



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PLAZMA DESTEKLİ KİMYASAL BUHAR
BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE POLİMER
NANO KAPLAMALARIN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Emrah DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Nisan-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Emrah DEMİR tarafından hazırlanan “Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Polimer Nano Kaplamaların Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 22/04/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ

Danışman

Doç. Dr. Mustafa KARAMAN

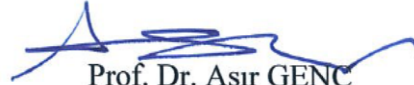
Üye

Doç. Dr. Mahmut KUŞ

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Prof. Dr. Aşır GENÇ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 13201074 nolu 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.



Emrah DEMİR

Tarih: 07.04.2015

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PLAZMA DESTEKLİ KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE POLİMER NANO KAPLAMALARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Emrah DEMİR

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Mustafa KARAMAN

2015, 60 Sayfa

Jüri

**Doç. Dr. Mustafa KARAMAN
Doç. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ
Doç. Dr. Mahmut KUŞ**

Polimerler sahip oldukları esnek ve çok yönlü fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri ile bilimsel ve endüstriyel alanlarda geniş kullanım potansiyeline sahiptirler. Bu çalışmada üstün mekanik, elektriksel, optik ve termal özelliklere sahip poli(metil metakrilat) (PMMA) polimeri ince film halinde Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD) yöntemiyle metil metakrilat monomeri kullanılarak değişik yüzeyler üzerinde sentezlenmiştir. PECVD yönteminin en önemli avantajı düşük sıcaklıklarda ve çözücü içermeyen bir ortamda kaplama yapılmasına olanak vermesidir. 30°C’de buharlaştırılan MMA monomeri 3.5 sccm akış hızında reaktöre gönderilerek 13.56 MHz Radyo Frekansı (RF) kaynağı kullanılarak oluşturulan plazma ortamında silikon tabaka ve PMMA fiber mat yüzeyleri üzerine kaplanmıştır. Yapılan detaylı deneysel çalışmalarda reaktör basıncının, altta sıcaklığının ve plazma gücünün kaplanan polimerin kimyasal ve fiziksel yapısına ve kaplama hızına etkisi incelenmiştir. Kaplanan ince filmlerin kimyasal yapısı FTIR ve XPS analizleri ile açığa çıkarılmıştır. Kaplama kalınlıkları mekanik profilometre kullanılarak belirlenmiş, kaplamaların fiziksel yapısı ise SEM analizi ile incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda 25°C taban sıcaklığı, 10 W plazma gücü ve 300 mTorr reaktör basıncı koşullarında düşük çapraz bağlı PMMA ince filmlerin silikon tabaka üzerine 14.25 nm/dk kaplama hızı ile kaplandığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İnce film, PECVD, plazma, PMMA, polimerleşme

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMERIC NANO COATINGS BY PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD

Emrah DEMİR

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN MECHANICAL
ENGINEERING**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

2015, 60 Pages

Jury

**Assoc. Prof. Dr. Mustafa KARAMAN
Assoc. Prof. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ
Assoc. Prof. Dr. Mahmut KUŞ**

Because of their flexible and versatile physical, chemical and mechanical properties, polymers have found great interest in both scientific and industrial fields. In this study, poly (methyl methacrylate) (PMMA), which has excellent mechanical, electrical, optical and thermal properties, was synthesized as a thin film using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) method on a variety of surfaces using methyl methacrylate as the starting monomer. The most important advantage of the PECVD method is that it allows to the coatings without the requirements of solvents and high temperatures. MMA monomer is vaporized at 30°C and sent to the reactor at a constant flow rate of 3.5 sccm. Plasma is generated using an 13.56 MHz Radio Frequency (RF) source in a cylindrical reactor. The effects of the reactor pressure, the substrate temperature and plasma power on chemical and physical structures of the coatings and on the deposition rates were studied in detail. The chemical structures of the as-deposited PMMA thin films were revealed by XPS and FTIR analyzes. Coating thicknesses were determined using a mechanical profilometer, and the physical structures of the coatings were examined by SEM analysis. The results showed that depositions carried out at a substrate temperature of 25°C, plasma power of 10 W and under a reactor pressure of 300 mTorr conditions have the greatest degree of functional retention with a deposition rate of 14.25 nm/min.

Keywords: PECVD, plasma, PMMA, polymerization, thin film

ÖNSÖZ

Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi İle Polimer Nano Kaplamaların Sentezi ve Karakterizasyonu adlı bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Mustafa Karaman yönetiminde yapılarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans çalışmalarımın ilk bölümünden itibaren hiçbir zaman eksikliğini hissetmediğim, bilgi birikimini ve hayat tecrübesini hiçbir zaman benden esirgemeyen, maddi ve manevi konularda bana her türlü desteği veren değerli hocam Doç. Dr. Mustafa KARAMAN'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezim süresince bilgi birikimini benimle paylaşan değerli hocam Uzm. Fatma SARIPEK'e

Yüksek lisans bitirme tezimin hazırlanmasında emeği olan değerli çalışma arkadaşım Ezgi YENİCE'ye,

Finansal desteklerinden dolayı Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü'ne, Yüksek Lisans bitirme tezim süresince yoğun çalışmalarında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman benim yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Emrah DEMİR
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimerler.....	1
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	1
1.2.1. Elde edilmişlerine göre	1
1.2.2. Termal davranışa göre	2
1.2.3. Polimer yapısına göre	2
1.2.3.1. Polimerlerin zincir şekline göre sınıflandırılması.....	2
1.2.3.2. Amorf ve kristalin	3
1.2.3.3. Homopolimer ve kopolimer	4
1.2.3.4. Lif, plastik ya da elastomer	5
1.2.4. Polimerizasyon mekanizması	6
1.2.4.1. Kondenzasyon polimerizasyonu	6
1.2.4.2. Katılma Polimerizasyonu.....	6
1.2.5. Hazırlama tekniğine göre.....	6
1.2.6. Kullanım amacına göre	8
1.3. İnce Film Kaplama Teknikleri	8
1.3.1. Islak prosesler	8
1.3.1.1. Sol-Jel yöntemi	8
1.3.1.2. Daldırma ile kaplama	9
1.3.1.3. Döndürme ile kaplama	9
1.3.1.4. Püskürtme ile kaplama	10
1.3.2. Kuru prosesler	10
1.3.2.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi	10
1.3.2.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi	11
1.4. Plazma	19
1.4.1. Plazmaların sınıflandırılması	19
1.4.1.1. Soğuk plazmalar (Denge dışı).....	19
1.4.1.2. Sıcak plazma (Yakın-denge plazma)	20
1.5. Poli(Metil Metakrilat) (PMMA)	21
1.5.1. PMMA yapısı.....	21
1.5.2. PMMA kullanım alanı	21
1.5.3. PMMA fiziksel ve mekaniksel özellikleri	22
1.5.4. Elektriksel özellikler	23
1.5.5. Termal özellikler	23
1.5.6. Optik özellikler	24
1.5.7. Kimyasal direnci	24

1.5.8. PMMA üretim teknikleri	24
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	26
2.1. Literatür Çalışması.....	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
3.1. Kullanılan Kimyasallar	30
3.2. Kullanılan Cihazlar	30
3.3. Deneysel Kurulum	31
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	36
4.1. PMMA İnce Filmlerin Karakterizasyonu	36
4.1.1. PMMA ince filmlerin FTIR analizi	36
4.1.1.1. PECVD yöntemiyle kaplanmış filmin monomer ve standart PMMA ile karşılaştırılması	36
4.1.1.2. Taban sıcaklığının kaplamaların kimyasal yapısına etkisi	39
4.1.1.3. Reaktör basıncının kaplamaların kimyasal yapısına etkisi	41
4.1.1.4. Plazma gücünün kaplamaların kimyasal yapısına etkisi.....	43
4.1.2. PMMA ince filmlerin XPS analizi.....	45
4.1.3. PMMA ince filmlerin SEM analizi.....	49
4.1.4. PMMA ince filmlerin kaplama hızları.....	52
4.1.4.1. Taban sıcaklığının kaplama hızına etkisi.....	52
4.1.4.2. Basıncın kaplama hızına etkisi	53
4.1.4.3. Plazma gücünün kaplama hızına etkisi	54
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	56
5.1 Sonuçlar	56
5.2 Öneriler	57
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	: Yüzde
$(C_5H_8O_2)_n$: Poli(metil metakrilat)
$\mu\text{m}/\text{m}.\text{°C}$: Doğrusal genişleme katsayısı
A/cm^2	: Kaçak akım yoğunluğu
Å	: Ångström
Al	: Alüminyum
Al_2O_3	: Alüminyum oksit
Ar	: Argon
B_4C	: Bor karbür
BN	: Bor nitrür
C	: Karbon
$C_5H_8O_2$: Metil metakrilat
cm/cm	: Doğrusal kalıp çekme
cm^{-1}	: Dalga numarası
CO_2	: Karbondioksit
Cu	: Bakır
dk	: Dakika
eV	: Elektronvolt
g/10 dk	: Eriyik akış hızı
g/cm^3	: Yoğunluk
Ge	: Germanyum
GPa	: Çekme modülü
H	: Hidrojen
Hz	: Hertz
J/g. °C	: Özgül ısı kapasitesi
J-V	: Gerilim aralığı
kJ/m^2	: İzod darbe
kPa	: KiloPascal
kV/mm	: Dielektrik dayanım
MHz	: MegaHertz
mm	: Milimetre
Mo	: Molibden
$MoSi_2$: Molibden disülfür
MPa	: Megapaskal
mTorr	: MiliTorr
MV/cm	: Elektrik alan
Nd-YAG	: Neodim YAG lazer
O	: Oksijen
°C	: Derece santigrat
$PbTiO_3$: Kurşun titanat
$PbZrTiO_3$: Kurşun zirkonyum titanat
Pt	: Platin
s	: Saniye
sccm	: Standart dakikada santimetreküp
Si	: Silisyum
Si_3N_4	: Silisyum nitrür

SiC	: Silisyum karbür
SiO ₂	: Silikon dioksit
TiB ₂	: Titanyum diboridi
TiN	: Titanyum nitrit
W	: Volfram (Tungsten)
W/m.K	: Isıl iletkenlik
W	: Watt
ZrO ₂	: Zirkonyum dioksit
λ	: Dalga boyu
Ω .cm	: Elektrik direnci
Ω	: Elektrik direnci
nm/dk	: Kaplama hızı
kJ	: KiloJoule
r	: Kaplama kalınlığı
ln	: E tabanında logaritma
k _o	: Hız sabiti
C _A	: Ön-üstel faktör
E _A	: Aktivasyon enerjisi
R	: İdeal gaz sabiti
T	: Sıcaklık
nm	: Nanometre
v _a	: Titreşim modu, asimetrik gerilme
v _s	: Titreşim modu, simetrik gerilme
v	: Titreşim modu, gerilme
δ_a	: Titreşim modu, asimetrik bükülme
δ_s	: Titreşim modu, simetrik bükülme
δ	: Titreşim modu, bükülme
γ	: Sallanma

Kısaltmalar

AACVD	: Aerosol Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
AC	: Alternatif Akım
ALD	: Atomik Katman Biriktirme
APCVD	: Atmosfer Basınç Kimyasal Buhar Biriktirme
CTE	: Doğrusal Genleşme Katsayısı
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
CVI	: Kimyasal Buhar İnfiltrasyonu
DC	: Doğru Akım
DLC	: Elmas Benzeri Karbon
EVD	: Elektrokimyasal Buhar Biriktirme
FACVD	: Alev Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
FDCT	: Hızlı Daldırma Kaplama Tekniği
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektrometresi
HCD-P	: Düzlemsel Oyuk Katot Deşarj
LCD	: Liquid Crystal Display (Sıvı Kristal Ekran)
LED	: Light Emitting Diode (Işık Yayan Diyet)
LPCVD	: Düşük Basınç Kimyasal Buhar Biriktirme
MMA	: Metil Metakrilat
OTFT	: Organik İnce Film Transistor

PACVD	: Foto Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
PE	: Polietilen
PECVD	: Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
PMMA	: Polimetil Metakrilat
ppMMA	: Plazma Polimerize Metil Metakrilat
PVC	: Polivinilklorür
RF	: Radyo Frekansı
RP	: Raman Spektroskopi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Teflon	: Politetrafloroetilen
TMOS	: Tetrametil ortosilikat
TV	: Televizyon
UHVCVD	: Ultra Yüksek Vakum Kimyasal Buhar Biriktirme
XPS	: X-ray Fotoelektron Spektroskopi

1. GİRİŞ

1.1. Polimerler

Monomer, karbon, hidrojen ve farklı atomlardan oluşan küçük moleküllerdir; oligomer, monomer moleküllerinin kovalent bağ yaparak oluşturduğu düşük molekül ağırlığına sahip moleküllerdir; polimer ise, monomer moleküllerinin kovalent bağlarla bir araya gelerek oluşturduğu büyük moleküllerdir. Günümüzde polimerler günlük kullanılan mutfak eşyalarında, bilgisayarlarda, arabalarda, uzay teknolojilerinde, kaplamalarda ve daha birçok alanda geniş kullanım alanına sahiptir. Polimerlerin aşağıdaki özelliklere sahip olması tercih edilmelerindeki önemli etkenlerdir.

Polimerlerin yaygın olarak kullanılmasını sağlayan özellikler:

1. Metallerle göre daha hafiftirler
2. Isı etkisiyle istenilen şekle kolayca getirilirler.
3. Kimyasallardan kolayca etkilenmezler.
4. Atmosfer koşullarına uzun süre dayanırlar.
5. Mekanik dayanımları yüksektir.
6. Isıyı, sesi ve elektriği iletmezler, yalıtıkcıdır.
7. Hijyeniktirler.
8. Birden fazla polimer birleştirilerek istenilen özellikler elde edilebilir.
9. Şeffaflık gibi optik özelliklere sahiptir.
10. Hammadde ve üretim maliyeti düşüktür.

1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

1.2.1. Elde edilişlerine göre

Elde edilişlerine göre polimerler doğal, sentetik ve yarı sentetik olarak üçe ayrılmaktadır.

Doğal polimerler; insanlar, hayvanlar, bitkiler gibi canlı varlıkların yapısında bulunan polimerlerdir. Enzimler, nükleik asitler ve proteinler, biyolojik kaynaklı olan polimerlerdir. Temel besinlerden biri olan nişasta, bitkilerin temel yapısını oluşturan selüloz ve doğal kauçuk da bitkisel kökenli doğal polimerlerdir.

Sentetik polimerler; petrolden elde edilen monomerlerin polimerleştirilmesi ile elde edilen doğal olmayan polimerlerdir. Gıda paketlenmesi ve oyuncak yapımında kullanılan polietilen (PE), pencere ve kapılarda kullanılan polivinilklorür (PVC), yapışmama özelliği sayesinde tencere ve tavalarda kullanılan politetrafloroetilen (teflon), poliüretan ve polistiren gibi polimerler sentetik polimerlere örnektir.

Yarı sentetik polimerler; Doğada bulunan polimerlerin kimyasal yapısının değiştirilmesi ile elde edilen polimerlerdir. Selülozun nitrolanmasıyla elde edilen selüloit yarı sentetik polimere örnektir (Anonim, 2008).

1.2.2. Termal davranışa göre

Mühendislik açısından polimerleri ısıya karşı gösterdikleri davranışlarına göre termoplastik ve termoset olarak iki şekilde sınıflandırmak daha yararlıdır.

Termoplastik polimerler; ısı ve basınç etkisiyle yumuşatılıp istenilen şekilde ürünler elde edilebilen, tekrar tekrar kullanılabilen, dallı veya doğrusal molekül yapısına sahip polimerlerdir. Polietilen, naylon, polistiren, PET şişeler termoplastik polimerlere örnektir.

Termoset polimerler; ısı etkisiyle şekillendirildikten sonra tekrar şekillendirilemeyen kalıcı bir şekle sahip olan, kimyasal olarak moleküllerinin çapraz bağlı olduğu polimerlerdir. Epoksi reçinesi, poliüretanlar, bakalit, fenol-formaldehit termoset polimerlere örnektir.

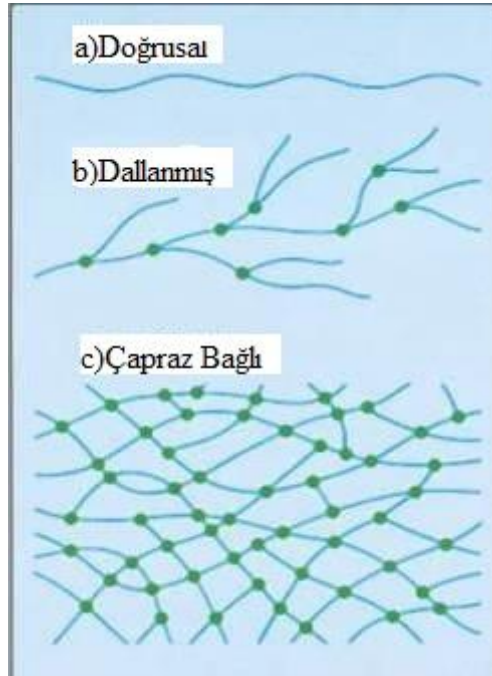
1.2.3. Polimer yapısına göre

1.2.3.1. Polimerlerin zincir şekline göre sınıflandırılması

Doğrusal polimerler; uzun ve düz zincir yapısına sahip polimerlerdir. Doğrusal zincirlerde, tekrar birimleri güçlü kovalent bağlarla birbirlerine tutunurken, farklı moleküller zayıf ve orta bağlarla birbirlerine tutunurlar (Kumar ve Gupta, 2003). Yüksek yoğunluklu polietilen, polivinil klorür ve termoplastik polimerler örnektir. Şekil 1.1.a.'da doğrusal polimer yapısı görülmektedir.

Dallanmış polimerler; Şekil 1.1.b.'de görüldüğü gibi doğrusal bir zincir üzerinde yan zincirlerin bulunduğu polimerlerdir. Düşük yoğunluklu polietilen örnektir.

Çapraz bağlı polimerler; Şekil 1.1.c.'de görüldüğü gibi doğrusal polimer zincirleri ara zincirlerle birbirlerine bağlanarak ağ yapı oluştururlar. Melamin ve bakalit gibi termoset polimerler örnektir.



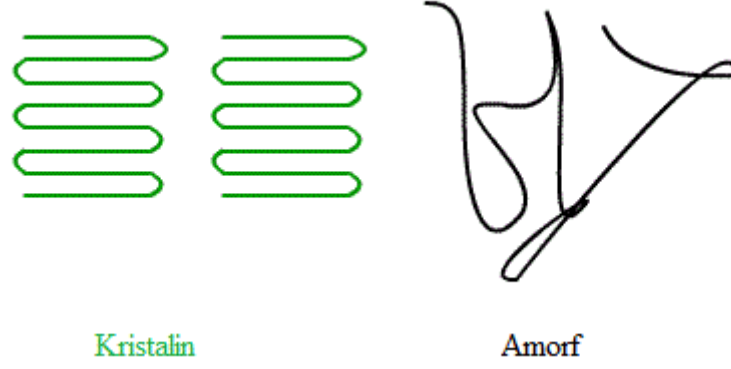
Şekil 1.1. Zincir şekline göre polimerler

1.2.3.2. Amorf ve kristalin

Yapısal olarak polimerler, katı haldeyken kristalin veya amorf olabilirler.

Kristalin polimerler; erimiş haldeki polimerler soğutulduklarında veya çözeltilsinin yoğunlaştırılmasıyla moleküller düzenli bir şekilde dizilerek kristalin polimerleri oluştururlar. Genellikle doğrusal zincir yapısına sahip polimerler kristalin yapı gösterirler. Kristal yapı polimerlerde en fazla %90'dır, hiçbir polimer %100 kristallik göstermezler.

Amorf polimerler; kristalin polimerlerin aksine molekülleri belirli bir düzende olmayıp rastgele yumaklar şeklinde birbiri içine geçmiştir. Bu tür polimerlerden bazıları cam gibi saydam bir görüntüye sahiptirler. Poli(metil metakrilat) (PMMA), polivinil klorür, polikarbonat örnektir. Şekil 1.2'de amorf ve kristalin yapı görülmektedir.



