

Деян Димов

***ЕНЕРГЕТИЧНО СТИМУЛИРАНЕ ПРИ ФОРМИРАНЕТО НА
ТЪНКИ ВАКУУМНО ОТЛОЖЕНИ ПОЛИИМИДНИ СЛОЕВЕ***

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за получаване на образователна и научна степен
“доктор”

по 4.2. “Химически науки”, специалност “Физикохимия”

Научни консултанти: Доц. д-р Е. Спасова
Доц. д-р Я. Асса

Научно жури:

1. проф. д-тн д-р Тодорка Ганчева Владкова, ХТМУ, София
2. доц. д-р инж. Диляна Николаева Господинова (Николова), ТУ, София,
3. доц. д-р Веселина Николова Платиканова, София
4. проф. д-р Снежана Китова ИОМТ-БАН, София
5. доц. д-р Якоб Асса ИОМТ-БАН, София

София, 2015

Дисертационният труд е написан на 113 печатни страници, включва 45 фигури и 11 таблици. Цитирани са 75 литературни източника.

Дисертационният труд е обсъден на редовно заседание на Колоквиума на Институт по оптически материали и технологии „Акад. Йордан Малиновски” състояло се на 21.07.2015 г.

*Защитата на дисертационния труд ще се проведе на **22.10.2015г.** от **15** часа в залата на Института по оптически материали и технологии на заседание на Научното жури.*

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в библиотеката на ИОМТ-БАН (ул. Акад. Георги Бончев, бл. 109).

I. УВОД

През последните десетилетия, благодарение на големия, качествен скок в изследванията на химията и физиката на органичните материали, се осъществи обособяването на принципно нов клас от електрониката – органичната електроника и фотоника (а напоследък наричана политроника -polytronic). Органичната химия предостави на материалознанието възможностите за синтез на практически неограничен брой вещества с често уникални свойства и комбинации от свойства, недостижими за неорганичните продукти. При това те са с възможности за големи обемни производства със сравнително достъпни технологии и ниски цени. Един съществен клас органични съединения, с привлекателни свойства задоволяващи постоянно растящите изисквания и претенции на индустрията са полимерите. Полимерните материали намират все по-широко приложение за подобряване качеството на живот на човека - от социалните потребности до високите технологии - домакински уреди, платове, изолационни материали в промишлеността и строителството, медицински импланти, материали за оптоелектрониката, формиране на наноразмерни филми и др.

Един от широко разпространените класове полимерни органични съединения, които се използват за получаване и на тънки слоеве с отлични физикохимични характеристики са полиимидите (PI). Полиимидите се отличават с химична резистентност, термостабилност, устойчивост към фотостареене. Едно от най-важните приложения на тези материали е използването им и като матрица при създаването на наноструктурни композитни материали. [1,2,3,4].

Полиимидите съдържат в молекулата си функционалната група $-CO-NR_2$ наречена имидна. Наличието на n - π спрежение между неподделената електронна двойка от азотния атом и π електроните от карбонилната група ги прави устойчиви към химически реагенти и влага. Физичните им свойства и приложението им в практиката се определят основно от вида на въглеродородните остатъци (аренови, алканови), както и от наличието на други функционални групи (Cl, F, NO_2 , OH и др.).

Обикновено, търговските полиимиди се получават от разтвор на полиамидна киселина, синтезирана при взаимодействието на дианхидрид и диамин и последващо термично третиране [5,6] . Това е т.н „мокър“ способ за получаване на PI. Недостатъците на метода са добре известни – работа с разтвори и търсене на подходящи разтворители, както и неизбежното отстраняване на излишъка им и др. [6-8] . За да се преодолеят недостатъците на „мокритите“ методи по-късно се въвеждат алтернативни методи като едновременно отлагане във вакуум на полиимидните прекурсори [6,7] . Но и при този метод до получаване на PI е необходимо процеса на имидизация да се активира и ускори чрез допълнително въздействие – нагряване [5-7] .

Този подход на допълнително въздействие може да бъде и ключ за получаване нов тип уникални съединения, съчетаващи свойствата на прекурсорите или с други, нови специфични физикохимични характеристики [10] . Този тип реакции са развити значително през последните 10-15 години, което допринесе за решаване на много от проблемите в нанотехнологиите, а именно: синтез на вещества директно в получения тънък слой с наноразмери или композит, стереорегулярен контрол, чрез вариране на температурата, по-добро уплътняване на слоя, избягване на дефекти в структурата, микропукнатини и др. [11, 12].

Същевременно, протичането на активиращи или модифициращи процеси едновременно или последователно с отлагането на прекурсорите във вакуум, допринася, за осъществяването на технологични предимства, като активиране или катализиране на дадена реакция и съответно скъсяване времето за реализация на крайния продукт - полиимид. От друга, съществуват достатъчно убедителни резултати, [13 -18] които показват, че допълнителното третиране на отлагащите се или отложени вече частици, молекули води до формиране на слоеве с подобрени свойства (по - висока физическа плътност, по-висока степен на полимеризация, по - висока хим.чистота и др). Това алтернативно на термичното

третиране (плазмено, електронно, микровълново, фотонно въздействие) върху парния поток или оформения филм са т.н. обобщено назовавани оттук нататък **асистиращи процеси**. Характерна особеност на асистиращите процеси при вакуумното отлагане е необходимостта от много прецизен контрол на множество параметри на експеримента, осигуряващи възпроизводимост на условията при получаване и третиране на слоевете.

Целта на настоящия дисертационен труд е да се изследват възможностите за прилагане на енергетично асистиращи процеси при формирането на тънки полиимидни слоеве във вакуум с оглед подобряване на техните свойства и улесняване протичането на цялостния технологичен процес.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

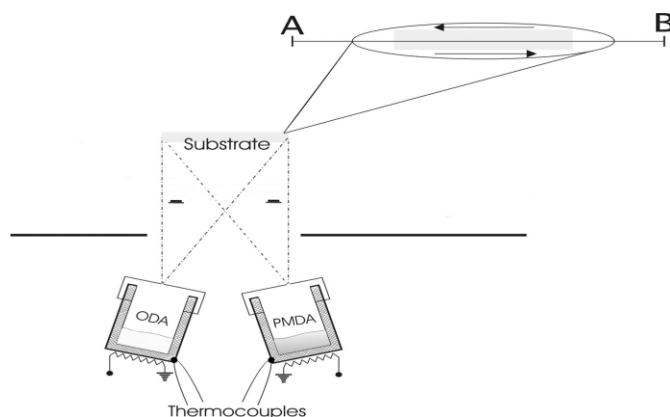
Изходните прекурсори за получаване на тънкослойните полиимидни системи са търговски сертифицирани продукти и бяха осигурени както следва:

1.1. PMDA (пиромелитов дианхидрид - $C_{10}H_2O_2$), закупен от Merck с чистота 99 %. Представлява бяло кристално вещество с $T_t = 283 - 286^\circ C$;

1.2. ODA (4,4'-оксидианилин, - $C_{12}H_{12}N_2O$), закупен от Fluka с чистота 98,2 %. Представлява безцветно кристално вещество с $T_t = 188-192^\circ C$;

II.1. Получаване на тънки полиимидни слоеве

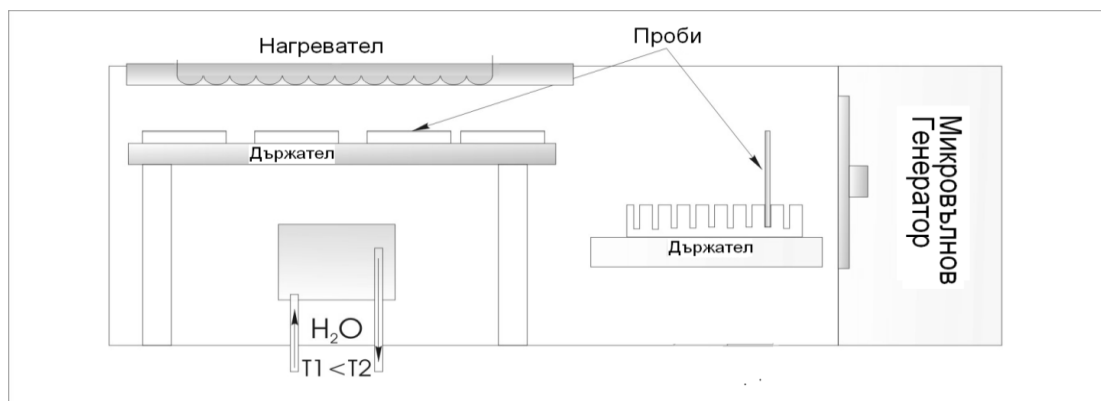
Полиимидни сравнителни филми (PMDA-ODA) с дебелина от 250 до 500 nm бяха отложени върху подложки от стъкло тип soda-lime, SiO_2 и KBr. Изпарението и кондензацията на прекурсорите върху подложките, измити по стандартна процедура се осъществяваше чрез едновременната кондензация на парите им върху подложките от два източника като всички подробности са описани в [6,19-22] (Фиг.1.). За осигуряване на по-пълно протичането на имидизационните процеси и получаването на полиимид се прилагаше двустепенно термично третиране във въздушна атмосфера - 1час $170^\circ C$ и след това 1час при $250^\circ C$. Получаваха се серии от образци с различни дебелини в зависимост от изискванията на конкретните изследвания. Резултатите от изследванията на слоевете са възпроизводими и са потвърдени от независими експерименти.



Фиг.1. Принципна схема за получаването на тънки полиимидни филми (PMDA-ODA).

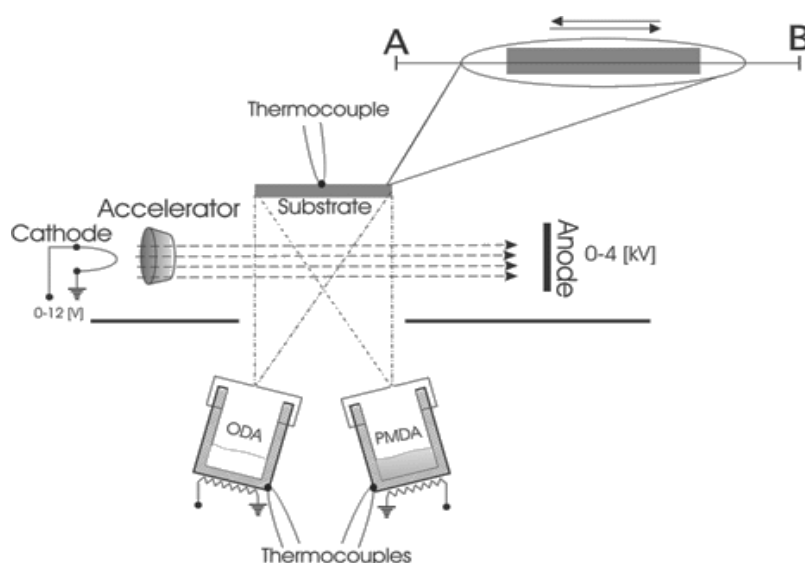
Отложените вакуумно асистирано слоеве от прекурсорите се получаваха в модифицирани инсталации. За яснота, принципните схеми на използваната апаратура за отлагане на прекурсорите за формиране на сравнителни /стандартни / слоеве са представени на Фиг.1, за MW третиране на, Фиг.2, а за електронно или плазмено асистирано изпарение на Фиг. 3 и 4. Всички детайли на конструираните и разработени от нас приспособления, схеми, блокове, условия и режими на работа са описани подробно в глава 3 на дисертацията. Изследваха се влиянието на температурата на изпарителите и скоростта на отлагане, отношение на прекурсорите, температурата, времето и условия на третиране с

оглед да бъдат установени оптималните условия, относно получаване на слоеве с по-висока степен на имидизация и подобряване качествата на получаваните полиимидни слоеве.



