



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**PECVD TEKNİĞİ İLE İZOPREN TEMELLİ
HOMO VE KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Merve YORULMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Merve YORULMAZ tarafından hazırlanan “PECVD Tekniği ile İzopren Temelli Homo ve Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 07/07/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Danışman

Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

Üye

Doç. Dr. Mehmet GÜRSOY

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN

Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü tarafından 221016029 numaralı proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Merve YORULMAZ
Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

PECVD TEKNİĞİ İLE İZOPREN TEMELLİ HOMO VE KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Merve YORULMAZ

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

2023, 73 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Doç. Dr. Mehmet GÜRSOY

Bu çalışmada poli (İzopren) ve poli (İzopren- co- Akrilik asit) polimerik ince filmler Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD) yöntemi ile sentezlenmiştir. Çözücü kullanımına gereksinim duyulmadan tek adımda ve düşük sıcaklıkta kaplama yapılabilmesi gibi önemli avantajları sunması sebebiyle arzu edilen homo ve kopolimer ince filmlerin sentezinde PECVD yöntemi tercih edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda substrat sıcaklığı ve plazma gücü parametreleri sabit tutularak monomer akış hız oranlarındaki değişimin kaplamaların kimyasal, morfolojik ve ısıtma özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. PECVD reaktörüne 2- metil 1,3- bütadien (İzopren) ve akrilik asit (AA) monomer buharları, herhangi bir ısıtma işlemlerine tabii tutulmadan PECVD reaktörüne beslenerek silikon alttaşı üzerine ince film kaplamalar elde edilmiştir. Sistemde 13.56 MHz RF plazma kaynağı kullanılmış olup, deneysel çalışmalarda 15 W plazma gücü uygulanmıştır. Kaplanan filmlere ait FTIR spektrumları incelendiğinde fonksiyonel grupların büyük ölçüde korunarak kaplandığı, kimyasal olarak düzgün yapılı, hidrofilik özellikte kopolimer filmlerinin elde edildiği görülmüştür. PIP homopolimer kaplamasının en homojen ve iğne deliksiz (pin hole-free) kaplama olduğu, PAA kaplamasının az miktarda iğne delikleri içerdiği ve P(AA-IP) kopolimer kaplama yüzeyinin çok sayıda tüm yüzey üzerine yayılmış farklı boyutlarda iğne delikleri içerdiği gözlemlenmiştir. AFM sonuçlarına göre 5.9 nm pürüzlülük derecesine sahip, oldukça pürüzsüz P (IP-AA) ince filmler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Akrilik asit, ince film kaplama, İzopren, PECVD, plazma polimerizasyonu

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ISOPRENE BASED HOMO AND COPOLYMERS BY PECVD TECHNIQUE

Merve Yorulmaz

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

2023, 73 Pages

Jury

**Prof. Dr. Mustafa KARAMAN
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Assoc. Dr. Mehmet GÜRSOY**

In this study, poly (Isoprene) and poly (Isoprene-co-Acrylic acid) polymeric thin films were synthesized by Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PECVD) method. The PECVD method was preferred for the synthesis of desired homo and copolymer thin films, since it offers important advantages such as coating in one step and at low temperature without the need for solvent use. In experimental studies, the effects of changes in monomer flow rates on the chemical, morphological and wetting properties of the coatings were investigated by keeping the substrate temperature and plasma power parameters constant. Thin film coatings on silicon substrate were obtained by feeding 2 methyl 1,3 butadiene (Isoprene) and acrylic acid (AA) monomer vapors to the PECVD reactor without any heating processes. 13.56 MHz RF plasma source was used in the system and 15 W plasma power was applied in the experimental studies. When the FTIR spectra of the coated films were examined, it was observed that the functional groups were largely protected and chemically uniform, hydrophilic copolymer films were obtained. It has been observed that the PIP homopolymer coating is the most homogeneous and pin hole-free coating, the PAA coating contains a small amount of pinholes, and the P(AA-IP) copolymer coating surface contains a large number of pinholes of different sizes spread over the entire surface. According to the AFM results, very smooth P (IP-AA) thin films with a roughness of 5.9 nm were obtained.

Keywords: Acrylic acid, thin film coating, Isoprene, PECVD, plasma polymerization

ÖNSÖZ

PECVD tekniği ile İzopren temelli homo ve kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu adlı tez çalışması Prof. Dr. Mustafa KARAMAN yönetiminde yapılarak Konya Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans tezimi hazırlama sürecinde bilgi birikimi ve tecrübelerini paylaşan, kendimi geliştirmem konusunda rolü büyük olan, maddi manevi desteğini ve anlayışını esirgemeyen, danışman hocam sayın Prof. Dr. Mustafa KARAMAN'a,

Çalışmalarımda bilgi birikimini esirgmeden sabırla yardım eden Doç. Dr. Mehmet GÜRSOY'a

Yüksek Lisans bitirme tezimin hazırlanmasında emeği olan değerli çalışma arkadaşlarım Meryem COPLAN ve Kurtuluş YILMAZ'a,

Finansal katkılarından dolayı Konya Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü'ne,

Yüksek lisans çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyip bugünlere gelmemde emeği büyük olan, her zaman yanımda olan ailem, kıymetli annem Emine YORULMAZ ve Mehmet Sait YORULMAZ'A, süreç boyunca beni yönlendiren ve fikirlerini belirten her daim arkamda olan kardeşlerim Fuat YORULMAZ ve Ömer YORULMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Merve YORULMAZ
KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. İzopren.....	3
1.1.1. İzopren Polimerizasyonu	4
1.1.2. Poliizopren Yapısı.....	7
1.1.3. Poliizopren Özellikleri.....	7
1.1.4. Poliizopren Vulkanizasyonu	9
1.1.5. Poliizopren Uygulamaları	10
1.2. Poli (Akrilik Asit)	12
1.2.1. Poliakrilik asit özellikleri.....	13
1.2.2. Poliakrilik asidin kullanımı.....	14
1.3. İnce Film Kaplama Yöntemleri.....	16
1.3.1. Islak sentez.....	16
1.3.2. Kuru sentez	16
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	33
3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	34
3.3. PECVD Sistemi	34
3.3.1. Reaktör.....	36
3.3.3. Alttaş Soğutma sistemleri	37
3.3.4. Akış kontrol sistemleri.....	37
3.3.5. Basınç kontrol sistemi.....	38
3.4. Deneysel Prosedür	39
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	43
4.1. PI ve P(I-co-AA) İnce Filmlerin FTIR Analizi	43

4.2. PECVD ile Kaplanan Homo ve Kopolimer İnce Filmlerin Temas Açısı Analizi	48
4.3. PECVD ile Kaplanan Homo ve Kopolimer İnce Filmlerin AFM Analizi.....	50
4.4. PECVD ile Kaplanan Homo ve Kopolimer İnce Filmlerin Optik Mikroskop Analizi.....	52
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	54
5.1 Sonuçlar	54
5.2 Öneriler	55
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. İzopren polimerizasyon adımları.....	4
Şekil 1.2. İzoprenin polimerleşme tepkimesi	7
Şekil 1.3. Poliizopren tipleri ve doğal kauçuğun mikro yapısının gerilme mukavemetine etkisi	9
Şekil 1.4. Vulkanizasyon	10
Şekil 1.5. Poliizoprenin uygulama alanları.....	11
Şekil 1.6. Akrilik asit polimerleşme tepkimesi.....	12
Şekil 1.7. iCVD mekanizmasının temel adımları	23
Şekil 1.8. Mikrodalga plazma sistemi şematik görünüm	27
Şekil 1.9. Radyo frekansı şematik görünüm.....	29
Şekil 3.1. İzopren monomeri kimyasal yapısı	33
Şekil 3.2. Akrilik asit monomerinin kimyasal yapısı	33
Şekil 3.3. PECVD sistemi şematik gösterimi	35
Şekil 3.4. PECVD reaktörü.....	36
Şekil 3.5. Alttaş soğutma sistemi.....	37
Şekil 3.6. Akış kontrol elemanları	38
Şekil 3.7. Basınç kontrol edici.....	39
Şekil 4.1. İzopren monomerine ait FTIR spektrumu	44
Şekil 4.2. Akrilik asit monomerine ait FTIR spektrumu	45
Şekil 4.3. PECVD sistemiyle sentezlenen homo ve kopolimerlerin FTIR spektrumları	47
Şekil 4.4. PECVD sistemiyle elde edilen homo ve kopolimerlerin temas açısı analizi .	49
Şekil 4.5. PECVD ile kaplanmış polimerlerin ve kaplanmamış Si tabakanın 10 µ x 10 µ AFM görüntüleri, a. AA, b. IP, c. P(AA-IP), d. Kaplanmamış Si tabaka.....	50

Şekil 4.6. Silikon altlık üzerine kaplanmış filmlerin optik mikroskop görüntüleri; P

(AA-PIP) (a-b), PIP (c-d), PAA (e-f) 52



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1. İzopren Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
Çizelge 1.2. Poliizopren tipleri ve doğal kauçuğun özellikleri.....	8
Çizelge 1.3. Poliakrilik asit özellikleri	13
Çizelge 1.4. CVD yöntemi ile diğer yöntemlerin karşılaştırması.....	20
Çizelge 1.5. Termal ve Plazma CVD'nin karakteristik birikim sıcaklıkları	25
Çizelge 1.6. Plazma türleri ve özellikleri	26
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar.....	33
Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları	34
Çizelge 3.3. Deneysel parametreler	42
Çizelge 4.1. Tüm spektrumlarda gözlemlenen karakteristik absorbanans pikleri.....	46

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Θ	: Temas açısı
Atm	: Atmosfer basıncı
K	: Kelvin
W	: Watt
mTorr	: Mili Torr
T_s	: Substrat sıcaklığı
$^{\circ}\text{C}$	: Derece santigrat
cm^{-1}	: Dalga numarası
g/cm^3	: Yoğunluk
%	: Yüzde
Sccm	: Standart dakikada santimetreküp
MPa	: Mega paskal
T	: Sıcaklık
nm/dk	: Kaplama hızı
P_r	: Reaktör basıncı
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$	: Akrilik Asit
$(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_n$	: Poli (akrilik asit)
C_5H_8	: İzopren

Kısaltmalar

CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
APCVD	: Atmosferik Basıncıta Kimyasal Buhar Biriktirme
DC	: Doğru Akım
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
iCVD	: Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme
LACVD	: Lazer Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
LPCVD	: Düşük Basıncıta Kimyasal Buhar Biriktirme
MFC	: Kütle Akış Kontrol Edici
MOCVD	: Metal-Organik Kimyasal Buhar Biriktirme
PECVD	: Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
PI	: Poliizopren
PID	: Proportional, Integral, (Oransal, İntegral)
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
RF	: Radyo Frekansı
XPS	: X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi
PAA	: Poliakrilik Asit
AA	: Akrilik Asit

1. GİRİŞ

Günümüzde kauçuk, birçok gündelik uygulamada ve endüstride yaygın olarak kullanılan esnek, dayanıklı bir malzemedir. Kauçuk bitkilerin kabuklarından elde edilebilen ya da sentetik olarak üretilen bir elastomer türüdür (Vahapoğlu, 2007). Elastomerler uzama ve bükülme işlemlerinin ardından eski konumlarına geri dönebilmeleri nedeniyle elastikiyet özelliği gösterirler (Schweitzer, 2006). Kauçuk, yüksek elastikiyet özelliği gösteren bir elastomer olması sebebiyle uzama, bükülme ve gerilmeye karşı dayanıklıdır. Uygulanan işlemler sonrasında orijinal şekline dönme kabiliyetine sahiptir. Kauçuk kullanım amaçları, özellikleri ve üretim yöntemlerine göre doğal ve sentetik kauçuk olmak üzere iki farklı sınıfa ayrılabilir. Hem doğal kauçuk hem de sentetik kauçuk güçlü yapışma, gerilme ve elastikiyet özellikleri sebebiyle birçok uygulamada aktif olarak kullanılmaktadır. Ancak kauçuk üretimi, kullanımı ve işlenmesi sırasında çevreye olan zararlı etkilerinden dolayı daha çevre dostu, sürdürülebilir üretim yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Vahapoğlu, 2007).

Plazma Destekli CVD (PECVD) yöntemi, polimerik ince film kaplama tekniklerinden biridir. PECVD, klasik çözücü temelli ıslak kaplama teknikleri ile kıyaslandığında özellikle çevreye dostu bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır. PECVD yönteminde kaplamalar genellikle vakum ortamında gerçekleştiği için yığın malzeme kullanımı oldukça düşüktür. Ayrıca kaplama tepkimeleri için gereken aktivasyon enerjisi plazma kullanımı ile azaltılarak, düşük sıcaklıklarda kaplamaya olanak sağlanır, bu sayede daha az enerji tüketilerek çevre üzerindeki olumsuz etkiler azaltılır. Kaplamalar tek adımda çözücüsüz gerçekleştirildiği için monomer ve çözücü gibi kimyasal maddelerin kullanımı oldukça azdır. Bu nedenler ile PECVD yönteminin, klasik kaplama tekniklerine kıyasla çevre dostu bir yöntem olarak son yıllarda önemi giderek artmaktadır (Karaman, 2017).

PECVD yöntemi kauçuk endüstrisinde yol tutuş özelliği, kullanım ömrü ve dayanıklılığını arttırması sebebiyle lastik yüzeylerde, yüzeylerin kolay temizlenebilme potansiyeli sebebiyle tıp endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca yarı iletken yüzeylerin bağlanma özellikleri arttırması ve daha pürüzsüz olmasını sağlaması sebebiyle elektronik endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Mark et al., 2013).

Poliizopren (PI), sentetik kauçuğun önemli bir üyesidir. Poliizopren doğal kauçuğa benzer özellikler sergilemekle beraber kendisine özgü birçok avantaja sahiptir. Kontrol edilebilir polimerizasyon koşullarında, düşük seviyede polimer olmayan yapılarla üretilebilmesi poliizoprenin en büyük avantajıdır (Gürsoy, 2021).

Bu çalışma kapsamında geliştirilen PI içerikli homo ve kopolimer ince filmler sayesinde sentetik kauçukların daha önce kullanılmayan nanopartiküllerin kapsüllenmesi, mikro cihaz üretimi ve yüksek teknolojiye sahip tekstil ürünleri gibi birçok sektörün kullanımına imkân sağlanması ve literatürdeki boşlukları doldurması amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda 2-metil 1,3-bütadien (İzopren) ve akrilik asit monomerleri kullanılarak poliizopren, poliakrilik asit, poli (izopren-co- akrilik asit) homo ve kopolimer ince filmleri PECVD yöntemi ile sentezlenmiştir. Reaktöre beslenen monomer akış hızı oranları değiştirilerek elde edilen polimerik kaplamalardaki kopolimer oranları sistematik olarak ayarlanmıştır. İzoprenin akrilik asit ile kopolimerleşmesi ile daha esnek yüzeylerin eldesi amaçlanmıştır. Kaplama yüzey özellikleri ve topografisi FTIR, AFM ve temas açısı analizi ile açığa çıkarılmıştır. Ayrıca alttaşı sıcaklığı, plazma gücü gibi önemli PECVD kontrol parametrelerinin kaplama hızı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

1.1. İzopren

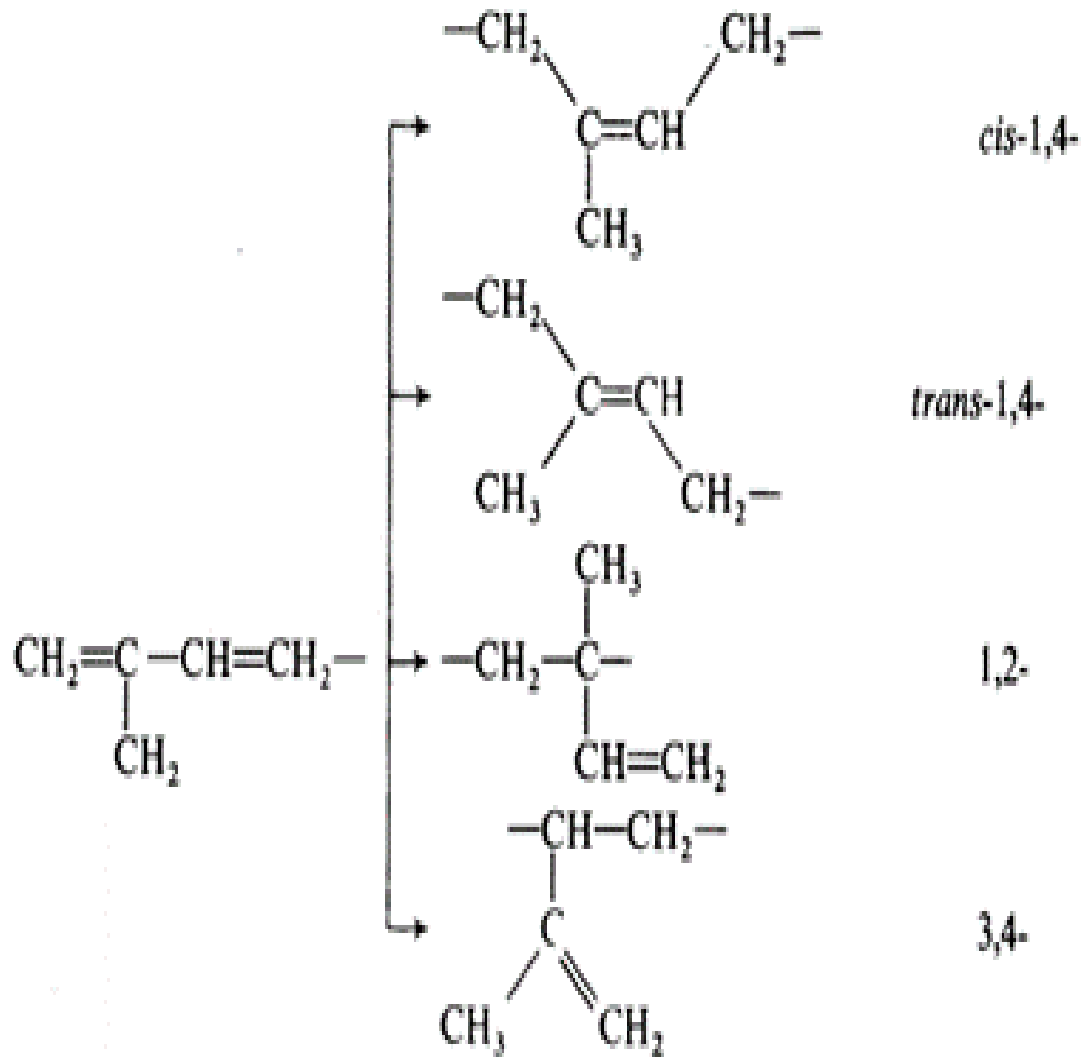
İzopren C_5H_8 kimyasal formülüne sahip IUPAC isimlendirmesi 2- metil 1,3 bütadien olan doğal bir hidrokarbon bileşiğidir. İzoprenin doğada gözlemlenen konsantrasyonu oldukça düşüktür (Schweitzer, 2006). İzoprenin keşfi ilk olarak doğal kauçuğun piroliz işlemine tabii tutulması ile 1860 yılında CE Williams tarafından yapılmıştır (Soyubol, 2006). İzoprenin sentetik kauçuk üretimi için yeterli ve gereken fiyatlara sunulamamasından dolayı İkinci Dünya Savaşı sonrasına kadar ticari önemi yetersiz kalmıştır (Soyubol, 2006). Bu durum izoprenin mevcut üretim metotları yerine sentetik bir kauçuk olan poli (cis- izopren) üretimi için geliştirilen polimerizasyon tekniklerinin geliştirilmesiyle ortadan kaldırılmıştır (Vahapoğlu, 2006). İzopren monomerinin özellikleri Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. İzopren Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Semegen, 2003).

