

2. Kravets L., Dmitriev S., Dinescu G., Satulu V., Gilman A., Yablokov M. Polymer composite nanomembranes with asymmetry of conductivity. // Materials Science Forum. 2010. Vol. 636–637. P. 812-818.
3. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Апель П.Ю. Получение и свойства полипропиленовых трековых мембран. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 2. С. 108-113.
4. Quere D. Wetting and roughness. // Annu. Rev. Mater. Res. 2008. Vol. 38. P. 71-99.

## **Получение “smart” полимерных мембран прививочной полимеризацией, инициируемой плазмой**

*Л.И. Кравец, \*В.М. Елинсон, \*\*А. Lazea-Stoyanova, \*\*G. Dinescu*  
*Дубна, ОИЯИ, ул. Жолио-Кюри, 6;*  
*\*Москва, МАИ, Волоколамское шоссе, 4;*  
*\*\*Bucharest, NILPRP, Atomistilor Str., 111*  
*E-mail: [kravets@jinr.ru](mailto:kravets@jinr.ru)*

*Исследованы поверхностные и гидродинамические свойства композитных мембран, состоящих из пористой подложки и полимерного слоя, полученного методом прививочной полимеризации, инициируемой плазмой. Показано, что наличие привитого слоя полимера на поверхности мембраны приводит к изменению ее транспортных свойств. Водопроницаемость композитных мембран в значительной степени зависит от pH раствора. Эти изменения обусловлены конформационными переходами макромолекул привитого слоя, которые в свою очередь связаны со степенью ионизации функциональных групп на его поверхности.*

***Formation of “smart” polymer membranes by plasma-induced graft polymerization method.***  
***L.I. Kravets, V.M. Elinson, A. Lazea-Stoyanova, G. Dinescu.*** *The surface and transport properties of polymer composite membranes consisting of a porous substrate and a polymer layer obtained by plasma-induced graft polymerization method were studied. It is shown that the presence of the polymer layer on the surface of porous substrate changes its transport properties – the water permeability of the formed composite membranes substantially depends on the solution pH. These changes are caused by convertible conformational transitions of macromolecules of the grafted polymer layer which is in turn caused by the degree of ionization of the functional groups on the surface of this layer.*

Создание “smart” (“умных”) мембран, т.е. мембран, транспортные характеристики которых можно регулировать путем изменения внешних условий, например, температуры, состава и pH раствора, давления, электрического и магнитного полей, связано со способностью макромолекул поверхностного слоя к обратимым конформационным переходам из рыхлого гидратированного состояния в компактное дегидратированное состояние. Данные исследования имеют большое практическое и научное значение, так как позволяют не только получать широкий диапазон мембран с уникальными свойствами, но и открывают возможности синтеза мембран, имитирующих биологические. Одно из направлений в этой области – синтез гидрогелевых мембран, которые получают традиционными методами полимеризации или сополимеризации. Такие мембраны представляют собой сшитый полимер, проницаемость которого обратимо изменяется при изменении набухания материала матрицы. Причем степень набухания, обусловленная конформационными переходами макромолекул, зависит от природы сшитого полимера и его структуры (количества сшивок и расстояния между ними). Недостатком гидрогелевых мембран является наличие в них пор различного размера.

Другое направление в области создания мембран с контролируемыми транспортными свойствами заключается в модифицировании поверхности мембран, выпускаемых в промышленном масштабе. Оно является, на наш взгляд, более перспективным, поскольку позволяет регулировать диаметр пор образующихся в процессе модифицирования мембран.

