

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И БИОЭЛЕКТРОНИКА

УДК 541.64:532.73:546.264—31

М. О. Галлямов, канд. физ.-мат. наук,
И. В. Яминский, д-р физ.-мат. наук,
А. Р. Хохлов, д-р физ.-мат. наук, академик РАН,
Физический факультет МГУ
им. М. В. Ломоносова,
Р. А. Винокур, канд. физ.-мат. наук,
Л. Н. Никитин, канд. хим. наук,
Э. Е. Саид-Галиев, канд. хим. наук,
Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН,
К. Шаумбург, д-р, проф., CISM1,
Университет г. Копенгагена, Дания

ОСАЖДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ И ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ИЗ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Часть 1. Современное состояние
проблемы (обзор литературы)

Рассмотрены современные методы нанесения на подложку полимерных пленок и полимерных структур, а также результаты зондово-микроскопических исследований данных объектов. Особое внимание уделено методам формирования полимерных структур, основанным на применении сверхкритических растворителей.

Введение

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) нашла широкое применение в исследованиях морфологии как тонких органических и полимерных пленок, так и индивидуальных полимерных молекул и их комплексов с поверхностно-активными веществами, белками и другими лигандами. Было показано, что зондовая микроскопия и особенно атомно-силовая микроскопия (АСМ), являясь удобным и надежным методом анализа поверхности, действительно может дать уникальную информацию при исследовании подобных структур, что обусловлено высоким достижимым пространственным разрешением в сочетании с отсутствием жестких ограничений, накладываемых на свойства объекта и среду исследования.

СЗМ тонких полимерных пленок

При исследовании органических и полимерных тонкопленочных покрытий [1–5] сканирующая зондовая микроскопия позволяет визуализировать общую морфологию пленки [1, 2] (однородность, дефектность) и определять локальные параметры решетки [1–3] (двумерно упорядоченных пленок). Наряду с этим, можно получать информацию о толщине покрытия (что затруднительно в электронной микроскопии), а также создавать в нем искусственные структуры и дефекты путем контролируемого локального воздействия зонда [1, 2, 5].

Данные зондовой микроскопии позволили наглядно продемонстрировать, что формирование на поверхности твердой подложки стабильной во времени, однородной по свойствам и морфологии пленки макромолекул является нетривиальной задачей, требующей решения в каждом конкретном случае с учетом множества факторов (взаимодействие с подложкой, влияние процессов нанесения, высушивания покрытия и т. п.) [1, 2].

Использование в качестве пленкообразующего материала блок-сополимеров со структурой типа "якорь—буй" позволяет ожидать стабилизации пленки, если сродством к поверхности обладает только один блок ("якорь"). В этом случае можно создавать поверхность с заданными свойствами, определяемыми свойствами "буя".

Авторы работы [6] провели АСМ-исследование пленок блок-сополимера стирола и 4-винилпиридина, сформированных на поверхности кремниевой подложки двумя методами: 1) нанесением на вращающуюся подложку; 2) погружением подложки в разбавленные растворы. В обоих случаях на завершающей стадии избыток полимера удаляли промывкой растворителем с последующим высушиванием. Эта процедура приводила к изменению морфологии покрытий, причем степень неоднородности формируемой пленки зависела от свойств используемого растворителя. Наиболее однородные покрытия удавалось получать с использованием хлороформа, который является неселективным растворителем для данного блок-сополимера (применение селективных растворителей приводило к большей неоднородности). При этом количество адсорбированного материала и толщина пленки (1,5...5 нм) были примерно в 2 раза больше при использовании метода нанесения на вращающуюся подложку.

Перспективным подходом к формированию тонкопленочных полимерных покрытий на поверхности подложки является использование самоорганизации полианион-поликатионных слоев из растворов соответственно подобранных полимеров. В работе [7] метод АСМ применен для исследования полианион-поликатионных пленок из хлорида полидиаллилдиметиламмония и сульфированного полианилина, образованных на поверхности стеклянной подложки. Была исследована морфология получаемых мультислойных покрытий. Приведенные изображения свидетельствуют о значительной неоднородности (зернистости) их поверхностей, уменьшающейся с ростом числа осажденных слоев.

