TÜBİTAK

Seçici Ayırma Uygulamaları İçin Buhar Fazında Yapılan Fonkisyonel Polimerik İnce Film Kaplamalarla Kağıt Tabanlı Mikroakışkan Cihazların Üretimi

Program Kodu: 1002

Proje No: 119M227

Proje Yürütücüsü:
Dr. Mehmet GÜRSOY

OCAK 2021
KONYA

ÖNSÖZ

Seçici ayırma uygulamaları için buhar fazında yapılan fonkisyonel polimerik ince film kaplamalarla kağıt tabanlı mikroakışkan cihazların üretimi (Proje No: 119M227) başlıklı bu proje çalışması, 1002 program kodu ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Projenin tamamlanması için gerekli olan ekonomik desteği sağladığından dolayı TÜBİTAK'a şükranlarımı sunarım. Deney düzeneğinde karşılaşılan teknik sorunların giderilmesindeki yardımlarından dolayı Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi öğretim üyesi Prof. Dr. Mustafa Karaman'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Bu proje kapsamında elde edilen çıktıların bir kısmı proje raporunun yazıldığı tarihe kadar Science Citation Index Expanded (SCI-E) indeksinde yer alan iki farklı dergide yayımlanmıştır. Raporun yazıldığı dönemde proje kapsamında elde edilen çalışma sonuçlarının bir kısmının bir adet SCI-E indeksinde yer alan bir dergide yayınlanması ve bir adet uluslararası sempozyumda yayınlanmasına yönelik hazırlama işlemleri devam etmektedir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	İ
TABLO LİSTESİ	İİİ
ŞEKİL LİSTESİ	İV
SAYFA	**HATA! YER İŞARETİ TANIMLANMAMIŞ.**
ÖZET	V
ABSTRACT	Vİ
1. GİRİŞ	1
1.1. Mikrokanalların üretilmesi	2
1.2. CVD yöntemi	3
1.2.1. iCVD yöntemi	4
1.2.2. PECVD Yöntemi	4
2. LİTERATÜR ÖZETİ	6
3. GEREÇ VE YÖNTEM	8
3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler	8
3.2. PECVD aistemi	8
3.3. PECVD polimerizasyon deneyleri	10
3.3.1. PDMAEMA ince film üretimi	10
3.3.2. PDEAEMA ince film üretimi	10
3.3.3. PDPAEMA ince film üretimi	11
3.3.4. PHFBA ince film üretimi	11
3.3.5. PI ince film üretimi	11
3.4. PECVD deney prosedürü	11
3.5. PECVD polimerik ince filmlerin karakterizasyonları	13
3.5.1. Kaplama hızları analizi	13
3.5.2. FTIR analizi	13
3.5.3. XPS analizi	13
3.5.4. Temas açısı ve yüzey serbest enerjilerinin hesaplanması	13
3.5.5. SEM analizleri	14
3.5.6. Kağıt tabanlı mikroakışkan üretimi	14
3.5.7. Analitlerin ayrılması	16
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	17
4.1. pH duyarlı ince filmlerin kaplama hızı çalışmaları	17
4.2. Hidrofobik ince filmlerin kaplama hızı çalışmaları	20
4.3. İnce filmlerin kaplama kinetiği	22
4.4. PECVD filmlerin kimyasal özellikleri	25
4.5. Mikroakışkan cihazların testi	27
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	32
5.1. Sonuçlar	32
5.2. Öneriler	32
KAYNAKLAR	34

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Kullanılan kimyasal maddeler 8
Tablo 2. İnce filmlerin optimum PECVD üretim parametreleri 24
Tablo 3. pH duyarlı polimerlere ait elementlerin atom yüzdeleri 25
Tablo 4. pH duyarlı ince filmlerin temas açısı ölçüm sonuçları 26
Tablo 5. OWRK yönteminde kullanılan test sıvılarının özellikleri 27
Tablo 6. Bu çalışmada bulunan Rf değerlerinin literatürdeki değerler ile karşılaştırılması 30

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. iCVD sisteminin şematik görünümü....4
Şekil 2. Polimerik ince film üretiminde kullanılan PECVD sisteminin genel görünüşü....9
Şekil 3. Polimerik ince film üretiminde kullanılan PECVD reaktörünün üstten görünüş....9
Şekil 4. PECVD sisteminin şematik çizimi....10
Şekil 5. a) DMAEMA b) DEAEMA), c) DPAEMA, d) HFBA, e) izopren ve f) TBPO kimyasallarının yapıları....11
Şekil 6. Mıknatısların kanal üretimindeki (a, b) ve bariyer üretimindeki konumu (c) 15
Şekil 7. PECVD ile yapılan pH duyarlı mikrokanalların tasarımının şematik gösterimi PECVD ile yapılacak pH duyarlı mikrokanalların tasarımının şematik gösterimi 16
Şekil 8. Farklı plazma güçlerinde ve substrat sıcaklıklarındaki üretilmiş PDMAEMA ince filmlerin kaplama hızları 18
Şekil 9. Farklı plazma güçlerinde ve substrat sıcaklıklarındaki üretilmiş PDEAEMA ince filmlerin kaplama hızları 18
Şekil 10. Farklı plazma güçlerinde ve substrat sıcaklıklarındaki üretilmiş PDPAEMA ince filmlerin kaplama hızları 19
Şekil 11. Farklı plazma güçlerinde ve substrat sıcaklıklarındaki üretilmiş PHFBA ince filmlerin kaplama hızları 20
Şekil 12. Farklı plazma güçlerinde ve substrat sıcaklıklarında üretilmiş (a) PI-0, (b) PI-1, (c) PI-2 ve (d) PI-3 filmlerinin kaplama hızları....21
Şekil 13. a) PDMAEMA, b) PDEAEMA, c) PDPAEMA, d) PHFBA ve e) PI ince filmlerine ait aktivasyon enerjisi grafikleri 24
Şekil 14. a) DMAEMA monomeri, b) PDMAEMA, c) DEAEME monomeri, d) PDEAEME, e) DPEMA monomeri ve f) PDPEMA 25
Şekil 15. FTIR spektrumları a) PI monomeri, b) PI, c) HFBA monomeri ve d) PHFBA....27
Şekil 16. (a) Kaplanmamış mikrokanal ve (b) mikroakışkan cihazdaki katyonik (mavi daire) ve anyonik (kırmızı elmas şekli) analitlerin Rf değerleri 28
Şekil 17. PDMAEMA ince filmine ait öngörülen asit ve baz çözeltilerine maruz kaldıktan sonraki kimyasal yapıları 29
Şekil 18. Kaplama öncesi mikrokanalların iç kısımlarının (a ve b) ve hidrofobik bariylerlerin (c ve d) bulunacağı bölgelerin SEM görüntüsü; mikroakışkan cihaza ait mikrokanalların iç kısımlarının (e ve f) ve hidrofobik bariyer bölgelerin (g ve h) SEM görüntüsü 31

ÖZET

Çok daha az miktarlarda analit ve kimyasal tüketmelerinden dolayı, mikroakışkan cihazların üretimine ve kullanımına duyulan ilgi her geçen gün artmaktadır. Mikroakışkan cihazlarda genellikle cam, plastik, silikon tabaka ve kağıt gibi malzemeler platform olarak kullanılmaktadır. Hafif, esnek, biyouyumlu ve katlanabilir olan kağıt; sahip olduğu üstün kimyasal ve fiziksel özellikler sayesinde, diğer platform malzemelerine göre mikroakışkan cihazlarında önemli bir yere sahiptir. Kağıt yüzeyinde akış, herhangi bir ekipmana gerek duymadan, fitilleme yeteneği ile gerçekleşebilmektedir. Kolay erişilebilen ve bol miktarda olan kağıt, diğer cihaz malzemelerine kıyasla makul fiyatlarda bulunabilmektedir. Kağıt tabanlı mikroakışkanların, ileri teknoloji uygulamalarında kullanabilmesi için, analitlerin akış hızlarının ayarlanabilmesi gibi birtakım özelliklere daha sahip olabilmesi gerekmektedir. Kağıt tabanlı mikroakışkan cihazlara bu gibi özelliklerin sağlanabilmesi, kağıtların kimyasal olarak modifiye edilmesi ve/veya yüzeylerinde birtakım desenlemeler ile gerçekleştirilmektedir. Kağıt yüzeylerine mikrokanallar oluşturabilmek amacıyla, fotolitografi, wax baskılama, PDMS baskı ve inkjet aşındırma gibi yöntemler halihazırda, en yaygın olarak kullanılan yöntemler arasında yer almaktadır. Ancak, bu yöntemlerden bazıları özel ve pahalı ekipmanlar ya da ısıtma, yıkama gibi ekstra adımlara ihtiyaç duymaktadır. Öte yandan, tek basamakta gerçekleşen kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle yapılacak ince film kaplamaları, kağıt yüzeyinin modifikasyonunda birçok avantaj sunmaktadır.

Bu çalışmada ilk kez kağıt tabanlı mikroakışkan cihazlar manyetik alan yardımıyla plazma destekli CVD (PECVD) yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Bu projenin ilk bölümünde, mikroakışkan kanalların hidrofobik bariyerleri için iki farklı polimer film; pH duyarlı kanallar için üç farklı polimer film üretilmiştir. Tüm polimerik ince filmlerin kimyasal ve reaksiyon kinetiği çalışmaları yapılmıştır. Çalışmanın ikinci bölümünde hidrofobik polimer olarak, poli(heksaflorobutil akrilat) (PHBFA) ve pH duyarlı polimerik ince film olarak poli(2-dimetilaminoetil metakrilat) (PDMAEMA) polimerleri kullanılarak mikroakışkan cihazlar üretilmiştir. Mikrokanallar PECVD reaktörü içerisine yerleştirilen mıknatıslar ile desenlenerek üretilmiştir. Üretilen mikroakışkan cihazların asidik ve bazik ortamdaki anyonik ve katyonik analitleri birbirlerinden ayırma performansları, kaplanmamış kanallarla kıyaslandı. Elde edilen sonuçlar, bu çalışmada kağıt tabanlı mikroakışkan cihazları üretmek için geliştirilen yaklaşımın, birçok gerçek dünya uygulamasında kullanım potansiyeli olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: PECVD, mikroakışkan cihaz, kağıt, ince film

ABSTRACT

Interest in the production and use of microfluidic devices is increasing day by day, due to consuming much smaller amounts of analytes and chemicals. In microfluidic devices, materials such as glass, plastic, silicon layer and paper are usually used as platforms. Lightweight, flexible, biocompatible and foldable paper; thanks to its superior chemical and physical properties, it has an important place in microfluidic devices as compared with other platform materials. Flow on the paper surface can be achieved with the ability of wicking without the need for any equipment. Easily available and abundant paper can be found at reasonable prices as compared to other device materials. In order for paper-based microfluidics to be used in high-tech applications, papers must have some additional properties such as adjusting the flow rate of analytes. In order to provide these properties to paper-based microfluidic devices, it is necessary to chemically modify the papers and/or to make some patterning on their surfaces. Methods such as photolithography, wax printing, PDMS printing and inkjet etching are currently among the most commonly used methods in order to create microchannels on paper surfaces. However, some of these methods require special and expensive equipment or extra steps such as heating and washing. On the other hand, thin-film coatings to be carried out in a single step with the chemical vapor deposition (CVD) method, which offers many advantages in the modification of the paper surface.

In this study, paper-based microfluidic devices were produced for the first-time using plasma enhanced CVD (PECVD) method with the help of magnetic field. In the first part of this project, two different polymer films for hydrophobic barriers of microfluidic channels; three different polymer films were produced for pH sensitive channels. The chemical and reaction kinetics studies of all polymeric thin films have been performed. In the second part of this project, the microfluidic devices were produced using poly (hexafluoro butyl acrylate) (PHBFA) as a hydrophobic polymer and poly (2-dimethylaminoethyl methacrylate) (PDMAEMA) polymers as a pH sensitive polymeric thin film. The microchannels are patterned with magnets placed inside the PECVD reactor. The separation performances of produced microfluidic devices between anionic and cationic analytes in acidic and basic environments were compared with uncoated channels. The obtained results show that the approach developed in this study to produce paper-based microfluidic devices has potential for use in many real-world applications.

Keywords: PECVD, microfluidic device, paper, thin film

1. GİRİŞ

Geleneksel laboratuvar analizlerine kıyasla, çok daha az miktarlarda analit ve kimyasal tüketimi ile daha kısa sürede sonuçlar elde etmeye olanak sağlayan mikroakışkan cihazlara duyulan ilgi her geçen gün artmaktadır. Mikroakışkan cihazlar en genel ifade ile mikrometre skalasındaki kanallarda oldukça az miktarlardaki sıvıların çeşitli uygulamalar için yönlendirilmesi amacıyla kullanılan cihazlardır. Birçok farklı disiplinden bilim insanlarının katkıları ile günümüzde mikroakışkan cihazlarda elde edilen gelişmeler neticesinde, mikroakışkan cihazlar oldukça doğru sonuç veren analiz tekniklerinde kullanılabilmektedir. Bu kadar ufak skalada gerçekleştirilen analizlerin, geleneksel analiz yöntemlerine göre önemli avantajları vardır. Örneğin gerekli analizler, laboratuvar ve test merkezi gibi yerlere taşınmadan bulundukları bölgede yapılabilmektedir. Daha az numune miktarı ile yapılan analizlerde sıvıların hareketinin kontrol edilebilmesi ve mikroakışkanın yüzeyi ile analit teması daha kolay olmaktadır. Mikroakışkan cihazların bir diğer önemli avantajı da daha verimli analizler yapılmasına olanak sağlamasıdır. Analizi yapılacak numune tüketiminin azalması daha az kimyasal atık çıkmasına neden olmaktadır. Bu durum mikroakışkan cihazları, geleneksel analiz cihazlarına göre daha çevre dostu yapmaktadır.

Mikroakışkan cihazların, hali hazırda ve potansiyel olarak en önemli uygulama alanlarından bir tanesi sağlık alanındaki teşhis cihazlarıdır. Teşhis için harcanan para sağlık sistemi için harcanan toplam paranın %3 ile %5 arasında bir değere denk gelirken; teşhisten elde edilen sonuçlar, hastanın sağlığı ile alınacak kararların %70'ini etkilediği gözlemlenmiştir (Mao ve Huang, 2012). Dolayısı ile mikroakışkan cihazların tüm insanlar için daha da uluşabilir olmasına yönelik çalışmalar oldukça önemlidir. Bu kapsamda teknolojik gelişmeler neticesinde mikroakışkan cihazlar her geçen gün çok daha ulaşılabilir olmaktadır.

Mikroakışkan cihazlarda genellikle plastik, cam, silikon tabaka gibi malzemeler platform olarak kullanılmaktadır (Mark vd., 2010; Carrell vd., 2019; Whitesides, 2006). Söz konusu platform malzemelerine, daha makul fiyatlardan temin edilebilen, kolay erişilebilen ve bol miktarda bulunan kağıt da son yıllarda önemli bir alternatif platform malzemesi olmuştur. Günümüzde, hafif, esnek, biyouyumlu ve katlanabilir olan kağıt; sahip olduğu üstün kimyasal ve fiziksel özellikler sayesinde mikroakışkan cihazlarda sıklıkla platform olarak kullanılmaya başlanmıştır. Kağıt tabanlı mikroakışkanların en önemli özelliklerinden birisi, sıvıların hareketi için diğer mikroakışkanlardan farklı olarak yüksek teknolojik özelliklere sahip ufak boyutlu pompa ve vana gibi pahalı dış ekipmanlara ihtiyaç duymadan, sıvı akışlarının gerçekleşebilmesidir. Söz konusu sıvı akışları kağıt yüzeyinde fitilleme (kılcal ıslanma) yeteneği ile gerçekleşebilmektedir (Carrell vd., 2019; Lin vd., 2016; Li vd., 2010; Strong vd., 2018; Mahadeva vd., 2015; Demirel ve Babur, 2014). Üç boyutlu lifli yapısı, gözenekli olması ve yüzey pürüzlülüğü; kağıtlara, geniş yüzey alanı sağlamaktadır. Ayrıca, geri dönüşümle yeniden kullanılabilmesi ve doğada biyolojik olarak parçalanabilmesi, kağıdı çevre dostu bir malzeme yapmaktadır.

Kağıt tabanlı mikroakışkan uygulamalarında kağıt seçimi, genel olarak uygulama alanına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Bu kapsamda birçok kağıt türü denenmiştir, örneğin standart dosya kağıtlarının düşük gözenekli yapısı nedeniyle ıslanma ve sıvı taşıma kapasitesinin düşük olması beklenebilir. Bir başka örnek olarak da yüksek gözenekli yapıya sahip kağıt havlu ise kolay bir şekilde ıslanabilmesine rağmen, ince yapısından dolayı sıvının taşınımı esnasında kağıdı oluşturan fiberler boyunca sızıntılar meydana gelebilmektedir. Bu durum özellikle çok sayıda analitin aynı anda analiz edildiği çoklu analiz uygulamalarında istenmeyen bir durumdur. Tüm kağıt çeşitleri arasında kromatografi ve filtre kağıtları sahip oldukları üstün fitilleme yeteneği ile kağıt tabanlı uygulamalarda mikroakışkan cihazlarda altlık olarak ön plana çıkmışlardır. Kullanılan kromatografi ve filtre kağıtlarının, gözenek boyutu ve fiberlerinin yapısı son kullanımda parçacık, çözücü tutuşu ve akış hızını doğrudan etkilediği bilinmektedir (Strong vd., 2018). Örneğin, çok küçük gözenekli kağıtlarda çözücülerin nüfuz hızının oldukça düşük olması beklenirken, öte yandan büyük gözenek boyutuna sahip kağıtlar kullanıldığında, çözücülerin nüfuz etme hızının artması beklenebilir. Öte yandan, kullanılan çözücüler büyük gözenek boyutuna sahip kağıtlardaki fiberlerin şişmesine neden olarak, kılcal akışı engelleyebilir. Literatürdeki kağıt tabanlı mikroakışkan cihaz uygulamalarında, diğer kromatografi kağıtları ile kıyaslandığında göreceli olarak pahalı olmayan, ne çok geniş gözeneklere ne de çok dar gözeneklere sahip olan, orta derece akış hızı ve tanecik tutma değerlerine sahip olan Whatman No:1 kromatografi kağıtları yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Camplisson vd., 2015). Ancak kağıtların, ileri teknoloji uygulamaları ve kompleks analiz amaçlı mikroakışkan cihazlarda kullanılabilmesi için birtakım özelliklere daha sahip olabilmesi beklenmektedir. Örneğin, analitlerin akış hızlarının ayarlanabilmesi ve akışın istenilen doğrultuda yönlendirebilmesi son derece önemlidir. Kağıt tabanlı mikroakışkan cihazlara bu özelliklerin kazandırılabilmesi için kağıtların kimyasal olarak modifiye edilmesi ve/veya yüzeylerinde birtakım desenlemelerin yapılması kaçınılmazdır.