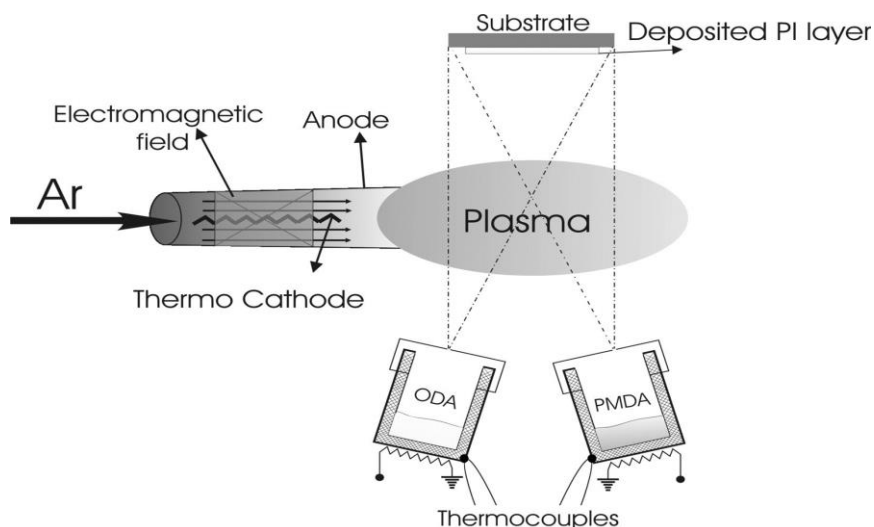
Фиг. 2. Система за микровълново третиране на тънки органични слоеве.

За получаване на слоеве от полиимид чрез електронно въздействие в газова фаза [20,21] беше разработено устройство, чиято принципна схема е представена на Фиг. 3. Устройството се състои от източник на електрони- катод и анод който ги ускорява до желаните енергии.



Фиг. 3. Принципна схема на апаратура за получаване на тънки полиимидни, филми (PMDA-ODA) чрез прилагане на асистирано електронно въздействие.

За получаване на слоеве от полиимид чрез плазмено въздействие в газова фаза [22] беше разработено устройство, чиято принципна схема е представена на Фиг. 4. Устройството се състои от източник на електрони- катод, анод, микровентил през който постъпва йонизиращият се газ и електромагнит който увеличава вероятността на сблъсък между електроните и атомите на газа.



Фиг. 4. Принципна схема за получаване на тънки полиимидни филми (PMDA-ODA) чрез прилагане на асистирано плазмено въздействие.

II.2. Използвани методи за характеризиране на слоевете

1. FTIR (инфрачервена спектроскопия с Фурие преобразуване) спектроскопия: FTIR спектроскопията е един от методите за качествен и количествен анализ на органични полимери и нанокompозити.
2. SEM микроскопия за проследяване на промените в повърхностната морфология и от профила на слоевете се следи начина на формиране на филмите.
3. UV-VIS спектроскопия: UV-VIS спектри на пропускане на изследваните образци.
4. Електроизмервания - Проводимостта на изследваните образци беше определена чрез постояннотокови измервания. Капацитетът и диелектричната константа се определяха по високочестотен метод при честота 1 MHz.
5. Определяне на микротвърдостта по „метод на Кнуп“.
6. Определяне на повърхностната енергия - може да се определи чрез измерване ъгъла на омокряне θ на повърхността от полярни и неполярни течности, на които са известни дисперсната – γ_{IV}^d и полярната – γ_{IV}^p компонента на повърхностните им енергии.

III. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Взаимодействието на вакуумно отложени върху подложката прекурсори ODA и PMDA в резултат на термичното третиране води до формиране на имидни връзки в линейната полимерна молекула. Както бе споменато абсолютно необходимо е термично третиране за протичане на процеса на имидизация. В зависимост от температурата на третирането се управлява и степента на имидизацията. За да се получи по висока степен на имидизация се изисква по-висока температура на третиране, в резултат на което е възможно да започнат деструктивни процеси в полиимидният слой. С цел съкращаване времето за имидизация и подобряване свойствата на полиимидните филми изследвахме влиянието на асистиращи процеси, като микровълново третиране, плазмено и електронно асистирано отлагане.

III.1. MW третиране на полиимидни слоеве.

На Табл. 1 е показана степента на имидизация в зависимост от температурата на третиране при взаимодействието на ODA и PMDA. Вижда се, че степента на имидизация се повишава с температурата и достига максимум при третиране 1ч./300°C. Тази относителна стойност - 1.21 приемаме за 100% имидизация.

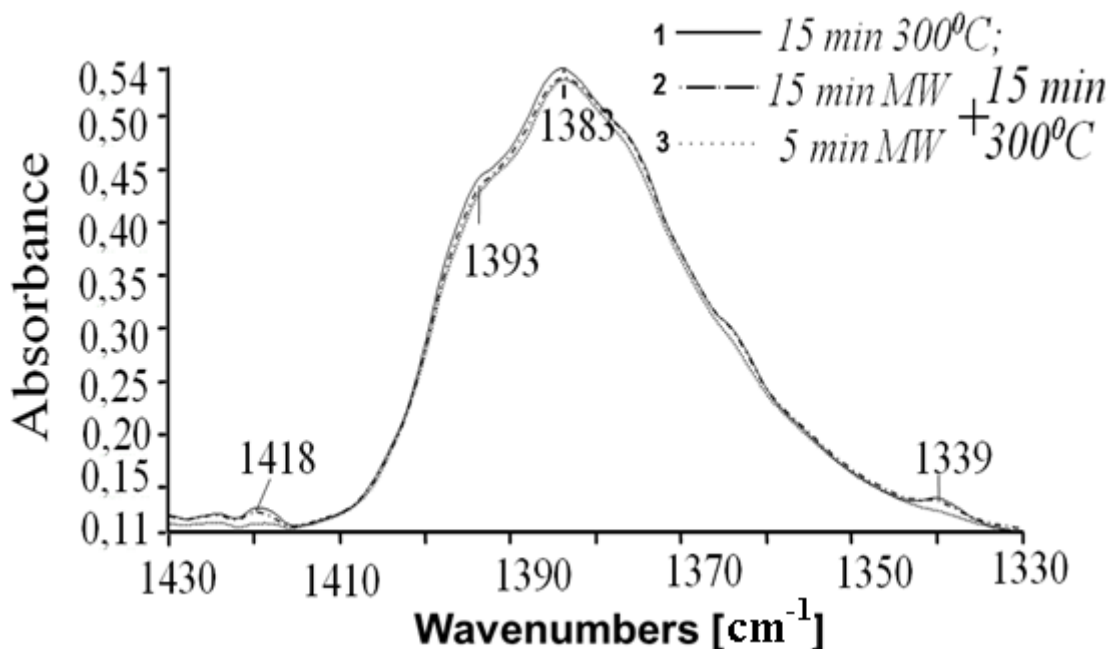
Таблица 1. Степен на имидизация на PI, получен само след термично третиране при температури 200, 250 и 300 °C

Полиимид / PI/ третиран 1ч	Степен на имидизация нормализирана спрямо 1ч. 300°C
PI термично третиран при 200 °C	67%
PI термично третиран при 250 °C	75%
PI термично третиран при 300 °C	100%

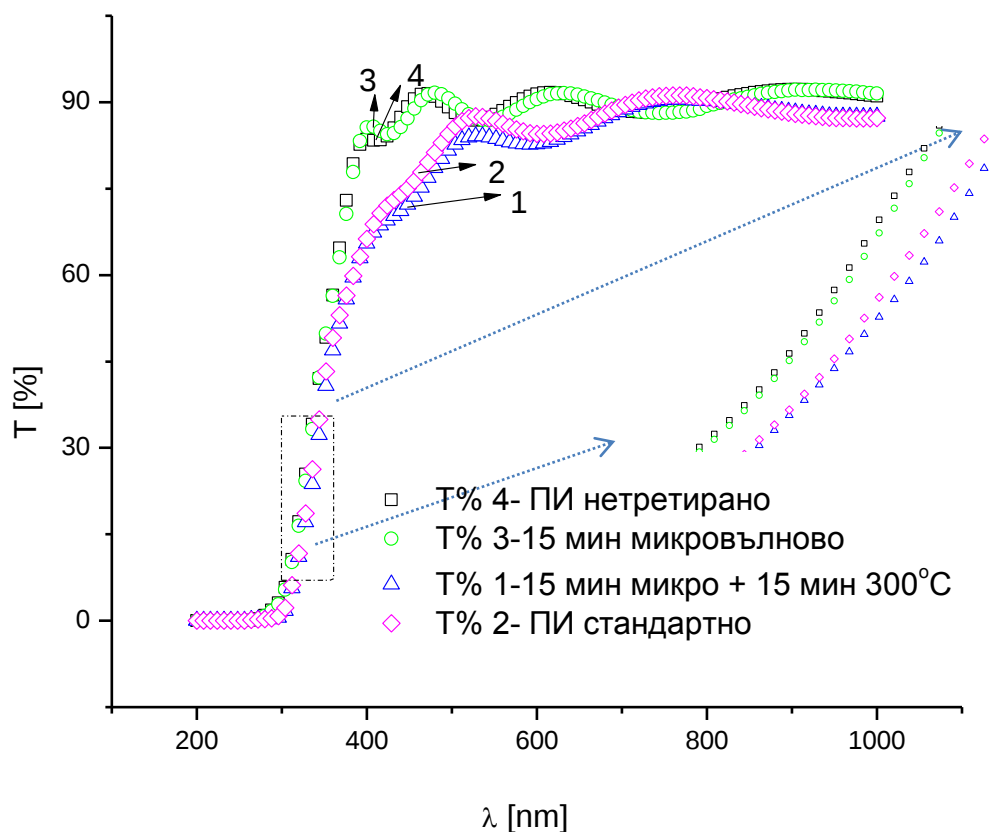
На Табл. 2 е показано влиянието на времето за микровълновото и комбинирано третиране върху степента на имидизация. Проследявайки зависимостта се вижда, че най – висока степен на имидизация е постигната при 15 мин. микровълново и 15 мин. термично третиране 300°C - 87%. По съществено е да се дискутират спектрите на Фиг. 5. Ясно различимите ивици при $\lambda=1340$ и 1420 cm^{-1} (Фиг. 5 .криви 1 и 2), недвусмислено показват наличие на онечиствания, при 15 мин. 300°C и 15 мин. микровълново третиране и последващо 15 мин. термично при 300°C. Отсъствието на тези ивици за 5 мин. микровълново третиране и 15 мин. термично третиране при 300°C, Фиг. 5 кр. 3, приемаме за резултат показващ получаването на полиимид с най – малко примеси.

Таблица 2. Степен на имидизация на PI получен при комбинирано третиране (MW и термично).

Полиимид / PI/	Степен на имидизация спрямо 1ч. 300°C
PI третиран 5 min MW и 15 min термично при 300 °C	80%
PI третиран 15 min MW и 15 min термично при 300 °C	87%



Фиг.5. FTIR спектри на вакуумно отложени ODA/PMDA слоеве, третириани комбинирано (MW поле с подобрена хомогенност)

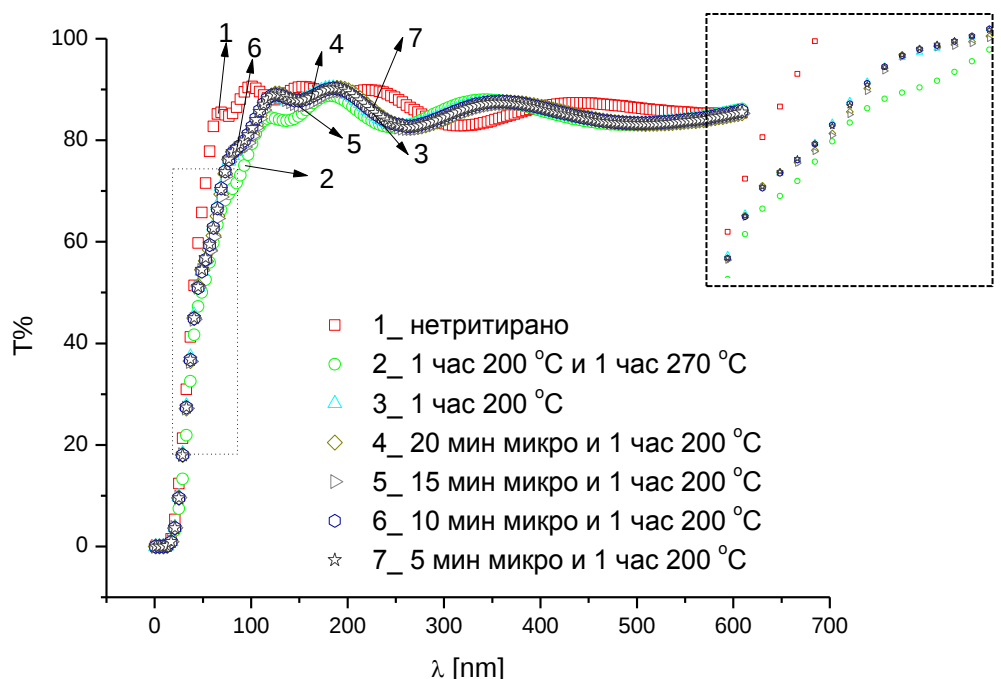


Фиг.6. Оптични спектри на вакуумно отложени полиимидни слоеве, третириани при следните условия: (1) 5 мин MW ; третириани + 15 мин 300°C; (2) третириани стандартно 1 час 170°C + 1 час 250°C. ; (3) 5 мин MW третириани; (4) нетретириани

Пропускането (T%) на вакуумно отложените слоеве са оценени чрез снемане на UV-VIS спектри (Фиг.6). Нетретираните образци показват оптична трансмисия 90% (T%) в интервала 400 – 800 nm. За слоеве третириани 15 мин в MW поле се установява изместване на началото на T% към по-дълговълновата област. Предполагаме, че MW третиране

предизвиква промени в хромофорната система на прекурсорите – с други думи получава се мезомеризъм (mesomerism) на амидите [23]. Също така намаляване на интензитета на T% спектър, който се наблюдава, може да е резултат от циклизацията и прекъсването на веригата на хромофорната система. Друго възможно обяснение за влиянието на микровълновото третиране е вероятността за образуването на комплекси с пренос на заряд. Образуването на такива комплекси също би могло да доведе до отместване на абсорбционния ръб към дълговълновата област [24]. На Фиг. 6 и Фиг. 7 са представени две групи от спектри на пропускане от полиимидните прекурсори. На Фиг. 6 са представени спектри от отложени прекурсори върху подложки тип BK7, които са прозрачни за видимата част от спектъра, докато на Фиг. 7 са показани съответните спектри за слоеве отложени върху кварцови подложки, прозрачни за UV областта. Това че наблюдаваме и в двата случая отместване към дълговълновата област показва, че този ефект не се предизвиква от карбонилната хромофорна връзка, която поглъща в областта около 300 nm. [25].

