



**T.C.**  
**KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**GENİŞ ALANDA POLİMERİK İNCE  
FİLMLEİN KESİKLİ BAŞLATICILI  
KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ  
İLE ÜRETİMİ**

**Kurtuluş YILMAZ**

**YÜKSEK LİSANS**

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

**Aralık-2020**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Kurtuluş YILMAZ tarafından hazırlanan “GENİŞ ALANDA POLİMERİK İNCE FİLMLEİN KESİKLİ BAŞLATICILI KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ” adlı tez çalışması 16/12/2020 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

.....

#### Danışman

Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

.....

#### Üye

Prof. Dr. Ülkü SAYIN

.....

#### Üye

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet GÜRSOY

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan Kesen  
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 201016003 nolu proje ile desteklenmiştir.

## TEZ BİLDİRİMİ

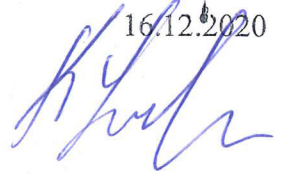
Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## 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 materials and results that are not original to this work.

Kurtuluş YILMAZ

16.12.2020



## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

## GENİŞ ALANDA POLİMERİK İNCE FİMLERİN KESİKLİ BAŞLATICILI KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ

**Kurtuluş YILMAZ**

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

**Danışman: Prof. Dr. Mustafa KARAMAN**

**2020, 74 Sayfa**

**Jüri**

**Prof. Dr. Mustafa KARAMAN  
Prof. Dr. Ülkü SAYIN  
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet GÜRSOY**

Bu çalışmada, poli (etilheksil akrilat) ve poli (etilheksil akrilat-co-etilen glikol dimetakrilat) ince filmlerinin büyük ölçekli kesikli başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD) sisteminde başarılı bir şekilde sentezlendiği gösterilmiştir. Klasik iCVD sistemlerinde öncülerin akış hızlarının ayarlanmasından dolayı ortaya çıkan sorunları ortadan kaldırmak için hem homopolimer hem de kopolimer ince filmlerin üretiminde kesikli iCVD sistemi kullanılmıştır. iCVD reaktörü olarak endüstriyel vakum uygulamalarında sıklıkla kullanılan yatay silindirik paslanmaz çelik vakum tankı kullanılmıştır. Poli (etilheksil akrilat) sentezinde altta sıcaklığının, öncül gaz oranının ve basıncın kaplama hızına etkileri araştırılmıştır. 600 mtorr reaktör basıncında tek bir çalışma yapılarak 315 nm/dk kaplama hızı elde edilmiştir. 400 mtorr reaktör basıncında ise kaplama hızında azalış gözlemlenmiştir. Ancak düşük reaktör basıncında film homojenliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Birbirini izleyen döngülerle bol miktarda monomer tüketimine gerek kalmadan daha kalın filmler elde edilmiştir. 400 mtorr reaktör basıncında kesikli sistemle üretilen filmlerin verim yüzdesi 3.5 olarak bulunmuştur. Bu değer klasik iCVD sisteminde sentezlenen filmlerin verim yüzdesiyle kıyaslandığında 35 kat daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. PEHA sentezinde elde edilen parametreler P(EHA-co-EGDMA) polimerik ince filmin sentezi için kullanılmıştır. Kopolimer sentezinde kısmi basıncın, kaplama hızına ve kimyasal özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen kopolimerler homopolimere göre daha iyi kimyasal ve termal olarak kararlı özellikler göstermiştir. Fourier dönüşümlü kızılözetisi spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak filmlerin kimyasal yapısı, optik spektrometreyle film kalınlığı ve homojenliği, temas açısı analiziyle de film özellikleri belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** İnce film, PEHA, P(EHA-co-EGDMA), kesikli iCVD

## **ABSTRACT**

## **MS THESIS**

# **FABRICATION OF LARGE SCALE POLYMERIC THIN FILMS BY CLOSE BATCH INITIATED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD**

**Kurtuluş YILMAZ**

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

**Advisor: Prof. Dr. Mustafa Karaman**

**2020, 74 pages**

**Jury**

**Prof. Dr. Mustafa KARAMAN  
Prof. Dr. Ülkü SAYIN  
Asst. Prof. Dr. Mehmet GÜRSOY**

In this study, it is shown that poly (ethylhexyl acrylate) and poly (ethylhexyl acrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) thin films were successfully synthesized in large scale batch initiator chemical vapor deposition (iCVD) system. The batch iCVD system was used in the production of thin films because the problems arose when adjusting flow rate of precursor. Horizontal cylindrical stainless steel vacuum tank, which is frequently used in industrial vacuum applications, was used as iCVD reactor. In the synthesis of poly (ethylhexyl acrylate), the effects of substrate temperature, precursor ratio and pressure on the deposition rate were investigated. In a single run, deposition rate of 315 nm/min was obtained at 600 mtorr reactor pressure. At 400 mtorr reactor pressure, a decrease in deposition rate was observed. But the uniformity of thin films have increased. Thicker films can be obtained without the need for abundant monomer consumption by making depositions at successive cycles. The yield percentage of films produced with the batch system at 400 mtorr was found to be 3.5. This value is 35 fold bigger compared to the yield percentage of films synthesized in the classical iCVD system. The parameters obtained in the synthesis of PEHA were used for the synthesis of Poly (EHA-co-EGDMA) thin film. The effect of partial pressure on the deposition rate and chemical properties in copolymer synthesis was investigated. Synthesized copolymers showed better chemical and thermally stable properties than homopolymer. The chemical structure of films using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectrometry (XPS), and film thickness and homogeneity with optical spectrometry, and film properties were determined by contact angle analysis.

**Keywords:** Close batch iCVD, thin film, PEHA, P(EHA-co EGDMA)

## ÖNSÖZ

Beni hayatım boyunca maddi manevi hep destekleyen, bana hep inanan ve güvenen en değerlilerim annem Sultan YILMAZ'a, babam Nizam YILMAZ'a, ablam Harika YILMAZ'a kardeşim Dilan YILMAZ'a

Bu çalışmaya başladığım andan itibaren engin bilgilerini, desteklerini ve anlayışını hiç esirgemeyen, çalışmalarını, hayattaki başarılarını örnek aldığım değerli danışmanım Prof. Dr. Mustafa KARAMAN'a,

Çalışmalarında yardımlarını hiç esirgemedi ve sabırla yardım eden Dr. Öğr. Üyesi Mehmet GÜRSOY'a, Dr. Öğr. Üyesi Çisem KIRBIYIK KURUKAVAK'a, Arş. Gör. Duygu YANARDAĞ'a, Hüseyin ŞAKALAK'a Emine SEVGİLİ'ye,

Finansal desteklerinden dolayı Konya Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü'ne sonsuz teşekkür ederim.

Kurtuluş YILMAZ  
KONYA-2020

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET .....</b>	<b>vi</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>vii</b>
<b>ÖNSÖZ .....</b>	<b>viii</b>
<b>İÇİNDEKİLER .....</b>	<b>ix</b>
<b>SİMGELER VE KISITLAMALAR.....</b>	<b>xi</b>
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1. Polimerik İnce Filmler .....	3
1.2. İnce Film Kaplama Yöntemleri.....	5
1.2.1. Sıvı fazında (Islak) kaplama yöntemleri.....	6
1.2.2. Buhar fazında (Kuru) kaplama yöntemleri.....	8
1.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Çeşitleri .....	12
1.3.1. Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD) .....	13
1.4. CVD Polimer Kaplamaların Ticarileştirilmesi.....	16
1.4.1. Öncül gazlar ve proses.....	17
1.4.2. Uygulama hususları ve pazar.....	21
1.5. Geniş Alanda CVD Uygulamaları .....	24
1.6. Ticari CVD Polimer Kaplama Sistemleri .....	25
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>28</b>
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>32</b>
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	32
3.2. Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar .....	33
3.3. Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme (iCVD) Sistemi.....	34
3.3.1. Vakum pompası ve soğutucu.....	34
3.3.2. Reaktör ve monomer besleme sistemi .....	35
3.3.3. Kontrol sistemi .....	36
3.4. Deneysel Prosedür.....	39

3.5. Geniş Alanda Poli (2-Etilheksil Akrlat) (PEHA) Kesikli iCVD Yöntemi ile Sentezi .....	41
3.6. Geniş Alanda Poli (2-Etilheksil Akrlat-co-Etilen Glikol Dimetakrlat) (P(EHA-co-EGDMA)) Kesikli iCVD Yöntemi ile Sentezi .....	42
3.7. Karakterizasyon Çalışmaları .....	43
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>45</b>
4.1. PEHA ve P(EHA-co-EGDMA) İnce Filmlerin Kaplama Hızları .....	45
4.2. PEHA ve P(EHA-co-EGDMA) İnce Filmlerinin Kimyasal Yapısı.....	49
4.3. PEHA ve P(EHA-co-EGDMA) Filmlerinin Kimyasal ve Termal Dayanıklılığı. 53	
4.4. Geniş Alanda Kaplanan PEHA'nın Homojenliği .....	56
4.5. Maliyet ve Verimlilik Analizi .....	57
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>59</b>
5.1 Sonuçlar.....	59
5.2 Öneriler .....	59
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>60</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>64</b>



## SİMGELER VE KISITLAMALAR

### Simgeler

mtorr	: Militorr
sccm	: Dakika başına standart kübik santimetre
dk	: Dakika
°C	: Santigrat
nm	: Nanometre
$P_m$	: Monomerin kısmi basıncı
$P_{sat}$	: Doyma buhar basıncı

### Kısaltmalar

CB	: Kesikli (Close Batch)
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
CF	: Sürekli Akışlı (Continuous Flow)
EGDMA	: Etilen glikol dimetakrilat
HWCVD	: Sıcak Filament Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
iCVD	: Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme
iPECVD	: Başlatıcılı Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
$I_2$	: Başlatıcı
$I^*$	: Başlatıcı türlerin serbest radikalleri
M	: Monomer
MFC	: Kütle Akış Kontrolcüsü
oCVD	: Oksidatif Kimyasal Buhar Biriktirme
PEHA	: Poli (2-etilheksil akrilat)
PLC	: Programlanabilir Mantıksal Denetleyici

PVD : Fiziksel Buhar Biriktirme  
TBPO : Tert-butil peroksit  
VDP : Buhar Biriktirme Polimerizasyonu



## 1. GİRİŞ

Polimerik ince film kaplamalar; bir malzemeye, yüzey veya yığın özelliklerini değiştirmeden fonksiyonel özellikler kazandırılabilir. Polimerik ince film uygulamalarına, kirlenme önleyici kaplamalar, nano boyuttaki parçacıklarının kapsüllenmesi, sıcaklık ve pH gibi uyarılara duyarlı ince filmler, süperhidrofobik yüzeyler, anti-bakteriyel kaplamalar ve membran ayırmaları örnek verilebilir. Fonksiyonel polimerik ince film üretim teknikleri iki ana bölüme ayrılabilir. Bu üretim teknikleri, sıvı fazı ve buhar fazı teknikleridir. Sıvı faz teknikleri basit olmalarına ve genellikle herhangi bir özel ekipmana ihtiyaç duymamalarına rağmen bu tekniklerde kullanılan çözücüler altta yüzeylerine zarar verebilmektedirler. Ayrıca, sıvıların yüzey gerilimi nedeniyle altta yüzeylerinde homojen ve açı korur (konformal) ince filmler elde etmek zordur. Buhar fazı teknikleri ise çözücü içermeyen, çevre dostu ve tek aşamalı bir yöntemdir. Buhar fazı tekniklerine örnek olarak fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleri verilebilir.

CVD, çeşitli polimerik ince filmlerin çeşitli altlıklar üzerine kaplanması için kullanılan önemli bir tekniktir. Bu nedenle bu yönteme gerek akademide gerekse endüstride oldukça ilgi duyulmaktadır. CVD yöntemiyle sentezlenen polimerik ince filmlerin kimyasal yapısı, morfolojisi ve kaplama hızlarının kontrolü sağlanabilmektedir. Bu gibi kontroller CVD yöntemini diğer yöntemlere göre avantajlı kılan özelliklerdir. Ayrıca reaktör geometrisinin tasarımı, aktivasyon kaynağının seçimi ve kaplama parametrelerinin uygun şekilde ayarlanmasıyla, istenilen herhangi bir özellik, yüksek veya düşük kaplama hızları, yüksek yapısal kontrol, açı korur, homojenlik vb. gibi özellikler CVD ile sağlanabilmektedir. Fonksiyonel polimerik ince filmler çeşitli CVD yöntemleriyle sentezlenebilmektedir. Bu yöntemlerin bazıları plazma destekli CVD (PECVD), sıcak filament destekli CVD (HWCVD), başlatıcılı CVD (iCVD), oksidatif CVD (o-CVD) ve foto başlatıcılı CVD (piCVD)'dir. iCVD yöntemi HWCVD yöntemine çok benzemektedir. Her iki teknikte de reaksiyonların başlatılması için ısıtılmış filamentler kullanılmaktadır. iCVD yönteminde, HWCVD'den farklı olarak "başlatıcı" adı verilen buhar fazındaki moleküller monomer buharlarıyla birlikte reaktöre beslenmektedir. Başlangıçta iCVD tekniği, PECVD yönteminde kullanılan monomerlerin fonksiyonel kısımlarının parçalanması ve hassas altta yüzeylerinde istenmeyen sorunları ortadan kaldırmak için geliştirilmiştir. Reaktöre beslenen başlatıcı molekülleri, reaktör

içerisinde bulunan ısıtılmış filament tellerinin yakınında veya yüzeyinde radikallerine ayrılmaktadır. Reaktör içerisinde oluşan radikaller daha sonra soğutulmuş alttaş yüzeyine doğru hareket etmektedir. Alttaş yüzeyi monomer adsorpsiyonunun gerçekleşmesi için soğutulmaktadır. Soğutulmuş alttaş yüzeyindeki monomerler ile radikaller arasında alttaş yüzeyinde serbest radikal polimerizasyonu gerçekleşmektedir. Bunun sonucunda ise alttaş yüzeyinde polimerik ince film oluşmaktadır. Polimerik ince film sentezinde yüksek ısı, plazma ve çözücü kullanılmadığı için herhangi bir alttaş üzerinde (kâğıt, cam, pet, elektronik kartlar, kumaş vb.) açı korur ve homojen polimerik ince filmlerin sentezi mümkündür.

Literatürde iCVD ile ilgili birçok çalışma vardır. Bu çalışmalarda çeşitli yüzeyler üzerine hidrofobik, hidrofilik, hidrojel, fonksiyonelleştirme, zwitteriyonik (hem pozitif hem negatif yük içeren polimerler), nano yapışkan, anti-mikrobiyel gibi birçok farklı tipte polimerik ince filmler sentezlenmiştir. iCVD reaktörleri öncül gazların akış şekline göre klasik sürekli akışlı (CF) iCVD ve kesikli (CB) iCVD olarak ikiye ayrılmaktadır. Klasik iCVD reaktörlerinde öncül gazlar sürekli olarak reaktöre beslenilmektedir ve bu sistemler sürekli akış reaktörleridir. Bu reaktörlerde reaksiyona girmemiş öncül gazlar veya reaksiyon sonucunda oluşmuş yan ürünler vakum pompası yardımıyla işlem boyunca sürekli olarak ortamdaki uzaklaştırılmaktadır. Kesikli iCVD reaktörlerinde ise öncül gazlar istenilen miktarlarda reaktöre beslenilmektedir. İstenilen miktarlara ulaşıldıktan sonra öncül gazların akışları kesilmektedir. Reaksiyona girmemiş öncül gazlar ve yan ürünler vakum pompası yardımıyla ortamdaki uzaklaştırılmaktadır. Kesikli reaktörler katma değeri yüksek ürünlerin (savaş uçakları, savunma sanayi ürünleri, havacılık sanayi ürünleri, otomotiv sanayi ürünleri ve CNC sanayi ürünleri) üretimi için uygundur ve kararsız koşullar altında çalışmaktadır. Ancak sürekli akış reaktörler ise çoğunlukla kararlı koşullar altında çalıştırılır ve büyük ölçekli üretimler için uygundur. Kesikli reaktörlerin birçok avantajı vardır. Örneğin tek bir reaktör kullanılarak, reaktör içerisindeki numuneyi değiştirmeden ve reaktör kapağını açmaya gerek kalmadan bir dizi farklı işlem gerçekleştirilebilmektedir. Klasik iCVD reaktörleri sürekli akış reaktörleri olmasına rağmen iCVD işleminde kaplanmış alttaşların çıkartılması ve farklı çalışmalar arasında yeni alttaşların reaktör içerisine koyulması nedeniyle kesikli veya yarı kesikli olduğu düşünülebilir. Klasik iCVD reaktörü ile yapılan her çalışmadan sonra öncül gazların akışı kesilir, vakum kırılır ve reaktör kapağı açılarak alttaş değiştirme işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu işlemler klasik iCVD reaktörlerinin dezavantajlarından.

Bununla birlikte, klasik iCVD yönteminde kullanılan kimyasal miktarı kesikli iCVD yönteminden çok daha fazladır. Bu farkın sebebi, klasik iCVD yönteminde monomer akış hızını belirlemek için kalibrasyon yapılması ve kaplama boyunca monomerin sisteme sürekli beslenmesidir. Bu işlem yüksek seviyelerde monomer tüketimine sebep olmaktadır. Klasik iCVD yönteminde en büyük işletme giderlerinden biri monomer tüketimidir. Monomer tüketiminin fazlalığı ve öncül gazların kalibrasyonu sırasında geçen süre sürekli akışlı iCVD sistemi için önemli bir dezavantajdır.

Bu çalışmanın amacı, poli (2-etilheksil akrilat) (PEHA) ve poli (2-etilheksil akrilat-co-etilen glikol dimetakrilat) (PEHA-co-EGDMA) ince filmlerini geniş alanda kesikli iCVD reaktöründe sentezlemektir. PEHA, düşük camsı geçiş sıcaklığından dolayı kaplama uygulamalarında yaygın olarak kullanılan akrilat ailesinin önemli bir üyesidir (Şakalak ve Karaman, 2019). PEHA, basınca duyarlı yapıştırıcılar üretmek için poli (metil metakrilat) (PMMA) ve poli (akrilik asit) (PAA) gibi diğer akrilatlarla kombinasyon halinde kullanılabilir (Benedek ve Feldstein, 2008). iCVD homopolimerleri genellikle doğrusal olarak yapılandırılmış polimerlerdir ve bu nedenle dayanıklı değildirler. Dayanıksız homopolimerler birçok uygulama alanı için elverişsizdir. Bu dayanıksızlığı ortadan kaldırmak için çapraz bağlayıcılar kullanılarak güçlü çapraz bağlı iCVD filmleri üretilebilmektedir (Yılmaz ve ark., 2020). Çapraz bağlı kopolimerler, yüksek dayanıklılıkları ve kararlı özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanı için uygundur. Bu çalışmada reaktör olarak yatay, silindirik ve paslanmaz çelik vakum tankı kullanılmıştır. Endüstriyel vakum uygulamalarında silindirik reaktörler yaygın olarak kullanılmaktadır. Silindirik reaktörlerin kullanılmasının sebebi yükleme ve boşaltmanın kolay sağlanması, kolay temizlenebilmesi ve dikdörtgen reaktörlere kıyasla daha düşük üretim maliyetlerinde olmasıdır. Kullandığımız büyük ölçekli iCVD reaktörü sürekli akış modunda çalıştırılırsa hem akış hızının ayarlanması hem de reaktörün kaplama basıncına ulaşma süresi göz önüne alındığında monomer tüketimi ve zaman kaybı çok yüksek olması beklenebilir.

### **1.1. Polimerik İnce Filmler**

Polimerler, monomer adı verilen birçok küçük molekülden oluşmaktadır. Günlük hayatta kullandığımız birçok ürün monomerlerin birbirine bağlanarak uzun zincirler oluşturması sonucu oluşmaktadır. Polimerler uzun yıllardır hayatımızda yaygın olarak

kullanım alanı bulmuş olsa da 2. Dünya savaşına kadar polimerin ne olduğu insanlar tarafından bilinmiyordu. Uygur bir yaşam için gerekli olan eşyaların üretimi için çok az malzeme vardı. Çelik, cam, ahşap, taş, tuğla ve beton gibi malzemeler yapıların inşaatında kullanılmıştır. Pamuk, ahşap ve birkaç tarımsal üründe giyim ve kumaş üretimi için kullanılmıştır (Namazi, 2017). Üretilen ürünlere olan yoğun talepler yeni malzemelerin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Ortaya çıkan bu yeni malzemeler polimerlerdir ve günümüz yaşam tarzı üzerindeki etkileri oldukça büyüktür. Polimerlerden yapılan ürünlere neredeyse her alanda rastlamak mümkündür: sentetik elyaftan yapılmış giysiler, polietilen bardaklar, fibreglasslar, naylon rulmanlar, plastik torbalar, polimer bazlı boyalar, epoksili yapıştırıcılar, poliüretan köpük yastıklar, silikon kalp kapakçıkları ve teflon kaplı pişirme kapları bunlardan bazılarıdır.

“Polymer” kelimesi “birçok” anlamına gelen klasik Yunanca’da poly’den ve “parçalar” anlamına gelen meres kelimesinden türetilmiştir. Polimerler çok büyük molekül ağırlığına sahiptir (10000-1000000 g/mol arasında) ve genellikle kovalent bağlarla birbirine bağlanan birkaç yapısal birimden oluşmaktadır. Polimerler, monomerlerin kimyasal reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir. Monomerler, polimer zincirini oluşturmak için uygun tipte veya aynı tipteki başka bir molekülle reaksiyona girme yeteneğine sahiptir. Doğada bu işlem doğal polimerlerin oluşumuyla sonuçlanırken, sentetik polimerlerde ise söz konusu proses insanlar tarafından gerçekleştirilmektedir (Namazi, 2017).

Polimerler dünyanın varlığından beri (örneğin selüloz, nişasta ve doğal kauçuk) hep çevremizde olmuştur. Hem doğal hem de sentetik polimerler insan yaşamını kolaylaştırmasıyla dikkat çekmektedir. İnsan yapımı polimerik malzemeler 19. yüzyılın ortalarından beri incelenmektedir. Bugün polimer endüstrisi hızla gelişmeye devam etmektedir. Şu anda polimer endüstrisi bakır, çelik, alüminyum ve diğer bazı endüstrilerden daha büyük hala gelmiştir. Polimerler ilaç, beslenme, iletişim, ulaşım, sulama, giyim, binalar, otoyollar vb. gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Aslında, sentetik ve doğal polimerler olmadan insan hayatını hayal etmek zordur. Sürekli artan teknolojik dünyamızda bilim gıda, temiz ve bol su, hava, enerji ve sağlık gibi kritik sorunlara çözüm sağlamada önemli bir rol oynamaktadır.

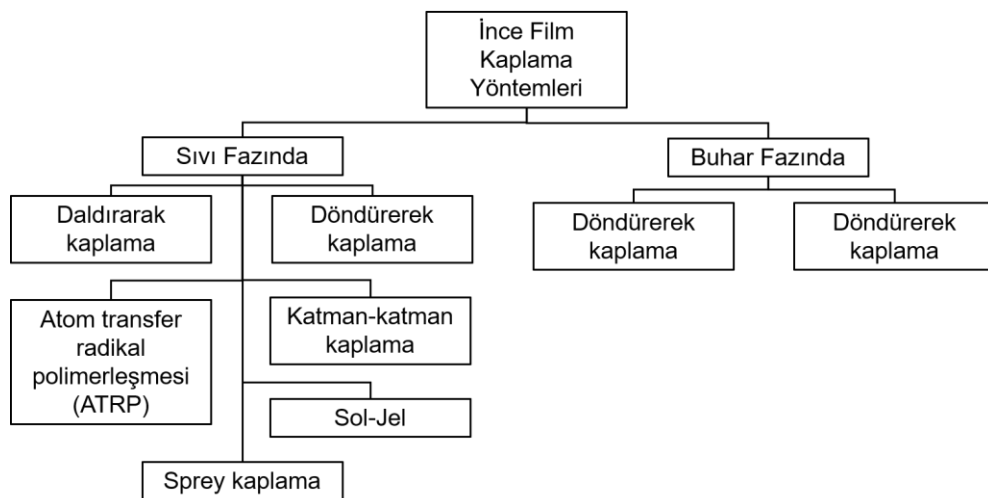
Polimerlerle ilgili araştırma ve geliştirme projelerinde birçok bilim dalından yararlanılmaktadır. Malzeme mühendisleri, kimyagerler, kimya mühendisleri, fizikçiler, tekstil mühendisleri, makine mühendisleri ve diğer bilimsel alanlar polimer konusunda

çalışmaktadır. Buna ek olarak, biyotıp, moleküler biyoloji, biyokimya ve biyofizik polimerlerin ve polimer kimyasının gelişiminde önemli rol oynayan alanlardır. Bu alanlar polimerin özel bir disiplinlerarası veya kimya dalı olmadığını göstermektedir. Polimerler kimyanın bazı bölümlerini ve diğer bazı bilimsel alanları da kapsayabilecek özel ve geniş bir disiplindir (Chanda ve Roy, 2008). Polimer kimyası, diğer tüm araştırma alanlarından daha fazla kimya, biyoloji, fizik, malzeme, mühendislik ve hatta tıbbın tüm dallarıyla kesişen bir alandır (Namazi, 2017).

Polimerler uzun zamandır çok çeşitli endüstri problemlerini çözme potansiyeli nedeniyle uluslararası alanda büyük ilgi uyandırmıştır. Son zamanlarda polimerik ince film yapıstırıcılar, sensörler, detektörler ve litografiden organik ışık yayan diyotlara kadar çeşitli organik malzeme tabanlı cihazlarda önemli rol oynamaktadır. Polimerik ince filmler esnek kimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı birçok pratik uygulamada tercih edilmektedir.

