

**БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ОПТИЧЕСКИ МАТЕРИАЛИ
И ТЕХНОЛОГИИ**



“Акад. Йордан Малиновски”

Величка Йорданова Стрижкова-Кендерова

**Вакуумно отложени полиимидни слоеве – свойства и
възможности за приложение**

Автореферат

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

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

София, 2014

Величка Йорданова Стрижкова-Кендерова

**Вакуумно отложени полиимидни слоеве – свойства и
възможности за приложение**

АВТОРЕФЕРАТ

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

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

Научен ръководител: Доц. д-р Генчо Данев

Научно жури:

1. Доц. д-р Юлита Дикова, ИОМТ-БАН
2. Доц. д-р Генчо Данев, ИОМТ-БАН
3. Проф. д-тн Тодорка Владкова, ХТМУ-София
4. Проф. д-р Петър Динев, ТУ-София
5. Доц. д-р Съби Върбанов, ИОХЦФ-БАН

София, 2014

Дисертационният труд е написан на 157 печатни страници, включва 89 фигури и 21 таблици. Цитирани са 215 литературни източника.

Дисертационният труд е обсъден на редовно заседание на Колоквиума на Институт по оптични материали и технологии „Акад. Йордан Малиновски” състояло се на 20.03.2014 г.

Защитата на дисертационния труд ще се проведе на 24.06.2014.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).

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ И ОЗНАЧЕНИЯ:

PI	полиимиди
PMDA	пиромилит дианхидрид
ODA	4,4-оксидианилин
CTC	комплекси с пренос на заряд
PAA	полиамидокарбонова (полиамидна) киселина
VPD	отлагане от газова фаза
FTIR	инфрачервена спектроскопия
ϵ_r	диелектрична константа
SEM	сканираща електронна микроскопия
ITO	индиево-калаен оксид
LM	линейно движение
PR	планетарно ротиращо движение
TGA	термо-гравиметричен анализ
DTA	диференциален термичен анализ
Pcs	фталоцианини
CuPc	меден фталоцианин
H₂Pc	безметален фталоцианин
n	показател на пречупване
λ	дължина на вълната
d	дебелина на слоя
T	коefficient на пропускане
MHk	микротвърдост по Кноор
R	електрично съпротивление
RH	относителна влажност на въздуха

1. УВОД

Органичните полимерни материали под формата на слоеве с дебелини в широк интервал (от nm до μm) изпълняват важна роля в микроелектрониката, оптоелектрониката, информационните технологии, оптиката, нелинейната оптика, сензорната техника и др [1-4]. Непрекъснато възникващите нови потребности на интензивно развиващите се отрасли на техниката поставят нови и нови задачи в направленията, свързани със синтеза и технологичните процеси за формиране на тънки полимерни слоеве с желани свойства. Ето защо, изследванията в тази посока се провеждат с все по-голяма интензивност и в широки мащаби – в индустрията и изследователски лаборатории. Подобни изследвания се налагат и поради обстоятелството, че към някои тънки, полимерни слоеве се поставят изисквания за притежаване на физични и химични параметри, чието съчетание трудно може да се постигне единствено посредством изменение на химичния им състав.

Едни от най-перспективните и широко приложими органични материали е групата на ароматните полиимиди – въгледороди, притежаващи химична, термична и механична стабилност и не на последно място отлични диелектрични свойства [5]. През последните години изследователите полагат значителни усилия при разработването на методи, които дават възможност да се управляват свойствата на органичните слоеве в процеса на получаването им. Преминаването към дебелини на слоевете в наномикронния диапазон налага прилагането на други подходи за тяхното нанасяне. Едно ефективно технологично решение за получаване на органични слоеве в този интервал е методът за отлагане от газова фаза. Този метод дава възможност за нанасяне на равномерни по дебелина слоеве върху разнообразни варианти на подложките. Възможността да се реализира изпарение на всеки един от двата мономер на полиимида и да се осъществи поликондензация върху повърхността на съответната подложка представлява една перспективна научно-технологична задача. Отпада необходимостта от търсенето на решения за използването на разтворители, които в много от случаите са силно токсични или агресивни.

Прилагането на физичен метод на отлагане на слоеве от органичен продукт с висока химическа устойчивост и инертност, оптична пропускливост в широк спектрален диапазон и отлични диелектрични свойства, превръща полиимида и в атрактивна среда (матрица) за получаването на нови нанокomпозитни материали. Това налага активно изследване на методите за получаването им и пълното охарактеризиране на тънките полиимидни слоеве.

Успешното решаване на тази задача изисква изследване на различни варианти на изпарение на мономерите и провеждане на термичния процес на синтез. Използването на разнообразни, съвременни методи за изследване на оптичните, електричните и микромеханични свойства на слоевете би довело до изясняване влиянието на отделните параметри от многофакторната система вакуумно изпарение/термично стимулиран синтез и получаване на така необходимите за практиката полиимидни слоеве с определена структура и свойства.

Като се има предвид всичко това, настоящият дисертационен труд си поставя за цел ***изследване на оптичните, електрични и микромеханични свойства на тънки слоеве от полиимид в зависимост от параметрите на метода за получаване – вакуумно отлагане и твърдофазен синтез. На базата на получените резултати ще бъдат проучени възможностите за практическо приложение на изследваните полиимидни слоеве.***

За постигане на тази цел е необходимо решаването на следните задачи:

1. Намиране подходящи условия за възпроизводимо вакуумно отлагане на мономерите за получаване на полиимидни слоеве с дебелина в диапазона от 30 до 1000 nm.
2. Изследване влиянието на промяната на условията на вакуумната кондензация върху свойствата на получените полиимидни слоеве. Прилагане на разнообразни технологични решения към метода за вакуумно отлагане: планетарно-ротиращи или линейно движещи се подложки, последователно или едновременно отлагане на мономерите.
3. Изследване влиянието на отклоненията от стехиометричното съотношение на изходните мономерни върху свойствата на получените полиимидни слоеве.
4. Изследване влиянието на процеса на термично третиране на отложените слоеве върху свойствата им.
5. Изследване влиянието на остатъчната атмосфера от инертен газ във вакуумната камера върху свойствата на полиимидните слоеве.
6. Изследване възможности за приложения на вакуумно отложените полиимидни слоеве.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ПОСТАНОВКА

•Мономери, използвани за вакуумното получаване на полиимидни слоеве

Изследваните в настоящата дисертация полиимидни слоеве се получават чрез едновременно изпарение на изходните мономерни във вакуум. За целите на експериментите за получаване на полиимидните слоеве бяха избрани следните мономерни на фирмата MERCK:

4,4' – oxydianiline - $C_{12}H_{12}N_2O$ - (**ODA**);
pyromellitic dianhydride - $C_{10}H_2O_2$ – (**PMDA**)

•Подложките, използвани при получаване на експерименталните образци за отделните изследвания, бяха:

- стъклена – натриево-калциева (soda-lime), почистена по разработена в ИОМТ методика
- кварцова – за целите на оптическите изследвания, почистена по разработена в ИОМТ методика

- стъклена с отложени гребеновидни електроди от Ag или Au, или с електропроводящ слой от ИТО, за електрическите изследвания
- Si шайби n-type (111), дотирани с Sb до $N_D \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ и p-тип (100) Si шайби, дотирани с B до $N_A \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, за капацитивните изследвания, почистени по специална технология
- KBr – таблетка за спектроскопски изследвания (FTIR).

2.1. Вакуумно отлагане на тънки PI слоеве – формиране на експерименталните образци

Полиимидният слой се получаваше чрез съвместно вакуумно изпарение на двата изходни мономера – PMDA и ODA в строго спазвано стехиометрично съотношение 1:1. Върху подложката се отлагаха полиамидкарбоксилна киселина (РАА) и нереагирани мономерни молекули. След няколко часово термично въздействие протича реакцията на полициклодехидратация – имидизация, при което се образува полиимидният слой.

Изпарението на мономерите PMDA и ODA беше осъществено от два независими източника – Кнудсенов тип с електрорезистивно нагряване. Експериментално беше определена оптималната температура на изпарение за ODA – 100-110 °C и 120-145 °C за PMDA, при която се постигат скорости на отлагане на газовия поток в границите от 0,2 до 2 Å/s. По-високи скорости на изпарение (над 2 Å/s) са свързани с нарастване дефектността на слоевете, изразяващи се със силно проявени вътрешни напрежения – пукнатини, пробиви в слоя, кристални зони. Слоевете бяха отлагани върху подложки със стайна температура. Вакуумът във вакуумната камера се поддържаеше 10^{-4} Pa. Той се създава от вакуумен пост с механична помпа за предварителен вакуум и паромаслена дифузионна помпа за висок вакуум.

След вакуумното отлагане на изходните мономери и прилагане на термично третиране получените слоеве се трансформират в полиимид.

За целите на изследването бяха възприети два начина на движение на подложката спрямо източниците на изпарение:

- ✓ линейно движение - (LM)
- ✓ ротиращо планетарно - (PR)

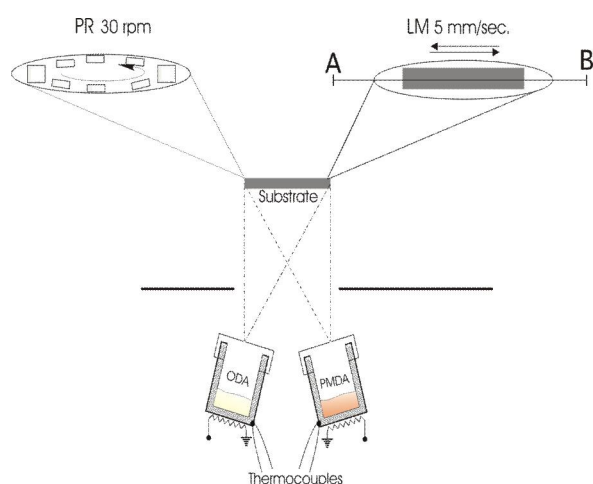
Промяната на условията при изпарение на мономерите върху планетарно ротираща подложка беше постигната чрез:

❖ послойно изпарение на нанослоевете от мономерите ODA и PMDA. Цел на експеримента е получаване на тънки (под 70 nm) полиимидни слоеве, изградени от последователно отлагани мономерни монослоевете с дебелина 0,5–0,6 nm.

❖ контролирано въвеждане на инертен газ във вакуумната камера. Цел на експеримента е създаване на нанопореста структура в полиимидния слой. Очаква се промяната в структурата да доведе до промяна в свойствата на получените слоеве, например намаляване на диелектричната константа на получените PI слоеве спрямо тази на т.н. плътен слой.

2.1.1. Формиране на полиимидни слоеве върху линейно движеща се подложка

Отлагането на слоевете върху линейно движеща се подложка се извършваше във вакуумна инсталация ПИ-21. Подложката преминава с фиксирана скорост – 5 mm/s, на разстояние 10 cm (по нормалата) от двата последователно монтирани източника на изпарение (фиг. 1 дясно). Молекулните потоци от двата източника се припокриват и се отлагат едновременно, като падат перпендикулярно върху движещата се подложка. Слойт се изгражда при многократно преминаване на подложката над източниците на изпарение – слой по слой (layer-by-layer). Контролът на скоростите на отлагане на всеки един от мономерите се осъществява посредством кварцови микровезни.



Фигура 1.

Схема на експерименталната постановка за отлагане на полиимидни образци: дясно – линейно движеща се подложки (LM); ляво – планетарно ротиращи подложки (PR)

2.1.2. Формиране на полиимидни слоеве върху планетарно ротиращи подложки

Отлагането на PI слоеве се извършваше във вакуумна инсталация УВН-2. Инсталацията притежава система за т.н. калотно, ротиращо движение на подложките спрямо източниците на изпарение. Двата източника на изпарение са монтирани на опорната плоча на реципиента. Скоростта на въртене на калотите спрямо централната ос след оптимизиране беше 30 r.p.m./min (фиг. 1 ляво). При планетарно движение на подложката слоевете се изграждат непрекъснато, като двата потока се смесват в обема на вакуумната камера и падат под ъгъл спрямо подложките. Контролът на скоростите на отлагане на всеки един от мономерите се осъществява посредством кварцови микровезни.

2.1.3. Формиране на PI слоеве върху планетарно ротиращи подложки и система за послойно отлагане на изходните мономер

С цел постигане прецизно изпарение на двата мономера на полиимида беше разработена система за контролируемо последователно изпарение от всеки един от двата източника*.

Разработената схема представлява отворена система за автоматично регулиране на заслоните над изпарителите, предназначена да закрива последователно ту единия, ту другия източник на мономерите. Времената на

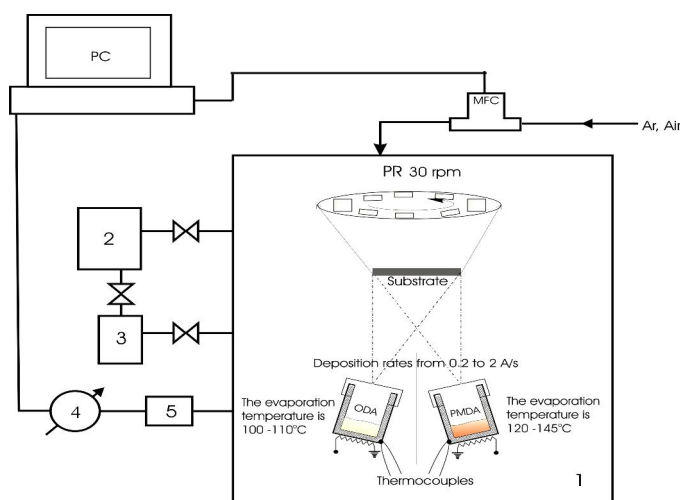
* Авторът благодари на гл. ас. Владимир Денишев за разработване и конструиране на механизма.

престой са оптимизирани на $t_1 = t_2 = 1,2$ s. Периодът на превключване е $T = t_1 + t_2 = 2,4$ s. Чрез използването на описаната по-горе система бяха получени образци с интегрална дебелина 30 - 300 nm.

2.1.4. Формиране на полиимидни слоеве върху планетарно движещи се подложки в атмосфера на инертен газ във вакуумната камера

Известно е, че чрез въвеждане на инертен газ с контролирано налягане по време на отлагането на въглеродни слоеве се постига промяна в структурата им. Получените по този метод слоеве са нанопорьозни, с плътност по-малка от $0,2 \text{ g/cm}^3$ [6]. Наличието на инертен газ във вакуумната камера води до намаляване кинетичната енергия на отлаганите въглеродни клъстери и ограничава свободния им пробег. Това ни даде основание да очакваме, че въвеждане на инертен газ във вакуумната камера ще доведе до изграждане на полиимидни слоеве с променена структура, следователно и свойства.

Във вакуумна инсталация УВН-2 бяха получени експериментални образци чрез отлагане на полиимидните мономери при контролирано въвеждане на инертен газ (фиг. 2). Бяха получени образци при вакуум около 10^{-2} Pa (остатъчна атмосфера от въздух) и в остатъчна атмосфера на инертен газ: Ar (М.т. 39,9), He (М.т. 4) и N (М.т. 14) при вакуум във вакуумната камера около 10^{-2} Pa.



Фигура 2.

Схема на вакуумната система за формиране на полиимидни слоеве в контролирана атмосфера на инертен газ:

MFC – Mass Flow Controller;
PC – персонален компютър;
1- вакуумна камера;
2- дифузионна помпа;
3- нисковакуумна помпа;
4- вакуум метър;
5- високовакуумна глава

2.1.5. Формиране на композитни слоеве на база на полиимидна матрица

Благодарение на своята химична стабилност ароматните PI са добре познати полимери, използвани в нанотехнологиите за получаването на нанокомпозитни слоеве. Като “гост” в полиимидната матрица могат да бъдат включени различни видове материали – органични или неорганични, въглерод, силиций, алуминий, оксиди, соли, различни органични хромофори – например фталоцианин и др..

Изследваните от нас нанокомпозитни слоеве на базата на PI матрица бяха с вградени като “гост” компоненти въглерод или хромофор – фталоцианини.

За получаването на нанокомпозитни слоеве на база полиимидна матрица беше използвана следната техника:

- мономерите на PI матрица ODA и PMDA се изпаряваха от два независими източника от Кнудсенов тип. Температурата на изпарение беше 120-145 °C за PMDA и 100-110 °C за ODA.
- въглеродът се вграждаше в органичния слой чрез електродъгово изпарение и ерозия на спектроскопски графитов електрод, едновременно с изпарението на мономерите. Спрямо подложките зоната на контакта между електродите се намираше на разстояние около 120 mm (по нормалата). Слоеве се получаваха във вакуумна инсталация ПИ-21 като скоростта на отлагане на графита беше 0,5 nm/s.
- свободен от метал фталоцианин – $C_{32}H_{18}N_8(H_2Pc)$ и меден фталоцианин – $C_{32}H_{16}N_8(CuPc)$ се изпаряваха от Кнудсенов източник във вакуумна инсталация ПИ-21. Скоростите на отлагане на Pcs бяха в интервала от 0,2 nm/s до 1,5 nm/s.

Използваните органични багрила безметален фталоцианин (H_2Pc) и меден фталоцианин ($CuPc$) са търговски продукт с техническа чистота (Tokyo Kasei Chemical Industry Co., Ltd.). Те бяха пречиствани чрез сублимация при вакуум 1×10^{-3} Pa.

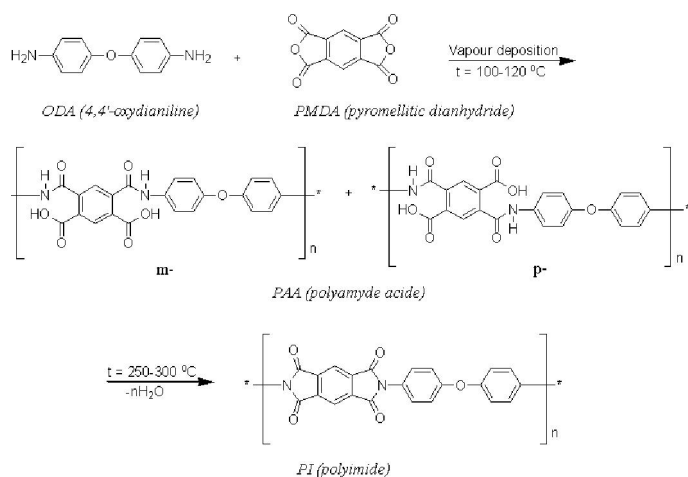
Получени бяха два типа композитни слоеве на база полиимид – фталоцианин: композитни слоеве PI/Pc – тип сандвич (в два вакуумни цикъла – вакуумна инсталация УВН и ПИ-21) и композитни слоеве PI/Pc (един вакуумен цикъл – вакуумна инсталация ПИ-21).

Термостойчивостта на Pc позволява безпроблемно провеждане на термично третиране на отложените композитни слоеве в продължение на 1 h при 200 °C, с цел имидизация на матрицата.