Тогава предположението, че причина за отместването са комплексите с пренос на заряд изглежда по вероятно. Всичко дискутирано по горе са само предположения и трудно може да се направи крайно заключение само от спектри на пропускане. Окончателни заключения могат да се направят с допълнителни изследвания, което ни отдалечава от целта на дисертацията.



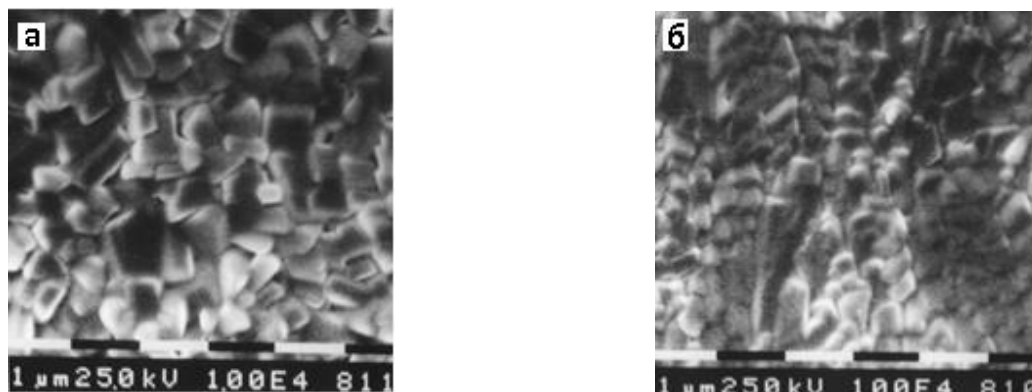
Фиг.7 Спектри на пропускане на PI слоеве отложени върху кварцови подложки.

Можем да обобщим, че чрез комбинирано третиране е възможно постигане до 5-6 пъти съкращаване на технологичното време, необходимо за обработка на вакуумно отложените ODA и PMDA слоеве и до по – висока степен на имидизация, при запазване на основните им характеристики и минимум химични и физични дефекти.

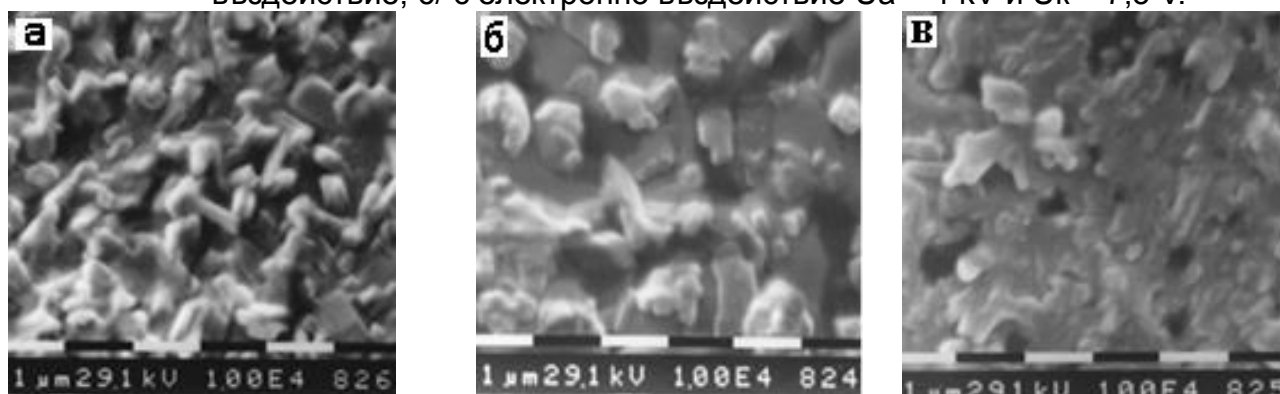
III.2. Слоеви, получени чрез вакуумно електронно - асистирано отлагане (EAD)

На Фиг. 8 и 9 са представени електронно микроскопски снимки на слоеве от ODA, PMDA отложени, във вакуум и при прилагане на е-асистиране. На Фиг. 8 б и 9 б и в са показани микрофотографии, илюстриращи влиянието на е-асиситиращото отлагане върху повърхностната структура на слоеве от ODA и PMDA. Влияние на ускоряващото напрежение U_a върху морфологията на слоевете от PMDA е показано на Фиг. 9 б и в. Вижда се, че е-асиситиране допринася за уплътняване на повърхностната структура (ср.Фиг. 8 – а с б, Фиг.

9 а с б,в). Сходен е ефектът от повишаване на ускоряващото напрежение (Фиг.9). Наблюдаваните разлики на структурата за слоеве (8 б, 9 б,в) е също резултат от е-асистирано отлагане на прекурсорите. За PMDA слоеве, за ниското ускоряващо напрежение на е- при отлагане, картината (Фиг.9), не е така еднозначна, но тенденцията се запазва което се потвърждава и от FTIR анализ.

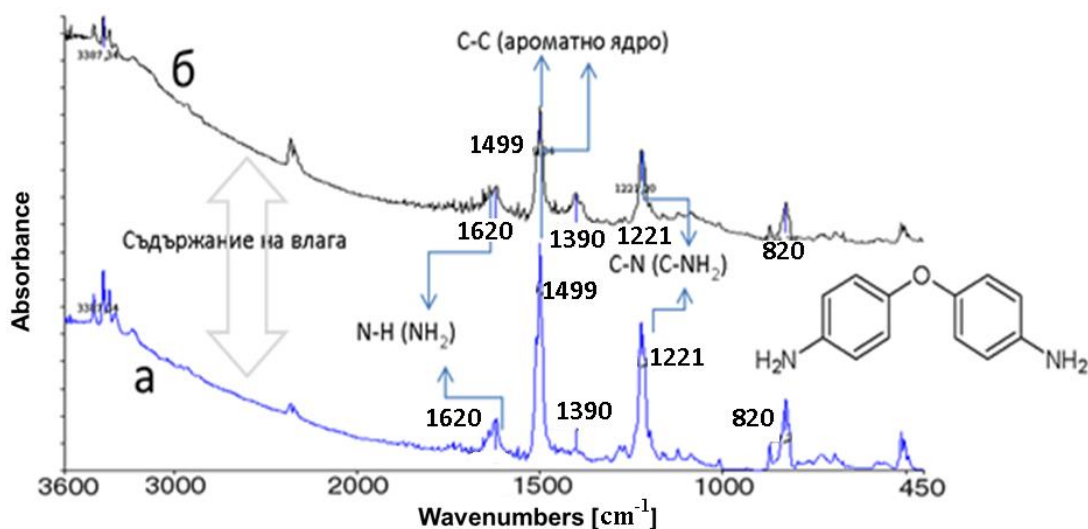


Фиг.8. SEM микрофотографии на слоеве от ODA: а/ без електронно въздействие; б/ с електронно въздействие $U_a = 4 \text{ kV}$ и $U_k = 7,5 \text{ V}$.

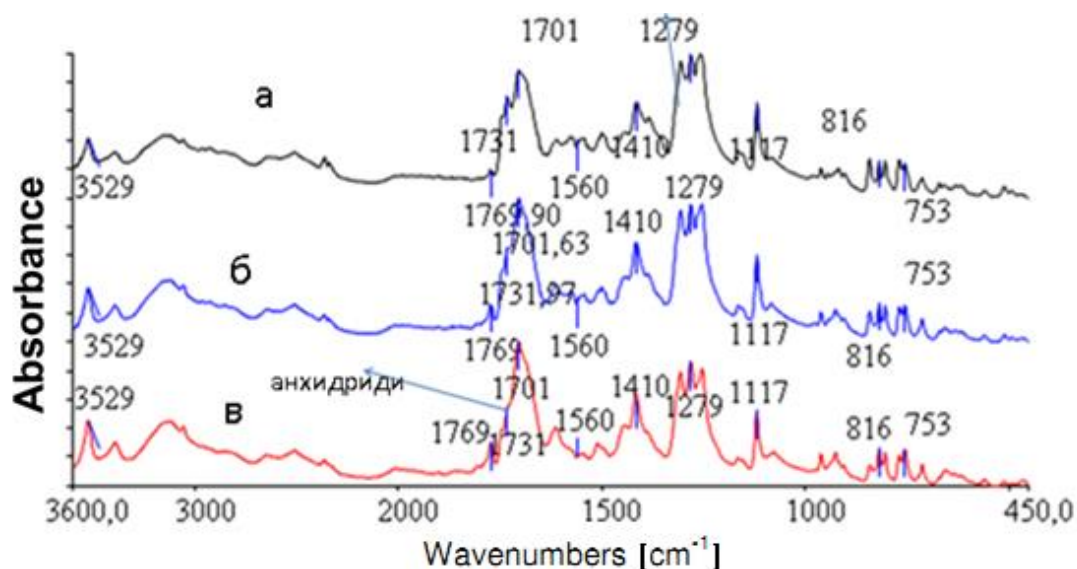


Фиг. 9. SEM микрофотографии на слоеве от PMDA: а/ без електронно въздействие; б/ с електронно въздействие $U_a = 2 \text{ kV}$ и $U_k = 7,5 \text{ V}$; в/ с електронно въздействие $U_a = 4 \text{ kV}$ и $U_k = 7,5 \text{ V}$.

На Фиг. 10 са представени FTIR спектри на слоеве получени чрез **електронно асистирано** отлагане и **без асистиране**. Ивиците от 3600 до 2300 cm^{-1} от FTIR спектъра (Фиг. 10 и 11) характеризират съдържанието на влага и тя е по – ниска за слоеве получени при асистирано отлагане. Когато е приложено EAD (Фиг. 10 а), ивиците при $\lambda=1499$, 1221 , 820 и 450 cm^{-1} повишават интензитета си. Вероятно това се дължи на уплътняването на слоя. Наблюдава се също намаляване на броя на ивиците в областта на главните трептения на бензолното ядро ($\lambda=1398 \text{ cm}^{-1}$). Вероятно това се дължи на намаляване на степените на свобода за въртливо движение на линейно построени молекули [23] . В резултат на това, полученият слой е по-хомогенен, по-подреден, по - ориентиран. Важно е да се отбележи, че в спектъра не се наблюдават ивици, свързани с разлагане и поява на нови фрагменти, които са в обсега на идентификация от FTIR.



Фиг.10. FTIR спектри на слоеве от ODA с дебелина 0,8 μm : а/ с електронно въздействие $U_a = 4 \text{ kV}$ и $U_k = 7,5 \text{ V}$; б/ без електронно въздействие.