Erime Noktası	-145,95 °C
Kaynama Noktası	34,059 °C
Yoğunluk	0,68095 g/cm ³
Buhar Basıncı (20°C)	9,8 kPa
Molar Kütle	68,12 g/mol
Viskozite (293 K)	0,216 mPa. S
Yüzey Gerilimi	18,22 mN/m
Özısı (Buhar)	102,69 J mol ⁻¹ K ⁻¹
Özısı (Sıvı)	151,07 J mol ⁻¹ K ⁻¹
Kırılma İndisi	1,42194
Yanma Isısı	-3186,58 kJ/mol
Füzyon Isısı	4,88 kJ/mol
Polimerizasyon Isısı	-75 kJ/mol
Buharlaşıma Isısı (25 °C)	26,39 kJ/mol
Serbest oluşum enerjisi (Buhar)	146,23 kJ/mol
Serbest oluşum Enerjisi (Sıvı)	145,57 kJ/mol
Polimerizasyon Entropisi (298 K)	-101 J mol ⁻¹ K ⁻¹

1.1.1. İzopren Polimerizasyonu

İzopren Şekil 1.1'de gösterilen cis-1,4, trans-1,4, 1,2 ve 3,4 teknikleri ile polimerleştirilmektedir:



Şekil 1.1. İzopren polimerizasyon adımları (Meissner vd., 1989).

İzopren polimerizasyonu için kullanılan teknikler ve zincir büyüme reaksiyonları katalizörden bağımsız şekilde gerçekleşir. Polimerizasyon için zincire rastgele dahil olan monomer ve oluşturduğu moleküller dört yapısal geometrik formun birleşiminin sonucudur. Polimerizasyon zincir büyüme reaksiyonları ilerleme adımlarını kontrol etmek amacıyla stereospesifik başlatma sistemlerinin kullanılması gerekir (Meissner vd., 1989).

İzoprenin çözelti içindeki polimerizasyonu iki farklı başlatıcı katalizörün kullanılması ile gerçekleştirilmektedir:

- **Ziegler Tipi Katalizörler**
- **Alkillityum Katalizörler**

İzoprenin alkillityum katalizörleri ile polimerizasyonu diğer bir sentetik kauçuk türü olan stiren-bütadienin çözelti içerisindeki polimerizasyonu benzer şekilde gerçekleşir. Alkillityum katalizörleri hidrokarbon çözücülerde çözünebilmesi sebebiyle homojen yapıya sahiptir. Bütillityum katalizörü yaygın olarak kullanıma sahip olan alkillityum katalizörü türüdür. İzopren polimerizasyonunda kullanılan katalizörün konsantrasyonu moleküler ağırlığı ve mikro yapıyı belirleyen önemli bir parametredir. Bütillityum katalizörleri kullanılarak gerçekleşen polimerizasyon, monomer var olduğu sürece devam eder ve herhangi sonlandırma mekanizmasına ihtiyaç duymaz. Malzemelerin uzun kullanımı için önem arz eden polimer yaşlanması sürecini hızlandıran kalıntıları bırakmaması yöntemin avantajlarından. Fakat izoprenin bütillityum etkisi altında gerçekleşen polimerizasyonunun düşük başlatma hızlarında gerçekleşmesi yöntemin kullanımını azaltan bir etkidir (Meissner vd., 1989).

Ziegler katalizörleri ile gerçekleşen polimerizasyon ise heterojen yapıya sahiptir. Polimerizasyon için sıklıkla kullanılan Ziegler katalizörleri 1:1 oranında alüminyum ve titanyum tetraklorür katalizörleridir. Polimerizasyonun başlaması için gereken bileşenler, karmaşık yapıya sahip organometalik bileşiklerin çöktirlerini oluşturmak üzere reaksiyon ortamına eklenir. Katalizör konsantrasyonu ve hazırlanma yöntemi polimerizasyon süreci boyunca kontrol edilmelidir. Ziegler katalizörleri ile yürütülen polimerizasyonun gerçekleşme sıcaklığı 50°C'dir. Polimerizasyonun sona ermesi ile polimerin katalizörden arındırılması etanol ve aseton enjektisi ile gerçekleşir. Polimer yaşlanmasını önlemek için zararlı katalizör kalıntıları fosforik asit ile yıkanır. Son işlem

çözücünün buhar püskürtme yöntemi ile uzaklaştırılması ve polimerin antioksidan özelliği gösteren yüksek miktarda etanol ile çökeltilmesidir İzoprenin Ziegler katalizörleri yürütülen polimerizasyonunun %80-100 gibi yüksek oranlarda dönüşümlere yol açtığı literatür verileri tarafından ortaya konulmuştur (Meissner vd., 1989). Ziegler-Natta veya alkil lityum katalizör sistemleri kullanılarak, hidrokarbon bir çözücü içerisinde İzopren polimerizasyonu ile poliizopren üretilir (Morton, 1981).

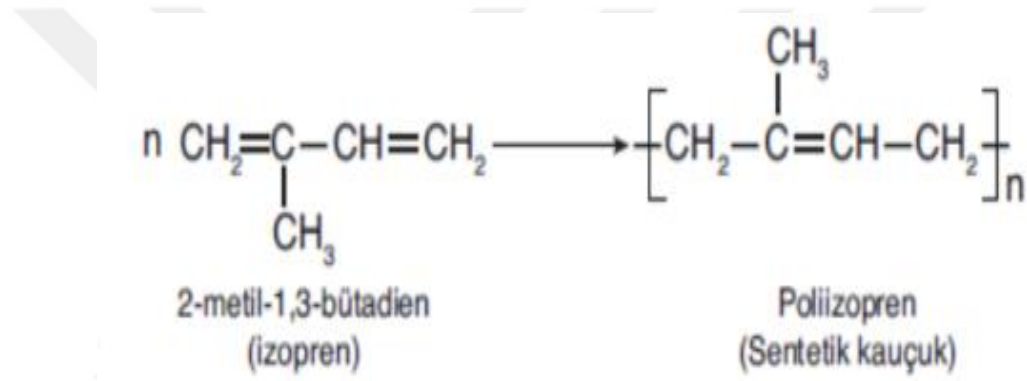
İzoprenin doğal kauçuk yapı taşı olduğunun bilinmesi üzerine benzer özelliklere sahip malzemeleri sentezlemek için birçok girişimde bulunulmuştur. Başlangıçta sentezlenen polimerler, Poliizoprenin fiziksel özelliklerinin temelini oluşturan mikro yapıdaki farklılıklar, doğal kauçukta görülen özellikleri sergileyememiştir. Araştırmacılar 1950 yıllarının ortalarında monomer birimlerini düzenli bir şekilde birleştirmeye olanak sağlayan katalizör sistemlerini geliştirmiştir (Morton, 1981).

Karl Ziegler'in etilen polimerizasyonu için geliştirdiği katalizör sistemlerinin ardından izopren kullanımını sağlayacak benzer bir katalizör sistemi geliştirilmiştir. Geliştirilen stereospesifik özelliğe sahip katalizör sistemleri, cis-1,4 yapısının oluşmasına aynı zamanda sentetik bir doğal kauçuk üretilmesine olanak sağlamıştır. Stereodüzenli düşük cis-1,4 yapısına sahip IR'nin ticarileştirilmesi süreci 1960 yılında Shell Company tarafından bir alkil lityum katalizörü (Li-IR) ile üretilen Shell izopren kauçuğu isimlendirmesiyle beraber piyasaya sürülmüştür. Fakat içerdiği düşük cis-1,4 içeriği sebebiyle doğal kauçuğun sahip olduğu kristalizasyon özelliklerini eldesi noktasında yetersiz kalmıştır (Vahapoğlu, 2007).

1962 yılında Goodyear %90 ile %92 arasında olan cis-1,4 içeriğini %98,5 oranına taşıyarak Ziegler-Natta (titanyum- alüminyum) katalizör sistemini geliştirmiştir. Bu sayede istenilen içeriği sayesinde doğal kauçuğun sahip olduğu önemli kristalizasyon özellikleri elde edilmiştir. Yüksek bileşime sahip cis IR'nin başlıca üretimi başlıca Rusya ve Japonya tarafından yapılmaktadır (Soyubol, 2006).

1.1.2. Poliizopren Yapısı

Çok sayıda izopren monomerinin bir araya gelerek polimerizasyonu poliizopren polimerini oluşturur. Şekil 1.2’de izoprenin polimerleşme tepkimesi gösterilmiştir. Bütilityum poliizopren cis-1,4 yapısının %92’sini oluştururken, Ziegler tipi poliizopren yaklaşık %96’sını içermektedir. Doğal kauçuk ise yaklaşık olarak %98 oranında cis-1,4 yapısı içermektedir. Bütilityum poliizopren doğrusal yapısı sebebiyle soğuk akışa yatkındır, polimerizasyon çok yüksek moleküler ağırlığa kadar devam ettiği taktirde soğuk akış azaltılabilmektedir. Ziegler tipi poliizopren ise dallı yapıya sahip olması nedeniyle soğuk akışı engellemektedir (Meissner vd., 1989).



Şekil 1.1. İzoprenin polimerleşme tepkimesi (Öztürk, 2008).

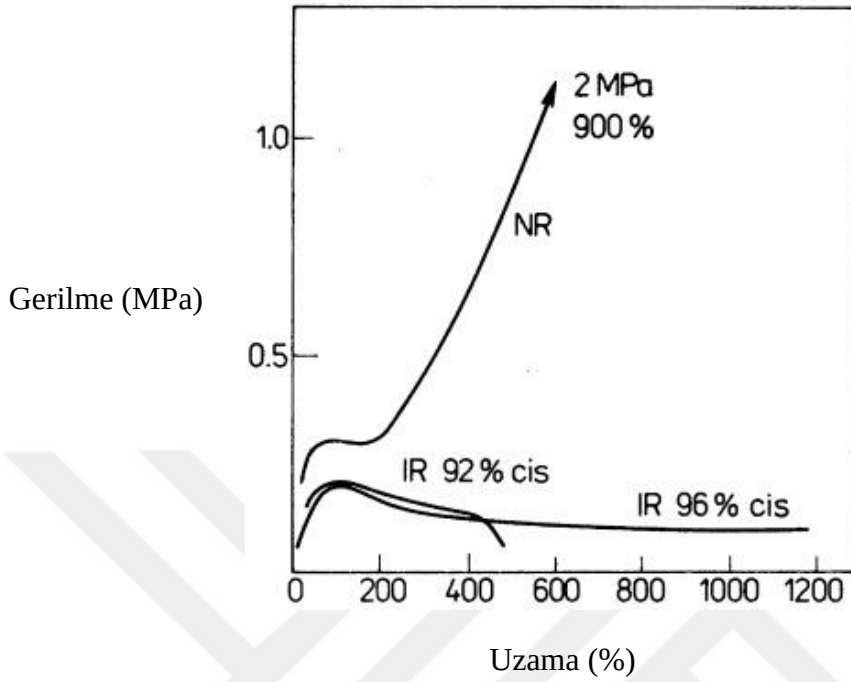
1.1.3. Poliizopren Özellikleri

Doğal kauçuğun Ziegler/lityum poliizoprenler ile kıyaslandığında farklı mikro ve makro yapılaraya sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle maddenin şeklini, uygulanan kuvvetler karşısında gösterdiği direnci ve deformasyonu inceleyen reolojik özellikleri farklılık gösterir. Çizelge 1.2’de poliizopren tipleri ve doğal kauçuk özelliklerinin karşılaştırması verilmiştir. Lityum tipi poliizoprenin, doğal kauçuk ve Ziegler tipi poliizopren ile kıyaslandığında daha iyi akma eğilimi gösterdiği literatür verileri tarafından kanıtlanmıştır. Her iki sentetik poliizopren türü doğal kauçuğa göre daha düşük gerilme kuvveti ve yapışma özelliği gösterir. Doğal kauçuk, Ziegler ve lityum poliizoprenler ile kıyaslandığında daha yüksek aşınma ve gerilme direncine sahiptir (Schweitzer, 2006).

Çizelge 1.2. Poliizopren tipleri ve doğal kauçuğun özellikleri (Meissner vd., 1989).

Özellik	Poliizopren		
	Lityum tipi	Ziegler tipi	Doğal
Gerilme direnci (MPa)	25.8	30.7	31.7
Kopma uzaması %	572	573	574
%300 modülü (MPa)	10.7	12.7	15.5
Yırtılma mukavemeti (N) 20°C 100°C 120°C	10	14	17
	6	10	26
	4	6	14
Aşınma direnci	64	81	100
Geri tepme esnekliği (%) 20°C 100°C	69	67.5	68.6
	85.2	83.7	80.9

Bir malzemenin gerilme kuvveti ile sıkıştırılması sonucu şekillendirilmesi işlemine ekstrüzyon denilmektedir. Poliizoprenin doğal kauçuğa göre belirli avantajları mevcuttur. Poliizoprenin daha kolay ekstrüde edilmesi, perdahlanma işleminin daha yüksek hız kullanılması, ekstrüzyon ve perdahlama işlemlerinin doğal kauçuğa göre daha düşük sıcaklarda yapılması avantajlara örnek gösterilebilir. Doğal kauçuk yapısında bulundurduğu cis-1,4 oranı nedeniyle poliizopren kauçuk türlerine göre daha yüksek uzama ve daha düşük kopma eğilimine sahiptir. Cis-1,4 yapı oranının azalması gerilme kuvveti ve direnci gibi özelliklerde de azalma gözlemlenmektedir (Rattanasom vd., 2008). Şekil 1.3'te poliizopren tiplerinin ve doğal kauçuğun mikro yapısının gerilme mukavemetine etkisi gösterilmiştir. Doğal kauçuğun, Ziegler ve alkililyum poliizopren türlerine göre daha yüksek gerilme ve uzama direncine sahip olduğu görülmektedir. Poliizopren ve türleri doğal kauçukta görülen güçlü histerezis ve geri tepme esnekliği gibi malzeme esnekliği özelliklerine sahiptir. Aşınma direnci doğal kauçuğa göre daha düşüktür. Daha düşük safsızlık ve su emilimi özellikleri sahip olması nedeniyle üstün elektriksel özelliklere sahiptir (Meissner vd., 1989).



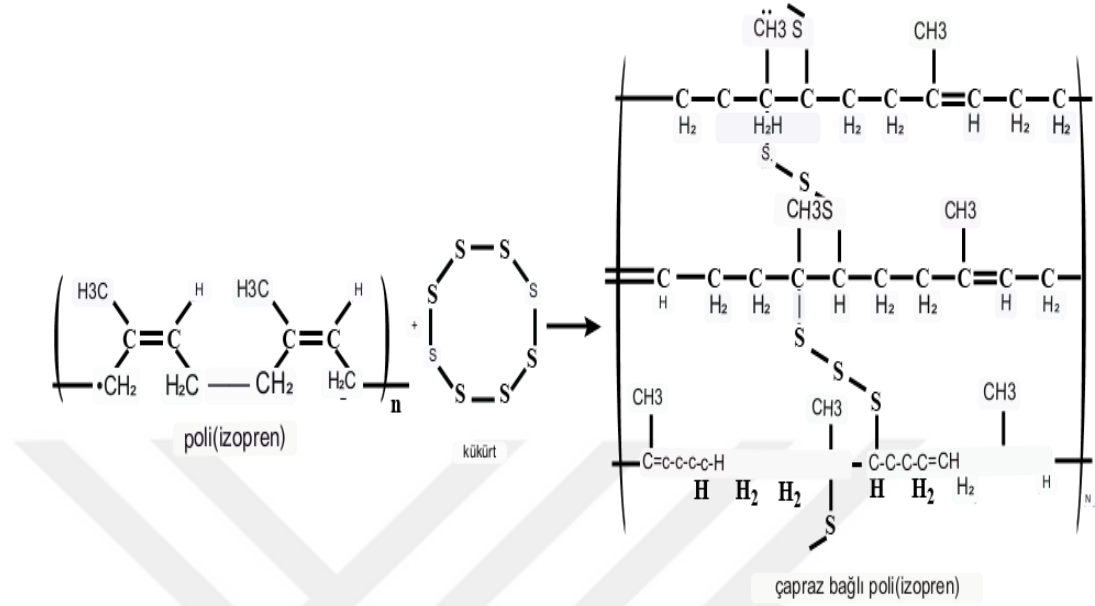
Şekil 1.2. Poliizopren tipleri ve doğal kauçuğun mikro yapısının gerilme mukavemetine etkisi (Meissner vd., 1989).

1.1.4. Poliizopren Vulkanizasyonu

Kauçuğa elastikiyet özelliği veren makro molekülleri, gerilip yer değiştirebilir. Bu da plastik şekil değişimini meydana getirebilir. Bu durumun önüne geçmek için kauçuğa kükürt molekülü eklenir ve yaklaşık olarak 130-140°C'ye kadar ısıtılıp şekillendirme yapılır. İşlem sonucunda elastomer makro molekülleri arasında çapraz bağların oluşmasına vulkanizasyon denir. Şekil 1.4'te vulkanizasyon işlemi şematize edilmiştir. Vulkanizasyon, kauçuğun şekil değiştirmesi ve sertleşmesi için yapılan bir işlemdir (Soyubol, 2006).

Sentetik poliizoprenler, doğal kauçuğun aksine vulkanizasyon oranını etkileyen kauçuk olmayan bileşenleri içermez. Sentetik ürünler doğal kauçuğa göre daha yavaş, daha az oranda vulkanize ve daha uzun yanma sürelerine sahiptir. Bunun nedeni, doğal kauçuğun sahip olduğu hızlandırıcı ve aktivatör görevi gören proteinler ve yağ

asitleridir. Poliizoprenin doğal kauçuktaki vulkanizasyon oranı ve optimum sertliği elde etmesi için hızlandırıcı veya kükürt molekülü oranını arttırmak gerekir (Öztürk, 2008).