Şekil 1.2. Amorf ve Kristalin polimer yapısı

1.2.3.3. Homopolimer ve kopolimer

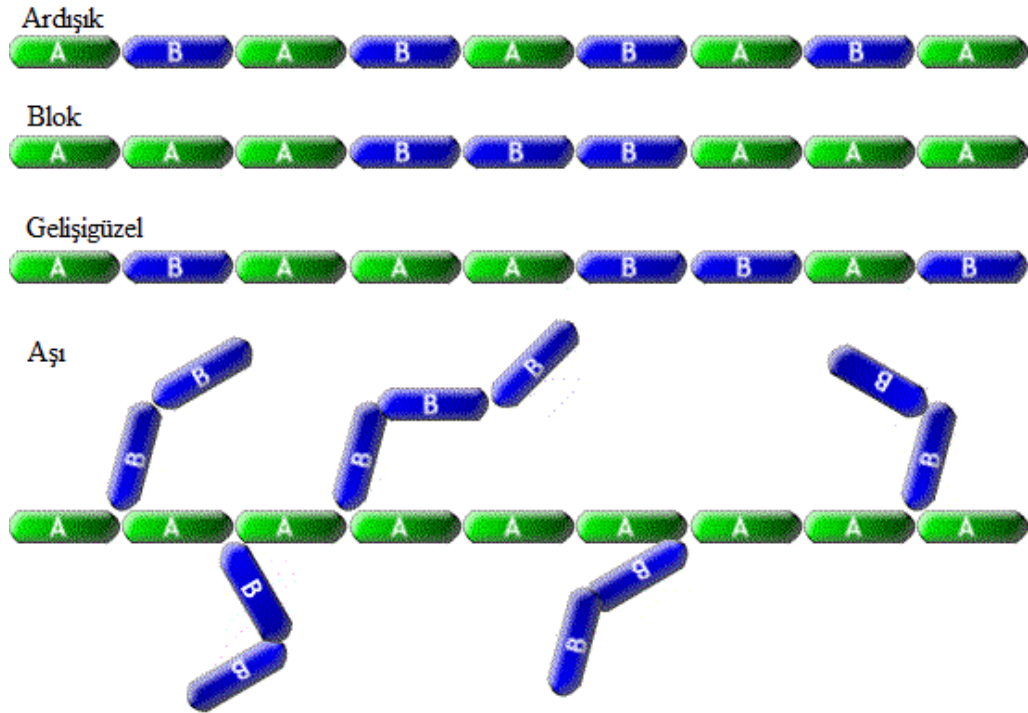
Polimerler zincirlerindeki molekül cinsine göre homopolimer ve kopolimer olarak ikiye ayrılırlar.

Homopolimer; Şekil 1.3'te ki gibi tek tip monomerlerin polimerleşmesi ile oluşan polimerdir, başka bir ifade ile tekrarlanan birimlerinin aynı tür olduğu polimerlerdir.



Şekil 1.3. Homopolimer

Kopolimer; birden fazla farklı monomerin polimerleşmesi sonucu oluşan polimerlerdir. Polimer zincirindeki tekrarlanan birimlerin diziliş şekline göre kopolimerler de farklı isim alırlar. Gelişigüzel kopolimer; monomer birimlerinin rastgele sıralandığı belli bir düzenin olmadığı kopolimer çeşididir. Ardışık kopolimer; monomer birimleri belirli bir düzende sıralanarak kopolimeri oluştururlar. Blok kopolimer; kimyasal yapı bakımından farklı iki monomer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. Aşı kopolimer; bir monomer zinciri üzerinde dallanmış farklı bir monomerin bulunduğu polimerlerdir.



Şekil 1.4. Kopolimer çeşitleri

1.2.3.4. Lif, plastik ya da elastomer

Polimerleri lif, plastik ve elastomer olarak da sınıflandırabiliriz.

Plastikler; sadece polimerlerden oluştuğu gibi içine bazı katkı maddeleri eklenip işlenerek de üretilen yüksek molekül ağırlığına sahip organik maddelerdir. Günlük hayatta kullandığımız su şişeleri, saklama kapları, ambalaj malzemeleri, pencere çerçeveleri gibi birçok malzeme plastiktir.

Lif (fiber) polimerler; genel olarak uzunlukları genişliklerinin en az 100 katı olan kuvvetli, dayanıklı, ince uzun yapıdadırlar. Naylon, polyester, polipropilen ve diğer polimerler, giyimde, halı, battaniye, halat yapımı gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Elastomer polimerler, çok esnek ve elastik bir yapıya sahip oda sıcaklığında çekildiklerinde kendi uzunluklarının en az iki katı uzayabilirler. Lastik ve kauçuk elastomer polimerlerdendir.

1.2.4. Polimerizasyon mekanizması

Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleri sonucu polimere dönüşür ve bu olaya polimerizasyon (polimerleşme) denir (Saçak, 1998).

Sentetik polimerler düşük molekülü bileşiklerin polimerleşmesi ve polikondensasyonu ile elde edilir. Kondenzasyon reaksiyonuna göre elde edilen polimerlere kondenzasyon polimerleri, katılma reaksiyonlarından elde edilen polimerlere katılma polimerleri denir (Kurbanova ve ark., 1997).

1.2.4.1. Kondenzasyon polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonuna basamaklı polimerizasyon adı da verilmektedir. İki ya da daha fazla fonksiyonel grup içeren moleküllerin kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla basit moleküllerin ayrılması sonucu gerçekleşen polimerleşmeye kondenzasyon polimerizasyonu denir. $-NH_2$, $-COOH$, $-OH$ türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir. (Göktaş, 2010). Kondenzasyon polimerizasyonunda tepkime sırasında genelde küçük moleküller de açığa çıkmaktadır.

1.2.4.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu doymamış yapıda olan yani $C=C$ çift bağı içeren monomerler arasında olmaktadır. Katılma polimerizasyonunda monomerlerdeki çift bağlar başlatıcı, ısı, ultraviyole veya radyasyon etkisiyle koparak aktif uçlar meydana getirirler. Bu aktif uçlar birbirine eklenerek zincir oluştururlar ve ortama eklenen her yeni monomer de bu zincirlere eklenerek zincir büyümeye devam eder ve polimer moleküllerini oluştururlar. Katılma polimerizasyonları başlama, büyüme ve sonlandırma adımlarından oluşmaktadır.

1.2.5. Hazırlama tekniğine göre

Polimerler, monomerlerin polimerizasyonu aşamasında kullanılan tekniklere göre dört başlıkta sınıflandırılabilir.

1. Çözelti Polimerizasyonu,

2. Yığın (Kütle veya Blok) Polimerizasyonu,
3. Süspansiyon Polimerizasyonu,
4. Emülsiyon Polimerizasyonu,

Kütle polimerizasyonu; monomer moleküllerinin dış etkenler (ısı, ışın, başlatıcı) yardımıyla direk olarak polimerleştirildiği yöntemdir. Blok kopolimerizasyon yönteminde yüksek molekül ağırlıklı polimer tepkimenin son aşamasında olduğundan dolayı kondenzasyon polimerizasyonları için uygun bir yöntemdir. Yüksek molekül ağırlığına son aşamada ulaşıldığı için ortamın viskozitesi düşük olur ve bu nedenle reaksiyona giren monomerlerin karıştırılması kolay olur. Kütle polimerizasyonu reaksiyonları hafif ekzotermiktir.

Kütle polimerizasyonunun avantajları

- Polimerizasyon hızının yüksek olması
- Uygulama kolaylığı
- Ekonomik olması
- Temiz polimer eldesi
- Polimerin doğrudan işlenebilmesi (Anonim, 2008)

Çözelti polimerizasyonu; monomerin başlatıcı ile birlikte tepkimeye girmeyen bir çözücü içinde polimerleşmesidir. Kütle polimerizasyonuna göre avantajı ısı kontrolünün daha iyi yapılabilmesidir. Dezavantajı ise kaptaki çözücünün uzaklaştırılması gerekir bu da ayrı bir maliyettir.

Emülsiyon polimerizasyonu; uygun emülsiyon yapıcılar kullanılarak su içinde çok ince dağılmış monomerin polimerleştirilmesi yöntemidir. Bu yöntemde ortamda su, monomer, yüzey aktif madde ve başlatıcılar bulunmaktadır. Sabun gibi yüzey aktif maddeler monomerleri kararlı hale getirirler. Kararlı haldeki bu yapının bir ucu hidrofobik diğer ucu hidrofiliktir. Polimerleşme bu kararlı yapının çabuk ve oldukça düşük sıcaklıklarda birleşmesiyle oluşur.

Süspansiyon polimerizasyonu; monomerlerin çözünmeyip damlacıklar halinde kaldığı sıvı bir ortama monomer molekülleri konur. Ortamda kararlılığı sağlamak ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmasını önlemek amacıyla süspansiyon içine stabilizatörler katılır. Stabilizatör olarak genellikle jelâtin, kaolin, pudra, bentonit, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, alüminyum hidroksit gibi suda çözünmeyen inorganik bileşikler kullanılır. Damlaların birbirine yapışmasını

engellemek amacıyla süspansiyon mekanik olarak karıştırılır. Polimerizasyonun başlaması için monomerde (organik fazda) çözünen başlatıcılar kullanılmaktadır. Polimerizasyon sonunda elde edilen toz polimer sudan süzülerek ayrılır ve kurutulur.

1.2.6. Kullanım amacına göre

Polimerler son kullanım amacına göre sınıflandırılabilir. Bu durumda, polimer belirli bir endüstri (son kullanım) ile ilişkilidir: dien polimerler (kauçuk sanayi); olefin polimeri (levha, film ve lif endüstrisi); ve akrilik polimerler (kaplama ve dekoratif malzemeler).

1.3. İnce Film Kaplama Teknikleri

Günümüzde kullandığımız gözlüklerde, telefonlarda, elektronik cihazlarda, araç ve gereçlerde ince film kaplamalar kullanılmaktadır. Gözlüklerde ve diğer optik yüzeylerde yansıma önleyici veya yansıtıcı olarak, elektronik cihazlarda iletkenlik veya yalıtkanlık sağlamak amacıyla, metal yüzeylerde oksitlenmeyi önlemek amacıyla, telefon ve saat gibi cihazların yüzeylerinde çizilmeyi önlemek amacıyla ve daha birçok alanda farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Bir malzemenin yüzey özelliklerini değiştirmek veya iyileştirmek, malzemeyi dış etkenlerden korumak için yüzeyini ince bir örtü ile kapatma işlemine ince film kaplama denir (Sönmezoğlu ve ark., 2012). İnce film kaplama teknikleri ıslak ve kuru prosesler olarak ikiye ayrılmaktadır.

1.3.1. Islak prosesler

Islak prosesler

- Sol-Jel
- Daldırma ile kaplama
- Döndürme(spin) ile kaplama
- Püskürtme

1.3.1.1. Sol-Jel yöntemi

Sol-jel yöntemi inorganik, organik, inorganik-organik karışımı malzeme üretiminde yani camsı ve seramik malzemelerin üretiminde kullanılan ıslak kimyasal bir yöntemdir. Burada sol, katı maddenin çözücü içinde dağılmasıyla oluşan kolloidal

süspansiyon yapısıdır. Jel ise gözenekli, üç boyutlu sıvı fazın her yanına dağılmış katı ağ yapılı kısımdır. Sol yapının üç boyutlu ağ yapısı oluşturmasıyla jelleşme meydana gelir. Tipik ön bir koloit oluşturmak için hidroliz ve polikondansasyon reaksiyonları maruz metal alkoksitler ve metal klorürler bulunmaktadır. Katı fazın temel bir yapı ya da morfolojisi kesintisiz zincir-benzeri polimer ağları ayrı ayrı koloidal parçacıkların her yerde arasında olabilir. Sol-jel yapıdaki kısmın farklı yöntemlerle yüzey üzerine aktarılıp kurutulmasıyla sol-jel kaplama işlemi tamamlanır.

1.3.1.2. Daldırma ile kaplama

Daldırma yöntemiyle kaplama endüstriyel uygulamalarda kumaşların kaplanmasında kullanılmaktadır. Bu yöntemde kaplanacak malzeme sol-jel ya da kaplama sıvısı içine daldırılıp çıkarılır ve kurumaya bırakılır ve yüzey kaplanmış olur. Daldırarak kaplama yönteminde kaplanacak yüzeyin sıvıya daldırılacağı ve çıkarılacağı hız aynı olmalıdır. Bu kaplama yöntemi beş aşamada oluşmaktadır. İlk aşamada kaplanacak olan kısım çözelti içine daldırılır. İkinci aşamada kaplanacak kısım çözelti içinde bekletilmeden daldırma hızıyla çekilir. Üçüncü aşama yüzeyin kaplanması aşamasıdır. Dördüncü aşamada yüzeydeki çözelti fazlalığı süzülür. Beşinci aşama ise çözücünün buharlaşmasıdır. Bu beş aşama sonucunda yüzeyde ince bir film kaplanmış olur.

1.3.1.3. Döndürme ile kaplama

Organik ve inorganik ince filmleri kaplanmada kullanılan bir yöntemdir. Organik ince film kaplamada uygulanmasının kolay olması, maliyetinin düşük olması ve uygulama süresinin kısa olması nedeniyle tercih edilmektedir. Döndürerek kaplama, her türlü yüzey üzerine homojen bir şekilde kaplanabilmektedir.

Döndürerek kaplama yöntemini üç aşamada inceleyebiliriz. İlk aşamada belli bir hızda dönen yüzey üzerine kaplanacak malzemenin çözeltisi bir mikro şırınga yardımıyla dökülür. Merkezkaç kuvvetinin etkisiyle çözelti yüzey üzerinde homojen bir şekilde dağılmaya başlar. İkinci aşamada istenilen kalınlığa ulaşıncaya dek çözelti dökülmeye devam edilir. Üçüncü ve son aşamada ise çözücü buharlaştırılarak ince film kaplama işlemi sonlandırılır.

1.3.1.4. Püskürtme ile kaplama

Püskürtme ile kaplama yönteminde katı veya çözelti halindeki maddeler nozullar yardımıyla kaplanacak yüzeye küçük parçacıklar halinde gönderilirler, havada kuruyarak yüzeye yapışan maddeler ince bir film oluştururlar. Katı maddeler termal yöntemlerle parçalanıp püskürtülürler. Polimer gibi alkol veya asetonda çözünebilen maddeler çözücülerinde çözülüp basınç yardımıyla yüzeye püskürtülürler. Bu yöntemle ince film kaplamak kolay ve ucuzdur. Ancak bu yöntemde homojen film elde etmek zordur.

1.3.2. Kuru prosesler

1.3.2.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi

Bu yöntem kaplanacak olan malzemenin vakum ortamında bir ısıtıcı veya plazma yardımıyla buhar veya iyonik gaz haline getirilerek yüzey üzerinde ince bir film halinde kaplanması işlemidir. PVD yöntemi çok sayıda inorganik malzemelerin (metal, alaşım, bileşik) yanı sıra organik malzemelerin kaplanmasında da kullanılmaktadır. Bu yöntemle nanometre ölçeğinde çok ince filmler de kaplanabilmektedir. Aynı zamanda çok katmanlı kaplamalar da yapılmaktadır. Sıçratma ve buharlaştırma olmak üzere iki teknikte uygulanmaktadır.

Buharlaştırma tekniğinde katı madde, seramik pota gibi özel bir kaba yerleştirilir, uygun bir enerji ile (elektrik akımı, bir elektron ışını, lazer, yay deşarj) ısıtılarak buharlaştırılır. Termal olarak ısınan atomlar ya da moleküller katı madde yüzeyini terk ederek kaplanacak yüzeyde ve vakum sisteminin duvarlarında birikerek kaplamayı oluştururlar. Buharlaştırma işlemi yüksek vakum koşullarında yapılır.

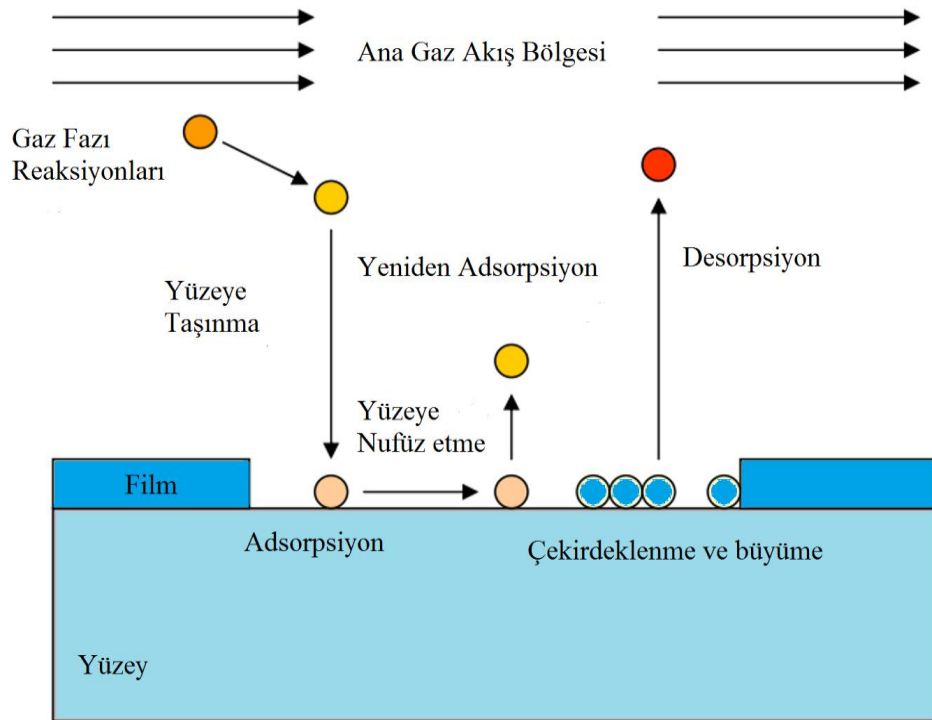
Sıçratma yöntemi, plazma veya iyon tabancası kullanarak hızlandırılmış atomik boyuttaki yüksek enerjili gaz iyonlarıyla kaplama malzemesi bombardıman edilerek, atomlar yüzeyden sıçratılır ve bu atomlar buhar fazına geçerek kaplanacak yüzey üzerinde biriktirirler. Öylece yüzey üzerinde ince bir film tabakası oluşmaya başlar (Sönmezoğlu ve ark., 2012).

1.3.2.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi

Günümüzde ince filmlerin önemi çok geniş kullanım alanına sahip oldukları için giderek artmaktadır; örneğin bu tür filmler gözlük merceklerinde anti-yansıtıcı kaplama olarak ya da araba motorlarında sürtünmeyi azaltıcı kaplama olarak kullanılmaktadır. Kullandığımız kesme aletleri gibi çoğu metal eşyalar korozyona karşı korunması ve sertlik kazandırılması için ince filmlerle kaplanmaktadır. Kalça-eklem gibi insan vücudunda değiştirilen parçaları biyo-uyumlu hale getirmek için ince bir film ile kaplanır. Günümüzde nanoelektronik cihazlara da bir atomik tabaka halinde ince filmler kaplanmaktadır.

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi tozlar ve liflerin üretimi ve ince filmlerin kaplanmaları için uygun bir yöntemdir. Bu yöntemle metal, plastik, optik veya kâğıt gibi değişik yüzeyleri malzeme yüzeyine zarar vermeden kaplamak mümkündür.

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi kaplanacak malzemenin buhar fazına getirilip rektör içinde ısı veya manyetik bir etkiyle yüzey üzerinde biriktirilmesi işlemidir. Bu yöntemde düşük yüzey sıcaklıklarında bile kaplama yapılabilmektedir. Şekil 1.5’de kimyasal buhar biriktirme yönteminin aşamaları görülmektedir.



Şekil 1.5. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde gerçekleşen olaylar örnek mekanizma

Avantajları

- Derin girintiler, delikler ve diğer üç boyutlu cisimler genellikle kolaylıkla kaplanabilir.
- Kaplama hızı yüksektir.
- Yüksek saflıkta kaplamalar elde etmek mümkündür.
- PVD yöntemine göre yüksek vakum gerektirmez.
- Diğer yöntemlere göre daha homojen kaplamalar elde edilir.
- Kaplanacak kimyasal buhar fazda sisteme beslendiği için az miktarda kimyasalla istenilen kalınlıkta filmler elde edilir. Bu açıdan ekonomiktir.
- Islak metotlara göre daha çevrecidir solüsyon atığı bırakmaz.

Uygulama alanları (Choy, 2003)

Günümüzde CVD yönteminin uygulama alanı çok geniştir. Bu uygulama alanlarından bazıları aşağıdaki gibidir:

- Mikroelektronik için yarıiletken (örneğin Si, Ge, III-V, II-VI) kaplamalarda, optoelektroniklerde, enerji dönüşüm cihazlarında (güneş pilleri);
- Mikroelektronik için dielektrik (örneğin SiO_2 , Si_3N_4 vb.) kaplamalarda;
- Elektronikler için metalik (W, Pt, Mo, Al, Cu, vb.) filmlerde;
- Ateşe dayanıklı seramik malzemelerde (örneğin TiB_2 , SiC, B_4C , BN, TiN, Al_2O_3 , ZrO_2 , MoSi_2 , elmas vb.) sabit kaplamalarda kullanılan, aşınmaya karşı koruma, korozyon, oksidasyon, kimyasal reaksiyon, termal şok, nötron adsorpsiyonu veya difüzyon bariyeri olarak;
- Seramik fiberlerde ve seramik kompozit film kaplamasında kullanılmaktadır.
- Ferroelektrikler (örneğin PbTiO_3 , PbZrTiO_3)
- Süperiletkenler
- Polimer malzemeler kullanılarak süper su itici yüzeyler, antibakteriyel yüzeyler, yansımaya önleyici yüzeyler ve seçici geçirgen filtreler elde etmekte de kullanılmaktadır.

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi aşağıdaki başlıklarda incelenebilir.