Работа [8] посвящена изучению влияния рН раствора на эффективность формирования самоорганизующихся полианион-поликатионных пленок из поли-*орто*-этоксанилина и сульфированного лигнина на стеклянной подложке. Было показано, что большее количество материала осаждается при повышенных значениях рН, что обусловлено компактностью молекулярной конформации поликатиона в этом случае. Сформированные покрытия по данным АСМ характеризовались значительной зернистостью независимо от числа нанесенных слоев в том случае, когда верхним являлся слой, образованный молекулами поликатиона. Подобная неоднородность поверхности сформированных полимерных покрытий может являться следствием процедуры их высушивания после завершения процесса осаждения молекул из растворов.

Так, в работе [9] методами АСМ и малоуглового рассеяния нейтронов исследована морфология гомополимерных (полистирол) и смешанных полимерных покрытий, приготовленных на поверхности твердой подложки (кремния) методом нанесения на вращающуюся подложку. Было показано, что морфология приготовленных покрытий претерпевает существенные изменения в результате процесса высушивания полимерной пленки и изначально гладкая поверхность становится существенно более шероховатой, приобретая кластерную структуру.

СЗМ индивидуальных полимерных молекул

Сканирующая зондовая микроскопия, являясь прямым методом визуализации поверхностных структур, нашла широкое применение и при исследовании морфологии индивидуальных полимерных молекул (в первую очередь — молекул нуклеиновых кислот [10], которые являются удобным объектом для зондовой микроскопии) и их комплексов с белками [11, 12] и поверхностно-активными веществами [13]. Были исследованы кон-

формационные изменения молекул ДНК [14] при взаимодействии с противоположно заряженными поверхностно-активными веществами [13, 15] и спермидином [16]. В работе [17] осуществлена визуализация и исследование общей морфологии как индивидуальных молекул полисахаридов, так и формирующих матрицу геля.

В рассмотренных выше работах по исследованию полимерных молекул образцы для СЗМ-анализа были приготовлены нанесением капли препарата на подложку (как правило, слюду) с последующим высушиванием. Данная процедура является наиболее распространенной при изготовлении образцов для СЗМ в силу своей простоты, однако процесс высушивания капли препарата может существенно менять морфологию адсорбированных структур. Действительно, в высыхающей капле происходит неравновесный и трудно контролируемый рост концентраций. Кроме того, при высыхании капли происходит перемещение фазовой границы по поверхности подложки, что приводит к возникновению капиллярных эффектов и воздействию сил поверхностного натяжения на морфологию осажденных на поверхность структур.

Эти проблемы могут быть решены путем исключения этапа высушивания из методики приготовления образцов, например, при проведении исследований непосредственно в жидкой среде. Так, интересные результаты были получены при АСМ-исследовании изменений конформации молекул ДНК в режиме реального времени при конденсации в водно-спиртовой смеси [18, 19], или при взаимодействии с противоположно заряженными полимерными молекулами (сополимера амидоаминов и этиленгликоля) [20]. Однако при исследованиях в жидкой среде возникают другие проблемы — прежде всего, необходимость фиксации макромолекулы на поверхности подложки для обеспечения ее стабильности в процессе сканирования.

Весьма перспективным способом осаждения полимерных молекул на подложку (позволяющим избежать негативного влияния процедуры высушивания) является электрораспыление полимерных растворов [21], когда над подложкой в сильном электрическом поле формируются капли микронных размеров, содержащие ионизованные полимерные молекулы. Однако механизм формирования полимерных ионов и роль их взаимодействия между собой и с подложкой при образовании поверхностных структур остаются неясными. Авторы [21] отмечают, что присутствие на подложке адсорбированной пленки воды (при исследованиях во влажной атмосфере) существенно осложняет возможность адекватной АСМ-визуализации нанесенных полимерных молекул.

В работе [22] авторы исследовали конформацию полимерных молекул диблок-сополимера стирола и метилметакрилата, которые были перенесены на слюду с поверхности водной субфазы (из лэнгмюровской ванны) при малом поверхностном давлении выделения ($< 0,1$ мН/м). Методом АСМ было обнаружено, что в этих условиях полистирольные блоки принимают конформацию компактной глобулы, в то время как блоки полиметилметакрилата могут быть переведены в расправленную конформацию посредством выдержки подложки с нанесенными молекулами во влажной атмосфере (когда присутствие ультратонкой адсорбированной пленки воды облегчает движение полимерной молекулы по подложке).