1.1. Mikrokanalların üretilmesi

Kağıt yüzeyinde mikrokanalların oluşturulmasındaki en yaygın strateji ve yaklaşım, kağıdın hidrofilik dokusunun etrafına hidrofobik bariyerler oluşturmaktır. Yapılan hidrofobik bariyer desenleri, mikrokanalların uzunluğunu ve genişliğini; kalınlığı ise mikrokanalların derinliğini belirlemektedir. Oluşturulan mikrokanalların boyutu, fitilleme kabiliyeti ve davranışını doğrudan etkilemektedir. Bundan dolayı, kağıt tabanlı mikroakışkan cihazların sergileyeceği performans göz önüne alındığında mikrokanalların tasarımı oldukça önemlidir. Kağıt narin doğası itibari ile agresif kimyasallara ve yüksek sıcaklıklara karşı hassas olduğundan; kolayca zarar görebilmektedir, dolayısıyla kağıt yüzeylerinde mikrokanalları oluşturmak için kullanılacak yöntem dikkatlice seçilmelidir. Ayrıca seçilen yöntem, kağıdın yapısındaki fiberlerin morfolojisini bozmamalı ve kağıdın gözenekli yapısını kapatmamalıdır. Kağıt yüzeylerinde mikrokanallar oluşturmak için yaygın bir şekilde fotolitografi (Yu ve Shi, 2015), wax baskılama (Postulka vd., 2018), PDMS baskı (Bruzewicz vd., 2008) ve inkjet aşındırma (Yamada

vd., 2015) yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak bahsi geçen söz konusu yöntemler genellikle özel ve pahalı ekipmanlara ya da ısıtma, yıkama gibi ekstra adımlara ihtiyaç duymaktadır. Öte yandan, tek basamakta gaz fazında gerçekleşen kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle yapılacak ince film kaplamaları, kağıt yüzeyinin modifikasyonunda birçok avantaj sunmaktadır. CVD yöntemi, kağıt fiberlerin yüzeylerinin yapısını bozmadan, açıkorur (konformal) kaplamalar yapmayı mümkün kılmaktadır. CVD yöntemi ile ince film üretimi esnasında herhangi bir çözelti kullanılmaması, çözeltiden gelebilecek safsızlıkları ortadan kaldırıp, temiz bir kaplama ortamı sunmaktadır. Bu durum, özellikle hassas mikroakışkan uygulamaları için arzu edilen bir özelliktir.

CVD yöntemi çoğunlukla mikroakışkan cihaz uygulamalarında genellikle mikrokanalların hidrofobik bariyerlerini oluşturma amacıyla kullanılmıştır (Riche vd., 2011). Sadece hidrofobik kaplamalar değil, CVD yöntemi ile kanalların yüzeylerine yapılacak fonksiyonel gruplarlar içeren kaplamalarla da kağıt yüzeylerine çeşitli özellikler kazandırılabilmektedir (Jeong vd., 2014). Bu durum, CVD yönteminin mikroakışkan cihaz üretiminde sahip olduğu önemli bir avantajdır. Çünkü, mikro ve nano kanallarda, kanal yüzeyleri ve yığın fazları arasındaki etkileşim, akış davranışında daha belirgin hale gelmektedir. Bunun neticesinde, ara yüz gerilimi, mikro kanallardaki akışkan dinamiğine hâkim olabilmektedir.

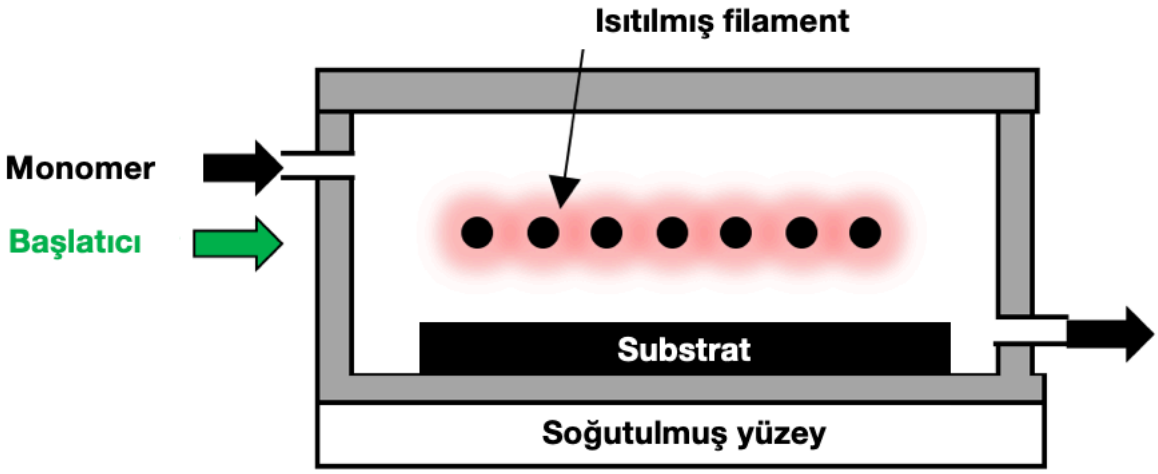
Mikroakışkan cihazlarda; mikroreaktör, filtrasyon, sensör ve benzeri diğer uygulamalar için akışların yönlendirilmesi amacıyla birçok yöntem geliştirilmiştir. Pnömatik, manyetik, merkezkaç ve piezoelektrik elamanlar gibi geleneksel olarak kullanılan fiziksel akış yönlendiricilerin kullanımı da bu yöntemler arasındadır. Son zamanlarda, kimyasal, elektrik alanı, ışık veya termal gibi çeşitli dış etkilerle ıslanma özelliği değişen polimerler de aynı amaç doğrultusunda kullanılmaya başlanmıştır (Kieviet vd., 2014). Etkiye duyarlı polimerler olarak adlandırılan söz konusu bu malzemeler, mikroakışkanları yönlendirmede; geleneksel fiziksel akış yönlendiricilerle kıyaslandığında önemli avantajlara sahiptir. Düşük maliyetli olması, kolay kullanımı ve herhangi bir ilave cihaza ya da ekipmana ihtiyaç duymaması söz konusu avantajlardan bazılarıdır.

1.2. CVD yöntemi

Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), daldırarak kaplama ve sol-gel gibi çözelti temelli geleneksel polimer ince film üretim tekniklerinden farklı olarak, CVD yönteminde polimer gaz fazında kullanılan monomerler ile üretilmektedir. CVD yönteminde, monomerlerin buharı reaktöre beslenir, daha sonra reaktör içerisinde polimerleşme için gerekli aktivasyon enerjisi sağlanarak polimerleşme gerçekleştirilir. CVD yöntemleri genellikle polimerleşmeyi başlatan aktivasyon enerjisinin kaynağına göre sınıflandırılmaktadır. Başlatıcılı CVD (iCVD) ve plazma destekli CVD (PECVD) yöntemleri polimerik ince film üretiminde, en çok kullanılan CVD yöntemleridir.

1.2.1. iCVD yöntemi

iCVD yöntemi, filament destekli CVD (HFCVD) yönteminin bir alt türü olarak ortaya çıkmıştır. Sadece monomer beslenen HFCVD sistemlerinde, polimerizasyon için oldukça yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Söz konusu yüksek sıcaklıklar HFCVD yöntemi ile polimer üretiminde ciddi dezavantajlara neden olabilmektedir. Çıkılan bu yüksek sıcaklıklarda elde edilecek polimerin kimyasal ve morfolojik yapısında deformasyonlar oluşabilir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kaplamalar esnasında birçok substratın deformasyona uğraması oldukça olasıdır. Tüm bu handikapların üstesinden gelebilmek için iCVD yönteminde geleneksel HFCVD yönteminden farklı olarak, monomerin yanında başlatıcı (initiator) isimli kimyasal da reaktöre beslenir. Başlatıcı kimyasalı düşük sıcaklık değerlerinde bile, sahip oldukları zayıf bağlardan dolayı kolaylıkla radikaller oluşturabilir. Oluşan radikaller monomer ile bir araya geldiğinde, polimerleşme, HFCVD yöntemine kıyasla çok daha düşük sıcaklıklarda ve yüksek kaplama hızlarında geçekleşebilmektedir. Şekil 1'de iCVD sisteminin şematik çizimi gösterilmiştir.



Şekil 1. iCVD sisteminin şematik görünümü

1.2.2. PECVD Yöntemi

PECVD yönteminde, polimerizasyonu başlatacak aktivasyon enerjisi plazma ile sağlanmaktadır. Plazma en basit ifade ile iyonize olmuş gaz olarak tanımlanabilir. PECVD reaktörüne gaz halinde beslenen reaktantlar, maruz kalınan plazma ile pozitif yüklü iyonlardan, negatif yüklenmiş elektronlardan ve nötr atomlardan oluşan gaz bulutuna dönüşür. Gazı iyonize edip, plazmaya dönüştürmek için iki ana yöntem vardır. Bunlardan birisi yüksek sıcaklık, diğeri de güçlü elektromanyetik alan uygulamaktır (Karaman vd., 2017). Gazı sıcaklıkla, iyonize edebilmek için gerekli olan sıcaklık 5000°C civarındadır. Söz konusu yüksek sıcaklıklar, birçok PECVD ve plazma uygulama alanı için handikap oluşturmaktadır. Bundan dolayı birçok plazma uygulamasında, plazma oluşturmak için yüksek sıcaklık yerine elektromanyetik alan uygulanmaktadır. Plazma deşarjı genel olarak ışıma

deşarjı ve ark deşarjı olarak ikiye ayrılmaktadır. Ark deşarjında pozitif ve negatif yüklü parçacıkların ikisi birden enerji kazanmaktadır ve her ikisinin de sıcaklıkları neredeyse eşit olarak artar. Parçacıkların tepkileri yavaş olduğundan termal bir denge oluşur. Bu şekilde oluşan plazma, izotermal olarak adlandırılır. Ark deşarjı çoğunlukla ışıma deşarjına göre çok daha yüksek basınçta gerçekleştiğinden, parçacıklar arası ortalama serbest yol daha kısadır. Bu nedenle, parçacıklar daha sık çarpışma sonucu daha hızlı ısınır. Dolaysıyla, ark deşarjında uzun proses süreleri sıcaklıkların çok yükselmesine sebep olur. Yüksek sıcaklıklar, ark deşarjının kullanım alanını kısıtlamaktadır. Bu yüzden birçok plazma uygulamasında, termal olmayan (non-thermal) ve denge dışı (non-equilibrium) diye de isimlendirilen ısıma deşarjına dayanan soğuk plazma (cold plasma) kullanılmaktadır. Soğuk plazma ile hali hazırda birçok ince film başaralı bir şekilde üretilip; çeşitli malzeme yüzeylerinin fiziksel ve/veya kimyasal modifikasyonları başarıyla gerçekleştirilmiştir. iCVD yöntemi ile üretilen ince filmlerin kimyasal yapılarının korunumu PECVD yöntemi ile elde edilen filmlere kıyasla genelde daha iyi olabilmektedir. Ayrıca, iCVD yönteminde düşük enerji girdilerinde aşınma daha az olacağı için elde edilen kaplama hızları genellikle daha yüksektir. iCVD yönteminin bahsi geçen söz konusu üstünlüklerine rağmen, plazmanın sahip olduğu doğal özelliklerden dolayı PECVD yöntemi ile ince film üretiminin önemli avantajları vardır. Örneğin, PECVD yöntemi ile gerçekleştirilen kaplamalar esnasında oluşan plazma, substratların yüzeylerinde nano-mikro pürüzlülükler yaratarak, filmlerin yüzeylere daha iyi tutunmasını sağlayabilmektedir (Tourrette vd., 2009). Yoğun plazma ayrıca reaktörde temiz bir kaplama ortamı sağlar. iCVD yöntemi ile genellikle lineer yapılı polimer filmler elde edilmektedir. iCVD yönteminde, daha dayanıklı çapraz bağlı polimerik ince filmler elde etmek için, monomerlerin yanında ayrıca etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), etilen glikol diakrilat (EGDA) ve 4-Vinilbenzil klorür (VBC) gibi çapraz bağlayıcılar da reaktöre beslenmek zorundadır (Çıtak vd., 2020). PECVD kaplamaları esnasındaki yoğun enerji çapraz yapılı filmlerin elde edilmesine yardımcı olabilmektedir (Gorga vd., 2006). iCVD'nin ticarileşmesinin önündeki en önemli engellerden biri, ince film üretiminin sadece filament tellerin altında bulunan yaklaşık 2-3 cm yüksekliğindeki alanda gerçekleşebilmesidir. PECVD ince film üretimi ise reaktör içindeki her yerde gerçekleştiğinden, kütlece üretime olanak sağlamaktadır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Gaz fazı sentez yöntemleri kullanılarak kağıtların modifikasyonu ile alakalı literatürde çalışmalar mevcuttur. Söz konusu çalışmaların bir kısmında su emici kağıtlar çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilmesi için hidrofobik hale dönüştürülmüştür. Örneğin, Çıtak ve arkadaşları grafeni sıradan bir fotokopi kağıdına etkili bir şekilde transfer etmeyi amaçlamıştır. Bu amaçla kağıt yüzeyi grafen gibi düşük yüzey enerjisine sahip iki farklı polimerle iCVD yöntemi ile kaplanmıştır. Poli(perfloro desil akrilat) (PPFDA) ve poli(heksafloro butil akrilat) (PHBFA) ince filmleri floropolimerleri üretmek için kullanılmıştır. Kaplamalar sonrasında kağıtların gözenekli yapıları aynı kalmıştır. Her iki kaplama da hidrofilik kağıdı hidrofobik hale dönüştürmüştür. PPFDA her ne kadar daha hidrofobik özellikte olsa da PHFBA ile kaplı kağıtlar üzerine transfer edilen grafenler daha iyi elektriksel iletkenlik göstermiştir. Bu durumun, PHFBA ince filminin PPFDA ince filmine kıyasla daha pürüzsüz bir yapıya sahip olmasından dolayı kaynaklandığı öne sürülmüştür (Çıtak vd., 2019).

Bir başka çalışmada, standart hidrofilik bir kağıt oksijen plazma aşındırması ve pentafloroetan (PFE) ince filminin PEVCD yöntemi ile kaplanmasından oluşan kombinasyonla hidrofobik hale dönüştürülmüştür. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda deneysel prosedürde yapılan değişikliklerle hem süperhidrofobik olup, üzerinden su damlasının kolayca ayrılabildiği yüzey hem de hidrofobik olup aynı zamanda üzerindeki su damlasını tutan yüzeyler elde edilmiştir. Kağıdın esnek, nefes alan, geri kazanımı mümkün ve biyoçözünür yapısı da göz önüne alındığın da söz konusu çalışmada üretilmiş olan hidrofobik kağıt birçok uygulama alanında kendine yer bulabilir (Balu vd., 2008).

Kağıdın gaz fazında geniş alanda kaplanması ile ilgili çalışmalar da mevcuttur. Bu amaçla yapılan çalışmaların bir tanesinde 1500 cm^2 genişliğindeki kromotografi kağıdının her iki yüzeyi birden 2,5 cm/dk hız ile hareket eden rulodan ruloya (roll-to-roll) bir iCVD sistemi ile hidrofobik hale getirilmiştir. PPFDA polimeri ile kaplanan ön ve arka kağıt yüzeylerinden 140°'nin üzerinde temas açısı ölçümü edilmiştir. Yapılan bu çalışma ile kağıdın gaz fazında endüstriyel boyutlarda da kaplanabileceğine dair potansiyel ortaya konulmuştur (Cheng ve Gupta, 2018).

CVD yöntemi kullanılarak, kağıt tabanlı mikroakışkan cihaz üretimi ile alakalı literatüre bakıldığında, oldukça sınırlı sayıda çalışmanın mevcut olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmalardan bir tanesinde, Chen ve arkadaşları kağıt tabanlı mikroakışkanları polimerleşmeyi durduran metal tuzlarını kullanarak ve iCVD yöntemi ile ince filmler üreterek oluşturmuştur. Üretilen hidrofobik polimerler yardımıyla mikrokanallar oluşturulmuştur. Bu kapsamda PPFDA, hidrofobik floropolimer ince film olarak üretilmiştir. 10 nm'den 640 nm'ye kadar farklı kalınlıklarda floropolimerler bariyer olarak kullanılmıştır. Her ne kadar floropolimer kaplama kalınlığı ile birlikte bariyerlerdeki temas açıları artmış olsa da aynı zamanda kanalın iç kısımları da hidrofobik olmaya başlamıştır. Ancak polimer film kalınlığı 50 nm kalınlığında iken hem bariyerler hidrofobik hem de kanallar arzu edildiği gibi hidrofilik olarak kalmıştır (Chen vd, 2013).

Demirel ve Babur, basitlikleri, maliyetleri ve işlevsellikleri göz önüne alındığında kağıt tabanlı mikroakışkan cihazların, gelişmekte olan ülkelerde biyo-tahlil amacıyla kullanılabilmesi motivasyonu ile bir çalışma planlamışlardır. Bu plan çerçevesinde, buhar fazında kromatografi kağıdı yüzeyine dikloro- [2,2] -parasiklophane monomerini kullanarak hidrofobik ince film kaplanmıştır. Kaplamalar sonrasında çiçek şeklini andıran bir platform elde edilmiştir. Elde edilen mikrokakışkan cihaz ile glukoz, protein, ALP, ALT ve ürik asit moleküllerinin tespiti renk değişikliklerinden yola çıkarak başarı ile gerçekleştirilmiştir (Demirel ve Babur, 2014).