Фиг.11 FTIR спектри на слоеве от PMDA с дебелина 0,8 μm : а/ без електронно въздействие; б/ с електронно въздействие $U_a = 2 \text{ kV}$ и $U_k = 7,5 \text{ V}$; в/ с електронно въздействие $U_a = 4 \text{ kV}$ и $U_k = 7,5 \text{ V}$.

Може да се обобщи, че влиянието на електронното асистиране в газова фаза на PMDA слоеве (Фиг.11) се свежда до слабо увеличаване на броя на анхидридните ивици около 1730 и 1700 cm^{-1} , отговарящи съответно на асиметрично и симетрично трептене. Съществена промяна на пиковете около 1279 cm^{-1} (диапазона на C – C единични връзки на киселина, естер и анхидрид) не се наблюдава.

Резултатите, получени до тук, могат да бъдат резюмирани както следва:

- с помощта на SEM и FTIR изследвания е установено влиянието на електронно асистираното отлагане върху структурата на поотделно и съвместно отложени прекурсори:
- модификация на повърхностната морфология, изразена в по – уплътнена и по – подредена повърхностна структура. Най-вероятно тя се дължи на намаляване степените на свобода за въртливо движение на линейно построени молекули, тоест “фиксиране на молекулата”; този ефект се засилва с нарастване енергията на електронния поток;

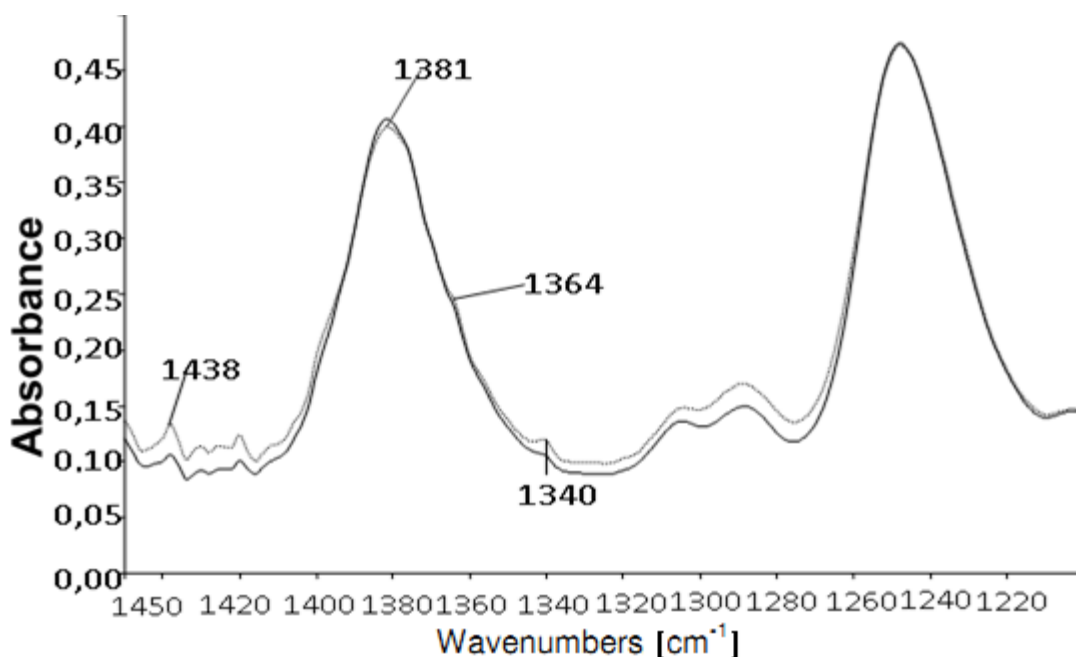
- формиране на слоеве с по – дефиниран и възпроизводим състав, дължащо се на намаляване на ОН групите и броя на димерите на карбоксилни киселини от електронния душ, както и възможно фракционно изпарение и отделяне на примеси.

III.2.1. PI слоеве получени чрез EAD при съвместно отлагане на прекурсорите

На Фиг.12 е показана SEM микрофотография на полиимиден слой получен при прилагане на електронно асистирано отлагане.



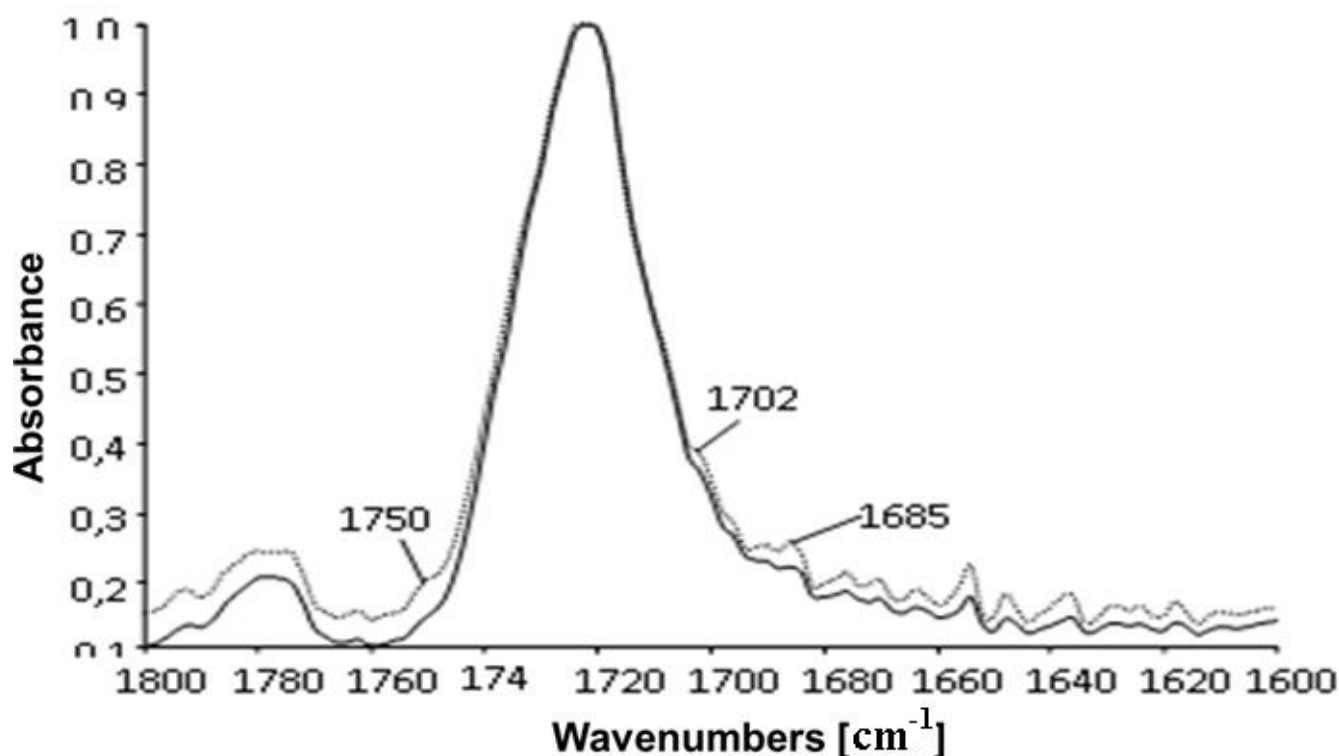
Фиг.12. SEM микрофотография на PI слоеве, получени при прилагане на EAD при : $U_a = 4,5 \text{ kV}$ и $U_k = 12 \text{ V}$.



Фиг. 13. FTIR спектри на полиимиден слой (1200 до 1450 cm^{-1}) с дебелина 500 nm : _____ без електронно асистирано въздействие; ----- с електронноасистирано въздействие; $U_a = 4,5 \text{ kV}$ и $U_k = 4,0 \text{ V}$.

Прилагането на електронно асистиране при едновременното отлагане на полиимидните прекурсори с цел формиране на полиимиден слой и изследването на получените образци със SEM и FTIR показаха че:

- не се наблюдава промяна в повърхностната морфология на полиимидния слой
- не е установена поява на нова субстанция и електронното въздействие не влошава процесите на имидизация ($\lambda = 1380 \text{ cm}^{-1}$) (Фиг. 13 и 14.).

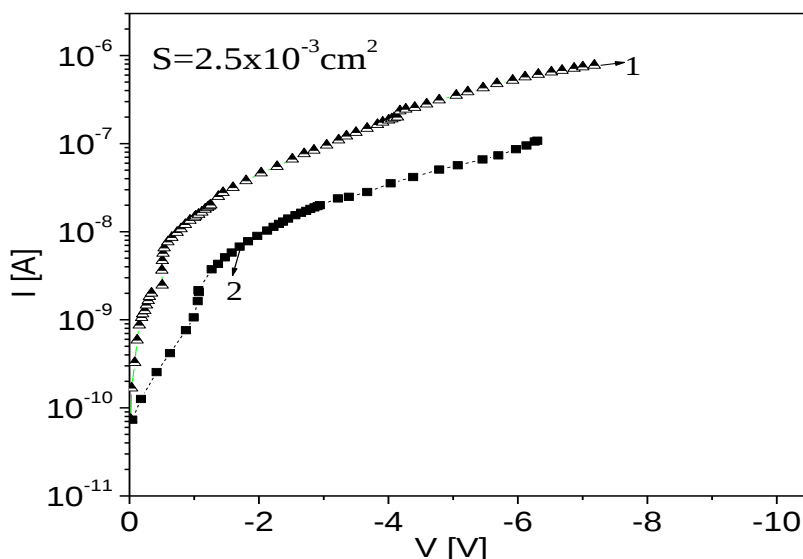


Фиг.14. FTIR спектри на PI слоеве за 1600 до 1800 cm^{-1} : _____ без електронно асистирано; с електронно асистирано-(EAD); $U_a = 4,5 \text{ kV}$ и $U_k = 4,0 \text{ V}$.

На Фиг.15. са представени волт-амперни криви на образци 1 и 2 от Таблица 3. Формата на кривите за образци 1 (без въздействие на електрони) и 2 (с електронно въздействие) са подобни, което показва сходен механизъм на проводимост. Същевременно стойността на тока ($I \text{ [A]}$) за образец 2 е приблизително 0,5 до 1 порядък по-малък (при едно и също напрежение (V)) в сравнение с образец 1, което показва, че слоевете, получени при ЕАД, са с по-нисък ток на утечки [20,21] в сравнение с тези, които не са подложени на електронна бомбардировка по време на отлагането.

Резултатите от волт-амперните характеристики кореспондират с резултатите представени в таблица 3. Диелектричната константа е по – ниска при асистираното отлагане, което е в съгласие с по ниският ток, показан на волт-амперните криви. Тези резултати се отразяват и в структурата на слоевете и във FTIR спектрите.

Така например във FTIR спектрите показани на Фиг. 13 и 14 около полиимидните пикове се наблюдават допълнителните ивици при $\nu=1340, 1364, 1685, 1702$ и 1750 cm^{-1} , които са свързани с появата на странични продукти. Съдейки по силната модификация на морфологията на прекурсорите (Фиг. 8 и 9) предполагаме, че тя е подобна и в полиимидния слой, въпреки че не се наблюдава от SEM на Фиг. 12 поради многократно по фината структура на новообразуваният продукт - полиимид. Вероятно нискомолекулните фрагменти наблюдавани на FTIR спектрите на Фиг. 13 и 14 допълнително създават условия за накъсване на веригите и ограничат създаването на междумолекулни връзки, поради по – голямата си реактивоспособност и внасяне на „дефекти“ в ориентацията и подредбата на слоевете. Възможно е по изгодна подредба в пространството за образуване на полиамидна киселина. Предполагаме ролята на радикалите е да подпомагат образуването на разклонени вериги в тримерното пространство и образуването на празни обеми особено при по големи скорости на изпарение. Допусканията направени по – горе вероятно са причина диелектричната константа да е по – ниска в сравнение с тази на стандартно получения полиимиден слой.



Фиг.15. $I - V$ характеристики на тънки вакуумно отложени полиимидни слоеве, формирани върху линейно движещи се подложки: 1 – без EAD; 2 – с помощта на EAD.

Може да се обобщи че влиянието на електронно – асистираното въздействие върху прекурсорите на полиимида при съвместното им отлагане е:

- полиимидният слой е с фина повърхностна морфология, както се вижда на Фиг. 12.
- намаляване токовете на утечка и на диелектричната константа, ни дават достатъчно основания да предполагаме, че при е-асистирано отлагане се получават слоеве с гладка повърхностна морфология, но и вероятно с по големи свободни обеми и предполагаме с по къси полиимидни вериги, по ниска микротвърдостта, по– добри изолационни свойства. И в този случай протичат конкуриращи се процеси при получаване на слоевете – образуване на механични и химични дефекти, свободни обеми и др., чието преобладаване обуславя тенденциите за изменение свойствата на слоевете.