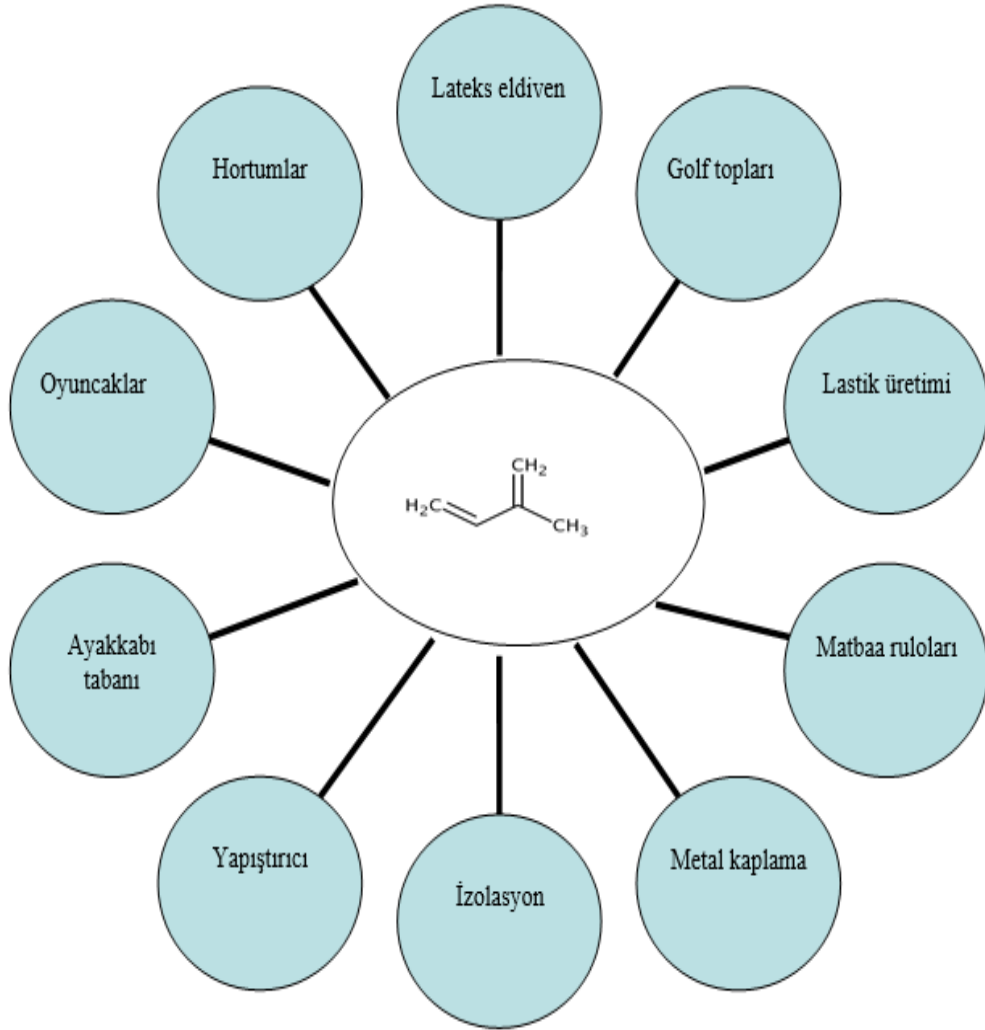
Şekil 1.3. Vulkanizasyon (Soyubol, 2006).

Poliizopren bileşiklerinin yanma direnci, uygulanan vulkanizasyon süresinin yüksek olması ve bileşiklerinin düşük ısı oluşumuna sahip olması nedeniyle doğal kauçuğun yanma direncinden daha iyidir. Ayrıca poliizopren stiren- bütadien kauçuklara göre daha yüksek bir yanma direnci ve eğilimi göstermektedir (Soyubol, 2006).

1.1.5. Poliizopren Uygulamaları

Sentetik poliizopren güncel olarak yüksek elastikiyet, dayanıklılık, mukavemet ve yapışma özellikleri nedeniyle birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 1.5'te poliizoprenin uygulama alanları gösterilmiştir. Poliizopren, yüksek elastikiyet özelliği göstermesi sebebiyle gerilim ve şekil değiştirme sonrası orijinal şeklini geri kazanabilmektedir. Bu özelliği poliizoprenin lastikler ve diğer elastik malzemelerin aktif olarak olarak kullanıldığı malzemelerin üretiminde kullanılmasını sağlamaktadır. Otomobil, bisiklet, kamyon, uçak, deniz taşıtları ve diğer araçların lastiklerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Poliizopren bazlı yapıştırıcılar yüksek yapışma gücü ve uzun süreli yapışma özellikleri nedeniyle ahşap, deri, kauçuk ve plastik malzemelerin

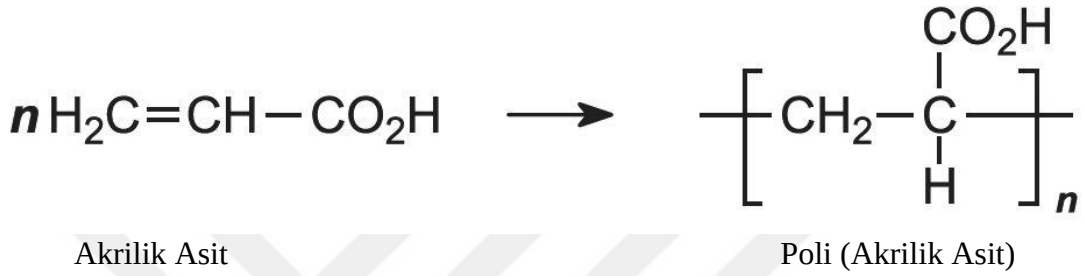
retiminde kullanılmaktadır. Poliizopren esnek ve dayanıklı olması sebebiyle lateks cerrahi eldivenler, balon kateterler ve diğer birçok tıbbi cihazın üretimine olanak sağlamaktadır. Ayrıca golf topları, tenis topları ve bazı yoga matları gibi birçok farklı spor malzemesinin üretiminde kullanılmaktadır. Poliizopren çizilmelere, darbelere ve kimyasal maddelere karşı koruma sağlayabilme özelliği sayesinde metal yüzeylerin koruyucu kaplamalarının yapımında kullanılmaktadır (Vahapoğlu, 2006).,



şekil 1.4. Poliizoprenin uygulama alanları

1.2. Poli (Akrilik Asit)

Prop-2- enoik asit olarak da bilinen akrilik asit $C_3H_4O_2$ basit formülü ile ifade edilen doymamış karboksilik asitlerin en basit üyesi olan organik bir moleküldür. Çok sayıda akrilik asit monomerinin bir araya gelerek polimerizasyonu sonucu poliakrilik asit (PAA) polimerini oluşturur. Şekil 1.6'da akrilik asit monomerinin ve poliakrilik asit polimerinin açık yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Akrilik asit polimerleşme tepkimesi

Poliakrilik asit, akrilik asidin polimerizasyon reaksiyonu ile üretilen yapısında bulundurduğu $-COOH$ grubu sayesinde suyu ve benzeri sıvıları emme gücüne sahip hidrofilik bir polimerdir (Zhang et al., 2015). Yapısında $-COOH$ grubu bulunması poliakrilik asidi pH değişimlerine duyarlı sistemleri tasarlamak için elverişli hale getirir. Yüksek biyoyumluluk ve toksik davranışlar göstermeyen bir polimer olması sebebiyle organik sentez gerektiren polimerler ile ortak özelliklere sahiptir. Ancak ideal bir polimerin sahip olması gereken mekanik dayanımı sağlama noktasında dezavantajları mevcuttur. Poliakrilik asidin mekanik mukavemetini sağlayabilmek için çapraz bağlama ve siklizasyon yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Poliakrilik aside mukavemet dayanımı özelliğini kazandırmak için poliakrilat gibi polimerler ile kopolimerizasyonu ile sağlanabilir (Swift et al., 2016).

Poliakrilik asidin çapraz bağlanması polimerik sistemlerin çözelti fazında kimyasal ve ışınlama yöntemlerini kullanılması ile elde edilebilir. Elliot ve ark. polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleştiği sistemlerdeki monomer konsantrasyonu, iyonik güç ve pH'ın çapraz bağlanmayı etkileyen parametreler olduğunu ifade etmişlerdir (Elliott et al., 2004). Vinil akrilik polimerlerin sentezlenmesi, akrilatların

farklı monomerler ile direkt polimerizasyonu veya aşı polimerizasyonu gibi yöntemler ile gerçekleşir (Dupont et al., 2010).

PAA polimerik ince filmleri ıslak ve kuru sentez yöntemleri ile sentezleyebilmek mümkündür. Islak sentez yöntemleri sıvı fazında gerçekleşen işlemlerdir. Islak sentezlerin gerçekleştiği sistemlerin özel ve pahalı ekipmanlar gerektirmesi, polimerizasyon gerçekleşme sürelerinin yüksek olması ve reaksiyonların tek adımda gerçekleşmemesi gibi dezavantajları mevcuttur. Kuru sentez yöntemleri ise ıslak sentez yöntemlerinin aksine buhar fazında gerçekleşir. Yöntemde çevre sorunlarına neden olacak kimyasalların kullanılmaması, polimerizasyon reaksiyonlarının düşük sıcaklık ve basınçta, karmaşık yüzeylere sahip yüzeyleri yüksek hızlarda, tek adımda uniform şekilde kaplama imkânı sunması nedeniyle birçok avantaja sahiptir (Karaman et al., 2017).

1.2.1. Poliakrilik asit özellikleri

Poliakrilik asit yüksek moleküler ağırlığa sahip termoplastik bir polimerdir. Keskin kokulu renksiz, su emme gücü yüksek, hidrofilik, kimyasal olarak kararlı bir polimerdir. Poliakrilik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 1.3. Poliakrilik asit fiziksel ve kimyasal özellikleri (Nuyken et al., 2004).

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı	72 g/mol
Erime noktası	13.5 °C
Yoğunluk	1.045 g/mol
Kaynama noktası	141/760 °C/mmHg
Kırılma indisi	1.4185 (25 °C)
Parlama noktası	68 °C
Sudaki çözünürlük	Sonsuz
Kritik sıcaklık	380 °C
Kritik basınç	5.06 MPa
Buharlaştırma ısısı	45,6 kJ/mol
Polimerizasyon ısısı	77,5 kJ/mol
Yanma ısısı	1376 kJ/mol
Erime ısısı	11,1 kJ/mol
Kinematik viskozite	1.1

1.2.2. Poliakrilik asidin kullanımı

- Akrilik ester üretimi: Büyük ölçekli akrilik asit esterlerin üretilmesi amacıyla kullanılır.
- Su arıtma: Poliakrilik asit polimerik kireç önleyicilerin en yaygın üyesidir. Kireci önleyerek su arıtımında görev yapar. Su arıtım cihazlarının ömrünü uzatır.
- Yapıştırıcı: Yapışma artırıcı özelliği sebebiyle yapıştırıcı üretiminde kullanılır.
- Tarım ve bahçecilik: Suyu emme ve tutma kapasitesinin yüksekliği bitkilerin tarımda verimli bir şekilde yetişmesine olanak sağlar.
- Süper emiciler: Yapısında bulundurduğu -COOH sayesinde hidrofilik bir polimerdir. Su ve benzeri sıvıları emme kabiliyetine gereken süper emici ürünlerin üretiminde yaygın olarak kullanılır.
- Su bazlı boyalar ve kaplamalar: Poliakrilik asit su bazlı boyaların ve kaplamaların üretiminde çapraz bağlayıcı görevi görmektedir.
- Temizlik: Zemin temizleyicileri, deterjanlar da dahil olmak üzere birçok temizlik ürününde kullanılır.
- Poliakrilik asit, deterjanlar, su arıtımı, hijyenik tıbbi ve kozmetik ürünleri, yapıştırıcılar, boyalar, kaplamalar, tekstil ürünleri da dahil olmak üzere birçok homopolimerik ve kopolimerik malzemenin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Brown, 2014).

PAA homopolimer ve kopolimerleri sentezlemek için Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) başarılı şekilde kullanılan buhar fazlı bir yöntemdir.

İzopren ve akrilik asit kopolimerinin sentezinin önemi:

- İzopren doğal kauçuktan elde edilen elastik özelliğe sahip bir monomerdir. Akrilik asit ise propeonik asitten türetilen malzemelere dayanıklılık, yapışma, su emme gibi özellikler kazandıran bir monomerdir. İzopren-akrilik asit kopolimerinin farklı özellik ve kimyasal yapısının birleşimi malzemelere fonksiyonellik kazandırmaya imkân sunar. Kopolimer İzoprenin elastik özellikleri ile Akrilik asidin yapışma,

dayanım ve polar özelliklerini birleştirerek son ürünün mukavemet, esneklik ve yapışma özelliklerini iyileştirmek için kullanılabilir. Örneğin kopolimer daha elastik yapışma özelliği ve gücü gösteren yapıştırıcıların üretiminde kullanılabilir. Ayrıca yapışma mukavemetini arttırabilir. Kopolimer farklı yüzeylere sağlam bir şekilde yapışabilir.

- Akrilik asit su emme özelliğine sahip hidrofilik bir monomerdur. İzopren ise suya karşı dirençli hidrofilik bir monomerdur. İzopren- akrilik asit kopolimeri hidrofilik ve hidrofobik özelliklerin birleşimi sağlayarak deterjan, kozmetik ve boya yüzey etkileşimi gerektiren birçok endüstride kullanılabilir.
- Akrilik asitin yüksek sıcaklıklara karşı gösterdiği dayanım kopolimerin yüksek sıcaklık gerektiren otomotiv, elektronik sanayisi ve kaplamalar gibi uygulamalarda kullanılmasında uyumlu hale getirir.
- İzoprenin elastik bir monomer olması fakat mekanik dayanımı açısından sınırlı düzeyde olması dezavantajı akrilik asit ile kopolimerleşmesi sonucu ortadan kaldırılabilir. Akrilik asit kimyasal maddelere karşı dayanıklı yapıya sahip bir monomerdur. Akrilik asitin dayanıklılık, sertlik ve yapıştırma özelliklerinin İzoprene eklemesi kopolimerizasyon sonucu, hem dışarıdan gelecek etkilere karşı dirençli mekanik dayanımı yüksek ürünler hem de elastik ürünler elde etmeye olanak sağlar.

Sonuç olarak İzopren- akrilik asit kopolimerleri mekanik özelliklerin kombinasyonu, ürünlerin performansların iyileştirilmesine fayda sağlayacak dayanıklılık, elastiklik, daha iyi yapışma gibi elastomerik ve termoplastik özellikleri bir araya getirerek birçok endüstri ve uygulamada uyumlu, işlevsel ürünlerin üretilmesinde ve geliştirilmesinde önem arz etmektedir.

1.3. İnce Film Kaplama Yöntemleri

İnce film kaplama yöntemleri kuru ve ıslak sentez olmak üzere 2 ana başlık altında açıklanmaktadır:

1.3.1. Islak sentez

Islak kaplama teknikleri, bir kimyasal bileşiğin veya yüzeyin sıvı bir çözelti içerisinde gerçekleşen yöntemlerdir. Islak sentez yöntemleri:

- Daldırma- Çıkarma (Dip Coating)
- Dönel Kaplama (Spin Coating)
- Sol Jel
- Katman Katman Kaplama (Layer by Layer)
- Elektron Kaplama
- Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi (ATRP)

şeklinde sınıflandırılabilir.

1.3.2. Kuru sentez

Kuru kaplama teknikleri herhangi bir yüzey seçiciliği olmadan malzemelere yüzey fonksiyonelliği kazandırmak amacıyla gerçekleştirilmektedir. Kuru sentez buhar fazı ile gerçekleştirilir. Buhar fazı yöntemleri 2 ana tür altında incelenmektedir:

- Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)
- Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

1.3.2.1. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yönteminde malzeme yüzeyindeki buharın genellikle yüksek vakumlu bir ortama yerleştirilen alt tabaka üzerinde yoğunlaştırıldığı bir kaplama tekniğidir. Bu malzemenin yüzeyine istenen özelliği kazandırmayı sağlamaktadır. PVD tekniğinde yoğunlaşan faz buharlaşma ve püskürtme yöntemleri ile buhar fazındaki kimyasal öncüllerin reaksiyon alttaşı yüzeyine aktarılmasıyla ince film kaplamaları gerçekleştirilmektedir (Sönmezoğlu ve ark., 2012). Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD) ile kaplanan ince filmler güneş panelleri, mikro- elektronik, tıp, optik kaplamalar, oksidasyon ve korozyona dayanımlı çeşitli endüstriyel uygulamalarda aktif rol oynamaktadır (Kosgey, 2015).

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi diğer kaplama teknikleri ile kıyaslandığında birçok avantaja sahiptir:

- Kaplama hızları oldukça yüksektir.
- Kalınlık kontrolü hakimiyeti sağlanabilir.
- Yüksek sertlik, aşınma, korozyon direnci, düşük sürtünme, spesifik optik veya elektriksel özellikler gibi özel ve geliştirilmiş film özellikleri elde edilebilir.
- Sıcaklığa duyarlı her türlü malzemeler (polimer) dahil olmak üzere yüzey seçiciliği olmadan her tür alttaşı kullanabilme yeteneğine sahiptir.
- Elektro kaplama ve boya gibi ıslak sentez ile yapılan kaplama işlemlerine göre daha çevre dostu bir yöntemdir (Gürsoy ve Karaman, 2017).

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yönteminin kısıtlamaları mevcuttur:

- Vakum odası, pompa, soğutma sistemi gibi özel ve yüksek maliyet gerektiren proses kontrol elemanlarına ihtiyaç duyar.
- Biriktirme konusunda sınırlılığa sahiptir, kaplanması gereken malzemenin bütün yüzeyleri ayrı ayrı kaplanması gerekir.

- Ek işlemler gerektirebilir, bazı malzemeler yapıları nedeniyle kimyasal yapılarında değişiklik yapılmadan buharlaşamazlar (Gürsoy ve Karaman, 2017).

1.3.2.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) substrat yüzeyinde atomik olarak biriken uçucu olmayan katı bir çökelti oluşturmak için gaz halindeki bileşiklerin reaksiyona girerek buharın bir yüzey üzerinde biriktirilmesi işlemidir. CVD uygulamaları mikro-elektronik, optik, yarı iletken, havacılık sektöründeki bileşenlerin, aşınmaya ve korozyona karşı dirençli malzemelerin üretilmesinde ve kaplanmasının ihtiyaç duyulduğu birçok uygulamada önemli bir yer kaplamaktadır (Pierson, 1999).

CVD yöntemi PVD yöntemi ile faz değişimi, difüzyon, ısı ve kütle transferi gibi işlemlerin gerçekleşmesi yönüyle benzer özellikler göstermektedir. Fakat CVD yöntemi PVD yönteminin aksine biriktirme işlemlerinde kimyasal reaksiyonları içermesi, proses uyumluluğunun daha fazla olması, birikim için gereken sıcaklıkların daha yüksek aralıklarda olması, substrat yüzeyine eklenen materyalin gaz halinde elde edilmesi gibi yönleriyle birçok farklılık göstermektedir (Laroche ve ark., 2013).

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi birçok avantaja sahiptir:

- Yüksek saflıkta film tabakaları: CVD yöntemi, karmaşık geometriye sahip malzemelerin yüksek saflıkta ve homojen kaplanmasına, ince film tabakalarının oluşturulması olarak tanır. Bu nedenle, yarı iletken ve diğer hassas elektronik cihazların üretiminde kullanılır.
- İnce film tabakalarının kalınlığı: CVD yöntemi ile ince film tabakalarının kalınlığı ve bileşimi kontrol edilebilir, yüksek biriktirme oranları elde edilir. Bu sayede istenilen kalınlıkta film tabakalarının oluşturulmasına olanak tanır.
- Çok yönlü uygulama: CVD yöntemi birçok farklı malzeme ve substratta kullanılabilmesi nedeniyle uyumlu bir prosestir. Bu yöntem sayesinde farklı malzemelerin yüzeyleri, kimyasal ve fiziksel özellikleri kontrol edilebilir.

- Güçlü yapışma: CVD yöntemi film tabakalarının substrat yüzeyine kimyasal olarak bağlanarak iyi ve güçlü şekilde yapışmasına olanak tanır. Bu da film tabakalarının uzun ömürlü olmasını sağlar.
- Düşük maliyet: CVD prosesi diğer ince film kaplama yöntemleri ile kıyaslandığında daha düşük maliyetlidir. Endüstriyel ölçekte kullanımı mümkündür.
- Düşük vakum: CVD yönteminde kimyasal süreçler orta dereceli vakum koşulları altında gerçekleştiği için yüksek ve ultra vakum donanımlarına ihtiyaç duymaz.