Kwong ve Gupta yaptıkları çalışma ile hakkında literatürde ender olarak bulunan analitleri birbirinden ayırabilen kağıt tabanlı bir mikroakışkan cihaz üretmişlerdir. Söz konusu çalışmada kağıt üzerindeki mikrokanalların iç kısımları iCVD yöntemi kullanılarak iyonize edilebilen fonksiyonel gruplarla kaplanmıştır. Kanalın çeperlerindeki hidrofobik bariyerler wax baskılama yöntemiyle üretilmiştir. Elde edilen kağıt tabanlı mikrokanalların, seçici analit ayırma kabiliyeti incelenmiştir (Kwong ve Gupta, 2012). iCVD ile üretilen fonksiyonel homopolimer filmler genellikle sulu çözeltilerde çözünmektedir. Mikrokanallar gibi sulu çözeltilere maruz kalan sistemlerde bu tarz filmlerin kullanılabilmesi mümkün değildir. Bundan dolayı, iCVD çalışmalarında polimer film üretiminde fonksiyonel grubu taşıyan monomerin, yanı sıra genellikle çapraz bağlayıcı monomer de reaktöre beslenerek, çapraz bağlı kopolimer filmler üretilmektedir. iCVD yönteminin kullanıldığı mikrokanal çalışmasında da bu strateji uygulanmıştır. Bu şekilde elde edilen kopolimerlerdeki aktif fonksiyonel grup sayısı, homopolimerdeki fonksiyonel grup sayısına kıyasla daha az olmaktadır. Ayrıca, homopolimeri hidrofilik olan polimerik filmlerin, çapraz bağlayıcı monomerlerle elde edilen kopolimerlerinde ıslanabilirlik özelliğinin düştüğü bilinmektedir.

iCVD yöntemi ile kıyaslandığında, PECVD yöntemi kağıt tabanlı mikrokanalların üretiminde birçok potansiyel avantaja sahiptir. PECVD yöntemi kullanılarak yapılan kaplamalarda, plazmanın sahip olduğu yoğun enerji, herhangi bir çapraz bağlayıcıya ihtiyaç duymadan, çapraz bağlı filmler üretmeyi mümkün kılmaktadır. Bu proje kapsamında mıknatıs ile maskeleme yaparak PECVD yöntemi kullanılarak pH duyarlı analit ayrımı yapan mikro kanallar üretilmiştir. Kanalın iç yüzeyleri, fonksyionel grupları iyonize edilebilen, pH duyarlı polimerik ince filmden oluşturulmuştur. Elde edilecek mikrokanalların, anyonik ve katyonik analitlerden oluşan karışımı, seçici bir şekilde birbirinden ayırma özellikleri incelenmiştir. Aynı zamanda üç farklı pH duyarlı ve iki adet hidrofobik polimerin optimum PECVD çalışma parametreleri belirlenip; kinetik ve kimyasal analizleri yapılmıştır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

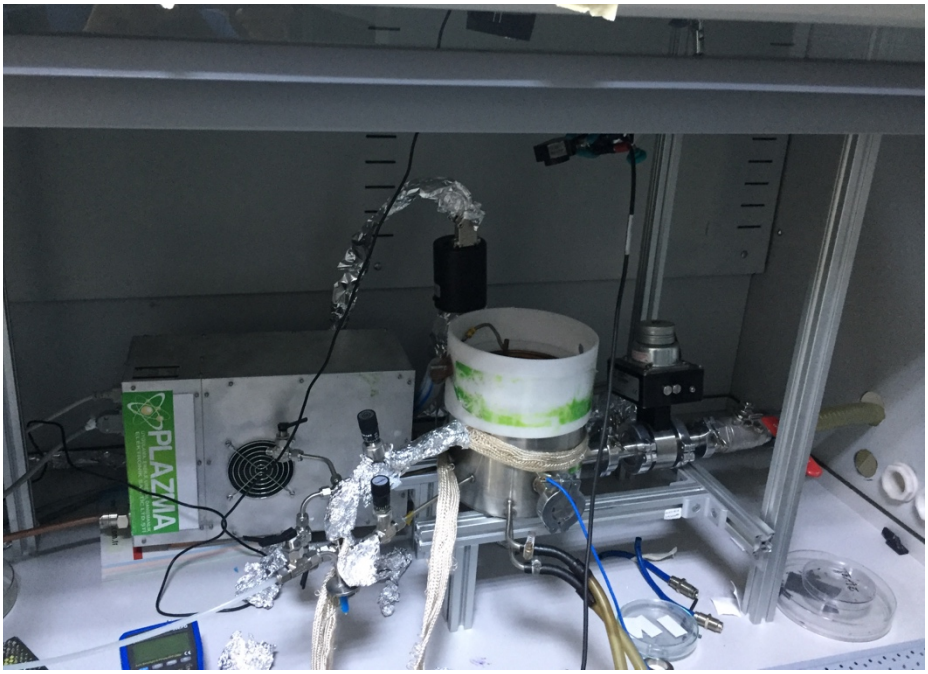
Proje kapsamında gerçekleştirilen deneylerde kullanılan kimyasalların listesi ve kullanım alanları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Kullanılan kimyasal maddeler

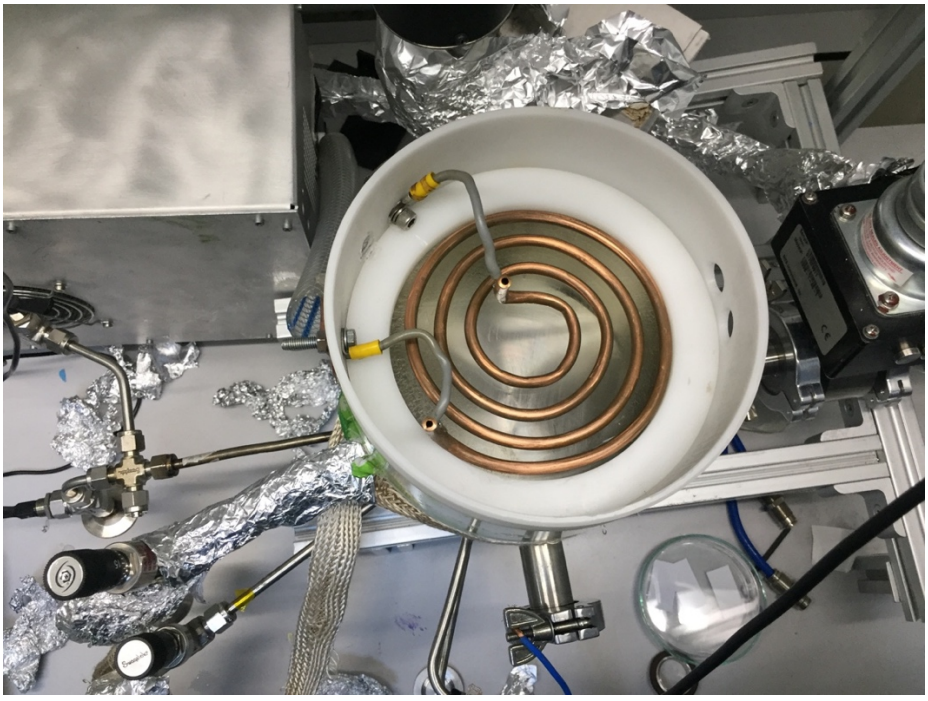
Kullanılan kimyasal maddeler	**Kullanılma amacı**
Silikon tabaka (100, p-tipi tek yüzü parlatılmış)	Substrat olarak kullanıldı
Whatman No:1 kromotografi	Mikro akışkan platformu olarak kullanıldı
2-Dietilaminoetil metakrilat (DEAEMA), %99, Sigma–Aldrich	Monomer olarak kullanıldı
2-Dimetilamino etil metakrilat (DMAEMA), %98, Sigma–Aldrich	Monomer olarak kullanıldı
2-Diizopropil aminoetil metakrilat (DPAEMA), %97, Sigma–Aldrich	Monomer olarak kullanıldı
2,2,3,4,4,4-heksafloro butil akrilat (HFBA), %95, Sigma–Aldrich	Monomer olarak kullanıldı
Di-tert butil peroksit (TBPO), %98, Sigma–Aldrich	Başlatıcı olarak kullanıldı
2-metil-1,3-bütadien (izopren), ≥ %98, Sigma–Aldrich	Monomer olarak kullanıldı
Toluidin mavisi O	Katyonik analit
Ponceau S	Anyonik analit
Azot gazı	Taşıyıcı gaz olarak kullanıldı
Aseton, ≥%99,5, Sigma–Aldrich	Reaktörün temizlenmesi için kullanıldı
Tampon çözeltiler (pH 3 ve pH 10)	Mikro kanalla yapılan testlerde çözücü olarak kullanıldı
Neodyum mıknatıs	Maskeleme için kullanıldı
Şerit mıknatıs	Maskeleme için kullanıldı
Diodometan ≥%99, Sigma–Aldrich	Yüzey serbest enerjisi hesaplamasında kullanıldı
Etilen Glikol %99,8, Sigma–Aldrich	Yüzey serbest enerjisi hesaplamasında kullanıldı

3.2. PECVD Sistemi

Polimerik ince filmlerin üretimi, Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında bulunan PECVD sisteminde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan PECVD sistemin genel görünümü ve reaktörün üstten görünüşü sırasıyla Şekil 2 ve Şekil 3'te gösterilmiştir.



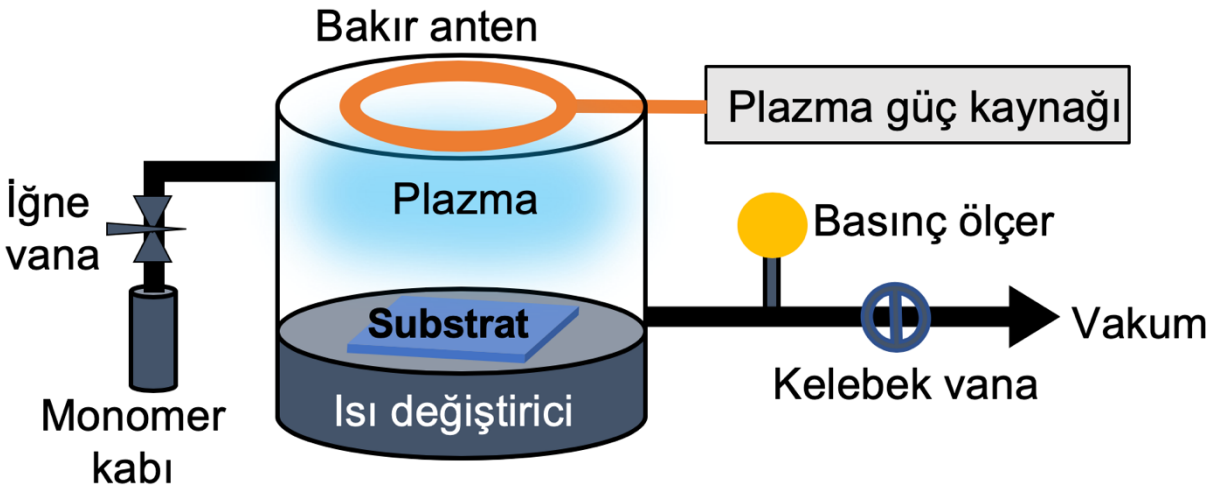
Şekil 2. Polimerik ince film üretiminde kullanılan PECVD sisteminin genel görünüşü



Şekil 3. Polimerik ince film üretiminde kullanılan PECVD reaktörünün üstten görünüş

PECVD reaktörü 15 cm uzunluğunda ve 16 cm çapında silindir şeklinde paslanmaz çelikten oluşmaktadır. Reaktör kapağı kuvars camdan oluşmakta olup hem görsel bir şekilde deney esnasında reaktör içini gözlemlemeyi hem de lazer interferometre yardımıyla anlık film kalınlık ölçümü yapmaya olanak sağlamaktadır. Reaktör kapağının üzerine bakır sarmal bir bobin konumlandırılmıştır. Bakır anten, 13,56 MHz radyo frekansına sahip RF tipi bir plazma güç kaynağına bağlanmıştır. Empedans

eşleşmesini sağlayabilmek için, bir adet güç eşleştiricisi, bakır anten ile güç kaynağının arasına konumlandırılmıştır. Reaktör içindeki gerekli vakum ortamı Edwards XDS-10 model bir vakum pompası ile oluşturulmuştur. Kapasitans tipi bir basınç ölçer kullanılarak reaktör içerisindeki basınç ölçülmüştür. Reaktörün içindeki basıncı istenilen değerde tutabilmek için, reaktör ile vakum pompası arasında PID ile kontrol edilen bir kelebek vana yerleştirilmiştir. Substratlar arka tarafında bir ısı değiştirici bulunan reaktör zemini üzerine yerleştirilmiştir. Isı değiştiricisinin sıcaklığı su çevirmeli bir soğutucu ile kontrol edilmiştir. Monomer ve başlatıcı (ihtiyaç duyulduğunda) çelik silindirik kaplara konulup, reaktör hattına bağlanmıştır. Kimyasalların buharlarını reaktöre beslemek için gerektiğinde, PID kontrollü ısıtıcı bantlarla kimyasal kapları ısıtılmıştır. Monomer buharlarının akış hızları, iğne vana ile kontrol edilmiştir. Kullanılan PECVD sisteminin şematik çizimi Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. PECVD sisteminin şematik çizimi

3.3. PECVD Polimerizasyon Deneyleri

Mikrokanalları üretmek için PECVD polimerizasyonunda kullanılan kimyasalların kimyasal yapıların şematik çizimleri Şekil 5'te verilmiştir. Bu proje kapsamında üretilen her bir polimer için başlıca PECVD parametreleri alt başlıklar halinde sunulmuştur.

3.3.1. PDMAEMA ince film üretimi

DMAEMA monomeri ve onu reaktöre bağlayan hat sırasıyla 70 ve 80°C sıcaklıklarına ısıtılmıştır. Tüm deneyler esnasında reaktör basıncı 75 mtorrda sabit tutulmuştur. Deneyler, 20, 40, 60 ve 80 W plazma güçlerinde ve 10, 20, 30 ve 40°C substrat sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir

3.3.2. PDEAEMA ince film üretimi

DEAEMA monomeri ve onu reaktöre bağlayan hat sırasıyla 70 ve 80°C sıcaklıklarına ısıtılmıştır. Tüm deneyler esnasında reaktör basıncı 75 mtorrda sabit tutulmuştur. Deneyler, 20, 40, 60 ve 80 W plazma güçlerinde ve 10, 20, 30 ve 40°C substrat sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir

3.3.3. PDPAEMA ince film üretimi

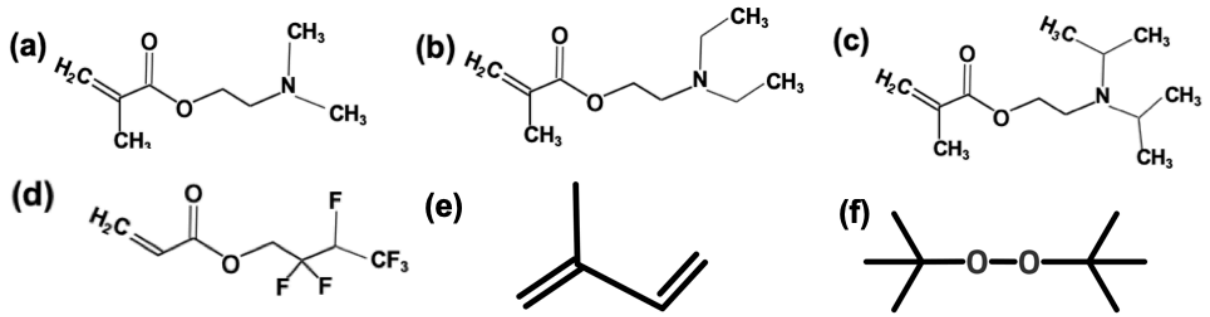
DPAEMA monomeri ve onu reaktöre bağlayan hat sırasıyla 70 ve 80°C sıcaklıklarına ısıtılmıştır. DPAEMA buharının reaktöre taşınması için 1,0 sccm N_2 gazı kullanılmıştır. Deneyler, 20, 40, 60 ve 80 W plazma güçlerinde ve 10, 20, 30 ve 40°C substrat sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. PHFBA ince film üretimi

HFBA monomeri oda sıcaklığındaki reaktöre beslenmiştir. Tüm deneyler esnasında reaktör basıncı 100 mtorrda sabit tutulmuştur. Deneyler, 10, 20, 30 ve 40 W plazma güçlerinde ve 10, 20, 30 ve 40°C substrat sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir.