## 1.2. İnce Film Kaplama Yöntemleri

Geçtiğimiz yüzyılda yüksek performanslı malzemelere olan talebin artmasıyla birlikte yüzey modifikasyonu alanında büyük bir ilerleme olmuştur. Bir malzemenin yüzeyine yeni özellikler kazandırmak için yeni tekniklerin geliştirilmesi konusunda önemli sayıda çalışmalar yapılmıştır. Bu yöntemler sıvı fazında (ıslak) ve buhar fazında (kuru) ince film kaplama yöntemleri olmak üzere iki ana bölüme ayrılmaktadır. Bu yöntemlerin sınıflandırılması şematik bir şekilde Şekil 1.1'de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. İnce film kaplama yöntemleri

### 1.2.1. Sıvı fazında (Islak) kaplama yöntemleri

Sıvı fazında kaplama yöntemlerinde, sıvı halde bulunan çeşitli kimyasallar bir malzeme yüzeyine uygulanarak yüzeyde fiziksel veya kimyasal modifikasyonlar yapılmaktadır. Islak yöntemde sıvı bir kimyasalın yüzeye uygulanması kolay ve genellikle özel ekipman gerektirmemektedir. Islak kaplama yöntemleri olarak bilinen sprey ve boyama yöntemleri çoğunlukla geniş alanda kaplama yapmak için tercih edilirken, daldırarak kaplama, elektro kaplama, spin kaplama, katman-katman kaplama, çözücü dökümü veya doktor bıçağı teknikleri çoğunlukla küçük alanlarda ve özel amaçlar için kullanılmaktadır. Birçok çözücü bazlı işlem türü arasında, aşağıdakiler hem endüstriyel hem de araştırma uygulamaları için büyük ilgi görmektedir.

#### 1.2.1.1. Sol-Jel yöntemi

Sol-jel tekniği, yüksek saflıkta seramikleri sıvı fazda sentezlemek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ayrıca farklı alttaşlar üzerinde fonksiyonel ve yüksek kaliteli kaplamaların hazırlanmasına izin vermektedir. Prosesin temeli, organometalik öncüllerin, özellikle metal alkoksitlerin hidrolizi ve yoğunlaşmasına dayanmaktadır. Sol-jel yönteminde ilk adım, metal alkoksitin hidrolizi ile başlamaktadır. İkinci aşama ise hidrolize uğramış ürünlerin hem kendisiyle hem de reaksiyona girmemiş öncülerle birlikte yoğunlaştırılmasıdır. Bu yöntemde öncülerin türü, pH'sı, su içeriği ve kurutma koşulları gibi parametreler sentezlenen ürünü büyük ölçüde etkilemektedir. Kaplama teknolojisinde sol-jel yöntemi, düşük sıcaklıkta çalışma, ayarlanabilir kalınlık ve yüksek optik kalite gibi birçok avantaja sahiptir. Sol-jel işlemi sıvı bazlı bir proses olduğundan dolayı sol-jel bazlı solüsyonlar için farklı kaplama teknikleri kullanılabilir. Bu kaplama teknikleri arasında döndürerek kaplama, daldırılmalı kaplama, sprey kaplama ve rulodan ruloya (roll to roll) kaplama örnek verilebilir. Örneğin ince ve homojen filmler hazırlamak için döndürerek kaplama yöntemi tercih edilirken daha kalın filmler için daldırarak kaplama yöntemi tercih edilebilir. Rulodan ruloya kaplama yöntemi ise geniş alanda kaplamalar için kullanılan bir yöntemdir. Metal endüstrisinde korozyon koruyucu kaplamalar için sol-jel bazlı kaplamalar yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca sol-jel yöntemiyle elektronik ve yüzey teknolojisi alanında fonksiyonel kaplamalar yapılmaktadır (Wang ve Bierwagen, 2009).



### **1.2.1.2. Döndürerek kaplama yöntemi**

Döndürerek kaplama, düz yüzeylere organik materyallerin homojen bir şekilde kaplanmasında ve ince filmlerin üretiminde kullanılan bir yöntemdir (Lawrence, 1988). Döndürerek kaplama tekniğiyle nanometre ile mikrometre kalınlıkları arasında düzgün ince filmler kaplanabilir. Döndürerek kaplama işleminde alttaşın dönmesiyle birlikte merkezkaç kuvveti sayesinde kaplanacak sıvı merkezden dışa doğru uzaklaştırılır. Daha sonra sıvı buharlaştırılarak ince film oluşmaktadır. Bu yöntemle homojen ve düzgün kaplamalar gerçekleştirilebilir. Ayrıca viskoz kuvvet ve yüzey gerilimi, yüzeyde düzgün kaplamanın gerçekleşmesini sağlayan parametrelerdir. Döndürerek kaplama sıvı dağıtımı, döndürme, kararlı sıvı çıkışı ve buharlaşma gibi birkaç aşamadan oluşmaktadır. Döndürerek kaplamanın avantajları çok ince ve homojen kaplamalar yapılmasıdır, dezavantajı ise geniş alanda ince film kaplamaların zor olmasıdır (Sahu ve ark., 2009; Mishra ve ark., 2019).

### **1.2.1.3. Daldırarak kaplama yöntemi**

Daldırarak kaplama yöntemi ince film kaplamak için kullanılan en eski, en yaygın, en kolay ve en hızlı yöntemlerden biridir. Alttaş bir solüsyona batırılır ve solüsyon viskoz sürüklenme, yerçekimi kuvveti ve kılcal yükselmenin etkisiyle doğal ve homojen bir şekilde alttaşın yüzeyine yayılmaktadır. Alttaş solüsyona daldırıldıktan belli bir süre sonra sabit hızda dikey olarak geri çekilmektedir. Bu işlemden sonra kaplamayı katılaştırmak için buharlaştırma işlemi gerçekleştirilir (Mishra ve ark., 2019). Daldırarak kaplama yönteminin avantajları; uygulanabilirliğinin basit olması, kalın kaplamaların elde edilmesi, tüm şekillere ve boyutlara uygulanabilmesidir. Daldırarak kaplama yönteminin bazı dezavantajları da vardır. Bu dezavantajlar film kalınlığının homojen olmaması, sıvıyla temas edilmesi istenilmeyen malzemelere bu yöntemin uygulanamaması ve düşük kalınlıklarda filmlerin elde edilmesinin zor olmasıdır (Gürsoy ve Karaman, 2016).

#### 1.2.1.4. Sprey kaplama yöntemi

Endüstride, karmaşık şekilli polimerik alttaşların kaplanması için sprej kaplama yöntemi kullanılmaktadır (Steele ve ark., 2009). Ayrıca sprej kaplama yöntemi araç gövdelerinin boyanmasında da yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu yöntemde sıvı kaplama malzemesini alttaş yüzeyine püskürtmek için bir cihaz kullanılmaktadır. Sıvı kaplama malzemesi sprej ön kafasında atomize edilmektedir. Sistem, sıvıyı nozülde küçük püskürtme damlacıklarına ayrıştırması için hava ile basınçlandırılmaktadır. Kaplama kalitesi ıslatma davranışına, yüzey özelliğine, püskürtme mesafesine, kaplama hızına, damlacık boyutuna ve püskürtülen katman sayısına bağlıdır (Mishra ve ark., 2019). Püskürtmeli kaplama yöntemiyle daha az kaplama solüsyonu kullanılsa da bu yöntemde film kalınlığının homojenliğini kontrol etmek oldukça zordur (Faure ve ark., 2013).

#### 1.2.2. Buhar fazında (Kuru) kaplama yöntemleri

Buhar kaplama yönteminde alttaş yüzeyine herhangi bir çözücü temas etmemektedir. Islak tekniklere göre belirli avantajları vardır. İlk olarak, ıslak kimyasallara uyumlu olmayan malzemeler alttaş olarak kullanılabilir. Buhar kaplama tekniği kullanarak ıslak yöntemle göre çok iyi homojen ve açılı koruyucu kaplamalar yapmak mümkündür. Sıvıların yüzey geriliminden dolayı ıslak yöntemde sıvılar, alttaşların girintili çıkıntılı kısımlarına ulaşması zor olmaktadır. Bu nedenle kaplamanın açılı koruluk derecesi düşük olmaktadır. Genellikle buhar kaplama yöntemleri, reaktif veya inert taşıyıcı gazların bulunduğu vakum koşullarında gerçekleştiği için kaplanan filmler oldukça saftır. Islak yöntemde kullanılan çözücüler kaplamalarda safsızlıklara neden olmaktadır. Bu da birçok uygulamalarda saf olmayan filmlerin üretilmesiyle sonuçlanmaktadır. Buhar kaplama teknikleri ikiye ayrılmaktadır. Bu teknikler, fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) teknikleridir.

PVD yöntemi genellikle yüksek vakum ortamında gerçekleşmektedir. Kaplanacak malzemenin buharı genellikle evaporasyon, püskürtme veya ablasyon yöntemiyle oluşturulup yüksek vakum ortamında bulunan alttaş üzerine yoğunlaştırılmaktadır. Buharlaştırma ve buharlaşan malzemenin alttaş üzerine yoğunlaşması fiziksel bir işlemdir. CVD tekniğinde ise buhar fazında kimyasal aktif türler oluşmaktadır.

Buhar fazındaki kimyasal türler, buhar fazında veya alttaş yüzeyinde kimyasal reaksiyonlar oluşturarak alttaş yüzeyine kaplanmaktadır. Çizelge 1.1’de buhar kaplama yöntemlerinin sınıflandırılması gösterilmektedir.

**Çizelge 1.1.** Buhar kaplama yöntemlerinin sınıflandırılması (Gürsoy ve Karaman, 2016)

<b>Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)</b>	<b>Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)</b>
Temel PVD	Atmosferik Termal CVD
Gelişmiş PVD	Düşük Basınçta CVD
Buharlaşıma Birikimi	Plazma Destekli CVD
Püskürtme Birikimi	Sıcak Telli CVD
Reaktif Buharlaşıma	Başlatıcılı CVD
Reaktif Püskürtme	Foton kaynaklı CVD
Reaktif İyon Kaplama	Oksidatif CVD

### 1.2.2.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

PVD, katı bir kaynaktan bir malzemenin atomlarının veya moleküllerinin yüksek vakum altında buharlaştırıldığı ve bir alttaş üzerinde yoğunlaştığı ince film kaplama yöntemidir. PVD işlemleri, çeşitli alttaşlar üzerine metal, alaşım, metal oksit ve bazı kompozit malzemelerden oluşan filmleri kaplamak için kullanılabilir. Ayrıca PVD yöntemi endüstriyel olarak geniş bir şekilde kullanılan bir işlemdir. PVD yöntemiyle elde edilen ince filmler optik, elektronik, mekanik veya kimyasal olmak üzere çeşitli endüstriyel uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Helmersson ve ark., 2006; Selvakumar ve Barshilia, 2012). PVD ile kaplanan filmlerin kalınlıkları birkaç nanometreden mikrometre ölçeğine kadar değişebilir. Ancak, üst üste kaplama yöntemi kullanılarak çok daha kalın filmler elde etmek mümkündür (Sproul, 1994). PVD sistemlerinde kaplama hızı buharlaşma kaynağı, hazne (chamber) geometrisi ve malzeme özellikleri gibi birçok faktöre bağlıdır.

Diğer kaplama yöntemleriyle karşılaştırıldığında PVD işlemi birçok avantaj sunar:

- Yüksek kaplama hızı elde edilebilir.
- Hassas kalınlık kontrolü sağlanabilir.
- Özel ve geliştirilmiş film özellikleri elde edilebilir (yüksek sertlik, aşınma ve korozyon direnci, düşük sürtünme, spesifik optik veya elektriksel özellikler).

- Polimerler gibi sıcaklığa duyarlı malzemelerde dahil olmak üzere neredeyse her türlü alttaş kullanılabilir.
- Elektro kaplama ve boyama gibi geleneksel ıslak kaplama yöntemlerine göre çevre dostudur.

PVD'nin dezavantajları şunlardır:

- Vakum odası, pompa, soğutma sistemi vb. gibi spesifik ve maliyetli ekipmanlar gereklidir.
- Genellikle kaplanan malzemenin her bir yüzeyi ayrı ayrı kaplanmalıdır.
- Bazı malzemelerin kimyasal yapılarında değişiklik yapılmadan buharlaştırılmaz.

#### 1.2.2.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

CVD, katı bir film oluşturmak için gaz türlerinin alttaş yüzeyi yakınında veya üzerinde reaksiyona girmesi işlemidir. CVD tekniği çok yönlüdür ve bu yöntemle ince film kaplamalar, lifler ve toz üretimi yapmak mümkündür. CVD yöntemi mikro-elektronik, optik, optoelektronik, havacılık endüstrilerinde ve birçok aşınmaya dirençli parçaların imalatında kullanılmaktadır (Sherman, 1987). Günümüzde CVD uygulamaları sürekli olarak artmaktadır. CVD pazar değeri 2018 yılında 25 milyar \$'dır. Bu değer 2026 yılında ise 53 milyar \$'ı aşması beklenmektedir (Anonymous, 2020). CVD'nin en eski uygulamaları on sekizinci yüzyılın başlarına dayanmaktadır. Endüstride CVD yönteminin ilk uygulamaları metallerin inceltilmesi, saflaştırılması, aşındırılması ve korozyona dirençli kaplamalardır (Pierson, 1999). Bu tür CVD uygulamaları hala endüstriyel olarak önemlidir. Ancak yarı iletken ve havacılık endüstrilerindeki gelişmeler ve yüksek performanslı kaplamalara olan ihtiyaçtan dolayı yeni çalışmalar yapılmaktadır.

CVD işlemi atomik ve moleküler yapıda gerçekleşmektedir; yani kaplanan malzemeler atomlar ve moleküllerdir. Bu yöntemde faz değişimi (buharlaştırma, yoğunlaşma, süblimasyon, vb.), difüzyon, ısı, kütle transferi vb. gibi birçok işlem PVD ile ortak özelliğe sahiptir. Ancak CVD yönteminde kaplama sırasında kimyasal reaksiyonlar oluşmaktadır. Örneğin kaplama işleminde öncül moleküllerinin kimyasal bağları parçalanır ve ortaya çıkan atomlar veya moleküller katı bir malzemeler üretmek için yeniden birleşirler ve bu işlemler sırasında kimyasal reaksiyonlar oluşmaktadır.

CVD süreçleri PVD tekniğiyle karşılaştırıldığında bazı avantajlar sahiptir. Örneğin, CVD işlemleri genellikle orta vakum koşullarında gerçekleşmektedir. Bazı

durumlarda, atmosferik basınçta CVD de mümkündür. Bu nedenle, CVD işleminde yüksek veya ultra yüksek vakum donanımları gerekmemektedir. CVD yönteminde yatırım, işletme ve bakım maliyetleri PVD ile kıyaslandığında daha düşüktür. Çoğu CVD işleminde, kaplamalar alttaş yüzeyine kimyasal olarak bağlanmaktadır. Bu nedenle, alttaş yüzeyi ile kaplama arasında güçlü bir bağlanma oluşmaktadır. Kaplama hızı yüksektir ve çok kalın kaplamalar kısa sürede elde edilebilir. Bu nedenle CVD yöntemi, yüksek verimli endüstriyel üretimler için uygundur. CVD yöntemi açı korur bir işlemdir. Karmaşık geometrilere sahip malzemelerin tüm yüzeyleri yüksek homojenlikle tek seferde kaplanabilir. Ancak PVD’de kaplanan malzemelerin her bir yüzeyi ayrı ayrı kaplanmalıdır. CVD yönteminde doğru işlem parametrelerinin seçilmesiyle kaplama bileşimi, kaplama hızı, film açısı korurluluğu ve diğer bazı önemli parametreler kolayca ayarlanabilmektedir. Örneğin, çoğu durumda yüksek kaplama hızları tercih edilse de çok ince kaplamalarda ve hassas kalınlık kontrolü için yavaş bir kaplama hızı istenebilir. Öncül akış hızı, alttaş sıcaklığı, basınç ve sisteme verilen enerji türü film kaplama hızının kontrolünü etkileyen parametrelerdir.

Yukarıda anlatılan avantajların yanı sıra CVD tekniğinin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Örneğin, her alttaş çoğu CVD işlemleri için gerekli olan yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmayabilir. Bu nedenle kaplama sıcaklıkları plazma yardımıyla düşürülebilir. Ancak bu durumda da plazma kullanılmasından dolayı alttaş yüzeyinde hasarlar oluşabilir. CVD işleminde yan ürünler ve kimyasal öncüler genellikle uçucu ve toksik kimyasallardır. Bu nedenle özel güvenlikler, ekipmanlar ve vakum çıkışına özel sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

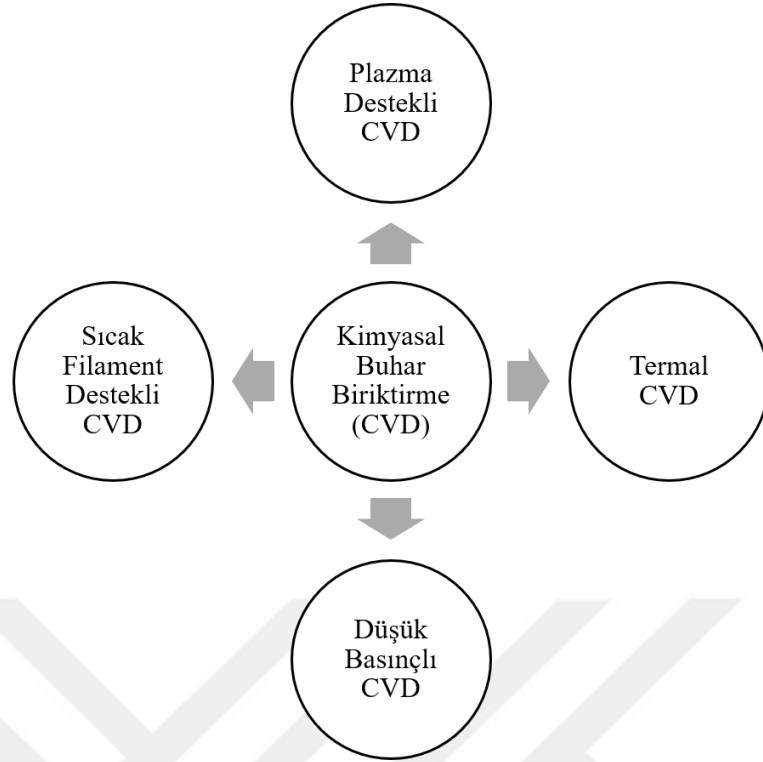
CVD’nin çözücü fazı yöntemlerine göre de birçok avantajı vardır. CVD’nin en önemli avantajı çözücü içermemesidir. Bu nedenle, ıslak sentezle kaplanamayan alttaşlar CVD’de alttaş olarak kullanılabilir (Ma ve ark., 2005). Sol-jel, döndürerek kaplama veya daldırarak kaplama gibi sıvı faz tekniklerinde ince film sentezlemek için kullanılan çözücüler genellikle alttaşlar için zararlı olabilmektedir. Ayrıca kullanılan çözücüler alttaş yüzeyini bozabilir veya hassas alttaşların mekanik özelliklerini değiştirebilir. Ayrıca son zamanlarda çoğu uygulamalar için gözenekli veya desenli yüzeyler üzerine açı korur kaplamalar gerekmektedir (Hausmann ve ark., 2002; Alf ve ark., 2010). CVD yöntemiyle alttaşın geometrisinde bağımsız çok iyi homojen kaplamalar yapılabilmektedir (Chen ve ark., 2016). Islanma ve yüzey geriliminden dolayı sıvı faz tekniğiyle homojen kaplamalar yapmak oldukça zordur. Ayrıca, CVD yöntemiyle

kaplamalar sadece öncül veya taşıyıcı moleküllerin bulunduğu temiz ve vakumlu ortamda gerçekleşmektedir. Bu nedenle, CVD işlemiyle gerçekleşen ince film kaplamaları oldukça saftır. Ancak sıvı faz tekniğiyle yapılan kaplamalarda kullanılan çözücüler kaplamanın saflığını düşürmektedir.

### 1.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Çeşitleri

Kimyasal buhar biriktirme teknikleri reaktör tipine (sıcak duvarlı ve soğuk duvarlı reaktörler), basınca (düşük, atmosferik veya yüksek basınçlı), öncül tipine (metal-organik, polimer vb.) ve enerji girişinin türüne (termal, plazma, iyon ışını, UV destekli vb.) göre farklı türlere ayrılmıştır. Belirli bir CVD çeşidinde kaplama mekanizması diğer türlerden oldukça farklıdır. Bu nedenle kaplanan malzemelerin kaplama hızları, yapısı ve morfolojik özellikleri de birbirinden çok farklıdır. Klasik termal CVD için tipik sıcaklık aralığı 150-1800°C'dir. Ancak plazmalar, iyonlar, fotonlar, lazerler, sıcak filamentler veya özel öncüler kullanılarak geliştirilmiş CVD işlemlerinde kaplama reaksiyonları çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Şekil 1.2'de gösterilen CVD çeşitleri hem endüstriyel hem de araştırma uygulamaları için büyük ilgi görmektedir (Gürsoy ve Karaman, 2016).

Çözelti fazlı sentezlerde polimer zincir büyümesini ve kademeli büyüme mekanizmalarını taklit etmek için çeşitli CVD yöntemleri tasarlanmıştır. Zincir büyüme polimerleri için besleme hattına buhar fazında tek bir çeşit monomer ya da farklı monomerle ile birlikte uçucu bir başlatıcı eklenebilir. Başlatıcılar, termal olarak (başlatıcılı CVD, iCVD) (Coclite ve ark., 2013), UV'ye maruz bırakılarak (foto-iCVD) (Coclite ve Gleason, 2012) veya plazma uyarımı uygulanarak (başlatıcılı plazma destekli CVD, iPECVD) (Pfluger ve ark., 2009) etkinleştirilebilir. Alternatif olarak, yüksek molekül ağırlıklı başlatıcılar alttaşa (yüzey başlatıcılı buhar biriktirme polimerizasyonu (VDP)) önceden uygulanabilir (Chang ve Frank, 1998). iCVD işlemlerinde, filmler 10 nm'den daha düşük kalınlıkta elde edilebilmektedir. Ayrıca, mikrometre kalınlığında filmler kaplamak için de yüksek kaplama hızı koşulları (>1 µm/dk) elde edilebilmektedir. CVD yöntemiyle, karmaşık geometriye sahip bir alttaş üzerine düzgün ve homojen bir şekilde filmler kaplanabilmektedir (Chen ve ark., 2016).



Şekil 1.2. Bazı kimyasal buhar biriktirme çeşitleri

### 1.3.1. Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD)

iCVD, monomer ve başlatıcı türler yardımıyla polimerik ince filmler üretmek için düşük enerjili bir işlemdir. iCVD yönteminde vinil bağları içeren monomerlerin polimerizasyonu başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir (Reeja-Jayan ve ark., 2014). HWCVD, iCVD yöntemini de kapsayan bir yöntemdir ve birbirlerine çok benzemektedir. Hem iCVD hem de HWCVD tekniklerinde, reaksiyon için gerekli enerji ısıtılmış filamentler tarafından sağlanmaktadır. Her iki teknik arasından ki en büyük fark iCVD yönteminde bir başlatıcı kimyasalının kullanımınıdır (Martin ve ark., 2007). Alttaş yüzeyinde herhangi bir hasar olmadan ve karmaşık geometrili alttaşlar üzerine iCVD yöntemiyle uygun kaplamalar yapılabilmektedir (Karaman ve Çabuk, 2012). Bu yöntemde başlatıcı türlerinin kullanılması, polimerizasyonun düşük filament sıcaklıklarında gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır. Böylece alttaşın ve kaplanacak polimerin fiziksel ve kimyasal yapısını değiştirebilen yüksek sıcaklık, plazma ve ışık kaynaklarına gerek duyulmamaktadır (Sarıpek ve Karaman, 2014). Yüksek sıcaklık, plazma ve güçlü ışık kaynaklarının kullanılmaması sayesinde iCVD tekniğinde kullanılan monomerlerin fonksiyonel gruplarının çok yüksek oranda korundukları gösterilmiştir

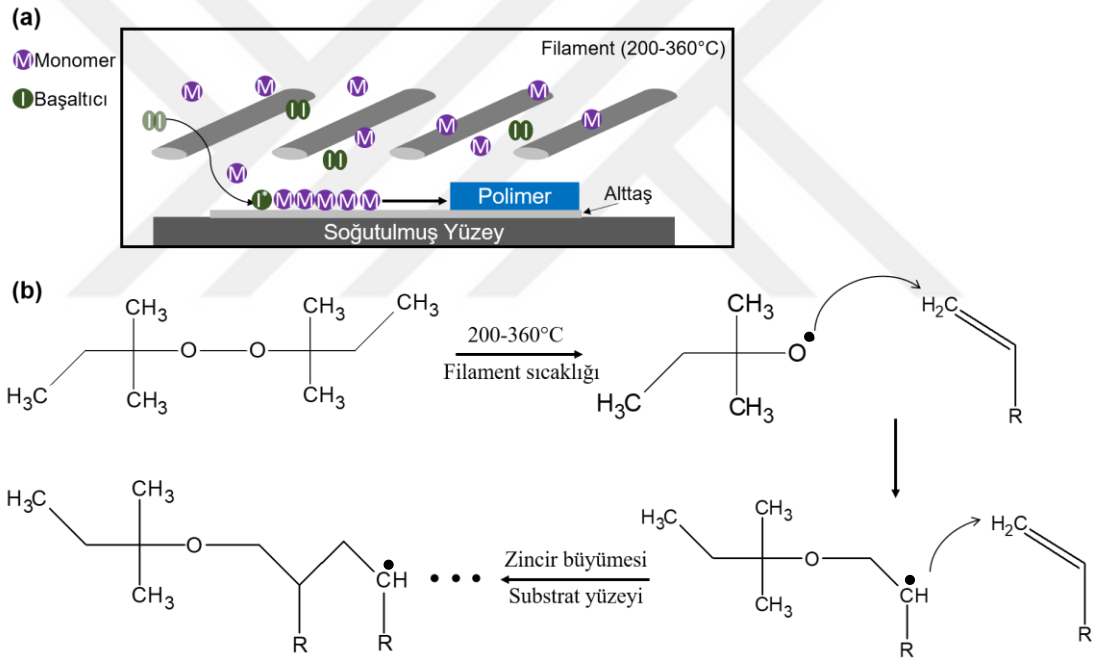
(Mao ve Gleason, 2004; Karaman ve ark., 2008). iCVD reaktörüne iki veya daha fazla monomerin aynı anda reaktöre beslenilmesi sonucunda kopolimer veya terpolimer ince filmler oluşturulabilmektedir (Sarıpek ve ark., 2016). PECVD işlemi, yüksek oranda çapraz bağlı polimerik filmler üretmesiyle bilinir. iCVD işleminde ise çapraz bağlanma derecesi divinil veya trivinil monomerik türler kullanılarak kolaylıkla kontrol edilebilmektedir (Lau ve Gleason, 2008).