Проблемы традиционных подходов и преимущества использования сверхкритических сред при нанесении полимерных структур на подложку

Таким образом, присутствие воды или другого растворителя на подложке с адсорбированными молекулами, неравновесная процедура высушивания, сопровождаемая неконтролируемым возрастанием локальных концентраций препарата, действие сил поверхностного натяжения, неполное удаление растворителя — все эти факторы способны существенно влиять на формирование поверхностных структур, что осложняет анализ результатов и ухудшает их воспроизводимость.

В связи с этим в задачах осаждения на подложку индивидуальных полимерных молекул и формирования тонких органических покрытий весьма перспективным представляется использование в качестве растворителя сверхкритических (ск) сред и, в частности, двуокиси углерода (CO_2), которую достаточно легко перевести в ск-состояние ($T_{\text{кр}} = 31,1$ °С, $P_{\text{кр}} = 7,38$ МПа). Ск CO_2 является растворителем для ряда полимеров и обладает уникальными свойствами:

- баланс взаимодействия полимер—растворитель и полимер—полимер можно менять в широком диапазоне посредством изменения термодинамических параметров сверхкритической среды (температура, давление), особенно вблизи критической точки [23];
- сверхкритическая среда характеризуется высокими плотностями (близкими к значениям для жидкостей), в то же время характерные времена диффузионных процессов малы (близки к значениям для газов);
- при атмосферном давлении у двуокиси углерода отсутствует жидкая фаза, поэтому после завершения экспозиции и декомпрессии реактора она полностью уходит из материала, причем из-за высоких коэффициентов диффузии скорость ухода растворителя для тонких пленок определяется только скоростью декомпрессии.

В процессе осаждения растворенного материала из сверхкритической среды на подложку можно избежать формирования пленки растворителя с перемещающимися фазовыми границами, индуцирующими переорганизацию осажденного материала вследствие действия сил поверхностного натяжения.

Таким образом, применение сверхкритической двуокиси углерода в качестве растворителя при осаждении полимерных молекул на подложку позволяет исключить процедуру высушивания образца и решает проблему остаточного растворителя.

Использование сверхкритической двуокиси углерода для формирования полимерных пленок

Сверхкритическая двуокись углерода нашла широкое применение как растворитель/пластификатор в процессах импрегнации [24], модификации [25] полимеров или их синтеза [26], однако в литературе имеется лишь ограниченное число работ по использованию ее в качестве носителя полимерных молекул в задачах осаждения их на подложку и формирования тонкопленочных покрытий.

В работе [27] исследована растворимость в сверхкритической CO_2 нескольких фторсодержащих полимеров (перфторполиэфиров). Обнаружено, что данные полимеры могут быть легко растворены как в сверхкритической, так и в жидкой двуокиси углерода при умеренных температурах (20—40 °С) и давлениях (6—10 МПа). Перфторполиэфиры широко используются в современных технологических процессах (так, например, защитные покрытия на их основе применяются в задачах реставрации и сохранения архитектурных памятников, для защиты поверхности компьютерных жестких дисков и т. д.). И поскольку в подобных процессах в качестве растворителей обычно применяют небезопасные хлорфторкарбонаты, их замена экологически чистой сверхкритической CO_2 представляется чрезвычайно актуальной и перспективной задачей.

Работа [28] посвящена исследованию нанесения тонких полимерных пленок перфторполиэфиров на поверхность твердых подложек при использовании в качестве растворителя не сверхкритической, а жидкой двуокиси углерода. Жидкая двуокись углерода также имеет ряд преимуществ в сравнении с традиционными растворителями для процессов формирования пленок. Малые вязкость и поверхностное натяжение улучшают проникновение растворенного пленкообразующего полимера в мелкие поверхностные поры. Вариация температуры, как и в случае сверхкритической двуокиси углерода, также дает возможность подстраивать баланс взаимодействия растворитель—полимер—подложка наиболее оптимальным образом для формирования максимально однородных и безде-

фектных покрытий заданной толщины. Процесс нанесения [28] включал несколько стадий, в том числе первичное уравнивание системы при некотором давлении P и последующий дренаж при давлении, меньшем на ΔP (в этих условиях жидкая двуокись углерода испарялась). Как оказалось, толщина пленок возрастала с ростом ΔP , кроме того, она линейно увеличивалась с ростом концентрации полимера в растворе. Типичная толщина приготовленных покрытий составляла 3,5...35 нм (по данным эллипсометрии и АСМ), однако результаты АСМ-исследования однородности и дефектности поверхности авторы не представили.