2.2. Термично третиране на получените експериментални образци

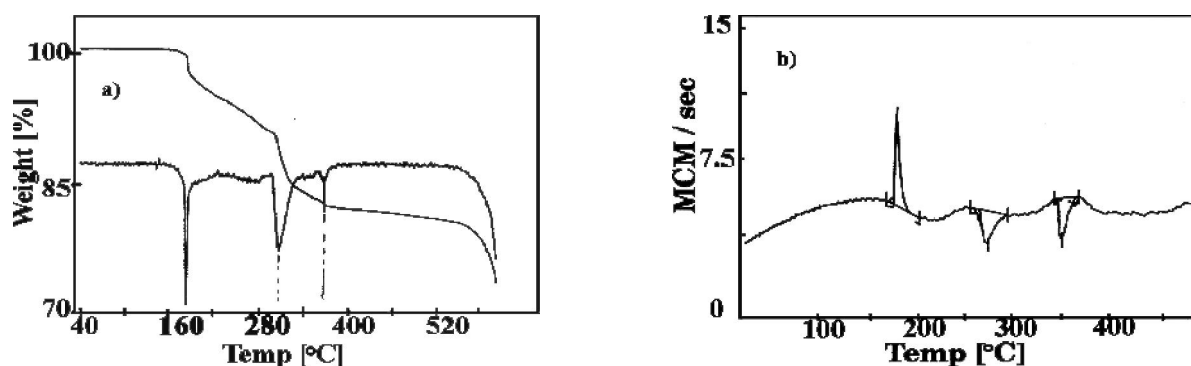
Целта на термичното третиране на вакуумно отложените образци е протичане на процеса на имидизация по представената на фиг. 3 схема. Полиамидната киселина (polyamic acid – PAA) в резултат на термичното третиране се трансформира в полиимид. Протича процес на циклодехидратация, при който се отделя вода и имидният цикъл се затваря.

В зависимост от условията на термичното третиране имидизационната реакция може да протича в различна степен. Като резултат полученият полиимиден слой може да съдържа остатъчни нециклични структури от PAA, които са хидролитично нестабилни и в крайна сметка водят до разрушаване на веригата [8]. Полиамидната киселина е междинен продукт при формирането на полиимида. Вследствие протичането на процеси на дисоциация или циклизация е възможно получаването на други съединения, наречени “химични дефекти” [9]. Процесът на термична обработка трябва да се проведе така, че тези дефекти да бъдат сведени до минимум, което ще осигури получаването на полиимидни слоеве с подходящи характеристики и високо качество на повърхността.



Фигура 3.
Схема на реакцията между ODA и PMDA до PAA и последваща циклодехидратация чрез термично третиране до PI. [7]

Чрез изследване на твърдофазната реакция на смес от мономерите в стехиометрично отношение с помощта на термогравиметричен анализ (TGA) и диференциален термичен анализ (DTA) беше търсен подходящият температурен режим на имидизация. Измерванията на образците бяха проведени в аргонова атмосфера, при температурен градиент 5 °C/min. На фиг. 4 са представени резултатите от двете изследвания.



Фигура 4. а) TGA, б) DTA криви на смес от мономерите на полиимида – ODA:PMDA – 1:1

TGA анализът (фиг. 4а) показва два ясно изразени пика при около 180 °C и 300 °C, придружени съответно с 3 и 9 % загуба на тегло. От разположението на пиковите от DTA анализа (фиг. 4) може да заключим, че екзотермичният пик (170-180 °C) е индикация за началото на химична реакция между мономерите, водеща до формиране на полиамидна киселина. Двата ендотермични пика при 277 °C и 352 °C показват протичане на имидизационни процеси. В резултат на реакцията се отделя вода (фиг. 3). От TGA кривата се вижда, че PI е стабилен до 520 °C.

Чрез анализ на получените резултати бяха прецизирани условията на термично третиране на отложените слоеве, а именно първи етап – 1 h при 170 °C и втори етап – 1 h при 250 °C или 1 h при 350 °C. Нашите резултати за условията на термично третиране съвпадат с тези, получени от Strunskus и Grunze чрез FTIR изследване [10].

2.3. Методи за охарактеризиране на получените полиимидни образци

Количеството на всеки един от отлаганите мономерни се определя от показанията на съответен кварцов осцилатор. От количеството на двата мономера се съди за съотношението им в отложените слоеве. Предвид следващата поликондензационна реакция това съотношение трябва да се поддържа 1:1, в противен случай единият от мономерите ще остане в излишък. По-голямото процентно съдържание на ODA в отложение слой внася специфични за себе си дефекти в слоя [11]. Отчитането на скоростта на отлагане с помощта на кварцов кристал се осъществява на базата на изменението честотата му на трептене в резултат на количеството отлагано вещество върху повърхността му. Изменението на честотата се определяше с помощта на INFICON XTM – за PMDA, с Automatic Deposition System – ADS-200 Kronos INC – за ODA и с INFICON XTM – за Pс или въглерод.

Контролно дебелините на слоевете бяха измервани с профиломерът Talystep на фирмата Rank Taylor Hobson. Точността на уреда е ± 5 nm.

Подходящият температурен режим на термично третиране беше установена чрез изследване на реакцията в твърдо състояние с помощта на TGA и DTA анализи на смес от мономерите в стехиометрично съотношение. Анализите бяха проведени в аргонова атмосфера, при температурен градиент $5^\circ\text{C}/\text{min}$. TGA анализът се извършваше на апарат TGS 2 на Perkin Elmer, в температурния интервал $40\text{--}580^\circ\text{C}$, а DTA анализът на апарат DTA-1700 на Perkin Elmer, в температурния интервал $40\text{--}450^\circ\text{C}$.

За оценка на степента на протичане на имидизационната реакция беше използвана инфрачервена спектроскопия (FTIR). Спектрите на изследвания слой, отложен върху таблетка от KBr, се регистрираха със спектрометър Perkin Elmer 1600, в областта $2000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$; при разделителна способност 4 cm^{-1} ; интервал 0,2. Степента на имидизация може да бъде определена индиректно чрез съотношението на абсорбциите (коригираните площи на ивиците) при 1723 cm^{-1} или 1376 cm^{-1} към 1500 cm^{-1} [12].

Повърхностната морфология и структурата на вакуумно отложените PI слоеве беше изследвана със сканиращ електронен микроскоп (SEM) Philips 515 в режим на изображение на вторични електрони (SEI), при ускоряващи напрежения до 20 kV.

Оптическото охарактеризиране на слоевете беше осъществено посредством снемане на спектрите на пропускане и отражение с помощта на UV-VIS-NIR спектрофотометър Cary 05E. Измерванията на коефициентите на пропускане T и отражение R бяха извършени в спектралната област $350\text{--}2000\text{ nm}$, с точност съответно 0,1 и 0,2 %. На основата на записаните спектри, използвайки метода на Swanepoel [13], беше определен коефициентът на пречупване на слоевете.

Микротвърдостта (M_{hk}) на слоевете беше определена посредством метода на Кноор. За изчисляване на M_{hk} беше използвана средната стойност от 10 измервания на отпечатъка на големия диагонал на призмата върху слоя. Измерванията бяха проведени при натоварване на призмата с тегло $P = 1,25\text{ p}$ (стандартни тегла в p единици, където $p \approx 1\text{ g}$), при време на проникване на призмата в слоя 12-15 s.

Специфичната електро-проводимост на получените PI слоеве беше определена чрез снемане на волт-амперните им характеристики. Постоянно-токовите измервания бяха осъществени с компютърно управляем електронетър Keithley 617, в условие на нисък вакуум, с цел елиминиране на влагата. Променливотоковите измервания бяха извършени с компютърно управляем уред HIOKI 3532 LCR HiTESTER.

Диелектричните свойства бяха изследвани чрез капацитивен напрежителен и резонансен метод. Полиимидните слоеве бяха отложени върху Si шайби. Горният електрод беше вакуумно отложен Al (през маска или литографски структуриран). Условиата на измерването и при трите метода бяха: подавано напрежение с честота $f = 1 \text{ MHz}$, температура на околната среда $t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, влажност на въздуха 40 %. Електрическите измервания по капацитивния метод се извършваха като подаваното на образца напрежение беше с Hewlett-Packard Digital LCR уред 427B и амплитуда в интервала от 0,2 до 1 V. Проводимостта на изследваните образци беше определена при плътност на тока приблизително $4 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ (електронетър Keithly 192 DMM). При резонансния метод беше използван RLC метър АСИК – 02, с автоматична калибровка на нулата. Грешката на обхвата, в който бяха проведени експериментите от 2 nF за измерване на капацитета, е 0,1 % от измерената стойност. При напрежителния метод измерванията бяха извършени с цифров генератор на напрежение, цифров волтметър с клас на точност 0,1 % за обхвата на провежданите измервания (100 mV).

Сензорният отговор на полиимидните слоеве по отношение на относителната влажност на въздуха RH % беше проследен в специално разработена в института климатична камера[†]. За целта беше измервано електричното съпротивление (R, Ω) като функция на RH %. Използван беше многоканален омметър (МКОМ) на фирмата National Instruments, който последователно сканира автоматично измервателните канали. Управлението на МКОМ се осъществява с програма, разработена в среда LabVIEW. За изучаване на кинетиката на сензорния отговор при скокообразна промяна в RH се проследяваше изменението на $R [\Omega]$ като функция на времето. Сензорът се поставяше последователно в малки затворени съдове над наситени разтвори на $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NaOH (които поддържат постоянно RH със стойности съответно 82 % и 6 %) и R се измерваше през интервал от 2 s.

3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

3.1. Технологични варианти на метода за вакуумно отлагане на полиимидни слоеве: планетарно ротиращо или линейно движение на подложките; съвместно или послойно отлагане на мономерите

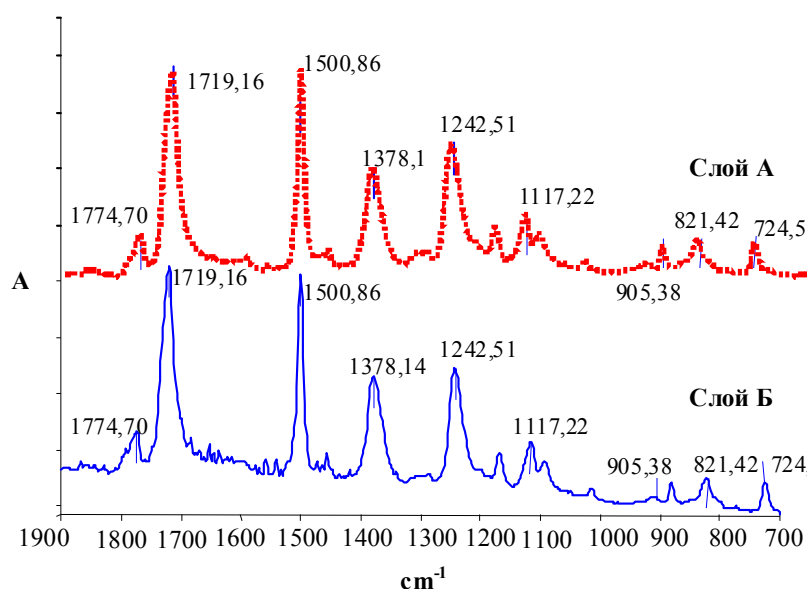
При формирането на изпарени органични материали важна роля за свойствата им играе поведението на подложката. Изследвани бяха полиимидни слоеве, отложени върху два варианта на позициониране на подложката в пространството спрямо източниците на изпарение: върху планетарно ротираща

[†] Авторът благодари на гл. ас. Биляна Георгиева и гл. ас. Ирена Подолешева за съдействието при проведеното изследване.

(PR) подложка и върху линейно движеща (LM) се подложка по система “совалка”. И при двата варианта на движение на подложката молекулните газови потоци се смесват и се отлагат едновременно върху тях.

- **Влияние на движението на подложката върху имидизацията на получените образци**

На фиг. 5 са представени FTIR спектрите на PI слоеве с дебелина 500 nm, получени върху линейно движеща се подложка (слой Б) и PI слоеве получени върху планетарно ротираща подложка (слой А). Образците са термично третирани 1h при 170 °C и 1 h при 250 °C.

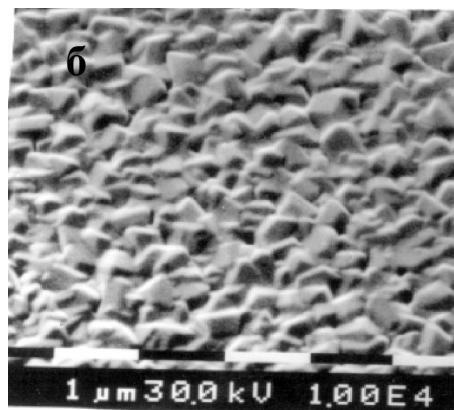
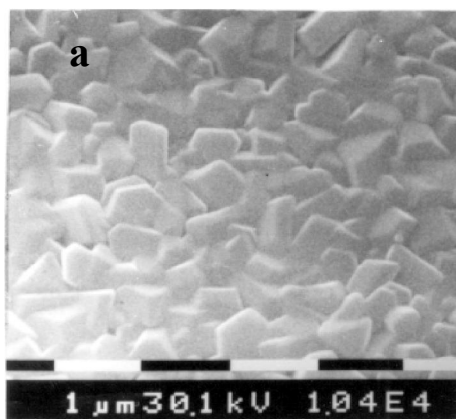


Фигура 5.
FTIR спектри на PI слоеве
получени върху планетарно
ротираща подложка – слой А
и върху линейно движеща се
подложка – слой Б

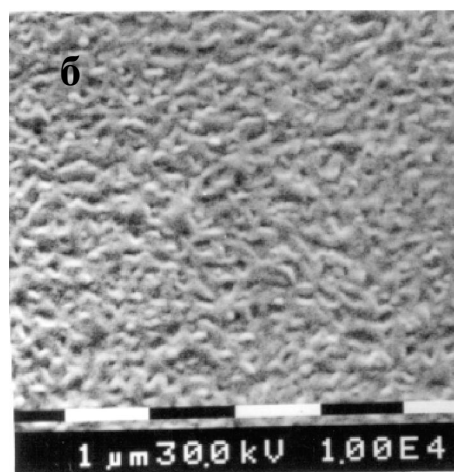
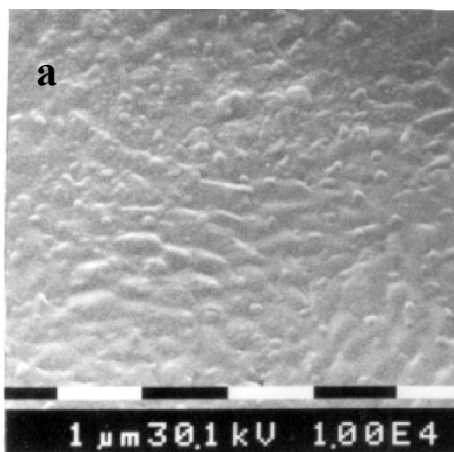
От представените спектри се вижда, че кривите са сходни, не се отличават по вида на характеристичните ивици. Ивиците, съответстващи на процеса на имидизация – около 1380 cm⁻¹ и около 1720 cm⁻¹, са с еднаква интензивност и площ. Може да се направи заключението, че начинът на движение на подложката спрямо източниците на изпарение (линейно или ротиращо) не оказва влияние върху имидизационните процеси.

- **Влияние на движението на подложката върху морфологията на получените образци**

На фиг. 6 и фиг. 7 са представени SEM микрофотографиите на слоеве от мономерите ODA и PMDA с дебелина 800 nm. Слоевите от мономерите, отложени върху линейно движещи се подложки, са показани на фиг. 6а и фиг. 7а, а образците, отложени върху планетарно ротиращи подложки – на фиг. 6б и фиг. 7б.

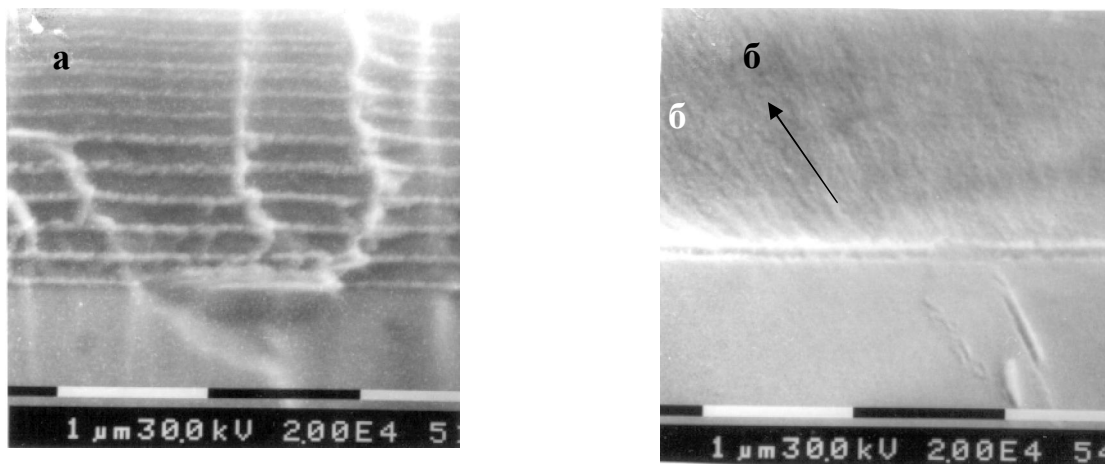


Фигура 6. Микрофотографии на вакуумно отложени слоеве от ODA:
а) линейно движеща подложка; **б)** планетарно ротираща подложка



Фигура 7. Микрофотографии на вакуумно отложени слоеве от PMDA:
а) линейно движеща подложка; **б)** планетарно ротираща подложка

Изследването на повърхностната морфология на получените експериментални образци показва същественото влияние на начина на движение на подложката върху морфологията на отложените слоеве. От представените микрофотографии се вижда, че отложените и по двата метода слоеве имат зърниста структура с размери на зърната от 50 до 700 nm. Слоевете, отложени върху PR подложка, са с по-финозърнеста структура. Сравнението на профилите на PI слоеве с дебелина 1000 nm, получени върху LM и PR подложки, са представени на фиг. 8. Наблюдаваните разлики в наклона на израстване на слоевете, видими на микрофотографиите, се дължат на ориентацията на подложката спрямо потока на отлаганите мономери. При линейно движеща се подложка молекулярният поток е перпендикулярен, докато при планетарно ротираща подложка той пада под различни ъгли към подложката. Както се вижда от представените микрофотографии, при планетарно движение на подложките слой има колонна структура. Слоевете, отложени върху линейно движеща се подложка, се изграждат послойно “layer-by-layer” (едновременно от двата мономера).



Фигура 8. Профили на термично третиран полиимидни слоеве, отложени върху: **а)** линейно движеща се подложка; **б)** планетарно ротираща подложка (стрелката показва наклона на колоните)

Ние считаме, че най-вероятно между всеки два последователно отложени слоя при LM подложка се адсорбират молекули от остатъчната атмосфера във вакуумната камера, което предопределя наблюдаваната слоеста структура. Колонната структура, наблюдавана при получени върху PR подложка слоеве, от своя страна предполага наличието на свободни обеми.