- Termal aktivasyonlu kimyasal buhar biriktirme (Termal CVD)
- Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD)
- Foto-destekli kimyasal buhar biriktirme (PACVD)
- Atomik katman biriktirme (ALD)
- Metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD)
- Aerosol destekli kimyasal buhar biriktirme (AACVD)
- Alev destekli kimyasal buhar biriktirme (FACVD)
- Elektrokimyasal buhar biriktirme (EVD)
- Kimyasal buhar infiltrasyon (CVI)

1.3.2.2.1. Termal aktivasyonlu kimyasal buhar biriktirme (Termal CVD)

Termal aktivasyonlu kimyasal buhar biriktirme (Termal CVD) yönteminde kimyasal reaksiyonlar inorganik kimyasal öncüleri kullanılarak sıcak bir duvar ya da soğuk duvar reaktöründe ısı enerjisi tarafından başlatılan geleneksel CVD işlemdir. Termal enerji RF ısıtma, kızılötesi radyasyon veya dirençli ısıtma kaynaklarından sağlanmaktadır. Isıtma veya soğutma genellikle normal bir hızda yapılmaktadır.

Termal CVD yöntemi reaksiyonun gerçekleştiği basınç aralığına göre; atmosfer basınç CVD (APCVD), düşük basınç CVD (LPCVD) veya ultra yüksek vakum CVD (UHVCVD) olarak üçe ayrılmaktadır.

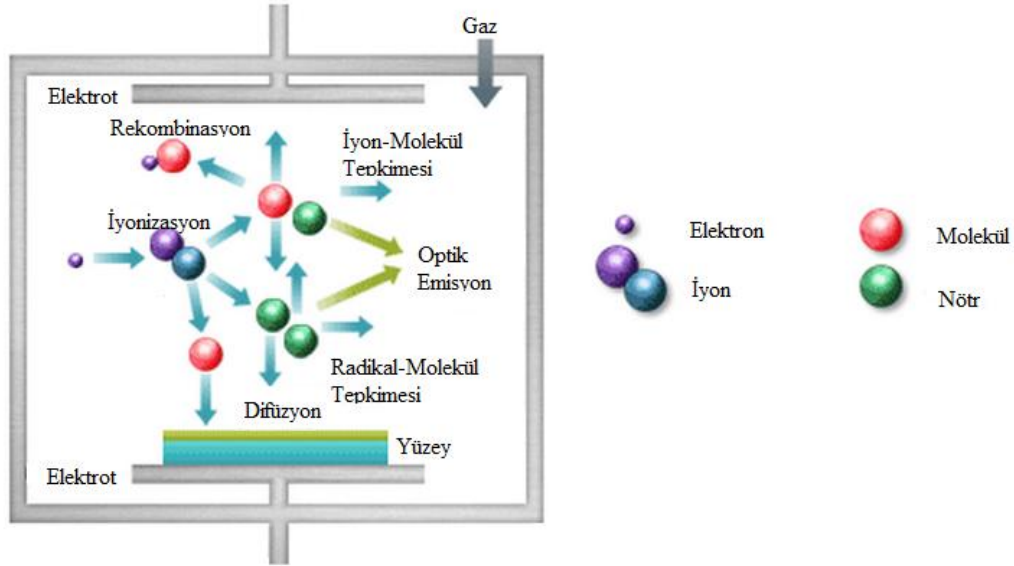
- APCVD atmosfer basınç koşullarında
- LPCVD 0.01–1.33 kPa basınç koşullarında
- UHVCVD 10^{-4} kPa'dan düşük basınç koşullarında gerçekleşmektedir.

1.3.2.2.2. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD)

Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi diğer kaplama yöntemlerine göre daha düşük sıcaklıklarda kaliteli ince film kaplama imkânı sunmaktadır. CVD yönteminde 650-850 °C sıcaklık aralığında oluşturulan silikon dioksit ince filmler benzer kalitede PECVD yöntemiyle 300-350 °C sıcaklıkta oluşturulabilmektedir.

PECVD yönteminde reaktör içinde bulunan buhar ya da gaz elektrik enerjisi yardımıyla iyonik gaz atomlarına veya moleküllerine yani plazma haline dönüştürülür.

Şekil 1.6’da görüldüğü gibi kaplanacak yüzey üzerinde kimyasal tepkime gerçekleşerek yüzey üzerinde ince film oluşmaya başlar. Günümüzde, PECVD yöntemi, mikro elektronik, optik, polimer bilimi, sensörler, membranlar ve biyomedikal malzemelerde yüzey değişikliği gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.



Şekil 1.6. PECVD yöntemi ince film kaplama

Bu yöntemde herhangi bir çözücü maddeye ihtiyaç duyulmadığı için çevreye bir zararı yoktur. Buhar haldeki monomerin yüzey üzerinde polimerleşmeye başladığı için gözenekli, delikli veya düzgün şekli olmayan tüm yüzeyler üzerine kaplama yapılabilmektedir. Kaplama esnasında ısıya ihtiyaç duyulmadığı ve reaksiyon sırasında da yüksek ısı açığa çıkmadığı için kâğıt, plastik, fiber yapıdaki yüzeyler üzerine de kaplama yapılabilmektedir. PECVD polimerizasyon yöntemi aşağıdaki adımlarla polimerleşmektedir

- Buhar haldeki monomerler RF yardımıyla etkinleştirilerek plazma halini almaktadır
- Elastik olmayan çarpışmalar yoluyla enerji monomerler arasında aktarılarak monomerler iyonlaşmaktadır
- İyonik moleküller birbiri ile birleşerek alt-tabaka üzerinde hızlı bir şekilde büyümeye başlarlar
- Kimyasal reaksiyon veya molekül ağırlığının artmasıyla kinetik enerji kaybı olur

- Moleküller alt-tabaka yüzeyine yapışarak yüzey üzerinde polimerler büyür (Yasuda, 1985).

Plazma yöntemiyle oluşturulmuş filmlerin özellikleri monomer, reaktör biçimi, RF gücü, frekansı, yüzey sıcaklığı ve monomer akış hızı gibi etkenlerle farklılık göstermektedir.

1.3.2.2.3. Foto- destekli kimyasal buhar biriktirme (PACVD)

Foto destekli kimyasal buhar biriktirme (PACVD), ön termal bozunmanın gerçekleşmesi amacıyla kaplanacak olan yüzeyin sıcaklığını arttırmak için ışığın ısıtıcı etkisinden yararlanılmaktadır. Ayrıştırılan ara ürünler, heterojen kimyasal tepkimeye girerek yüzey üzerinde ince bir film şeklinde kaplanırlar. PACVD işlemi, atmosferik veya düşük basınçta (örneğin, 0.01-1 atm) gerçekleştirilebilir. Termal ısıtmalı reaktörlerin aksine, dalga boyu için uygun verici reaktörün içinde değil reaktöre açılan camlı kısımdan reaktör içine gönderilir.

PACVD yönteminde ışın kaynağı olarak ark lambası, CO₂ lazerler, Nd-YAG lazerler, excimer lazer ve argon iyon lazerler kullanılmaktadır (Choy. 2003). Ayrışma ve / veya kimyasal reaksiyonlar fototermal (pirolitik) ya da fotolitik mekanizması yoluyla başlatılabilmektedir.

1.3.2.2.4. Atomik katman biriktirme (ALD)

Atomik katman biriktirme yönteminde buhar halinde reaktöre gönderilen kimyasal CVD yönteminde olduğu gibi yüzey üzerinde atom boyutunda ince bir tabaka oluşturur daha sonra başka bir kimyasal aynı yöntemle önceki yüzeyin üzerinde atom boyutunda ince bir film oluşturur sırasıyla bu işlem tekrarlanarak istenilen film kalınlığına ulaşıncaya kadar devam edilir. Enerji, optik, elektronik, nano yapılarda, biyomedikal, ve birçok sanayi alanında kullanılmaktadır. Örneğin, güneş panellerinde verimliliği arttırmak için yarı iletken katmanlar ALD yöntemiyle kaplanabilmektedir.

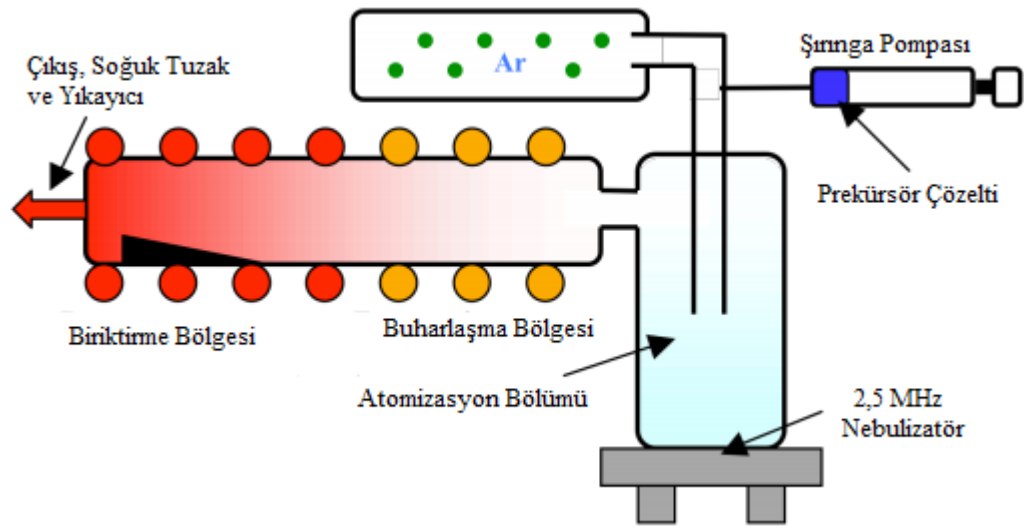
1.3.2.2.5. Metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD)

Metal-Organik, metal atomuna bağlanmış bir veya daha fazla karbon ya da hidrokarbonun oluşturduğu bileşiklere verilen isimdir. Geleneksel CVD yöntemine benzer şekilde metal-organik kimyasallar buharlaştırılarak 300-800°C sıcaklıkta ve atmosfer basıncından düşük basınçlarda kimyasal değişime uğrayarak yüzey üzerinde ince bir film oluştururlar.

MOCVD ışık yayan diyotlar (LED'ler), lazerler, transistörler, güneş pilleri ve diğer elektronik ve opto-elektronik cihazların üretiminde kullanılan ve yüksek büyüme potansiyeline sahip bir yöntemdir.

1.3.2.2.6. Aerosol destekli kimyasal buhar biriktirme (AACVD)

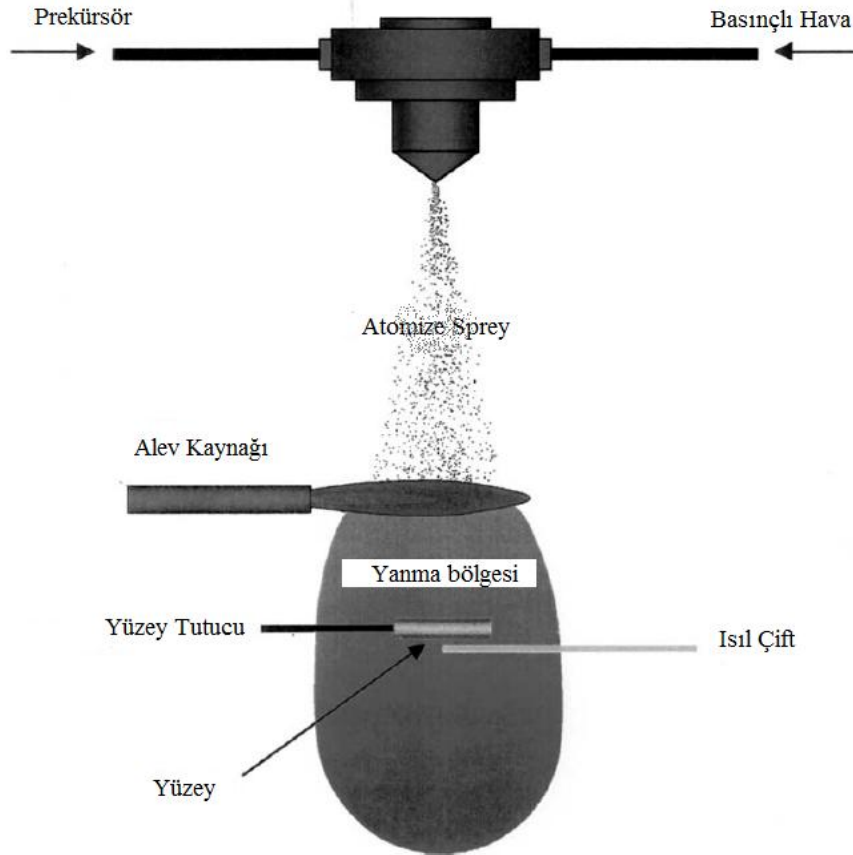
Bu yöntem aerosol ön kullanımına dayanan CVD yöntemidir. Çözücü içinde çözünmüş katı ya da buhar basıncı düşük olan sıvı maddeler bu yöntemle ince film halinde kaplanabilmektedir. Çözelti ya da sıvı, Ar gibi bir gazın bulunduğu ortama mikrometreden daha düşük damlacıklar halinde püskürtülür ve aerosol haline gelen sıvı reaktör içine gönderilerek daha kolay buharlaşması sağlanır. Buharlaşan kimyasal yüzey üzerinde ince bir film oluşturur (Choy, 2003). Şekil 1.7'de AACVD yönteminin akış şeması görülmektedir.



Şekil 1.7. Aerosol destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi reaktörü

1.3.2.2.7. Alev destekli kimyasal buhar biriktirme (FACVD)

Alev destekli kimyasal buhar biriktirme (FACVD) CVD başka çeşididir. Bu yöntemde, kaplanacak sıvı kimyasal ve basınçlı hava yüzey üzerine püskürtülür, yüzey önüne alev kaynağından alev gönderilir. Alev kaynağı ve yanma süreci buharlaşma, ayrışma ve kimyasal reaksiyon için gerekli olan termal ortamı sağlar. Oluşan yeni bileşik yüzey üzerinde birikerek ince bir film oluşturur. Alev kaynağı aynı zamanda film çökmesi esnasında alt-tabaka yüzeyi üzerine emilen atomların difüzyonunu ve yüzey hareketliliğini arttırmak amacıyla alt-tabakanın ısıtılmasına yardımcı olur. Bu yöntemde yakıt olarak hidrojen veya hidrokarbonlu bir gaz kullanılmaktadır. Şekil 1.8’de FAVCD yöntemiyle kaplamanın nasıl olduğu görülmektedir.



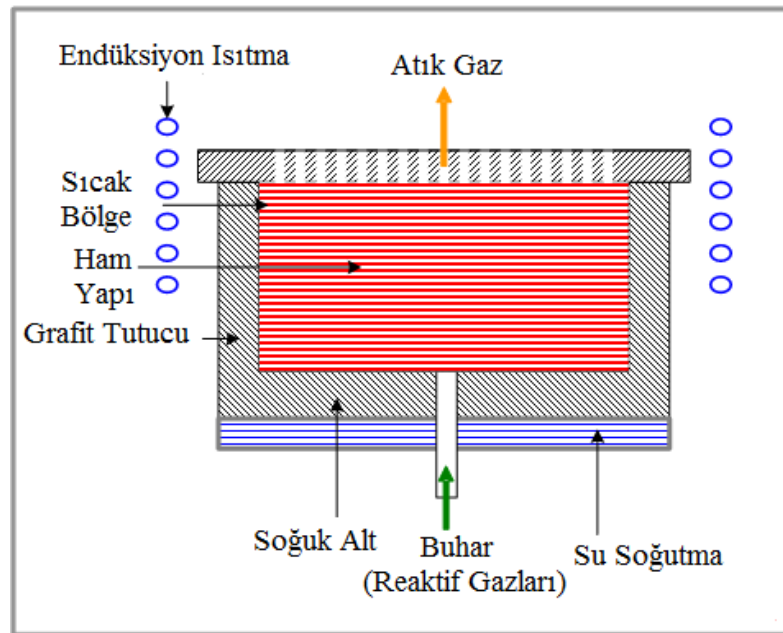
Şekil 1.8. Alev destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi reaktörü

1.3.2.2.8. Elektrokimyasal buhar biriktirme (EVD)

Elektrokimyasal buhar biriktirme yöntemi CVD yönteminin değiştirilmiş formudur. Bu yöntem gözenekli metal oksit yüzeylerde gaz geçirmeyen iyonik ya da elektronik olarak iletken ince film oluşturmak için kullanılır. Bu yöntem iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada reaktif metal klorür buharları ve su buharı (veya oksijen) arasında normal bir CVD tipi reaksiyon ile açıklıkların kapanması sağlanır. Gözenekler kapatıldıktan sonra tepkime maddesi buharlar, birbiriyle doğrudan temas halinde olmazlar. Film üzerinde oluşturulan elektrokimyasal potansiyel sayesinde film kalınlığı artmaya devam eder. İkinci adımda yaygın su buharı tarafında oluşturulan oksijen iyonları yüzey üzerinde metal klorür buharı ile etkileşime girerek ince metal oksit tabakası oluşturur.

1.3.2.2.9. Kimyasal buhar infiltrasyon (CVI)

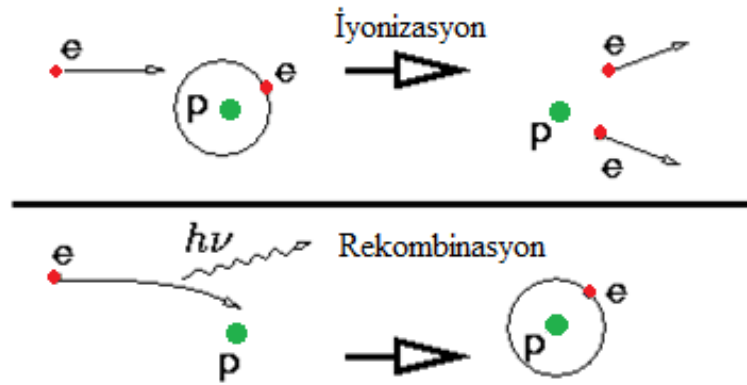
Fiber seramik kompozit malzemelerin imal edilmesi sırasında yapıyı bir arada tutmak için kullanılan bir CVD yöntemidir. CVI işleminde Şekil 1.9'da görüldüğü gibi yüksek sıcaklığa sahip gözenekli bir yapının içine konulan seramik ve fiberler arasından reaktif gaz geçirilir. Gaz geçişi esnasında fiberleri reaktif hale getirerek fiber seramik kompozit malzemenin oluşmasını sağlar.



Şekil 1.9. Kimyasal buhar infiltrasyon yöntemi reaktörü

1.4. Plazma

Plazma, maddenin katı, sıvı ve gaz halinden farklı bir yapıda olduğu için maddenin dördüncü hali olarak kabul edilmektedir. Genel olarak plazma, kabaca kendi içinde zıt yüklü parçacıkların olduğu toplamda sıfır net elektrik yüklü bir gaz karışımı olarak kabul edilebilir. Bir gaz molekülüne yüksek enerjili radyasyon, elektrik alanı ya da yüksek kalorili enerji uygulandığı zaman iyon oluşabilir. Bu işlemler sırasında gaz parçacıklarının enerji düzeyinde belirgin bir artış olur bunun sonucunda elektronlar serbest bırakılır ve yüklü ağır parçacıklar oluşur (Denes ve Manolache, 2004). Şekil 1.10'da plazma oluşumu görülmektedir.



Şekil 1.10. İyonizasyon ve Rekombinasyon

1.4.1. Plazmaların sınıflandırılması

Plazma; sıcak plazma ve soğuk plazma olmak üzere iki ana kategoriye ayrılır.

1.4.1.1. Soğuk plazmalar (Denge dışı)

Düşük sıcaklıktaki parçacıklar ve nispeten yüksek sıcaklıkta oluşan elektronlardır. Bunlar düşük iyonizasyon derecesine sahiptir. Florasan lambalar, neon lambası, kutup ışıkları vb. örnek olarak verilebilir.

1.4.1.1.1. Düşük basınç soğuk plazma

Düşük basınçlı gaz ortamındaki moleküller elektrik ya da manyetik alan yardımıyla DC, RF ya da mikrodalga oluşturularak başlatılan plazma çeşididir. Gücün gelmesiyle birlikte hızlanan elektronlar uyarılarak iyonlaşırlar ve plazma oluşur. Kimyasal işlemlerde kullanılan bir yöntemdir.

- DC deşarj; düşük basınçlı gaz ortamındaki birbirine paralel iki elektrota elektrik akımı gönderilerek aralarında bir gerilim oluşması sağlanır. Bu gerilim sayesinde elektronlar uyarılır.
- AC deşarj; doğru akım yerine alternatif akım kullanılmaktadır.
- RF deşarj; Elektronları uyararak için radyo dalgalarının kullanıldığı bir yöntemdir.

1.4.1.1.2. Atmosfer basınç soğuk plazma

Maliyeti arttıran vakum sisteminin kullanıldığı düşük basınç soğuk plazma yöntemine alternatif olarak geliştirilmiştir. Yüksek verimin önemli olmadığı uygulamalarda kullanılmaktadır.

1.4.1.1.3. Düşük basınç yüksek yoğunluklu plazma

Yüksek güç yoğunluğu ve iyonizasyon derecesi oluşturmak için 1-20 mTorr gibi düşük basınçlarda çalışılan bir yöntemdir.