В работе [29] на поверхности кремниевых подложек были получены полимерные покрытия из сополимера 1Н,1Н-перфтороктилметакрилата и *tert*-бутилметакрилата. Пленки формировали методом нанесения на вращающуюся подложку также из раствора в жидкой двуокиси углерода. Удавалось приготовить покрытия толщиной 0,1...3 мкм, однако пленки толщиной менее 1 мкм характеризовались высокой степенью неоднородности.

Широко изучаемым способом осаждения полимерных и органических покрытий является метод, основанный на быстром расширении соответствующих растворов в сверхкритической среде (метод RESS — *rapid expansion of supercritical solutions*). В данном подходе используется нанесение покрытия в потоке, формируемом соплами диаметром 50...100 мкм. В процессе быстрого расширения (при выходе из сопла) раствор полимера в сверхкритической CO_2 переходит в существенно перенасыщенное состояние, что приводит к формированию большого числа капель, которые, адсорбируясь на поверхность подложки, формируют тонкую пленку. Метод быстрого расширения полимерных растворов позволяет формировать структуры различной морфологии: однородные пленки, мелкодисперсные порошки, волокна и частицы с заданной формой и распределением по размерам, что определяется условиями нанесения. В работе [30] данный подход применен для нанесения ультратонкого парафинового покрытия из раствора парафина в сверхкритической CO_2 на сферические частицы SiO_2 (диаметром 1 мкм). Неоднородность морфологии пленки, приготовленной данным методом, определяется размером зерен, формируемых вокруг центров конденсации. В работе [30] толщина покрытия составила менее 40 нм, из чего авторы делают вывод, что размер зерен также был менее 40 нм. Авторы работы [31] использовали те же объекты и тот же подход — нанесение парафинового покрытия быстрым расширением растворов в сверхкритической CO_2 . Однако представленные результаты электронной микроскопии демонстрируют, что приготовленные покрытия недоста-

точно однородны и лишь частично покрывают поверхность микросфер SiO_2 .

В работе [32] метод быстрого расширения полимерных растворов в сверхкритической двуокиси углерода применен для формирования сенсорного покрытия из микросфер полидиметилсилоксана (диаметром 2—3 нм). Показано, что сформированный сенсор позволяет определять присутствие паров гексана и характеризуется быстрым и обратимым откликом.

К сожалению, достаточной растворимостью в сверхкритической двуокиси углерода при реально достижимых на практике условиях обладает ограниченное число полимеров, что является основным сдерживающим фактором сверхкритических технологий. Во многих конкретных случаях разработаны методы, позволяющие обойти это препятствие, например, путем применения соразвителей. В работе [33] метод быстрого расширения полимерных сверхкритических растворов применен для микрокапсулирования флавоноида 3-гидроксифлавона аминоктилметакриловым сополимером. В качестве соразвителя, существенно улучшающего растворимость полимера, был использован этанол.

В работе [34] описан иной подход — для формирования пленок был применен метод быстрого расширения суспензии полимера в сверхкритической CO_2 . Суспензия поли-2-этилгексилакрилата в сверхкритической двуокиси углерода была стабилизирована поверхностно-активным веществом (Monasil), средний размер капель суспензии составлял около 70 мкм. Однако (судя по представленным изображениям оптической микроскопии) приготовленные пленки характеризовались неоднородной поверхностью.

Авторы работы [35] провели компьютерное моделирование и анализ экспериментальных результатов метода быстрого расширения полимерных растворов перфторполиэфиров, что позволило сделать вывод о влиянии условий формирования покрытий на размеры зерна напыления и общую неоднородность приготавливаемых пленок.

Таким образом, суммируя обзор, можно сделать вывод, что применение сверхкритических технологий видится весьма полезным и перспективным при формировании качественных тонкопленочных полимерных покрытий для задач оптики, опто- и микроэлектроники. При этом более удобным для реализации в промышленных условиях представляется метод, основанный на быстром расширении полимерных растворов, который не требует помещения обрабатываемой поверхности в условия сверхкритической среды. Однако приготовление более качественных покрытий (с рекордными параметрами однородности и соотношения шероховатость/толщина), требует реализации процессов

нанесения полимеров (в первую очередь — фторсодержащих, силоксанов, поликарбонатов) непосредственно в сверхкритических условиях.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 01-03-32766а), а также Датской исследовательской программе Thor "Fисота" за финансовую поддержку.