iCVD işleminde polimerizasyon mekanizması, çözültü fazlı serbest radikal polimerizasyon mekanizmasına benzemektedir. iCVD’de, zincir büyüme monomerleri (akrilatlar, metakrilatlar, stirenler, vb.) önce buharlaştırılır ve buhar fazında soğuk duvarlı vakum odasına gönderilir. Başlatıcı türler (örneğin organik peroksitler), monomer buharları ile aynı anda beslenir. iCVD reaktörlerinde soğutma plakaları bulunur. Bu soğutma plakalarının üzerinde kaplanacak alttaşlar yerleştirilir. Monomer buharları reaktöre beslendikten sonra monomer molekülleri soğutulmuş alttaş yüzeyine adsorbe edilir. Başlatıcı molekülleri ise yüksek buhar basınçlarına sahip olduklarından dolayı herhangi bir yüzeye adsorpsiyonları pek mümkün değildir. Polimerizasyon hızı, alttaş yüzeyine adsorbe edilmiş monomer miktarına bağlıdır. Alttaş yüzeyindeki monomer konsantrasyonu çeşitli parametrelere bağlıdır. Bu parametreler alttaş sıcaklığı, reaktör basıncı ve başlatıcı/monomer (I/M) akış oranıdır. Örneğin, alttaşın düşük sıcaklıklarda tutulması monomerin adsorpsiyonunu desteklediğinden dolayı alttaş yüzeyinde yüksek kaplama hızları gözlemlenebilir. Ancak, alttaş sıcaklığının çok düşük olması durumunda yoğunlaşmalar gözlemlenebilir. Genellikle, monomer kısmi basıncı ( $P_m$ ) ile alttaş sıcaklığındaki monomerin doyma buhar basıncı ( $P_{sat}$ ) arasındaki boyutsuz oran, belirli bir sıcaklıkta monomerin yüzey konsantrasyonunu ilişkilendirmek için kullanılır (Alf ve ark., 2010). iCVD işlemleri için tercih edilen  $P_m / P_{sat}$  aralığı, 0.3 ile 0.7’dir. Bu aralıkta çalışmak, istenmeyen yoğunlaşmaları engelleyerek homojen bir şekilde film büyümesini sağlar. iCVD işleminde  $P_m / P_{sat}$  değeri kaplama hızını ve homojenliği ayarlamak için önemli bir araçtır.

iCVD yönteminde polimerlerin kaplama hızını, yapısını ve açılı korurluluğunu kontrol etmek için reaksiyon mekanizmalarının net bir şekilde anlaşılması gerekmektedir. Şekil 1.3 (a) ve (b)’de klasik bir vakum reaktöründe iCVD kaplamasının şematik görünümü ve mekanizması sırasıyla gösterilmektedir. Monomer (M) ve başlatıcı ( $I_2$ ) aynı anda reaktöre beslenmektedir. iCVD’de filament sıcaklığı genellikle 200 ile 360°C arasında tutulur ve bu sıcaklık monomerik bir türü etkinleştirmek için yeterince yüksek



değildir. Bu nedenle başlatıcı olmadan bir alttaş yüzeyine belli miktarda kaplama yapmak mümkün değildir. Monomer, ısıtılmış filament bölgesinden geçer ve düşük sıcaklıkta (genellikle 15-50°C) tutulan alttaş yüzeyine adsorbe olmaktadır. Alttaşın birkaç santimetre üzerinde bulunan ısıtılmış filament telleri, başlatıcının termal olarak ayrışmasını sağlamaktadır. Genellikle 200-360°C'deki sıcak filamentlerin üzerinde veya yakınında başlatıcı türlerin serbest radikalleri ( $I^*$ ) oluşmaktadır. Serbest radikallerine ayrılmış başlatıcı türleri alttaş yüzeyine tutunur ve polimerizasyonu başlatmak için adsorbe olmuş monomerlerle reaksiyona girmektedir. Polimerizasyon, çözelti fazı yığın polimerizasyonuna benzer bir şekilde ilerlemektedir. Filament sıcaklığı ve uygun basınç sağlandığı durumlarda monomer ve başlatıcı reaktöre beslendiği sürece film büyümesi devam etmektedir (Martin ve ark., 2007).



**Şekil 1.3.** Klasik iCVD kaplamasının şematik görünümü (a) ve genel iCVD mekanizması (b) (Martin ve ark., 2007)

iCVD yönteminde glisidil metakrilat (GMA) (Mao ve Gleason, 2004), 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) (Chan ve Gleason, 2005) ve perfloroalkil etil metakrilat (Ma ve ark., 2005) gibi birçok vinil monomerler polimerik ince film elde etmek için kullanılmıştır. iCVD yönteminde, monomerlerde bulunan epoksi, amin veya karboksilik asit gibi fonksiyonel gruplar yüksek kaplama hızlarında korunmaktadır. Fonksiyonel grupların korunması nem, sıcaklık veya pH değişikliklerine tepki veren filmler elde etmek

için önemlidir. Çoğunlukla iCVD yöntemiyle sentezlenen vinil polimerleri elektriksel olarak yalıtkanlardır. Ancak, asetilenik bağların kullanılması konjüge edilmiş yarı iletken polimerlerin sentezlenmesini sağlamaktadır. Bu gibi polimerler iCVD yönteminin kullanım alanlarını arttırmaktadır. Bu tür uygulamalarda kullanılan monomerlerin düşük maliyetinden dolayı ticari uygulamalar için çokça tercih edilmektedir (Gleason, 2015).

#### **1.4. CVD Polimer Kaplamaların Ticarileştirilmesi**

CVD polimer kaplamalarının üstün ve esnek özellikleri, onları sadece malzeme araştırmaları için değil aynı zamanda ticari olarak uygulanabilir araçlar haline getirmiştir. CVD polimer kaplamalarının ticari olarak tercih edilmelerinin birçok nedeni vardır. Örneğin bazı durumlarda, ticari ürünün mikro veya nano ölçekli boyutlarda açığı korur olarak kaplanması gerekebilir. CVD ve çözelti polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen polimerlerin kimyasal özellikleri aynıdır. Ancak CVD polimer kaplama yöntemi, çözelti polimerizasyon yöntemiyle mümkün olmayan özellikler sağlamaktadır. Örneğin bir polimer kaplamasında çözünmezlik, farklı morfolojik özellikler veya kaplama kalınlığının çok düşük olması isteniliyorsa (nm boyutunda) bu özellikleri ıslak kaplama yöntemi kullanılarak elde edilmesi zordur.

CVD yöntemi birçok avantaja sahiptir. Ancak CVD prosesleri vakum altında gerçekleştiğinden dolayı birçok karmaşıklık oluşturmaktadır. Bu karmaşıklıklardan dolayı CVD polimer kaplamalarının ticari olarak uygunluğu dikkatli bir şekilde değerlendirilmelidir. Ayrıca CVD polimer kaplamalarında dikkate alınması gereken birçok husus vardır. Bunlardan bazıları pazar, güvenlik ve süreç değişkenleridir. İstenilen kaplama hacmini karşılamak için ne kadar büyüklükte kaplama haznesi gereklidir? Proses yan ürünleri nasıl ve hangi hacimlerde güvenli bir şekilde ele alınacak? Kaplama tesisin neresinde gerçekleşecek? Belirli bir teknik sorunu çözmek için şu anda hangi kaplama çözümleri mevcut? Yeni bir ticari CVD prosesi tasarlanmadan önce tüm bu sorular ve daha fazlası cevaplanmalıdır. Çizelge 1.2'de yeni bir CVD polimer kaplama uygulamasını tam olarak değerlendirmek için dikkate alınması gereken hususlar listelenmektedir. Bu hususlar, bu bölümde ayrıntılı olarak anlatılacaktır. Ayrıca ticari olarak uygulanan ve yüzey kayganlığı için CVD ile geniş alanda kaplanmış politetrafloroetilenin (PTFE) çalışması incelenecektir.

**Çizelge 1.2.** CVD polimerinin ticari olarak değerlendirirken dikkate alınması gereken faktörler (Gleason, 2015)

<b>Ticarileştirme faktörleri</b>	<b>Hususlar</b>
Öncü Gazlar ve Proses	Maliyet Buhar basıncı Toksin Tedarik kolaylığı Sarf malzemeler Kontrol parametreleri Güvenlik sorunları Yan ürünlerin azaltımı
Kaplama Uygulamaları ve Pazar	Malzeme özellikleri Parçaların boyutu Kalınlık Uygunluk testi Boyut ve büyüme İş modeli Dağıtım Süre Gerekli kaplamalar

#### 1.4.1. Öncül gazlar ve proses

Yeni bir CVD polimer uygulamasının ticarileştirilmesinde dikkate alınması gereken birçok faktör arasında ilk sırada öncül gazlar vardır. Verimli ve düşük maliyetli kaplamalar için kullanılan öncül gazlar kaplama bölgesine buhar halinde, sabit hızda ve kararlı bir şekilde gönderilmelidir. CVD polimer kaplamalarında kullanılan öncül gazların uygulamaya göre sürekli değiştiği göz önüne alındığında birçok sorun ortaya çıkmaktadır. Ayrıca kullanılan öncül gazların buhar basınçları düşük olduğunda da zorluklar oluşmaktadır. Laboratuvar ölçekli CVD sistemlerinde yeni bir monomer çalışıldığında ve kullanılan monomerin buhar basıncı düşük olduğunda monomer geleneksel ısıtma yöntemiyle ısıtılarak buharlaştırılmaktadır. Ancak, büyük ölçekli ticari CVD sistemlerinde buhar halinde gerekli olan monomer hacmi için tamamen farklı bir teknolojiye ihtiyaç duyulabilir. Seyreltici bir inert gazın kullanılması, uçuculuğu düşük olan monomerlerin buharlaşmasına yardımcı olabilir. Bu işlem için bubbler gibi basit bir

aparata kullanılabilir. Taşıyıcı gaz bubbler yardımıyla ısıtılan düşük uçuculuktaki monomerden geçirdikten sonra monomer kabının içindeki buharlaştırılmış monomer taşıyıcı gaz sayesinde reaktöre sürekli bir şekilde beslenmektedir. Taşıyıcı gazın kullanılması reaktöre daha fazla monomer akışını sağlamak için itici bir kuvvet oluşturmaktadır (Xu ve Gleason, 2011). Ancak daha büyük hacimli reaktörlerde düşük buhar basınçlı monomer kullanılacaksa, monomeri buharlaştırmak için teknolojik olarak daha gelişmiş çözümler kullanılmalıdır. En etkili çözümlerden biri ise ultrasonik buharlaştırıcı yöntemidir. Bu teknikle monomerlerin hassas ve kontrol edilebilir bir oranda buharlaştırılması sağlanmaktadır. Bu sistemler oldukça etkili olmakla birlikte, buharlaştırılacak monomer başına kaplama sisteminin maliyetine %5-20 eklenerek önemli bir masraf da olabilir.

CVD polimer kaplamalarında kullanılan öncül gazlarla ilgili diğer hususlar ise maliyetleri ve kullanımlarıdır. Küçük ölçekli araştırma uygulamaları için yüksek maliyetli özel kimyasallara erişim kolay olabilir. Ancak günde 10 ile 1000 m<sup>2</sup> arasında kaplama gerektiğinde kullanılan öncül kimyasalların maliyeti kullanımında oldukça sınırlayıcı bir faktör haline gelebilir. Bu gibi sınırlayıcı faktörleri erkenden fark etmek maliyeti daha düşük kaplamalar yapmaya teşvik edebilir. Düşük maliyetli öncüler her zaman tercih edilebilir olsa da sensörler ve tıbbi cihazlar gibi daha yüksek verim gerektiren alanlarda yüksek maliyetli öncülerin kullanımı önemli olabilir. Ayrıca yüksek maliyetli öncülerin, tekstil veya tek kullanımlık tüketici ürünleri gibi büyük hacimli ürünlerde kullanılmamaya dikkat edilmelidir.

Öncül gazların maliyetine ek olarak, kaplamalarda öncül gazların kullanım verimi de işletme maliyeti üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. CVD polimerinin kimyası burada büyük öneme sahiptir. Kaplama koşullarının uygun ayarlandığı durumlarda kararlı ve kaplama bölgesinde uzun süreli radikaller oluşturarak kaplama bölgesindeki öncül gazların büyük çoğunluğu yüksek verimlilikte kullanılabilir. Ancak kaplama bölgesindeki bazı öncül gazların çoğu kaplama sırasında reaksiyona girmeyebilir. Pahalı öncül gazların kullanımında hammadde kaybı kabul edilemez ve kaplama maliyetini düşürmek için proses çıkış gazlarının ayrılması ve geri dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu ek işlemler, CVD polimer kaplama işlemlerinde önemli bir karmaşıklığa ve yüksek maliyetlere sebep olmaktadır.

CVD kaplama işlemlerinde kullanılan monomerlerle ilgili güvenlik ve kullanım sorunları da dikkate alınmalıdır. Kullanılan öncül gazlar zehirli mi? Monomer kaplarına

monomerleri transfer ederken oksijenden izole edilmesi gerekiyor mu? Monomerler depolandığında ne zamanla bozular? Bozulan monomerlerle ilgili güvenlik hususları nelerdir? Tüm bu sorular, yalnızca süreci yürütmekte olan işçilerin güvenliği için değil aynı zamanda iş yapmak istediğiniz bölgedeki yerel, bölgesel ve ulusal otoriteler için de cevaplanmalıdır. Genellikle çalışanların öncül gazlardan etkilenmemesi için gaz kaçağı dedektörleri gibi ek proses ekipmanları gerekebilir.

Proses öncüleri için son bir husus da istenilen uygulama için ne kadar hammaddeye ihtiyaç duyulacağıdır. Maliyeti azaltmak için hammadde toplu olarak satın alınabilir. Bazı durumlarda bir kaplama için kullanılan kimyasallar diğer uygulamalar için de yaygın olarak kullanılan bir kimyasal olabilir. Bu durumlarda, büyük hacimli siparişler nispeten kolay olabilir. Ancak siparişlerde gecikmelerin olmaması için nakliye ile ilgili düzenleyici hususlar erken düşünülmelidir. Bununla birlikte, yeni bir CVD polimer kaplaması ve yüksek hacimde kaplamalar talep edileceği durumlarda ek hususlar uygulanmalıdır. Potansiyel tedarikçilerle kurulacak olan erken bir iletişim üretimi büyütmek için gerekli zamanın daha iyi anlaşılmasını sağlayabilir.

Monomerlerin buharlaştırılması, ticari ölçekli bir CVD polimer kaplama işleminde gerekli olan tek parametre değildir. Monomer kapları ve iğne vanalar gibi temel buharlaşma ve akış hızı kontrol ekipmanları, laboratuvar ölçekli deneyler için uygun olsa da ticari işlemler için daha fazla kontrol ve otomasyon ekipmanlarına gerek vardır. Öncül gazların alıkonma süresi ( $\tau$ ) ve gaz fazı bileşimi, herhangi bir ticari CVD polimer işleminde en önemli iki kontrol parametresidir. Daha uzun alıkonma süreleri genellikle daha yüksek öncül gazların dönüşüm oranlarıyla sonuçlanmaktadır. Böylelikle proses maliyeti düşürülebilir. Ancak, belirli CVD polimer kaplamalarında daha uzun alıkonma süresi yan ürün konsantrasyonlarının artmasına veya daha hızlı gaz fazı reaksiyon oranlarına yol açabilir. Bu faktörler film morfolojisinde istenmeyen değişikliklere sebep olabilir. Öncül gazların kararsız akışlarında veya kararsız proses sıcaklıklarında kaplama gerçekleştiğinde film özelliklerinde değişiklikler gözlenebilir. Alıkonma süresinin dikkatli bir şekilde ayarlanarak ve kütle akış kontrolcüsü kullanılarak gaz fazı bileşiminin kesin kontrolü sağlanabilir.

Buhar bileşimlerinin hassas bir şekilde kontrol edilmesinin yanı sıra sisteme giren ısı enerjisinin ayarı prosesin homojenliğinde ve sürekliliğinde önemli bir rol oynamaktadır. CVD polimer işlemlerinin çoğunda sisteme enerji sağlamak için bir miktar termal girdiye ihtiyaç duyulmaktadır. Monomerlerin buharlaştırılması, serbest radikaller

üretmek için öncülerin termal olarak parçalanması ve filamentlerin ısıtılması gibi gerekli ısı girdileri CVD polimer prosesleri için önemli olmaktadır. Proses sıcaklıklarının, ısıtma profillerinin ve reaksiyon hızlarının her kaplamada farklılık göstermemesi için bunların otomatik bir şekilde ayarlanması gerekmektedir. Ayrıca polimer kaplamalarının uygulandığı yüzeylerin sıcaklıkları da çok önemlidir. Kaplamanın gerçekleştiği yüzey üzerinde adsorbe edilmiş monomerlerin yüzey konsantrasyonu, reaksiyon hızını büyük ölçüde etkilemektedir. Ayrıca monomerlerin yüzey konsantrasyonu, monomerin kısmi basıncının ( $P_m$ ) altta sıcaklığındaki doyma basıncına ( $P_{sat}$ ) oranı ile kontrol edilebilir. Genellikle araştırma ölçekli deneyler için polimer kaplamaları sıcaklığı kolayca kontrol edilebilen, homojen ve termal olarak iletken alttaşlar üzerinden gerçekleştirilir. Ancak ticari olarak kullanılan alttaşların yüzey sıcaklıklarının kontrolünü sağlamak zor olabilir. Tüm bu faktörler polimer kaplamasında kararlı, tekrarlanabilir ve homojen kaplamalar için büyük bir öneme sahiptir. Ticari olarak başarılı bir kaplamanın gerçekleşmesi için kaplama haznesinde değişiklikler olabilir. Ayrıca seçilen bir uygulama için CVD polimer kaplamalarının belirli gereklilikleri vardır ve bu gereklilikleri karşılamak için özel bir kaplama haznesi tasarlanmalıdır.

Bahsetmeye değer özel bir durum ise kopolimerlerin sentezlendiği CVD sistemleridir. Bu sistemlerde başlatıcı türlerin yanı sıra bir veya daha fazla inert taşıyıcı gazla birlikte iki veya daha fazla monomer gereklidir. Bu sistemler daha karmaşık olduğundan dolayı proses kontrolünün hassas bir şekilde ayarlanması oldukça zor olabilir. Örneğin alttaş sıcaklığındaki değişiklikler sadece yüzeydeki monomerlerin konsantrasyonunu değil aynı zamanda monomerlerin buhar basınçlarındaki değişimden dolayı monomerlerin yüzeydeki oranını da değiştirir. Alttaş sıcaklığı iyi ayarlanmadığında, istenmeyen malzeme özelliklerinde bir kaplama gerçekleşebilir ve hatta kopolimer istendiği bir durumda homopolimer sentezlenebilir. Diğer önemli faktör ise öncü gazları taşımak için kullanılan inert gazların oranıdır. Birden fazla düşük uçuculukta monomerler kullanılırsa, monomerlerin istenen kısmi basınçlarını elde etmek için inert taşıyıcı gaz gerekli olabilir. Gaz fazındaki molekülerin çarpışma sayılarının artması partikül büyümesine ve zayıf film özelliklerine yol açabilir. Bu sorunları ortadan kaldırmak için bu sistemlerin proses tasarımında büyük özen gösterilmelidir.

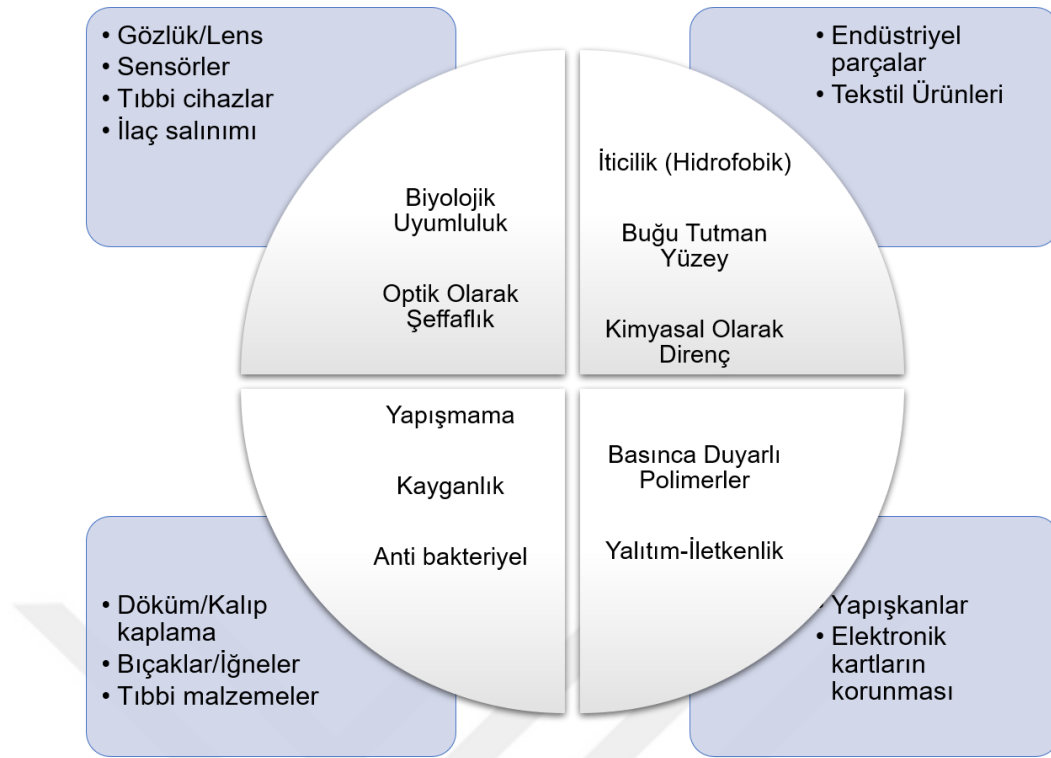
Tüm bu hususların kimler tarafından yürütüleceği de ayrıca düşünülmelidir. Ticari bir işlem için normal bir personelin CVD konusunda yüksek düzeyde teknik eğitime sahip olması muhtemel değildir. Alttaş sıcaklığının etkileri, reaktöre giren termal enerjilerin

ayarlanması, taşıyıcı gaz ile monomerlerin seyreltilmesi gibi birçok hususun normal bir personel tarafından anlaşılması ve sorunların çözülmesi oldukça zordur. Bu nedenle işlemlerin sürekliliğini sağlamak için yüksek derecede otomasyon gereklidir. İşlem sırası, istenilen sıcaklığa gelme süresi, akış hızları ve operatöre dayalı değişiklikleri önlemek için tüm işlemler kullanıcıdan bağımsız olarak kontrol edilmelidir. Ticari olarak CVD polimer kaplama sistemleri ideal olarak tek tuşla ve bilgisayara bağlı olarak çalışan sistemler olmalıdır.

Son olarak ve en önemlisi, CVD polimer kaplama sistemlerinin sağlık, güvenlik ve çevresel etkileri dikkatli bir şekilde analiz edilmelidir. Kullanılan monomerlerin mevcut tehlikelerinin yanı sıra dikkate alınması gereken birçok ek faktör vardır. Kaplama sırasında hangi yan ürünler üretilir? Reaksiyona girmemiş proses gazları nasıl değerlendirilecek? İşlem sırasında oluşan atıklar işlenmemiş olarak serbest bırakılabilir mi veya bu atıklar bir şekilde depolanıp işlenmeli mi? Proses kaçakları nasıl tespit edilecek? Tehlikeli yan ürünler üretilirse, kullanıcılar için hangi güvenlik önlemleri alınmalıdır? Tüm bu hususların yanı sıra personelin güvenliği, çevresel etkileri ve işlemin yapıldığı bölgenin yasal gereklilikleri dikkatli bir şekilde değerlendirilmelidir.

#### **1.4.2. Uygulama hususları ve pazar**

CVD ile ilgili belirli bir polimer kaplaması düşünüldüğünde cevaplanması gereken bazı sorular vardır. Bunların en başında kaplama için gerekli olan malzemenin özelliklerinin ne olması gerektiğidir. Uygulama hususları düşünüldüğünde CVD yönteminin kaplamaya sağlayabileceği özel bir özellik var mı? CVD kaplama tekniğiyle sadece gerçekleşebilen özel bir uygulama var mı? Alttaş hassasiyeti kuru bir uygulama işlemi gerektiriyor mu? Kaplama kalınlığının önemi var mı? Çok sağlam ve çözünmez bir kaplama yapılması mı gerekiyor. Bunların tümü ticari CVD polimer kaplamaları için cevaplanması gereken sorulardır. Daha önce belirtildiği gibi CVD polimer kaplamalarının ticari olarak uygulanmasının karmaşıklığı yeni çözümler ve uygulamalar bulunmasını gerektirmektedir. CVD polimer sistemlerinde kullanılan alttaşların en-boy oranının yüksek olması kaplama yapılmasında zorluklar oluşturabilir. Bu zorluklara rağmen CVD ile sentezlenen polimerler birçok ticari uygulamalarda faydalı olmuştur. Şekil 1.4'de, CVD ile kaplanan polimerlerin önemli avantajlar sunduğu bazı ticari uygulamalar gösterilmektedir.



Şekil 1.4. iCVD kaplamaların ticarileştirilmesi için bazı uygulama alanları

CVD yöntemiyle polimer kaplamalarına ihtiyaç duyulduğunda bir dizi ek faktörler dikkate alınmalıdır. İstenilen kaplama kalınlığı, kaplama sırasından belirlenen kaplama hızına bağlıdır. CVD yöntemiyle 10 nm ile 10 µm'lik polimer kaplamaları kolayca elde edilebilir ancak ticari olarak uygulanması için kaplama hızı aralığı 100 nm/dk veya daha yüksek seviyede olması gerekebilir. Örneğin CVD yönteminin en eski uygulamalarında olan parilenin ticari olarak kaplanması uzun saatler olsa da birkaç dakikalık kaplamalar da yapılabilir. Uygulamalar için kaplanacak parçaların boyutu da önemli bir husustur. Küçük boyutta ve yüksek değerdeki malzemelere polimer kaplaması yapılacaksa en iyi yöntem olarak CVD denenebilir. Ayrıca büyük endüstriler parçalar içinde CVD yöntemi mükemmel fırsatlar sunabilir.

