VI semiconductor nanowires: ZnO. [book auth.] J. Arbiol and Q. Xiong. *Semiconductor Nanowires*. s. 1, Elsevier, 2015.

18. **Wu Yiying, Yan Haoquan and Yang Peidong**. *Semiconductor nanowire array: potential substrates for photocatalysis and photovoltaics*. Berkeley: Plenum publishing coorperation, 2002.

19. Dogan P., Chècze C. and Calarco R. III—V semiconductor nanowires: nitrides (N-based; III-N) // J. Arbiol and Q. Xiong. *Semiconductor Nanowires*. s. 1, Elsevier, 2015.

20. Coskun Sahin, Aksoy Burcu and Unalan Husnu Emrah. *Polyol Synthesis of Silver Nanowires*: An Extensive Parametric Study. Ankara: American Chemical Society, 2011. 10.1021/cg200874g.

21. Wiley Benjamin, et al. *Shape-Controlled Synthesis of Metal Na-nostructures*: The Case of Silver. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 10.1002/chem.200400927.

22. Silver Nanowire Transparent Electrodes: Fabrication, Characterization, and Device Integration. Waterloo: Khaligh, Hadi Hosseinzadeh. s. n., 2013.

23. **Krajnika B.**, et al. *Fluorescence Mapping of PCP Light-Har*vesting Complexes Coupled to Silver Nanowires. 122, Torun: ACTA PHYSICA POLONICA A, 2011, vol. 2.

24. **Park Sung-Eun** et al. *Fabrication of silver nanowire transparent electrodes using electrohydrodynamic spray deposition for flexible or-ganic solar cells.* Seoul: RSC publishing, 2013.

25. Liu Cai-Hong and Yu Xun. Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film. Duluth: Springer, 2011.

26. Jinting Jiu, Tohru Sugahara, Masaya Nogi, Shijo Nagao and Katsuaki Suganuma. Silver Nanowires Transparent Conductive Films: Fabrication Using Different Sintering Techniques. Beijing: IEEE, 2013.

27. Hu Liangbing, Wu Hui and Cui Yi. Metal nanogrids, nanowires. s. 1, MRS Bulletin, 2011, vol. 36.

28. Mastropietro Mike. Overview of Transparent Metal Mesh Electrode Technologies. San Francisco: NovaCentrix, 2015.

29. Song Jie, et al. Direct electrospinning of Ag/polyvinylpyrrolidone nanocables. Aarhus: The Royal Society of Chemistry, 2011.

30. **Yang T. L.,** et al. *Synthesis and fabrication of silver nanowires embedded in PVP fibers by near-field electrospinning process.* Kaohsi-ung: Elsevier, 2014.

31. Satoungar Mohammad Taghi et al. Electrospinning of Polylactic Acid / Silver Nanowire Biocomposites: Antibacterial and Electrical Resistivity Studies. Yazd: Wiley Online Library, 2016.

32. Jie Bai, Yaoxian Li, Meiye Li, Shugang Wang, Chaoqun Zhang, Qingbiao Yang. Electrospinning method for the preparation of silver chloride nanoparticles in PVP. Changchun: Elsevier, 2008.

33. **Wang Yongzhi** et al. *Preparation of silver nanoparticles dispersed in polyacrylonitrile nanofiber film spun by electrospinning.* Changchun: Elsevier, 2005.

34. Zhuanga Xupin et al. *Electrospun chitosan/gelatin nanofibers containing silver nanoparticles.* Tianjin: Elsevier, 2010.

35. **Joo Jaebum** et al. *Method of manufacturing a patterned transparent conductor*. US 9295153 B2 United State of America, 22 03 2016. Granted.

36. Dietzel J. M. et al. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers. s. 1, Elsevier, 2001.

37. **Teo Wee-Eong.** *Electrospinning Starter Guide. Electrospin-Tech.* [Online] ElectrospinTech, 2016. [Cited: 08 03 2017.]. URL: http://electrospintech.com/espinstarter.html.

38. Frey Margaret W. and Li Lei. Electrospinning and Porosity Measurements of Nylon-6/Poly(ethylene oxide) Blended Nonwovens. 1, Ithaca, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2007, vol. 2.

39. Deitzel J. M., et al. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. s. 1, Elsevier, 2000.

40. Chang Chieh, Limkrailassiri Kevin and Lin Liwei. Continuous near-field electrospinning for large area deposition of orderly nanofiber patterns. Berkeley: AIP, 2008.

# Элементы МНСТ MICRO-AND NANOSYSTEM TECHNIQUE ELEMENTS

УДК 681.84.083.56(07)

DOI: 10.17587/nmst.19.481-498

В. В. Лучинин, д-р техн. наук, проф., зав. каф., директор, С. Ю. Ильин, канд. техн. наук, зав. лаб., ИЦ ЦМИД, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург, e-mail: cmid leti@mail.ru

# МЕХАНОАКТИВИРУЕМЫЕ УЛЬТРАГИБКИЕ КОНФОРМНЫЕ ИНТЕГРИРУЕМЫЕ РЕКУПЕРАТОРЫ ЭНЕРГИИ

Поступила в редакцию 15.05.2017

Представлен обзор современных технологических решений и устройств индивидуальной механоактивируемой ультрагибкой конформной наноэнергетики, интегрируемых с конструктивными элементами одежды и обуви, а также эпидермально размещаемых непосредственно на поверхности кожи или имплантируемых в тело человека.

Ключевые слова: механоактивируемая ультрагибкая конформная наноэнергетика, индивидуальные системы энергообеспечения, пьезонаногенераторы, трибонаногенераторы, гибридные наноэнергетические устройства, энергетический текстиль

#### Перечень обозначений некоторых физических величин и технических параметров

| 167 Ton hopothere sumbinum |
|----------------------------|
|----------------------------|

- $J_{sc}^{sc}$  плотность тока короткого замыкания LT коэффициент светопропускания
- *P<sub>out</sub>* выходная мощность
- $U_{oc}^{om}$  удельная мощность на единицу поверхности  $U_{oc}$  напряжение холостого хода

#### Перечень сокращений

AAM (anodized aluminum membrane) — анодированная алюминиевая мембрана

CNT (carbon nanotubes) — углеродные нанотрубки

CVD (chemical vapor deposition) — химическое осаждение из газовой фазы

DSSC (dye-sensitized solar cell) — солнечный элемент на сенсибилизированных красителях

FEP (fluorinated ethylene propylene) — сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена

G (graphene) — графен

ITO (indium tin oxide) — оксид индия олова KNLN химическое соединение  $0,942(K_{0,480}Na_{0,535})NbO_3 - 0,058(LiNbO_3)$ Кt (kapton) — каптон, одна из разновидностей промышленно выпускаемого PI

MWCNT (multi-walled carbon nanotubes) — многостенные углеродные нанотрубки

NPs (nanoparticles) — наночастицы

NRs (nanorods) — наностержни

NWs (nanowires) — нановолокна

P(VDF-TrFE) (polyvinylidene (fluoride trichlorethylene)) — поли(винилиденфторид-трифлюороэтилен)

P3HT (poly(3-hexylthiophene)) — поли(3-гексилтиофен) PC<sub>61</sub>BM ([6,6]-phenyl-C61 butyric acid methylester) -[6,6]фенил-С61 метиловый эфир бутановой кислоты PDMS (polydimethylsiloxane) — полидиметилсилоксан PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate) — поли(3,4-этилендиокситиофен)полистирен сульфонат PEN (polyethylene naphthalate) — полиэтиленнафталат PENG (piezoelectric nanogenerator) — пьезонаногенератор PET (polyethylene terephthalate) — полиэтилентерефталат PI (polyimide) — полиимид PMMA (polymethylmethacrylate) — полиметилметакрилат PMN-PT химическое соединение 0,65{Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>}-0,35{PbTiO<sub>3</sub>} PPX (parylene) — парилен PS (polystyrene) — полистирол; PTFE (poli(tetrafluoroetylen)) — политетрафторэтилен PU (polyurethane) — полиуретан PVC (polyvinyl chloride) — поливинилхлорид PVDF (polyvinylidene fluoride) — поливинилиденфторид PZT (lead zirconate titanate) — титанат цирконат свинца R2R (roll-two-roll) — рулонная технология RGO (reduced graphene oxide) — восстановленный оксид графена RIE (reactive ion etching) — реактивное ионное травление TENG (triboelectric nanogenerator) — трибонаногенератор

#### Введение

Стремительная интеллектуализация современной техносферы, обеспечивающей комфортную среду обитания человека, сегодня невозможна без адекватных гармонизированных энергетических решений. Одним из современных направлений формирования интеллектуальной техносферы является развитие индивидуальных интерактивных мультифункциональных биоинтегрируемых платформ, включая микро- и наносистемы, кооперируемые с конструктивными элементами одежды и обуви, а также эпидермально размещаемые непосредственно на поверхности кожи или имплантируемые в тело человека. Тем самым определяются основные требования ко всем функциональным компонентам, входящим в их состав: гибкость, конформность и биосовместимость [1—4].

Исходя из сказанного выше целью данной статьи являлся обзор современных технологических решений в области создания механоактивируемых (давление, трение, скольжение) ультрагибких конформных энергообеспечивающих микро- и наноэлементов — рекуператоров энергии.

#### Пьезонаногенераторы

Ультрагибкие конформные пьезонаногенераторы (PENG) представлены в настоящее время на основе как неорганических, так и органических пьезоэлектрических материалов.

#### Неорганические пьезонаногенераторы

Основой ультрагибких PENG на основе распространенного пьезоэлектрического материала ZnO служила подложка из Al-фольги. Подложка одного из прототипов (рис. 1, *a*) [5] предварительно покрывалась тонким (~2 мкм) PMMA-слоем, подложка другого (рис. 1, *b*) [6] анодировалась. На полученные микропористые покрытия наносился тонкий ZnO-слой, который воспроизводил морфологию их поверхности. Это позволило опти-



**Рис. 1. Ультрагибкие пьезонаногенераторы:** *а*, *b* — структура; *с*, *d*, *e* — прототипы

Fig. 1. Ultra-flexible piezoelectric nanogenerators: a, b — structure; c, d, e — prototypes



Рис. 2. Ультратонкий гибкий пьезонаногенератор Fig. 2. Ultrathin flexible piezoelectric nanogenerator

мизировать структуру вертикальных массивов ZnO NWs в процессе их выращивания гидротермальным методом (длина волокон составляла ~2 мкм). На заключительном этапе массивы нановолокон фиксировались РММА-матрицей, толщина которой также составляла ~2 мкм. После этого наносились Al-электроды толщиной ~50 нм.

Прототипы (рис. 1, *c*, *d*, *e*) благодаря своей легкости и гибкости могли использоваться в различных условиях. Будучи прикрепленным к полотнищу флага, один из них использовал колебания ткани под воздействием ветра. В условиях скорости воздушного потока до 6 м/с этот прототип имел следующие параметры:  $U_{oc} - 200$  мВ,  $I_{sc} - 200$  нА. Другой прототип, размещенный как энергонезависимый высокочувствительный датчик на коже лица, под воздействием движений век и мимических мышц имел следующие параметры:  $U_{oc} - 200$  мВ,  $I_{sc} - 2$  нА.

Ультратонкий гибкий PENG (рис. 2) [7] использовал энергию движений человека благодаря сочетанию в процессе работы как изгибающих. так и скручивающих воздействий. Активный компонент структуры на PET/ITOподложке представлял собой тонкий (~87 нм) слой поликристаллического ZnO. Морфология нанокристаллической структуры была такова. что по пьезоэлектрическим возможностям этот слой не уступал ориентированным массивам нановолокон. Активный слой формировался центрифугированием, как и тонкие вспомогательные слои РЗНТ:РС<sub>61</sub>ВМ (~25 нм) и PEDOT:PSS (~15 нм), которые оптимизировали процессы переноса свободных носителей заряда к Ад-электроду. Электрод из Ад-пасты наносился трафаретной печатью. Прототип, размещенный на руке, имел следующие параметры: U<sub>oc</sub> - 0,6 В,  $J_{sc} - 55 \text{ hA/cm}^2$  и мог использоваться как высокочувствительный датчик деформации. Более высокими параметрами обладала совокупность последовательно соединенных прототипов большего размера:  $U_{oc}$  — 1,4 В,  $J_{sc}$  — 8,13 мкА/см<sup>2</sup> [8].

Совмещение активных наноструктур ZnO с полимерными матрицами, обладающими пьезоэлектрическими свойствами, нашло применение как в планарном, так и в волоконном ультрагибких PENG [9]. Композитный активный слой представлял собой вертикальный массив ZnO NWs в PVDF-матрице. Планарный прототип (рис. 3, *a*) на Kt-подложке в целях повышения его чувствительности был усилен дополнительной PS-подложкой. Основой коаксиального волоконного прототипа (рис. 3, *b*) служило эластичное центральное волокно. И в том и в другом случае применялись Au/Cr-электроды. Вертикальный и радиальный массивы ZnO NWs в процессе создания прототипов выращивались гидротермальным методом, полимерная матрица формировалась центрифугированием. Активирование пьезоэлектрических свойств PVDF обеспечивалось формованием прототипов в сильном электрическом поле. Планарный и волоконный прототипы имели соответственно следующие параметры:  $U_{oc} - 200$  и 30 мВ,  $J_{sc} - 10$  и 2 нА/см<sup>2</sup>. Прототипы, инкапсулированные полимерной оболочкой, рассматривались как самостоятельные устройства (рис. 3, *c*), волоконный PENG мог интегрироваться в состав энергетического текстиля.

В качестве альтернативы ZnO, помимо гибридных решений, рассматривался материал с более высокими пьезоэлектрическими характеристиками — ZnSnO<sub>3</sub> [10]. Активной структурой прозрачного ультратонкого PENG (рис. 4) служил композит ZnSnO<sub>3</sub> NWs в PDMS-матрице. Нановолокна длиной до 800 мкм представляли собой ленты, сужающиеся к одному из концов, и располагались не перпендикулярно, а параллельно PET-подложке. Миниатюрный прозрачный прототип под действием движений пальцев при работе с компьютерной мышью имел следующие параметры:  $U_{oc} - 5,3$  В,  $I_{sc} - 0,13$  мкА. Эластичность гибкому PENG большой площади

(рис. 5) на основе не менее распространенного пьезоэлектрического материала ВаТіО<sub>3</sub> обеспечивала активная композитная структура на основе углеродных наноматериалов [11]. Основой симметричного конформного прототипа служили две Кt-подложки, на которые магнетронным осаждением были нанесены композитные электроды из тонких слоев Au (~100 нм) и Cr (~10 нм). Активная структура формировалась центрифугированием предварительно приготовленной композитной суспензии, которая содержала PDMS-матрицу, BaTiO<sub>3</sub> NPs, выращенные гидротермальным методом, а также CNT или RGO NPs. На финишной стадии проводилась поляризация сильным электрическим полем. Испытания прототипа большой площади показали стабильность характеристик после 3000 комбинированных циклов изгиба и растяжения. Прототип, в условиях механических воздействий, сопоставимых с сокращениями мышц человека, имел

следующие параметры:  $U_{oc}$  — 3,2 В,  $I_{sc}$  — 350 нА. Требуемое для создания энергетического PENG-текстиля [12] сочетание пьезоэлектрических свойств и эластичности обеспечивали композитные BaTiO<sub>3</sub>/PVCволокна 1 (рис. 6). Входящие в их состав BaTiO<sub>3</sub> NWs выращивались в ходе последовательно проводимых процессов топохимического синтеза и гидротермального роста. Нановолокна смешивались с порошком PVC, и из полученной суспензии экструзивно вытягивались композитные волокна диаметром ~60...70 мкм. В энергетический PENG-текстиль ручной вязки помимо композитных волокон входили изолирующие хлопковые волокна 2 и электроды 3 из тонкой Си-проволоки. Внешняя коммутация осуществлялась двумя Си-электродами 4, расположенными параллельно композитным пьезоволокнам. Первоначально прототип исследовался на полимерной гибкой подложке и в дальнейшем интегрировался в налокотник. В последнем случае требовалась дополнительная изоляция прототипа от контакта с кожей. Под воздействием движений руки прототип энергетического РЕNG-текстиля имел следующие параметры: U<sub>oc</sub> – 1,9 В,  $I_{sc}$  — 24 нА.



**Рис. 3. Гибридные пьезонаногенераторы:** a, b — структура; c — волоконный прототип *Fig. 3. Hybrid piezoelectric nanogenerators:* a, b — *structure;* c — *fiber prototype* 



**Рис. 4.** Прозрачный ультратонкий пьезонаногенератор Fig. 4. Transparent ultrathin piezoelectric nanogenerator



Рис. 5. Конформный пьезонаногенератор большой площади: *а* – структура; *б* — прототип

Fig. 5. Conformal piezoelectric nanogenerator of large area: a – structure; b – prototype



**Рис. 6. Энергетический текстиль на основе титаната бария:** 1 — композитные пьезоэлектрические волокна; 2 — хлопковые волокна; 3, 4 — медные электроды

Fig. 6. Barium titanate-based energy textile: 1 - composite piezoelectric fibers; 2 - cotton fibers; 3, 4 - copper electrodes



**Рис. 7. Конформный пьезонаногенератор** Fig. 7. Conformal piezoelectric nanogenerator

В процессе создания конформного PENG (рис. 7) на основе традиционного пьезоэлектрического материала PZT также была использована материнская подложка [13]. Si-пластина покрывалась (центрифугированием) вначале тонким PDMS-слоем, затем слоем активного композита, который представлял собой смесь CNT и PZT NPs в PDMS-матрице, и вновь PDMS-слоем. После сушки этот сэндвич разрезался на фрагменты 3×3 см, которые переносились на предварительно подготовленную PET/ITO-подложку. После добавления симметричной PET/ITO-подложки прототип окончательно формировался в ходе поляризации сильным электрическим полем.

При легком изгибе пальцами прототип имел следующие параметры:  $U_{oc} - 10$  В,  $I_{sc} - 1,3$  мкА. Масштабиру-



**Рис. 8. Биоимплантируемый пьезонаногенератор** *Fig. 8. Bio-implantable piezoelectric nanogenerator* 



Рис. 9. Конформный пьезонаногенератор: *a* — структура; *b* — тестирование эластичности; *с* — иллюстрация устойчивости к внешним воздействиям

Fig. 9. Conformal piezoelectric nanogenerator: a - structure; b - elasticity tests; c - illustration of resistance against external actions

емость процессов обеспечила увеличение размеров: прототип размерами  $30 \times 30$  см имел следующие параметры:  $U_{oc} - 100$  В,  $I_{sc} - 10$  мкА. Стоит отметить, что введение СNT повышало как эластичность, так и структурное совершенство активного слоя, существенно влияющее на характеристики PENG при увеличении его размеров.

Высокие пьезоэлектрические характеристики РZТ (с учетом возможностей современной инкапсуляции),

безусловно, привлекательны в создании ультраминиатюрных биоимплантируемых PENG (рис. 8) [14].

На PI-положке была сформирована активная структура из 12 блоков микрополосок PZT (толщиной ~500 нм) между Ti/Pt- и Cr/Au-электродами аналогичной конфигурации; коммутирующий Au-электрод отделялся PI-маской. Окончательная PI-инкапсуляция объяснялась тем, что этот материал биосовместим и может контактировать с тканями человеческого тела. Прототип, совмещенный с датчиком на эластичной Si-подложке, закреплялся и тестировался на стенках сердца подопытных животных. В этих условиях  $U_{oc}$  прототипа достигало 3,7 В и обеспечивало нормальную работу биоимплантируемого кардиостимулятора. Испытания на прочность внутри живого организма не выявили заметного снижения рабочих характеристик прототипа после 20 000 000 циклов работы.

В конформном гибком PENG [15] для создания полимерной матрицы активной структуры был использован силиконовый каучук, на порядок превосходящий PDMS по эластичности (рис. 9, а). Композитная активная структура содержала PMN-PT<sup>1</sup> NPs диаметром ~1 мкм и СМТ диаметром ~20 нм и длиной ~10 мкм в полимерной матрице. Распределенная сеть CNT обеспечивала электрический контакт между наночастицами и их структурирование при растяжении/сжатии. Композит формировался диспергированием предварительно приготовленных гранул активных компонентов в растворе полимера с последующим отжигом и поляризацией сильным электрическим полем. Эластичные электроды представляли собой взаимопроникающую сеть ультрадлинных (до 50 мкм) Ag NWs. Механические свойства матрицы силиконового каучука позволили обойтись без использования подложки.

Эластичность прототипа (рис. 9, *b*) была такова, что он выдерживал циклическое растяжение/сжатие на 200 % без заметного ослабления рабочих характеристик и при этом устойчиво функционировал в условиях различных внешних воздействий (рис. 9, *c*). Прототип, закрепленный на коже предплечья, имел следующие параметры:  $U_{oc} - 4$  B,  $I_{sc} - 500$  нА. Для ультрагибкого PENG большой площади (рис. 10)

Для ультрагибкого PENG большой площади (рис. 10) был выбран исследованный ранее материал KNLN [16]. Высокая дисперсность наночастиц этого материала способствовала большей равномерности объемного распределения пьезопотенциала при их включении в сетевую

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Этот материал, так же как рассматриваемый далее KNLN, превосходя PZT по пьезоэлектрическим характеристикам, характеризуется большей степенью биосовместимости.



**Рис. 10. Ультрагибкий пьезонаногенератор большой площади** Fig. 10. Ultra-flexible piezoelectric nanogenerator of large area

структуру нановолокон или наностержней металла в полимерной матрице.

Микрочастицы KNLN размерами 1...3 мкм были изготовлены по керамической технологии. Исходные компоненты —  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Nb_2O_5$  и  $Li_2CO_3$  – измельчались и смешивались в требуемой пропорции. Затем суспензия их смеси в этаноле подвергалась вакуумной сушке и кальцинированию. Полученный порошок после измельчения и просеивания спекался и повторно измельчался до формирования частиц требуемого размера. На следующем этапе в магнитной мешалке формировалась равномерная суспензия KNLN NPs и Cu NRs в этаноле. После сушки гранулы активного нанокомпозита смешивались с раствором PDMS, суспензия центрифугированием наносилась на стеклянную пластину. Далее частично отвержденный композитный слой переносился на РЕТ/ІТО-положку. Завершали формирование прототипа добавление второй РЕТ/ІТО-подложки, финишная сушка и поляризация сильным электрическим полем. Прототип размерами 30×30 см имел следующие параметры: U<sub>oc</sub> — 140 В, I<sub>sc</sub> — 8 мкА. Для функционирования прототипа меньшего размера, размещенного на задней крышке смартфона, достаточно было легкого прикосновения пальца.