3.3.5. PI ince film üretimi

İzopren monomeri oda sıcaklığındaki reaktöre beslenmiştir. Tüm deneyler esnasında reaktör basıncı 150 mtorrda sabit tutulmuştur. Deneyler, 5, 25, 50 ve 75 W plazma güçlerinde ve 5, 15, 25 ve 35°C substrat sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. a) DMAEMA b) DEAEMA), c) DPAEMA, d) HFBA, e) izopren ve f) TBPO kimyasallarının yapıları

3.4. PECVD deney prosedürü

Proje kapsamında PECVD sistemi ile gerçekleştirilen deneylerin prosedürü, maddeler halinde aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1. Yapılacak kaplama süresi göz önüne alınarak, yeterli miktarda monomer paslanmaz çelik monomer kabına yerleştirilir.
2. Monomer kabı, reaktöre bağlanır. Gerek duyulması halinde monomerin ve monomeri reaktöre bağlayan hattın etrafı, PID kontrollü ısıtıcıya bağlı ısı bantları ile sarılır. Ardından kontrolcüde istenilen sıcaklık değerleri ayarlanır.
3. Kaplanacak substratlar reaktörün zeminine yerleştirilir. Silikon tabakanın parlak yüzü yukarı bakacak şekilde reaktöre yerleştirilir, lazerin yansıyan ışığının detektörde toplandığından emin olunur.
4. Cam üzerinde bakır sarmal elektrot bulunan kapak ile reaktör kapatılır.
5. Pompa çalıştırılır.
6. Reaktör ile pompa arasında bulunan vana yavaş yavaş açılır ve reaktör vakum altına alınır.
7. Reaktör zeminin iç kısmında yer alan ısı değiştiricinin bağlı olduğu su çevirmeli soğutucu kullanılarak, substrat arzu edilen sıcaklığına getirilir.
8. Reaktör basıncı temel basınç (base pressure) değerine yaklaştığında, reaktöre 15 sccm akış hızı ile azot gazı 10 dk boyunca reaktöre beslenir.
9. Azot gazının beslendiği anda, monomer kabının içindeki havanın boşaltılması için monomer kabı ile reaktöre arasındaki aç kapa ve iğne vana bir süreliğine açılır. Varsa başlatıcı kabı içinde aynı işlem yapılır.
10. Azot gazı ile yapılan temizleme işlemi bittikten sonra, reaktör basıncının temel basınç değerine ulaşması beklenir.
11. Temel basınç değerine ulaştıktan sonra, monomerin akış hızı iğne vana yardımı ile istenilen değerde sabit tutulur. Varsa, başlatıcı akış hızının ayarlanması için de aynı işlem yapılır.
12. Kaplamanın yapılacağı reaktör basınç değeri, PID kontrollü basınç kontrolcüsüne girilir. Pompa ile reaktör arasındaki kelebek vana, arzu edilen basınç değerinde reaktörü sabit tutabilmek için uygun açma oranı ile açılır. Pompa ile reaktör arasındaki vana yardımıyla istenilen değerde tutulur.
13. Arzu edilen kaplama basıncına ulaşıldıktan sonra plazma güç kaynağı ile plazma arasında yer alan plazma eşleştiricisi çalıştırılır.
14. Plazma eşleştiricisi çalıştıktan 1 dk sonra, plazma güç kaynağına çalışılacak plazma gücü değeri girilir.
15. Plazma ışıması gözlendiği anda kaplama süresi başlatılır. Kaplama süresi dolduktan sonra, sırasıyla plazma güç kaynağı ve plazma eşleştiricisi kapatılır. Varsa başlatıcının vanası da bu esnada kapatılır.
16. Plazma kapatıldıktan sonra, monomerin 30 sn boyunca daha akmasına izin verilerek, elde edilen ince filmlerin yüzeylerinde hâlâ aktif olan radikaller varsa reaktöre beslenen monomerlerle polimerleşmeye devam eder. Daha sonra monomerin önündeki vana kapatılır. Bu şekilde pompa yaklaşık 15 dk daha çalıştırıldıktan sonra, kapatılır.
17. Vakum kırıldıktan sonra reaktör tabanından kaplanmış olan malzemeler alınır.
18. Aseton ve saf su ile reaktör kapağı camı, reaktör zemini ve reaktör iç duvarları temizlenir.

19. Temizleme işlemi bittikten sonra reaktör tekrardan vakuma alınarak, bir sonraki deney için bekletilir

3.5. PECVD polimerik ince filmlerin karakterizasyonları

3.5.1. Kaplama hızları analizi

Filmlerin kaplama hızları, filmlerin kalınlıklarının kaplama sürelerine bölünmesi ile hesaplanmıştır. Kaplama kalınlıkları iki farklı yöntemle ölçüldü. Deneyler esnasında lazer interferometre ile anlık kalınlıklar gözlemlenmiştir. Deneylerden sonra, interferometre ile bulunan sonuçların doğruluğu AEP marka 500LS model bir profilometre ile test edilmiştir.

3.5.2. FTIR analizi

Bu çalışmada yapılan tüm FTIR analizleri, Bruker Vertex 70 FTIR spektrum cihazı ile atenüe tam yansıtıcı (ATR) aparatı yardımıyla 4 cm^{-1} çözünürlükte ve 32 tarama ile yapılmıştır.

3.5.3. XPS analizi

XPS analizleri Thermoscientific marka XPS cihazı kullanılarak Al kaynağı (hν = 1486.68 eV) ile gerçekleştirilmiştir. XPS cihazı Au $4f_{7/2}$ (84.00 eV), Ag $3d_{5/2}$ (368.26 eV) ve Cu $2p_{3/2}$ (932.67 eV) referans pik pozisyonlarına göre kalibre edilmiştir. XPS yüzey spektrumları 200 eV enerji geçişi, 1 eV enerji adım büyüklüğü ve 50 s bekleme süreleri ile gerçekleştirilmiştir.

3.5.4. Temas açısı ve yüzey serbest enerjilerinin hesaplanması

Bu çalışmada substrat yüzeylerindeki filmlerin temas açısı ölçümleri, Data Physics Instruments GmbH marka OCA 50 model bir genyometrik tipi temas açısı cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk kez gaz fazında üretimi gerçekleştirilen PI ince filmlerinin yüzey serbest enerjisi de hesaplanmıştır. Bu amaçla su, diodometan, etilen glikol sıvıları kullanılarak, Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) yöntemi ile ilgili yüzeylerin yüzey serbest enerjisi (SFE) hesaplanmıştır. OWRK yöntemine göre, polar ve dispersif etkileşimlerinin geometrik ortalaması toplam yüzey enerjisini vermektedir (Denklem 3.1).

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2\,(\sigma_L^D \sigma_S^D)^{1/2} - 2\,(\sigma_L^P \sigma_S^P)^{1/2} \qquad \text{(Denklem 3.1)}$$

Denklem 3.1.'de yer alan semboller açıklamalarıyla beraber aşağıda verilmiştir:

σ_{sl}, Katı yüzey ve sıvı arasındaki arayüzey gerilimi

σ_s, Katının toplam yüzey enerjisi

σ_l, Sıvının toplam yüzey enerjisi

σ_L^P, Sıvının polar etkileşimlerinden kaynaklanan yüzey enerjisi

σ_L^D, Sıvının dispersif etkileşimlerinden kaynaklanan yüzey enerjisi

σ_S^D, Katı yüzeyin dispersif etkileşimlerinden kaynaklanan yüzey enerjisi

σ_S^P, Katı yüzeyin dispersif etkileşimlerinden kaynaklanan yüzey enerjisi

θ, Temas enerjisi.

Denklem 3.1., Denklem 3.2.'de verilen Young denklemi ile birleştirilse, Denklem 3.3. elde edilir.

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cos\theta \quad \text{(Denklem 3.2)}$$

$$\frac{\sigma_L(\cos\theta+1)}{2(\sigma_L^D)^{1/2}} = (\sigma_S^P)^{1/2}\frac{(\sigma_L^P)^{1/2}}{(\sigma_L^D)^{1/2}} + (\sigma_S^D)^{1/2} \quad \text{(Denklem 3.3)}$$

Bu denklem lineer formata getirilip, y=mx+n şeklinde yazılırsa bu denklemdeki değerler şu şekilde ifade edilir;

$$y = \frac{\sigma_L(\cos\theta+1)}{2(\sigma_L^D)^{1/2}} \quad \text{(Denklem 3.4)}$$

$$m = (\sigma_S^P)^{1/2} \quad \text{(Denklem 3.6)}$$

$$x = \frac{(\sigma_L^P)^{1/2}}{(\sigma_L^D)^{1/2}} \quad \text{(Denklem 3.7)}$$

$$b = (\sigma_S^D)^{1/2} \quad \text{(Denklem 3.8)}$$

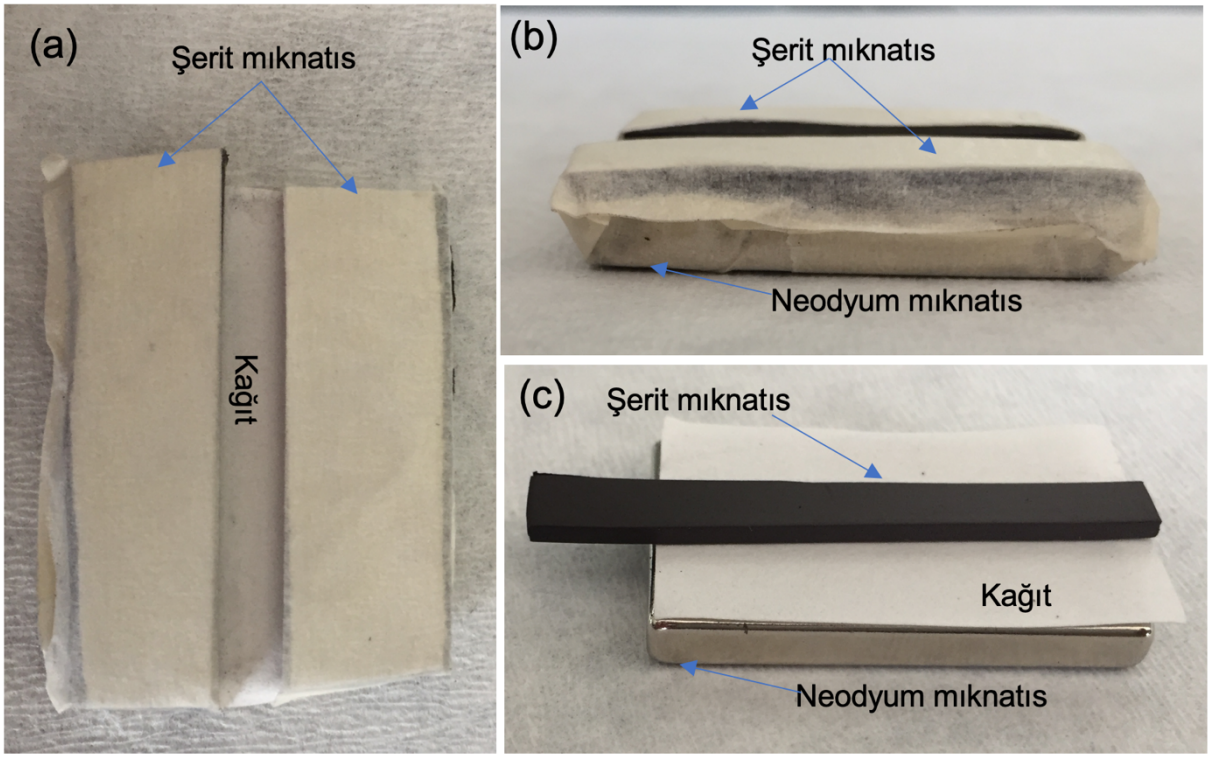
Analiz esnasında kullanılan sıvıların hem dispersif hem de polar yüzey enerjileri zaten bilinmektedir. Lineer hale getirilen denklem grafiğe aktarıldığında, grafiğin eğiminden katı yüzeyin polar etkileşimlerden kaynaklanan yüzey gerilimini, y ekseninde kestiği noktadan da katı yüzeyin dispersif etkileşimlerden kaynaklanan yüzey enerjisi bulunmuştur.

3.5.5. SEM analizleri

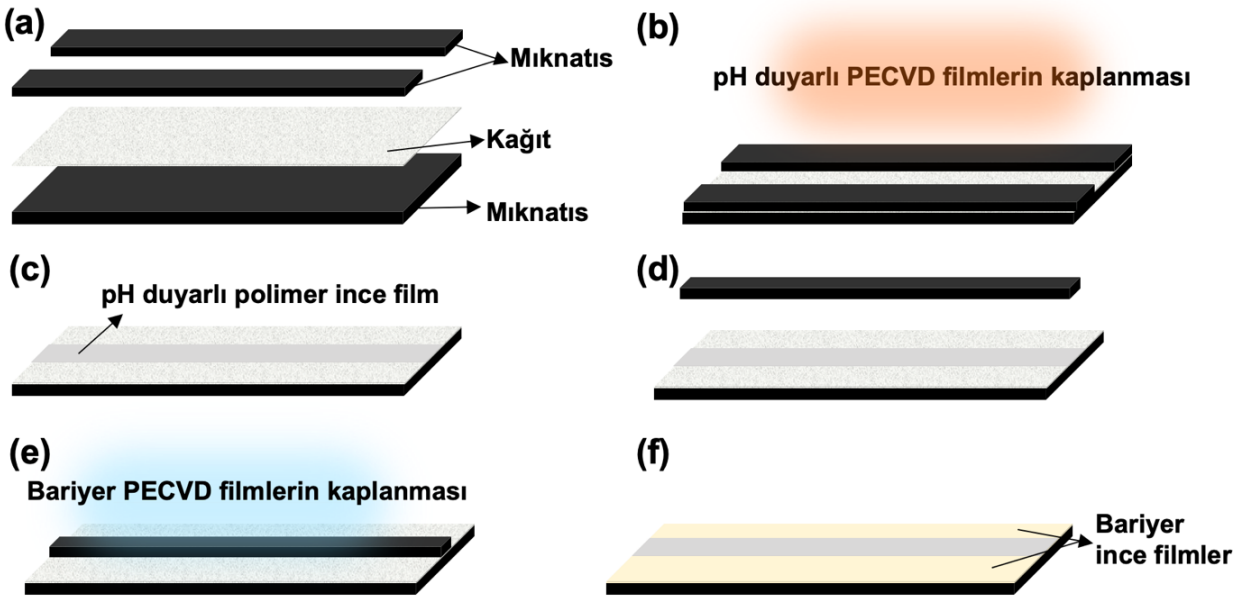
SEM analizi yapılacak tüm numuneler, üzerinde karbon disk bulunan alüminyum iskelete sahip numune tutucu üzerine yerleştirilip, Cressington Scientific Instruments Ltd. marka püskürtmeli kaplama cihazı kullanılarak numune yüzeyleri yaklaşık 5 nm altın tabaka ile kaplanmıştır. Altın ile kaplanan malzeme yüzeyleri, Zeiss marka LS-10 model SEM cihazı ile ikincil elektron modunda, 20 kV güçte incelenmiştir.

3.5.6. Kağıt tabanlı mikroakışkan üretimi

Bu projede, manyetik alan ile maskeleme yapılarak PECVD kaplamaları ile kağıt tabanlı mikroakışkan cihazlar elde edilmiştir. Şekil 6'da mıknatıs ile desenleme işlemlerine ait fotoğraflar verilmiştir. Şekil 6 a ve b'de pH duyarlı mikroakışkan kanalın üretimindeki mıknatısların konumu gösterilmiştir. Şekil 6 c ise hidrofobik bariyerlerin üretimi esnasındaki mıknatısların konumunu göstermektedir. Şekil 7'de mikroakışkan cihaz üretimi kapsamlı olarak şematik bir şekilde verilmiştir. Bu kapsamada iki faklı tip mıknatıs kullanılmıştır: neodyum ve şerit mıknatıs. Kromatografi kağıdı kesildikten sonra, reaktör zeminine daha önceden yerleştirilmiş neodyum mıknatıs üzerine yerleştirildi. Daha sonra iki şerit mıknatıs bant kromatografi kağıdının kenarlarına paralel bir şekilde (Şekil 7 a) yerleştirildi. Mıknatıs şeritlerin kendi arasında manyetik etkileşimden dolayı hareket etmemesi için, etraflarından bant ile sarılarak altında yer alan neodyum mıknatısa tutturuldu. Bu şekilde maskelenmiş kağıt pH duyarlı polimerik ince film ile kaplandı (Şekil 7 b). Kaplama sonrası pH duyarlı kanal elde edildi (Şekil 7 c). Bir sonraki aşamada, kanal manyetik şerit bir bantla (Şekil 7 d) maskelenip; hidrofobik bariyer elde edebilmek için hidrofobik ince film ile kaplandı (Şekil 7 e). Bu kaplama ile kağıt bazlı mikroakışkan cihaz elde edildi (Şekil 7 f).



Şekil 6. Mıknatısların kanal üretimindeki (a, b) ve bariyer üretimindeki konumu (c)



Şekil 7. PECVD ile yapılan pH duyarlı mikrokanalların tasarımının şematik gösterimi PECVD ile yapılacak pH duyarlı mikrokanalların tasarımının şematik gösterimi

3.5.7. Analitlerin ayrılması

Mikrokanalların analitleri ayırma kabiliyeti katyonik (Toluidin mavisi O) ve anyonik (Ponceau S) boyalardan oluşan bir karışım ile test edildi. Mikrokanallar iki farklı pH değerine (3 ve 10) sahip çözücülere daldırılıp, daha sonra saf azot gazı ile kurutulmuştur. Mikrokanallara boya karışımdan bir damla damlatılmıştır. Mikrocihazlar daha sonra pH 3 ve pH 10'da çözeltilerle doldurulmuş beherlere dikey olarak yerleştirildi. Toluidin mavisi O ve Ponceau S boyalarının tutma faktörü değeri (Rf) analitlerin çözücülerin kat ettiği mesafeye bölünmesiyle hesaplandı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

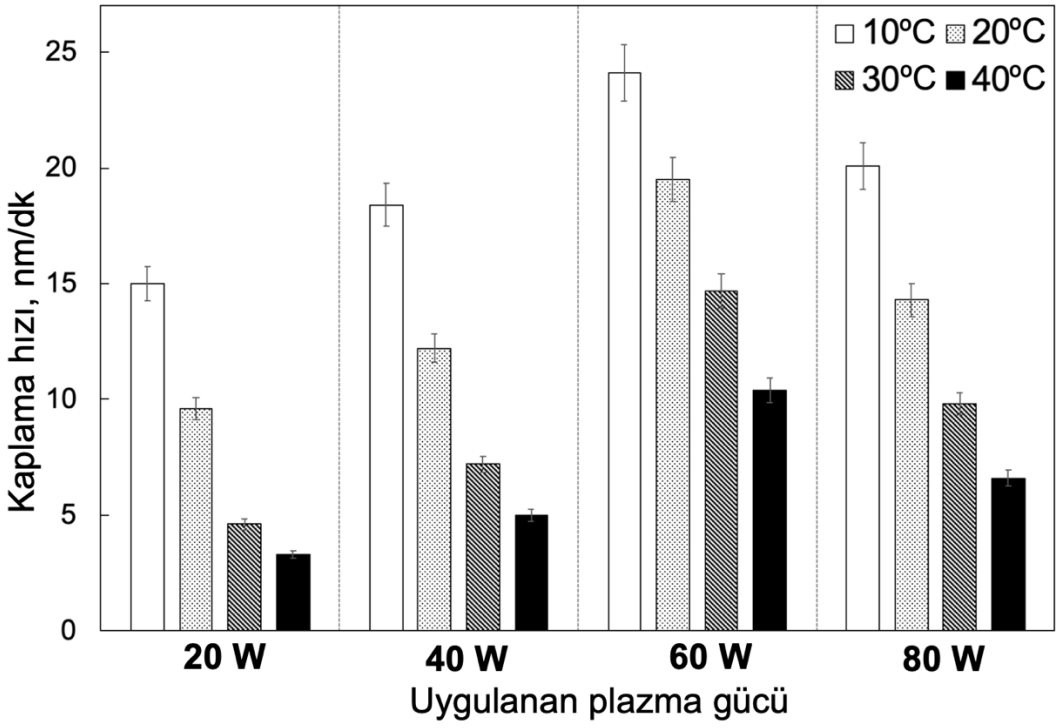
4.1. pH duyarlı ince filmlerin kaplama hızı çalışmaları

Her üç pH duyarlı polimerik ince filmde 10, 20, 30 ve 40°C'de substrat sıcaklıklarında 20, 40, 60 ve 80 W plazma güçlerinde üretilmiştir. Şekil 8'de PDMAEMA, Şekil 9'da PDEAEMA ve Şekil 10'da PDPAEMA ince filmlerinin farklı substrat sıcaklığı ve plazma güçlerindeki kaplama hızlarındaki değişim grafikleri gösterilmiştir. Her üç polimer için en düşük kaplama hızları aynı substrat sıcaklıklarında 20 W plazma gücünde elde edilmiştir. Plazma polimerizasyonunda, birim gaz molekülleri başına düşen plazma gücü Yasuda denklemi (Denklem 4.1) ile ifade edilir (Yasuda ve Wang, 1985).