Исследования в этой области связаны с целенаправленным формированием химической структуры поверхностного слоя мембран. Для этой цели используют различные физико-химические методы модифицирования: химическую [1, 2] или радиационно-химическую прививку полимеров [3, 4], осаждение полимерных слоев в плазме [5, 6]. Для улучшения адгезии осаждаемого полимера в последнем случае мембраны обычно предварительно обрабатывают в плазме неполимеризующихся газов (воздух, азот, кислород и т.п.). Связывание полимера с поверхностью мембран при этом происходит за счет макрорадикалов, образующихся в поверхностном слое при воздействии плазмы. Образование радикалов на поверхности мембран при обработке в плазме неполимеризующихся газов может быть использовано также для последующей прививки полимерных соединений обычными химическими методами полимеризации из жидкой или газовой фазы. В этом случае полимер на поверхности мембран образуется полимеризацией за счет химических превращений без участия плазмы. Роль плазмы при этом сводится лишь к созданию активных центров, инициирующих прививку полимера.

В данной работе исследованы поверхностные и гидродинамические свойства трековых мембран из полиэтилентерефталата (ПЭТФ ТМ), модифицированных прививочной полимеризацией 2-метил-5-винилпиридина (МВП) и акриловой кислоты (АК), инициируемой плазмой.

В экспериментах использовали ПЭТФ ТМ толщиной 10.0 мкм с эффективным диаметром пор 180 нм (плотность пор  $2.5 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ ). Обработку мембран в плазме проводили на плазмохимической установке, осуществляющей ВЧ-разряд на частоте 13.56 МГц, при давлении газа в вакуумной камере 13.5 Па и мощности разряда 60 Вт по методике [7]. В качестве плазмообразующего газа использовали воздух. Воздействию плазмы подвергали одну сторону мембран. Время обработки составило 2 мин. Прививочную полимеризацию акриловой кислоты проводили из газовой фазы. Для этой цели мембрану помещали над 25%-ным водным раствором акриловой кислоты, имеющим температуру 75° С. Прививочную полимеризацию 2-метил-5-винилпиридина проводили из 10%-ного водного раствора при температуре 70° С. Время прививки полимера в обоих случаях составляло 1 час. По окончании процесса мембраны отмывали экстракцией в воде до постоянства массы образцов. Для подавления процесса гомополимеризации в раствор вводили ионы двухвалентной меди.

Характеристики исходной и модифицированных мембран определяли при помощи ряда взаимодополняющих методик, приведенных в [8]. Проницаемость водных растворов с различными значениями рН измеряли на стандартной фильтрационной установке при перепаде давления  $7 \times 10^4$  Па на образцах площадью 254 мм<sup>2</sup>. рН растворов варьировали введением соответствующего количества соляной кислоты или гидроксида натрия. До начала фильтрации мембраны выдерживали в соответствующем растворе в течение 20 мин.

Таблица 1. Изменение характеристик ПЭТФ ТМ в процессе обработки в плазме воздуха

Параметр	Исходная мембрана	Обработанная в плазме мембрана
Толщина, мкм	10.0	9.8
Эффективный диаметр пор, мкм	0.180	0.195
Пористость, %	6.0	7.0
Краевой угол смачивания, град	65	35
Водопроницаемость*, мл/мин·см <sup>2</sup>	1.65	2.35

\*Измерение проведено при рН = 6.0.

Результаты измерений параметров исходной и обработанной в плазме мембран приведены в таблице 1. Из представленных данных можно видеть, что при обработке исходной мембраны в плазме воздуха происходит уменьшение ее толщины и увеличение эффективного диаметра пор, что свидетельствует о протекании процесса газоразрядного травления.