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, bazı dezavantajlar da sunar:

- Yüksek sıcaklık gereksinimi: CVD işlemlerinin çoğu yüksek sıcaklık gerektirir. Bu nedenle, bazı malzemelerde kaplama yapmak için kullanılamaz. Plazma yardımı ile kaplama sıcaklıkları belirli düzeyde düşürülebilir fakat malzeme yüzeyinde plazmanın neden olacağı belirli hasarlar meydana gelebilir.
- Karmaşık ekipman gereksinimi: CVD yöntemi karmaşık ekipmanlara ihtiyaç duyabilir. Bu ekipmanların bakımı ve işletilmesi zor olabilir.
- Kimyasal gazların zararlı olabilmesi: CVD işlemi, kimyasal gazların kullanımını içerir. Bu gazlar bazen zehirli, korozyon veya patlayıcı olabilir. Bu nedenle, CVD işleminin güvenli bir şekilde uygulanması için özel önlemler alınması gerekir.
- Yüksek maliyetli: CVD yüksek maliyetli bir yöntemdir. Özel gazlar ve karmaşık ekipmanlara ihtiyaç duyabilir ve bu da işlem maliyetini artırır.

Bu nedenlerden dolayı, CVD yöntemi bazı malzemelerin kaplanması için uygun olmayabilir. Ancak CVD yüksek kaliteli, saf ince film kaplamalarının üretimi için diğer yöntemlere göre daha uyumlu ve birçok avantaja sahip bir yöntemdir. Çizelge 1.4'te CVD yöntemlerinin diğer yöntemler ile karşılaştırılması gösterilmiştir.

Çizelge 1.4. CVD yöntemi ile diğer yöntemlerin karşılaştırması (Gürsoy ve Karaman, 2017).

Method	SAMs	Aşılama	Spin Kaplama	CVD
Solvent Kullanımı	X	X	X	+
Uzun süren stabilite	X	+	+	+
Konformallik	Yüksek	Yüksek	Düşük	Yüksek
Kalınlık Kontrolü	X	X	X	+
Substrattan bağımsız	X	X	+	+
Sentez hızı	Yavaş	Yavaş	Hızlı	Hızlı
Tek adım prosesi	X	X	X	+

1.3.2.2.1. Termal aktivasyonlu kimyasal buhar biriktirme

Termal CVD yönteminde gaz halindeki kimyasal öncüller yüksek sıcaklıklardaki (800 ila 2000°C) bir reaktör içerisine termal enerji aracılığıyla beslenerek malzeme yüzeyinde kimyasal reaksiyona girer. Bu teknik ince film tabakasının oluşmasını sağlayan geleneksel bir CVD yöntemidir. Yöntemde kullanılan sıcaklık RF ısıtma, kızılötesi radyasyon veya dirençli ısıtmanın kombinasyonu ile elde edilmektedir (Ohring, 1972).

Termal CVD tekniği gerçekleştirildiği basınç koşullarına göre (Choy, 2003):

- Atmosferik basınçta CVD (APCVD)
- Düşük basınçta CVD (LPCVD): 0,01-1,33 kPa basınç aralığı
- Ultra yüksek vakumlu CVD (UHCVD): 10⁻⁴ kPa'dan daha az basınç aralığı

Bu yöntem genellikle yarı iletken endüstrisinde ince film tabakaları ve karbon nanotüplerini üretmek için kullanılır. Örneğin silikon, alüminyum, titanyum ve benzeri elementlerin ince film tabakaları, Termal CVD yöntemi kullanılarak üretilebilir (Kong ve ark., 1998; Choi ve ark., 2002).

1.3.2.2.2. Lazer destekli kimyasal buhar biriktirme (LACVD)

Lazer destekli CVD, yüksek yoğunluğa sahip lazer ışınlarını kullanarak ince film tabakalarının üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, lazer ışığından gelen termal enerji yüzeyde hedeflenen bölgede yoğunlaştırılmış bir ısı kaynağı oluşturur, gaz bileşenlerinin yüzeye çökmesi sağlanır. Lazer dalga boyu gaz moleküllerinin enerji emilimini ve absorpsiyonu engellemektedir (Petzoldt ve ark., 1984; Matsui ve ark., 2000). Özellikle mikro- elektronik, biyomedikal ve enerji depolama cihazları gibi ileri teknoloji sektörlerinde kullanılmaktadır (Ohring, 1992).

1.3.2.2.3. Metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD)

Metal-organik CVD (MOCVD), düşük sıcaklıkta yarı iletken ve optoelektronik bileşenlerin üretimi için geliştirilen bir kimyasal buhar biriktirme yöntemidir. MOCVD, yüksek saflık ve daha düşük film birikim sıcaklıkları gibi özellikleri sunması nedeniyle

yarı iletkenler (GaAs, InP, GaN) ve optoelektronik cihazların (LED, lazer diyotları) üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Pierson, 1999).

1.3.2.2.4. Sıcak filament destekli kimyasal buhar biriktirme (HFCVD)

Sıcak filament destekli kimyasal buhar biriktirme (HFCVD) yönteminde yüksek sıcaklıklarda bir filament kullanılarak gaz fazındaki bileşikler kimyasal reaksiyon sonucunda substrat üzerinde polimerik ince film oluşturmak amacıyla biriktirilir. Film kalınlığı, filament sıcaklığı, basınç ve süre gibi parametreler kontrol edilebilir (Hilton ve ark., 2001). Yöntem plazma içermemesi ve substrat sıcaklığının düşük olması gibi etkenlerden dolayı substrat yüzeyinde plazma ve sıcaklıktan kaynaklanan hasarlar minimum düzeyde tutulabilir (Schropp, 2009).

1.3.2.2.5. Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme (iCVD)

Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD), düşük enerji ile monomer ve başlatıcı türlerin kullanılması ile ince film sentezlemek için kullanılan yöntemdir. (Asatekin ve Gleason, 2011; Gürsoy ve Karaman, 2015). iCVD sıcak filament destekli kimyasal buhar biriktirme (HFCVD) yöntemi ile aynı sınıfta yer alan bir prosestir. Her 2 teknikte reaksiyon için gereken enerji filamentler aracılığıyla sağlanır. iCVD yönteminin başlatıcı türleri kullanması yöntemleri birbirinden ayıran önemli bir özelliktir (Martin ve ark., 2007). iCVD karmaşık geometriye sahip yüzeyleri ıslak sentez yöntemlerinin aksine çözücüye zarar vermeden, düşük basınç koşulları altında uyumlu bir şekilde kaplamaya olanak sağlar (Karaman ve Çabuk, 2012). Polimerizasyon için gereken enerji başlatıcı türlerin kullanılması ile büyük oranda düşürülür, istenmeyen yan reaksiyonların oluşması engellenir. Yöntem bu sayede yüksek saflıkta ürünler elde edilmesine olanak sağlar (Chan ve ark, 2006).

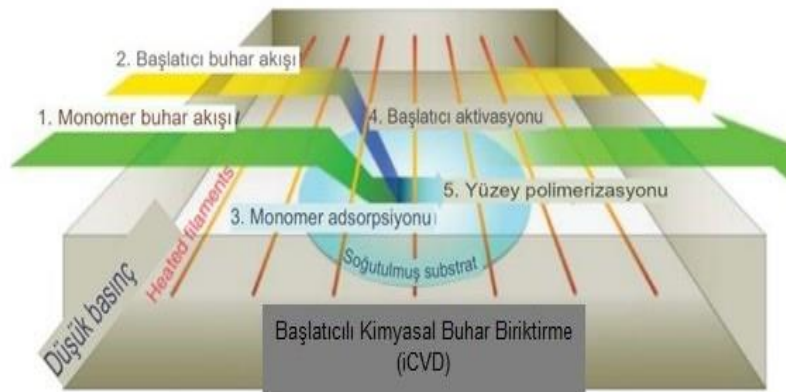
iCVD yönteminde polimerik ince film oluşturmak istenilen substrat, düşük vakum koşulları altında reaktöre yerleştirilir. Başlatıcı ve monomer(ler) eş zamanlı olarak buhar fazında soğuk tabanlı reaktöre beslenir. Polimerizasyonun gerçekleşmesi için gereken enerji substrat yüzeyi üzerine yerleştirilen filament tellerin ısıtılmasıyla elde edilmektedir. Filament sıcaklığı monomerik bir türü aktive etmek için yaklaşık olarak 180-350 °C aralığında tutulur. Polimerizasyon sürecinde başlatıcı moleküllerinin kullanılmaması substrat yüzeyindeki birikim oranını etkiler ve sınırlı düzeyde olduğu bilinmektedir. Reaktöre buhar fazında monomer(ler) soğuk substrat yüzeyi ile temas

ederek birikir ve adsorbe edilir. Başlatıcı türler serbest radikal oluşturmak üzere sıcak filament etrafında reaksiyona girer. Oluşan serbest radikaller ile monomer molekülleri substrat yüzeyine adsorbe edilir ve polimerizasyon başlar (Chan ve ark, 2006).

Substrat yüzeyine adsorbe edilen monomer miktarı polimerizasyon hızını belirleyen bir etkidir. Substrat yüzeyi üzerinde monomer konsantrasyonu ise substrat sıcaklığı, reaktör basıncı ve monomer/başlatıcı akış oranı gibi faktörlere bağlıdır. Başlatıcı molekülleri buhar basınçlarının yüksek olması nedeniyle yüzey adsorpsiyonuna imkân tanımamaktadır (Alf ve ark., 2010).

Şekil 1.7’de iCVD prosesinde polimerizasyon reaksiyonları sürecinde gerçekleşen ana adımları gösterilmiştir:

- iCVD reaktörüne monomer ve başlatıcı moleküllerinin iletimi
- Reaktant gazların substrat yüzeyinde difüzyonu
- Monomer buharının soğuk substrat yüzeyi ile teması (adsorpsiyon)
- Reaktant gazlar ile substrat yüzey üzerinde polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi
- Reaksiyon sonucu üründen oluşan atık gazların ortamdan uzaklaştırılması (Gleason, 2015).



Şekil 1.6. iCVD mekanizmasının temel adımları (Gleason, 2015).

1.3.2.2.6. Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme

Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) yönteminde reaksiyonu etkinleştirmek için plazma kullanılır. Plazma iyonize olan gaz olarak tanımlanmaktadır. Maddeye düşük sıcaklıklardan başlayarak ısı verilir ve eriyerek sıvı hale gelmesi beklenir, zamanla buharlaşması sonucu gaz haline ulaşır. Mevcut ısıdan daha fazlası verildiği anda sıcaklık artarak atomlar elektron ve pozitif yüklü iyonlara ayrılarak maddenin dördüncü halini oluşturur (Goldston ve Rutherford, 1995). İyonize olan gazların bilimsel çalışmalarına öncülük eden Irving Langmuir 1928 yılında maddenin dördüncü hali olarak tanımlanan bu haline plazma adını vermiştir. (Roth, 1995).

Plazma hali sadece bir miktar gazın ısıtılması ile oluşmaz. Gazların ısıtıldıkları kaplar çoğunlukla plazmanın iyonlaşması için gereken sıcaklıkları karşılayamaz. Bu nedenle gazın içinden elektrik akımı geçirilerek veya içerisinde radyo dalgaları gönderilmesi gibi yöntemler kullanılarak laboratuvar koşullarında iyonlaşması sağlanır. Plazma oluşturan araç ve sistemler, plazmadaki serbest haldeki elektronlara direkt enerji verir. Elektron ve atom arasındaki çarpışmalar sonucu daha fazla elektron serbest hale geçer. Süreç istenen iyonizasyon derecesi elde edilene kadar kademeli olarak tekrar edilir (Goldston ve Rutherford, 1995). Yüksek uyarılmış derecesine sahip atomik hallerin kimyasal reaksiyonları sonucunda plazmanın belirli cihaz ve süreçlere uyarlanması ile meydana gelen kimyasal süreçler bilim dalı plazma kimyası adını almaktadır. Plazma bilimin odak noktasını RF ve mikrodalga güç kaynakları, lazerler ve plazma kaynakları oluşturur (Roth, 1995).

Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) yönteminin yarı iletken teknolojisi için 1960 yıllarında geliştirilmiştir. PECVD uygulamaları oldukça geniştir ve termal CVD uygulamaları kadar önem kazanmıştır. Çizelge 1.5'te termal ve plazma yöntemlerinin karakteristik birikim sıcaklıkları gösterilmiştir. PECVD, ayrıca fiziksel buhar biriktirme yöntemi olan PVD ile CVD arasındaki ilişkiyi sağlamaktadır. (Pierson, 1999).

PECVD sisteminin avantajları:

- PECVD yönteminin diğer buhar biriktirme yöntemlerine göre avantajı, birikimin düşük sıcaklık ve geniş alanlarda gelişmesine imkân tanınmasıdır.

- PECVD yöntemi ile termal CVD yöntemine kıyasla daha düşük sıcaklıklarda kaplama gerçekleştirilebilmektedir.
- PECVD yöntemi birikim malzemesi seçiminde esnek ve uyumludur. Farklı yüzeylerin kaplanması mümkündür.
- PECVD yönteminde film birikimi sırasında gerçekleşen işlemler ayrı kontrol edilebilir. Bu sayede kaliteli ince filmler elde edilebilmektedir.
- PECVD yöntemi ile yüksek hız ve kalitede uniform yüzeyler elde etmek mümkündür. (Bunshah, 2001).

Çizelge 1.5. Termal ve Plazma CVD'nin karakteristik birikim sıcaklıkları (Pierson, 1999).

	Biriktirme Sıcaklıkları °C	
Malzeme	Termal CVD	Plazma CVD
Polisilikon	650	200-400
Silikon nitrit	900	300
Silikon dioksit	800-1100	300
Titanyum karbit	900-1100	500
Titanyumnitrit	900-1100	500
Tungsten karbit	1000	325-525

PECVD sistemi:

- Işıklı deşarj (Glow- Discharge) plazma
- Ark plazma (izotermal) olmak üzere iki başlıkta incelenmektedir.

Çizelge 1.6'da plazma türleri ve özellikleri gösterilmiştir:

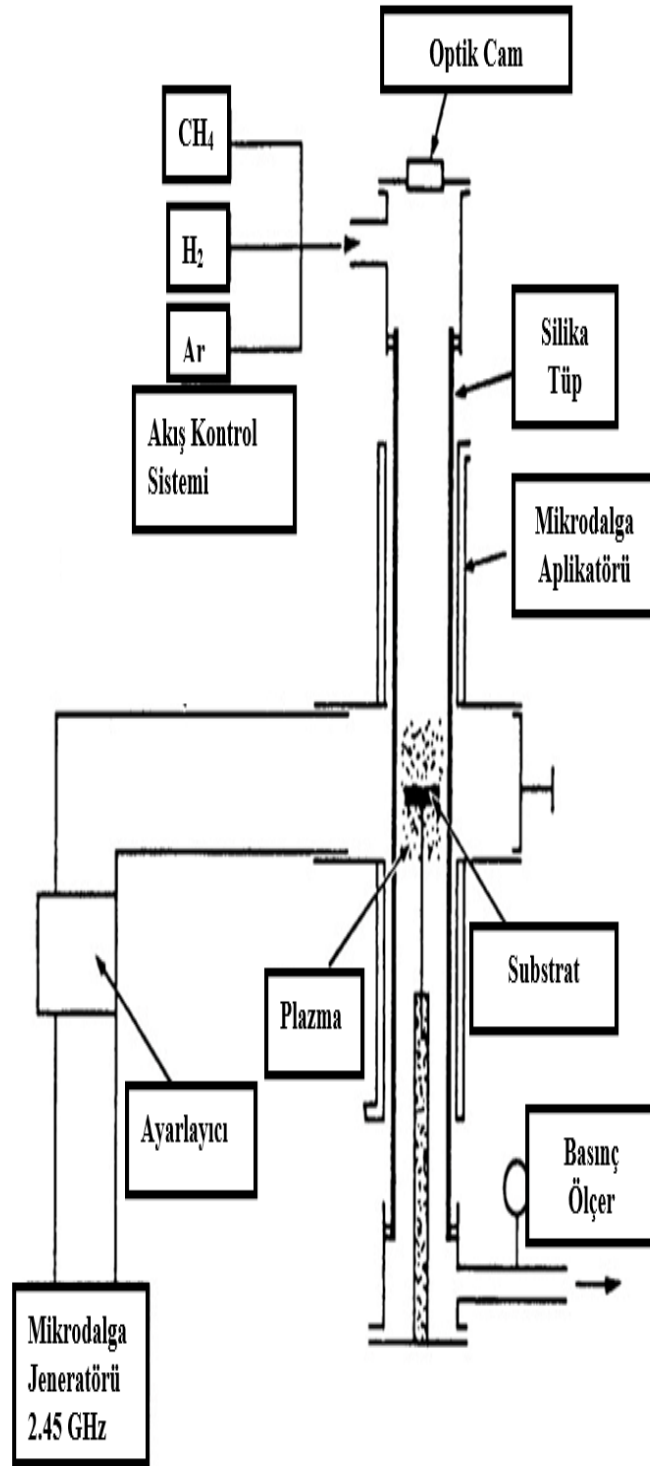
Çizelge 1.6. Plazma türleri ve özellikleri (Pierson, 1999).

	Işıklı Deşarj (Glow Discharge) Plazma	Ark Plazma
Plazma çeşidi	İzotermal değil (dengede değil)	İzotermal (dengede)
Frekans	3.45 MHz ve 2.45 GHz (mikrodalga)	≈ 1 MHz
Güç	1-100 kW	1-20 MW
Elektron konsantrasyonu	$10^9 - 10^{12}/\text{cm}^3$	$10^{14}/\text{cm}^3$
Basınç	200 Pa-0.15 atm	0.15-1 atm
Elektron sıcaklığı	10^4 K	10^4 K
Atom sıcaklığı	500 K	10^4 K

Mikrodalga (Glow- Discharge) plazma

Mikrodalga plazma, yüksek frekansa sahip elektrik alan kullanılarak (2,45 GHz) atmosferik basınç veya vakum koşullarında üretilen bir plazma türüdür. Şekil 1.8’de mikrodalga plazma sistemi şematik olarak gösterilmiştir. Mikrodalga plazmada süreç gazların yüksek frekansa sahip bir elektrik alanda, elektrik ve iyonların parçalanması ile başlar. Gazların iyonize olması sonucu oluşan yüksek enerjili, küçük kütleli elektronlar 5000 K gibi oldukça yüksek enerji seviyelerine kadar hızlı bir şekilde ivmelenirler. Elektronların aksine ağır iyonlar elektrik alandaki ani değişikliklere cevap verme noktasında yetersiz kalırlar. Bu nedenle iyonize olan daha ağır iyonların sıcaklığı, yüksek kütleli elektronlara göre daha düşük kalır. Bu nedenle mikrodalga plazma izotermal olmayan plazma olarak tanımlanır. Yüksek enerjili, küçük kütleli elektronlar daha yüksek enerji seviyelerine ivmelandikten sonra gaz molekülleri çarpışarak gazların ayrışması, reaktif türlerin oluşması ve kimyasal reaksiyonların başlamasına neden olur.

Mikrodalga plazma, atmosferik basınçta oluşması nedeniyle yüzey kaplama, yüzey temizleme, mikroçip üretimi, lazer teknolojisi, plazma reaktörler gibi daha çok laboratuvar ölçeğinde kullanılan bir plazma türüdür. (Pierson, 1999).



Şekil 1.7. Mikrodalga plazma sistemi şematik görünüm (Pierson, 1999).