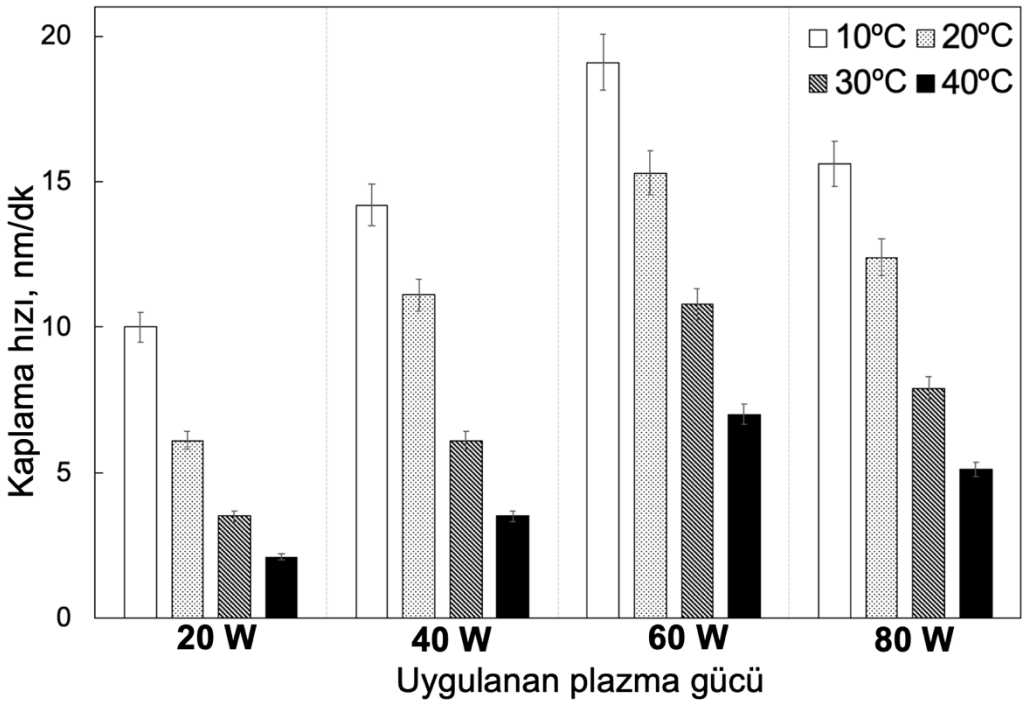
$$MJ/Kg = (W/FM) \times 1340 \qquad \text{(Denklem 4.1)}$$

Denklemde yere alan W, uygulanan plazma gücünü (W); F, monomerlerin akış hızını (sccm) ve M monomerin molekül ağırlığını (g/mol) temsil etmektedir. Denklemden görüldüğü üzere, sabit koşullar altında plazma gücü arttıkça, reaktör içerisindeki monomer molekülü başına düşen enerji girdisi de artmaktadır. Dolaysıyla, plazma gücü arttıkça, kaplama hızlarının artması beklenebilir.

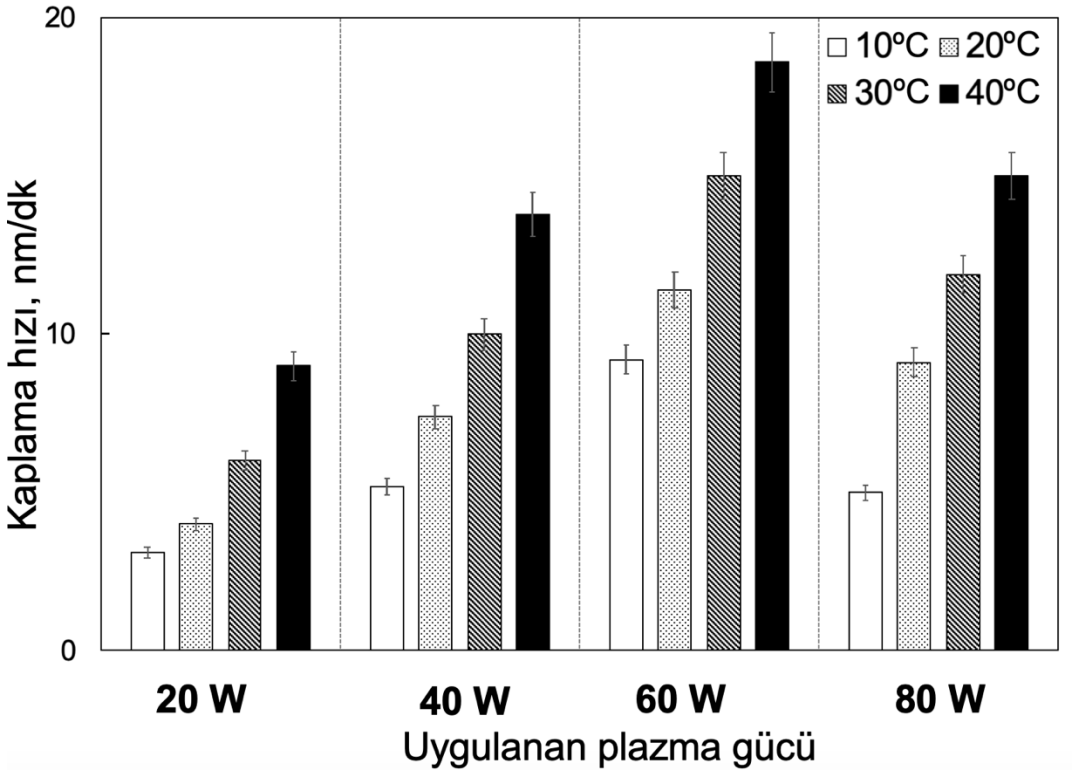
Bu çalışmada da plazma gücü bir seviyeye kadar arttıkça, kaplama hızlarında artış gözlemlenmiştir. Plazma gücü 20 W'tan, 60 W'a yükselirken tüm filmlerin kaplama hızlarında artış gözlemlenmiştir. Ancak plazma gücü 60 W'tan 80 W'a yükselirken kaplama hızlarında düşüş gözlemlenmiştir. Plazma polimerizasyonlarda kaplama ve aşınma aynı anda gerçekleşmektedir. Sonuçlara göre, plazma gücü 60 W'a kadar artırıldığında, kaplama baskın mekanizma iken, plazma gücü daha da artırıldığında aşınma da artmaktadır. Bunun sonucunda, kaplama hızları düşmüştür. Elde edilen bulgular neticesinde, yüksek plazma güçlerinde oluşan yoğun plazma ortamının sebep olduğu elektron bombardımanları, uygulanan plazma gücü belli bir değeri aştıktan (60 W) sonra kaplama hızlarında bir düşüşe sebep olmuştur. Uygulanan plazma güçleri ile polimer filmlerin kaplama hızları arasında bu çalışmada gözlemlenen ilişki, PECVD yöntemi ile üretilen polimer filmlerde sıklıkla gözlemlenmektedir (Gürsoy ve Karaman, 2018).



Şekil 8. Farklı plazma güçlerinde ve substrat sıcaklıklarındaki üretilmiş PDMAEMA ince filmlerin kaplama hızları



Şekil 9. Farklı plazma güçlerinde ve substrat sıcaklıklarındaki üretilmiş PDEAEMA ince filmlerin kaplama hızları



Şekil 10. Farklı plazma güçlerinde ve substrat sıcaklıklarındaki üretilmiş PDPAEMA ince filmlerin kaplama hızları

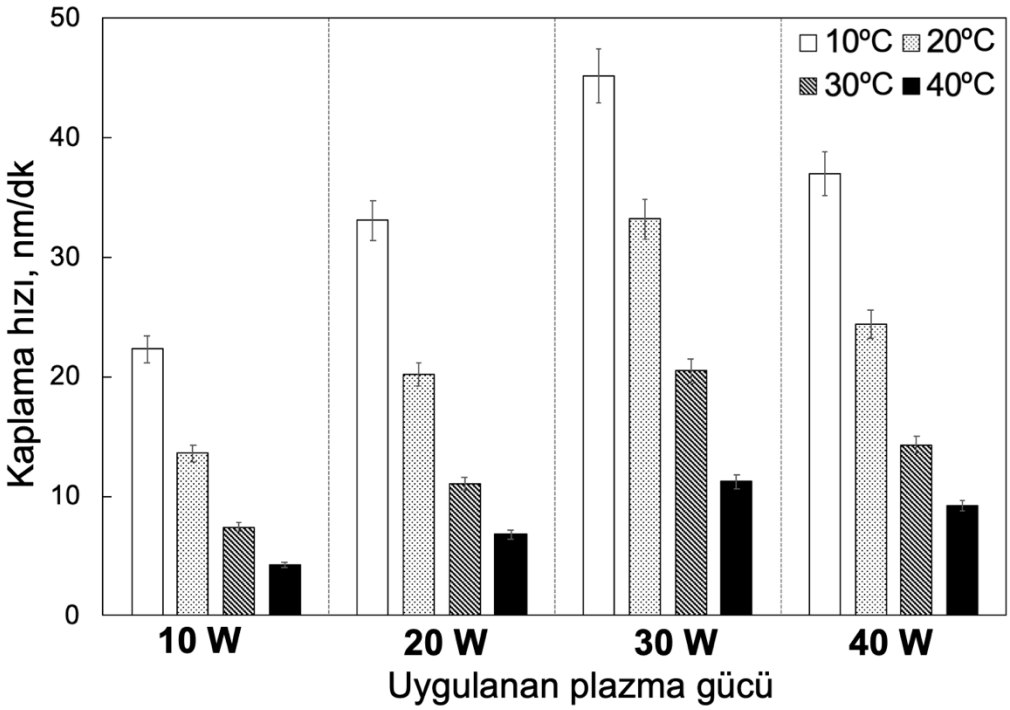
Bu çalışmada pH duyarlı polimerlerin kaplama hızları ile ilgili gözlemlenen bir diğer önemli nokta da substrat sıcaklıkları ile kaplama hızları arasındaki ilişkidir. PDMAEMA ve PDEAEMA ince filmlerin kaplama hızları, değişen substrat sıcaklıklarına karşı benzer davranış sergilemişlerdir. Söz konusu iki polimerin aynı plazma güçlerinde, substrat sıcaklığı 10°C'den 40°C'ye yükseldiğinde kaplama hızlarında istikrarlı bir düşüş gözlemlenmiştir. Substrat sıcaklığındaki değişim, PDPAEMA ince filmlerinin kaplama hızlarında ise tam tersi bir etki göstermiştir. Artan substrat sıcaklığı ile aynı plazma güçlerinde PDPAEMA ince filmlerin kaplama hızlarında artış gözlemlenmiştir.

Tipik bir PECVD polimerizasyon prosesinde sırayla bir takım kimyasal ve fiziksel olaylar gerçekleşmektedir. İlk olarak, monomer buharı reaktöre beslenir ve sınır tabaka boyunca difüzyon gerçekleşir. Sınır tabaka, substrat yüzeyine yakın akış bölgesi olarak tanımlanmaktadır ve taşınım prosesinin büyük bir kısmı bu bölgede gerçekleşmektedir. Daha sonra gaz substrat yüzeyi ile temas eder. En sonunda substrat yüzeyinde kaplama gerçekleşir ve bir yandan da uçucu bileşenler yüzeyden uzaklaşır. En yavaş proses basamağı, PECVD polimerizasyonunda kaplama hızını belirler. PECVD parametrelerinden sıcaklık, hız sınırlayıcı basamağı belirleyen en önemli faktörlerden biridir. En bilinen hız sınırlayıcı basamaklar adsorpsiyon (kütle transferi) ve yüzey reaksiyonlarıdır (Karaman vd., 2017). Örneğin, düşük basınçta gerçekleşen kaplamalarda, ince bir sınır tabaka oluşur, bunun neticesinde, adsorpsiyon hızı artmış olur. Bu durumda, hız sınırlayıcı tabaka yüzey reaksiyonları olur. Bu çerçevede diğer tüm CVD parametreleri sabit tutulduğunda kaplama hızının artan sıcaklıkla artması beklenir.

Bu çalışma kapsamında yapılan kaplamalarda, PDMAEMA ve PDEAEMA ince filmlerin kaplama hızları artan substrat sıcaklığı ile düştüğünden, adsorpsiyon hız sınırlayıcı basamak iken; PDPAEMA ince filmlerin kaplama hızları artan substrat sıcaklığı ile arttığından, yüzey reaksiyonları hız sınırlayıcı basamak olmuştur. Bir başka ifade ile PDMAEMA ve PDEAEMA ince filmlerinin üretiminde adsorpsiyon hızı, yüzey reaksiyon hızlarından daha düşükken; PDPAEMA ince filmlerin üretiminde yüzey reaksiyon hızları, adsorpsiyon hızından daha düşük olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

4.2. Hidrofobik ince filmlerin kaplama hızı çalışmaları

PHFBA ince filmleri 10, 20, 30 ve 40°C'de substrat sıcaklıklarında 10, 20, 30 ve 40 W plazma güçlerinde üretilmiştir. Şekil 11'de PHBFA ince filmlerinin farklı substrat sıcaklığı ve plazma güçlerindeki kaplama hızlarındaki değişim gösterilmiştir. En düşük kaplama hızı, tüm substrat sıcaklıklarında 10 W plazma gücünde elde edilmiştir. Plazma gücü önce 20 W'a daha sonra 30 W'a kadar arttırıldığında, kaplama hızlarında artış gözlemlenmiştir. Ancak uygulanan plazma gücü 30 W'tan 40 W'a kadar artırıldığında kaplama hızlarında düşüş gözlemlenmiştir. Kaplama hızlarındaki gözlemlenen düşüşün 4.1. bölümde bahsedilen aşınma prosesinin öne çıkmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

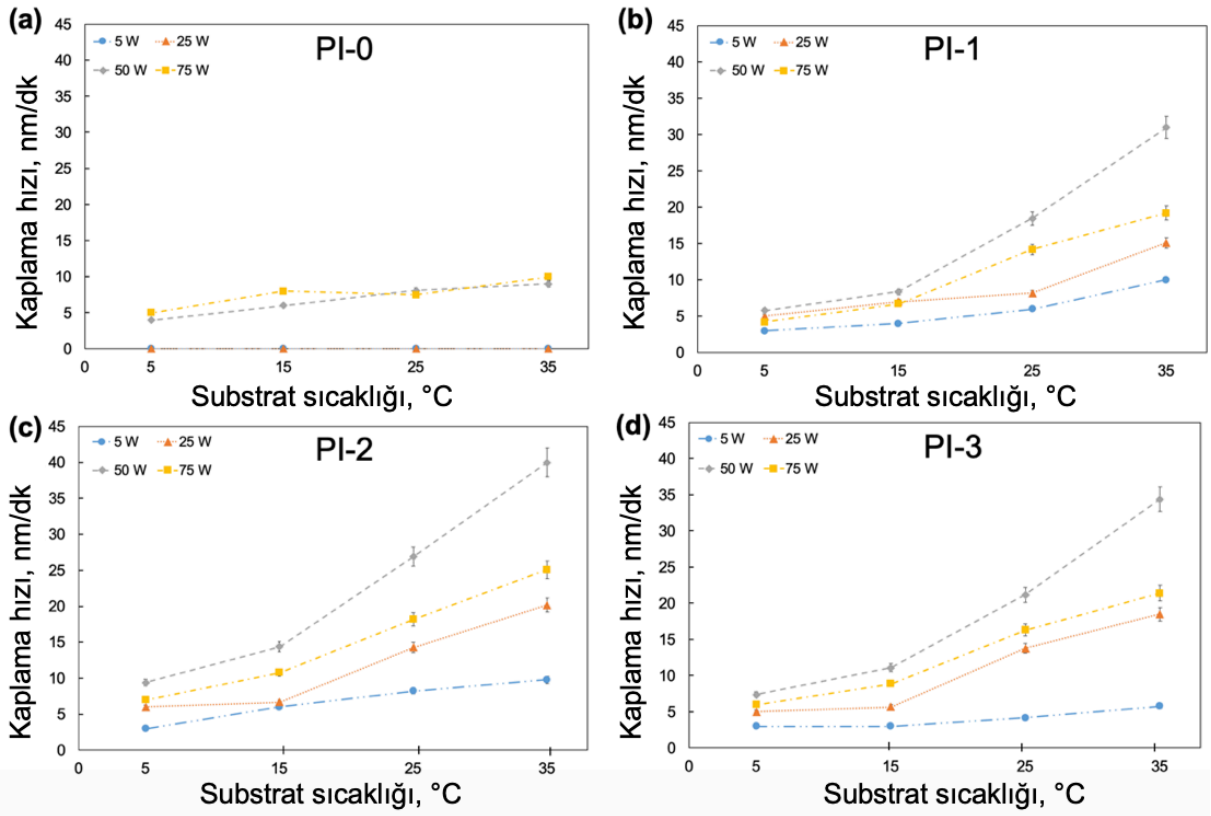


Şekil 11. Farklı plazma güçlerinde ve substrat sıcaklıklarındaki üretilmiş PHFBA ince filmlerin kaplama hızları

PHFBA kaplama hızlarına substrat sıcaklığının etkisi incelendiğinde, uygulanan tüm plazma güçlerinde, en yüksek kaplama hızları 10°C'de elde edilmiştir. Substrat sıcaklığı arttıkça, kaplama

hızlarında düşüş gözlemlenmiştir. En düşük kaplama hızları 40°C substrat sıcaklığında elde edilmiştir. PHFBA ince filmlerinin, kaplama hızları artan substrat sıcaklığı ile düştüğünden, adsorpsiyonun hız sınırlayıcı basamak olduğu söylenebilir.