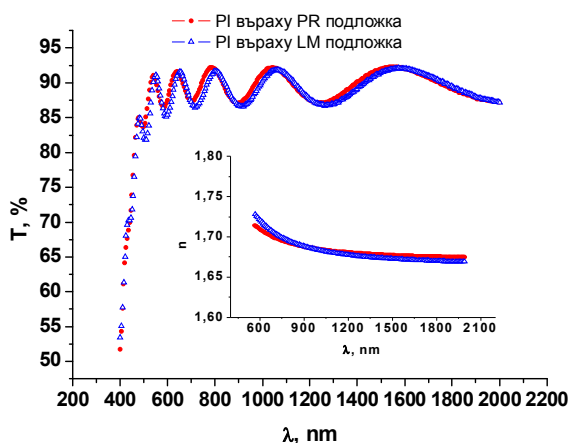
- **Влияние на движението на подложката върху микротвърдостта на получените слоеве**

По метода на Кноор беше определена микротвърдостта на PI слоеве, получени върху PR и върху LM на подложките. Образците са третирани термично 1 h при 170 °C и 1 h при 250°C и са с дебелина 1000 nm. Стойностите за микротвърдостта на двата образца са съответно $M_{hk} = 5,9 \times 10^{-1}$ GPa за LM и $M_{hk} = 5,4 \times 10^{-1}$ GPa за PR. От представените резултати се вижда, че малко по-ниска е стойността за слоеве, получени при планетарно ротираща подложка. Следователно движението на подложката не оказва съществено влияние върху микротвърдостта.

- **Влияние на движението на подложката върху оптичните свойства**

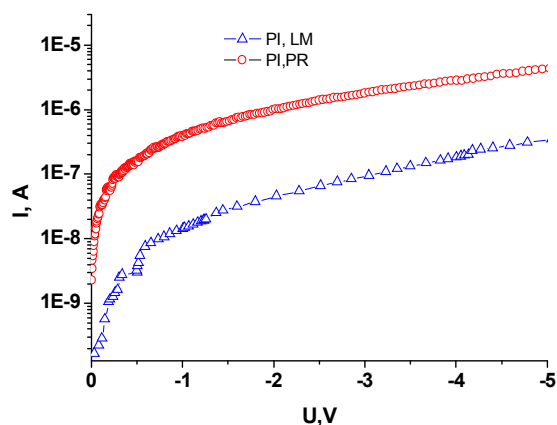
На фиг. 9 са представени спектрите на пропускане на PI слоеве, получени при PR и LM на подложките. Образците са с дебелина 1000 nm и са третирани термично 1 h при 170 °C и 1 h при 250 °C. От представените графики се вижда, че няма разлика в оптичните спектри на пропускане. В изследвания спектрален диапазон (400-2000 nm) и двата изследвани образца са прозрачни над 85 %.

С помощта на компютърна програма разработена от Константинов и сътрудници в ЦЛАФОП (сега ИОМТ), използвайки интерференчните екстремуми за една от измерените величини - пропускане или отражение, беше пресметнат показателят на пречупване на слоевете. Той има стойност 1,70 (за $\lambda=632,8$ nm), независимо от движението на подложката спрямо източниците на изпарение.



Фигура 9.

Оптични спектри на пропускане и дисперсия на показателя на пречупване на полиимидни слоеве, отложени върху линейно движеща се и планетарно ротираща подложка



Фигура 10.

Волт-амперни характеристики на PI слоеве, получени върху PR подложка (синята крива) и PI слоеве получени върху LM подложка (червената крива).

От представените резултати следва, че движението на подложката спрямо източниците на изпарение не оказва влияние върху оптичните характеристики на получените полиимидни слоеве.

- Влияние на движението на подложката върху диелектричните свойства**

Електрическите измервания са направени посредством капацитивния метод. Определена е диелектричната константа за двата типа образци. Слоевете са третирани термично 1 h при 170 °C и 1 h при 250 °C. Изследваните образци са получени при PR подложка с дебелина 500 nm и при LM подложка с дебелина 490 nm. Стойностите на диелектричната константа (ϵ) са съответно $\epsilon = 3,2$ за PR и $\epsilon = 3,4$ за LM. От представените резултати се вижда, че отложените върху PR подложка слоеве имат по-ниска диелектрична константа от отложените върху LM подложка. Този резултат ни дава основание да заключим, че колонната структура, характерна за тези образци, допринася за включване на повече свободни обеми в сравнение със слоевете, получени върху LM подложка.

Бяха изследвани електричните характеристики на PI слоеве, получени върху LM и PR подложки. На фиг. 10 са представени съответните волт-амперни характеристики на изследваните образци, отложени върху PR подложка (синята крива) и върху LM подложка (червената крива). Кривите имат сходен ход и наклон. Полученият при планетарно движение на подложката слой е с по-високо съпротивление. Този резултат е в съгласие с резултатите, получени от променливотоковите измервания – по ниските стойности на диелектричната константа.

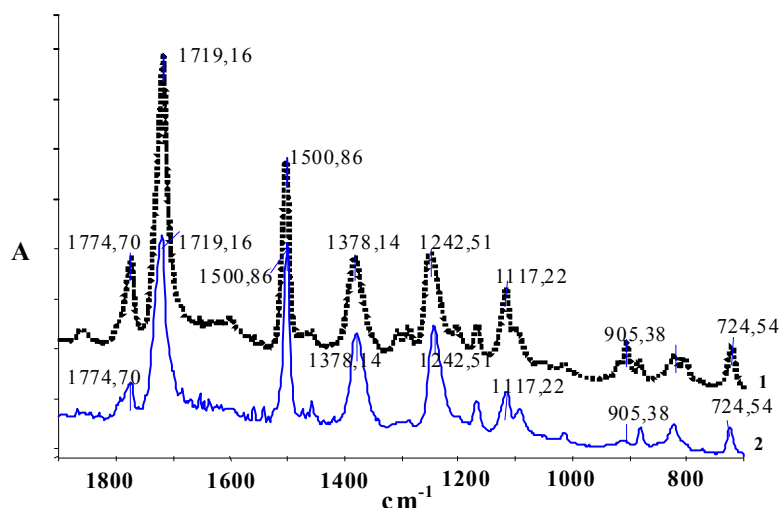
От направените изследвания за влиянието на движението на подложката спрямо молекулния поток на отлаганите мономери върху свойствата на полиимидните слоеве може да се заключи следното: полиимидни слоеве с понижена стойност на диелектричната константа се получават върху планетарно

ротираща подложка, като едновременно с това се запазват степента на имидизация, оптичните свойства и стойността на микротвърдостта на получените слоеве независимо от движението на подложката.

Нов технологичен метод, целящ промяна на условията на вакуумната кондензация на изходните мономерни, е послойното изпарение на нанослоеви съответно от ODA и PMDA върху планетарно ротираща подложка. Изследвано е влиянието на разработения за целта метод на последователно отлагане на мономерите върху диелектричните свойства на получените слоеве.

- **Отлагане на мономерите върху планетарно ротираща подложка чрез механизма за последователно изпарение на мономерите**

С помощта на разработения механизъм бяха отложени слоеве с интегрална дебелина в интервала от 30 nm до 300 nm. Получените слоеве се трансформират в PI след термично третиране в продължение на 1 h при 170 °C и 1 h при 250 °C. За да се проследи влиянието на послойното отлагане на мономерите върху процесите на имидизация, с помощта на FTIR бяха изследвани PI слоеве с дебелина 100 nm. На фиг. 11 са представени спектрите на PI слоеве, получени при използване на системата за последователно отлагане на мономерите (черната крива) и PI слоеве, получени без разработената система – чрез едновременно отлагане на мономерите върху планетарно ротираща подложка.



Фигура 11.

FTIR спектри на полиимидни слоеве:

крива 1 – получени при последователно изпарение на мономерите

крива 2 – едновременно изпарение на мономерите

Сравняването на представените спектри показва, че в случая на послойно изпарение на мономерите (горната крива) степента на имидизация е по-висока – ивицата при 1380 cm^{-1} е с по-голяма площ. Имидизационните ивици при 1720 cm^{-1} и 1780 cm^{-1} и 725 cm^{-1} са по-интензивни в спектъра на послойно изпарените мономерни. Степента на имидизация на образеца, получен чрез послойно отлагане на мономерни нанослоеви, е с около 15 % по-висока в сравнение с образец, получен при съвместното им отлагане.

Методът дава възможност за подобряване на адхезията на PI слой към метална подложка. Механизмът позволява изграждането на PI слоевете да започне с мономер PMDA. В този случай на изграждане се образува здрава връзка между металната подложка и карбоксилната група на PMDA [10].

Полиимидните слоеве, получавани чрез послойно изпарение на мономерите, са хомогенни и без забележими морфологични дефекти.

Оптичните им спектри са сходни с тези на слоевете, получени при съвместно отлагане на мономерите, пропускането е над 85 % в целия изследван спектрален диапазон (400-2000 nm).

Проведените електрически измервания с помощта на капацитивния метод показаха, че слоевете получени чрез послойното отлагане на мономерите имат по-висока стойност на диелектричната константа $\epsilon = 3,6$. Този резултат най-вероятно се дължи на факта, че полимерните вериги са по-плътно подредени, което води до образуване на по-малко свободен обем в PI слой.

От направените изследвания може да се направи следното заключение: разработената система позволява да се отлагат тънки полиимидни слоеве с дебелина 30 nm. Те притежават по-висока степен на имидизация в сравнение с изпарените без разработения механизъм и имат по-висока стойност на диелектричната константа.

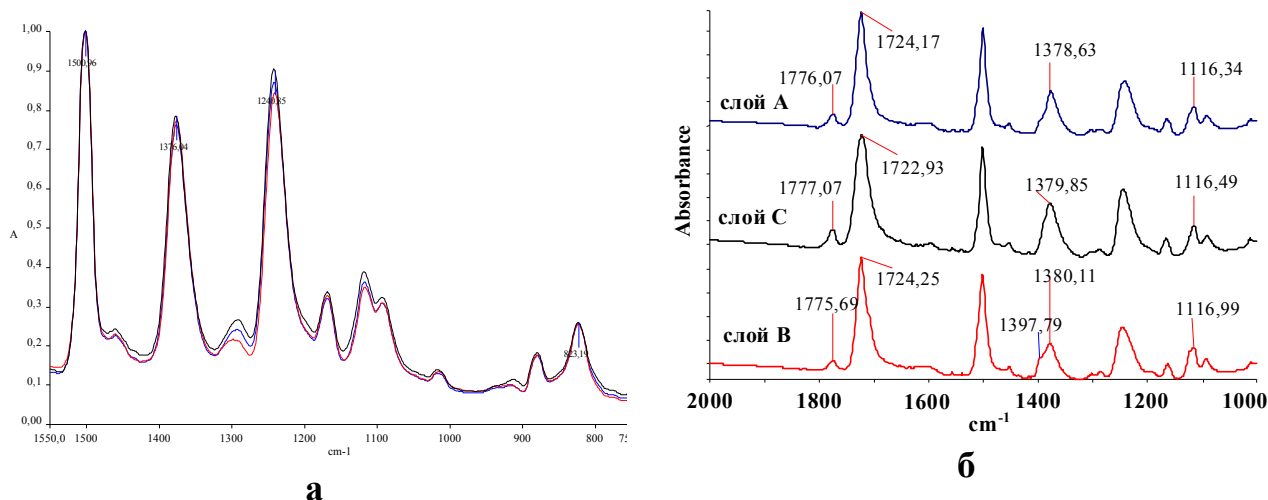
3.2 Влияние на отклоненията от стехиометричното съотношение на изходните мономерни върху свойствата на получените слоеве.

Според изследвания на Pethе и съавтори само при излишък на мономера PMDA се формират слоеве с високо качество, т.е. отсъстват химични дефекти [11]. Тъй като процесът на изпарение на двата мономера в стехиометрично съотношение е критичен и трудно контролируем, от съществено значение е да се изясни, как се променят свойствата на слоевете при нарушаване на стехиометрията им. Това наложи да проследим влиянието на отклонението от стехиометричното съотношение върху свойствата и качеството на получените слоеве, както и допустимите граници на това отклонение.

- **Влияние на отклоненията от стехиометричното съотношение на изходните мономерни върху процесите на имидизация**

Чрез контролируемо изменение на температурата на изпарение на мономерите бяха получени образци с различно съотношение на мономерите. Всички образци са с дебелината 500 nm, термично третирани 1 h при 170 °C и 1 h при 250 °C. Бяха отложени слоеве при съотношение на мономерите ODA:PMDA от 25:75 до 75:25. След анализ на получените експериментални образци бяха определени границите на допустимите отклонения: ODA:PMDA от 40:60 до 60:40. Извън тези граници PI слоевете са със силно нарушена повърхностна морфология.

На фиг.12а и 12б са представени FTIR спектри на полиимидни слоеве, отложени при различно съотношение на мономерите в горепосочените граници.



Фигура 12 а) FTIR спектри на полиимидни слоеве с дебелина 500 nm, термично третирани 1 h 170 °C и 1 h 250 °C, получени при различно съотношение на мономерите ODA:PMDA: черна крива (слой C) - 40:60; синя крива (слой A) - 50:50, червена крива (слой B) - 60:40,
б) FTIR спектри на същите образци, но отместени

Както се вижда, представените спектри са сходни. Ивиците около 1780 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} и 1380 cm^{-1} , фиг. 12б, са типични за обемен полиимид, при всички отсъстват анхидридни ивици – около 1730 cm^{-1} и 1740 cm^{-1} , характерни за PMDA.

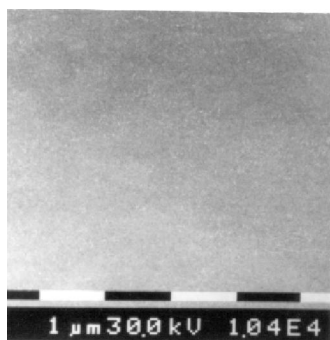
Получените данни показват, че излишък на ODA води до образуването на изоимидни групи (ивицата около 1380 cm^{-1} 1398 cm^{-1} (C-N) изоимид). От кривите, представени на фиг. 12б, след декомволуция при прилагане на “fitting” процедура [14] за ивицата около 1380 cm^{-1} се получава, че съдържанието на изоимид в слоя A е около 2,5 %, а за слой B – 5,4 %. Слоевете с излишък на PMDA (слой C) са без изоимидни онечиствания. От площта на ивицата при 1376 cm^{-1} на FTIR спектрите, представени на фиг. 12, нормализирана към ивицата при 1500 cm^{-1} , с помощта на компютърна програма е пресметната степента на имидизация. Получените експериментални резултати показват, че при излишък на PMDA степента на имидизация е по-висока с около 14 %.

От получените FTIR резултати може да се направи извод, че формирането на PI слоеве може да се осъществява при излишък от мономера PMDA. Това осигурява получаване на слоеве с намалено съдържание на химични дефекти и по-пълно протичане на имидизационните процеси. Тези резултати са в съгласие с литературните данни [11, 12, 14].

- **Влияние на отклоненията от стехиометричното съотношение на изходните мономерни върху повърхностната морфология на полиимидните слоеве**

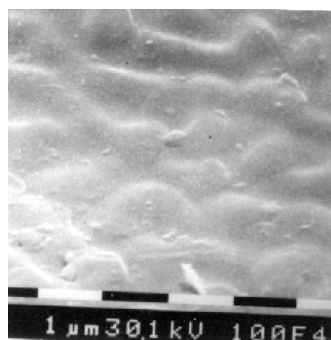
Както беше споменато, установената граница за областта на допустимо отклонения е – ODA:PMDA от 40:60 до 60:40. При слоеве със съотношение на мономерите в посочените граници повърхностната морфология е без видими особености (фиг. 13).

На фиг. 14а и 14б са представени микрофотографиите на термично третиран полиимидни образци, получени при съотношение на мономерите извън тези граници.

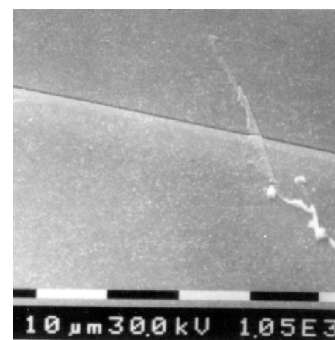


Фигура 13

Микрофотография на повърхността на PI слой, получен при съотношение ODA:PMDA от 40:60 до 60:40.



а



б

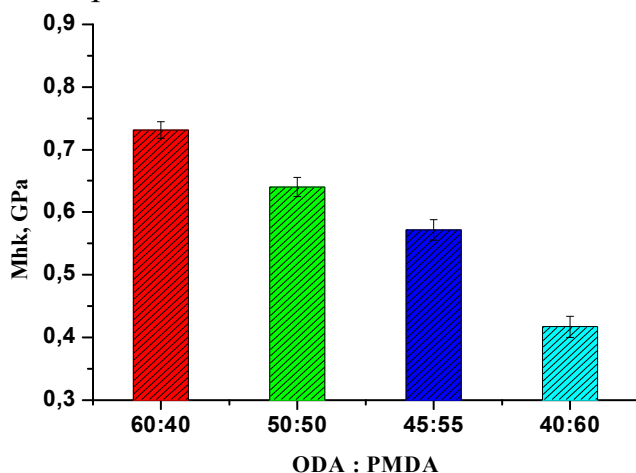
Фигура 14.

Микрофотография на повърхността на PI слой при **а/** излишък на PMDA > 1,5 пъти от стехиометричния състав; **б/** излишък на ODA > 1,5 пъти от стехиометричния състав

Както се вижда от представените микрофотографии на повърхността (фиг. 14), при излишък на един от двата мономера над 1,5 пъти над стехиометричния състав полиимидните слоеве имат нарушена морфология. Ако излишъкът е на PMDA, на повърхността се наблюдава появата на нагъвания (фиг. 14а), а ако е на ODA се появяват напуквания (фиг. 14б).

- **Влияние на отклоненията от стехиометричното съотношение на изходните мономерни върху микротвърдостта на полиимидните слоеве**

Химичните дефекти, получени при излишък на някой от мономерите, най-вероятно водят до промяна на микромеханичните свойства на слоевете. Затова беше изследвано влиянието на отклонението от стехиометричното съотношение на двата мономера върху микротвърдостта на получените слоеве. На фиг. 15 е представена диаграма на експериментално определените стойности на микротвърдостта по метода на Кноор на PI слоеве с дебелина 1000 nm, термично третиран 1 h при 170 °C и 1 h при 250 °C, притежаващи различно съотношение на мономерите.