Структура мембраны при этом изменяется. Поры мембраны, как было показано в [8], приобретают асимметричную форму. При выбранных параметрах разряда травление происходит в части канала пор, то есть часть слоя мембраны остается не затронутой в процессе травления. В подвергнутом плазменному травлению слое мембраны согласно данным электронной микроскопии формируются конусообразные углубления, увеличивающие объемную пористость (табл. 1). Увеличение пористости мембраны, вызывает возрастание ее производительности – водопроницаемость асимметричной мембраны выше в сравнении с исходной (табл. 1). Результаты измерений параметров мембран с привитым слоем полимера представлены в таблице 2. Анализ экспериментальных данных показывает, что в процессе прививочной полимеризации наблюдается увеличение толщины мембраны и уменьшение эффективного диаметра ее пор. Это означает, что формирование полимера происходит как на поверхности мембраны, так и на стенках пор. Исследование поверхностных свойств модифицированных мембран показывает, что прививка полимеров с использованием выбранных для полимеризации мономеров приводит к гидрофилизации поверхности мембран. Краевой угол смачивания поверхности композитных мембран ( $\theta$ ) уменьшается. Причем прививка на поверхность ПЭТФ ТМ полиакриловой кислоты приводит к более существенному изменению смачиваемости. Так, поверхность исходной мембраны имеет средний уровень гидрофильности. Краевой угол смачиваемости ее поверхности равен  $65^\circ$ . Прививка поли-2-метил-5-винилпиридина на ее поверхность приводит к уменьшению  $\theta$  до  $45^\circ$ , а прививка полиакриловой кислоты вызывает уменьшение  $\theta$  до  $20^\circ$ . Следует заметить, что активные свойства привитого полимерного слоя сохраняются в течение длительного времени – значения краевого угла смачивания не изменяются во времени, что является достоинством данного метода модифицирования. Не менее важным достоинством применяемого метода, по сравнению с радиационно-химическим методом прививочной полимеризации, является сравнительно малое время воздействия плазмы.

Таблица 2. Изменение характеристик ПЭТФ ТМ в процессе прививочной полимеризации полимеров на ее поверхность

Параметр	Исходная мембрана	Мембрана с привитым слоем полимера	
		ПМВП	ПАК
Степень прививки, %	—	7.2	7.4
Толщина, мкм	10.0	11.0	11.2
Эффективный диаметр пор, мкм	180	160	155
Краевой угол смачивания, град	65	45	20

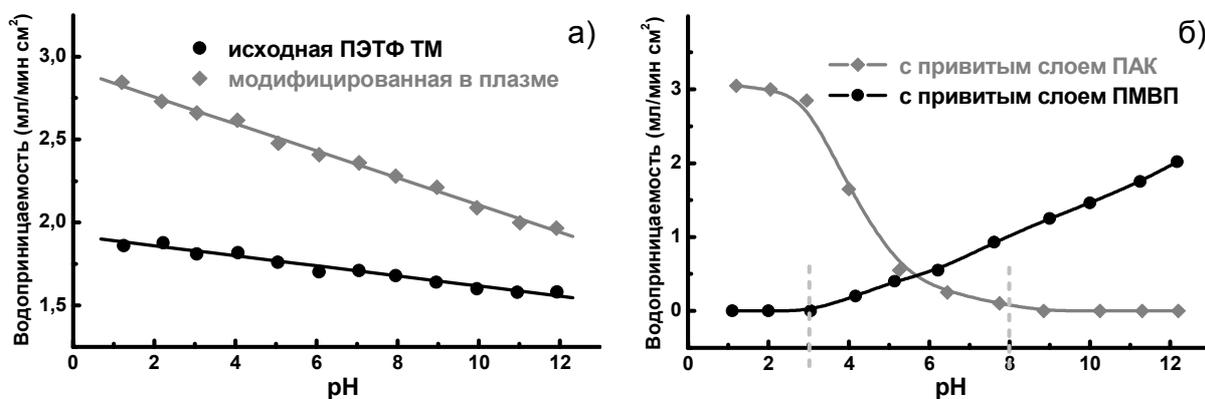


Рис. 1. pH-зависимое изменение водопроницаемости для исходной ПЭТФ ТМ и модифицированной в плазме воздуха мембраны (а); композитных мембран с привитым слоем поли-2-метил-5-винилпиридина и полиакриловой кислоты (б).