Kullanılan kaynağa göre 4'e ayrılır.

- Elektron siklotron rezonans plazma
- Manyetik-sınır plazma
- Mikrodalga plazma
- Helikon plazma (Denes ve Manolache, 2004)

1.4.1.2. Sıcak plazma (Yakın-denge plazma)

Sıcak plazmalar tüm organik molekülleri parçalayabilecek yüksek enerji içeriğine sahiptirler. Metal, metal oksit vb. inorganik malzemelerin yapısını değiştirmek ya da yüksek enerji ihtiyacı olan sistemlerde kullanılır. Genelde laboratuvar

araştırmalarında ve pilot ölçekli tesislerde kullanılırlar. Sıcak plazmaya güneş örneği olarak verilebilir.

Sıcak plazma üçe ayrılır.

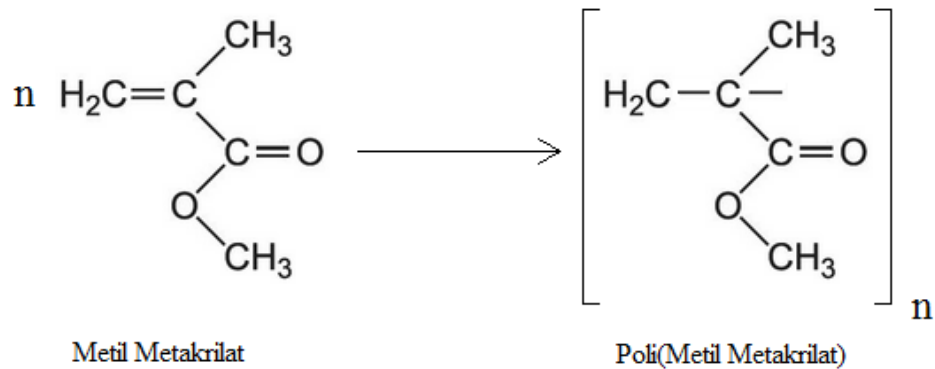
1. Elektrik ark
2. Plazma jetleri
3. Ultra yüksek sıcaklık plazma-nükleer reaksiyonlar

1.5. Poli(Metil Metakrilat) (PMMA)

Poli(metil metakrilat), metil metakrilat (MMA) monomerinin polimerleşmesi sonucunda oluşmaktadır. 1877 yılında Alman kimyacı Wilhelm Rudolph Fittig metil metakrilatın polimerleşmesiyle PMMA polimerinin oluştuğunu keşfetmiştir.

1.5.1. PMMA yapısı

Metil metakrilat monomeri yapısında 5 karbon (C), 8 hidrojen (H) ve 2 oksijen (O) atomu bulundurmaktadır. Çok sayıda metil metakrilat monomeri bir araya gelerek PMMA polimerini oluşturur ve $(C_5H_8O_2)_n$ şeklinde basit formülle ifade edilir. Şekil 1.11'de metil metakrilat monomerinin ve PMMA polimerinin açık yapısı görülmektedir.



Şekil 1.11. Metil metakrilatın polimerleşme tepkimesi

1.5.2. PMMA kullanım alanı

PMMA ekonomik olmasından dolayı birçok malzemenin üretiminde ve cihazlarda kullanılmaktadır.

- Mimarlık ve İnşaat; kapı ve pencere profilleri, kapı saçaklar ve korkuluklar, ses bariyerleri, akvaryum ve yapısal paneller, seralar, tezgâh ve yüzeyleri, cepheler
- Otomotiv ve Ulaşım; karavan pencereleri, far kapakları, taşıt pencerelerinde cam yerine
- Elektronik ve Enerji; LCD ekranlar ve monitörler, cep telefonu ekranları, TV ve video ekipmanları, cihaz parçaları ve kontrol paneli ekranları, güneş enerji panelleri
- Mobilya ve Tasarım; tablolar, konsollar, sandalyeler, hediyelik eşya, tuzluk, kâse
- Aydınlatma; lamba kapakları, led lambalarda, gün ışığından yararlanmak için kullanılan tavan pencerelerinde
- Medikal ve Sağlık; dolaplar, biyo uyumlu olduğu için dişlerde boşluğu doldurmak için, teşhis test cihazlarında tek kullanımlık malzeme yapımında, yeni doğan bebek küvözlerinde
- Banyolarda; küvet, duş kabini
- Tabelaalarda, müze kovanlarında, satış tezgâhlarında, sergi kabinlerinde
- Optik: güneş gözlüğü, saat, gözlük, lensler, büyüteç, gözlük kapakları

1.5.3. PMMA fiziksel ve mekaniksel özellikleri

PMMA doğrusal zincir yapısına sahip termoplastik bir polimerdir. Berrak ve renksiz bir polimerdir. Çizelge 1.1’de görüldüğü gibi su emme oranı çok düşüktür. Kullanım alanına göre neme uzun bir süre maruz kalması ya da su içine daldırıldığı durumlarda bile mekanik veya optik özelliklerinde değişim olmaz.

Çizelge 1.1. PMMA polimerinin fiziksel özellikleri (Koleva, 2006)

Fiziksel Özellikleri	Değer
Yoğunluk	1.15-1.19 g/cm ³
Su Emme	0.3-2 %
Nem Emilim Dengesi	0.3-0.33 %
Doğrusal Kalıp Çekme	0.003-0.0065 cm/cm
Eriyik Akış Hızı	0.9-27 g/10 dk

PMMA keskin karbür uçlarla kolayca delinip oyulabilir. Kesme yüzeyleri kolayca kumlanıp ve cilalanabilir. Aynı zamanda düşük sıcaklıkta ısı verilerek kolayca bükülüp şekil verilebilir. PMMA'nın mekanik özellikleri Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. PMMA polimerinin mekanik özellikleri (Koleva, 2006)

Mekanik Özellik	Değer
Sertlik, Rockwell M	63-97
Çekme Dayanımı, En Yüksek	47-79 MPa
Kopma Uzaması	1-30 %
Çekme Modülü	2.2-3.8 GPa
Bükülme Modülü	3-3.5 GPa
İzod Darbe, Çentikli	1.2-20 kJ/m ²
İzod Darbe, Çentiksiz	11 kJ/m ²
Çekme Sünme Modülü, 1 Saat	1800-2700 MPa
Çekme Sünme Modülü, 1000 saat	1200-1800 MPa

1.5.4. Elektriksel özellikler

PMMA polimeri düşük su emme kapasitesi sayesinde elektrik mühendisliği alanında kullanım için çok uygundur. PMMA'nın dielektrik özellikleri çok iyidir. Çizelge 1.3'de PMMA polimerine ait elektriksel özellikler görülmektedir.

Çizelge 1.3. PMMA polimerinin elektriksel özellikleri (Koleva, 2006)

Elektriksel Özellik	Değer
Elektrik Direnci	10 ¹⁴ -10 ¹⁵ Ω.cm
Yüzey Direnci	10 ¹⁴ -10 ¹⁶ Ω
Kayıp Faktörü, 20 ° C, 1000 Hz, % 60 nem	0.04
Dielektrik Sabiti	2.8 - 4
Dielektrik Sabiti, Düşük Frekans	3 - 4
Dielektrik Dayanım	17.7 - 60 kV/mm
Dağılma Faktörü	0.03 - 0.55
Ark Direnci	100 - 180 s

1.5.5. Termal özellikler

Standart PMMA polimerinin termal kararlılığı 65°C olmakla birlikte 100 °C sıcaklığa kadar da dayanabilmektedir. Ayrıca PMMA (-70) °C düşük sıcaklıklara da dayanabilir. Sıcaklık değişimlerine karşı gösterdiği direnç çok iyidir.

PMMA alev kaynağı kaldırıldıktan sonra bile yanmaya devam eden yanıcı bir maddedir. Termal imha işleminde alkollü bir etkiye sahiptir. Çizelge 1.4' de PMMA'nın termal özellikleri görülmektedir.

Çizelge 1.4. PMMA polimerinin termal özellikleri (Koleva, 2006)

Termal Özellikler	Değer
CTE, doğrusal 20 °C	60 - 130 $\mu\text{m}/\text{m}.\text{°C}$
CTE, doğrusal 20 °C Enine Akış	70 - 90 $\mu\text{m}/\text{m}.\text{°C}$
Özgül Isı Kapasitesi	1.46 - 1.47 J/g.°C
Isıl İletkenlik	0.19 - 0.24 W/m.K
Maksimum Kullanım Sıcaklığı, Hava	41 - 103 °C
Ergime Noktası	130°C
Vicat Yumuşama Noktası	47 - 117 °C
Cam Sıcaklığı	100 - 105 °C

1.5.6. Optik özellikler

PMMA çok iyi optik özelliklere sahiptir. Çizelge 1.5' de de görüldüğü gibi % 93'e kadar görünür ışığı iletmektedir. Cama göre görünür ışığı daha fazla iletmektedir. İnsan dokusu ile uyumluluğu çok iyi olduğundan dolayı göz içi lensler veya kontakt lenslerde kullanılabilir.

Çizelge 1.5. PMMA polimerinin optik özellikleri (Anonymous, 2015)

Optik Özellikler	Değer
Işık İletim	92 %
Refraktif İndeks	1.48 - 1.50

1.5.7. Kimyasal direnci

PMMA laboratuarda bulunan kimyasalların sulu çözeltilerden, deterjanlar, temizleyiciler, seyreltik inorganik asitler, alkaliler ve alifatik hidrokarbonlardan etkilenmezler. Ancak, klorlanmış ya da aromatik hidrokarbonlar, esterler, ya da ketonlar ile kullanılması tavsiye edilmez.

1.5.8. PMMA üretim teknikleri

PMMA, metil metakrilat monomerinin radikal zincir polimerizasyonu ile üretilir. PMMA polimeri, en yaygın sürekli yığın polimerizasyonu yöntemiyle tabakalar halinde üretilmektedir.

PMMA polimerinin üretim yöntemlerini aşağıdaki başlıklar altında toplayabiliriz.

- Sürekli yığın polimerizasyon ile peletler şeklinde üretimi
- Döküm levha şeklinde
- Süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile boncuk veya toz şeklinde
- Çözelti polimerizasyonu yöntemi ile boncuk veya toz şeklinde
- Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile emülsiyonlar halinde (Lynch ve Mavridis, 2012)

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu bölümde çeşitli makalelerden toplanan plazma polimerizasyon ve PMMA kaplama hakkındaki araştırmalara yer verilmiştir.

2.1. Literatür Çalışması

Yang ve ark. (1999) yaptıkları çalışmada karbon kalıntısı içeriği düşük olan silikon oksit filmleri tetrametil ortosilikat (TMOS) kimyasalı kullanarak plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile cam ve PMMA yüzeyler üzerine kaplamışlardır. PECVD tekniği ile sert, son derece şeffaf ve yapışkan filmler kaplanabilmektedir. Çalışmalarında plazma gücü, monomer basıncı ve kaplama sonrası Ar plazması parametrelerinin filme etkisini incelemiştirler. TMOS filmlerin kalınlığının artan plazma gücü ile arttığını, FTIR analizinde kaplanan film ve saf SiO₂ sonuçlarını karşılaştırdıklarında spektrumların çok benzer olduğunu, kaplanan TMOS filmlerini Argon plazmasına maruz bıraktıklarında -CH_n gruplarının çoğunun -C-CO gruplarına dönüştüğünü, 400-800 nm dalga boyunda %90 gibi yüksek bir geçirgenliğe sahip olduğunu gözlemlemişler.

Casserly ve Gleason (2006) yaptıkları çalışmada PECVD yöntemiyle kütle başına güç girişi 168.3 Jg⁻¹, 84.2 Jg⁻¹ 67.3 Jg⁻¹ ve 4.8 Jg⁻¹ olduğu durumlarda MMA kullanarak PMMA ince filmleri oluşturmuşlar. Oluşturdukları filmlerin FTIR, XPS ve Raman spektroskopisi (RP) analizlerine bakarak filmlerin düşük fonksiyonel grup kaybıyla oluştuğunu kanıtlamışlardır. Yüzey sıcaklığının artmasıyla yüzeye tutunan fonksiyonel grupların azaldığını bunun da film kalınlığını azalttığını gözlemlemişler. XPS verilerinden yaptıkları hesaplarla kaplama koşullarına göre işlevsel grupların kaybının % 0.9- % 43.4 arasında değiştiğini kanıtlamışlardır. Raman Spektroskopisi analizinde MMA monomerinde bulunan ester gruplarının kırılmasının bir sonucu olarak polimer omurgasında C=C bağının varlığını teyit etmişlerdir. PECVD yöntemi ile MMA monomerinden üretilen filmlerin termal özelliklerinin alt-tabaka sıcaklığına bağlı olarak değiştirilebildiğini kanıtlamışlardır.

Chen ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada silikon kristal güneş hücreleri üzerine PMMA polimerini biyomimetik yöntemle kaplayarak yansımaya önleyici özellik kazandırılabilirliğini göstermişlerdir. Bu süreçte koloidal litografi, döküm yöntemi ve ters nanoimprint litografi yöntemlerini birleştirerek yansımaya önleyici özelliği basit ve

düşük maliyetli olarak, ince ve kırılğan bir yapıya sahip olan kristal güneş hücreleri üzerine zarar vermeden kapladıklarını iddia etmişlerdir. Elde edilen biyomimetrik nano yapıların yansımayı ortalama %13.2'den %7.8'e kadar azalttığını bununda güneş hücreleri güç dönüşüm verimliliğini %12.85'den 14.2'ye çıkardığını göstermişlerdir.

Kaless ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada şeffaf PMMA yüzeylere plazma uygulayarak yüzeyin yansımalarını azalttığını göstermişlerdir. Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle elde ettikleri optik özelliğe sahip, 1 mm kalınlıktaki yüzeylere düşük basınçta argon ve oksijen gazlarının karışımından oluşan plazmayı uygulamışlardır. Reaktörün iki tarafına elektron-ışın tabancası yerleştirilerek 80-120 eV arasında iyon enerjisi uygulamışlardır. Reaktör basıncını $3 \cdot 10^{-4}$ 'te sabit tutup süreyi 200-400 saniye arasında değiştirmişlerdir. Plazma işlemi ile birlikte yüzeyde fiziksel aşınma ve kimyasal değişim olduğunu belirtmişlerdir. İyon enerjisi ve gaz bileşiminin yansıma önleyici özelliğini belirlediğini ayrıca gaz basıncı ve işlem süresinin de diğer temel parametreler olduğunu ifade etmişlerdir. Bu işlem ile PMMA için yüksek iletim değerlerine sahip yansıma önleyici yüzeyleri hızlı ve düşük maliyetle elde edebileceklerini iddia etmişlerdir.

Liu ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada döner hava plazması reaktöründe plazmanın PMMA mikro boncukların yüzeyine olan etkisini incelemişlerdir. Doku mühendisliği ve yenileyici tıp alanında yaygın olarak kullanılan biyo-polimer olan PMMA'nın plazma ön işlemi ile hücrel performansını geliştirmeyi amaçlamışlardır. Düşük basınçlı reaktör ortamına kuru hava gönderilerek 50 W'lık RF gücüyle plazma oluşturmuşlar 15 dakika boyunca plazmaya maruz bırakmışlardır. Döner tambur yardımıyla reaktördeki kuartz cam döndürülerek PMMA mikro boncukların hareket etmesini sağlamışlardır. Bu şekilde plazmaya maruz kalan PMMA mikro boncuklarının yüzeyinde kimyasal ve fiziksel değişim gerçekleşmiştir. XPS analizi ile polimer yüzeyindeki oksijen yoğunluğunun %8 arttığını teyit etmişlerdir. Su içinde yüzdürme tekniği ile PMMA mikro boncukların temas açısını ölçmüşler orijinal değeri 80.3° olan değerini azalarak 50° 'ye düştüğünü görmüşlerdir. Bu yöntemle PMMA mikro boncukların, yüzey ıslanılabilirliğinin iyileşmesine katkıda bulunduğu sonucuna varmışlardır.

Ao ve ark. (2011) yaptıkları araştırmada, plazma polimerize(metil metakrilat) (ppMMA) ince filmleri farklı plazma güçlerinde plazma polimerizasyon yöntemi ile kaplamışlar ve daha sonra $60-150^\circ \text{C}$ sıcaklıkta muamele etmişlerdir. ppMMA ince filmler dielektrik katman olarak organik ince film transistor (OTFT) yapımında

kullanılmaktadır. ppMMA ince film hazırlamada daha iyi teknikler bulmak için kimyasal bileşim, yüzey morfolojisi ve ppMMA elektriksel özellikleri incelemişler. Kaplama sonrası uygulanan ısı işlemi ppMMA ince filmdeki O-H bağlarının azaltılmasında etkili olduğunu kanıtlanmışlardır. 120 °C' de ısı işlem görmüş ppMMA polimer kaplamaların FTIR spektrumunda O-H bağı içeriğine ait pikin en küçük tepe noktasına sahip olduğunu göstermiştir. Mevcut çalışmada hazırlanan tüm ppMMA ince filmlerde 5.6'nın üzerinde oldukça büyük dielektrik sabiti değerleri saptanmışlar. 200 W plazma gücünde hazırlanan ppMMA ince filmlerin 0.25 MV/cm elektrik alanı altında 10^{-8} A/cm² küçük kaçak akım yoğunluğu olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, ısı muamelesi ile ppMMA plazma polimerizasyon işlemi OTFT araç imalatı için yüksek performanslı bir dielektrik tabakanın hazırlanması için gelecek vaat eden bir işlem yöntemi olduğu sonucuna varmışlardır.

Sathish ve Shekar (2014) yaptıkları çalışmada nano ölçekli poli (metil metakrilat) (PMMA) ince filmleri hızlı daldırma kaplama tekniği (FDCT) ile mikro slaytlar üzerine kaplamışlardır. Mikro slaytları benzen ile çözülmüş %2'lik PMMA çözeltisine yavaş ve sürekli olarak daldırmışlar, kaplanan filmleri 373 °K sıcaklığındaki fırında 1 saat tavlama işlemi yapmışlardır. FTIR analizi ile kaplamada yabancı madde olmadığını vurgulamışlardır. XRD analizi ile filmin amorf yapıda olduğunu, SEM görüntüsünde tavlama işlemi PMMA filmlerin mezoskopik hücreler gibi kendi kendini düzenleyen bir yapı olduğunu, J-V gerilim aralığı ölçümünde düşük kaçak akım özelliğine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Kaplanan filmin düşük kaçak akım ve iyi termal kararlılığa sahip olduğunu organik ince filmlerin etkin bir dielektrik katman olarak kullanılabileceğini iddia etmişlerdir.

Fedosenko ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada elmas benzeri karbon (DLC) filmleri radyo frekansı (RF) kullanılan plazma sisteminde p-katkılı <100> silikon tabaka üzerine kaplamışlardır. 13.56 MHz frekanslı düzlemsel oyuk katot deşarj (HCD-P) plazma kaynağı kullanmışlardır. Film özellikleri yanı sıra film biriktirme ve eş zamanlı aşındırma dengesini kontrol etmek için, alt-tabaka tutma gücü 100 Hz'lik bir frekans ile modüle etmişlerdir. Birebir oranında karıştırdıkları helyum ve argon gazlarını taşıyıcı gaz olarak, asetilen gazını da karbon kaynağı olarak kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmada plazma gücünü 240 W'da sabit tutup plazmanın açılıp kapanma (pulse) döngüsünü de %20- 100 arasında tutmuşlardır. Pulse yapmanın yüzey üzerindeki kaplama süreci ve film kalitesine etkisini, Raman spektroskopisi, Fourier kızılötesi (FTIR), elipsometri ve nano sertlik ölçümleri ile incelemişlerdir. Pulse döngüsü

arttırıldığında film kalınlığının da arttığını ancak bu artışın doğrusal olmadığını belirtmişlerdir. Görev döngüsünün (pulse) $\leq 50\%$ olduğu durumlarda yüzey üzerinde birikme hızının 100 nm/dk, 100% olduğu durumda ise 130 nm/dk olduğunu belirtmişlerdir. Pulse plazma yöntemi ile biriktirilen DLC filmlerin daha düşük iç strese sahip olduğunu ve paslanmaz çelik yüzeylerde daha iyi yapıştığını iddia etmişlerdir.