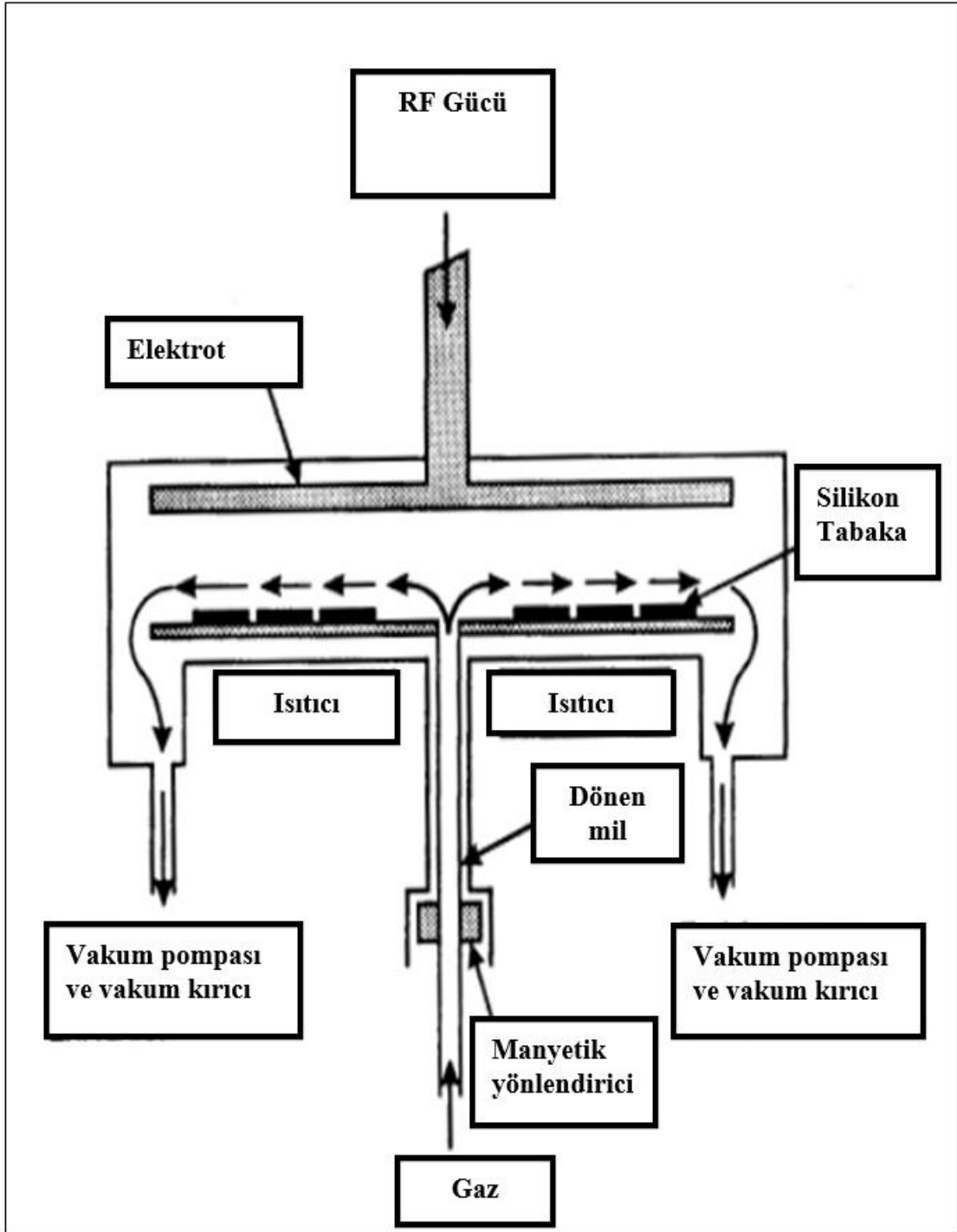
Radyo frekans (RF) plazma

Radyo frekansı plazma olarak da bilinen RF plazma, radyo frekanslarında elektromanyetik dalgalar kullanılarak oluşturulan plazma tipini ifade eder. Şekil 1.9'da radyo frekans plazmanın şematik görünümü gösterilmiştir. RF plazma atmosfer basıncı gibi düşük basınçlı ortamlarda gaz bileşenlerine yüksek frekanslı bir elektromanyetik alan uygulanarak üretilir. Yüksek frekanslı dalgalar gaz moleküllerinin iyonize olmasına ve yüklü parçacıklar haline gelmesine neden olarak plazma oluşturur. RF plazmayı ideal kılan yüksek yoğunluk, düşük basınç gibi diğer plazma çeşitlerine göre bir dizi avantajı vardır.

RF plazma avantajları:

- RF plazma düşük elektron sıcaklıklarına sahip yüksek yoğunluklu bir plazma oluşturmak için kullanılabilir. Bu RF plazmayı yüksek aşındırma hızı veya birikim hızı elde etmek için yüksek yoğunluklu bir plazmanın gerekli olduğu, ancak işlenen malzemelerin hasar görmesini önlemek için düşük elektron sıcaklığı gerektiren hassas malzeme işleme uygulamaları için uygun hale getirir.
- RF plazma yüzey işleme, plazma aşındırma, ince filmleri bir substrat üzerinde biriktirmek, malzeme yüzeyindeki istenmeyen katmanları arındırmak, malzemelerin ıslanabilirlik ve yapışma gibi birçok avantaja sahiptir.
- RF plazmada güç aktarımı yer değiştirme ile gerçekleşir.
- RF plazma elektrot etkileri nedeniyle DC ve AC plazma türleri ile karşılaştırıldığında daha kararlı bir çalışma ortamı sunar.
- RF plazma, DC ve AC plazmaları ile aynı düzeyde elektron yoğunluğuna sahip olmasına rağmen, daha yüksek elektron sıcaklığı sunar. Yüksek elektron sıcaklığı serbest radikal sayısı, plazma kimyasal reaksiyonları, ayrışma ve iyonlaşma reaksiyonlarının artmasını olumlu etkileyen bir durumdur.

- RF plazma da elektron kayıpları düşüktür. Hacim ve elektron sayısı yoğunluğu açısından benzer özellikler sergilediği DC ve AC plazma kaynaklarına kıyasla elektriksel verimliliği daha yüksektir. (Roth, 1995).



Şekil 1.8. Radyo frekansı şematik görünüm (Pierson, 1999).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu bölümde çeşitli makale ve çalışmalardan toplanan CVD ve PECVD yöntemleri ile gerçekleştirilen kaplamalar hakkındaki araştırmalara yer verilmiştir.

Thompson ve ark. (1972) yılında yaptıkları çalışmada RF plazma polimerizasyonu yöntemi ile Poli (stiren) kaplayarak RF plazma gücü, reaktör basıncı ve reaktör geometrisi gibi parametrelerin polimer birikim hızı üzerindeki etkilerini incelemiştir. Yapılan çalışma sonucunda başlatıcı basamağın hızı kontrol eden basamak olduğu, polimerizasyon işleminin reaktör duvarında gerçekleştiği, monomerin çapraz bağlanarak renginde değişiklik olduğu gözlemlenmiştir. Gözlemlenen renk değişikliği ve çapraz bağlanmanın, polimerin plazmaya maruz kalmasının sonucu olmadığı polimerizasyon sırasında gerçekleşen bir etki olduğu açığa çıkarılmıştır.

Prohaska ve ark. (1984) yılında yaptıkları çalışmada, RF plazma polimerizasyon yöntemi ile Polistiren ince filmler sentezlemişlerdir. Yapılan çalışma ile RF gücü, monomer akış hızı, monomer basıncı gibi plazma parametrelerinin birikim yapılan polimer yapısı üzerindeki etkileri incelenmiştir. İnce filmlerin yüzeyleri ve kimyasal karakterizasyonu XPS ve FTIR analizleri ile belirlenmiştir. Stiren akış hızı ve substrat sıcaklığının Polistiren filmlerin birikim hızını etkileyen güçlü parametreler olduğu gözlemlenmiştir.

Pastor ve ark. (1998) yılında yaptıkları çalışmada, oksijen plazması yöntemi ile stiren- bütadien kauçuk yüzeyinin yapışma özelliklerini geliştirmek için tek bileşenli solvent bazlı polyester-üretan yapıştırıcı ile sentezlemişlerdir. Birikim işlemi gerçekleştirdikleri kauçuk yüzeylerin kimyasal karakterizasyon işlemleri temas açısı, X-ray fotoelektron mikroskobu (XPS) ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Oksijen plazması yöntemi kullanılarak yapılan işlem sonucunda kauçuk yüzeyin temas açısında yaklaşık olarak 10° gibi belirgin bir azalma gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Kauçuk yüzeyler için istenilen yapışkanlık etkisi 10 dakikadan az bir süre ve 50 W plazma gücü koşullarında sentezlenmiştir.

Zhongqing ve ark. (2010) yılında yaptıkları çalışmada, plazma polimerizasyonu ile kompozit/membran yüzeylere akrilik asit ve stiren monomer karışımını sentezlemişlerdir. Plazma polimerizasyonu ile birikim yapılan membran yüzeylerin kimyasal karakterizasyonu ve yapısı XPS analizi ile açığa çıkarılmıştır. Yapılan çalışmada plazma polimerizasyonunda uygulanan deşarj gücü ve monomerler arasındaki kısmi basınç oranının birikim yapılan membran yüzeylerin fonksiyonel yapısı üzerinde etkisi olduğu gözlemlenmiştir.

Jose ve ark. (2014) yılında yaptıkları çalışmada, atmosferik basınçlı kimyasal buhar biriktirme (AP-PECVD) yöntemi ile akrilik asidin selüloz bazlı substratları ile yüzey modifikasyonu işlemi gerçekleştirmişlerdir. AP-PECVD yöntemi ile yapılan çalışma incelendiğinde akrilik asit monomer/helyum oranı, işlem hızı gibi deney parametrelerinin substrat yüzeyinin ıslanabilirliğini etkilediği gözlemlenmiştir. AP-PECVD yöntemi ile poli (akrilik asit) biriktirilen kâğıt substrat yüzeylerin temas açısı değerlerinin yarıya düştüğü gözlemlenmiştir.

Cho ve ark. (1990) yılında yaptıkları çalışmada, plazma polimerizasyonu yöntemi ile polietilen ve muskovit mika yüzeylerine poli (akrilik) asit biriktirmişlerdir. Plazma gücünün artması ile birikim yapılan yüzeydeki karboksilik asit oranının azaldığı, çapraz bağlanma derecesinin arttığı gözlemlenmiştir. 5 W gibi düşük plazma güçleri kullanıldığında düşük temas açılı yumuşak özelliğe sahip yapışkan yüzeyler elde edilmiştir. Plazma gücünün artması ile temas açısı değerlerinin yükseldiği ve yüzeylerin yapışma kuvvetini kaybederek sert özellik gösterdiği gözlemlenmiştir.

Hynes ve ark. (1996) yılında yaptıkları çalışmada, RF plazma polimerizasyonu yöntemi ile Perflorosiklohekzan ince filmler biriktirmiştir. Sürekli ve atımlı plazma yöntemleri ile elde edilen polimerik filmler karşılaştırılarak film topografisi XPS analizi kullanılarak incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda atımlı plazma polimerizasyonu ile birikim yapılan polimerik ince filmlerin çapraz bağlanma oranının daha az olduğu gözlemlenmiştir.

Demir (2015) yılında yaptığı çalışmada, PECVD yöntemi ile poli (metil metakrilat) kaplayarak substrat sıcaklığı, plazma gücü ve reaktör basıncı gibi önemli proses parametrelerinin etkisini incelemiştir. Yapılan çalışma ile sıcaklık, basınç ve

plazma gücünün kaplama hızını etkileyen parametreler olduğu gözlemlenmiştir. Basınç ve plazma gücünün birikim hızını artıran etkenler olduğu açığa çıkarılmıştır.

Özgen (2011) yılında yaptığı çalışmada, RF plazma polimerizasyon yöntemi ile poli (metil metakrilat) sentezlemiştir. Yapılan çalışma ile kaplamanın farklı plazma güçleri ve zaman aralıklarında gerçekleşmesinin yüzeylerin hidrofobikliği ve kimyasını etkilediği gözlemlenmiştir.

Gürsoy (2021) yılında yaptığı çalışmada, PECVD yöntemi ile Poliizopren (PI) ince filmler sentezlemiştir. Basınç, sıcaklık ve plazma gücü gibi plazma parametrelerinin PI ince filmlerin birikim oranı, ıslanabilirliği ve dayanıklılığı üzerindeki etkisini incelemiştir. PI ince filmlerin karakterizasyonu XPS, FTIR ve temas açısı analizleri ile incelenmiştir. Yapılan çalışma ile PI ince filmlerin birikim hızı 40 nm/dk ve PI kaplı bambu yüzeyin temas açısı değeri 146,8 ° olarak açığa çıkarılmıştır

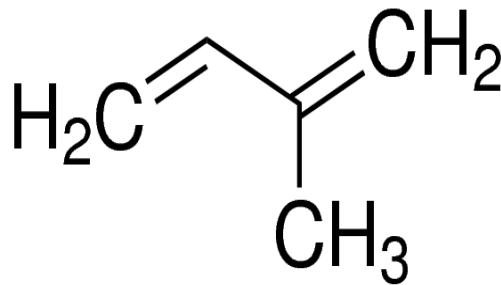
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

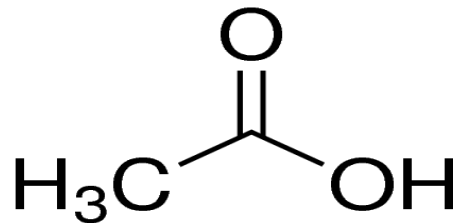
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Alındığı Firma	Safılık Derecesi	Molekül ağırlığı (g/mol)
İzopren	Sigma Aldrich	%99	68.12
Akrilik asit	Sigma Aldrich	%99,8	60.5
Aseton	Sigma Aldrich	%98	58.08
İzopropil Alkol	Sigma Aldrich	%95	60.10
Etil Alkol	Sigma Aldrich	%96	46.07

Deneylerde kullanılan izopren ve akrilik asit monomerleri, herhangi bir modifikasyon işlemi uygulanmadan direkt kullanılmıştır. İzopren ve akrilik asit kimyasal yapıları Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. İzopren monomeri kimyasal yapısı



Şekil 3.2. Akrilik asit monomerinin kimyasal yapısı

3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

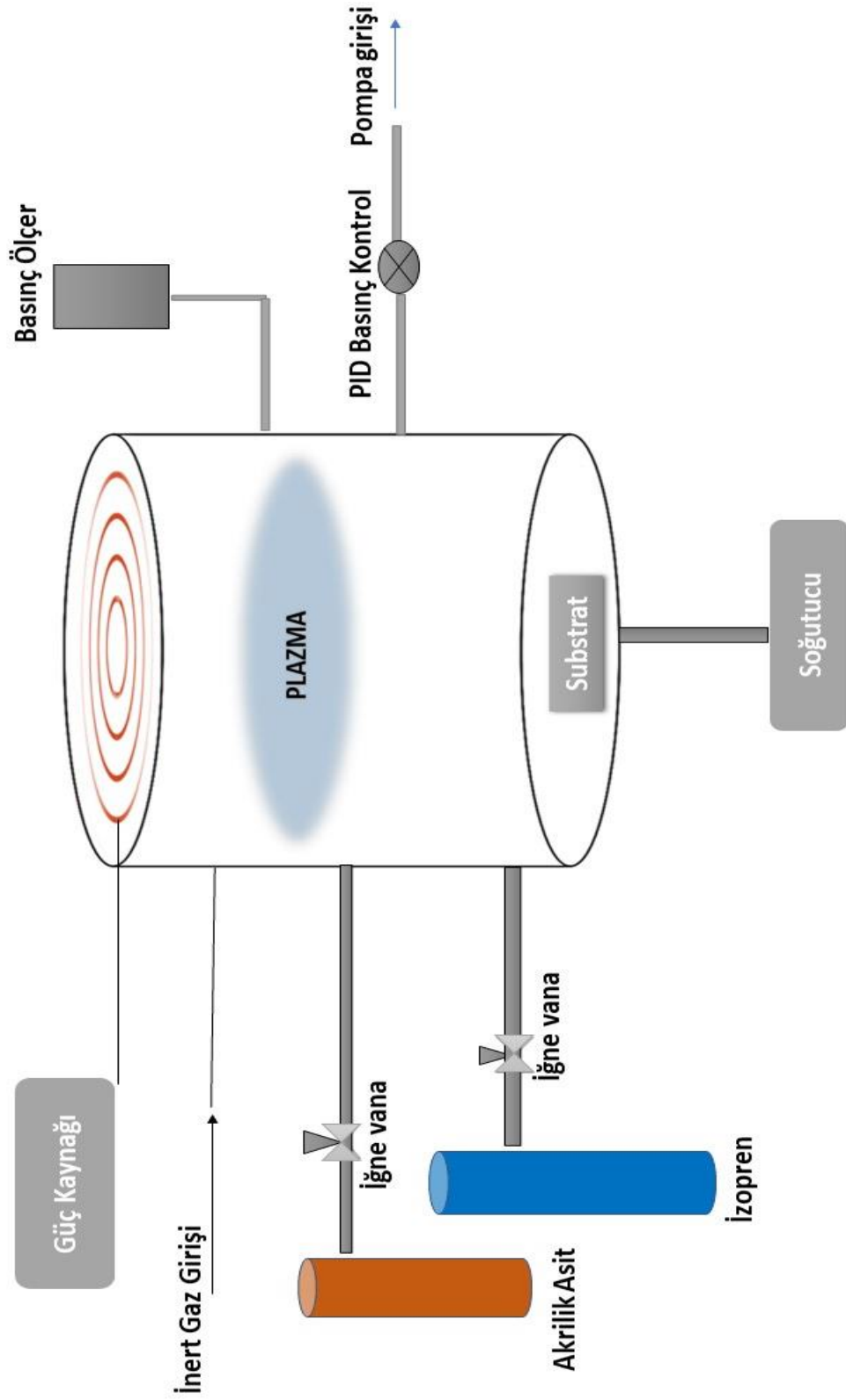
Deneysel çalışmalar için kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Cihaz Adı	Kullanım Amacı
PECVD Sistemi	Polimerik ince filmlerin sentezinde kullanılmıştır.
Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	Polimerik ince filmlerin yüzey morfolojisini incelemek için kullanılmıştır.
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Kaplama sonrası yüzeylerin morfolojik yapılarını incelemek için kullanılmıştır.
FTIR Cihazı	Yüzeylerin kimyasal yapılarını açıklamak için kullanılmıştır.
Krüss Easy Drop/Yüzey Temas Açısı	Yüzeylerin kaplama öncesi/sonrası temas açıları ölçülmüştür.
Optik Mikroskop	Yüzeylerin büyütülerek incelenmesi için kullanılmıştır.