Хорошо известно, что основной вклад в задержку ионов мембранами вносит электрохимический механизм, связанный с присутствием на поверхности пор ионизированных функциональных групп. Взаимодействием данных групп полимерных цепей матрицы мембраны с потоком молекул подвижной фазы и изменением локальных состояний сегментов этих цепей, приводящих к различным конформационным и структурным перестройкам, объясняется изменение транспортных характеристик мембраны, и в первую очередь, ее проницаемости. Очевидно, эти изменения будут проявляться тем в большей степени, чем более существенны изменения в величине поверхностного заряда пор и конформационной подвижности макромолекул их поверхностного слоя. Так, обработка в плазме воздуха ПЭТФ ТМ, как было показано нами в [9], приводит к изменению ее гидродинамических характеристик. Водопроницаемость модифицированной мембраны в большей степени зависит от рН фильтруемого раствора (рис. 1а). Обусловлено это увеличением содержания карбоксильных групп в поверхностном слое мембраны и большей конформационной подвижностью макромолекул данного слоя. Повышение плотности отрицательного заряда за счет увеличения концентрации СООН-групп и повышение степени их ионизации при высоких значениях рН раствора как раз и определяет снижение величины водопроницаемости в щелочной среде.

Исследование водопроницаемости ПЭТФ ТМ с привитым слоем поли-2-метил-5-винил-пиридина (ПМВП) со степенью прививки  $Q_g = 7.2\%$  в зависимости от рН раствора показывает ее необычное поведение. Так, в области рН = 1-3 (рис. 1б) мембрана не проницаема для молекул раствора. При повышении рН наблюдается рост величины водопроницаемости. Такое поведение мембраны объясняется различным конформационным состоянием привитых макромолекул, которое вызывает изменение диаметра ее пор. При низких значениях рН раствора в результате протонирования атомов азота звенья макромолекул привитого слоя поли-2-метил-5-винилпиридина приобретают положительный заряд, что приводит к его набуханию – образованию геля [10], который полностью заполняет поры мембраны. Поры мембраны в таком состоянии “закрыты” (рис. 2а). Макромолекулы привитого полимера в этом случае имеют рыхлую конформацию “клубок”. Подобное конформационное состояние макромолекул в результате электростатического взаимодействия заряженных звеньев с молекулами воды является устойчивым. Повышение давления до  $1.5 \cdot 10^5$  Па не приводит к изменению поведения мембраны в процессе фильтрации.

Повышение рН раствора (уменьшение концентрации ионов водорода) ведет к потере заряда на атомах азота, т.е. переходу сегментов макромолекул ПМВП в нейтральное состояние, в результате чего электростатическое взаимодействие ослабевает. С уменьшением кулоновского взаимодействия увеличивается неэлектростатическое взаимодействие гидрофобных групп [10], в данном случае неполярных  $\text{CH}_3-$  и  $\text{CH}_2-$  групп, что вызывает коллапс геля – переход макромолекул привитого слоя в компактное конформационное состояние “глобула”. Данное состояние привитых цепей полимера приводит к увеличению диаметра пор мембраны, в результате чего ее водопроницаемость возрастает (рис. 1б). Поры мембраны в таком состоянии “открыты” (рис. 2б). Прививка поли-2-метил-5-винилпиридина на поверхность ПЭТФ ТМ, инициированная плазмой, таким образом, приводит к созданию механохимической мембраны, проницаемость которой регулируется изменением рН раствора. Для мембраны со степенью прививки 7.2% при рН = 3 наблюдается переход в режим работы “химического клапана” – при меньших значениях рН фильтрата мембрана непроницаема для молекул раствора. При больших же значениях рН мембрана становится проницаема.

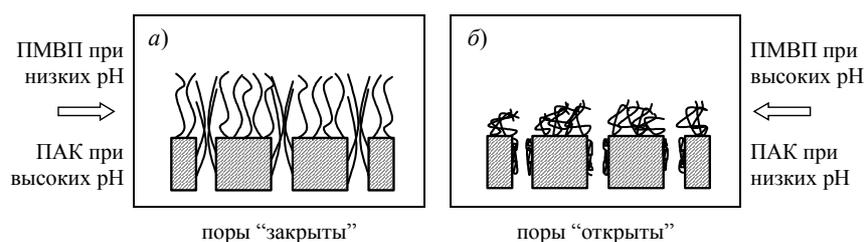


Рис. 2. Схематическая иллюстрация изменения конформационного состояния макромолекул привитого слоя полимера в растворах с различными значениями рН.