Walsh ve Franses (2002) yaptıkları çalışmada ataktik poli (metil metakrilat) (PMMA) polimerini tolüende çözerek spin kaplama yöntemiyle ince film olarak kaplamışlar ve çözücü olarak kloroformun kullanıldığı benzer yöntemle kaplanan ince filmle karşılaştırmışlardır. İki açılı elipsometri cihazıyla $\lambda=6328 \text{ \AA}$ koşulunda film kalınlığı, kırılma indisi ve genel kalitesini incelemişlerdir. Tolüen kullanarak kaplanan ince filmlerin kloroform kullanılarak kaplanana göre yaklaşık 4 kat daha ince, homojen ve daha yüksek kalitede olduğunu bunun nedeninde düşük uçuculuk ve yavaş buharlaşma olduğunu iddia etmişlerdir. Sonuç olarak üretilen yüksek kaliteli polimer filmler rezistlerde veya başka uygulamalarda kullanılabilirliğini göstermişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kaplama için metil metakrilat (MMA) monomeri kullanılmıştır. Aseton, 2-propanol ve etil alkol kimyasalları ise reaktör temizliği ve kaplanacak yüzeyin temizliğinde kullanılmıştır. Kimyasallarla ilgili bilgiler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Alındığı Firma	Safılık Derecesi(%)	CAS No	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Metil Metakrilat	Merck	99	80-62-6	100.12
Poli(Metil Metakrilat)	ABCR		9011-14-7	350000
Aseton	Merck	99.5	67-64-1	58.08
2-Propanol	Tekkim	99.5	67-63-0	60.10
Etil Alkol	ABCR	99.8	64-17-5	46.07

3.2. Kullanılan Cihazlar

Deneyisel çalışmalar için

- PECVD sistemi (Vaksis)
- Ultrasonik Banyo (Sonorex Digital 10P)

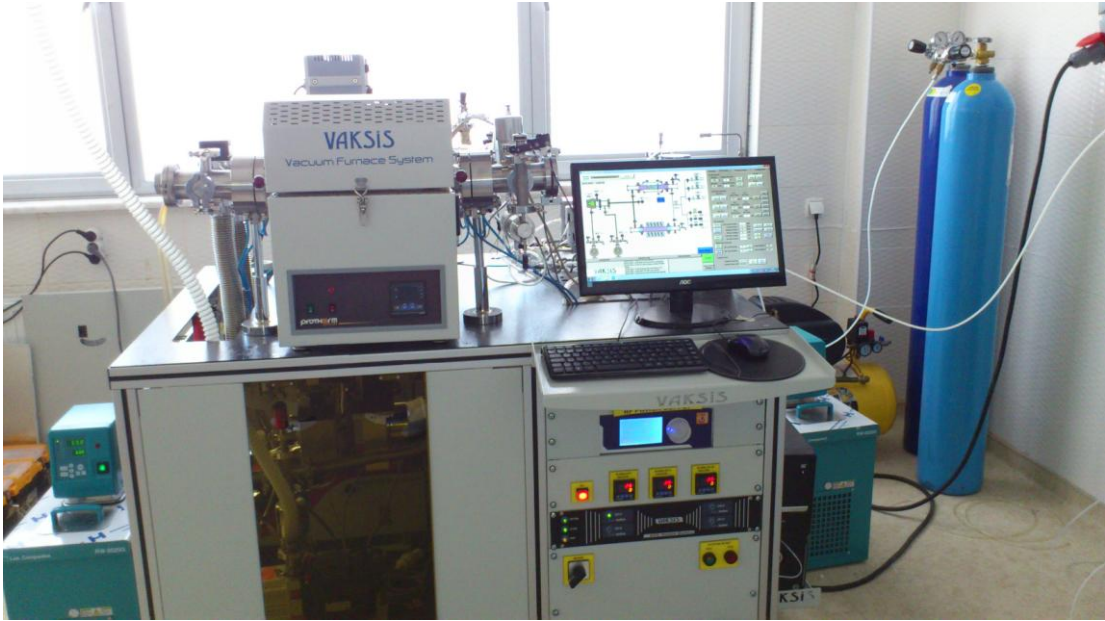
Karakterizasyon çalışmaları için,

- FTIR (Bruker Vertex 70)
- XPS (Specs EA 300)
- SEM (Zeiss Evo LS10)
- Profilometre (NanoMap 500LS 3D)

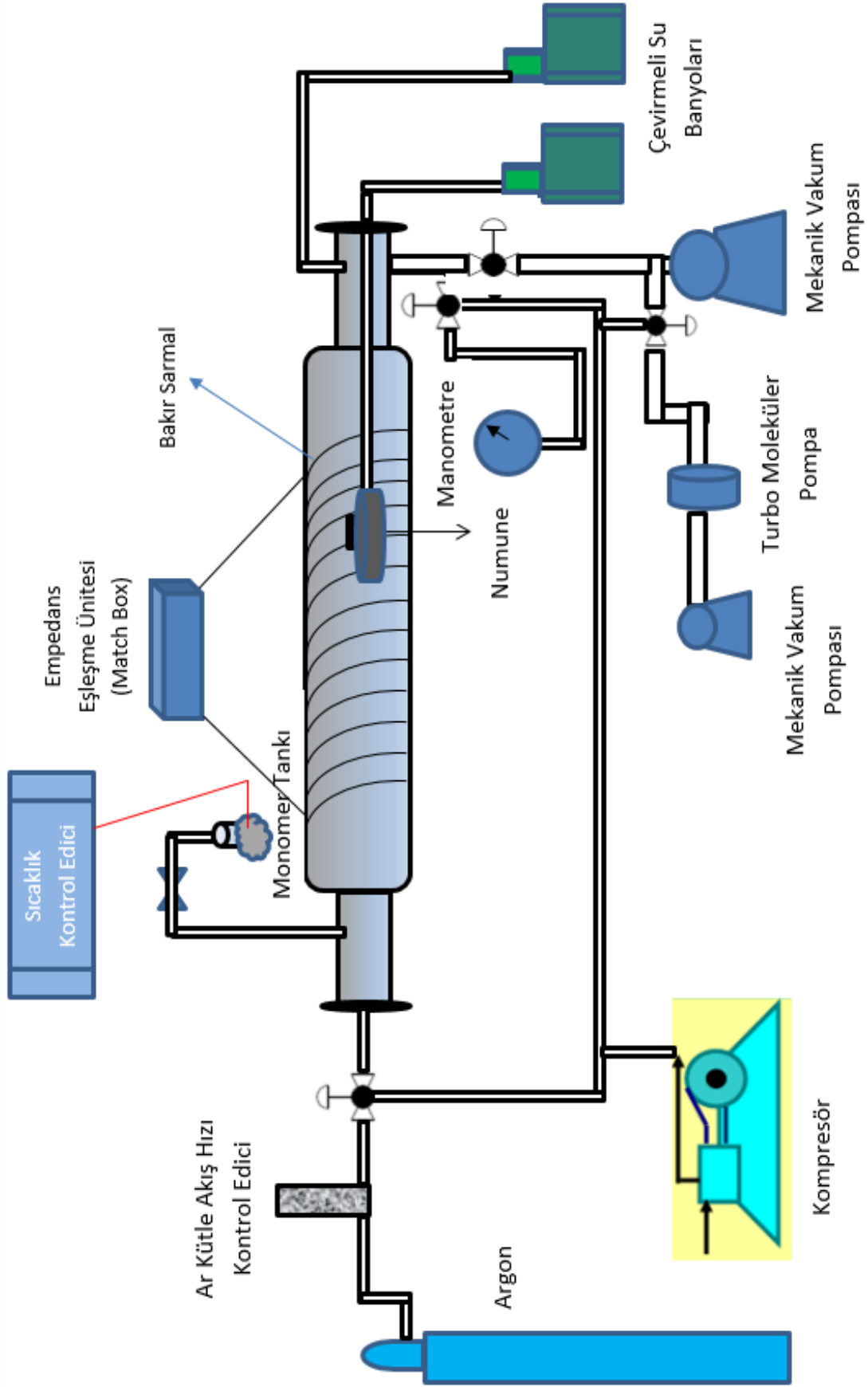
3.3. Deneysel Kurulum

PECVD sistemini oluşturan bileşenler aşağıdaki gibidir.

- Vakum odası
- Plazma oluşturma ve kontrol sistemi
- Bilgisayar
- Turbo moleküler ve mekanik pompalar
- Basınç kontrol sistemi
- Sıcaklık kontrol sistemi
- Reaktant besleme sistemi
- Reaktör soğutma sistemi
- Akış kontrol sistemi
- Kompresör



Şekil 3.1. PECVD sisteminin genel görünümü



Şekil 3.2. PECVD sistemi şematik diyagramı

PECVD reaktörü kimyasal işlemlerin düşük basınçlı ortamda gerçekleştiği bir çeşit vakum odasıdır. Deneilerin vakumlu bir ortamda gerçekleşmesi daha homojen, çok ince, şekilden bağımsız, kaliteli ve temiz bir kaplama yapma imkânı sunmaktadır. Reaktör vakum koşullarına ve yüksek sıcaklığa dayanıklı silindirik şekilde kuartz camdan oluşmaktadır. Kaplanacak örnekler çevirmeli su banyosu ile sıcaklığın sabit tutulduğu çelik tabaka üzerine yapıştırılarak reaktöre yerleştirilir. Reaktörde sızdırmamanın olmaması için o-ring ve vidalar yardımıyla reaktör kapatılır. Çevirmeli su banyosu örneğin olması istenilen sabit sıcaklığa ayarlanarak ısıtma veya soğutma işlemi başlatılır.

Monomerin bulunduğu 50 mL hacimli monomer tankı kimyasal girişinin yapılacağı kısma yerleştirilerek kelepçe yardımıyla sabitlenir. Monomerin 30°C sabit sıcaklıkta kalması için kap ısıtıcı bantla sarılarak ısıtma işlemine başlanır. Monomeri sabit sıcaklıkta tutmanın amacı buhar akış hızının sabit bir değerde olmasını sağlamaktır.

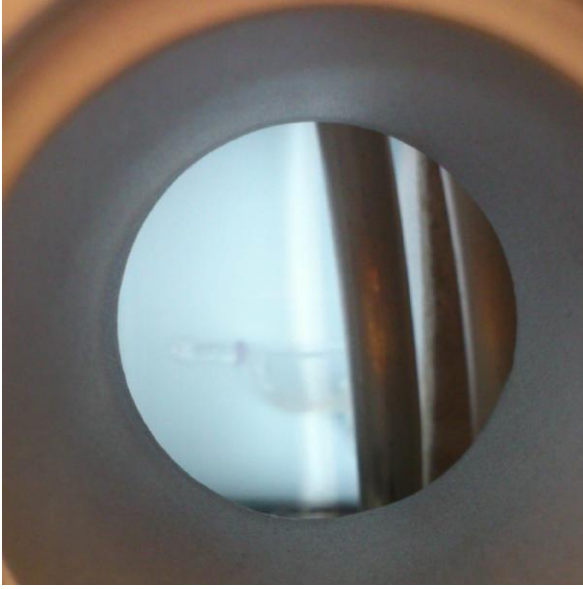
İkinci bir çevirmeli su banyosu reaktörde oluşabilecek sıcaklık artışını engellemek ve reaktörü sabit sıcaklıkta tutmak için çalıştırılır.

Bilgisayar kontrollü program yardımıyla reaktör otomatik olarak vakuma alınır. Otomatik olarak vakuma alma işleminde ilk önce büyük mekanik pompa çalışarak reaktör çıkışındaki hattı ve reaktörü $2 \cdot 10^{-2}$ Torr basınca kadar düşürür. Daha sonra küçük mekanik pompa çalışarak reaktörü $2 \cdot 10^{-3}$ Torr basınca düşürür. Basıncın düşmesiyle birlikte turbo moleküler pompa devreye girerek reaktörü manometrenin okuyabildiği en düşük basınç olan $1 \cdot 10^{-5}$ Torr'un altındaki basınçlara düşürür. Bunun amacı reaktörün içini temizlemektir.

Reaktörün kaplama koşullarına uygun basınca getirilmesi için turbo moleküler pompa ve küçük mekanik pompa kapatılır ve reaktör basıncı 1 mTorr'a yükseltilir. Bunun amacı turbo moleküler pompanın kaplama esnasında kirlenerek bozulmasını önlemek ve kaplamayı $1 \cdot 10^{-5}$ Torr basınçtan yüksek basınçta gerçekleştirmektir. Kaplama esnasında içinde florokarbon temelli Fomblin yağı bulunan büyük mekanik pompa çalışmaktadır.

Monomer kabında ve monomerin reaktöre taşınmasındaki boruda hava ve kirliliklerin temizlenmesi için reaktörden inert argon gazı geçirilir. Temizleme işlemi beş dakika yapıldıktan sonra argon gazının giriş yaptığı vana kapatılır. Buhar akış hızının dengeye ulaşması için reaktörden 2 dakika monomer buharı geçirilir. Programdan reaktör basıncı ayarlanarak basıncın dengeye gelmesi beklenir.

Öncelikle plazmanın oluşturulması için gerekli plazma gücü ayarlanır. Şekil 3.3'te görüldüğü gibi plazmanın istenilen güçte oluşmasının ardından programa istenilen kaplama süresi girilerek kaplama işlemi başlatılır. Süre sonunda plazma kapatılarak, reaktör içindeki monomer kalıntılarının temizlenmesi için reaktörden 5 dakika boyunca argon gazı geçirilir.



Şekil 3.3. PECVD reaktöründe oluşturulmuş MMA plazması

Kaplama işleminden sonra numuneyi almak için reaktör içindeki vakum kırılır. İçeri filtrelenmiş hava doldurularak reaktör içi atmosfer koşullarına getirilir. İnce film kaplı silikon tabaka reaktörden çıkarılarak petri kabına alınır. Çizelge 3.2'de deneysel çalışmalar boyunca uygulanan kaplama koşulları özetlenmiştir.

Çizelge 3.2. Kaplama deney koşulları

Kaplama Numarası	Yüzey Sıcaklığı (°C)	RF Gücü (W)	Basınç (mTorr)	Akış Hızı (sccm)	Süre (dk)
1	15	10	100	3.5	20
2	15	10	300	3.5	20
3	15	10	500	3.5	20
4	25	10	100	3.5	20
5	25	10	300	3.5	20
6	25	10	500	3.5	20
7	35	10	100	3.5	20
8	35	10	300	3.5	20
9	35	10	500	3.5	20
10	45	10	100	3.5	20
11	45	10	300	3.5	20
12	45	10	500	3.5	20
13	55	10	100	3.5	20
14	55	10	300	3.5	20
15	55	10	500	3.5	20
16	25	50	500	3.5	20
17	25	100	500	3.5	20

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. PMMA İnce Filmlerin Karakterizasyonu

İnce filmlerin karakterizasyonunda FTIR (Fourier Transform İnfrared Spektrometresi), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), profilometre ve XPS (X-ray Fotoelektron Spektroskopisi) analizlerinden yararlanılmıştır.

4.1.1. PMMA ince filmlerin FTIR analizi

Farklı koşullarda kaplanan polimer ince filmlerin FTIR analizleri yapılarak birbirleriyle ve monomer spektrumu ile karşılaştırılmıştır.

4.1.1.1. PECVD yöntemiyle kaplanmış filmin monomer ve standart PMMA ile karşılaştırılması

Şekil 4.1.a.'da görülen 10 W plazma gücü, 100 mTorr basınç, 25°C taban sıcaklığı koşullarında kaplanmış PMMA polimerinin FTIR spektrumu, standart PMMA polimerlerine ait spektruma (Şekil 4.1.b) büyük benzerlik göstermektedir: 3100-2800 cm^{-1} arasındaki pik O-CH₃ gerilmesini, 1730 cm^{-1} çok keskin bir C=O bağı, 1500 ve 1350 cm^{-1} arası C-H bükülmesini ve 1240 ve 1275 cm^{-1} arası C-O arasındaki gerilmeyi göstermektedir. Şekil 4.1.c.'de görülen MMA monomerine ait FTIR spektrumunda 1642 cm^{-1} civarında C=C doymamış vinil bağları görülmektedir. Şekil 4.1.a.'da görülen PECVD yöntemi ile elde edilmiş PMMA polimerine ait FTIR spektrumunda doymamış vinil bağına ait pik görülmemektedir. Bu da polimerleşmenin doymamış vinil bağı üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Çizelge 4.1'de standart PMMA'ya ait literatürden alınmış FTIR pikleri görülmektedir. Çizelge 4.2'de ise PECVD tekniği ile sentezlenmiş PMMA'a ait FTIR pikleri gösterilmiştir. Standart polimer spektrumuna göre, PECVD yöntemi ile sentezlenmiş PMMA polimerine ait FTIR spektrumunda az da olsa gözlemlenen pik genişlemeleri ve iç içe geçmeleri plazma polimerleşmesi işlemlerinde sıklıkla gözlemlenen bir durumdur. Bu durum kimyasal kayıp anlamına gelmekte olup aşırı yoğun plazma ortamından kaynaklanan iyon bombardımanı neticesinde gerçekleştiği düşünülmektedir. Polimerde gerçekleşen kimyasal kayıpları en

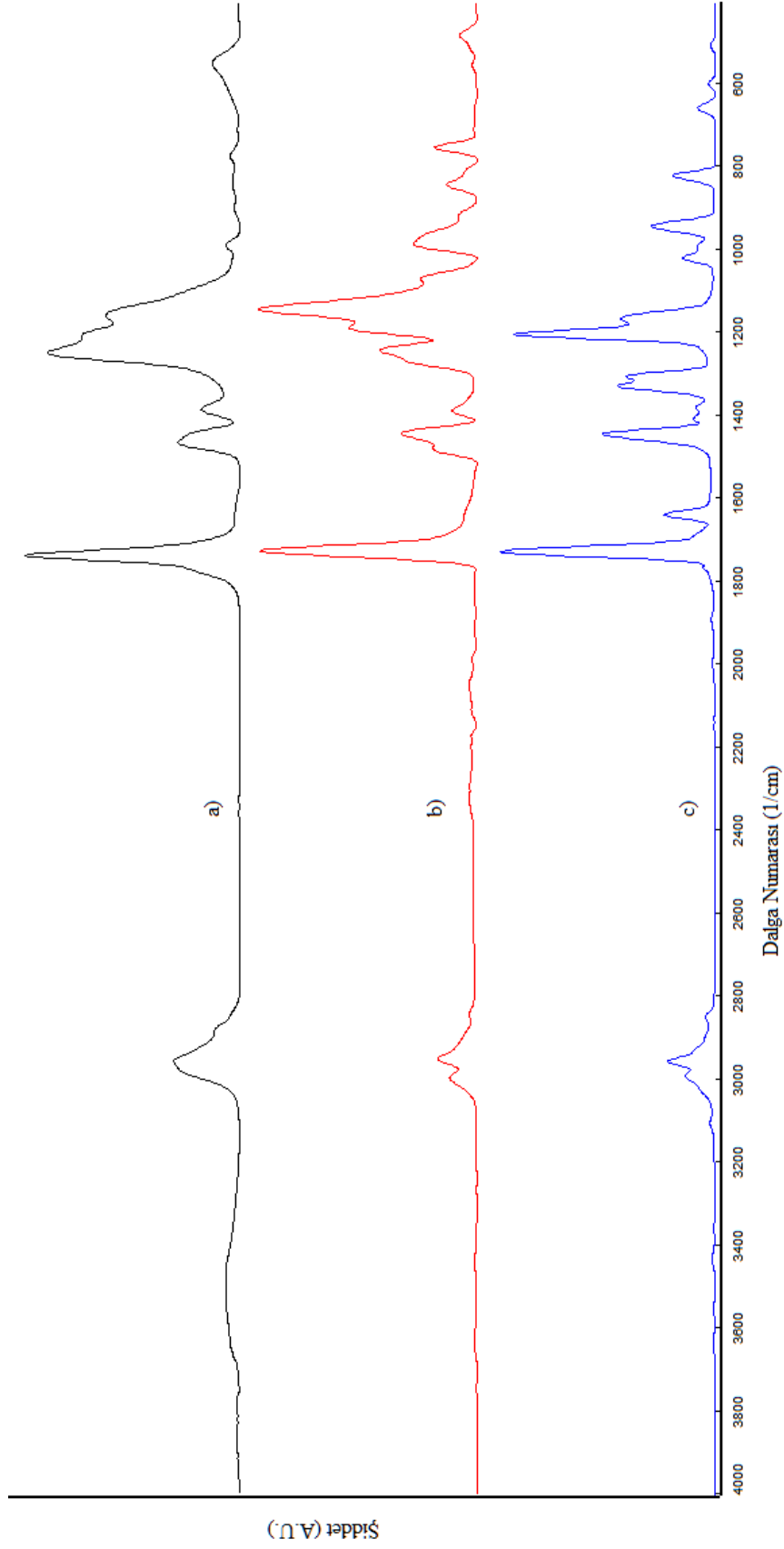
aza indirmek için detaylı deneysel çalışmalar yapılmış olup sonuçlar ilerleyen kısımlarda irdelenmiştir.