Таблица 3: Обобщени резултати от електрическите измервания на различни видове вакуумно отложени образци.

№	вид вакуумно отлагане	Диелектрична константа (ϵ)
1	вакуумно отложени без EAD	3.1
2	слой чрез електронно асистирано отлагане (EAD)	2.7

III.3. Слоеви, получени чрез вакуумно плазмено - асистирано отлагане

Формирането на изследваните образци и детайлната схема на системата за плазмено асистирано отлагане (IAD) са представени и коментирани в експерименталната част на дисертацията.

На представените микрофотографии (Фиг. 16) са съпоставени промените, настъпващи в повърхностната морфология на изследваните слоеве от прекурсори и полиимид, получени при плазмено асистирано отлагане.

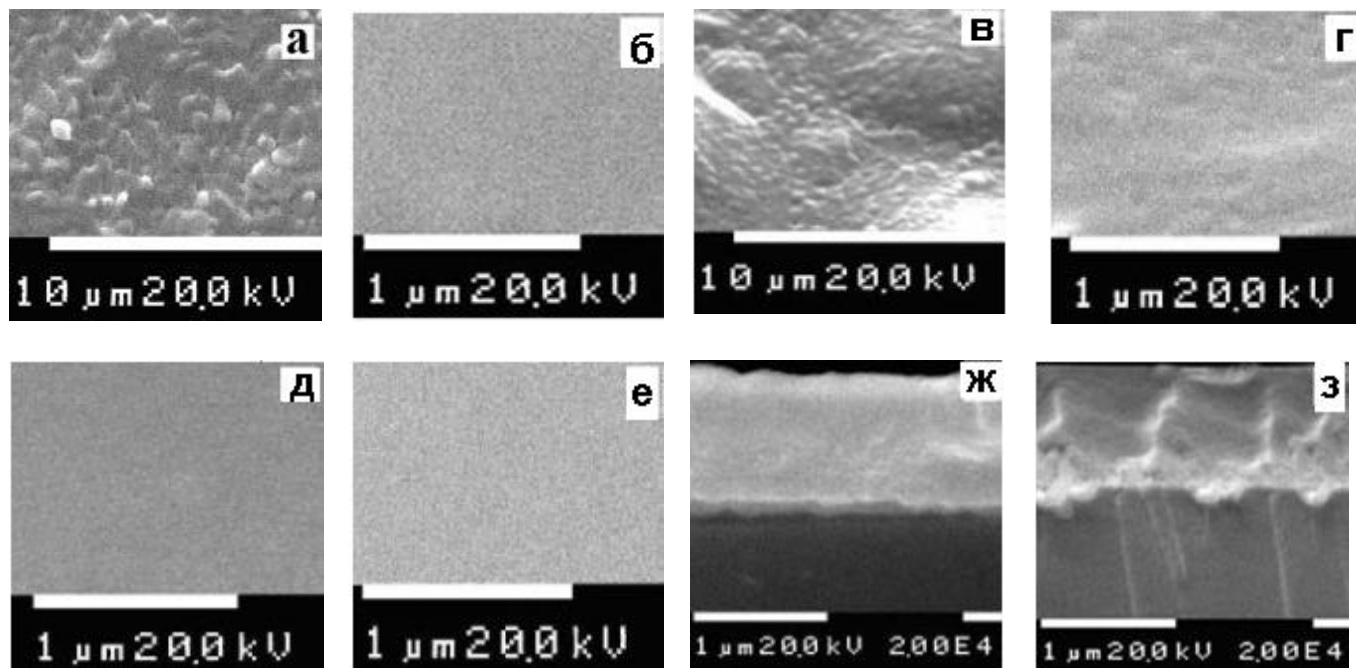
Наблюдаваните промени (Фиг.16 б, г, и е) биха могли да се свържат с уплътняване на слоевете, получени при плазмено асистирано отлагане. В този случай, кондензираните

молекулите са с по-висока енергия и изградените слоеве би трябвало да са по-плътни (уплътнени).

В случая, илюстриран на (Фиг. 16 д и е), се отразява влиянието на допълнителната обработка – термичното третиране и протичане процеса на имидизация. И двете повърхности на *PI* слоеве получени с (Фиг.16 е), и без асистирано отлагане в аргонтова плазма (Фиг. 16 д), са гладки и което е съществено, почти без дефекти.

Микрофотографиите на профилите демонстрират също уплътняване в обема на слоя (Фиг.16 ж,з), за плазмено третираните образци.

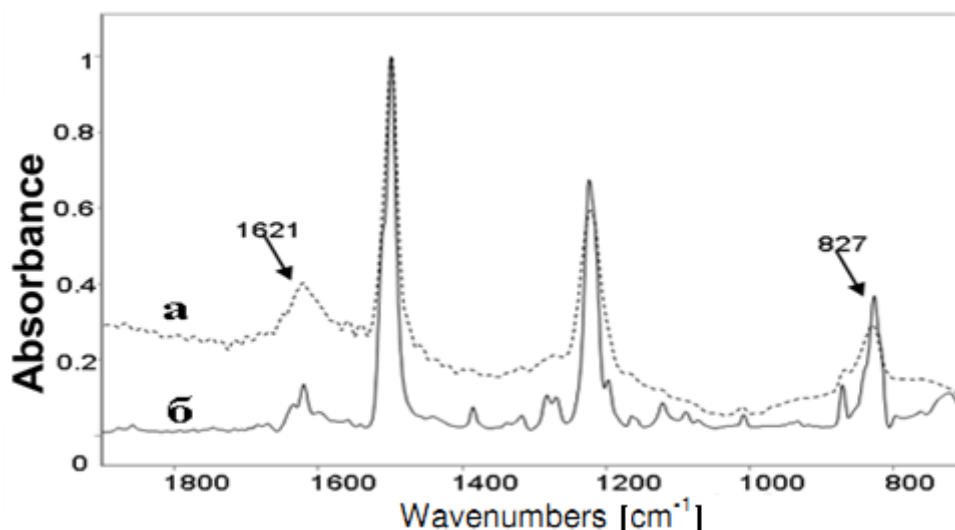
Този ефект се потвърждава от измерената почти два пъти по- висока микротвърдост на слоевете, получени при прилагане на плазмено асистиращия процес



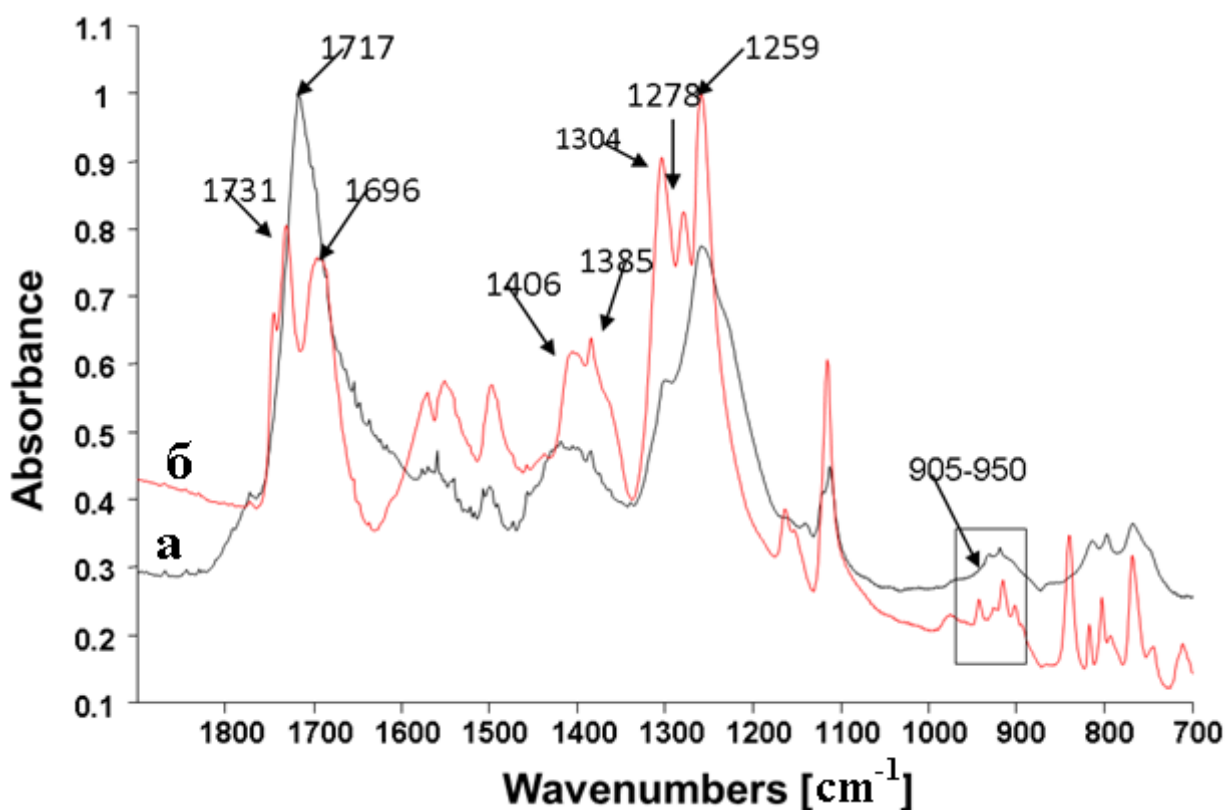
Фиг. 16 Микрофотографии на *PMDA* (а, б), *ODA* (в, г), *PI* (д, е) слоеве и на профили на *PI*-слоеве (ж, з), като а, в, д, и ж са получени без плазмено асистиращи процеси, а б, г, е и з – с плазмено асистиращи процеси.

Ивицата при $\lambda=1621\text{ cm}^{-1}$, Фиг. 17 се свързва с валентните трептения на С-С връзките от ароматните ядра и показва наличието на висока степен на уплътняване при слоя от *ODA* при асистираното въздействие. Пикът е единичен и с леко загатнато рамо вляво, за разлика от спектъра на *ODA* при нормални условия, където се фиксират две характерни ивици. Частта от спектъра - 1621 cm^{-1} , за не асистирано отлагане показва наличието на повече от едно състояние при подреждането на слоя. Същите разсъждения се отнасят и за ивицата (*stripe*) центрирана при 827 cm^{-1} . Ивиците за *ODA*, получена при стандартни условия (Фиг. 17 б) в областта от $\lambda=1400$ до 1300 cm^{-1} и от 1190 до 1000 cm^{-1} , позволяват да се направи заключение, че молекулите имат голям пространствен обем. Те не са фиксирани в една равнина, поради което тяхната свобода на трептене в различни равнини (положения) е по-голяма от колкото при слоеве от *ODA*, получени с асистираното плазмено въздействие [19, 22].

На Фиг. 17 и 18 са показани резултатите от изследванията с помощта на *FTIR*-спектроскопия.



Фиг. 17. FTIR-спектри на слоеве от ODA с 500 nm дебелина: **a** – с прекъснатата линия, в присъствие на асистиращ процес; **б** – с непрекъснатата линия, без асистиращ процес.



Фиг.18. FTIR-спектри на слой от PMDA, с 500 nm дебелина: **a** -/черна/ в присъствието на асистирация процес; **б** - без асистирация процес.

В спектрите, представени на Фиг.18 – слоеве от PMDA, се забелязват съществени разлики коментирани по-долу за спектрална област от 1800 до 1700 cm^{-1} , в областта на деформационните трептения на групите – от 1100 до 1300 cm^{-1} и извън равнините трептения – от 750 до 950 cm^{-1} . При слой от PMDA, изпарен в нормална атмосфера, има отваряне на пръстена (хидролиза до пиромелитова киселина), което се потвърждава от двете основни ивици в карбонилната област - 1731 cm^{-1} (за анхидрида) и 1696 cm^{-1} (за киселината).

Същевременно при слой от *PMDA*, формиран в присъствието на асистиращия процес, тази ивица е една, силно уширена и центрирана при 1717 cm^{-1} , където се припокриват анхидридните трептения. Ивиците при 1406 и 1385 cm^{-1} потвърждават деформационното трептение на C-O-H групата от киселината. Сложните ивици при 1259 , 1278 и 1304 cm^{-1} характеризират деформационните трептения на O-C връзките, които се отнасят за киселинни, естерни, етерни или анхидридни връзки. Характерна ивица за карбоксиланата група и в частност за -OH в областта на извънравнинните трептения е $905\text{-}950\text{ cm}^{-1}$.