3.3. PECVD Sistemi

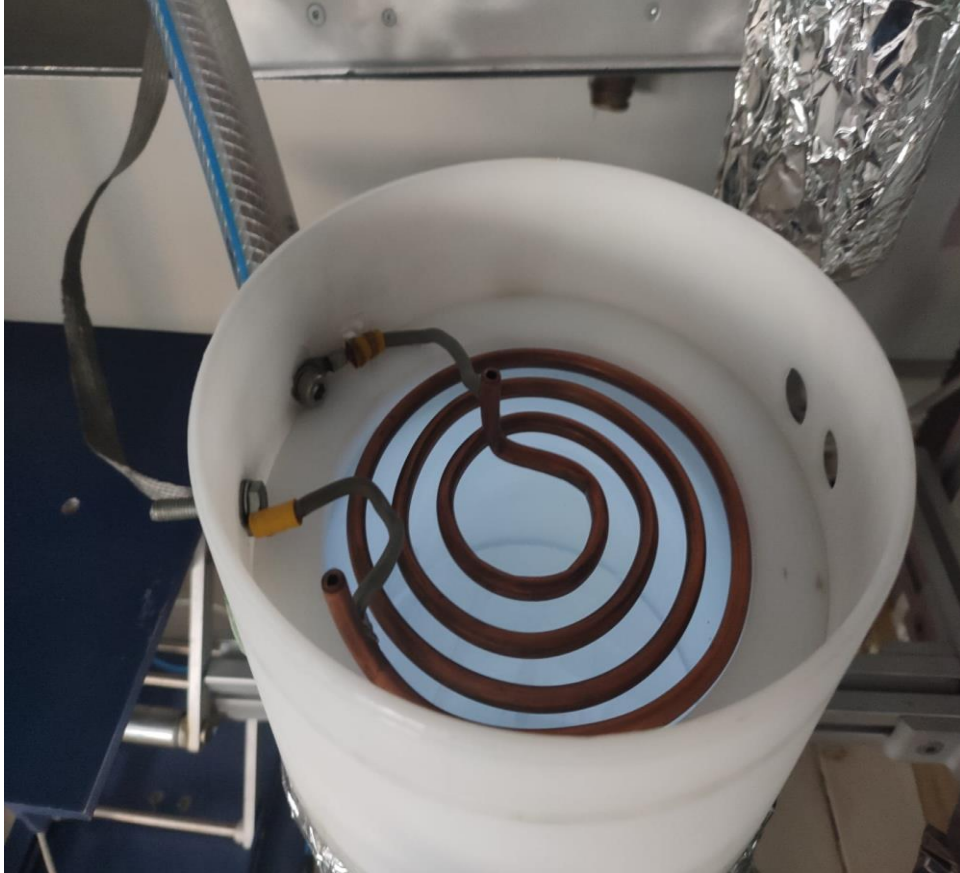
Çalışma kapsamında kullanılan PECVD sistemi kaplamanın gerçekleştiği vakum reaktörü, vakum pompası, RF güç kaynağı, ısıtma/soğutma sistemleri ile basınç, akış hızı, sıcaklık gibi parametreleri kontrol edebilen proses kontrol ekipmanlarından oluşmaktadır. Sistemin şematik gösterimi Şekil 3.3’te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. PECVD sistemi şematik gösterimi

3.3.1. Reaktör

Reaktör haznesi birçok farklı kimyasal ile yüksek sıcaklık düşük basınç koşulları altında çalışmaya olanak sağlayan PECVD kimyasal reaksiyonlarının gerçekleştiği bölümdür. Reaktör haznesinin yüksek sıcaklığa, kimyasal çeşitliliğe ve vakuma karşı dayanıklı silindirik paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Şekil 3.4'te PECVD reaktörü gösterilmiştir. Reaksiyonun vakum altında gerçekleşmesinin nedeni, film homojenliğini sağlayarak ince, kaliteli temiz kaplama yapmaktır. Birikim hedeflenen yüzey/substrat reaktöre sabitlenerek yerleştirilir. Reaktör sızdırma, kaçak ve ortamdan hava girişi gibi nedenlerden kaynaklanan olumsuz etkilerin önüne geçmek için oring ve vidalar ile kapatılır. Reaktörün kuvars camının üzerinde bulunan bakır sarmal şekilde sahip antene uygulanan 13,56 Mhz frekans RF gücü aracılığıyla plazma reaktöre iletilir.



Şekil 3.4. PECVD reaktörü

3.3.3. Alttaş Soğutma sistemleri

PECVD sisteminde alttaş soğutması için reaktör tabanında ısı değiştirici görevi gören bir hazne mevcuttur. şekil 3.5'te alttaş soğutma sistemi için kullanılan çevirmeli su banyosu gösterilmiştir. Isı değiştirici hazneden çevirmeli su banyosu aracılığı ile soğutma suyu geçirilerek taban soğutması işlemi yapılmaktadır. Alttaş soğutma sistemi polimerizasyon gerçekteşirken olası sıcaklık artışlarına o-ringlerin zarar görmesini engellemek ve substrat sıcaklığını istenilen değerde sabit tutmak amacıyla kullanılmaktadır.



şekil 3.5. Alttaş soğutma sistemi

3.3.4. Akış kontrol sistemleri

PECVD sisteminde akış kontrol sistemi, iğne vana, aç kapa vana, MKS marka kütle akış kontrol edici (MFC) donanımlarından oluşmaktadır. Kaplama için kullanılacak monomerlerin sisteme beslenmesi ve kontrolü aç kapa vana ile, akış hızları iğne vanalar ile sağlanmaktadır. şekil 3.6'da PECVD akış kontrol elemanları gösterilmiştir. Reaktör içerisindeki vakumu kırmak ve temizliği gerçekteştirmek için kullanılan azot gazı akışının kontrolü kütle akış kontrol edici (MFC) ile sağlanır.



Şekil 3.6. Akış kontrol elemanları

3.3.5. Basınç kontrol sistemi

PECVD sisteminde basınç kontrol sistemi kelebek vana, basınç sensörü ve basınç kontrolcünden meydana gelmektedir. Şekil 3.7’de PECVD sisteminde kullanılan basınç kontrol edici gösterilmiştir. Reaktör basıncı kapasitans tipinde bir basınç sensörü ile ölçülmektedir. Reaktörde arzu edilen basınçta kaplama yapılabilmesi için kapalı devre PID bir basınç kontrol sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde basınç kontrol ediciden ayarlanan değere göre reaktör ve vakum pompası arasına yerleştirilen kelebek vananın ölçülen basınç değerine göre açılıp kapanması esasına dayalı bir kontrol gerçekleştirilmiştir. Sistemde gazdan bağımsız hassas ve doğru bir ölçüm yapabildiği için kapasitans tipinde bir basınç ölçüm sensörü tercih edilmiştir.



Şekil 3.7. Basınç kontrol edici

3.4. Deneysel Prosedür

PECVD sistemi yapılan kaplamalar için uygulanan prosedür aşağıda verilmiştir.

- Reaktör ve reaktöre yerleştirilecek malzemelerin yüzeyleri, safsızlıklardan ve mevcut olabilecek kirliliklerden arındırmak amacıyla aseton ve izopropil alkol kimyasalları ile temizlenir.
- Reaktör ile bağlantıyı sağlayan vakum pompası arasındaki vana kapatılarak reaktörün vakumu kırılır. Bu sayede reaktör pompadan izole edilir.
- Reaktör iletim hatlarında oluşabilecek kirlilikleri bertaraf etmek amacıyla azot gazı ile doldurulur.
- Reaktöre azot gazı gönderilmesindeki bir diğer sebep, reaktörün atmosfer basıncı ile dış basıncını aynı seviyeye getirmektir.
- Reaktör atmosfer basıncına ulaştığı anda açılır. Daha sonra silikon alttaş ve ilk aşamada temizlenen substratlar reaktör içerisine yerleştirilir.
- Reaktörde herhangi bir sızdırmazlık ve vakum kaçağı olmaması adına reaktör o-ring yardımı ile kapatılır.
- Kapalı durumda olan pompa vanası açılır. Bu sayede sistem vakum altına alınır, reaktör basıncı düşürülür.
- Soğutucu (Chiller) istenilen değere ayarlanarak açılır. Soğutucunun kaplama sırasında kullanılma nedeni, substratın istenilen taban

sıcaklığına ayarlanarak sabit tutulması, reaksiyon boyunca reaktörü ve kaçak oluşumunu engelleyen o-ringleri soğutmaktır.

- Paslanmaz çelikten oluşan monomer kaplarına monomerler eklenir.
- Monomer kapları reaktörün kimyasal girişinin yapıldığı noktaya yerleştirilerek kelepçeler aracılığı ile sabitlenir.
- Monomerlerin iğne vanaları tam açık pozisyonuna getirilerek aç- kapa vana açılır. Monomer kapları azot gazı ile yaklaşık olarak 3-4 dakika purge edilir.
- Purge işleminin amacı, azot gazı ile monomerlerin safsızlıklarından arındırılması ve temizlenen monomerin reaktöre beslenmesidir. Temizleme işlemi bittiği anda iğne vanalar eski konumuna getirilir.
- Monomer(ler) ısıtılması gerektiği durumlarda ısıtılacak olan monomerin monomer kabına termokupl takılır ve ısıtıcı bantlar ile sarılır. Isının muhafaza edilmesi için monomer kabının etrafı sarılır. Sıcaklık kontrolü PID kontrol edici sağlanır.
- Basınç kontrol ediciden istenilen basınç değeri ayarlanarak basıncın ve sistemin dengeye ulaşması beklenir.
- Azot gazı sistemden yeteri kadar geçtikten sonra sistemden geçirilen azot gazı kesilir.
- Monomerlerin optimum akış hızları iğne vana kalibrasyonu işlemi ile yapılır.
- Monomerlerin bağlı olduğu vana, polimerizasyon için gereken akış hızına uygun olacak şekilde açılır ve sisteme beslenir.
- Basınç sensörü üzerindeki Close tuşuna basılarak kronometreden her 10 sn'de bir basınç değerleri okunur.
- Monomer akış hızı birimi sccm olacak şekilde kalibrasyon grafikleri ve denklemlerinden yararlanarak hesaplanır.

- Kalibrasyon işlemi tamamlanan monomerler sisteme aç- kapa vana yardımı beslenir.
- Reaktörün istenilen basınç değerine ulaşmasıyla reaktörden geçen gaz çıkışını sağlayan kelebek vana PID kontrollü olarak açılıp kapanır. Ayarlanan basınç değerinin sabit kalmasını sağlar.
- Plazmayı daha iyi gözlemleyebilmek ve interferometrenin ışıktan etkilenmesini önleyebilmek amacıyla çeker ocağın ışığı kapatılır.
- İstenilen basınç değerine ulaştıktan sonra plazmanın oluşması için gerekli plazma gücü değeri ayarlanarak set edilir. Oluşma plazma kontrol edilir. Plazma oluştuğu anda polimerizasyon başlar.
- İstenilen film kalınlığına göre plazma süresi kronometre ile takip edilir.
- Hedeflenen kaplama kalınlığına ulaşıldığı anda sistemin plazma kaynağı kapatılır.
- Monomer vanaları kapatılarak reaktör çıkışındaki vana tam açık konumuna getirilir ve sisteme yüksek saflıkta azot gazı beslenir. Bu sayede atık gazların uzaklaştırılması ve sistemin temizlenmesi sağlanır.
- Azot gazı ile yaklaşık olarak 15 dakika temizlenen reaktörün, pompa vanası kapatılarak vakumun kırılması sağlanır.
- Vakumun kırılması ile reaktör kapağı açılır.
- Kaplanan substratlar reaktörden alınır.
- Daha sonra sentezlenen ince filmlerin karakterizasyon işlemleri yapılır.

Bu deneysel prosedür uygulanarak PECVD sisteminde Çizelge 3.3'te verilen koşullarda kaplamalar silikon tabaka, cam, kumaş ve peçete yüzeylerinde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.3. Deneysel parametreler

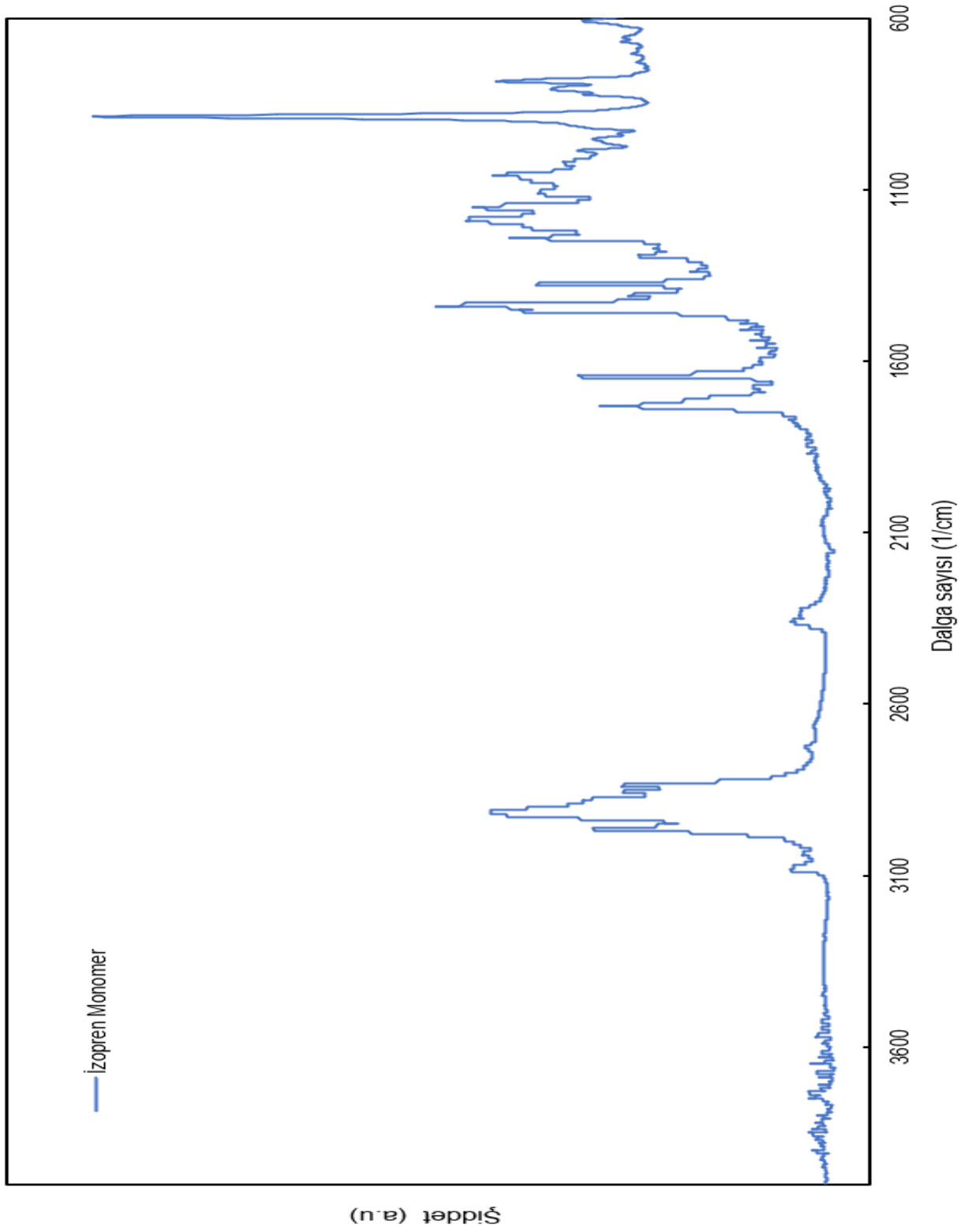
Parametre	Değer
Reaktör basıncı (mtorr)	100 mtorr
Altaş sıcaklığı	25 °C
Akrilik asit akış hızı (sccm)	1,11 sccm
İzopren akış hızı (sccm)	1,08 sccm
Plazma gücü (Watt)	15 W

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

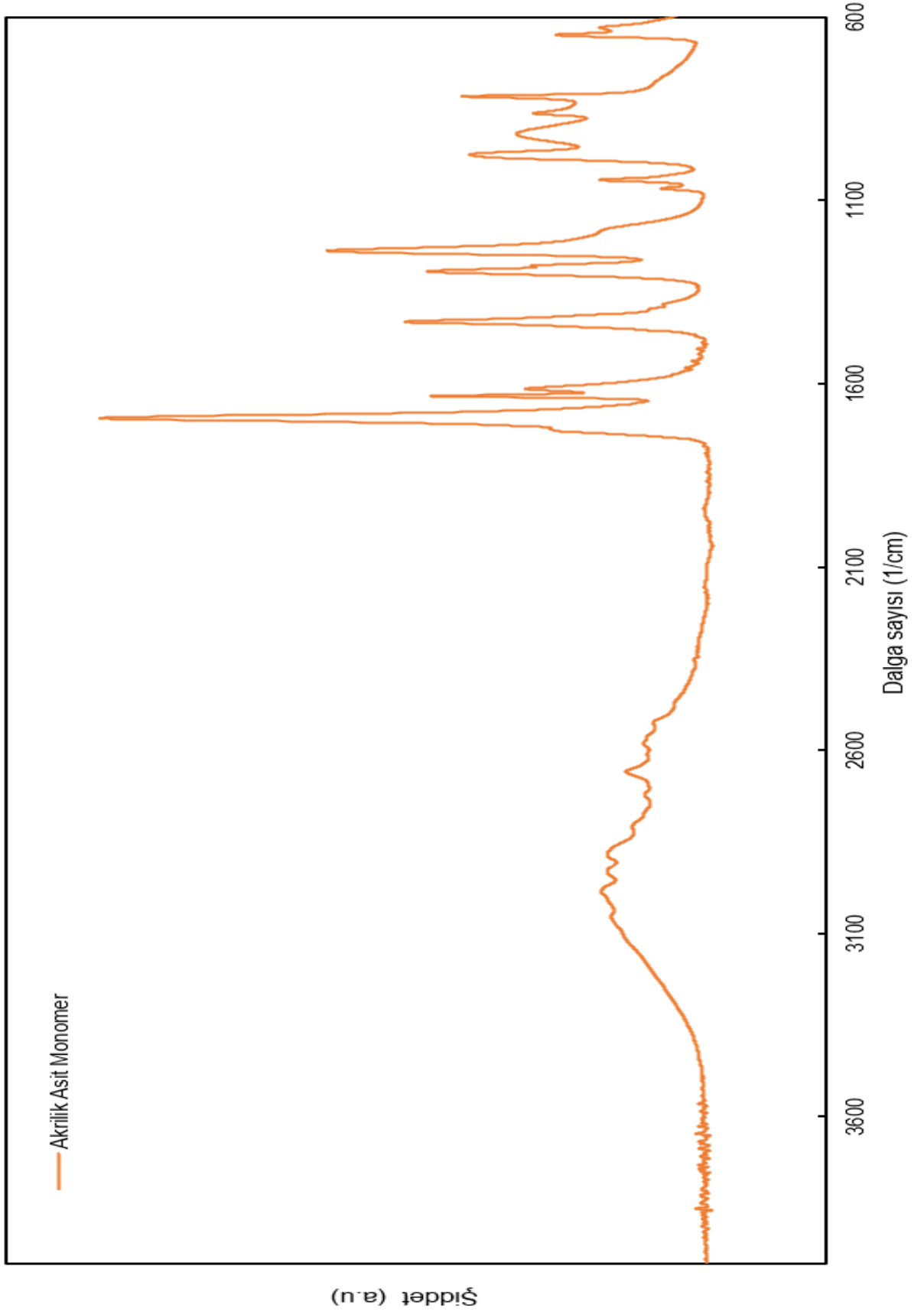
4.1. PECVD ile Kaplanan Homo ve Kopolimer İnce Filmlerin FTIR Analizi

Şekil 4.1’de izopren monomerine ait FTIR spektrumu verilmiştir. 2960 cm^{-1} ’de görülen pik metil gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 2910 cm^{-1} ve 2830 cm^{-1} aralığında metilen gerilmesine ait pikler, 1440 cm^{-1} ve 1370 cm^{-1} aralığında ise C-H titreşim pikleri mevcuttur. 1640 cm^{-1} ’de görülen pik C=C gerilmesinden kaynaklanabilir (Arjunan ve ark., 2001). Polimerde görülen C=C pik yoğunluğunun monomere göre daha az olması polimerizasyonun C=C bağları üzerinden ilerlediğini göstermektedir.