Çizelge 4.1. PMMA polimeri literatür FTIR pikleri (Casserly ve Gleason, 2006)

Dalga Numarası (cm^{-1})	Bağıl Yoğunluk	Atomlar ve Bağlar
2995	Orta	$\nu_a(\text{CH}_3\text{-O}) + \nu_a(\text{CH}_2)$
2948	Orta	$\nu_s(\text{CH}_3\text{-O}) + \nu_a(\text{a-CH}_3) + \nu_s(\text{a-CH}_3) + \nu_s(\text{CH}_2)$
2920	Çıkıntı	$\text{CH}_3\text{-O}$ ile bağlantılı birleşim bandı
2835	Çok Zayıf	$\text{CH}_3\text{-O}$ ile bağlantılı birleşim bandı
1730	Çok Güçlü	$\nu(\text{C=O})$
1483	Orta	$\delta_a(\text{a-CH}_3)$
1465	Çıkıntı	$\delta_a(\text{CH}_3\text{-O})$
1452	Güçlü	$\delta(\text{CH}_2)$
1438	Güçlü	$\delta_s(\text{CH}_3\text{-O})$
1388	Orta	$\delta_s(\text{a-CH}_3)$
1370	Zayıf Çıkıntı	$\delta_s(\text{a-CH}_3)$ (Şekilsiz)
1270	Güçlü	$\nu_a(\text{C-C-O})$ ile birlikte $\nu(\text{C-O})$
1240	Güçlü	$\nu_a(\text{C-C-O})$ ile birlikte $\nu(\text{C-O})$
1190	Çok Güçlü	İç C-H deformasyon titreşimi iskelet gerilmesi ile birleştiğinde
1150	Çok Güçlü	İç C-H deformasyon titreşimi iskelet gerilmesi ile birleştiğinde
1063	Zayıf	Moleküller arası etkileşim
988	Orta	$\nu_s(\text{C-O-C})$ ile birlikte $\gamma(\text{CH}_3\text{-O})$
967	Otra	$\gamma(\text{a-CH}_3)$
749	Zayıf	$\gamma(\text{CH}_2)$ iskelet germe ile birleştiğinde

Çizelge 4.2. PECVD yöntemiyle 10 W plazma gücü, 100 mTorr basınç, 25°C taban sıcaklığı koşullarında kaplanmış PMMA polimerinin FTIR spektrumu

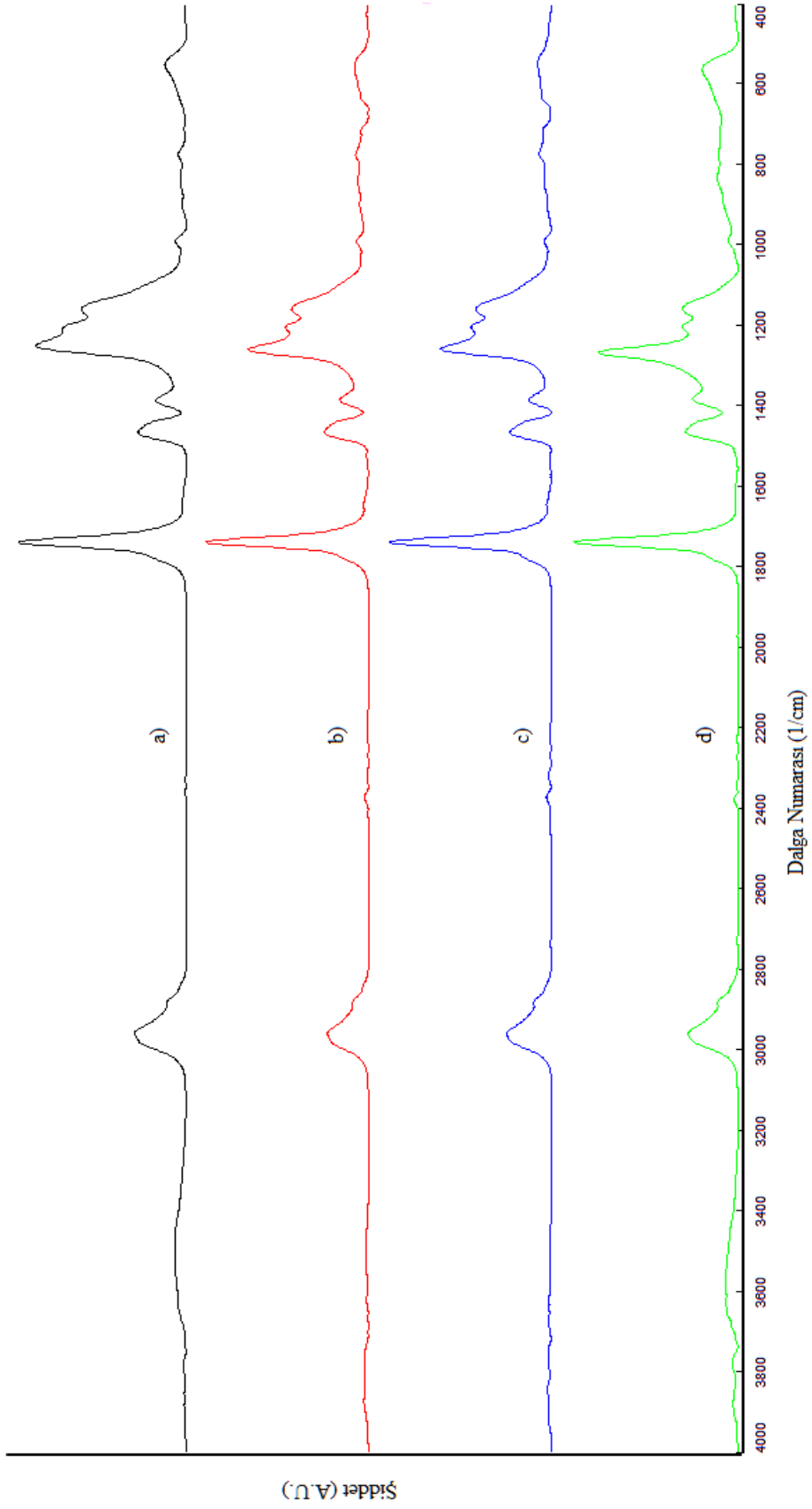
Dalga Numarası (cm^{-1})	Bağıl Yoğunluk	Atomlar ve Bağlar
2955	Güçlü	$\nu_s(\text{CH}_3\text{-O}) + \nu_a(\text{a-CH}_3) + \nu_s(\text{a-CH}_3) + \nu_s(\text{CH}_2)$
2843	Omuz	$\text{CH}_3\text{-O}$ ile bağlantılı birleşim bandı
1735	Çok Güçlü	$\nu(\text{C=O})$
1462	Güçlü	$\delta_a(\text{CH}_3\text{-O})$
1383	Orta	$\delta_s(\text{a-CH}_3)$
1247	Güçlü	$\nu_a(\text{C-C-O})$ ile birlikte $\nu(\text{C-O})$
1202	Omuz	İç C-H deformasyon titreşimi iskelet gerilmesi ile birleştiğinde
1157	Çok Güçlü	C-H bağı
987	Zayıf	$\nu_s(\text{C-O-C})$ ile birlikte $\gamma(\text{CH}_3\text{-O})$
772	Çok Zayıf	$\gamma(\text{CH}_2)$ iskelet gerilmesi ile birleştiğinde



Şekil 4.1. FTIR Spektrumu a) PECVD yöntemiyle kaplanan PMMA polimer, yüzey sıcaklığı 25°C, plazma gücü 10 W, reaktör basıncı 100 mTorr b) PMMA standart polimer (ABCR) c) MMA monomer

4.1.1.2. Taban sıcaklığının kaplamaların kimyasal yapısına etkisi

Numunenin taban sıcaklığının kaplamanın kimyasal yapısına etkisini incelemek amacıyla kaplanan 10 W sabit plazma gücü, 3.5 sccm sabit monomer akış hızı ve 100 mTorr sabit reaktör basıncı koşullarındaki numunelerin FTIR analizleri Şekil 4.2’de görülmektedir. MMA monomerinde 1642 cm^{-1} civarında görülen C=C bağına ait pik Şekil 4.2’deki numunelerde görülmemektedir. 25, 35, 45, 55°C yüzey sıcaklığında kaplanan numunelere ait piklerin şiddetleri karşılaştırıldığında 55°C sıcaklığında kaplanan filmde 1155 ve 1202 cm^{-1} ’deki piklerin şiddeti düşük olduğu diğer piklerin şiddetlerinin benzer olduğu görülmektedir. Şekil 4.2 incelendiğinde numunelerde 25 - 45°C sıcaklık aralığında benzer pikler görülmekte bu da taban sıcaklığının bu aralıkta PMMA kaplamalarının kimyasal yapılarına fazla bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Yüksek sıcaklıkta ise C-H gerilme piklerindeki şiddet kaybı standart PMMA de de gözlemlenmiş olup, bu sıcaklıklarda kaplamaların yapısının daha yüksek oranda korunduğunu göstermektedir. Değişik sıcaklıklarda substrat yüzeyine adsorplanmış bir takım monomer fragmentasyonundan kaynaklı karbon yapıların sıcaklık belirli bir değerin üzerine çıktığında yüzeyde adsorplanamaması sonucu bu durum gerçekleşmiş olabilir.

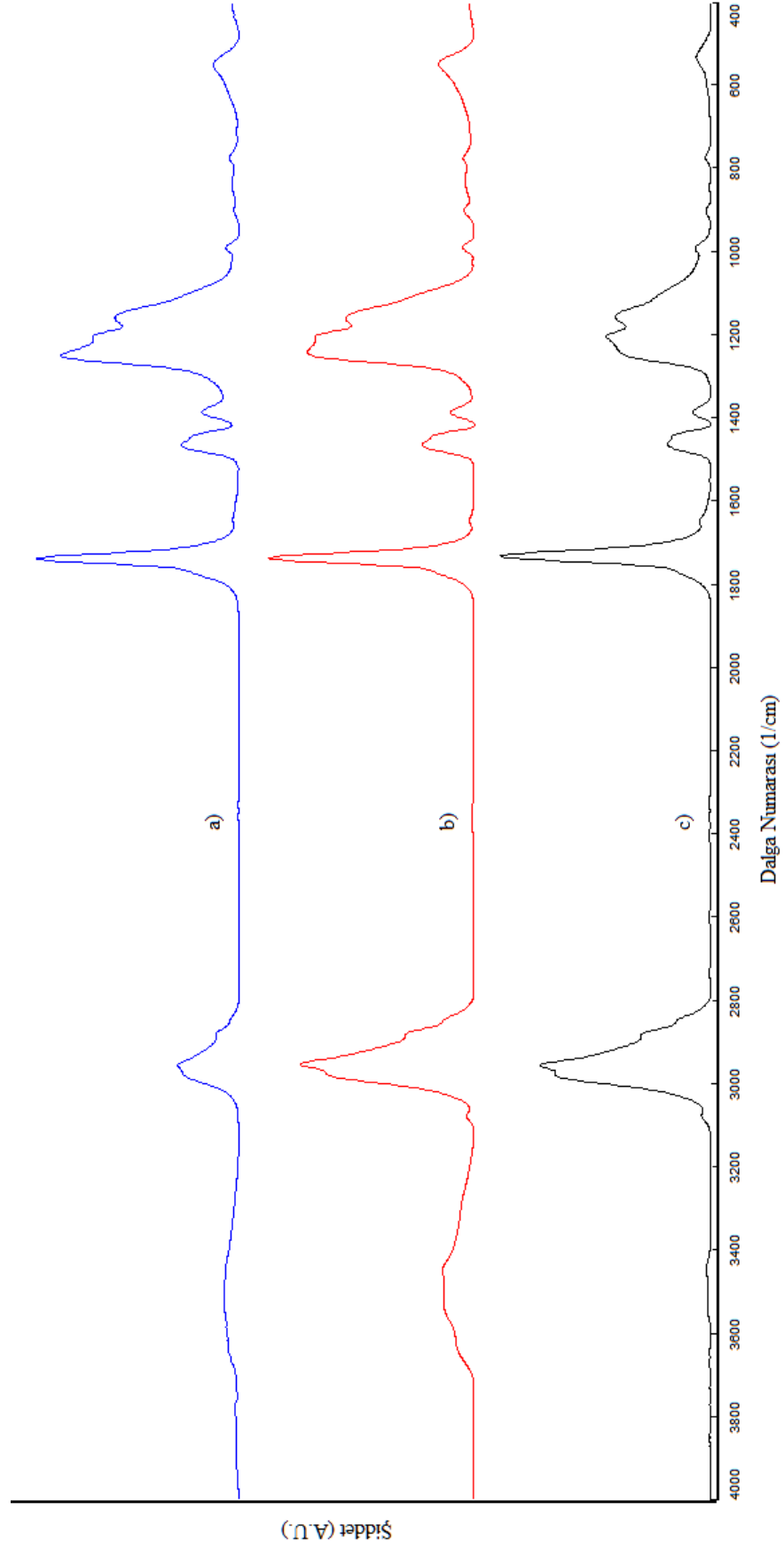


Şekil 4.2. PECVD yöntemiyle 100 mTorr sabit basınç ve 10 W sabit plazma gücünde kaplanan PMMA ince filmlerin FTIR Spektrumu a) Yüzey sıcaklığı 25°C b) Yüzey sıcaklığı 35°C c) Yüzey sıcaklığı 45°C d) Yüzey sıcaklığı 55°C

4.1.1.3. Reaktör basıncının kaplamaların kimyasal yapısına etkisi

Şekil 4.3'te 10 W sabit plazma gücü, 25°C taban sıcaklığı, 3.5 sccm sabit akış hızında ve sırasıyla 100, 300 ve 500 mTorr basınçlarda kaplanmış filmlere ait FTIR spektrumları görülmektedir. Numunelere ait FTIR analizlerinde 2800-3100 cm^{-1} ile 1735 cm^{-1} civarındaki piklerin şiddetleri karşılaştırıldığında 300 mTorr basınçta kaplanan filmin 2800-3100 cm^{-1} 'deki pik şiddetinin 1735 cm^{-1} 'den daha fazla olduğu görülmekte bu da PECVD PMMA'nın yüksek çapraz bağlı olduğunu ima etmektedir (Gorga ve ark., 2006). Şekil 4.3.a.'da görülen 100 mTorr basınçta kaplanan numunenin FTIR analizinde 2800-3100 cm^{-1} ile 1735 cm^{-1} civarında ki piklerin şiddetleri karşılaştırıldığında 2800-3100 cm^{-1} pikin şiddetinin düşük olduğu görülmekte bu da polimerin düşük çapraz bağlı olduğunu ima etmektedir.

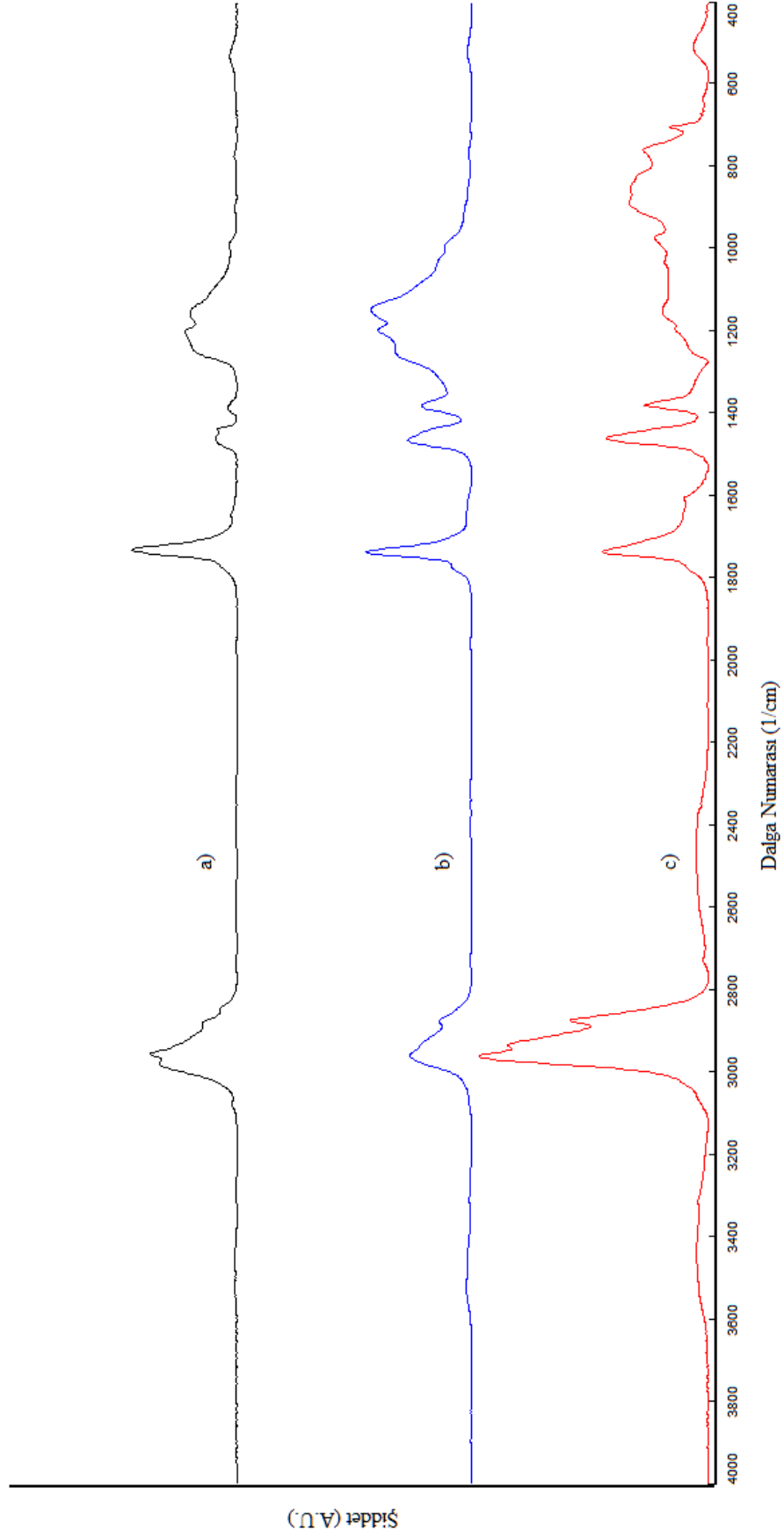
Yüksek çapraz bağlı polimerlerin oluşumu Yasuda Parametresi (Friedrich, 2011) W/FM ile açıklanabilir. Bu parametrede W plazma gücünü, F akış hızını ve M molekül ağırlığını sembolize etmektedir. Reaktörde basıncın artışı gerçek akış hızını düşürücü etki yapmaktadır. Yasuda Parametresi'ne göre yapılan hesapta gerçek akış hızının düşmesi reaktördeki moleküllere düşen plazma gücünü arttırarak reaktöre giren toplam enerji girdisini arttırmıştır. Enerji girdisinin artışı moleküllerin daha fazla enerjiye maruz kalmasına ve yüksek çapraz bağlı polimerlerin oluşumuna neden olmuştur.



Şekil 4.3. PECVD yöntemiyle 25°C sabit yüzey sıcaklığı ve 10 W sabit plazma gücünde kaplanan PMMA ince filmlerin FTIR Spektrumu a) Reaktör basıncı 100 mTorr b) Reaktör basıncı 300 mTorr c) Reaktör basıncı 500 mTorr

4.1.1.4. Plazma gücünün kaplamaların kimyasal yapısına etkisi

Plazma gücünün kaplamanın kimyasal yapısına etkisini incelemek amacıyla 10, 50 ve 100 W plazma güçlerinde ve 25°C sabit yüzey sıcaklığı ve 500 mTorr sabit basınçta kaplamalar yapılmıştır. Şekil 4.4'te a., b. ve c. ile gösterilen kısımlar sırasıyla 10, 50 ve 100 W plazma güçleriyle kaplanmış PMMA ince filmlerin FTIR analizlerine aittir. Numunelerin FTIR analizleri incelendiğinde 2800-3100 cm⁻¹ arasındaki piklerde çok büyük şiddet farklılıkları olduğu görülmektedir. 10 W ve 50 W da kaplanan filmlerde 2800-3100 cm⁻¹ arasındaki pik benzer şiddetlerde görülmekte, 100 W ile kaplanan filmin şiddeti çok fazla görülmektedir. 2800-3100 cm⁻¹ arasındaki pikin şiddetinin 1735 cm⁻¹ 'de görülen pikten fazla olması oluşan polimerin yüksek çapraz bağlı olduğunu ima etmektedir. 1000-1300 cm⁻¹'de görülen pikler karşılaştırıldığında 10 ve 50 W plazma gücünde kaplanan filmlerde C-H bağına ait pikler görülmekte 100 W plazma gücü ile kaplanan filmde görülmemektedir. Bu da polimer yapısının yüksek plazma gücünde bozulduğunu göstermektedir.