Напротив, полимерный слой, образующийся в процессе прививки полиакриловой кислоты (ПАК) на поверхности ПЭТФ ТМ, способен набухать в растворах с высокими значениями pH. Поэтому композитная мембрана со слоем ПАК обладает низкими значениями водопроницаемости в щелочной среде. Снижение водопроницаемости композитной мембраны вызвано уменьшением диаметра ее пор, которое также объясняется изменением конформационного состояния макромолекул привитого слоя ПАК. При низких значениях pH диссоциация карбоксильных групп подавлена, т.е. мономерные звенья макромолекул привитого слоя полимера находятся в нейтральном состоянии. Отсутствие заряда сопровождается ослаблением электростатического взаимодействия и усилением неэлектростатического взаимодействия гидрофобных групп (CH<sub>2</sub>– и CH–). Это ведет к коллапсу геля – переходу макромолекул ПАК в компактное состояние “глобула” (рис. 2б), которое не вызывает существенного уменьшения диаметра пор. Поэтому для модифицированных мембран наблюдаются высокие значения водного потока. Увеличение pH раствора приводит к изменению конформационного состояния макромолекул слоя ПАК. При pH > 4.28 наблюдается диссоциация карбоксильных групп (рK<sub>COOH</sub> в полиакриловой кислоте равен 4.28) и мономерные сегменты макромолекул привитого слоя полимера приобретают отрицательный заряд. Его наличие приводит к образованию геля на поверхности мембраны [10]. Макромолекулы ПАК в этом случае имеют рыхлую конформацию “клубок” (рис. 2а), что вызывает существенное уменьшение диаметра пор мембраны и соответственно снижение водопроницаемости. Для мембраны со степенью прививки полиакриловой кислоты 7.4% переход в режим работы “химического клапана” наблюдается при pH = 8. При значениях pH > 8 мембрана непроницаема, а при понижении pH раствора становилась проницаемой для молекул раствора. Появление такого свойства у мембран обусловлено существенным набуханием привитого слоя полимера вследствие наличия заряда на его макромолекулах.

Проведенные исследования позволяют сделать следующее заключение. Наличие привитого слоя поли-2-метил-5-винилпиридина или полиакриловой кислоты на поверхности ПЭТФ ТМ приводит к изменению ее транспортных свойств – водопроницаемость композитных мембран в значительной степени зависит от pH раствора. Эти изменения обусловлены конформационными переходами макромолекул привитого слоя, которые в свою очередь связаны с наличием заряда на его макромолекулах.

#### Литература

5. Liang L., Feng X., Peurrung L., Viswanathan V. Temperature-sensitive membranes prepared by UV photopolymerization of *N*-isopropylacrylamide on a surface of porous hydrophilic polypropylene membranes. // J. Membr. Sci. 1999. Vol. 162. P. 235-246.
6. Yang B., Yang W. Novel pore-covering membrane as a full open/close valve. // J. Membr. Sci. 2005. Vol.258. P. 133-139.
7. Reber N., Kuchel A., Spohr R., Wolf A., Yoshida M. Transport properties of thermo-responsive ion track membranes. // J. Membr. Sci. 2001. Vol. 193. P. 49-58.
8. Shtanko N.I., Kabanov V.Ya., Apel P.Yu., Yoshida M., Vilenskii A.I. Preparation of permeability-controlled track membranes on the basis of “smart” polymers. J. Membr. Sci. 2000. Vol. 179. P. 155-161.
9. Kravets L., Dmitriev S., Gilman A., Drachev A., Dinescu G. Water permeability of poly (ethylene terephthalate) track membranes modified by DC discharge plasma polymerization of dimethylaniline. // J. Membr. Sci. 2005. Vol. 263. № 1-2. P. 127-136.
10. Трофимов Д.А., Данилова Т.В., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Мчедлишвили Б.В. Плазменная модификация трековых мембран N-изопропилакриламидом. // Критические технологии. Мембраны. 2009. № 3. С. 9-15.
11. Lazea A., Kravets L.I., Bujor A., Ghica C., Dinescu G. Modification of polyester track membranes by plasma treatments. // Surf. Coat. Technol. 2005. Vol. 200. № 1-4. P. 529-533.

12. Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V. Modification of track membranes structure by plasma etching. // Nucl. Instrum. and Meth. B. 1998. Vol. 142. P. 43-49.
13. Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M. Water permeability of modified poly(ethylene terephthalate) track membranes modified in plasma. // Desalination. 2002. Vol. 146. P. 279-286.
14. Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е. Самоорганизация в ион-содержащих полимерных системах. // Успехи физических наук. 1997. Т. 167. № 2. С. 113-127.

## **Формирование переходного слоя в Si-металл омическом контакте при вакуумной ионно-плазменной обработке**

***В.В. Пицагин, М.В. Паиков, Б.А. Лысаковский, Д.А. Костромин***  
***АО «ГЗ «Пульсар», г. Москва, e-mail: openline@gz-pulsar.ru***

*Проведено исследование влияния ионно-плазменного ассистирования напыления Ni и Ti/Pt/Au контактных композиций на структуру тонких плёнок, формирование переходных слоёв SiTi<sub>2</sub> и SiNi и электрических характеристик контактов.*

***Formation of transmission layer in Si-metal ohmic contact under vacuum ion-plasma treatment. V.V. Pischagin, M.V. Pashkov, B.A. Lysakovskiy, D.A. Kostromin. The effect of ion-plasma assisted deposition of Ni and Ti/Pt/Au contact stacks on thin film structure, formation SiTi<sub>2</sub> and SiNi transmission layer, and electrical resistance of contact is investigated.***

Неотъемлемой частью любого полупроводникового прибора является омический контакт металл-полупроводник, в котором отсутствует или не проявляется потенциальный барьер на границе раздела.

В промышленной, бытовой и военной технике продолжают широко использоваться кремниевые полупроводниковые приборы. Ряд их характеристик, надёжность и стабильность в реальных условиях эксплуатации зависит от свойств омических контактов.

В системах Si-металл омический контакт образуется посредством формирования у границы раздела фаз силицидов при термической обработке напылённых плёнок металла. На параметры контакта влияют условия вжигания, структура напылённой плёнки, химический состав примесей, особенно кислорода. В системе Si-Ti лучшие свойства достигаются вжиганием напылённых плёнок Ti при температуре 600°C и времени 30 мин [1], в сверхвысоком вакууме с образованием фаз SiTi<sub>2</sub> путём диффузии Si в Ti по вакансионному механизму.

В работе [2] показано, что в системе SiNi силициды образуются уже в процессе напыления Ni на Si, и применение ионного ассистирования сильно меняет механические напряжения, размеры кристаллов и плотность плёнок, а так же количество фазы SiNi.

В настоящей работе исследовано влияние ионно-плазменного ассистирования при напылении Si/Ti/Pt/Au и Si/Ni на структуру и свойства контактов.

Работа проводилась на вакуумной установке PVD-250 (Kurt J. Lesker) с безмаслянной откачкой спиральным механическим и гелиевым криогенным насосами до давления остаточных газов 10<sup>-7</sup>-10<sup>-8</sup>Торр, электронно-лучевым испарителем KL-6 и ионно-плазменным источником холловского типа EH-400 фирмы «Кауфман и Робинсон» с регулируемой максимальной энергией ионов аргона от 50 до 240 эВ и ионным током от 0 до 0,75 А.

Отдельные образцы напылялись сильно разбалансированным магнетроном местного производства АО «ГЗ «Пульсар».

Металлические слои напылялись на подложки из применяемых в производстве монокристаллических пластин кремния КДБ (111) и КЭФ (100), ионно легированные соответственно As и В. Затем на образцах методом фотолитографии формировались тестовые