PI ince filminin kaplama hızı üzerine substrat sıcaklığı ve plazma gücünün etkilerinin yanında başlatıcının varlığının ve başlatıcı oranının etkileri de çalışılmıştır. Başlatıcı/monomer oranına göre 4 farklı PI ince filmi üretilmiştir. PI-0, PI-1, PI-2 ve PI-3 şeklinde isimlendirilmiştir. Sadece monomer kullanılarak yapılan kaplamalar PI-0 olarak isimlendirilmiştir. Başlatıcı/monomer oranı 1 olan polimerler PI-1; başlatıcı/monomer oranı 2 olan polimerler PI-2 ve başlatıcı/monomer oranı 3 olan polimerler PI-3 diye isimlendirilmiştir. Farklı substrat sıcaklıklarında ve plazma güçlerinde üretilen PI-0, PI-1, PI-2 ve PI-3 ince filmlerin kaplama hızları Şekil 12 (a-d) 'de verilmektedir.



Şekil 12. Farklı plazma güçlerinde ve substrat sıcaklıklarında üretilmiş (a) PI-0, (b) PI-1, (c) PI-2 ve (d) PI-3 filmlerinin kaplama hızları

PI üretiminde gözlemlenen en önemli sonuçlardan birisi, nispeten düşük plazma güçlerinde (5 ve 25 W) sadece monomer varlığında kaplamanın gerçekleşmemesidir. Ancak reaktöre başlatıcı eklendiğinde kaplama elde edilmiştir. Bu gözlem sadece monomer gönderildiği taktirde düşük plazma gücünün, polimerizasyonun başlaması için gerekli olan reaktif türleri yaratmak için yeterli olmadığını göstermektedir. Daha yüksek plazma güçlerinde (50 ve 75 W) sadece monomer beslendiğinde de PI ince filmlerini üretmek mümkün olmuştur. Ancak elde edilen kaplama hızlarının çok yavaş olduğu da

gözlemlenmiştir. Kaplamalar, aynı koşullar altında başlatıcı varlığında gerçekleştiğinde kaplama hızları önemli ölçüde artmıştır. Kaplama hızlarındaki artışın sebebinin, başlatıcıdan gelen reaktif türlerin varlığından olduğu düşünülmektedir. Çünkü başlatıcı olarak kullanılan, TBPO'nun zayıf O-O bağından dolayı düşük plazma gücünde bile kolayca reaktif türlere yani peroksit radikallerine ayrışabilmektedir.

Ancak PI üretiminde kaplama hızının, başlatıcı/monomer oranı (başlatıcı miktarı) ile doğru orantılı bir şekilde artmadığı gözlemlenmiştir. PI-2 ince filmlerin kaplama hızlarının PI-1 ince filmlerinden daha yüksek olmasına rağmen, PI-3'ün kaplama hızlarının PI-2 ince filminkilerinden daha düşük olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, PI ince filmlerinin üretiminde yüksek bir kaplama hızı için optimum başlatıcı/monomer oranının 2 olduğunu göstermiştir. Reaktör besleme akımındaki başlatıcı miktarının daha da artması, kaplama hızlarında bir azalmaya neden olmuştur. Bu gözlem, iki olası nedene bağlanabilir. İlk olası neden, reaktördeki çok miktarda başlatıcının biradikallerin ve siklohekzan halkalarının oluşumuna yol açmış olması olabilir (Vollmert, 2013). Diğer bir neden, başlatıcı miktarının toplam akıştaki miktarının artmasından dolayı, monomer kütlesi başına düşen enerji girdisinin azalması olabilir. 4.1. bölümde plazma gücü ile reaktant gazların akış hızı arasındaki ilişkiyi açıklayan Yasuda denkleminden bahsedilmişti. Yasuda denklemine göre toplam akıştaki başlatıcı miktarı belli bir miktarı aştıktan sonra, monomer kütlesi başına düşen enerji girdisinde bir azalmaya sebep olmaktadır. PECVD ile üretilen PI ince filmlerinin kaplama hızları ve başlatıcı miktarı arasındaki ilişki literatürdeki diğer çalışmalarla uyum içerisindedir. Literatürde PECVD polimerizasyonunda aşırı miktardaki başlatıcı miktarının, kaplama hızını olumsuz etkilediği ile ilgili bulgular mevcuttur (Gürsoy, 2020).

Uygulanan plazma gücü, plazma polimerizasyonlarında kaplama hızlarında rol oynayan diğer önemli bir parametredir. Şekil 12'de görülebileceği üzere, uygulanan plazma gücü 5 W'tan 50W'a yükseldiğinde PI-1, PI-2 ve PI-3 ince filmlerin kaplama hızlarında artış gözlemlenirken; plazma gücü 50 W'tan 75 W'a çıktıkça kaplama hızlarında hafif bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu projede sentezlenen diğer ince filmler arasında da kaplama hızları ve plazma güçleri arasında benzer trend gösterenler vardı. PI ince filmlerindeki kaplama hızlarındaki gözlemlenen düşüşün nedeni, 4.1. bölümde bahsedilen aşınma prosesinin öne çıkması olabilir. En düşük kaplama hızları 5°C substrat sıcaklığında gözlemlenmiştir. PI ince filmlerinin kaplama hızları artan substrat sıcaklığı ile artma trendi göstermiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında, hız sınırlayıcı basamağın yüzey reaksiyonları olduğu söylenebilir.

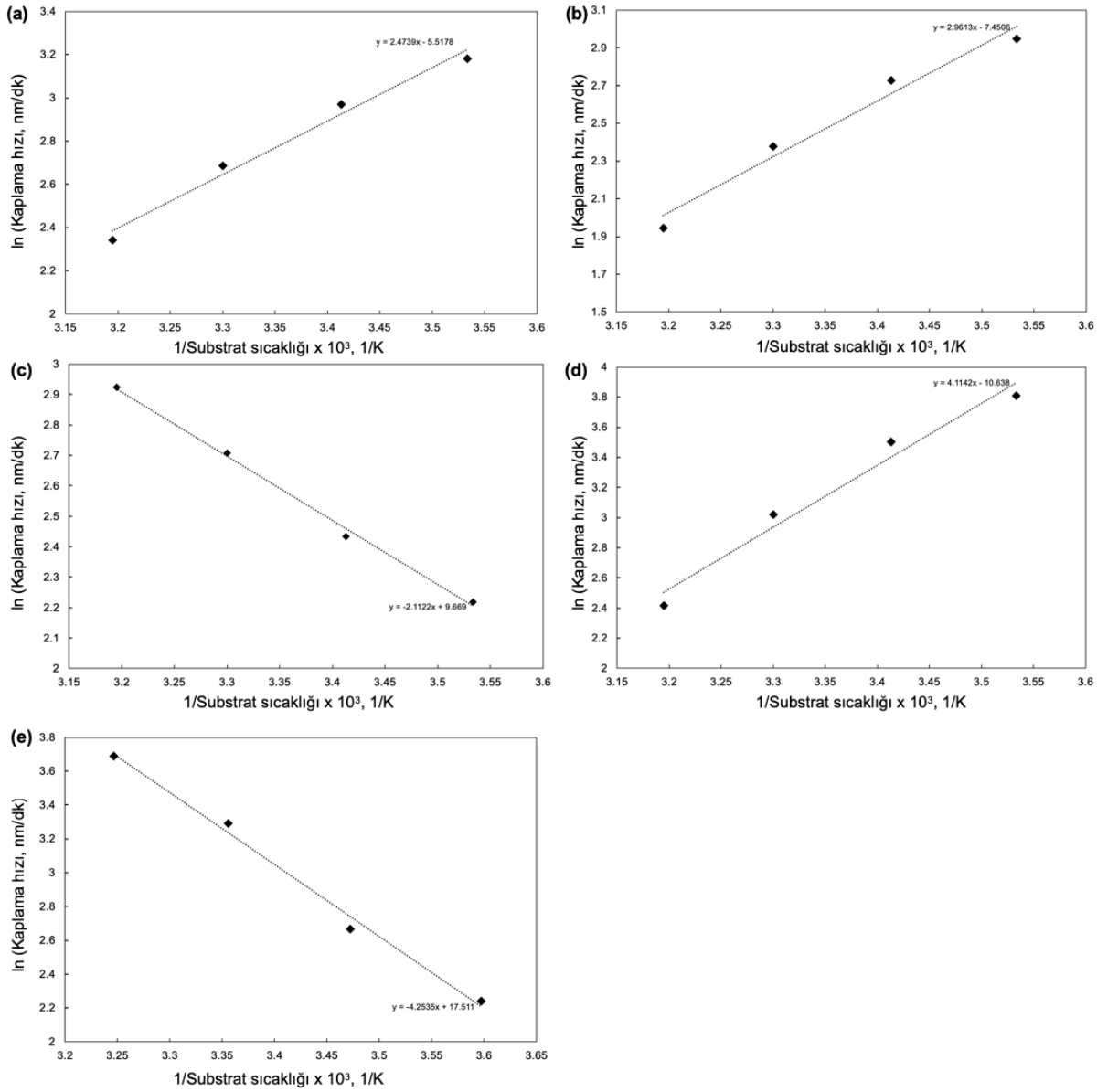
4.3. İnce filmlerin kaplama kinetiği

Bu çalışmada sentezlenen ince filmlerin kaplama hızları ile ilgili daha detaylı bulgulara ulaşmak için tüm polimer filmlerin görünür aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Genellikle CVD polimerizasyonlarında üretilen polimer filmlerin ağırlıkları polimerizasyon esnasında tüketilen monomerin ağırlığına göre oldukça düşüktür (% 5 civarı). Monomerin dönüşümü oldukça düşük

olduğunda, monomerin reaktör içerisindeki konsantrasyonu sabit olarak kabul edilebilir (Mao ve Gleason, 2004). Bu sebeple, kaplama hızı ile toplam reaksiyon hız sabiti arasında doğru bir orantı olduğu kabulü yapılabilmektedir. Bu yüzden, kaplama hızı PECVD polimerizasyonunda plazma gücünün bir fonksiyonu olarak ele alınabilir (Coclite ve Gleason, 2012). Bu çalışma kapsamında yapılan kinetik çalışmalarda, substrat sıcaklığı dışında tüm parametreler sabit tutulduğu için, kaplama hızı sadece substrat sıcaklığına bağlıdır kabulü yapılabilir. Denklem 4.2'de sıcaklık ve reaksiyon hızı arasındaki ilişkiyi gösteren Arrhenius denklemi yer almaktadır.

$$ln\, k = -\frac{E_a}{RT} + ln\, A \qquad \text{(Denklem 4.2)}$$

Denklemde yer alan k; reaksiyon hız sabitini, E_a; reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken aktivasyon enerjisini (J/mol), R; gaz sabitini (8,314 J/K mol), T; reaksiyon sıcaklığını (°K) ve A frekans faktörünü göstermektedir. Eğer aktivasyon enerjisi pozitifse, artan sıcaklık ile reaksiyon hızının arttığı sonucuna varılır. Tüm polimer ince filmlerin en yüksek kaplama hızının elde edildiği plazma gücündeki veriler kullanarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Söz konusu veriler kullanılarak Şekil 13'deki yarı logaritmik formdaki grafikler üzerinden hesaplamalar yapılmıştır. Eğer aktivasyon enerjisi sıfırdan büyükse, ince filmlerin üretiminde yüzey reaksiyon hızları, adsorpsiyon hızından daha düşüktür. Eğer aktivasyon enerjisi negatif ise, ince filmlerinin üretiminde adsorpsiyon hızı, yüzey reaksiyon hızlarından daha düşüktür. Beklenildiği üzere, PDMAEMA, PDEAEMA ve PHFBA ince filmlerinin aktivasyon enerjileri negatif değer olarak; PDPAEMA ve PI ince filmlerin aktivasyon enerjileri pozitif olarak bulunmuştur. PDMAEMA, PDEAEMA, PDPAEMA, PHFBA ve PI ince filmlerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla -20, -24,6, 17.6, -34,2 ve 35,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 13. a) PDMAEMA, b) PDEAEMA, c) PDPAEMA, d) PHFBA ve e) PI ince filmlerine ait aktivasyon enerjisi grafikleri

En yüksek kaplama hızı elde edilen polimerik ince filmlerin üretim parametreleri Tablo 2'deki gibi özetlenmektedir. Bundan sonraki bölümlerde kimyasal analizi ve uygulaması yapılan polimerler söz konusu çizelgede yer verilen polimerlerdir.

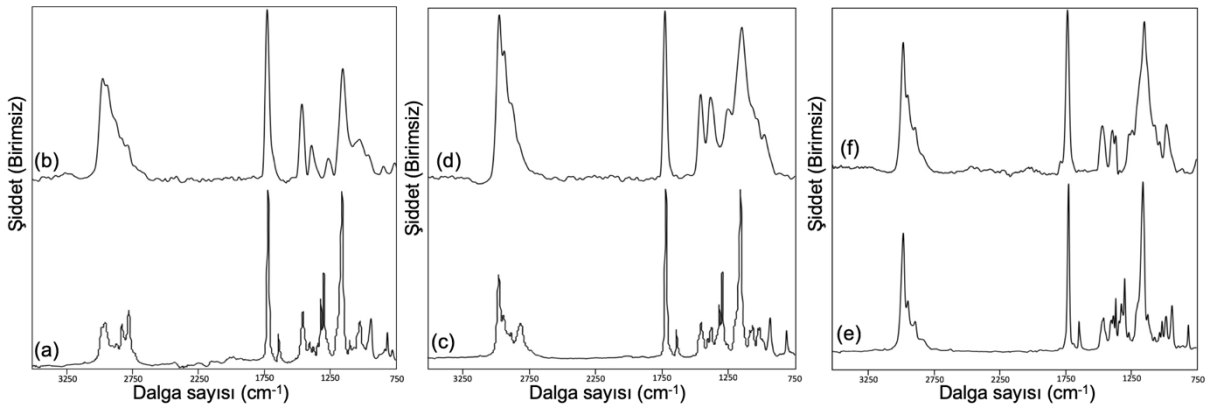
Tablo 2. İnce filmlerin optimum PECVD üretim parametreleri

İnce filmler	Substrat sıcaklığı (°C)	Plazma gücü (W)	Taşıyıcı gaz ya da başlatıcı
PDMAEMA	10	60	-
PDEAEMA	10	60	-

PDPAEMA	40	60	1 sccm N_2 taşıyıcı gaz
PHFBA	10	30	-
PI	35	50	Başlatıcı/monomer oranı 2

4.4. PECVD filmlerin kimyasal özellikleri

Şekil 14'de pH duyarlı 3 polimere ait FTIR spektrumları üretildikleri monomerlerin spektrumları ile birlikte gösterilmektedir. Tüm spektrumlarda 3100-2800 cm^{-1} arası C-H gerilmesini; 1730 cm^{-1}'deki pik C=O bağını; 1500-1350 cm^{-1} arası C-H bükülmesini ve1260 cm^{-1}'deki pik CH_2 gruplarını işaret etmektedir. Söz konusu piklerin tamamı ilgili polimerlerde bulunması gereken karakteristik piklere aittir. Tüm monomer spektrumlarında 1650 cm^{-1}'de gözlemlenen pik, C=C bağını işaret etmektedir. Söz konusu pik ilgili polimerlerin spektrumlarında gözlemlenmemiştir. Polimerlerde C=C bağlarının saptanamaması, doymamış C=C bağları üzerinden polimerleşmenin başlamış olabileceğini işaret etmektedir.



Şekil 14. a) DMAEMA monomeri, b) PDMAEMA, c) DEAEME monomeri, d) PDEAEME, e) DPEMA monomeri ve f) PDPEMA

Tablo 3'te pH duyarlı polimerlere ait XPS element atom yüzdeleri ve ilgili polimerlere ait teorik değerler verilmiştir. Tüm polimerin yapısında beklenildiği üzere C, O ve N atomları XPS analizi ile açığa çıkarılmıştır. Elde edilen sonuçlar, teorik değerlere yakın bulunmuştur.

Tablo 3. pH duyarlı polimerlere ait elementlerin atom yüzdeleri

Polimerler	Element atom yüzdeleri					
	C		O		N	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
PDMAEMA	72,1	72,7	20,1	18,2	7,2	9,1

PDEAEME	73,4	76,9	18,9	15,4	7,7	7,7
PDPAEMA	75,7	79,2	17,5	13,2	6,8	6,6

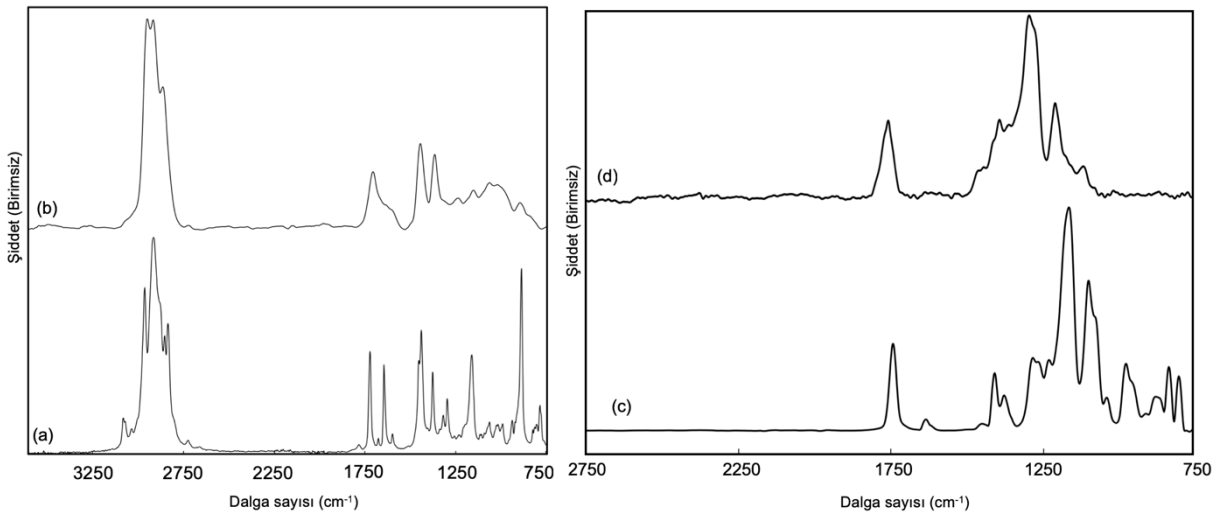
pH duyarlı polimerlerle kaplı silikon tabakalar üzerinden yapılan temas açısı ölçümlerinin sonucu Tablo 4'te gösterilmiştir. Asidik ve bazik çözeltilere maruz bırakılıp, kurutulduktan hemen sonra ölçümler yapılmıştır. Beklenildiği gibi, asidik çözeltiye maruz bırakıldıktan sonra hidrofilik, bazik çözeltiye maruz bırakıldıktan sonra hidrofobik davranış sergilemişlerdir.