Список литературы

- Zhavnerko G. K., Agabekov V. E., Gallyamov M. O. et al. Composite Langmuir-Blodgett Films of Behenic Acid and CdTe Nanoparticles: The Structure and Reorganization on Solid Surfaces // *Coll. Surf. A*. 2002. V. 202. No. 2—3. P. 233—241.
- Zhavnerko G. K., Zhavnerko K. A., Agabekov V. E. et al. Reorganization of Langmuir Monolayers on Solid Surfaces // *Coll. Surf. A*. 2002. V. 198—200. P. 231—238.
- Zhavnerko G. K., Staroverov V. N., Agabekov V. E. et al. Interpretation of SPM Images of Langmuir-Blodgett Films Based on Long-chain Carboxylic Acids // *Thin Solid Films*. 2000. V. 359. N 1. P. 98—103.
- Zhavnerko G. K., Gurin V. S., Rogach A. L. et al. Incorporation of Thiol-Stabilized CdTe Nanoclusters into Langmuir-Blodgett Films // *J. Inclusion Phenom. Macrosc. Chem.* 1999. V. 35. N 1—2. P. 157—164.
- Жавнерко Г. К., Кучук Т. А., Агабеков В. Е. и др. Свойства и структура мономолекулярных пленок на основе N-октадецил-3,4,9,10-периленис(дикарбоксидинида) // *Журнал физической химии*. 1999. Т. 73. № 7. С. 1244—1248.
- Maas J. H., Cohen Stuart M. A., Fleer G. J. Thin Block Copolymers Films: Film Formation and Corrugation under an AFM Tip // *Thin Solid Films*. 2000. V. 358. P. 234—240.
- Sarkar N., Ram M. K., Sarkar A. et al. Nanoassemblies of Sulfonated Polyaniline Multilayers // *Nanotechnol.* 2000. V. 11. P. 30—36.
- Paterno L. C. and Mattoso L. H. C. Effect of pH on the Preparation of Self-assembled Films of Poly(o-ethoxyaniline) and Sulfonated Lignin // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 5239—5245.
- Müller-Buschbaum P., Gutmann J. S., Cubitt R., Stamm M. Probing the inplane Composition of Thin Polymer Films with Grazing-incidence Smallangle Neutron Scattering and Atomic Force Microscopy // *Colloid. Polym. Sci.* 1999. V. 277. P. 1193—1199.
- Галлямов М. О., Яминский И. В. Нуклеиновые кислоты // Сканирующая зондовая микроскопия биополимеров. М.: Научный мир. 1997. С. 25—40.
- Drygin Yu. F., Bordanova O. A., Gallyamov M. O., Yamin-sky I. V. Atomic Force Microscopy Examination of TMV and Virion RNA // *FEBS Lett.* 1998. V. 425. N 2. P. 217—221.
- Галлямов М. О., Дрыгин Ю. Ф., Яминский И. В. Визуализация РНК и рибонуклеопротеидов вируса табачной мозаики методами атомно-силовой микроскопии // *Поверхность*. 1999. № 7. С. 104—108.
- Sergeyev V. G., Pushkina O. A., Gallyamov M. O. et al. DNA-Surfactant Complexes in Organic Media // *Progr. Colloid. Polym. Sci.* 1997. V. 106. P. 198—203.
- Dunlap D. D., Maggi A., Soria M. R., Monaco L. Nanoscopic structure of DNA condensed for gene delivery // *Nucl. Acids. Res.* 1997. V. 25. P. 3095—3101.
- Андреева А. С., Галлямов М. О., Пышкина О. А. и др. Морфология комплексов ДНК-ПАВ, перешедших через границу раздела фаз вода—хлороформ, по результатам атомно-сило-вой микроскопии // *Журнал физической химии*. 1999. Т. 73. № 11. С. 2062—2067.
- Fang Y., Hoh J. H. Early Intermediate in Spermidine-Induced DNA Condensation on the Surface of Mica // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. N 35. P. 8903—8909.
- Decho A. W. Imaging an Alginate Polymer Gel Matrix Using Atomic Force Microscopy // *Carbohydr. Res.* 1999. V. 315. P. 330—333.
- Галлямов М. О., Пышкина О. А., Сергеев В. Г., Яминский И. В. Конденсация ДНК Т4 в водно-спиртовых средах // *Поверхность*. 2000. № 7. С. 88—91.