Може да се обобщи, че за слоеве от *PMDA*, отложени в присъствието на асистиращия процес, с голяма вероятност, по-голяма част от молекулите са със затворен пръстен (анхидриден) в сравнение с *PMDA*, отложен при нормални условия. Това означава още, че вероятно протича паралелно и процес на изсушаване и пречистване [19, 22].

III.3.1. Изследване на граничните параметри на плазма асистиращия процес

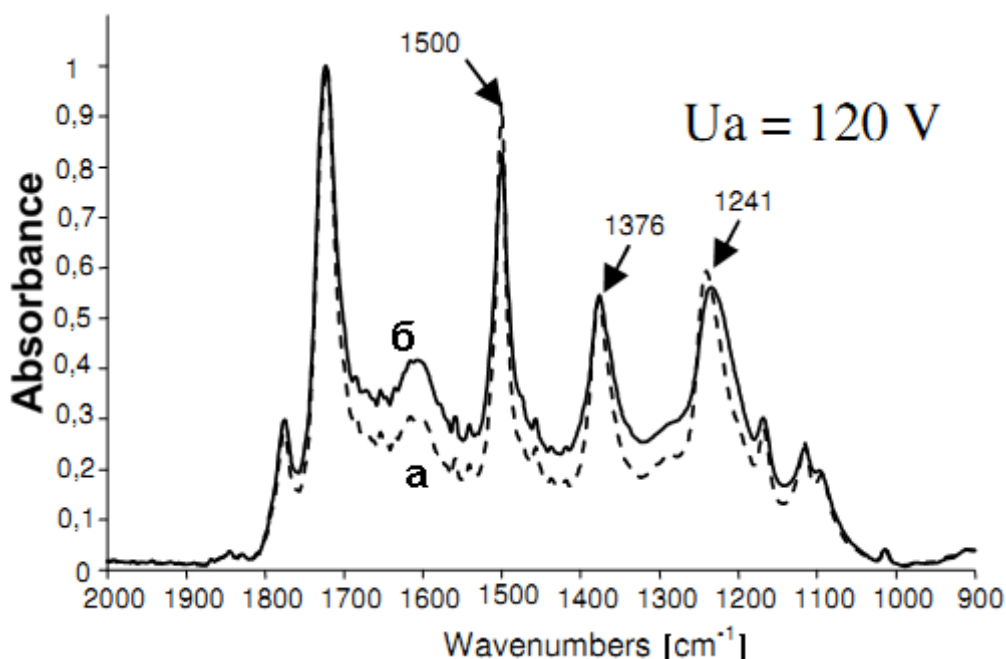
С цел очертаване на областта на влияние на използвания асистиращ процес са изследвани *PI*- слоеве, получени в следните граници на изменение на: анодния ток I_a - от $0,37$ до 2 A ; на анодното напрежение U_a - от 80 до 170 V .

От обобщените FTIR спектри се наблюдава максимум на ивицата 1380 cm^{-1} от имидният пръстен при ток на анода $0,6\text{ A}$ и без термично третиране, където влиянието на плазмата е най-видно. Тук имидният пик е ясно изразен без образуването на **странични продукти**. Поради тази причина и високата степен на имидизация от 99% приемаме токът от $0,6\text{ A}$ за базисен за нашите по нататъшни изследвания.

Тези изследвания са дискутирани по – подробно в глава V.3.1.1 „Слоеви, получени при постоянно анодно напрежение“ от дисертацията

III.3.1.1. Слоеви, получени при постоянен аноден ток

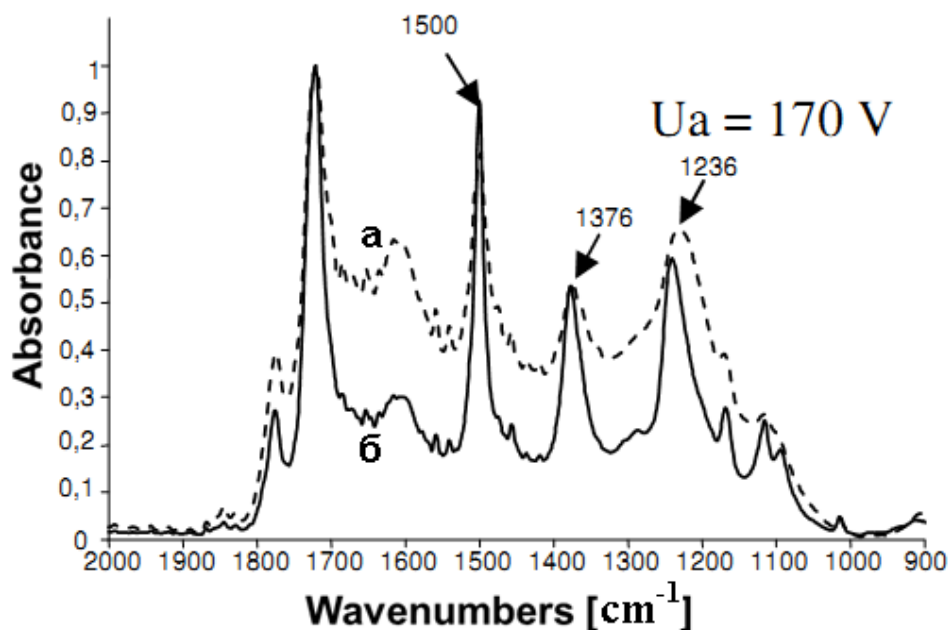
След сравняване на FTIR спектрите на *PI*- слоеве, при които изходните прекурсори от *PMDA* и *ODA* са отложени при напрежения $U_a = 80$ и 120 V , се вижда, че при една и съща температура на имидизация и големина на анодния ток, по-високото напрежение определя по-доброто качество на *PI*-слой в сравнение с това на слоя, получен при по-ниско анодно напрежение.



Фиг. 19. FTIR-характеристики на *PI*-слой, получен при асистиращ процес с $U_a = 120\text{ V}$; $I_a = 0,6\text{ A}$; **a** - нетретиран; **б** - термично третиран слой.

С нарастване на анодното напрежение U_a – 80, 100 и 120V, се наблюдава постепенно нарастване на ивицата, при 1376 cm^{-1} характеризираща процеса на имидизация. При напрежение $U_a=120\text{V}$ тя е най-интензивна и тясна (Фиг. 19). Същото се наблюдава и за ивицата при 1241 cm^{-1} , характеризираща молекулните трептения на полимера с нарастване на анодното напрежение тя се стеснява, което е указание за засилена имидизация.

Трябва да се има предвид, че с нарастването на анодното напрежение до 170 V рязко се достига до влошаване на качеството на получения слой. При това $U_a \geq 170\text{ V}$ (Фиг. 20) се забелязват не типични за *PI* ивици в областта на скелетните трептения за ароматните ядра (виж спектри около 1450 cm^{-1} , както и ивицата, характерна за степента на имидизация при 1376 cm^{-1}). Може да се направи заключение, че при условия на имидизация ($t = 1\text{ h}$ при 180°C и 15 min при 300°C), за слоеве получени при постоянна големина на тока $I_a = 0,6\text{ A}$ и изменение на анодното напрежение U_a от 80 до 170 V, спектърът на получения *PI* е с най-добро качество при $U_a = 120\text{ V}$. **За отбелязване е, че при FTIR спектри получени при $U_a=80,100,120\text{ V}$ присъстват всички ивици на имидния пръстен. Този резултат ни дава право да твърдим, че получаваме полиимидни слоеве без допълнително третиране.** Имидните ивици, получени при $U_a = 120\text{ V}$ са най – тесни и ясно изразени. От представените спектри се вижда наличие на минимум при $U_a = 120\text{ V}$ на интензитета на карбонилната и анхидридната ивица около 1860 cm^{-1} , което е индикация за изчерпване на количествата на прекурсорите. Получените резултати показват също така, че влиянието на анодния ток I_a върху свойствата на получените слоеве е много по-силно от влиянието на анодното напрежение U_a . Описаният дотук метод, включващ асистиращите плазмени процеси при физическо отлагане на тънки *PI*-слоеве, вероятно би могъл да се прилага успешно и при получаване на други полимерни слоеве.



Фиг. 20. FTIR-характеристики на *PI*-слой, получен при асистиращ процес $U_a=170\text{V}$; $I_a=0,6\text{A}$; **а** – без терм. третиране; **б** – термично третиран слой.

Така се разширява възможността за управление на процесите и увеличаване на потенциала на физическото отлагане на органични слоеве с желани свойства. Получаването на тези пионерни резултати би било немислимо без създадената за целта апаратура. Целият процес от конструиране до изработка, уточняването на работни и оптимални условия е дело на колектив под мое ръководство.

III.3.2. Промени в свойствата на вакуумно отложени полиимидни слоеве при прилагане на плазмено асистиран процес

III.3.2.1. Влияние на асистиращия процес върху микротвърдостта

Таблица 4. Влияние на плазмения асистиращ процес в присъствие на Ag върху микротвърдостта (μH), измерена по метода на Кнуп при термично третиран полиимид

Начин на формиране на полиимидния образец	Диаметър на отпечатъка върху слоя [mm]	MH [кг/мм ²]	MH [GPa]
Получен без прилагане на плазмено асистиращ процес	43,5	58,75	0,57
Получен при прилагане на плазмено асистиращ процес- $U_a=100\text{V}$, $I_a=1\text{A}$	28,5	136,86	1,34

От представените в таблицата резултати се вижда, че прилагането на плазмено асистиран процес води до повишаване микротвърдостта на слоя повече от два пъти. Вероятно това се дължи на по – голямата плътност на слоя и променената повърхностна морфология, в резултат на прилагането на асистиращия процес (Фиг.16). Както споменахме, на представените микрофотографии (Фиг. 16 b и d) от сканиращата електронна микроскопия ясно се вижда, че слоевете са с по – гладка повърхност в сравнение в сравнение (Фиг. 16 a и c). Това се дължи вероятно на преразпределението на молекулите по повърхността поради по-високите си енергии и по – силно взаимодействие, което предполагаме е довело до създаване на по дълги полимерни вериги и вероятно и допълнителни междумолекулни взаимодействия(омрежване).

III.3.2.2. Влияние на асистиращия процес върху повърхностната енергия на получени полиимидни слоеве

В таблица 5 са систематизирани резултатите за повърхностната енергия на слоеве в зависимост от начина на получаването им.

Таблица 5. Повърхностната енергия определена по метода на Owens и Wendt [26, 27] на различни видове полиимид.