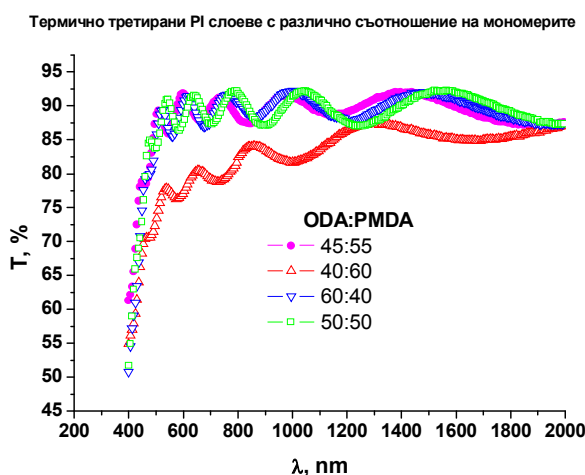
Фигура 15.

Диаграма на зависимостта на микротвърдостта от съотношението на изходните мономерни

От представените резултати може да се направи заключение, че излишъкът на PMDA води до намаляване на микротвърдостта.

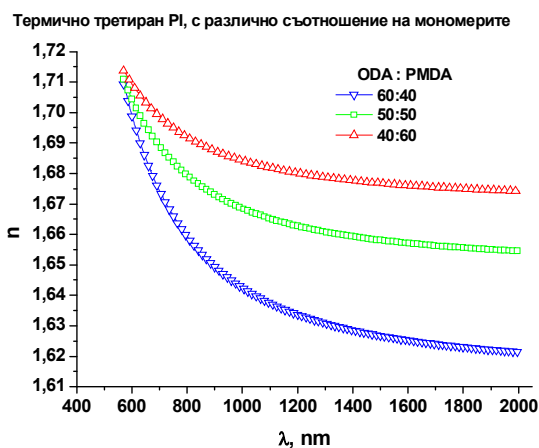
- **Влияние на отклоненията от стехиометричното съотношение на изходните мономерни върху оптичните свойства на полиимидните слоеве**

Изследвани са спектрите на пропускане на образци, получени при различно съотношение на мономерите. Дебелината на термично третираните 1 h 170 °C и 1 h 250 °C слоеве е 900 nm. На фиг. 16 са представени спектрите на пропускане на изследваните образци. Както се вижда от представените на фигурата спектри, повишеното съдържание на PMDA в PI слой води до намаляване на пропускането му с около 20% във видимата област на спектъра (фиг. 16). На фиг. 17 е представено разпределението на показателя на пречупване за трите типа образци.



Фигура 16.

Спектри на пропускане на термично третиран образци от PI с дебелина 900 nm, получени при различно съотношение на изпарените мономерни



Фигура 17.

Зависимост на показателя на пречупване на термично третиран PI слоеве от съотношението между мономерите в състава им

Както се вижда от фиг. 5.17, за фиксирана дължина на вълната 632,8 nm показателят на пречупване се изменя от **1,66** за слоеве със стехиометрично съотношение 50:50 на **1,69** за слоеве със съотношение на мономерите ODA:PMDA-40:60 и на **1,71** за слоеве със съотношение ODA:PMDA-60:40.

- **Влияние на отклоненията от стехиометричното съотношение на изходните мономерни върху електрическите свойства на полиимидните слоеве**

Диелектричната константа ϵ на отложените PI слоеве беше определена чрез капацитивния метод. В таблица 1 са представени резултатите за влиянието на отклоненията от стехиометрията върху диелектричната константа на изследваните полиимидни слоеве. Експерименталните образци са с дебелина 800 nm след термично третиране 1 h 170 °C и 1 h 250 °C.

Таблица 1. Влияние на отклонението от стехиометричния състав на полиимидни слоеве върху стойностите на диелектричната им константа ϵ

съотношение на мономерите	ϵ
ODA:PMDA - 60:40	3,3
ODA:PMDA - 50:50	3,2
ODA:PMDA - 45:55	3,1
ODA:PMDA - 40:60	2,5

От представените в таблицата резултати се вижда, че с нарастване на процентното съдържание на мономера PMDA в PI слой стойността на диелектричната константа се понижава. Според литературни данни това може да се дължи на намаления брой химични дефекти [11] и по-пълното протичане на имидизацията. С нарастване на процентното съдържание на мономера ODA в полиимидната матрица диелектричната константа нараства поради увеличаване на броя на химичните дефекти в слоя (нараства съдържанието на изоимид).

Изследването установи, че измененията от стехиометричния състав на слоевете води до забележими промени в редица техни свойства. Получаването на полиимидни слоеве може да се извършва при излишък от мономер PMDA в посочените граници. Получените слоеве са с намалено съдържание на химични дефекти, по-висока степен на имидизация, по-ниска стойност на диелектричната константа с около 25% като едновременно с това намалява микротвърдостта на слоевете с около 30% и оптичното пропускане във видимата част на спектъра с около 20 %.

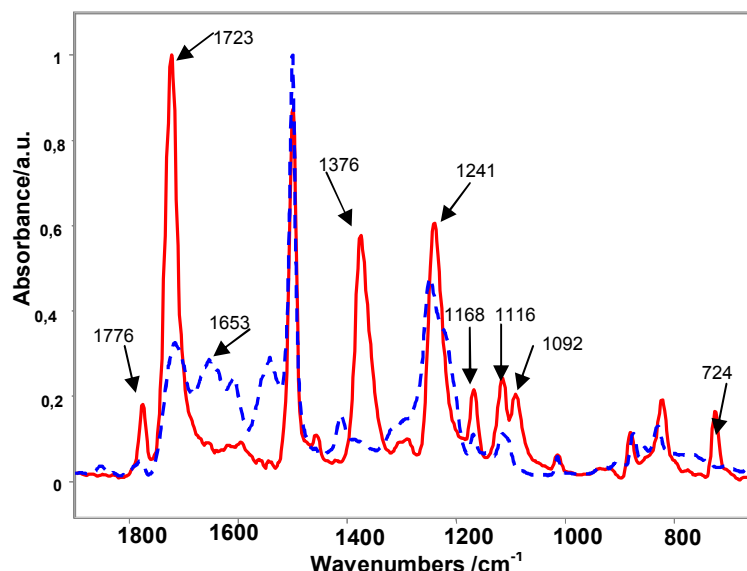
3.3. Влияние на термичната обработка върху свойствата на получените полиимидни слоеве

В зависимост от условията на термичното третиране, имидизационната реакция може да протича в различна степен. Като резултат полученият полиимиден слой е възможно да съдържа остатъчни нециклични структури от РАА, които са хидролитично нестабилни и в крайна сметка водят до разрушаване на веригата [8]. С други думи, процесът на термична обработка трябва да се проведе така, че тези дефекти да бъдат сведени до минимум, което ще осигури получаването на полиимиди слоеве с подходящи характеристики и високо качество на повърхността им. Интерес предизвиква въпросът, в каква степен промяната в температурния режим на термичното третиране води до промяна в свойствата на получените слоеве.

• Влияние на процеса на термичната обработка върху имидизационните процеси

Критерий за степента на протичане на процеса на циклодехидратация е степента на имидизация. Тя влияе върху стабилността и физичните свойства на PI слоеве [15]. За определяне степента на имидизация на слоевете, подложени на термовъздействие, беше използван FTIR анализ.

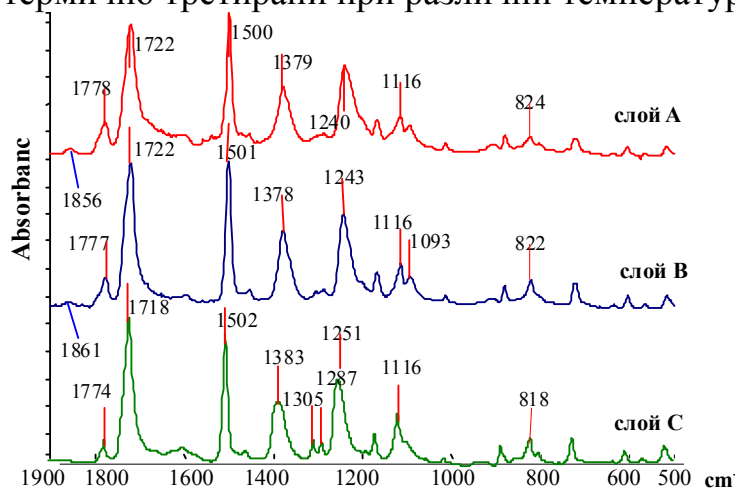
На фиг. 18 са сравнени FTIR спектрите на слоеве ODA/PMDA - PAA (термично нетретиран образец) и PI слой, получен след едноетапно термично третиране 1 h при 300 °C.



Фигура 18. FTIR спектри на вакуумно отложени слоеве с дебелина 200 nm със стехиометрично съотношение на ODA:PMDA 1:1: термично нетретиран слой от PAA (синя пунктирана линия) и термично третиран при 300 °C за 1 h слой от PI (плътна червена линия)

В спектъра на термично нетретирания слой (синята крива) логично липсват характерните за имид ивици – 1723 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} . Ивицата около 1500 cm^{-1} е от трептенията на ароматното ядро и не се влияе от термичното третиране. Ивиците около 1710 cm^{-1} , 1663 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} са характерни за C=O връзка от -COOH групата на амидната киселина. В спектъра на термично третирания образец (червената крива) характеристичните ивици за имида са ясно изразени – при 1776 cm^{-1} , 1723 cm^{-1} и 1376 cm^{-1} .

Резултатите от спектралните изследвания за слоеве от ODA:PMDA – 1:1, термично третиран при различни температури, са представени на фиг. 19.



Фигура 19.

FTIR спектри на полиимидни слоеве термично третиран при различни температури:
 слой А (6 h при 170 °C),
 слой В (1 h при 170 °C и 1 h при 250 °C),
 слой С (1 h при 170 °C и 1 h при 350 °C).

Инфракчервените спектри показват, че термичното третиране 1 h при 170 °C и 1 h при 350 °C (слой С) е по-ефективно от термичното третиране 6 h при 170 °C

(слой А). Третирането 1 h при 170 °C и 1 h при 250 °C (слой В) не е достатъчно за протичане на пълна имидизация.

От представените спектри се вижда намаляването на интензитета на карбонилния анхидриден пик при 1860 cm⁻¹ с нарастване на температурата. При слой С анхидридният пик изчезва. След термично третиране 6 h при 170°C количеството на изоимида е по-голямо от това за слоеве получени след термично третиране 1 h при 170°C и 1 h при 250°C. Пиковите на изоимидната група (1793, 1709, 1399 cm⁻¹) липсват в спектъра на слоеве, третирани 1 h при 170°C и 1 h при 350°C (слой С). Резултатите за съдържанието на изоимид в различните образци са представени в таблица 2. По-продължителното третиране през втория етап не води до по-висока степен на имидизация. Данните за степента на имидизация са представени в таблица 2.

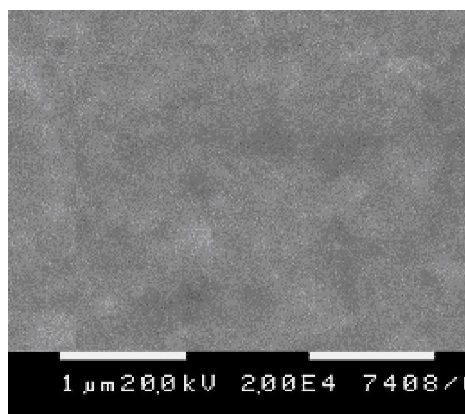
Таблица 2. Зависимост на степента на имидизация и количеството на изоимид от условията на термичната обработка.

Термично третиране	Степен на имидизация, %	Количество на изоимид, %
6 h при 170 °C	36,8	13,5
1 h 170 °C и 1 h 250 °C	40,2	6,04
1 h 170 °C и 1 h 350 °C	63,4	0

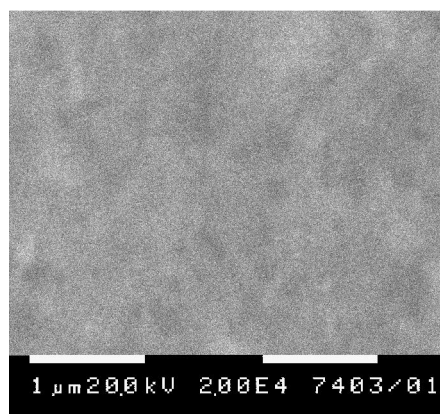
Получените резултати позволяват да се направи заключението, че полиимидните слоеве са с най-висока степен на имидизация при термично въздействие 1 h при 170 °C и 1 h при 350 °C. Същевременно, по-меките условия на термично третиране също позволяват протичане на имидизационни процеси, но в по-малка степен. Дори 6 h термично въздействие не води до по-висока степен на имидизация и слоевете са с повишено съдържание на химични дефекти.

- **Влияние на термичната обработка върху повърхностната морфология на полиимидните слоеве**

На фиг. 20 са представени SEM микрофотографии на повърхността на слоеве с дебелина 1140 nm: фиг. 20а термично нетретиран слой от полиамидна киселина, фиг. 20б слой от PI, третиран 1 h при 170 °C и 1h при 350 °C. От представените микрофотографии се вижда, че повърхностите и на двата типа образци са гладки и без видими повърхностни дефекти.



а



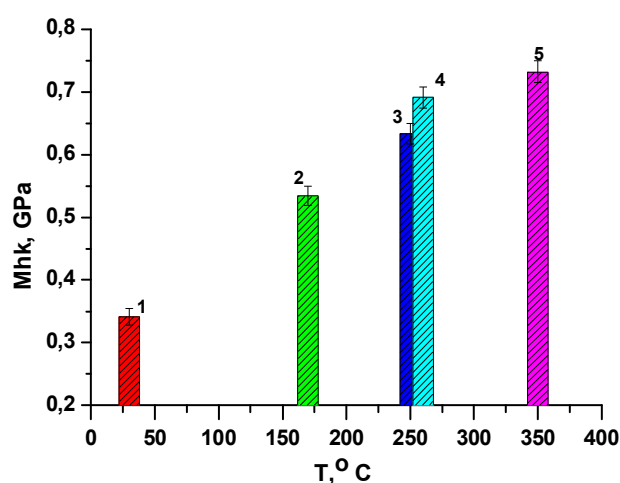
б

Фигура 20. SEM микрофотографии на повърхността на слоеве с дебелина 1140 nm, **а)** термично не третиран слой от PAA, **б)** третиран 1h при 170 °C и 1h при 350 °C слой от полиимид.

От направеното изследване може да се направи извод, че режимът на термичното третиране не води до промени в повърхностната морфология.

- **Влияние на термичната обработка върху микротвърдостта на получените полиимидни слоеве**

По метода на Кноор беше определена стойността на микротвърдостта на вакуумно отложените полиимидни слоеве при съотношение на мономерите 1:1, с дебелина 1100 nm. На фиг. 21 са представени експериментално определените стойности на микротвърдостта на пет типа експериментални образци – термично нетретиран слой (**1**) и термично третирани слоеве: 6 h при 170 °C (**2**), 1 h 170 °C и 1 h 250 °C (**3**), 1 h 170 °C и 3 h 250 °C (**4**), 1 h 170 °C и 1 h 350 °C (**5**).



Фигура 21.

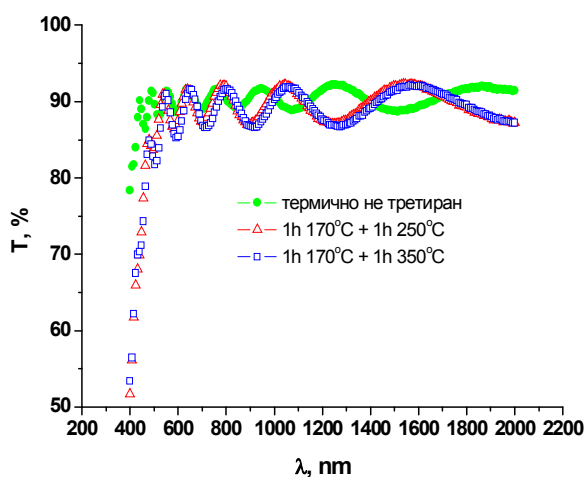
Диаграма на зависимостта на микротвърдостта от условията на термичното третиране

Представените резултати показват силното влияние на условията за термично третиране върху стойността на измерената микротвърдост. Повишаването на стойностите на микротвърдостта се дължат на по-пълната степен на имидизация при по-високите температури на термично третиране. Термичното третиране 1 h при 170 °C и 1 h при 350 °C води до повишаване на микротвърдостта с 13 % в сравнение със слой термично третиран 1 h при 170 °C и

1 h при 250 °C. Слоевете след продължителното термично третиране – 6 часа, при температура 170 °C са с почти 30 % по-ниска стойност на микротвърдостта в сравнение с тези, третирани термично при 350 °C. Това може да се обясни с процесите на непълна имидизация (наблюдавано от изследването с FTIR), протичаща при по-меките условия на термично третиране. Дори след термично третиране 6 часа при 170 °C полиимидният слой съдържа все още значително количество изоимид, което не се наблюдава в слоевете, третирани при 350 °C. Данните за микротвърдостта са по-високи в сравнение с данните получени от други автори за PI слоеве, третирани при по-високи температури, но получени от разтвор [16]. Това най-вероятно се дължи на остатъчното влияние на разтворителя при слоевете, получени от разтвор.

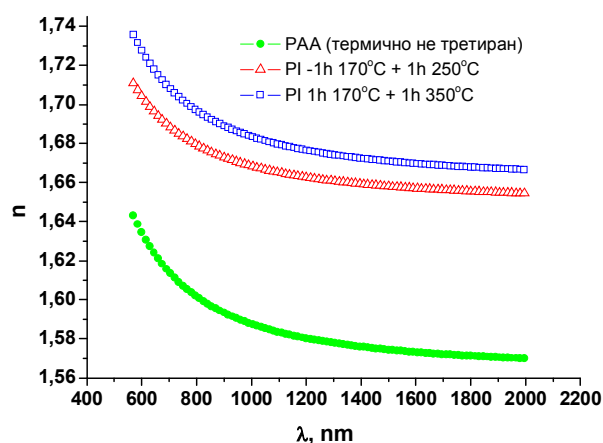
- **Влияние на термичната обработка върху оптичните свойства на получените полиимидни слоеве**

Изследвани са оптичните спектри на термично нетретирани слоеве от РАА и слоеве от PI третирани при различна температура през втория етап. На фиг. 22 са представени спектрите на пропускане за три типа образци – нетретирани образец от РАА с дебелина 1000 nm, термично третиран PI слой – 1h при 170 °C и 1 h при 250 °C и PI слой – третиран 1 h при 170 °C и 1 h при 350 °C съответно с дебелини 960 и 940 nm.



Фигура. 22.

Спектър на пропускане на термично нетретирани слой от РАА, слой от полиимид третирани при 1 h 170 °C и 1 h 250 °C и слой от полиимид третирани 1 h 170 °C и 1 h 350 °C.



Фигура. 23.