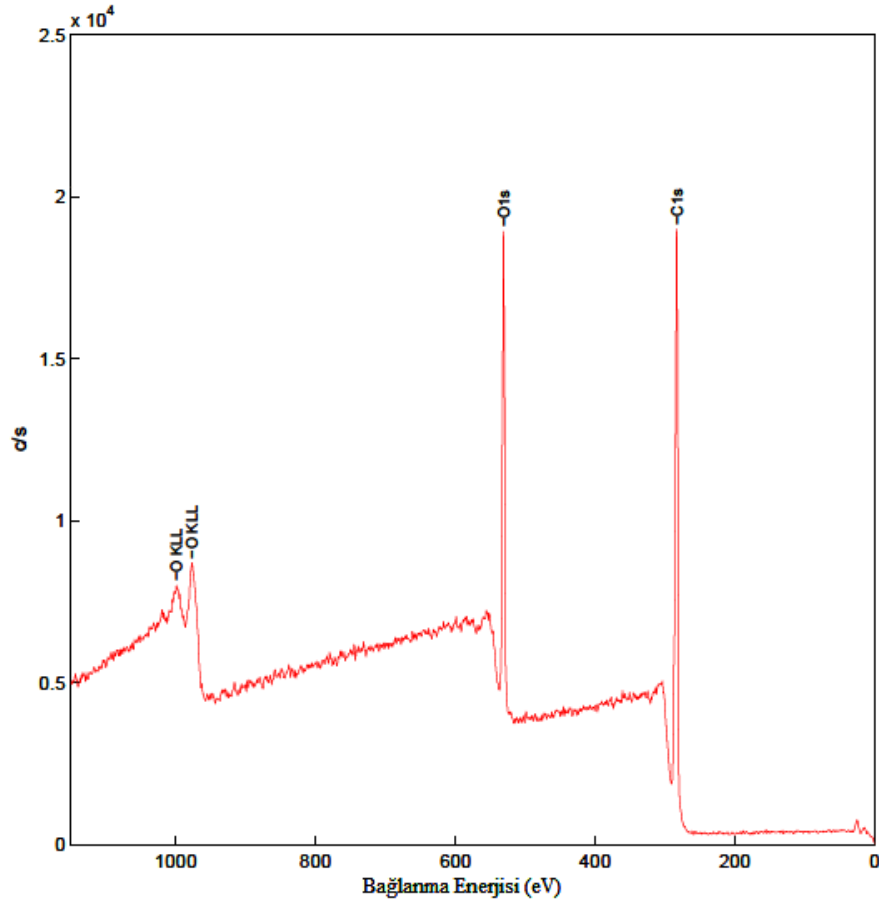
Şekil.4.4. PECVD yöntemiyle 25°C sabit yüzey sıcaklığı ve 500 mTorr sabit basınçta kaplanan PMMA ince filmlerin FTIR Spektrumu a) 10 W plazma gücü b) 50 W plazma gücü c) 100 W plazma gücü

4.1.2. PMMA ince filmlerin XPS analizi

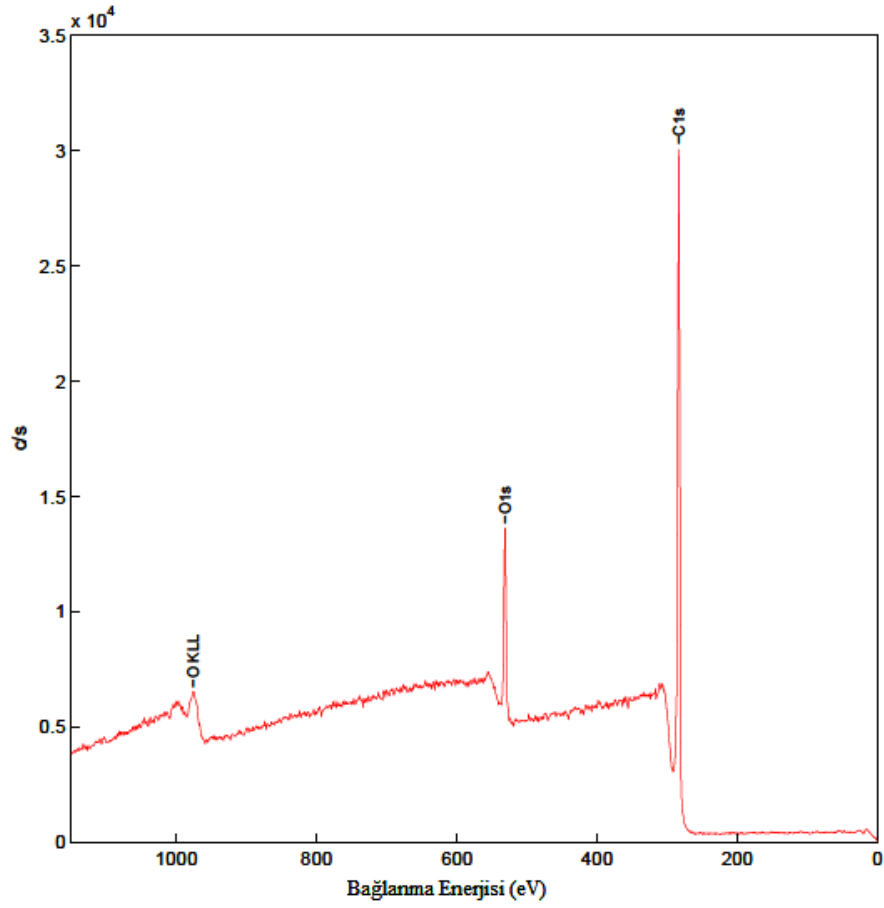
Şekil 4.5, 4.6,ve 4.7’de görülen XPS genel tarama spektrumları PECVD yöntemiyle farklı güçlerde yapılmış PMMA kaplamalarına aittir. Diğer deney parametreleri aynı kalmak koşuluyla plazma gücü sırasıyla 10, 50 ve 100 W’da PMMA kaplamalar yapılmıştır. Saf PMMA’nın teorik C/O oranı 2.50’dir. Çizelge 4.1’de örneklerin C ve O atom yüzdeleri ve C/O oranları verilmiştir. 10 W’lık düşük plazma gücünde yapılan kaplamada C/O oranının 2.86’lık bir değerle ideale yakın olduğu görülmektedir. Plazma gücü arttıkça kaplamalarda oluşan PMMA polimerlerinin C/O oranının arttığı ideallikten uzaklaştığı görülmektedir. Çizelge 4.1’ de görüldüğü gibi PMMA örneklerinde bulunan oksijen yüzdeleri azalmakta bununla birlikte C/O oranında artış görülmektedir. Bu koşullar dikkate alındığında 500 mTorr basınç ve 10 W plazma gücünde ideale yakın kaplamalar yapılmaktadır.

Çizelge 4.1. Farklı kaplama koşullarında XPS genel taraması C ve O atom yüzdeleri

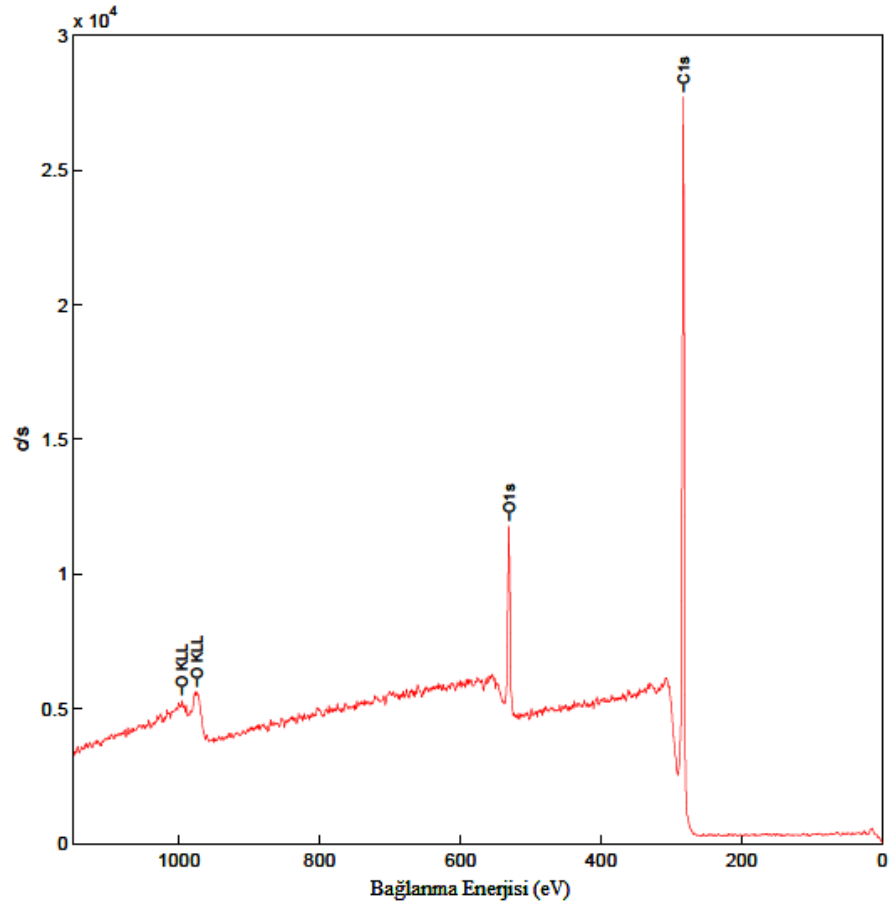
Örnek Adı	Plazma Gücü (W)	Basınç (mTorr)	Taban Sıcaklığı (°C)	Karbon (%)	Oksijen (%)	C/O Oranı
1	10	500	25	74.1	25.9	2.86
2	50	500	25	86.9	13.1	6.63
3	100	500	25	87.7	12.3	7.13



Şekil 4.5. XPS genel tarama, PECVD yöntemiyle 10 W plazma gücü, 500 mTorr basınç ve 25°C taban sıcaklığı koşullarında kaplanmış PMMA filmi

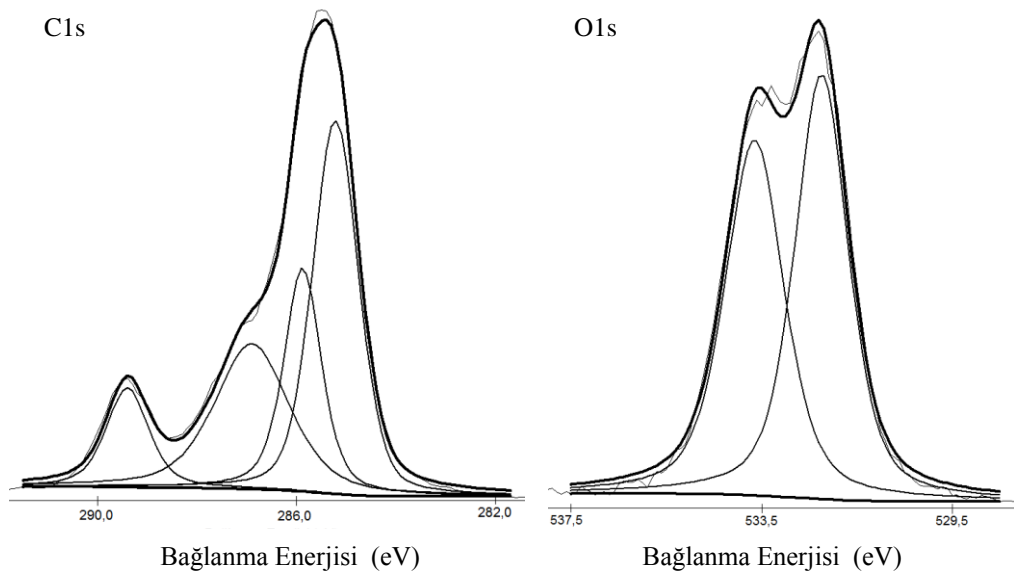


Şekil 4.6. XPS genel tarama, PECVD yöntemiyle 50 W plazma gücü, 500 mTorr basınç ve 25°C taban sıcaklığı koşullarında kaplanmış PMMA filmi



Şekil 4.7. XPS genel tarama, PECVD yöntemiyle 100 W plazma gücü, 500 mTorr basınç ve 25°C taban sıcaklığı koşullarında kaplanmış PMMA filmi

Şekil 4.8’de C1s ve O1s piklerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları gösterilmiştir. 10 W plazma gücü ve 500 mTorr basınçta kaplanan örnek, referans PMMA ile benzer şekilde karbon için dört farklı pik, oksijen için ise iki farklı pik içermektedir.



Şekil 4.8. 10 W plazma gücü ve 500 mTorr basınçta kaplanan örneğin C1s ve O1s piklerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu

Çizelge 4.2. Karbon ve oksijen atomları bağlanma enerjileri

		Bağlanma Enerjisi (eV)	Referans PMMA Bağlanma Enerjisi (eV)(Chan ve Gleason, 2005)
C1s	C*H ₃ , C-C*H ₂ -C	285.10	285.00
	C*CH ₃ -CO	285.80	285.72
	OC*H ₃	286.80	286.79
	C*=O	289.30	289.03
O1s	C=O*	532.20	532.21
	O*CH ₃	533.60	533.77

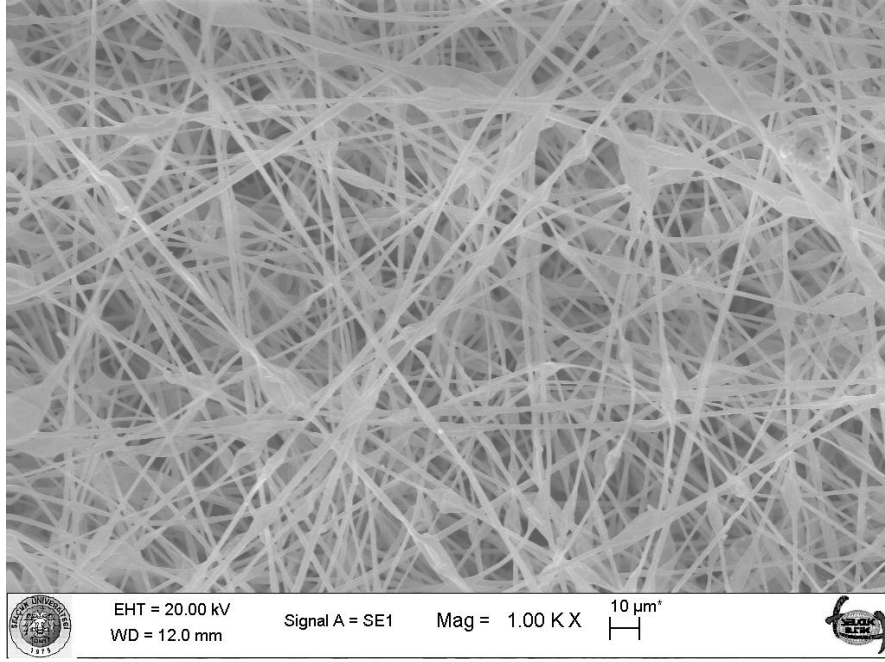
Çizelge 4.2' de bağlanma enerjileri verilen 1 numaralı PMMA kaplamasının ve referans PMMA'nın birbirine benzer bağlanma enerjilerine sahip olduğu görülmektedir.

XPS analiz sonuçları da FTIR analiz sonuçlarını doğrular niteliktedir. Yüksek plazma enerji girdilerinde polimerin kimyasal yapısı bozulmakta ve aşırı çarpaz bağlanma gözlemlenmektedir. Düzgün kimyasal yapıdaki PMMA polimeri PECVD tekniği ile düşük plazma güçlerinde, yüksek basınçlarda ve düşük alttaş sıcaklıklarında elde edilmektedirler.

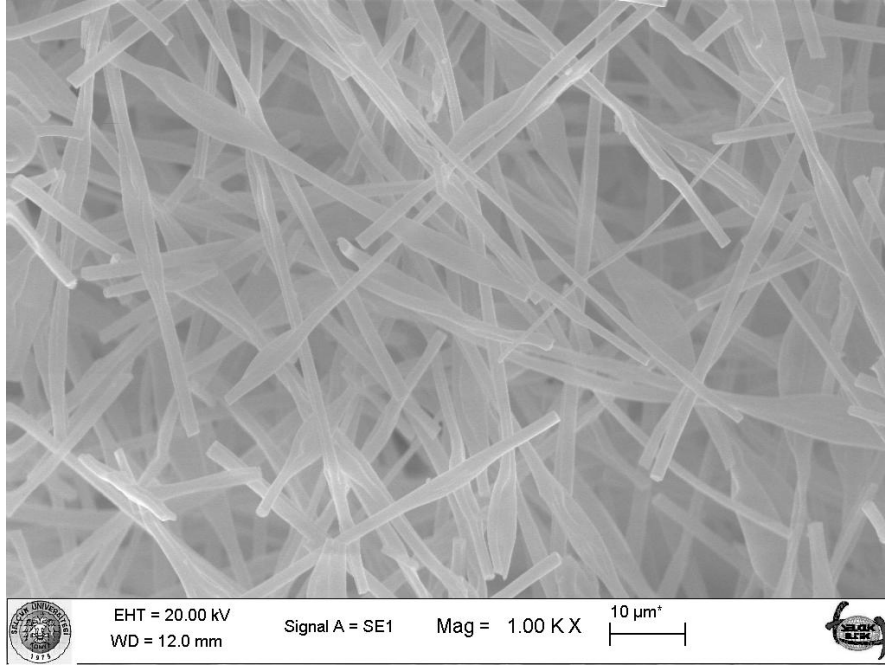
4.1.3. PMMA ince filmlerin SEM analizi

Şekil 4.9'da görülen elektro eğirme metoduyla kaplanmış PMMA fiberlerinin üzerine PECVD yöntemiyle 10 W plazma gücü 300 mTorr basınç koşullarında PMMA kaplanmıştır. Şekil 4.10'da fiber üzerine PECVD tekniği ile kaplanmış PMMA

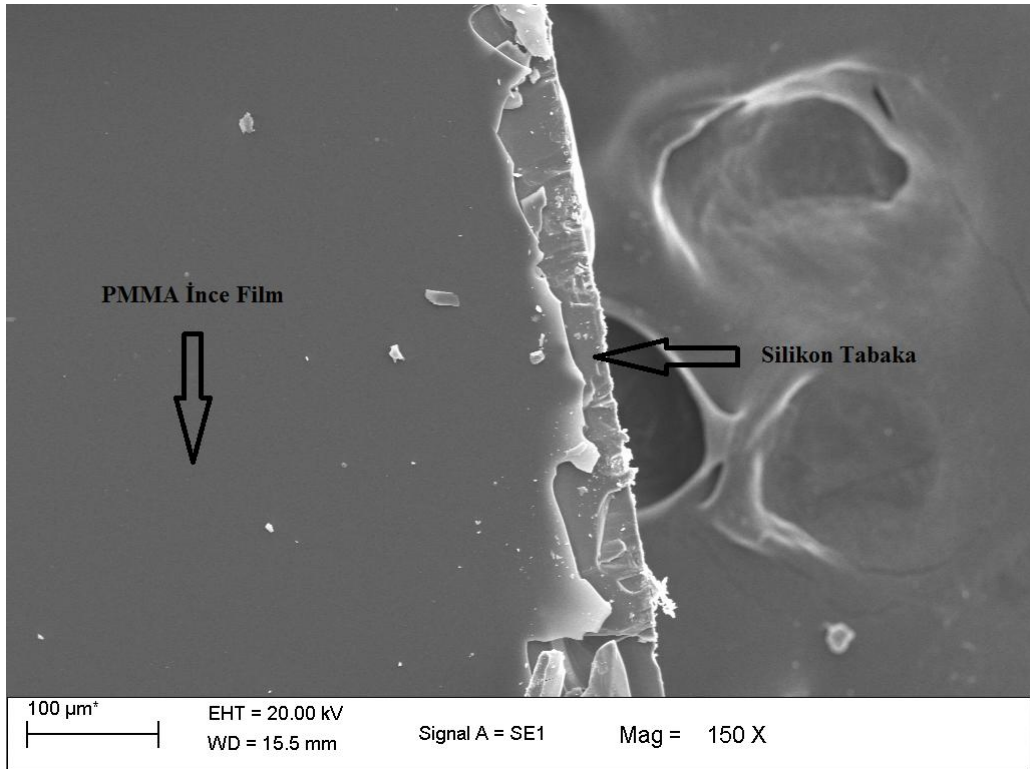
görülmektedir. Burada fiber yapısında kırılmalar olduğu ancak fiber yapıların büyük oranda korunduğu görülmektedir. Bu da düşük plazma güçlerinde PECVD yöntemiyle en hassas yüzeylere bile kaplama yapılabileceğini kanıtlamaktadır. Şekil 4.11’de ise düz silikon tabaka yüzeyine kaplanmış PMMA filmin SEM görüntüsü verilmiştir. Bu şekilden de açıkça anlaşılacağı üzere, PMMA filmi, homojen, deliksiz ve çatlaksız bir şekilde yüzeylere PECVD tekniği ile kaplanılabilmektedir.