#### Органические пьезонаногенераторы

В арочном конформном PENG (рис. 11) [17] активный PVDF-слой *1* был размещен между двумя Al-электродами *2* и зафиксирован на упруго изогнутой PET-подложке *3*. Такая структура обладает двумя электрически нейтральными положениями: изогнутым и выпрямленным. Генерация электрической энергии имеет место в процессе перехода между ними при приложении и снятии внешнего механического воздействия. Прототип размерами  $2 \times 4$  см и толщиной 100 мкм имел следующие параметры:  $U_{oc} - 45$ ,6 В,  $P_s - 29$ ,6 мкВт/см<sup>2</sup>. Спектр практического применения простого и эффективного прототипа сужает особенности его структуры и режима работы.

Хорошими свойствами и простотой получения пьезоэлектрической β-фазы отличается материал P(VDF-TrFE). Поскольку этот материал прозрачен и эластичен, то особый интерес представляют соответствующие адекватные структурные решения электродов. Конформный прозрачный электрод (рис. 12) [18] формировался на PEN-подложке методом нанесения Аg-сетки полимерным лезвием из раствора Ag NPs при низкой температуре. В ходе дозированного прерывистого впрыскивания раствора под лезвие полоски жидкости формировались благодаря капиллярному взаимодействию. После отжига подложка поворачивалась на 90°, и процедура повторялась. Полученная в результате сетка покрывалась G-пленкой, далее центрифугированием наносился P(VDF-TrFE)слой толщиной ~5,5 мкм. Завершающим этапом было термическое вакуумное осаждение (через маску) поверхностного Ag-электрода. Прототип после поляризации сильным электрическим полем имел следующие параметры:  $U_{oc} - 4,8$  В,  $J_{sc} - 0,51$  мкА/см<sup>2</sup>.

Конформность и прозрачность ультрагибкого PENG не в последнюю очередь определялись G-электродами (рис. 13) [19]. Тонкая (~20 мкм) PDMS-подложка формировалась центрифугированием на Си-фольге. Далее она последовательно покрывалась тремя G-монослоями, выращенными на специально подготовленной Си-подложке методом влажного переноса. Тонкий P(VDF-TrFE)-слой наносился центрифугированием с последующим отжигом, после чего на него переносился второй G-электрод. Заключительными этапами создания прототипа были травление подложки из Си-фольги и последующая поляризация структуры сильным электрическим полем. Эластичный прототип сравнивался с аналогом той же структуры, но сформированным на обычной PEN-подложке. Он характеризовался в 30 раз большей чувствительностью к внешним акустическим колебаниям (в том числе иррегулярным), нежели аналог. В зависимости от частоты и мощности внешнего воздействия  $U_{oc}$  эластичного прототипа составляло до 4 В.

Высокая чувствительность и биосовместимость ультрагибкого PENG во многом обеспечивалась CNC-под-



**Рис. 11. Арочный конформный органический пьезонаногенератор:** *1* — активный слой; *2* — электроды; *3* — подложка *Fig. 11. Arc conformal organic piezoelectric nanogenerator: 1* — *active PVDF layer; 2* — *electrodes; 3* — *substrate* 



Рис. 12. Ультрагибкий конформный пьезонаногенератор Fig. 12. Ultra-flexible conformal piezoelectric nanogenerator

– НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА, Том 19, № 8, 2017 –



Рис. 13. Прозрачный ультрагибкий пьезонаногенератор с графеновыми электродами

Fig. 13. Transparent ultra-flexible piezoelectric nanogenerator with graphene electrodes



**Рис. 14.** Ультрагибкий пьезонаногенератор на бумажной подложке Fig. 14. Ultra-flexible piezoelectric nanogenerator on a paper substrate

ложкой в сочетании с тонким активным P(VDF-TrFE)слоем (рис. 14) [20]. Особенностью технологии являлось резкое охлаждение выращенной пленки полимера, что позволило существенно снизить пористость. Инкапсуляция прототипа осуществлялась биосовместимой PPXоболочкой, которая придавала прототипу механическую прочность и защиту от внешних воздействий. В процессе испытаний прототип фиксировался на руке с помощью эластичной латексной перчатки. В таких условиях  $U_{oc}$ прототипа достигало 0,6 В.



**Рис. 15. Ультрагибкий гибридный пьезо/пиронаногенератор** *Fig. 15. Ultra-flexible hybrid piezo/pyroelectric nanogenerator* 

Дополнение PENG использованием теплоты человеческого тела<sup>2</sup> благодаря пироэлектрическому эффекту может найти применение в гибридных энергетических устройствах.

Основой такого ультрагибкого гибридного пьезо/пиронаногенератора (рис. 15) [21] служила эластичная PDMS-подложка, в объеме которой была сформирована структура поперечных микрополосок (шириной 500 мкм и высотой 7 мкм) пьезо- и пироэлектрика P(VDF-TrFE), покрытых Аи-электродами. Расстояние между микрополосками составляло 200 мкм. Эластичный верхний электрод представлял собой ультратонкий Аg-слой, покрытый сетью Ag NWs. В условиях одновременного теплового и механического воздействия прототип имел следующие параметры:  $U_{oc} - 2,5$  В,  $J_{sc} - 570$  нА/см<sup>2</sup> ( $\Delta T \sim 4$  °C, механическое растяжение — не более 15 %).

#### Трибонаногенераторы

Благодаря особенностям и возможности совмещения различных режимов функционирования TENG органично сочетаются с индивидуальными интерактивными мультифункциональными платформами.

#### Трибонаногенераторы с режимом вертикального разделения

Планарная структура TENG с режимом вертикального разделения благодаря ультрамалой толщине оптимальна для создания прозрачных устройств. Прозрачный TENG с режимом вертикального разделения (рис. 16) конструктивно представлял собой две одинаковых PETподложки с прозрачными ITO-электродами [22]. На одну из них центрифугированием наносился тонкий PDMSслой, после чего подложки совмещались таким образом, чтобы PDMS-слой контактировал с ITO-электродом. Функциональный зазор между активными слоями обеспечивался как арочной структурой, так и планарной структурой, в которой использовались разделительные угловые PDMS-прокладки.

Прототип имел следующие параметры:  $U_{oc} - 207$  В,  $I_{sc} - 7$  мкА, LT - 75 %. Высокие удельные характеристики дополняла технологическая совместимость с R2R-процессами, облегчающая перенос в промышленное производство.

Прозрачность и конформность планарного TENG (рис. 17) определялись оригинальным сочетанием компонентов его структуры [23]. G-монослои выращивались CVD-методом на материнской подложке из Cu-фольги, после чего переносились на PET-подложки. Комбинация PET-подложки и G-монослоя, наряду с высокой

прозрачностью, обеспечивала прочность, гибкость и эластичность. В прототипе две подложки, разделенные полимерными прокладками, были собраны таким образом, что внутренний G-монослой служил одновременно активным трибоэлектрическим компонентом и электродом, а внешний — электродом, РЕТ-подложка которого являлась вторым ак-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Как известно, ряд пьезоэлектрических материалов обладает одновременно и пироэлектрическими свойствами.



**Рис. 16.** Прозрачный ультратонкий трибонаногенератор Fig. 16. Transparent ultrathin triboelectric nanogenerator



**Рис. 17. Прозрачный конформный трибонаногенератор** *Fig. 17. Transparent conformal triboelectric nanogenerator* 

тивным компонентом TENG. В модифицированном прототипе G-монослои заменялись многослойной упорядоченной G-пленкой. Прототипы имели соответственно следующие параметры:  $U_{oc} - 5$  В и 9 В,  $J_{sc} - 500$  нA/см<sup>2</sup> и 1,2 мкA/ см<sup>2</sup>.

Возможности конформных TENG с режимом вертикального разделения перспективны для интеграции в обувь (энергетические стельки [24—25] и энергетические кроссовки [26]).

Однослойный TENG (рис. 18, *a*) представлял собой сочетание PET/ITO-подложки и электрода из Cu-фольги, покрытого активным PDMS-слоем. Эффективность контакта активных полимерных слоев обеспечивалась микрорельефной структурой поверхности PDMS-слоя в виде полусфер. В качестве материала разделителя рассматривались хлопок, смесь хлопка и нейлона, а также оказавшийся наиболее эффективным PU. На энергетические характеристики прототипа размерами 4,5×4,5 см влияли не только выбор материала, но также размеры, число и расположение разделительных блоков. Оптимизированный прототип в процессе ходьбы имел следующие параметры:  $U_{oc} - 125$  В,  $I_{sc} - 40$  мкА. Основой многослойного TENG служила зигзагооб-

Основой многослойного TENG служила зигзагообразная Кt-подложка (рис. 18, *b*). Один из активных слоев был выполнен из PTFE, другой — из Al. Предварительное химическое травление Al-фольги обеспечивало нанопористую структуру ее поверхности. В рабочем положении TENG складывался, и все его активные компоненты, соответственно параллельно соединенные между собой, обеспечивали режим с вертикальным разделением. Прототип, встроенный в стельку обуви (в наиболее нагруженные в процессе ходьбы области), имел следующие параметры:  $U_{oc} - 220$  В,  $I_{sc} - 600$  мкА.

Дальнейшим развитием многослойного TENG была его интеграция непосредственно в обувь (рис. 19). Зигзагообразная Кt-подложка являлась основой устройства, число изгибов (слоев) достигало 15. Отдельные участки подложки покрывались поочередно с обеих сторон активными Al- и FEP-слоями, поверх которых осаждались Cu/Cr-электроды. Для улучшения контакта поверхность активных слоев наноструктурировалась травлением. 15-слойный прототип TENG *1* размерами 5,7×5,2 см и толщиной 2,4 см имел массу всего 46 г и без затруднений интегрировался в подошву кроссовки. Этот прототип при спокойной ходьбе имел следующие параметры:  $U_{oc}$  — 380 В,  $P_{out}$  (на выходе преобразователя, обес-



Рис. 18. Конформные трибонаногенераторы с режимом вертикального разделения: a — однослойный; b — многослойный Fig. 18. Conformal triboelectric nanogenerators with vertical contactseparation mode: a — single-layer; b — multilayer



**Рис. 19. Энергонезависимая спортивная экипировка:** 1 -многослойный трибонаногенератор, интегрированный в обувь; 2 -шагомер; 3 -датчик сердечного ритма; 4 -датчик температуры тела *Fig. 19. Energy-independent sportswear:* 1 -*multilayer triboelectric nanogenerator integrated into footwear;* 2 -*pedometer;* 3 -*cardiac rate sensor;* 4 -*body temperature sensor* 



**Рис. 20. Ультрагибкий трибонаногенератор, интегрированный в одежду:** *a* — структура; *b* — прототип *Fig. 20. Ultra-flexible triboelectric nanogenerator integrated into clothes:* 

печивающего согласование параметров с устройствами носимой электроники) — 1,044 Вт. В процессе испытаний после 180 000 рабочих циклов снижение характеристик TENG выявлено не было. Кроссовки обеспечивали энергонезависимость спортивной экипировки, в состав которой входили датчики и мониторы температуры тела и ритма сердца, а также шагомер.

Логичным дополнением энергетической обуви может служить интеграция TENG в одежду. Структура ультрагибкого TENG с режимом вертикального разделения [27] в этом случае была максимально облегчена (рис. 20, *a*), прототип состоял из двух несоединенных между собой частей. Подложки как таковые отсутствовали, их функции выполняли два слоя ткани рубашки (рис. 20, *b*). На одном из них был размещен электрод из Al-фольги, на втором — электрод из Cu-фольги с PDMS-покрытием. PDMS-слой формировался на вспомогательной AAM центрифугированием. Наноструктура поверхности мембраны передавалась полимерному слою, который далее на-

ноимпринтингом переносился на рабочую подложку. Прототип размерами  $7 \times 2$  см и толщиной 0,8 мм при спокойной ходьбе имел следующие параметры:  $U_{oc}$  — 83 В,  $J_{sc}$  — 0,32 мкА/см<sup>2</sup>.

Волоконный TENG с твист-структурой (рис. 21) [28] был создан на основе волокон промышленно выпускаемой хлопковой ткани диаметром ~240 мкм. Эти волокна предварительно обрабатывались раствором азотной кислоты для повышения гидрофильности поверхности. Далее они покрывались MWCNT-электродом из предварительно приготовленных наночернил. Часть волокон покрывалась активным слоем трибоэлектрически отрицательного РТFE, диаметр полученных коаксиальных волокон составлял ~500 мкм. Структура полимерного слоя представляла собой совокупность овальных PTFE NPs диаметром не более 200 нм. Волокна с полимерным покрытием были поляризованы сильным электрическим полем, что привело к образованию на их поверхности отрицательного статического заряда. Потенциал поверхности непосредственно после обработки составлял 660 В, далее он снижался до 470 В в течение 30 ч и сохранялся как минимум в течение 20 дней.

Полученные волокна двух видов сплетались в твистструктуру таким образом, чтобы при скреплении концов волокон они были пространственно разделены между собой. Волокна без полимерного покрытия заземлялись. При подключении к внешней цепи электродные слои волокон твист-структуры приобретали (благодаря электростатической индукции) положительный заряд, суммарно равный отрицательному заряду полимерного слоя. При растяжении волокна сближались друг с другом. При этом заряд, индуцируемый на электроде волокна без полимерного покрытия, возрастал, приводя к появлению потока электронов из электрода второго волокна, балансирующего равновесие. Стоит отметить, что касание волокон не оказывало воздействия на поверхностный заряд диэлектрического PTFE. В ходе сжатия волокна восстанавливали первоначальную форму, расстояние между ними возрастало, что создавало поток электронов между электродами в обратном направлении.

Прототип из двух волокон длиной ~9 см, сплетенных между собой 8 раз, был интегрирован в обычную ткань. При слабом растяжении (~2,15 %)  $P_s$  прототипа составляла ~0,1 мкВт/см<sup>2</sup>, что сопоставимо с энергопотреблением миниатюрных биодатчиков.

Основой энергетического TENG-текстиля (рис. 22) [29] являлись PET-волокна с электролитическим Ад-покрытием. На этих волокнах гидротермальным методом выращивались радиальные массивы ZnO NWs, которые служили структурным шаблоном для наносимого на них тонкого PDMS-слоя. Из полученных волокон ткалось полотно, второе полотно ткалось из металлизированных волокон. Полотна скреплялись между собой по торцам, образуя пространственно распределенный TENG



**Рис. 21. Волоконный трибонаногенератор и его интеграция в ткань:** *1* — хлопковое волокно; *2* — электрод; *3* — активный слой

Fig. 21. Fiber triboelectric nanogenerator and its integration into a fabric:  $1 - \cot ton$  fiber; 2 - electrode; 3 - active layer



**Рис. 22.** Энергетический трибоэлектрический текстиль Fig. 22. Triboelectric energy textile

a

– structure; b – prototype



Рис. 23. Интеллектуальная энергонезависимая одежда: 1 — трибонаногенератор; 2 — дисплей; 3 — светодиоды; 4 — автомобильный брелок; 5 — блок управления

Fig. 23. Energy-independent smart clothes: 1 - triboelectric nanogenerator; 2 - display; 3 - LEDs; 4 - key fob; 5 - control unit

с режимом вертикального разделения активных Аg- и PDMS-слоев. Особенностями предложенного решения было как масштабирование площади устройства, так и формирование многослойных структур. Однослойный и четырехслойный прототипы одинаковой площади имели соответственно следующие параметры:  $U_{oc}$  — 120 и 170 В,  $I_{sc}$  — 65 и 120 мкА.

Оптимизированный трехслойный прототип TENG 1 был интегрирован в интеллектуальную энергонезависимую одежду (рис. 23) [29]. Кроме него, в ее состав входили LC-дисплей 2, шесть зеленых светодиодов 3 подсветки рисунка, закрепленный на манжете брелок автомобильной сигнализации 4 и блок управления 5 в специальном кармане. Функционирование всех компонентов в процессе испытаний полностью обеспечивалось энергетическим TENG-текстилем.

#### Трибогенераторы с режимом скольжения (слайдеры)

Основу ультрагибкого ленточного TENG-слайдера [30] составляли тонкие PTFE-подложки. Сформированные на них идентичные электроды представляли собой поперечные Ті-микрополоски толщиной 20 нм, соединенные между собой с одной стороны подложки вдоль направления скольжения (рис. 24, a, b). Расстояние между микрополосками электродов равнялось их ширине, при этом электроды были пространственно смещены друг относительно друга на половину ширины микрополоски. Контактирующие между собой поверхности подложек были модифицированы таким образом, что их структура представляла собой совокупность PTFE NPs (рис. 24, c).

Подготовленные исходные части TENG механически не соединялись между собой, а размещались на взаимно смещающихся объектах. Внешние и внутренние электроды двух частей коммутировались между собой, причем последние образовывали так называемый базовый электрод. Исходным являлось положение, при котором микрополосы верхних и нижних электродов полностью перекрывали друг друга. Электроды были синхронизированы конструкцией слайдера, их периодическая структура электродов обеспечивала циклическую воспроизводимость процессов при прямом и обратном движении.

Достоинством ленточного TENG являлось использование внешних воздействий низкой частоты (например, движений ноги при ходьбе). В процессе испытаний прототип с эффективной площадью контакта 20 см<sup>2</sup>, размещенный на внутренней поверхности и на подкладке брюк, имел следующие параметры:  $U_{oc} - 700$  В,  $I_{sc} - 7,5$  мкА. Скорость взаимного смещения частей прототипа при спокойной ходьбе не превышала 10 м/с.

Энергетический ленточный TENG-текстиль с режимом скольжения был интегрирован в одежду (рис. 25) [31]. Выглядело это следующим образом. РЕТ-волокна металлизировались Ni-оболочкой, часть их далее покрывалась РРХ-оболочкой. Полоски шириной 4 мм и длиной 35 мм, сотканные из волокон различного вида, наносились на Кt-подложки. Структура полосок, по сути, воспроизводила структуру, использованную ранее в ленточном TENG-слайдере. Пространственно разделенные



**Рис. 24. Трибонаногенератор-слайдер:** a -структура ленты; b -прототип ленты; c -наноструктура полимерной подложки *Fig. 24. Sliding triboelectric nanogenerator:* a -*ribbon structure;* b -*ribbon prototype;* c -*polymer substrate nanostructure* 



Рис. 25. Энергетический трибоэлектрический текстиль, интегрированный в одежду Fig. 25. Triboelectric energy textile integrated into clothes

подложки интегрировались в рубашку: одна — в рукав, вторая — в корпусную часть, их совмещение и контакт при движениях руки образовывали TENG с режимом скольжения.

Прототип энергетического TENG-текстиля в режиме спокойной ходьбы имел следующие параметры:  $U_{oc}$  – 120 В,  $I_{sc}$  – 15 мкА. Скорость взаимного смещения составных частей TENG не превышала 0,75 м/с.

Сочетание двух режимов работы — режима вертикального разделения и режима скольжения — стало ос-



**Рис. 26. Гибридный энергетический текстиль** *Fig. 26. Hybrid energy textile* 



**Рис. 27. Прозрачный одноэлектродный трибонаногенератор:** *а* — клавиатурный; *b* — экранный; *с* — матричный

Fig. 27. Transparent single-electrode triboelectric nanogenerator: a - keyboard; b - display; c - matrix



**Рис. 28. Конформный трибонаногенератор:** *а* — структура электродов; *b* — эластичные электроды; *с* — прототип

Fig. 28. Conformal triboelectric nanogenerator: a - electrode structure; b - elastic electrodes; c - prototype

новой энергетического TENG-текстиля (рис. 26) [32]. Толщина его составляла 0,34 мм, а интеграция в обычную ткань проводилась в процессе изготовления.

В TENG-текстиле сочетались Cu-электрод (он же активный трибоэлектрический слой) диаметром ~33 мкм и композитный электрод, представлявший собой полоски Cu-фольги толщиной ~30 мкм и шириной ~300 мкм, покрытые с двух сторон трибоэлектрически активными PTFE-слоями толщиной ~33 мкм. Прототип TENGтекстиля площадью 4×4 см, интегрированный в шерстя-

ную ткань, был дополнен прототипом DSSC-текстиля площадью  $4 \times 1$  см. В совокупности гибридное энергетическое устройство имело следующие параметры:  $U_{oc} - 80$  В,  $I_{sc} - 0.2$  мА. В процессе ходьбы при солнечном свете  $P_{out}$  достигала 0,8 мВт, что было достаточно для питания наручных электронных часов или зарядки LIB смартфона.

#### Одноэлектродные трибонаногенераторы и трибонаногенераторы с режимом внешнего электрода

Прозрачный одноэлектродный TENG наклеивался на клавиши клавиатуры компьютера или на экран смартфона [33]. Прототип представлял собой прозрачный ІТО-электрод, покрытый тонким (400 мкм) PDMSслоем. Пирамидальный микрорельеф поверхности этого слоя формировался в процессе выращивания на Si-подложке. Прототип больших размеров (4,5×6,5 см) при легком касании его пальцами имел следующие параметры: *U<sub>oc</sub>* — 100 В, *J<sub>sc</sub>* — 8 мкА/м<sup>2</sup>. Прототипы меньших размеров (1×1 см) были наклеены на клавиши ноутбука и на экран смартфона в местах наиболее частого касания (рис. 27, *a*, *b*). Для защиты от внешних механических повреждений они предварительно инкапсулировались. Эти прототипы при тех же условиях имели следующие параметры:  $U_{oc}$  — 60 В,  $I_{sc}$  — 3,5 мкА. Дальнейшим развитием идеи стал прототип (рис. 27, с), который может использоваться как генератор или как энергонезависимая матрица высокочувствительных тактильных датчиков.