Зависимост на показателя на пречупване на слоеве от РАА (термично нетретирани образец) и PI (термично третирани при 1 h 170 °C и 1 h 250 °C или 1 h 170 °C и 1 h 350 °C) от термичното третиране

От графиката се вижда, че полиимидните слоеве са с висока степен на оптично пропускане, над 85 %, в широк спектрален диапазон (от 400 до 2000 nm). След термично третиране се наблюдава отместване на трансмисионния ръб към по-дълговълновата област, което се дължи на фотопотъмняване (bathochromic shift). Ефектът на фотопотъмняване, както и цветът на PI, се дължат на възникване

на СТС (комплекси с пренос на заряд), възникващи между донорните и акцепторните единици в полиимидната верига [17]. Цветът на образците се изменя от безцветен при нетретираните, светло кафяв при третираните 1 h при 170 °C и 1 h 250 °C до кафяв за образци третираните, 1 h при 170 °C и 1 h при 350 °C.

По-високите температури водят до по-голямо междумолекулно привличане, вследствие на което слой се уплътнява. Разликата в дебелината на термично третиран – нетретиран слой е от порядъка на 4 – 6 %.

На фиг. 23 е представено разпределението на показателя на пречупване на термично нетретираните слоеве и на третираните при различни температури по време на втория етап на термична обработка. Показателят на пречупване се изменя (за 632,8 nm) от 1,63 за нетретираните образци до 1,72 за третираните при 1 h 170 °C и 1 h 350 °C. По-високите температури на термично третиране през втория етап водят до малко по-голяма стойност на показателя на пречупване - от 1,69 за слой третиран 1 h при 170 °C и 1 h при 250 °C става 1,72 за слой, третиран 1 h при 170 °C и 1 h при 350 °C.

- **Влияние на термичната обработка върху електричните свойства на получените полиимидни слоеве**

С помощта на капацитивния метод беше определена диелектричната константа (ϵ) на PI слоеве с дебелина 100 nm и дебелина 220 nm. Слоевете са термично третираните при температура 1 h при 170 °C и 1 h при 250 °C или 1 h при 170 °C и 1 h при 350 °C. Резултатите са представени в таблица 3.

Таблица 3. Обобщени резултати за връзката между диелектричната константа (ϵ) и условията на термичното третиране.

d [nm]	Термично третиране	ϵ
100	1 h 170° C + 1 h 250° C	3,0 – 3,2
100	1 h 170° C + 1 h 350° C	2,8
220	1 h 170° C + 1 h 250° C	3,1 – 3,3
220	1 h 170° C + 1 h 350° C	2,9

Очевидно е, че по-високата температура през втория етап от термичното третиране определя по-ниската стойност на диелектричната константа. Това се обяснява с по-високата степен на имидизация и по-високата чистота на слоевете по отношение на химичните дефекти, което се вижда от инфрачервените им спектри. Нашите резултати за стойността на диелектричната константа са сравними с данните получени от други автори, както за изпарени PI слоеве [18], така и за PI слоеве, получени от разтвор [16].

Като заключение от направеното изследване за влиянието на термичната обработка върху свойствата на получените слоеве могат да бъдат направени следните изводи: полиимидните слоеве са с най-висока степен на имидизация при термично въздействие в продължение на 1 h при 170 °C и 1 h 350 °C. По-меките условия на термично третиране също позволяват протичане на имидизационни процеси, но в по-малка степен и водят до повишено съдържание на химични

дефекти. В зависимост от температурата и продължителността на термичното въздействие във втория етап химичните дефекти могат да се намалят до няколко процента. Същевременно по-високата температура във втория етап от термичното третиране определя по-ниската с 8 % стойност на диелектричната константа, по-високата с 30 % стойност на микротвърдостта и по-ниската с 1% стойност на показателя на пречупване в целия изследван спектрален диапазон (400-2000 nm).

3.4. Влияние на остатъчната атмосфера от газ във вакуумната камера по време на съвместното изпарение на мономерите върху свойствата на получените полиимидни слоеве.

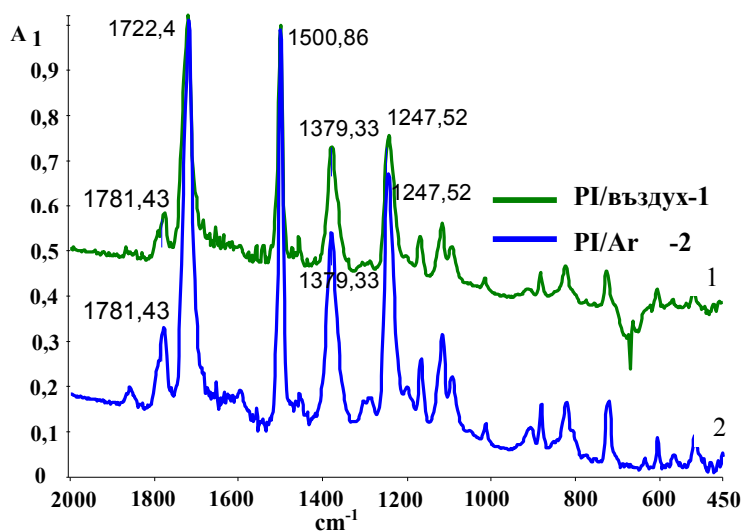
Промяната в условията за получаване на PI слоеве чрез метода на вакуумно отлагане беше постигнато чрез контролираното въвеждане на газ във вакуумната камера. Ние изследвахме дали типът на остатъчната атмосфера във вакуумната камера влияе върху свойствата на изпарените полиимидни слоеве.

- **Влияние на остатъчната атмосфера във вакуумната камера върху процесите на имидизация**

За да се проследи влиянието на газовата атмосфера по време на съвместното изпарение на мономерите върху свойствата на получените PI слоеве, бяха получени два типа експериментални образци. Първият тип образци са отложени в аргонова атмосфера при налягане 10^{-2} Pa във вакуумната камера. Вторият тип образци са получени при отсъствие атмосфера от въздух. Поддържа се еднакво работна налягане във вакуумната камера. Слоевете са с дебелина 600 nm и са термично третирани 1 h при 170 °C и 1 h при 250 °C. На фиг. 24 са сравнени FTIR спектрите на получените PI слоеве.

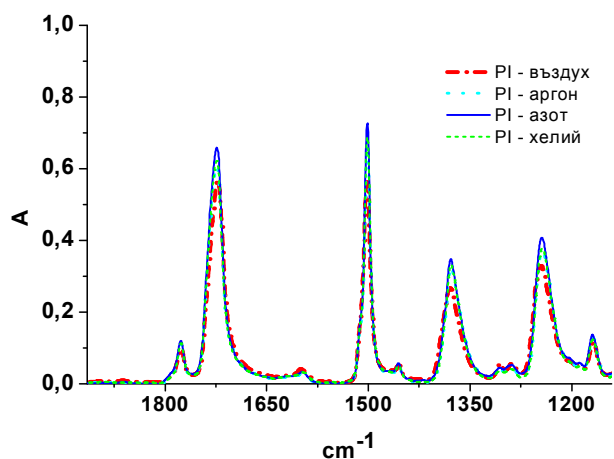
При съпоставяне на получените спектри (фиг. 24) се вижда, че слоевете, получени в присъствие на аргон са с около 10 % по-висока степен на имидизация. Като следствие от този експеримент може да се направи заключение, че аргоновата атмосфера във вакуумната камера спомага за получаване на слоеве с по-висока степен на имидизация. Най-вероятно това се дължи на по-добро разпределение на мономерите върху подложката вследствие на присъствието на инертен газ във вакуумната камера.

За оптимизиране условията на работа беше проведен експеримент за получаване на PI слоеве в аргонова атмосфера при различно остатъчно налягане във вакуумната камера. От направеното изследване установихме, че различното остатъчно налягане не влияе върху процесите на имидизация, същевременно не води до образуване на химични дефекти.



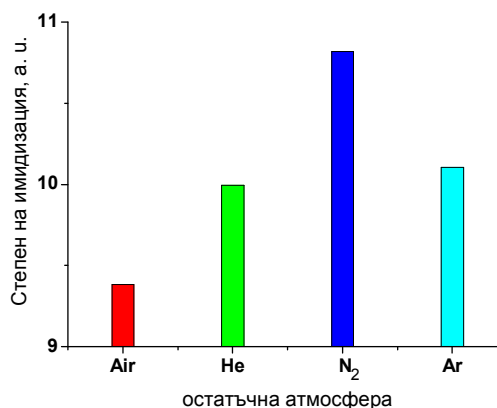
Фигура 24. FTIR спектри на полиимидни слоеве, получени при налягане 10^{-2} Pa с остатъчна атмосфера от аргон във вакуумната камера (синя линия-2) и получени при същото налягане при остатъчна атмосфера от въздух във вакуумната камера (зелена линия-1)

Изследвано бе влиянието на няколко газа върху процесите на имидизация. Бяха отложени 4 типа образци при еднакво налягане (10^{-2} Pa) във вакуумната камера, но с различна остатъчна атмосфера от: въздух, аргон, азот и хелий. Образците са с дебелина 1000 nm и са третирани термично 1 h при 170 °C и 1 h при 250 °C. На фиг. 25 са представени FTIR спектрите на четирите типа образци.



Фигура 25.

FTIR спектри на полиимидни слоеве получени в атмосфера на различни инертни газове и въздух, при налягане 10^{-2} Pa: червен – въздух, син – N, светло син – Ar, зелен – He



Фигура 26.

Зависимост на степента на имидизация на полиимидните слоеве от остатъчната атмосфера във вакуумната камера

От представените FTIR спектри се вижда, че независимо от вида на остатъчния газ кривите имат сходен характер и няма отместване на абсорбционните ивици. Получените в азотна атмосфера слоеве (синята крива, фиг. 25) са с най-интензивни ивици, следвани от слоевете получени в аргонна атмосфера. Спектърът на слоя, получен при отсъствие на инертен газ – остатъчна

атмосфера от въздух (спектърът със червен цвят фиг. 25) при налягане във вакуумната камера 10^{-2} Pa, е с най-нисък интензитет на имидизационните ивици (1380 cm^{-1} и 1720 cm^{-1}). Следователно, присъствието на инертен газ (независимо от вида му) спомага за по-пълно протичане на процеса на имидизация.

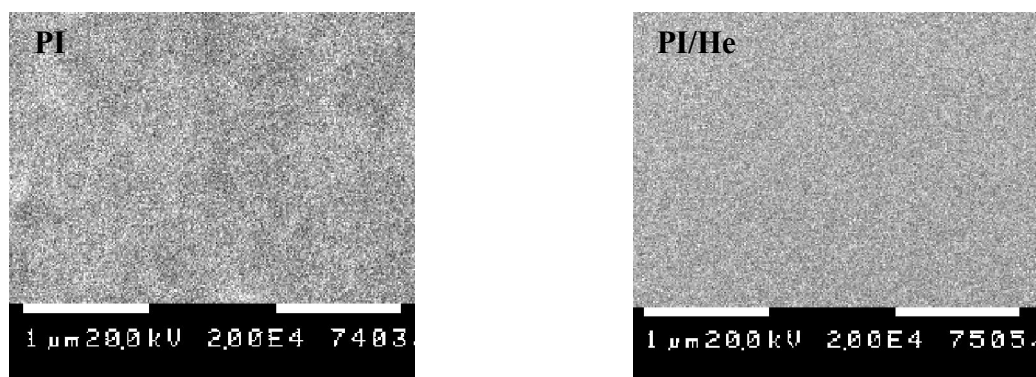
На фиг. 26 е представена диаграма на степента на имидизация в относителни единици в зависимост от остатъчната атмосфера във вакуумната камера. От представената диаграма се вижда, че получени в остатъчна атмосфера от азот полиимидни слоеве са с около 10 % по-висока степен на имидизация в сравнение със слоевете, получени в остатъчна атмосфера от въздух.

Спектърът на слоя, получен в остатъчна атмосфера от въздух, при налягане във вакуумната камера 10^{-2} Pa, има нарастване на интензитета на ивицата около 1300 cm^{-1} , което показва наличие на анхидридна киселина. Това най-вероятно се дължи на взаимодействието на дианхидрида с остатъчна влага във вакуумната камера, вследствие на което се получава C-ОН.

От представените резултати може да се обобщи, че инертната атмосфера във вакуумната камера спомага за по-пълното протичане на процеса на имидизация. Най-висока степен на имидизация се постига при полиимидни слоеве получени в азотна атмосфера във вакуумната камера, същевременно налягането на газа не оказва влияние върху процесът на имидизация.

- **Влияние на остатъчната атмосфера от различни газове във вакуумната камера върху морфологията на полиимидните слоеве**

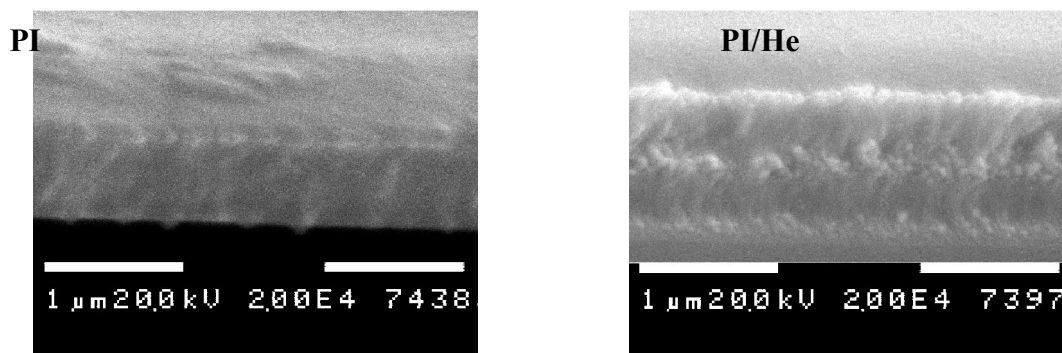
С помощта на SEM беше направен повърхностен морфологичен анализ, както и анализ на профила (cross section) на PI слоеве, получени при съвместно изпарение на мономерите в различна газова среда. Образците са третирани термично 1 h при $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 1 h при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Дебелината на получените слоеве е 1000 nm. На фиг. 27 са представени SEM микрофотографии на PI слой, получен в стандартна вакуумна атмосфера при налягане 10^{-4} Pa и PI слоеве, получени в атмосфера на хелий при налягане 10^{-2} Pa във вакуумната камера.



Фигура 27. SEM микрофотографии на PI получен при налягане 10^{-4} Pa и PI слой получен в остатъчна атмосфера от хелий при налягане 10^{-2} Pa

От представените микрофотографии (фиг. 28) се вижда, че повърхностите са хомогенни и без видими морфологични дефекти. Не се наблюдава видимо въздействие на различната газова атмосфера върху повърхностната морфология и за останалите образци, получени при остатъчна атмосфера от азот, аргон или

въздух. На фиг. 28 са представени микрофотографии на профилите (cross section) на слой от PI получен при вакуум 10^{-4} Pa и слой от PI отложен в атмосфера на хелий 10^{-2} Pa.

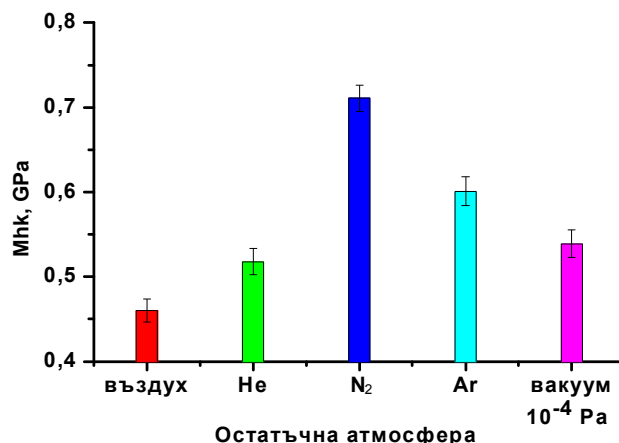


Фигура 28. SEM микрофотографии на профили на PI слой получен при налягане 10^{-4} Pa и на PI слой получен в присъствие на хелий при налягане 10^{-2} Pa във вакуумната камера

И в двата случая се наблюдава израстване на колонии от подложката към повърхността, което предполага наличие на свободен обем в слоевете. Както може да се забележи от микрофотографиите, слоевете, получени в атмосфера на хелий във вакуумната камера имат по-финозърнеста структура, колоните са по-тесни. Причината за наблюдавания ефект, най-вероятно се дължи на факта, че отлагането при наличие на атмосфера на инертен газ хелий във вакуумната камера, води до намаляване на температурата на изпаряваните молекули. Ние предполагаме, че това се дължи на колизията между газовите молекули и изпаряваните мономерни, в следствие на което намалява кинетичната им енергия.

- **Влияние на атмосферата от различни инертни газове във вакуумната камера върху микротвърдостта на полиимидните слоеве**

По метода на Кноор бяха определени стойностите на микротвърдостта на PI слоеве отложени в атмосфера на: въздух, аргон, азот и хелий, при еднакво налягане (10^{-2} Pa) във вакуумната камера и PI слой отложен при стандартен вакуум - налягане 10^{-4} Pa. На фиг. 29 е представена диаграма на зависимостта на микротвърдостта на PI слоеве от остатъчната атмосфера във вакуумната камера.



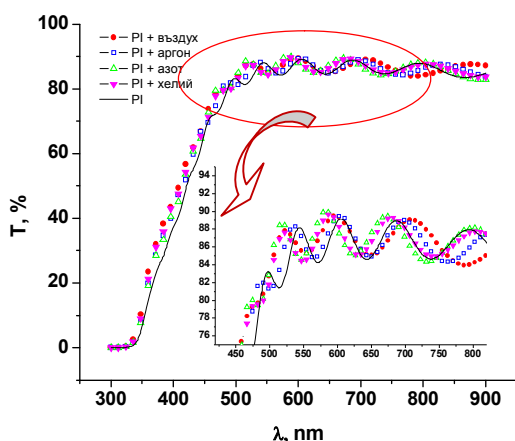
Фигура 29.

Диаграма на изменението на микротвърдостта на PI получен при вакуум 10^{-4} Pa и PI слоеве, получени в атмосфера на: аргон, азот, хелий и въздух, при налягане 10^{-2} Pa

От представените резултати се вижда, че най-висока стойност на микротвърдостта имат слоевете, получени в присъствие на азот. Тези слоеве притежават и най-висока степен на имидизация (FTIR спектрите).