Şekil 4.9. Elektro eğirme metoduyla kaplanmış PMMA fiber mat



Şekil 4.10. PMMA fiber mat üzerine PECVD yöntemiyle 10 W plazma gücü, 300 mTorr basınç ve 25°C yüzey sıcaklığında kaplanmış PMMA ince film



Şekil 4.11. Silikon tabaka üzerine 100 W plazma gücü, 500 mTorr basınç ve 25°C yüzey sıcaklığında kaplanmış PMMA ince film

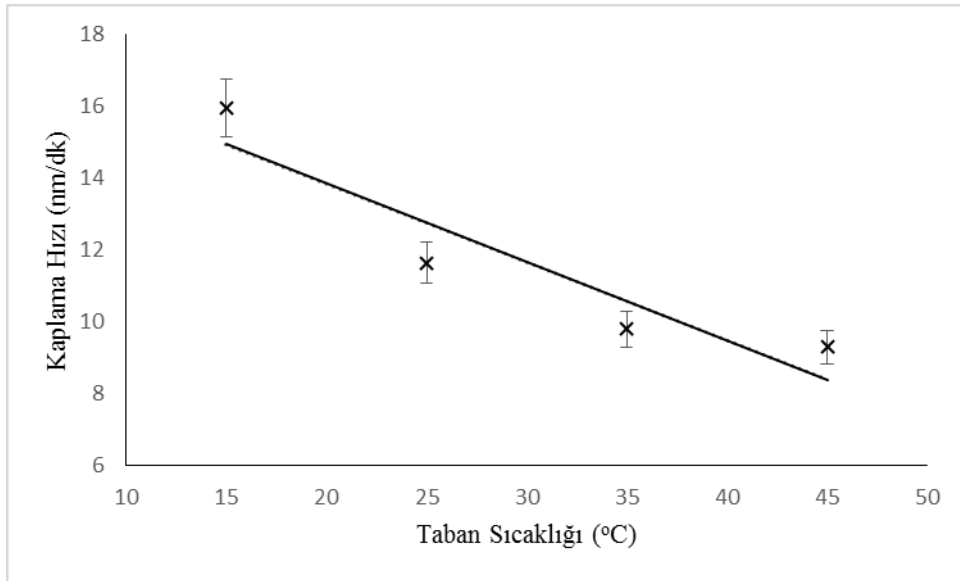
4.1.4. PMMA ince filmlerin kaplama hızları

4.1.4.1. Taban sıcaklığının kaplama hızına etkisi

PECVD yöntemiyle kaplanan PMMA ince filmlerin kaplama hızının taban sıcaklığı ile değişimini incelemek üzere Çizelge 4.4’de ki koşullarda filmler kaplanmıştır. Kaplanan filmlerin kalınlıkları profilometre ile ölçülmüştür. Şekil 4.12’de görüldüğü gibi taban sıcaklığının artışı yüzeye adsorbe olan molekül sayısını azaltarak kaplama hızında düşüğe neden olmuştur.

Çizelge 4.4. Filmlerin kaplama koşulları

Taban Sıcaklığı (°C)	Basınç (mTorr)	RF Gücü (W)	Kalınlık (nm)	Kaplama Hızı (nm/dk)
15	100	10	319	15.95
25	100	10	233	11.65
35	100	10	196	9.80
45	100	10	186	9.30



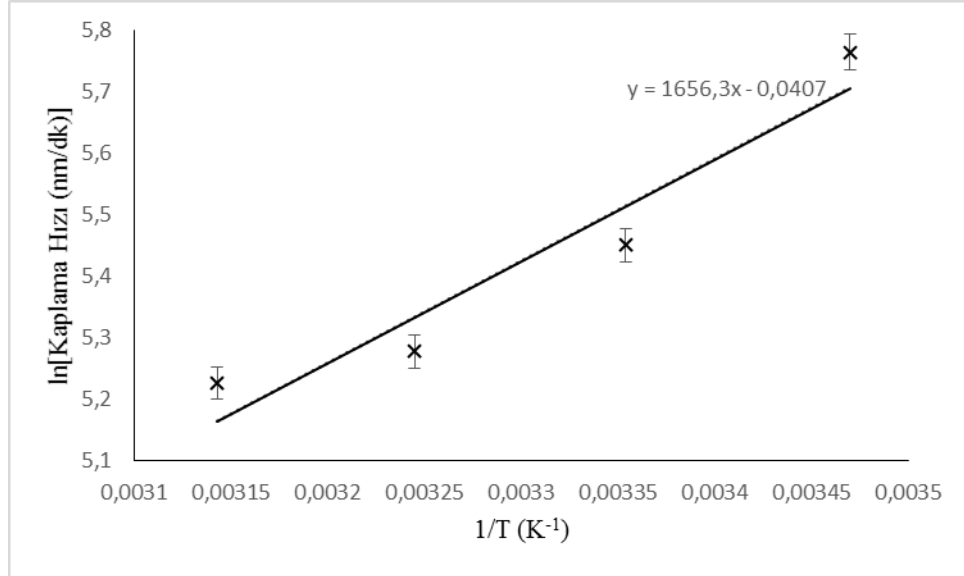
Şekil 4.12. Film kalınlığının taban sıcaklığı ile değişimi; kaplama koşulları 10 W plazma gücü, 100 mTorr basınç ve 15, 25, 35 ve 45°C taban sıcaklıkları

10 W plazma gücünde farklı taban sıcaklıklarında kaplanan filmlerin kaplama hızlarından yararlanarak aktivasyon enerjisi Denklem 4.1 ve Şekil 4.13’te doğrunun eğimine göre hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda 10 W plazma gücünde değişen taban sıcaklıklarında aktivasyon enerjisi -13.77 kJ bulunmuştur.

$$r = -k.C_A \quad (4.1)$$

Arrhenius Denklemi

$$\ln r = -\ln(k_0.C_A) - (E_A/RT)$$



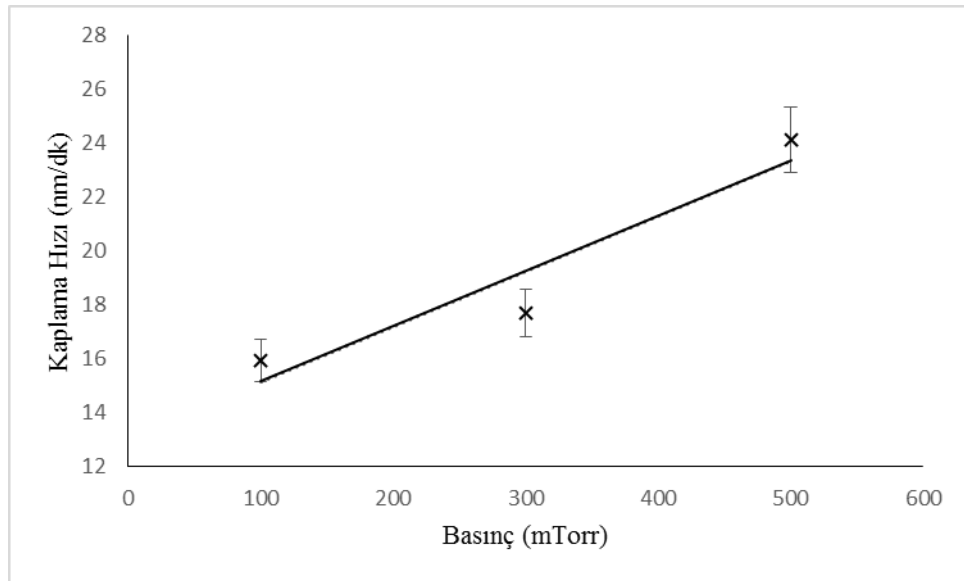
Şekil 4.13. Yarı-logaritmik Arrhenius grafiği (yüzey sıcaklığının bir fonksiyonu olarak kaplama hızı (nm/dk); 10 W plazma gücü, 100 mTorr basınç

4.1.4.2. Basıncın kaplama hızına etkisi

PECVD yöntemiyle kaplanan PMMA ince filmlerin kalınlığının basınç ile değişimini incelemek üzere Çizelge 4.5’de ki koşullarda filmler kaplanmıştır. Kaplanan filmlerin kalınlıkları profilometre ile ölçülmüştür. MMA monomeri buhar akış hızının sabit tutulduğu sistemde 100, 300 ve 500 mTorr basınçlarda reaktöre giren buhar molekülleri basıncın artışıyla içeride daha fazla zaman geçirerek alıkonma süresini arttırmıştır. Alıkonma süresinin artmasıyla birlikte birim zamanda reaktörde kalan molekül sayısı artmıştır. Artan molekül sayısı yüzeye adsorbe olan molekül sayısını artırarak kaplama hızını arttırmıştır. . Şekil 4.14’te görüldüğü gibi basınç artışının film kalınlıklarını arttırdığını kanıtlamaktadır.

Çizelge 4.5. Filmlerin kaplama koşulları

Basınç (mTorr)	Taban Sıcaklığı (°C)	RF Gücü (W)	Kalınlık (nm)	Kaplama Hızı (nm/dk)
100	15	10	319	15.95
300	15	10	354	17.70
500	15	10	483	24.15



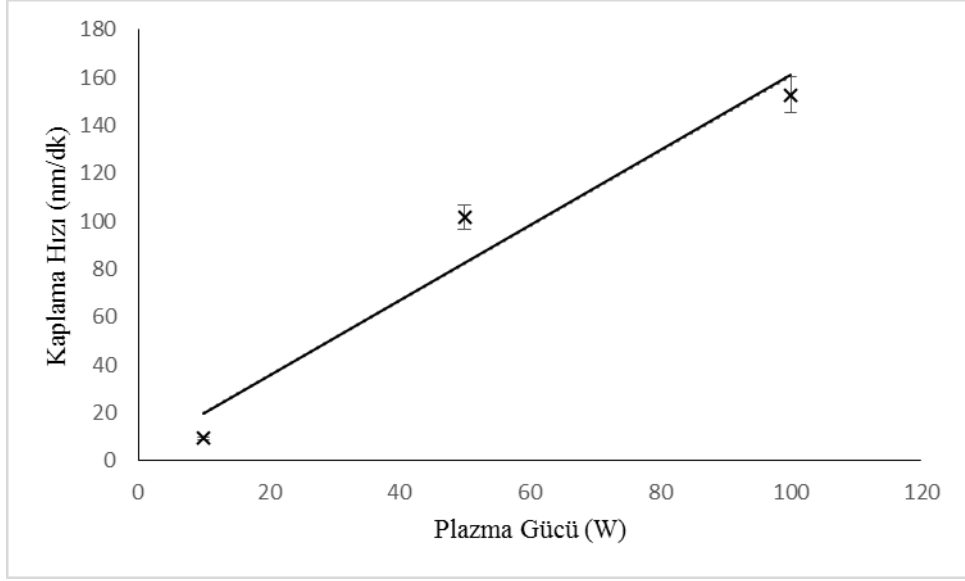
Şekil 4.14. Film kalınlığının basınç ile değişimi; kaplama koşulları 10 W plazma gücü, 15°C taban sıcaklığı ve 100, 300 ve 500 mTorr basınç

4.1.4.3. Plazma gücünün kaplama hızına etkisi

PECVD yöntemiyle kaplanan PMMA ince filmlerin kalınlığının plazma gücü ile değişimini incelemek üzere Çizelge 4.7’de ki koşullarda filmler kapkanmıştır. Kaplanan filmlerin kalınlıkları profilometre ile ölçülmüştür. Plazma gücünün artmasıyla birlikte MMA monomerleri başına düşen plazma gücü artarak daha fazla kimyasal tür oluşmuş ve yüzeye adsorbe olmuştur. Bu türlerin yüzeyde adsorplanması neticesinde kaplama hızı artmaktadır. Şekil 4.15 artan plazma gücünün film kalınlıklarını arttırdığını kanıtlamaktadır. Fakat önceki kısımlarda açıklandığı gibi, yüksek plazma güçlerinde yüzeye adsorbe olup kaplama hızını artıran kimyasal türlerin yapısı PMMA polimerinin yapısından farklıdır.

Çizelge 4.7. Filmlerin kaplama koşulları

RF Gücü (W)	Zaman (dk)	Taban Sıcaklığı (°C)	Basınç (mTorr)	Kalınlık (nm)	Kaplama Hızı (nm/dk)
10	20	25	500	189	9.45
50	20	25	500	2030	101.50
100	20	25	500	3055	152.75



Şekil 4.15. Film kalınlığının plazma gücü ile değişimi; kaplama koşulları 25°C taban sıcaklığı, 500 mTorr basınç ve 10, 50 ve 100 W plazma gücü

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

PECVD yöntemi ile farklı parametrelerde ince filmler silikon tabaka ve PMMA fiber matı üzerine kaplanmıştır.

Basıncın, kaplama hızına ve kaplanan filmin kimyasal yapısına etkisini incelemek amacıyla 100, 300 ve 500 mTorr'da üç değişik basınçta, 10 W sabit plazma gücü ve 25°C sabit taban sıcaklığı koşullarında silikon tabaka üzerine ince filmler kaplanmıştır. Filmlerin kaplama hızları karşılaştırıldığında basınç artışıyla kaplama hızının arttığı görülmüştür. Fakat filmlerin FTIR analizleri karşılaştırıldığında standart PMMA'nın FTIR analizine benzer ince filmlerin düşük basınçlarda elde edildiği gözlemlenmiştir.

Taban sıcaklığının, ince filme etkisini incelemek amacıyla 10 W sabit plazma gücü, 100 mTorr sabit basınç ve 15, 25, 35, 45 ve 55°C farklı taban sıcaklıklarında kaplanan filmler karşılaştırılmıştır. Taban sıcaklığı artışının kaplama hızını düşürücü etki yaptığı profilometre ölçümleri sonucunda görülmüştür. En hızlı kaplama 15°C taban sıcaklığında 15.95 nm/dk olarak ölçülmüştür. FTIR analizleri sonucunda piklerin şiddetleri incelendiğinde piklerin şiddetlerinin birbirine yakın olduğu görülmüş taban sıcaklığının polimerin kimyasal yapısına fazla bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

10 W plazma gücü, 100 mTorr basınç ve 15, 25, 35, 45 ve 55 °C farklı taban sıcaklıklarında kaplanan filmlerin kaplama hızlarından yararlanılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda belirtilen koşullarda aktivasyon enerjisi -13.77 kJ bulunmuştur. Aktivasyon enerjisinin negatif bir değer olması tepkimenin adsorpsiyon limitli olabileceğini göstermektedir.

Plazma gücünün PMMA ince filmin kimyasal yapısına ve kaplama hızına etkisi incelenmiştir. PECVD yöntemi ile 500 mTorr sabit basınç, 25°C sabit taban sıcaklığı, 20 dk sabit zamanda ve 10, 50 ve 100 W üç farklı plazma gücünde silikon taban üzerine ince filmler kaplanmıştır. Plazma gücünün kaplama hızına etkisi incelendiğinde plazma gücü artışının kaplama hızını arttırdığı görülmektedir. En hızlı kaplama hızı 152.75 nm/dk 100 W basınçta kaplanmıştır. İncelenen FTIR analizleri sonucunda plazma gücünün artmasıyla birlikte çapraz bağlanmanın arttığı, polimer yapısının da bozulduğu görülmektedir. XPS analizleri sonucunda polimer yapısındaki C/O oranı 10 W için 2.86 ve 100 W için 7.13 bulunmuştur ideal oran olan 2.5 ile karşılaştırıldığında 10 W plazma

gücünde kaplanan film ideale daha yakındır. Plazma gücünün artması polimerin kimyasal yapısının bozulmasına neden olmuştur.

5.2 Öneriler

Yüksek ışık geçirgenliğine sahip PMMA polimerinin aynı zamanda yansıma önleyici özelliği de bulunmaktadır. Yansıma önleyici özelliğinden yararlanmak için kırılma indisi kendinden küçük olan bir polimerle katman katman kaplanması gerekmektedir. PMMA polimeri üzerine su itici özelliğe sahip Polihekzaflorobutil akrilat (PHFBA) polimeri kaplandığı zaman, yüzeye hem yansıma önleyici özellik hem de kendi kendini temizleyen özellik kazandırılmaktadır. Üretilmesi önerilen bu katmanlı yapı ile güneş enerjisinden elektrik üreten solar panellerde üretim verimliliğini arttırabilecek çalışmalar yapılabilir.

PECVD yöntemiyle 10 W plazma gücünde farklı taban sıcaklıklarında kaplamalar yapılarak 10 W plazma gücündeki aktivasyon enerjisi bulunmuştur. Farklı plazma güçlerindeki aktivasyon enerjileri farklı taban sıcaklıkları denenerak bulunabilir.

Kaplama hızını arttırmak ve fonksiyonel grup kayıplarını daha da aza indirmek için atımlı plazma modunda kaplamalar yapılabilir.

Akış hızının daha hassas kontrolü için kütle akış kontrol cihazı kullanılabilir.

Daha geniş yüzeyleri kaplamak için elde edilen deneysel deneysel bulgular kullanılarak daha büyük pilot ölçekli reaktörler tasarlanabilir.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2008, Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi Kimya Teknolojisi Polimer Eldesi, *T.C. Milli Eğitim Bakanlığı Yayınları*, Ankara, 12.
- Anonymous, 2015, Acrylic PMMA (Polymethyl-Methacrylate) Specifications [online] http://www.boedeker.com/acryl_p.htm, [Ziyaret Tarihi: 30 Mart 2015].
- Ao, W., Lim, J.-S. and Shin, P.-K., 2011, Preparation and characterization of plasma polymerized methyl methacrylate thin films as gate dielectric for organic thin film transistor, *Journal of Electrical Engineering & Technology*, Vol. 6, No. 6, 836-841.
- Casserly, T.H. and Gleason, K., 2006, Effect of substrate temperature on the plasma polymerization of poly(methyl methacrylate), *Chemical Vapor Deposition*, Vol. 12, 59-66.
- Chan, K., and Gleason, K. K., 2005, Initiated CVD of poly(methyl methacrylate) thin films, *Chemical Vapor Deposition*, Vol. 11, 437-443.
- Chen, J.Y., Chang, W.-L., Huang, C.K., and Sun, K.W., 2011, Biomimetic nanostructured antireflection coating and its application on crystalline silicon solar cells, *Optics Express 14413*, Vol. 19, No. 15, 14411-14419.
- Choy, K. L., 2003, Chemical vapour deposition of coatings, *Progress in Materials Science*, Vol. 48, Issue 2, 57–170.
- Denes, F. S. and Manolache, S., 2004, Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science, *Progress in Polymer Science*, Vol. 29, Issue 8, 815-885.
- Fedosenko, G., Schwabedissen, A., Engemann, J., Braca, E., Valentini, L. and Kenny, J.M., 2002, Pulsed PECVD deposition of diamond-like carbon films, *Diamond and Related Materials*, Vol. 11, Issues 3-6, 1047-1052.
- Friedrich, J., 2011, Mechanisms of plasma polymerization-reviewed from a chemical point of view, *Plasma Processes and Polymers*, Vol. 8, 783–802.
- Gorga, R. E., Lau, K. K. S., Gleason, K. K. and Cohen, R. E., 2006, The importance of interfacial design at the carbon nanotube/polymer composite interface, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, 1413–1418.
- Göktaş, M., 2010, Tersinir Katımlı /Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu ve Halka Açılma Polimerizasyonu ile Aynı Anda ve Tek Basamakta Gerçekleştirilen Üç Kollu Blok Kopolimerlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kars, 2.
- Kaless, A., Schulz, U., Munzert, P. and Kaiser, N., 2005, NANO-moetheye antireflection pattern by plasma treatment of polymers, *Elsevier Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, 58-61.

- Koleva, M., 2006, Poly(methyl methacrylate) (PMMA), *CAE DS- Injection Moulding Materials*, http://webhotel2.tut.fi/projects/caeds/tekstit/plastics/plastics_PMMA.pdf [Ziyaret Tarihi: 01 Mart 2015].
- Kumar, A. and Gupta, R. K., 2003, Fundamentals of Polymer Engineering, *Marcel Dekker, Inc.*, New York-USA, 4.
- Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Karataş, İ. ve Uçan, İ., 1997, Polimer ve Plastikler Teknolojisi, *S. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları*, Konya, 8.
- Liu, C., Cui, N.-Y., Osbeck, S. and Liang, H., 2012, Air plasma processing of poly(methyl methacrylate) micro-beads: Surface characterisations, *Applied Surface Science*, Vol. 259, 840– 846.
- Lynch, M. K. and Mavridis, L., 2012, Polymethyl Methacrylate (PMMA), *Nexant Inc. ChemSystems Process Evaluation/Research Planning (PERP)*, San Francisco, 1-6.
- Sathish, S. and Shekar, B. C., 2014, Preparation and characterization of nano scale PMMA thin films, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, Vol. 52, 64-67.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akın, S., 2012, İnce film üretim teknikleri, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Cilt 28, Sayı 5, 389-401.
- Walsh, C.B. and Franses, E.I., 2003, Ultrathin PMMA films spin-coated from toluene solutions, *Elsevier Thin Solid Films*, Vol. 429, 71-76.
- Yang, M.-R., Chen, K.-S., Hsu, S.-T. and Wu, T.-Z., 1999, Fabrication and characteristics of SiO_x films by plasma chemical vapor deposition of tetramethylorthosilicate, *Elsevier Surface and Coatings Technology*, Vol. 123 (2000), 204–209.
- Yasuda, H. K., 1985, Plasma polymerization, Chapter 10, *Academic Press*, Orlando, 334-359.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Emrah DEMİR
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : Adana / 27.09.1985
Telefon : 0535 545 2234
Faks : -
e-mail : demir.85@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Hacı Ahmet Atıl Lisesi, Çukurova, Adana	2003
Üniversite	: Cumhuriyet Üniversitesi, Merkez, Sivas	2011
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2013	Hüsnu Özbey Yem A.Ş.	Ar-Ge Mühendisi

UZMANLIK ALANI

Kimyasal buhar biriktirme yöntemleri (iCVD, PECVD), Polimerik ince film kaplamalar, Tuz üretimi

YABANCI DİLLER

İngilizce (Orta Düzey)

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

-

YAYINLAR

The International Middle East Plasma Science (IMEPS)-“Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Poly-Methyl Methacrylate (PMMA) Thin Films” adlı çalışmanın poster sunumu