Şekil 4.2’de akrilik asit monomerine ait FTIR spektrumu verilmiştir. 3546 cm^{-1} ve 2210 cm^{-1} aralığında görülen OH gerilmesi akrilik asit varlığını kanıtlamaktadır (Gonzaga ve ark., 2018). 3096 cm^{-1} ve 2800 cm^{-1} ve 1511 cm^{-1} ve 1332 cm^{-1} arasında simetrik ve asimetrik gerilme C-H titreşim pikleri mevcuttur. Akrilik asit monomerine ait karakteristik C=O karbonil grubu piki $1650\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmektedir. İzopren ve akrilik asit monomerlerine ait FTIR spektrumları, her iki monomerin de karakteristik piklerini içermektedir.



Şekil 4.1. İzopren monomerine ait FTIR spektrumu



Şekil 4.2. Akriklik asit monomerine ait FTIR spektrumu

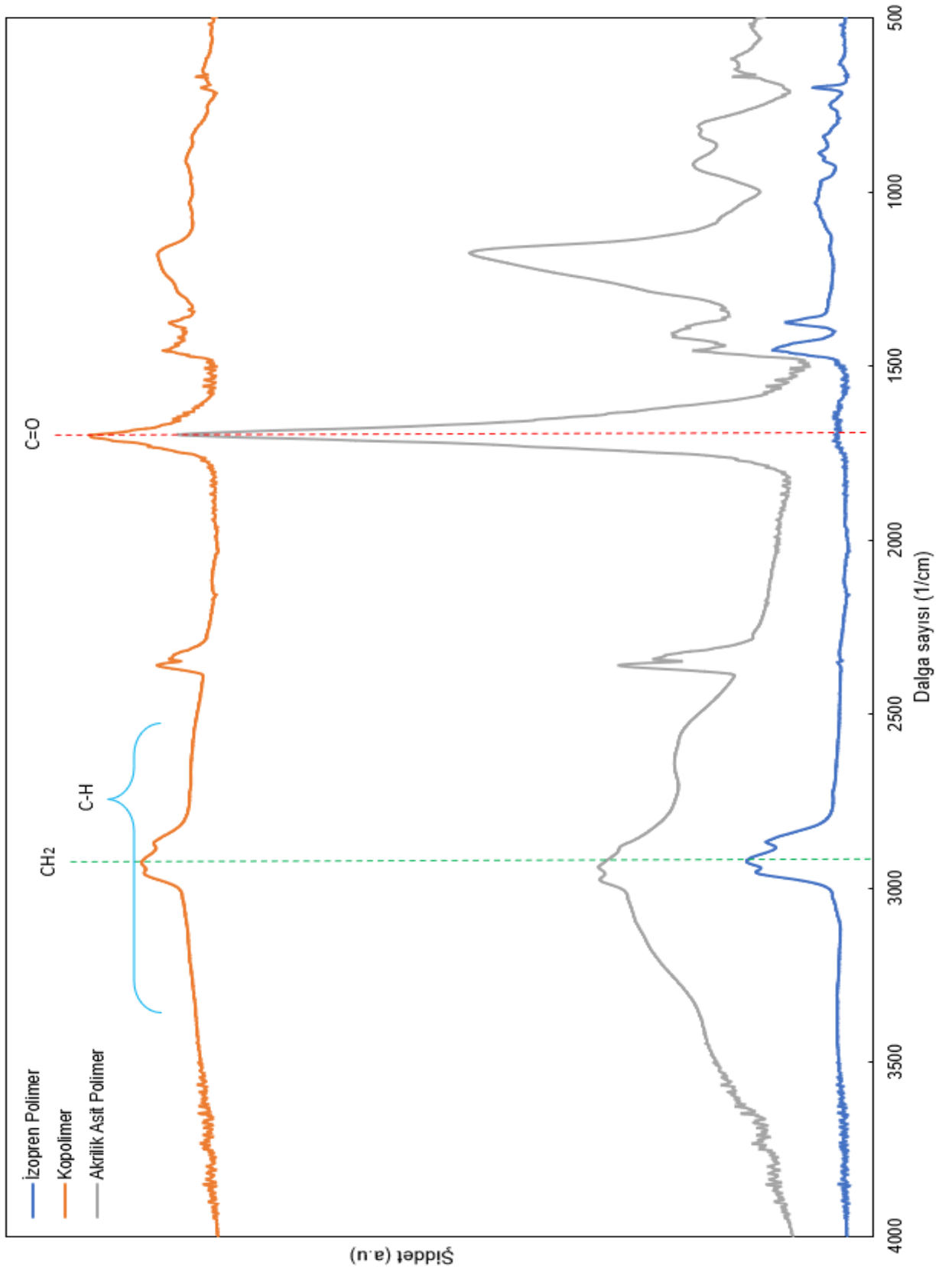
Şekil 4.3'te PECVD sistemiyle sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin FTIR spektrumu verilmiştir. Homopolimer izopren, akrilik asit ve kopolimer için C=O gerilme pikleri sırasıyla 1682 cm^{-1} , 1694 cm^{-1} ve 1700 cm^{-1} 'dir. Polimerlere ait FTIR spektrumlarında İzopren monomerinde bulunan doymamış C=C çift bağlarına ait pikler gözlemlenmemiştir. C=C çift bağına ait pikin polimerlerin spektrumunda yer almaması polimerizasyon reaksiyonun C=C bağları üzerinden ilerlediğini kanıtlamaktadır. 2850 cm^{-1} ve 3300 cm^{-1} aralığındaki spektrumlar CH_2 grubuna ait simetrik ve asimetrik C-H gerilme titreşim bağlarını göstermektedir (Şakalak ve Karaman, 2019).

Homopolimer ve P(IP-AA) kopolimerler filmlerin spektrumlarında 2862 cm^{-1} ile 2965 cm^{-1} aralığında CH_2 grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme C-H titreşim pikleri görülmektedir. 2862 cm^{-1} ve 2965 cm^{-1} spektrumları arasındaki piklerin şiddetlerindeki azalma elde edilen polimerik ince filmdeki akrilik asit konsantrasyonundaki artışı gösterir. Akrilik asit monomeri birimi başına CH_2 grupları, İzopren monomerinden daha az olduğu göz önüne alındığında bu piklerin şiddetlerinde görülen azalma beklenen bir durumdur. Akrilik polimerlerin karakteristik özelliğini gösteren C=O gerilme bağı, 1694 cm^{-1} pikinde görülmektedir. Bu bulgu AA'nın substrat yüzeyine başarılı bir şekilde biriktiğinin açık bir göstergesidir. Çizelge 4.1.'de tüm spektrumlarda gözlemlenen karakteristik absorbands pikleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. Tüm spektrumlarda gözlemlenen karakteristik absorbands pikleri

Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı (cm^{-1})
C-H	2850-3300
C=O	1680-1750
CH_2	2915

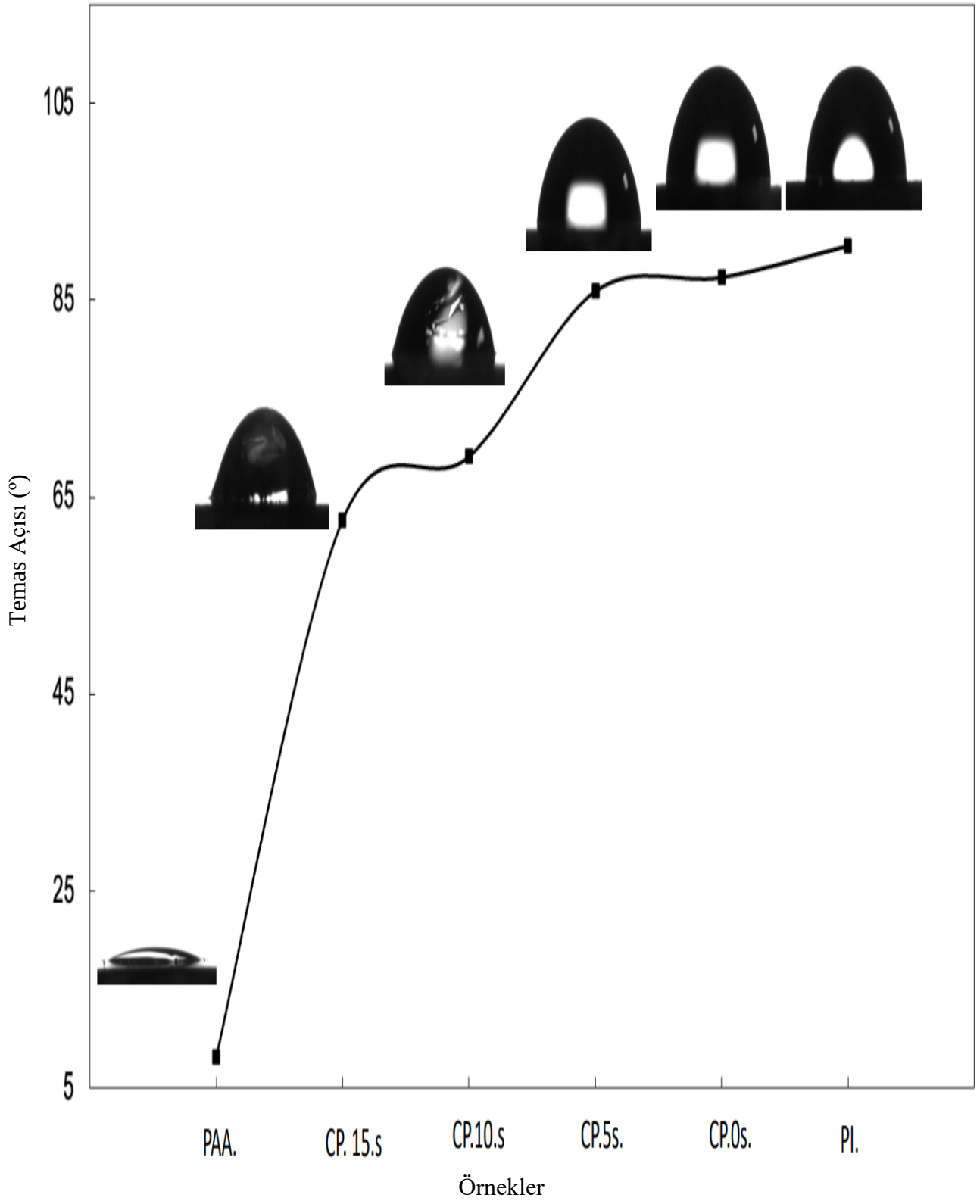
P(IP-AA) kopolimer filmlerinin spektrumları izopren ve akrilik asit bileşenlerinin katılımını gösteren karbonil ve metilen gruplarının karakteristik piklerini içermektedir. Karbonil ve metilen piklerinin spektrumda görülmesi PECVD yöntemi ile fonksiyonel grupların bozunmadan polimerleşerek yüzeye kaplandığını göstermektedir.



Şekil 4.3. PECVD sistemiyle sentezlenen homo ve kopolimerlerin FTIR spektrumları

4.2. PECVD ile Kaplanan Homo ve Kopolimer İnce Filmlerin Temas Açısı Analizi

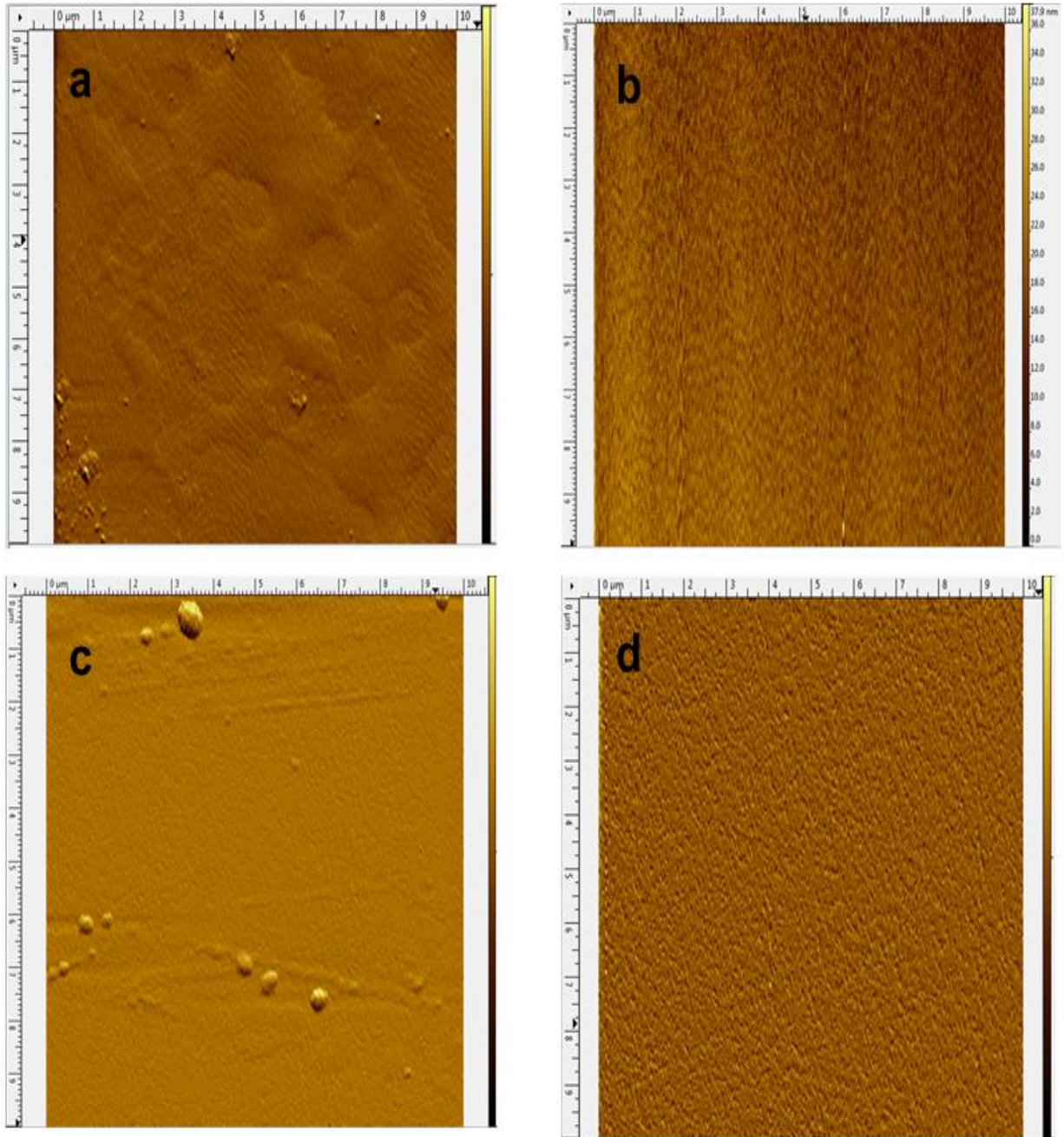
Kaplamaların yüzey ıslanabilirlik özelliklerini tespit etmek için temas açısı analizleri yapılmıştır. Yüzeylerin su temas açısı görüntüleri ve ölçülen temas açısı değerleri Şekil 4.4'te verilmiştir. PI ve PAA homopolimer kaplamaların temas açısı değerleri sırasıyla 90,5° ve 8,2° olarak ölçülmüştür. PIP ve PAA homopolimer kaplamaların temas açısı değeri, damlacığın yüzeye yerleştirilmesinden hemen sonra alınmış olup, birkaç saniye içerisinde PAA kaplamasının su teması neticesinde deforme olarak çözündüğü gözlemlenmiştir. PIP temas açısı ölçümü ise son derece kararlı olup damlacık yüzeye yerleştirildikten dakikalar sonra bile ilk ölçülen temas açısı değeri korunmuştur. Benzer durum kopolimer filmler için de gözlemlenmiştir. P (IP-AA) kopolimer filmi su temasına karşı dirençlidir ve kaplamanın su ile çözünmediği tespit edilmiştir. P(IP-AA) kopolimer kaplamalarının temas açısı değerleri beklendiği gibi homopolimer temas açısı değerlerinin arasında ölçülmüştür. Kopolimer kaplamaların temas açısı değerleri, damlacık yüzeye yerleştiği andan itibaren belirli zaman aralıklarında (CP.0.s.-CP.15.s) alınması sonucu P (IP-AA) filmlerinin su temas açısı değişimi de Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. PECVD sistemiyle elde edilen homo ve kopolimerlerin temas açısı analizi

4.3. PECVD ile Kaplanan Homo ve Kopolimer İnce Filmlerin AFM Analizi

Kaplamaların yüzey morfolojisini belirlemek için AFM analizi yapılmış ve elde edilen AFM görüntüleri Şekil 4.5'te verilmiştir.

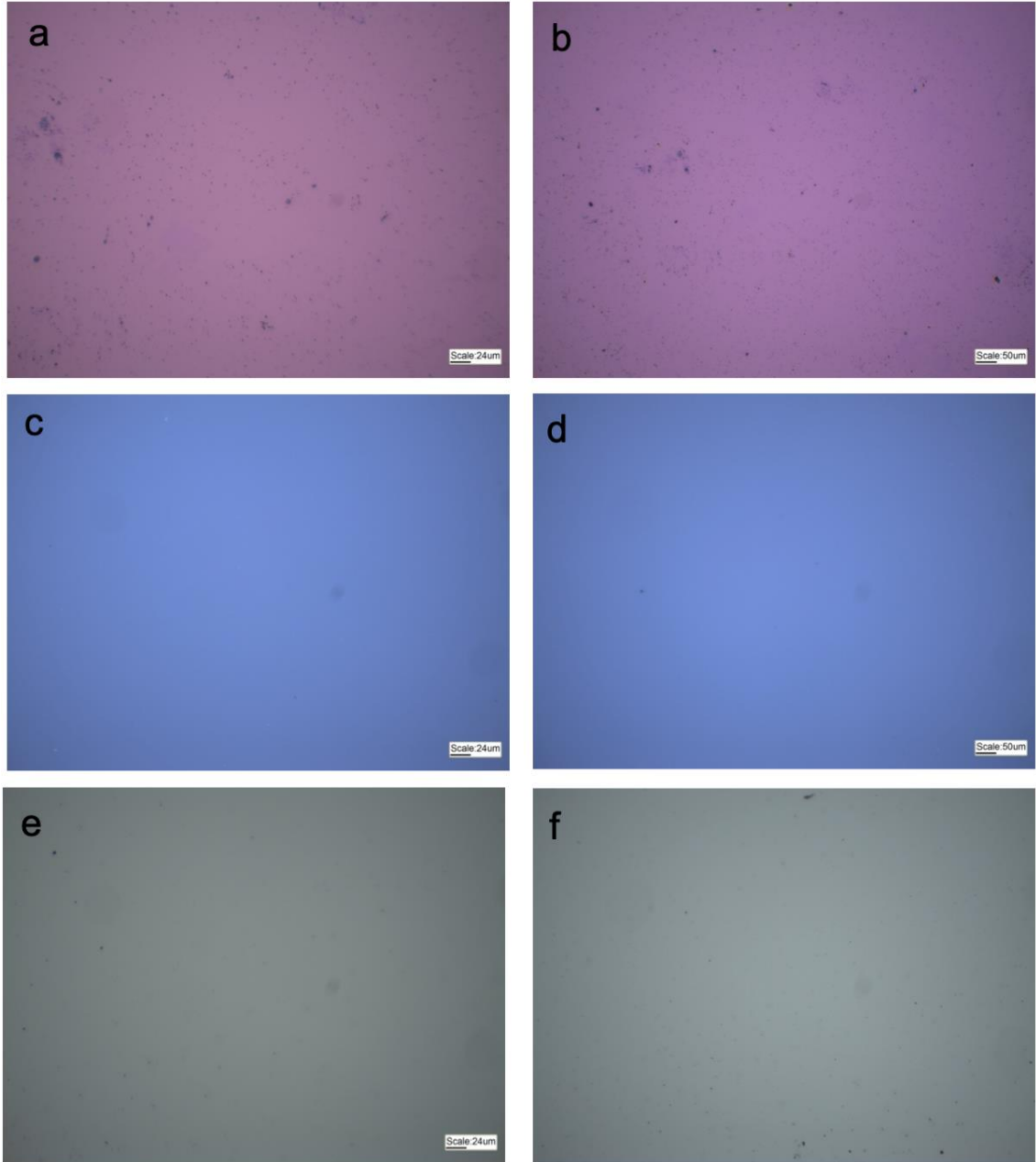


Şekil 4.5. PECVD ile kaplanmış polimerlerin ve kaplanmamış Si tabakanın 10 μ x 10 μ AFM görüntüleri, a. AA, b. IP, c. P(AA-IP), d. Kaplanmamış Si tabaka

Deneyisel çalışmalarda altlık olarak kullanılan kaplanmamış Si tabakanın RMS yüzey pürüzlülük değeri 2.9 nm olarak bulunmuştur (Şekil 4.5. d). PAA homopolimer kaplaması neticesinde RMS yüzey pürüzlülüğünün 9 nm mertebesine yükseldiği tespit edilmiştir. Şekil 4.5. a'da verilen PAA ince filmine ait AFM görüntüsünden de anlaşılacağı üzere kaplama yüzeyinde birtakım kabarmalar meydana geldiği gözlemlenmiş ve bu kabarmalara neden olarak oldukça hidrofil yapıda bulunan PAA malzemesinin atmosferik suyu absorpladığı şeklinde yorumlanmıştır. PIP ince filminin AFM görüntüsü ise (Şekil 4.5. c) çok daha düzgün ve pürüzsün bir yüzey morfolojisini işaret etmekte olup, bu yüzeyden elde edilen RMS yüzey pürüzlülük değeri 2.1 nm olarak ölçülmüştür. P(IP-AA) ince film yüzeyi ise Şekil 4.5. c'den de görülebileceği üzere oldukça pürüzsüz olup, yüzeyde bulunan birtakım çıkıntılar ve tortular yüzey pürüzlülük değerinin 5.9 nm mertebesine yükselmesine neden olmaktadır. Bu tip yüzey yapılarının kaplama esnasında gaz fazında meydana gelen tepkimeler neticesinde gaz fazında oluşabilen ve sonrasında yüzeye çöken tortular olma ihtimali yüksektir.