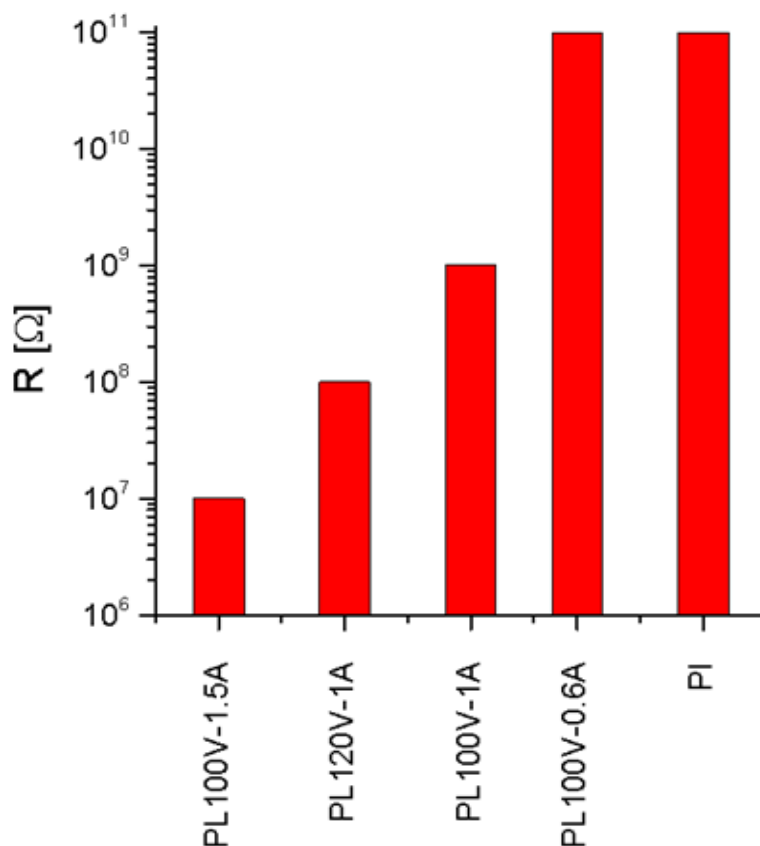
вид на полиимида	Контакт ен ъгъл (вода)	Контактен ъгъл (CH ₂ J ₂)	Контактен ъгъл (етилен гликол)	Полярна компонент а γ_s^p [mJ/m ²]	Неполярна компонента γ_s^d [mJ/m ²]	Повърхностна енергия [mJ/m ²]
полиимид, получен без прилагане на асистиращ процес	93	31		0,26	43,8	44,1
полиимид, получен при прилагане на IAD	73,6	16,0		4,55	45,36	49,91
Литературата [28]	60,3		29,41	21,8	51,0	72,8

От таблица 7 се вижда, че повърхностните енергии на слоевете получени без прилагане на асистиращи процеси и тези, получени при прилагане на IAD са близки по стойност. Поради сравнително ниската стойност на полярна компонента на повърхностната енергия слоевете са хидрофобни при нормални условия на отлагане. Забелязва се известно увеличение стойността на полярната компонента при полиимида, получен при прилагане на плазмено асистиране. Увеличаването на полярната компонента при плазменото третиране е

наблюдавано и от други автори [29,30] . Те предполагат, че това се дължи главно на влиянието на газа, който се използва например Ar, а не толкова на влиянието от източника [Rf, DC] на плазмата. Полиимидът получен от фирмата Dupon [28] е с по – висока повърхностна енергия. Може би това се дължи на различният начин на получаване или третиране на полиимида. Като цяло полиимидът получен при асистирано отлагане в аргонова плазма притежава качества близки до полиимида, получен чрез вакуумно отлагане, но е по хидрофилен от него. Това е съществено предимство при включване на полиимидите в многослойна литографска система за нанасяне върху него филми от разтвор.

III.3.2.3. Влияние на асистиращия процес върху волт – амперните характеристики на полиимидни слоеве

На Фиг. 21 са представени зависимостта на съпротивлението от условията на получаването полиимидните слоеве. В частта, където е изпълнен закона на Ом, или U/I е линейна функция (дисертацията Фиг. 41, 42), съпротивлението може да се определи от известната формула $R = U/I$. Прави впечатление, че съществуват условия при които съпротивленията на полиимидите съвпадат за двата типа слоеве – Фиг. 21 колони 1 и 2. Диапазона на разликите е 4-5 порядъка (Фиг. 21 колони 1,2 и 5). Очевидно е, че в зависимост от условията на получаване на слоевете може да се влияе на тяхното съпротивление. Така например при анодно напрежение 100 V и 0.6A съпротивлението е около $10^{11} \Omega$. Също така близка стойност се получава и за слоеве без плазмено асистирано отлагане. Установена е следната зависимост, че колкото анодният ток е по висок толкова съпротивлението е по – ниско. Предполагаме че при висок аноден ток се получават и слоеве с включени въглеродни или карбонизирани частици, които променят съществено съпротивлението им [31] .

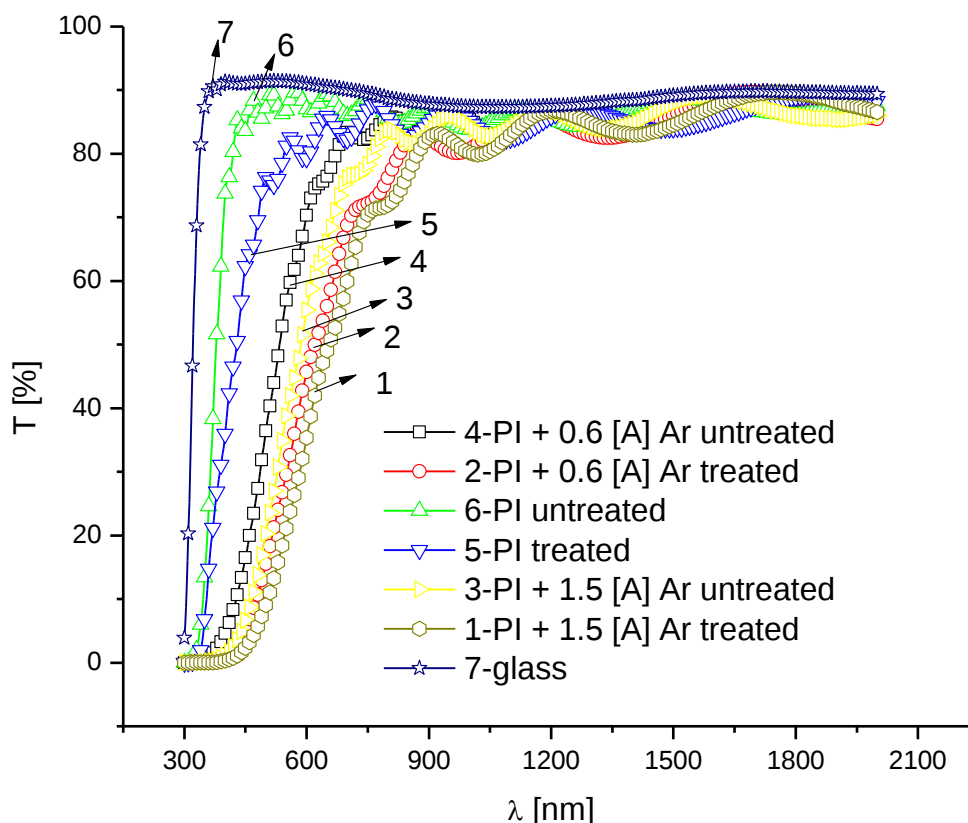


Фиг.21 Зависимост на съпротивлението от условията на получаване.

Отчитайки повишаването на микротвърдостта и получаването на слоеве без онечиствания – от FTIR спектъра и увеличаване на проводимостта на слоевете при

различните условия на получаване, може да се заключи, че плазмено асистирано отлагане спомага да се образуват дълги вериги с множество връзки между тях. Тези допускания се подкрепят и от силното изместване на абсорбционният ръб към дълговълновата област. В този случай по всяка вероятност принос за батохромният ефект имат образуващите се комплекси с пренос на заряд, което се потвърждава от установеното уплътняване на слоевете [4] .

Когато молекулите на органичното вещество съдържат хромофорни групи, формиращи система със спрегнати π - връзки, в UV -спектъра на съединението се появява нов абсорбционен максимум. Този нов абсорбционен максимум се намира при по-големи дължини на вълната (λ) в сравнение със спектъра на индивидуалните хромофорни групи които съдържат неспрегнати π - връзки. Това явление е познато като батохромен ефект. При PI -слоеве, получени в присъствието на асистиращия процес, оптичните спектри показват засилен батохромен ефект (Фиг.22), в сравнение със стандартните условия на получаване. Както се вижда от графиката – Фиг. 22 криви 3 и 4, колкото токът е по-голям, толкова и отместването е по голямо към дълговълновата област. При толкова чувствително отместване на спектрите на пропускане, се предполага, че в зависимост от условията на получаване (различно U_a и I_a), ще има влияние и другите свойства (проводимост, прозрачност, микротвърдостта, повърхностна енергия и др.) на полиимидният филм.



Фиг.22. Оптични спектри (1200 nm) PI -слоеве: **1, 2, 3, 4** – PI -слоеве, получени в присъствието на асистиращия плазмен процес; **5 и 6** – PI -слоеве, получени без асистираното плазмено въздействие; **1, 2 и 5** – PI -слоеве, третирани 5 min микровълново след отлагането им във вакуум и 15 min термично при $300^{\circ}C$ във въздух; **3, 4 и 6** – PI -слоеве, нетретирани след вакуумното им отлагане.

Този експериментален факт би могъл да се дължи на това че:

- имидизацията на слоевете, получени в присъствие на асистиращия процес е много по-ефективна;
- при плазмено асистираното отлагане предполагаем, че поради силното енергетично въздействие, молекулите на слоевете са по-добре пространствено подредени и тази подредба подпомага образуването на комплекси с пренос на заряд; възможно е да се достигне до формиране и вграждане на въглеродни или карбонизирани частици, които подпомагат електронният трансфер да се реализира при по-ниска енергия.

Разглеждайки получените до тук резултати за плазменото асистирано отлагане може да се обобщи, че при плазмено асистирано отлагане на прекурсорите:

- се стига до драстична промяна на морфологията на слоевете на прекурсорите, те стават по – финнозърнести, по-гладки и по – плътни, вероятно и в резултат на полимеризация.
- при $U_a=120V$ и $I_a=0,6A$ без допълнително третиране са получени слоеве от полиимид– Фиг. 19. Установени са чрез *FTIR спектроскопия* всички ивици на имидният пръстен ($1380, 1720, 1780\text{ cm}^{-1}$).
- в зависимост от условията за генериране на плазмата са получени полиимидни слоеве с различно съпротивление т.е. възможно получаване на слоеве с управляема проводимост.
- поради вероятното образуване и изменение количеството на свободните обеми в слоя се променя диелектричната им константа.
- се наблюдава отместване на абсорбционният ръб към големите дължини на вълните на спектъра. Вероятна причина за този резултат е делокализация на π електрони (образуването на комплекси с пренос на заряд), което води до намаляване на забранената им зона [24] или батохромно отместване.
- може да се приеме, че влиянието на плазмата е подобно на термичното третиране, защото води до отместване на абсорбционният ръб, увеличаване на степента на имидизация, увеличаване на микротвърдостта, и проводимостта на слоевете в зависимост от условията на плазменото третиране. Открива се възможност чрез подбор на прекурсорите и внимателно управление на енергията на плазмата, вида на газа който се йонизира, да се създадат условия за дизайн на полимери с желани параметри и свойства.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Направен е критичен анализ на съществуващите данни относно актуалността за приложение на полиимидни филми в областта на материалознанието и нанотехнологиите. Със своите неоспорими качества и съчетание от свойства – висока термична стабилност и висока химическа устойчивост, висока оптическа пропускливост и способност за вграждане на примеси, възможност за промяна на диелектричната константа в зависимост от методите и условията на формиране и третиране на филмите и др., полиимидите са привлекателни за приложение като, бариерни, защитни слоеве, а напоследък и като матрица в композитни системи. Описани са предимно два метода за получаване на полиимидни филми от изходни диамини и дианхидриди. И по двата метода /„мокър“ и „сух“- виж 2 глава/, най-често използвани прекурсори са оксидианилин /ODA/ и пиромелитов дианхидрид /PMDA/.

В литературния обзор е показано, че от състава на прекурсорите и метода на получаване, до голяма степен зависят и някои от свойствата на крайния продукт – полиимид. Т.е. чрез подходящ избор на прекурсори и технологични решения е възможно вариране в сравнително широки граници на някои параметри на полиимида – състав, степен на имидизация, електрически, механични и др. характеристики. И при двата метода, общоприето е схващането, че между прекурсорите протича реакция с междинен продукт полиамидна киселина. Неизбежно се явява по-нататъшното термично третиране до 5-6 часа, с цел протичане на реакцията до по-пълно взаимодействие на прекурсорите за получаване на полиимид с по-висок добив.

Интерпретацията на получените резултати и направените при това изследване предположения относно хода на реакцията между ODA и PMDA са на базата на общоприети представи от кинетичната теория, че скоростта на една реакция зависи главно от енергетичния фактор, т.е броя на ударите между частиците на реагиращите вещества. Скоростта на реакцията зависи още от така наречения фактор на ориентация (вероятен пространствен фактор) между частиците на реагентите. Той обуславя вероятността за подходящото пространствено ориентиране на реагиращите молекули, необходимо за извършването на ефикасни удари между тях.

От съпоставянето на особеностите на двата основни метода за получаване на полиимидни филми („мокър“ и „сух“) са обосновани неоспоримите предимства на вакуумното отлагане на прекурсорите („сух“ способ). И при този метод, за ускоряване и по-пълно протичане на синтеза до полиимид, се изисква допълнително термично третиране. Тогава, логично следва следния въпрос. След като за ускоряване хода на реакцията и за по-пълна имидизация е необходимо термично третиране, т.е. енергетично въздействие, не е ли възможно прилагане на друг вид енергетично третиране?