Bu hususlara ek olarak, birçok uygulamada CVD yönteminin başarılı olması için kaplama öncesi ve sonrası bazı işlemler gerekmektedir. Kaplamanın yüzeye iyi bir şekilde bağlanması için yüzeyin kaplamadan önce hazırlanması gerekebilir ve bu işlem birçok yöntemle olabilir. Örneğin Van der Waals kuvvetlerini ve hidrojen bağlarının etkileşimi için yüzey alanını arttıran yüzey pürüzlendirme işlemi yapılabilir. Kimyasal modifikasyonlar yapılarak alttaşın özellikleri ve kovalent olmayan bağların etkileşimleri değiştirilebilir. Alttaş yüzeyinde kovalent bağlar oluşturmak için büyüyen polimer



zincirinde reaktif gruplar oluşturulabilir. Plazma gibi enerji bombardımanlarıyla reaktif gruplar ve kovalent bağlar oluşturulabilir. Yüze yapılan bu gibi işlemler daha dayanıklı kaplamaların elde edilmesini sağlamaktadır.

İhmal edilmemesi gereken bir husus ise belli uygulamalar için yapılan kaplamaların uygunluk testleridir. Küçük ölçekli üretimlerde, bazı endüstriyel ve tüketici ürünlerin ticari onay alması ve kaplamanın uygulamadaki faydasını göstermek için genel testler yeterli olabilir. Ancak tıbbi veya havacılık alanları gibi yüksek düzeydeki endüstrilerde bir ürünü ticari olarak kullanmadan önce özel yeterlilik testlerine ihtiyaç duyulabilir. Ayrıca yapılan bu yeterlilik testleri yıllarca sürebilir.

Son olarak, ticari olarak yeni bir CVD polimer uygulaması değerlendirilirken tüm faktörler arasında en dikkatli kontrol edilmesi gereken kısım potansiyel pazardır. Pazar büyüklüğü ve belirli bir pazar için öngörülen büyüme, ticarileştirmenin fizibilitesini belirlemede önemli rol oynayabilir. Mevcut kaplama yöntemleriyle yapılan satış verileri, teknik olarak üstün yeni bir kaplama yönteminin piyasaya sürülüp sürülemeyeceği hakkında karar vermede çok değerli olabilir. Ayrıca CVD pazarında öngörülen büyüme son derece pozitifdir ve bu durum CVD pazarını mükemmel bir hedef haline getirmektedir.

Potansiyel bir CVD polimer uygulamasıyla ilgili pazarın büyüklüğüne ilişkin veriler mevcut olmadığında bunun yerine kaplanacak ürünün satışlarına ilişkin pazar verileri analiz edilmelidir. Bu verilere dayanarak, potansiyel kaplama satışları için önemli bir kural olan kaplamanın fiyatı, uygulanan ürünün fiyatından %5 ile %10'undan daha fazla olmamalıdır. Bu kuralın istisnaları olabilir. Bir ürüne teknolojik özellikler kazandıran CVD polimer kaplamaları, ürünün satış fiyatının önemli bir yüzdesinin belirleyebilir. Ancak, genel kaplama tekniklerinin kullanıldığı bazı uygulamalarda pazara giriş için daha düşük kar marjları gerekebilir.

Mevcut pazar potansiyeline ek olarak potansiyel pazar için gereken iş modeli de değerlendirilmelidir. Ürünün kaplaması nerede yapılacak? Örneğin; merkezi bir konumda yapılan kaplama işlemleri, merkezi olmayan bir konumda yapılan kaplama işlemlerine göre maliyet açısından daha olumlu sonuçlanabilir. Çünkü merkezi olmayan bir konumda yapılan kaplamanın pazara ulaşması için gereken iş gücü ve masraflar fazladır. Kaplanacak parçalar işlenmek üzere kaplama tedarikçisine mi gönderilecek yoksa kaplama sistemleri müşterilerin üretim hattına mı yerleştirilmesi gerekiyor? Sistem günde 24 saat mi çalıştırılacak yoksa haftada birkaç kez mi çalıştırılacak? Bu soruların

cevaplanması sadece kaç adet CVD sisteminin gerekli olduğunu göstermez. Aynı zamanda ilk ticari satıştan önce sürecin ne kadar sağlam geliştirilmesi gerektiğine dair bilgi sağlayacaktır.

### **1.5. Geniş Alanda CVD Uygulamaları**

Yukarıda anlatılan hususlar ticari bir CVD sistemi kullanılarak geniş alanda PTFE'nin kaplaması yapılarak gösterilmektedir. PTFE kaplaması gaz halindeki bir öncülün termal olarak başlatılmasıyla meydana gelmektedir. PTFE kaplamalarında hem gaz fazı hem de yüzey büyüme reaksiyon mekanizmaları mümkündür. Kaplama sırasında önemli miktarda dışarı atılan reaksiyon yan ürünleri oluşmaktadır ve bu yan ürünler dikkate alınmalıdır. Ayrıca bu kaplamada kullanılan öncülerin tedariki ilgili endişeler minimum seviyededir. Kullanılan öncülerin sağlık, güvenlik ve çevre sorunları göz ardı edilmemelidir. PTFE kaplamasında kullanılan öncül gazın bozulması ve özellikle de uzun süre saklanması tehlikeli olabilmektedir. PTFE kaplamalarının gerçekleştiği CVD reaktörlerine ve depolandığı tüm yerlere gaz detektörleri kurularak oluşabilecek tehlikelerin önlenmesini sağlanabilmektedir. Bu detektörler kaplama sırasında CVD reaktöründe veya depolanan alanda herhangi bir kaçak olduğunda alarm vermektedir. Herhangi bir tehlike durumunda alarm verildikten sonra kaplamayı sonlandırmak için uzaktan bir kontrol sistemi kullanılabilir. Ayrıca sistemi kullanan personelin öncülere maruz kalma riskini en aza indirmek için reaktörün pompa çıkışına soğuk tuzak (cold trap) sistemi kurulabilir. CVD sistemlerinin kullanıldığı alanda havalandırma sistemlerinin olması çalışan personelin sağlığı için önemlidir.

PTFE'nin CVD kaplamaları için proses tasarımında önemli zorluklar oluşmaktadır. Gaz ve yüzey reaksiyonları yüksek kaliteli polimer filmlerin kaplanması için prosesi büyük ölçüde sınırlamaktadır. Bu iki mekanizmanın dengesi film morfolojisini, yüzey bağlanmasını ve malzeme özelliklerini etkilemektedir. Ayrıca, tekrarlanabilir homojen kaplamalar yapmak için öncülerin kalma süresi, yüzey sıcaklığı, öncülerin kısmi basınçları ve prosese giren enerji girdileri gibi birçok husus dikkatli bir şekilde hesaplanmalıdır. Yukarıdaki hususlar dikkatli bir şekilde hesaplandıktan sonra PTFE'nin CVD kaplaması ölçeklenebilir bir uygulama olduğu ispat edilmiştir. PTFE kaplamasında kullanılan öncül gazların tedariki kolay olduğundan GVD tarafından ilk deneysel kaplamalar laboratuvar ölçekli kaplamalardan 60 kat daha büyük sistemlerde

gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda kaplama alanı başına üretim maliyetinin daha büyük ölçekli kaplama sistemlerinde önemli ölçüde düşürüldüğü gözlemlenmiştir (Gleason, 2015).

CVD işlemlerinde proses atıklarının azaltılması PTFE kaplama işleminde önemli bir husustur. Polimer filmler üretmek için kullanılan gaz fazındaki öncül gazlar parçalandıkça aktif bir radikal grup oluşturmaktadır. Ayrıca, üretilen her bir radikalın istenmeyen bir yan ürünü oluşmaktadır. PTFE kaplama işleminde oluşan yan ürünlerin ve atıkların çevresel etkilerini en aza indirmek için CVD polimerizasyon odasının akıntı yönüne gaz yıkayıcı sistemler kurulmaktadır.

GVD firması ilk ticari atılım olarak kayganlık özelliğinden ve çok düşük sürtünme katsayısından dolayı PTFE'nin yüzey kaplamalarına odaklanmıştır. PTFE kaplamalar, geleneksel olarak bir çözücü sistemi kullanılarak püskürtülür ve sonra tavlansaktadır. PTFE'nin yüksek erime sıcaklığından ( $> 350^{\circ}\text{C}$ ) dolayı geleneksel kaplamaların uygulanabileceği alttaşlar başlıca inorganik malzemelerle sınırlıdır. Ancak, CVD yöntemiyle PTFE kaplamaları oda sıcaklığında tutulması gereken malzemelere de uygulanabilmektedir. Ayrıca CVD yöntemiyle kaplanan PTFE'nin teknik özellikleri endüstriyel kalıplama ve yarı iletken endüstriler için önemli bir pazar oluşturmaktadır.

### **1.6. Ticari CVD Polimer Kaplama Sistemleri**

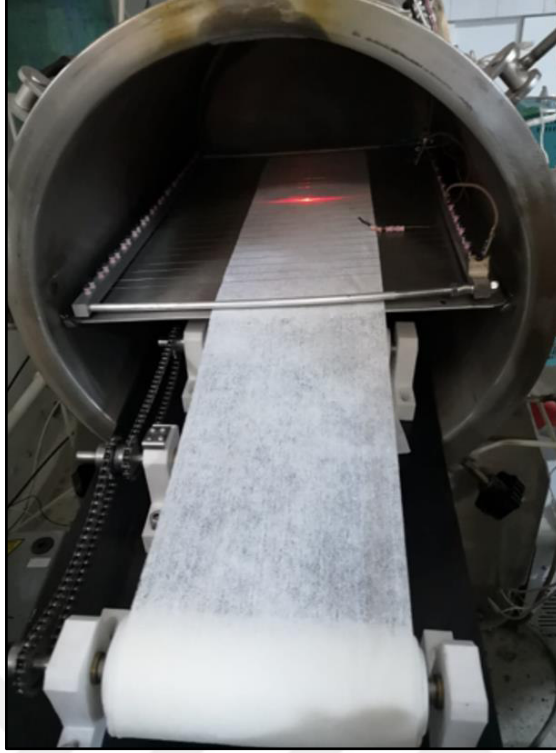
CVD polimer kaplamalarının ticari uygulamalar için çeşitli kaplama sistemleri geliştirilmelidir. Büyük ölçekli endüstriyel uygulamalarda modüler sistemlerin kullanımı uygun olsa da özel uygulamalar için genellikle kaplamaların kalitesini, tekrarlanabilirliğini ve maliyetini optimize etmek için bu parametrelere uygun olarak tasarlanmış sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Büyük sistemler kaplama alanı başına kaplama maliyetini azaltmasına rağmen küçük bir parçayı kaplamak için büyük bir reaktör kullanmak genel olarak daha pahalıdır. Bu nedenle, uygulama için uygun boyutlarda bir reaktörün olduğu sistem kullanılabilir. Şekil 1.5'de devre kartlarının kaplamasından endüstriyel kalıplara kadar uzanan uygulamalar için kullanılan bir dizi farklı CVD polimer kaplama sistemleri gösterilmektedir. Görülebileceği gibi reaktör geometrisi, hazne boyutu ve otomasyon derecesi proses ihtiyaçlarına ve uygulanacak işlem hacmine bağlı olarak önemli farklılıklar göstermektedir. Bu sistemler sistem verimini ve monomer kullanımını en üst düzeye çıkarmak üzere tasarlanmıştır. Bu

sistemlerde contalar, devre kartları ve kalıp ayırma gibi sektöre özgü kaplama uygulamaları yapılmaktadır (Pryce Lewis ve ark., 2009; Gleason, 2015).



**Şekil 1.5.** Bazı uygulamalarda kullanılan CVD polimer kaplama sistemleri (Pryce Lewis ve ark., 2009) (Telif hakkı (2009), Elsevier'den izin alınarak basılmıştır)

Özellikle dikkat çeken bir sistem ise Şekil 1.6'da gösterilen rulodan ruloya kaplama sistemidir. Rulodan ruloya CVD polimer kaplama sistemi membran veya kumaş rulolarının kaplanmasını sağlamaktadır. Alttaş olarak kullanılan membran ve kumaş, iki rulo arasında gergin bir şekilde tutulmaktadır. Alttaşlar kaplama sırasında optimum monomer doygunluğunu sağlamak için yavaş bir şekilde soğutulmuş bir tabaka boyunca hareket ettirilmektedir. Bu sistemlerde alttaşın hızı, kaplama hızını doğrudan etkilemektedir.



**Şekil 1.6.** Rulodan ruloya bazı CVD polimer kaplama sistemleri

Bir diğer önemli örnek ise MCM firmasının geliştirdiği polimer kaplama sistemidir (Şekil 1.7). Bu sistemde iCVD yöntemi kullanılarak polimer kaplamaları yapılmaktadır. Tasarlanan iCVD sisteminde yeni malzemelerin geliştirilmesine odaklanan, ticari olarak kullanımı uygun ve bilgisayar kontrollü bir sistemdir. Bu sistem, önceden CVD olarak çalışılmamış bir polimerin çalışılmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca deney sırasında kontrol üzerinde esneklikler sağladığından CVD polimerlerinin araştırma alanını genişletmeyi ve bu teknolojiyi ticari olarak kullanımını arttırmayı amaçlamaktadır.



**Şekil 1.7.** MCM firması tarafından geliştirilen iCVD kaplama sistemi

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Petruczok ve ark. 2014 yılından yaptıkları bir çalışmada ultra ince ve homojen polimer filmler üretmek için CB iCVD yöntemi kullanmışlardır. Bu yöntem kullanılarak CF iCVD yöntemine göre daha az monomer tüketimi gerçekleşmiştir. CB iCVD yöntemiyle polimerik malzemelerin kalınlığı ve kaplama hızı hassas bir şekilde ayarlanmıştır. Dört farklı polimer, poli (Nisopropilakrilamid), poli (triviniltrimetilsiklotrisiloksan), poli- (1H, 1H, 2H, 2H perflorodesil akrilat) ve poli (p-kaprolakton), hem kesikli hem de klasik sürekli akışlı iCVD yöntemiyle sentezlenmiştir. CB iCVD yöntemiyle sentezlenen polimerler CF iCVD ve çözelti fazıyla sentezlenen polimerlerle aynı fonksiyonel özelliklere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca CB iCVD yöntemi kullanılarak mikro yapılar üzerinde açılı koruyucu kaplamalarda yapılabileceğini göstermişlerdir. Kesikli yöntem kullanılarak çok iyi homojen film kalınlığı elde etmek için önceden bir optimizasyon işlemine gerek olmadığını göstermişlerdir. CB iCVD ile sentezlenen filmlerin 0.4 ila 0.7 nm arasında RMS pürüzlülük değerleri ile son derece pürüzsüz oldukları gözlemlenmiştir. Dört farklı film sentezi için kullanılan CB yöntemi, reaksiyon verimini 10 ila 200 kat artırmış ve 100 nm film üretmek için gerekli olan monomer maliyetini 1-2 kat azaltmıştır.

Şakalak ve ark. 2020 yılında yaptıkları bir çalışmada esnek alttaşlar üzerine süperhidrofobik ince filmlerin kaplanması için büyük ölçekli rulodan ruloya iCVD sistemi geliştirmişlerdir. Kısa flor zincirlerine sahip olan poli (heksaflorobütil akrilat) (HFBA), hidrofobik kaplama malzemesi olarak seçmişlerdir. Esnek alttaş olarak da ticari bir gözenekli bambu kumaş kullanmışlardır. Süperhidrofilik olan bambu yüzeyini iCVD kaplamasıyla süperhidrofobik hale dönüştürmüşlerdir. Bu işlemden sonra alttaşın gözenekli ve esnek yapısında herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir. Süperhidrofobik hale gelen bambu kumaşının su temas açısı değerini  $156^\circ$  bulmuşlardır. Günlük hayatta kullanılan çeşitli sıvılara karşıda bambu yüzeyi hidrofobik özellik göstermiştir. Bambu yüzeyinin her iki tarafının da 225 mm/dk gibi çok yüksek hızlarda kaplanabileceği gözlemlenmiştir. Bu yöntem kullanılarak tek seferde 20 m<sup>2</sup>'lik esnek alttaşların kaplanabileceğini göstermişlerdir. Kumaş yüzeylerindeki kaplamaların geniş ölçekli temas açısı ve kimyasal homojenliği, temas açısı ve XPS analizleri kullanılarak değerlendirilmiştir.

Gupta ve ark. 2006 yılında iki farklı iCVD reaktörünü PGMA'yı sentezleyerek karşılaştırmışlardır. iCVD reaktörleri olarak roll-to-roll ve küçük ölçekli iCVD reaktörü kullanılmıştır. İlk aşamada, PGMA ince filmlerini büyük ve sabit tutulan alttaş üzerine kaplamışlardır. Kaplama hızlarını dakikada 85 nm olarak elde etmişlerdir. Kaplama hızının filament sıcaklığının artmasıyla arttığı, alttaş sıcaklığının artmasıyla azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca alttaş sıcaklığının artışı ortalama molekül ağırlığını azaltmıştır. İkinci aşamada, PGMA hareketli bir alttaş üzerine kaplamışlardır. Alttaşın 20 mm/dk ve 60 mm/dk arasındaki hızlarda alttaş üzerindeki kaplama hızının, sabit alttaş üzerindeki kaplama hızına eşit olduğu bulunmuşlardır. FTIR analizi yapılarak sentezlenen PGMA filmlerinin fonksiyonel özelliklerinin korunduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca iCVD işlemini ölçeklendirmek için roll-to-roll ve küçük ölçekli iCVD reaktörünün boyutsuz analizlerini (reynolds sayısı (Re), termal peclet sayısı ( $Pe_{thermal}$ ), kütle peclet sayısı ( $Pe_{mass}$ )) yapmışlardır. Boyutsuz analizlerin sonuçları kayıslanmış ve değerleri birbirine çok yakın bulunmuştur.

Lewis ve ark. 2009 yılında HWCVD yöntemiyle PTFE kaplamalarını GVD Corporation ile birlikte gerçekleştirmişlerdir. HWCVD ile yapılan PTFE kaplamaları kimyasal olarak dayanıklı olduğu gözlemlenmiştir. PTFE kaplamaları çözücülere karşı dayanıklı, karmaşık yüzey geometrisine uygun ve çok çeşitli yüzeylere mükemmel bir şekilde bağlanmıştır. HWCVD yöntemiyle PTFE kaplamaları plastik ve kumaş gibi narin malzemelere kolaylıkla uygulanabilmektedir. GVD Corporation tarafından 100cm×50cm boyutlarında iCVD kaplama sistemi geliştirilmiştir. Bu sistemdeki PTFE kaplamalarının yüksek performanslı kalıp ayırma uygulamalarında ticari olarak uygunluğu gösterilmiştir.

Tenhaeff ve ark. 2010 yılında nitroaromatik patlayıcıların tespiti için yeni bir nano ölçekli algılama çalışması yapmışlardır. Çalışmada, mikrofabrik boşluklara nitroaromatikleri algılayan polimerik kaplamalar gerçekleştirmişlerdir. Yapılan polimerik kaplamaların nitroaromatik buharlara maruz bırakıldığında şiştiği gözlemlenmiştir. Polimerin şişmesinden dolayı kullanılan elektronik bir devrede kısa devre meydana gelmiştir. Bu şekilde nitroaromatik patlayıcıların tespitini gerçekleştirmişlerdir. Nitroaromatikleri algılan poli (4-vinilpiridin) (P4VP), iCVD yöntemi kullanılarak kaplamışlardır. P4VP ilk kez nitroaromatik buharların algılanması için çalışılmıştır. Flory-Huggins denklemini, nitroaromatik buharlara karşı P4VP'nin şişme tepkisini modellemek için kullanmışlardır. Hassasiyet derecesinin iyi olması için Flory-Huggins etkileşim parametresi, P4VP – nitroaromatik karışımlarda ideal olarak

küçük veya negatif olması gerektiğinden bahsetmişlerdir. P4VP filmler sırasıyla 40°C ve 60°C’de nitrobenzen (NB) ve 4-nitrotoluen (4NT)’e maruz bırakıldığında %30’un üzerinde şiştiğini gözlemlemişlerdir.

Wang ve ark. 2012 yılında yaptığı bir çalışmada süperhidrofobik özelliğe sahip hekzafloropropilen oksiti (HFPO) düşük piroliz sıcaklığında ve herhangi bir katalizör kullanmadan HWCVD yöntemi kullanarak kaplamışlardır. Filament sıcaklığı 200, 250 ve 300°C sıcaklığında gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada florokarbon filmlerin morfolojisi ve yapısı piroliz sıcaklığına bağlı olarak değiştiği gösterilmiştir. Sentezlenen filmler farklı morfoloji, yüksek CF<sub>2</sub> içeriği (>90) ve süperhidrofobik özellik gösterdiği gözlemlenmiştir. 300°C’de kaplanan filmlerin su temas açısı değerlerini 172.7° olarak bulmuşlardır. Filmlerin yüzey morfolojisini atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile göstermişlerdir. Elde edilen filmlerin yüzey pürüzlülüğünü 0.99 nm ila 8.49 nm arasında değiştiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca filmlerin kimyasal yapıları FTIR ve XPS analizleriyle açıklamışlardır.

Şakalak ve ark. 2019 yılında yaptıkları bir çalışmada PEHA ince filmlerini, iCVD tekniği ile farklı alttaşlar üzerine sentezlemişlerdir. Düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olan PEHA yapıstırıcılar, boyalar ve kaplama uygulamalarında yaygın olarak kullanılan akrilat ailesinin önemli bir üyesidir. PEHA ince filmlerini 280°C filament sıcaklığında 155 nm/dk kaplama hızıyla kaplamışlardır. Öncül gazların akış oranlarının, filament ve alttaş sıcaklıklarının kaplama hızını etkileyen önemli parametreler olduğunu göstermişlerdir. Çalışmada kaplanan filmlerin FTIR ve XPS analizleri yapılarak fonksiyonel gruplarının korunduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca, iCVD yöntemiyle kaplanan filmlerin pürüzsüz, homojen ve optik olarak şeffaf olduğunu göstermişlerdir. Cam yüzeyine kaplanan PEHA ince filmlerin optik geçirgenliğinin arttırdığını gözlemlemişlerdir.

Xu ve ark. 2011 yılında poli (sikloheksil metakrilat) (pCHMA) ince filmlerini iCVD yöntemiyle sentezlemek için başlatıcı olarak ilk kez tert butil peroksibenzoat (TBPOB) kullanmışlardır. TBPOB tarafından başlatılan kaplamalar TBPO ile kıyaslandığında ~80°C daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışmada düşük filament sıcaklıkları alttaş yüzeyine olan ısı transferini azaltır. Yüzeye düşük ısı transferinin gerçekleşmesi sıcaklığa duyarlı polimerik alttaşlar ve yüksek sıcaklıklarda bozulan monomerler için avantajdır. Ayrıca kaplama sırasında daha az enerji gerektiği için kaplamanın maliyeti de azalmaktadır. Aynı deney koşullarında ve



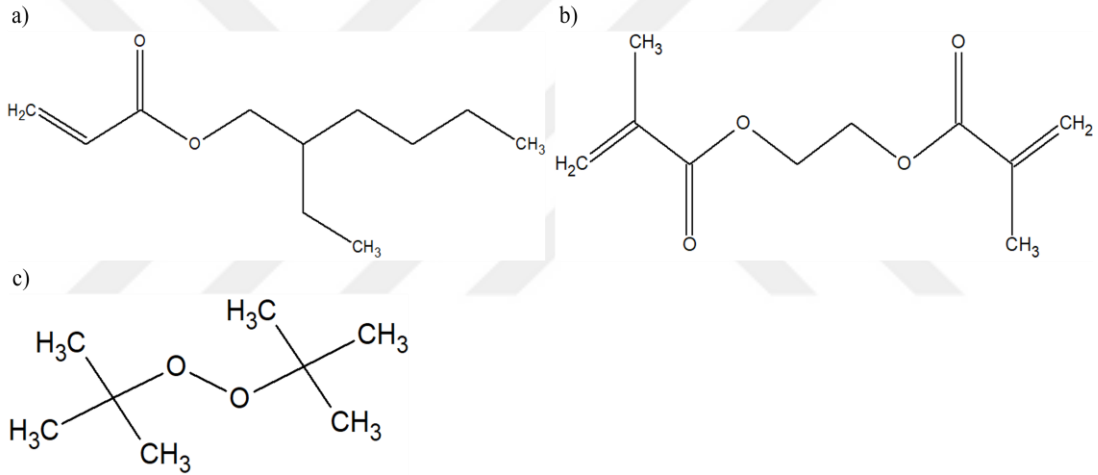
270°C filament sıcaklığında TBPOB tarafından başlatılan polimerizasyon TBPO tarafından başlatılan polimerizasyondan 7 kat daha yüksek bir kaplama hızına sahip olduğu gözlemlenmiştir. TBPOB, yüksek kaplama hızının gerekli olduğu yerlerde avantajlı bir seçenek haline gelmektedir. FTIR ve XPS analizleri yapılarak TBPOB ve TBPO tarafından başlatılan pCHMA ana zincirlerin benzerliği gösterilmiştir. Bununla birlikte, FTIR analizinde TBPOB'deki aromatik grubun korunduğu gözlemlenmiştir. Taramalı elektron mikroskopuyla (SEM), pCHMA kaplamalarının açılı koruyucu yapıda olduğu gösterilmiştir. Ancak, aynı kaplama koşullarında başlatıcı olarak TBPO'nun kullanıldığı filmlerde açılı korurluk biraz daha iyi sonuç vermiştir. Bunun sebebi olarak TBPO'nun düşük yapışma katsayısına sahip olduğu belirtilmiştir. TBPOB 0.45 doygunluk oranında ( $P_m/P_{sat}$ ),  $0.1188 \pm 0.0092$  yapışma katsayısı değerine sahiptir, bu değer TBPO'nun ( $0.0413 \pm 0.0058$ ) ~3 katıdır.