Tablo 4. pH duyarlı ince filmlerin temas açısı ölçüm sonuçları

İnce filmler	Asidik ortam temas açısı (º)	Bazik ortam temas açısı (º)
PDMAEMA	39,5	93,9
PDEAEME	42,6	96,2
PDPAEMA	48,2	101,7

Şekil 15 a ve b'de izoprene ait monomer ve polimerin karşılaştırılmalı FTIR spektrumları gösterilmektedir. PI, izopren monomerine ait karakteristik spektrum piklerine sahiptir. Bu çalışmada PECVD ile üretilmiş olan PI filmleri, literatürde sıvı fazda üretilmiş PI ince filmleri ile kıyaslandığında piklerde bir miktar genişleme ve bazı fonksiyonel gruplarda kayıplar gözlemlenmiştir. Benzer durumlar PECVD ile üretilmiş polimerik filmlerde, ortamdaki yoğun plazmadan dolayı sıklıkla gözlemlenebilmektedir. Ancak yine de bu çalışmada monomerdeki önemli piklerin polimerde gözlemlenmesi istenilen düzeydedir. 2963 cm^{-1}'deki pik metil gerilmesini; 2925 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1}'deki pikler metilen gerilmesini; 1451 cm^{-1} ve 1375 cm^{-1}'deki pikler C–H titreşimini, 1635 cm^{-1}'deki pik C=C bağını işaret etmektedir. Ancak polimerde gözlemlenen C=C bağına ait pik şiddeti monomere kıyasla çok daha düşüktür. Bu durum, polimerizasyonun doymamış C=C bağı üzerinden ilerlediğini işaret etmektedir.

Şekil 15 c ve d'de HFBA monomeri ve PHFBA FTIR spektrumları karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir. Her iki spektrumda da ortak gözlemlenen pikler ve ait olduğu düşünülen kimyasal gruplar şu şekildedir: 1756 cm^{-1} (C=O gerilmesi), 1388 cm^{-1} (CF_3 gerilmesi), 1289 cm^{-1} (-CF_2 titreşimi), 1203 cm^{-1} (-CF gerilmesi) ve 1110 cm^{-1} (-CFH-CF_3). Bu piklerden farklı olarak, HFBA monomerinde 1632 cm^{-1}'de yer alan C=C bağı gözlemlenirken, PHFBA'da gözlemlenmemektedir. PHFBA spektrumunda bu pikin gözlemlenmemesi, polimerleşmenin C=C bağı üzerinden ilerlediğini işaret etmektedir.



Şekil 15. FTIR spektrumları a) PI monomeri, b) PI, c) HFBA monomeri ve d) PHFBA

Silikon tabaka üzerine kaplanmış PHFBA ve PI ince filmlerin temas açıları sırasıyla 110,8 ve 99,8 olarak bulunmuştur. Bu çalışma ile ilk kez gaz fazında üretilen PI ince filmlerinin yüzeylerinin ıslanabilirliği ile ilgili daha detaylı bilgi elde etmek için, PI ince filmlerinin yüzey enerjileri hesaplanmıştır. Söz konusu hesaplama OWRK yöntemi ile yapılmıştır (Owens and Wendt, 1969). Kullanılan test sıvılarına ait toplam, dispersif ve polar yüzey serbest gerilim değerleri Tablo 5'te verilmiştir. σ_S^D ve σ_S^P değerleri PI için sırasıyla 33,12 ve 0,51 mN/m olarak bulunmuştur. σ_S değeri 33,62 mN/m olarak bulunmuştur. Bu değer, doğal kauçuğun yüzey enerji değerine (35,00 mN/m) oldukça yakındır. Sentetik ticari kauçuğun literatürde hesaplanan σ_S^D, σ_S^P ve σ_S değerleri sırasıyla 30, 1,5 ve 31,5 mN/m olarak bulunmuştur. Bu çalışmada üretilen PI ince filminin ıslanabilirlikleri göz önüne alındığında, doğal ve ticari kauçuğa alternatif olarak kullanılabilir.

Tablo 5. OWRK yönteminde kullanılan test sıvılarının özellikleri

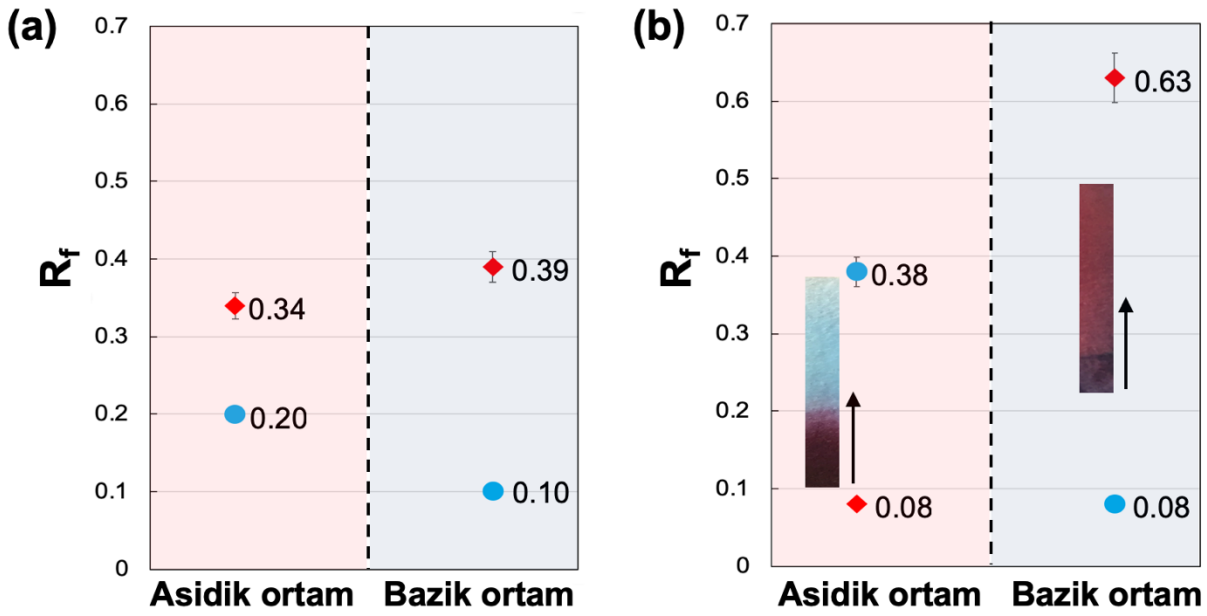
Test sıvısı	Yüzey serbest gerilimi (Toplam)	Yüzey serbest gerilimi (Dispersif)	Yüzey serbest gerilimi (Polar)	Temas açısı (º)
Su	72,30	18,70	53,60	99,80
Diodometan	50,80	49,50	1,30	51,80
Etilen glikol	47,70	26,40	21,30	67,10

4.5. Mikroakışkan cihazların testi

pH duyarlı mikroakışkan kanallar Whatman No:1 kromotografi kağıdı üzerinde oluşturuldu. Mikroakışkan kanalın çeperleri hidrofobik bariyer ile sınırlandırıldı. Bu kapsamda PI filmlerine göre çok daha hidrofobik özellik sergileyen PHFBA ince filmleri kullanıldı. Mikrocihazların pH duyarlı

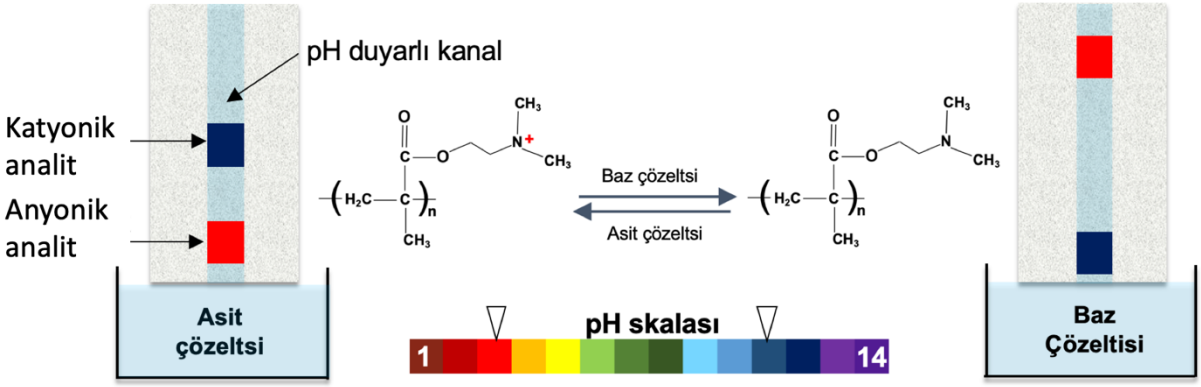
kanalların oluşturulmasında en yüksek kaplama hızının elde edildiği polimer olan PDMAEMA ince filmi kullanıldı. Söz konusu mikroakışkan cihaz, kanal iç kısmı kaplanmamış sadece hidrofobik bariyerleri oluşturulmuş mikroakışkan kağıt ile analitleri tutma kabiliyetleri karşılaştırılmıştır.

Şekil 16'da, kaplanmamış kağıt kanalın (a) ve üretilen mikroakışkan cihazın (b) anyonik ve katyonik analitleri hem asidik hem de bazik ortamda tutma kapasiteleri (R_f) gösterilmektedir. R_f değeri ne kadar küçükse, kağıt yüzeyinde analitin tutulmasının o kadar iyi; R_f değeri ne kadar büyükse, kağıt yüzeyinde analitin tutulmasının o kadar kötü olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 16. (a) Kaplanmamış mikrokanal ve (b) mikroakışkan cihazdaki katyonik (mavi daire) ve anyonik (kırmızı elmas şekli) analitlerin Rf değerleri

Kaplanmamış kağıt kanal asidik ortama maruz bırakıldığında, selüloz yapısındaki hidroksil gruplar, protonlanarak, katyonik analiti ittiği düşünülmektedir. Bu nedenle, bazik ortamda kaplanmamış kağıt katyonik analiti daha iyi tutmuştur. Kaplanmamış kağıt kanalın anyonik analiti tutma kabiliyetleri arasında asidik ve bazik ortamda ciddi bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bunun nedeni pH 10 değerinin altında selülozun yapısında bulunan hidroksil gruplarda önemli ölçüde protonsuzlaşmanın gerçekleşmemesidir (Kwong ve Gupta, 2012; Saric ve Schofield, 1946). Üretilen mikroakışkan cihazın analitleri farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltilerdeki tutma kapasiteleri arasındaki fark, beklenildiği üzere kaplanmamış kanalın aynı şartlarda gösterdiği farklardan çok daha fazladır. Bu gözlem, mikroakışkan kanalda pH duyarlı polimer kanallarının varlığını doğrular niteliktedir Literatürde yer alan bilgiler ve elde edilen deney sonuçları ışığında, Şekil 17'de PDMAEMA ince filmine ait asidik ve bazik çözeltilere maruz kaldıktan sonraki kimyasal yapılarında ön görülen kimyasal değişimlerin şematik görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 17. PDMAEMA ince filmine ait öngörülen asit ve baz çözeltilerine maruz kaldıktan sonraki kimyasal yapıları

Mikroakışkan cihaz, kaplanmamış kağıttan asidik ortamda daha kötü katyonik analit tutma performansı sergilemiştir. Bunun nedeni, selülozun PDMAEMA ince filmine kıyasla daha elektronegatif fonksiyonellikte gruplara sahip olmasıdır. Bu yüzden, düşük pH değerlerinde katyonik analitin, kaplanmamış kağıt ile arasındaki elektrostatik etkileşimin, PDMAEMA ile yapmış olduğu elektrostatik etkileşimden daha yüksek olması beklenmektedir. Bazik ortamda ise hem mikroakışkan cihaz hem de kaplanmamış kağıt ile katyonik analit arasında kuvvetli bir elektrostatik etkileşim gözlemlenmemiştir.

Asidik ortamda protonlanmış olan mikroakışkan cihazın, kaplanmamış kağıda kıyasla, anyonik analiti tutmada çok daha iyi performans gösterdiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, PDMAEMA ince filmlerinin selüloza göre daha elektropozitif işlevsellik göstermesidir. Bu yüzden, asidik ortamda anyonik analitin, kaplanmamış kağıt ile arasındaki elektrostatik etkileşimin, PDMAEMA ile yapmış olduğu elektrostatik etkileşimden daha düşük olması beklenmektedir. Bazik ortamda, anyonik analitin kaplanmamış kağıttaki tutunumu, mikroakışkan cihazdaki tutunumuna göre çok daha yüksek olmuştur. Bunun nedeni, pH 10 değerindeki bazik ortamda PDMAEMA ince filminin protonsuzlaşmasının büyük ölçüde gerçekleşmesinden dolayı anyonik analit tutumunun zayıf olmasıdır. Daha öncede belirtildiği gibi söz konusu pH değerlerinde selülozun protonsuzlaşması tam olarak gerçekleşmeyebilmektedir.

Bu çalışmada hesaplanan Rf değerleri ve bu değerler arasında gözlemlenen trendler literatürdeki benzer çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile kıyaslanmak istenmiştir. Bilindiği üzere yüzeylerin morfolojik yapıları ve kimyasal yapıları, yüzeylerin ıslanabilirlik kabiliyetlerini doğrudan etkilemektedir. Kullanılan analitlerin sadece anyonik ya da katyonik olmaları değil, ayrıca analitlerin kimyasal yapılarındaki fonksiyonel gruplar da mikroakışkan yüzeyine tutunumunu etkilemektedir. Ayrıca analiz yapılan ortamdaki pH değerlerinin test sonucunu doğrudan etkileyeceği de aşikardır. Dolaysıyla, bu çalışmalardaki sonuçları literatür ile sağlıklı bir şekilde kıyaslayabilmek için söz konusu tüm şartlar göz önüne alınmalıdır. Bu kapsamda literatürde bu özellikleri karşılayan bir çalışma bulunarak; bulunan çalışma ile bu proje kapsamında elde edilen sonuçlar Tablo 6'da karşılaştırılmıştır.

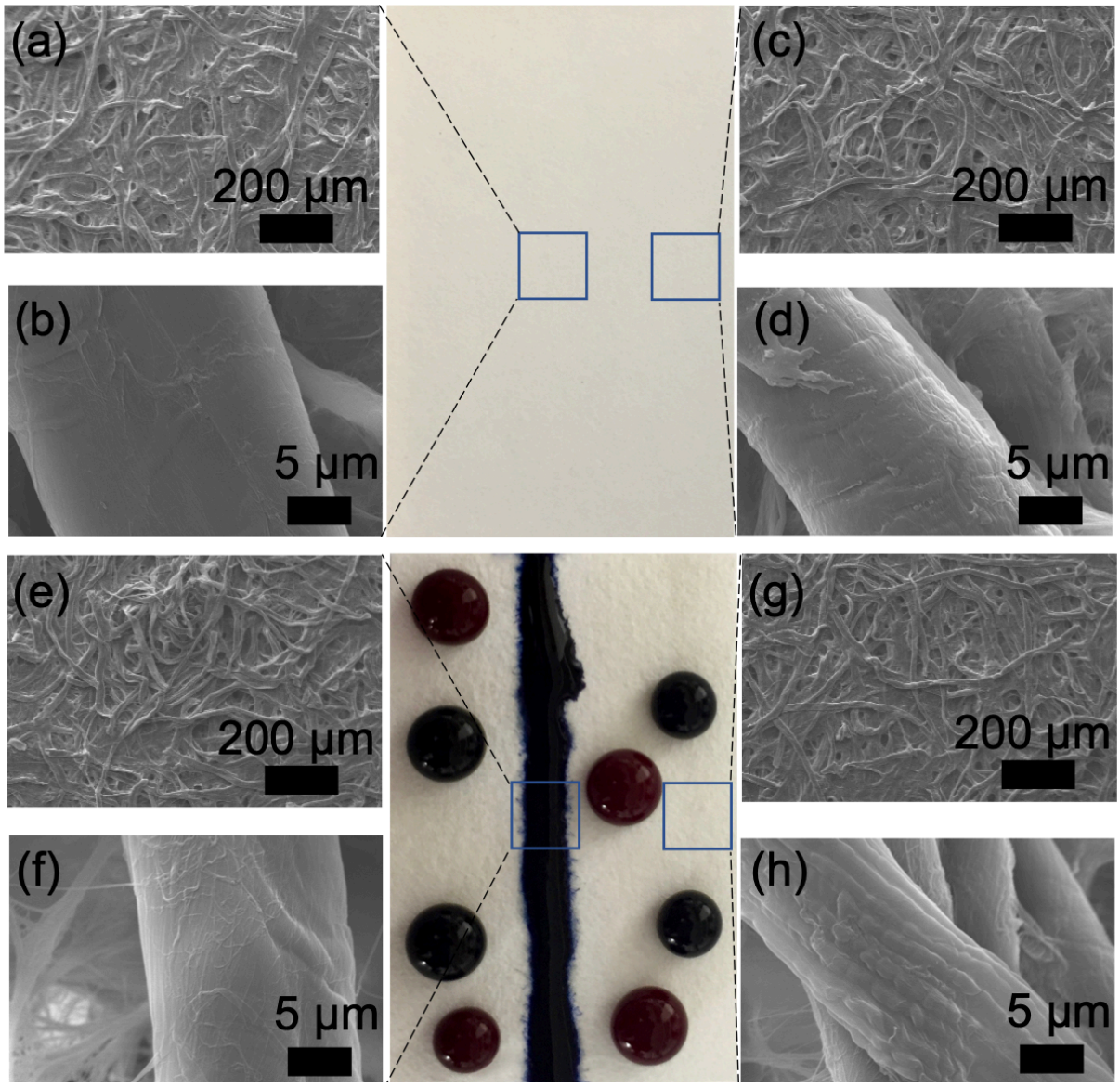
Her iki çalışmada da Whatman No:1 kromatografi kağıdı mikroakışkan cihazlarda platform olarak kullanılıp; yüzeyleri PDMAEMA ince filmleri ile kaplanmıştır. Aynı anyonik ve katyonik analitlerle test edilmiştir.