Предпочетеният метод за получаване на полиимидни слоеве и всяко предлагано енергетично третиране се основават на известни физически закономерности и достъпни технологични възможности и най –общо се състоят в следното:

А/използване на вакуумни методи за отлагане на полиимидни слоеве;

Б/относно алтернатива на термичното енергетично въздействие с оглед ускоряване и по-пълно протичане на поликондензационната реакция на прекурсорите ODA и PMDA до полиимид са:

- изследвани възможностите за прилагане на микровълново въздействие;
- осъществено е и изследвано взаимодействието на прекурсорите при електронно и плазмено асистирано отлагане.

С оглед изложеното дотук относно приложимостта на с или без асистирано вакуумно отлагане е необходимо да обърнем внимание на следното. Съществува силна зависимост от скоростите на изпарение на прекурсорите, тока и напрежението на анода и вакуума при който протича конкретният експеримент. Чрез тях се контролира силата, продължителността и броя удари на прекурсорите с участието или не на йони и електрони. По този начин може да се контролира подвижността и прегрупиране на отложените частици, както и старта, скоростта и хода на реакцията върху подложката. Опитът показва, че плазменото асистирано отлагане при което прекурсорите преминават през плазмата и се отлагат на подложката е отличен метод за контролирана модификация на изходните вещества а и на синтез на нови продукти.

V. ИЗВОДИ

- Установено е, че поликондензационната реакция между прекурсорите PMDA и ODA, освен с термично стимулиране протича до полиимид и чрез алтернативно енергетично въздействие като микровълново, електронно и плазмено.
- Реакцията на взаимодействие на изходните отложени органични филми от прекурсорите ODA и PMDA след термично стимулиране е интерпретирана като поликондензационна с частична дехидратация до формиране на имидни връзки в линейната полимерна молекула. Логично е доказано предположението, че при такъв ход на реакцията, освен термично стимулиране е възможно и осъществяването на алтернативно енергетично въздействие в отделни етапи от формиране и третиране на слоевете.
- Използваните експериментални методи позволиха получаването на убедителни резултати за доказване състава, структурата на изходните и крайни продукти, което е дискутирано като предпоставки за възпроизводимост на свойствата на полиимидните слоеве.
- Представени са оригинални резултати за:

- съществено съкращаване на технологично необходимото време за по-пълна имидизация при микровълново третиране на вакуумно отложени тънки органични слоеве,
- подобряване на някои от изследваните свойства на полиимидните слоеве, като повишена плътност и съответно микротвърдостта, структурни промени и съответно изместване на абсорбционния ръб, степен на омокряне, електрофизични свойства и т.н., за слоеве получени с електронно или плазмено асистирано отлагане.
- Получените резултати и зависимости са интерпретирани въз основа на състав, структура, степен на имидизация, наличие на радикали, химически и механични дефекти, които обуславят и локализацията на π електроните в молекулите на полиимида, като последните са отговорни и за образуването и подвижността на комплекси с пренос на заряд.
- Значими и в някои отношения пионерни са извършените дейности по конструиране, изработване и приложение на:
 - електронно-механична софтуерно управляема система с обратна връзка за контрол на процеса на нагряване на изпарителите, скорости на отлагане и крайни дебелини на прекурсорите с оглед получаване на слоеве с възпроизводим състав, структура, минимум химически и механични дефекти;
 - съпътстващи блокове и самостоятелни уникални апаратури, за осъществяването на основната задача в докторантурата по прилагане на алтернативно енергетично въздействие за протичане на реакцията между подбраните прекурсори оксидианилин и пиромелитов дианхидрид.

VI. ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Дисертационният труд обобщава изследвания и постижения по прилагането на асистиращи процеси при вакуумното отлагане на тънки полиимидни слоеве. Основни приноси са формулирани както следва:

- Демонстрирани са възможностите за прилагане на микровълново, електронно и плазмено въздействие като енергетично асистиращи процеси при вакуумно отлагане на тънки полиимидни филми.
- За първи път е осъществен синтез на полиимид чрез плазмено асистирано термично изпарение на прекурсорите във вакуум.
- Конструирана и изработена е апаратура за компютърно управление и автоматизиран контрол на параметрите на изпарителния процес при вакуумното отлагане на PMDA (пиромелитов дианхидрид) и ODA (4,4'-оксидианилин) като прекурсори за получаване на слоеве от полиимид.
- Постигнато е съкращаване със 74% на технологичното време за имидизация, чрез прилагане на комбинирано микровълново и термично третиране.
- Изяснено е влиянието на енергетично асистиращи процеси върху механичните, оптични и електрични свойства на тънки филми от полиимид, което разкрива възможности за тяхното управление в желана посока.

VII. ЦИТИРАНА ЛИТЕРАТУРА

1. F. Kajzar, J. Swalen, CRC Press, p.112-135 (1996).
2. A. Georgiev, V. Strijkova, D. Dimov, E. Spassova, J. Assa, G. Danev, Solid State Phenomena **159**, 141-144 (2010).

3. C. Wong. "Polymers for Electronic and Photonic Applications", Academic Press, San Diego California, USA (1993).
4. H.Yen, Ch. Tsai, P.n Wang, J. Lin and G. Liou, RSC Adv., **3**, 17048-17056 (2013).
5. Y. Strunskus, M. Grunze, "*Polyimides—fundamentals and applications*". In: Crosh M, Mittal K, editors. New York: Marcel Dekker, pp. 187–205 (1994).
6. E. Spassova, Vacuum **70**, 551-561 (2003).
7. Salem J, Sequeda F, Duran J, Lee W, Yang R. *Journal of Vacuum Science and Technology part A* **A4**: 369, (1986).
8. M. Iijima, Y. Takahashi, *US Patent* 4624867 (1986).
9. S. Hosseini, M. Omidkhah, A. Moghaddam, V. Pirouzfard, W. Krantz, N. Tan, Separation and Purification Technology **122** 278–289 (2014).
10. A. Georgiev, V. Strijkova, D. Dimov, E. Spassova, J. Assa, G. Danev, Solid State Phenomena **159**, 141-144 (2010).
11. K. Kim, S. Choi, S. Kim, J. Cho, C. Whang, H. Choe, H. Jung, D. Lee, J. Lee, *Journal of Materials Science* **28** ,1537 (1993).
12. F. Raymo, *Nanomaterials Synthesis and Application: Molecule-Based Devices*"*Handbook of Nanotechnology*" Springer Berlin Heidelberg, p.13-42 (2007).
13. "Microwave Assisted Organic Synthesis", Ed. J. P. Tierney and P. Lidstroem, Blackwell Publishing Ltd (2005).
14. P.Kang, Y. Jeon, J. Jeun, J. Shin, Y. Nho, Journal of Radiation Industry, **14(5)**, 672–6754 (2008).
15. Y. Tsai, Y.-H. Kuo and D. R. Harding, J. Appl. Phys. **99**, 064910 (2006).
16. A. Atta, Arab Journal of Nuclear Science and Applications, **46(5)**, 115-123 (2013).
17. S. Cho, T. Nguyen, J. Boo, J. Nanosci .Nanotechnol. **11(6)** 5328-33 (2011).
18. A. Evans, Amberly, J. Dennison, G. Wilson, and J. Dekany, Justin, IEEE Int. Conf. on Solid Dielectrics. Posters. Paper 17, http://digitalcommons.usu.edu/mp_post/17. (2013)
19. D. Dimov, I. Jivkov, E. Spassova, J. Assa, P. Dineff and G. Danev, ANNUAL JOURNAL OF ELECTRONICS, 212-214(2009).
20. D. Dimov, A. Georgiev, E. Spassova, I. Karamancheva, G. Danev, Proc. 8-th Int. Conf. on Electron Beam Technologies, 180-182 (2006).
21. D. Dimov, E. Spassova, I. Karamancheva, I. Zhivkov, G. Danev, Vacuum, **76**, 223-226 (2004).
22. D. Dimov, E. Spassova, J. Assa and G. Danev, JOAM,**11(10)**, 1436 – 1439 (2009).
23. W Kemp, "Organic spectroscopy", Ed. Macmillan Heriot-Watt University Edinburgh, (1985).
24. V. Kumar, P. Goyal, R. Gupta and Sh. Kumar, Advances in Applied Science Research, **2** (2): 79-85 (2011).
25. S. Mason, Molecular Opticle Activity and Chral discription, Cambrige University Press, 51-58, (1982).
26. D. Owens, R. Wendt, J. Appl. Polym. Sci. **13**, 1741 (1969).
27. D. Kaelble, K. Uy, J. Adhesion **2**, 50 (1970).
28. G. Maggioni, S. Carturan, V. Rigato, G. D. Mea, Surface and Coating Technology **142-144**, 156-162 (2001).
29. S. M. Kang, W. J. Park and D. H. Yoon, Journal of the Korean Physical Society, **54(3)**, 1156-116 (2009).
30. S. Kitova, M. Minchev, G. Danev, JOAM **7(1)**, 249 – 252 (2005).
31. N. Rangelov, J. Assa, E. Spassova, G. Danev, Vacuum, **51(2)** 193-197 (1998).

Списък на научните трудове, включени в дисертацията

1. D. Dimov, A. Georgiev, E. Spassova, I. Karamancheva, G. Danev, "Soft Electrons and Low Energy Polyimide Precursor Molecules. Collision and Formation of Nanocomposites of a New Density", Proc. 8th Int. Conf. on Electron Beam Technologies, 180-182 (2006).
2. D. Dimov, E. Spassova, I. Karamancheva, I. Zhivkov, G. Danev, "Electron-assisted deposition of thin organic layers", Vacuum, **76**, 223-226 (2004).
3. D. Dimov, V. Denishev, E. Spassova, Y. Shopov, G. Danev. "Microwave Processes as a TOOL for Material Engineering", Proc, Fifteenth Int. Sci. and Appl. Sci. Conf. ELECTRONICS ET, 89-93. (2006).
4. D. Dimov, A. Georgiev, E. Spassova, I. Karamancheva, Y. Shopov and G. Danev, "Microwave assisted processes for producing thin layer materials in the field of nanotechnologies", JOAM, **9**(2): 494-499 (2007).
5. D. Dimov, I. Jivkov, E. Spassova, J. Assa, P. Dineff and G. Danev, "Ion-Assisted Processes – a Novel Tool for Accomplishing of Physical Deposition of Organic Layers", Annual J. Electronics, pp. 212-214 (2009) ISSN 1313-1842.
6. D. Dimov, E. Spassova, J. Assa and G. Danev, "Ion beam assisted physical deposition of polyimide, JOAM, **11**(10), 1436 – 1439 (2009).
7. D. Dimov, A Georgiev, E Spassova, J Assa and G Danev, „Ion – beam assisted process in the physical deposition of organic thin layers“, Journal of Physics: Conference Series 223 (2010)

Списък на научните мероприятия свързани с дисертацията

1. D. Dimov, E. Spassova, I. Karamancheva, I. Zhivkov, G. Danev, "Electron-assisted deposition of thin organic layers", VEIT, 2003, poster.
2. D. Dimov, A. Georgiev, E. Spassova, I. Karamancheva, G. Danev, "Soft electrons and low energetic polyimide precursor molecules, collision and formation of nanocomposites with a new destiny", 8-th International Conference on Electron Beam Technologies, Varna, 2006 poster.
3. D. Dimov, A. Georgiev, E. Spassova, I. Karamancheva, Y.S hopov ,G. Danev, "Microwave Assisted Processes for Producing Thin Layer Materials in the Field of Nanotechnologies", 14 th International school on condensed matter physics, 2006, Varna, poster.
4. D. Dimov , E. Spassova , A. Georgiev, I. Karamancheva, J. Assa, G. Danev, "Directed modification of the vacuum deposited polymer layer properties by energy-stimulated processes", Fifteenth International Summer School VEIT, Sozopol, 2007 poster .
5. D. Dimov, A. Georgiev, E. Spassova, J. Assa and G. Danev, "Ion - beam assisting process in the physical deposition of organic thin layars", International Conference on Electron Beam Technologies , Sunny Beach, 2009, poster.
6. D. Dimov, I. Jivkov, E. Spassova, J. Assa, P. Dineff, G. Danev, "Ion-Assisted Processes – a Novel Tool for Accomplishing of Physical Deposition of Organic Layers", ET, Созопол, 2009, poster.
7. D. Dimov, A. Georgiev, E. Spassova, J. Assa, P. Dineff and G. Danev, "Physical deposition of thin polyimide layers by applying an argon plasma assisted process", 16th ISCMP-

8. D. Dimov, "Deposition of polyimide layers by applying argon plasma", Bulg. Chem. Commun., 45, Special Issue B, 189-193 (2013), poster