Конформный одноэлектродный TENG при размещении на теле человека принимал требуемую форму [34]. Его отличительной особенностью было использование как изгибающих, так и растягивающих внешних механических воздействий.

Основу ультрагибкого конформного прототипа составляли две высокоэластичные специально приготовленные PDMS-подложки. Методом



**Рис. 29.** Энергетический трибоэлектрический текстиль Fig. 29. Triboelectric energy textile

магнетронного осаждения на них были в два этапа нанесены Сu-электроды. Вначале с помощью специальной маски формировалась структура параллельных зигзагообразных микрополос, которую авторы назвали "змеиным узором", далее она покрывалась ультратонким Cu-слоем (рис. 28, *a*, *b*). Сердцевиной сэндвич-структуры была тонкая Kt-пленка, поверхность которой с двух сторон была наноструктурирована с помощью RIE. Волнообразная форма придавалась пленке термообработкой с последующим быстрым охлаждением благодаря высокой термопластичности каптона. В процессе сборки сэндвичструктура механически скреплялась по краям Kt-лентами (рис. 28, *c*), размеры прототипа составляли 7,5×5 см.

Полученный таким образом прототип представлял собой два одноэлектродных TENG в режиме вертикального разделения, которые были синхронизированы благодаря параллельной интеграции. В сравнении с прототипом на основе плоской Кt-пленки, параметры эластичного прототипа были выше в 70 раз:  $U_{oc}$  — 700 В,  $I_{sc}$  — 75 мкА.

Энергетический TENG-текстиль с режимом активного внешнего слоя внешним видом напоминал циновку [35]. Его основу составляли полоски (290 × 7 мм) трибоэлектрически активных нейлона и РЕТ, а также электродные полоски (270 × 5 мм) хлопковой ткани, волокна которой были покрыты тонким Ад-слоем. С помощью скотча электродные полоски закреплялись в прототипе между двумя акриловыми полосками и РЕТ-полосками соответственно. Полученные таким образом электроды, которые авторы назвали нейлоновыми (~360 мкм толщиной) и полиэстеровыми (~460 мкм толщиной), сплетались, электроды одного вида параллельно коммутировались.

Мультирежимный механизм функционирования (сочетающий режим вертикального разделения и режим скольжения) энергетического TENG-текстиля был связан с особенностями его структуры и разнообразием внешних воздействий при использовании в составе одежды или обуви. Стоит отметить, что активным внешним слоем могли служить полоски различных материалов: акрила, полиэстера, хлопка, бумаги. В реальных условиях работы сочетание режимов TENG определялось как деформацией его структуры в целом, так и параметрами деформирующих воздействий. Прототип в деформированном состоянии и в отсутствие деформации имел соответственно следующие параметры:  $U_{oc} - 100$  и 25 В,  $I_{sc} - 2,5$  и 1,2 мкА. Конкретное сочетание режимов работы энергетического TENG-текстиля будет определяться интеграцией в обувь или одежду (рис. 29) [35].

#### Заключение

Представленный краткий обзор позволяет с уверенностью говорить о том, что устройства механоактивируемой ультрагибкой конформной наноэнергетики, интегрируемые в одежду, обувь, эпидермальные или имплантируемые в тело человека, сегодня представляют собой одно из наиболее инновационных направлений развития интеллектуальной техносферы.

#### Список литературы

1. **Wang Z. L., Wu W.** Nanotechnology-enabled energy harvesting for self-powered micro-/nanosystems // Angewandte Chemie International Edition. 2012. Vol. 51. P. 2–24.

2. Wang Z. L., Zhu G., Yang Y., Wang S. and Pan C. Progress in nanogenerators for portable electronics // Materials Today. 2012. Vol. 15. P. 532–543.

3. Wu H., Huang Y., Xu F., Duan Y., and Yin Z. Energy harvesters for wearable and stretchable electronics: from flexibility to stretchability // Advanced Materials. 2016. Vol. 28. P. 9881–9919.

4. Ильин С. Ю., Лучинин В. В. Гибридная волоконная наноэнергетика (е-нанотекстиль) для автономного обеспечения жизнедеятельности человека // Биотехносфера, 2016. № 3-4 (45-46). С. 49-72.

5. Lee S., Bac S.-H., Lin L., Yang Y., Park C., Kim S.-W., Cha S. N., Kim H., Park Y.-J. and Wang Z. L. Super-flexible nanogenerator for energy harvesting from gentle wind and as an active deformation sensor // Advanced Functional Materials. 2013. Vol. 23. P. 2445–2449.

6. Lee S., Hinchet R., Lee Y., Yang Y., Lin Z.-H., Ardilla G., Montes H., Mouis M., and Wang Z. L. Ultrathin nanogenerators as self-powered/active skin sensors for tracking eye ball motion // Advanced Functional Materials. 2014. Vol. 24. P. 1163–1168.

7. Chang S., Kim S., Lee J.-H., Kim K., Kim S.-W., Kang C.-Y., Yoon S.-J. and Kim Y.-S. All-solution-processed flexible thin film piezoelectric nanogenerator // Advanced Materials. 2012. Vol. 24. P. 6022–6027.

8. Lee K., Kumar B., Seo J.-S., Kim K.-H., Sohn J., Cha S., Choi D., Wand Z. L. and Kim S.-W. P-type polymer-hybridized high-performance piezoelectric nanogenerators // Nano Letters. 2012. Vol. 12. P. 1959–1964.

9. Lee M., Chen C.-Y., Wang S., Cha S., Park Y., Kim J., Chou J.-L. and Wang Z. L. A hybrid piezoelectric structure for wearable nanogenerators // Advanced Materials. 2012. Vol. 24. P. 1759—1764.

10. Wu J., Xu C., Zhang Y., Yang Y., Zhou Y. and Wang Z. L. Flexible and transparent nanogenerators based on a composite of lead-free  $ZnSnO_3$  triangular-belts // Advanced Materials. 2012. Vol. 24. P. 6094–6099.

11. Park K., Lee M., Liu E., Moon S., Hwang J-T., Zhu G., Kim J.-E., Kim S.-O., Kim D.-K., Wang Z. L. and Lee K.-S. Flexible nanocomposite generator made of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles and graphitic carbons // Advanced Materials. 2012. Vol. 24. P. 2999–3004.

12. Zhang M., Gao T., Wang J. and Chen L. A hybrid fibers based wearable fabric piezoelectric nanogenerator for energy harvesting application // Nano Energy. 2015. Vol. 13. P. 298–305.

13. **Park K.-I., Jeong C., Ryu J., Hwang G.-T. and Lee K.** Flexible and large-area nanocomposite generators based on lead zirconate titanate particles and carbon nanotubes // Advanced Energy Materials. 2013. Vol. 3. P. 1539–1544.

14. Dagdeviren C., Yang B., Su Y., Tran P., Joe P., Anderson E., Xia J., Doraiswamy V., Dehdashti B., Feng X., Lu B., Poston R., Khalpey Z., Ghaffari R., Huang Y., Slepian M. and Rogers J. Conformal piezoelectric energy harvesting and storage from motions of the heart, lung, and diaphragm // PNAS. 2014. Vol. 111. P. 1927–1932. 15. Jeong C., Lee J., Han S., Ryu J., Hwang G., Park D., Park J., Lee S., Byan M., Ko S. and Lee K. A hyper-stretchable elastic-composite energy harvester // Advanced Materials. 2015. Vol. 27. P. 2866–2875.

16. Jeong C., Park K.-I., Ryu J., Hwang G. and Lee K. Largearea and flexible lead-free nanocomposite generator using alkaline niobate particles and metal nanorod filler // Advanced Functional Materials. 2014. Vol. 24. P. 2620–2629.

17. Han M., Liu W., Zhang X., Meng B. and Zhang H. Investigation and characterization of an arc-shaped piezoelectric generator // Science China Technological Science. 2013. N. 56. P. 2636–2641.

18. **Park J., Lee D., Seung W., Sun Q., Kim S.-W. and Cho J.** Metallic grid electrode fabricated via flow coating for high-performance flexible piezoelectric nanogenerators // The Journal of Physical Chemistry C. 2015. Vol. 110. P. 7802–7808.

19. Lee J.-H., Lee K., Kumar B., Tien N., Lee N.-F. and Kim S.-W. Highly sensitive stretchable transparent piezoelectric nanogenerators // Energy & Environmental Science. 2013. Vol. 6. P. 169–175.

20. Won S., Sheldon M., Mostovych N., Kwak J., Chang B.-S., Ahn C., Kingon A., Kim I. and Kim S.-H. Piezoelectric poly(vinylidene fluoride trifluoroethylene) thin film-based power generators using paper substrates for wearable device applications // Applied Physics Letters. 2015. Vol. 10 (202901).

21. Lee J.-H., Ryu H., Kim T.-Y., Kwak S.-S., Yoon H.-S., Kim T.-H., Seung W. and Kim S.-W. Thermally induced strain-coupled highly stretchable and sensitive pyroelectric nanogenerators // Advanced Energy Materials. 2015. Vol. 5 (1500704).

22. Fan F., Luo J., Tang W., Li C., Zhang C., Tian Z. and Wang Z. L. Highly transparent and flexible triboelectric nanogenerators: performance improvements and fundamental mechanisms // Journal of Materials Chemistry A. 2014. Vol. 2. P. 13219–13225.

23. Kim S., Gupta M., Lee K., Sohn A., Kim T., Shin K.-S., Kim D., Kim S., Lee K., Shin H.-S., Kim D.-W. and Kim S.-W. Transparent flexible graphene triboelectric nanogenerators // Advanced Materials. 2014. Vol. 26. P. 3918–3925.

24. Hou T.-C., Yang Y., Zhang H., Chen J., Chen L.-S. and Wang Z. L. Triboelectric nanogenerator built inside shoe insole for harvesting walking energy // Nano Energy. 2013. Vol. 2. P. 856–862.

25. Hou T.-C., Yang Y., Zhang H., Chen L.-S. and Wang Z. L. Power-generating shoe insole based on triboelectric nanogenerators

for self-powered consumer electronics // Nano Energy. 2013. Vol. 2. P. 688–692.

26. Niu S., Wang X., Yi F., Zhou S. and Wang Z. L. A universal self-charging system driven by random biomechanical energy for sustainable operation of mobile electronics // Nature Commununications. 2015. Vol. 6 (8975).

27. Zhang H., Yang Y., Hou T.-C., Su Y., Hu C. and Wang Z. L. Triboelectric nanogenerator built inside clothes for self-powered glucose biosensors // Nano Energy. 2013. Vol. 2. P. 1019–1024.

28. Zhong J., Zhang Y., He Q., Wang Z. L. and Zhou J. Fiberbased generator for wearable electronics and mobile medication // ASC Nano. 2014. Vol. 8. P. 6273–6280.

29. Seung W., Gupta M., Lee K., Shin K.-S., Lee J.-H., Kim T., Kim S., Lin J., Kim J and Kim S.-W. Nanopatterned textile-based wearable triboelectric nanogenerator // ACS Nano. 2015. Vol. 9. P. 3501—3509.

30. Zhu G., Zhou Y., Bai P., Meng X., Jing Q., Chen J. and Wang Z. L. A shape-adaptive thin-film-based approach for 50 % high-efficiency energy generation through micro-grating sliding electrification // Advanced Materials. 2014. Vol. 26. P. 3788–3796.

31. Pu X., Song W., Liu V., Sun C., Du C., Jiang C., Huang X., Zou D., Hu V. and Wang Z. L. Wearable power-textiles by integrating fabric triboelectric nanogenerators and fiber-shaped dye-sensitized solar cells // Advanced Energy Materials. 2016. Vol. 6 (1601048).

32. Chen J., Huang Y., Zhang N., Zou H., Liu R., Tao C and Wang Z. L. Micro-cable structured textile for simultaneously harvesting solar and mechanical energy // Nature Energy. 2016. Vol. 1 (16138).

33. Yang Y., Zhang H., Lin Z.-H., Zhou J., Jing Q., Su Y., Yang J., Chtn J., Hu C. and Wang Z. L. Human skin based triboelectric nanogenerators for harvesting biomechanical energy and as self-powered active tactile sensor system // ASC Nano. 2013. Vol. 7. P. 9213–9222.

34. Yang P.-K., Lin L., Yi F., Li X., Pradel K., Zi C., Wu C.-I., He J.-H., Zhang Y. and Wang Z. L. A flexible, stretchable and shape-adaptive approach for versatile energy conversion and self-powered biomedical monitoring // Advanced Materials. 2015. Vol. 27. P. 3817–3824.

35. Zhou T., Zhang C., Bao C., Fan F., Tang W. and Wang Z. L. Woven structured triboelectric nanogenerator for wearable devices // ACS Applied Materials & Interfaces. 2014. Vol. 6. P. 14695–14701.

#### V. V. Luchinin, D. Sc., Prof., Head of Chair, cmid@mail.ru,

S. Yu. Ilyin, Ph. D., Head of Laboratory, isust@mail.ru,

Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 197376, Russian Federation

Corresponding autor:

Ilyin Sergey Yu., Ph. D., Head of Laboratory, Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 197376, Russian Federation, e-mail: isust@mail.ru

# Mechanoactivated Ultraflexible Conformal Integrable Energy Recuperators

Received on May 15, 2017 Accepted on May 30, 2017

The article presents an overview of modern devices of individual mechanoactivated ultra-flexible conformal nanoenergetics. The materials science basis and technological solutions of mechanically activated (pressure, friction, sliding) ultraflexible conformal energy-supplying micro- and nanoelements — energy recuperators are considered. Modern solutions of piezo-nanogenerators based on traditional nanostructures (zinc oxide, barium titanate, lead zirconate titanate) and promising inorganic and organic active materials, as well as tribonogenerators with vertical separation mode, slip regime, single-electrode regime and external electrode mode are presented. The demonstrated functionality of ultra-flexible conformal nanogenerators for use as non-volatile high-sensitivity sensors, as well as for creating hybrid power devices based on them. The possibilities of integrating conformal ultra-flexible nanoenergetics devices with structural elements of clothing and footwear, as well as their epidermal placement directly on the surface of the skin or implantation in the human body, are provided by a combination of ultraflexibility, conformance, transparency and biocompatibility in mechanically activated nano-generators. Conformal ultra-flexible nanoenergetics devices allow to provide the non-volatile needs of interactive multi-functional platforms (artificial skin, electronic skin, intelligent textiles), oriented to the development of the personified intellectual technosphere as an integral part of the currently emerging comfortable environment.

**Keywords:** mechanically activated conformal ultra-flexible nano-energy, individual power supply systems, piezo nanogenerators, tribo nanogenerators, hybrid nanoenergetic devices, energy textiles.

#### For citation:

Ilyin Sergey Yu., Luchinin V. V. Mechanoactivated Ultraflexible Conformal Integrable Energy Recuperators, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2017, vol. 19, no. 8, pp. 481–498.

DOI: 10.17587/nmst.19.481-498

#### Physical quantities and technical parameter notations:

 $I_{sc}$  — short-circuit current  $J_{sc}^{c}$  — short-circuit current density LT — light transmission coefficient  $P_{out}$  — output power  $P_s$  — specific power per unit area  $U_{oc}$  — open-circuit voltage **Abbreviations:** AAM - anodized aluminum membrane CNT - carbon nanotubes CVD - chemical vapor deposition DSSC - dye-sensitized solar cell FEP — fluorinated ethylene propylene G - grapheneITO - indium tin oxide **KNLN** chemical compound  $0,942(K_{0,480}Na_{0,535})NbO_3 - 0,058(LiNbO_3)$ Kt – Kapton, a kind of commercially produced PI MWCNT - multi-walled carbon nanotubes NPs - nanoparticles NRs – nanorods NWs - nanowires P(VDF-TrFE) – poly[(vinylidenefluoride-co-trifluoroethylenel P3HT - poly(3-hexylthiophene)PC<sub>61</sub>BM - [6,6]-phenyl-C61 butyric acid methylester PDMS – polydimethylsiloxane PEDOT:PSS — poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate PEN – polyethylene naphthalate PENG - piezoelectric nanogenerator PET — polyethylene terephthalate PI – polyimide PMMA – polymethylmethacrylate PMN-PT chemical compound \_ 0,65{Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>}-0,35{PbTiO<sub>3</sub>} PPX – parylene PS - polystyrene PTFE — poly(tetrafluoroetylene) PU – polyurethane PVC – polyvinyl chloride PVDF – polyvinylidene fluoride PZT - lead zirconate titanate R2R - roll-two-roll RGO - reduced graphene oxide RIE — reactive ion etching TENG - triboelectric nanogenerator

#### Introduction

Rapid smartization of the technosphere responsible for human environment comfort is impossible without adequately harmonized power engineering solutions. One of the directions of smart technosphere formation is creation of individual interactive multifunctional platforms capable of being integrated with biological objects, including micro- and nanosystems, or can be combined with the structural components of clothes or footwear, or fixed epidermally on skin surface, or implanted into a human body. Thus, the main requirements to the functional constituents of the said micro- and nanosystems are determined to be flexibility, conformity, and biocompatibility [1-4].

The purpose of the present paper is the overview of technologic solutions in the field of mechanically-activated (by pressure, friction, or sliding) ultra-flexible conformal energysupply micro- and nano-elements (energy recuperators).

#### **Piezoelectric nanogenerators**

Ultra-flexible conformal piezoelectric nanogenerators (PENGs) based on inorganic and organic piezoelectric materials are presented.

#### Inorganic piezoelectric nanogenerators

Ultra-flexible PENGs were based on ZnO piezoelectric on Al foil substrate. The substrate of one of the prototypes (Fig. 1, *a*) [5] was preliminary coated with a thin (2  $\mu$ m) PMMA layer; the other prototype's (Fig. 1, *b*) [6] substrate was anodized. The microporous coatings were covered with a thin ZnO layer replicating their surface morphology. This provided the possibility to optimize the structure of vertical ZnO NW arrays in the course of their hydrothermal growth (the wire length was about 2  $\mu$ m). Finally, the nanowire arrays were fixed with a 2  $\mu$ m thick PMMA matrix. After that, Al electrodes of thickness about 50 nm were formed.

Due to their low weight and flexibility, the prototypes presented in the Figs. 1, c, d, e could be used in various conditions. Being attached to a flag, one of them harvested energy from a flag fabric waved by the wind. At the air flow rate up to 6 m/s, the characteristics of the prototype were as follows:  $U_{oc} = 200 \text{ mV}$  and  $I_{sc} = 200 \text{ nA}$ . Parameters of another prototype located on a face skin as an independent highly sensible transducer were  $U_{oc} = 200 \text{ mV}$  and  $I_{sc} = 2 \text{ nA}$ ; these being due to the eyelids' and facial muscles' movements.

Ultrathin flexible PENG (Fig. 2) [7] was subject to bending and twisting actions from human body movements and used the energy generated thereof. The active component of the structure on a PET/ITO substrate was a thin (about 87 nm) layer of polycrystalline ZnO. The morphology of the nanocrystal structure was such that the layer's piezoelectric resource was not inferior to that of an oriented nanowire array. The active layer was formed by whirling, as well as thin intermediate layers of P3HT:PC61BM (~25 nm) and PEDOT:PSS (~15 nm), which optimized free charge carrier transport to the Ag electrode. Ag-ink electrode was formed by the silkscreening technique. A prototype located on an arm possessed the parameters  $U_{oc} = 0.6$  V,  $J_{sc} = 55$  nA/cm<sup>2</sup> and could be used as a highly sensitive deformation pickup. Higher performances were demonstrated by a set of concatenated prototypes of bigger dimensions:  $U_{oc} = 1,4 \text{ V}, J_{sc} = 8.133 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$  [8].

Hybridization of active ZnO nanostructures and polymer matrices with piezoelectric properties was used in both planetype- and fiber ultra-flexible PENGs [10]. A vertical ZnO NW array in PVDF matrix served as a composite active layer. To increase the sensitivity of a planar prototype (Fig. 3, *a*) on a Kt substrate, it was equipped with an additional PS substrate. Elastic central fiber was the base of a coaxial fiber prototype (Fig. 3, *b*). Au/Cr counter electrodes were used in both cases. In the course of the prototypes manufacture, the vertical and radial ZnO NW arrays were grown hydrothermally and the polymer matrix was formed by whirling. Activation of the piezoelectric properties of PVDF was achieved by the prototype formation in a strong electric field. Planar and fiber prototypes had the electrical outputs of  $U_{oc}$  200 and 30 mV and  $J_{sc}$  10 and 2 nA/cm<sup>2</sup>, correspondingly. Prototypes encapsulated with a polymer coating were viewed upon as the individual devices (Fig. 3, *c*); the fiber PENG could have been integrated into an energy textile.

Besides the hybrid solutions, ZnSnO<sub>3</sub> [10], a material with higher piezoelectric characteristics, was considered an alternative to ZnO. The active components of a transparent ultrathin PENG (Fig. 4) were composite ZnSnO<sub>3</sub> NWs in PDMS matrix. Up to 800  $\mu$ m long ribbons narrowing to one end were used as the nanofibers placed not at right angle, but parallel to the PET substrate. The output parameters of the minuscule transparent prototype under the action of finger movements made at working with a computer mouse were  $U_{oc} = 5.3$  V and  $I_{sc} = 0.13$   $\mu$ A.

Active composite structure based on carbon nanomaterials [11] imparted elasticity to a flexible PENG of a larger area based on the popular piezoelectric material BaTiO<sub>3</sub>. Two Kt substrates with magnetron-sputtered composite electrodes of thin Au (~100 nm) and Cr (~10 nm) layers (Fig. 5) served the base of a conformal prototype. The active component was formed by whirling a preliminary prepared suspension containing PDMS matrix, hydrothermally grown BaTiO<sub>3</sub> NPs, and CNT- or RGO NPs. At the final stage, polarization with a strong electric field was realized. The prototype of a larger area (Fig. 5) was tested to demonstrate the performance stability after 3000 bending and extension cycles. In conditions comparable to those of human muscle contraction, the parameters of the prototype made  $U_{oc} = 3.2$  V and  $I_{sc} = 350$  nA.