Pfluger ve ark. 2009 yılında PECVD yöntemini kullanılarak PHEMA filmlerini etilen glikol diakrilat (EGDA) ile çapraz bağlayarak sentezlemişlerdir. Çapraz bağlama derecesi, EGDA akış hızının ayarlanmasıyla kontrol edilmiştir. Çapraz bağlanma derecesi sulu bir çözeltideki filmlerin zamanla şişme miktarını ve parçalanma derecesini etkilemektedir. Çapraz bağlı olmayan PHEMA filmleri, sulu bir ortamda 24 saat bekletildikten sonra çapraz bağlı filmlerden %10 daha fazla şiştiği gözlemlenmiştir. Filmlerdeki çapraz bağlama derecesinin artması zamanla bozulmayı azaltmıştır. Çapraz bağlayıcı kullanılarak PHEMA filmlerin jel oluşumu ve bozulma özellikleri ayarlanabilmektedir. Bu özelliklerin ayarlanması bu filmleri biyolojik açıdan önemli uygulamalarda kullanışlı hale getirmiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Alttaş olarak silikon alttaş (100, p-type) kullanılmıştır. Yapılan çalışmada monomer olarak 2-etilheksil akrilat (EHA, %98) ve etilen glikol dimetakrilat (EGDMA, %98) başlatıcı olarak ise dimerter butil peroksit (TBPO, %98) kullanılmıştır. Reaktörü temizlemek ve vakumu kırmak için azot gazı (%99.95 saflıkta) kullanılmıştır. Monomerler ve başlatıcı Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. Ürünler kullanılmadan önce herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Monomerlerin ve başlatıcının yapıları Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



**Şekil 3.1.** Kullanılan kimyasal malzemelerin kimyasal yapısı, 2-etilheksil akrilat(a), etilen glikol dimetakrilat(b), dimerter butil peroksit(c)

### 3.2. Kullanılan Cihazlar ve Ekipmanlar

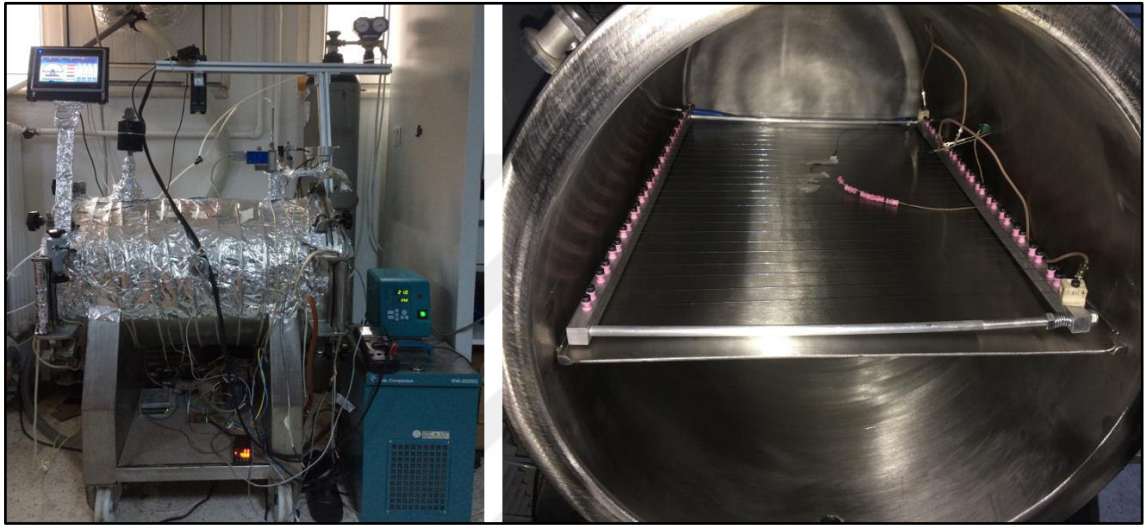
Yapılan çalışmada kullanılan cihazların ve ekipmanların kullanım amaçları Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Çalışmada kullanılan cihazların ve ekipmanların kullanım amaçları

<b>Cihaz ve Ekipman Adı</b>	<b>Kullanım Amacı</b>
iCVD Reaktörü	Polimerik ince film sentezi gerçekleştirmek için kullanıldı.
Kompresör	Reaktörde bağlı olan pnömatik vanaların çalışması için kullanıldı.
Vakum Pompası	Reaktörü vakum ortamına almak için kullanıldı.
Çevirmeli Su Banyosu	Alttaş sıcaklığı ayarlandı.
Lazer İnterferometre	Kaplama sırasında anlık olarak kaplama kalınlığını ölçmek için kullanıldı.
Basınç Sensörü	Vakum sırasında reaktörün basıncını ölçmek için kullanıldı
Kütle Akış Kontrolcüsü	Reaktöre beslenen azot gazının akış hızını ölçmek için kullanıldı
Programlanabilir Lojik Kontrolcü Seti (PLC)	iCVD reaktörünün kontrolü sağlandı.
Ultrasonik Banyo	Alttaş yüzeylerinin temizlemek için kullanıldı.
Manyetik Karıştırıcı Isıtıcı	Polimerik filmlerin termal dayanımını test etmek için kullanıldı.
Optik Spektrometre	Polimerik ince film kalınlığını ölçmek için kullanıldı.
Temas Açısı Ölçüm Sistemi	Sentezlenen polimerin yüzey özelliklerini açığa çıkarılması için kullanıldı.
X-Işını Fotoelektron Spektrometresi	Polimerlerin kimyasal yapısını açığa çıkarılması için kullanıldı
Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi	Polimerlerin kimyasal yapısını açığa çıkarılması için kullanıldı.

### 3.3. Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme (iCVD) Sistemi

iCVD sistemi polimerik ince filmlerin sentezlendiği bir sistemdir. Bu sistemde ortamın basıncı, kullanılan monomerlerin akış hızları, altta ve filament sıcaklıkları gibi parametreler kontrol edilmektedir. Bu parametrelerin kontrolü proses kontrol ekipmanlarıyla birlikte PLC'ye bağlı bir dokunmatik panel üzerinden sağlanmaktadır. Şekil 3.2'de iCVD reaktörünün dıştan görünümü ve iç kısmı gösterilmiştir.



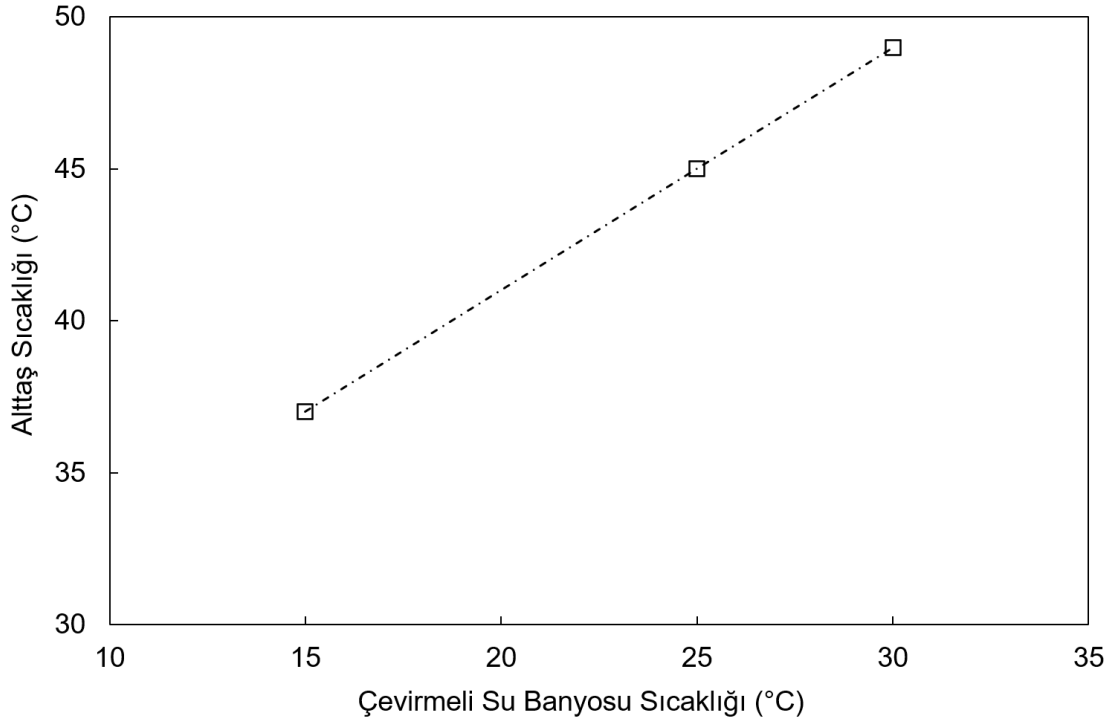
Şekil 3.2. iCVD reaktörünün dıştan görünümü ve iç kısmının görüntüsü

#### 3.3.1. Vakum pompası ve soğutucu

iCVD yönteminde polimer kaplamaları vakum ortamında yapılmaktadır. Çalışılacak vakum koşullarına ve reaktöre göre vakum pompası seçilmektedir. Vakum ortamında sentez yapmamızın sebebi monomer akışını sağlamak ve reaktör içerisinde sentez öncesi ve sonrası safsızlıkları gidermektir. Bu yöntemle polimerik ince filmler saf ve homojen bir şekilde sentezlenmektedir. Bu çalışmada iCVD sisteminde EVP 2XZ-15C vakum pompası kullanılmıştır.

iCVD sisteminde sentezlenen polimerik ince filmlerin açığı korur ve homojen olması için altta sıcaklığı önemli bir rol oynamaktadır. Altta sıcaklığı genellikle oda sıcaklığına veya daha düşük sıcaklıklara ayarlanmaktadır. Bu önemli parametreyi kontrol etmek için çevirmeli su banyosu kullanılmıştır. Bu sistemdeki çevirmeli su banyosu Lab. Companion markasının RW-0525G modelidir. Çevirmeli su banyosu ile soğutulan su, reaktör içerisine yerleştirilmiş ve altta yerleştirildiği plakayı soğutmak için kullanılır.

Filament ısıtıldığı zaman, filamentten yayılan ısı ile alttaş yüzeyi bir miktar ısınmakta bu da çevirmeli su banyosu ve alttaş sıcaklıklarını farklılaştırmaktadır. Bu çalışmada alttaş sıcaklığını ölçmek için K tipi ısı çifti (OMEGA) alttaş yüzeyine doğrudan yapıştırılmıştır. Filament sıcaklığı 200°C'ye ayarlandığında, çevirmeli su banyosunun ayarlanan ve buna karşılık gelen alttaş sıcaklıkları, Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Ayarlanan çevirmeli su banyosu sıcaklığına karşılık filament açıkken alttaş sıcaklığı

### 3.3.2. Reaktör ve monomer besleme sistemi

Reaktör, polimer sentezinin gerçekleştiği kısımdır. iCVD reaktörleri kimyasallara dayanıklı ve kolay temizlenmelidir. Bu çalışmada büyük ölçekli yatay silindirik vakum reaktörü kullanılmıştır. Silindirik vakum reaktörü kullanılarak daha rahat bir şekilde reaktör temizliği yapılmıştır. Reaktör 304 paslanmaz çelikten yapılmıştır. Reaktör 50 cm çapında ve 75 cm enindedir. Reaktör içerisinde alttaşların yerleştirildiği soğutucu plaka, içerisinde su kanalları bulunan ve ısı değiştirici görevi gören özel tasarım bir parçadır. Plakanın boyutları 60×40 cm'dir. Filament ızgarası için nikrom (Ni-Cr 80/20 wt %, 0.3 mm çapında) tel kullanılmıştır. Filament tellerinin alttaşa uzaklığı ve tellerin birbiri arasındaki mesafesi 2 cm'dir. Filament ızgarasının boyutu 60×40 cm'dir. Bu boyutlar geniş alandan polimerik ince film sentezi yapılmasına olanak sağlamıştır. Reaktörün her

iki ucunda da açılabilir kapaklar mevcuttur. Bu kapaklar yardımıyla sisteme alttaş giriş-çıkışı ve reaktörün temizlenmesi sağlanmaktadır. Reaktör üzerinde lazer interferometre tekniği ile anlık kaplama kalınlığını ölçümüne ve görsel izlemeye olanak veren 8 cm çapında ve 5 mm kalınlığında kuvars cam bulunmaktadır. Kuvars cam yüksek sıcaklık farklarına dayanıklı bir malzemedir. Reaktörün diğer ekipmanlara bağlanabilmesi için reaktörde KF-25 bağlantı portları mevcuttur.

iCVD reaktörüne öncül gazların akışını sağlamak için reaktörde 1/4 inç dış çapa sahip paslanmaz çelik borular kullanılmıştır. Reaktöre beslenen reaktantların akış hızlarını ayarlamak için iğne vanalar ve pnömatik vanalar kullanılmıştır. Tasarlanan ve bu çalışmada kullanılan iCVD reaktöründe 4 adet reaktant besleme hattı mevcuttur. Bu besleme hatlarına 1 adet başlatıcı (TBPO), 2 adet monomer (EHA, EGDMA) ve 1 adet azot gazı bağlantısı yapılmıştır. Başlatıcı ve monomerler sıvı haldeyken farklı monomer kapları (304 paslanmaz çelik) içerisine koyularak besleme hattına bağlantıları yapılmıştır. Monomer kapları ısıtıcı bant ile sarılarak monomerlerin istenilen sıcaklıklarda buharlaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra buharlaştırılan monomerler istenilen akış hızlarında reaktöre beslenmektedir.

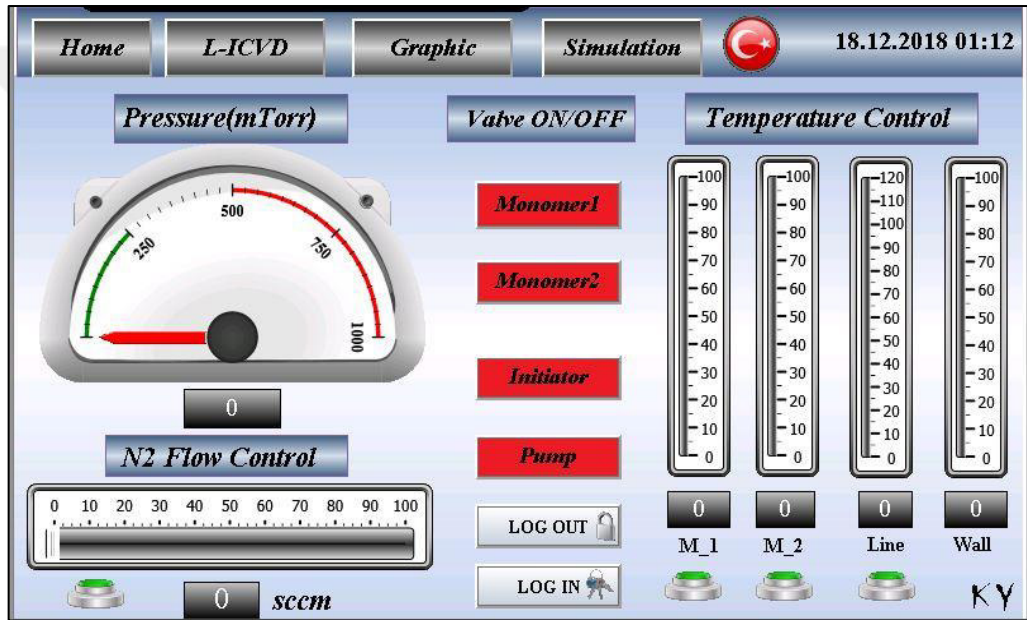
### 3.3.3. Kontrol sistemi

Tasarlanan iCVD sisteminde kullanılan elektronik ekipmanlar Programlanabilir Mantıksal Denetleyici (PLC) ile kontrol edilmektedir.

PLC endüstriyel otomasyonlar için kullanılan ve sağlamlaştırılmış mikro işlemcili bir bilgisayardır. PLC sisteminin çalışma prensibi, önceden programlanmış parametrelere göre bağlı olduğu sensörlerden ve giriş cihazlarından verileri alır, daha sonra alınan verileri işler ve çıktılar verir. Bu sistemi kullanarak belirli bir süreci, makinelerin kontrolünü ve hatta bir fabrikadaki tüm üretim hattını otomatik olarak kontrol etmek mümkündür. PLC sistemleri çok düşük hata oranlarına, mekanik darbelere, elektriksel gürültülere ve sıcaklık farklarına karşı dayanıklı olmasından dolayı iCVD sisteminde de kullanılmıştır.

Tasarlanan sistemde PLC'ye bağlı bir dokunmatik panel sayesinde reaktör basıncı, monomerlerin ve başlatıcının akışları, azot gazının akış hızı ve monomer sıcaklıkları gibi parametreler kontrol edilebilmektedir. Şekil 3.4'te dokunmatik panelin arayüzü gösterilmiştir. Bu parametrelerin tek bir panelden kontrol edilmesi hem zaman

kaybını hem de kullanıcı hatasını minimuma indirmektedir. Besleme hattında bulunan pnömatik aç/kapa vanalar PLC ile kontrol edilmektedir. Monomer akış hızı ayarlamak için kullanılan iğne vanalar ise el ile ayarlanmaktadır. Kaplama öncesi ve sonrası reaktör içindeki safsızlıkları gidermek ve vakumu kırmak için azot gazı kullanılmaktadır. Azot gazı MKS marka kütle akış kontrolcüsü (MFC) ile reaktöre beslenmektedir. MFC'nin kontrolü dokunmatik panel üzerinden sağlanmaktadır. MKS (Baratron 127, 1 mtorr) marka kapasitans tipi basınç sensörü PLC'ye bağlayarak dokunmatik panelden reaktör basıncı okunmaktadır. Reaktör basıncını kaplama şartlarına getirmek için manuel tip kelebek vana kullanılmıştır.



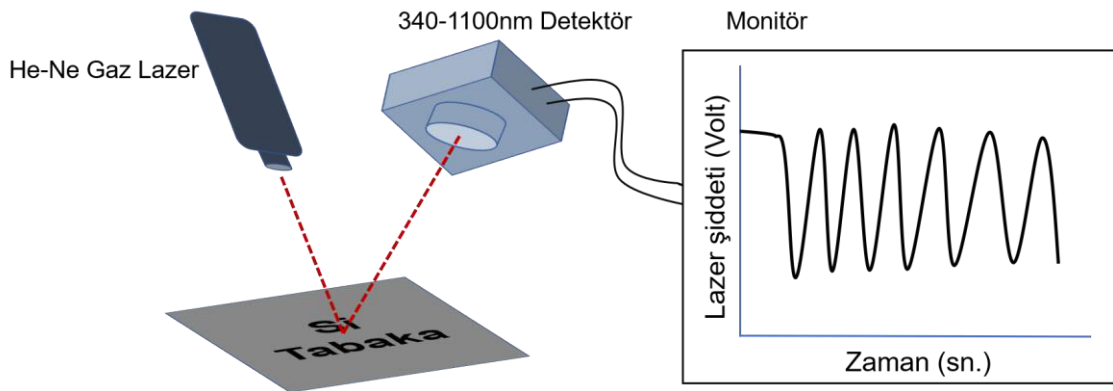
Şekil 3.4. iCVD sisteminin kullanılan kontrol arayüzü

iCVD sisteminde sıcaklık kontrolü kaplamada önemli bir rol oynamaktadır. iCVD sisteminde kontrol edilmesi gereken belli başlı sıcaklık parametreleri vardır. Bu parametreler monomer ve başlatıcının sıcaklığı, besleme hattının sıcaklığı, alttaş sıcaklığı, filament sıcaklığı ve reaktör duvarının sıcaklığıdır. Bu parametreler uygun bir iCVD sistemi tasarlanarak istenilen değerlerde ayarlanabilmektedir. Düşük buhar basıncına sahip monomerleri ideal buhar basınç seviyesine getirmek için ısıtıcı bantlar kullanılarak ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Buharlaştırılan monomerlerin besleme hattında yoğunlaşmasını engellemek için besleme hattı sıcaklığı genellikle monomer sıcaklığından yaklaşık 10°C daha fazla olmalıdır. Kullanılan başlatıcının buhar basıncı yüksek olduğundan oda şartlarında buharlaşmaktadır. Reaktör içerisine buhar halinde

giren monomerlerin ve başlatıcının kaplama esnasında alttaş üzerine ve reaktör duvarına yoğunlaşmasını engellemek için reaktör duvarı da ideal bir sıcaklıkta tutulmaktadır. Reaktörün duvarını ısıtmak için reaktörün dış kısmına ısıtıcı kablolar sarılarak ısıtılmaktadır.

iCVD sisteminde kaplamayı başlatmak için gerekli olan enerji ısı enerjisidir. Isı enerjisi filament tellerinden sağlanmaktadır. Filament telleri için gerekli güç ise ayarlı ototransformatör (varyak) kullanılarak sağlanmaktadır. Filament tellerinin sıcaklığı, K tipi ısı çiftini (Omega) tellere temas ettirerek ölçülmektedir.

iCVD sisteminde kaplama kalınlığını eş zamanlı ölçmek için lazer interferometre sistemi kullanılmıştır. Lazer interferometre sisteminde 632.8 nm dalga boyu He-Ne gaz lazeri (JDSU, 1507P-2) ve 340-1100 nm dalga boyu aralığında detektör kullanılmıştır (THORS LABS, PDA100A-EC). Lazer interferometre sistemini şematik diyagramı Şekil 3.5’de gösterilmiştir. Lazer interferometre sisteminin ölçüm alabilmesi için kaplanacak malzemenin yanına silikon alttaş konulmuştur. Lazer ışını silikon alttaş yüzeyine gönderilir ve silikon alttaş üzerinden yansıyan lazer ışını detektöre ulaşır (Xu ve Gleason, 2011). Detektörün bağlı olduğu ekranda ise anlık olarak ışık şiddetindeki değişimler gözlemlenir. Ölçülen ışık şiddetindeki değişimler elde edilen filmlerin kalınlığını vermektedir. Şekil 3.5’de gösterilen zamana karşılık lazer şiddeti grafiğinde oluşan her bir periyodun 200 nm’lik bir kalınlığa denk geldiği kabul edilmiştir.



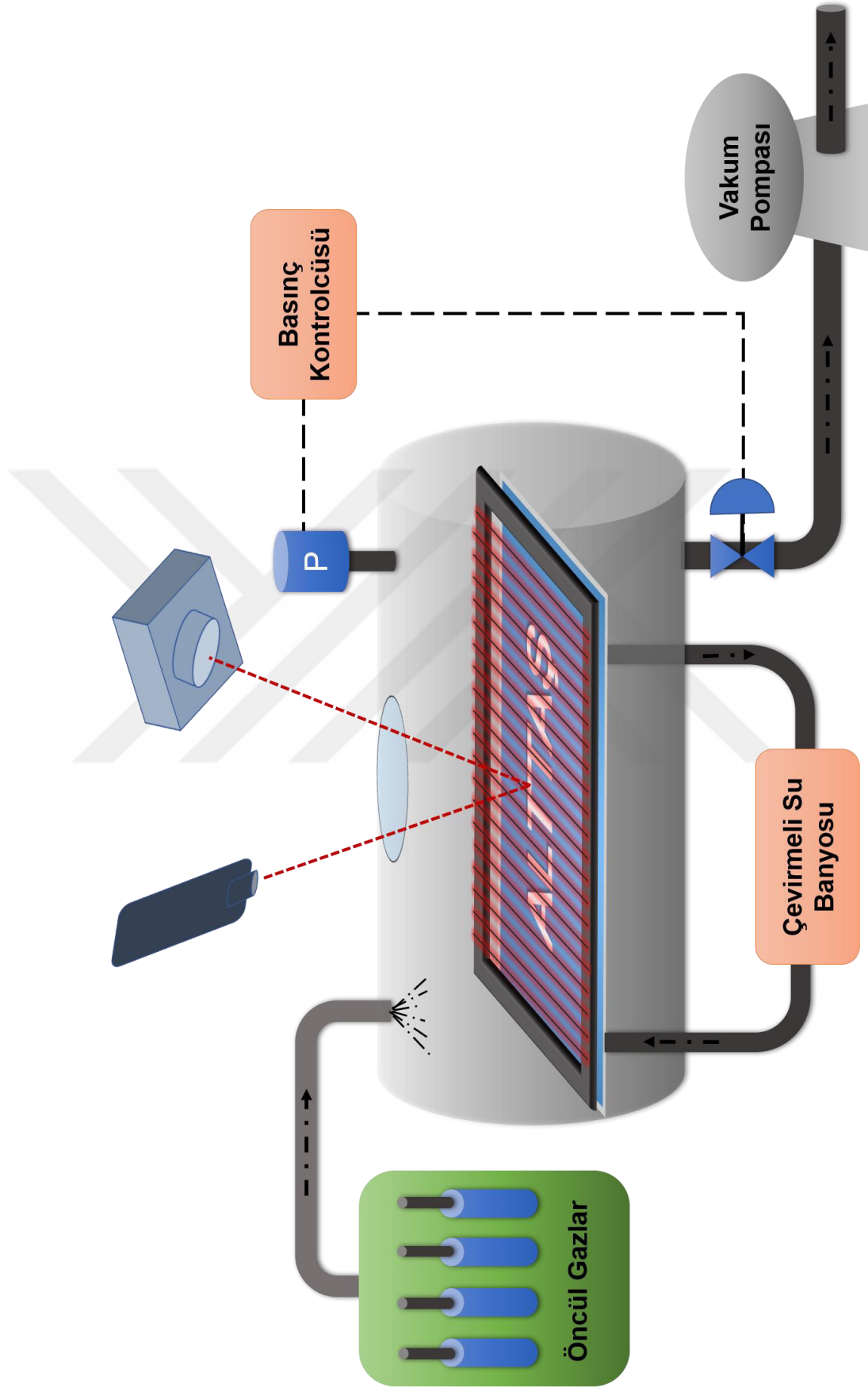
Şekil 3.5. iCVD sisteminde kullanılan lazer interferometre sisteminin şematik diyagramı



### 3.4. Deneysel Prosedür

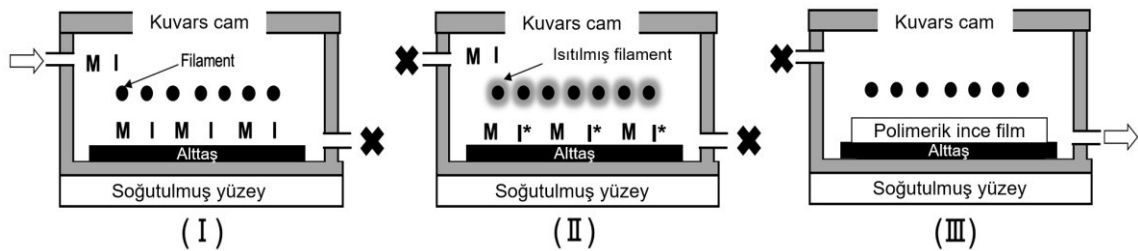
Kesikli iCVD sisteminde polimerik ince filmler kaplamak için uygulanan prosedür aşağıda maddeler halinde verilmiştir. Kesikli iCVD sisteminin şematik diyagramı Şekil 3.6'de gösterilmektedir.