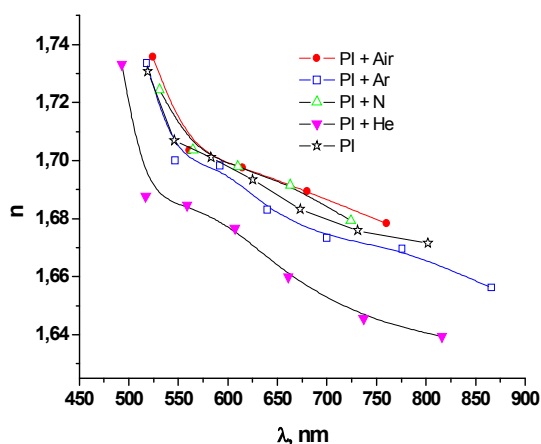
- **Влияние на остатъчната атмосфера от различни газове във вакуумната камера върху оптичните характеристики на полиимидните слоеве**

С помощта на спектрофотометър CARY 05E бяха снети оптични спектри на пропускане и отражение на PI слоеве, отложени в остатъчна атмосфера на газ във вакуумната камера. Слоевете са третирани термично 1 h при 170 °C и 1 h при 250 °C, дебелината им е 1000 nm. На фиг. 30 са представени спектрите на пропускане за термично третирани образци от PI получени при различна газова атмосфера във вакуумната камера. От представената графика се вижда, че независимо от вида на остатъчния газ, слоевете са прозрачни в широк спектрален диапазон (фиг. 30). Термичното третиране води до ефект на фотопотъмняване, в следствие на което се измества трансмисионния ръб към по-дълговълновата област, за всички образци, независимо от вида на остатъчната атмосфера.



Фигура 30.

Спектр на пропускане на термично третирани слоеве от PI получени при налягане 10^{-4} Pa и в присъствие на азот, аргон, хелий и въздух при налягане 10^{-2} Pa



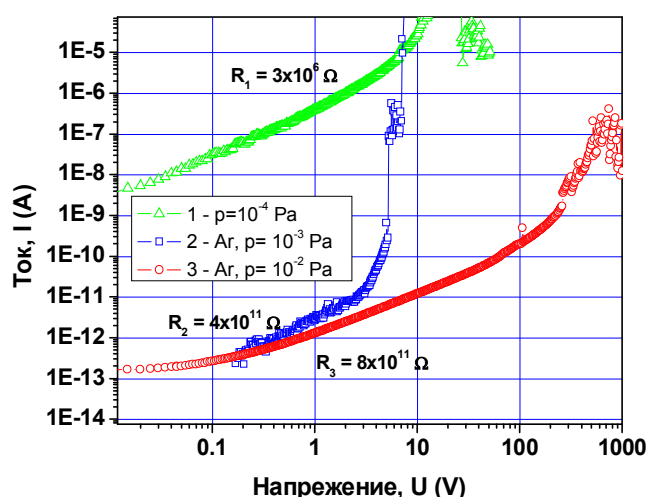
Фигура 31.

Разпределение на показателя на пречупване на термично третирани слоеве от PI получени при налягане 10^{-4} Pa и в присъствие на азот, аргон, хелий и въздух при налягане 10^{-2} Pa

С помощта на оптичните спектри бяха пресметнати показателите на пречупване, коефициента на поглъщане и дебелината на изследваните образци. Разпределението на показателя на пречупване за различните PI слоеве, получени при остатъчна атмосфера на различен инертен газ или въздух във вакуумната камера са представени на фиг. 31. Вижда се, че няма голяма разлика в стойността на коефициента на пречупване за различните слоеве с изключение на този получен при остатъчна атмосфера от хелий. Стойностите на n са сравними с тази за слой получен при вакуум при налягане 10^{-4} Pa ($n = 1,69$ за дължина на вълната 632,8 nm).

- **Влияние на атмосфера от аргон във вакуумната камера върху електрическите показатели на полиимидните слоеве.**

Изследването на влиянието на остатъчната атмосфера от газ във вакуумната камера върху електричните свойства на получените полиимидни слоеве беше осъществено чрез снемане на волт-амперните им характеристики. На фиг. 32 са представени получените зависимости за три типа PI слоеве – отложен при “стандартен” вакуум – налягане 10^{-4} Pa във вакуумната камера и PI слоеве получени при остатъчна атмосфера от аргон във вакуумната камера за две стойности на налягането – 10^{-3} Pa и при 10^{-2} Pa. Всички образци са термично третирани 1h при $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 1h при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ и са с дебелина 280 nm. От линейния участък на кривите е определено омовото съпротивление на изследваните образци. Съпротивлението на PI слоя получен при “стандартен” вакуум във вакуумната камера е $R_1 = 3 \times 10^6\ \Omega$, и е с 5 порядъка по-малко в сравнение с PI слоеве получени при остатъчна аргонска атмосфера във вакуумната камера. Разликата в съпротивлението на слоевете получени в остатъчна атмосфера на аргон при двете налягания (10^{-3} , 10^{-2} Pa) във вакуумната камера е незначителна – $R_2 = 4 \times 10^{11}\ \Omega$ и $R_3 = 8 \times 10^{11}\ \Omega$. От представения резултат може да се заключи, че промяната на налягането, чрез контролирано въвеждане на инертния газ във вакуумната камера, за дадения диапазон, не води до съществени промени в електричните характеристики на слоевете.



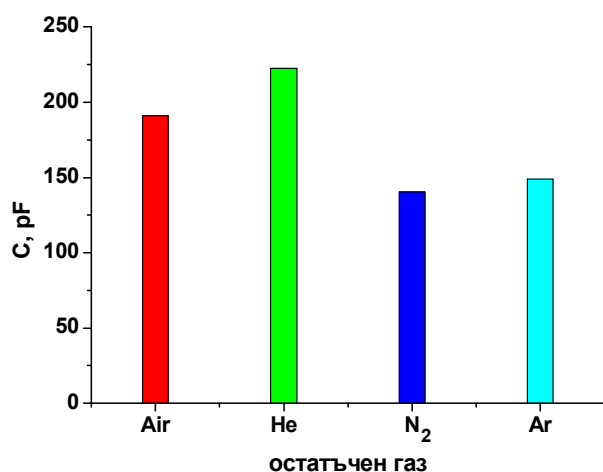
Фигура 32.

Волт-амперни характеристики на PI слоеве получени при налягане 10^{-4} Pa (1) и PI слоеве получени в атмосфера на аргон при налягане 10^{-3} Pa (2) и 10^{-2} Pa (3) във вакуумната камера.

Бяха пресметнати стойностите за диелектричната константа ϵ (определени чрез измерване по капацитивния метод). Експерименталните образци са получени при “стандартен” вакуум 10^{-4} Pa и при остатъчна атмосфера от аргон при различно налягане във вакуумната камера. Полиимидните слоеве са термично третирани 1h при $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 1h при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, с еднаква дебелина от 70 nm. Стойността на ϵ намалява от 3,3 за PI слоеве, получени при налягане 10^{-4} Pa (без инертен газ във вакуумната камера), на 2,7 за PI слоеве, получени при отлагане в аргонска атмосфера при налягане 10^{-2} Pa и 10^{-3} Pa. От представените резултати се вижда, че разликата в налягането не оказва влияние и върху диелектричните свойства на полиимидните слоеве, същевременно с това остатъчната атмосфера от аргон води до понижаване на диелектричната константа.

Бяха направени променливотокови електрични измервания на образци, получени при съвместно изпарение на мономерите в остатъчна атмосфера на: аргон, азот, хелий или въздух, при еднакво налягане (10^{-2} Pa) във вакуумната камера. Експерименталните образци са с дебелина на полиимидния слой 300 nm.

На фиг. 33 е представена диаграма на зависимостта на капацитета на PI слоеве от остатъчната атмосфера. От представените резултати се вижда, че най-ниска стойност на капацитета имат слоевете, получени в азотна атмосфера във вакуумната камера.



Фигура 33.

Диаграма на зависимостта на капацитета на PI слоеве, получени при остатъчна атмосфера от аргон, азот, хелий или въздух при налягане 10^{-2} Pa във вакуумната камера

От направените изследвания за диелектричните свойства на получените образци при наличие на инертен газ във вакуумната камера може да се направи заключение, че въвеждането на газ аргон във вакуумната камера води до промяна на диелектричните характеристики на получените слоеве.

3.5 Някои възможности за приложение на полиимидните слоеве, получени чрез VDP метода

- **Приложение на тънки PI слоеве получени при последователно отлагане на мономерите**

Отложените посредством разработения механизъм полиимидни слоеве, намериха приложение като защитни покрития върху халкогенидни мембрани. Слоевете са с дебелина 80 nm, термично третираны 6 h 170 °C (условията на по-мекото термично третиране бяха наложени от свойствата на халкогенидните мембрани). Установено беше, че PI слой подобрява проводимостта на $p\text{Cu}^{+2}$ йони 1×10^{-7} M, подобрява времето на отговор, като измерените потенциали имат по-добра възпроизводимост, а мембраните по-дълъг живот [19, 20].

- **Приложение на полиимидните слоеве получени чрез VDP метода като матрица за нанокompозитни материали.**

✓ Композит на база полиимид и фталоцианин

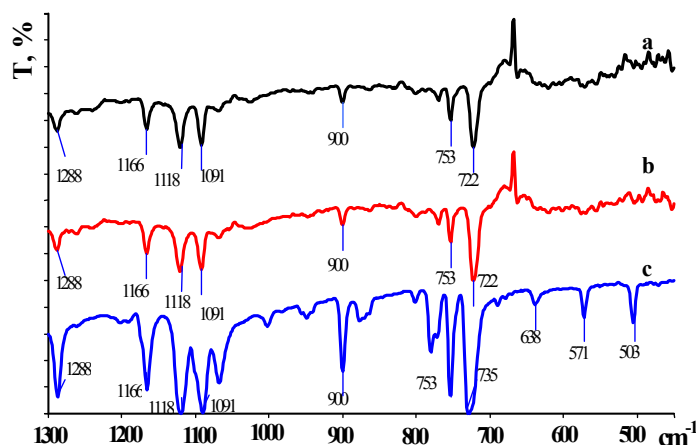
Фталоцианините са органични полупроводници. Те се характеризират с висока химична и термична стабилност и добри електрооптични свойства. Медният фталоцианин (CuPc) при ниско налягане и 400-450 °C сублимира.

Фталоцианините обаче са с ниска механична устойчивост, свойство присъщо за металоорганичните съединения. Това е съществен недостатък при използването им в оптични и електрооптични системи на базата на тънки слоеве (оптични филтри, модулатори). Успешно решение на този проблем е създаването на композитни слоеве, състоящи се от полимерна матрица – полиимид и "гост" Рс. Композитите на базата на полиимидна матрица притежават механичната и термична устойчивост, характерна за полиимидите. Друго предимство е, че максималната абсорбция на CuPc е във видимия спектър, а полиимидната матрица има добра пропускливост в същата област на спектъра.

Изследването на структурата на нанокompозитите е важен аспект от гледна точка на практическото им приложение. Целта на изследването е чрез FTIR спектроскопия да се установи влиянието на температурата върху структурата на получените нанокompозитни филми от PI матрица с включен "гост" хромофор Рс.

Чрез FTIR спектроскопията се идентифицират кристалните структури на Рс както в таблетка от KBr (обемен материал), така и за вакуумно отложен тънък слой. Чрез FTIR бяха изследвани вакуумно отложени слоеве от CuPc, за да се проследи влиянието на процеса на отлагане и на термичното третиране върху полиморфната модификация на Рс. На фиг. 34 са представени спектрите на обемен образец от CuPc и на слоеве от вакуумно отложен CuPc – термично нетретиран и термично третиран 1h при 200 °C. Дебелината на слоевете е 200 nm.

От представените спектри се вижда, че CuPc като обемен материал е предимно в α -полиморфна модификация – спектър с на фиг.34. Ивиците в областта 500-700 cm^{-1} и съотношението на ивиците в областта 1090-1170 cm^{-1} са типични за α -полиморфна модификация. След вакуумното отлагане CuPc преминава в " χ "-полиморфна модификация, липсват ивиците в интервала 500-700 cm^{-1} – фиг 34 спектър а. На фиг. 34 спектър б е на вакуумно отложен слой CuPc след термично третиране 1h при 200 °C. При него също отсъстват пиковите в областта 500-700 cm^{-1} . Може да се направи извод, че термичното третиране не води до промяна на полиморфната модификация в слоеве от CuPc.

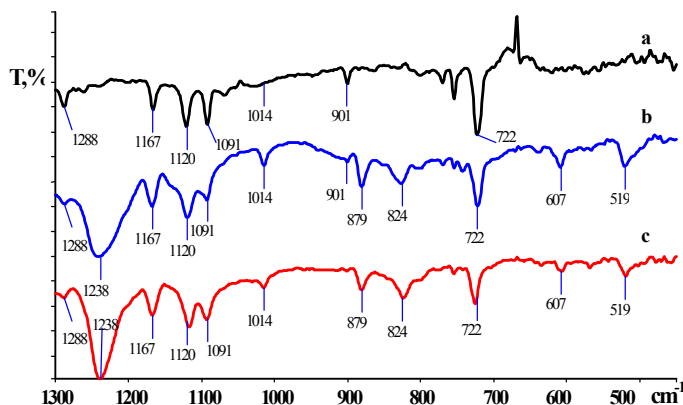


Фигура 34.

FTIR спектри на CuPc:

- a)** вакуумно отложен слой, термично нетретиран;
- b)** вакуумно отложен слой, термично третиран 1h при 200 °C;
- c)** обемен материал

На фиг.35 са представени FTIR спектрите на третирани термично 1h при 200 °C слоеве с дебелина 200 nm. Сравнени са спектрите на слой от CuPc, композитни слоеве PI/CuPc тип "сандвич" и тип "гост" в обема.

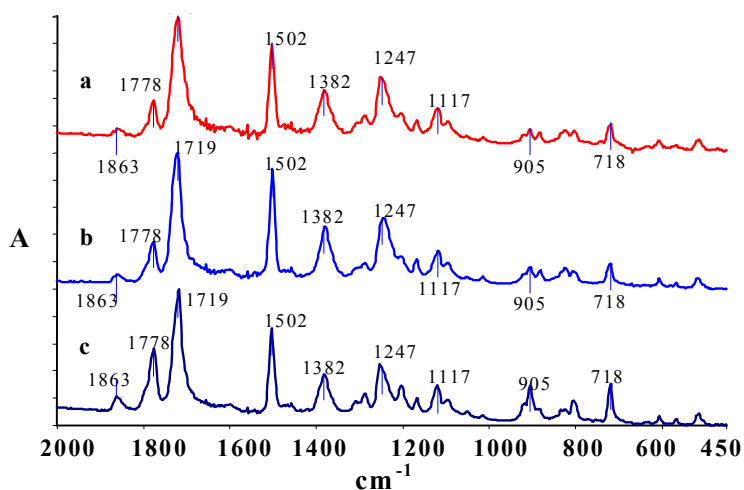


Фигура 35.
FTIR спектри на вакуумно отложен: **a)** слой от CuPc; **b)** композит PI/CuPc тип “сандвич”; **c)** композит PI/CuPc тип “гост” в обема

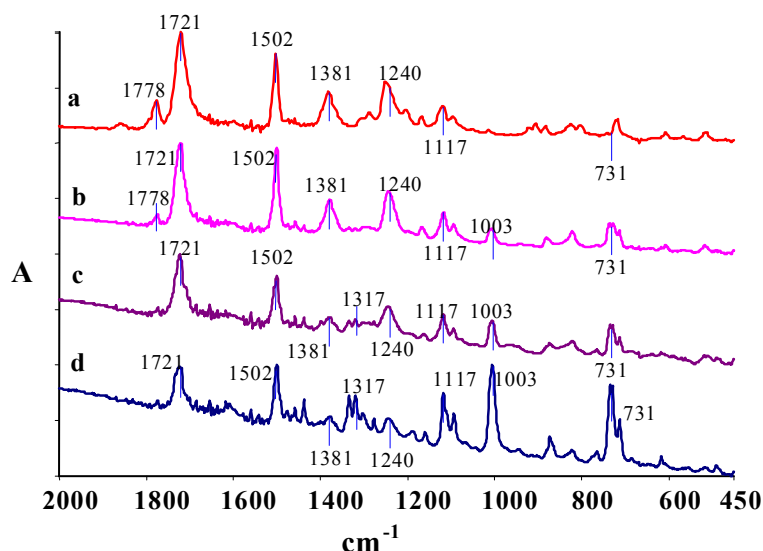
Както се вижда от представените спектри и за двата типа композитни слоеве, “гост” Pс е в нискотемпературната α -полиморфна форма (ивицата в интервала 500 - 700 cm^{-1} , фиг.35 **b** и **c**), независимо от термичното третиране. За разлика от тях, термично третирани вакуумно отложени слоеве от CuPc (фиг.35 **a**) са в “ χ ” полиморфна форма (димерна структура). Това вероятно се дължи на влиянието на процесите на имидизация, протичащи в PI матрицата вследствие на термично третиране, при което CuPc преминава в α -полиморфна форма, явление наблюдавано и от други автори [20].

Изследвани са два типа композитни слоеве – PI/CuPc – тип “сандвич” и PI/H₂Pc, тип “слой по слой”, термично третирани 1h при 200 °C. Целта е да се определи допустимата концентрация на Pс като “гост”, която не оказва влияние на процеса на имидизация.

На фиг. 36 са показани FTIR спектри на композитни слоеве PI//CuPc/ PI – тип “сандвич”, а на фиг. 37 – FTIR спектри на композитни слоеве PI/ H₂Pc – тип “слой по слой” в зависимост от концентрацията на госта.



Фигура 36.
FTIR спектри на композитни слоеве PI//CuPc/ PI – тип “сандвич” в зависимост от концентрацията на “гост” частиците: **a** – 0%; **b** – 5%; **c** – 15%.



Фигура 37.
FTIR спектри на композитни
слоеве PI/ H₂Pc – тип “слой по
слой” в зависимост от
концентрацията на “гост”
частиците: **a** – 0%; **b** – 25%;
c – 50%; **d** – 75%

Резултатите от направените изследвания чрез FTIR спектроскопия (фиг. 36 и фиг. 37) показват изменения на спектрите на композита PI/Pc с увеличаването на концентрацията на “гост”. Също така и в двата вида композитни слоеве – тип “сандвич” и тип “слой по слой” отсъства химично взаимодействие между матрицата и госта – в спектъра липсват пикове, показващи наличие на нови връзки. Характерните пикове на CuPc (905 cm⁻¹ и 718 cm⁻¹) се наблюдават на фиг. 36б и фиг. 36в. Интензивността и ширината на ивиците расте с увеличаване на концентрацията на “гост” компонентите. В спектъра на PI матрица ивиците при 1863 cm⁻¹ и 1778 cm⁻¹ са свързани с увеличение на количеството на нереагирал анхидрид, ивицата при 1380 cm⁻¹ е свързана с процесите на имидизация. Спектрите, представени на фиг. 37, показват промените, които настъпват при PI/H₂Pc композитни слоеве тип “слой по слой”. При по-високи концентрации на “гост” H₂Pc от 25% до 75% в PI матрицата интензивността на характеристичните за H₂Pc ивици при 731 cm⁻¹ и 1003 cm⁻¹ нараства бързо. При концентрация на H₂Pc над 25%, се наблюдава намаляване на основните имидни ивици (1778 cm⁻¹, 1721 cm⁻¹ и 1380 cm⁻¹), което показва силно влияние на Pc като “гост” при тези концентрации върху процеса на имидизация на PI матрица.