Tablo 6. Bu çalışmada bulunan Rf değerlerinin literatürdeki değerler ile karşılaştırılması

Çalışmalar	Numuneler	Rf değeri			
		Asidik ortam		Bazik ortam	
		Katyonik analit	Anyonik analit	Katyonik analit	Anyonik analit
Literatür (Kwong ve Gupta, 2012)	Kaplanmamış kağıt	0.23 (pH 4) 0.20 (pH 6)	0.31 (pH 4) 0.22 (pH 6)	0.13 (pH 8) 0.06 (pH 10)	0.28 (pH 8) 0.34 (pH 10)
	Mikroakışkan cihaz	0.29 (pH 4) 0.23 (pH 6)	0.02 (pH 4) 0.04 (pH 6)	0.17 (pH 8) 0.05 (pH 10)	0.10 (pH 8) 0.54 (pH 10)
Bu çalışma	Kaplanmamış kağıt	0.20 (pH 3)	0.34 (pH 3)	0.10 (pH 10)	0.39 (pH 10)
	Mikroakışkan cihaz	0.38 (pH 3)	0.08 (pH 3)	0.08 (pH 10)	0.63 (pH 10)

Tablo 6'daki değerlere bakıldığında, bu çalışmada elde edilen Rf değerleri, literatürde yer alan çalışmadaki özellikle aynı ve benzer pH değerlerindeki sonuçlara oldukça yakın bulunmuştur. Her iki çalışmanın kendi içerisindeki kaplanmamış kağıt ile mikroakışkan cihazın Rf değerleri arasındaki ilişkiye bakıldığında benzer trendler gözlemlenmiştir. Her iki çalışmada da asidik ortamda katyonik analitlere ait Rf değerleri mikroakışkan cihazlardaki kaplanmamış kağıtlara göre daha yüksek bulunmuşken; anyonik analitlere ait Rf değerlerinde asidik ortamda tam tersi bir trend gözlemlenmiştir. Bazik ortamda ise, katyonik analitin tutunumunda her iki çalışmada kaplanmamış ve kaplanmış analitler arasında özellikle pH 10 değerinde oldukça yakın sonuçlar elde edilmiştir. Her iki çalışmada da pH 10 değerinde, anyonik analitlerine ait Rf değerleri, mikroakışkan cihazlarda kaplanmamış kağıtlara göre daha yüksek olarak bulunmuştur.

Şekil 18'de boş kağıdın ve PECVD kaplamalarından sonra elde edilen mikroakışkan cihazın hem mikrokanalına ait hem pH duyarlı kanal kısmının hem de hidrofobik bariyerlerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Her iki bölgenin kaplamlar öncesi ve sonrası görüntülerine bakıldığında kaplamaların, ince filmlerin kağıt fiberlerinin yapısına zarar vermeden konformal bir şekilde kaplandığı gözlemlenmiştir. Bu gözlem gaz fazı kaplama yöntemi olan PECVD metodunun doğasından kaynaklanan bir avantajdır.



Şekil 18. Kaplama öncesi mikrokanalların iç kısımlarının (a ve b) ve hidrofobik bariylerlerin (c ve d) bulunacağı bölgelerin SEM görüntüsü; mikroakışkan cihaza ait mikrokanalların iç kısımlarının (e ve f) ve hidrofobik bariyer bölgelerin (g ve h) SEM görüntüsü

Elde edilen sonuçlar, mikroakışkan cihazların yüzeyinde polimerik ince film kaplamalarının istenilen fonksiyonel özelliklerle başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Farklı pH'taki çözeltilere maruz bırakılan mikroakışkan cihazın yüzeylerinde ince filmler kalmaya devam etmişti, bu durum kağıt yüzeyi ile ince filmler arasındaki etkileşimin iyi olduğunu göstermektedir. Mikroakışkan cihazların yüzeylerine kaplı polimer filmlerin daldırıldıkları çözeltiler içinde çözünmemesi üretilen polimerlerin çapraz bağlı yapıda olduğunu işaret etmektedir. Söz konusu özellikler bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen yöntem ile elde edilecek mikroakışkan cihazların, birçok gerçek dünya uygulamasında kullanım potansiyeli olduğunu göstermektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Proje kapsamında yapılan bilimsel çalışmalar neticesinde aşağıda belirtilen sonuçlara ulaşılmıştır.

- Üç farklı pH duyarlı polimerik ince film (PDMAEMA, PDEAEMA ve PDPAEMA) üretilmiştir. Her üç polimer için de en uygun PECVD kaplama parametreleri belirlenmiştir.

- Elde edilen pH duyarlı polimerik ince filmlerin pH tepki özellikleri incelenmiştir.

- İki farklı hidrofobik polilmerik ince film (PHFBA ve PI) üretilmiştir. Her iki polimer için de en uygun PECVD kaplama parametreleri belirlenmiştir.

- Üretilen tüm polimerik ince filmlerin kimyasal analizleri yapılarak, kimyasal yapıları aydınlatılmıştır.

- Bu çalışma ile ilk kez kauçuk gaz fazında ince film olarak başarılıyla üretilmiştir. Sahip olduğu ıslanabilirlik özelliklerinin, doğal ve ticari kauçuk ile rekabet edebilecek değerlerde olduğu görülmüştür.

- Mikroakışkan kanalların üretiminde yeni bir yaklaşım uygulanmıştır. Bu kapsamda mıknatıs ile maskeleme yaparak PECVD yöntemi kullanılarak polimerler kağıt üzerine kaplanmıştır.

- Mikrokanallar kullanılarak katyonik ve anyonik analitlerden oluşan karışım birbirinden ayrılmıştır.

5.2. Öneriler

Elde edilen sonuçlar ve proje faaliyetleri sırasında edinilen tecrübeler ışığında aşağıda listesi verilen öneriler ve tavsiyeler değerlendirilebilir.

- Burada mikrokanalları üretmek için mıknatıslar kullanılarak yapılan desenleme yöntemi, başka uygulamalar için de kullanılabilir.

- Reaktördeki mıknatıs varlığında gerçekleşen PECVD kaplamalarında plazma ışımasında gözle görülür değişikler gözlemlenmiştir. Mıknatıs varlığında elde edilen kaplama hızları, mıknatıs olmadan yapılan kaplama hızları arasında az da olsa farklılık gözlemlenmiştir. Çeşitli tür ve boyutlardaki mıknatıslar denenerek mıknatıs varlığında PECVD kinetiği çalışılabilir.

- PECVD yöntemi ile polimerik ince filmler üretilerek, mıknatıslar yardımı ile çeşitli uygulama alanlarına yönelik farklı desenlemeler yapılabilir.

KAYNAKLAR

Balu, B., Breedveld, V. ve Hess, D. W. 2008. "Fabrication of "roll-off" and "sticky" superhydrophobic cellulose surfaces via plasma processing", Langmuir 24, 4785-4790.

Bruzewicz, D. A., Reches, M. ve Whitesides, G. M. 2008. "Low-cost printing of poly (dimethylsiloxane) barriers to define microchannels in paper", Analytical chemistry, 80(9), 3387-3392.

Camplisson, C. K., Schilling, K. M., Pedrotti, W. L., Stone, H. A. ve Martinez, A. W. 2015. "Two-ply channels for faster wicking in paper-based microfluidic devices", Lab on a Chip, 15(23), 4461-4466.

Carrell, C., Kava, A., Nguyen, M., Menger, R., Munshi, Z., Call, Z., Nussbaum, M. ve Henry, C. 2019. "Beyond the lateral flow assay: A review of paper-based microfluidics", Microelectronic Engineering, 206, 45-54.

Chen, B., Kwong, P. ve Gupta, M. 2013. "Patterned fluoropolymer barriers for containment of organic solvents within paper-based microfluidic devices", ACS applied materials & interfaces, 5(23), 12701-12707.

Cheng, C. ve Gupta, M. 2018. "Roll-to-roll surface modification of cellulose paper via initiated chemical vapor deposition" Industrial & Engineering Chemistry Research, 57, 11675-11680.

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, 425-434.

Çıtak, E., Testici, H., Gürsoy, M., Sevgili, E., Dağı, H.T., Öztürk, B. ve Karaman, M. 2020. "Vapor deposition of quaternary ammonium methacrylate polymers with high antimicrobial activity: Synthetic route, toxicity assessment, and durability analysis", Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 38, 043203.

Çıtak, E., İstanbullu, B., Şakalak, H., Gürsoy, M. ve Karaman, M. 2019. "All-Dry Hydrophobic Functionalization of Paper Surfaces for Efficient Transfer of CVD Graphene", Macromolecular Chemistry and Physics, 220, 1900277.

Demirel, G. ve Babur, E. 2014. "Vapor-phase deposition of polymers as a simple and versatile technique to generate paper-based microfluidic platforms for bioassay applications", Analyst, 139(10), 2326-2331.

Gorga, R. E., Lau, K. K., Gleason, K. K. ve Cohen, R. E. 2006. “The importance of interfacial design at the carbon nanotube/polymer composite interface”, Journal of Applied Polymer Science, 102, 1413-1418.

Gürsoy, M. 2020. “Fabrication of Poly (N-isopropylacrylamide) with Higher Deposition Rate and Easier Phase Transition by Initiated Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition”, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1-17.

Gürsoy, M. ve Karaman, M. 2018. “Improvement of wetting properties of expanded perlite particles by an organic conformal coating”, Progress in Organic Coatings, **120**, 190-197.

Jeong, G. M., Seong, H., Kim, Y. S., Im, S. G. ve Jeong, K. J. 2014. “Site-specific immobilization of proteins on non-conventional substrates via solvent-free initiated chemical vapour deposition (iCVD) process”, Polymer Chemistry, 5(15), 4459-4465.

Karaman, M., Gürsoy, M., Kus, M., Özel, F., Yenel, E., Sahin, Ö. G. ve Kivrak, H. D. (2017). “Chemical and physical modification of surfaces”. Surface Treatments for Biological, Chemical, and Physical Applications. Editörler: Gürsoy, M ve Karaman, M. Weinheim: Wiley.

Kieviet, B. D., Schön, P. M. ve Vancso, G. J. 2014. “Stimulus-responsive polymers and other functional polymer surfaces as components in glass microfluidic channels”, Lab on a Chip, 14(21), 4159-4170.

Kwong, P. ve Gupta, M. 2012. “Vapor phase deposition of functional polymers onto paper-based microfluidic devices for advanced unit operations”, Analytical chemistry, 84(22), 10129-10135

Li, X., Tian, J. F., Garnier, G. ve Shen, W. 2010. “Fabrication of Paper- Based Microfluidic Sensors by Printing”, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 76(2), 564-570.

Lin, Y., Gritsenko, D., Feng, S., Teh, Y. C., Lu, X. ve Xu, J. 2016. “Detection of heavy metal by paper-based microfluidics”, Biosensors and Bioelectronics, 83, 256-266.

Mahadeva, S. K., Walus, K. ve Stoeber, B. 2015. “Paper as a platform for sensing applications and other devices: A review”, ACS applied materials & interfaces, 7(16), 8345-8362.

Mao, X. ve Huang, T. J. 2012. "Microfluidic diagnostics for the developing world", Lab on a Chip, 12, 1412-1416.

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.

Mark, D., Haeberle, S., Roth, G., Von Stetten, F. Ve Zengerle, R. 2010. "Microfluidic Lab-on-a-Chip Platforms: Requirements, Characteristics and Applications". Microfluidics Based Microsystems. Editörler: Kakaç S., Kosoy B., Li D., Pramuanjaroenkij A. NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology. Dordrecht: Springer.

Owens, D. K. ve Wendt, R. 1969. "Estimation of the surface free energy of polymers", Journal of applied polymer science, 13, 1741-1747.

Postulka, N., Striegel, A., Kraußе, M., Mager, D., Spiehl, D., Meckel, T., Worgull, M. ve Biesalski, M. 2018. "Combining Wax Printing with Hot Embossing for the Design of Geometrically Well-Defined Microfluidic Papers", ACS applied materials & interfaces, 11(4), 4578-4587.

Riche, C. T., Marin, B. C., Malmstadt, N. ve Gupta, M. 2011. "Vapor deposition of cross-linked fluoropolymer barrier coatings onto pre-assembled microfluidic devices", Lab on a Chip, 11(18), 3049-3052.

Saric, S. ve Schofield, R. 1946. "The dissociation constants of the carboxyl and hydroxyl groups in some insoluble and sol-forming polysaccharides", Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 185, 431-447.

Strong, E. B., Kirschbaum, C. W., Martinez, A. W. ve Martinez, N. W. 2018. "Paper miniaturization via periodate oxidation of cellulose", Cellulose, 25, 3211-3217.

Tourrette, A., De Geyter, N., Jocic, D., Morent, R., Warmoeskerken, M. M. ve Leys, C. 2009. "Incorporation of poly (N-isopropylacrylamide)/chitosan microgel onto plasma functionalized cotton fibre surface", Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 352(1-3), 126-135.

Vollmert, B. 2013. Grundriß der makromolekularen Chemie. Verlag: Springer-Verlag.

Whitesides, G. M. 2006. "The origins and the future of microfluidics", Nature, 442(7101), 368-373.

Yamada, K., Henares, T. G., Suzuki, K. Ve Citterio, D. 2015. "Paper-based inkjet-printed microfluidic analytical devices", Angewandte Chemie International Edition, 54(18), 5294-5310.

Yasuda, H. ve Wang, C. 1985. “Plasma polymerization investigated by the substrate temperature dependence”, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 23, 87-106.

Yu, L. ve Shi, Z. Z. 2015. “Microfluidic paper-based analytical devices fabricated by low-cost photolithography and embossing of Parafilm®”, Lab on a Chip, 15(7), 1642-1645.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Dr. Öğr. Üyesi MEHMET GÜRSOY
Proje No:	119M227
Proje Başlığı:	Seçici Ayırma Uygulamaları İçin Buhar Fazında Yapılan Fonkisyonel Polimerik İnce Film Kaplamalarla Kağıt Tabanlı Mikroakışkan Cihazların Üretimi
Proje Türü:	1002 - Hızlı Destek
Proje Süresi:	12
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	KONYA TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK VE DOĞA BİLİMLERİ F. KİMYA MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/10/2019 - 01/10/2020
Onaylanan Bütçe:	22700.0
Harcanan Bütçe:	22475.0
Öz:	Çok daha az miktarlarda analit ve kimyasal tüketmelerinden dolayı, mikroakışkan cihazların üretimine ve kullanımına duyulan ilgi her geçen gün artmaktadır. Mikroakışkan cihazlarda genellikle cam, plastik, cam, silikon tabaka ve kağıt gibi malzemeler platform olarak kullanılmaktadır. Hafif, esnek, biyouyumlu ve katlanabilir olan kağıt; sahip olduğu üstün kimyasal ve fiziksel özellikler sayesinde, diğer platform malzemelerine göre mikroakışkan cihazlarında önemli bir yere sahiptir. Kağıt yüzeyinde akış, herhangi bir ekipmana gerek duymadan, fitilleme yeteneği ile gerçekleşebilmektedir. Kolay erişilebilen ve bol miktarda olan kağıt, diğer cihaz malzemelerine kıyasla makul fiyatlarda bulunabilmektedir. Kağıt tabanlı mikroakışkanların, ileri teknoloji uygulamalarında kullanabilmesi için, analitlerin akış hızlarının ayarlanabilmesi gibi birtakım özelliklere daha sahip olabilmesi gerekmektedir. Kağıt tabanlı mikroakışkan cihazlara bu gibi özelliklerin sağlanabilmesi, kağıtların kimyasal olarak modifiye edilmesi ve/veya yüzeylerinde birtakım desenlemeler ile gerçekleştirilmektedir. Kağıt yüzeylerine mikrokanallar oluşturabilmek amacıyla, fotolitografi, wax baskılama, PDMS baskı ve inkjet aşındırma gibi yöntemler halihazırda, en yaygın olarak kullanılan yöntemler arasında yer almaktadır. Ancak, bu yöntemlerden bazıları özel ve pahalı ekipmanlar ya da ısıtma, yıkama gibi ekstra adımlara ihtiyaç duymaktadır. Öte yandan, tek basamakta gerçekleşen kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle yapılacak ince film kaplamaları, kağıt yüzeyinin modifikasyonunda birçok avantaj sunmaktadır. Bu çalışmada ilk kez kağıt tabanlı mikroakışkan cihazlar manyetik alan yardımıyla plazma destekli CVD (PECVD) yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Bu projenin ilk bölümünde, mikroakışkan kanalların hidrofobik bariyerleri için iki farklı polimer film; pH duyarlı kanallar için üç farklı polimer film üretilmiştir. Tüm polimerik ince filmlerin kimyasal ve reaksiyon kinetiği çalışmaları yapılmıştır. Çalışmanın ikinci bölümünde hidrofobik polimer olarak, poli(heksaflorobutil akrilat) (PHBFA) ve pH duyarlı polimerik ince film olarak poli(2-dimetilaminoetil metakrilat) (PDMAEMA) polimerleri kullanılarak mikroakışkan cihazlar üretilmiştir. Mikrokanallar PECVD reaktörü içerisine yerleştirilen mıknatıslar ile desenlenerek üretilmiştir. Üretilen mikroakışkan cihazların asidik ve bazik ortamdaki anyonik ve katyonik analitleri birbirlerinden ayırma performansları, kaplanmamış kanallarla kıyaslandı. Elde edilen sonuçlar, bu çalışmada kağıt tabanlı mikroakışkan cihazları üretmek için geliştirilen yaklaşımın, birçok gerçek dünya uygulamasında kullanım potansiyeli olduğunu göstermektedir.
Anahtar Kelimeler:	PECVD, mikroakışkan cihaz, kağıt, ince film
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Vapor deposition polymerization of synthetic rubber thin film in a plasma enhanced chemical vapor deposition reactor (Makale - Diğer Hakemli Makale), 2- All-dry patterning method to fabricate hydrophilic/hydrophobic surface for fog harvesting (Makale - Diğer Hakemli Makale),

TÜBİTAK