4.4. PECVD ile Kaplanan Homo ve Kopolimer İnce Filmlerin Optik Mikroskop Analizi

Kaplamaların iki farklı büyütme değerinde optik mikroskop ile alınmış yüzey görüntüleri Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6. Silikon altlık üzerine kaplanmış filmlerin optik mikroskop görüntüleri; P (AA-PIP) (a-b), PIP (c-d), PAA (e-f)

PIP homopolimer kaplamasının en homojen ve iğne deliksiz (pin hole-free) kaplama olduğu gör÷lmektedir. PAA kaplaması ise az miktarda iğne delikleri içermektedir. P(AA-IP) kopolimer kaplama yüzeyinde çok sayıda tüm yüzey üzerine yayılmış farklı boyutlarda iğne delikleri içermektedir. Silikon tabaka gibi klasik alttaş üzerine yayılan plazma polimer kaplamaları genellikle iğne delikli yapıda olup, bunun nedeni olarak alttaş yüzey kusurları rapor edilmiştir. Bununla birlikte, iğne deliklerinin sayısı pürüzsüz, düzlemselleştirilmiş yüzeylerle azaltılabilir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

PECVD reaktörüne beslenen monomer akış hızı oranları değiştirilerek elde edilen polimerik kaplamalardaki kopolimer oranları sistematik olarak ayarlanmıştır. Plazma işlem süresi ve uygulanan güç değişken olarak seçilmiş, bu parametrelerin değiştirilmesiyle substrat yüzeylerin özelliklerinde meydana gelen değişiklikler araştırılmıştır.

PI ve P(IP-AA) homo ve kopolimer ince filmleri, reaktör basıncı sabit tutularak, düşük plazma gücü ve altta sıcaklıklarında PECVD yöntemi ile silikon altta üzerine başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen poliizopren ve P(IP-AA) homo ve kopolimer ince filmlerin yüzey analizi ve morfolojisi FTIR, AFM ve temas açısı ve optik mikroskop analizleri ile açığa çıkarılmıştır.

Kaplanan filmlere ait FTIR spektrumları ve temas açısı analizleri sonucu incelendiğinde fonksiyonel grupların büyük ölçüde korunarak kaplandığı, kimyasal olarak düzgün yapılı, hidrofilik özellikte kopolimer filmlerinin elde edildiği görülmüştür. Kaplamaların iki farklı büyütme değerinde optik mikroskop ile yüzey görüntüleri alınmıştır. PIP homopolimer kaplamasının en homojen ve iğne deliksiz (pin hole-free) kaplama olduğu, PAA kaplamasının az miktarda iğne delikleri içerdiği ve P(AA-IP) kopolimer kaplama yüzeyinin çok sayıda tüm yüzey üzerine yayılmış farklı boyutlarda iğne delikleri içerdiği gözlemlenmiştir. AFM sonuçlarına göre 5.9 nm pürüzlülük derecesine sahip, oldukça pürüzsüz P (IP-AA) ince filmler elde edilmiştir.

PECVD yöntemi 25°C gibi düşük altta sıcaklıklarında, yüzey morfolojisi ve monomerlerin karakteristik özelliklerini koruyarak uniform şekilde homo ve kopolimer ince filmlerin kaplanmasına olanak sağlamaktadır. PECVD yöntemi ile özellikle peçete, kumaş gibi hassas ve narin yüzeyler kaplanmasına imkân tanımaktadır.

Tez çalışmasında PECVD sisteminin, daha az enerji ve kimyasal kullanımı, çevre dostu bir yöntem olması gibi avantajlı yönleri kullanılarak P (IP-AA) kopolimeri sentezlenerek elastiklik ve yapışma özelliklerini birleştiren dayanıklı, hidrofilik yapıya

sahip polimerik ince yüzeyler elde edilmiştir. Ayrıca elde edilen kopolimer filmler termal olarak kararlı ve kimyasal olarak dayanıklı yapıya sahiptir.

5.2 Öneriler

İzopren düşük buhar basıncına sahip bir monomer olması sebebiyle ek ısıtma işlemine tabii tutulmadan PECVD reaktörüne beslenerek daha enerji tüketime imkân sağlamıştır. Bu nedenle İzopren gibi düşük buhar basıncına sahip monomer(ler) PECVD yöntemi ile fonksiyonel yüzey kaplamaları için kullanılabilir.

Elde edilen kopolimer ince filmler kimyasal ve termal olarak dayanıklı polimerik ince filmlerin eldesinde kullanılabilir.

PECVD sistemine polimerik ince filmlerin gerçek zamanlı kalınlık ölçümünü sağlamak amacıyla kalınlık ölçüm cihazı entegre edilebilir. Bu sayede kaplama kinetiğine yönelik çalışmalar yapılabilir.

PECVD yöntemi ile elde edilen P(IP-AA) kopolimer ince filmlerin farklı fonksiyonel gruplara sahip kimyasal bileşikler ile modifikasyonu gerçekleştirilip, farklı yüzeylere yeni özellikler kazandırılabilir.

Büyük ölçekte reaktör tasarımı yapıp endüstriyel uygulamalarda kullanılması sağlanabilir.

İzoprenin elastiklik özellikleri ile akrilik asidin yapışma, dayanım ve polar özelliklerini birleştirerek daha elastik yapışma gücü gösteren yapıştırıcıların üretiminde kullanılabilir. Ayrıca yapışma mukavemetini arttırabilir.

P(IP-AA) kopolimerleri yüzeylerdeki yapışma ve dayanımı arttırıp suya dayanıklı esnek kaplama malzemelerinin üretiminde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Alf, M. E., Asatekin, A., Barr, M. C., Baxamusa, S. H., Chelawat, H., Ozaydin-Ince, G., Petruczok, C. D., Sreenivasan, R., Tenhaeff, W. E. ve Trujillo, N. J., 2010, Chemical vapor deposition of conformal, functional, and responsive polymer films, *Advanced materials*, 22 (18), 1993-2027.
- Asatekin A, Barr MC, Baxamusa SH, Lau KKS, Tenhaeff W, Xu J, Gleason KK, 2010. Designing polymer surfaces via vapor deposition. *Materials Today*, 13, 5, 26-33.
- Asatekin, A. ve Gleason, K. K., 2011, Polymeric nanopore membranes for hydrophobicity-based separations by conformal initiated chemical vapor deposition, *Nano Letters*, 11 (2), 677-686.
- Bakker, R., Verlaan, V., Verkerk, A. D., van der Werf, C. H. M., van Dijk, L., Rudolph, H., Rath, J. K. ve Schropp, R. E. I., 2009, Heat transfer model of an iCVD reactor, *Thin Solid Films*, 517 (12), 3555-3558.
- Bose, R. K., Heming, A. M. ve Lau, K. K., 2012, Microencapsulation of a crop protection compound by initiated chemical vapor deposition, *Macromol Rapid Commun*, 33 (16), 1375-1380.
- Brown D. Acrylic Acid. In: *Encyclopedia of Toxicology*, pp. 74–75 (2014).
- Bunshah, R. F., 2001, *Handbook Of Hard Coatings, Deposition Technologies, Properties and Applications*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 66-70
- Chan, K. ve Gleason, K. K., 2005, Initiated Chemical Vapor Deposition of Linear and Cross-linked Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) for Use as Thin-Film Hydrogels, *Langmuir*, 21, 8930-8939.
- Chan, K., 2005, *Initiated Chemical Vapor Deposition of Polimeric Thin Films: Mechanism and Applications*, Doktora, Massachusetts Institute Of Techonology, Massachusetts, 18-25.
- Choy, K., 2003, Chemical vapour deposition of coatings, *Progress in materials science*, 48 (2), 57-170.
- Coclite, A. M., Shi, Y. ve Gleason, K. K., 2013, Super-Hydrophobic and Oloophobic Crystalline Coatings by Initiated Chemical Vapor Deposition, *Physics Procedia*, 46, 56-61.
- D. Beskrovniy, I. Davletbaeva, O. Gumerova, *Chemistry, Technology and Properties of Synthetic Rubber*, KNRTU Publishing, Kazan, Russia 2017.
- D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Elsevier, New York, NY 1991.

- Demir, E., 2015, Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile polimer nano kaplamaların sentezi ve karakterizasyonu, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dupont, Francois, mongoin, Jacques, Sua., Jean-Marc, 2010. Use of organic or non organ macromolecular original substance, U.S.patent /0311888 A1.
- Garcia-Torres, J., Sylla, D., Molina, L., Crespo, E., Mota, J., & Bautista, L. (2014). Surface modification of cellulosic substrates via atmospheric pressure plasma polymerization of acrylic acid: Structure and properties. *Applied surface science*, 305, 292-300.
- Gleason, K. K., 2015, CVD Polymers: Fabrication of Organic Surfaces and Devices, Wiley, 8.
- Goldston, R. J., Rutherford, P. H., 1995, Introduction To Plasma Physics, Taylor & Francis Group, LLC, New York, U.S.A., 1-2
- Gonzaga, V. d. A. M.; Chrisostomo, B. A.; Poli, A. L.; Schmitt, C. C. Preparation, characterization and photostability of nanocomposite films based on poly (acrylic acid) and montmorillonite. *Mater. Res.* 2018, 21 (4)
- Gupta, M. ve Gleason, K., 2006, Large-scale initiated chemical vapor deposition of poly(glycidyl methacrylate) thin films, *Thin Solid Films*, 515, 1579-1584.
- Gürsoy, M. Vapor deposition polymerization of synthetic rubber thin film in a plasma enhanced chemical vapor deposition reactor. *J. Appl. Polym. Sci.* 2021, 138 (4), 49722.
- Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2017, Surface Treatments for Biological, Chemical and Physical Applications, John Wiley & Sons, p.
- Heidel,Klaus, 1991. Composition of macromolecular compounds, U.S.patent 5, 032, 659.
- Hynes A. M., Shenton M. J., Badyal J. P. S., 1996, Pulsed Plasma Polymerization of Perfluorocyclohexane, *Macromolecules* 1996, 29(12), 4220-4225.
- Jiang, Z., Jiang, Z. J., Shi, Y., & Meng, Y. (2010). Preparation and characteristics of acrylic acid/styrene composite plasma polymerized membranes. *Applied surface science*, 256(21), 6473-6479.
- Karaman, M., Çabuk, N., 2012, Initiated chemical vapor deposition of pH responsive poly(2-diisopropylamino) ethyl methacrylate thin films, *Thin Solid Films* 520 (2012) 6484–6488.
- Karaman, M., Kooi, S. E. ve Gleason, K. K., 2008, Vapor Deposition of Hybrid Organic– Inorganic Dielectric Bragg Mirrors having Rapid and Reversibly Tunable Optical Reflectance, *Chemistry of Materials*, 20 (6), 2262-2267.
- Karaman, M.; Gürsoy, M.; Kus, M.; Öz el, F.; Yenel, E.; Sahin, Ö . G.; Kivrak, H. D. Chemical and Physical Modification of Surfaces. *Surface Treatments for*

- Biological, Chemical, and Physical Applications; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2017; pp 23–66.
- Kosgey, E. K., 2015, Construction of an Initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD) Reactor and Deposition of Polytetrafluoroethylene (Ptfe) Thin Films Using Perfluoro-1-Octanesulfonyl Fluoride as the Initiator.
- Lau, K. K., Bico, J., Teo, K. B., Chhowalla, M., Amaratunga, G. A., Milne, W. I., McKinley, G. H. ve Gleason, K. K., 2003, Superhydrophobic carbon nanotube forests, *Nano letters*, 3 (12), 1701-1705.
- Magdy Abdel-Hammed Zahrana, Moneer Moneer Basuni, 2015. Study on Graft-Copolymerization of Sodium Lignosulfonates with Acrylic Monomers. *Kautschuk Gummi Kunststoffe KGK.9* 2015, pp 35.
- Martin T. P., Lau K. K. S., Chan K., Mao Y., Gupta M., O'Shaughnessy W. S., Gleason K. K., 2007, Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of polymeric nanocoatings, *Surface&Coatings Technology*, 201 (2007) 9400–9405.
- Martin, T. P., Kooi, S. E., Chang, S. H., Sedransk, K. L. ve Gleason, K. K., 2007a, Initiated chemical vapor deposition of antimicrobial polymer coatings, *Biomaterials*, 28 (6), 909-915.
- Martin, T. P., Lau, K. K. S., Chan, K., Mao, Y., Gupta, M., Shannan O'Shaughnessy, W. ve Gleason, K. K., 2007, Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of polymeric nanocoatings, *Surface and Coatings Technology*, 201 (22-23), 9400-9405.
- Matsui, S., Kaito, T., Fujita, J.-i., Komuro, M., Kanda, K. ve Haruyama, Y., 2000, Three-dimensional nanostructure fabrication by focused-ion-beam chemical vapor deposition, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 18 (6), 3181-3184.
- Meissner, B., Schatz, M., & Brajko, V. (1989). *Elastomers and Rubber Compounding Materials*. Franta, I., Ed.
- Morton, M. (1981). History of synthetic rubber. *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, 15(7), 1289-1302.
- Nuyken, O., (2004). Polymers of Acrylic Acid, Methacrylic Acid, Maleic Acid and their Derivatives, *Handbook of Polymer Synthesis*, X, pp. 1-30, Eds. Donald, E.H., Marcel Dekker.
- Ohring, M., 1992, *The Materials Science of Thin Films*, Acedemic Press, San Diego California, 147-191.
- Öztürk, E., (2008), Farklı Kauçuk Karışımlarının Vulkanizasyonuna Hızlandırıcıların Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Pastor-Blas, M.M., Martín-Martínez, J.M. and Dillard, J.G. (1998), Surface characterization of synthetic vulcanized rubber treated with oxygen plasma. *Surf. Interface Anal.*, 26: 385-399.

- Petzoldt, F., Piglmayer, K., Kräuter, W. ve Bäuerle, D., 1984, Lateral growth rates in laser CVD of microstructures, *Applied Physics A*, 35 (3), 155-159.
- Pierson, H.O., 1999, *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology, and Applications*, Noyes Publications.
- Prohaska, GW, Johnson, E.D. ve Evans, J.F. (1984), Plazma polimerize stiren ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. *J. Polim. Bilim Poliği. Kimya Ed.*, 22: 2953-2972.
- Rattanasom, N., Prasertsri, S. ve Ruangritnumchai, T., (2008), “Comparison of the Mechanical Properties at Similar Hardness Level of Natural Rubber Filled with Various Reinforcing-Fillers”, *Polymer Testing*, 28:8-12.
- Roth, J. R., 1995, *Industrial plasma engineering*, Institute of Physics Publishing, 1, 366-367.
- Schropp, R. E., 2009, Hot wire chemical vapor deposition: recent progress, present state of the art and competitive opportunities, *ECS Transactions*, 25 (8), 3-14.
- Schweitzer, P. A., (2006), *Corrosion of Polymers and Elastomers*, *Corrosion Engineering Handbook*, CRC Press, New York.
- Semegen, S. T., & Cheong, S. F. (1973). Doğal kauçuk. Morton, M. *Kauçuk teknolojisi*, 2, 152-177.
- Soyubol, B., (2006), *Elastomerlerin Statik ve Dinamik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akın, S., 2012, İnce film üretim teknikleri, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Cilt 28, Sayı 5, 389-401.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akın, S., 2012, İnce film üretim teknikleri, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Cilt 28, Sayı 5, 389-401.
- Şakalak, H. ve Karaman, M., 2019, All-dry synthesis of poly(2-ethylhexyl acrylate) nanocoatings using initiated chemical vapor deposition method, *Progress in Organic Coatings*, 132, 283-287.
- Şakalak, H., Yılmaz, K., Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2020, Roll-to roll initiated chemical vapor deposition of super hydrophobic thin films on large-scale flexible substrates, *Chemical Engineering Science*, 215.
- Tao, R. ve Anthamatten, M., 2012, Condensation and polymerization of supersaturated monomer vapor, *Langmuir*, 28 (48), 16580-16587.
- Thompson, L.F. ve Mayhan, KG (1972), Vinil monomerlerin plazma polimerizasyonu. II. Stirenin plazma polimerizasyonunun ayrıntılı bir çalışması. *J. Appl. Polim. Bilim*, 16: 2317-2341.
- Thompson, W.B., 1962. *An Introduction to Plasma Physics*. California Universty, Pergamon press, QC718. T5 1962, 256. US

- V. Arjunan, S. Subramanian, S. Mohan, *Spectrochim. Acta, Part A* 2001, 57, 2547.
- Vahapoğlu, V., (2006b), “Kauçuk Türü Malzemeler II. Sentetik Kauçuk”, KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi, 9(1).
- Vahapoğlu, V., (2007), “Kauçuk Türü Malzemeler I. Doğal Kauçuk”, C.B.Ü. Fen Bilimleri Dergisi, 3.1:57-70.
- Yılmaz, K., Gursoy, M., & Karaman, M. (2021). Vapor deposition of transparent antifogging polymeric nanocoatings. *Langmuir*, 37(5), 1941-1947.
- Zhang, X.; He, J. Hydrogen-bonding-supported self-healing antifogging thin films. *Sci. Rep.* 2015, 5, 9227.