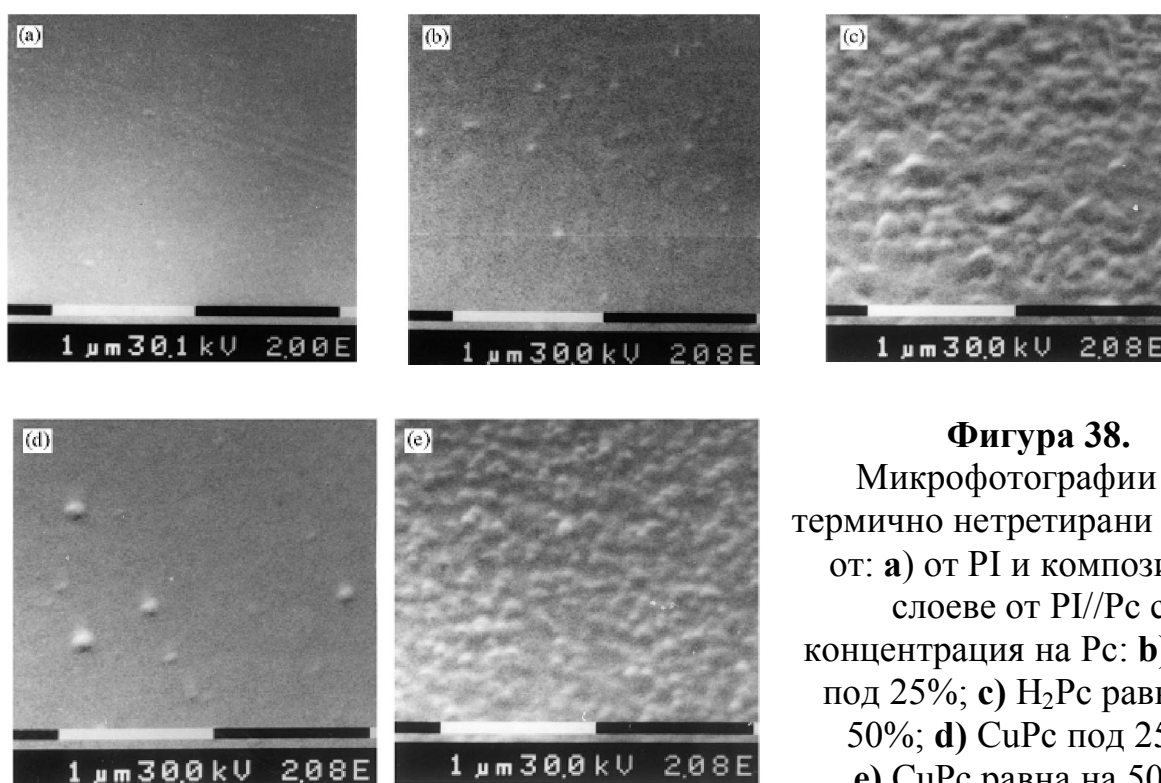
Изчисленията за степента на имидизация (δ) като функция от концентрацията на фталоцианина са представени в таблица 4.

Таблица 4. Степента на имидизация като функция на концентрацията на фталоцианина

Концентр. на “гост” Pc [%]	Степен на имидизация (δ)	
	“сандвич” тип	“слой по слой” тип
0	1	1
5	0,994	0,90
15	0,9707	0,80
25	0,85	0,693
50	0,66	0,207
75	0,45	0

Данните показват сравнително слабо влиянието на концентрацията на “гост” до 25% (тип "сандвич") върху имидизационните процеси. Стойността на имидизацията намалява от 1 за чист PI до 0,85 в композита PI//CuPc/ PI с 25% CuPc. Следователно оптималната концентрация на “госта” е от 5% до 15%. При тези концентрации влиянието на частиците на “госта” върху имидизацията на PI матрица е минимално. За композитни слоеве PI//H₂Pc тип “слой по слой” данните показват, че влиянието на концентрацията на “госта” върху имидизацията на матрицата е много по-силно. От представените резултати може да се направи извод, че оптимална концентрация на “госта” е 15%. Допустимата концентрация на “госта” при запазване на доброто състояние на PI матрица е композит с до 25% H₂Pc.

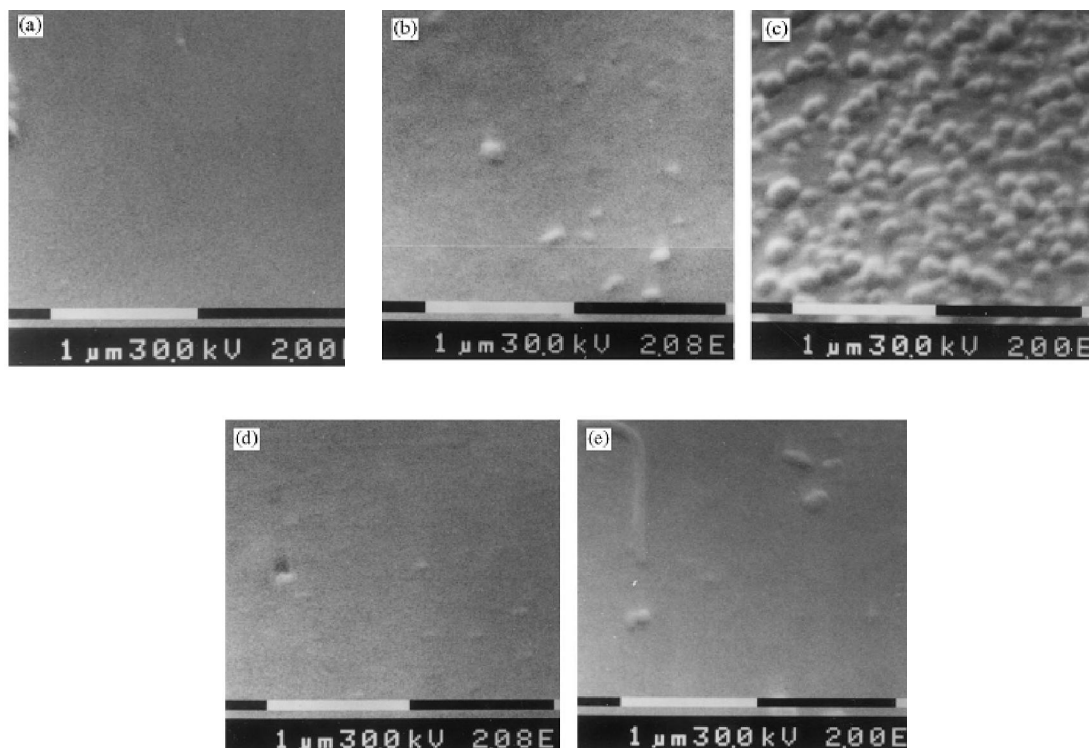
Чрез SEM беше изследвано влиянието на концентрацията на Pc в композитните слоеве върху тяхната повърхностна морфология. На фиг. 38 са представени повърхностните микрофотографии на термично нетретирани образци от PI/Pc при различна концентрация на Pc.



Фигура 38.

Микрофотографии на термично нетретирани слоеве от: **a)** от PI и композитни слоеве от PI/Pc с концентрация на Pc: **b)** H₂Pc под 25%; **c)** H₂Pc равна на 50%; **d)** CuPc под 25%; **e)** CuPc равна на 50%;

Представените микрофотографии показват, че с нарастване на концентрацията на “гост”, повърхността става по-зърниста, наблюдава се пресищане независимо от вида на Pc (фиг. 38 **b, c, d, e**). Хомогенна и бездефектна повърхност се получава за концентрация на Pc до 25% (фиг. 5.45 **b, d**). На фиг 5.46 са представени SEM микрофотографии на същите композитни слоеве след термично третиране 1h при 200 °C или 1h при 170 °C и 1h при 250 °C;

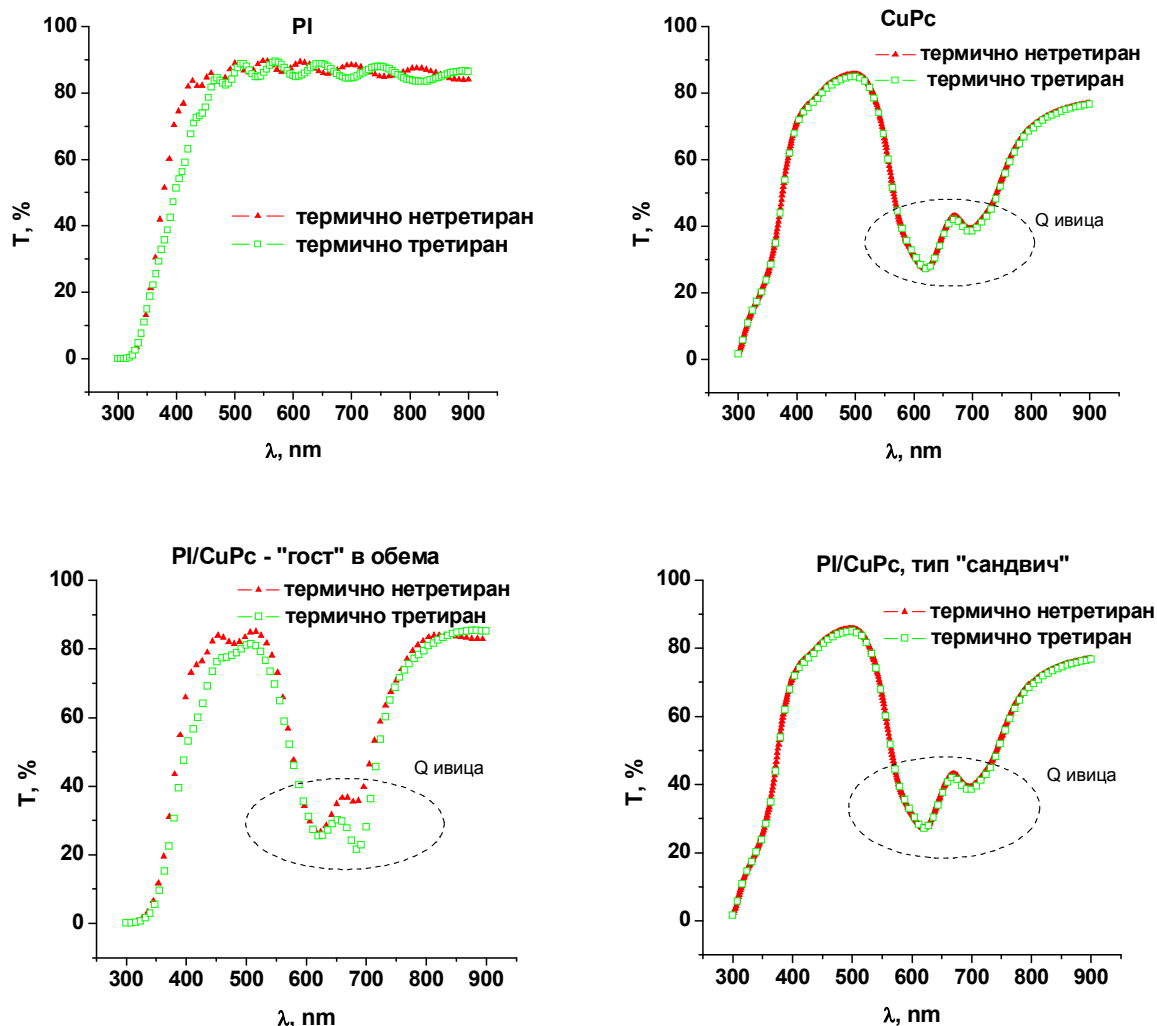


Фигура 39. SEM микрофотографии на термично третиранни слоеве от
a) PI и композитни слоеве от PI/Pc с концентрация на Pc под 25%:
b) PI/H₂Pc – термично третиран 1h при 200 °C; **c)** PI/H₂Pc – термично третиран 1h при 170 °C и 1h при 250 °C; **d)** PI/CuPc термично третиран 1h при 200 °C; **e)** PI/CuPc термично третиран 1 h при 170 °C и 1 h при 250 °C

По-високите температури на термично третиране (1 h при 170 °C и 1 h при 250 °C), водят до увеличаване на средния размер на зърната на повърхността на композитните слоеве PI/H₂Pc (фиг. 39 **c**, **e**). За композитните слоеве PI/CuPc след термичното третиране при по-висока температура се наблюдава загладяване на повърхността на слоя (фиг. 39 **d**, **e**).

Композитните слоеве на база PI матрица с вградени Pc частици са оптично хомогенни и със син цвят, дължащ се на Pc частици. Бяха изследвани оптичните свойства на композитни слоеве от PI/CuPc с дебелина 500 nm и 15% концентрация на Pc; слоеве от PI с дебелина 200 nm и слоеве от CuPc с дебелина 200 nm. На фиг. 40 са представени оптичните спектри на пропускане за горепосочените слоеве преди и след термично третиране 1h при 200 °C.

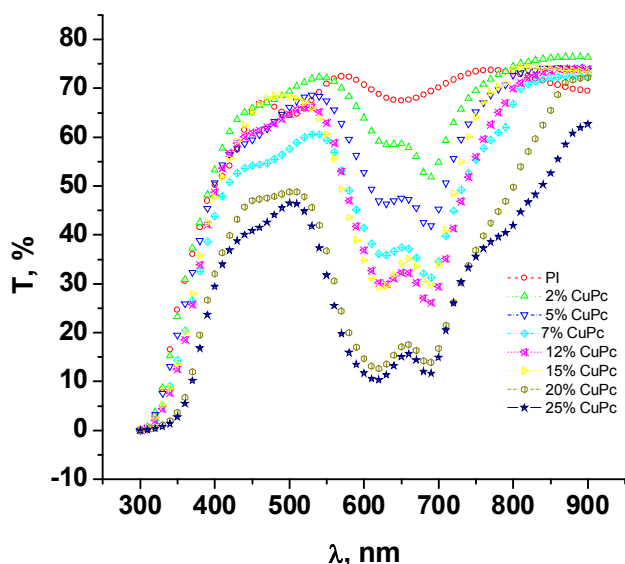
Ивицата във видимата област от спектъра на CuPc е позната като Q-ивица, наблюдава се дублет при $\lambda_{\min}$ 620 и 710 nm.



Фигура 40. Оптични спектри на пропускане за слоеве от:
а) PI; б) CuPc; в) композит PI/CuPc тип “сандвич”; **г) композит PI/CuPc тип “гост” в обема**

От представените спектри на пропускане се вижда, че само при композитните слоеве PI/CuPc тип “гост” в обема има промяна в Q ивицата след термичното третиране 1 h при 200 °C. CuPc преминава от нискотемпературната α полиморфна форма (минимум на пропускането при 620 nm) в β полиморфна форма (минимум на пропускането при 710 nm). Този резултат, обобщен с резултата от FTIR спектрите (фиг. 35) за композитни слоеве, ни дава основание да предположим, че полиморфната модификация не се дължи на самото термично третиране, а най-вероятно на влиянието на полиимидната матрица при протичане на процеса на имидизация.

Спектралната зависимост на композитните слоеве от тип “гост” в обема от концентрацията на “гост” частиците е представена на фиг. 41.



Фигура 41.
Спектри на пропускане за слоеве от 100% PI и композитни слоеве PI//CuPc различна концентрация на "гост" частиците

От представените спектри се установява, че при по-малките концентрации (до 15%), където влиянието на матрицата е по-голямо, се наблюдава преминаване на CuPc – от нискотемпературната α -полиморфна форма (минимум на пропускането при 620 nm) в β -полиморфна форма (минимум на пропускането при 710 nm), докато при по-големи концентрации тази промяна не се извършва.

От проведените изследвания за приложение на полиимидните слоеве като матрица за получаване на нанокомпозитни слоеве от PI/Рс чрез вакуумно отлагане може да се направи извод, че използване на метода на вакуумно изпарение за получаване на PI/Рс позволява лесен контрол на дебелината на слоевете и на концентрацията на вградените като "гост" компонент. Има по-добра възможност за контрол на дисперсията на "гост" компонентите. Термично индуцираната химична реакция – имидизация, протичаща в твърда фаза при формирането на тънкослойната полиимидна матрица, предизвиква напрежения в обема на композита. Това явление влияе силно върху полиморфната модификация на "гост" частиците, включени в обема на полиимидния слой.

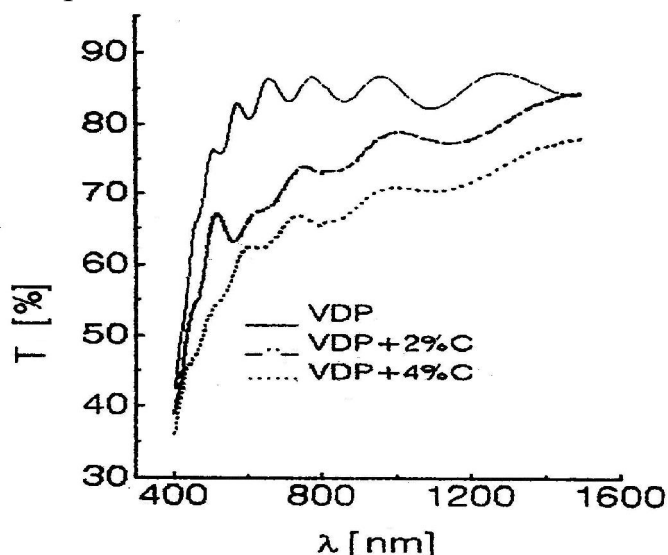
✓ Композит на база полиимид и въглеродни наночастици

Промяна в диелектричните свойства на PI слоевете може да бъде постигната чрез въвеждане на частици от въглерод. Бяха изследвани композитни слоеве с дебелина 1000 nm на база PI матрица с вградени въглеродни частици. В таблица 5 са представени стойностите за електро-проводимостта на слоеве от 100% PI и композитни слоеве PI/C за две концентрации на въглеродните частици – 2% и 4%.

Таблица 5. Стойности на специфичната проводимост на слой от полиимид и композитни слоеве PI/C

Тип на слоя	Специфична проводимост $\sigma [\Omega^{-1} \text{m}^{-1}]$
100% PI	$1,9 \times 10^{-8}$
PI/C 2% C	$2,0 \times 10^{-5}$
PI/C 4% C	$4,0 \times 10^{-1}$

Наличието на въглеродни частици с концентрация 4% води до рязко повишаване на проводимостта на слоевете. На фиг. 42 е представен спектърът на пропускане за същите образци.