- Mikhailenko S. V., Sergeyev V. G., Zinchenko A. A. et al. Interplay between Folding/Unfolding and Helix/Coil Transitions in Giant DNA // *Biomacromolecules*. 2000. V. 1. N 4. P. 597—603.
- Martin A. L., Davies M. C., Rackstraw B. J. et al. Observation of DNA-Polymer Condensate Formation in Real Time at a Molecular Level // *FEBS Lett.* 2000. V. 480. P. 106—112.
- Morozov V. N., Morozova T. Ya., Kallenbach N. R. Atomic Force Microscopy of Structures Produced by Electro spraying Polymer Solutions // *Int. J. Mass Spectrom.* 1998. V. 178. P. 143—159.
- Kumaki J., Nishikawa Y., Hashimoto T. Visualization of Single-Chain Conformations of a Synthetic Polymer with Atomic Force Microscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 3321—3322.
- Vasilevskaya V. V., Khalatur P. G., Khokhlov A. R. Conformation of a Polymer Chain near the Solvent Critical Region. I. The Integral Equation Theory // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. N 12. P. 1—11.
- Said-Galiyev E., Nikitin L., Vinokur R. et al. New Chelate Complexes of Copper and Iron: Synthesis and Impregnation into a Polymer Matrix from Solution in Supercritical Carbon Dioxide // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. N 12. P. 4891—4896.
- Nikitin L. N., Said-Galiyev E. E., Vinokur R. A. et al. Poly(methyl methacrylate) and Poly(butyl methacrylate) Swelling in Supercritical Carbon Dioxide // *Macromolecules*. 2002. V. 35. N 3. P. 934—940.
- Сайд-Галиев Э. Е., Выгодский Я. С., Никитин Л. Н. и др. Синтез полиамидов в сверхкритической двуокиси углерода // *Высокомолекулярные соединения, серия Б*. 2001. Т. 43. № 8. С. 1434—1436.
- Henon F. E., Camaiti M., Burke A. L. C. et al. Supercritical CO₂ as a Solvent for Polymeric Stone Protective Materials // *J. Supercritical Fluids*. 1999. V. 15. P. 173—179.
- Novick B. J., Carbonell R. G., DeSimone J. M. Free Meniscus Coatings From Liquid Carbon Dioxide // *Proc. 5 th Int. Symp. on Supercritical Fluids*. Atlanta. 2000.
- Hoggan E. N., Flowers D., Carbonell R. G., DeSimone J. M. Spin Coating using Liquid Carbon Dioxide // *Proc. 5 th Int. Symp. on Supercritical Fluids*. Atlanta. 2000.
- Wang T.-J., Tsutsumi A., Hasegawa H., Mineo T. et al. Mechanism of Particle Coating Granulation with RESS Process in a Fluidized Bed // *Powder Technol.* 2001. V. 118. P. 229—235.
- Schreiber R., Vogt C., Werther J., Brunner G. Fluidized Bed Coating At Supercritical Fluid Conditions // *Proc. 2-nd Int. Meeting on High Pressure Chemical Engineering*. Hamburg. 2001.
- Tepper G. and Levit N. Polymer Deposition from Supercritical Solutions for Sensing Applications // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. P. 4445—4449.
- Mishima K., Matsuyama K., Yamauchi S. et al. Novel Control of Crystallinity and Coating Thickness of Polymeric Microcapsules of Medicine by Cosolvency of Supercritical Solution // *Proc. 5 th Int. Symp. on Supercritical Fluids*. Atlanta. 2000.
- Shim J.-J., Yates M. Z., Johnston K. P. Polymer Coatings by Rapid Expansion of Suspensions in Supercritical Carbon Dioxide // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. P. 3655—3662.
- Chernyak Y., Franklin R. K., Edwards J. R. et al. Delivery of Perfluoropolyether Coatings from Homogeneous Solution in CO₂ by the Rapid Expansion of Supercritical Solution (RESS) Process // *Proc. 5 th Int. Symp. on Supercritical Fluids*. Atlanta. 2000.