- Öncelikle kaplanacak malzeme 5 dk. propanol ve 5 dk. aseton ile ultrasonik banyoda temizlenir ve kurutulur.
- Yüzeyi kaplamaya hazırlanan malzeme filament ızgarasının altında kalacak şekilde reaktöre yerleştirilir. Daha sonra lazer interferometre açılır. Lazer ışığı kuvars camdan geçerek silikon altaş üzerinden yansıtılır. Yansıyan lazer ışını detektöre ulaşması sağlanır.
- Bu işlemenden sonra filament ızgarasına güç vermek için filament ızgarasının elektrik bağlantısı yapılır.
- Daha sonra filament sıcaklığını ölçmek için K tipi ısı çifti filament tellerine temas ettirilerek reaktör kapağı dikkatli bir şekilde kapatılır.
- Reaktör tamamen kapatıldıktan sonra vakum pompası çalıştırılır. Vakum pompası 1dk çalıştıktan sonra vakum pompası ile reaktör arasındaki vana dikkatli bir şekilde açılır ve reaktör vakuma alınır.
- Altaş sıcaklığını ayarlamak için çevirmeli su banyosu çalıştırılır ve istenilen sıcaklık girilerek kaplama öncesi altaş sıcaklığının istenilen değere gelmesi için beklenilir.
- Sistem vakuma alınırken reaktör içerisindeki safsızlıkları gidermek için belirli bir akışta azot gazı reaktöre beslenir (~10 dk.).
- Reaktöre beslenecek başlatıcı ve monomerler metal kaplara koyularak besleme hattına bağlanır. Besleme hattına bağlanan başlatıcı ve monomerler ısıtılmadan önce akış vanaları açılarak azot gazıyla vakum ortamında safsızlıklar giderilir. Bu işlem yaklaşık 30 sn. sürdükten sonra akış vanaları kapatılır.
- Bu işlemden sonra monomer kaplarına ve besleme hattına ısı çiftleri ısıya dayanıklı bir bant yardımıyla sabitlenir. Daha sonra ısıtıcı bantlar sarılarak dokunmatik panel üzerinden istenilen sıcaklık değerleri girilir. Besleme hattı monomer sıcaklığından yaklaşık 15°C daha yüksek ayarlanır. Monomerlerin ve besleme hattının sıcaklıkları kararlı hale gelmesi için bir süre beklenilir (~30 dk.).



Şekil 3.6. Kesikli iCVD sisteminin şematik diyagramı

- Sistem kararlı hale geldikten sonra vakum pompası ile reaktör arasındaki vana kapatılır ve sistemin kaçak testi yapılır. Kaçak testinden sonra vana açılarak reaktör tekrardan vakuma alınır. Kaçak testinin 2 scm ve altında olması büyük sistemler için ihmal edilebilecek bir değerdir.
- Şekil 3.7 (I)'de gösterildiği gibi vakum pompası ile reaktör arasındaki vana tekrardan kapatılarak başlatıcı ve monomerlerin vanaları ayrı bir şekilde açılarak reaktör kaplama basıncına getirilir. Reaktör istenilen basınca ulaştıktan sonra Şekil 3.7 (II)'de gösterildiği gibi monomerlerin ve başlatıcının vanaları kapatılır.
- Filament tellerinin istenilen sıcaklığa gelmesi için ayarlı ototransformatöre kademeli bir şekilde güç verilir. Filament istenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra lazer interferometrenin bağlı olduğu ekrandan eş zamanlı olarak kaplamanın başlayıp başlamadığı ve film kalınlığı ölçülür.
- İstenilen kaplama kalınlığına ulaşıldıktan sonra ayarlı ototransformatör kapatılır. Şekil 3.7 (III)'de gösterildiği gibi vakum pompası ile reaktör arasındaki vana açılarak reaktör vakuma alınır. Vakuma alınan sisteme azot gazı beslenerek (~5 dk.) reaktör içerisindeki safsızlıklar giderilir.
- Daha sonra vakumu kırmak için vakum pompasının vanası kapatılarak reaktöre azot gazı beslenilir. Vakum kırıldıktan sonra reaktör kapağı açılarak kaplanan malzeme dikkatli bir şekilde alınır.
- Reaktör bir sonraki kaplama için temizlenerek tekrardan numune yerleştirilir ve vakuma alınır.



Şekil 3.7. Kesikli iCVD sisteminin proses şeması (M=monomer, I=bşlatıcı, I\*=bşlatıcı radikalleri)

### 3.5. Geniş Alanda Poli (2-Etilheksil Akrilat) (PEHA) Kesikli iCVD Yöntemi ile Sentezi

PEHA, silikon altaş üzerine kesikli iCVD yöntemiyle kaplanmıştır. PEHA sentezinin kaplama koşulları Çizelge 3.2'de gösterilmiştir. Monomer ve besleme hattı

ısıtıcı bant yardımıyla 70 ve 85°C'ye ısıtılmıştır. Başlatıcının (TBPO) buhar basıncı yüksek olduğundan dolayı oda sıcaklığında tutularak buharlaştırılmıştır. Reaktör duvar sıcaklığı ise 36°C'ye ayarlanmıştır. Çalışmada başlatıcı/monomer oranının, alttaş sıcaklığının ve basıncın, kaplama hızına ve kaplama kalınlığına etkisi incelenmiştir. 600 ve 400 mtorr'da geniş alanda sentezlenen PEHA ince filmlerin kalınlıklarıyla ve su temas açısıyla kaplamanın homojenliği hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada kaplama hızlarının basınçla değişimini belirlemek için reaktör basınçları 600, 400 ve 200 mtorr'da çalışılmıştır. Başlatıcı/Monomer (I/M) oranlarının kaplama hızlarına etkisini araştırmak için ise 1/1 ve 1/2 oranlarında reaktöre beslenmiştir. Ayrıca alttaş sıcaklıklarının kaplama hızına etkisi 37, 45 ve 49°C'lerde çalışılmıştır.

**Çizelge 3.2.** Kesikli iCVD sisteminde PEHA sentezinin kaplama koşulları

Deney No	EHA (mtorr)	TBPO (mtorr)	I/M	Alttaş Sıcaklığı (°C)	Filament Sıcaklığı (°C)
H1	300	300	1/1	37	200
H2	300	300	1/1	45	200
H3	300	300	1/1	49	200
H4	400	200	1/2	37	200
H5	400	200	1/2	45	200
H6	400	200	1/2	49	200
H7	200	200	1/1	45	200
H8	100	100	1/1	45	200

### 3.6. Geniş Alanda Poli (2-Etilheksil Akriyat-co-Etilen Glikol Dimetakrilat) (P(EHA-co-EGDMA)) Kesikli iCVD Yöntemi ile Sentezi

P(EHA-co-EGDMA) silikon alttaş üzerine kesikli iCVD yöntemiyle kaplanmıştır. EHA ve EGDMA monomerleri ısıtıcı bant ile sırasıyla 70 ve 80°C'ye ısıtılmıştır. Besleme hattı 95°C'ye ayarlanmıştır. TBPO'nun oda sıcaklığında buhar basıncının yüksek olmasından dolayı herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmamıştır. Reaktör duvar sıcaklığı 36°C'de sabit tutulmuştur. Toplam reaktör basıncı 600 mtorr olana kadar başlatıcı ve monomerler önceden belirlenen basınç değerlerinde sırasıyla reaktör kazanına beslenmiştir. PEHA homopolimerinin sentezi, EHA ve TBPO buharlarını reaktör kazanına kısmi basınçları 1/1 (300/300) oranda beslenerek

sağlanmıştır. Kopolimer sentezlemek için iki farklı EGDMA/EHA kısmi basınç oranı (C1=5/295, C2=45/255) çalışılmıştır. Başlatıcı/toplam monomer oranı (I/M<sub>T</sub>) 1/1 olarak bütün kaplamalar boyunca sabit tutulmuştur. P(EHA-co-EGDMA) sentezinin kaplama koşulları Çizelge 3.3’de gösterilmiştir.

Altaş yüzeyine kaplanan filmlerin termal dayanıklılığını incelemek için altaşlar sıcaklık kontrollü bir sıcak plaka üzerine yerleştirilmiştir. 10°C’lik artışlarla 30 ile 300°C sıcaklık aralığında film kalınlıklarındaki değişimler Avantes Spektrometre kullanılarak gerçek zamanlı olarak ölçülmüştür. Termal dayanıklılık testlerinden sonra altaş yüzeylerinde kalan polimerik ince filmlerin yüzdeleri Denklem 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kalan} = \frac{t_0 - t_f}{t_0} \times 100 \quad (3.1)$$

$t_0$  ve  $t_f$  sırasıyla başlangıçtaki ve son film kalınlıklarını göstermektedir. Filmlerin kimyasal dayanıklılığı propanol, aseton ve su olmak üzere üç farklı çözücü kullanılarak test edilmiştir. Kimyasal dayanıklılığı belirlemek için kaplanan filmler oda sıcaklığında 48 saat çözelti içerisinde tutulmuştur ve sonra çıkartılıp kurutularak kalınlıkları ölçülmüştür.

**Çizelge 3.3.** Kesikli iCVD sisteminde P(EHA-co-EGDMA) sentezinin kaplama koşulları

Deney No	EHA (mtorr)	EGDMA (mtorr)	TBPO (mtorr)	EGDMA/EHA	Altaş Sıcaklığı (°C)	Filament Sıcaklığı (°C)
PEHA	300	-	300	0	45	200
C1	295	5	300	0.017	45	210
C2	255	45	300	0.176	45	210

### 3.7. Karakterizasyon Çalışmaları

Silikon altaş üzerine kaplanan filmlerin kimyasal yapısını karakterize etmek için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR, Bruker, Vertex 70) ve X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır. FTIR spektrumları ATR modunda, 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte ve 400 ile 4000 cm<sup>-1</sup> dalga boyları arasında alınmıştır. XPS spektrumları ise genel ve yüksek çözünürlüklü taramalar yapılarak alınmıştır. Kaplama sırasında film kalınlığı lazer interferometre sistemi ile kontrol edilmiştir. Kaplama

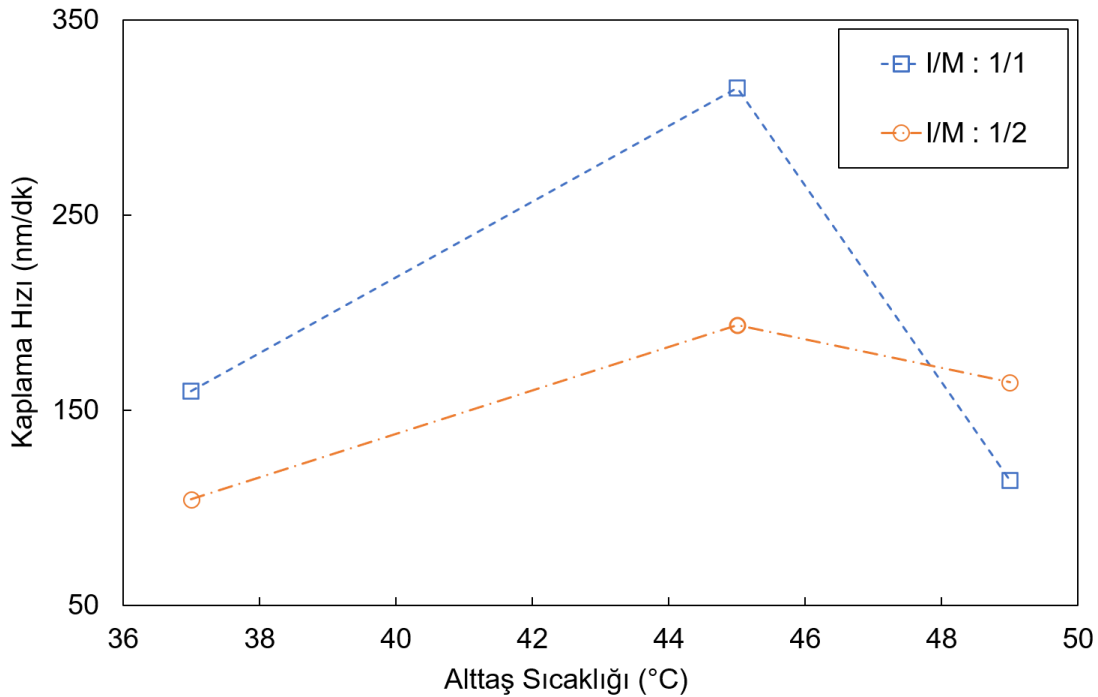
sırasında lazer interferometre sistemi ile ölçülen filmlerin kalınlıklarını doğrulamak için Spektroskopik Reflektometre (Avantes AvaLight-DH-S BAL ışık kaynağına sahip Avaspec-ULS2048L spektrometre) kullanılmıştır. Yüzey morfolojisi optik mikroskop kullanılarak incelenmiştir (iSCOPE, euromex). PEHA ince filmlerin su temas açılarını ölçmek için temas açısı gonyometresi (Kruss, Model: FM40Mk2 Easy Drop) kullanılmıştır. Ölçümler için 2  $\mu$ L saf su alttaş yüzeylerine damlatılmıştır.



## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. PEHA ve P(EHA-co-EGDMA) İnce Filmlerin Kaplama Hızları

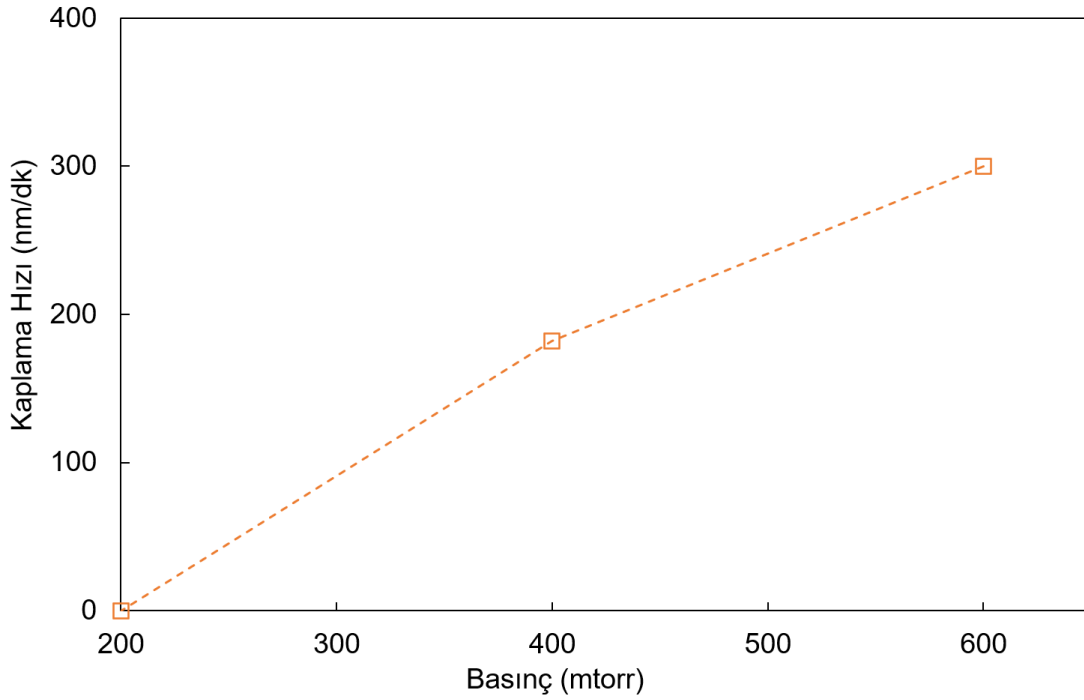
Alttaş sıcaklığının farklı başlatıcı / monomer (I/M) oranlarındaki kaplama hızları üzerindeki etkisi Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Kaplama hızının, 45°C alttaş sıcaklığında ve daha yüksek I/M oranında daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.1’de gösterilen alttaş sıcaklıkları alttaş yüzeyine ısı çifti temas ettirilerek ölçülmüştür. Filament sıcak iken ölçülen alttaş sıcaklığı ile çevirmeli su banyosunda ayarlanan sıcaklık arasındaki fark yaklaşık 20°C olduğu gözlemlenmiştir. Farkın bu kadar büyük olmasının sebebi alttaş yüzeyine radyasyon yoluyla sıcak filamentlerden aktarılan ısıdan kaynaklanmaktadır (Yılmaz ve ark., 2019). Yüksek başlatıcı oranlarında yüksek kaplama hızlarının elde edilmesi kaplama kinetiğinin başlatıcı maddenin ayrışmasıyla ve radikal oluşumuyla limitli olduğunu göstermektedir. Farklı I/M oranlarında alttaş sıcaklığı 37°C’den 45°C’ye arttırıldığında kaplama hızının arttığı gözlemlenmiştir. iCVD literatüründe, düşük alttaş sıcaklıklarında monomer adsorpsiyon oranının yüksek olmasından dolayı kaplama hızının yüksek olduğu belirtilmiştir. Ancak reaksiyon kinetiğinde hız katsayıları Arrhenius Denklemi uyarınca sıcaklıkla arttıkları için daha yüksek sıcaklıklarda tepkimeler daha hızlıdır (Dobkin ve Zuraw, 2003; Gupta ve Gleason, 2006). Alttaş sıcaklığının artmasıyla kaplama hızının artışı, iCVD yöntemiyle PEHA polimerini sentezinin adsorpsiyon limitli değil esas olarak reaksiyon kinetiğiyle limitli olduğunu göstermektedir. Alttaş sıcaklığının 49°C’ye yükselmesiyle adsorpsiyon oranında azalma ve kaplama hızında düşüş gözlemlenmiştir. Kaplama hızındaki düşüşün sebebi ise 49°C alttaş sıcaklığında monomerin doyma buhar basıncının (P<sub>sat</sub>) yüksek olmasıdır. Ayrıca 49°C’de P<sub>sat</sub>’ın yüksek olması kaplama mekanizmasını adsorpsiyon limitli yapmaktadır (Yılmaz ve ark., 2019).



**Şekil 4.1.** Alttaş sıcaklığının farklı başlatıcı / monomer (I/M) oranında kaplama hızına etkisi (reaktör basıncı 600 mtorr)

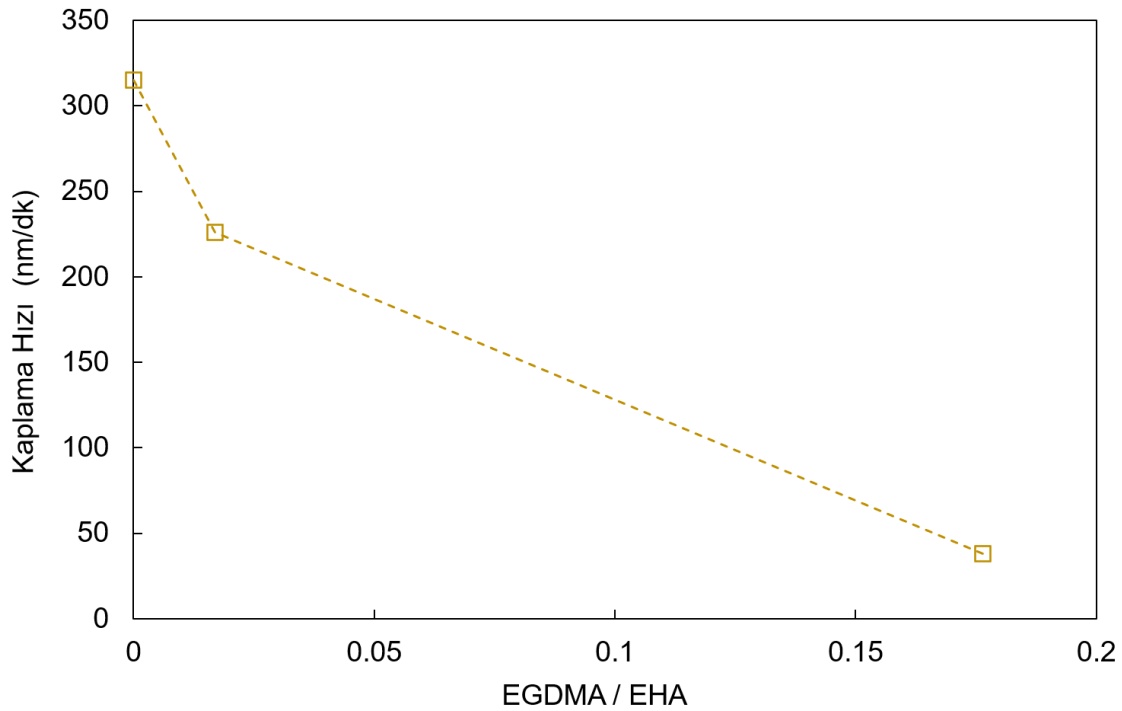
Şekil 4.2’de reaktör basıncının kaplama hızına etkisi gösterilmektedir. Reaktör basıncı 200 mtorr’dan 600 mtorr’a yükseldikçe kaplama hızında neredeyse doğrusal bir artış gözlemlenmiştir. 600 mtorr’dan daha yüksek reaktör basınçlarında ise monomerin alttaş yüzeyinde ve reaktör duvarında yoğunlaşmasından dolayı kaplama gerçekleşmemiştir. Ayrıca 30°C altındaki alttaş sıcaklığında EHA monomerinin doyma buhar basıncı ( $P_{sat}$ ) yaklaşık 300 mtorr’dur. Bu da 600 mtorr’daki kaplama basıncında doyma oranını (monomerin kısmi basıncının doyma buhar basıncına oranı ( $P_m/P_{sat}$ )) gerekli olan değerin üstüne çıkartır. Dolayısıyla doyma oranındaki ( $P_m/P_{sat}$ ) bu artış monomerin yoğunlaşmasına sebep olabilir. Elde edilen en yüksek kaplama hızı 315 nm/dk’dır. En yüksek kaplama hızını elde etmek için gerekli olan iCVD çalışma şartları: 600 mtorr reaktör basıncı, 1/1 oranında I/M ve 45°C alttaş sıcaklığının olduğu şartlardır.





Şekil 4.2. Reaktör basıncının kaplama hızına etkisi ( $I/M = 1/1$  ve alttaş sıcaklığı  $45^{\circ}\text{C}$ )

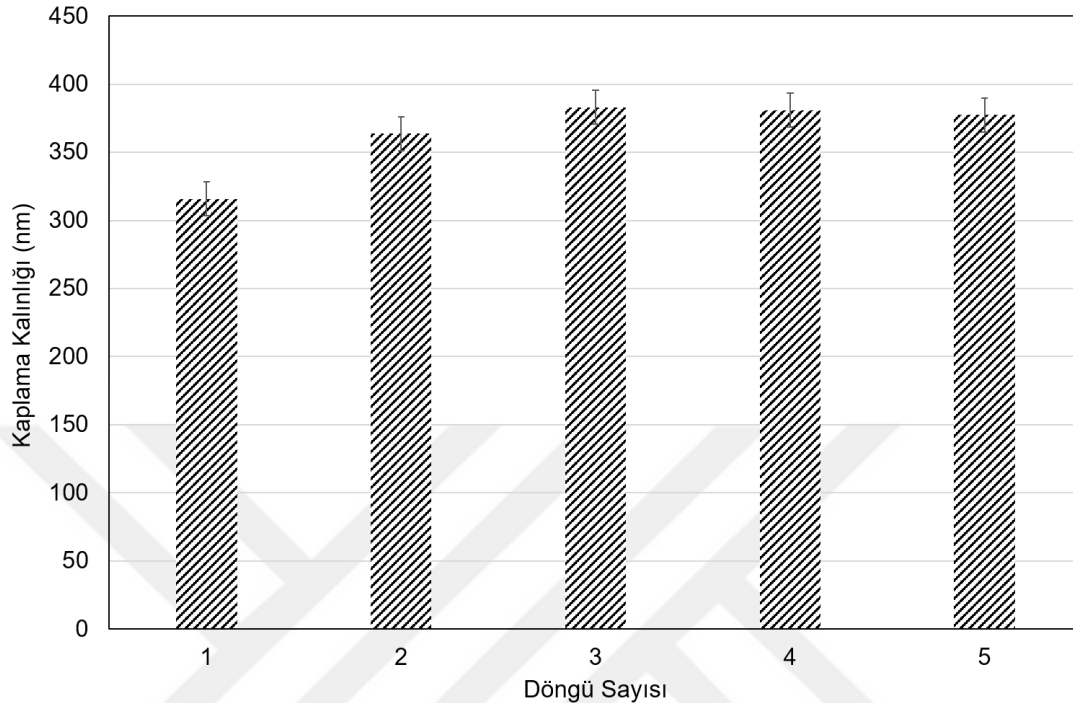
Kesikli iCVD sisteminde sentezlenen kopolimerlerin kaplama hızları Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Homopolimer (PEHA) ve kopolimer C1 ve C2’nin kaplama hızları sırasıyla 315, 220 ve 40 nm/dk olarak ölçülmüştür. Maksimum kaplama hızı, EHA monomerinin kısmi basıncının en yüksek olduğu homopolimer sentezinde elde edilmiştir. Reaktöre beslenen EHA monomerinin konsantrasyonu azaldıkça kaplama hızı azalmaktadır. EHA’ya göre çok daha düşük buhar basıncına sahip olan EGDMA’nın reaktöre gönderilmesi EHA konsantrasyonunu önemli ölçüde azaltır. Alttaş yüzeyinde EHA konsantrasyonunun azalmasının kaplama hızlarındaki düşüşün en olası nedeni olduğu düşünülmektedir.