Фигура 42. Спектър на пропускане на 100% PI и композитни слоеве PI/C за две концентрации на въглеродните частици

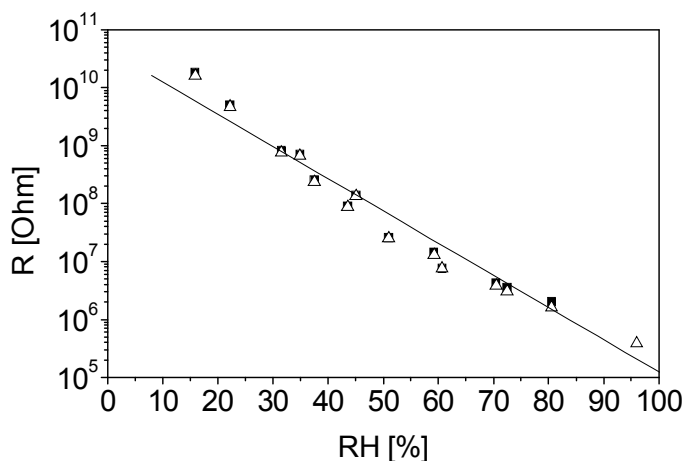
С увеличаване на концентрацията на C частици рязко намалява пропускането на слоевете във видимия диапазон на спектъра.

- **Приложение на полиимидни слоеве като сензор за влага**

Бяха изследвани сензорните свойства на получени върху PR или LM подложки вакуумно отложени полиимидни слоеве с дебелини от 50-250 nm. Слоевете са термично третираны 1h при 170 °C и 1h при 300 °C. Като мярка за чувствителността на сензорните свойства на полиимидните слоеве беше използвана промяната в електрическото им съпротивление $R [\Omega]$ като функция на относителната влажност на въздуха (RH [%]). Измерванията са проведени при стайна температура (25 °C).

Повърхността на PI слоеве, които бяха изследвани като сензор за влага, е без морфологични особености. Тя е гладка, независимо от движението на подложката (PR или LM) при тяхното отлагане (показано от изследвания в SEM). Чрез IR спектроскопия беше показано, че термично третираните слоеве са напълно имидизирани и не се различават съществено един от друг по състав.

На фиг. 43 е представена зависимостта на $R [\Omega]$ като функция на RH %. Както се вижда от фигурата, с нарастване на RH от 10 до 95% съпротивлението на слоя спада с 4 порядъка. Зависимостта между съпротивлението на сензора и RH % е експоненциална, но се линеаризира при представяне на съпротивлението в логаритмичен вид.

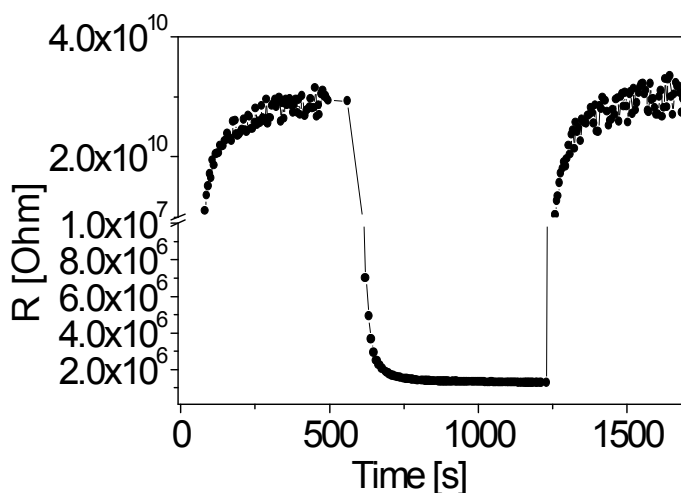


Фигура 43.

Зависимост на електричното съпротивление на полиимиден слой с дебелина 50 nm, термично третиран 1h при 170°C и 1h при 300°C, от относителната влажност

На фиг. 44 е представена кинетиката на процеса на изменение на съпротивлението на PI слой при скокообразна промяна в относителната влажност от 6% на 82%. Двете концентрации се поддържат постоянни над наситени разтвори съответно на NaOH и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Както може да се види, промяната на относителната влажност от 6 на 82% предизвиква много бърза промяна в R [Ω]. Процесът на възстановяване протича по-бавно, следвайки експоненциална зависимост. При сравняване на фиг. 43 и фиг. 44 се вижда, че и двата начина на промяна на относителната влажност предизвикват сходна промяна на съпротивлението с повече от 4 порядъка.

Следва да се подчертае, че стойностите на R и формата на кривите, измерени при различни RH не се влияят от движението на подложката (PR или LM) при отлагане на слоевете и от тяхната дебелина (50 и 280 nm).



Фигура 44.

Зависимост на съпротивлението от времето при 6-82% RH за полиимиден слой с дебелина 50 nm, термично третиран 1h при 170°C и 1h при 300°C

Бързият отговор към изменението на RH % на слоевете PI може да се свърже с доминираща физическа адсорбция, т.е. само повърхностният слой е включен в процеса на сорбция-десорбция. Това се обяснява с факта, че тя не зависи от дебелината на слоя в границите от 50 до 280 nm и че процесът на възстановяване протича без допълнително нагряване и продухване с въздух на полиимидните слоеве. Най-вероятно по същата причина методът, използван за отлагане на PI слой, не влияе на поведението му като сензор за влажност при стайна температура.

Резултатите, получени от изследване на сензорните свойства на тънки PI слоеве, показват, че слоевете получени чрез съвместно отлагане във вакуум на

ODA-PMDA и последващо термично третиране, проявяват обещаващи свойства като съпротивителни сензори за влажност, работещи на стайна температура. Те отговарят на изискванията за висока чувствителност и кратко време на отговор. Сензорните свойства на PI слоеве, се дължат главно на физическа адсорбция на водните молекули на повърхността на слоя. Методът за получаване е съвместим с конвенционалните технологии в микроелектрониката и позволява разработването и на интелигентни (smart). сензори.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщавайки резултатите от проведените в настоящия дисертационен труд изследвания може да се направи заключението, че чрез метода на термично вакуумно отлагане от газова фаза на двата изходни мономера ODA и PMDA и двуетапно термично третиране се получават полиимидни слоеве с дефинирани свойства. Промяната на условията във вакуумната камера (остатъчна атмосфера от инертен газ), подходящо движение на подложките и условията на термично третиране спомагат да се получат полиимидни слоеве с желани диелектрични, оптични и механични свойства. Изследваните полиимидни слоеве имат възможност за конкретни приложения като: защитни покрития на халкогенидни мембрани; активни слоеве за резистивен сензор за влага и като матрици за нанокompозитни материали.

5. ОСНОВНИ ПРИНОСИ:

1. За първи път са получени полиимидни слоеве чрез вакуумна кондензация на мономерите в остатъчна атмосфера от инертен газ което позволява контролируемо изменение на техните свойства.
2. Експериментиран е нов, оригинален механизъм за реализиране на процеса на послойно отлагане на изходните мономерите на полиимида, с помощта на който могат да се получават слоеве с дебелина 30 nm и висока степен на имидизация.
3. Установена е връзката между условията на отлагане (наличие на инертна атмосфера във вакуумната камера; планетарно ротиращо или линейно движение на подложките; съвместно или послойно изпарение на мономерите) и свойствата на получаваните полиимидни слоеве, даваща възможност за възпроизводимо отлагане на слоеве с управляеми диелектрични, оптични и механични свойства.
4. Оптимизирани са свойствата на полиимидните слоеве с оглед на три конкретни практически приложения: защитни покрития на халкогенидни мембрани; активен слой за резистивен сензор за влага; матрица за нанокompозитни материали.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mittal K. L., editor. Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications **1**, New York: Plenum, 1984.
2. Mittal K. L., editor. Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications, **2**, New York: Plenum, 1984.
3. Ghosh M. K. and K. L. Mittal, editors. Polyimides: Fundamentals and Applications. New York : Marcel Dekker, 1996.
4. Soane D., Z Martynenko, Polymers in microelectronics, (1989) 153-206.
5. Бессонов М. И., М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Л. А. Лайус, Полиимиды – класс термостойких полимеров, Наука 1983
6. Siegal M. P., D.L. Overmayer, R. J. Kottenstette, D. R. Tallant, W. G. Yelton, Appl. Phys. Letters, **80**(21), (2002) 3940-3942.
7. Spassova E.; “Vacuum deposited polyimide thin films”, Vacuum, **70**, (2003) 551-561.
8. Sroog, C. E. Prog. Polym. Sci. **16**, (1991) 561.
9. Strunskus T. and M. Grunze, in Polyimides – Fundamentals and Applications, edited by M. Chosh and K. Mittal (Marcel Dekker Inc. NY, Basel, 1994) 187.
10. Strunskus T. and M. Grunze, in Polyimides – Fundamentals and Applications, edited by M. Chosh and K. Mittal (Marcel Dekker Inc. NY, Basel, 1996) 186.
11. Pethe R., C. M. Carlin, H. H. Patterson and W. N. Unertl, J. Mat. Res. **8**, (1993) 3218
12. Karamancheva I, Stefov V, Soptrajanov B, Danev G, Spassova E, Assa J. Vibrational Spectroscopy, **19**, (1999) 369-374.
13. Swanepoel R., J. Phys. E: Sci. Instrum., **16** (1983) 1214.
14. Assa J, Spassova E, Karamancheva I, Dimitrova T, Rangelov N, Danev G., Vacuum **51** (2), (1998) 185-188.
15. Adrova, N.A.; Bessonov, M.I.; Laius, L.A.; Rudakov, A.P. Polyimides: A New Class of Thermally Stable Polymers; Technomic: 1970.
16. Lee Shih-Chin, Fong-Cheng Tai, Che-Hung Wei and Yui-I Yu, ART-FTIR Nanoindentation Measurements of PMDA-ODA Polyimide Film under Different Curing Temperature, Materials Transactions, **48**, (6), (2007) 1554-1557
17. Gordina T. A., B. V. Kotov, O.V. Kolninov and A. N. Pravednikov, Charge Transfer Complexes of Gertain Aromatic Polyimides, NASA Technical Memorandum, NASA'TM-77974

18. Salem J. R., F. O. Sequeda, J. Duran, W. Y. Lee, and R. M. Yang, "Solventless Polyimide Films by Vapor Deposition," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 4** (3), (1986) 369–374
19. Tomova R., R. Stoicheva-Topalova, A. Burov, Ion-selective membranes based on chalcogenide glasses, *Jornal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **7** (3), (2005)1399-1406;
20. Tomova R., G. Spasov, R. Stoicheva-Topalova, A. Burov, Cu-ion-selective membranes based on chalcogenide glassesq, Elsever, *Sensors and Actuators*, **B 103** (2004) 277-283.
21. Y. Sakakibara, H. Matsuhata and T. Tani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, (1993) 1688.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ, ВКЛЮЧЕНИ В ДИСЕРТАЦИЯТА

1. **V. Strijkova**, I. Jivkov, I. Karamancheva, E. Spassova, G.Danev,J. Assa, I. Tsenov, *Vacuum - Deposited Polyimide Layers – A Medium for Chromophore Nanoparticles*, *Nanoscience & Nanotechnology* 4, eds. E. Balabanova, I. Dragieva, Heron Press, Sofia, 55-57 (2004).
2. D. Dimov, **V. Strijkova**, I. Karamancheva^a, I. Zhivkov, I. Tsenov^b, E. Spassova, G. Danev, Copper Phtalocyanin as "Guest" in Thin Layer Polyimide Matrix, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 7, No. 3, June 2005, 1445-1449.
3. **V. Strijkova**, V. Denishev, I. Tsenov^b, E. Spassova, G. Danev, Ultra-Thin Organic Layer Stacks – A New Vacuum Deposition Solution, *Electronics' 2005*, Proceedings of the conference, book 5, 135 (2005)
4. B. Georgieva, I. Podolesheva, I. Zhivkov, **V. Strijkova** and V. Platikanova, Humidity sensing properties of vacuum deposited thin polyimide layers, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 9, No. 2 February 2007, 498-500
5. **V. Strijkova**, A. Georgiev, I. Karamancheva, I. Zhivkov, E. Spassova, J. Assa, G. Danev, Thine Layer Nanocomposite Matrix Based on Vacuum Deposited Polyimide in the Presence of an Inert Gas, *Nanoscience & Nanotechnology*, **7**, eds. E. Balabanova, I. Dragieva, Heron Press, Sofia, 2007, 109-111
6. **V. Strijkova**, R. Kazakov, J. Assa, E. Spassova, G. Danev, High Temperature Stable Polymer Layers-Obtaining by Vacuum Deposition Methods, *Annual Journal of Electronics*, Sofia 2009, v. 3, N. 2 ISSN 1313-1842, Proceedings of the conference, 170- 173
7. **V. Strijkova**, G. Danev, Influence of the gas atmosphere in the vacuum chamber on the properties of thin polyimide layers, *Bulgarian Chemical Communications*, v. 45, Special Issue B, 2013, 185-188.

СПИСЪК НА УЧАСТИЯТА В НАУЧНИ МЕРОПРИЯТИЯ

1. **V. Strijkova**, I. Jivkov, I. Karamancheva, E. Spassova, G. Danev, J. Assa, *Vacuum Deposited Polyimide Layers – A Medium for Chromophore Nanoparticles*, Nanoscience & Nanotechnology, NANO – 2003, 5th Annual National Workshop with International participation, Sofia, November 17-18, 2003, постер
2. **В. Стрижкова**, Д. Димов, Е. Спасова, Я. Асса, Г. Данев, *Възможности на вакуумно отложените полиимидни слоеве в областта на нанокomпозитните материали*, Пета национална конференция по химия, 29 септември – 1 октомври 2004, София, постер
3. **V. Strijkova**, D. Dimov, I. Jivkov, I. Karamancheva, E. Spassova, G. Danev, *The role of the thermal processes in vacuum deposited polyimide*, Научна конференция 115 години Университетска неорганична химия четвърти научно-приложен семинар Нови материали за индустията, 23 ноември 2004, София, постер
4. **V. Strijkova**, D. Dimov, A. Paskaleva, I. Zhivkov, , E. Spassova, J. Assa, G. Danev, *Electrical properties of a thin layer polyimide matrix*, ISIIP 2005, 15-19 June 2005, Tryavna, Bulgaria, постер
5. D. Dimov, **V. Strijkova**, I. Karamancheva, I. Zhivkov, I. Tsenov, E. Spassova, G. Danev, *Copper Phthalocyanin as “guest” in thin layer Polyimide matrix*, poster, ISIIP 2005, 15-19 June 2005, Tryavna, Bulgaria, постер
6. **V. Strijkova**, V. Denishev, I. Tsenov, E. Spassova, G. Danev, *Ultra-Thin Organic Layer Stacks – A New Vacuum Deposition Solution*, ELECTRONICS' 2005, 21 - 23 September Sozopol, Bulgaria, постер
7. A. Georgiev, **V. Strijkova**, *The influence of the concentration of copper phthalocyanine as a “guest” in thin layer polyimide matrix*, Четвърта Национална младежка научно-практическа сесия-06 и участие в Международна младежка конференция EYE@Sofia, 19-21 май 2006, София, постер
8. **V. Strijkova**, I. Zhivkov, E. Spassova, J. Assa, G. Danev, *The Vacuum Deposition of Polyimide Layers in the Presence of an Inert Gas – Another Technological Solution for Producing Low Dielectric Constant Materials*, ELECTRONICS' 2006, 20 - 22 September Sozopol, Bulgaria, постер
9. B. Georgieva, I. Podolesheva, I. Zhivkov, **V. Strijkova** and V. Platikanova, *Humidity sensing properties of vacuum deposited thin polyimide layers*, 14th International School on Condensed Matter Physics, September 17th – September 22nd, 2006, Varna, постер
10. **V. Strijkova**, A. Georgiev, I. Karamancheva, I. Zhivkov, E. Spassova, J. Assa, G. Danev, *Thine Layer Nanocomposite Matrix Based on Vacuum Deposited*

Polyimide in the Presence of an Inert Gas, NANO – 2006, 8th Workshop Nanoscience and Nanotechnology, November 20-22, 2006, Sofia, постер

11. **V. Strijkova**, I. Zhivkov, E. Spassova, J. Assa, I. Tsenov, G. Danev, *Influence of Preparation Conditions on Vacuum Deposited Polyimide Layer Properties and Applicability*, ELECTRONICS' 2007, 19-21 September Sozopol, Bulgaria, постер
12. **В. Стрижкова**, *Вакуумно отложени полиимидни слоеве в присъствие на благороден газ*, Десети Юбилеен Зимен Семинар на младите учени и докторанти, доклад, 14-16 Декември 2007, Творчески дом на БАН – Витоша, доклад
13. **В. Стрижкова**, *Влияние на условията на получаване върху свойствата на вакуумно отложени полиимидни слоеве* I-ви Пролетен семинар на младите учени и докторанти от БАН, 16-18 май 2008г. Творчески дом на БАН – Витоша, доклад
14. **В. Стрижкова**, *Влияние на предисторията на тънкослойната полиимидна матрица върху електричните и свойства*, II-ри Пролетен семинар на младите учени и докторанти от БАН, 24-26 април 2009, Творчески дом на БАН – Витоша, доклад
15. **V. Strijkova**, R. Kazakov, J. Assa, E. Spassova, G. Danev, *High Temperature Stable Polymer Layers-Obtaining by Vacuum Deposition Methods*, XVIII Международна научна и научно-приложна конференция Електронна техника – ЕТ 2009, 14 - 17 септември 2009, Созопол, постер
16. **V. Strijkova**, G. Danev, *Influence of the gas atmosphere in the vacuum chamber on the properties of thin polyimide layers*, Юбилейна сесия Интердисциплинарна химия, 17-18 октомври 2013, гр. Банкя, постер

СПИСЪК НА ЦИТАТИТЕ НА АВТОРСКИТЕ СТАТИИ

1. D. Dimov, **V. Strijkova**, I. Karamancheva, I. Zhivkov, I. Tsenov, E. Spassova, G. Danev, *Copper Phthalocyanine as "Guest" in a Thin Layer Polyimide Matrix*, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 7, No. 3 (June 2005), 1445-1449
 - 1.1. Chen, X (Chen, Xichong); Anthamatten, M (Anthamatten, Mitchell); *Multicomponent vapor deposition polymerization of poly(methyl methacrylate) in an axisymmetric vacuum reactor* ; POLYMER, 49 (7): APR 1(2008),1823-1830
 - 1.2 Green, ZI (Green, Zachary I.); Chen, XC (Chen, Xichong); Papastrat, AG (Papastrat, Alexander G.); Zou, LJ (Zou, Lijun); Anthamatten, M (Anthamatten, Mitchell) *Chemical Vapor Deposition*, 15 (4-6): Sp. Iss. SI JUN (2009), 106-111

2. B. Georgieva, I. Podolesheva, I. Zhivkov, **V. Strijkova** and V. Platikanova, *Humidity sensing properties of vacuum deposited thin polyimide layers*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 9, No. 2, February 2007, 498 – 500
- 2.1 Miclos, S., Savu, V., Savastru, D., Tenciu, D., Rusu, M.I., *Amorphous chalcogenide sensor unit*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 10 (1) (2008), 194-196
- 2.2 Zampetti, E., Pantalei, S., Pecora, A., Valletta, A., Maiolo, L., Minotti, A., Macagnano, A., Bearzotti, A.; *Design and optimization of an ultra thin flexible capacitive humidity sensor* Sensors and Actuators, B: Chemical, 143 (1) (2009), 302-307