Composite BaTiO<sub>3</sub>/PVC fibers (Fig. 6) provided for the combination of piezoelectric properties and elasticity necessary for energy PENG-textile [12] development. BaTiO<sub>3</sub> NWs, the composite fiber's component, were obtained by topochemical synthesis and hydrothermal growth. The nanofibers were mixed with PVC powder, and the suspension was extruded to form the composite fibers 60 to 70 µm in diameter. Besides the composite fibers, the hand-knitted energy textile contained also insulating cotton fibers (2) and thin Cuwire electrodes (3). The external commutation was realized with two Cu electrodes (4) parallel to the composite piezoelectric fibers. Initially, the prototype on a flexible polymer substrate was studied and later it was integrated into an elbow pad. This version required the prototype additional isolation from contact with the skin. Under the effect of arm movement, the energy PENG-textile prototype had the following parameters:  $U_{oc} = 1.9$  V and  $I_{sc} = 24$  nA.

In the course of a conformal PENG (Fig. 7) development on the basis of PZT (the usual piezoelectric material), a mother substrate was used [13]. A silicon plate was whirlcoated at first with a thin PDMS layer, then with a layer of active composite (CNT/PZT NP mixture) in PDMS matrix and, finally, again with a PDMS layer. After drying, the sandwich was cut into the 3×3 cm fragments, which were transfered onto a prepared PET/ITO substrate. After addition of a symmetric PET/ITO substrate, the prototype fabrication was completed with the polarization under the effect of a strong electric field. A light flexure of fingers produced the following electrical outputs of the prototype:  $U_{oc} = 10$  V and  $I_{sc} = 1,3$  µA. Scalability of the production processes ensured the possibility to increase the size of the prototype; the parameters of a prototype of the area 30×30 cm were  $U_{oc} = 100$  V and  $I_{sc} = 10$  µA. It worth mentioning that introduction of CNT increased the active layer's elasticity and structural perfection, the latter essentially affecting PENG's characteristics at an increase in the prototype dimensions.

High piezoelectric characteristics of PZT (with a glance to the encapsulation resources) are surely attractive for ultraminiature bio-implantable PENG creation (Fig. 8) [14].

An active structure of 12 about 500 nm thick PZT microstrip blocks was formed on a PI substrate between Ti/Pt- and Cr/Au electrodes of similar configuration; the crosspoint / interconnecting Au electrode was separated using a PI mask. The final PI encapsulation was caused by the biocompatibility of the material and its possible contact with tissues of a human body. The prototype combined with a sensor on an elastic Si substrate was fixed and tested on the cardiac walls of experimental animals. In these conditions, the prototype's  $U_{oc}$ reached 3,7 V, which provided for the normal operation of an implanted pacemaker. Structural test inside a living organism did not reveal any considerable decrease in the prototype's performances after 20 000 000 work cycles.

Silicon rubber, being an order of magnitude superior to PDMS in elasticity, was used to form a polymer matrix in a conformal flexible PENG (Fig. 9, *a*) [15]. Composite active structure contained PMN-PT<sup>1</sup> NPs about 1  $\mu$ m in diameter and CNTs of the length about 10  $\mu$ m with the diameter of approximately 20 nm in a polymer matrix. The distributed CNT network provided electric contact between the nanoparticles and their structuring under extension-compaction. The composite was formed by preliminary prepared active component grains dispersion in a polymer solution with subsequent annealing and polarization by a strong electric field application. An interpenetrating network of ultra-long (up to 50  $\mu$ m) Ag NWs was used as the elastic electrodes. Mechanical properties of the silicon-rubber matrix made it possible to avoid using a substrate.

High elasticity of the fabricated prototype (Fig. 9, *b*) provided that it endured cyclic 200 % extension/compaction without any noticeable deterioration of performances and demonstrated stable operation under various external actions (Fig. 9, *c*). The electric characteristics of the prototype fixed on a forearm skin were  $U_{oc} = 4$  V and  $I_{sc} = 500$  nA.

For an ultra-flexible large-area PENG (Fig. 10), the earlier studied KNLN material was chosen [16]. High dispersity of the nanoparticles of the material favors better homogeneity of piezoelectric potential volumetric distribution on PENG inclusion into the net structure of nanofibers or metal nanorods in a polymer matrix.

KNLN microparticles of the size 1 to 3  $\mu$ m were fabricated by a ceramic technology. The initial components (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> PMN-PT, like KNLN considered below, is superior to PZT in piezoelectric characteristics and have higher biocompatibility level.

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) were ground and mixed in the required ratio. The mixture suspension in ethanol was then dried in vacuum and calcined. The powder obtained was ground and sieved; further, the material was sintered and ground again until the particles of the required size were formed. At the following stage, a homogeneous suspension of KNLN NPs and Cu NRs in ethanol was obtained using a magnetic stirrer. After drying, active nanocomposite grains were mixed with RDMS solution, and the suspension was applied onto a glass plate by whirl-coating. Partly cured composite layer was then transferred onto a PET/ITO substrate. Finally, another PET/ITO substrate was added with the subsequent finishing drying and polarization in a strong electric field. The parameters of the fabricated  $30 \times 30$  cm prototype were  $U_{ac} = 140$  V and  $I_{sc} = 8$  µA. A slight touch with a finger was enough for functioning of the prototype of a smaller size fixed to a smartphone back cover.

#### Organic piezoelectric nanogenerators

In an arc conformal PENG (Fig. 11) [17], active PVDF layer *I* was placed between two Al electrodes 2 and fixed on an elastically bent PET substrate 3. In the structure of this kind, there are two electrically neutral positions: the bent and straightened ones. Energy generation takes place in the course of transition between these positions, when an external mechanical action is applied or removed. An about 100 µm thick prototype  $2 \times 4$  cm in size possessed the parameters  $U_{oc} = 45.6$  V and  $P_s = 29.6$  µW/cm<sup>2</sup>. Application range of this simple and efficient prototype was restricted by the specifics of its structure and mode of operation.

Advantages of P(VDF-TrFE) material are the good properties and easiness of piezoelectric  $\beta$ -phase fabrication. The material's transparency and elasticity make the related structural decisions and electrode design of special interest. The conformal transparent electrode (Fig. 12) [18] was formed on a PEN substrate by Ag grid application using a polymer blade and Ag NPs solution at low temperature. In the course of measured interrupted solution injection under the blade, strips of liquid were formed due to the capillary interaction. After the annealing, the substrate was turned around 90°, and the procedure was repeated. The grid thus formed was then coated with a graphene film, and about 5,5 µm thick P(VDF-TrFE) coating was applied by whirling. The final step was surface Ag electrode formation by vacuum thermal evaporation deposition using a mask. After polarization in a strong electric field, the prototype's parameters were  $U_{oc} = 4.8$  V and  $J_{sc} = 0.51 \ \mu \text{A/cm}^2$ .

G Electrodes determined the conformity and transparency of an ultra-flexible PENG presented in the Fig. 13 [19]. A thin (~20  $\mu$ m) PDMS substrate was formed on a Cu foil by whirling. Further, it was successively coated with three G monolayers grown on a specially prepared Cu substrate by the wet transfer technique. A thin P(VDF-TrFE) layer was applied by whirl-coating and annealing. After that, the second G electrode was transferred onto it. The final stages of the prototype fabrication were Cu-foil substrate etching followed with the structure polarization with a strong electric field. The elastic prototype was compared to the analog with the same structure formed on a usual PEN substrate. Sensitivity of the elastic prototype to external acoustic vibrations (including irregular ones) was 30 times higher than that of the analog. Depending on the frequency and power of external action,  $U_{oc}$  of the elastic prototype made up to 4 V.

High sensitivity and biocompatibility of the ultra-flexible PENG to a large extent were due to the combination of CTC substrate and the thin active P(VDF-TrFE) layer (Fig. 14) [20]. The feature of the technology was abrupt cooling of the grown polymer film, which resulted in considerable decrease in its porosity. The prototype was encapsulated in a biocompatible PPX coating to provide it with the mechanical strength and protection against external actions. During testing, the prototype was fixed on a hand with an elastic latex glove. In these conditions  $U_{oc}$  of the prototype reached 0.6 V.

Supplementing the PENG with the capacity of scavenging human body heat<sup>2</sup> due to the pyroelectric effect can be used in hybrid energy equipment.

An ultraflexible hybrid piezo/pyroelectric nanogenerator (Fig. 15) [21] was based on an elastic PDMS substrate; inside it, a structure of lateral microstrips (500  $\mu$ m wide and 7  $\mu$ m high) of the piezo- and pyroelectric P(VDF-TrEE) covered with Au electrodes was formed. The space between the microstrips made 200  $\mu$ m. The elastic top electrode consisted of an ultrathin Ag layer covered with a network of Ag NWs. Under simultaneous thermal and mechanical action, the prototype's parameters were  $U_{oc} = 2.5$  V and  $J_{sc} = 570$  nA/cm<sup>2</sup> ( $\Delta T \sim 24$  °C; mechanical stretching not exceeding 15 %).

#### **Triboelectric nanogenerators**

Thanks to the specifics and the possibility to combine different modes of functioning, TENGs can easily be combined with individual interactive multifunction platforms.

# Triboelectric nanogenerators with vertical contact-separation mode

Due to their ultra-small thickness, plane-type nanogenerators with vertical contact-separation mode are optimal for transparent devices creation. The transparent vertical contact-separation TENG (Fig. 16) design implied two similar PET substrates with transparent ITO electrodes [22]. One of the substrates was whirl-coated with a thin PDMS layer and then the substrates were matched in such a way that PDMS layer contacted the ITO electrode. Presence of a functional gap between the layers was ensured by both arc and planar structure, where separating angular PDMS spacers were used.

The prototype's parameters were  $U_{oc} = 207$  V,  $I_{sc} = 7 \mu$ A, and LT 75 %. The high specific characteristics were supplemented with the technologic compatibility with R2R processes, this being favorable for the industrial production.

Transparency and conformity of a TENG presented in the Fig. 17 were determined by the original combination of its structural components [23]. Graphene monolayers were grown by CVD technique on a Cu-foil mother substrate, and then transferred onto PET substrates. Besides high transparency, the combination of PET substrate with G monolayer provided for the TENG's strength, flexibility, and elasticity. In the prototype, two substrates separated with polymer spacers were assembled in such a way that the inner G monolayer served at the same time as the active triboelectric component and an electrode, while the outer G monolayer functioned as

 $<sup>^{2}</sup>$  A number of piezoelectric materials are known to possess pyroelectric properties as well.

an electrode, whose PET substrate was another active component of the TENG. In the modified prototype, G layers were replaced with a multilayer ordered G film. The parameters of the prototypes were  $U_{oc} = 5$  V and 9 V and  $J_{sc} = 500$  nA/cm<sup>2</sup> and 1.2  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, respectively.

Conformal TENGs with the vertical contact-separation mode are promising for integration into footwear (energy insoles [24, 25] and energy jogging shoes [26]).

Single-layer TENG (Fig. 18, *a*) was a combination of PET/ITO substrate with a Cu-foil electrode coated with active PDMS layer. Active polymer layers contact efficiency was ensured by PDMS layer's microrelief structure in the shape of hemispheres. Cotton, cotton-nylon mix, and PU were considered as the spacer materials, of which the latter turned out to be the most efficient. Energy characteristics of the  $4.5 \times 4.5$  cm prototype were dependant not only on the choice of the material, but also on isolation units dimensions, amount, and location. The optimized prototype's performances at walking were  $U_{oc} = 125$  V and  $I_{sc} = 40$  µA.

A multilayer TENG was based on a zigzag Kt substrate (Fig. 18, b). One of the active layers was realized using PTFE, for the other Al was used. Al foil was preliminary chemically etched, which provided for the nanoporous structure of its surface. In running position, the TENG folded up, and all its active components connected accordingly in parallel realized the vertical contact-separation mode of operation. The parameters of the prototype built in an insole of a footwear (into the areas the most stressed at walking) were  $U_{oc} = 220$  V and  $I_{sc} = 600 \ \mu$ A.

Further development of the multilayer TENG was its integration into footwear (Fig. 19). The number of bends (layers) of the zigzag Kt substrate (on which the device was based) reached 15. Certain areas of the substrate were coated from the both sides by turns with active Al- and FEP layers, onto which Cu/Cr electrodes were deposited. To enhance the contact, the surface of the active layers was nanostructured by etching. 15-Layer prototype with the area of 5.7 cm×5.2 cm and thickness of 2.4 cm had the mass of 46 g and was easily built into a jogging shoe sole. At quiet walking, this prototype had the following parameters:  $U_{oc} = 380$  V and  $P_{out} = 1.044$  W (at the output of a converter providing for matching the parameters with the portable electronic devices). Testing (180 000 cycles) did not reveal any deterioration of TENG's performances. The jogging shoes provided for the complete energy independence of sporting equipment, which comprised body temperature- and cardiac rhythm sensors and monitors and a pedometer.

Clothes with integrated TENGs is a logical supplement to energy shoes. In this case, the structure of an ultra-flexible vertical contact-separation TENG [27] was made as light as possible (Fig. 20, *a*); the prototype comprised two separate parts. Two layers of the shirt fabric performed the functions of the substrates (Fig. 20, *b*). One of the shirt fabric layers beared an Al-foil electrode, the other beared an Cu-foil electrode with a PDMS coating. PDMS layer was formed by whirling on an additional AAM. The membrane surface nanostructure was reproduced by the polymer layer and further transferred onto a working substrate by nano-imprinting. The electric characteristics of the 0,8 mm thick prototype of the size  $7 \times 2$  cm were  $U_{oc} = 83$  V and  $J_{sc} = 0.32 \,\mu\text{A/cm}^2$  (at quiet walking). A fiber TENG with a twist structure (Fig. 21) [28] was created on the basis of commercial cotton fabric fibers *1* about 240  $\mu$ m in diameter. To enhance the hydrophilic properties of the surface, the fibers were preliminary treated with a nitric acid solution. Then the fibers were covered with MWCNT electrode layer 2 of preliminary prepared nano-ink. Some part of the fibers was covered with a layer of triboelectrically negative PTFE; the diameter of the obtained coaxial fibers made about 500  $\mu$ m. The polymer layer's structure was a set of oval PTFE Nps not more than 200 nm in diameter. Polymer-coated fibers polarization with a strong electric field resulted in static negative charge formation on their surface. After the treatment, the surface potential made 660 V; it lowered to 470 V in 30 hours and remained stable for at least 20 days.

The obtained fibers of two kinds were twisted in such a way that at fiber ends binding there was some space left between them. Fibers without the polymer coating were earthed. Upon connection to an external circuit, the electrode layers of the twist structure's fibers acquired a positive charge (due to electrostatic induction), which, in total, was equal to the negative charge of the polymer layer. Under tension, the fibers approached each other, making higher the charge induced at the bare electrode fiber, this leading to the appearance of a balancing electron flow from the electrode of the fibers of the second kind. It is important to note that touching of the fibers did not considerably affect the surface charge of the dielectric PTFE coating. During the compaction, the fibers recovered the initial shape and the distance between them increased, this generating a backward electron flow between the electrodes.

The prototype comprising two fibers about 9 cm long twisted together 8 times was integrated into a usual fabric. On a weak tension (~2.15 %),  $P_s$  of the prototype was 0.1  $\mu$ W/cm<sup>2</sup>, which was comparable to the energy consumption of a miniature biosensor.

Energy TENG textile (Fig. 22) [29] was based on PET fibers with the electroplated Ag coating. Radial ZnO NW arrays were grown on the fibers by the hydrothermal technique. The arrays served the structural pattern for a thin PDMS layer applied onto them, and from the coated fibers a cloth was woven; another cloth was woven from the metallized fibers. They fastened the ends of the cloths, thus obtaining spatially distributed TENG of active Ag- and PDMS layers in vertical contact-separation mode. The features of the offered solution were both the device's area scaling, and multilayer structures formation. Single- and four-layer prototypes of the same area had  $U_{oc}$  equal to 120 V and 170 V and the  $I_{sc}$  of 65 µA and 120 µA, respectively.

Optimized three-layer prototype was built into a smart energy-independent clothes (Fig. 23) [29]. Additionally, the clothes contained an LC display, six green image lighting LEDs, a key fob, and a control unit in a special pocket. The above components operation was fully supplied using the energy textile.

#### Triboelectric nanogenerators with an in-plane sliding mode

For the base of ultra-flexible sliding ribbon TENG [30], thin PTFE substrates were used. The identical electrodes formed thereon were 20 nm thick lateral Ti microstrips attached to each other at one side of the substrate along the sliding direction (Fig. 24, a, b). The space between the electrode

strips equaled their width; the electrodes were shifted in space relatively to one another by the distance equal to a half of the strip width. Contacting substrate surfaces were modified in such a way that their structure presented an ensemble of PTFE NPs (Fig. 24, c).

The prepared initial parts of the TENG were not attached mechanically to one another but placed on mutually displacing objects. The inner and outer electrodes of the both parts were intercommutated, the outer electrodes forming the base contact. Initial position was the one, in which the microstrips of the top- and bottom electrodes overlapped completely. The electrodes synchronization was implied by TENG's sliding design, the electrodes' periodic structure provided for the process repeatability on forward and backward motion.

Harvesting the energy of external actions of low frequency (a leg motion at walking) is the advantage of the ribbon TENG. The performances of the tested prototype with the efficient contact area of 20 cm<sup>2</sup>, placed on trousers' inner surface and lining were  $U_{oc} = 700$  V and  $I_{sc} = 7.5 \mu$ A. At quiet walking, the rate of prototype's parts relative displacement did not exceed 10 m/s.

Energy ribbon sliding TENG-textile integration into clothes (Fig. 25) [31] was realized following the procedure below. PET fibers were metallized with a Ni coating, and a part of them was further covered with a PPX coating. Strips (4 mm wide and 35 mm long) woven of fibers of different kinds were deposited onto Kt substrates. The stripes' structure was, actually, that of the ones previously used in the ribbon sliding TENG. The space-separated substrates were integrated into a shirt, one of them into a sleeve, the other one into a body part; the superposition and contact of the substrates on arm motion formed a sliding-mode TENG.

Performances of the energy textile prototype were  $U_{oc} = 120$  V and  $I_{sc} = 15 \mu$ A. Speed of TENG's components relative displacement was 0.75 m/s.

Combination of two operation modes, that is, vertical contact-separation mode and sliding mode, became the basis of energy TENG-textile (Fig. 26) development [32]. The TENG-textile thickness was 0.34 mm; its integration into an ordinary fabric was realized in the course of fabrication.

In the TENG-textile, Cu electrode (that served at the same time a triboelectric layer) ~33 µm in diameter and a composite electrode (Cu-foil strips about 30 µm thick and ~300 µm wide) with the both sides covered with the triboelectrically active approximately 33 µm thick PTFE layers were combined. A prototype of the TENG-textile with the area of  $4 \times 4$  cm integrated into a woolen fabric was supplemented with a  $4 \times 1$  cm prototype of DSSC textile. In general, the hybrid energy device's parameters were  $U_{oc} = 80$  V and  $I_{sc} = 0.2$  mA. At walking by sunlight,  $P_{out}$  value reached 0,8 mW, which quite sufficed for electronic wristwatch supply or LIB smartphone charging.

#### Single-electrode triboelectric nanogenerators and triboelectric nanogenerators with an external electrode mode/attached-electrode contact-mode triboelectric nanogenerators

A transparent single-electrode TENG was glued to PC keyboard keys or smartphone display [33]. The prototype was a transparent ITO electrode coated with a thin (~400  $\mu$ m) PDMS layer. Pyramidal microrelief of the layer's surface was

formed in the course of growing on a Si substrate. Characteristics of a prototype of a larger size  $(4,5 \times 6,5 \text{ cm})$  under a slight touch with the fingers were  $U_{oc} = 100 \text{ V}$  and  $J_{sc} = 8 \mu\text{A/m}^2$ . Smaller prototypes  $(1 \times 1 \text{ cm})$  were glued to the notebook keys and a smartphone display at the sites of the most frequent touch (Fig. 27, *a*, *b*). The prototypes were preliminary encapsulated to protect them against external mechanical actions. In the same conditions, the parameters of these prototypes were  $U_{oc} = 60 \text{ V}$  and  $I_{sc} = 3.5 \mu\text{A}$ .

A prototype presented in the Fig. 27, c is further development of the idea. It can be used as a generator or as a free-standing matrix of highly sensitive tactile sensors.

A conformal single-electrode TENG took the required shape, when fixed on a human body [34]. Its feature was the use of both bending and stretching external mechanical actions.

The ultra-flexible conformal prototype was based on two specially fabricated highly elastic PDMS substrates. Copper electrodes were deposited onto the substrates by two-stage magnetron sputtering. At first, a structure of parallel zigzag microstrips (called by the authors a "snake pattern") was formed using a special mask; further it was covered with an ultrathin Cu layer (Fig. 28, *a*, *b*). The core of the sandwich structure was a thin Kt film with the surface nanostructured from the both sides by RIE. Thanks to the high thermoplasticity of Kapton, thermal treatment with the rapid cooling of the film was used to form the undulation. When assembled, the edges of the sandwich structure were mechanically fastened with Kt bands (Fig. 28, *c*); the prototype dimensions were  $7.5 \times 5$  cm.

The obtained prototype comprised two single-electrode TENGs in vertical contact-separation mode synchronized due to the parallel integration. As compared to the plane Kt film based prototype, the parameters of the elastic prototype were 70 times higher:  $U_{oc} = 700$  V and  $I_{sc} = 75$  µA.

Energy TENG-textile with the active outer layer looked like a floor mat [35]. Triboelectrically active nylon- and PET strips ( $290 \times 7 \text{ mm}$ ), and also the electrode strips ( $270 \times 5 \text{ mm}$ ) of a cotton fabric with the fibers coated with a thin Ag layer were the base of the TENG-textile. The electrode strips were fixed in the prototype between two acryl- and PET strips with a Scotch tape. The electrodes obtained (named by the authors "nylon-" (~360 µm thick) and "polyester (~460 µm thick) electrodes") were twisted, and electrodes of the same type were commutated in parallel.

The multimode mechanism (combining vertical contactseparation mode and sliding mode) of energy TENG-textile functioning is connected with its structural features and the variety of external actions at its use as the component of clothes or footwear. It is necessary to note that the active outer layer could be made of the strips of various materials: acryl, polyester, cotton, or paper. In real operation conditions, the combination of TENG's modes was determined by both its structure deformation in general and the deforming actions' parameters. In the deformed state and in the absence of deformation, the prototype's parameters were  $U_{oc} = 100$  V and 25 V and  $I_{sc} = 2.5 \ \mu A$  and 1.2  $\ \mu A$ , respectively. The specific combination of the energy TENG-textile operation modes will be dictated by its integration into clothes or footwear (Fig. 29) [35].

#### Conclusion

The present brief overview confirms our certainty that the devices of mechanically activated ultra-flexible conformal nanoenergetics integrated with clothes and footwear, epidermal, or implanted into a human body are one of the most innovative development lines of the intelligent technosphere.

#### References

1. **Wang Z. L., Wu W.** Nanotechnology-enabled energy harvesting for self-powered micro-/nanosystems, *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, vol. 51, pp. 2–24.

2. Wang Z. L., Zhu G., Yang Y., Wang S. and Pan C. Progress in nanogenerators for portable electronics, *Materials Today*, 2012, vol. 15, pp. 532–543.

3. Wu H., Huang Y., Xu F., Duan Y., and Yin Z. Energy harvesters for wearable and stretchable electronics: from flexibility to stretchability, *Advanced Materials*, 2016, vol. 28, pp. 9881–9919.

4. Ilyin S. Yu., Luchinin V. V. Gibridnaya volokonnaya nanoenergetika (e — nano textile) dlya avtonomnogo obespetcheniya zhiznedejatel'nosti cheloveka (Hybrid fiber nanoenergetics (e-nanotextile) for autonomous provision of human vital activity), *Biotechnosphere*, 2016,  $\mathbb{N}$  3–4 (45–46), c. 49–72.

5. Lee S., Bac S.-H., Lin L., Yang Y., Park C., Kim S.-W., Cha S. N., Kim H., Park Y.-J. and Wang Z. L. Super-flexible nanogenerator for energy harvesting from gentle wind and as an active deformation sensor, *Advanced Functional Materials*, 2013, vol. 23, pp. 2445–2449.

6. Lee S., Hinchet R., Lee Y., Yang Y., Lin Z.-H., Ardilla G., Montes H., Mouis M., and Wang Z. L. Ultrathin nanogenerators as self-powered/active skin sensors for tracking eye ball motion, *Advanced Functional Materials*, 2014, v. 24, pp. 1163–1168.

7. Chang S., Kim S., Lee J.-H., Kim K., Kim S.-W., Kang C.-Y., Yoon S.-J. and Kim Y.-S. All-solution-processed flexible thin film piezoelectric nanogenerator, *Advanced Materials*, 2012, vol. 24, pp. 6022–6027.

8. Lee K., Kumar B., Seo J.-S., Kim K.-H., Sohn J., Cha S., Choi D., Wand Z. L. and Kim S.-W. P-type polymer-hybridized high-performance piezoelectric nanogenerators, *Nano Letters*, 2012, vol. 12, pp. 1959–1964.

9. Lee M., Chen C.-Y., Wang S., Cha S., Park Y., Kim J., Chou J.-L. and Wang Z. L. A hybrid piezoelectric structure for wearable nanogenerators, *Advanced Materials*, 2012, vol. 24, pp. 1759–1764.

10. **Wu J., Xu C., Zhang Y., Yang Y., Zhou Y. and Wang Z. L.** Flexible and transparent nanogenerators based on a composite of lead-free ZnSnO<sub>3</sub> triangular-belts, *Advanced Materials*, 2012, vol. 24, pp. 6094–6099.

11. Park K., Lee M., Liu E., Moon S., Hwang J.-T., Zhu G., Kim J.-E., Kim S.-O., Kim D.-K., Wang Z. L. and Lee K.-S. Flexible nanocomposite generator made of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles and graphitic carbons, *Advanced Materials*, 2012, vol. 24, pp. 2999–3004.

12. Zhang M., Gao T., Wang J. and Chen L. A hybrid fibers based wearable fabric piezoelectric nanogenerator for energy harvesting application, *Nano Energy*, 2015, vol. 13, pp. 298–305.

13. Park K.-I., Jeong C., Ryu J., Hwang G.-T. and Lee K. Flexible and large-area nanocomposite generators based on lead zirconate titanate particles and carbon nanotubes, *Advanced Energy Materials*, 2013, vol. 3, pp. 1539–1544.

14. Dagdeviren C., Yang B., Su Y., Tran P., Joe P., Anderson E., Xia J., Doraiswamy V., Dehdashti B., Feng X., Lu B., Poston R., Khalpey Z., Ghaffari R., Huang Y., Slepian M. and Rogers J. Conformal piezoelectric energy harvesting and storage from motions of the heart, lung, and diaphragm, *PNAS*, 2014, vol. 111, pp. 1927–1932.

15. Jeong C., Lee J., Han S., Ryu J., Hwang G., Park D., Park J., Lee S., Byan M., Ko S. and Lee K. A hyper-stretchable elastic-composite energy harvester, *Advanced Materials*, 2015, vol. 27, pp. 2866–2875.

16. Jeong C., Park K.-I., Ryu J., Hwang G. and Lee K. Largearea and flexible lead-free nanocomposite generator using alkaline niobate particles and metal nanorod filler *Advanced Functional Materials*, 2014, vol. 24, pp. 2620–2629. 17. Han M., Liu W., Zhang X., Meng B. and Zhang H. Investigation and characterization of an arc-shaped piezoelectric generator, *Science China Technological Science*, 2013, no. 56, pp. 2636–2641.

18. Park J., Lee D., Seung W., Sun Q., Kim S.-W. and Cho J. Metallic grid electrode fabricated via flow coating for high-performance flexible piezoelectric nanogenerators, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 110, pp. 7802–7808.

19. Lee J.-H., Lee K., Kumar B., Tien N., Lee N.-F. and Kim S.-W. Highly sensitive stretchable transparent piezoelectric nanogenerators, *Energy & Environmental Science*, 2013, vol. 6, pp. 169–175.

20. Won S., Sheldon M., Mostovych N., Kwak J., Chang B.-S., Ahn C., Kingon A., Kim I. and Kim S.-H. Piezoelectric poly(vinylidene fluoride trifluoroethylene) thin film-based power generators using paper substrates for wearable device applications, *Applied Physics Letters*, 2015, vol. 10 (202901).

21. Lee J.-H., Ryu H., Kim T.-Y., Kwak S.-S., Yoon H.-S., Kim T.-H., Seung W. and Kim S.-W. Thermally induced strain-coupled highly stretchable and sensitive pyroelectric nanogenerators, *Advanced Energy Materials*, 2015, vol. 5 (1500704).

22. Fan F., Luo J., Tang W., Li C., Zhang C., Tian Z. and Wang Z. L. Highly transparent and flexible triboelectric nanogenerators: performance improvements and fundamental mechanisms, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, vol. 2, pp. 13219–13225.

23. Kim S., Gupta M., Lee K., Sohn A., Kim T., Shin K.-S., Kim D., Kim S., Lee K., Shin H.-S., Kim D.-W. and Kim S.-W. Transparent flexible graphene triboelectric nanogenerators, *Advanced Materials*, 2014, vol. 26, pp. 3918–3925.

24. Hou T.-C., Yang Y., Zhang H., Chen J., Chen L.-S. and Wang Z. L. Triboelectric nanogenerator built inside shoe insole for harvesting walking energy, *Nano Energy*, 2013, vol. 2, pp. 856–862.

25. Hou T.-C., Yang Y., Zhang H., Chen L.-S. and Wang Z. L. Power-generating shoe insole based on triboelectric nanogenerators for self-powered consumer electronics, *Nano Energy*, 2013, vol. 2, pp. 688–692.

26. Niu S., Wang X., Yi F., Zhou S. and Wang Z. L. A universal self-charging system driven by random biomechanical energy for sustainable operation of mobile electronics, Nature Commununications, 2015, vol. 6 (8975).

27. Zhang H., Yang Y., Hou T.-C., Su Y., Hu C. and Wang Z. L. Triboelectric nanogenerator built inside clothes for self-powered glucose biosensors, *Nano Energy*, 2013, vol. 2, pp. 1019–1024.

28. Zhong J., Zhang Y., He Q., Wang Z. L. and Zhou J. Fiberbased generator for wearable electronics and mobile medication, *ASC Nano*, 2014, vol. 8, pp. 6273–6280.

29. Seung W., Gupta M., Lee K., Shin K.-S., Lee J.-H., Kim T., Kim S., Lin J., Kim J. and Kim S.-W. Nanopatterned textile-based wearable triboelectric nanogenerator, *ACS Nano*, 2015, vol. 9, pp. 3501–3509.

30. Zhu G., Zhou Y., Bai P., Meng X., Jing Q., Chen J. and Wang Z. L. A shape-adaptive thin-film-based approach for 50 % high-efficiency energy generation through micro-grating sliding electrification, *Advanced Materials*, 2014, vol. 26, pp. 3788–3796.

31. Pu X., Song W., Liu V., Sun C., Du C., Jiang C., Huang X., Zou D., Hu V. and Wang Z. L. Wearable power-textiles by integrating fabric triboelectric nanogenerators and fiber-shaped dye-sensitized solar cells, *Advanced Energy Materials*, 2016, vol. 6 (1601048).

32. Chen J., Huang Y., Zhang N., Zou H., Liu R., Tao C and Wang Z. L. Micro-cable structured textile for simultaneously harvesting solar and mechanical energy, *Nature Energy*, 2016, vol. 1 (16138).

33. Yang Y., Zhang H., Lin Z.-H., Zhou J., Jing Q., Su Y., Yang J., Chtn J., Hu C. and Wang Z. L. Human skin based triboelectric nanogenerators for harvesting biomechanical energy and as self-powered active tactile sensor system, *ASC Nano*, 2013, vol. 7, pp. 9213–9222.

34. Yang P.-K., Lin L., Yi F., Li X., Pradel K., Zi C., Wu C.-I., He J.-H., Zhang Y. and Wang Z. L. A flexible, stretchable and shape-adaptive approach for versatile energy conversion and selfpowered biomedical monitoring, *Advanced Materials*, 2015, vol. 27, pp. 3817–3824.

35. Zhou T., Zhang C., Bao C., Fan F., Tang W. and Wang Z. L. Woven structured triboelectric nanogenerator for wearable devices, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, vol. 6, pp. 14695–14701.

# Биоэлектроника Bioelectronics

УДК 681.84.083.56(07)

DOI: 1017587/nmst.19.499-512

**С. Ю. Ильин**, канд. техн. наук, зав. лаборатории, **М. В. Лучинин**, ассистент, ИЦ ЦМИД, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург, e-mail: cmid.let@mail.ru

## ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ ИСКУССТВЕННАЯ КОЖА — ЭПИДЕРМАЛЬНЫЙ МОНИТОРИНГ И КОРРЕКЦИЯ БИООБЪЕКТОВ

#### Поступила в редакцию 01.06.2017

PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) — поли(3,4-

Рассмотрены современное состояние и перспективы развития индивидуальных интерактивных мультифункциональных сенсорных и корректирующих биоинтегрируемых платформ, включая микро- и наносистемы, эпидермально размещаемые непосредственно на поверхности кожи и кооперируемые с конструктивными элементами одежды. Данные конструктивно-технологические решения, основанные на гибкой печатной электронике и фотонике, являются наиболее прогрессивными в области формирования современной интеллектуальной персонифицированной биотехносферы.

**Ключевые слова:** интеллектуальная искусственная кожа, интерактивная мультифункциональная платформа, электронная кожа, эпидермальный мониторинг, фотонная кожа, трансэпидермальная коррекция

#### Перечень сокращений

этилендиокситиофен) CB (black carbon) — черный графит PEDOT:PSS – (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly-CFP (carbon fibers paper) — бумага из углеродных микstyrene sulfonate) — поли(3,4-этилендиокситиофен)полироволокон стирен сульфонат CMF (carbon microfibers) — углеродные микроволокна PEGDA (poly(ethylene glycol) diacrylate - поли (эти-CNT (carbon nanotubes) — углеродные нанотрубки ленгликоль) диакрилат ECG (electrocardiography) — электрокардиография PEIE (polyethylenimine ethoxylated) — этоксилирован-EGaIn (eutectic gallium-indium) — эвтектическая ганый полиэтиленимин лий-инлиевая жилкость PENG (piezoelectric nanogenerator) — пьезонаногене-EMG (electromyography) — электромиография ратор EMIM/TFSI (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoro-PET (polyethylene terephthalate) — полиэтилентереmethylsulfonyl)imide — 1-этил-3-метилимидазол бисфталат (трифторметилсульфонил) имид PI (polyimide) — полиимид FD (photo detector) — фотодетектор PU (polyurethane) — полиуретан GOx (glucose oxidase) — глюкозооксидаза PVA (polyvinyl acetate) — поливинилацетат LCO (LiCoO<sub>2</sub>) — кобальтат лития PVB (polyvinyl butyral) — поливинилбутираль LIB (lithium-ion battery) — литий-ионный аккумулятор PVDF (polyvinylidene fluoride) — поливинилиден-LOx (lactate oxidase) — лактат оксидаза фторид LTO (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) — титанат лития Re (rectenna) — ректенна MWCNT (multi-walled carbon nanotubes) — много-RFID (radio frequency identification) — радиочастотная стенные углеродные нанотрубки идентификация NFC (near field communication) — ближняя бескон-RGO (reduced graphene oxide) — восстановленный октактная связь сид графена NPs (nanoparticles) — наночастицы SC (supercapacitor) — суперконденсатор NWs (nanowires) — нановолокна Sr<sup>g</sup> (gas sensor) — датчик газов OFET (organic field-effect transistor) — органический Sr<sup>h</sup> (humidity sensor) — датчик влажности полевой транзистор Sr<sup>m</sup> (motion sensor) — датчик движения OLED (organic light-emitting diode) — органический светолиол Sr<sup>p</sup> (pressure sensor) — датчик давления Sr<sup>s</sup> (strain sensor) — датчик деформации P(VDF-TrFE) — (polyvinylidene (fluoride trichlorethylene)) — поли(винилиденфторид-трифлюороэтилен) Sr<sup>sc</sup> (skin conductance sensor) — датчик проводимости PB (prussian blue) — берлинская лазурь кожи PDMS (polydimethylsiloxane) — полидиметилсилоксан  $Sr^t$  (temperature sensor) — датчик температуры

SSC (symmetric supercapacitor) — симметричный суперконденсатор

TEG (thermoelectric generator) — термогенератор

TENG (triboelectric nanogenerator) — трибонаногенератор

TFT (thin-film transistor) — тонкопленочный транзистор

uv (ultraviolet) — ультрафиолетовый

VOC (volatile organic compounds) — летучие органические соединения

µLED (micro light-emitting diode) — микросветодиод

#### Введение

Успехи биомедицинских, фармацевтических и электронных технологий позволили не только существенно повысить качество и продолжительность человеческой жизни, но и во многом определить современное понимание интеллектуальной биотехносферы с ориентацией на ее персонификацию [1—4]. Одним из современных направлений развития персонифицированной биомедицинской техносферы является развитие индивидуальных интерактивных мультифункциональных сенсорных и корректирующих биоинтегрируемых платформ, включая микро- и наносистемы, кооперируемые с конструктивными элементами одежды и обуви, эпидермально размещаемые непосредственно на поверхности кожи, а также имплантируемые в тело человека (рис. 1) [5].

Целью данной статьи является обзор современного состояния интерактивных мультифункциональных гибридных микро- и наноплатформ, размещаемых непосредственно на коже человека — наиболее часто называемых электронной кожей, или "*ē*-кожей". Их основное назначение — эпидермальная сенсорика (мониторинг) и, по возможности, псевдоинвазивная активная фармакологическая и нефармакологическая трансэпидермальная коррекция.

Интерактивность проявляется по существу в возможности реализации двух способов функционирова-



**Рис. 1. Интеллектуальные биоинтегрируемые платформы:** 1 — электрофизиологические датчики головного мозга; 2 — электронный глаз; 3 — мультисенсорная эпидермальная платформа; 4 — электронные сосуды; 5 — электрофизиологические датчики сердца; 6 — энергетическая кожа; 7 — платформа трансэпидермальной коррекции; 8 — фотонная кожа; 9 — мультифункциональная электронная кожа

Fig. 1. Intellectual biointegrable platforms: 1 - electrophysiological brain sensors; 2 - electronic eye; 3 - multisensor epidermal platform; 4 - electronic vessels; 5 - electrophysiological heart sensors; 6 - energy skin; 7 - platform of transepidermal correction; 8 - photon skin; 9 - multifunctional electronic skin

ния, обеспечивающих выполнение мультифункциональной платформой сенсорных или корректирующих процедур на основе принятия решений за счет собственной сенсорной обратной связи с пользователем (человеком) или в режиме удаленного доступа через интегрированный информационный канал, определяющий возможность использования внешних управляющих воздействий.

Энергонезависимость интерактивным платформам придают интегрированные устройства гибридной наноэнергетики: наногенераторы, рекуперирующие энергию организма (PENG, TENG, TEG) или энергию окружающей среды (ректенны), и устройства хранения электроэнергии (LIB, SC) [6—11]<sup>1</sup>.

Интерактивные мультифункциональные платформы ( $\overline{e}$ -кожа) по своим свойствам должны быть максимально приближены к естественной человеческой коже. Тем самым определяются основные требования ко всем функциональным компонентам, входящим в их состав: гибкость, эластичность, биосовместимость, способность к самовосстановлению. При эпидермальном размещении платформ в ряде случаев важна прозрачность<sup>2</sup>, способствующая незаметности устройства (если оно не скрыто одеждой) для окружающих [12, 13].

#### Эпидермальный мониторинг — электронная кожа

Мониторинг биометрических параметров (температуры тела, сердечного ритма, артериального давления, содержания кислорода и глюкозы в крови, дыхательного ритма, мышечного тонуса, двигательной активности) осуществляется в режиме реального времени. Выбор места размещения платформы на теле определяется контролируемыми биометрическими параметрами (оптимальны запястье, предплечье, горло, сердечная область, щиколотки). Мультифункциональные решения [14—16], сочетающие датчики давления (Sr<sup>D</sup>), деформации (Sr<sup>S</sup>), температуры (Sr<sup>t</sup>), влажности (Sr<sup>h</sup>), движения (Sr<sup>m</sup>) для контроля биометрических параметров, могут быть дополнены (а в ряде случаев — интегрированы) устройст-

> вами контроля параметров окружающей среды — фотодетекторами (FD) и датчиками газов (Sr<sup>g</sup>). Особенностью эпидермального мониторинга является тот факт, что биометрические сигналы в десятки раз слабее, чем в зондирующих системах.

> Далее представлены современные разработки интерактивных мультифункциональных сенсорных платформ эпидермального мониторинга.

> Мультисенсорная платформа мониторинга, размещенная на запястье, позволяла контролировать физиологический стресс, исходя из со-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Энергонезависимость особенно актуальна, когда в состав интерактивной платформы входят информационные дисплеи или устройства отображения информации (µLED, OLED).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Прозрачность также существенна, если в состав интерактивной платформы входит блок трансдермального ввода тех или иных препаратов, управление которым может осуществляться электрически или термически.

вокупности таких параметров организма, как частота пульса, температура и электропроводность кожи (рис. 2) [17]. Основу платформы составляла PI-подложка *1* толщиной 50 мкм. Пьезоэлектрический Sr<sup>p</sup> 2 включал в себя активный P(VDF-TrFE)-слой *3* (20 мкм), а также Agи Al-электроды (0,5 мкм) *4*, *5*. Терморезистивный Sr<sup>t</sup> 7 и резистивный Sr<sup>sc</sup> 8 находились в непосредственном контакте с кожей. Вместе с контактными Al-электродами *9* (0,5 мкм) они располагались на изолирующей промежуточной подложке *6* из парилена-C<sup>3</sup>. Размеры мультисенсорной платформы составляли 24,7×15 мм при толщине 70 мкм.

Поскольку показания датчиков в режиме онлайн передаются на аппаратуру диагностики, использовалась вспомогательная контактная площадка для сигнальных проводов и проводов питания Sr<sup>sc</sup>. Диапазон измерений температуры кожи составлял 30...40 °С (чувствительность Sr<sup>t</sup> – 0,31 Ом/°С), электропроводности кожи — 2...20 мкСм (чувствительность Sr<sup>sc</sup> — 0,28 мкВ/0,02 мкСм). Диапазон контроля частоты пульса составлял 50...220 ударов/мин (измеряемое давление — 40...120 мм рт. ст., чувствительность — 35 мВ/мм рт. ст.). Срок службы мультисенсорной платформы по оценке авторов составлял 9 дней.

Стоит отметить, что в данном случае при диагностике физиологического стресса временное распределение частоты пульса служило основой для анализа изменчивости сердечного ритма, а изменение электропроводности кожи — для оценки интенсивности потоотделения.

Биохимический анализ потовыделений, позволяющий контролировать обезвоживание организма<sup>4</sup>, обеспечивала интерактивная платформа, названная авторами "умным" браслетом (рис. 3) [18].

Модуль датчиков, представляющий собой массив Ag/Cr-электродов на РЕТ-подложке с изоляцией пленкой парилена-С, обеспечивал контроль температуры кожи, метаболитов и электролитов пота. В амперометрических датчиках метаболитов (глюкозы и лактата) на рабочие электроды 1, 2 поверх PB-слоя<sup>5</sup> были нанесены соответственно композитные GOx- и LOx-покрытия в матрице хитозана. В потенциометрических датчиках электролитов (ионов калия и натрия) на рабочие электроды 4, 5 наносились композитные ионно-селективные покрытия в PEDOT: PSS-матрице, на эталонный 6 композитное PVB/CNT-покрытие. Данные всех четырех датчиков, совместно с данными резистивного Sr<sup>t</sup> 7 для компенсации температурной зависимости датчиков, поступали в модуль обработки 8 и микропроцессор 9 с последующей передачей результатов в режиме онлайн через Bluetooth-модуль 10 на смартфон пользователя. Модуль обработки и передачи данных был реализован по стандартной технологии на гибкой печатной плате. Одновременное использование двух "умных" устройств (одного в виде браслета на запястье, другого — в виде обруча на



Рис. 2. Мультисенсорная платформа контроля физиологического стресса: 1 — подложка; 2 — датчик давления; 3 — активный слой; 4, 5, 9 — электроды; 6 — изолирующая подложка; 7 — датчик температуры: 8 — датчик проводимости кожи

Fig.2. Multisensor platform for control of a physiological stress: 1 - substrate; 2 - pressure sensor; 3 - active layer; 4, 5, 9 - electrodes; 6 - insulating substrate; 7 - temperature sensor: 8 - skin conductance sensor



Рис. 3. Интерактивная мультифункциональная платформа контроля обезвоживания: 1-3 — датчики метаболитов; 4-6 — датчики электролитов; 7 — датчик температуры; 8 — модуль обработки сигналов; 9 — микропроцессор; 10 — Bluetooth-модуль Fig. 3. Interactive multifunctional platform for control of dehydration: 1-3 — metabolite sensors; 4-6 — sensors of electrolytes; 7 — temperature sensor; 8 — module for signal processing; 9 — microprocessor; 10 — Bluetooth module

голове) обеспечивало непрерывный мониторинг обезвоживания организма под действием физических нагрузок.

Анализ интенсивности потоотделения был использован и в мультисенсорной платформе для контроля физических нагрузок (рис. 4) [19].  $Sr^{sc}$  *1*, измеряющий электрическое сопротивление кожи в зависимости от влажности, был дополнен ECG-электродами *2* для контроля ритма сердца и емкостным  $Sr^{s}$  *3* для контроля локальных деформаций кожи под воздействием физических нагрузок. Датчики, размещенные на самоклеящейся эластичной силиконовой подложке, были выполнены из проводящего композита Ag NWs в PDMS-матрице, диэлектрическая прокладка  $Sr^{s}$  — из экофлекса. Модуль обра-

 $<sup>^{3}</sup>$  Сами датчики также выполнены из алюминия толщиной 0,5 мкм.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Состояние, диагностировать которое практически важно во многих случаях, от мониторинга физических нагрузок до диагностической медицины.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Введение берлинской лазури в данном случае исключало необходимость внешнего источника питания для активации датчиков.



Рис. 4. Интерактивная мультифункциональная платформа контроля физических нагрузок: 1 — датчик проводимости кожи; 2 — электроды; 3 — датчик деформации; 4 — модуль обработки и передачи данных; 5 — литий-ионный аккумулятор

Fig. 4. Interactive multifunctional platform for control of the physical activities: 1 - skin conductance sensor; 2 - electrodes; 3 - strain sensor; 4 - data processing and transmission module; 5 - lithium-ion battery

ботки и передачи данных 4 на гибкой печатной плате и LIB 5 были помещены в полимерную, напечатанную на 3D-принтере, оболочку. Эта оболочка размещалась на подложке модуля датчиков, коммутация осуществлялась





Fig. 5. Multisensor platform for monitoring of the muscular activity and body temperature



**Рис. 6. Мультифункциональная платформа мониторинга динамической активности** *Fig. 6. Multifunctional platform for monitoring of the dynamic activity* 

гибким плоским кабелем. Энергопотребление мультифункциональной платформы не превышало 40 мВт, продолжительность ее работы без подзарядки LIB достигала 37 ч. В совокупности платформа обеспечивала в режиме онлайн мониторинг воздействия физических нагрузок на организм.

Мультисенсорная платформа, обеспечивающая мониторинг мышечной активности и поверхностного распределения температуры кожи (рис. 5) [20], позволяла контролировать как воздействие физических нагрузок (при размещении на запястье), так и процесс питья (при размещении на горле).

Существенно расширить возможности этой платформы позволило сочетание ее эластичности и прозрачности. Sr<sup>t</sup> в данном случае представлял собой OFET-матрицу размером  $4 \times 4$  между двумя PDMS-подложками. В каждую OFET-структуру входили PU/PEDOT:PSS-электроды (сток, затвор и исток), диэлектрический PU-слой и термочувствительный RGO/PU-канал. Резистивный Sr<sup>s</sup> с активным PU/PEDOT:PSS/Ag NWs-элементом на PDMS-подложке размещался поверх OFET-матрицы, PDMS-подложки скреплялись между собой. После ламинирования мультисенсорная платформа с помощью самоклеящегося покрытия фиксировалась на теле. На данном этапе разработки все коммутации платформы (передача сигналов датчиков и питание) были проводными.

Благодаря высокой термочувствительности, значение которой сохранялось без существенных потерь после 10 000 циклов 30 %-го растяжения/сжатия, мультисенсорная платформа обеспечивала продолжительный мониторинг температурного распределения кожи и мышечной активности.

> Мультифункциональная платформа мониторинга динамической активности включала в себя два модуля: заменяемый (съемный) и размещаемый непосредственно на теле (рис. 6) [21]. Основой последнего являлась РЕТ-подложка, эластичность которой обеспечивала приданная ей структура киригами. На этой подложке был размещен предварительно напечатанный трехосный<sup>6</sup> Sr<sup>m</sup>, а также напечатаны ECG-электроды и резистивный Sr<sup>t</sup>. Все электроды и коммутации были изготовлены из серебряных наночернил. В активных элементах Sr<sup>s</sup> (в составе Sr<sup>m</sup>) был использован Ag NPs/CNT-композит, в активном элементе Sr<sup>t</sup> – PEDOT:PSS/CNTкомпозит. На теле модуль закреплялся двусторонней клейкой лентой. Съемный, не предназначенный для непосредственного контакта с телом, модуль на PI-подложке включал в себя uv-FD с активным ZnO NWs-слоем и ТFT-матрицу с полупроводниковыми CNT-каналами, которая использовалась для повышения чувствительности uv-FD и Sr<sup>t</sup>. Чтобы не

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Образованный совокупностью трех Sr<sup>s</sup>.

ухудшить гибкость и эластичность мультисенсорной платформы, для коммутации съемного модуля использовались EGaIn/Ag-контакты. Стоит отметить, что на данном этапе исследовались возможности самой мультифункциональной платформы, для подключения электропитания и передачи сигналов использовался плоский гибкий кабель.

Совокупные возможности мультифункциональной платформы обеспечивали мониторинг в онлайн-режиме положения тела в пространстве (вертикальное, горизонтальное, наклонное), динамики движения (неподвижность, ходьба и бег различной степени интенсивности), а также функциональное состояние организма при физических нагрузках с учетом воздействия солнечного освещения вне помещения.

Мультисенсорная платформа (рис. 7) [22] может быть реализована для обеспечения как эпидермального мониторинга, так и эффективного бесконтактного человекомашинного интерфейса.

Эта платформа представляла собой матрицу (6×6) трех модулей датчиков, основой всех модулей служили бумажные подложки с напечатанными на них из Ад-наночернил электродами требуемой конфигурации. Емкостной Sr<sup>h</sup>-модуль был построен на изменении электрофизических свойств бумаги в зависимости от влажности. Графитовое покрытие, нанесенное обычным карандашом, придавало датчикам рН-чувствительность. В резистивном Sr<sup>t</sup>-модуле использовалась зависимость проводимости Ад-электродов от температуры. Конструктивное решение емкостного Sr<sup>p</sup>-модуля, в котором активный пористый слой датчиков был дополнен воздушным зазором, существенно повысило чувствительность. Результатом стала сенсорная матрица, осуществляющая в онлайн-режиме мониторинг не только физического контакта с пальцами, но и их параметров. Более того, мультисенсорная платформа могла действовать в бесконтактном режиме: при приближении на расстояние ближе 13 см электромагнитное поле пальцев изменяло емкость датчиков.

Сочетание нетривиальных возможностей мониторинга мультифункциональной платформы и энергонезависимость (рис. 8) [23] стало возможным благодаря единому технологическому подходу к ее созданию.

На PDMS-подложке (толщиной 500 мкм) многофункциональной платформы размещены семь элементов: четыре соединенных параллельно между собой SSC и три резистивных датчика (uv-FD, Sr<sup>p</sup> и Sr<sup>g</sup>).

Основой всех этих элементов служила композитная пленка из PVDF NWs с RGO-покрытием. В процессе формирования SSC Ag/PVDF NWs/RGO-электроды наносились на подложку многофункциональной платформы, а дополняющие их симметричные электроды — на аналогичные PDMS-подложки требуемых размеров. Полученные электроды, разделенные пленочным CFP-сепаратором, окончательно скреплялись гелевым PVA/KOHэлектролитом, который использовался также для финишной инкапсуляции. Удельная объемная мощность каждого SSC достигала 5,03 мВт/см<sup>3</sup>, удельная объемная энергия — 0,07 мВт · ч/см<sup>3</sup>. Рабочее выходное напряжение SSC в совокупности составляло 0,4 В.

В резистивных датчиках мультифункциональной платформы использовались свойства графена, а именно зависимость удельного сопротивления от интенсивности



Рис. 7. Мультисенсорная платформа мониторинга параметров окружающей среды

Fig. 7. Multisensor platform for monitoring of the environment parameters



Рис. 8. Мультифункциональная платформа мониторинга физического состояния и параметров окружающей среды Fig. 8. Multifunctional platform for monitoring of the physical state and environment parameters

падающего излучения (максимальная чувствительность uv-FD соответствовала длине волны падающего излучения 233 нм) или от концентрации токсичных VOC (ацетона, толуола, формальдегида и др.). Зависимость проводимости композитной пленки от внешних механических воздействий, связанная с уплотнением нановолоконной сети, обеспечила высокую чувствительность Sr<sup>p</sup>, расширяя тем самым возможное применение.

При размещении мультифункциональной платформы на запястье Sr<sup>p</sup> обеспечивал не только мониторинг в режиме онлайн частоты пульса, но и воспроизводил его тонкую структуру, характеризующую особенности сердечного ритма, позволяя более точно оценить физическое состояние. При размещении на горле возможности Sr<sup>p</sup> позволяли использовать его в системах распознавания голоса или преобразования акустических голосовых команд в электрические сигналы, что перспективно в человеко-машинных интерфейсах, особенно при использовании беспроводных коммуникаций для заряда SSC и передачи сигналов датчиков.

Полная энергонезависимость мультифункциональной платформы (рис. 9) [24] явилась результатом интег-



Рис. 9. Энергонезависимая мультифункциональная платформа мониторинга физичес-кого состояния и воздействий внешней среды

Fig. 9. Non-volatile multifunctional platform for monitoring of the physical state and environment influences



**Рис. 10.** Энергонезависимая мультифункциональная антибактериальная платформа Fig. 10. Non-volatile multifunctional antibacterial platform

рации в ее состав не только микроSSC, но и ректенны для их заряда в процессе работы благодаря рекуперации электромагнитного излучения из окружающей среды.

В качестве основы платформы была использована многослойная подложка из экофлекса на РЕТ-основе. Обеспечить требуемую эластичность позволила внутренняя EGaIn-коммутация.

Планарные микроSSC на PET-подложках представляли собой MWCNT-электроды, покрытые твердым PEGDA/EMIM/TFSI-электролитом. Re на PI-подложке, включавшая в себя антенну и умножитель напряжения, коммутировалась с платформой Ag NWs/Au-электродами. Активным элементом интегрального датчика, совмещающего функции uv-FD и Sr<sup>g</sup>, являлась композитная SnO<sub>2</sub> NWs/MWCNT-пленка. Дуальные возможности в данном случае определялись как совокупностью уменьшения концентрации свободных носителей (в MWCNT *p*-типа и SnO<sub>2</sub> NWs *n*-типа) при взаимодействии с адсорбированными на поверхности молекулами NO2, с одной стороны, так и появлением фототока под воздействием падающего излучения. Активный элемент резистивного Sr<sup>s</sup> представлял собой пленку фрагментированной графеновой пены на PDMS-подложке.

Выходное напряжение Re для заряда микроSSC (1,5 B) обеспечивалось при нахождении на расстоянии ~70 см от смартфона, мощность ЭМИ в диапазоне 950...980 МГц не превышала безопасных значений. Удельная объемная мощность микроSSC в совокупности достигала 12,6 Вт/см<sup>3</sup>, удельная объемная энергия — 1,5 мВт · ч/см<sup>3</sup>.

В зависимости от размещения мультифункциональной платформы на теле Sr<sup>s</sup> в ее составе обеспечивал в

онлайн-режиме мониторинг частоты пульса, движения пальцев руки, глотательных движений, а также голоса.

Мультифункциональная платформа, как и кожа человека, помимо мониторинга, может обладать и защитными антибактериальными функциями (рис. 10) [25]. РЕТ-ткань с сотовой структурой была покрыта пьезоэлектрическим PVDF/ZnO NPsкомпозитом. Электроды, обладающие распределенной пространственной структурой, завершали структуру планарного PENG. Сочетание в активном элементе органического покрытия и распределенной сети неорганических 3D-наночастиц обеспечило как масштабируемость структуры, так и нетривиальную функциональность мультисенсорной платформы.

РЕNG работал в дуальном режиме — под воздействием внешнего давления или при деформации. При размещении мультисенсорной платформы на сгибе локтя PENG, как энергонезависимый Sr<sup>s</sup>, обеспечивал мониторинг в онлайн-режиме двигательной активности руки и пальцев. При размещении на запястье Sr<sup>p</sup>-матрица представляла собой тактильную сенсорную панель. Вне зависимости

от выбора места размещения на поверхности тела, мультисенсорная платформа позволяла осуществлять в онлайн-режиме мониторинг параметров окружающего воздуха: концентрации кислорода (Sr<sup>g</sup>) и/или относительной влажности (Sr<sup>h</sup>). Энергонезависимость всех режимов датчиков обеспечивала двигательная активность. Более того, фотокаталитический эффект ZnO NPs под действием солнечного излучения, усиленный пьезоэффектом PENG, обеспечивал самоочищение поверхности платформы от различных органических загрязнителей, дополнительно придавая ей антибактериальные свойства.

#### Эпидермальный мониторинг — фотонная кожа

Возможности гибкой фотоники демонстрирует "фотонная кожа" — такое название мультифункциональной платформе (рис. 11) [26] дали ее авторы.

Функциональные возможности ультратонкой (единицы микрометров) платформы определялись входящими в ее состав OLED — трехцветными (зеленый, красный, синий) и одноцветными, а также FD видимого диапазона. Основой платформы были PI-подложки, для пассивации активных структур использовались двухслойные парилен/SiOH-покрытия.

Два одноцветных (красный и зеленый) OLED 1, совмещенные с FD 2, представляли собой датчики частоты пульса и насыщенности кислородом крови в капиллярах пальца руки (пульс-оксиметр 3) толщиной ~30 мкм вместе с самоклеящейся пленкой. В данном случае FD фиксировал изменения, вносимые в OLED-излучение, отраженное от мягких подкожных тканей и капиллярных сосудов. Мониторинг в онлайн-режиме контролируемых параметров с помощью трехцветных OLED-дис-



Рис. 11. Многофункциональная платформа ("фотонная кожа"): *1* — органические светодиоды; *2* — фотодетектор; *3* — пульс-оксиметр: *4* — дисплеи

Fig. 11. Multifunctional platform ("photon skin"): 1 - organic light-emitting diodes; 2 - photodetector; 3 - pulse-oximeter; 4 - displays



**Рис. 12. Мультифункциональная платформа мониторинга и стимуляции мышечного тонуса:** *1* — электромиографические электроды; *2* — датчик температуры; *3* — датчик деформации; *4* — электроды стимуляции мышц

Fig. 12. Multifunctional platform for monitoring and stimulation of the muscular tone: 1 - electromyographic electrodes; 2 - temperature sensor; 3 - strain sensor; 4 - electrodes for stimulation of muscles



Рис. 13. Мультифункциональная платформа диагностики и введения лекарственных препаратов: *1* — датчик температуры; *2* — датчик давления; *3* — лекарственная помпа; *4* — катушка беспроводной связи

Fig. 13. Multifunctional platform for diagnostics and introduction of medical preparations: 1 - temperature sensor; 2 - pressure sensor; 3 - medicinal pump; 4 - wireless communication coil

плеев 4, размещенных непосредственно на коже, осуществлялся как в аналоговом, так и в цифровом режимах. Ультрамалая толщина и плоские прозрачные гибкие кабели позволяли размещать дисплеи даже на лице. Продолжительность срока их службы — до 29 ч — хорошо дополняется способностью выдерживать до 1000 циклов растяжения/сжатия.

#### Трансэпидермальная коррекция

Мониторинг и стимуляция мышечного тонуса сочетаются в интерактивной мультифункциональной платформе (рис. 12) [27], основой которой служит ультратонкая (60 мкм) подложка из силиконового эластомера на вспомогательной водорастворимой РVА-подложке. В состав платформы входили EMG-электроды 1 мониторинга биоэлектрических мышечных потенциалов, резистивные Sr<sup>t</sup> 2 и Sr<sup>s</sup> 3, а также электроды стимуляции мышц 4. Толщина активных Cr/Au-элементов и коммутации, инкапсулированных PI-масками, не превышала 200 нм, что в сочетании с серпантинной структурой обеспечивало требуемую эластичность при наклеивании платформы на выбранные участки тела. Интерактивность платформы (благодаря разделению каналов мониторинга и стимуляции), позволяющая корректировать стимуляцию мышечного тонуса в онлайн-режиме, пред-

ставляет интерес не только для реабилитации<sup>7</sup>, но и для спортивной медицины.

Концептуальная разработка мультифункциональной платформы мониторинга и ввода лекарственных препаратов (рис. 13) [28] была представлена на РІ-подложке толщиной 250 мкм. В ее состав входили резистивный Sr<sup>t</sup> *1*, емкостная Sr<sup>p</sup>-матрица *2*, лекарственная помпа *3* и катушка беспроводной связи *4*.

Sr<sup>t</sup> с активным PDMS/CNT-элементом благодаря высокой чувствительности позволял контролировать изменение температуры кожи в зависимости от приема горячей пищи, Sr<sup>p</sup>-матрица и катушка беспроводной связи, напечатанные на подложке Ад-наночернилами, формировали в режиме онлайн беспроводной сигнал введения лекарственного препарата. Лекарственная помпа представляла собой упругий PDMS-резервуар, при нажатии пальцем на который препарат поступал на кожу через микроструйный канал<sup>8</sup>. Порог срабатывания при нажатии соответствовал легкому нажатию пальцем руки.

Большей законченностью обладала интерактивная мультифункциональная платформа для мониторинга

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Основное предназначение этой многофункциональной платформы.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Для полноценной подкожной инъекции рассматривается использование микроиглы.



Рис. 14. Интерактивная мультифункциональная платформа для мониторинга и лечения диабета: 1 — датчик глюкозы; 2 — датчик кислотности; 3 — электроды; 4 — датчик влажности; 5 — датчик деформации; 6 — нагреватель; 7 — датчик температуры; 8 — массив микроигл

Fig. 14. Interactive multifunctional platform for monitoring and treatment of diabetes: 1 - glucose sensor; 2 - acidity sensor; 3 - electrodes; 4 - humidity sensor; 5 - strain sensor; 6 - heater; 7 - temperature sensor; 8 - mass of microneedles

и лечения диабета (рис. 14) [29]. В состав этой платформы входили два модуля: модуль мониторинга и модуль ввода препаратов, сформированные на эластичной силиконовой подложке.

В модуле мониторинга основой датчиков служили Ag-cetu (непосредственно контактирующие с серпантинными Ag-электродами) с G:Au-покрытием<sup>9</sup>. Как функциональные покрытия активных электродов в датчике глюкозы 1 и pH-датчике 2 были использованы соответственно PB и PANI. В состав этих датчиков входили также обратные Ag/AgCl-электроды 3. Композитные электроды резистивного Sr<sup>h</sup> 4 дополняло PEDOT-покрытие. Ультравысокая чувствительность резистивного Sr<sup>S</sup> 5 обеспечивалась композитными электродами благодаря серпантинной конфигурации и большой протяженности.

В совокупности модуль мониторинга осуществлял мониторинг биохимических параметров пота и гипогликемического тремора кожи. Сигналы датчиков в режиме онлайн по плоскому гибкому кабелю поступали на устройство беспроводной передачи данных и далее выводились в специальном приложении на смартфон.

Модуль ввода препаратов включал в себя нагреватель 6 (конструктивно аналогичный датчикам модуля мониторинга), резистивный Sr<sup>t</sup> 7 с графеновым активным элементом и термостимулируемый массив микроигл 8, заполненных лекарственным препаратом. Этот массив был изготовлен из биоразлагаемого полимерного материала. Подкожное введение лекарственного препарата (в частности, инсулина) происходило при достижении заданной температуры, дозирование контролировалось также термически. Запуск и интенсивность работы модуля ввода препаратов осуществлялись в интерактивном режиме по заранее предусмотренному расписанию или на основании данных модуля мониторинга.

#### Интегрированная система "**7**-текстиль — **7**-кожа"

Различные элементы интерактивных платформ, размещенных на теле, и платформ, интегрированных в одежду, могут дополнять друг друга (рис. 15) [30]. В данном случае непосредственно на руке располагались эластичные энергетические компоненты — LIB 1 и один из активных компонентов TENG с режимом вертикального разделения 2, ответный элемент которого был интегрирован в одежду. Генерация электроэнергии TENG обеспечивалась контактом трибоэлектрически активных пленок PEIE 3 и экофлекса 4 на проводящих нейлоновых подложках при движении рукой в процессе ходьбы или бега. Выходная мощность TENG в условиях ходьбы спокойным шагом достигала



Рис. 15. Интерактивная платформа мониторинга положения тела: 1 — литий-ионный аккумулятор; 2 — трибонаногенератор; 3, 4 — активные слои трибонаногенератора; 5 — электроды литий-ионного аккумулятора; 6 — сепаратор литий-ионного аккумулятора; 7 — защитная оболочка литий-ионного аккумулятора; 8 — акселерометр; 9 — микроконтроллер; 10 — Bluetoothмодуль; 11 — проводящие нити; 12 — выпрямитель

Fig. 15. Interactive platform for monitoring of positions of a body: 1 lithium-ion battery; 2 -tribonanogenerator; 3, 4 -active layers of the tribonanogenerator; 5 -electrodes of the lithium-ion battery; 6 separator of lithium-ion battery; 7 -protective cover of the lithium-ion battery; 8 -accelerometer; 9 -microcontroller; 10 -Bluetooth module; 11 -conducting threads; 12 -rectifier

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Легированный золотом графен.

10,2 мкВт. В состав LIB входили электроды 5 на подложках из CMF-ткани с LTO/CB/PVDF- и LCO/CB/PVDFпокрытиями, разделенные сепаратором 6, и электролит на основе LiPF<sub>6</sub> в смеси карбонатов. Для повышения эластичности при размещении на руке два LIB, корпусированные Al-фольгой и соединенные между собой, были помещены в оболочку 7 из экофлекса. Удельная емкость LIB в совокупности составляла 109 мА · ч/г, циклическая стабильность — 70,5 % после 100 циклов заряда/разряда.

Соединение TENG и LIB с интерактивной платформой обеспечивали проводящие CMF-волокна, интегрированные в одежду. В состав платформы входили акселерометр 8, микроконтроллер обработки сигналов 9 и Bluetooth-модуль передачи данных 10, коммутированные проводящими нитями 11 с выпрямителем 12. В совокупности система обеспечивала мониторинг в онлайнрежиме наличия движения и пространственного положения тела с последующей передачей данных на удаленный компьютер. Специально разработанная для интерактивной платформы программа анализировала пространственное положение тела и при необходимости (в случае падения, например) выдавала сигнал тревоги.

#### Заключение

Эволюция технологий и материалов гибкой электроники, фотоники и энергетики обеспечивает появление и активное развитие интерактивных мультифункциональных биоплатформ эпидермального мониторинга и коррекции, размещаемых непосредственно на коже человека (интеллектуальная искусственная кожа). Данные системы и синергетический эффект от их применения являются наиболее прогрессивными технологическими и инфраструктурными решениями при формировании современной интеллектуальной персонифицированной биотехносферы.

#### Список литературы

1. Liao C., Zhang M., Yao M., Hua T., Li L. and Yan F. Flexible organic electronics in biology: materials and devices // Advanced Materials. 2014. Vol. 26. P. 7493–7527.

2. Takei K., Honda W., Harada S., Arie T. and Akita S. Toward flexible and wearable human-interactive health-monitoring devices // Advanced Healthcare Materials. 2015. Vol. 4. P. 487–500.

3. Yang Y., Yang X., Tan Y. and Yuan Q. Recent progress in flexible and wearable bio-electronics based on nanomaterials // Nano Research. 2017. Vol. 10. P. 1560–1583.

4. Khan Y., Ostfeld A., Lochner C., Pierre A. and Arias A. Monitoring of vital signs with flexible and wearable medical devices // Advanced Materials. 2016. Vol. 28. P. 4373–4395.

5. Choi S., Lee H., Ghaffari R., Hyeon T. and Kim D.-H. Recent advances in flexible and stretchable bio-electronic devices integrated with nanomaterials // Advanced Materials. 2016. Vol. 28. P. 4203–4218.

6. Wu H., Huang Y., Xu F., Duan Y. and Yin Z. Energy harvesters for wearable and stretchable electronics: from flexibility to stretchability // Advanced Materials. 2016. Vol. 28. P. 9881–9919.

7. Lee J.-H., Kim J., Kim T., Shahriar M., Hossain A., Kim S.-W. and Kim J. All-in-one energy harvesting and storage devices // Journal of Materials Chemistry A. 2016. Vol. 4. P. 7983–7999.

8. Huang Y., Zhu M., Huang Y., Pei Z., Li H., Wang Z., Xue Q. and Zhi C. Multifunctional energy storage and conversion devices // Advanced Materials. 2016. Vol. 28. P. 8344–8364.

9. Ильин С. Ю., Лучинин В. В. Гибридная волоконная наноэнергетика (е-нанотекстиль) для автономного обеспечения жизнедеятельности человека // Биотехносфера. 2016. № 3-4 (45-46). С. 49—72. 10. Ильин С. Ю., Лучинин В. В. Гибкая фотоника для среды обитания человека. СПб.: СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 2014. 112 с.

11. Ильин С. Ю., Лучинин В. В. Архитектурная фотоника: интеллектуальные стекла. СПб.: СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 2015. 128 с.

12. **Trung T. and Lee N.-E.** Recent progress on stretchable electronic devices with intrinsically stretchable components // Advanced Materials. 2017. Vol. 29. (DOI: 10.1002/adma.201603167).

13. **Trung T. and Lee N.-E.** Materials and devices for transparent stretchable electronics // Journal of Materials Chemistry C. 2017. Vol. 5. P. 2202–2222.

14. **Trung T. and Lee N.-E.** Flexible and stretchable physical sensor integrated platforms for wearable human-activity monitoring and personal healthcare // Advanced Materials. 2016. Vol. 28. P. 4338–4372.

15. Park J., You I., Shin S. and Unyong Jeong. Material approaches to stretchable strain sensors // ChemPhysChem. 2015. Vol. 16. P. 1155–1163.

16. Rim Y., Bae S.-H., Chen H., De Marco N. Yang Y. Recent progress in materials and devices toward printable and flexible sensors // Advanced Materials. 2016. Vol. 28. P. 4415–4440.

17. **Yoon S., Sim J. and Cho Y.-H.** A flexible and wearable human stress monitoring patch // Scientific Reports. 2016. Vol. 6. (DOI: 10.1038/srep23468).

18. Gao W., Emaminejad S., Nyein H., Challa S., Chen K., Peck A., Fahad H., Ota H., Shuraki H., Kiriya A., Lien D.-H., Brooks G., Davis R. and Ali Javey. Fully integrated wearable sensor arrays for multiplexed in situ perspiration analysis // Nature. 2016. Vol. 529. P. 509–514.

19. Yao S., Myers A., Malhotra A., Lin F., Bozkurt A., Muth J. and Zhu Y. A wearable hydration sensor with conformal nanowire electrodes // Advanced Healthcare Materials. 2017. Vol. 6. (DOI: 10.1002/adhm.201601159).

20. Trung T., Ramasundaram S., Hwang B.-U. and Lee N.-E. An all-elastomeric transparent and stretchable temperature sensor for body-attachable wearable electronics // Advanced Materials. 2016. Vol. 28. P. 502–509.

21. Yamamoto Y., Harada S., Yamamoto D., Honda W., Arie T., Akita S. and Takeiat K. Printed multifunctional flexible device with an integrated motion sensor for health care monitoring // Science Advances. 2016. Vol. 2. (DOI: 10.1126/sciadv.1601473).

22. Nassar J., Cordero M., Kutbee A., Karimi M., Sevilla G., Hussain A., Shamim A. and Hussain M. Paper skin multisensory platform for simultaneous environmental monitoring, Advanced Materials Technology, 2016, vol. 1. (DOI:10.1002/admt.201600004)

23. Ai Y., Lou Z., Chen S., Chen D., Wang Z., Jiang K., and Shen G. All RGO-on-PVDF-nanofibers based self-powered electronic skins // Nano Energy. 2017. Vol. 35. P. 121–127.

24. Kim D., Kim D., Lee H., Jeong Y., Lee S., Yang G., Kim H., Lee G., Jeon S., Zi G., Kim J. and Ha J. Body-attachable and stretchable multisensors integrated with wirelessly rechargeable energy storage devices // Advanced Materials. 2016. Vol. 28. P. 748–756.

25. He H., Fu Y., Zang W., Wang Q., Xing L., Zhang Y. and Xue X. A flexible self-powered T-ZnO/PVDF/fabric electronic-skin with multifunctions of tactile-perception, atmosphere-detection and self-clean // Nano Energy. 2017. Vol. 31. P. 37–48.

26. Yokota T., Zalar P., Kaltenbrunner M., Jinno H., Matsuhisa N., Kitanosako H., Tachibana Y., Yukita W., Koizumi M. and Someya T. Ultraflexible organic photonic skin // Science Advances. 2016. Vol. 2. (DOI: 10.1126/sciadv.1501856).

27. Xu B., Akhtar A., Liu Y., Chen H, Yeo W.-H., Park S., Boyce B., Kim H., Yu J., Lai H.-Y., Jung S., Zhou Y., Kim J., Cho S., Huang Y., Bretl T. and Rogers J. An epidermal stimulation and sensing platform for sensorimotor prosthetic control, management of lower back exertion and electrical muscle activation // Advanced Materials. 2016. Vol. 28. P. 4462–4471.

28. Honda W., Harada S., Arie T., Akita S. and Takei K. Wearable, human-interactive, health-monitoring, wireless devices fabricated by macroscale printing techniques // Advanced Functional Materials. 2014. Vol. 24. P. 3299–3304.

29. Lee H., Choi T., Lee Y., Cho H., Ghaffari R., Wang L., Choi H., Chung T., Lu N., Hyeon T., Choi S.and Kim D.-H. A graphene-based electrochemical device with thermoresponsive microneedles for diabetes monitoring and therapy // Nature Nanotechnology. 2016. Vol. 11. P. 566–572.

30. Jung S., Hong S., Kim J., Lee S., Hyeon T., Lee M. and Kim D.-H. Wearable fall detector using integrated sensors and energy devices // Scientific Reports. 2015. Vol. 5. (DOI: 10.1038/srep17081).

**S. Yu. Ilyin**, Ph. D., Head of Laboratory, isust@mail.ru, **M. V. Luchinin**, Assistent, Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 137376, Russian Federation

Corresponding autor:

**Ilyin Sergey Yu.**, Ph. D., Head of Laboratory, Saint Petersburg, Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, 137376, Russian Federation, e-mail: isust@mail.ru

## Intellectual Artificial Skin — Epidermal Monitoring and Bioobject Correction

Received on Juny 01, 2017 Accepted on Juny 16, 2017

The success of the biomedical, pharmaceutical and electronic technologies made it possible not only to significantly improve the quality and duration of a human life, but also to determine in many ways modern understanding of the intellectual biotechnosphere with a focus on its personification. One of the modern trends in the personalized biomedical technosphere is development of individual interactive multifunctional sensor and corrective biointegrating platforms, including micro- and nanosystems, cooperating with the constructive clothing elements, epidermically placed directly on the surface of the skin, and implanted into a human body. The main purpose of the interactive multifunctional bioplatforms for monitoring and correction, placed directly on a human skin (intellectual artificial skin), is epidermal sensing (monitoring) and, if possible, pseudo invasive active pharmacological and non-pharmacological transepidermal correction. The article presents a review of the current state of the interactive multifunctional hybrid micro- and nanoplatforms placed directly on a human skin, which are being actively developed due to technologies and materials of the flexible electronics, photonics and power engineering. These systems and the synergetic effect from their application are the most progressive technological and infrastructural solutions for formation of a modern intellectual personified biotechnosphere.

**Keywords:** intellectual artificial skin, interactive multifunctional platform, electronic skin, epidermal monitoring, photon skin, transepidermal correction

For citation:

Ilyin S. Yu., Luchinin M. V. Intellectual Artificial Skin – Epidermal Monitoring and Bioobject Correction, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2017, vol. 19, no. 8, pp. 499–512.

DOI: 10.17587/nmst.19.499-512

#### List of Abbreviations

CB (black carbon) CFP (carbon fibers paper) CMF (carbon microfibers) CNT (carbon nanotubes) ECG (electrocardiography) EGaIn (eutectic gallium-indium) EMG (electromyography) EMIM/TFSI (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide FD (photo detector) GOx (glucose oxidase) LCO (LiCoO<sub>2</sub>) LIB (lithium-ion battery) LOx (lactate oxidase) LTO  $(Li_4Ti_5O_{12})$ MWCNT (multi-walled carbon nanotubes) NFC (near field communication) NPs (nanoparticles) NWs (nanowires) OFET (organic field-effect transistor) OLED (organic light-emitting diode) P(VDF-TrFE) (polyvinylidene (fluoride trichlorethylene)) PB (prussian blue) PDMS (polydimethylsiloxane) PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate) PEGDA (poly(ethylene glycol) diacrylate PEIE (polyethylenimine ethoxylated) PENG (piezoelectric nanogenerator) PET (polyethylene terephthalate) PI (polyimide)

PU (polyurethane) PVA (polyvinyl acetate) PVB (polyvinyl butyral) PVDF (polyvinylidene fluoride) Re (rectenna) **RFID** (radio frequency identification) RGO (reduced graphene oxide) SC (supercapacitor) Sr<sup>g</sup> (gas sensor) Sr<sup>h</sup> (humidity sensor) Sr<sup>m</sup> (motion sensor) Sr<sup>p</sup> (pressure sensor) Sr<sup>s</sup> (strain sensor) Sr<sup>sc</sup> (skin conductance sensor) Sr<sup>t</sup> (temperature sensor) SSC (symmetric supercapacitor) TEG (thermoelectric generator) TENG (triboelectric nanogenerator) TFT (thin-film transistor) uv (ultraviolet) VOC (volatile organic compounds) µLED (micro light-emitting diode)

#### Introduction

The success of the biomedical, pharmaceutical and electronic technologies allowed us to raise essentially the quality and duration of a human life, and to define understanding of an intellectual biotechnosphere with orientation to its personification [1-4]. One of the directions in the personified biomedical technosphere is development of individual interactive multifunctional sensor and correcting biointegrated platforms, including the micro- and nanosystems, co-operated with the el-

ements of the clothes and footwear epidermically on the skin surface, and also implanted into a human body (Fig. 1) [5].

The aim of the article is a review of the state of the interactive hybrid micro- and nanoplatforms, placed on the human skin — most frequently called as electronic skin, or  $\bar{e}$ -skin. Their basic purpose is epidermal sensorics (monitoring) and, whenever possible, pseudoinvasive active pharmacological and nonpharmacological transepidermal correction.

Interactivity is revealed in realization of the two ways of functioning, which ensure performance by a multifunctional platform of the sensor or correcting procedures on the basis of the decisions adopted due to the own sensor feedback with a user or in a remote access mode through an integral information channel, which determines a possibility of use of the external contrl influences.

Non-volatility is ensured for the interactive platforms by the integrated devices of hybrid nono-power-engineering: nanogenerators, recuperating the energy of organisms (PENG, TENG, TEG) or energy of the environment (rectennas), and the devices for storage of the electric power (LIB, SC)  $[6-11]^1$ .

The interactive multifunctional platforms (*e*-skin) by their properties should as much as possible be close to a natural human skin. Thus, the basic requirements to the functional components of their structure are defined: flexibility, elasticity, biocompatibility, ability to self-recovery. In a number of cases of epidermal placing of the platforms a transparency is important<sup>2</sup>, which makes a device invisible (if it is not concealed by the clothes) for the surrounding people [12, 13].

#### Epidermal monitoring — an electronic skin

Monitoring of the biometric parameters (body temperature, heart rate, arterial pressure, content of oxygen and glucose in the blood, a respiratory rhythm, muscular tone, motion activity) is implemented in a real time mode. The choice of a place for a platform on a body is determined by the controllable biometric parameters (the optimal places are a wrist, a forearm, a throat, the heart area, and the ankles). The multifunctional solutions [14—16], combining the sensors of pressure ( $Sr^p$ ), strain ( $Sr^s$ ), temperature ( $Sr^t$ ), humidity ( $Sr^h$ ), and motion ( $Sr^m$ ) for control of the biometric parameters, can be complemented (in some cases —integrated) by the units for control of the environment parameters — photodetectors (FD) and gas sensors. A specific feature of the epidermal monitoring is the fact, that the biometrical signals are dozens of times weaker, than the ones in the probing systems.

Further, we present modern developments of the interactive multifunctional sensor platforms for the epidermal monitoring.

A multisensor monitoring platform placed on a wrist made it possible to control a physiological stress proceeding from a set of such parameters of an organism, as a pulse rate, temperature and skin electroconductivity (Fig. 2) [17]. The platform basis was a PI substrate *1* with thickness of 50 µm. Piezoelectric Sr<sup>p</sup> 2 included active P(VDF-TrEE) layer 3 (20 µm), and also Ag- and Al-electrodes (0,5 µm) 4, 5. Thermoresistive Sr<sup>t</sup> 7 and resistive Sr<sup>sc</sup> 8 were in a direct contact with the skin. Together with the contact Al-electrodes 9(0,5 µm)they were situated on the insulating intermediate substrate 6 of parylene-C<sup>3</sup>. The sizes of the multisensor platform were  $24,7 \times 15$  mm with thickness of 70  $\mu$ m.

Since readings of the sensors were transmitted in on-line mode to the diagnostic devices, an additional contact platform was used for the signal and power wires  $Sr^{sc}$ . The range of measurements of the skin temperatures was -30...40 °C (sensitivity of  $Sr^{t} - 0.31 \Omega/^{\circ}$ C), skin conductance  $-2...20 \mu$ Cm (sensitivity  $Sr^{sc} - 0.28 \mu$ V/0.02  $\mu$ Cm). The range of control of the pulse rate was 50...220 pulses/min (measured pressure -40...120 mm of the mercury column, sensitivity -35 mV/mm of the mercury column). Service life of a multisensor platform, according to the authors' estimates, was 9 days.

It is necessary to point out, that in this case during diagnostics of a physiological stress the time distribution of the pulse rate was a basis for the analysis of variability of a heart rate, while a change in the skin conductance — for estimation of the intensity of perspiration.

A biochemical analysis of the perspiration, which made it possible to control the dehydration of an organism<sup>4</sup>, was ensured by the interactive platform, which the authors called "a smart bracelet" (Fig. 3) [18].

The module of the sensors representing a mass of Ag/Cr electrodes on a PET substrate with insulation of a film of parylene-C, ensured control of the skin temperature, metabolites and sweat electrolytes. In amperometric sensors of metabolites (glucose and lactate), composite GOx and LOx coatings were deposited on the working electrodes 1, 2 over PB layer<sup>5</sup> in the chitosan matrix. In the potentiometric sensors of the electrolytes (ions of potassium and sodium) the composite ion-selective coatings were deposited on the working electrodes 4,5 in PEDOT:PSS matrix, on the reference 6 -the composite PVB/CNT coating. Data from all the four sensors, together with the data from resistive Sr<sup>t</sup> 7 for compensation of the temperature dependence of the sensors, came to the processing module 8 and microprocessor 9 with an online transfer through the Bluetooth module 10 to the smart phone of the user. The processing and data transmission module was realized on the basis of the standard technology of a flexible printed-circuit board. A simultaneous use of two "smart" devices (one is a bracelet on a wrist, another - a hoop on a head) ensured continuous monitoring of dehydration of an organism under the influence of the physical loads.

The analysis of the intensity of perspiration was used also in a multisensor platform for control of the physical loads (Fig. 4) [19].  $Sr^{sc} I$ , measuring the electric resistance of a skin depending on humidity, was complemented by ECG electrodes 2 for control of the heart rate and by capacitor  $Sr^{s} 3$  for control of the local skin strains under the influence of the physical loads. The sensors placed on a self-adhesive elastic silicon substrate were made from the conducting composite of Ag NWs in PDMS matrix, dielectric spacer  $Sr^{s}$  — from ecoflex. The module for data processing and transmission 4 on a flexible printed-circuit board and LIB 5 were placed in a polymeric, printed on 3D printer cover, which was situated on the substrate of the module of sensors, and commutation was carried out by a flexible flat cable. Energy consumption of the platform did not exceed 40 mW, the duration of its op-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Non-volatility is especially topical, when the composition of the interactive platform includes information displays or display units ( $\mu$ LED, OLED).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Transparency is also essential, if the composition of the interactive platform includes the unit of transdermal introduction of preparations, the control of which can be carried out electrically or thermally.

 $<sup>^3</sup>$  The sensors themselves were also made from aluminum with thickness of 0.5  $\mu m.$ 

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> The state, which it is practically important to diagnose in many cases, from monitoring of the physical loads up to diagnostic medicine. <sup>5</sup> Introduction of Prussian blue excluded the necessity of an ex-

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Introduction of Prussian blue excluded the necessity of an external power supply for activation of the sensors.

eration without an additional charging of LIB was 37 h. In sum total the platform ensured monitoring in the online mode of the influence of the physical loads on an organism.

The multisensor platform ensuring monitoring of the muscular activity and the surface distribution of the skin temperature (Fig. 5) [20] made it possible to control the influence of the physical loads (placing on a wrist) and drinking process (placing on a throat).

It was possible to essentially expand the opportunities of the platform by combining its elasticity and transparency. In this case  $Sr^t$  represented an OFET matrix with the size of  $4 \times 4$  between two PDMS substrates. Each OFET structure included PU/PEDOT:PSS electrodes (a drain, a gate, a source), dielectric PU layer and thermosensitive RGO/PU channel. Resistive  $Sr^s$  with active PU/PEDOT:PSS/Ag NWs element on PDMS substrate was placed over the OFET matrix, the PDMS substrates were fastened to each other. After a lamination the multisensor platform was fixed on a body by means of a self-adhesive coating. At that stage of the development the commutation of the platform (signal transfer from the sensors and power supply) were wired.

Due to a high thermosensitivity, which was preserved without essential losses after 10 000 cycles of the 30 % stretching/compression, the multisensor platform ensured a prolonged monitoring of the temperature distribution of the skin and muscular activity.

The multifunctional platform for monitoring of the dynamic activity included two modules: a replaceable (demountable) one and one placed directly on a body (Fig. 6) [21]. A basis for the latter was the PET substrate, the elasticity of which was ensured by the structure given to it by kirigs. This substrate accommodated a printed in advance triaxial Sr<sup>m</sup>, and also ECG electrodes and resistive Srt. All the electrodes and commutation were made from a silver nano-ink. The active elements of Sr<sup>s</sup> (in composition of Sr<sup>m</sup>) used the Ag NPs/CNT composite, while the active element of  $Sr^{t} - PEDOT:PSS/CNT$ composite. On a body the module was fixed by a two-sided adhesive tape. The demountable, not intended for a direct contact with a body, module on the PI substrate included uv-FD with an active ZnO NWs layer and TFT matrix with semiconductor CNT channels, which was used to increase the sensitivity of uv-FD and Sr<sup>t</sup>. In order to preserve the flexibility and elasticity of the multisensor platform, for commutation of the demountable module EGaIn/Ag contacts were used. It is necessary to point out, that at the given stage possibilities of the multifunctional platform itself were investigated, for connecting of a power supply and signal transfer a flat flexible cable was used.

The cumulative possibilities of the multifunctional platform ensured monitoring in the online mode of the position of a body in space (vertical, horizontal, inclined), dynamics of movement (immovability, walking and running with various degrees of intensity), and also a functional state of an organism under physical loads with account of the influence of the solar illumination outdoors.

The multisensor platform (Fig. 7) [22] can be realized in order to ensure an epidermal monitoring and effective manmachine interface.

That platform was a matrix ( $6 \times 6$ ) of three modules of sensors, the basis of all the modules was made of the paper substrates with the electrodes of the demanded configuration printed on them with Ag nano-ink. The capacitor Sr<sup>h</sup> module was built on changing of the electrophysical properties of a paper depending on humidity. The graphite coating deposited by a regular pencil provided pH-sensitivity to the sensors. In

resistive Sr<sup>t</sup> module the dependence of conductivity of Ag electrodes on temperature was used. The design solution of the capacitor Sr<sup>p</sup> module, in which the active porous layer of the sensors was complemented by an air gap, essentially raised the sensitivity. The result was a sensor matrix, which carried out monitoring in the online mode of not only the physical contact with fingers, but also of their parameters. Moreover, the multisensor platform could operate in a contactless mode: at an approach to the distance closer than 13 cm, the electromagnetic field of the fingers changed the capacity of the sensors.

A combination of the nontrivial possibilities of monitoring of the multifunctional platform and non-volatility (Fig. 8) [23] became possible due to the uniform technological approach to its creation.

The PDMS substrate (with thickness of 500  $\mu$ m) of the multifunctional platform accommodates seven elements: four SSC connected in parallel between themselves and three resistive sensors (uv-FD, Sr<sup>p</sup> and Sr<sup>g</sup>).

The basis of the elements was a composite film from PVDF NWs with RGO coating. During formation of SSC Ag/PVDF NWs/RGO-electrodes were deposited on the substrate of the multifunctional platform, and the symmetric electrodes supplementing them — on similar PDMS substrates of the demanded sizes. The obtained electrodes, separated by the film CFP separator, were fastened by a gel PVA/KOH electrolyte, which was also used for the finishing incapsulation. The specific volume capacity of every SSC reached 5.03 mW/cm<sup>3</sup>, the specific volume energy — 0.07 mW  $\cdot$  h/cm<sup>3</sup>. The total working output voltage of SSC was 0.4 V.

In the resistive sensors of the multifunctional platform the properties of graphene were used, namely, the dependence of the specific resistance on the intensity of the falling radiation (the maximal sensitivity of uv-FD corresponded to the wavelength of the falling radiation of 233 nm) or concentration of the toxic VOC (acetone, toluol, formaldehyde). The dependence of conductivity of the composite film on the external mechanical influences, connected with compaction of the nanofiber network, ensured a high sensitivity of Sr<sup>p</sup>, expanding its possible application.

When the multifunctional platform was placed on a wrist,  $Sr^p$  ensured monitoring in the online mode of the pulse rate and also reproduced its thin structure characterizing the specific features of the heart rate, allowing to estimate more precisely the physical state. When it was placed on a throat, the possibilities of  $Sr^p$  allowed to use it in the systems of voice recognition or transformation of the acoustic vocal commands into electric signals, which is promising for the man-machine interfaces, especially when wireless commutations are used for charging of SSC and transmission of the sensors' signals.

Full non-volatility of the multifunctional platform (Fig. 9) [24] was a result of integration into its structure of not only microSSC, but also of the rectennas for their charging during operation due to recuperation of the electromagnetic radiation from the environment.

As the platform basis the multilayered substrate from ecoflex on PET basis was used. The demanded elasticity was ensured by the internal EGaIn commutation.

The planar microSSC on PET substrates were represented by MWCNT electrodes covered with solid PEGDA/EM-IM/TFSI electrolyte. Re on PI substrate including an antenna and a voltage multiplier, were commutated with the platform by Ag NWs/Au electrodes. The active element of the integral sensor, combining the functions of uv-FD and Sr<sup>g</sup>, was SnO<sub>2</sub> NWs/MWCNT composite film. In this case the dual

possibilities were determined as the sum total of the decreased concentration of the free carriers (in MWCNT of *p*-type and  $SnO_2$  NWs of *n*-type) during interaction with the NO<sub>2</sub> molecules adsorbed on the surface, on one side, and the photocurrent, which appeared under the action of the falling radiation. The active element of resistive Sr<sup>s</sup> was a film of the fragmented graphene foam on a PDMS substrate.

The output voltage of Re for charging of microSSC (1.5 V) was ensured at a distance of 70 cm from a smart phone, the power of the electromagnetic radiation within the range of 950...980 MHz did not exceed the safe values. The specific volume power of microSSC in aggregate reached 12.6 W/cm<sup>3</sup>, the specific volume energy  $-1.5 \text{ mW} \cdot \text{h/cm}^3$ .

Depending on placement of the multifunctional platform on a body, Sr<sup>s</sup> in its composition ensured an online monitoring of the pulse rate, movement of the hand fingers, swallowing movements, and also voice.

The multifunctional platform, just like a human skin, can also have protective antibacterial functions (Fig. 10) [25]. PET tissue with a cellular structure was covered with piezoelectric PVDF/ZnO NPs composite. The electrodes, which had a distributed spatial structure, finished the structure of the planar PENG. A combination in an active element of an organic coating and the distributed network of inorganic 3D nanoparticles ensured a scalability of the structure and a nontrivial functionality of the multisensor platform.

PENG operated in a dual mode – under the influence of the external pressure or strain. When the multisensor platform was placed on a bend of an elbow, PENG, as non-volatile Sr<sup>s</sup>, ensured an on-line monitoring of the motion of a hand and fingers. When it was placed on a wrist, Sr<sup>p</sup> matrix represented a tactile sensor panel. Not depending on a site of placement on a body surface, the multisensory platform allowed to carry out an on-line monitoring of the parameters of the surrounding air: concentration of oxygen (Sr<sup>g</sup>) and relative humidity (Sr<sup>h</sup>). Non-volatility of the modes of the sensors was ensured by the impellent activity. Moreover, the photocatalytic effect of ZnO NPs under the influence of the solar radiation, strengthened by PENG piezoelectric effect, ensured selfcleaning of the platform surface from various organic pollutants, in addition providing the antibacterial properties to it.

#### Epidermal monitoring — a photon skin

Possibilities of the flexible photonics are demonstrated by "a photon skin" — so the authors dubbed the multifunctional platform (Fig. 11) [26].

The functionalities of the ultrathin (several micrometers) platform were defined by the OLED components - threecolor (green, red, blue) and one-color ones, and also FD of the visible range. The basis of the platform was PI substrates, for passivation of the active structures the two-layer parylene/SiOH coatings were used.

Two one-color (red and green) OLED 1, combined with FD 2, represented the sensors of the pulse rate and saturation of blood with oxygen in the capillaries of a hand finger (pulseoxymeter 3) with thickness of 30  $\mu$ m together with the selfadhesive film. In this case FD recorded the changes introduced into the OLED radiation, reflected from the soft hypodermic tissues and capillary vessels. An online monitoring of the controllable parameters by means of the three-color OLED displays 4 placed directly on a skin was carried out in the analogue and digital modes. The ultrasmall thickness and flat transparent flexible cables made it possible to place the displays even on a face. Duration of the service life up to 29 hours was well complemented by the ability to withstand up to 1000 of stretching/compression cycles.

#### **Transepidermal correction**

Monitoring and stimulation of the muscle tone were combined in the interactive multifunctional platform (Fig. 12) [27], the basis of which was an ultrathin (60  $\mu$ m) substrate from a silicon elastomer on an auxiliary water-soluble PVA substrate. The composition of the platform included EMG electrodes 1 for monitoring of the muscular potentials, resistive  $Sr^{t} 2$  and  $Sr^{s} 3$ , and also the electrodes for stimulation of muscles 4. The thickness of the active Cr/Au elements and commutation incapsulated by PI masks did not exceed 200 nm, which in combination with a serpentine structure ensured the demanded elasticity during gluing of the platform to the selected sites of a body. The platform's interactivity (due to separation of the channels of monitoring and stimulation), allowing to correct stimulation of the muscular tone in an online mode, is of interest for rehabilitation<sup>6</sup> and sports medicine.

The conceptual development of the multifunctional platform for monitoring and introduction of medical preparations (Fig. 13) [28] is presented on a PI substrate with thickness of 250  $\mu$ m. Its composition included resistive Sr<sup>t</sup> 1, capasitive Sr<sup>p</sup> matrix 2, a medicinal pump 3 and a coil of a wireless communication 4.

Srt with an active PDMS/CNT element due to high sensitivity allowed to control the change of a skin temperature depending on reception of hot food, Sr<sup>p</sup> matrix and the coil printed on substrate with Ag nano-ink formed in an online mode a wireless signal of introduction of a medical preparation. The medicinal pump was an elastic PDMS tank, which, when pressed by a finger, let a preparation into the skin through a microjet canal<sup>1</sup>. The operation threshold corresponded to an easy pressing by a hand finger.

The interactive multifunctional platform for monitoring and treatment of diabetes (Fig. 14) [29] was more complete. The platform included two modules: a module for monitoring and a module for introduction of the preparations, generated on the elastic silicon substrate.

In the module for monitoring the Ag networks served as a basis for the sensors (directly contacting with the serpentine Ag electrodes) with G:Au coating<sup>8</sup>. As the functional coatings of the active electrodes in the glucose sensor 1 and pH sensor 2, PB and PANI were used. The composition of those sensors also included reverse Ag/AgCl electrodes 3. The composite electrodes of the resistive Sr<sup>h</sup> 4 were supplemented by PEDOT coating. The ultrahigh sensitivity of resistive Sr<sup>s</sup> 5 was ensured by the composite electrodes due to the serpentine configuration and big length.

In total, the monitoring module carried out monitoring of the parameters of the sweat and hypoglycemic skin tremor. Signals from the sensors arrived in the online mode via a flat flexible cable to a wireless data transmission device and due to a special application were presented in a smart phone.

The module for introduction of preparations turned on a heater 6 (similar in its design to the sensors of the module for monitoring), resistive Sr<sup>t</sup> 7 with a graphene active element and a thermostimulated mass of microneedles 8 filled with a medical preparation. This mass was made of a biodecomposable polymeric material. A hypodermic introduction of a preparation (insulin, in particular) was done, when a set tem-

 $<sup>^{6}</sup>$  The main purpose of this multifunction platform.  $^{7}$  The main purpose of this multipurpose platform.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Graphene alloyed by gold.

perature was achieved, the dosing was also controlled thermally. The start and intensity of operation of the module for introduction of preparations were controlled in an interactive mode, in accordance with a schedule provided in advance or on the basis of the data of the module for monitoring.

#### Integral **7**-textile — **7**-skin system

Various elements of the interactive platforms placed on a body, and of the platforms integrated into clothes, can supplement each other (Fig. 15) [30]. In this case the elastic power components - LIB 1 and one of the active TENG components with a mode of a vertical separation 2, a reciprocal element of which was integrated into the clothes, were placed directly on a hand. Generation of TENG electric power was ensured by the contact of the triboelectric active films PEIE 3 and ecoflex 4 on the conducting nylon substrates during movement of a hand in the course of walking or running. During quiet walking the output power of TENG reached 10.2 mcW. The composition of LIB included electrodes 5 on substrates from CMF fabric with LTO/CB/PVDF and LCO/CB/PVDF coatings separated by separator 6, and electrolyte on the basis of LiPF<sub>6</sub> in a mix of carbonates. In order to increase elasticity, when placing on a hand, two LIB, in a foil casing and connected between themselves, were placed in envelope 7 of ecoflex. In total, the specific capacity of LIB was 109 mA  $\cdot$  h/g, the cyclic stability - 70.5 % after 100 cycles of charging/discharging.

Connection of TENG and LIB with the interactive platform was ensured by conducting CMF fibers integrated into the clothes. The composition of the platform included an accelerometer 8, a microcontroller for signal processing 9 and a Bluetooth module for data transmission 10 commutated by the conducting threads 11 with rectifier 12. In total, the system ensured an online monitoring of the movement and spatial position of a body with a subsequent data transmission to a remote computer. The program, developed for the interactive platform, analyzed the spatial position of a body and, if necessary (in case of a fall), produced an alarm signal.

#### Conclusion

Evolution of the technologies and materials of the flexible electronics, photonics and power engineering ensure appearance and active development of the interactive multifunctional bioplatforms for epidermal monitoring and correction, placed directly on a human skin (intellectual artificial skin). The given systems and the synergic effect from their application are the most progressive technological and infrastructural solutions for formation of an intellectual personified biotechnosphere.

#### References

1. Liao C., Zhang M., Yao M., Hua T., Li L. and Yan F. Flexible organic electronics in biology: materials and devices, Advanced Materials, 2014, vol. 26, pp. 7493-7527

2. Takei K., Honda W., Harada S., Arie T. and Akita S. Toward flexible and wearable human-interactive health-monitoring devices, Advanced Health-

care Materials, 2015, vol. 4, pp. 487–500.
3. Yang Y., Yang X., Tan Y. and Yuan Q. Recent progress in flexible and wearable bio-electronics based on nanomaterials, Nano Research, 2017, vol. 10, pp. 1560-1583.

4. Khan Y., Ostfeld A., Lochner C., Pierre A. and Arias A. Monitoring of vital signs with flexible and wearable medical devices, Advanced Materials, 2016, vol. 28, pp. 4373-4395.

5. Choi S., Lee H., Ghaffari R., Hyeon T. and Kim D.-H. Recent advances in flexible and stretchable bio-electronic devices integrated with na-

nomaterials, *Advanced Materials*, 2016, vol. 28, pp. 4203–4218. 6. **Wu H., Huang Y., Xu F., Duan Y. and Yin Z.** Energy harvesters for wearable and stretchable electronics: from flexibility to stretchability, Advanced Materials, 2016, vol. 28, pp. 9881–9919. 7. Lee J.-H., Kim J., Kim T., Shahriar M., Hossain A., Kim S.-W. and

Kim J. All-in-one energy harvesting and storage devices, *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, vol. 4, pp. 7983–7999.

8. Huang Y., Zhu M., Huang Y., Pei Z., Li H., Wang Z., Xue Q. and Zhi C. Multifunctional energy storage and conversion devices *Advanced Materials*, 2016, vol. 28, pp. 8344–8364.
9. Ilyin S. Yu., Luchinin V. V. Gibridnaya volokonnaya nanoenergetika

(e-nano textile) dlya avtonomnogo obespetcheniya zhiznedejatel'nosti cheloveka (Hybrid fiber nanoenergetics (e-nanotextile) for autonomous provision of human vital activity), *Biotechnosphere*, 2016, № 3–4 (45–46), pp. 49–72. 10. Ilyin S. Yu., Luchinin V. V. Gibkyia fotonika dlya sredy obitaniya cheloveka (Flexible photonics for human habitat), SPb., SPbEU "LETI", 2014.

11. Ilyin S. Yu., Luchinin V. V. Architekturnaia fotonika: intellkectualnye stekla (Architectural photonics: intelligent glass), SPb., SPbEU "LETI", 2015.

12. Trung T. and Lee N.-E. Recent progress on stretchable electronic devices with intrinsically stretchable components, Advanced Materials, 2017, vol. 29. (doi:10.1002/adma.201603167)

13. Trung T. and Lee N.-E. Materials and devices for transparent stretch-able electronics, *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, vol. 5, pp. 2202–2222.

14. Trung T. and Lee N.-E. Flexible and stretchable physical sensor integrated platforms for wearable human-activity monitoring and personal health-care, *Advanced Materials*, 2016, vol. 28, pp. 4338–4372.

15. Park J., You I., Shin S. and Unyong Jeong. Material approaches to stretchable strain sensors, *ChemPhysChem*, 2015, vol. 16, pp. 1155–1163.
16. Rim Y., Bae S.-H., Chen H., De Marco N. Yang Y. Recent progress

in materials and devices toward printable and flexible sensors, Advanced Ma*terials*, 2016, vol. 28, pp. 4415–4440. 17. **Yoon S., Sim J. and Cho Y.-H.** A flexible and wearable human stress

monitoring patch, Scientific Reports, 2016, vol.6. (doi: 10.1038/srep23468) 18. Gao W., Emaminejad S., Nyein H., Challa S., Chen K., Peck A.

Fahad H., Ota H., Shuraki H., Kiriya A., Lien D.-H., Brooks G., Davis R. and Ali Javey. Fully integrated wearable sensor arrays for multiplexed in situ perspiration analysis, *Nature*, 2016, vol. 529, pp. 509–514. 19. Yao S., Myers A., Malhotra A., Lin F., Bozkurt A., Muth J. and

Zhu Y. A wearable hydration sensor with conformal nanowire electrodes, vanced Healthcare Materials, 2017, vol. 6. (doi: 10.1002/adhm.201601159)

20. Trung T., Ramasundaram S., Hwang B.-U. and Lee N.-E. An all-elastomeric transparent and stretchable temperature sensor for body-attachable

wearable electronics, Advanced Materials, 2016, vol. 28, pp. 502--509

21. Yamamoto Y., Harada S., Yamamoto D., Honda W., Arie T., Akita S. and Takeiat K. Printed multifunctional flexible device with an integrated mosensor for health care monitoring, Science Advances, 2016, vol. 2. (doi:10.1126/sciadv.1601473)

22. Nassar J., Cordero M., Kutbee A., Karimi M., Sevilla G., Hussain A., Shamim A. and Hussain M. Paper skin multisensory platform for simultaneous environmental monitoring, Advanced Materials Technology, 2016, vol. 1. (doi: 10.1002/admt.201600004)

23. Ai Y., Lou Z., Chen S., Chen D., Wang Z., Jiang K., and Shen G. All RGO-on-PVDF-nanofibers based self-powered electronic skins, *Nano En*-

*ergy*, 2017, vol. 35, pp. 121–127. 24. Kim D., Kim D., Lee H., Jeong Y., Lee S., Yang G., Kim H., Lee G., Jeon S., Zi G., Kim J. and Ha J. Body-attachable and stretchable multisensors integrated with wirelessly rechargeable energy storage devices, Advanced Ma-

*terials*, 2016, vol. 28, pp. 748–756.
25. He H., Fu Y., Zang W., Wang Q., Xing L., Zhang Y. and Xue X. A flexible self-powered T-ZnO/PVDF/fabric electronic-skin with multifunctions of tactile-perception, atmosphere-detection and self-clean, Nano Energy, 2017, vol. 31, pp. 37-48.

 Yokota T., Zalar P., Kaltenbrunner M., Jinno H., Matsuhisa N., Ki-tanosako H., Tachibana Y., Yukita W., Koizumi M. and Someya T. Ultraflex-2014 (2014) (2014) ible organic photonic skin, Science Advances, 2016, vol. 2. (doi:10.1126/sciadv 1501856)

27. Xu B., Akhtar A., Liu Y., Chen H, Yeo W.-H., Park S., Boyce B., Kim H., Yu J., Lai H.-Y., Jung S., Zhou Y., Kim J., Cho S., Huang Y., Bretl T. and Rogers J. An epidermal stimulation and sensing platform for sensorimotor prosthetic control, management of lower back exertion and electrical Bunscle activation, Advanced Materials, 2016, vol. 28, pp. 4462—4471.
 28. Honda W., Harada S., Arie T., Akita S. and Takei K. Wearable, human-

Holida W., Harada S., Arie T., Akita S. and Taker K. Weatable, Infinati-interactive, health-monitoring, wireless devices fabricated by macroscale printing techniques, Advanced Functional Materials, 2014, vol. 24, pp. 3299–3304.
 Lee H., Choi T., Lee Y., Cho H., Ghaffari R., Wang L., Choi H., Chung T., Lu N., Hyeon T., Choi S. and Kim D.-H. A graphene-based elec-trochemical device with thermoresponsive microneedles for diabetes monitor-ing and therapy, Nature Nanotechnology, 2016, vol. 11, pp. 566–572.
 Jung S., Hong S., Kim J., Lee S., Hyeon T., Lee M. and Kim D.-H.

Wearable fail detector using integrated sensors and energy devices, *Scientific Reports*, 2015, vol. 5. (doi: 10.1038/srep17081).

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4. Телефон редакции журнала (499) 269-5510. 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. Корректор Е. В. Комиссарова.

Сдано в набор 21.06.2017. Подписано в печать 26.07.2017. Формат 60×88 1/8. Заказ MC0817. Цена договорная

Оригинал-макет ООО «Адвансед солюшнз». Отпечатано в ООО «Адвансед солюшнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1. Сайт: www.aov.ru

# **ЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ** КЛАСТЕРЫ ГИБКОЙ ПЕЧАТНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И ФОТОНИ

Интегрирующая транспортная линия

Установка 3D микросборки

Установка 3D сборки

Установка прецизионной

Кластер для изготовления гибких носителей и электронных элементов на гибких носителях

ren. 1812) 2.

Комплекс термохимической жидкостной микрообработки



Блок печатной электроники

- ГИБКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
- БЕСШАБЛОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
- НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
- ГЕТЕРОГЕННАЯ ИНТЕГРАЦИЯ
- 2D И 3D МИКРОСБОРКА

# КОМПЛЕКС ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ СТРУЙНОЙ МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНОЙ 2D И 3D ПЕЧАТИ



# Микро- и наноразмерное формооборазование в сильном электрическом поле

Совместная разработка DoMicro и ООО Инжиниринговый центр "Гибкая печатная электроника и фотоника"

- Высокое пространственное разрешение
- Функциональное многообразие печатных материалов
- Универсальная (базовая) платформа капельно-струйных 2D принтеров
- Адаптация и комплексирование печатных модулей в составе технологического кластера гибкой печатной электроники

# ПРОИЗВОДСТВО 2D И 3D-ИНТЕГРИРОВАННЫХ МИКРОСИСТЕМ

- ЛАБОРАТОРИИ НА ЧИПЕ
- ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЙ ТЕКСТИЛЬ
- ГИБКИЕ СЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ
- RFID МЕТКИ



19/25/0 (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (2012) (

WWW.DP010120.TU