**Şekil 4.3.** Kesikli iCVD sisteminde EGDMA/EHA kısmi basınç oranlarının kaplama hızı üzerine etkisi

Sürekli akışlı iCVD sistemi sabit koşullar altında çalışır ve kaplama işlemi boyunca kaplama hızı sabittir. İstenilen film kalınlığına ulaşıldığında öncü gazların kesilmesi ve filament gücünün kapatılmasıyla kaplama durdurulabilir. Bu çalışmada kullanılan kesikli iCVD sistemi dinamik koşullar altında çalışmaktadır ve kaplama hızının zamana bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Kaplama döngüsü sırasında öncü gazların zamanla tükenmesinden dolayı kaplama hızı azalır. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de gösterilen kaplama hızları, film kalınlığının toplam kaplama süresine bölünmesiyle elde edilen ortalama kaplama hızlarıdır. Bu çalışmada kesikli iCVD sistemiyle vakum kırılmadan üst üste kaplama yapılarak daha kalın filmlerin elde edildiği gözlemlenmiştir. İlk kaplamadan sonra reaktör ve pompa arasındaki kelebek vana açılarak sistem vakuma alınmıştır. Daha sonra vana kapatılarak reaktör istenilen basınca gelmesi için öncü gazların vanası açılmıştır. İstenilen basınca gelindikten sonra öncü gazların akışı kesilmiştir. Daha sonra ikinci kaplamayı başlatmak için filamentte güç verilmiştir. Bu şekilde toplamda 5 döngülü kaplama gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4’de her bir döngüde elde edilen ortalama film kalınlıkları gösterilmiştir. İlk döngüden sonra kaplama kalınlığı ortalamasının biraz üstünde olduğu gözlemlenmiştir (~375 nm). Yüksek olmasının sebebi ilk kaplamadan sonra PEHA filminin yüzeyinde aktif bölgelerin olduğu düşünülmektedir. Beşinci

döngünün sonunda 1.8  $\mu\text{m}$  PEHA film kalınlığı elde edilmiştir. Bu yöntemle döngü sayısını arttırarak daha kalın filmler elde etmek mümkündür (Yılmaz ve ark., 2019).

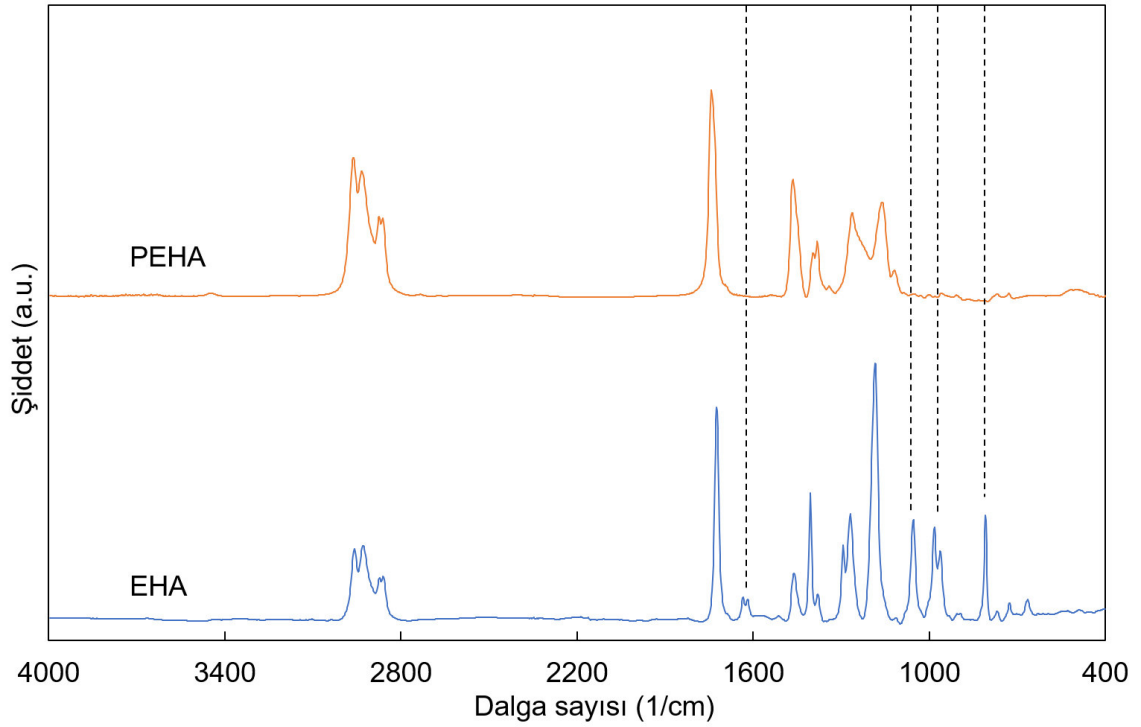


**Şekil 4.4.** Kaplama döngü sayısının film kalınlığına etkisi (reaktör basıncı 600 mtorr, filament sıcaklığı 200°C, alttaş sıcaklığı 45°C, I/M = 1/1)

## 4.2. PEHA ve P(EHA-co-EGDMA) İnce Filmlerinin Kimyasal Yapısı

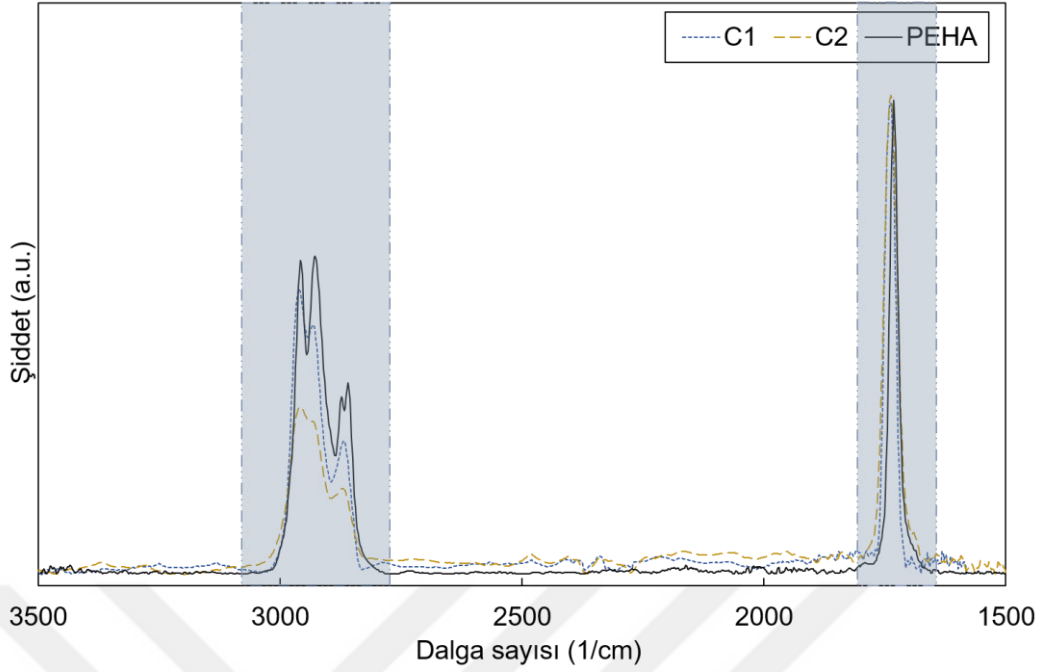
PEHA ince filmlerinin kimyasal yapısı FTIR analizi ile belirlenmiştir. Şekil 4.5’de EHA monomerinin ve kesikli iCVD sisteminde 600 mtorr reaktör basıncında, 45°C alttaş sıcaklığında ve I/M oranının 1/1 olduğu şartlarda sentezlenen PEHA ince filminin FTIR spektrumları gösterilmiştir. Monomer ve polimerin FTIR spektrumlarına bakıldığında fonksiyonel grupların korunduğu ve geniş alanda polimerik ince filmlerin kesikli iCVD sistemiyle üretilebileceği gösterilmiştir. EHA monomerinin 1635  $\text{cm}^{-1}$  spektrumunda görünen C=C gerilme piki PEHA’da görülmemiştir. Bu pikin kaybolması, polimerizasyonun doymamış C=C bağı üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Kaplama koşullarının uygun bir şekilde ayarlanmasıyla alttaş yüzeyinde monomer yoğunlaşması gerçekleşmemiştir. Polimer spektrumunda keskin, dar ve güçlü absorpsiyon bantlarının gözlemlenmesi, kesikli iCVD yönteminde monomerin kimyasal fonksiyonelliğinin bozulmadan kaplamanın gerçekleştiğini göstermektedir (Zhao ve ark., 2017; Salzman ve ark., 2018). Akrilik polimerlerin karakteristik özelliği olan 1724  $\text{cm}^{-1}$

<sup>1</sup>'deki spektrum ester grubunun C=O gerilme bağına karşılık gelmektedir. 1000 cm<sup>-1</sup> ile 1250 cm<sup>-1</sup> arasındaki spektrumlar, doymuş ester grubunun C-O gerilme bağlarını göstermektedir. 800 cm<sup>-1</sup> ile 1000 cm<sup>-1</sup> arasındaki spektrumlar monomere ait spesifik C-C bağlarını göstermektedir. 2850 cm<sup>-1</sup> ile 3000 cm<sup>-1</sup> arasındaki spektrumlar CH<sub>2</sub> grubuna ait simetrik ve asimetrik C-H gerilme titreşim bağlarını göstermektedir (Şakalak ve Karaman, 2019).



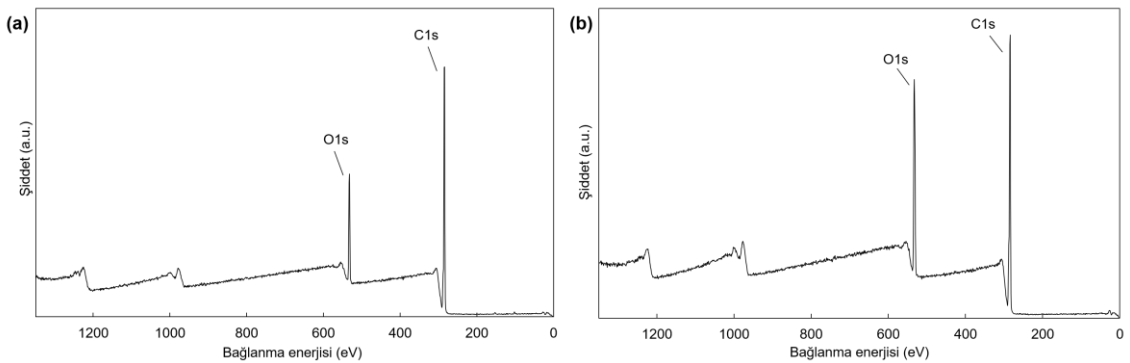
**Şekil 4.5.** EHA monomeri ve kesikli iCVD yöntemiyle sentezlenen PEHA'nın FTIR spektrumları (600 mtorr reaktör basıncı, 200°C filament sıcaklığı ve 45°C alttaş sıcaklığı)

Şekil 4.6'de iCVD ile sentezlenmiş homo ve kopolimerlerin FTIR spektrumları gösterilmiştir. Homopolimerin ve kopolimerlerin güçlü C=O gerilme pikleri sırasıyla 1732 cm<sup>-1</sup> ve 1739 cm<sup>-1</sup>'dir. Polimerlere ait FTIR spektrumlarında da doymamış C=C bağına ait pikler görülmemektedir. Hem homopolimer hem de kopolimerler için 2859 cm<sup>-1</sup> ile 2961 cm<sup>-1</sup> arasında CH<sub>2</sub> grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilme C-H titreşim pikleri mevcuttur. 2859 cm<sup>-1</sup> ile 2961 cm<sup>-1</sup> spektrumları arasındaki piklerin şiddetlerindeki azalma elde edilen polimerik ince filmlerin EGDMA konsantrasyonundaki artışı gösterir. EGDMA'daki monomer birimi başına CH<sub>2</sub> grupları, EHA monomerinden daha az olduğu göz önüne alındığında bu piklerinin şiddetlerindeki azalma beklenen bir durumdur.

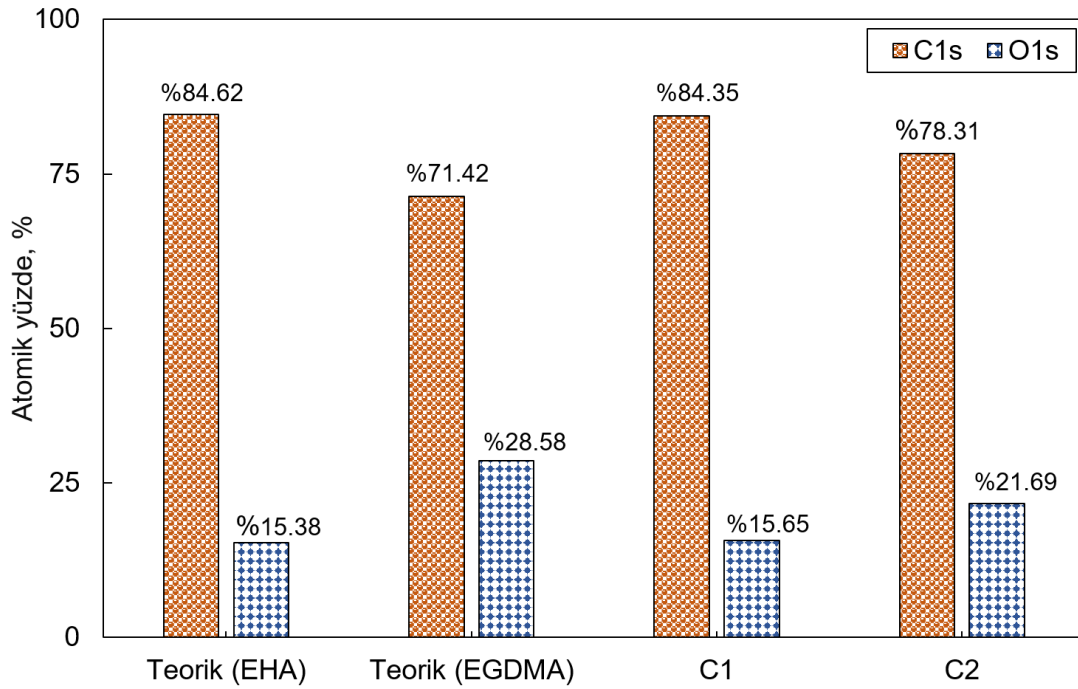


Şekil 4.6. Kesikli iCVD sistemiyle elde edilen homo ve kopolimerlerin FTIR spektrumları

Şekil 4.7 (a) ve (b)'de C1 ve C2 kopolimerlerinin XPS genel tarama spektrumları gösterilmektedir. Her iki spektrumda sadece C1s ve O1s pikleri gözlemlenmiştir. Genel tarama spektrumlarından hesaplanan atomik yüzdelerle monomerin kimyasal formüllerinden hesaplanan atomik yüzdeler karşılaştırılmış ve Şekil 4.8'de gösterilmiştir. C1 ve C2 filmlerindeki karbon ve oksijen atomlarının atomik yüzde değerleri, teorik formülden hesaplanan atomik yüzde değerlerinin arasındadır. EGDMA monomerinde oksijen konsantrasyonu EHA monomerine oranla daha yüksektir. C2 filminde EGDMA kısmi basıncının daha yüksek olmasından dolayı oksijen konsantrasyonundaki artış beklenen bir sonuçtur.



Şekil 4.7. Kopolimer film C1 (a) ve C2 (b)'nin XPS genel tarama spektrumları

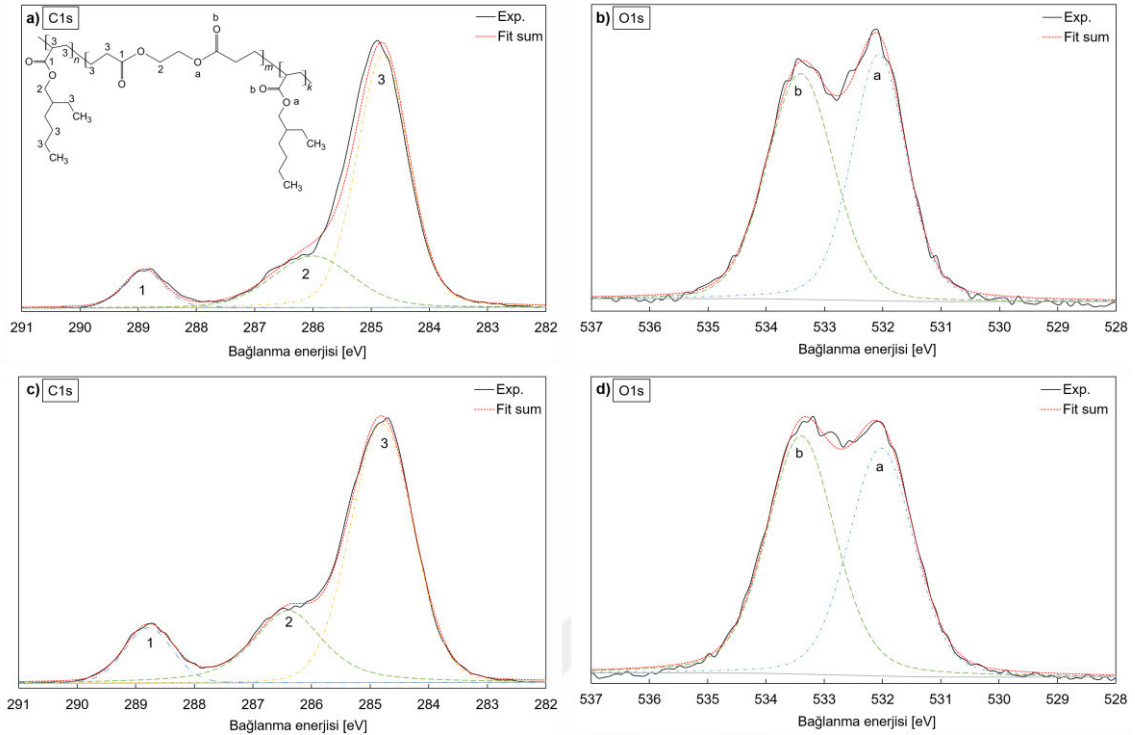


**Şekil 4.8.** Kopolimer filmlerin teorik ve XPS genel tarama spektrumlarından hesaplanan atomik yüzde değerleri

Şekil 4.9’de, C1 ve C2 için yüksek çözünürlüklü XPS C1s ve O1s spektrumları gösterilmektedir. Kopolimerlerin C1s ve O1s spektrumlarına ait yüksek çözünürlüklü XPS tarama verileri Çizelge 4.1’de gösterilmektedir. Şekil 4.9 (c)’de C2 numunesinin C1s spektrumundaki C=O pikinin şiddeti daha yüksekti. Bu durum yapıya daha fazla karbonil grubu girdiğini göstermektedir. EGDMA’nın yapısındaki yüksek miktarda karbonil grubu göz önüne alındığında bu durum beklenen bir sonuçtur (Beamson ve Briggs, 1993; You ve ark., 2013). Hem XPS hem de FTIR analiz sonuçları, monomerlerin kısmi basınçlarının kontrol edilerek kesikli iCVD yöntemiyle kopolimerler sentezinde kimyasal yapı kontrollü yapılabileceğini göstermektedir (Yılmaz ve ark., 2020).

**Çizelge 4.1.** C1s ve O1s spektrumlarına ait bağlanma enerjilerinin teorik ve deneysel verileri (Şakalak ve Karaman, 2019)

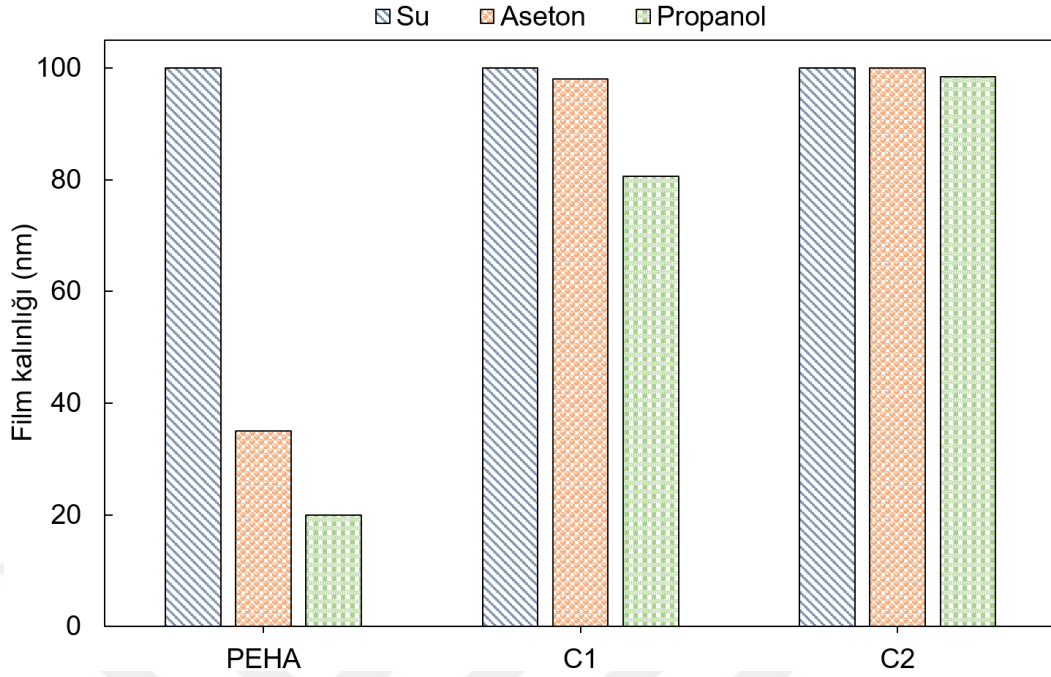
		Teorik Bağlanma enerjisi (eV)	Deneysel Bağlanma enerjisi (eV)
C1s	C*=O	288.5	288.8
	C*-O	286.1	286.0
	C*-C	284.4	284.8
O1s	O*=C	533.3	553.3
	C-O*-C	531.9	532.0



Şekil 4.9. C1 (a, b) ve C2 (c, d) kopolimer filmlerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları

### 4.3. PEHA ve P(EHA-co-EGDMA) Filmlerinin Kimyasal ve Termal Dayanıklılığı

Homopolimer ve kopolimerlerin kimyasal dayanıklılığını kıyaslamak için silikon alttaş üzerine kaplanan filmler ayrı ayrı su, aseton ve propanol çözücüsüne daldırılmıştır. Çözücüye daldırılan her filmin başlangıçtaki kalınlığı 100 nm'dir. Filmler oda sıcaklığında çözücü içerisinde 48 saat bekletilmiştir. Filmler çözücüden çıkartılıp kurutulduktan sonra kalınlıkları ölçülmüştür. Ölçülen filmlerin kalınlıkları şekil 4.10'da gösterilmektedir. Filmler suya daldırıldığında yüzeyde herhangi bir aşınma gözlemlenmemiştir. Aseton işleminde ise C2 filmi hariç PEHA ve C1 filmlerinde belirli bir aşınma gözlemlenmiştir. Ayrıca PEHA filminde, C1 filmine oranla daha fazla aşınma gözlemlenmiştir. Propanol işlemi ise tüm numune yüzeylerini aşındırmıştır. Ancak C2 film yüzeyi (~5 nm), C1 film yüzeyine oranla çok daha az aşınmıştır. PEHA film yüzeyi ise propanol işleminde en fazla aşınan numune olmuştur.

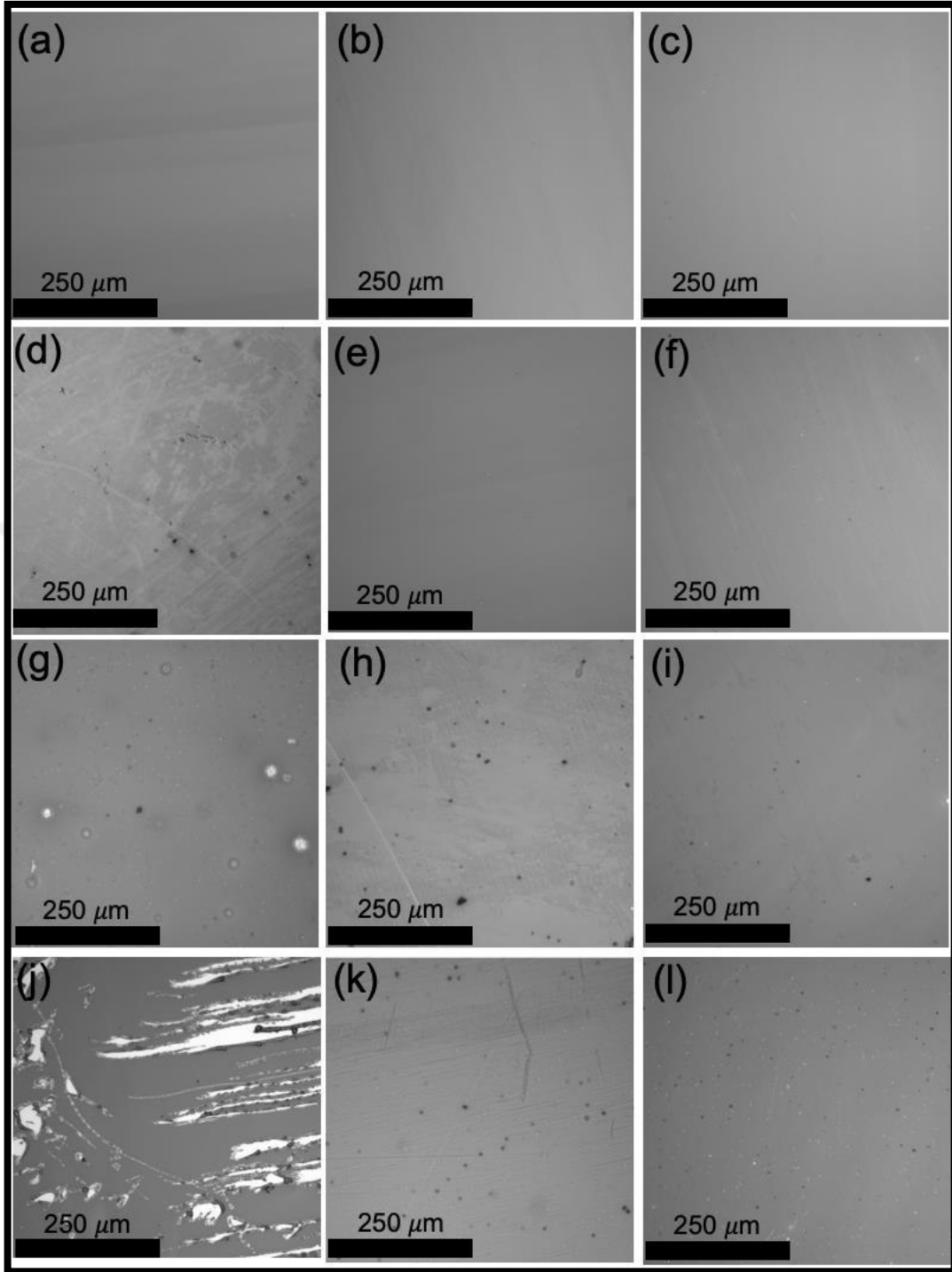


Şekil 4.10. Çözücü işleminden önce ve sonra film kalınlığındaki değişimin grafiği (propanol, aseton, su)

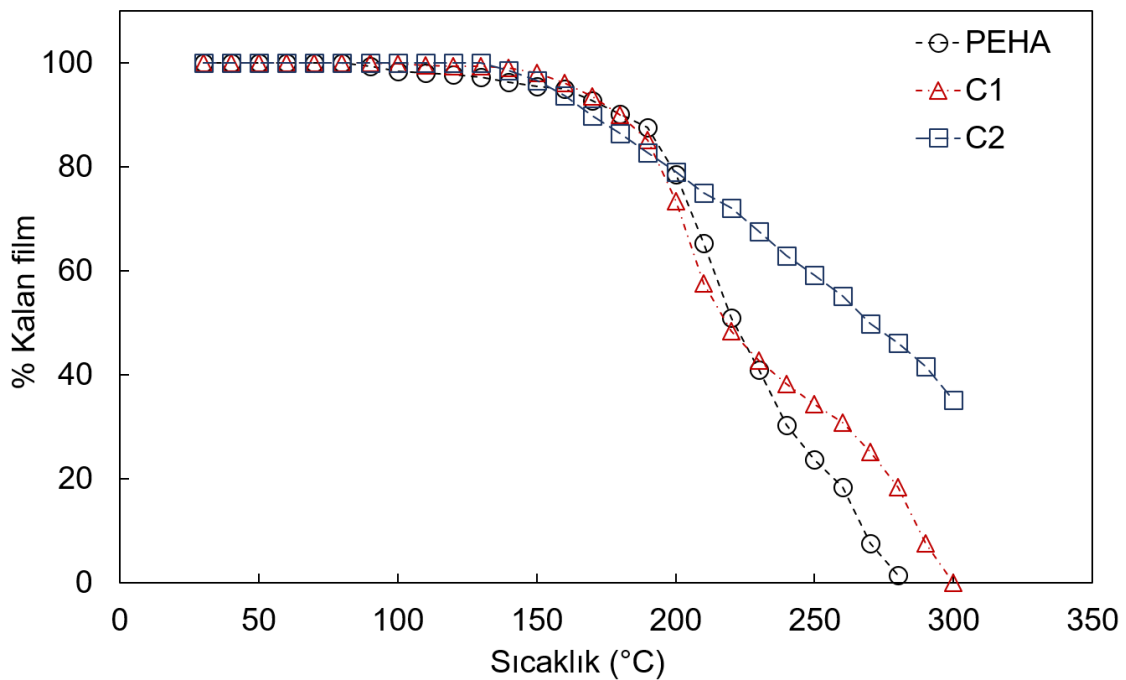
Silikon alttaş üzerine kaplanan homopolimer ve kopolimerlerin çözücülere maruz bırakılmadan öncesi ve sonrası genel görünüşleri Şekil 4.11’de optik mikroskop kullanılarak gösterilmiştir. Çözücü işleminden sonra çapraz bağlanmış polimerlere oranla PEHA film yüzeyinde daha fazla hasar meydana gelmiştir. C2 filminin farklı çözücülere karşı daha dayanıklı olduğu gözlemlenmiştir. Polimerizasyonda çapraz bağlayıcıların kullanılması kaplanan ince filmlerin çözücü içerisinde çözünmezliğini arttırdığı bilinmektedir (Im ve ark., 2009).

Polimerik ince filmlerin termal dayanıklılığı filmlerin ortam basıncında tavlama sıcaklığıyla incelenmiştir. Şekil 4.12’de tavlama sıcaklığına karşı silikon alttaş üzerinde kalan filmlerin yüzdeleri gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlardan kopolimerlerin termal dayanıklılığının homopolimerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Polimerik ince filmlerin parçalanmaya başladığı başlangıç sıcaklığının tüm numuneler için benzer olduğu gözlemlenmiştir. Homopolimerin, ilk termal ayrışma sıcaklığına ulaştıktan sonra termal ayrışması kopolimerlere göre daha hızlı ve daha fazladır. 300°C tavlama sıcaklığında C2’nin yaklaşık %40’ı alttaş yüzeyinde kalırken, PEHA 280°C’de yüzeyden tamamen aşınmıştır.





**Şekil 4.11.** PEHA, C1 ve C2 ince filmlerinin çözücülere maruz bırakılmadan önce ve sonrası optik görüntüleri (maruz bırakılmadan önce (a) PEHA, (b) C1, (c) C2, suya maruz bırakıldıktan sonra (d) PEHA, (e) C1, (f) C2, asetona maruz bırakıldıktan sonra (g) PEHA, (h) C1, (i)C2, propanole maruz bırakıldıktan sonra(j) PEHA, (k) C1, (l) C2)

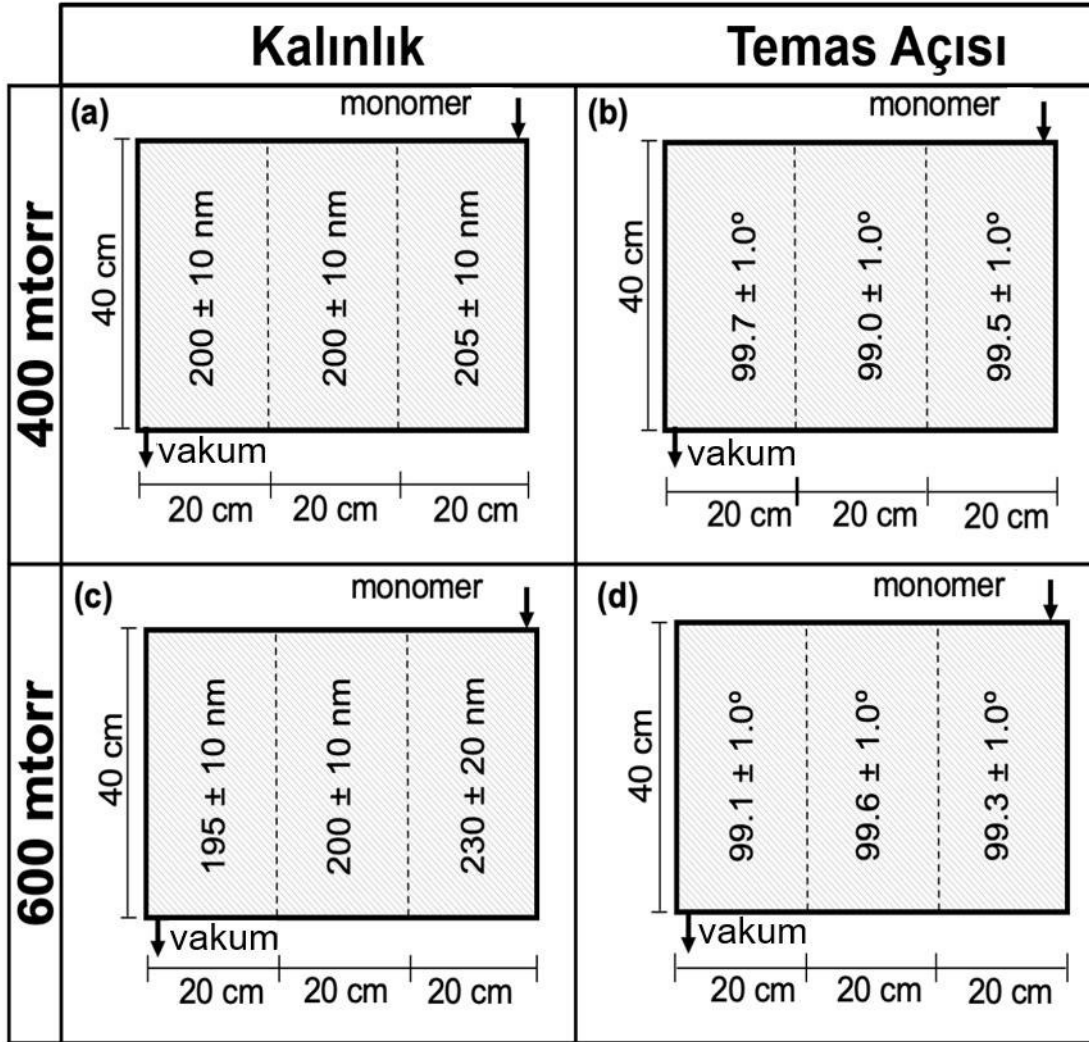


Şekil 4.12. Kesikli iCVD yöntemiyle sentezlenen polimerik ince filmlerin tavlama sıcaklığına karşı dayanıklılığı

#### 4.4. Geniş Alanda Kaplanan PEHA'nın Homojenliği

Kaplanan PEHA ince filmlerin geniş alandaki kalınlık ve temas açısı homojenliklerini belirlemek için  $2400 \text{ cm}^2$  alan üzerinde, 400 mtorr ve 600 mtorr reaktör basınçlarında 200 nm kalınlığında filmler sentezlenmiştir. Kaplama bölgesi, 20 cm genişliğinde ve 40 cm uzunluğunda üç farklı eşit alana bölünmüştür. Bu bölgelere 10 adet silikon alttaş ( $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ) yerleştirilmiştir. Silikon alttaş yüzeylerinden hem filmlerin kalınlıkları hem de su temas açısı değerleri ölçülmüştür. Elde edilen ortalama kalınlıklar ve temas açısı değerleri şekil 4.13'de alanlara göre yazılmıştır. Şekil 4.13 (a) ve (c)'de görüldüğü gibi 400 mtorr reaktör basıncında kaplanan filmler (yaklaşık  $\pm 5$ ), 600 mtorr reaktör basıncında kaplanan filmlere (yaklaşık  $\pm 11$ ) oranla daha homojendir. 600 mtorr ve 400 mtorr 'da kaplanan filmlerin film kalınlık homojenlik değerleri sırasıyla %92 ve %99 olarak bulunmuştur. Bu değerler Denklem 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır. 400 mtorr'da homojenliğin daha yüksek olmasının sebebi düşük basınçta gaz fazı difüzyonunun daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesidir. Bu nedenle düşük kaplama basıncında daha homojen ince filmler elde edilir (Vanka ve ark., 2004). Her iki reaktör basıncında kaplanan PEHA ince filmlerin temas açısı sonuçlarında ufak farklılıklar gözlemlense de değerlerin deneysel hata içinde aynı olduğu düşünülmektedir. PEHA ince

filmlerinin ıslanabilirlik davranışlarının benzer olması kimyasal olarak homojen bir kaplamanın olduğunu göstermektedir (Yılmaz ve ark., 2019).



Şekil 4.13. Farklı basınçlarda kaplanan PEHA filmlerin kalınlıkları (a), (c) ve su ile temas açıları (b), (d)

$$Homojenlik (\%) = 100 - \left( \frac{\text{Maksimum kalınlık} - \text{Minimum kalınlık}}{\text{Maksimum kalınlık} + \text{Minimum kalınlık}} \times 100 \right) \quad (4.1)$$

#### 4.5. Maliyet ve Verimlilik Analizi

Maliyet ve reaksiyon verimi analizi kesikli iCVD sisteminin sürekli akışlı iCVD sistemine göre ekonomik faydalarını göstermek için yapılmıştır. Reaksiyon verimini hesaplamak için öncelikle, elde edilen filmlerin hacmini polimer yoğunluğuyla çarparak ince film kütlesi hesaplanmıştır. Elde edilen ince film kütlesi, kaplama işlemi sırasında

tüketilen monomer miktarına bölünmesiyle reaksiyon verimi bulunmuştur. Çizelge 4.1’de sürekli akışlı iCVD ile kesikli iCVD arasındaki farklar gösterilmiştir. En büyük maliyet kalemleri vakum pompasına ve filamentlere güç vermek için kullanılan elektrik ve monomer fiyatıdır. Büyük ölçekli sistemde elektrik tüketimi daha fazladır çünkü daha büyük vakum pompası ve filament ızgarası kullanılmaktadır. Büyük ölçekli kesikli iCVD sisteminde, sistemi istenilen basınca getirmek için daha fazla monomer buharına ihtiyaç vardır. Bu nedenle daha yüksek kaplama basınçlarında daha fazla monomer tüketimi gerçekleşmektedir. Sürekli akışlı iCVD sisteminde monomer sadece kaplama sırasında değil aynı zamanda akış hızı kalibrasyonu sırasında da tüketilmektedir. Bu nedenle sürekli akışlı iCVD sistemde monomer tüketimi, 50 kat daha küçük bir sistem olsa bile, büyük ölçekli kesikli iCVD sisteminden fazladır. 100 nm film kaplamak için toplam kaplama maliyeti, gerekli maliyetin kaplama alanına bölünmesiyle hesaplanmıştır. Laboratuvar ölçekli sürekli iCVD sisteminden 35 kat daha büyük olan ve 400 mtorr’da çalışan kesikli iCVD sisteminin verimi %3.5 olarak hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.1.** Sürekli akışlı iCVD ile kesikli iCVD arasındaki maliyet ve verim analizi

	Laboratuvar ölçekli sürekli iCVD	Büyük ölçekli kesikli iCVD (400 mtorr)	Büyük ölçekli kesikli iCVD (600 mtorr)
<b>Tüketilen monomer (g/100 nm)</b>	0.89	0.62	2.04
<b>Filament tellerine verilen güç (watt)</b>	28.70	121.66	121.66
<b>Vakum pompa gücü (watt)</b>	450	1500	1500
<b>Toplam maliyet (\$/100 nm cm<sup>2</sup>×10<sup>-3</sup>)</b>	1.0235	0.0328	0.1077
<b>Verim (%)</b>	0.10	3.50	1.06

$d_{\text{polimer}} = 0.903 \text{ g/mL}$ , monomer maliyeti = 79.05 \$/L, elektrik maliyeti = 0.075 \$/kWh “Elektrik tüketim fiyatı Türkiye Elektrik Dağıtım A.Ş. (TEDAŞ) web sitesinden elde edilmiş bilgidir. Hesaplamalar, 07/05/2019 tarihinde yapılmıştır.”

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

PEHA ve P(EHA-co-EGDMA) çalışmalarının sonuçlarına dayanarak, iCVD işleminin çok yönlülüğünü ve kesikli yöntemin avantajlarını kullanarak:

- ✓ Tasarlanan iCVD sisteminde hızlı (315 nm/dk), çözücü içermeyen, çevre dostu, düşük maliyetli ve geniş ölçekte (2400 cm<sup>2</sup>) homojen kaplamalar yapılabileceği gösterilmiştir.
- ✓ Büyük ölçekli kesikli iCVD reaktöründe reaksiyon verimi klasik iCVD reaktörüne oranla yaklaşık 30 kat arttırmıştır.
- ✓ Üretim maliyeti ~35 kat azaltılmıştır. Kesikli iCVD sisteminde ince film sentezlemek için kullanılan enerji tüketimi ve kimyasal kullanımı azaltılmıştır. Böylelikle kesikli iCVD sistemiyle yapılan kaplama işlemlerinde karbon ayak izini en aza düşürülmüştür
- ✓ Kesikli iCVD sisteminde, akış hızı kalibrasyonu yapılmadığı için kaplama işlemi daha kolay yapılmıştır.
- ✓ iCVD prosesindeki kesikli yöntem, öncüllerin kısmi basınçlarının hassas bir şekilde ayarlamasına olanak sağlamıştır.
- ✓ Kesikli iCVD sisteminde geniş ölçekli kopolimer filmlerin üretilebileceği gösterilmiştir.
- ✓ Termal ve kimyasal olarak dayanıklı kopolimer filmler elde edilmiştir.

### 5.2 Öneriler

Geniş alanda kesikli iCVD sistemi:

- ✓ Farklı polimerik ince filmlerin üretimi için kullanılabilir.
- ✓ Endüstriyel olarak geniş alanda polimerik kaplamaların istediği farklı uygulamalarda kullanılabilir.
- ✓ Kısa sürede daha kalın ve homojen filmler elde etmek için kullanılabilir.
- ✓ Kimyasal ve termal olarak dayanıklı polimerik ince filmlerin elde edilmesinde kullanılabilir.
- ✓ Sistemde altta sıcaklığını daha kesin ölçmek için ısı çiftlerinin bağlı olduğu silikon alttaşlar 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., Trujillo, N. J., Vaddiraju, S., Xu, J. ve Gleason, K. K., 2010, Chemical vapor deposition of conformal, functional, and responsive polymer films, *Adv Mater*, 22 (18), 1993-2027.
- Anonymous, 2020, Global Chemical Vapor Deposition (CVD) Market Size By Category, By Application, By Geographic Scope And Forecast, 105.
- Beamson, G. ve Briggs, D., 1993, High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database *Journal of Chemical Education*, 70 (1), A25.
- Benedek, I. ve Feldstein, M. M., 2008, Technology of Pressure-Sensitive Adhesives and Products, *Taylor & Francis Inc.*
- 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.
- Chanda, M. ve Roy, S. K., 2008, Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications *Boca Raton: CRC Press.*
- Chang, Y. C. ve Frank, C. W., 1998, Vapor deposition-polymerization of  $\alpha$ -amino acid N-carboxy anhydride on the silicon (100) native oxide surface, *Langmuir*, 14, 326-334.
- Chen, N., Kim do, H., Kovacik, P., Sojoudi, H., Wang, M. ve Gleason, K. K., 2016, Polymer Thin Films and Surface Modification by Chemical Vapor Deposition: Recent Progress, *Annu Rev Chem Biomol Eng*, 7, 373-393.
- Coclite, A. M. ve Gleason, K. K., 2012, Initiated PECVD of Organosilicon Coatings: A New Strategy to Enhance Monomer Structure Retention, *Plasma Processes and Polymers*, 9 (4), 425-434.
- Coclite, A. M., Howden, R. M., Borrelli, D. C., Petruczok, C. D., Yang, R., Yague, J. L., Ugur, A., Chen, N., Lee, S., Jo, W. J., Liu, A., Wang, X. ve Gleason, K. K., 2013, 25th anniversary article: CVD polymers: a new paradigm for surface modification and device fabrication, *Adv Mater*, 25 (38), 5392-5423.
- Dobkin, D. ve Zuraw, M., 2003, Principles of Chemical Vapor Deposition, Kluwer Academic, p.
- Faure, B., Salazar-Alvarez, G., Ahniyaz, A., Villaluenga, I., Berriozabal, G., De Miguel, Y. R. ve Bergstrom, L., 2013, Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens, *Sci Technol Adv Mater*, 14 (2), 023001.
- Gleason, K. K., 2015, CVD Polymers: Fabrication of Organic Surfaces and Devices, *Wiley*, 8.

- 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. ve Karaman, M., 2016, Surface Treatments for Biological, Chemical, and Physical Applications, *Wiley Online Library*.
- Hausmann, D., Becker, J., Wang, S. ve Gordon, R. G., 2002, Rapid Vapor Deposition of Highly Conformal Silica Nanolaminates, *SCIENCE*, 298, 402.
- Helmersson, U., Lattemann, M., Bohlmark, J., Ehiasarian, A. P. ve Gudmundsson, J. T., 2006, Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications, *Thin Solid Films*, 513 (1-2), 1-24.
- Im, S. G., Kim, B.-S., Tenhaeff, W. E., Hammond, P. T. ve Gleason, K. K., 2009, A directly patternable click-active polymer film via initiated chemical vapor deposition (iCVD), *Thin Solid Films*, 517 (12), 3606-3611.
- 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. ve Çabuk, N., 2012, Initiated chemical vapor deposition of pH responsive poly(2-diisopropylamino)ethyl methacrylate thin films, *Thin Solid Films*, 520, 6484–6488.
- Lau, K. K. S. ve Gleason, K. K., 2008, Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of copolymer thin films, *Thin Solid Films*, 516 (5), 678-680.
- Lawrence, C. J., 1988, The mechanics of spin coating of polymer films, *Physics of Fluids*, 31 (10).
- Ma, M., Mao, Y., Gupta, M., Gleason, K. K. ve Rutledge, G. C., 2005, Superhydrophobic Fabrics Produced by Electrospinning and Chemical Vapor Deposition, *Macromolecules*, 38 9742-9748.
- Mao, Y. ve Gleason, K. K., 2004, Hot Filament Chemical Vapor Deposition of Poly(glycidyl methacrylate) Thin Films Using tert-Butyl Peroxide as an Initiator, *Langmuir*, 20, 2484-2488.
- 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.
- Mishra, A., Bhatt, N. ve Bajpai, A. K., 2019, Nanostructured superhydrophobic coatings for solar panel applications, In: *Nanomaterials-Based Coatings*, Eds, p. 397-424.
- Namazi, H., 2017, Polymers in our daily life, *Bioimpacts*, 7 (2), 73-74.

- Petruczok, C. D., Chen, N. ve Gleason, K. K., 2014, Closed batch initiated chemical vapor deposition of ultrathin, functional, and conformal polymer films, *Langmuir*, 30 (16), 4830-4837.
- Pfluger, C. A., Carrier, R. L., Sun, B., Ziemer, K. S. ve Burkey, D. D., 2009, Cross-Linking and Degradation Properties of Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited Poly(2-hydroxyethyl methacrylate), *Macromol Rapid Commun*, 30 (2), 126-132.
- Pierson, H. O., 1999, Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology, and Applications,, *Noyes Publications*.
- Pryce Lewis, H. G., Bansal, N. P., White, A. J. ve Handy, E. S., 2009, HWCVD of polymers: Commercialization and scale-up, *Thin Solid Films*, 517 (12), 3551-3554.
- Reeja-Jayan, B., Kovacik, P., Yang, R., Sojoudi, H., Ugur, A., Kim, D. H., Petruczok, C. D., Wang, X., Liu, A. ve Gleason, K. K., 2014, A Route Towards Sustainability Through Engineered Polymeric Interfaces, *Advanced Materials Interfaces*, 1 (4).
- Sahu, N., Parija, B. ve Panigrahi, S., 2009, Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review, *Indian Journal of Physics*, 83 (4), 493-502.
- 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.
- Salzmann, P., Perrotta, A. ve Coclite, A. M., 2018, Different Response Kinetics to Temperature and Water Vapor of Acrylamide Polymers Obtained by Initiated Chemical Vapor Deposition, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10 (7), 6636-6645.
- Saripek, F. ve Karaman, M., 2014, Initiated CVD of Tertiary Amine-Containing Glycidyl Methacrylate Copolymer Thin Films for Low Temperature Aqueous Chemical Functionalization, *Chemical Vapor Deposition*, 20.
- Saripek, F., Akın, İ., Arslan, G. ve Karaman, M., 2016, Vapor deposition of blanket polymeric nanocoatings on porous substrates for the facile preparation of thin film composite membranes, *Vacuum*, 128, 17-26.
- Selvakumar, N. ve Barshilia, H. C., 2012, Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98, 1-23.



- Sherman, A., 1987, Chemical vapor deposition for microelectronics: Principles, technology, and applications, *United States*, Noyes Publications, p.
- Sproul, W. D., 1994, Multilayer, multicomponent, and multiphase physical vapor deposition coatings for enhanced performance, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 12 (4), 1595-1601.
- Steele, A., Bayer, I. ve Loth, E., 2009, Inherently Superoleophobic Nanocomposite Coatings by Spray Atomization, *Nano Letters*, 9 (1), 501-505.
- Tenhaeff, W. E., McIntosh, L. D. ve Gleason, K. K., 2010, Synthesis of Poly(4-vinylpyridine) Thin Films by Initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD) for Selective Nanotrench-Based Sensing of Nitroaromatics, *Advanced Functional Materials*, 20 (7), 1144-1151.
- Vanka, S. P., Luo, G. ve Glumac, N. G., 2004, Parametric effects on thin film growth and uniformity in an atmospheric pressure impinging jet CVD reactor, *Journal of Crystal Growth*, 267 (1-2), 22-34.
- Wang, D. ve Bierwagen, G. P., 2009, Sol-gel coatings on metals for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings*, 64 (4), 327-338.
- Wang, J., Song, X., li, R., Shen, J., Yang, G. ve Huang, H., 2012, Fluorocarbon thin film with superhydrophobic property prepared by pyrolysis of hexafluoropropylene oxide, *Applied Surface Science*, 258 (24), 9782-9785.
- Xu, J. ve Gleason, K. K., 2011, Conformal polymeric thin films by low-temperature rapid initiated chemical vapor deposition (iCVD) using tert-butyl peroxybenzoate as an initiator, *ACS Appl Mater Interfaces*, 3 (7), 2410-2416.
- Yılmaz, K., Şakalak, H., Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2019, Initiated Chemical Vapor Deposition of Poly(Ethylhexyl Acrylate) Films in a Large-Scale Batch Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58 (32), 14795-14801.
- Yılmaz, K., Şakalak, H., Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2020, Vapor deposition of stable copolymer thin films in a batch iCVD reactor, *Journal of Applied Polymer Science*.
- You, J. B., Min, K. I., Lee, B., Kim, D. P. ve Im, S. G., 2013, A doubly cross-linked nano-adhesive for the reliable sealing of flexible microfluidic devices, *Lab Chip*, 13 (7), 1266-1272.
- Zhao, J., Wang, M. ve Gleason, K. K., 2017, Stabilizing the Wettability of Initiated Chemical Vapor Deposited (iCVD) Polydivinylbenzene Thin Films by Thermal Annealing, *Advanced Materials Interfaces*, 4 (18).

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Kurtuluş Yılmaz  
**Uyruğu** : Türkiye Cumhuriyeti  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Ardahan, 20/09/1994  
**Telefon** : 05466190346  
**E-Posta** : kurtulusyilmaz3@gmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı	İlçe	İl	Bitirme Yılı
Lise	: Esenyurt Lisesi,	Esenyurt/	İSTANBUL	2012
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi,	Selçuklu/	KONYA	2018
Yüksek Lisans	: Konya Teknik Üniversitesi,	Selçuklu/	KONYA	2020

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2020-	MCM Ar-ge Danışmanlık	Kimya Mühendisi

### UZMANLIK ALANI

Proses ve Reaktör Tasarımı  
 Fonksiyonel Yüzey Kaplama Teknolojileri

### YABANCI DİLLER

İngilizce

### YAYINLAR

- 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.
- Yılmaz, K., Şakalak, H., Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2020, Vapor deposition of stable copolymer thin films in a batch iCVD reactor, *Journal of Applied Polymer Science*. (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır)
- Yılmaz, K., Şakalak, H., Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2019, Initiated Chemical Vapor Deposition of Poly (Ethylhexyl Acrylate) Films in a Large-Scale Batch Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58 (32), 14795-14801. (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır)